

EQUILIBRIO LÍQUIDO–VAPOR EN MEZCLAS BINARIAS (ELV binario)

Técnicas Experimentales II - Laboratorio de Termodinámica

Marta Losada Estévez - Marzo 2022

Índice

1. Objetivos de la práctica	3
2. Fundamentos teóricos y cálculos necesarios	3
2.1. Concentración en función de la densidad	3
2.2. Presiones de equilibrio de las sustancias puras	5
2.3. Coeficientes de actividad	7
2.4. Entalpía libre de exceso	8
2.5. Presiones de Raoult	9
3. Procedimiento experimental y tratamiento de datos	10
3.1. Material utilizado	10
3.2. Descripción del procedimiento	11
3.2.1. Toma de muestras y contaminación del contenido del ebullómetro	11
3.2.2. Medida de densidades	11
3.3. Curvas de coexistencia	12
3.3.1. Curva de fase vapor/condensación	14
3.3.2. Curva de fase líquida/ebullición	15
3.4. Coeficientes de actividad de la fase líquida $\gamma_{H_2O}^L, \gamma_{OH}^L$	17
3.5. Entalpía libre de exceso Δg^E	21
3.6. Presiones de Raoult	23
4. Conclusiones	27

1. Objetivos de la práctica

La finalidad de la práctica será la obtención de las curvas de coexistencia de las fases líquida y vapor para un sistema binario agua-etanol. Con los datos obtenidos calcularemos los coeficientes de actividad para la fase líquida de ambos componentes puros, a la vez que la entalpía libre de exceso de la mezcla. Además, para un estudio más completo de la idealidad del sistema estudiaremos la Ley de Raoult. Para poder realizar estos cálculos, necesitaremos los resultados obtenidos en prácticas anteriores: *Densidad (D)* y *Equilibrio Líquido Vapor de sustancias Puras (ELV simple)*.

2. Fundamentos teóricos y cálculos necesarios

Cuando trabajamos con una mezcla binaria de este tipo, sabemos que bajo ciertas condiciones podemos encontrar el equilibrio entre dos fases. A la unión de estos puntos a lo largo de los cuales coexisten ambos estados, los denominamos **curvas de coexistencia**. Nosotras trabajamos con las curvas que separan las fases líquida y vapor, por lo que se están produciendo simultáneamente procesos de condensación y ebullición.

En la Figura 1 presentamos un esbozo de lo que serían las curvas de coexistencia de las fases: la de ebullición (por encima) y la de condensación (por abajo). Ambas representan la temperatura de ebullición/condensación en la que se consigue el equilibrio de las fases líquida y vapor. El objetivo en el laboratorio será intentar imitar estas curvas tomando muestras de ambos estados (ebullición y condensación) cuando la mezcla se encuentra en equilibrio; para cada concentración habrá una temperatura de equilibrio. Trabajamos con un ebulómetro, aparato que describiremos más adelante, que nos ayuda a alcanzar esta coexistencia de fases y que nos devuelve la temperatura a la que se encuentra la mezcla en todo momento. Tomaremos las muestras y mediremos su densidad; valiéndonos de los resultados obtenidos en la práctica de *Densidad (D)* podremos calcular a que concentración corresponden y así podremos construir las curvas.

Es importante observar el **punto azeotrópico**, donde las curvas de condensación y ebullición se confunden; esto sucede porque la concentración se acerca al cero, lo cual implica que la mezcla se comporta como si estuviese formada por una única sustancia pura.

2.1. Concentración en función de la densidad

Para saber la concentración de las muestras que extraemos de las fases líquida y vapor mediremos su densidad con ayuda de un densímetro digital, que describiremos más adelante. En la práctica de *Densidad (D)* conseguimos una expresión para la **densidad en función de la fracción molar del agua** en la mezcla con forma de un polinomio de segundo grado, para una temperatura de 25,5 °C:

$$\rho(\chi_{H_2O}) = a \cdot \chi_{H_2O}^2 + b \cdot \chi_{H_2O} + c$$

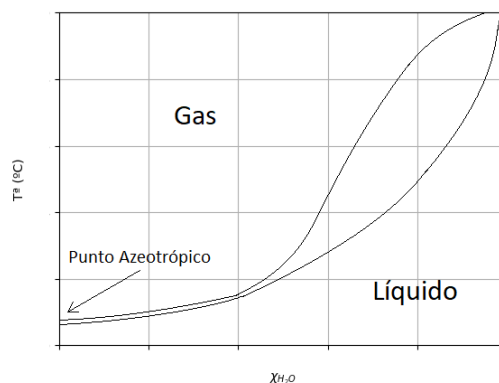


Figura 1: Curvas de coexistencia

$$\begin{aligned}
a &= 0,08129 \pm 0,00044 \text{ g/cm}^3 & b &= 0,13538 \pm 0,00052 \text{ g/cm}^3 \\
c &= 0,78295 \pm 0,00014 \text{ g/cm}^3
\end{aligned} \tag{1}$$

Recordamos que la fracción molar es adimensional, por eso los coeficientes toman unidades de densidad.

Si agrupamos la densidad de la mezcla con el término independiente, calculando las raíces de esta expresión obtenemos dos soluciones para la concentración:

$$\begin{aligned}
\chi_{H_2O}^+ &= \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4a \cdot (c - \rho_m)}}{2a} \\
\chi_{H_2O}^- &= \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4a \cdot (c - \rho_m)}}{2a}
\end{aligned}$$

Durante el cálculo de estas concentraciones, hemos visto que la expresión para $\chi_{H_2O}^-$ nos devuelve siempre un valor negativo, como estamos hablando de fracciones molares, no tiene sentido físico hablar de la fracción molar negativa de un componente; por lo tanto hemos escogido la primera expresión para el cálculo de las concentraciones. Nos quedará entonces una relación de la siguiente forma, con su debida incertidumbre calculada por propagación:

$$\begin{aligned}
\chi_{H_2O}^+ &= \frac{-0,13538 + \sqrt{(0,13538)^2 - 4 \cdot 0,08129 \cdot (0,78295 - \rho_m)}}{2 \cdot 0,08129} = \chi_{H_2O}(\rho_m) \\
\chi_{H_2O}(\rho_m) &= -0,83270 + \sqrt{-8,93818 + 12,30164 \cdot \rho_m}
\end{aligned} \tag{2}$$

Como $\chi_{OH} = 1 - \chi_{H_2O}$

$$\chi_{OH}(\rho_m) = 1,83270 - \sqrt{-8,93818 + 12,30164 \cdot \rho_m} \tag{3}$$

$$s(\chi_{H_2O}(\rho_m)) = \sqrt{\left(\frac{\partial \chi_{H_2O}}{\partial \rho_m}\right)^2 s(\rho_m)^2 + \left(\frac{\partial \chi_{H_2O}}{\partial a}\right)^2 s(a)^2 + \left(\frac{\partial \chi_{H_2O}}{\partial b}\right)^2 s(b)^2 + \left(\frac{\partial \chi_{H_2O}}{\partial c}\right)^2 s(c)^2}$$

$$s(\chi_{H_2O}(\rho_m)) = \sqrt{(A)^2 \cdot (s(\rho_m)^2 + s(c)^2) + \left(\frac{b}{2a^2} + \frac{c - \rho_m}{a} \cdot A\right)^2 \cdot s(a)^2 + (-1 + b \cdot A)^2 \cdot s(b)^2} \tag{4}$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4a \cdot (c - \rho_m)}}$$

$$s(\chi_{OH}(\rho_m)) = s(\chi_{H_2O}(\rho_m))$$

Estas expresiones resultarán esenciales para la práctica, ya que midiendo densidades de las muestras de ambas fases (a la temperatura de trabajo escogida) podremos obtener su concentración y asociarla a cada temperatura de equilibrio ebullición–condensación, construyendo así nuestras curvas.

2.2. Presiones de equilibrio de las sustancias puras

Otra expresión que necesitaremos será la **presión en función de la temperatura** a lo largo de la curva de coexistencia de fases líquida y vapor para cada una de las sustancias puras con las que trabajamos. En la práctica de *Equilibrio Líquido Vapor de sustancias puras (ELV simple)*, el objetivo era conseguir el calor latente de vaporización del agua y del alcohol, para ello tomábamos datos de la presión y la temperatura a medida que se calentaba cada sustancia pura y también cuando se enfriaba. La temperatura y la presión se relacionan de la forma:

$$\ln(P) = cte - \frac{l^v}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Aplicando logaritmos a ambos lados conseguimos la expresión siguiente:

$$P(T) = e^{cte - l^v/R \cdot 1/T} \quad (6)$$

Como en el laboratorio hemos medido presiones (*bar*) y temperaturas (*Kelvin*) a medida que se calentaba cada sustancia pura y a medida que se enfriaba, realizaremos 4 ajustes a una función exponencial ($y = a + b \cdot e^{c/x}$), dos para el agua y dos para el alcohol. Comparando esta función con la expresión 6, es fácil ver que el coeficiente c nos permite calcular el calor latente de vaporización de la sustancia:

$$c \equiv -l^v/R$$

$$l_i^v = -c_i \cdot R \quad [J/mol] = -c_i \cdot R/M_i \quad [kJ/kg]$$

Entonces con esta fórmula calculamos los calores latentes en las unidades del SI, siendo M_i la masa molecular correspondiente (del agua o del alcohol) y R la constante para los gases, que tomará en este caso el valor de $R = 8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. La incertidumbre de los calores latentes serán calculados por propagación teniendo en cuenta solamente el error de c , ya que los otros datos son teóricos:

$$s(l_i^v) = \sqrt{\left(\frac{\partial l_i^v}{\partial c_i}\right)^2 s(c_i)^2} = \frac{R}{M_i} \cdot s(c_i)$$

Los datos obtenidos fueron los siguientes:

	<i>OH</i>		<i>H₂O</i>	
	bajada	subida	bajada	subida
<i>a</i>	0,1355 ± 0,00023	0,02911 ± 0,00036	0,07831 ± 0,00089	-0,02119 ± 0,00027
<i>b</i>	596700 ± 6000	803700 ± 2600	540100 ± 2800	528500 ± 1400
<i>c</i>	-4647,8 ± 4,2	-4769,1 ± 1,3	-4913,7 ± 2,2	-4905,7 ± 1,1
σ	0,0045	0,010	0,011	0,012
$l^v \text{ (kJ/kg)}$	838,80 ± 0,75	860,70 ± 0,23	2267,2 ± 1,3	2263,49 ± 0,51
$l_{teo}^v \text{ (kJ/kg)}$	846		2257	

Cuadro 1: Calores latentes experimentales para el alcohol puro y el agua pura

Observando la tabla, vemos que los valores que más se aproximan a los teóricos del calor latente son para la bajada del alcohol y la subida del agua. Escogeremos entonces los coeficientes correspondientes a estas para nuestros cálculos. Presentamos en la Figura 2 los ajustes que hemos escogido.

