

PRÀCTICA 6

Diagrama de fases: temperatura d'ebullició – composició d'una mescla líquida binària

Material	Productes
2 vials	Metanol
2 matrassos esfèrics de dues boques de 50 mL	Cloroform
3 taps de goma esmerilat	Acetona per a neteja
2 bases de suro	
4 comptagotes	
1 refractòmetre	
2 dispensadors de metanol i cloroform	
perles de vidre per a ebullició / 2 imants	
1 muntatge de destil·lació/1 agitador magnètic amb calefacció/1 termoparell NiCr-Ni/1 ordinador	

Objectius

1. Construir el diagrama de fases, temperatura d'ebullició-composició de la mescla metanol-cloroform.
2. Determinar la composició de la fase vapor (fracció molar) mitjançant l'índex de refracció.
3. Determinar la temperatura d'ebullició de les mescles binàries.
4. Caracteritzar el punt azeotrópic (composició azeotrópica) de la mescla binària.
5. Determinar coeficients d'activitat dels components purs i de les mescles binàries en fases líquida i vapor.

Fonaments teòrics

a) Conceptes

Com que construirem un diagrama de fases, començarem definint el concepte de **fase**: part homogènia d'un sistema. És a dir, part del sistema amb unes variables termodinàmiques intensives macroscòpiques (P , T , densitat, concentració...) que tenen el mateix valor en tota aquesta regió, són constants, no canvien. Així, doncs, un sistema heterogeni és el que està format per dues o més fases, del mateix component (substància pura) o de més d'un component (mescla).

Per tant, un **diagrama de fases** serà una representació gràfica que ens informa en quina fase o fases es troba un component o diversos en unes determinades condicions (P , T ...). Els diagrames poden representar valors de pressió-temperatura (un component) o poden ser pressió-composició a $T=ct$ o temperatura-composició a $P=ct$ per al cas de mescles de dos o més components (binàries, ternàries, etc.).

Un tipus particular de mescla és una **dissolució**: mescla homogènia de dues o més substàncies (components). Les dissolucions es poden classificar de moltes maneres, però des d'un punt de vista termodinàmic, i atenent les interaccions entre els components, les dissolucions poden ser ideals o reals (no ideals).

En aquesta pràctica, ens centrarem en dissolucions binàries (dos components A i B) líquides i en l'estudi de l'equilibri líquid-vapor (dues fases).

b) Dissolucions ideals: lleis, equilibri L–V, diagrames.

Una dissolució és ideal quan les molècules de les distintes espècies són tan semblants les unes a les altres que les molècules d'un dels components poden substituir les de l'altre sense que hi haja una variació de l'estructura espacial de la dissolució ni de l'energia de les interaccions intermoleculars. En altres paraules, les interaccions A–A, B–B o A–B són de la mateixa intensitat.

Termodinàmicament parlant, quan els components purs passen a formar una dissolució ideal, les variables de mescla valdran la diferència entre el valor de la magnitud en la dissolució i la dels components purs. Així:

$\Delta V_M = 0$ no hi ha canvi de volum en formar-se la dissolució, ja que no en canvia l'estructura espacial.

$\Delta U_M = 0$ no canvia l'energia de les interaccions en formar-se la dissolució.

$\Delta H_M = 0$ no hi ha calor de mescla a P ct: ni absorbeix ni desprèn calor.

$\Delta S_M > 0$ augmenta el desordre.

$\Delta G_M < 0$ la formació de la dissolució és espontània.

Una dissolució ideal es caracteritza perquè segueix la **lleï de Raoult**:

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

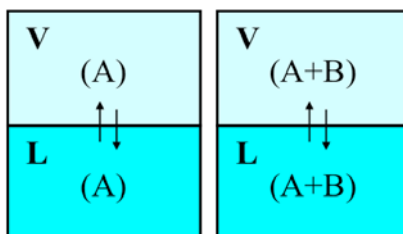
on $i=A,B$. La llei de Raoult ens proporciona la pressió de vapor d'un component i (pressió parcial, P_i) en la dissolució en funció de la pressió de vapor del component pur (P_i^0) i de la fracció molar del component en la dissolució (x_i^L) (a $T_{eb} = ct$).

