

Determinação da pressão do vapor de água a altas temperaturas: Eq. Clausius - Clapeyron

João Braz 69684, João Branco 69691, André Boné 69937, André Martins 70017

IST, MEFT, LCET, Prof. Dr. João Figueirinhas

Resumo

Abstract

1 Introdução

Toda a matéria existente no Universo envolve átomos, que podem estar organizados de diferentes maneiras, sendo que esta mesma matéria, mediante certas condições de pressão e temperatura, poder-se-á categorizar em 3 estados físicos: sólido, líquido ou gasoso.

Este trabalho envolverá o estudo das condições de pressão e temperatura na água, nomeadamente quando coexistirem, em equilíbrio, os estados líquido e gasoso da água.

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} = \frac{Q_{\text{liquido} \rightarrow \text{vapor}}}{T\Delta V_m}$. Ora, na transição líquido vapor, como $V_{m(\text{vapor})} \gg V_{m(\text{liquido})}$, temos que $\Delta V_m(\text{liquido} \rightarrow \text{vapor}) = V_{m(\text{vapor})} - V_{m(\text{liquido})} \approx V_{m(\text{vapor})}$. Para temperaturas abaixo do ponto crítico ($\approx 374^\circ\text{C}$), pode-se considerar constante a entalpia ΔH_m , pelo que será directamente usada a equação dos gases ideais ($pV = nRT$) para verificar que $\Delta V_m \approx \frac{RT}{p}$. Substituindo na equação de Clausius-Clapeyron e integrando entre dois pontos diferentes, teremos a relação $\ln(p_2) - \ln(p_1) = \frac{Q_{\text{liquido} \rightarrow \text{vapor}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$. Será através desta equação que será feita uma análise gráfica dos dados, neste caso, utilizaremos uma função afim, colocando o logaritmo da pressão em função do inverso da temperatura.

2 Experiência Realizada

Para a execução desta experiência foi utilizada uma câmara de vapor cilíndrica com um manómetro analógico e um termómetro digital acoplados. Utilizámos uma placa de aquecimento que cobria o comprimento da câmara, com uma curvatura que coincidia razoavelmente com a geometria cilíndrica da câmara, de modo a garantir, em princípio, um aquecimento o mais uniforme possível. O sensor do termómetro foi colocado numa cavidade existente na câmara, própria para o efeito. A entrada do manómetro ficou acoplada a uma entrada própria da câmara de vapor. Com o auxílio do Docente, começámos por encher a câmara de vapor com água destilada (tal como garantido pelo próprio) e selámos a entrada da câmara por onde tinha sido colocada a água. Garantimos que a água enchia a totalidade do volume, pois a existência de ar no interior da câmara comprometeria os resultados. O bom fecho da entrada por onde foi colocada a água e da entrada ligada ao manómetro mostrou-se fulcral para o sucesso da experiência, de modo a garantir a não-existência de fugas. Para esse feito, foi também utilizado um derivado de petróleo, aplicado na interface da entrada com a respectiva rosca. A câmara foi enchida à pressão atmosférica (1 bar). No entanto, o manómetro marcava um valor próximo de zero, por isso registámos a diferença face à pressão real, para futuro acerto das leituras. Ligado o aquecimento, aguardámos que fosse atingida uma temperatura superior a 100°C e que a pressão comesse a subir. Fizemos o registo da temperatura para cada pressão cujo ponteiro coincidissem com a divisão, ou seja, a cada 1 bar. Fizemos este registo ao longo do aquecimento do sistema, até atingidos os 40 bar no manómetro,

