

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Лабораторная работа 2.4.1

Определение теплоты испарения жидкости

Милославов Глеб Евгеньевич
Б04-105

Долгопрудный
18 мая 2022 г.

1 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; отсчетный микроскоп.

2 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 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 $\ln P$.

3 Экспериментальная установка

Схема установки изображена на рисунке 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, соединенному с исследуемым объемом. Отсчет показаний манометра производится при помощи микроскопа.

Экспериментальный прибор В представляет собой емкость 12, заполненную водой. В нее погружен запаянный прибор 13 с исследуемой жидкостью 14. Перед заполнением исследуемой жидкостью 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.

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°C в течение 1–3 минут.

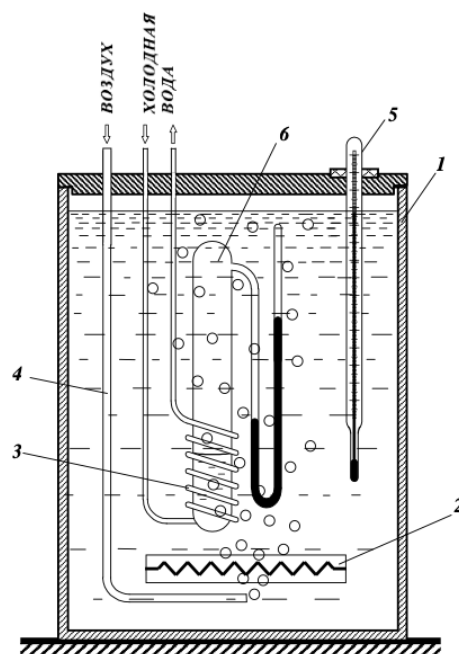


Рис. 1: Схема первой установки

4 Ход работы

4.1 Проведение измерений

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

$$\Delta P = \rho g(h_1 - h_2) \quad (5)$$

находим давление насыщенного пара при определённой температуре. Результаты измерений заносим в таблицу ??.

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

$$\sigma_{A \pm B}^2 = \sigma_A^2 + \sigma_B^2,$$
$$\varepsilon_{A \cdot B}^2 = \varepsilon_A^2 + \varepsilon_B^2.$$

4.2 Определение теплоты парообразования по графику $P(T)$

Занесём полученные экспериментально данные для нагрева и охлаждения:

t, C	T, K	h1, мм	h2, мм
20,0	293,0	95,8	59,2
20,8	293,8	96,8	58,4
21,5	294,5	97,0	57,7
22,1	295,1	98,0	56,9
22,8	295,8	98,5	56,1
23,5	296,5	99,9	55,2
24,1	297,1	100,8	54,0
24,9	297,9	102,2	53,0
25,7	298,7	103,1	51,8
27,0	300,0	105,4	49,6
28,1	301,1	107,1	48,0
29,5	302,5	109,6	45,0
30,6	303,6	112,3	43,0

Рис. 2: Нагрев

t, C	T, K	h1, мм	h2, мм
28,6	301,6	108,3	46,6
27,3	300,3	106,2	49,0
26,2	299,2	104,1	51,0
25,0	298,0	102,0	52,7
23,0	296,0	99,5	56,0
21,8	294,8	97,2	56,9
21,0	294,0	96,2	58,0
19,7	292,7	94,5	59,5
18,6	291,6	93,4	61,0
16,0	289,0	91,6	63,5
15,1	288,1	89,9	64,2
13,8	286,8	88,8	65,1
12,9	285,9	87,8	65,8

Рис. 3: Охлаждение

Аппроксимируем методом наименьших квадратов полученные на этом участке температур зависимости функциями вида

$$P = Ae^{BT},$$

где A и B – параметры, полученные по экспоненциальной аппроксимации:

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

Изобразим экспоненциальную аппроксимацию на графике:

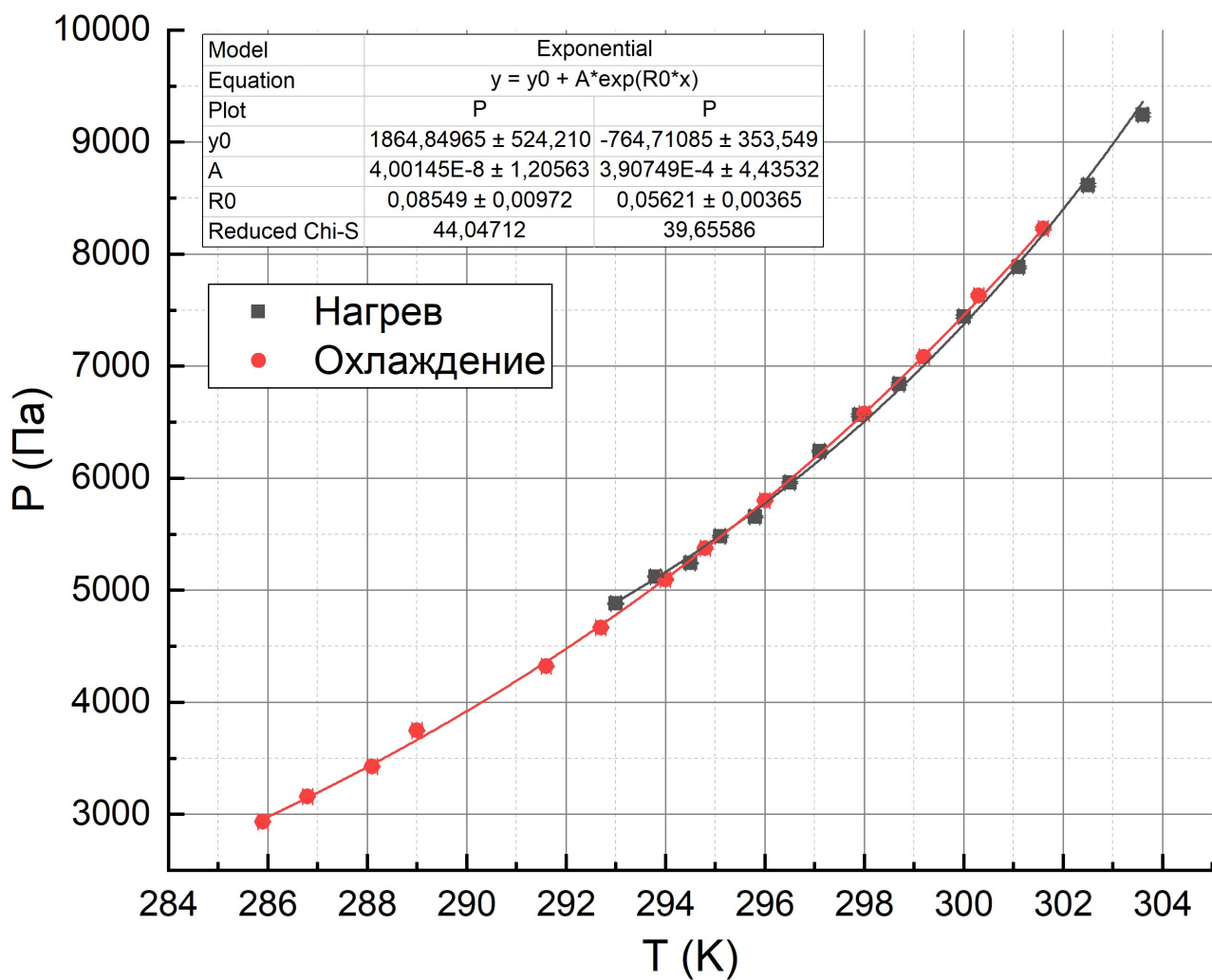


Рис. 4: Экспоненциальная аппроксимация графиков $T(P)$

Полученные в результате аппроксимации параметры A и B:

A	4,00E-08
$\sigma(A)$	1,21E-09
B	0,08549
$\sigma(B)$	0,00972

Рис. 5: Нагрев

A	3,91E-04
$\sigma(A)$	4,44E-06
B	0,05621
$\sigma(B)$	0,00365

Рис. 6: Охлаждение

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

$$\frac{dP}{dT} = AB e^{BT}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (4), получаем:

$$L = \frac{RT^2 AB}{P} e^{BT}. \quad (7)$$

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

$$\sigma_L^{\text{сист}} = L \sqrt{(2\varepsilon_T)^2 + (\varepsilon_P)^2 + \left(\varepsilon_{\frac{dP}{dT}}\right)^2}$$

$$\sigma_L = \sqrt{(\sigma_L^{\text{сист}})^2 + (\sigma_L^{\text{случ}})^2}, \text{ где } \sigma_L^{\text{случ}} = \sqrt{D}$$

$$\sigma_{\frac{dP}{dT}} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial A} \sigma_A\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial B} \sigma_B\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \sigma_T\right)^2}, \text{ где } f = \frac{dP}{dT}$$

Полученные результаты заносим в таблицы:

T, K	dP/dT, Па/К	σ(dP/dT), Па/К	L, кДж/моль	σ(L), кДж/моль
293,0	258,6	87,3	37,8	0,34
293,8	276,9	93,4	38,8	0,34
294,5	294,0	99,2	40,4	0,34
295,1	309,4	104,4	40,8	0,34
295,8	328,5	110,9	42,2	0,34
296,5	348,8	117,7	42,7	0,34
297,1	367,1	123,9	43,1	0,34
297,9	393,1	132,7	44,2	0,34
298,7	420,9	142,1	45,6	0,34
300,0	470,4	158,8	47,3	0,34
301,1	516,8	174,4	49,4	0,34
302,5	582,5	196,6	51,4	0,34
303,6	639,9	216,0	53,0	0,34

Рис. 7: Нагрев

T, K	dP/dT, Па/К	σ(dP/dT), Па/К	L, кДж/моль	σ(L), кДж/моль
301,6	506,15	83,36	46,49	0,16
300,3	470,48	77,49	46,21	0,16
299,2	442,27	72,84	46,46	0,16
298	413,42	68,09	46,40	0,16
296	369,46	60,85	46,36	0,16
294,8	345,37	56,88	46,40	0,16
294	330,18	54,38	46,55	0,16
292,7	306,91	50,55	46,81	0,16
291,6	288,51	47,52	47,18	0,16
289	249,28	41,06	46,16	0,16
288,1	236,98	39,03	47,69	0,16
286,8	220,29	36,28	47,63	0,16
285,9	209,42	34,49	48,48	0,16

Рис. 8: Охлаждение

Средние значения L :

$$L_{\text{нагр}} = 44,4 \pm 4,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$L_{\text{охл}} = 46,8 \pm 0,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Заметим, что полученные значения лежат в пределах погрешности относительно друг друга, то есть разница в процессах испарения спирта при нагревании и охлаждении мала по сравнению с точностью эксперимента. Сравнивая с табличным значением $L_{\text{табл}} = 41,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ получили относительные погрешности $\varepsilon = 6\%$ и $\varepsilon = 12\%$ для процессов нагревания и охлаждения соответственно.

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

Преобразованные для построения графика результаты измерений занесём в таблицы:

T, K	P, Па	σ(P), Па	ln(P)	σ(ln(P))	1/T, 1/К	σ(1/T), 1/К
293,0	4881,6	6,8	8,493	0,001	0,00341	0,0000012
293,8	5121,7	7,2	8,541	0,001	0,00340	0,0000012
294,5	5241,7	7,4	8,564	0,001	0,00340	0,0000012
295,1	5481,8	7,8	8,609	0,001	0,00339	0,0000011
295,8	5655,2	8,1	8,640	0,001	0,00338	0,0000011
296,5	5961,9	8,6	8,693	0,001	0,00337	0,0000011
297,1	6242,0	9,2	8,739	0,001	0,00337	0,0000011
297,9	6562,1	9,8	8,789	0,001	0,00336	0,0000011
298,7	6842,2	10,3	8,831	0,002	0,00335	0,0000011
300,0	7442,4	11,6	8,915	0,002	0,00333	0,0000011
301,1	7882,6	12,6	8,972	0,002	0,00332	0,0000011
302,5	8616,1	14,5	9,061	0,002	0,00331	0,0000011
303,6	9243,0	16,1	9,132	0,002	0,00329	0,0000011

Рис. 9: Нагрев

T, K	P, Па	σ(P), Па	ln(P)	σ(ln(P))	1/T, 1/К	σ(1/T), 1/К
301,6	8229,3	13,5	9,015	0,002	0,003316	1,10E-06
300,3	7629,2	12,0	8,940	0,002	0,00333	1,11E-06
299,2	7082,3	10,8	8,865	0,002	0,003342	1,12E-06
298,0	6575,5	9,8	8,791	0,001	0,003356	1,13E-06
296,0	5801,9	8,3	8,666	0,001	0,003378	1,14E-06
294,8	5375,1	7,7	8,590	0,001	0,003392	1,15E-06
294,0	5095,0	7,2	8,536	0,001	0,003401	1,16E-06
292,7	4668,2	6,5	8,449	0,001	0,003416	1,17E-06
291,6	4321,4	5,9	8,371	0,001	0,003429	1,18E-06
289,0	3747,9	5,0	8,229	0,001	0,00346	1,20E-06
288,1	3427,8	4,6	8,140	0,001	0,003471	1,20E-06
286,8	3161,0	4,2	8,059	0,001	0,003487	1,22E-06
285,9	2934,3	3,9	7,984	0,001	0,003498	1,22E-06

Рис. 10: Охлаждение

Вычислим значение и погрешность определения коэффициента $\frac{d(\ln P)}{d(1/T)}$ с помощью аппроксимации значений на этих участках по критерию согласия Пирсона (Хи-квадрат):

