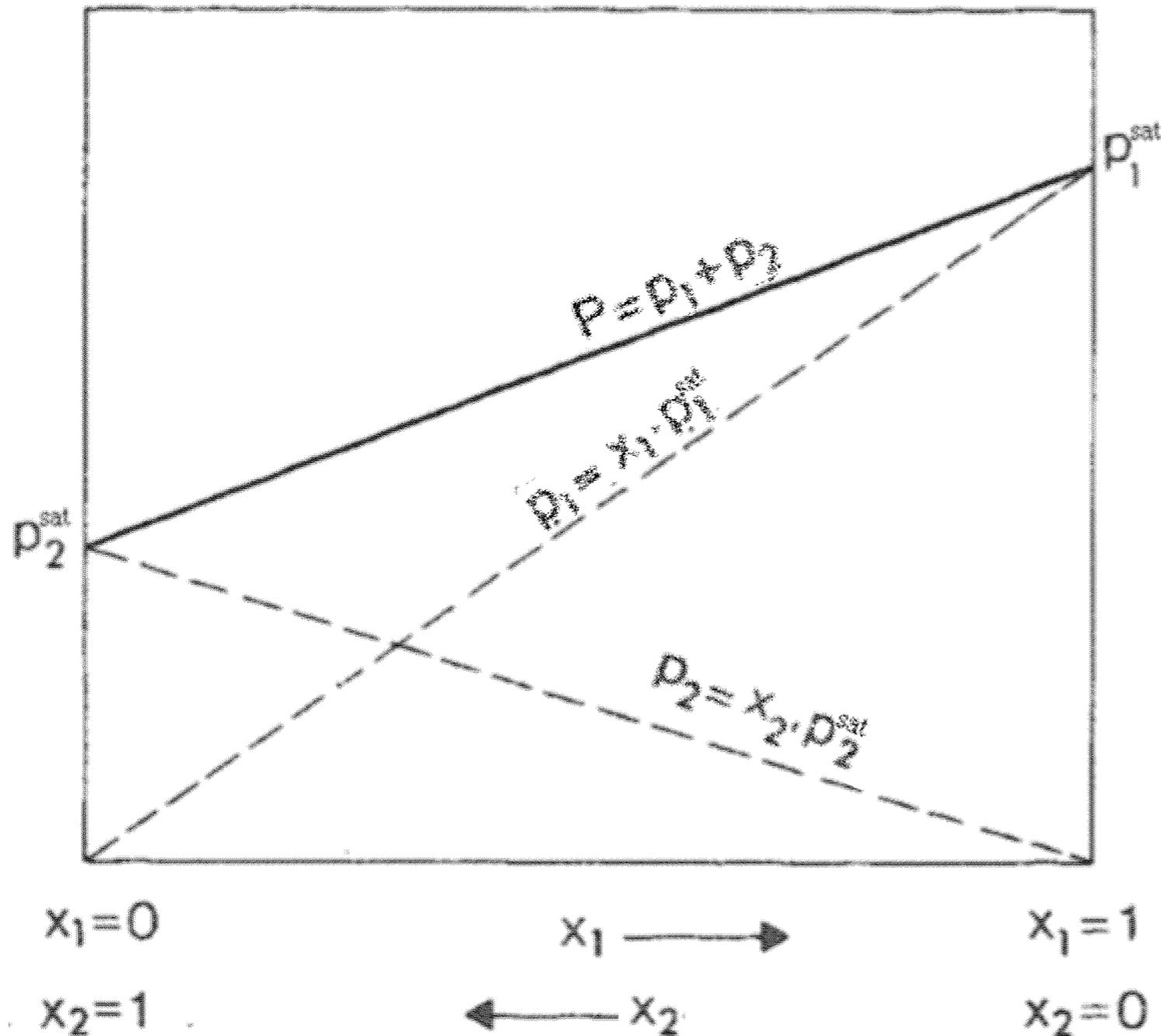


# Equilibri di fase: equilibri liquido-vapore

Principi di Ingegneria Chimica Ambientale



# il diagramma P-x per una miscela ideale bicomponente

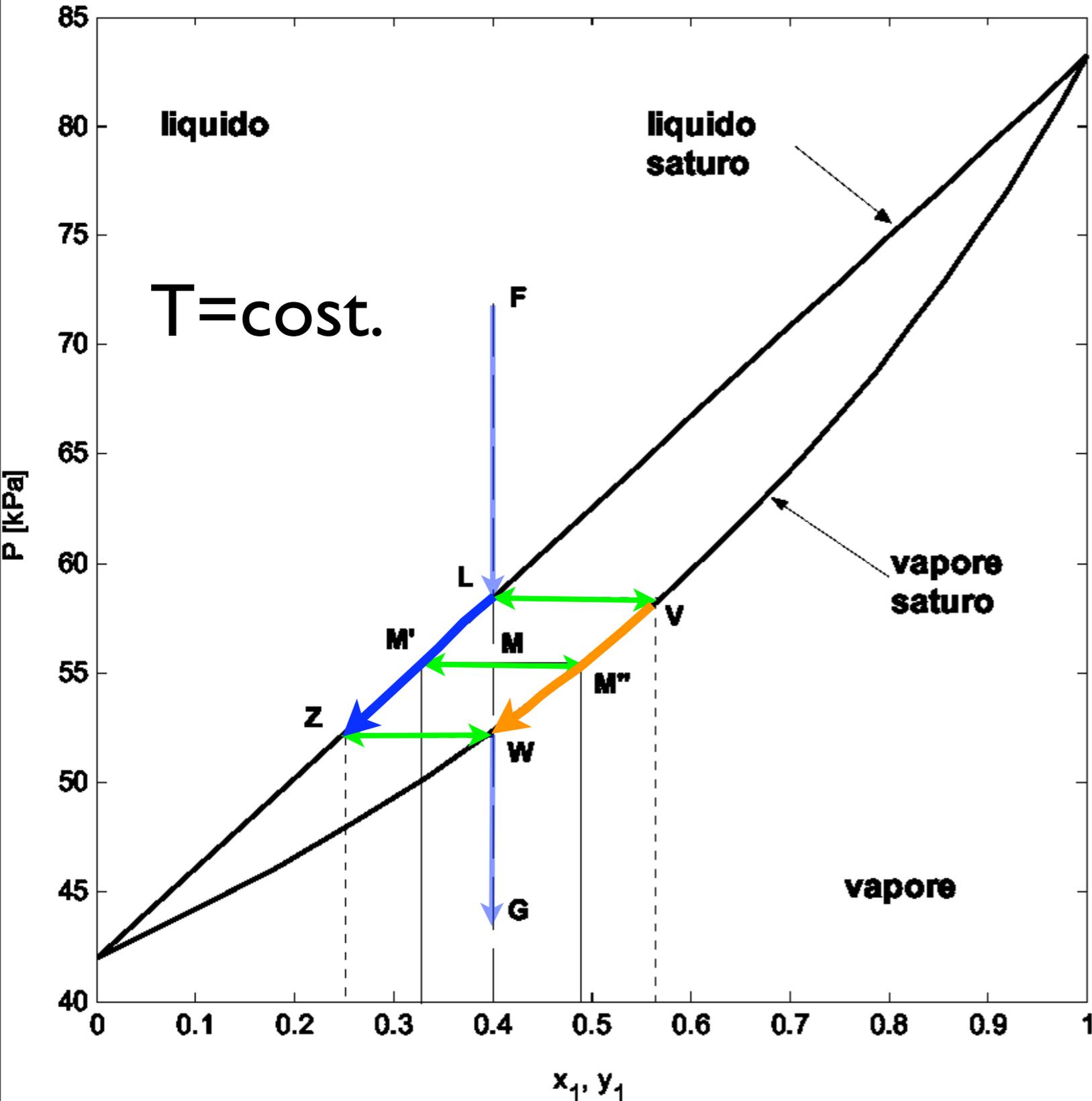


Raoult

