

Equilibrio líquido-vapor en sustancias puras

Gonzalo Bastos González

Técnicas experimentales II-Laboratorio de termodinámica

Índice

1. Objetivos e introducción teórica	2
2. Materiales y metodología	3
3. Resultados experimentales y tratamiento de datos	5
3.1. Etanol	5
3.2. Agua	6
3.3. Curvas de coexistencia	7
3.3.1. Etanol	8
3.3.2. Agua	9
3.4. Análisis estadístico	9
4. Conclusiones	10
5. Bibliografía	10
6. Anexo: Tablas de datos	11

1. Objetivos e introducción teórica

El objetivo de esta práctica es el estudio de un sistema monocomponente en una situación en la que la fase vapor y la fase líquida se encuentran en equilibrio. Para realizar un estudio más cuantitativo de nuestro sistema vamos a calcular el calor de vaporización, l^v , de la sustancia de estudio, en nuestro caso trabajaremos con agua y etanol etílico puro. Para todos los cálculos realizados nos basaremos en la ecuación de Clausius-Clapeyron, que nos permitirá caracterizar la curva de coexistencia entre ambas fases, apareciendo l^v como parámetro de ajuste en ella.

La curva de coexistencia que vamos a estudiar es la de presión frente a temperatura, la más habitual para estudiar los cambios de fase. En la siguiente figura podemos ver un ejemplo de diagrama $p - T$ que nos servirá como ejemplo para ilustrar la situación que vamos a estudiar:

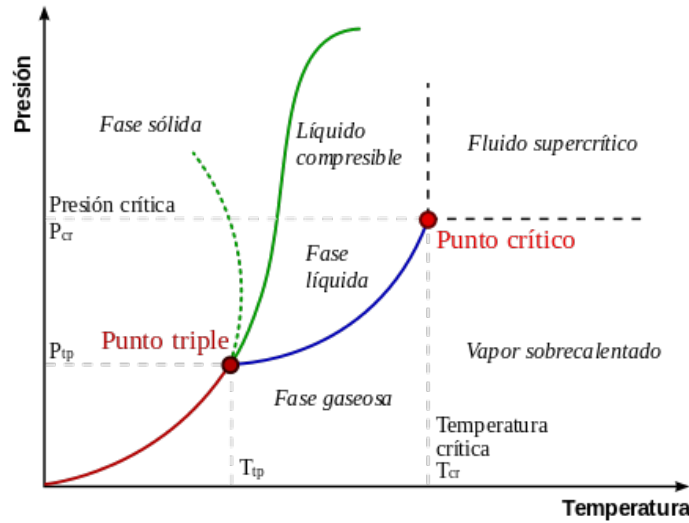


Figura 1: Diagrama $p - T$ de una sustancia arbitraria

En un diagrama $p - T$ la línea que separa dos fases α y β se denomina curva de coexistencia. La ecuación de Clausius-Clapeyron es especialmente útil para el estudio de estas curvas, ya que relaciona la pendiente de la curva en cada punto con magnitudes que caracterizan el cambio de fase desde un punto de vista macroscópico, como la variación de entalpía o de volumen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta v^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (1)$$

Donde $\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta}$ y $\Delta v^{\alpha \rightarrow \beta}$ son las variaciones de volumen molar y entalpía molar que experimenta el sistema en el cambio de fase isobárico e isotérmico de α a β . La curva que vamos a estudiar durante esta práctica es la de equilibrio entre la fase líquida y vapor, que tiene la característica de que $\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta} = l^v$, como vamos a demostrar a continuación partiendo del primer principio de la termodinámica:

$$h = u + pv \Rightarrow dh = dq - pdv + pdv + vdp = dq$$

$$\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta} = q \equiv l^v \quad (2)$$

Donde estamos trabajando siempre con magnitudes molares. Además de eso, debemos destacar que $dp = 0$ al estar trabajando en un cambio de estado, que se dan a presión y a temperatura constante.

