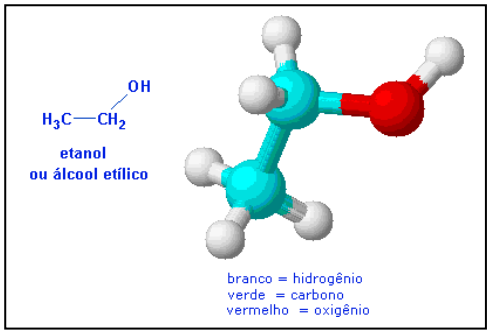
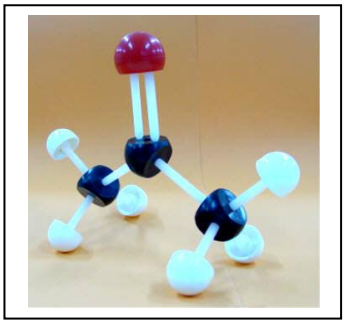
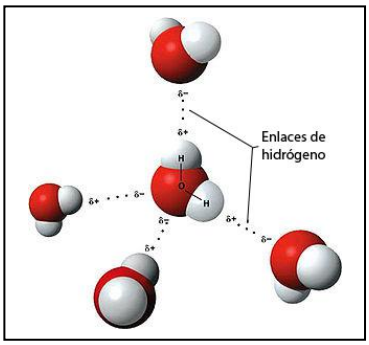
TALLER: "Presión de vapor y volatilidad de sistemas líquidos"







Instituto Superior Tecnológico Buceo
UTU – CETP

30 de Junio y 1° de Julio

Montevideo - Uruguay

Profesoras: Odalí Domínguez; Mariela Musetti; Karina Marquizo

Profesoras: Odalí Domínguez; Mariela Musetti; Karina Marquizo

FUNDAMENTACIÓN DEL TALLER

Seleccionamos esta temática ya que la misma permite un abordaje continuo dentro de la asignatura Química General, desde primer año hasta finalizar EMT en Química Básica e Industrial.

CONTENIDOS QUE SE ABORDARÁN

- Propiedades de los sistemas líquidos
- Fuerzas intermoleculares.
- Presión de vapor y su dependencia con la temperatura.
- Variación de la presión de vapor en sistemas formados por dos componentes volátiles en comparación con la de los solventes puros.
- Estudio comparativo de la volatilidad de líquidos y sus velocidades de evaporación.
- Calor molar de vaporización

PROPUESTA METODOLÓGICA:

PRIMER AÑO:

Primer acercamiento al tema

- estados de la materia y sus propiedades
- cambios de estado
- Equilibrio líquido - vapor

SEGUNDO AÑO:

se profundiza en relación a:

- Equilibrio de fases, en especial líquido-vapor.
- Fundamentos de la destilación
- Propiedades coligativas de las soluciones

TERCER AÑO.

Se consolida el estudio en relación a:

- Aspectos termodinámicos y cinéticos del equilibrio de fases.
- Cambios energéticos asociados a los procesos físicos.

ACTIVIDADES EXPERIMENTALES

ACTIVIDAD 1:

PARTE A) efecto del cambio de temperatura sobre la presión de vapor de dos líquidos volátiles

ETANOL ACETONA

PARTE B) efecto del cambio de temperatura sobre la presión de vapor de una mezcla de dos componentes volátiles

ACTIVIDAD 2:

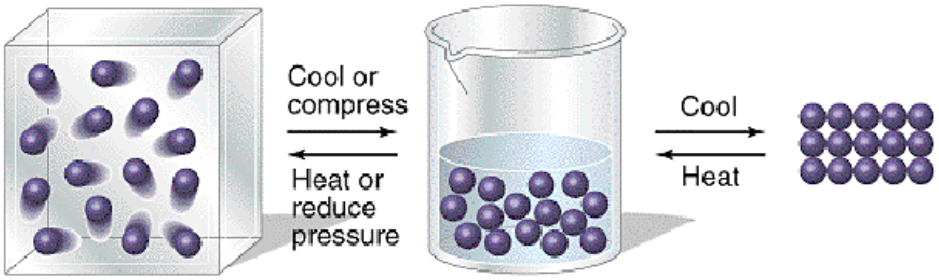
ESTUDIO COMPARATIVO DE LA VELOCIDAD DE EVAPORACIÓN DE TRES LÍQUIDOS

ETANOL ACETONA AGUA

Profesoras: Odalí Domínguez; Mariela Musetti; Karina Marquizo

FUNDAMENTO TEÓRICO

Comparación molecular entre sólidos ,líquidos y gases



GASES	LÍQUIDOS	SÓLIDOS
-Desorden total -Partículas tienen completa libertad de movimiento. -Partículas tienden a estar alejadas entre si - Forma y volumen indeterminado.	-Menor desorden -Partículas tienen movimiento relativo entre si -Partículas tienen mayor cohesión (juntas) - Forma determinada al recipiente que los contiene	-Orden -Partículas fijas en una posición determinada. -Partículas unidas entre si - Forma y volumen determinado

Propiedades de los líquidos

Viscosidad

La viscosidad es la resistencia de un líquido a fluir.
≈ Un líquido fluye cuando las moléculas resbalan unas sobre otras.
≈ La viscosidad será mayor cuando las fuerzas intermoleculares sean más fuertes.

Tensión superficial

La energía necesaria para aumentar el área superficial de un líquido.
≈ La superficie de un líquido se comporta como una membrana o barrera
≈ Esto se debe a las desiguales fuerzas de atracción entre las moléculas y la superficie

Fuerzas de *cohesión* que unen las moléculas unas a otras.
Fuerzas de *adhesión* que unen las moléculas a la superficie

La forma del menisco en la superficie de un líquido
» Si las fuerzas adhesivas son mayores que las fuerzas de cohesión, la superficie del líquido es atraída hacia el centro del contenedor. Por ello, el menisco toma forma de U

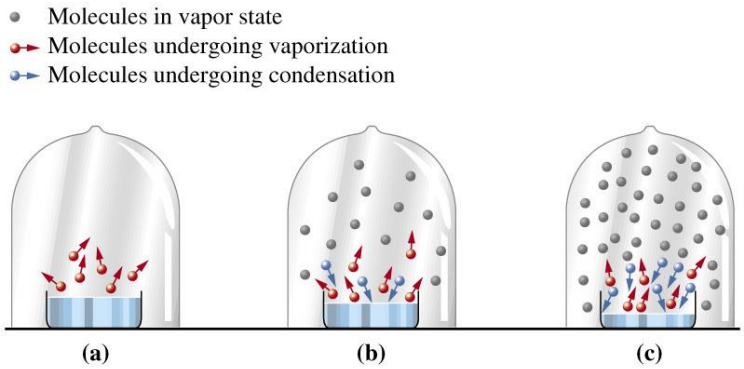
» Si las fuerzas de cohesión son mayores que las de adhesión, el menisco se curva hacia el exterior

Profesoras: Odalí Domínguez; Mariela Musetti; Karina Marquizo

Capilaridad:

Cuando un tubo de vidrio muy estrecho (capilar) se introduce en un líquido, el nivel del menisco sube y a este efecto se le conoce como capilaridad

Equilibrio líquido-vapor Presión de vapor



Teoría cinética

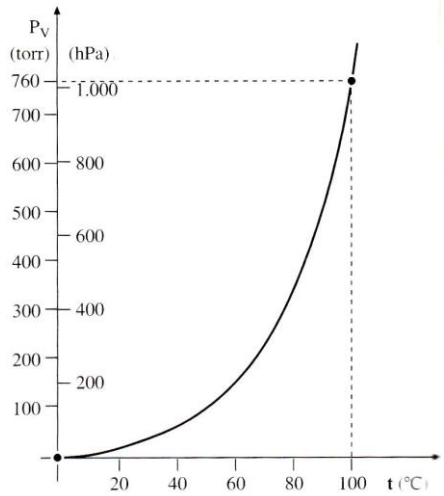
La presión de vapor de un líquido puede calcularse si se extiende a estos cuerpos la teoría cinética de los gases. Para ello debemos suponer que también en los líquidos las moléculas se hallan en constante movimiento, aunque los recorridos que pueden efectuar sin chocar entre sí, son menores en el caso de los gases.

