



PUNTO DE EBULLICIÓN – **DESTILACIÓN**

PUNTO DE EBULLICIÓN

Todo líquido se evapora a cualquier temperatura. Siempre existen moléculas de la superficie de la masa líquida con la energía cinética suficiente para vencer las fuerzas intermoleculares y pasar al estado gaseoso. Un líquido confinado en un recipiente vacío y cerrado (sin llenarlo por completo), se evapora hasta que el gas producido, que ocupa todo el espacio disponible, ejerce una presión que se mantiene constante si la temperatura no cambia. Esta presión de las moléculas en fase vapor se denomina **PRESIÓN DE VAPOR** del líquido a la temperatura del experimento. Esta presión que es la presión ejercida por el vapor en equilibrio con el líquido.

La presión de vapor es independiente de la masa del líquido y sólo es función de la naturaleza del líquido y la temperatura. La presión de vapor de un líquido siempre aumenta al aumentar la temperatura. Todo aumento de temperatura que se provoque en la masa de un líquido produce aumento de la energía cinética de sus moléculas y por lo tanto de su presión de vapor, la que se debe a la tendencia de las moléculas a salir de la superficie del líquido, siendo esta tendencia diferente para líquidos diferentes.

Cuando la presión de vapor equilibra la presión atmosférica el líquido hierve, si es puro la temperatura se mantendrá constante durante toda la ebullición. Esta temperatura se llama **PUNTO DE EBULLICIÓN** a la presión atmosférica y puede definirse como la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido se equilibra con la presión atmosférica que dicho líquido soporta.

Si se disminuye la presión sobre la masa líquida haciendo vacío dentro del aparato de destilación, el punto de ebullición disminuye.

En general, el punto de ebullición de una sustancia depende de:

- ✓ **la masa de sus moléculas:** los puntos de ebullición de cada compuesto aumentan regularmente al aumentar el peso molecular.
- ✓ **la intensidad de las fuerzas atractivas entre ellas:** Los líquidos polares tienen tendencia a hervir a temperaturas más altas que los no polares del mismo peso molecular y los líquidos polares asociados hierven generalmente a temperaturas considerablemente más elevadas que los compuestos polares asociados.

El punto de ebullición es una constante física característica que se utiliza mucho para la identificación de líquidos. No obstante, debido a su marcada dependencia con la presión y a los errores a que pueden conducir las impurezas, es menos seguro y útil en caracterizaciones y como criterio de pureza que el punto de fusión en sólidos.

El punto de ebullición normal de una solución, es la temperatura a la cual la tensión de vapor total de la solución es igual a 760 mm.

INFLUENCIA DE SOLUTOS EN EL PUNTO DE EBULLICIÓN DE UN LÍQUIDO

La acción de un soluto “y” sobre el punto de ebullición de “x” dependerá, por tanto, de la naturaleza del soluto “y”.

- Si “y” es menos volátil que “x”, la tensión de vapor total de la solución es menor, a una temperatura determinada, que la tensión de vapor de “x” puro. En otras palabras, **la presencia de un soluto menos volátil eleva el punto de ebullición de “x”**.
- Si “y” es más volátil que “x”, entonces la tensión de vapor total de la solución es mayor que la de “x” puro. Por lo tanto, **la acción que ejerce el soluto más volátil es la de rebajar el punto de ebullición de “x”**.

En una solución de dos líquidos “x” e “y”, las moléculas de “x” están diluidas por moléculas de “y”, e inversamente, las moléculas de “y” están diluidas por moléculas de “x”. Es de esperar, por tanto, que la tensión de vapor debida a “x” sea menor que la de “x” puro, y se podrá predecir que la presión parcial debida a “x” debe ser proporcional a la concentración molecular de “x”.

Análogamente, debe esperarse que la presión parcial de “y” será proporcional a la concentración molecular de “y”.