D'altra banda, la **lleï de Dalton** per a mescles de gasos ideals ens proporciona la pressió parcial de cada component gas (P_i) en la mescla gasosa en funció de la fracció molar del component en la mescla gasosa o vapor (x_i^V) i la pressió total dels gasos (P_T):

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

Combinant les equacions (1) i (2) es pot conèixer la composició del vapor sabent la del líquid o viceversa, ja que ambdues no han de ser necessàriament iguals.

L'**equilibri líquid–vapor** (L–V) es pot representar per a una substància pura i per a una dissolució líquida binària en un sistema tancat així:



En el cas que ens ocupa, el **diagrama de fases** temperatura d'ebullició-composició ($T_{eb}-x$) d'una mescla binària de líquids (a $P=ct$) mostra les composicions de les fases líquida i vapor de la mescla en funció de la temperatura d'ebullició. Aquests diagrames són necessaris quan es vol separar ambdós líquids per destil·lació fraccionada. En la figura 1 es mostra el diagrama de fases d'una dissolució ideal. En un experiment de

destil·lació a pressió constant es calfa la dissolució, s'extrau vapor i es condensa. El líquid condensat és més ric en el component més volàtil que el líquid original. La destil·lació fraccionada repeteix el cicle d'ebullició i condensació diverses vegades fins a obtenir el component pur.

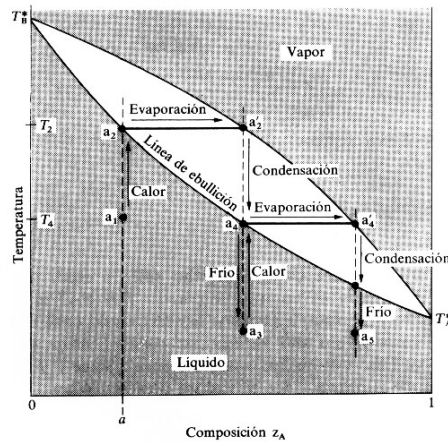


Figura 1. Diagrama de fases (líquid-vapor) temperatura enfront de composició corresponent a una mescla ideal amb A més volàtil que B.

c) Dissolucions reals (no ideals): lleis, equilibri L-V, diagrames.

Una dissolució real és la que no obeeix un comportament ideal, és a dir, no compleix la llei de Raoult i se'n desvia positivament o negativament perquè les interaccions entre els components no són de la mateixa intensitat, són desfavorables o favorables.

En aquests casos, cal modificar la llei de Raoult amb un coeficient d'activitat (γ_i) que done compte de les interaccions:

$$P_i = P_i^0 x_i^L \gamma_i \quad (3)$$

Combinant les equacions (2) i (3), s'obté l'expressió del coeficient d'activitat:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 x_i^L} = \frac{P_T x_i^V}{P_i^0 x_i^L} \quad (4)$$

Les dissolucions reals poden tenir:

c.1) Desviació positiva de la llei de Raoult

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

És a dir, el procés de mescla no és espontani (si $\Delta G^{\text{real}} > 0$). Les interaccions A-B són menors que les A-A i B-B, per tant, les molècules escapen més fàcilment del líquid (dissolució) a la fase vapor i les pressions parcials són més elevades que les pressions que prediu la llei de Raoult. A més a més, $\Delta H_M > 0$ i $\Delta V_M > 0$.

c.2) Desviació negativa de la llei de Raoult

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

És a dir, el procés de mescla és espontani i per això la dissolució líquida és estable. Les interaccions A-B són majors que les interaccions A-A i B-B, i per tant les molècules escapen més difícilment del líquid (dissolució) a la fase vapor i les pressions parcials són més baixes que les pressions que prediu la llei de Raoult. A més a més, $\Delta H_M < 0$ i $\Delta V_M < 0$.

