

Лабораторная работа 2.4.1
Определение теплоты испарения жидкости

Пискунова Ольга Б06-205

21 ноября 2023 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; герметический сосуд, заполненный исследуемой жидкостью; отсчётный микроскоп.

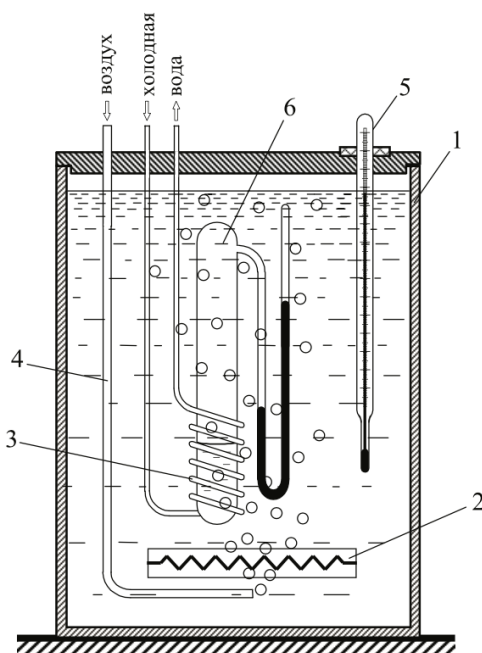


Рис. 1: Схема установки для определения теплоты испарения

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:

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

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 (1) 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 (1), 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

Из таблицы 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 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

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

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

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

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 водой резервуар 1 играет роль термостата. Нагревание термостата производится спиралью 2, подогреваемой электрическим током. Для охлаждения воды в термостате через змеевик 3 пропускается водопроводная вода. Вода в термостате перемешивается воздухом, поступающим через трубку 4. Температура воды 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

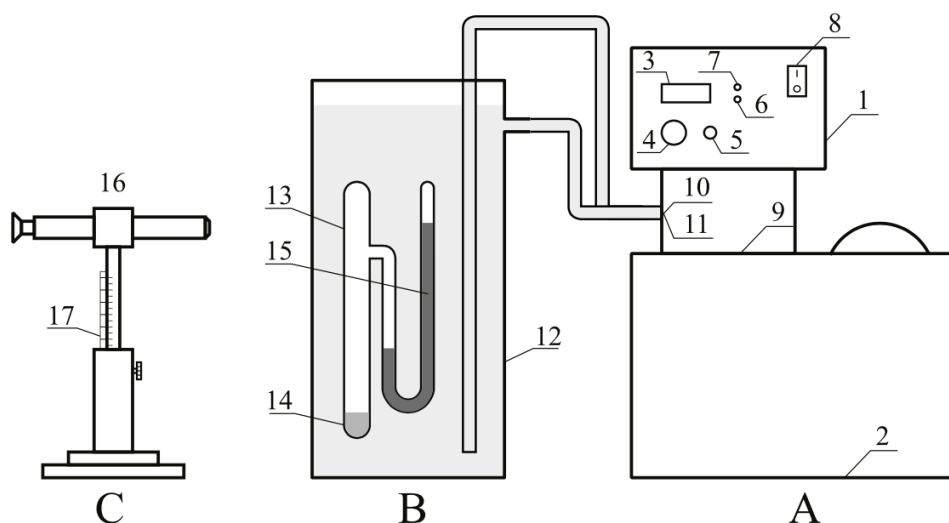


Рис. 2: Более полная схема установки

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 1°C в течение 1—3 минут.

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 два градуса будем проводить те же измерения, затем охлаждаем систему, омывая водой для равномерного остывания и уменьшая вклад неконтролируемых потерь, заносим данные в Таблицу 1.

3. Приведу формулы для расчётов погрешностей. Поскольку давление напрямую зависит от разности уровней ртути (пренебрегаем давлением насыщенных паров ртути, так как при комнатной температуре оно приблизительно равно 0.24 Па, а так же изменением уровня столба воды, так как он слишком мал), то для погрешности давления P воспользуемся следующей формулой:

$$\sigma_P = P_{\text{атм}} \cdot \frac{\sigma_{H-h}}{H_0} = 133\text{Па},$$

где под H_0 подразумевается 760 мм, а под $P_{\text{атм}} = 101325$ Па - нормальное атмосферное давление. Точность измерения каждого из уровней 0.01 мм.

$$\sigma_{\ln \frac{P}{P_0}} = \frac{\sigma_P}{P}$$

Погрешность определения температуры возьмём учитывая точность прибора и тот факт, что во время измерений уровней температура могла немного изменяться

$$\sigma_T = 0.2 \text{ K}.$$

Соответственно

$$\sigma_{\frac{1}{T}} = \frac{\sigma_T}{T^2} \text{ K}^{-1}.$$

Таблица 1: Экспериментальные данные

T , °C	Δh , мм	T , °C	Δh , мм
21.85	21.5	38.15	52.7
23.15	22.4	35.31	45.8
25.14	24.8	32.05	38.8
27.14	28.13	29.6	31.7
29.12	31.4	25.5	25.5
31.12	35.05	23.8	23.01
33.12	38.9		
35.10	43.8		
37.10	49.10		
39.10	54.00		
41.10	60.3		

1 способ: для реализации этого способа нужно найти производную функции $P(T)$ в каждой из имеющихся на первом графике (рис. 3) точек. Мы сделаем это таким методом: каждую тройку ближайших точек аппроксимируем параболой и запишем значения коэффициента, отвечающего за угол наклона касательной к параболе в центральной точке. Полученные значения запишем в Таблицу 2.

Тогда статистическая погрешность искомой величины $\sigma_{\text{ст}} L \approx 0,3 \text{ МДж/кг}$, то есть $\varepsilon_{\text{ст}} \approx 13\%$, в то время как приборная погрешность $\varepsilon_{\text{пр}} \approx \frac{2\sigma\Delta h}{\Delta h} =$

1,5%, а значит ей можно пренебречь в сравнении с погрешностью предложенного метода. Тогда итоговый результат:

$$L = (45,0 \pm 0,3) \text{ кДж/моль}$$

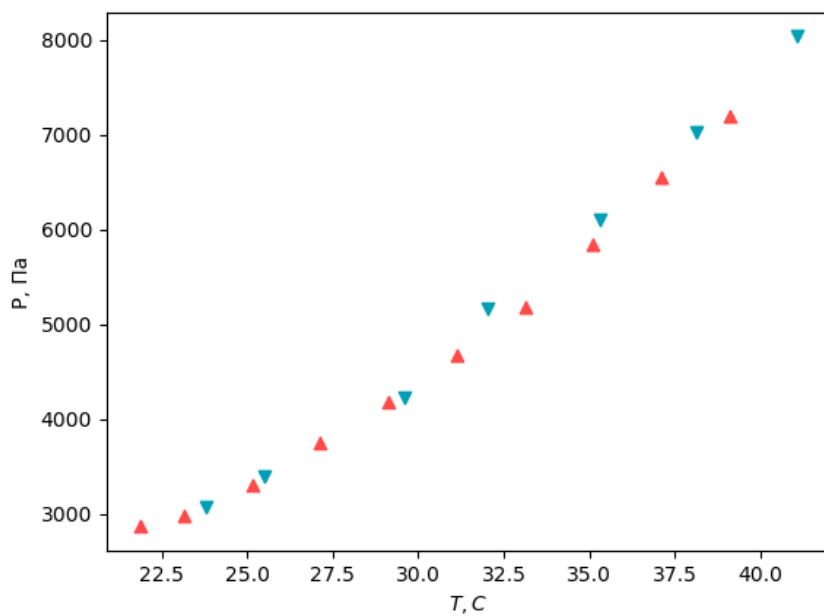


Рис. 3: График зависимости $P(T)$

4. По разности уровней жидкости рассчитаем давление, используя формулу $P = \rho_{\text{рт}} g \Delta h$. По полученным данным построим графики в координатах T, P (рис. 3) и в координатах $1/T, \ln P$ (рис. 3).

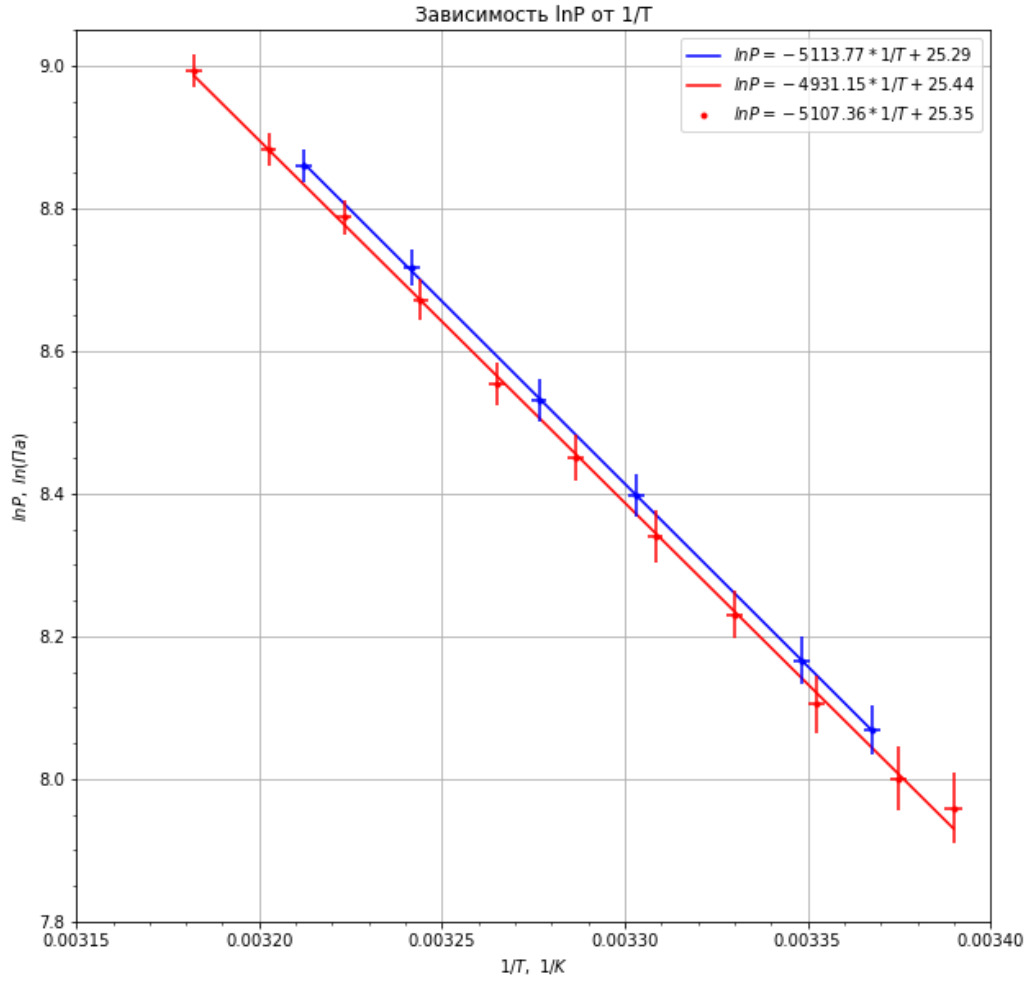


Рис. 4: График зависимости $\ln P(1/T)$

5. По формуле (4) вычислим L , пользуясь данными, полученными из графика. Аппроксимируем методом наименьших квадратов полученные на этом участке температур, где a и b – неизвестные параметры. Используем следующие формулы:

$$b = \frac{\langle \ln P \cdot T \rangle - \langle T \rangle \langle \ln P \rangle}{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2},$$

$$\ln a = \langle \ln P \rangle - b \langle T \rangle.$$

Случайные погрешности вычисления этих величин находим по следующим формулам:

$$\sigma_b^{\text{случ}} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left(\frac{\langle (\ln P - \langle \ln P \rangle)^2 \rangle}{\langle (T - \langle T \rangle)^2 \rangle} \right) - b^2},$$

$$\sigma_{\ln a}^{\text{случ}} = \sigma_b^{\text{случ}} \sqrt{\langle T^2 \rangle}.$$

Вкладом систематической погрешности в общую можно пренебречь в виду её малости по сравнению со случайной погрешностью определения коэффициентов. Поэтому будем считать, что

$$\sigma_b \approx \sigma_b^{\text{случ}},$$

$$\sigma_{\ln a} \approx \sigma_{\ln a}^{\text{случ}}.$$

Полученные результаты заносим в таблицу 2 и наносим зависимости на график.

Опыт	$a \cdot 10^{-3}$, Па	$\sigma_a \cdot 10^{-3}$, Па	$b \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹	$\sigma_b \cdot 10^{-3}$, K ⁻¹
нагрев	2,53	0,34	5,113	0,05
охлаждение	2,54	0,38	4,94	0,04

Таблица 2: Определение коэффициентов зависимости

По полученным выше формулам вычисляем теплоту парообразования воды. Погрешность вычисления этой величины можно оценить по следующим формулам:

$$\sigma_L = L \varepsilon_{\frac{dP}{dT}},$$

$$\sigma_{\frac{dP}{dT}} = \sqrt{\left(\frac{\partial \frac{dP}{dT}}{\partial a} \sigma_a \right)^2 + \left(\frac{\partial \frac{dP}{dT}}{\partial b} \sigma_b \right)^2}$$

Итак,

$$L_{\text{н}} = 41.4 \pm 1.7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \quad L_{\text{о}} = 42.5 \pm 3.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Заметим, что полученные результаты отлично совпадают с теоретическим значением $L_{\text{т}} = 40.7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. На графике так же заметно, что точки при остывании расположены выше точек при нагреве.

Вывод

В результате эксперимента получилось рассчитать значение удельной теплоты парообразования для воды с $\epsilon = 7.5\%$. Метод дает значение совпадающее с теоретическим в пределах погрешности.

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. Увеличение погрешности при охлаждении связано с уменьшением количества экспериментальных точек и тепловой инерционностью ртути. В целом при использовании данного метода, существует проблема установления теплового равновесия при проведении эксперимента. Об этом свидетельствуют разные значения, полученные при разных ходах измерения.

Для повышения точности результатов, во-первых, необходимо уменьшить диапазон температур, в пределах которого рассчитываем теплоту испарения для определенной температуры, во-вторых, можно учесть влияния насыщенного пара ртути, увеличения конденсата воды, изменения плотности ртути при нагревании.