

CURVA DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL AGUA DESTILADA.

(Práctica nº 13)

Profesora: M^a Amparo Gilabert

Técnicas experimentales en Termodinámica

Facultad de Física UVEG - Campus de Burjassot

ABDERRAMÁN AMR REY¹

FERNANDO HUESO GONZÁLEZ²

Pareja 7 - Grupo B-L1 - 2º DE FÍSICA

Práctica realizada el 4-XII-08

Memoria entregada el 11-XII-08

¹ abamrey(a)alumni.uv.es

² ferhue(a)alumni.uv.es

ÍNDICE

ÍNDICE	- 2 -
RESUMEN Y OBJETIVOS.....	- 3 -
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	- 3 -
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	- 5 -
<i>Dispositivo experimental</i>	- 5 -
<i>Descripción de la técnica experimental</i>	- 6 -
ADQUISICIÓN DE DATOS	- 7 -
RESULTADOS	- 8 -
CONCLUSIÓN	- 13 -

RESUMEN Y OBJETIVOS

Un cuerpo necesita absorber o desprender una cantidad de energía determinada para pasar de un estado físico a otro. Al calor necesario para pasar del estado líquido al gaseoso se le denomina calor latente de vaporización.

Si tenemos en cuenta la termodinámica clásica, parece lógico pensar que cuanto menor sea la presión a la que se le está sometiendo al líquido, más fácil le será a éste cambiar a estado gaseoso. Esto puede sustentarse en que los cuerpos “aborrecen” el vacío y de manera natural tienden a repartirse en él.

Así pues, el objetivo principal de nuestra práctica serán el estudio de la variación de la presión con la temperatura en el equilibrio de agua hirviendo y vapor. Además, determinaremos el calor de vaporización del agua a partir de la medida de su presión de vapor a distintas temperaturas, concretamente entre 20° y 100° C, y se compararán los resultados obtenidos con los valores tabulados.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para estudiar la transición entre líquido y vapor es conveniente conocer conceptos como el calor latente o la curva de equilibrio. El **calor de vaporización** es la cantidad de energía a la que hay que someter un gramo de líquido para transformarlo a su fase gaseosa. Este concepto no es equivalente al del punto de ebullición, en el que se habla de temperatura, sino que al referirse a calor se considera una cantidad de energía. Se designa con L_v .

La **relación de Clausius-Clapeyron** es una manera de caracterizar la transición de fase entre dos estados de la materia, como el líquido y el sólido. En un diagrama P-T (presión-temperatura), la línea que separa ambos estados se conoce como **curva de coexistencia**. La relación de Clausius-Clapeyron da la pendiente de dicha curva. Matemáticamente se puede expresar como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad [1]$$

Donde $\frac{dp}{dT}$ es la pendiente de dicha curva, ΔH es el calor latente o entalpía del cambio de fase y ΔV es el volumen.

La siguiente ecuación corresponde al equilibrio que se produce entre el agua en estado sólido y en estado líquido mientras dura el cambio de fase.



La entalpía es numéricamente igual al calor intercambiado con el ambiente exterior al sistema en cuestión. De este modo, en la ecuación [2], ΔH corresponde con el calor latente de cambio de fase de líquido a sólido, L_v . Como al pasar de líquido a sólido, el sistema gana energía, el incremento de entalpía es positivo. Así pues, podemos reescribir la ecuación [1] como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v'' - v')} \quad [3]$$

De forma que v'' y v' corresponden a los volúmenes específicos molares correspondientes a las fases de vapor y líquido. Como el vapor ocupa un volumen mucho mayor al del líquido podemos considerar $v'' - v' \approx v''$.

Si aproximamos que el proceso físico que tiene lugar ocurre de una forma cuasi-estática y tratamos el vapor de agua como un gas ideal, podemos usar la ecuación térmica de estado, donde R es la constante universal de los gases, n el número de moles y p,V,T las variables termodinámicas del sistema:

$$PV = nRT \quad [4]$$

En la ecuación [3], obteniendo

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_v}{RT^2} dT \quad [5]$$

En esta ecuación podemos admitir L_v constante en un intervalo pequeño de temperaturas (expresadas en kelvin), de forma que resolviéndola obtenemos:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [6]$$

O bien, si integramos indefinidamente:

$$\ln p = -\frac{L_v}{R} \frac{1}{T} + cte \quad [7]$$

El calor de vaporización del agua varía ligeramente con la temperatura: a 0 °C es de 598 cal/g y a 100 °C de 540 cal/g (Guión del laboratorio). Como relación aproximada se puede emplear:

$$L_v \text{ (cal/g)} = 598 - 0,52t \text{ (}^\circ\text{C)} \rightarrow L_v \text{ (J/mol)} = 45058 - 39 \cdot t \quad [8]$$

La segunda igualdad se obtiene multiplicando por el equivalente de calorías en julios y por la masa molar del H₂O.

Para llevar a cabo un dispositivo experimental que nos permita estudiar el calor de vaporización será necesario que estudiemos la ebullición del agua para distintas temperaturas y presiones. Para variar la presión y medir sus diferencias es necesario conocer algunos conceptos teóricos como el efecto Venturi, el principio de Bernoulli o el principio de Pascal.

El **efecto Venturi** consiste en que la corriente de un fluido dentro de un conducto cerrado disminuye la presión del fluido al aumentar la velocidad cuando pasa por una zona de sección menor. Si en este punto del conducto se introduce el extremo de otro conducto, se produce una aspiración del fluido contenido en este segundo conducto.

El efecto Venturi se explica por el Principio de Bernoulli y el principio de continuidad de masa. Si el caudal de un fluido es constante pero la sección disminuye, necesariamente la velocidad aumenta. Por el teorema de conservación de la energía si la energía cinética aumenta, la energía determinada por el valor de la presión disminuye forzosamente.

