

# Deviazioni dall'idealità per miscele liquido-vapore

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

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

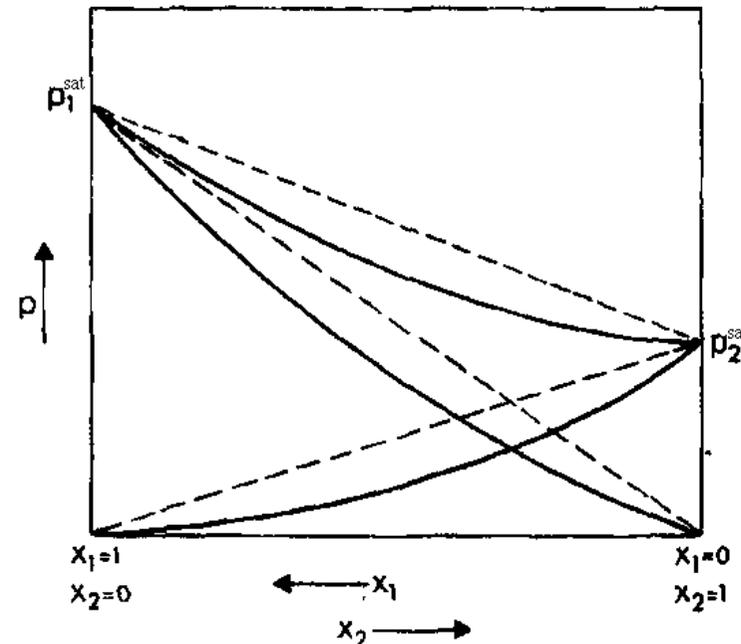
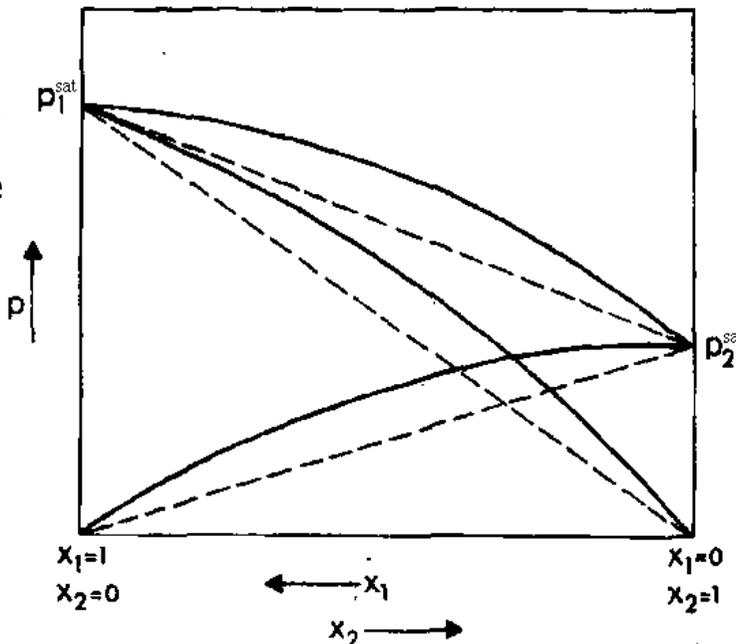
La legge di Raoult si applica per pressioni basse e per specie chimiche simili (ad es. orto- meta- e para- xilene; n-esano e n-eptano; etanolo e propanolo; benzene e toluene; acetone e acetonitrile; acetonitrile e nitrometano)

