

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
ФИЗТЕХ-ШКОЛА ФИЗИКИ И ИССЛЕДОВАНИЙ им. ЛАНДАУ

Лабораторная работа № 2.4.1
Определение теплоты испарения жидкости

Плотникова Анастасия Александровна
Группа Б02-406

Долгопрудный, 2025 г.

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 TERMEX ВТ-ро-02 ($dT = 0.03$ K),
герметический сосуд, заполненный водой,
отсчетный микроскоп,
электронный штангенциркуль ($dh = 0.03$ мм).

Теоретическая справка

Испарение — переход вещества из жидкого в газообразное состояние на свободной поверхности жидкости.

Для выхода из жидкости молекула должны совершить работу против сил молекулярного сцепления, внешнего давления, для чего должны обладать достаточной кинетической энергией. Переход части быстрых молекул в пар сопровождается потерями энергии, следовательно, и охлаждением жидкости.

Молярная теплота испарения (парообразования) — количество теплоты, необходимое для изотермического испарения одного моля жидкости при внешнем давлении, равном упругости ее насыщенных паров.

В настоящей работе для определения теплоты испарения применен косвенный метод, основанный на формуле Клапейрона-Клаузиуса:

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

P — давление насыщенного пара жидкости при температуре T ,

T — абсолютная температура жидкости и пара,

L — теплота испарения жидкости,

V_2 — объем пара,

V_1 — объем жидкости.

Вещество	$T_{\text{кип}},$ К	$V_1,$ $10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$	$V_2,$ $10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$	$b,$ $10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$	$a,$ $\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$	$a/V_2^2,$ кПа
Вода	373	18	31	26	0,4	0,42
CCl_4	350	97	29	126	1,95	2,3
Этиловый эфир	307	104	25	137	1,8	2,9
Этиловый спирт	351	58	29	84	1,2	1,4

Таблица 1: Табличные данные

Найдя из опыта dP/dT , T , V_2 и V_1 , можно определить L путем расчета. 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.

Измерения проводятся при давлениях ниже атмосферного.

Из табличных данных видно, что V_1 не превосходит 0.5% от V_2 .

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

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

Из рассмотрения таблицы (1) следует, 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 еще меньше.

Таким образом, при давлениях ниже атмосферного уравнение Ван-дер-Ваальса для насыщенного пара мало отличается от уравнения Клапейрона. Положим поэтому

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

Подставляя (3) в (1) и разрешая уравнение относительно L , получаем:

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

Эта формула является окончательной.

Экспериментальная установка

Схема установки изображена на рисунке (1).

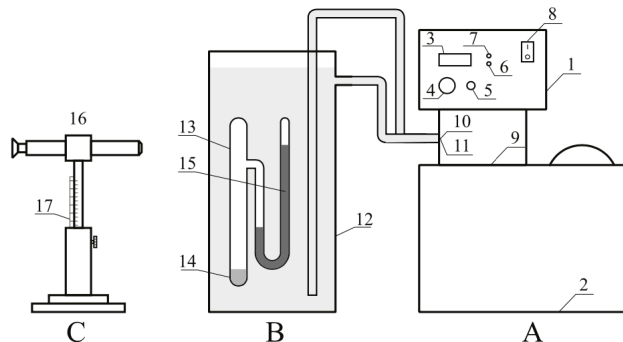


Рис. 1: Схема установки для определения теплоты испарения

12. Емкость, заполненная водой.
13. Запаянный прибор с исследуемой жидкостью (14). Перед заполнением исследуемой жидкостью воздух из запаянного прибора был удалён, так что над жидкостью находится только её насыщенный пар.
14. Исследуемая жидкость.
15. Ртутный манометр, соединённый с ёмкостью (13).
16. Отсчётного микроскопа, настраиваемого последовательно на нижний и верхний уровни столбика ртути манометра.
17. Штангенциркуль.

