

T4 DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN DEL AGUA

OBJECTIVO

Verificar la ecuación de Clausius-Clapeyron de la variación de la presión del vapor del agua con la temperatura.

Determinación de la entalpía de vaporización del agua.

Obtención de la temperatura de ebullición del agua a la presión atmosférica.

MATERIAL

Vaso de precipitado de 1 litro, tubo de ensayo con divisiones de 0.1 ml, calefactor eléctrico, agitador magnético, termómetro tipo termopar, agua destilada, agua destilada hervida, hielo, jeringa.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Cuando una sustancia cambia su estado de agregación, por ejemplo de líquido a vapor o de sólido a líquido, decimos que experimenta una transición de fases. El calor que es liberado o absorbido durante esta transición, a temperatura y presión constantes, se denomina entalpía de la transformación y está asociado con la energía requerida para que la sustancia realice el cambio de fase desde un estado a otro. Hemos de destacar que los cambios de fase son procesos donde no aumenta la temperatura, ya que el calor suministrado se invierte totalmente en el cambio de fase. En general, el concepto de transición de fases es más amplio que el simple cambio de estado de agregación, e incluye otros tipos de transformaciones de la materia, como por ejemplo entre distintos estados cristalinos, de paramagnético a ferromagnético, o cuando un metal pasa de conducción óhmica a superconductor.

La entalpía de una transformación, ΔH , es la cantidad de energía requerida por una sustancia para cambiar de fase. Si se produce un cambio de sólido a líquido hablaremos de entalpía de fusión y si el cambio se produce de líquido a gaseoso corresponderá a la entalpía de vaporización, como es el caso que vamos a analizar en el laboratorio para el agua.

El objetivo de esta práctica consiste en determinar la entalpía *molar* de vaporización del agua, $\Delta \bar{H}_{\text{líquido} \rightarrow \text{vapor}}$, en un experimento donde conviven la fase líquida y de vapor. Para agilizar la nomenclatura designaremos a la entalpía *molar* de vaporización por $\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_{\text{líquido} \rightarrow \text{vapor}}$, la cual la podemos expresar como la diferencia de entalpía molar entre el estado gaseoso y el estado líquido, $\Delta \bar{H}_v = \bar{H}_{\text{vapor}} - \bar{H}_{\text{líquido}}$, y es la cantidad de energía necesaria para evaporar un mol de un determinado líquido. Hemos de recalcar que en este proceso de vaporización, la energía en forma de calor se invierte en el cambio de fase y no en un aumento de la temperatura. El científico escocés Joseph Black (1728-1799) introdujo por primera vez este concepto y le llamó calor latente, ya que en latín "*latente*" quiere decir escondido, y en esa época no se entendía muy bien el proceso de cambio de fase en el que no tiene lugar un cambio de temperatura a pesar de añadir calor al sistema.

Un diagrama de fases es un gráfico que proporciona información sobre las condiciones de presión y temperatura para las cuales una sustancia puede existir en cualquiera de sus posibles estados, tal y como se puede observar en la Fig.1 para un elemento típico de un solo componente. Las líneas continuas representan líneas de equilibrio entre dos fases. Como en este experimento vamos a analizar la dependencia de la presión con la temperatura en un sistema donde existe líquido y vapor, nos vamos a fijar en la línea azul corresponde al equilibrio líquido – vapor; la temperatura de esta línea de equilibrio se denomina temperatura de ebullición, T_e , de la sustancia a la presión de trabajo. Los diagramas de fases permiten predecir los cambios del punto de fusión, del punto de ebullición y del punto de sublimación de una sustancia que se producen debido a variaciones de la presión externa.



