



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

T E S I S

DISEÑO, CONSTRUCCION Y PRUEBA DE UN APARATO P-V-T

P A R A O B T E N E R E L G R A D O D E :

**MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA)**

PRESENTA:

ENRIQUE FERNANDEZ FASSNACHT

1 9 7 8

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Fernando del Río, por la dirección de este trabajo.

Deseo agradecer a la Unidad Iztapalapa, de la Universidad Autónoma Metropolitana, las facilidades que me otorgó para la realización de este trabajo.

También deseo agradecer, al Fís. Martín Chávez, su ayuda en la construcción del aparato; al M en C Ricardo Tsumura, sus comentarios durante el desarrollo del trabajo; al Dr. Francisco Guzmán, su colaboración en el tratamiento de los datos experimentales; y, finalmente, a la Srita Ma. Margarita Luna, el mecanografiado del trabajo.

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL APARATO P-V-T	5
OPERACION GENERAL DEL APARATO	18
RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA PRUEBA DEL SISTEMA	22
DISCUSION DE RESULTADOS	31
CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFIA	36

INTRODUCCION

La medición precisa de propiedades presión-volumen-temperatura (p-v-T) de fluidos en la región del líquido, gas, fluido denso, y en la región de coexistencia del líquido y vapor en equilibrio, reviste gran interés desde varios puntos de vista⁽¹⁾.

Desde un punto de vista puramente aplicado los datos p-v-T de sustancias puras y de mezclas, permiten el cálculo de propiedades termodinámicas de equilibrio que son indispensables en el diseño de un buen número de equipos industriales. Además, dado que generalmente se realizan estos diseños por computadora, el ingeniero de diseño requiere de expresiones analíticas cerradas que le permitan interpolar los datos con confiabilidad, y en ocasiones extrapolar, cuando no dispone de datos suficientes en la región que a él interesa. Ahora bien, a falta de una ecuación de estado válida para diferentes intervalos de las variables, se utilizan ecuaciones que si bien no tienen una base puramente teórica, han arrojado buenos resultados para cierto tipo de sustancias en algunas regiones. Tal es el caso de la ecuación de Beattie-Bridgman y la de Benedict-Webb-Rubbin, entre otras⁽²⁾.

Si bien estas ecuaciones han resultado ser aceptables en algunos casos, debe notarse que ya que contienen un número de parámetros a ajustar, son inoperantes si no se dispone de datos experimentales que permitan efectuar tal ajuste en forma confiable.

Desde un punto de vista más fundamental, el estudio del comportamiento molecular de los fluidos no sería factible si no se dispusiera de datos experimentales que permitiesen comprobar la validez de las teorías.

1. El acelerado avance de la mecánica estadística ha permitido ya predecir la ecuación de estado de las sustancias más simples (como Argón) con una exactitud próxima al 1%⁽³⁾, y el éxito en lo que concierne a sustancias más complicadas dependerá en gran parte de la abundancia y calidad de los datos p-v-T disponibles, que permitan comprobar lo adecuado de las funciones potenciales que sean propuestas para describir la interacción entre las moléculas que componen el fluido en cuestión.

No obstante que gran número de sustancias han sido arduamente estudiadas experimentalmente, en lo que se refiere a su comportamiento p-v-T; existen otras cuyo estudio se ha limitado a regiones restringidas. Tal es el caso de algunos derivados cloro-fluorados del metano y etano (freones).

Industrialmente, los freones se usan ampliamente en sistemas de refrigeración como fluido refrigerante, por lo que el conocimiento preciso de sus propiedades p-v-T es indispensable en el diseño y buen funcionamiento de dichos sistemas. Por otro lado, se ha sugerido⁽⁴⁾ que los freones podrían usarse en el futuro como medios de transferencia de calor.

Teóricamente, el disponer de información experimental suficiente sobre el comportamiento p-v-T de freones, en las diferentes regiones, además de segundos y terceros coeficientes viriales, permitiría obtener información acerca de las características del potencial de interacción entre moléculas polares, a través por ejemplo, del estudio de la forma virial de la ecuación de estado.

Además, si se extiende el estudio del comportamiento p-v-T a una familia de derivados clorofluorados, digamos del metano, será posible analizar las sustancias polares mediante la ley de estados correspondientes⁽⁵⁾, lo que tendría gran valor desde el punto de vista aplicado, en virtud de la generalidad de esta ley.

Cabe mencionar que la importancia de los derivados cloro-fluorados del metano, motivó al sub-Comité sobre tablas termodinámicas de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), a recomendar el establecimiento de un programa de estudio de estos derivados, que tiene por objetivo la obtención de datos p-v-T en las diferentes regiones, segundos coeficientes viriales (B), mediciones de capacidades caloríficas (C_p°) como función de la temperatura, a bajas presiones; calores latentes, etc. Tal programa está siendo desarrollado por grupos de investigación en la Unión Soviética y El Japón.

Es lo expuesto anteriormente lo que motivó el diseño y construcción de un aparato para medir propiedades p-v-T de

freones, en el Laboratorio de Termodinámica de la Universidad Autónoma Metropolitana, en Iztapalapa: tomando como base las experiencias de Chávez, del Río y Tsumura^(9,10,11).

El proyecto de medición de propiedades p-v-T de freones se dividió, originalmente, en dos partes:

- 1) Diseño, construcción y prueba del aparato.
- 2) Calibración y obtención de datos p-v-T.

El objetivo de este trabajo es presentar los resultados de la primera parte del proyecto, los cuales permiten extraer conclusiones que permitirán alcanzar posteriormente la meta final: la medición precisa de propiedades p-v-T de freones.

En la parte I de este trabajo se presenta en forma detallada el diseño y construcción del aparato. La parte II se refiere al modo de operación del aparato en general, enfatizando lo que se refiere al control de temperatura del recipiente experimental. En la parte III se presentan datos experimentales para la curva de presión de vapor de un freón común, el freón 12 (CCl_2F_2) (dicloro-difluorometano), los que asimismo se comparan con resultados obtenidos por otros autores, a fin de comprobar el buen funcionamiento del sistema. Finalmente, en base a tal comparación se analizan, en la parte IV, las posibilidades mediatas e inmediatas del aparato construido.

DISEÑO Y CONSTRUCCION DEL APARATO P-V-T

Antecedentes

Las primeras mediciones p-v-T de que se tiene conocimiento, fueron realizadas por Amagat en Francia, en 1870.⁽⁶⁾ Posteriormente Otto, Holborn, Kamerlingh-Onnes y Keesom siguieron por esta línea estableciendo la base, junto con Amagat, de las mediciones p-v-T que se realizan en la actualidad en buen número de laboratorios de estándares y Universidades^(7a).

Los métodos usados en la actualidad para determinar la ecuación de estado del gas comprimido se basan esencialmente en la medición independiente de la presión, temperatura y densidad ("método Reichanstalt")⁽⁸⁾. Además se supone que la ecuación de estado del gas a bajas densidades es conocida, o puede determinarse. En esta forma, la densidad de la muestra bajo estudio puede determinarse expandiendo ésta desde el recipiente experimental hacia recipientes cuyo volumen (calibrado previamente) es grande comparado con el volumen del recipiente experimental. Así, la masa de gas expandida se determina de la ecuación de estado del gas.

Experimentalmente, el método para medir propiedades p-v-T a bajas temperaturas (50-300K)^(7b) consiste en confinar el gas en un recipiente "isocórico", que se mantiene en condiciones lo más cercanas posible a la adiabaticidad. La elección de un método esencialmente adiabático se fundamenta en el hecho de que la medición de estados de equilibrio requiere de la ausen

cia de fluctuaciones, de las que las fluctuaciones térmicas son las más difíciles de evitar⁽⁹⁾.

Dada la idealidad de la adiabaticidad, esta sólo puede aproximarse reduciendo a un mínimo las pérdidas de calor en sus diferentes formas y compensando estas mediante la alimentación controlada de calor.

