

# complementi di EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE [CHIM-FIS-4]

appunti e schemi versione #B1 – Prof.A.Tonini – [www.andytonini.com](http://www.andytonini.com)

**INDICE:** [SIST.1COMPONENTE](#) – [SIST.2COMPON.](#) – [DIAGRAMMA EQ.](#) – [AZEOTROPI](#) – [APPENDICI](#) – [POTENZIALE CHIM.](#) -

→ **FINALITA'**: studio degli equilibri liquido-vapore nelle operazioni unitarie dell'ind.chimica. [vedi anche **appendici**]

## 1) EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE - SISTEMI AD UN COMPONENTE

**1A) equazione di Clapeyron**: descrizione delle condizioni di equilibrio termodinamico tra fasi diverse;

$$\ln(p_2/p_1) = \Delta H_{\text{eb}}/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

[considerando il vol.fase liq.trascurabile risp.vol.vapore; p=press.parz.=tens.vap.sostanza pura]

dall'equazione è possibile ricavare la tensione di vapore di un componente puro,

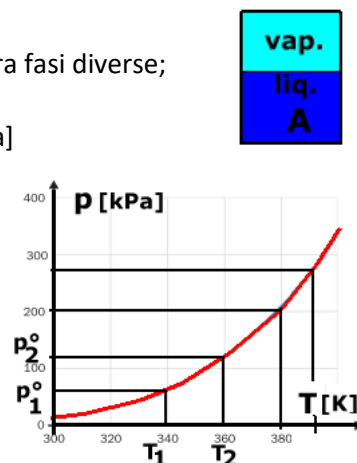
considerando tra due punti vicini costante il calore latente  $\Delta H_{\text{eb}}$  [ $\lambda$ ], noti il **calore latente** a quella T (p.es.T<sub>2</sub>) e una delle condizioni (p.es.T<sub>1</sub>,p<sub>1</sub>), o il punto di ebollizione **normale** del liquido.

**1B) Legge di Antoine**:

l'**equazione di Antoine** per un liquido chimicamente puro in equilibrio col suo vapore permette, attraverso la conoscenza di alcune costanti specifiche relative al componente, e conoscendo la temperatura di **ebollizione** di tale componente, di calcolare la sua tensione di vapore:

$$\ln p = A - B/(T - C)$$

[p tens.vap. è espressa in kPa; T è espressa in Kelvin; le costanti A, B e C sono determinate per via empirica e tabellate].



**1C) grandezze parziali molari – transizioni di fase** - [vedi anche **appendice**]

Def. potenziale chimico  $\mu$  nelle reazioni chimiche (reagenti→prodotti), nelle transizioni di fase (liq.→vap.), nella migrazione di soluto fra fasi;

→ per sostanze pure (1 componente) il **potenziale chimico**  $\mu \equiv \hat{G}$  energia di Gibbs molare (J/mol);

La differenza  $\Delta\mu$  tra due stati A e B **A → B** da' la tendenza del sistema ad evolvere da uno stato all' altro:

$\mu_A > \mu_B$  trasformazione A → B;  $\mu_A = \mu_B$ : equilibrio;

$\mu_A < \mu_B$ : trasformazione B → A;

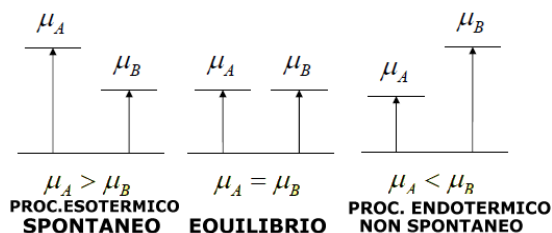
➤ per reazioni chimiche: def. **potenziali parziali molari**  $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)$ , come variazione di  $\mu_i$  per variaz.n°moli compon.i-esimo [a T p n, e altri componenti cost.];

➤ def.: **volume parziale molare**  $v_i = (\partial V/\partial n_i)$  - miscib.completa

es. miscela liquida: vol.totale  $V = n_1v_1 + n_2v_2 + \dots + n_nv_n$ .

es. miscela acqua-etanolo: vol.totale dipende dal volume parziale molare i-esimo (tipo di sostanza e quantità) e dalle possibili interazioni tra particelle; → la miscelazione porta a un vol.tot.<  $\Sigma$  volumi dei componenti.

