

## ZALEŻNOŚĆ CIŚNIENIA PARY NASYCONEJ WODY OD TEMPERATURY. WYZNACZANIE MOLOWEGO CIEPŁA PAROWANIA

- I. Cel ćwiczenia:** zbadanie zależności ciśnienia pary nasyconej wody od temperatury oraz wyznaczenie molowego ciepła parowania.
- II. Przyrządy:** kolba z okrągłym dnem, chłodnica, manometr rtęciowy, butla o pojemności ok. 10 l, pompka wodna, termometr.
- III. Literatura:**
- [1] J. L. Kacperski – I pracownia fizyczna ,
  - [2] F. Nozdriew (praca zbiorowa) – Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki ogólnej.
  - [3] T. Rewaja (praca zbiorowa) – Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki na politechnice.

### IV. Wprowadzenie

Parowanie cieczy jest to przechodzenie ze stanu ciekłego w stan lotny. Odbywa się ono na swobodnej powierzchni cieczy w każdej temperaturze. Szybkość parowania cieczy w powietrzu jest tym większa im wyższa jest temperatura, im większa jest swobodna powierzchnia cieczy i im mniej jest pary w powietrzu ponad cieczą. Prąd powietrza unoszący parę powiększa szybkość parowania. Wzrost ciśnienia zmniejsza szybkość parowania.

Przeciętna energia kinetyczna cząsteczki cieczy nie jest dostatecznie duża, aby pokonać międzycząsteczkowe siły spójności. Dlatego też ciecze mają określoną objętość. Cząsteczki cieczy mające dużą prędkość, a więc te o dużej energii kinetycznej, są zdolne do opuszczenia cieczy, czyli parowania. Przy każdej temperaturze w cieczy znajduje się pewna liczba cząsteczek o dużych prędkościach, czyli o dużej energii kinetycznej. Gdy dochodzą one do powierzchni cieczy, mogą przewyciężyć przyciąganie cząsteczek sąsiednich i po przejściu przez warstwę powierzchniową mogą wydostać się na zewnątrz cieczy. Im wyższa temperatura cieczy, tym większa jest liczba cząsteczek o dużych energiach kinetycznych i tym prędzej zachodzi parowanie. Wylatujące z cieczy cząsteczki podczas parowania tracą część swej energii na wykonanie pracy przejścia przez warstwę powierzchniową oraz na pracę związaną ze zwiększeniem objętości podczas przechodzenia ze stanu ciekłego w stan lotny. Co za tym idzie średnia energia cząsteczek pozostałych w cieczy ulega zmniejszeniu co powoduje ochłodzenie cieczy podczas parowania.

Aby utrzymać stałą temperaturę cieczy podczas parowania należy do niej doprowadzić energię z zewnątrz. Ta energia zamienia się na pracę wykonywaną podczas parowania.

Energię potrzebną do tego, aby przeprowadzić mol substancji z fazy (stanu) ciekłej w gazową nazywamy molowym ciepłem parowania i oznaczamy literą  $L$ .

Jeżeli proces parowania zachodzi w naczyniu zamkniętym przy stałej temperaturze, parowanie ustanie i ustali się stan równowagi między cieczą a parą. Taką parę nazywamy nasyconą. Ma ona największą gęstość i największe ciśnienie w danej temperaturze. Nie stosuje się do praw Boyle'a–Mariottea i Gay–Lussaca. Jeśli powiększymy objętość pary nasyconej, to gęstości i ciśnienie jej maleją i para nasycona przechodzi w parę nienasyconą. Przy zmniejszeniu temperatury pary nasyconej lub jej objętości para stopniowo skrapla się.

W przypadku ogrzewania cieczy do temperatury, przy której ciśnienie jej pary nasyconej staje się równe ciśnieniu zewnętrznemu, parowanie zachodzi również we wnętrzu cieczy (tworzą się pęcherzyki pary). Takie parowanie nazywamy wrzeniem.

Pęcherzyki pary tworzą się na znajdujących się w wodzie pęcherzykach powietrza. Jeśli ciśnienie pary nasyconej wewnątrz cieczy jest większe niż ciśnienie zewnętrzne, wówczas para może pokonać ciśnienie zewnętrzne gazu i wydzielić się z cieczy.

Temperatura wrzenia zależy więc od ciśnienia zewnętrznego wywieranego na ciecz. Zjawisko wrzenia może być opóźnione, czyli następuje przegrzanie cieczy, gdy w cieczy nie ma zarodków wrzenia (pęcherzyków powietrza).