Así pues el diseño de un aparato p-v-T debe tomar en cuenta lo que aquí se menciona, además de la elección de los instrumentos adecuados para la medición de las variables, en función de los intervalos y precisión requeridos.

Con la idea de construir en México un aparato p-v-T y tratando de optimizar su funcionamiento, del Río y Tsumura simularon para computadora el comportamiento de un aparato p-v-T⁽⁹⁾, encontrando resultados importantes de los que se derivó la construcción, por ellos mismos además de M. Chávez, de un aparato de este tipo^(10,11), cuyo funcionamiento dentro de las posibilidades instrumentales y de equipo de que disponían, demostró ser adecuado en el intervalo de temperatura de 86 a 340K, y presiones hasta 2MNm^{-2} , al medir puntos P-T sobre las curvas de saturación de nitrógeno (N_2) y diclorodifluorometano (CCl_2F_2)⁽¹¹⁾ o freon 12.

Descripción del Aparato

El aparato que aquí se presenta, cuya disposición general se muestra en la fig. 1, consiste esencialmente de tres

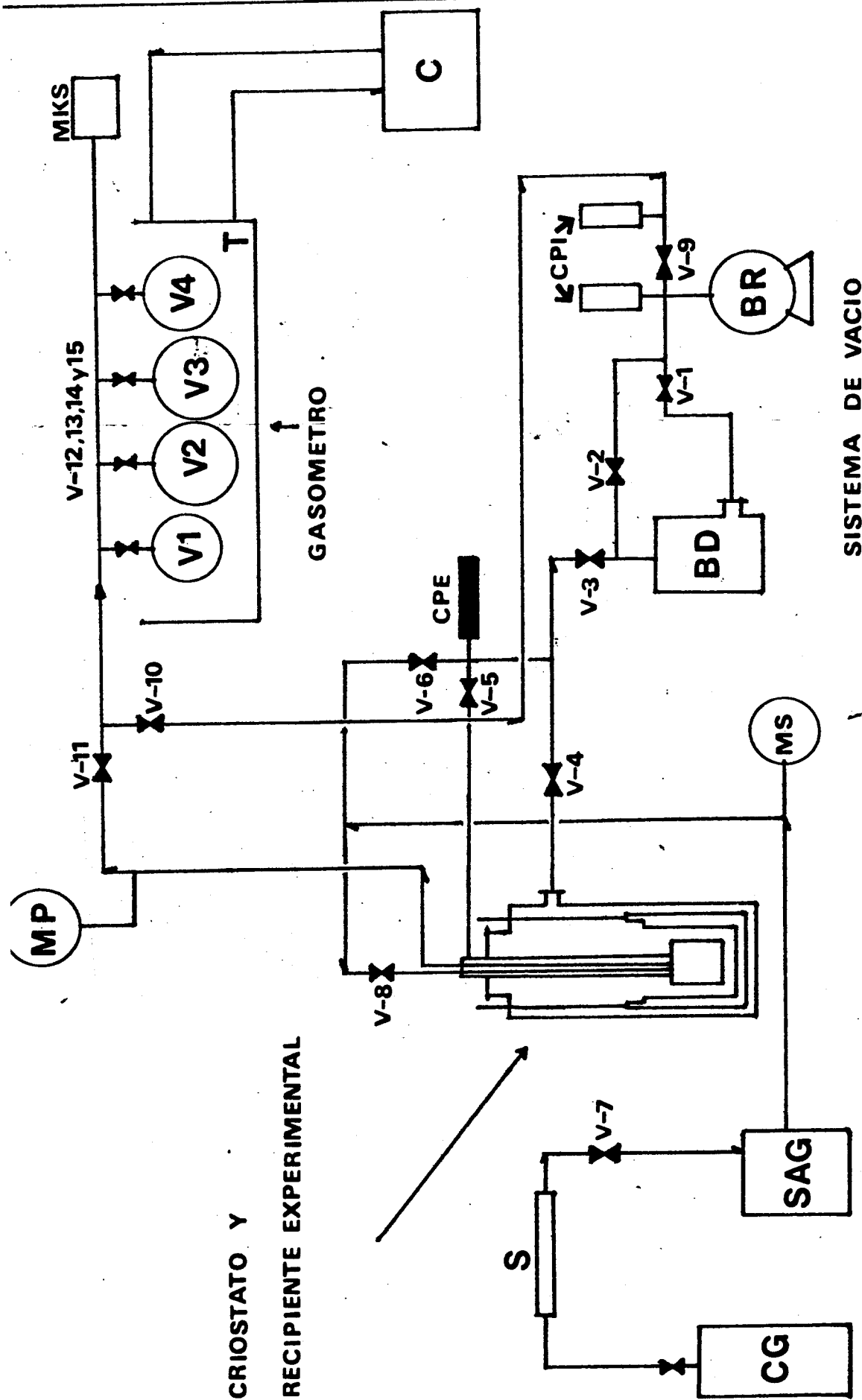


Figura 1. DISPOSICION GENERAL DEL APARATO p-v-T.

partes: El recipiente experimental, el sistema de control de temperatura y el gasómetro, donde se determina la masa del gas bajo estudio.

El Recipiente Experimental

El recipiente experimental (Fig. 2) está construido de acero inoxidable AISI304 y consta de 4 partes: El cuerpo (A), la tapa (B), un disco de acero (C) cuya función es la de absorber el esfuerzo mecánico del tapón (D) de cabeza hexagonal que se atornilla al cuerpo para lograr el sello entre éste y la tapa. El atornillado del tapón a la tapa se efectúa mediante un torquímetro, a fin de que la tapa guarde siempre la misma posición y evitar así variaciones en el volumen del recipiente experimental debidas a un mayor o menor apretado del tapón.

El interior del recipiente experimental fue pulido para facilitar su limpieza y el calibrado de su volumen.

A la tapa se le hicieron dos perforaciones que dan acceso a dos tubos capilares de 0.26mm de diámetro interior, (E) de acero inoxidable AISI321, que van hacia el dispositivo de alimentación de gas y hacia el gasómetro, respectivamente. El utilizar aquí tubos de tan pequeñas dimensiones tiene por objeto el reducir el volumen que no forma parte del volumen experimental (volumen muerto) y que no se encuentra a la misma temperatura que éste, y por el cual deberán hacerse correcciones al calcular la densidad⁽⁸⁾. Además, dada la pequeña

