

Отчёт по лабораторной работе 2.4.1.

Определение теплоты испарения жидкости.

Работу выполнил Громов Артём
ЛФИ Б02-006

Долгопрудный, 2021 г.

1. Аннотация

Цель работы:

- 1) измерение давления насыщенного пара жидкости при разной температуре;
- 2) вычисление по полученным данным теплоты испарения с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса.

В работе используются: термостат; герметический сосуд, заполненный исследуемой жидкостью; отсчётный микроскоп.

Испарением называется переход вещества из жидкого в газообразное состояние. Оно происходит на свободной поверхности жидкости. При испарении с поверхности вылетают молекулы, образуя над ней пар. Для выхода из жидкости молекулы должны преодолеть силы молекулярного сцепления. Кроме того, при испарении совершается работа против внешнего давления P , поскольку объём жидкости меньше объёма пара. Не все молекулы жидкости способны совершить эту работу, а только те из них, которые обладают достаточной кинетической энергией. Поэтому переход части молекул в пар приводит к обеднению жидкости быстрыми молекулами, т. е. к её охлаждению. Чтобы испарение проходило без изменения температуры, к жидкости нужно подводить тепло. Количество теплоты, необходимое для изотермического испарения одного моля жидкости при внешнем давлении, равном упругости её насыщенных паров, называется молярной теплотой испарения (парообразования).

Теплоту парообразования жидкостей можно измерить непосредственно при помощи калориметра. Такой метод, однако, не позволяет получить точных результатов из-за неконтролируемых потерь тепла, которые трудно сделать малыми. В настоящей работе для определения теплоты испарения применён косвенный метод, основанный на формуле Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}. \quad (1)$$

Здесь P — давление насыщенного пара жидкости при температуре T , T — абсолютная температура жидкости и пара, L — теплота испарения жидкости, V_2 — объём пара, V_1 — объём жидкости. Найдя из опыта dP/dT , T , V_2 и V_1 , можно определить L путём расчёта. Величины L , V_2 и V_1 в формуле (1) должны относиться к одному и тому же количеству вещества; мы будем относить их к одному молю.

Для воды: $T_{\text{кип}} = 373 \text{ K}$, $V_1 = 18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$, $V_2 = 31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$, $b = 26 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$, $a = 0.4 \frac{\text{Па}\cdot\text{м}^6}{\text{моль}^2}$, $a/V_2^2 = 0.42 \text{ кПа}$. Видно, что V_1 не превосходит 0.5% от V_2 . При нашей точности опытов величиной V_1 в (1) можно пренебречь.

Обратимся теперь к V_2 , которое в дальнейшем будем обозначать просто V . Объём V связан с давлением и температурой уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (2)$$

Из таблицы можно видеть, что b одного порядка с V_1 . В уравнении Ван-дер-Ваальса величиной b следует пренебречь. Пренебрежение членом a/V^2 по сравнению с P вносит ошибку менее 3%. При давлении ниже атмосферного ошибки становятся ещё меньше. Таким образом, при давлениях ниже атмосферного уравнение Ван-дер-Ваальса для насыщенного пара мало отличается от уравнения Клапейрона. Положим поэтому

$$V = \frac{RT}{P}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (1), пренебрегая V_1 и разрешая уравнение относительно L , найдём

$$L = \frac{RT^2}{P} \frac{dP}{dT} = -R \frac{d(\ln P)}{d(1/T)}. \quad (4)$$

В нашем опыте температура жидкости измеряется термометром, давление пара определяется при помощи манометра, а производные dP/dT или $d(\ln P)/d(1/T)$ находятся графически как угловой коэффициент касательной к кривой $P(T)$ или соответственно к кривой, у которой по оси абсцисс отложено $1/T$, а по оси ординат $\ln P$.

