

Soluciones de Dos Componentes Volátiles (Ideales)

Química I - ITBA

No electrolitos porque ambos son volátiles.

Los dos componentes están en la fase líquida y en la fase gaseosa.

Cuando se llega al equilibrio se tiene presión de vapor de ambos componentes.

Si las fuerzas intermoleculares son similares, se cumple la **ley de Raoult** y se tiene una **solución ideal**, para toda concentración.

$$p_1 = x_1 p_1^0 \qquad p_2 = x_2 p_2^0$$

p_i : presión parcial

p_i^0 : presión parcial del componente puro

x_i : fracción molar en la fase líquida

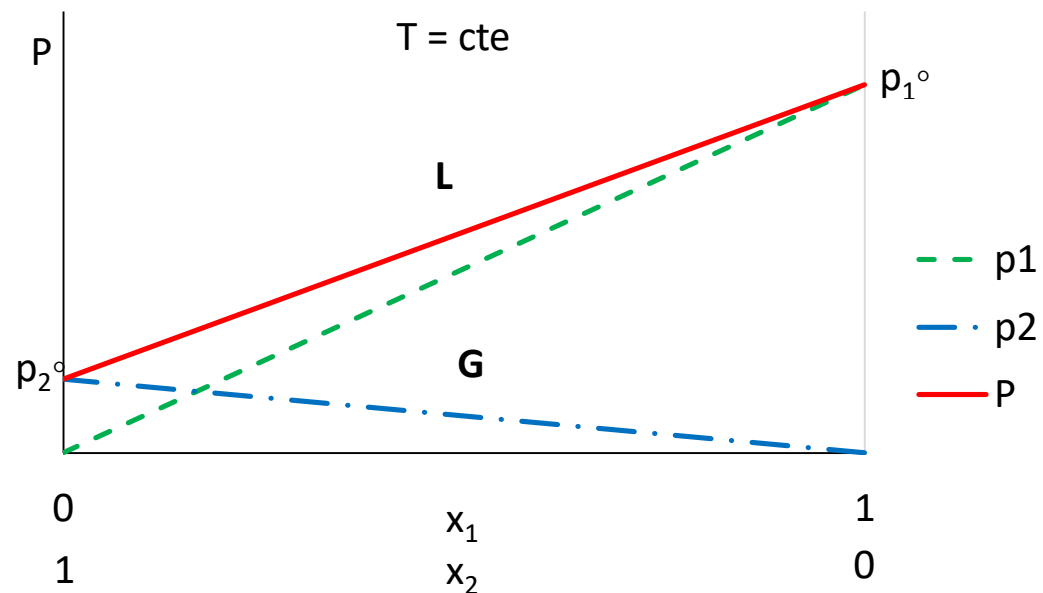
$$P = p_1 + p_2$$

P: presión total

$$P = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0$$

$$P = x_1 p_1^0 + (1 - x_1) p_2^0$$

$$P = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) x_1 \quad \text{a } T = \text{cte}$$



Si para cada composición se suma $p_1 + p_2$, se obtiene P.

Podemos observar que la presión del componente 1 cuando su fracción molar es 1 (está puro), es mayor que la presión del componente 2 cuando está puro. Por lo tanto 1 es más volátil que 2.

Si $P_{\text{ext}} = P$, la temperatura es la temperatura de ebullición, se tiene el equilibrio líquido - vapor, se está sobre la recta. Si $P_{\text{ext}} > P$, se tiene líquido. Si $P_{\text{ext}} < P$, se tiene vapor.

Las presiones de vapor de los componentes puros dependen de las fuerzas intermoleculares. El que tenga mayor presión de vapor será el más volátil y su temperatura de ebullición será menor.