## Deviazioni dalla legge di Raoult

dev. positiva

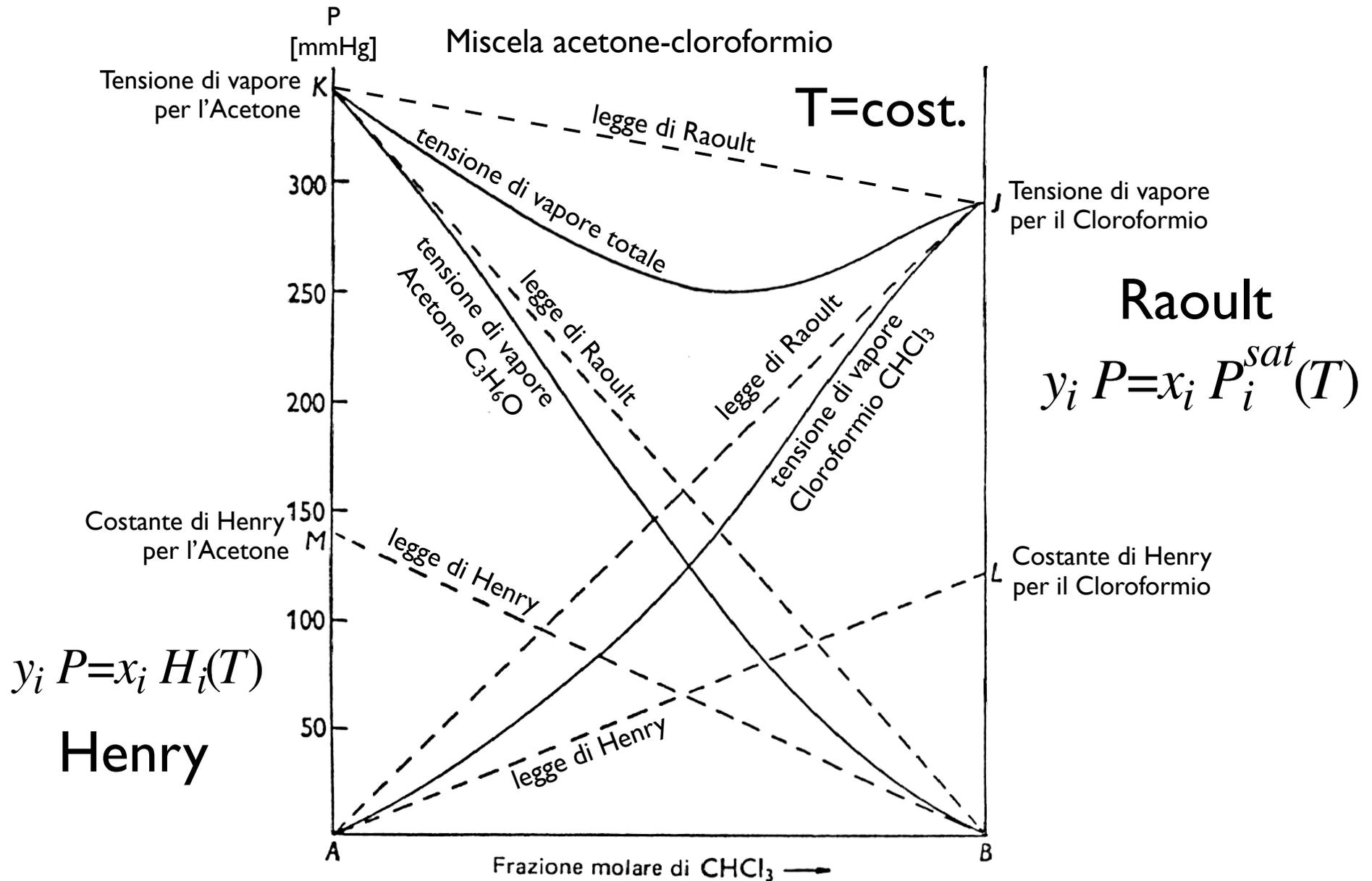
dev. negativa

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



# miscele non ideali: legge di Raoult generalizzata

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

Servono delle equazioni che esprimano i coefficienti di attività in funzione di temperatura, pressione e composizione

# miscele non ideali: legge di Raoult generalizzata

Ricordiamo che

$$\frac{G^E(T,P,x)}{RT} = \sum_i x_i \ln(\gamma_i) = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i x_i}\right)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{G^E}{RT} = 0 \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \ln(\gamma_i) = 0$$

$$\frac{d\ln(\gamma_1)}{dx_1} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{d\ln(\gamma_2)}{dx_1} \quad \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d\ln(\gamma_1)}{dx_1} = 0$$

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) \Rightarrow \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1^\infty$$

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{RT x_1 x_2} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{RT x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1^\infty$$

# miscele non ideali: legge di Raoult generalizzata

Modello di Margules ad 1 parametro

$$\ln(\gamma_1) = Ax_2^2 \qquad \ln(\gamma_2) = Ax_1^2$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \ln(\gamma_i) = 0$$

Verificata

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln(\gamma_1)}{dx_1} = 0$$

Verificata

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln(\gamma_1) = \ln(\gamma_1^\infty)$$

Verificata se

$$\ln(\gamma_1^\infty) = A$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = A$$

Se **A > 0** i  $\gamma$  sono maggiori di 1: il sistema mostra una **deviazione positiva** dal comportamento di miscela ideale.

Se **A < 0** i  $\gamma$  sono minori di 1: il sistema mostra una **deviazione negativa** dal comportamento di miscela ideale.

# miscele non ideali: legge di Raoult generalizzata

## Modello di Margules a 2 parametri

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

I parametri  $A_{ij}$   
possono essere  
considerati  
funzione della  
temperatura

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \ln(\gamma_i) = 0$$

Verificata

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln(\gamma_1)}{dx_1} = 0$$

Verificata

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln(\gamma_1) = \ln(\gamma_1^\infty)$$

Verificata se

$$\ln(\gamma_1^\infty) = A_{12}$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = A_{21}$$

formule inverse (valide per  $x_i \neq 0$ )

$$A_{12} = \frac{\ln(\gamma_1)(x_2 - x_1)}{x_2^2} + \frac{2 \ln(\gamma_2)}{x_1}$$

$$A_{21} = \frac{\ln(\gamma_2)(x_1 - x_2)}{x_1^2} + \frac{2 \ln(\gamma_1)}{x_2}$$

# miscela non ideali: legge di Raoult generalizzata

## Modello di Margules a 2 parametri

formule inverse: calcolo di  $x_1$  e  $x_2$  quando sono noti  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\text{diventa } x_2^3 + a x_2^2 + c = 0 \quad \text{con} \quad a = \left[ \frac{A_{12} - 2A_{21}}{2(A_{21} - A_{12})} \right]$$

