

Краевой конкурс учебно-исследовательских и проектных работ учащихся
«Прикладные вопросы математики»

Прикладные вопросы математики

Изучение равновесия системы «жидкость-пар»

Агапова К.В., Зарубин Д.С.

МОУ «Лицей №1» г. Перми, 11 кл.

Морозовский А.И., к.т.н., доц.

Содержание

Введение.....	5
1 Основы теории.....	6
1.1 Испарение жидкости.....	6
1.2 Зависимость температуры кипения от давления.....	11
1.3 Кипение.....	12
1.4 Уравнение Клапейрона-Клаузиса.....	17
1.5 Теплота испарения жидкости.....	17
2 Методика работы.....	19
2.1 Обработка результатов исследования....	20
3 Результаты исследования.....	21
4 Заключение.....	36
5 Список литературы.....	37

Введение

Испарение - переход вещества из жидкого или твёрдого агрегатного состояния в газообразное — пар. Обычно под испарением понимают переход жидкости в пар, происходящий на свободной поверхности жидкости.

Испарение твёрдых тел называется возгонкой или сублимацией. Вследствие теплового движения молекул испарение возможно при любой температуре, но с возрастанием температуры, т. е. интенсивности теплового движения молекул, скорость испарения увеличивается.

Испарение символизирует трансформацию, переход от вод низших к водам высшим. Его символизм связан с символизмом солнца, дождя, огня и воды как силами и противостоящими, и дополняющими друг друга.

Испарение в нашей жизни встречается как в окружающем мире, так и в самом организме человека.

Испарение широко применяется в промышленной практике для очистки веществ, сушки материалов, разделения жидких смесей, кондиционирования воздуха. Испарительное охлаждение воды используется в оборотных системах водоснабжения предприятий.

Кипение реализуется в так называемых аппаратах объемного вскипания, эффективных для обезвреживания и утилизации агрессивных жидкостей, в частности дистиллерных в содовом производстве.

1 Основы теории

1.1 Испарение жидкости

Испарение (парообразование) - переход вещества из конденсированной (твердой или жидкой) фазы в газообразную (пар); фазовый переход первого рода. Испарение твердого тела называется сублимацией (возгонкой), а парообразование в объеме жидкости - кипением. Обычно под испарением понимают парообразование на свободной поверхности жидкости в результате теплового движения ее молекул при температуре ниже точки кипения, соответствующей давлению газовой среды, расположенной над указанной поверхностью. При этом молекулы, обладающие достаточно большой кинетической энергией, вырываются из поверхностного слоя жидкости в газовую среду; часть их отражается обратно и захватывается жидкостью, а остальные безвозвратно ею теряются.

Испарение - эндотермический процесс, при котором поглощается теплота фазового перехода - теплота испарения, затрачиваемая на преодоление сил молекулярного сцепления в жидкой фазе и на работу расширения при превращении жидкости в пар. Удельную теплоту испарения относят к 1 моллю жидкости (молярная теплота испарения, Дж/моль) или к единице ее массы (массовая теплота испарения, Дж/кг). Скорость испарения определяется поверхностной плотностью потока пара J_p , проникающего за единицу времени в газовую фазу с единицы поверхности жидкости [в моль/(см²) или кг/(см²)]. Наибольшее значение J_p достигается в вакууме. При наличии над жидкостью относительно плотной газовой среды испарение замедляется вследствие того, что скорость удаления молекул пара от поверхности жидкости в газовую среду становится малой по сравнению со скоростью испускания их жидкостью. При этом у поверхности раздела фаз образуется слой парогазовой смеси, практически насыщенный паром. Парциальное давление и концентрация пара в данном слое выше, чем в основной массе парогазовой смеси.