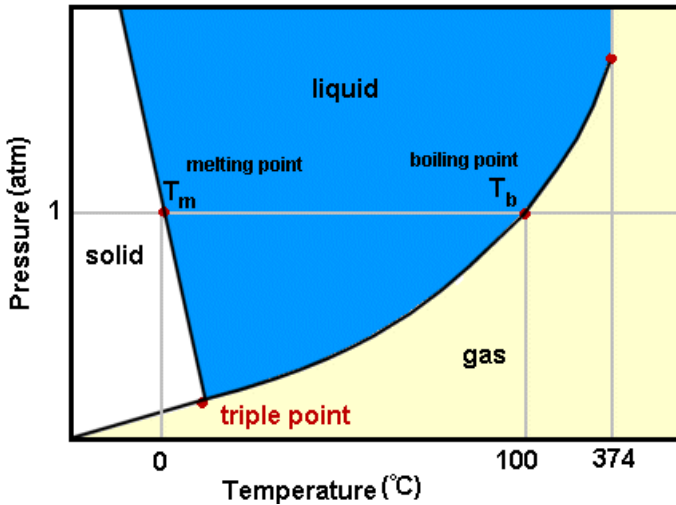


Figura 1: Diagrama de fase da água

Para tal utilizaremos a regra de Gibbs, que nos diz que o número de graus de liberdade de um sistema (f) é dado por: $f = c - p + 2$ (c é o número de componentes e p é o número de fases em equilíbrio). Neste caso teremos 1 componente e 2 fases em equilíbrio, logo o número de graus de liberdade será 1, pelo que o sistema será denominado monovariante ou invariante, isto é, apenas poderá ser alterada 1 variável de modo a que não ocorram alterações significativas nas fases em equilíbrio.

Quimicamente, havendo fases em equilíbrio, o potencial químico μ de cada fase será idêntico ($\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{vap}}$). Sendo que $\frac{dU}{dN} = d\mu$, $d\mu$ será dado pela seguinte equação: $\mu = -S_m dT + V_m dp$ e, utilizando a igualdade de potenciais entre fases, teremos a equação de Clausius-Clapeyron:

e desligámos a placa de aquecimento, voltando a fazer o registo durante o arrefecimento, tirando, no total, 80 medições. Notámos que as leituras no manómetro, sendo analógico e de ponteiro, estavam fortemente sujeitas a erros de paralaxe. só me falta pôr o esquema

3 Tratamento de Dados e Resultados

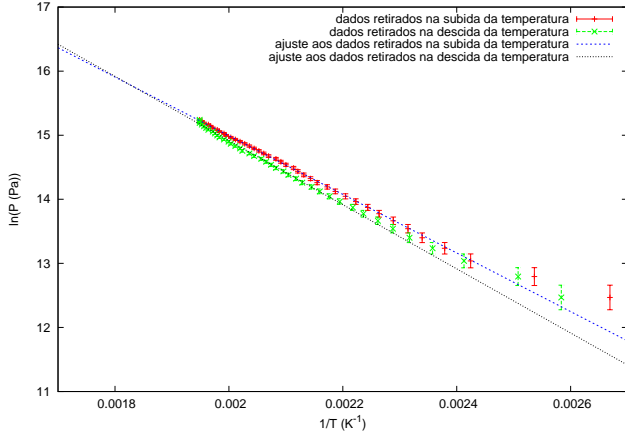


Figura 2: Dados experimentais e ajuste à função $F(x) = -\frac{Q}{R} \cdot x + b$

Os resultados do Ajuste, para $R = 8.3144621$:

| | $Q \text{ J.mol}^{-1}$ | b | χ^2 |
|---------|-------------------------------|------------------|----------|
| Subida | $(3.80 \pm 0.04) \times 10^4$ | 24.14 ± 0.09 | 19.19 |
| Descida | $(4.16 \pm 0.04) \times 10^4$ | 24.93 ± 0.09 | 98.59 |

No ajuste seguinte foram retirados os valores que ficavam fora de uma recta teórica.

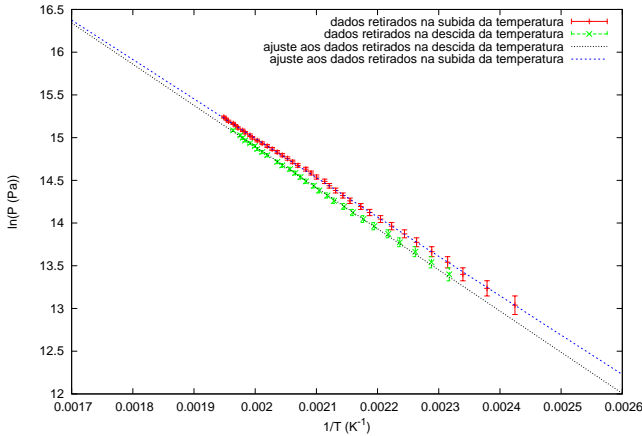


Figura 3: Dados experimentais e ajuste à função $F(x) = -\frac{Q}{R} \cdot x + b$, sem valores fora da recta

Os resultados do Ajuste, para $R = 8.3144621$:

| | $Q \text{ J.mol}^{-1}$ | b | χ^2 |
|---------|-------------------------------|------------------|----------|
| Subida | $(3.83 \pm 0.02) \times 10^4$ | 24.21 ± 0.04 | 0.207 |
| Descida | $(4.00 \pm 0.03) \times 10^4$ | 24.52 ± 0.06 | 0.227 |

Agora, para comparações, foi feito um ajuste com os valores que foram retirados no ajuste acima:

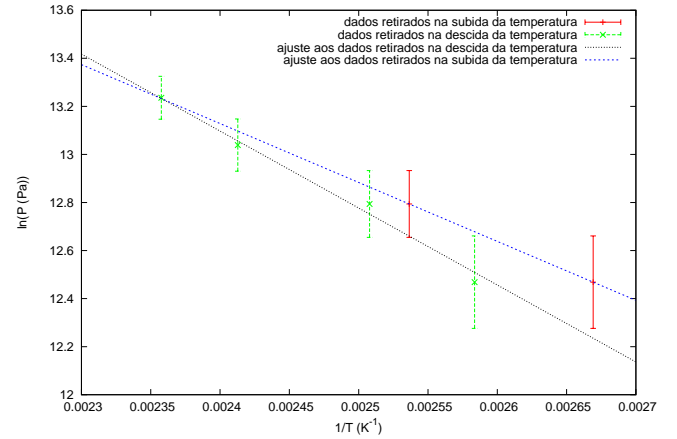


Figura 4: Dados experimentais e ajuste à função $F(x) = -\frac{Q}{R} \cdot x + b$, com os valores retirados anteriormente

Os resultados do Ajuste, para $R = 8.3144621$:

| | $Q \text{ J.mol}^{-1}$ | b | χ^2 |
|---------|-----------------------------|----------------|----------|
| Subida | 20390 | 19.01 | - |
| Descida | $(2.7 \pm 0.2) \times 10^4$ | 20.8 ± 0.6 | 0.08 |

Repetiu-se o ajuste para os dados experimentais, mas desta vez para a equação $\ln(P) = \frac{T_1 \cdot dQ_1 - Q_0}{T \cdot R} + \frac{dQ_1 \cdot \log(T)}{R} + cte$:

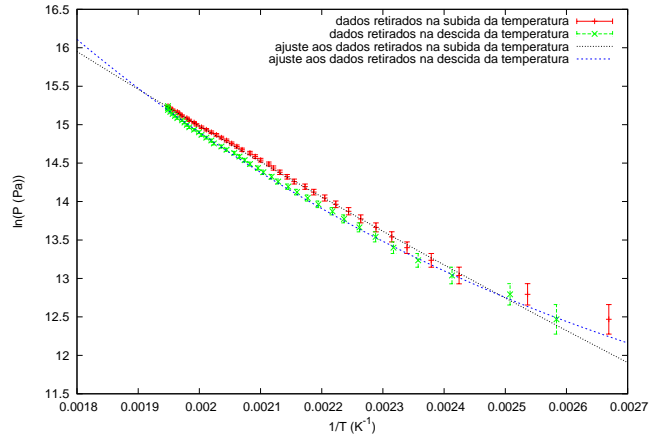


Figura 5: Dados experimentais e ajuste

Os resultados do Ajuste, para $R = 8.3144621$ e $Q_0 = 40660$:

| | Subida | Descida |
|------------|------------------|--------------------|
| $T_1 (K)$ | 538 ± 5 | 473.7 ± 0.9 |
| $dQ_1 (J)$ | 37.44 ± 0.05 | 181 ± 0.05 |
| cte | -8.07 ± 0.04 | -131.23 ± 0.04 |
| χ^2 | 16.3 | 50.5 |

Críticas e Conclusões

Os dados experimentais resultaram da última de um conjunto de 5 tentativas de realizar a experiência nas condições correctas, entende-se portanto as limitações da montagem utilizada e as suas consequências nos resultados obtidos. Pensa-se que os **problemas associados à montagem** se relacionam com **infiltrações de ar** no tubo do manómetro e com a **selagem defeituosa** da câmara.

Os resultados mostram uma **aceitável concordância com o modelo teórico do calor latente de vaporização molar constante**, $\frac{dQ_{m,vap}}{dT} = 0$.

No **ensaio em aquecimento, sem selecção de pontos experimentais** ($\ln(p), \frac{1}{T}$), obteve-se $Q_{m,vap} = 3.80 \pm 0.04 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$, que representa um desvio à exactidão de $\approx 7\%$ e um erro relativo de $\approx 1\%$. Verifica-se que os únicos dois pontos ($\ln(p), \frac{1}{T}$) que não ajustam bem à curva teórica são os de **mais baixa temperatura**. Por um lado, tenta-se explicar isto com a **falta de sensibilidade** associada à medição da pressão na gama de temperaturas próxima dos $100^\circ C$, porque constatou-se que o aumento de pressão era menos acentuado para um mesmo aumento de temperatura, nessa gama, do que o aumento de pressão para um mesmo aumento de temperatura numa gama de temperaturas mais elevadas. Assim, e tendo em conta a precisão do manómetro analógico, $e_p = 0.5 bar$, consideramos alguns possíveis erros aleatórios e sistemáticos: quanto a erros aleatórios percebe-se que erros humanos de paralaxe ou outros erros acidentais sejam uma **causa provável**. No entanto, estes pontos fittam bem na sua própria recta. Este comportamento sugere que o erro é de natureza mais sistemática. Nessa vertente, notamos que se utilizou um **derivado de petróleo** para vedar a junção de abertura da câmara, podendo este produto ter-se **misturado** com a água, alterando as suas propriedades; no processo de enchimento, podem ter ficado algumas bolhas de ar (poucas) presas no interior da câmara, tendo necessariamente de ser uma quantidade baixa, caso contrário, a uma dada altura verificar-se-ia um aumento absurdo da pressão (tal como aconteceu numa das tentativas falhadas); devido às sucessivas tentativas falhadas e à não substituição da água após cada tentativa, houve impurezas que se volatilizaram e alteraram as suas propriedades, efeito que só se teria verificado na descida caso a água estivesse inicialmente destilada. Outro argumento é o do modelo teórico não descrever bem a situação, i.e., na gama de temperaturas para a qual se estudou a equação de Clausius-Clapeyron, o **calor latente de vaporização molar variar**, comprometendo a validade do modelo utilizado, que o considera constante. **Não julgamos que esta seja uma causa provável** dada a qualidade do ajuste para as temperaturas mais altas e que $\chi^2 \approx 19.19$.

No **ensaio em arrefecimento, ainda sem selecção de pontos** ($\ln(p), \frac{1}{T}$), determinou-se, $Q_{m,vap} = 4.16 \pm 0.04 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$, que implica um desvio à exactidão de $\approx 2\%$ e um erro relativo de $\approx 1\%$. Constatou-se que existem 4 pares ($\ln(p), \frac{1}{T}$) cuja incerteza não cobre a distância à recta de ajuste do modelo do calor latente de vaporização molar constante, sendo os mesmos também aqueles de **mais baixa temperatura**. Desde já notamos uma diferença, em termos experimentais, do regime em arrefecimento face ao regime em aquecimento, que se reflecte nos resultados obtidos: em aquecimento, o sistema estava em contacto térmico com um reservatório de calor (placa de aquecimento) apenas numa região limitada da sua fronteira, tendo a componente líquida estado mais exposta à potência fornecida, enquanto o resto do sistema estava em contacto térmico com outro reservatório de calor (ar), tendo a componente gasosa ficado mais sujeita à dissipação de potência. Apesar de termos admitido a hipótese

de o aquecimento ser uniforme, pode não ter havido uniformidade suficiente para ter uma aproximação suficientemente boa da condição de equilíbrio imposta pelo modelo teórico: igualdade dos potenciais químicos das diferentes fases. Sendo o balanço energético da componente líquida provavelmente superior ao da componente gasosa, este regime distanciar-se-á mais do equilíbrio do que um regime com uma troca de calor mais uniforme. Mas no regime em arrefecimento dão-se precisamente trocas de calor mais uniformes: havendo um único reservatório de calor (ar) em contacto com todo o sistema, o fluxo de calor através da fronteira é muito mais uniforme: todo o sistema está em contacto com o reservatório, sendo as únicas fontes de desequilíbrio as diferenças de capacidade de condução e de convecção das componentes líquida e gasosa.

Recorre-se agora a razões diferentes para justificar esta diferença, contudo, os argumentos relativos ao ensaio em aquecimento devem contribuir igualmente na explicação, isto caso sejam os motivos correctos. Note-se que, apesar do arrefecimento da câmara ter-se realizado à temperatura ambiente pelos processos de condução e convecção, forçou-se um **fluxo de ar** junto da superfície da câmara através do agitação de uma folha de papel. Este procedimento implica uma diminuição da temperatura mais rápida e menos uniforme, ao longo da câmara e logo dentro dela. O arrefecimento rápido contribui negativamente para a medição correcta das grandezas, acentuando as situações descritas para o outro ensaio e **compromete o equilíbrio térmico entre as duas fases da água dentro da câmara, pondo assim em causa a validade da equação de Clausius-Clapeyron**. Mais, julgam-se ter existido **impurezas na água** e terem acontecido **reações químicas** entre a câmara e a água. As impurezas é natural que se difundam na água ao fim de um intervalo de exposição longo. Considere-se novamente o vedante que poderá ter reagido ou simplesmente misturado-se com a água, modificando as propriedades. A altas temperaturas sabe-se que devem ter acontecido reacções químicas entre a água, as suas impurezas e a câmara, tanto mais, quanto mais impurezas existirem na água. Considera-se que estas situações explicam as diferenças, que imediatamente se percebem por análise gráfica, entre os dois ensaios. A questão da validade do modelo aplica-se da mesma forma a este ensaio.

Os **erros relativos não cobrem o desvio à exactidão**, o que permite concluir que, ou os **erros das grandezas medidas foram subestimados** ou **outros erros e problemas associados ao procedimento experimental, como os supramencionados, tiveram significado** suficiente para introduzir discrepâncias entre a teoria e a experiência.

Os resultados **após selecção dos pares** ($\ln(p), \frac{1}{T}$) a mais alta temperatura mostram **ainda melhor concordância com o modelo do calor latente de vaporização molar constante**. Teve-se para o **ensaio em aquecimento**, $Q_{m,vap} = 3.83 \pm 0.02 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$, que se traduz num desvio à exactidão de $\approx 6\%$ e um erro relativo de $\approx 1\%$. Já no **ensaio em arrefecimento**, calculou-se $Q_{m,vap} = 4.00 \pm 0.03 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$, que significa um desvio à exactidão de $\approx 2\%$ e um erro relativo de $\approx 1\%$. Novamente o **desvio à exactidão não se encontra dentro do erro relativo**.

O **pequeno conjunto de pontos** ($\ln(p), \frac{1}{T}$) a mais

baixa temperatura não terá grande significado físico e deve ter resultado dos erros e problemas inerentes à experiência. Note-se que para temperaturas próximas da ambiente e mesmo considerando a hipótese do calor latente de vaporização variar com a temperatura, a diferença em relação ao valor tabelado deveria ser mínima, precisamente por esse valor ter sido tabelado para temperaturas próximas da ambiente. Mais, constata-se, por análise dos resultados do ajuste do outro conjunto de pontos a mais alta temperatura que essa diferença diminui.

Os resultados do **modelo em que o calor latente de vaporização molar varia linearmente com a temperatura não permitem concluir definitivamente** sobre a validade deste modelo ou do anterior. Os **ajustes não são muito melhores**, de facto, para o **ensaio em aquecimento** obteve-se $\chi^2 \approx 16.3$ enquanto para o **ensaio em arrefecimento** determinou-se $\chi^2 \approx 50.5$, este valor sendo inferior quando comparado com o ensaio em arrefecimento sem selecção de pontos.

Indica-se ainda que a geometria da montagem e a estrutura interior da câmara não são ideais no que interessa para a condução de calor, de onde se pensa existirem **não**

uniformidades na distribuição da temperatura e da taxa de transferência de calor na câmara. Esta hipótese pode **comprometer a validade da equação de Clausius-Clapeyron**, i.e., 2 fases em equilíbrio térmico a uma dada pressão e temperatura, nomeadamente a baixas temperaturas, onde o equilíbrio acontece após um intervalo de tempo superior.

Salienta-se que os pontos experimentais (p, T) foram medidos durante o aquecimento e arrefecimento da câmara e **não em equilíbrio** para cada par dessas grandezas. Entende-se então que a validade da equação de Clausius-Clapeyron não foi integralmente respeitada.

Parece uma **boa aproximação que, na gama de temperaturas estudada, o calor latente de fusão praticamente não varie** com a temperatura. **Verifica-se a aplicabilidade da equação de Clausius-Clapeyron** à experiência realizada e como tal, as suas condições de validade, 2 fases em equilíbrio térmico a uma dada pressão e temperatura.

Referências