In generale:  $\Delta V_{\text{mix}} = \Sigma n_i \cdot (V^{\circ}_i - v_i)$ ; [con  $V^{\circ}_i$ =vol.mol.compon.puri;  $v_i$ =volumi parz.molari reali]



**1D) miscele reali/ideali**

**Nelle miscele liquide reali** - causa interazioni tra particelle diverse di due sostanze (anche miscibili), si può avere:

• per i volumi: vol.molare componente puro  $V^{\circ}_i \neq v_i$  volume parziale compon.in miscela;

• per le entalpie: entalpie parziali molari compon.puro  $H^{\circ}_i \neq h_i$  entalpie parziali molari in miscela;

per le miscele **ideali** sarà:  $V^{\circ}_i = v_i$  e  $H^{\circ}_i = h_i$ ; quindi variazioni miscelamento  $\Delta V_{\text{mix}}=0$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}=0$  [per sost.simili o poco polari];

per **miscele aeriformi**: a bassa p, alta T, il comportamento è  $\cong$  ideale: →eq.stato;leggi gas id.;legge Dalton;

[**INDICE**]

## 2) EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE - SISTEMI a DUE COMPONENTI

N.B.: equilibrio dinamico, uguali flussi liq.↔vap.; [anche per ogni componente];

quindi per i potenziali chimici:  $[\mu]_{\text{liq}} = [\mu]_{\text{vap}}$ , sia per i componenti che per la miscela -

CASO LIQ.→VAP.: per miscela a comportamento **ideale** sia in fase liquida che in fase vapore;

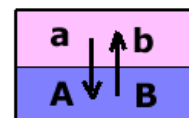
esamino il passaggio dei componenti da fase liquida→fase vapore; calcolo le variazioni di potenziale per ogni passaggio; ipotesi

= uguali potenziali iniziale e finale [ $\mu$  è funz.stato come l'en.Gibbs]; è **dimostrabile** che la somma di tutte le variazioni di potenziali è = 0!; da ciò si ricava: [vedi anche **appendice**]

→legge **Raoult**:  $p_A = p^{\circ}_A \cdot x_A$ ;  $p_B = p^{\circ}_B \cdot (1 - x_A)$ ;  $P_{\text{tot}} = p^{\circ}_A \cdot x_A + p^{\circ}_B \cdot (1 - x_A)$ ;

def.:“in una soluzione ideale, le pressioni parziali sono uguali al prodotto fra la frazione molare  $x_i$  della sostanza nella miscela liquida e la tensione di vapore di quella sostanza, pura, a quella temperatura”.

[ $p_A$  press.parziale compon.A;  $p^{\circ}_A$  tens.vap.componente A puro; similmente per B; **A** componente più volatile];

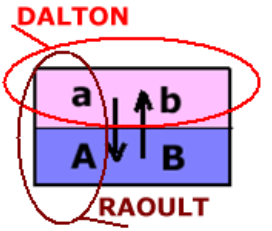


-vale inoltre la legge Dalton:  $p_A = y_A \cdot P$ ;  $p_B = y_B \cdot P$ ;  $P_{tot} = p_A + p_B$ ; [→ ogni componente della miscela ideale non viene influenzato dalla presenza degli altri componenti e mantiene le sue proprietà anche in miscela].

