

Diagrama de fases temperatura d'ebullició-composició d'una mescla líquida binària. Fonaments teòrics.

- 1. Equilibris líquid-vapor en sistemes binaris: dissolucions ideals.**
- 2. Diagrames de fase pressió de vapor-composició ($T=ct.$): dissolucions ideals.**
- 3. Diagrames de fase T-composició ($P= ct.$). Dissolucions ideals. Destil·lació fraccionada.**
- 4. Dissolucions reals no electrolítiques.**
- 5. Diagrames de fase de dissolucions reals. Azeòtrops.**
- 6. Índex de refracció.**

1.-Equilibris líquid-vapor en sistemes binaris: dissolucions ideals

Considerem una dissolució líquida composta de diverses substàncies volàtils (mescla binària A, B) en un recipient en què s'ha fet el buit a una temperatura T.

Part de la dissolució s'evapora i la dissolució (ℓ , composició: x_A, x_B) i el vapor (g, composició: y_A, y_B) assoleixen l'equilibri quan s'igualen els potencials químics del component i en les dues fases: $\mu_i^g = \mu_i^l$.

La composició és diferent en cada fase, líquida i gasosa. El vapor (gas) serà més ric en el component més volàtil.

La pressió total (P_T) serà la suma de les pressions de vapor parcials de A i B. $P_T = P_A + P_B$.

Per a components molt semblants (interaccions semblants) es troba (mesures experimentals) que les pressions de vapor de A i B segueixen la llei de Raoult, és a dir:

$$P_A = P_A^* x_A, \quad \text{on } P_A^* \text{ és la pressió de vapor de A pur a una temperatura T,}$$

$$x_A: \text{fracció molar de A en la fase líquida, } x_A + x_B = 1$$

$$y = a x \quad \text{Relació lineal entre } P_A \text{ i } x_A \text{ (figura 1b)}$$

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

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

$$\text{on } P_B^* \text{ és la pressió de vapor de B pur a una temperatura T}$$

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

$$y = b + a x$$

Relació lineal entre P_T i x_A

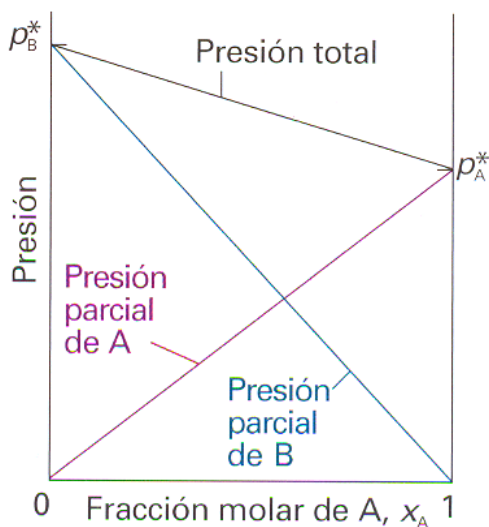


Fig. 1a

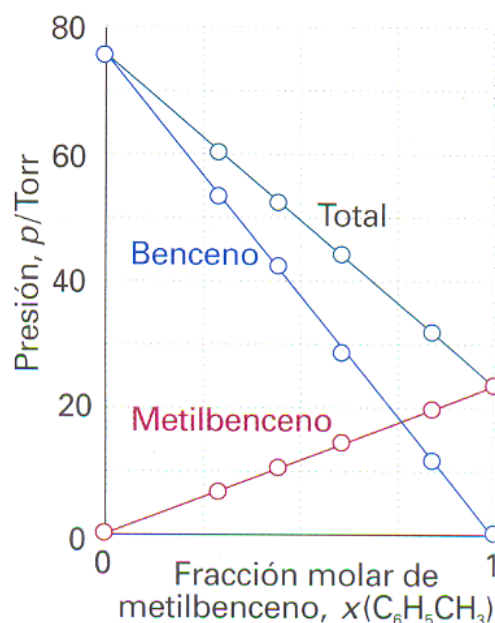


Fig. 1b

Figura 1a. Variació de la pressió de vapor total i parcial d'una mescla binària (A-B) en funció de la fracció molar en el líquid (x_A) quan es compleix la llei de Raoult, en què el component B és més volàtil que el component A.

