

Descripción de un método preciso para la determinación del volumen libre de una cámara

Description of a precise method to determine the free volume of a camera

Luis Carlos A. Garzón Salcedo^{1*}, Luis Hernando Blanco Castañeda*

¹ *Químico Farmacéutico. * lgarzons@unal.edu.co*

** lbblanco@unal.edu.co*

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá – Colombia.

Fecha de recepción del artículo: 16/03/2012 Fecha de aceptación del artículo: 30/08/2012

Resumen

Varias situaciones experimentales requieren el conocimiento del volumen libre de una cámara o recipiente de geometría irregular o que contiene otros elementos. En este trabajo, se describe un método para determinar con precisión el volumen libre de una cámara, sin necesidad de considerar sus características internas, mediante la expansión isotérmica de un gas.

Palabras clave

Volumen libre, gas ideal, expansión isotérmica.

Abstract

Several experimental situations demand the knowledge of the free volume of a camera or recipient that has an irregular geometry or contains additional elements. A method is described in this work to determine precisely the free volume of a camera without considering its inner characteristics, using the isothermal expansion of a gas.

Keywords

Free volume, ideal gas, isothermal expansion.

Introducción

Varias situaciones experimentales requieren el conocimiento del volumen libre de una cámara o recipiente de geometría irregular o que contiene otros elementos. Dentro de ellas, particular interés tienen aquellas en las que sistemas gaseosos están involucrados. En un experimento de transferencia de masa en estado gaseoso, se requiere conocer el valor del volumen del gas; si la medida de la variación de la presión en el recipiente se utiliza para calcular la cantidad de gas transferido. Lo anterior ocurre en las celdas de diafragma, que permiten medir coeficientes de difusión de gases en líquidos [1,2] y en instrumentos de solubilidad de gases en líquidos que utilicen el método de saturación [3], a través del descenso en la presión [2,4,5,6].

En general, existen dos métodos para determinar el volumen de una cámara: por gravimetría [6, 7,8] y por geometría [5]. El primer método que es el más empleado, utiliza un líquido de densidad conocida a la temperatura de trabajo (agua en la mayoría de los casos), que llena completamente la cámara. Conociendo los valores de la densidad, las masas de la cámara vacía y de la cámara con líquido, se calcula el valor del volumen. Esta operación puede presentar algunos inconvenientes cuando hay

distintos elementos acoplados internamente como sensores de presión y de temperatura, sistemas de agitación, válvulas, diafragmas, etc., ya que no permiten que el líquido la llene completamente, llevando a un error en el valor de la medida. Por otra parte, si se utilizan las dimensiones de la cámara se encuentran más limitaciones aun, porque su aplicación requiere de cámaras con forma regular, y al igual que en la técnica gravimétrica, los distintos elementos que hacen parte de la cámara dificultan la medida precisa de su volumen.

En este artículo se propone un método para calcular el volumen de una cámara sin que éste valor dependa de su geometría, ni de los elementos que contiene en su interior. Para ello se divide la cámara en dos partes mediante una válvula. Si las condiciones no lo permiten, se puede utilizar una cámara externa acoplada. El procedimiento descrito a continuación, fue aplicado en un instrumento de solubilidad de gases en líquidos.

Parte experimental

Materiales

- Baño termostataado a $25,00 \pm 0,01$ °C controlado por un circulador Lauda E-100
- Transductor de presión PMP 4030 Druck. Rango absoluto de 0-15 psi, salida de 0 a 10000 ± 1 mV DC
- Voltímetro digital Keithley 182 en modo 4 ½ de resolución
- Balanza Mettler Toledo AT261. Rango 200,0000 ± 0.0001 g
- Balón aforado 50,00 $\pm 0,05$ mL Duran-Schott
- Cámaras en acero inoxidable 316 de volumen desconocido
- Bomba de vacío
- Varillas de vidrio borosilicato 3.3 DURAN de 2 mm de radio por 40 mm de alto

Reactivos

- Gas Argón 99,999% suministrado por Aga Fano S.A
- Agua destilada

Descripción del método

La Figura 1 muestra el diagrama de un instrumento que se compone de un par de celdas en acero inoxidable 316 acopladas con tubería de 1/4" y dos válvulas de aguja Swagelok en acero inoxidable. El instrumento de presión es un transductor Druck PMP 4030 de salida amplificada, rango: 0-15 psi absolutos, salida de 0-10 voltios DC. Como se puede observar, la válvula 1 separa el volumen del sistema en dos partes.