RIASSUMENDO: per sistemi a 2 componenti ideali nell'equilibrio liquido/vapore valgono le 2 leggi:

-LEGGE **RAOULT**: (miscele ideali liq/vapore)  $p_A = p_A^0 \cdot x_A$ ;  $p_B = p_B^0 \cdot (1-x_A)$ ;

-LEGGE **DALTON**: (soluz.ideali gas-vapori)  $p_A = p \cdot y_A$ ;  $p_B = p \cdot (1-y_A)$ ;



ALL'EQUILIBRIO si ha coincidenza  $p_A \equiv p_A$ , da cui →  $y_A \cdot P = p_A^0 \cdot x_A$ ; (similmente per compon.B)

→  $P = x_A \cdot p_A^0 + (1-x_A) \cdot p_B^0$ ;

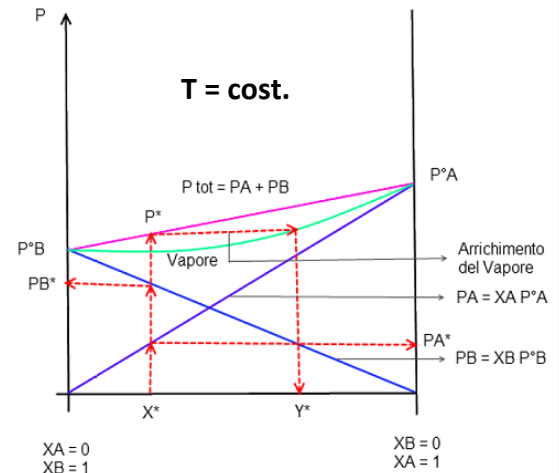
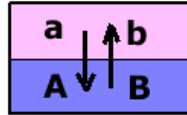
[INDICE]

**2.1) DIAGRAMMI DI EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE [A componente più volatile]**

condizioni all'equilibrio: da  $P = x_A \cdot p_A^0 + (1-x_A) \cdot p_B^0$ , e  $y_A \cdot P = p_A^0 \cdot x_A$ , avremo

→  $y_A = p_A^0 \cdot x_A / P$ ; **relaz. x/y [nota\*]**

→  $x_A = (P - p_B^0) / (p_A^0 - p_B^0)$ ; **relaz. T/x**



**5A. - RAPPRESENTAZIONE GRAFICA delle PRESSIONI PARZIALI – miscele IDEALI - legge di Raoult:**

-asse delle ascisse: frazioni molari  $x_A / x_B$ ; [ $x_B = 1 - x_A$ ]; [A compon. più volatile]  
 -assi delle ordinate:  $p_A^0 / p_B^0$  tensione di vapore dei due componenti A e B puri, e  $p_A / p_B$  valori delle pressioni parziali;

il grafico, a Temperatura costante, mostra due rette che rappresentano la legge di Raoult [ $p_A = p_A^0 \cdot x_A$ ;  $p_B = p_B^0 \cdot x_B$ ], più una terza, che rappresenta la legge di Dalton [ $P_{tot} = p_A + p_B$ ] ed una curva che identifica la fase vapore. Partendo da un punto sull'asse delle ascisse ( $X^*$ ), si scorre verso l'alto fino ad incontrare la retta relativa alla componente A e si individua la corrispondente tensione di vapore osservandola sull'asse delle ordinate ( $P_A^*$ ).

Con stessa frazione, proseguendo verso l'alto s'incontra la retta relativa alla componente B; anche in questo caso spostandosi da quel punto sull'asse delle ordinate si individua la corrispondente tensione di vapore ( $P_B^*$ ). Proseguendo verso l'alto, incontrando la retta che collega  $P_A^0$  e  $P_B^0$  si intercetta il valore della pressione totale ( $P^* = p_A^* + p_B^*$ ). Infine, se da quest'ultimo punto ci si muove fino ad incontrare la **curva del vapore** (costruita per punti dalle eq.note,  $p_A = y_A \cdot p$  e sim.) e da qui si scende verso l'asse delle ascisse, si può estrapolare la frazione molare nella fase vapore ( $Y^*$ ). Il segmento compreso tra il punto relativo alla pressione totale ed il punto che raggiunge la curva del vapore, rappresenta l'**arricchimento** del vapore.

