

Gas real y punto crítico

ESTUDIO CUANTITATIVO DE UN GAS REAL Y REPRESENTACIÓN DEL PUNTO CRÍTICO

- Observación de los estados líquido y gaseoso del hexafluoruro de azufre.
- Registro de isothermas en los diagramas p - V .
- Observación de las desviaciones del gas real referentes al estado del gas ideal.
- Representación del punto crítico.
- Registro de las curvas de presión del vapor saturado.

UE2040300

01/18 JS/GH/UD

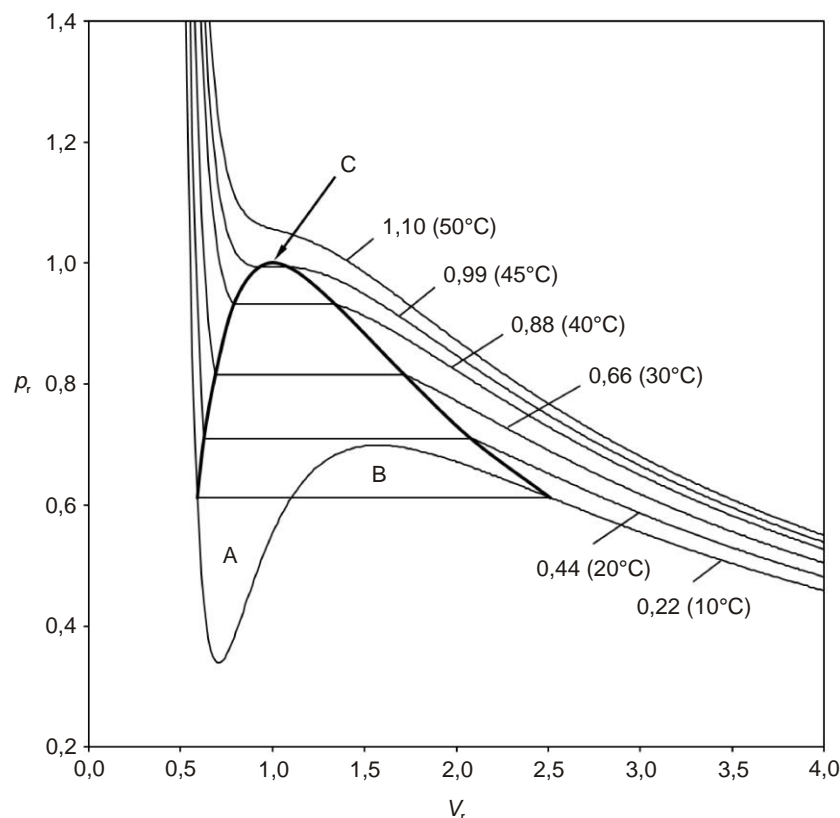


Fig. 1: Diagrama de fases según Clapeyron, isothermas calculadas a partir de la forma reducida de la ecuación de van der Waals (valores entre paréntesis: temperaturas específicas de la sustancia hexafluoruro de azufre).

FUNDAMENTOS GENERALES

El punto crítico de un gas real se caracteriza por la temperatura crítica T_c la presión crítica p_c y la densidad crítica ρ_c . Por debajo de la temperatura crítica en caso de un volumen grande se encuentra en forma de gas y en un volumen pequeño en forma líquida. En un volumen intermedio se presenta como una mezcla de gas y

líquido, cuya parte gaseosa en una variación isotérmica de estado aumenta con un volumen creciente, permaneciendo constante la presión de la mezcla. Como líquidos y gases se diferencian en su densidad, en un campo gravitacional están separados el uno de otro. Con temperatura creciente la densidad del líquido disminuye mientras que la del gas aumenta, hasta que ambas densidades asumen el valor de la densidad crítica. Por

encima de la temperatura crítica no tiene lugar una licuefacción. Sin embargo, en caso de cambio de estado isotérmico el gas sigue la ley de Boyle-Mariotte realmente muy por encima de la temperatura crítica.

Para un gas ideal es válida la siguiente ecuación:

$$(1) \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

- p : presión
- V : Volumen
- n : cantidad de sustancia
- $R = 8,314 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$: constante universal de los gases
- T : temperatura absoluta

La reacción de los gases reales se describe en buena aproximación por medio de la ecuación de van de Waals:

$$(2) \quad \left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T.$$

- a : presión de cohesión (presión interna)
- b : covolumen

La presión de cohesión toma en cuenta explícitamente los fuerzas de van der Waals entre las moléculas del gas, el covolumen y la expansión final de dichas moléculas.

Las isothermas en el diagrama p - V satisfacen entonces la siguiente ecuación:

$$(3) \quad p(V) = \frac{R \cdot T}{(V/n) - b} - \frac{a}{(V/n)^2}.$$

Dado que la isoterma crítica forma un punto de silla (fig. 1), es válido lo siguiente:

$$(4) \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{crit}} = 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{d^2p}{dV^2} \right|_{\text{crit}} = 0.$$

De lo que resultan una presión de cohesión y un covolumen de:

$$(5) \quad a = \frac{3 \cdot V_{\text{crit}} \cdot p_{\text{crit}}}{n^2} \quad \text{y} \quad b = \frac{V_{\text{crit}}}{3 \cdot n}.$$

La inserción en la ecuación (3) e introducción de las variables reducidas

$$(6) \quad p_r = \frac{p}{p_{\text{crit}}}, \quad V_r = \frac{V}{V_{\text{crit}}} \quad \text{y} \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{crit}}}$$

dan como resultado la forma reducida de la ecuación de van der Waals

$$(7) \quad \left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \cdot (3 \cdot V_r - 1) = 8 \cdot T_r,$$

independiente de la sustancia en cuestión. Las isothermas satisfacen la ecuación en la representación reducida

$$(8) \quad p_r(V_r) = \frac{8 \cdot T_r}{3 \cdot V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}.$$

En la representación gráfica, en forma de diagrama de Clapeyron (fig. 1), debajo de la temperatura crítica, se presenta un mínimo y un máximo. Efectivamente, en una compresión isotérmica, la presión permanece constante a partir de cierto valor, incluso si el volumen se reduce aún más y las isothermas son uniformemente isobáricas (rectas horizontales en la figura 1). A lo largo de las rectas horizontales tiene lugar la condensación del gas en fluido.

