

Instituto Tecnológico y de Estudios  
Superiores de Monterrey

ESCUELA DE INGENIERIA

DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO  
VAPOR PARA MEZCLAS BINARIAS POR  
EL METODO DINAMICO

(SISTEMA METIL-ETIL-CETONA *n*-OCTANO)

TESIS PROFESIONAL QUE PRESENTA  
ANGEL USABIAGA ARROYO  
EN OPCION AL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO ADMINISTRADOR

MONTERREY, N. L.

MARZO DE 1960

TL  
QC311  
.U83  
1960  
c.1





1080110747

# 165

autor: Angel Usabiaga Arrogo

tésis: "Determinación del equilibrio líquido-vapor para mezclas binarias por el método dinámico (sistema metil-etil-cetona-n-octano)"

974328

Dpto. 105

20731

Folio



INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY  
ESCUELA DE INGENIERIA

DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR PARA  
MEZCLAS BINARIAS POR EL METODO DINAMICO  
(SISTEMA METIL-ETIL-CETANA N-HEPTANO)

TESIS PROFESIONAL QUE PRESENTA

Angel Usablaga Arroyo

EN OPCION AL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO ASISTENTE

MONTERREY, N.L.



El trabajo experimental se lle-  
vó a cabo en el laboratorio de  
Físico Química del Instituto --  
Tecnológico y de Estudios Super-  
iores de Monterrey bajo la di-  
rección del

Dr. rer. nat. J.F.C. Wirth, Lc



## INDICE

- I .- NOMENCLATURA.
- II .- RESUMEN.
- III .- INTRODUCCION.
- IV .- TEORIA.
  - a) Bases Termodinámicas.
  - b) Funciones Termodinámicas en exceso.
  - c) Comprobación de la consistencia termodinámica de los datos.
- V .- PARTE EXPERIMENTAL.
  - a) Método.
  - b) Sistema de vacío.
  - c) Sistema de control de la temperatura.
  - d) Baño de temperatura constante.
  - e) Procedimiento.
  - f) Sustancias empleadas.
  - g) Análisis de las mezclas.
- VI .- RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS.
- VII .- EVALUACION DE LOS RESULTADOS.
  - a) Coeficientes de actividad.
  - b) Energía libre en exceso.
  - c) Ejemplo de los cálculos.
- VIII.- CONCLUSIONES.
- IX .- BIBLIOGRAFIA.

## 1.- NOMENCLATURA

- $B_1$  .- Segundo coeficiente virial.
- $B$  .- Coeficiente en la ecuación de Redlich y Kister,  $f(T)$ .
- $C$  .- Coeficiente en la ecuación de Redlich y Kister,  $f(T)$ .
- $C_v$  .- Capacidad calorífica molar a volumen constante.
- $D$  .- Coeficiente en la ecuación de Redlich y Kister,  $f(T)$ .
- $F$  .- Energía libre molar  $\bar{F}$ , Energía libre molar parcial del componente  $i$  en la mezcla,  $F_i$ , Energía libre molar del componente  $i$  puro.
- $f$  .- Fugacidad;  $f_i^0$ , fugacidad del componente  $i$  puro.
- $H$  .- Entalpía.
- $n_D^{30}$  .- Índice de refracción a  $30^\circ\text{C}$  para luz monocromática de vapor de Sodio (589 m $\mu$ ).
- $N_i$  .- Número de moles.
- $P$  .- Presión;  $P^\dagger$  presión estándar,  $P^0$  presión del componente puro,  $P_c$  presión crítica.
- $Q_{rev}$  .- Calor reversible.
- $Q$  .- función de la ecuación de Redlich y Kister.
- $R$  .- Constante de los gases.
- $S$  .- Entropía.
- $S_0$  .- Constante de integración,  $S^\dagger = S_0 + R \ln R$
- $T$  .- Temperatura absoluta,  $T_c$  temperatura crítica.
- $\bar{V}_i^\dagger$  .- Volumen molar parcial del componente  $i$  en la fase de va-



por,  $V_1^l$  Volumen molar del componente l puro,  $V^l$  volumen molar total del líquido,  $V^G$  volumen molar total del gas.

- $x$  .- Fracción mol en el líquido:  $x_1$  fracción mol de metil-etil-cetona,  $x_2$  fracción mol de n-octano.
- $y$  .- Fracción mol en el vapor:  $y_1$  fracción mol de metil-etil-cetona,  $y_2$  fracción mol de n-octano.
- $\gamma$  .- Coeficiente de actividad.
- $\mu$  .- Potencial químicos  $\uparrow$  constante  $f(T)$ , o el potencial químico del componente l puro

## 11.- RESUMEN.

Se obtuvieron datos para el sistema Metil-etil-cetona n-hexano a la temperatura de  $39.9^{\circ}\text{C}$ .

Se utilizó el aparato construido por Wirth (19). Se obtuvieron resultados satisfactorios.

Los coeficientes de actividad se calcularon según el método de Benedict (1), que incluye corrección hasta el segundo coeficiente virial.

El método de Redlich y Kister (13) se usó para comprobar la consistencia termodinámica de los datos.

Se reportan gráficas de: índice de refracción Vs. composición; fracción mol de metil-etil-cetona en el líquido Vs. fracción mol de metil-etil-cetona en el vapor; presión de vapor Vs. composición; logaritmo del coeficiente de actividad Vs. composición y energía libre en exceso Vs. composición.

El sistema estudiado muestra una desviación positiva de la ley de Raoult. No se encontró un azeótropo.



### III.- INTRODUCCION

El estudio de operaciones básicas en Ingeniería química, tales como destilación, absorción, extracción, etc. así como el diseño del equipo utilizado en estas operaciones, tiene como base los datos de equilibrio de los sistemas con los que se opera. Estos datos pueden obtenerse únicamente por medio de un trabajo experimental.

Conociendo el comportamiento de un sistema en equilibrio es posible calcular ciertas propiedades, (tales como calores latentes, volatilidades, constantes de equilibrio, etc.) bajo las condiciones experimentales.

La determinación de los datos de equilibrio puede realizarse a temperatura constante ó a presión constante. Los datos obtenidos a temperatura constante permiten la determinación de las funciones termodinámicas del sistema. Existen dos métodos para realizar la determinación de los datos de equilibrio bajo condiciones isotérmicas: Estático ó dinámico. En el método dinámico se efectúa una recirculación del vapor, mientras que en el método estático se deja el líquido y el vapor en contacto hasta que se alcance el equilibrio.

En el presente trabajo los datos se obtuvieron a temperatura constante, utilizando el método dinámico. El aparato utilizado construido por Wirth (19), es una modificación del -

aparato empleado por Sameshima (15).

El sistema etil-etil-cetona n-hexano no ha sido estudiado anteriormente, por lo que no se encuentran datos en la literatura para saber si forma un azeótropo o no.

#### IV.- TE RIA

##### a) Bases Termodinámicas.

El equilibrio implica una situación en la cual no hay un cambio de las propiedades de un sistema con el tiempo.

Gibbs (5) demostró que, para que un sistema se encuentre en equilibrio, el potencial químico de un componente ( $\mu$ ) debe tener el mismo valor en todas las fases. Expresando esta condición por medio de una ecuación:

$$\mu_1 = \mu_1' \dots\dots\dots(1)$$

(El subíndice 1 indica que se trata del componente 1; el índice superior (') se refiere a la fase vapor; las literales sin índice superior se refieren a la fase líquida).

Sin embargo, el uso del potencial químico en problemas de equilibrio de fases es algo inconveniente, por lo que Lewis (5) propuso utilizar una nueva variable que denominó "fugacidad", la cual está relacionada con el potencial químico por la siguiente ecuación:

$$\mu = \mu^+ + RT \ln (f/P^+) \dots\dots\dots(2)$$

En donde:

- $\mu^+$  es únicamente función de la temperatura
- f es la fugacidad

T es la temperatura absoluta del sistema

R es la constante de los gases

$P_0$  es una presión estándar. (generalmente 1 atm.)

La definición del potencial químico para un componente puro se expresa por la siguiente ecuación:

$$\mu = F = H - TS \dots\dots\dots(3)$$

Para que la ecuación (3) sea cierta, es necesario -- que la energía libre esté expresada en una base molar, o sea -- como propiedad intensiva.

Diferenciando las ecuaciones (2) y (3), combinando -- las diferenciales e integrando, resulta la siguiente ecuación para el componente 1 en la fase de vapor de una mezcla:

$$\ln \frac{f_1}{f_0} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \bar{V}_1^v dP \dots\dots\dots(4)$$

En donde:

$f_0$  y  $f_1$  representan las fugacidades a las presiones  $P_0$  y  $P$  respectivamente.

$\bar{V}_1^v$  representa el volumen molar parcial del componente 1 en la fase de vapor.