Нарушение термодинамического равновесия между жидкостью и паром, содержащимся в парогазовой смеси, объясняется скачком температуры на границе раздела фаз. Однако обычно этим скачком можно пренебречь и принимать, что парциальное давление и концентрация пара у поверхности раздела фаз соответствуют их значениям для насыщенного пара, имеющего температуру поверхности жидкости. Если жидкость и парогазовая смесь неподвижны и влияние свободной конвекции в них незначительно, удаление образовавшегося при испарении пара от поверхности жидкости в газовую среду происходит в основном в результате молекулярной диффузии и появления вызываемого последней при полупроницаемой (непроницаемой для газа) поверхности раздела фаз массового (так называемого стефановского) потока парогазовой смеси, направленного от поверхности жидкости в газовую среду.

Распределение температур при различных режимах испарительного охлаждения жидкости.

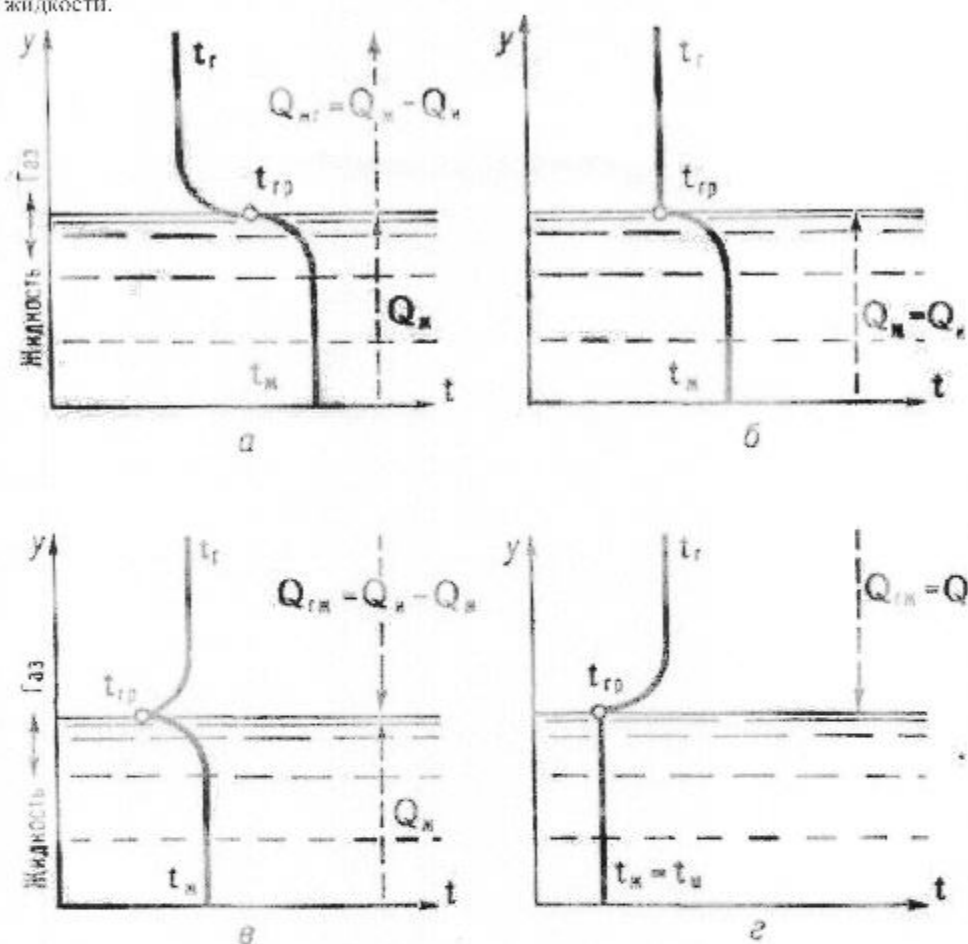


Рис.1 Потоки теплоты направлены: а - от жидкой фазы к поверхности испарения в газовую фазу; б - от жидкой фазы только к поверхности испарения; в - к поверхности испарения со стороны обеих фаз; г - к поверхности испарения только со стороны газовой фазы.

Эффекты баро- и термодиффузии при инженерных расчетах обычно не учитываются, но влияние термодиффузии может быть существенным при высокой неоднородности парогазовой смеси (при большом различии молярных масс ее компонентов) и значительных градиентах температур. При движении одной или обеих фаз относительно поверхности их раздела возрастает роль конвективного переноса вещества и энергии парогазовой смеси и жидкости.

