

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ИСПАРЕНИЯ И НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ТЕНЗИМЕТРИИ

Испарение (конденсация) вещества является фазовым переходом I рода. При таком переходе свойства, выражаемые первыми производными энергии Гиббса по температуре (энтропия,  $S$ ), и давлению (объем,  $V$ ) меняются скачком при непрерывном изменении этих  $p$  и  $T$ .

##### I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Для процесса испарения в однокомпонентной системе, при равновесии между жидкостью ( $l$ ) и паром ( $v$ ), справедливо уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l} = \frac{\Delta H_{vap}}{(V_v - V_l)T} \quad (1)$$

где  $p$  – давление перехода,  $T$  – температура (К) перехода,  $\Delta H_{vap}$  – энтальпия испарения, т.е. разница между мольной энтальпией пара  $H_v(p, T)$  и мольной энтальпией жидкостей  $H_l(p, T)$  при давлении  $p$  и температуре  $T$ . Если пренебречь мольным объемом жидкости,  $V_l$ , по сравнению с мольным объемом пара,  $V_v$ , и считать пар идеальным газом (вдали от критической температуры), то можно получить уравнение (1) в виде:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (2)$$

После интегрирования уравнения (2) с учетом того, что  $\Delta H_v$  в узком интервале температур остается постоянной величиной, получим:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C \quad (3)$$

Выражение (3) в координатах  $\ln p : 1/T$  представляет собой линейную зависимость, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен  $-\frac{\Delta H_v}{R}$ ,  $C$  – постоянная интегрирования. Пренебрегая зависимостью  $H_l$  от давления, можно

считать, что в уравнениях (2) и (3)  $\Delta H_{vap} \approx \Delta H_{vap}^0$ . Напомним, что молярная энтальпия  $H_v$  идеального газа не зависит от давления при постоянной температуре. Величина  $\Delta H_{vap}^0$  называется стандартной энтальпией испарения.

С помощью уравнения (3) можно определить нормальную температуру кипения  $T_{н.т.к.}$  ( $p=1$  бар или 760 мм.рт.ст.) и теплоту испарения  $\Delta H_v^\circ$ , а затем значение  $\Delta S_v^\circ$  в нормальной точке кипения жидкости (н.т.к.)

$$\Delta S_v^\circ = \frac{\Delta H_v^\circ}{T_{н.т.к.}} \quad (4)$$

По правилу Трутона для большинства жидкостей  $\Delta S_v^\circ = 88$  Дж/моль·К. Значения теплот и энтропий испарения некоторых жидкостей в их нормальных точках кипения представлены в таблице в приложении.

Повышение температуры кипения ( $p=1$  бар) раствора,  $\Delta T$ , содержащего незначительное количество растворенного вещества (молярная доля  $x < 0.1$ ) может быть описано с помощью эбуллиоскопического уравнения

$$\Delta T = E \cdot m \quad (5)$$

где  $E$ - эбуллиоскопическая константа, а  $m$  – моляльность раствора. Уравнение (5) выведено в предположении, что для растворителя выполняется закон Рауля. Величина  $E$  равна повышению температуры кипения раствора, содержащего один моль вещества в 1000 г растворителя (если при этой концентрации раствор остается идеальным):

$$E = \frac{RT_{н.т.к.}^2 \cdot M_m}{1000 \cdot \Delta H_v^\circ} \cong \frac{0.002T_{н.т.к.}^2 \cdot M_m}{\Delta H_v^\circ} \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (6)$$

Эбуллиоскопическая константа не зависит от природы растворенного вещества и характерна для данного растворителя. Величина  $E$  велика для растворителей с высокой точкой кипения, высокой молярной массой  $M_m$ , но малой теплотой испарения.

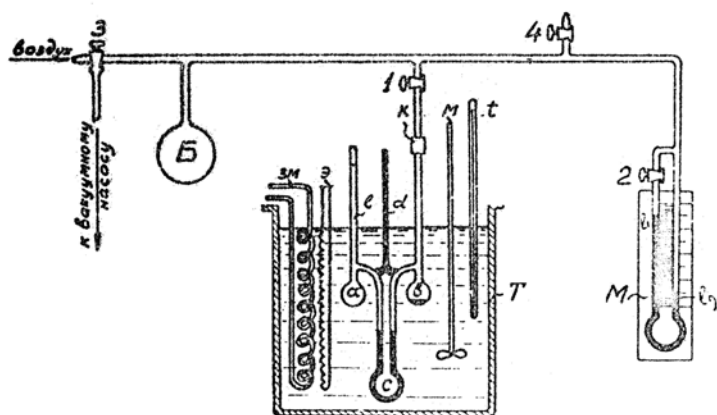
Для измерения давления пара используется метод тензиметрии. В зависимости от условий парообразования методы тензиметрии можно разделить на статические,

динамические и кинетические. В статических методах исследуют газофазные равновесия в замкнутых предварительно вакуумированных реакторах. В динамических методах испарение конденсированной фазы происходит в открытой системе, через которую пропускают газ. В кинетических исследуют испарение вещества в вакууме (с открытой поверхности – метод Ленгмюра, или через маленькое отверстие – метод Кнудсена, или через два противоположных отверстия в камере, закручивающейся под действием струи пара – торсионный метод).

## II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Аппаратура

Для определения зависимости давления насыщенного пара жидкостей от температуры используется прибор, изображенный на рисунке.



**Рис. 1** Тензиметр – прибор для определения давления насыщенного пара жидкости в зависимости от температуры.

### 2. Проведение экспериментов

Предварительная подготовка тензиметра к работе выполняется сотрудником практикума.

Студенты присоединяют готовый тензиметр с помощью вакуумной каучуковой трубки к вакуумной установке и откачивают форвакуумным насосом (на рисунке не показан) остатки воздуха из прибора. Для этого открывают кран 1, а трехходовой кран 3 ставят в такое положение, чтобы установка оказалась соединенной с насосом (краны 4 и 2 должны быть закрыты). Через 5-10 мин откачку прекращают, краны 3 и 1 закрывают и осторожно с помощью сотрудника практикума, наклонив тензиметр, переливают ртуть из шарика "в" в

манометрическую трубку "с" (наличие каучукового соединения позволяет это сделать).

После этого укрепляют тензиметр вертикально в термостате  $T$ , находящемся при комнатной температуре. Термостат снабжен мешалкой  $m$ , электронагревателем  $\mathcal{E}$ , металлическим змеевиком "зм" с холодной водой и термометром. После прекращения вакуумирования выжидают 10 мин, чтобы прибор принял температуру термостата. Затем, предварительно открыв кран 1, через кран 4, соединяющий прибор с внешней атмосферой, очень медленно впускают воздух до установления ртути в обоих коленах манометра "с" на одном уровне. Присоединенный к системе баллон  $B$  большой емкости служит буфером, т.е. позволяет плавно изменять давление в системе над шариком, впуская, или, наоборот, откачивая воздух из системы. Когда ртуть в обоих коленах манометра "с" установится на одном уровне, тогда давление воздуха, отмеченное по манометру  $M$  и давление насыщенного пара над жидкостью в шарике "а" станут равными. В этом необходимо убедиться, наблюдая равенство уровней в обоих коленах манометра "с" в течение 3 мин при постоянной температуре. Показания манометра  $M$  (давление, равное разности уровней ртути левого и правого колен манометра) заносят в таблицу.

Затем производят измерение давления насыщенного пара жидкости при более высоких температурах. Для этого, включив нагреватель термостата и мешалку, повышают температуру термостата на несколько градусов ( $5^{\circ}$ - $6^{\circ}$ ), причем, все время осторожно через кран 4 (кран 2 закрыт) впускают в систему маленькие порции воздуха и таким образом непрерывно выравнивают уровни манометра "с". После установления в термостате намеченной температуры, уравнив давления в манометр "с" и выждав 3 мин, записывают показания манометра  $M$  в таблицу 1. Таким же образом, постепенно повышая температуру термостата, определяют давление насыщенного пара жидкости при нескольких температурах (интервал температур предлагается преподавателем или сотрудником практикума). Всего проводят 8-10 определений.

После этого необходимо снять серию точек при охлаждении термостата. Для этой цели, не вынимая прибор из термостата, начинают медленно охлаждать его

(для охлаждения через змеевик пускается слабый ток холодной воды из водопровода) и так же, как было указано выше, отмечают давление пара при нескольких температурах. Значения температур при охлаждении следует выбирать такими, чтобы они заполняли промежутки между наблюдениями первой серии (нагревание термостата). При охлаждении термостата для выравнивания уровней ртути в обоих коленах манометра "с" необходимо медленно откачать воздух из прибора с помощью крана 3 при закрытом кране 4. Когда кривая охлаждения будет снята, надо, не отсоединяя тензиметр от установки, вынуть его из термостата, перелить (под наблюдением сотрудника практикума) ртуть обратно в резервуар "в", после чего, отключив краном 3 насос и впуская в насос воздух, медленно открыть кран 4 и при открытом кране 1 пустить во все части установки воздух.

#### Меры предосторожности.

1) Для успешного проведения работы все краны нужно открывать осторожно, т.к. в противном случае опыт может быть испорчен. При быстром впуске воздуха ртуть может быть переброшена из манометрической трубки в вещество, а при быстрой откачке ртути, а иногда и исследуемая жидкость, может быть переброшена в резервуар "в". По тем же соображениям надо медленно нагревать и охлаждать термостат, особенно при работе с легко летучими веществами, такими как эфир.

2) Кран у измерительного манометра  $M$  не трогать. Он служит для создания Торричеллевой пустоты, когда манометр приводится в рабочее состояние.

### **III. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Результаты эксперимента записать в таблицу 1.

**Таблица 1.**

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Давление пара в мм рт. ст., $P$		
		левое колено манометра $M, P_l$	правое колено манометра $M, P_n$	$P = P_l - P_n$
1.				
2.				
.....				

По данным таблицы 1 построить графические зависимости  $P$  от  $T$  и  $\ln p$  от  $1/T$ .

Обработку данных провести в виде линейной аппроксимации  $\ln p = a + \frac{b}{T}$ . По

найденным значениям "а" и "b" определить теплоту испарения  $\Delta H_v^\circ$ , нормальную температуру кипения  $T_{н.т.к.}$  и энтропию испарения  $\Delta S_v^\circ$ . Рассчитать эбулиоскопическую константу E по формуле (3).

#### IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о работе должен включать:

1. Все использованные термодинамические соотношения.
2. Таблицу результатов эксперимента.
3. Графическое и аналитическое представление зависимости  $\ln p : 1/T$ .
4. Расчет энтальпии испарения, температуры кипения и эбулиоскопической константы с оценкой погрешности этих величин.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Энтальпии, энтропии испарения жидкостей и эбулиоскопические константы в их нормальных точках кипения.

Вещество	$M_m$ , г/моль	$T_{н.т.к.}$ , К	$\Delta H_v^\circ$ , кал/моль	$\Delta S_v^\circ = \frac{\Delta H_v^\circ}{T_{н.т.к.}}$ , кал/моль·К	E, кг/моль
Гелий, He	4	-4.25	100	23.8	0.006
Водород, H <sub>2</sub>	2	-20.45	904	44.4	0.007
Уксусная кислота	60	391.4	24393	62.3	3.15
Муравьиная кислота	46	374.0	24100	64.4	2.23
Азот, N <sub>2</sub>	28	77.65	5565	71.5	0.25
н-Бутан, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	271.7	22259	82.0	1.61
Нафталин, C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	491.2	40459	82.4	6.39
Метан, CH <sub>4</sub>	16	111.8	9272	84.5	2.25
Этиловый эфир	78	307.8	25983	84.5	2.25
Четыреххлористый углерод, CCl <sub>4</sub>	154	349.9	29999	85.8	5.26
Циклогексан, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	353.9	30083	84.9	2.93
Бензол, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	353.3	30765	87.0	2.65
Хлороформ, CHCl <sub>3</sub>	119	334.7	29497	87.9	3.78
Толуол, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	384.0	31995	83.3	3.54
Метиловый спирт, CH <sub>3</sub> OH	32	337.9	35271	104.2	0.87
Вода, H <sub>2</sub> O	18	373.15	40656	108.8	0.515
Этиловый спирт, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	351.65	38576	109.6	1.23