

PRÁCTICA 6

Diagrama de fases: Temperatura de ebullición – Composición de una mezcla líquida binaria

Material

2 viales
 2 matraces esféricos dos bocas de 50 mL
 3 tapones de goma esmerilado
 2 bases de corcho
 4 cuentagotas
 1 refractómetro
 2 dispensadores de metanol y cloroformo
 perlas de vidrio para ebullición / 2 imanes
 1 montaje de destilación/1 agitador magnético con calefacción/1 termopar NiCr-Ni/1 ordenador

Productos

Metanol
 Cloroformo
 Acetona para limpieza

Objetivos

1. Construir el diagrama de fases, temperatura de ebullición-composición de la mezcla metanol-cloroformo.
2. Determinar la composición de la fase vapor (fracción molar) mediante el índice de refracción.
3. Determinar la temperatura de ebullición de las mezclas binarias.
4. Caracterizar el punto azeótropo (composición azeotrópica) de la mezcla binaria.
5. Determinar coeficientes de actividad de los componentes puros y de las mezclas binarias en fases líquida y vapor.

Fundamentos teóricos

a) Conceptos:

Como vamos a construir un diagrama de fases, empezaremos definiendo el concepto de **fase**: parte **homogénea** de un sistema. Es decir, parte del sistema cuyas variables termodinámicas intensivas macroscópicas (P, T, densidad, concentración,...) tienen el mismo valor en toda esa región, son constantes, no cambian. Así pues, un **sistema heterogéneo** será aquel formado por dos o más fases, del mismo componente (sustancia pura) o de más de un componente (mezcla).

Por tanto, un **diagrama de fases** será: una representación gráfica que nos informa en qué fase o fases se encuentra un componente o varios en unas determinadas condiciones (P, T,...). Los diagramas pueden representar valores de presión-temperatura (un componente) o pueden ser presión-composición a T=cte o Temperatura-composición a P=cte para el caso de mezclas de 2 o más componentes (binarias, ternarias, etc...).

Un tipo particular de mezcla es una **disolución**: mezcla homogénea de dos o más sustancias (componentes). Las disoluciones pueden clasificarse de muchas formas, pero desde un punto de vista termodinámico, y atendiendo a las interacciones entre sus componentes, las disoluciones pueden ser: **ideales o reales** (no ideales).

En esta práctica, nos vamos a centrar en disoluciones binarias (dos componentes A y B) líquidas; y en el estudio del equilibrio líquido-vapor (dos fases).

b) **Disoluciones ideales**: leyes, equilibrio L-V, diagramas.

Una disolución es ideal cuando las moléculas de las distintas especies son tan semejantes unas a otras que las moléculas de uno de los componentes pueden sustituir a las del otro sin que se produzca una variación de la estructura espacial de la disolución ni de la energía de las interacciones intermoleculares. En otras palabras, las interacciones A-A, B-B ó A-B son de la misma intensidad.

Termodinámicamente hablando, cuando los componentes puros pasan a formar una disolución ideal, las variables de mezcla valdrán la diferencia entre el valor de la magnitud en la disolución y la de los componentes puros. Así:

$\Delta V_M = 0$ no hay cambio de volumen al formarse la disolución, pues no cambia la estructura espacial.

$\Delta U_M = 0$ no cambia la energía de las interacciones al formarse la disolución.

$\Delta H_M = 0$ no hay calor de mezcla a P cte: ni absorbe ni desprende calor.

$\Delta S_M > 0$ aumenta el desorden.

$\Delta G_M < 0$ la formación de la disolución es espontánea.

Una disolución ideal se caracteriza porque sigue la **ley de Raoult**:

$$P_i = P_i^0 x_i^L \quad (1)$$

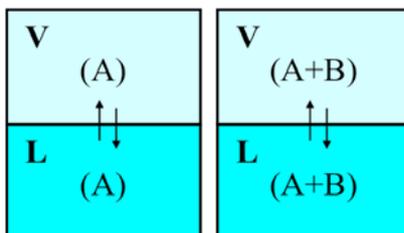
donde $i=A,B$. La ley de Raoult nos proporciona la presión de vapor de un componente i (presión parcial, P_i) en la disolución en función de la presión de vapor del componente puro (P_i^0) y de la fracción molar del componente en la disolución (x_i^L) (a $T_{eb} = cte$).

