



EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA HEXAFLUOROBENCENO(1)-BENCENO(2)

Salvador Pérez Cárdenas

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Instituto Politécnico Nacional

aspcardenas@hotmail.com

Fabián David Martínez Valdés

Instituto Politécnico Nacional

fabianmar@hotmail.com

Adelina Rosas Mercado

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Instituto Politécnico Nacional

adealnitak@hotmail.com

Resumen

En los sistemas termodinámicos en equilibrio líquido-vapor (ELV) no ideales, suele presentarse el fenómeno de azeotropía, en que la concentración de las fases líquida y vapor en equilibrio son iguales y que puede manifestarse ya sea como sistemas con temperatura de ebullición máxima (o presión de vapor mínima) o bien, de temperatura de ebullición mínima (o presión de vapor máxima), siendo más abundantes los del primer tipo. Sin embargo, hay algunos sistemas, muy poco frecuentes, que presentan dos puntos azeótropos, uno de cada tipo. Un ejemplo de estos raros sistemas es el de soluciones en ELV de hexafluorobenceno y benceno. En este trabajo se ajustan los datos experimentales de los puntos azeótropos del sistema mencionado, a cierta temperatura constante citados en la literatura, al modelo de solución de Margules. Con los parámetros obtenidos para este modelo de solución, se calculan los datos para el ELV del mismo sistema, a presión constante, obteniéndose una gráfica consistente con lo esperado en lo relativo a las concentraciones de los puntos azeótropos en la condición isobárica, con respecto a los correspondientes en el caso isotérmico.

Palabras clave: azeótropo, isobárico, isotérmico, equilibrio líquido-vapor, modelo de solución, solución no ideal, parámetros de Margules.



Las mezclas de hexafluorobenceno (también llamado perfluorobenceno) y benceno, presentan un comportamiento poco usual: manifiestan un doble azeótropo. A una temperatura de 69.85 °C (343 K), las coordenadas de esos dos puntos azeótropos son: [1]

$$\text{Punto 1: } P^{\text{az}} = 557.4 \text{ mmHg, } x_1 = y_1 = 0.184$$

$$\text{Punto 2: } P^{\text{az}} = 534.8 \text{ mmHg, } x_1 = y_1 = 0.784$$

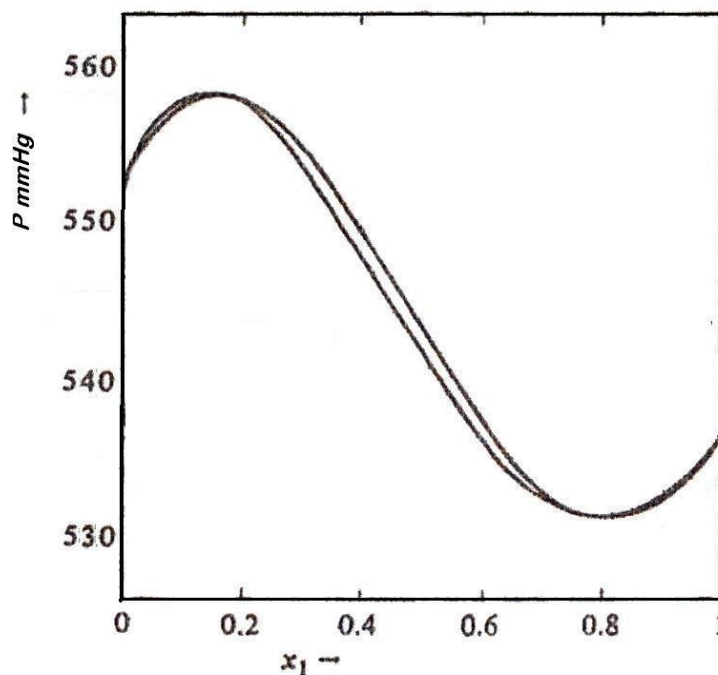


Fig. 1. hexafluorobenceno(1)-benceno(2) 343 K

Suponiendo que el sistema sigue, en fase líquida, el modelo de Margules, entonces pueden plantearse dos ecuaciones simultáneas con los datos de los puntos azeótropos y las presiones de saturación de los componentes involucrados.

Tabla 1. Constantes de Antoine de los componentes involucrados para presión en mmHg y temperatura en K:

Comp	A	B	C
1	16.1940	2827.53	-57.66
2	15.9008	2788.51	-52.36



A 343 K. las presiones de saturación son, entonces: 536.8 y 548.1 mmHg, respectivamente. La presión total de los dos azeótropos, como ya se indicó, son $P^{az} = 557.4$ mmHg, cuando $x_1 = 0.184$ y de 534.8 mmHg, cuando $x_1 = 0.784$.

