

Equilibrio de fases en sistemas binarios y ternarios

1. Equilibrio líquido-vapor

Desviaciones positivas y negativas de la ley de Raoult.

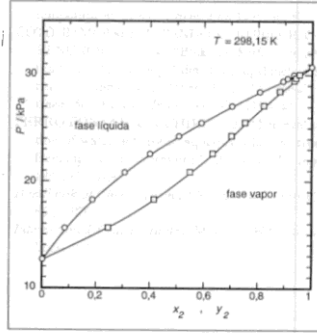


Diagrama de fases P-x del sistema benceno + acetona a 298,15 K.

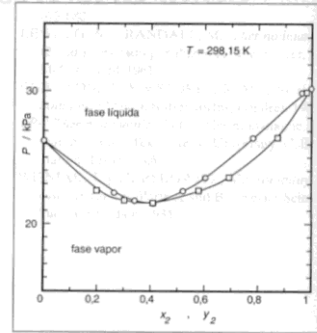


Diagrama de fases P-x del sistema cloroformo + acetona a 298,15 K.

Las desviaciones son debidas a factores de origen molecular.

Recordemos que, $P_i = P_i^* a_i = P_i^* x_i \gamma_i$

Desviaciones positivas. $a_i > x_i \rightarrow \gamma_i > 1 \quad \ln \gamma_i > 0$

Desviaciones negativas. $a_i < x_i \rightarrow \gamma_i < 1 \quad \ln \gamma_i < 0$

1.1 Ecuación de Duhem-Margules

En toda disolución binaria se cumple la ecuación de Gibbs-Duhem, que reordenada es:

$$x_1 \frac{d\mu_1}{dx_1} = -x_2 \frac{d\mu_2}{dx_1} = x_2 \frac{d\mu_2}{dx_2} \quad (T = \text{cte})$$

Sustituyendo cada potencial químico por su valor y derivando,

$$x_1 \frac{d \ln P_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln P_2}{dx_2} \quad \begin{array}{l} \text{Ecuación de Duhem-Margules} \\ T = \text{cte} \end{array}$$

Reordenando,

$$\frac{d \ln P_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln P_2}{d \ln x_2}$$

Y considerando una mezcla binaria ($dx_1 = -dx_2$):

$$\frac{dP_1}{dx_2} = - \frac{x_2}{x_1} \frac{P_1}{P_2} \frac{dP_2}{dx_2}$$

Como $P = P_1 + P_2$

$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{dP_1}{dx_2} + \frac{dP_2}{dx_2} = \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{P_1}{P_2} \right) \frac{dP_2}{dx_2}$$

Considerando que $P_1 = y_1 P$ y $P_2 = y_2 P$

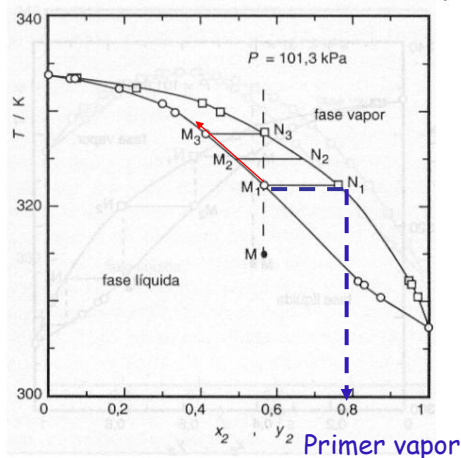
$$\frac{dP}{dx_2} = \left(1 - \frac{x_2(1-y_2)}{(1-x_2)y_2} \right) \frac{dP_2}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \frac{dP_2}{dx_2}$$

Por tanto, para una disolución en equilibrio con su vapor, el vapor se halla enriquecido, en comparación con el líquido, en aquel componente que al ser añadido al sistema produce un aumento de la presión total de vapor. (*Primera ley de Kononov*).

