GUÍA EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE UNA MUESTRA COMERCIAL DE GAS LP AL INTERIOR DE UN ENCENDEDOR COMERCIAL

Objetivo general

Determinar experimentalmente las propiedades termodinámicas de una muestra de gas licuado contenido en un encendedor comercial, considerando que esta se comporta idealmente, a temperatura y presión constantes.

Objetivos particulares

Determinar experimentalmente la masa de gas recolectada en la probeta invertida inundada con agua como función del volumen, a temperatura y presión constantes.

Construir la gráfica de la masa vs volumen de la mezcla gaseosa recolectada y determinar su densidad.

Calcular otras propiedades de la mezcla gaseosa de comportamiento ideal como son: masa molar aparente, fracción mol, fracción masa, presiones parciales y volúmenes parciales de cada componente en la mezcla.

Resumen

Se determinaron experimentalmente las propiedades termodinámicas de una muestra de gas licuado (LP) contenido en un encendedor comercial, como su densidad, a través del método de los cuadrados mínimos y a partir de ella, se calcularon otras propiedades, como la masa molar aparente, la composición de la mezcla (en fracción mol y fracción masa), las presiones parciales, así como los volúmenes parciales de cada componente, considerando que la mezcla gaseosa posee dos de ellos (n-butano y n-propano) y que esta se comporta idealmente, a temperatura ambiente y presión atmosférica constantes.

Problema

Manteniendo constantes la temperatura y la presión total, obtener las siguientes propiedades termodinámicas de una mezcla de gas LP que se comporta idealmente dentro de un encendedor de bolsillo comercial:

- A) La densidad de la mezcla en las condiciones del experimento. la masa molar del gas contenido en un encendedor.
- B) La masa molar del gas contenido en un encendedor.
- C) La composición de la mezcla en fracción mol y en fracción masa, considerando que contiene n-butano (componente 1) y n-propano (componente 2).
- D) Las presiones parciales de cada componente en la mezcla gaseosa.
- E) Los volúmenes parciales de cada componente en cada experimento.

Introducción

Los gases son fluidos no condensados, los cuales corresponden con el estado de agregación de la materia más simple, cuyo comportamiento puede describirse a través de una ecuación de estado, a través de la relación cuantitativa entre las propiedades como son el volumen

(V), la temperatura (T), la presión (P), así como la cantidad de sustancia (n). Esta expresión general puede escribirse como: V = V(T,P,n), la cual se puede construir a través de las leyes empíricas de los gases [1-3]:

Ley de Boyle-Mariotte: PV = K a T,n = ctes (1) Ley de Charles: V/T = K a P,n = ctes (2) Ley de Gay Lussac: P/T = K a V,n = ctes (3) Ley de Avogadro: $V/n = V_m$ a P,n = ctes (4)

A partir de las ecuaciones de estado anteriores, se pueden resumir en una sola expresión, la cual es la más simple y que permite describir la relación entre dichas propiedades, así como el comportamiento de un gas en determinadas condiciones, es decir [1-3]:

$$\frac{PV}{nT} = R$$
 o bien: $PV = nRT$ (5)

La ecuación (5) se le conoce como el modelo ideal de los gases, en donde V es el volumen, n es la cantidad de sustancia, P y T corresponden respectivamente con la presión y temperatura absolutas del sistema, mientras que R se le denomina como "Constante Universal de los gases" cuyo valor típico es de $0.082 \text{ L}\cdot\text{atm·mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [4,5]. No obstante, esta constante se puede expresar también en términos de otras unidades que resulten más convenientes, y en este caso, para fines de este trabajo, se utilizará el valor de $62320 \text{ mm Hg·mL·mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [3].

Esta ecuación de estado se aplica en aquellas condiciones de temperaturas suficientemente altas $(T \to \infty)$ y presiones suficientemente bajas $(P \to 0)$ en donde las distancias entre las moléculas del gas se encuentren distantes $(V \to \infty)$ y que aseguren que estas no van a interactuar, independientemente de la naturaleza química del mismo. Cualquier gas real en estas condiciones, se comportará de acuerdo como lo describe la ecuación de estado (5) y se dice que se trata de un gas ideal.

