

Equilibrio líquido-vapor simple

Elisa Casal Gómez - Grupo M3

Índice

1. Objetivos e introducción teórica	3
2. Montaje y procedimiento	4
3. Tratamiento de datos	5
3.1. Incertidumbres	5
3.2. Agua	5
3.2.1. Calentamiento	6
3.2.2. Enfriamiento	7
3.3. Alcohol	7
3.3.1. Calentamiento	8
3.3.2. Enfriamiento	9
4. Resultados y conclusión	9
5. Anexo: ajuste exponencial	10
5.1. Agua	10
5.1.1. Calentamiento	10
5.1.2. Enfriamiento	11
5.2. Alcohol	12
5.2.1. Calentamiento	12
5.2.2. Enfriamiento	12
5.3. Resultados	13
6. Bibliografía	13
7. Anexo 2: Hojas de datos	13

1. Objetivos e introducción teórica

Esta práctica consiste en medir el calor latente de vaporización de dos sustancias, que en este caso serán agua y alcohol etílico (etanol). El calor latente de vaporización, l_{vap} , se define como *cantidad de calor necesaria para que un mol de sustancia pase del estado líquido al estado gaseoso*

Durante la realización de la práctica tendrá lugar un cambio de fase, concretamente la sustancia pasará del estado líquido al estado gaseoso. Las transiciones de fase se caracterizan porque las presiones y las temperaturas de las fases son iguales entre cada una de las fases. Lo mismo sucede con los potenciales químicos de cada uno de los componentes en cada fase. En este caso el número de componentes es 1. Dado que las presiones y las temperaturas son iguales al cambiar de fase la variación de energía libre de Gibbs molar $g(T, p)$ es nula (sistema cerrado).

Denotaremos por α a la primera fase y por β a la segunda, entonces según lo que se acaba de mencionar ha de verificarse lo siguiente:

$$\Delta g^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \Rightarrow g^{\alpha} = g^{\beta} \Rightarrow -s^{\alpha} dT + v^{\alpha} dp = -s^{\beta} dT + v^{\beta} dp \quad (1)$$

Despejando los diferenciales podemos llegar a:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta v^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (2)$$

Utilizando la relación de la energía libre de Gibbs con el potencial entalpía:

$$\Delta g^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta h^{\alpha \rightarrow \beta} - T \Delta s^{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \Rightarrow \Delta s^{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta}}{T} \quad (3)$$

Podemos por tanto reescribir 2 como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta v^{\alpha \rightarrow \beta}} \quad (4)$$

En nuestro caso $\alpha \equiv \text{fase líquida}$ y $\beta \equiv \text{fase vapor}$. Por definición $\Delta h^{l \rightarrow v} = l_{vap}$. Por otro lado supondremos que el volumen de gas es mucho mayor que el volumen de líquido, con lo cual $\Delta v^{l \rightarrow v} \approx v_{gas}$. Además supondremos un comportamiento ideal para la fase gas. De forma que la ecuación 4 se puede escribir como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_{vap}}{RT^2/P} \quad (5)$$

Si integramos 5:

$$\ln(p) = -\frac{l_{vap}}{R} \frac{1}{T} + cte \quad (6)$$

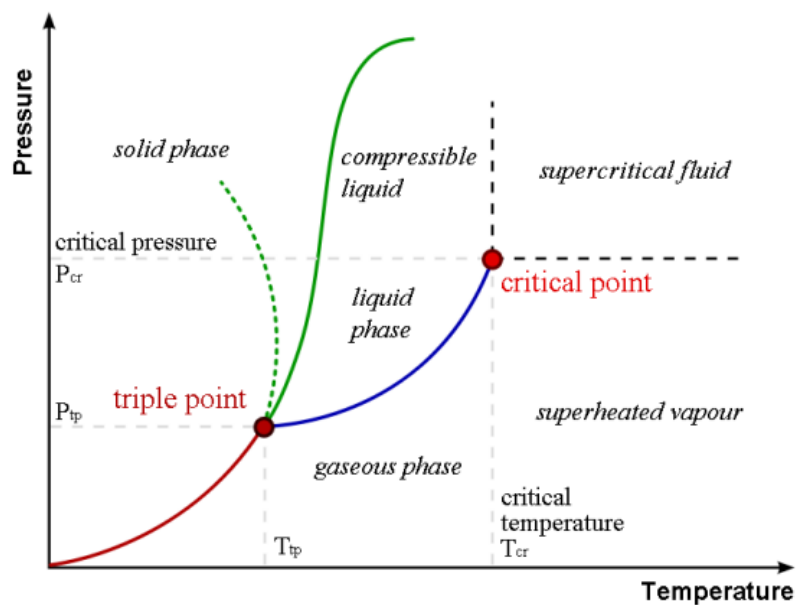


Figura 1: Diagrama P-T para el agua

2. Montaje y procedimiento



Figura 2: Montaje

Para la realización del experimento contamos con el montaje de la figura 2. Cada una de las cámaras (1) contiene una sustancia, bien alcohol o bien agua. Antes de comenzar con la práctica será necesario realizar el vacío en cada una de las cámaras, con el objetivo de eliminar la mayor parte del aire para que no intervenga negativamente en el experimento.

Cada cámara está conectada a un dispositivo externo que permite obtener la temperatura (8 y 8'). Antes de comenzar habrá que conectar a este dispositivo el cable correspondiente a la sustancia de estudio. Por otro lado, las cámaras cuentan con un sensor acoplado a un manómetro (4) a partir del cual se mide la presión en el interior. Dado que se alcanzarán altas temperaturas, el montaje consta de un circuito refrigerante (6) por el que pasa cada sustancia antes de llegar al manómetro. El manómetro cuenta con una llave (5), la cual se tiene que colocar adecuadamente antes de comenzar a tomar medidas. La posición (3) se corresponde con el alcohol y la posición (3') con el agua.

Para calentar las sustancias se emplea un calefactor (9) sobre el cual están apoyadas las cámaras de ebullición. La recogida de datos se lleva a cabo en dos fases para cada sustancia. En la primera medimos pares de presión y temperatura mientras la sustancia se calienta y aumenta su presión. Es importante no sobrepasar los 5 bares. Teóricamente estas medidas han de ir reproduciendo la curva de coexistencia líquido-vapor. Una vez la temperatura comienza a descender se vuelven a tomar pares de datos (P,T) hasta los 80 °C.

3. Tratamiento de datos

3.1. Incertidumbres

Para obtener el calor de vaporización a partir de los datos experimentales realizaremos un ajuste lineal ponderado de la ecuación 6. Las incertidumbres serían las siguientes:

$$s(\ln(p)) = \sqrt{\left(\frac{\partial \ln(p)}{\partial p} s(p)\right)^2} = \frac{1}{p} s(p) \quad (7)$$

$$s\left(\frac{1}{T}\right) = \sqrt{\left(\frac{\partial (1/T)}{\partial T} s(T)\right)^2} = \frac{1}{T^2} s(T) \quad (8)$$

Tomaremos las siguientes incertidumbres:

Para la presión, además de la incertidumbre dada por el aparato, añadiremos algo más debido a posibles errores visuales, dado que variaba bastante rápido. Tomaremos $s(p) = 270 \text{ Pa}$

La temperatura oscilaba menos, también porque el aparato contaba con menos decimales de precisión, con lo cual la incertidumbre de la temperatura será la propia del aparato de medida:

$$s(T) = 0,1 \text{ K}$$

El valor de la incertidumbre de la temperatura se representa con una única cifra significativa porque es la máxima precisión de medida del aparato.

Dado que al realizar las incertidumbres relativas la del logaritmo sale mayor será esta la que tomemos como variable dependiente para realizar la ponderación.

Ajustaremos la ecuación a una recta de la forma: $y = a + bx$

3.2. Agua

Antes de representar la recta dada por la ecuación 6 se mostrará la curva de coexistencia en un diagrama P-T para el agua.

