
Determinación de la Entalpía de Vaporización de Agua y Etanol

Integrantes: Manuel Alejandro Valcarcel, Cristian David Quintero, Juliana Quiroga Vargas

Profesor: Juan Camilo Cely Garzon.

OBJETIVO GENERAL

La determinación experimental de la presión de vapor mediante el método de punto de ebullición para el etanol azeotrópico y agua con el modelo de Antoine y la ecuación de Clausius – Clapeyron usando un ajuste de mínimos cuadrados.

OBJETIVO ESPECÍFICO

- Determinar las presiones de vapor a diferentes temperaturas en un rango de 160 – 560 mmHg para etanol (99.6% p/p) y agua mediante el método de punto de ebullición.
- Calcular las constantes de Antoine para las dos sustancias realizando un ajuste de mínimos cuadrados con los datos experimentales obtenidos y compararlas con aquellas de la literatura.
- Estimar indirectamente el calor de vaporización de las sustancias usando la ecuación de Clausius-Clapeyron a partir del comportamiento experimental del equilibrio Líquido-Vapor.

MARCO TEÓRICO

Reglas de las fases de Gibbs

Para un sistema en equilibrio con múltiples fases, el número de fases (F) en un sistema más el número de grados de libertad (P) del sistema siempre es igual al número de componentes (C) más dos (2) (Smith et al., 2018). Es decir:

$$F + P = C + 2$$

Presión de vapor.

Al someter un líquido puro a presión de vacío en un recipiente cerrado, sus moléculas entrarán a la fase gaseosa utilizando calor latente hasta que el sistema llega a un equilibrio líquido-vapor, en el cual la fase gaseosa de la sustancia dentro del recipiente ejerce un valor determinado de presión denominado presión de vapor. La magnitud de esta presión depende de la sustancia y de su temperatura, a mayor temperatura se presenta mayor presión de vapor.

La presión de vapor y su incremento con la temperatura son consecuencia de la distribución de energía de Maxwell-Boltzmann, pues esta muestra que incluso a bajas temperaturas, existe una fracción de moléculas cuya energía supera la energía de cohesión del líquido; además, la energía incrementa rápidamente con el aumento de temperatura (Castellan, 1983).

Si la presión de un líquido se mantiene constante durante el calentamiento de este, el líquido alcanzará una temperatura a la cual la presión de vapor iguala la presión externa, en este punto se dará un burbujeo que indica la vaporización del líquido. A esta temperatura se le denomina temperatura de ebullición (Garland et al., 2009).

Criterio de equilibrio de fases.

Un sistema en equilibrio es aquel sistema en el cual todos los potenciales (potencial térmico, mecánico y químico) están balanceados, y por lo tanto no hay fuerzas impulsoras que generen cambios netos en el sistema.

Para que exista equilibrio térmico y mecánico, la temperatura y la presión deben ser uniformes a través de todo el sistema. Para la evaluación del equilibrio químico se usa la propiedad intensiva μ conocida como potencial químico, la cual también debe tener un valor uniforme a lo largo del sistema. Para una sustancia pura en equilibrio entre fase α y β este criterio se expresa de la siguiente manera, en donde G hace referencia a la energía libre de Gibbs:

$$\mu = G^\alpha = G^\beta$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron.

Durante el equilibrio que existe entre fases se incumple la igualdad de las energías de Gibbs en ambas fases, por lo que resulta:

$$\begin{aligned} dG^\alpha &= dG^\beta \\ V^\alpha dP^{sat} - S^\alpha dT &= V^\beta dP^{sat} - S^\beta dT \\ \frac{dP^{sat}}{dT} &= \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

Sabiendo que $\Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta}$ y asumiendo comportamiento ideal del volumen (esto es que el volumen del líquido saturado es mucho menor al volumen del vapor saturado correspondiente) se tiene que, podemos hacer que $\Delta V = RT/P^{sat}$, obteniendo de tal manera:

$$\begin{aligned} \frac{dP^{sat}}{P} &= \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{RT^2} dT \\ \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) &= -\frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \end{aligned}$$

Asumiendo $\Delta H^{\alpha\beta}$ constante durante un intervalo de temperatura pequeño, la ecuación de Clausius-Clapeyron se asemeja a la de una línea recta:

$$\ln(P^{sat}) = -\frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + C$$

Con ello podemos en base a la ecuación de Antoine obtener la entalpía de vaporización

REACTIVOS

- Agua destilada
- Etanol (99.6 % p/p)

