

FISICOQUIMICA

Guía de Trabajos Prácticos

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS BINARIAS

I. OBJETO

1. Determinación experimental de los coeficientes de actividad de los componentes de una mezcla binaria.
2. Realización del test de consistencia termodinámica de los datos obtenidos.
3. Verificación de las ecuaciones de **Margules** y **Van Laar** para la determinación de los coeficientes de actividad.

II. PRINCIPIOS

Los sistemas líquidos ideales obedecen a la **Ley de Raoult**, de modo que la presión parcial de cada uno de los componentes en el vapor, a una temperatura dada, es igual al producto de su fracción molar en el líquido por la presión de vapor del componente puro a la misma temperatura. Si el vapor también se comporta idealmente, la presión parcial de un componente cualquiera en la fase vapor será igual al producto de su fracción molar en el vapor por la presión total.

Esto, para una mezcla binaria:

$$y_1 P = x_1 p_1^0 \quad ; \quad y_2 P = x_2 p_2^0 \quad (1)$$

donde y_1 e y_2 son las fracciones molares de los componentes **1** y **2** en la fase vapor, x_1 y x_2 son las mismas en la fase líquida, P es la presión total y p_1^0 y p_2^0 las presiones de vapor de los componentes puros respectivos a la temperatura del sistema.

La mayoría de las soluciones líquidas de interés práctico no cumplen con la **Ley de Raoult**. Para poder tratar estas soluciones llamadas reales, en forma análoga a las soluciones perfectas se introduce el coeficiente de actividad. Sin embargo, para las soluciones en fase vapor en el dominio de presiones menores de **2 atm**, puede aceptarse que cumplen con la **Ley de Dalton**. En consecuencia, para las condiciones de trabajo de la presente experiencia, las ecuaciones a aplicar son:

$$y_1 P = \gamma_1 x_1 p_1^0 \quad ; \quad y_2 P = \gamma_2 x_2 p_2^0 \quad (2)$$

donde γ_1 y γ_2 son los coeficientes de actividad para los componentes **(1)** y **(2)** respectivamente.

A partir de estas expresiones se calcularán los coeficientes de actividad determinando en el equilibrio la presión, la temperatura y la composición de la fase vapor para diferentes composiciones de la fase líquida.

En la práctica, esto significa construir el diagrama de equilibrio de fases **T - x** a presión constante o el **P - x** a temperatura constante. Se debe notar el hecho de que estos coeficientes de actividad son función de la composición del sistema como así también de la presión y la temperatura. Trabajando a presión y temperatura constante, la relación de variación de los coeficientes de actividad

con la composición debe cumplir con la **Ecuación de Gibbs-Dühem**, que para una mezcla binaria puede plantearse:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{P,T} \quad (3)$$

Si bien no se conoce la relación analítica que vincula la concentración con el coeficiente de actividad se han propuesto ecuaciones semiempíricas, que son soluciones de la ecuación (3). Dos de las más comunes son las siguientes:

Margules

$$\log \gamma_1 = x_2^2 [A + 2x_1(B - A)] \quad ; \quad \log \gamma_2 = x_1^2 [B + 2x_2(A - B)] \quad (4)$$

Van Laar

$$\log \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2} \quad ; \quad \log \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right)^2} \quad (5)$$

Evidentemente que para el uso de tales ecuaciones es necesario conocer el valor de las constantes **A** y **B**, las que se pueden determinar a partir de datos experimentales.

El equipamiento que se utiliza fue diseñado inicialmente por **Hipkin y Myers** y se basa en la recirculación del vapor. Teóricamente es un modelo mejor: aquí la corriente de condensado se reevaporiza, el vapor burbujea a través del líquido contenido en el contactor y se recicla hasta que se alcanza el equilibrio. En este equipo se puede tomar muestras de la fase líquida y vapor, a la vez que se determina la temperatura mediante un termómetro digital.

Las composiciones de las muestras se determinan mediante cromatografía gas-líquido. Conociendo estos valores, es decir, composiciones y temperaturas, se puede construir el diagrama **T - x** a presión constante para la mezcla binaria. Con los datos de esta gráfica, el uso de la **Ecuación de Antoine** y de las ecuaciones (2), es posible determinar γ_1 y γ_2 experimentalmente para distintas composiciones de la mezcla.

III. TEST DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

Para verificar si los valores obtenidos son consistentes, se realiza un test por el método de integración. De esta manera se pueden detectar errores de método o de forma de trabajo.

Para la realización de dicho test, consultar *Apunte cap. IV "Equilibrio entre Fases"*, pág. 26.

IV. DESCRIPCION DEL EQUIPO

Como se explicó anteriormente, se adopta para el estudio del equilibrio líquido-vapor el aparato que utiliza como principio de funcionamiento la recirculación del vapor.

El principio teórico en que se basa este aparato es el de lograr el equilibrio por recirculación del vapor a través del líquido, en forma adiabática, lo cual se logra con una camisa de vapor cuya temperatura sea lo más cercana posible a la del líquido en el contactor.