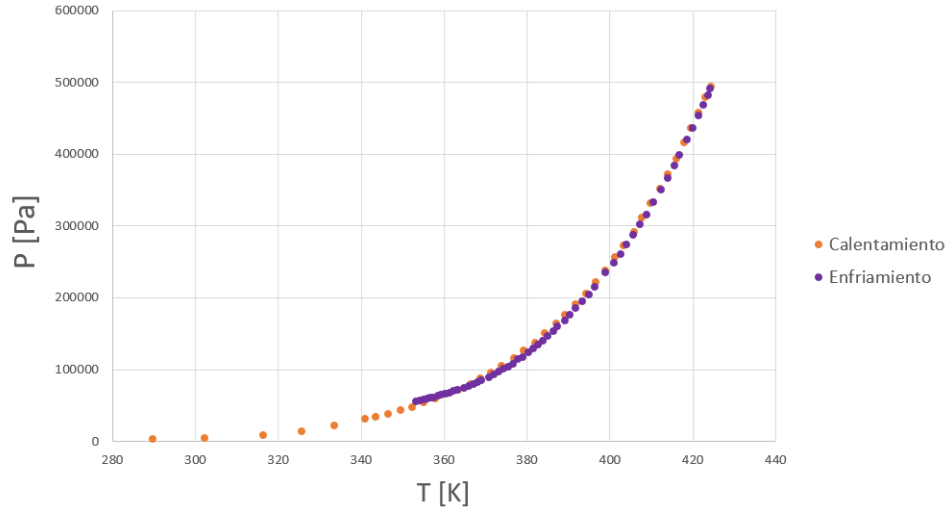


Figura 3: Curva de coexistencia para el agua

Si comparamos la figura 3 con la figura 1 se puede observar que, al menos primera vista, los datos parecen concordar. Cabe puntualizar que el tramo representado en la figura 3 se debe corresponder con el tramo azul de la figura 1.

3.2.1. Calentamiento

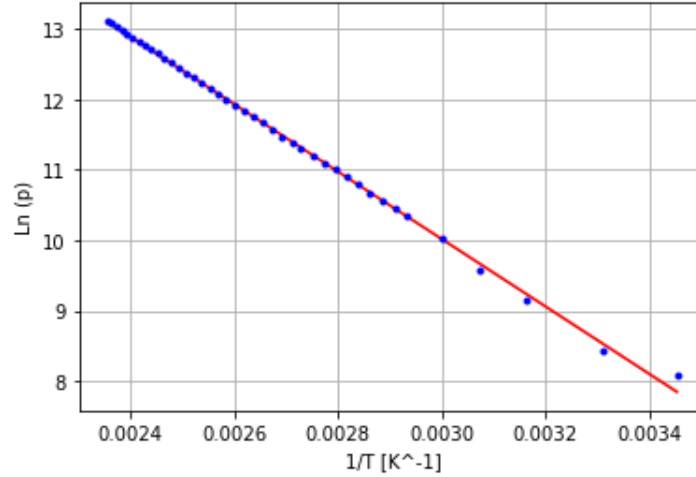


Figura 4: Calentamiento del agua

Los parámetros obtenidos son:

$$a = 24,5556 \pm 0,0057 \quad b = -4854,7 \pm 2,3 \text{ K} \quad s_{ajuste} = 0,0032 \quad r = -0,99997$$

Haciendo uso de la ecuación 6 podemos obtener el calor latente de vaporización del agua a partir de la pendiente de la recta de ajuste (parámetro b). Se debe verificar que:

$$b = -\frac{l_{vap}}{R} \Rightarrow l_{vap} = -b * R \quad (9)$$

La incertidumbre correspondiente al calor de vaporización será:

$$s(l_{vap}) = \sqrt{\left(\frac{\partial l_{vap}}{\partial b} s(b)\right)^2} = R s(b) \quad (10)$$

Si tomamos $R = 8,314463 \text{ J/molK}$ el resultado que se obtiene es:

$$l_{vap} = 40364 \pm 19 \text{ J/mol}$$

Aplicando la masa molar del agua: $M_m = 18,01 \text{ g/mol}$:

$$l_{vap} = 2240,54 \pm 1,1 \text{ kJ/kg}$$

3.2.2. Enfriamiento

De manera totalmente análoga realizamos la regresión para el proceso de enfriamiento

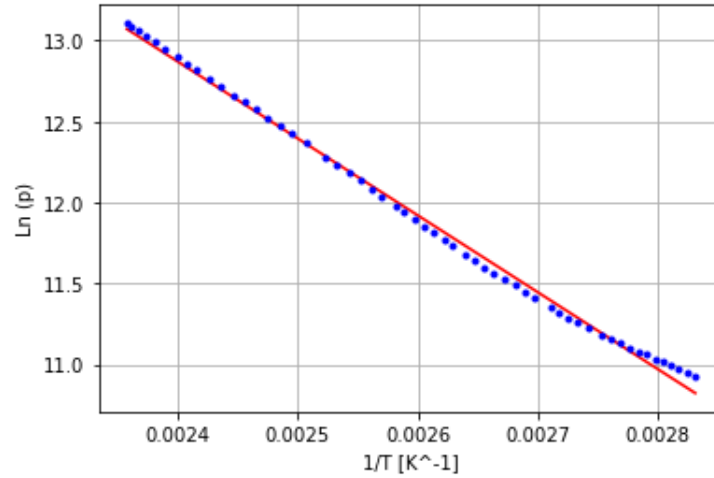


Figura 5: Enfriamiento del agua

Los parámetros obtenidos son:

$$a = 24,7253 \pm 0,0045 \quad b = -4929,9 \pm 1,8 \text{ K} \quad s_{ajuste} = 0,015 \quad r = -0,9994$$

Procediendo de manera semejante al subapartado anterior este es el valor obtenido para el calor de vaporización del agua:

$$l_{vap} = 42469 \pm 15 \text{ J/mol}$$

$$l_{vap} = 2275,27 \pm 0,83 \text{ kJ/kg}$$

3.3. Alcohol

De igual forma que antes representaremos previamente a los ajustes lineales la curva que se dibuja al representar los datos en un diagrama P-T en el caso del alcohol.

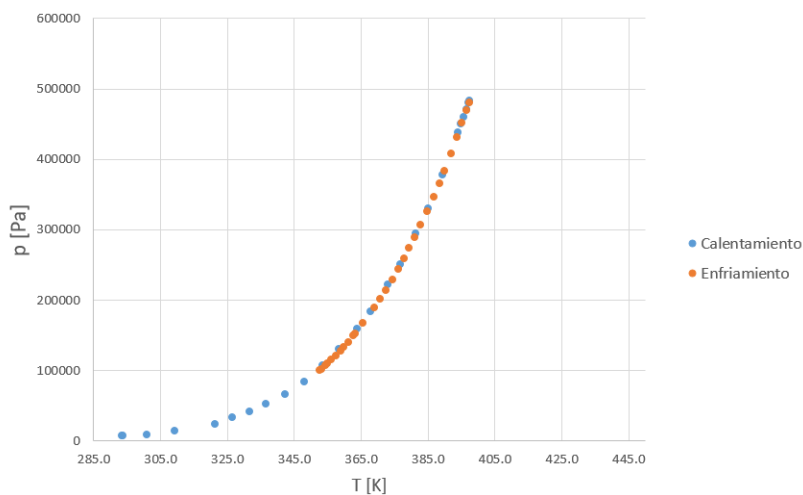


Figura 6: Curva de coexistencia para el alcohol

Al igual que sucedía en el caso anterior las curvas de enfriamiento y calentamiento se asemejan a la curva de coexistencia líquido-vapor de una sustancia simple.

El razonamiento para realizar los ajustes es el explicado en el apartado de incertidumbres. Realizaremos ajustes ponderados del logaritmo neperiano de la presión frente a la inversa de la temperatura. Las incertidumbres tomadas serán las y mencionadas.

3.3.1. Calentamiento

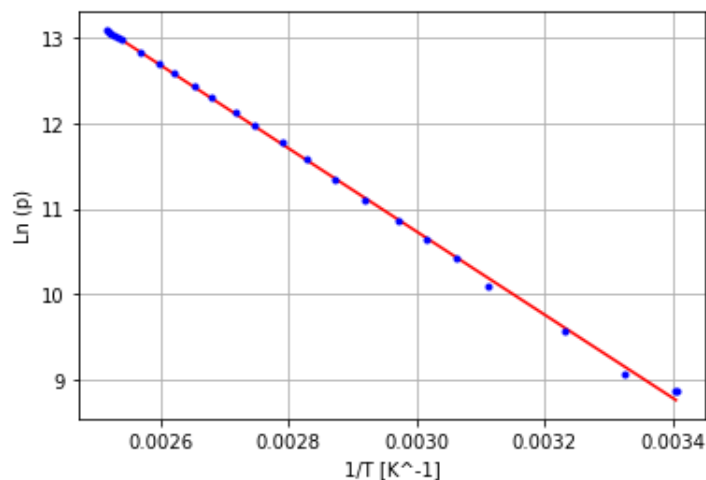


Figura 7: Calentamiento del alcohol

Los parámetros del ajuste son:

$$a = 25,2250 \pm 0,0078$$

$$b = -4822,4 \pm 3,0 \text{ K}$$

$$s_{ajuste} = 0,0066$$

$$r = -0,9998$$

A continuación para obtener el calor de vaporización del alcohol a partir de la pendiente de la recta (parámetro b) serán necesarias las ecuaciones 9 y 10.

$$l_{vap} = 40095,7 \pm 25 \text{ J/mol}$$

La única diferencia para obtener el valor final será la masa molar utilizada. En este caso $M_m = 46,07 \text{ g/mol}$

$$l_{vap} = 830,32 \pm 0,54 \text{ kJ/kg}$$

3.3.2. Enfriamiento

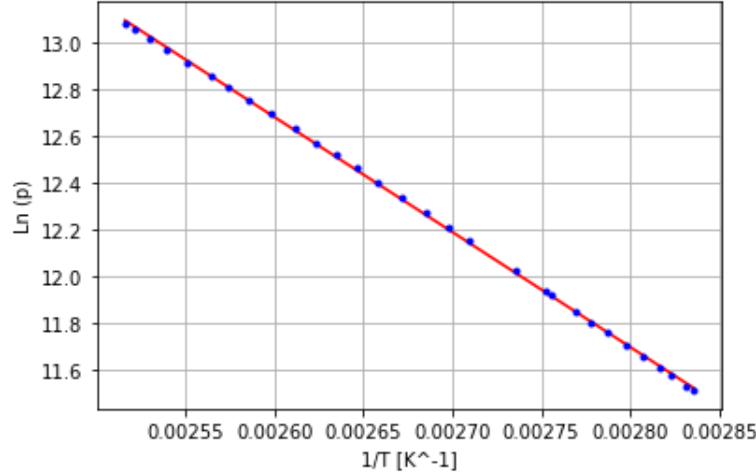


Figura 8: Enfriamiento del alcohol

Se obtienen los siguientes parámetros para este ajuste:

$$a = 25,3209 \pm 0,0066 \quad b = -4861,3 \pm 2,6 \text{ K} \quad s_{ajuste} = 0,0068 \quad r = -0,9998$$

De igual forma que en los apartados previos se calcula el calor de vaporización del alcohol a partir de la pendiente de la recta de ajuste:

$$l_{vap} = 40419 \pm 22 \text{ J/mol}$$

Aplicando la masa molar del etanol:

$$l_{vap} = 877,33 \pm 0,47 \text{ kJ/kg}$$

4. Resultados y conclusión

	Valor teórico [kJ/kg]	l_{vap}^{Calent} [kJ/kg]	l_{vap}^{Enfr} [kJ/kg]	Media ponderada [kJ/kg]
Agua	2260	$2240,54 \pm 1,1$	$2275,27 \pm 0,83$	$2262,67 \pm 0,44$
Alcohol	854	$830,32 \pm 0,5$	$877,33 \pm 0,47$	$857,07 \pm 0,13$

Cuadro 1: Tabla de resultados

Lo cierto es que los datos, especialmente el del agua, se aproximan considerablemente al valor real. Si bien son resultados satisfactorios, las incertidumbres son bajas y el rango dado no abarca el valor teórico. Por cada subapartado hicimos una gran cantidad de medidas y la resolución de los aparatos era buena. Además no existe ningún tipo de manipulación en el transcurso de la práctica, con lo cual no podemos tener en cuenta el error humano (solo la precisión visual que ya se tuvo en cuenta). También es cierto que los datos son casi directos, es decir, no hubo que realizar propagación de incertidumbres muchas veces. Todo ello conduce a las incertidumbres bajas que se han obtenido.

Se observa que en ambos casos el valor obtenido con la media ponderada (que es el más preciso) está ligeramente por encima del valor teórico. Esto puede sugerir un error sistemático causado por las circunstancias del experimento. Podría ser que en las cámaras no se hiciera el vacío completamente, la presencia de aire podría generar pequeños desajustes en la toma de datos.

5. Anexo: ajuste exponencial

Si tomamos logaritmos en la ecuación 6 obtenemos una función exponencial en las variables p y T :

$$p = Ce^{-\frac{l_{vap}}{R}T} \quad (11)$$

Donde C es un parámetro arbitrario. Ajustando los datos obtenidos a una exponencial de la forma: $p = ae^{bT}$ podemos obtener el calor latente de vaporización a partir del parámetro b . Para obtener el valor del calor latente de vaporización y la incertidumbre asociada emplearemos, respectivamente, las ecuaciones 9 y 10.

5.1. Agua

5.1.1. Calentamiento

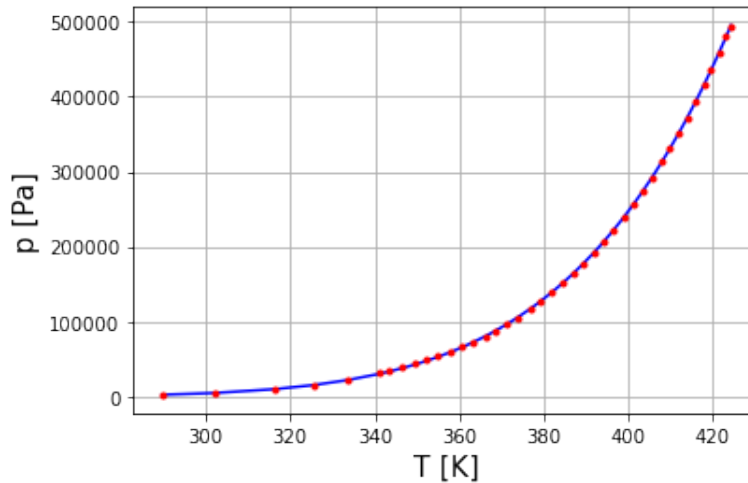


Figura 9: Ajuste exponencial. Calentamiento agua

Los valores obtenidos para la curva exponencial son:

$$a = 462,2 \cdot 10^8 \pm 6,6 \cdot 10^8 \text{ Pa}$$

$$b = -4855 \pm 5,9 \text{ K}^{-1}$$

$$r = 0,99998$$

Aunque parezca una incertidumbre exageradamente alta para el parámetro a es importante tener en cuenta el orden de magnitud que presentan. Realmente la incertidumbre relativa se obtiene del orden de las centésimas. Lo mismo sucederá con los ajustes posteriores.

Si tomamos logaritmos en la expresión 6 y comparamos con 11 se extrae que la exponencial de la constante de 6 debería coincidir con el parámetro a del ajuste exponencial. Matemáticamente:

$$e^{cte} = a$$

Que podemos comprobar que se verifica (y también en los siguientes ajustes):

$$e^{24,5556} = 461,7 \cdot 10^8$$

A partir de las ecuaciones 9 y 10 se obtiene el calor latente de vaporización para el agua:

$$l_{vap} = 40367 \pm 49 \text{ J/mol}$$

Que aplicando su masa molar:

$$l_{vap} = 2241,4 \pm 2,7 \text{ kJ/kg}$$

5.1.2. Enfriamiento

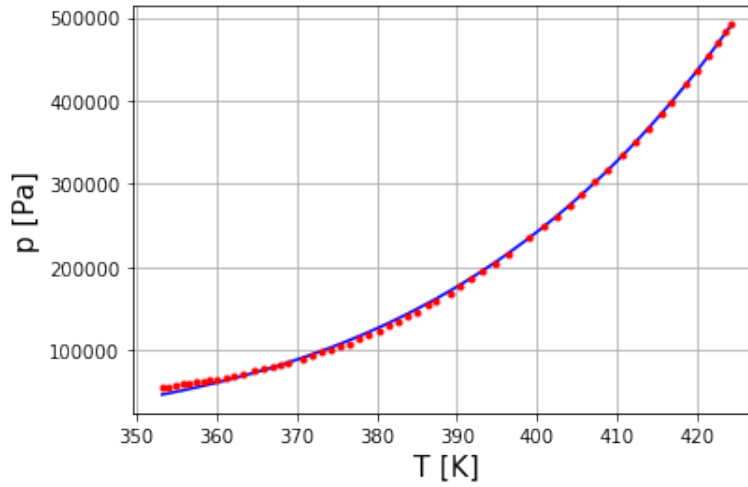


Figura 10: Ajuste exponencial. Enfriamiento agua

Los valores obtenidos para la regresión son:

$$a = 56,2 \cdot 10^9 \pm 2,8 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$

$$b = -4910 \pm 20 \text{ K}^{-1}$$

$$r = 0,9996$$

Procediendo de igual forma:

$$l_{vap} = 408,2 \cdot 10^2 \pm 1,7 \cdot 10^2 \text{ J/mol}$$

$$l_{vap} = 2266,5 \pm 9,4 \text{ kJ/kg}$$

5.2. Alcohol

5.2.1. Calentamiento

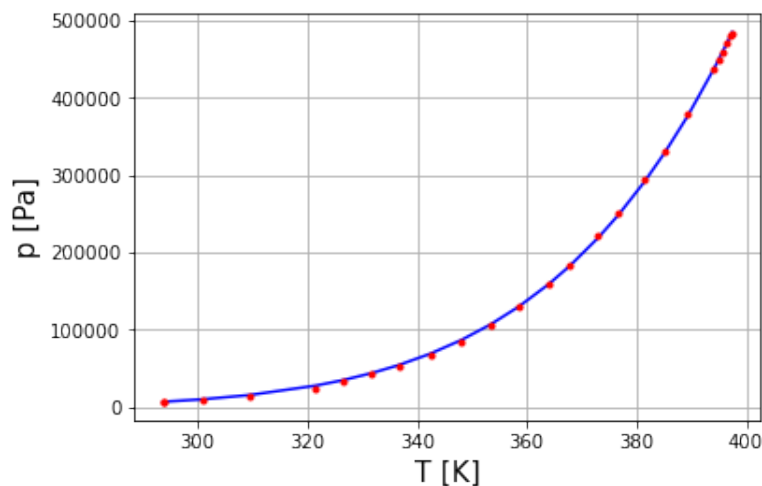


Figura 11: Ajuste exponencial. Calentamiento alcohol.

Realizando la regresión se obtiene lo siguiente:

$$a = 90,8 \cdot 10^9 \pm 4,3 \cdot 10^9 \text{ Pa} \quad b = -4825 \pm 18 \text{ K}^{-1} \quad r = 0,99994$$

Realizando los mismos cálculos que se indican en el apartado previo los resultados son:

$$l_{vap} = 401,2 \cdot 10^2 \pm 1,5 \cdot 10^2 \text{ J/mol}$$

$$l_{vap} = 870,8 \pm 3,3 \text{ kJ/kg}$$

5.2.2. Enfriamiento

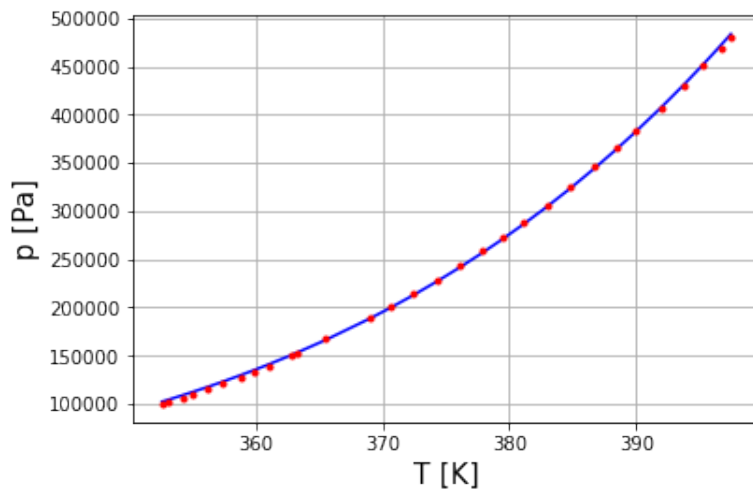


Figura 12: Ajuste exponencial. Enfriamiento alcohol

Los parámetros obtenidos para esta regresión son:

$$a = 99,5 \cdot 10^9 \pm 4,1 \cdot 10^9 \text{ Pa} \qquad b = -4862 \pm 16 \text{ K}^{-1} \qquad r = 0,9998$$

El calor latente que se obtiene es:

$$l_{vap} = 402,2 \cdot 10^2 \pm 1,3 \cdot 10^2 \text{ J/mol}$$

$$l_{vap} = 873,0 \pm 2,8 \text{ kJ/kg}$$

5.3. Resultados

	Valor teórico [kJ/kg]	l_{vap}^{Calent} [kJ/kg]	l_{vap}^{Enfr} [kJ/kg]	Media ponderada [kJ/kg]
Agua	2260	2241 $\pm 2,7$	2266 $\pm 9,4$	2242 $\pm 6,7$
Alcohol	854	870 $\pm 3,3$	873,0 $\pm 2,8$	871,7 $\pm 4,6$

Cuadro 2: Resultados ajustes exponenciales

A pesar de que no se obtienen unas incertidumbres tan bajas como en los ajustes lineales los valores obtenidos son peores que con los ajustes lineales. Ello posiblemente se deba a que se ha tenido en cuenta una misma incertidumbre para todos los datos y es posible que en determinadas regiones de la curva exponencial la incertidumbre fuese mayor.

