

Лабораторная работа 2.4.1

Определение теплоты испарения жидкости

Симанкович Александр

Б01-104

09.03.2022

Цель работы

Измерение давления насыщенного пара жидкости при разной температуре.

Вычисление по полученным данным теплоты испарения с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса.

Оборудование и приборы

Термостат; герметический сосуд, заполненный исследуемой жидкостью; отсчетный микроскоп.

Теоретическое введение

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 ее 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:

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

Здесь P – давление насыщенного пара жидкости при температуре T , T – абсолютная температура жидкости и пара, L – теплота испарения жидкости, V_2 – объем пара, V_1 – объем жидкости. 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.

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 . Объем V связан с давлением и температурой уравнением Ван-дер-Ваальса:

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

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

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

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

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

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 $\ln P$.

Экспериментальная установка

На рисунке изображена схема установки. 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 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 соединенному с исследуемым объемом. Отсчет показаний манометра производится при помощи микроскопа.

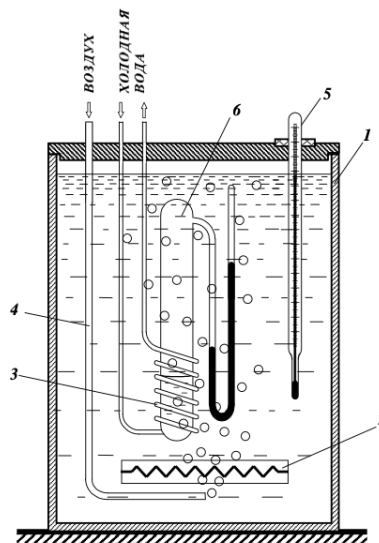


Рис. 1: Схема установки

Ход работы

Данные эксперимента для процесса при повышении и понижении температуры занесены в таблицу.

Систематические погрешности измерений:

$$\sigma_T = 0.2K \quad \sigma_h = \sqrt{6} \cdot 0.1 \text{ мм} \quad \varepsilon_h \approx 1\%$$

(a) Нагрев						(b) Охлаждение					
T, K	$p, \text{Па}$	$\frac{1}{T}, K$	$\ln p$	$\frac{p}{T^2}$	$\frac{dp}{dt}$	T, K	$p, \text{Па}$	$\frac{1}{T}, K$	$\ln p$	$\frac{p}{T^2}$	$\frac{dp}{dt}$
295.0	6461.0	0.00339	8.774	0.0742	108.80	288.0	4883.4	0.00347	8.494	0.0589	108.80
296.0	6569.8	0.00338	8.790	0.0750	462.40	289.0	4992.2	0.00346	8.516	0.0598	380.80
297.0	7032.2	0.00337	8.858	0.0797	489.60	290.0	5373.0	0.00345	8.589	0.0639	190.40
298.0	7521.8	0.00336	8.926	0.0847	326.40	291.0	5563.4	0.00344	8.624	0.0657	272.00
299.0	7848.2	0.00334	8.968	0.0878	462.40	292.0	5835.4	0.00342	8.672	0.0684	326.40
300.0	8310.6	0.00333	9.025	0.0923	489.60	293.0	6161.8	0.00341	8.726	0.0718	408.00
301.0	8800.2	0.00332	9.083	0.0971	516.80	294.0	6569.8	0.00340	8.790	0.0760	163.20
302.0	9317.0	0.00331	9.140	0.1022	516.80	295.0	6733.0	0.00339	8.815	0.0774	408.00
303.0	9833.8	0.00330	9.194	0.1071	544.00	296.0	7141.0	0.00338	8.874	0.0815	326.40
304.0	10377.8	0.00329	9.247	0.1123	544.00	297.0	7467.4	0.00337	8.918	0.0847	380.80
305.0	10921.8	0.00328	9.299	0.1174	625.60	298.0	7848.2	0.00336	8.968	0.0884	489.60
306.0	11547.4	0.00327	9.354	0.1233	652.80	299.0	8337.8	0.00334	9.029	0.0933	408.00
307.0	12200.2	0.00326	9.409	0.1294	598.40	300.0	8745.8	0.00333	9.076	0.0972	353.60
308.0	12798.6	0.00325	9.457	0.1349	816.00	301.0	9099.4	0.00332	9.116	0.1004	625.60
309.0	13614.6	0.00324	9.519	0.1426	734.40	302.0	9725.0	0.00331	9.182	0.1066	516.80
310.0	14349.0	0.00323	9.571	0.1493	924.80	303.0	10241.8	0.00330	9.234	0.1116	652.80
311.0	15273.8	0.00322	9.634	0.1579	707.20	304.0	10894.6	0.00329	9.296	0.1179	462.40
312.0	15981.0	0.00321	9.679	0.0000	0.00	305.0	11357.0	0.00328	9.338	0.1221	408.00
						306.0	11765.0	0.00327	9.373	0.1256	897.60
						307.0	12662.6	0.00326	9.446	0.1344	761.60
						308.0	13424.2	0.00325	9.505	0.1415	1224.00
						309.0	14648.2	0.00324	9.592	0.1534	421.60
						311.0	15491.4	0.00322	9.648	0.0000	0.00