Asimismo, a partir de la ecuación (5), se pueden expresar otras propiedades del gas, como son la masa molar y la densidad [1-3]:

PV = nRT pero $n = \frac{m}{M}$, al sustiuir en la ecuación (5) y despejando la masa molar M:

$$M = \frac{mRT}{PV}$$
 (6)

A partir de la ecuación (6), sustituyendo $\rho = \frac{m}{V}$ y despejando la densidad ρ , se observa que:

$$\rho = \frac{MP}{RT} \qquad (7)$$

Usualmente los gases suelen presentarse como mezclas, y por este motivo, existen dos leyes básicas que se aplican para mezclas de gases que se comportan idealmente [1-3]:

Ley de Dalton:
$$P_{total} = \sum_{i} P_{i}$$
 a $T, V = \text{ctes}$ (8)

Donde P_i es la presión parcial individual que ejerce cada componente en la mezcla gaseosa y P_{total} corresponde con la presión absoluta que ejerce la mezcla gaseosa dentro del volumen del sistema fijo, a temperatura constante.

La presión parcial P_i , así como la presión total P_{total} , también se les puede expresar en términos del modelo ideal de los gases, respectivamente, es decir:

$$P_{i} = \frac{n_{i}RT}{V} \qquad (9) \qquad \qquad P_{total} = \frac{n_{total}RT}{V} \qquad (10)$$

Donde n_i es la cantidad de sustancia de cada componente en la mezcla gaseosa y n_{total} corresponde con la cantidad de sustancia total de toda la mezcla gaseosa.

Ley de Amagat:
$$V_{total} = \sum_{i} V_{i}$$
 a $T, P = \text{ctes}$ (11)

Donde V_i es el volumen parcial individual que ocupa cada componente en la mezcla gaseosa y V_{total} corresponde con el volumen que ocupa la mezcla gaseosa a temperatura y presión constantes.

El volumen parcial V_i , así como el volumen total V_{total} , también se les puede expresar en términos del modelo ideal de los gases, respectivamente [1-3]:

$$V_{i} = \frac{n_{i}RT}{P} \qquad (12) \qquad V_{total} = \frac{n_{total}RT}{P} \qquad (13)$$

Al dividir las ecuaciones (9) entre la (10), así como la (12) sobre la (13), se define la fracción molar y_i de un gas ideal para el componente i, en términos de la presión parcial P_i y la presión total P_{total} , o bien del volumen parcial V_i y del volumen total V_{total} , es decir [1-3]:

$$y_{i} = \frac{n_{i}}{n_{total}} = \frac{P_{i}}{P_{total}} = \frac{V_{i}}{V_{total}}$$
 (14)
$$n_{total} = \sum_{i} n_{i}$$
 (15)
$$\sum_{i} y_{i} = 1$$
 (16)

Donde también:

La densidad de la mezcla gaseosa (ρ_{mez}) de comportamiento ideal, se puede expresar en términos de la masa del gas y de su volumen que ocupa, de acuerdo con la siguiente ecuación [1-3]:

$$\rho_{mez} = \frac{m}{V} \qquad (17) \text{ o bien:} \qquad m = \rho_{mez}V \qquad (18)$$

Si se realizan diferentes experimentos (en este caso N = 5), en donde sea posible medir la masa de gas del sistema como función del volumen que esta ocupa, a temperatura y presión constantes, se puede construir una gráfica de m (g) (que corresponde con las ordenadas y_j) vs V (mL) (que corresponde con las abscisas x_j). Al aplicar el método de los cuadrados mínimos para realizar la regresión lineal, se puede determinar la pendiente (m_{pend}), que corresponde directamente con la densidad de la mezcla gaseosa ($p_{mez} = m_{pend}$), en unidades de (g·mL⁻¹). Entonces, la ecuación para calcular la pendiente m_{pend} , es [6]:

$$m_{pend} = \sqrt{\frac{N\left(\sum_{j} x_{j} y_{j}\right) - \left(\sum_{j} x_{j}\right) \left(\sum_{j} y_{j}\right)}{N\left(\sum_{j} x_{j}^{2}\right) - \left(\sum_{j} x_{j}\right)^{2}}} \quad (19)$$

