

# Deviazioni dall'idealità: equilibri liquido-liquido

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

# Equilibri liquido-liquido

$$\frac{G}{RT} = \frac{G^E}{RT} + \frac{G^{id}}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i + x_i \frac{G_i}{RT} + x_i \ln x_i$$

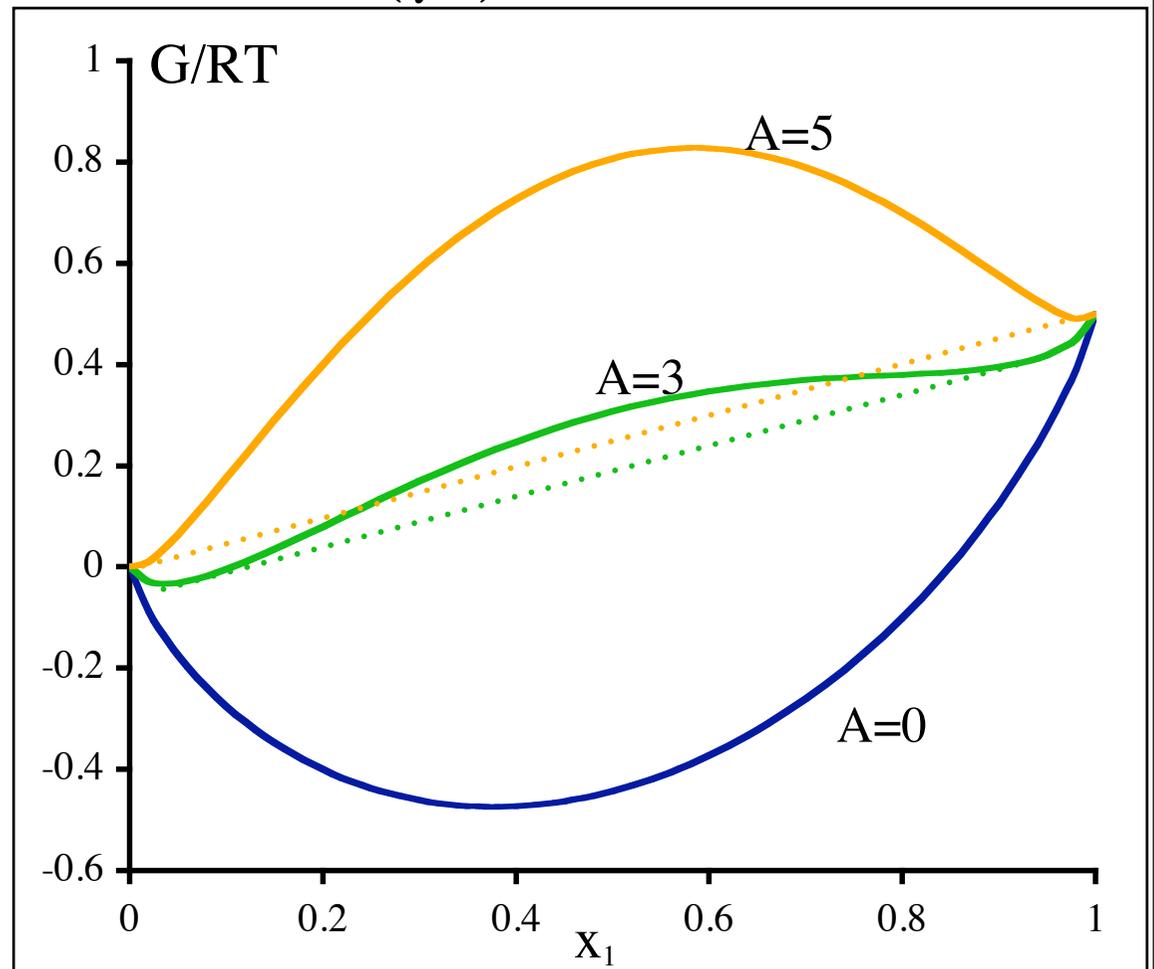
consideriamo ad es. il modello di Margules ad 1 parametro

$$\ln(\gamma_1) = Ax_2^2$$

$$\ln(\gamma_2) = Ax_1^2$$

Se  $A=0$  (caso ideale) la funzione  $G/RT$  si trova ovunque al di sotto della linea congiungente i due estremi

All'aumentare di  $A$ , esiste una zona in cui la funzione  $G/RT$  cambia concavità



# Equilibri liquido-liquido

consideriamo ad es. il modello di Margules ad 1 parametro

$$\ln(\gamma_1) = Ax_2^2$$

$$\ln(\gamma_2) = Ax_1^2$$

Nella zona con concavità verso il basso, l'energia libera di Gibbs della miscela è maggiore di quella che avrebbero due fasi "smiscelate" di composizione  $x_1^\alpha$  e  $x_1^\beta$ .