$$p_1 = y_1 P$$

$$p_2 = y_2 P$$

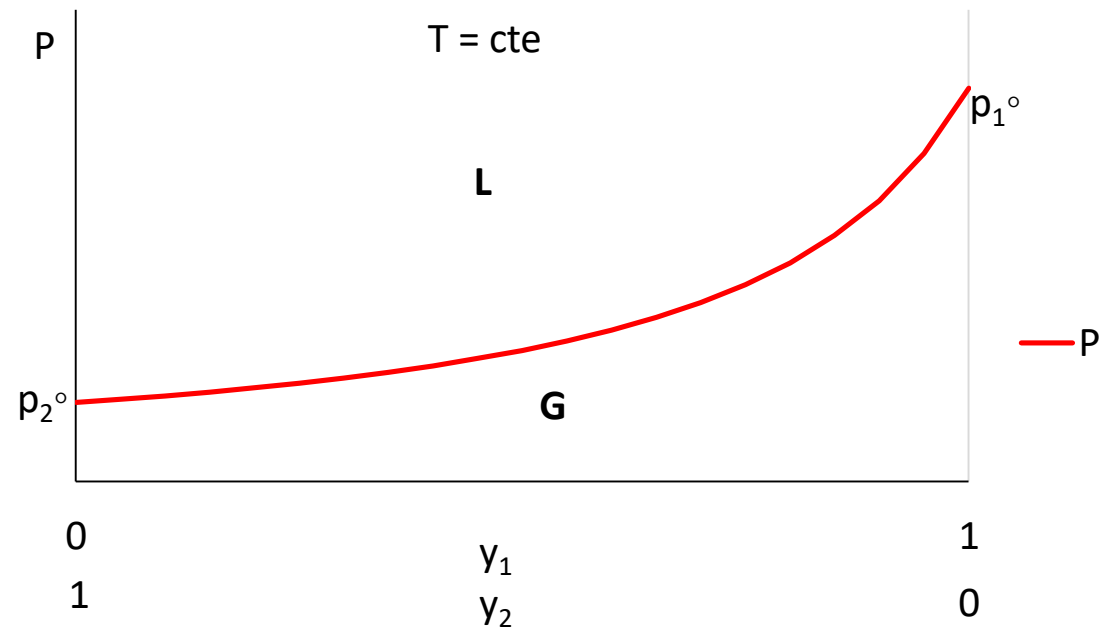
Ley de Dalton

y_i : fracción molar en la fase vapor

$$p_1 = x_1 p_1^0 = y_1 P$$

$$p_2 = x_2 p_2^0 = y_2 P$$

Se puede obtener la expresión matemática de P en función de y_1 a $T = \text{cte}$ (está en el apunte).



El diagrama de P vs x_1 no puede usarse si hay solamente vapor. El de P vs y_1 no puede usarse si hay solamente líquido.

Se define **fracción molar total o global**:

$$X_1 = \frac{n_1^L + n_1^G}{n_1^L + n_1^G + n_2^L + n_2^G} \quad X_2 = \frac{n_2^L + n_2^G}{n_1^L + n_1^G + n_2^L + n_2^G} \quad X_1 + X_2 = 1$$

Para un sistema $X_1 = \text{cte}$ y $X_2 = \text{cte}$ porque la suma de moles de cada componente no varía, sólo cambia si están en fase líquida o gaseosa.

Si en el sistema hay sólo líquido, $X_1 = x_1$. Si hay sólo vapor, $X_1 = y_1$.

Sumando los dos diagramas anteriores, en función de la fracción molar total:

La línea superior corresponde a la presión total del sistema en función de x_1 .

La línea inferior corresponde a la presión total del sistema en función de y_1 .

La fase vapor tiene una fracción molar de 1 mayor que la fase líquida, ya que éste es el componente más volátil.