2. Экспериментальная установка

Схема установки изображена на рис. 1. Резервуар с водой 1 играет роль термостата. Термостат нагревается спиралью 2, посредством электрического тока. Для охаждения термостата через змеевик 3 пропускается водопроводная вода. Вода в термостате перемешивается воздухом, через трубку 4. Температура воды измеряется термометром 5. В термостат погружен запаянный прибор 6 с исследуемой жидкостью. Над ней находится насыщенный пар. Давление насыщенного пара определяется по ртутному манометру. Отсчёт показаний манометра производится при помощи микроскопа.

Описание прибора указывает на важное преимущество предложенного косвенного метода измерения L перед прямым. При непосредственном измерении теплоты испарения опыты нужно производить при неизменном давлении, и прибор не может быть запаян. При этом невозможно обеспечить такую чистоту и неизменность экспериментальных условий, как при нашей постановке опыта.

Описываемый прибор обладает важным недостатком: термометр определяет температуру термостата, а не исследуемой жидкости (или её пара). Эти температуры близки друг к другу лишь в том случае, если нагревание происходит достаточно медленно. Убедиться в том, что темп нагревания не является слишком быстрым, можно, сравнивая результаты, полученные при нагревании и при остывании прибора. Такое сравнение необходимо сделать. Для ориентировки укажем, что температуру воды в калориметре следует менять не быстрее, чем на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1–3 минут.

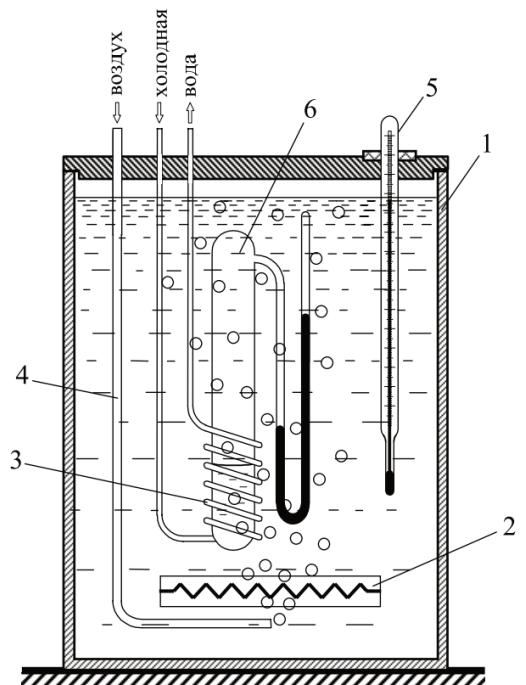


Рис. 1: Схема установки для определения теплоты испарения

3. Результаты измерений и обработка данных

3.1. Измерения при повышении температуры

Для начала проведём измерения повышая температуру в термостате. Для этого будем пропускать ток через нагреватель. Через каждый градус будем записывать показания

ртутного манометра: определим высоту столбцов ртути h_1 и h_2 относительно нулевого уровня. Погрешность определения высоты столбцов равна погрешности штангенциркуля $\Delta_{шт} = 0.1$ мм. Приняв плотность ртути равной $\rho = 13600$ кг/м³, можно вычислить давление по формуле

$$P = \rho g(h_2 - h_1). \quad (5)$$

Погрешность определения давления равна $\sigma_P = \rho g \sigma_{\Delta h}$, где $\Delta h = 0.14$ мм. Для построения графиков вычислим так же $\ln P$ и $1/T$. Погрешность $\sigma_{\ln P} = \mathcal{E}_P$. Занесём полученные данные в таблицу 1.

