

T4 DETERMINACIÓ DE L'ENTALPIA DE VAPORITZACIÓ DE L'AIGUA

OBJECTIU

Verificar l'equació de Clausius-Clapeyron de la variació de la pressió del vapor de l'aigua amb la temperatura.

Determinació de l'entalpia de vaporització de l'aigua.

Obtenció de la temperatura d'ebullició de l'aigua a la pressió atmosfèrica.

MATERIAL

Vas de precipitat d'1 litre, tub d'assaig amb divisions de 0.1 ml, calefactor elèctric, agitador magnètic, termòmetre tipus termoparell, aigua destil·lada, aigua destil·lada bullida, gel, xeringa.

FONAMENT TEÒRIC

Quan una substància canvia el seu estat d'agregació, per exemple de líquid a vapor o de sòlid a líquid, diem que experimenta una transició de fases. La calor que és alliberada o absorbida durant aquesta transició, a temperatura i pressió constants, s'anomena entalpia de la transformació i està associat amb l'energia requerida perquè la substància faci el canvi de fase des d'un estat a un altre. Hem de destacar que els canvis de fase són processos on no augmenta la temperatura, ja que la calor subministrada s'inverteix totalment en el canvi de fase. En general, el concepte de transició de fases és més ampli que el simple canvi d'estat d'agregació, i inclou altres tipus de transformacions de la matèria, com per exemple entre diferents estats cristal·lins, de paramagnètic a ferromagnètic, o quan un metall passa de conducció òhmica a superconductor.

L'entalpia d'una transformació, ΔH , és la quantitat d'energia requerida per una substància per a canviar de fase. Si es produeix un canvi de sòlid a líquid parlarem d'entalpia de fusió i si el canvi es produeix d'estat líquid a gasós correspondrà a l'entalpia de vaporització, com és el cas que analitzarem en el laboratori per a l'aigua.

L'objectiu d'aquesta pràctica consisteix a determinar l'entalpia *molar* de vaporització de l'aigua, $\Delta \bar{H}_{\text{liquide} \rightarrow \text{vapor}}$, en un experiment on conviuen la fase líquida i de vapor. Per a agilitar la nomenclatura designarem l'entalpia *molar* de vaporització per $\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_{\text{liquid} \rightarrow \text{vapor}}$, la qual podem expressar com la diferència d'entalpia molar entre l'estat gasós i l'estat líquid, $\Delta \bar{H}_v = \bar{H}_{\text{vapor}} - \bar{H}_{\text{liquid}}$, i és la quantitat d'energia necessària per a evaporar un mol d'un determinat líquid. Hem de recalcar que en aquest procés de vaporització, l'energia en forma de calor s'inverteix en el canvi de fase i no en un augment de la temperatura. El científic escocès Joseph Black (1728-1799) va introduir

per primera vegada aquest concepte i el va anomenar calor latent, ja que en llatí “*latent*” vol dir amagat, i en aquella època no s’entenia molt bé el procés de canvi de fase en què no té lloc un canvi de temperatura malgrat afegir calor al sistema.

Un diagrama de fases és un gràfic que proporciona informació sobre les condicions de pressió i temperatura per a les quals una substància pot existir en qualsevol dels seus estats possibles, com es pot observar en la Fig.1 per a un element típic d’un sol component. Les línies contínues representen línies d’equilibri entre dues fases. Com en aquest experiment analitzarem la dependència de la pressió amb la temperatura en un sistema on hi ha líquid i vapor, ens fixarem en la línia blava que correspon a l’equilibri líquid –vapor; la temperatura d’aquesta línia d’equilibri s’anomena temperatura d’ebullició, T_e , de la substància a la pressió de treball. Els diagrames de fases permeten predir els canvis del punt de fusió, del punt d’ebullició i del punt de sublimació d’una substància que es produeixen a causa de variacions de la pressió externa.

