

Equilibrio líquido-vapor en sistemas binarios

Víctor López Pardo

4 de marzo de 2019

Índice

1. Introducción	2
2. Objetivos	3
3. Metodología experimental	4
4. Resultados y análisis	4
4.1. Curvas de ebullición y condensación	5
4.2. Coeficiente de actividad	7
4.3. Energía libre de Gibbs molar de exceso	9
4.4. Ley de Raoult	11
5. Conclusiones	14

1. Introducción

En un sistema binario en el equilibrio de fases se suelen manifestar diferentes propiedades a las que poseen los componentes por separado. Es interesante el estudio de la coexistencia de estas fases pues nos dan cierta información sobre las características de las mezclas y, especialmente, nos permite estudiar su idealidad así como predecir su comportamiento.

En esta práctica nos centraremos en el estudio del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias de agua con alcohol etílico. En el equilibrio resulta evidente que la temperatura, T , y la presión, p , de ambas fases es la misma, esto es un hecho que utilizaremos continuamente. El agua y el etanol tienen diferentes puntos de ebullición siendo el del etanol mucho más bajo, es decir, el etanol necesita menos temperatura para pasar a fase vapor, es por esto que se esperaría que la composición de la fase vapor tuviese una fracción molar de etanol mayor al de la fase líquida. A este hecho se le conoce como la regla de Konowaloff: “En una disolución de líquido en líquido, el vapor en equilibrio es más rico en el componente más volátil”. Es por esto que se pueden realizar las curvas de condensación-ebullición y observar las zonas donde coexisten ambas fases. En el caso real, estas curvas coinciden en un único punto (aparte de los puntos de fracción molar nula y fracción molar unidad), el cual se conoce como punto azeotrópico.

Debido a que el sistema es multicomponente, tenemos que trabajar con un potencial termodinámico que, si el sistema es una mezcla ideal será, para el componente i

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \chi_i \quad (1)$$

Siendo R la constante universal de los gases ideales¹ y μ_i^0 el potencial químico en el estado de referencia. En general, y en nuestro caso va a ser así, las mezclas no son ideales, por lo que se define por analogía

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2)$$

Donde a_i es la actividad del componente i . Es evidente que cuando la mezcla es ideal la actividad coincide con la fracción molar $a_i \equiv \chi_i$, en cualquier otro caso se define un coeficiente de actividad γ_i como la desviación de la idealidad del componente i , de manera que $a_i = \gamma_i \chi_i$. Así el potencial químico sería

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i \chi_i \quad (3)$$

Para un componente ideal $\gamma_i = 1$ y cuanto más diste el valor del coeficiente de actividad de la unidad, mayor desviación respecto a la idealidad presentará el componente i . En la coexistencia de fase líquida y vapor, si asumimos que la fase vapor se comporta como un gas ideal, lo que es una buena aproximación pues trabajamos a presión atmosférica y temperaturas entre los 78°C y los 100°C, el coeficiente de actividad de la fase líquida, γ_i^l , se puede obtener como

$$\gamma_i^l = \frac{\chi_i^v p}{\chi_i^l p_i^0} \quad (4)$$

Donde los superíndices l y v hacen referencia a la fase líquida y vapor, respectivamente, p es la presión del laboratorio y p_i^0 es la presión de equilibrio líquido-vapor (presión de vapor) del componente i en el estado puro a la temperatura T .

¹ $R = 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

También tiene interés estudiar la energía libre de Gibbs molar de exceso, Δg^E , la cual sabemos que es

$$\Delta g^E = RT \ln \left(\prod_{i=1}^n \gamma_i^{\chi_i^l} \right) = RT \sum_{i=1}^n (\chi_i^l \ln \gamma_i^l) \quad (5)$$

Que en el caso de sistemas binarios es

$$\Delta g^E = RT (\chi_1^l \ln \gamma_1^l + \chi_2^l \ln \gamma_2^l) \quad (6)$$

Por último vamos a comparar nuestro sistema con el modelo ideal a través de las presiones empleando la ley de Raoult, que establece que la presión parcial del componente i , p_i' , en una disolución es el producto de la fracción molar de ese componente en la fase líquida y la presión de vapor del componente puro

$$p_i' = \chi_i^l p_i^0 \quad (7)$$

En un sistema ideal se verifica la ley de Dalton, es decir, que la presión total de la mezcla es igual a la suma de las presiones parciales de sus componentes

$$p = \sum_{i=1}^n p_i' \quad (8)$$

Para nuestro caso

$$p^R = \sum_{i=1}^n \chi_i^l p_i^0 \quad (9)$$

El superíndice indica que es la presión predicha por la ley de Raoult, que, al compararla con la presión del laboratorio, podemos estudiar la idealidad de dichas componentes.

2. Objetivos

El objetivo de esta práctica es extraer la mayor información posible del sistema y, especialmente, estudiar su comportamiento y compararlo con la idealidad. Deberemos obtener los coeficientes de actividad, así como la energía libre de Gibbs molar de exceso, así como visualizar las curvas de ebullición-condensación y comprobar la ley de Raoult.

En el laboratorio solo podemos medir la presión atmosférica, la temperatura de la mezcla y la densidad de las diferentes fases a $30,5^\circ\text{C}^2$, por lo que necesitamos conocer dos datos de prácticas previas y son las funciones que nos relacionan la densidad con la fracción molar $\chi_{\text{EtOH}}(\rho)$, de la práctica de determinación de la densidad en sistemas binarios, y la presión de vapor con la temperatura $p_i^0(T)$, de la práctica de equilibrio líquido-vapor de sustancias puras.