Таблица 1.
Измерения при растущей температуре

$T, ^\circ\text{C}$	$h_1, \text{мм}$	$h_2, \text{мм}$	$P, \text{Па}$	$\sigma_P, \text{Па}$	$1/T, 1/\text{К} \cdot 10^{-5}$	$\ln P$	$\sigma_{\ln P}$
20.0	34.9	74.2	5240	20	34.1	8.564	0,004
21.0	33.1	77.7	5950	20	34.0	8.691	0,003
22.2	32.7	77.9	6030	20	33.9	8.705	0,003
23.2	30.9	78.3	6320	20	33.7	8.753	0,003
24.0	29.2	80.5	6844	20	33.7	8.831	0,003
25.0	28.2	81.4	7100	20	33.5	8.877	0,003
26.0	26.8	83.0	7500	20	33.4	8.922	0,003
27.0	25.2	85.8	8090	20	33.3	8.998	0,002
28.0	22.9	87.0	8550	20	33.2	9.054	0,002
29.0	22.0	88.5	8870	20	33.1	9.091	0,002
30.0	20.4	90.2	9310	20	33.0	9.139	0,002
31.0	16.8	92.9	10150	20	32.9	9.226	0,002
32.0	14.9	95.5	10750	20	32.8	9.283	0,002
33.0	12.4	97.5	11350	20	32.7	9.337	0,002
34.0	10.2	99.6	11930	20	32.6	9.387	0,002
35.0	7.7	101.7	12540	20	32.5	9.437	0,002
36.0	5.0	105.8	13450	20	32.3	9.507	0,001
37.0	2.8	107.9	14020	20	32.2	9.548	0,001

3.2. Измерения при понижении температуры

Для оценки правильности результатов полученных нами в предыдущем пункте выполним те же измерение, но понижая температуру термостата. Данные будем снимать через каждые два градуса. Результаты запишем в таблицу 2.

Таблица 2.
Измерения при падающей температуре

$T, ^\circ\text{C}$	$h_1, \text{мм}$	$h_2, \text{мм}$	$P, \text{Па}$	$\sigma_P, \text{Па}$	$1/T, 1/\text{К} \cdot 10^{-5}$	$\ln P$	$\sigma_{\ln P}$
35.0	4.4	104.0	13290	20	32.5	8.691	0,001
33.0	9.5	99.0	11940	20	32.7	8.705	0,002
31.0	15.1	95.0	10660	20	32.9	8.753	0,002
29.0	19.2	90.0	9450	20	33.71	8.831	0,002
27.0	23.3	86.2	8390	20	33.3	8.877	0,002
25.0	26.4	83.0	7550	20	33.5	8.922	0,003
23.0	28.4	80.0	6880	20	33.8	8.998	0,003

3.3. Построение графиков и вычисление удельной теплоты испарения

Займёмся построением графиков $P(T)$. Теория предсказывает, что зависимость должна быть экспоненциальной. И правда, если аппроксимировать полученные значения прямой, то она плохо ложится на точки. Попробуем аппроксимировать полученные значения квадратичной функцией $P = aT^2 + bT + c$. Для этого необходимо решить следующую систему уравнений

$$c \sum_{i=1}^n x_i^4 + b \sum_{i=1}^n x_i^3 + a \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_i^2 \quad (6)$$

$$c \sum_{i=1}^n x_i^3 + b \sum_{i=1}^n x_i^2 + a \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i x_i \quad (7)$$

$$c \sum_{i=1}^n x_i^2 + b \sum_{i=1}^n x_i + an = \sum_{i=1}^n y_i \quad (8)$$

Решая её получим следующие значения для графика нагревания $a = 14.1 \pm 0.1$, $b = -7980 \pm 50$. Погрешность оценим в $3\mathcal{E}_P$.

Для графика охлаждения значения будут следующими $a = 17.6 \pm 0.1$, $b = -10100 \pm 100$.