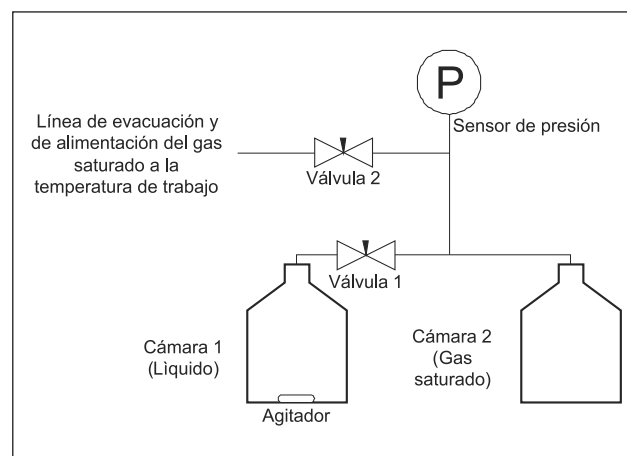


Figura 1. Esquema general de un instrumento para la determinación de solubilidad de gases.

El instrumento está sumergido en un baño de agua termostataado a $25,00 \pm 0,01$ °C. Se hace vacío para evacuar el aire atmosférico contenido en la cámara, y se llena la misma con un gas seco. En nuestro caso, se utilizó argón. Luego de que el gas llegue al equilibrio térmico (aproximadamente en dos horas), se cierra la válvula 1 y se registra el valor de la presión P_1 . A continuación se modifica la presión del gas en la cámara 2, ya sea retirando ó introduciendo más gas. Nuevamente, se le permite al gas alcanzar el equilibrio térmico y se mide la presión dentro de la cámara dos (P_2). Por último, se abre la válvula 1 para permitir la expansión isotérmica del gas desde las dos cámaras para que se pueda alcanzar la presión final (P_f).

El balance de materia para este proceso es:

$$(1) \quad n_1 + n_2 = n_f$$

Donde n_1, n_2 son el número de moles de argón en cámaras 1 y 2 respectivamente y n_f es el número de moles dentro de las dos cámaras. Empleando la ecuación de estado para un gas ideal, tenemos:

$$(2) \frac{P_1 V_1}{RT} + \frac{P_2 V_2}{RT} = \frac{P_f (V_1 + V_2)}{RT}$$

Como el proceso se lleva a cabo a la misma temperatura:

$$(3) P_1 V_1 + P_2 V_2 = P_f (V_1 + V_2)$$

Reordenando términos:

$$(4) (P_1 - P_f) V_1 = (P_f - P_2) V_2$$

Con lo que se puede obtener la relación entre los dos volúmenes de las cámaras:

$$(5) \frac{V_1}{V_2} = \frac{(P_f - P_2)}{(P_1 - P_f)}$$

Este procedimiento es similar al empleado en sistemas de expansión estáticos en cámara de baja presión [9,10], los cuales son considerados estándares primarios en la región de alto vacío por varios institutos de metrología [11]. Sin embargo, allá la expansión del gas ocurre en un solo sentido.

La ec. 5 contiene dos incógnitas (V_1, V_2) y para conocer el valor de cada una de ellas, es necesario plantear otra ecuación. Así que se debe modificar el volumen de alguna de las cámaras mediante la introducción de un sólido de volumen conocido (V_s). Si por ejemplo, la introducción del sólido se realiza en la cámara 2 (Figura 2), la ec. 5 se transforma en:

$$(6) \frac{V_1}{(V_2 - V_s)} = \frac{(P_f - P_2)}{(P_1 - P_f)}$$

Como sólido de volumen conocido, se usaron varillas de vidrio borosilicato de geometría conocida. No es recomendable utilizar un líquido porque la

presión de vapor del líquido y la solubilidad del gas, dificultan la medida de la presión ejercida por el gas.

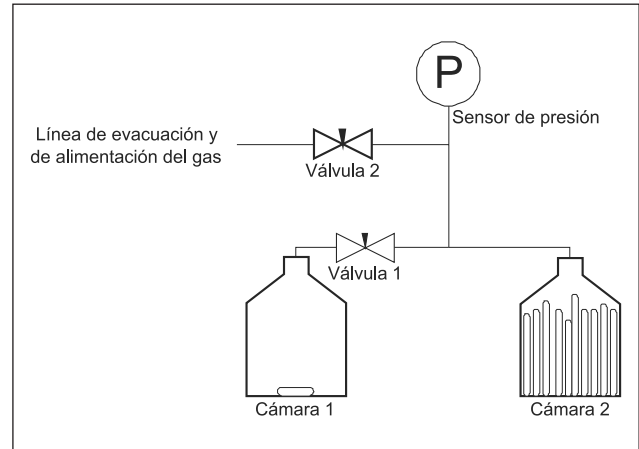


Figura 2. Modificación del volumen de la cámara 2 en el instrumento

Resultados

El valor de presión se obtiene mediante la medida del voltaje que emite el transductor, lo que permite transformar respectivamente las ecs. 5 y 6 en:

$$(7) \frac{V_1}{V_2} = \frac{(mV_f - mV_2)}{(mV_1 - mV_f)}$$

$$(8) \frac{V_1}{(V_2 - V_s)} = \frac{(mV_f - mV_2)}{(mV_1 - mV_f)}$$

Tabla 1. Relación entre los volúmenes de las cámaras sin modificación en su volumen.

| No. | Cámara 1 mV | Cámara 2 mV | Final mV | Relación V1/V2 |
|-----|----------------|----------------|-------------|-------------------|
| 1 | 6698 | 9384 | 8081 | 0,942 |
| 2 | 9300 | 6840 | 8034 | 0,943 |
| 3 | 6924 | 9394 | 8196 | 0,942 |
| 4 | 9324 | 6715 | 7978 | 0,938 |
| 5 | 6798 | 9295 | 8086 | 0,939 |
| 6 | 9316 | 6911 | 8077 | 0,941 |
| 7 | 6992 | 9209 | 8132 | 0,945 |
| 8 | 9137 | 6668 | 7867 | 0,944 |

| No. | Cámara 1 mV | Cámara 2 mV | Final mV | Relación V1/V2 |
|-----|----------------|----------------|-------------|-------------------|
| 9 | 6742 | 9300 | 8061 | 0,939 |
| 10 | 9220 | 6627 | 7884 | 0,941 |
| 11 | 6780 | 9401 | 8129 | 0,943 |
| 12 | 9322 | 6693 | 7967 | 0,940 |

Como se muestra en la Tabla 1, se hicieron 12 réplicas para determinar la relación entre los volúmenes de las cámaras (ec 7). El valor del promedio y de la desviación estándar es:

$$\frac{V_1}{V_2} = 0,941 \pm 0,002$$

El sólido de volumen conocido lo constituyó un conjunto de 30 varillas de vidrio borosilicato 3.3 DURAN de 2 mm de radio por 40 mm de alto aproximadamente, con una masa de $33,5091 \pm 0,0001$ g. Se determinó el valor de la densidad del vidrio, tomando como referencia el volumen de un balón aforado de $50,00 \pm 0,05$ mL y la masa de agua destilada requerida para completar este volumen a temperatura ambiente. En cada medida se emplearon cinco varillas de vidrio tomadas al azar, y en total se realizaron 12 medidas. El valor de densidad promedio y de la desviación estándar para las varillas de vidrio fue de $2,228 \pm 0,005$ g/mL. Este valor de densidad se ajusta satisfactoriamente al reportado por el fabricante a 25 °C: 2,23 g/mL [12]. De esta manera, se encontró un volumen de sólido de $15,04 \pm 0,03$ mL.

Tabla 2. Relación entre los volúmenes de las cámaras modificando el volumen de la cámara 2.

| No. | Cámara 1 mV | Cámara 2 mV | Final mV | Relación V1/V2 |
|-----|----------------|----------------|-------------|-------------------|
| 1 | 6886 | 9418 | 8051 | 1,173 |
| 2 | 9345 | 6689 | 8122 | 1,172 |
| 3 | 6772 | 9248 | 7911 | 1,174 |
| 4 | 9174 | 6864 | 8112 | 1,175 |
| 5 | 6896 | 9251 | 7980 | 1,173 |
| 6 | 9308 | 6643 | 8081 | 1,172 |
| 7 | 6727 | 9223 | 7874 | 1,176 |
| 8 | 9149 | 6688 | 8016 | 1,172 |

| No. | Cámara 1 mV | Cámara 2 mV | Final mV | Relación V1/V2 |
|-----|----------------|----------------|-------------|-------------------|
| 9 | 6763 | 9355 | 7957 | 1,171 |
| 10 | 9280 | 6842 | 8156 | 1,169 |
| 11 | 6779 | 9299 | 7940 | 1,171 |
| 12 | 9115 | 6385 | 7860 | 1,175 |

En la Tabla 2 se muestra la relación entre los volúmenes de las cámaras, teniendo en cuenta que a la cámara 2 se le ha disminuido en 15,04 mL su volumen. El valor promedio y de desviación estándar fue:

$$\frac{V_1}{(V_2 - 15,04)} = 1,173 \pm 0,002$$

Desarrollando el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, encontramos los valores para los volúmenes de las cámaras: Volumen de la cámara 1 (V_1): 72 ± 1 mL y volumen de la cámara 2 (V_2): 76 ± 1 mL.

Conclusiones

Los resultados muestran que el método propuesto permite determinar adecuadamente los volúmenes de las cámaras con una incertidumbre alrededor del 1,4%.

Vale la pena destacar que esta medida corresponde al volumen real de las cámaras, considerando el espacio ocupado por el acople al sensor de presión, el agitador y el de las válvulas, situación que en la práctica se dificulta cuando se aplican los métodos convencionales.

Referencias

- Littel, R. J., Versteeg, G. F., Van Swaaij W. P. M. (1992). Diffusivity Measurements in Some Organic Solvents by a Gas-Liquid Diaphragm Cell, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 42-45.
- Senthil Kumar, P., Hogendoorn J. A., Feron, P. H. M., Versteeg, G. F. (2001). Density, Viscosity, Solubility and Diffusivity of N₂O in Aqueous Amino Acid Salt Solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 1357-1361.

3. Battino, R., Clever H. L. (1966). The Solubility of Gases in Liquids, *Chem Rev*, 66, 4, 395-463.
4. Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Corazza, M. (2006). *Solubility of Carbon Dioxide in Binary and Ternary Mixtures with Ethanol and Water, Fluid Phase Equilibria*, 245,193-200.
5. Liu, Q., Takemura, F., Yabe, A. (1996). Solubility and Diffusivity of Carbon Monoxide in Liquid Methanol, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 589-592.
6. Munder, B., Lidal, H., Sandall, O. C. (2000). Physical Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions of 2-(*tert*-Butylamino) ethanol, *J. Chem. Eng. Data*, 45, 1201-1204.
7. Serra, M. C. C., Coelho, J. A. P., Calado, J. C. G., Palabra, A. M. F. (1995). Solubility of Argon in Micellar Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate, *J. Colloid Interface Sci.*, 173, 278-283.
8. Xia, J., Jödecke, M., Pérez-Salado, K., Maurer, G. (2004). Solubility of CO₂ in (CH₃OH + H₂O), *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1756-1759.
9. Jousten, K., Röhl, G., Aranda, U. (1999). Volume Ratio Determination in Static Expansion Systems by Means of a Spinning Rotor Gauge, *Vacuum*, 52, 491-499.
10. Wüthrich, C., Coulibaly, M. (2006). The Determination of Volume Ratios by Gas Depletion Through Multiple Expansions, *Vacuum*, 81, 453-458.
11. Redgrave, F. J., Forbes, A. B., Harris, P. M. (1999). A Discussion of Methods for the Estimation of Volumetric Ratios Determined by Multiple Expansions, *Vacuum*, 53, 159-162.
12. DURAN. Tubos, varillas y capilares de vidrio borosilicato 3.3, consultado el 24 de agosto 2012. Disponible en: http://www.schott.com/tubing/english/download/schott-tubing_brochure_duran_spanish.pdf.