Para obtener una expresión útil a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron debemos eliminar del todo las magnitudes extensivas, más difíciles de medir. En concreto, para eliminar el volumen vamos a realizar dos aproximaciones, que el volumen del líquido es despreciable frente al del gas ($v^{vap} \gg v^{liq}$) y que el gas se comporta como un gas ideal, para poder eliminar la dependencia del volumen en favor de la presión y la temperatura, magnitudes que vamos a poder medir en el laboratorio:

$$\Delta v^{l \rightarrow v} = v^v - v^l \simeq v^v \simeq \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l^v p}{RT^2} \quad (3)$$

Donde R es la constante de los gases ideales. Para obtener una expresión funcional para $p(T)$ con la que poder trabajar solo tenemos que integrar en ambas magnitudes:

$$\ln p = a - \frac{l^v}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

Donde a es la constante de integración, que podríamos determinar con un punto de referencia (p_0, T_0) . Esta es una primera aproximación a la relación entre la presión y la temperatura, con la que vamos a trabajar en el laboratorio, ya que nos permite realizar una regresión lineal a una recta del tipo $\ln p = a + b/T$ para conocer el valor de l^v a partir de la pendiente de la recta. Si aplicamos logaritmos a ambos lados podemos obtener una relación funcional $p(T)$:

$$p(T) = e^{a - l^v/RT} \quad (5)$$

No obstante, en el desarrollo matemático empleado para obtener $p(T)$ estamos aplicando una gran aproximación, que el calor de vaporización l^v no depende ni de la temperatura ni de la presión, algo que en última instancia no es cierto, pero es razonable si trabajamos a temperaturas suficientemente bajas. Una mejor aproximación es considerar que los calores específicos de las fases son constantes, se puede demostrar (Adkins, 1983) que admitir esta aproximación es equivalente a considerar que el calor latente varía de forma lineal con la temperatura de la forma $l^v = l_0 + aT$. Si consideramos esta expresión podemos obtener la siguiente expresión a partir de la integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln p = \frac{a}{R} \ln T - \frac{l_0}{R} \frac{1}{T} + c$$

$$p(T) = T^{a/R} e^{c - l_0/RT} \quad (6)$$

Donde c es la constante de integración, que al igual que antes se puede calcular con un punto de referencia (p_0, T_0) . Pese a esto, durante la práctica vamos a considerar l^v como constante por simplicidad, tomando como valor de referencia el valor tabulado a 1 *bar* para cada sustancia.

2. Materiales y metodología

Para el desarrollo de la práctica en el laboratorio contamos con dos cámaras de ebullición (1, 1'), con agua y etanol puro, donde estableceremos los respectivos equilibrios entre la fase líquida y vapor. Antes del comienzo de la práctica estas se le realizará un vacío a estas cámaras para evitar la presencia de presiones residuales que puedan afectar a los resultados, para ello se

conectará una bomba de vacío en las salidas (2, 2'). Las cámaras de ebullición cuentan con sus respectivos sensores de presión (3, 3'), unidos a un manómetro digital externo (4) para medir las presiones en el interior. Antes de la unión con el manómetro estos sensores deben pasar por un baño de agua fría (6) para que las altas temperaturas del interior de las cámaras no produzca daños en el manómetro. Además de eso cuentan con sus respectivas sondas (7, 7') conectadas unos medidores de temperatura digitales externos (8, 8') para medir la temperatura en el interior. Para calentar las cámaras de ebullición contamos con dos calefactores eléctricos (9) sobre los que se encuentran apoyadas las cámaras. En la siguiente figura podemos observar el montaje experimental empleado:



Figura 2: Montaje experimental

A continuación vamos a detallar el procedimiento experimental seguido en el laboratorio, que resulta ser el mismo trabajando con agua o con etanol:

1. Encendemos el calentador eléctrico de la sustancia con la que estemos trabajando y preparamos el manómetro para medir la presión en esa cámara, así como el medidor de temperatura.
2. Una vez el calentador esté encendido la temperatura y la presión en el interior de la cámara comenzarán a aumentar, en ese momento comenzaremos a tomar nuestras medidas de (p, T) cada vez que la temperatura aumente dos grados. Cuando la presión alcance los 5 bares desconectaremos el calefactor y finalizaremos la toma de medidas del calentamiento.
3. Tras un cierto tiempo la temperatura y la presión comenzarán a bajar. En este momento comenzaremos la segunda toma de medidas de (p, T) , que constituirán una muestra independiente a la primera. Cuando la temperatura alcance los $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ daremos por finalizada la toma de datos.
4. Repetimos la experiencia con la otra sustancia