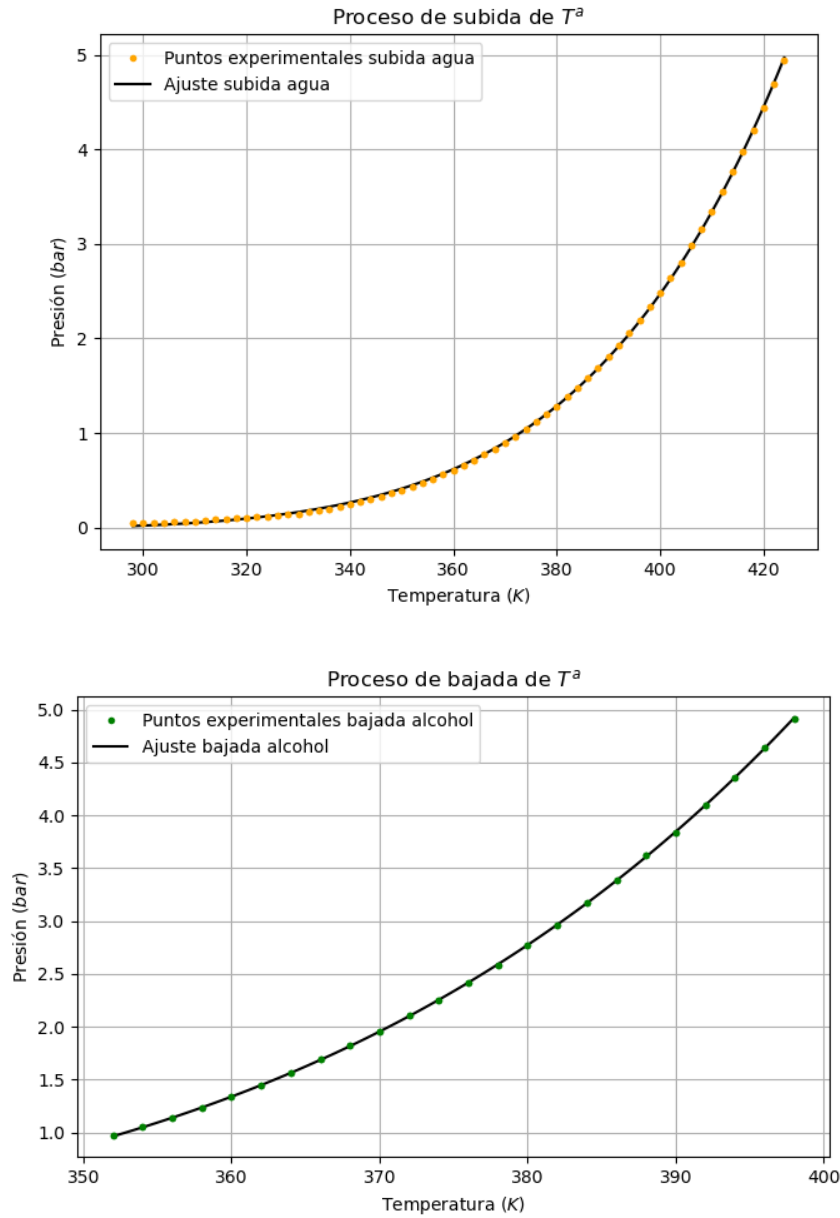


Figura 2: Ajustes escogidos

En conclusión, las expresiones que nos quedan para las presiones de los sistemas puros en función de la temperatura a lo largo del equilibrio de fases serán:

$$P_{H_2O}^0(T) = -0,02119 + 528500 \cdot e^{-4905,7/T} \quad (7)$$

$$P_{OH}^0(T) = 0,1355 + 596700 \cdot e^{-4647,8/T} \quad (8)$$

Calculamos sus incertidumbres por propagación, partiendo de las precisiones de los coeficientes:

$$s(P_i^0) = \sqrt{\left(\frac{\partial P_i^0}{\partial T}\right)^2 s(T)^2 + \left(\frac{\partial P_i^0}{\partial a_i}\right)^2 s(a_i)^2 + \left(\frac{\partial P_i^0}{\partial b_i}\right)^2 s(b_i)^2 + \left(\frac{\partial P_i^0}{\partial c_i}\right)^2 s(c_i)^2}$$

$$s(P_i^0) = \sqrt{s(a_i)^2 + s(b_i)^2 \cdot e^{2 \cdot c_i/T} + \left(\frac{b_i \cdot e^{c_i/T}}{T}\right)^2 \cdot \left[s(c_i)^2 + s(T)^2 \cdot \left(\frac{c_i}{T}\right)^2\right]} \quad (9)$$

Con $i = H_2O$, OH .

2.3. Coeficientes de actividad

Para entender el concepto de **coeficiente de actividad** (γ_i), primero debemos definir el potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i) = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\chi_i \cdot \gamma_i) \quad (10)$$

Esta es la expresión para el potencial químico de una sustancia i , donde μ_i^0 es el potencial químico del componente puro, χ_i la concentración del componente en la mezcla y γ_i el coeficiente de actividad. Este último cuando toma el valor de 1 corresponde a un componente ideal:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(\chi_i)$$

En nuestro sistema binario, cuando estudiamos la fase vapor (v), consideramos que la muestra agua-etanol se comporta de forma ideal, por lo tanto los coeficientes de actividad para ambos componentes los consideramos:

$$\gamma_{H_2O}^v = 1 \quad \gamma_{OH}^v = 1 \quad (11)$$

Por otro lado, el coeficiente de actividad de la fase líquida (ι) vendrá dado por las concentraciones de las curvas de condensación-ebullición en función de la temperatura (obtenidas en el laboratorio), la presión a la que trabajamos P (considerando la atmosférica, $P = 0,98692 \text{ bar}$) y la presión en el equilibrio del componente puro también en función de la temperatura (la obtenemos como resultado de la práctica de *Equilibrio Líquido Vapor para sustancias puras (ELV simple)*). Así conseguiremos los coeficientes de actividad de la fase líquida para cada componente en función de la temperatura:

$$\gamma_i^\iota = \frac{\chi_i^v(T) \cdot P}{\chi_i^\iota(T) \cdot P_i^0(T)}$$

Especificando para los componentes del sistema:

$$\gamma_{H_2O}^\iota = \frac{\chi_{H_2O}^v(T) \cdot P}{\chi_{H_2O}^\iota(T) \cdot P_{H_2O}^0(T)} \quad (12)$$

$$\gamma_{OH}^\iota = \frac{\chi_{OH}^v(T) \cdot P}{\chi_{OH}^\iota(T) \cdot P_{OH}^0(T)} \quad (13)$$

Las incertidumbres las calcularemos por propagación:

$$s(\gamma_i^\iota) = \sqrt{\left(\frac{\partial \gamma_i^\iota}{\partial \chi_i^v}\right)^2 s(\chi_i^v)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i^\iota}{\partial \chi_i^\iota}\right)^2 s(\chi_i^\iota)^2 + \left(\frac{\partial \gamma_i^\iota}{\partial P_i^0}\right)^2 s(P_i^0)^2}$$

$$s(\gamma_i^\iota) = \frac{P}{\chi_i^\iota \cdot P_i^0} \cdot \sqrt{s(\chi_i^v)^2 + \left(\frac{-\chi_i^v}{\chi_i^\iota}\right)^2 s(\chi_i^\iota)^2 + \left(\frac{-\chi_i^v}{P_i^0}\right)^2 s(P_i^0)^2} \quad (14)$$

2.4. Entalpía libre de exceso

La **entalpía libre de Gibbs** se calcula a partir de la transformada de Legendre de la energía interna:

$$G(P, T, n) = U(V, S, n) + pV - ST$$

Por el primer principio de la termodinámica:

$$dU = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = dU + Vdp + pdV - SdT - TdS = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Como nos interesa la entalpía libre para presión y temperatura constantes (la estudiamos en el equilibrio):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} = \mu_i \implies G = \sum_i \mu_i n_i$$

Llamamos **entalpía libre de exceso** a la diferencia entre la entalpía libre del sistema y la misma si este se comportase de forma ideal:

$$\Delta G^E = \Delta G - \Delta G^{id} \implies \Delta g^E = \sum_i \mu_i \quad (15)$$

Recordando la expresión del potencial químico para el caso general y el caso ideal:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(\chi_i \cdot \gamma_i) \quad \mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(\chi_i)$$

Podemos obtener la expresión que deseamos en función de las concentraciones de H_2O y OH , de la temperatura y de los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} \Delta g^E &= R \cdot T \cdot \sum_i [\chi_i \cdot \ln(\chi_i \cdot \gamma_i) - \chi_i \cdot \ln(\chi_i)] = R \cdot T \cdot \sum_i \chi_i \cdot \ln(\gamma_i) \\ \Delta g^E &= R \cdot T [\chi_{OH}^t \cdot \ln(\gamma_{OH}^t) + \chi_{H_2O}^t \cdot \ln(\gamma_{H_2O}^t)] \end{aligned} \quad (16)$$

Calculamos su incertidumbre por propagación, teniendo en cuenta las incertidumbres de las variables:

$$\begin{aligned} s(\Delta g^E) &= \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta g^E}{\partial T} \right)^2 s(T)^2 + \left(\frac{\partial \Delta g^E}{\partial \chi_i^t} \right)^2 s(\chi_i^t)^2 + \left(\frac{\partial \Delta g^E}{\partial \gamma_i^t} \right)^2 s(\gamma_i^t)^2} \\ s(\Delta g^E) &= R \cdot T \cdot \sqrt{(A)^2 s(T)^2 + (B) s(\chi_{H_2O}^t)^2 + (C)^2 s(\gamma_{H_2O}^t)^2 + (D)^2 s(\gamma_{OH}^t)^2} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{\chi_{H_2O}^t \cdot \ln(\gamma_{H_2O}^t) + \chi_{OH}^t \cdot \ln(\gamma_{OH}^t)}{T} & B &= \ln(\gamma_{H_2O}^t)^2 + \ln(\gamma_{OH}^t)^2 \\ C &= \frac{\chi_{H_2O}^t}{\gamma_{H_2O}^t} & D &= \frac{\chi_{OH}^t}{\gamma_{OH}^t} \end{aligned}$$

2.5. Presiones de Raoult

La **Ley termodinámica de Raoult** establece que la presión de vapor parcial de cada componente de una mezcla ideal es igual al producto de la presión de vapor del componente puro y su fracción molar de la mezcla a una temperatura dada:

$$P_i^R(T) = \chi_i^l(T) \cdot P_i^0(T) \quad (18)$$

Con $i \equiv H_2O, OH$.

Obteniendo las fracciones molares de la fase líquida (sección 2.1) y las presiones de los componentes puros (sección 2.2) podremos calcular las presiones de Raoult en función de las temperaturas de equilibrio.

Si el sistema se comportase de forma ideal, la suma de las presiones parciales debería ser igual a la atmosférica (la que consideramos para el sistema). Compararemos entonces esta suma, P_T^R con $P = 0,98692 \text{ bar}$, para estudiar la idealidad de la mezcla en función de la concentración.

Las incertidumbres de las presiones parciales vendrán dadas por:

$$s(P_i^R) = \sqrt{\left(\frac{\partial P_i^R}{\partial \chi_i^l}\right)^2 s(\chi_i^l)^2 + \left(\frac{\partial P_i^R}{\partial P_i^0}\right)^2 s(P_i^0)^2}$$

$$s(P_i^R) = \sqrt{(P_i^0)^2 \cdot s(\chi_i^l)^2 + (\chi_i^l)^2 \cdot s(P_i^0)^2} \quad (19)$$

Con $i \equiv H_2O, OH$.

$$s(P_T^R) = \sqrt{s(P_{OH}^R)^2 + (P_{H_2O}^R)^2} \quad (20)$$

Es importante insistir en que para todo cálculo emplearemos los datos convertidos al Sistema Internacional de Unidades. La temperatura aparecerá numerosas veces expresada en $^{\circ}C$, no obstante para las operaciones la usamos en K . Como la medimos en grados centígrados, calculamos la debida incertidumbre por propagación:

$$x \text{ } ^{\circ}C \equiv x + 273 \text{ } K$$

$$s(T^a) [K] \equiv s(T^a) [^{\circ}C] \equiv 0,1 \text{ } K$$

Trabajaremos con las presiones en *bares*. A lo largo de la práctica nos acostumbraremos a usar para la constante R según las unidades requeridas:

$$R = 8,314472 \text{ } J/(mol \cdot K)$$

Y con las masas moleculares de los componentes del sistema:

$$M_{H_2O} = 18,02 \text{ } g/mol \quad M_{OH} = 46,07 \text{ } g/mol$$

3. Procedimiento experimental y tratamiento de datos

3.1. Material utilizado

El procedimiento consistirá en realizar mezclas a diferentes concentraciones, conseguir el equilibrio de coexistencia de fases líquida y vapor, tomar muestras y medir sus densidades. Para ello necesitaremos:

- Ebulómetro para conseguir el equilibrio
- Embudos y jeringas de gran capacidad para añadir las sustancias al anterior
- Frascos para tomar las muestras de las fases a diferentes temperaturas de equilibrio
- Baño térmico para mantener las temperaturas de las muestras y que no se enfríen demasiado
- Densímetro digital que nos permite medir temperatura y densidad simultáneamente
- Jeringuillas más pequeñas para extraer las muestras de los frascos e introducirlas en el densímetro

El **ebulómetro** es un aparato que consiste en un matraz donde se calienta la muestra (por medio de una resistencia conectada a un generador de corriente) con el objetivo de que hierva, avance por tubo de vidrio y llegue hasta el sistema de refrigeración, el cual emplea agua del grifo para enfriar la muestra. A continuación esta se condensa y se devuelve al matraz por medio de un sistema de reciclado de vapor, cerrándose así el circuito. El matraz esférico cuenta con una válvula para recoger muestras de la fase líquida, además de un conducto en la parte superior por el que podremos añadir las sustancias deseadas. Bajo el sistema de reciclado hay otra válvula que emplearemos para extraer muestras de la fase de vapor condensada. Además el aparato cuenta con un termómetro digital que nos informa de la temperatura del sistema en todo momento.

