

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
 FACULTAD DE QUIMICA Y BIOLOGIA
 DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LOS MATERIALES

LABORATORIO DE PRINCIPIOS DE PROCESOS QUÍMICOS II
 INGENIERIA CIVIL QUIMICA

“EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR EN UN SISTEMA BINARIO REAL”.

OBJETIVO: Determinar la composición y la temperatura del azeótropo para la mezcla binaria benceno-metanol y a partir de éstas, las propiedades termodinámicas del sistema.

FUNDAMENTOS TEORICOS: 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. El parámetro que mide estas desviaciones es el coeficiente de actividad, γ_i .

Si la mezcla muestra 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-metanol muestra este comportamiento.

La presión de vapor del componente “i” en la fase líquida queda expresada por:

$$P_i = P_i^0 x_i \gamma_i \quad (1)$$

Donde P_i^0 es la presión de vapor del componente i puro a una temperatura dada y x_i su fracción molar.

En la fase vapor la presión parcial del componente “i” viene dada por la ley de Dalton, aplicable a bajas presiones:

$$P_i = y_i \cdot P \quad (2)$$

Donde y_i es la fracción molar del componente “i” en el vapor y P la presión total de la mezcla.

En el equilibrio líquido-vapor se cumple que:

$$P_i^0 x_i \gamma_i = y_i P \quad (3)$$

Para la mezcla azeotrópica, $x_i = y_i$ por lo cual:

$$\gamma_{i,az} = \left(\frac{P}{P_i^0} \right)_{az} \quad (4)$$

Así, puede determinarse el coeficiente de actividad en el punto azeotrópico midiendo la presión total (atmosférica) y la presión de vapor del componente “i” puro a la temperatura T(°C). . Esta última puede determinarse a partir de datos tabulados para ese componente a la temperatura del azeótropo.

A partir del valor determinado para el coeficiente de actividad en el punto azeotrópico, pueden obtenerse las constantes A y B de van Laar, de acuerdo a:

$$A = \ln \gamma_1 \left[1 + \frac{x_2 \cdot \ln \gamma_1}{x_1 \cdot \ln \gamma_2} \right]^2 \quad (5)$$

$$B = \ln \gamma_2 \left[1 + \frac{x_1 \cdot \ln \gamma_1}{x_2 \cdot \ln \gamma_2} \right]^2 \quad (6)$$

Estas constantes permiten determinar los coeficientes de actividad para todo el rango de concentraciones del sistema, según las ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = \frac{AB^2 x_2^2}{[Ax_1 + Bx_2]^2} \quad (7)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A^2 B x_1^2}{[Ax_1 + Bx_2]^2} \quad (8)$$

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 constantes A y B son características de cada sistema particular, son insensibles a la presión y **razonablemente constantes sobre un rango de temperaturas de 20 a 30 grados.**

A partir de los valores determinados para los coeficientes de actividad, pueden obtenerse los valores de energías de Gibbs excesiva (G^E) y de mezcla (ΔG^M) para cada composición, de acuerdo a:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (9)$$

$$\Delta G^M = RT \sum_i x_i \ln a_i \quad (10) \quad \text{donde T es la temperatura}$$

correspondiente a cada composición.

APARATOS Y MATERIALES.

Aparato para destilación, refractómetro de Abbé, termómetro, pipetas, buretas, mantos calefactores, benceno, metanol.

PROCEDIMIENTO.

Se determina el índice de refracción del benceno y metanol puros y de cinco muestras patrones de ambos, de concentración conocida. A partir de estos datos se obtiene una curva de calibración, índice de refracción vs fracción molar.

Se colocan 25 mL de benceno puro en el matraz de destilación y se aumenta la temperatura hasta destilar a reflujo suavemente para que el vapor alcance el refrigerante. Anotar la temperatura apreciando la décima de grado.

Añadir 0.25 mL de metanol al benceno y determinar el punto de ebullición como antes. Enfriar el matraz, sacar muestras del residuo y del destilado y medir el índice de refracción a cada una. Repetir el procedimiento añadiendo 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 y 10.0 mL de metanol.

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

RESULTADOS.

Tabular los valores del índice de refracción para residuo y destilado. Determinar la composición correspondiente mediante la curva de calibración.

Representar temperatura de ebullición en función de la composición inicial de la mezcla, (X_i) y determinar gráficamente la temperatura y composición del azeótropo. Mostrar claramente los puntos experimentales y la zona bifásica.

Calcular las constantes de Van Laar para determinar los coeficientes de actividad para un conjunto de soluciones líquidas benceno-metanol, cuyas fracciones molares en uno de los componentes sean 0,1 ; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 ; 0,6; 0,7; 0,8 y 0,9 a una temperatura $t^\circ\text{C}$ por ejemplo 25°C .

Inclúyase un ejemplo de cálculo para la obtención de los valores de energía de Gibbs excesiva y energía de Gibbs, para una mezcla líquida dada.

Tabular para composiciones líquidas desde 0.1, 0.2, 0.3,.....,1.0, los coeficientes de actividad, actividades, energía de Gibbs excesiva y energía de Gibbs de mezcla para cada mezcla dada.

DISCUSION.

¿Cuál es la importancia de la curva de calibración?. ¿Depende de la temperatura?

Discutir los errores operacionales en la obtención del gráfico temperatura vs. fracción molar. Analícese la sensibilidad del método de medición de la composición de la mezcla a partir del índice de refracción.

Explicar cualitativamente las desviaciones de la idealidad en términos de energías de interacción entre pares de moléculas A-A, A-B y B-B. ¿Es de esperar que el sistema manifieste un calor de mezcla?.

Discuta el significado de las curvas G^E y ΔG^M en función de la composición.

REFERENCIAS.

Fernando Aguirre. "Termodinámica del Equilibrio". Ed. Interamericana (1971) p. 273.

F. Daniels, R. Alberty, J. Williams, D. Comwell, P. Burder y J. Harriman. "Curso de Físico-Química Experimental". De. Mac. Graw Hill, p.62.

O. Hougen, K. Watson y R. Ragatz. "Principios de los Procesos Químicos". Parte II. Ed. Reverté (1964) p. 383.

Tablas CRC.