В эксперименте T и P определяются термостатом и разницей высот ртутных столбов, соответственно. Производные $\frac{dP}{dT}$ и $\frac{d(\ln P)}{d(\frac{1}{T})}$ можно найти из углового коэффициента касательной к графику $P(T)$ или как коэффициент наклона прямой на графике с осями $\ln P$ и $\frac{1}{T}$.

Ход эксперимента

1. При начальных условиях измерим разность уровней в ртутном U-образном манометре три раза с помощью микроскопа. Для этого на одном из менисков установим значение нуля, и измерим модуль значения второго мениска. С помощью термостата измерим температуру до и после начала этих трёх измерений. Полученные значения занесём в таблицу (2).

$T_0^1, ^\circ\text{C}$	$T_0^2, ^\circ\text{C}$	$\Delta h_1, \text{мм}$	$\Delta h_2, \text{мм}$	$\Delta h_3, \text{мм}$	$\Delta h, \text{мм}$	$dh, \text{мм}$	$P_0, \text{Па}$
18.67	18.79	18.32	17.03	16.95	17.43	0.6	4651

Таблица 2: Начальные измерения

Заметим, что измерения для расчета значения давления и температуры в этой точке были выполнены, когда установка пришла в состояние равновесия не до конца, отчего значения получились недостаточно точными. Поэтому при обработке результатов измерений эта точка учитываться не будет.

2. Включим термостат. Будем подогревать воду в калориметре, повышая температуру с 20°C до 40°C . Измерим температуру и разницу уровней менисков аналогичным образом. Рассчитаем среднюю температуру T , среднюю разницу уровня ртути h , а также их погрешности. Результаты занесём в таблицу (3).

$$dT = \varepsilon_T T; \quad \varepsilon_T = \varepsilon_{T_{\text{случ}}} + \varepsilon_{T_{\text{сист}}}; \quad \varepsilon_{T_{\text{сист}}} = 0.03 \text{ К} \quad (5)$$

$$dh = \varepsilon_h h; \quad \varepsilon_h = \varepsilon_{h_{\text{случ}}} + \varepsilon_{h_{\text{сист}}}; \quad \varepsilon_{h_{\text{сист}}} = 0.03 \text{ мм} \quad (6)$$

$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	$dT, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_T, \%$	$h_1, \text{мм}$	$h_2, \text{мм}$	$h_3, \text{мм}$	$h, \text{мм}$	$dh, \text{мм}$	$\varepsilon_h, \%$
20.07	20.02	20.05	0.06	0.02	16.17	17.41	16.82	16.80	0.5	2.7
21.00	21.01	21.00	0.04	0.01	18.20	18.60	19.00	18.60	0.3	1.6
22.07	22.04	22.06	0.05	0.02	19.75	19.66	19.33	19.58	0.2	1.0
23.02	23.04	23.03	0.04	0.01	21.26	21.28	21.35	21.30	0.1	0.3
23.99	24.01	24.00	0.04	0.01	22.92	22.53	23.18	22.88	0.2	1.1
25.02	25.03	25.03	0.04	0.01	24.64	24.40	24.42	24.49	0.1	0.5
25.99	26.01	26.00	0.04	0.01	25.45	25.82	25.95	25.74	0.2	0.0
27.00	27.00	27.00	0.03	0.01	27.79	27.30	27.06	27.38	0.3	1.1
28.04	27.99	28.02	0.06	0.02	28.97	28.79	28.80	28.85	0.1	0.4
29.01	29.01	29.01	0.03	0.01	30.82	30.65	30.68	30.72	0.1	0.3
30.04	30.02	30.03	0.04	0.01	32.60	32.57	32.52	32.56	0.1	0.2
31.00	31.01	31.01	0.04	0.01	33.37	33.34	33.55	33.42	0.1	0.3
32.08	32.04	32.06	0.05	0.02	35.83	35.64	35.93	35.80	0.1	0.4
33.04	33.02	33.03	0.04	0.01	37.43	37.70	37.51	37.55	0.1	0.4
34.04	34.02	34.03	0.04	0.01	39.36	39.57	39.40	39.44	0.1	0.3
35.01	35.00	35.01	0.04	0.01	42.60	42.14	42.62	42.45	0.2	0.6
35.98	35.99	35.99	0.04	0.01	43.96	43.82	43.54	43.77	0.2	0.4
37.00	37.01	37.01	0.04	0.01	46.00	46.16	46.55	46.24	0.2	0.5
37.99	38.00	38.00	0.04	0.01	49.62	49.90	49.26	49.59	0.3	0.5
39.01	39.02	39.02	0.04	0.01	51.83	52.04	51.96	51.94	0.1	0.2
40.01	40.00	40.01	0.04	0.01	53.72	53.83	53.95	53.83	0.1	0.2

