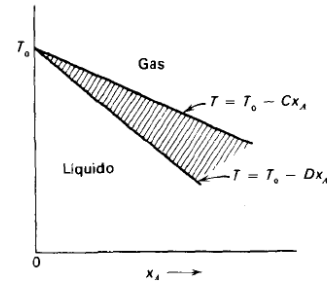


Problema proposat en Callen H.B., Termodinàmica, AC 1994:

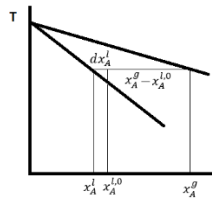
9.7-3. El diagrama de fases de una solució de A en B, a la pressió de 1 atm y en la regió de baixa concentració ($x_A < 1$), es como se muestra en la figura. La curva límite superior de la región bifásica puede representarse por $T = T_0 - Cx_A$ y la curva límite inferior por $T = T_0 - Dx_A$ siendo C y D constantes positivas ($D > C$).

Si un líquido de concentración x_A^g se lleva a ebullición y se mantiene hirviendo hasta que solamente queda una fracción (N_f/N_i) del material. dedúzcase una expresión de la concentración final.

Demuestre que si $D = 3C$ y $N_f/N_i = \frac{1}{2}$, la concentración final es la cuarta parte de la concentración inicial del componente A.



Suposem que hi ha n^l mols de dissolució just davall la temperatura d'equilibri líquid-vapor amb una composició $x_A^{l,0}$. Pugem la temperatura un diferencial més que la temperatura d'equilibri.



La regla de la palanca ens diu que: $(n^l - dn^l)(-dx_A^l) = dn^g (x_A^g - x_A^{l,0})$. Fixem-nos que fiquem un signe menys davant dx_A^l perquè aquesta diferencial és negativa i així obtenim signe positiu, com en la banda dreta de la igualtat. Tenim també que $dn^g = -dn^l$ i, com les diferencials són infinitèsims, podem escriure: $x_A^g - x_A^{l,0} = x_A^g - (x_A^l - dx_A^l) \approx x_A^g - x_A^l$, i també $n^l - dn^l \approx n^l$, de manera que: $n^l dx_A^l = (x_A^g - x_A^l) dn^l$.

De l'enunciat: $T = T_0 - Cx_A^g$, $T = T_0 - Dx_A^l$, deduïm que: $x_A^g = \frac{D}{C} x_A^l \equiv \gamma x_A^l$, on hem definit $\gamma = \frac{D}{C}$.

Aleshores: $\frac{dn^l}{n^l} = \frac{dx_A^l}{(\gamma-1)x_A^l}$. Integrant, $\left(\frac{n_f^l}{n_i^l}\right)^{\gamma-1} = \frac{x_A^l}{x_A^{l,0}}$

Finalment, si $\frac{n_f^l}{n_i^l} = \frac{1}{2}$ i $\frac{D}{C} = \gamma = 3$, obtenim $\frac{x_A^l}{x_A^{l,0}} = \frac{1}{4}$.

Ara considerem que el recinte fos tancat i no es pregués gas, aleshores els n_0^l mols inicials de líquid passarien a ser n^l mols de líquid i n^g de gas. Si definim $\Delta_1 = x_A^0 - x_A^l$ i $\Delta_2 = x_A^g - x_A^0$ la regla de la palanca seria simplement: $n^l \Delta_1 = n^g \Delta_2$. Finalment si, com adès, la meitat de líquid s'evapora tenim: $n_f^l = n_f^g = n_0^l/2$, per tant, $\Delta_1 = \Delta_2$, i.e. $x_A^0 - x_A^l = x_A^g - x_A^0$,

Acudint a l'enunciat: $x_A^g = \frac{D}{C} x_A^l = 3x_A^l$. Per tant, $2x_A^0 = x_A^g + x_A^l = 4x_A^l \rightarrow \frac{x_A^l}{x_A^0} = \frac{1}{2}$

En resum, en haver el canvi de fase a atmosfera oberta i en conseqüència anar retirant el vapor, el residu presenta una menor fracció molar del component volàtil (el que va baixant de concentració a mesura que la temperatura puja), $x_A^l = x_A^{l,0}/4$, que si el canvi de fase es fa en un recipient tancat, $x_A^l = x_A^{l,0}/2$. En altres paraules, anar retirant vapor en permet separar millor els components (per això se dissenyen torres de destil·lació fraccionada per a separar el volàtils d'una mescla amb major eficiència).