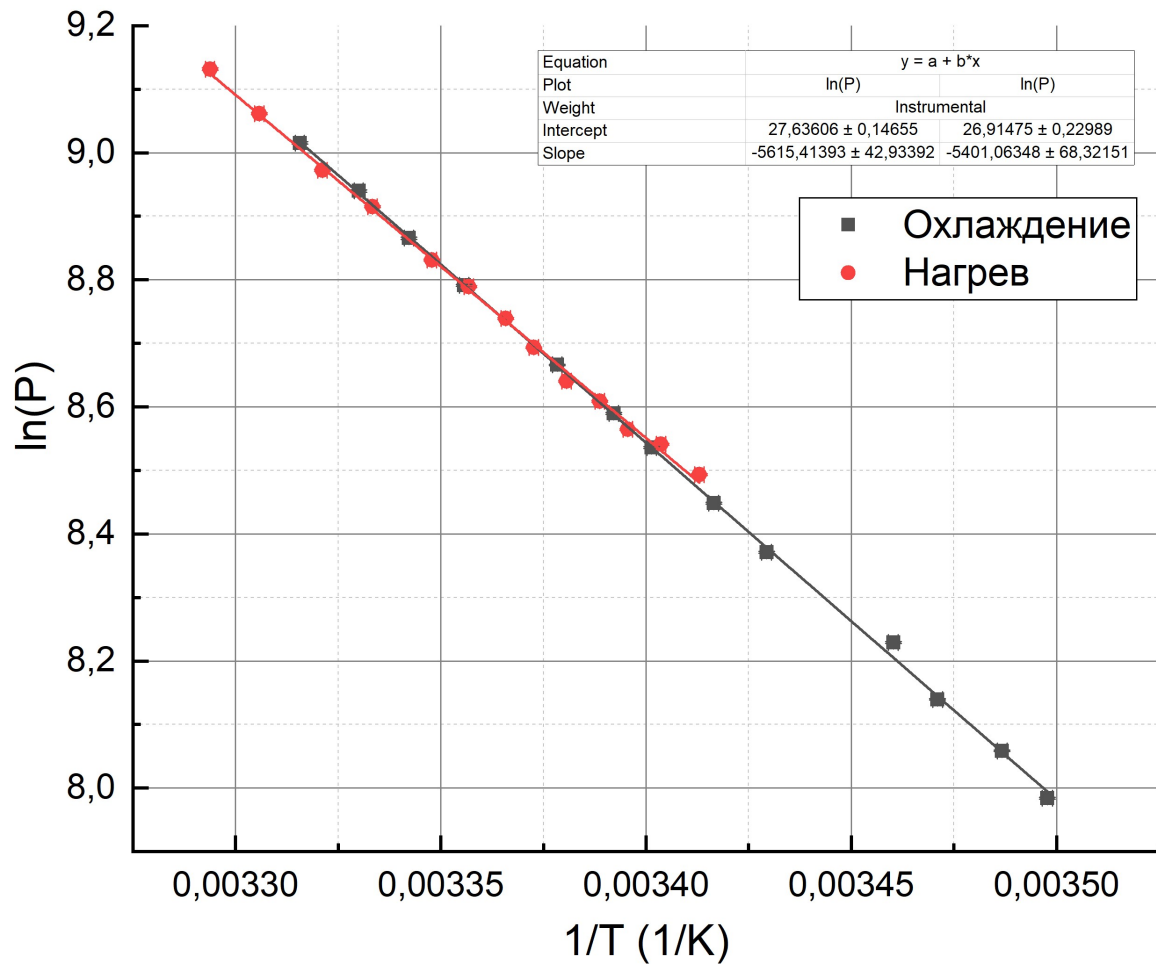


Рис. 11: Линейная аппроксимация графиков $(\ln(P))(1/T)$

$$\left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} \right)_{\text{нагр}} = -5615 \pm 42 \text{ K}$$

$$\left(\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} \right)_{\text{охл}} = -5401 \pm 68 \text{ K}$$

По формуле (4) вычисляем теплоту парообразования. Получаем:

$$L_{\text{нагр}} = (46,6 \pm 0,3) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$L_{\text{охл}} = (44,9 \pm 0,6) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Заметим, что в этом случае полученные значения уже не лежат в пределах погрешности, относительно друг друга, то есть разница в процессах испарения спирта при нагревании и охлаждении соизмерима с точностью эксперимента. Сравнивая с табличным значением $L_{\text{табл}} = 41,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ получили относительные погрешности $\varepsilon = 11\%$ и $\varepsilon = 6\%$ для процессов нагревания и охлаждения соответственно. Также можно увидеть, что абсолютные погрешности значений L при обработке вторым способом меньше, т.к. не теряется точность за счёт промежуточных вычислений и взятия среднего значения.