Si introducono due nuove costanti:

$$q = \frac{2a^3}{27} + c$$
$$p = -\frac{a^2}{3}$$

$$c = \left[ \frac{\ln(\gamma_1)}{2(A_{21} - A_{12})} \right]$$

e si ottiene

$$x_2 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} - \frac{a}{3}$$

# miscela non ideali: legge di Raoult generalizzata

## Modello di Margules a 2 parametri

formule inverse: calcolo di  $x_1$  e  $x_2$  quando sono noti  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$   
Le equazioni di Margules si possono scrivere come

$$x_1^3 + a x_1^2 + b x_1 + c = 0 \quad \text{con}$$

$$a = \frac{\frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} (2A_{12} - A_{21}) - 5A_{12} + 4A_{21}}{2(A_{21} - A_{12}) \left( \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} - 1 \right)}$$

$$b = \frac{2A_{12} - A_{21}}{\left( 1 - \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} \right) (A_{12} - A_{21})}$$

$$c = \frac{A_{12}}{2 \left( 1 - \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} \right) (A_{21} - A_{12})}$$

Si introducono due nuove costanti:

$$p = -\frac{a^2}{3} + b$$
$$q = -\frac{2a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c$$

e si ottiene

$$x_1 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} - \frac{a}{3}$$

# miscele non ideali: legge di Raoult generalizzata

## Modello di van Laar a 2 parametri

$$\ln(\gamma_1) = \frac{A'_{12}}{\left(1 + \frac{A'_{12}x_1}{A'_{21}x_2}\right)^2} \quad \ln(\gamma_2) = \frac{A'_{21}}{\left(1 + \frac{A'_{21}x_2}{A'_{12}x_1}\right)^2}$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \ln(\gamma_i) = 0$$

Verificata

I parametri  $A'_{ij}$  possono essere considerati funzione della temperatura

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln(\gamma_1)}{dx_1} = 0$$

Verificata

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln(\gamma_1) = \ln(\gamma_1^\infty)$$

Verificata se

$$\ln(\gamma_1^\infty) = A'_{12}$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = A'_{21}$$

formule inverse (valide per  $x_i \neq 0$ )

$$A'_{12} = \left(1 + \frac{\ln(\gamma_2)x_2}{\ln(\gamma_1)x_1}\right)^2 \ln(\gamma_1)$$

$$A'_{21} = \left(1 + \frac{\ln(\gamma_1)x_1}{\ln(\gamma_2)x_2}\right)^2 \ln(\gamma_2)$$

# misccele non ideali: legge di Raoult generalizzata

Modello di van Laar a 2 parametri

formule inverse: calcolo di  $x_1$  e  $x_2$  quando sono noti  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$

$$\ln(\gamma_1) = \frac{A'_{12}}{\left(1 + \frac{A'_{12}x_1}{A'_{21}x_2}\right)^2} \quad \ln(\gamma_2) = \frac{A'_{21}}{\left(1 + \frac{A'_{21}x_2}{A'_{12}x_1}\right)^2}$$

$$\left(\frac{A'_{12} \ln(\gamma_1)}{A'_{21} \ln(\gamma_2)}\right)^{1/2} = \frac{1 - x_1}{x_1}$$

$$x_1 = \frac{1}{1 + \left(\frac{A'_{12} \ln(\gamma_1)}{A'_{21} \ln(\gamma_2)}\right)^{1/2}}$$

# miscele non ideali: legge di Raoult generalizzata

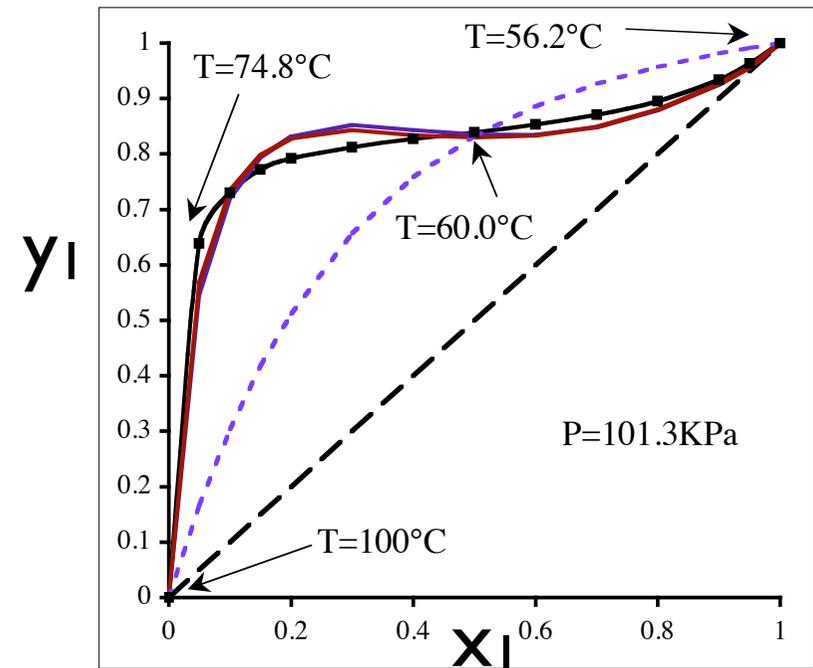
I modelli di Margules e Van Laar rappresentano un buon compromesso fra una descrizione accettabile dei dati sperimentali di equilibri liquido-vapore e la semplicità di utilizzo.

