Técnicas Experimentales
de
Termodinámica

Práctica 13
CURVA DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL AGUA

Revisión 29/12/03

Javier Alcázar Tomás

13.1. ÍNDICE GENERAL

13.0. Portada 0

13.1. Índice 1

13.2. Objetivos 2

13.3. Introducción teórica 2

13.3.1. Concepto de fase 2
13.3.2. Cambios de fase de primer orden: Ecuación de Clapeyron 2
13.3.3. Consecuencias de la ecuación de Clapeyron 3
13.3.4. Integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron teniendo en cuenta que *L* depende de *T* 5
13.3.5. Presión de vapor y temperatura de ebullición 6
13.3.6. Efecto del aire seco 7

13.4. Diseño 9

13.4.1. Montaje experimental (esquema) 9
13.4.2. Procedimiento operativo 9

13.5. Organización de los datos obtenidos 11
13.5.1. Condiciones con las que se realizo la práctica 11
13.5.2. Datos 12
13.5.3. Cálculos y gráficas 13

13.6. Conclusiones 15

13.7. Bibliografía 17

13.8. Apéndice A. Fundamentos sobre los instrumentos de medida utilizados 18

13.8.1. Barómetro 18
13.8.2. Manómetro 19
13.8.3. Termómetro de resistencia 19
13.8.4. Termómetro seco y húmedo 19
13.8.5. Trompa de agua 21

13.9. Apéndice B. Lista de materiales utilizados en el montaje 22

Práctica nº:	*13*	Título:	*Curva de equilibrio líquido-vapor del agua*
Comenzada el día	*03-12-03*	y finalizada el día	*08-12-03*

13.2. OBJETIVOS.

Con la realización de esta práctica queremos observar como varia la temperatura de ebullición del agua con la presión. Por otro lado otro aspecto que estudiaremos es la determinación del calor de vaporización del agua a partir de la medida de su presión de vapor a diferentes temperaturas, aproximadamente en un intervalo entre los 20ºC y los 100ºC.

13.3. INTRODUCCIÓN TEÓRICA.

En este apartado vamos a comentar todos aquellos conceptos que aparecen en la práctica. Su comprensión nos será de gran utilidad y nos facilitara la interpretación de los resultados.

CONCEPTO DE FASE.

En termodinámica una fase es un sistema o sustancia de composición química y estructura física homogéneas (propiedades intensivas uniformes) limitado por una superficie a través de la cual las propiedades físicas cambian bruscamente[1].

Un cuerpo en un estado de agregación determinado (sólido, líquido o gas) constituye una fase.

Cuando un sistema puede presentarse en dos fases distintas para diversos valores de la presión y de la temperatura, es posible observar el paso de una fase a la otra modificando continuamente el valor de dichos parámetros. Entonces se dice que hay un cambio de fase.

CAMBIOS DE FASE DE PRIMER ORDEN: ECUACIÓN DE CLAPEYRON.

Consideremos un sistema formado por dos fases 1 y 2 (por ejemplo, líquido y vapor) (Figura 13.1) en equilibrio a la temperatura T y presión p. Se verificará (punto A)

$$g_1 = g_2 \tag{13.1}$$

donde g_i es la entalpía libre de la sustancia.

Si la temperatura T del sistema se eleva en una cantidad infinitesimal dT, la presión se elevara en dp y se alcanzara un nuevo equilibrio (punto B) bajo la condición:

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2 \tag{13.2}$$

[1] Entre las fases fluidas (líquido y vapor) esta discontinuidad puede desaparecer en el punto crítico.

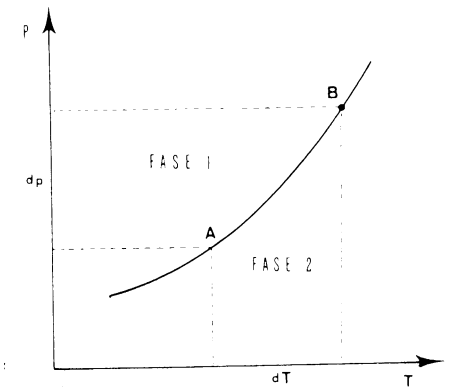


Figura13.1. Curva de equilibrio entre las fases 1 y 2.

Como $dg_1=dg_2$, será:

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT \tag{13.3}$$

es decir,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T\Delta v} \tag{13.4}$$

formula de Clapeyron, en donde L es el calor latente de la transición y Δv el cambio de volumen especifico que se produce al pasar de la fase 1 a la 2. Solo se cumple a lo largo de la curva de equilibrio.

Esta ecuación es una de las mas útiles de la termodinámica y determina el valor del gradiente de la curva de equilibrio en el diagrama (*p,T*). Puede aplicarse en todos los cambios de fase en que hay discontinuidad de entropía y volumen al verificarse la transición. Estos cambios (vaporización, fusión, etc...) se denominan de primer orden porque las derivadas de primer orden de la función especifica de Gibbs respecto de la temperatura (entropía especifica) y a la presión (volumen especifico) cambian discontinuamente en el punto de transición[2]:

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p ; \qquad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \tag{13.5}$$

El calor latente puede expresarse también por la variación de entalpía $L=\Delta h$, ya que $h=Ts+g$ y como g es igual en ambas fases en equilibrio, $L=h_2-h_1=T(s_2-s_1)$.

CONSECUENCIAS DE LA FORMULA DE CLAPEYRON:

I. En los procesos de vaporización o sublimación siempre $v_2 > v_1$, y como $L > 0$, necesariamente $dp/dT > 0$: la pendiente de la curva $p = f(T)$ será positiva (curva creciente). Esto significa que los puntos de ebullición y sublimación se incrementan siempre con la presión.

II. En el proceso de fusión, $v_2 \cong v_1$ y, por tanto, $dp/dT \cong \infty$, es decir, la pendiente de la curva $p = f(T)$ es aproximadamente vertical, con una pendiente ligeramente positiva si $v_2 > v_1$ (caso ordinario) o negativa, si $v_2 < v_1$. El agua se expande al congelarse y, por tanto, la curva hielo-agua es de pendiente negativa; al aumentar la presión, el punto de fusión disminuye. A 1 atm es 0ºC y a 2 atm es –0.0075ºC.

[2] Se dice que un parámetro termodinámico $\psi(T)$ experimenta una discontinuidad en T_0 cuando el lím $\psi(T)$ para $T \to T_0$ posee dos valores distintos, según la dirección de aproximación a T_0.

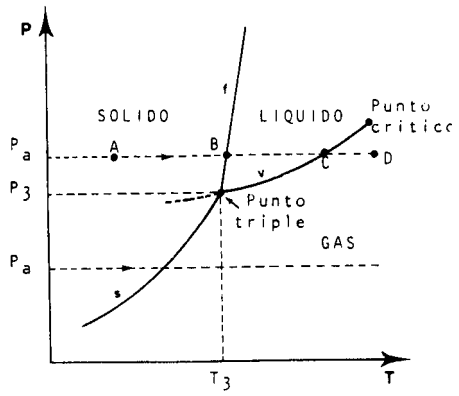


Figura 13.2. Diagrama *pT* del punto triple para una Sustancia que se contrae al solidificarse.

Estos resultados pueden verse en las figuras 13.2 y 13.3. Las tres líneas de fusión, vaporización y sublimación se unen en un punto triple (p_3T_3) que cumple la condición $g_1 = g_2 = g_3$. La figura 13.2 corresponde a una sustancia que se contrae al solidificarse (caso usual) y la figura 13.3 muestra la conducta de una sustancia que se expande en la congelación (como el agua).