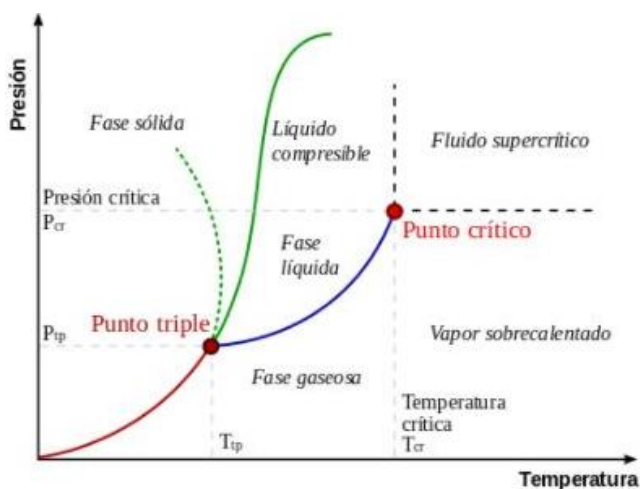


Fig.1. Model de diagrama de fases típic d’una substància d’un sol component en funció de la temperatura i la pressió. La línia roja mostra la línia d’equilibri de la interfase sòlid-gas. La línia verda mostra la forma habitual de l’equilibri en la interfase sòlid-líquid, mentre que la línia verda discontinua mostra el comportament anòmal per a l’aigua. La línia blava mostra la línia d’equilibri de la interfase líquid-gas

El propòsit d’aquest experiment és obtenir l’entalpia molar de vaporització $\Delta \bar{H}_v$ de l’aigua pura associada a la transició líquid-vapor basant-nos en l’equació de Clausius-Clapeyron. Suposant un comportament de gas ideal per al vapor d’aigua, i realitzant mesures de temperatura i volum en un sistema aïllat, podrem determinar la corba de pressió de vapor de l’aigua en funció de la temperatura, la qual cosa ens permetrà determinar l’entalpia de vaporització.

Si tenim un sistema tancat en el qual coexisteixen dues fases en equilibri, a les quals anomenarem α i β (aigua líquida i vapor d'aigua en el nostre experiment), es verifica que el potencial químic, μ , és el mateix en les dues fases del sistema, i només depèn de la pressió P i de la temperatura T :

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P) \quad (1)$$

L'equació de Clapeyron ens permet calcular el pendent de la línia d'equilibri de vaporització del diagrama de fases, dP/dT , per a valors de la pressió i la temperatura que es troben allunyats del punt triple i del punt crític (vegeu la Fig.1). Per a deduir aquesta equació, suposarem que fem un canvi infinitesimal de la pressió i la temperatura sobre la línia d'equilibri del diagrama de fases, la qual cosa produirà un canvi infinitesimal en l'energia lliure de Gibbs molar, \bar{G} , i si tenim en compte que en el nostre sistema només es pot produir treball mecànic a causa d'un canvi de volum, trobarem que:

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (2)$$

on \bar{V} és el volum molar i \bar{S} l'entropia molar del sistema.

Després d'un canvi infinitesimal dP i dT les dues fases segueixen en equilibri, i es verifica:

$$d\mu_{\alpha}(T, P) = d\mu_{\beta}(T, P) \quad (3)$$

i com el potencial químic coincideix amb l'energia lliure de Gibbs molar, \bar{G} , quan les dues fases coexisteixen, podem reemplaçar l'eq.(2) en l'eq.(3) i obtenim que:

$$\bar{V}_{\alpha}dP - \bar{S}_{\alpha}dT = \bar{V}_{\beta}dP - \bar{S}_{\beta}dT \quad (4)$$

si reagrupem els termes, tindrem:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}}{\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}} = \frac{\Delta\bar{S}_{\alpha\beta}}{\Delta\bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

on $\Delta\bar{S}_{\alpha\beta}$ i $\Delta\bar{V}_{\alpha\beta}$ són, respectivament, el canvi d'entropia molar i de volum molar en passar de la fase α a la fase β . Si tenim present la relació que hi ha entre l'entropia molar de canvi de fase i l'entalpia molar, $\Delta\bar{S} = \Delta\bar{H}/T$, podem enunciar l'equació de Clapeyron de la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_{\alpha\beta}}{T\Delta\bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (6)$$

En aquest experiment estem interessats a analitzar el procés de vaporització (v) d'un líquid, i l'equació de Clapeyron determina la variació pressió de vapor, P_v , del líquid amb la temperatura,

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{T \Delta \bar{V}_v} \quad (7)$$

és a dir, que relaciona el pendent de la línia d'equilibri de vaporització en un diagrama de fases amb l'entalpia de vaporització.

