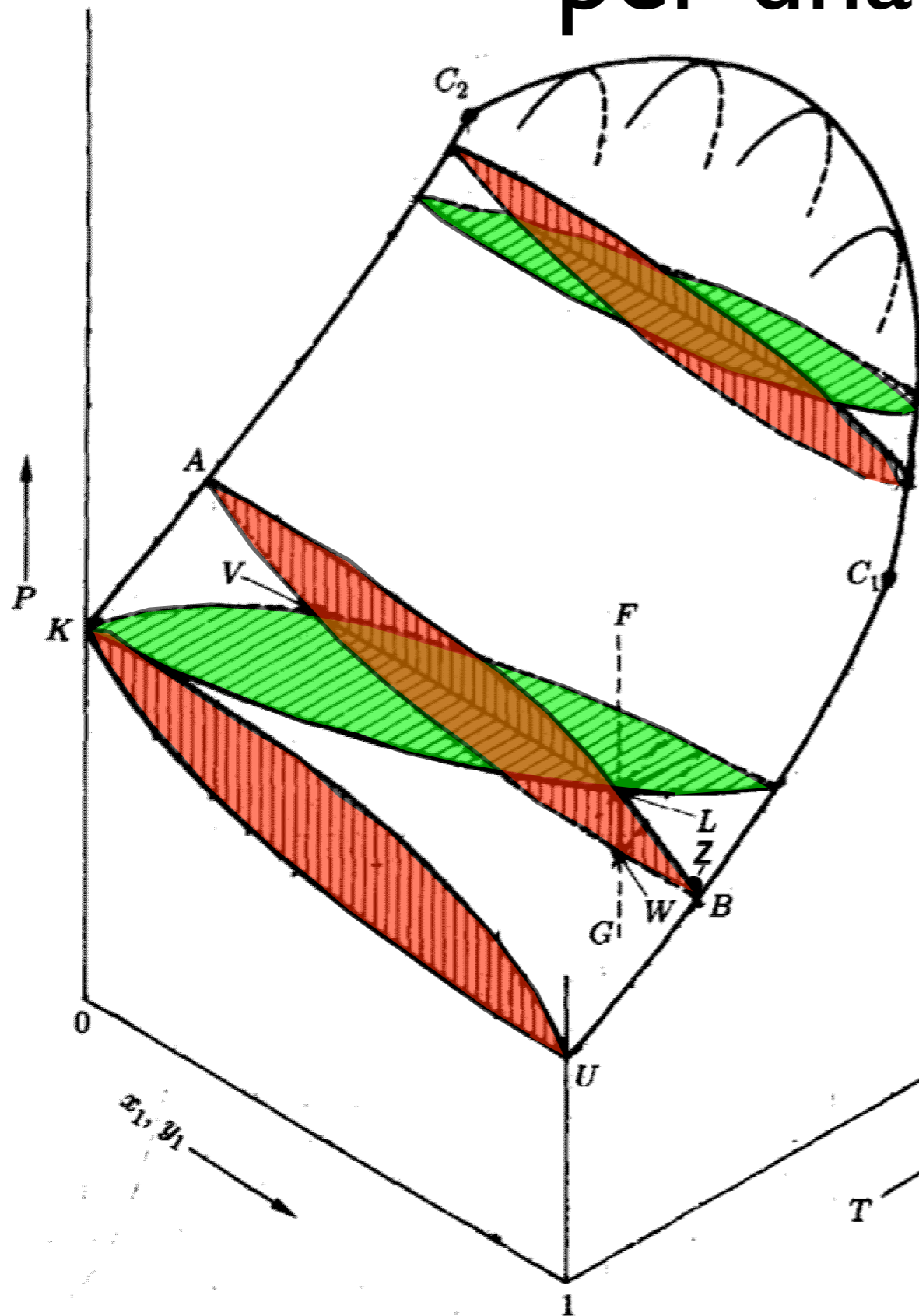


Equilibri di fase: equilibri liquido-vapore

Principi di Ingegneria Chimica Ambientale

il diagramma di fase per una miscela bicomponente



regola delle fasi di Gibbs:

$$F=2-\Pi+N$$

se siamo in singola fase
(liquida o vapore):

$$F=3$$

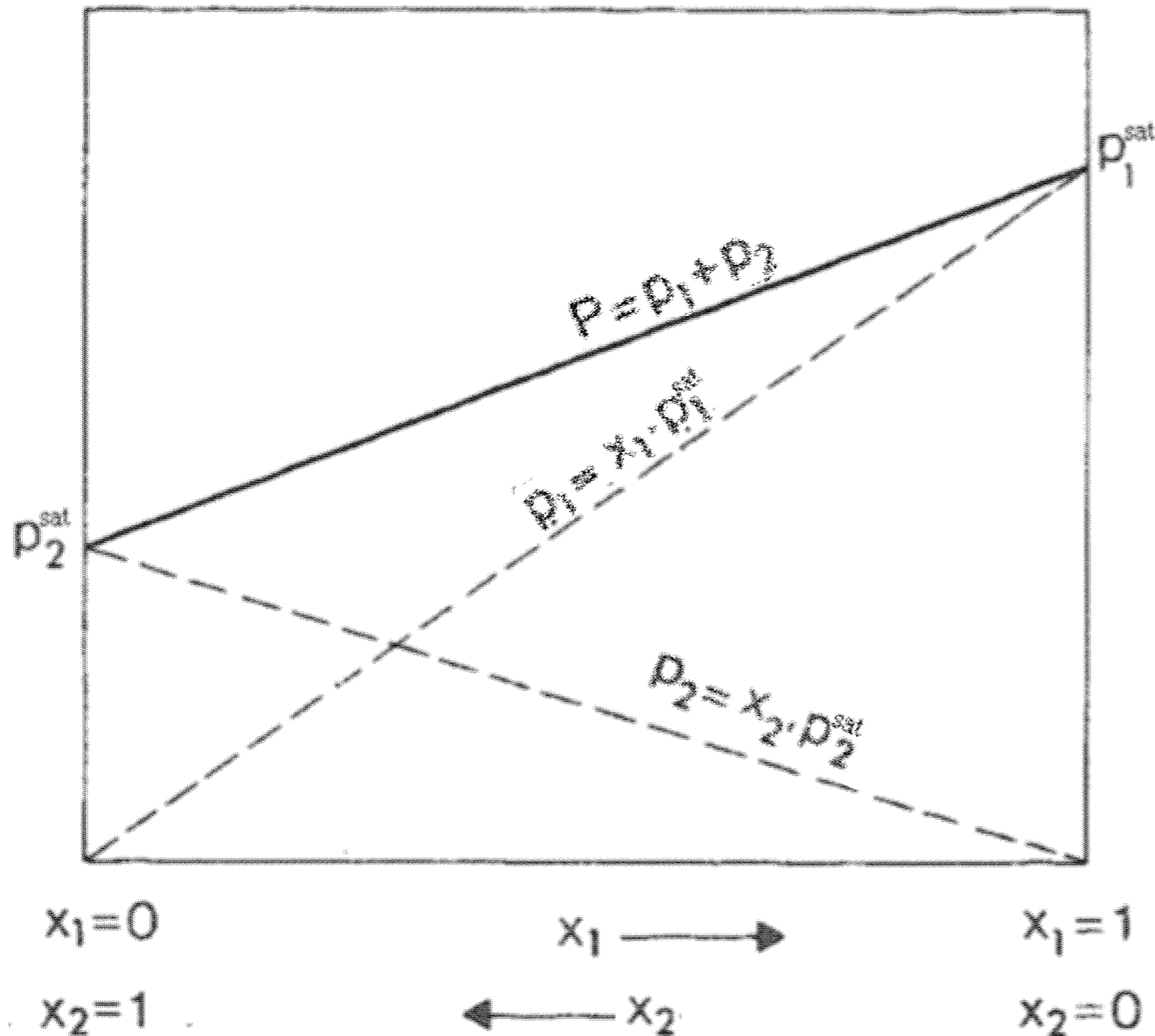
T, P e **x_i** (o **y_i**)

se siamo all'equilibrio di fase:

$$F=2$$

ad es. **T** e **x_i** (o **y_i**)