Realmente, esta es la relación que existe en las llamadas **SOLUCIONES IDEALES**. Se expresa en la **ley de Raoult**:

“La presión parcial de un componente en una solución a una temperatura dada es igual a la tensión de vapor de la sustancia pura multiplicada por su fracción molar en la solución”.

En símbolos:

$$P_x = P_x^0 X_x$$

donde:

P_x = presión parcial de “x” en la solución.

P_x^0 = presión de vapor de “x” puro a la temperatura de la solución.

X_x = fracción molar de la “x” en la solución (moles de “x” / (moles de “x” + moles de “y”))

Análogamente para “y”: $P_y = P_y^0 X_y$

La tensión de vapor o presión total de la solución, P_t , será la suma de las presiones parciales de “x” y de “y”.

$$P_t = P_x + P_y$$

Por ejemplo, la presión de vapor del benceno es 94 mm y la del tolueno 29 mm. Por lo tanto, en una solución que contenga 2 moles de benceno y 1 mol de tolueno, la presión parcial P_x del benceno se calculará así:

$$P_x = 94\text{mm} \frac{2\text{moles}}{3\text{moles}} = 63\text{mm}$$

y la presión parcial del tolueno, P_y :

$$P_y = 29\text{mm} \frac{1\text{moles}}{3\text{moles}} = 10\text{mm}$$

y la presión total P_t será:

$$P_t = P_x + P_y = 63\text{mm} + 10\text{mm} = 73\text{mm}$$

A 87,7° C la presión parcial del benceno en una mezcla de benceno y tolueno en la relación molar 2:1 es de 637 mm, y la del tolueno es 123 por lo tanto, a 87,7° C la tensión de vapor total será de 760 mm y la solución comenzará a hervir. La composición del vapor que está en equilibrio con la solución, que contiene 66,6 moles por 100 de benceno y 33,3 moles por 100 de tolueno, es de 637/760 o 83,8 moles por 100 de benceno y 123/760 o 16,2 moles por 100 de tolueno. En otras palabras el vapor es más rico que el líquido en el componente más volátil: el benceno.

Como aplicación para la destilación fraccionada dos generalizaciones prácticas importantes surgen de la ley de Raoult:

1. Los puntos de ebullición de todas las soluciones de “x” e “y” estarán comprendidos entre los puntos de ebullición de “x” y de “y”.
2. El vapor será siempre más rico en el componente de punto de ebullición más bajo que el líquido con el que está en equilibrio.

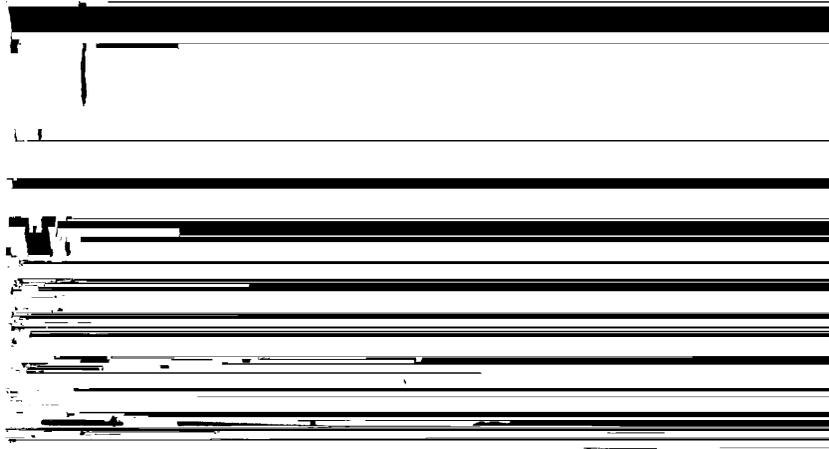
DESTILACIÓN SIMPLE

Se llama “destilación simple” al proceso por el cual el vapor de un líquido en ebullición se transfiere a una superficie fría donde se condensa transformándose en líquido que luego es recogido.