Escribiendo la misma ecuación para el componente 1 -- en estado puro y en fase de vapor:

$$\ln \frac{f_1^0}{P_0} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \bar{V}_1^v dP \dots\dots\dots(5)$$

En donde:

$f_1^0$  es la fugacidad del componente 1 en estado puro

$v_1^g$  es el volumen molar del componente puro en fase de vapor.

$P_0$  es una presión baja que se aproxima a cero.

Combinando las ecuaciones (4) y (5) y sustituyendo en la ecuación (4)  $f_1^0$  por  $P_0 y_1$  (ley de Dalton) resulta:

$$\ln \frac{f_1}{f_1^0 y_1} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P (\bar{v}_1^g - v_1^g) dP \dots\dots\dots (6)$$

El segundo término de la ecuación (6) representa la corrección por la no idealidad de la fase gaseosa. Para un gas ideal el volumen molar parcial de un componente en la fase de vapor ( $\bar{v}_1^g$ ) es igual al volumen molar del componente puro a la misma presión y temperatura ( $v_1^g$ ), y por lo tanto para un gas ideal el término a la derecha de la ecuación (6) es igual a cero.

Escribiendo la ecuación para el potencial químico del componente 1 en la fase de vapor de una mezcla, y considerando la corrección por la no idealidad del vapor resulta:

$$\mu_1^g = \mu_1^{g+} + RT \ln \frac{P y_1}{P_0} + \int_{P_0}^P (\bar{v}_1^g - RT/P) dP \dots\dots\dots (7)$$

En donde  $\mu_1^g$  es el potencial químico del componente 1 en la fase



se de vapor.

$y_1$  es la fracción mol del componente 1 en la fase de vapor.

En esta ecuación la presión  $P_0$  se ha tomado arbitrariamente como cero. Si el componente 1 se encuentra en estado líquido en equilibrio con su vapor, la presión de equilibrio será  $P_{01}$ , o sea la presión de vapor del líquido puro. Para el componente 1 en la fase de vapor en estado puro se tiene:

$$\mu_{01}^v = \mu_1^{+l} + RT \ln \frac{P_{01}}{P^+} + \int_0^{P_{01}} (V_{01}^v - RT/P) dP \dots\dots (7)$$

En donde:

$P_{01}$  es la presión de vapor del componente puro

$V_{01}^v$  es el volumen molar del vapor del componente 1 a T y P

La aplicación de la condición de equilibrio para el componente puro queda expresada como:

$$\mu_{01}^v (T, P_{01}) = \mu_{01}^{+l} (T, P_{01}) \dots\dots\dots (8)$$

Para una mezcla de cualquier composición:

$$\mu_1 (T, P, x) = \mu_1^v (T, P, y) \dots\dots\dots (10)$$

Por lo que restando la ec. (10) de la (8)

$$\mu_1 (T, P, x) - \mu_{01}^v (T, P_{01}) = \mu_1^v (T, P, y) - \mu_{01}^v (T, P_{01}) \dots (11)$$

$$\delta \mu_1 (T, P, x) - \mu_{01} (T, P_{01}) = RT \ln \frac{P y_1}{P_{01}} + \int_0^P \left( \frac{V_1}{P} - RT/P \right) dP - \int_0^{P_{01}} \left( \frac{V_{01}}{P} - RT/P \right) dP \dots \dots \dots (12)$$

El coeficiente de actividad  $\gamma_1$  del componente 1 en la fase condensada está definido por la ecuación:

$$\mu (T, P, x) = \mu_{01} (T, P_0) + RT \ln x_1 + PT \ln \gamma_1 \dots \dots \dots (13)$$

Diferenciando la ec. (13) a temperatura constante resulta:

$$d\mu = dF = dH - T dS \dots \dots \dots (13 a)$$

Substituyendo  $dH$  por  $d_{rev} + V dP$  en la ec. (13 a) y tomando en cuenta que  $d_{rev} = T dS$  resulta:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, x} = V_1 \quad (14) \quad \left( \frac{\partial \mu_{01}}{\partial P} \right)_T = V_{01} \quad (15)$$

Integrando la ecuación (14) resulta la expresión:

$$\mu_1 (T, P, x) - \mu_1 (T, P_0) = \int_0^P V_1 dP \dots \dots \dots (16)$$

e la ec. (15) se obtiene:

$$\mu_{01} (T, P_{01}) - \mu_{01} (T, P_0) = \int_0^{P_{01}} V_{01} dP \dots \dots \dots (17)$$

Expresando finalmente la ecuación para el coeficiente de actividad  $\gamma_1$

$$RT \ln \gamma_1 = RT \ln \frac{r_{v1}}{P_1^o x_1} + \int_0^{P_{o1}} V_{o1} dP - \int_0^P V_1 dP - \int_0^{P_{o1}} (\bar{V}'_{o1} - RT/P) dP + \int_0^P (\bar{V}'_1 - RT/P) dP \dots\dots\dots (13)$$

Las dos primeras integrales de esta ecuación representan la variación del potencial químico de la fase líquida con la presión de equilibrio, y las dos últimas integrales son la corrección del gas real para la fase de vapor. Si la presión de vapor de la fase líquida es del orden de magnitud de la presión atmosférica, las dos primeras integrales pueden substituirse por la expresión  $-V_{o1} (P - P_{o1})$ .

Las expresiones de las correcciones han sido integradas por un gran número de investigadores, como por ejemplo Van Laar (2), Parnules (10) y Scatchard (16).

En el presente trabajo se usó el método propuesto por Benedict (1), el cual considera la corrección hasta el segundo coeficiente virial. Según Benedict, la ecuación para la fase gaseosa está expresada por la ecuación de estado:

$$V^G = \sum N_1^G (RT/P + B_1)$$

En donde  $V^G$  es el volumen de una mezcla gaseosa que contiene  $N_1^G$  moles del componente 1.  $B_1$  es el segundo coeficiente virial. Se supone que no hay un cambio en el volumen al mezclar los componentes en la fase líquida. En este caso el volumen del líquido  $V^L$  queda expresado por la siguiente

ecuación:

$$V^L = \sum_i N_i^L V_i$$

En donde  $V_i$  es el volumen molar del componente  $i$ ,  $v_i$ ,  $N_i^L$  es el número de moles del componente  $i$  en el líquido.

Basándose en estas dos relaciones la ecuación que resulta para el coeficiente de actividad corregido es:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{P_{y_i}}{P_i^0 x_i} + C \frac{(P - P_i)(V_i - B_i)}{RT} \dots \dots \dots (19)$$

En donde  $C$  es el factor de conversión de  $(\text{cm}^3)(\text{mm. de Hg})$  a calorías.

El cálculo del segundo coeficiente virial se hizo mediante la ecuación de Pethelot (6)

$$B = \frac{9}{123} \frac{RT}{P_c} \left( 1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \dots \dots \dots (20)$$

En donde  $B$  es el segundo coeficiente virial,  $P_c$  es la presión crítica del componente y  $T_c$  es la temperatura crítica del componente.

La ecuación (19) se usó para calcular los coeficientes de actividad.

#### b) Funciones Termodinámicas en Exceso.

Las funciones termodinámicas en exceso se definen co

mo la diferencia entre el valor real y el valor ideal. La expresión para la energía libre en exceso a temperatura constante, para una mol de mezcla es:

$$\Delta F_{\text{ex.}} = \Delta H_{\text{mezclado}} - T \Delta S_{\text{mezclado}} \quad \dots \quad (21)$$

Para un sistema ideal  $\Delta H_{\text{mezclado}}$  es igual a cero. Por lo tanto:

$$\Delta F_{\text{ex.}} = - T \Delta S_{\text{mezclado}} \quad \dots \quad (22)$$

La primera ley de la termodinámica para un sistema ideal puede expresarse:

$$dQ_{\text{rev}} = C_v dT + P dV \quad \dots \quad (23)$$

Substituyendo la ec. (23) en la definición de la Entropía resulta:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev.}}}{T} = C_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \quad \dots \quad (24)$$

Integrando la ec. (24) y recordando que  $C_v$  es constante para un sistema ideal, resulta:

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 \quad \dots \quad (25)$$

En donde  $S_0$  es la constante de integración. Substituyendo  $V$  por  $RT/P$  y  $C_v$  por  $(C_p - R)$  en la ecuación (25) se obtiene:

$$S = C_p \ln T - R \ln P + S_0 \quad \dots \quad (26)$$



En donde  $S'_0 = S_0 + R \ln R$

Como la entropía es una propiedad aditiva, la expresión para la mezcla es:

$$S = \sum_i n_i ( p \ln T - R \ln p^0 - R \ln x - S'_0 ) \dots (27)$$

En donde:  $n_i$  es el número de moles de cualquier componente  $p^0$  es la presión de vapor del componente puro ( $p^0 = P/x$ )

$x$  es la fracción mol del componente en la mezcla.