**5B. - DIAGRAMMI DI FASE composizione/temperatura a pressione costante – (p.es. p=101,34 kPa)**

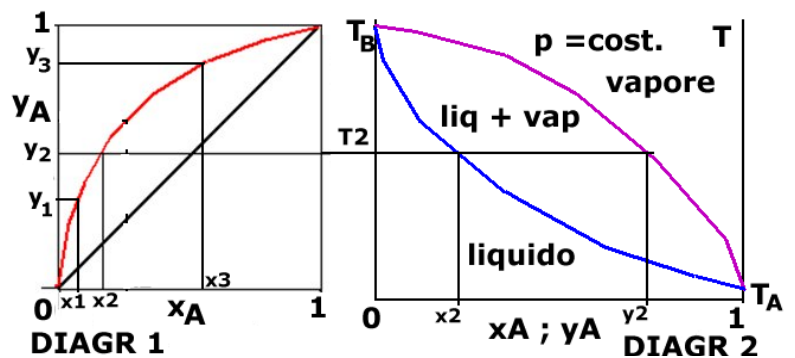
**DIAGR. X/Y**- [vedi preced.nota\*] data una temperatura  $T_1$ ; determino  $p_A^0, p_B^0$  a quella  $T_1$  (da tabelle o formule); calcolo  $x_{A1}, y_{A1}$ ; riporto i valori sul diagramma, e via di seguito, con le temperature comprese tra quella di ebollizione  $T_A$  puro e  $T_B$  puro; fino a disegnare la curva di equilibrio (**rossa**)

→ disegno il **diagr.1 x/y** curva equilibrio in rosso] nella fig. a lato si vede il **legame tra diagr.x/y e T/x,y**;  
 → disegno il **diagr.2 T/x/y** sfruttando le eq.Raoult/Dalton.

**zone:** liquido//misto liq.+vap // vapore;

**viola** curva **condensazione** (o di rugiada),

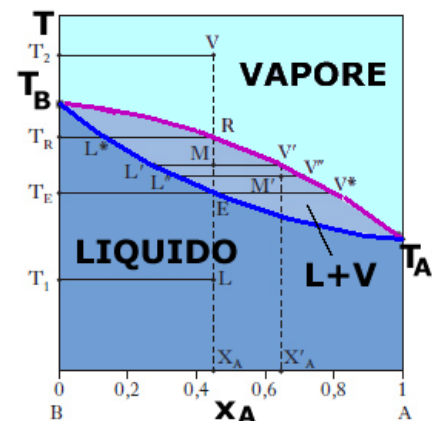
**blu** curva di **ebollizione**;



**DIAGR. T/X,Y**– descrizione del processo di RISCALDAMENTO ( a p=cost.):

da L [composiz.  $x_A$ ] → p.to E: inizio vaporizzazione a  $T_E$ , vap.di composizione  $V^*$ ; al p.to M: equilibrio liq[composizione  $L'$ ]/vap[composiz.  $V'$ ]; al p.to R: ultima goccia di liq.che evapora [composiz. $L^*$ ]; al p.to V: tutto vapore, composizione  $y_A = x_A$  iniziale. Processo inverso per raffreddamento  $V \rightarrow L$ .

N.B.: per miscuglio di due sostanze, il passaggio di fase non avviene a T costante, in quanto cambia la composizione.