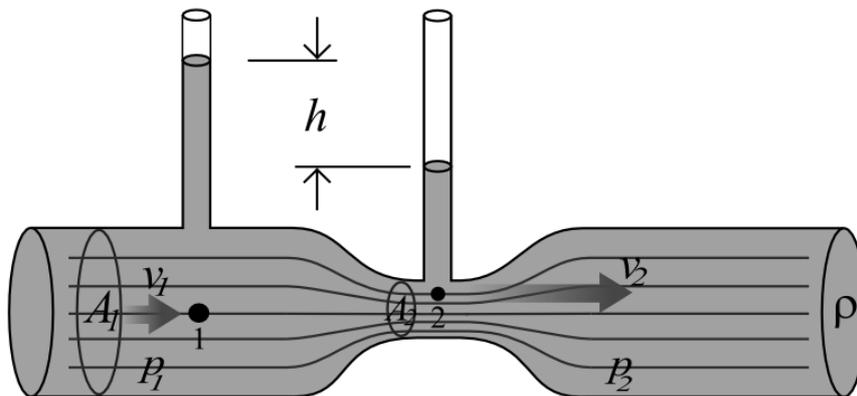


Figura 1 - Esquema de la diferencia de presión causada por el efecto Venturi.

Gracias a este efecto conseguiremos disminuir la presión en nuestro dispositivo experimental hasta un determinado límite que depende de la velocidad del fluido y del hermetismo de las juntas y llaves del propio montaje.

Por último merece hacerse mención al **principio de Pascal**:

«El incremento de presión aplicado a una superficie de un fluido incompresible (líquido), contenido en un recipiente indeformable, se transmite con el mismo valor a cada una de las partes del mismo».

El principio de Pascal puede ser interpretado como una consecuencia de la ecuación fundamental de la hidrostática y del carácter altamente incompresible de los líquidos. En esta clase de fluidos la densidad es prácticamente constante, de modo que de acuerdo con la ecuación:

$$p = p_0 + \rho gh \quad [9]$$

Si se aumenta la presión sobre la superficie libre, por ejemplo, la presión total en el fondo ha de aumentar en la misma medida, ya que el término ρgh no varía al no hacerlo la presión total.

Así pues, podemos emplear un manómetro de mercurio que nos da información sobre la presión interna del dispositivo gracias a que se cumple la ecuación [9] y, por tanto, podemos averiguar esta presión mediante una diferencia de alturas. No se corrige el efecto de la tensión superficial (capilaridad) en tubos pequeños, donde el mercurio forma un menisco convexo.

Como la presión Δp obtenida por el manómetro de mercurio es diferencial (creamos un sistema ligado de una ecuación con dos incógnitas), no podemos saber el verdadero valor de la presión interna y atmosférica. Por ello necesitamos medir esta última presión en otro manómetro (no diferencial). Por tanto, la presión interna será:

$$p = p_{atm} - \Delta p = p_{atm} - (p_{max} - p_{min}) \leftrightarrow \delta(p)^2 = \delta(p_{atm})^2 + \delta(p_{max})^2 + \delta(p_{min})^2 \quad [10]$$

Para medir la presión atmosférica en un manómetro debemos realizar correcciones en función de la temperatura. El mercurio, como buen metal, se dilata conforme aumenta su temperatura. De este modo, cuando nosotros tomemos la presión de un manómetro de mercurio deberemos hacer correcciones en este valor en función de la temperatura. Al valor dado por el manómetro le modificaremos linealmente (por interpolación) un factor que nos venga dado en tablas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Dispositivo experimental

Para poder estudiar la curva de equilibrio líquido-vapor y en concreto los valores de la presión y la temperatura, se realiza un montaje experimental esquematizado en la **Figura 2** y que consta de los siguientes elementos:

- Matraz con agua destilada y fragmentos de cerámica porosa (A)
- Manta calefactora (B) dotada de plataforma elevadora
- Termómetro de resistencia de Pt (C) que incluye sistema de regulación de la temperatura
- Refrigerador de serpentín (D) y balón grande (J) que evita que el vapor condense en el manómetro
- Manómetro de mercurio (F) que mide diferencias de presión respecto a la presión atmosférica
- Tubos de conexión con sus llaves de paso respectivas

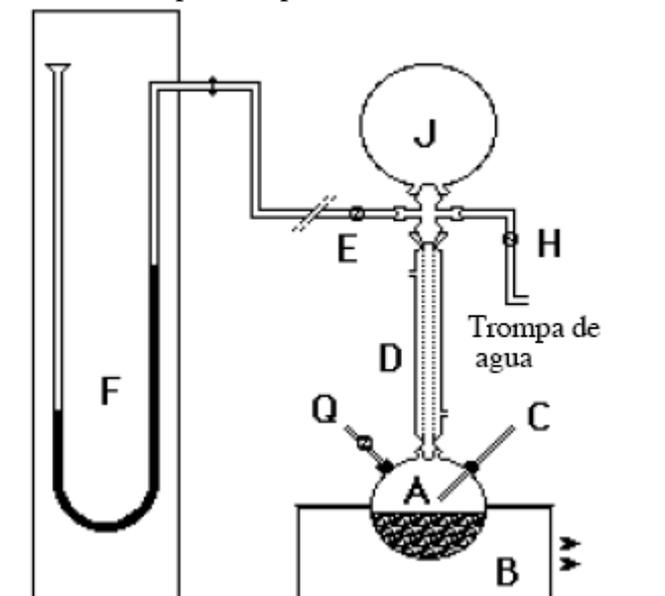


Figura 2 – Dispositivo experimental.