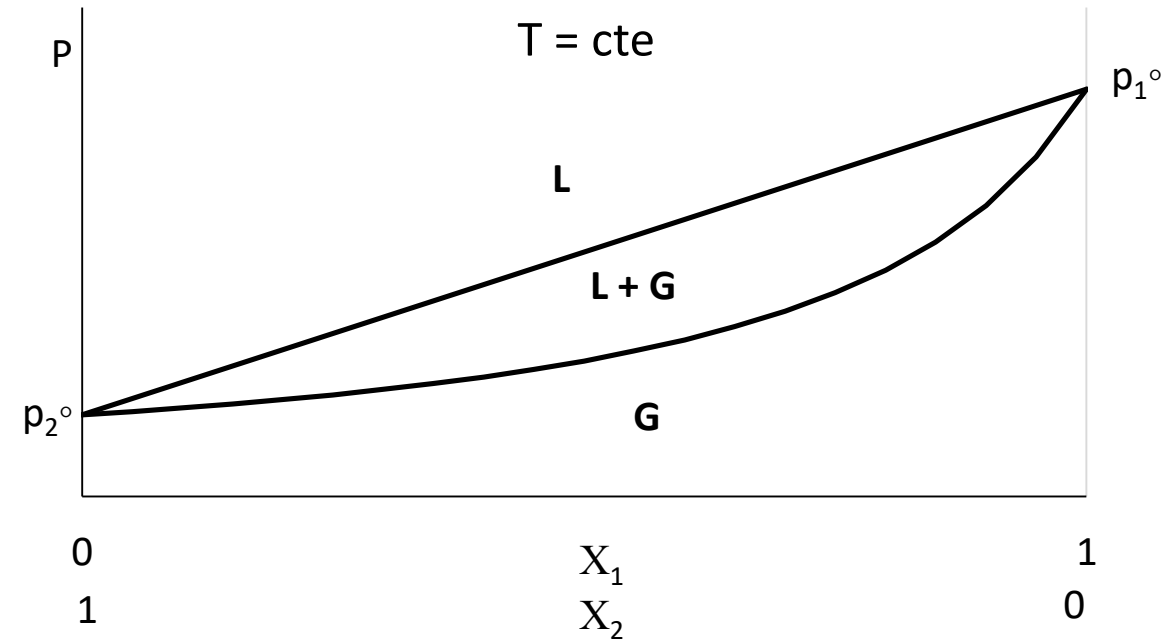
