

13 DEPENDENCIA DE LA PRESIÓN DE VAPOR DEL AGUA CON LA TEMPERATURA

OBJETIVOS

El objetivo de esta práctica es la determinación experimental de la curva de equilibrio entre las fases líquida y vapor para el agua, así como el análisis de la validez de la expresión de Clausius-Clapeyron para la presión de vapor en función de la temperatura.

TEORÍA

La ecuación de Clausius – Clapeyron puede escribirse como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_G - \bar{S}_L}{\bar{V}_G - \bar{V}_L} = \frac{\Delta\bar{H}_V}{T \cdot \Delta\bar{V}} \quad (1)$$

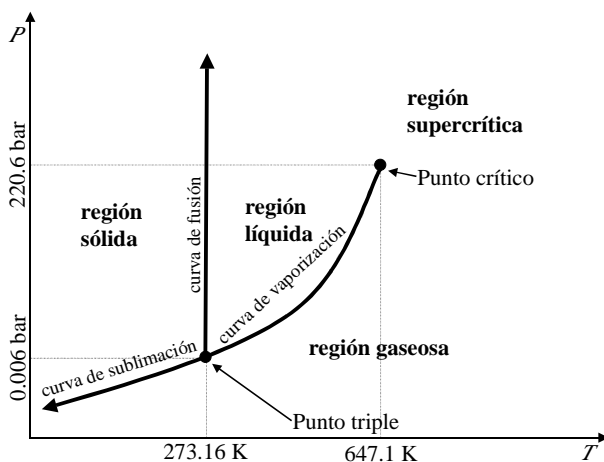
Esta ecuación puede simplificarse notablemente si suponemos que el volumen molar del líquido, \bar{V}_L , es mucho menor que el volumen molar del vapor, \bar{V}_G , y si suponemos que el vapor tiene un comportamiento de gas ideal. Esta última hipótesis es válida para condiciones lejos del punto crítico. Con estas hipótesis la ecuación de Clausius – Clapeyron se reduce a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_V \cdot P}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

Integrando esta ecuación diferencial entre los puntos (T_0, P_0) y (T, P) , supuesta constante la entalpía de vaporización, $\Delta\bar{H}_V$, se llega a:

$$P_V(T) = P_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta\bar{H}_V}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3)$$

Donde P_0 es la presión de vapor a la temperatura T_0 , límites de integración. En la Figura 1 se representa el diagrama de fases para el agua.



La curva que une el punto triple con el punto crítico es la curva de vaporización, lugar geométrico de los puntos de equilibrio líquido-gas. Esta curva puede ser, en principio, descrita por la ecuación integrada de Clausius-Clapeyron, ecuación (3).

Modelo microscópico: Para que una molécula pase del líquido al vapor, debido a las fuerzas de cohesión que existen en el estado líquido, debe saltar una barrera energética de altura $\Delta\epsilon$. Un resultado general de la estadística de Maxwell-Boltzmann para un sistema ideal con dos niveles, uno fundamental de energía 0 y otro excitado de energía $\Delta\epsilon$, es que el número de partículas

en el nivel excitado, N_ϵ viene dado por:

$$N_\epsilon = \frac{N \exp(-\beta \Delta\epsilon)}{1 + \exp(-\beta \Delta\epsilon)} \approx N \exp(-\beta \Delta\epsilon) \quad (4)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, k_B es la constante de Boltzmann. La aproximación en (4) está justificada cuando $\beta \Delta\epsilon \gg 1$. Como la presión de vapor será proporcional al número de partículas en el estado excitado (gas), comparando (4) con (3) obtenemos que la altura de la barrera energética se relaciona con el calor de vaporización por: $\Delta\epsilon = \Delta\bar{H}_V / N_A$, con N_A el número de Avogadro.

METODO EXPERIMENTAL.

El fundamento de las medidas es el hecho de que un líquido entra en ebullición a la temperatura para la cual su presión de vapor iguala a la presión externa a la que está sometido. El método experimental consistirá en someter a distintas presiones al agua líquida y, para cada presión externa, determinar su temperatura de

ebullición. Cuando esta ocurra, la presión del sistema será la presión de vapor del agua a dicha temperatura. Por consiguiente, sometiendo el agua a distintas presiones podremos determinar la curva de equilibrio líquido-vapor.