En el cas que ens ocupa, la dissolució és real i amb desviació positiva, per això els diagrames de fases presenten un màxim en la corba P enfront de x en el diagrama de fases pressió-composició a temperatura constant, fig. 2(a), o un mínim en el diagrama de fases T-x a pressió constant, fig. 2(b). (Al contrari, una desviació negativa de la llei de Raoult dóna un mínim en el diagrama P-x o un màxim en el diagrama T-x.)

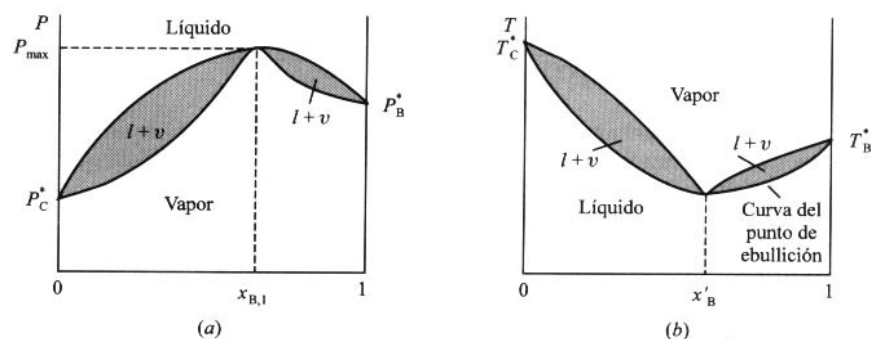


Figura 2. (a) Diagrama de fases líquid-vapor, pressió enfront de composició, amb un màxim. (b) El diagrama corresponent de temperatura enfront de composició, amb el seu mínim.

La destil·lació fraccionada d'aquestes dissolucions dóna una mescla amb una composició que correspon al màxim o mínim de la corba, on l'evaporació té lloc sense canvi de composició. Aquesta mescla s'anomena **azeòtrop** (del grec 'ebullició sense canvi'). Una vegada assolida la composició azeotròpica, la destil·lació no pot separar ambdós líquids purs. Només obtindrem A pur i azeòtrop o B pur i azeòtrop. En el punt azeotròpic es compleix que: $x_i^L = x_i^V$. Exemple: etanol-aigua (etanol del 96% v/v).

d) Determinació de la composició: a partir d'una propietat física.

Com determinarem la composició de les nostres dissolucions per construir el diagrama de fases? Ho farem mesurant una magnitud física de la dissolució: l'índex de refracció, n. L'**índex de refracció** ($n=c/c'$) es defineix com la relació entre la velocitat de la llum en el buit ($c=\text{constant}$) i la velocitat de la llum en el medi o dissolució (c'), la qual depèn de la composició d'aquest medi.

Procediment experimental

Abans de començar l'experiència connecteu el refractòmetre i el bany termostàtic a 20 °C (si n'hi ha), la bomba d'aigua per a refrigerar les columnes i l'equip Cobra (ordinador i potenciòmetre).

NO useu aigua en tota l'experiència.

PRECAUCIONS EN EL MANEIG DEL REFRACTÒMETRE

La superfície del refractòmetre s'ha de netejar i assecar abans de cada mesurament.
No utilitzeu substàncies o objectes agressius: poden ratllar la superfície del refractòmetre.
No ha d'haver-hi bombolles dins el prisma.

1. Anoteu la pressió atmosfèrica (del laboratori).
2. Mesureu l'índex de refracció d'una substància pura.

Poseu amb un comptagotes unes quantes gotes de metanol pur sobre la superfície del prisma del refractòmetre i anoteu-ne l'índex de refracció.

3. Determineu la temperatura d'ebullició d'un component pur i calibreu la unitat de temperatura.

Introduïu 20 mL de metanol pur en un matràs redó de 50 mL amb 6 ó 7 perles d'ebullició i l'imant.

Col·loqueu el matràs en el muntatge de reflux amb la sonda de temperatura. Poseu la placa calefactora i l'agitació en marxa (**agitació moderada i que l'imant no toque el termoparell**). Obriu el programa "Measure" i inicieu la mesura. Quan la temperatura es mantinga constant durant almenys un quadrant, calibreu.

