

## PRÀCTICA 21

### PUNT CRÍTIC LÍQUID-VAPOR DEL SF<sub>6</sub>

#### OBJECTIUS

- Determinació experimental de les isoterms del hexafluorur de sofre (SF<sub>6</sub>) en un rang de temperatures i pressions al voltant del seu punt crític líquid-vapor (L-V).
- Anàlisi de les isoterms sobre la base de l'equació de Redlich-Kwong per determinar la pressió crítica i el nombre de mols de SF<sub>6</sub> en el compartiment.
- Comprensió de diferents diagrames per a les fases líquid i vapor d'una substància pura.

#### MATERIAL NECESSARI

- ✓ Aparell del punt crític
- ✓ Bany termostàtic
- ✓ Termòmetre digital

#### INTRODUCCIÓ TEÒRICA

Coneixem l'existència del punt crític líquid-vapor gràcies<sup>1</sup> als estudis realitzats per T. Andrews en 1863 sobre la liquació de gasos mitjançant l'augment progressiu de la pressió  $p$  mantenint constant la temperatura  $T$  i la consegüent mesura del volum (Fig. 1). Els seus resultats van demostrar la continuïtat de les fases líquid (L) i vapor (V) i van donar lloc a molts avanços científics, no només en termodinàmica i propietats físiques de fluids, sinó també en física de baixes temperatures (amb descobriments tals com la superconductivitat).

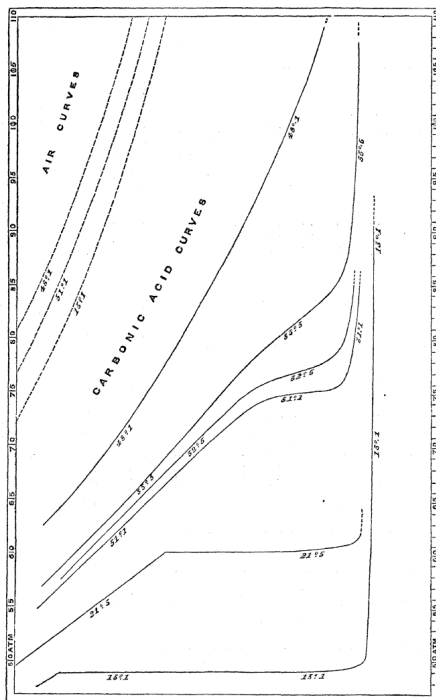


Figura 1. Isotherms del CO<sub>2</sub> obtingudes per Andrews<sup>2</sup>. En ordenades s'observa l'escala de pressió, de 50 a 110 atm. En abscisses, encara que no hi ha escala, es representa una magnitud proporcional al volum molar. Les temperatures es mostren sobre les isoterms: 13.1 C, 21.5 C, 31.1 C, 32.5 C, 35.5 C i 48.1 C. Les corbes en traç discontinu són isoterms de l'aire.

(1) Encara que va haver-hi estudis previs rellevants del baró M. Cagniard de la Tour ja en 1822 i de M. Faraday en 1823 i 1826.

(2) T. Andrews, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 159 (1869) 575-590.

El diagrama de fases  $p$ - $T$  d'una *substància pura* especifica les condicions sota les quals diverses fases d'aquesta substància poden trobar-se en equilibri. Les fases  $L$  i  $V$  només poden coexistir en equilibri sobre la *corba de saturació*  $L$ - $V$ , la qual està delimitada en la part superior pel *punt crític*. Les magnituds representades sobre els eixos del diagrama  $p$ - $T$  de la Fig. 2 són els quocients entre  $p$  o  $T$  i els seus valors en el punt crític,  $p_c$  i  $T_c$ , és a dir, la pressió reduïda,  $p_r = p/p_c$ , i la temperatura reduïda,  $T_r = T/T_c$ . Els valors de  $(p, T)$  de pressió i temperatura especifiquen l'estat intensiu. Si l'estat  $(p, T)$  correspon a un punt sobre la corba de saturació, la substància pot mostrar una o dues fases (líquid i vapor saturat). Quan es produeix la coexistència de fases  $L$  i  $V$ , aquestes estan separades per una interfase  $L$ - $V$ . La presència de la interfase  $L$ - $V$  ens permet distingir les fases  $L$  i  $V$ .