Este método permite la purificación y orientación de la identificación de líquidos y se emplea cuando se quieren separar líquidos volátiles de sustancias no volátiles, o bien separar siempre que sus respectivos puntos de ebullición estén suficientemente distanciados.

La técnica de la destilación simple se aplica en el caso de una sustancia fundamentalmente pura, para determinar su punto de ebullición, o cuando se trata de una mezcla homogénea que posee sustancias no volátiles disueltas.

Se emplea un aparato como el de la figura:



El líquido en el balón A se calienta hasta ebullición y el vapor que asciende va calentando el cuello del balón, siendo a su vez condensado por la parte fría, formando un anillo de líquido. Lentamente el anillo de líquido va ascendiendo hasta alcanzar el termómetro y en ese punto los vapores salen por el vástago lateral y se condensan en el refrigerante B por el cual circula agua fría en contracorriente (la dirección indicada por las flechas). Se tiene un destilado C y un residuo en el balón, habiéndose logrado así la purificación deseada.

El punto de ebullición o la temperatura de destilación se determinarán en condiciones de equilibrio, las que se logran colocando el termómetro a la altura del vástago lateral (como muestra la figura) y regulando el calor suministrado. Para favorecer una ebullición regular y si el residuo no interesa, se suelen colocar trozos de plato poroso, perlas de vidrio, etc., los que al emitir burbujas de aire mantienen en agitación la masa líquida y evitan los sobresaltos provocados por el calentamiento. Estas piedras porosas nunca deben agregarse al líquido caliente ya que ello provocaría la ebullición violenta.

En las condiciones mencionadas se observa normalmente una gota de líquido en la parte inferior del termómetro, mientras progresa la destilación. Si el calor aumenta y es exagerado esa gota desaparece y la temperatura que se lee corresponde a la de un vapor sobrecalentado.

Cuando se destilan líquidos que hierven a temperaturas elevadas se pueden calentar los balones a fuego directo, paseando continuamente la llama por el fondo del balón.

Para líquidos que hierven entre 120 – 150° C no se suelen usar refrigerantes con agua corriente por el peligro de la rotura de éste. Se procede entonces al cerrado de la entrada de agua. Si la temperatura de ebullición es superior a 150° C se utilizan refrigerantes de aire (que bien puede ser el mismo refrigerante vacío).

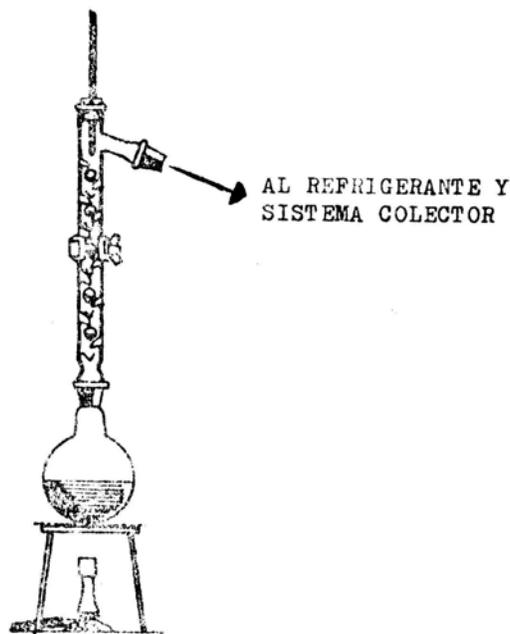
Cuando la temperatura máxima alcanzada se mantiene aproximadamente constante (Punto de ebullición) se cambia el recipiente colector que contiene la cabeza de la destilación por otro adecuado donde se recogerá el producto principal que se espera obtener. La sustancia debe destilar en un intervalo de 1 – 3° C.