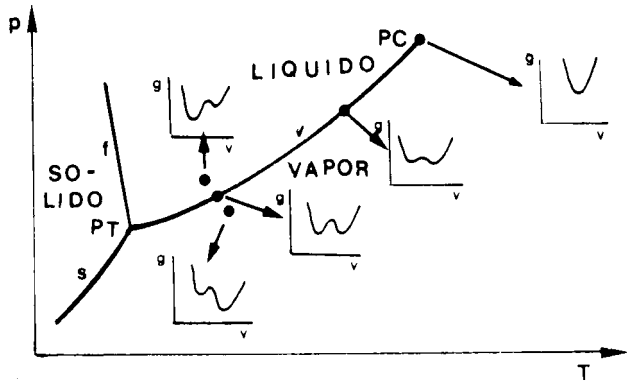


Figura 13.3. Diagrama pT del agua. En las proximidades de la curva de coexistencia liquido-vapor, el potencial de Gibbs presenta dos mínimos que se hacen iguales a la temperatura de transición, T_0. Si $T > T_0$, el mínimo inferior corresponde a la fase de mayor volumen especifico, es decir, al gas y éste será estable. Para $T < T_0$ el mínimo inferior es el menor volumen y la fase liquida es estable. Al crecer T a lo largo de la curva de transición, los dos mínimos se aproximan uno al otro y en el punto critico se confunden en uno solo.

III. En la vaporización (y sublimación) lejos de la temperatura crítica, $v_2 >> v_1$, se tiene $L \cong Tv_2 dp/dT$ y aplicando a v_2 la ley de los gases ideales, $v_2 = RT/Mp$, resulta:

$$L \simeq \frac{RT^2}{Mp}\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{RT^2}{M}\frac{d(\ln p)}{dT} \tag{13.6}$$

Si en una primera aproximación L se supone constante, se obtiene por integración

$$\ln p = -\frac{LM}{RT} + A \tag{13.7}$$

en donde A es una constante ; o, también,

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{LM}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{13.8}$$

Ecuación integrada de Clapeyron, que a pesar de las aproximaciones realizadas puede aplicarse satisfactoriamente a la medida de presiones de vapor. Los gráficos de *ln p* en función de *1/T* son prácticamente rectilíneos y de su pendiente *(-LM/R*) puede deducirse el calor de vaporización con suficiente exactitud. La función exponencial (13.3) recuerda la forma del factor de Boltzmann[3], exp*(-ε/kT*), y representaría en mecánica estadística la probabilidad de que una molécula se excitara térmicamente del estado líquido al estado vapor venciendo la barrera potencial, $\varepsilon = LM/N_A$.

La ecuación (13.8) no puede utilizarse en las proximidades del punto critico, donde la variación de *L* con *T* es muy grande y el vapor dista mucho del comportamiento ideal. En el punto critico desaparecen las diferencias entre el líquido y el vapor, *L* se anula y $\Delta v = 0$, propiedades que recuerdan las correspondientes a una transición de segundo orden.

IV. Ecuación de Clausius. En un proceso de vaporización la variación de entropía especifica será

$$s_2 - s_1 = \frac{L}{T} \tag{13.9}$$

Derivando esta expresión respecto de T:

$$\frac{ds_2}{dT} - \frac{ds_1}{dT} = \frac{T(dL/dT) - L}{T^2} = \frac{1}{T}\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T^2} \tag{13.10}$$

Llamando c_2 y c_1 a los valores específicos a lo largo de la curva de saturación de la fase vapor y la fase liquida, respectivamente, resulta

$$c_2 - c_1 = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \tag{13.11}$$

o ecuación de Clausius, que permite el calculo de c_2 a partir de c_1 y de $L = f(T)$.

INTEGRACIÓN DE LA ECUACIÓN DE CLAUSIUS-CLAPEYRON TENIENDO EN CUENTA QUE L_V DEPENDE DE *T*.

A continuación vamos a realizar la integración de (13.4) sin la simplificación anterior de que *L* se podía considerar constante.

La variación del calor latente de vaporización sobre la curva de equilibrio L-V puede evaluarse como

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_{L-V} = \left(\frac{dL}{dT}\right)_p + \left(\frac{dL}{dp}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_{L-V} = \left(\frac{d\left[T(s^V - s^L)\right]}{dT}\right)_p + \left(\frac{d\left[T(s^V - s^L)\right]}{dp}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_{L-V}$$
$$= T\left(\frac{d\left[s^V - s^L\right]}{dT}\right)_p + (s^V - s^L) + T\left(\frac{d\left[s^V - s^L\right]}{dp}\right)_T \frac{pL}{RT^2} = c_p^V - c_p^L + \frac{L}{T} - \frac{RT}{p}\frac{pL}{RT^2} = c_p^V - c_p^L \tag{13.12}$$

donde hemos empleado que $L=h^V-h^L=T(s^V-s^L)$. Podemos plantear entonces que, si $\Delta_L{}^V c_p \equiv c_p^V - c_p^L$ se mantiene constante, la dependencia de *L* será aproximadamente lineal

$$L(T) = L(T_1) + \Delta_L^V c_p (T - T_1). \tag{13.13}$$

[3] Ver apartado **27.12 Función de partición** de José Aguilar Peris, *'Curso de termodinámica'*, Ed. Alhambra Universidad, 2001, pág.644-646.

En el caso del agua, el calor latente de vaporización (especifico) varia con la temperatura en el intervalo de 0ºC a 100ºC siguiendo la expresión empírica

$$l = 598 - 0.52t \tag{13.14}$$

donde t es el valor numérico de la temperatura en la escala Celsius y l viene dado en cal/g. Así, por ejemplo, a 100ºC el valor de l es 546 cal/g o, equivalentemente L=41.1 kJ/mol.

Empleando esta dependencia lineal de L con T, la ecuación de Clausius-Clapeyron queda

$$\frac{dp}{p} = \frac{L(T_1) + \Delta_L^V c_p (T - T_1)}{RT^2} dT = \frac{C + DT}{T^2} dT \tag{13.15}$$

y puede integrarse (de forma indefinida) para dar

$$\ln p = -\frac{C}{T} + D \ln T + E \tag{13.16}$$

la cual es una generalización de la ecuación (13.7) para la curva de equilibrio L-V. Aquí, E es una constante de integración y C y D quedan definidas por comparación con la expresión de $L(T)$.

PRESIÓN DE VAPOR Y TEMPERATURA DE EBULLICIÓN.

La curva de coexistencia líquido-vapor describe matemáticamente una relación entre la presión y la temperatura, $f(T,p) = 0$. Si despejamos en esta expresión la presión como función de la temperatura, $p_V = p_V(T)$, estaremos interpretando la curva de coexistencia como la variación de la *presión de vapor* del agua con la temperatura. Por el contrario, si despejamos la temperatura corno función de la presión, $T_V = T_V(p)$, la curva de coexistencia representa la variación de la *temperatura de ebullición* del agua con la presión. Estas dos interpretaciones son equivalentes y se pueden emplear indistintamente.

Veamos con algo más de detalle estos dos conceptos. Imaginemos que en un recipiente cerrado y termostatado tenemos dos compartimentos: uno con agua líquida (pura) y otro vacío. Si eliminamos la pared que separa ambos compartimentos, sucederá un proceso (brusco) de evaporación del agua (paso de líquido a vapor) que hará aumentar la cantidad de agua en fase gaseosa hasta que la presión del sistema se iguale en ambas fases y permanezca estable. Esta presión se conoce como *presión de vapor y* es función de la temperatura a la cual se encuentra el sistema y, obviamente, de la naturaleza del mismo (agua, en este caso).

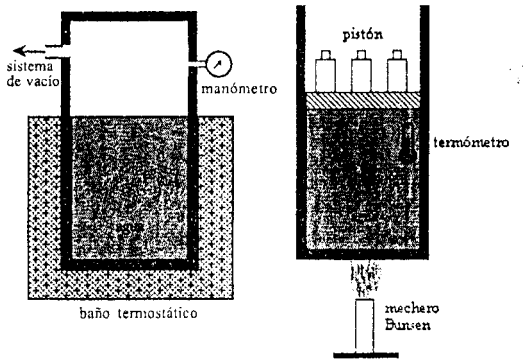


Figura 13.4. Izquierda: Ilustración de un proceso donde la presión del vapor de agua aumenta, a temperatura constante, hasta alcanzar la presión de vapor. Derecha: Ilustración de un proceso donde la temperatura del agua aumenta, a presión constante, hasta alcanzar la temperatura de ebullición.