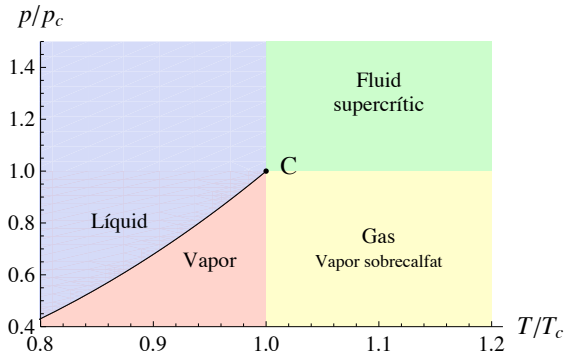


Figura 2. Diagrama de fases líquid-vapor  $p_r$ - $T_r$  d'una substància pura. La corba de saturació  $L$ - $V$  acaba en el punt crític.

En una compressió isoterma d'una substància pura gasosa pot ocórrer que s'observi la condensació (a una pressió  $p$  que està relacionada amb  $T$ ) o que aquesta mai s'arribi a observar per molt que augmenti  $p$ . Distingim així entre vapors i gasos segons siguin o no liquables per compressió isoterma. Es diu fluid supercrític a una substància en un estat amb  $p$  i  $T$  tan grans que no es pot transformar en un sistema bifàsic  $L$ - $V$  mitjançant variació de  $p$  a  $T$  constant o variació de  $T$  a  $p$  constant. En un diagrama  $p$ - $v$  (Fig. 3), on  $v$  és el volum molar, el punt crític pertany a la isoterma crítica,  $T = T_c$ , i es caracteritza per ser un punt d'inflexió amb pendent horitzontal, per el qual

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_c = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_c = 0. \quad (1)$$

Considerem un sistema bifàsic  $L$ - $V$  en un estat  $(T, p)$  de la corba de saturació. Si hi ha  $n^L$  mols en fase líquid i  $n^V$  mols en fase  $V$ , la fracció de quantitat de substància que està en fase  $V$ ,  $x^V = 1 - x^L = n^V / (n^L + n^V)$ , es coneix com el títol de vapor del sistema  $L$ - $V$ . El volum molar mitjà del sistema  $L$ - $V$  és,  $v = x^L v^L + x^V v^V$ , on  $v^L(T, p)$  és el volum molar de la fase  $L$  i  $v^V(T, p)$  el volum molar de la fase  $V$ .

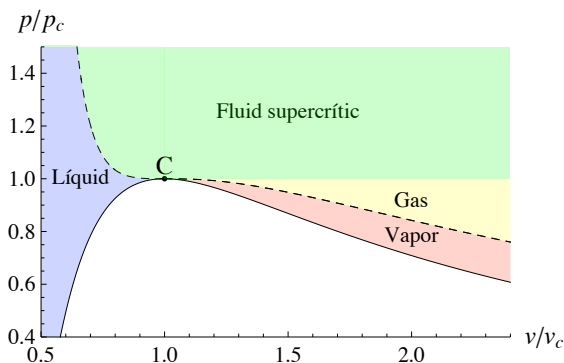


Figura 3. Diagrama de fases  $p_r$ - $v_r$  d'una substància pura. Tant aquest com el diagrama  $p_r$ - $T_r$  són projeccions bidimensionals (2D) del diagrama tridimensional (3D)  $p_r$ - $T_r$ - $v_r$ . Cap punt per sota de la corba de saturació  $L$ - $V$  (en negre) representa l'estat d'equilibri de cap fase. La isoterma crítica,  $T = T_c$  (corba blanca), separa les fases  $L$ -fluid supercrític i  $V$ -gas.