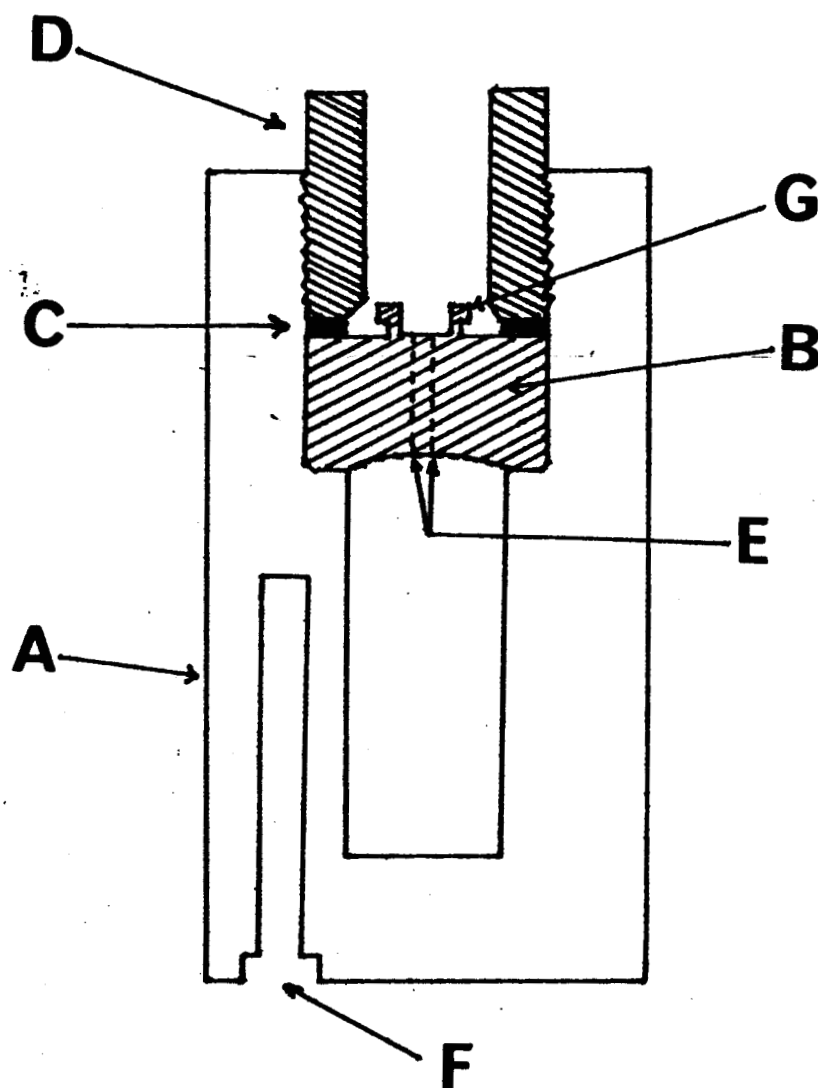


Figura 2. CORTE LONGITUDINAL DEL RECIPIENTE EXPERIMENTAL (ESC 1:1).

A, cuerpo. B, tapá. C, disco de acero. D, tapón de acero. E, perforaciones que dan acceso a los tubos capilares. F, termopozo para la resistencia de platino. G, apoyo de dos medias cañas que sujetan al tubo soporte del recipiente experimental.

superficie de los tubos capilares, se asegura que la conducción de calor a lo largo de ellos sea pequeña.

El dispositivo de alimentación de gas consiste de un cilindro de acero inoxidable AISI304, con pistón del mismo material, que está montado en un soporte de hierro. El pistón está provisto de empaques de Teflón para lograr el sello entre éste y las paredes del cilindro. El movimiento del pistón para comprimir el gas e introducirlo al recipiente experimental se logra mediante un gato hidráulico comercial.

El gas se alimenta a este dispositivo desde el cilindro que lo contiene, pasando previamente a través de un tubo de acero inoxidable de 613mm de diámetro y aproximadamente 20cm de longitud, que se encuentra empacado con tamiz molecular de $4\text{\AA}$. Este tubo hace las veces de secador de gas. (Fig. 1).

La temperatura del recipiente experimental puede variarse mediante un calefactor de resistencia de alambre de $42\Omega/\text{m}$, enrollado a lo largo del cuerpo (Fig. 3, E') y conectado a la línea (120V) a través de un reostato con el que se regula la entrada de calor. La medición de temperatura en el recipiente se realiza mediante un termómetro de resistencia de platino de 25Ω (Rosemount, mod. 162D), calibrado por los proveedores contra estándares del NBS, que se introduce en una perforación practicada al recipiente experimental en la parte inferior (Fig. 2, (F)).

El valor de la resistencia de platino (R_t) se determina mediante un puente, (High Precision Automatic Inductive Ratio Arm Bridge, Automatic Systems Laboratories, Ltd.) por comparación contra una resistencia patrón (R_s) de 100Ω (Guildline Instruments, Ltd. mod. 9330), con el que es posible obtener una resolución de 1 parte en 10^7 para la relación $R_s/(R_s+R_t)$ (aproximadamente 0.0001K en temperatura).

La detección de gradientes de temperatura a lo largo del recipiente experimental se logra mediante un termopar diferencial de cobre-constantán (alambres de calibre 34), cuyas juntas se han colocado en la parte superior e inferior del cuerpo. La fem generada en los extremos del termopar se detecta mediante un voltímetro digital (Keithley Instruments, Inc. Mod. 171) que tiene una resolución de $1\mu V$ (aproximadamente 0.02K en temperatura).

La medición de la presión del gas contenido en el recipiente experimental se realiza alternativamente, ya sea con un manómetro de Bourdon (Heise Bourdon Tube Co. Mod. "C") que tiene un intervalo de $0-10 \text{ MNm}^{-2}$ y una resolución de 0.01 MNm^{-2} , o con un manómetro digital de diafragma (MKS Instruments, Inc. Baratron Pressure Meter, tipo 170 (Pressure Head 170HS-10000)) que tiene un intervalo de $0-1.3 \text{ MNm}^{-2}$ y una resolución de 0.001 MNm^{-2} ; dependiendo de la magnitud de la presión que se requiera medir y de la precisión necesaria. El manómetro se conecta al recipiente experimental vía el capilar que va hacia el gasómetro (Fig. 1).

Como ya se dijo, el sistema de control de temperatura debe ser capaz de aproximar lo más posible a la muestra a las condiciones de adiabaticidad. Esto implica minimizar las pérdidas de calor por conducción, convección y radiación y compensarlas alimentando el calor perdido, hacia el recipiente experimental.

El Sistema para Controlar la Temperatura

El sistema para controlar la temperatura (Fig. 3) consiste de un crióstato (A') construido de latón, dentro del cual se suspende el recipiente experimental por medio de un tubo soporte (B') de acero inoxidable de 9.5mm de diámetro y 1mm de pared, que se encuentra fijo al centro de la tapa de un recipiente (C') que contiene al crióstato y que está construido de acero inoxidable⁽¹⁰⁾. Al crióstato se alimenta nitrógeno líquido para enfriar el recipiente experimental, evacuando previamente el recipiente C' a fin de aislar térmicamente el recipiente experimental y el crióstato del exterior. Al tubo soporte puede alimentarse también nitrógeno líquido para acelerar, por conducción, el enfriamiento del recipiente experimental, evacuándolo posteriormente para extraer el nitrógeno.

Para evacuar las diferentes partes del aparato p-v-T se utiliza una bomba mecánica y de difusión (Fig. 1). El vacío en diferentes puntos del aparato se detecta mediante medidores Pirani (hasta 10^{-3} torr) y Penning (hasta 10^{-7} torr).