Retireu el matràs de fons redó de l'aparell de destil·lació, lleueu la sonda de temperatura i refredeu en el bany amb els taps de goma posats. Quan no estiga calent, aboqueu el contingut al bidó de residus i recolliu les perles i l'imant.

4. Construïu el diagrama temperatura d'ebullició–composició

Prepareu successivament dins el matràs de dues boques (amb perles d'ebullició i imant) les dissolucions metanol-cloroform indicades en la taula:

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

Amb cadascuna de les dissolucions es procedeix com segueix:

- 4.1. Mesureu l'índex de refracció de la dissolució (n_L).
- 4.2. Col·loqueu el matràs en el muntatge de reflux amb la sonda de temperatura. Poseu la placa calefactora i l'agitació en marxa i inicieu la mesura en el programa "Measure".

- 4.3. Quan la temperatura es mantinga constant durant almenys un quadrant, tanqueu la clau de tefló i extraieu unes quantes gotes del condensat amb la xeringa sense retirar l'agulla, recolliu-lo en un vial i refredeu-lo en el bany. Torneu a obrir la clau de tefló.
- 4.4. Acabeu la mesura en el programa, determineu la temperatura mitjana i anoteu-la.
- 4.5. Retireu el matràs de fons redó del muntatge, extraieu el tap amb la sonda de temperatura, col·loqueu-hi un altre tap i refrigereu en el bany. Quan no estiga calent, aboqueu-ho al bidó de residus.
- 4.6. Mesureu l'índex de refracció del condensat (n_V).
5. Mesureu l'índex de refracció del cloroform pur i la seua temperatura d'ebullició.

Resultats experimentals: presentació de les dades

Presenteu tabulades les magnituds experimentals mesurades: n_L , T_e i n_V .

Tractament i discussió de resultats

1. Calculeu les fraccions molars de cada component en les mescles líquides.

Dades:

	Metanol	Cloroform
d_{20}^20 (g·cm ⁻³)	0,7914	1,4832
n_{20}^{20}	1,3288	1,4459
M_r (g·mol ⁻¹)	32,04	119,32
T_{eb} (°C)	64,6	61,2

2. Construïu la corba de calibratge composició en funció de l'índex de refracció, $x_{\text{Metanol}}^L = f(n^L)$ de les dissolucions metanol – cloroform. Incloeu-hi els punts corresponents als components purs.
 3. Determineu les fraccions molars dels components en la fase gasosa a partir de la corba de calibratge anterior. Incloeu aquests resultats en la taula.
 4. Dibuixeu el diagrama temperatura d'ebullició-composició.
 5. Caracteritzeu el punt azeotròpic. En aquest punt, ambdues fases tenen la mateixa composició, $x_i^L = x_i^V$. Per tant, si representem la fracció molar d'una de les fases enfront de la fracció molar de l'altra, el punt azeotròpic ha d'estar situat en la recta que uneix els punts d'igual composició en ambdues fases. Aquesta gràfica es fa per a un dels components, per exemple el metanol. El punt azeotròpic serà aquell en què la corba obtinguda talla la recta que uneix els punts d'igual composició en ambdues fases.
- Busqueu en la bibliografia (www.chemnetbase.com) la T i x (metanol) de l'azeòtrop i compareu-los amb el resultat experimental.
6. Determineu els coeficients d'activitat del metanol, cloroform i les mescles a partir de l'equació (4).

Per a l'aplicació, preneu la pressió atmosfèrica del laboratori com a valor de la pressió total. També necessitem conèixer la pressió de vapor d'un component pur (P_i^0) en funció de la temperatura, que ve donada per l'**equació d'Antoine**:

$$\log P_i^0 = A - \frac{B}{C + T} \quad (5)$$

on P_i^0 està expressada en unitats hPa, T és la temperatura expressada en graus centígrads i A, B i C són constants característiques de cada component:

	A	B	C
Cloroform	7,07959	1170,966	226,232
Metanol	8,20591	1582,271	239,726