Como condición de la posición de las rectas horizontales se requiere la igualdad de las superficies A y B. La envolvente de las rectas horizontales recibe el nombre de "binodal" y marca el área bifásica donde el gas y el líquido coexisten.

El hexafluoruro de azufre (SF_6) es especialmente apropiado para estudiar las propiedades de gases reales porque su temperatura crítica ($T_c = 319 \text{ K}$) y su presión crítica ($p_c = 37,6$ bares) son relativamente bajas. Además no es tóxico y por ello se puede utilizar sin problemas en clases y laboratorios didácticos.

El equipo para el estudio del punto crítico se compone de una célula de medida transparente, de construcción especialmente estanca y resistente a la presión. El volumen en la célula se puede variar finamente por medio de un manubrio de dosificación fina, la variación del volumen se puede leer con una exactitud de 1/1000 del volumen máximo. La creación de la presión se realiza por un sistema hidráulico con aceite de ricino en una calidad relevante para aplicaciones medicinales. La célula de medida y el sistema hidráulico se encuentran separados el uno del otro por una junta de goma cónica, la cual se enrolla en caso de una variación de volumen. Por esta estructura, la diferencia de presión entre la célula de medida y el espacio del aceite es prácticamente despreciable. Un manómetro mide por lo tanto la presión del aceite en lugar de la presión del gas sin ocupar un volumen muerto en el espacio del gas. La célula de medida está envuelta por una cámara de agua transparente. Durante la experimentación, en un termostato (baño de agua) se puede ajustar con alta precisión una temperatura constante, la temperatura se puede leer y controlar por medio de un termómetro digital.

Gracias al mínimo volumen muerto, durante la observación de los cambios de fase de líquido a gas y viceversa, se puede captar la formación de la primera gota de líquido y la desaparición de la última burbuja de gas.

LISTA DE APARATOS

1	Aparato del punto crítico	1002670 (U104001)
1	Termostato de baño y de circulación @230V	1008654 (U144002-230)
ó		
1	Termostato de baño y de circulación @115V	1008653 (U144002-115)
1	Termómetro digital instantáneo de bolsillo	1002803 (U11853)
1	Sensor sumergible de NiCr-Ni, tipo K, -65–550°C	1002804 (U11854)
2	Manguera de silicona, 6 mm	1002622 (U10146)

Requerido adicionalmente:

Hexafluoruro de azufre (SF_6)

Agente de protección del enfriador (por ejemplo, Glystantin® G 30 de la empresa BASF) para creación del medio de templado

Compresor o bomba de inflado de bicicletas y válvula de bicicleta para la calibración del volumen

ADVERTENCIAS DE SEGURIDAD

Antes de la puesta en servicio y el manejo del equipo de punto crítico se deben leer y seguir incondicionalmente las notas de seguridad del manual de instrucciones correspondiente.

NOTAS GENERALES

En el momento de la entrega, el equipo de punto crítico está cargado con el aceite hidráulico pero sin el gas de prueba.

Antes de cargar el gas de prueba se debe realizar una calibración del volumen tomando el aire como gas ideal. La calibración del volumen y el llenado del gas de pruebas se describen en estas instrucciones de experimentación en el apartado "Ejecución".

Encontrará notas para el almacenamiento debido a largas pausas en el apartado 9 del manual de instrucciones del equipo de punto crítico.

Debido a la difusión inevitable del gas de prueba por la junta de caperuza, es necesario desgasificar el aceite hidráulico después de un tiempo largo sin funcionamiento y antes de un almacenamiento sin gas de prueba, como se indica en el apartado 10.

El casquillo roscado en el arco se debe engrasar con regularidad y revisar en intervalos de tiempo grandes. Esto se describe en el apartado 11.

Los trabajos de mantenimiento que se describen en el apartado 12 solo son necesarios cuando las partes de goma están alteradas en su funcionamiento debido a envejecimiento.

MONTAJE

- Para la observación de la celda de medición, emplace el equipo a una altura adecuada y oriéntelo de manera que la válvula de seguridad no se dirija hacia ninguna persona ni objeto de protección.
- Conecte las mangueras de silicona desde el flujo de salida del termostato de circulación al flujo de entrada de la camisa de temperación y desde el flujo de salida de la camisa de temperación a la entrada del termostato de circulación.
- Prepare el medio de temperación a partir de 2 volúmenes de agua y 1 volumen de agente de protección del enfriador.
- Llene el termostato de circulación.

REALIZACIÓN

Calibración del punto cero

El punto cero de la escala de volúmenes se debe determinar por medio de una calibración.