Таблица 1: Данные при нагреве и охлаждении

Нули в последних ячейках столбцов $\frac{dp}{dT}$ возникли из-за того, что количество точек производной на одну меньше, чем количество измерений. В расчетах эти нули не используются.

Воспользуемся двумя вариантами линеаризации.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{R} \cdot \frac{P}{T^2}$$

$$\ln P = -\frac{L}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

Перейдем к расчету зависимостей. Обработку проведем методом наименьших квадратов:

$$y = Ax + B,$$

где

$$A = \frac{r_{xy}}{\sigma_x^2},$$

$$B = \bar{y} - A\bar{x}.$$

\bar{x}	σ_x^2	\bar{y}	σ_y^2	r_{xy}	a	Δa	b	Δb
3.30e-03	3.18e-09	9.22	8.01e-02	-1.59e-05	-5017.70	38.63	25.76	0.13
\bar{x}	σ_x^2	\bar{y}	σ_y^2	r_{xy}	a	Δa	b	Δb
3.35e-03	5.63e-09	9.04	1.19e-01	-2.58e-05	-4584.45	56.75	24.37	0.19

Таблица 2: $\ln p(\frac{1}{T})$
Нагревание (верхние) и охлаждение (нижние) коэффициенты

\bar{x}	σ_x^2	\bar{y}	σ_y^2	r_{xy}	a	Δa	b	Δb
1.10e-01	6.61e-04	560.00	3.27e+04	3.99e+00	6033.97	934.11	-102.80	105.38
\bar{x}	σ_x^2	\bar{y}	σ_y^2	r_{xy}	a	Δa	b	Δb
9.55e-02	7.45e-04	463.02	6.03e+04	4.77e+00	6402.78	1413.03	-148.24	140.30

Таблица 3: $\frac{dp}{dT}(\frac{p}{T^2})$
Нагревание (верхние) и охлаждение (нижние) коэффициенты

Для оценки погрешностей используем следующие формулы:

$$\Delta A = 2\sqrt{\frac{1}{n-2} \left(\frac{\sigma_y^2}{\sigma_x^2} - A^2 \right)},$$