Tuttavia

- non hanno un solido fondamento teorico
- non includono una dipendenza esplicita dalla temperatura

Sistema acetone (1)- acqua (2) a 1 atm

i simboli rappresentano dati sperimentali, le linee sono la descrizione che si ottiene con i modelli di Margules a due parametri e Van Laar (sono praticamente sovrapposte)  
La linea tratteggiata curva rappresenta le previsioni per il caso ideale



# miscele non ideali: legge di Raoult generalizzata

## Modello di Wilson

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \alpha$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \alpha$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}}$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \ln(\gamma_i) = 0$$

Verificata

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln(\gamma_1)}{dx_1} = 0$$

Verificata

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln(\gamma_1) = \ln(\gamma_1^\infty)$$

Verificata se

$$\ln(\gamma_1^\infty) = -\ln(\Lambda_{12}) + 1 - \Lambda_{21}$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = -\ln(\Lambda_{21}) + 1 - \Lambda_{12}$$

I parametri  $\Lambda'_{ij}$  possono essere considerati funzione della temperatura

le costanti  $\Lambda$  dipendono esplicitamente dalla temperatura

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right)$$

$V_i$  e  $V_j$  sono i volumi molari dei liquidi puri alla temperatura  $T$  e  $a_{12}$  e  $a_{21}$  sono costanti

# miscela non ideali: legge di Raoult generalizzata

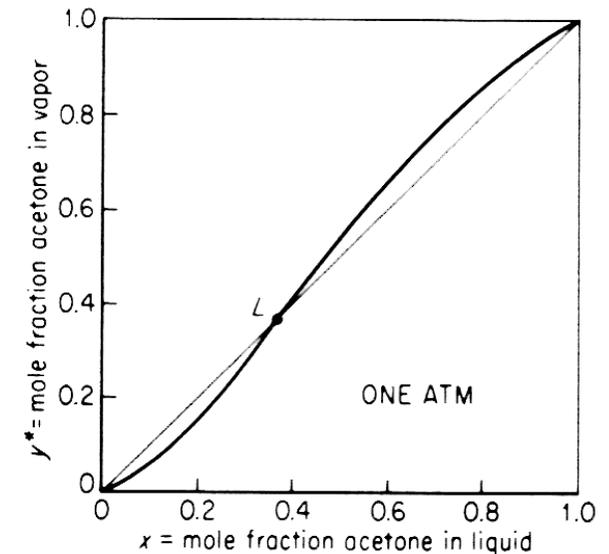
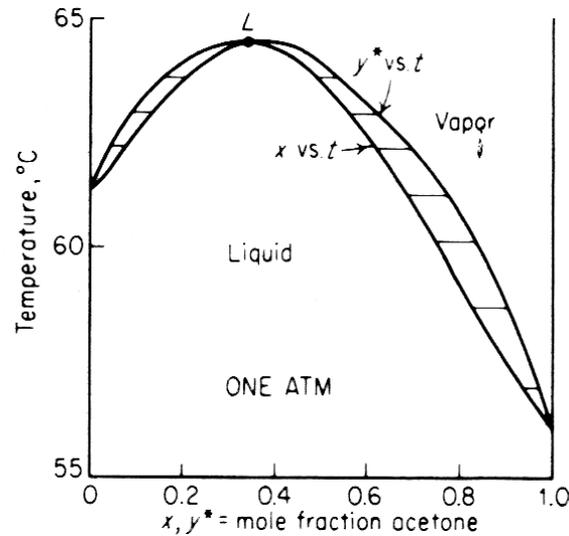
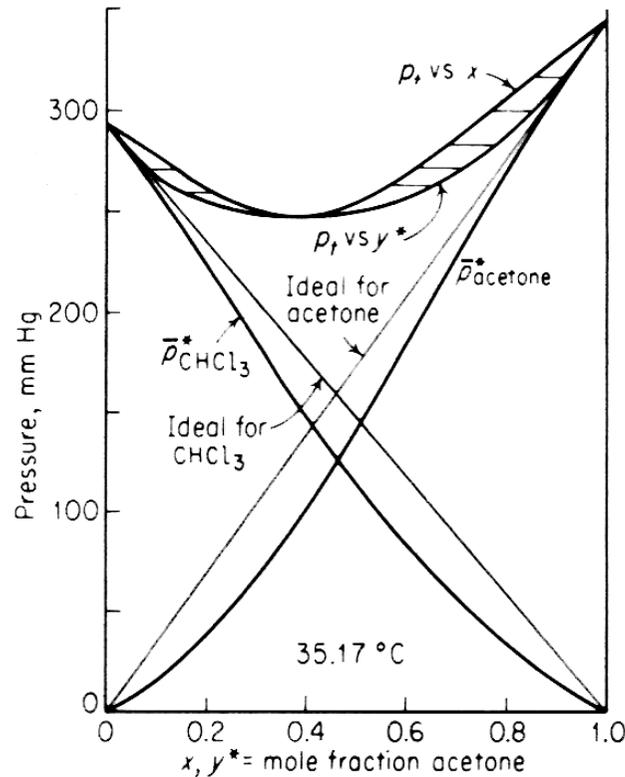
**TABLE 13-2 Binary-Interaction Parameters\***