A partir de la ecuación (7) y en términos de la densidad de la mezcla (ρ_{mez}) y de la presión total (P_{total}), se despeja la masa molar aparente de la mezcla gaseosa (M_{mez}) en unidades de (g·mol⁻¹), es decir [1-3]:

$$M_{mez} = \frac{\rho_{mez}RT}{P_{total}} \tag{20}$$

En donde P_{total} se expresa en (mm Hg), T es la temperatura absoluta en (K), ρ_{mez} la densidad de la mezcla en (g·mL-1) y la Constante Universal de los gases $R = 62320 \text{ mm Hg·mL·mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [3].

Por otra parte, se puede determinar la composición de la mezcla gaseosa, empleando la masa molar aparente de la misma (M_{mez}), usando la siguiente ecuación [1-3]:

$$M_{mez} = \sum_{j} y_{j} M_{j}$$
 (21)

Al desarrollar las ecuaciones (16) y (21) para dos componentes 1 y 2 (n-butano y n-propano, respectivamente), estas se pueden expresar como [1-3]:

$$y_1 + y_2 = 1 (22)$$

$$y_1 M_1 + y_2 M_2 = M_{mez} (23)$$

De este modo, es posible resolver el sistema de ecuaciones para las fracciones molares de y₁ y y₂, obteniéndose:

$$y_1 = \frac{M_{mez} - M_2}{M_1 - M_2}$$
 (24) $y_2 = 1 - y_1$ (25)

Donde $M_1 > M_{mez} > M_2$, mientras que $0 < y_1 < 1$ y $0 < y_2 < 1$. También se pueden calcular otras propiedades, como la fracción masa $(w_1 y w_2)$, las presiones parciales $(P_1 y P_2) y$ los volúmenes parciales $(V_1 \ y \ V_2)$ para cada componente, esto es [1-3]:

$$w_1 = \frac{y_1 M_1}{M_{mez}}$$
 (26)
$$w_2 = 1 - w_1$$
 (27)

$$P_1 = y_1 P_{total}$$
 (28) $P_2 = y_2 P_{total}$ (29)

$$P_1 = y_1 P_{total}$$
 (28) $P_2 = y_2 P_{total}$ (29) $V_1 = y_1 V_{total}$ (30) $V_2 = y_2 V_{total}$ (31)

Material, equipo y reactivos

1 balanza digital (± 0.0001 g). 2 pinzas de 3 dedos.

1 termómetro digital (± 0.1°C). 1 soporte universal con base.

1 barómetro digital (\pm 0.1 mbar). 1 charola de plástico de 3 L

1 probeta de 50 mL (\pm 1 mL). 1 manguera de silicón de 30 cm de 1/8 in de diámetro.

1 rollo de servitoalla. 1 encendedor de bolsillo comercial Tokai[®].

Agua del grifo.



Figura 1. Fotografía que muestra el material y equipo empleados en esta práctica.

Procedimiento experimental

- 1. Pesar el encendedor antes de realizar la descarga del gas.
- 2. Llenar la charola hasta la mitad de su capacidad con agua del grifo.
- 3. Conectar un extremo de la manguera de silicón a la válvula de salida del gas del encendedor, asegurándose de que ajuste perfectamente para evitar fugas.
- 4. Sumergir la probeta de 50 mL dentro del agua y llenarla totalmente, asegurándose de no introducir burbujas de aire en su interior y colocarla de forma vertical, sujetándola con las pinzas de tres dedos al soporte universal.
- 5. Introducir el otro extremo de la manguera de silicón a través del orificio de la charola, y a su vez, introducirla a través de la boquilla de la probeta, asegurándose que esta no se mueva ni se salga del interior de la misma.
- 6. Sumergir el vástago del termómetro digital en el agua de la charola.
- 7. Oprimir la válvula del encendedor hasta recolectar un volumen de 10 mL de gas y anotar dicho volumen.
- 8. Medir la temperatura del agua con el termómetro digital y la presión atmosférica con el barómetro digital.
- 9. Desconectar la manguera de silicón del encendedor y pesarlo en la balanza digital, anotando su masa. Por diferencia entre la masa final e inicial del mismo, determinar la masa de gas recolectado.
- 10. Liberar el gas recolectado hacia la atmósfera y repetir los pasos del 4 al 9, pero ahora recolectando 15 mL de gas.
- 11. Realizar 3 mediciones más del volumen de gas, recolectando 20, 25 y 30 mL del mismo, repitiendo en cada caso los pasos del 4 al 9 (véase la Figura 2).