**VOLATILITA' RELATIVA -**

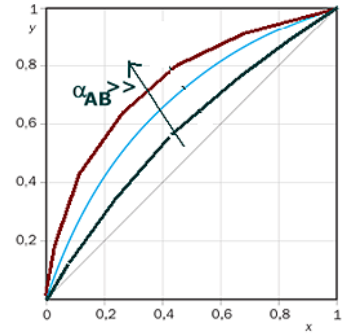
Def. **volatilità relativa**  $\alpha_{AB} = p_A^\circ / p_B^\circ$ , rapporto tra le due tensioni di vapore; con A sost. più volatile,  $\alpha_{AB} > 1$ ;

sostituendo nelle eq. equilibrio si ottiene:  $y = x \alpha_{AB} / [1 + x(\alpha_{AB} - 1)]$ ;

noti i vari valori di  $x$ , si ricavano le  $y$  relative e quindi si disegna la curva  $x/y$ ;

→ **diagr.  $x/y$** , [supponendo la volatilità  $\alpha_{AB} \cong \text{cost.}$ ];

N.B.: tanto maggiore è il valore della volatilità relativa tanto più volatile sarà un componente rispetto all'altro e quindi tanto maggiore sarà l'arricchimento nel vapore in equilibrio con il liquido. In particolare (vedi diagr.), la volatilità relativa aumenta al diminuire della pressione assoluta P.



[INDICE]

**2.2) miscela AZEOTROPO -DEVIAZIONI DAL COMPORTAMENTO IDEALE -**

Possibili **deviazioni**, per miscele liquide, da comportamento ideale: pressioni parziali non hanno andamento lineare [legge di Raoult], salvo che per valori molto bassi delle frazioni molari  $x_A$  e  $x_B$ .

➤ **DEVIAZIONE NEGATIVA:**

cause: interazioni più forti (attrazioni-repulsioni) tra particelle; tendenza più difficile a passare a vapore;

risultato:  $p_A < x_A p_A^\circ$ ;  $p_B < x_B p_B^\circ$ ; vedi diagramma: (es. acetone A/clorofornio B; acqua/ac. cloridrico);

→ **MISCELA AZEOTROPO**: che bolle a T inalterata, con stessa composizione fase liq/vap., in corrispondenza del

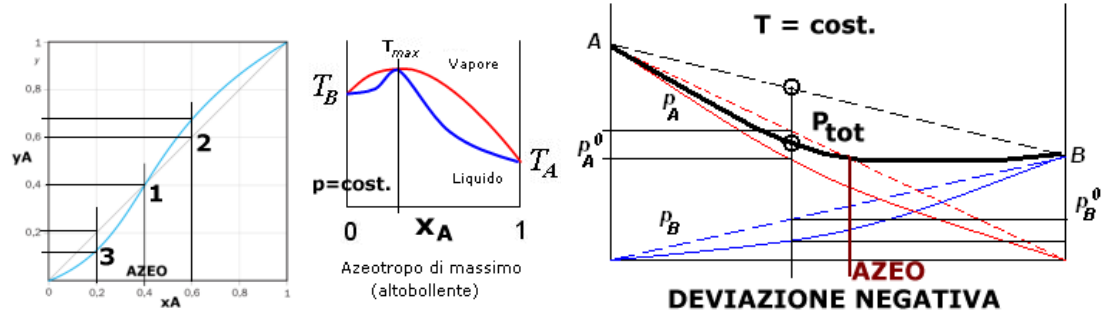
minimo di P totale;

caso azeotropo **di massimo**, più altobollente:  $T_{AZ} > T_A$  e  $T_B$ ;

1: azeotropo;

2: fase vap. più ricca;

3: fase vap. meno ricca;



➤ **DEVIAZIONE POSITIVA:**

cause: interazioni più deboli (attrazioni) tra particelle; tendenza più facile a passare a vapore;

risultato:  $p_A > x_A p_A^\circ$ ;  $p_B > x_B p_B^\circ$ ;