La Entropía de mezclado es la diferencia entre la Entropía de la mezcla y la de los componentes puros (ec. 27). Tomando en cuenta que el número total de moles es 1, resulta:

$$\Delta S_{\text{mezclado}} = - x_1 R \ln x_1 \dots (28)$$

Substituyen o la ec. (28) en la ec. (22) resulta para un sistema binario ideal:

$$\Delta F_{\text{ex.}} = RT ( x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 ) \dots (29)$$

Para un sistema binario, con comportamiento real la energía libre está expresada por:

$$F_{\text{total}} = x_1 \bar{F}_1 + x_2 \bar{F}_2 \dots (30)$$

En donde:  $\bar{F}_1$  es la energía libre molar parcial del componente 1.

La energía libre en exceso es por lo tanto:

$$\Delta F_{\text{ex.}} = x_1 (\bar{F}_1 - F_1) + x_2 (\bar{F}_2 - F_2) \dots \dots \dots (31)$$

En donde:

$F_1$  es la energía libre molar del componente 1 puro.

Escribiendo la ec. (31) en términos de fugacidades —  
resulta:

$$\Delta F_{\text{ex.}} = RT \left[ x_1 \ln \left( \frac{\bar{f}_1}{f_1} \right) + x_2 \ln \left( \frac{\bar{f}_2}{f_2} \right) \right] \dots \dots \dots (32)$$

A presiones bajas se puede substituir  $\bar{f}$  por  $\gamma' x f$ . Por lo tanto:

$$\Delta F_{\text{ex.}} = RT (x_1 \ln \gamma'_1 + x_2 \ln \gamma'_2) + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots \dots \dots (33)$$

Restando la ec. (2<sup>a</sup>) de la ec. (33) se obtiene finalmente para la energía libre en exceso:

$$\Delta F_{\text{ex.}} = RT (x_1 \ln \gamma'_1 + x_2 \ln \gamma'_2) \dots \dots \dots (34)$$

Esta ecuación se usó en el presente trabajo para calcular la energía libre en exceso.

#### c) Comprobación de la Consistencia Termodinámica de los Datos.

Redlich y Kister (13) han desarrollado un método que permite comprobar la consistencia termodinámica de los datos —  
obtenidos experimentalmente. Partiendo de la definición de la

función  $Q$ , la cual está expresada por:

$$Q = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2$$

En donde  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones mol de los componentes 1 y 2 respectivamente, y  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son los coeficientes de actividad.

Para soluciones ideales  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son iguales a uno, por lo tanto la función  $Q$  es igual a cero en todo el intervalo de concentraciones. La mejor representación de  $Q$  es:

$$Q = x_1 x_2 \left[ B + C (x_1 - x_2) + D (x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \quad (35)$$

En donde los coeficientes  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , son únicamente función de la temperatura. Los coeficientes de actividad están representados por las relaciones termodinámicas:

$$\log \gamma_1 = Q + x_2 \frac{dQ}{dx_1} \quad \log \gamma_2 = Q - x_1 \frac{dQ}{dx_1}$$

Por lo que las ecuaciones para los coeficientes de actividad quedan en la siguiente forma:

$$\log \gamma_1 = x_2^2 \left[ B + C (3x_1 - x_2) + D (x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) \right] \dots (36a)$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 \left[ B + C (x_1 - 3x_2) + D (x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2) \right] \dots (36b)$$

Las ecuaciones (36a) y (36b) se usaron para comprobar la consistencia termodinámica de los datos obtenidos de

este trabajo.

Con los valores de  $\gamma$  obtenidos experimentalmente, se calcularon los coeficientes (A, C y D) de las ecuaciones (36a) y (36b), que permiten trazar la curva teórica de  $\log$  Vs. — concentración.

## V. PARTE EXPERIMENTAL

### a) Método.

En el presente trabajo se usó el método dinámico, o sea que a temperatura constante se determinaron la presión y composiciones de las fases en equilibrio teniendo una recirculación continua del vapor.

**Equipo Utilizado.** Se uso el aparato de equilibrio - construido por Virth (19). El aparato está construido en su totalidad de vidrio Pyrex y consiste de las siguientes partes:

**Cámara de Equilibrio.** Consta esencialmente del recipiente K (Figura 1), de una capacidad aproximada de 250 cm<sup>3</sup>, en el cual se introduce la mezcla; tiene en su interior un agitador magnético E, con el cual se logra un mejor contacto entre el líquido y el vapor recirculado. El recipiente K está conectado a los condensadores D-1, D-2 y G, por medio de un tubo R que tiene enrollado un alambre de resistencia, W, conectado a un variac. Este alambre tiene como objeto mantener el tubo R a la misma temperatura como la cámara de equilibrio.

Los condensadores D-1, D-2 y G, contienen como medio de enfriamiento una mezcla de acetona y hielo seco, con lo que se puede lograr una temperatura de -78°C. El vapor condensado en D-1, cae a la trampa de líquido F que tiene en su parte superior una unión esmerilada para poder tomar muestra del vapor



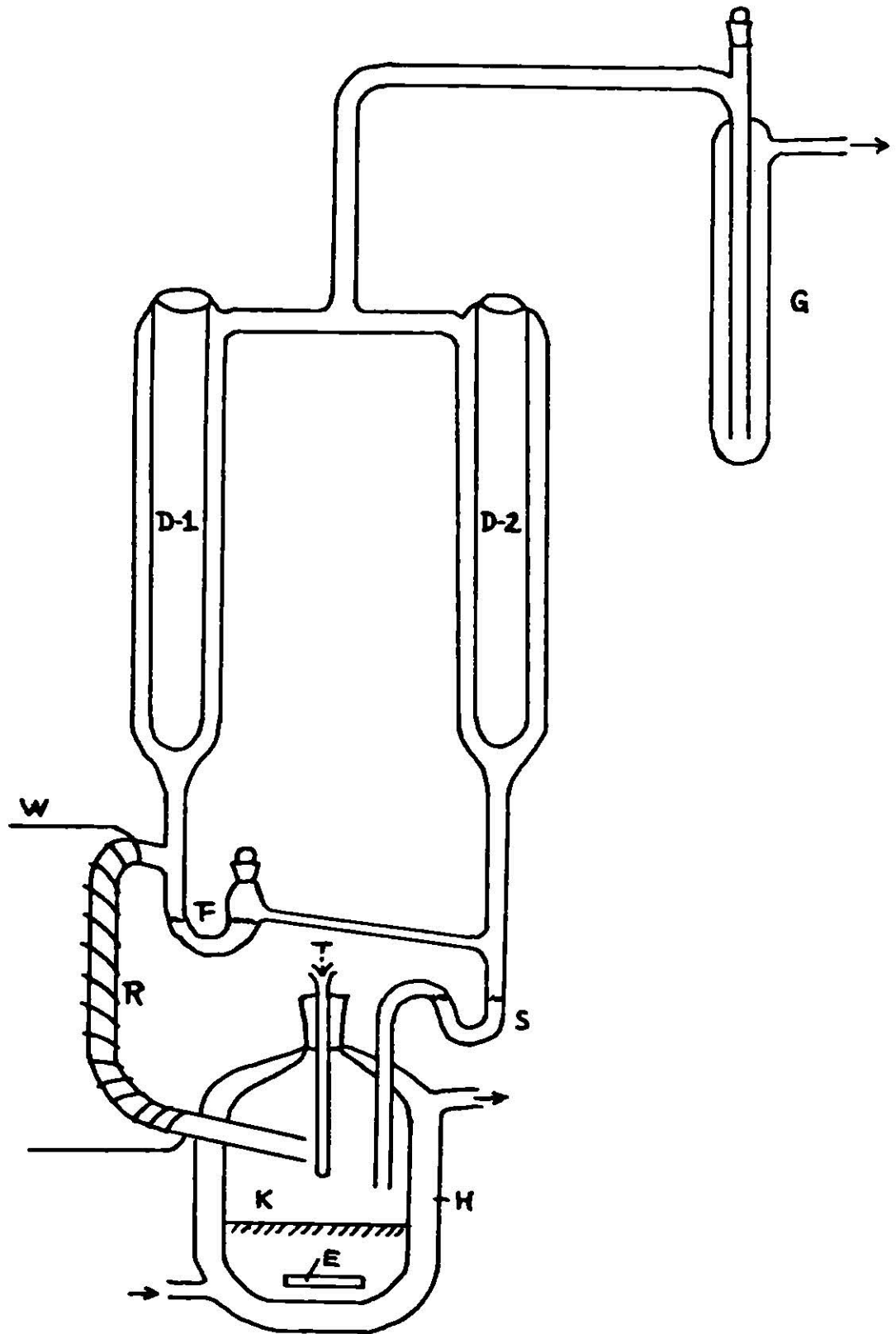


FIG. 1

al terminar una corrida. La trampa de líquido F se mantiene a un nivel constante descargando el exceso de líquido a S, que es un tubo en U que sirve como sello líquido al vapor que se está produciendo en la cámara de equilibrio, el líquido que sobrepasa el nivel constante en S pasa a la cámara de equilibrio, estableciéndose así la recirculación.