При отсутствии подвода энергии к системе жидкость-газ от внеш. источников теплота Испарение может подводиться к поверхностному слою жидкости со стороны одной или обеих фаз. В отличие от результирующего потока вещества, всегда направленного при испарении от жидкости в газовую среду, потоки теплоты могут иметь разные направления в зависимости от соотношений температур основной массы жидкости $t_{ж}$, границы раздела фаз $t_{г}$ и газовой среды $t_{г}$ (см. рис.). При контакте определенного кол-ва жидкости с полубесконечным объемом или омывающим ее поверхность потоком газовой среды и при температуре жидкости, более высокой, чем температура газа ($t_{ж} > t_{г} > t_{г}$), возникает поток теплоты со стороны жидкости к поверхности раздела фаз: ($Q_{жг} = Q_{ж} - Q_{и}$, где $Q_{и}$ - теплота испарения, $Q_{жг}$ - количество теплоты, передаваемой от жидкости газовой среде. При этом жидкость охлаждается (так называемое испарительное охлаждение). Если в результате такого охлаждения достигается равенство $t_{г} = t_{г}$, теплоотдача от жидкости к газу прекращается ($Q_{жг} = 0$) и вся теплота, подводимая со стороны жидкости к поверхности раздела, затрачивается на Испарение ($Q_{ж} = Q_{и}$).

В случае газовой среды, не насыщенной паром, парциальное давление последнего у поверхности раздела фаз и при $Q_{ж} = Q_{и}$ остается более высоким, чем в основной массе газа, вследствие чего испарение и испарительное охлаждение жидкости не прекращаются и $t_{г}$ становится ниже $t_{ж}$ и $t_{г}$. При этом теплота подводится к поверхности раздела от обеих фаз до тех пор, пока в результате понижения $t_{ж}$ достигается равенство $t_{г} = t_{ж}$ и поток теплоты со стороны жидкости прекращается, а со стороны газовой среды $Q_{гж}$ становится равным $Q_{и}$. Дальнейшее испарение жидкости происходит при постоянной температуре $t_{м} = t_{ж} = t_{г}$, которую называют пределом охлаждения жидкости при испарительном охлаждении или температурой мокрого термометра (т.к. ее показывает мокрый термометр психрометра). Значение $t_{м}$ зависит от параметров парогазовой среды и условий тепло- и массообмена между жидкой и газовой фазами.

Если жидкость и газовая среда, имеющие различные температуры, находятся в ограниченном объеме, не получающем энергию извне и не отдающем ее наружу, Испарение происходит до тех пор, пока между двумя фазами не наступает термодинамическое равновесие, при котором температуры обеих фаз уравниваются при неизменной энтальпии системы, и газовая фаза насыщается паром при температуре системы $t_{ад}$. Последняя, называется температурой адиабатического насыщения газа, определяется только начальными параметрами обеих фаз и не зависит от условий тепло- и массообмена.

Скорость изотермического испарения [$\text{в кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$] при односторонней диффузии пара в расположенный над поверхностью жидкости неподвижный слой бинарной парогазовой смеси толщиной d (в м) может быть найдена по формуле Стефана: $j_p = (D/RnT)(p/d) \ln [(p - p_{гг})/(p - p_p)] - 1$, где D - коэффициент взаимной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; R_p - газовая

постоянная пара., Дж/кг (кг.К) или м²/(с².к); Т - температура смеси, К; р - давление парогазовой смеси, Па; р_{п,гр}, р_п - парциальные давления пара у поверхности раздела и на наружной границе слоя смеси, Па.

В общем случае (движущиеся жидкость и газ, неизотермической условия) в прилегающем к поверхности раздела фаз пограничном слое жидкости переносу импульса сопутствует перенос теплоты, а в пограничном слое газа (парогазовой смеси) происходят взаимосвязанные тепло- и массообмен. При этом для расчета скорости Испарение используют экспериментальные коэффициенты тепло- и массоотдачи, а в относительно более простых случаях - приближенные методы численных решений системы дифференциальных уравнений для сопряженных пограничных слоев газовой и жидкой фаз.

