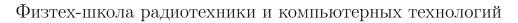
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)



Отчёт о выполнении лабораторной работы 2.4.1

Определение теплоты испарения жидкости

Автор: Тихонов Дмитрий Романович, студент группы Б01-206

Введение

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.

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 объем жидкости меньше объема 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 ее 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 применен косвенный метод, основанный на формуле Клапейрона–Клаузиуса:

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

где 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. Найдя из опыта dP/dT, T, V_2 и V_1 , можно определить L путем 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 производятся при давлениях ниже атмосферного. В этом случае задача существенно упрощается.

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:

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

Из табличных данных 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 ещё меньше. Таким образом, при давлениях ниже атмосферного уравнение Ван-дер-Ваальса для насыщенного пара мало отличается от уравнения Клапейрона, поэтому

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

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

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

Методика измерений и используемое оборудование

Схема установки изображена на рисунке 1. Установка включает термостат А, экспериментальный прибор В и отсчетный микроскоп С.

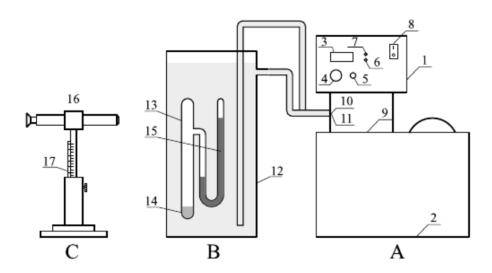


Рис. 1: Схема экспериментальной установки

Экспериментальный прибор В представляет собой емкость 12, заполненную водой. В нее погружен запаянный прибор 13 с исследуемой жидкостью 14. Перед заполнением исследуемой жидкости воздух из запаянного прибора был удален, так что над жидкостью находится только её насыщенный пар. Давление пара определяется по ртутному манометру 15, соединенному с емкостью 13. Численная величина давления измеряется по разности показаний отсчетного микроскопа 16, настраиваемого последовательно на нижний и верхний уровни столбика ртути манометра. Показания микроскопа снимаются по шкале 17.

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 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 ее 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 $1 \, {}^{\circ}C$ в течение 1-3 минут.

Результаты измерений и обработка данных

Для определения теплоты парообразования воды измерим давление насыщенного пара при различных значениях температуры. Давление определяем при помощи ртутного манометра. При помощи штангенциркуля и отсчётного микроскопа находим высоты h_1 и h_2 ртутных столбиков и находим давление насыщенного пара при определённой температуре по формуле:

$$\Delta P = \rho q (h_1 - h_2) \tag{5}$$

Результаты измерений заносим в таблицу 1.

При оценке погрешности измерения давления по формуле (5) следует использовать следующие соотношения:

$$\sigma_{A\pm B}^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2,$$

$$\varepsilon_{A\cdot B}^2 = \varepsilon_A^2 + \varepsilon_B^2.$$

Также на данной установке поверх столбика ртути был столб воды высотой $h' \approx 110, 7$ мм. Ввиду значительной высоты столба жидкости следует сделать поправку на это добавочное давление. Занесём в таблицу 1 скорректированное значение давления насыщенного пара, вычисленное по формуле

$$\Delta P' = \Delta P - \rho_{\rm B} q h',$$

где h' – высота столбика воды.

$t,^{\circ}\mathrm{C}$	T, K	σ_T , K	h_1 , MM	h_2 , мм	σ_h , mm	ΔP , Πa	$\Delta P'$, Πa	$\sigma_{\Delta P'}, \Pi a$
23,22	296,22		110,30	83,70	0,01	3548,87	2462,90	0,43
24,09	297,09		110,75	83,15		3682,28	2596,31	0,46
25,08	298,08		111,30	82,70		3815,70	2729,73	0,48
26,07	299,07		112,05	81,95		4015,82	2929,85	0,52
27,09	300,09		112,90	81,00		4255,97	3170,00	0,56
28,08	301,08		113,85	80,00		4516,13	3430,16	0,61
29,08	302,08		114,15	79,65		4602,85	3516,89	0,63
30,08	303,08		115,55	78,75		4909,71	3823,74	0,68
31,08	304,08	0,01	116,75	78,05		5163,20	4077,23	0,73
32,07	305,07	0,01	116,95	76,65		5376,66	4290,70	0,77
33,07	306,07		118,30	75,95		5650,17	4564,20	0,82
34,08	307,08		119,40	75,00		5923,67	4837,70	0,88
35,07	308,07	,	120,30	74,00		6177,16	5091,19	0,93
36,06	309,06		122,00	72,65		6584,08	5498,11	1,01
37,07	310,07		122,60	71,65		6797,55	5711,58	1,06
38,06	311,06		124,50	70,40		7217,81	6131,84	1,14
39,07	312,07		125,10	69,15		7464,63	6378,66	1,20
40,07	313,07		127,80	67,55		8038,31	6952,35	1,32