$$a_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ii}$$

System	Margules		van Laar		Wilson (cal/mol)	
	$\bar{A}_{12}$	$\bar{A}_{21}$	$A_{12}$	$A_{21}$	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$	$(\lambda_{21} - \lambda_{22})$
Acetone (1), chloroform (2)	-0.8404	-0.5610	-0.8643	-0.5899	116.1171	-506.8519
Acetone (1), methanol (2)	0.6184	0.5788	0.6184	0.5797	-114.4047	545.2942
Acetone (1), water (2)	2.0400	1.5461	2.1041	1.5555	344.3346	1482.2133
Carbon tetrachloride (1), benzene (2)	0.0948	0.0922	0.0951	0.0911	7.0459	59.6233
Chloroform (1), methanol (2)	0.8320	1.7365	0.9356	1.8860	-361.7944	1694.0241
Ethanol (1), benzene (2)	1.8362	1.4717	1.8570	1.4785	1264.4318	266.6118
Ethanol (1), water (2)	1.6022	0.7947	1.6798	0.9227	325.0757	953.2792
Ethyl acetate (1), ethanol (2)	0.8557	0.7476	0.8552	0.7526	58.8869	570.0439
n-Hexane (1), ethanol (2)	1.9398	2.7054	1.9195	2.8463	320.3611	2189.2896
Methanol (1), benzene (2)	2.1411	1.7905	2.1623	1.7925	1666.4410	227.2126
Methanol (1), ethyl acetate (2)	1.0016	1.0517	1.0017	1.0524	982.2689	-172.9317
Methanol (1), water (2)	0.7923	0.5434	0.8041	0.5619	82.9876	520.6458
Methyl acetate (1), methanol (2)	0.9605	1.0120	0.9614	1.0126	-93.8900	847.4348
1-Propanol (1), water (2)	2.7070	0.7172	2.9095	1.1572	906.5256	1396.6398
2-Propanol (1), water (2)	2.3319	0.8976	2.4702	1.0938	659.5473	1230.2080
Tetrahydrofuran (1), water (2)	2.8258	1.9450	3.0216	1.9436	1475.2583	1844.7926
Water (1), acetic acid (2)	0.4178	0.9533	0.4973	1.0623	705.5876	111.6579
Water (1), 1-butanol (2)	0.8608	3.2051	1.0996	4.1760	1549.6600	2050.2569
Water (1), formic acid (2)	-0.2966	-0.2715	-0.2935	-0.2757	-310.1060	1180.8040

\*Abstracted from Gmehling and Onken, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data ser., vol. 1 (parts 1-10), Frankfurt, 1977.