Figura 1b. Diagrama pressió-composició de la mescla benzè-metilbenzè (valors experimentals).

Conclusió:

La pressió de vapor total (P_T) i les dues pressions de vapor parcials d'una mescla binària ideal són proporcionals a les fraccions molars dels dos components en la dissolució.

Si la mescla líquida és ideal, tots els components segueixen la llei de Raoult: $P_A = P_A^* x_A$

Una mescla gasosa ideal segueix la llei de Dalton de les pressions parcials (gasos) $P_A = P_T y_A$

2. Diagrames de fases pressió de vapor-composició (T=ct.): dissolucions ideals

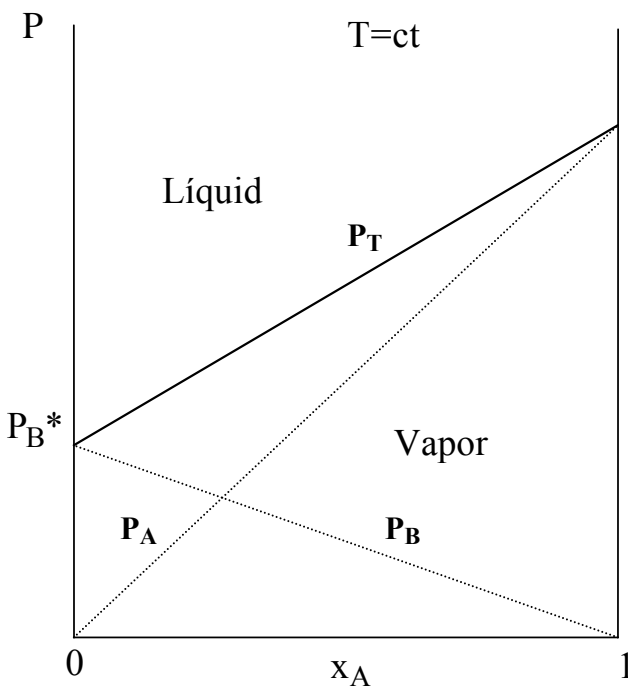


Fig. 2(a)

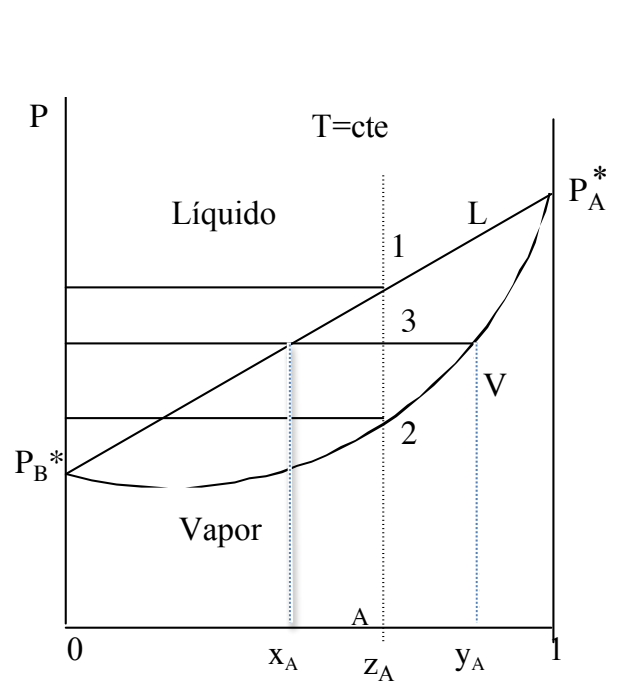


Fig. 2(b)

Figura 2. Diagrames pressió-composició. (a) Pressió total (P_T) en funció de la fracció molar del component A (x_A); $P_B^* < P_A^*$. (b) Pressió total (P_T) en funció de x_A i de y_A (fracció molar en el vapor del component A).

Figura 2(a). Aquesta figura és en realitat **un diagrama de fases**, perquè la línia recta representa les pressions a què les dues fases es troben en equilibri en funció de la composició de la dissolució (x) (T ct.). Els punts per damunt de la línia (quan la pressió és més elevada que la pressió de vapor) corresponen al líquid com a fase estable, i els punts per sota de la línia (quan la

pressió és més baixa que la pressió de vapor, de manera que la mostra s'evapora) corresponen al vapor com a fase estable.