La misma situación de equilibrio termodinámico entre las fases liquida y vapor se puede

establecer mediante un sistema que fije la presión y nos permita variar la temperatura. Por ejemplo, si tenemos agua líquida (pura) en un recipiente limitado por un pistón móvil (ideal) que ejerce una presión constante y calentamos el agua por medio, por ejemplo, de un mechero Bunsen, la temperatura del agua irá aumentando hasta que llegará un momento en que en el seno del agua líquida comenzarán a formarse burbujas de vapor de agua. Diríamos entonces que el agua ha alcanzado su temperatura de ebullición a la presión establecida por el pistón.

Si comparamos las presiones de vapor de diversas sustancias (Figura 13.5), se puede comprobar que prácticamente todas ellas responden a una ley empírica del tipo $ln\ p_V = AB/T$ donde A y B son dos constantes que dependen de la naturaleza de la sustancia. Por ejemplo, cuando p_V viene dada en mmHg, los valores de A y B del agua (en el intervalo de 0 °C a 100 °C) son 8.727 y 2183 K. Obviamente, esta ley empírica no puede interpretarse como una mera coincidencia sino que debe responder a algún principio físico que determina el comportamiento de todas las sustancias en estas condiciones.

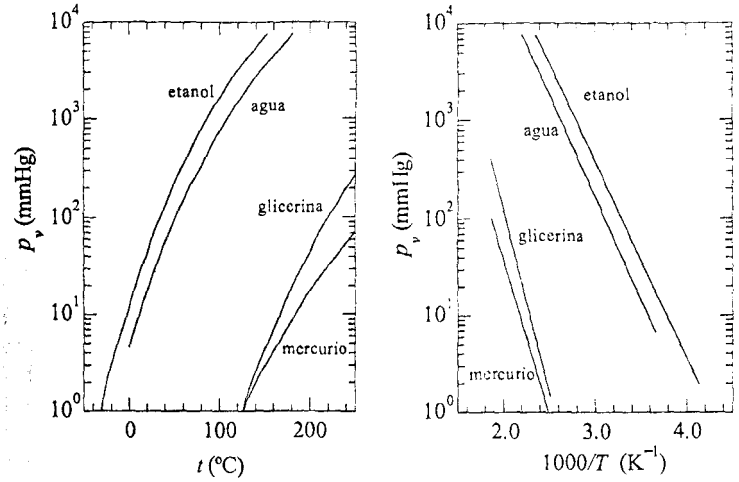


Figura 13.5. Presión de vapor de algunas substancias comunes.

EFECTO DEL AIRE SECO.

Hasta aquí hemos hablado de sistemas monocomponentes y hemos considerado, en concreto, que las fases líquida y gaseosa sólo contenían agua. En realidad, esto no es así y tanto en una como en otra hay presentes otras sustancias, las cuales podemos tratar simplemente como un segundo componente al que denominamos "aire seco". De hecho, nuestro concepto cotidiano de ebullición del agua implica la presencia de aire y se lleva a cabo de un modo claramente distinto al mostrado en la Figura 13.4. Imaginemos que tenemos agua líquida en un cazo a temperatura ambiente. Este agua líquida está en contacto con una fase gaseosa compuesta por, aire seco y vapor de agua. La cantidad de vapor de agua en la fase gaseosa viene medida por la humedad relativa. Una humedad relativa del 100% implica que el agua en fase líquida está en equilibrio termodinámico con el agua en fase gaseosa. Una humedad relativa inferior implica que el proceso de evaporación es termodinámicamente favorable (pues el valor del potencial químico del agua en la fase gaseosa es menor que en la fase líquida) y que el sistema no está en equilibrio. Con respecto a la fase líquida, podemos apreciar que su composición también es binaria (agua y aire seco) pues, aunque poco, siempre hay cierta cantidad de aire disuelto en el agua (pensad, por ejemplo, en las bebidas carbónicas que consumimos).

En relación con el estado del agua en la fase vapor, es importante apreciar que si la presión total de esta fase (igual a la de la fase líquida con la que está en contacto) es p, parte de la misma se debe al vapor de agua y el resto se debe al aire seco. El estado del vapor de agua en la fase gaseosa depende de su temperatura y su presión parcial en dicha fase; suponemos aquí

comportamiento ideal. Ahora bien, en la fase líquida no aplica el concepto de presión parcial y el estado del agua viene determinado por la temperatura y la presión de esta fase.

Si suministramos energía en forma de calor a este cazo que contiene agua líquida (a *p* constante) y algo de aire disuelto, podremos distinguir dos etapas en la evolución de la temperatura. Dado que la solubilidad del aire en la fase líquida disminuye exponencialmente con el aumento de temperatura, observaremos una primera etapa de formación de burbujas en la fase líquida que corresponde a la eliminación del aire disuelto en el líquido (esto es similar al burbujeo que notamos en la lengua al beber coca-cola). Durante esta primera, etapa, la temperatura siempre aumenta. Si se mantiene el suministro de energía en forma de calor, se llega a una segunda etapa en la que la temperatura permanece constante. Las burbujas que se observan ahora contienen sólo vapor de agua (pues el aire ya se ha eliminado completamente) y se dice que se ha alcanzado la ebullición. Este paso continuo de agua de la fase líquida a la fase gaseosa hace que aumente la humedad relativa en esta última. Ahora bien, dado que habitualmente el cazo lo tenemos en una habitación abierta, la humedad nunca llega a alcanzar el 100% (salvo quizás en una capa muy próxima a la superficie del agua líquida en el cazo). Cabe preguntarnos, por tanto, cuál es el efecto del aire seco sobre la presión de vapor del agua.

Intentemos primeramente una respuesta intuitiva en base a las ecuaciones de Gibbs-Duhem

$$\begin{aligned} d\mu^L &= -s^L dT + v^L dp \\ d\mu^V &= -s^V dT + v^V dp. \end{aligned} \tag{13.17}$$

Como en condiciones normales v^V es unas mil veces mayor que v^L, podemos intuir que el efecto de la presión es importante en fase gaseosa pero prácticamente despreciable en fase líquida. Si tenemos agua líquida (pura) a una cierta temperatura en contacto con una fase gaseosa que contiene aire seco además de vapor de agua, el efecto del aire seco se limita a aumentar la presión a la cual se encuentra el agua líquida. Pero como el estado del agua en fase líquida es muy poco sensible a la presión, resulta que el aire seco apenas afectará al equilibrio líquido-vapor del agua y, por tanto, al valor de la presión de vapor del agua a esa temperatura. En realidad, la ecuación de Gibbs-Duhem para la fase gaseosa es algo más complicada, aunque podemos simplificarla como

$$d\mu^V = -s^V dT + v^V dp_V \tag{13.18}$$

donde p_V, es la presión parcial del agua en fase gaseosa (que, bajo condiciones de equilibrio, coincide con la presión de vapor del agua), pero esto no altera el argumento anterior. Pues bien, estamos ya en condiciones de cuantificar el efecto del aire seco. Dado que la existencia de equilibrio exige que $d\mu^L = d\mu^V$, es fácil ver que a *T* constante esta condición implica

$$v^L dp = v^V dp_V \approx \frac{RT}{p_V} dp_V \rightarrow d \ln p_V = \frac{v^L}{RT} dp. \tag{13.19}$$

Para el agua líquida a 25 °C esta ecuación nos permite calcular que un incremento en la presión de 10^5 Pa (≈1 atm) por efecto del aire seco altera la presión de vapor en menos de un 0.1%.

13.4. DISEÑO .

13.4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL (ESQUEMA).