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

# il diagramma P-x

## per una miscela ideale bicomponente

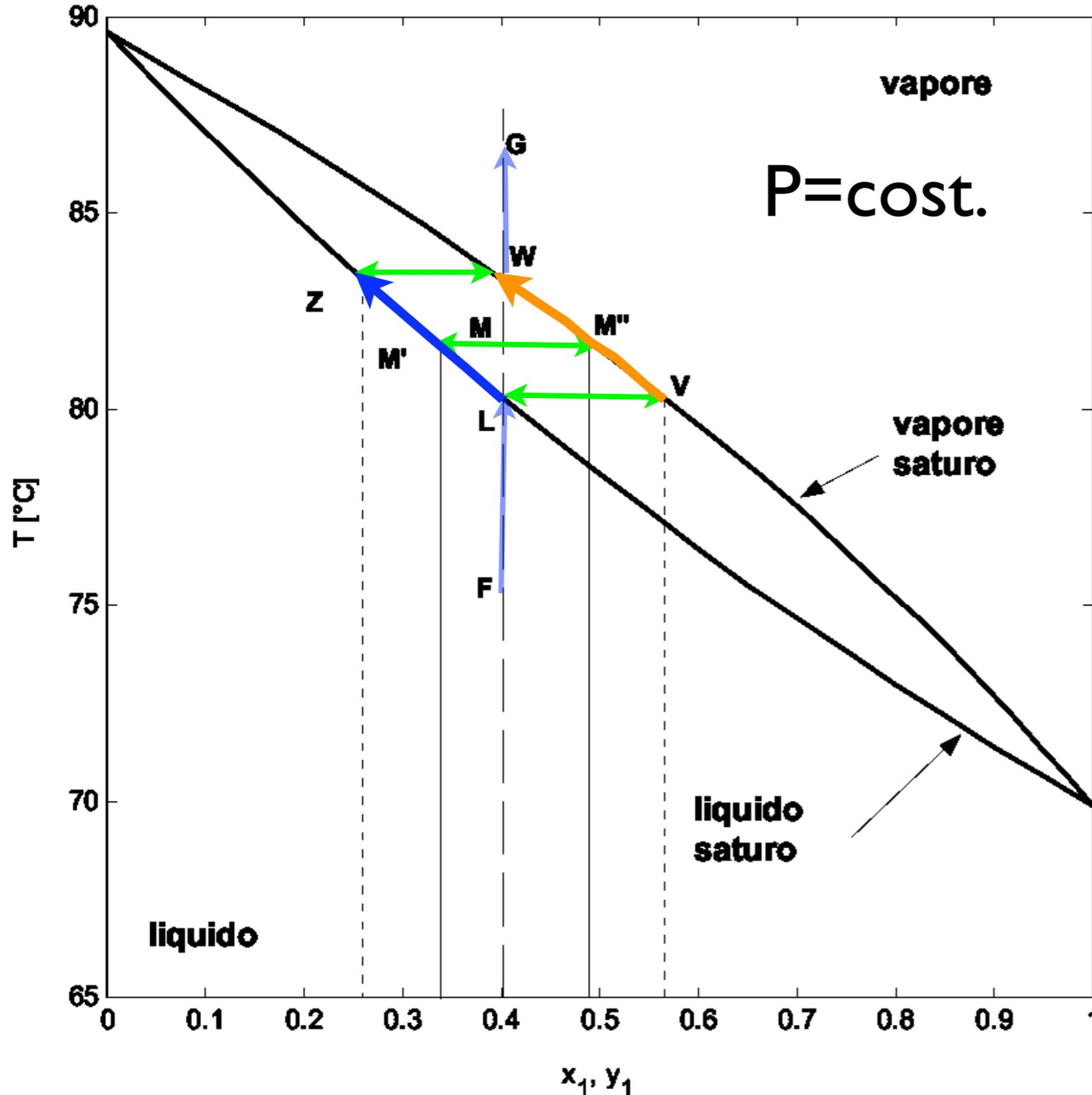


Raoult

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

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