1.2 Mezclas binarias de líquidos separables por destilación

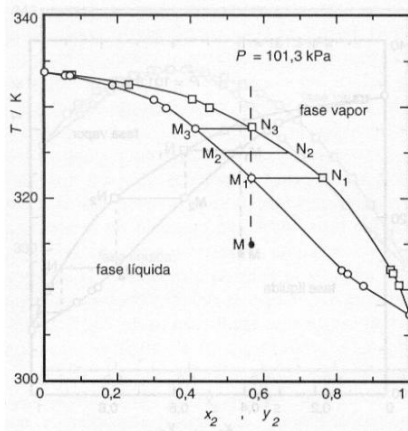
a) Destilación simple ($P = cte$)

Diagrama de fases del sistema cloroformo/dietiléter

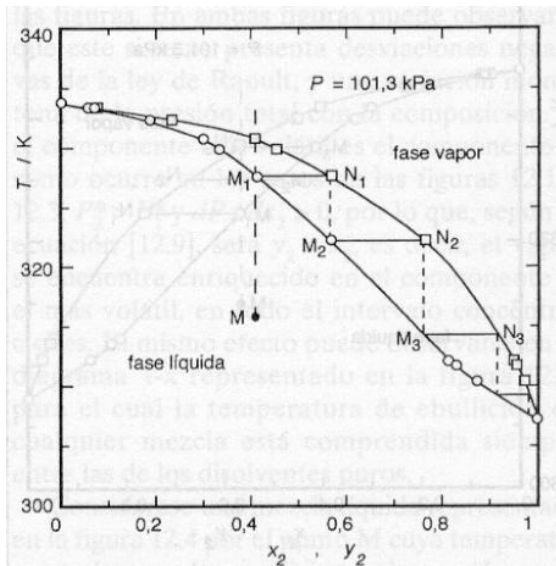


b) Destilación súbita

Técnica caracterizada porque la vaporización se realiza en un espacio cerrado, sin retirar el vapor formado y a presión constante.

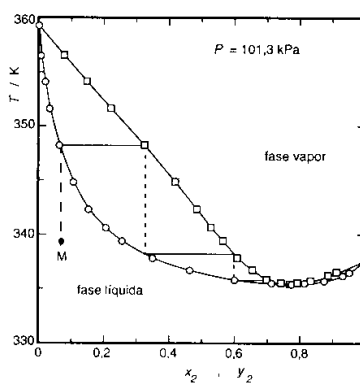
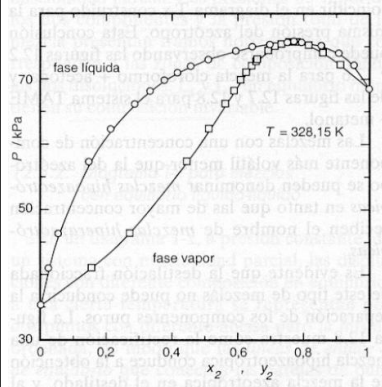


c) Destilación fraccionada



1.3 Azeótropos (líquidos completamente miscibles)

Las siguientes figuras muestran el diagrama P-x y T-x del sistema metanol/terc-amil metil éter.



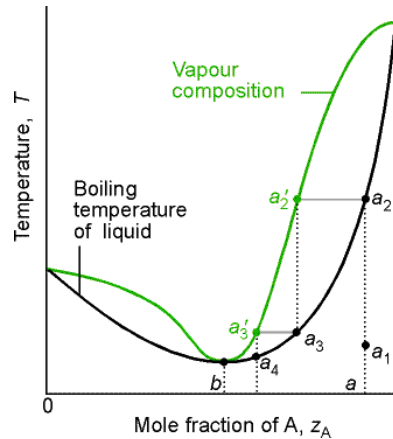
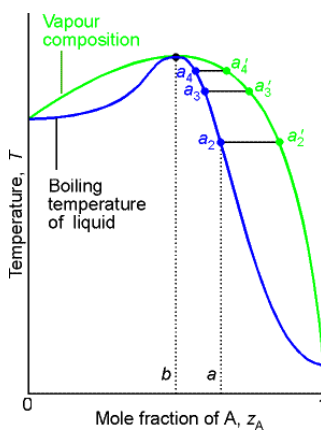
Punto azeotrópico. Se corresponde con el máximo o mínimo, en el que la curva de vaporización y condensación coinciden.

