

# Pràctica 6. Equació de Clausius-Clapeyron i punt crític

Adrià Vilanova Martínez (T1B)

Tardor 2020

## 1 Objectiu de la pràctica

L'objectiu de la pràctica és determinar les coordenades del punt crític dins l'espai P-V-T a partir de la corba de pressió de vapor del SF<sub>6</sub> obtinguda experimentalment per un tercer.

Segons [1], el punt crític és "el punt final d'una corba d'equilibri entre fases". En aquest cas, s'obtindrà el punt crític de la corba pressió-temperatura on poden coexistir les fases vapor i líquida del SF<sub>6</sub> a partir de la corba que s'ha obtingut experimentalment.

Aquesta corba està descrita teòricament amb l'equació de Clausius-Clapeyron (una equació diferencial)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_l)}$$

que s'utilitzarà junt a la corba experimental per determinar la calor latent de vaporització del SF<sub>6</sub>.

## 2 Tractament de dades

$T \pm 0.1 (^{\circ}\text{C})$	$P \pm 0.5 (10^5 \text{ Pa})$	$V \pm 0.5 (\text{mL})$
19.1	19.5	50.0
22.3	21.5	50.0
25.2	22.5	50.0
27.5	24.0	50.0
30.1	25.5	50.0
32.0	27.0	50.0
35.1	29.0	50.0
38.3	30.5	50.0
40.1	32.5	50.0
42.6	34.0	50.0
45.1	36.5	50.0

**Taula 1:** Valors experimentals de la corba de coexistència vapor/líquid. El tercer ha observat que pel punt  $(T, P) = (48.1^{\circ}\text{C}, 38.5 \times 10^5 \text{ Pa})$  ja no s'observa el menisc i per tant ja no hi ha coexistència entre fases líquida i gasosa.

A partir de les dades anteriors es pot aproximar el punt crític com la mitjana de l'última dada on s'observava el menisc i la primera dada on ja no s'observava:

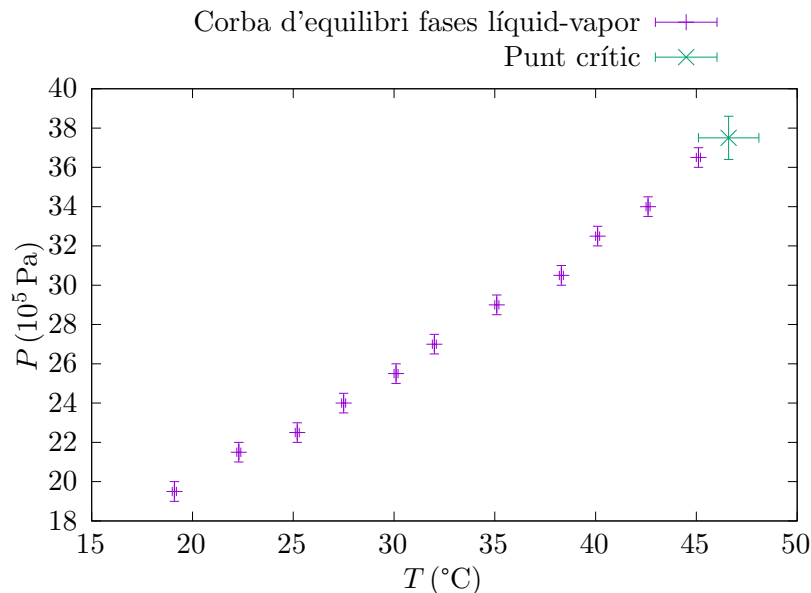
$$\left. \begin{array}{l} p = (T_0, P_0) = (45.1^\circ\text{C}, 36.5 \times 10^5 \text{ Pa}) \\ q = (T_1, P_1) = (48.1^\circ\text{C}, 38.5 \times 10^5 \text{ Pa}) \end{array} \right\} \Rightarrow c := \frac{p+q}{2} = (46.6^\circ\text{C}, 37.5 \times 10^5 \text{ Pa})$$

Per calcular la incertesa d'aquest valor pel punt crític s'ha de considerar tant la incertesa en la resolució de la mesura/aparell com la incertesa en el fet que el punt pot estar en un rectangle (producte cartesià d'interval) determinat pels punts  $p$  i  $q$  a l'espai T-P. Com aquestes dues fonts d'incerteses són independents, es pot utilitzar la 2-norma en comptes de la 1-norma:

$$\left. \begin{aligned} \delta T_{\text{críticaresolución}} &= \frac{\delta T_0 + \delta T_1}{2} = 0.1^\circ\text{C} \\ \delta T_{\text{críticainterval}} &= \frac{1}{2}|T_1 - T_0| = 1.5^\circ\text{C} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \delta T_{\text{crítica}} = \sqrt{\delta T_{\text{críticaresolución}}^2 + \delta T_{\text{críticainterval}}^2} = 1.5^\circ\text{C}$$
$$\left. \begin{aligned} \delta P_{\text{críticaresolución}} &= \frac{\delta P_0 + \delta P_1}{2} = 0.5 \times 10^5 \text{ Pa} \\ \delta P_{\text{críticainterval}} &= \frac{1}{2}|P_1 - P_0| = 10^5 \text{ Pa} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \delta P_{\text{crítica}} = \sqrt{\delta P_{\text{críticaresolución}}^2 + \delta P_{\text{críticainterval}}^2} = 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Així doncs, el punt crític calculat a partir de les dades experimentals és:

$$(P, T)_{\text{critiques}} = ((46.6 \pm 1.5)^\circ\text{C}, (37.5 \pm 1.1) \times 10^5 \text{ Pa})$$



