Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Лабораторная работа №2.4.1

по курсу общей физики на тему:

«Определение теплоты испарения жидкости»

Работу выполнила: Назарова Екатерина (Б02-406)

Долгопрудный 11 февраля 2025 г.

Аннотация

Цель работы

1) измерение давления насыщенного пара жидкости при разной температуре; 2) вычисление по полученным данным теплоты испарения с помощью уравнений Клапейрона–Клаузиуса, Ван-дер-Ваальса и Менделеева-Клайперона.

Перечень используемого оборудования

- термостат ТЕRMEX ВТ-ро-02; (погрешность измерения температуры 0,03К)
- герметический сосуд, заполненный исследуемой жидкостью;
- отсчетный микроскоп;
- электронный штангенциркуль. (погрешность измерения температуры 0,03 мм))

Теоретические сведения

Испарение — переход вещества из жидкого в парообразное состояние, при этом некоторые молекулы вылетают с поверхности, совершая работу против сил молекулярного сцепления и внешнего давления (происходит расширение) и образуя над поверхностью пар. На это способны только молекулы с достаточной энергией, поэтому их потеря будет остужать жидкость.

Температура кипения — температура, при которой давление насыщенных паров равно атмосферному.

Молярная теплота парообразования — количество теплоты, необходимое для изотермического испарения одного моля жидкости при внешнем давлении, равном давлению её насыщенных паров.

Прямые измерения были бы очень неточными из-за неизбежных неконтролируемых потерь тепла. Точнее способ, основанный на уравнении Клайперона-Клаузиса:

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

где P — давление насыщенных паров жидкости при температуре T жидкости и пара, L — молярная теплота испарения жидкости, V_1 и V_2 — молярные объемы жидкости и пара. Из-за того, что в левой части в обеих частях дроби стоит по одному молярному (или удельному) множителю, вместо удельных величин можно использовать соответствующие одному и тому же количества вещества.

Простейшая модель для паров — идеальный газ с уравнением Клайперона $PV_2 = RT$ в качестве уравнения состояния, более точная модель — газ Ван-дер-Ваальса:

$$(P + \frac{a}{V_2^2})(V_2 - b) = RT, \tag{2}$$

где a и b — некоторые константы.

Рассмотрим таблицу, где приведена температура кипения, V_1 и V_2 для неё, а также константы из (2) для некоторых жидкостей:

Вещество	$T_{\text{кип}}$, К	$V_1, 10^{-6} \cdot \frac{\text{M}^3}{\text{MOJL}}$	$V_2, 10^{-3} \cdot \frac{\text{M}^3}{\text{MOJL}}$	$b, 10^{-6} \cdot \frac{\text{M}^3}{\text{MOJIB}}$	$a, \frac{\Pi a \cdot M^6}{MOJI b^2}$	a/V_2^2 , к Π а
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

Видим, что V_1 не превосходит 0,4% от V_2 , также b одного порядка с V_1 (в 1,3-1,4 раза больше). Значит, можем пренебречь этими малыми слагаемыми, обозначив разности, близкие к V_2 , как V. Кроме того, значения в последнем столбце не превосходят 3%, и с этой точностью (2) сводится к уравнению Клайперона. В наших опытах P меньше атмосферного, и ошибка ещё меньше. Таким образом, $V = \frac{RT}{P}$.

При указанных приближениях можем из (1) выразить L:

$$L = \frac{RT^2}{P} \frac{dP}{dT},\tag{3}$$

или, преобразовав дифференциалы:

$$L = -R\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}. (4)$$

Для вычисления L по этим формулам понадобятся значения T (измеряются термометром), P (измеряются по манометру), а также угловые коэффициенты на построенных по этим данным графиках зависимостей P(T) и $\ln P(1/T)$.

Методика измерений

Экспериментальная установка

Используемая установка включает в себя термостат A, экспериментальный прибор B и отсчётный микроскоп C (рис. 1).

