

## **Diagrama de Fases Temperatura de Ebullición-Composición de una Mezcla Líquida Binaria. Fundamentos teóricos.**

- 1.- Equilibrios líquido-vapor en sistemas binarios: Disoluciones ideales.**
- 2.- Diagramas de fase Presión de vapor-composición ( $T=\text{cte}$ ) : Disoluciones ideales.**
- 3.- Diagramas de fase T-composición ( $P=\text{cte}$ ). Disoluciones ideales. Destilación fraccionada.**
- 4.- Disoluciones reales no electrolíticas.**
- 5.- Diagramas de fase de disoluciones reales. Azeótropos.**
- 6.- Índice de refracción.**

## 1.-Equilibrios líquido-vapor en sistemas binarios: Disoluciones ideales.

Consideremos una disolución líquida compuesta de varias sustancias volátiles (mezcla binaria A, B) en un recipiente en el que se ha hecho el vacío a una temperatura T.

Parte de la disolución se evapora y la disolución ( $\ell$ , composición:  $x_A, x_B$ ) y el vapor (g, composición:  $y_A, y_B$ ) alcanzan el equilibrio cuando se igualan los potenciales químicos del componente i en las dos fases:  $\mu_i^g = \mu_i^l$ .

La composición es diferente en cada fase, líquida y gaseosa. El vapor (gas) será más rico en el componente más volátil.

La Presión total ( $P_T$ ) será la suma de las presiones de vapor parciales de A y B.  $P_T = P_A + P_B$ .

Para componentes muy parecidos (interacciones semejantes) se encuentra (medidas experimentales) que las presiones de vapor de A y B siguen la ley de Raoult, es decir:

$$P_A = P_A^* x_A, \quad \text{siendo } P_A^* \text{ la presión de vapor de A puro a una temperatura T,}$$
$$x_A: \text{ fracción molar de A en la fase líquida, } x_A + x_B = 1$$

$$y = a x$$

*Relación lineal entre  $P_A$  y  $x_A$  (Figura 1b)*

$$P_B = P_B^* x_B \quad \rightarrow \quad y = a x \quad \text{Relación lineal entre } P_B \text{ y } x_B$$

$$P_B = P_B^* (1 - x_A) = P_B^* - P_B^* x_A \quad \rightarrow \quad y = b + a x \quad \text{Relación lineal entre } P_B \text{ y } x_A; \text{ Figura 1b}$$