Las moléculas que llegan la superficie con una **velocidad vertical superior** a un determinado valor pasarán al **estado de vapor** mientras que las moléculas de gas que chocan con la superficie del líquido a la velocidad adecuada, pasarán a esta última fase.

La presión a la que debe estar sometido el sistema para que el estado líquido y gaseoso coexistan en equilibrio dinámico, a una determinada temperatura recibe el nombre de presión de vapor.

Líquido $\rightleftharpoons$ Vapor

La presión ejercida por el vapor se mantiene constante una vez alcanzado el equilibrio dinámico,



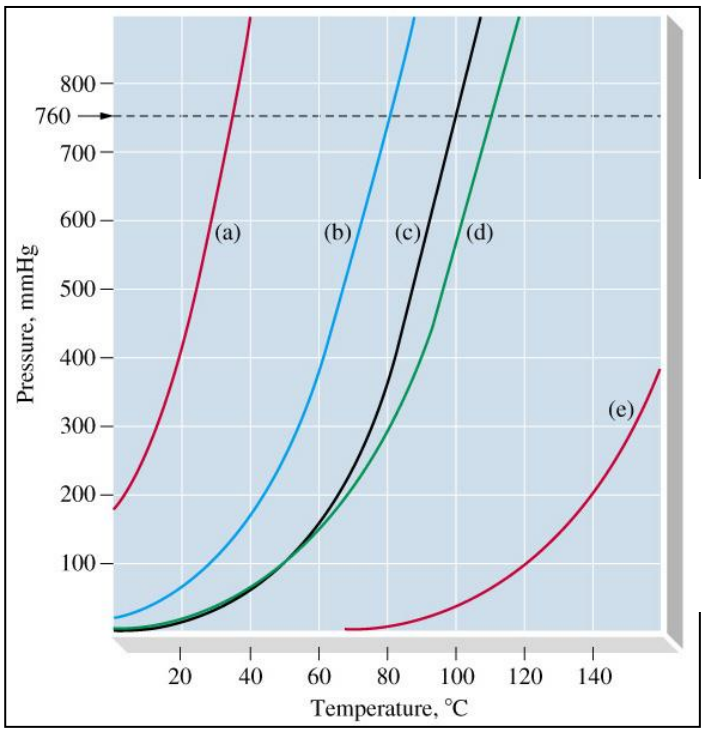
La presión de vapor de un líquido siempre aumenta al aumentar la temperatura.

A partir de esta figura, decimos que: para cada temperatura existe una presión determinada que permite la coexistencia de ambas fases. Si en tales condiciones la presión aumenta, todo el vapor pasa al estado líquido, y si la presión disminuye, se produce la transformación inversa

PRESIÓN DE VAPOR DE DIFERENTES LÍQUIDOS (mmHg)

Temperatura ºC	H_2O	C_2H_5OH	C_3H_6O	CCl_4	$CHCl_3$
10	9,21	23,6	115,6	56,0	100,5
30	31,82	78,8	282,7	143,0	246,0
50	92,51	222,2	612,6	317,1	526,0
70	233,7	542,5	------	622,3	1019
90	525,8	--------	--------	-------	-------
100	760,0	---------	--------	------	--------