il diagramma P-x per una miscela ideale bicomponente

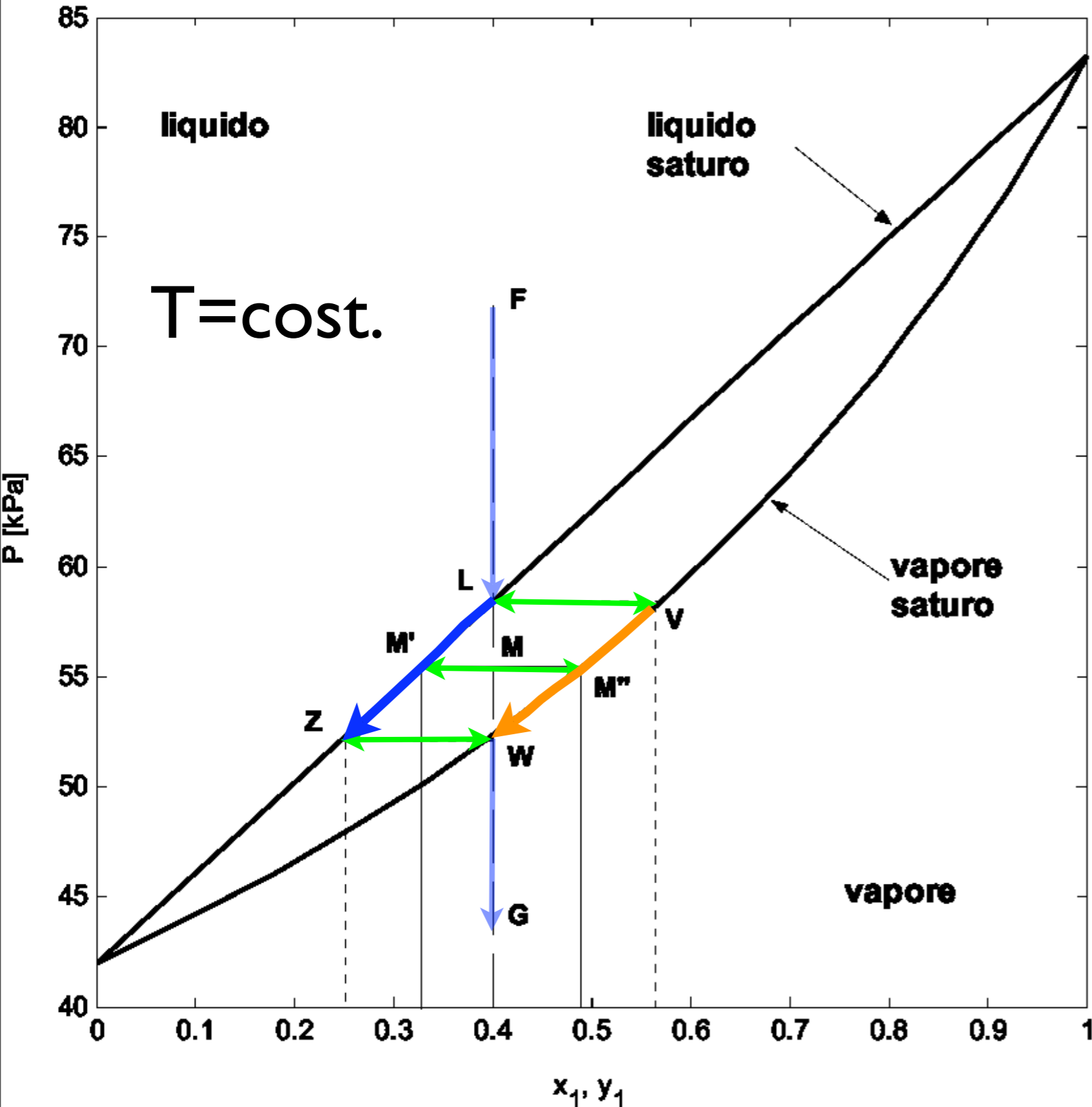


Raoult

$$y_i P = x_i P_i^{sat}(T)$$

il diagramma P-x

per una miscela ideale bicomponente

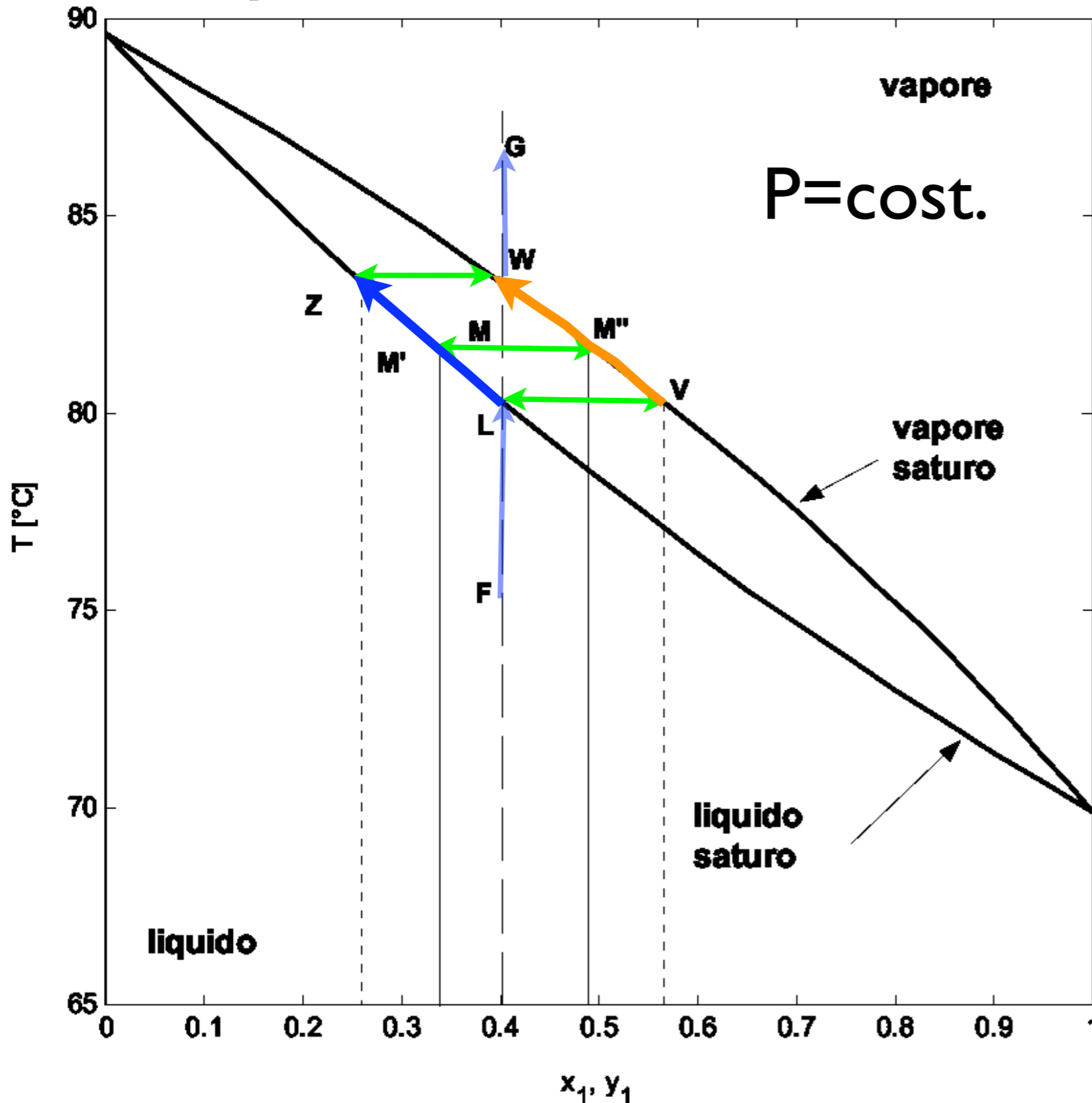


Raoult

$$y_i P = x_i P_i^{sat}(T)$$

Con "l" si indica solitamente il componente più volatile (quello con la T_{ev} più bassa, o con la P^{sat} più alta)

