

CURBA DE ECHILIBRU LICHID-VAPORI ȘI ENTALPIA DE VAPORIZARE

1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea curbei de echilibru lichid-vapori și a entalpiei de vaporizare pentru apă.

2. NOȚIUNI TEORETICE

În cazul echilibrului de vaporizare (lichid-vapori) pentru un sistem cu un singur component, cunoașterea presiunii sau a temperaturii este suficientă pentru ca sistemul să fie determinat, altfel spus, unei anumite temperaturi de fierbere îi corespunde o singură valoare a presiunii de vapori.

Varianța sistemului rezultă din legea fazelor:

$$v = c - f + 2 \quad (1)$$

unde v - numărul de grade de libertate (variabile), c - numărul de componenți și f - numărul de faze.

În cazul unei substanțe pure (apa), numărul de variabile care trebuie cunoscute pentru definirea sistemului este deci: $v = 1 - 2 + 2 = 1$ (*monovariant*).

În diagrama de stare a substanței **curba de vaporizare** începe de la punctul triplu și se termină la punctul critic. Ecuația diferențială a acestei curbe este exprimată de ecuația Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta^V H}{T \Delta V} \quad (2)$$

în care $\Delta^V H$ este entalpia de vaporizare la temperatura T ;

ΔV - variația de volum a sistemului în cazul transformării considerate:

$$\Delta V = V_g - V_l$$

unde: V_g - volumul molar al fazei gazoase, V_l - volumul molar al fazei lichide.

Într-un domeniu de temperaturi destul de îndepărtat de temperatura critică (pentru apă

aceasta este $T_c=647\text{ K}$), unde $V_g \gg V_l$ iar vaporii au comportare ideală, avem:

$$\Delta V = V_g = \frac{RT}{P}$$

Cu această modificare, pentru un mol de substanță, ecuația (1) ia forma

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta^V H}{RT^2} \quad (3)$$

cunoscută sub numele de **ecuația Clausius-Clapeyron**.

Pentru intervale mici de temperatură, în care $\Delta^V H$ poate fi considerat practic constantă, prin integrarea ecuației (2) se obține o expresie de tipul:

$$\ln P = \frac{A}{T} + B \quad (4)$$

unde s-a notat $A = -\frac{\Delta^V H}{R}$.

De aici rezultă pentru presiunea de vaporii o dependență exponențială de temperatură, dată de ecuația de mai jos:

$$P = \exp\left(\frac{A}{T} + B\right) \quad (5)$$

Folosind forma integrată a ecuației Clausius-Clapeyron este posibil calculul entalpiei de vaporizare dacă se cunoaște dependența presiunii de vaporii de temperatură.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- balon de distilare, termometru, refrigerent, vas tampon, manometru diferențial și trompă de apă.

3.2. MOD DE LUCRU

Principiul metodei Ramsay-Young

Metoda constă în determinarea temperaturii la care fierbe apa, la o presiune constantă.

Balonul de distilare se încălzește lent. Pentru înregistrarea corectă a temperaturilor, rezervorul termometrului trebuie să fie continuu umezit de vaporii care condensează, de aceea se așează exact sub gâtul refrigerentului.

Balonul de distilare se umple la jumătate cu apă distilată, la care se adăugă câteva bucățele de porțelan poros pentru evitarea supraîncălzirii și asigurarea unei fierberi uniforme (de obicei, această operațiune nu se mai efectuează deoarece balonul este deja fixat în instalație).

Apoi se pornește manometrul.

Prin deschiderea robinetului ce face legătura cu trompa de apă și se scoate cât mai mult aer din instalație. Când s-a ajuns la valoarea dorită a presiunii se închide robinetul, se pornește cuibul de încălzire și se citește temperatura atunci când apa fierbe, fapt indicat de menținerea unei temperaturi constante. (Dacă aceasta nu se stabilizează în aproximativ 5 minute de la începutul fierberii, iar valoarea presiunii indicată de manometru variază, înseamnă că instalația nu este etanșă, caz în care se oprește încălzirea, se verifică din nou etanșarea, se reface vidul în instalație, după care se repornește încălzirea).

Se notează presiunea constantă corespunzătoare cu P . Valoarea acestei presiuni este dată de relația

$$P = P_a - \Delta l \quad (6)$$

unde P_a - presiunea atmosferică și Δl - valoarea indicată de manometrul diferențial.

După efectuarea primei determinări, se deschide ușor robinetul ce face acum legătura cu aerul și se introduce aer în aparat, modificând astfel presiunea în sistem cu doar 20-25 de unități. Se așteaptă stabilirea noului echilibru de vaporizare, urmărindu-se temperatura până când aceasta redevine constantă. Se notează noile valori de temperatură și presiune constante.

Pentru următoarele determinări se procedează asemănător, mărind mereu presiunea în sistem în incremenți mici, prin deschiderea ușoară a robinetului. Ultima măsurătoare se face la presiune egală cu presiunea atmosferică.

Dacă în timpul măsurărilor display-ul manometrului se închide sau afișează valori ciudate, acesta trebuie repornit (el păstrează toate setările inițiale fără ca închiderea/pornirea să influențeze măsurătorile).

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Datele experimentale presiune-temperatură se tablează:

Nr. crt.	t , °C	Δl , mbar	$P = P_a - \Delta l$ mbar	$\frac{1}{T}$, K ⁻¹	$\ln P$
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					
8.					

Nr. crt.	t , °C	Δl , mbar	$P = P_a - \Delta l$ mbar	$\frac{1}{T}$, K ⁻¹	$\ln P$
9.					
10.					
11.					
12.					
13.					
14.					
15.					
16.					
17.					
18.					
19.					
20.					
21.					
22.					
23.					
24.					
25.					
26.					
27.					
28.					
29.					
30.					

4.2. Presiunea de vapori P se calculează pe baza relației (6), în care valoarea presiunii atmosferice P_a se furnizează de către cadrul didactic sau se poate considera **1013,25 mbar** (valoarea presiunii atmosferice în condiții normale);

4.3. Se trasează curba experimentală presiune de vapori în funcție de temperatură $P = f(t)$, a cărei dependență este dată de ecuația (4);

4.4. Se reprezintă grafic logaritmul natural al presiunii de vapori în funcție de inversul temperaturii absolute, $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$;

4.5. Se calculează entalpia de vaporizare a apei, $\Delta^v H$, din panta dreptei obținută la punctul 4.4,

notată cu m , $\Delta^V H_{gr} = -R \cdot m$;

4.6. Se calculează eroarea experimentală din metoda grafică (cu 2 zecimale):

$$\varepsilon_{gr} = \frac{(v_{\text{exp}} - v_{\text{lit}})}{v_{\text{lit}}} \cdot 100, \%$$

unde:

- v_{exp} = valoarea experimentală a mărimii măsurate;
- v_{lit} = valoarea raportată în literatură a mărimii măsurate;

4.7. Se calculează $\Delta^V H$, prin metoda analitică, pe baza datelor din tabel (luând perechi de date cât mai depărtate) și mediind 3 astfel de valori:

$$\Delta^V H_{an} = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

4.8. Se calculează eroarea experimentală din metoda analitică (cu 2 zecimale):

$$\varepsilon_{an} = \frac{(v_{\text{exp}} - v_{\text{lit}})}{v_{\text{lit}}} \cdot 100, \%$$

unde:

- v_{exp} = valoarea experimentală a mărimii măsurate;
- v_{lit} = valoarea raportată în literatură a mărimii măsurate;

Date din literatură

$$\Delta^V H_{H_2O} = 40680 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Care este influența presiunii asupra temperaturii de fierbere a unui lichid? Dați exemple.

5.2. Cum se poate utiliza curba de vaporizare a apei în determinarea umidității atmosferice?