

Clase 44 3 Nov 2014

Título de la nota

Una evolución para el cálculo de presión de vapor es la utilización 03/11/2014

de la ecuación de C. Antoine

Origen Clausius - Clapeyron

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\bar{\Delta}H_V}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad T_1 = T_{NE} = T_0$$

$P_1 = 1 \text{ atm}$

$$\ln P = \frac{\bar{\Delta}H_V}{RT_0} - \frac{\bar{\Delta}H_V}{RT}$$

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad \text{ecuación de Clausius Simplificada (cox)}$$

ecuación de Antoine agrega una tercera constante

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} \quad T = K \quad \dots \quad (1)$$

$$\ln P = A - \frac{B}{t+C} \quad t = ^\circ C \quad \dots \quad (2)$$

dependiendo la ecuación los valores de las constantes A, B, C

Son diferentes; además $P = \text{mmHg}$

Calcular la P_{vapor} del H_2O a 100°C utilizando la ecuación de Antoine 1

$$A = 18.3036$$

$$B = 3816.44$$

$$C = -46.13$$

$$P = e^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} = e^{\left(18.3036 - \frac{3816.44}{373.15 - 46.13}\right)}$$

$$= 759.9453 \text{ mmHg}$$

otro cálculo es si la ecuación de Antoine se escribe

$$\log P = A - \frac{B}{t+C} \quad t = ^\circ\text{C} \quad P = \text{mmHg}$$
$$t = 100^\circ\text{C}$$

$$A = \underline{7.96687} \quad B = \underline{1668.21} \quad C = \underline{228}$$

$$P = 10 \left(A - \frac{B}{T+C} \right) = 10 \left(7.96687 - \frac{1668.21}{100+228} \right)$$

$$= 760.08 \text{ mmHg}$$

Conclusiones

- ✓ La P_{vapor} aumenta conforme aumenta la Temperatura
- ✓ Si la P_{vapor} es alta en un sólido; la sustancia sublima
- ✓ Si la P_{vapor} es alta en un líquido; el líquido es muy volátil
- ✓ Si se disminuye la P_{absoluta} ; la P_{vapor} alcanza un valor de equilibrio a menor temperatura; es decir un líquido ebulle a menor temperatura si se disminuye la Presión.

✓ La ecuación de Antoine es válida en cierto rango de temperatura (verificar en tablas) para el caso del agua

$$\log P = A - \frac{B}{T+C} \quad \left(\begin{array}{c} \text{entre} \\ 273.15 - 333 \text{ K} \end{array} \right) \quad P = \text{KPa}$$

$$\underline{A = 7.2326} \quad \underline{B = 1750.286} \quad \underline{C = 38.1}$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{entre} \\ 333 \text{ K} - 423 \text{ K} \end{array} \right) \quad \underline{A = 7.0917} \quad \underline{B = 1668.21} \quad \underline{C = -45.1}$$

Es posible transformar la Ecuación de Antoine a unidades diferentes por ejemplo: si la ecuación original es:

$$A = 18.3036$$

$$B = 3816.44$$

$$C = -46.13$$

$$P = e^{\left(A - \frac{B}{T+c}\right)} = e^{\left(18.3036 - \frac{3816.44}{373.15 - 46.13}\right)}$$

$\ln p_v = A - \frac{B}{T+c}$ transformada a $\log p_v = A - \frac{B}{t+c}$

Primer Paso cambiar A y B

con la relación $\ln x = 2.303 \log x$

$$A = \frac{18.3036}{2.303}$$

$$B = \frac{3816.44}{2.303}$$

$$A = 7.94772$$

$$B = 1657.160225$$

Segundo Paso cambiar C

$$C = -46.13$$

$$C = -46.13 + 273.15 = 227.02$$

por lo tanto la nueva ecuación es

$$\log p_v = 7.94772 - \frac{1657.1602}{t + 227.02}$$

Si se calcula la p_v a 373.15 K se obtiene

$$p_v = 759.17 \text{ mmHg} \quad \text{cálculo semejante a la ecuación original} \quad \checkmark$$

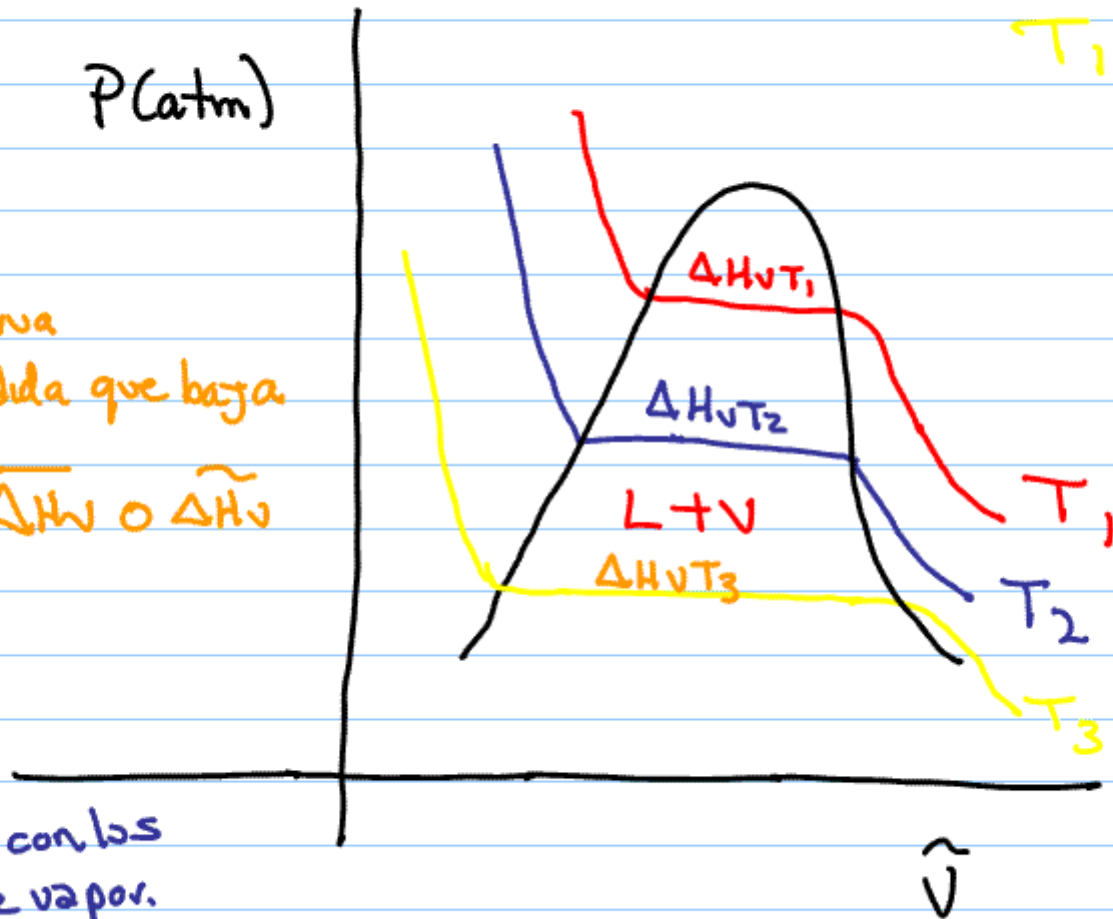
Ejemplo 1 determinar con tablas de vapor del agua como cambiaría el $\Delta \bar{H}_v$ si se disminuye la Temperatura.

Consultando las tablas de vapor: se localizan los valores en líquido saturado y Vapor saturado; el cambio de entalpía ó $\Delta \bar{H}_v = \bar{H}_v - \bar{H}_L$ siempre positivo se grafica se observaría:

$P(\text{atm})$

$$T_1 < T_2 < T_3$$

Se observa
que a medida que baja
la presión $\overline{\Delta H_V}$ o $\widetilde{\Delta H_V}$
aumenta



Compruébalo con los
tablas de vapor.

$(T^{\circ}C)$	$P(\text{bar})$	(kJ/kg)		m^3/kg	L/kg
		\tilde{H}_V	\tilde{H}_L	\tilde{V}_V	\tilde{V}_L
30	0.01241	2555.5	125.61	32.94	1.0043
40	0.07374	2573.5	167.34	19.56	1.0070
50	0.1233	2591.3	209.11	12.05	1.0121
60	0.1992	2608.8	250.91	7.682	1.0172
70	0.3116	2625.9	292.78	5.048	1.0229
80	0.5780	2642.5	334.42	3.410	1.0239
90	0.7011	2658.7	376.75	2.361	1.0363
100	1.0132	2674.4	418.80	1.673	1.0438



Aquí se calcula ΔH y al ser a P y $T = \text{cte}$

Corresponde a $\Delta H_V = \tilde{H}_V - \tilde{H}_L$

y se obtiene de acuerdo al valor teórico de $\overline{\Delta H_v} = 9720 \text{ cal/mol}$
agua

T (°C) $\overline{\Delta H_v}$

30 10448.12

40 10345.8

50 10242.59

60 10137.87

70 10032.14

80 9924.467

90 9814.687

100 9719.68 → valor parecido al teórico

} va aumentando a medida que T disminuye es por eso la forma de la campana que se ensancha a menor Temp.

$$\overline{\Delta H_v} = (\hat{H}_v - \hat{H}_l) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1000 \text{ J}}{\text{kJ}} \right) \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.186 \text{ J}} \right) = \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$