En este caso se tiene en cuenta que en la gama de presiones 1 ... 50 bar y en la de temperaturas de 270 ... 340 K el aire se comporta como un gas ideal (el factor de gas real diverge de 1 en menos de 1%) Por ello se tiene que si se mantiene la temperatura constante (p. ej. temperatura ambiente) para dos trayectos de émbolo s_0 y s_1 así como las correspondientes presiones p_0 y p_1 del aire encerrado:

$$(9) \quad p_0 \cdot s_0 = p_1 \cdot s_1$$

con $s_0 = s_1 + \Delta s$ resulta después de despejar:

$$(10) \quad s_1 = \frac{p_0}{p_1 - p_0} \cdot \Delta s$$

Ajuste burdo de las escalas:

- Se abre la válvula de regulación.
- Se afloja en media vuelta el tornillo sin cabeza de la escala giratoria (ahora es posible girar la escala giratoria en la varilla roscada sin mover el volante; contra el giro independiente se experimenta una pieza de presión elástica)
- El volante se gira hacia fuera hasta experimentar una resistencia notable.
- Sin mover el volante se gira la escala giratoria sobre la varilla roscada hasta que la marca 0,0 se encuentre arriba y en la escala fija se muestre 48 mm aprox.
- Se aflojan los tornillos de la escala fija y se desplaza la escala lateralmente hasta que la división de 48 mm se encuentre exactamente sobre la división central de la escala giratoria (ver Fig. 2).
- Se aprietan nuevamente los tornillos moleteados teniendo en cuenta que la escala fija no haga presión sobre la giratoria.

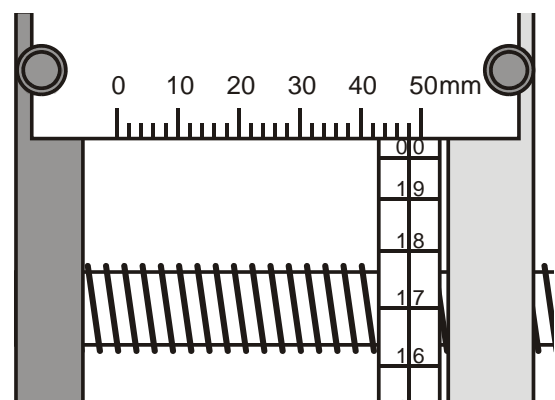


Fig. 2: Indicación de la posición 48 mm del émbolo

Corrección del punto cero:

- Se cierra la válvula de regulación (la presión en la célula corresponde a la presión ambiental de $p_0 = 1,0$ bar, dentro de la exactitud de medida, el manómetro indica ahora 0 bar).

- El volante se gira hacia adentro hasta que la presión indicada sea de 15 bar (presión absoluta $p_1 = 16$ bar).
- Se lee la posición del émbolo s_1 y se calcula el trayecto de cambio $\Delta s = s_0 - s_1$.
- Se calcula la posición del émbolo con corrección del punto cero $s_{1,korr}$ según la ecuación Eq (10).
- Se ajusta la escala giratoria en el valor corregido.
- Si es necesario se gira el volante hacia fuera y se fija la escala giratoria con el tornillo sin cabeza.

Ejemplo de medida:

$p_0 = 1$ bar, $p_1 = 16$ bar, $p_1 - p_0 = 15$ bar
 $s_0 = 48,0$ mm, $s_1 = 3,5$ mm, $\Delta s = 44,5$ mm
 da como resultado $s_{1,korr} = 2,97$ mm.

Por lo tanto la escala giratoria se debe girar hasta que en lugar de indicar 3,5 indique 2,97.

Observación:

Después de esta calibración de punto cero se obtiene valores de medida cualitativos correctos.. Con respecto a T y p se registran las isothermas correctamente en la gama de dos fases hasta llegar al punto crítico. No obstante, especialmente en la gama líquida, las isothermas medidas se encuentran in poco más separadas que lo normal.

Calibración del volumen con aire como gas ideal

La relación exacta entre el volumen de la célula de medida VG y la indicación de la escala s depende de la cantidad de aceite cargada en la cámara correspondiente. Además la esta cámara se expande un poco proporcionalmente a la presión, esto se atribuye al muelle tubular del manómetro. Además, el aceite de ricino se expande más fuertemente que el resto del aparato y por ello la presión aumenta un poco más de lo normal al aumentar la temperatura. Todos estos efectos se pueden anular haciendo una correspondiente calibración tomando el aire como gas ideal.

A partir de la ecuación del gas ideal (1) se obtiene lo siguiente:

$$(11) \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R.$$

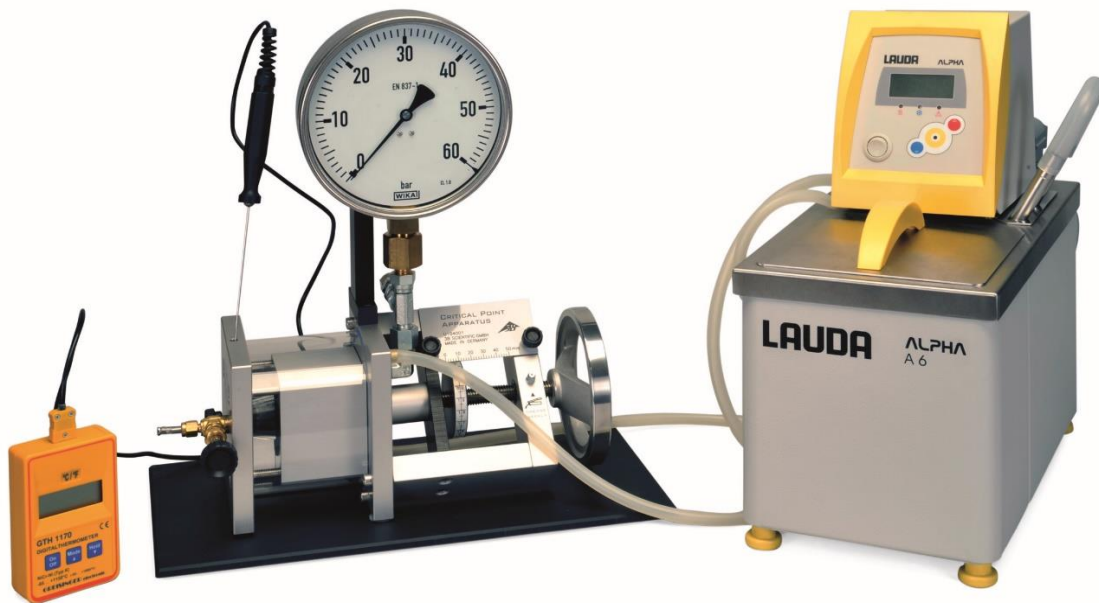


Fig. 3: Disposición de medición

La presión absoluta por su lado se puede calcular según

$$(12) p = p_e + 1 \text{ bar}$$

Tomando como base la presión indicada p_e , para la temperatura absoluta se tiene:

$$(13) T = \vartheta + \vartheta_0 \text{ siendo } \vartheta_0 = 273,15^\circ\text{C}$$

El volumen se calcula de acuerdo con:

$$(14) V = A \cdot s$$

donde $A = 3,14 \text{ cm}^2$ y en la posición efectiva del émbolo

$$(15) s = s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta$$

s_e : posición leída del émbolo
 p : Presión absoluta
 ϑ : Temperatura en $^\circ\text{C}$
 $s_0, \beta_p, \beta_\vartheta$: parámetros libres

La inserción en las ecuaciones (13), (14) y (15) en la igualdad (11) da como resultado:

$$(16) \frac{p \cdot (s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta) \cdot A}{\vartheta + \vartheta_0} - n \cdot R = 0.$$

Si se toman varios puntos de medida N con diferentes temperaturas y presiones se calcula la expresión

$$(17) Q = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i \cdot (s_{ei} + s_0 + \beta_p \cdot \rho_i - \beta_g \cdot \vartheta_i) \cdot A}{\vartheta_i + \vartheta_0} - n \cdot R \right)^2$$

Los parámetros libres β_p , β_g y n se seleccionan de tal forma que Q sea mínima.

- Se insertan las mangueras de plástico con diámetro interno de 3 mm en los racores de empalme para gas de 1/8".
- Se abre la válvula de regulación.
- Se saca el émbolo girando el volante, p. ej. hasta la posición de los 46 mm.
- Se produce en la célula de medida una sobrepresión de aire de aprox. 3 a 8 bares con un compresor o con una bomba de bicicleta.
- Se cierra la válvula de regulación.
- Para tomar algunos valores de medida se varía el volumen en la célula de medida o la temperatura en el termostato. Se espera hasta que se establezca un equilibrio estable y se lee la presión.
- Se determinan los valores de los parámetros s_0 , β_p , β_g y n utilizando el software de adaptación adecuado para la condición de que la suma los valores al cuadrado Q tenga un mínimo. (comparar la ecuación 17).
- Si lo desea se gira la escala giratoria en el valor de s_0 , así se evita hacer esta corrección.

Con los parámetros determinados en esta forma se calcula la posición "efectiva" del émbolo s teniendo la posición leída del émbolo s_e según la ecuación 15; a partir de allí, y según la ecuación 14 se calcula el volumen de la célula de medida calibrado.

Llenado del gas de prueba

El hexafluoruro de azufre (SF₆) es totalmente no tóxico para las personas. El valor de MAC para el peligro de asfixia debido a la falta de oxígeno es de 1000 ppm. Esto corresponde a una carga de 6 células de medida por 1 m³ de aire.

Sin embargo, el SF₆ es extremadamente contaminante para el medio ambiente y contribuye 24000 veces más al efecto invernadero que el CO₂. Por lo mismo no se deben liberar grandes cantidades en la atmósfera.

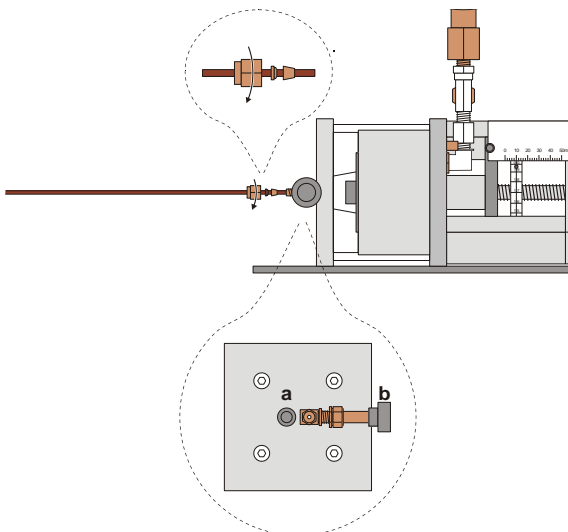


Fig. 4: Conexión de la tubería fija. (a) válvula de purga, (b) válvula de regulación

De acuerdo con las bases fundamentales, para una buena "práctica de laboratorio", especialmente en la utilización frecuente del aparato del punto crítico, se recomienda una conexión de gas (p. ej. botella de gas SH ILB con válvula reguladora Y11 L215DLB180 de la empresa Airgas (www.airgas.com) por medio de una tubería fija (diámetro externo 1/8" y, si es necesario, piezas reductoras, p. ej. de la empresa. Swagelok (www.swagelok.com)).

Una carga o llenado del sistema se inicia con varios procesos de purga para extraer todo el aire de la tubería. El número de purgas depende de las longitudes de los conductores de la tubería (exactamente de la relación entre el volumen de los conductores y el volumen de la célula de medida). De este gas de efecto invernadero se debe liberar lo mínimo en el medio ambiente.