Si considerem que es tracta d'un procés de vaporització a baixes pressions, és lícit suposar que la fase vapor en la mescla es comporta com un gas ideal i que el volum molar del líquid és menyspreable comparat amb el volum molar del vapor:

$$\Delta \bar{V}_v \cong \bar{V}_v = \frac{RT}{P_v} \quad (8)$$

on R és la constant dels gasos ideals. Si apliquem aquestes dues aproximacions a l'eq.(7) de Clapeyron, obtenim l'equació de Clausius-Clapeyron per a la variació de la pressió del vapor amb la temperatura:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{P_v \Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (9)$$

Si suposem que l'entalpia de vaporització $\Delta \bar{H}_v$ és constant en l'interval de temperatures en les quals fem l'experiment, és possible obtenir una solució analítica de l'equació anterior, de la forma:

$$\ln P_v = - \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT} + C \quad (10)$$

on C és una constant d'integració.

Per a obtenir la constant C considerem que a la pressió atmosfèrica del laboratori P_0 la temperatura d'ebullició de l'aigua és T_{eb}^0 (que és la temperatura a la qual les fases líquida i gasosa coexisteixen a una certa pressió), i el resultat de l'equació de Clausius-Clapeyron serà de la forma:

$$\ln \frac{P_v}{P_0} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

D'aquesta forma obtenim un mètode simple per a determinar l'entalpia molar de vaporització, ja que la pressió de vapor de l'aigua es pot obtenir a través de mesures de temperatura i volum en un sistema aïllat, com veurem en la metodologia, suposant un comportament de gas ideal per al vapor.

A través d'una representació gràfica adequada de les variables de l'equació (11) és possible obtenir l'entalpia de vaporització i la temperatura d'ebullició a la pressió del laboratori.

METODOLOGIA

L'experiment que farem en el laboratori consisteix en un recinte tancat (tub d'assaig invertit) on hi ha un gas (aire) en contacte amb un líquid (aigua destil·lada bullida en el nostre cas) a una determinada temperatura T . En la figura 2 es mostra el dispositiu experimental que s'utilitzarà, juntament amb una ampliació del tub d'assaig graduat. La fase gasosa, que es troba a l'interior del tub d'assaig, consisteix en una quantitat fixa d'aire i una quantitat variable de vapor d'aigua, que varia amb la temperatura del sistema.