Quan el vapor i el líquid estan en equilibri, les seues composicions no són les mateixes. Si volem trobar una expressió que relacione **la P_T i la fracció molar en el vapor (y)** utilitzarem la llei de Dalton ($P_A = P_T y_A$) combinada amb la llei de Raoult.

$$y_A = \frac{P_A}{P_T} \quad y_B = \frac{P_B}{P_T}; \quad y_A, y_B : f \text{ raccions molars en fase gas}$$

Llei de Dalton de les pressions parcials: $P_i = P_T y_i$

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

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

$$\frac{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) y_A}{P_A^*} P_T = P_B^* \quad \text{aïllant } P_T \text{ s'obté : } P_T = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - (P_A^* - P_B^*) y_A}$$

variació de P_T en funció de y_A (vapor)

Figura 2(b). La representació de P en funció de y_A és una altra manera de representar el diagrama de fases, ja que la línia és el límit entre les regions d'estabilitat de les dues fases.

Es pot utilitzar qualsevol dels diagrames per a analitzar els equilibris de fases d'una mescla. Tanmateix, si interessa el procés de destil·lació, tant la composició del vapor com la del líquid són d'interès i en aquest cas és convenient combinar ambdós diagrames en un de sol.

En aquest diagrama, z_A representa la fracció molar total de A en el sistema (composició global).

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

Per damunt de la línia superior (anomenada corba líquida, P_T vs x_A) la pressió és prou elevada perquè el sistema només continga fase líquida i aleshores z_A és idèntic a x_A .

Per sota de la línia inferior (corba vapor, P_T vs y_A) la pressió és prou baixa perquè el sistema només continga fase vapor i z_A és idèntic a y_A .

Què significa la regió (intermèdia) entre ambdues línies? Els punts entre ambdues línies representen sistemes en què les dues fases coexisteixen en equilibri.

Per entendre aquesta assignació, vegem què passa quan disminuïm la pressió de forma isotèrmica en la mescla líquida de composició global A de la figura.

Aquesta línia vertical rep el nom d'isopleta ("igual abundància"). Atès que es tracta d'un sistema tancat, la composició global no varia, però sí la composició del líquid i la del vapor.

Si a una concentració $z_A = A$ disminuïm la pressió, només tenim líquid fins que en 1 apareix el primer vapor (eq. líquid-vapor: la composició del líquid i el vapor són donades per les corresponents x_A i y_A); altrament, si augmentem la pressió des de zero només tenim vapor fins que en 2 apareix líquid (eq. líquid-vapor).

És a dir, per sota de la corba líquida no pot haver-hi solament líquid i per damunt de la corba vapor no pot haver-hi únicament vapor.

Els punts entre ambdues corbes indiquen estats del sistema en què el líquid i el vapor coexisteixen en equilibri.

A més a més, cada punt ens representa de manera quantitativa les quantitats relatives d'aquest component en cada fase.

Vegem què implica aquesta última afirmació. Considerem que ens trobem sobre la línia en un punt 3, $z_A = A$, de la regió intermèdia en què ambdues fases coexisteixen en equilibri. Per al punt 3:

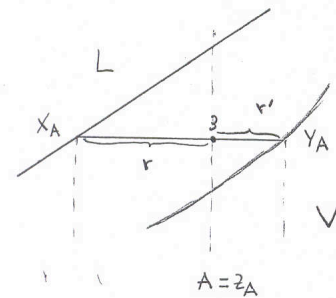
Siga $n(\ell)$ el nombre total de mols de substància líquida i $n(g)$ el nombre total de mols de substància gas:

$$n(\ell) = n_A(\ell) + n_B(\ell) \quad , \quad n(g) = n_A(g) + n_B(g) \quad \text{i} \quad n = n(\ell) + n(g)$$

Es pot deduir l'anomenada regla de la palanca:

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

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



Llei que ens dóna la proporció de líquid i vapor, de manera que el nre. total de mols de líquid pel segment r és igual al nre. total de mols de vapor pel segment r' .