- Si es necesario se retira la protección de la conexión del gas. Si es necesario se retira también la protección de empalme para gas y se quita el empalme de racor para gases de 1/8" aflojando la tuerca para racores (DN 11).
- Se conecta la tubería de gases (si es necesario con piezas reductoras) en los accesorios de racores para gases.
- Los racores para tubería se insertan en el tubo, empezando con la tuerca para racores (véase en la Fig. 4 la secuencia y la orientación como se tiene prevista en la unión de cables).
- El tubo se inserta en la válvula reguladora y se aprieta la tuerca para racores hasta que el tubo no se pueda desplazar con los dedos.
- Se fija la válvula de regulación con la llave de boca (DN 13) y se fija la tuerca de racor girando 270° adicionalmente.

Ahora la unión debe ser hermética a gases. Si se vuelve a aflojar la tuerca para racores es necesario fijar la válvula de regulación con una llave de boca.

- Con el volante se ajusta el émbolo en la posición 10 mm.
- Se abre lentamente la válvula de regulación y se deja que fluya SF₆ hacia adentro hasta que se indique una presión de 10 bares aproximadamente.
- Se cierra la válvula de regulación.
- Se abre un poco la válvula de purga hasta que la indicación de presión llegue a 0 bares.
- Se cierra la válvula de purga.
- Después de realizar por lo menos cuatro procesos de purga se abre la válvula de regulación hasta que se vuelva a indicar 10 bares.
- Se cierra la válvula de regulación.
- Con el volante se retorna el émbolo p. ej. a la posición de 46 mm.
- Se abre lentamente la válvula de regulación y al llegar a 10 bares se vuelve a cerrar.

En caso de un uso irregular de la unidad es más conveniente tomar el gas de prueba de un bidón de gas MINICAN® (p. ej. de la empresa Westfalen (www.westfalen-ag.de)). El empalme de gas de una MINICAN® está construido de modo similar a una válvula de un bote de espray habitual, es decir: se abre cuando el MINICAN® se presiona directamente sobre la tubuladura de empalme del gas.

También aquí se inicia el llenado del gas con varios procesos de purga para la extracción del aire.

- Si es necesario se retira la protección del empalme de gas.
- Se ajusta el émbolo en la posición 10 por medio del volante.
- Después de quitar la tapa de protección se empalma el MINICAN® con SF₆ en el punto de empalme de gas (fig. 5).
- Se presiona el MINICAN®; en este punto, se abre lentamente la válvula de regulación (b) y se deja fluir el SF₆, hasta que se indique una presión de aprox. 10 bares
- Se cierra la válvula de regulación.
- Se abre un poco la válvula de purga hasta que la indicación de presión haya bajado casi a 0 bares.
- Se cierra la válvula de purga.
- Después de por lo menos cuatro procesos de purga se presiona el MINICAN® en el punto de empalme, se abre lentamente la válvula de regulación y se deja fluir el SF₆ hasta que se indique 10 bares aproximadamente.
- Se cierra la válvula de regulación.
- Se retorna el émbolo a la posición de 46 mm por medio del volante.
- Se presiona el MINICAN® en la posición de empalme, se abre lentamente la válvula de regulación hasta que se indique 10 bares y se la vuelve a cerrar.

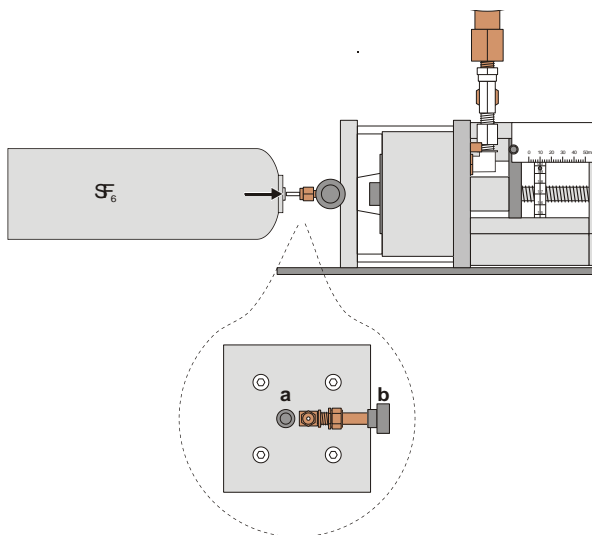


Fig. 5: Llenado del gas de prueba desde un bidón de gas MINICAN®. (a) válvula de purga, (b) válvula de regulación

El llenado de gas puede permanecer varios días en la célula de medida.

En caso de que no se realicen experimentos, el émbolo se debe retornar con el volante a una posición de mínima presión: p. ej. a 46 mm.

En lo posible el aparato se debe mantener siempre lleno del medio temperado.

Registro de las isotermas

En la transición de fase de líquido a gas, la frontera entre fases, visible por las burbujas de vapor que surgen en todo el fluido, es significativamente mayor que en el caso de la transición de fase del estado gaseoso a líquido, en la que la frontera entre fases está limitada a la superficie del líquido. Por lo tanto, se recomienda el siguiente procedimiento para garantizar que el equilibrio se establezca lo más rápidamente posible cada vez que se registre un valor medido (Fig. 6):

Si la presión del SF₆ con el máximo volumen; es decir con el volante desenroscado por completo, es de 8 a 10 bares, la posición del émbolo se ajustará hasta 10 mm desde la presión mínima a la máxima, es decir, la rueda se enroscará.

Si se tiene un volumen pequeño de s_e < 10 mm, la posición del émbolo se ajustará hasta los 10 mm desde la presión alta a la baja, es decir, la rueda se desenroscará.

