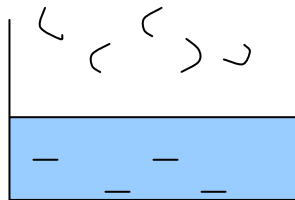


TENSIONE DI VAPORE

Prof.ssa Grazia Maria La Torre

Ogni liquido ha tendenza a passare allo stato di vapore. Quando un liquido contenuto in un recipiente aperto viene messo in comunicazione con l'atmosfera circostante esso comincia ad evaporare ed il fenomeno prosegue fino a quando nel recipiente non rimane più nemmeno una goccia di liquido.

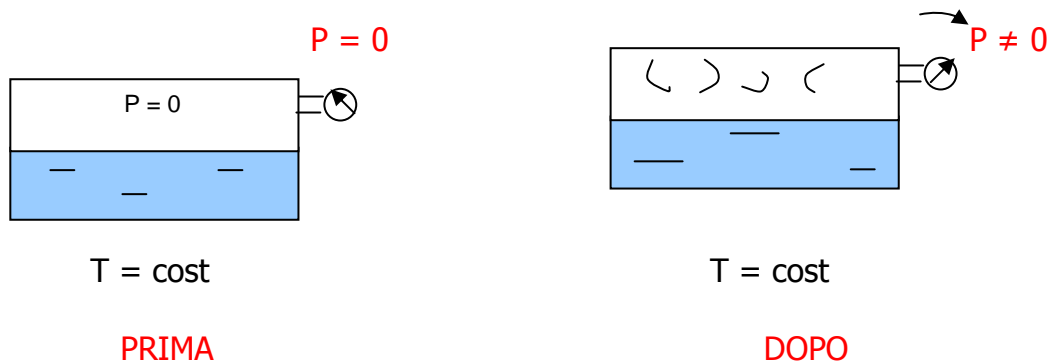
Un simile fenomeno è noto come evaporazione.



La velocità di evaporazione dipende:

- a) dalla natura del liquido
- b) dall'elevata area superficiale libera
- c) dall'aumento della temperatura
- d) dalla bassa pressione esterna

Se un liquido puro viene introdotto in un recipiente chiuso nel quale precedentemente è stato fatto il vuoto ed il recipiente viene mantenuto a $T = \text{cost}$, si osserva che l'ago del manometro segna una pressione via via crescente fino a che ad un certo punto si ferma:

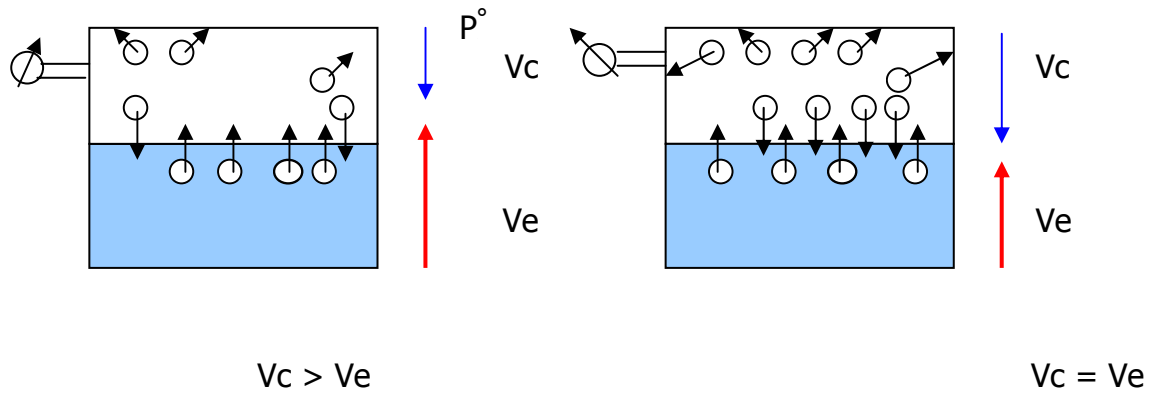


La pressione misurata dal manometro dipende solo dalla temperatura per ogni liquido e prende il nome di tensione di vapore del liquido a quella temperatura.