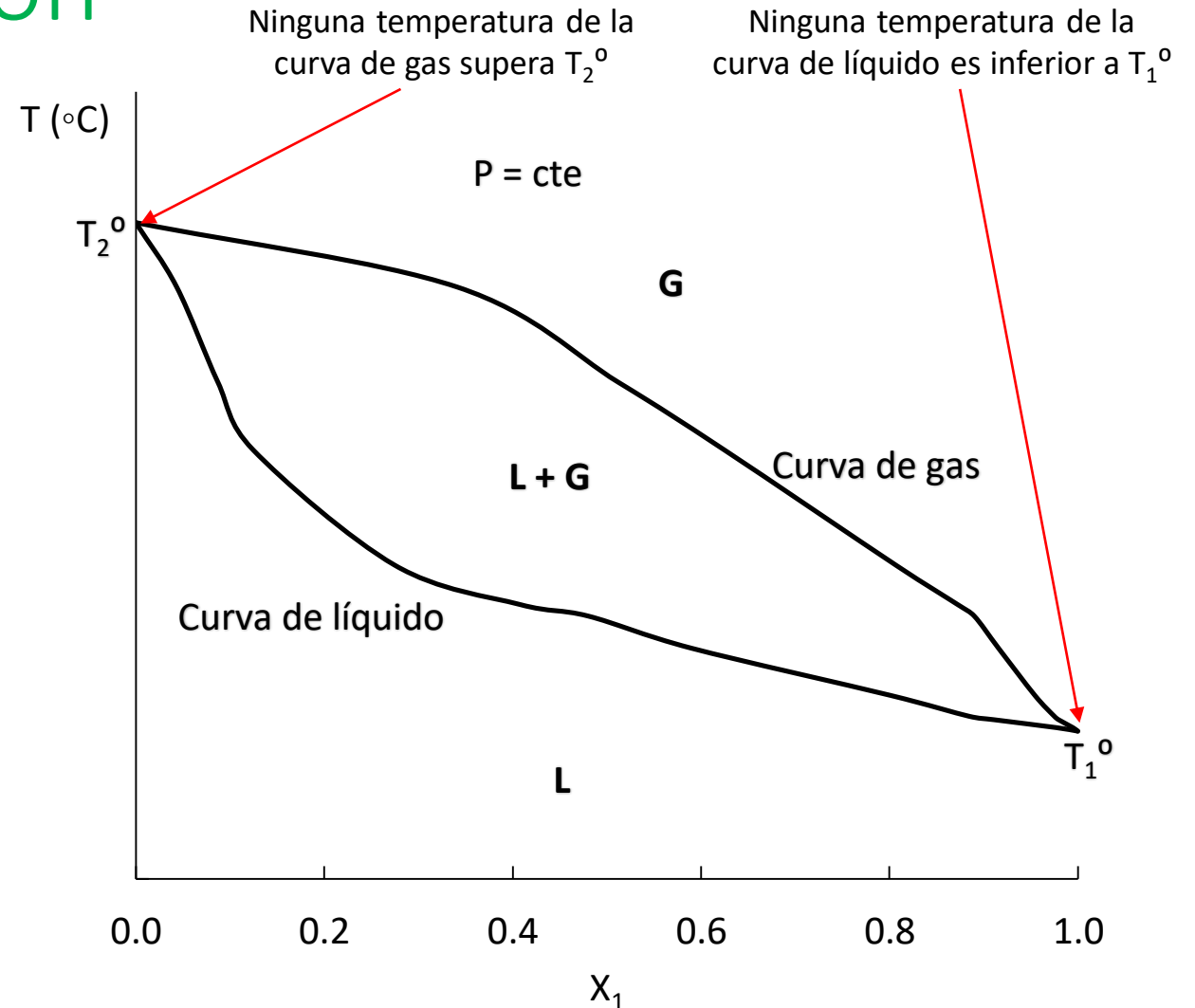