Los datos medidos son de presión y temperatura, medidos ambos con medidores digitales de forma directa, por lo que su incertidumbre vendrá dada por la precisión experimental del aparato. En el caso de la presión decidimos dotarle algo más de incertidumbre por las fluctuaciones observadas durante la toma de medidas.

$$s(T) = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C} \quad s(p) = 0,005 \text{ bar} \quad (7)$$

3. Resultados experimentales y tratamiento de datos

Para el tratamiento de datos trabajaremos inicialmente con la ecuación 4, que nos permitirá ajustar los datos a una recta de regresión del tipo $\ln p = a + b/T$, como ya hemos mencionado antes. La pendiente de la recta de regresión será la que nos proporcione el valor de l^v de forma trivial. No obstante, antes de hacer la regresión tenemos que expresar nuestras medidas de la forma en que las vamos a emplear con sus respectivas incertidumbres. Los valores de $\ln p$ y $1/T$ empleados figurarán en la tabla de datos en el anexo. Sus incertidumbres se pueden obtener por propagación a partir de las siguientes expresiones:

$$s(\ln p) = \frac{s(p)}{p} \quad s(1/T) = \frac{s(T)}{T^2} \quad (8)$$

Una vez tengamos nuestras magnitudes expresadas correctamente podemos proceder a realizar las diferentes regresiones para cada una de las sustancias:

3.1. Etanol

Los resultados de los ajustes de $\ln p = a + b/T$ son los siguientes:

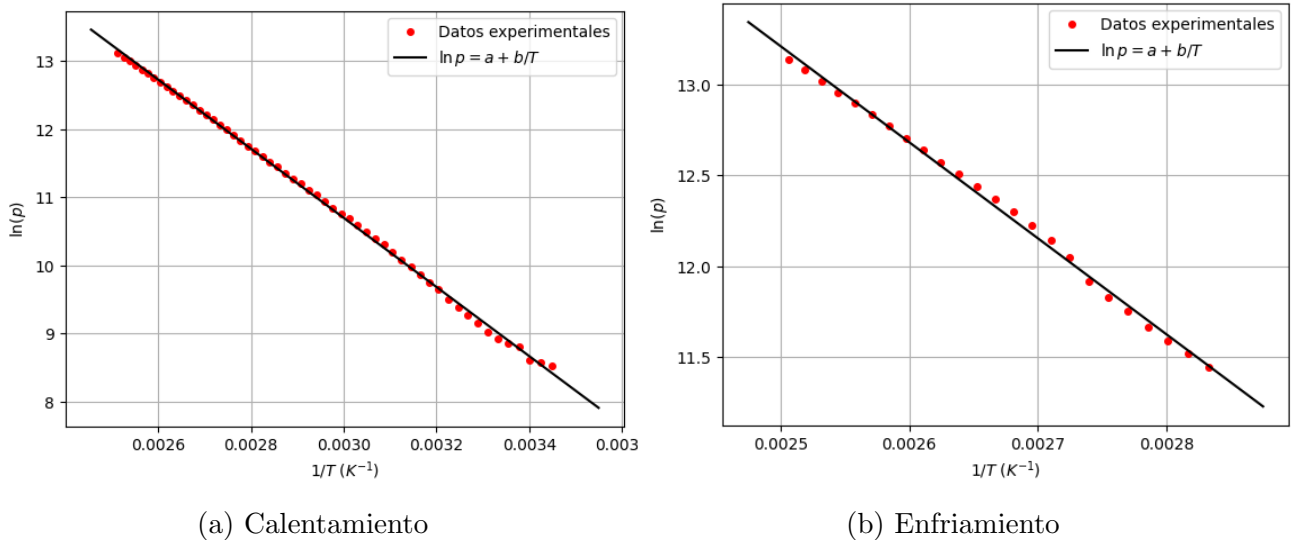


Figura 3: Datos experimentales y ajuste $\ln p = a + b/T$

A partir de los datos de las regresiones podemos calcular l^v de forma muy sencilla comparando la ecuación de la recta de regresión con la expresión obtenida a partir de la integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron (4):

	Calentamiento	Enfriamiento
a	25,898	26,40
b (K)	-5067	-5276
$s(a)$	0,056	0,17
$s(b)$ (K)	19	22
r	-0,9996	-0,998

Tabla 1: Datos de las regresiones de $\ln p$ frente a $1/T$ para el etanol

$$b = -\frac{l^v}{R} \Rightarrow l^v = -b \cdot R \quad s(l^v) = R \cdot s(b) \quad (9)$$

El resultado de l^v obtenido va a depender de las unidades empleadas en la constante de los gases ideales, R . En nuestro cálculo vamos a considerar $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, en unidades del sistema internacional. Por tanto, el valor obtenido para l^v va a tener unidades de J/mol , para expresarlo en función de la masa y no de los moles solo tenemos que dividir el resultado entre la masa molar de la sustancia. En la siguiente tabla podemos ver los valores de l^v obtenidos:

	Calentamiento	Enfriamiento
l^v (kJ/kg)	914,5	952
$s(l^v)$ (kJ/kg)	3,4	11

Tabla 2: Calores de vaporización obtenidos con el etanol

Para comprobar la validez de los resultados vamos a considerar como valor de referencia el valor de l^v tabulado a una presión de 1 bar, ara el etanol l^v a 1 bar tiene un valor de 841 kJ/kg. Comparando con este valor, podemos ver que los resultados obtenidos se encuentran ambos un poco por encima de lo esperado, sobre todo el de la serie de medidas de enfriamiento. Teniendo en cuenta estos resultados podemos pensar en dos posibles problemáticas que afectaron a nuestros resultados, que la presión medida es menor que la esperada o que la temperatura medida es mayor que la esperada. No obstante, esperaremos a las conclusiones para considerar todos los valores obtenidos de l^v y veremos si este error es sistemático o afecta solo a las medidas del etanol.

3.2. Agua

Los resultados de los ajustes de $\ln p = a + b/T$ son los siguientes:

	Calentamiento	Enfriamiento
a	24,352	23,58
b (K)	-4767	-4465
$s(a)$	0,057	0,10
$s(b)$ (K)	22	40
r	-0,9992	-0,997

Tabla 3: Datos de las regresiones de $\ln p$ frente a $1/T$ para el agua

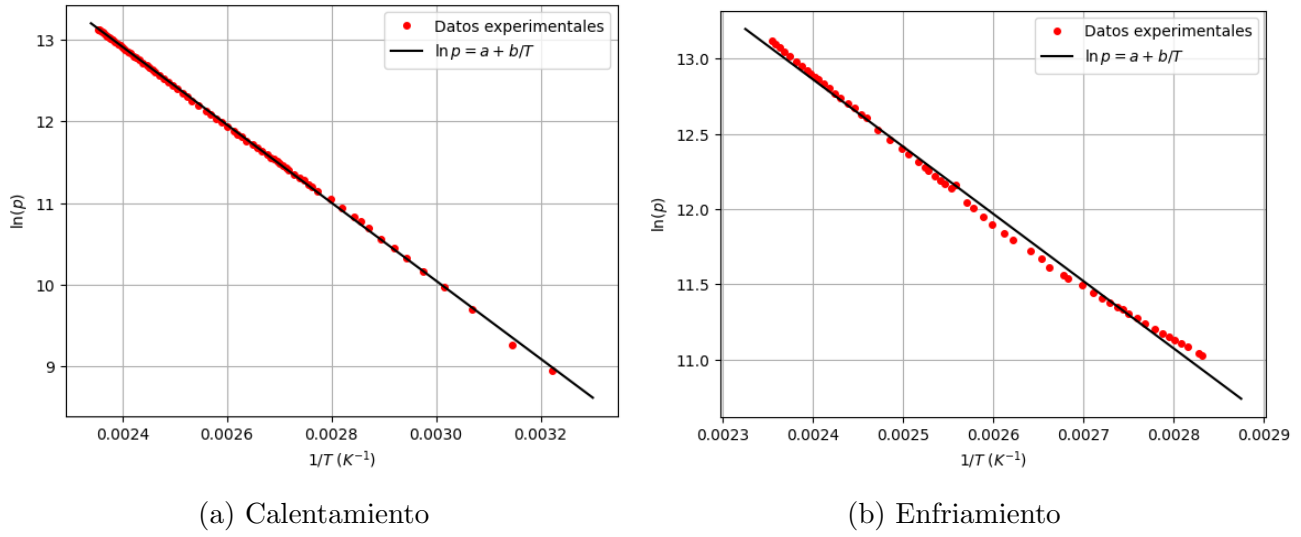


Figura 4: Datos experimentales y ajuste $\ln p = a + b/T$

Una vez tenemos los parámetros de las regresiones lineales el procedimiento para obtener l^v es idéntico al que seguimos con el etanol, empleando las ecuaciones (4) y (9). En la siguiente tabla podemos ver los resultados obtenidos:

	Calentamiento	Enfriamiento
l^v (kJ/kg)	2196,5	2062
$s(l^v)$ (kJ/kg)	4,9	18

Tabla 4: Calores de vaporización obtenidos con el agua

Al igual que con el etanol, para comprobar la validez de los resultados vamos a considerar como valor de referencia el calor de vaporización del agua a una presión de 1 bar, que resulta ser de 2257 kJ/kg. En este caso los valores obtenidos a partir de las regresiones son inferiores a lo esperado, por lo que no podemos afirmar que exista un error sistemático en el experimento. En este caso, al ser el resultado inferior al esperado podemos pensar que el vacío de las cámaras de ebullición no fue perfecto y que existían ciertas presiones residuales que provocaban que la presión medida fuera menor de lo esperado.

3.3. Curvas de coexistencia

Como ya hemos detallado durante la introducción teórica, si aplicamos exponenciales a la ecuación 4, obtenida a partir de integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron, podemos obtener una expresión analítica de $p(T)$. Esta expresión se corresponde con la ecuación de la curva de coexistencia de las fases líquida y vapor y a partir de ella podemos obtener el calor de vaporización con un ajuste exponencial como el siguiente:

$$p(T) = e^{a-l^v/RT} = e^a e^{-l^v/RT} \sim c e^{b/T} \quad (10)$$

Donde c y b son los parámetros a ajustar. A continuación vamos a exponer brevemente los resultados de este ajuste exponencial para ambas sustancias.

3.3.1. Etanol

En la siguiente figura podemos ver las curvas de coexistencia obtenidas a partir del ajuste exponencial para el etanol:

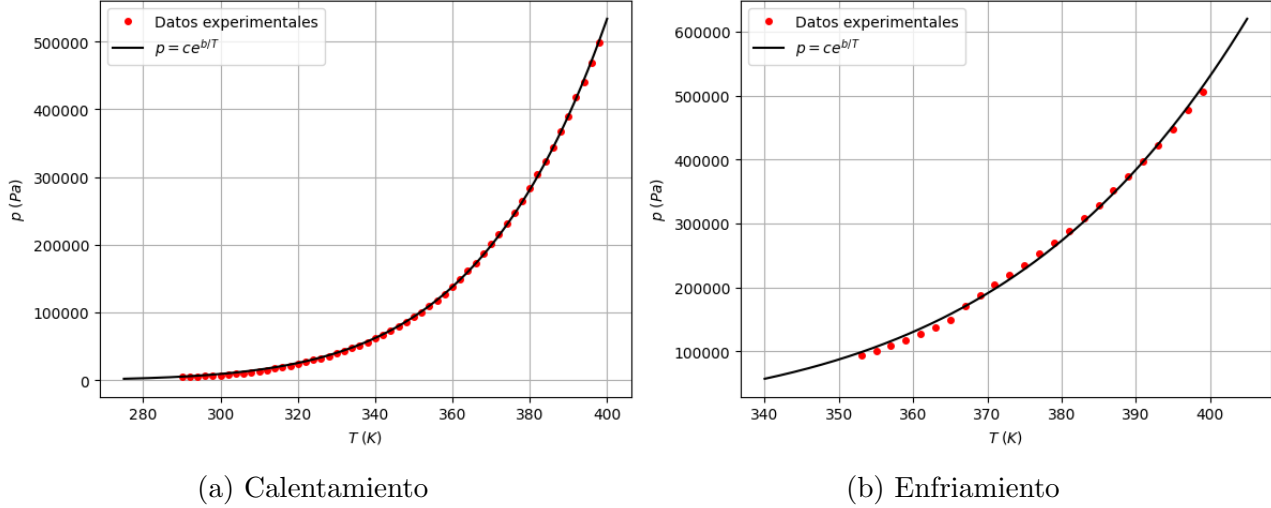


Figura 5: Datos experimentales y ajuste $p = ce^{b/T}$

El valor de l^v se puede obtener de forma sencilla a partir de los parámetros de la regresión:

$$b = -\frac{l^v}{R} \Rightarrow l^v = -b \cdot R \quad s(l^v) = R \cdot s(b) \quad (11)$$