La aparición del equilibrio durará de esta manera entre 1 y 5 minutos, con lo que el registro de los puntos de medición en la frontera del área bifásica tomará el mayor tiempo.

- Con el máximo volumen, ajuste en el termostato de circulación, una tras otra, las siguientes temperaturas: θ = 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 45°C y 50°C.
- Con cada temperatura reduzca en 10 mm la posición del émbolo en la célula de medición. En cada posición del émbolo espere hasta que se alcance un equilibrio estacionario para leer y anotar su posición s_e al igual que la sobrepresión p_e.
- A continuación, empezando con el menor volumen posible en la celda de medición, increméntelo paso a paso hasta que la posición del émbolo sea de 10 mm. En cada posición del émbolo espere hasta que se alcance un equilibrio estacionario para leer y anotar su posición s_e al igual que la sobrepresión p_e.

Durante la medición de los estados líquidos y gaseosos, observe con diferentes temperaturas el estado dinámico durante la transición de fase y la formación de los puntos de transición.

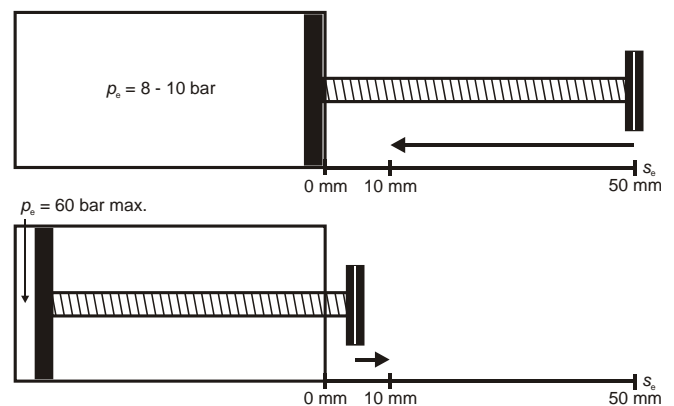


Fig. 6: Ajuste del volumen en función de la presión

Determinación de la masa del gas

- Si es necesario se retira la tubería y se montan los empalmes de gas.
- Se gira el volante hacia fuera, hasta aprox. 46 mm.
- Se abre un poco la válvula de regulación y se deja que fluya el gas en la bolsa de plástico a través del empalme de gas.
- Se cierra la válvula de regulación.
- Se determina la masa del gas soplado, teniendo en cuenta el peso de la bolsa vacía y el empuje ascensional.
- Se vuelve a reducir el volumen de la célula de medida hasta que la presión en ella llegue al valor original.
- A partir de la diferencia de volúmenes antes y después del vaciado y del volumen residual, en la célula de medida se calcula la masa del gas existente originalmente.

De manera alternativa, la masa gaseosa también se puede

determinar por medio de una comparación con valores dados por la literatura especializada (por ejemplo, Clegg et al. en Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen, volumen II, parte 1, editorial Springer, Berlín, 1971).

EJEMPLO DE MEDICIÓN Y EVALUACIÓN

Calibración del volumen con aire como gas ideal

La minimización de la variable Q en la ecuación (17) trae como resultado, con los valores de medición de la tabla 1, los siguientes parámetros:

$$(18) \begin{aligned} s_0 &= 0,19 \text{ mm} \\ \beta_p &= 0,023 \text{ mm/bar} \\ \beta_\vartheta &= 0,034 \text{ mm/}^\circ\text{C} \\ n &= 0,00288 \text{ mol} \end{aligned}$$

Nota

Estos parámetros son válidos con el equipo aquí empleado. La calibración del volumen se debe efectuar y, dado el caso, comprobar, en función de cada equipo.

Determinación de la masa del gas

Masa del gas m : 1,05 g

Tabla 1: Valores de medición para la calibración del volumen.

i	s_e / mm	ϑ	p / bares
1	40,0	20,0°C	6,6
2	20,0	20,0°C	12,4
3	10,0	20,0°C	23,3
4	5,0	20,0°C	41,8
5	3,5	20,0°C	53,9
6	5,0	20,0°C	41,8
7	5,0	10,0°C	38,9
8	5,0	30,0°C	45,3
9	5,0	40,0°C	49,0
10	5,0	50,0°C	53,5

Registro de las isotermas

- Calcule para cada temperatura ajustada las presiones absolutas p de las sobrepresiones p_e leídas y la presión ambiental $p_0 = 1 \text{ bar}$, según la ecuación (12) y anótelas en la unidad MPa (1 MPa = 10 bares) en la tabla 2.
- Calcule el volumen V según la ecuación (14) con los parámetros (18) y, a partir de ello calcule para cada temperatura ajustada el volumen específico $v = V / m$ y anote los resultados en la unidad ml / g (1 cm³ = 1 ml) en la tabla 2.

Representación de las isotermas en el diagrama p - V (según Clapeyron)

- Trace gráficamente las presiones absolutas p en función del volumen específico v de cada temperatura ϑ (tabla 2, fig. 7).
- Lea del diagrama p - v , en la figura 7 los parámetros del punto crítico:
 - $\vartheta_{\text{crit}} = 45^\circ\text{C}$
 - $p_{\text{crit}} = 3,74 \text{ MPa}$
 - $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$

Los valores concuerdan muy bien con los de la literatura $\vartheta_{\text{crit}} = 45,5^\circ\text{C}$, $p_{\text{crit}} = 3,76 \text{ MPa}$ y $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$ de hexafluoruro de azufre.

Las isotermas de la fig. 7 se diferencian claramente hasta llegar a la temperatura crítica de la hipérbola del gas ideal y se acercan por encima de dicha hipérbola. El hexafluoruro de azufre se comporta como un gas real que, incluso sobre la temperatura crítica todavía no alcanza por completo el estado ideal.