Wykresem zależności ciśnienia pary nasyconej od temperatury jest krzywa przejścia fazowego, która określa warunki, w których ciecz i para mogą być w równowadze. Równanie określające jej kształt nazywa się równaniem Clausiusa–Clapeyrona.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_p - V_c)} \quad (1)$$

gdzie  $p$  oznacza ciśnienie,  $T$  – temperaturę,  $L$  – molowe ciepło parowania,  $V_p$  i  $V_c$  oznaczają odpowiednio objętości molowe pary nasyconej i cieczy.

Wprowadzimy obecnie następujące przybliżenia:

a) zaniedbamy objętość mola cieczy w porównaniu z molem pary:

$$V_p - V_c \cong V_p$$

Równanie (1) można wówczas zapisać w postaci

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{TV_p} \quad (2)$$

b) przyjmiemy, że para wodna zachowuje się w niezbyt wysokich temperaturach jak gaz doskonały i w związku z tym podlega równaniu  $pV = RT$ , gdzie  $R$  oznacza stałą gazową.

Wówczas

$$\frac{dp}{p} = \frac{L dT}{RT^2} \quad (3)$$

c) przyjmiemy  $L = \text{const}$  w całym przedziale badanych temperatur (w rzeczywistości ciepło parowania  $L$  zależy od temperatury np. dla wody maleje o ok. 10% przy zmianie temperatury od 273K do 373K).

Po scałkowaniu

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{L dT}{RT^2} \quad \rightarrow \quad \ln p = -\frac{L}{RT} + \ln p_0 \quad (4a)$$

lub

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (4b)$$

Otrzymaliśmy więc, jak należało oczekiwać (układ znajduje się w stanie równowagi termicznej)– rozkład boltzmannowski. Jeśli bowiem we wzorze (4b) podstawimy  $R = Nk$ , gdzie  $N$  oznacza liczbę Avogadro,  $k$  stałą Boltzmana, wówczas równanie to uzyska postać

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L}{NkT}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \quad (5)$$

gdzie  $\varepsilon_0 = L/N$  oznacza energię potrzebną do przeniesienia jednej molekuly z cieczy w fazę gazową.

## V. Metoda pomiarów

Wykres zależności (4a) w układzie współrzędnych  $x = T^{-1}$ ,  $y = \ln p$  jest linią prostą

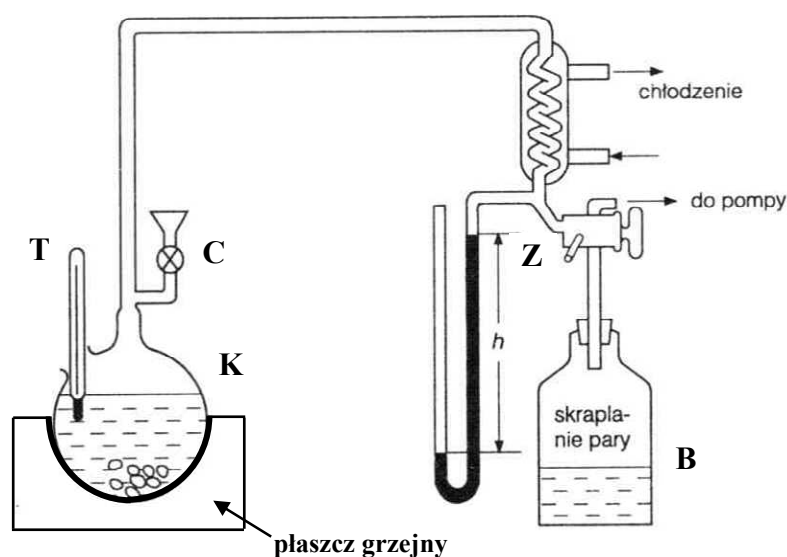
$$y = a + b x \quad (6)$$

gdzie  $b = -L/R$ ,  $a = \ln p_0$ .

Znając współczynnik  $b$  nachylenia prostej można znaleźć molowe ciepło parowania  $L$

$$L = -bR \quad (7)$$

## VI. Układ pomiarowy



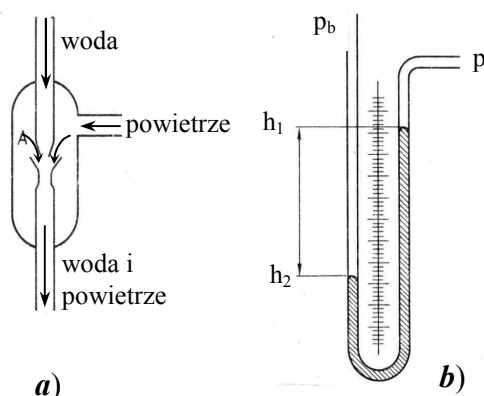
Rys.1 Schemat układu do badania zależności ciepła parowania wody od temperatury.