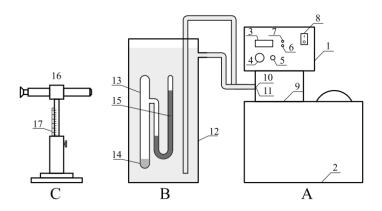


Рис. 1: Схема установки для определения теплоты испарения

Термостат представляет из себя сосуд с водой (2 — ванна, в которую погружен экспериментальный прибор, 9 — её крышка) с блоком терморегулирования 1, благодаря которому можно устанавливать нужную температуру воды вокруг экспериментального прибора. Нагрев воды осуществляется при помощи электрического нагревателя, охлаждение — с помощью подачи холодной водопроводной воды (11), её поток регулируется вручную путем поворота крана. Для регулирования нагрева используется кнопка переключения режимов

установки/контроля температуры 5, ручка установки температуры 4 и индикаторное тало 3; также на блоке имеются сетевой выключатель прибора 8, индикатор включения нагревателя 7 и индикатор уровня жидкости 6.

Экспериментальный прибор В представляет собой запаянный прибор 13 с исследуемой жидкостью 14, к которому подключен ртутный манометр 15. Перед заполнением исследуемой жидкости воздух из запаянного прибора был удалён, так что над жидкостью находится только её насыщенный пар. Давление пара определяется по ртутному манометру 15 (запаенная с одного конца трубка, частично заполненная ртутью).

Для снятия челенных значений давления с манометра используется отсчётный микроскоп 16, настраиваемый последовательно на нижний и верхний уровни столбика ртути. Разница высот снимается по шкале 17 на подставке микроскопа с помощью электронного штангенциркуля.

При проведении эксперимента на данной установке невозможно измерить непосредственно температуру исследуемой жидкости и её пара, однако можно положить её равной измеряемой температуре окружающей воды 12, подаваемой из термостата. Для того, чтобы это предположение было верным, система должна находиться в тепловом равновесии, для достижения чего необходимо производить изменение температуры достаточно медленно.

Ход работы

- 1. Была измерена разность уровней ртути h в U-образном манометре с помощью микроскопа. Был включен термостат, определена температура T (примерно 18, 7°C) по индикаторному табло. Результаты измерений в 1 строке таблицы 1.
- 2. Нажатием кнопки 5 включался режим установки температуры, нужная (первый раз 20°С, далее с шагом +1°С) устанавливалась ручкой 4. Медленно, чтобы дождаться установления теплового равновесия, температура повышалась (шаг на 1 °С выставлялся через 3-4 минуты). Когда температура приближалась снизу к установленному значению, включался поток холодной воды, чтобы компенсировать продолжающийся нагрев от выключенного, но ещё горячего нагревателя.
 - При установлении достаточно стабильного значения температуры вблизи установочного начинались измерения давления, в начале и конце которых записывались значения температуры с табло (если в процессе измерений они менялись в разные стороны, записывались максимальное и минимальное значение за время измерений), которые потом усреднялись. Для измерения разностей уровней ртути в манометре на экране отсчетного микроскопа выбиралась одна из меток (наиболее удобны "4"или "3", т.к. они ближе всех к центру, где картинка в микроскопе четче), далее микроскоп, жестко прикрепленный к штангенциркулю, устанавливался на такой уровень, чтобы выбранная отметка совпала с изображением нижнего уровня мениска одного из концов ртутного столба, на панели штангенциркуля нажималась зеленая кнопка, сбрасывающая показания на 0 и начинающая измерение относительного сдвига. Микроскоп сдвигался по шкале так, чтобы с отметкой совпал край мениска уже в другом колене манометра, в этом положении показания штангенциркуля и есть искомая разница уровней.

Подобные измерения для каждой температуре проводились троекратно, данные из них усреднялись. Все результаты представлены в таблице 1. Нагрев проводился до 40°C.

