



17
2 y'

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EQUILIBRIO ISOTERMICO (120°C) PARA EL SISTEMA ETANOL - AGUA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSE EDGAR CASTILLO LOPEZ

MEXICO, D.F.

1985



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE .

- I.- Introducción.
- II.- Objetivo .
- III.- Termodinámica .
- III.1.- Termodinámica clásica del equilibrio de fases.
- III.2.- Ecuación de Gibbs - Duhem .
- III.3.- Regla de las fases .
- III.4.- Potencial químico .
- III.5.- Fugacidad y Actividad .
- III.6.- Ley de Raoult .
- III.7.- Funciones en exceso.
- III.8.- Ecuación de Gibbs - Duhem.
- III.9.- Pruebas de consistencia termodinámica .
- III.10.- Prueba de la integral para datos no isobáricos ó no isotérmicos .
- IV.- Sistema Experimental .
- IV.1.- Purificación .
- IV.2.- Degasificación .
- IV.3.- Protocolo Experimental .
- IV.4.- Sistema analíticos .
- IV.5.- Presión.
- IV.6.- Temperatura .
- IV.7.- Sistema de calentamiento .
- IV.8.- Técnicas para la obtención de diagramas de equilibrio líquido-vapor alta temperatura y/o presión.

V.- Resultados experimentales.

V.1.- Coeficientes de actividad.

V.1.1.- Calculo de la presión de vapor.

V.2.- Consistencia termodinámica .

V.3.- Ajuste de ecuaciones .

V.4.- Azeotropía .

VI.- Observaciones, Recomendaciones y Conclusiones .

VI.1.- Conclusiones Generales .

VII.- Bibliografía .

INTRODUCCION .

A partir del trabajo de P. H. van Konynenburg y R. L. Scott sobre equilibrio de fases y líneas críticas, renace de manera importante el trabajo original de van der Waals. La originalidad de Konynenburg y Scott (Phyls. Trans. of Roy. Soc. London 1980) radica en tratar a las mezclas binarias sin el sometimiento a las reglas de mezclado con los componentes puros. Los nueve tipos de diagramas resultantes reproducen el comportamiento cualitativo de gran variedad de sistemas reportados experimentalmente.

Prácticamente al mismo tiempo M. R. Moldover y J. W. Cahn (Science 1980) reportan por primera ocasión en la historia un hecho sorprendente ya previsto por cálculos teóricos: la transición de superficie mojado parcial / mojado total que consiste en la temperatura a la cual dos de las tres tensiones superficiales asociadas en mezclas binarias, igualan a la tercera restante. Este fenómeno se observa en el laboratorio cuando parte del líquido de mayor densidad se instala en la superficie líquido - vapor. En la medida que la temperatura se acerca a la temperatura crítica de solución, el ángulo de contacto disminuye hasta el momento de la transición; cuando el ángulo adquiere el valor de cero.

Gran parte del trabajo del laboratorio de termofísica, esta íntimamente relacionado con los temas antes mencionados y en especial al trabajo de superficies líquido / líquido y Líquido / vapor y el estado que guardan dentro de los diagramas de mezclas binarias de bulto. El trabajo desarrollado hasta el momento se reduce a mezclas binarias con temperaturas críticas inferiores a los 100°C por limitaciones de instrumental apropiado.

El presente trabajo representa el antecedente para la construcción de un equipo para alta presión que constará en esencia de una celda con paredes de vidrio para la observación de efectos críticos líquido /líquido y líquido/vapor en mezclas. En los dos casos ,la variable de mayor dificultad es la de obtener valores reales de las composiciones en equilibrio.

Con las restricciones económicas actuales se construyó con el equipo que cuenta el laboratorio, probando más de uno de los equipos, para utilizar el de mayor sensibilidad y tener el menor error en las lecturas.

Para probar los equipos se pensó en una mezcla binaria que presentase dificultades y que requiera de equipo de buena sensibilidad para su medición. Probando en la construcción de un diagrama de equilibrio líquido - vapor para la mezcla etanol-agua a temperatura constante de 120°C .

En la obtención de diagramas de equilibrio isotérmico, las principales fuentes de error son: el aire disuelto en la mezcla, el control y medición de la temperatura en la celda y la obtención de las composiciones reales en el equilibrio.

En la evaluación de nueva tecnología para la determinación de equilibrio líquido-vapor es recomendable hacer uso de sistemas binarios que presenten desviaciones de la idealidad tanto pequeñas como agudas en su ámbito de composiciones. Estas variaciones permiten evaluar la resolución global de la técnica bajo prueba, en especial, la capacidad de separar líquido y vapor en equilibrio que constituye una de las mayores fuentes de error. Así a desviaciones

pequeñas de la idealidad y/o en las vecindades de puntos azeotrópicos la resolución resulta satisfactoria para muchos diseños, no así, para desviaciones severas de la idealidad. Junto con las pruebas de consistencia termodinámica de los datos experimentales, la observación y composición de las zonas de composición con mayores desviaciones de la idealidad, constituyen la prueba definitiva para juzgar la bondad de operación de un diseño.

II.- OBJETIVO .

Probar la sensibilidad de los equipos que se utilizan en la construcción de un sistema, destinado a la medición de las transiciones de fases en la intercara de sistemas en equilibrio. Por medio de la determinación experimental del equilibrio líquido - vapor de una mezcla binaria, bajo condiciones isotérmicas .

III.1.- TERMODINAMICA CLASICA DEL EQUILIBRIO DE FASES.

En sus inicios la termodinámica se aplicó solamente a una clase limitada de fenómenos: un componente y una fase.

Los trabajos desarrollados por J. W. Gibbs, generalizan la termodinámica para sistemas en equilibrio de multicomponentes. Comenzaremos con las definiciones de los conceptos que se manejarán posteriormente.

Un sistema se define como cualquier porción del universo aislado por paredes reales ó no; a su vez la porción del universo excluido del sistema se denomina "vecindad".

Un sistema es abierto cuando intercambia materia y energía; un sistema aislado en caso contrario. Se llama sistema cerrado aquel que no intercambia materia con sus alrededores pero sí energía.

Por la presencia de una ó más fases, los sistemas se clasifican en homogéneo y heterogéneo; un sistema homogéneo contiene únicamente una fase, mientras que un heterogéneo contiene más de una. Se define por fase la porción homogénea de un sistema físicamente diferenciable.

Las variables de un sistema son de dos clases; variables intensivas que dependen de la cantidad de materia del sistema y variables extensivas, cuyos valores son independientes de la cantidad total.

Para un sistema cerrado homogéneo y las interacciones del sistema con sus alrededores en forma de transferencia de calor y trabajo de desplazamiento volumétrico; la primera y se

gunda ley de la termodinámica toma la forma:

$$dU \leq T_b dS - P_e dV \quad \text{---(1)}$$

T_b = Temperatura del sistema.

P_e = Presión del sistema.

donde dU , dS y dV son respectivamente pequeños cambios de energía, entropía y volumen en el sistema, resultado de las interacciones con los alrededores. Cada una de estas propiedades es una función de estado cuyos valores son independientes de la historia previa de el sistema.

Si un sistema se somete a un proceso ciclico, el trabajo producido en el medio ambiente es igual al calor que fluye desde el medio ambiente. La primera ley establece que:

$$\oint dW = \oint dQ \quad \text{para cualquier ciclo ---(2)}$$

El sistema no experimenta cambio neto en el ciclo.

Clausius definió la primera ley como "La energía del universo es constante".

En un estado de equilibrio, los valores de las propiedades del sistema son independientes del tiempo y de la historia previa del sistema.

Un proceso se define como el método de operación mediante el cual se realiza un cambio finito en el estado de equilibrio de un sistema. Este requiere de una diferencia de potencial, entre el sistema y sus alrededores capaz de promover el cam

bio. Cualquier proceso real ó natural ocurre irreversiblemente; la desigualdad en la ecc. (1) se refiere a un proceso natural y la igualdad a un proceso reversible.

Si la interacción del sistema con los alrededores ocurre reversiblemente, la temperatura del sistema es igual a la de los alrededores ($T_b = T$) y la presión del sistema es igual a la de los alrededores ($P_e = P$) por lo que podemos escribir la ecc.

(1) como:

$$dU = T_b dS - P_e dV \text{ ----- (3)}$$

El primer término ($T dS = Q_{rev}$) es el calor absorbido por el sistema y el segundo término ($P dV = W_{rev}$) es el trabajo volumétrico desarrollado por el sistema.

Si la interacción entre el sistema y los alrededores ocurren irreversiblemente, la ecc. (1) toma la forma;

$$dU < T_b dS - P_e dV \text{ ----- (4)}$$

En este caso $\int W = P_e dV$ pero $\int Q \neq T_b dS$.

En un cambio finito de una propiedad termodinámica que ocurre en un proceso real, la ecc. (3) debe ser integrada sobre su parte reversible;

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{S_1}^{S_2} T dS - \int_{V_1}^{V_2} P dV \text{ ----- (5)}$$

donde U es una función de estado: U es independiente de la trayectoria y requiere solo que el estado inicial y final evaluados sean de equilibrio.

Si U es función de S y V y es evaluada, entonces todas las otras propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas mediante métodos matemáticos de esta función. Mientras que otro par de variables no son útiles en la determinación de U . Por esto se conoce al grupo de variables U, S , y V como un grupo fundamental. Si la variación dU ocurre a S y V constante la ecc. (1) toma la forma:

$$dU_{S,V} \leq 0 \text{ ----- (6)}$$

La ecc. (6) indica que a S y V constante, U tiende hacia un mínimo en un proceso real en un sistema cerrado y permanece constante en un proceso reversible. Entonces un proceso real es aquel que tiende hacia su estado más estable. La ecc. (6), provee un criterio de equilibrio en un sistema cerrado. Otros potenciales termodinámicos extensivos para sistemas cerrados pueden ser obtenidos usando diferentes pares de las cuatro variables P, V, T y S como variables independientes en la ecc. (3). Las transformadas de Legendre facilitan el uso de otros tres pares y determinan las propiedades importantes de una ecc. fundamental. Si ahora consideramos a S y P constante, estaremos definiendo una nueva función, tomando en cuenta el signo en la ecc. se define como:

$$H = U - (-PV) = U + PV \text{ ----- (7)}$$

donde H es llamada la entalpia de el sistema y es una función de estado. Diferenciando la ecc. (7) y sustituyendo el valor de dU de la ecc. (3) se obtiene:

$$dH = T dS + V dP \text{ ----- (8)}$$

Y las variables independientes son ahora S y P. La función H como un potencial para un sistema cerrado a S y P constante es:

$$dH_{S,P} \leq 0 \text{ ----- (9)}$$

esta última ecuación provee un criterio de equilibrio.

Igualmente un intercambio de T y S en la ecc. (3) se define la energía de Helmholtz:

$$A = U - T S \text{ ----- (10)}$$

diferenciando la ecc. (10) se obtiene.

$$dA = - S dT - P dV \text{ ----- (11)}$$

$$dA_{T,V} \leq 0 \text{ ----- (12)}$$

En este caso las variables independientes son T y V. Si usamos T y P como las variables independientes, definimos la energía de Gibbs.

$$G = U - T S - (-PV) = H - T S \text{ ----- (13)}$$

y resulta..

$$dG = - S dT + v dP \text{ ----- (14)}$$

$$dG_{T,P} \leq 0 \text{ ----- (15)}$$

En resumen, al definir las cuatro ecuaciones fundamentales también se definieron cuatro criterios de equilibrio; el que se expresa en función (T, P), como la energía libre de Gibbs (G) es el de mayor aplicación, puesto que las variables de medición y control más frecuentes son temperatura y presión.

Las cuatro ecuaciones fundamentales, los potenciales termodinámicos, criterios de equilibrio, identidades para las ecuaciones fundamentales y las relaciones de Maxwell son;

ECUACIONES FUNDAMENTALES.

$$dU = T ds - P dv.$$

$$dA = - S dT - P dv.$$

$$dH = T ds + v dp.$$

$$dG = - S dT + v dp.$$

FUNCIONES EXTENSIVAS COMO POTENCIALES TERMODINAMICOS Y CRITERIOS DE EQUILIBRIO.

$$dU_{s,v} \leq 0$$

$$dA_{t,v} \leq 0$$

$$dH_{s,p} \leq 0$$

$$dG_{t,p} \leq 0$$

IDENTIDADES RESULTANTES PARA LAS ECUACIONES FUNDAMENTALES.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_A$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_s = v = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_t$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s = -P = \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_t$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

RELACIONES DE MAXWELL.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Para un sistema abierto homogéneo con intercambio de energía y masa, la relación entre la energía libre de Gibbs, tomando en cuenta la composición es:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{----- (16)}$$

μ_i = Potencial químico.

n_i = Número de moles i .

Expresando otras funciones en términos de G :

$$U = G - PV + TS$$

$$H = G + TS$$

$$A = G - PV$$

Diferenciando cada una de estas funciones, tenemos:

$$dU = dG - P dV - V dP + T dS + S dT$$

$$dH = dG + T dS + S dT$$

$$dA = dG - P dV - V dP$$

Sustituyendo dG por su valor en la ecc. (16) obtenemos;

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \text{ ----- (17)}$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \text{ ----- (18)}$$

$$dA = - S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \text{ ----- (19)}$$

$$dG = - S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \text{ ----- (20)}$$

Las expresiones anteriores representan las ecuaciones fundamentales para un sistema de composición variable e indican que μ_i se puede contemplarse de cuatro maneras diferentes

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \text{ ----- (21)}$$

La última igualdad de la ecc. (21) es aquella que se aplico previamente.

III.2 ECUACION DE GIBBS - DUHEM.

Consideremos una fase en particular de un sistema heterogéneo como un sistema cerrado homogéneo. La ecuación fundamental en términos de U es:

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \text{ ----- (22)}$$

Por el teorema de Euler.

$$U = T S - P V + \sum_i \mu_i n_i \text{ ----- (23)}$$

Esta ecuación puede ser observada como una expresión de U en función de T, P y composición. La energía interna U es una función de estado, diferenciando la ecc. (23) se obtiene :

$$dU = T dS + S dT - P dV - V dP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (24)$$

Restando de la ecc. (24) la ecc. (22) se obtiene:

$$S dT - V dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (25)$$

Esta ecuación es conocida como la ecc. de Gibbs-Duhem y es una ecuación fundamental en termodinámica de soluciones.

III.3 REGLA DE LAS FASES.

Gibbs estableció por primera vez que existe una relación fija entre el número de grados de libertad de los componentes y las fases presentes, conocida como la regla de las fases.

Para formular esta regla, consideremos en general a un sistema de C componentes en el que existen P fases presentes. El problema ahora está en determinar el número total de variables independientes del sistema. Para definir la composición de cada fase es necesario especificar la concentración de los $(C - 1)$ componentes puesto que el otro restante queda determinado por diferencia. Como hay P fases, el número total de variables de concentración sera $P(C - 1)$, que junto con la temperatura y presión dan un total de $(P (C - 1) + 2)$.

Cuando existe una relación con n variables independien

tes, es necesario n ecuaciones a fin de encontrar los valores de cada variable. Análogamente, para definir las $(P(C - 1) + 2)$ variables del sistema, debemos disponer de igual número de relaciones.

Las condiciones de equilibrio para un sistema de n fases y m componentes son :

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(n)} \quad \text{----- (26)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(n)} \quad \text{----- (27)}$$

$$\mu_{(m)}^{(1)} = \mu_{(m)}^{(2)} = \dots = \mu_{(m)}^{(n)}$$

Cuando existe P fases dispondremos de $(P - 1)$ ecuación para cada componente y para C componentes habrá $C(P - 1)$ ecuaciones.

Si este número es igual al número de variables, el sistema queda completamente definido. Sin embargo, no es el caso general y el número de variables excederá al de ecuaciones en F , donde :

$$F = \text{Número de variables} - \text{Número de ecuaciones.}$$

$$F = (P(C - 1) + 2) - (C(P - 1))$$

$$F = C - P + 2 \quad \text{----- (29)}$$

donde F = grados de libertad.

C = componentes del sistema.

P = fases presentes en el sistema.

La ecuación (29) es la que Gibbs denominó regla de las fases. Debe especificarse F para que el estado del sistema que de establecido.

III.4 POTENCIAL QUIMICO .

No es posible calcular un valor absoluto para el potencial químico, pero necesitamos evaluar los cambios en el potencial químico que acompaña cualquier cambio en las variables independientes temperatura, presión y composición. Para una substancia pura i , el potencial químico está relacionado a la temperatura y presión por la ecuación diferencial :

$$d\mu_i = - S_i dT + V_i dP \quad \text{----- (30)}$$

donde S_i es la entropía molar y V_i el volumen molar. Integrando y resolviendo para μ_i de T^r a T y de P^r a P , se obtiene :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T S_i dT + \int_{P^r}^P V_i dP \quad \text{----- (31)}$$

donde el índice r se refiere a un estado de referencia arbitrario. Sin embargo, el potencial químico $\mu_i(T, P)$ no es conocido. La inhabilidad para calcular el valor absoluto del potencial químico complica su uso en la termodinámica. Las aplicaciones del potencial químico en la termodinámica de sistemas reales está basado en un estado estandar seleccionado.

III.5.- FUGACIDAD Y ACTIVIDAD .

Al intentar simplificar la ecuación abstracta de equili

brío químico, G. N. Lewis, considera primero el potencial químico para un gas ideal y a partir de ella generaliza a todos los sistemas el resultado obtenido. Para el caso ideal la ecuación (30) toma la forma a T constante.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_i \text{ ----- (32)}$$

Sustituyendo en la ecuación de gas ideal.

$$V_i = RT/P \text{ ----- (33)}$$

e integrando a temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln P / P^\circ \text{ ----- (34)}$$

donde P° y μ_i° son a condiciones estandar.

La ecuación (34) indica que para un gas ideal, el cambio en el potencial químico, es igual a el producto de RT y el logaritmo de la relación de presión P/P° . A temperatura constante, el cambio en la cantidad abstracta termodinámica $\Delta \mu_i$ es una simple función logarítmica de la cantidad real física presión. La ecuación (34) es válida solo para gases ideales puros; para generalizarla, Lewis define una función f llamada fugacidad. Para un cambio isotérmico de cualquier componente en cualquier sistema ideal ó no, toma la forma:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln f / f^\circ \text{ ----- (35)}$$

Para un gas ideal la fugacidad es igual a la presión y

para un componente i en una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial $Y_i P$. Todos los sistemas puros ó mezclas se comportan como gas ideal a muy bajas presiones; la fugacidad es definida para un caso particular por el límite :

$$\lim_{P \rightarrow 0} f_i / Y_i P \rightarrow 1$$

donde Y_i es la fracción mol del componente i .

Lewis llama a la relación f/f^0 la actividad y se le da el símbolo de a . La actividad de una substancia proporciona un índice de que tan "activa" es una substancia con respecto a un estándar, también podemos definirla como la diferencia entre el potencial químico de una substancia de un estado de interés a un estado estándar.

III.6.- LEY DE RAOULT.

Consideremos un sistema binario en equilibrio entre una fase líquido y una fase vapor. De acuerdo a la ecc. (35) :

$$\mu_i - \mu_i^0 = R T \ln f^L / f^0$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = R T \ln f^V / f^0$$

bajo el mismo estado de referencia se obtiene;

$$R T \ln f^L / f^0 = R T \ln f^V / f^0$$

$$f^L = f^V \text{ ----- (36)}$$

donde V es vapor y L es líquido; ahora el problema es relacionar

las fugacidades con las fracciones mol. Para resolver este problema se tiene que hacer dos simplificaciones; una para cada fase.

1.- La fugacidad f_i^V a T y P constante es proporcional a la fracción mol Y_i

$$f_i^V = Y_i f_{\text{puro } i}^V \text{ ----- (37)}$$

donde $f_{\text{puro } i}^V$ es la fugacidad del componente puro i como vapor a T y P de la mezcla.

2.- La fugacidad f_i^L a T y P constante es proporcional a la fracción mol x_i .

$$f_i^L = x_i f_{\text{puro } i}^L \text{ ----- (38)}$$

donde $f_{\text{puro } i}^L$ es la fugacidad del componente puro i, como un líquido a T y P de la mezcla.

Las eqcs. (37) y (38) son conocidas como la regla de las fugacidades de Lewis. Estas suposiciones son validas solo para condiciones limitadas. Para mezclas de componentes similares (tamaño y naturaleza) son una buena aproximación, suponiendo que la fugacidad de un componente en una fase se incrementa en proporción a la fracción mol en esa fase.

Sustituyendo las eqcs. (37) y (38) dentro de la (36) la relación de equilibrio resulta en :

$$Y_i f_{\text{puro } i}^V = X_i f_{\text{puro } i}^L \text{ ----- (39)}$$

La ecc. (39) es una relación ideal usando fracciones mol y fugacidades de componentes puros.

Las fugacidades en la ecc. (39) pueden ser sustituidas por una unidad física, introduciendo unas suposiciones más:

3.- El componente puro i en fase vapor a Temperatura T y presión P se comporta como gas ideal.

$$f_{\text{puro } i}^v = P \text{ ----- (40)}$$

4.- El efecto de la presión en la fugacidad de una fase condensada no es considerada a presiones moderadas. Pero el vapor en equilibrio con el líquido puro i a temperatura T , se considera como gas ideal.

$$f_{\text{puro } i}^v = P_i^s \text{ ----- (41)}$$

donde P_i^s es la presión de saturación (vapor) del líquido puro i a temperatura T .

Sustituyendo las eccs. (40) y (41) dentro de la ecc. (39) obtenemos.

$$Y_i P = X_i P_i^s \text{ ----- (42)}$$

y esta relación es la llamada Ley de Raoult.

III.7.- FUNCIONES EN EXCESO .

Las propiedades en exceso son la diferencia entre las propiedades reales de las mezclas y las propiedades ideales, ba

Por el teorema de Euler obtenemos.

$$M = \sum n_i m_i$$

Entonces.

$$M^e = \sum n_i m_i^e \text{ ----- (45)}$$

Para nuestros propósitos una propiedad extensiva en exceso es una función homogénea de primer orden en el número de moles.

De la termodinámica de fases en equilibrio, la más útil de las propiedades parciales en exceso es la energía de Gibbs en exceso ya que esta directamente relacionada a los coeficientes de actividad.

