

PRÁCTICA nº 1

DIAGRAMA DE FASES GAS-LÍQUIDO

Objetivos: Estudiar los gases hexafluoruro de azufre (SF₆) y etano (C₂H₆), y su diagrama de fases gas-líquido.

En toda esta práctica es **CRUCIAL** comparar los resultados experimentales con los obtenidos por otros investigadores, que figuran en la literatura (internet, Handbook of Chemistry and Physics, etc), y unos y otros con los modelos teóricos (van der Waals).

No siempre la teoría debe coincidir con el experimento y cuando no lo hace no siempre es por errores experimentales, sino que frecuentemente la teoría se ha desarrollado suponiendo unas aproximaciones que no se cumplen perfectamente. Es parte de la práctica distinguir los casos.

En las gráficas elegir con cuidado las escalas (cuidado con las autoescalas de los programas de dibujo, si no salen adecuadas fijar las escalas a mano y recortar los espacios blancos excesivos) de modo que se aprecie la parte interesante en cada caso. No es conveniente que quede mucho espacio vacío mientras la zona de interés queda en una pequeña región en la que difícilmente se distingue el fenómeno estudiado. Tampoco es conveniente usar unidades en que los resultados sean números astronómicos. En caso necesario se dividen o multiplican por una potencia de 10 que se indica explícitamente, pero no se escribe por ejemplo 0.000001, 0.000002, 0.000003, en los ejes ya que muchos ceros restan claridad al dibujo.

IMPORTANTE:

En el tiempo que dura la práctica hay que tomar datos de 4 isothermas, dos de un gas y dos del otro. Para hacer los cálculos subsiguientes hay que compartir los datos con los obtenidos por otros compañeros. Para no repetir isothermas el profesor indicará a cada pareja qué temperaturas tomar en todo caso entre 20°C y 50 °C.

Los datos tomados se deberán depositar en un ARCHIVO DE TEXTO (**no se admite Excel ni ningún otro tipo de archivo binario o con formato, caso de usar algún programa para tratar los datos hay que exportarlos a un archivo de texto**) que se llame Ap1_Ap2.TXT (Ap1 y Ap2 son abreviaturas del primer apellido de cada alumno de la pareja, ejemplo: GOMEZ_PEREZ.TXT) que contenga 3 columnas: presión, volumen del gas, volumen del líquido (si existe) para cada temperatura medida. En el encabezamiento deben aparecer los nombres de los alumnos que han tomado los datos, la fecha, temperatura y el gas medido. Se debe hacer constar asimismo para qué volumen comienza a aparecer líquido.

Fundamento teórico

Una de las ecuaciones de estado más sencillas que describen gases no ideales es la ecuación de Van der Waals:

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

Como se ha visto en la asignatura de Termodinámica, esta ecuación no describe exactamente el comportamiento de los gases reales (en algunos detalles lo hace francamente mal) pero sí

cualitativamente y predice la condensación en líquido, por lo que es una ecuación muy simple que permite entender las leyes físicas que operan en una transición de fase líquido-gas.

El parámetro a da cuenta de las interacciones entre las partículas del gas (atractiva) y b del volumen ocupado por las mismas, siendo $-a/v$ la energía potencial de interacción para un mol de partículas distribuidas al azar (hipótesis de campo medio) en todo el volumen disponible y $b = 16\pi N_A r_0^3/3$, el volumen inaccesible, que es 4 veces el volumen que ocupan las moléculas de dicho mol, consideradas esféricas y de radio r_0 (en el gas ideal, $a = 0$ y $b = 0$ dado que las moléculas son puntuales y no interactúan).

En la figura siguiente representamos en un diagrama P - V , distintas isothermas del gas. Se observa que existe una isoterma llamada “crítica” porque separa ($\kappa\rho\sigma\iota\zeta$ = “separación”) dos comportamientos: Las curvas por encima de la crítica son monótonas decrecientes mientras que las curvas por debajo de la crítica desarrollan un máximo y un mínimo. La isoterma crítica presenta un único punto de inflexión con tangente horizontal. Llamemos T_c a la temperatura correspondiente a esta isoterma crítica y P_c (presión crítica), V_c (volumen crítico) la presión y el volumen del punto de inflexión, llamado “punto crítico”.

La condición de estabilidad de los sistemas termodinámicos impone, entre otras cosas, que

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0$$

por lo que no todos los puntos de una isoterma teórica de Van der

Waals por debajo de la crítica pueden ocurrir realmente. Esto sucede porque la ecuación de van der Waals se obtiene a partir de la Física Estadística imponiendo sólo la condición de equilibrio pero sin exigir que sea precisamente estable.