Таблица 3: Измерения при нагреве, их погрешности

3. Пусть T_K — температура T в кельвинах. Очевидно, $dT = dT_K$.

Рассчитаем давление P по формуле $P = 2\rho gh$, где h — разность высот столбов ртути, а $\rho = (1.36 \pm 0.01) \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$ — плотность ртути. Ускорение свободного падения $g = (9.8067 \pm 0.0001) \frac{\text{М}}{\text{с}^2}$ берем с точностью до пяти значащих цифр, чтобы $\varepsilon_g \ll \varepsilon_P$. Также рассчитаем $\ln P$, $1/T_K$, и погрешности всех величин.

Занесем полученные значения в таблицу (4).

$$dP = \varepsilon_P P; \quad \varepsilon_P = \varepsilon_\rho + \varepsilon_h \quad (7)$$

$$d(\ln P) = \frac{dP}{P} \quad (8)$$

$$d(1/T_K) = \frac{dT}{T_K^2} \quad (9)$$

$P, \text{ Па}$	$dP, \text{ Па}$	$T, ^\circ\text{C}$	$dT, ^\circ\text{C}$	$\ln P$	$d(\ln P)$	$\frac{1}{T_K}, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$d\left(\frac{1}{T_K}\right), 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
4482	150	20.05	0.06	8.41	0.03	3.411	0.007
4963	80	21.00	0.04	8.51	0.02	3.400	0.005
5224	50	22.06	0.05	8.56	0.02	3.387	0.005
5682	20	23.03	0.04	8.64	0.01	3.376	0.004
6104	60	24.00	0.04	8.72	0.02	3.365	0.004
6533	70	25.03	0.04	8.78	0.01	3.354	0.004
6868	40	26.00	0.04	8.84	0.02	3.343	0.004
7306	60	27.00	0.03	8.90	0.02	3.332	0.004
7698	80	28.02	0.06	8.95	0.01	3.320	0.005
8196	30	29.01	0.03	9.01	0.01	3.310	0.004
8688	30	30.03	0.04	9.06	0.01	3.298	0.003
8917	30	31.01	0.04	9.10	0.01	3.288	0.004
9552	30	32.06	0.05	9.16	0.01	3.276	0.003
10018	40	33.03	0.04	9.21	0.01	3.266	0.003
10524	40	34.03	0.04	9.26	0.01	3.255	0.003
11327	60	35.01	0.04	9.34	0.01	3.245	0.003
11680	50	35.99	0.04	9.37	0.01	3.235	0.003
12337	60	37.01	0.04	9.42	0.01	3.224	0.003
13233	70	38.00	0.04	9.49	0.01	3.214	0.003
13860	30	39.02	0.04	9.54	0.01	3.203	0.003
14364	30	40.01	0.04	9.57	0.01	3.193	0.006

Таблица 4: Таблица данных P , T , $\ln P$, $1/T$ и их погрешностей

Построим графики в координатах T , P (2) и в координатах $1/T$, $\ln P$ (3).

- Несмотря на методические рекомендации, по совету нашего преподавателя было принято решение измерения при охлаждении жидкости не проводить.
- Вычислим L , пользуясь формулой (4) и данными, полученными сначала из одного, а потом из другого графика. Сравним результаты, оценим ошибку измерений.

Обработка результатов измерений

Найдем молярную теплоемкость жидкости двумя способами.