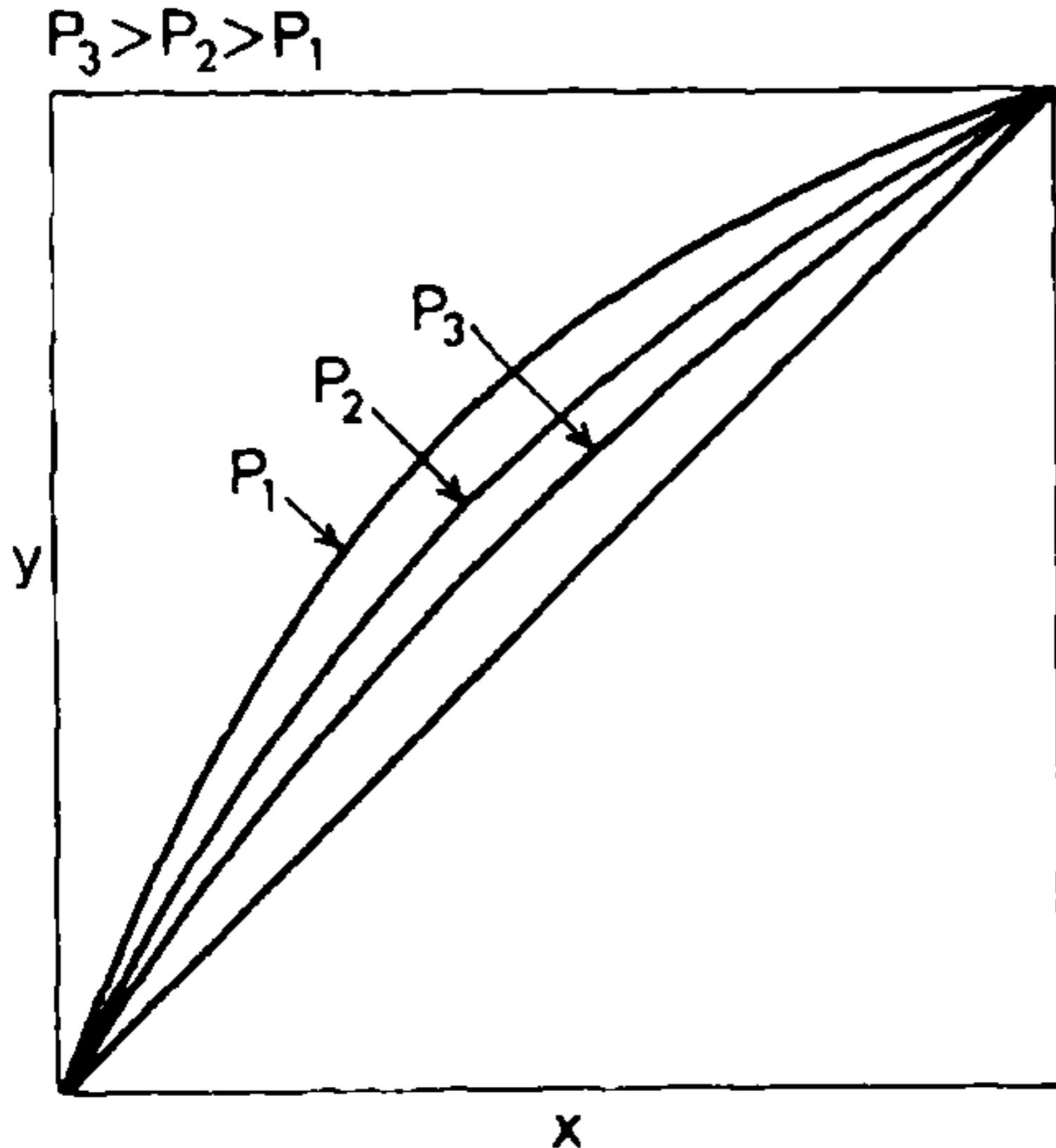
Raoult

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

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

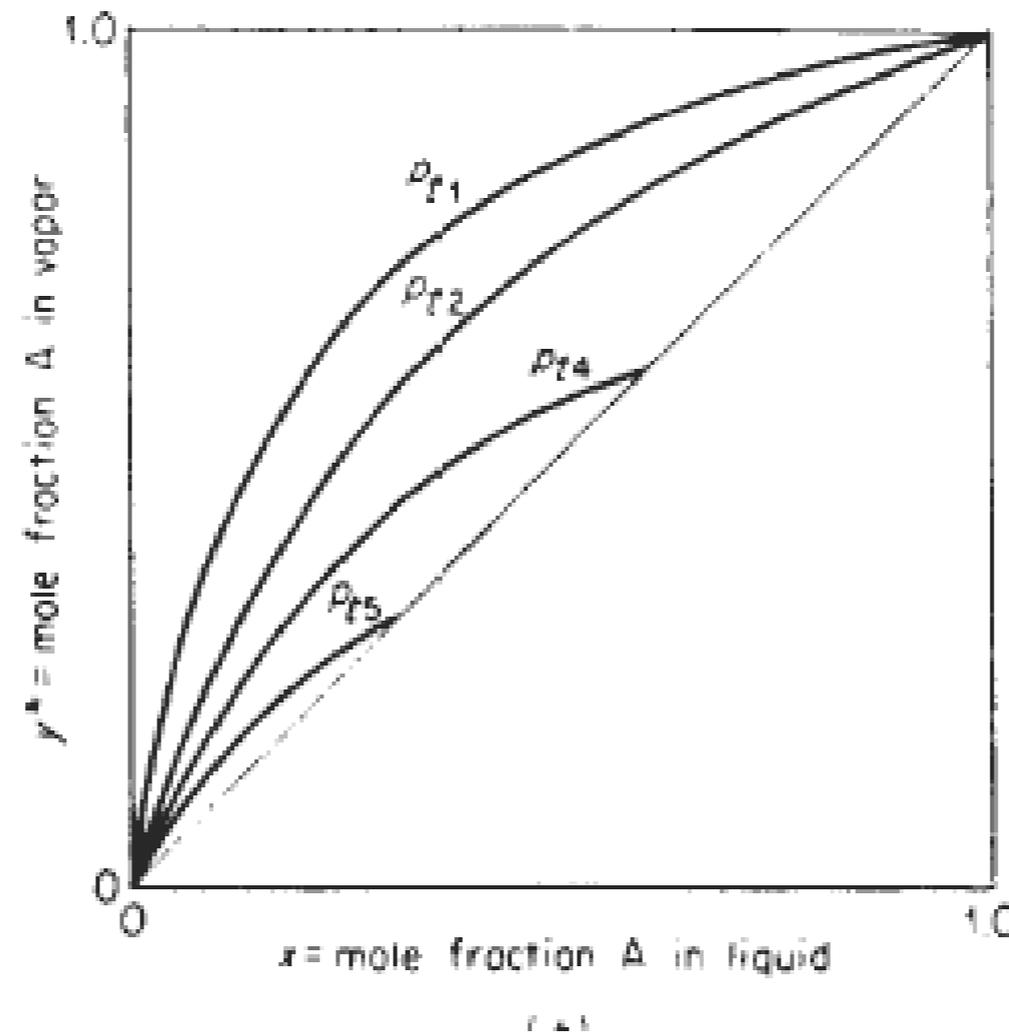
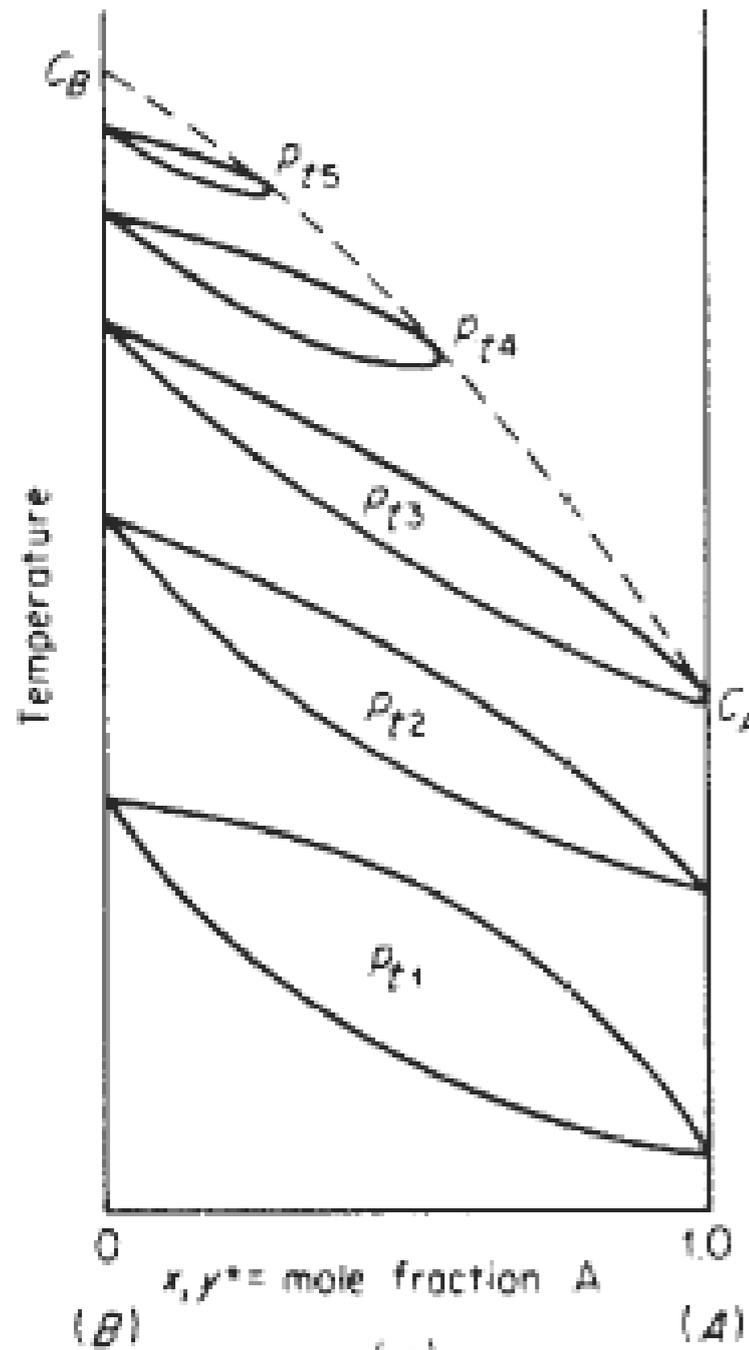


