

LABORATORIO N°1 EQUILIBRIO LÍQUIDO VAPOR DE UN SISTEMA BINARIO

Objetivo:

Determinar la composición y la temperatura del azeótropo para la mezcla binaria benceno - etanol y a partir de estos datos, calcular una serie de propiedades termodinámicas del sistema.

Introducción:

En una mezcla homogénea de dos líquidos, las presiones de vapor son diferentes a la de los componentes puros. Se pueden reconocer tres casos: aquéllos que obedecen la Ley de Raoult, y aquéllos que se desvían positiva o negativamente de la Ley de Raoult. La presión de vapor de un componente en una solución binaria real, depende de la temperatura, polaridad y volumen molecular; estos factores determinan la magnitud de las fuerzas intermoleculares, las cuales si son de magnitud diferente para moléculas distintas que para moléculas iguales, darán desviaciones positivas o negativas a la Ley de Raoult.

Si la muestra presenta desviaciones positivas a la Ley de Raoult, la presión de vapor total puede pasar por un máximo al variar la composición, y la temperatura de ebullición a presión constante pasará por un mínimo. Cuando la mezcla destila con composición constante, se dice que es una mezcla **azeotrópica**. El sistema benceno-etanol muestra este comportamiento.

Cuando la solución muestra un comportamiento no ideal los cálculos son algo más complejos ya que los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 deben ser calculados. Para cualquier

solución, $a_i = \frac{f_i}{f_i^o}$

Donde a_i es la actividad de la especie i , f_i representa la fugacidad de i en la fase vapor y f_i^o es la fugacidad del componente i puro. Aunque los líquidos pueden ser no ideales, los gases se comportan de manera suficientemente ideal, por lo cual la fugacidad puede ser reemplazada por presiones, y la ecuación anterior se transforma en:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^o}$$

Si la solución se comporta no-idealmente:

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^o$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad. Ya sea la solución ideal o no, el vapor obedece la Ley de Dalton:

$$P_i = y_i P$$

Combinando las dos últimas ecuaciones:

$$P_i = y_i P = \gamma_i x_i P_i^o$$

En el punto azeotrópico, la composición de las fases líquida y gas son iguales, de modo que $x_1 = y_1$ y $x_2 = y_2$, de lo cual se puede deducir que los coeficientes de actividad en el punto azeotrópico son:

$$\gamma_{i,az} = \frac{P}{P_i^0}$$

Donde P es la presión total (usualmente la presión atmosférica) y P_i^0 es la presión de vapor de los componentes de la solución a la temperatura azeotrópica.

A otras composiciones diferentes a la composición azeotrópica, los coeficientes de actividad pueden ser calculados mediante las ecuaciones de Van Laar:

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{x_1 A}{x_2 B}\right)^2} \quad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{x_2 B}{x_1 A}\right)^2}$$

donde A y B son las constantes de van Laar, dadas por

$$A = \log \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \log \gamma_2}{x_1 \log \gamma_1}\right)^2 \quad B = \log \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \log \gamma_1}{x_2 \log \gamma_2}\right)^2$$

Las constantes A y B se calculan con los respectivos coeficientes de actividad para el soluto y el solvente en el rango completo de concentraciones. Las constantes de Van Laar no dependen de la presión y son razonablemente constantes sobre un rango de temperatura de 20 a 30°C. La ecuación de Van Laar produce resultados aceptables cuando la relación A/B está comprendida entre 0,5 y 2,0 y cuando las curvas de valores calculados de los coeficientes de actividad a partir de medidas experimentales no presentan máximos ni mínimos intermedios.

Las cantidades experimentales necesarias de conocer desde el gráfico de T versus composición del líquido y del vapor son la temperatura y la composición azeotrópica. Además se necesita conocer la presión que puede igualarse a la presión atmosférica o calcularse a partir de la Ley Dalton:

$$P = P_1 + P_2 = \gamma_1 x_1 P_1^0 + \gamma_2 x_2 P_2^0$$

A partir de los valores determinados para los coeficientes de actividad, puede determinarse para cada concentración los valores de los siguientes parámetros termodinámicos:

$$G^E = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i \quad [7]$$

$$\Delta G^M = RT \sum_i X_i \ln a_i \quad [8]$$

Donde G^E y ΔG^M representan la energía libre de exceso y la energía libre de mezcla, respectivamente.

Aparatos y materiales:

Aparato para destilación, refractómetro de Abbe, termómetros, pipetas, buretas, benceno, etanol (p.a).

Procedimiento:

Anote la presión atmosférica a la cual se realiza el experimento.

Curva de Calibración:

Se determina el índice de refracción del benceno y etanol puros y de cinco muestras patrones de ambos, de composición conocida, cubriendo el intervalo completo de composiciones. A partir de estos datos se obtiene una curva de calibración *Índice de refracción vs Composición*.

Temperatura y Composición Azeotrópica:

Se ponen 25 mL de benceno puro en el matraz y se sube la temperatura hasta destilar a reflujo suavemente de modo que el vapor alcance justo al condensador. Anotar la temperatura apreciando la décima de grado.

Añadir 2.0 mL de etanol al benceno y determinar el punto de ebullición de la forma anterior. Enfriar el matraz, sacar muestras del residuo y del destilado y determinar a cada una de las muestras el índice de refracción. Repetir el procedimiento añadiendo a la mezcla anterior 1.0 - 2.0 – 3.0 – 5.0 – y 10 mL de etanol.

Comenzar la experiencia partiendo ahora de 25 mL de etanol y añadiendo cantidades crecientes de benceno.

Resultados:

- ❖ Obtener la curva de calibración
- ❖ Tabular los valores de Índice de Refracción para residuo y destilado. Determinar las correspondientes composiciones, haciendo uso de la curva de calibración.
- ❖ Representar temperatura de ebullición vs composición y determinar en forma gráfica las coordenadas del azeótropo.
- ❖ Calcular y Tabular para composiciones igual a 0.1 – 0.2 – 0.3 – 0.4 -1.0 (composición expresada como fracción molar), los siguientes parámetros: *coeficiente de actividad, presión parcial, actividad, energía libre de mezcla y energía libre de exceso para cada uno de los componentes de la mezcla*.
- ❖ Graficar los parámetros anteriores, para todo el rango de composiciones de cada uno de los componentes.

Discusión: (Informe)

- ❖ Discuta los errores operacionales en la obtención del gráfico temperatura vs fracción molar.
- ❖ Explique cualitativamente las desviaciones de la idealidad en términos de energías de interacción entre los pares de moléculas A-A; B-B y A-B. ¿Sería esperable que el sistema manifieste un calor de mezcla?
- ❖ Discuta el resultado de las curvas G^E y ΔG^M en función de la composición.
- ❖ Discuta la validez de las constantes de van Laar en los cálculos de los coeficientes de actividad del residuo y del destilado, y la forma de determinar la consistencia termodinámica de estos valores.

Bibliografía:

1. Fernando Aguirre "Termodinámica del equilibrio", p. 273. Ed. Interamericana (1971)
2. F.Daniels, R. Alberty "Curso de Físico-Química Experimental"
3. Tablas CRC