

Legge di Raoult – Distillazione

Si consideri una soluzione di due componenti liquidi, A e B, completamente miscibili tra loro.

Diagramma isoterma liquido-vapore (L-V) di un sistema ideale bicomponente A e B.

$T = \text{costante}$

L = zona di esistenza della fase liquida

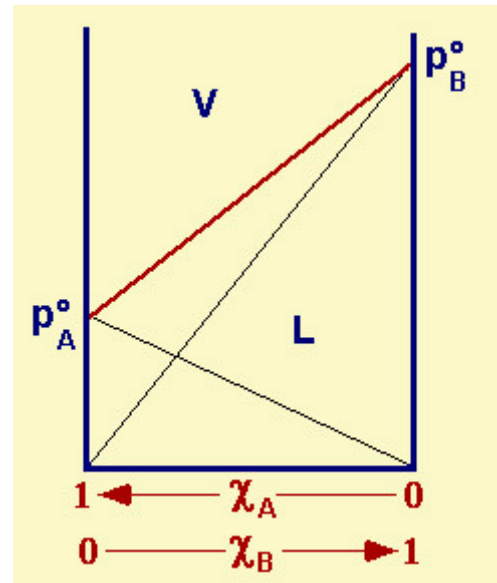
V = zona di esistenza della fase vapore

p_A° = tensione di vapore di A

p_B° = tensione di vapore di B

χ_A = frazione molare di A

χ_B = frazione molare di B



La p_A , proporzionale alla frazione molare χ_A , parte ovviamente da 0 quando $\chi_A=0$, e arriva a p_A° quando $\chi_A=1$; p_B , proporzionale a χ_B , va in senso opposto.

Per la **legge di Dalton**, la pressione totale del sistema è $P_{\text{tot}} = p_A + p_B = \chi_A p_A^\circ + \chi_B p_B^\circ$

Questa relazione dice praticamente che, per la pressione totale P_{tot} , consideriamo il segmento $p_A^\circ - p_B^\circ$, dovuto appunto alla somma, punto per punto, dei contributi della p dei due componenti.

Questo è interpretabile pensando che, poiché l'evaporazione avviene dalla superficie, quanto maggiore è il numero di particelle di una specie sulla superficie, tanto maggiore è la sua p parziale.

In effetti anche questa è una **legge ideale**, valida per soluzioni in cui le molecole dei due componenti interagiscono tra loro come le molecole della stessa specie; cioè quando le interazioni **A-A = B-B = A-B**

In realtà possiamo avere **deviazioni positive** (esempio I), quando le attrazioni A-B sono minori delle A-A e delle B-B: in tal caso, infatti, le molecole possono liberarsi più facilmente, creando perciò una p maggiore.

Oppure, benché più raramente, **deviazioni negative** (esempio II), corrispondenti ad attrazioni A-B maggiori sia delle A-A sia delle B-B.

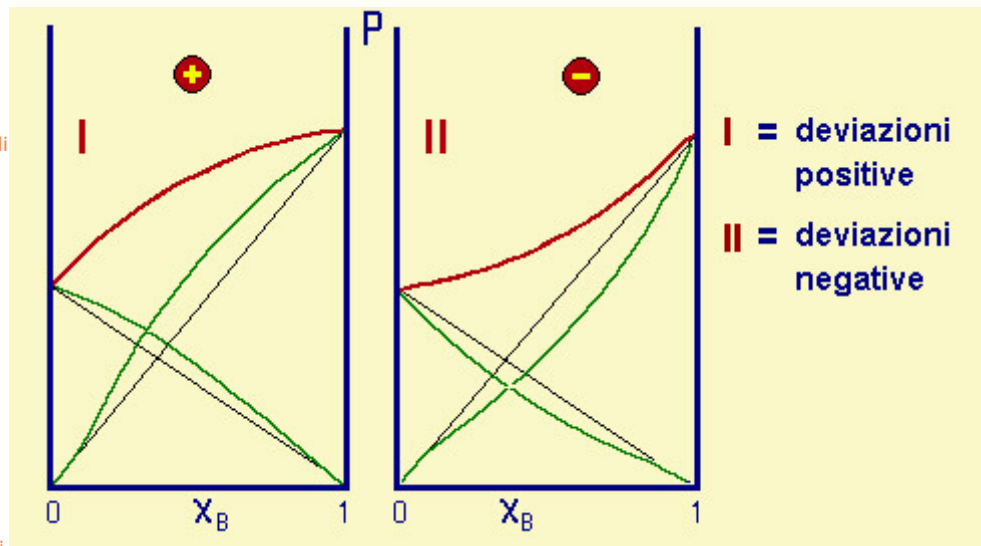
Diagrammi isotermi liquido-vapore L-V per sistemi reali, con deviazioni positive (es. etere e acetone) e negative (es. acido acetico e piridina) rispetto all'ideale.