Интенсивность массообмена при испарении зависит от разности химических потенциалов пара у поверхности раздела и в основной массе парогазовой смеси. Однако если баро- и термодиффузией можно пренебречь, разность химических потенциалов заменяют разностью парциальных давлений или концентраций паров и принимают: $j_p = b_p (p_{п,гр} - p_{п,осн}) = b_{pp}(u_{п,гр} - u_{п,осн})$ или $j_p = b_c (c_{п,гр} - c_{п,осн})$, где b_p , b_c - коэффициент массоотдачи, р - давление смеси, р_п - парциальное давление пара, $u_p = p_p/p$ - молярная концентрация паров, $c_p = \rho_p/\rho$ - массовая концентрация паров, ρ_p , ρ - локальные плотности паров и смеси; индексы означают: "гр" - у границы раздела фаз, "осн" - в осн. массе смеси. Плотность потока теплоты, отдаваемой при Испарение жидкостью, составляет [в Дж/(м².с)]: $q = a_j(c_{ж} - c_{гр}) = g_{ж} + a_g (t_{гр} - t_g)$, где a_j , a_g - коэффициент теплоотдачи со стороны жидкости и газа, Вт/(м².К); g - теплота Испарение, Дж/кг.

При очень малых радиусах кривизны поверхности испарения (например, при испарении мелких капель жидкости) учитывается влияние поверхностного натяжения жидкости, приводящего к тому, что равновесное давление пара над поверхностью раздела выше давления насыщенных паров той же жидкости над плоской поверхностью. Если $t_{гр} \sim t_g$, то при расчете испарения могут приниматься во внимание только тепло- и массообмен в газовой фазе. При относительно малой интенсивности массообмена приближенно справедлива аналогия между процессами тепло- и массопереноса, из которой следует: $Nu/Nu_0 = Sh^*/Sh_0$, где $Nu = a_g l/g$ - число Нуссельта, l - характерный размер поверхности испарения, l_g - коэффициент теплопроводности парогазовой смеси, $Sh^* = b_{pг,гpl}/D_p = b_{cг,гpl}/D$ - число Шервуда для диффузионной составляющей потока пара, $D_p = D/RnT$ - коэффициент диффузии, отнесенный к градиенту парциального давления пара. Значения b_p и b_c вычисляют по приведенным выше соотношениям, числа Nu_0 и Sh_0 соответствуют $j_p : 0$ и могут определяться по данным для раздельно происходящих процессов тепло- и массообмена. Число Sh_0 для суммарного (диффузионного и конвективного) потока пара находят делением Sh^* на молярную ($u_{г,гр}$) или массовую ($c_{г,гр}$) концентрацию газа у

поверхности раздела в зависимости от того, к какой движущей силе массообмена отнесен коэффициент b .

Уравнения подобия для Nu и Sh^* при испарении включают кроме обычных критериев (чисел Рейнольдса Re , Архимеда Ar , Прандтля Pr или Шмидта Sc и геом. параметров) параметры, учитывающие влияние поперечного потока пара и степени неоднородности парогазовой смеси (отношения молярных масс или газовых постоянных ее компонентов) на профили, скорости, температуры или концентраций в сечении пограничного слоя.

При малых jp , не нарушающих существенно гидродинамический режим движения парогазовой смеси (например, при испарении воды в атмосферный воздух) и подобие граничных условий полей температур и концентраций, влияние дополнительных аргументов в уравнениях подобия незначительно и им можно пренебречь, принимая, что $Nu = Sh$. При испарении многокомпонентных смесей указанные закономерности сильно усложняются. При этом теплоты испарения компонентов смеси и составы жидкой и парогазовой фаз, находящиеся между собой в равновесии, различны и зависят от температуры. При испарении бинарной жидкой смеси образующаяся смесь паров в относительно богаче более летучим компонентом, исключая только азеотропные смеси, испаряющиеся в точках экстремума (максимума или минимума) кривых состояния как чистая жидкость.