EFECTO DE LA TEMPERATURA



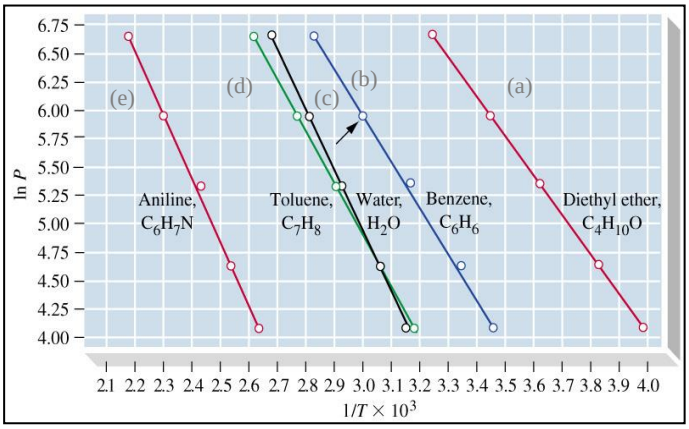
$$P = B \cdot e^{-\Delta H_{vap} / R.T}$$

P presión de vapor
B una constante que depende de la composición del sistema y de las fuerzas intermoleculares propias de cada uno
T temperatura absoluta
R la constante universal (8.31.10-3 kJ/molK)
ΔHvap calor molar de vaporización

c.) **DEPENDENCIA LINEAL : Aplicando logaritmo natural:**

$$\text{Ln } P = -A\left(\frac{1}{T}\right) + B$$

$$A = \frac{\Delta H_{vap}}{R}$$



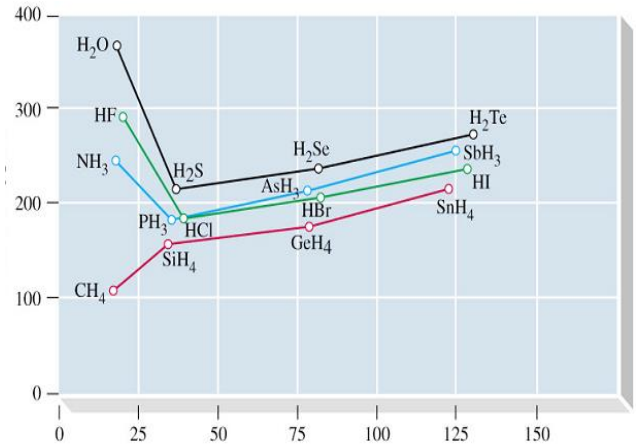
Ecuación de Clausius - Clapeyron

$$\text{Ln } P_2/P_1 = -\ \Delta H_{vap}/R\ (1/T_1 - 1/T_2)$$

<u>Punto de ebullición</u>

- Un líquido hierve a una temperatura a la que su presión de vapor igual a la presión sobre su superficie.
- Hay dos formas para conseguir que un líquido hierva:
  - · Aumentar la T
  - · Disminuir la presión
- Si Pext = 1 atm ⇒ Punto de ebullición normal

Peb normal (K)



Masa molar (UMA)

Para sustancias con aproximadamente igual masa molar, los puntos de ebullición son muy diferentes. Esto se debe a los tipos de interacciones moleculares en las sustancias y a sus calores de vaporización. A mayor fuerza intermolecular, mayor punto de ebullición.

Aspectos termodinámicos y cinéticos del comportamiento de líquidos volátiles.

Desde el enfoque termodinámico, el avance del proceso hasta que se alcance el equilibrio de fases líquido-vapor energéticamente más favorable, y a velocidad de evaporación de un líquido depende de varios factores:

- **Si se trabaja en un sistema cerrado o abierto.**
- **Del calor de vaporización.**
- **De la temperatura.**
- **De la naturaleza del líquido.**
- **De la ventilación.**
- **De la superficie de contacto.**

Cambios energéticos que acompañan a los cambios de fase

- *Sublimación* : ΔHsub > 0 (endotérmico).
- *Vaporización* : ΔHvap > 0 (endotérmico).
- *Fusión* : ΔHfus > 0 (endotérmico).
- *Condensación* : ΔHcon < 0 (exotérmico).
- *Solidificación* : ΔHfre < 0 (exotérmico).