Figura 2. Fotografías que muestran de izquierda a derecha: (a) medición de la masa del encendedor; (b) montaje experimental para la recolección del volumen de gas en una probeta invertida inundada con agua a temperatura ambiental y presión atmosférica; (c) medición del volumen de gas en la probeta invertida inundada.

12. Llenar la Tabla 1 con los datos experimentales, la cual se mostrará a continuación en la siguiente sección.

Tratamiento de datos experimentales

1. A partir de los datos experimentales obtenidos con base en el procedimiento experimental, se llenó la siguiente tabla:

Tabla 1. Datos experimentales para la determinación de las propiedades termodinámicas de la mezcla gaseosa en un encendedor comercial, medidos a *T* y *P* ambientales constantes.

Exp.	$m_i/(g)$	$m_f/(g)$	$V/(\mathrm{mL})$	<i>m</i> / (g)	x_{j}	Уj	x_{j}^{2}
1	14.2744	14.5552	10	0.0192	10	0.0192	100
2	14.5552	14.5281	15	0.0271	15	0.0271	225
3	14.5281	14.4913	20	0.0368	20	0.0368	400
4	14.4913	14.4452	26	0.0461	26	0.0461	676
5	14.4452	14.3906	30	0.0546	30	0.0546	900
<u> </u>				Suma:	101	0.1838	2301

- Se convirtió la presión atmosférica medida con el barómetro digital en cada experimento, de hPa a mm Hg, recordando que: 1 hPa = 100 Pa; 760 mm Hg = 101325 Pa.
- 3. Se calculó la presión de vapor del agua en cada experimento a la temperatura (en °C) medida experimentalmente, empleando la ecuación de Antoine [8]:

$$P_{H_2O}^0(mm\,Hg) = 10^{8.07131 - \frac{1730.63}{T(K) - 39.724}}$$
 (32)

4. Se determinó la presión total de la mezcla gaseosa al interior del encendedor, usando la ecuación:

$$P_{total} = P_{atm} - P_{H_2O}^0$$
 (33)

5. Se transformó la temperatura de la escala Celsius a la Kelvin, utilizando la ecuación: $T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$ (34)

6. Se obtuvo la masa de gas recolectado en la probeta invertida inundada con agua en cada experimento, con ayuda de la ecuación:

$$m = m_{inicial} - m_{final} \tag{35}$$

7. Se construyó la gráfica de m (g) vs V (mL) (véase la Figura 3) y se determinó la pendiente a partir de la regresión lineal. Asimismo, con el valor de la pendiente, se obtuvo la densidad de la mezcla gaseosa (ρ_{mez} en g/mL). El modelo ajustado al conjunto de datos experimentales es:

$$m = \rho_{mez} V \tag{36}$$

Donde las abscisas "x" corresponden a V (mL), mientras que las ordenadas "y" corresponden a m (g), en tanto que la pendiente representa a ρ_{mez} (g/mL).

8. Se calculó la presión total promedio P_{total} (en mm Hg), así como la temperatura promedio (K), considerando los 5 experimentos.

9. Se determinó la masa molar aparente de la mezcla gaseosa, empleando el valor de $R = 62320 \text{ mL} \cdot \text{mm Hg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ y a través de la ecuación (20):}$

$$M_{mez} = \frac{\rho_{mez}RT}{P_{total}}$$

10. Se calculó la composición de la mezcla gaseosa, tanto en fracción mol, como en fracción masa, empleando las ecuaciones (24), (25), (26) y (27):

$$y_{1} = \frac{M_{mez} - M_{2}}{M_{1} - M_{2}} \qquad y_{2} = 1 - y_{1}$$

$$w_{1} = \frac{y_{1}M_{1}}{M_{mez}} \qquad w_{2} = 1 - w_{1}$$

11. Se obtuvieron las presiones parciales de cada componente en la mezcla gaseosa, con ayuda de las ecuaciones (28) y (29):