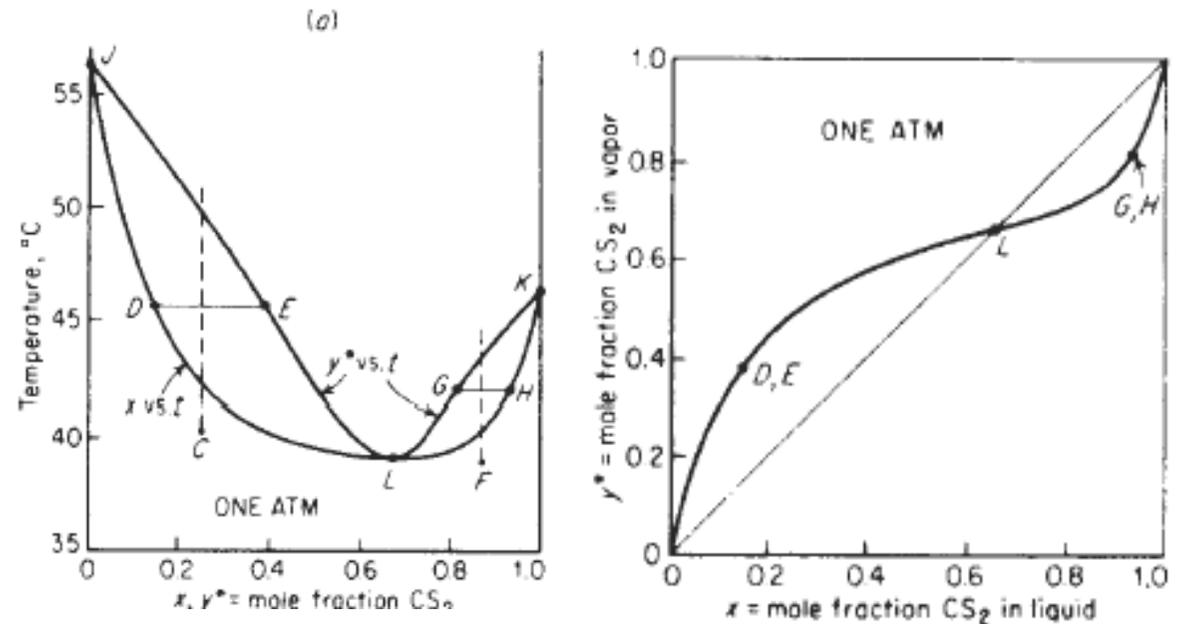
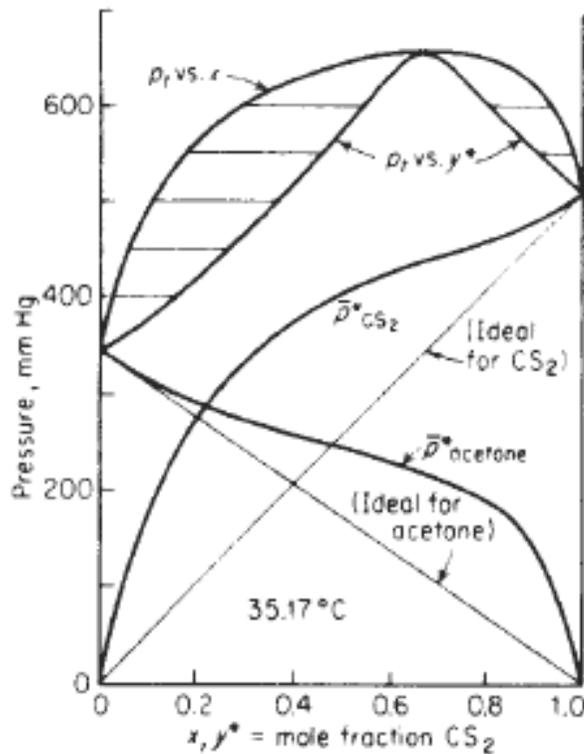
# diagrammi per miscele non ideali



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

All'azeotropo  $x_i = y_i$  e la transizione liquido-vapore avviene ad una temperatura (o ad una pressione) sola, come per le specie pure

# diagrammi per miscele non ideali

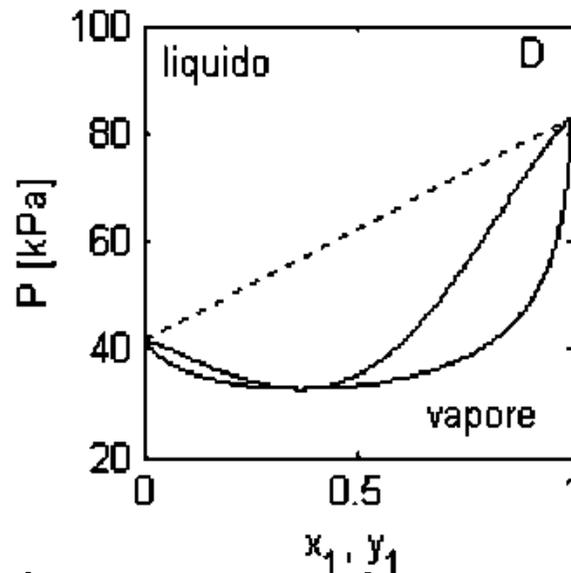
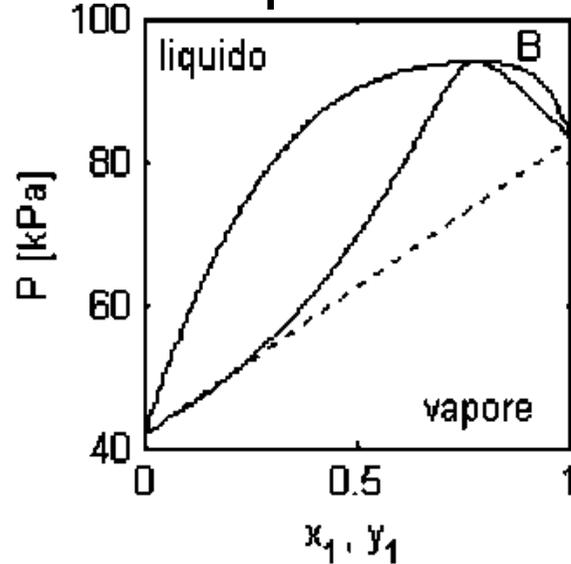


La miscela bisolfuro di carbonio-acetone presenta un **azeotropo di minima** (o bassobollente)

All'azeotropo  $x_i = y_i$  e la transizione liquido-vapore avviene ad una temperatura (o ad una pressione) sola, come per le specie pure

# diagrammi P,x per miscela non ideali

Azeotropo di minima



Azeotropo di massima

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

## Equazione di Gibbs-Duhem

$$\underbrace{\left(\frac{\partial G^L}{\partial T}\right)_{P,x}}_{-S^L} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G^L}{\partial P}\right)_{T,x}}_{V^L} dP - x_1 d\mu_1^L - x_2 d\mu_2^L = 0$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial G^V}{\partial T}\right)_{P,y}}_{-S^V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G^V}{\partial P}\right)_{T,y}}_{V^V} dP - y_1 d\mu_1^V - y_2 d\mu_2^V = 0$$