3. Несмотря на рекомендацию методического пособия, аналогичные измерения при остывании не проводились.

h_1 , MM	h_2 , MM	h_3 , MM	h, mm	$T_{\text{до}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{после}}, ^{\circ}\text{C}$	$T, ^{\circ}\mathrm{C}$	Р, Па	$\ln P$	$1/T \cdot 10^3, 1/\mathrm{K}$
18,32	17,03	16,95	17,43	18,67	18,79	18,73	2324	7,751	3,428
16,17	17,41	16,82	16,80	20,07	20,02	20,05	2239	7,714	3,412
18,20	18,60	19,00	18,60	21,00	21,01	21,01	2479	7,816	3,401
19,75	19,66	19,33	19,58	22,07	22,04	22,06	2610	7,867	3,389
21,26	21,28	$21,\!35$	21,30	23,02	23,04	23,03	2838	7,951	3,378
22,92	$22,\!53$	23,18	22,88	23,99	24,01	24,00	3049	8,023	3,367
24,64	24,40	24,42	24,49	25,02	25,03	25,03	3264	8,091	3,355
25,45	$25,\!82$	$25,\!95$	25,74	25,99	26,01	26,00	3431	8,140	3,344
27,79	$27,\!30$	27,06	27,38	27,00	27,00	27,00	3650	8,202	3,333
28,79	28,80	28,97	28,85	28,04	27,99	28,02	3846	8,255	3,322
30,82	$30,\!65$	$30,\!68$	30,72	29,01	29,01	29,01	4094	8,317	3,311
32,60	$32,\!57$	$32,\!52$	32,56	30,04	30,02	30,03	4340	8,376	3,300
33,37	$33,\!34$	$33,\!55$	33,42	31,00	31,01	31,01	4454	8,402	3,289
35,83	35,64	35,93	$35,\!80$	32,08	32,04	32,06	4771	8,470	3,278
37,43	37,70	37,51	$37,\!55$	33,04	33,02	33,03	5004	8,518	3,268
39,36	$39,\!57$	39,40	39,44	34,00	$34,\!00$	34,00	5257	8,567	3,257
42,60	42,14	42,62	42,45	35,01	35,00	35,01	5658	8,641	3,247
43,96	$43,\!82$	43,54	43,77	35,98	$35,\!99$	35,99	5834	8,671	3,236
46,00	$46,\!16$	46,55	46,24	37,00	37,01	37,01	6162	8,726	3,226
49,62	$49,\!90$	49,26	49,59	37,99	38,00	38,00	6610	8,796	3,215
51,83	52,04	51,96	51,94	39,01	39,02	39,02	6923	8,843	3,205
53,72	53,83	53,95	53,83	40,01	40,00	40,01	7175	8,878	3,195

Таблица 1: Результаты измерений и данные для построения графиков

4. Обработка результатов

Полученные данные h и T пересчитывались для дальнейшей обработки результатов: давление насыщенного пара исследуемой жидкости $P=\rho gh$, где $\rho=13,6 {\rm r/cm}^3$ - плотность ртути, а также $\ln P$ и 1/T.

По эти данным построены графики зависимостей P(T) и $\ln P(1/T)$:

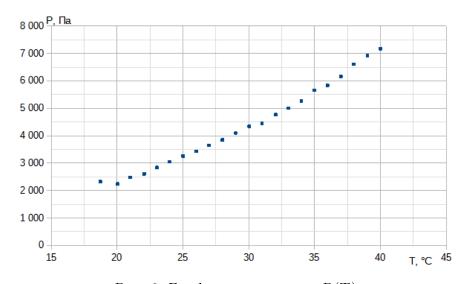


Рис. 2: График зависимости Р(Т)

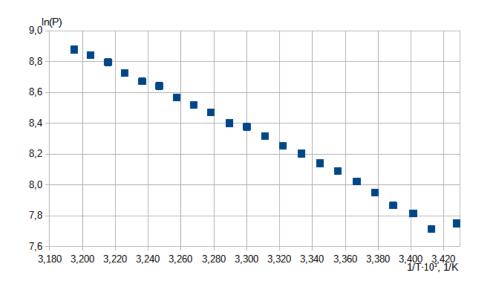


Рис. 3: Точки зависимости ln P (1/T)

