



FISICA QUIMICA

2018 - 1

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LA PRESIÓN DE VAPOR. LICUACIÓN DE LOS GASES. MÉTODOS PARA LA LICUACIÓN DE LOS GASES. LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS Y EL ESTADO CRÍTICO

Presión de vapor

La **presión de vapor** es la **presión** de la **fase gaseosa** o **vapor** de un **sólido** o un **líquido** sobre la fase **líquida**, para una temperatura determinada, en la que la fase **líquida** y el **vapor** se encuentra en **equilibrio dinámico**; su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes mientras existan ambas. Este fenómeno también lo presentan los sólidos; cuando un sólido pasa al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido (proceso denominado **sublimación** o el proceso opuesto llamado **sublimación inversa**) también hablamos de presión de vapor.

En la **situación de equilibrio**, las fases reciben la denominación de **líquido saturado** y **vapor saturado**. Esta propiedad posee una relación inversamente proporcional con las **fuerzas de atracción intermoleculares**, debido a que cuanto mayor sea el módulo de las mismas, mayor deberá ser la cantidad de energía entregada (ya sea en forma de calor u otra manifestación) para vencerlas y producir el cambio de estado.

Imaginemos una **burbuja de cristal** en la que se ha realizado el vacío y que se mantiene a una temperatura constante; si introducimos una cierta cantidad de líquido en su interior éste se evaporará rápidamente al principio **hasta que se alcance el equilibrio entre ambas fases**.

Inicialmente sólo se produce la evaporación ya que no hay vapor; sin embargo a medida que la cantidad de vapor aumenta y por tanto **la presión en el interior de la ampolla, se va incrementando también la velocidad de condensación**, hasta que transcurrido un cierto tiempo ambas velocidades se igualan. Llegados a este punto se habrá alcanzado la presión máxima posible en la ampolla (**presión de vapor o de saturación**)

que no podrá superarse salvo que se incremente la temperatura.

El **equilibrio dinámico** se alcanzará más rápidamente cuanto mayor sea la **superficie de contacto entre el líquido y el vapor**, pues así se favorece la evaporación del líquido; del mismo modo que un charco de agua extenso pero de poca profundidad se seca más rápido que uno más pequeño pero de mayor profundidad que contenga igual cantidad de agua. Sin embargo, el equilibrio se alcanza en ambos casos para igual presión.

El factor más importante que determina **el valor de la presión de saturación es la propia naturaleza del líquido**, encontrándose que en general entre líquidos de naturaleza similar, la presión de vapor a una temperatura dada es tanto menor cuanto mayor es el **peso molecular** del líquido.

Por ejemplo, el aire al nivel del mar saturado con vapor de agua a 20°C, tiene una presión parcial de **23 mbar** de agua y alrededor de 780 mbar de nitrógeno, 210 mbar de oxígeno y 9 mbar de argón.

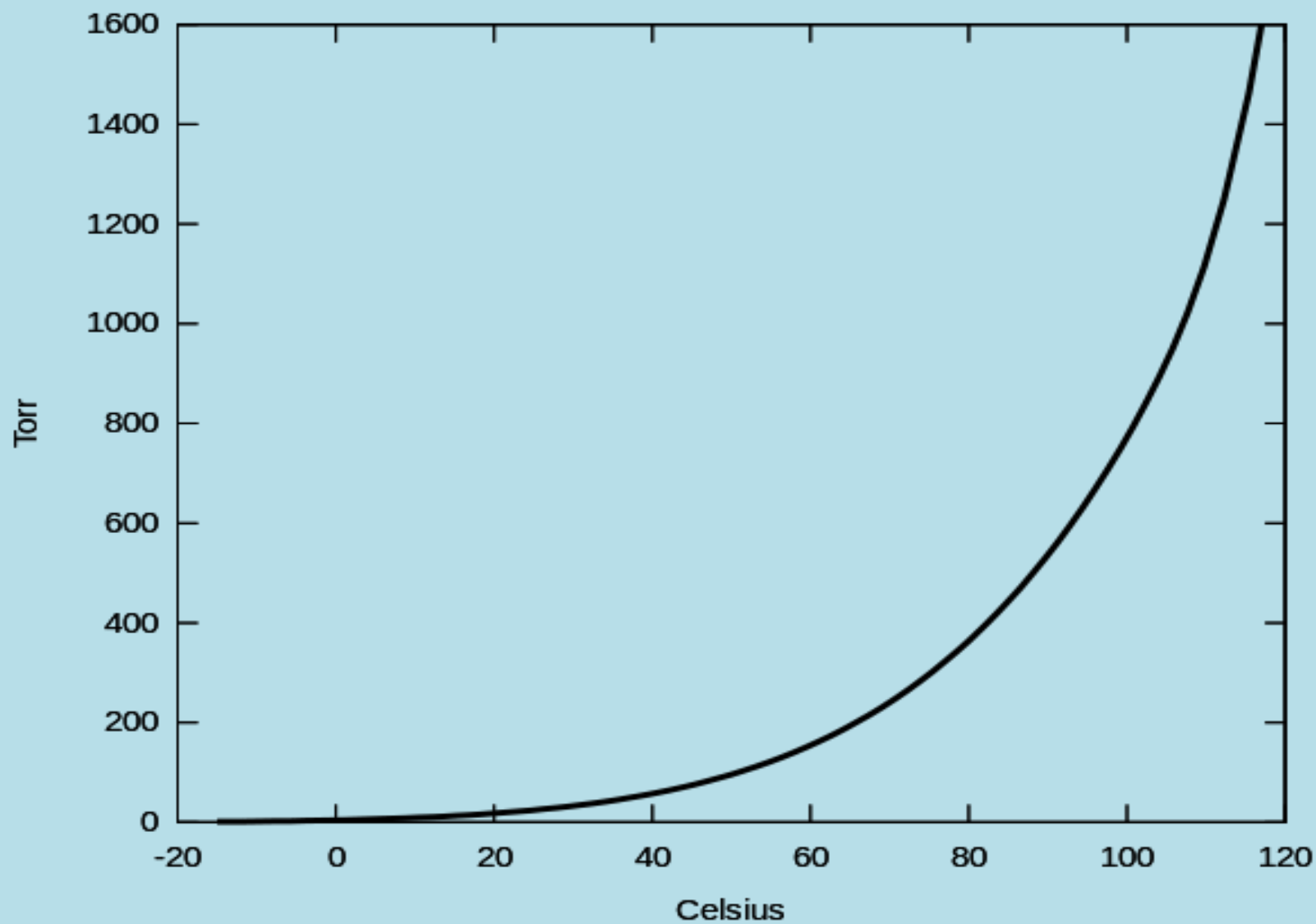


Gráfico de la presión del vapor de agua

Medición y unidades

La presión de vapor es medida en **unidades standar de presión**. El **Sistema Internacional de Unidades** (SI) reconoce a la presión como una unidad derivada de la fuerza ejercida a través de un área determinada, a esta unidad se le conoce por el nombre de **Pascal** (Pa). Un pascal es equivalente a un **newton** por **metro cuadrado** ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ó $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$).

