

Trabajo Práctico: EQUILIBRIO FÍSICO DE SUSTANCIAS PURAS: MEDICIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR

OBJETIVOS

Análisis del comportamiento $P(T)$ en el equilibrio de fases de cuerpo puro. Estudio del equilibrio líquido-vapor de compuestos puros.

CONCEPTOS BÁSICOS

Consideremos un sistema cerrado bifásico monocomponente en equilibrio termodinámico (nótese que no se hace referencia al estado de agregación de las fases):

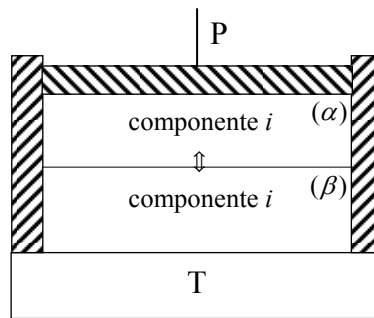


Figura 1.

Esta condición de equilibrio en el sistema $(\alpha + \beta)$ se satisface cuando se cumplen los siguientes requisitos,

$$T^\alpha = T^\beta = T \quad (1-a)$$

$$P^\alpha = P^\beta = P \quad (1-b)$$

$$g_i^{\circ\alpha}(T, P) = g_i^{\circ\beta}(T, P) \quad (1-c)$$

Donde (1-c) representa la condición de equilibrio de fases. Esta condición de equilibrio es totalmente independiente de la extensividad del sistema por lo que solo se requiere que ambas fases se encuentren presentes en cualquier proporción.

Diferenciando la ecuación (1-c) se obtiene,

$$dg_i^{\circ k} = \left. \frac{\partial g_i^{\circ k}}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial g_i^{\circ k}}{\partial P} \right|_T dP = -s_i^{\circ k} dT + v_i^{\circ k} dP \quad k = \alpha, \beta \quad (2)$$

Desarrollando (2) para $k = \alpha, \beta$ y reemplazando en (1) y operando se arriba a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_i^{\circ\beta} - s_i^{\circ\alpha}}{v_i^{\circ\beta} - v_i^{\circ\alpha}} = \frac{h_i^{\circ\beta} - h_i^{\circ\alpha}}{T(v_i^{\circ\beta} - v_i^{\circ\alpha})} \quad (3)$$

la cual es conocida como **Ecuación de Clapeyron**. Se hace notar que la misma es aplicable a cualquier equilibrio de fases de cuerpo puro (Líquido-vapor, sólido-líquido o sólido-vapor).

En el caso particular de este Trabajo Práctico, para el equilibrio líquido-vapor de un compuesto puro donde $P = P_i^{\circ}(T)$, la ecuación (3) queda expresada como,

$$\frac{dP_i^{\circ}}{dT} = \frac{s_i^{\circ v} - s_i^{\circ l}}{v_i^{\circ v} - v_i^{\circ l}} = \frac{h_i^{\circ v} - h_i^{\circ l}}{T(v_i^{\circ v} - v_i^{\circ l})} \quad (4)$$

Expresión que puede desarrollarse en una forma aproximada, aunque muy útil, si se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

i) Ser aplicada lejos del punto crítico. En tal caso se puede aceptar como una aproximación válida que,

$$v_i^{\circ v} \gg v_i^{\circ l} \quad (5)$$

ii) Si bien en la región de vapor saturado el comportamiento de un gas real difiere del gas ideal (recordar que la ecuación de los gases ideales no pueden describir la condensación de un gas), si la presión no es muy alta podemos en una primera aproximación aceptar que,

$$v_i^{\circ v} \cong \frac{RT}{P} \quad (6)$$

Estas dos aproximaciones permiten rescribir la ecuación (4) como,

$$\frac{dP_i^{\circ}}{P_i^{\circ}} \cong \frac{\lambda_i^v}{RT^2} dT \quad (7)$$

La cual se conoce como **Ecuación de Clausius-Clapeyron**. Esta brinda una relación funcional fácilmente integrable entre la temperatura y la presión de saturación (o presión de vapor) para el equilibrio líquido-vapor (con similares consideraciones es aplicable al equilibrio sólido-vapor).

Las ecuaciones de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron son herramientas que permiten evaluar en forma crítica los resultados de dependencias experimentales $P_i^{\circ}(T)$, generar ecuaciones de correlación semiempíricas, estimar propiedades, etc.