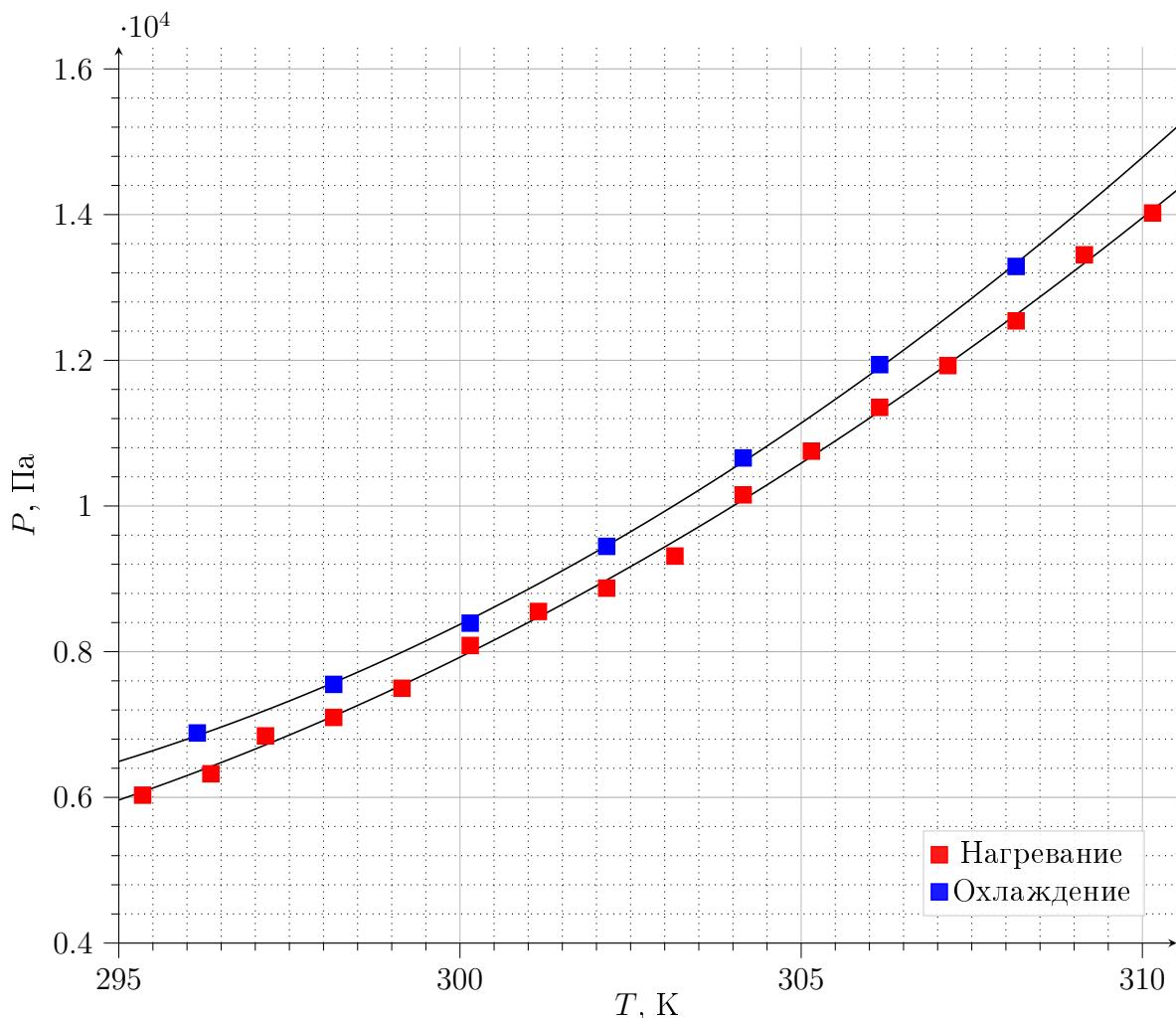


Рис. 2: Графики зависимости P от T

Опираясь на полученные значения, вычисли значения L для каждой температуры в обоих случаях. Для этого воспользуемся формулой (3). Заменим в ней dP/dT на $2aT - b$. Так же полученные значения надо поделить на молярную массу воды $\mu = 0.018$ кг/моль. Погрешность оценим в $4\mathcal{E}_P$. В итоге получим $\sigma_L = 0.02$ МДж/кг. Результаты вычислений занесём в таблицы 3 и 4.

Таблица 3.
Значения L при нагревании

$T, ^\circ\text{C}$								
20.0	21.0	22.2	23.2	24.0	25.0	26.0	27.0	28.0
$L, \text{МДж/кг}$								
2.04	2.00	2.21	2.31	2.28	2.37	2.42	2.40	2.42
$T, ^\circ\text{C}$								
29.0	30.0	31.0	32.0	33.0	34.0	35.0	36.0	37.0
$L, \text{МДж/кг}$								
2.48	2.51	2.44	2.43	2.42	2.42	2.42	2.36	2.37

Таблица 4.
Значения L при охлаждении

$T, ^\circ\text{C}$						
35.0	33.0	31.0	29.0	27.0	25.0	23.0
$L, \text{МДж/кг}$						
2.48	2.47	2.45	2.41	2.33	2.17	1.94

Теперь построим графики $\ln P(1/T)$. Для этого обратимся к таблицам 1 и 2. Эти графики хорошо аппроксимируются прямым.