La medición experimental de la presión de vapor es un procedimiento simple para presiones similares que estén entre **1 y 200 kPa**. Resultados más exactos son obtenidos cerca del punto de ebullición de cada sustancia en particular y con índice de error más significativo en mediciones menores a 1 kPa. Con frecuencia, algunos procedimientos consisten en purificar las sustancias que son analizadas, aislándolas la sustancia deseada en un contenedor, evitando cualquier gas indeseado y midiendo la presión de equilibrio de la fase gaseosa de la sustancia en el sistema cerrado a distintas temperaturas. El uso de herramientas como un **isoteniscopio** genera una mayor exactitud en el proceso.

Presión de vapor y punto de ebullición de un líquido

Un líquido está, a cualquier temperatura, en equilibrio con su **propio vapor**, cuando las moléculas de éste están presentes en una cierta concentración. La presión que corresponde a esta concentración de moléculas gaseosas se llama ***presión de vapor del líquido*** a la temperatura dada. La presión de vapor de cada líquido aumenta con la temperatura. La temperatura para la cual la presión de vapor de un líquido iguala a la presión atmosférica se denomina *punto de ebullición* del líquido. A esta temperatura aparecen en el líquido burbujas de vapor que escapan de la superficie.

Variación de la presión de vapor con la temperatura

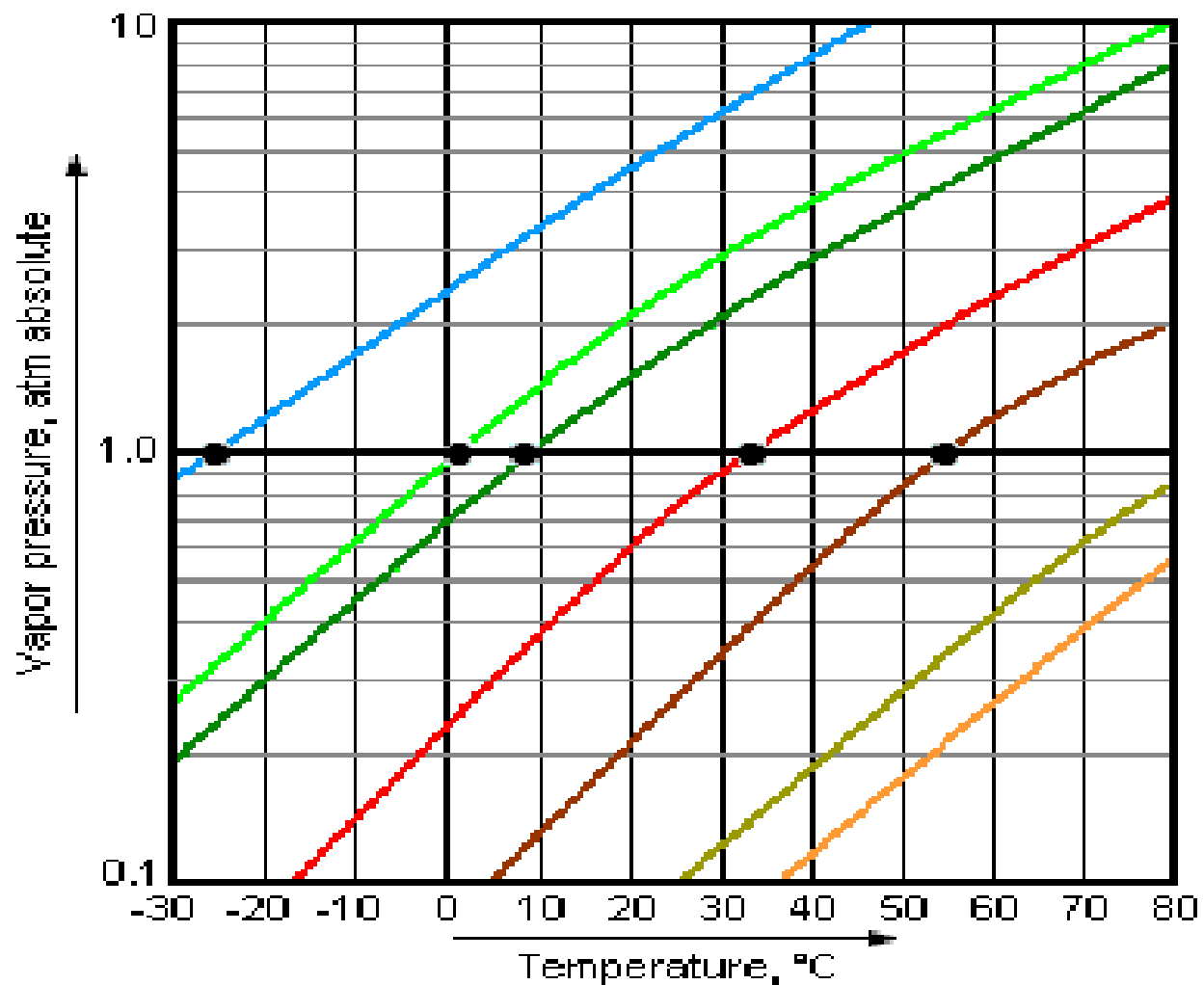
Como una tendencia general, la presión de vapor de los líquidos a presión atmosférica se incrementa con respecto al decrecimiento en la temperatura de ebullición.