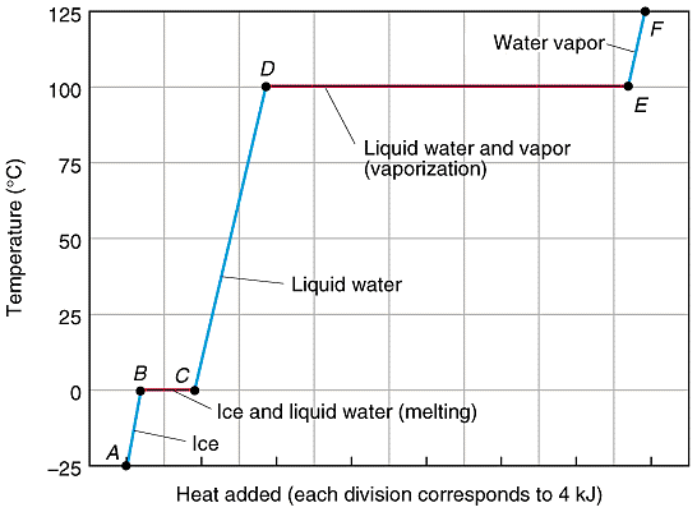
Ejemplo:

TABLE 13.1 Some Enthalpies of Vaporization at 298 K[a]

Liquid	ΔH_{vap}, kJ/mol
Diethyl ether, $(C_2H_5)_2O$	29.1
Methyl alcohol, CH_3OH	38.0
Ethyl alcohol, CH_3CH_2OH	42.6
Water, H_2O	44.0

[a] ΔH_{vap} values are somewhat temperature-dependent (see Exercise 96).

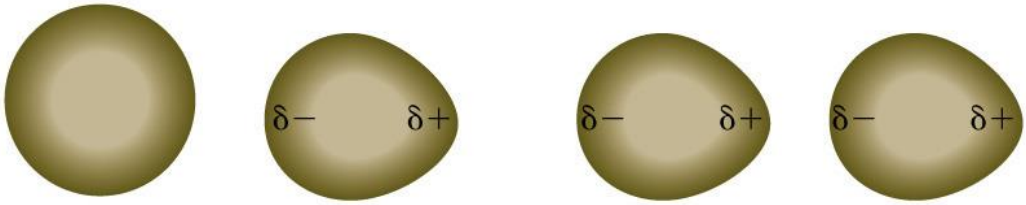
CURVA DE CALENTAMIENTO



Fuerzas Intermoleculares Fuerzas de Van der Waals

Fuerzas de London
- Fuerzas dipolo-dipolo
- Fuerzas por puentes de hidrógeno

- Dipolos instantáneos.
  - El movimiento de los electrones en el orbital producen polarización no permanente.
- Dipolos inducidos.
  - Los electrones se mueven produciendo un dipolo en la molécula debido a una fuerza exterior.



P

(a) (b) (c)

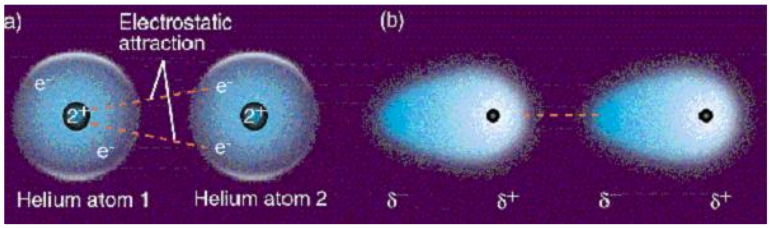
FUERZAS DE DISPERSION DE LONDON

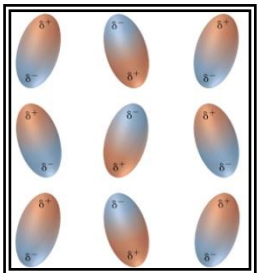
-Son las fuerzas intermoleculares más débiles que hay.