Si el punt 3 es troba a prop de la línia vapor, $r \gg r'$, $\frac{n(\ell)}{n(g)} \ll 1$,

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

Si el punt 3 es troba a prop de la línia líquida, $r' \gg r$, $\frac{n(\ell)}{n(g)} \gg 1$,

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

3. Diagrames T-composició (P= ct.). Dissolucions ideals. Destil·lació fraccionada

A T constant, si disminuïm la pressió passem de la fase líquida a la fase vapor. Reduir la pressió a T constant és una manera d'efectuar una destil·lació, però és més freqüent destil·lar a P constant elevant la temperatura i necessitem un diagrama temperatura-composició (dissolució binària ideal).

Les línies de fase indiquen les composicions i temperatures a què el líquid i el vapor es troben en equilibri, a pressió constant (1 atm). Ens mostra la composició de les fases en equilibri a diferents temperatures.

En la figura 3 es mostra un diagrama d'aquest tipus per a una dissolució binària ideal.

Corba superior: composició del vapor, també ens dóna la temperatura d'ebullició en funció d'aquesta composició, y_A .

Corba inferior: composició del líquid, també ens dóna la temperatura d'ebullició en funció d'aquesta composició, x_A .

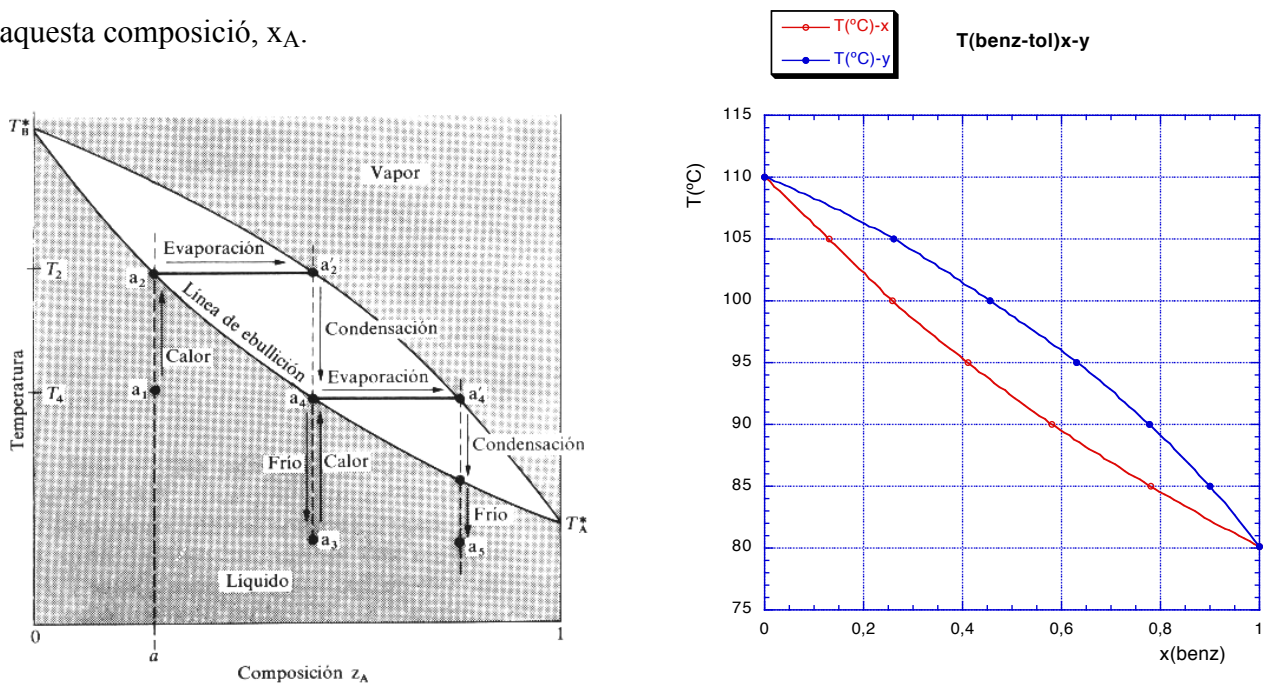


Figura 3. Diagrama T-composició corresponent a una mescla ideal amb A més volàtil que B. Ebullicions i condensacions successives d'un líquid originàriament de composició a_1 porten a un condensat de A pur.

Interpretació: Calfem un líquid de composició, $z_a = a$, a P constant. Inicialment el seu estat és a_1 i entra en ebullició quan la temperatura arriba a T_2 . En aquest punt, el líquid té una composició a_2 (la mateixa que a_1) i el vapor (en quantitat mínima) té una composició a_2' . El vapor és més ric en A, és a dir, en el component més volàtil.

Per la situació de a_2 es pot conèixer la composició del vapor i per la situació de la línia a_2a_2' es pot determinar la temperatura d'ebullició del líquid original.

En un experiment de destil·lació simple se separa el vapor i es condensa. Si el vapor d'aquest exemple s'extrau i es condensa completament, aleshores la primera gota de líquid té una composició a_3 , més rica en el component més volàtil que el líquid original. En la destil·lació fraccionada es repeteix el cicle d'ebullició i condensació diverses vegades. El cicle es pot repetir fins a obtenir A quasi pur. Aquesta tècnica es fa servir per a separar líquids volàtils.

Per a construir un diagrama com aquest, necessitaríem la composició del líquid (x_A) i del vapor (y_A) en equilibri a una temperatura (línia horitzontal)

En la pràctica (muntatge de destil·lació), quan comença l'ebullició, si tenim la clau oberta el vapor es va condensant i no s'altera la composició del líquid i del gas, l'ebullició és a $T = ct.$, línia horitzontal.

Si tanquem la clau, la temperatura començarà a augmentar i la composició del líquid i del vapor varia (línia vertical). La temperatura d'ebullició va canviant a mesura que varia la composició del líquid.

4. Dissolucions reals no electrolítiques

Les dissolucions líquides reals no solen tenir un comportament ideal i es desvien de la llei Raoult perquè les interaccions entre els components (A,B) no solen ser idèntiques (diss. ideals: interaccions A-A i B-B iguals a interaccions A-B).

El comportament és no ideal o real (interaccions A-A i B-B \neq interaccions A-B). En el comportament real podem tenir desviacions positives o negatives respecte a la llei de Raoult.

Desviacions positives: Interaccions A-B més febles que A-A i B-B, passen més fàcilment a la fase vapor i les pressions de A, B i la P total reals seran superiors a les que prediu la llei de Raoult (mescla menys estable). Figura 4 (a).

Desviacions negatives: Interaccions A-B més fortes que A-A i B-B, passen més difícilment a la fase vapor i les pressions de A, B i la P total reals seran inferiors a les que prediu la llei de Raoult (mescla més estable). Figura 4 (b).

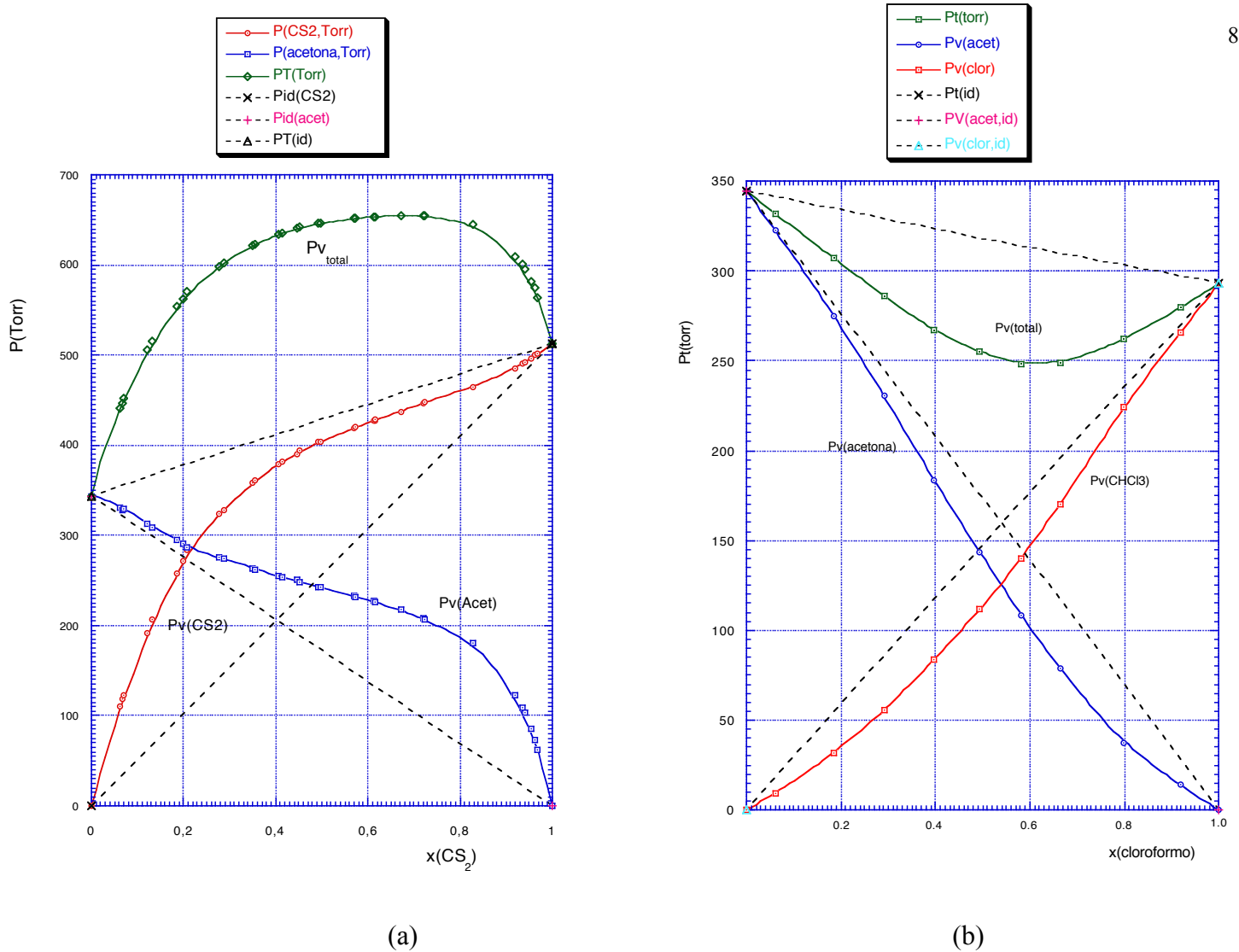


Figura 4. Diagrames pressió-composició. (a) acetona-disulfur de carboni (b) acetona-cloroform.

Línies discontinúes: comportament ideal. Línies contínues: comportament real.

Vegem ara com es poden ajustar les expressions desenvolupades prèviament per tenir en compte les desviacions del comportament ideal. Veurem que introduint el concepte d'activitat (coeficient), les expressions deduïdes per a dissolucions ideals es mantenen formalment iguals. El pas següent és definir aquestes magnituds i com es mesuren.

Una dissolució ideal es caracteritza perquè segueix la llei de Raoult, $P_A = P_A^* x_A$.

Quan la dissolució és real (es desvia de la llei de Raoult), podem mantenir la forma d'aquesta última equació escrivint: $P_A = P_A^* a_A$.

Això no és més que una definició d'activitat; si volem que el concepte siga útil cal relacionar-lo amb la composició vertadera de la dissolució.

Com que l'equació anterior és vàlida per a dissolucions ideals i reals, es pot concloure que:

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

No hi ha res de misteriós en la definició; es pot determinar experimentalment de forma senzilla mesurant la pressió de vapor de la dissolució.

Atès que tots els dissolvents compleixen la llei de Raoult –molt millor com més pròxima a zero és la concentració de solut–, l'activitat del dissolvent tendeix a la fracció molar quan $x_A \rightarrow 1$.

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

Una forma convenient d'expressar aquesta convergència o divergència de la idealitat és mitjançant la introducció del coeficient d'activitat, γ , que per definició és:

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

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

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

que utilitzarem més endavant per a obtenir valors numèrics de γ .