6. Bibliografía

- Guión del experimento
- Rey Losada Carlos, *Apuntes de fundamentos de termodinámica*
- Herbert B. Callen, *Termodinámica*

7. Anexo 2: Hojas de datos

Datos

Calentamiento agua		Enfriamiento agua	
p (bar) +- 0.001	T (°C) +- 0.1	p (bar) +- 0.001	T (°C) +- 0.1
0.032	16.5	4.916	151.0
0.046	29.1	4.824	150.4
0.095	43.2	4.690	149.3
0.144	52.4	4.540	148.2
0.225	60.3	4.370	146.7
0.313	67.8	4.200	145.4
0.343	70.2	3.988	143.5
0.385	73.3	3.847	142.3
0.434	76.3	3.674	140.8
0.485	79.2	3.505	139.1
0.543	81.8	3.337	137.4
0.599	84.6	3.160	135.6
0.664	87.4	3.030	134.1
0.727	90.2	2.884	132.4
0.805	93.3	2.741	130.9
0.878	95.5	2.615	129.3
0.960	98.2	2.491	127.7
1.056	100.7	2.351	125.8
1.167	103.7	2.160	123.2
1.264	106.0	2.054	121.7
1.384	108.7	1.955	120.1
1.510	111.2	1.862	118.6
1.640	113.8	1.772	117.2
1.770	116.0	1.688	116.0
1.910	118.6	1.600	114.2
2.063	121.0	1.540	113.2
2.222	123.4	1.469	111.8
2.388	125.7	1.407	110.7
2.565	128.0	1.354	109.5
2.733	130.2	1.295	108.3
2.923	132.6	1.243	107.2
3.126	134.6	1.183	105.7
3.316	136.7	1.144	104.7
3.522	138.8	1.088	103.5
3.723	140.7	1.048	102.3
3.940	142.8	1.013	101.2
4.165	144.7	0.978	99.9
4.364	146.4	0.940	98.7
4.577	148.3	0.900	97.6
4.800	149.9	0.852	95.8
4.940	151.1	0.827	94.9
		0.800	93.9
		0.777	92.8
		0.754	91.6
		0.718	90.1

		0.701	89.0
		0.684	88.1
		0.662	87.0
		0.649	86.1
		0.636	85.3
		0.620	84.3
		0.609	83.4
		0.596	82.7
		0.582	81.9
		0.569	80.9
		0.556	80.1

Calentamiento alcohol		Enfriamiento alcohol	
p (bar) +- 0.001	T (°C) +- 0.1	p (bar) +- 0.001	T (°C) +- 0.1
0.070	20.5	4.803	124.3
0.071	20.7	4.693	123.5
0.086	27.7	4.515	122.1
0.143	36.3	4.304	120.6
0.242	48.3	4.075	118.8
0.333	53.3	3.830	116.8
0.416	58.6	3.650	115.3
0.519	63.5	3.460	113.6
0.666	69.3	3.260	111.7
0.839	74.9	3.066	109.8
1.066	80.3	2.884	108.0
1.298	85.4	2.733	106.3
1.587	90.8	2.588	104.7
1.840	94.7	2.440	103.0
2.215	99.9	2.288	101.2
2.512	103.6	2.144	99.3
2.940	108.3	2.014	97.5
3.300	112.0	1.895	95.9
3.780	116.2	1.675	92.4
4.380	120.9	1.525	90.1
4.500	121.8	1.500	89.7
4.600	122.6	1.397	88.0
4.700	123.4	1.335	86.8
4.800	124.1	1.277	85.7
4.824	124.3	1.212	84.3
		1.155	83.1
		1.101	81.9
		1.066	81.1
		1.015	80.0
		1.001	79.5