Diagrama de destilación

En la práctica se trabaja a $P = \text{cte}$ variando la temperatura. De esta manera se pueden separar los componentes de una mezcla donde ambos son volátiles, siempre y cuando sus puntos de ebullición no sean muy similares.



El componente puro que tenía menor presión de vapor es el que tiene mayor **temperatura de ebullición** y viceversa.

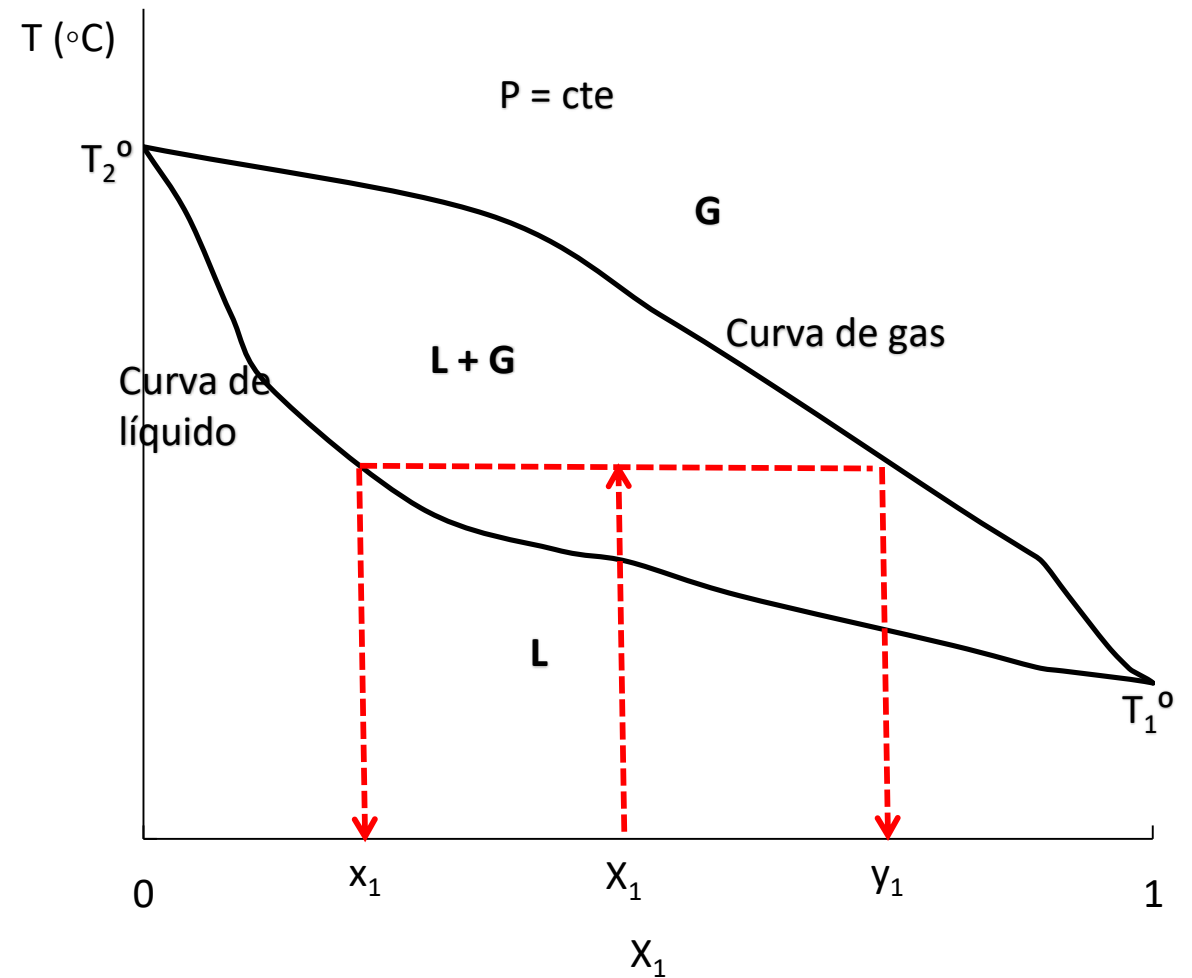
Sobre y dentro de las curvas hay **equilibrio líquido - vapor**. En realidad, entre las curvas no hay nada, todo está sobre las curvas, porque existen dos fases, una en cada curva. Por encima de la **curva de gas**, se tiene solamente **gas** y por debajo de la **curva de líquido** se tiene sólo **líquido**.