siendo  $P_B^*$  presión de vapor de B puro a una temperatura T

$$P_T = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$

$$y = b + a x \quad \text{Relación lineal entre } P_T \text{ y } x_A$$

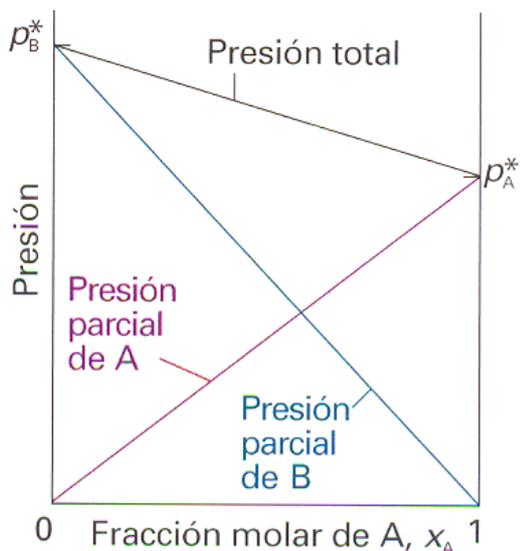


Fig. 1a

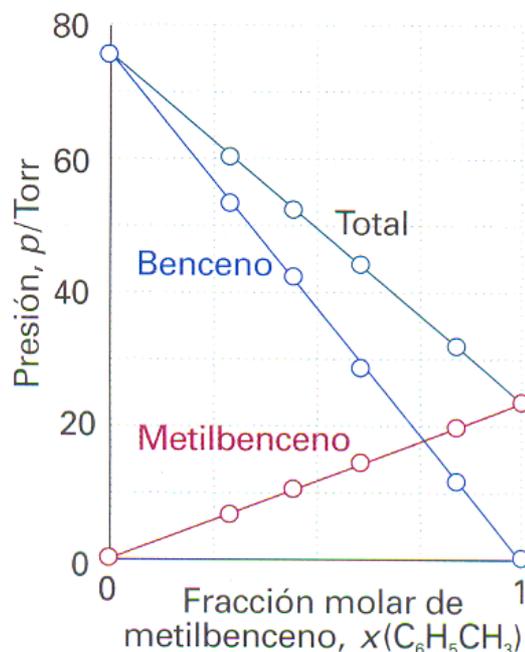


Fig. 1b

Figura 1a. Variación de la presión de vapor total y parcial de una mezcla binaria (A-B) en función de la fracción molar en el líquido ( $x_A$ ) cuando se cumple la ley de Raoult, siendo el componente B más volátil que el componente A.

Figura 1b. Diagrama Presión-composición de la mezcla benceno-metil benceno (valores experimentales).

Conclusión:

La presión de vapor total ( $P_T$ ) y las dos presiones de vapor parciales de una mezcla binaria ideal son proporcionales a las fracciones molares de los dos componentes en la disolución.

Si la mezcla líquida es ideal todos sus componentes siguen la ley de Raoult:  $P_A = P_A^* x_A$

Una mezcla gaseosa ideal sigue la ley de Dalton de las presiones parciales (gases)  $P_A = P_T y_A$

2.- Diagramas de fases Presión de vapor-composición (T=cte): Disoluciones ideales.

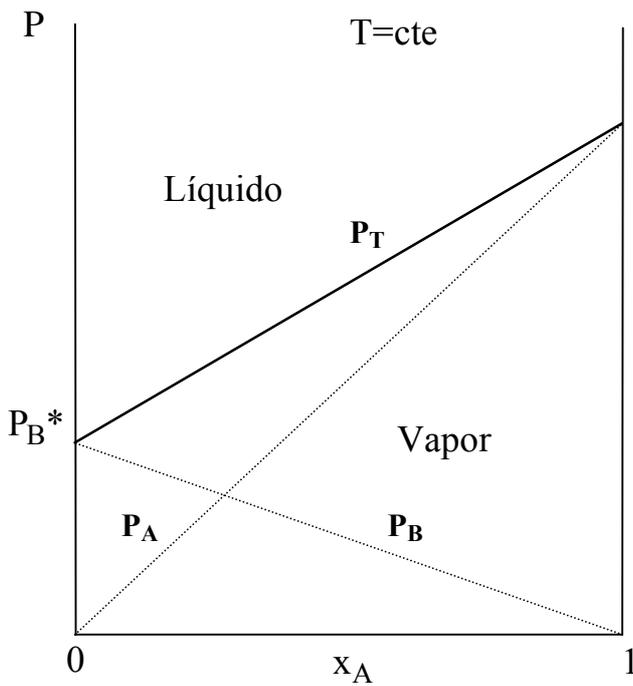


Fig. 2(a)

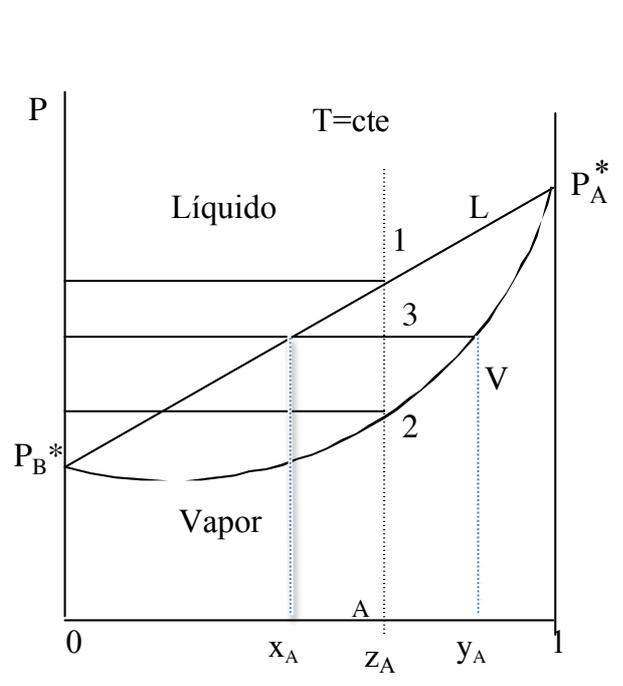


Fig. 2(b)