La discordancia con el estado del gas ideal se hace obvia también en un diagrama de Amegat, es decir, por medio de la representación de las isotermas en el diagrama pV - p .

Tabla 2: Registro de las isotermas: volumen específico calculado a partir de la posición efectiva del émbolo y de la masa de gas determinada, al igual que presiones absolutas a partir de las sobrepresiones leídas

$\vartheta = 10^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 30^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 40^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 45^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 50^{\circ}\text{C}$	
v ml/g	p MPa	v ml/g	p MPa	v ml/g	p MPa	v ml/g	p MPa	v ml/g	p MPa	v ml/g	p MPa
0,651	5,24	0,678	5,37	0,724	5,28	0,792	5,14	0,841	5,23	0,913	5,28
0,652	4,75	0,680	4,91	0,729	4,40	0,811	4,48	0,853	4,93	0,947	4,90
0,657	3,88	0,683	4,00	0,741	3,60	0,839	3,92	0,883	4,44	1,017	4,53
0,659	2,96	0,690	3,15	0,757	2,92	0,874	3,54	0,922	4,09	1,069	4,38
0,666	2,07	0,716	2,13	0,801	2,68	0,923	3,37	0,969	3,89	1,203	4,24
0,668	1,65	0,775	2,12	0,860	2,67	0,983	3,35	1,022	3,77	1,350	4,16
0,696	1,64	0,925	2,13	1,009	2,66	1,101	3,35	1,078	3,74	1,498	4,09
0,995	1,63	1,221	2,11	1,158	2,65	1,396	3,33	1,139	3,72	1,642	4,06
1,293	1,62	1,816	2,10	1,754	2,63	1,696	3,31	1,196	3,71	1,789	4,01
1,889	1,61	2,411	2,09	2,349	2,63	1,993	3,30	1,254	3,71	1,937	3,97
2,485	1,60	3,007	2,09	2,348	2,63	2,290	3,32	1,315	3,70	2,079	3,93
3,079	1,60	3,603	2,09	2,944	2,63	2,290	3,30	1,373	3,71	2,229	3,87
3,674	1,61	4,199	2,09	3,541	2,62	2,587	3,27	1,434	3,70	2,371	3,80
4,271	1,61	4,795	2,09	3,838	2,60	2,880	3,20	1,492	3,70	2,517	3,73
4,867	1,60	5,092	2,06	4,130	2,52	3,463	2,98	1,553	3,70	2,662	3,66
5,461	1,59	5,388	2,03	4,716	2,36	4,045	2,77	1,611	3,70	2,804	3,60
5,463	1,60	5,976	1,91	5,889	2,06	4,627	2,57	1,670	3,68	3,095	3,44
6,057	1,60	7,155	1,70	7,066	1,82	5,797	2,23	1,671	3,69	3,386	3,30
6,059	1,61	8,336	1,52	8,247	1,62	6,972	1,95	1,730	3,67	3,386	3,30
6,654	1,59	9,519	1,38	9,429	1,46	6,974	1,95	1,789	3,67	4,544	2,80
7,248	1,56	10,703	1,26	10,613	1,33	8,152	1,73	1,849	3,67	5,710	2,41
7,250	1,58	11,890	1,15	11,797	1,21	9,332	1,55	1,909	3,66	6,884	2,09
8,431	1,42	-	-	-	-	10,515	1,41	1,966	3,66	8,063	1,85
8,432	1,42	-	-	-	-	11,697	1,28	2,114	3,64	9,239	1,65
9,615	1,30	-	-	-	-	-	-	2,262	3,60	10,420	1,49
10,803	1,18	-	-	-	-	-	-	2,555	3,50	11,604	1,35
11,985	1,09	-	-	-	-	-	-	2,844	3,38	11,609	1,35
11,988	1,09	-	-	-	-	-	-	3,425	3,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,008	2,90	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,588	2,68	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	5,756	2,31	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	6,930	2,02	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	8,107	1,79	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	9,287	1,60	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10,467	1,45	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,651	1,32	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,660	1,32	-	-