Таблица 1: Измерение зависимости давления насыщенного пара от температуры жидкости

Отметим, что все измерения проводились только при возрастании температуры термостата вследствие того, что она менялась на $1\ ^{\circ}C$ в течение 5 минут, то есть нагревание происходило крайне медленно.

Определение теплоты парообразования по графику P(T)

По данным из таблицы 1 построим график зависимости давления насыщенного пара от температуры (рис. 2). Заметим, что значения погрешностей малы по сравнению с маштабом графика, поэтому кресты погрешности не будут изображены.

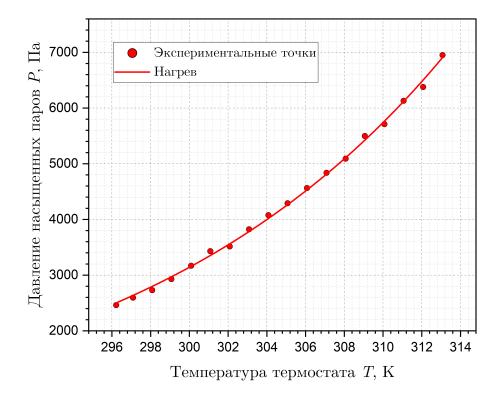


Рис. 2: График зависимости давления насыщенного пара от температуры термостата

Аппроксимируем полученную зависимость в программе Origin Pro 2023 функциями вида

$$P = ae^{bT},$$

где a и b – неизвестные параметры.

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

$a \cdot 10^{-5}, \Pi a$	$\sigma_a \cdot 10^{-5}, \Pi a$	$b \cdot 10^{-2}, \mathrm{K}^{-1}$	$\sigma_b \cdot 10^{-2}, \mathrm{K}^{-1}$
4,4	0,9	6,03	0,06

Таблица 2: Определение коэффициентов зависимости

Используя полученные результаты, можно получить формулу для производной давления по температуру:

$$\frac{dP}{dT} = abe^{bT}. (6)$$

Подставляя (6) в (4), получаем:

$$L = \frac{RT^2ab}{P}e^{bT}. (7)$$

 Φ РКТ М Φ ТИ, 2023 4

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

$$\begin{split} \sigma_L &= L \varepsilon_{\frac{dP}{dT}}, \\ \sigma_{\frac{dP}{dT}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \frac{dP}{dT}}{\partial a} \sigma_a\right)^2 + \left(\frac{\partial \frac{dP}{dT}}{\partial b} \sigma_b\right)^2} \end{split}$$

Полученные результаты, котоые затем сравним со значениями, полученными другим методом, заносим в таблицу 3.

T, K	Р, Па	$L, \frac{\kappa \mathcal{L}_{MOЛЬ}}{MОЛЬ}$	$\sigma_L, \frac{\kappa Д ж}{\text{моль}}$
296,22	2462,90	44,93	9,20
297,09	2596,31	45,18	9,25
298,08	2729,73	45,92	9,40
299,07	2929,85	45,72	9,36
300,09	3170,00	45,24	9,27
301,08	3430,16	44,68	9,15
302,08	3516,89	46,59	9,54
303,08	3823,74	45,82	9,38
304,08	4077,23	45,94	9,41
305,07	4290,70	46,64	9,55
306,07	4564,20	46,88	9,60
307,08	4837,70	47,32	9,69
308,07	5091,19	48,04	9,84
309,06	5498,11	47,52	9,73
310,07	5711,58	48,94	10,02
311,06	6131,84	48,70	9,97
312,07	6378,66	50,08	10,25
313,07	6952,35	49,11	10,06

Таблица 3: Результаты вычисления теплоты парообразования

ФРКТ МФТИ, 2023 5

Определение теплоты парообразования по графику $\ln P$ от 1/T

Для построения графика $\ln P(1/T)$ (рис. 3) преобразуем данные из таблицы 1. Преобразованные результаты измерений занесём в таблицу 4.

$1/T$, $10^{-3} \cdot K^{-1}$	$\ln P$
3,38	7,81
3,37	7,86
3,35	7,91
3,34	7,98
3,33	8,06
3,32	8,14
3,31	8,17
3,30	8,25
3,29	8,31
3,28	8,36
3,27	8,43
3,26	8,48
3,25	8,54
3,24	8,61
3,23	8,65
3,21	8,72
3,20	8,76
3,19	8,85

Таблица 4: Зависимость $\ln P$ от 1/T

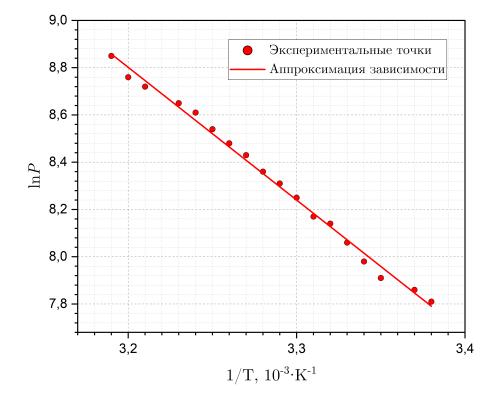


Рис. 3: График зависимости $\ln P(1/T)$

Аппроксимируем полученную зависимость в программе Origin Pro 2023, получим:

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = (-5, 6 \pm 0, 1) \cdot 10^3 \text{ K}.$$

По формуле (4) вычисляем теплоту парообразования. Получаем:

$$L = (46, 5 \pm 0, 8) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (\varepsilon_L = 1, 7\%)$$

Полученное значение будет сравнено с эталонным значением и со значениями, полученными в предыдущей части работы.

Заключение

В ходе выполнения работы:

- были вычислены теплоты парообразования воды для различных температур двумя разными способами;
- была доказана применимость уравнения Клапейрона-Клаузиуса и верность допущенных в теоретической части работы приближений.

Результаты вычисления теплоты парообразования по графику P(T) представлены в таблице 5.

T, K	$P, \Pi a$	$L, \frac{\mathrm{M}\mathrm{J}\mathrm{m}}{\mathrm{K}\mathrm{\Gamma}}$	$\sigma_L, \frac{\mathrm{M}\mathrm{Д}\mathrm{ж}}{\mathrm{\kappa}\mathrm{r}}$	ε , %
296,22	2462,90	2,50	0,51	20,0
297,09	2596,31	2,51	0,51	20,0
298,08	2729,73	2,55	0,52	20,0
299,07	2929,85	2,54	0,52	20,0
300,09	3170,00	2,51	0,51	20,0
301,08	3430,16	2,48	0,51	20,0
302,08	3516,89	2,59	0,53	20,0
303,08	3823,74	2,55	0,52	20,0
304,08	4077,23	2,55	0,52	20,0
305,07	4290,70	2,59	0,53	20,0
306,07	4564,20	2,60	0,53	20,0
307,08	4837,70	2,63	0,54	20,0
308,07	5091,19	2,67	0,55	20,0
309,06	5498,11	2,64	0,54	20,0
310,07	5711,58	2,72	0,56	20,0
311,06	6131,84	2,71	0,55	20,0
312,07	6378,66	2,78	0,57	20,0
313,07	6952,35	2,73	0,56	20,0

Таблица 5: Результаты измерений теплоты парообразования

Также теплота парообразования была определена при помощи графика зависимости $\ln P$ от 1/T. По результатам этих измерений получили:

$$L = (2, 58 \pm 0, 04) \frac{\kappa \text{Дж}}{\kappa \Gamma} \quad (\varepsilon_L = 1, 7\%),$$

Данные, полученные при помощи двух различных методов, находятся в согласии друг с другом.

Сравним полученные данные с табличными:

$$L=2,26 \frac{\kappa Дж}{\kappa \Gamma}.$$

В пределах погрешности с табличными данными совпадают результаты измерения теплоты парообразования по графику P(T), но в тоже время, у этого метода большая погрешность вычисления.

При вычислении теплоты парообразования по графику зависимости $\ln P$ от 1/T мы получаем среднее значение для всего исследуемого отрезка температур. Из-за этого у данного метода небольшая погрешность, т.к. происходит усреднение по множеству точек.

В ходе выполнения работы основной вклад в погрешность определения теплоты парообразования внёс дополнительный столб воды, который образовался сверху столбика ртути на установке, несмотря на то, что дополнительное давление было учтено.