

Лабораторная работа 2.4.1.

Тема: «Определение теплоты испарения
жидкости»

Артамонов Кирилл, Б01-005
artamonov.ks@phystech.edu

МФТИ
3 марта 2021 г.

Введение

Цель работы:

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

Приборы и материалы:

термостат; герметический сосуд, заполненный исследуемой жидкостью(спиртом); отсчетный микроскоп.

Теоретическая часть

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 (1):

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

P — давление насыщенного пара жидкости при температуре T ,

T — абсолютная температура жидкости и пара,

V_2 — объём пара, V_1 — объём 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 таблице для ряда жидкостей приведены: температура, при которой давление насыщенных паров равно атмосферному, величины V_2 и V_1 , входящие в (1), а также константы a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса (2):

Вещество	$T_{\text{кип}}$ К	V_1 , $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$	V_2 , $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$	b , $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}^2}$	a $\frac{\text{Па}\cdot\text{м}^6}{\text{моль}^2}$	a/V_2^2 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

Где уравнение Ван-дер-Ваальса:

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

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 . Объем V связан с давлением и температурой уравнением Ван-дер-Ваальса (2) (запишем его для одного моля):

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

Из рассмотрения таблицы 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

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

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

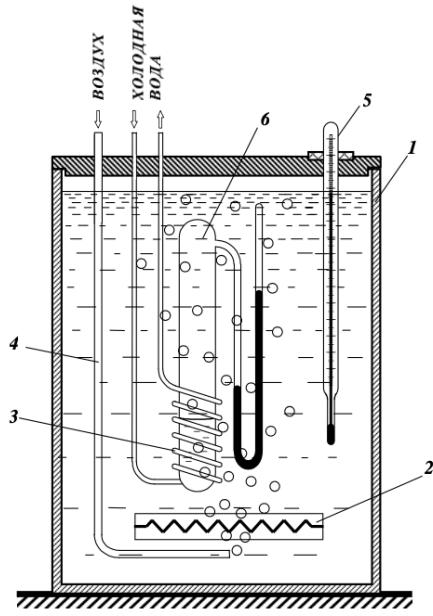


Рисунок 1. Схема установки для определения теплоты испарения

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 откачен). Давление насыщенного пара определяется по ртутному манометру, соединенному с исследуемым объемом. Отсчет показаний манометра производится при помощи микроскопа.

Выполнение работы

1. С помощью микроскопа и штангенциркуля измерим начальную разность уровней ртутного манометра (H – верхний уровень, h – нижний уровень, $\Delta H = H - h$) в ртутном U-образном манометре с помощью микроскопа и температуру t по термометру.
2. Далее постепенно будем нагревать спирт и каждый градус будем замерять H , h и $T = t + 273$ аналогично пункту 1. Также будем вычислять значение перепада давления $P = \rho_{\text{ртуть}} \cdot g \cdot \Delta H$ н (г = 9,8 Н/кг, $\rho_{\text{ртуть}} = 13540$ кг/м³) для каждого опыта. Результаты внесём в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты измерений ΔH , P и T при нагревании спирта.

Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H, см	8,3	8,3	8,5	8,6	8,7	8,9	9,0	9,2	9,3	9,5
h, см	4,6	4,5	4,4	4,3	4,1	4,1	3,9	3,8	3,7	3,6
ΔH, см	3,7	3,8	4,1	4,3	4,6	4,8	5,1	5,4	5,6	5,9
P, Па	4909	5042	5440	5706	6104	6369	6767	7165	7431	7829
$t, {}^\circ C$	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
T, К	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299
$\ln P, \text{Па}$	8,50	8,53	8,60	8,65	8,72	8,76	8,82	8,88	8,91	8,97
$1/T, K^{-1} \cdot 10^3$	3,45	3,44	3,42	3,41	3,40	3,39	3,38	3,37	3,36	3,34