Sottraendo, e considerando che, spostandosi su una curva di equilibrio,  $d\mu_i^V = d\mu_i^L$

$$(S^V - S^L)dT - (V^V - V^L)dP - (x_1 - y_1)d\mu_1^L - (x_2 - y_2)d\mu_2^L = 0$$

All'azeotropo,  $x_i = y_i$

$$\Delta S_{ev} dT^{az} - \Delta V_{ev} dP^{az} = 0$$

# diagrammi P,x per miscele non ideali

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

$$\Delta S_{ev} dT^{az} - \Delta V_{ev} dP^{az} = 0$$

in un diagramma a T=cost  $\left(\frac{\partial P^{az}}{\partial x_i}\right)_T = 0$

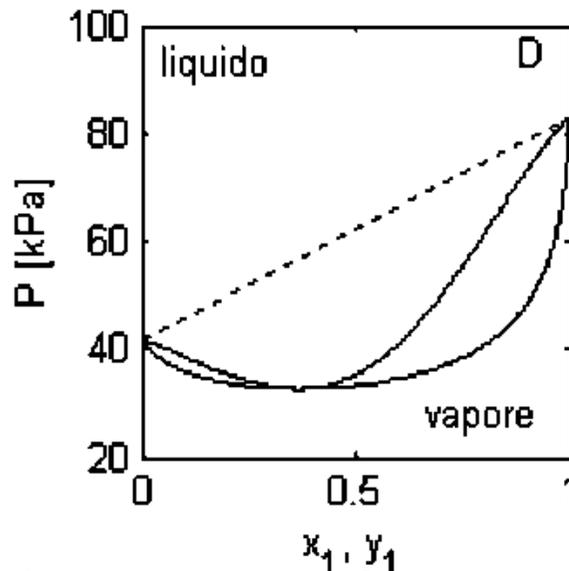
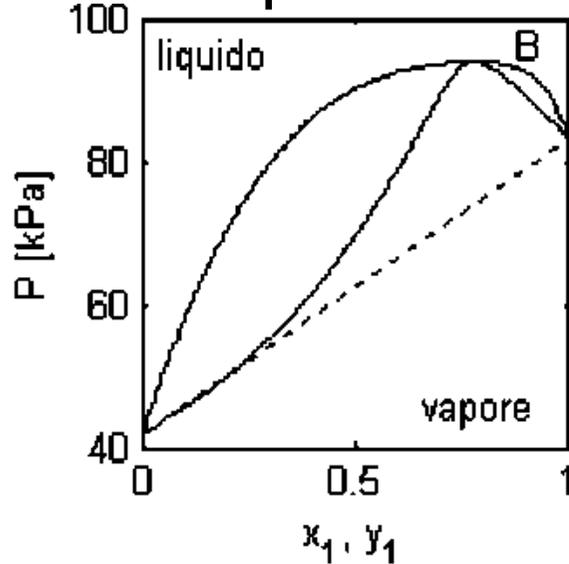
in un diagramma a P=cost  $\left(\frac{\partial T^{az}}{\partial x_i}\right)_P = 0$

la pressione di azeotropo cambia con la T

$$\frac{\partial P^{az}}{\partial T^{az}} = \frac{\Delta S_{ev}}{\Delta V_{ev}} = \frac{\Delta H_{ev}}{T^{az} \Delta V_{ev}}$$

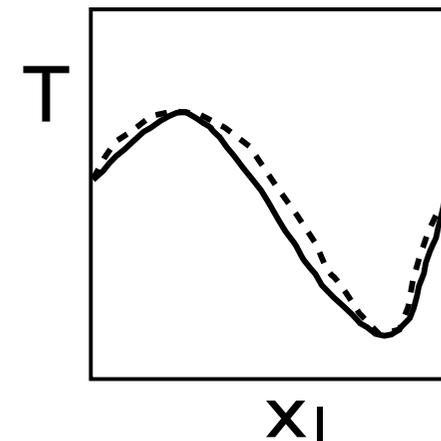
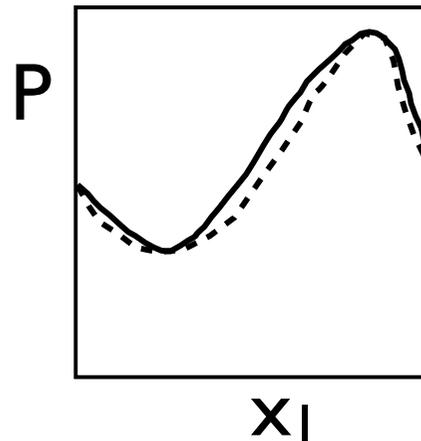
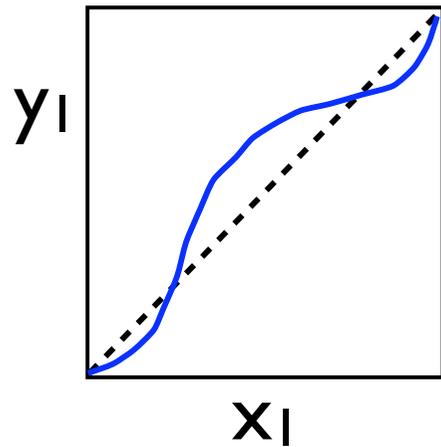
segundo la legge di Clapeyron