Este fenómeno es ilustrado en el diagrama adjunto, que muestra para varios líquidos, el comportamiento de su presión de vapor versus la temperatura. Por ejemplo, a cualquier temperatura, el **cloruro de metileno** tiene la **más alta presión de vapor de todos los líquidos** expuestos en el gráfico. También se observa la baja temperatura de ebullición del **propano**, cuya curva de presión de vapor (línea púrpura) se interseca con la línea horizontal correspondiente a 1 atmósfera en $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Aunque la relación entre la presión de vapor y la temperatura no es lineal, el gráfico usa un eje logarítmico vertical para obtener una línea poco curva y así poder representar en un solo gráfico el comportamiento de varios líquidos.

Licuefacción de gases

Licuefacción o **licuación** de los **gases** es el cambio de estado que ocurre cuando una sustancia pasa del **estado gaseoso** al **líquido**, por el **aumento de presión** (compresión isoterma) y la disminución de la temperatura (expansión adiabática), llegando a una sobrepresión elevada, hecho que diferencia a la licuefacción de la **condensación**.



VAPOR PRESSURE CHART

Color code:

— Methyl chloride

— Butane

— neo-Pentane

— Diethyl ether

— Methyl acetate

— Fluorobenzene

— 2-Heptene

● Normal boiling point

Proceso

La licuefacción de gases incluye una serie de fases utilizada para convertir un gas en estado líquido. Los procesos se utilizan para fines **científicos, industriales y comerciales**. Muchos de los gases se pueden poner en estado líquido a **presión atmosférica normal** por simple **refrigeración** y otros como el **dióxido de carbono**, requieren **presurización**.

La licuefacción de los gases es un proceso complicado que utiliza diferentes **compresiones y expansiones** para lograr altas presiones y temperaturas muy bajas, utilizando por ejemplo **turboexpansores**.

Usos

La **licuefacción** de gases se utiliza para el análisis de las propiedades fundamentales de las **moléculas de gas** (fuerzas intermoleculares), para el almacenamiento de gases, por ejemplo: el **GLP**, en la **refrigeración y aire acondicionado**.

En éstos, el gas licuado dentro del condensador, libera el calor de vaporización, y se **evapora** en el **evaporador**, donde el calor de vaporización es absorbido. El **amoníaco** fue el primero de estos refrigerantes, pero ha sido sustituido por compuestos derivados del **petróleo** y **halógenos**.

El **oxígeno líquido** se suministra a los **hospitales** para la conversión a gas para los pacientes que sufren de problemas respiratorios, y el **nitrógeno líquido** es utilizado en **dermatología** y en **inseminación artificial** para **congelar** el **semen**.

El **cloro** licuado es transportado para su eventual **solución** en el agua, tras lo cual se utiliza para la purificación del agua, el saneamiento de los desechos industriales, **aguas residuales** y **piscinas**, blanqueo de pasta de **papel** y textiles y la fabricación de **tetracloruro de carbono**, **glicol** y otros muchos **compuestos orgánicos**, así como el gas **fosgeno**, que se utilizó en la **Primera Guerra Mundial** en **Flandes** y en forma gaseosa en **Ypres, Bélgica**, aunque los depósitos estaban llenos de líquido.

La licuefacción de **aire** se utiliza para la obtención de **nitrógeno**, **oxígeno** y **argón** que están presentes en éste, separando los componentes por **destilación**.

La licuefacción del **helio** (helio-4) con el **ciclo de Linde - Hampson** dio lugar a un **Premio Nobel de física** a **Heike Kamerlingh Onnes** en **1913**. La presión en el **punto de ebullición** del **helio líquido** es de **4,22 K** (-268,93 °C), por **debajo de los 2,17 K** el **helio líquido** tiene muchas **propiedades asombrosas**, como el **efecto fuente o termomecánico**, cuando al calentar ligeramente el helio líquido superfluido en un recipiente de boca muy estrecha, el líquido asciende hasta alcanzar la boca y salir por ella formando un surtidor, exhibiendo **cero viscosidad**.

Métodos para la licuación de los gases

La **licuación o licuefacción** es el cambio de estado gaseoso al líquido. El proceso ocurre por la **acción de la temperatura y el aumento de la presión**, lo que **diferencia a la licuación de la condensación**, la cual ocurre cuando una sustancia cambia de estado pasando del vapor al líquido, **únicamente por la disminución de la temperatura**.

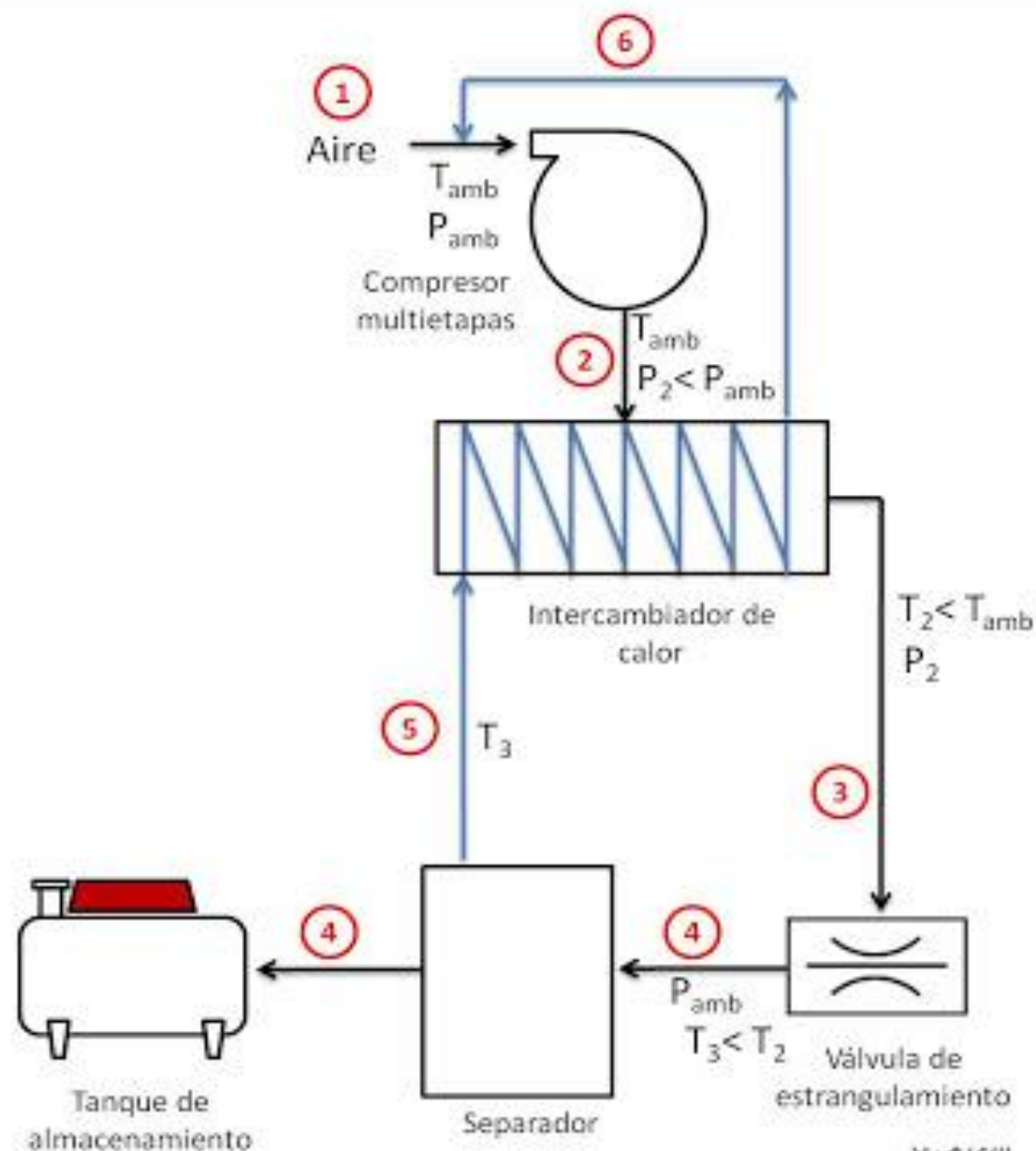
La licuación de los gases, fue descubierta por el físico y químico británico **Michel Faraday** en **1818**.