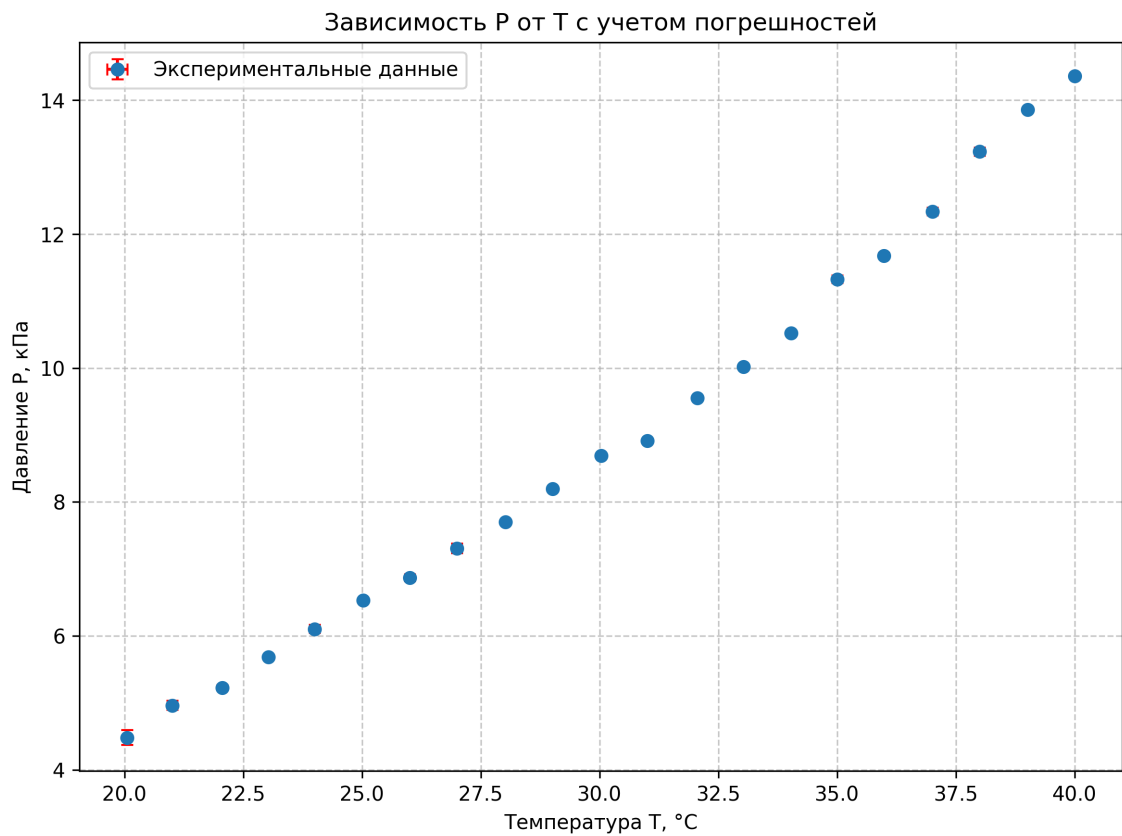


Рис. 2: График зависимости $P(T)$

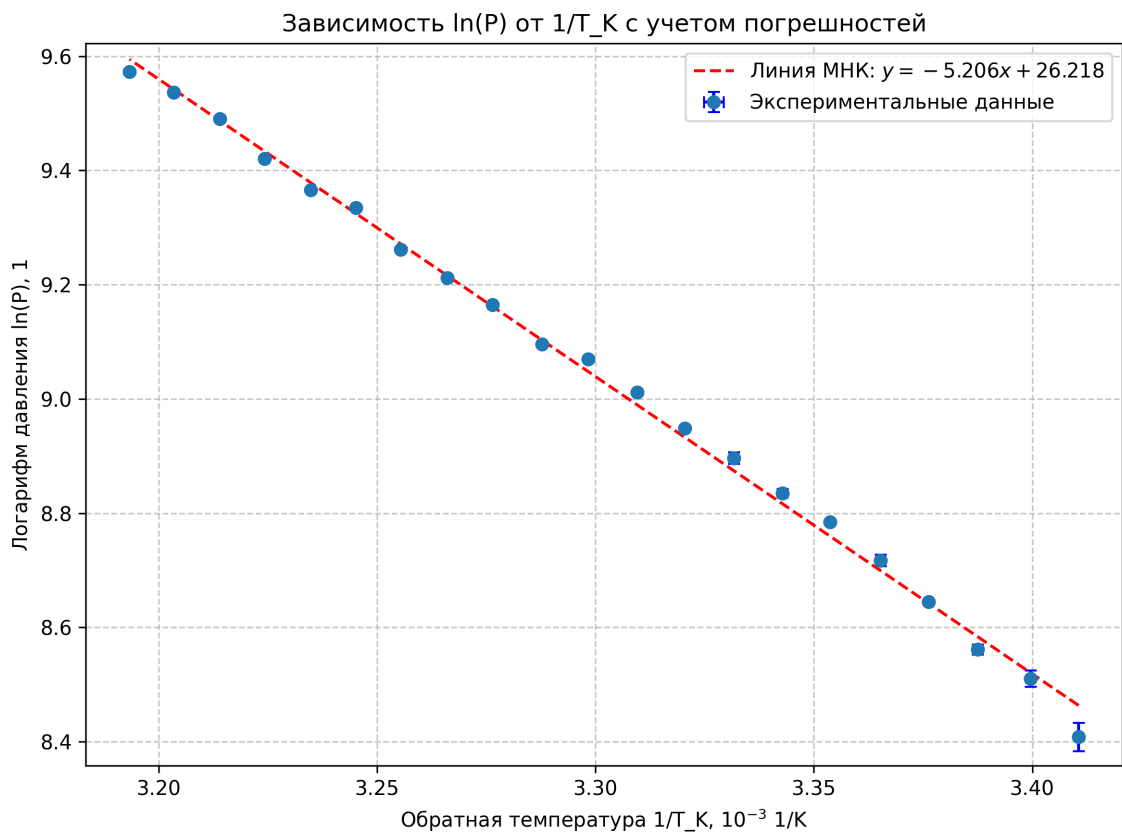


Рис. 3: График зависимости $\ln P$ от $1/T_K$

Метод 1. Линейная зависимость $\ln P$ от $1/T_K$

Найдем угловой коэффициент $k = \frac{d(\ln P)}{d(1/T)}$ графика (3) с помощью метода наименьших квадратов.

$$k = \frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = \frac{\langle \frac{1}{T} \ln P \rangle - \langle \frac{1}{T} \rangle \langle \ln P \rangle}{\langle \frac{1}{T^2} \rangle - \langle \frac{1}{T} \rangle^2} = -5205.51 \text{ K} \quad (10)$$

$$dk = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle (\ln P)^2 \rangle - \langle \ln P \rangle^2}{\langle \frac{1}{T^2} \rangle - \langle \frac{1}{T} \rangle^2} - k^2} = 63.83 \text{ K} \quad (11)$$

$$\varepsilon_{k_{\text{МНК}}} = \left| \frac{dk}{k} \right| = 0,012 \quad (12)$$

Учтем погрешность прямых измерений.

$$\varepsilon_{k_{\text{ИЗМ}}} = \varepsilon(d(\ln P)) + \varepsilon(d(1/T)) = \frac{dP}{P} + \frac{dT}{T_K^2} = 0.007 \quad (13)$$

Получается:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{k_{\text{МНК}}} + \varepsilon_{k_{\text{ИЗМ}}} = 0.019 \quad (14)$$

Вычислим молярную теплоту испарения вещества L , пользуясь формулой (4). Возьмем $R = (8.3145 \pm 0.0001)$, чтобы $\varepsilon_R \ll \varepsilon_k$.

$$L = -kR = 43279 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (15)$$

Пользуясь $\varepsilon_k = \varepsilon_L$:

$$dL = |\varepsilon_L L| = 832 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (16)$$

Итак,

$$L = (4.33 \pm 0.08) \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (1,9\%) \quad (17)$$

Метод 2. Зависимость P от T

Из графика (2) заметно, что зависимость не линейная.