En la siguiente tabla exponemos los resultados de las regresiones, así como el valor de l^v obtenido a partir de ellas con su incertidumbre:

	Calentamiento	Enfriamiento
$c \pm s(c)$ (Pa)	$(1,030 \pm 0,031) \cdot 10^{11}$	$(1,61 \pm 0,25) \cdot 10^{11}$
$b \pm s(b)$ (K)	-4868 ± 15	5049 ± 61
l^v (kJ/kg)	878,6	911
$s(l^v)$ (kJ/kg)	2,1	11

Tabla 5: Calores de vaporización obtenidos con el ajuste exponencial para el etanol

Es interesante observar que los resultados obtenidos con el ajuste exponencial son mucho mejores que con el lineal, los valores de l^v están mucho más cerca del valor que tomamos como referencia, de 841 KJ/kg.

3.3.2. Agua

En la siguiente figura podemos ver las curvas de coexistencia obtenidas con los ajustes exponenciales de los datos del agua:

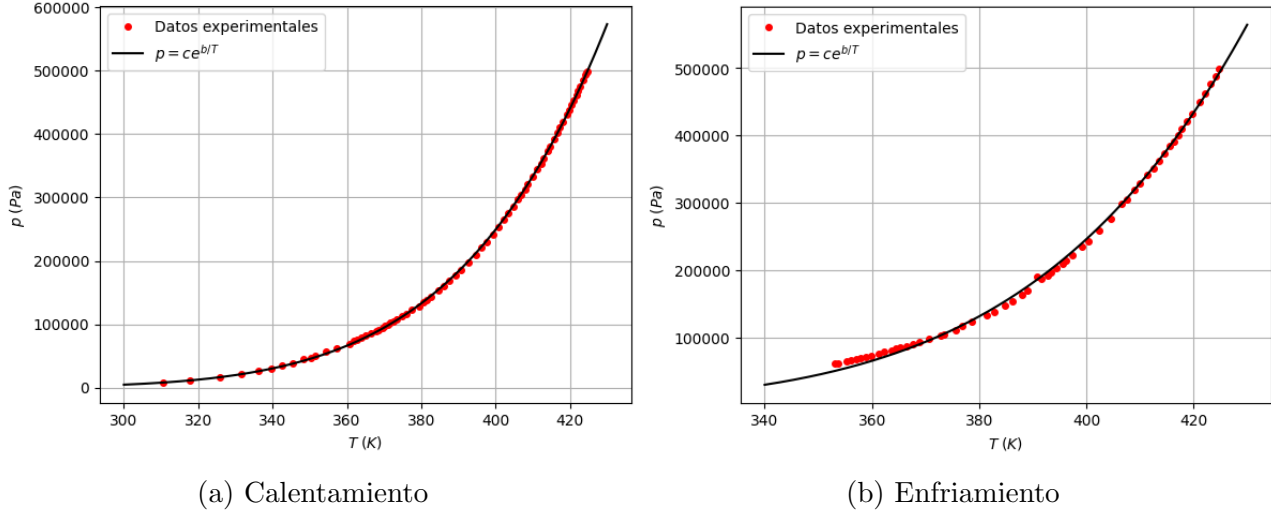


Figura 6: Datos experimentales y ajuste $p = ce^{b/T}$

El procedimiento para obtener l^v a partir de los datos de los ajuste es análogo al del etanol, empleando la Ec.11. En la siguiente tabla podemos ver los valores de los parámetros del ajuste y del calor de vaporización del agua:

	Calentamiento	Enfriamiento
$c \pm s(c) \text{ (Pa)}$	$(3,825 \pm 0,077) \cdot 10^{10}$	$(3,58 \pm 0,28) \cdot 10^{10}$
$b \pm s(b) \text{ (K)}$	$-4776,5 \pm 8,3$	-4756 ± 32
$l^v \text{ (kJ/kg)}$	2206,2	2197
$s(l^v) \text{ (kJ/kg)}$	3,8	15

Tabla 6: Calores de vaporización obtenidos con el ajuste exponencial para el agua

Al igual que con el etanol, los resultados para l^v son más adecuados al valor de referencia, de 2257 kJ/kg para el agua, con el ajuste exponencial que con el ajuste lineal.

3.4. Análisis estadístico

Como ya hemos mencionado anteriormente, tenemos dos muestras estadísticamente independiente para cada sustancia, las medidas tomadas durante la subida y la bajada de las temperaturas. Esto nos permitirá realizar un pequeño tratamiento estadístico de los datos, para obtener un valor de l^v de cada sustancia que comparar con el teórico. Para ello el procedimiento llevado a cabo fue calcular la media ponderada entre el resultado del calentamiento y del enfriamiento para las dos regresiones, lineal y exponencial. Para ello empleamos las siguientes fórmulas. Como incertidumbre del resultado tomaremos la desviación típica, resultados que vendrán dados por las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned}
\bar{l}^v &= \frac{l_c^v w_c + l_e^v w_e}{w_c + w_e} \\
s(\bar{l}^v) &= \frac{1}{\sqrt{w_c + w_e}} \\
w_c &= \frac{1}{s(l_c^v)^2} \quad w_e = \frac{1}{s(l_e^v)^2}
\end{aligned} \tag{12}$$

En la siguiente tabla podemos ver los resultados finales de los calores de vaporización para los dos ajustes:

$l^v \pm s(l^v) \text{ (kJ/kg)}$	Etanol	Agua
Referencia	841	2257
Lineal	$917,6 \pm 3,3$	$2187,6 \pm 4,7$
Exponencial	$879,7 \pm 2,0$	$2205,6 \pm 3,7$

Tabla 7: Resultados del análisis estadístico

A la vista de los resultados podemos ver que la media ponderada representa un buen estimador del valor real, pues le da mucha más importancia a los datos del calentamiento, que tienen una incertidumbre mucho menor y se corresponden más con la realidad. Por otro lado, podemos ver otra vez que los resultados de las regresiones exponenciales se corresponden mucho más con los valores de referencia, algo que ya habíamos observado antes.

4. Conclusiones

Tras realizar el análisis estadístico de los resultados podemos realizar unas conclusiones con más rigurosidad. Los resultados son bastante consistentes para ambas sustancias, queda reflejado que el análisis exponencial proporciona resultados mucho más acertados y próximos al valor de referencia. Además de eso pudimos ver que los datos de las series en las que bajaba la temperatura presentan una incertidumbre mayor y resultados más alejados de lo esperado.

Estas desviaciones de los valores tabulados de los calores de vaporización pueden deberse a muchos factores, desde un mal funcionamiento de los aparatos de medida a un cierto error generado por las aproximaciones realizadas. Considerar la fase vapor como un gas ideal puede llevar a cierto error, especialmente a temperaturas elevadas, para minimizarlo y obtener mejores resultados podemos pensar en emplear modelos como el de Van der Waals para los gases reales, pero que podría complicar la integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

5. Bibliografía

- *Diagrama de fase*. https://es.wikipedia.org/wiki/Diagrama_de_fase
- Adkins, C. J. (1983). *Equilibrium Thermodynamics*. Cambridge University Press.
- Carlos Rey Losada, *Apuntes de la asignatura Fundamentos de la termodinámica*

6. Anexo: Tablas de datos

Las incertidumbres de las magnitudes de las magnitudes medidas en el laboratorio son:

$$s(p) = 0,005 \text{ Bar} \quad s(T) = 0,1 \text{ (}^{\circ}\text{C)} \quad (13)$$