Figura 2. Diagramas presión-composición. (a) Presión total ( $P_T$ ) en función de la fracción molar del componente A ( $x_A$ ) siendo  $P_B^* < P_A^*$ . (b) Presión total ( $P_T$ ) en función de  $x_A$  y de  $y_A$  (fracción molar en el vapor del componente A).

**Figura 2(a).** Esta figura es en realidad **un diagrama de fases, porque la línea recta representa las presiones a las que las dos fases están en equilibrio en función de la composición de la disolución (x) (T cte)**. Los puntos por encima de la línea (cuando la presión es mayor que la presión de vapor) corresponden al líquido como fase estable y los puntos por debajo de la línea (cuando la presión es menor que la presión de vapor, de forma que la muestra se evapora) corresponden al vapor como fase estable.

Cuando el vapor y el líquido están en equilibrio, sus composiciones no son las mismas. Si queremos encontrar una expresión que relacione **la  $P_T$  y la fracción molar en el vapor (y)** utilizaremos la ley de Dalton ( $P_A = P_T y_A$ ) combinada con la ley de Raoult.

$$y_A = \frac{P_A}{P_T} \quad y_B = \frac{P_B}{P_T}; \quad y_A, y_B : \text{fracciones molares en fase gas}$$

Ley de Dalton de las Presiones parciales :  $P_i = P_T y_i$

$$P_A = P_A^* x_A \quad P_T = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A \quad x_A = \frac{P_A}{P_A^*} = \frac{P_T y_A}{P_A^*}$$

$$\text{sustituyendo en } P_T \rightarrow P_T = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) \frac{P_T y_A}{P_A^*} \rightarrow \left\{ 1 - \frac{(P_A^* - P_B^*) y_A}{P_A^*} \right\} P_T = P_B^* \rightarrow$$

$$\frac{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) y_A}{P_A^*} P_T = P_B^* \quad \text{despejando } P_T \text{ se obtiene: } P_T = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) y_A}$$

variación de  $P_T$  en función de  $y_A$  (vapor)

**Figura 2(b).** La representación de P en función de  $y_A$ , es otra manera de representar el diagrama de fases, pues la línea es el límite entre las regiones de estabilidad de las dos fases.

Se puede utilizar cualquiera de los diagramas para analizar los equilibrios de fases de una mezcla. Sin embargo, si interesa el proceso de destilación, tanto la composición del vapor como la del líquido son de interés, en cuyo caso es conveniente combinar ambos diagramas en uno solo.

En este diagrama,  $z_A$ , representa la fracción molar total de A en el sistema (composición global).

$$z_A = \frac{n_A(g) + n_A(\ell)}{n_T(g + \ell)}$$

Por encima de la línea superior (denominada curva líquida,  $P_T$  vs  $x_A$ ) la presión es lo suficientemente elevada como para que el sistema sólo contenga fase líquida y entonces  $z_A$  es idéntico a  $x_A$ .

Por debajo de la línea inferior (curva vapor,  $P_T$  vs  $y_A$ ) la presión es lo suficientemente baja como para que el sistema sólo contenga fase vapor y  $z_A$  es idéntico a  $y_A$ .

¿Qué significa la región (intermedia) entre ambas líneas?: los puntos entre ambas líneas representan sistemas en que las dos fases coexisten en equilibrio.

Para entender esta asignación, veamos lo que ocurre cuando disminuimos la presión de forma isotérmica en la mezcla líquida de composición global A de la figura.

Esta línea vertical recibe el nombre de isopleta, de los términos griegos "igual abundancia". Dado que se trata de un sistema cerrado la composición global no varía aunque si que lo harán la del líquido y la del vapor.