La entrada de calor hacia el recipiente experimental

* 1 torr = $(101,325/760) \text{ Nm}^{-2}$

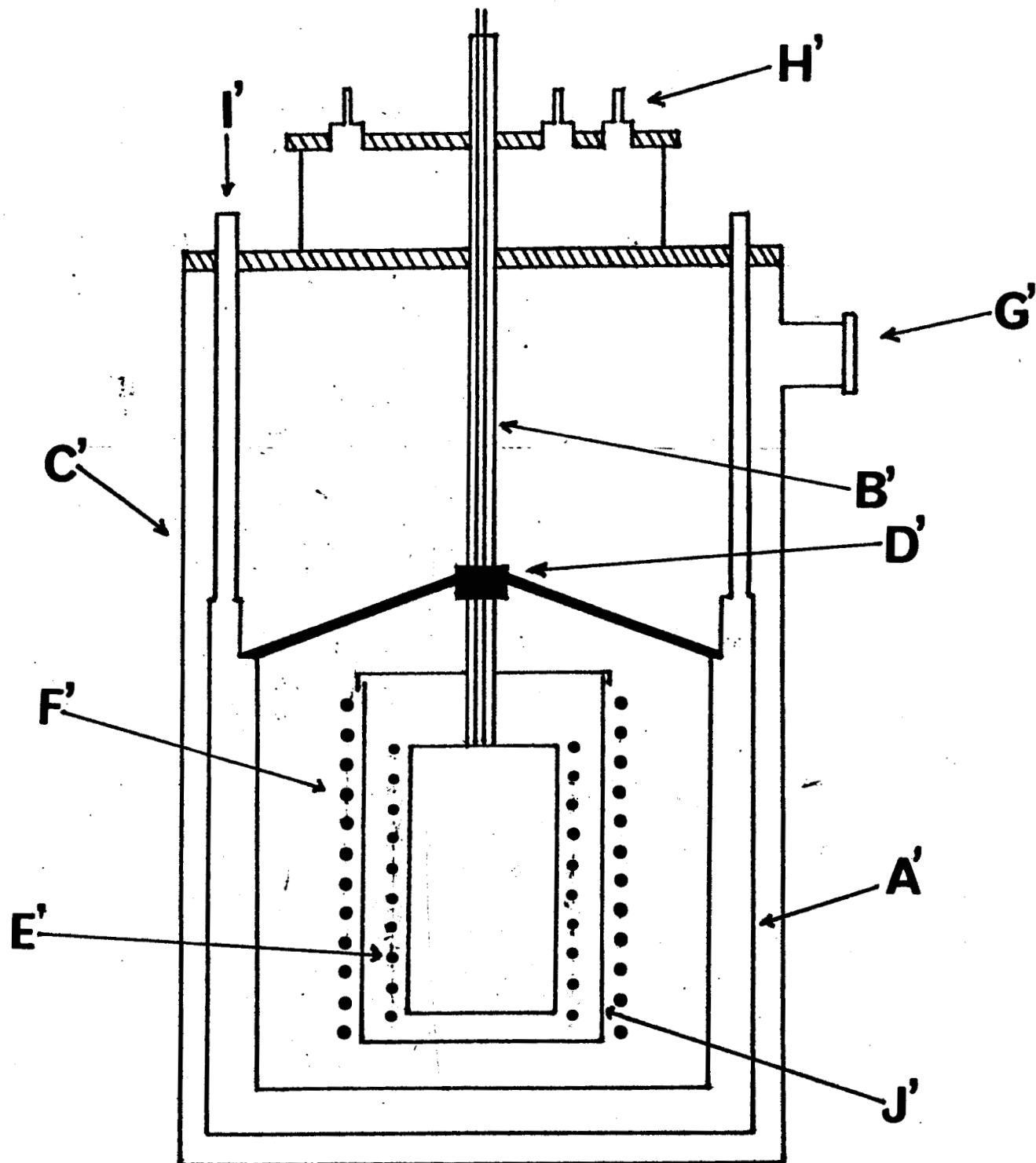


Figura 3. SISTEMA DE CONTROL DE TEMPERATURA (DIBUJO ESQUEMATICO).

A', criostato; B', tubo soporte; C', recipiente de acero; D', punto fino; E', calefactor de la celda; F', calefactor de la pantalla; G', conexión a la boma de vacío; H', salidas de cables de la resistencia de platino, termopares y calefactores; I', entrada de nitrógeno líquido al criostato.

vía el tubo soporte se evita mediante una masa de cobre (D') en contacto con éste y con las paredes del crióstato, de modo que el calor que entra desde el exterior por el tubo soporte es absorbido por el crióstato vía la masa de cobre ("punto frío")⁽¹²⁾.

Para minimizar las pérdidas de calor por radiación del recipiente experimental se utiliza un cilindro de cobre (J') ("pantalla de radiación")^(7c,6,8,10) que rodea a éste, y que consta del cuerpo y una tapa. Este cilindro posee un calefactor de resistencia de alambre similar a la del recipiente experimental (F'), conectado igualmente a un reóstato para regular el flujo de calor hacia él.

Las diferencias de temperatura entre el recipiente experimental y la pantalla de radiación se detectan mediante un termopar diferencial de cobre-constantán similar al que posee el recipiente experimental, cuyas juntas se unen una a la pantalla y otra al recipiente experimental. Se dispone además de otro termopar diferencial que está unido al "punto frío" y al recipiente experimental, que se utiliza para verificar que la temperatura del primero sea siempre ligeramente mayor que la de este último, lo que asegura que no existe conducción hacia el recipiente experimental desde el exterior, a través del tubo soporte y que el gas en los tubos capilares no se condense. Las fem generadas en estos termopares se miden con el mismo voltímetro usado para detectar gradientes en el recipiente experimental, utilizando para ello un switch selector de baja resistencia conectado al voltímetro.

La determinación de la densidad del gas bajo estudio requiere del conocimiento del volumen del recipiente experimental y la masa de gas contenida en él.

El volumen del recipiente experimental puede determinarse con bastante precisión por diferencia de pesadas, cuando está vacío y cuando se llena con agua libre de gases o con mercurio destilado^(7d), mientras que la temperatura se controla. El volumen se obtiene a partir de la masa obtenida y de la densidad, supuesta conocida, del agua o mercurio a la temperatura controlada.

Dada la dificultad de disponer de una balanza de suficiente capacidad (la masa del recipiente experimental es aproximadamente 2000g) y precisión para efectuar la determinación del volumen experimental en la forma mencionada, Tsumura et al desarrollaron un método en el que esencialmente se mide únicamente la masa de agua que se introduce al recipiente experimental⁽¹⁰⁾.

Para conocer el volumen real de la muestra a la presión y temperatura de trabajo, el volumen del recipiente experimental debe corregirse por estar a presión y temperatura diferentes de las de calibración, y debe tomarse en cuenta el volumen muerto que ocupa el gas (volumen de los tubos capilares y conexiones).

La masa de gas contenida en el recipiente experimental se determina mediante el gasómetro (Fig. 1), por expansio

nes sucesivas del gas dentro de éste, mientras se mantiene a temperatura controlada. Esta determinación es de hecho una medición p-v-T adicional^(7e).

El gasómetro consiste de 4 recipientes esféricos de vidrio (de 0.5, 1 y 2 dm³(2)) interconectados por válvulas de vidrio y Teflón. Sus volúmenes se calibran en forma similar al volumen del recipiente experimental. La temperatura se controla sumergiéndolos en un baño de agua.

El gasómetro está conectado al recipiente experimental, como ya se dijo, a través de uno de los tubos capilares, mediante una válvula de aguja con la que se controla la cantidad de gas expandida. La presión del gas en el gasómetro se mide con el mismo manómetro con el que se miden presiones bajas en el recipiente experimental, cambiando únicamente el diafragma capacitivo (Fig. 1) (MKS, Pressure Head mod. 145BH-1000) para obtener un intervalo de 0-0.13 MNm⁻² y una resolución de 1×10^{-4} MNm⁻².

El control de temperatura de los recipientes se logra mediante un circulador capaz de mantener el punto de control dentro de 0.02K.

La masa de gas involucrada en cada expansión hacia el gasómetro se determina mediante la ecuación de estado virial^(7e), calculando previamente, en caso necesario, el segundo coeficien

te virial; la masa total de gas siendo la suma de las masas in volucreadas en cada expansión.

Cabe hacer notar que el gasómetro puede utilizarse independientemente del resto del aparato, para medir segundos coeficientes viriales como función de la temperatura^(7f).

Actualmente el sistema está totalmente construido, y únicamente resta calibrar los volúmenes del recipiente experimental y del gasómetro.

OPERACION GENERAL DEL APARATO

La operación del aparato en general, que puede ser descrita en referencia a la Fig. 1, puede separarse en 4 etapas: La alimentación de gas, el control y medición de temperatura, la medición de presión y, la determinación de la densidad.

Para alimentar el gas al recipiente experimental se evacúan previamente éste y el compresor utilizando la bomba rotatoria y de difusión, y abriendo las válvulas correspondientes (V-6, V-7 y V-8). Posteriormente

se evacúa el recipiente que contiene al crióstato para aislarlo térmicamente del exterior (abriendo V-4). Entonces se alimenta nitrógeno líquido al crióstato y al tubo soporte para enfriar el recipiente experimental a la temperatura del nitrógeno (aproximadamente 77K). Una vez frío el recipiente experimental, se evacúa el nitrógeno en el tubo soporte (V-5), se alimenta el gas desde el cilindro que lo contiene hasta el compresor, y se comprime entonces hacia el recipiente experimental, hasta leer en el manómetro de medición la presión a la que se desea comenzar una corrida, dependiendo del gas y del intervalo de p y T que desee estudiarse.