Descripción de la técnica experimental

Para abarcar un intervalo grande de presiones, tratamos de reducir al máximo la presión respecto a la atmosférica ayudándonos del efecto de Venturi para luego ir aumentándola dejando entrar pequeñas cantidades de aire del exterior. Al conectar la trompa de agua, y estando las llaves de paso en la posición adecuada, la presión interior de nuestro dispositivo experimental empezará a disminuir debido al efecto Venturi. Observaremos que efectivamente la presión está disminuyendo dentro del dispositivo por el manómetro de mercurio. Hecho esto, desconectaremos la trompa de agua y cerraremos la llave H. Para asegurarnos de que no existen pérdidas de presión, dejaremos unos minutos el dispositivo en reposo hasta que no se produzcan variaciones entre las ramas manométricas.

Para el primer ensayo es conveniente que haya la menor presión posible (unos 20 mm Hg). Desde un principio se mantendrá encendido el circuito de refrigeración mediante una bomba de acuario para evitar que se condense agua en el manómetro.

Una vez alcanzada la presión más baja, encenderemos la manta calefactora hasta que se estabilice la temperatura de ebullición, momento en el cual se anotará esta temperatura así como las presiones dadas por las ramas manométricas. Tras la toma del primer dato, abriremos la llave Q y dejaremos entrar un poco de aire en el sistema de forma que aumente la presión. Una vez hecho esto, repetiremos la operación anterior anotando nuevamente los datos de presión y temperatura.

Como según la ecuación [6] la presión aumenta logarítmicamente, es conveniente que el incremento de presión que hagamos mediante la obertura de la llave Q siga una escala logarítmica para que al linealizar la ecuación tengamos los puntos uniformemente distribuidos.

Para aumentar la temperatura se conecta el programador que activa la manta calefactora. Una luz amarilla indica que la calefacción está en marcha, lo que se puede anular mediante un interruptor lateral. La temperatura, medida mediante un termómetro de resistencia de Pt, se indica continuamente fuera de los momentos de programación.

Si a presión constante se suministra calor a un sistema líquido-vapor de agua-aire la temperatura crece mientras se elimina inicialmente el aire disuelto en el líquido en forma de burbujas. Posteriormente, la temperatura permanece constante creando burbujas de agua pura en ebullición, que debe ser viva. La presión de vapor de estas burbujas es la misma del sistema aire-vapor de la fase gaseosa, que medimos mediante el manómetro de mercurio. La presión se cambia admitiendo entre cada medida una pequeña cantidad de aire al interior del aparato (mediante la llave Q). En este caso, la temperatura a medir debe ser la del agua, o en todo caso la del vapor muy próximo a las burbujas que rompen.

Establecida una presión, el agua se calienta hasta ebullición en reflujo, es decir, el líquido hierve y la acción del agua fría que circula por la camisa de refrigeración, D, hace que condense y vuelve a A, alcanzándose el estado estacionario. En el interior de A, y con objeto de que la ebullición no sea brusca, se han colocado unos trozos de cerámica, observándose, cuando se alcanza la ebullición, un continuo borboteo dentro del líquido problema.

En total, conviene tomar unas 10 medidas empleando el mismo procedimiento hasta alcanzar la presión atmosférica. Así, se obtendrán diferentes datos de temperatura del vapor y presión de vapor en equilibrio que permitirán obtener el calor de vaporización L_v como el valor medio en el intervalo de temperaturas considerado. Según la ecuación [7] se puede representar el $\ln p$ frente a la inversa de la temperatura (absoluta) (con sus correspondientes errores) y realizar un ajuste por mínimos cuadrados. A partir del valor de la pendiente, es posible obtener el valor de L_v .

$$\delta(\ln p) = \frac{\delta(p)}{p} \leftrightarrow \delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\delta(T)}{T^2} \quad [11]$$

$$\ln p = A \frac{1}{T} + B \leftrightarrow A = -\frac{L_v}{R} \quad [12]$$

$$L_v = -AR \rightarrow \delta_r(L_v) = \delta_r(A) \text{ (error de R despreciable)} \quad [13]$$

ADQUISICIÓN DE DATOS

En base al procedimiento experimental explicado, se tomaron las siguientes medidas:

Tabla 1 – Medidas de la diferencia de presión y la temperatura en el equilibrio de fase líquido-vapor.

$t \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$	$h_{\min} \pm 1 \text{ mm}$	$h_{\max} \pm 1 \text{ mm}$
16,8	68	807
22,8	69	806
24,8	69	805
26,5	70	804
27,5	71	804
28,9	72	802
30,6	74	801
32,2	75	799
34,0	77	798
37,2	80	794
41,8	87	788
45,8	94	780
50,4	104	771
54,8	114	760
59,5	129	746
64,3	145	729
68,4	163	711
74,8	197	677
79,2	227	648
85,6	273	600
89,6	310	563
92,8	346	528
95,9	378	496
99,2	419	456
98,1	437	439

Nota: Las presiones mínima y máxima corresponden a las lecturas en las dos columnas del barómetro de mercurio.

Una observación realizada fue que al abrir la llave de paso entre cada medida, el agua se enfriaba hasta 2°C en pocos segundos. Esto puede deberse a que el aire entrante estaba más frío que el vapor del interior, o a que al variar la presión se producía un proceso que enfriaba el agua. Aparte, el aire que entra no es H_2O sino principalmente nitrógeno, lo que de alguna manera contribuye como error sistemático en posteriores cálculos. En cualquier caso, si observamos la **Figura 5**, estamos moviéndonos en zig-zag entre una medida y otra. Desde un punto de la curva de equilibrio aumentamos la presión y se reduce la temperatura, y posteriormente a presión constante (línea isóbara), nos aproximamos de nuevo a la curva de equilibrio.