На них видно, что первая точка (с наименьшей температурой) выбивается из общей линии. Это можно объяснить тем, что она была измерена сразу после включения термостата, когда ошибочно нами полагалось, что температура от включения прибора меняться резко не будет. Однако по разнице температур в 1 строке таблицы видно, что первое измерение было произведено ненадлежащим образом, что было обнаружено лишь позже, когда повторное измерение (т.е. охлаждение жидкости) означало бы отказ от всех дальнейших измерений. В дальнейших расчетах первая точка учитываться не будет.

P(T)

Чтобы получить L по формуле (3) из первой зависимости, необходимо построить касательные в каждой точке (из каждой берется коэффициент наклона dP/dT). Для этого в каждой точке (кроме крайних) кривая приближалась параболой по 3 точкам (точка, в которой строится касательная, - x_0 и две соседних: $x_0 - \Delta x$ и $x_0 + \Delta x$). Считалось, что точки по оси абсцисс (т.е. температуры) лежат равномерно, т.к. это верно с точностью не менее 5%. Параболу можно представить как $y = a(x-x_0)^2 + b(x-x_0) + c$, тогда касательная в точке x_0 имеет наклон b.

тогда касательная в точке x_0 имеет наклон b. При этом $y(x_0 \pm \Delta x) = a \cdot \Delta x^2 \pm b \cdot \Delta x + c \Rightarrow b = \frac{y(x_0 + \Delta x) - y(x_0 - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x}$. Формула (3) принимает вид $L(T_n) = \frac{RT^2}{P} \frac{P_{n+1} - P_{n-1}}{T_{n+1} - T_{n-1}}$, где P_i, T_i - давление и температура в i-той точке. Рассчитаем по ней L во всех некрайних точках:

Заметно, что значения b и L скачут, что объясняется тем, что при подобных расчетах ошибки от прямых измерений (отклонение точек от истинной прямой) умножаются, выдавая такой нестабильный результат. Тем не менее, прослеживается тенденция уменьшения L с увеличением температуры. Это соответствует физическому смыслу. Тем не менее, полученный результат позволяет найти некоторое разумное усредненное значение L как среднее арифметическое среди всех найденных (последняя строка). В погрешности L будет две составляющих: случайная (среднеквадратичное отклонение L_i от L (среднего)) и среднее значение погрешности отдельного значения

отклонение L_i от L (среднего)) и среднее значение погрешности отдельного значения $\Delta L_i = L_i \cdot \sqrt{\varepsilon_P^2 + (2\varepsilon_T)^2 + \varepsilon_b^2}$ (т.к. L - степенная функция от P,T и b). Так как P получено домножением h на константы, то $\varepsilon_P = \varepsilon_h = \frac{1}{h} \sqrt{\sigma_h^2 + \frac{(h_1 - h)^2 + (h_2 - h)^2 + (h_3 - h)^2}{3 \cdot 2}}$ - складывается из приборной и случайной погрешностей, где приборная $\sigma_h = 0,03$ мм. Аналогично $\varepsilon_T = \frac{1}{T} \sqrt{\sigma_T^2 + \frac{(T_{дo} - T)^2 + (T_{после} - T)^2}{2 \cdot 1}}$, где $\sigma_T = 0,03$ °C (K). В этой формуле важно температуру (где она входит вне разности) подставлять в Кельвинах, для че-