caso azeotropo **di minimo**, in

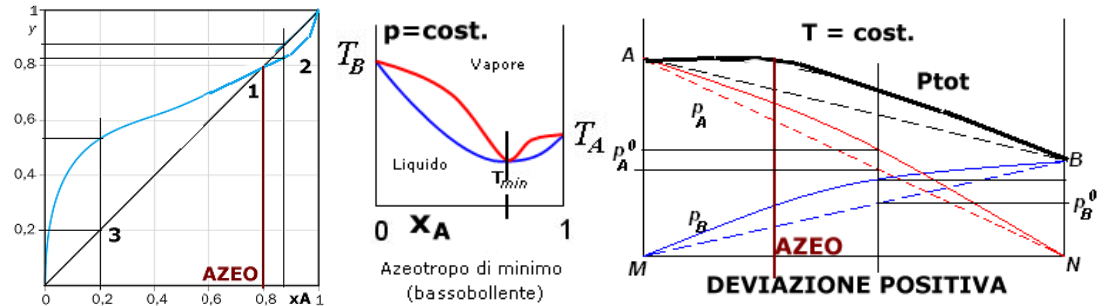
corrispondenza del massimo di

P totale; meno altobollente:

$T_{AZ} < T_A$  e  $T_B$ ;

vedi diagramma: (es. etanolo

A/acqua B).



[VEDI ANCHE DOCUMENTO DISTILLAZIONE 1-2]

**2.3) EQUILIBRI GAS-LIQUIDO**

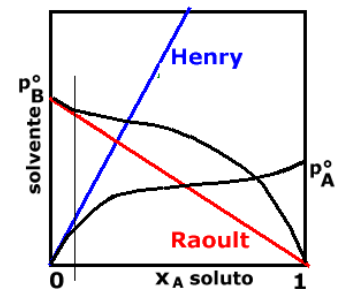
➤ equilibri **vapore/liquido**: vedi legge **Raoult** :  $p_A = p_A^\circ \cdot x_A$ ; la costante di proporzionalità è la tens.vapore,  $p_A/x_A = p_A^\circ$ .

➤ equilibri **gas/liquido**: il comportamento di **soluti** in soluzioni ideali **liquide diluite**, a basse concentrazioni, è rappresentata dalla legge di **Henry** espressa in funzione della frazione molare [per i gas, a  $T \gg T_c$ , non c'è tens.vap.] :

**"a temperatura costante la quantità di GAS (poco solubile) disciolta in un dato volume di LIQUIDO è proporzionale alla pressione parziale del gas sovrastante la soluzione"**.

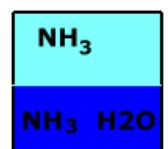
→ **legge Henry**:  $p_A = H x_A$ ; [ $p_A/x_A = H$ ;  $p_A$  press.parz.gas,  $x_A$  fraz.mol in fase liq.]

la cost.proporzionalità [sperimentale] è **H** cost.Henry, funzione di: tipo sostanza, T, unità di concentrazione; nel **diagr.** si vede che una soluzione **reale**, a basse conc. soluto [ $x_A \ll 1$ ], segue **Henry** per il **soluto** e **Raoult** per il **solvente**; [vedi **appendice** altre espressioni Henry]



es.: valori di **H** (bar) per alcune sostanze in **H2O**:

T (°C)	CH4	C2H4	C2H6	H2	He	N2	O2	CO	CO2	H2S
0	2.27	0.559	1.28	5.87	13.1	5.36	2.58	3.57	0.0738	2.72
10	3.01	0.778	1.92	6.44	12.8	6.77	3.31	4.48	0.105	3.72
30	4.55	1.29	3.47	7.39	12.6	9.36	4.81	6.28	0.188	6.17



## ESEMPI PARTICOLARI:

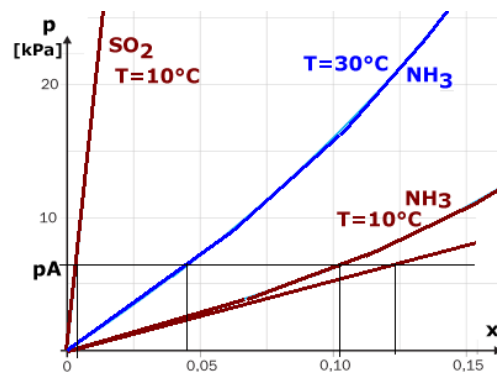
es.: diagrammi delle condizioni di equilibrio  $[x_{\text{Liq}}/p_A]$  per varie sostanze: (a frazioni molari molto piccole);