Fig.1. Modelo de diagrama de fases típico de una sustancia de un solo componente en función de la temperatura y la presión. La línea roja muestra la línea de equilibrio de la interfase sólido-gas. La línea verde muestra la forma habitual del equilibrio en la interfase sólido-líquido, mientras que la línea verde discontinua muestra el comportamiento anómalo para el agua. La línea azul muestra la línea de equilibrio de la interfase líquido-gas

El propósito de este experimento es obtener la entalpía molar de vaporización $\Delta \bar{H}_v$ del agua pura asociada a la transición líquido-vapor basándonos en la ecuación de Clausius-Clapeyron. Suponiendo un comportamiento de gas ideal para el vapor de agua, y realizando medidas de temperatura y volumen en un sistema aislado, podremos determinar la curva de presión de vapor del agua en función de la temperatura, lo cual nos permitirá determinar la entalpía de vaporización.

Si tenemos un sistema cerrado en el que coexisten dos fases en equilibrio, a las que llamaremos α y β (agua líquida y vapor de agua en nuestro experimento), se verifica que el potencial químico, μ , es el mismo en ambas fases del sistema, y sólo depende de la presión P y de la temperatura T :

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P) \quad (1)$$

La ecuación de Clapeyron nos permite calcular la pendiente de la línea de equilibrio de vaporización del diagrama de fases, dP/dT , para valores de la presión y la temperatura que se encuentren alejados del punto triple y del punto crítico (ver la Fig.1). Para deducir esta ecuación, vamos a suponer que realizamos un cambio infinitesimal de la presión y la temperatura sobre la línea de equilibrio del diagrama de fases, lo cual producirá un cambio infinitesimal en la energía libre de Gibbs molar, \bar{G} , y si tenemos en cuenta que en nuestro sistema sólo se puede producir trabajo mecánico debido a un cambio de volumen, tendremos que:

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (2)$$

siendo \bar{V} el volumen molar y \bar{S} la entropía molar del sistema.

Después de un cambio infinitesimal dP y dT las dos fases siguen en equilibrio,

$$d\mu_{\alpha}(T, P) = d\mu_{\beta}(T, P) \quad (3)$$

y como el potencial químico coincide con la energía libre de Gibbs molar, \bar{G} , cuando ambas fases coexisten, podemos reemplazar la ec.(2) en la ec.(3) y obtenemos que:

$$\bar{V}_{\alpha}dP - \bar{S}_{\alpha}dT = \bar{V}_{\beta}dP - \bar{S}_{\beta}dT \quad (4)$$

si reagrupamos los términos, tendremos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha} = \frac{\Delta S_{\alpha\beta}}{\Delta \bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

donde $\Delta \bar{S}_{\alpha\beta}$ y $\Delta \bar{V}_{\alpha\beta}$ son, respectivamente, el cambio de entropía molar y de volumen molar al pasar de la fase α a la fase β . Si tenemos presente la relación existente entre la entropía molar de cambio de fase y la entalpía molar, $\Delta \bar{S} = \Delta \bar{H}/T$, podremos enunciar la ecuación de Clapeyron de la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\alpha\beta}}{T \Delta \bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (6)$$

En este experimento estamos interesados en analizar el proceso de vaporización (v) de un líquido, y la ecuación de Clapeyron determina la variación presión de vapor, P_v , del líquido con la temperatura,

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{T \Delta \bar{V}_v} \quad (7)$$

es decir, que relaciona la pendiente de la línea de equilibrio de vaporización en un diagrama de fases con la entalpía de vaporización.

Si consideramos que se trata de un proceso de vaporización a bajas presiones, es lícito suponer que la fase vapor en la mezcla se comporta como un gas ideal y que el volumen molar del líquido es despreciable comparado con el volumen molar del vapor:

$$\Delta \bar{V}_v \cong \bar{V}_v = \frac{RT}{P_v} \quad (8)$$

siendo R la constante de los gases ideales. Aplicando estas dos aproximaciones a la ec.(7) de Clapeyron, obtenemos la ecuación de Clausius-Clapeyron para la variación de la presión del vapor con la temperatura:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{P_v \Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (9)$$

Si suponemos que la entalpía de vaporización $\Delta \bar{H}_v$ es constante en el intervalo de temperaturas en las que realizamos el experimento, es posible obtener una solución analítica de la ecuación anterior, de la forma:

$$\ln P_v = - \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT} + C \quad (10)$$

siendo C una constante de integración.