Dispositivo experimental: En la Figura 2 se muestra un esquema del dispositivo experimental. El dispositivo consta de dos partes: la primera contiene una serie de elementos que permiten medir y variar la temperatura del agua. La segunda consiste en una serie de elementos que permiten medir y variar la presión del sistema. Además hay una serie de elementos para evitar la entrada de agua líquida o vapor en la bomba de vacío.

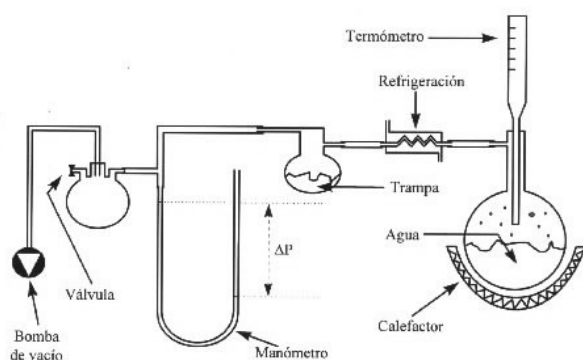


Figura 2. Dispositivo experimental.

La temperatura del sistema se mide con un termómetro situado en el matraz donde se produce la ebullición del agua. El matraz se asienta en un calefactor que nos permite variar la temperatura del agua líquida.

La presión del sistema se regula mediante la acción combinada de una bomba de vacío y una válvula que permite la entrada de aire al interior del sistema. Manteniendo encendida la bomba y variando la apertura de la válvula, podemos controlar a voluntad la presión del sistema. La presión se mide con un sensor conectado a un

equipo electrónico que da lecturas directas de presión en bares.

Proceso de medida: Antes de conectar la bomba de vacío, debe comprobarse que el matraz donde se hará bullir el agua está suficientemente lleno, que la válvula esté cerrada y que el grifo del serpentín de refrigeración esté abierto. El objetivo de este serpentín es condensar el vapor de agua, para que no entre en la bomba. Una vez comprobado lo anterior, puede conectarse la bomba y se espera a que produzca el máximo vacío. Es posible que entonces el agua comience espontáneamente a hervir, si la temperatura ambiente es lo suficientemente elevada.

Si ello no sucede, será necesario conectar el calefactor a una potencia inicialmente moderada, de forma que suministre suficiente calor para que el agua comience a hervir suavemente, sin sobrecalentamientos. (¡Cuidado! Si la ebullición es violenta pueden producirse fuertes oscilaciones de la temperatura). Esta presión y esta temperatura dan el primer punto de la curva de equilibrio. Como es obvio, habrá que esperar un tiempo prudencial (hasta tener la certeza de que el sistema ha llegado al equilibrio) antes de dar por buenos los valores medidos.

Una vez tomados los primeros valores, se abre ligeramente la válvula, hasta que la presión en el interior del sistema aumente aproximadamente en 0.06 bar, con la válvula en dicha posición, se espera a que el sistema llegue al equilibrio con el agua en ebullición. Se suministrará la suficiente potencia calefactora. En ese momento se volverá a tomar un nuevo par de puntos presión de vapor, temperatura.

Este proceso deberá repetirse hasta que se alcance la máxima presión, con la bomba en funcionamiento y la válvula abierta a tope. Puede tomarse un último punto a presión atmosférica, apagando la bomba y manteniendo la válvula completamente abierta. Una vez hecha esta última medida, se apaga el calefactor, se deja la válvula abierta y se cierra el grifo de refrigeración.

RESULTADOS

- 1) Representación gráfica de la presión de vapor del agua en función de la temperatura. Representación gráfica del logaritmo de la presión de vapor en función del inverso de la temperatura (en Kelvin). Esta segunda representación deberá dar una recta.
- 2) Ajuste por mínimos cuadrados de ambas curvas $\{PV, T\}$ y $\{\ln PV, 1/T\}$.
- 3) Obtención de dos valores para la entalpía de vaporización a partir de los parámetros de los ajustes del apartado anterior. Comparar en cada caso el valor obtenido con las tablas. ¿Qué método de ajuste proporciona resultados más satisfactorios?. Tener en cuenta que nuestro método de medida no es sensible a la dependencia de ΔH_v en T , por lo que nosotros obtenemos un valor "promedio" para el intervalo de temperaturas que hemos trabajado. Determinar, en eV, la diferencia energética entre el líquido y el vapor. Comprobar la bondad de la aproximación realizada en (4).
- 4) A partir de los parámetros de los ajustes, determinar la temperatura de ebullición cuando la presión es 1 bar. Comparar con el valor 100°C .