En un estat d'equilibri  $(T, p)$  que no està sobre la corba de saturació  $L$ - $V$ , només una de les dues fases,  $L$  o  $V$ , s'observa sota condicions d'equilibri. El segon principi de la termodinàmica diu que, en fixar aquests valors de  $T$  i  $p$ , la substància pura adoptarà en equilibri aquella fase amb menor energia lliure de Gibbs molar (o potencial químic). Aquesta fase en què el potencial químic de la substància és menor es denomina fase estable, mentre que l'altra fase es denomina inestable. En canviar els valors de  $T$  i  $p$

imposats externament a la substància, també canvien els valors del potencial químic de la substància en les seves fases L i V, i pot canviar l'estabilitat de les fases. Per exemple, si l'estat  $(T, p)$  correspon a una situació en què la fase V és estable, una disminució de  $T$  i/o un augment de pressió  $p$  poden fer que la fase V es torni inestable i que la fase L sigui estable, i observarem la condensació del vapor. Aquests canvis de  $T$  i/o  $p$  fan que les molècules s'aproximin entre si i augmenti la intensitat de les forces atractives, de manera que aquestes forces poden eventualment mantenir unides a les partícules (formant així la fase L). A més, quan les partícules s'aproximen molt entre si, comencen a apreciar-se els efectes de la seva grandària. Per això, els valors de la  $T_c$ ,  $p_c$  i  $v_c$  estan relacionats amb paràmetres que mesuren la intensitat de les interaccions atractives i la grandària de les partícules.

Per descriure les fases L i V d'una substància una equació tèrmica d'estat ha d'incloure almenys dos paràmetres  $a$  i  $b$  relacionats, respectivament, amb la intensitat de les interaccions atractives i la grandària de les partícules. La primera equació d'aquest tipus la va desenvolupar J. van der Waals en la seva tesi doctoral de 1898 (i va obtenir per això el Premi Nobel de Física en 1910). El punt crític que prediu l'equació tèrmica d'estat de van der Waals

$$(vdW) \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (2)$$

es pot obtenir amb ajuda de l'equació (1) com

$$RT_c = 8a/27b, \quad p_c = a/27b^2, \quad v_c = 3b. \quad (3)$$

El factor de compressibilitat es defineix com a  $z = pv/RT$  i és una mesura de la desviació del comportament d'un gas real respecte del comportament d'un gas ideal. El valor que prediu una equació tèrmica d'estat per al factor de compressibilitat d'un fluid en el punt crític és un indicador de l'útil que pot ser aquesta equació per descriure el comportament de substàncies reals. Per exemple, l'equació de vdW prediu que  $z_c = 3/8 = 0.375$ , però els valors de  $z_c$  observats experimentalment són significativament menors, per la qual cosa l'equació de vdW no és massa útil des del punt de vista pràctic. L'equació de Redlich-Kwong és una altra equació tèrmica d'estat senzilla amb dos paràmetres,

$$(RK) \quad \left( p + \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \right) (v - b) = RT \quad (4)$$

Observa que les dimensions de  $a$  son diferents en les equacions vdW i RK. La eq. (1) permet deduir que