Вычислим значения теплоты испарения L в каждой точке графика, за исключением крайних. Для каждой такой точки построим касательную, приблизив кривую зависимости $P(T)$ параболой, построенной по этой точке и двум ближайшим к ней (т.е. соседним).

Заметим, что значения температуры в точках графика меняется на одну и ту же величину с каждым следующим измерением, благодаря чему соответствующая секущая — прямая, проходящая через соседние к данной точки графика, — параллельна касательной.

Найдем угловой коэффициент секущей и его погрешность:

$$k_i = \frac{dP}{dT} = \frac{P_{i+1} - P_{i-1}}{T_{i+1} - T_{i-1}} \quad (18)$$

$$\varepsilon_{k_i} = \varepsilon_{P_{i+1}} + \varepsilon_{P_{i-1}} + 2\varepsilon_{T_{i+1}} + 2\varepsilon_{T_{i-1}} \quad (19)$$

Для каждой точки подставим значение углового коэффициента секущей в уравнение (4) и вычислим теплоту испарения L и её погрешность:

$$L_i = \frac{RT_i^2}{P_i} \left(\frac{dP}{dT} \right)_i = \frac{RT_i^2}{P_i} k_i \quad (20)$$

$$\varepsilon_{L_i} = \varepsilon_{k_i} + 2\varepsilon_{T_i} + \varepsilon_{P_i} \quad (21)$$

$$dL_i = \varepsilon_{L_i} L_i \quad (22)$$

Полученные значения занесем в таблицу (5).

$k_i, \frac{\text{Па}}{\text{К}}$	$L_i, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	$dL, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$	T, K
369.05	53493	2854	294.16
355.34	49277	1460	295.21
452.27	58045	1457	296.18
426.66	51312	1047	297.15
382.01	43218	1123	298.18
391.35	42394	1083	299.15
412.28	42262	1011	300.15
442.51	43342	802	301.17
491.29	45500	422	302.16
361.57	31801	286	303.18
425.44	36694	354	304.16
543.77	44086	503	305.21
493.48	38391	414	306.18
662.91	49413	620	307.18
590.99	41189	545	308.16
504.76	34335	532	309.14
772.62	50085	748	310.16
757.57	46079	587	311.15
562.87	32902	315	312.16

Таблица 5: Значения k_i , L_i и их погрешностей

Найдем среднее значение теплоты испарения на данном диапазоне и ее случайную погрешность.

$$\langle L \rangle = 43885,11 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (23)$$

$$\varepsilon_{\langle L \rangle \text{CP}} = \frac{d\langle L \rangle}{\langle L \rangle} = 0.021 \quad (24)$$

Учтем погрешность прямых измерений. Мы уже находили ее в первом методе, поэтому воспользуемся полученным значением. Однако в этом случае она умножается на количество $N = 19$ рассчитанных точек.

$$N \cdot \varepsilon_{\langle L \rangle \text{ИЗМ}} = 19 \cdot 0.007 = 0.132 \quad (25)$$

Таким образом,

$$\varepsilon_{\langle L \rangle} = \varepsilon_{\langle L \rangle \text{CP}} + \varepsilon_{\langle L \rangle \text{ИЗМ}} = 0.132 + 0.021 = 0.153 \quad (26)$$

$$d\langle L \rangle = \varepsilon_{\langle L \rangle} \langle L \rangle = 6732,64 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (27)$$

$$\langle L \rangle = (4.4 \pm 0.7) \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (15\%) \quad (28)$$

Для визуализации полученных данных построим график L от T (4).