Calentamiento				Enfriamiento	
$p \text{ (Bar)}$	$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$p \text{ (Bar)}$	$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$p \text{ (Bar)}$	$T \text{ (}^{\circ}\text{C)}$
0.050	17.0	0.788	73.0	5.060	126.0
0.053	19.0	0.853	75.0	4.778	124.0
0.055	21.0	0.930	77.0	4.481	122.0
0.067	23.0	1.007	79.0	4.232	120.0
0.070	25.0	1.092	81.0	3.979	118.0
0.075	27.0	1.178	83.0	3.744	116.0
0.083	29.0	1.270	85.0	3.513	114.0
0.094	31.0	1.380	87.0	3.293	112.0
0.106	33.0	1.494	89.0	3.082	110.0
0.119	35.0	1.615	91.0	2.886	108.0
0.134	37.0	1.732	93.0	2.700	106.0
0.154	39.0	1.865	95.0	2.524	104.0
0.172	41.0	2.010	97.0	2.355	102.0
0.191	43.0	2.154	99.0	2.196	100.0
0.217	45.0	2.308	101.0	2.043	98.0
0.238	47.0	2.468	103.0	1.872	96.0
0.269	49.0	2.643	105.0	1.704	94.0
0.298	51.0	2.838	107.0	1.498	92.0
0.328	53.0	3.039	109.0	1.375	90.0
0.360	55.0	3.238	111.0	1.268	88.0
0.397	57.0	3.432	113.0	1.166	86.0
0.435	59.0	3.671	115.0	1.082	84.0
0.472	61.0	3.901	117.0	1.007	82.0
0.513	63.0	4.175	119.0	0.935	80.0
0.564	65.0	4.408	121.0		
0.616	67.0	4.689	123.0		
0.668	69.0	4.989	125.0		
0.727	71.0				

Tabla 8: Datos experimentales tomados en el laboratorio para el etanol

Calentamiento				Enfriamiento			
p (Bar)	T ($^{\circ}C$)	p (Bar)	T ($^{\circ}C$)	p (Bar)	T ($^{\circ}C$)	p (Bar)	T ($^{\circ}C$)
0.077	37.4	1.772	116.2	4.986	151.8	1.907	117.8
0.106	44.8	1.853	117.7	4.881	151.1	1.705	116.1
0.163	52.8	1.980	119.8	4.765	150.2	1.638	115.0
0.214	58.7	2.098	121.7	4.626	149.2	1.543	113.2
0.26	63.1	2.210	123.3	4.487	148.1	1.473	111.8
0.305	66.7	2.300	124.7	4.326	146.8	1.388	109.9
0.346	69.4	2.422	126.3	4.206	145.8	1.327	108.4
0.387	72.4	2.525	127.7	4.090	144.8	1.232	105.6
0.443	75.3	2.646	129.1	4.009	144.1	1.169	103.9
0.476	77.2	2.745	130.5	3.913	143.3	1.105	102.7
0.509	78.6	2.858	131.7	3.843	142.6	1.053	100.4
0.567	81.5	2.970	133.0	3.735	141.6	1.029	99.8
0.627	84.2	3.047	133.9	3.626	140.6	0.979	97.6
0.692	87.6	3.127	134.9	3.514	139.5	0.935	95.9
0.735	89.0	3.204	135.7	3.415	138.4	0.900	94.6
0.755	89.8	3.330	137.0	3.293	137.0	0.877	93.5
0.788	91.0	3.440	138.1	3.188	135.9	0.852	92.3
0.816	92.1	3.540	139.2	3.053	134.5	0.835	91.5
0.853	93.4	3.620	129.9	2.978	133.5	0.815	90.6
0.894	94.9	3.742	141.1	2.761	131.5	0.790	89.3
0.915	95.5	3.809	141.7	2.584	129.4	0.760	88.2
0.947	96.5	3.919	142.8	2.434	127.3	0.736	86.8
0.968	97.2	4.019	143.6	2.347	126.1	0.713	85.8
0.993	98.0	4.100	144.2	2.226	124.4	0.697	84.8
1.025	98.8	4.191	145.0	2.144	123.2	0.682	84.0
1.047	99.5	4.303	146.1	2.101	122.5	0.665	83.0
1.078	100.5	4.383	146.8	2.029	121.4	0.652	82.2
1.130	101.9	4.456	147.5	1.969	120.5	0.623	80.6
1.170	103.1	4.527	148.0	1.927	119.8	0.615	80.1
1.222	104.4	4.612	148.7	1.875	118.7		
1.283	106.3	4.680	149.2				
1.343	107.5	4.758	149.8				
1.385	108.6	4.850	150.5				
1.440	109.7	4.933	151.2				
1.529	111.6	4.969	151.5				
1.600	113.1	4.993	151.8				
1.683	114.6						

Tabla 9: Datos experimentales tomados en el laboratorio para el agua