$$\Delta B = \Delta A \sqrt{\sigma_x^2 + \bar{x}^2},$$

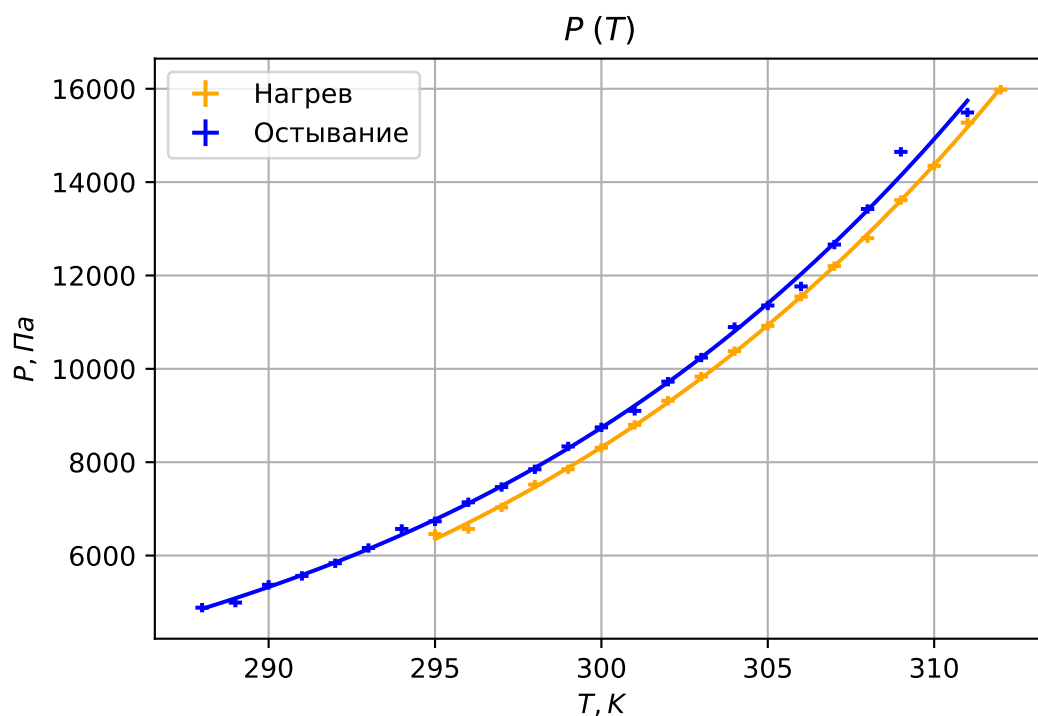


Рис. 2: Зависимость давления насыщенных паров от температуры

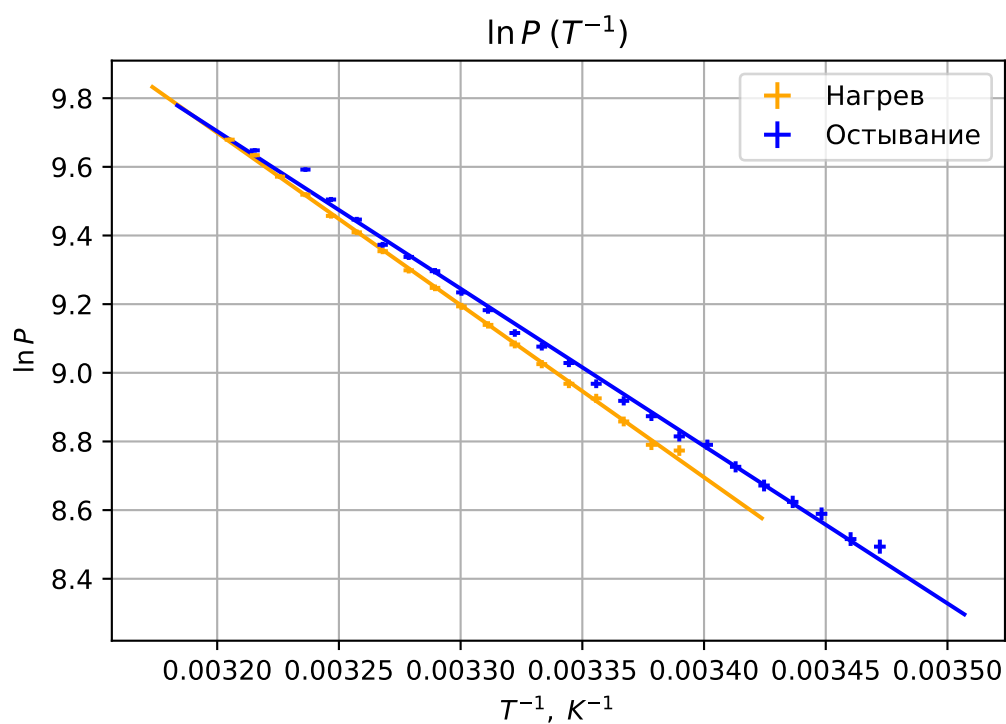


Рис. 3: Линеаризация $\ln p(\frac{1}{T})$

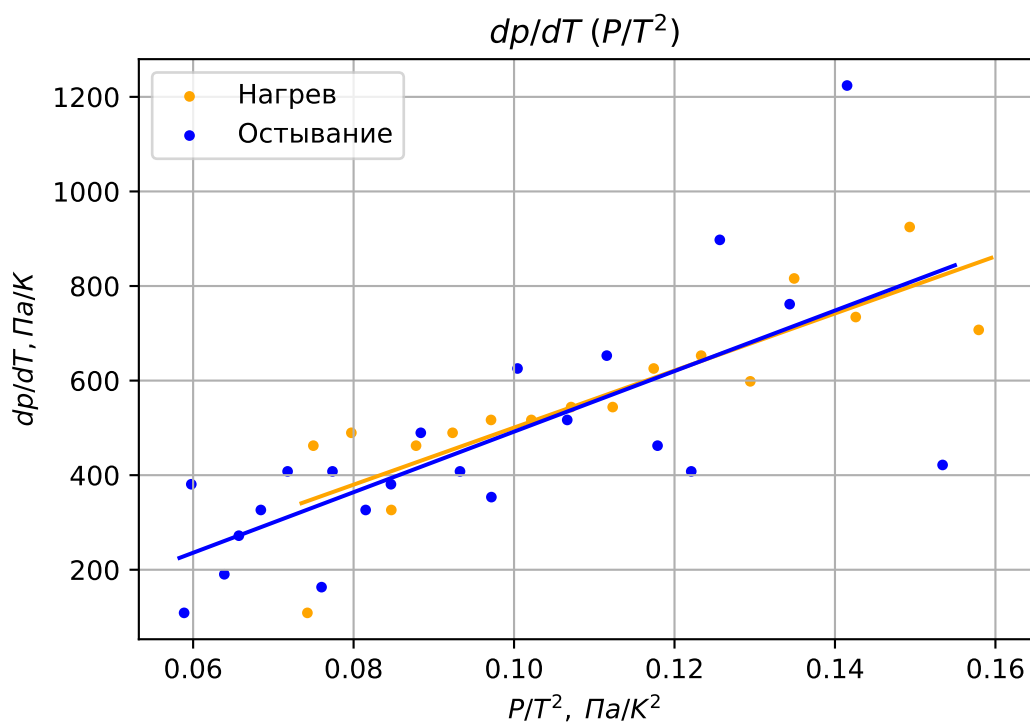


Рис. 4: Линеаризация $\frac{dp}{dT}(\frac{p}{T^2})$

Вывод

Как видно из итоговой таблицы и графиков, на оценку результатов работы сильно влияет выбранный метод линеаризации. Второй способ дает на порядок большую случайную погрешность.

В таблице также учтена погрешность эксперимента (см. Теоретическое введение)

	Нагрев, $\frac{Дж}{кг}$	Охлаждение, $\frac{Дж}{кг}$
Линеаризация $\ln p(\frac{1}{T})$	$(9.1 \pm 0.3) \cdot 10^5$	$(8.3 \pm 0.3) \cdot 10^5$
Линеаризация $\frac{dP}{dT}(\frac{P}{T^2})$	$(10.9 \pm 1.8) \cdot 10^5$	$(12 \pm 3) \cdot 10^5$
Табличная величина	$9.07 \cdot 10^5$	$9.07 \cdot 10^5$

Таблица 4: Вывод

Учесть реальные погрешности первого способа является сложной задачей. Метод наименьших квадратов позволяет оценить только случайную погрешность, тогда как в опыте явно присутствует систематическая погрешность. Дополнительной проблемой оказался процесс охлаждения. Он происходил быстрее, чем нагрев, вследствие чего квазистатичность процесса нарушалась. Вероятно по этой причине первый коэффициент является весьма точным, тогда как второй имеет большое отклонение.