Si se tiene una mezcla líquida de una determinada composición ($x_i = X_i$) y se empieza a calentar, al llegar a la curva de líquido aparece la primera burbuja de vapor. Ésta es la **temperatura de burbuja**. Si se sigue calentando, cada vez se tendrá más cantidad de vapor y menos cantidad de líquido. Así, hasta llegar a la curva de gas, donde queda solamente la última gota de líquido. Ésta es la **temperatura de rocío**. A mayores temperaturas se tendrá toda la mezcla en fase vapor ($y_i = X_i$).

Si se **varía la presión**, cambiará el diagrama de destilación. Si la presión aumenta, aumentarán los puntos de ebullición, porque se necesitará mayor temperatura para que la presión de vapor alcance la presión externa, y así la curva se encontrará a mayores temperaturas.

Cuando se tiene un equilibrio de líquido y vapor, para conocer la **composición de cada fase**, habrá que moverse a $T = \text{cte}$ hasta alcanzar la curva de líquido (porque ahí está todo el líquido) y se conocerá x_i y hasta la curva de gas (porque ahí está todo el gas) para conocer y_i .

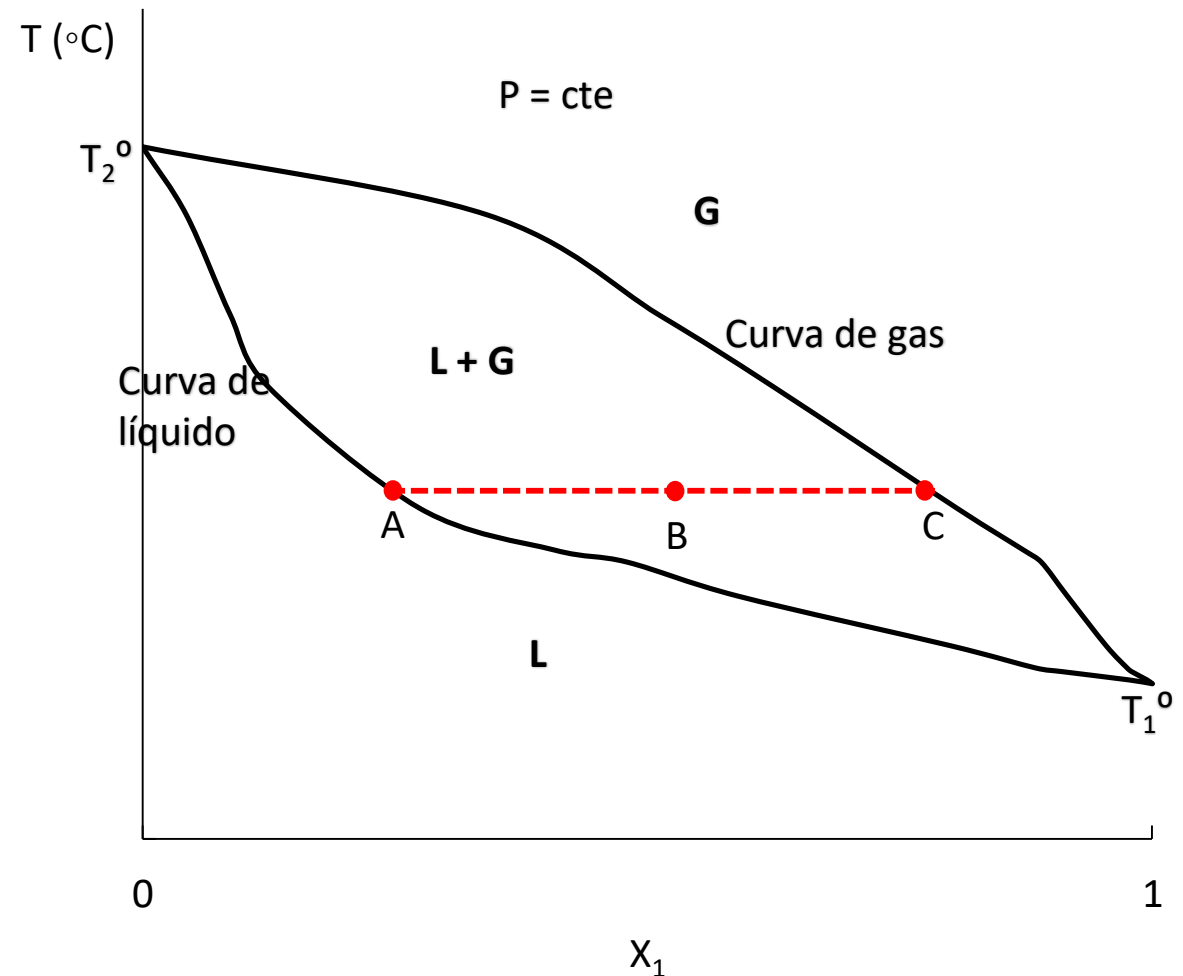
La fase vapor es más rica en el componente **más volátil** y la fase líquida en el **menos volátil**.