$$P_1 = y_1 P_{total} \qquad \qquad P_2 = y_2 P_{total}$$

12. Se determinaron los volúmenes parciales de cada componente en la mezcla gaseosa para cada uno de los experimentos, a través de las ecuaciones (30) y (31):

$$V_1 = y_1 V_{total} \qquad V_2 = y_2 V_{total}$$

Discusión de resultados

En la Tabla 1, se muestran los datos experimentales de las masas de gas recolectado m (g) en las ordenadas y_j como función de su volumen V (mL) en las abscisas x_j , a la temperatura ambiente T = 290.17 K y a una presión atmosférica $P_{atm} = 581.8$ mm Hg en la Ciudad de México. Se aprecia que a mayor masa de gas recolectado, el volumen de este aumenta progresivamente, lo que indica que la relación entre ambas variables es directamente proporcional, es decir, $m \alpha V$. Este comportamiento se debe a que la masa y el volumen son propiedades extensivas, respectivamente [1-3].

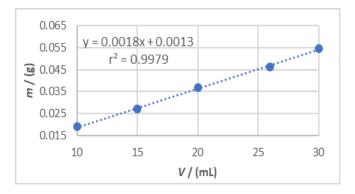


Figura 3. Gráfica de la masa de gas vs volumen, junto con la línea de tendencia y su regresión lineal.

La gráfica de este conjunto de datos experimentales, x_j , y_j , se muestran en la Figura 3, en donde se observa que la tendencia es lineal, monotónica creciente y continua. Esto se confirma con el coeficiente de correlación, cuyo valor es de $r^2 = 0.9979$ [6]. Además, se aprecia que la pendiente es positiva y que esta corresponde con el valor de la densidad de la mezcla gaseosa (ρ_{mez}). Empleando la ecuación (19), con N = 5 pares de datos x_j , y_j , se

determinó la densidad de la mezcla gaseosa, la cual es $\rho_{mez} = 0.0018 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ [6]. Esta es una propiedad intensiva y función de estado [7].

Posteriormente, se calculó la presión total del sistema (P_{total}), usando la presión atmosférica local medida con el barómetro ($P_{atm} = 581.8 \text{ mm Hg}$), promediando las cinco mediciones en cada experimento, además de la presión de vapor del agua calculada con la ecuación (32) de Antoine [8], a la temperatura ambiente promedio de los cinco experimentos, en donde T = 290.2 K:

$$P_{H,O}^{0}(mmHg) = 10^{8.07131 - \frac{1730.63}{T(K) - 39.724}}$$

El valor calculado de la presión de vapor del agua, a partir de la ecuación (32), fue de $P_{H2O} = 14.5$ mm Hg. Por lo tanto, usando la ley de Dalton: $P_{total} = P_{atm} - P_{H2O}$, resulta que $P_{total} = 581.8 \text{ mm Hg} - 14.5 \text{ mm Hg} = 567.3 \text{ mm Hg}$, la cual corresponde exclusivamente a la que ejerce la mezcla de n-butano (componente 1) y n-propano (componente 2). Enseguida, se determinó la masa molar de la mezcla gaseosa con ayuda de la ecuación (20), cuyo valor obtenido fue de $M_{mez} = 56.0 \text{ g·mol}^{-1}$, la cual también es una propiedad intensiva estado [7]. Además, se observa que esta propiedad intensiva se ubica y es una función de entre los valores de las masas molares del n-butano (C_4H_{10}) $M_1 = 58$ g·mol⁻¹ y del npropano (C₃H₈) M_2 = 44 g·mol⁻¹ puros, respectivamente, cumpliéndose que $M_1 > M_{mez} > M_2$. Asimismo, con ayuda de las ecuaciones (24) y (25) se obtuvo la composición de la mezcla gaseosa en fracción mol: $y_1 = 0.858$, $y_2 = 0.142$; utilizando las ecuaciones (26) y (27), se calculó la composición de la mezcla gaseosa en fracción masa: $w_1 = 0.889$, $w_2 = 0.111$, mientras que con las ecuaciones (28) y (29), se determinaron las presiones parciales de cada componente: $P_1 = 487.0$ mm Hg, $P_2 = 80.3$ mm Hg [9]. Todas estas propiedades mencionadas, también son intensivas y funciones de estado [7].