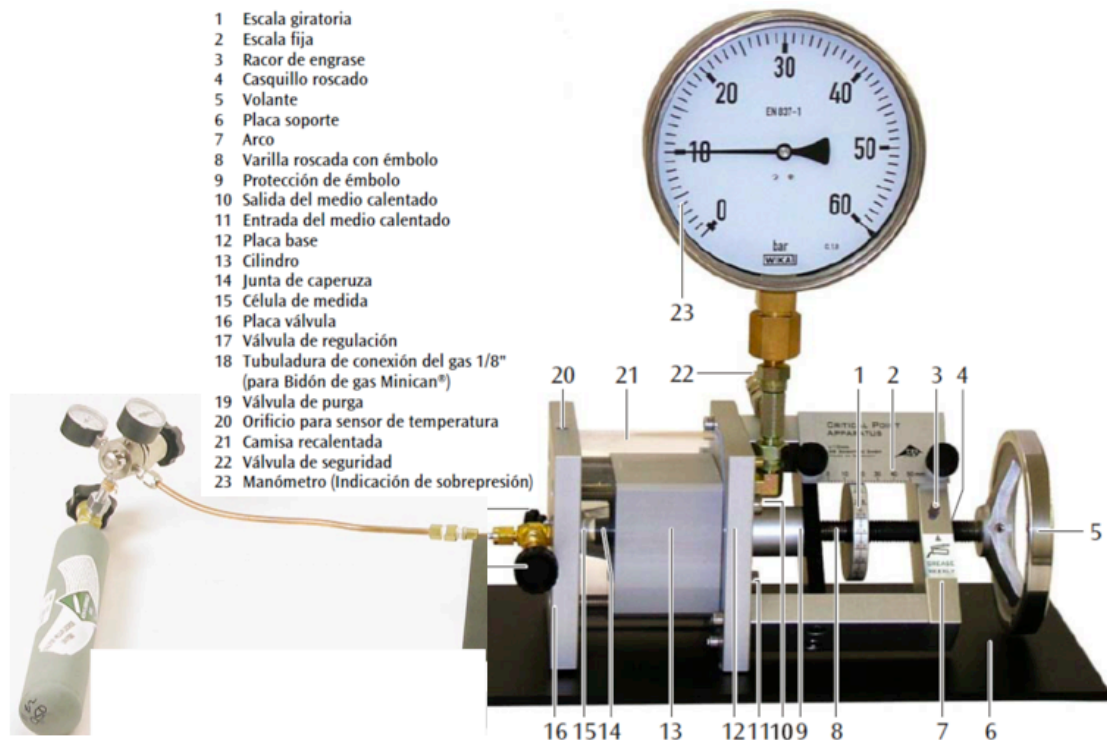
$$T_c = 0.34504(a/RB)^{2/3}, \quad p_c = 0.06056 a^{2/3} b^{-5/3}, \quad v_c = 3.8473 b, \quad z_c = 1/3 \quad (5)$$

Aquest valor de  $z_c$  és més pròxim a (encara que major que) els observats experimentalment, i l'equació RK és significativament millor que la de vdW per a l'anàlisi de les mesures.

## PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

### **Descripció de l'aparell del punt crític**

L'aparell del punt crític es mostra en la Fig. 4. La cèl·lula de mesura es troba plena de hexafluoruro de sofre ( $SF_6$ ,  $M = 126.06$  g/mol), un gas no tòxic per a les persones. No s'ha d'obrir en cap concepte la vàlvula de purga que permet la sortida del gas a l'ambient. Tampoc han de manipular-se la ampolla de  $SF_6$ , el reductor de pressió ni la vàlvula d'entrada.



- 1 Escala giratoria
- 2 Escala fija
- 3 Racor de engrase
- 4 Casquillo roscado
- 5 Volante
- 6 Placa soporte
- 7 Arco
- 8 Varilla roscada con émbolo
- 9 Protección de émbolo
- 10 Salida del medio calentado
- 11 Entrada del medio calentado
- 12 Placa base
- 13 Cilindro
- 14 Junta de caperuza
- 15 Célula de medida
- 16 Placa válvula
- 17 Válvula de regulación
- 18 Tubuladura de conexión del gas 1/8" (para Bidón de gas Minican®)
- 19 Válvula de purga
- 20 Orificio para sensor de temperatura
- 21 Camisa recalentada
- 22 Válvula de seguridad
- 23 Manómetro (Indicación de sobrepresión)

Figura 4. Aparell del punt crític (3B Scientific).

Inicialment el gas s'ha de trobar a baixa pressió (10–12 Mpa), amb l'indicador de la posició de l'èmbol sobre l'escala fixa en la marca de, aproximadament, 48 mm (Fig. 5). En acabar la pràctica, l'èmbol s'ha de retornar a aquesta mateixa posició.

Les mesures de temperatura es realitzen amb el termòmetre digital i el seu sensor ha de col·locar-se en el corresponent orifici. Les mesures de pressió es realitzen amb el manòmetre i han de convertir-se a pressió absoluta sumant la pressió atmosfèrica. En ser gran la seva escala, es podrà apreciar lectures de mitja subdivisió.

Les mesures de la posició  $s$  de l'èmbol es realitzen combinant l'escala fixa i l'escala giratòria (nonius). No toqueu mai l'escala giratòria, sinó només el volant. L'escala fixa té divisions de 2 mm i cada divisió se subdivideix en 40 parts amb ajuda de l'escala giratòria. Així, per exemple, si la línia central de l'escala giratòria està entre 46 i 48 mm i la línia horitzontal més pròxima a l'escala horitzontal és 18.5, llavors  $s = (46 + 18.5/10) \text{ mm} = 47.85 \pm 0.05 \text{ mm}$ . Les mesures de  $s$  permetran determinar el volum mitjançant la relació de calibrat

$$V = A(s + c + d\theta) \tag{6}$$

on  $\theta$  es la temperatura Celsius,  $c = 1.66 \text{ mm}$ ,  $d = -0.034 \text{ mm}/^\circ\text{C}$  i  $A = 314 \text{ mm}^2$ .

### Mesura de les isoterms

Tan aviat com pugues, encen el bany termostàtic fixant la temperatura a 40 °C. Gira el volant fins que la pressió siga de 25 bar i espera (una mica més de mitja hora) fins que la temperatura indicada pel termòmetre digital en l'aparell del punt crític siga estable. Mentre esperes pots pensar per què aquesta temperatura és menor (aprox. 2 °C) que la que indica el bany. Reajusta el volant perquè la lectura del manòmetre siga 25 bar i comença la primera sèrie de mesures. S'ha de construir una taula amb quatre columnes: posició en escala horitzontal, posició en escala giratòria, pressió manomètrica i temperatura. Les mesures es realitzaran per als valors de pressió manomètrica 25, 26, ..., 31, 32 bar. Es gira el volant

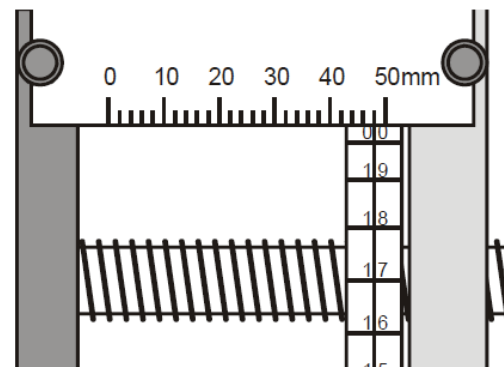


Figura 5. Indicació de la posició 48 de l'èmbol.

per a fixar el valor de pressió, s'espera al fet que el sistema aconseguisca l'equilibri, es reajusta el volant (diverses vegades si és necessari) i es realitzen la mesures. Es repeteix per a un nou valor de pressió.

Normalment el temps necessari per a aconseguir l'equilibri en aquesta regió en què el SF<sub>6</sub> és vapor és d'uns pocs segons. A partir de 32 bar, aprox., és possible que comence la condensació del vapor. Mourem el volant per a ajustar la posició de l'èmbol al següent mil·límetre (menor que l'última mesura); per exemple, si l'última mesura va ser 10 mm + 19.5 divisions passarem a 10 mm + 10 divisions i si l'última mesura va ser 10 mm + 3.5 divisions passarem a 10 mm + 0 divisions. Si estem en la regió de coexistència líquid-vapor, l'equilibri pot tardar diversos minuts (entre 4 i 8 min) a aconseguir-se i el valor de la pressió canvia molt poc d'una mesura a una altra. Una vegada aconseguit, anotem la pressió manomètrica (com a mínim apreciant 0.5 bar i preferiblement apreciant 0.2 o 0.1 bar), la posició i la temperatura. Movem el volant per a reduir la posició de l'èmbol en 1 mm i tornem a esperar a l'equilibri. Seguim desplaçant l'èmbol fins que tot el vapor ha condensat i només tenim líquid. En aquesta regió fem mesurades com al principi per als valors 37, 38, 39, 40, 42, 45. En la regió de líquid el temps necessari per a aconseguir l'equilibri és menor que en la regió de coexistència líquid-vapor però major que en la regió de vapor. En total tindrem unes 20 mesures que hauran requerit uns 30-40 min.

S'ajusta el bany termostàtic a 44 °C, esperem uns 15 min (com a mínim) perquè el sistema aconseguisca la nova temperatura i es mesura les dades d'una nova "isoterma". Es repeteix per a una temperatura del bany de 48 °C, però en aquest cas començarem amb l'èmbol en la posició 48 mm i les pressions mesurades seran 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 45 bar; en la regió pròxima als 40 bar el temps necessari per a aconseguir l'equilibri pot ser d'uns pocs minuts. S'ajusta el bany a 52 °C i es repeteixen les mesures per als mateixos valors de pressió anteriors.

## RESULTATS PREVIS (A REALITZAR ABANS DE FER LA PRÀCTICA I A LLIURAR EN LA SESSIÓ DE LABORATORI)

(a) Mira't el vídeo

<http://www.youtube.com/watch?v=m3D1eBcHBVE>, o  
<http://www.uv.es/manzanar/LabTermo/PuntoCritico> (format mp4).

(b) Presenta una taula de valors de  $p_c$ ,  $v_c$ ,  $T_c$  i el factor de compressibilitat crític,  $z_c = p_c v_c / RT_c$ , de diverses substàncies. Inclou, almenys: SF<sub>6</sub>, Xe, XeF<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (età). Pots usar el llibre de B. I. Poling, J. M. Prausnitz i J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 5<sup>a</sup> ed., 2001, Apèndix A (disponible en <http://www.uv.es/manzanar/LabTermo/PuntoCritico>).

(c) Si observarem diferents fases d'una mateixa substància pura (és a dir, el recipient no pot contenir aire a més de la substància), quines diferències qualitatives creus que s'aprecien entre:

- líquid a  $T=0'95 T_c$  i  $p=1'05 p_c$ , i el fluid supercrític a  $T=1'05 T_c$  i  $p=1'05 p_c$ ,
- fluid supercrític a  $T=1'05 T_c$  i  $p=1'05 p_c$  i el gas a  $T=0'95 T_c$  i  $p=1'05 p_c$ ,
- gas a  $T=0'95 T_c$  i  $p=1'05 p_c$  i vapor a  $T=0'95 T_c$  i  $p=0,95 p_c$ , i finalment
- vapor a  $T=0'95 T_c$  i  $p=0,95 p_c$  i líquid a  $T=0'95 T_c$  i  $p=1'05 p_c$ .

## PRESENTACIÓ DE RESULTATS

(a) Calcula la temperatura mitjana de cada sèrie de mesures. Usa la eq. (6) amb aquesta temperatura mitjana per a convertir la posició de l'èmbol en volum del SF<sub>6</sub>. Mesura la pressió atmosfèrica i suma-la (amb el nombre de dígits adequat) a la pressió manomètrica per a obtenir la pressió absoluta,  $p$ . Presenta les isoterms experimentals en un diagrama  $p$ - $V$ .

(b) Realitza un ajust no lineal de les isoterms ( $p$ ,  $V$ ) mesurades amb temperatures del bany de 48 °C y 52 °C a la equació RK:

$$(RK) \quad p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{T^{1/2}V(V + nb)} \quad (4)$$

usant  $a$  i  $n$  com a paràmetres d'ajust. Fixa el valor de  $b$  amb ajuda de la relació  $v_c = 3.8473b$  i el valor de  $v_c$  que hauràs cercat prèviament i emprà la temperatura mitjana de cada sèrie de mesures per a evaluar  $T$ . Calcula el valor mitjà dels dos valors de  $a$  i  $n$  obtinguts per a aquestes dues isoterms. A partir d'aquest valor mitjà de  $a$ , calcula la pressió crítica  $p_c = 0.0605a^{2/3}b^{-5/3}$  i la temperatura crítica  $T_c = 0.34504(a/Rb)^{2/3}$ . Compara aquests valors de  $p_c$  i  $T_c$  amb els de la taula que havies preparat.

- (c) Amb el valor mitjà de  $n$ , transforma totes les mesures de volum a volum molar,  $v = V/n$ . Presenta en un mateix diagrama  $p$ - $v$  les quatre isoterms experimentals i les calculades per a aquestes mateixes temperatures (del sistema) a partir de la eq. RK amb els valors mitjans de  $a$  i  $n$ . Marca en aquest diagrama el punt crític ( $p_c, v_c$ ). Identifica els estats que corresponen a un sistema de dues fases (marcador  $\odot$ ) i els que corresponen a un sistema d'una fase. Entre aquests últims diferencia els que corresponen a fase vapor (marcador  $\bullet$ ), líquid ( $\blacksquare$ ), gas ( $\times$ ) i fluid supercrític ( $\oplus$ ). Explica què representa el valor de  $v$  en els punts que corresponen a un sistema bifàsic. Per a cadascun dels punts ( $\odot$ ) indica aproximadament sobre el diagrama l'estat de la fase vapor i l'estat de la fase líquida que coexisteixen en equilibri.
- (d) Presenta les isoterms experimentals i les obtingudes amb la eq. RK: (i) en un diagrama de  $p$  front a  $1/v$ , i (ii) en un diagrama de Amagat,  $z = pv/RT$  front a  $p/p_c$ , identificant les isoterms amb el valor de  $T/T_c$ . Comenta sobre la base d'aquests diagrames en quina regió (fase V, fase L o coexistència de fases) és més exacta la eq. de RK.

#### TREBALL ADICIONAL A REALITZAR QUAN SIGA PRÀCTICA DE MEMÒRIA

- (e) Representa en un diagrama  $p$ - $v$  les isoterms obtingudes d'alguna font bibliogràfica per a temperatures similars a les mesures i pròximes a  $T_c$ . Comenta les diferències i les seues possibles causes. (Pots usar l'article de J.J. Hurly et al., *Int. J. Thermophys.* 21 (2000) 739-765, disponible en <http://www.uv.es/manzanar/LabTermo/PuntoCritico>.)
- (e) (i) Comenta per què creus que la pràctica es fa amb una substància tan cara i difícil d'obtenir com  $\text{SF}_6$  en lloc d'usar  $\text{CO}_2$ , com va fer Andrews, o simplement aigua. Serveix qualsevol substància que pot trobar-se en fases líquida i vapor?
- (ii) Substàncies com a  $\text{CO}_2$  i  $\text{N}_2\text{O}$  tenen temperatures crítiques similars al  $\text{SF}_6$  (diferència menor del 5%), però les seves pressions crítiques dupliquen aproximadament a la del  $\text{SF}_6$ . Tenint en compte que el factor de compressibilitat crític és aproximadament el mateix per a aquestes tres substàncies, què pots dir dels seus paràmetres  $a$  i  $b$ ?
- (iii) El  $\text{XeF}_4$  té un volum molar crític similar al  $\text{SF}_6$  però la seva temperatura crítica i la seva pressió crítica dupliquen aproximadament a la del  $\text{SF}_6$ . Què pots dir dels seus paràmetres  $a$  i  $b$ ?
- (f) Estudia les equacions de Dieterici i Peng-Robinson, com a alternatives a la de RK,

$$p(v-b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTv}\right) \quad (\text{D})$$

$$\left(p + \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}\right)(v-b) = RT \quad (\text{PR})$$