Si a una concentración  $z_A = A$ , disminuimos la presión sólo tenemos líquido hasta que en 1 aparece el primer vapor (eq. líquido-vapor : la composición del líquido y el vapor vienen dadas por las correspondientes  $x_A$  e  $y_A$ ) ; si por el contrario aumentamos la presión desde cero sólo tenemos vapor hasta que en 2 aparece líquido, (eq. líquido-vapor).

Es decir, por debajo de la curva líquida no puede existir solamente líquido y por encima de la curva vapor no puede existir únicamente vapor.

Los puntos entre ambas curvas indican estados del sistema en los que el líquido y el vapor coexisten en equilibrio.

Además, cada punto nos representa de manera cuantitativa las cantidades relativas de ese componente en cada fase.

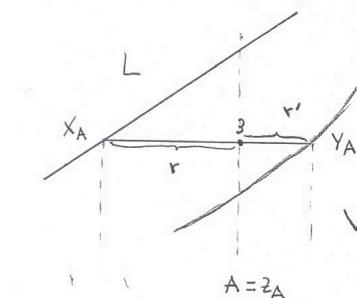
Veamos que implica esta última afirmación : consideremos que estamos sobre la línea en un punto 3,  $z_A = A$ , de la región intermedia en que ambas fases coexisten en equilibrio. Para el punto 3

Sea  $n(\ell)$  el número total de moles de sustancia líquida y  $n(g)$  el número total de moles de sustancia gas:  
 $n(\ell) = n_A(\ell) + n_B(\ell)$  ,  $n(g) = n_A(g) + n_B(g)$  y  $n = n(\ell) + n(g)$

Se puede deducir la llamada regla de la palanca

$$x_A - z_A = r \quad ; \quad z_A - y_A = r'$$

$$n(\ell)(r) = n(g)(r') \rightarrow \frac{n(\ell)}{n(g)} = \frac{r'}{r}$$



Ley nos da la proporción de líquido y vapor, de manera, que el nº total de moles de líquido por el segmento r es igual al nº total de moles de vapor por el segmento r'.

Si el punto 3 está cerca de la línea vapor,  $r \gg r'$ ,  $\frac{n(\ell)}{n(g)} \ll 1$ ,

$n(\ell) \ll n(g) \Rightarrow$  predomina (g)

Si el punto 3 está cerca de la línea líquida,  $r' \gg r$ ,  $\frac{n(\ell)}{n(g)} \gg 1$ ,

$n(\ell) \gg n(g) \Rightarrow$  predomina ( $\ell$ ).

### 3.- Diagramas T-composición (P= cte). Disoluciones ideales. Destilación fraccionada.

A T constante, si disminuimos la Presión pasamos de la fase líquida a la fase vapor. Reducir la presión a T cte es una forma es una forma de efectuar una destilación pero es más frecuente destilar a P cte elevando la temperatura y necesitamos un diagrama temperatura-composición (disolución binaria ideal).

Las líneas de fase indican las composiciones y temperaturas a las que el líquido y el vapor están en equilibrio, siendo la presión cte (1 atm). Nos muestra la composición de las fases en equilibrio a diferentes temperaturas.

En la Figura 3 se muestra un diagrama de este tipo para una disolución binaria ideal.

Curva superior: composición del vapor, además nos da la Temperatura de ebullición en función de dicha composición,  $y_A$ .

Curva inferior: composición del líquido, además nos da la Temperatura de ebullición en función de dicha composición,  $x_A$ .