Segunda ley de Konovalov: "Los máximos o mínimos de las curvas de presión total de vapor o de la temperatura de ebullición corresponden a composiciones idénticas de las fases líquidas y vapor en equilibrio".

Matemáticamente.
$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{y_2 - x_2}{(1 - x_2)y_2} \frac{dP_2}{dx_2} = 0$$

como $\frac{dP_2}{dx_2} > 0 \rightarrow x_2 = y_2$

La destilación fraccionada en mezclas azeotrópicas no conduce a la separación de los componentes puros.



Ejemplos.

Azeótropos positivos (P-x presenta un máximo o T-x un mínimo) son característicos de mezclas cuyos componentes difieren apreciablemente en el tamaño de la molécula, forma o polaridad.

Etanol/agua. Composición 95,57% en alcohol

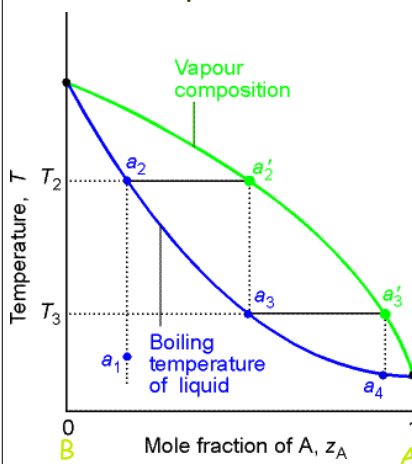
T. ebullición 78,15 °C

Presión atmosférica

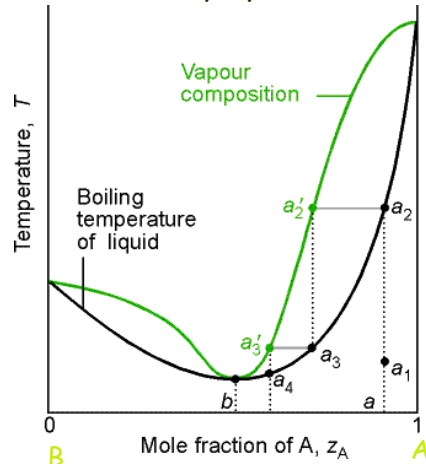
Azeótropos negativos (P-x presenta un mínimo o T-x un máximo) son característicos de mezclas en la que un componente tiene carácter ácido y el otro básico (anilina/ácido fórmico), mezclas con un componente orgánico clorado y el otro oxigenado (éster/acetona) o en mezclas de agua y ácidos inorgánicos volátiles ($\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$).