**Figura 1:** Dades experimentals i punt crític.

Tal com es menciona al Guió de Pràctiques, si es fan les aproximacions que  $v_l \ll v_g$ , el gas és ideal i  $L$  no depèn de  $T$ , s'obté la següent relació a partir de l'equació de Clausius-Clapeyron:

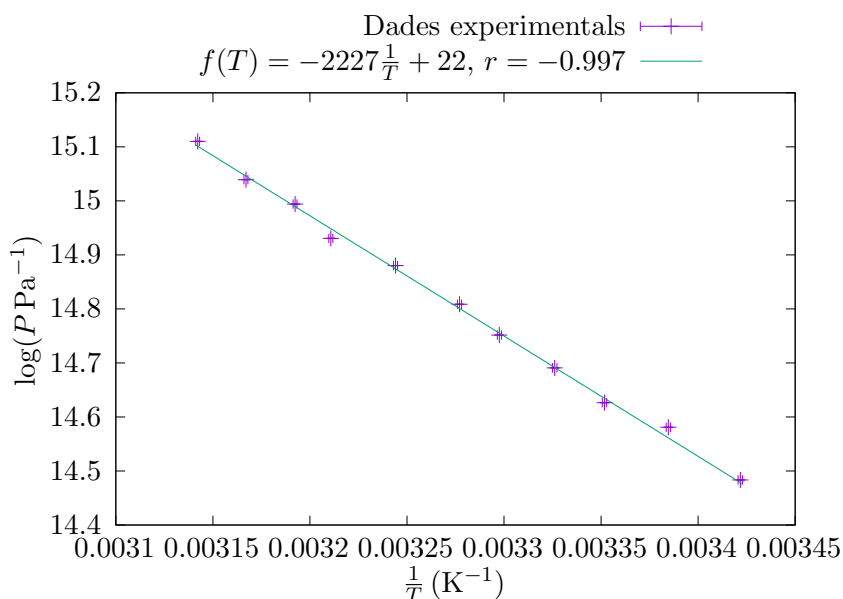
$$p = c \exp\left(\frac{-L}{RT}\right)$$

on  $c > 0$  és una constant.

Fent les manipulacions algebraiques corresponents s'arriba a la següent expressió:

$$\log(p) = \tilde{c} - \frac{L}{R}T^{-1}$$

d'on es pot fer una regressió lineal per trobar el valor de  $L$ .



**Figura 2:** Representació  $\frac{1}{T}$ - $\log(P)$  de les dades.

Finalment, obtenim:

$$-\frac{L}{R} = (-2227 \pm 77) \text{ K} \implies L = (2227 \pm 77) \text{ K} \cdot R = (185 \pm 6) \times 10^2 \text{ J mol}^{-1}$$

### 3 Conclusió

Segons [2] el punt crític del  $\text{SF}_6$  és  $(T, P)_c = (45.51^\circ\text{C}, 3750 \text{ Pa})$ , i es troba dins d'una vegada el marge d'error d'ambdòs la temperatura i la pressió calculades a partir de les dades experimentals, així que es pot afirmar que ambdues parelles de valors són compatibles.

En quant a la calor latent de vaporització, segons [3] aquest valor és de  $18\,432 \text{ J mol}^{-1}$ , i també cau dins d'una vegada el marge d'error de la calor latent calculada, així que també es pot afirmar que aquests dos valors són compatibles.

## Referències

- [1] *Critical point (thermodynamics)*. Des. de 2020. URL: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Critical\\_point\\_\(thermodynamics\)&oldid=995786879](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Critical_point_(thermodynamics)&oldid=995786879).
- [2] Sven Horstmann, Kai Fischer i Jürgen Gmehling. "Measurement and calculation of critical points for binary and ternary mixtures". A: *AIChE Journal* 48.10 (2002), pàg. 2350-2356. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690481024>. eprint: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690481024>. URL: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690481024>.
- [3] "Sulfur Hexafluoride". A: *Handbook of Compressed Gases*. Boston, MA: Springer US, 1990, pàg. 572-575. ISBN: 978-1-4613-0673-3. DOI: 10.1007/978-1-4613-0673-3\_53. URL: [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0673-3\\_53](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0673-3_53).