Por otra parte, empleando las ecuaciones (30) y (31), se calcularon los volúmenes parciales que ocupa cada componente en la mezcla gaseosa, para cada experimento, a la temperatura ambiente promedio de T = 290.2 K y a una presión total de $P_{total} = 567.3$ mm Hg, las cuales son propiedades extensivas y cuyos valores se muestran en la Tabla 2 [9].

Tabla 2. Datos de los volúmenes parciales calculados para cada componente en la mezcla gaseosa de la muestra del encendedor para cada experimento, a *T* y *P* constantes.

Exp.	V / (mL)	m / (g)	$V_1/(\mathrm{mL})$	V_2 / (mL)
1	10	0.0192	8.6	1.4
2	15	0.0271	12.9	2.1
3	20	0.0368	17.2	2.8
4	26	0.0461	22.3	3.7
5	30	0.0546	25.8	4.2

Conclusiones

- ✓ Las condiciones ambientales en el laboratorio en la Cd.Mx. de T = 290.2 K y $P_{total} = 567.3$ mm Hg, corresponden con una temperatura suficientemente alta y una presión suficientemente baja para suponer que la mezcla gaseosa del encendedor, se comporta idealmente.
- \checkmark La gráfica de la masa de gas recolectado m como función del volumen V, pone en evidencia que la relación entre ambas variables es directamente proporcional y que la tendencia de estos datos es lineal, monotónica creciente y continua, cuya

- pendiente positiva ($m_{pend} > 0$) representa fisicamente la densidad de la mezcla gaseosa (ρ_{mez}) a T y P_{total} constantes.
- ✓ Se aplicó el método de los cuadrados mínimos para realizar la regresión lineal y así obtener la densidad de la mezcla gaseosa. A partir de ella, se obtuvieron otras propiedades como la masa molar aparente, la composición de la mezcla, las presiones y los volúmenes parciales de cada componente.
- ✓ La densidad y masa molar de la mezcla gaseosa, así como las presiones parciales, las fracciones mol y masa, son propiedades intensivas y funciones de estado, en tanto que los volúmenes parciales que ocupan ambos componentes en cada experimento, son propiedades extensivas y funciones de estado.

Referencias

- [1] Atkins, P.; De Paula, J. (2010). *Physical Chemistry*. (pp. 19–24). W. H. Freeman and Company.
- [2] Chang, R.; Thoman J. W. (2014). *Physical Chemistry*. (pp. 7–12). University Science Books.
- [3] Maron, S. H.; Prutton, C. F. (1993). Fundamentos de Fisicoquímica. (pp. 16–25). Limusa.
- [4] Jensen, W. B. J. Chem. Educ., 2003, 80 (7), p. 731.
- [5] Cornely K.; Moss David B., J. Chem. Educ., 2001, 78 (9), p. 1260.
- [6] Miller, J. N.; Miller, J. C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. (pp.110). Pearson.
- [7] Cohen, R. E.; Holmström, B.; Mills, I.; Cvitaš, T.; Frey, J. G.; Kuchitsu, K.; Marquardt, R.; Pavese, F.; Quack, M.; Stohner J.; Strauss, H. L.; Takami, M.; Thor, A. J. (2007). Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 3rd Ed. International Union of Pure and Applied Chemistry, p.p. 6, 47, 56-58.
- [8] Saturated Vapor Pressure (January, 2024). http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe?component=Water
- [9] Hernández-Segura G. O.; Villarreal-Medina A.; Domínguez-Danache R. E.; Rozenel Domenella S. S.; Estrada-Ramírez R. M. A. "Determinación experimental de las propiedades termodinámicas de una muestra de gas LP al interior de un encendedor comercial" *Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México.* 4° Congreso Internacional de Educación Química-Modalidad híbrida, septiembre 2023. ISSN 2448-914X.