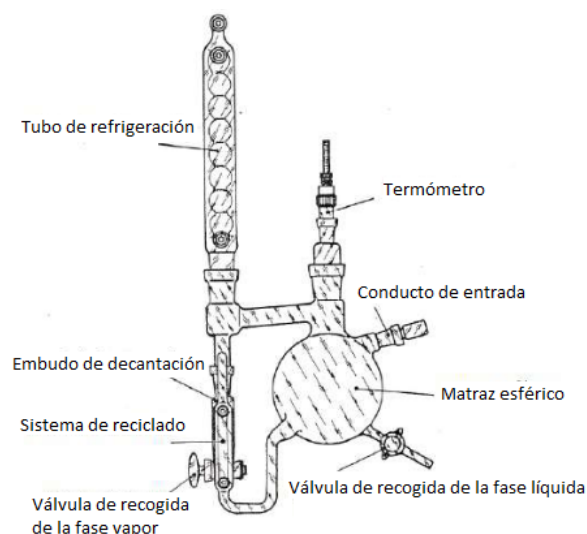


Figura 3: Esquema ebulómetro

Por otro lado, emplearemos un **densímetro digital**, lo emplearemos para medir las densidades y las temperaturas de las muestras a diferentes concentraciones. Su funcionamiento consiste en un pequeño diapasón de vidrio hueco en forma de "U" que contiene a la muestra líquida el cual se encuentra bajo la acción de una excitación eléctrica o magnética, haciéndolo oscilar. Midiendo las frecuencias de oscilación del tubo, como se conoce su masa y su volumen, mediante las ecuaciones del movimiento armónico simple, el aparato determina la densidad de la muestra. Además tiene incorporado un termómetro, por lo que seremos capaces de anotar la densidad para cada temperatura.

3.2. Descripción del procedimiento

La práctica se divide en dos días: en el primer día comenzaremos con solamente agua en el matraz, a medida que vamos tomando muestras la vamos contaminando con alcohol; al hacer esto, como el segundo tiene una temperatura de ebullición más baja, la temperatura de equilibrio de fases se irá reduciendo; tomaremos medidas hasta llegar a los $88^{\circ}C$ aproximadamente. El segundo día haremos lo mismo pero comenzando con solo alcohol en el matraz y contaminando con agua; la temperatura de ebullición irá creciendo, tomamos medidas hasta solapar los datos tomados el primer día, de este modo tendremos datos en un intervalo de temperaturas desde la T^a de ebullición del alcohol hasta la del agua.

3.2.1. Toma de muestras y contaminación del contenido del ebulómetro

El primer día llegamos y, como hemos indicado, en el matraz se encuentra agua hirviendo ya en equilibrio de fases. Una vez estamos listas para comenzar, anotamos la temperatura del equilibrio y etiquetamos dos botes de forma que uno corresponda con la fase líquida a dicha temperatura y otro con la fase vapor a la misma.

Prácticamente de forma simultánea, abrimos las válvulas y tomamos alrededor de 15 mL de muestra de cada fase en el correspondiente frasco. Las cerramos a conciencia y las sumergimos en el baño térmico, el cual se encontrará a $35^{\circ}C$ (es importante que no sobrepase esta temperatura ya que podríamos estropear el densímetro más tarde). Mientras se aclimatan las muestras, procederemos con la contaminación del sistema con alcohol. Tomamos alrededor de 30 mL de etanol 96% y, tomando las debidas precauciones y usando guantes protectores, lo introducimos por el conducto apropiado del matraz.

Observamos como la temperatura se reduce rápidamente, ya que estamos añadiendo una sustancia "fría" y además se ha perdido el equilibrio. Observamos como la temperatura comienza a bajar paulatinamente buscando el equilibrio. Sabemos que la coexistencia de fases en el ebulómetro es estable cuando la temperatura permanece constante y porque podemos ver como por el tubo cilíndrico que une el sistema de reciclado y el matraz fluye la muestra, el circuito esta cerrado.

3.2.2. Medida de densidades

De todos modos, no es necesario que esperemos para continuar hasta que se llegue al nuevo estado de equilibrio. Mientras se estabiliza el sistema en el ebulómetro, podemos ir midiendo la densidad de las muestras que extrajimos, la cuales ya reducirían su temperatura a la del baño térmico mientras nosotras contaminábamos el contenido del matraz. Comenzamos entonces por el frasco de la fase gas, ya que es más probable que se haya aclimatado antes (la muestra recién condensada está más fría que la que sacamos hirviendo de la fase líquida).

Con ayuda de una jeringa extraemos parte del contenido con cuidado de que no haya ninguna burbuja de aire que pueda contaminar la medida; la introducimos en el densímetro y empujamos su contenido a dentro del aparato, purgando todo el líquido que contenía de la medida anterior y llenando el tubo al completo con la nueva muestra. Cuando hacemos esto, debemos fijarnos muy bien en que no haya burbujas de aire en el tubo, nosotras nos hemos ayudado de una linterna para esta comprobación.

Una vez estamos seguras de que todo está en orden, observamos la pantalla del densímetro: la temperatura va bajando y va variando la densidad. En este caso, al contrario que en la práctica de *Densidad*

(D), no necesitamos un rango muy amplio de temperaturas, si no un pequeño barrido alrededor de la temperatura de trabajo que hemos escogido. Como los coeficientes para el cálculo de concentraciones en función de la densidad son válidos para una temperatura de $25,5^{\circ} C$, anotaremos densidades para esta temperatura y para medio grado más arriba y medio grado más abajo, por si acaso.

Cuando ya hemos tomado las medidas necesarias, cerramos el bote y lo devolvemos al baño, por si tuviéramos que repetir la medida por cualquier cosa.

Acto seguido, nos disponemos a comprobar que el ebulómetro puso el sistema en equilibrio nuevamente y procedemos a tomar las muestras, etiquetarlas y guardarlas y a volver a contaminar el contenido del matraz con la misma cantidad de alcohol. Repetimos estos pasos sucesivamente hasta que el termómetro marque una temperatura para el equilibrio de alrededor de $88^{\circ} C$; habremos finalizado por el día.

El segundo día haremos exactamente lo mismo solo que cuando lleguemos al laboratorio en el matraz habrá etanol hirviendo y lo contaminaremos con agua. A medida que la concentración de agua aumenta, aumenta la temperatura de ebullición de la mezcla, por lo que tomaremos muestras hasta solapar los datos tomados el día anterior.

Es importante que tengamos en cuenta varios factores. A medida que íbamos tomando las densidades de las fases para cada temperatura de equilibrio fuimos calculando la respectiva concentración y representando las curvas de coexistencia. El segundo día nos dimos cuenta de que muchos datos correspondientes con la fase líquida daban bastante mal, por lo que en alguna ocasión hemos retrocedido contaminando el matraz con etanol en lugar de agua. Como los datos seguían dando con poco sentido, decidimos cambiar los botes en los que recogíamos las muestras por otros más grandes para poder usar una jeringa diferente, de mayor capacidad, para asegurarnos que cuando purgábamos el líquido del densímetro, todo el tubo contenía la muestra que queríamos medir. Una vez hicimos esto, los datos dieron mucho mejor. Lo especificaremos más adelante en el tratamiento de datos.

3.3. Curvas de coexistencia

Como ya hemos explicado, la práctica se divide en dos días. Presentaremos los datos que tomamos para cada fase (líquida ι y vapor ν) asociados a cada temperatura de equilibrio; también la concentración de agua a la que corresponden, calculada con ayuda de la ecuación 2, cuya incertidumbre viene dada por la expresión 4. Los datos están listados en el Cuadro 2. Es importante aclarar que hemos ordenado los datos en orden creciente de temperatura, por ello van en primer lugar los del segundo día.

Las medidas realizadas el **primer día** resultaron bastante precisas y sin ningún gran error que se pudiese apreciar a primera vista (ver Figura 4 puntos *azules* y *magenta*).

No obstante, el **segundo día** tuvo más complicaciones. Atendiendo a la tabla de datos, vemos que hemos resalado algunos en rojo: 5 correspondientes con la fase líquida (curva de ebullición) y 1 con la fase vapor (curva de condensación); esto es debido a que dichos valores de densidad y concentración se alejan de la tendencia que marcan los demás, dan demasiado altos.

Nótese que en la gráfica 4 sí hemos representado las barras de error, pero como las incertidumbres son muy pequeñas estas no se aprecian. Las precisiones de las demás magnitudes vienen dadas por los aparatos de medida:

$$s(T_{eq}^a) = 0,1^{\circ} C \equiv 0,1 K \qquad s(\rho_m) = 0,0001 g/cm^3$$

T_{eq}^a ($^{\circ}C$)	T_{eq}^a (K)	ρ_m^v (g/cm ³)	$\chi_{H_2O}^v$	$s(\chi_{H_2O}^v)$	ρ_m^l (g/cm ³)	$\chi_{H_2O}^l$	$s(\chi_{H_2O}^l)$
segundo día							
77,9	350,9	0,8022	0,13176	0,00056	0,8034	0,13938	0,00057
78,3	351,3	0,8149	0,20961	0,00073	0,8218	0,24956	0,00082
78,8	351,8	0,8234	0,25749	0,00083	0,9114	0,6751	0,0015
79,4	352,4	0,8301	0,29575	0,00091	0,9190	0,7058	0,0015
79,9	352,9	0,8360	0,32746	0,00097	0,8687	0,4895	0,0012
80,3	353,3	0,8383	0,33960	0,00099	0,9245	0,7277	0,0016
80,9	353,9	0,8465	0,3819	0,0011	0,9093	0,6665	0,0015
81,1	354,1	0,8445	0,3717	0,0010	0,8997	0,6266	0,0014
81,3	354,3	0,8460	0,3793	0,0011	0,9038	0,6438	0,0014
81,6	354,6	0,8460	0,3793	0,0011	0,9100	0,6694	0,0015
82,1	355,1	0,8502	0,4300	0,0011	0,9422	0,7959	0,0016
82,4	355,4	0,8514	0,4064	0,0011	0,9491	0,8218	0,0017
82,8	355,8	0,8523	0,4109	0,0011	0,9362	0,7731	0,0016
83,4	356,4	0,8562	0,4300	0,0011	0,9443	0,8038	0,0017
84,2	357,2	0,9056	0,6513	0,0015	0,9520	0,8325	0,0017
85,1	358,1	0,8706	0,4983	0,0012	0,9592	0,8589	0,0017
86,2	359,2	0,8704	0,4974	0,0012	0,9651	0,8802	0,0017
primer día							
87,1	360,1	0,8806	0,5438	0,0013	0,9737	0,9108	0,0018
88,4	361,4	0,8934	0,5998	0,0014	0,9750	0,9154	0,0018
90,3	363,3	0,9044	0,6463	0,0015	0,9837	0,9458	0,0018
92,7	365,7	0,9298	0,7484	0,0016	0,9874	0,9585	0,0018
95,8	368,8	0,9571	0,8513	0,0017	0,9906	0,9695	0,0019
99,9	372,9	0,9962	0,9885	0,0019	0,9970	0,9912	0,0019