$$P = f(T)$$

All'inizio la velocità di evaporazione (V_e) sarà alta perché poche sono le molecole in fase vapore, ma col procedere dell'evaporazione, va aumentando la velocità di rientro (V_c)

nella fase liquida, fino a che si raggiunge un equilibrio dinamico:

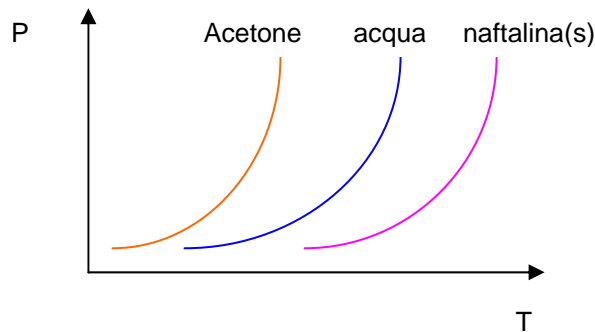


EQUILIBRIO DINAMICO

La pressione esercitata dal vapore sulle pareti del recipiente quando si trova in equilibrio dinamico con il liquido ad una data temperatura si chiama tensione di vapore del liquido.

Un simile fenomeno è presentato anche dai solidi; in questo caso si parla di **pressione di vapore del solido o pressione di sublimazione**

Sappiamo che le tensioni di vapore di un liquido puro o di un solido puro dipendono dalla T. Si può diagrammare questa dipendenza:



La relazione tra P e T è data dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\text{Liquido - vapore} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{ev}}{T(V_v - V_L)} \quad \text{e} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_s}{T(V_v - V_S)} \quad \text{Solido - vapore}$$

dove:

dP e dT = variazioni infinitesime di P e di T

λ = calore latente di evaporazione o sublimazione (J/mol)

T = temperatura assoluta a cui si verifica il passaggio di stato

V_v e V_L = sono il volume finale (V_v) e quello iniziale (V_L) del sistema liquido – vapore

V_v e V_S = sono il volume finale (V_v) e quello iniziale (V_S) del sistema solido – vapore

dP/dT = coefficiente di pressione → ci permette di valutare come varia la P al variare della T

DISTILLAZIONE IN CORRENTE DI VAPORE – LIQUIDI TOTALMENTE IMMISCIBILI

I vapori saturi di tali liquidi seguono la legge delle pressioni parziali di DALTON che può essere così enunciata:

“quando due o più vapori che non reagiscono chimicamente l’un l’altro, sono mescolati a $T = \text{cost}$, ciascun vapore esercita la medesima pressione che eserciterebbe se fosse il solo presente nel recipiente e la somma di queste pressioni è uguale alla pressione totale esercitata dal sistema”

$$P_{\text{TOT}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots + \frac{n_n RT}{V} = (n_1 + n_2 + \dots + n_n) \frac{RT}{V}$$

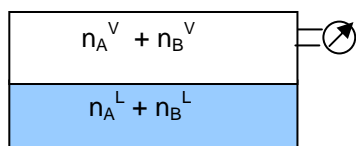
Se si distilla una miscela di due liquidi immiscibili, alla pressione atmosferica, il suo punto di ebollizione sarà la temperatura alla quale la somma delle tensioni di vapore è uguale alla pressione atmosferica.

Questa temperatura sarà più bassa del punto di ebollizione del componente più volatile.

Durante la distillazione il punto di ebollizione della miscela rimane costante fino a che uno dei componenti non sia rimosso quasi completamente; la temperatura di ebollizione sale quindi fino a quella del liquido rimasto in caldaia.

Poiché ciascun componente si comporta come un liquido puro si ha:

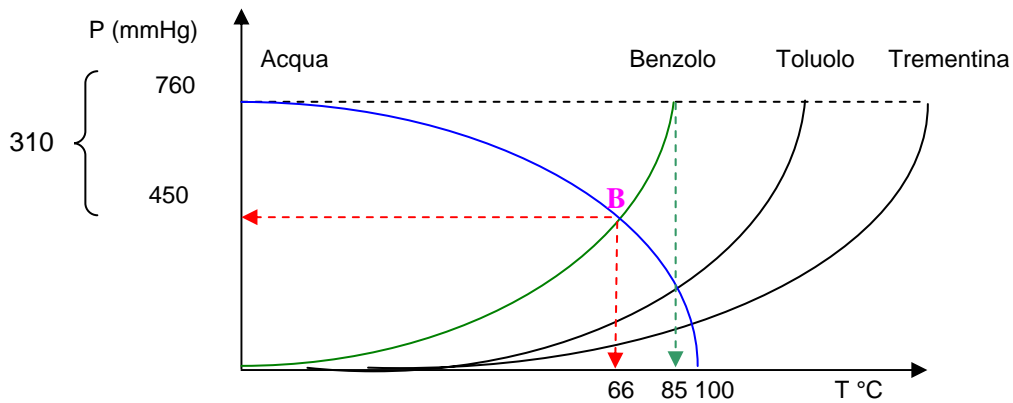
$$P_{\text{TOT}} = p_A^0 + p_B^0 + \dots + p_N^0 \quad \text{essendo } \chi_A = 1 \quad \chi_B = 1 \quad \dots \quad \chi_N = 1$$



$$P_{\text{TOT}} = p_A^0 + p_B^0$$

Riportando in grafico la T e le tensioni di vapore del benzolo, toluolo, trementina e la tensione di vapore dell’acqua (rovesciata) notiamo che se il sistema è sottoposto alla

pressione di 1 atm (760 mmHg), la temperatura di ebollizione della miscela (es. miscela benzolo-acqua) è inferiore alle singole temperature di ebollizione.



La temperatura di ebollizione dell'H₂O e di uno dei componenti organici (benzolo), alla pressione di 760 mmHg, sarà determinato dal punto B di incontro delle curve di tensione di vapore; essa è di 66 °C. Questa comune T_{eb} fissa le tensioni di vapore del benzolo a 450 mmHg e dell'acqua a 310 mmHg.

La temperatura di ebollizione di una miscela di due liquidi immiscibili sarà più bassa del punto di ebollizione del componente più volatile.

Infatti guardando il grafico, il benzolo da solo bolle a ≈ 85 °C (a P = 760 mmHg) e l'H₂O a 100 °C, insieme la miscela bolle a 66 °C.

La composizione del vapore può calcolarsi in questo modo:

$$P_{TOT} = P_A + P_B = 310 + 450 = 760 \text{ mmHg}$$

a 66°C

$$\left. \begin{array}{l} \text{con } P_A = P_A^\circ \\ P_B = P_B^\circ \end{array} \right\}$$

ma:

$$P_B = \chi_B^V P_{TOT} \quad (\text{benzolo})$$

$$P_A = \chi_A^V P_{TOT} \quad (\text{acqua})$$

$$\frac{\chi_A^V}{\chi_B^V} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{P_A^\circ}{P_B^\circ} = \frac{450}{310} = \frac{n_A^V}{n_B^V} = \frac{1,4}{1}$$

COMPOSIZIONE DEL VAPORE

Questo metodo viene sfruttato per la [distillazione in corrente di vapore](#).

Quando si teme che una sostanza possa decomporsi alla T di ebollizione, cioè è termolabile, oltre che eseguire una distillazione a pressione ridotta, la si può purificare distillandola in corrente di vapore; ciò è possibile se la sostanza considerata è del tutto immiscibile con l'acqua.

L'operazione viene condotta facendo bollire il liquido con l'H₂O e facendo gorgogliare dentro la miscela del vapore di acqua che serve a mantenere l'agitazione.

I vapori di H₂O e della sostanza vengono poi condensati in un refrigerante e poi si procede alla separazione sfruttando l'immiscibilità.



La composizione del vapore si calcola impostando:

$$\frac{\chi_{H_2O}}{\chi_B} = \frac{n_{H_2O}}{n_B} = \frac{P_{H_2O}}{P_B} = \frac{P_{H_2O}}{P_{atm} - P_{H_2O}}$$

sviluppando :

$$\frac{g_{H_2O}}{g_B} = \frac{P_{H_2O} \times MM_{H_2O}}{(P_{atm} - P_{H_2O}) \times MM_B}$$