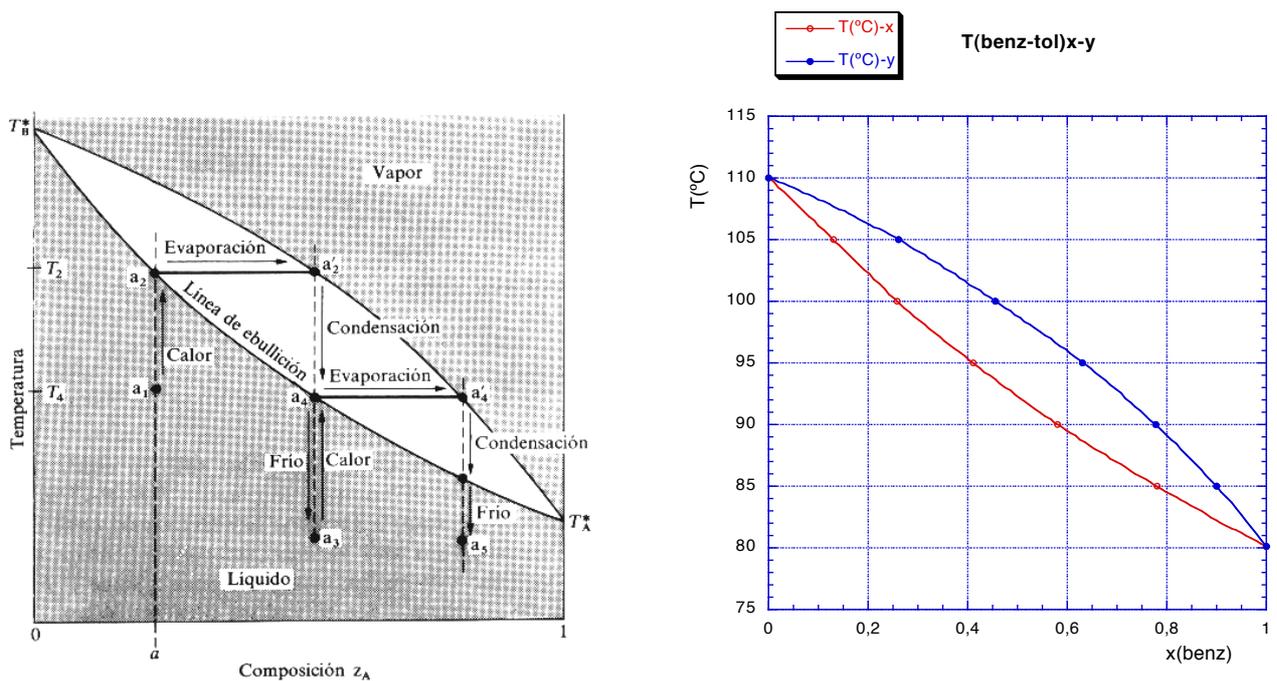


Figura 3. Diagrama T-composición correspondiente a una mezcla ideal con A más volátil que B. Ebulliciones y condensaciones sucesivas de un líquido originalmente de composición  $a_1$  conducen a un condensado de A puro.

Interpretación: Calentamos un líquido de composición,  $z_a = a$ , a P constante. Inicialmente su estado es  $a_1$  y entra en ebullición cuando su temperatura alcanza  $T_2$ . En ese punto el líquido tiene una composición  $a_2$  (la misma que  $a_1$ ) y el vapor (en cantidad mínima) tiene una composición  $a_2'$ . El vapor es más rico en A, es decir, en el componente más volátil.

Por la situación de  $a_2$  se puede conocer la composición del vapor y por la situación de la línea  $a_2a_2'$  se puede determinar la temperatura de ebullición del líquido original.

En un experimento de destilación simple se separa el vapor y se condensa. Si el vapor de este ejemplo se extrae y se condensa completamente, entonces la primera gota de líquido tiene una composición  $a_3$ , más rica en el componente más volátil que el líquido original. En la destilación fraccionada se repite el ciclo de ebullición y condensación varias veces. El ciclo se puede repetir hasta obtener A casi puro. Esta técnica se utiliza para separa líquidos volátiles.

**Para construir un diagrama como éste, necesitaríamos, la composición del líquido ( $x_A$ ) y del vapor ( $y_A$ ) en equilibrio a una Temperatura (línea horizontal).**

En la práctica (montaje de destilación), cuando empieza la ebullición, si tenemos la llave abierta el vapor se va condensando y no se altera la composición del líquido y del gas, la ebullición es a  $T = \text{cte}$ , línea horizontal.

Si cerramos la llave la temperatura empezaría a aumentar y la composición del líquido y del vapor varía (línea vertical). La temperatura de ebullición va cambiando a medida que varía la composición del líquido.