Los condensadores D-2 y C sirven para impedir el paso del vapor al sistema de vacío. El bulbo T, unido a la cámara de equilibrio por una unión esmerilada, tiene en su interior una junta de un termopar Cobre-Constantan sumergida en aceite Nujol. La otra junta se encuentra en un baño de hielo picado y agua que mantiene la temperatura a 0°C. Para tomar muestras del líquido se quita el bulbo T.

#### b) Sistema de Vacío. (Figura 2).

Consta de una bomba de difusión de mercurio que permite obtener un vacío de  $10^{-3}$  mm.de Hg., conectada a un manómetro McLeod L y a dos manómetros N-1 y N-2. El manómetro N-1 es un manómetro de precisión, aislado del ambiente, que permite obtener una aproximación de  $\pm 0.1$  mm.de Hg., mientras que el manómetro N-2 es únicamente un tubo en U con mercurio. El manómetro N-2 está conectado a un tanque de 80 lts. de capacidad sumergido en aceite, el cual sirve como regulador de presión. La cámara de equilibrio también comunica con el tanque por medio del tubo U, el cual tiene una válvula (1) con objeto de poder aislar la cámara de equilibrio del sistema de vacío.

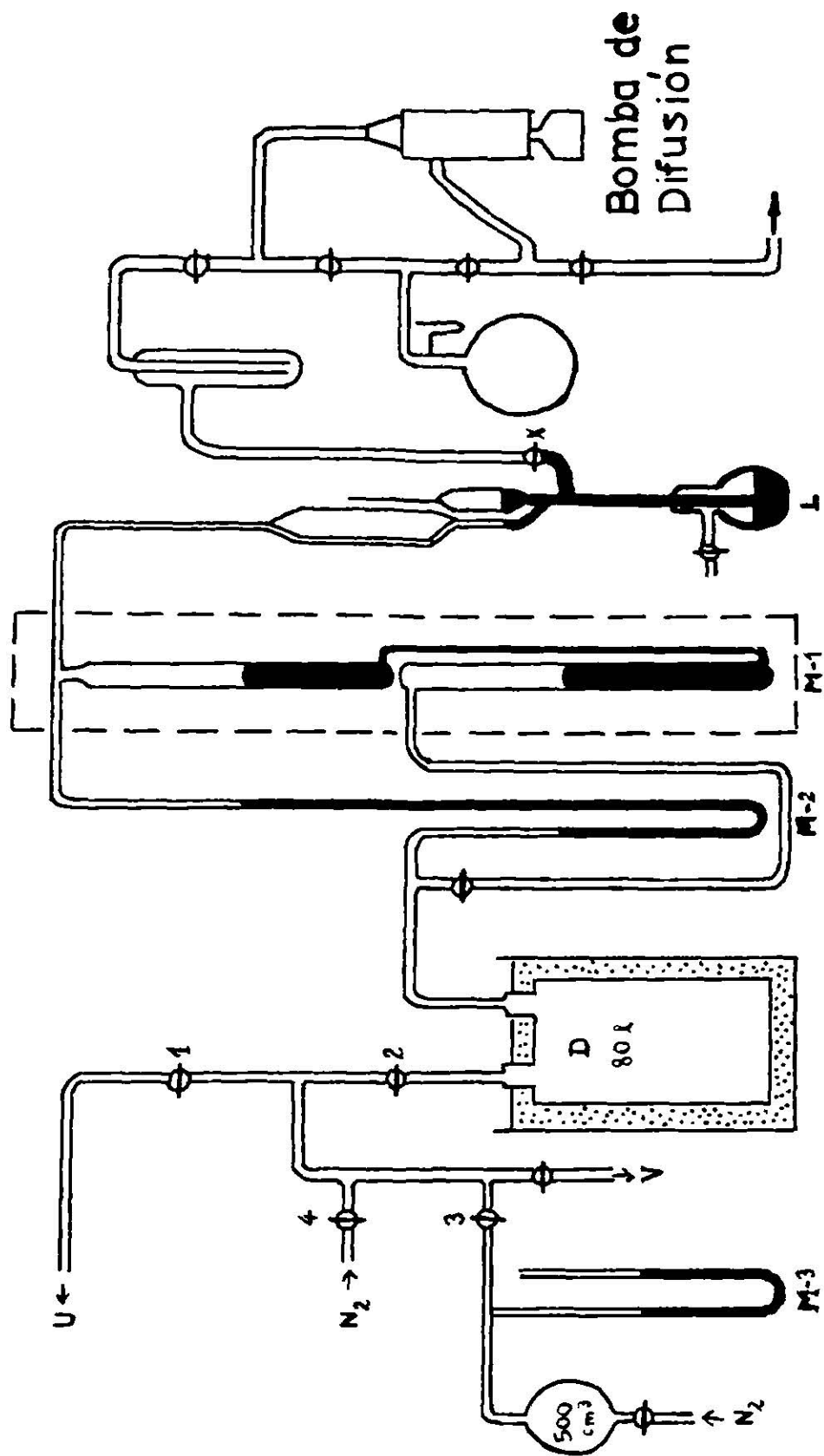


FIG. 2

Por medio de la válvula (2) se puede aislar el sistema de vacío del resto del aparato. En la toma V se conecta una bomba de vacío por medio de la cual se lleva la mezcla a ebullición. Si se quiere introducir aire al sistema, este puede ser admitido por las tomas  $N_2$ , previamente pasándolo por una torre de cloruro de calcio anhidro para eliminar la humedad que contenga. El manómetro auxiliar M-3 sirve para tener un control aproximado del vacío que produce la bomba conectada en V. Con el matraz de  $500\text{ cm}^3$  se pueden introducir pequeñas cantidades de aire al sistema.

#### c) Sistema de control de temperatura.

La temperatura de la cámara de equilibrio se mantuvo a  $39.8^\circ\text{C}$ . por medio de un baño de temperatura constante descrito más adelante y por medio de ajustes de la presión. Un termopar conectado a un potenciómetro Leeds & Northrup permitió la determinación de la temperatura con una aproximación de  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . La corriente dentro del potenciómetro se ajustó a un valor constante por medio de una celda estándar con una fuerza electromotriz de  $1.01925$  volts.

La calibración del termopar se hizo con un termómetro certificado del U.S. Natl. Bur. Stds. Los intervalos de temperatura usados para la calibración fueron de  $27$  a  $70^\circ\text{C}$ . La tabla de los datos obtenidos se muestra a continuación y la gráfica de calibración en la Fig. 3.