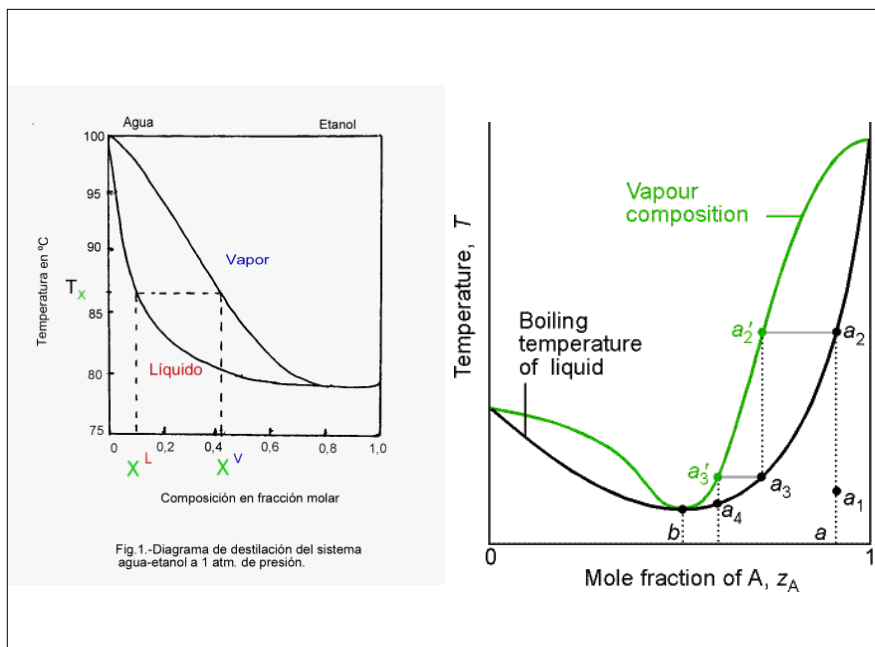
Resumiendo.

Sin azeótropo



Con azeótropo positivo

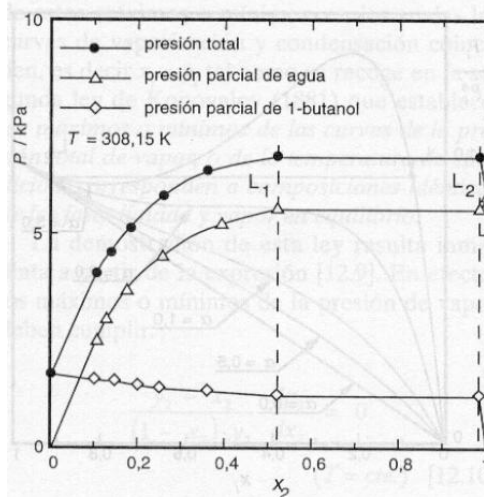




2. Equilibrio líquido-líquido

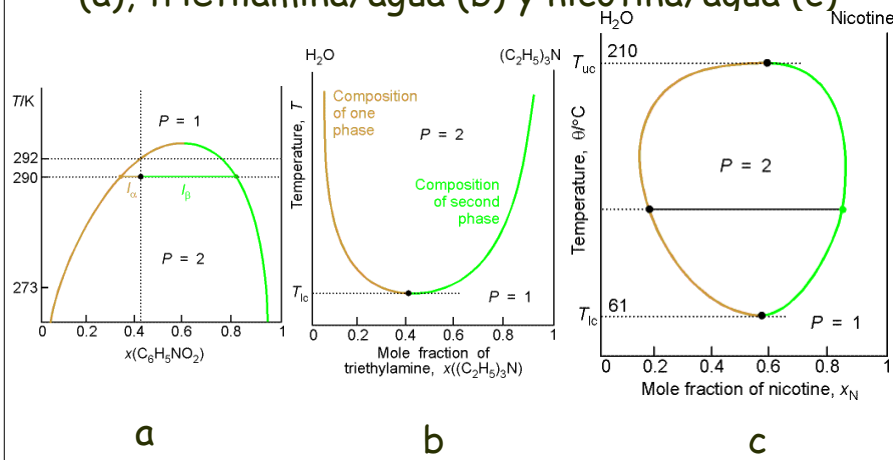
2.1 Líquidos parcialmente miscibles

Diagrama P-x de
1-butanol/agua



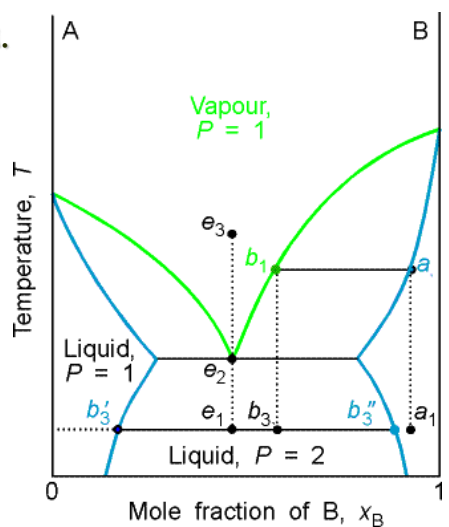
2.1.1 Diagrama de mezclas con equilibrio líquido-líquido