En la práctica de densidades ya habíamos obtenido que a $30,5^\circ\text{C}$, $\rho = a + b(\chi_{\text{EtOH}}) + c(\chi_{\text{EtOH}})^2$ siendo $a = 0,9953(23) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, $b = -0,356(12) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ y $c = 0,153(13) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ por lo que

$$\chi_{\text{EtOH}}(\rho) = \frac{0,356(12) - \sqrt{[0,356(12)]^2 - 4 \cdot 0,153(13) [0,9953(23) - \rho]}}{2 \cdot 0,153(13)} \quad (10)$$

²Esta es la temperatura de trabajo que establecimos en prácticas previas

Y de la práctica de equilibrio líquido-vapor en sistemas simples tenemos que $\ln p_i^0 = a_i + b_i \frac{1}{T}$ con $a_{\text{EtOH}} = 25,196(57)$ y $b_{\text{EtOH}} = -4816(20)$ K, y $a_{\text{H}_2\text{O}} = 24,298(52)$ y $b_{\text{H}_2\text{O}} = -4734(19)$ K. Por lo que para el etanol

$$p_{\text{EtOH}}^0 = e^{25,196(57) - 4816(20)/T} \quad (11)$$

Y para el agua

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = e^{24,298(52) - 4734(19)/T} \quad (12)$$

3. Metodología experimental

El trabajo de laboratorio se divide en dos días. El primer día se introduce agua destilada en el matraz y se calienta hasta que ebulle y comience a reciclar. Una vez pasados unos 5 minutos del comienzo del reciclado, se tomarán en torno a 15 mL de muestra de la fase líquida y otros 15 mL de la fase vapor (una vez condensada). Se introducen ambas muestras en un baño caliente para que se atemperen. Una vez atemperadas, se medirá su densidad a la temperatura de trabajo elegida en la práctica de densidades, en nuestro caso, 30,5°C.

Mientras las muestras se atemperan, se introducen unos 30 mL de alcohol en el matraz, aumentando la concentración de alcohol. Una vez haya vuelto a hervir y hayan transcurrido 5 minutos desde el reciclaje, se vuelven a retirar dos muestras de 15 mL de mezcla (una en fase líquida y otra en fase vapor) y se introducen otros 30 mL de alcohol.

El proceso se repetirá de manera paralela a la medida de densidades hasta que se hayan alcanzado, temperaturas inferiores a la media de los puntos de ebullición de ambos componentes, unos 89°C, en nuestro caso. Es conveniente que se continúe midiendo mientras quede tiempo pues en la siguiente jornada se avanzará más lento.

El segundo día se empezará con el matraz lleno de etanol (en realidad será alcohol 96°, por lo que no será puro) y se irá añadiendo agua de manera similar, aunque como se requiere más precisión, es recomendable extraer muestras de 10 mL e ir introduciendo de 20 mL en 20 mL. El resto del procedimiento es similar.

Un detalle a tener en cuenta a lo largo de ambos días es que el proceso debe de ser rápido y los botes deben de estar bien cerrados para evitar contaminaciones con el agua del baño o que el etanol se evapore. También conviene destacar que extraeremos líquido a temperaturas muy altas y hay riesgo de quemarse si no se emplean guantes o se tiene el cuidado oportuno. Por último queríamos destacar que, especialmente a la hora de introducir alcohol, se debe tener cuidado con no dejar caer el alcohol sobre el matraz o sobre la cobertura aislante de espuma ya que es un líquido muy inflamable y a unos compañeros les prendió la cobertura poco antes de utilizarla nosotros.

4. Resultados y análisis

Primero vamos a dar los datos de la presión atmosférica en el laboratorio para ambos días. El barómetro es un instrumento analógico con una escala nonius. El instrumento nos proporciona un dato en Torr (o mmHg) y un dato en mbar, por lo que realizaremos la media de ambos datos para

obtener el valor con el que vamos a trabajar. Así tenemos

$$p(\text{día 1}) = 100230,0(13) \text{ Pa} = 1,002300(13) \text{ bar}$$

$$p(\text{día 2}) = 99521,7(13) \text{ Pa} = 0,995217(13) \text{ bar}$$

Trabajaremos en bares por comodidad frente a los pascles por la proximidad de 1 bar a la presión atmosférica

4.1. Curvas de ebullición y condensación

A continuación presentaremos en la misma tabla los datos obtenidos directamente en el laboratorio (de temperaturas y densidades) y las fracciones molares obtenidas a través de (10). Las densidades son medidas a 30,5°C para la fase líquida y vapor, aunque para esta segunda se coge la muestra del tubo de condensación. La doble línea que aparece en los cuadros representa la separación de medidas del primer día y el segundo, algo a tener en cuenta al usar la presión.

Las fracciones molares se obtienen con (10). En los datos del Cuadro 1 ya se ve que algunos datos, marcados con un asterisco (*), distan demasiado de la tendencia del resto de datos y además siempre tienden a densidades mayores, lo que admite una explicación sencilla pues ya en el laboratorio nos dimos cuenta de que debido a un error humano algunos botes no estaban bien cerrados lo que provoca una evaporación del alcohol así como una contaminación con el agua del baño, que en ambos casos lleva a acercarse a la densidad del agua, que es superior. Hemos considerado como malo el dato de $\chi_{\text{EtOH}}^I = -0,001(37)$ pues carece de sentido una fracción molar inferior a cero, así como una fracción molar superior a la unidad, y, pese a que dentro del error es entendible, tendremos que tratar con logaritmos y un número negativo nos generaría problemas.

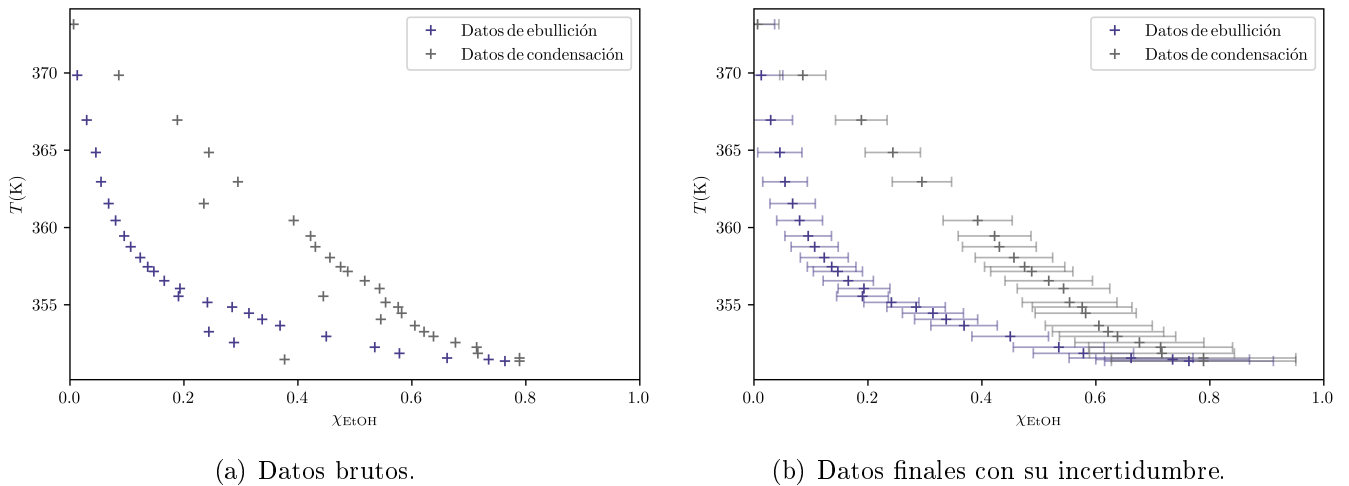


Figura 1: Temperaturas de ebullición y de condensación para las diferentes fracciones molares.

Se ve bien en la Figura 1 como al eliminar los datos que son peores se ve mucho mejor la tendencia de los datos. También se ve gráficamente como el hecho de no disponer de alcohol puro no permite obtener datos del punto azeotrópico, por lo que tenemos que recurrir a las curvas de condensación-ebullición y ver si coinciden teóricamente. Para obtener las curvas de ebullición-condensación y apreciar el punto azeotrópico necesitamos ajustar los datos de la Figura 1(b) a alguna función. Tras probar muchas funciones hemos decidido que las que mejor ajustan nuestros datos dándonos una tendencia similar a un punto azeotrópico son:

T (°C)	$\rho^v/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho^l/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	χ_{EtOH}^v	χ_{EtOH}^l
100,000(29)	0,993000(29)	0,995600(29)	0,006(38)	-0,001(37)*
96,700(29)	0,965900(29)	0,990700(29)	0,086(40)	0,013(38)
93,800(29)	0,933700(29)	0,984900(29)	0,188(45)	0,030(38)
91,700(29)	0,917700(29)	0,979400(29)	0,244(49)	0,046(39)
89,800(29)	0,903800(29)	0,976300(29)	0,295(52)	0,055(39)
88,400(29)	0,920200(29)*	0,971800(29)	0,235(48)	0,068(40)
87,300(29)	0,879300(29)	0,967700(29)	0,393(61)	0,080(40)
86,300(29)	0,872500(29)	0,962800(29)	0,422(64)	0,095(41)
85,600(29)	0,870600(29)	0,959100(29)	0,431(65)	0,107(41)
84,900(29)	0,865000(29)	0,953700(29)	0,456(68)	0,123(42)
84,300(29)	0,861000(29)	0,949600(29)	0,475(70)	0,136(43)
78,200(29)	0,810300(29)	0,813300(29)	0,79(16)	0,76(15)
78,300(29)	0,883100(29)*	0,816900(29)	0,377(59)	0,73(13)
78,400(29)	0,810300(29)	0,827200(29)	0,79(16)	0,66(11)
78,700(29)	0,819400(29)	0,841000(29)	0,72(13)	0,578(88)
79,100(29)	0,819700(29)	0,849000(29)	0,71(13)	0,535(80)
79,400(29)	0,825000(29)	0,905600(29)*	0,68(11)	0,288(52)
79,800(29)	0,830900(29)	0,866400(29)	0,64(10)	0,450(67)
80,100(29)	0,833600(29)	0,917700(29)*	0,621(98)	0,244(49)
80,500(29)	0,836300(29)	0,885000(29)	0,605(94)	0,369(58)
80,900(29)	0,847000(29)*	0,892800(29)	0,546(82)	0,337(55)
81,300(29)	0,840300(29)	0,898700(29)	0,582(89)	0,314(54)
81,700(29)	0,841400(29)	0,906500(29)	0,576(87)	0,285(51)
82,000(29)	0,845400(29)	0,918400(29)	0,554(83)	0,241(48)
82,400(29)	0,867500(29)*	0,933100(29)	0,445(67)	0,191(45)
82,900(29)	0,847400(29)	0,932300(29)	0,543(81)	0,193(46)
83,400(29)	0,852400(29)	0,940600(29)	0,517(77)	0,166(44)
84,000(29)	0,858400(29)	0,946200(29)	0,488(72)	0,147(43)

Cuadro 1: Densidades y datos brutos de las fracciones molares para las diferentes temperaturas.

- Curva de condensación:

$$T = T_2 + \frac{T_1 - T_2}{1 + \left(\frac{1 - \chi}{\chi_0}\right)^p}$$

Con

$$T_1 = 350,917(19) \text{ K} \quad T_2 = 389,54(37) \text{ K}$$

$$\chi_0 = 0,9110(58) \quad p = 2,903(17)$$

Obteniendo $r^2 = 0,996$.

- Curva de ebullición:

$$T = T_0 \frac{1 + me^{-\chi/\tau}}{1 + ne^{-\chi/\tau}}$$

Siendo

$$T_0 = 349,517(16) \text{ K} \quad m = -0,999894(89)$$

$$n = -0,999900(83)$$

$$\tau = 7,2(60) \times 10^2$$

Con un $r^2 = 0,996$.

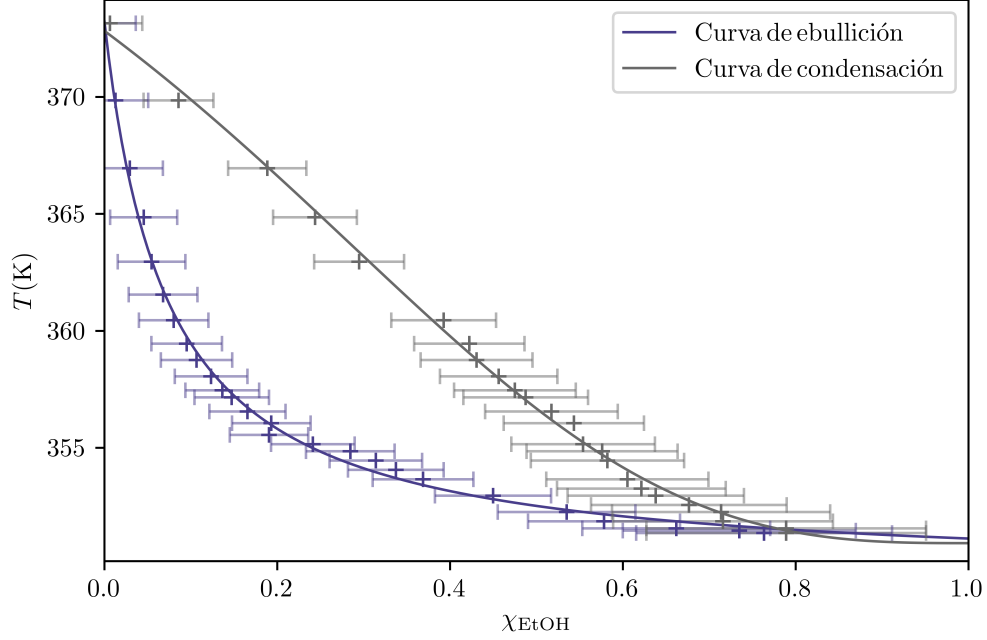


Figura 2: Curvas de ebullición y de condensación en un sistema binario de agua y etanol.

Podemos ver ahora en la Figura 2 como los datos se ajustan bastante bien. Se puede apreciar también en torno a $\chi_{\text{EtOH}} = 0,8$ que las curvas coinciden, ese es el punto azeotrópico.

4.2. Coeficiente de actividad

Calcularemos ahora los coeficientes de actividad con la fórmula de (4) que recordamos que es

$$\gamma_i^l = \frac{\chi_i^v p}{\chi_i^l p_i^0}$$

Necesitamos la presión para cada temperatura, por lo que la calcularemos teniendo en cuenta que, evidentemente $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \chi_{\text{EtOH}}$ en ambas fases.

Una vez obtenidas las presiones (Cuadro 2) mediante (11) y (12) es sencillo obtener los coeficientes de actividad.

Podemos ver en el Cuadro 3 que las incertidumbres de γ_{EtOH}^l , así como de $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^l$ son exageradas (de más del 100 %), de hecho se puede observar en la Figura 3(a) que las barras de error son exorbitadas. Esto se debe a que ya teníamos un gran error en las fracciones molares y al propagar la incertidumbre (con un cociente) el error es cada vez mayor.

Al ajustar los datos de γ_i^l a una función de la forma

$$\gamma_i^l = \alpha_i + \beta_i e^{\chi_i/\sigma_i}$$

T/K	χ_{EtOH}^v	χ_{EtOH}^l	$p_{\text{H}_2\text{O}}^0/\text{bar}$	$p_{\text{EtOH}}^0/\text{bar}$
373,150(29)	0,006(38)	—————	1,102(80)	2,18(17)
369,850(29)	0,086(40)	0,013(38)	0,984(72)	1,94(15)
366,950(29)	0,188(45)	0,030(38)	0,890(65)	1,75(14)
364,850(29)	0,244(49)	0,046(39)	0,826(61)	1,62(13)
362,950(29)	0,295(52)	0,055(39)	0,772(57)	1,51(12)
361,550(29)	—————	0,068(40)	0,734(54)	1,44(12)
360,450(29)	0,393(61)	0,080(40)	0,705(52)	1,38(11)
359,450(29)	0,422(64)	0,095(41)	0,680(50)	1,33(11)
358,750(29)	0,431(65)	0,107(41)	0,663(49)	1,30(10)
358,050(29)	0,456(68)	0,123(42)	0,646(48)	1,26(10)
357,450(29)	0,475(70)	0,136(43)	0,631(47)	1,23(10)
351,350(29)	0,79(16)	0,76(15)	0,502(38)	0,977(80)
351,450(29)	—————	0,73(13)	0,504(38)	0,980(80)
351,550(29)	0,79(16)	0,66(11)	0,506(38)	0,984(80)
351,850(29)	0,72(13)	0,578(88)	0,511(38)	0,996(81)
352,250(29)	0,71(13)	0,535(80)	0,519(39)	1,011(82)
352,550(29)	0,68(11)	—————	0,525(39)	1,023(83)
352,950(29)	0,64(10)	0,450(67)	0,533(39)	1,039(84)
353,250(29)	0,621(98)	—————	0,539(39)	1,051(85)
353,650(29)	0,605(94)	0,369(58)	0,548(41)	1,068(87)
354,050(29)	—————	0,337(55)	0,556(42)	1,084(88)
354,450(29)	0,582(89)	0,314(54)	0,565(42)	1,101(89)
354,850(29)	0,576(87)	0,285(51)	0,573(43)	1,118(91)
355,150(29)	0,554(83)	0,241(48)	0,580(43)	1,131(92)
355,550(29)	—————	0,191(45)	0,588(44)	1,148(93)
356,050(29)	0,543(81)	0,193(46)	0,599(45)	1,170(95)
356,550(29)	0,517(77)	0,166(44)	0,611(45)	1,193(96)
357,150(29)	0,488(72)	0,147(43)	0,624(46)	1,220(99)

Cuadro 2: Presión de vapor y datos finales de las fracciones molares para las diferentes temperaturas.

Obtenemos para el agua

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9(14) \quad \beta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1(11) \quad \sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3(21)$$

Con un $r^2 = 0,897$. Para el alcohol

$$\alpha_{\text{EtOH}} = 1,0(11) \quad \beta_{\text{EtOH}} = 3,4(27) \quad \sigma_{\text{EtOH}} = -0,21(35)$$

Y $r^2 = 0,946$. Vemos que las incertidumbres son excesivas nuevamente, pero se puede ver por los coeficientes de determinación y gráficamente en la Figura 3(b) que el ajuste es aceptable.

Lo más interesante es ver que para poca cantidad de alcohol ($\chi_{\text{EtOH}} \rightarrow 0$) el coeficiente de actividad del agua es prácticamente la unidad, por lo que el agua se comporta como un componente ideal. Aunque no poseamos datos suficientes, podemos intuir un comportamiento similar para el coeficiente de actividad del etanol en ausencia de agua ($\chi_{\text{EtOH}} \rightarrow 1$). Esto es algo de esperar pues las sustancias puras son trivialmente sistemas ideales.

T/K	χ_{EtOH}^I	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^I$	γ_{EtOH}^I
369,850(29)	0,013(38)	0,94(95)	3(11)
366,950(29)	0,030(38)	0,94(95)	3,7(60)
364,850(29)	0,046(39)	0,96(96)	3,3(44)
362,950(29)	0,055(39)	0,97(97)	3,6(44)
360,450(29)	0,080(40)	0,94(94)	3,6(40)
359,450(29)	0,095(41)	0,94(94)	3,3(36)
358,750(29)	0,107(41)	0,96(97)	3,1(34)
358,050(29)	0,123(42)	0,96(97)	2,9(31)
357,450(29)	0,136(43)	0,96(97)	2,8(30)
351,350(29)	0,76(15)	1,8(21)	1,1(11)
351,550(29)	0,66(11)	1,2(13)	1,2(12)
351,850(29)	0,578(88)	1,3(14)	1,2(13)
352,250(29)	0,535(80)	1,2(12)	1,3(13)
352,950(29)	0,450(67)	1,2(12)	1,4(14)
353,650(29)	0,369(58)	1,1(12)	1,5(16)
354,450(29)	0,314(54)	1,1(11)	1,7(17)
354,850(29)	0,285(51)	1,0(10)	1,8(18)
355,150(29)	0,241(48)	1,0(10)	2,0(21)
356,050(29)	0,193(46)	0,95(95)	2,4(25)
356,550(29)	0,166(44)	0,95(95)	2,6(27)
357,150(29)	0,147(43)	0,96(97)	2,7(28)

Cuadro 3: Coeficiente de actividad para las diferentes temperaturas y fracciones molares.

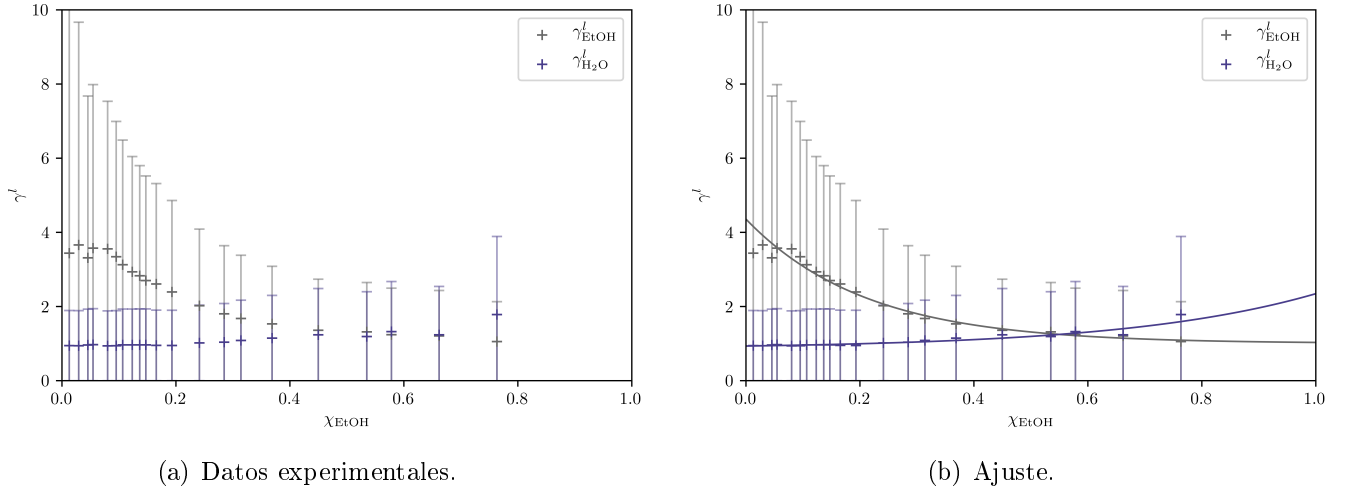


Figura 3: Coeficientes de actividad del agua y del alcohol para las diferentes fracciones molares.

4.3. Energía libre de Gibbs molar de exceso

La energía libre de Gibbs molar de exceso, Δg^E , la calcularemos mediante (6) siendo 1 y 2 el etanol y el agua.

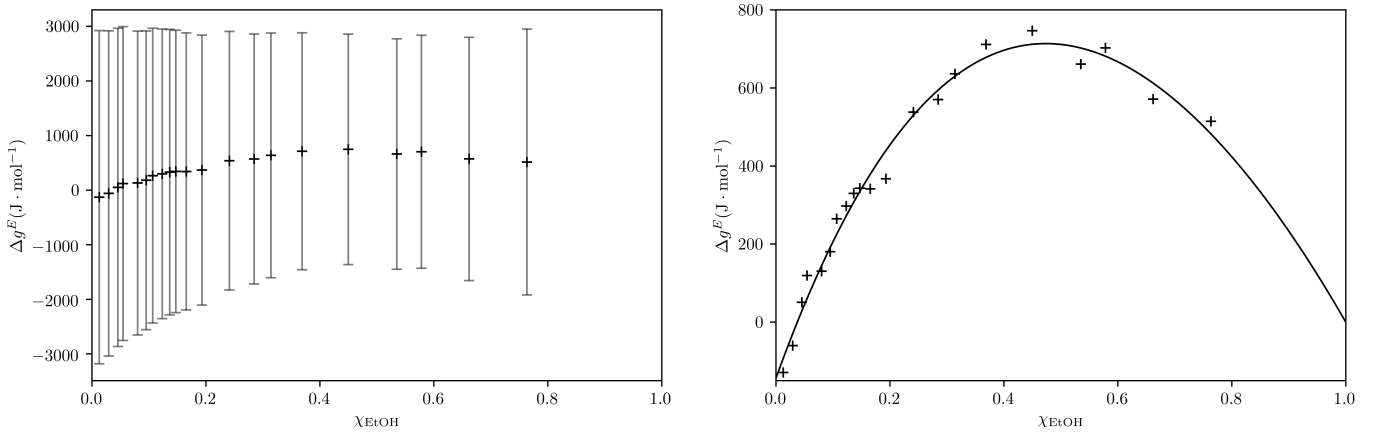
En el Cuadro 4 hemos incluido una columna con los datos de Δg^E brutos, pues de otra manera, si expresamos los datos según la Oficina Internacional de Pesas y Medidas la normativa ISO, como en

T/K	χ_{EtOH}^I	$\Delta g^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta g^E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
369,850(29)	0,013(38)	-129	-0,1(31)
366,950(29)	0,030(38)	-60	-0,1(30)
364,850(29)	0,046(39)	51	0,1(29)
362,950(29)	0,055(39)	119	0,1(29)
360,450(29)	0,080(40)	130	0,1(28)
359,450(29)	0,095(41)	180	0,2(27)
358,750(29)	0,107(41)	265	0,3(27)
358,050(29)	0,123(42)	297	0,3(27)
357,450(29)	0,136(43)	330	0,3(26)
351,350(29)	0,76(15)	515	0,5(24)
351,550(29)	0,66(11)	571	0,6(22)
351,850(29)	0,578(88)	703	0,7(21)
352,250(29)	0,535(80)	661	0,7(21)
352,950(29)	0,450(67)	747	0,7(21)
353,650(29)	0,369(58)	711	0,7(22)
354,450(29)	0,314(54)	636	0,6(22)
354,850(29)	0,285(51)	570	0,6(23)
355,150(29)	0,241(48)	538	0,5(24)
356,050(29)	0,193(46)	367	0,4(25)
356,550(29)	0,166(44)	341	0,3(25)
357,150(29)	0,147(43)	343	0,3(26)

Cuadro 4: Energía libre molar de exceso para las diferentes temperaturas y fracciones molares.

la última columna, perdemos una cantidad tremenda de información. Nuevamente al propagar las incertidumbres se nos han disparado.

Para observar la dimensión de estas incertidumbres hemos realizado la Figura 4(a) y por ello justificamos el no poner barras de error en la Figura 4(b).



(a) Datos experimentales con su incertidumbre.

(b) Ajuste.

Figura 4: Energía libre de Gibbs molar de exceso frente a la fracción molar.

Al ajustar los datos a un polinomio de cuarto grado de la forma

$$\Delta g^E = a_0 + a_1 \chi_{\text{EtOH}}^l + a_2 (\chi_{\text{EtOH}}^l)^2 + a_3 (\chi_{\text{EtOH}}^l)^3 + a_4 (\chi_{\text{EtOH}}^l)^4$$

Obtenemos

$$\begin{aligned} a_0 &= -144 \text{ J} = -0,1(22) \text{ kJ} & a_1 &= 4046 \text{ J} = 0,004(33) \text{ MJ} \\ a_2 &= -5762 \text{ J} = -0,01(15) \text{ MJ} & a_3 &= 2505 \text{ J} = 0,00(23) \text{ MJ} \\ a_4 &= -645 \text{ J} = 0,00(12) \text{ MJ} \end{aligned}$$

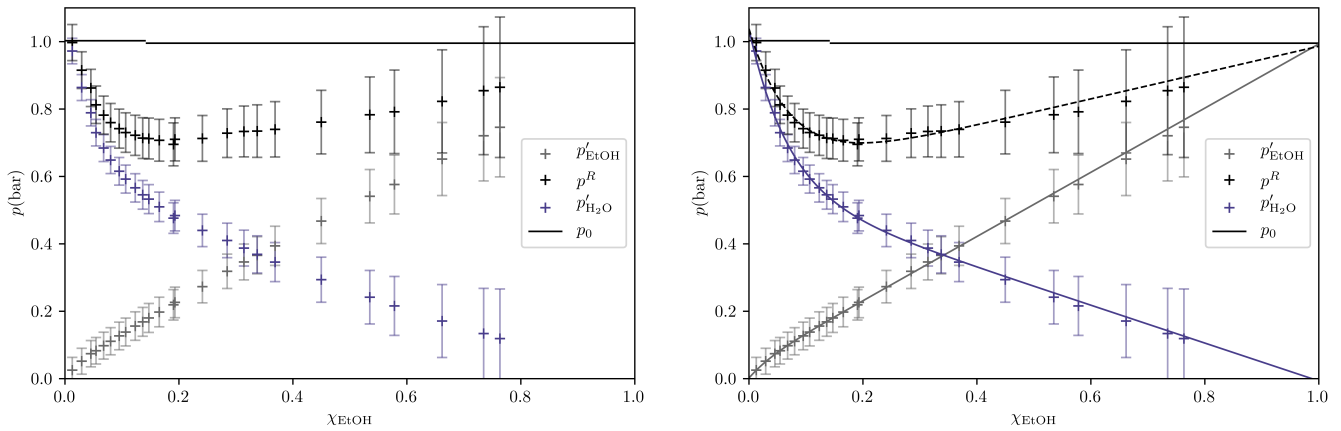
Y $r^2 = 0,98$. Las incertidumbres de los parámetros son ridículamente elevadas, por lo que juzgaremos la bondad del ajuste gráficamente y, efectivamente, en la Figura 4(b) se aprecia que el ajuste es considerablemente bueno.

4.4. Ley de Raoult

Para acabar estudiaremos la idealidad del sistema mediante la ley de Raoult (7), que recordamos que es

$$p'_i = \chi_i p_i^0$$

Compararemos, especialmente, la suma de las presiones parciales obtenidas con esta fórmula, es decir, la presión total predicha por la ley de Raoult (9), p^R , con la presión del laboratorio o atmosférica p_0 .



(a) Datos experimentales.

(b) Ajuste.

Figura 5: Comparación de la presión real con la ley de Raoult.

En el Cuadro 5 ya podemos observar que el sistema dista del comportamiento ideal pues $p^R \neq p_0$. Al hacer una representación gráfica y ajustando a

$$p'_i = A_i + B_i e^{(C_i \chi_{\text{EtOH}}^l)} + D_i \chi_{\text{EtOH}}^l$$

Obtenemos que para el agua

$$\begin{aligned} A_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,555(39) \text{ bar} & B_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,482(44) \text{ bar} \\ C_{\text{H}_2\text{O}} &= -14,6(30) \text{ bar} & D_{\text{H}_2\text{O}} &= -0,562(75) \text{ bar} \end{aligned}$$

T/K	χ_{EtOH}^l	$p'_{\text{H}_2\text{O}}/\text{bar}$	$p'_{\text{EtOH}}/\text{bar}$	p^R/bar
369,850(29)	0,013(38)	0,972(38)	0,025(38)	0,997(54)
366,950(29)	0,030(38)	0,863(38)	0,052(38)	0,915(54)
364,850(29)	0,046(39)	0,788(39)	0,074(39)	0,862(55)
362,950(29)	0,055(39)	0,730(39)	0,083(39)	0,812(56)
361,550(29)	0,068(40)	0,684(40)	0,098(40)	0,782(56)
360,450(29)	0,080(40)	0,648(40)	0,111(40)	0,759(57)
359,450(29)	0,095(41)	0,615(41)	0,127(41)	0,742(58)
358,750(29)	0,107(41)	0,592(41)	0,138(41)	0,730(59)
358,050(29)	0,123(42)	0,566(42)	0,156(42)	0,722(60)
357,450(29)	0,136(43)	0,545(43)	0,168(43)	0,714(60)
351,350(29)	0,76(15)	0,12(15)	0,75(15)	0,86(21)
351,450(29)	0,73(13)	0,13(13)	0,72(13)	0,85(19)
351,550(29)	0,66(11)	0,17(11)	0,65(11)	0,82(15)
351,850(29)	0,578(88)	0,216(88)	0,576(88)	0,79(12)
352,250(29)	0,535(80)	0,242(79)	0,541(79)	0,78(11)
352,950(29)	0,450(67)	0,293(67)	0,467(67)	0,761(94)
353,650(29)	0,369(58)	0,346(58)	0,394(58)	0,740(82)
354,050(29)	0,337(55)	0,368(55)	0,366(55)	0,734(78)
354,450(29)	0,314(54)	0,387(53)	0,346(53)	0,733(75)
354,850(29)	0,285(51)	0,410(51)	0,318(51)	0,728(72)
355,150(29)	0,241(48)	0,440(48)	0,273(48)	0,713(68)
355,550(29)	0,191(45)	0,476(45)	0,219(45)	0,695(64)
356,050(29)	0,193(46)	0,484(45)	0,226(45)	0,710(64)
356,550(29)	0,166(44)	0,510(44)	0,197(44)	0,707(62)
357,150(29)	0,147(43)	0,532(43)	0,180(43)	0,712(61)

Cuadro 5: Presiones parciales y total para las diferentes temperaturas y fracciones molares según la ley de Raoult.

Siendo $r^2 = 0,997$. Para el etanol

$$A_{\text{EtOH}} = 0,041(25) \text{ bar} \quad B_{\text{EtOH}} = -0,039(43) \text{ bar}$$

$$C_{\text{EtOH}} = -26(58) \text{ bar} \quad D_{\text{EtOH}} = 0,952(60) \text{ bar}$$

Con $r^2 = 0,998$. Vemos que el ajuste es relativamente bueno. Conviene destacar que la ley de Raoult no se está cumpliendo, por lo que el ajuste carece de poco interés salvo para predecir el comportamiento cerca de la fracción molar unidad, donde no tenemos datos para ver qué ocurre.

Vemos en la Figura 5 que el comportamiento tiende a la idealidad para sustancias puras (fracción molar nula o unidad). También vemos que la desviación de la idealidad es más pronunciada en ausencia de etanol (fracción molar de etanol pequeña).

Para la misma temperatura debe cumplirse

$$p_i^v = p_i^l$$

Siendo

$$p_i^v = \chi_i^v p$$

T/K	χ_{EtOH}^v	$p'_{\text{H}_2\text{O}}/\text{bar}$	$p'_{\text{EtOH}}/\text{bar}$
369,850(29)	0,086(40)	0,9(12)	0,09(23)
366,950(29)	0,188(45)	0,8(11)	0,19(23)
364,850(29)	0,244(49)	0,8(10)	0,24(39)
362,950(29)	0,295(52)	0,71(95)	0,30(45)
360,450(29)	0,393(61)	0,61(83)	0,39(57)
359,450(29)	0,422(64)	0,58(79)	0,42(60)
358,750(29)	0,431(65)	0,57(78)	0,43(62)
358,050(29)	0,456(68)	0,54(75)	0,46(65)
357,450(29)	0,475(70)	0,53(73)	0,48(67)
351,350(29)	0,79(16)	0,21(49)	0,8(11)
351,550(29)	0,79(16)	0,21(49)	0,8(11)
351,850(29)	0,72(13)	0,28(51)	0,7(10)
352,250(29)	0,71(13)	0,28(51)	0,71(99)
352,950(29)	0,64(10)	0,36(57)	0,64(89)
353,650(29)	0,605(94)	0,39(60)	0,60(84)
354,450(29)	0,582(89)	0,42(62)	0,58(81)
354,850(29)	0,576(87)	0,42(63)	0,57(81)
355,150(29)	0,554(83)	0,44(65)	0,55(78)
356,050(29)	0,543(81)	0,45(66)	0,54(76)
356,550(29)	0,517(77)	0,48(69)	0,51(73)
357,150(29)	0,488(72)	0,51(72)	0,49(69)

Cuadro 6: Presiones parciales y fracciones molares de la fase gas.

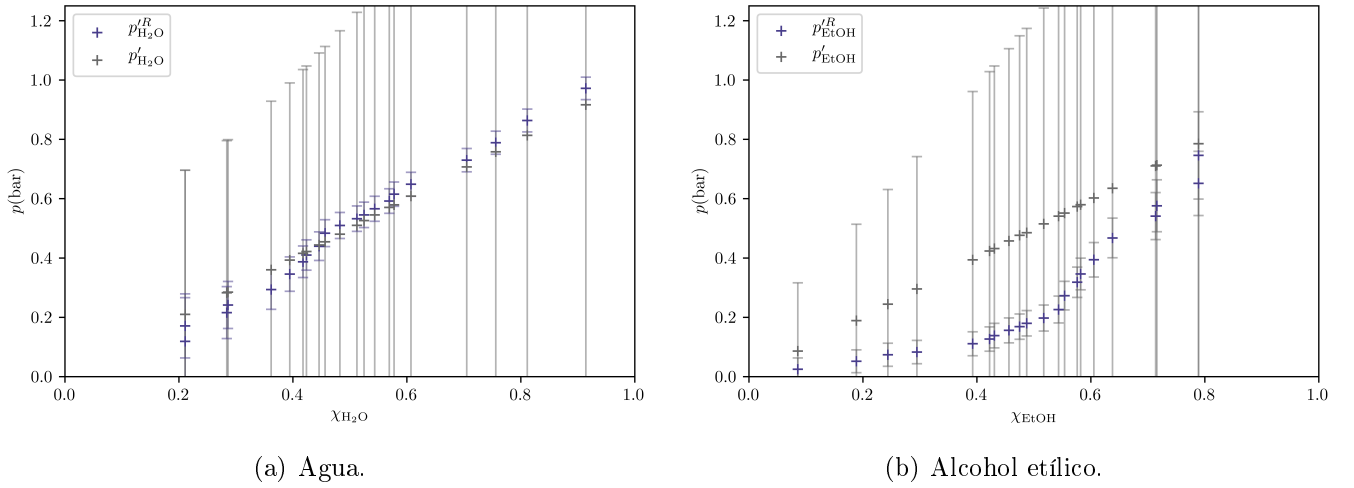


Figura 6: Comparación de las presiones parciales con las establecidas mediante ley de Raoult.

Donde en nuestro caso $p = p_0$, la presión atmosférica.

Si comparamos gráficamente (Figura 6) los datos obtenidos mediante la ley de Raoult (denotados con una R) con los teóricos vemos que el componente que se distancia de la idealidad de manera más abrupta es el etanol.

5. Conclusiones

Hemos estudiado el comportamiento del sistema obteniendo las curvas de ebullición y de condensación. También hemos visto cuándo el sistema se comportaba más idealmente mediante los coeficientes de actividad, la energía libre de Gibbs molar de exceso y la ley de Raoult. En general hemos tenido problemas con las incertidumbres pero no creemos que sean debido a un mal tratamiento de los datos sino a una mala toma de los mismos que, sumado a que hay que arrastrar las incertidumbres de incluso otras dos prácticas, es entendible que la propagación del error dispare el mismo. Obviando las incertidumbres excesivas hemos visto, al menos de manera gráfica que, efectivamente, los ajustes son buenos y en los casos en los que se podía intuir el resultado se han obtenido los resultados esperados, como, por ejemplo, el comportamiento ideal de las sustancias puras, tanto con la ley de Raoult como mediante los coeficientes de actividad.

Referencias

- [1] Freedman, R. A., Sears, F. W., Young, H. D., & Zemansky, M. W. (2009). *Sears Zemansky Física universitaria* (No. 53). Addison-Wesley.
- [2] Wieser, M. E., Holden, N., Coplen, T. B., Böhlke, J. K., Berglund, M., Brand, W. A., ... & Hirata, T. (2013). Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 85(5), 1047-1078.
- [3] Lide D. R. (2003). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. CRC press.
- [4] Varela Cabo, L. M., Gómez Rodríguez, F., & Carrete Montaña, J. (2010) *Tratamiento de datos físicos*. Servizo de Publicacións e Intercambio Científico. Universidade de Santiago de Compostela.