Azeotropo di minima



Azeotropo di massima

# diagrammi P,x per miscele non ideali



alcune miscele possono presentare un doppio azeotropo

es. EsaFluoroBenzene (1) - Benzene (2)

Alla pressione di 1 bar:  $T_{az1}=353.6K$       $x_1=0.7600$   
 $T_{az1}=352.5K$       $x_1=0.183$

# Verifica dell'esistenza di azeotropo per miscele binarie

all'azeotropo  $\frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = 1$

$x_1 \rightarrow 0$   $\frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}}$

$x_1 \rightarrow 1$   $\frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}$

se

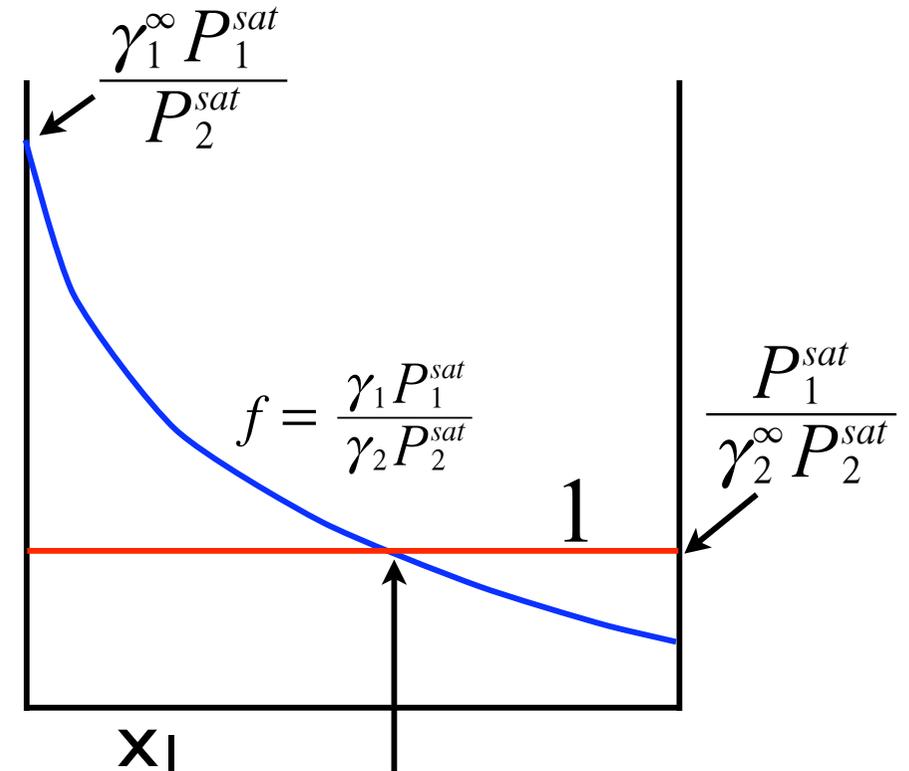
$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} > 1 \text{ e } \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} < 1$$

oppure

$$\frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} < 1 \text{ e } \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}} > 1$$

allora esiste un punto in cui

$$\frac{\gamma_1 P_1^{sat}}{\gamma_2 P_2^{sat}} = 1 \quad \text{e quindi c'è azeotropo}$$



punto  
azeotropico

La conoscenza del punto di azeotropo consente di calcolare i coefficienti di attività e quindi i parametri delle equazioni per la loro descrizione

# Utilizzo della legge di Raoult generalizzata

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

$$\begin{cases} y_i P = x_i \gamma_i(T, x_i) P_i^{sat}(T) \\ \sum_{i=1}^N y_i = 1 \end{cases} \Rightarrow \sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i(T, x_i) P_i^{sat}(T)}{P} = 1$$

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

Se è nota la pressione  
(*bubble T*)

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

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

# Utilizzo della legge di Raoult generalizzata

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

Per il calcolo del punto di rugiada conviene risolvere le equazioni per tentativi assumendo valori di  $x_i$  e trovando i corrispondenti valori per  $y_i$  (come se si risolvessero una serie di problemi di bubble-point).

Nella pratica, significa costruire il diagramma di equilibrio.

Se è nota la temperatura, per ogni  $x_i$  
$$P = \sum_{i=1}^N x_i \gamma_i(T, x_i) P_i^{sat}(T)$$

Se è nota la pressione, per ogni  $x_i$  
$$P_1^{sat}(T) = \frac{P}{\sum_{i=1}^N x_i \gamma_i(T, x_i) \frac{P_i^{sat}(T)}{P_1^{sat}(T)}}$$

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