El coeficiente de actividad \mathcal{f}_i es la relación de la actividad del componente i a su fracción mol:

$$\mathcal{f}_i = \frac{a_i}{x_i}$$

La relación entre la parcial de la energía de Gibbs en exceso y el coeficiente de actividad es obtenida a partir de la definición de fugacidad a temperatura y presión constante; para un componente i en solución:

$$g_i(\text{real}) - g_i(\text{ideal}) = K T (\ln f_i(\text{real}) + \ln f_i(\text{ideal})) \text{ ---- (46)}$$

Introduciremos la función en exceso g_i^e por diferenciación de la ecc. (43) a T, P y n_j constante :

$$g_i^e = K T \ln f_i(\text{real}) / f_i(\text{ideal}) \quad \text{-----} \quad (47)$$

donde

$$f_i(\text{ideal}) = K X_i$$

K = Es una constante de proporcionalidad dependiente de la presión y temperatura pero independiente de la composición.

Sustituyendo la identidad anterior en la ecc. (47) obtenemos:

$$g_i^e = R T \ln f_i / K X_i \quad \text{-----} \quad (48)$$

La ecc. (48) es una expresión de una solución ideal en donde la actividad es igual a la fracción mol; si establecemos el estado estandar, la fugacidad f_i^0 es igual a K , entonces se obtiene:

$$a_i = \gamma_i X_i = f_i / K \quad \text{-----} \quad (49)$$

pero para una solución ideal, f_i es igual a $K X_i$ y por esto $\gamma_i = 1$ y $a_i = X_i$. Sustituyendo en la ecc. (49) dada la importancia y utilidad resulta:

$$G_i^e = R T \ln \gamma_i \quad \text{-----} \quad (50)$$

De esta ecuación y las consideraciones anteriores obtenemos:

$$G_i^e = R T \sum_i X_i \ln \gamma_i \quad \text{-----} \quad (51)$$

donde G^e es la energía de Gibbs en exceso.

Derivemos ahora los coeficientes de actividad respecto a la temperatura y presión. Si la mezcla es ideal en todo el intervalo de composición. En este caso:

$$\ln f_i = \ln f_i - \ln X_i - \ln f_{\text{puro } i}$$

Diferenciando con respecto a la temperatura a P y X constante:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, X} = \frac{\bar{h}_{\text{puro } i} - \bar{h}_i}{R T^2} = -\bar{h}_i^e / R T^2$$

donde h^e es la entalpia parcial molar en exceso de i.

Diferenciando con respecto a la presión a T y X constante.

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T, X} = \bar{v}_i - \bar{v}_{\text{puro } i} / R T = \bar{v}^e / R T$$

donde \bar{v}^e es el volumen parcial molar en exceso de i.

ahora considere una mezcla binaria donde las propiedades en exceso son tomadas con referencia a una solución ideal. En este caso, cualquier expresión de la energía de Gibbs molar en exceso debe obedecer las dos condiciones límite:

$$G^e = 0 \quad \text{cuando} \quad X_1 = 0$$

$$G^e = 0 \quad \text{cuando} \quad X_2 = 0$$

Muchas expresiones relacionan a G^e (por mol de mezcla) a composiciones propuestas; algunas se muestran en la tabla 1. Todas

Tabla 1.- Modelos para evaluar la Energía de Gibbs en Exceso y Subsecuentes Coeficientes de Actividad de Sistemas Binarios .

Name	g^E	Binary parameters	$\ln \gamma_1$ and $\ln \gamma_2$
Redlich-Kister	$g^E = A x_1 x_2$	A	$RT \ln \gamma_1 = A x_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = A x_1^2$
Redlich-Kister	$g^E = x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2))$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4B x_1 x_2$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4B x_1 x_2$
Redlich-Kister	$g^E = \frac{A x_1 x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A x_2}{B x_1}\right)^2$ $RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B x_1}{A x_2}\right)^2$
Redlich-Kister	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{11} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1)$	$\Lambda_{11}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{11} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{11}}{x_1 + \Lambda_{11} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{11} x_1 + x_2}\right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} - \frac{\Lambda_{11}}{\Lambda_{21} x_2 + x_1}\right)$
Redlich-Kister	$g^E = x_1 x_2 (A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2)$	A, B, C	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_1 x_2 + 12Cx_1^2$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 + 4(B - 4C)x_1 x_2 + 12Cx_2^2$
Redlich-Kister	$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{11} G_{11}}{x_1 + x_2 G_{11}} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right)$ where $\tau_{11} = \frac{\Delta G_{11}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{\Delta G_{21}}{RT}$ $\ln G_{11} = -a_{11} \tau_{11}$ $\ln G_{21} = -a_{21} \tau_{21}$	$\Delta g_{11}, \Delta g_{21}, a_{11}, a_{21}$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{11} \left(\frac{G_{11}}{x_1 + x_2 G_{11}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_2 + x_1 G_{21})^2} \right]$ $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{11} G_{11}}{(x_1 + x_2 G_{11})^2} \right]$
QUAC	$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual})$ $\frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{1}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2})$ $\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_1 \tau_{11}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_2 \tau_{21})$ $\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$ $\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$ $\ln \tau_{11} = -\frac{\Delta u_{11}}{RT}$ $\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT}$	Δu_{11} and Δu_{21}	$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{1}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + \Phi_1 \left(\zeta_1 - \frac{\tau_1}{r_1} \zeta_1' \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_1 \tau_{11}) + \theta_1 \rho_1 \left(\frac{\tau_1}{\theta_1 + \theta_1 \tau_{11}} - \frac{\tau_1}{\theta_1 + \theta_1 \tau_{11}} \right)$ where $i=1$ $j=2$ or $i=2$ $j=1$ $\zeta_1 = \frac{1}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$ $\zeta_2 = \frac{1}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$

r and q are pure-component parameters and combining number $z = 10$

Estas expresiones contienen constantes ajustables que, a menos en principio, son dependientes de la temperatura. Esta dependencia en muchos casos pueden ser despreciables, especialmente si el intervalo de temperatura es pequeño. En la práctica, el número de constantes ajustables para sistemas binarios es típicamente dos o tres; si se utilizan un número mayor de constantes ajustables, obtendremos una mejor representación de los datos pero, al mismo tiempo, se requiere un gran número de datos para determinar las constantes y que dichos datos sean consistentes.

Como ilustración tomemos la ecc. de Margules de dos su-
fijos. Esta ecuación obedece las condiciones límite anteriores:

$$G^E = A X_1 X_2 \quad \text{-----} (52)$$

donde A es una constante empírica con unidades de energía, caracterizada por los componentes 1 y 2, que dependen de la temperatura, pero no de la composición.

Sustituyendo las expresiones de coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 en la ecc. (50) que relaciona los coeficientes de actividad y la energía de Gibbs en exceso;

$$R T \ln \gamma_i = G_i^E = \left(\frac{\partial n_i G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \text{-----} (53)$$

donde n_i es el número de moles de i y n_t es el número total de moles. Recordando que $X_1 = n_1 / n_t$ y $X_2 = n_2 / n_t$ obtenemos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{R T} X_2^2 \quad \text{-----} (54)$$

esas expresiones contienen constantes ajustables que, a menos en principio, son dependientes de la temperatura. Esta dependencia en muchos casos pueden ser despreciables, especialmente si el intervalo de temperatura es pequeño. En la práctica, el número de constantes ajustables para sistemas binarios es típicamente dos ó tres; si se utilizan un número mayor de constantes ajustables, obtendremos una mejor representación de los datos pero, al mismo tiempo, se requiere un gran número de datos para determinar las constantes y que dichos datos sean consistentes.

Como ilustración tomemos la ecc. de Margules de dos su fijos. Esta ecuación obedece las condiciones límite anteriores:

$$G^e = A X_1 X_2 \quad \text{-----} (52)$$

donde A es una constante empírica con unidades de energía, caracterizada por los componentes 1 y 2, que dependen de la temperatura, pero no de la composición.

Sustituyendo las expresiones de coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 en la ecc. (50) que relaciona los coeficientes de actividad y la energía de Gibbs en exceso;

$$R T \ln \gamma_i = G_i^e = \left(\frac{\partial n_t G^e}{\partial n_i} \right)_{t, P, n_t} \quad \text{-----} (53)$$

donde n_i es el número de moles de i y n_t es el número total de moles. Recordando que $X_1 = n_1 / n_t$ y $X_2 = n_2 / n_t$ obtenemos:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{R T} X_2^2 \quad \text{-----} (54)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \text{ ----- (55)}$$

Las eccs. (54) y (55), son llamadas los dos sufijos de la ecuación de Margules y provee una buena representación para mezclas líquidas simples de moléculas que son similares en naturaleza química. Las dos ecuaciones son simétricas. Cuando $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ son graficados contra x_2 ó x_1 , a dilución infinita los coeficientes de actividad de ambos componentes son iguales :

$$\begin{aligned} \gamma_1^\infty &= \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp A / RT \\ \gamma_2^\infty &= \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp A / RT \end{aligned}$$

El coeficiente A puede ser positivo ó negativo y en general es función de la temperatura.

Para mezclas moderadamente no ideales, todas las ecuaciones de G^E conteniendo dos ó más parámetros binarios dan buenos resultados; es poco razonable elegir una sobre otra, excepto que las antiguas (Margules, van Laar) son matemáticamente más fáciles de manejar que las nuevas (Wilson, NRTL, UNIQUAC).

Para mezclas binarias fuertemente no ideales, como soluciones de alcoholes con hidrocarburos, la ecuación de Wilson es probablemente la más útil porque, a diferencia de la ecuación NRTL, contiene solo dos parámetros ajustables y es más simple matemáticamente que la ecc. UNIQUAC. Para tales mezclas, las ecuaciones de Margules tres-sufijos y de van Laar no se ajustan a los datos experimentales, especialmente en la región diluida

con respecto al alcohol, donde la ecc. de Wilson es particularmente conveniente.

La ecc. de Margules de cuatro-sufijos (tres parámetros) no presenta significativa ventaja sobre la ecc. de tres parámetros de la NRTL.

Numerosos artículos en la literatura usan la expansión de Redlich-Kister para obtener G^E . Esta expansión es matemáticamente igual a la ecuación de Margules.

Las ecuaciones NRTL y UNIQUAC son aplicables a equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido. Por esto, datos de mezclas de componentes mutuamente solubles pueden ser usados para determinar los parámetros de las eccs. NRTL y UNIQUAC. Mientras que la UNIQUAC es matemáticamente más compleja que la NRTL, pero presenta tres ventajas: (1) tiene solo dos parámetros ajustables; (2) tiene mayores bases teóricas; los parámetros UNIQUAC frecuentemente dan una pequeña dependencia en temperatura; (3) la ecuación UNIQUAC es aplicable a soluciones que contienen moléculas pequeñas o grandes, incluyendo polímeros.

III.8.- ECUACION DE GIBBS - DUHEM.

En una mezcla, las propiedades parciales molares de los componentes están relacionados por las diferentes ecuaciones a la ecc. de Gibbs-Duhem. Esta ecuación indica que a temperatura y presión constante:

$$\sum_i X_i \, dm_i = 0 \quad \text{-----} \quad (56)$$

donde m_i es cualquier propiedad parcial molar y puede ser escrita en términos de propiedades parciales en exceso.

$$\sum_i x_i m_i^e = 0 \text{ ----- (57)}$$

Dos importantes aplicaciones en mezclas de la ecuación anterior son: primero, en ausencia completa de datos experimentales la ecc. (57) puede ser usada para calcular las propiedades de las mezclas. La segunda y más importante, es la que nos indica si los datos experimentales son termodinámicamente consistentes.

III.9.- PRUEBAS DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA .

Mientras que la ecc. de Gibbs-Duhem es aplicada a todas las propiedades en exceso, pero la más útil es la energía de Gibbs en exceso, ya que esta relacionada con los coeficientes de actividad, como se observa en la siguiente ecuación :

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \text{ (a T y P constante) ----- (58)}$$

Para el caso de un sistema binario y dos fases la ecc. (58) toma la forma :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \text{ ----- (59)}$$

La ecc. (59) dividida por dx_1 y notando la relación $dx_1 = -dx_2$ resulta en :

$$x_1 d \ln \gamma_1 / dx_1 = x_2 d \ln \gamma_2 / dx_2 \text{ --- (60)}$$

Una vez evaluados los coeficientes de actividad f_i la ecc. (60) resulta de utilidad para probar los datos; esto es, al trazar el $\ln f_1 \neq X_1$ y $\ln f_2 \neq X_2$ midiendo las pendientes, los valores de estas son sustituidas en la ecc. (60) a varias composiciones y ver si la satisfacen. Esta es una prueba analítica sencilla y puede ser utilizada de manera semicuantitativa. Pero en ella se pueden detectar serios errores en los datos de equi librio.

Para propósitos cuantitativos es mucho más útil el uso de la prueba de la integral que la diferencial.

Su bondad radica en que contempla los datos en su totali dad, mejor que punto por punto. Esta prueba fue propuesta por Redlich y Kister (1) y también por Herrington (10) y es derivada abajo.

La energía de Gibbs molar en exceso se escribe :

$$G^e / RT = X_1 \ln f_1 + X_2 \ln f_2 \text{ ----- (61)}$$

Diferenciando con respecto a X_1 a T y P constante obtenemos.

$$\frac{d(G^e / RT)}{d X_1} = X_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial X_1} + \ln f_1 + X_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial X_1} + \ln f_2 \frac{d X_2}{d X_1} \text{ ----- (62)}$$

tando que $d X_1 = - d X_2$ y sustituyendo en la ecc. de Gibbs-Du
= (56) obtenemos :

datos experimentales, existe una forma empírica obtenida a partir de la experiencia de trabajo realizados, que nos permite juzgar la consistencia termodinámica de los datos (1) :

$$0.02 > \left| \frac{\text{Área sobre el eje X} - \text{Área debajo del eje X}}{\text{Área sobre el eje X} + \text{Área debajo del eje X}} \right| \quad (68)$$

La acc. (68) es arbitraria. Para sistemas que exhiben solamente desviaciones despreciables de la idealidad (es decir $\left| G_{\max}^e \right| < 50$ cal/gmol) el valor de 0.02 es probablemente bajo.

Una aplicación de la prueba del área ó cualquier otra prueba depende de que tan rigurosamente se calculen los coeficientes de actividad. Es de especial importancia considerar el efecto de corrección en la fase vapor.

III.10.- PRUEBA DE LA INTEGRAL PARA DATOS NO ISOBARICOS O NO ISOTERMICOS .

Como es indicado por la regla de las fases, los datos de equilibrio líquido/vapor, de un sistema binario no pueden ser isobárico e isotérmico a la vez. Por esto, la prueba de consistencia termodinámica de Redlich-Kister (1) y Herrington (10), habla estrictamente de una aproximación, aunque el grado de aproximación en un caso dado puede ser buena, especialmente si los datos son isotérmicos.

Para un sistema binario las expresiones de la prueba del área conforme a las condiciones no isobáricas ó no isotérmicas son ;

$$\frac{d(G^e / RT)}{dX_1} = \ln\left(\frac{p_1}{p_1^0}\right) \quad (63)$$

Integrando con respecto a X_1

$$\int_0^1 \frac{d(G^e / RT)}{dX_1} dX_1 = \int_0^1 \ln\left(\frac{p_1}{p_1^0}\right) dX_1 = \frac{G^e}{RT} (a X_1=1) - \frac{G^e}{RT} (a X_1=0) \quad (64)$$

Si los líquidos puros a la temperatura de la mezcla son usados como estado estandar.

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_1}{p_1^0} &= 0 \text{ cuando } X_1 = 1 \\ \ln \frac{p_2}{p_2^0} &= 0 \text{ cuando } X_2 = 0 \end{aligned} \quad (65)$$

$$G^e / RT (a X_1 = 1) = 0$$

$$G^e / RT (a X_1 = 0) = 0 \quad (66)$$

La ecuación (64) adquiere la forma :

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{p_1}{p_1^0}\right) dX_1 = 0 \quad (67)$$

De la ecc. (67) obtenemos la llamada prueba del área de los datos de fases en equilibrio. Al trazar el $\ln(p_1/p_1^0)$, el requisito de consistencia termodinámica es que el área obtenida sea cero. Esta área puede ser medida fácilmente y exactamente en un plano.

La integral en la ecc. (67) no es estrictamente cero (ccs. 69,70). Para decidir si los datos experimentales "pasan" o "fallan" la prueba del área y sobre que error se aceptarían los

Datos isobáricos pero
no isotérmicos.

$$\int_0^1 \ln \frac{y_i}{x_i} d x_1 = \int_{x_2=0}^{x_2=1} \frac{h^e}{R T^2} dT \quad \text{--- (69)}$$

Datos isotérmicos pero
no isobáricos.

$$\int_0^1 \ln \frac{y_i}{x_i} d x_1 = \int_{x_2=0}^{x_2=1} \frac{v^e}{R T} dP \quad \text{--- (70)}$$

Estas ecuaciones son el resultado de la solución rigurosa de la ecc. (67) para el caso isobárico e isotérmico respectivamente (deducción hecha en la pag. 24). En las eccs. (69) y (70) el estado estandar corresponde a los líquidos puros a la misma presión y temperatura de la solución.

Las integrales en las eccs. (69) y (70) pueden ser evaluadas de graficar las cantidades apropiadas contra x_1, P ó T como es indicado y entonces evaluar el área bajo la curva. Si las relaciones de esas áreas son dadas por las eccs. (69) y (70) los datos son consistentes termodinámicamente. En muchos casos, los datos que se requieren para resolver las integrales del lado derecho no están disponibles y su determinación experimental demanda equipo de mayor costo y precisión que los sistemas líquido-vapor. Una simple aproximación es fijar estas integrales iguales a cero. En el caso de la ecc. (70) esta es usualmente una buena aproximación, ya que los v^e son generalmente pequeños. Para el caso isobárico (datos no isotérmico) la integral del lado derecho de la ecc. (69) frecuentemente no pueden ser ignorada. Si los puntos de ebullición de los dos componentes a la presión prevaleciente son muy cercanos y no forman

un azeotropo, entonces dT/dX es pequeña, si los dos componentes son químicamente similares, h^e es probablemente pequeña y puede ser razonable el ignorar la integral del lado derecho. Pero en general el término de corrección no isotérmico en la ec. de Gibbs-Duhem no puede ser ignorado en una prueba rigurosa.

Una prueba semi empírica de consistencia termodinámica de soluciones binarias isobáricos de datos de equilibrio no isotérmico es la propuesta por Herrington, quien usa la prueba del área dada por la ec. (69), donde lo principal de esta estimación es el lado derecho de esta ecuación.

El método de Herrington es necesariamente una aproximación, pero en ausencia de datos de calores de mezclado es una técnica útil semiempírica para probar datos de equilibrio isobárico líquido-vapor. Sin embargo, debe enfatizarse que la constante empírica de Herrington es válida para mezclas de líquidos típicamente orgánicos y no lejos de la temperatura estandar.

IV.- SISTEMA EXPERIMENTAL

La ecuación de Gibbs-Duhem y la regla de las fases, indican que para un sistema de dos componentes, en dos fases es necesario fijar la presión ó la temperatura, para conocer la composición de la fase vapor a lo largo de la línea de composición de la mezcla.

Las técnicas para la determinación de diagramas de equilibrio de fases, son entonces fundamentalmente de dos tipos; diagramas P-X a temperatura constante y diagramas T-X a presión constante.

A presión constante se minimiza el error introducido por la presencia de aire al inicio de la ebullición. Sin embargo se encuentra dificultad para el cálculo de funciones en exceso y la descripción termodinámica del sistema.

A temperatura constante existen problemas de degasificación. La primera opción presenta la oportunidad de trabajar a presión atmosférica, que es el modo de operación en destilación más común en la industria de separación y el diseño del laboratorio es del menor instrumentación y costo.

El modo de operación en el presente trabajo fue el 1^o térmico (120°C) para el sistema etanol-agua. Se recurrió a la técnica estática de equilibrio líquido-vapor.

IV.1.- PURIFICACION

La purificación de los componentes, se efectuó, para el alcohol etílico con el método de Leend y Bjemen (5) y para el

agua mediante destilación a partir de soluciones diluidas de per manganato de potasio.

ETANOL. -

El método de Leend y Bjemen se basa en las siguientes reacciones :



En la reacción (1) se utiliza magnesio previamente activado con Iodo; el contenido de agua en la reacción no debe exceder del 1%. Es necesario mantener un exceso de magnesio en la solución para evitar contaminación por Iodo.

Para obtener entre 1.5 a 2 litros de alcohol puro, se coloca en un matraz de fondo plano 5 g de magnesio seco en viruta y 0.5 g de Iodo, seguido por 50-75 ml de alcohol al 99% de pureza. La mezcla es calentada hasta que el Iodo haya desaparecido. El calentamiento es continuo hasta que todo el magnesio es convertido en el etilato. Se adicionan entonces 900 ml. de alcohol "absoluto" y la mezcla es sometida a reflujo durante 30 min. A continuación se destila y es depositado en un frasco cerrado para evitar hidratación del producto. La destilación se efectuó con una columna empacada con vidrio.

El índice de refracción obtenido fué de $1.3618 \eta_D^{20}$ comparando este valor con el reportado para el etanol puro de $1.3614 \eta_D^{20}$ (6) se obtiene un etanol casi puro. Pero el etanol es altamente

higroscópico y se formuló como hipótesis que la diferencia en el índice de refracción es causada principalmente por la presencia de agua. Para comprobar lo anterior se efectuaron diluciones sucesivas del alcohol destilado y los valores de índice de refracción de cada una de ellas se compararon con los reportados en la literatura para la mezcla etanol-agua (6). Se observó que los valores de índice de refracción coincidían con los reportados, tomando en cuenta la cantidad que contenía el alcohol sin haber realizado dilución alguna.

AGUA. -

El agua utilizada fue purificada, a partir de una solución diluida de KMnO_4 en medio básico, en un destilador con hervidor de resistencia en camisa de cuarzo para oxidar el material orgánico presente en el agua. La medición de la conductividad específica se efectuó con un puente de conductividad Leeds & Northrup y una celda de platino, con una constante de celda de 0.89 cm^{-1} . El promedio de las mediciones de conductividad fue de 4×10^{-6} mohs/cm. Este valor significa una concentración de iones de 4×10^{-5} en relación a las concentraciones de soluciones de NaCl, tomadas de la literatura. También con la medición del índice de refracción se comprobó la pureza obtenida por este procedimiento.