Raoult  
$$y_i P = x_i P_i^{sat}(T)$$

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

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

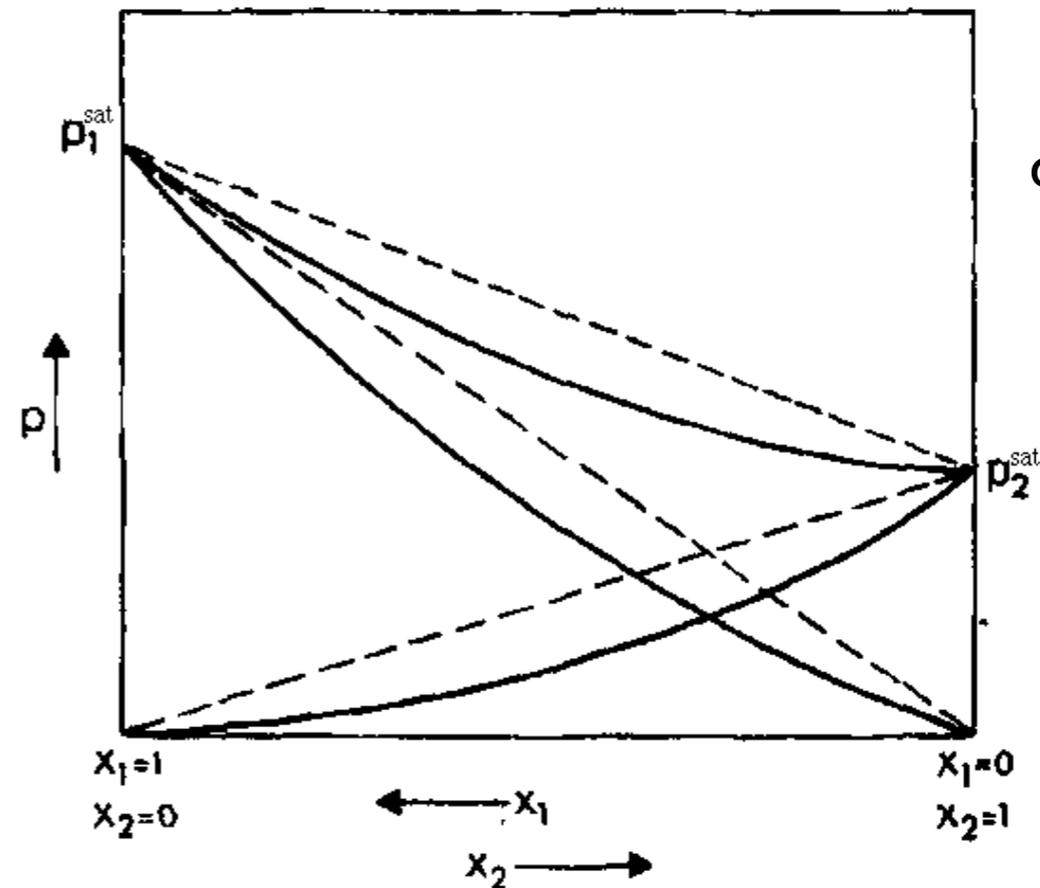
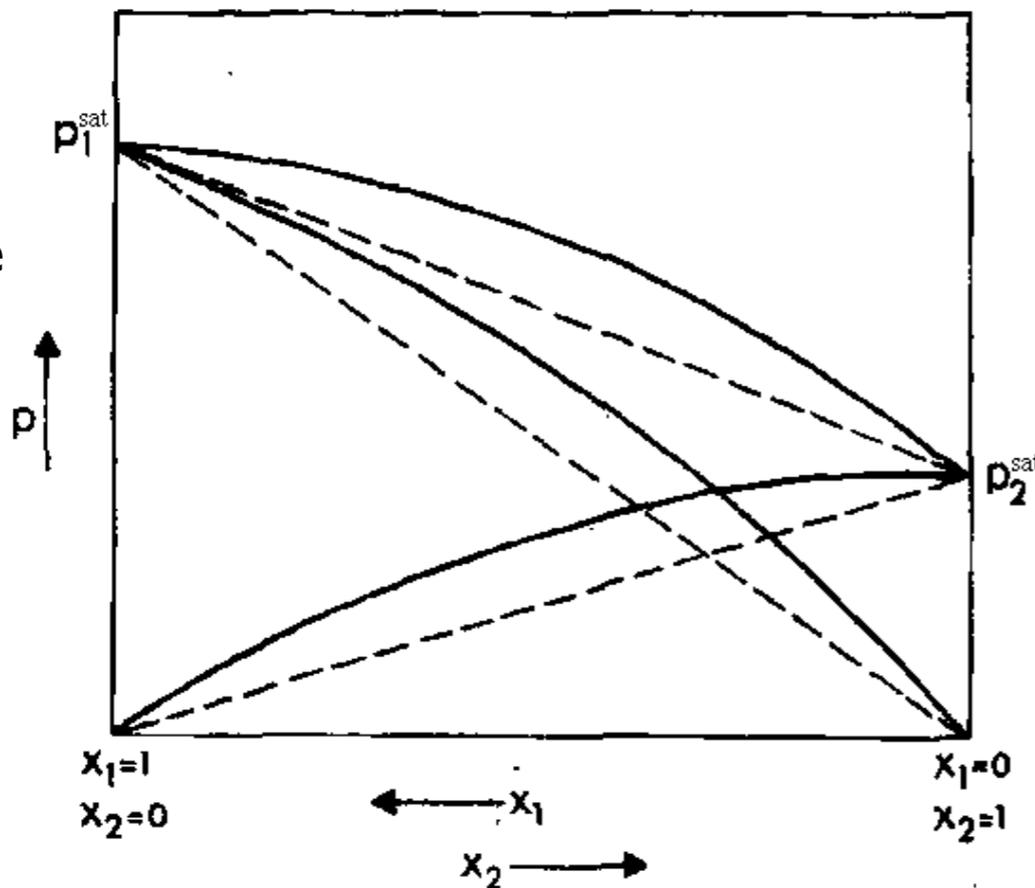
# il diagramma P, x per una miscela bicomponente non-ideale