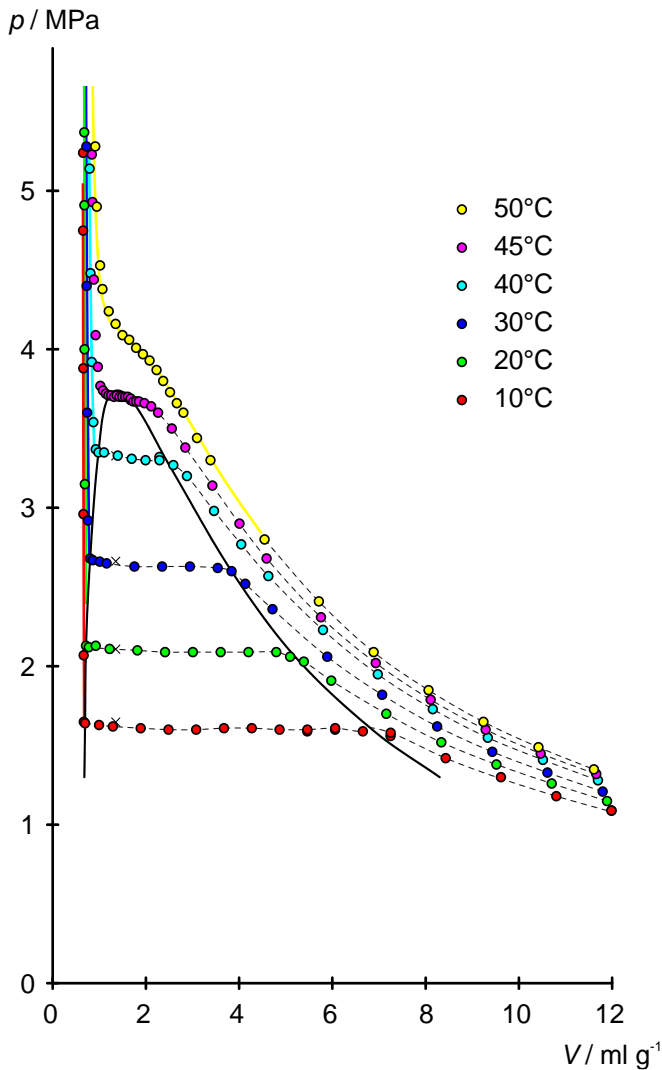


Fig. 7: Diagrama p-V del hexafluoruro de azufre

Curva de presión del vapor saturado

- Calcule las temperatura absolutas T en grados kelvin según la ecuación (3) a partir de las temperaturas ϑ en grados Celsius. Lea las presiones absolutas constantes p dentro de las binodales marcadas en la figura 7 y representélas gráficamente en función de la temperatura absoluta T (fig. 8).

Los puntos de medición se pueden describir muy bien por medio de la forma integrada de la ecuación de Clausius-Clapeyron (línea continua de la figura 8):

$$(19) \quad p = p_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} = p_0 \cdot e^{a \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

ΔH : calor molar de vaporización
 T_0 : temperatura con la presión p_0

El calor molar de vaporización se puede determinar trazando la recta $\ln(p/p_0)$ en función de $1/T_0 - 1/T$ (fig. 9). Por regla general, se indica como punto fijo (T_0, p_0) el punto de ebullición normal, es decir la temperatura de ebullición con la presión normal $p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$. Dado que para SF_6 la presión normal es menor que la que se tiene en el punto triple, no se tiene un punto normal de ebullición sino un punto normal de sublimación.

La temperatura normal de sublimación del SF_6 es de $T_0 = 209,25 \text{ K}$ ($\vartheta_0 = -63,9^\circ\text{C}$). El calor molar de vaporización en el punto de sublimación normal se sigue de la pendiente a :

$$(20) \quad \Delta H = a \cdot R = 2136 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

El valor discrepa en aproximadamente un 20% del dado por la literatura de $\Delta H = 22 \text{ kJ/mol}$ (según la ficha técnica de la empresa Messer AG: $153,20 \text{ kJ/kg} \cdot 146,05 \text{ g/mol} = 22,37 \text{ kJ/mol}$ con $-63,9^\circ\text{C}$), porque el punto fijo seleccionado se encuentra en la curva de sublimación y, por otra parte, el calor molar de vaporización es dependiente de la temperatura y no constante como se presume en el ajuste.

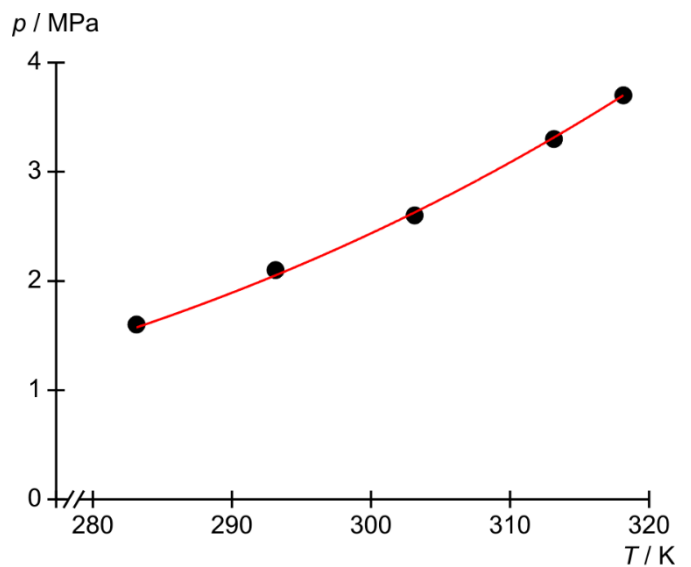


Fig. 8: Curva de presión del vapor saturado del hexafluoruro de azufre

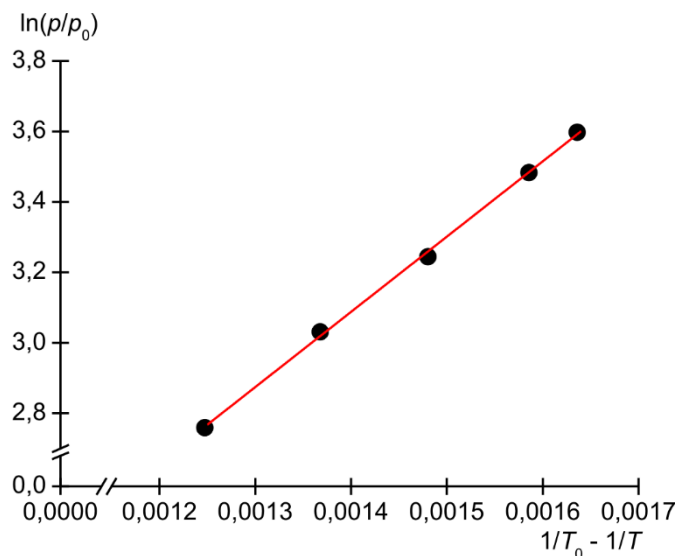


Fig. 9: Representación logarítmica sencilla de los valores de determinación del calor molar de vaporización tomados del trazo de una recta.