

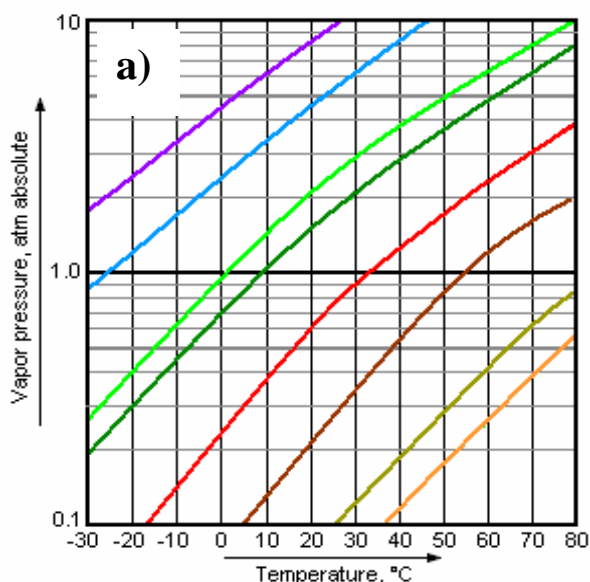
Prática 6 – Pressão de Vapor de Líquidos

Determinação da pressão de vapor de líquidos em função da temperatura utilizando um isotencioscópio ou isoteniscópio. Verificar a influência da concentração na pressão de vapor de soluções.

Objetivos: Determinar a pressão de vapor da água e de etileno glicol ($C_2H_6O_2$) em função da temperatura utilizando um isotencioscópio ou isoteniscópio. Verificar a influência da concentração na pressão de vapor de soluções de água com açúcar utilizando esta técnica.

1) Introdução

As moléculas de um líquido escapam para a fase gasosa mesmo em temperatura inferiores ao seu ponto de ebulição. Quando o líquido é colocado num recipiente fechado a uma determinada temperatura, a pressão exercida pelas moléculas na fase gasosa altera-se até que o equilíbrio entre a evaporação e a condensação seja atingido. A pressão de equilíbrio é conhecida como **pressão de vapor do líquido** e independente das quantidades de vapor e líquido presentes e é uma característica do material. Ela aumenta com a temperatura até o ponto crítico onde o sistema bifásico (líquido/gás) torna homogêneo. A figura abaixo mostra a dependência da pressão de vapor de diferentes líquidos em função da temperatura.



Color code:

Propane	Diethyl ether
Methyl chloride	Methyl acetate
Butane	Fluorobenzene
neo-Pentane	2-Heptene

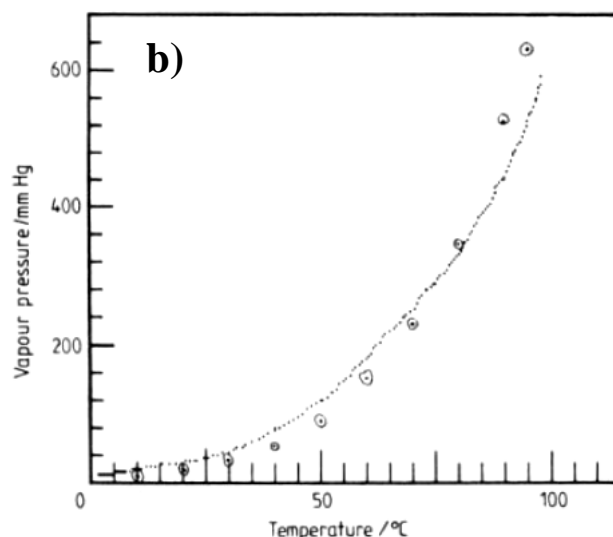


Fig. a) Pressão de vapor de diversos líquidos em função da temperatura (Mbeychok M., 2007 Wikipedia). b) Pressão de vapor da água em função da temperatura (Fox J. N., 1993 Phys. Educ. 28 190)

O segundo princípio da Termodinâmica garante que quando duas fases α e β de um sistema fechado constituído de uma substância pura encontram-se em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, o potencial químico da substância tem o mesmo valor em ambas as fases, ou seja:

$$\mu_{\alpha}(p, T) = \mu_{\beta}(p, T) \quad [1]$$

Se a temperatura (ou a pressão) do sistema bifásico for modificada, para que as duas fases continuem a coexistir em equilíbrio é necessário que a pressão (ou a temperatura) também varie. Neste caso os potenciais químicos se modificarão, mas os novos valores preservarão a igualdade estabelecida na eq. [1]. O que significa que suas variações foram idênticas, isto é,

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad [2]$$

No nosso caso, consideramos que a fase α é a fase líquida e β a fase gasosa (vapor).

