

# Determinação do Calor Latente de Vaporização da Água ( $\Delta H_{\text{vap. } H_2O}$ )

Emanuel Ricardo - nº 65677, Hugo Proença - nº 65683, João Martins - nº 65695, João Penedo - nº 65697

Laboratório de Complementos de Electromagnetismo e Termodinâmica, MEFT - IST 2009/10

(Dated: March 31, 2010)

Este trabalho laboratorial tem como objectivo a determinação do calor latente ou entalpia de vaporização ( $\Delta H_{\text{vap.}}$ ) da água destilada ( $H_2O$ )<sup>1</sup> recorrendo à **relação de Clausius-Clapeyron**, assim como a análise da sua variação para altas temperaturas. Para tal, a água é gradualmente aquecida, medindo-se temperaturas e pressões, garantindo a coexistência de fases **líquida** e **gasosa**.

Após análise da fiabilidade dos resultados obteve-se a um valor de entalpia de vaporização de  $37.45 \pm 0.41 \text{ kJ/mol}$  (precisão de 98.9% e exactidão de 92.0%) para uma fase de aquecimento e de  $37.19 \pm 0.43 \text{ kJ/mol}$  (precisão de 98.8% e exactidão de 91.4%) para uma fase de arrefecimento, estabelecendo-se a comparação com o valor teórico  $\Delta H_{\text{vap. teórico}} = 40.7 \text{ kJ/mol}$ .

Conclui-se que os resultados foram globalmente positivos, comprovando-se experimentalmente a validade da equação de Clausius-Clapeyron.

## I. BREVE INTRODUÇÃO

A água é uma substância que ocorre, na natureza, em três estados físicos distintos: sólido, líquido e gasoso. Para certas condições de pressão e temperatura, é possível obter misturas de estados, coexistindo fases (regiões onde as propriedades físicas do material são essencialmente uniformes) em equilíbrio. Apresenta-se o diagrama de fases para a água pura:

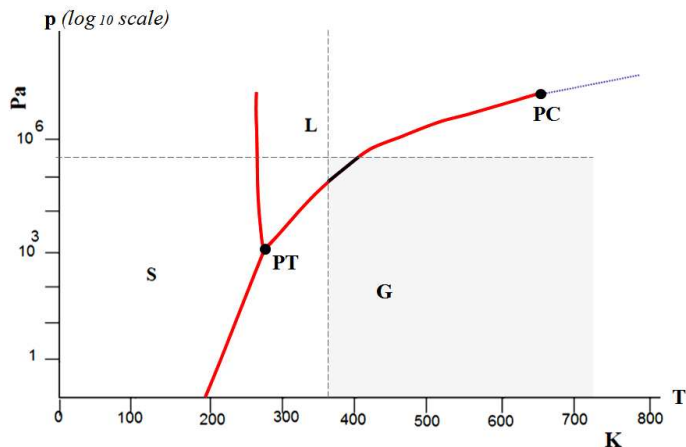


Figura 1: Diagrama de fase da água pura ( $H_2O$ )

Indica-se, a sombreado, o intervalo de pressões e temperaturas sobre o qual incide este estudo, considerando o equilíbrio de duas fases: líquida e gasosa. A **regra das fases de Gibbs** diz-nos que o número de propriedades intensivas (independentes do tamanho do sistema, como a densidade ou a pressão) ou de graus de liberdade ( $F$ ) de um sistema é dado em função do número de componentes ( $C$ ) e do número de fases ( $\Phi$ ) por:

$$F = C - \Phi + 2 \quad (1)$$

Assim, uma vez que se trabalha sobre o troço (na região sombreada) onde coexistem as fases líquida e gasosa, tem-se  $F = 1 - 2 + 2 = 1$ , pelo que sobre esse troço a pressão pode ser colocada em função da temperatura (uma determina a outra).