caso  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ : aumento H (coeff.angolare) all'aumentare di T; a  $T=10^\circ\text{C}$  la legge Henry ideale è rettilinea, quella reale è più inclinata; sopra  $x=0,05$  devia da idealità (causa interazioni tra soluto e solvente);

caso  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ : legge Henry rettilinea;

dal diagr.: si ricava la **solubilità** del gas a una certa T e  $p_A$ ; per tutti i gas la solubilità aumenta all'aumentare della press.parziale e al diminuire della T, ma non è influenzata da  $P_{\text{totale}}$ .

[[INDICE](#)]



## APPENDICI

## A1) PRINCIPI FONDAMENTALI DELLA CHIMICA FISICA – TERMODINAMICA:

[vedi altri documenti: **DIAGRAMMI DI STATO E MATERIALI** [3CHIM]- **BASI CHIMICO FISICHE dei GAS** [4CHIM]-]

GRANDEZZA	DEFINIZIONE	CARATTERISTICHE
U	ENERGIA INTERNA	Somma delle energie del sistema
$\Delta U = Q - W$	1° PRINC. TERMODINAMICA	Equivalenza calore-lavoro nelle trasformazioni
$H = U + PV$	ENTALPIA	Funz.stato [trasformazioni a $p=\text{costante}$ ]
$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$	VARIAZ. ENTALPIA	Calore scambiato a $p=\text{cost.}$ , come variazione en.interna e lavoro di espansione
$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$	EGUAGLIANZA CLAUDIUS	Principio dell'entropia, funz.stato
$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$	VARIAZ. ENTROPIA	Misura di quantità di en.degradata in una trasformazione
$\oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < 0$	DISUGUAGLIANZA CLAUDIUS	Trasformazioni irreversibili
$[\Delta S]_{\text{isol.}} \geq 0$	2° PRINC. TERMODINAMICA	Aumento entropia in un sist.isolato
$G = H - TS$	ENERGIA GIBBS	Combinazione di funzioni di stato
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	VARIAZIONE EN.GIBBS	Spontaneità delle trasformazioni a T/p cost.
$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0$	VARIAZ. EN.HELMHOLTZ	Spontaneità delle trasformazioni a T/v cost.
$TdS = dU + PdV$ $TdS = dH - VdP$ $dG = VdP - SdT$ $dA = -PdV - SdT$	EQUAZIONI GIBBS	Relazioni tra grandezze termodinamiche
$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{Tr}}}{T \cdot \Delta V_{\text{Tr}}}$	EQUAZIONE CLAPEYRON	Condizione di equilibrio nei passaggi di fase
$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{\text{eb}}}{RT^2}$	EQ.CLAUDIUS-CLAPEYRON	Condizione di equilibrio nell'eq. liquido-vapore
T=cost. $pV=\text{cost.}$ $p=\text{cost.}$ $V/T=\text{cost.}$ $V=\text{cost.}$ $p/T=\text{cost.}$ $pV = nRT$ $pV = ZnRT$	LEGGI DEI GAS e GAS IDEALI/REALI	Studio degli stati aeriformi
$p_A = p_A^\circ x_A$ $p_B = p_B^\circ x_B$	LEGGE RAOULT	
$p_A = y_A \cdot P$ $p_B = y_B \cdot P$ $P_{\text{tot}} = p_A + p_B$	LEGGE DALTON	

## A2) APPROFONDIMENTI - ANNOTAZIONI:

N.B.: La legge di Henry è valida rigorosamente **solo per soluzioni diluite** di **gas poco solubili** che non reagiscono chimicamente con il solvente, per cui non sarebbe valida per esempio per  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{SO}_2$  mentre per  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  può ritenersi ancora valida. (l'equilibrio liquido-vapore delle soluzioni ideali è governato dalla legge di Raoult).