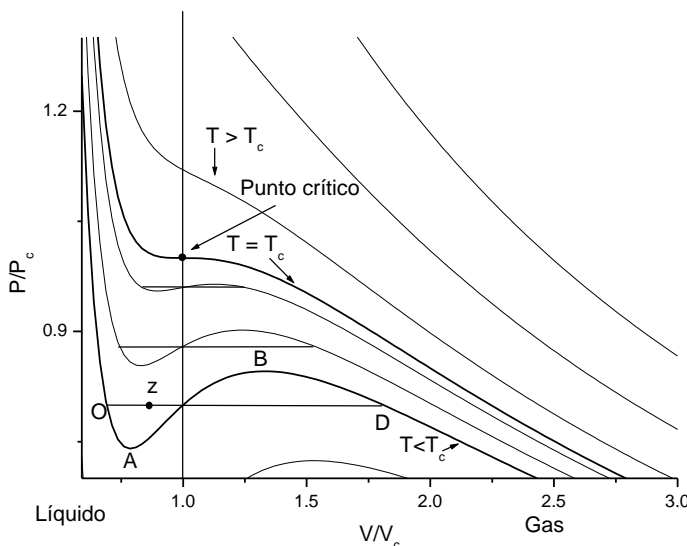
Fijémonos en una isoterma de $T < T_c$ (señalada más fuerte en la figura, y que pasa por los puntos O, A, B y D). Los puntos comprendidos entre A y B corresponden a estados inestables y no pueden existir físicamente ya que la mínima fluctuación apartaría al sistema de dicho

estado. En realidad para volúmenes comprendidos entre O y D el sistema se separa en dos partes o “fases” que se diferencian sobre todo en la densidad (densidad molar = N/V): una líquida en el estado O y otra gaseosa en el estado D. Cuando el volumen total varía entre esos dos valores lo que cambia es la cantidad relativa de las dos fases, siendo constantes la presión y el volumen específico de cada una.

En el sistema de dos fases, cuando volumen total es V_z , la cantidad de cada fase es inversamente proporcional a la distancia de z a O y a D (regla de la palanca):

$$N_{gas} = N \frac{V_z - V_O}{V_D - V_O} \quad N_{liquido} = N \frac{V_D - V_z}{V_D - V_O}$$

Los puntos O y D de la isoterma se hallan teóricamente imponiendo que la integral de O a D a lo largo de la isoterma de van der Waals sea igual que a lo largo de la recta horizontal, ya que



esta condición equivale a la igualdad del potencial químico $\mu (= g)$ de las dos fases, lo que es una condición fundamental de equilibrio entre ellas, además de la igualdad de presión y temperatura. Es imposible obtener analíticamente la posición de los puntos O y D para una temperatura dada, pero se puede usar el programa ya conocido **vdw_latén.exe** (que se puede descargar de la web del Departamento, asignatura de Termodinámica) que los calcula para cada temperatura, o bien directamente usando la tabla generada por él.

La zona entre O y A y la zona entre B y D corresponden a estados metaestables (líquido sobrecalentado y vapor subenfriado respectivamente) que son mínimos relativos de la energía libre pero de mayor valor que el mínimo absoluto, que corresponde a dos fases separadas. Estos estados metaestables pueden darse en la práctica pero una fluctuación o una perturbación externa los pueden llevar a la separación de fases, por lo que en esta práctica es difícil que ocurran.

Montaje experimental: Véase figura, aunque representa el montaje para rellenar el gas. En su operación normal no están conectadas ni la botella de gas, ni la bomba de vacío ni el frasco de vidrio. El aparato dispone de un tubo vertical de vidrio, graduado para medir el volumen en su interior. Su extremo superior está cerrado, mientras el inferior se encuentra sumergido en una cubeta de mercurio. En el interior del tubo hay una cierta cantidad de gas (SF_6 o C_2H_6 , descubrir cuál es cuál es parte de la práctica). La parte inferior de la cubeta de mercurio puede moverse en vertical mediante un volante, y la altura del mercurio controla el volumen ocupado por el gas en el tubo, que está graduado. El sistema está conectado a un manómetro que permite medir la presión del gas. El tubo de vidrio se encuentra sumergido en un baño de agua circulante termostatzado, cuya temperatura se mide con un termómetro.