Antiguamente se creía en la **existencia de gases permanentes**, porque **era imposible licuarlos**, no obstante que eran sometidos a presiones de hasta **3000 atmósferas** (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, etc.). **Ahora se sabe que todos los gases se pueden licuar.**

A temperaturas superiores a la temperatura crítica una sustancia pura no puede existir en fase líquida. Por ejemplo, la temperatura crítica del hidrógeno es de **-240°C** por lo que **no puede existir como un líquido a temperatura ambiente**. Para que el hidrógeno cambie a fase líquida es necesario enfriarlo por debajo de su temperatura crítica. Para lograr este enfriamiento el **método más práctico**, y que en la actualidad se usa, es el de **Linde**.

Método Linde

El sistema está compuesto por un compresor en **etapas múltiples**, un **intercambiador de calor**, una **válvula de expansión** y un **depósito** para el gas licuado. El proceso es como sigue:



1. El gas entra al sistema a través del compresor, donde se le aplica trabajo. Tras el compresor el gas se encuentra comprimido y a temperatura ambiente.
2. A continuación el gas pasa por un intercambiador de calor donde se enfría.
3. Después, el gas frío y comprimido se expande a través de una válvula hasta la presión ambiente, en esta expansión el gas se enfría aún más debido al efecto **Joule - Thomsom (al disminuir la presión, disminuye la temperatura)** y,
4. pasa a la cámara de licuación, en esta cámara parte del gas entra en estado de líquido saturado y se extrae.
5. El gas frío que no ha sido licuado se manda otra vez al intercambiador de calor situado antes de la válvula. El gas que sale del separador sale como vapor saturado, por lo que éste puede estar mucho más frío que el gas que sale del compresor, por lo que se puede utilizar para enfriar la corriente gaseosa que pasa del compresor hacia la válvula de estrangulamiento.

6. El gas que se utiliza en el intercambiador después se añade a la corriente que entra al compresor y el ciclo se repite.

<https://www.youtube.com/watch?t=13&v=J3gm1oskk6s>

Faraday licuó los siguientes gases: CO_2 , SO_2 , N_2O , C_2H_4 , NO , NH_3 , HCl , Cl_2 , H_2S y HCN . En la **figura III.2** se muestra el esquema de la forma de licuefacción del óxido nítrico. Sin embargo, no pudo licuar ni el H_2 ni el O_2 ni el N_2 ni el CO , los cuales resistieron todos sus intentos. En 1845 volvió a repetir sus experimentos, y llegó a la conclusión de que "a la temperatura de **Caignard de la Tour** o un poco más alta, no es probable que ningún aumento de presión, excepto quizá uno extraordinariamente grande, convierta el gas en líquido". También consideró la posibilidad de que los gases que no pudo licuar fuesen permanentes.

Hubieron de pasar veinticuatro años antes de que Thomas Andrews publicara sus investigaciones sobre la licuefacción y solidificación del CO_2 .