Cfr. legge Henry: la solubilità di un gas in un liquido è proporzionale alla pressione del gas e dipende dalla temperatura.

**Altra espressione della legge Henry:  $C = m \cdot P$**

$P$  = pressione del gas;  $C$  = concentrazione del gas nella soluzione (Vol/Vol);

$m$  = coefficiente di **assorbimento** del gas ( $P^{-1}$ ): esprime il volume di gas che si scioglie in 1 volume unitario di liquido a 1 atm;

es.: sistema  $CO_2/H_2O$  – valori di  $m$  come nella tab.a lato:

→ a  $10^\circ C$  in  $1\text{ cm}^3 H_2O$  si scioglie  $1,19\text{ cm}^3 CO_2$  se  $p_{CO_2}=1\text{ atm}$ ;

T °C	0°	10°	20°	40°
m (atm <sup>-1</sup> ) [CO <sub>2</sub> ]	1,71	1,19	0,88	0,53

**conclusioni:**

per le soluzioni “**non ideali**” si può utilizzare la legge di **Raoult** per il **solvente** in soluzioni diluite e la legge di **Henry** per i **soluti**.

[\[INDICE\]](#)

### A3) **POTENZIALE CHIMICO** – cenni -

L'**EN.di GIBBS G** è una grandezza estensiva e dipende anche dal numero di moli di ciascun componente:

$G = \text{funz.}(p, T, n_1, n_2, \dots)$ ; quindi una variazione  $dG = (\partial G/\partial n_1)_{p,T,n_2} dn_1 + (\partial G/\partial n_2)_{p,T,n_1} dn_2 + \dots$ ;

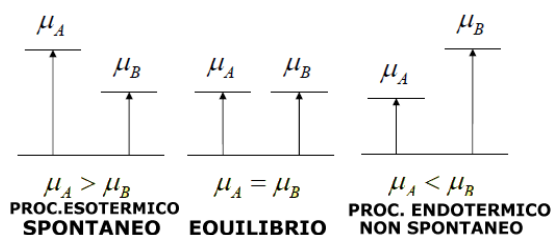
DEF.: **la derivata parziale di G rispetto al numero di moli di un componente si dice POTENZIALE CHIMICO:**

per ogni specie i :  $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{p,T,n_j}$ ;

- per una sostanza pura:  $\mu = (\partial G/\partial n)_{p,T} = \dots = G^*_{p,T}$ : en.Gibbs molare a P/T;

- per gas ideali:  $\mu = \mu^\circ + RT \ln P/P^\circ$ ; con  $\mu^\circ = \text{pot. standard}$ ,  $\mu^\circ = 0$  per elementi nello s.s.;

- nelle trasformazioni: **A → B**: confronto di potenziali e criterio di spontaneità (vedi fig.); all'equilibrio i potenziali sono uguali;



- trasformazione di fase **liq → vap. all'equilibrio**:

componente A di soluzione liq. da liq. → vap. a  $T_{eb}$ ,  $p_{eb}$ ;

a  $T_{eb} = \text{cost.}$  abbiamo:

a) miscelazione:  $\Delta\mu_A = -R T_{eb} \ln x_A$ ;

b) espansione (liq.) da  $p_{eb} \rightarrow p^\circ_A$ :  $\Delta\mu_A \equiv 0$ ;

c) evaporazione compon. puro (all'eq.):  $\Delta\mu_A \equiv 0$ ;

d) compressione da  $p^\circ_A$  a  $p_A$ :  $\Delta\mu_A = R T \ln p_A/p^\circ_A$ ;

essendo uguali potenziali iniziale e finale:  $\Sigma \text{variazioni} = 0$ , e risulta  $\rightarrow R T_{eb} \ln x_A = R T \ln p_A/p^\circ_A$ , da cui otteniamo la

legge Raoult:  $p_A = x_A p^\circ_A$ .

[\[INDICE\]](#)