TECNICA EXPERIMENTAL

El equipo que se utilizará para la determinación de la presión de vapor se representa en la Figura 1. Éste consta básicamente de un isoteniscope (6) (detalle en Figura 2), un baño termostatzado (12), un manómetro de mercurio (8), un sistema de vacío e ingreso de aire seco. La sustancia cuya presión de vapor se desea medir se coloca en el balón del isoteniscope (c) (Figura 2). Para eliminar el aire del sistema, que introduce errores en las mediciones, se hace vacío controlado en el isoteniscope a través de (a) y en las otras ramas, incluido el manómetro (b), de manera que la disminución de la presión extraiga todo tipo de gases (en fase gas y disueltos en fase líquida).

Luego de realizar el vacío, se inclina el equipo y se hace pasar líquido desde (c) hasta (b), de modo de formar un sello de líquido en (b) de aproximadamente 3 cm. Posteriormente se sumerge el isoteniscope en un baño termostatzado (12), con lo cual ambas ramas en el tubo (b) se desequilibran.

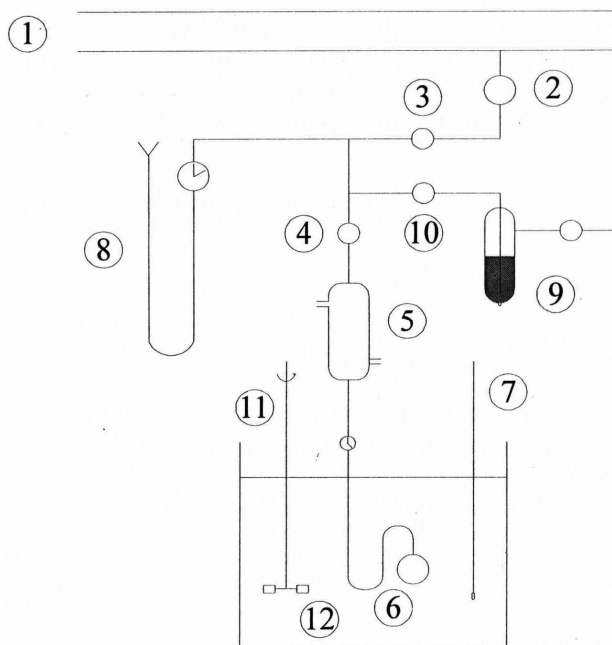


Figura 1. Esquema del equipo a utilizar.

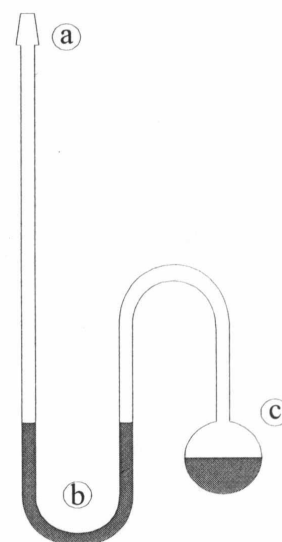


Figura 2. Isoteniscope.

1. Distribuidor de vacío central.
2. Válvula, conecta a vacío central.
3. Válvula.
4. Válvula.
5. Condensador.
6. Isoteniscope.
7. Termómetro.
8. Manómetro de mercurio.
9. Desecador de aire.
10. Válvula para ingreso de aire.
11. Agitador.
12. Baño termostatzado.

Una vez que la temperatura se estabiliza, se equilibran las ramas del tubo (b), de modo de asegurar que la presión en (c) sea la misma que se mide en el manómetro de mercurio (8). Las ramas se equilibran haciendo ingresar aire seco al sistema a través de la válvula de ingreso de aire (10). Una vez logrado esto, se mide la presión de vapor en el manómetro de mercurio (8).

Aunque se haya hecho entrar aire en el equipo en la zona (a) debe cuidarse muy especialmente que el aire no ingrese a (c); esto es lo que asegura que el manómetro mida la presión de vapor de la sustancia pura.

La temperatura se mide con un termómetro y puede variarse mediante el uso de un baño termostatzado.

TRATAMIENTO DE DATOS

Una vez obtenidos las presiones para diferentes temperaturas, se construye la curva de saturación para el equilibrio líquido-vapor (presión en función de la temperatura de saturación), sobre la que pueden descartarse los puntos erráticos o dudosos. De aquí la importancia de poder tomar muchos puntos experimentales para luego poder hacer análisis confiables.