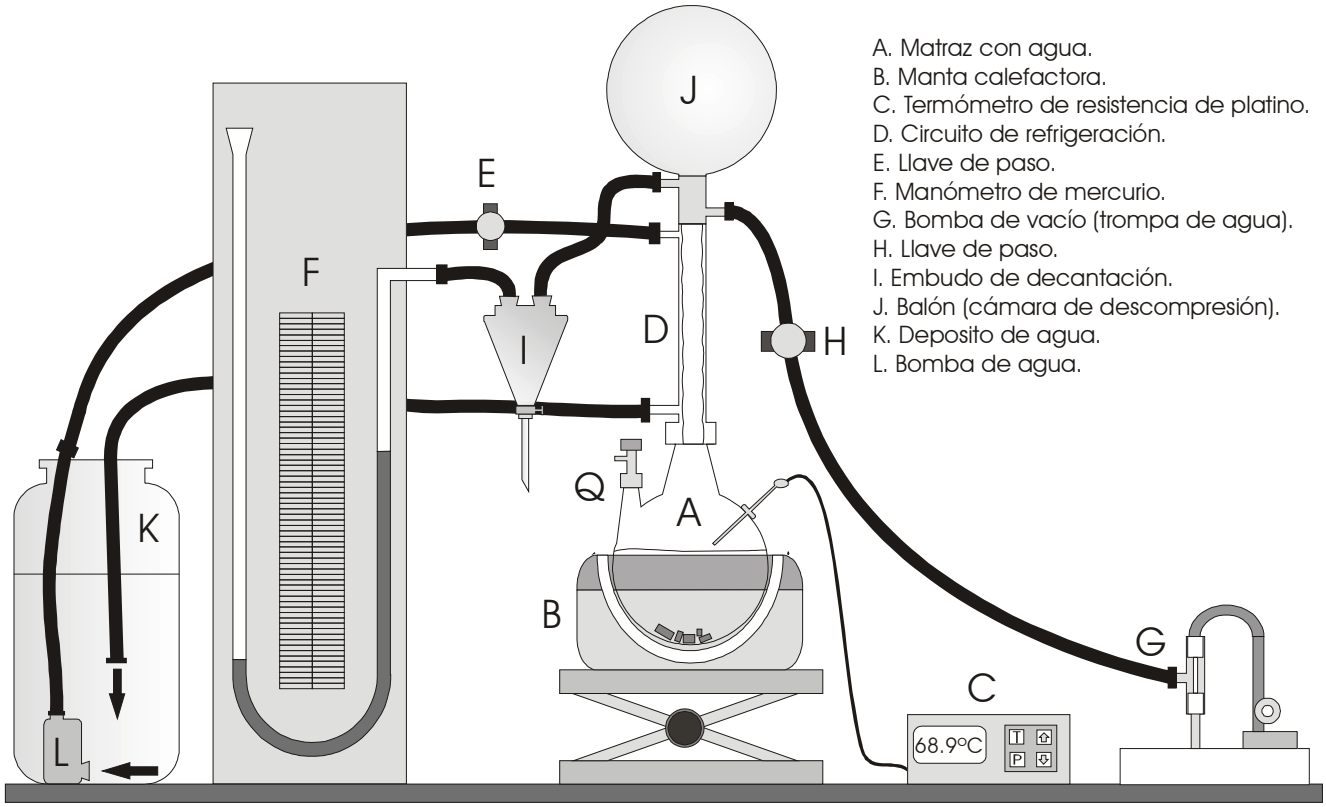


Figura 13.6. Disponemos de un matraz de destilación A conectado al dispositivo de vacío (trompa de agua) G que nos permite establecer la presión de trabajo deseada. El matraz contiene agua que se calienta hasta ebullición en reflujo. Es decir, el agua del matraz hierve y su vapor, al contacto con la camisa de refrigeración D, condensa y vuelve a A. De esta forma, se consigue que la masa de agua del sistema permanezca constante y se alcance el estado estacionario. Modificando la presión, obtendremos diferentes datos de p y T en equilibrio que, empleados en conjunción con la ecuación (13.7), nos permitirán determinar el valor de L.

13.4.2. PROCEDIMIENTO OPERATIVO.

En primer lugar y antes de comenzar a realizar la práctica realizaremos unas medidas rutinarias que en el caso de esta práctica serán muy útiles.

Realizar la lectura de la temperatura, haciendo uso del termómetro seco, juntamente con la lectura de este adjuntar la del termómetro húmedo y con ambas calcular el porcentaje de humedad relativa[4].

A continuación calcular la presión del laboratorio, mediante el barómetro de mercurio[5] del laboratorio. Hay que tener en cuenta que sobre la lectura realizada en el barómetro hay que aplicar la corrección de la temperatura (corrección por dilatación térmica).

A partir de este momento se afrontara la práctica. El primer paso a realizar es encender el circuito de refrigeración, para ello conectar a la red eléctrica la bomba de agua L que se encuentra

[4] Ver Apéndice B para información sobre su obtención.
[5] Ver Apéndice B (descripción y uso de este).

dentro de un deposito con agua K. Para que el circuito funcione la llave de paso E debe estar abierta.

A continuación asegurar que la llave de paso H se encuentre abierta. Una vez realizada la comprobación conectar la trompa de agua[6]. Una vez hecho el vacío, desconectar la trompa, y cerrar la llave H. Para comprobar que no existen perdidas, dejar transcurrir unos minutos y observar que no hay variación en la diferencia de alturas de las ramas manométricas. Una vez comprobado que no existen perdidas conectar de nuevo la trompa hasta establecer, para el primer ensayo, la menor presión posible (que se corresponde a una diferencia entre las dos columnas de mercurio de unos 740 mmHg). Anotar las alturas de las columnas de mercurio del manómetro y la temperatura (que nos indica el termómetro de resistencia de platino[7] (Pt)). Tener la precaución de que el bulbo del termómetro se encuentre totalmente inmerso en la fase vapor.

Después de este proceso realizar unas 20 medidas en las que partiendo de las condiciones en que se dejo el sistema al hacer el vacío ir incrementando la presión dejando entrar aire en el matraz A mediante la llave Q. El aumento de presión será de 10 o 20 mmHg respecto al ensayo anterior.

También conectar el sistema de calefacción (manta térmica) B, este se encuentra en funcionamiento cuando el piloto amarillo del programador esta encendido. Para desconectarlo hacer uso del interruptor lateral del programador.

Esperar a que se alcance la temperatura de ebullición (es un estado estacionario en el que la temperatura se mantiene constante), una vez estabilizado tomar nota de ella así como de las alturas de las columnas del manómetro F.

El próximo paso, desconectar la manta calefactora y bajarla un poco mediante la plataforma elevadora. Cuando el sistema se halla enfriado durante unos 20 o 30 segundos, proceder nuevamente a aumentar la presión del matraz A. Volver a subir el sistema de calefacción, encender y esperar a que se alcance nuevamente la temperatura de ebullición del agua del matraz (para estas condiciones). Con el fin de que dicho proceso de ebullición no sea brusco, colocar unos trozos perfectamente limpios de cerámica. Observar cuando se alcanza la ebullición un continuo borboteo dentro del líquido problema. Alcanzada la ebullición volver a tomar nota de la altura de las columnas de mercurio y de temperatura.

Repetir este proceso mas o menos hasta que la temperatura para la que se produce la ebullición del agua sea de unos 95ºC (que se corresponderá aproximadamente con una presión similar a la del laboratorio).

Obtenida esta serie de medidas, tener en cuenta que la presión que registra el manómetro[8] F (diferencia entre las columnas) es una presión diferencial (diferencia de presiones entre la atmosférica y la existente al interior del aparato). Por lo que para calcular la presión que hay en el interior del aparato, hay que restar la presión atmosférica a la diferencia entre las dos columnas del manómetro.

Así se obtendrá una serie de medidas experimentales de la temperatura de vapor y presión de vapor en equilibrio.

[6] Ver Apéndice B para fundamentos en los que se basa su funcionamiento.
[7] Ver Apéndice B para fundamentos termómetro de resistencia.
[8] Ver Apéndice B para fundamentos manómetro.

13.5. ORGANIZACIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS.

13.5.1. CONDICIONES CON LAS QUE SE REALIZO LA PRÁCTICA.

Haciendo uso del termómetro seco y húmedo de que esta provisto el laboratorio calculamos la temperatura y la humedad ambiental. A continuación se adjuntan los valores registrados:

$$\begin{aligned} t_s &= 22.0 \pm 0.5^o C \\ t_h &= 14.5 \pm 0.5^o C \end{aligned} \tag{13.20}$$

la humedad relativa la obtendremos calculando la diferencia entre t_s-t_h y luego buscando la humedad asociada tal como se indica en la tabla de que esta provista el termómetro. Se obtiene

$$H_r = 40\% \tag{13.21}$$

La lectura del barómetro del laboratorio es de:

$$P_{lab,SC} = 754.50 \pm 0.05\ mmHg \tag{13.22}$$

donde SC es la abreviatura de SIN CORRECCION, ya que esta es la lectura que hemos obtenido directamente del barómetro. A continuación deberemos calcular el valor de corrección, al que denotaremos por *c*, que deberemos aplicar a la anterior lectura.

Para ello a partir de la siguiente tabla, extraída de la que se adjunta con el barómetro, calculamos *c*

Tabla I. Valores de corrección entre los que vamos a realizar la interpolación.

	750 mmHg	**760 mmHg**
22ºC	2.69	2.72

mediante una interpolación, es decir haciendo uso de la expresión,

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1) \tag{13.23}$$

obtenemos que *c* es:

$$c = 2.7\ mmHg \tag{13.24}$$

ahora deberemos calcular cual es el error que tiene asociado, así pues aplicando la expresión,

$$\varepsilon(y) = \left|\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}\right| \varepsilon(x) \tag{13.25}$$

de modo que para $\varepsilon(x)$ obtenemos un valor de

$$c = 0.00015\ mmHg \tag{13.26}$$

así pues la presión del laboratorio vendrá dada por

$$P_{lab} = P_{lab,SC} - c \tag{13.27}$$

aplicando en (13.27) los resultados (13.22) y (13.24) tenemos que

$$P_{lab} = 751.80\ mmHg \tag{13.28}$$

el error que deberemos asociar a este valor vendrá dado por[9]

$$\begin{aligned} \varepsilon(P_{lab}) &= \varepsilon(P_{lab,SC}) + \varepsilon(c) \\ \varepsilon(P_{lab}) &= 0.05\ mmHg \end{aligned} \tag{13.29}$$

así pues el resultado final es

$$\boxed{P_{lab} = 751.80 \pm 0.05\ mmHg} \tag{13.30}$$

13.5.2. DATOS.

A continuación se adjunta una tabla en donde se recogen las medidas realizadas en la experiencia.

Tabla II. Relación de medidas llevadas a cabo durante la práctica.

T (ºC), ε(t) = ± 0.1ºC	**Columna 1(mm), ε(c1) = ± 1 mm**	**Columna 2(mm), ε(c2) = ± 1 mm**
20.4	68	807
37.7	78	796
44.2	90	785
49.7	100	775
54.9	112	763
58.4	124	751
62.2	134	740
64.6	144	730
67.7	154	720
69.4	164	710
71.6	174	700
73.4	185	689
75.0	195	679
76.5	204	670
78.2	214	660
79.6	224	650
82.0	239	635
84.9	259	615
87.8	283	590
89.2	299	575
91.5	319	555
92.0	329	545
93.2	341	533
94.8	367	516
95.7	369	505

[9] Podemos observar que el error asociado a la corrección es tan pequeño que no contribuye al error final de la presión.

13.5.3. CÁLCULOS Y GRÁFICAS.

En primer lugar deberemos realizar una tabla en donde se recojan la presión de vapor experimental, la presión de vapor que le correspondería según la tabla que se adjunta en el cuaderno de laboratorio, P_{tab}, y la temperatura t (ºC).

Para calcular P_{exp}, deberemos calcular la diferencia entre las dos columnas de mercurio del manómetro, y a este resultado restarle la presión P_{lab}, resultado (13.30). El valor de P_{tab}, la obtendremos directamente de la tabla del cuaderno[10].

Por lo tanto la tabla que obtenemos es la siguiente:

Tabla III. Temperatura y presiones de vapor experimentales y de la tabla para dicha temperatura.

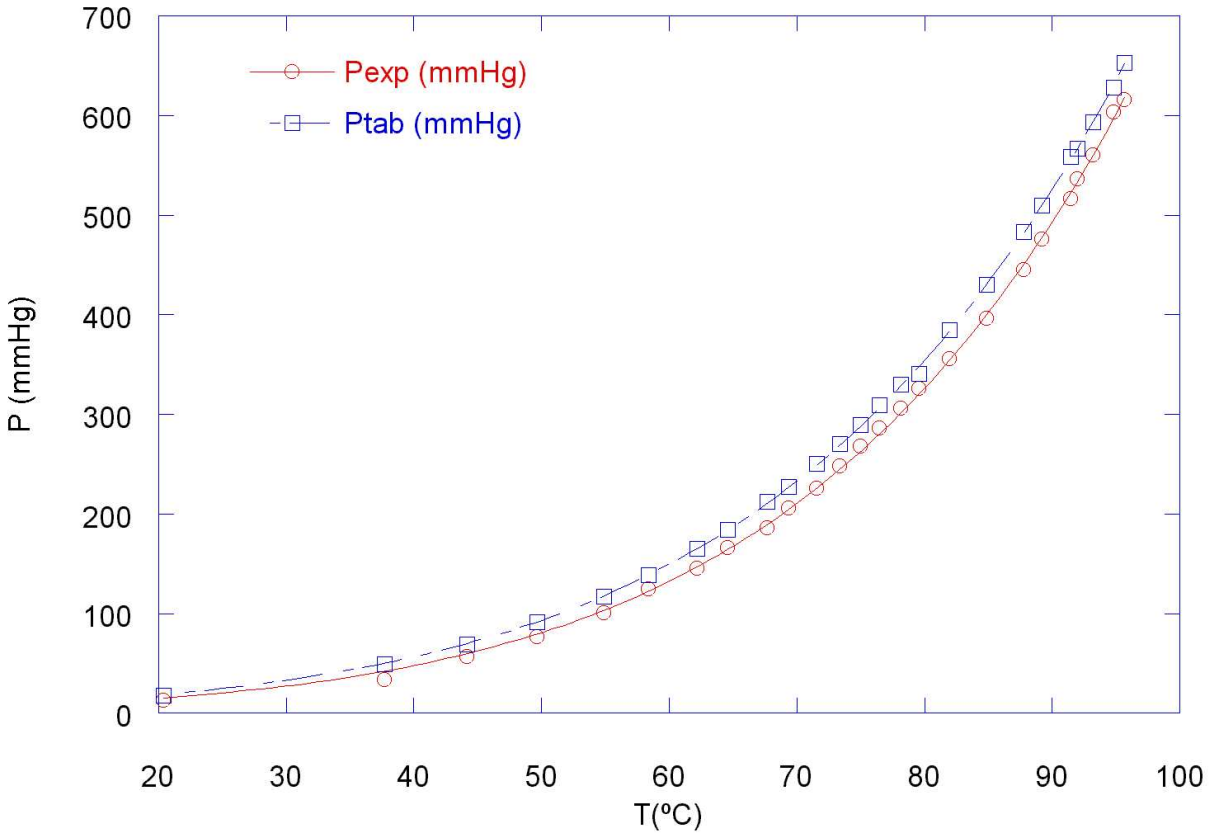
T (ºC), $\varepsilon(t) = \pm 0.1$ºC	**P_{exp} (mmHg), $\varepsilon(P_{exp})$[11] $= \pm 1.05$ mmHg**	**P_{tab} (mmHg), $\varepsilon(P_{tab}) = \pm 0.1$ mmHg**
20.4	12.80	18.0
37.7	33.80	49.2
44.2	56.80	69.0
49.7	76.80	91.6
54.9	100.80	116.9
58.4	124.80	138.5
62.2	145.80	165.2
64.6	165.80	184.2
67.7	185.80	212.3
69.4	205.80	227.7
71.6	225.80	250.3
73.4	247.80	270.2
75.0	267.80	289.1
76.5	285.80	308.9
78.2	305.80	330.0
79.6	325.80	340.4
82.0	355.80	384.9
84.9	395.80	430.2
87.8	444.80	483.4
89.2	475.80	510.0
91.5	515.80	558.5
92.0	535.80	567.0
93.2	559.80	593.0
94.8	602.80	628.2
95.7	615.80	652.8

A continuación a partir de esta tabla podemos realizar una representación gráfica de la presión de vapor experimental y de la tabla en función de la temperatura. La representación que obtenemos es la siguiente:

[10] Los valores de temperatura y presión que no aparezcan en la tabla no los obtenemos por interpolación ya que mediante aproximaciones los valores obtenidos son satisfactorios.

