

# Sintesi - Capitolo 15

## Sistemi eterogenei a due componenti puri (miscele binarie)

### Legge di Raoult

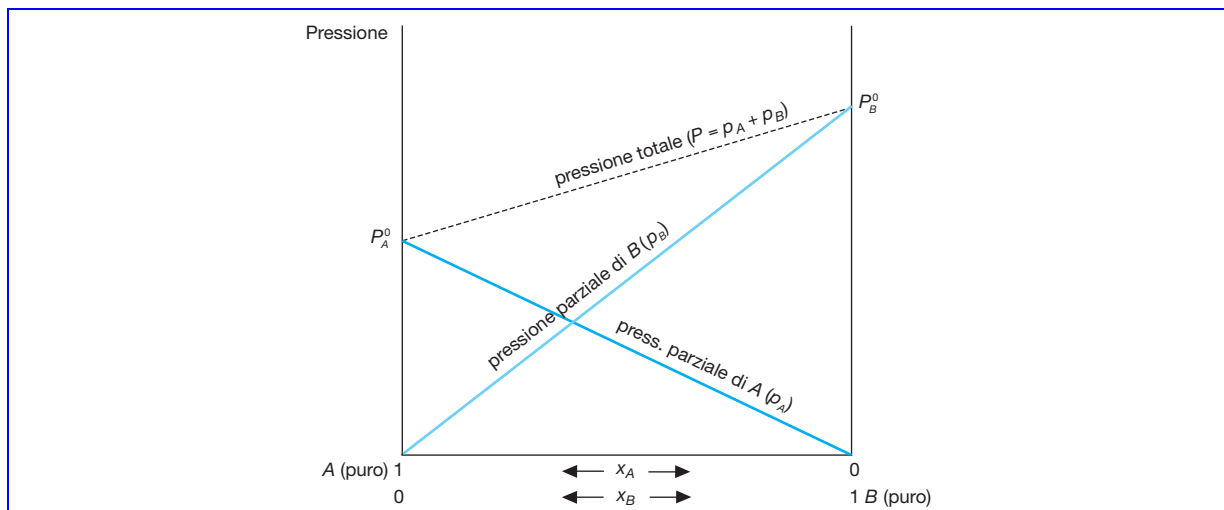
In una soluzione di due liquidi volatili  $A$  e  $B$  vale, per ciascun componente, la *legge di Raoult*:

$$p_A = x_A P_A^0 \quad \text{e} \quad p_B = x_B P_B^0$$

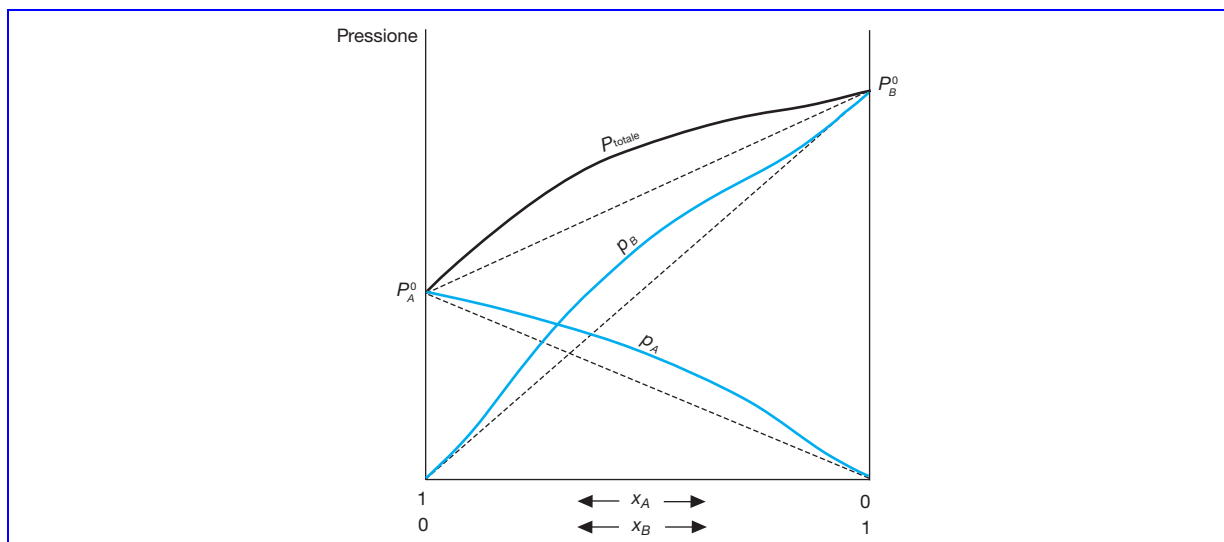
dove  $p_A$  e  $p_B$  sono le pressioni esercitate dai vapori di  $A$  e di  $B$  nella miscela,  $P_A^0$  e  $P_B^0$  le pressioni di vapore di  $A$  e di  $B$  puri (alla stessa temperatura), e  $x_A$  e  $x_B$  le rispettive frazioni molari nel liquido.