T A B L A I

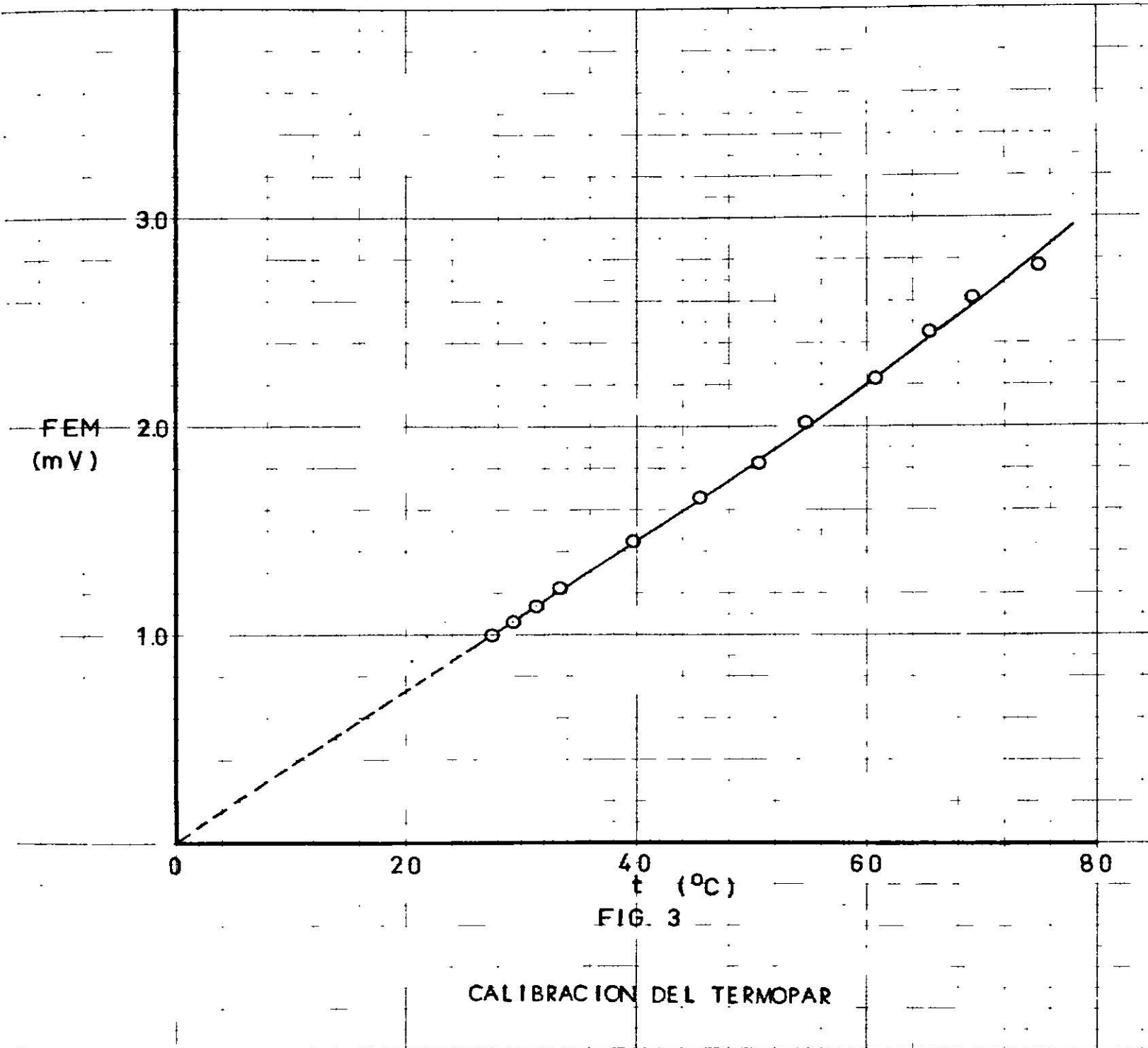
## Calibración del Termopar

† corregida	27.3	29.2	31.3	36.1	39.7	45.05
FEM. (mv.)	0.990	1.061	1.140	1.319	1.455	1.660
† corregida	43.4	51.3	54.6	59.75	65.3	69.25
FEM (mv)	1.751	1.908	2.036	2.238	2.462	2.623

En el trabajo experimental las determinaciones se hicieron a una fuerza electromotriz de 1.425 millivolts, que corresponde a una temperatura de 38.7°C.

d) Baño de Temperatura Constante.

La cámara de equilibrio se colocó dentro de un recipiente con una capacidad de 2 lts. que está conectado a otro de una capacidad aproximada de 20 lts. en el cual se encuentran dos resistencias. Un termostato proporciona el ajuste de la temperatura cerrando un circuito y haciendo que la corriente pase por las resistencias cuando la temperatura baja de 40°C. que es la temperatura a la que se calibró. De esta manera se mantiene un control de  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . La circulación entre los dos recipientes se hizo por medio de una bomba de recirculación de la Casa Schott.



rior de la mezcla.

Se toman muestras del líquido (en T) y del vapor -- (en F) para analizarlas, y se lee la presión de vapor de la -- mezcla en el manómetro de precisión (M-2).

### f) Substancias Empleadas.

Se comprobó la pureza de los reactivos empleados por medio del índice de refracción y la densidad. La procedencia de los reactivos se especifica en la tabla de resultados, la -- que se muestra en seguida.

	30/4		30	
	liter.	ρ <sub>D</sub> exper.	liter.	ρ <sub>D</sub> exper.
n-Octano (Eastman Kodak Co.)	0.69438	0.694276	1.39311	1.39311
M.E.C. (Baker Chemical Co.)	0.79450	0.79502	1.37412	1.37388

	Peso Molecular	T <sub>c</sub> °C	P <sub>c</sub> mm. de Hg.
n-Octano	114.22	296.2	13726
M.E.C.	72.104	260.0	31570

### g) Análisis de las Mezclas.

La composición de las fases en equilibrio se determi-- nó por medio del índice de refracción de las muestras o teni-- das en cada corrida. Se usó un refractómetro Bausch & Lomb, -- con una lámpara de vapor de sodio. Los prismas se mantuvieron

a temperatura constante ( $30 \pm 0.05^\circ\text{C}$ ) recirculando agua de un baño regulado por un termostato.

Previamente se hicieron 20 muestras de composición conocida (pesando los reactivos aarepados), y se determinó el índice de refracción de las mezclas. Los resultados obtenidos se muestran en la (Tabla II) y en la Gráfica de  $n_D^{30}$  Vs. composición (Figura 4).

TABLA II.- INDICE DE REFRACCION DE MEZCLAS Y FRACCION MOL DE METIL-ETIL-CECANA.

$x_1$	$n_D^{30}$
0.969754	1.37441
0.963917	1.37446
0.947464	1.37486
0.943236	1.37495
0.922071	1.37525
0.895983	1.37579
0.876517	1.37623
0.805641	1.37759
0.725788	1.37914
0.641645	1.38059
0.538034	1.38270
0.440940	1.38494
0.434566	1.38470
0.235065	1.38852
0.215521	1.38861
0.176321	1.39127
0.159545	1.38992
0.109534	1.39066



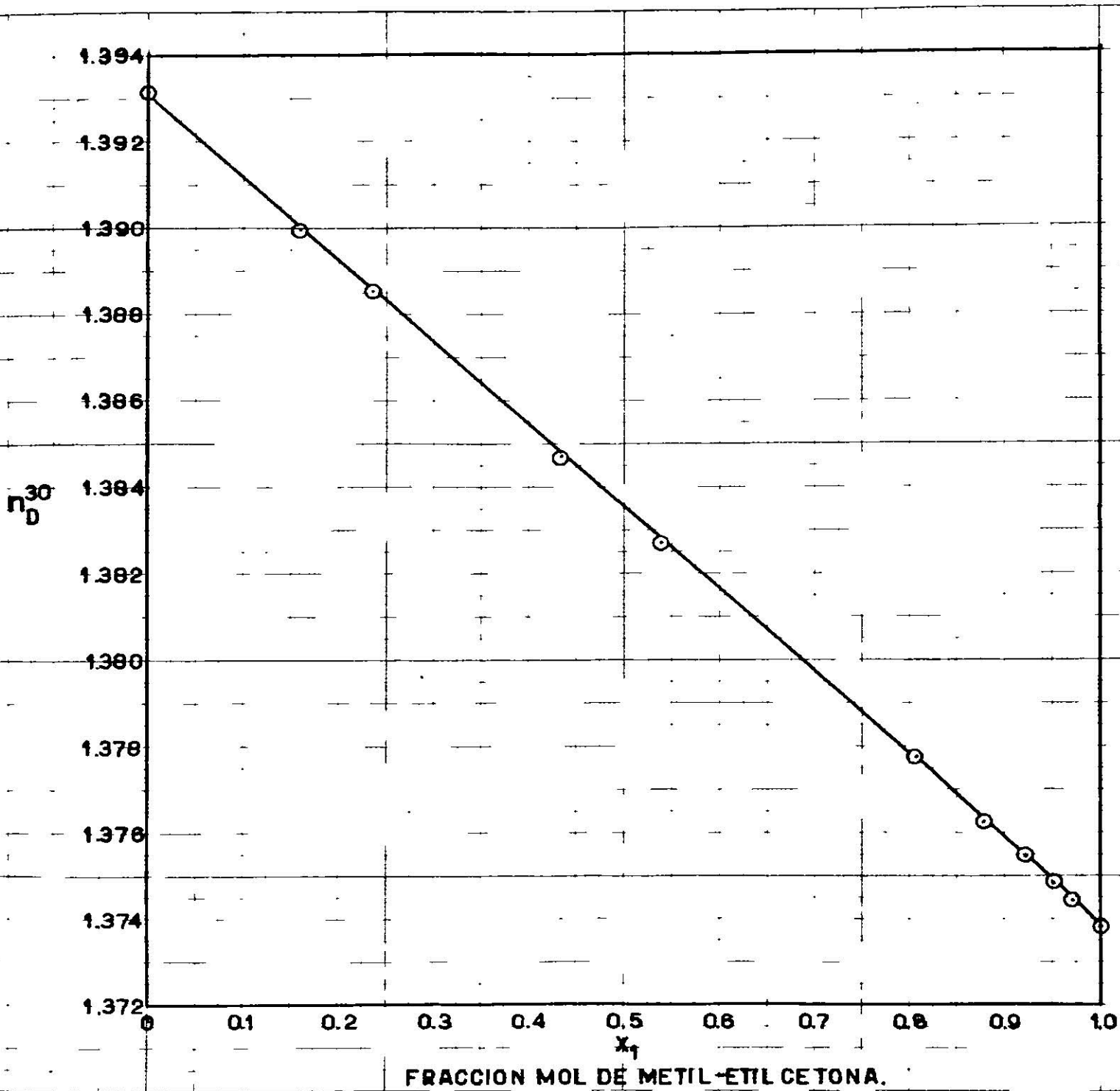


FIG. 4

## VI.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS.

Al terminar cada corrida se obtienen los datos de composición de las fases en equilibrio y las presiones de vapor de las mezclas.

Para calcular las presiones de vapor de los componen-tes puros se usó la ecuación de Antoine (3) :

$$\text{Metil-etil-cetona} \quad \log P = 6.97421 - \frac{1209.6}{216 + t \text{ (}^\circ\text{C)}}$$

$$\text{n-Octano} \quad \log P = 6.52374 - \frac{1355.126}{209.517 + t \text{ (}^\circ\text{C)}}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III. Las gráficas de  $x_1$  ( fracción mol de metil-etil-cetona en el líquido ) Vs.  $y_1$  ( fracción mol de metil-etil-cetona en el vapor ), y de presión de vapor Vs. composición están representa--das en las Figuras 5 y 6 respectivamente.

T A B L A III

N <sup>o</sup> .	liq.	<sup>30</sup> n <sub>D</sub> vap.	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	P <sub>t</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>
1	1.37500	1.37444	0.9360	0.9650	167.5	161.47	6.03
2	1.37657	1.37510	0.8620	0.9360	154.0	144.14	9.85
3	1.37823	1.37549	0.773	0.9150	161.0	147.30	13.68
4	1.38001	1.37584	0.6805	0.8965	153.0	137.16	15.83
5	1.38251	1.37633	0.5500	0.8720	146.0	127.31	18.68
6	1.38371	1.37647	0.4876	0.8640	140.5	121.39	19.10
7	1.38522	1.37676	0.4080	0.84809	133.5	113.32	20.17
8	1.38678	1.37742	0.3300	0.81400	125.0	101.75	23.25
9	1.38838	1.37792	0.2400	0.77900	112.0	87.13	24.86
10	1.39274	1.38389	0.0220	0.47700	58.0	27.66	30.33
11	1.39302	1.38876	0.0040	0.22000	36.0	7.92	29.08

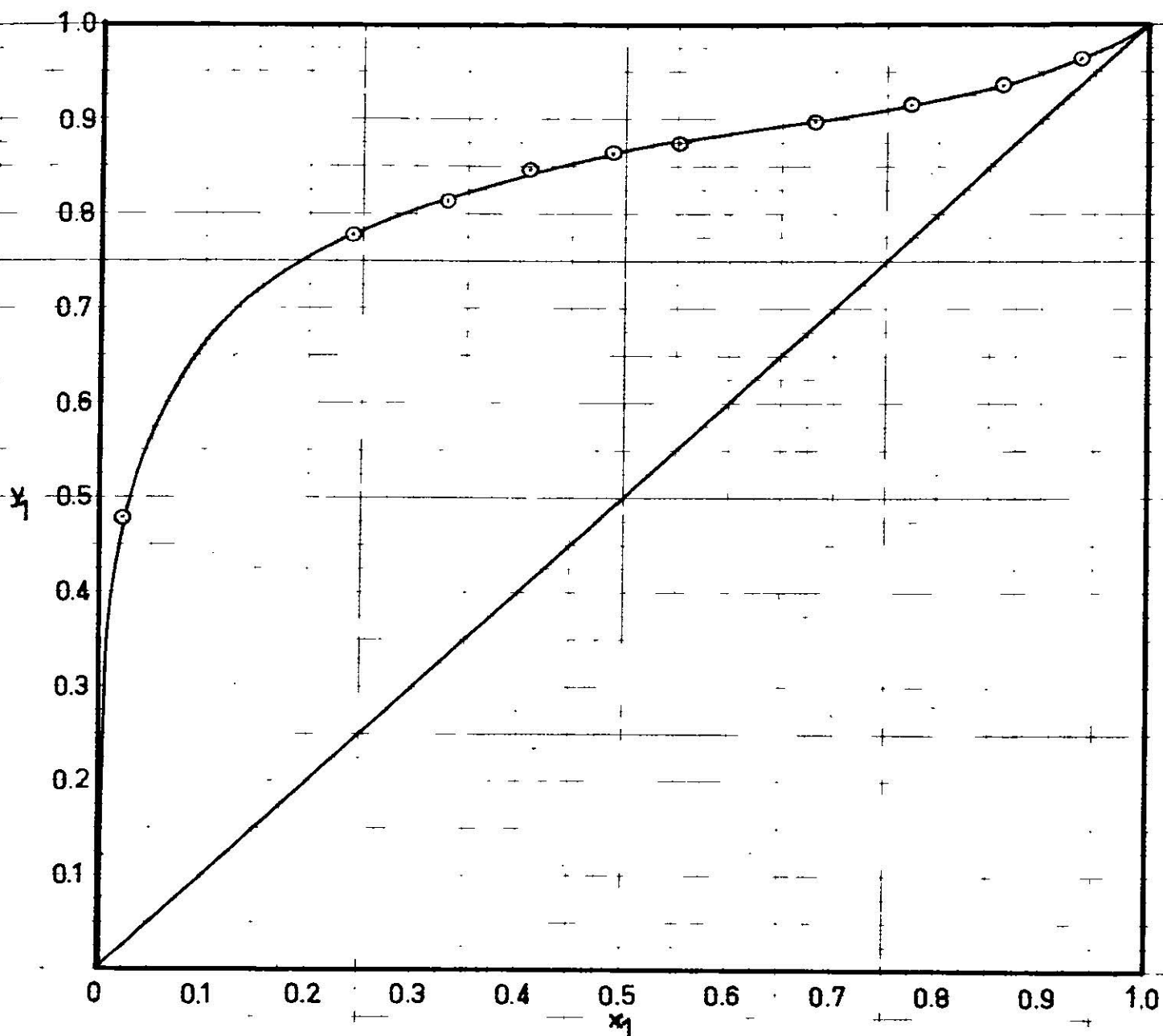
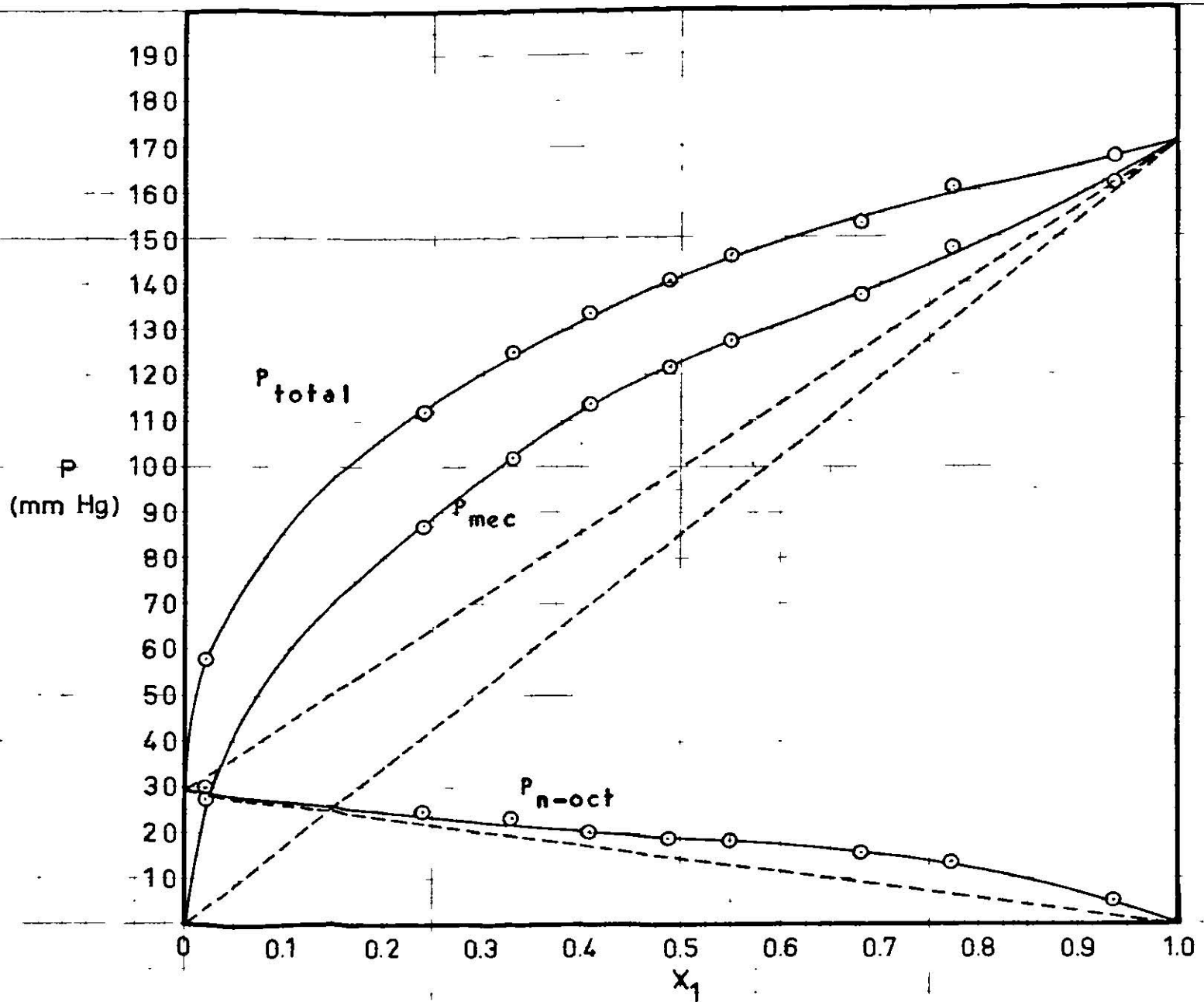


FIG. 5.- SISTEMA METIL ETIL CETONA — n - OCTANO



FRACCION MOL DE METIL ETIL CETONA EN EL LIQUIDO  
 FIG. 6

## VII.- EVALUACION DE LOS RESULTADOS.

### a) Cálculo de los coeficientes de actividad.

En la determinación de los coeficientes de actividad se usó la ec.(19), que incluye la corrección del segundo coeficiente virtual. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla IV, y la Gráfica de  $\log \gamma^i$  Vs. composición se muestra en la Fig. 7.