Una vez logrado esto se comienza a calentar el recipiente experimental y la pantalla, siempre calentando más lentamente la pantalla, de modo que su temperatura sea siempre inferior a la del recipiente experimental. En la vecindad de la

temperatura de interés, se manipula el calentamiento hasta lo grar y mantener la temperatura de la pantalla en aproximadamente $0.5K$ abajo de la temperatura del recipiente experimental^(7c,9,10), para minimizar las pérdidas de calor por radiación en éste y uniformizar su temperatura.

Cuando la temperatura en el recipiente experimental es estable, y no existen gradientes a lo largo de ella (registrados con el termopar correspondiente), se mide la temperatura (resistencia de platino) y la presión. Los valores de la resistencia de platino se convierten en temperatura mediante las tablas de calibración. Cabe mencionar que gran parte de la estabilidad térmica del recipiente experimental depende, además de su inercia térmica grande (capacidad calórfica grande), de que se mantenga el "punto frío" a una temperatura sólo ligeramente menor que la del recipiente experimental mediante el control del nivel de nitrógeno en el crióstato y del adecuado control del calentamiento^(9,10).

En la forma descrita puede llevarse a cabo una corrida sobre una isócora y, para economizar muestra y tiempo, uno puede cambiar de isócora simplemente expandiendo en el gasómetro, previamente evacuado, una fracción del gas en el recipiente experimental; ya que con esto se ha cambiado la densidad del gas. Este procedimiento permite efectuar varias corridas sobre isócoras diferentes, hasta agotar el gas en el recipiente experimental. Una fracción del gas en el gasómetro, se expande sucesivamente en los volúmenes V_1 , V_2 , V_3 y V_4 , median

te las válvulas V-12, V-13, V-14 y V-15, mientras que la temperatura se mantiene constante. Así, en el gasómetro se miden 4 puntos (p,v) a la misma temperatura, lo que permite obtener el segundo coeficiente virial y la masa de la fracción del gas expandida desde el recipiente experimental. La determinación de la masa de gas involucrada en cada corrida (en el recipiente experimental) no representa problema cuando se conocen las masas de todas las fracciones expandidas hacia el gasómetro durante las corridas efectuadas, ya que la suma de todas ellas corresponde a la masa total del gas que había inicialmente en el recipiente experimental.

Si se requiere medir la presión de vapor del gas, el sistema se opera de manera muy similar a la que aquí se describe, excepto que no se utiliza el gasómetro.

La medición de presiones de vapor puede realizarse utilizando dos métodos esencialmente distintos: El método estático y el método ebuliométrico^(7f,13,14), aunque cuando se trata de un gas se usa generalmente el método estático a través de dos procedimientos alternativos que se usan comúnmente⁽¹¹⁾. En el primero se enfría gradualmente el recipiente experimental conteniendo al gas, y el punto de equilibrio se establece por la discontinuidad en la pendiente de una gráfica p-T. En el segundo se introducen cantidades de gas adicionales en el recipiente experimental a medida que la presión y temperatura disminuyen, y el punto de equilibrio se establece

ce por la disminución en la presión, ocasionada por la condensación de gas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA PRUEBA DEL SISTEMA

Para comprobar el funcionamiento del sistema y encontrar la mejor manera de operarlo, se midieron varios puntos sobre la curva de presión de vapor del freón-12 ($\text{C Cl}_2\text{F}_2$), mediante dos procedimientos que son variantes de los mencionados anteriormente.

En ambos procedimientos, primero se evacúa el sistema para extraer el aire presente, se enfría posteriormente el recipiente experimental por medio de nitrógeno líquido que se alimenta al crióstató. Este enfriamiento toma varias horas⁽¹¹⁾ debido al buen aislamiento proporcionado por el buen vacío en el sistema ($\sim 10^{-5}$ torr); sin embargo, se puede acelerar mediante la alimentación de aire a baja presión ($\sim 10^{-1}$ torr) como gas de intercambio térmico, el cual puede evacuarse una vez que el recipiente experimental ha sido enfriado, restableciendo con ello el aislamiento del exterior.

En el primer procedimiento, una vez frío el recipiente experimental se alimenta el gas desde el tanque que lo contiene, pasando por el compresor y secador de gas. Cuando llega al recipiente experimental, el gas se condensa si su densidad es suficiente, o bien únicamente disminuye su presión por estar a menor temperatura. Para comprobar que la disminución en la presión corresponde a la condensación, se alimenta una pequeña cantidad adicional de gas la cual no debería hacer cambiar la presión leída, al restablecerse el equilibrio.

Esto se repite varias veces hasta asegurar que en el

recipiente experimental existen las dos fases (líquido y vapor); entonces se controla la temperatura en la forma ya descrita, y se leen las variables (p,T) cuando se han estabilizado. Para medir un nuevo punto, se aumenta la temperatura de la muestra y se repite el proceso.

El segundo procedimiento es en esencia igual al primero, excepto que no se alimenta gas adicional al medir los puntos (p, T).

Este procedimiento permite hacer las mediciones con mayor rapidez, ya que no se alimentan cantidades adicionales de gas al recipiente experimental. Al ir aumentando la temperatura, si la densidad del gas es inferior a la crítica, a partir de algún punto las mediciones corresponderán a una isócora, lo que hace necesaria la adición o sustracción de gas para regresar a la curva de presión de vapor.

En la práctica, normalmente se logra una densidad inferior a la crítica por lo que, para volver a la curva de presión de vapor es necesario alimentar más gas al recipiente experimental.

Las mediciones de presión se realizaron con el manómetro de diafragma, cuya calibración se comprobó previamente por comparación con un manómetro de hélice de cuarzo (Texas Instruments) que tiene una resolución de $1 \times 10^{-4} \text{ MNm}^{-2}$. Las diferencias de lectura entre ambos manómetros -tomadas en cuenta las respectivas cartas de calibración- fueron reproducibles en

un intervalo de $0-3 \text{ MNm}^{-2}$ con variaciones menores que 1 parte en 1000, una vez que se dominó el funcionamiento.

Con estos procedimientos, se midieron 24 puntos (p, T) sobre la curva de saturación del freón-12, comprendidos en 6 series. Los intervalos cubiertos fueron los siguientes:

Presión: $449.4 - 4966.8 \text{ mmHg}^*$

Temperatura: $-43.22 - 25.69^\circ\text{C}^{**}$

Durante las mediciones se presentaron varios problemas. Principalmente, las impurezas en el gas ocasionaron que en algún momento los tubos capilares se taparan, con lo cual la presión leída en el manómetro no correspondía a la presión en el recipiente experimental. Este problema se hacía evidente cuando, al aumentar en varios grados la temperatura de la muestra, la presión en el manómetro permanecía inalterada, o bien su aumento era muy pequeño. En algunas ocasiones, un aumento de 20 grados en la temperatura no causaba cambio en la lectura del manómetro. Cuando esto sucedía, se tenía que suspender el experimento para destapar el tubo capilar introduciéndole un alambre, y para restablecer las condiciones originales se tenía que repetir todo el procedimiento; esto ocasionó que el tiempo invertido en la medición de una serie fuese de varios días.

Algunas veces la obstrucción del capilar era sólo parcial. Esto hacía que la caída de presión a lo largo del tubo capilar fuese considerable; de tal manera que, otra vez, la presión en el manómetro, si bien era estable, no correspondía a la del recipiente experimental.

* $1 \text{ mmHg} = 13.5951 \times 980.65 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$

** $(t/^\circ\text{C}) = (T/\text{K}) - 273.15$

Las dificultades para detectar la obstrucción parcial del capilar ocasionaron que la incertidumbre en las lecturas de presión se incrementara notablemente.

En la tabla I se presentan las presiones de vapor medidas ($P_{\text{obs}}/\text{mmHg}$) y sus correspondientes temperaturas ($t_{\text{obs}}/^{\circ}\text{C}$), para muestras de freón-12 de fabricación nacional (Quimicobásicos S.A.) y cuya pureza es desconocida aún para los fabricantes quienes declaran no poder garantizarla*. En la misma tabla se presentan las presiones calculadas ($P_{\text{calc}}/\text{mmHg}$) con una ecuación tipo Antoine^(15,19) ajustada a los datos experimentales por el método de mínimos cuadrados^(15,16), así como las diferencias porcentuales $\Delta P = 100 ((P_{\text{obs}} - P_{\text{calc}})/P_{\text{calc}})$. La ecuación de Antoine ajustada es:

$$\log (P_{\text{calc}}/\text{mmHg}) = 6.61 - \frac{748.4}{230.6 + (t/^{\circ}\text{C})}$$

El representar los datos experimentales mediante una ecuación de Antoine junto con una tabla de desviaciones, costumbre seguida en la literatura^(15,19), tiene por objetivo el facilitar la comparación de datos obtenidos de diversas fuentes, ya que sólo raramente se miden presiones de vapor a la misma temperatura, y por ello se requiere de algún método de interpolación. La ecuación de Antoine, además de tener bases teóricas (ecuación de Claussius-Clapeyron), tiene la ventaja de que contiene únicamente tres parámetros, a diferencia de otras ecuacio

* no se buscó la forma de purificar el gas y medir su pureza porque, de acuerdo al objetivo del trabajo, lo que interesaba era comprobar el funcionamiento del sistema utilizando una sustancia, que además de no ser costosa, perteneciera a la familia de sustancias para las que se diseñó el sistema.

TABLA I

Resultados experimentales (P_{obs}, t_{obs}) obtenidos para la presión de vapor del freon-12 ($C Cl_2 F_2$).

$(t/^{\circ}C)^{+}$	$(P_{obs}/mmHg)$	$(P_{calc}/mmHg)^{*}$	ΔP^{**}
-43.22	449.4	414.9	8.3
-39.70	491.6	491.5	0.0
-35.92	571.7	585.7	-2.4
-28.98	778.1	794.3	-2.0
-26.43	859.5	883.7	-2.7
-24.06	938.8	973.5	-3.6
-22.48	1058.3	1037.2	2.0
-22.47	1058.9	1037.6	2.1
-20.76	1077.6	1114.4	-3.3
-19.13	1219.3	1182.5	3.1
-16.71	1289.9	1296.7	-0.5
- 9.92	1675.3	1661.4	0.8
- 1.08	2211.9	2244.2	-1.4
4.15	2669.3	2652.7	0.6
7.07	2891.6	2902.9	-0.4
9.87	3110.2	3158.6	-1.5
11.12	3217.2	3277.8	-1.8
13.17	3380.3	3480.3	-2.9
15.59	3684.5	3730.7	-1.2
18.00	4072.5	3992.5	2.0
21.34	4468.5	4376.7	2.1
21.41	4487.5	4385.1	2.3
25.19	4871.4	4851.2	0.4
25.69	4966.8	4915.4	1.0

$^{+}$ Medida de acuerdo a IPTS-68.

* Presión calculada de: $\log (P_{calc}/mmHg) = 6.61 - \frac{748.4}{230.6 + (t/^{\circ}C)}$

** $\Delta P = 100((P_{obs} - P_{calc}) / P_{calc})$

nes propuestas^(20,21) para el mismo propósito. Además se podría, en vez de una tabla de desviaciones respecto a Antoine, ajustar una curva a estas desviaciones⁽¹⁹⁾, aunque esto no es todavía costumbre en la literatura.

! Las incertidumbres estimadas para las mediciones efectuadas son:

Temperatura: $\delta T = \pm 0.01^\circ\text{C}$

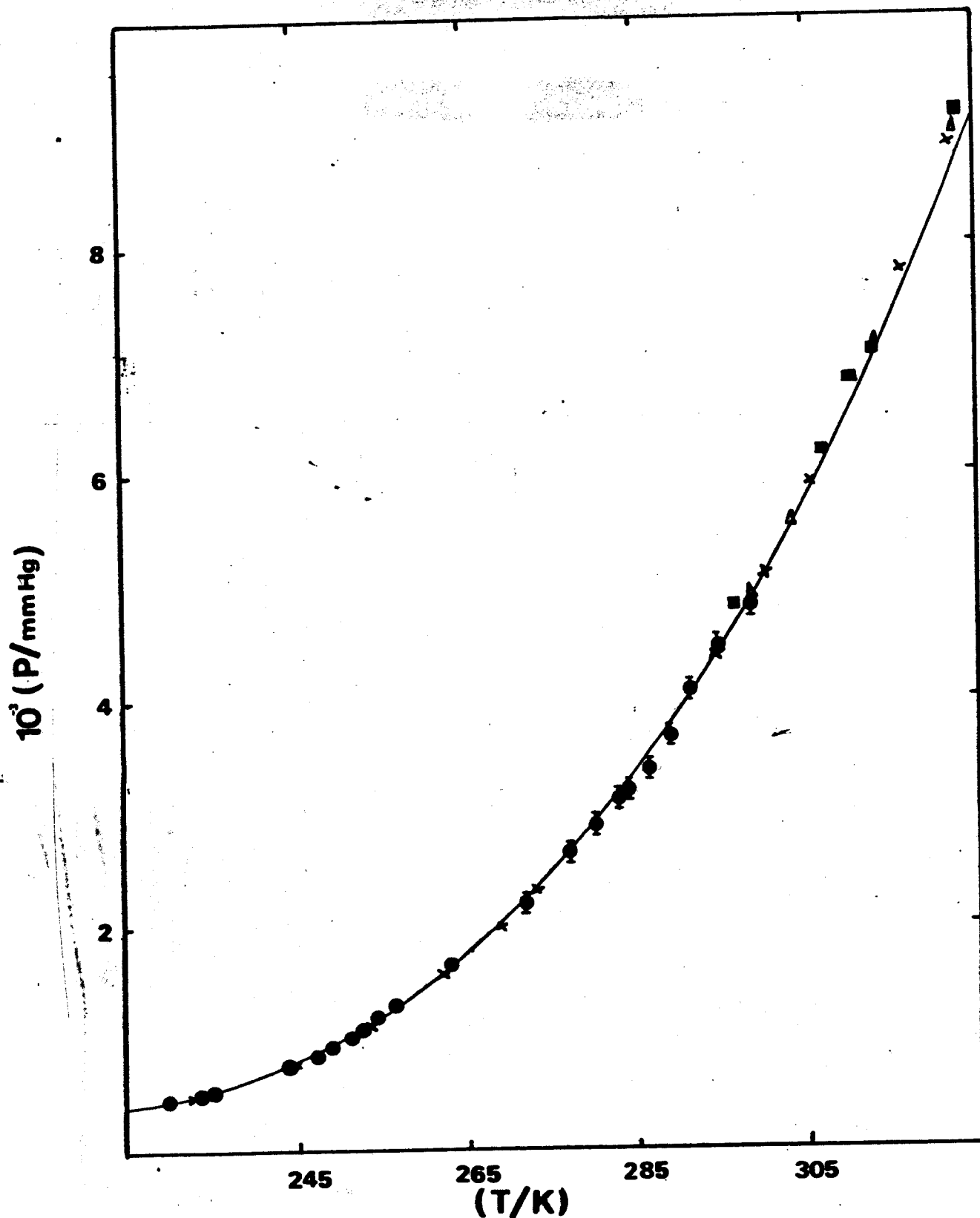
Presión: $\delta P = \pm 30 \text{ mmHg}$ ($P < 2000 \text{ mmHg}$)

$\delta P = \pm 70 \text{ mmHg}$ ($P > 2000 \text{ mmHg}$)

La incertidumbre en la temperatura corresponde a la del instrumento (puente termométrico), el cual es capaz de medir con mucha mayor precisión ($\sim 0.0001^\circ\text{C}$); sin embargo, la precisión lograda en la presión no justifica el medir la temperatura con presición mayor.

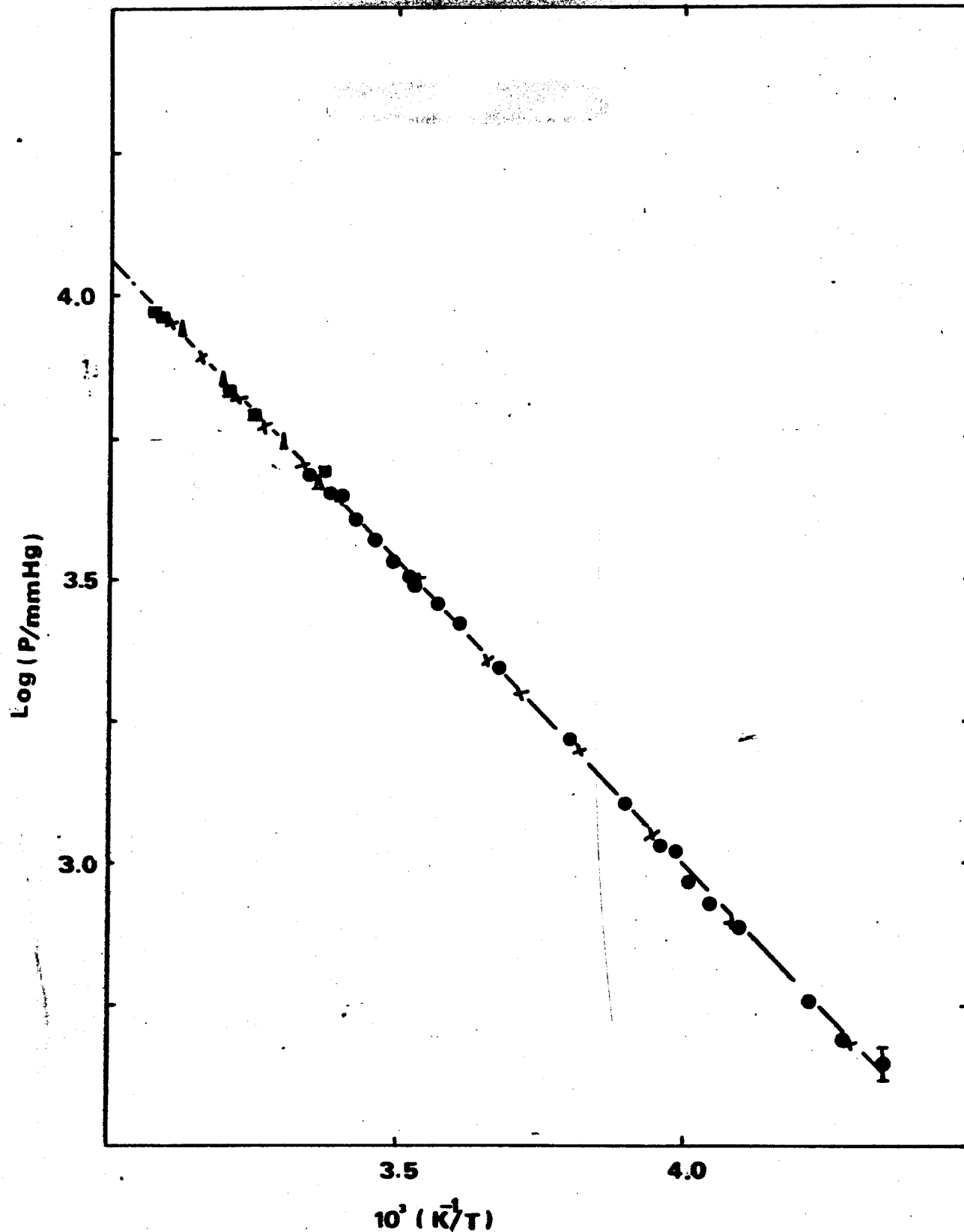
La incertidumbre en la presión se compone de la de lectura en el manómetro (1mmHg máx.), y de la incertidumbre estimada para los efectos que sobre la presión medida, producen las obstrucciones parciales en el capilar.

Para analizar la consistencia de los datos de la tabla I, estos se graficaron ($(P_{\text{obs}}/\text{mmHg})$ vs (T/K)) junto con los datos que corresponden a otros autores (gráfica I). Adicionalmente se ha trazado una gráfica logarítmica ($\log (P_{\text{obs}}/\text{mmHg})$ vs (K/T)), que de acuerdo a la ecuación de Claussius-Clapeyron debiera corresponder a una relación lineal, dentro de los límites impuestos por las aproximaciones involucradas en dicha ecuación (gráfica II).



Gráfica I.

Resultados experimentales obtenidos en este trabajo (10^{-3} (P/mmHg) vs (T/K)). ● , Este trabajo; ■ , Tsumura et al. (11); X , Perry (17); ▲ , Michels et al. (18). La curva continua corresponde a la ecuación de Antoine ajustada a los datos experimentales aquí obtenidos ($\log (P/\text{mmHg}) = 6.61 - 748.4/(230.6 + (t/^{\circ}\text{C}))$).



En ambas gráficas se muestran las barras de incertidumbre de las mediciones. En la gráfica I, a algunos puntos no se les dibujó la barra de incertidumbre porque ésta está contenida en el tamaño del punto.

En la gráfica II, la incertidumbre máxima corresponde al punto que tiene el valor más alto de $1/T$ (K^{-1}), y, la mínima, corresponde al que tiene el valor más bajo.

DISCUSION DE RESULTADOS

Para apreciar en mejor forma como se comparan los datos obtenidos en este trabajo con los datos de otros autores, se construyó la gráfica III. En esta gráfica P_{calc} se obtiene para cada t_{obs} , de una ecuación de Antoine ajustada a los datos de Perry⁽¹⁷⁾ y que es:

$$\log (P_{calc}/\text{mmHg}) = 6.94 - \frac{896.4}{250.5 + (t/^{\circ}\text{C})}$$

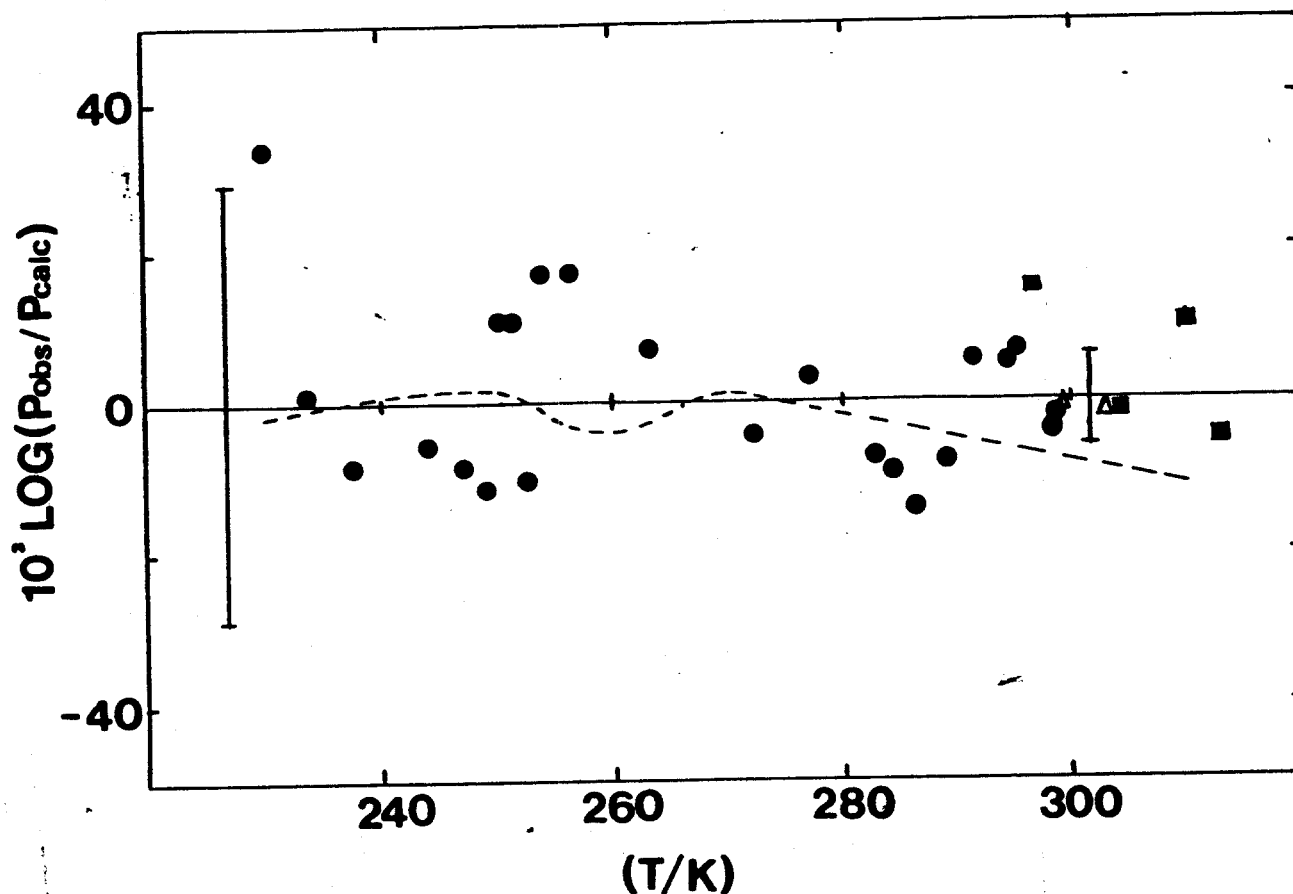
Las diferencias de los puntos con respecto a la línea base ($\log (P_{obs}/P_{calc}) = 0$) corresponden a las diferencias de los datos experimentales cuando se comparan con los datos de Perry, incluyendo las diferencias debidas a que ambos conjuntos de datos no siguen exactamente la ec. de Antoine.

De un análisis de la gráfica III se desprenden los siguientes comentarios:

1) Si bien la dispersión entre los datos experimentales es grande, salvo el primer punto todos los demás caen sobre la línea base, dentro del error experimental (la barra a la izquierda es el error experimental máximo y la barra a la derecha es el error mínimo).

Además, no se aprecian desviaciones sistemáticas por lo menos para la precisión lograda en los datos obtenidos, que nos hicieran pensar en un mal funcionamiento del sistema o en errores sistemáticos en las técnicas empleadas.

2) La forma de la dispersión sugiere que si se le ajusta un



Gráfica III.

Diferencias $\log(P_{\text{obs}}/P_{\text{calc}})$ vs (T/K) . P_{obs} es la presión experimental. P_{calc} es la presión calculada con la ecuación de Antoine: $\log(P_{\text{calc}}/\text{mmHg}) = 6.94 - 896.4/(250.5 + (t/^{\circ}\text{C}))$, que fue ajustada a los datos de Perry⁽¹⁷⁾. ●, este trabajo; ■, Tsumura et al.⁽¹¹⁾; ▲, Michels, et al.⁽¹⁸⁾. La curva de trazos corresponde a la diferencia entre la ecuación de Antoine ajustada a los datos aquí obtenidos y la ecuación de Antoine-Perry escrita arriba.

polinomio, es posible obtener una tabla de diferencias para corre
gir las presiones que predice la ecuación de Antoine ajustada a
los datos de Perry; este comportamiento es típico cuando se usa
la ecuación de Antoine como medio de interpolación⁽¹⁹⁾.

La ecuación de Antoine para los datos de Perry no es muy
diferente que la ecuación de Antoine ajustada a los datos obtenido
dos en este trabajo como lo muestran las diferencias entre la línea
base y la curva de trazos. Esto da una idea de la consistencia
interna de los datos obtenidos y con respecto a los datos de
Perry. Además se observa que las diferencias entre los datos de
Tsumura et al⁽¹¹⁾ y los de Michels et al⁽¹⁸⁾ son del mismo orden
que las diferencias de entre estos y los aquí reportados.

CONCLUSIONES

La discusión anterior nos lleva a concluir que, dentro del error experimental, los datos de presión de vapor medidos para el freón-12 ($\text{C Cl}_2\text{F}_2$) son consistentes entre sí, lo mismo que con datos de otras fuentes. Esto permite esperar que con el aparato construido, se pueden obtener resultados con precisión del orden del 3%, en los intervalos de operación para los que fue diseñado (90-300K en temperatura y 0-300 atm* en presión). Esta precisión es suficiente para fines prácticos tales como el cálculo de propiedades termodinámicas en el diseño de equipos industriales, que generalmente no requiere de mayor precisión.

En cuanto a la utilidad científica de los datos, se ve que la precisión debe aumentarse substancialmente. Ello podrá lograrse con algunas modificaciones al sistema, sugeridas por los resultados del presente trabajo.

De la discusión de los datos experimentales se deduce que la baja precisión lograda se debe casi totalmente a las mediciones de presión. Esto es consistente con el problema de la obstrucción parcial del tubo capilar, que daba a las medidas de presión una incertidumbre grande (70 mmHg, máx.).

Ya que la obstrucción del tubo capilar se debe aparentemente a la presencia de impurezas en el freón usado, la precisión en las medidas podría quizá aumentarse a 0.03%, que es aproximadamente la precisión del instrumental, si se emplearan muestras de gas puro. Esto sin embargo no puede ser garantizado.

* 1atm = 101,325 Nm⁻²

do, dado el pequeño diámetro de los tubos capilares (0.26 mm); por lo cual se piensa que deben cambiarse por otros de diámetro mayor, lo que además puede hacerse fácilmente.

Finalmente, con el aparato construido se alcanzaron dos objetivos:

- 1) optimizar el diseño previo (Tsumura et al^(10,11)) lográndose eliminar las fugas en el recipiente experimental y en el recipiente que contiene al crióstato, mejorando con esto último el control de la temperatura del sistema.
- 2) aumentar la precisión del instrumental para la medición de la presión y la temperatura del sistema. Esto trajo como consecuencia la detección de los efectos debidos a la impureza del gas de prueba y al pequeño diámetro de los tubos capilares. Efectos que no fueron detectados en el trabajo de Tsumura.

Una vez hecha la modificación al diámetro de los tubos capilares, podemos afirmar que podrá realizarse la segunda parte del proyecto; explícitamente, la calibración del aparato y la medición precisa de datos p-v-T.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ellington, R.T.; Eakin, B.E. Chem. Eng. Prog. 1963, 59, 80.
- 2.- Rowlinson, J.S. Liquids and Liquid Mixtures. 2a. Ed. Butterworth: London. 1969. Pag. 67-69.
- 3.- del Río, F.; Arzola, C. J. Phys. Chem. 1977, 80, 862.
- 4.- Angus, S. Comunicación privada.
- 5.- Véase por ejem: Prausnitz, J.M. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Prentice-Hall: New Jersey. 1969. Cap. 4.
- 6.- Zemansky, M.W. Heat and Thermodynamics. 5a. Ed. McGraw Hill: Tokio. 1968. Cap. 5.
- 7.- IUPAC. Experimental Thermodynamics Volume II. Editado por B. Le Neindre y B. Vodar. Butterworths: London 1975:
 - a) Pags. 364-369
 - b) Cap. 7
 - c) Pag. 332
 - d) Pags. 355-356
 - e) Cap. 6
 - f) Cap. 13
- 8.- Theeuwes, F.; Bearman, R.J. Trans. Kansas Ac. Sci. 1969, 72, 342.
- 9.- del Río, F.; Tsumura, R. Rev. Méx. Fís. 1974, 23, FA19.
- 10.- Chávez, M.; del Río, F.; Tsumura, R. Rev. Méx. Fís. En prensa.
- 11.- Chávez, M.; del Río, F.; Tsumura, R. Rev. Méx. Fís.