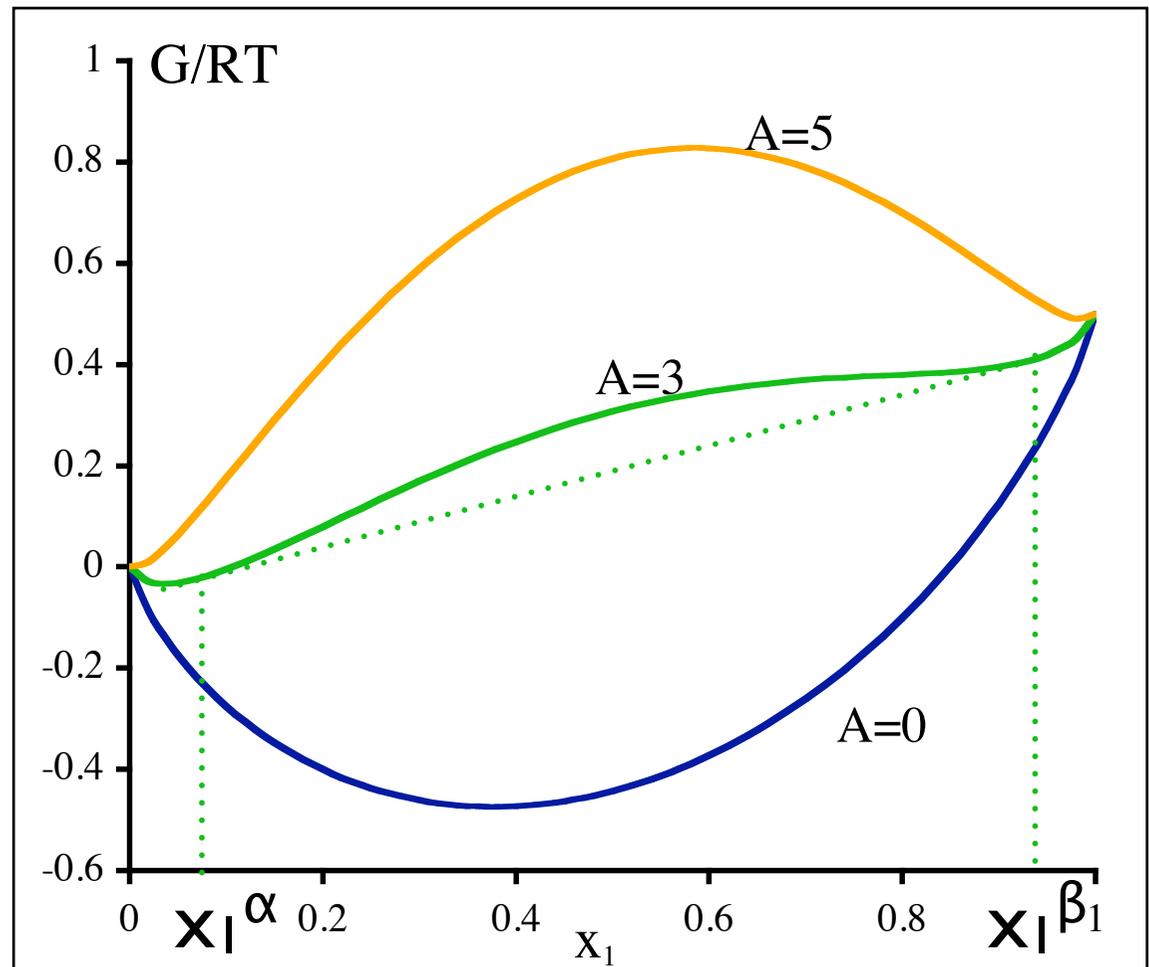
Il sistema preferisce, quindi, trovarsi in due fasi liquide

Affinchè ciò non avvenga deve essere

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} > 0$$

Che, per una miscela binaria, significa

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 > -\frac{1}{x_1}$$



# Equilibri liquido-liquido

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 > -\frac{1}{x_1}$$

Normalmente, se le deviazioni dall'idealità sono negative, il  $\ln \gamma_1$  aumenta con  $x_1$ . Quindi la sua derivata è positiva e quindi il criterio di stabilità è verificato.

Normalmente, sistemi che mostrano deviazioni negative dall'idealità non mostrano lacune di miscibilità.

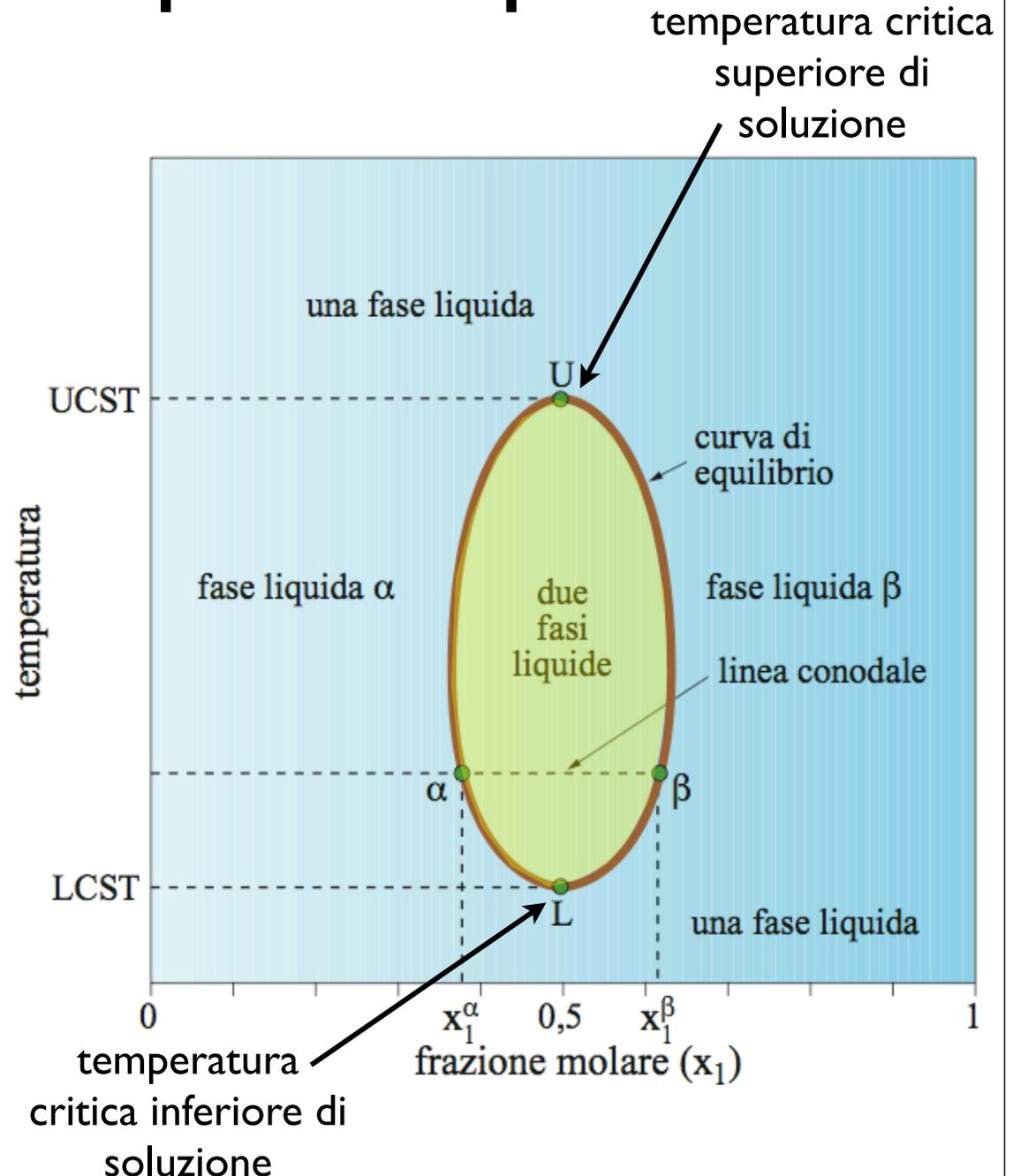
In effetti, non sono noti esempi di sistemi con deviazioni negative e lacune di miscibilità.