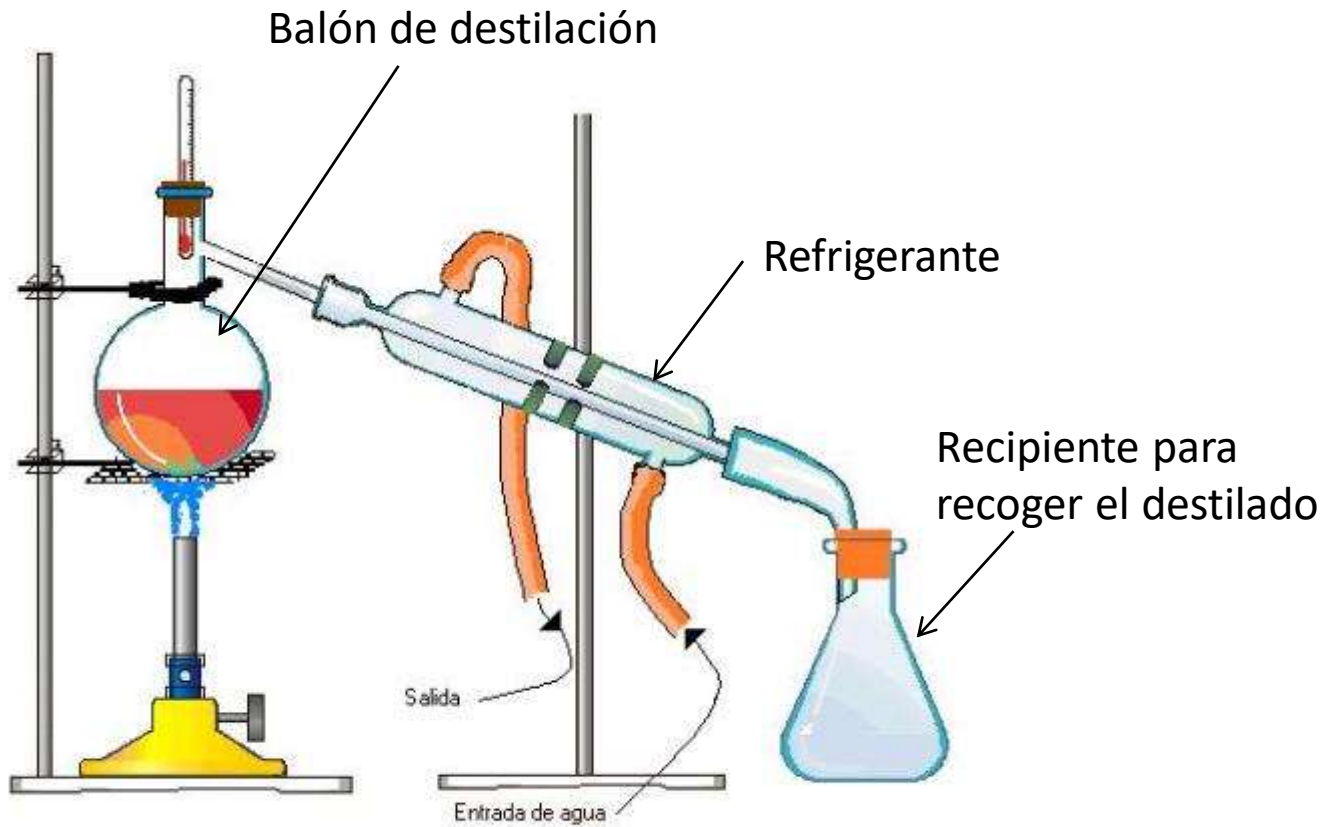
Regla de la palanca inversa: permite conocer la relación entre la cantidad de moles o la masa, según el diagrama, de cada fase y la cantidad total de la mezcla

$$AB / AC = n_G / n_{TOT}$$

$$BC / AC = n_L / n_{TOT}$$



Destilación simple



En la destilación simple a medida que se va obteniendo condensado, habría que volver a destilar, no es simple ni económico. La destilación simple se usa para separar un solvente de sustancias sólidas disueltas.

Destilación fraccionada

Si se tienen dos sustancias volátiles, se separan por destilación fraccionada. Se emplea una columna donde sobre cada superficie condensa vapor, es como una sucesión de destilaciones simples. De esta manera, el condensado está muy concentrado en el componente más volátil.

Cuanto más cercanos sean los puntos de ebullición de los componentes puros, más alta tendrá que ser la columna.

Columna de fraccionamiento

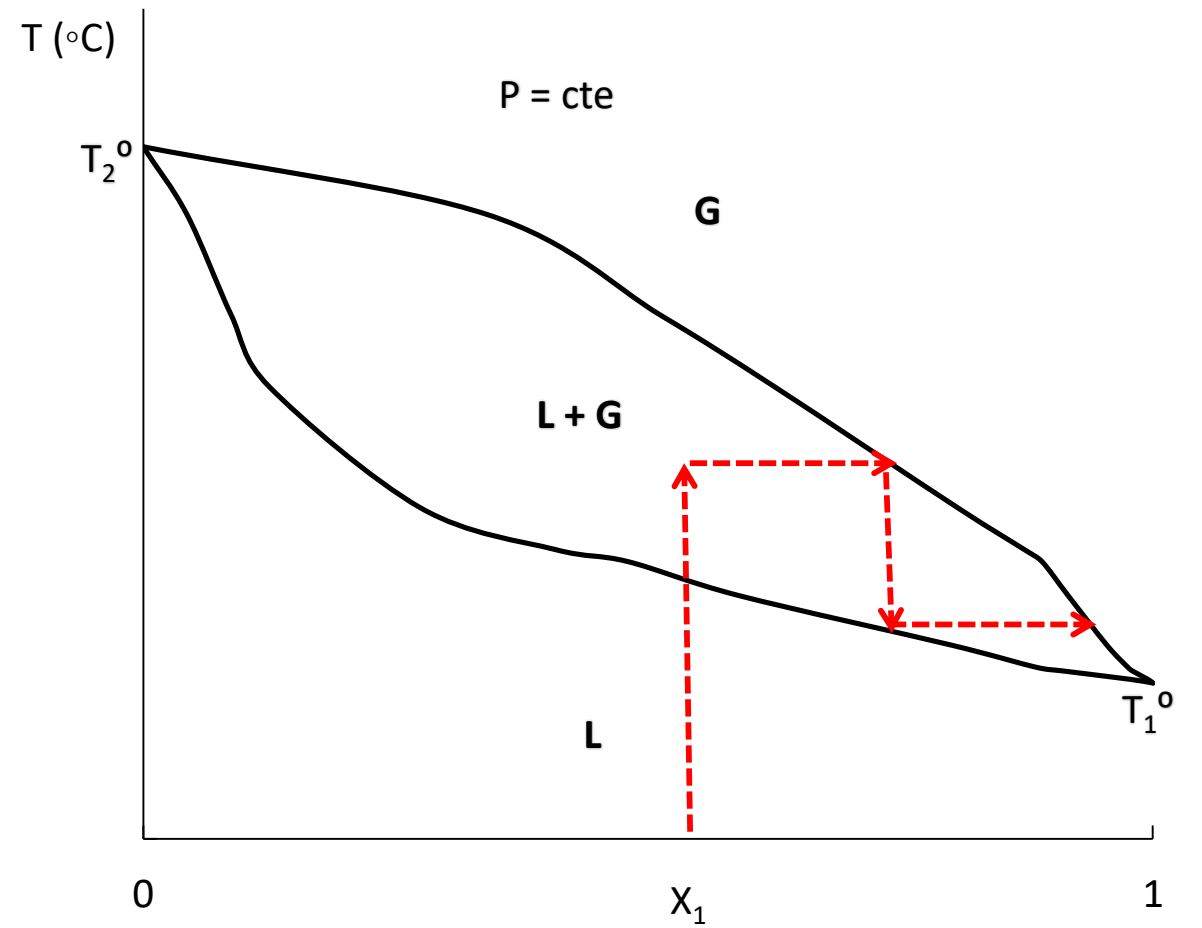
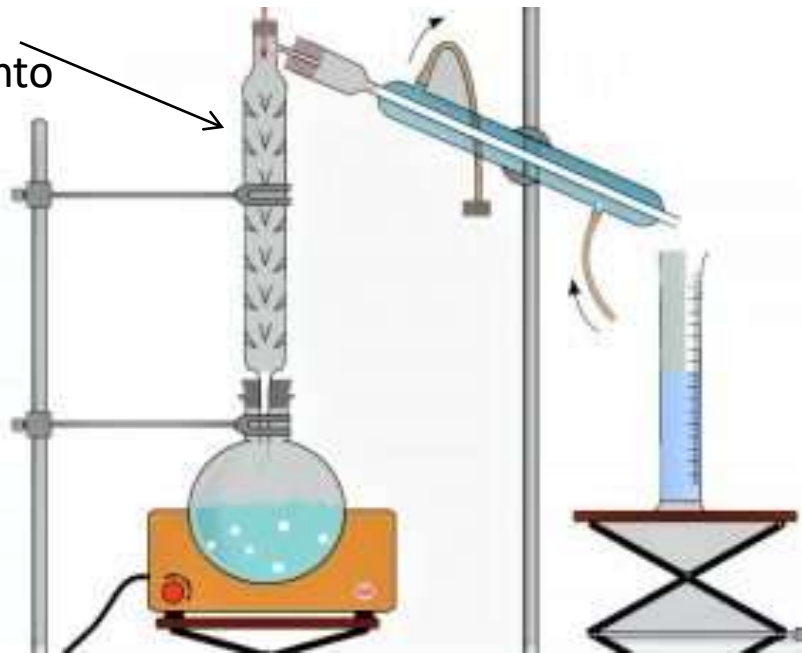


Imagen tomada de <https://www.euston96.com/destilacion-fraccionada/>

Ahora...

¡A estudiar!

¡A hacer los ejercicios!