IV.2 DEGASIFICACION .

Una de las principales dificultades en la realización de este trabajo fue la presencia de aire disuelto en la mezcla

como se menciona. Para esto, se realizaron varias pruebas antes de obtener un resultado satisfactorio en la degasificación.

Para evaluar la presencia de aire disuelto en la mezcla se efectuaron varias corridas con solamente un componente: agua. Se colocaron 500 ml. de agua dentro de la celda de equilibrio (con capacidad de 2000 ml.). Se calentó hasta una temperatura de 136°C y en el intervalo de 30°C a 136°C , se registró presión y temperatura. La presión leída fue manométrica y no absoluta por lo que se le agregó la presión atmosférica. Los datos obtenidos de temperatura y presión de vapor fueron comparados con los reportados en la literatura (6); se observa que existe una diferencia de 1 a 1.5 atmósferas como se apresia en la tabla siguiente:

T A B L A 1.

TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	PRESION TEORICA (lb / in ²)	PRESION EXPERIMENTAL. (lb / in ²)
100	14.696	30.7
108	19.422	35.7
114	23.731	38.7
118	27.785	42.7
120	28.785	44.7
126	34.712	48.7
132	41.582	54.7
136	46.724	59.7

Estas notables diferencias son causadas por la presencia de aire. Por lo anterior se abordó el problema de eliminar el aire disuelto en la mezcla y el contenido en el recipiente,

para lo cual, se realizaron las siguientes pruebas:

La primera de ellas consistió en purgar en varias etapas la celda de equilibrio y condensar el agua de expansión - mediante un dedo frío cuando en el manómetro se comenzaba a registrar presión (3 a 6 lb/in²). La condensación fue incompleta, así, se arrastraría principalmente el componente más ligero (etanol) en la purga y no se obtendrían datos consistentes en la zona rica en alcohol del diagrama de equilibrio.

La segunda prueba consistió en congelar, evacuar y licuar la muestra hasta lograr la eliminación completa del aire ambiental en la celda y disuelto en la muestra. A pesar de las operaciones sucesivas, las lecturas manométricas mostraron que el aire no había sido completamente eliminado. Al congelar el agua, el aire queda atrapado entre las moléculas de agua y al calentarse, aumenta la temperatura disminuyendo la solubilidad del aire y este se manifiesta en las lecturas de presión.

Por lo anterior se diseñó un degasificador por ebullición que proporcione los mejores resultados. A continuación se describe su diseño y modo de operación.

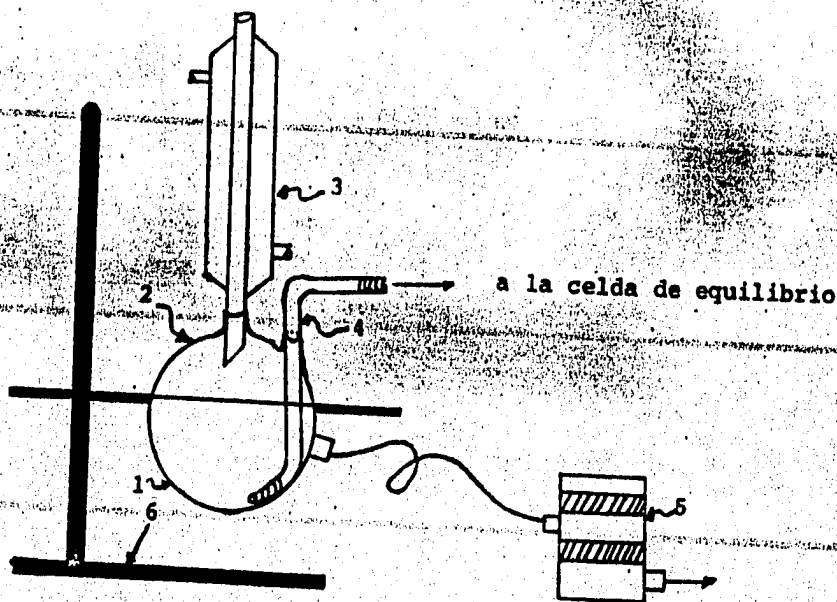
SISTEMA DE DEGASIFICACION DE LA MEZCLA .

Material utilizado :

- 1.- Canasta de calentamiento equipada con resistencias eléctricas.
- 2.- Matraz de bola de fondo redondo (1000 ml.)
- 3.- Refrigerante de vidrio (de serpentín)
- 4.- Tubo de vidrio.

5.- Reostato .

6.- Soporte universal .



Para la mezcla alcohol-agua la operación de degasificación fue como sigue :

Se coloca en un matraz de bola de fondo redondo de dos bocas (1000 ml.), 500 ml. de mezcla de concentración conocida y se calienta la mezcla por medio de una canasta de calentamiento, regulada por un reostato hasta ebullición. Con el reflujo los vapores condensan en el refrigerante de serpentín y se eliminan los no condensables (aire). En la otra boca se coloca un tubo que llega al fondo del matraz y esté a su vez esta conectado con la celda de equilibrio, a una de sus llaves de muestreo (del líquido)

por la cuál se va a introducir la mezcla una vez degasificada, por succión, cuidando la introducción de aire por lo que se deja una capa de líquido residual en el herbidor. La celda fue previamente evacuada por medio de una bomba de vacío la cuál se conecta durante 7 min., tiempo en que llega a estabilizarse y hacer el máximo vacío (2 mm Hg).

Se puede observar que la mezcla esta degasificada, cuando esta comienza a ebullición violentamente a consecuencia de la eliminación del aire disuelto que participa en la creación de puntos de nucleación. En este procedimiento se invierten entre 5 a 6 horas dependiendo de la composición de la mezcla.

IV.3 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

Descripción de la celda de equilibrio :

Modelo : 4501 de la serie 4500.

Marca : Parr Instrument Co.

Capacidad : 2 000 ml.

Presión máxima : 2 000 Psig.

Temperatura máxima : 350°C.

Con una entrada de 115 volts.

Equipado con una chaqueta de calentamiento de resistencias eléctricas controladas por medio de un reostato, con válvulas de muestreo de aguja y motor de agitación. El cilindro y todas sus partes son de acero inoxidable y con uniones de rosca NPT y milimétrica.

Una vez solucionado los problemas de purificación y degasificación, se probaron varios sistemas de calentamiento :

El primer sistema que se probó fue el propio sistema de calentamiento de la celda consistente de una chaqueta aislante y resistencias eléctricas controladas por medio de un reostato. La medición de temperatura dentro de la celda de equilibrio fue registrada por medio de un termistor de camisa de vidrio modelo On-404-pp, marca Ysi con una exactitud de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ y un traductor Scanning Tele-Thermometer, marca Ysi, modelo 47, con un intervalo de $0 - 150^{\circ}\text{C}$. Este sistema presentaba como deficiencia la de no poder controlar la temperatura con la precisión deseada, ya que la resistencia presenta una inercia térmica no controlable produciendo fructuaciones en la temperatura.

Se recurrió entonces a un baño de calentamiento líquido. Se buscó en la literatura y dadas sus características (5) se optó por el glicerol.

Glicerol : Punto de fusión $- 17.9^{\circ}\text{C}$, Punto de ebullición 290°C
 Intervalo : $-20^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$, densidad: 1.27 g/ml a 20°C
 Punto flash : 160°C .

Este sistema consiste de un baño aislante en donde se introduce la celda de equilibrio acoplada a un serpentín de calentamiento de cobre que está interconectado con un baño aislante y este a su vez se conecta a un baño que contiene el líquido de calentamiento equipado con resistencias eléctricas y bomba de recirculación, en donde se calienta el glicerol y por medio de la bomba de recirculación se distribuye por todo el sistema. El problema de este sistema fue la elevada viscosidad del glicero

rol: la circulación por el sistema fue lenta y deficiente. Se invertía de 6 a 6.5 horas para alcanzar la temperatura requerida.

Se optó entonces por calentar mediante un baño marca Colora con control de temperatura.

Introducida la mezcla a la celda de equilibrio con todas las precauciones ya mencionadas, se coloca la celda dentro del baño con glicerol, la cual va a calentarse por medio de resistencias eléctricas hasta la temperatura de 120°C y regulada por medio de un interruptor variable de mercurio ($+0.02^{\circ}\text{C}$). Esta temperatura también es medida en el seno del líquido de la mezcla, por medio de 2 termopares cobre-constantan conectados en diferencial (temperatura de referencia 0°C) y registrada en un multímetro digital. Cuando se alcanza la temperatura de trabajo, se deja estabilizar y se espera a que alcance el equilibrio. El tiempo que se invierte hasta que alcance el equilibrio depende de la concentración del componente más ligero (etanol).

El criterio seguido para asegurar condiciones de equilibrio fue: Que la temperatura y presión no presenten fluctuaciones en sus lecturas durante un lapso de tiempo de 1.5 a 2 horas.

Logrado el equilibrio se registra la lectura del manómetro (lb/in^2). Realizado lo anterior se procede a tomar las muestras de líquido y de vapor por medio de válvulas de aguja independientes. Las primeras muestras se obtuvieron por expansión a presión atmosférica, que consistía en enfriar dos recipientes de

vidrio y conectadas a las válvulas por medio de mangueras. Las muestras son condensadas por un sistema de enfriamiento con hielo/agua (0°C). Esta forma presentará problemas de evaporación y rectificación de las muestras principalmente la del vapor - (ver datos de la tabla 1, de la pag. 65) , para solucionar esto se procedió como sigue: la del líquido se siguió tomando de la misma forma, pero la del vapor se efectuó mediante un microcilindro de un volumen de 5 ml., conectado a la válvula por uniones metálicas, a este sistema se le adapta un sistema de enfriamiento para condensar los vapores de las muestras. Una vez condensado el vapor se desconecta el cilindro y se tapa . Obtenidas las muestras estas se mantienen en hielo.

Para saber la composición se utilizó un refractómetro de Abbe, como instrumento de medición analítico, el cuál se trabaja a temperatura constante mediante un baño a 20°C ($\pm 0.02^{\circ}\text{C}$); a esta temperatura se encuentran datos detallados en la literatura de índice de refracción (6) .

Tomadas las muestras de líquido y de vapor, se abre la válvula del vapor, dejándolo escapar, con lo que se altera el equilibrio y modificamos la composición de la mezcla. Una vez realizado esto se espera nuevamente a que alcance el equilibrio; este procedimiento puede repetirse hasta tres veces como máximo.

Importante en el desarrollo de este trabajo son los instrumentos de medición de temperatura, presión ó composición por lo que se describen a continuación los instrumentos utilizados.

IV.4.- SISTEMA ANALITICO

El término refráctometro (11) se aplica principalmente a instrumentos para determinar el índice de refracción de un líquido, aunque existen aparatos para determinar las propiedades de un sólido. El índice de refracción para un líquido ó un sólido isotrópico, es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la encontrada en otro medio.

El índice de refracción es función de la longitud de onda y de la temperatura. Generalmente se especifica a $20 - 25^{\circ}\text{C}$ y la longitud de onda de la línea amarilla D del sodio (doblete a $5890-5896 \text{ \AA}$), por lo que se le da el símbolo n_D^{20} .

La mayoría de los refractómetros operan bajo el concepto del ángulo crítico θ_{crit} ; este es el ángulo del medio para el que ángulo del vacío ó aire es 90 grados.

El tipo de refractómetro más preciso es el de inmersión, contiene un prisma colocado en el extremo de un tubo óptico que contiene lentes objetivos, una escala reticular y un ocular. También posee un prisma compensador de Amici. Para utilizarlo, el instrumento se sumerge en un recipiente con el líquido, colocado en un baño para controlar la temperatura. Un espejo en el baño refleja la luz en el fondo del recipiente, en el ángulo requerido, con un poco de divergencia angular. El campo de observación se divide en una área iluminada y una área oscura; la escala de lectura, que corresponde a la frontera (rayo crítico) de posición, se lee y se refiere a una tabla para obtener el índice de refracción. Este instrumento es capaz de medir la propie

dad con una resolución de ± 0.00003 . Su escala cubre normalmente un pequeño intervalo; se requiere entonces un conjunto de refractómetros ó de prismas intercambiables para cubrir el intervalo normal del índice de refracción para líquidos.

El refractómetro más utilizado, es el llamado de Abbe, mostrado en la figura de la página siguiente.

Este difiere del refractómetro de inmersión, en dos aspectos importantes. Primero, en vez de sumergirlo dentro del líquido, con solo unas gotas del mismo colocadas por capilaridad, entre el prisma de refracción y el prisma de iluminación. El segundo término en vez de leer la posición de la frontera del rayo crítico en la escala, uno ajusta la frontera, de tal forma que sea la intersección de un par de ramas del rayo, rotando el prisma de refracción hasta que el eje del telescopio adquiere el ángulo requerido con la normal a la intercara del prisma con el aire. El índice de refracción se lee entonces directamente de una escala asociada a la rotación del prisma.

El refractómetro de Abbe, contiene dos prismas compensadores de Amici colocados de forma que puedan rotar en direcciones opuestas. Un prisma de Amici es un prisma compuesto de dos clases diferentes de vidrio, diseñado para producir una cantidad considerable de dispersión, pero no produce desviación angular de la luz correspondiente a la línea D del sodio. Utilizando los dos prismas, la dispersión neta puede ser variada de cero a algún valor máximo en cualquier dirección. El propósito de incor

por los prismas de Amici es el de compensar la dispersión de la muestra para producir el mismo resultado que se obtendría si se usara un arco de sodio para la iluminación. Esto se logra rotando los prismas hasta la franja colorida desaparece del campo

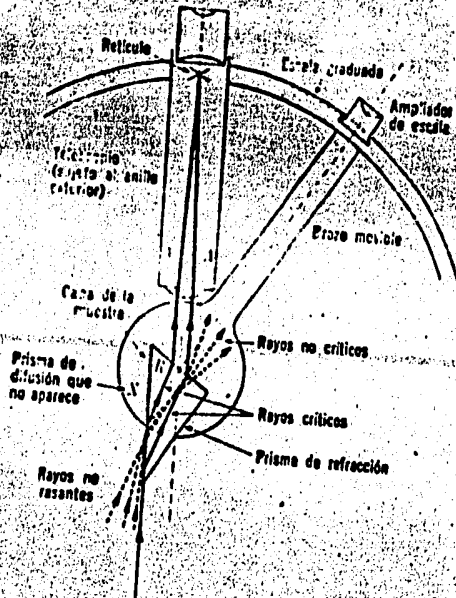


Fig. 1. Diagrama esquemático de un refractómetro de Amici. Como se ve, la muestra debe ser iluminada con luz monocromática. Para compensar la dispersión de la muestra, pueden usarse tres prismas de Amici.

óptico y la frontera entre los campos iluminado y obscuro se vuelve agudo. Debe considerarse que la dispersión de la muestra no siempre se compensa totalmente, ya que la dispersión no se define exactamente por solo un parámetro para cualquier sustancia. La mayor precisión se obtiene iluminando con un arco de sodio y cuando los prismas de Amici se colocan de forma que la dispersión sea nula.

El procedimiento para efectuar mediciones de índice de refracción, debe ser extremadamente cuidadoso. El aparato es un instrumento esencialmente analítico, utilizado para determinar la composición de mezclas binarias ó para comprobar la pureza de los compuestos.

Se utilizó un refractómetro del tipo Abbe (Carl Zeiss, 388188, Germany), para la medición del índice de refracción, con una resolución de ± 0.0002 . Al refractómetro se le adaptó un control de temperatura (Lauda K-2/R, Brinkmann), a un valor de $20 \pm 0.02^\circ\text{C}$. Para observar con mayor nitidez el campo, se utilizó una lámpara como fuente de iluminación y se procuró trabajar con la mayor limpieza posible conservando al refractómetro libre de partículas, tales como polvo ó residuos de otras sustancias.

Se presentó una disyuntiva en algunas muestras ya que para un índice de refracción existen dos concentraciones como se puede observar al graficar el índice de refracción contra composición; los datos son presentados en la tabla II y gráfica 1. Para obtener la composición verdadera se procedió como sigue:

Una de las formas para obtenerla es la de saber cuál es la concentración de la mezcla inicial, por medio de hacer la mezcla con volúmenes conocidos de etanol y agua, medir su índice de refracción y densidad.

Otra forma es hacer diluciones de las muestras obtenidas. A partir de estas diluciones y por medio de un balance de masa se puede obtenerla. Las diluciones se hicieron de dos formas: La primera fue una dilución acumulativa ó sea que a la misma muestra

se le agregaba pequeños volúmenes de agua y cada dilución se le midió su índice de refracción. El segundo y con el cual se obtuvieron los mejores resultados fue: la muestra obtenida se repartía en tres volúmenes iguales y a cada uno se le agregó una cantidad diferente de agua y se midió su índice de refracción. También se le midió a la muestra antes de diluir en ambos casos.

A continuación se presenta el balance:

Donde : $X_1^0 =$ Fracc. mol de agua inicial.

$X_2^0 =$ Fracc. mol de el alcohol inicial.

$X_1^1 =$ Fracc. mol de agua en la primera dilución.

$X_2^1 =$ Fracc. mol del alcohol en la primera dilución.

$$X_2^0 = N_2^0 / N_2^0 + N_1^0 ; N_2^0 / N_2^0 = 1 - X_2^0 / X_2^0 = K^0$$

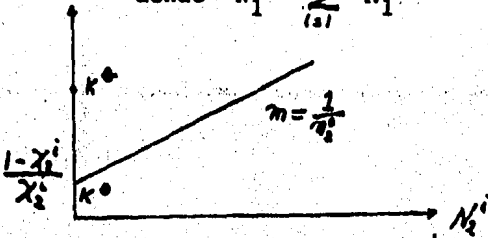
$$1 - X_2^1 / X_2^1 = N_1^0 + N_1^1 / N_2^0 = N_1^0 / N_2^0 + N_1^1 / N_2^0$$

$$1 - X_2^1 / X_2^1 = K^0 + N_1^1 / N_2^0 \quad (\text{ext. a } n \text{ diluciones})$$

en general para cualquier dilución i ; $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

$$1 - X_2^i / X_2^i = K^0 + N_1^i / N_2^0$$

$$\text{donde } N_1^i = \sum_{j=1}^i N_1^j$$



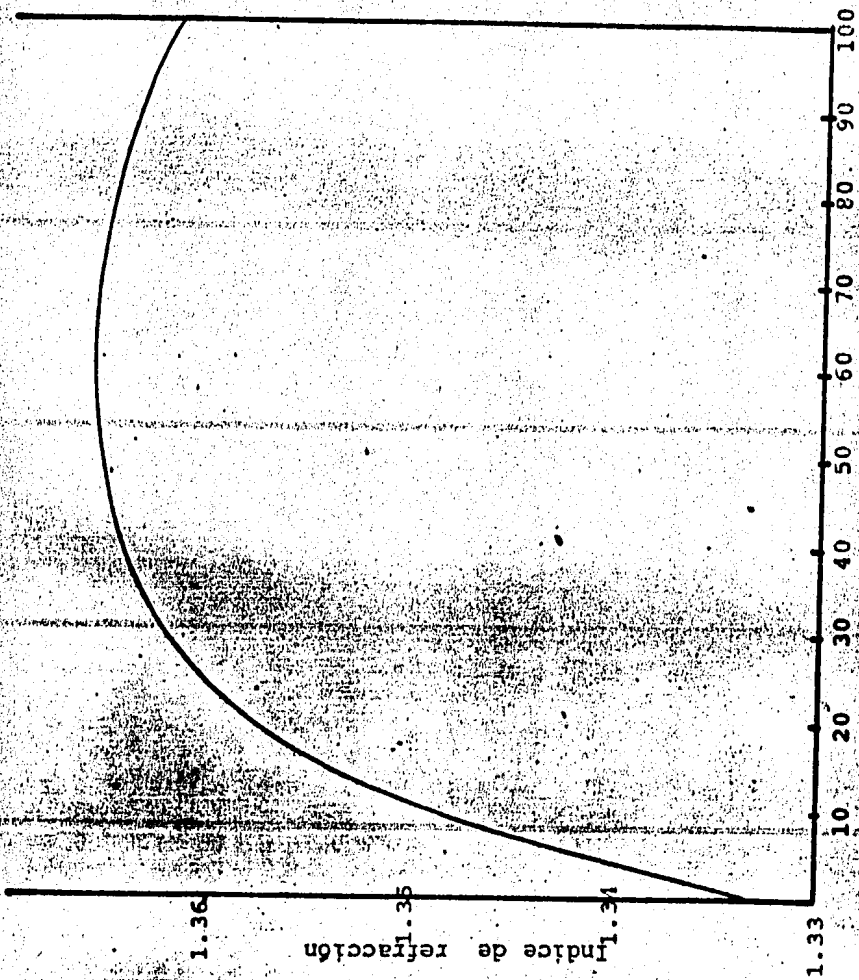
para dos composiciones iniciales.

0 -----> Falso

1 -----> Verdadero.

TABLA II.- INDICE DE REFRACCION Y SU RELACION A COMPOSICION
EN POR CIENTO EN MOL PARA LA MEZCLA ETANOL/AGUA
A 20°C. (6)

n_{20}	% MOL	n_{20}	% MOL	n_{20}	% MOL
1.3330	0.0000	1.3333	0.1960	1.3336	0.3929
1.3339	0.5922	1.3342	0.7908	1.3345	0.9925
1.3348	1.1954	1.3351	1.3978	1.3354	1.6032
1.3357	1.8100	1.3360	2.0180	1.3364	2.2255
1.3367	2.4362	1.3370	2.6482	1.3374	2.8597
1.3377	3.0744	1.3381	3.2904	1.3384	3.5060
1.3388	3.7249	1.3392	3.9452	1.3395	4.1668
1.3403	4.6127	1.3410	5.0644	1.3417	5.5239
1.3425	5.9878	1.3432	6.4577	1.3440	6.9360
1.3447	7.4187	1.3455	7.9101	1.3462	8.4062
1.3469	8.8912	1.3484	9.9386	1.3498	10.997
1.3511	12.086	1.3524	13.207	1.3535	14.360
1.3546	15.550	1.3557	16.776	1.3566	18.040
1.3575	19.342	1.3583	20.688	1.3590	22.078
1.3598	23.515	1.3604	25.000	1.3610	26.534
1.3616	28.124	1.3621	29.770	1.3626	31.392
1.3630	33.245	1.3634	35.079	1.3638	36.985
1.3641	38.966	1.3644	41.025	1.3647	43.168
1.3650	45.400	1.3652	47.727	1.3654	50.155
1.3655	52.690	1.3657	55.339	1.3657	58.112
1.3658	61.016	1.3657	64.062	1.3656	67.260
1.3655	70.621	1.3653	74.158	1.3650	77.886
1.3646	81.819	1.3642	85.978	1.3636	90.377
1.3630	95.043	1.3614	100.00		



Gráfica 1.- Relación de índices de refracción contra la composición de la mezcla etanol/agua a 20°C (6).

$$n \xrightarrow{\text{-----}} X_2^0 (0) ; X_2^0 (1)$$

$$X_2^0 = X_2^0 (1)$$

$$K^0 = 1 - X_2^0 / X_2^0 \iff X_2^0 = X_2^0 (1)$$

$$K^0 \neq 1 - X_2^0 / X_2^0 \iff X_2^0 \neq X_2^0 (1)$$

$$1 - X_2^1 / X_2^1 = N_2^0 + N_2^1 + N_2^2 + \dots + N_2^i / N_2^0$$

$$1 - X_2^1 / X_2^1 = N_2^0 / N_2^0 + N_2^1 + N_2^2 + \dots + N_2^i / N_2^0$$

$$1 - X_2^1 / X_2^1 = K^0 + \sum N_2^i / N_2^0 \text{ acumulativa.}$$

IV.5 PRESION

Para la medición de la presión se utilizó un manómetro bourdon, el cuál se calibro en el laboratorio de Físicoquímica de Fluidos de la Universidad Autónoma Metropolitana-Ixtapalapa, por lo que agradecemos su colaboración.

El manómetro calibrado es un manómetro Metrón (hecho en Mexico) con un intervalo de 0 - 150 lb/in², con una resolución de 2 lb/in² y una precisión según el fabricante del 2% de la escala total. De la calibración se obtuvieron los siguientes datos:

PRESION LEIDA	PRESION REAL	CORRECCION
11.0	10.0	- 1.0
21.5	20.0	- 1.5
31.5	30.0	- 1.5
41.5	40.0	- 1.5
51.0	50.0	- 1.0
60.5	60.0	- 0.5
70.0	70.0	0.0
80.0	80.0	0.0
90.0	90.0	0.0

continua en la página siguiente.

100.0	100.0	0.0
110.0	110.0	0.0
120.0	120.0	0.0
130.0	130.0	0.0
140.0	140.0	0.0
150.0	150.0	0.0

La corrección es la cantidad que debe restarse a la presión leída, para obtener la presión real.

Se observa de los datos de calibración que a presiones menores de 60 lb /in² presenta fructuaciones y desviaciones negativas. Por arriba de esta las presiones leídas presentan una buena precisión.

La calibración se efectuó contra un manómetro marca Ruska, modelo 2400, usando nitrógeno como gas de compresión.

IV.6 TEMPERATURA

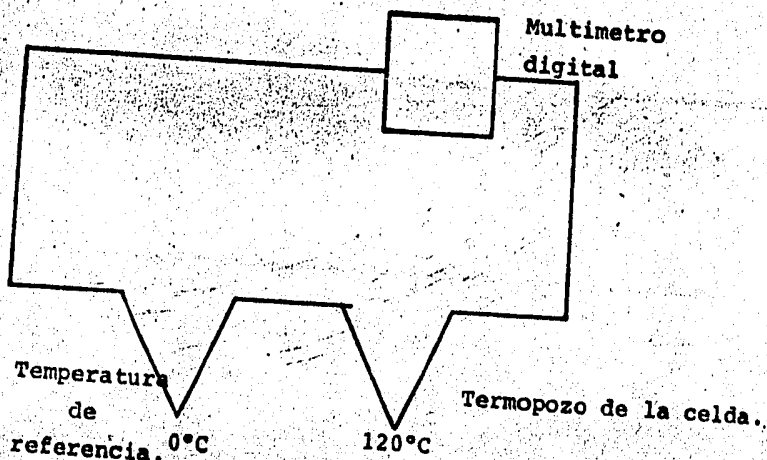
La temperatura en la celda de equilibrio fue medida mediante 2 termopares cobre - constantan, conectados en diferencial, una punta es colocada en el termopozo, con aceite, de la celda de equilibrio y la otra punta se instaló en un baño Dewar con paredes plateadas en un sistema de hielo-agua (0°C) que es utilizado como temperatura de referencia. El voltaje de los termopares es registrado por medio de un Multímetro Digital, modelo 4300, marca Dana.

Los termopares se calibraron con puntos fijos recomendados por OMEGA Co. (7). Algunas de las temperaturas que se probaron son las siguientes :

- 1.- temperatura de ebullición del agua.
- 2.- temperatura de fusión del agua.
- 3.- temperatura de ebullición del etanol.
- 4.- temperatura de ebullición del benceno.

Con una sensibilidad de $0.0577 \text{ mv}/^{\circ}\text{C}$, su intervalo de temperatura es de -200°C a 400°C , en seguida se da una tabla con las equivalencias de mv a $^{\circ}\text{C}$ tomada del catálogo OMEGA (7).

$^{\circ}\text{C}$	10	20	30	40	50	60	70
-200°C	-5.54						
-100°C	-3.54	-3.62	-3.89	-4.14	-4.38	-4.60	-4.82
0°C	0.0	-0.38	-0.75	-1.11	-1.47	-1.47	-1.81
0°C	0.0	0.39	0.79	1.19	1.61	2.03	2.47
100	4.38	4.75	<u>5.23</u>	5.71	6.20	6.70	7.21
200°C	9.29	9.82	10.36	10.91	11.46	12.01	12.57
							13.14



7. SISTEMA DE CALENTAMIENTO

Para alcanzar y mantener la temperatura constante (120°C)

utilizo como fluido de calentamiento, dadas sus características y su fácil obtención, el glicerol; el baño que se utiliza es un baño marca Colora de 20 litros de capacidad, con un control automático de temperatura ($\pm 0.02^{\circ}\text{C}$), equipado con resistencias eléctricas de calentamiento controladas manualmente, con una bomba como medio de agitación y una entrada de 220 volts.

8. TÉCNICAS PARA LA OBTENCIÓN DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR ALTA TEMPERATURA Y/O PRESIÓN

Revisando los artículos de la bibliografía se observa que además de las alternativas de temperatura constante ó presión constante, existen dos técnicas para obtener los diagramas de equilibrio: estático y dinámico. Estático es donde no existe recirculación de condensados y dinámico es cuando existe recirculación de los condensados de las fases ó de una de ellas.

La estática se utiliza con más frecuencia en la obtención de diagramas isotérmicos que isobáricos y la dinámica es de gran utilidad en diagramas de equilibrio isobáricos a presión atmosférica ó a menores que la atmosférica. Aunque hay artículos que utilizan cualquiera de las dos técnicas para obtener los diagramas de equilibrio a T constante ó P constante.

A continuación se presentan una selección de trabajos que dan un ejemplo de las técnicas empleadas para la obtención de diagramas de equilibrio líquido-vapor a T y/o P atípicas.

B. L. Rogers y J. M. Prausnitz (7) utilizan la técnica táctica para obtener el equilibrio líquido-vapor.

El diagrama instrumental se muestra en la fig. 1. El sistema está diseñado para la medición de composición y densidades hasta presiones de 1000 atm. y temperaturas desde -50°C a 150°C . La presión y temperatura son medidos directamente en la celda de equilibrio, mientras que las mediciones de composición y densidad efectúan al pasar de una zona de presiones alta a un sistema de análisis de baja presiones.

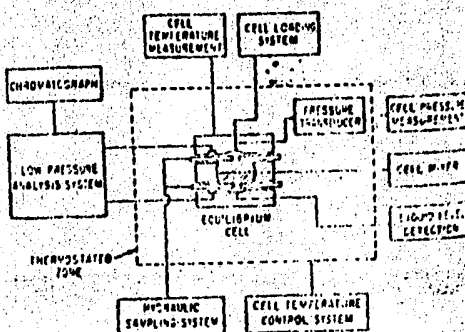


Figura 1.- Diagrama de la celda de equilibrio.

La celda presenta un volumen de 150 cm^3 , fig. 2 nos muestra la celda de equilibrio y el sistema de muestreo, la celda es hecha en acero inoxidable. El sistema de muestreo consiste de un par de pistones que remueven las muestras a la zona de baja presión, los cuales permiten extraer las muestras sin perturbar el equilibrio en la celda; además posee un agitador magnético que permite burbujas de vapor o líquido suspendido.

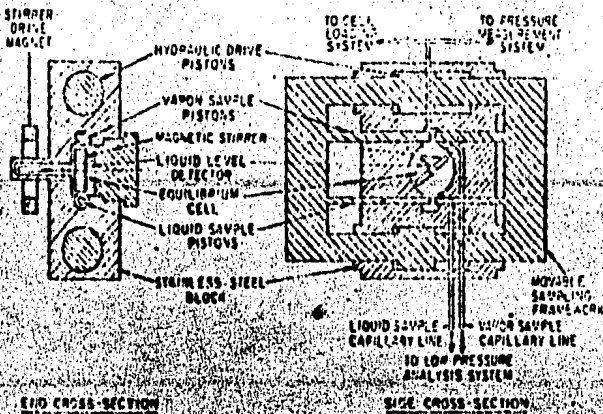


Figura 2.- Celda de equilibrio y sistema de análisis.

La presión en la celda de equilibrio es medida con un manómetro de pistón flotante (Aminco Modelo 47-2211) usando en conjunto con un manómetro de esfuerzo (strain gage) bidireccional, un traductor de presión diferencial (Statha Modelo PM 385TC 5-350) fig.3. La presión en la celda es medida con una exactitud de 1 psig.

La temperatura de la celda de equilibrio es determinada con cuatro termopares cobre -constantan. Los voltajes de los termopares es medido mediante un potenciómetro (Leeds & Northrup modelo K-3 y un detector electrónico de punto nulo).

La medición de la concentración y densidad se efectúan mediante un cromatógrafo de gases. La unidad de cromatografía es una columna-dual Varian Aerograph (modelo 1520) con un integrador e impresor digital Varian Aerograph (modelo 477) y un sistema de reducción de presión fig.4. La exactitud en las mediciones es de el 1%.

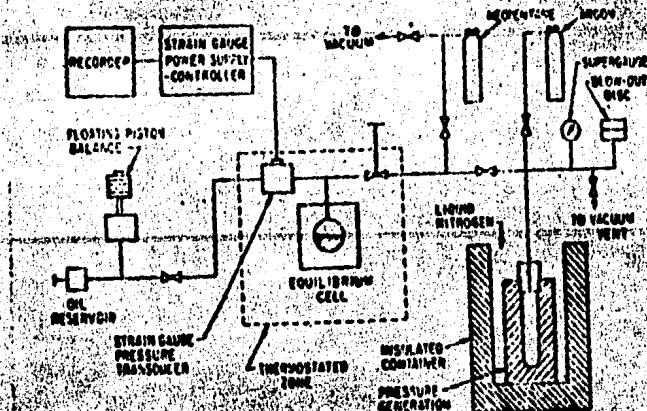


Figura 3.- Sistema de medición de presión y el cargado de la celda.

El sistema térmico que controla la temperatura de la celda es presentado en la fig. 5. Este sistema controla la temperatura de la celda hasta $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$; por medio de una bomba centrífuga de 1 1/4 Hp que hace fluir por todo el sistema el líquido de calentamiento. El baño cuenta con unidades de calentamiento y de refrigeración que mantienen a la celda con la temperatura controlada. El calentamiento se efectúa con varias resistencias eléctricas, una de las cuales es conectada a un reostato Hallikainen para control de temperatura.

Edgar W. Slocum (8) presenta en su artículo la diversidad de trabajos que se pueden desarrollar en una celda de equilibrio.

Trabaja en un intervalo de temperatura entre -50°C a 250°C y presiones desde vacío hasta 1000 psig.

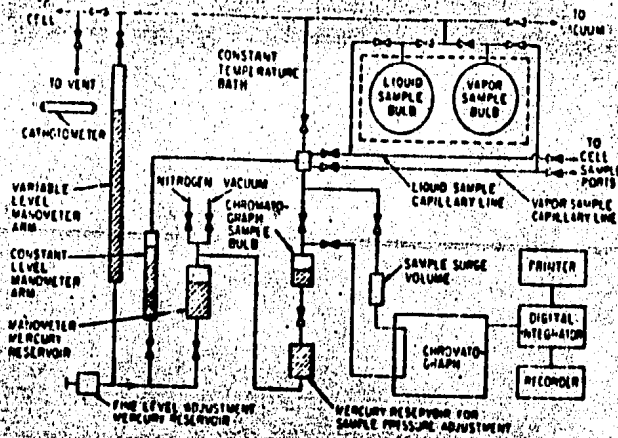


Figura 4.- Sistema de análisis de baja presión.

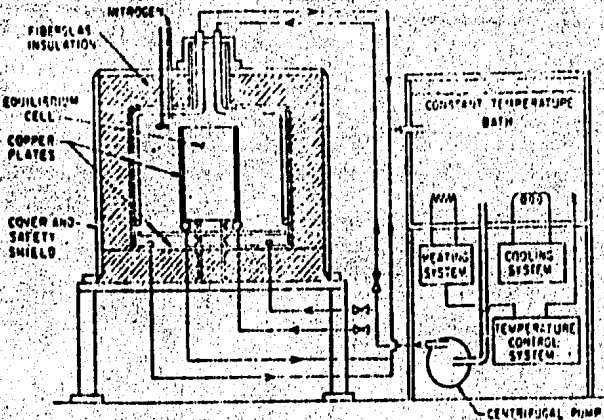


Figura 5.- Sistema térmico de la celda de equilibrio.

La variedad de trabajos que se pueden desarrollar en este aparato son los siguientes; estudio de reacciones, densidades, presiones de vapor, equilibrio líquido-vapor, líquido-líquido y fenó

menos críticos.

Si la presión es restringida a 500 psig el equipo puede ser usado a 325°C.

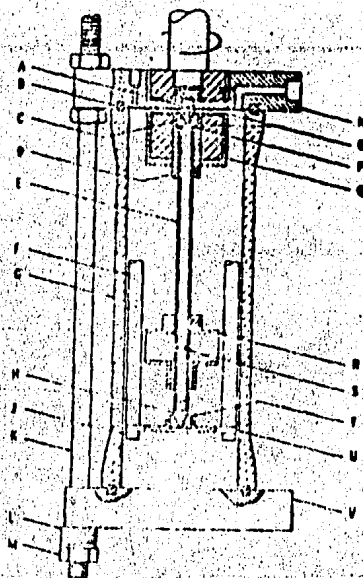


Figure 6. Equilibrium cell assembly: (A) hollow pivot cone; (B) O-ring; (C) Graphitar bearing; (D) magnet cover; (E) impeller shaft; (F) bearing support rod; (G) Pyrex pipe; (H) pivot cone; (J) socket head cap screws; (K) support and tie rod; (L) Belleville washer; (M) hex nut; (N) upper head; (O) magnets; (P) wavy washer; (Q) magnet cap; (R) impeller; (S) connecting hole in shaft; (T) Graphitar bearing; (U) bearing support; (V) lower head.

Una vista seccional de la celda de equilibrio es mostrada en la fig. 6. Las paredes cilíndricas de la celda G son de 2 pulgadas de diámetro interno por 6 pulg. de longitud de vidrio - Pyrex templado, la parte inferior entroroscado en la placa de metal es doblemente templado (Corning Glass Works, Corning, N. Y.) El tubo es empalmado con la placa de metal por medio de ranuras y remates N y V. Las partes inferior y superior de la celda de

equilibrio sellan con un elastomero ó cinta de vidrio de teflon de resina TFL fluorocarbonada B.

La agitación en la celda de equilibrio es proporcionada por una aspa metálica impulsada exteriormente R, montada en una flecha hueca E. La fig. 6 nos da una descripción de todas las partes de la celda de equilibrio.

El equipo auxiliar de la celda de equilibrio se muestra en la fig. 7. Un rectificador de mercurio M, similar en su construcción a la celda de equilibrio, está montada ayacente a la celda de equilibrio N. La celda de equilibrio y el rectificador de mercurio son puestos en un baño de vidrio K a temperatura constante. El volumen de la celda de equilibrio y la presión interna son controladas por ajuste de la presión con un gas inerte sobre el rectificador de mercurio.

Se controlan la temperatura del baño por medio de resistencias eléctricas de calentamiento intermitentes y una unidad de refrigeración que hace un ajuste rápidamente a la temperatura del baño para mantenerla constante.

El equipo puede ser usado en un intervalo de investigación experimental sobre los 10 años.

El autor realiza algunas pruebas de resistencia y tensión para comprobar la seguridad que se tiene con esta celda de equilibrio.

M. Gómez-Nieto y G. Thodos (9) presenta un diseño destinado al estudio del equilibrio de líquidos polares y no polares.

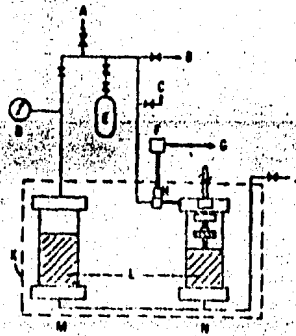


Figure 7. Phase-equilibrium apparatus: (A) reference pressure source; (B) vacuum system; (C) vent; (D) pressure gauge; (E) sample charging cylinder; (F) right angle valve drive; (G) to panel; (H) packless valve; (J) mercury drain line; (K) constant-temperature bath; (L) mercury; (M) mercury reservoir; (N) equilibrium cell.

Para el equilibrio líquido-vapor usaron la técnica estática en un intervalo de temperatura de 325 a 425°K y presiones de 0 a 5618.5 Kpa (814.9 lb/in²abs,) medidas por un traductor de presión.

La celda de equilibrio fig. 8 representa la parte vertebral del diseño. Esta celda de equilibrio es calentada con un baño de aire, operado con resistencias eléctricas externas. El baño externo se controla manualmente dentro de un intervalo alrededor de la temperatura prescrita; el baño interno se controla electrónicamente. La temperatura se mide mediante termopares Irilio-Constantan con un potenciómetro Leeds & Northrup (modelo No. 98341). La exactitud de las mediciones es de 10⁻⁸ V. Se usaron 5 termopares Irilio-Constantan en diferentes termopozos del cuerpo de la celda para controlar la temperatura. La temperatura dentro del baño

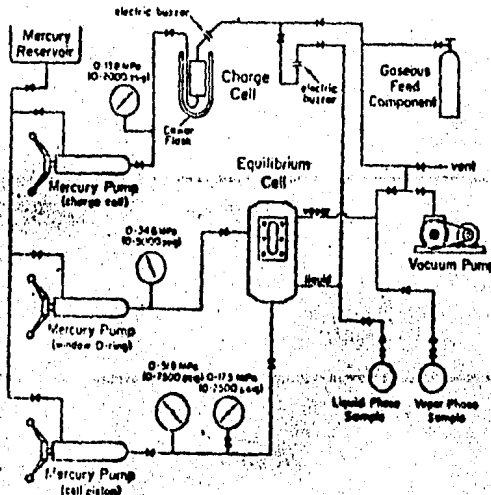


Figura 8.- Diagrama de la celda de equilibrio y su equipo periférico.

de aire y la del medio ambiente de la celda de equilibrio, se mantiene constante dentro de $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

La presión dentro de la cámara de la celda de equilibrio es medida con un traductor de presión del tipo del manómetro de esfuerzo (strain gage, Standar Control, modelo No. 210-40-010-02). Este traductor soporta temperaturas hasta de 600°K y presiones máxima de 200 atm. Este traductor se usa junto con un indicador que controla las fluctuaciones del voltage (BLH Electronics, Inc, modelo 450H). La cámara de la celda es conectada también a un detector de nulos. Se usa nitrógeno comprimido para compensar la presión del sistema y esta es medida mediante un manómetro Heise previamente calibrado con una balanza de pesos muertos (Aminco, modelo 47-12111).

Se tomán alrededor de 0.05 cm^3 de muestra de ambas fases y se transfieren a unos bulbos de vidrio, donde se condensan con nitrógeno líquido. De estas micromuestras se toman pequeñas porciones y se inyectan directamente a una unidad de cromatografía de gases (Beckmann GC72-5) una vez obtenido el cromatograma se usa un integrador, para obtener el valor de la concentración de ambas fases. Al inyectar al cromatógrafo de gases la muestra producen una incertidumbre en la composición de 0.005 en fracción mol.

V.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los primeros datos obtenidos para el equilibrio líquido -vapor de el sistema etanol-agua a temperatura constante 120°C fueron muestreadas por expansión a presión atmosférica; el volumen de las muestras fué de 1 a 2 ml, para no alterar sensiblemente la composición de equilibrio en el sistema. Tanto la muestra de la fase líquida como la fase vapor fueron condensadas por medio de una trampa fría en contacto con hielo/agua (0°C) según fue señalado en la página 44. Al enfriar la fase líquida se evita perdidas por evaporación, la fase vapor no siempre se logra condensar totalmente.

La gráfica 1 muestra todos los datos obtenidos con esta técnica y la tabla 1 es una muestra representativa de ella.

T A B L A 1 .