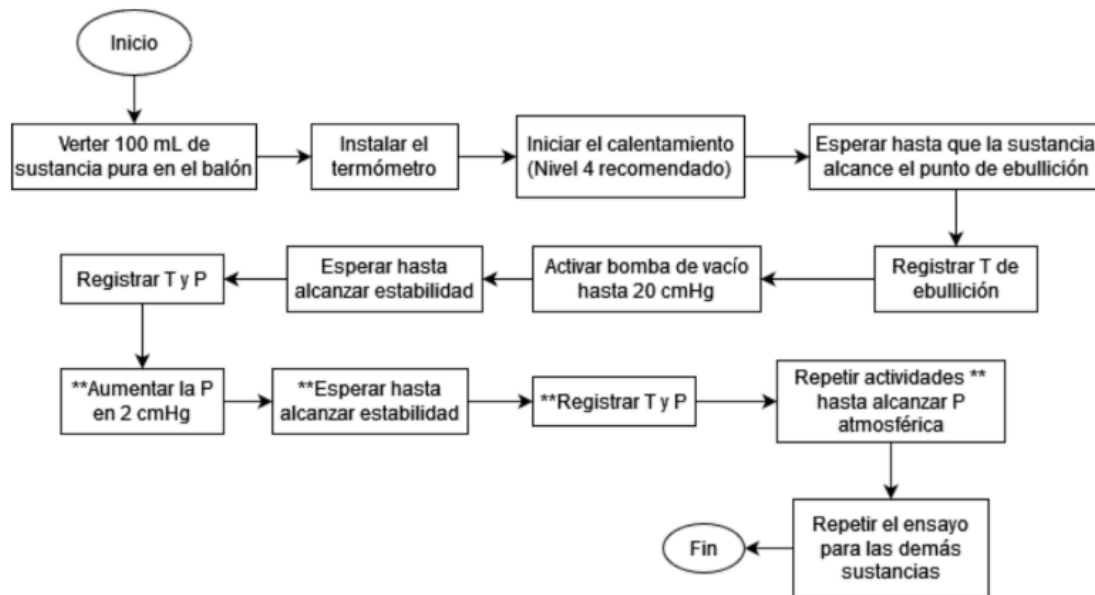
EQUIPO PRINCIPAL, OTROS EQUIPOS Y MATERIALES

Equipo para la medición de presión de vapor.

Software de análisis de datos (excel)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de la práctica se usará la siguiente metodología:



***Figura 1:** Diagrama de flujo del procedimiento experimental*

PLAN DE TRABAJO

1. Verificar que el termopozo se encuentre lleno de aceite y que la trampa para líquido esté vacía.
2. Retirar el tapón de la boca izquierda del matraz de tres bocas e introducir la solución hasta asegurarse que esta se encuentre en contacto con el termopozo.
3. Conectar al tomacorriente el control de temperatura y ubicarlo en el número 7.
4. Encender la bomba usando el botón que se encuentra en la parte posterior del equipo.
5. Girar la válvula de presión de vacío (color negro) hacia la derecha hasta observar que en el tubo derecho del manómetro de tubo en U alcance un valor de 18.
6. Una vez se observa que la sustancia se encuentra cerca de su punto de ebullición, se debe disminuir la potencia de calentamiento hasta el número 4 o 5 en el control de temperatura.
7. Cuando la sustancia alcance el punto de ebullición, se debe verificar en el termómetro que la temperatura se encuentre estable.
8. Se registra el dato de la temperatura de saturación a la presión de vacío registrada en el manómetro.
9. Para realizar la repetición, se gira la válvula hacia la izquierda para disminuir en 2 unidades la presión de vapor. Se observará que la temperatura empieza a aumentar.

10. Repetir el procedimiento descrito a partir del literal 7 hasta alcanzar la presión atmosférica.

1. FORMATO DE TOMA DE DATOS

La práctica nos muestra la presión de vapor a varias temperaturas de cada líquido y por medio de la ecuación de Antoine se puede calcular la presión de vapor que se tomará como valor teórico, por ende el modelo de obtención de datos será el siguiente:

Temperatura	P vapor experimental	P vapor Antoine	% error

***Tabla 1:** modelo para la toma de datos.*

- Se espera que al graficar la relación entre las presiones de vapor y la temperatura medida se comporte como la gráfica 1 y se asemejen a los valores calculados a partir de la ecuación de Antoine con las constantes mostradas en la tabla 2.

Compuesto	A	B	C	Rango de aplicación (°K)
Agua	4.57795	1221.423	-87.474	395.1 to 508.24
Etanol	4.92531	1432.526	-61.819	364.8 to 513.91

***Tabla 2.** Constantes de Antoine para las sustancias de trabajo (NIST 2024).*



Figura 2: curva de saturación de alcohol

- Se espera que al graficar el logaritmo natural de la presión de vapor respecto al inverso de la temperatura tenga una relación lineal en donde a partir de la pendiente se calculará la entalpía de vaporización como se muestra en la figura 2.

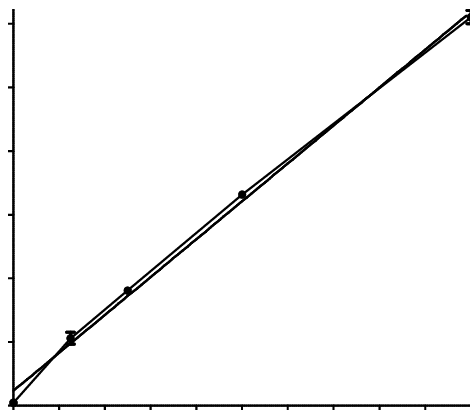


Figura 3. Curva para calcular la entalpía de vaporización

Se espera que el valor de entalpía de vaporización del etanol sea cercano a $18.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ que es el valor registrado a 1 atmósfera de presión, del mismo modo se espera que el valor calculado para el 2-propanol sea $18.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. MUESTRAS DE CÁLCULOS

1.1. Cálculo de la presión de vapor

La presión de vapor se calculará de la siguiente manera:

$$P_{\text{vapor}} + P_{\text{manómetro}} = P_{\text{atmosférica}}$$

$$P_{\text{vapor}} = P_{\text{atmosférica}} - P_{\text{manómetro}}$$

A partir de la ecuación de la estática de fluidos se reemplaza la presión del manómetro, sabiendo que la densidad del mercurio a las condiciones de operación es $13580 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$$P_{Vapor} = \rho * g * h$$

$$P_{Atmosférica} - P_{Manómetro} = \rho * g * h$$

$$P_{Vapor} = (101,325 - P_{Manómetro}) - \rho * g * h$$

$$P_{Vapor} = (101,325 - P_{Manómetro}) - 13580 \frac{kg}{m^3} * 9.8 \frac{m}{s^2} * \Delta h * \frac{1 kPa}{1000 Pa}$$

1.2. Calcular entalpía de vaporización

Para calcular la entalpía de vaporización de la sustancia se usará la siguiente ecuación

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Expresada de la siguiente manera puede convertirse en una relación lineal:

$$\ln (P_{Vapor}) = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C$$

Con esto al graficar el logaritmo natural de la presión de vapor en el eje Y y el inverso de la temperatura en el eje X, resulta una gráfica con tendencia lineal y la pendiente es la entalpía de vaporización sobre la constante de los gases, por lo cual al realizar una regresión lineal de los datos experimentales es posible calcular la entalpía de vaporización.

1.3 Cálculo de error

La fórmula para calcular el porcentaje de error relativo porcentual se muestra a continuación donde para esta práctica el valor calculado será la presión de vapor con la ecuación de Antoine y el valor real será el que marca el manómetro.

$$[(\text{valor calculado} - \text{valor real}) / \text{valor real}] * 100\%$$

Cálculo de costos

La práctica se realiza con los equipos mencionados a continuación, el esquema de cómo están ensamblados los equipos para esta práctica se muestra en la figura 3.

Los costos de operación de los equipos se encuentran a continuación

- Al alquiler del laboratorio no se encontró información sobre el costo para realizar esta práctica en el LIQ, es por esto que se plantea el valor de la práctica como si se compraran los equipos.
- Costo del personal, el laboratorista cobra un valor entre \$10.000-20.000 cada hora, como la práctica está pensada para 4 horas, el valor del laboratorista será un valor que oscila entre \$50.000 y \$80.000.
- Costo de servicios tales como el alquiler de dónde se va a realizar la práctica \$150.000

Los equipos utilizados para el montaje de esta práctica son:

Un condensador de reflujo total de bolas, una bomba de vacío, trampa de vacío, una termocupla, un manómetro de mercurio, controlador de potencia, manta de calentamiento, 2

válvulas y un matraz de 3 bocas. El precio de cada uno de los instrumentos se encuentra en la tabla 3, donde al final se evidencia la suma de todos estos valores que llamaremos costos de equipos.

Nota: las páginas donde se encontraron los valores del precio de los equipos, se encuentran en la bibliografía.