# Equilibri liquido-liquido

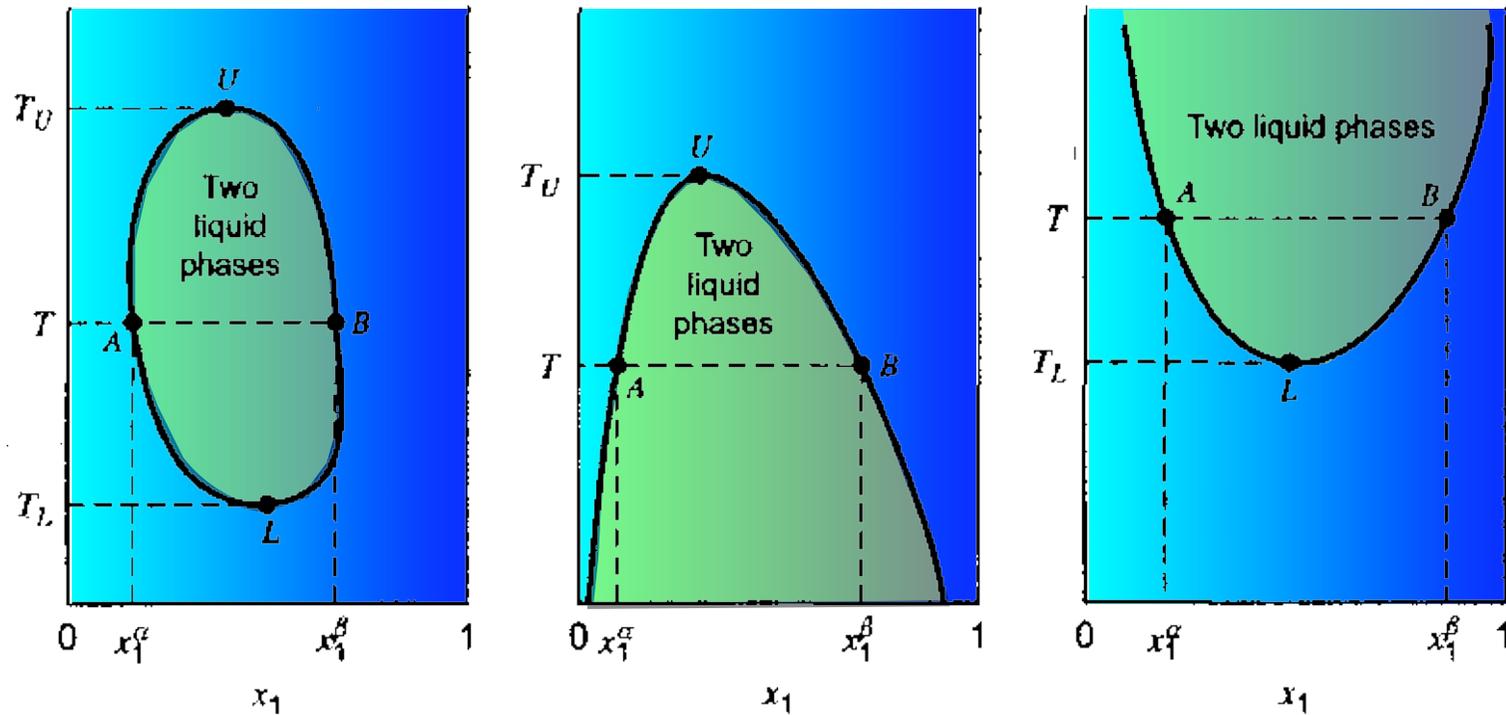
Se il diagramma di GE/RT presenta una concavità verso il basso, si dice che il sistema è parzialmente miscibile: per composizioni comprese tra 0 e  $x_1^\alpha$  e tra  $x_1^\beta$  e 1 il sistema è completamente miscibile, mentre

per composizioni interne all'intervallo  $x_1^\alpha - x_1^\beta$  il sistema presenta una lacuna di miscibilità.

Ovviamente, l'estensione della lacuna di miscibilità varia con la temperatura.