il diagramma T-x per una miscela ideale bicomponente



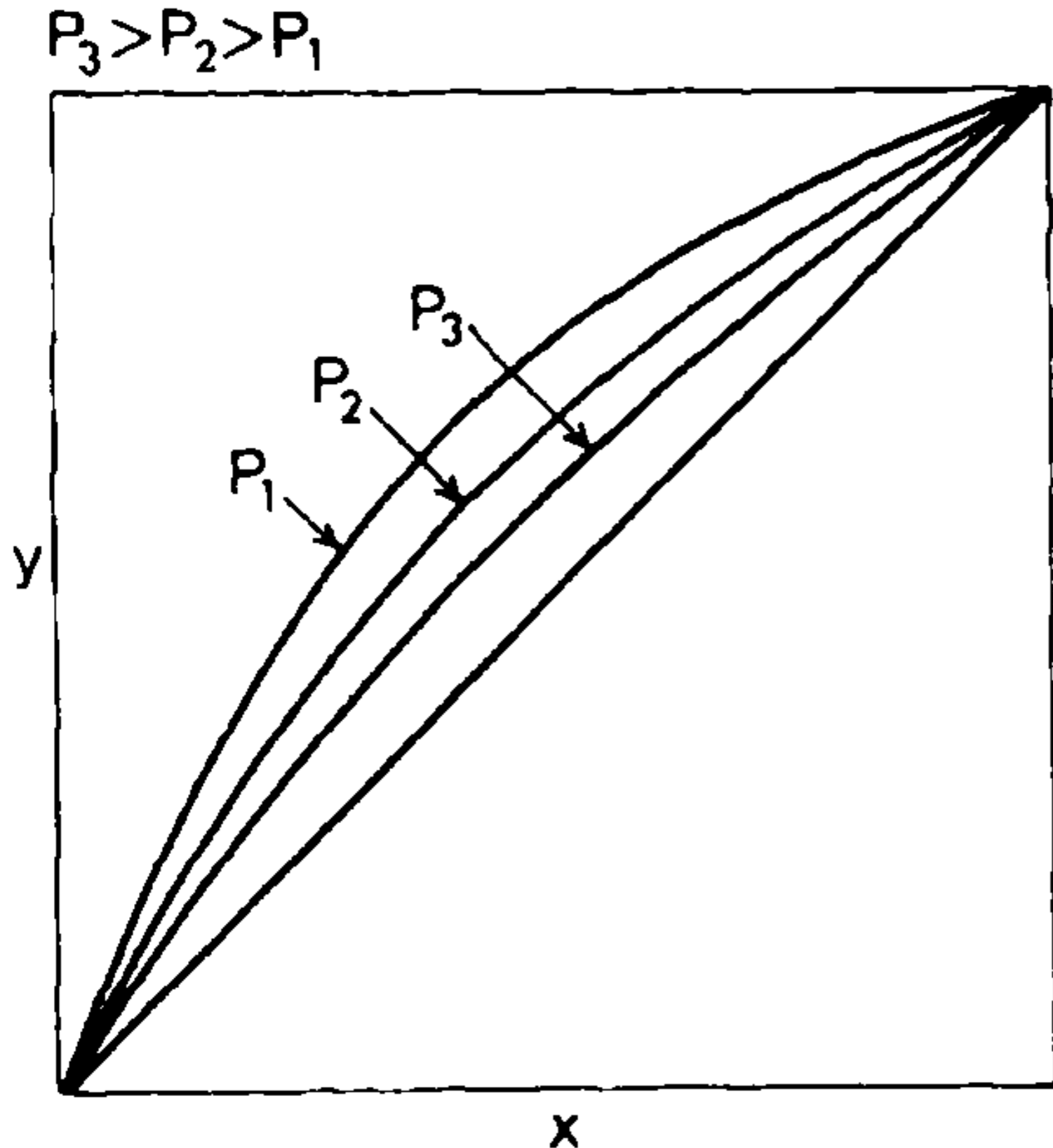
Raoult

$$y_i P = x_i P_i^{sat}(T)$$

Il rapporto vapore/
liquido può essere
valutato con la
regola della leva:

$$\frac{n_V}{n_L} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - z_1}$$

il diagramma x,y per una miscela ideale bicomponente

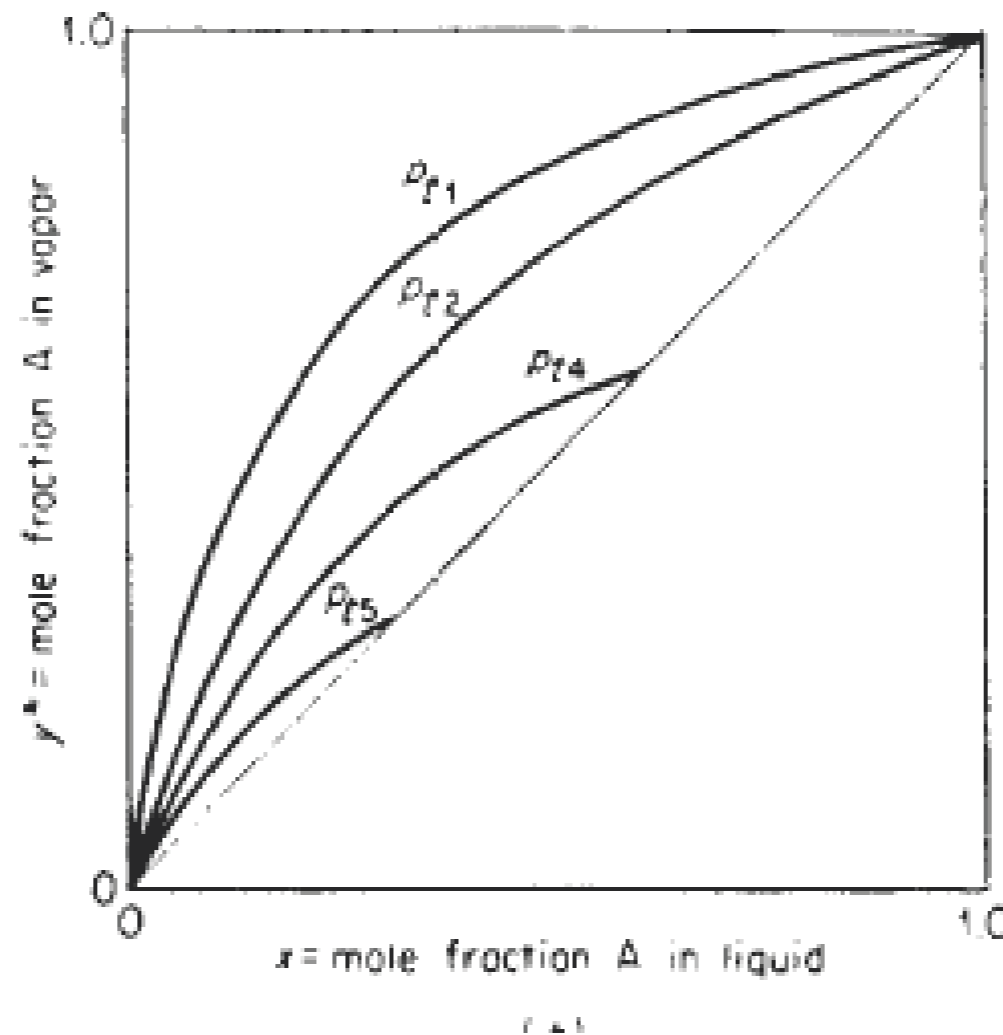
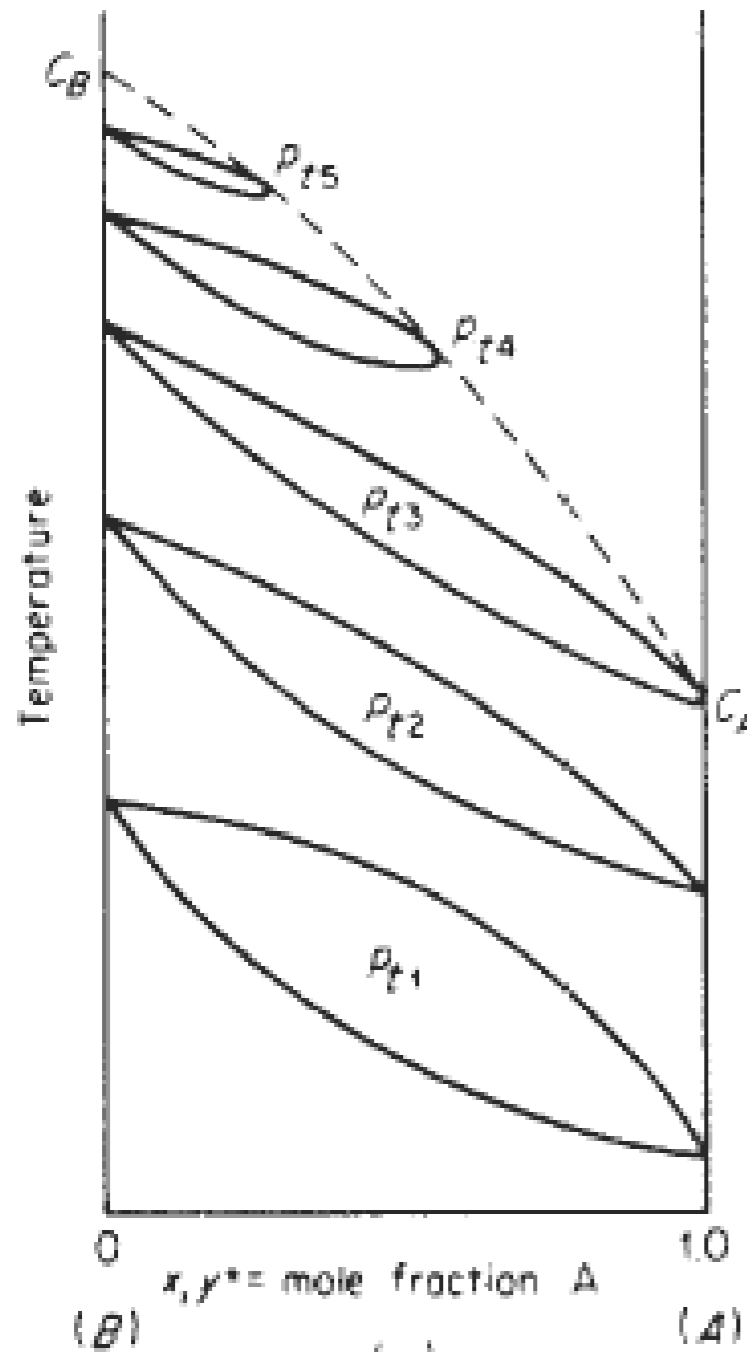