Realización de la práctica: Las medidas a realizar son parejas de puntos P - V a una temperatura constante T . Cuando coexistan líquido y gas hay que anotar el volumen del líquido y el de gas. Partiendo de la situación de máximo volumen en el tubo, enrasando el mercurio en la marca de 4 ml, cerca de la base (tener en cuenta el efecto del menisco), se van

tomando lecturas de P y V disminuyendo el volumen. El número de datos que hay que tomar debe ser suficiente para poder trazar las curvas (con incrementos mayores cuanto mayor es el volumen total) pero no demasiados para que se pueda realizar en un tiempo razonable (como 1 hora cada isoterma contando tiempos de espera). El volumen se reduce girando el volante **suavemente** en el sentido de las agujas del reloj. Hay que esperar unos instantes a que las lecturas de presión y volumen se estabilicen ya que el gas se calienta al comprimirlo y hay que esperar a un nuevo equilibrio térmico. La medida se realiza a una temperatura del baño estable (vigilar la temperatura del baño a lo largo de la realización de la práctica y anotarla para hacer correcciones caso de que varíe un poco). Por este método se obtiene una isoterma en el diagrama P - V . El tubo de vidrio **no soporta presiones superiores a 5 MPa = 50 bar. Ese valor no se debe superar nunca pues hay riesgo de explosión del tubo de vidrio.** Dado que en la zona de menor volumen (columna de mercurio llegando casi hasta arriba) las isotermas presentan una pendiente muy fuerte, se extremará la precaución para no superar nunca esa presión. Especialmente no hay que crear una columna de volúmenes prefijados a intervalos fijos y tratar luego de medir las presiones correspondientes, sino que cada par de datos P, V hay que decidirlo según lo que ha salido anteriormente. **Tampoco debe superarse nunca la temperatura de 50°C**, que es la máxima que mide el termómetro.

Anotar **cuándo aparece el primer líquido y cuándo desaparece el último gas.**

Terminada la toma de datos, se girará el volante para bajar el nivel del mercurio (sentido contrario a las agujas del reloj) hasta que haga tope. Después se puede seleccionar otra temperatura mayor (conviene trabajar subiendo siempre la temperatura porque enfriar cuesta mucho más tiempo) en el termostato para tomar datos de otra isoterma. **NUNCA JAMÁS se debe aumentar la temperatura cuando la sustancia está en su mínimo volumen (líquido) pues hacerlo supondrá la explosión del tubo de vidrio.**

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

PROPIEDADES DEL GAS

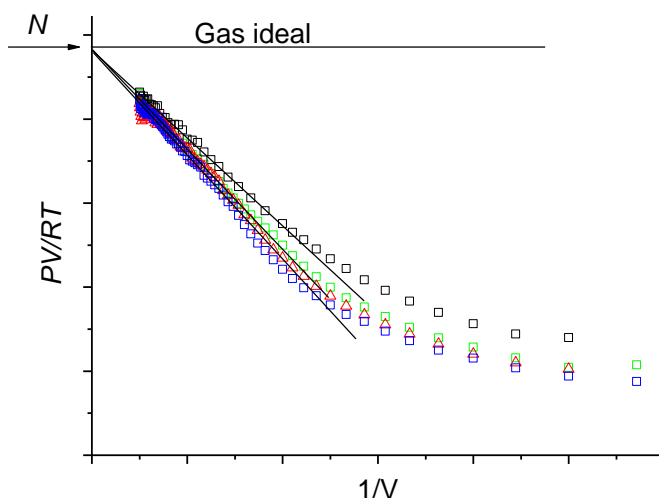
Como se vio en Termodinámica, cualquier gas real, cuando su densidad es pequeña cumple:

$$\frac{Pv}{RT} = \left[1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \right]$$

lo que se llama desarrollo del virial, y no es más que un desarrollo de Taylor de Pv/RT ($\equiv y$) considerado como función de la densidad molar $N/V = 1/v$ ($\equiv x$) y a $T = cte$. Los coeficientes $B(T)$, $C(T)$ etc son característicos de cada gas en particular e indican cómo se aparta del comportamiento ideal cuando la densidad aumenta. El primer término dentro del corchete podría llamarse $A(T)$, pero es siempre la unidad porque para $V \rightarrow \infty$ o $N/V \rightarrow 0$ todo gas (toda

sustancia que merezca ese nombre) se comporta como ideal. Para un gas ideal Pv/RT es siempre la unidad así que $B = C = \dots = 0$.

Para densidades pequeñas (o volúmenes grandes) basta con los dos primeros términos del desarrollo. Es decir, para V suficientemente grande, y poniendo $v = V/N$:



$$\frac{PV}{RT} \cong N \left[1 + N \frac{B(T)}{V} \right]$$

Por tanto PV/RT depende linealmente de $1/V$ cuando V es grande y tiende al valor N cuando $V \rightarrow \infty$.