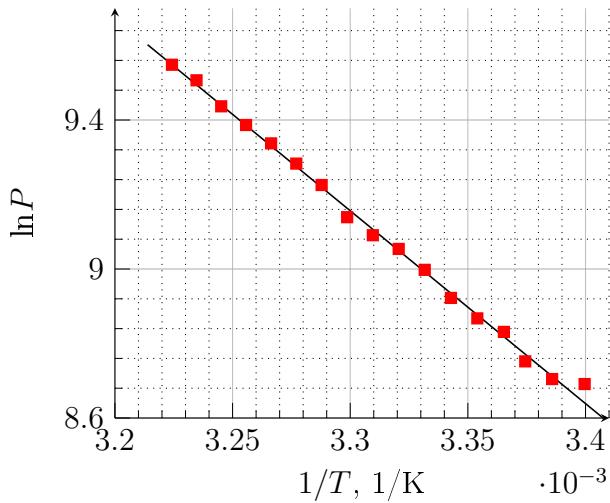


Рис. 3: Нагревание

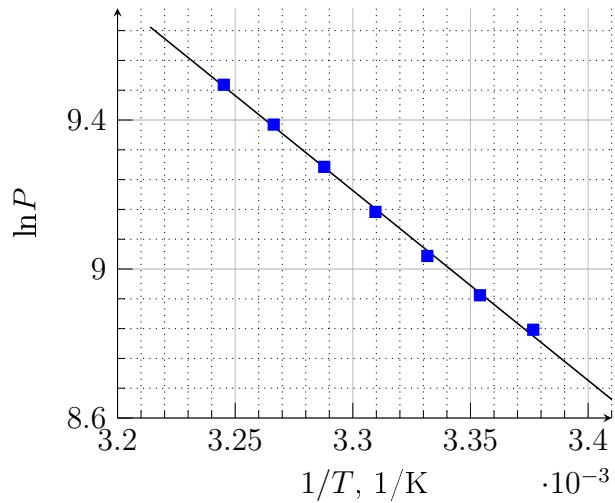


Рис. 4: Охлаждение

Используем метод наименьших квадратов для вычисления коэффициентов

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (9)$$

$$b = \langle y \rangle - \left(\frac{dy}{dx} \right) \langle x \rangle \quad (10)$$

$$\sigma_{\frac{dy}{dx}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} - \left(\frac{dy}{dx} \right)^2} \quad (11)$$

В результате получим, что при нагревании коэффициент $\left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} \right) = -5170 \pm 70$ К, а при охлаждении $\left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} \right) = -5069 \pm 80$ К. Теперь можно вычислить L пользуясь формулой (3). Получим $L_n = 2.35 \pm 0.4$ МДж/кг, $L_o = 2.35 \pm 0.4$ МДж/кг.

4. Обсуждение результатов

В данной работе мы измеряли зависимость давления насыщенного пара от температуры, а затем находили удельную теплоту парообразования. Погрешность определения давления составила около 0.3%, что довольно точно. Однако, несмотря на точность измерений результаты определения теплоты испарения первым способом (с помощью dP/dT) не совпали с табличными. Результаты второго способа совпали в пределах σ . Возможные причины расхождений могут заключаться в неточности измерений высоты столба ртути (шкала микроскопа и столбик находились в разных плоскостях). А также в недостаточном времени ожидания теплового равновесия.

5. Вывод

Данное оборудование позволяет измерять необходимые величины с очень хорошей точностью, поэтому ожидаем, что при более аккуратных измерениях мы получим результаты, сходящиеся с табличными.