$T,^{\circ}\mathrm{C}$	Р, Па	$b, \Pi a/K$	ε_b	$L \cdot 10^{-3}, \frac{Дж}{моль}$	$\frac{\Delta L}{1000}, \frac{Дж}{моль}$					
20,05	2239			MOSTE	1000 MOND					
21,01	2479	184,3	0,14	53,4	7,5					
22,06	2610	177,5	0,09	49,2	4,4					
23,03	2838	225,9	0,07	58,0	4,3					
24,00	3049	213,1	0,04	51,2	1,9	7	123 ∏			
25,03	3264	190,8	0,09	43,2	3,8	L·10	⁻³ , Дж/моль			
26,00	3431	195,5	0,08	42,3	3,5	60 -				
27,00	3650	205,9	0,06	42,2	2,4		_			
28,02	3846	221,0	0,07	43,3	3,1	50 -				
29,01	4094	245,4	0,03	45,4	1,3			.		
30,03	4340	180,6	0,04	31,8	1,3	40	•••			
31,01	4454	212,5	0,04	36,6	1,3	40 -				
32,06	4771	271,6	0,03	44,0	1,5					
33,03	5004	250,3	0,04	38,9	1,5	30 -				
34,00	5257	331,1	0,04	49,3	2,1					
35,01	5658	290,7	0,04	40,5	1,6	20 -				
35,99	5834	252,1	0,06	34,3	2,2					
37,01	6162	385,9	0,04	50,0	2,2					
38,00	6610	378,4	0,04	46,0	1,8	10 -				
39,02	6923	281,1	0,05	32,9	1,7					
40,01	7175					0 -			1	
				43,8	2,6	. 2	20 25	30	35	T, °C ⁴⁰

Таблица 2: Расчет теплоты испарения в разных точках

Рис. 4: L(T)

го к значению в градусах Цельсия добавлялось 273. После проведения вычислений оказалось, что в данном случае случайная погрешность вносит малый вклад, т.е. $\Delta T_i = \sigma_T = 0,03 \; \mathrm{K}.$

Поскольку b - отношение разностей величин с уже рассчитанными погрешностями $\Delta T = T \cdot \varepsilon_T$ и $\Delta P = P \cdot \varepsilon_h$, то из базовых формул расчета погрешностей получаем $\varepsilon_b = \sqrt{\frac{\Delta T_{n+1}^2 + \Delta T_{n-1}^2}{(T_{n+1} - T_{n-1})^2} + \frac{\Delta P_{n+1}^2 + \Delta P_{n-1}^2}{(P_{n+1} - P_{n-1})^2}}$. Рассчитанные значения внесены в таблицу 2.

Итого,
$$L_{\text{кр}}=43,8\cdot 10^3\frac{\text{Дж}}{\text{моль}},\ \Delta L_{\text{кр}}=\sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^{19}\Delta L_i}{19}\right)^2+\frac{\sum_{i=1}^{19}(L_i-L)^2}{19\cdot 18}}=3,1\cdot 10^3\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\Rightarrow$$
 $\varepsilon_{L_{kp}}=0,07$, где индекс "кр" означает, что значения получены из анализа кривой.

$\ln P (1/T)$

Для нахождения углового коэффициента наклона и его погрешности был использован МНК: рассматриваемая зависимость имеет вид y = a + kx, тогда коэффициент k

может быть найден как
$$k = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$
, его погрешность $\sigma_k \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2}{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} - k^2}$,

где $\langle \ \rangle$ означают усреднение, n - количество точек (у нас 21, т.е. достаточно много). В качестве x выступает $1/T \cdot 10^3, 1/K$, в качестве y безразмерный $\ln P$. На основе

данных таблицы 1 получаются следующие значения:

$\langle x \rangle$	3,30 1/K	
< y >	8,35	
< xy >	$27,53 \ 1/K$. Из них
$< x^2 >$	$10,90 \text{ 1/K}^2$	
$< y^2 >$	69,77	

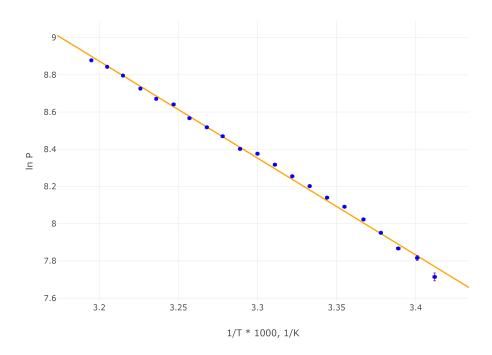


Рис. 5: График зависимости Р(Т)

