

Ecuación de estado y Punto crítico

1. Objetivos de la práctica

1. Obtener los valores (P, V) para la representación gráfica de las isothermas de un gas (etano) tanto para la región de gas puro como para la región de coexistencia de fases gas-líquido (isothermas de Andrews).
2. Describir el comportamiento de un gas real (etano), que no verifica la ecuación de estado de los gases ideales, por medio de la ecuación de Van der Waals. Determinar de los parámetros a , b de dicha ecuación así como el número de moles de una muestra de etano
3. Estimar el punto crítico y determinar las constantes críticas del sistema.
4. Obtener experimentalmente la curva de presión de vapor del gas y del calor latente

2. Resumen teórico

La ecuación de Van der Waals para el gas real

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

cuando $a \rightarrow 0$ y $b \rightarrow 0$ se reduce a la ecuación del gas ideal

$$PV_m = RT$$

Las fases de un sistema puro se representan en un diagrama $P - V_m$ en función de la presión y el volumen molar, como en la figura 1

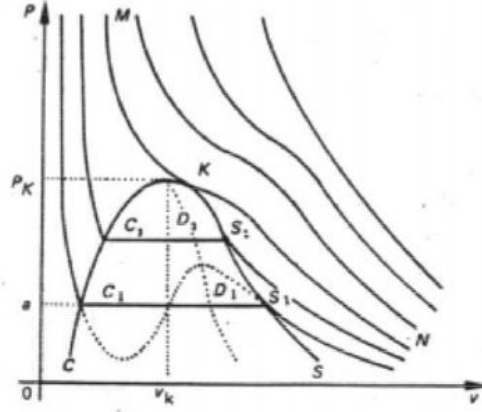


Figura 1: diagrama de fases

Podemos distinguir en ella el punto crítico K , en el punto más alto de la campana, que separa la región de fase líquida, a la izquierda de la rama CK , de la fase gaseosa, a la derecha de la rama KS , y de la zona de coexistencia, bajo la curva cKS . La isoterma crítica MN separa la región del diagrama en la que el gas puede licuarse o no por una compresión a temperatura constante. En la zona de coexistencia las isothermas son paralelas al eje de abscisas, de modo que variando el volumen se obtiene un cambio de fase sin variar la presión de equilibrio. En este caso el módulo de compresibilidad isoterma del gas diverge:

$$\frac{1}{k_T} = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T \rightarrow \infty$$

La aproximación del gas ideal deja de ser válida en cada isoterma al aproximarse a la campana de coexistencia. Aquí toma importancia el modelo de campo medio, que da lugar a la ecuación de Van der Waals, y describe correctamente la isoterma cerca de la zona de coexistencia, cuando la interacción entre las moléculas comienza a ser importante.

Transición de fase (de primer orden)

Cuando en un recinto aislado existe una mezcla de dos fases del mismo componente, la transición de fase es un proceso reversible y abierto para cada una de las fases, de modo que hay posibilidad de intercambio de partículas entre las fases. Por ello la variación de energía y entropía del sistema satisface

$$dU = 0 = dU_1 + dU_2$$

$$dS = 0 = dS_1 + dS_2$$

para cada uno de los sistemas abiertos

$$T_i dS_i = dU_i + P_i dV_i - \mu_i dN_i$$

siendo $S = S(U, N, V)$ y μ el potencial químico (energía libre de Gibbs). Como $dV_1 = -dV_2$, $dN_2 = -dN_1$, $dU_1 = -dU_2$, la condición de equilibrio termodinámico entre las dos fases en el punto de transición es el conjunto de igualdades de presión, temperatura y potencial químico:

$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

Los cambios de fase se denominan de primer orden porque las derivadas primeras de la energía específica g de Gibbs (o potencial químico μ)

$$G = U - TS + PV$$

$$g = \frac{G}{n} \rightarrow dg = -s dT + V_m dP$$

son discontinuas en el punto de transición, lo que implica que sus valores para la fase líquido y fase vapor son diferentes. Para este caso las funciones discontinuas serán la entropía específica s y el volumen molar V_m .

Ecuación de Clausius-Clapeyron

La condición de equilibrio termodinámico se escribe

$$g_1 = g_2 \rightarrow dg_1 = dg_2$$

La energía necesaria para llevar una partícula de la fase 1 a la fase 2 es la misma que para llevarla de la fase 2 a la fase 1. En función de la temperatura y la presión del equilibrio

$$T = T_1 = T_2$$

$$P = P_1 = P_2$$

obtenemos la relación

$$-s_1 dT + V_{m1} dP = -s_2 dT + V_{m2} dP$$

podemos despejar la derivada

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{V_{m2} - V_{m1}}$$

Para la transición líquido-vapor, la presión P recibe el nombre de *presión de vapor*. Como $s_2 - s_1$ en un proceso reversible es el incremento de entropía del sistema por partícula, al transicionar de la fase 1 a la 2

$$s_2 - s_1 = \frac{Q_{12}}{T} = \frac{\mathcal{L}}{T}$$

siendo \mathcal{L} la energía necesaria para esa transformación, o *calor latente* para la transición de fase. La relación anterior es por tanto

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mathcal{L}}{T \cdot \Delta V_m}$$

que se conoce como la *ecuación de Clausius-Clapeyron*, y se cumple a lo largo de la curva de equilibrio de coexistencia de ambas fases.

En el caso de la vaporización, lejos de la temperatura crítica, el volumen molar del gas es mucho mayor que el volumen molar del líquido, $V_{m2} \gg V_{m1}$. Esto permite la aproximación

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{\mathcal{L}}{T \cdot V_{m2}}$$

Suponiendo que el gas se comporta de forma casi ideal, $V_{m2} = RT/P$, y la ecuación resultante se puede integrar,

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \approx \frac{\mathcal{L}}{RT^2} \rightarrow \ln P = -\frac{\mathcal{L}}{RT} + \text{cte}$$

obteniendo la *ecuación integrada de Clausius-Clapeyron*, que puede aplicarse a las medidas de presión de vapor frente a la temperatura pese a las aproximaciones realizadas.

3. Procedimiento experimental.

El dispositivo experimental se compone de un cilindro de vidrio graduado en mililitros. Su extremo inferior está sellado por una columna de mercurio, y en su interior se encuentra etano confinado.

La columna de mercurio funciona como un pistón reduciendo o aumentando el volumen del gas en el cilindro según el sentido en el que accionemos el volante de presión. Un manómetro graduado en pascales indica la presión del interior de la columna de vidrio. El cilindro está alojado en una cubierta cilíndrica de metacrilato por donde circula agua procedente de un baño

termostático. La temperatura de este agua se mide con un termómetro incrustado en la cubierta de metacrilato. Con este sistema podemos medir la temperatura y mantenerla constante mientras variamos la presión y el volumen, de modo que podamos obtener la isoterma.

Durante las mediciones, hay que tener cuidado de no sobrepasar los $50 \cdot 10^5 \text{Pa}$, ya que a superiores presiones existe riesgo de rotura del cilindro de vidrio. También conviene esperar a que el gas y el mercurio se equilibren a cada presión consignada, teniendo cada vez más cuidado cuanto más nos aproximamos a la región de coexistencia de fases.

Tomaremos medidas para cinco isothermas, correspondientes a distintas temperaturas, distribuidas por encima y por debajo de la temperatura crítica.

En el punto en el que cada isoterma cruza la campana de coexistencia podremos observar como se forma una capa de líquido sobre la columna del mercurio, y que la presión del manómetro se mantiene constante al reducir el volumen. Llegará un punto en que la capa de líquido aumenta hasta solo existir fase líquida, en ese punto se alcanza el extremo de la campana de coexistencia, y al tener los líquidos una baja compresibilidad, reducir más el volumen incrementaría enormemente la presión.

Para cada isoterma de Andrews tomaremos los valores extremos de volumen en la región de coexistencia, para la fase gas V_G y para la fase líquida V_L . Con ellos y conocido el número de moles de gas en el sistema, n , se podrán determinar los volúmenes molares de ambas fases a la temperatura dada

$$V_{mG} = \frac{V_G}{n}$$
$$V_{mL} = \frac{V_L}{n}$$

son los valores característicos de la transición para una isoterma.

Para la temperatura crítica el tramo rectilíneo de coexistencia en el diagrama se reduce a un único punto, y ambos volúmenes molares coinciden.

4. Tablas de medidas.

	T=21,1 ($\pm 0,1$) $^{\circ}\text{C}$	T=10,0 ($\pm 0,1$) $^{\circ}\text{C}$	T=15 ($\pm 0,1$) $^{\circ}\text{C}$	T=25 ($\pm 0,1$) $^{\circ}\text{C}$	T=30 ($\pm 0,1$) $^{\circ}\text{C}$
V ($\pm 0,05$)ml	Presion ($\pm 0,5$)Pa $\cdot 10^5$				
3,90	10,5	10,5	10,5	10,5	11,0
3,80	11,0	10,5	10,5	11,0	11,5
3,70	11,0	10,5	11,0	11,0	11,5
3,60	11,5	11,0	11,0	11,5	12,0
3,50	12,0	11,0	11,5	12,0	12,0
3,40	12,0	11,5	12,0	12,0	12,5
3,30	12,5	12,0	12,0	12,5	13,0
3,20	13,0	12,0	12,5	13,0	13,0
3,10	13,5	12,5	13,0	13,5	13,5
3,00	13,5	13,0	13,5	14,0	14,0
2,90	14,0	13,5	14,0	14,0	14,4
2,80	14,5	14,0	14,0	14,5	15,0
2,70	15,0	14,5	14,5	15,0	15,5
2,60	15,5	15,0	15,0	15,5	16,0
2,50	16,0	15,5	15,5	16,0	16,5
2,40	16,5	16,0	16,0	17,0	17,5
2,30	17,5	16,5	17,0	17,5	18,0
2,20	18,0	17,0	17,5	18,5	18,5
2,10	19,5	18,0	18,5	19,0	19,5
2,00	19,5	18,5	19,0	20,0	20,0
1,90	20,5	19,5	20,0	20,5	21,5
1,80	21,5	20,0	21,0	21,5	22,5
1,70	22,5	21,0	22,0	23,0	23,5
1,60	23,5	22,0	23,0	24,0	24,5
1,50	24,5	23,0	24,0	25,5	26,0
1,40	26,0	24,5	25,0	27,0	27,5
1,30	27,5	26,0	27,0	28,5	29,0
1,20	29,5	27,5	28,5	30,0	31,0
1,10	31,5	29,0	30,0	32,0	33,0
1,00	33,0	30,5	32,0	34,5	35,5
0,90	35,0	31,5	33,5	36,5	37,5
0,80	37,5	31,5	35,5	39,0	40,5
0,70	39,5	31,5	35,5	41,5	43,5
0,60	40,0	32,0	35,5	43,5	45,5
0,50	40,5	32,0	36,0	44,0	47,5

0,40	40,5	32,5	36,5	44,0	48,0
0,30	41,0	32,5	38,0	44,5	48,0
0,25	45,0	36,0	41,5	50,0	

Tabla 1: Presión según volumen de isothermas de distinta temperatura

5. Gráficas.

5.1. P frente RT/V para cada isoterma

Con el fin de obtener un valor de n , representamos gráficamente la presión frente a RT/V para cada isoterma, en unidades del sistema internacional.

Para calcular el error de RT/V , debemos propagarlo de modo que

$$\Delta(RT/V) = \left| \frac{\partial(RT/V)}{\partial R} \right| \Delta R + \left| \frac{\partial(RT/V)}{\partial T} \right| \Delta T + \left| \frac{\partial(RT/V)}{\partial V} \right| \Delta V$$

$$\Delta(RT/V) = \left| \frac{T}{V} \right| \Delta R + \left| \frac{R}{V} \right| \Delta T + \left| \frac{-RT}{V^2} \right| \Delta V$$

6. Discusión de resultados.

A partir de las regresiones de las figuras ?? y ?? hemos podido obtener que

$$q_{amb} = 3,38 \pm 0,02 \text{ J/s}$$

$$q_{total} = 16,5 \pm 0,10 \text{ J/s}$$

Podemos obtener la tasa de calor a través de la barra:

$$q_{barra} = q_{total} - q_{amb}$$

y su correspondiente error:

$$\Delta q_{barra} = \Delta q_{total} + \Delta q_{amb}$$

$$q_{barra} = 13,12 \pm 0,12 \text{ W}$$

Y con ello podemos calcular el valor experimental de la conductividad térmica de la barra:

$$k_{barra} = \frac{q_{barra} \cdot L}{\Delta T_{barra} \cdot S}$$

siendo su error

$$\delta k_{\text{barra}} = \left| \frac{L}{\Delta T \cdot S} \right| \delta q_{\text{barra}} + \left| \frac{q_{\text{barra}}}{\Delta T \cdot S} \right| \Delta L + \left| \frac{-q \cdot L}{\Delta T^2 \cdot S} \right| \delta \Delta T + \left| \frac{-q \cdot L}{\Delta T \cdot S^2} \right| \delta S$$

Con los siguientes datos medidos:

- $L = 0,280 \pm 0,001\text{m}$
- $\Delta T_{\text{barra}} = 32,2 \pm 0,4\text{K}$
- $S = (4,91 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}\text{m}^2$

$k_{\text{barra}} = 232 \pm 6\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

Según el "Handbook of Chemistry and Physics"(100th Edition, CRC Press, 2019), la conductividad térmica del aluminio es de $237\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ a 25°C , aunque distintas fuentes proporcionan diferentes valores para la conductividad, en el rango de 200 a $240\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

En cualquier caso, la oxidación del aluminio en algunas zonas de la barra es algo que podría causar incertidumbres en la experimentación, aunque no parece ser el caso.

7. Conclusiones.

En esta práctica hemos realizado el estudio de un sistema térmico con una barra de aluminio y agua en un calorímetro, calculando las tasas de calor absorbido por el ambiente y por el sistema, y hemos podido determinar experimentalmente la conductividad térmica de este aluminio, que ha quedado en torno a los $237\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ que nos indica la literatura.