La pressione totale risulta dall'equazione

$$P_{\text{tot}} = p_A + p_B$$



**Figura 15.2** Diagramma isoterma della pressione di vapore di una miscela di due liquidi ( $A$  e  $B$ ) completamente miscibili.



**Figura 15.3** Deviazioni positive dalla legge di Raoult.

## Soluzioni ideali e soluzioni reali

La legge di Raoult viene seguita rigorosamente solo dalle *soluzioni ideali*. Tutte le altre soluzioni, dette *reali*, presentano deviazioni positive o negative da essa.

Ciò è imputabile al fatto che le interazioni che si formano fra le molecole di *A* e le molecole di *B* risultano meno forti o più forti di quanto lo fossero le interazioni iniziali tra tali molecole nei rispettivi liquidi puri; e così la miscela passa allo stato di vapore più o meno facilmente.

## Regola di Konowaloff

Se per la fase liquida vale la legge di Raoult, per la miscela di vapori vale la legge di Dalton:

$$p_A = y_A P_{\text{tot}} \quad \text{e} \quad p_B = y_B P_{\text{tot}}$$

dove  $y_A$  e  $y_B$  sono le frazioni molari di *A* e di *B* nel vapore.

Nel vapore, la frazione molare del componente più volatile è maggiore di quella che dello stesso troviamo nel liquido (*regola di Konowaloff*). Ciò si può evidenziare quantitativamente confrontando le due leggi suddette, dalle quali si ricava:

$$y_A = \frac{x_A P_A^0}{x_A P_A^0 + x_B P_B^0} \quad \text{e} \quad y_B = \frac{x_B P_B^0}{x_A P_A^0 + x_B P_B^0}$$

## Diagramma di vaporizzazione

Conoscendo la misura sperimentale delle temperature di ebollizione delle soluzioni a varie composizioni, è possibile costruire un *diagramma di vaporizzazione* a pressione costante, dalla tipica forma a lente, che individua le fasi presenti per ogni composizione e per ogni temperatura.

All'interno della lente coesistono in equilibrio liquido e vapore, le cui proporzioni relative in ogni punto *P* della stessa si possono ricavare tramite la **regola della leva**:

$$\frac{n_L}{n_V} = \frac{\overline{PV}}{\overline{PL}}$$

dove  $n_L$  e  $n_V$  sono i numeri di moli del liquido e del vapore, e  $\overline{PV}$  e  $\overline{PL}$  sono le distanze (a temperatura costante) del punto *P* rispettivamente dalla curva del vapore e dalla curva del liquido.