Como se estuda uma situação de equilíbrio, é requerida uma igualdade de potenciais químicos ( $d\mu$ ) para ambas as fases. A **equação de Gibbs-Duhem** permite-nos escrever (recorrendo a volumes e entropias molares e à definição de entalpia):

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \Rightarrow d\mu_{\text{liq.}} = d\mu_{\text{gas.}} \\ \Leftrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \Leftrightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap.}}}{T \Delta V_m} \quad (2)$$

Esta equação, identificada como a **relação de Clausius-Clapeyron** foi publicada em 1834 por Benoît Clapeyron e deduzida da Termodinâmica por Rudolf Clausius, em 1850. Na prática, tem-se a aproximação  $\Delta V_m \simeq V_{m \text{ gas.}}$ . Admite-se ainda que, apesar da entalpia de vaporização depender da temperatura, a primeira se mantém constante para intervalos pequenos de temperatura com  $T < T_{PC} \simeq 647 \text{ K}$ . Para esta gama de temperaturas relativamente baixas não é necessário considerar a equação de Van der Waals, bastando a relação dos gases ideais para descrever o vapor de água. A consideração desta última relação e a integração de (2) permitem-nos obter a relação linear[1]:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{vap.}}}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \text{cte.} \quad (3)$$

Onde  $R \simeq 8.314472 \text{ J/mol}$  é a constante dos gases ideais.

## II. EXPERIÊNCIA REALIZADA

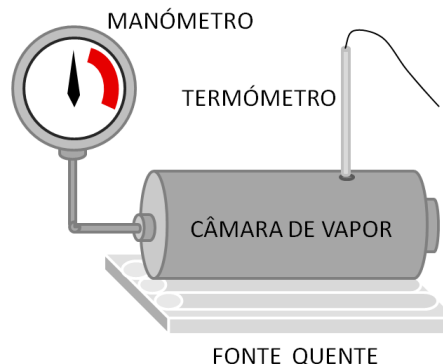


Figura 2: Montagem da experiência realizada

<sup>1</sup>A **entalpia de transição/vaporização da água** é a quantidade de energia que se deve fornecer para, a temperatura constante, 1 mol de água pura evaporar, sem perdas de calor para o exterior do sistema.

O sistema em estudo é composto por uma câmara de vapor à qual foram acoplados um manómetro (analógico) e um termómetro (digital). A câmara encontra-se em contacto térmico com uma placa de aquecimento.

Começa-se por encher a câmara com água destilada à temperatura ambiente, sendo posteriormente selada com recurso a uma substância gordurosa, de forma a impedir fugas de substância (o que introduziria uma quebra de pressão). Accionando a placa de aquecimento, efectuem-se medidas de temperatura para cada valor discreto (divisões do manómetro) de pressão até atingir  $\sim 40$  bar. Nesta situação, desliga-se a fonte quente, realizando medidas análogas para o sistema em arrefecimento.

### III. RESULTADOS

As variações da temperatura e da pressão da água contida no interior da câmara foram registadas em duas situações distintas, no **aquecimento** e no **arrefecimento**. Os valores registados são apresentados graficamente devido à quantidade elevada de medições efectuadas, sendo os pontos explicitados em apêndice. Os resultados são globalmente semelhantes em primeira análise:

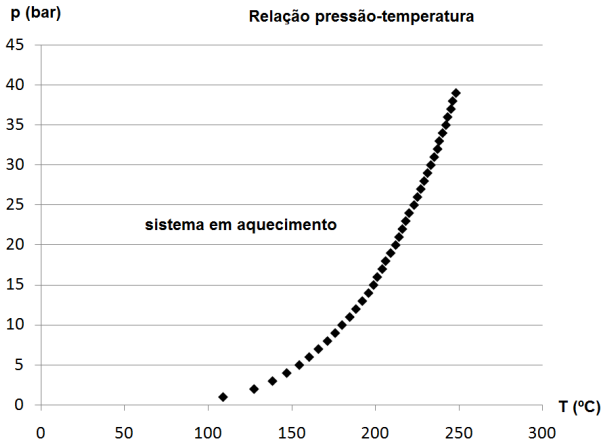


Figura 3: Gráfico pressão-temperatura para o sistema em aquecimento

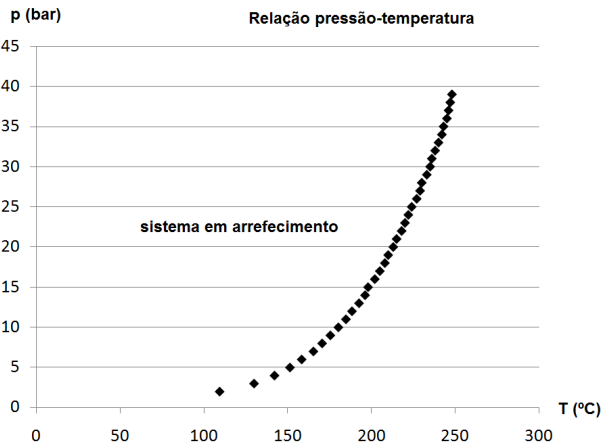


Figura 4: Gráfico pressão-temperatura para o sistema em arrefecimento

Tanto neste caso, como nos restantes ajustes, as barras de erro correspondem ao erro de  $\ln p$ . Uma vez que o manómetro analógico possui uma escala discreta, o erro na leitura da pressão é 0.5 bar e o erro do logaritmo é  $\left| \frac{\partial(\ln p)}{\partial p} \right| \times e_p = \frac{0.5}{p}$ .

Não se consideram, nos ajustes, os erros directamente associados à leitura da variável temperatura. Estes são inerentes à precisão do aparelho e variam na gama dos  $0.1 \leftrightarrow 1.0$  K.

Ao proceder à análise de resultados é necessária a conversão da temperatura para unidades SI (Kelvin) e a adição a todos os valores de pressão do valor constante da pressão atmosférica, tido  $\simeq 1$  bar. É de notar que o facto de os valores de pressão estarem representados em bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ) não afecta o declive da relação linear (3) entre o logaritmo da pressão da mistura e o inverso da sua temperatura.

### IV. ANÁLISE DE RESULTADOS

#### A. Aquecimento do sistema

Um ajuste linear entre o logaritmo da pressão e o inverso da temperatura, considerando (3), permite a determinação do valor da entalpia de vaporização da água através de uma extrapolação do declive da recta obtida. Apresenta-se o gráfico resultante:

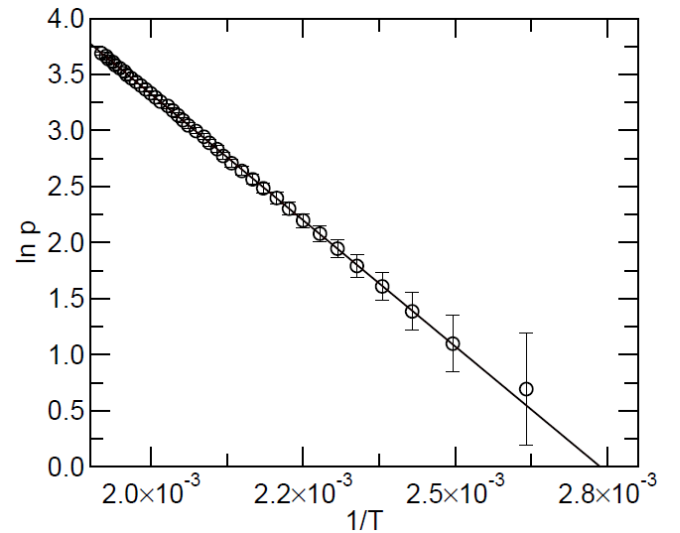


Figura 5: Dados e ajuste para a relação (3) durante o aquecimento

Facilmente se nota que os valores registados se ajustam de uma forma bastante satisfatória à recta idealizada, não sendo portanto necessária a divisão do gráfico em várias rectas como foi sugerido pelo docente[1]. O declive obtido foi de  $-4504.20 \pm 49.76 \text{ K}$ , o que implica uma entalpia  $\Delta H_{\text{vap.}} = 37.45 \pm 0.41 \text{ kJ/mol}$ , resultado que encerra um desvio de 1.1% à precisão e uma exactidão de 92.0%.

#### B. Arrefecimento do sistema

À semelhança da análise anterior, na situação de aquecimento será efectuado um ajuste dos valores a uma recta considerando a mesma relação linear entre  $\ln p$  e  $1/T$ , visível na Figura 6.

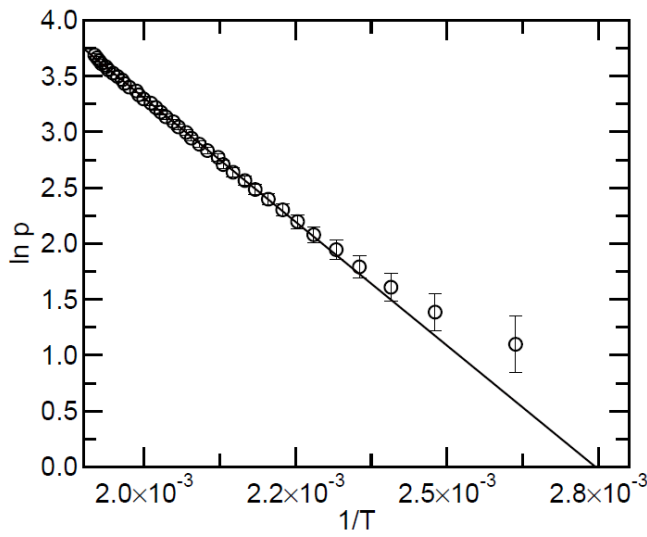


Figura 6: Dados e ajuste para a relação (3) durante o arrefecimento

Uma análise do ajuste obtido permite identificar a necessidade de se dividir o ajuste em dois gráficos, repartindo-se os dados por duas rectas. A maioria dos dados, para temperaturas elevadas, for considerada na primeira recta (Figura 7).

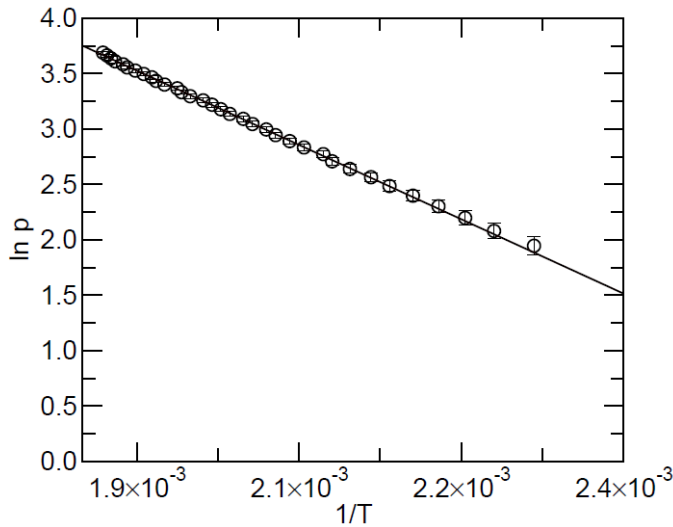


Figura 7: Dados parciais e primeiro ajuste no arrefecimento

A partir deste ajuste linear, com um declive igual a  $-4473.60 \pm 51.71 K$ , chegou-se a um valor de  $37.19 \pm 0.43 kJ/mol$  para a entalpia de vaporização da água. O resultado disposto possui uma exactidão de 91.4%, sendo que o desvio à precisão associado é de 1.2%.

Utilizando os últimos valores medidos obteve-se o ajuste linear apresentado na Figura 8. Possuindo um declive de  $-4317.39 \pm 27.61 K$ , a última recta resulta num valor de  $35.89 \pm 0.23 kJ/mol$  para a entalpia de vaporização da água com uma exactidão de 88.2% e um desvio de 0.6% à precisão dos resultados. Este inferior desvio é esperado tendo em conta a quantidade reduzida de pontos considerados no ajuste.

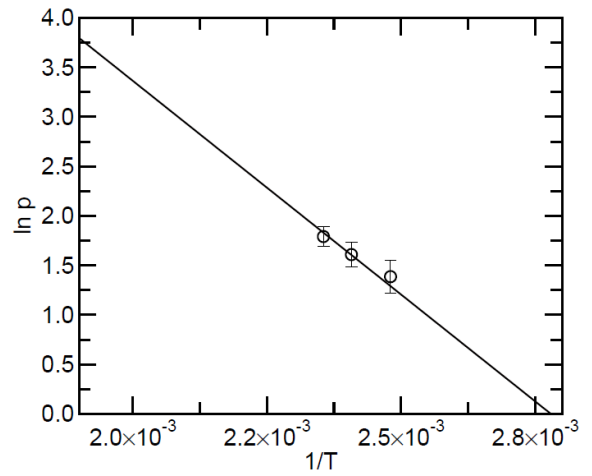


Figura 8: Dados parciais e segundo ajuste no arrefecimento

## V. CONCLUSÕES E CRÍTICA

A realização desta actividade laboratorial permitiu a obtenção de resultados satisfatórios que corroboraram o modelo teórico utilizado. Note-se que, apesar de nenhum dos resultados cobrir o valor teoricamente esperado para a entalpia de vaporização da água, as exactidões dos mesmos foram sempre semelhantes e próximas de 90%, ou seja, bastante satisfatórias.

Ajustando-se quase perfeitamente a rectas, os dados por nós recolhidos suportam então a hipótese avançada na introdução de que a entalpia de vaporização poderia ser considerada constante na gama de temperaturas em que se trabalhou. A única situação que pode de certa forma contrapor a independência da entalpia de vaporização da água em relação à temperatura foi uma diminuição do declive da recta nos 3 pontos finais do ajuste realizado para o arrefecimento da câmara de vapor. Relembre-se que esta variação de declive levou-nos à realização de dois ajustes independentes no tratamento dos dados recolhidos durante o processo de arrefecimento.

Descartando-se as hipóteses de existências de fuga ou a ausência de equilíbrio entre fases, pois não se verificou um aumento em módulo do declive nem uma variação bastante rápida da temperatura ou pressão do vapor de água (de facto, esta foi a fase da experiência em que essas grandezas variaram mais lentamente), a diminuição do declive da recta de ajuste levou-nos a supor a existência de uma mistura entre a água contida no interior da câmara e a gordura isolante. A existência de uma mistura aquosa e não de água destilada resulta num desvio ao modelo teórico que pode ser responsável pelas disparidades observadas nos ajustes lineares. O facto de a interferência da pasta ser apenas observada no final da actividade experimental deve-se provavelmente ao facto de ser essa a altura em que existiu uma quantidade máxima de isolante misturada com a água, bem como às propriedades do isolante, que podem ter maior influência sobre o diagrama de fase da água numa gama de temperaturas e pressões próximas das correspondentes às três últimas medições. Deve-se no entanto referir que tal desvio ao modelo torna-se de certa forma irrelevante face à perda de exactidão em que este resulta, cerca de 3%, valor insuficiente para se considerar um desacordo geral entre dados experimentais e previsões teóricas.

Uma vez que os dados experimentais suportam a hipótese da variação de entalpia de vaporização da água ser constante, torna-se desnecessária uma correcção à lei de Clapeyron que introduzisse uma dependência da temperatura por parte da

entalpia. Tal correcção poderia ser realizada considerando a linearização da relação entalpia-temperatura recorrendo a termos de primeira ordem de uma expansão em série de Taylor.

- 
- [1] J. Figueirinhas, Apontamentos das aulas teóricas (11 Mar. 2009).  
[2] E. Fermi, in *Thermodynamics* (Dover) Chap. V.

- [3] “[http://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy\\_of\\_vaporization](http://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy_of_vaporization),” Enthalpy of Vaporization: Wikipedia art.