TABLA IV.- COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA MEZCLAS DE METIL-ETIL-CETONA N-OCTANO A 38.8°C.

Nº.	$x_1$	$y_1$	$\gamma^1$	$\gamma^2$
1	0.9560	0.96500	1.01290	3.12846
2	0.8620	0.93600	0.98776	2.43920
3	0.7730	0.91500	1.11774	2.05895
4	0.6805	0.89650	1.18219	1.69273
5	0.5500	0.87200	1.35760	1.41830
6	0.4876	0.86400	1.46010	1.27360
7	0.4030	0.84909	1.63690	1.15350
8	0.3300	0.81400	1.81400	1.09400
9	0.2400	0.77800	2.16550	1.05450
10	0.0220	0.47700	7.37560	1.05930
11	0.0040	0.22000	11.61290	0.96286

N°.	$\gamma_1$ corr.	$\gamma_2$ corr.	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$
1	1.0130	3.0690	.005629	.4870035
2	0.9° 18	2.3970	- .007951	.3797310
3	1.1185	2.0220	.048622	.3057060
4	1.1840	1.6640	.073204	.2211230
5	1.3600	1.3637	.133500	.1347410
6	1.4 30	1.2540	.165279	.09° 3300
7	1.6440	1.1540	.215° 63	.0620000
8	1.° 1 0	1.0940	.258637	.0390000
9	2.1656	1.0550	.335519	.0230000
10	7.4240	1.0548	.870605	.0232890
11	11.6129	0.9619	1.063890	- .0168370

b) Cálculo de la Energía Libre en Exceso.

La ecuación 34 permite el cálculo de la energía libre en exceso para el sistema estudiado. Los resultados de los cálculos se reportan en la Tabla V, y la Gráfica de  $\Delta F_{ex}$  Vs. composición en la Figura 8.

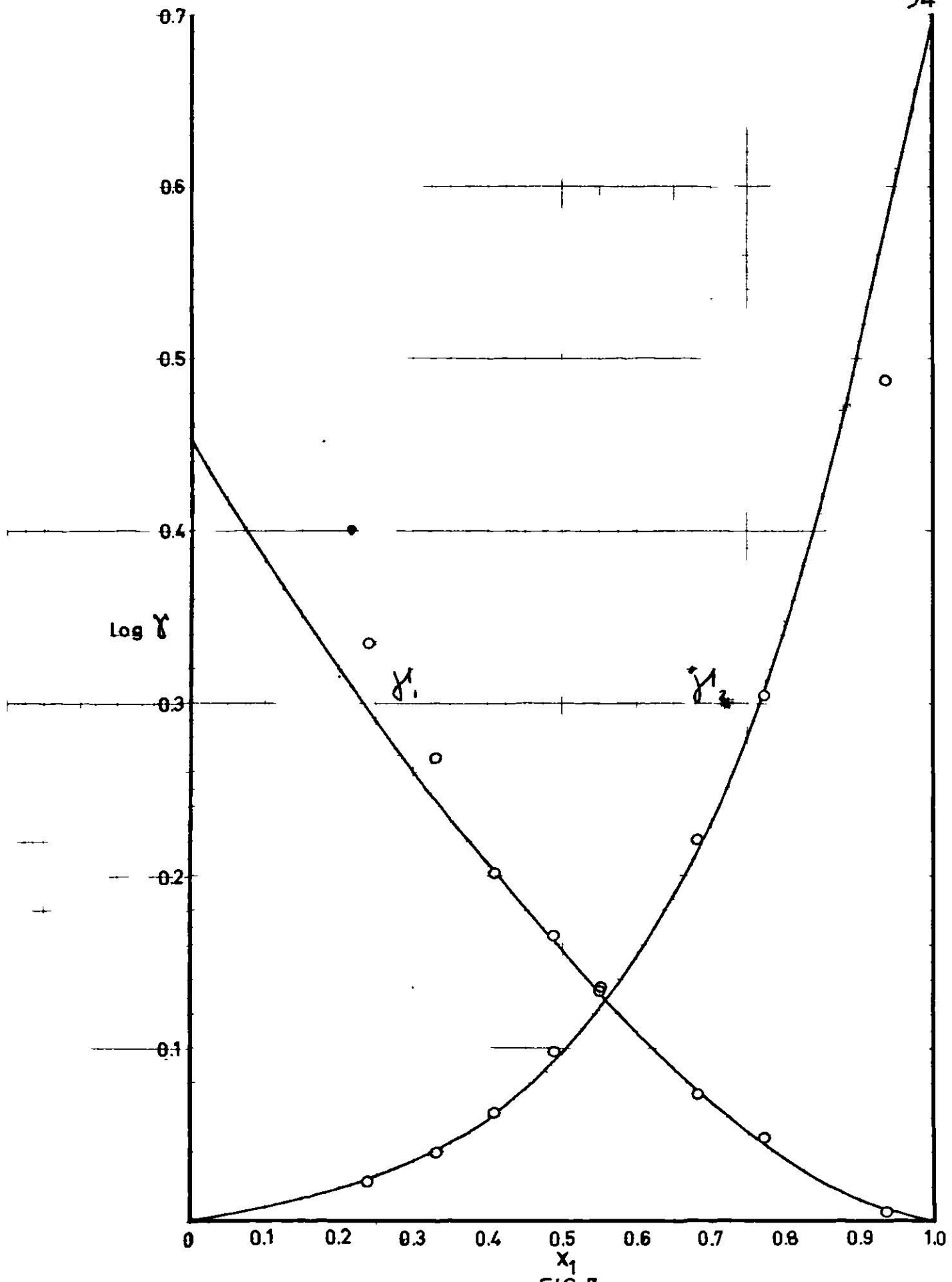


FIG. 7



TARLA V.- ENERGIA LIBRE E EXCESO PARA EL SISTEMA  
 METIL-ETIL-CETONA N-OCTANO A 39.9°C.

$x_1$	$x_2$	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	$\Delta F_{ex.} (\text{cal./g-mol})$
0.1	0.9	0.879585	0.0115129	60.920
0.2	0.8	0.726924	0.0406175	110.214
0.3	0.7	0.675578	0.0935336	148.218
0.4	0.6	0.493541	0.1425750	172.846
0.5	0.5	0.373017	0.2256920	195.482
0.6	0.4	0.264566	0.345370	193.957
0.7	0.3	0.178910	0.5257090	175.317
0.8	0.2	0.092459	0.8024510	145.291
0.9	0.1	0.026925	1.1661500	87.214

Los valores para los coeficientes de actividad que corresponden a las fracciones mol indicadas se tomaron de la Figura 7.

c) Ejemplo de los cálculos.

La corrida # 7 se usa para ejemplificar los cálculos.

Datos directos:

$$p_0^{30} (\text{liq}) = 1.33522$$

$$p_0^{30} (\text{vap.}) = 1.37676$$

$$\text{Presión total} = 133.5 \text{ mm. de Hg.}$$

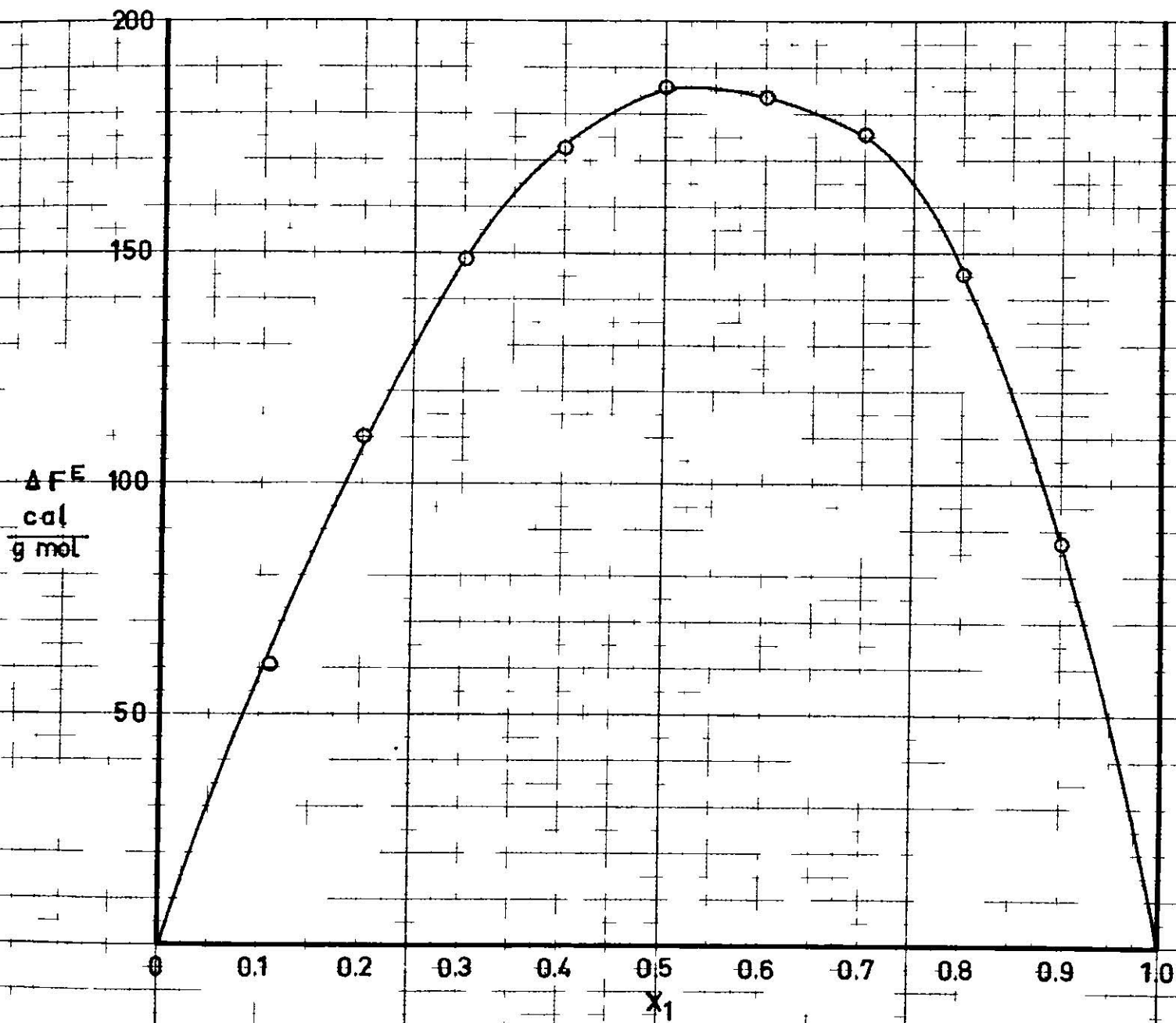


FIG. 8

De la gráfica # 2 se obtienen las composiciones que corresponden a los índices de refracción:

$$x_1 = 0.408$$

$$x_2 = 0.592$$

$$y_1 = 0.94809$$

$$y_2 = 0.1511$$

Las presiones de vapor de los componentes puros se obtienen de las ecuaciones dadas en la literatura (3) :

$$\text{Metil-etil-cetona} \quad \log P_1^{\circ} = 6.97421 - \frac{1209.6}{216 + 38.8}$$

$$\text{Por lo tanto: } P_1^{\circ} = 168.6396 \text{ mm.de Hg.}$$

$$\text{n-Octano} \quad \log P_2^{\circ} = 6.92374 - \frac{1355.126}{209.517 + 38.8}$$

$$\text{Por lo tanto: } P_2^{\circ} = 29.2750 \text{ mm.de Hg.}$$

Los coeficientes de actividad sin corregir se calcularon con la ecuación:

$$\gamma_1 = \frac{P_1 y_1}{P_1^{\circ} x_1}$$

$$\gamma_1 = \frac{(133.51)(0.94809)}{(168.639)(0.408)} = 1.63690$$

$$\gamma_2 = \frac{(133.51)(0.1511)}{(29.275)(0.592)} = 1.15350$$

Los segundos coeficientes viriales se calcularon con la ecuación

ción 20:

$$B_1 = \frac{9}{128} \frac{162.36(111533)}{131570} - \frac{6(1533)^2}{(1311.8)^2} = -1.223996 \frac{\text{Its. mm. Hg}}{\text{g-mol}}$$

$$B_2 = \frac{9}{128} \frac{62.361 \times 569.2}{19,726} - \frac{6(1569.2)^2}{(1311.8)^2} = -2.531695 \frac{\text{Its. mm. Hg}}{\text{g-mol}}$$

Las densidades a  $37.8^\circ\text{C}$  se calcularon con la ecuación dada en la literatura (7)

Para metil-etil-cetona:

$$\rho^{\frac{20.8}{4}} = 0.82551 - (1.022)(10^{-3})(37.8) - (7.274)(10^{-6})(37.8)^2$$

$$\rho^{\frac{30.8}{4}} = 0.7354439 \text{ g/cm}^3$$

Para n-Cetano:

$$\rho^{\frac{20.8}{4}} = 0.71848 - (7.8239)(10^{-3})(37.8) - (10.4459)(10^{-6})(37.8)^2$$

$$\rho^{\frac{30.8}{4}} = 0.6371939 \text{ g/cm}^3$$

Los volúmenes molares se calcularon con las densidades:

$$\text{Metil-etil-cetona } V_1 = \frac{72.174}{0.735443} = 91.8003 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$$

$$\text{n-Cetano } V_2 = \frac{111.22}{0.637193} = 166.2115 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$$

Por medio de la ecuación (19), usando un valor de  $C = 0.3137 \frac{\text{cal}}{(\text{cm}^3)(\text{mm. de H}_2\text{O})}$  se calcularon los valores de los coeficientes de actividad corregidos, que son:

$$\log \gamma_1^{\text{corr.}} = 0.21563$$

$$\log \gamma_2^{\text{corr.}} = 0.06200$$

### VIII.- C O N C L U S I O N E S .

El aparato funcionó correctamente, lo cual se comprobó por medio de la determinación de la presión de vapor del n-Cetano puro. Los resultados obtenidos fueron:

$P^{\circ}$ experimental	29.230	mm. de H <sub>g</sub>
a 23.9°C		
$P^{\circ}$ literatura (3)	29.275	mm. de H <sub>g</sub>

La consistencia termodinámica de los datos se comprobó mediante el método de Redlich y Kister (13).

Se recomienda estudiar el mismo sistema a otras temperaturas, para poder obtener la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura, lo cual permite el cálculo del calor de mezclado y de la composición de las fases en equilibrio a otras temperaturas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- ENEITT Y SALOMON : Trans Am. Inst. Chem Eng., 41, 371 - -  
(1951).
- 2.- FORCE, J. : "Chemical Engineering Thermodynamics" Mc Graw  
Hill Book Co., Nueva York, 1944.
- 3.- DREISACH, R. : "Physical Properties of Chemical Substances". The Low Chemical Co. Midland, Mich. 1953.
- 4.- FOWLER, R.T. Y S.C. LIM : J. Appl. Chem. 6, 74 (1956).
- 5.- FOWLER, R.T. Y G.S. CRRIS : J. Appl. Chem. 5, 266 (1955).
- 6.- CLASTONE, S. : "Textbook of Physical Chemistry" D. Van - -  
Nostrand Co., Nueva York, 1951.
- 7.- JASPER J. : "Laboratory Methods of Physical Chemistry" - -  
Houghton Mifflin Co., Nueva York, 1947.
- 8.- LAAR, J.J. VAN : Z. Physik Chem. 72, 723 (1910), 83, 599 - -  
(1913)
- 9.- LEWIS G. N. Y RANDALL M. "Thermodynamics and The free - -  
Energy of Chemical Substances. Mc Graw Hill book Co. -  
Nuew York. 1923.
- 10.- MARGULES, M. : Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl.  
104, 1243 (1905).
- 11.- CHAPER, D. Y R. CLURNT. : Ind. Eng. Chem. 32, 841 (194),  
36, 858 (1944); 37, 299 (1945)

- 12.- RE LIH O. Y A. KISTER. : Ind. Eng. Chem L7, 345 (1948).
- 13.- RE LIH O. Y A. KISTER. Y C. TURNI LIST. : Am. Inst. Chem. Eng. Symposium series No. 2. Pág. 49.
- 14.- ROBINSON Y CILLILAN . : "Elements of fractional Distillation" Mc Graw Hill Book Co, Nueva York, 1950.
- 15.- SAWLSHIRA, J. : J. Am. Chem. Soc. L7, 1493 (1918).
- 16.- SCATCHARD, G. Y C. RAYMOND. : J. Am. Chem. Soc. 60, 1275 (1938).
- 17.- S ATCHARD, G. Y W. J. HAMER. : J. Am. Chem. Soc. 57, 1805 (1935).
- 18.- TIMMERMANS, J. : "Physico-Chemical Constants of pure Organic Compounds" Elsevier Publ. Co, Nueva York, 1950.
- 19.- WIRTH, J.F.C. : "Disertación" Universidad de Heidelberg. - (1957).