In ascissa la frazione molare di B; in ordinata la tensione di vapore p.

In nero la tensione di vapore ideale dei due componenti A e B.

In verde la tensione di vapore reale dei componenti A e B, con le rispettive deviazioni.

In rosso la curva risultante dalla somma dei contributi dalla somma dei contributi reali dei due componenti, corrispondente alla tensione di vapore reale della soluzione di A e B.



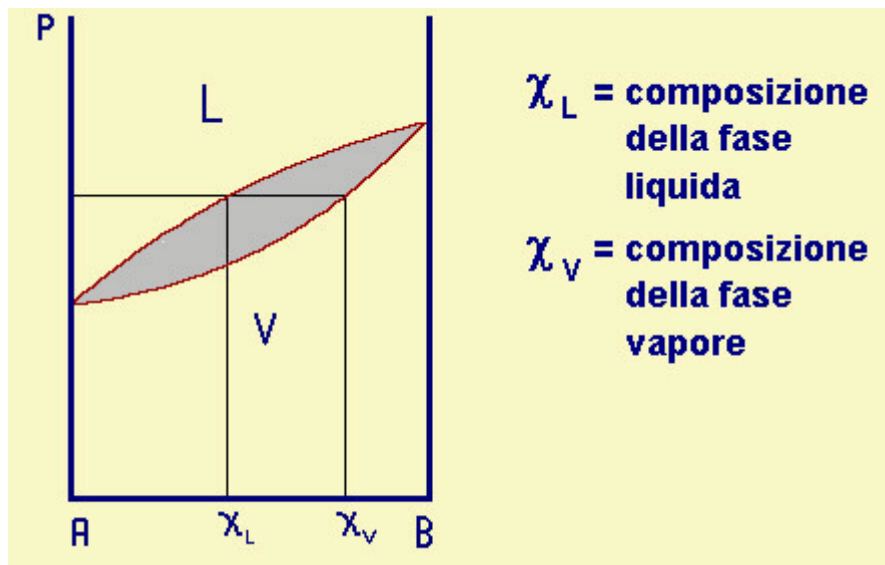
In generale, il vapore in equilibrio con una miscela binaria di due liquidi volatili, è più ricca nel componente più volatile: questa è detta **regola di Konowaloff**.

Diagramma L-V isoterma per un sistema bicomponente reale.

Le due curve rappresentano la composizione del liquido, e del vapore in equilibrio con esso, alle varie temperature (ad ogni temperatura corrisponderà cioè un diagramma di questo tipo, ma con valori diversi di p).

I punti dell'area compresa tra le due curve (in grigio) non hanno significato fisico: non esiste un sistema in quelle condizioni, poiché esso si smista in un liquido di composizione χ_L e un vapore di composizione χ_V .

La composizione delle fasi liquido e vapore, all'equilibrio, sono diverse, come indicato dalle frazioni molari χ_L e χ_V rappresentate in figura.



Cerchiamo di capire che cosa succede se, partendo da una soluzione (A+B) di composizione χ_1 , diminuiamo la pressione del sistema, mantenendo la **temperatura costante** (consideriamo perciò un **diagramma isoterma**):

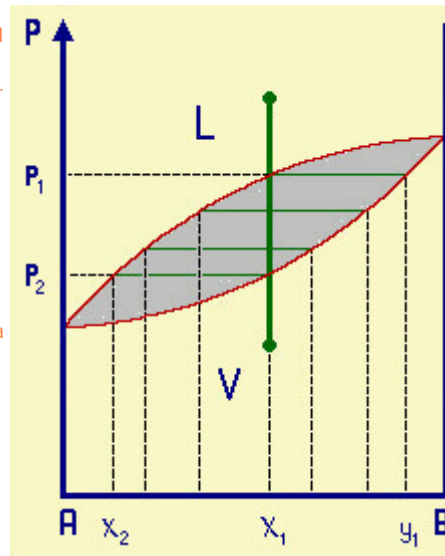
Diagramma isoterma che rappresenta la distillazione di una soluzione bicomponente in funzione della pressione. Il punto di partenza è indicato dal punto verde in alto, quello di arrivo dal punto verde in basso.

A $p=p_1$ la soluzione di composizione x_1 è in equilibrio col vapore di composizione y_1 ; poiché questo è più ricco in B, la soluzione si impoverisce di B e la sua composizione segue gradualmente la curva verso sinistra, con una riduzione della p per l'evaporazione.

Ad ogni composizione x_i della soluzione corrisponde una composizione y_i del vapore; a $p=p_2$ si ha totale evaporazione della fase liquida con

composizione x_2 ; a questo punto il vapore ha la

composizione x_1 .



x_i = composizioni delle fasi liquide

y_i = composizioni delle fasi vapore in equilibrio con le fasi liquide

Quando si parla di **distillazione frazionata**, si preferisce usare un **diagramma isobaro** anziché isoterma, dato che normalmente si opera a p atmosferica; in questo caso, invece delle tensioni di vapore, avremo le T di ebollizione. Il punto di partenza è lo stesso, ma, dato che a tensione di vapore più alta corrisponde temperatura di ebollizione più bassa, il diagramma presenta a sinistra B e a destra A (la frazione molare di B aumenta da sinistra a destra); inoltre, ovviamente, la zona in alto corrisponde alla fase vapore, quella in basso alla fase liquida.

Diagramma isobaro della distillazione frazionata di un sistema bicomponente A-B.

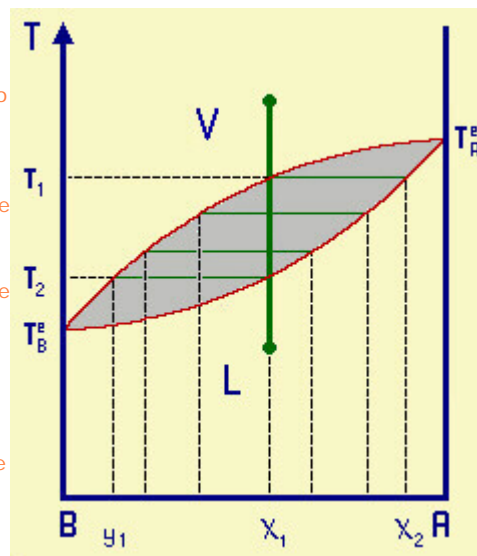
Il punto di partenza è indicato dal punto verde in basso, quello di arrivo dal punto verde in alto.

T_A° = temperatura di ebollizione di A puro

T_B° = temperatura di ebollizione di B puro

T_i = temperatura di ebollizione delle soluzioni i

La soluzione iniziale (e il vapore finale) ha composizione x_1 ; quando inizia la distillazione il vapore ha composizione y_1 ; quando finisce, la soluzione ha composizione x_2 .



x_i = composizioni delle fasi liquide

y_i = composizioni delle fasi vapore in equilibrio con le fasi liquide

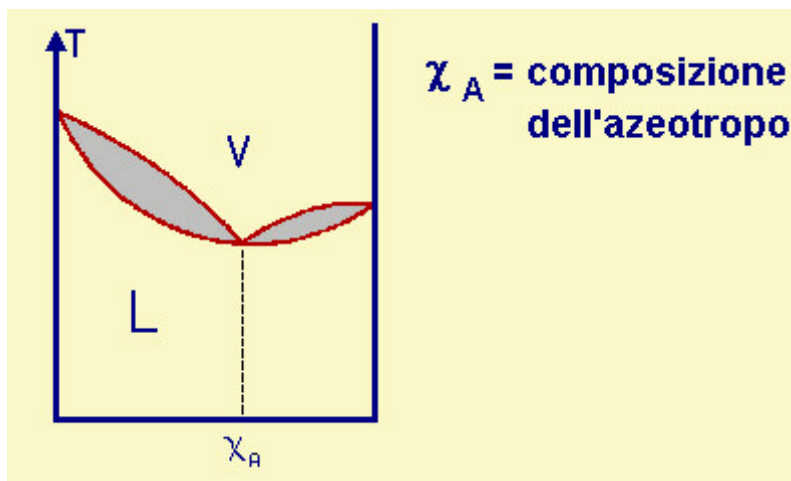
Con la distillazione frazionata è possibile recuperare (facendole condensare) frazioni di vapore più ricche in B e frazioni di liquido più ricche in A; operando poi sulle frazioni, è possibile avvicinarsi sempre più, ma senza mai raggiungerle, a frazioni sempre più ricche in A o in B.

In alcuni casi accade che alcune miscele di liquidi, di composizione definita, distillino completamente ad una temperatura costante, come se fossero liquidi puri: queste miscele si chiamano **miscele azeotrope**.

Diagramma isobaro di distillazione di un sistema binario A-B in cui A e B danno una miscela azeotropica di composizione χ_A .

A destra e a sinistra della composizione azeotropica il comportamento è analogo a quello descritto in precedenza (come se il diagramma fosse costituito da due diagrammi a lente affiancati, uno con componenti A puro e χ_A , l'altro con componenti χ_A e B puro).

Se però si cambia p, può cambiare la composizione azeotropica.



Per esempio, nel caso della miscela EtOH/H₂O:

P (mm Hg)	% EtOH	% H ₂ O
760	96,3	3,7
9,5	99,5	0,5

Variazioni dell'azeotropo etanolo/acqua con la pressione

Se ne deduce che è impossibile ottenere comunque EtOH puro per distillazione di miscele EtOH/H₂O a pressione atmosferica, ma anche a p diverse; per poter ottenere EtOH puro occorre "rompere" l'azeotropo aggiungendo un altro componente che faccia, con H₂O, un azeotropo a T di ebollizione più basso (come il benzene).

Molte coppie di sostanze danno miscele azeotropiche (e molte danno anche azeotropi ternari).

A	B	(T _{eb}) _A	(T _{eb}) _B	(T _{eb}) _{azeo}	% A
EtOH	H ₂ O	78,5	100,0	78,2	96,3
C ₆ H ₆	EtOH	80,0	78,5	66	67,45
n-ProOH	H ₂ O	97,2	100,0	87,7	71,7
HCl	H ₂ O	-83,7	100,0	110	20,1
MeOH	CH ₃ COCH ₃	64,7	56,5	56	86,5
EtOH	CCl ₄	78,5	76,8	65	15,8

Esempi di coppie di sostanze che danno miscele azeotropiche; punti di ebollizione delle sostanze pure e degli azeotropi a 760 mmHg; percentuale del componente A nella miscela azeotropica.