прямо получаются значения $k = -5,201 \text{ K}, \ \sigma_k = 0,06 \text{ K} \Rightarrow \varepsilon_k = 0,012.$

Из формулы (4) найдена $L_{\text{прям}} = -R \cdot 1000k = 43220$ Дж/моль. Множитель 1000 появляется из-за того, что во столько раз по отношению к (4) был для удобства уменьшен знаменатель, индекс "прям" обозначает, что значение получено из анализа прямолинейной зависимости.

Из (4) очевидно, что относительные погрешности $L_{\text{прям}}$ и k совпадают. Однако в полной погрешности $L_{\text{прям}}$ необходимо также учесть погрешность прямых измерений. Для этого наравне с относительной погрешностью коэффициента, полученной из МНК, ставятся средние относительные погрешности значений по каждой из осей:

$$\varepsilon_{L_{\text{прям}}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_k}{k}\right)^2 + \left\langle \varepsilon_{\ln P} \right\rangle^2 + \left\langle \varepsilon_{1/T} \right\rangle^2}$$

$$\varepsilon_{\ln P} = \frac{\Delta \ln P}{\ln P} = \frac{\Delta P}{P \ln P} = \frac{\Delta h}{h \ln P}, \quad \varepsilon_{1/T} = \varepsilon_T = \frac{\Delta T}{T}.$$

Каким образом рассчитывались ΔT и Δh , было показано выше (в разделе P(T)). Таким образом, из таблицы (1) получились следующие значения:

 $\langle \varepsilon_{\ln P} \rangle = 0,00058, \langle \varepsilon_{1/T} \rangle = 0,00011 \ll \varepsilon_k \Rightarrow \varepsilon_{L_{\text{прям}}} = 0,012 \approx \varepsilon_k$. Тогда окончательный ответ:

$$L_{\text{прям}} = (43, 2 \pm 0, 5) \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \ (\varepsilon_{L_{\text{прям}}} = 1, 2\%),$$

 $L_{\text{кр}} = (44 \pm 3) \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \ (\varepsilon_{L_{\text{кр}}} = 7\%).$

Выводы

В результате работы с помощью термостата произведены измерения давления насыщенных паров неизвестной жидкости при увеличении температуры в диапазоне 20°С — 40°С. Далее на основе полученных данных и теоретической модели уравнения Клайперона-Клаузиса была двумя способами рассчитана молярная теплота парообразования исследуемой жидкости.

Та зависимость, которая теоретически должна была быть линейной, хорошо легла на прямую и позволила получить результат с погрешностью 1,2%. Это свидетельствует о применимости выбранных моделей: помимо уравнения Клайперона-Клаузиса, использование уравнения Ван-дер-Ваальса с последующим упрощением до модели идеального газа.

Анализ криволинейной зависимости не позволил получить столь точный результат, зато более наглядно показал, что L зависит от температуры. Тем не менее, разница значений в исследуемом диапазоне не столь заметна, поэтому полученные в работе усредненные результаты хорошо подходят к точкам всего диапазона.

В пределах погрешности результаты, полученные двумя методами обработки, совпали. Измерительные приборы, использованные в данной работе, обладают высокой точностью, позволяющей получить такую маленькую погрешность. Однако в итоговых расчетах никак не учтена погрешность модельная (т.е. насколько мы ошибаемся, полагая газ идеальным). Её теоретическая оценка сверху - 3%, что заметно больше 1,2%, однако даже в сумме эти погрешности дают неплохой результат.

Для повышения точности и достоверности результатов можно было бы более тщательно выстраивать постоянство температуре в термостате, однако в свете имеющейся модельной ошибки и полученных результатов подобное кажется действием нерациональным.