

Milano, marzo 2014

**Università degli Studi di Milano
Corso di Laurea in Chimica Industriale**

Laboratorio di Processi e Impianti Industriali Chimici I

**Determinazione della TENSIONE DI VAPORE
di un liquido a differenti temperature**

**Dott. C. PIROLA
Dr.ssa I. Rossetti
Dr. G. Chiarello
Dr. F. Galli**

A.A. 2013-2014

MISURA DELLA TENSIONE DI VAPORE DI UN LIQUIDO PURO E DETERMINAZIONE DEL CALORE DI VAPORIZZAZIONE

PARTE TEORICA

Consideriamo un sistema formato da un liquido puro A che è a contatto con il suo vapore ad una determinata temperatura e pressione totale.

Se assumiamo che nella fase gassosa non vi sia presente nessun altro gas al di fuori del vapore del liquido, allora la pressione totale coinciderà con la tensione di vapore del liquido puro A.

Dato che sono presenti contemporaneamente sia la fase liquida che quella vapore, la velocità di vaporizzazione del liquido sarà uguale alla velocità di condensazione del vapore ovvero il sistema è in condizioni di equilibrio a T e a P costanti; pertanto i potenziali chimici del liquido A nella fase liquida e in quella vapore dovranno essere uguali

$$\mu_A^{\text{liq}}(T,P) = \mu_A^{\text{g}}(T,P) \quad (1)$$

Se la temperatura viene variata di una quantità infinitesima dT, anche la pressione varierà di conseguenza di dP, in modo da mantenere l'equilibrio tra le due fasi, per cui:

$$\mu_A^{\text{liq}}(T+dT, P+dP) = \mu_A^{\text{g}}(T+dT, P+dP)$$

che può essere riscritta nella seguente forma

$$\mu_A^{\text{liq}}(T,P) + d\mu_A^{\text{liq}} = \mu_A^{\text{g}}(T,P) + d\mu_A^{\text{g}} \quad (2)$$

Tenendo presente l'eq. (1), la (2) diverrà

$$d\mu_A^{\text{liq}} = d\mu_A^{\text{g}} \quad (3)$$

Essendo $d\mu_A = V_A dP - S_A dT$, dove V_A e S_A sono, rispettivamente, il volume molare e l'entropia molare di A e sostituendo nell'eq. (3) avremo :

$$V_A(l) dP - S_A(l) dT = V_A(g) dP - S_A(g) dT$$

Ovvero

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{\Delta V_{\text{vap}}} \quad (4)$$

Dato che il sistema è in condizioni di equilibrio a P e T costanti, dovrà essere che il $\Delta G=0$, per cui

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} = \frac{\lambda_{\text{ev}}}{T}$$

per cui l'eq. (4) diventa

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{ev}}}{T \cdot \Delta V_{\text{vap}}} \quad (5)$$

nota come **equazione di Clapeyron**.

In tale equazione $\Delta H_{\text{vap}} = V_{\text{m,g}} - V_{\text{m,l}}$. Dato che siamo lontani dalle condizioni critiche, $V_{\text{m,g}} \gg V_{\text{m,l}}$; inoltre se approssimiamo il comportamento del gas a quello ideale avremo :

$$\Delta V_{\text{m,vap}} = V_{\text{m,g}} = RT / P$$

Sostituendo nell'eq. (5) ricaviamo la seguente equazione nota come **equazione di Clausius Clapeyron**

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\lambda_{\text{ev}}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (6)$$

Se vogliamo ricavare un'equazione analitica che ci permetta di studiare come varia la tensione di vapore di un liquido al variare di T, dobbiamo allora integrare l'eq. (6). Otterremo i seguenti due risultati, a seconda se consideriamo il calore di vaporizzazione indipendente o dipendente da T

• $\Delta H = \lambda_{\text{ev}}$ **indipendente da T**

$$\ln P = A - \frac{\lambda_{\text{ev}}}{R} \cdot \frac{1}{T} = A - \frac{B}{T}$$

$$\text{ove } B = \frac{\lambda_{\text{ev}}}{R}$$

• $\Delta H = \lambda_{\text{ev}}$ **dipendente da T** (ovvero $\lambda_{\text{ev}} = a + bT + cT^2$)

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T$$

$$\text{ove: } B = \frac{\lambda_{\text{ev}}}{R} \quad C = \frac{b}{R} \quad D = \frac{c}{R}$$

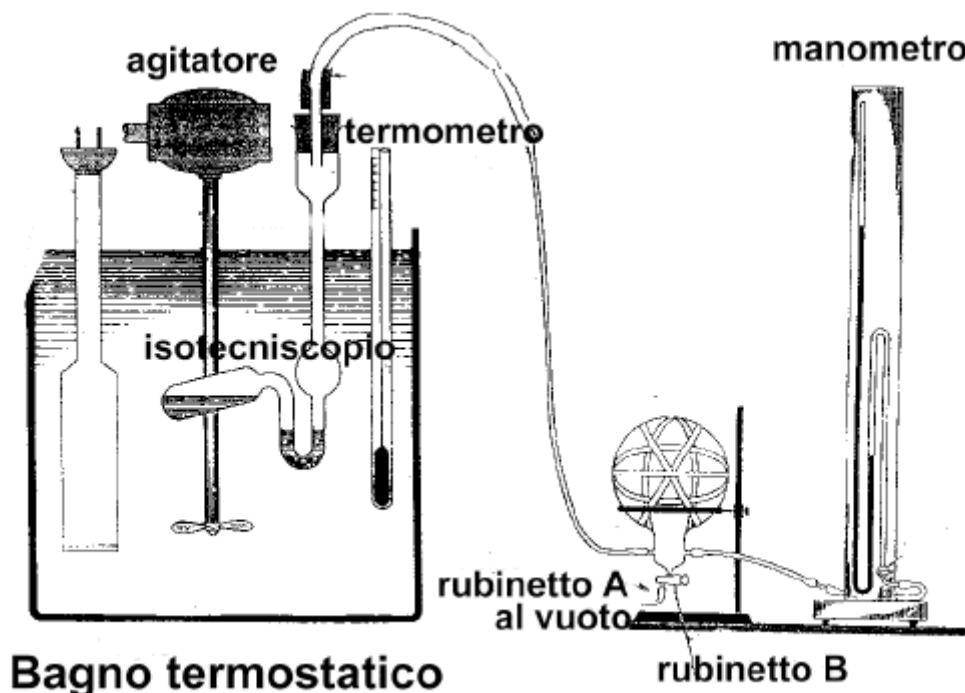
Nel primo caso la dipendenza del $\ln P$ da $1/T$ è lineare e i parametri C e ΔH_{vap} possono essere ricavati mediante il metodo dei minimi quadrati lineari.

Nel secondo caso otterremo una curva e poichè la dipendenza di $\ln P$ da T non è lineare nella variabile T, allora dovremo utilizzare il metodo dei minimi quadrati non lineari per ricavare il calore di vaporizzazione (ad esempio lo strumento RISOLUTORE di EXCEL).

PARTE SPERIMENTALE

In questo esperimento misuriamo la tensione di vapore di un liquido, a diversi valori della temperatura. Il significato dell'esercitazione è sia di determinare tali dati e poi di elaborarli (vedi parte teorica), in modo da calcolare un importante parametro quale è il calore di evaporazione (λ_{ev}).

A tale scopo usiamo l'apparecchiatura schematizzata in figura e costituita dai seguenti componenti:



- Un tubo di vetro di forma particolare denominato **isotecniscopio**, contenente il liquido da esaminare ed immerso in un bagno termostatico insieme ad un termometro. Il bagno termostatico deve garantire che le pareti dell'isotecniscopio siano mantenute alla stessa temperatura, in modo che la temperatura della fase liquida e di quella vapore sia la stessa.
- Una pompa rotativa utilizzata per eliminare l'aria presente inizialmente nell'isotecniscopio in modo da garantire che la pressione sopra il liquido sia dovuta solo ai vapori del liquido stesso.
- Un manometro a mercurio per la misura della pressione all'interno dell'isotecniscopio, costituito da un tubo di vetro a forma di U, riempito di mercurio. (N.B. Il manometro riportato in figura è diverso da quello qui descritto ed utilizzato realmente in laboratorio !) Tale dispositivo misura la differenza di pressione esistente tra i due rami del tubo ovvero tra la pressione incognita corrispondente alla tensione di vapore del liquido e la pressione del laboratorio, in cui viene eseguita la misura (infatti un ramo del tubo è aperto). Lo zero della scala è a metà altezza, in modo da leggere delle variazioni di pressione sia positive che negative. Il manometro è graduato in cm di Hg e presenta due scale identiche e simmetriche sui due rami del tubo, in modo da poter leggere due valori di cui uno corrispondente a un aumento di pressione su un ramo e l'altro alla conseguente diminuzione di pressione sull'altro ramo. Una migliore stima della misura viene ottenuta sommando i due valori di pressione e dividendo il risultato per 2. Dopodiché il valore corretto della tensione di vapore del liquido viene ottenuta sottraendo il risultato appena ottenuto alla pressione esterna del laboratorio letta su un barometro di Torricelli.

PROCEDURA

- Accendere il regolatore di temperatura del termostato e impostare una temperatura di 25°C. Inoltre far partire l'agitatore.
- Riempire l'isotecniscopio con il liquido di cui si vuole misurare la tensione di vapore (un po' alla volta!), in modo che il bulbo sia riempito per circa metà. Aggiungere inoltre ancora del liquido in modo che il tubo ad U dell'isotecniscopio sia riempito in entrambi i rami per circa 3 cm.
- Dopo che la temperatura del termostato si è stabilizzata, immergere completamente l'isotecniscopio nel bagno termostatico, dopo averlo connesso con la linea a vuoto (pompa ad acqua + manometro). Tale linea a vuoto contiene due rubinetti A e B, che permettono, rispettivamente, di collegare l'isotecniscopio alla pompa ad acqua per eliminare l'aria, e di immettere di nuovo dell'aria, in modo da raggiungere le condizioni ottimali di equilibrio tra il liquido e il vapore, secondo come descritto più avanti.
- Chiudere completamente il rubinetto B ed iniziare a fare il vuoto nell'isotecniscopio, aprendo con delicatezza il rubinetto A. Man mano che viene eliminata l'aria, il manometro segnerà una variazione di pressione corrispondente. Una volta che è stata eliminata tutta l'aria, la pressione nel manometro non varierà più e la pressione presente nell'isotecniscopio sarà solo determinata dal vapore. Tuttavia, dato che la pompa a vuoto è perennemente collegata con l'isotecniscopio, i vapori, man a mano che si formano, vengono risucchiati, per cui il liquido continuerà ad evaporare, in modo da ripristinare la sua tensione di vapore, sino al punto di evaporare del tutto.
- Per portare il liquido in condizioni di equilibrio con il suo vapore è necessario agire con il rubinetto B, in modo da immettere una piccolissima quantità di aria nell'isotecniscopio e far sì che l'altezza del liquido presente sui due rami del tubo ad U dell'isotecniscopio sia uguale. In queste condizioni il sistema sarà in equilibrio e la pressione letta sul manometro coinciderà con la tensione di vapore del liquido. Annotare quindi sia la pressione letta sul manometro che la temperatura letta sul termometro immerso nel bagno termostatico. Ricordarsi anche di fare una stima dell'errore sperimentale associato alla lettura sia della pressione che della temperatura.

OSSERVAZIONE

Purtroppo il rubinetto B è molto sensibile, per cui può capitare che il liquido nel tubo ad U ritorni tutto nel bulbo (ho introdotto troppa aria) oppure che evapori tutto (ho immesso troppa poca aria). In tal caso basterà piegare l'isotecniscopio in modo da riportare un po' di liquido nel tubo ad U.

- Una volta letta la tensione di vapore ad una data temperatura, effettuare altre misure aumentando di volta in volta di circa 5-10 gradi la temperatura del termostato, sino ad arrivare a circa 45 °C e cercando di mantenere sempre il sistema in equilibrio con la procedura descritta sopra (N.B. Non bisogna superare la temperatura di 45-50 °C).