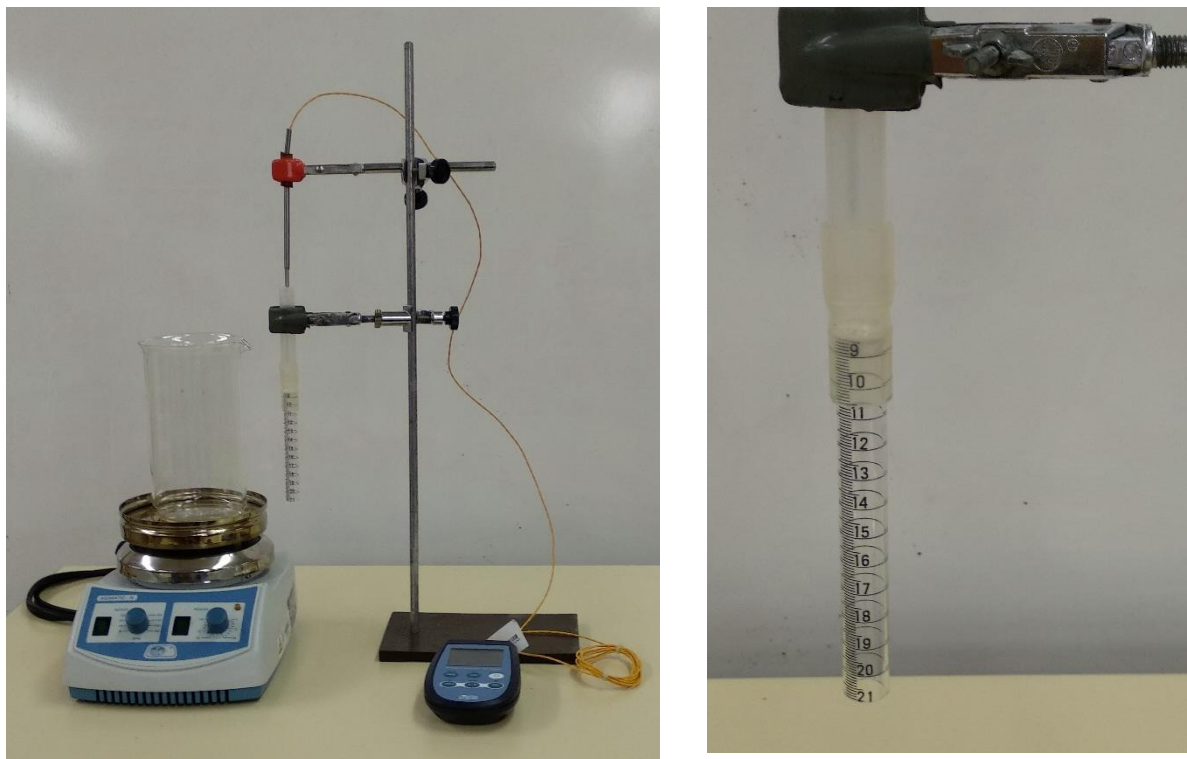


Fig.2. Dispositiu experimental que utilitzarem en la pràctica. Detall del tub d'assaig graduat, que s'introduirà dins del matràs, que tanca una quantitat fixa d'aire, i que permet mesurar el volum de gas en funció de la temperatura

Seguidament descriurem com mesurar el volum de la fase gasosa en funció de la temperatura, que ens permetrà obtenir la pressió de vapor de l'aigua, i després d'aplicar l'equació de Clausius-Clapeyron obtenir l'entalpia de vaporització.

En primer lloc s'ompli el got de precipitat amb aigua destil·lada i es col·loca sobre el calefactor apagat. A continuació, si introdueix aigua destil·lada bullida en el tub d'assaig fins aproximadament 2/3 del volum total, es tapa amb un dit l'extrem obert i s'inverteix, i es col·loca en aquesta posició dins del vas de precipitat, anant amb compte que el

tub d'assaig quede completament submergit dins de l'aigua. S'ha d'utilitzar aigua destil·lada bullida prèviament per a omplir el tub d'assaig amb la finalitat d'evitar les bombolles d'aire. D'aquesta manera en l'interior del tub d'assaig es forma una càmera amb una mescla gasosa d'aire i vapor d'aigua. Aïllem el vas de precipitat de l'exterior, per a garantir l'equilibri tèrmic, i el tapem amb una planxa de poliuretà, a través de la qual es fa passar un termoparell que permet mesurar la temperatura de l'aigua i de la mescla gasosa de l'interior del tub d'assaig. El termoparell s'ha de situar de manera que l'extrem lliure es trobe pròxim al tub d'assaig i cap a la meitat d'aquest.

S'encén el calefactor, al 40-50% de la seua potència màxima, fins que l'aigua arribe a una temperatura aproximada de 65°C. L'agitador ha d'estar activat a 200 rev/minut per a mantenir una distribució de temperatures homogènia en tot el sistema.

Precaució: Desconnectar el calefactor quan s'arribe a 65°C, ja que una temperatura major pot trencar el tub de vidre.

En aconseguir la temperatura de 65°C, es deté el calefactor, encara que l'agitador ha de romandre actuant en tot moment. Llavors l'aigua es refredarà per convecció tèrmica. Seguidament es faran mesures del volum V de la cambra gasosa de l'interior del tub d'assaig en funció de la temperatura T per a totes les divisions possibles de l'escala del tub, en un rang entre 65°C i 50°C. La mesura del volum del gas del tub d'assaig es fa per visualització directa del menisc de l'aigua a l'interior del tub d'assaig.

La pressió total P_{mescla} del sistema gasós de l'interior del tub d'assaig es considera aproximadament constant i igual a la pressió atmosfèrica, P_0 , en l'interval de temperatures utilitzat en aquest experiment, menyspreant el pes de la columna d'aigua del tub.

La pressió atmosfèrica es mesura amb un baròmetre de mercuri que està situat en el laboratori gran. Per a fer aquesta mesura en primer lloc s'ha de comprovar que la punta de la part inferior del baròmetre toca lleugerament el mercuri, a continuació, s'ha d'enrasar el menisc superior del mercuri amb el caragol superior metàl·lic, la pressió (en decímetres de Hg) es llegirà en l'escala de la dreta corresponent al valor del zero de la part superior del caragol. A aquesta pressió, s'hi ha de restar la correcció corresponent a la temperatura (vegeu la taula situada en la paret justament al costat del baròmetre).

El nostre sistema d'estudi, la mescla gasosa de l'interior del tub d'assaig consistent en un mescla d'aire i vapor d'aigua, verifica la llei de Dalton de les pressions parcials, que s'enuncia de la forma: "La pressió total d'una mescla, P_{mescla} , de gasos ideals inerts és la suma de les pressions parcials que cadascun dels gasos exerciria si estiguera sol, i ocupa tot el volum de la mescla a la mateixa temperatura". D'aquesta forma podrem escriure que:

$$P_{mescla} = P_{aire} + P_v \cong P_0 \quad (12)$$

i la pressió del vapor d'aigua, P_v , vindrà donada en funció de la pressió de l'aire, P_{aire} ,

$$P_v = P_0 - P_{aire} \quad (13)$$

Si suposem que l'aire es comporta com un gas ideal, per a una temperatura determinada T i volum V , trobem que:

$$P_{aire} = \frac{n_{aire}RT}{V} \quad (14)$$

sent n_{aire} nombre de mols d'aire. Per a calcular el nombre de mols d'aire tancat en el tub d'assaig, tenim en compte d'una banda que aquesta magnitud és constant, i que a $T_0 = 0^\circ\text{C}$ suposem que no hi ha vapor d'aigua, $P_v = 0$, i tota la mescla gasosa del tub d'assaig és aire, i ocupa un volum V_0 , és a dir,

$$n_{aire} = \frac{P_{aire}V_0}{RT_0} = \frac{P_0V_0}{RT_0} \quad (15)$$

com la quantitat d'aire en el tub d'assaig és constant, a partir de les eqs. (13)-(15) podem obtenir la pressió de vapor de l'aigua:

$$P_v = P_0 \left(1 - \frac{V_0 T}{T_0 V} \right) \quad (16)$$

en funció del volum V del tub d'assaig i de la temperatura T . Arribats a aquest punt, l'única cosa que ens falta per mesurar és el volum V_0 de l'aire a $T_0 = 0^\circ\text{C}$. Per a això, incorporem gel al vas de precipitat per a abaixar la temperatura de la mescla. S'ha d'anar amb compte de llevar aigua del vas amb la xeringa perquè no desborde en afegir el gel. D'altra banda és complicat abaixar la temperatura del tub fins a 0°C a causa de l'intercanvi calorífic amb l'exterior. Per això, s'ha de mesurar el volum del tub d'assaig per a temperatures menors de 10°C , abaixar aquesta temperatura el màxim possible, i avaluar els resultats obtinguts.

RESULTATS

A partir de les dades experimentals que has obtingut del volum i la temperatura de la mescla gasosa en el tub d'assaig, calcula la pressió de vapor de l'aigua en funció de la temperatura. Calcula l'error corresponent a través de la propagació d'errors.

Avalua l'error que s'ha comès en suposar que la pressió de vapor de l'aigua és nul·la a 0°C .

Representa gràficament la solució de l'equació de Clausius-Clapeyron de manera que et permeti obtenir gràficament l'entalpia de vaporització de l'aigua i la temperatura d'ebullició a la pressió atmosfèrica del laboratori. Calcula els errors absolut i relatiu.

Compara els resultats gràfics amb l'equació semiempírica d'Antoine que descriu la relació entre la pressió de vapor i la temperatura. Per a l'aigua pura en el rang de temperatura utilitzat en l'experiment, l'equació d'Antoine té la forma:

$$\ln P_v = 16.573 - \frac{3988.842}{T-39.47} \quad (17)$$

estant expressat la pressió en kPa i la temperatura en graus Kelvin.

Troba l'entalpia de vaporització i la temperatura d'ebullició de l'aigua a la pressió atmosfèrica a través de l'adequada representació gràfica de l'equació d'Antoine.

Compara l'entalpia de vaporització i la temperatura d'ebullició a pressió atmosfèrica obtinguda a través de les teues dades experimentals, a través de l'equació d'Antoine i de les dades reportades en la literatura.

QÜESTIONS

- 1.- Explica el significat físic del potencial químic d'una substància i de l'energia de Gibbs.
- 2.- Comenta les implicacions del comportament anòmal de l'aigua en el diagrama de fases.
- 3.- Exposar les característiques principals de l'equació de Clausius-Clapeyron.
- 4.- Indica les fonts possibles d'error que s'han comès en fer aquest experiment i d'on ve la contribució major a l'error total.
- 5.- Fes una taula de l'entalpia de vaporització de diferents substàncies.