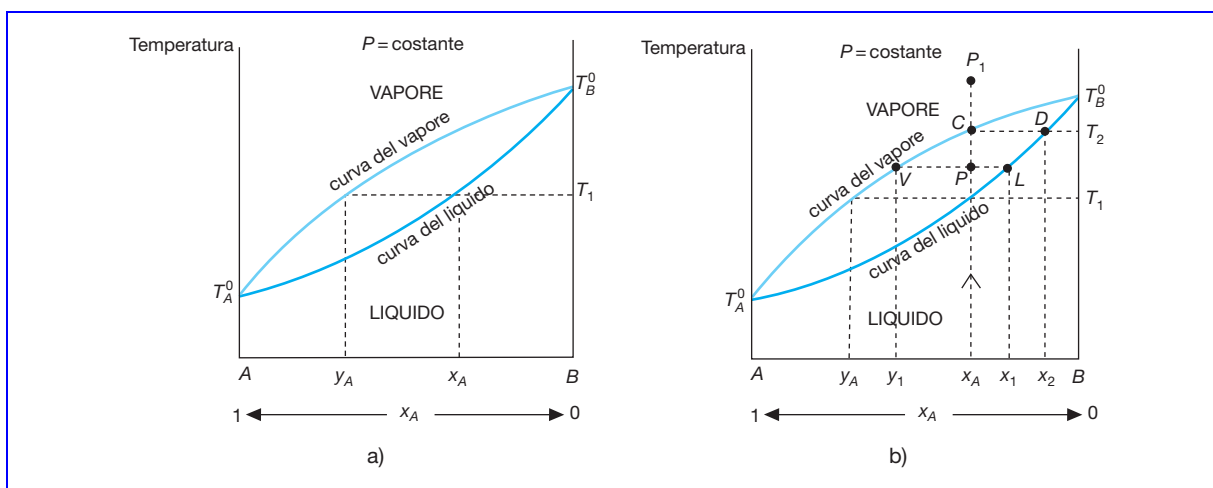
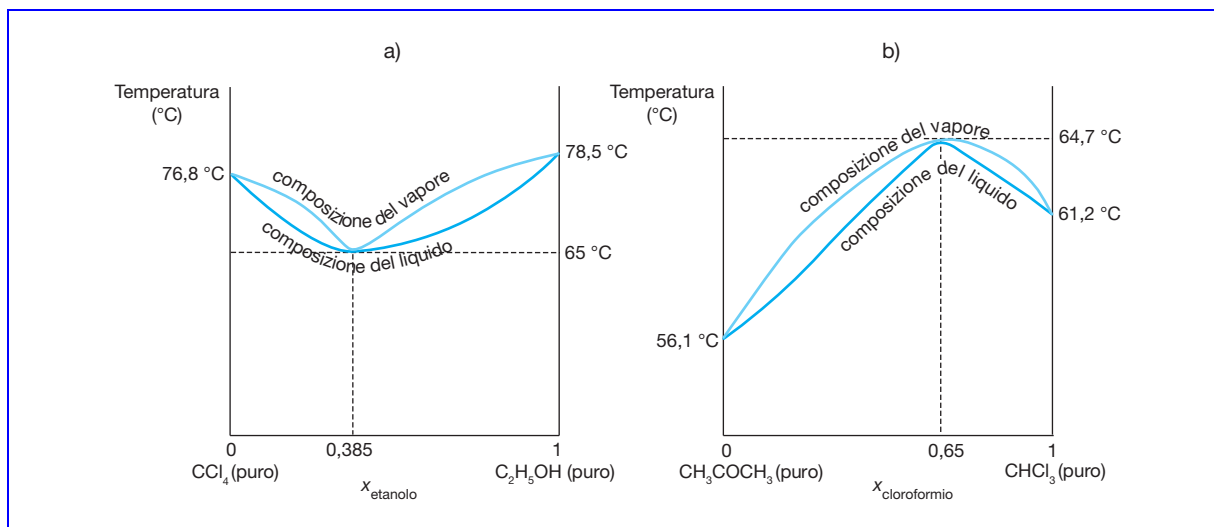


Figura 15.9 Diagramma di vaporizzazione di due liquidi ideali.