Cuadro 2: Datos para las curvas de coexistencia de fases

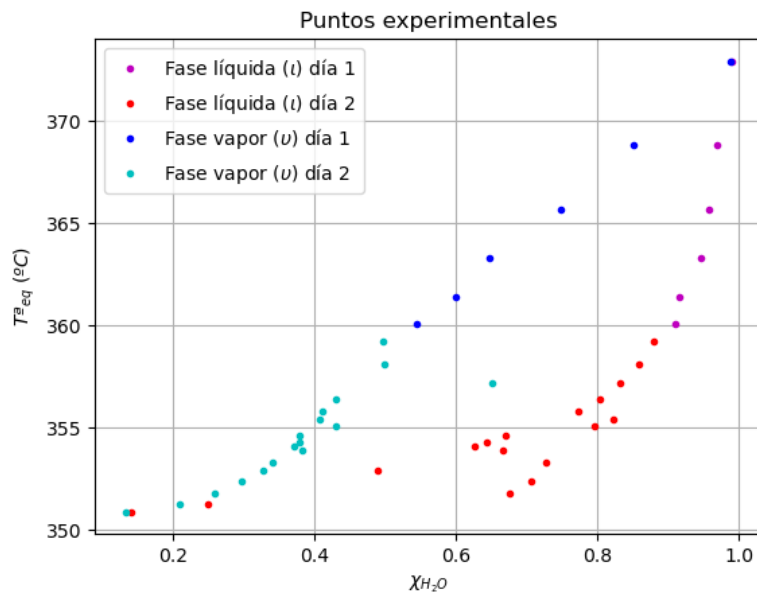


Figura 4: Temperatura de equilibrio de coexistencia de fases para cada fracción molar de agua

Estas irregularidades se entienden mejor si observamos la Figura 5, donde hemos señalado los puntos que se desvía. Las razones de estos errores pueden ser múltiples: las muestras pudieron haber sido contaminadas con agua al abrir los frascos, ya que los sacamos mojados del baño; la jeringa podría tener restos de las medidas anteriores; no purgamos bien el densímetro, ... No obstante, aún no los eliminaremos del estudio de las curvas de equilibrio de fases. Intentaremos ajustar cada curva a una función que imite su comportamiento y veremos si da un resultado más coherente eliminando estos puntos.

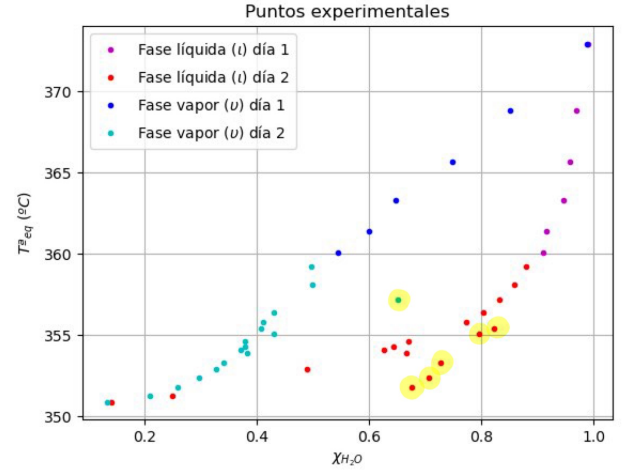


Figura 5: Puntos candidatos a descarte

3.3.1. Curva de fase vapor/condensación

Para ajustar los puntos de esta curva, hemos escogido una función parabólica de la forma:

$$T_{eq}^a(\chi_{H_2O}) = a \cdot \chi_{H_2O}^2 + b \cdot \chi_{H_2O} + c$$

Por lo tanto, ajustando los datos del Cuadro 2 correspondientes con la temperatura en *Kelvin* y la concentración de la fase vapor (*v*), teniendo en cuenta las incertidumbres, los resultados para los coeficientes fueron los siguientes:

$$\begin{aligned} a &= 17,4370 \text{ K} & s(a) &= 0,0045 \text{ K} & b &= 8,03408 \text{ K} & s(b) &= 0,0042 \text{ K} \\ c &= 349,05194 \text{ K} & s(c) &= 0,00090 \text{ K} & \sigma &= 0,88 \text{ K} \end{aligned} \quad (21)$$

Como la fracción molar de agua es adimensional todos los coeficientes toman las unidades de la temperatura.

Observando la curva de condensación de la Figura 6 vemos que el ajuste imita bastante bien la tendencia de los puntos. No obstante, recordamos que teníamos un punto que se nos desviaba, el correspondiente con la temperatura $T_{eq}^a = 84,2^\circ \text{C}$. Observemos lo que ocurre si lo retiramos:

$$\begin{aligned} a &= 17,4671 \text{ K} & s(a) &= 0,0045 \text{ K} & b &= 9,0080 \text{ K} & s(b) &= 0,0043 \text{ K} \\ c &= 348,79958 \text{ K} & s(c) &= 0,00090 \text{ K} & \sigma &= 0,68 \text{ K} \end{aligned} \quad (22)$$

Atendiendo a la Figura 7 podemos ver la nueva curva de condensación (en *azul*) en comparación con la primera que calculamos (línea *gris* discontinua). Aunque a simple vista no se vea mucha mejora, la desviación cuadrática nos da más pequeña, y como sabemos que el punto retirado no da lo que debería, nos quedaremos con el segundo ajuste.

3.3.2. Curva de fase líquida/ebullición

Para esta curva, como es más compleja, hemos probado varios modelos de funciones. Finalmente escogimos una del tipo:

$$T_{eq}^a(\chi_{H_2O}) = a + b \cdot \chi_{H_2O} \cdot e^c \cdot \chi_{H_2O} + d \cdot \ln(\chi_{H_2O})$$

Los resultados para un primer intento incluyendo todos los puntos fueron los siguientes:

$$\begin{aligned} a &= 353,88925 \text{ K} & s(a) &= 0,00085 \text{ K} & b &= 0,0003791 \text{ K} & s(b) &= 0,0000082 \text{ K} \\ c &= 10,9019 & s(c) &= 0,0022 & d &= 1,57690 \text{ K} & s(d) &= 0,00058 \text{ K} \\ \sigma &= 0,72 \text{ K} \end{aligned} \quad (23)$$

El ajuste a dicha función da bastante bien, como se ve en la Figura 6 (en *rojo*), aunque los puntos de los que hablamos anteriormente, los que se desvían, parecen no cuadrar muy bien con la curva. Probaremos a retirarlos y realizar el ajuste de nuevo:

$$\begin{aligned} a &= 354,8142 \text{ K} & s(a) &= 0,00091 \text{ K} & b &= 0,0001502 \text{ K} & s(b) &= 0,0000038 \text{ K} \\ c &= 11,7845 & s(c) &= 0,0025 & d &= 2,00255 \text{ K} & s(d) &= 0,00061 \text{ K} \\ \sigma &= 0,47 \text{ K} \end{aligned} \quad (24)$$

La nueva curva la podemos ver en *rojo* en la Figura 7, en comparación con la primera (línea discontinua en *gris*). La diferencia, al igual que en el caso de la curva de condensación, no es muy grande, pero los coeficientes nos dicen que el segundo es el adecuado.

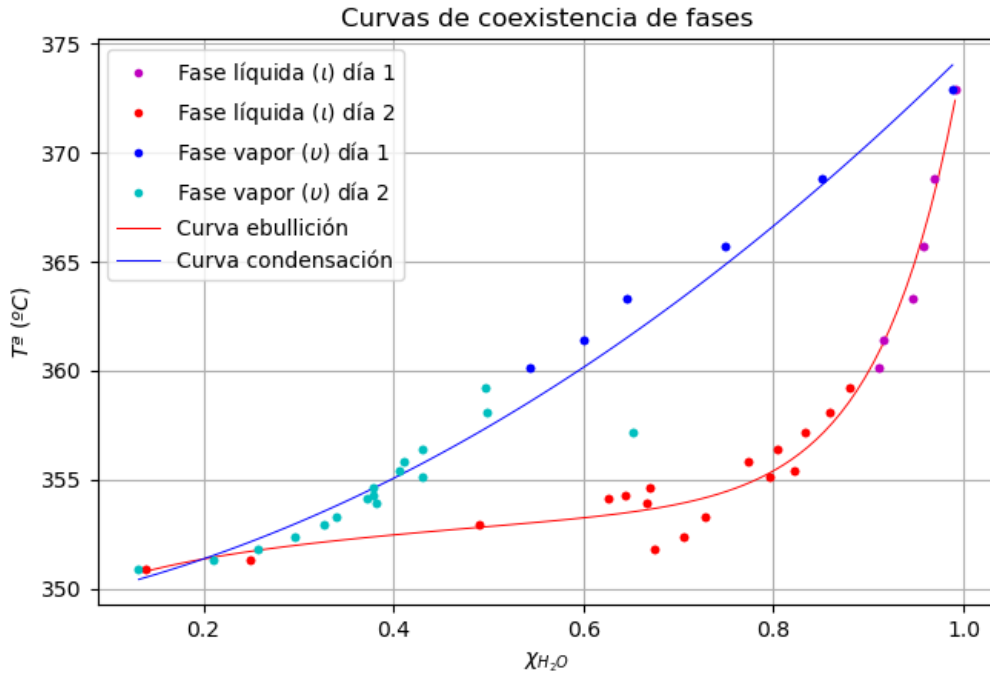


Figura 6: Primeros ajustes

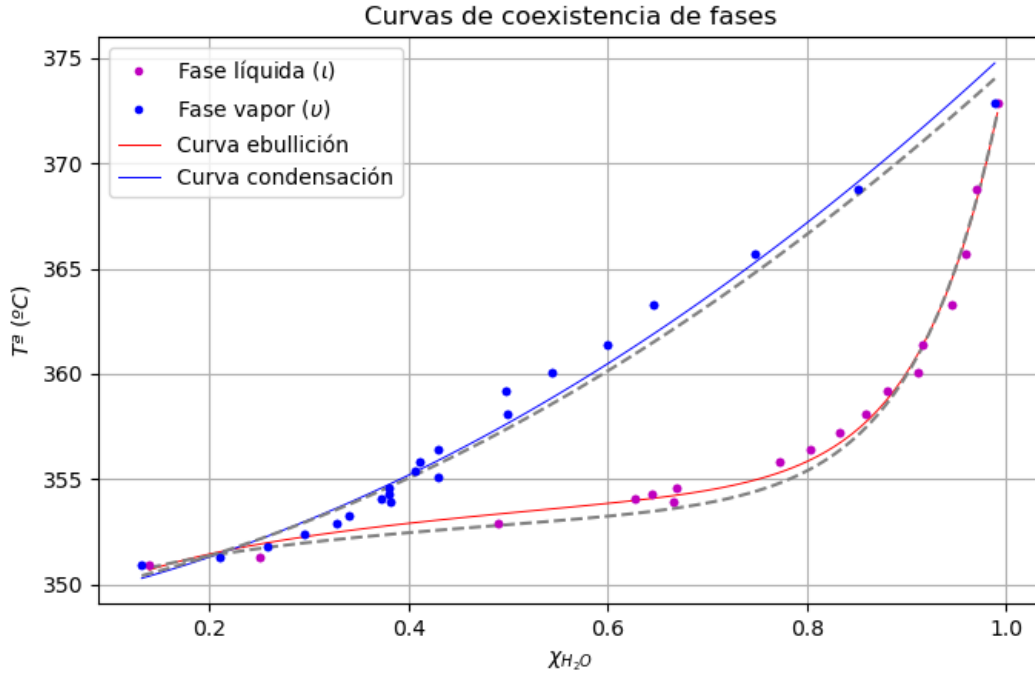


Figura 7: Segundos ajustes una vez retirados los puntos

Podemos ver en ambas figuras como a partir de $\chi_{H_2O} = 0,2$ las curvas de ebullición y condensación se confunden. El punto donde se cortan las curvas se denomina **punto azeotrópico**, para el cual las fracciones molares de las fases líquida y vapor son practicamente iguales. Vemos que para nuestro experimento se situaría un poco por encima de $\chi_{H_2O} = 0,2$. Al rededor de una temperatura de 351 K a presión atmosférica, este punto debería rondar los $0,0437$ de fracción molar de agua; nuestro punto experimental es mucho mayor, pero no va desencaminado. No obstante, dado que nuestras curvas han sido realizadas mediante funciones arbitrarias, su resultado no es del todo fiable. Fijándonos en los puntos experimentales podemos ver que coinciden más o menos los de ambas fases a medida que nos acercamos al eje de temperaturas, por lo que el sistema se comporta de forma correcta.

