



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

VARIAZIONE DELLA TENSIONE DI VAPORE SATURO DELL'ACQUA CON LA TEMPERATURA

G. Galbato Muscio

L. Gravina

L. Graziotto

GRUPPO B

Esperienza di laboratorio

11 dicembre 2017

Consegna della relazione

15 gennaio 2018

Sommario

Si studia la dipendenza della tensione di vapore saturo, ossia la pressione alla quale si ha ebollizione di un liquido, dalla temperatura del liquido stesso. Dall'equazione di Clausius-Clapeyron, che regola il fenomeno, si ricava sperimentalmente il calore latente di evaporazione del liquido. Il liquido utilizzato è acqua.

Indice

| | | |
|----------|--|----------|
| 0 | Scopo e descrizione dell'esperienza | 3 |
| 1 | Apparato Sperimentale | 3 |
| 1.1 | Strumenti | 3 |
| 1.2 | Sensori | 3 |
| 2 | Sequenza Operazioni Sperimentali | 3 |
| 3 | Considerazioni finali | 5 |

Elenco delle tabelle

| | | |
|---|--|---|
| 1 | Valori di temperatura e pressione ai quali si è osservata l'ebollizione. | 5 |
|---|--|---|

Elenco delle figure

| | | |
|---|---|---|
| 1 | Andamento della pressione in funzione del tempo, $\Delta V = 10 \text{ mL}$ | 5 |
|---|---|---|

0 Scopo e descrizione dell'esperienza

L'ebollizione di un liquido avviene quando l'evaporazione non riguarda unicamente le molecole a contatto diretto con l'ambiente esterno, ma anche porzioni di liquido interne: tale fenomeno può verificarsi unicamente quando la pressione di vapore saturo, ossia quella di equilibrio tra fase gassosa del sistema e fase liquida, eguaglia la pressione applicata sul sistema termodinamico nel suo insieme. La temperatura di ebollizione di un liquido è dunque definita in relazione alla pressione P applicata sul sistema, ed è quella a cui la tensione di vapore saturo uguaglia P .

L'esperienza si propone di studiare la dipendenza della tensione di vapore saturo dalla temperatura, portando il liquido, in questo caso acqua, ad una certa temperatura, e quindi diminuendo la pressione del sistema termodinamico chiuso in modo da portare il liquido all'ebollizione: la pressione raggiunta sarà pari alla tensione di vapore saturo.

La diminuzione di pressione nel sistema chiuso è ottenuta mediante una pompa rotativa, collegata al sistema termodinamico mediante tubi che passano attraverso una camera in vetro immersa in azoto liquido: tale componente del *setup* sperimentale ha lo scopo di intrappolare, condensandolo, il vapor d'acqua in uscita dal sistema termodinamico, affinché esso non contamini l'olio lubrificante della pompa stessa, diminuendone le prestazioni.

Si prevede un andamento crescente della tensione di vapore saturo in funzione della temperatura, ovvero che a pressioni maggiori la temperatura di ebollizione sia più elevata: è necessaria un'energia cinetica maggiore, dunque una temperatura maggiore, delle molecole del liquido per vincere infatti la pressione applicata sul sistema e passare dalla fase liquida a quella gassosa.

Si procede quindi a confrontare l'andamento ottenuto per via sperimentale con quello previsto per via teorica dall'equazione di Clausius-Clapeyron: eseguendo un'interpolazione tra le due curve, si ricava sperimentalmente il valore del calore latente di evaporazione dell'acqua.

Per l'analisi dati si utilizzerà un notebook in linguaggio Python.

1 Apparato Sperimentale

1.1 Strumenti

- Recipiente in pyrex in cui è inserita $n = 1$ mol di H_2O ;
- Resistenza elettrica inserita nel recipiente di cui sopra, collegata con un generatore di tensione;
- Pompa rotativa che permette di variare la pressione nel recipiente di cui sopra;
- Camera in vetro immersa in un bagno di azoto liquido a $T = 77\text{ K}$, collegata da una parte al recipiente di cui sopra e dall'altra alla pompa rotativa;
- Rubinetti tra la camera in vetro e il recipiente e tra il recipiente e l'ambiente esterno.

1.2 Sensori

- Manometro [risoluzione: 1×10^{-4} bar];
- Termometro a mercurio [risoluzione: 0.2°C , incertezza 0.03°C].

2 Sequenza Operazioni Sperimentali

Modello fisico ideale La relazione che lega la tensione di vapore saturo alla temperatura di ebollizione è l'**equazione di Clausius-Clapeyron**

$$P = P_0 e^{-\frac{\lambda_{\text{ev}} M}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (1)$$

Dove λ_{ev} rappresenta il calore latente di evaporazione, M è la massa molare del liquido, R è la costante universale dei gas e P_0 , T_0 indicano i valori di pressione e temperatura di un punto nel piano pressione-temperatura assunto come riferimento.