En la figura anterior se han representado con símbolos algunas medidas reales (se ha quitado intencionadamente la escala) de PV/RT como función del inverso del volumen. No hay datos para V infinito, pero sí los hay para volúmenes suficientemente grandes donde la aproximación lineal es muy buena. De ahí es posible obtener N extrapolando linealmente (las líneas rectas dibujadas, que **de ninguna manera son un ajuste lineal de todos los puntos de cada isoterma**) los datos hasta $1/V = 0$ y $B(T)$ de la pendiente de la recta. Por supuesto para el ajuste sólo hay que tomar los datos que corresponden a fase gas, incluso descartar los de volúmenes menores. Por debajo de la temperatura crítica hay una zona (de volúmenes pequeños) en que coexisten gas y líquido. En esta parte la dependencia no es lineal, ya que $P = cte$ y $T = cte$. Así pues PV/RT depende hiperbólicamente de $1/V$, según la función $y = k/x$. El cambio, teóricamente brusco, de dependencia lineal a hiperbólica indica el comienzo de la coexistencia. De hecho además de observar el líquido (puede ser muy poco y que no se vea o esté pegado a las paredes) otra forma de determinar el comienzo de la coexistencia sería el punto donde cambia la dependencia de lineal a hiperbólica. Como puede verse, todas las curvas, obtenidas a distintas temperaturas para un gas real, tienden a un mismo valor que es N . La pendiente de la recta de extrapolación permite obtener $B(T)$ para la temperatura T .

Cuestiones:

a) Dibujar las curvas experimentales $P-V$ obtenidas junto con los datos de otros compañeros, pero señalando claramente cuáles son los propios.

Fase gas

b) Representar gráficamente PV/RT como función de $1/V$ para 5 isothermas subcríticas bien espaciadas en temperaturas. Obtener el número de moles N y el segundo coeficiente del virial $B(T)$ de la recta de ajuste lineal para $1/V \rightarrow 0$.

c) Representar $B(T)$ en función de la temperatura para las isothermas escogidas.

Según la Física Estadística el segundo coeficiente del virial es,

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) \right] r^2 dr$$

Siendo $k_B = R/N_A$ una cte universal (cte de Boltzmann). Para el modelo de esferas duras atractivas la energía potencial de interacción entre dos de ellas es $U(r) = -\alpha/r^6$ si $r > 2r_0$, $U(r) = \infty$ si $r < 2r_0$, $r_0 =$ radio de las esferas. Se deduce, suponiendo que $|U/k_B T| \ll 1$ si no es infinito, que:

$$B(T) \cong B_0 - \frac{B_1}{T} \quad \text{siendo } B_0 = 4v_0 N_A \quad (v_0 \text{ es el volumen molecular y } N_A \text{ el número de Avogadro)}$$

d) De la representación de $B(T)$ como función de T obtener los coeficientes B_0 y B_1 y del primero de ellos determinar el radio (efectivo) de las moléculas de SF_6 y $\text{CH}_3\text{-CH}_3$. Comparar con datos obtenidos por otras técnicas. Medidas de difracción de rayos X en estado sólido

muestran que la distancia más corta SF₆-SF₆ es 5.023 Å (Cockcroft et al, Z Kristall., 184, 123, 1988).

MODELO DE VAN DER WAALS

e) Obtener las constantes de van der Waals a y b que representan mejor el gas: $b = B_0$ y $a/R = B_1$. Comparar con los datos de la literatura.

f) Otro procedimiento para encontrar las constantes de van der Waals es a partir de la isoterma crítica. Del conjunto de todas las isothermas medidas identificar (más o menos) la isoterma crítica y de ahí la presión el volumen y la temperatura críticas (P_c , V_c y T_c) (Ver la página 241 del Callen. Sólo hacen falta dos ecuaciones y se puede usar la tercera para ver la consistencia). A partir de ahí y el número de moles de fluido obtenido en el análisis del virial determinar los parámetros de van der Waals y compararlos con los del apartado e). Se observa que los resultados obtenidos para los dos procedimientos son muy distintos. Ello se debe a que en el primer caso las constantes de V.d.W. se han obtenido para valores grandes de v y los segundos de las propiedades del fluido en la zona crítica. En las tablas se suelen consignar los segundos (comprobadlo en internet o en el Handbook).

TRANSICIÓN GAS-LÍQUIDO

A las presiones y temperaturas accesibles en este experimento los dos compuestos sufren una transición líquido gas.

g) Dibujar la línea de coexistencia de fases líquido-gas en un diagrama P/T . Dibujar en la misma gráfica los datos experimentales de la literatura.

h) Determinar el calor latente de evaporación para cada T usando la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(v_G - v_L)}$$

usando los datos experimentales y calculando la derivada numéricamente. Representarlo en función de T y comparar con datos de literatura.