Si la temperatura de ebullición se eleva mucho quedando bastante líquido por destilar se cambia el recipiente colector y se recoge una fracción superior (cola de la destilación). Tanto la cabeza como la cola de la destilación contienen cantidades apreciables más o menos del producto principal. Si ambos constituyen una proporción notable del total de la operación conviene someterlos a una nueva destilación separadamente.

DESTILACIÓN FRACCIONADA

Con el dispositivo común de destilación es muy difícil separar líquidos cuyos puntos de ebullición difieran en menos de 10°C , haciéndose necesario en estos casos el empleo de **columnas rectificadoras**. Estas columnas fraccionadoras actúan produciendo una serie de condensaciones y evaporaciones sucesivas.

El aparato común de fraccionamiento (figura) consiste en un tubo vertical conectado sobre un balón conteniendo la mezcla a separar. La columna está construida de tal forma que la mayor parte de los vapores que penetran en ella son condensados y vuelven al balón. Debe tener una gran superficie de contacto entre los vapores ascendentes y el líquido que retorna.



En la superficie entre ambas fases la menos volátil del vapor se condensa con liberación de calor que producirá a su vez vaporización de la parte más volátil del líquido. El proceso se repite continuamente a medida que el vapor atraviesa el tubo. El material que llega al extremo superior de la columna se halla altamente concentrado respecto del componente más volátil de la mezcla, mientras que el condensado que constantemente refluye dentro del balón de destilación está empobrecido en el líquido más volátil y enriquecido en el componente de punto de ebullición más alto.

La **eficacia** de una columna es mejorada si se regula la cantidad del líquido que vuelve a la misma. La **razón de reflujo** es el cociente entre el número de moles de líquido que vuelve a la columna y el número de moles de vapor que salen del balón. Los factores que influyen en la eficiencia de una columna son:

- Longitud
- Razón de reflujo
- Material de relleno
- Control de temperatura.

Aumentando bien la longitud de la columna o la razón de reflujo resultaría una separación más eficiente. En la práctica ambos factores están limitados por el anegamiento. El material de relleno debe poseer una gran superficie y dejar aun espacio libre para permitir al líquido y al vapor fluir en sentidos contrarios. Los mejores materiales de relleno para las columnas son hélices de vidrio (deflagmadores) y esponja de acero inoxidable.

Para lograr una máxima eficiencia la columna debe hallarse completamente aislada. Tal aislación completa es muy difícil de obtener. En la destilación de líquidos de puntos de ebullición por debajo de 100° C, es suficiente con envolver la columna con tela o hilo de amianto. Para líquidos de alto punto de ebullición o en el caso de columnas muy largas se aplica a la columna una camisa con calentamiento eléctrico.

La presencia en la columna de excesiva cantidad de líquido provocará anegamiento y el espacio libre se llenará con líquido que será forzado a subir por la presión de los vapores que ascienden. El anegamiento puede resultar de una longitud excesiva de la columna o por pobre aislamiento de la misma. También por manipulación inadecuada, en particular cuando se quiere operar a razón de reflujo muy alta o destilar rápidamente.

Una mezcla de líquidos miscibles suele separarse en sus componentes por destilación fraccionada, separando fracciones que pasan a distintas temperaturas. El criterio para el corte se obtiene de las observaciones termométricas. Las primeras porciones que destilan estarán según los puntos de ebullición crecientes.

Desgraciadamente muchos sistemas no son ideales (su comportamiento no es el que indica la ley de Raoult) y forman “**MEZCLAS AZEOTRÓPICAS**” que son mezclas de punto de ebullición constante. La composición, como así mismo el punto de ebullición de una mezcla azeotrópica varía algo al cambiar la presión exterior. Frecuentemente se pueden separar los dos componentes en estado puro de mezcla azeotrópica mediante una destilación en la que la adición de un tercer componente altera la relación de la tensión de vapor del azeótropo.

Si una mezcla de líquidos se destila simple y fraccionadamente se podría obtener un gráfico como el que se indica a continuación:

