

Определение теплоты испарения жидкости (2.5.1)

Манро Эйден

Введение

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

Оборудование: термостат; герметический сосуд, заполненный исследуемой жидкостью; отсчётный микроскоп.

Теоретические сведения. 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, кто обладает 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 её 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 применен косвенный метод, основанный на формуле Клапейрона-Клаузиуса:

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

Здесь P – давление насыщенного пара жидкости при температуре T , T – абсолютная температура жидкости и пара, L – теплота испарения жидкости, V_1 – объём пара, V_2 – 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 (??) должны относиться к одному и тому же количеству вещества; мы будем относить их к одному молю.

В нашем приборе измерения проводятся при давлениях ниже атмосферного. В этом случае задача существенно упрощается.

В таблице для ряда жидкостей приведены: температура, при которой давление насыщенных паров равно атмосферному, величины V_1 и V_2 , входящие в (??), а так же константы a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

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 , 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

Из таблицы видно, что V_1 не превосходит 0,5% от V_2 . При нашей точности опытов величиной V_1 в (??) 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:

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

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 меньше 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 Менделеева-Клапейрона. Положим поэтому

$$V = \frac{RT}{P}.$$

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

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

Эта формула является окончательной.

В нашем опыте температура жидкости измеряется термометром, давление пара определяется при помощи манометра, а производная dP/dT $d(\ln P)/d(1/T)$ 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 $\ln P$.

Экспериментальная установка. Схема установки изображена на рис. 1 Наполненный спиртом в нашем случае резервуар 1 играет роль термостата. Нагревание термостата производится спиралью 2, подогреваемой электрическим током. Для охлаждения спирта в термостате через змеевик 3 пропускается водопроводная вода. Спирт в термостате перемешивается воздухом, поступающим через трубку 4. Температура спирта измеряется термометром 5. В термостат погружен запаянный прибор 6 с исследуемой жидкостью. Над ней находится насыщенный пар (перед заполнением прибора воздух из него был откачан). Давление насыщенного пара определяется по ртутному манометру, соединённому с исследуемым объёмом. Отсчёт показаний манометра производится при помощи микроскопа.

Описание прибора указывает на второе важное преимущество предложенного косвенного метода измерения L перед прямым. При непосредственном измерении теплоты испарения опыты нужно производить при неизменном давлении, и прибор может быть не 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 2°C в течение 1—3 минут.

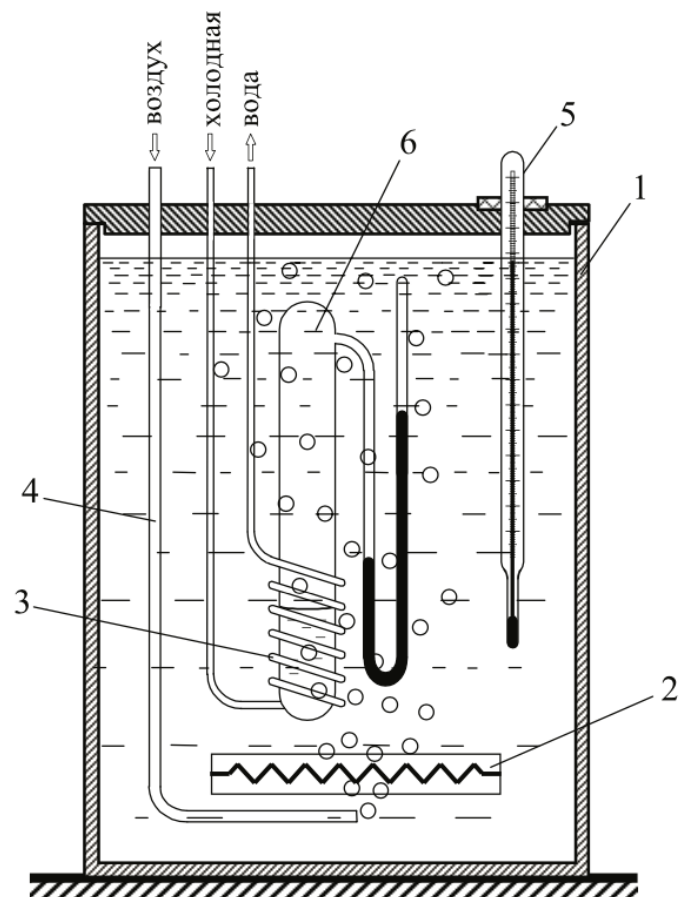


Рис. 1: Схема установки для определения теплоты испарения

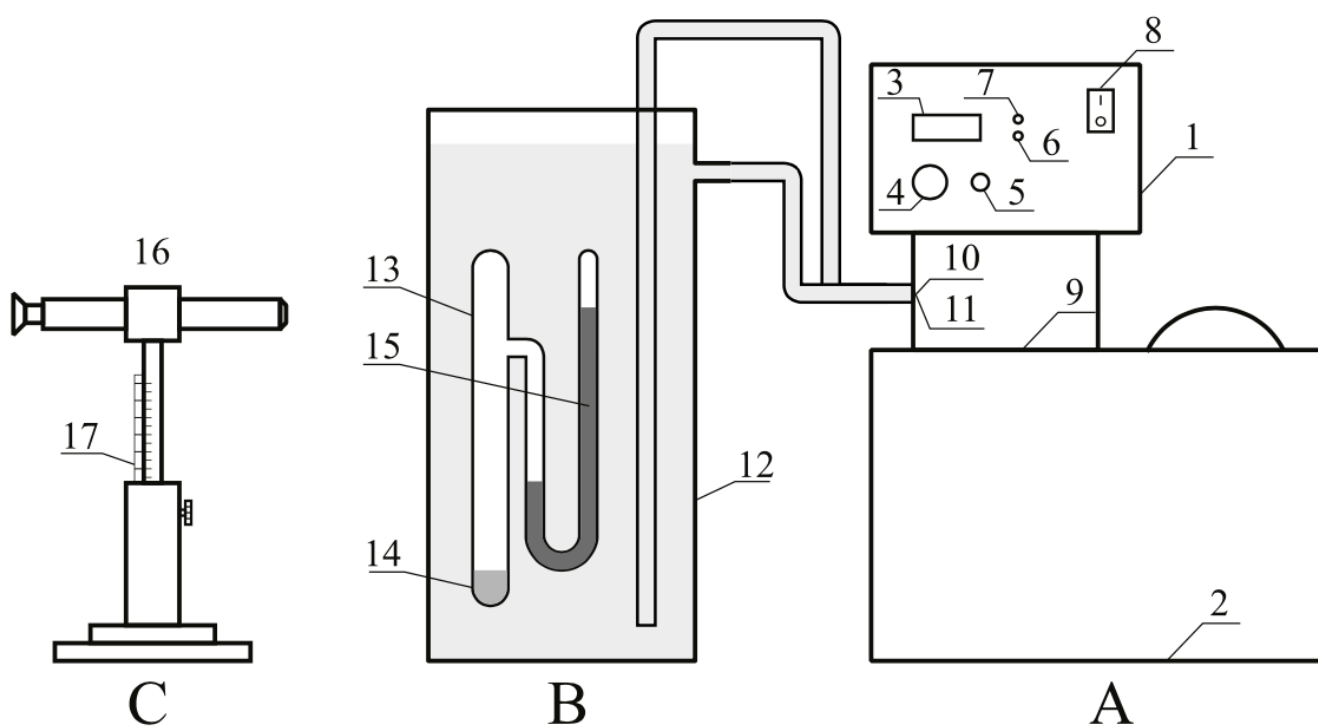


Рис. 2: Более полная схема установки

Погрешности.

- $\sigma_{\ln P} = \frac{\sigma P}{P} = 9,5 \cdot 10^{-4}$
- $\sigma_P = 2,66 \text{ Па}$
- $\sigma_{\frac{1}{T}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ К}$
- $\sigma_t = 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$

Ход работы

1. Измерим высоты, на которых расположены мениски в ртутном U-образном манометре с помощью микроскопа и температуру по индикаторному табло. Вычислим разность уровней Δh . Данные занесём в Таблицу 1.

2. Продолжая повышать температуру нагреем жидкость до температуры $\approx 40^\circ\text{C}$, через каждые 2 градуса будем проводить те же измерения, заноса данные в Таблицу 1.

Таблица 1: Экспериментальные данные

$t,$ $^\circ\text{C}$	$\Delta h,$ мм
25,12	57,79
27,01	63,89
29,01	71,55
31,00	81,20
33,00	90,39
35,01	100,21
37,00	112,62
39,00	124,57
40,00	130,25
37,01	109,06
34,00	93,41
31,00	79,34
28,00	68,25
25,00	58,50

3. По разности уровней жидкости рассчитаем давление, используя формулу $P = \rho g \Delta h$. По полученным данным построим график в координатах T, P (рис. 3). Заметим, что он вообще говоря не аппроксимируется прямой. Так что никаких прямых или кривых на графике проводить не будем.

4. Построим график в координатах $1/T, \ln P$ (рис. 4). Здесь величина L это просто коэффициент наклона прямой, значение которого мы получаем с помощью МНК. По формуле (??) вычислим L .

5. Получаем следующие результаты:

$$\begin{aligned}\left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}\right)_{\text{нагр}} &= k_{\text{нагр}} = (-5159 \pm 6) \text{ K} \Rightarrow L_{\text{нагр}} = -\frac{R d(\ln P)}{\mu d(1/T)} = (932 \pm 5) \text{ кДж/кг} \\ \left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}\right)_{\text{охл}} &= k_{\text{охл}} = (-4799 \pm 5) \text{ K} \Rightarrow L_{\text{охл}} = -\frac{R d(\ln P)}{\mu d(1/T)} = (866 \pm 5) \text{ кДж/кг} \\ \left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}\right)_{\text{ср}} &= k_{\text{ср}} = (-4882 \pm 125) \text{ K} \Rightarrow L_{\text{ср}} = -\frac{R d(\ln P)}{\mu d(1/T)} = (899 \pm 33) \text{ кДж/кг}\end{aligned}$$

Обсуждение результатов

В результате эксперимента у нас получилось рассчитать значение удельной теплоты парообразования для этилового спирта, которое совпало с табличным значением. $L_{\text{ср}} = (899 \pm 33) \text{ кДж/кг}$, $L_{20^\circ\text{C}} = 913 \text{ кДж/кг}$, $L_{40^\circ\text{C}} = 900 \text{ кДж/кг}$. Факт того, что мы получили значение удельной теплоты парообразования, совпадающее с табличным, говорит нам о том, что мы правильно воспользовались приближением водяного пара как идеального газа. Так же заметны небольшие различия в значениях разности уровней столбиков при одинаковых температурах при нагревании и охлаждении. Возможно проявляется эффект необратимости термодинамических процессов. Однако данный "гистерезис" не сильно влияет на результат, судя по полученным значениям. Влияние мениска ртути на разность давлений тоже учитывать не будем, так как измерения проводились от одного края мениска в каждом случае.

Вывод

В работе изучалась зависимость давления насыщенного пара воды от температуры. По полученным данным искалась удельная теплота парообразования воды. Были использованы такие методы, как линеаризация зависимости. Метод даёт значение хорошо совпадающее с теоретическим. Эффект необратимости процессов в нашей системе, не очень влияет на окончательный результат.

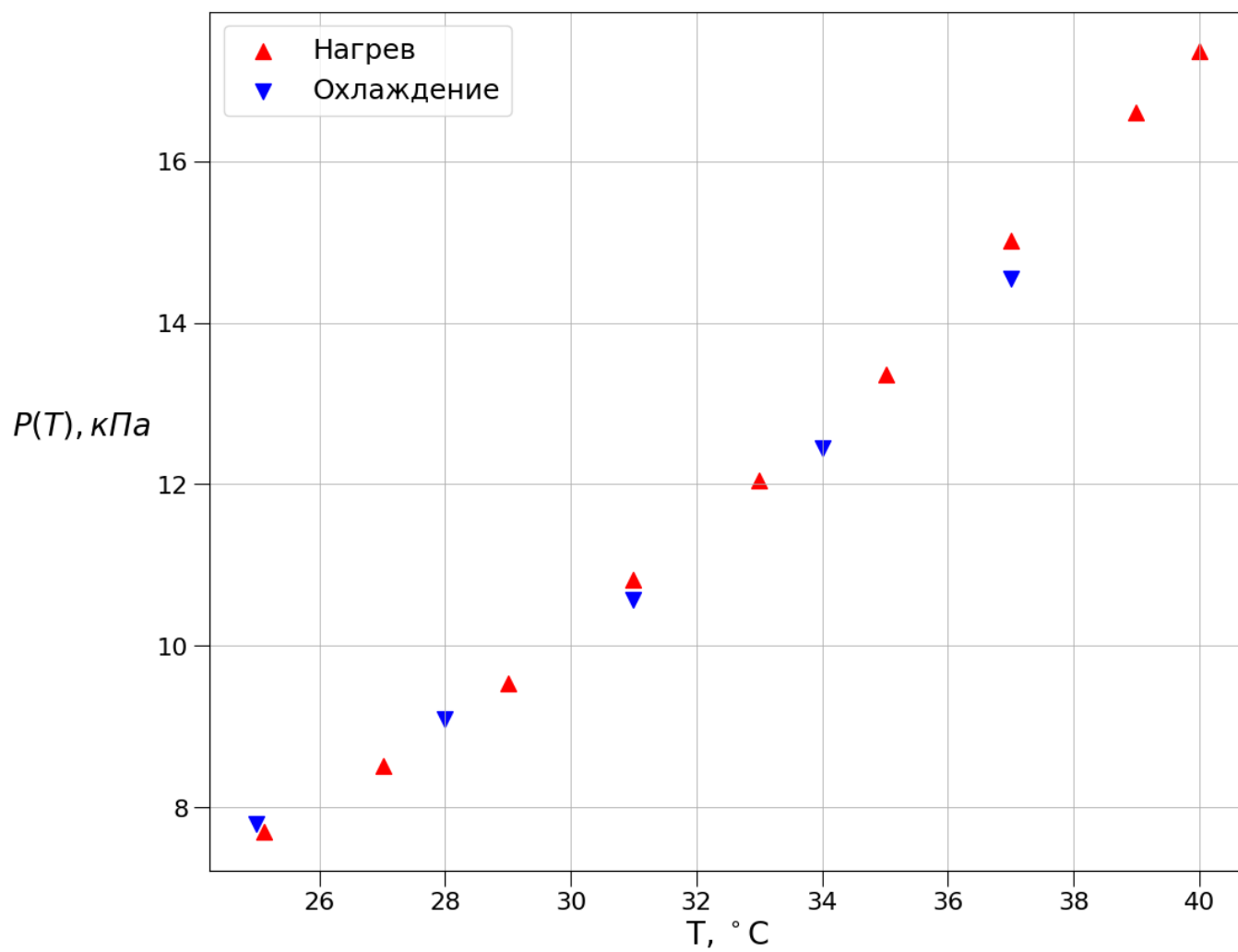


Рис. 3: График №1 $P(T)$ при нагреве и охлаждении

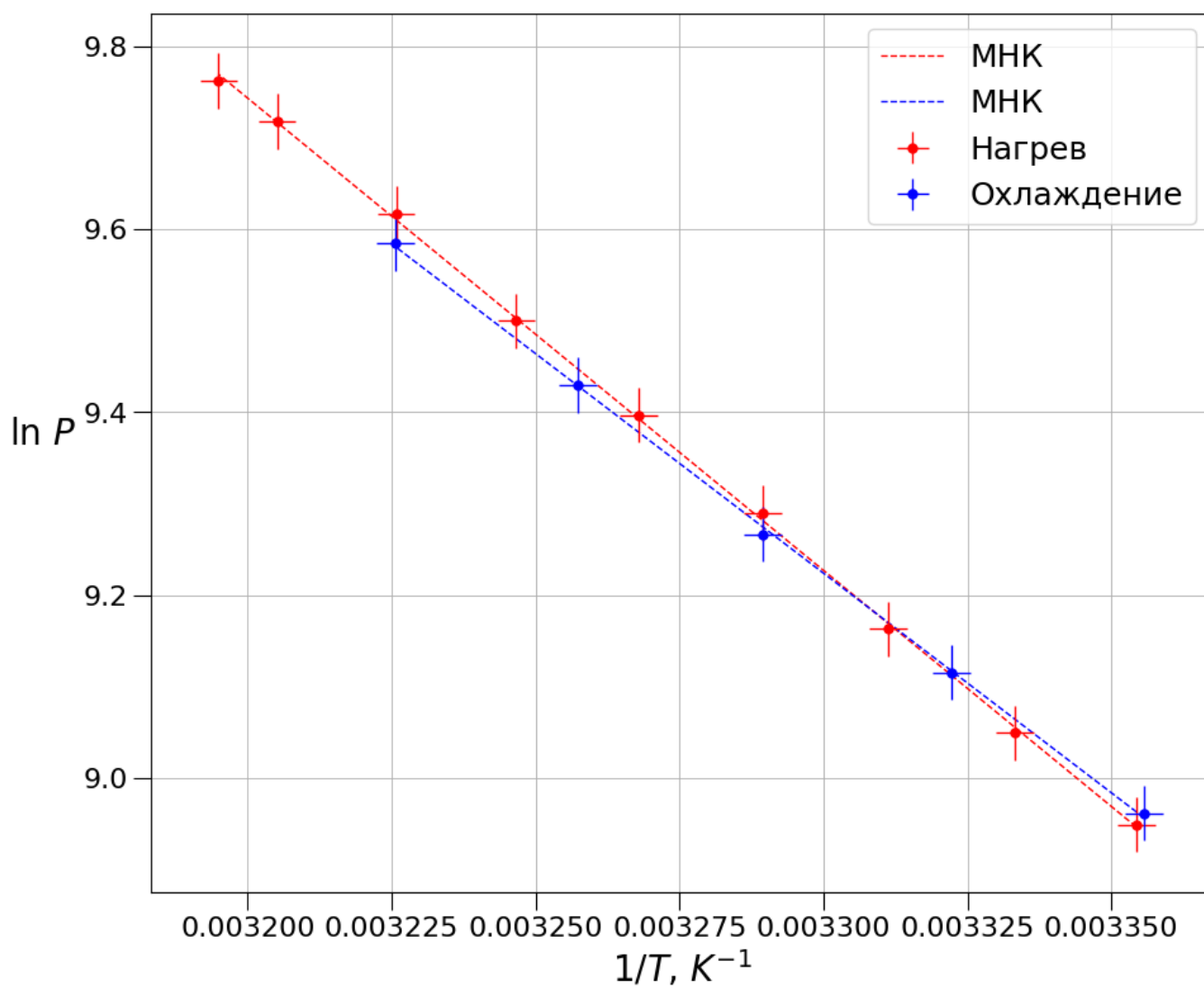


Рис. 4: График №2 $\ln P(T^{-1})$ при нагреве и охлаждении