Presión (lb/in ²)	Líquido (X ₁)	Vapor (Y ₁)
59.31	0.8925	0.6101
	0.9535	0.6101
60.31	0.9876	0.6101
57.31	0.9535	0.7417 - 0.4892
	0.7982-0.4370	0.6101
56.31	0.7789-0.4540	0.6101
55.31	0.9152-0.3506	0.6101
	0.7789-0.4540	0.9535
54.31	0.8582-0.3895	0.7417-0.4892
53.31	0.7982-0.4370	0.4772-0.7236

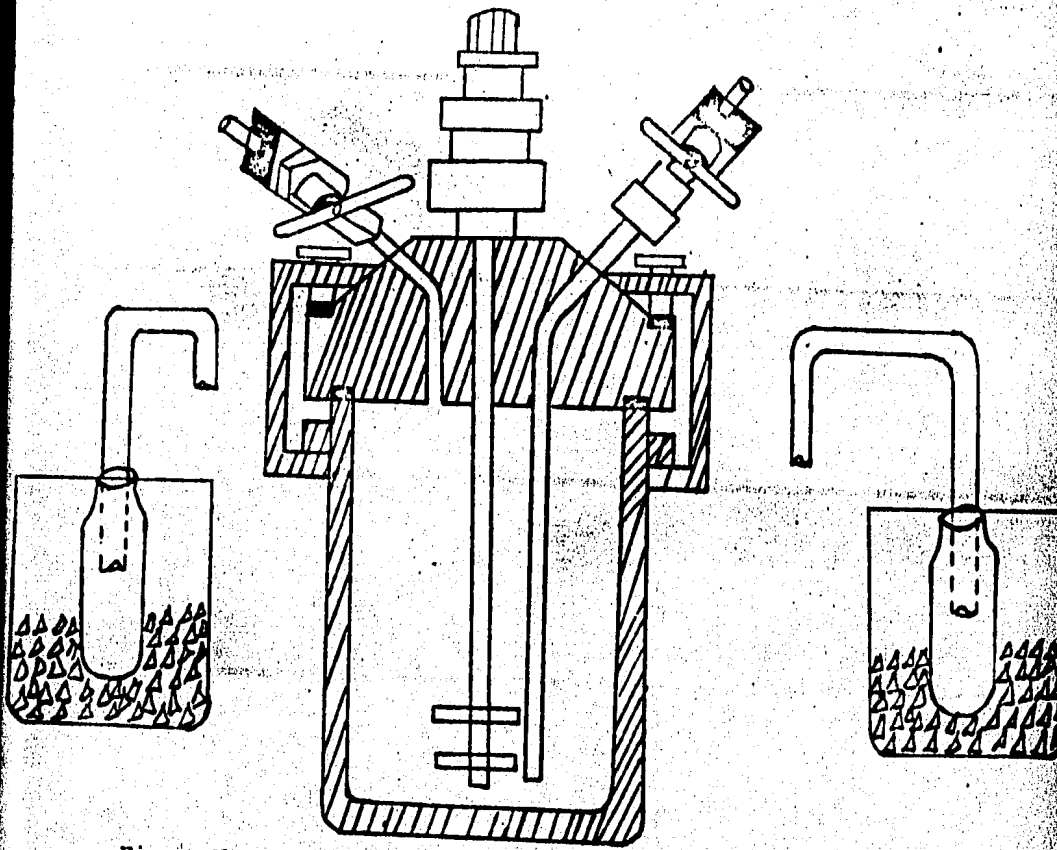


Figura 1.- Muestra la técnica utilizada para extraer las distintas fases y representa la primera forma utilizada de muestreo.

Como se puede observar existe una gran dispersión de los datos; dispersión debida a:

I) La brusca ruptura de las condiciones de equilibrio al abrir la llave de muestreo -sobre todo la de la fase vapor- a una presión menor que la presión en la celda de equilibrio, efecto que provoca una evaporación flahs en la fase líquida.

II) Perdida de material por una deficiente condensación y por que

Gráfica 1.- Diagrama de equilibrio Y-X, a temperatura constante (120°C) datos obtenidos utilizando la técnica de la fig. 1

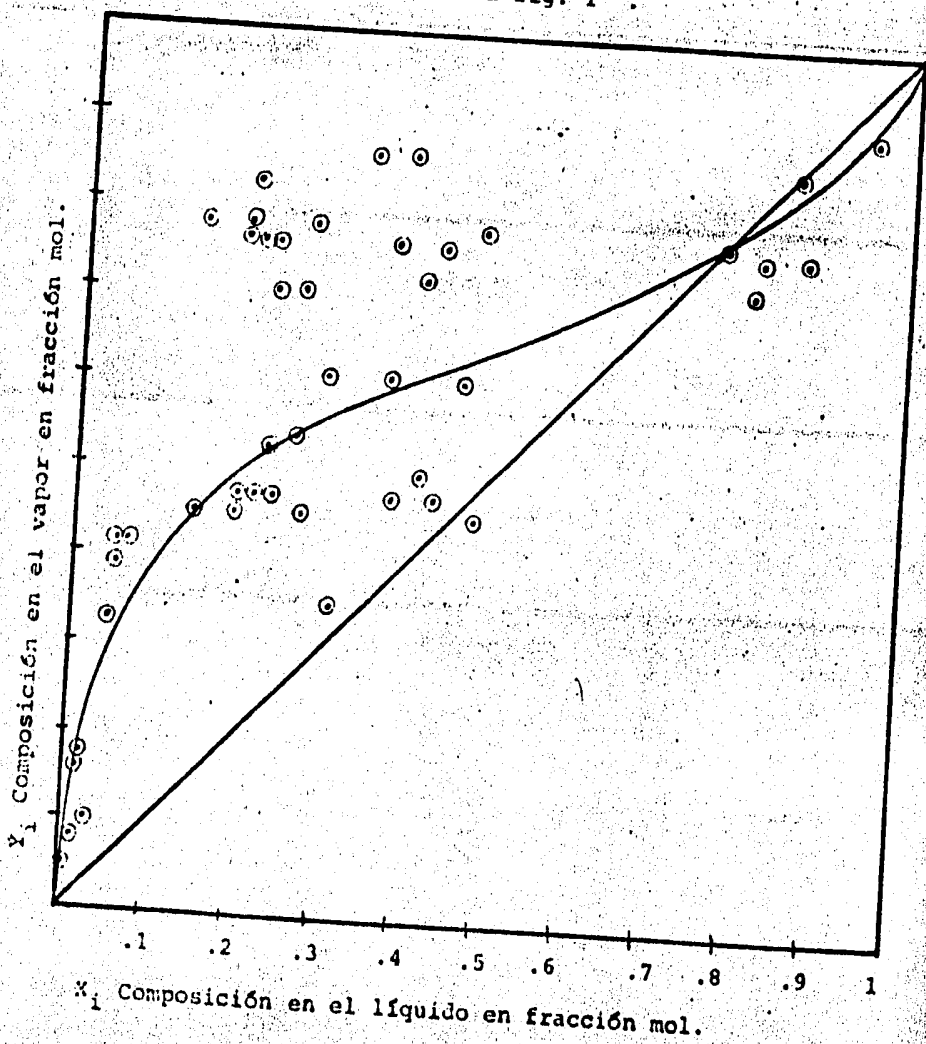
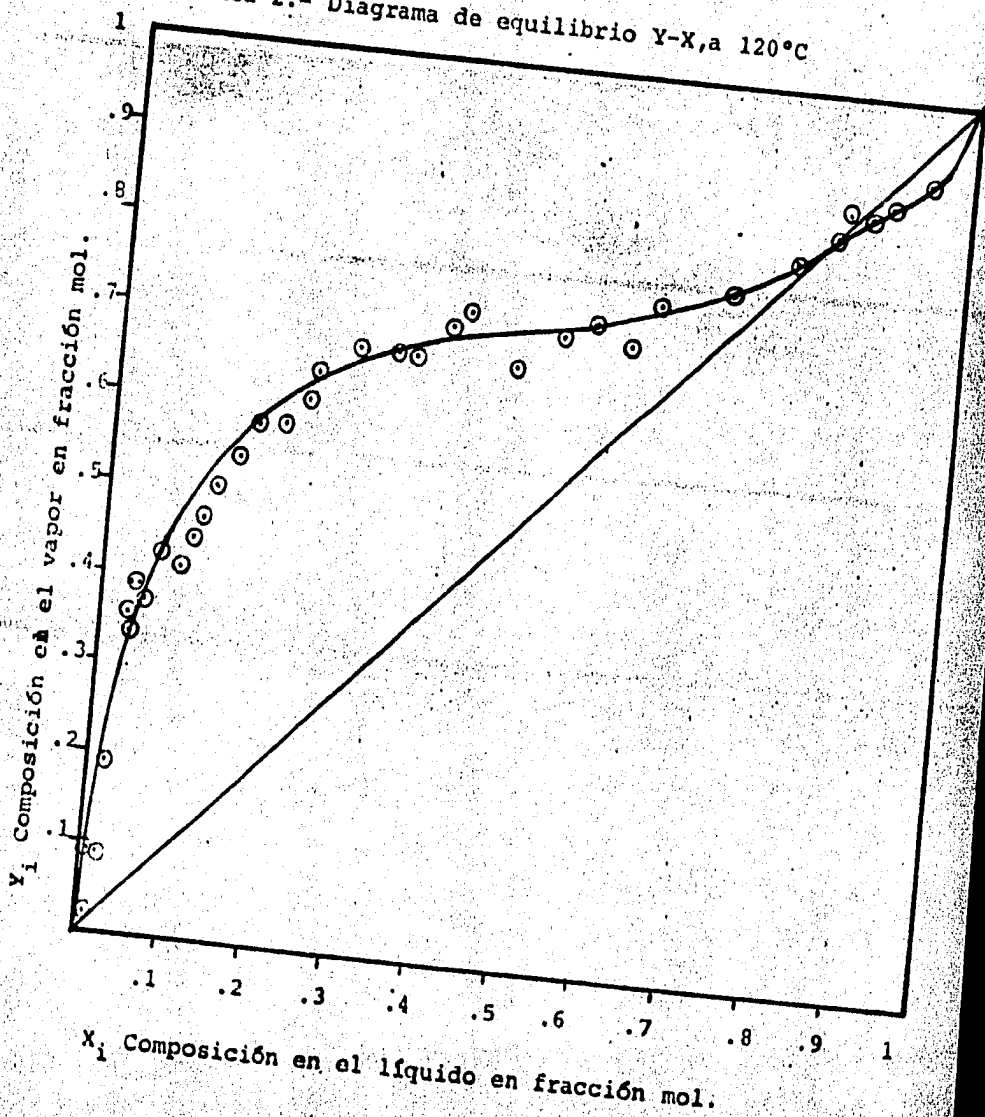


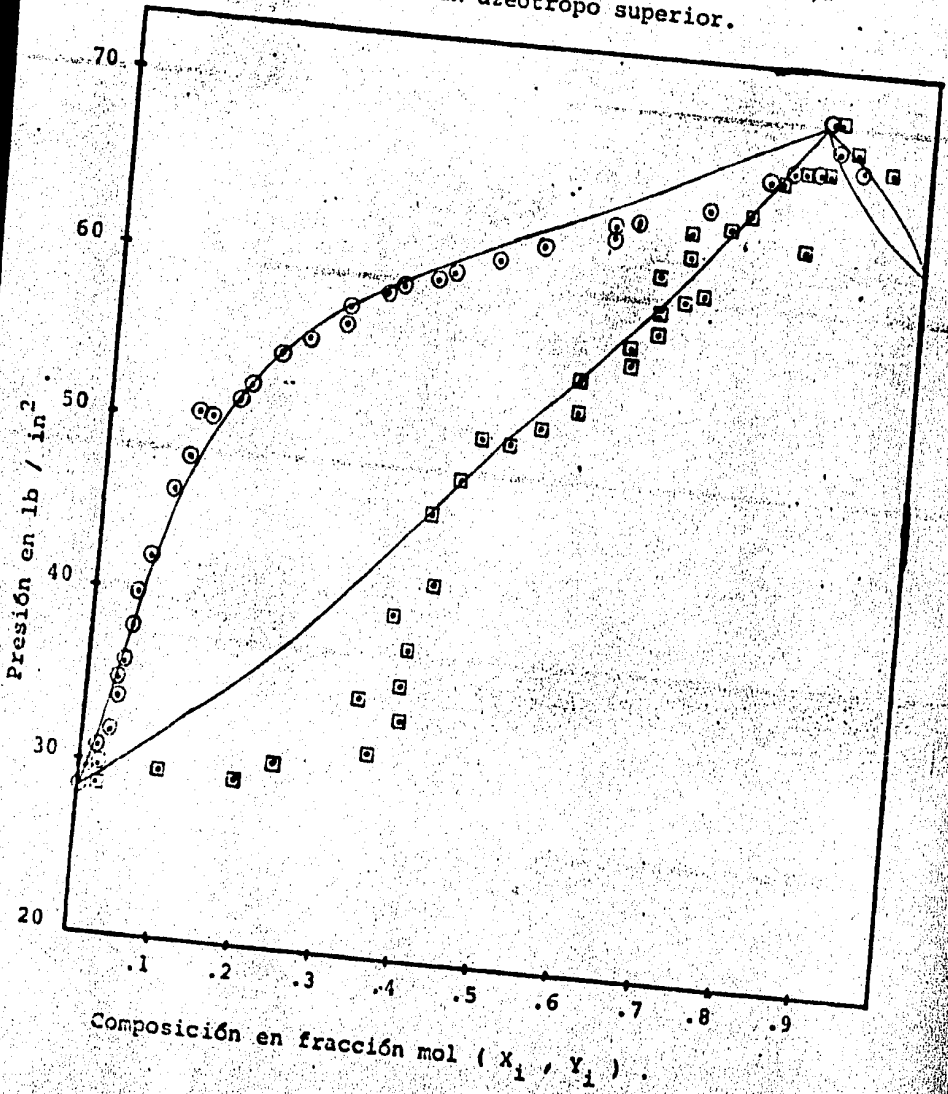
TABLA II.- DATOS X, Y A T CONSTANTE (120°C), MEDIANTE LA TECNICA DE
LA FIGURA 2.

PRESION lb/in ²	LIQUIDO X ₁	VAPOR Y ₁	PRESION lb/in ²	LIQUIDO X ₁	VAPOR Y ₁
28.8I	0.0039	0.0058	54.3I	0.2294	0.6098
28.8I	0.0039	0.0242	55.3I	0.2397	0.6402
29.8I	0.0119	0.0993	56.3I	0.2497	0.6402
29.8I	0.0242	0.1934	57.3I	0.2872	0.6722
30.8I	0.0229	0.2397	58.3I	0.332I	0.6722
31.8I	0.0329	0.355I	58.8I	0.335I	0.6722
33.8I	0.0383	0.3895	59.3I	0.3960	0.7058
34.8I	0.0383	0.3324	59.8I	0.4169	0.7233
35.8I	0.0438	0.3895	60.8I	0.4768	0.6722
37.8I	0.0483	0.3895	61.8I	0.5265	0.7058
39.8I	0.0536	0.3698	62.8I	0.6098	0.8489
41.8I	0.0662	0.4240	63.3I	0.6098	0.7058
45.8I	0.0930	0.4098	63.8I	0.6402	0.7534
47.8I	0.1052	0.4460	64.8I	0.7233	0.7785
50.3I	0.1139	0.465I	66.8I	0.7980	0.8179
50.3I	0.1284	0.501I	67.3I	0.8595	0.8739
51.3I	0.1597	0.5396	70.3I	0.8812	0.8739
52.3I	0.1717	0.5807	68.8I	0.9036	0.6812
54.3I	0.2015	0.5807	67.8I	0.9503	0.9112

Gráfica 2.- Diagrama de equilibrio Y-X, a 120°C



Gráfica 3.- Diagrama de equilibrio P-composición, a 120°C con un azeotropo superior.



las uniones entre las válvulas de muestreo y los recipientes donde se tomaban las muestras no soportaron la presión de la celda.

III) Rectificación no controlada del vapor condensado, lo que producía lecturas de composición erráticas.

La solución a estos problemas fue el tomar la muestra de vapor -donde se presenta los mayores problemas- por medio de un microcilindro metálico cerrado, conectado a la válvula de muestreo por uniones metálicas y con un volumen de 5ml., esta se le adaptó una trampa fría de hielo/agua (0°C) para condensar el vapor. El volumen colectado es de aproximadamente de 2 ml. (por experiencia prueba-error) se cierra la válvula, se desconecta el cilindro y se mantiene cerrado. La fase líquida se continuó muestreando con el método anterior. El método analítico que se utilizó fue la segunda versión de el señalado en la página 44 . Los resultados obtenidos con estas modificaciones se muestran en la tabla II (gráfica 2 y 3), La presión P esta dada en libras por pulgada cuadrada y la concentración X_1, Y_1 en fracción mol.

La gráfica 2 muestra los datos de composición en el vapor (Y_1) contra la composición en el líquido (X_1) de el componente más ligero (etanol) y la gráfica 3 muestra los datos de presión P contra la composición en fracción mol (X_1, Y_1).

V.I COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Bajo ciertas condiciones (alta presión y/o temperatura) es necesario recurrir al uso de coeficientes viriales para el cálculo de los coeficientes de actividad. Por definición:

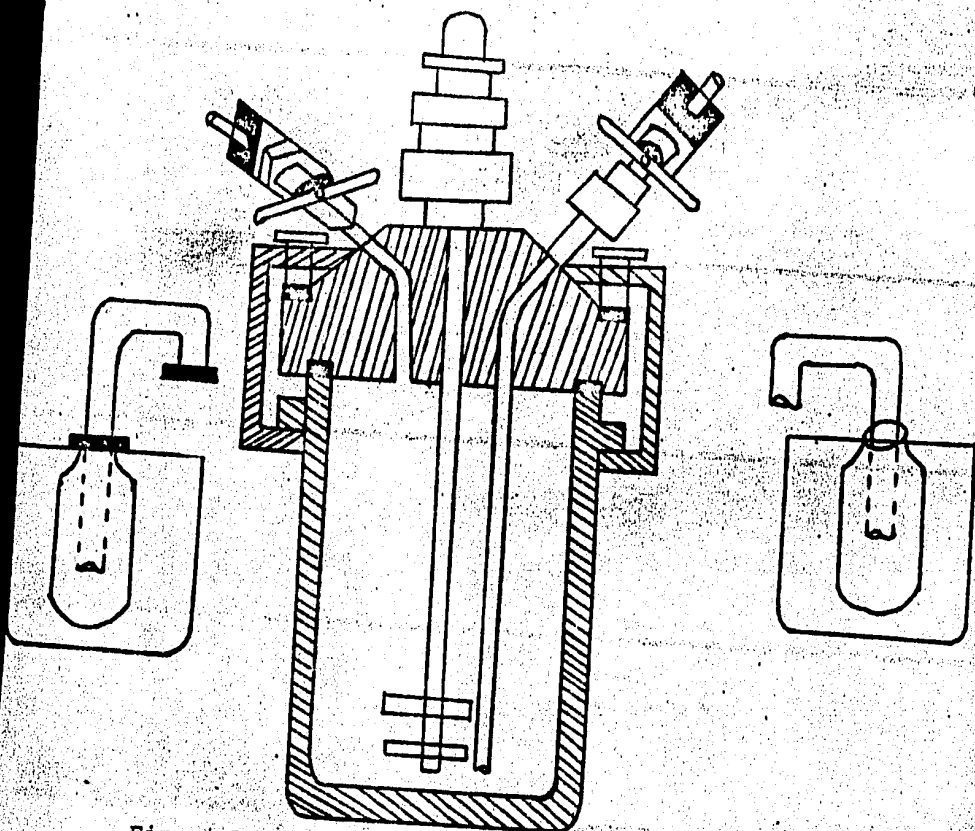


Figura 2.- Muestra la forma utilizada para obtener las muestras de las diferentes fases, utilizando el microcilindro para la fase vapor.

$$\mathcal{G}_i = f_i / X_i f_i$$

$$f_i^L = \mathcal{G}_i X_i f_i^L \quad \text{y} \quad f_i^V = \mathcal{G}_i Y_i f_i^V$$

Donde f = fugacidad .

f = fugacidad molar .

\mathcal{G}_i = coeficiente de actividad.

X_i = la fracción mol en el líquido.

Y_i = la fracción mol en el vapor.

Los índices superiores L indica líquido y V vapor.

Como resultado de los criterios de equilibrio.

$$f_i^L X_i = f_i^V Y_i$$

$$f_i^L = Y_i / X_i \cdot f_i^V / f_i^L = (Y_i / X_i) (f_i^V / P / f_i^L / P) f_i^V$$

$$\ln f_i^L = \ln Y_i / X_i + \ln P^V / P^L + \ln f_i^V \quad (1)$$

Donde f_i^V = coeficiente de fugacidad.

A bajas presiones puede tomar la forma simplificada de la ecuación virial de estado que representa con exactitud la conducta volumétrica de la fase vapor. Por lo que el $\ln f_i^V$ es dado por:

$$\ln f_i^V = B_{ii} P / R T$$

B_{ii} = segundo coeficiente virial del componente puro.

En la fase líquida el $\ln f_i^L$ debe ser calculado en dos partes. A temperatura T y a la presión de vapor del componente puro i, el coeficiente de fugacidad de la fase líquida es igual al de la fase vapor y por esto:

$$\ln f_i^{\circ} = B_{ii} P^{\circ} / R T$$

donde (\circ) indica valores a la presión de vapor. Ahora el cambio de el $\ln f_i^{\circ}$ de la presión de vapor de la solución P es dada por

la integral :

$$\begin{aligned} \ln f_i^L - \ln f_i^0 &= \int_{P^0}^P -\alpha_i / RT \, dP = 1/RT \int_{P^0}^P (V_i^L - RT/P) \, dP \\ \ln f_i^L &= B_{ii} P_i^0 / RT + 1/RT \int_{P^0}^P V_i^L \, dP - \ln P / P_i^0 \end{aligned}$$

El volumen de los líquidos son insensibles a pequeños cambios en la presión, V_i^L puede entonces tomarse como una constante:

$$\ln f_i^L = B_{ii} P_i^0 / RT + V_i^L / RT (P - P_i^0) - \ln P / P_i^0$$

Combinando las ecuaciones del $\ln f_i^V$ y $\ln f_i^L$ obtenemos;

$$\ln \frac{f_i^V}{f_i^L} = \ln f_i^V - \ln f_i^L = (B_{ii} / RT) (P - P_i^0) - (V_i^L / RT) (P - P_i^0) \ln P / P_i^0$$

$$\ln \frac{f_i^V}{f_i^L} = (B_{ii} - V_i^L) (P - P_i^0) / RT + \ln P / P_i^0 \quad \text{--- (2)}$$

Sustituyendo la ecc. (2) en la ecc. (1) obtenemos :

$$\ln f_i^L = \ln Y_i^V P / X_i^0 P_i^0 + (B_{ii} - V_i^L) (P - P_i^0) / RT + \ln f_i^V \quad \text{--- (3)}$$

Si la fase vapor supone una solución ideal (pero no un gas ideal) entonces $f_i^V = 1$ y el último término de la ecc. (3) es cero. Esto introduce una aproximación adicional que es frecuentemente no justificada.

Si el vapor es considerado como gas ideal, los dos últimos

términos son insignificantes y obtenemos la expresión comunmente usada de :

$$f_i^L = Y_i P / X_i P^0 \text{ ----- (4)}$$

En esta forma f_i^L aparece como un factor de corrección de la ley de Raoult.