Raoult
$$y_i P = x_i P_i^{sat}(T)$$

Il vapore è più ricco
del componente “1”
che è il più volatile

il diagramma x,y per una miscela ideale bicomponente

All'aumentare della pressione una
delle due specie può superare il
punto critico



Utilizzo della legge di Raoult

dati	incognite	nome del problema	
T e x	P e y	calcolo della pressione di bolla (o <i>bubble P</i>)	Calcolo del punto di bolla (o <i>bubble point</i>)
P e x	T e y	calcolo della temperatura di bolla (o <i>bubble T</i>)	
T e y	P e x	calcolo della pressione di rugiada (o <i>dew P</i>)	Calcolo del punto di rugiada (o <i>dew point</i>)
P e y	T e x	calcolo della temperatura di rugiada (o <i>dew T</i>)	

Utilizzo della legge di Raoult

Calcolo del punto di bolla (o *bubble point*)

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i P = x_i P_i^{sat}(T) \\ \sum_{i=1}^N y_i = 1 \end{array} \right. \Rightarrow y_i = \frac{x_i P_i^{sat}(T)}{P} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y_i P = x_i P_i^{sat}(T) \\ \sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i^{sat}(T)}{P} = 1 \end{array} \right.$$

Se è nota la temperatura (*bubble P*) $P = \sum_{i=1}^N x_i P_i^{sat}(T)$

Se è nota la pressione (*bubble T*) $P_1^{sat}(T) = \frac{P}{\sum_{i=1}^N x_i \frac{P_i^{sat}(T)}{P_1^{sat}(T)}}$
calcolo iterativo partendo da una temperatura intermedia fra le temperature di evaporazione delle singole specie

Utilizzo della legge di Raoult

Calcolo del punto di rugiada (o *dew point*)

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i P = x_i P_i^{sat}(T) \\ \sum_{i=1}^N x_i = 1 \end{array} \right. \Rightarrow x_i = \frac{y_i P}{P_i^{sat}(T)} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y_i P = x_i P_i^{sat}(T) \\ \sum_{i=1}^N \frac{y_i P}{P_i^{sat}(T)} = 1 \end{array} \right.$$

Se è nota la temperatura (*dew P*)

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{P_i^{sat}(T)}}$$

Se è nota la pressione (*dew T*)

$$P_1^{sat}(T) = \sum_{i=1}^N y_i P \frac{P_1^{sat}(T)}{P_i^{sat}(T)}$$

calcolo iterativo partendo da una temperatura intermedia fra le temperature di evaporazione delle singole specie

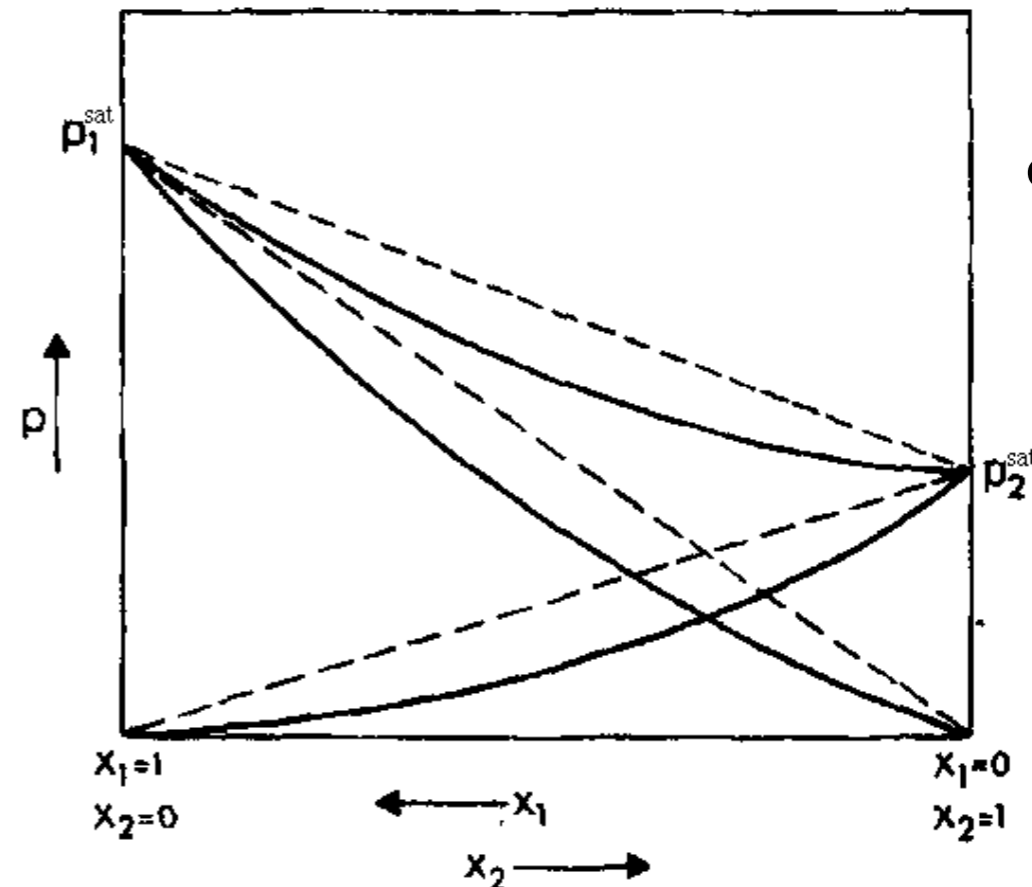
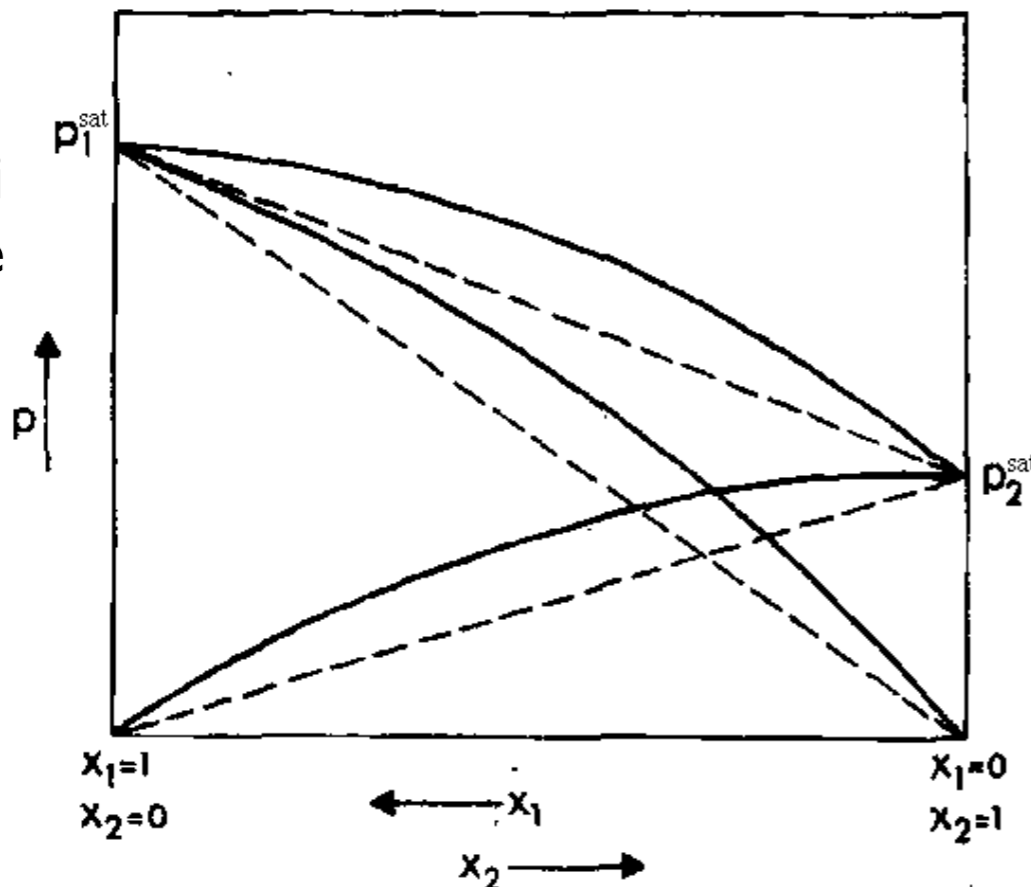
il diagramma P, x per una miscela bicomponente non-ideale