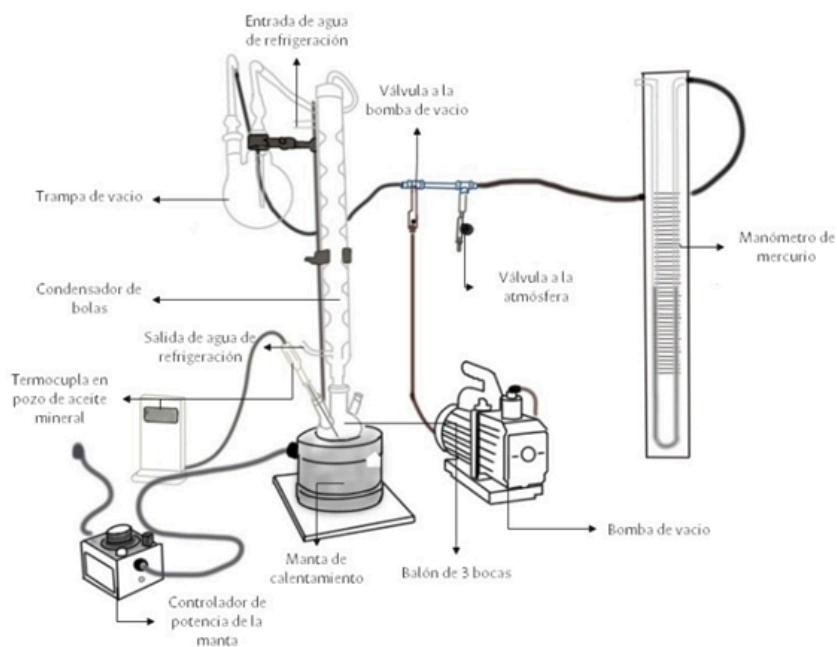


Figura 4. Montaje experimental.

Equipo	Marca/Referencia	Precio (COP)
Condensador de bolas	LABSCIENT	\$ 145.000
Bomba de vacío	homesprit	\$ 312.000
Trampa de vacío policarbonato	VTRA-01L-001	\$ 415.000
Termocupla tipo J		\$ 25.000
Manómetro de mercurio (15Kpa)		\$ 711.000
Controlador de potencia (50A)	EBSPC1-50-E	\$ 439.000
Manta de calentamiento eléctrica	Generic -OEM	\$ 454.000
Válvulas de Bola manija Palanca (2 unidades)	arco	\$ 64.000
Balón de 3 bocas	lassco	\$ 120.000
		\$ 2.685.000

Tabla 3: cálculo de costos de equipos

Costos de los reactivos

- \$ 17.000,00 Etanol 96% p/p 1L
- \$ 54.500,00 Agua destilada 5L

Bibliografía

- Almeida, R. N., Hartz, J. G. M., Costa, P. F., Rodrigues, A. E., Vargas, R. M. F., & Cassel, E. (2021). Permeability coefficients and vapour pressure determination for fragrance materials. *International Journal of Cosmetic Science*, 43(2). <https://doi.org/10.1111/ics.12686>
- Antoine, C. (1888). Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures. *Comptes Rendus Des Séances de l'Académie Des Sciences*, 107.
- Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry*. Addison Wesley. <https://books.google.com.co/books?id=Nv7vAAAAMAAJ>
- Garland, C. W., Nibler, J. W., & Shoemaker, D. . (2009). *Experiments in Physical Chemistry* (8th ed.). McGraw-Hill.
- Hao, Z., He, G., Tian, Q., Hua, J., & Cai, D. (2024). Direct measurements of the enthalpy of vaporization for R290 + R1216 and R1234ze(E) binary mixtures by differential scanning calorimetry. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 189. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2023.107203>
- Reactivos Química Meyer. (2017). *AGUA DESTILADA HDS-0345*. Reactivos Meyer. https://reactivosmeyer.com.mx/datos/pdf/reactivos/hds_0345.pdf
- Smith, J. M., Ness, H. C. Van, Abbot, M. M., & Swihart, M. T. . (2018). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics Eight Edition. In *McGraw-Hill Education*.
- Wu, X., Li, J., Fan, L., Zheng, D., & Dong, L. (2011). Vapor pressure measurement of Water+1,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate system. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(3). [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60008-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60008-6)

Costos:

- <https://lacasadelcientifico.com.co/producto/condensador-en-vidrio-300mm-bola-esmerilado-29-32-macho-y-hembra-2>
- https://articulo.mercadolibre.com.co/MCO-2363219582-bomba-de-filtracion-al-vacio-de-laboratorio-homesprit-para-l- JM#polycard_client=search-nordic&position=11&search_layout=stack&type=item&tracking_id=be0bddc3-7c19-4700-ad85-426f3f714c65
- <https://labbox.es/producto/trampa-de-vacio-de-policarbonato/>
- <https://es.aliexpress.com/i/1005007355665832.html>
- <https://electrificadoracapital.com/producto/controlador-de-potencia-50a-220vac>
- https://articulo.mercadolibre.com.co/MCO-2177873462-manta-termica-electrica-termoestatica-de-laboratorio- JM#polycard_client=search-nordic&position=1&search_layout=grid&type=item&tracking_id=23a08fb9-86b8-46e3-8c15-13eacad38009
- <https://helbertycia.com/producto/valvula-de-bola-manija-palanca-arco>
- <https://norquimicos.com.co/tienda/vidrieria/balon-fondo-redondo-3-bocas-con-esmerilado-29-32-glassco/>