#### **4.- Disoluciones reales no electrolíticas.**

Las disoluciones líquidas reales no suelen tener un comportamiento ideal desviándose de la ley Raoult, porque las interacciones entre los componentes (A,B) no suelen ser idénticas (dis. ideales: interacciones A-A y B-B iguales a interacciones A-B).

El comportamiento es no ideal o real ( interacciones A-A y B-B  $\neq$  interacciones A-B). En el comportamiento real podemos tener desviaciones positivas o negativas respecto a la ley de Raoult.

Desviaciones positivas: Interacciones A-B más débiles que A-A y B-B, pasan más fácilmente a la fase vapor y las presiones de A, B y la P total reales serán mayores que las predichas por la ley de Raoult (mezcla menos estable). Figura 4 (a).

Desviaciones negativas: Interacciones A-B más fuertes que A-A y B-B, pasan más difícilmente a la fase vapor y las presiones de A, B y la P total reales serán menores que las predichas por la ley de Raoult (mezcla más estable). Figura 4 (b).

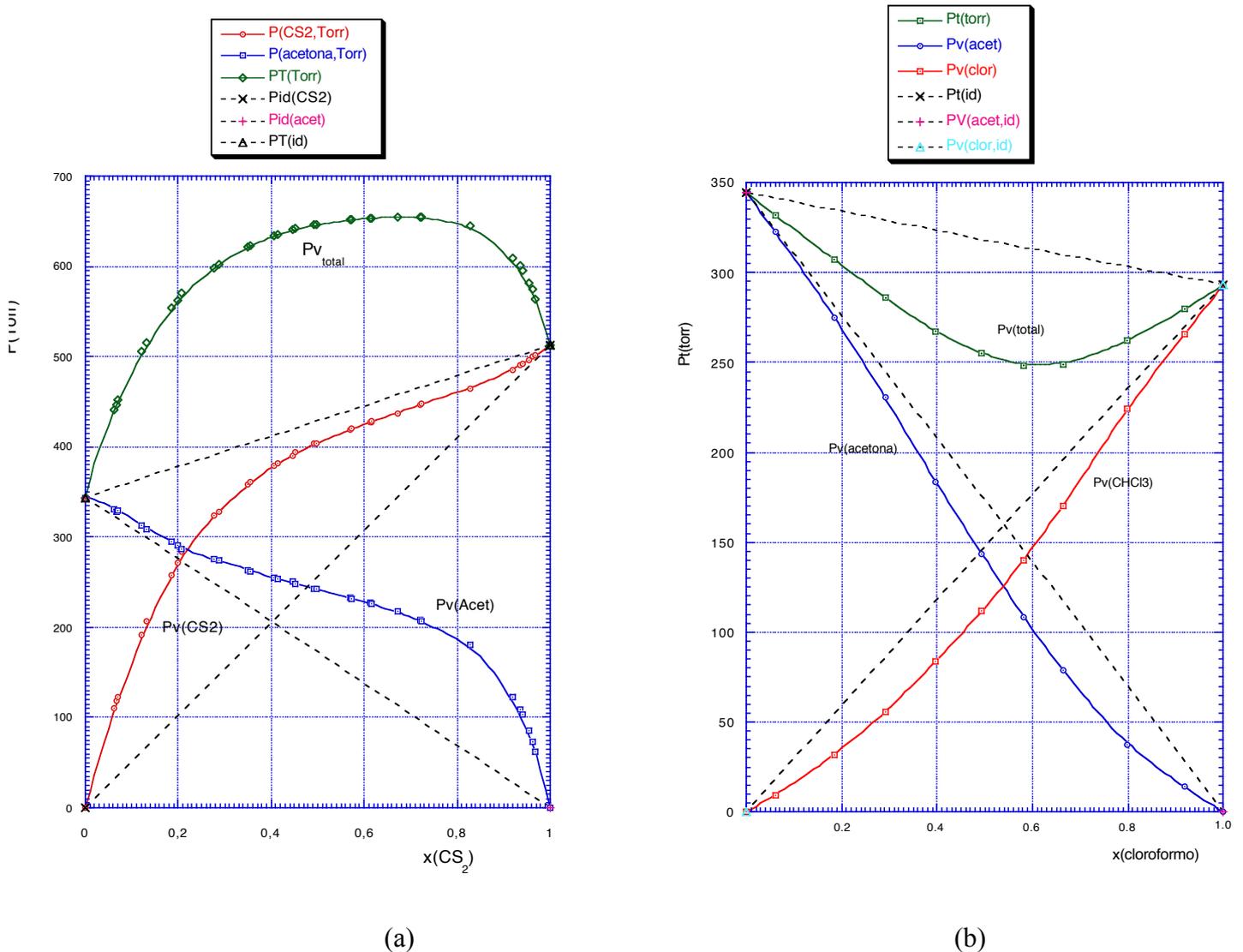


Figura 4. Diagramas presión-composición. (a) acetona-disulfuro de carbono (b) acetona-cloroformo. Líneas discontinuas: comportamiento ideal. Líneas continuas: comportamiento real.

Veamos ahora como se pueden ajustar las expresiones desarrolladas previamente para tener en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal, Veremos que al introducir el concepto de actividad (coeficiente). Las expresiones deducidas para disoluciones ideales, se mantienen formalmente iguales. El paso siguiente es definir esas magnitudes y como se miden.

Una disolución ideal se caracteriza porque sigue la ley de Raoult,  $P_A = P_A^* x_A$ .

Cuando la disolución es real (se desvía de la ley de Raoult), podemos mantener la forma de esta última ecuación escribiendo:  $P_A = P_A^* a_A$ .

Esto no es más que una definición de actividad, si queremos que el concepto sea útil hay que relacionarlo con la composición verdadera de la disolución

