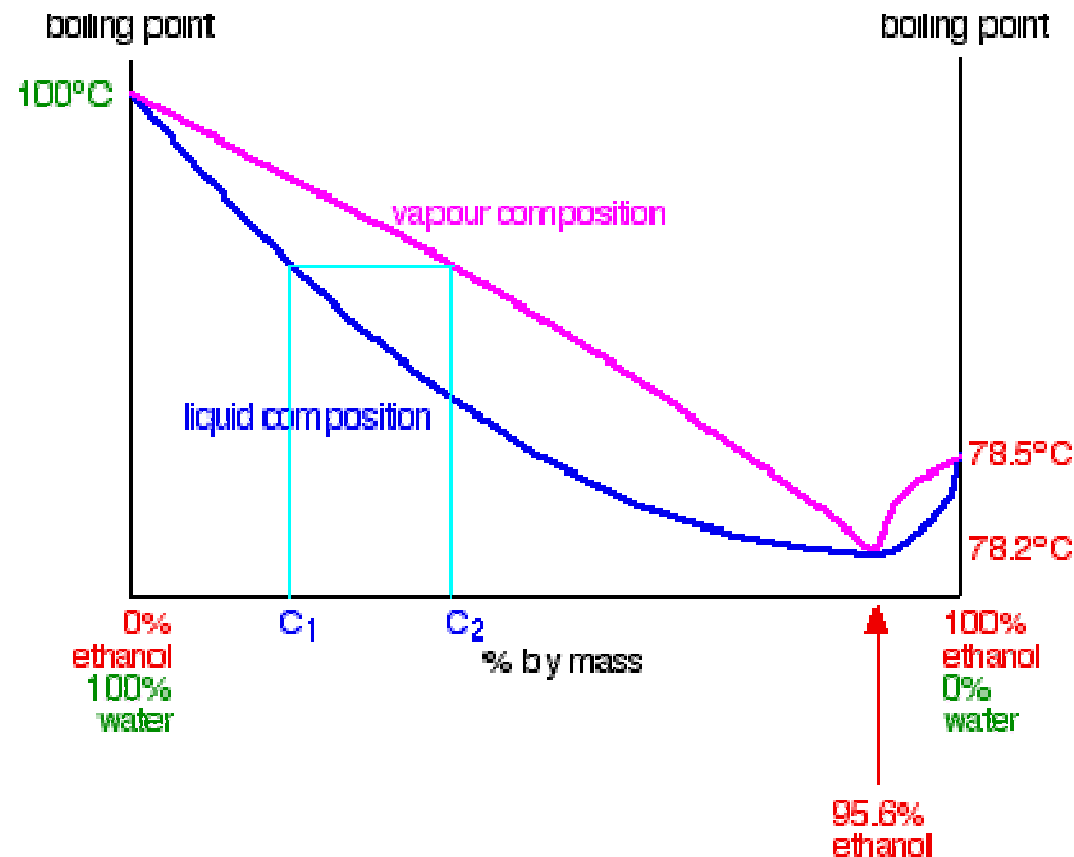


IV. FASEEN ARTEKO OREKA

P5. Sistema Bitarren Likido-Bapore Fase-Diagrama



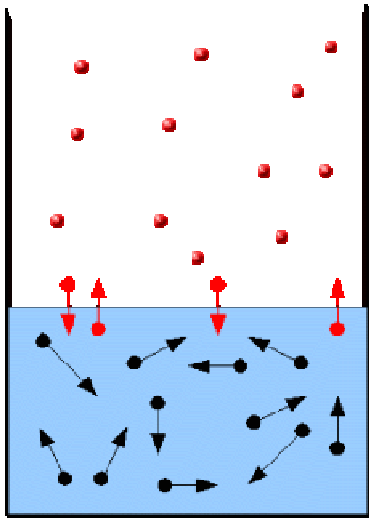
Esperimentazio Kimika Fisikoan

Open Course Ware

<http://ocw.ehu.es/course/view.php?id=207>

OINARRI TEORIKOA

❖ Disoluzio Ideala:



Oreka baldintza

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,b}$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$$

