

Equação de Claussius-Clapeyron

André Ramos Gonçalo Quintal Pedro Silva Rui Claro

30 de Abril de 2009

Nesta experiência pretendeu-se calcular o calor latente da vaporização da água, cujo valor obtido foi 41239,78 J/mol. Pretendemos também verificar a sua variação para altas temperaturas.

Introdução

O objectivo desta actividade experimental é estimar o calor latente molar de vaporização Δh_{vap} da água e a sua variação para altas temperaturas. Para tal, será utilizado o resultado conhecido como equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta h_{vap}}{T \Delta V_{molar}}$$

Esta equação descreve a mudança de fase de um material em função do calor latente, da sua temperatura T e da diferença entre os volumes molares correspondentes as duas fases. Na actividade experimental será estudada a transição entre os estados líquido e gasoso da água. Para esse efeito, serão consideradas algumas aproximações. Em primeiro lugar, o conhecimento da estrutura da água líquida e gasosa permite estabelecer

$$\Delta V = V_{gas} - V_{liquido} \approx V_{gas}$$

Por outro lado, nas condições da experiência, o gás estudado aproxima-se razoavelmente de um gás ideal. Estas duas aproximações permitem escrever

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta h_{vap}}{T \Delta V_{molar}} = \frac{\Delta h_{vap}}{T \Delta \left(\frac{R}{P}\right)}$$

Numa primeira fase, assumir-se-a que Δh_{vap} se mantém constante com a temperatura. A integração da expressão anterior dá então

$$\ln(P) = -\frac{\Delta h_{vap}}{RT} + C^{te}$$

A representação do logaritmo da pressão em função do inverso da temperatura deveria, então, resultar numa recta de declive $\frac{\Delta h_{vap}}{R}$, o que permitira estimar o calor latente de vaporização da água. De facto,

nem sempre é verdade que o calor latente se mantenha constante com a temperatura, e portanto o modelo apresentado não é ideal. Para o corrigir, serão introduzidas duas variantes. Em primeiro lugar, Δh_{vap} será considerado constante por trocos; a equação acima apresentada continua válida, tendo apenas de ser consideradas partições menores do intervalo de temperaturas inicial. De seguida, considera-se que o calor latente Δh_{vap} depende linearmente da temperatura e procura-se determinar a equação que descreve esta nova situação. Expandindo $\Delta h_{vap}(T)$ em série de Taylor até ao termo de ordem 1, vem

$$\Delta h_{vap}(T) = A + BT$$

o que, substituindo nas expressões anteriores e integrando, permite escrever

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

desprezando os termos de ordem superior a primeira da expansão de Taylor. A montagem a utilizar consiste num contentor selado, ligado a um manómetro e um termómetro, que encerra água destilada para ser aquecida a volume constante. Serão registados pares (Pressão, Temperatura) tanto para a subida como para a descida de pressão. O gráfico destes pares permitirá estimar Δh_{vap} de acordo com os três modelos apresentados e concluir sobre a adequação de cada um deles.

Experiência realizada

A montagem desta experiência consiste numa pequena câmara de pressão em cima de uma placa de aquecimento. Após o professor verificar que não existem fugas nem bolhas de ar, na medida do possível, dentro da câmara, ligamos a placa de aquecimento

e retiramos os valores de pressão e respectivas temperaturas, de 1bar em 1bar , até chegar aos 40bar . Alcançada esta pressão, desligamos a placa de aquecimento e retiramos de novo os valores de pressão e respectivas temperaturas até chegar a 0 bar .

Resultados

Primeiro gráfico:

Recta	$\Delta h_{vap}/R$	Δh_{vap}	Desvio
1	-4960	41239.78	1.428%
2	-18500	151817.73	

Segundo gráfico:

Recta	$\Delta h_{vap}/R$	Δh_{vap}	Desvio
1	-4720	39244	3.58%
2	-22700	188738	

Análise de resultados

Em primeira análise dos gráficos podemos observar que podemos traçar duas rectas distintas. Isto significa que existe uma impureza na câmara de vapor, esta impureza pode ser uma gordura que é usada no isolamento do sistema. E como tal optou-se por dividir em troços logo à partida devido a ser tão evidente a presença destas duas rectas.

Para a primeira parte obtivemos o gráfico 1, analisando a recta com menor declive ($-\frac{\Delta h_{vap}}{R} = -4960\text{K}$), a partir deste valor calculamos o calor latente, $\Delta h_{vap} = 41.24\text{kJ/mol}$. Como era de esperar este valor é positivo, já que significa a energia necessária a fornecer ao sistema para este transitar de fase. Este resultado é consideravelmente bom, apesar do ajuste da recta não ser o melhor com $R^2 = 0,98$, isto porque

o primeiro ponto ($1/T = 0.0027$) está muito desviado, obtivemos um desvio à exactidão de 1.43%. Na recta de maior declive obtivemos um calor latente 15.18kJ/mol .

Para a segunda parte temos o gráfico 2, como já foi dito antes neste gráfico também se observa o mesmo problema. E como feito para o gráfico 1 ajustaram-se duas rectas, para a recta de menor declive obtivemos um calor latente 3.9kJ/mol com um desvio à exactidão de 3.58, este resultado é mais realista do que o que obtivemos no gráfico 1 devido ao ajuste ser melhor com um $R^2 = 0,999$. Para a recta de maior declive obtivemos um calor latente de 18.9kJ/mol .

Como foi proposto anteriormente, supõe-se que o calor latente dependia linearmente da temperatura ajustando a expressão ao gráfico. Este ajuste para a primeira parte da experiência (gráfico 3) foi razoável, assim como o ajuste aos dados da segunda parte, mas a suposição anterior em que se divide em duas rectas adequa-se melhor aos dados obtidos.

Conclusão e críticas

Já como foi dito na análise, a melhor opção é recorrer ao método da divisão em troços. Isto deve certamente a presença de impurezas significativas, nomeadamente a uma gordura que é usada como vedante. Podemos dizer que os objectivos foram parcialmente alcançados uma que para as pressões mais altas não foi possível determinar o calor latente da água, mas o que foi determinado foi o calor latente da água mais impurezas (vedante). Contudo nas pressões mais baixas foi possível determinar calor latente da água com um resultado muito próximo do tabelado.

Anexo

Gráficos obtidos

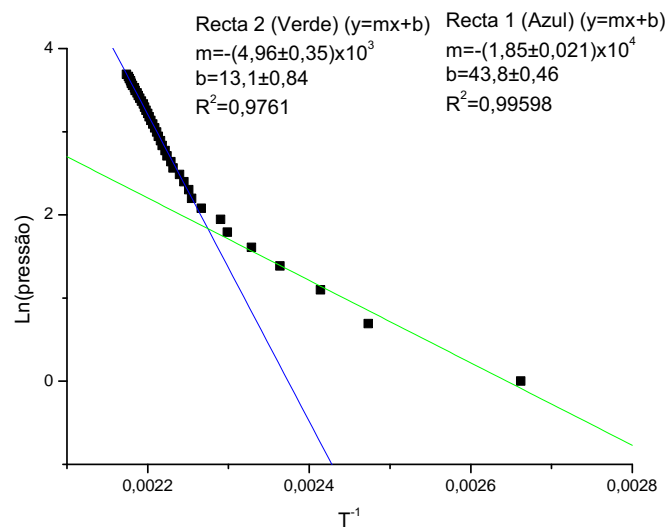


Figura 1: Ajuste linear dos dados referentes ao aquecimento

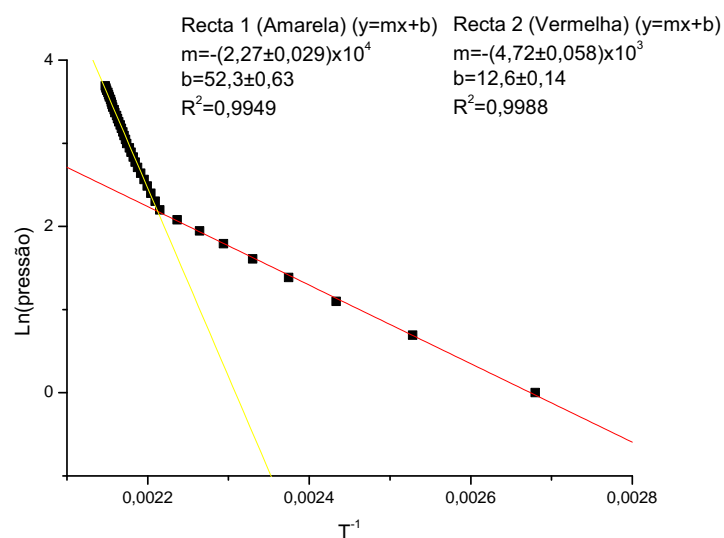


Figura 2: Ajuste linear dos dados referentes ao arrefecimento

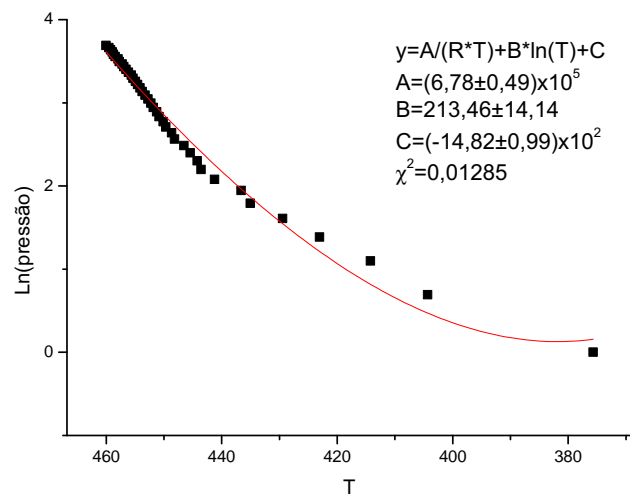


Figura 3: Ajuste não linear dos dados referentes ao aquecimento

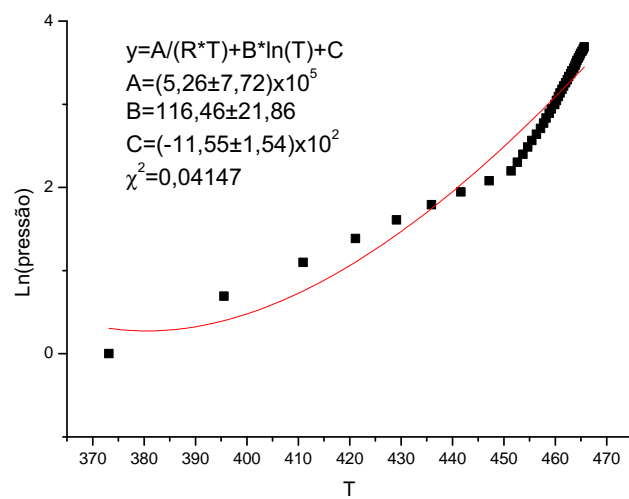


Figura 4: Ajuste não linear dos dados referentes ao arrefecimento