Como conclusión, el resultado final del análisis de los datos experimentales para las curvas de coexistencia de fases corresponderá con la Figura 7 (coeficientes listados en las expresiones 22 y 24).

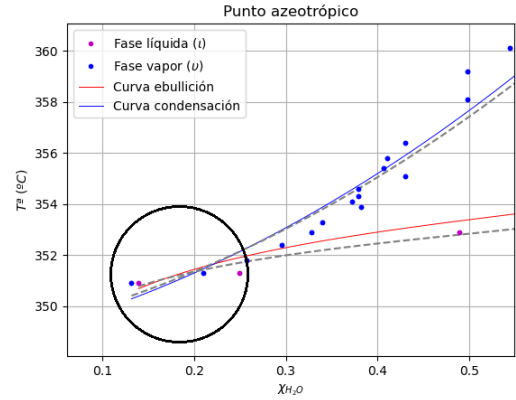


Figura 8: Punto azeotrópico del sistema

3.4. Coeficientes de actividad de la fase líquida $\gamma_{H_2O}^l$, γ_{OH}^l

Como ya introdujimos en los fundamentos teóricos, para el cálculo de los coeficientes de actividad necesitamos las funciones de presión de las sustancias puras, la presión del laboratorio (tomaremos la atmosférica, en bares, $P = 0,98692 \text{ bar}$) y las concentraciones de las fases en función de la temperatura. Gracias a las expresiones 7 y 8, calculamos las presiones para nuestras temperaturas de equilibrio de fases junto con sus incertidumbres. Las concentraciones de agua para cada temperatura las calculamos en la sección anterior. Las concentraciones de alcohol las conseguiremos de la forma $\chi_{OH} = 1 - \chi_{H_2O}$, coincidiendo su incertidumbre con la de la fracción molar del agua, como ya hemos especificado anteriormente.

Es importante indicar que aunque en el apartado anterior hemos descartado algunos puntos a la hora de construir las curvas, para los siguientes cálculos los tendremos todos en cuenta, considerando después su descarte.

Con todo esto, calculamos los coeficientes de actividad de cada componente de la mezcla en función de la temperatura:

$$\gamma_i^l = \frac{\chi_i^v(T) \cdot P}{\chi_i^l(T) \cdot P_i^0(T)}$$

$$s(T_{eq}^a) = 0,1 \text{ } ^\circ C \equiv 0,1 \text{ } K$$

$T_{eq}^a \text{ (} ^\circ C \text{)}$	$T_{eq}^a \text{ (K)}$	$\chi_{H_2O}^v$	$s(\chi_{H_2O}^v)$	$\chi_{H_2O}^l$	$s(\chi_{H_2O}^l)$	$P_{H_2O}^0 \text{ (bar)}$	$s(P_{H_2O}^0 \text{ (bar)})$	$\gamma_{H_2O}^l$	$s(\gamma_{H_2O}^l)$
77,9	350,9	0,13176	0,00056	0,13938	0,00057	0,3694	0,0042	2,593	0,033
78,3	351,3	0,20961	0,00073	0,24956	0,00082	0,3766	0,0043	2,260	0,028
78,8	351,8	0,25749	0,00083	0,6751	0,0015	0,3857	0,0043	1,002	0,012
79,4	352,4	0,29575	0,00091	0,7058	0,0015	0,3969	0,0044	1,070	0,013
79,9	352,9	0,32746	0,00097	0,4895	0,0012	0,4064	0,0045	1,668	0,020
80,3	353,3	0,33960	0,00099	0,7277	0,0016	0,4141	0,0046	1,142	0,013
80,9	353,9	0,3819	0,0011	0,6665	0,0015	0,4258	0,0047	1,363	0,016
81,1	354,1	0,3717	0,0010	0,6266	0,0014	0,4298	0,0047	1,398	0,016
81,3	354,3	0,3793	0,0011	0,6438	0,0014	0,4338	0,0047	1,376	0,016
81,6	354,6	0,3793	0,0011	0,6694	0,0015	0,4399	0,0048	1,305	0,015
82,1	355,1	0,4300	0,0011	0,7959	0,0016	0,4501	0,0049	1,216	0,014
82,4	355,4	0,4064	0,0011	0,8218	0,0017	0,4563	0,0049	1,098	0,012
82,8	355,8	0,4109	0,0011	0,7731	0,0016	0,4646	0,0050	1,159	0,013
83,4	356,4	0,4300	0,0011	0,8038	0,0017	0,4774	0,0051	1,135	0,013
84,2	357,2	0,6513	0,0015	0,8325	0,0017	0,4948	0,0052	1,602	0,018
85,1	358,1	0,4983	0,0012	0,8589	0,0017	0,5150	0,0054	1,141	0,013
86,2	359,2	0,4974	0,0012	0,8802	0,0017	0,5405	0,0056	1,059	0,012
87,1	360,1	0,5438	0,0013	0,9108	0,0018	0,5620	0,0058	1,076	0,012
88,4	361,4	0,5998	0,0014	0,9154	0,0018	0,5942	0,0061	1,117	0,012
90,3	363,3	0,6463	0,0015	0,9458	0,0018	0,6438	0,0065	1,076	0,011
92,7	365,7	0,7484	0,0016	0,9585	0,0018	0,7108	0,0070	1,113	0,011
95,8	368,8	0,8513	0,0017	0,9695	0,0019	0,8051	0,0078	1,105	0,011
99,9	372,9	0,9885	0,0019	0,9912	0,0019	0,9445	0,0089	1,070	0,011

Cuadro 3: Cálculo de coeficientes de actividad para fase líquida del agua

$T_{eq}^a (^\circ C)$	$T_{eq}^a (K)$	χ_{OH}^v	$s(\chi_{OH}^v)$	χ_{OH}^l	$s(\chi_{OH}^l)$	$P_{OH}^0 (bar)$	$s(P_{OH}^0) (bar)$	γ_{OH}^l	$s(\gamma_{OH}^l)$
77,9	350,9	0,86824	0,00056	0,86062	0,00057	0,920	0,017	1,111	0,021
78,3	351,3	0,79039	0,00073	0,75044	0,00082	0,936	0,017	1,140	0,021
78,8	351,8	0,74251	0,00083	0,3249	0,0015	0,956	0,018	2,422	0,046
79,4	352,4	0,70425	0,00091	0,2942	0,0015	0,981	0,018	2,472	0,047
79,9	352,9	0,67254	0,00097	0,5105	0,0012	1,002	0,018	1,332	0,025
80,3	353,3	0,66041	0,00099	0,2723	0,0016	1,019	0,019	2,410	0,046
80,9	353,9	0,6181	0,0011	0,3335	0,0015	1,045	0,019	1,797	0,034
81,1	354,1	0,6283	0,0010	0,3734	0,0014	1,054	0,019	1,617	0,030
81,3	354,3	0,6207	0,0011	0,3562	0,0014	41.063\$	0,019	1,661	0,031
81,6	354,6	0,6207	0,0011	0,3306	0,0015	1,076	0,019	1,767	0,033
82,1	355,1	0,5700	0,0011	0,2041	0,0016	1,099	0,020	2,575	0,051
82,4	355,4	0,5936	0,0011	0,1782	0,0017	1,113	0,020	3,033	0,062
82,8	355,8	0,5891	0,0011	0,2269	0,0016	1,131	0,020	2,326	0,045
83,4	356,4	0,5700	0,0011	0,1962	0,0017	1,159	0,021	2,540	0,050
84,2	357,2	0,3487	0,0015	0,1675	0,0017	1,198	0,021	1,762	0,037
85,1	358,1	0,5017	0,0012	0,1411	0,0017	1,242	0,022	2,901	0,063
86,2	359,2	0,5026	0,0012	0,1198	0,0017	1,298	0,023	3,276	0,075
87,1	360,1	0,4562	0,0013	0,0892	0,0018	1,345	0,023	3,86	0,10
88,4	361,4	0,4002	0,0014	0,0846	0,0018	1,415	0,025	3,388	0,093
90,3	363,3	0,3537	0,0015	0,0542	0,0018	1,523	0,026	4,34	0,16
92,7	365,7	0,2516	0,0016	0,0415	0,0018	1,668	0,028	3,68	0,18
95,8	368,8	0,1487	0,0017	0,0305	0,0019	1,872	0,031	2,64	0,17
99,9	372,9	0,0115	0,0019	0,0088	0,0019	2,170	0,036	0,61	0,16

Cuadro 4: Cálculo de coeficientes de actividad para fase líquida del alcohol

Atendiendo a la Figura 9 podremos observar el comportamiento de los coeficientes de actividad en función de las concentraciones de agua en la fase líquida.

Podemos ver que en los Cuadros 3 y 4 hemos resaltado ciertos datos, estos eran los que habíamos descartado para trazar las curvas de coexistencia de fases, será importante considerar la posibilidad de que los resultados correspondientes a estos puntos para los coeficientes de actividad se desvíen también de la tendencia del resto. Además, fijándonos en el dato correspondiente con la temperatura de equilibrio $T_{eq}^a = 99,9^\circ C$ en el Cuadro 4, vemos que el resultado del coeficiente de actividad del alcohol es muy bajo, esto se arrastra de que la presión para el compuesto puro a esta temperatura da demasiado alta, esto puede ser debido a alguna discontinuidad en la función o algún error en el cálculo de sus coeficientes. Lo retiraremos junto con los anteriores para un segundo estudio del comportamiento de estos coeficientes.

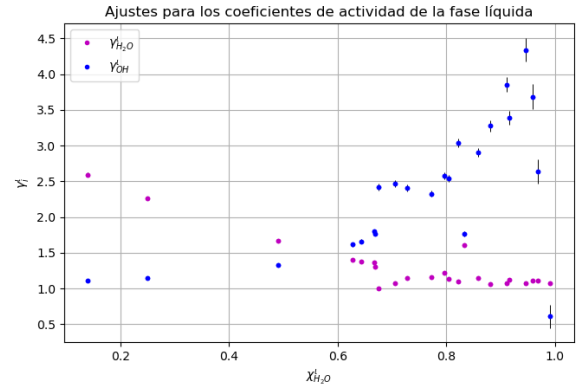


Figura 9: Coeficientes de actividad

A la hora de escoger las funciones a las que vamos a ajustar estos puntos, tendemos que tener en cuenta la relación del coeficiente de actividad con la fracción molar de la fase líquida. Si nos fijamos en la expresiones 12 y 13, vemos que esta relación es de forma inversa, por lo que probaremos con una función de la forma $y = a + b/x$. Esto resultó exitoso para el ajuste del agua; pero no para el del alcohol, por

lo que hemos optado por emplear la misma función que usamos para la curva de ebullición (sección 3.3.2.), ya que su comportamiento se asemeja.