$$\mu_{i,b} = \mu_{i,b}^0 + RT \ln (P_i/P^0)$$

$$\mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln P_i/P^0$$

Osagai purua

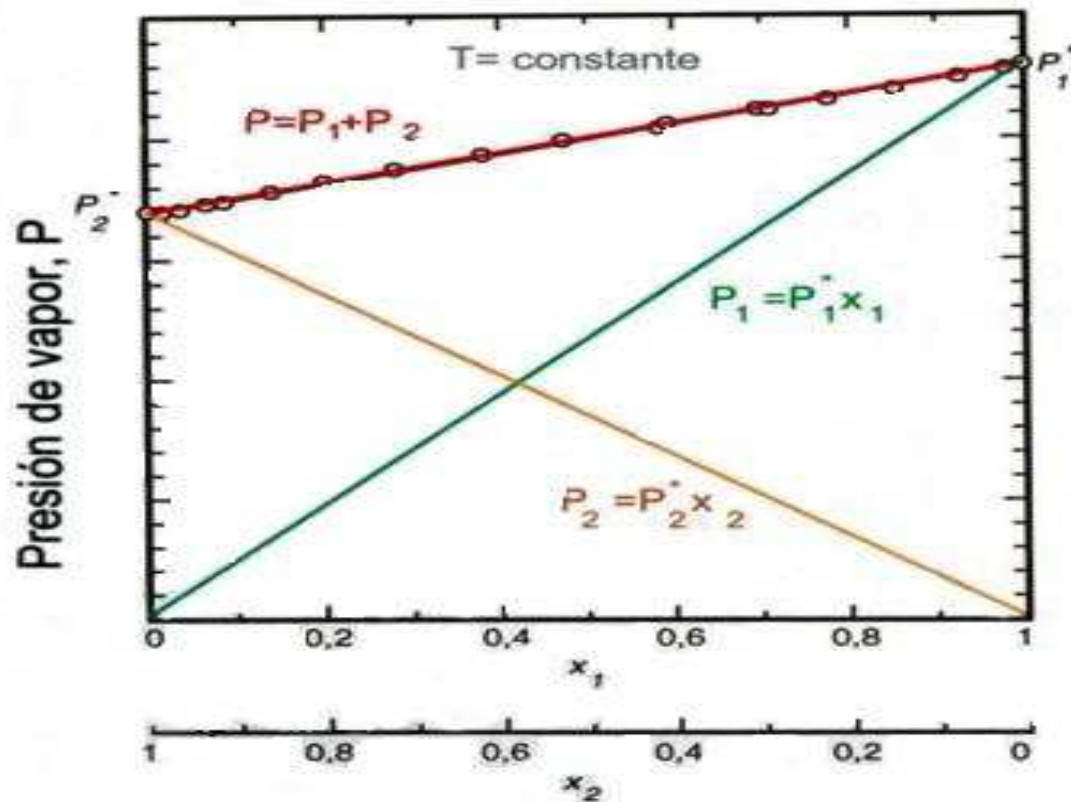
$$\mu_i^*(T,P) + RT \ln 1 = \mu_i^0(T,P) + RT \ln P^*/P^0$$

$$P_i = x_i P_i^*$$

Raoult legea

Sistema bitarra ideal

$$P_T = x_A P_A^* + x_B P_B^* \quad \xrightarrow{1 = x_A + x_B} \quad P_T = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_A$$



Dalton legea $\rightarrow P_i = y_i P_{\text{osoa}}$

$$\Delta G_{\text{nahas}} = G - G^* = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^* = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\Delta S_{\text{nahas}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{nahas}}}{\partial T} \right) = - R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\Delta H_{\text{nahas}} = \Delta G_{\text{nahas}} + T \Delta S_{\text{nahas}} = 0$$