Para obtener la constante C consideramos que a la presión atmosférica del laboratorio P_0 la temperatura de ebullición del agua es T_{eb}^0 (que es la temperatura a la cual las fases líquida y gaseosa coexisten a una cierta presión), y el resultado de la ecuación de Clausius-Clapeyron será de la forma:

$$\ln \frac{P_v}{P_0} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

De esta forma obtenemos un método simple para determinar la entalpía molar de vaporización, ya que la presión de vapor del agua se puede obtener a través de medidas de temperatura y volumen en un sistema aislado, como veremos en la metodología, suponiendo un comportamiento de gas ideal para el vapor.

A través de una adecuada representación gráfica de las variables de la ecuación (11) es posible obtener la entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición a la presión del laboratorio.

METODOLOGIA

El experimento que vamos a realizar en el laboratorio consiste en un recinto cerrado (tubo de ensayo invertido) donde existe un gas (aire) en contacto con un líquido (agua destilada hervida en nuestro caso) a una determinada temperatura T . En la figura 2 se

muestra el dispositivo experimental que se va a utilizar, junto con una ampliación del tubo de ensayo graduado. La fase gaseosa, que se encuentra en el interior del tubo de ensayo, consiste en una cantidad fija de aire y una cantidad variable de vapor de agua, que varía con la temperatura del sistema.