# Equilibri liquido-liquido



L'ammontare di una fase all'interno della miscela bi-fasica può essere ricavato con la regola della leva

# Equilibri liquido-liquido

La relazione di equilibrio per le due fasi  $\alpha$  e  $\beta$  è fornita dalle fugacità

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta$$

quindi

$$x_i^\alpha \gamma_i(T, P, x^\alpha) f_i^L(T, P) = x_i^\beta \gamma_i(T, P, x^\beta) f_i^L(T, P)$$

e, essendo le fugacità delle specie pure uguali fra loro

$$x_i^\alpha \gamma_i(T, P, x^\alpha) = x_i^\beta \gamma_i(T, P, x^\beta)$$

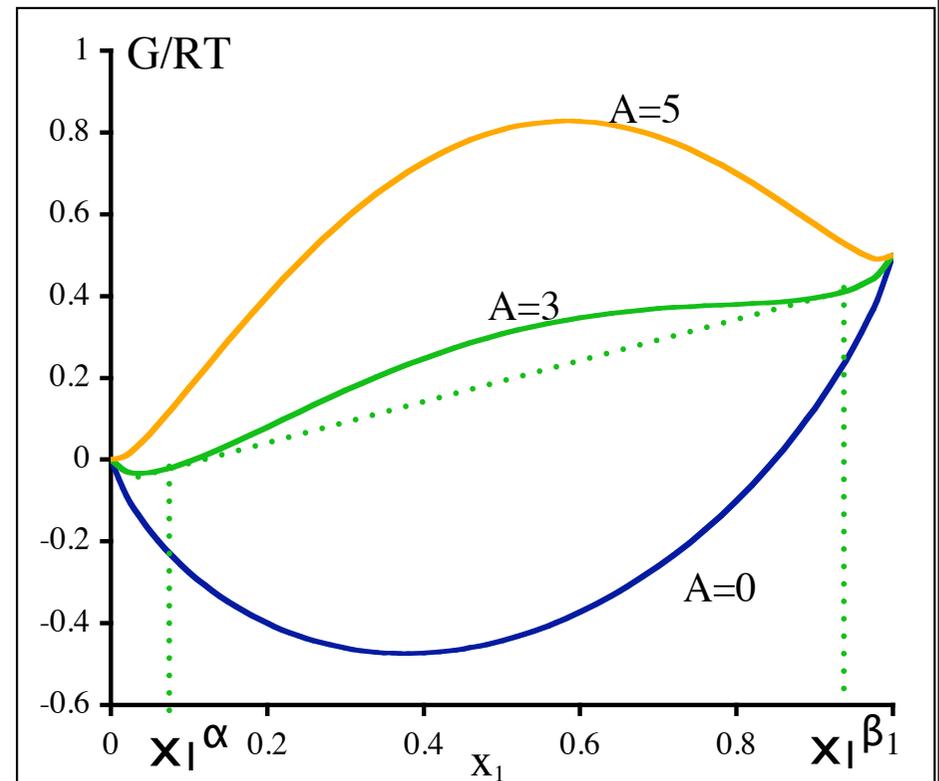
Nel caso di miscele binarie si tratta di 2 equazioni da risolvere per ottenere due incognite (tipicamente, note T e P, i limiti della lacuna di miscibilità)

# Equilibri liquido-liquido

$$x_i^\alpha \gamma_i(T, P, x^\alpha) = x_i^\beta \gamma_i(T, P, x^\beta)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_1} \frac{1}{RT}\right)_{x_1=x_1^\alpha} = \frac{G_1}{RT} - \frac{G_2}{RT} + \ln(x_1^\alpha \gamma_1(T, P, x^\alpha)) - \ln(x_2^\alpha \gamma_2(T, P, x^\alpha)) = \left(\frac{\partial G}{\partial x_1} \frac{1}{RT}\right)_{x_1=x_1^\beta}$$

I due  
punti rappresentativi  
della lacuna di  
miscibilità hanno la  
stessa tangente



# Equilibri liquido-liquido

$$x_i^\alpha \gamma_i(T, P, x^\alpha) = x_i^\beta \gamma_i(T, P, x^\beta)$$

per risolvere il sistema bisogna avere un modello per la descrizione dei coefficienti di attività del liquido.

I modelli di Van Laar e Margules vanno bene. Il modello di Wilson non è in grado di riprodurre lo smiscelamento di due fasi liquide.