Indar intermolekularrak
 $A-B \approx A-A \approx B-B$
 \approx puruak nahastean

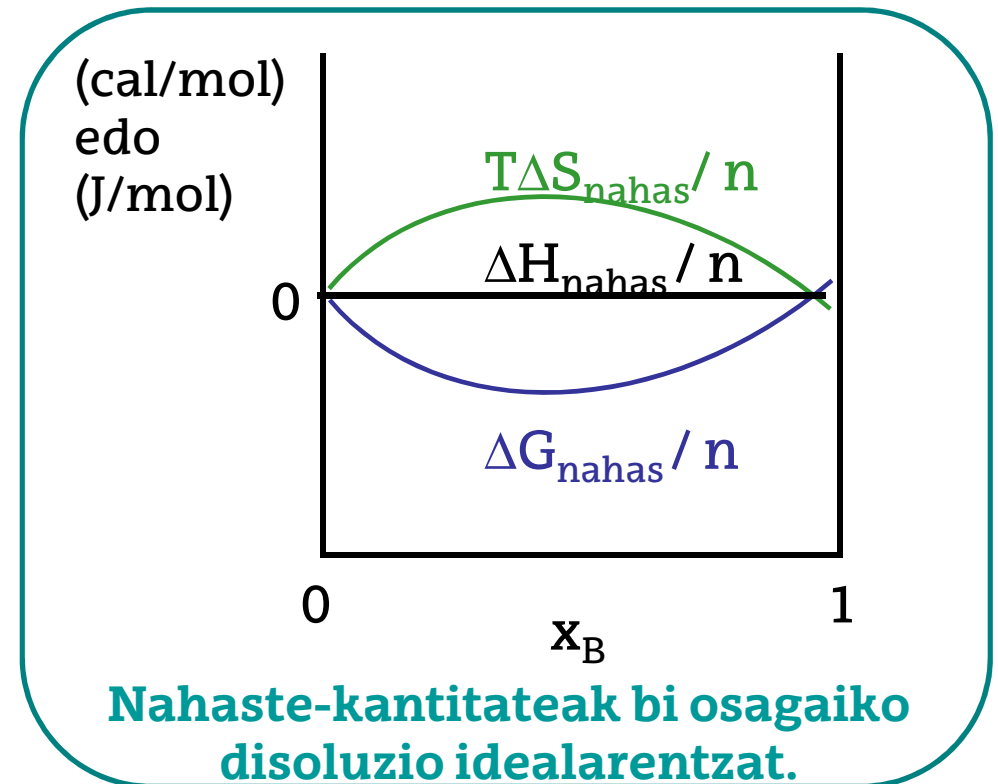
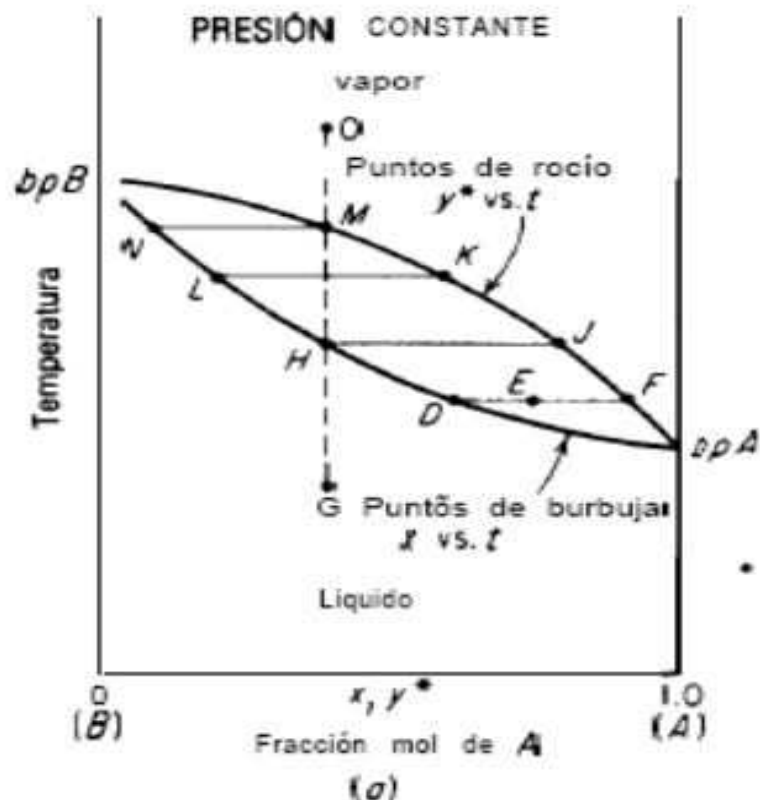
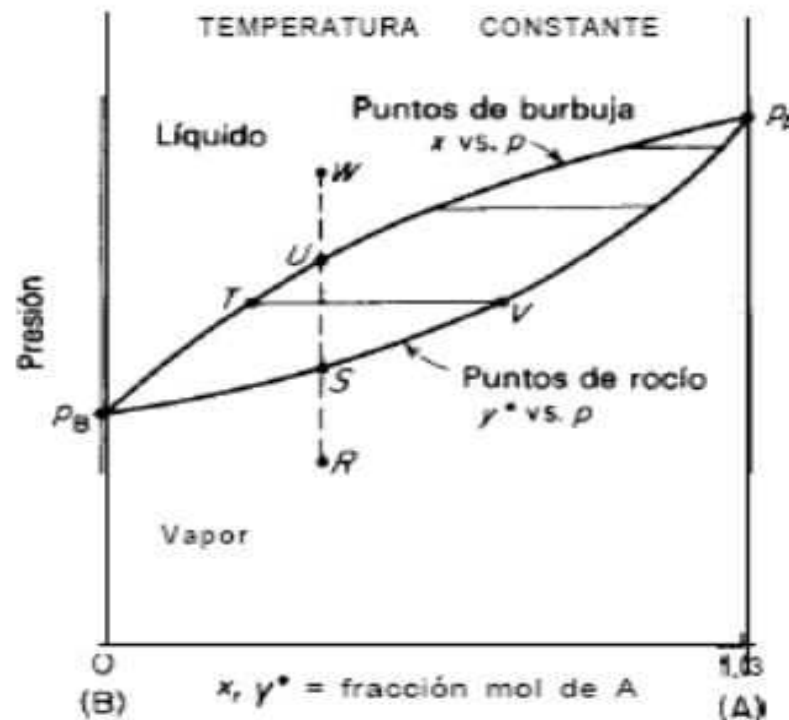


Diagrama idealak teorikoki lortu ahal dira:



T-x diagrama

Raoult (P vs x) eta Dalton (P vs y) legeen bidez ere, baina Classius-Clapeyron osagaia bakoitzean (P vs T, handbook)



P-x diagrama

osagai puruen lurrien presioen datuak erabiliz (handbook) eta Raoult (P vs x) eta Dalton (P vs y) legeen bidez

T-x diagrama idealaren lorpena:

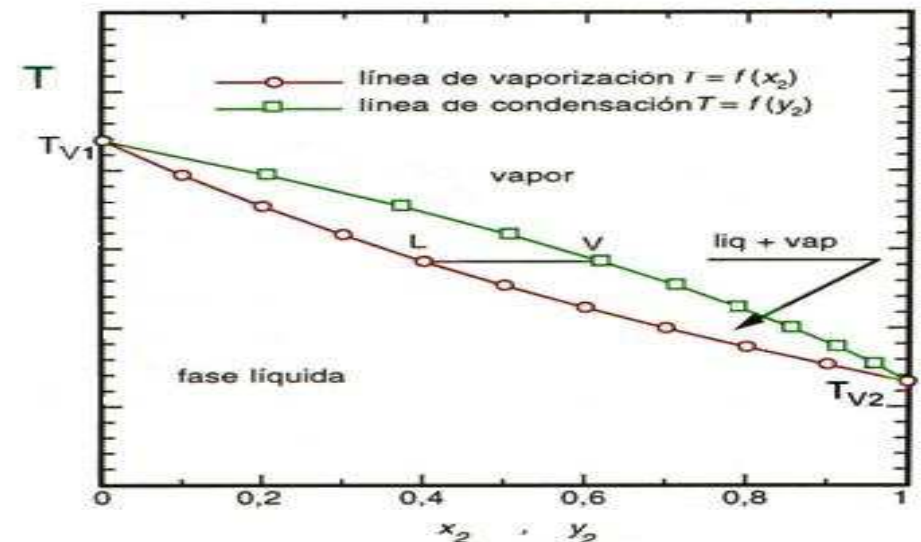
- i. Osagai bakoitzeko P vs T datuen bidez (handbook) dererminatu dagokion erlazio Classius-Clapeyron-en ekuazioaren arabera:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{bap}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{bap}^0}{R} \Rightarrow \ln P = -\frac{pdte}{T} + o.o.$$