Ajuste coeficientes de actividad del agua

Como ya hemos indicado, realizaremos un ajuste a una función de la forma:

$$\gamma'_{H_2O}(\chi'_{H_2O}) = a + b / (\chi'_{H_2O} + c)$$

Los resultados obtenidos, teniendo en cuenta todos los coeficientes de actividad calculados serán:

$$\begin{aligned} a &= 0,530 & s(a) &= 0,029 & b &= 0,592 & s(b) &= 0,036 \\ c &= 0,132 & s(c) &= 0,015 & \sigma &= 0,092 \end{aligned} \quad (25)$$

Como los coeficientes de actividad y las fracciones molares son adimensionales, también lo serán los coeficientes del ajuste.

Podemos ver la curva del ajuste en *azul* en la Figura 10.

Si retiramos los datos que indicamos anteriormente:

$$\begin{aligned} a &= 0,109 & s(a) &= 0,058 & b &= 1,25 & s(b) &= 0,10 \\ c &= 0,348 & s(c) &= 0,032 & \sigma &= 0,039 \end{aligned} \quad (26)$$

Este nuevo ajuste aparece en el mismo color en la Figura 11, donde se puede ver además la comparación con el anterior (curva *gris* discontinua). La desviación cuadrática de los datos es mucho menor para el segundo, señalizador de una notable mejora.

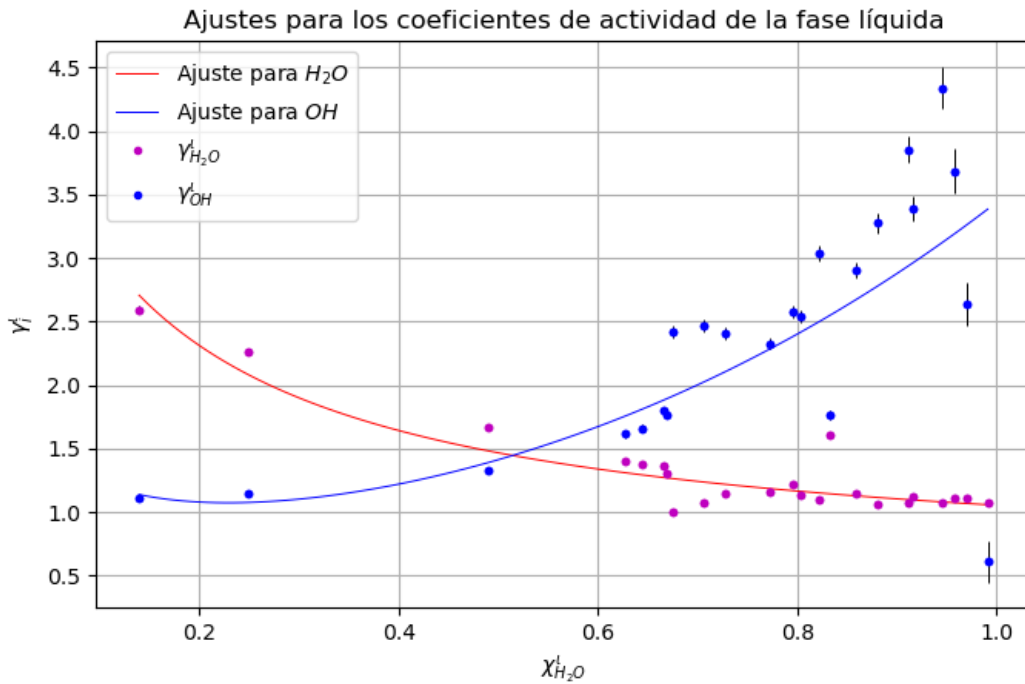


Figura 10: Primeros ajustes para coeficientes de actividad

Ajuste coeficientes de actividad del alcohol

Para esta curva, como es más compleja, emplearemos la función que usamos para la curva de ebullición en el estudio de las curvas de coexistencia de fases:

$$\gamma_{OH}^L(\chi_{H_2O}^L) = a + b \cdot \chi_{H_2O}^L \cdot e^c \cdot \chi_{H_2O}^L + d \cdot \ln(\chi_{H_2O}^L)$$

Los primeros resultados fueron:

$$\begin{aligned} a &= -0,061 & s(a) &= 0,026 & b &= 1,47 & s(b) &= 0,37 \\ c &= -0,87 & s(c) &= 0,19 & d &= -0,49 & s(d) &= 0,11 \\ \sigma &= 0,47 \end{aligned} \quad (27)$$

Podemos visualizar este ajuste en *rojo* en la Figura 10.

Si retiramos los datos que mencionamos antes, el cambio es bastante significativo:

$$\begin{aligned} a &= 0,85 & s(a) &= 0,11 & b &= 0,180 & s(b) &= 0,051 \\ c &= 3,01 & s(c) &= 0,27 & d &= -0,122 & s(d) &= 0,056 \\ \sigma &= 0,20 \end{aligned} \quad (28)$$

Ya no solo dan muy diferentes los coeficientes, si no que si atendemos a la Figura 11, podemos ver la comparación del ajuste anterior (curva *gris* discontinua) y el nuevo (curva *roja*).

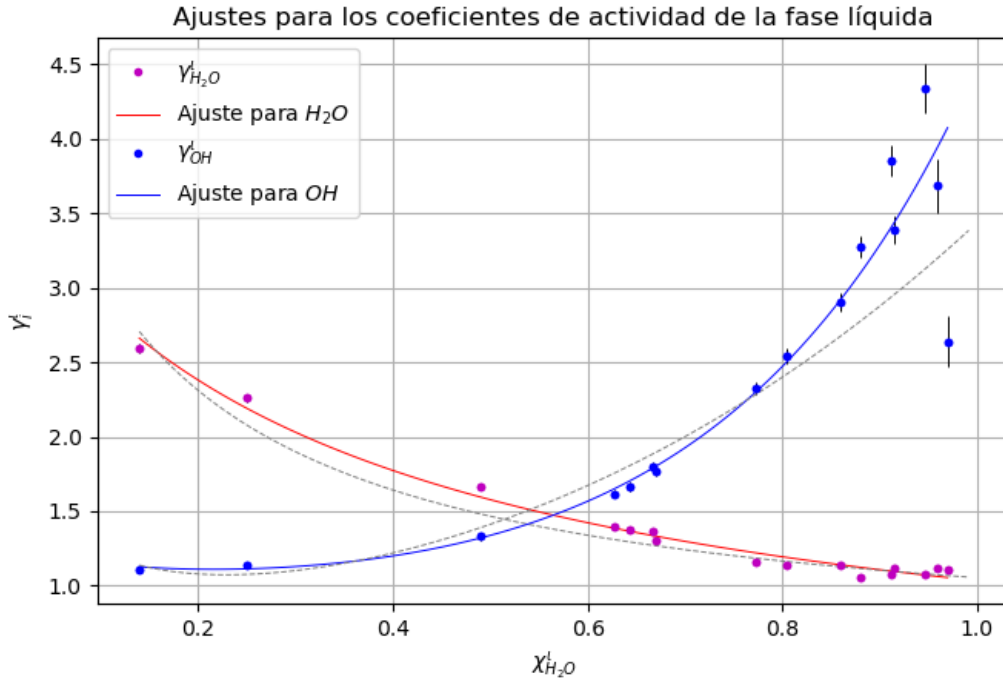


Figura 11: Ajustes finales coeficientes de actividad

Vamos a interpretar estas gráficas. Conociendo la expresión que relaciona el coeficiente de actividad de la fase líquida con la fracción molar del componente en la fase líquida, podemos estudiar el valor del primero cuando el segundo tiende a cero:

$$\lim_{x_i^L \rightarrow 0} \gamma_i^L = \lim_{x_i^L \rightarrow 0} \frac{\chi_i^v \cdot P}{\chi_i^L \cdot P_i^0} = +\infty$$

Las funciones que hemos escogido para los ajustes, cumplen esta condición:

$$\begin{aligned} \lim_{x_{H_2O}^L \rightarrow 0} \gamma_{H_2O}^L &= \lim_{x_{H_2O}^L \rightarrow 0} a + \frac{b}{\chi_{H_2O}^L + c} = +\infty \\ \lim_{x_{H_2O}^L \rightarrow 1} \gamma_{OH}^L &= \lim_{x_{OH}^L \rightarrow 0} \gamma_{OH}^L = \lim_{x_{OH}^L \rightarrow 0} a + b \cdot \chi_{OH}^L \cdot e^c \cdot \chi_{OH}^L + d \cdot \ln(\chi_{OH}^L) \quad ; \quad d < 0 \quad ; \\ \lim_{x_{H_2O}^L \rightarrow 1} \gamma_{OH}^L &= +\infty \end{aligned}$$

Esta tendencia al infinito a medida que nos alejamos de la concentración máxima del componente confirma la teoría del comportamiento ideal de los coeficientes de actividad en las proximidades de la sustancia pura.

3.5. Entalpía libre de exceso Δg^E

Como ya explicamos anteriormente, una forma de estudiar la idealidad del sistema es mediante la entalpía libre de exceso, la diferencia entre la entalpía libre del sistema y la misma si sus componentes se comportasen de forma ideal. Con ayuda de las expresiones 16 y 17, valiéndonos de los cálculos realizados para las concentraciones de la fase líquida y sus coeficientes de actividad con las incertidumbres, calculamos Δg^E y la representamos en función de la fracción molar de agua de la fase líquida.

$$\Delta g^E = R \cdot T [\chi_{OH}^L \cdot \ln(\gamma_{OH}^L) + \chi_{H_2O}^L \cdot \ln(\gamma_{H_2O}^L)]$$

En el Cuadro 5 podremos ver los resultados; nuevamente, hemos destacado en rojo los que en un primer momento se nos desviaban considerablemente de las curvas de coexistencia, consideraremos retirarlos del estudio.

Partiendo de estos datos, realizaremos un ajuste a un polinomio de grado 3 de las entalpías libres de exceso frente a las concentraciones de la fase líquida:

$$\Delta g^E(\chi_{H_2O}^L) = a \cdot \chi_{H_2O}^L{}^3 + b \cdot \chi_{H_2O}^L{}^2 + c \cdot \chi_{H_2O}^L + d$$

Los resultados para el ajuste de todos los pares de puntos fueron los siguientes:

$$\begin{aligned} a &= -4,43 \pm 0,69 \text{ kJ/mol} & b &= 4,1 \pm 1,2 \text{ kJ/mol} & c &= -0,14 \pm 0,69 \text{ kJ/mol} \\ d &= 0,67 \pm 0,11 \text{ kJ/mol} & \sigma &= 0,093 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (29)$$

Recordamos: $s(T_{eq}^a) = 0,1 \text{ } ^\circ C \equiv 0,1 \text{ K}$; $R = 8,314474 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

$T_{eq}^a (^{\circ}C)$	$T_{eq}^a (K)$	$\chi_{H_2O}^t$	χ_{OH}^t	$s(\chi^t)$	$\gamma_{H_2O}^t$	$s(\gamma_{H_2O}^t)$	γ_{OH}^t	$s(\gamma_{OH}^t)$	$\Delta g^E (kJ/mol)$	$s(\Delta g^E) (kJ/mol)$
77,9	350,9	0,13938	0,86062	0,00057	2,593	0,033	1,111	0,021	0,652	0,047
78,3	351,3	0,24956	0,75044	0,00082	2,260	0,028	1,140	0,021	0,882	0,042
78,8	351,8	0,6751	0,3249	0,0015	1,002	0,012	2,422	0,046	0,844	0,030
79,4	352,4	0,7058	0,2942	0,0015	1,070	0,013	2,472	0,047	0,919	0,030
79,9	352,9	0,4895	0,5105	0,0012	1,668	0,020	1,332	0,025	1,164	0,033
80,3	353,3	0,7277	0,2723	0,0016	1,142	0,013	2,410	0,046	0,988	0,029
80,9	353,9	0,6665	0,3335	0,0015	1,363	0,016	1,797	0,034	1,183	0,029
81,1	354,1	0,6266	0,3734	0,0014	1,398	0,016	1,617	0,030	1,147	0,029
81,3	354,3	0,6438	0,3562	0,0014	1,376	0,016	1,661	0,031	1,138	0,030
81,6	354,6	0,6694	0,3306	0,0015	1,305	0,015	1,767	0,033	1,081	0,029
82,1	355,1	0,7959	0,2041	0,0016	1,216	0,014	2,575	0,051	1,030	0,030
82,4	355,4	0,8218	0,1782	0,0017	1,098	0,012	3,033	0,062	0,812	0,030
82,8	355,8	0,7731	0,2269	0,0016	1,159	0,013	2,326	0,045	0,904	0,029
83,4	356,4	0,8038	0,1962	0,0017	1,135	0,013	2,540	0,050	0,844	0,029
84,2	357,2	0,8325	0,1675	0,0017	1,602	0,018	1,762	0,037	1,447	0,029
85,1	358,1	0,8589	0,1411	0,0017	1,141	0,013	2,901	0,063	0,786	0,030
86,2	359,2	0,8802	0,1198	0,0017	1,059	0,012	3,276	0,075	0,576	0,030
87,1	360,1	0,9108	0,0892	0,0018	1,076	0,012	3,86	0,10	0,561	0,031
88,4	361,4	0,9154	0,0846	0,0018	1,117	0,012	3,388	0,093	0,615	0,031
90,3	363,3	0,9458	0,0542	0,0018	1,076	0,011	4,34	0,16	0,448	0,031
92,7	365,7	0,9585	0,0415	0,0018	1,113	0,011	3,68	0,18	0,477	0,032
95,8	368,8	0,9695	0,0305	0,0019	1,105	0,011	2,64	0,17	0,388	0,031
99,9	372,9	0,9912	0,0088	0,0019	1,070	0,011	0,61	0,16	0,194	0,031

Cuadro 5: Cálculo de entalpía libre de exceso

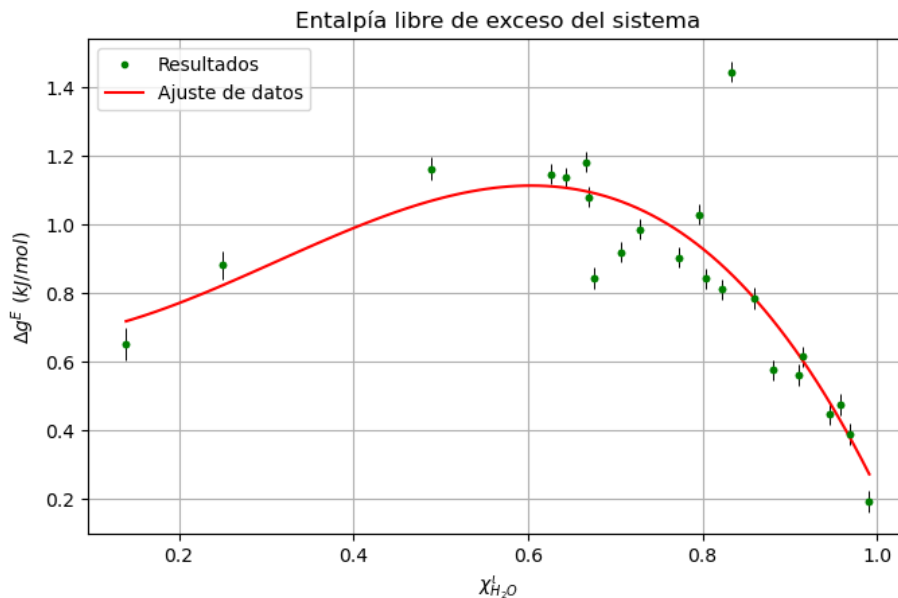


Figura 12: Primer ajuste para entalpía libre de exceso (30)

Como podemos ver en la Figura 12, el resultado es poco preciso, muchos puntos se desvían bastante de la tendencia que marca la curva de ajuste, la cual es más o menos como se tendría que comportar teóricamente. Retiraremos los puntos que nos dieron mal desde un principio y probaremos de nuevo. Vemos que los resultados son algo mejores:

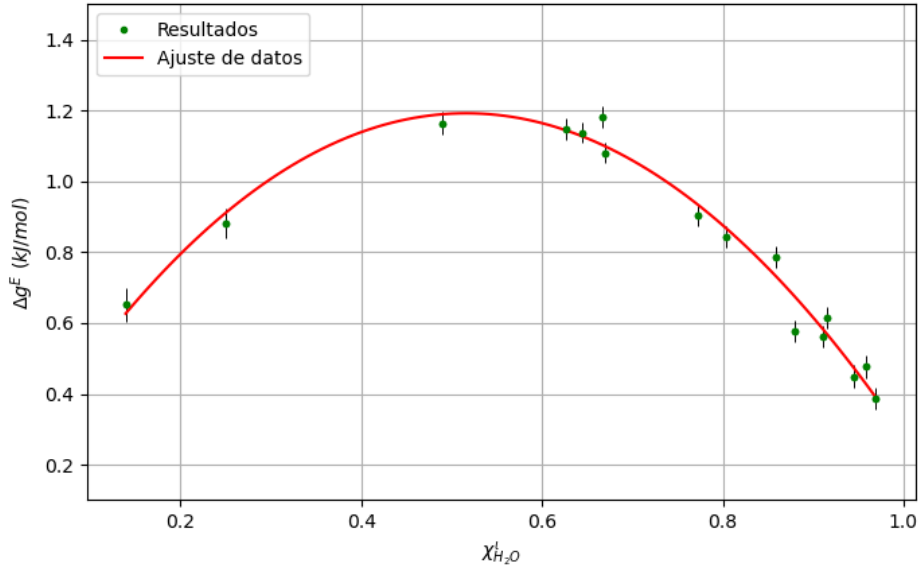


Figura 13: Segundo ajuste entalpía libre de exceso (31)

$$\begin{aligned}
 a &= 0,102 \pm 0,082 \text{ kJ/mol} & b &= -4,11 \pm 0,15 \text{ kJ/mol} & c &= 4,16 \pm 0,79 \text{ kJ/mol} \\
 d &= 0,127 \pm 0,012 \text{ kJ/mol} & \sigma &= 0,033 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned} \tag{30}$$

Atendiendo a la Figura 13 podemos confirmar que retirando estos puntos "defectuosos" la entalpía libre de exceso experimental se asemeja más a la teórica.

Por definición, al acercarnos a los sistemas puros, concentraciones 0 y 1 de agua, la entalpía libre de exceso debería aproximarse al cero. Nuestra curva de tendencia no se acerca mucho al eje de las ordenadas, lo que podría venir de algún error en los cálculos iniciales y haber sido arrastrado hasta aquí. No obstante, sí que tiene tendencia descendente al aproximarnos a los extremos, contando con un máximo cerca de $\chi_{H_2O}^l = 0,5$. Otra condición que se confirma es que entre los extremos es positiva, razón por la que se forma disolución.

3.6. Presiones de Raoult

También podemos estudiar la idealidad del sistema mediante la Ley de Raoult. Partiendo de las presiones de los componentes puros a lo largo de la curva de equilibrio, al hacer su producto con la correspondiente fracción molar (Expresión 18), obtendremos las presiones de Raoult (P_i^R) en función de la temperatura. Realizaremos estos cálculos y los presentaremos en los cuadros 6 y 7, junto con sus incertidumbres y los datos que hemos empleado.

$$P_i^R = \chi_i^l \cdot P_i^0$$

Además, también calcularemos la suma de estas y la compararemos con la presión del laboratorio (consideramos la atmosférica, $P = 0,98692 \text{ bar}$).

$T_{eq}^a (^{\circ} C)$	$T_{eq}^a (K)$	$\chi_{H_2O}^L$	$s(\chi_{H_2O}^L)$	$P_{H_2O}^0 (bar)$	$s(P_{H_2O}^0) (bar)$	$P_{H_2O}^R (bar)$	$s(P_{H_2O}^R) (bar)$
77,9	350,9	0,13938	0,00057	0,3694	0,0042	0,05149	0,00062
78,3	351,3	0,24956	0,00082	0,3766	0,0043	0,0940	0,0011
78,8	351,8	0,6751	0,0015	0,3857	0,0043	0,2604	0,0030
79,4	352,4	0,7058	0,0015	0,3969	0,0044	0,2801	0,0032
79,9	352,9	0,4895	0,0012	0,4064	0,0045	0,1989	0,0023
80,3	353,3	0,7277	0,0016	0,4141	0,0046	0,3013	0,0034
80,9	353,9	0,6665	0,0015	0,4258	0,0047	0,2838	0,0032
81,1	354,1	0,6266	0,0014	0,4298	0,0047	0,2693	0,0031
81,3	354,3	0,6438	0,0014	0,4338	0,0047	0,2793	0,0030
81,6	354,6	0,6694	0,0015	0,4399	0,0048	0,2944	0,0033
82,1	355,1	0,7959	0,0016	0,4501	0,0049	0,3582	0,0039
82,4	355,4	0,8218	0,0017	0,4563	0,0049	0,3750	0,0041
82,8	355,8	0,7731	0,0016	0,4646	0,0050	0,3592	0,0039
83,4	356,4	0,8038	0,0017	0,4774	0,0051	0,3838	0,0042
84,2	357,2	0,8325	0,0017	0,4948	0,0052	0,4120	0,0044
85,1	358,1	0,8589	0,0017	0,5150	0,0054	0,4424	0,0047
86,2	359,2	0,8802	0,0017	0,5405	0,0056	0,4757	0,0050
87,1	360,1	0,9108	0,0018	0,5620	0,0058	0,5119	0,0054
88,4	361,4	0,9154	0,0018	0,5942	0,0061	0,5440	0,0057
90,3	363,3	0,9458	0,0018	0,6438	0,0065	0,6089	0,0062
92,7	365,7	0,9585	0,0018	0,7108	0,0070	0,6813	0,0069
95,8	368,8	0,9695	0,0019	0,8051	0,0078	0,7806	0,0077
99,9	372,9	0,9912	0,0019	0,9445	0,0089	0,9362	0,0090