Para el primer cálculo de coeficientes de actividad se utiliza la ecc. (4).

Donde f_i^L = Coeficiente de actividad.

P = Presión total en lb/in²

Y_i = fracción mol de la fase vapor.

X_i = fracción mol de la fase líquida.

P⁰ = Presión de vapor.

Las fracciones mol de las fases líquidas y vapor, como la presión total son datos experimentales.

V.I.I CALCULO DE LA PRESION DE VAPOR

La presión de vapor de un líquido, es constante a una temperatura dada, pero aumenta si lo hace la temperatura hasta el punto crítico del líquido. Por encima de la temperatura crítica, no existe ya líquido y por lo tanto no tiene validez el concepto de presión de vapor saturado.

La variación de la presión de vapor con la temperatura se expresa mediante la ecuación de Clausius - Clapeyron.

$$dP / dT = \Delta H_v / T (v_g - v_L) \text{ ----- (5)}$$

donde P = Presión a la temperatura T .

T = Temperatura de trabajo .

ΔH_v = Calor de vaporización .

V_g = Volumen del vapor .

V_L = Volumen del líquido .

A temperatura no cercanas a la crítica V_L es muy pequeña comparada con V_g y puede despreciarse. Además si suponemos que el vapor se comporta como un gas ideal, entonces V_g esta dada por $V_g = R T / P$. la ecc. (5) se transforma en :

$$dP / dT = \Delta H_v / T V_g = \Delta H_v P / R T^2$$

$$(1 / P) (dP / dT) = \Delta H_v / R T^2$$

$$d \ln P / dT = \Delta H_v / R T^2 \text{ ----- (6)}$$

La ecc. (6) se conoce como la ecuación de Clausius - Clapeyron. Para poder integrarla es necesario que ΔH_v , se conozca como una función de la temperatura. Si suponemos como una aproximación que ΔH_v permanece constante, la integración conduce a :

$$\ln P = \Delta H_v / R \int dT / T^2 + C$$

$$\ln P = -\Delta H_v / R (1 / T) + C \text{ ----- (7)}$$

La constante de integración debe evaluarse usando un punto de presión de vapor-temperatura. La ecc. (7) predice que el logaritmo de la presión de vapor debe ser una función del reci-

proco de la temperatura absoluta. Además, comparando la ecc. (7) con la ecc. de una línea recta $a = m + b$, si se gráfica $\ln P$ contra $1/T$, debe dar una línea recta, con una pendiente $m = (-\Delta H_v/R)$ y la intersección $b = C$. De estas suposiciones podemos obtener una buena forma de evaluar la presión de vapor :

$$\ln P_{\text{vap}} = A - B/T \quad \text{donde} \quad B = \Delta H_v / R$$

Antoine (1) proporciona una simple modificación a la ecc. anterior que puede ser ampliamente usada ;

$$\ln P_{\text{vap}} = A - B/T + C \text{ ----- (8)}$$

cuando $C = 0$, la ecc. (8) queda como la anterior.

Algunos autores proponen relacionar a C con el punto normal de ebullición de cierta clase de materiales. Para evaluar los parámetros de la ecc. de Antoine, el mejor camino es obtenerlos a partir de datos experimentales.

El calor de vaporización decrece con la temperatura y es cero en el punto crítico. Datos típicos se muestran en la figura siguiente :

Con la expresión de Antoine de tres parámetros se calcularán las presiones de vapor, las cuales se utilizarán para calcular los coeficientes de actividad. En la tabla III se presentan las constantes de Antoine (8) para cada uno de los componentes puros.

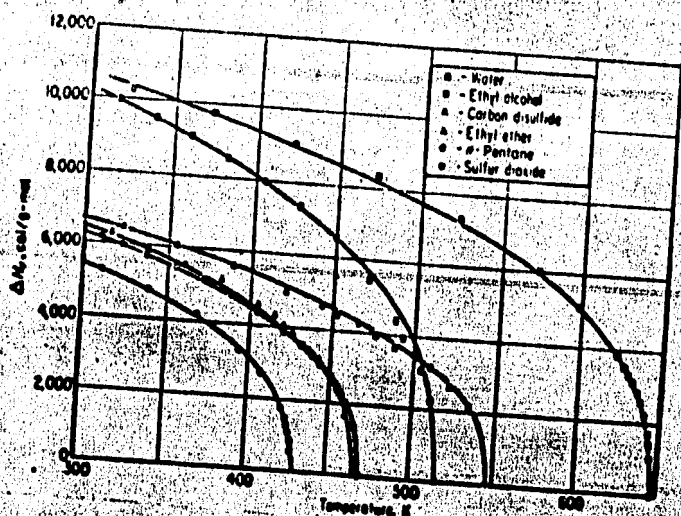


Figura 3.- Entalpia de vaporización.

T A B L A. III.

Cons. Ant.	ETANOL	AGUA	Cond. de temperatura.
A	8.04494	7.96681	Para el etanol en
B	1554.3	1668.21	todo el intervalo.
C	222.65	228.0	Para el agua (60 - 150°C)

La temperatura de trabajo en el experimento es de 120°C.

Con las constantes conocidas y la temperatura definida

se procede a calcular las presiones de vapor.

$$P_{\text{etanol}}^{\circ} = 62.4036 \text{ lb/in}^2$$

$$P_{\text{agua}}^{\circ} = 28.79 \text{ lb/in}^2$$

Con las presiones de vapor calculadas se procedio al cal

culo de los coeficientes de actividad, los resultados son presen

tos en la tabla IV y representados en la gráfica 4.

TABLA IV.- LOGARITMO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD PARA LA MEZCLA
ETANOL/AGUA. (ecc. 4 de la pag. 75).

E T A N O L.

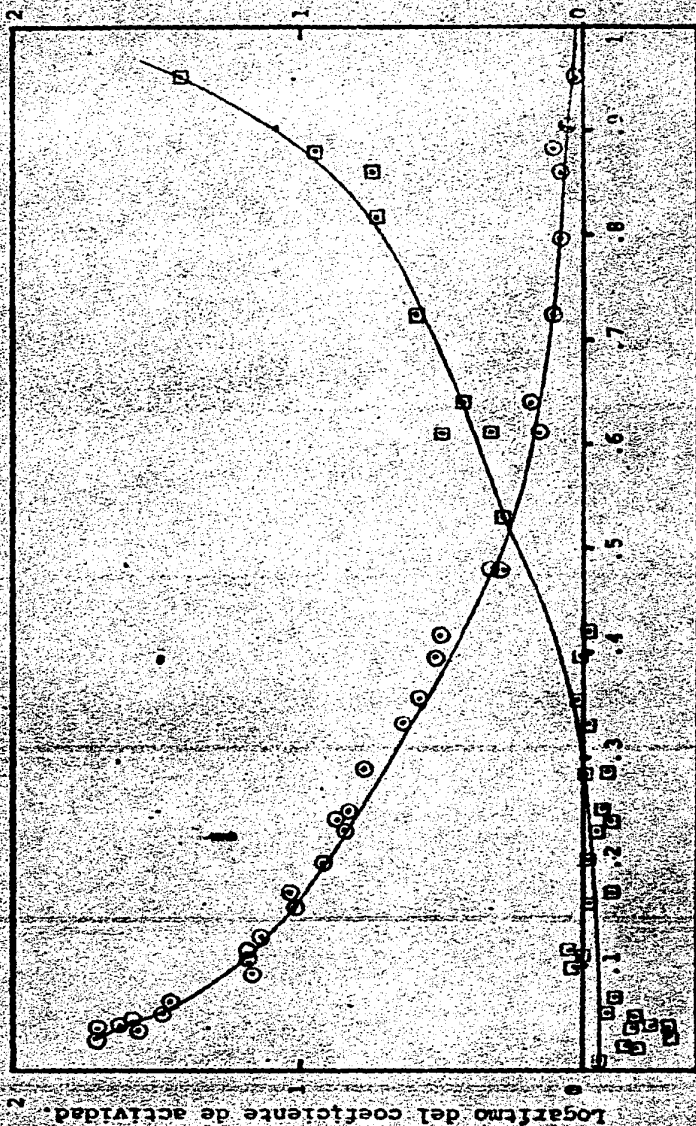
P	X_2	Y_2	$\ln f_2$	P	X_2	Y_2	$\ln f_2$
31.81	0.0329	0.3551	1.7051	57.31	0.2872	0.6722	0.7672
33.81	0.0383	0.3895	1.7066	58.31	0.3321	0.6722	0.6373
34.81	0.0383	0.3324	1.5772	58.81	0.3551	0.6722	0.5789
35.81	0.0438	0.3895	1.6298	59.31	0.3960	0.7058	0.5271
37.81	0.0483	0.3895	1.5845	59.81	0.4169	0.7233	0.5085
39.81	0.0536	0.3698	1.4819	60.81	0.4768	0.6722	0.3176
41.81	0.0662	0.4240	1.4566	61.81	0.5265	0.7058	0.2855
45.81	0.0930	0.4098	1.1740	62.81	0.6098	0.8489	0.3373
47.81	0.1052	0.4460	1.1781	63.31	0.6098	0.7058	0.1606
50.31	0.1139	0.4651	1.1915	63.81	0.6402	0.7534	0.1851
50.31	0.1284	0.5011	1.1462	64.81	0.7233	0.7785	0.1114
51.31	0.1597	0.5396	1.0218	66.81	0.7980	0.8179	0.0929
52.31	0.1717	0.5807	1.0421	67.31	0.8595	0.8739	0.0923
54.31	0.2015	0.5807	0.9195	70.31	0.8812	0.8739	0.1110
54.31	0.2294	0.6098	0.8388	68.81	0.9036	0.8812	0.0726
55.31	0.2397	0.6402	0.8617	67.81	0.9503	0.9112	0.0411
56.31	0.2497	0.6402	0.8388				

Continua en la página siguiente.

A G U A

P	X_2	Y_2	$\text{Ln } \varphi_2$	P	X_2	Y_2	$\text{Ln } \varphi_2$
31.81	0.9671	0.6448	-0.3056	57.31	0.7127	0.3277	-0.0885
33.81	0.9617	0.6105	-0.2936	58.31	0.6678	0.3277	-0.0061
34.81	0.9617	0.6675	-0.1752	58.81	0.6448	0.3277	0.0374
35.81	0.9562	0.6105	-0.2304	59.31	0.6039	0.2941	0.0032
37.81	0.9516	0.6105	-0.1713	59.81	0.5830	0.2766	-0.0144
39.81	0.9463	0.6301	-0.0825	60.81	0.5231	0.3277	0.2800
41.81	0.9337	0.5759	-0.1101	61.81	0.4734	0.2941	0.2880
45.81	0.9069	0.5901	0.0347	62.81	0.3901	0.1510	-0.1690
47.81	0.8947	0.5539	0.0277	63.31	0.3901	0.2941	0.5055
50.31	0.8860	0.5348	0.0533	63.81	0.3597	0.2465	0.4179
50.31	0.8715	0.4988	0.0001	64.81	0.2766	0.2214	0.5888
51.31	0.8402	0.4603	-0.0239	66.81	0.2020	0.1820	0.7375
52.31	0.8282	0.4192	-0.0837	67.31	0.1404	0.1260	0.7410
54.31	0.7984	0.4192	-0.0095	70.31	0.1187	0.1260	0.9525
54.31	0.7705	0.3902	-0.0456	68.81	0.0963	0.1187	1.0804
55.31	0.7602	0.3597	-0.0953	67.81	0.0496	0.0887	1.4379
56.31	0.7502	0.3597	-0.0642				

Grafica 4.- Logaritmo del coeficiente de actividad para la mezcla etanol - agua 120°C (cc. 4)



Composición en fracción mol (X₁)

También se obtuvieron los coeficientes de actividad a par-
de la expresión que contiene los coeficientes viriales (9).

$$\ln \phi_1^L = \ln Y_1 P / X_1 P_1^O + (B_{11} + V_1^L) (P - P_1^O) / R T + P \int_0^1 Y_2^2 / RT$$

$$\ln \phi_2^L = \ln Y_2 P / X_2 P_2^O + (B_{22} + V_2^L) (P - P_2^O) / R T + P \int_0^1 Y_1^2 / RT.$$

Los coeficientes viriales de los componentes puros que
utilizaron son los reportados por J. H. Dymod y E. B. Smith (9).

$$B_{11} = - 578 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad \text{ETANOL.} \quad T = 120^\circ\text{C.}$$

$$B_{22} = - 385 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad \text{Agua.}$$

Coeficiente ϕ_{12} se calculo como:

$$\phi_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Coeficiente virial cruzado B_{12} se obtuvo por un promedio geo-
metro de los coeficientes viriales puros;

$$B_{12} = \sqrt{(B_{11})^2 + (B_{22})^2} = 694.75$$

valores de los volúmenes se obtuvieron de la literatura (10)

$$V_1^L = 66.479 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad \text{ETANOL.} \quad T = 120^\circ\text{C.}$$

$$V_2^L = 19.0677 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad \text{Agua.}$$

Los coeficientes de actividad obtenidos con la expresión
1 y los obtenidos con la ecc. (4), tiene una diferencia del
en promedio como se ejemplifica en la tabla V.

Observando la diferencia entre los valores obtenidos a

T A B L A V .

EXPERIMENTALES	VIRIALES	DIFERENCIA en %
1.7051	1.6761	1.70
1.7066	1.6808	1.51
1.5512	1.5772	- 1.67
1.5845	1.5656	1.19

Partir de la ecc. (4) y la ecc, virial no existe una gran diferencia. Por lo que se opto por calcular los coeficientes de actividad en la ecc. (4) ya que el término de corrección de la ecc. virial es menor a la precisión del manómetro.

CONSISTENCIA TERMODINAMICA .

La parte más importante del trabajo, ya que de ello depende si se aceptan ó no los datos obtenidos experimentales y por tanto los instrumentos y la técnica propuesta, es la prueba de consistencia termodinámica.

La prueba consiste en graficar el $\ln \frac{f_1}{p_1}$ contra X_1 como se señaló en la pag. 31 . Los datos son reportados en la tabla y la gráfica 5.

De esta gráfica se obtuvieron dos áreas, una en la parte superior y la otra en la parte inferior del eje de las abscisas. La prueba consiste en comparar dichas áreas y observar si su diferencia es cero. Pero como dicha diferencia nunca va a ser cero, existe una relación pragmática de aceptación (1).

$$-02 > \left| \frac{\text{Area sobre el eje } X - \text{Area debajo del eje } X}{\text{Area sobre el eje } X + \text{Area debajo del eje } X} \right|$$

Sustituyendo los valores de la gráfica se obtiene :

$$\frac{25.4 - 20.5}{25.4 + 20.5} = 4.9 / 45.9 = 0.1067$$

V.3 AJUSTE DE ECUACIONES .

De la tabla I de la pag. 25 del capítulo III, se tomaron las ecuaciones de Margules tres y cuatro sufijos y la ecc. de Wilson para ajustar los datos.

La ecuación de Margules es :

$$G^e / RT = X_1 X_2 (A + B (X_1 - X_2) + C (X_1 - X_2)^2) \quad \text{--- (9)}$$

donde X_1 y X_2 son las composiciones de los componentes en la fase líquida obtenidos experimentalmente. La energía de Gibbs en exceso entre RT se obtiene de la ecuación fundamental :

$$G^e / RT = \sum_{i=1}^{i=2} X_i \ln \gamma_i \quad \text{----- (10)}$$

Se correlaciono la ecc. de Margules tres sufijos obteniéndose constantes no satisfactorias a los datos experimentales, ya que su coeficiente de correlación fue menor de 0.6 por lo cual se desecho. También se correlaciono la ecc. de Margules cuatro sufijos y se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.7770 y las constantes siguientes :

$$A = 3.0108$$

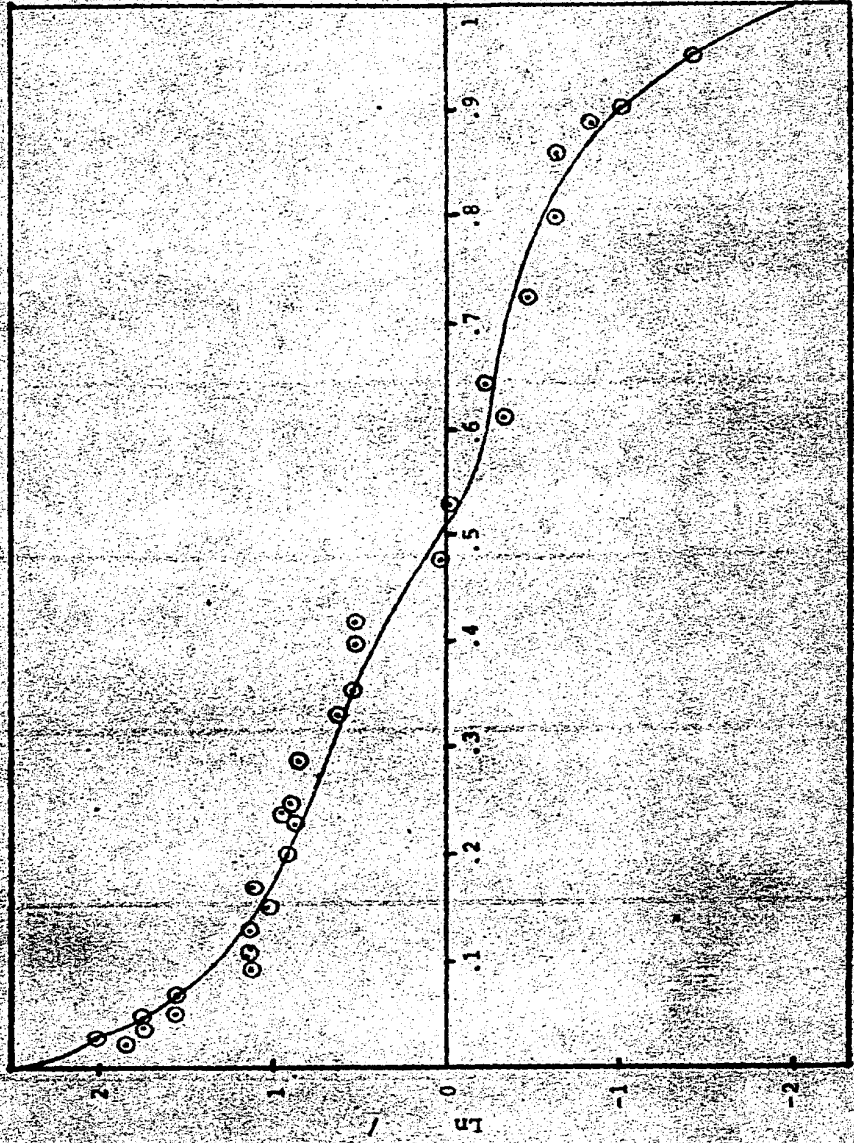
$$B = 2.7037$$

$$C = -11.2196$$

VI.- DATOS QUE SE UTILIZAN PARA LA PRUEBA DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE LA INTEGRAL. DONDE γ_1 CORRESPONDE AL ETANOL Y γ_2 AL AGUA:

	$\ln \gamma_1$	x_1	$\ln \gamma_1^*$	$\ln \gamma_2$	$\ln \gamma_2^*$	x_2	$\ln \gamma_2^*$
051	-0.3056	0.0329	2.0107	0.8388	-0.0642	0.2497	-0.9030
066	-0.2936	0.0383	2.0002	0.7652	-0.0885	0.2872	0.8537
072	-0.1752	0.0383	1.7524	0.6373	-0.0061	0.3321	0.6434
098	-0.2304	0.0438	1.8602	0.5789	0.0374	0.3551	0.5414
045	-0.1713	0.0483	1.7558	0.5271	0.0032	0.3960	0.5238
019	-0.0825	0.0536	1.5644	0.5085	-0.0144	0.4169	0.5229
066	-0.1101	0.0662	1.5667	0.3176	0.2800	0.4768	0.0376
040	0.0347	0.0930	1.1393	0.2835	0.2080	0.5265	-0.0045
081	0.0277	0.1052	1.1504	0.1606	0.5055	0.6098	-0.3448
015	0.0533	0.1139	1.1382	0.1851	0.4179	0.6402	-0.2348
062	0.0001	0.1284	1.1460	0.1114	0.5888	0.7233	-0.4774
018	-0.0239	0.1597	1.0457	0.0929	0.7375	0.7980	-0.6446
021	-0.0837	0.1717	1.1258	0.0923	0.7410	0.8595	-0.6487
095	-0.0095	0.2015	0.9290	0.1110	0.9525	0.8812	-0.8415
088	-0.0456	0.2294	0.8844	0.0726	1.0804	0.9036	-1.0077
017	-0.0953	0.2397	0.9570	0.0411	1.4379	0.9503	-1.3967

Gráfica 5 - Prueba de consistencia termodinámica de los datos experimentales .



con estas constantes se calculo la energía de Gibbs en exceso utilizando la ecc. (9) y los coeficientes de actividad de acuerdo a las siguientes ecuaciones :

$$\ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C) x_2^2 - 4(B + 4C) x_2^3 + 12C x_2^4$$

$$\ln \gamma_2 = (A + 3B + 5C) x_1^2 - 4(B + 4C) x_1^3 + 12C x_1^4$$

Se observo que los valores calculados con la ecc. de Margules se ajustan a los valores experimentales en las zonas diluidas de alcohol y de agua, pero no a la zona intermedia por lo que se desecha esta alternativa.

ECUACION DE WILSON .

En base a consideraciones moleculares, Wilson deriva la siguiente expresión de la energía de Gibbs en exceso para una solución binaria :

$$G^E / RT = -x_1 \ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) \quad \text{--- (11)}$$

Los coeficientes de actividad derivados de la ecuación anterior

son:

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 (\Lambda_{12} / x_1 + \Lambda_{12} x_2 - \Lambda_{21} / x_2 + \Lambda_{21} x_1 \Lambda_{12}) \quad \text{(12)}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 (\Lambda_{12} / x_1 + x_2 \Lambda_{12} - \Lambda_{21} / x_2 + x_1 \Lambda_{21} \Lambda_{12}) \quad \text{(13)}$$

En la ecc. (11) la energía de Gibbs en exceso es definida con referencia a una solución ideal en la comprensión de la ley de Raoult; la ecc. (11) obedece las condiciones límite de G^E

cuando X_1 y X_2 son iguales a cero.