Situazione reale Il sistema termodinamico è costituito da una massa d'acqua allo stato liquido di 18 g; ricordando che la massa molare è 18 g/mol, si può esprimere la quantità presente come 1 mol. A partire dall'equazione 1 ci si prefigge di ricavare sperimentalmente il valore del calore latente di evaporazione λ_{ev} , che si confronterà con il valore vero di 539.31 cal/g. In questo caso, si utilizzerà il valore della costante dei gas $R = 1.987 \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

Si eseguono 10 prese dati della tensione di vapore saturo variando la temperatura del liquido nell'intervallo $38 \div 82 \text{ }^\circ\text{C}$; si osserva, in particolare, che una volta portato il liquido a temperatura, riscaldandolo mediante la resistenza elettrica e con il rubinetto a contatto con l'ambiente esterno aperto, quando quest'ultimo viene chiuso e la pressione viene diminuita anche la temperatura diminuisce: si ritiene che questo sia dovuto in parte alla non adiabaticità delle pareti del recipiente, in parte alla fuga delle molecole già allo stato aeriforme che vengono portate al di fuori dal sistema termodinamico dall'azione della pompa rotativa, e fatte condensare nella camera immersa in azoto liquido. Si reputa pertanto che alla fine dell'esperimento la quantità di acqua presente nel recipiente sarà sensibilmente inferiore a quella presente inizialmente.

I punti relativi alla tensione di vapore saturo ad una data temperatura vengono rappresentati in un grafico semilogaritmico: l'equazione di Clausius-Clapeyron 1 viene pertanto riscritta come

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\lambda_{ev}M}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right),$$

da cui è chiara la dipendenza del logaritmo della pressione, rapportata alla pressione di riferimento, dall'inverso della temperatura di ebollizione.

Ancora, indicando con m il coefficiente angolare della retta che interpola i punti sperimentali nel grafico semilogaritmico, si ha

$$\lambda_{ev} = -\frac{mR}{M}, \quad (2)$$

¹Con R_2 ci si riferisce alla valvola che separa l'ampolla dall'ambiente.

ove l'unità di misura del coefficiente m è [K] e quella del calore latente è [cal/g].

Il punto del piano pressione-temperatura assunto come riferimento è

$$P_0 = 101.32 \text{ kPa} \quad T_0 = 373.15 \text{ K},$$

ovvero i valori relativi alla temperatura di ebollizione a pressione atmosferica dell'acqua.

Procedura e presa dati Una volta organizzato l'apparato sperimentale è necessario tarare il manometro avendo cura di lasciare aperta la valvola che separa l'ambiente esterno dall'ampolla contenente il liquido, in modo da tarare a 0 bar la pressione atmosferica: è sufficiente eseguire questa operazione solamente all'inizio della presa dati. Si procede quindi come segue

1. A pressione atmosferica (quindi con la valvola R_2 ¹ aperta) si porta l'acqua ad una temperatura \bar{T} .
2. Con la pompa del vuoto accesa, si chiude la valvola R_2 e si apre R_1 ² in modo da abbassare la pressione all'interno dell'ampolla.
3. Si abbassa la pressione fino a che si distinguono i primi segni evidenti dell'ebollizione dell'acqua (formazione di bolle che si muovono dal fondo alla superficie, increspatura e movimento della superficie dell'acqua).
4. Si prende la coppia di misure di pressione-temperatura (P, T) con $T < \bar{T}$ perché, come accennato in precedenza, nel procedimento l'acqua avrà scambiato calore con l'ambiente circostante.
5. Si chiude R_1 e si riporta l'ampolla a pressione atmosferica aprendo R_2 .

I dati raccolti sono riportati nella tabella 1, nel grafico 1 sono invece riportati i valori del logaritmo $\log(P/P_0)$ al variare della quantità $1/T$, insieme al fit lineare dei dati.

²Con R_1 ci si riferisce alla valvola che separa l'ampolla dalla pompa del vuoto.

| P [kPa] ± 0.01 | T [K] 0.03 |
|----------------------------|--------------------|
| 7.79 | 312.05 |
| 10.89 | 318.35 |
| 12.50 | 321.85 |
| 17.77 | 329.55 |
| 22.13 | 334.35 |
| 27.90 | 340.15 |
| 30.41 | 341.55 |
| 36.04 | 345.75 |
| 43.17 | 350.45 |
| 50.02 | 354.55 |

Tabella 1: Valori di temperatura e pressione ai quali si è osservata l'ebollizione.

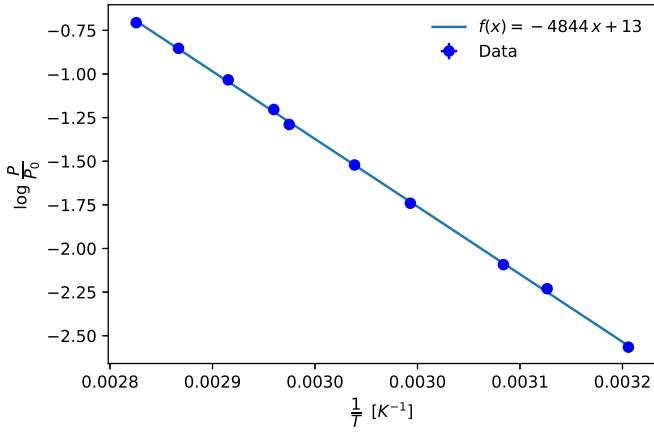


Figura 1: Logaritmo della pressione, rapportata a P_0 , in funzione dell'inverso della temperatura

Analisi dati Un preliminare test del χ^2 sul fit produce un valore incompatibile con il modello lineare previsto: essendo l'andamento delle quantità evidentemente lineare, un tale risultato è indice di una sottostima delle incertezze sull'asse delle ordinate (che a priori è la propagazione dell'errore strumentale del manometro sulla quantità $\log(P/P_0)$), quindi si inferiscono gli errori sui logaritmi a partire dal fit e si ristimano le incertezze sui parametri del fit stesso. Si calcolano infine i parametri del fit lineare, pari rispettivamente a

$$m = (-4844 \pm 43) \text{ T}^{-1}, \quad q = 12.97 \pm 0.13.$$

Utilizzando (2) si calcola il calore latente di ebollizione dell'acqua, pari a

$$\lambda_{\text{ev}} = (534.7 \pm 4.8) \text{ cal/g}$$

compatibile con il *valore vero* pari a $\lambda_{\text{ev}} = 539.31 \text{ cal/g}$ in una deviazione standard.

L'incertezza su tale parametro è stata ottenuta propagando l'incertezza sul coefficiente angolare su (2), con la formula

$$\sigma_{\lambda}^2 = \left(-\frac{R}{M} \right)^2 \sigma_m^2$$

dove le quantità $R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $M = 18 \text{ g}$ si sono prese senza incertezze.

3 Considerazioni finali

La compatibilità con il valore vero entro l'intervallo di una deviazione standard e l'incertezza dell'ordine dell'1% sono indice del fatto che l'esperienza sperimentale sia in accordo con il modello teorico, l'equazione di Clausius-Clapeyron sopra riportata, che regola la transizione di fase da liquido a gas a differenti pressioni.

Si è evidenziato tuttavia come sia stato necessario adottare un'incertezza stimata dal chi quadro della regressione lineare, in quanto quella propagata risulta essere sottostimata. Si ritiene che questo sia dovuto in prevalenza alla risoluzione del manometro e alla conseguente scelta di cifre significative, che non riflette da

un lato la presenza di errori sistematici, dall'altro la non chiara identificazione del punto di ebollizione. Durante il corso dell'esperimento, infatti, il criterio per stabilire se il liquido avesse raggiunto l'ebollizione o meno, e dunque se la pressione applicata sul sistema, letta sul manometro, fosse pari alla tensione di vapore saturo alla data temperatura, è stato visivo, dato dall'osservazione delle bolle in formazione all'interno del liquido stesso; pertanto, in primis, il valore della pressione non rispecchia con la precisione riportata nella tabella 1 il punto di ebollizione. In secondo luogo, si è osservata una fluttuazione piuttosto consistente del valore di pressione riportato sul manometro, e dunque si è scelto un valore che fosse il più possibile centrale nell'intervallo di valori indicati nella frazione di tempo intorno all'istante di ebollizione (in sostanza, i valori indicati non erano stabili, ma la lettura variava molto rapidamente in pochi istanti di tempo).

Per quanto riguarda invece la temperatura, si è già sottolineato come la non adiabaticità del recipiente in vetro sia responsabile della consi-

derevole differenza di valore tra quello letto alla chiusura del rubinetto esterno e al contestuale azionamento della pompa da vuoto, e quella letta al raggiungimento dell'ebollizione. Si ritiene inoltre, come si è già osservato, che vi sia una perdita di molecole di liquido, condensate nella camera immersa in azoto liquido.

Nel complesso, si ritiene che, anche nel caso si fosse aumentato il numero di punti sperimentali, la stima del calore latente di evaporazione non sarebbe stata più aderente al valore vero; al contrario, si reputa che l'incertezza sarebbe stata minore ma non in direzione di un risultato più preciso. Si giudica che un valore più preciso avrebbe potuto darsi nel caso in cui si fosse utilizzato un rubinetto tra pompa da vuoto e sistema termodinamico che avesse permesso un controllo sulla pressione meno brusco: la possibilità di regolare l'apertura e chiusura dello stesso con una valvola dotata di minore gioco avrebbe influito su una più accurata lettura della pressione del sistema, nonché su una determinazione meno soggetta a errore umano del punto di ebollizione.