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

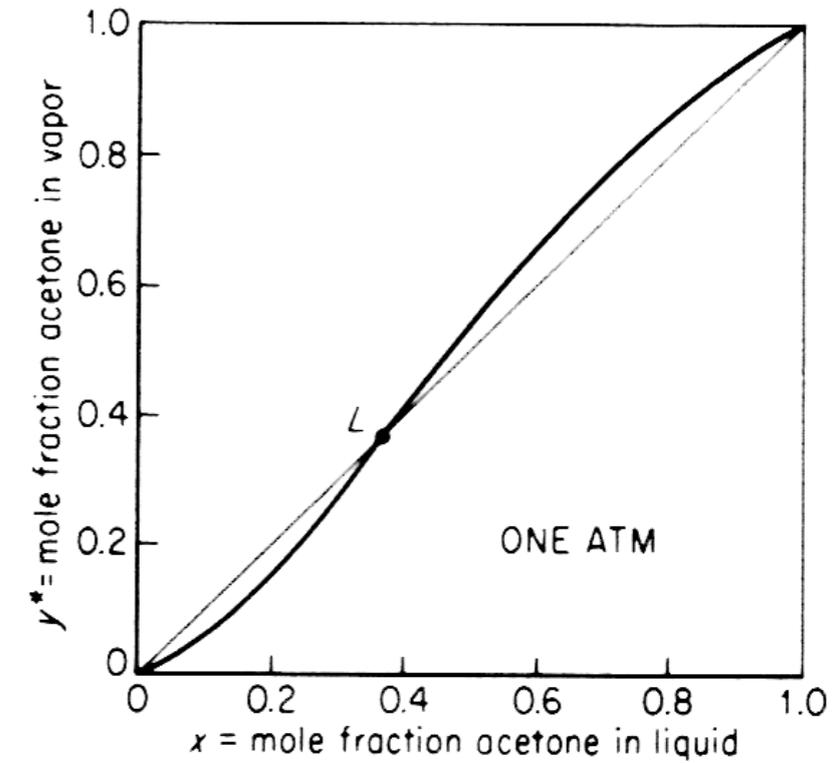
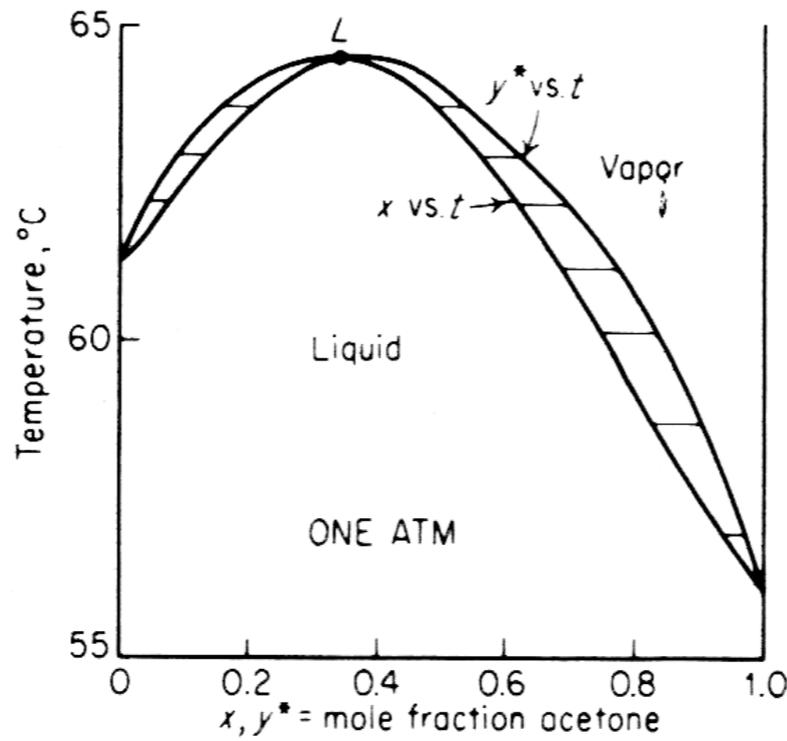
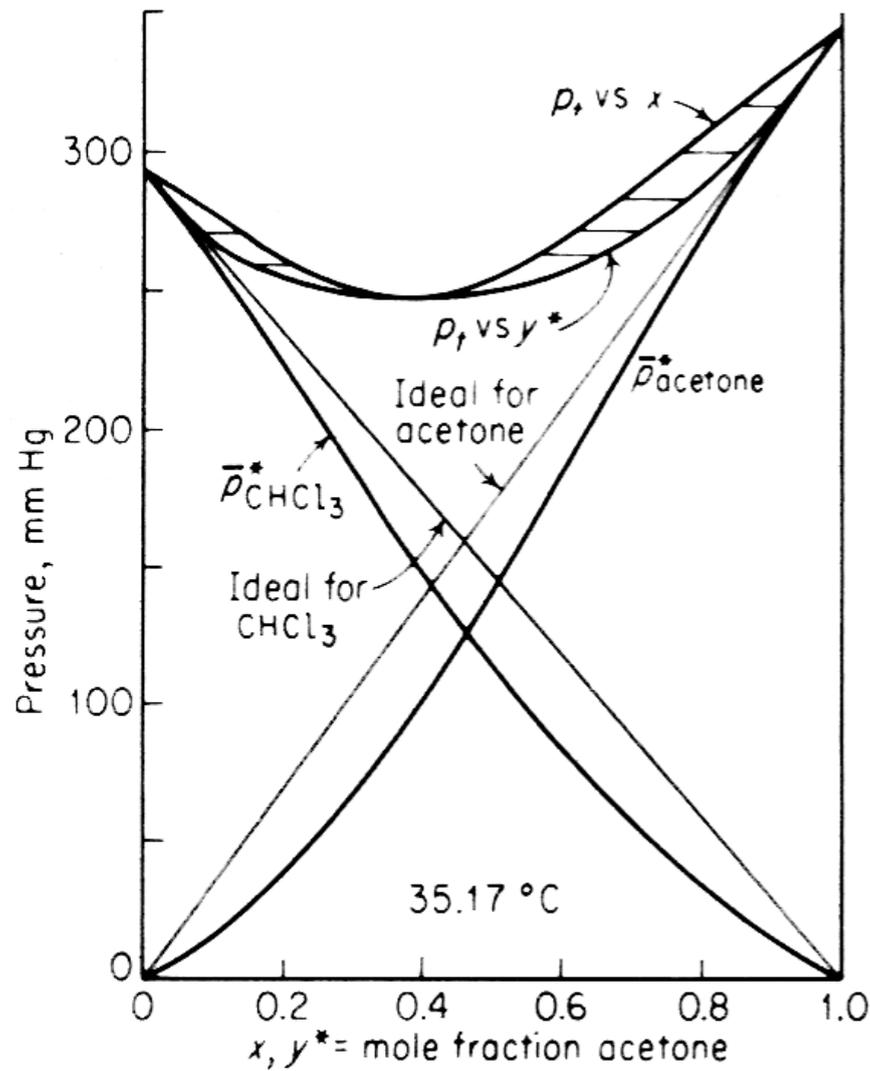
Le deviazioni sono sempre dello stesso tipo (pos. o neg.) per entrambi i componenti



Le deviazioni negative sono più rare

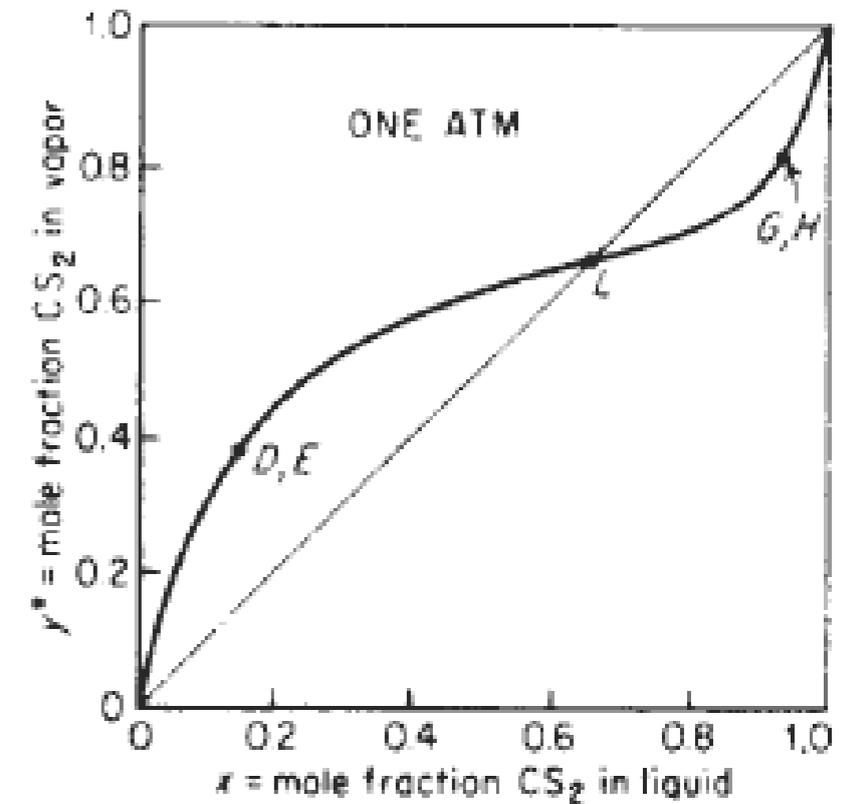
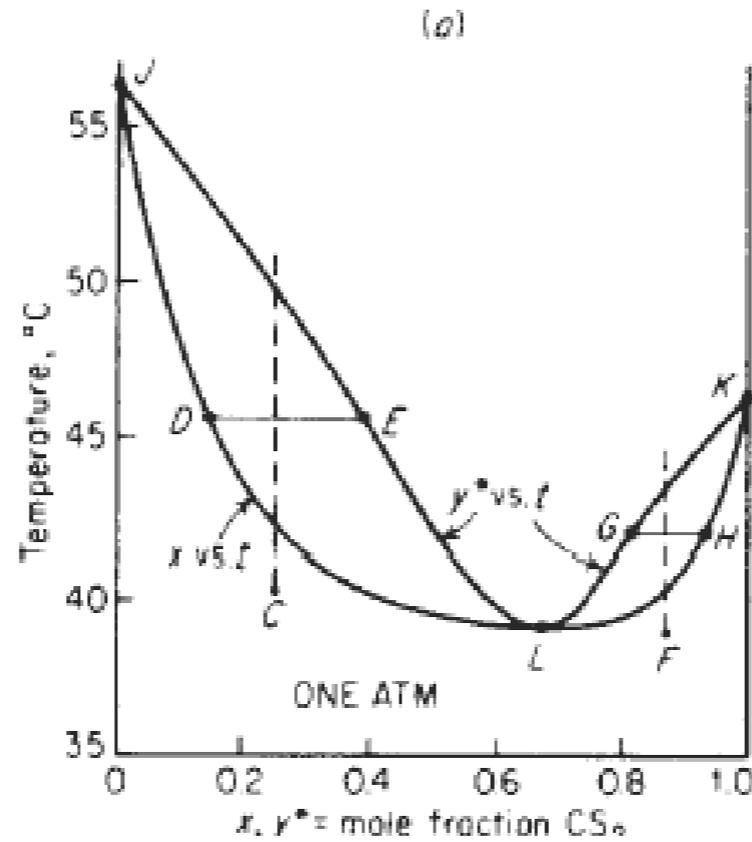
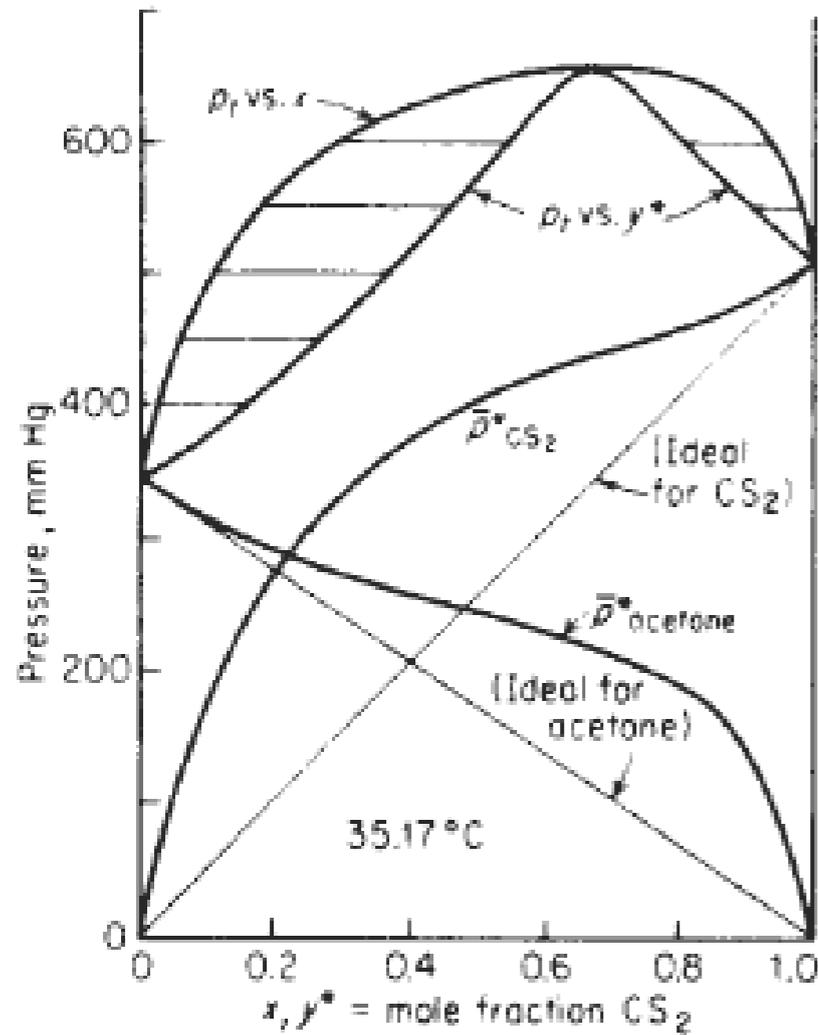


# diagrammi per miscele non ideali



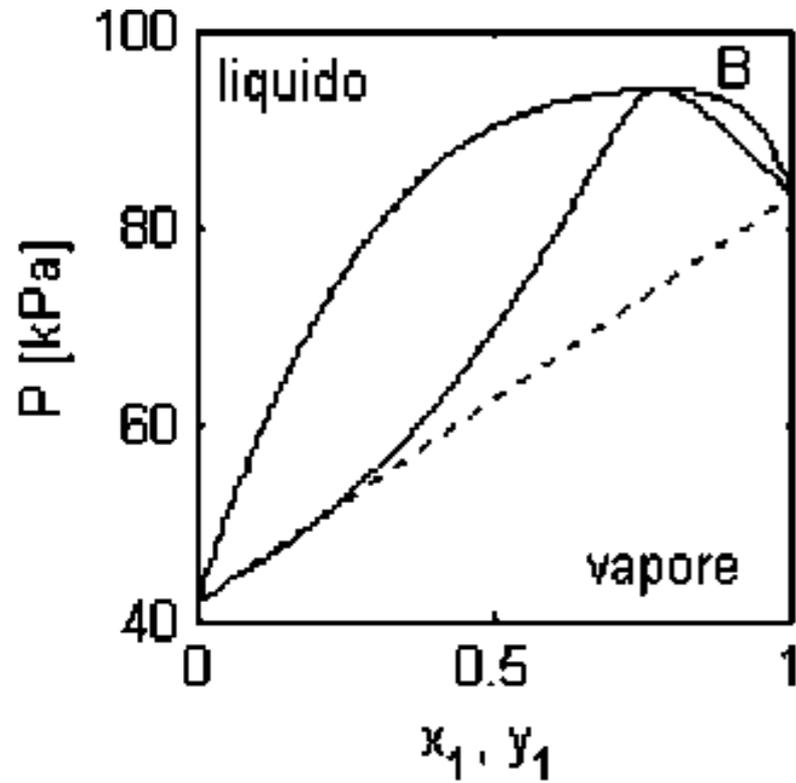
La miscela acetone-cloroformio  
presenta un **azeotropo di  
massima** (o altobollente)

# diagrammi per miscele non ideali



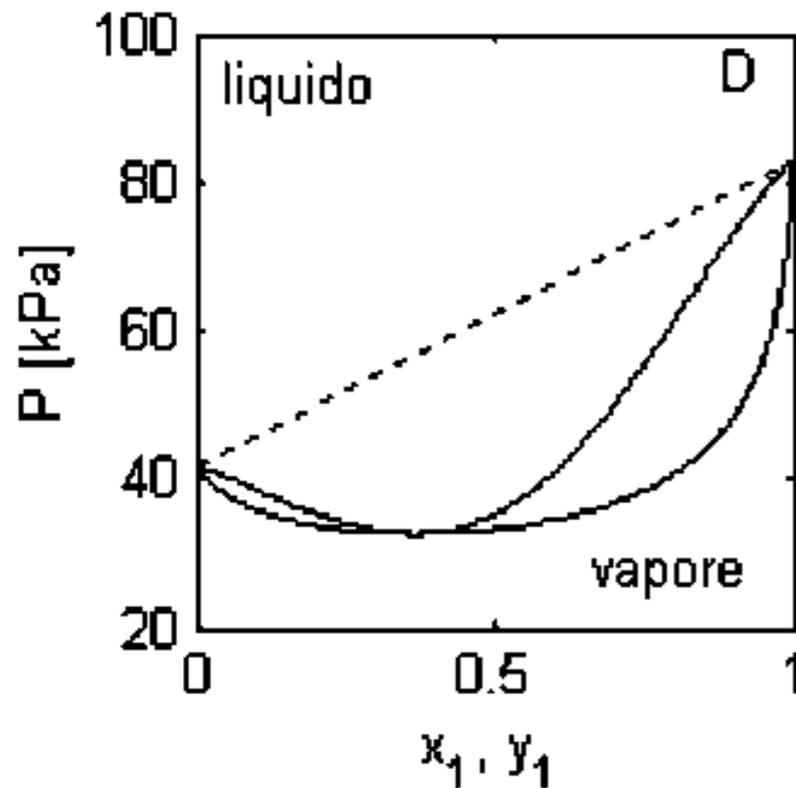
La miscela bisolfuro di carbonio-acetone presenta un **azeotropo di minima** (o bassobollente)

# diagrammi P,x per miscele non ideali



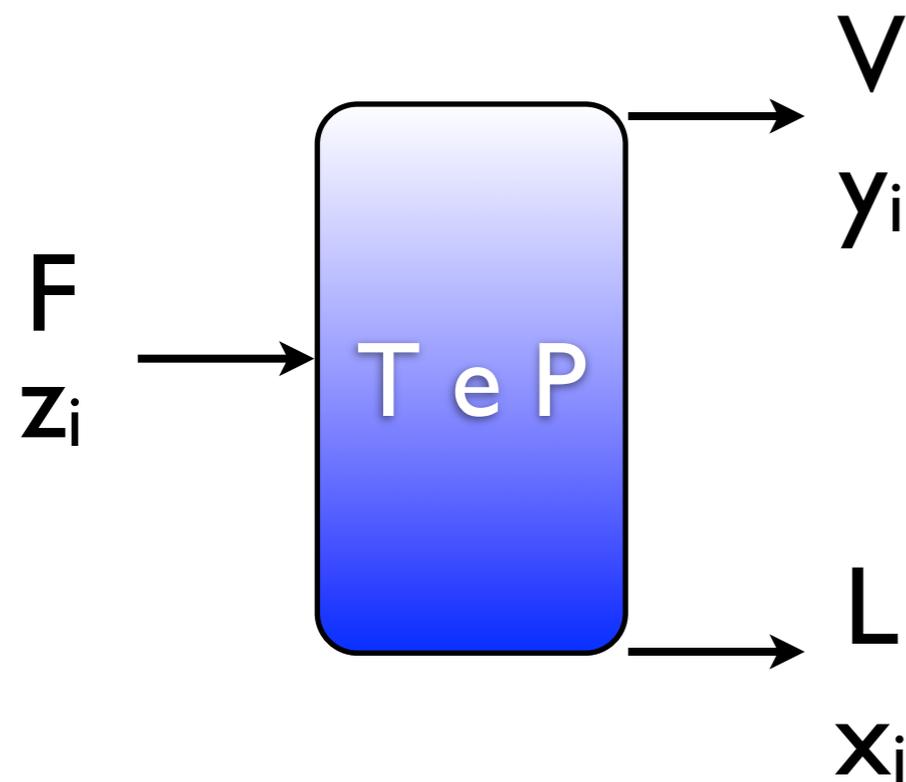
Azeotropo di  
minima

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

$z_1 \dots z_{n-1}$

$y_1 \dots y_{n-1}$

$x_1 \dots x_{n-1}$

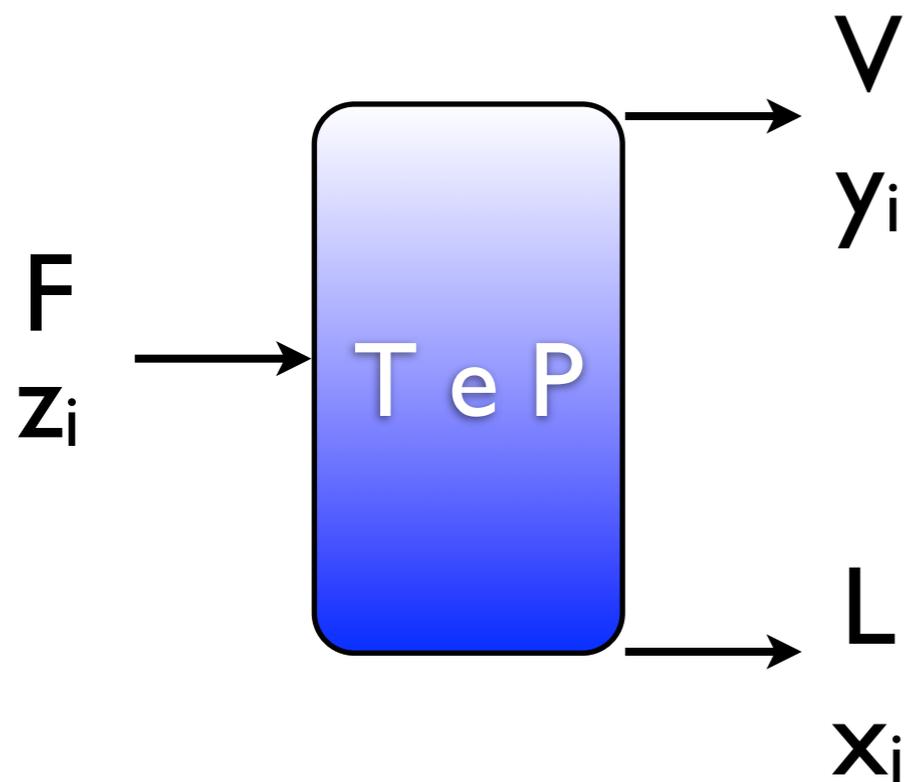
n bilanci

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

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



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

$$y_i = K_i x_i$$

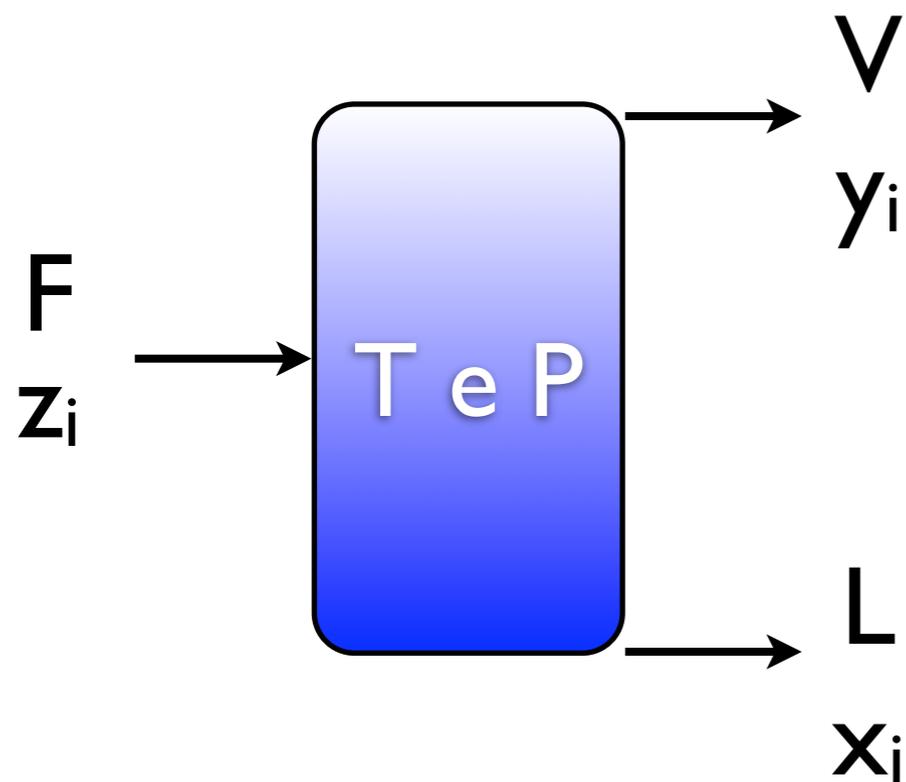
$$y_i = \frac{z_i}{1 - \frac{L}{F} \left( 1 - \frac{1}{K_i} \right)}$$

$$1 = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{1 - \frac{L}{F} \left( 1 - \frac{1}{K_i} \right)}$$

da risolvere (iterativamente) per L/F

# Distillazione flash o di equilibrio

Due componenti



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

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

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