- ii. Osagai puruen irakite tenperaturen tartean, suposatu T ezberdinak eta kalkulatu osagai bakoitzaren lurrin presioa purua.
- iii. Kalkulatu presio puru bakoitzean, eta presio osoa atmosferikoa izanik, dagokion likido (Raoult) eta bapore aren (Dalton) konposizioa

$$P_T = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_A \Rightarrow x_A = \frac{P_{atm} - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}$$

$$y_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{x_A P_A^0}{P_T}$$



❖ Disoluzio Erreala:

Oreka baldintza

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,b}$$

$$\mu_{i,l} = \mu_i^*(T,P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\mu_{i,b} = \mu_{i,b}^0 + RT \ln (P_i/P^0)$$

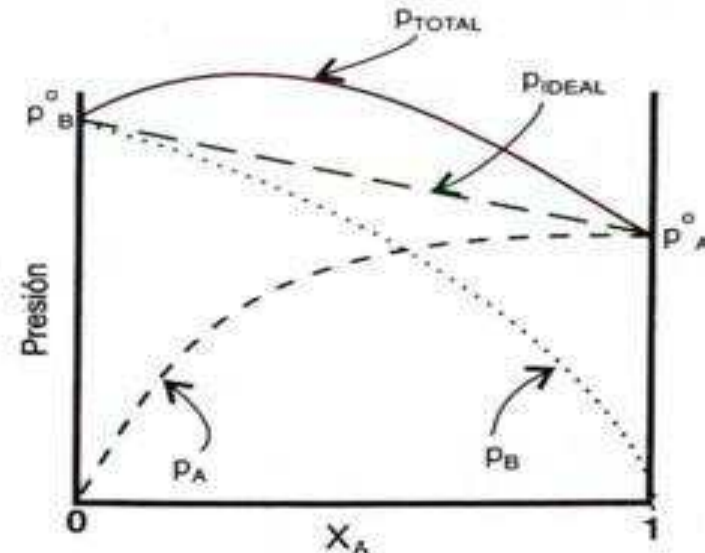
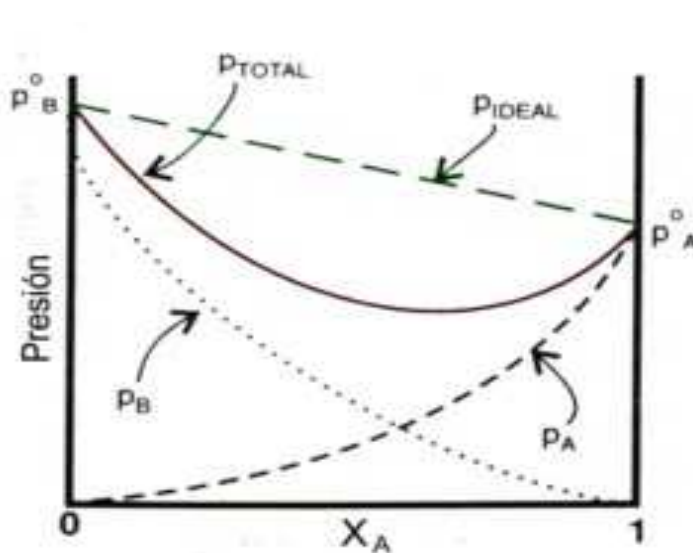
$$P_i = \gamma_i x_i P_i^*$$