Woda znajdująca się w kolbie K jest ogrzewana za pomocą elektrycznego płaszcza grzejnego. Kolba K poprzez wężownicę połączona jest ze zbiornikiem B oraz z otwartym manometrem rtęciowym. Wężownica znajduje się wewnątrz chłodnicy, przez którą przepływa woda. Para wodna przedostająca się do wężownicy skrapla się, a powstająca woda spływa do zbiornika B. Ciśnienie w kolbie K można zmieniać odpompowując z niej powietrze. Do tego służy zawór Z, za pomocą którego kolbę K można połączyć z pompką wodną (lub z atmosferą).



Rys.2 Położenia zaworu Z wykorzystywane w doświadczeniu

W celu uniknięcia zjawiska przegrzania do kolby K wrzuca się substancję porowatą. Powstające podczas ogrzewania pęcherzyki powietrza na granicy substancji porowatej stają się zarodnikami pęcherzyków pary.



Rys.3 a) Pompka wodna; b) manometr otwarty

Obniżenie ciśnienia uzyskuje się za pomocą pompki wodnej. Zasada działania pompki wodnej opiera się na prawie Bernoulliego

$$p + \rho gh + \rho v^2/2 = \text{const},$$

$p$  – ciśnienie w danym przekroju strugi cieczy,  $\rho$  – gęstość cieczy,  $v$  – prędkość przepływu cieczy,  $h$  – wysokość przekroju strugi względem przyjętego poziomu odniesienia. Strumień wody, płynący przez rurę, w przewężeniu A zwiększa swoją prędkość. Zgodnie z równaniem Bernoulliego wzrost prędkości powoduje spadek ciśnienia  $p$  w przekroju A. Przy odpowiednio dużej prędkości przepływu cieczy ciśnienie  $p$  staje się

mniejsze od ciśnienia atmosferycznego, na skutek czego następuje zjawisko zasysania powietrza i obniża się ciśnienie w zbiorniku B i kolbie K.

Pomiar ciśnienia przeprowadzamy manometrem. Ciśnienie atmosferyczne  $p_b$  jest równe sumie mierzonego ciśnienia  $p$ , panującego w kolbie A i ciśnienia hydrostatycznego słupa rtęci o wysokości  $h = (h_1 - h_2)$  stąd  $p = p_b - (h_1 - h_2)$ .

## VII. Pomiary

1. Ustawić zawór Z w położeniu z rys 2a. Zamknąć zawór C łączący kolbę pomiarową K z atmosferą.
2. Przy pomocy pompki wodnej doprowadzić ciśnienie w kolbie do minimalnej wartości.
3. Ustawić kran K w położeniu z rys 2b, a następnie wyłączyć pompkę wodną.
4. Doprowadzić wodę w kolbie do wrzenia, odczytać temperaturę  $t$  oraz wysokości słupków rtęci  $h_1$  i  $h_2$  w ramionach manometru.
5. Połączyć na bardzo krótko kolbę K z atmosferą przy pomocy zaworu C, zmniejszając różnicę poziomów rtęci  $h$  w ramionach manometru o ok. 30mm.

**Uwaga !** Zmiana wysokości słupka rtęci w jednym z ramion manometru powoduje dwukrotnie większą zmianę różnicy poziomów rtęci  $h$  w ramionach manometru.

6. Ponownie doprowadzić wodę w kolbie do wrzenia, odczytać temperaturę  $t$ .
7. Powtarzać pomiary, zwiększając ciśnienie w kolbie aż do osiągnięcia ciśnienia atmosferycznego. Wyniki przedstawić w tabeli.

L.p	$h_1$ [mmHg]	$h_2$ [mmHg]	$h = h_1 - h_2$ [mmHg]	$p = p_b - h$ [mmHg]	$t$ (°C)	T (K)

**VIII. Opracowanie**

1. Na podstawie tabeli wykreślić zależność ciśnienia pary nasyconej wody od temperatury  $p = p(T)$ . Zaznaczyć błędy (błąd pomiaru ciśnienia jest sumą błędów popełnionych przy odczytywaniu  $p_b$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ ; błąd pomiaru temperatury w najlepszym przypadku jest równy elementarnej działce termometru).
2. Tę samą zależność wykreślić w układzie współrzędnych  $(\ln p, T^{-1})$ .
3. Obliczyć za pomocą metody najmniejszych kwadratów współczynnik nachylenia prostej  $b = -\frac{L}{R}$ , oraz  $\Delta b$  (współczynnik  $b$  można też znaleźć graficznie).
4. Na podstawie wzoru (7) określić wartość molową ciepła parowania wody  $L$ .
5. Obliczyć błąd molowego ciepła parowania  $\Delta L = \pm L \frac{\Delta b}{b}$ .
6. Przeprowadź dyskusję.