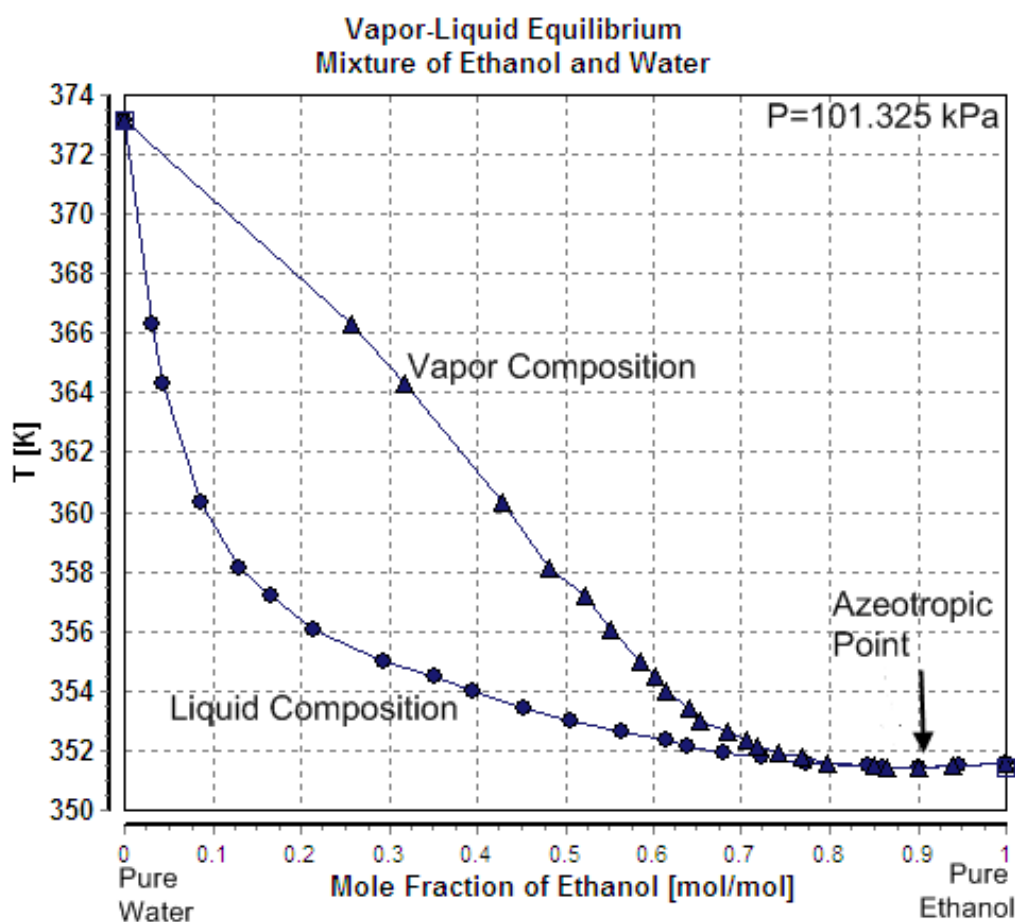


EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE MEZCLAS BINARIAS (ELV binario)

1. Objetivos y Fundamento Teórico

El objetivo de esta práctica es la obtención de las curvas de condensación-ebullición de la mezcla agua-etanol. A partir de las curvas, calcularemos los coeficientes de actividad en fase líquida de los dos componentes de la mezcla (agua y etanol), y la entalpía libre de exceso de la mezcla. Esta práctica es continuación de las prácticas “Equilibrio líquido vapor de sustancias puras (ELV simple)” y “Densidad”, ya que durante su desarrollo se utilizarán resultados obtenidos en estas dos prácticas.