El modelo de Margules establece que para un sistema líquido binario:

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12})]x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = [A_{21} + 2x_2(A_{12} - A_{21})]x_1^2$$

Y desde luego:

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^{sat} + \gamma_2 x_2 P_2^{sat}$$

Entonces puede planearse que, para el primer punto azeótropo:

$$557.4 = 98.679 \exp\{[A_{12} + 0.368(A_{21} - A_{12})] \times 0.6659\} + 447.25 \exp\{[A_{21} + 1.632(A_{12} - A_{21})] \times 0.03386\}$$

(A)

Para el segundo punto azeótropo:

$$534.8 = 420.459 \exp\{[A_{12} + 1.568(A_{21} - A_{12})] \times 0.0467\} + 118.39 \exp\{[A_{21} + 0.432(A_{12} - A_{21})] \times 0.6147\}$$

(B)

(A) y (B) forman un sistema de dos ecuaciones no lineales, simultáneas, con dos incógnitas. Resolviendo el sistema numéricamente:

$$A_{12} = 0.195 \text{ y } A_{21} = -0.112$$

Con estos valores de los parámetros de Margules, puede calcularse la presión total de las mezclas de hexafluorobenceno(1) y benceno(2) para todo el rango posible de composición líquida y las correspondientes composiciones de las mezclas vapor en equilibrio termodinámico con ellas, lo que da lugar a los datos registrados en la siguiente tabla:

Tabla2. Hexafluorobenceno (1)-benceno(2) a 343 K

X_1	γ_1	γ_2	P (mmHg)	Y_1
0.0	1.215	1.000	548.1	0.000
0.1	1.114	0.004	555.2	0.108
0.2	1.047	1.015	557.5	0.210
0.3	1.005	1.029	556.5	0.291
0.4	0.982	1.042	553.3	0.381
0.5	0.972	1.050	548.5	0.475
0.6	0.973	1.049	543.0	0.576
0.7	0.979	1.036	537.9	0.683
0.8	0.988	1.007	534.4	0.793
0.9	0.996	0.960	533.5	0.901
1.0	1.000	0.894	536.3	1.000



Al graficar estos datos resulta una figura como la presentada al inicio de este documento.

El mismo sistema hexafluorobenceno(1)-benceno(2), presenta doble azeótropo a 500 mmHg con las siguientes coordenadas:

$$\text{Punto 1: } T^{\text{az}} = 66.8^{\circ}\text{C} = 339.95 \text{ K; } x_1 = y_1 = 0.19$$

$$\text{Punto 2: } T^{\text{az}} = 68.1^{\circ}\text{C} = 341.25 \text{ K; } x_1 = y_1 = 0.79$$

Usando los valores de los parámetros A_{12} y A_{21} , encontrados anteriormente en el modelo de solución de Margules, se tendrá que:

$$P = 500 \text{ mmHg} = \gamma_1 x_1 P(T)_1^{\text{sat}} + \gamma_2 x_2 P(T)_2^{\text{sat}}$$

Habrá que suponer valores de x_1 , calcular γ_1 y γ_2 y resolver para T; lo anterior conduce a los resultados registrados en la siguiente tabla:

Tabla3. Hexafluorobenceno (1)-benceno(2) a 500 mmHg

X_1	γ_1	γ_2	T (K)	Y_1
0.0	1.215	1.000	340.2	0.000
0.1	1.114	0.004	339.9	0.107
0.2	1.047	1.015	339.8	0.201
0.3	1.005	1.029	339.8	0.289
0.4	0.982	1.042	340.0	0.380
0.5	0.972	1.050	340.3	0.474
0.6	0.973	1.049	340.6	0.575
0.7	0.979	1.036	340.9	0.683
0.8	0.988	1.007	341.1	0.793
0.9	0.996	0.960	341.1	0.901
1.0	1.000	0.894	341.0	1.000

Donde se han incluido los correspondientes valores de composición de la fase vapor, calculados mediante:

$$y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 P(T)_1^{\text{sat}}}{P}$$

Los datos anteriores corresponden con los registrados en la siguiente gráfica, obtenida de la literatura citada: [2]

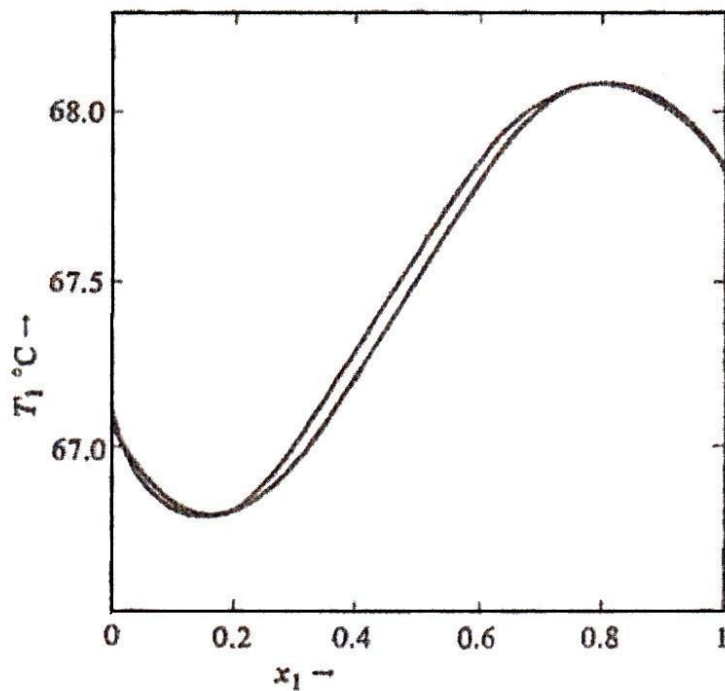


Fig. 2. Hexafluorobenceno (1)-benceno(2) a 500 mmHg

Bibliografía:

1. Sierra Cuartas, C.E. (2020). Guía de perplejos para un curso sobre termodinámica de soluciones. Recuperado mayo de 2020. bdigital.unal.edu.co/43122/1/71631267.20072.pdf
2. Stanley Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers. USA. 1985. p. 226.