» Se producen por la atracción dipolo instantáneo-dipolo inducido.

- Se producen entre dos moléculas no-polares adyacentes que se afectan mutuamente. El núcleo de un átomo (en la molécula) atrae los electrones del átomo adyacente. Esta atracción causa que la nube de electrones se distorsione. En ese instante se forma una molécula polar, debido al dipolo instantáneo que se forma.

» Relacionado con la polarizabilidad en la molécula.

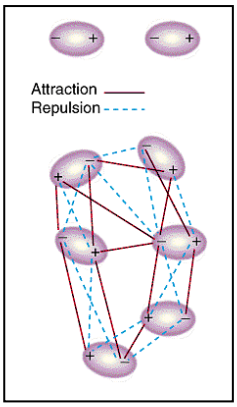




Fuerzas dipolo-dipolo

- Interacción entre un dipolo en una molécula y un dipolo en la molécula adyacente.
- Las fuerzas dipolo-dipolo existen entre moléculas polares neutras.
-Son fuerzas más débiles que las fuerzas ión-dipolo.

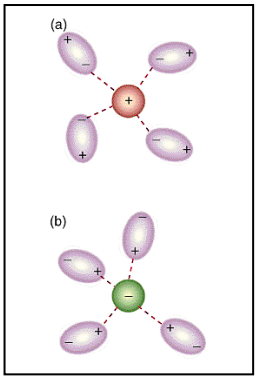
Interacciones dipolo-dipolo



Fuerzas ión-dipolo

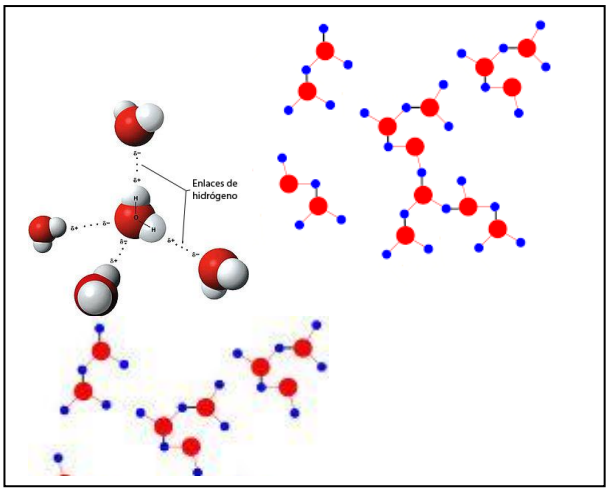
Interacción entre un ión (Na+ ó Cl-) y un dipolo (una molécula dipolar =agua)

- Son las más fuertes de las fuerzas intermoleculares



Enlaces de hidrógeno

- Es un caso especial de las fuerzas dipolo-dipolo.
- Son fuerzas intermoleculares muy fuertes. De los tres tipos de fuerzas de Van der Waals son las más fuertes.
- El enlace de hidrógeno requiere que el H este unido (enlazado) a un elemento electronegativo. Estas fuerzas de enlace de hidrógeno se hacen más importantes entre



PRIMERA ACTIVIDAD EXPERIMENTAL

Procesamiento de datos:

LEY DE RAOULT " La presión parcial de un solvente sobre una solución P_A está dada por la presión de vapor del solvente puro P^0_A multiplicada por su fracción molar X_A."

$$P_A = P^0_A \cdot X_A$$

En esta actividad por tratarse de dos componentes volátiles, se cumple la LEY DE DALTON:
"La presión de vapor de la solución resultará de la suma de cada una de las presiones parciales de cada componente".

$$P_{total} = P^0_{etanol} \cdot X_{etanol} + P^0_{acetona} \cdot X_{acetona}$$

1. Cálculo fracción molar de cada componente

- A partir de los datos de densidad especificados en la etiqueta y del volumen utilizado de cada componente se determina la masa del mismo.
- Se determina la fracción molar del componente en la mezcla.

2.- Determinación de la presión de vapor de cada componente puro a una determinada temperatura, a partir de la curva P vapor vs T correspondiente

3.- Aplicar la ecuación para determinar el valor teórico de la presión de vapor de la mezcla.

4.- Comparar este valor teórico con el valor experimental que surge de la curva, a la misma temperatura.

DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS.

X_{etanol} = 0,56 n etanol = 0,0172 moles

$X_{acetona}$ = 0,44 n acetona = 0,0136 moles

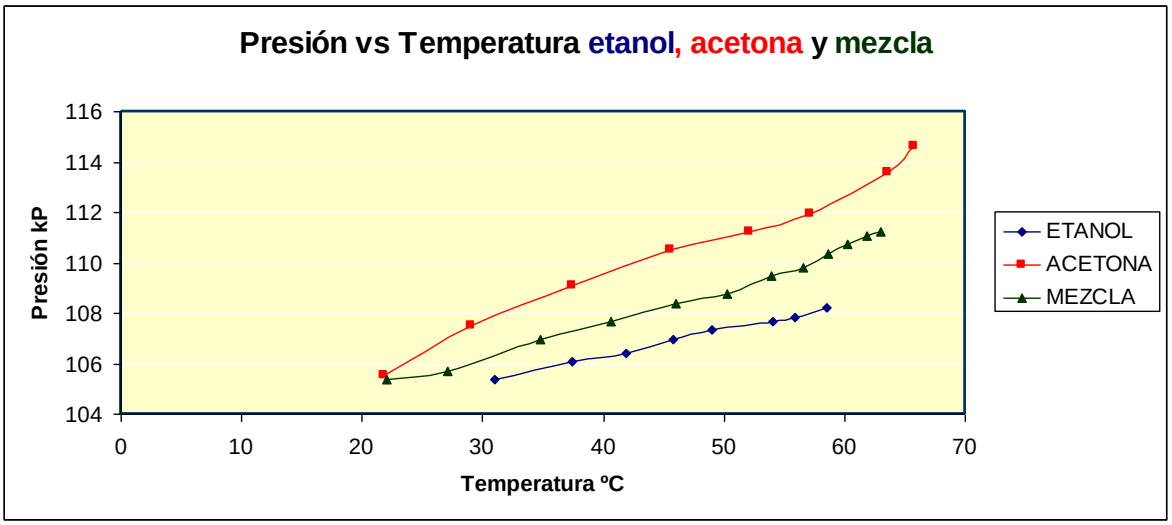
T = 46ºC

P^0etanol = 106,964 kPa
P^0aceetona = 110,536 kPa

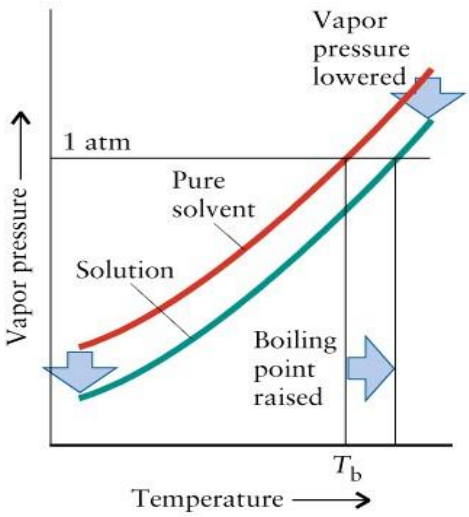
P vapor mezcla = 106,964 x 0,56 + 110,536 x 0,44

P_{mezcla} = 108,535 kPa
Valor teórico

P_{mezcla} = 108,393 kPa
Valor experimental (curva)



A partir de las curvas se puede concluir que la presión de vapor de una mezcla de dos componentes volátiles es menor a la del componente más volátil y mayor a la del menos volátil.



SEGUNDA ACTIVIDAD EXPERIMENTAL

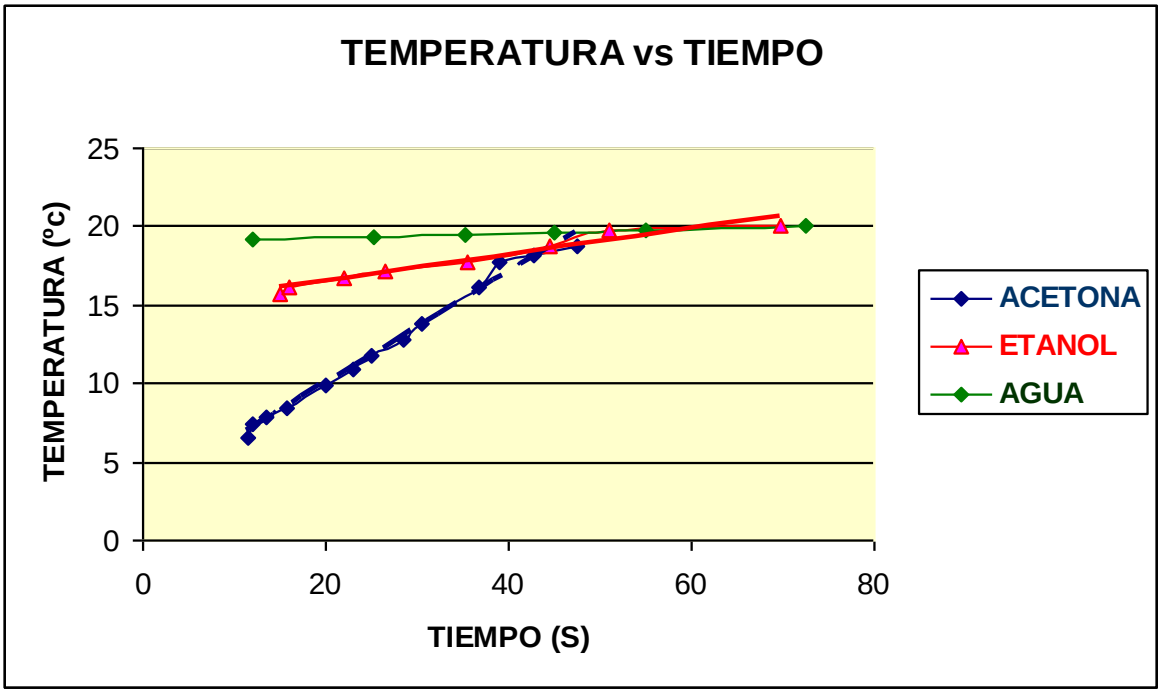
DATOS EXPERIMENTALES

$$P = \frac{\Delta T}{\Delta t}$$ velocidad de evaporación

líquido	Tmín	Tmáx	T mín	tmáx	P
acetona	6,5	18,7	11,5	47.4	0,34
etanol	15,7	20,1	15,0	69,7	0,08
agua	19,2	20	12	72	0,01

Profesoras: Odalí Domínguez; Mariela Musetti; Karina Marquizo

Para los tres líquidos;



Orden Velocidad $_{evaporación}$

$$V_{acetona} > V_{etanol} > V_{agua}$$

CONCLUSIONES

MAYOR VELOCIDAD DE EVAPORACIÓN:

EL LÍQUIDO QUE:

- **ES MÁS VOLÁTIL.**
- **PRESENTA MAYOR PRESIÓN DE VAPOR.**
- **PRESENTA MENOR ΔH DE VAPORIZACIÓN**
- **TIENE FUERZAS INTERMOLECULARES DE ENLACE MÁS DÉBILES**

ACETONA