Cuadro 6: Presiones de Raoult para el agua

$T_{eq}^a (^{\circ} C)$	$T_{eq}^a (K)$	χ_{OH}^L	$s(\chi_{OH}^L)$	$P_{OH}^0 (bar)$	$s(P_{OH}^0) (bar)$	$P_{OH}^R (bar)$	$s(P_{OH}^R) (bar)$
77,9	350,9	0,86062	0,00057	0,920	0,017	0,792	0,015
78,3	351,3	0,75044	0,00082	0,936	0,017	0,702	0,013
78,8	351,8	0,3249	0,0015	0,956	0,018	0,3107	0,0059
79,4	352,4	0,2942	0,0015	0,981	0,018	0,2886	0,0055
79,9	352,9	0,5105	0,0012	1,002	0,018	0,5116	0,0094
80,3	353,3	0,2723	0,0016	1,019	0,019	0,2776	0,0053
80,9	353,9	0,3335	0,0015	1,045	0,019	0,3486	0,0065
81,1	354,1	0,3734	0,0014	1,054	0,019	0,3936	0,0073
81,3	354,3	0,3562	0,0014	1,063	0,019	0,3786	0,0070
81,6	354,6	0,3306	0,0015	1,076	0,019	0,3558	0,0066
82,1	355,1	0,2041	0,0016	1,099	0,020	0,2243	0,0044
82,4	355,4	0,1782	0,0017	1,113	0,020	0,1983	0,0040
82,8	355,8	0,2269	0,0016	1,131	0,020	0,2566	0,0050
83,4	356,4	0,1962	0,0017	1,159	0,021	0,2274	0,0045
84,2	357,2	0,1675	0,0017	1,198	0,021	0,2006	0,0041
85,1	358,1	0,1411	0,0017	1,242	0,022	0,1752	0,0038
86,2	359,2	0,1198	0,0017	1,298	0,023	0,1554	0,0035
87,1	360,1	0,0892	0,0018	1,345	0,023	0,1199	0,0032
88,4	361,4	0,0846	0,0018	1,415	0,025	0,1197	0,0033
90,3	363,3	0,0542	0,0018	1,523	0,026	0,0826	0,0031
92,7	365,7	0,0415	0,0018	1,668	0,028	0,0692	0,0033
95,8	368,8	0,0305	0,0019	1,872	0,031	0,0571	0,0036
99,9	372,9	0,0088	0,0019	2,170	0,036	0,0191	0,0041

Cuadro 7: Presiones de Raoult para el alcohol

$T_{eq}^a (^\circ C)$	$T_{eq}^a (K)$	$P_{H_2O}^R (bar)$	$s(P_{OH}^R) (bar)$	$P_{OH}^R (bar)$	$s(P_{OH}^R) (bar)$	$P_T^R (bar)$	$s(P_T^R) (bar)$	$(P - P_T^R) (bar)$
77,9	350,9	0,05149	0,00062	0,792	0,015	0,843	0,015	0,14
78,3	351,3	0,0940	0,0011	0,702	0,013	0,796	0,013	0,19
78,8	351,8	0,2604	0,0030	0,3107	0,0059	0,5711	0,0066	0,42
79,4	352,4	0,2801	0,0032	0,2886	0,0055	0,5688	0,0064	0,42
79,9	352,9	0,1989	0,0023	0,5116	0,0094	0,7106	0,0097	0,28
80,3	353,3	0,3013	0,0034	0,2776	0,0053	0,5789	0,0063	0,41
80,9	353,9	0,2838	0,0032	0,3486	0,0065	0,6324	0,0073	0,35
81,1	354,1	0,2693	0,0031	0,3936	0,0073	0,6629	0,0079	0,32
81,3	354,3	0,2793	0,0030	0,3786	0,0070	0,6579	0,0076	0,33
81,6	354,6	0,2944	0,0033	0,3558	0,0066	0,6503	0,0074	0,34
82,1	355,1	0,3582	0,0039	0,2243	0,0044	0,5825	0,0059	0,40
82,4	355,4	0,3750	0,0041	0,1983	0,0040	0,5732	0,0058	0,41
82,8	355,8	0,3592	0,0039	0,2566	0,0050	0,6159	0,0063	0,37
83,4	356,4	0,3838	0,0042	0,2274	0,0045	0,6112	0,0061	0,38
84,2	357,2	0,4120	0,0044	0,2006	0,0041	0,6125	0,0060	0,37
85,1	358,1	0,4424	0,0047	0,1752	0,0038	0,6176	0,0060	0,37
86,2	359,2	0,4757	0,0050	0,1554	0,0035	0,6312	0,0062	0,36
87,1	360,1	0,5119	0,0054	0,1199	0,0032	0,6318	0,0062	0,36
88,4	361,4	0,5440	0,0057	0,1197	0,0033	0,6637	0,0065	0,32
90,3	363,3	0,6089	0,0062	0,0826	0,0031	0,6915	0,0070	0,30
92,7	365,7	0,6813	0,0069	0,0692	0,0033	0,7505	0,0076	0,24
95,8	368,8	0,7806	0,0077	0,0571	0,0036	0,8377	0,0085	0,15
99,9	372,9	0,9362	0,0090	0,0191	0,0041	0,9553	0,0099	0,03

Cuadro 8: Presiones de Raoult totales

Podremos ver la representación gráfica de los datos frente a la fracción molar de agua (fase líquida) en la Figura 14, con los correspondientes ajustes, los cuales calcularemos a continuación. Bien es cierto que para estos cálculos seguimos arrastrando los errores del principio; no obstante, como comprobaremos enseguida, al retirarlos no cambia gran cosa.

Ajuste para presión de Raoult del agua

Ajustando todos los puntos experimentales a un polinomio de cuarto grado obtenemos:

$$P_{H_2O}^R(\chi_{H_2O}^L) = a \cdot \chi_{H_2O}^L{}^4 + b \cdot \chi_{H_2O}^L{}^3 + c \cdot \chi_{H_2O}^L{}^2 + d \cdot \chi_{H_2O}^L + e$$

$$\begin{aligned} a &= 7,17 \pm 0,22 \text{ bar} & b &= -12,90 \pm 0,46 \text{ bar} & c &= 7,88 \pm 0,32 \text{ bar} \\ d &= -1,429 \pm 0,085 \text{ bar} & e &= 0,1301 \pm 0,0071 \text{ bar} & \sigma &= 0,020 \text{ bar} \end{aligned} \quad (31)$$

Como podemos ver atendiendo a los coeficientes, el ajuste es bastante bueno. Vemos en la gráfica (Figura 14 en *rosa*) que ningún punto se desvía desmesuradamente de la línea de tendencia, por lo que si volvemos a realizar el ajuste retirando los puntos que arrastrábamos con error, el cambio va a ser mínimo, por lo que nos quedaremos con este ajuste. Haremos lo mismo con las demás curvas, puesto que estaremos en la misma situación.

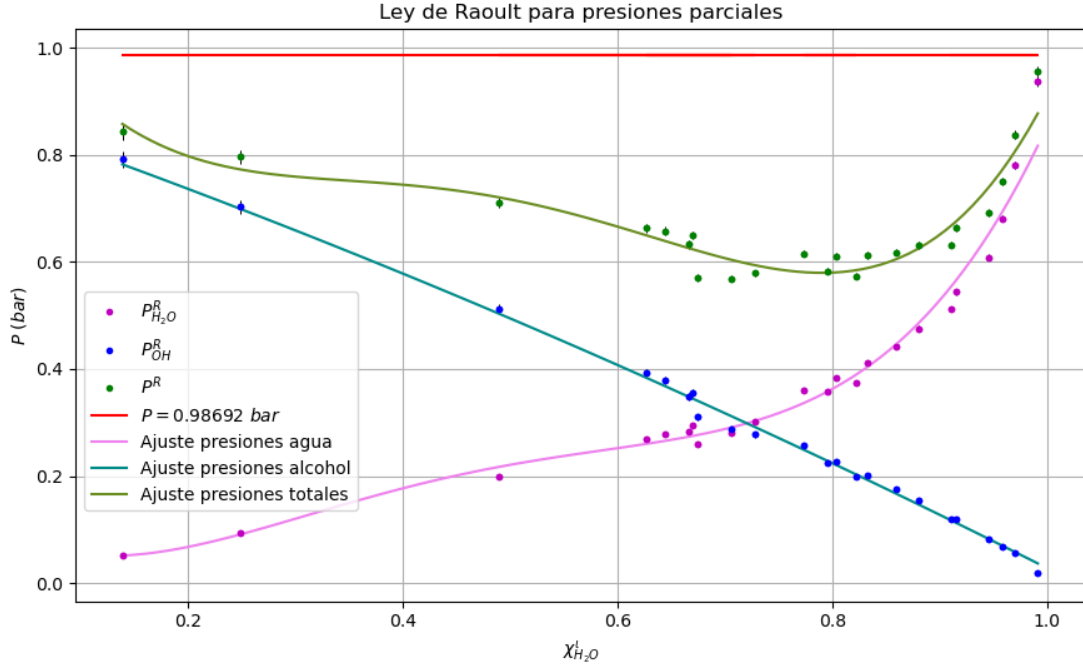


Figura 14: Presiones de Raoult

Ajuste para presión de Raoult del alcohol

Como los puntos tienen cierta tendencia parabólica, los hemos ajustado a una función cuadrática:

$$P_{OH}^R(\chi_{H_2O}^t) = a \cdot \chi_{H_2O}^{t^2} + b \cdot \chi_{H_2O}^t + c$$

$$\begin{aligned} a &= -0,159 \pm 0,029 \text{ bar} & b &= -0,696 \pm 0,043 \text{ bar} \\ c &= 0,882 \pm 0,016 \text{ bar} & \sigma &= 0,0085 \text{ bar} \end{aligned} \quad (32)$$

Atendiendo a los coeficientes, podemos afirmar que el ajuste es bastante preciso; podemos comprobarlo visualmente en la Figura 14 (curva *aqua*).

Ajuste para la suma de presiones de Raoult

En el Cuadro 8 podemos ver las presiones resultado de la suma de las de Raoult. Hemos comparado estos resultados haciendo la diferencia con la presión del laboratorio, estas diferencias nos dan lo que se alejan nuestros resultados de la idealidad. Ajustamos estos datos a un polinomio de grado 4 como hicimos para las presiones del agua:

$$P_T^R(\chi_{H_2O}^t) = a \cdot \chi_{H_2O}^{t^4} + b \cdot \chi_{H_2O}^{t^3} + c \cdot \chi_{H_2O}^{t^2} + d \cdot \chi_{H_2O}^t + e$$

$$\begin{aligned} a &= 10,60 \pm 0,82 \text{ bar} & b &= -20,8 \pm 2,0 \text{ bar} & c &= 14,1 \pm 1,8 \text{ bar} \\ d &= -4,16 \pm 0,62 \text{ bar} & e &= 1,217 \pm 0,0067 \text{ bar} & \sigma &= 0,025 \text{ bar} \end{aligned} \quad (33)$$

Los resultados, al igual que en los casos anteriores, son bastante precisos (Figura 14, en *verde*).

Las conclusiones que sacamos para la idealidad del sistema concuerdan con el estudio que hicimos en el apartado anterior para la entalpía libre de exceso: cuando nos acercamos a las muestras puras, el sistema se acerca al comportamiento ideal. Bien es cierto, que las curvas de las presiones deberían acercarse más a la recta *roja*, la cual representa la presión atmosférica, pero lo mismo nos ocurrió con la entalpía. Los resultados no son completamente fieles a la teoría pero siguen la tendencia correcta.

4. Conclusiones

Podemos concluir que hemos alcanzado los objetivos de la práctica de forma satisfactoria.

Conseguimos construir las curvas de ebullición–condensación de nuestro sistema binario agua–etanol, a lo largo de las cuales se produce el equilibrio entre las fases líquida y vapor, identificando el punto azeotrópico y comprobando que estas se solapan cuando nos acercamos a las sustancias puras.

En cuanto a los coeficientes de actividad de la fase líquida, hemos comprobado que a medida que nos alejamos de los sistemas puros se distanciaban del valor ideal.

Estudiamos la idealidad del sistema de dos maneras: mediante la entalpía libre de exceso y mediante la Ley de Raoult. La entalpía libre de exceso de la mezcla, debe ser positiva y aproximarse a cero en los extremos, cosa que hemos comprobado. Confirmamos el comportamiento poco ideal del sistema con las presiones de Raoult, cuya suma distaba considerablemente del valor ideal excepto al acercarnos a las concentraciones de las sustancias puras.

En definitiva, a pesar de haber arrastrado varios errores, lo que nos ha sugerido descartar algunos puntos, hemos replicado con éxito los comportamientos estudiados y cumplido con los objetivos de la práctica.