La ecc. de Wilson tiene dos parámetros ajustables Λ_{12} y Λ_{21} . Estos parámetros están relacionados a los volúmenes molares de los componentes puros y a una diferencia de energía característica.

$$\Lambda_{12} = V_2 / V_1 \exp - (\lambda_{12} - \lambda_{11}) / RT \text{ ----- (14)}$$

$$\Lambda_{21} = V_1 / V_2 \exp - (\lambda_{22} - \lambda_{21}) / RT \text{ ----- (15)}$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes molares de los líquidos puros a las condiciones de trabajo y λ_{ij} son energía de interacción entre las moléculas designadas por los subíndices. Una buena aproximación consiste en considerar que la energía característica sea independiente de la temperatura, en pequeños intervalos de temperatura. La ecc. de Wilson no solamente da una expresión de los coeficientes de actividad como una función de la composición, pero también nos da una estimación de la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura.

Las ecuaciones de Wilson proveen una buena representación de la energía de Gibbs en exceso de una variedad de mezclas miscibles. Es particularmente útil en sistemas altamente asimétricos tales como soluciones polares ó componentes altamente asociados en solventes no polares. La ecc. de Margules tres sufixos y la ecc. de van Laar no son usualmente adecuadas para tales sistemas. De datos obtenidos para las eccs. del tipo Margules ó modificada de van Laar pueden ser usadas, pero tales ecuaciones requiere de un

mínimo de tres parámetros y lo más importante, esas ecuaciones no son generalizadas a soluciones multicomponentes.

Un estudio de la ecc. de Wilson por Orye (5) muestra que aproximadamente un centenar de mezclas binarias miscibles de varios tipos, entre la que se encuentra la mezcla etanol-agua, son bien representados los coeficientes de actividad por este modelo; siendo superior a los modelos del tipo Margules tres sufijos y van Laar.

La ecuación de Wilson presenta dos desventajas que son:
Primero.-Las eccs. (12) y (13) no son estrictamente aplicables a sistemas donde los logaritmos de los coeficientes de actividad contra composición presentan máximos ó mínimos (la ecc. de van Laar no es estrictamente aplicable a estos casos), tales sistemas no son comunes. Segunda.- La más seria desventaja de la ecc. de Wilson es la inhabilidad de predecir límites de miscibilidad. Cuando la ecc. de Wilson es sustituida dentro de la ecc. de estabilidad termodinámica para un sistema binario, los parámetros Λ_{12} y Λ_{21} no pueden establecer la existencia de dos fases líquidas estables. La ecc. de Wilson por esto, se usa solo en sistemas líquidos que sean completamente miscibles.

Los parámetros de la ecc. de Wilson son reportados por van Winkle y M. Holmes a condiciones estandar (6):

ETANOL

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 382.30$$

AGUA

$$\lambda_{12} - \lambda_{22} = 955.45$$

$$P = 760 \text{ mm Hg.}$$

TAELA VII- LOGARITMO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA EL SISTEMA ETANOL/AGUA Y LA ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO OBTENIDOS MEDIANTE LA ECG. DE WILSON. USANDO LOS VALORES DE $\lambda_{12}-\lambda_{11}$ Y $\lambda_{22}-\lambda_{21}$ PROPUESTOS POR M. VAN WINKLER Y M. HOLMES (6)

x_1	x_2	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G°/RT
0.0039	0.9961	1.6762	0.0006	0.0066
0.0119	0.9881	1.6062	0.0006	0.0197
0.0242	0.9758	1.5065	0.0021	0.0388
0.0229	0.9770	1.5164	0.0022	0.0369
0.0329	0.9670	1.4412	0.0044	0.0516
0.0383	0.9617	1.4025	0.0058	0.0592
0.0438	0.9562	1.3647	0.0074	0.0669
0.0484	0.9516	1.3342	0.0089	0.0731
0.0536	0.9463	1.3005	0.0107	0.0799
0.0662	0.9337	1.2236	0.0155	0.0956
0.0930	0.9069	1.0792	0.0280	0.1258
0.1052	0.8947	1.0210	0.0345	0.1384
0.1139	0.8860	0.9815	0.0394	0.1468
0.1284	0.8715	0.9198	0.0479	0.1600
0.1597	0.8402	0.8013	0.0678	0.1850
0.1717	0.8282	0.7605	0.0759	0.1935
0.2015	0.7984	0.6688	0.0969	0.2122
0.2294	0.7705	0.5934	0.1176	0.2267
0.2397	0.7602	0.5678	0.1254	0.2315
0.2497	0.7502	0.5441	0.1331	0.2357
0.2872	0.7127	0.4632	0.1627	0.2491
0.3321	0.6678	0.3813	0.1994	0.2598

Continúa en la página siguiente.

Con la diferencia de energía características de la literatura y las eccs. (14) y (15) se obtubieron Λ_{12} y Λ_{21} :

$$\Lambda_{12} = 0.1758$$

$$\Lambda_{21} = 1.0262$$

Con estos valores se calcularón los coeficientes de actividad (ecc. 12 y 13) y la energía de Gibbs en exceso (ecc. 11). Los resultados se presentan en la tabla VII.

De los datos de la tabla VII se compararon con los experimentales y se observo que existia una diferencia en la mayoría de los datos de un 23% en promedio.

V.4 AZEOTROPIA .

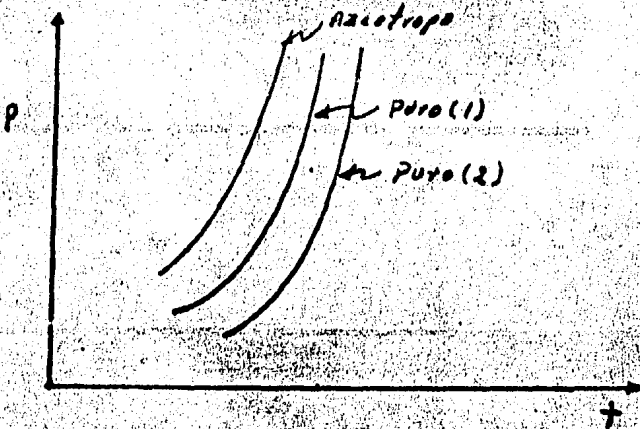
El valor de las constantes de Wilson para la mezcla etanol/agua, no se encuentran reportados a las condiciones del trabajo. Esto obligó a la obtención indirecta de datos independientes al actual estudio con objeto de comparar los datos experimentales y evaluar los parámetros de la ecuación de Wilson con una mayor certidumbre.

Así, conociendo que la relación de temperatura y presión azeotrópica se comportan como un componente puro y son bien descritos por la ecc. de Clausius - Clapeyron y de la existencia de la relación lineal entre la temperatura y composición azeotrópica, A. Tamir (11).

$$\ln P = A + B / T + C T \text{ ----- (16)}$$

$$X = A + B T \text{ ----- (17)}$$

X_1	X_2	$\ln Y_1$	$\ln Y_2$	G^0/RT
0.3551	0.6448	0.3446	0.2186	0.2634
0.3960	0.6039	0.2868	0.2534	0.2666
0.4169	0.5830	0.2601	0.2717	0.2668
0.4768	0.5231	0.2284	0.3562	0.2626
0.5265	0.4734	0.1920	0.3675	0.2540
0.6098	0.3901	0.0950	0.4422	0.2305
0.6402	0.3597	0.0785	0.4695	0.2192
0.7233	0.2766	0.0432	0.5450	0.1821
0.7980	0.2020	0.0217	0.6130	0.1412
0.8595	0.1404	0.0100	0.6696	0.1026
0.8812	0.1187	0.0071	0.6894	0.0881
0.9036	0.0963	0.0046	0.7099	0.0726
0.9503	0.0496	0.0012	0.7526	0.0385



Con los valores de temperatura, presión y composición azeo .
 vica proveniente de varios autores y las ecua. (16) y (17) .
 obtuvieron los valores correspondientes a 120°C. (tabla VIII) .
 siendo de la suposición que $\lambda_{11} = \lambda_{21}$ y la ecuación :

$$\lambda_{11} = -\beta (\Delta H_v - RT) \text{ ----- (18)}$$

de $\beta = 2 / Z$.

Z = Número de coordinación .

ΔH_v = Entropía de vaporización .

R = Constante de los gases .

T = Temperatura del trabajo .

Por lo que se efectuó una revisión de trabajos realizados
 en los años de 1940 a 1980, con el fin de encontrar P, T, y X
 azeotrópica a condiciones del trabajo; fueron seleccionados en es
 los trabajos que reportan al sistema etanol/agua a diferen
 presiones ó temperaturas. De aquí fueron seleccionados los va
 azeotrópicos.

Los valores obtenidos a partir de los trabajos selecciona
 para la presión y composición azeotrópica a las condiciones

T A B L E VIII .

H. Beebe, K. E. Coulter, R. A. Lindsay (2).

P = 760 mm Hg	X = 0.900	T = 351.65°K
P = 380	X = 0.915	T = 335.65°K
P = 190	X = 0.941	T = 320.75°K
P = 95	X = 0.996	T = 308.55°K

$$r = 0.9998 \quad P_{120^{\circ}\text{C}} = 3.8098 \text{ atm} = 56 \text{ lb/in}^2$$

$$r = 0.9418 \quad X_{120^{\circ}\text{C}} = 0.8015$$

C. A. y Schoenborn, E. M. (3)

P = 225 mmHg	X = 0.908	T = 323.65°K
P = 366	X = 0.860	T = 333.95
P = 760	X = 0.840	T = 351.41

$$r = 0.999 \quad P_{120^{\circ}\text{C}} = 3.8652 \text{ atm.} = 56.819 \text{ lb/in}^2$$

$$r = 0.9282 \quad X_{120^{\circ}\text{C}} = 0.7380$$

F. Othmer, W. P. Mouller, S. W. England. (4).

P = 1396 mmHg.	X = 0.960	T = 377.95°K
P = 3102	X = 0.958	T = 397.75
P = 4653	X = 0.912	T = 408.95

$$r = 0.999 \quad P_{120^{\circ}\text{C}} = 3.337 \text{ atm.} = 49.06 \text{ lb/in}^2$$

$$r = 0.7565 \quad X_{120^{\circ}\text{C}} = 0.9655.$$

Book of Chemistry and Physics, 1973, 54 ed.

P = 2280 mmHg.	X = 0.952	T = 382.15°K
P = 760	X = 0.956	T = 351.35
P = 95	X = 0.995	T = 306.55

$$r = 0.999 \quad P_{120^{\circ}\text{C}} = 4.22 \text{ atm.} = 62.04 \text{ lb/in}^2$$

$$r = 0.9451 \quad X_{120^{\circ}\text{C}} = 0.9402.$$

de la gráfica 2 y 3 se obtuvo $P = 70 \text{ lb}$ $X = 0.850$
 obtenidos teóricamente $P = 69.0 \text{ lb/in}^2$ $X = 0.8973$
 de este trabajo, presentan diferencias entre ellos. Por lo que no
 se puede evaluar con precisión -ya que existen datos contradic-
 torios- y la incertidumbre de los datos reportados eliminó esta
 alternativa.

Existe otra alternativa para evaluar los parámetros de
 la ecc. de Wilson, utilizando la ecc. (18) y la condición $\lambda_{12} = \lambda_{21}$,
 sabiendo que podemos evaluar la entalpia de vaporización azeotró-
 pica por medio de la ecc. de Clausius - Clapeyron, de la que se
 obtiene la ecc. de Antoine como una simplificación. La constante
 de la ecc. de Antoine dos constantes representa el calor de
 vaporización. Se correlacionan varios valores por arriba de la
 temperatura de trabajo como por debajo de ella, para obtener el
 valor de vaporización con una mayor representatividad. También se
 obtuvieron los valores con la ecc. de Antoine de tres parámetros.

Con los valores de la entalpia de vaporización de los
 componentes puros se obtuvo el valor de λ_{11} y λ_{22} con los que se
 calcularon los parámetros de la ecc. de Wilson y con ellos los
 coeficientes de actividad, composiciones en las fases líquido, va-
 por y la energía de Gibbs en exceso, los cuales se compararon con
 los datos experimentales. Los datos presentaron una diferencia
 mayor que la moda de la tabla VII, por lo que se desechó.

Recordando la observación hecha de la tabla VII de la di-
 ferencia que existe entre los valores teóricos, obtenidos con los

ímetros de Wilson de M. van Winkle (6) y los datos experimentales.

Usando un método estadístico de muestreo se obtuvo la moda de las diferencias que existen entre los valores teóricos y experimentales, la moda es del 23%. Entonces al valor de las diferencias de energías de interacción molecular obtenidos por M. van Winkle se le sumo el valor de la moda, obteniéndose los siguientes valores :

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 470.23$$

$$\lambda_{12} - \lambda_{22} = 1175.20$$

$$\Lambda_{12} = 0.1571$$

$$\Lambda_{21} = 0.7746$$

Con estos valores se calcularon las energías de Gibbs en peso, los resultados se reportan en la tabla IX.

En la tabla X se comparan los valores calculados por la E. de Wilson y los experimentales del coeficiente de actividad las composiciones en el vapor del componente más volátil (etanol) gráficas 6 y 7 .

TABLA IX.- DATOS DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO EXPERIMENTALES Y TEORICOS OBTENIDOS APARTIR DE LA ECC. DE WILSON. ASI COMO SU DIFERENCIA.

X_2	X_2	G°/RT exp.	G°/RT teo.	Exp. - Teo.
0.0039	0.9961	0.0080	0.0002	0.0078
0.0119	0.9881	0.0238	-0.0404	0.0642
0.0242	0.9758	0.0471	-0.1193	0.1664
0.0229	0.9770	0.0448	-0.1410	0.1858
0.0329	0.9670	0.0627	-0.2393	0.3020
0.0383	0.9617	0.0719	-0.2167	0.2886
0.0438	0.9562	0.0812	-0.1486	0.2298
0.0484	0.9516	0.0887	-0.0862	0.1749
0.0536	0.9463	0.0972	0.0014	0.0958
0.0930	0.9069	0.1537	0.1403	0.0134
0.1052	0.8947	0.1692	0.1485	0.0207
0.1139	0.8860	0.1796	0.1828	-0.0032
0.1284	0.8715	0.1959	0.1472	0.0487
0.1597	0.8402	0.2275	0.1714	0.0561
0.1717	0.8282	0.2383	0.1095	0.1288
0.2015	0.7984	0.2624	0.1776	0.0848
0.2294	0.7705	0.2814	0.1572	0.1242
0.2397	0.7602	0.2877	0.1340	0.1537
0.2497	0.7502	0.2934	0.1612	0.1322
0.2872	0.7127	0.3114	0.1566	0.1548
0.3321	0.6678	0.3269	0.1150	0.2119
0.3551	0.6448	0.3323	0.2396	0.0927
0.3960	0.6039	0.3382	0.2106	0.1276
0.4169	0.5830	0.3394	0.2034	0.1360

x_1	x_2	G°/RT exp.	G°/RT theo.	Exp. - Theo.
0.4768	0.5231	0.3368	0.2977	0.0391
0.5265	0.4734	0.3279	0.2854	0.0425
0.6098	0.3901	0.3008	0.2950	0.0058
0.6402	0.3597	0.2873	0.2687	0.0186
0.7233	0.2766	0.2412	0.2433	-0.0021
0.7980	0.2020	0.1889	0.2230	-0.0341
0.8595	0.1404	0.1385	0.1833	-0.0448
0.8812	0.1187	0.1192	0.2107	-0.0915
0.9036	0.0963	0.0984	0.1696	-0.0712
0.9503	0.0496	0.0526	0.1103	-0.0577

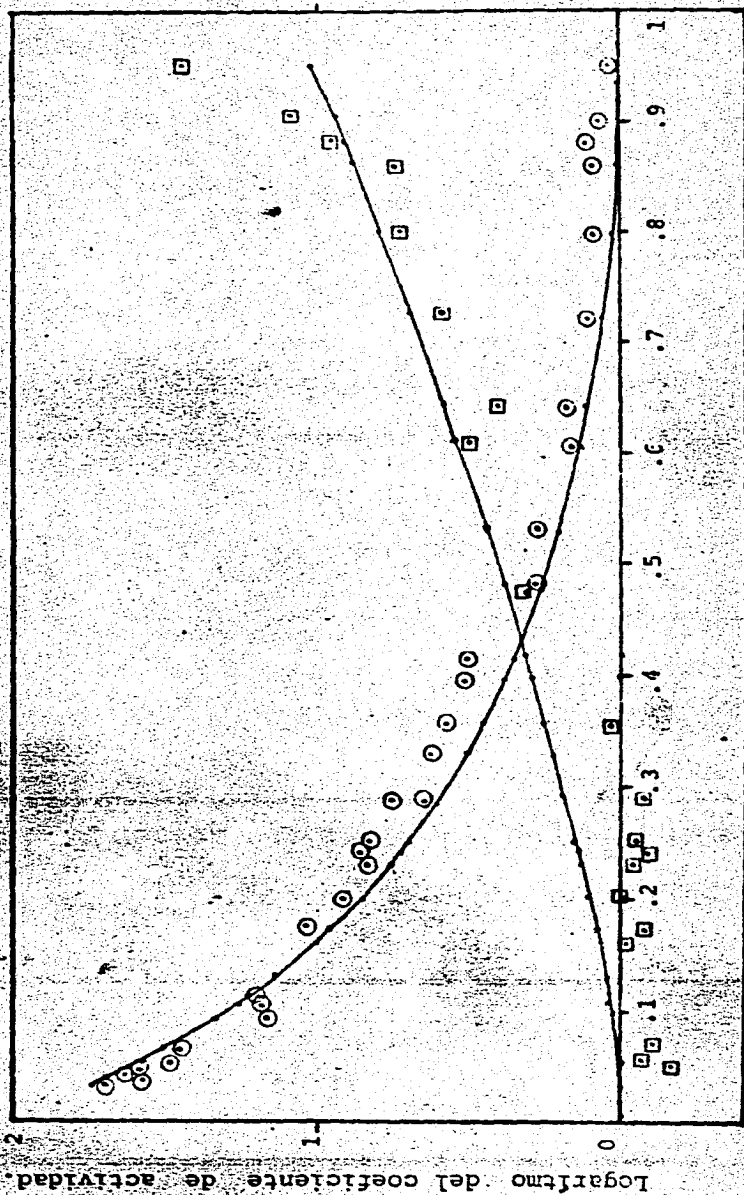
TABLA X.- LOGARITMO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD Y LA COMPOSICION
EN EL VAPOR DEL ETANOL, EXPERIMENTALES Y TEORICOS OBTENIDOS
CON LA ECC. DE WILSON, ASI COMO SU DIFERENCIA.

$\ln \gamma_{exp}$	$\ln \gamma_{teo}$	Exp.-Teo.	γ_{exp}	γ_{teo}	Exp.-Teo.
1.0525	2.0336	-0.9811	0.0242	0.0645	-0.0403
1.3828	1.9502	-0.5674	0.0993	0.0175	-0.0818
1.3396	1.8323	-0.4927	0.1934	0.3165	-0.1231
1.6425	1.8444	-0.2019	0.2397	0.2933	-0.0536
1.7051	1.7556	-0.0505	0.3551	0.3734	-0.0183
1.7066	1.7102	-0.0041	0.3895	0.3908	-0.0013
1.5772	1.7102	-0.1330	0.3324	0.3796	-0.0472
1.6298	1.6659	-0.0361	0.3895	0.4037	-0.0142
1.5845	1.6301	-0.0456	0.3895	0.4077	-0.0182
1.4819	1.5911	-0.1092	0.3698	0.4124	-0.0426
1.4566	1.5018	-0.0452	0.4240	0.4435	-0.0195
1.1740	1.3336	-0.1596	0.4098	0.4807	-0.0709
1.1781	1.2655	-0.0874	0.4460	0.4867	-0.0407
1.1915	1.2196	-0.0281	0.4651	0.4783	-0.0132
1.1462	1.1477	-0.0015	0.5011	0.5018	-0.0007
1.0218	1.0093	0.0125	0.5396	0.5328	0.0068
1.0421	0.9617	0.0804	0.5807	0.5358	0.0449
0.9195	0.8538	0.0657	0.5807	0.5437	0.0370
0.8388	0.7645	0.0743	0.6098	0.5661	0.0437
0.8617	0.7340	0.1277	0.6402	0.5633	0.0769
0.8388	0.7057	0.1331	0.6402	0.5603	0.0799
0.6722	0.5746	0.0976	0.7652	0.6585	0.1067

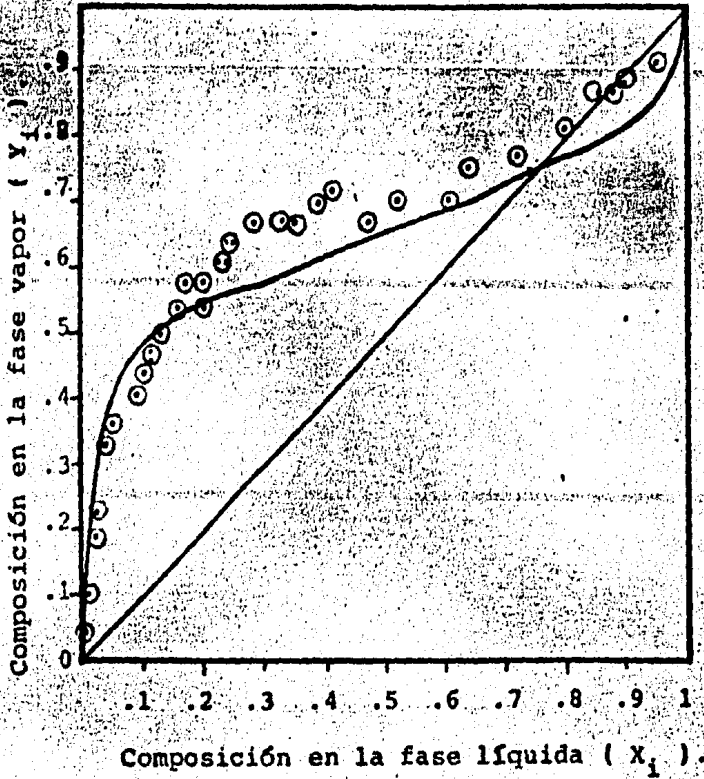
Continúa en la página siguiente.