Como la ecuación anterior es válida tanto para disoluciones ideales como reales se puede concluir que:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^*}$$

No hay nada misterioso en su definición, se puede determinar experimentalmente de forma sencilla midiendo la presión de vapor de la disolución.

Puesto que todos los disolventes cumplen la ley de Raoult tanto mejor cuanto más cercana a cero es la concentración de soluto, la actividad del disolvente tiende a la fracción molar cuando  $x_A \rightarrow 1$ .

$$P_A = P_A^* x_A \quad x_A = \frac{P_A}{P_A^*} \quad a_A = \frac{P_A}{P_A^*} \quad \text{si } x_A \approx 1 (P_A \rightarrow P_A^*) \quad \text{y} \quad a_A \rightarrow x_A \approx 1$$

Un modo conveniente de expresar esta convergencia o divergencia de la idealidad es introduciendo el coeficiente de actividad,  $\gamma$ , que por definición es:

$$a_A = \gamma_A x_A \quad a_A = \frac{P_A}{P_A^*} = \gamma_A x_A \quad \gamma_A = \frac{P_A}{P_A^* x_A} \quad a \text{ cualquier } (T, p)$$

(cuando:  $x_A \rightarrow 1, P_A \rightarrow P_A^*$ )  $a_A \rightarrow 1$ ,  $\gamma_A \rightarrow 1$

$$\text{Gas: Combinando con } P_A = P_T y_A \quad \gamma_A = \frac{P_A}{P_A^* x_A} = \frac{P_A(\text{real})}{P_A^* x_A(\text{ideal})} = \frac{P_T y_A}{P_A^* x_A}$$

que utilizaremos más tarde para obtener valores numéricos de  $\gamma$ .

- a) desviaciones positivas  $\gamma_i > 1$   $P_A(\text{real}) > P_A$  ideal
- b) desviaciones negativas  $\gamma_i < 1$   $P_A(\text{real}) < P_A$  ideal

### 5.- Diagramas de fase de disoluciones reales. Azeótropos.

En el caso de las desviaciones positivas que es el caso de la práctica que realizaremos en el laboratorio, los diagramas P-x y T-x presentan un máximo y un mínimo, respectivamente, lo que tiene consecuencias importantes en la destilación. Llega un momento en el que la evaporación tiene lugar sin cambio en la composición: la mezcla forma un azeótropo. Una vez alcanzada la composición azeotrópica, la destilación no puede separar los dos líquidos, ya que el condensado retiene la composición del líquido.