Por otra parte la **ley de Dalton** para mezclas de gases ideales nos proporciona la presión parcial de cada componente gas (P_i) en la mezcla gaseosa en función de la fracción molar del componente en la mezcla gaseosa o vapor (x_i^V) y la presión total de los gases (P_T):

$$P_i = x_i^V P_T \quad (2)$$

Combinando las ecs. (1) y (2) se puede conocer la composición del vapor sabiendo la del líquido o viceversa, pues ambas no tienen por qué ser iguales.

El **equilibrio líquido-vapor** (L-V) se puede representar para una sustancia pura y para una disolución líquida binaria (en un sistema cerrado), como:



En el caso que nos ocupa, el **diagrama de fases** Temperatura de ebullición-composición ($T_{eb}-x$) de una mezcla binaria de líquidos (a $P=ccte$) muestra las composiciones de las fases líquida y vapor de la mezcla en

función de su temperatura de ebullición. Estos diagramas son necesarios cuando se quiere separar ambos líquidos por destilación fraccionada. En la figura 1 se muestra el diagrama de fases de una disolución ideal. En un experimento de destilación a presión constante se calienta la disolución, se extrae vapor y se condensa. El líquido condensado es más rico en el componente más volátil que el líquido original. La destilación fraccionada repite el ciclo de ebullición y condensación varias veces hasta obtener el componente puro.

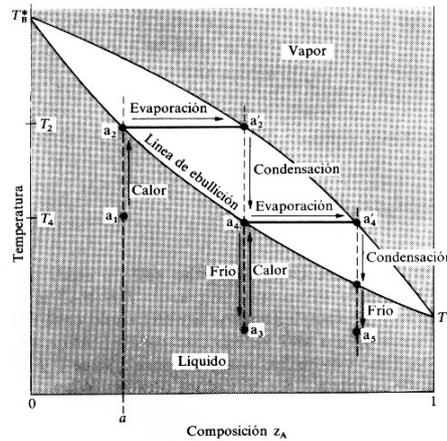


Figura 1. Diagrama de fases (líquido-vapor) temperatura frente a composición correspondiente a una mezcla ideal con A más volátil que B.

c) Disoluciones reales: leyes, equilibrio L-V, diagramas.

Una disolución real es aquella que no obedece un comportamiento ideal, es decir no cumple la Ley de Raoult y se desvía de ella positiva o negativamente porque las interacciones entre sus componentes no son de la misma intensidad, son desfavorables o favorables.

En estos casos, hay que modificar la Ley de Raoult con un coeficiente de actividad (γ_i) que dé cuenta de las interacciones:

$$P_i = P_i^o a_i = P_i^o x_i^L \gamma_i \quad (3)$$

Combinando las ecuaciones (2) y (3), se obtiene la expresión del coeficiente de actividad:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^o x_i^L} = \frac{P_T x_i^V}{P_i^o x_i^L} \quad (4)$$

Las disoluciones reales pueden tener:

c.1) desviación positiva de la ley de Raoult:

$$\gamma_A > 1 \Rightarrow P_A(\text{real}) > P_A(\text{ideal}) \Rightarrow \Delta G^{\text{exc}} > 0 \Rightarrow \text{interacciones A-B en el líquido desfavorables.}$$

Es decir, el proceso de mezcla no es espontáneo (si $\Delta G^{\text{real}} > 0$). Las interacciones A-B son menores que las A-A y B-B, por tanto las moléculas escapan más fácilmente de la disolución a la fase vapor y sus presiones parciales serán mayores que las ideales (ley Raoult). Además, $\Delta H_M > 0$ y $\Delta V_M > 0$.

c.2) desviación negativa de la ley de Raoult

$\gamma_A < 1 \Rightarrow P_A(\text{real}) < P_A(\text{ideal}) \Rightarrow \Delta G^{\text{exc}} < 0 \Rightarrow$ interacciones A-B en el líquido favorables.

Es decir, el proceso de mezcla es espontáneo y por ello la disolución líquida es estable. Las interacciones A-B son mayores que las A-A y B-B. Además, $\Delta H_M < 0$ y $\Delta V_M < 0$.

En el caso que nos ocupa, la disolución es real y con desviación positiva, por lo que los diagramas de fases presentan un máximo en la curva P frente a x en el diagrama de fases presión-composición a temperatura constante, fig. 2(a) ó un mínimo en el diagrama de fases T-x, a presión constante, fig. 2(b). (Al contrario, una desviación negativa de la ley de Raoult produce un máximo en el diagrama T-x).

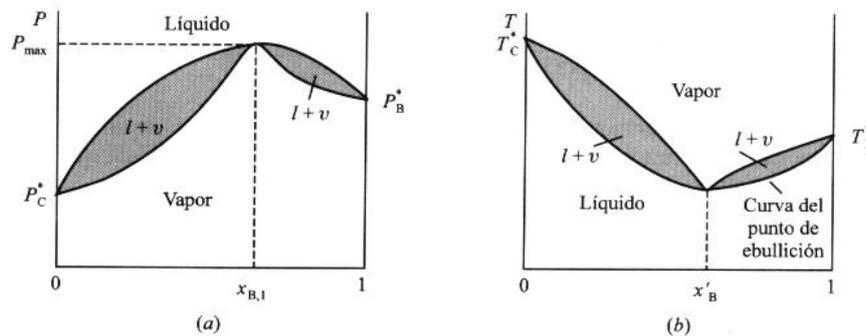


Figura 2. (a) Diagrama de fases líquido-vapor, presión frente a composición, con un máximo. (b) El correspondiente diagrama de temperatura frente a composición con su mínimo.

La destilación fraccionada de estas disoluciones da una mezcla cuya composición corresponde al máximo o mínimo de la curva, dónde la evaporación tiene lugar sin cambio de composición. A esta mezcla se le llama **azeótropo** (del griego "ebullición sin cambio"). Una vez alcanzada la composición azeotrópica, la destilación no puede separar ambos líquidos puros. Sólo obtendremos A puro y azeótropo ó B puro y azeótropo. En el punto azeotrópico se cumple: $x_i^L = x_i^V$. Ejemplo: etanol-agua (etanol del 96% v/v).

d) Determinación de la composición: a partir de una propiedad física.

¿Cómo vamos a determinar la composición de nuestras disoluciones para construir el diagrama de fases?. Lo haremos midiendo una magnitud física de la disolución: el índice de refracción, n. El **índice de refracción** ($n=c/c'$) se define como la relación entre la velocidad de la luz en el vacío (c =constante) y la velocidad de la luz en el medio o disolución (c'), la cual dependerá de la composición de dicho medio.

Procedimiento experimental

Antes de comenzar la experiencia conectar: el refractómetro y el baño termostático a 20° C (si lo hubiere), la bomba de agua para refrigerar las columnas y el equipo Cobra (ordenador y potenciómetro).

NO usar agua en toda la experiencia.

PRECAUCIONES EN EL MANEJO DEL REFRACTÓMETRO.

La superficie del refractómetro debe limpiarse y secarse antes de cada medida.

No utilizar sustancias u objetos agresivos, pueden rayar la superficie de refractómetro.

No debe haber burbujas dentro del prisma

1. Anotar la presión atmosférica (del laboratorio).

2. Medir el índice de refracción de una sustancia pura

Poner con un cuentagotas unas gotas de metanol puro sobre la superficie del prisma del refractómetro y anotar su índice de refracción.

3. Determinar la temperatura de ebullición de un componente puro y calibrar la unidad de temperatura

Introducir 20 mL de metanol puro en un matraz redondo de 50 mL con 6 ó 7 perlas de ebullición y el imán y operar como sigue:

3.1. Colocar el matraz en el montaje de reflujo con la sonda de temperatura. Poner la placa calefactora y la agitación en la posición 1 (**agitación moderada y que el imán no toque el termopar**). Hacer click sobre el icono del programa "Measure" y posteriormente sobre el primer botón de la izquierda en la fila de arriba, , sobre "continuar" y sobre "iniciar la medida". En la pantalla aparecerá un punto de temperatura cada segundo.

3.2. Cuando la temperatura se mantenga constante durante al menos un cuadrante, se calibra como sigue:

Hacer click en "acabar (finalizar) la medida", iniciar una nueva medida mediante , presionar sobre "calibrar" (**abajo**), introducir la temperatura de ebullición del metanol puro (ver Datos) y presionar el botón "calibrar" (**cuadro derecha**) y **OK**. Iniciar una nueva medida y comprobar la temperatura de ebullición del metanol.

Retirar el matraz de fondo redondo del aparato de destilación, quitar la sonda de temperatura y enfriar en el baño con los tapones de goma puestos. Cuando no esté caliente verter el contenido en el bidón de residuos recogiendo las perlas y el imán.

4. Construir el diagrama temperatura de ebullición–composicion

Se prepararan sucesivamente dentro del matraz de dos bocas (con perlas de ebullición e imán) las disoluciones metanol-cloroformo que se indican en la Tabla:

V _{Metanol} (mL)	20	19	18	16	14	12	10	8	6	4	2	1	0,5	0
V _{Cloroformo} (mL)	0	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	19	19,5	20

Con cada una de las disoluciones se procede como sigue:

- 4.1. Medir el índice de refracción de la disolución (n_l).
- 4.2. Colocar el matraz en el montaje de reflujo con la sonda de temperatura. Poner la placa calefactora y la agitación en la posición 1. Hacer click sobre el icono del programa "Measure", sobre el botón , sobre "continuar" y sobre "iniciar la medida". En la pantalla aparecerá un punto de temperatura cada segundo.
- 4.3. Cuando la temperatura se mantenga constante durante al menos un cuadrante (apuntar), cerrar la llave de teflón y extraer unas gotas del condensado con la jeringuilla sin retirar la aguja, recogerlo en un vial y enfriarlo en el baño. Volver a abrir la llave de teflón.
- 4.4. Medir el índice de refracción del condensado (n_v).
- 4.5. Presionar "acabar la medida". En la pantalla aparecerá una gráfica reescalada, $T = f(t)$. Hacer click sobre el botón en forma de cruz, , cuarto por la derecha de la barra de arriba y con el ratón arrastrar por la zona de temperatura constante. Presionar el tercer botón por la izquierda de la barra de abajo, , y aparecerá la temperatura media de la zona señalada. Anotar esta temperatura.
- 4.6. Retirar el matraz de fondo redondo del montaje, extraer el tapón con la sonda de temperatura, colocar otro tapón y refrigerar en el baño. Cuando no esté caliente verter en el bidón de residuos.
5. Medir el índice de refracción del cloroformo puro y su temperatura de ebullición.

Tratamiento y Discusión de Resultados

1. Calcular las fracciones molares de cada componente en las mezclas líquidas.

Datos:

	Metanol	Cloroformo
d^{20} (g.cm ⁻³)	0.7914	1.4832
n^{20}	1.3288	1.4459
M_r (g.mol ⁻¹)	32.04	119.32
T_{eb} (°C)	64.6	61.2

2. Construir la curva de calibrado composición en función del índice de refracción, $x_{\text{Metanol}}^l = f(n^l)$ de las disoluciones metanol – cloroformo. Incluir los puntos correspondientes a los componentes puros.
3. Determinar las fracciones molares de los componentes en la fase gaseosa a partir de la curva de calibrado anterior. Incluir estos resultados en la Tabla.
4. Dibujar el diagrama temperatura de ebullición-composición.

5. Caracterizar el punto azeótropo. En dicho punto ambas fases tienen la misma composición, $x_i^L = x_i^V$. Por tanto, si representamos la fracción molar de una de las fases frente a la fracción molar de la otra el punto azeótropo tiene que estar situado en la recta que une los puntos de igual composición en ambas fases. Esta gráfica se hace para uno de los componentes, por ejemplo el metanol. El punto azeotrope será aquel en que la curva obtenida interseca la recta que une los puntos de igual composición en ambas fases.

Buscar en la bibliografía (www.chemnetbase.com) la T y x(metanol) del azeótropo y comparar con el resultado experimental.

6. Determinar los coeficientes de actividad del metanol, cloroformo y sus mezclas a partir de la ecuación (4). Para su aplicación, tomar la presión atmosférica del laboratorio como valor de la presión total. También necesitamos conocer la presión de vapor de un componente puro en función de la temperatura, que viene dada por **la ecuación de Antoine**:

$$\log P_i^{\circ} = A - \frac{B}{C+T} \quad (5)$$

donde P_i° viene expresada en unidades hPa, T es la temperatura expresada en grados centígrados y A, B y C son constantes características de cada componente:

	A	B	C
Cloroformo	7.07959	1170.966	226.232
Metanol	8.20591	1582.271	239.726