Cabe indicar que se asigna un error a la temperatura mayor a su sensibilidad debido a dos razones: por una parte un posible error sistemático del aparato, que no calibramos con otro termómetro; por otra, la complicación a la hora de determinar cuándo está hirviendo el agua. Para reducir este error se espera, una vez ha empezado a hervir, que la temperatura no varíe apreciablemente, y se repite este criterio personal para todas las medidas. No obstante, como la variación de la temperatura del agua desde que está hirviendo en una misma medida es de hasta $0,5^\circ\text{C}$, decidimos asignar un error de $0,2^\circ\text{C}$ para tener en cuenta un posible error sistemático del criterio empleado.

Hay que resaltar que la última medida no es fiable, ya que la potencia del calefactor no era suficiente para poner a hervir el agua sino sólo que burbujease levemente, con lo que puede presentar desviaciones respecto a los otros datos obtenidos. De hecho, a primera vista se observa que todos los datos siguen la misma tendencia en la tabla, salvo el último, donde la temperatura no crece respecto a la medida anterior pese a que la diferencia de presión es menor. Esto se corresponde con lo observado experimentalmente. La manta calefactora no llega hasta los 100°C necesarios para hervir agua a presión normal (1 atmósfera).

En cuanto a la presión, se estima el error en la sensibilidad de la columna, de 1mm. Se toma en todos los casos la medida en la parte superior del menisco convexo. Hay que indicar que en algunos casos, la toma de la medida era difícil debido a suciedad en el cristal o en el interior de la columna. Aparte, en las medidas en las que aparecen presiones repetidas para distintas temperaturas, cabe señalar que al tomarla se observa visualmente la diferencia entre cada una de ellas, pero coinciden numéricamente debido al redondeo según el error de sensibilidad.

Otro hecho destacable es que al abrir la llave de paso completamente, la diferencia de presión medida en las columnas no era cero (véase el último valor). Esto puede deberse a suciedad acumulada en las columnas de mercurio o a que a lo largo de la práctica se haya condensado vapor de agua en el manómetro distorsionando las medidas realizadas. No obstante, el “error de cero” en la presión es del orden del error de sensibilidad, con lo que se podría englobar dentro del mismo.

La diferencia de presión medida en el barómetro no es suficiente para calcular la presión absoluta. Para ello medimos la presión atmosférica en el barómetro de mercurio del laboratorio, que consta de un nonius de sensibilidad 0,05mm:

$$p_{\text{atm}} = 757,65 \pm 0,05 \text{ mmHg}$$

Este valor se corrige teniendo en cuenta la dilatación del mercurio a la temperatura del laboratorio $T_{\text{atm}} = 19,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 2 – Valores tabulados para la corrección (sustractiva) de la presión atmosférica debido a la temperatura.

	750	760	p (mmHg)
19	2,32	2,35	
20	2,44	2,47	
t (°C)			

(Valores obtenidos del barómetro del laboratorio).

Otra incidencia observada es la ebullición “explosiva”, es decir, se producen grandes burbujas de vapor de agua intermitentemente en lugar de una ebullición continua y con burbujas pequeñas, pese a que en el agua había fragmentos de cerámica para evitar este efecto. Esto provoca que el agua salte y moje las paredes del refrigerador de serpentín, lo que podría tener efecto sobre la condensación del vapor y perturbar en la medida de la presión.

RESULTADOS

Mediante la interpolación de doble entrada se obtiene el valor correctivo debido a la temperatura y la presión atmosférica final:

$$p_{\text{corr}} = 2,40 \pm 0,06 \text{ mmHg}$$

$$p_{\text{atm};T} = 755,25 \pm 0,08 \text{ mmHg}$$

El valor de la presión atmosférica es menor pero muy cercano al valor base que se suele emplear como condiciones normales (1 atm), que sería de 760 mmHg. Aparte, hay que indicar que se supone el valor de la temperatura y de la presión atmosférica constante a lo largo de todo el experimento, lo cual es una aproximación que no se tiene en cuenta en el error de la presión empleada, con lo que podría existir algún error sistemático.

No obstante, tanta precisión en el nonius y en la interpolación es prescindible, dado que el error en la medida de la presión en nuestro montaje es mucho menos precisa, con lo que al hacer el análisis de errores predominará el error de la diferencia de presión y no el de la presión atmosférica.

A partir de este valor de la presión atmosférica, de las medidas y realizas y según las ecuación [10], se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3 – Presión experimental y presión según el valor tabulado para cada temperatura de la fase líquido-vapor.

$t \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta p \pm 2 \text{ mmHg}$	$p \pm 2 \text{ mmHg}$	$p_{\text{tab}} \text{ (mmHg)}$	$p_{\text{tab}} - p \pm 2 \text{ mmHg}$
16,8	737	18	14,3 \pm 0,2	-4
22,8	736	20	20,8 \pm 0,3	1
24,8	734	21	23,5 \pm 0,3	2
26,5	732	24	26,0 \pm 0,3	2
27,5	731	25	27,5 \pm 0,3	3
28,9	728	27	31,6 \pm 0,4	4
30,6	725	31	32,9 \pm 0,4	2
32,2	722	33	36,1 \pm 0,4	3
34,0	719	36	39,9 \pm 0,4	4
37,2	712	43	47,6 \pm 0,6	4
41,8	699	56	60,9 \pm 0,6	5
45,8	684	71	74,9 \pm 0,8	4
50,4	665	91	94,4 \pm 1,0	4
54,8	644	111	116,9 \pm 1,2	6
59,5	615	140	145,9 \pm 1,4	6
64,3	582	173	181,7 \pm 1,6	8
68,4	546	209	218 \pm 2	9
74,8	478	277	287 \pm 2	9
79,2	419	336	344 \pm 3	8
85,6	325	430	444 \pm 4	14
89,6	251	504	518 \pm 4	14
92,8	180	575	584 \pm 4	9
95,9	116	639	655 \pm 4	16
99,2	35	720	739 \pm 6	18
98,1	0	755	710 \pm 6	-45

*Nota: p_{tab} es el valor esperado obtenido mediante la fórmula de interpolación según la tabla del Handbook para el agua destilada.
El valor de p y Δp se ha corregido según el error de cero.*

Se observa que los valores obtenidos para la presión son sistemáticamente diferentes de los valores tabulados. Esto se debe probablemente a un error sistemático en los instrumentos de medida, o bien a haber considerado que nuestro líquido era agua destilada pura, cuando estaba contaminado por restos de polvo, brozas y arena (tenía un color marrón). Este hecho podría explicar nuestra desviación, que se observa en la siguiente gráfica:

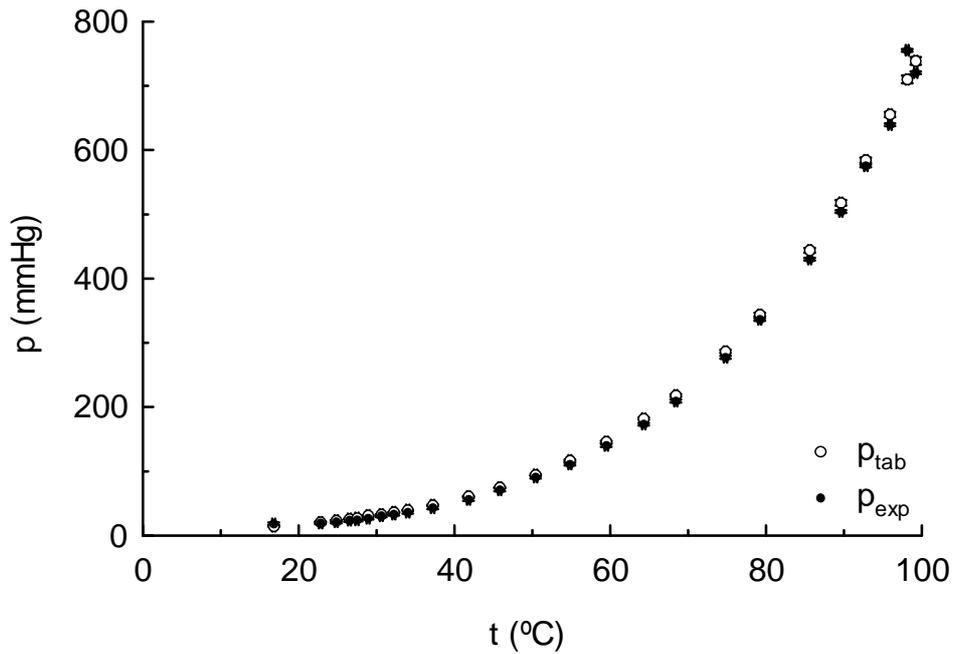


Figura 3 - Diagrama de fase p-t del equilibrio líquido-vapor del agua destilada.

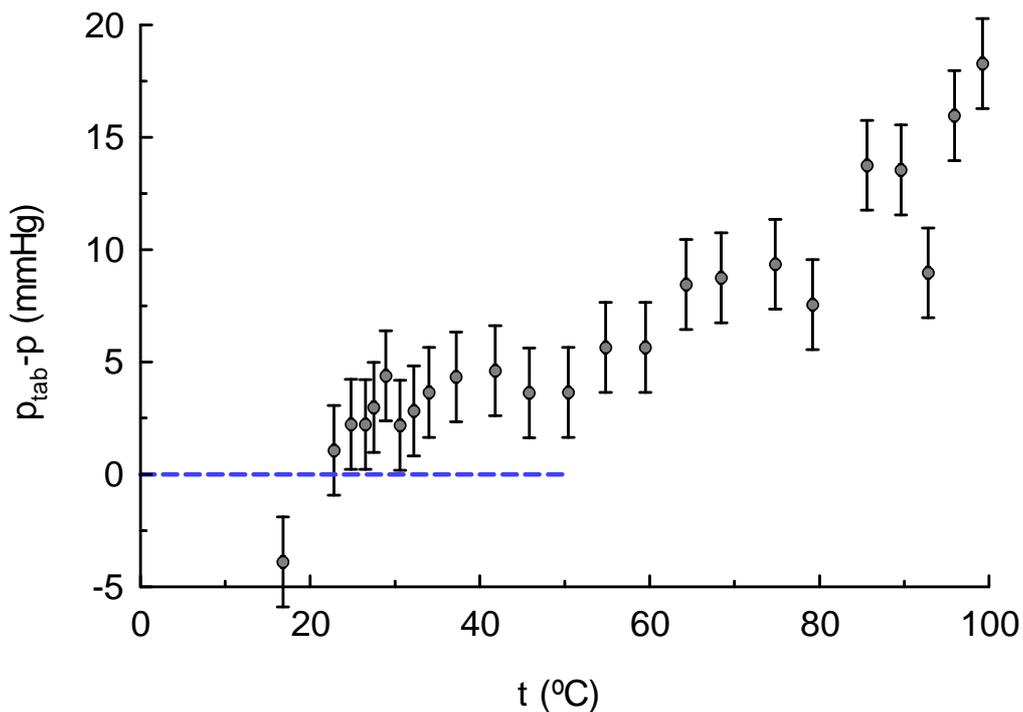


Figura 4 - Diferencias entre el valor esperado y el experimental en la presión de equilibrio de las fases.

Nota: se ha omitido el último valor por no ser fiable y estar muy alejado de los demás.