Substituído $d\mu = -SdT + VdP$ na eq. [2] obtém-se a **equação de Clayperon**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}_{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta\bar{V}_{\alpha \rightarrow \beta}} = \frac{\Delta\bar{S}_{\text{vaporiz}}}{\Delta\bar{V}_{\text{vaporiz}}} \quad [3]$$

que mostra que a inclinação da curva de equilíbrio entre as duas fases (curva de pressão em função da temperatura) depende das variações de entropia e volume molares da substância na mudança de fase $\alpha \rightarrow \beta$ (vaporização). Esta equação é exata e aplica-se a qualquer curva de equilíbrio de duas fases de uma substância pura. Na equação acima temos que $\Delta\bar{V}_{\text{vaporiz}} = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{liq}}$.

Uma vez que $\Delta\bar{S}_{\text{vap}} = \Delta\bar{H}_{\text{vaporiz}} / T$, com o $\Delta\bar{H}_{\text{vaporiz}}$ o calor de vaporização molar do líquido, na fronteira líquido/vapor a equação de Clayperon pode ser escrita como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta\bar{H}_{\alpha\beta}}{\Delta\bar{V}_{\text{vaporiz}}} \quad [4]$$

Suponha que $\bar{V}_{\text{gas}} \gg \bar{V}_{\text{liq}}$ então $\bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{liq}} \approx \bar{V}_{\text{gas}}$, e considerando que a fase vapor se comporta idealmente (gás ideal) temos:

$$\Delta\bar{V}_{\text{vaporiz}} = \bar{V}_{\text{gas}} = \frac{RT}{p} \quad [5]$$

onde $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$ é a constantes dos gases perfeitos.

Substituindo este resultado na eq. [4] obtemos:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{RT^2} \quad [6]$$

cuja integração desde a temperatura T_o , onde a pressão de vapor é p_o até a temperatura T , onde a pressão de vapor é p resulta em:

$$\int_{p_o}^p d \ln p = \int_{T_o}^T \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{RT^2} dT \quad [7]$$

com a hipótese que $\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}$ seja constante nesse intervalo de temperatura, resulta na equação aproximada conhecida como **equação de Clausius-Clapeyron**:

$$\ln \frac{p}{p_o} = \frac{-\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad [8]$$

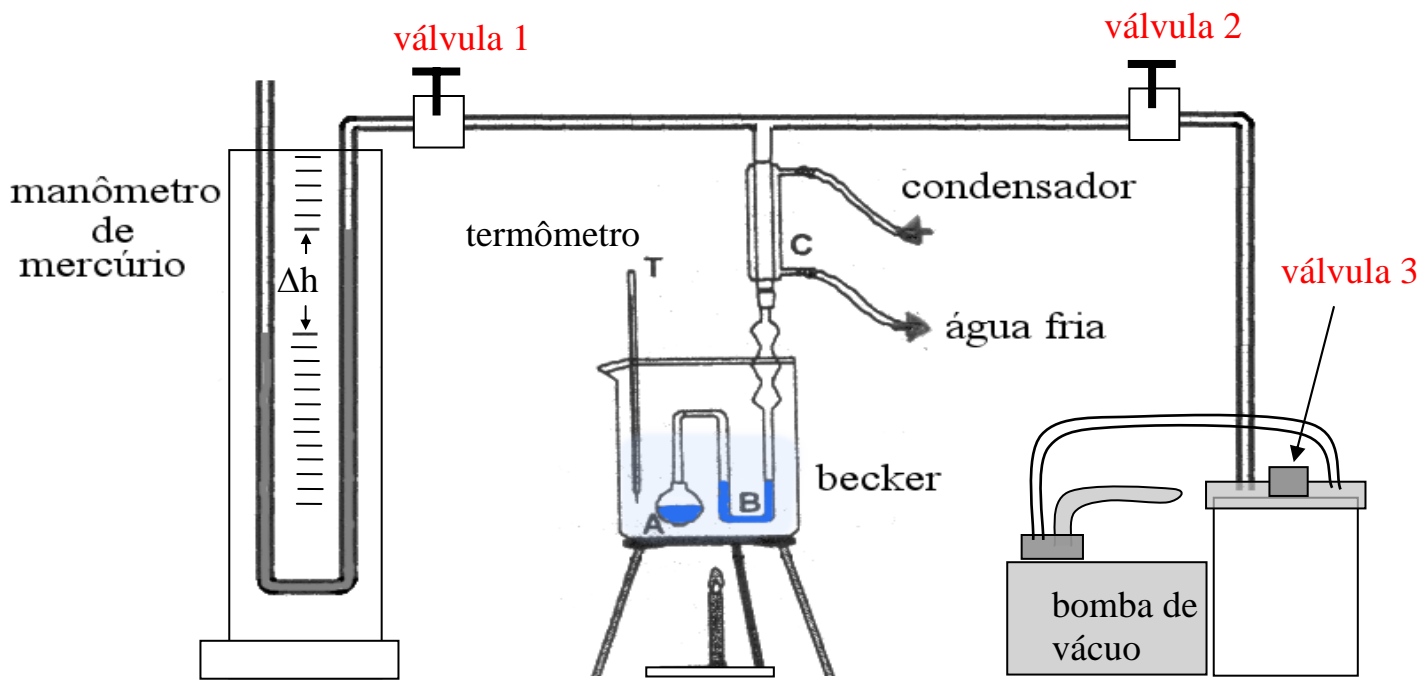
que mostra que $\ln p$ decresce linearmente com $1/T$ e que o coeficiente angular da curva $\ln p$ em função de $1/T$ é proporcional ao $\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}$. Quando $p_o = 1 \text{ atm}$, T_o é a temperatura normal de vaporização do líquido, neste caso:

$$\ln p = \frac{-\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{T_o R} - \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{R} \frac{1}{T} \quad [9]$$

Observe que num gráfico $\ln p$ versus $1/T$ a equação acima resulta numa reta com coeficientes linear $\alpha = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{T_o R}$ e coeficiente angular $\beta = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}}{R}$. Dessa forma, conhecendo-se o valor de β determina-se $\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}$ e, a partir do valor de α e $\Delta \bar{H}_{\text{vaporiz}}$ encontra-se T_o .

2) Metodologia

Para construir a curva de pressão de vapor de um líquido é preciso determinar a pressão de vapor em diversas temperaturas. Entre os processos mais usados contam-se os dinâmicos, o método de saturação e os estáticos. Nessa prática utilizaremos um método estático utilizando um aparato chamado de **isotencioscópio**. Neste método o líquido é colocado num recipiente e aquecido até uma determinada temperatura. Em seguida faz-se vácuo parcial no recipiente até se observar o equilíbrio líquido/vapor no tubo em U, enquanto a pressão de vapor no equilíbrio é medida num manômetro de mercúrio acoplado ao sistema. Fotografias do aparato experimental e um diagrama esquemático do isotencioscópio são exibidos abaixo.



Válvula 1 – Isola o manômetro de mercúrio do sistema que contém a amostra.

Válvula 2 – Isola o sistema da bomba de vácuo

Válvula 3 – Aumenta/diminui a força de bombeio e quebra o vácuo do sistema.

Para a colocação do líquido que será investigado deve-se desconectar cuidadosamente o balão (A) do tubo em U (B) e do condensador (C). Em seguida, adicionar o líquido no balão (A) e no tubo (B). Importante que o líquido no tubo U cubra inteiramente o fundo do tubo ficando com um formato de U conforme mostra a figura acima. A quantidade de líquido no balão deve ser em cerca de 1/3 de sua capacidade.

3) Procedimento experimental

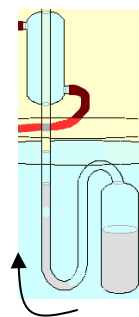
EXPERIMENTO 1 – Levantamento da curva de pressão de vapor da água e determinação do calor de vaporização $\Delta\bar{H}_{\text{vaporiz}}$ da água.

A) Abrir a água corrente do condensador do isotencioscópio. Aquecer até ferver o líquido dentro do balão sem que o sistema esteja em vácuo (válvulas 2 e 3 abertas).

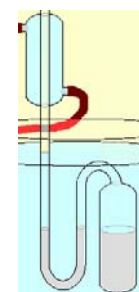
B) Após ferver desligar a fonte de aquecimento, fechar as válvulas 2 e 3 e ligar a bomba de vácuo para evacuar o ar do compartimento da própria bomba.

Nessa altura o líquido no tubo U estará deslocado em direção ao condensador. Algumas bolhas de vapor também irão se deslocar nessa direção.

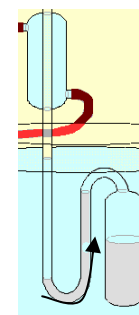
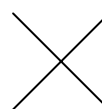
Após uns 2 minutos de vácuo no compartimento da bomba desligar a bomba de vácuo.



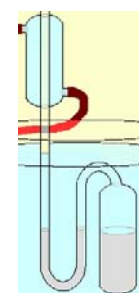
C) A medida que a temperatura do banho desce as bolhas vão parar de fluir e líquido no tubo U irá se equilibrar. Nesse momento anote a pressão e a temperatura. Note que quando os níveis do líquido nos dois ramos do tubo em U são iguais, a pressão do gás no interior do balão é igual a pressão do gás dentro do condensador (e na tubulação acima deste). Este valor difere da pressão atmosférica exatamente pela diferença de altura nos níveis de mercúrio do manômetro.



D) **Importante.** NÃO deixe o líquido no tubo U ficar demasiadamente localizado na região próxima ao balão pois bolhas de vapor seguirão na direção ao balão prejudicando a medida. Caso isso aconteça o procedimento inteiro deveria ser reiniciado.



E) Para re-equilibrar o nível do líquido no tubo U abra a válvula 2 (**LENTAMENTE**) para diminuir a pressão do sistema. Anote a temperatura e a pressão no manômetro de mercúrio (ΔH).



Repita os passos C, D e E e construa a tabela a seguir com o valor da pressão em diferentes temperaturas. Cuidado para que o mercúrio não chegue ao fim do tubo e entre no sistema.

B) Faça um gráfico mostrando a curva obtida no EXPERIMENTO 3 e a do EXPERIMENTO 1 simultaneamente. Compare e discuta os resultados obtidos.

EXPERIMENTO 4 – Levantamento da curva de pressão de vapor da etileno glicol e determinação do calor de vaporização $\Delta\bar{H}_{vaporiz}$ de etileno glicol.

A) Repita o procedimento descrito no EXPERIMENTO 1 utilizando agora etileno glicol como líquido dentro do balão e tubo em U.

Medido

Calculado

T(°C)	Δh (cm)

T(K)	1/T(K)	P_V (cm)	P_V (atm)	$\ln(P_V(\text{atm}))$

Obs. A pressão de vapor é dada por: $P = P_{atm} - \Delta h$, onde $P_{atm} = 76\text{cmHg} = 1 \text{ atm}$

B) Construa um gráfico de $\ln(P_V)$ contra $1/T$ e determine o coeficiente angular $\beta = -\Delta H_m / R$ da reta ($y = \alpha + \beta x$) obtida. Para o ajuste linear utilize o método dos mínimos quadrados manualmente ou com ajuda de um programa de computador (ex. Excel, Origin, etc.)

C) A partir do coeficiente angular obtido determine a entalpia ou calor de vaporização do líquido ΔH_m considerando que $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$

D) A partir do coeficiente linear $\alpha = \Delta H_m / (T_o R)$ obtido no ajuste linear do item 3 obtenha o valor da temperatura normal de vaporização do líquido, T_o .

E) Faça um gráfico mostrando a curva obtida no EXPERIMENTO 2 e a do EXPERIMENTO 1 simultaneamente. Compare e discuta os resultados obtidos.

Comparação com outras unidades de pressão

1 bar	100 000 Pa
1 barye	0,1 Pa
1 milibar	100 Pa
1 atmosfera	101 325 Pa
1 mmHg (ou Torr)	133,322 Pa
1 inHg	3386,833 Pa
1 cmH ₂ O	98,0638 Pa
1 m.c.a.	10 000 Pa

Unidades de pressão e fatores de conversão

	Pa	bar	at	atm	Torr	psi
1 Pa	≡ 1 N/m ²	= 10 ⁻⁵ bar	≈ 10,2 · 10 ⁻⁶ at	≈ 9,87 · 10 ⁻⁶ atm	≈ 7,5 · 10 ⁻³ Torr	≈ 145 · 10 ⁻⁶ psi
1 bar	= 100 000 Pa	≡ 10 ⁶ dyn/cm ²	≈ 1,02 at	≈ 0,987 atm	≈ 750 Torr	≈ 14,504 psi
1 at	= 98 066,5 Pa	= 0,980665 bar	≡ 1 kgf/cm ²	≈ 0,968 atm	≈ 736 Torr	≈ 14,223 psi
1 atm	= 101 325 Pa	= 1,01325 bar	≈ 1,033 at	≡ 101 325 Pa	= 760 Torr	≈ 14,696 psi
1 Torr	≈ 133,322 Pa	≈ 1,333 · 10 ⁻³ bar	≈ 1,360 · 10 ⁻³ at	≈ 1,316 · 10 ⁻³ atm	≡ 1 mmHg	≈ 19,337 · 10 ⁻³ psi
1 psi	≈ 6894,757 Pa	≈ 68,948 · 10 ⁻³ bar	≈ 70,307 · 10 ⁻³ at	≈ 68,046 · 10 ⁻³ atm	≈ 51,7149 Torr	≡ 1 lbf/in ²

6) Bibliografia e referências adicionais

1. Ball D.W., 2005, **Físico-Química**, 1^a. ed., Vol. 1 e 2, Thomson Learning.
2. Atkins P. W., 1999, **Físico-Química**, Vol. 3, 6^a ed, Livros Técnicos e Científicos S/A
3. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbot M.M., 2000, **Introdução a termodinâmica da Engenharia Química**, 5^a ed, LTC editora, Rio de Janeiro, RJ
4. Pilla L., 1980, **Físico-Química**, Vol. 2, Livros Técnicos e Científicos S/A