## Miscele zeotrope e miscele azeotrope

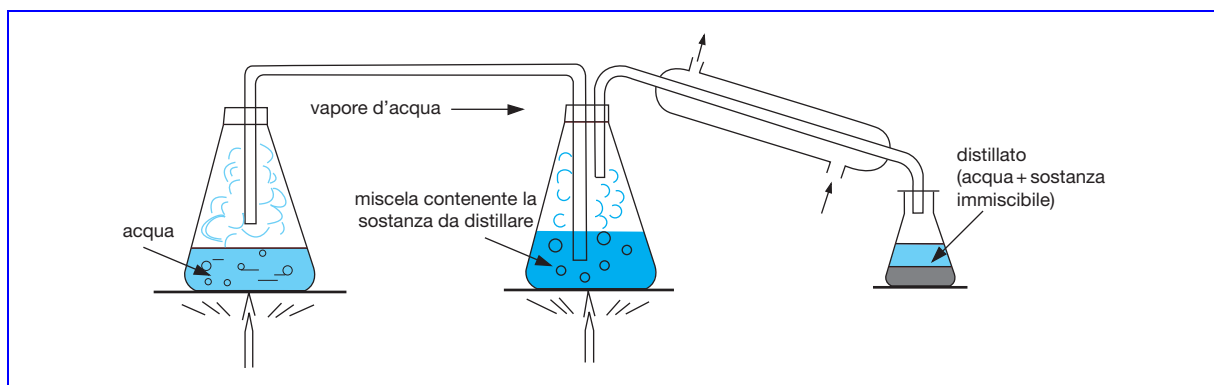
Le soluzioni che presentano un diagramma di vaporizzazione isobaro come quello descritto sono dette *zeotrope*, mentre quelle che deviano dalla legge di Raoult, dette *azeotrope*, presentano alcuni minimi o alcuni massimi nelle temperature di ebollizione.



**Figura 15.13** Diagramma isobaro ( $P = 760 \text{ mmHg}$ ) temperatura di ebollizione-composizione liquido-vapore di miscele: a) etanolo-tetracloruro di carbonio; b) acetone-cloroformio.

## Distillazione in corrente di vapore

A una determinata pressione, quando la composizione corrisponde al massimo o al minimo della temperatura di ebollizione, la miscela passa interamente da liquida a vapore, comportandosi quindi, sotto questo aspetto, come un liquido puro.



**Figura 15.15** Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura per distillazione in corrente di vapore.

Per favorire l'evaporazione di una sostanza altobollente  $A$ , magari termolabile, può rivelarsi utile aggiungere i vapori di una sostanza ausiliaria inerte  $B$  (di solito acqua), che, assieme a quelli della sostanza di partenza, raggiungano la pressione atmosferica, realizzando una *distillazione in corrente di vapore*.

Si può dimostrare che

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{P_A^0 \times P.M._A}{P_B^0 \times P.M._B}$$

da cui si capisce l'utilità dell'impiego dell'acqua: essa, avendo  $P_B^0$  e P.M.<sub>B</sub> piuttosto bassi, permette di ottenere un alto valore di  $m_A/m_B$  e un distillato ricco del componente desiderato.

## Legge di Henry

Quando il soluto è un gas non reattivo, vale la *legge di Henry*:

$$[\text{gas}] = K p_{\text{gas}}$$

dove  $[\text{gas}]$  è la concentrazione del gas nel liquido,  $p_{\text{gas}}$  la sua pressione parziale sopra la soluzione, e  $K$  la costante di Henry, che dipende dalla natura del gas e dalla natura del liquido a una certa temperatura.

Se  $p_{\text{gas}} = 1 \text{ atm}$  e  $[\text{gas}]$  è espressa in mL di gas nelle condizioni normali (0 °C e 760 mmHg) sciolti in 1 mL di liquido alla temperatura dell'esperienza,  $K$  prende il nome di **coefficiente di assorbimento**.