# Equilibri liquido-liquido

Schema di calcolo per ottenere i limiti della lacuna di miscibilità

$$x_i^\alpha \gamma_i(T, P, x^\alpha) = x_i^\beta \gamma_i(T, P, x^\beta)$$

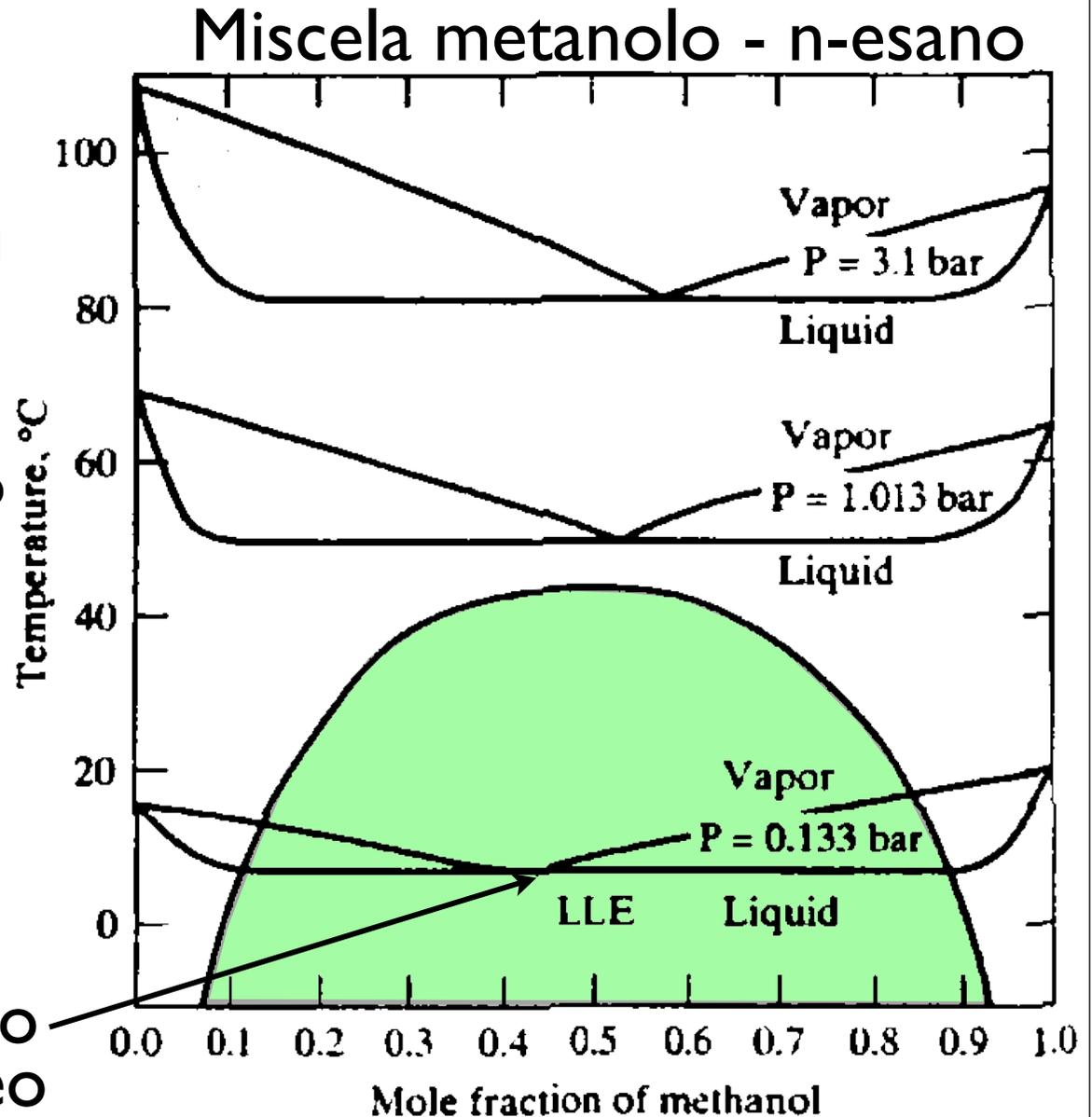
$$x_1^\alpha = \frac{x_1^\beta \gamma_1(T, P, x^\beta)}{\gamma_1(T, P, x^\alpha)} \quad x_2^\beta = \frac{x_2^\alpha \gamma_2(T, P, x^\alpha)}{\gamma_2(T, P, x^\beta)}$$

da risolvere iterativamente partendo da un valore di  $x_1^\alpha$  prossimo a 0 e uno di  $x_1^\beta$  prossimo a 1

# Equilibri liquido-liquido-vapore

Le proprietà delle fasi condensate non dipendono molto dalla pressione, quelle delle fasi gas si. Può accadere, quindi, che al diminuire della pressione l'equilibrio liquido-vapore incontri la lacuna di miscibilità. Si presenta quindi un equilibrio Liquido-liquido vapore

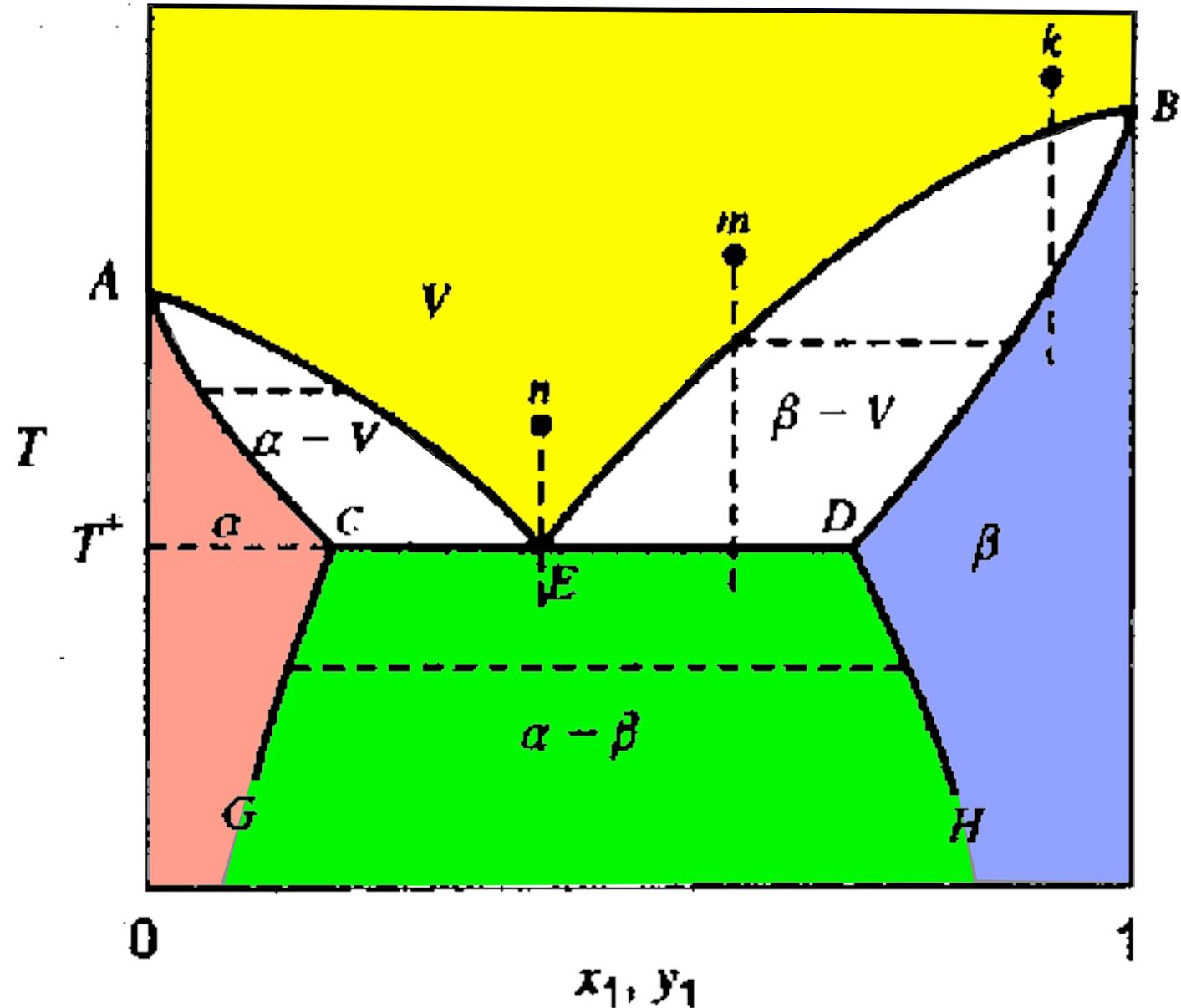
Azeotropo eterogeneo



# Equilibri liquido-liquido-vapore

$P = \text{cost}$

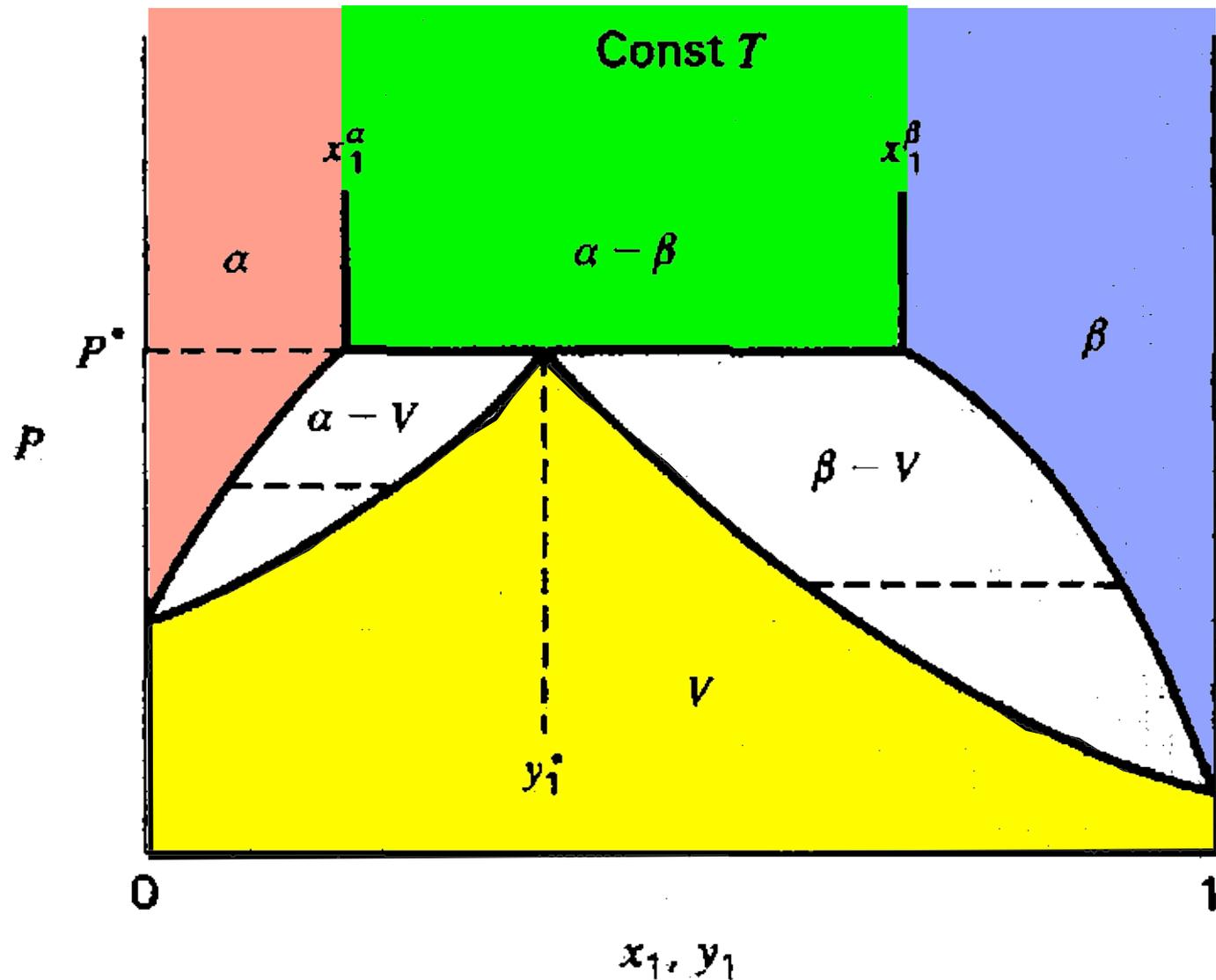
sistema che  
all'equilibrio  
Liquido  
Vapore  
presenta un  
azeotropo  
bassobollente