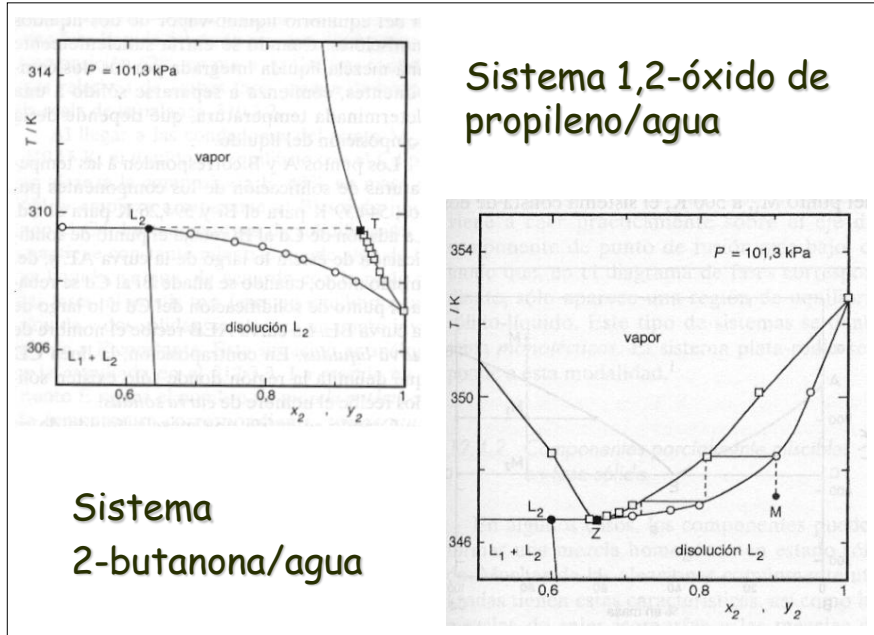
Diagrama T-x del sistema hexano/nitrobenceno (a), trietilamina/agua (b) y nicotina/agua (c)



2.1.2 Diagrama líquido-vapor de mezclas parcialmente miscibles

Sistema 1-butanol/agua.





2.2 Líquidos totalmente inmiscibles

Debido a la inmiscibilidad:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* + P_2^* \quad \frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1^*}{P_2^*}$$

La presión de vapor de la mezcla no depende de la composición. Así, la ebullición se produce siempre a la misma temperatura.

Un líquido poco volátil puede ser vaporizado a una temperatura inferior a la de ebullición. Esta es la base de la *Destilación con arrastre de vapor*, que se utiliza para separar y purificar sustancias orgánicas inmiscibles con el agua y cuyo punto de ebullición está por encima de la temperatura de descomposición.

Destilación con arrastre de vapor

Temperatura ebullición anilina 457,55 K

En la destilación por arrastre de vapor 371,55 K

A esta temperatura $P_{\text{anilina}} + P_{\text{agua}} = 1 \text{ atm}$

La composición del destilado será: $\frac{y_{\text{anilina}}}{y_{\text{agua}}} = \frac{P_{\text{anilina}}^*}{P_{\text{agua}}^*}$



3. Equilibrio sólido-líquido

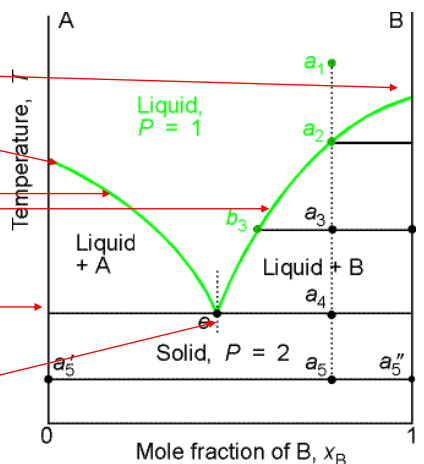
3.1 Componentes miscibles en fase líquida e inmiscibles en fase sólida