La legge di Raoult si applica per pressioni basse e per specie chimiche simili (ad es. orto- meta- e para- xilene; n-esano e n-eptano; etanolo e propanolo; benzene e toluene; acetone e acetonitrile; acetonitrile e nitrometano)

Deviazioni dalla legge di Raoult

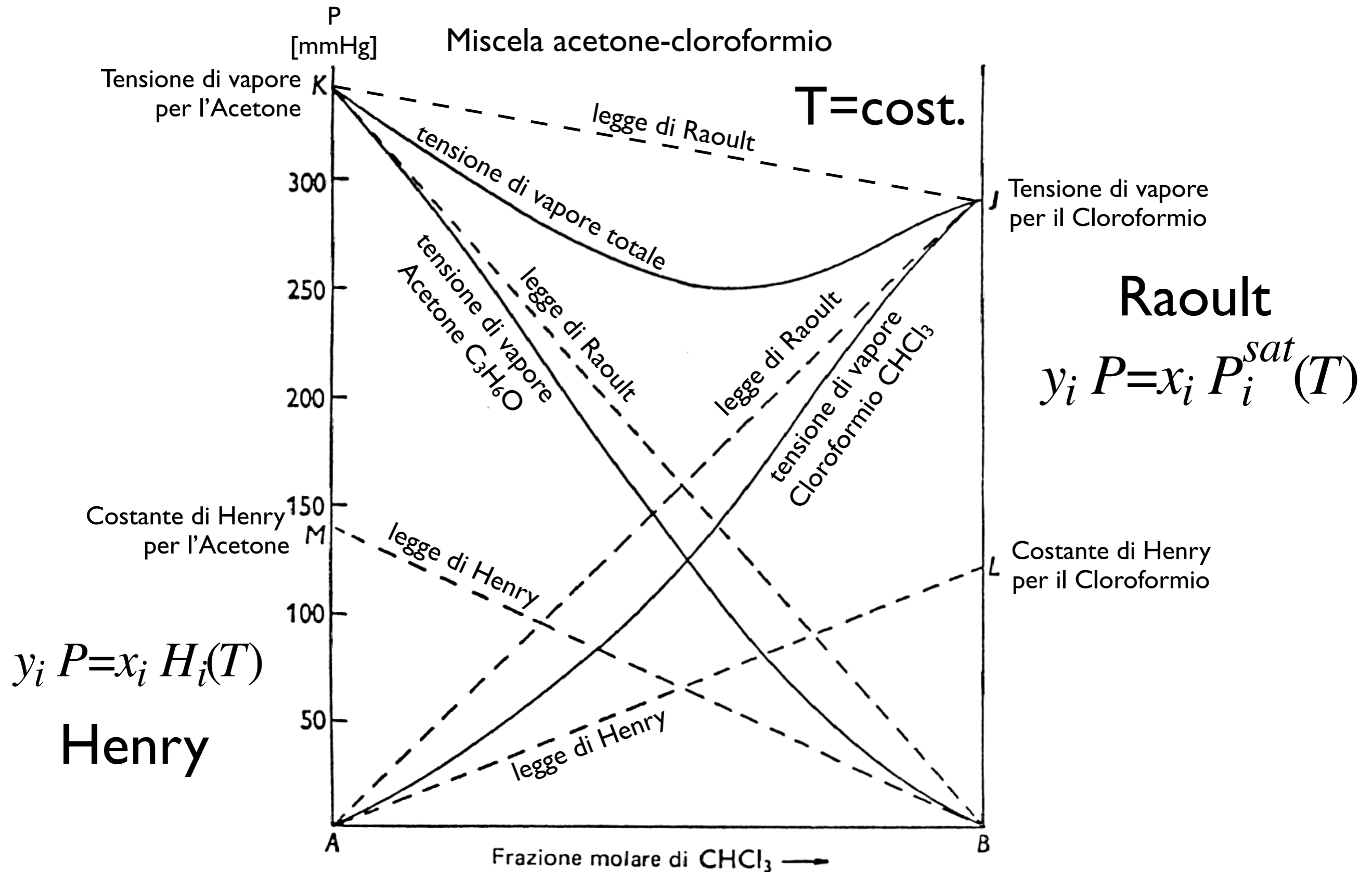
dev. positiva dev. negativa

Le deviazioni sono sempre dello stesso tipo (pos. o neg.) per entrambi i componenti