Se observa visualmente que hay una diferencia sistemática entre el valor tabulado y el experimental, que tiende a crecer con la temperatura. Esto pone de manifiesto que no se trata de un error aleatorio sino sistemático del método experimental empleado, como hemos señalado previamente.

No obstante, pese a las diferencias sistemáticas, existe un acuerdo bueno entre los datos experimentales obtenidos y los valores esperados, ya que las desviaciones entran dentro de lo aceptable experimentalmente. Así pues, la curva obtenida se corresponde aproximadamente con la esperada, como se muestra en la figura anterior, y sería una parte de la curva de vaporización completa del agua destilada, que aparece marcada en azul:

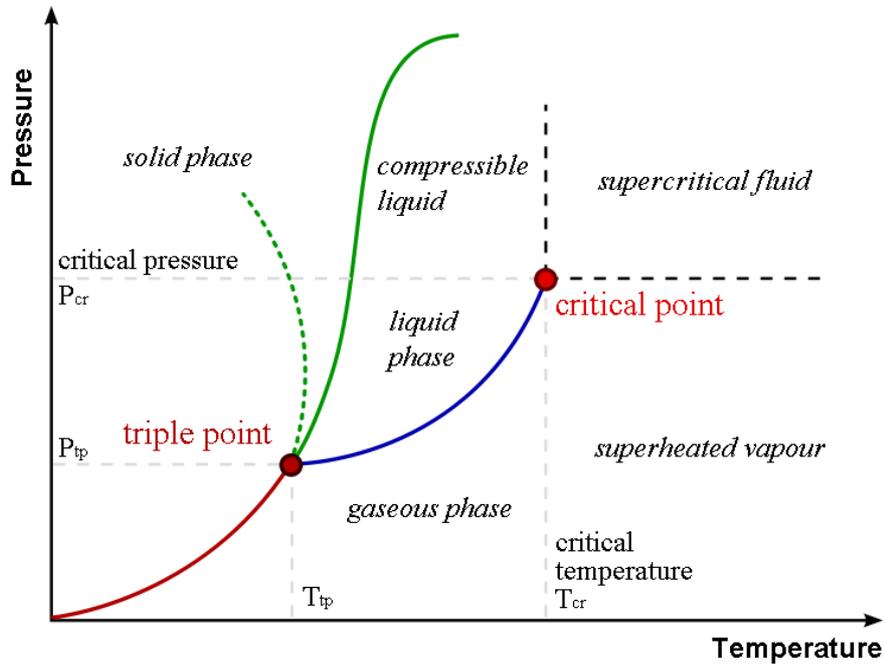


Figura 5 - Diagrama de fase p,t del equilibrio líquido-vapor a volumen constante (isócoro).

Para verificar que el modelo teórico se ajusta a los datos experimentales obtenidos, se ha de representar según la ecuación [11] los siguientes valores:

Tabla 4 – Logaritmo de la presión (expresada en mm de Hg) frente a la inversa de la temperatura (en K).

$1/T \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln p$
3449 ± 2	2,90 ± 0,11
3379 ± 2	2,98 ± 0,10
3356 ± 2	3,06 ± 0,09
3337 ± 2	3,17 ± 0,08
3326 ± 2	3,20 ± 0,08
3311 ± 2	3,31 ± 0,07
3292 ± 2	3,43 ± 0,06
3275 ± 2	3,50 ± 0,06
3256 ± 2	3,59 ± 0,05
3222 ± 2	3,77 ± 0,05
3175 ± 2	4,03 ± 0,04
3135 ± 2	4,27 ± 0,03
3090,7 ± 1,9	4,51 ± 0,02
3049,2 ± 1,9	4,712 ± 0,018
3006,2 ± 1,8	4,943 ± 0,014
2963,4 ± 1,8	5,155 ± 0,011
2927,8 ± 1,7	5,344 ± 0,010
2874,0 ± 1,7	5,625 ± 0,007
2838,1 ± 1,6	5,818 ± 0,006
2787,5 ± 1,6	6,064 ± 0,005
2756,7 ± 1,5	6,223 ± 0,004
2732,6 ± 1,5	6,355 ± 0,003
2709,7 ± 1,5	6,460 ± 0,003
2685,6 ± 1,4	6,580 ± 0,003
2693,6 ± 1,5	6,627 ± 0,003

Cabe destacar que ambos valores tienen errores relativos muy pequeños. Este hecho unido a la alta densidad de medidas realizadas permitirá obtener unos valores precisos y contrastados mediante la siguiente representación gráfica:

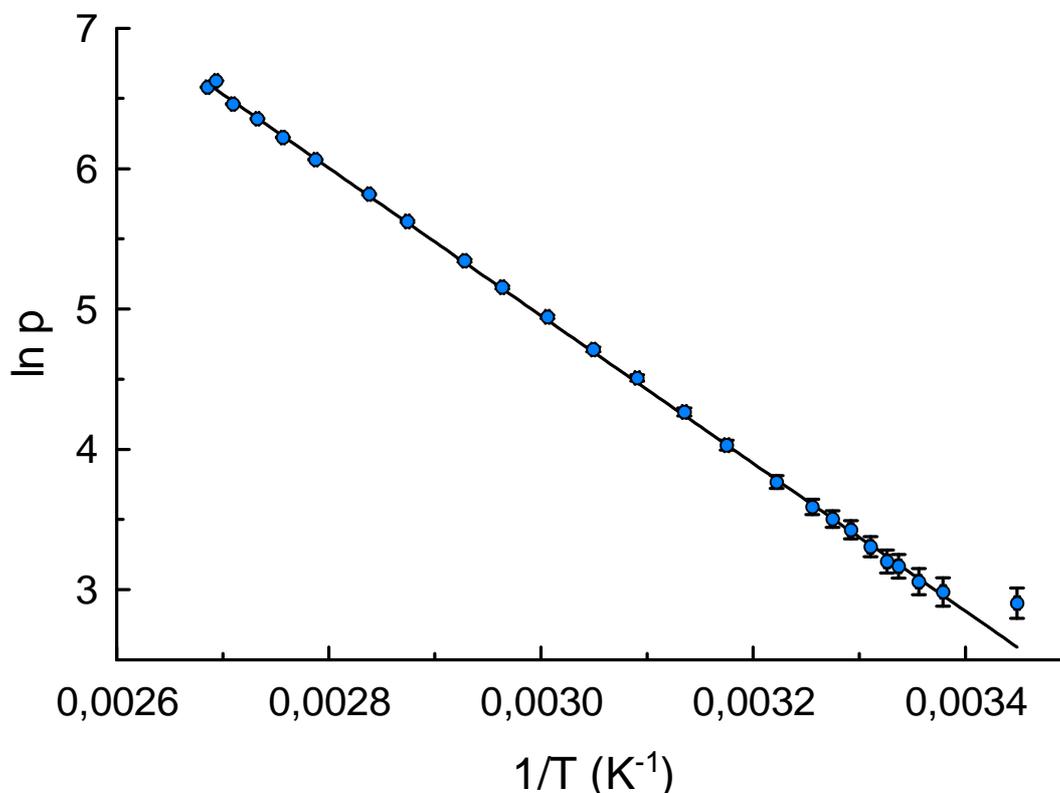


Figura 6 - Dependencia lineal entre funciones de la presión y la temperatura en el equilibrio de fases.
 Ecuación de la recta: $\ln p = (-5261 \pm 17) \cdot 1/T + (20,74 \pm 0,05)$ $r=0,9999$

Hay que señalar que el hecho de haber tomado logaritmos en la presión con unidades que no son del sistema internacional (mmHg) no afecta a la pendiente de la recta, sino tan sólo a la ordenada en el origen.

El ajuste por mínimos cuadrados se ha realizado prescindiendo de la última medida (que queda más a la izquierda), que es poco fiable, y la primera (a la derecha), que visualmente queda bastante alejada de las demás. Esta eliminación de puntos “a ojo” es lícita al tratarse de las medidas en los extremos y también por ser alta la cantidad de medidas realizadas y presentar estas una alta correlación lineal. Por tanto, la desviación en el primer caso se corresponde con un error observado, mientras que en el segundo es bastante probable que sea debida a un error del experimentador en el momento de tomarla, lo que es comprensible al ser la primera medida realizada, o a un error al apuntarla. De hecho, si se toma el valor de la temperatura ambiente medida en el laboratorio ($19,5 \pm 0,5$ °C) en lugar del valor apuntado, el punto se acerca mucho más a la recta.

Si se incluyen las dos medidas, tanto la pendiente obtenida como el coeficiente de correlación lineal son menores. Por otro lado, si no se hubiese realizado la corrección de cero en la medida de la presión, el valor de la pendiente sería considerablemente mayor: (-5340 ± 50) . Esto pone de manifiesto la importancia a la hora de detectar errores sistemáticos en los instrumentos de medida, que tienen una influencia importante en los resultados finales. Es decir, el ajuste ha sido muy bueno, como se observa en el coeficiente de correlación lineal tan cercano a uno, pero en este análisis no se tienen en cuenta posibles errores sistemáticos que hay que valorar y tener presente mediante las consideraciones adicionales realizadas.

En cuanto al significado físico de la gráfica, cabe destacar que está limitado al intervalo de temperaturas considerado. No podemos extrapolar la recta y afirmar que la ordenada en el origen corresponde a la presión necesaria para obtener la ebullición a temperatura infinita, dado que L_v

depende de la temperatura y no se puede aproximar a una recta si el intervalo considerado es grande (infinito, de hecho, al tratarse de la inversa). Al margen de esta consideración matemática, experimentalmente se demuestra que existe un punto crítico a partir del cual no existe una transición de fase apreciable entre líquido y vapor, con lo que no tiene sentido hablar de calor latente o equilibrio de fases. De igual manera, el corte con el eje de abscisas no puede ser considerado como el valor límite de la temperatura necesaria para producir la ebullición cuando el vacío es perfecto, puesto que existe un valor del punto triple por debajo del cual no hay ebullición sino directamente sublimación (**Figura 5**). En definitiva, la recta obtenida sólo tiene significado en cuanto a la pendiente y en un intervalo reducido de temperaturas.

A partir de la pendiente, según la ecuación [13], se obtiene el valor (medio) del calor de vaporización del agua destilada, que suponemos aproximadamente constante en el intervalo de temperaturas considerado:

$$L_v = 43740 \pm 140 \text{ J/mol}$$

Este valor está comprendido en el intervalo de valores esperados entre 0 y 100 °C (ecuación 8):

$$L_{v_{0^\circ\text{C}}} = 45058 \text{ J/mol} \quad L_{v_{100^\circ\text{C}}} = 41214$$

Si tomamos el valor medio entre los calores correspondientes a todas las temperaturas a las que hemos trabajado y asignamos el error de dispersión, se obtiene:

$$L_{v_{\text{med}}} = 42900 \pm 800 \text{ J/mol}$$

Este valor es compatible con el obtenido experimentalmente, al estar solaparse sus barras de error. Además, la desviación relativa (2,0%) entra dentro de los límites experimentales aceptables, con lo que podemos afirmar que se ha obtenido el calor de vaporización adecuadamente.