En la figura anterior se representan las curvas de condensación-ebullición del sistema agua-etanol obtenidas a presión atmosférica, y que nosotros trataremos de reproducir en el laboratorio. En el laboratorio estableceremos el equilibrio entre la fase líquida y vapor de la mezcla para diferentes temperaturas de ebullición T , y calcularemos la composición de cada una de las fases en equilibrio. Al representar T frente a la fracción molar de uno de los componentes de la mezcla en la fase líquida y vapor, obtendremos las curvas de condensación-ebullición. En la figura anterior se ha elegido representar la composición de las fase líquida y vapor utilizando las fracciones molares del etanol x_{OH}^l y x_{OH}^v , respectivamente. La representación de las curvas respecto de la fracción molar del agua se obtiene trivialmente haciendo $x_{\text{H}_2\text{O}}^l = 1 - x_{\text{OH}}^l$ y $x_{\text{H}_2\text{O}}^v = 1 - x_{\text{OH}}^v$.

Las curvas de condensación-ebullición se confunden en el punto azeotrópico, en donde la mezcla se comporta como si estuviese formada por un solo componente, ya que a esa temperatura de ebullición la composición de las fases líquida y vapor de la mezcla es la misma. Para los valores extremos de la fracción molar, T corresponderá, lógicamente, con las temperaturas de ebullición de las sustancias puras a presión atmosférica.

Un componente i de una mezcla se dice ideal si presenta un potencial químico de la forma:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

donde μ_i^0 es el potencial químico del componente i puro, y x_i su fracción molar en la mezcla. Para un componente i no ideal, se define la actividad a_i como la magnitud en términos de la cual el potencial químico adopta la misma forma que la del componente ideal:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i$$

donde $\gamma_i = a_i/x_i$ es el coeficiente de actividad, que mide la desviación del componente i respecto de la idealidad, y que para un componente ideal toma el valor $\gamma_i = 1$.

En nuestra mezcla agua-etanol, en la que coexisten las fases líquida y vapor, y suponiendo un comportamiento ideal para la fase vapor, el coeficiente de actividad en fase líquida de cada componente puede calcularse mediante la expresión:

$$\gamma_i^l(T) = \frac{x_i^v(T)P}{x_i^l(T)P_i^0(T)}, \quad i = \text{OH}, \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