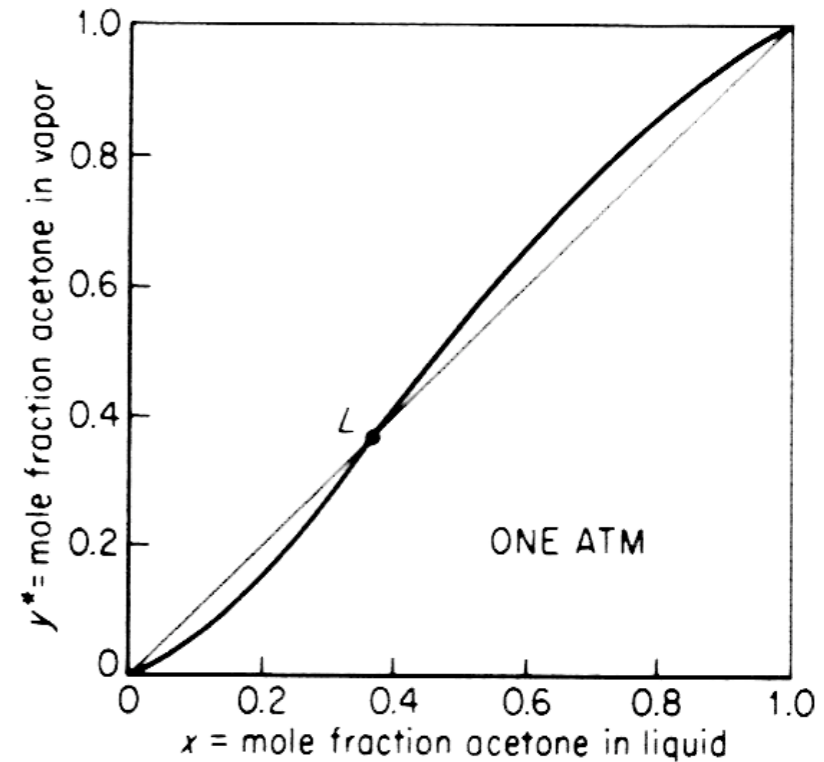
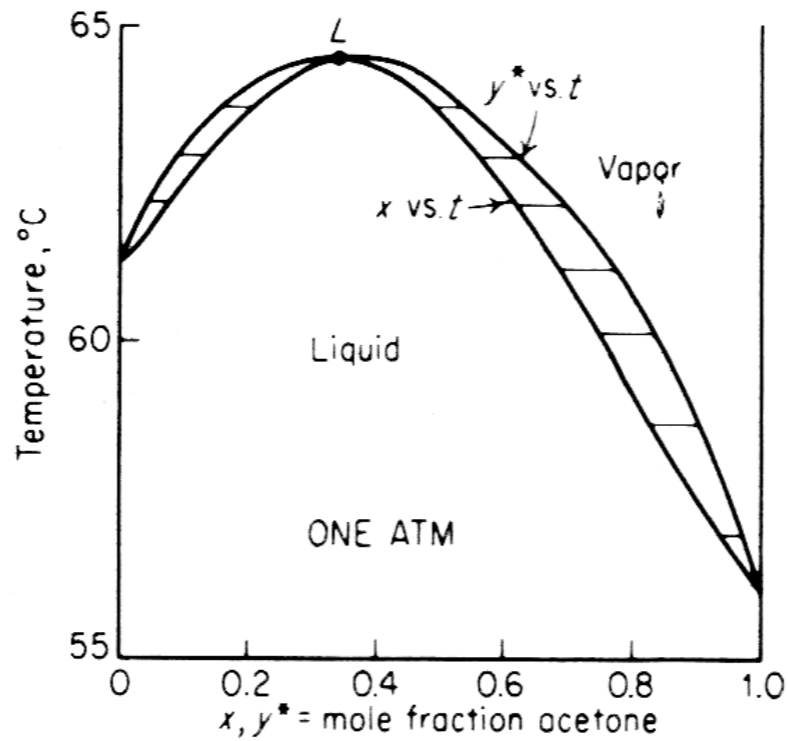
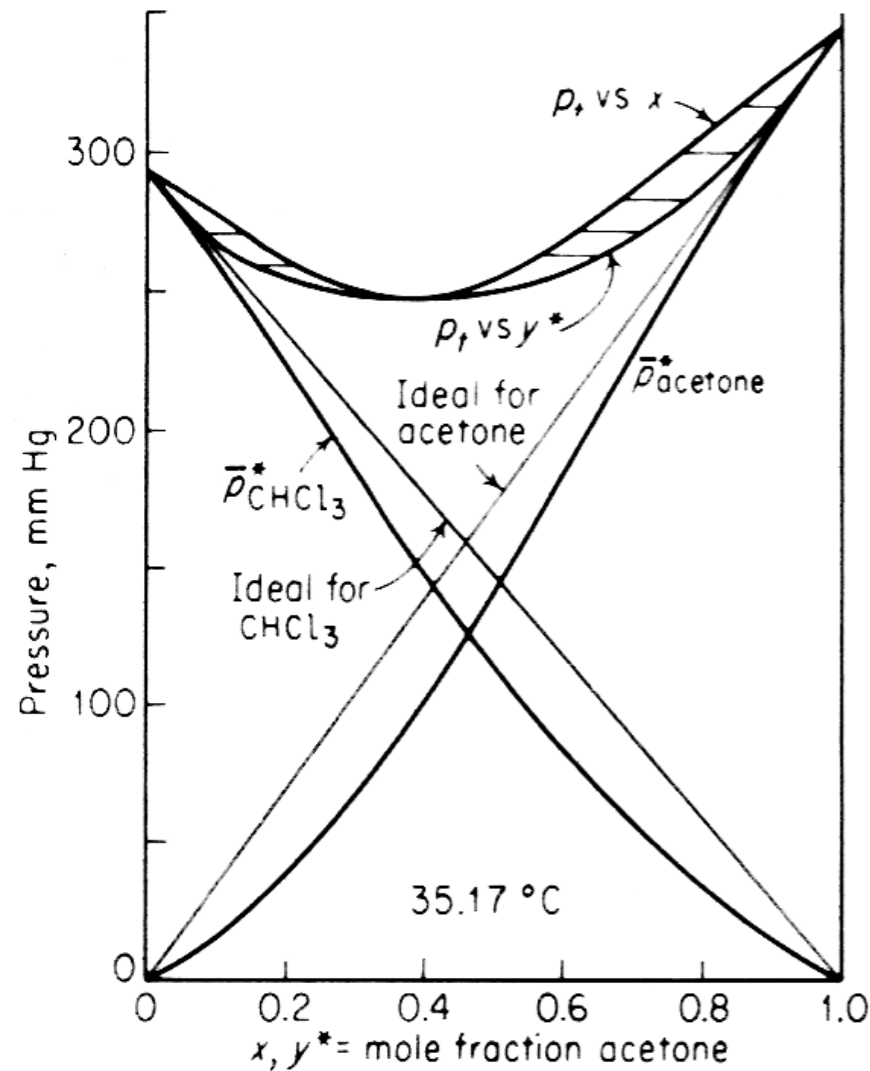


Le deviazioni negative sono più rare

diagrammi P,x per miscele non ideali

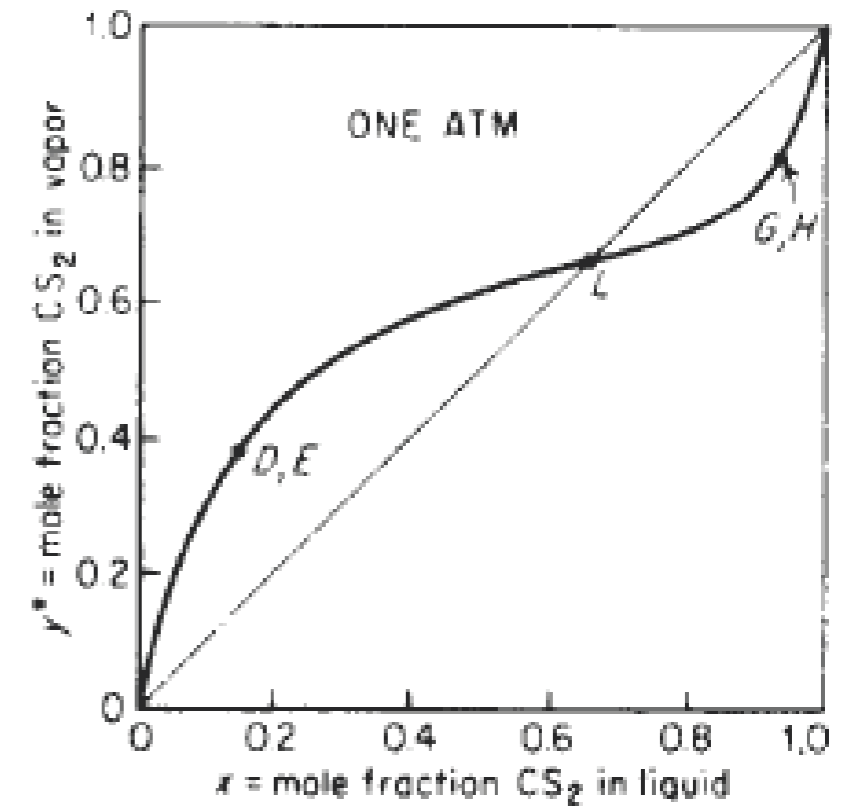
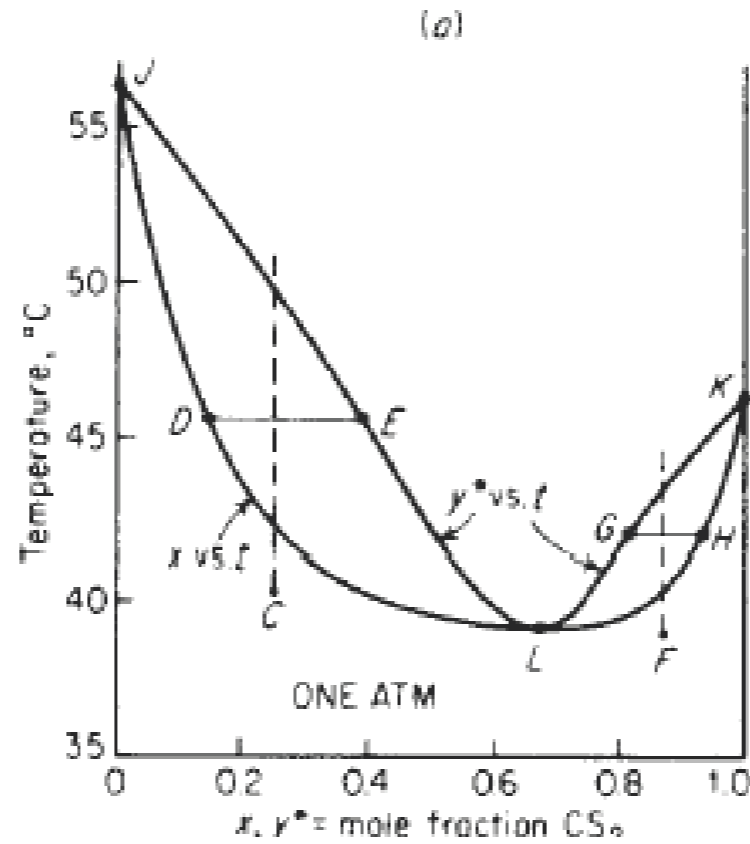
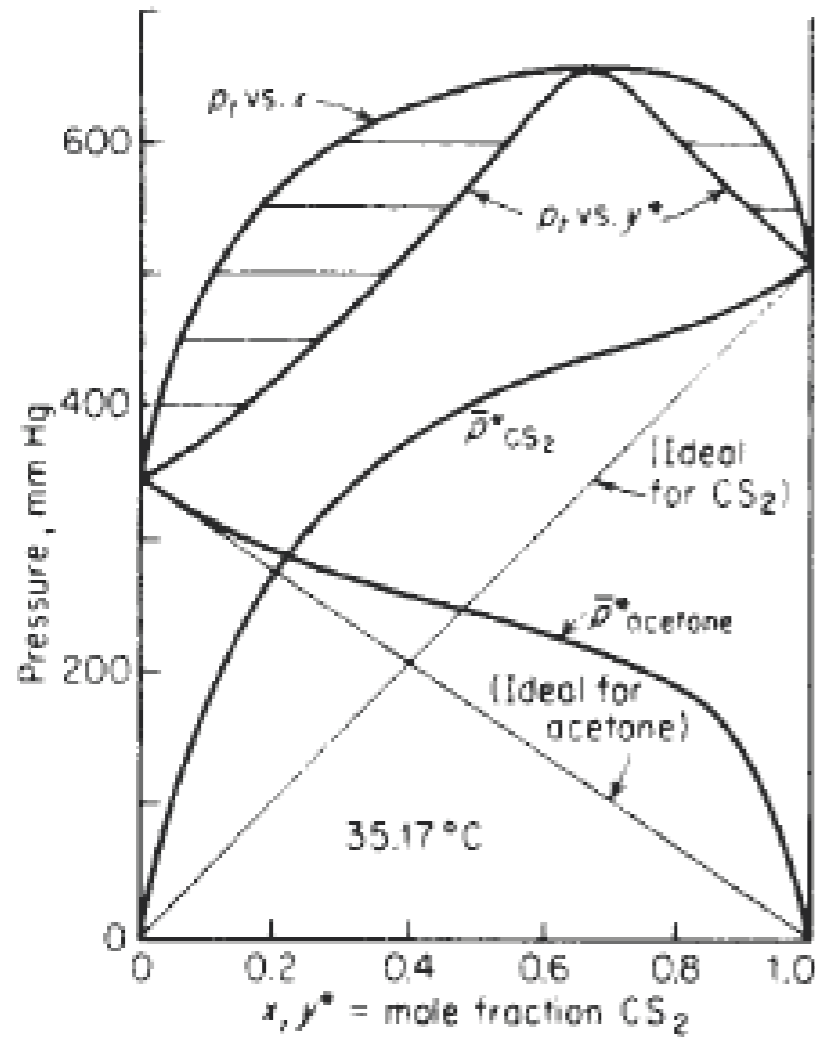


diagrammi per miscele non ideali



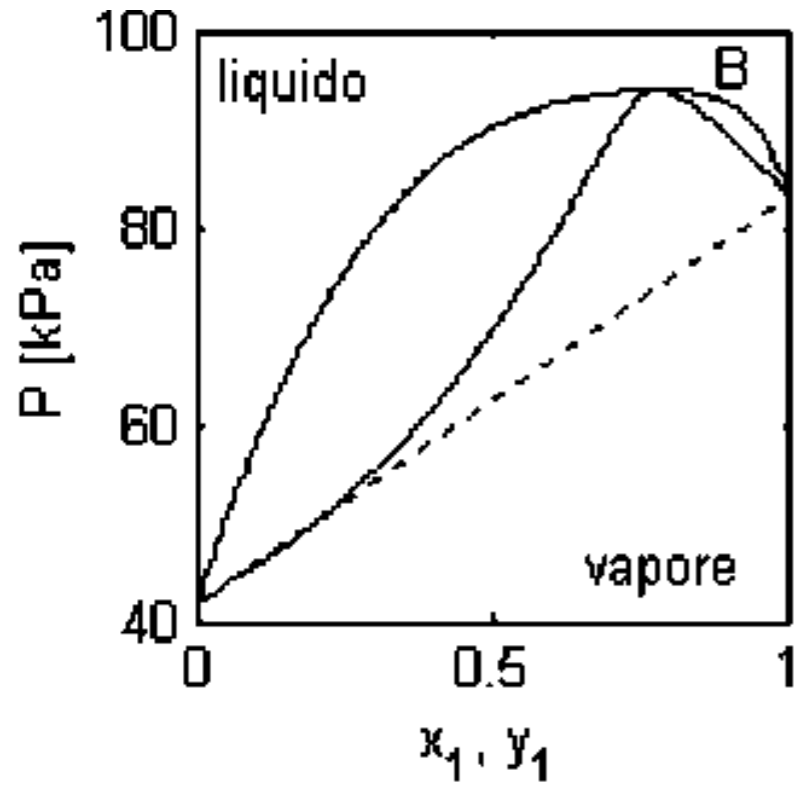
La miscela acetone-cloroformio
presenta un **azeotropo di
massima** (o altobollente)

diagrammi per miscele non ideali



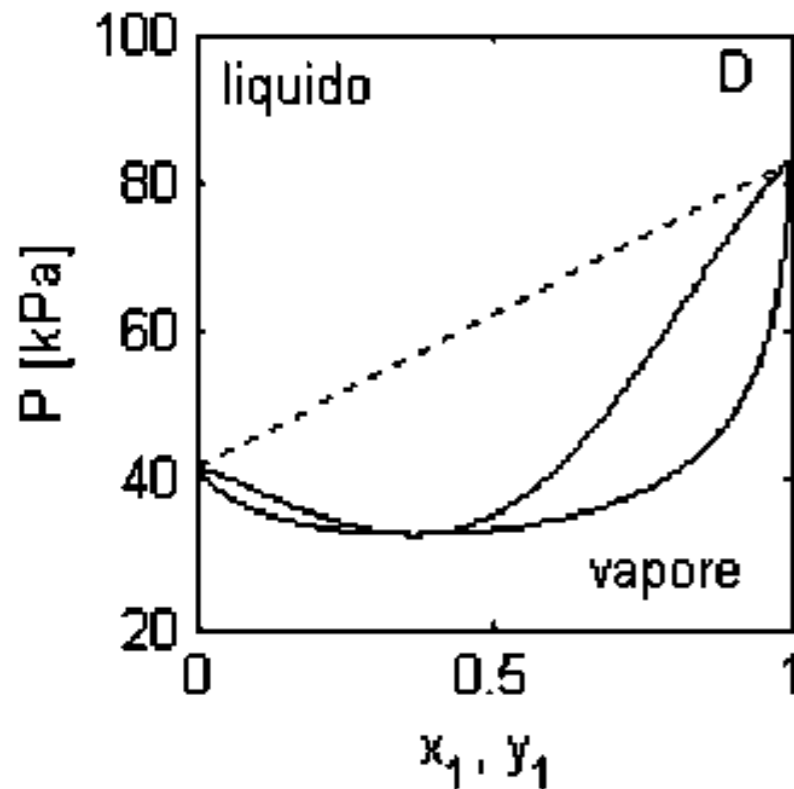
La miscela bisolfuro di carbonio-acetone presenta un **azeotropo di minima** (o bassobollente)

diagrammi P,x per miscele non ideali



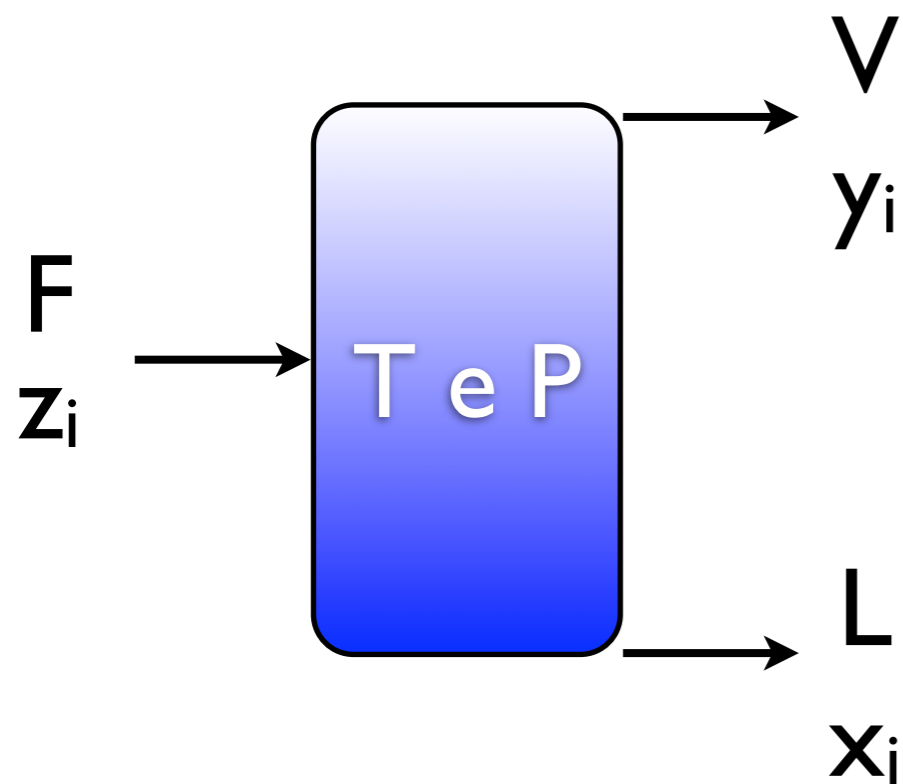
Azeotropo di
minima

L'azeotropo si
realizza sempre in
corrispondenza di un
massimo o di un
minimo della curva
di tensione di vapore



Azeotropo di
massima

Distillazione flash o di equilibrio



3n incognite: F, V, L

$z_1 \dots z_{n-1}$

$y_1 \dots y_{n-1}$

$x_1 \dots x_{n-1}$

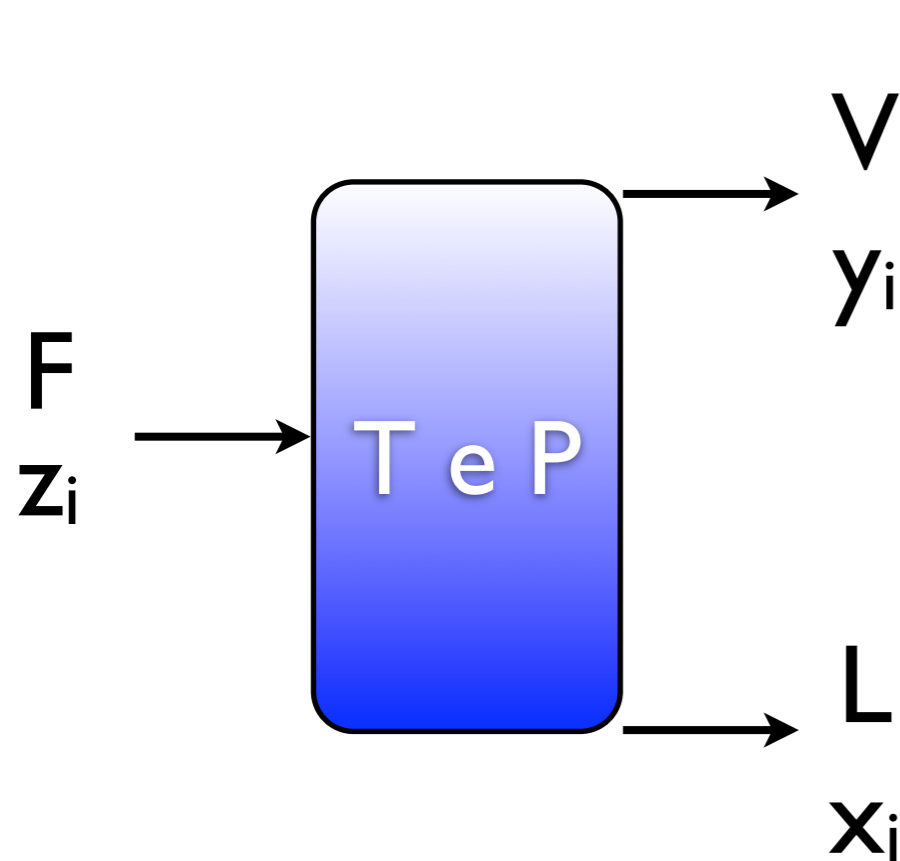
n bilanci

$$F z_i = V y_i + L x_i$$

n relaz. di equilibrio $y_i = K_i x_i$

Se è specificata la corrente in ingresso (n incognite), il problema è risolvibile

Distillazione flash o di equilibrio



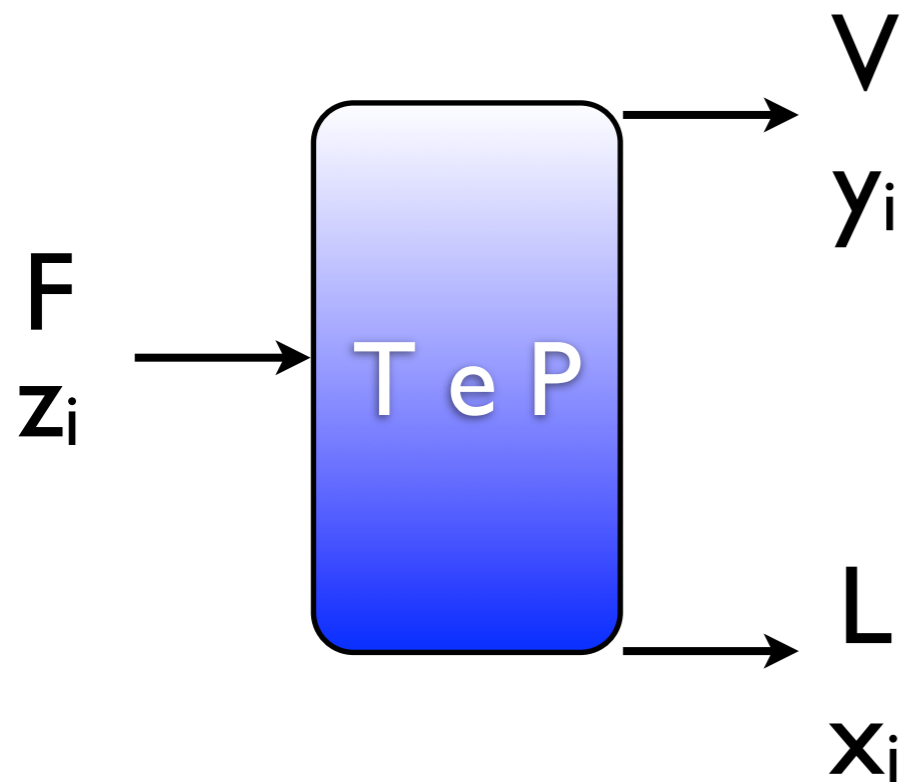
$$F z_i = V y_i + L x_i \quad y_i = K_i x_i$$

$$y_i = \frac{z_i}{1 - \frac{L}{F} \left(1 - \frac{1}{K_i} \right)}$$

$$1 = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{1 - \frac{L}{F} \left(1 - \frac{1}{K_i} \right)} \quad \text{da risolvere (iterativamente) per } L/F$$

Distillazione flash o di equilibrio

Due componenti



$$F z_i = V y_i + L x_i \quad y_i = K_i x_i$$

$$x_1 = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2} \quad y_1 = \frac{K_1 K_2 - K_1}{K_2 - K_1}$$

$$L = F \frac{z_1 - y_1}{x_1 - y_1}$$