En la **figura 1** se pueden observar las partes constitutivas del aparato. Mediante flechas se ha indicado el camino recorrido por el vapor.

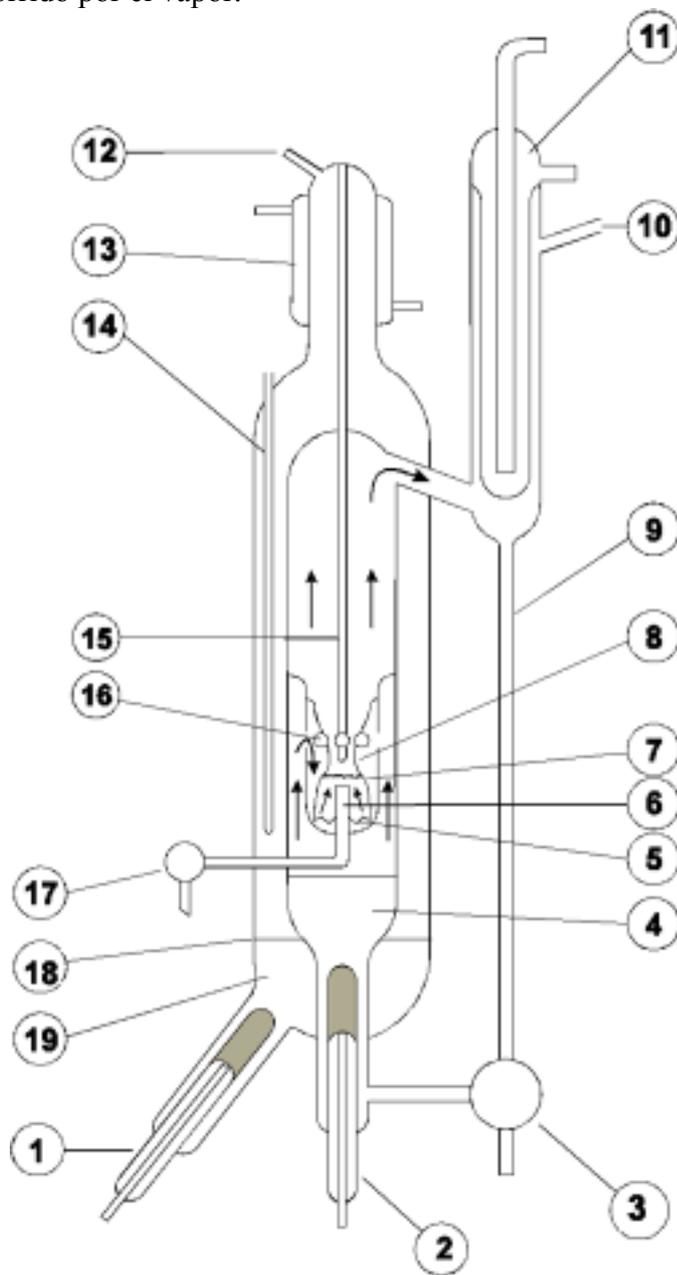


Figura 1

1. Calentador tipo bayoneta, para calefacción de la camisa de vapor.
2. Calentador tipo bayoneta del vaporizador.
3. Llave de tres vías, para la toma de muestras de la fase vapor.
4. Vaporizador.
5. Muescas triangulares para el burbujeo del vapor.
6. Tubo central del contactor, abierto en ambos extremos con dos propósitos: promover la circulación y proveer una zona calma relativamente libre de burbujas por donde es posible extraer la muestra de la fase líquida.

7. Nivel de líquido en el contactor.
8. Estrechamiento en forma de venturi; tiene por objeto aumentar la velocidad del vapor con el fin de que éste choque con el extremo de la vaina del termómetro.
9. Línea de retorno del condensado.
10. Alimentación de la mezcla en estudio.
11. Condensador tipo dedo frío para condensar la fase vapor que corresponde a la mezcla en estudio.
12. Alimentación de la camisa de vapor.
13. Refrigerante de la camisa de vapor.
14. Vaina para el termómetro de control de temperatura en la camisa de vapor.
15. Vaina para el termómetro de medición de la temperatura de equilibrio.
16. Orificios para la entrada de vapor al contactor.
17. Llave de aguja para la toma de muestra de la fase líquida.
18. Nivel de líquido en la camisa de vapor.
19. Camisa de vapor.

V. TECNICA OPERATORIA

a) Puesta a punto del equipo y método operativo

La sustancia que se debe colocar en la camisa externa debe ser tal que su punto de ebullición permita una mínima diferencia con la temperatura de la cámara de equilibrio (contactor), para permitir de esta manera que la operación se conduzca adiabáticamente.