CONCLUSIÓN

El objetivo principal de esta práctica ha consistido en estudiar la variación de la temperatura de ebullición del agua con la presión a la cual se está sometiendo el líquido. Inicialmente hemos reducido la presión considerablemente dentro del dispositivo experimental y hemos calentado el agua hasta que se ha puesto a hervir. Para que se pusiera a hervir hemos necesitado que el dispositivo alcanzara una cierta temperatura (**Tabla 3**). A continuación hemos abierto una llave para que entrara cierta cantidad de aire y aumentar de este modo la presión interna. Con este nuevo valor de la presión la manta ha ido calentando el líquido hasta alcanzar de nuevo la ebullición.

En la tabla citada se puede comprobar que conforme íbamos aumentando la presión a la cual se somete el líquido, más energía había que suministrar al sistema para que se produjese el fenómeno de la evaporación. La temperatura que debe alcanzar el líquido y la presión del sistema guardan entre sí una relación que se puede linealizar para comprobar la proporcionalidad.

Hay que indicar que la presión interna está relacionada con la medida en el manómetro de dos brazos y la que había en el laboratorio en esos momentos. Además, la presión interna del propio sistema es muy probable que varíe de un lugar a otro debido a que (por la ley de enfriamiento de Newton) no están todos los elementos a la misma temperatura (uniforme), lo que provoca variaciones. Por otra parte, el termómetro de Pt se situaba unos pocos centímetros por encima del matraz con agua, de forma que la temperatura que ha recogido este termómetro es la causada por la interacción de las moléculas en estado gaseoso que hay en el interior del sistema. Se ha intentado, al poner el termómetro cerca del agua, que el aire desprendido por las burbujas al estallar sean las que interfieran en la temperatura final del termómetro. Teóricamente, el aire que se desprende está a la misma temperatura que el agua a punto de evaporarse.

Para un proceso isócoro, las diferentes temperaturas de ebullición llevan asociadas distintas presiones del gas. Por tanto, a las temperaturas tomadas en el experimento se le pueden asignar ciertas presiones obtenidas a través de tablas. El diagrama de fase de la **Figura 3** es un plano a V cte del diagrama en 3 dimensiones si se tomase V como variable. En la **Tabla 3** se muestran las temperaturas

y presiones recogidas experimentalmente en la práctica, así como las presiones tabuladas asociadas a dichas temperaturas.

Aparte, se ha determinado el valor del calor de vaporización del agua a partir de 25 medidas de su presión de vapor a distintas temperaturas (**Tabla 1**) tras realizar un ajuste por mínimos cuadrados según la ecuación [13]. Experimentalmente, la medida del calor latente de evaporación del agua es problemática, ya que es difícil determinar el momento en el que el agua entra en ebullición y se establece el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa.

Pese a ello, el valor obtenido para L_v es compatible con el valor esperado en ese intervalo de temperaturas:

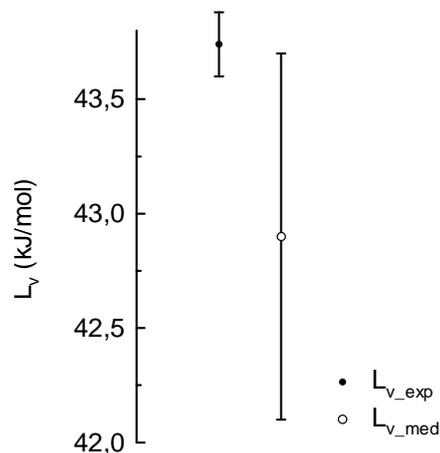


Figura 7 - Comparación del valor experimental y el esperado del calor de vaporización.

Hay que indicar que el error del valor experimental de L_v es pequeño dado que se ha obtenido de un ajuste por mínimos cuadrados en el que la correlación lineal era muy alta. Al obtenerse a partir de la pendiente, no se tiene en cuenta, por ejemplo, los posibles errores (sistemáticos) tenidos en cuenta y asociados a las variables dependiente e independiente sino tan sólo el error resultante del ajuste.

Pese a que el acuerdo entre el valor esperado y el experimental es bueno, es necesario señalar las limitaciones experimentales que pueden haber causado desviaciones sistemáticas e imprecisión en nuestros resultados. Por ejemplo, las numerosas aproximaciones realizadas en los planteamientos teóricos podían ser fuente de error, ya que no se cumplían las condiciones de proceso cuasiestático, gas ideal, pureza del agua, paredes adiabáticas, ausencia de pérdidas de calor, no condensación del agua en las paredes, etc. La idealización del sistema para simplificar las ecuaciones ha sido aproximadamente válida para la precisión con la que hemos trabajado y obtenido nuestros resultados, aunque en el caso del ajuste de la curva de equilibrio se han observado diferencias sistemáticas entre los valores esperados y los obtenidos experimentalmente.

Otra razón para que la curva de equilibrio no se ajuste a la esperada tiene seguramente que ver con la pureza del agua y las sales disueltas en ella. Es posible que una mayor concentración de sales en agua haga aumentar la estabilidad del líquido y por tanto la energía que se necesite para convertir el agua líquida en gaseosa sea mayor a la correspondiente al agua destilada. Por tanto, se ha supuesto que el agua era destilada cuando, en realidad, había arenilla disuelta en ella. No obstante, el valor de L_v ha sido compatible con el esperado, con lo que el hecho de no tratarse de agua destilada ha sido despreciable para la precisión con la que hemos obtenido nuestros resultados.

En resumen, se ha logrado el objetivo de estudiar la curva de equilibrio líquido-vapor mediante nuestro dispositivo experimental y de determinar el valor del calor de vaporización adecuadamente (valor compatible con el esperado), y con un análisis de errores coherente con las limitaciones experimentales.

Bibliografía:

- Guión de prácticas del Laboratorio de Termodinámica, 2º de Física, UVEG, 2008
- Handbook of Chemistry and Physics, 1965