Nº	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
H, см	9,8	9,9	10,1	10,3	10,5	10,8	10,9	11,3	11,5	11,7
h, см	3,4	3,2	2,9	2,7	2,5	2,2	2,0	1,8	1,6	1,4
$\Delta H, \text{см}$	6,4	6,7	7,2	7,6	8	8,6	8,9	9,5	9,9	10,3
P, Па	8492	8890	9554	10085	10615	11412	11810	12606	13137	13667
$t, {}^\circ C$	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
T, К	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309
$\ln P, \text{Па}$	9,05	9,09	9,16	9,22	9,27	9,34	9,38	9,44	9,49	9,52
$1/T, K^{-1} \cdot 10^3$	3,33	3,32	3,31	3,30	3,29	3,28	3,27	3,26	3,25	3,24

3. Проведем те же измерения (аналогично пункту 2) при охлаждении жидкости. Результаты измерений внесем в таблицу 2:

Таблица 2. Результаты измерений ΔH , P и T при охлаждении спирта.

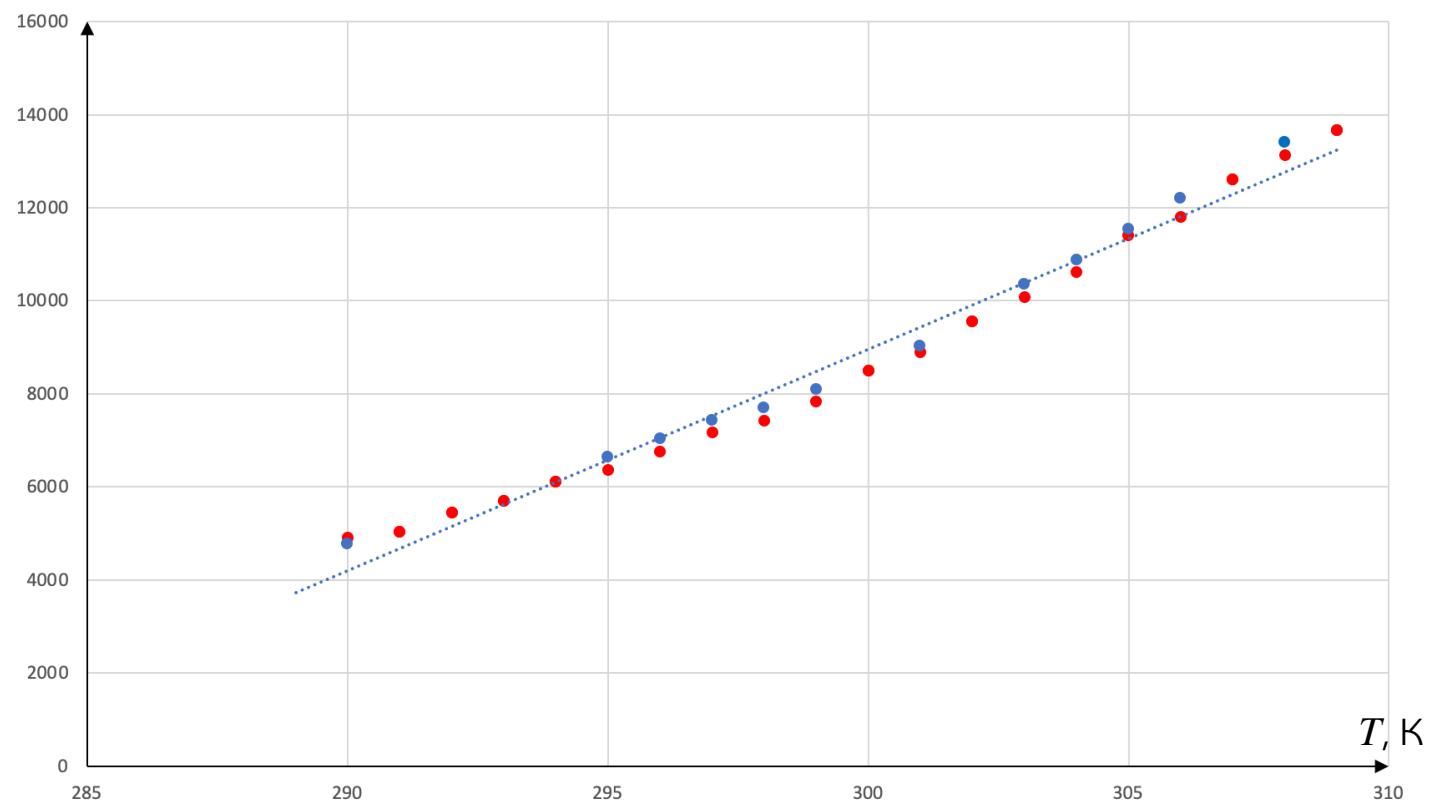
Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H, см	11,7	11,6	11,3	11,1	10,8	10,6	10,4	10,2	10,0	9,8
h, см	1,4	1,5	1,8	1,9	2,1	2,4	2,6	3,0	3,2	3,4
ΔH , см	10,3	10,1	9,5	9,2	8,7	8,2	7,8	7,2	6,8	6,4
P, Па	13667	13402	12606	12208	11544	10881	10350	9554	9023	8492
t, °C	36	35	34	33	32	31	30	29	28	27
T, K	309	308	307	306	305	304	303	302	301	300
ln P, Па	9,52	9,50	9,44	9,41	9,35	9,29	9,24	9,16	9,11	9,05
$1/T$, $K^{-1} \cdot 10^3$	3,24	3,25	3,26	3,27	3,28	3,29	3,30	3,31	3,32	3,33

Nº	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
H, см	9,6	9,4	9,3	9,1	9,0	8,8	8,6	8,4	8,3	8,2
h, см	3,5	3,6	3,7	3,8	4,0	4,2	4,3	4,3	4,5	4,6
ΔH , см	6,1	5,8	5,6	5,3	5,0	4,6	4,3	4,1	3,8	3,6
P, Па	8094	7696	7431	7033	6635	6104	5706	5440	5042	4777
t, °C	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17
T, K	299	298	297	296	295	294	293	292	291	290
ln P, Па	9,00	8,95	8,91	8,86	8,80	8,72	8,65	8,60	8,53	8,47
$1/T$, $K^{-1} \cdot 10^3$	3,34	3,36	3,37	3,38	3,39	3,40	3,41	3,42	3,44	3,45

4. С помощью приложения Microsoft Office Excel по таблицам 1,2 построим два графика (в координатах (T, P) и $(1/T, \ln P)$). Красным цветом будем обозначать процесс нагревания, синим – охлаждения. Апроксимируем графики по прямым.

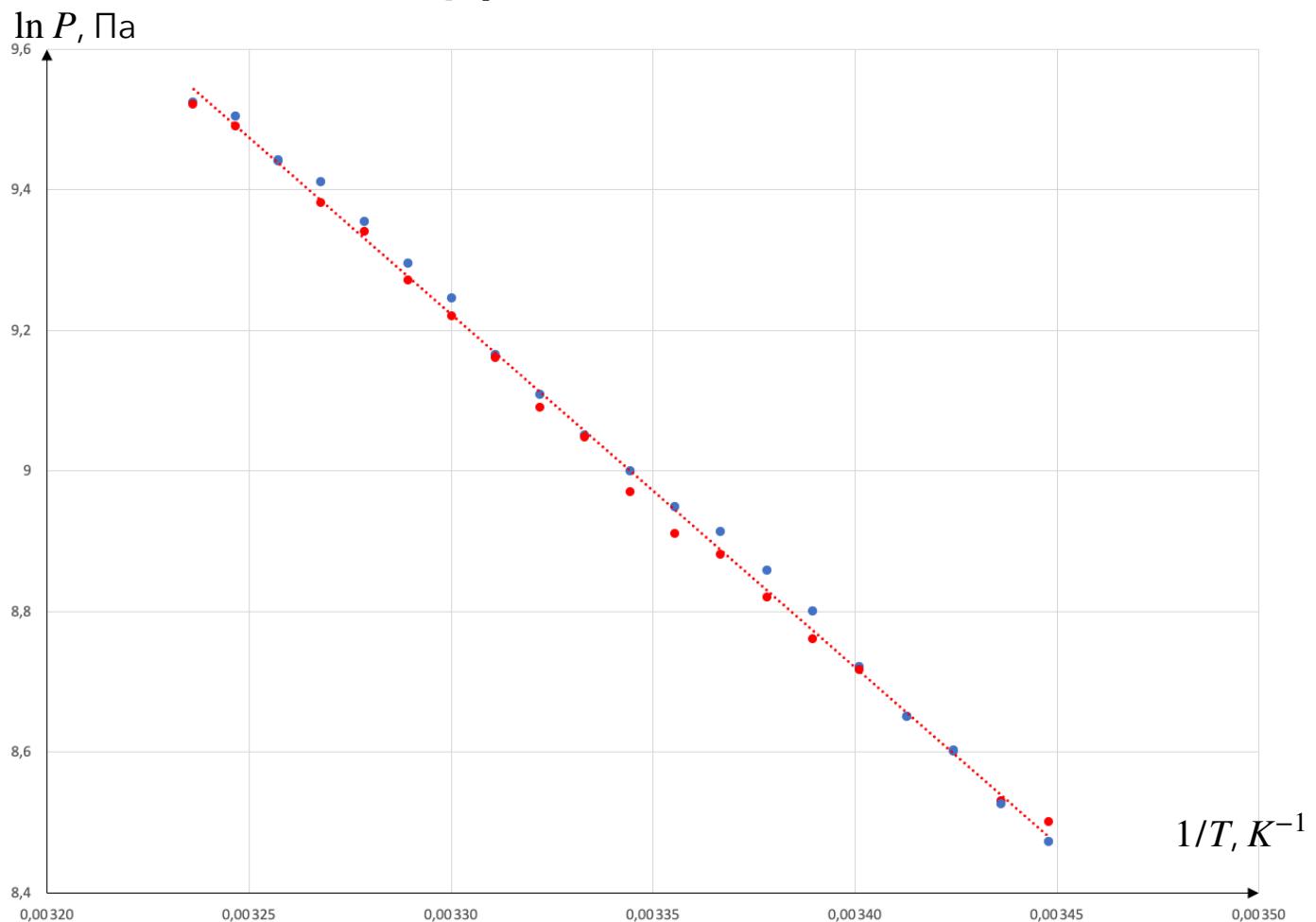
P (Па)

График 1. Зависимость $P(T)$



- При нагревании
- При охлаждении
- Апроксимация графика

График 2. Зависимость $\ln P(1/T)$



- При нагревании
- При охлаждении
- Апроксимация графика

5. Для графика $P(T)$ с помощью метода наименьших квадратов

вычислим значения $\frac{dP}{dT}$.

График имеет уравнение $P = P_0 + \frac{dP}{dT} \cdot T$. Тогда:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\langle PT \rangle - \langle P \rangle - \langle T \rangle}{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2} \quad P_0 = \langle P \rangle - \frac{dP}{dT} \langle T \rangle$$

Также рассчитаем погрешности:

$$\sigma_{\frac{dP}{dT}} = \frac{1}{\sqrt{20}} \cdot \sqrt{\frac{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2}{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2} - \left(\frac{dP}{dT}\right)^2}$$

$$\sigma_{P_0} = \sigma_{\frac{dP}{dT}} \cdot \sqrt{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}$$

Результаты внесем в таблицу 3:

Таблица 3. Вычисление коэффициентов и их погрешностей графика $P(T)$

$\frac{dP}{dT}, \frac{\text{Па}}{K}$	476,3
$\sigma_{\frac{dP}{dT}}, \frac{\text{Па}}{K}$	13,7
$P_0, \text{Па}$	133937
$\sigma_{P_0}, \text{Па}$	79

Аналогично методом наименьших квадратов вычислим значения $\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}$ для графика $\ln P(1/T)$ (в уравнении $\ln P = \ln P_0 + \frac{d(\ln P)}{d(1/T)} \cdot (1/T)$):

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = \frac{\langle \ln P \cdot (1/T) \rangle - \langle \ln P \rangle - \langle 1/T \rangle}{\langle (1/T)^2 \rangle - \langle 1/T \rangle^2}$$

$$\ln P_0 = \langle \ln P \rangle - \frac{d(\ln P)}{d(1/T)} \cdot \langle 1/T \rangle$$

Также рассчитаем погрешности:

$$\sigma_{\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}} = \frac{1}{\sqrt{20}} \cdot \sqrt{\frac{<(\ln P)^2> - <\ln P>^2}{<(1/T)^2> - <1/T>} - \left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}\right)^2}$$

$$\sigma_{\ln(P_0)} = \sigma_{\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}} \cdot \sqrt{<(1/T)^2> - <1/T>^2}$$

Результаты внесем в таблицу 4:

Таблица 4. Вычисление коэффициентов и их погрешностей графика $\ln P(1/T)$

$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}$, Па · К	-5023
$\sigma_{\frac{dP}{dT}}$, Па · К	47,5
$\ln(P_0)$, Па	25,800
$\sigma_{\ln(P_0)}$, Па	0,003

6. Воспользуемся формулой $L = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = -R \frac{d(\ln P)}{d(1/T)}$ и найдем

значение L по 2-м графикам (для 1-го найдем для каждой температуры и вычислим среднее значение, для 2-го вычислим напрямую). Получим:

Из графика $P(T)$:

$$L \approx 44664 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = \frac{44664}{0,046} \approx 971 \text{ кДж / кг}$$

Из графика $\ln P(1/T)$:

$$L \approx 41764 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = \frac{41764}{0,046} \approx 908 \text{ кДж / кг}$$

7. Вычислим погрешности измерения L . Для вычисления из первого графика нам потребуются погрешности $\sigma_{\langle T \rangle}$ и $\sigma_{\langle P \rangle}$. Их вычислим как среднеквадратичные погрешности, воспользовавшись формулами:

$$\sigma_{\langle T \rangle} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\langle T_i \rangle - \langle T_{\text{cp}} \rangle)^2} \approx 0,8K$$

$$\sigma_{\langle P \rangle} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\langle P_i \rangle - \langle P_{\text{cp}} \rangle)^2} \approx 173 \text{Па}$$

Отсюда, найдем значение погрешности L :

Из графика $P(T)$:

$$\sigma_L = L \cdot \sqrt{4(\frac{\sigma_{\langle T \rangle}}{\langle T \rangle})^2 + (\frac{\sigma_{\langle P \rangle}}{\langle P \rangle})^2 + (\frac{\sigma_{dP/dT}}{dP/dT})^2} = 34 \text{ кДж/кг}$$

Для графика $\ln P(1/T)$ погрешность вычислим по формуле:

$$\sigma_L = R \cdot \sigma_{\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}} \approx 8,6 \text{ кДж/кг}$$

8. Итак, получили:

Из графика $P(T)$:

$$L = (971 \pm 34) \text{ кДж/кг}$$

$$\text{Относительная погрешность: } \varepsilon_L = \frac{34}{971} \cdot 100\% \approx 3,5\%$$

Из графика $\ln P(1/T)$:

$$L = (908,0 \pm 8,6) \text{ кДж/кг}$$

$$\text{Относительная погрешность: } \varepsilon_L = \frac{8,6}{908} \cdot 100\% \approx 1\%$$

Вывод

Выполнив лабораторную работу мы получили значение удельной теплоты испарения этилового спирта двумя разными способами.

Получили:

Из графика $P(T)$:

$$L = (971 \pm 34) \text{ кДж/кг}$$

Из графика $\ln P(1/T)$:

$$L = (908,0 \pm 8,6) \text{ кДж/кг}$$

Так же выяснилось, что график $\ln P(1/T)$ позволяет найти значение L более точно, чем график $P(T)$.

Выясним, как отличаются полученные значения от справочного значения $L_0 = 921 \text{ кДж / кг}$ (при примерно таких же условиях).

Разница данных величин: $(1 - \frac{L}{L_0}) \cdot 100 \% \approx 1,5 \%$. Результат

свидетельствует о довольно точном определении теплоты парообразования этилового спирта.