$\ln S_{exp}$	$\ln S_{teo}$	Exp.-Teo	Y_{exp}	Y_{teo}	Exp.-Teo.
0.6373	0.5086	0.1287	0.6722	0.5909	0.0813
0.5789	0.4634	0.1155	0.6722	0.5988	0.0734
0.5271	0.3911	0.1360	0.7058	0.6160	0.0898
0.5085	0.3580	0.1505	0.7233	0.6221	0.1012
0.3176	0.2746	0.0430	0.6722	0.6438	0.0284
0.2835	0.2170	0.0665	0.7058	0.6603	0.0455
0.1606	0.1398	0.0208	0.7058	0.6911	0.0147
0.1851	0.1168	0.0683	0.7534	0.7035	0.0499
0.1114	0.0662	0.0452	0.7785	0.7440	0.0345
0.0929	0.0341	0.0588	0.8179	0.7711	0.0468
0.0923	0.0162	0.0761	0.8739	0.8097	0.0642
0.1110	0.0115	0.0995	0.8739	0.7910	0.0829
0.0726	0.0075	0.0651	0.8812	0.8255	0.0557
0.0411	0.0021	0.0390	0.9112	0.8763	0.0349

Gráfica 6.- Diagrama del logaritmo de actividad de los componentes de la mezcla etanol/agua (120°C) teóricos experimentales.



Composición en fracción mol (X1)



Gráfica 7.- Diagrama de equilibrio de las fases líquido-vapor ($X - Y$) a 120°C de los datos teóricos y experimentales.

TABLA XI.- DATOS PARA LA PRUEBA DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA
DE LA ECUACION DE WILSON, USANDO LOS VALORES DE LOS
PARAMETROS DE LA PAG. ().

x_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\ln \gamma_1/\gamma_2$
0.0039	2.0336	0.00017	2.0334
0.0119	1.9502	0.0007	1.9495
0.0242	1.8323	0.0029	1.8294
0.0229	1.8444	0.0027	1.8417
0.0329	1.7556	0.0053	1.7503
0.0383	1.7102	0.0068	1.7034
0.0438	1.6659	0.0087	1.6572
0.0484	1.6301	0.0104	1.6197
0.0536	1.5911	0.0125	1.5786
0.0662	1.5018	0.0183	1.4835
0.0930	1.3336	0.0327	1.3009
0.1052	1.2655	0.0403	1.2252
0.1139	1.2196	0.0459	1.1737
0.1284	1.1477	0.0557	1.0920
0.1597	1.0093	0.0790	0.9303
0.1717	0.9617	0.0884	0.8733
0.2015	0.8538	0.1131	0.7407
0.2294	0.7645	0.1376	0.6269
0.2397	0.7340	0.1470	0.5870
0.2497	0.7057	0.1562	0.5495
0.2872	0.6585	0.1918	0.4667

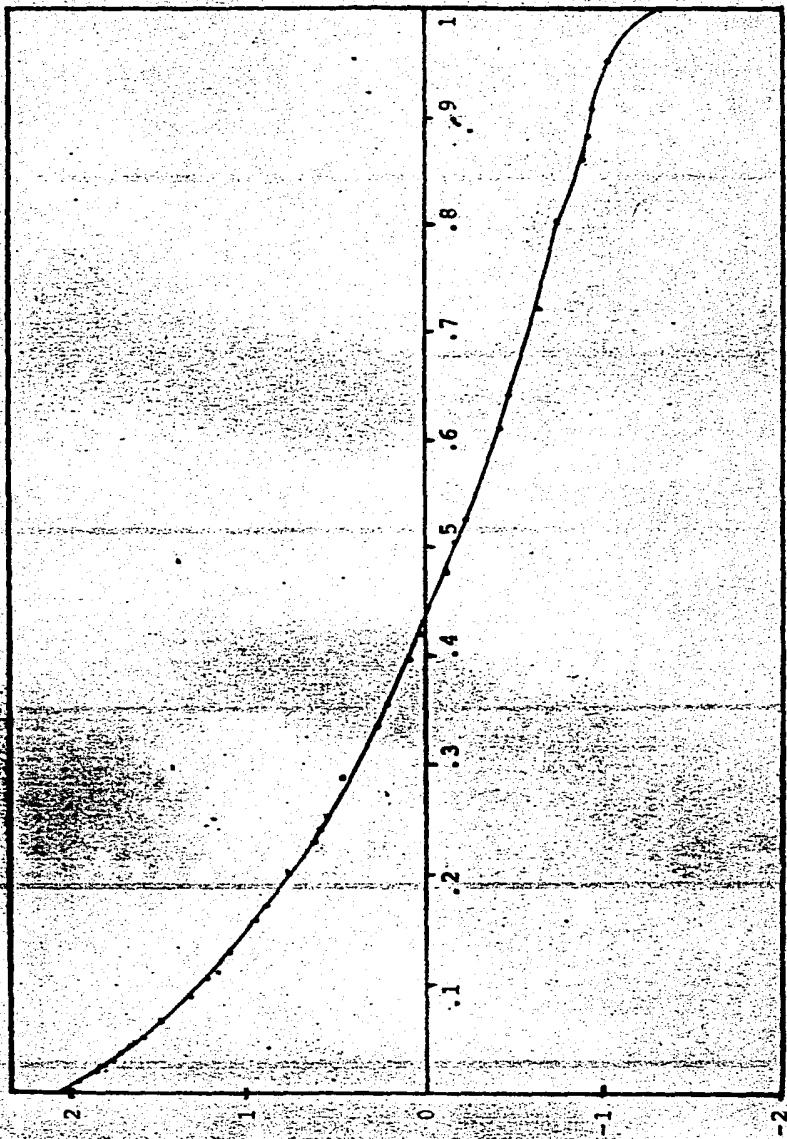
Continua en la página siguiente.

X_1	$\ln \xi_1$	$\ln \xi_2$	$\ln \xi_2 / \xi_1$
0.3321	0.5086	0.2366	0.2720
0.3551	0.4634	0.2602	0.2032
0.3960	0.3911	0.3037	0.0874
0.4169	0.3580	0.3263	0.0317
0.4768	0.2746	0.3936	-0.1190
0.5265	0.2170	0.4515	-0.2345
0.6098	0.1398	0.5528	-0.4130
0.6402	0.1168	0.5911	-0.4745
0.7233	0.0662	0.6992	-0.6330
0.7980	0.0341	0.8007	-0.7666
0.8995	0.0162	0.8880	-0.8718
0.8812	0.0115	0.9195	-0.9080
0.9036	0.0075	0.9523	-0.9448
0.9503	0.0021	1.0221	-1.0200

La gráfica 8 representa la prueba de consistencia termodinámica de los datos obtenidos mediante la ecc. de Wilson .

$$\left| \frac{20 - 19.8}{20 + 19.8} \right| = \frac{.2}{39.8} = 0.005$$

Gráfica 8.- Prueba de consistencia termodinámica de los datos teóricos obtenidos con la ecc. de Wilson, usando las diferencias de energía características de van Winklen. (6) corregidos por la moda.



Composición en fracción mol (X_1).

VI. OBSERVACIONES, RECOMENDACIONES Y CONCLUSIONES

OBSERVACIONES

Sistema de calentamiento.

La temperatura de equilibrio original del sistema fue de 150°C ; el líquido de calentamiento que se utilizó en el baño (glicerol), presentó a esta temperatura una elevada presión de vapor, con la consecuente contaminación del medio ambiente. El experimento se realizó en un lugar cerrado y con deficiente ventilación, lo que obligó a disminuir la temperatura a 120°C y así la presión de vapor.

Sistema analítico.

El refractómetro de Abbe es un instrumento versátil de medición con una resolución de $+ 1 \times 10^{-4}$. El sistema resulta útil para sistemas con sensibilidad constante, no en casos que presenten relaciones no lineales de índice de refracción contra composición, como en el caso del sistema etanol-agua, gráfica 1 de la pag. Esta gráfica presenta las siguientes características:

- a) Tiene una zona donde no existe una relación biunívoca de los datos.
- b) Un máximo.

Otra razón por lo que no resulta útil el sistema fue el problema de la evaporación del componente más volátil.

Sistema de medición de temperatura.

La celda que se utilizó tiene un termopozo para registrar la temperatura del sistema, con lo que se obliga a usar termómetros

de medición remota. El problema de termopares para la medición de la temperatura proporciono los mejores resultados: la sensibilidad fue : 0.0577 .

Sistema de medición de presión.

Este sistema represento la mayor fuente de error en el diseño, ya que se utilizó un manómetro Metron de uso general con una exactitud del 2% de la escala total, con un intervalo de 0 a 150 lb/in² lo que representa ± 1.5 lb/in² de error.

Conclusiones.-

Para poder competir con los diseños ya establecidos, se requiere aumentar la precisión y exactitud de las mediciones de las variables, como el control de la temperatura y presión, sustituir el sistema analítico.

RECOMENDACIONES.-

Sistema de calentamiento.

Utilizar el aceite Mobil Therm 603-24429 o equivalentes como líquido de calentamiento para evitar contaminación ya que estos aceites presentan una menor presión de vapor que el glicol y se encuentra disponible en el mercado nacional.

El sistema de control de temperatura mediante un fluido líquido presenta problemas por pérdidas de calor, ya que el cabezal de la celda queda fuera del baño por lo cuál se recomienda el uso de una cámara de aire caliente que cubra en su totalidad a la celda.

Sistema analítico.

Como sistema analítico se recomienda el uso de un cromatógrafo de gases conectado directamente a las llaves de muestreo. Con el cromatógrafo de gases se extraerían menores volúmenes de muestra, con lo que tendríamos menores desviaciones del equilibrio.

Sistema de medición de temperatura.

Para la medición de la temperatura se consultaron los manuales comerciales nacionales y extranjeros; a continuación se presentan varias opciones para la medición remota de temperatura:

Termómetros Bimetalicos.- Termómetro de uso general de una exactitud del 1%. Se construye de acero inoxidable, la caja, la tapa y el vástago; que contiene el elemento sensitivo a la temperatura que es una helice enrollada de poca masa cuidadosamente calculada y envejecida que es encajada dentro del vástago. El elemento se cubre con un líquido que preserva la calibración, además aumenta la velocidad de respuesta y la resistencia a la vibración. Los modelos más utilizados son el 2281; con vástago con diámetro de 3 mm. y conexiones de 6.3 mm. (¼ NPT) con una longitud hasta de 1.83 m. La exactitud es del 1%. El 2283; vástago extra sensible de 3.6 mm. de diámetro, con una longitud de 20 y 12.5 cm. de largo y especial de 61 cm., con una exactitud de .5%.

Termómetros de lectura remota con bulbo rígido.- Este termómetro utiliza la regla de las fases para su diseño, ya que para un sistema en equilibrio de dos componentes y dos fases, el fijar una de las dos variables presión ó temperatura queda fija una de ellas.

Para cada temperatura la presión de vapor queda fija. Fabricados con bulbos de cobre ó de acero inoxidable accionados por L/V ó mercurio mediante un tubo bourdon que se expande cuando la temperatura del bulbo aumenta y mediante un movimiento a base de cremallera y peñon que multiplica el movimiento de expansión del tubo bourdon y leida en una caratula. La exactitud del termómetro es del 1% de la escala total y se construyen desde 229 mm hasta 2 m. de longitud (Termonet S. A., Guillermo Borroso No. 32-A fracc. ind. las Armas.). Estos termómetros se encuentran en el mercado nacional.

En el mercado internacional se encuentran instrumentos de mayor precisión y exactitud: Los termómetros de cuarzo, como el modelo 2801-A de la firma Hewlett Packard con una resolución de hasta 0.0001°C . Termómetro de resistencia de platino, como el modelo S 1220 de alta precisión de medición directa ó diferencial, usando platino de 100 ohm con traductor.

Intervalo	-230 a 400°C	-120 a 120°C
Resolución	0.01°C	0.001°C .

(Automatic Systems Laboratories LTD. Construction House, Grovebury Road Leighton Buzzard.)

Medición de Presión.

El manómetro que se utilizo en este trabajo es un manómetro Metron de "uso general" el cual tiene una exactitud del 2% de la escala total, pero existen otros manómetros de esta firma

con una mayor resolución son: el de "uso superior" que constituye el manómetro más fino de la línea Metron, tanto por sus materiales utilizados en su fabricación, como por la exactitud de las mediciones que pueden obtenerse. El de "uso Patron" presenta una exactitud del 0.5% de la escala total; estas dos alternativas se encuentran disponibles en el mercado nacional (Metron Instrumentos S. A. de medición y control.).

En el mercado internacional se encuentran las siguientes opciones.

Setra Systems Ins., producen traductores de presión con intervalos pequeños, pero de alta sensibilidad ó intervalos grandes pero de una menor resolución. Con una exactitud del 0.11% de la escala total, en todos sus intervalos.

Esta firma produce una gran variedad de traductores y sensores de presión para cualquier necesidad (Setra Systems, One Strathmore Road. Natick, Massachusetts 01760. (617) 655 - 4645).

En lo que se refiere a manómetros del tipo Bourdon, la firma Heise es común en los trabajos consultados sobre alta presión y representa la vanguardia internacional en su tipo. La firma Heise produce manómetros con un intervalo de hasta 100,000 psi y una exactitud del 0.1% de la escala total. (Heise Bourdon Tube Co. Inc. Newtown, Connecticut 06470, U. S. A.).

La firma Texas Instruments, produce sistemas de cuarzo, como el modelo 145, que contiene capsulas intercambiables, con intervalos de 0 a 5 psi, 0 a 5000 psi, usando tubos de cuarzo, a 10,000

psi usando tubos metálicos.

Este manómetro de alta precisión consiste básicamente de dos partes: Las capsulas bourdon intercambiables y un sensor de punto nulo óptico ajustado a la unidad. Esta combinación resulta un instrumento que combina exactitud con versatilidad y una excelente combinación de operación

Temperatura Exactitud.

0 - 38°C	0.045%	500 psi y 5,000 psi
0 - 60°C	0.015%	de la escala total.

(Texas Instruments Inc. Digital Systems, División P. O. Box. 144
Houston, Texas 77001).

Las firmas japonesas producen traductores de presión de todas clases y necesidades. (Kyowa Electronic Inst. Co. LTD, 3-8, Toramomon 2- Chome, Minato - Ku, Tokyo, Japon).

Manómetro de esfuerzos (Strain Gage). - Cuando un hilo elástico es estirado, la fuerza y el diámetro son alterados, resultando un cambio en la resistencia eléctrica. La medición de este cambio de resistencia es el principio en que se basa el manómetro de esfuerzos. "El cambio en la resistencia" de un manómetro de esfuerzos es considerado el término del "cambio en esfuerzo" y es llamado radio de sensibilidad strain ó factor gage que se expresa como:

$$\text{Factor gage } G = \frac{\Delta R / R}{-\Delta L / L}$$

donde ΔR = Cambio de resistencia

R = Resistencia total gage.

ΔL = Cambio en la longitud.

L = Longitud total del conductor.

Una recomendación especial es que el laboratorio cuente con una balanza de pesos muertos, con la cual se puede calibrar los manómetros o calibrar nuevamente después de realizar un trabajo, lo que mantendría los manómetros calibrados y se sabría con que error se trabaja ya que después de usarlos un tiempo estos sufren deformaciones en su sistema de medición.

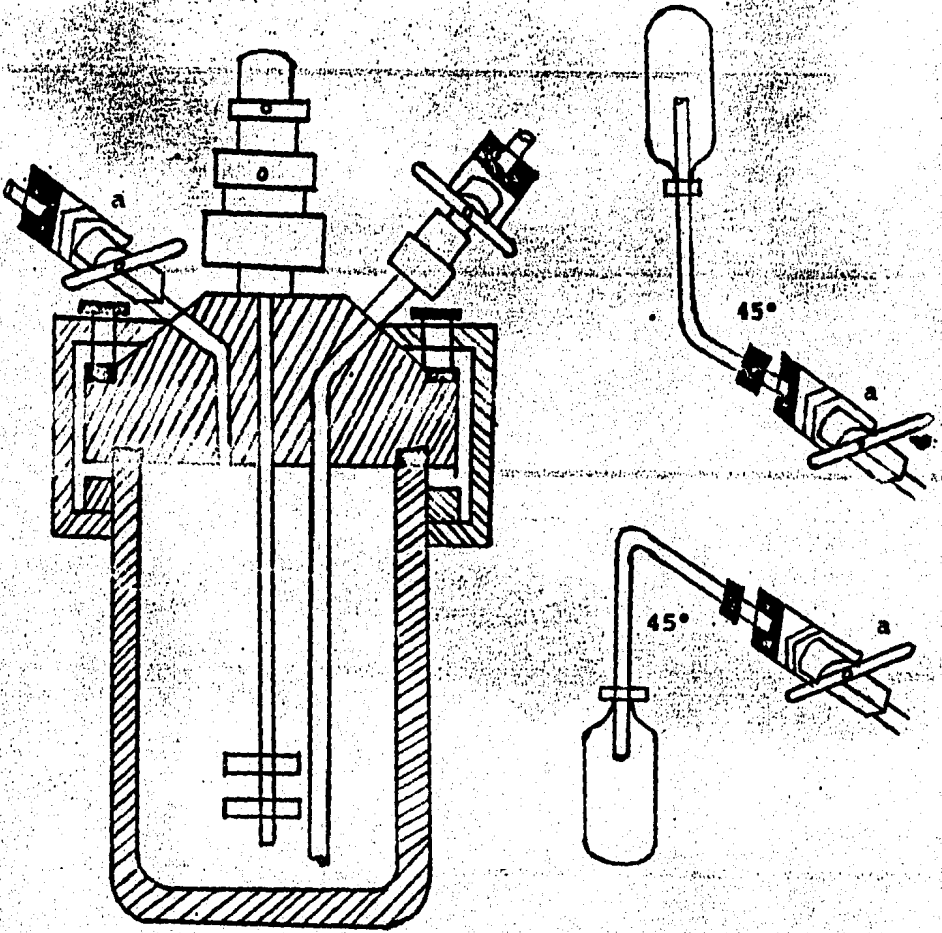
El contar con un juego de manómetros de intervalos diferentes hasta las 10,000 lb/in², junto con la balanza de pesos muertos permitiría trabajar en un ambito apreciable de presión, además de lograr un considerable ahorro en la compra de equipo.

Recomendaciones sobre la celda: El colocar una campana aislante que cubra el cabezal de la celda, para evitar pérdidas de calor.

Para el muestreo de la fase vapor es recomendable que el recipiente de muestreo opere a la misma temperatura y presión del sistema. Para evitar la expansión y perturbación del equilibrio. Esto se logra operando el sistema con la válvula A abierta y permitiendo que el vapor penetre en el cilindro de muestreo. Al momento de alcanzar condiciones de equilibrio A sería cerrada y el brazo a 45° (figura siguiente) para condensar.

Una importante recomendación es la de disminuir el volumen

de la celda con lo que se disminuiría los tiempos para alcanzar el equilibrio.



CONCLUSIONES GENERALES

En las zonas ricas en alcohol ó agua, los datos obtenidos presentan una buena consistencia termodinámica, no así en la zona intermedia - debido a:

- La gráfica de índice de refracción contra composición presenta un cambio de pendiente muy suave.
- El refractómetro de Abbe en esta zona no tiene el poder de resolución para discernir los datos.
- Error por evaporación del componente más ligero (etanol) sobre todo en la muestra del vapor.

El estudio de transiciones de fases se realiza en dos sistemas- líquido - líquido y líquido - vapor. La técnica usada en este trabajo, puede ser utilizada en el sistema líquido - líquido con una buena consistencia termodinámica en los datos. Ya que el principal problema que se presentó fué el muestreo de la fase vapor en equilibrio (como puede verse, son los que mayor desviación presentan de los datos teóricos).

Si se quiere hacer el estudio del sistema líquido - vapor, va a ser necesario reemplazar los equipos de medición de presión y analítico por equipos de mayor sensibilidad.

Los criterios utilizados para obtener los valores teóricos de los parámetros de la ecuación de Wilson son aceptables, ya que fueron probados mediante consistencia termodinámica.

VII BIBLIOGRAFIA

LIBROS.-

- 1.- J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of fluid-phase Equilibria*, Prentice - Hall Inter, 1976.
- 2.- H. C. van Ness, *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*, Pergamon Press, 1964 .
- 3.- G. W. Castellan, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, S. A., 1976, México, D. F.
- 4.- B. F. Dodge, *Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill-Kogakusha, 1944, Tokio, Japon.
- 5.- Weissberger A. *Physical Methods of Organic Chem.* vol. I Pt. V, Wiley - Interscience, 1971.
- 6.- *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press the Chemical Rubber Co. 1973 , 54 ed.
- 7.- *Handbook Temperature Measurement.*, Omega Engineering, Inc. Omega Group Co. 1982 , catálogo.
- 8.- J. A. Dean, *Langes Handbook of Chem.* McGraw-Hill, book Com. edición elemental.
- 9.- J. H. Dymond and E. B. Smith., *The Virial Coefficients of Gases*, a critical compilation, Clarendon Press Oxford Inglaterra, 1969 .

10.- K. Raznjevic, Handbook of Thermodynamics, Tables and Charts, McGraw-Hill, 1976. N. Y. USA.

11.- M. E. Costas Basin, Equilibrio Líquido-Líquido para el sistema Agua-Etanol-Metil isobutil cetona, Tesis Facultad de Química, UNAM. 1980.

STAS.

Ind. and Eng. Chem.

Rédlich, O. y Kister, A. T., 40, 345 (1948).

A. H. Beebe, K. E. Coulter., 34, (12), 1501, (1942).

Jones, C. A. y Schoenborn, E. M., 35, (6), 666, (1943)

Othmer, D. F., Moeller, W. P. y Englund, S. W., 43, No. 6, 701 (1943).

Drye, R. V. y J. M. Prausnitz, 57, No. 5, 19, (1965).

Van Winkle, M. and M. Holmes, 62, No. 1, 22, (1970).

Rogers, B. L. and J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem., Fundam., No. 1, 174 (1970).

Glocum, E. W., Ibidem, 14, No. 2, 126 (1975).

Gómez-Nieto M. and G. Thodos, 24, No. 4, 672 (1978), AIChE Journal.

Perington, E. F. G., Nature, 160, 610 (1947).

Smith A., Fluid Phase Equilibria, 5, 199 (1980/1981).