[11] El error de la columna experimental resulta de la suma del error de la presión del lab.(0.05 mmHg) y el de la medida de la columna de mercurio del manómetro (1 mmHg).

Gráfica 13.1. Presión de vapor experimental y de la tabla en función de la temperatura.



Los resultados obtenidos del ajuste de los valores representados en la gráfica anterior, los cuales se han ajustado siguiendo la siguiente expresión

$$y = e^{-\frac{T}{m0+273.15}+m2} \tag{13.31}$$

son los siguientes

Tabla IV. Valores del ajuste para los puntos obtenidos experimentalmente.

	Valor del ajuste
T (K)	5298.9 ± 34.5 K
m2	20.79 ± 0.09
r	0.99976

A continuación para la serie de datos de la tabla obtenemos del mismo modo

Tabla V. Valores del ajuste para los puntos obtenidos de la tabla.

	Valor del ajuste
T (K)	5069 ± 14.9
m2	20.22 ± 0.04
r	0.99995

Ahora haciendo uso de la expresión (13.7) que es equivalente a la siguiente

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \tag{13.32}$$

y tomando la función exponencial a ambos lados obtenemos

$$p = e^{-\frac{L}{RT}+A} \tag{13.33}$$

por tanto de la comparación directa de (13.33) con (13.31) podemos deducir que

$$T = \frac{L}{R} \rightarrow L = T \cdot R \tag{13.34}$$

ahora bien el valor de L que obtengamos dependerá de las unidades de R que escojamos. Por tanto el valor de L_{exp} es el siguiente (para R=8.31451 J $mol^{-1}K^{-1}$)

$$\underline{\left| L_{\exp} = 44057.8\ J/mol \right|}$$

y mediante un cambio de unidades obtenemos (13.35)

$$\underline{\left| L_{\exp} = 585.0\ cal/g \right|}$$

a continuación calcularemos el error asociado a este resultado. Para ello haremos uso de la expresión correspondiente al calculo de errores, obteniendo

$$\varepsilon(L_{\exp}) = \sqrt{\left(\frac{\partial L_{\exp}}{\partial T}\cdot\varepsilon(T)\right)^2 + \left(\frac{\partial L_{\exp}}{\partial R}\cdot\varepsilon(R)\right)^2} = \{\text{como } \varepsilon(R)=0\} = R\cdot\varepsilon(T)$$

$$\{\text{substituyendo}\} \tag{13.36}$$

$$\underline{\left| \begin{array}{c} \varepsilon(L_{\exp}) = 286.8\ J/mol \\ \varepsilon(L_{\exp}) = 3.8\ cal/g \end{array} \right.}$$

así pues el resultado experimental obtenido es:

$$\boxed{\begin{array}{c} L_{\exp} = 44100 \pm 300\ J/mol \\ L_{\exp} = 585 \pm 4\ cal/g \end{array}} \tag{13.37}$$

Acto seguido y del mismo modo que hemos procedido para el calculo L_{exp} lo haremos para el caso de L_{tab}. Por tanto los resultados que obtenemos son

$$\boxed{\begin{array}{c} L_{tab} = 42150 \pm 124\ J/mol \\ L_{tab} = 560 \pm 2\ cal/g \end{array}} \tag{13.38}$$

13.6. CONCLUSIONES.

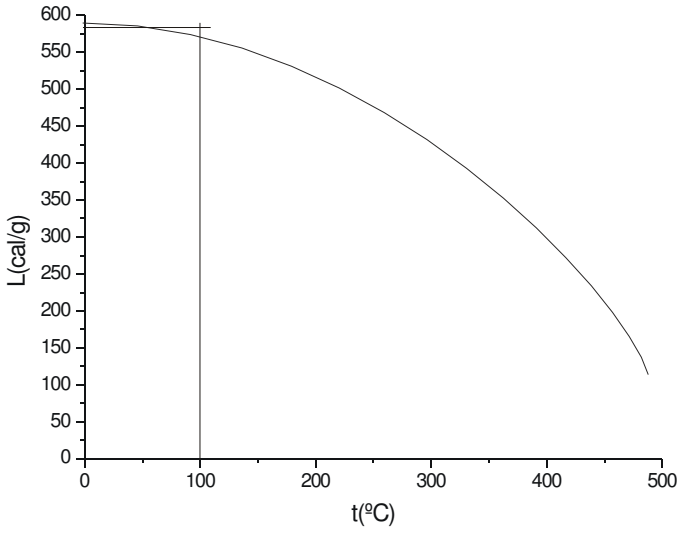
En primer lugar en estas conclusiones deberemos mencionar las diversas aproximaciones que hemos realizado en la introducción teórica y que nos han conducido a la expresión (13.7) que ha sido la utilizada para calcular los resultados que más adelante comentaremos.

La primera de ellas se ha realizado en la expresión (13.4) y ha consistido en que consideramos el volumen $v_2 >> v_1$ por lo tanto con muy buena aproximación $v_2 - v_1 \approx v_2$.

La segunda a consistido en considerar el comportamiento del vapor de agua igual al de un gas ideal, lo que nos ha permitido hacer uso de la expresión $pV = nRT$. Dicha simplificación también la hemos realizado sobre la expresión (13.4). Como consecuencia de estas dos aproximaciones hemos obtenido la ecuación (13.6).

Y es sobre esta ultima sobre la que aplicaremos la ultima de las simplificaciones, que consiste en considerar L constante en su integración. Sabemos que el valor de L varia con la temperatura mas o menos como indica la siguiente gráfico.

Gráfica 13.2. Variación de L con la temperatura.



En el gráfico podemos observar que la consideración de L como una constante en el intervalo de 0ºC a 100ºC es posible ya que la variación de L es muy pequeña en dicho intervalo.

En la introducción teórica hemos incluido un apartado en donde se realiza la integración sin considerar L como constante.

Una vez realizadas estas aclaraciones podemos pasar a comentar los resultados obtenidos. Para la realización de los comentarios nos basaremos en la siguiente tabla[12].

Tabla VI. Valores de L en función de la temperatura.

T (ºC)	L (cal/g)
0	595
20	585
100	540
$\overline{L}$ (cal/g)	573.3

En primer lugar observamos que el error asociado al valor de L obtenido a partir de las tablas es menor (tener en cuenta que muchos de los valores extraídos de la tabla eran aproximados) que el correspondiente al calculo experimental, como cabía esperar en un principio.

En la tabla VI se muestran tres valores de L para el intervalo de temperaturas en que hemos trabajado, en donde $\overline{L}$ hace referencia al valor medio en dicho intervalo. Este valor será el que debemos comparar con los obtenidos.

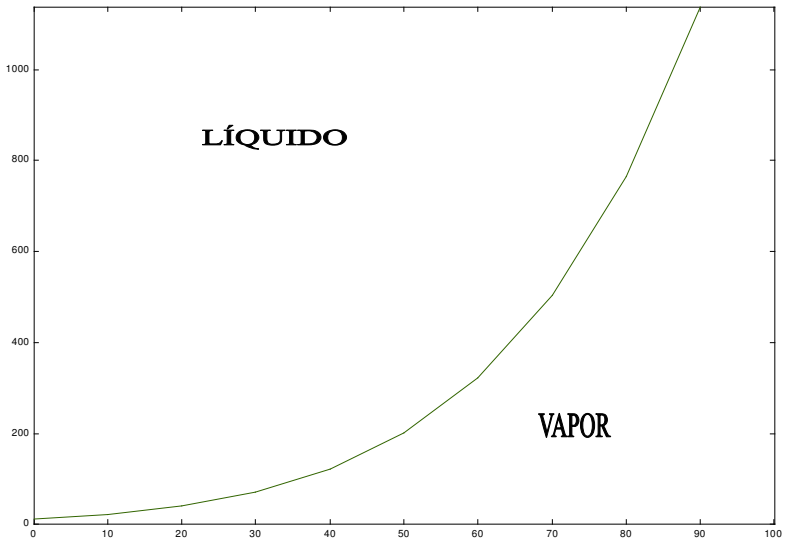
Realizando dicha comparación vemos que el valor L_{exp} se sitúa por encima de este y que al contrario L_{tab} se encuentra por debajo.

[12] Fuente: *Http://www.eda.etsia.upm.es/climatologia/constantes.htm*

Por otro lado comparando L_{exp} y L_{tab} vemos que difieren en aproximadamente 26 cal/g un valor que ya podemos considerar significativo. Pero teniendo en cuenta que los valores de la tabla (a partir de los que hemos calculado L_{tab}) se habrán obtenido siguiendo un proceso experimental más depurado que el realizado por nosotros, podemos considerar los resultados como validos como primera aproximación.

También es interesante comentar que en la gráfica 13.1 la zona que queda por encima de la curva de coexistencia de fases (en equilibrio) corresponde a el estado líquido y la que queda por debajo al estado vapor de agua. Esto lo podemos representar esquemáticamente de la manera siguiente:

Gráfica 13.3. Diagrama de fases líquido-vapor del agua.



13.7. BIBLIOGRAFÍA.

José Aguilar Peris, *'Curso de termodinámica.'*, Ed. Alhambra Universidad (2001), pág.[265,274].

María Jesús Hernández, *'Apuntes de Técnicas experimentales de termodinámica.'*, Tema II y Tema III.

P.A. Tipler, *'Física'*, Ed. Reverté S.A (3ª edición 1995), pág.350,351.

Departamento de termodinámica (Universidad de Valencia), *'Manual del laboratorio de técnicas experimentales de termodinámica(2003-2004).'*, pág. 13-1 a 13-4.

José Antonio Manzanares, *'El lenguaje de la física experimental.'*

José Antonio Manzanares, *'Manual del laboratorio de técnicas experimentales de termodinámica(2003-2004).'*, Apartado teoría practica 13.

G.L. Squires, *'Fisica practica.'*, Ed. McGraw-Hill(1972).

John R. Taylor, *'An introduction to Error Analysis.'*, University Science Books (California) [Second edition].

Enciclopedia Microsoft® Encarta® 97 © 1993-1996 Microsoft Corporation.

Http://www.eda.etsia.upm.es/climatologia/constantes.htm

13.8. APÉNDICE A.

FUNDAMENTOS SOBRE LOS INSTRUMENTOS DE MEDIDA UTILIZADOS.

13.8.1. BARÓMETRO.

Instrumento para medir la presión atmosférica, es decir, la fuerza por unidad de superficie ejercida por el peso de la atmósfera. Como en cualquier fluido esta fuerza se transmite por igual en todas las direcciones. La forma más fácil de medir la presión atmosférica es observar la altura de una columna de líquido cuyo peso compense exactamente el peso de la atmósfera. Un barómetro de agua sería demasiado alto para resultar cómodo. El mercurio, sin embargo, es 13,6 veces más denso que el agua, y la columna de mercurio sostenida por la presión atmosférica normal tiene una altura de sólo 760 milímetros.

Un barómetro de mercurio ordinario está formado por un tubo de vidrio de unos 850 mm de altura, cerrado por el extremo superior y abierto por el inferior. Cuando el tubo se llena de mercurio y se coloca el extremo abierto en un recipiente lleno del mismo líquido, el nivel del tubo cae hasta una altura de unos 760 mm por encima del nivel del recipiente y deja un vacío casi perfecto en la parte superior del tubo. Las variaciones de la presión atmosférica hacen que el líquido del tubo suba o baje ligeramente; al nivel del mar no suele caer por debajo de los 737 mm ni subir más de 775 mm. Cuando el nivel de mercurio se lee con una escala graduada denominada nonius y se efectúan las correcciones oportunas según la altitud y la latitud (debido al cambio de la gravedad efectiva), la temperatura (debido a la dilatación o contracción del mercurio) y el diámetro del tubo (por los efectos de capilaridad), la lectura de un barómetro de mercurio puede tener una precisión de hasta 0,1 milímetros.

A continuación incidiremos un poco mas en las correcciones que hay que efectuar y su porque.

Correcciones al barómetro de mercurio.

Con el fin de que las lecturas de los barómetros hechas a horas diferentes y en lugares distintos puedan ser comparables, es necesario hacer las correcciones siguientes a la lectura del barómetro:

Por capilaridad

El mercurio no moja las paredes del tubo de vidrio, así que la altura de la columna es un poco menor que la real, debido a la fuerza de capilaridad. El constructor del aparato da el valor que hay que añadir a la lectura del barómetro para obtener la altura verdadera.

Por temperatura

Al aumentar la temperatura el mercurio se expande e indica una altura mayor. El vidrio que lo contiene también se expande pero mucho menos que el mercurio. Hay tablas para corregir la lectura del barómetro según la temperatura (corrección negativa) ya que el barómetro suele estar calibrado a 0ºC.

Por latitud

La gravedad varía de una latitud a otra encontrándose la máxima en los polos y la mínima en el ecuador. El valor de la gravedad a la latitud de 45º se considera como base para la construcción de los barómetros, por lo que a otras latitudes hay que aplicar esta corrección que se calcula fácilmente a partir de tablas que existen al efecto.

13.8.2. MANÓMETRO.

Miden una presión relativa, diferencial, o presión manométrica, generalmente una sobrepresión (o depresión) respecto de la presión atmosférica local. Para pequeñas diferencias de presión se emplea un manómetro que consiste en un tubo en forma de U con un extremo conectado al recipiente que contiene el fluido y el otro extremo abierto a la atmósfera. El tubo contiene un líquido, como agua, aceite o mercurio, y la diferencia entre los niveles del líquido en ambas ramas indica la diferencia entre la presión del recipiente y la presión atmosférica local. Para diferencias de presión mayores se utiliza el manómetro de Bourdon, llamado así en honor al inventor francés Eugène Bourdon. Este manómetro está formado por un tubo hueco de sección ovalada curvado en forma de gancho. Los manómetros empleados para registrar fluctuaciones rápidas de presión suelen utilizar sensores piezoeléctricos o electrostáticos que proporcionan una respuesta instantánea.

Como la mayoría de los manómetros miden la diferencia entre la presión del fluido y la presión atmosférica local, hay que sumar ésta última al valor indicado por el manómetro para hallar la presión absoluta. Una lectura negativa del manómetro corresponde a un vacío parcial.

13.8.3. TERMÓMETRO DE RESISTENCIA METÁLICOS.

Se trata de conductores metálicos que cambian su resistencia de forma creciente con la temperatura. La curva de respuesta de la resistencia frente a la temperatura, R = f(t), aunque puede aproximarse por una parábola por encima de 0°C y por una cúbica para temperaturas inferiores a cero grados, se aparta poco de la linealidad en un intervalo de temperaturas que depende de la naturaleza del sensor. En general para una sonda de resistencia metálica:

$$R(t) = R3(1 + A\,t + B\,t2 + C\,t3)$$

donde A, B y C pueden tener distintos valores según la temperatura.