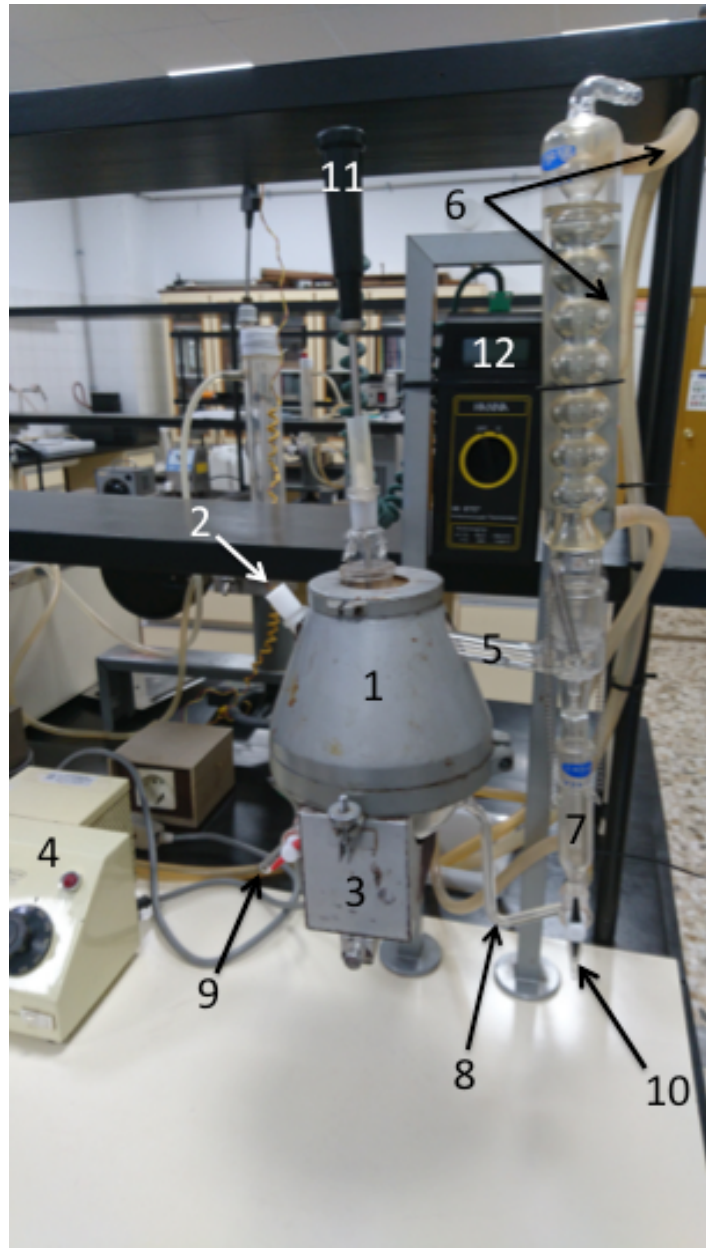
donde las fracciones molares x_i^l y x_i^v corresponden a las fracciones molares de las curvas de condensación-ebullición que nosotros obtendremos en el laboratorio para diferentes temperaturas de ebullición T , P es la presión de trabajo a la que obtendremos el equilibrio líquido-vapor (que podremos tomar como 1 atmósfera, o medir con mayor precisión utilizando un barómetro disponible en un laboratorio próximo), y P_i^0 es la presión de equilibrio del componente i puro a la temperatura de ebullición T , y que nosotros obtendremos empleando las expresiones analíticas $P_{\text{H}_2\text{O}}^0(T)$ y $P_{\text{OH}}^0(T)$ obtenidas en la práctica ELV-simple al estudiar las curvas de coexistencia líquido-vapor del agua y alcohol etílico puro.

Una vez obtenidos los coeficientes de actividad, también estaremos interesados en estudiar la entalpía libre de exceso ΔG^E , que nos da la diferencia entre la entalpía libre de mezcla del sistema no ideal ΔG^M y la del ideal $\Delta G^{M,\text{id}}$:

$$\Delta G^E = \Delta G^M - \Delta G^{M,\text{id}} = RT \sum_i x_i \ln a_i - RT \sum_i x_i \ln x_i = RT \sum_i x_i^l \ln \gamma_i^l ;$$

$$\Delta G^E = RT(x_{\text{H}_2\text{O}}^l \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^l + x_{\text{OH}}^l \ln \gamma_{\text{OH}}^l) \quad (2)$$

2. Dispositivo Experimental



En el laboratorio disponemos de un ebulómetro en el que estableceremos el equilibrio líquido-vapor de la mezcla agua-etanol. La fase líquida de la mezcla se encuentra en un matraz esférico (1), que también utilizaremos para contaminar la mezcla introduciendo agua o etanol a través de un conducto (2) con ayuda de un embudo. El matraz lo calentaremos con una resistencia (3) conectada a un generador de corriente (4). Una vez que la fase líquida comience a hervir, la fase vapor se dirigirá por un conducto de vidrio (5) a un sistema de refrigeración (6) que utiliza agua del grifo, y que hará que la fase vapor se condense. La fase vapor condensada (7), finalmente cerrará el circuito conectándose con la fase líquida del matraz a través de un sistema de reciclado del vapor (8). Tomaremos muestras de la fase líquida y de la fase vapor de la mezcla en frascos, utilizando válvulas de extracción (9 y 10, respectivamente). La temperatura de ebullición la sabremos mediante una sonda (11) conectada a un medidor de temperatura digital externo (12).

3. Modus operandi

A continuación se describe paso a paso todo el procedimiento experimental que se ha de llevar a cabo en el laboratorio.