# Equilibri liquido-liquido-vapore

$T = \text{cost}$

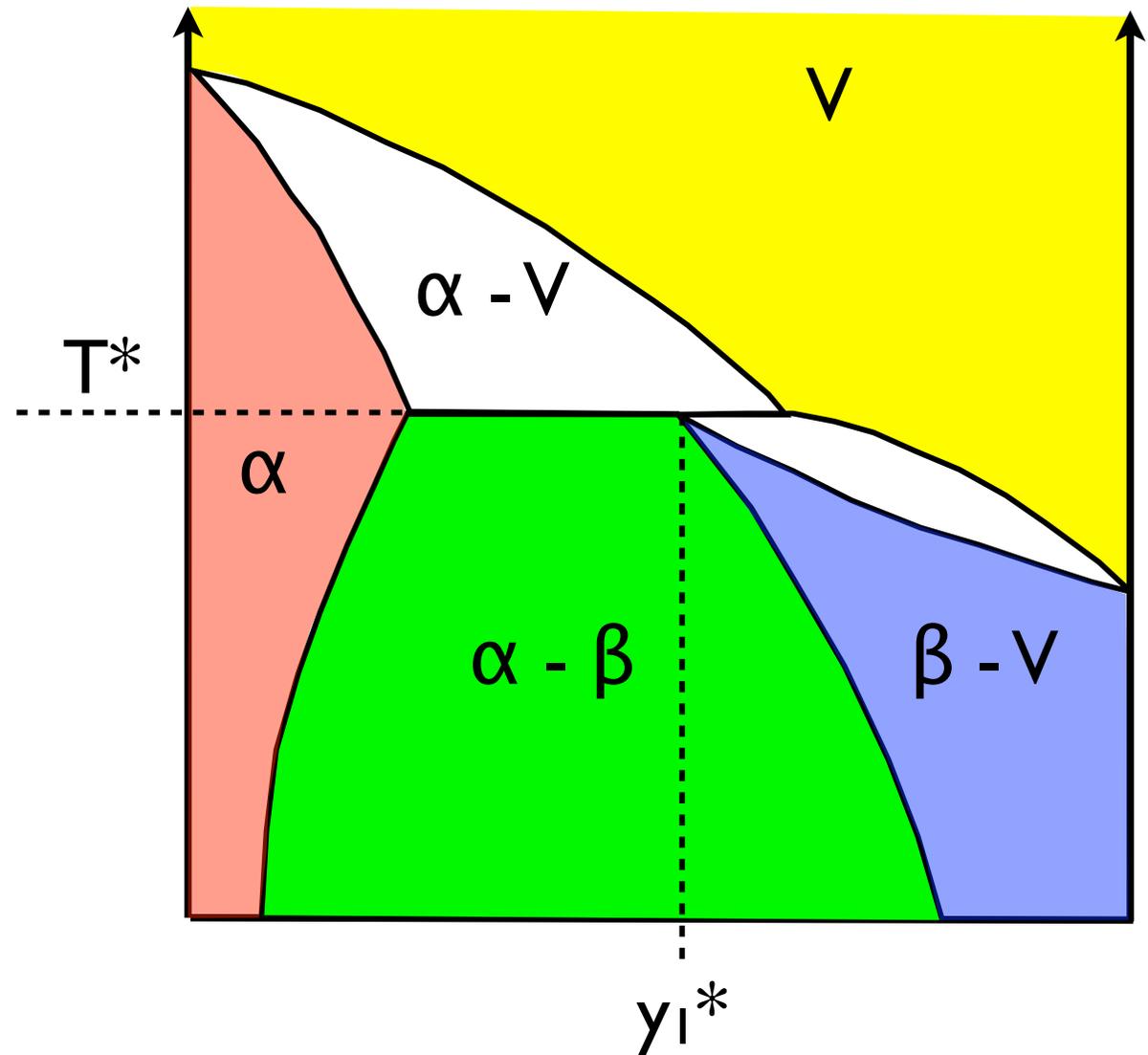
sistema che  
all'equilibrio  
Liquido  
Vapore  
presenta un  
azeotropo  
bassobollente



# Equilibri liquido-liquido-vapore

$P = \text{cost}$

sistema che  
all'equilibrio  
Liquido  
Vapore  
presenta un  
andamento  
monotono



# Equilibri liquido-liquido-vapore

All'azeotropo eterogeneo si ha l'equilibrio di tre fasi:  
una fase vapore e due fasi liquide

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^V$$

$$x_i^\alpha \gamma_i(T, P, x^\alpha) P_i^{sat}(T) = x_i^\beta \gamma_i(T, P, x^\beta) P_i^{sat}(T) = y_i P$$

regola delle fasi di Gibbs:

$$\mathbf{F=2-\Pi+N}$$

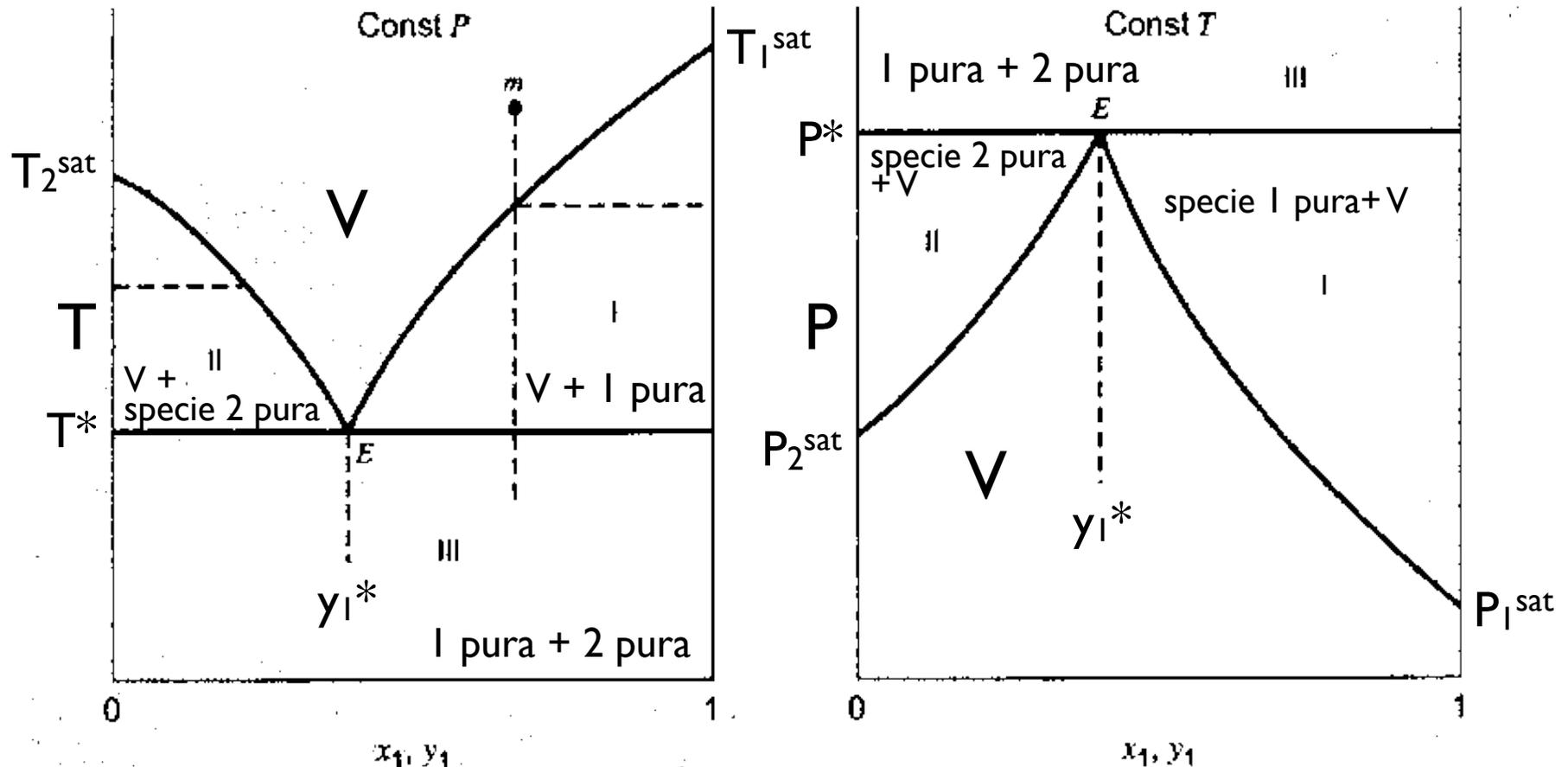
Abbiamo N=2 specie chimiche e  $\Pi=3$  fasi:

$$\mathbf{F=1}$$

**L'azeotropo eterogeneo dipende solo da T o da P**

# Equilibri liquido-liquido-vapore

Fasi liquide totalmente immiscibili:  $\alpha$  contiene solo la specie 2,  $\beta$  contiene solo la specie 1



$$x_1^\alpha \rightarrow 0$$

$$\cancel{x_1^\alpha \gamma_1(T, P, x^\alpha) P_1^{sat}(T)} = \cancel{x_1^\beta \gamma_1(T, P, x^\beta) P_1^{sat}(T)} = y_1 P$$

$$x_2^\beta \rightarrow 0$$

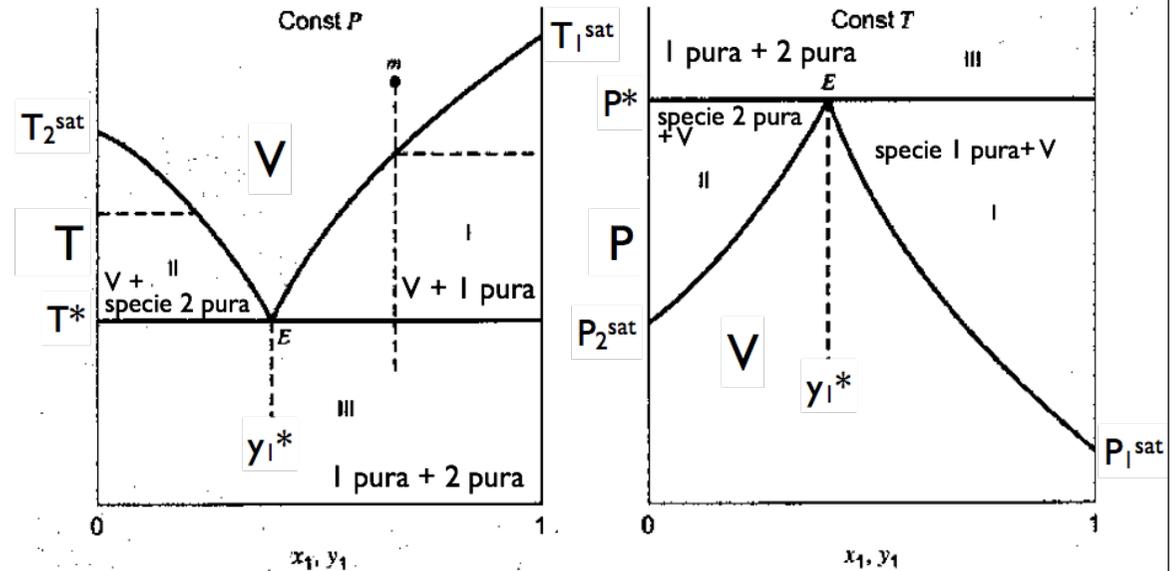
$$\cancel{x_2^\alpha \gamma_2(T, P, x^\alpha) P_2^{sat}(T)} = \cancel{x_2^\beta \gamma_2(T, P, x^\beta) P_2^{sat}(T)} = y_2 P$$

# Equilibri liquido-liquido-vapore

## Fasi liquide totalmente immiscibili

$$P^* = P_1^{sat}(T) + P_2^{sat}(T)$$

$$y_1^* = \frac{P_1^{sat}(T)}{P^*}$$



Nella regione I, in cui il vapore è in equilibrio con la fase  $\beta$ , costituita dalla specie I pura

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}(T)}{P}$$

Nella regione II, in cui il vapore è in equilibrio con la fase  $\alpha$ , costituita dalla specie 2 pura

$$y_1 = 1 - \frac{P_2^{sat}(T)}{P}$$