El termómetro de resistencia de platino es el sensor recomendado por la ITS'90 entre el punto triple del hidrógeno (-259,35 °C) y el punto de congelación de la plata (961,78 °C). El platino es el mejor material por ser fácil de obtener de forma pura, ser químicamente inerte, ser un material dúctil, con un punto de fusión alto y por su alta linealidad. La sonda de platino más usada comercialmente es la que tiene una resistencia de 100. para 0ºC, que suele llamarse *Pt100*.

13.8.4. TERMÓMETRO SECO Y HUMEDO (PSICRÓMETRO).

Está construido por dos termómetros gemelos, que reciben el nombre de termómetros seco y húmedo. El termómetro húmedo tiene su bulbo de mercurio rodeado de una tela de algodón (llamada muselina) que se encuentra inmersa por un extremo en un depósito de agua, por lo que está permanentemente húmeda. El termómetro húmedo indica una temperatura más baja que el seco debido al enfriamiento que provoca en el bulbo del termómetro húmedo la evaporación del agua de la muselina. Cuanto más seco es el ambiente, mayor es la evaporación que se produce, y por tanto mayor es la diferencia de temperaturas entre ambos termómetros.

A temperaturas por debajo de 0 ºC, el psicrómetro da errores en la lectura. Esto es debido a que se forma hielo en la muselina, lo que produce un calentamiento del bulbo del termómetro húmedo (la congelación de 1 g de agua proporciona unas 80 cal) e impide la evaporación o la disminuye. Medir la humedad a bajas temperaturas es difícil con cualquier instrumentación. La medida de la humedad en las capas altas de la atmósfera, donde la temperatura es muy baja es muy problemática. A esta dificultad hay que añadir que el sensor suele ascender en la atmósfera

velozmente por lo que debe tener una constante de tiempo muy pequeña para poder medir en los niveles que se requieren.

El psicrómetro debe estar inmerso en una corriente de aire y alejado del calentamiento radiativo directo. Para mejorar la ventilación se creó el aspiropsicrómetro, que incorpora al psicrómetro convencional un sistema de ventilación que produce un flujo constante de aire sobre los termómetros.

Respecto a la precisión de los psicrómetros, si suponemos que el termómetro seco proporciona la temperatura ambiente verdadera, la siguiente tabla VIII muestra, de un modo indicativo, el error aproximado en la humedad relativa debido a un error de 0.5 ºC en la medida de la temperatura, para diferentes valores de la temperatura ambiente:

Tabla VII. Error aproximado en la humedad relativa debido a un error de 0.5 ºC en la medida de la temperatura.

Temperatura del aire (ºC)	-25	-15	-5	+5	+15
Error en la humedad relativa (%)	44	20	11	7	2

Puede verse que un error de unas pocas décimas de grado conduce a un error muy grande en la humedad relativa a temperaturas bajas, mientras que a temperaturas moderadas, el error es relativamente pequeño.

Para obtener la humedad relativa se pueden utilizar tablas o diagramas psicrométricos. Las tablas psicrométricas nos dan la humedad relativa en función de la temperatura del termómetro seco (temperatura del aire) y de la diferencia de temperaturas entre ambos termómetros. En el diagrama psicrométrico se muestra la temperatura del termómetro seco en el eje de abcisas y la humedad específica (o la presión de vapor) en el eje de ordenadas. En él aparecen las isotermas del termómetro húmedo (líneas transversales del diagrama) y la familia de curvas de humedad relativa constante que finalizan en la curva de saturación (humedad relativa del 100%). Se construyen para una presión total de 1 atm (efectos prácticos).

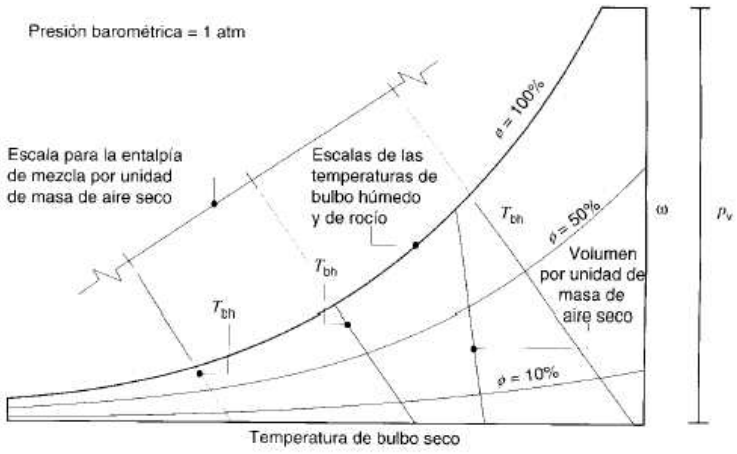


Figura 13.7. Diagrama psicrométrico.

El diagrama psicrométrico nos permite determinar la humedad relativa como intersección entre las isotermas del termómetro seco y húmedo. Una vez determinado dicho punto de intersección, la curva sobre la que se encuentre nos dará la humedad relativa (si se encuentra entre dos curvas el punto hallado se interpolará para determinarla). Sobre el eje de ordenadas leeremos la humedad específica. Por último, podemos leer la temperatura de rocío como la abcisa del punto

que se obtiene al intersectar esa ù con la curva de humedad relativa del 100%. Además dan información sobre la entalpía y el volumen específico.

13.8.5. TROMPA DE AGUA.

El funcionamiento de esta se basa en el conocido efecto Venturi que se enuncia de la siguiente manera, *"Cuando aumenta la velocidad de un fluido, desciende la presión"*. Dicho enunciado se deduce como un caso particular de la ecuación de Bernoulli.

La trompa de agua esta formada por un conducto en el cual hay un estrechamiento, en dicho estrechamiento hay una salida en donde conectaremos el tubo que proviene del recipiente en donde queremos realizar el vacío. Cuando encendemos el grifo el agua que circula a través de este estrechamiento lo hace a mayor velocidad y por lo tanto se produce una disminución de la presión que lo que provoca que el aire contenido en nuestro recipiente se vea forzado a introducirse en la corriente de agua, produciéndose el vacío en el recipiente.

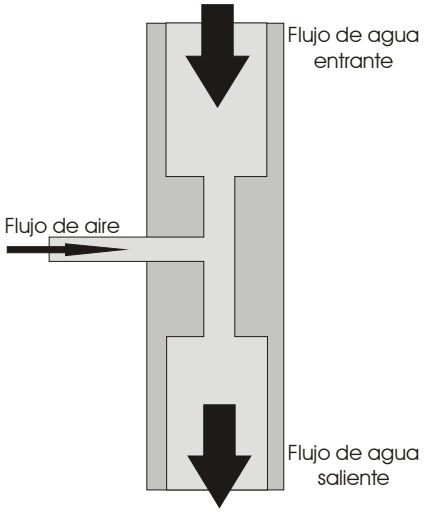


Figura 13.8. Esquema de la trompa de agua.

13.9. APÉNCICE B.

LISTA DE MATERIALES UTILIZADOS EN EL MONTAJE.

a) Barómetro de mercurio de latón a 0ºC, (Victor Chabaud, Paris).
b) Termómetro seco y húmedo (Psicómetro).
c) Manómetro de mercurio.
d) Termómetro de resistencia de platino (Pt).
e) Manta calefactora, (Selecta, 380 W, 220 V).
f) Sistema de regulación de temperatura, (Tecnologic).
g) Refrigerador de serpentín.
h) Bomba de agua.
i) Trompa de agua.
j) Deposito de agua.
k) Toma de agua y eléctrica.
l) Conjunto de llaves de paso.
m) Tubos de conexión.
n) Soporte elevador, (Selecta).
o) Matraz con tres oberturas de 1000ml, (VidraFoc).
p) Embudo de decantación 250 ml.
q) Balón 2000 ml, (VidraFoc).
r) Tapones de goma.
s) Columna universal.
t) Pinzas.
u) Agua y unos trozos de cerámica perfectamente limpios.
v) Material informático:

-Hardware:

- Ordenador PC estándar e impresora del Lab. Termodinámica.

-Software:

- KaleidaGraph (tm) 3.51 Synergy Software, copyright 1986-2001.