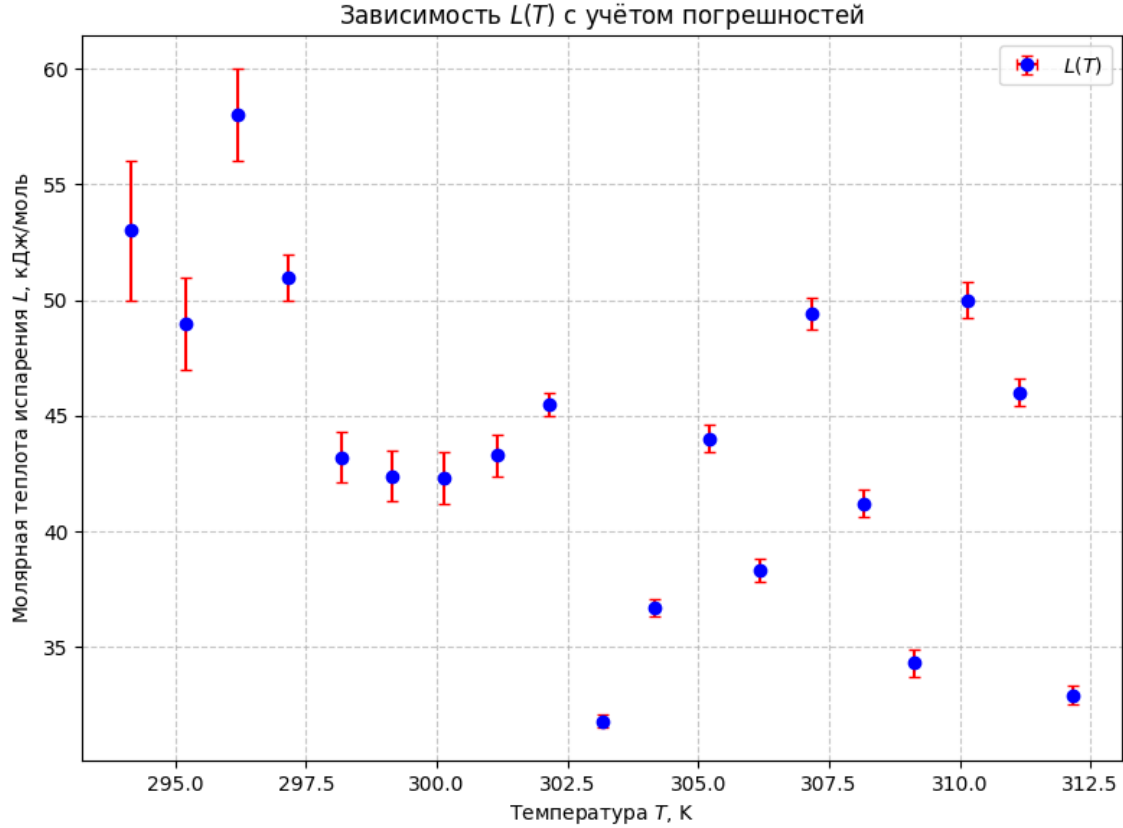


Рис. 4: График зависимости $L(T)$

Значения сильно разбросаны, но можно заметить уменьшение значения молярной теплоты испарения L с ростом температуры T . Это позволяет предположить зависимость величины теплоты испарения от температуры.

Вывод

Все цели работы были достигнуты.

1. Значения давление насыщенного пара P при разных температурах T представлены в таблице (4).
2. По полученным данным вычислена величина теплоты испарения с помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса (1) двумя способами: из линейного коэффициента зависимости $\ln P$ от $1/T_K$ и с помощью поиска касательной к графику $P(T)$.

Согласно первому методу:

$$L = (4.33 \pm 0.08) \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (2\%) \quad (29)$$

Согласно второму методу:

$$L = (4.4 \pm 0.7) \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (15\%) \quad (30)$$

Метод определения значения молярной теплоты испарения L с использованием углового коэффициента зависимости $\ln P$ от $1/T_K$ позволяет получить более точное значение L .

Второй метод менее точен (15%), однако позволяет измерить значения L для каждого значения температуры, кроме крайних, проследить зависимость $L(T)$ и сделать вывод о её характере: предположить, что теплота испарения L уменьшается с ростом температуры T для этой жидкости.