1. El primer día de práctica, nos encontraremos el matraz (1) lleno de agua destilada hirviendo. Nos aseguraremos que las fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio observando 1) que el destilado recicle (realiza el circuito completo en el ebulómetro) y 2) que la temperatura de ebullición es estable.

2. Una vez se ha alcanzado el equilibrio, retiramos aproximadamente 15 ml de muestra de la fase líquida y otros tantos de la fase vapor condensada, utilizando las válvulas de extracción (9 y 10). Los dos frascos con las muestras los etiquetaremos y los depositaremos en el baño de agua, al igual que hicimos en la práctica de "Densidad".

3. Contaminamos el sistema con etanol introduciendo aproximadamente 30 ml en el matraz, utilizando el conducto de entrada (2) con un embudo de cristal específico. Esperamos a que el destilado comience a reciclar y alcance de nuevo el equilibrio. Lógicamente, al estar contaminando la muestra con alcohol, la T de ebullición de la mezcla tendrá que disminuir respecto de la obtenida en el equilibrio anterior.

4. Una vez se ha alcanzado el equilibrio, retiramos aproximadamente 15 ml de muestra de la fase líquida y otros tantos de la fase vapor condensada, utilizando las válvulas de extracción (9 y 10). Los dos frascos con las muestras los identificaremos y los depositaremos en el baño de agua. Sin solución de continuidad, contaminamos la mezcla nuevamente con 30 ml de alcohol. **Nos aseguramos siempre de que el nivel de líquido en el matraz (1) esté por encima del conducto del sistema de reciclado del vapor (8)** para permitir que la mezcla realice el circuito completo en el ebulómetro y se alcance correctamente el equilibrio líquido-vapor.

5. Repetimos el punto 4. anterior hasta que la T de ebullición de la mezcla alcance un valor aproximado de 88 grados, que es el valor medio de las T de ebullición del agua y etanol puro a presión atmosférica. Daremos por finalizado entonces el uso del ebulómetro por este día.

6. Procedemos a la medición de la densidad de las muestras de la fase líquida y vapor depositadas en el baño de agua, tal y como hicimos en la práctica de "Densidad". Midiendo su densidad a la temperatura de trabajo T_f elegida en esta práctica, e invirtiendo la expresión analítica $\rho(x) \equiv \rho(x, T_f)$ para obtener una relación del tipo $x(\rho)$, sabremos las fracciones molares de cada componente de la mezcla en las fases líquida y vapor para cada temperatura de ebullición T . En el laboratorio, iremos representando T frente a las fracciones molares así obtenidas, para asegurarnos de que somos capaces de reproducir correctamente las curvas de condensación-ebullición del sistema agua-etanol (ver figura en la página primera de este guión).

7. El segundo día de prácticas, repetiremos el mismo proceso realizado el día anterior, con la diferencia de que como sistema de partida tendremos el matraz (1) lleno de etanol, el cual iremos contaminando con agua durante la jornada de laboratorio. Utilizaremos el ebulómetro hasta que alcancemos una T de ebullición de la mezcla que solape la obtenida el primer día, completando de esta forma las curvas de condensación-ebullición.

4. Tratamiento de datos

Con los valores $x_i^v(T)$ y $x_i^l(T)$ ($i = \text{etanol}, \text{H}_2\text{O}$) de las curvas de condensación-ebullición obtendremos y discutiremos los coeficientes de actividad del agua y del etanol empleando la Ec.1. Una vez conocidos los coeficientes de actividad, también obtendremos y discutiremos la entalpía libre de exceso de la mezcla empleando la Ec.2. También se puede realizar un estudio más completo de la idealidad del sistema utilizando, por ejemplo, la ley de Raoult (ver fichero "Equilibrio_de_fases_binario.pdf").

A continuación se muestran algunos resultados de los coeficientes de actividad y entalpía libre de exceso obtenidos en el laboratorio a modo de ejemplo:

