

Determinación del calor de vaporización del agua

Determining the Enthalpy of Vaporization of Water

Luís Guillermo Ríos A¹.

Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

luis@utp.edu.co

Resumen— En el presente artículo se discute el cálculo directo del calor de vaporización del agua utilizando la Ecuación de Clausius-Clapeyron contra el cálculo del mismo a partir de la anterior combinada con la Ecuación de Antoine. Se observa el hecho de que en el primer caso no se obtiene un valor confiable para la entalpía de vaporización de la mencionada sustancia pura.

Palabras clave— Calor de Vaporización, Ecuación de Clausius-Clapeyron, Ecuación de Antoine, Presión de Vapor de un Líquido Puro.

Abstract— This paper deals with determining the enthalpy of vaporization of water using on the one hand the Clausius-Clapeyron equation, and on the other hand both the former one as well as the Antoine equation. It is highlighted the fact that in the first case no value of the enthalpy of vaporization of that pure substance which is reliable is obtained.

Key Word — Heat of Vaporization, Clausius-Clapeyron Equation, Antoine Equation, Vapor Pressure of a Pure Liquid.

I. INTRODUCCIÓN

En un artículo anterior, el autor ya había abordado el tema de la Ecuación de Antoine [1]: En los numerales 2 y 3 se describió la forma en la cual se podían obtener experimentalmente las tres (3) constantes involucradas en la mencionada ecuación, y en el numeral 5 se dio un ejemplo del cálculo del calor de vaporización del agua. Sin embargo, el énfasis de dicho artículo estaba dirigido hacia la obtención de las curvas de equilibrio vapor-líquido para mezclas binarias ideales que van a experimentar una operación física conocida como destilación. Posteriormente se obtuvieron tales curvas de equilibrio para sistemas binarios altamente no ideales tales como el sistema EtOH-H₂O [2] [3] [4]. Es hora entonces de regresar a la termodinámica de las sustancias puras tales como el agua, solvente universal, para comparar dos métodos de cálculo para el calor de vaporización, el primero que utiliza la Ecuación de Clausius-Clapeyron, contra el segundo que combina la anterior con la Ecuación de Antoine.

II. ECUACION DE CLAUSIUS-CLAPEYRON.

Esta ecuación representa las pendientes de las distintas curvas de saturación en el diagrama de cambios de fase de una sustancia pura, diagrama P-T. Para el caso de la curva de vaporización (ó curva de condensación ó curva de presión de vapor del líquido ó curva de equilibrio vapor(g)-líquido(f)) se tiene que:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{f-g} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(V_g - V_f)} \quad (1)$$

$$@ T \ll T_c H_2O: V_g \gg V_f \Rightarrow (V_g - V_f) \approx V_g \quad (2)$$

$$V_g = \frac{nRT}{P} \quad (3)$$

Reemplazando (2) y (3) en (1):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{f-g} = \frac{\Delta H_{vap}}{T V_g} = \frac{\Delta H_{vap} P}{nRT^2} \quad (4)$$

$$\left(\frac{dP}{P}\right) = d(\ln P) = \frac{\Delta \bar{H}_{vap} dT}{RT^2} = - \frac{\Delta \bar{H}_{vap} d\left(\frac{1}{T}\right)}{R} \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta \bar{H}_{vap} (T_2 - T_1)}{R T_1 T_2} \quad (6)$$

$$R = 1.9872 \frac{gcal}{gmol K}$$

A partir de (6):

$$\ln P_2 = - \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2}\right) + \ln P_1 + \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R T_1} \quad (7)$$

Agrupando los términos de la ecuación anterior se obtiene que:

$$\ln P^{vap} = \frac{A}{T} + B = \frac{A + BT}{T} \quad (8)$$

A partir de (8) se puede obtener una expresión linealizada del tipo [5]:

$$Y = b_0 + b_1 X$$

¹ Ingeniero Químico, M. Ing., MBA

La cual es:

$$T \ln P^{vap} = A + BT$$

Donde:

$$X = T$$

$$Y = T \ln P^{vap}$$

$$b_0 = A$$

$$b_1 = B$$

Como puede verse fácilmente se trata aquí de determinar los coeficientes b_0 y b_1 de una ecuación lineal, a partir de dos (2) conjuntos de valores conocidos de las variables Y, X. Utilizando el Algebra Matricial, la solución de este sistema es la siguiente:

$$[Y] = [X][B^*]$$

$$[B^*] = \frac{[Y]}{[X]}$$

donde:

$$[B^*] = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$$

$$[Y] = \begin{bmatrix} T_1 \ln P_1^{vap} \\ T_2 \ln P_2^{vap} \end{bmatrix}$$

$$[X] = \begin{bmatrix} 1 & T_1 \\ 1 & T_2 \end{bmatrix}$$

En lugar de trabajar con dos (2) puntos experimentales, se tomaron los dos (2) puntos extremos de temperatura (K) de la Ecuación de Antoine para el agua [6, p. 669] y los correspondientes valores de la presión de vapor del agua líquida (mmHg) que se encuentran en las Tablas de Vapor [7, p. 904]:

$$[Y] = \begin{bmatrix} 648.6778 \\ 3809.5190 \end{bmatrix}$$

$$[X] = \begin{bmatrix} 1 & 284 \\ 1 & 441 \end{bmatrix}$$

y se obtuvieron los siguientes resultados:

$$[B^*] = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -5069.0222 \\ 20.1327 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$$

con lo cual la ecuación (8) se convierte en:

$$\ln(P^{vap}, mmHg) = \frac{-5069.0222}{T(K)} + 20.1327 \quad (9)$$

ó bien en:

$$T(K) = \frac{-5069.0222}{\ln(P^{vap}, mmHg) - 20.1327} \quad (10)$$

En la Tabla 1 siguiente se verifica la capacidad de la ecuación de Clausius-Clapeyron obtenida, ecuación de fácil manejo computacional dado que solo involucra dos (2) constantes, para determinar la presión de vapor del agua @ distintas temperaturas:

T, K (°C)	P ^{vap} , mmHg (Tablas de Vapor)	$e^{\left(\frac{-5069.0222}{T} + 20.1327\right)}$ (mmHg)	% Error
284 (10.85)	9.8166	9.8162	≈ 0
362.5 (89.35)	514.0900	468.3381	8.9
373.15 (100)	760	698.0502	8.2
441 (167.85)	5644.0942	5643.8322	≈ 0
473.15 (200)	11654.4584	12324.5518	5.7

Tabla 1: Presión de Vapor del Agua @ Distintas Temperaturas a Partir de la Ecuación de Clausius-Clapeyron.

Los valores calculados (3ª columna) arrojan porcentajes de error bajos, por lo cual la ecuación obtenida es razonablemente confiable. De otro lado, al calcular el calor de vaporización del agua por medio de la ecuación obtenida encontramos que al comparar las ecuaciones (7) y (8) resulta que:

$$A = \frac{-\Delta \bar{H}_{vap}}{R}$$

$$\Delta \bar{H}_{vap} = -AR \quad (11)$$

ó bien que:

$$B = \ln P^{vap} + \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT}$$

$$\Delta \bar{H}_{vap} = \left(B - \ln P^{vap}\right)RT = \left(B - \frac{A}{T} - B\right)RT = -AR \quad (12)$$

A partir de las ecuaciones (11) y (12) se observa que el valor del calor de vaporización es el producto de dos (2) constantes a lo largo de todo el rango de temperaturas estudiado en la Tabla 1 anterior, lo cual permite concluir preliminarmente que no se puede emplear dicha Ecuación de Clausius-Clapeyron para determinar el calor de vaporización del agua. Con referencia a la Tabla 1, el calor de vaporización del agua es de 2343.0172 kJ/kg, el cual según las Tablas de Vapor corresponde a una temperatura de 339.43 K (66.28 °C).

III. ECUACION DE ANTOINE

Habiendo fallado la Ecuación de Clausius- Clapeyron para el cálculo del calor de vaporización, nos proponemos emplear la Ecuación de Antoine para calcular la presión de vapor del agua líquida y combinarla con la Ecuación de Clausius- Clapeyron para determinar el calor de vaporización [1].

La Ecuación de Antoine relaciona la presión de vapor del agua pura (mmHg) con la temperatura absoluta (K) mediante una función logarítmica del siguiente tenor.

$$\ln(P^{vap}, mmHg) = A - \frac{B}{T(K)+C} ; T \in (284K, 441K) \quad (13)$$

A, B, y C: Constantes para un compuesto bajo estudio.

Por procedimientos algebraicos completamente análogos a los seguidos en el numeral 2 anterior se plantea el siguiente desarrollo para obtener el valor de las constantes A, B, y C [5]:

$$\ln P^{vap} = A - \frac{B}{T+C} = \frac{A(T+C)-B}{T+C}$$

$$(T+C)\ln P^{vap} = A(T+C)-B$$

$$T\ln P^{vap} = (AC-B) + AT - C\ln P^{vap}$$

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2$$

$$X_1 = T$$

$$X_2 = \ln P^{vap}$$

$$Y = T\ln P^{vap}$$

$$b_1 = A$$

$$-b_2 = C$$

$$b_0 = AC - B$$

$$B = AC - b_0 = -b_1 b_2 - b_0 = -(b_0 + b_1 b_2)$$

$$[Y] = [X][B^*]$$

$$[B^*] = \frac{[Y]}{[X]}$$

$$[B^*] = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \end{bmatrix}$$

$$[Y] = \begin{bmatrix} T_1 \ln P_1^{vap} \\ T_2 \ln P_2^{vap} \\ T_3 \ln P_3^{vap} \end{bmatrix}$$

$$[X] = \begin{bmatrix} 1 & T_1 & \ln P_1^{vap} \\ 1 & T_2 & \ln P_2^{vap} \\ 1 & T_3 & \ln P_3^{vap} \end{bmatrix}$$

Como puede verse para resolver el sistema de ecuaciones planteado se requieren tres (3) puntos experimentales, los cuales se simulan nuevamente con datos tomados de las Tablas de Vapor:

$$[Y] = \begin{bmatrix} 648.6778 \\ 2262.8694 \\ 3809.5190 \end{bmatrix}$$

$$[X] = \begin{bmatrix} 1 & 284 & 2.2841 \\ 1 & 362.5 & 6.2424 \\ 1 & 441 & 8.6384 \end{bmatrix}$$

$$[B^*] = \begin{bmatrix} -4670.8386 \\ 18.3830 \\ 43.2324 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_0 \\ A \\ -C \end{bmatrix}$$

$$A = 18.3830$$

$$C = -43.2324$$

$$B = AC - b_0 = 3876.0974$$

con lo cual la ecuación (13) se convierte en:

$$\ln(P^{vap}, mmHg) = 18.3830 - \frac{3876.0974}{T(K) - 43.2324} \quad (14)$$

ó bien en:

$$T(K) = \frac{3876.0974}{18.3830 - \ln(P^{vap}, mmHg)} + 43.2324 \quad (15)$$

En la Tabla 2 siguiente se verifica la capacidad de la ecuación de Antoine obtenida, para determinar la presión de vapor del agua @ distintas temperaturas:

T, K (°C)	P ^{vap} , mmHg (Tablas de Vapor)	$e^{(18.3830 - \frac{3876.0974}{T - 43.2324})}$ (mmHg)	% Error
284 (10.85)	9.8166	9.8167	≈ 0
362.5 (89.35)	514.0900	514.0954	≈ 0
373.15 (100)	760	760.7591	0.10
441 (167.85)	5644.0942	5644.1322	≈ 0
473.15 (200)	11654.4584	11697.0541	0.37

Tabla 2: Presión de Vapor del Agua @ Distintas Temperaturas a Partir de la Ecuación de Antoine.