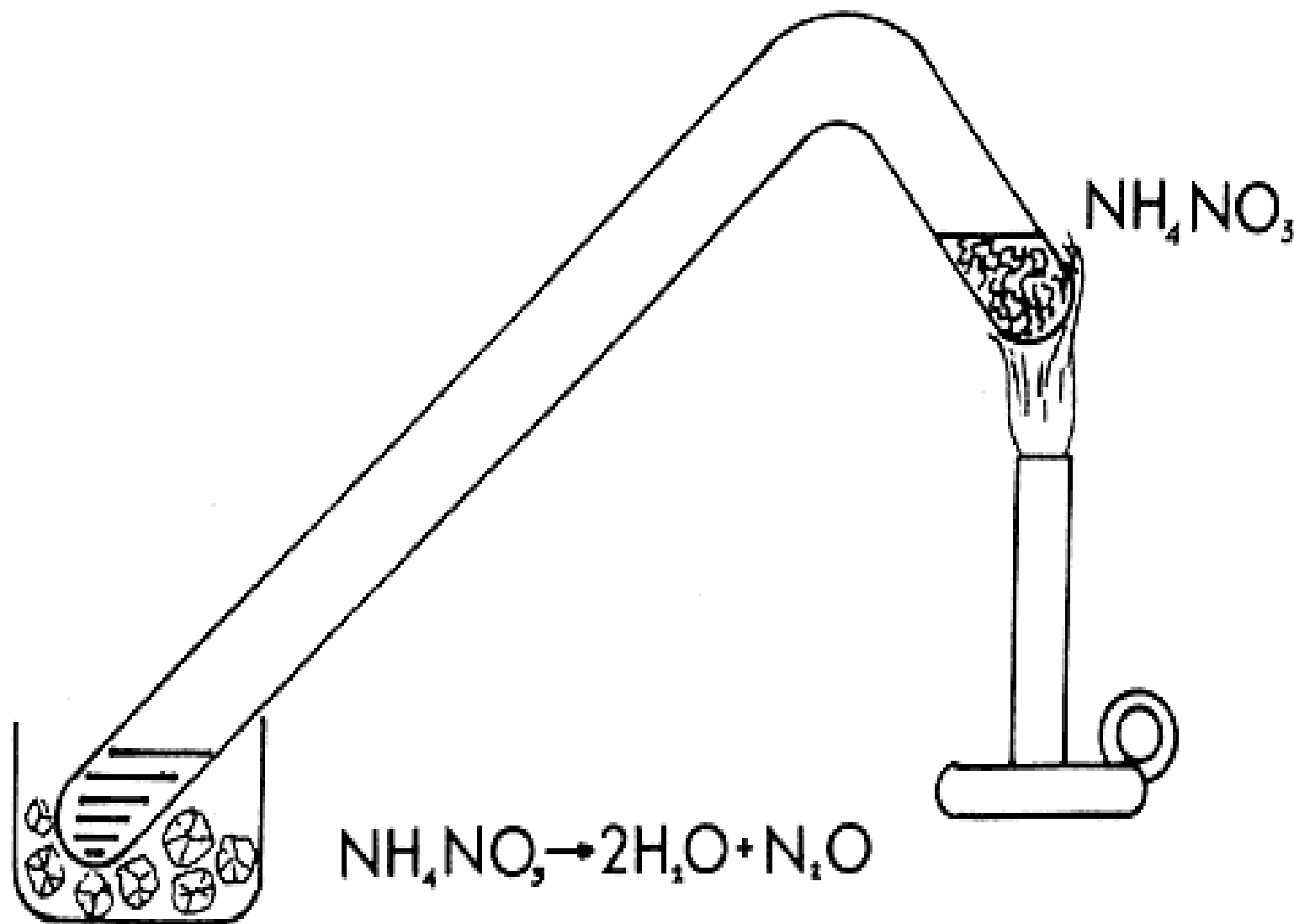


Figura III.2

Fue a partir de éstas cuando se entendió la utilidad de construir **diagramas de las distintas fases de las sustancias**, con los cuales se pueden saber las **condiciones de presión y temperatura** a las cuales una sustancia dada estará en **equilibrio en una o más fases**. **Andrews** **mostró que si el gas se mantenía a una temperatura constante arriba de su temperatura crítica, era imposible licuarlo** por la sola acción de la compresión (trayectoria A de la figura III.3), y si se mantenía por abajo, el gas se licuaría por la sola acción de una presión suficiente (trayectoria B de la figura III.3). Al hablar de licuefacción en este contexto, Andrews se refería específicamente a la aparición de una frontera, esto es, de una superficie entre el líquido y el vapor. Andrews también mostró que es posible licuar el gas de una manera continua, esto es, sin que se presentara en ningún instante la formación de una superficie de separación entre las fases líquida y gaseosa. Para ello bastaba con llevar al gas a través de un proceso que le diera la vuelta al punto crítico, como se indica en la trayectoria C de la figura III.3.

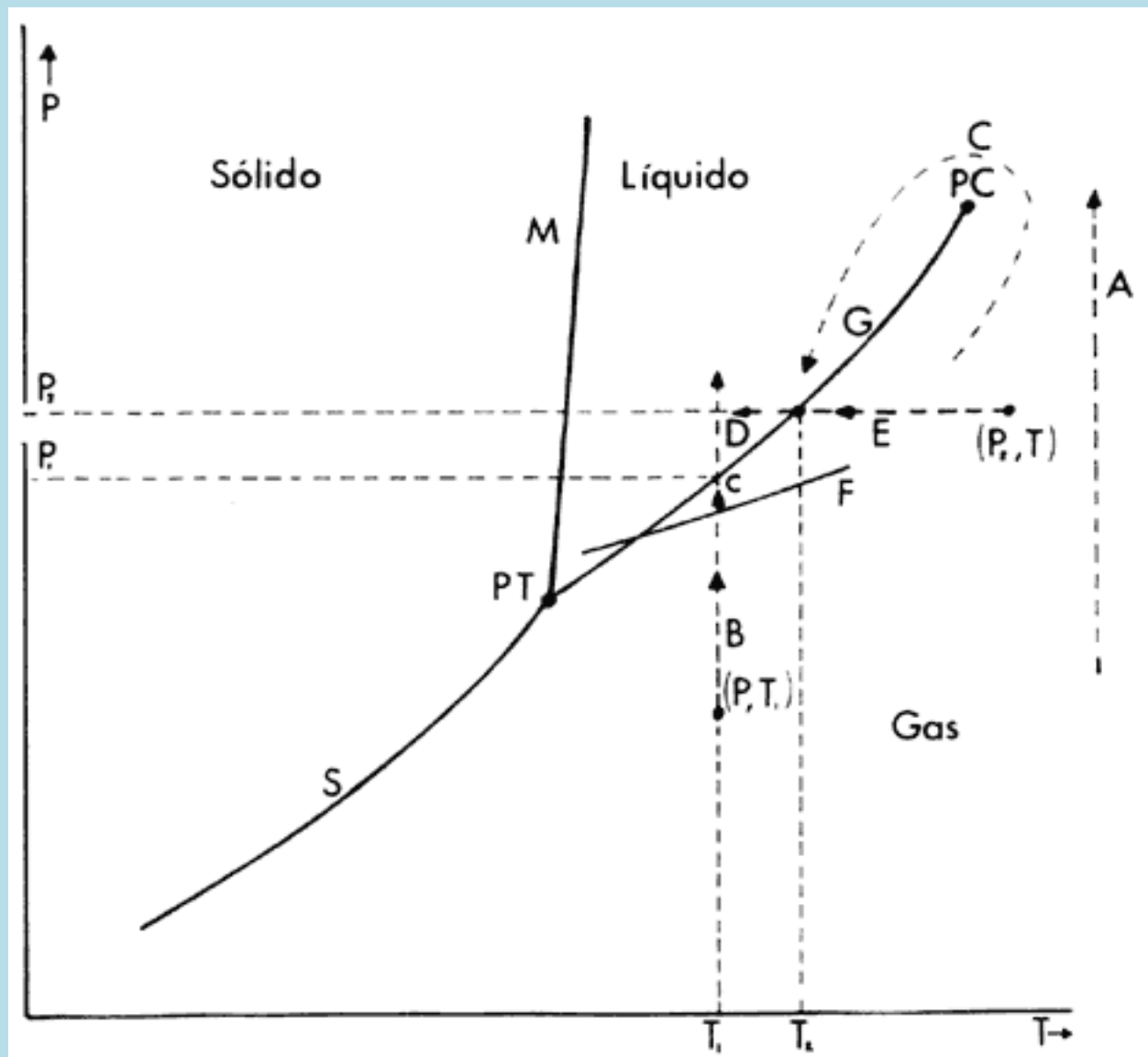


Figura III.3

En la figura III.4 se muestra parte de los experimentos de Andrews. En este diagrama se advierte cómo al aumentarse la temperatura, es decir al moverse hacia arriba, a distintas isothermas, la diferencia entre el volumen específico del gas V_g y el del líquido V_l se anula en el punto crítico (PC).

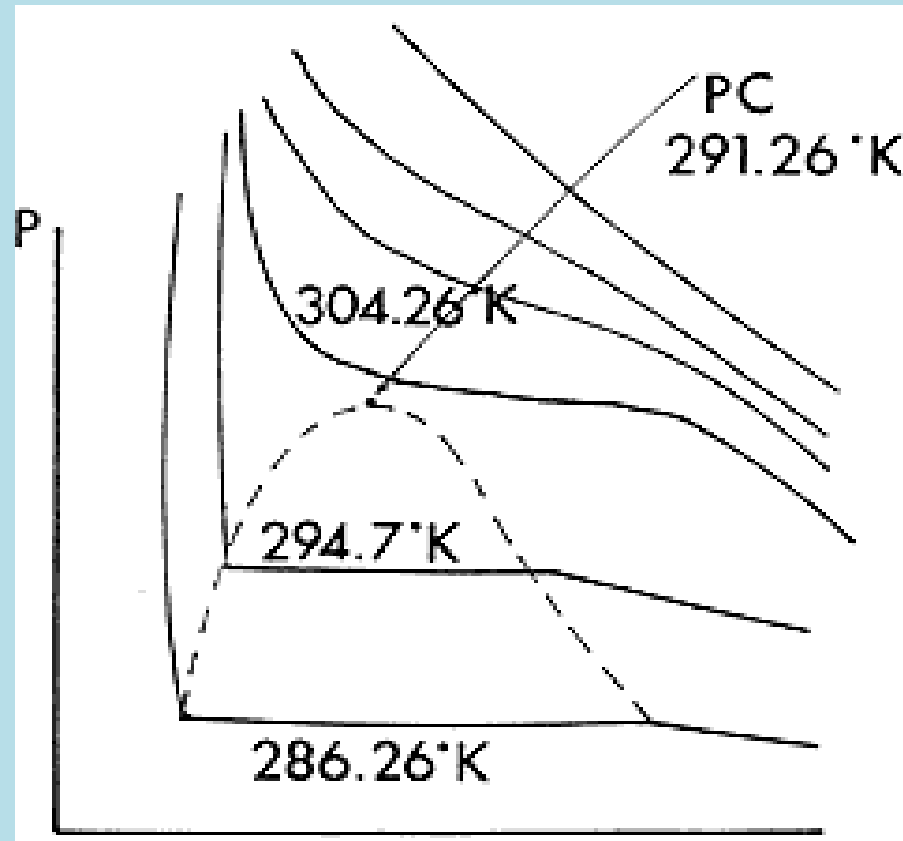


Figura III.4

La realización de muchos experimentos con distintas sustancias puso de manifiesto los siguientes hechos sorprendentes: Digamos que se empieza con un gas a una temperatura $T_1 < T_c$ y a una presión $p < p_c$, encerrado en un recipiente cuyo esquema se muestra en la figura III.5. El recipiente está rodeado por una chaqueta que lo mantiene a la temperatura T_1 . Se va comprimiendo, es decir; se va forzando al pistón hacia adentro y el volumen va disminuyendo; la presión va aumentando; el proceso se debe llevar a cabo con bastante lentitud como para que en cualquier posición del pistón se pueda medir la presión y la temperatura. Con esto se está haciendo que el gas siga la trayectoria B de la figura III.3. Llega un instante en que la presión alcanza un valor p_1 , y el volumen del sistema es todavía el volumen ocupado por el gas V_g ; a partir de este instante, la presión permanece fija en el valor p_1 (punto c), aunque se siga forzando al pistón hacia adentro; esto es, aunque el volumen siga disminuyendo. Cuando se ha alcanzado la presión p_1 , como se sigue comprimiendo, el gas comienza a condensarse y mientras la presión permanece en el valor p_1 y el volumen disminuye, coexisten las fases líquida y gaseosa, pero enriqueciéndose la líquida a expensas de la gaseosa.

Así que mientras coexistan las fases, comprimir no implica aumento de la presión. Si se continúa la compresión, llega un momento en que toda la masa ha pasado a la fase líquida y la fase gaseosa ha desaparecido; el volumen del sistema es ahora el volumen del líquido V_1 . El pistón se atranca, la presión que estaba fija, reanuda ahora su incremento y se constata entonces que para una disminución de volumen, se requiere la aplicación de una presión mucho mayor sobre el pistón de la que se requería cuando estaba presente sólo la fase gaseosa porque los líquidos son mucho menos comprensibles que los gases. A partir de este momento, el punto representativo de las condiciones del sistema se empieza a mover de nuevo, esta vez a lo largo de la trayectoria D. Debe notarse que mientras se da la transformación del gas en líquido, se está extrayendo energía del sistema mediante la chaqueta de enfriamiento que mantiene fija la temperatura. Al llegar a la presión p_1 , la energía por unidad de masa del sistema es la energía del gas U_g ; al iniciarse otra vez el aumento de presión, la energía específica del sistema es la energía del líquido $U_1 < U_g$. La termodinámica establece que el calor latente l que se requiere extraer en este proceso, está dado por la siguiente fórmula:

$$\lambda = [U_q - U_l] + p_1 [V_q - V_1]$$

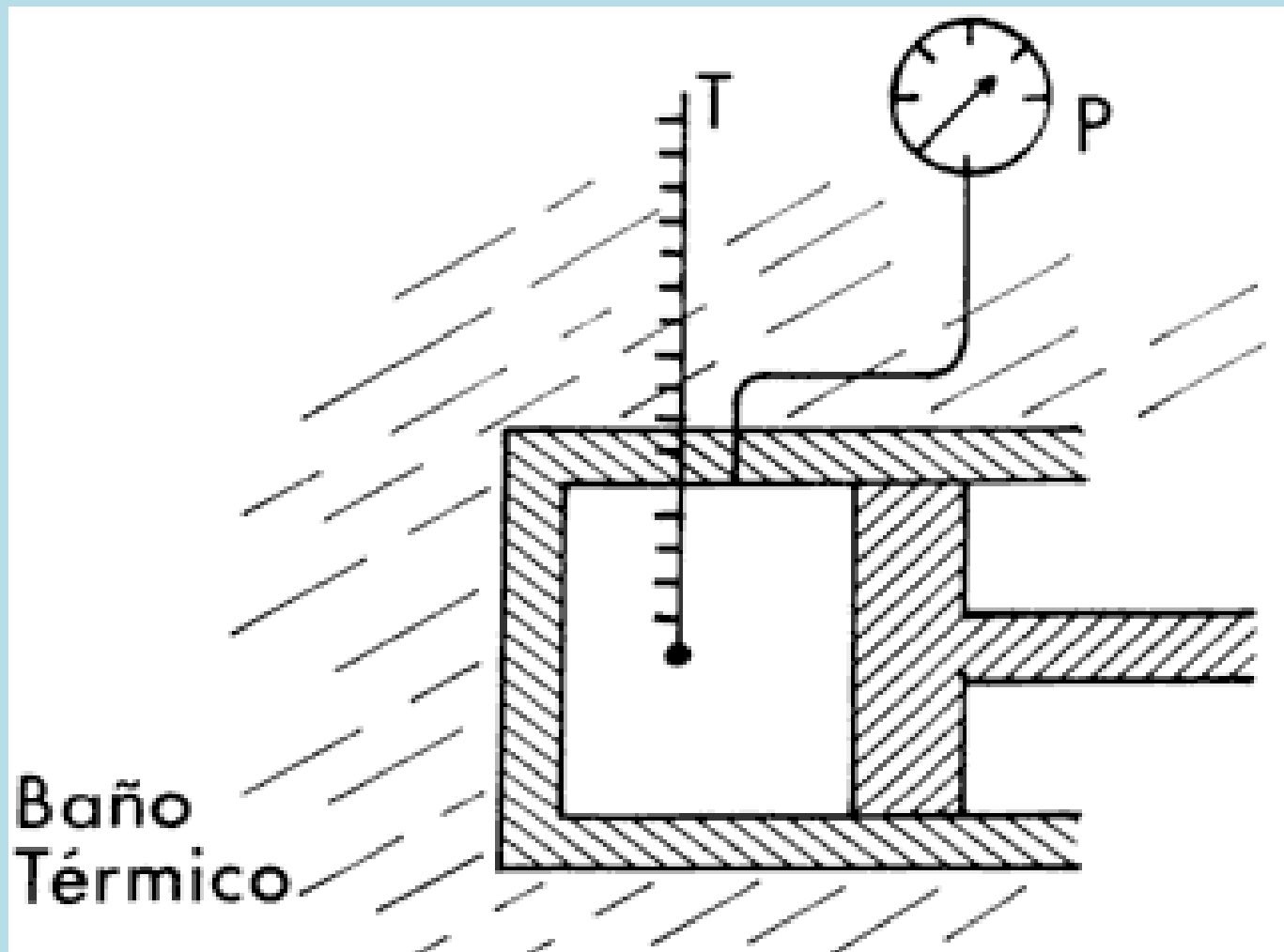


Figura III.5

El juego de valores (T_1, p_1) es un punto de la llamada curva de coexistencia líquido-vapor, línea G de la figura III.3, que conecta al punto crítico (PC) con el punto triple (PT). Dicha curva es el lugar geométrico que representa las condiciones de temperatura y presión a las que la sustancia existe en las dos fases, gaseosa y líquida, y separa las regiones en las que la sustancia está en una u otra fase. Los demás puntos de la curva de coexistencia se determinan de igual manera con sólo cambiar cada vez el valor de la temperatura de la chaqueta. La temperatura T_1 , de cualquier punto de la curva G, no es otra que la temperatura de condensación del líquido a la presión p_1 . El hecho que merece ser destacado es que cuando se separa el sistema en dos fases, temperatura constante implica presión constante, aunque la energía y el volumen cambien. Mientras el sistema permanezca en algún punto de coexistencia, la energía y el volumen toman, si la sustancia *está al inicio* del proceso de licuefacción (o de su inverso, el proceso de evaporación), los valores correspondientes con una de las fases solamente; en los estados intermedios toman valores distintos para las dos fases y, al final, los valores correspondientes a la otra fase. Así pues, asociadas a cada punto de coexistencia (T_1, p_1) están las diferencias $V_g - V_1$ y $U_g - U_1$. En otras palabras, en una licuefacción llevada a cabo cruzando la

curva de coexistencia tiene lugar una discontinuidad en la energía y el volumen y se puede observar la frontera de separación de las fases.