$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^{id}}$$

γ = aktibitate-koefizientea

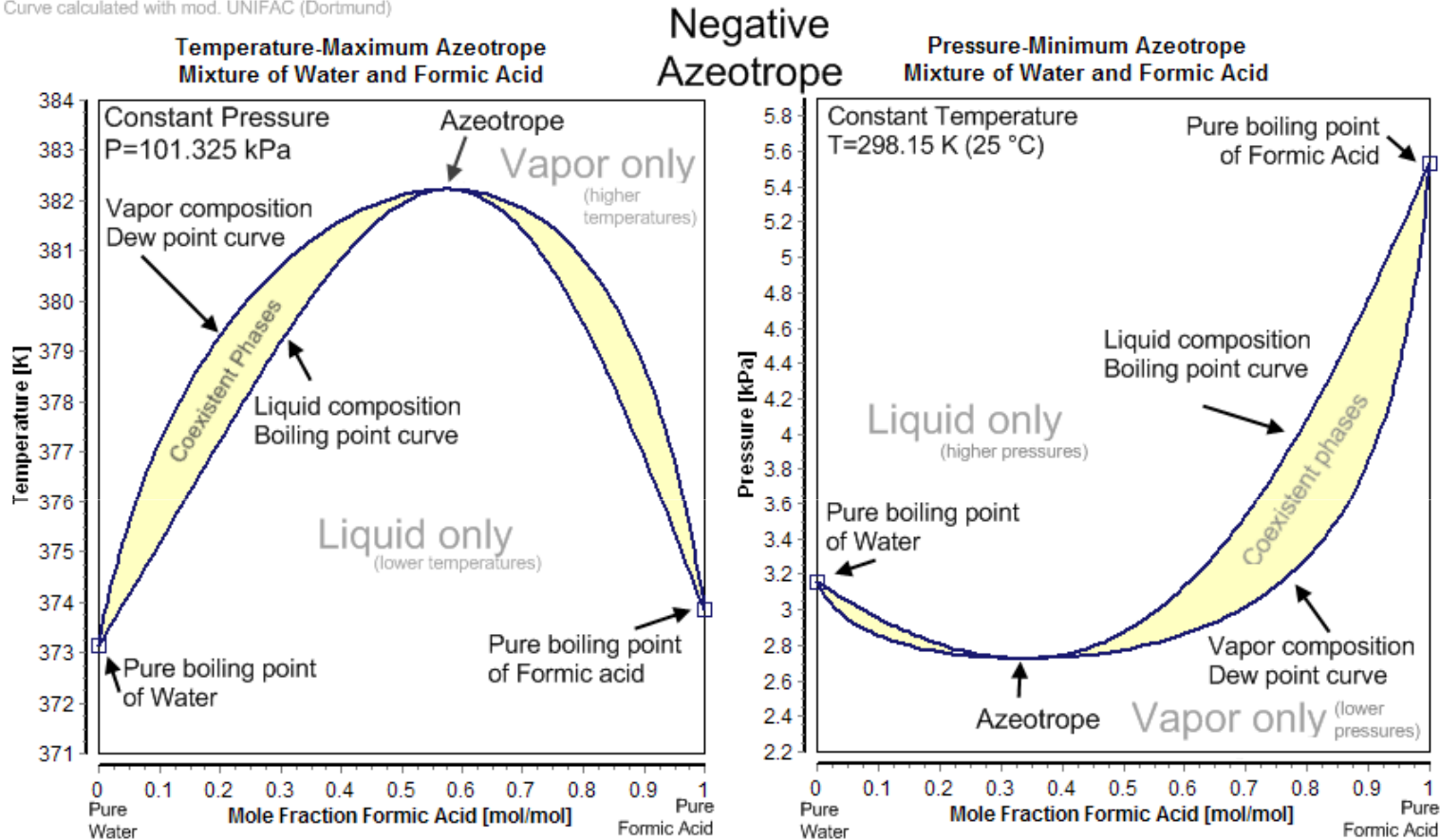
Desbiazio idealtasunetik ($\gamma = 1$), Elkarrekintzak $A-B \neq A-A, B-B \Rightarrow \Delta H_{nahas} \neq 0$
I hitzarmena, desbiazio Raoult-en legetik



L-B diagrametan azeotropoa agertzen da, non $x = y$ eta $T_{irakite}$ maximoa edo minimoa. Nahastea osagai bat bezala izango balitz

Desbiderapen negatiboak:

Curve calculated with mod. UNIFAC (Dortmund)



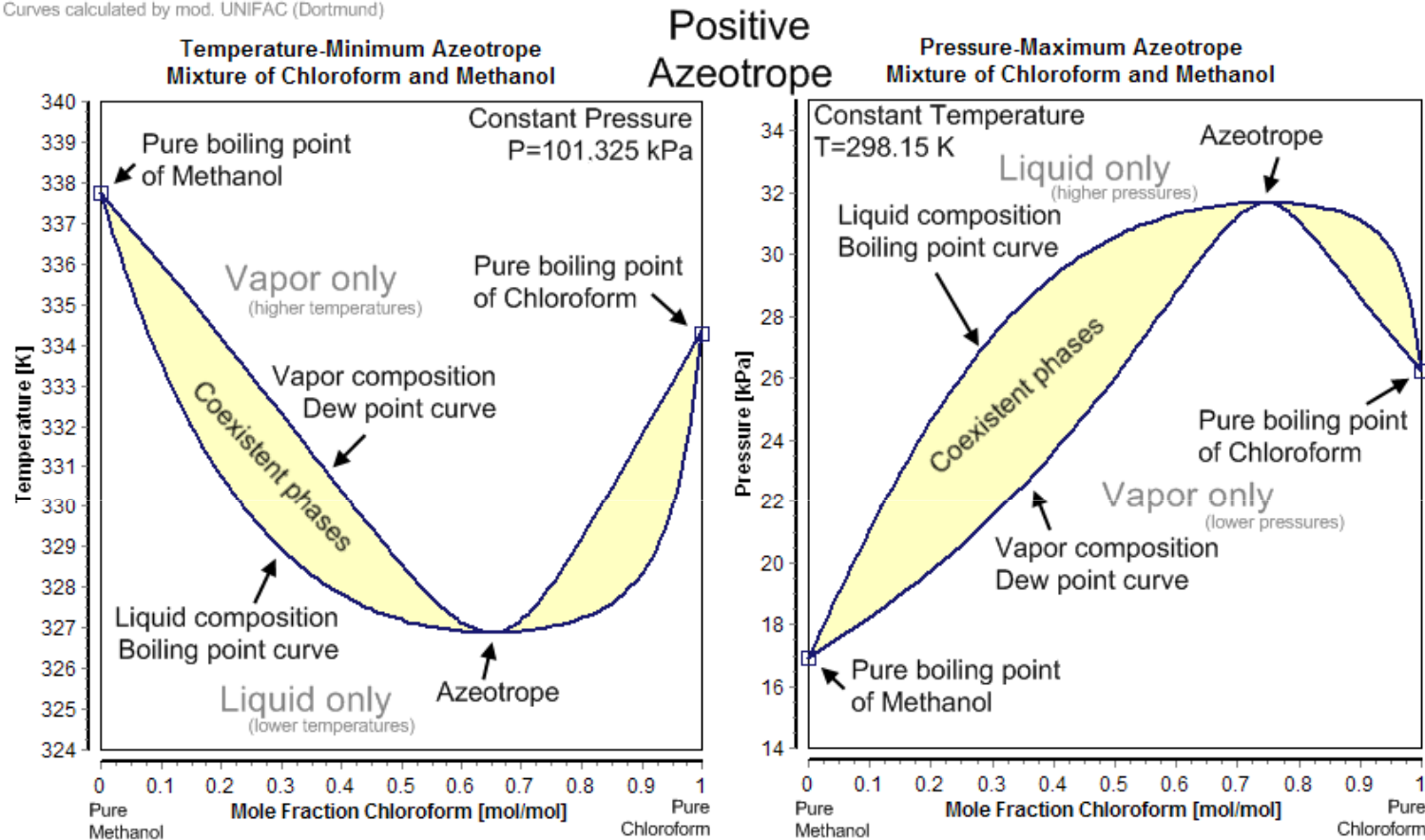
$$P < P_v^{id} \rightarrow \gamma_i < 1$$

$$\text{Elkarrekintzak } A-B > A-A, B-B \Rightarrow \Delta H_{nahas} < 0 \Rightarrow \Delta G_{nahas} < \Delta G_{nahas}^{id}$$

$$\text{Azeotropoa} = T_{irakite} \text{ maximoa}$$

Desbiderapen positiboak:

Curves calculated by mod. UNIFAC (Dortmund)



$$P > P_v^{id} \rightarrow \gamma_i > 1$$

$$\text{Elkarrekintzak } A-B < A-A, B-B \Rightarrow \Delta H_{nahas} > 0 \Rightarrow \Delta G_{nahas} > \Delta G_{nahas}^{id}$$

$$\text{Azeotropoa} = T_{irakite} \text{ minimoa}$$

PROZEDURA

Baldintzak:

- ✓ Nahastea erreala izango da (azeotropikoa).
- ✓ Osagaien arteko erreakzio kimikorik ez.
- ✓ Guztiz nahaskorrak bai gas egoeran bai likidoan.
- ✓ Baldintza estandarretan ($P = 1 \text{ bar}$, $T = 25 \text{ °C}$) osagaiak likidoak dira.

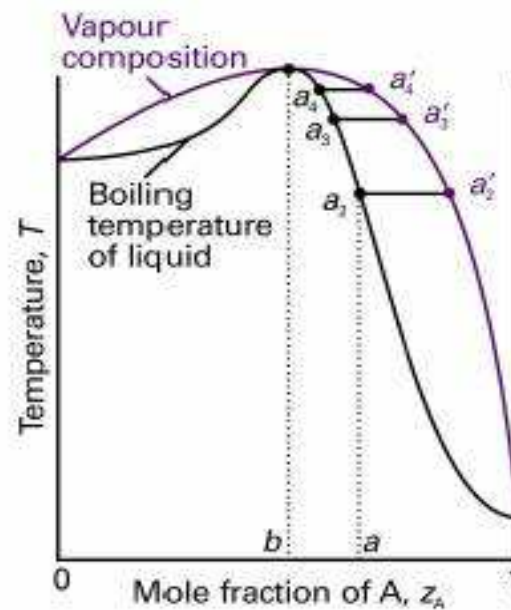


Figure 6-16
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

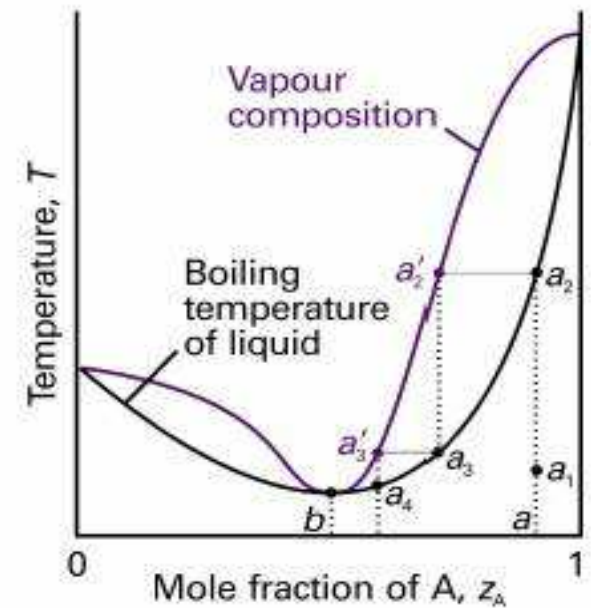
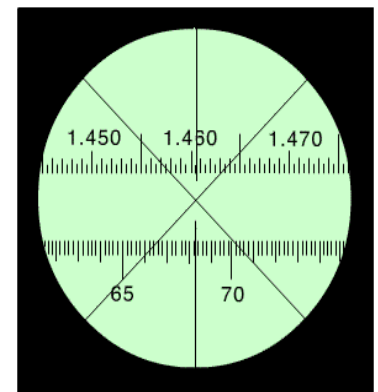
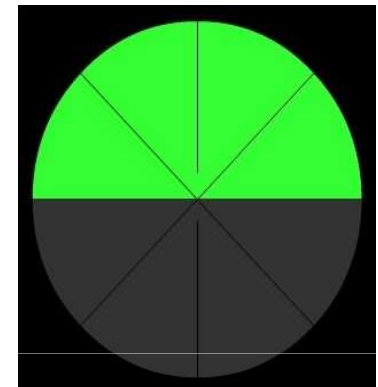
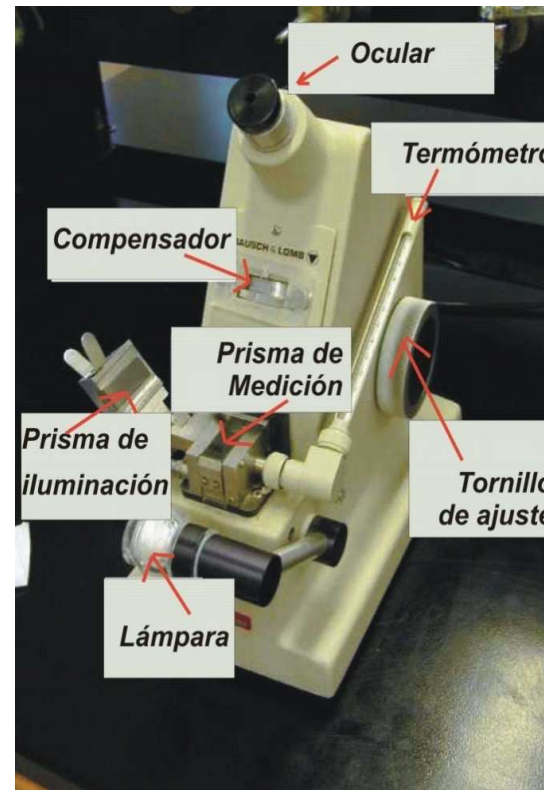
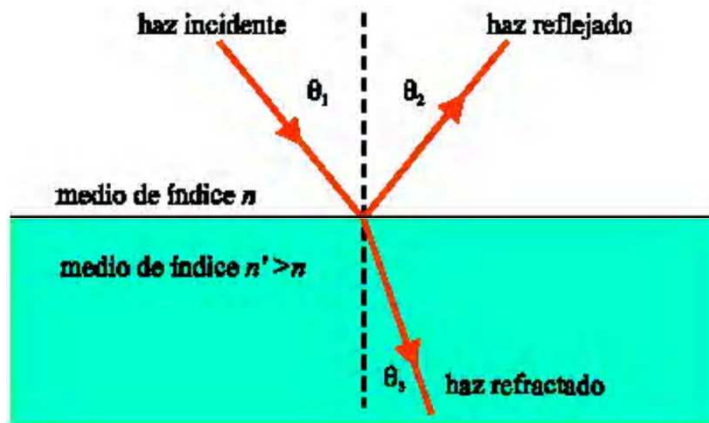


Figure 6-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

❖ Errefraktometria

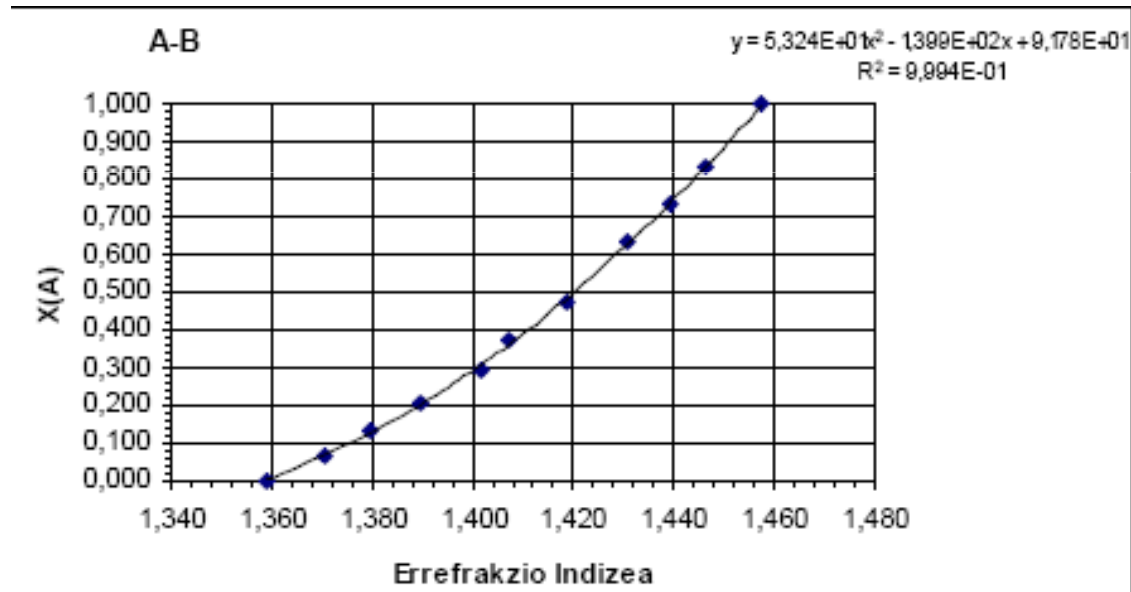
- ✓ Likido eta baporeraren konposizioa determinatzeko errefrakzio-indizea (n_D) neurtuko da errefraktometro baten bidez



- ✓ Aldez aurretik osagai bakoitzaren errefrakzio indizea ezagutu behar da

✓ Kalibrazio kurba lortzeko (talde bakoitza 4 puntu eta konpartitu):

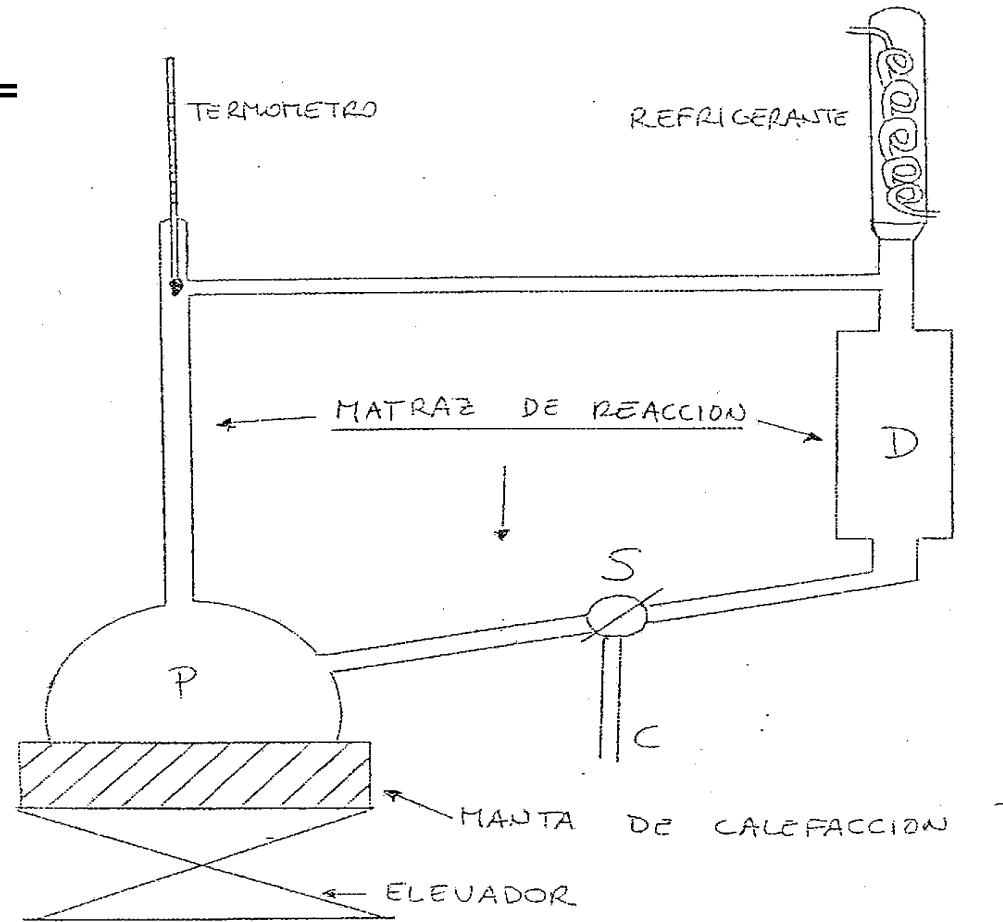
- Prestatu nahasteak
- Neurtu errefrakzio-indizea
- Datu guztiak erabiliz irudkikatu x vs n (doitu bigarren polinomio bezala)



✓ Modu honetan edozein nahastearen konposizioa ezagutu ahal da errefrakzio-indizea neurtuz

❖ Destilazioa

- ✓ Neurtu likido puruen edo nahasteen irakite tenperaturak ($T = kT_e$). Talde bakoitzak 6 neurketa eta gero konpartitu.
- ✓ Irakite tenperatura bakoitzean hartu likidoare lagin bat eta baporearen (kondentsatua) beste lagin bat
- ✓ Neurtu lagin bakoitzaren errefrakzio-indizea eta determinatu konposizioa aurreko kalibrazio-kurba erabiliz.
- ✓ Datu guztiak erabiliz irudikatu T-x diagrama presio konstantepean (presio atmosferikoa ezagutu behar da).



- ✓ Determinatu azeotroaren konposizioa eta tenperatura. Konparatu emaitzak handbookean agertzen direnekin
- ✓ Lortu T-x diagrama ideala (oinarri teorikoa)
- ✓ Kalkulatu aktibitate-koefizientea nahaste azeotropikoan ($x = y = x_{Az}$)

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^{id}} = \frac{y \cdot P_{osoa}}{x \cdot P_i^*} \Rightarrow \gamma_i = \frac{P_{atm}}{P_i^*}$$

P atmosferikoa

Osagaiaren P purua
azeotroaren T-an
(Classius-Clapeyron)