- a) desviacions positives $\gamma_i > 1$ $P_A(\text{real}) > P_A \text{ ideal}$
- b) desviacions negatives $\gamma_i < 1$ $P_A(\text{real}) < P_A \text{ ideal}$

5. Diagrames de fase de dissolucions reals. Azeòtrops

En el cas de les desviacions positives, que és el cas de la pràctica que realitzarem al laboratori, els diagrames P-x i T-x presenten un màxim i un mínim, respectivament, fet que té conseqüències importants en la destil·lació. Arriba un moment en què l'evaporació té lloc sense canvi en la composició: la mescla forma un azeòtrop. Una vegada assolida la composició azeotròpica, la destil·lació no pot separar els dos líquids, ja que el condensat reté la composició del líquid.

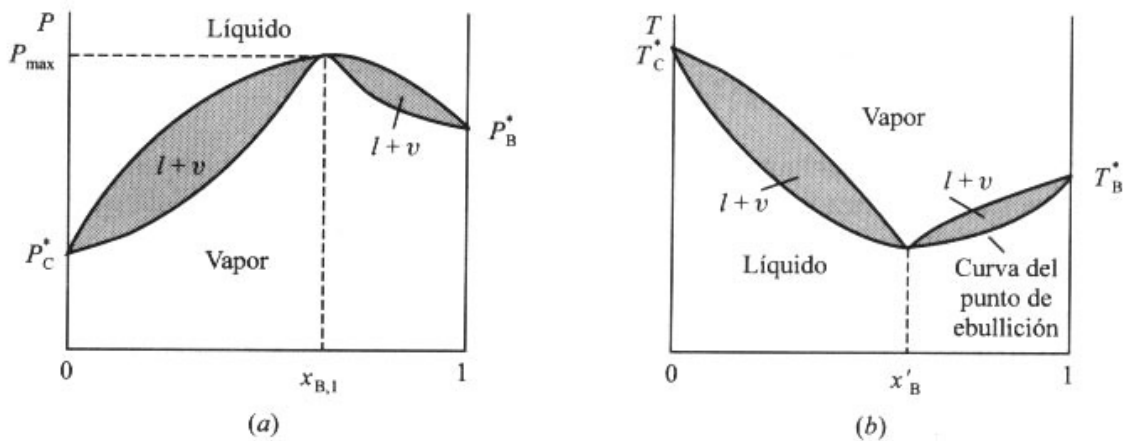


Figura 5. Desviació positiva de la llei de Raoult. (a) Diagrama P-x. (b) Diagrama T-x.

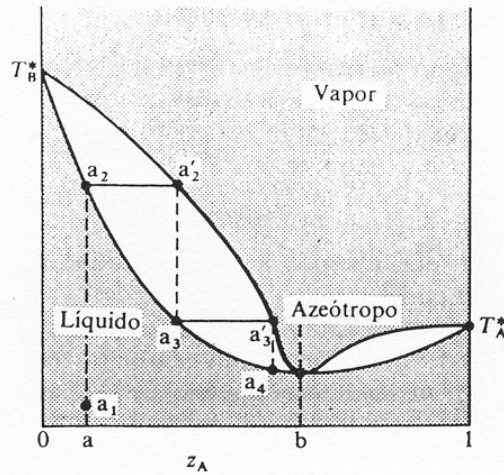


Figura 6. Azeòtrop de temperatura d'ebullició mínima. En fraccionar la mescla en a , el vapor en equilibri en la columna de fraccionament es desplaça cap a b .

Considerem un líquid inicial de composició a_1 i seguim els canvis que tenen lloc en el vapor que ascendeix per una columna de fraccionament. La mescla bull a a_2 i dona un vapor de composició a'_2 , que es condensa en la columna i forma un líquid de la mateixa composició (a_3). Aquest líquid arriba a l'equilibri amb el seu vapor (a'_3) que es condensa més amunt en el tub i dona un líquid de la mateixa composició (a_4). Quan s'assolirà la composició b , el vapor tindrà la mateixa composició que el líquid. L'evaporació té lloc sense canvi en la composició; l'ebullició es produeix a T constant i la composició del líquid i del vapor són iguals. $x_A^{az} = y_A^{az}$

6. Índex de refracció

És una propietat física del medi que ens informa de la relació entre la velocitat de la llum en el buit i aquesta velocitat en el medi. Per tant, dependrà de la densitat del medi (**composició**) i en el nostre cas la seua mesura ens servirà per a determinar la composició de la mescles líquides i condensades (vapor), mitjançant un calibratge previ.