Luego se utilizará la ecuación (7), para evaluar el λ^v a partir de los datos experimentales (se verificará si se satisface el requisito (i)). La ecuación (7) ofrece distintas alternativas de integración, de acuerdo al grado de desarrollo de la dependencia $\lambda^v(T)$ que se utilice.

1. $\lambda^v = cte$

Recordando la expresión (7):

$$d \ln P_i^o = \frac{\lambda_i^v}{R} d\left(-\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

e integrando esta expresión entre T_0 y T (cuyas presiones de vapor son, respectivamente, P_0 y P), se tiene que:

$$\ln \frac{P_i^o(T)}{P_i^o(T_0)} = \frac{\lambda_i^v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

La ecuación (9) tiene la forma:

$$\ln P = a + b \frac{1}{T} \quad (10)$$

Mediante la regresión de datos experimentales, obtener los coeficientes a y b de la expresión (10) y verificar la utilidad de dicha expresión para interpolar valores de presión y temperatura de saturación. Calcular el calor latente de la acetona y metanol, a partir de estos parámetros, para una presión de 1 atm.

2. $\lambda^v = f(T)$

Para gases perfectos y líquidos incompresibles, puede demostrarse que:

$$\frac{d\lambda^v}{dT} = cp^v - cp^l \quad (11)$$

luego:

$$\lambda_{(T)}^v = \lambda_{(T_0)}^v + \int_{T_0}^T (cp^v - cp^l) dT \quad (12)$$

De aquí pueden presentarse distintas alternativas de integración:

- 2-a) $cp^v - cp^l = cte$:

$$\lambda_{(T)}^v = \lambda_{(T_0)}^v + (cp^v - cp^l)(T - T_0) \quad (13)$$

que es de la forma:

$$\lambda_{(T)}^v = a' + b'T \quad (14)$$

reemplazando en la ecuación (7), se tendrá una función del tipo:

$$\ln P = A + B \frac{1}{T} + C \ln T \quad (15)$$

A partir de los datos experimentales, pueden obtenerse los coeficientes A , B y C de la expresión (15), verificar la utilidad de dicha expresión para interpolar valores de presión y temperatura de saturación. De igual forma que en el caso anterior, calcular el calor latente de la acetona y metanol para la presión de 1 atm.

- 2-b) $cp^v - cp^l = a'' + b''T$:

Reemplazando en la ecuación (12), integrando y luego reemplazando el calor latente por la funcionalidad con la temperatura correspondiente en la ecuación (7), se arriba a una expresión del tipo:

$$\ln P = A' + B'' \frac{1}{T} + C' \ln T + D' T \quad (16)$$

Se deja para el alumno encontrar la relación entre los coeficientes a , b , A , B , C , A' , B' , C' y D' y las variables termodinámicas analizadas (y sus derivadas).

Para completar el análisis de los datos experimentales, se pueden comparar éstos, así como los valores que proveen las ecuaciones (10), (15) y (16), con los datos que brinda la bibliografía, para las sustancias estudiadas en el trabajo práctico.

CUESTIONARIO

Preguntas prácticas:

1. Enumere las posibles causas de error involucradas en el trabajo práctico y cómo podría eliminarlos o reducirlos.
2. Dibuje cualitativamente en una gráfica $T-h$ el equilibrio líquido vapor para las tres integraciones realizadas en el presente trabajo práctico.
3. ¿Qué ventaja principal presenta los compuestos puros analizados en el Trabajo Práctico frente a otras sustancias, como por ejemplo el agua? ¿Cuál es la variable independiente y cuál/es es la dependiente en el sistema? ¿Qué ecuación las vincula?
4. ¿Para qué se hace vacío en el sistema?

Preguntas teóricas:

- 1- A partir de la condición de equilibrio entre fases para una sustancia pura, desarrollar la ecuación de Clausius Clapeyron.
- 2- Considerando que λ^v es función de la temperatura, obtener las expresiones de las constantes en las ecuaciones (15) y (16).
- 3- Enumerar las posibles causas de error cometidas en las mediciones realizadas.
- 4- Determinar si en el equilibrio sólido-vapor es posible que se verifique $\frac{dP}{dT} < 0$.
- 5- La ecuación (11) es válida cuando el gas presenta comportamiento perfecto y el líquido es incompresible. Derive la expresión correspondiente al caso en que no se verifiquen ambas condiciones.

Ana Tarditi
Francisco J. Passamonti
José Luis Fernandez
Abel C. Chialvo

Mayo / 2023