Desde luego es posible realizar el experimento manteniendo al gas a una presión constante $P_2 < P_C$ mediante algún acoplamiento mecánico con un sistema auxiliar de presión constante tal que permita al pistón moverse libremente al mismo tiempo que se va enfriando por contacto térmico con una fuente fría comenzando con una temperatura $T < T_c$. El sistema recorre así la trayectoria E de la figura III.3. Al proceder de esta manera, se extrae energía del sistema, la temperatura baja y el volumen disminuye porque el pistón, libre, se desplaza hacia adentro, al llegar la temperatura al valor T_2 , permanece fija, aunque se siga enfriando y el volumen siga disminuyendo. Otra vez está teniendo lugar la transición de gas a líquido, y mientras estén presentes las dos fases, enfriar no implica descenso de la temperatura. Una vez que toda la masa se ha licuado porque se ha continuado con la extracción de energía y la concomitante reducción de volumen, la temperatura reinicia su descenso. El hecho importante ahora es que al separarse el sistema en dos fases, presión constante implica temperatura constante,

aunque se den cambios en la energía y el volumen. Estos cambian desde $U_i = U_{\text{gas}}$ y $V_i = V_{\text{gas}}$ hasta $U_f = U_{\text{líquido}}$ y $V_f = V_{\text{líquido}}$, y se tiene otra vez que el calor latente que se ha extraído está dado por la misma expresión.

El cambio de volumen asociado a la transición de fase se ilustra en la figura III.4, en donde se ve que las curvas de temperatura constante, cuando están por debajo de la curva correspondiente a la temperatura crítica, muestran una región rectilínea de presión constante, acotada por los puntos $\{V_g, p_1\}$ y $\{V_l, p_1\}$.

La realización exhaustiva de experimentos de este tipo condujo al trazado de los primeros diagramas de fase. En dichos diagramas están marcadas las curvas de coexistencia, no sólo de líquido y vapor, sino también de sólido y líquido (**curva M**) y de sólido y gas (**curva S**) de la figura III.3. Dichas curvas separan las regiones donde el sistema cerrado, y por tanto de masa constante, es homogéneo y en ellas se pueden fijar la presión y la temperatura o cualquier otra pareja de propiedades en forma independiente una de la otra.

La ecuación de Van der Waals y el Estado Crítico

$$\left(p + \frac{a'}{v^2} \right) (v - b') = kT$$

donde:

p es la **presión** del fluido, medido en **atmósferas**, **v** es el **volumen** en el que se encuentran las partículas dividido por el número de partículas (en **litros**), **k** es la **constante de Boltzmann**, **T** es la **temperatura**, en **kelvin**, **a'** es un término que tiene que ver con la atracción entre partículas, **b'** es el volumen medio excluido de **v** por cada **partícula**. Si se introducen el **número de Avogadro**, **N_A** , el número de **moles** **n** y, consecuentemente, el número total de partículas **$n \cdot N_A$** , la ecuación queda en la forma siguiente:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

donde:

p es la **presión** del fluido, **V** es el volumen total del recipiente en que se encuentra el fluido,

a mide la atracción entre las partículas $a = N_A^2 a'$

b es el volumen disponible de un mol de partículas $b = N_A b'$

n es el número de moles

R es la **constante universal de los gases ideales** $R = N_A k$

T es la temperatura, en kelvin.

Debe hacerse entre una distinción cuidadosa entre el volumen disponible para una partícula y el volumen de una partícula misma. En particular, en la primera ecuación v se refiere al espacio vacío disponible por partícula. Es decir que v , es el volumen V del recipiente dividido por el número total de nN_A de partículas. El parámetro b' , por el contrario, es proporcional al volumen ocupado de una partícula — únicamente delimitado por el radio **radio atómico**.

Este es el volumen que se restará de V debido al espacio ocupado por una partícula.

En la derivación original de Van der Waals, que figura a continuación b' es cuatro veces el volumen disponible de la partícula. Observe además que la presión p tiende a infinito cuando el contenedor está completamente lleno de partículas de modo que no hay espacio vacío dejado por las partículas a moverse. Esto ocurre cuando $V=nb$.

Por encima de la **temperatura crítica** la ecuación de **Van der Waals** es una **mejora de la ley del gas ideal**, y para **temperaturas más bajas** la ecuación es también **cualitativamente razonable para el estado líquido y estado gaseoso** a baja presión. Sin embargo, el **modelo Van der Waals no es adecuado para los cálculos cuantitativos rigurosos**, útil restante sólo con fines educativos y de calidad.

En la transición de fase de primer orden, el rango de (P, V, T) , donde la **fase líquida** y la **fase gaseosa** se encuentran en equilibrio, no lo exhibe el hecho empírico de que p es constante en función de V a una temperatura dada aunque este comportamiento se pueda insertar fácilmente en el modelo la Van der Waals.

Forma reducida

A pesar de las constantes de material a y b en la forma usual de la ecuación de Van der Waals es diferente para cada líquido de una sola cuenta, la ecuación puede ser refundida en una forma invariante aplicable a *todos* los líquidos.

Definir las variables de reducción siguientes (f_R, f_C es la versión de reducción y **variables críticas** de f , respectivamente)

$$p_R = \frac{p}{p_C}, \quad v_R = \frac{v}{v_C}, \quad \text{y} \quad T_R = \frac{T}{T_C}$$

donde:

$$p_C = \frac{a'}{27b'^2}, \quad v_C = 3b', \quad \text{y} \quad RT_C = \frac{8a'}{27b'}$$

como muestra Salzman.

La primera forma de la ecuación de Van der Waals, mostrada más arriba, puede ser una refundición de la siguiente forma reducida:

$$\left(p_R + \frac{3}{v_R^2} \right) (v_R - 1/3) = \frac{8}{3} T_R$$

Esta ecuación es *invariante* para **todos los líquidos**, es decir, se aplica la misma ecuación en forma reducida de estado, no importa a cual y puede ser que el fluido particular.

Esta **invariancia** también puede ser entendida en términos del **principio de estados correspondientes**. Si **dos fluidos tienen la misma presión, volumen y temperatura reducida**, se puede decir que sus estados son correspondientes.

Los estados de dos fluidos puede ser correspondientes, incluso si su presión medida, volumen y temperatura sean muy diferentes.

Si los estados de los **dos fluidos son correspondientes**, existen en el mismo régimen de la **ecuación de forma reducida del Estado**. Por lo tanto, van a responder a los cambios en más o menos de la misma manera, a pesar de sus características físicas mensurables puedan diferir significativamente.

Aplicación a fluidos compresibles

La ecuación también se puede utilizar como una ecuación dependiente de P , V , T para fluidos compresibles, ya que, en este caso, los cambios en el **volumen específico** son pequeños, y se puede escribir de la siguiente manera:

$$(p + A)(V - B) = CT,$$

donde:

p es la **presión** V es el **volumen específico** T es la **temperatura**
 A , B and C son parámetros.

FIN