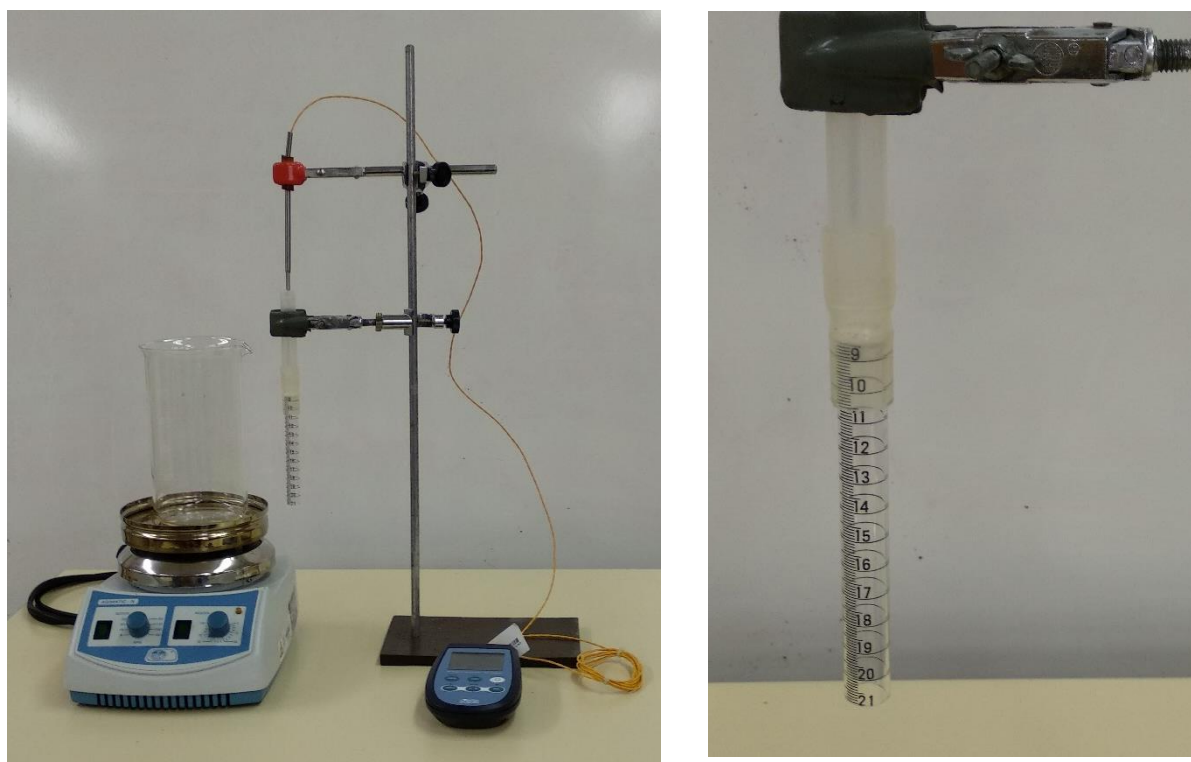


Fig.2. Dispositivo experimental que utilizaremos en la práctica. Detalle del tubo de ensayo graduado, que se introducirá dentro del matraz, que encierra una cantidad fija de aire, y que permite medir el volumen de gas en función de la temperatura

Seguidamente describiremos cómo medir el volumen de la fase gaseosa en función de la temperatura, que nos va a permitir obtener la presión de vapor del agua, y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron obtener la entalpía de vaporización.

En primer lugar se llena el vaso de precipitado con agua destilada y se coloca sobre el calefactor apagado. A continuación, se introduce agua destilada hervida en el tubo de ensayo hasta aproximadamente 2/3 de su volumen total, se tapona con un dedo su extremo abierto y se invierte, colocándolo en esta posición dentro del vaso de precipitado, teniendo cuidado de que el tubo de ensayo quede completamente sumergido dentro del agua. Se debe de utilizar agua destilada hervida previamente para llenar el tubo de ensayo con el fin de evitar las burbujas de aire. De esta manera en el interior del tubo de ensayo se forma una cámara con una mezcla gaseosa de aire y vapor de agua. Aislamos el vaso de precipitado del exterior, para garantizar el equilibrio térmico, tapándolo con una plancha de poliuretano, a través de la cual se hace pasar un termopar que permite medir la temperatura del agua y de la mezcla gaseosa del interior del tubo de ensayo. El termopar se debe de situar de forma que su extremo libre se encuentre próximo al tubo de ensayo y hacia la mitad del mismo.

Se enciende el calefactor, al 40-50% de su potencia máxima, hasta que el agua alcance una temperatura aproximada de 65 °C. El agitador debe de estar activado a 200 rev/minuto para mantener una distribución de temperaturas homogénea en todo el sistema.

Precaución: Desconectar el calefactor cuando se llegue a 65 °C, ya que una temperatura mayor puede romper el vidrio.

Al alcanzar la temperatura de 65 °C, se detiene el calefactor, aunque el agitador debe permanecer actuando en todo momento. Entonces el agua se enfriará por convección térmica. Seguidamente se procederá a realizar medidas del volumen V de la cámara gaseosa del interior del tubo de ensayo en función de la temperatura T para todas las divisiones posibles de la escala del tubo, en un rango entre 65 °C y 50 °C. La medida del volumen del gas del tubo de ensayo se realiza por visualización directa del menisco del agua en el interior del tubo de ensayo.

La presión total P_{mezcla} del sistema gaseoso del interior del tubo de ensayo se considera aproximadamente constante e igual a la presión atmosférica, P_0 , en el intervalo de temperaturas utilizado en este experimento, despreciando el peso de la columna de agua del tubo. La presión atmosférica se mide con un barómetro de mercurio que está situado en el laboratorio grande. Para realizar esta medida en primer lugar se debe de comprobar que la punta de la parte inferior del barómetro toca ligeramente el mercurio, a continuación, se debe enrasar el menisco superior del mercurio con el tornillo superior metálico, la presión (en decímetros de Hg) se leerá en la escala de la derecha correspondiente al valor del cero de la parte superior del tornillo. A esta presión se le debe de restar la corrección correspondiente a la temperatura (ver tabla situada en la pared justo al lado del barómetro).