Temperatura solidificación de los componentes puros

Curva liquidus

Curva solidus

Eutético



3.2 Componentes totalmente miscibles en fase sólida

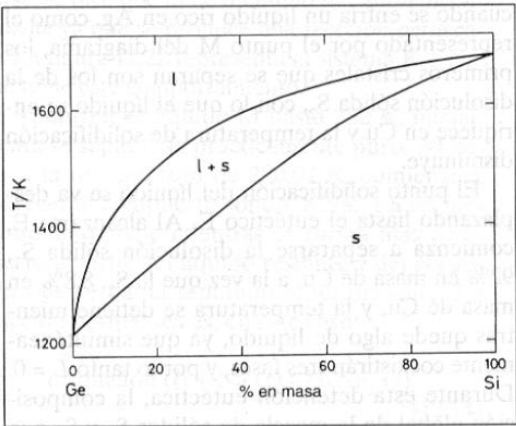


Diagrama de fases del sistema Germanio/Silicio

3.3 Componentes parcialmente miscibles en fase sólida

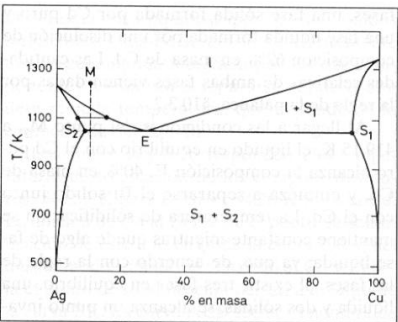
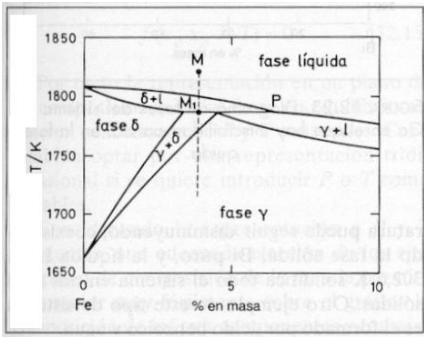


Diagrama de fases del sistema Hierro/Níquel

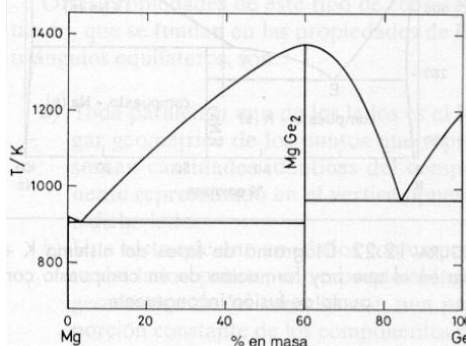
Diagrama de fases del sistema Plata/Cobre



3.4 Formación de compuestos

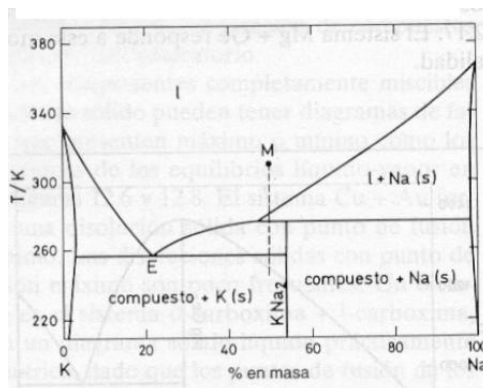
- Formación de un compuesto con punto de fusión congruente (el sólido formado puede estar en equilibrio con el líquido).