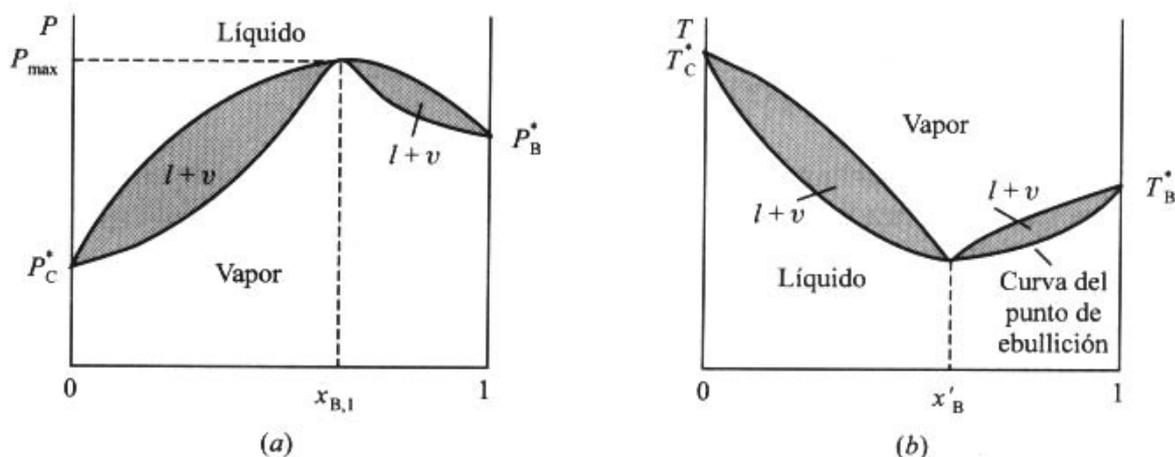


Figura 5. Desviación positiva de la ley de Raoult. (a) Diagrama P-x. (b) diagrama T-x.

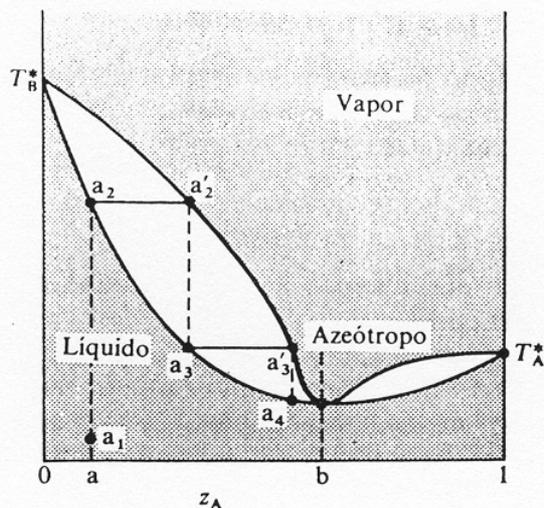


Figura 6. Azeótropo de temperatura de ebullición mínima. Al fraccionar la mezcla en a, el vapor en equilibrio en la columna de fraccionamiento se desplaza hacia b.

Consideremos un líquido inicial de composición  $a_1$  y sigamos los cambios que ocurren en el vapor que asciende por una columna de fraccionamiento.

La mezcla ebulle a  $a_2$ , para dar un vapor de composición  $a'_2$ , que se condensa en la columna formando un líquido de la misma composición,  $a_3$ . Este líquido alcanza el equilibrio con su vapor,  $a'_3$ , que se condensa más arriba en el tubo, dando un líquido de la misma composición,  $a_4$ .

Cuando se alcance la composición b el vapor tiene la misma composición que el líquido. La evaporación tiene lugar sin cambio en la composición, la ebullición se produce a T constante y la composición del líquido y del vapor son iguales.  $x_A^{az} = y_A^{az}$

## 6.- Índice de refracción

Es una propiedad física del medio que nos informa de la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y dicha velocidad en el medio. Por tanto, va a depender de la densidad del medio (**composición**) y en nuestro caso su medida nos servirá para determinar la composición de la mezclas líquidas y condensadas (vapor), mediante un calibrado previo.