Nuestro sistema de estudio, la mezcla gaseosa del interior del tubo de ensayo consistente en un mezcla de aire y vapor de agua, verifica la ley de Dalton de las presiones parciales, que se enuncia de la forma:

“La presión total de una mezcla, P_{mezcla} , de gases ideales inertes es la suma de las presiones parciales que cada uno de los gases ejercería si estuviese sólo, ocupando todo el volumen de la mezcla a la misma temperatura”. De esta forma podremos escribir que:

$$P_{mezcla} = P_{aire} + P_v \cong P_0 \quad (12)$$

y la presión del vapor de agua, P_v , vendrá dada en función de la presión del aire, P_{aire} ,

$$P_v = P_0 - P_{aire} \quad (13)$$

Si suponemos que el aire se comporta como un gas ideal, para una determinada temperatura T y volumen V , tendremos:

$$P_{aire} = \frac{n_{aire}RT}{V} \quad (14)$$

siendo n_{aire} número de moles de aire. Para calcular el número de moles de aire encerrado en el tubo de ensayo, tenemos en cuenta por un lado que esta magnitud es constante, y que a $T_0 = 0$ °C suponemos que no existe vapor de agua, $P_v = 0$, y toda la mezcla gaseosa del tubo de ensayo es aire, y ocupa un volumen V_0 , es decir,

$$n_{aire} = \frac{P_{aire}V_0}{RT_0} = \frac{P_0V_0}{RT_0} \quad (15)$$

como la cantidad de aire en el tubo de ensayo es constante, a partir de las ecs. (13)-(15) podemos obtener la presión de vapor del agua:

$$P_v = P_0 \left(1 - \frac{V_0 T}{T_0 V} \right) \quad (16)$$

en función del volumen V del tubo de ensayo y de la temperatura T . Llegados a este punto, lo único que nos falta por medir es el volumen V_0 del aire a $T_0 = 0$ °C. Para ello vamos incorporando hielo al vaso de precipitado para bajar la temperatura de la mezcla. Se ha de tener cuidado de quitar agua del vaso con la jeringuilla para que no rebose al añadir el hielo. Por otra parte es complicado bajar la temperatura del tubo hasta 0 °C debido al intercambio calorífico con el exterior. Por ello, se debe de medir el volumen del tubo de ensayo para temperaturas menores de 10 °C, e ir bajando esta temperatura lo máximo posible, y evaluando los resultados obtenidos.

RESULTADOS

A partir de los datos experimentales que has obtenido del volumen y la temperatura de la mezcla gaseosa en el tubo de ensayo, calcula la presión de vapor del agua en función de la temperatura. Calcula el error correspondiente a través de la propagación de errores.

Evalúa el error que se ha cometido al suponer que la presión de vapor del agua es nula a 0 °C.

Representa gráficamente la solución de la ecuación de Clausius-Clapeyron de tal forma que te permita obtener gráficamente la entalpía de vaporización del agua y la temperatura de ebullición a la presión atmosférica del laboratorio. Calcula sus errores absoluto y relativo.

Compara tus resultados gráficos con la ecuación semiempírica de Antoine que describe la relación entre la presión de vapor y la temperatura. Para el agua pura en el rango de temperatura utilizado en el experimento, la ecuación de Antoine tiene la forma:

$$\ln P_v = 16.573 - \frac{3988.842}{T-39.47} \quad (17)$$

estando expresado la presión en kPa y la temperatura en grados kelvin.

Obtén la entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición del agua a la presión atmosférica a través de la adecuada representación gráfica de la ecuación de Antoine.

Compara la entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición a presión atmosférica obtenida a través de tus datos experimentales, a través de la ecuación de Antoine y de los datos reportados en la literatura.

CUESTIONES

- 1.- Explica el significado físico del potencial químico de una sustancia y de la energía de Gibbs.
- 2.- Comenta las implicaciones del comportamiento anómalo del agua en el diagrama de fases.
- 3.- Expón las características principales de la ecuación de Clausius-Clapeyron.
- 4.- Indica las posibles fuentes de error que se ha cometido al realizar este experimento y de dónde procede la contribución mayor al error total.
- 5.- Realiza una tabla de la entalpía de vaporización de diferentes sustancias.