Para la puesta en marcha se debe colocar en la camisa externa y en el contactor y vaporizador, el líquido puro o la composición de la mezcla binaria, punto de partida del estudio. Luego se inicia el calentamiento de ambas cámaras. Antes de comenzar la toma de muestras se debe verificar que se ha alcanzado el equilibrio, lo cual se comprueba por la constancia de la temperatura.

Experiencias realizadas con este aparato han dado como resultado que el equilibrio se logra después de que ha funcionado al menos **15 minutos** luego de cualquier modificación de la composición de la mezcla en estudio.

Alcanzado este equilibrio, el aparato está en condiciones para iniciar el estudio del sistema en cuestión. Para esto se agrega uno de los componentes (en proporciones que dependen del sistema en estudio) y se espera que se alcance nuevamente el equilibrio.

Para verificar que se ha alcanzado este punto se debe mantener constante la temperatura en dos lecturas consecutivas tomadas con un intervalo no menor de **5 minutos**. Logrado esto se toman simultáneamente muestras de la fase líquida y vapor, a la vez que se registra la temperatura de equilibrio.

Esta operación se repite hasta tener un número de puntos suficiente como para poder realizar el informe del trabajo práctico (Este número puede ser de alrededor de 15 puntos. Dado que esta cantidad de puntos no podrá ser alcanzada por una sola comisión, los alumnos deberán entregar una tabla con los datos de **temperatura, fracción molar del líquido y fracción molar del vapor** de las muestras que hayan obtenido. Uniendo los resultados de todas las comisiones se obtendrá el conjunto necesario para poder realizar el informe final del trabajo práctico).

b) Toma de muestras

Con el fin de lograr resultados óptimos se debe tratar que la toma de muestras se realice en forma simultánea en ambas fases.

Para esto se procede de la siguiente manera: la muestra de la fase líquida se toma a través de la válvula de aguja que está conectada directamente al contactor. Es conveniente tomar muestras de unos **5 ml**, previa purga, con el fin de evitar errores por la diferente composición del líquido que está en el capilar de descarga y no corresponde a la del equilibrio. Esta operación debe realizarse de forma tal que el nivel en el contactor no descienda demasiado.

La muestra de la fase vapor se toma de la válvula de tres vías situada sobre la línea de retorno del condensado, puesto que éste tendrá la misma composición del vapor del cual proviene. En este caso la purga no es necesaria ya que en esta línea la circulación es continua.

Estas tomas de muestra se deben llevar a cabo cuando se verifique la constancia de la temperatura.

c) Determinación de la composición

La determinación de la composición de la mezcla se realiza mediante **cromatografía**.

e) Curva de calibrado

Referirse a lo indicado en la **Guía de Trabajos Prácticos de Cromatografía**.

VI. CALCULOS Y RESULTADOS

1. Confeccionar una tabla con los datos obtenidos y calcular los valores de los coeficientes de actividad experimentales. Las presiones de vapor de los componentes puros se calcularán por medio de la **Ecuación de Antoine**.
2. Realizar el test de consistencia termodinámica por el método de integración para los datos obtenidos experimentalmente.
3. Calcular y graficar los valores de g_e vs. x_1 obtenidos experimentalmente.
4. Mediante la regresión adecuada de los valores de g_e determinar que ecuación semiempírica (**Margules** o **Van Laar**) ajusta mejor los datos experimentales y calcular los valores de las constantes **A** y **B** de tal ecuación.
5. Con los valores de **A** y **B** obtenidos según el punto anterior, calcular los valores de γ_1 y γ_2 teóricos. Graficarlos junto con los experimentales, para comparación.
6. Trazar también las siguientes gráficas:

Diagrama **T - x - y**

Diagrama **y - x** tomando como base cualquiera de los componentes.

CUESTIONARIO

1. ¿Qué estado de referencia y qué estado tipo se deben elegir y cuáles son las hipótesis que se deben hacer para deducir las expresiones que permiten calcular los coeficientes de actividad a partir de los datos obtenidos en la experiencia?
2. Construya gráficas de equilibrio entre fases a presión constante para una mezcla binaria con comportamiento perfecto y con comportamiento real justificando cualitativamente las desviaciones de la idealidad.
3. Indique un método para trazar una curva completa $T - x$ para una mezcla binaria, conociéndose la temperatura de ebullición y composición del azeótropo. Simplificaciones que se hacen. ¿Qué otro dato necesitaría para no hacer estas simplificaciones?

BIBLIOGRAFÍA

- DANIELS, MATHEWS and staff - *Experimental Physical Chemistry*.
- GILLILAND - *Introduction to Fractional Distillation*.
- HALA, PICK and FRIED - *Vapor - Liquid Equilibrium*.
- GLASSTONE, S. - *Química Física*.
- HIPKIN and MYERS - *Industrial Engineering Chemistry*, **46**, 2524, (1954).
- PERRY, J.H. - *Chemical Engineer's Handbook*.
- LANGE, Norbert A. - *Handbook of Chemistry*.

Marzo, 2002