Los valores calculados (3ª columna) arrojan porcentajes de error muy bajos, por lo cual la ecuación obtenida es bastante confiable. De otro lado, al calcular el calor de vaporización del agua por medio de la ecuación obtenida encontramos que al trabajar con las ecuaciones (4) y (13) resulta que [8]:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{f-g} = \frac{\Delta H_{vap}}{T V_g} = \frac{\Delta H_{vap} P}{nRT^2} \quad (4)$$

$$\ln P^{vap} = A - \frac{B}{T+C} \quad (13)$$

$$T = \frac{B}{A - \ln P} - C$$

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

$$\frac{dP}{dT} = e^{\left(A - \frac{B}{T+C}\right)} (-B) \frac{d\left(\frac{1}{T+C}\right)}{dT}$$

$$\frac{d\left(\frac{1}{T+C}\right)}{dT} = \frac{-1}{(T+C)^2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{PB}{(T+C)^2} \quad (16)$$

Comparando (4) con (16) encontramos que:

$$\frac{PB}{(T+C)^2} = \frac{\Delta H_{vap} P}{nRT^2}$$

$$\overline{\Delta H_{vap}} = \frac{BRT^2}{(T+C)^2} \quad (17)$$

A partir de la ecuación anterior, utilizando los siguientes valores para las constantes:

$$B = 38760974$$

$$C = -43.2324$$

$$R = 0.4622 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

se obtuvieron los siguientes valores para el calor de vaporización del agua @ distintas temperaturas (ver Tabla 3, tercera columna):

T, K (°C)	$\Delta H_v \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$ (Tablas de Vapor)	$\Delta H_v \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right)$	% Error
284 (10.85)	2475.7	2492.7	0.69
362.5 (89.35)	2284.9	2309.6	1.08
373.15 (100)	2257.0	2291.8	1.54
441 (167.85)	2056.7	2202.1	7.07
473.15 (200)	1940.7	2170.0	11.81

Tabla 3: Calor de Vaporización del Agua @ Distintas Temperaturas a Partir de la Ecuación de Antoine.

IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Sea lo primero señalar que tanto la Ecuación de Clausius-Clapeyron como la Ecuación de Antoine, se aplican para estudiar el comportamiento de cualquier líquido puro. La diferencia entre las anteriores está en el hecho de que para obtener el valor de las constantes involucradas, en el primer caso se necesitan dos (2) valores experimentales, mientras que en el segundo caso se necesitan tres (3) valores experimentales. Tal como se discutió en el numeral 2, la Ecuación de Clausius-Clapeyron no es confiable para determinar el calor de vaporización de una sustancia pura (éste es el principal aporte del presente artículo); en cambio la combinación de esta ecuación con la de Antoine, sí produce resultados muy buenos para este cálculo, como se desprende de la Tabla 3.

REFERENCIAS

- [1] RIOS A., Luis Guillermo. "La Ecuación de Antoine". En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, No. 11, II Semestre 1999, pp. 87-94.
- [2] RIOS A., Luis Guillermo. "Modelos Termodinámicos para el Equilibrio Vapor-Líquido @ Bajas Presiones". En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, No. 13, II Semestre 2000, pp. 93-100.
- [3] RIOS A., Luis Guillermo. "Modelos Termodinámicos para el Equilibrio Vapor-Líquido @ Bajas Presiones: Fase Líquida". En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, No. 16, Septiembre de 2001, pp. 119-124.
- [4] RIOS A., Luis Guillermo. "Modelos Termodinámicos para el Equilibrio Vapor-Líquido @ Bajas Presiones: Fase Líquida, Modelo de Wilson". En: Scientia et Technica, Pereira: Universidad Tecnológica, No. 24, Mayo de 2004, pp. 251-256.
- [5] TAFLIN, Daniel C. "A simpler way to calculate vapor pressure". New York, Chemical Engineering, May 1996, p. 8.
- [6] HIMMELBLAU, David M. "Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering" 6th Edition. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1996.
- [7] CENGEL, Yunus A., and BOLES, Michael. "Thermodynamics: An Engineering Approach" Fourth Edition. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2002.
- [8] OLIVARES FUENTES, Armando, et al. "Determinación de presiones de vapor de sustancias puras por ebullición". México, Revista Tecnología, Ciencia, y Educación (IMI), Vol 1, # 1, 1986, pp. 3-14.