Diagrama de fases del sistema
Magnesio/Germanio



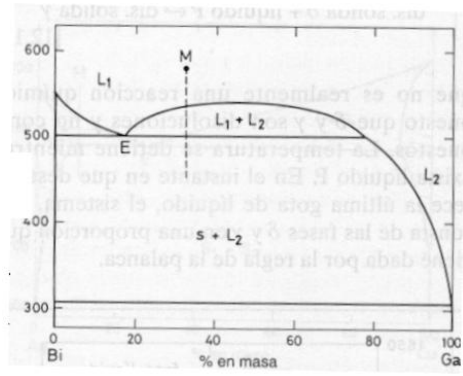
- Formación de un compuesto con punto de fusión incongruente (el sólido formado no es lo suficientemente estable para llegar a fundir sin descomponerse).

Diagrama de fases del
sistema Potasio/Sodio



3.5 Miscibilidad parcial en fase líquida

Diagrama de fases del sistema Bismuto/Galio

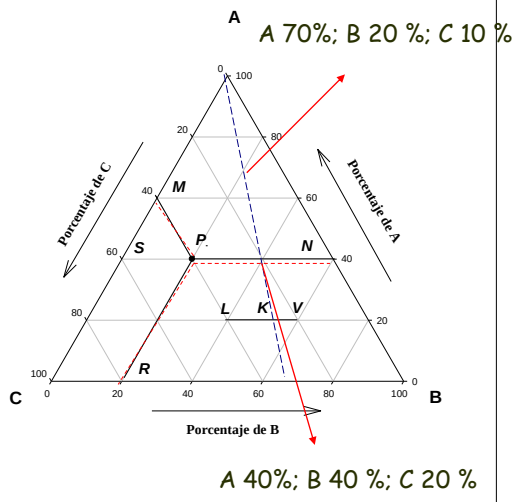


3.6 Inmiscibilidad total de líquidos y sólidos

4. Diagramas Ternarios

Consideramos exclusivamente representaciones a P y T constantes.

Si desde un punto P, interior de un triángulo equilátero, se trazan tres paralelas a sus lados, la suma de los segmentos desde P hasta cada uno de los lados es constante e igual a la longitud de los lados.



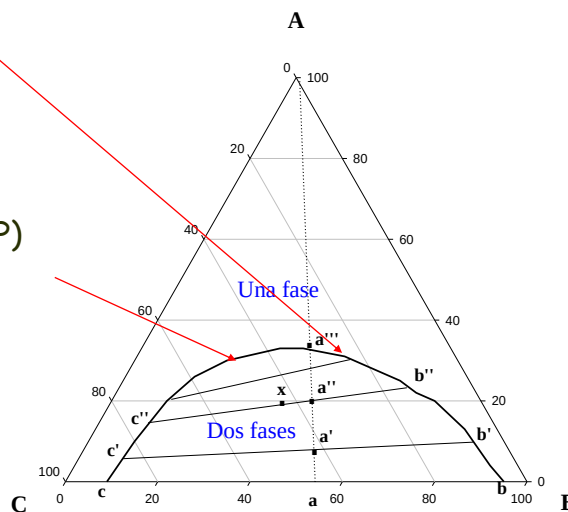
Otras propiedades

- Toda paralela a uno de los lados es el lugar geométrico de los puntos que representan cantidades idénticas del componente representado en el vértice opuesto a dicho lado.
- Una recta que une un vértice con un punto del lado opuesto, corresponde al lugar geométrico de las mezclas con una proporción constante de los componentes representados en los otros dos vértices.
- Si L y V representan dos mezclas cualesquiera de los tres componentes, la mezcla resultante, cuyo punto representativo, K, se halla sobre la recta que une L y V, tiene una composición que se determina aplicando la regla de la palanca.

4.1 Equilibrio líquido-líquido

Curva binodal. Representa la curva de solubilidad

Punto de pliegue (P) o punto crítico.



Tipos de diagramas líquido-líquido