Общее количество испаряющейся жидкости увеличивается с возрастанием поверхности контакта жидкой и газовой фаз, поэтому конструкции аппаратов, в которых происходит испарение, предусматривают увеличение поверхности испарения путем создания большого зеркала жидкости, раздробления ее на струи и капли или образования тонких пленок, стекающих по поверхности насалок. Возрастание интенсивности тепло- и массообмена при испарении достигается также повышением скорости газовой среды относительно поверхности жидкости. Однако увеличение этой скорости не должно приводить к чрезмерному уносу жидкости газовой средой и значительному повышению гидравлического сопротивления аппарата.

Испарение широко применяется в промышленной практике для очистки веществ, сушки материалов, разделения жидких смесей, кондиционирования воздуха. Испарительное охлаждение воды используется в оборотных системах водоснабжения предприятий. [2.158]

1.2 Зависимость $t_{\text{кип}}$ от давления

Испарение с поверхности жидкости усиливается по мере увеличения температуры. Иногда может наблюдаться туман (сам пар не виден). На дне и стенках сосуда появляются пузырьки воздуха.

Сначала нагревается сосуд, а затем жидкость на дне и у стенок. Так как в воде всегда есть растворенный воздух, то при нагревании пузырьки воздуха расширяются и становятся видимыми.

Пузырьки воздуха начинают укрупняться, появляются по всему объему, причем в пузырьках будет не только воздух, но и водяной пар, так как вода начнет испаряться внутрь этих пузырьков воздуха. Появляется характерный шум.

Поясним это явление.

При достаточно большом объеме пузырька он под действием Архимедовой силы начинает подниматься вверх. Так как жидкость прогревается способом конвекции, то температура нижних слоев больше температуры верхних слоев воды. Поэтому в поднимающемся пузырьке водяной пар будет конденсироваться, а объем пузырька уменьшаться. Соответственно давление внутри пузырька будет меньше, чем давление атмосферы и столба жидкости, оказываемое на пузырек. Пузырек будет захлопываться. Слышен шум.

При определенной температуре, то есть когда в результате конвекции прогреется вся жидкость, с приближением к поверхности объем пузырьков резко возрастает, так как давление внутри пузырька станет равным внешнему давлению (атмосферы и столба жидкости). На поверхности пузырьки лопаются, и над жидкостью образуется много пара. Вода кипит.

Итак, признаки кипения:

- много пузырьков лопается на поверхности;
- много пара.

Условие кипения: давление внутри пузырька равно давлению атмосферы плюс давление столба жидкости над пузырьком.

Кипение – это парообразование, которое происходит в объеме всей жидкости при постоянной температуре.

Температура, при которой жидкость кипит называется температурой кипения.

Исследуем зависимость температуры кипения от внешнего давления.

Колбу с кипящей жидкостью снимем с плитки и закроем ее пробкой с вставленной в нее грушей. При нажатии на грушу кипение в колбе прекращается, поскольку при нажатии на грушу мы увеличили давление в колбе, и условие кипения нарушилось.

Таким образом, мы показали, что с увеличением давления температура кипения увеличивается.[3.60]

1.3 Кипение

Кипение - переход жидкости в пар, образующий в ее объеме структурные элементы (паровые пузыри, пленки, струи); фазовый переход первого рода. На границе раздела пар-жидкость фазовый переход при кипении осуществляется путем испарения. Пузырьки растут вследствие испарения в них жидкости, всплывают, и содержащийся в них насыщенный пар переходит в паровую фазу над жидкостью. Кипение - одно из фундаментальных физических явлений, используемое во многих процессах химической технологии. Особенность последних состоит в широком применении растворов и смесей различных веществ в качестве рабочих тел. Сложная термогидродинамика кипения чистых жидкостей и растворов оказывает существенное влияние на конструкции и габаритные размеры технологических аппаратов.

Работа, затрачиваемая на увеличение объема и поверхностной энергии сферического пузыря радиуса R , определяется по формуле: $L_0 = \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta p + 4\pi R^2 \sigma$, где Δp - разность давлений в пузыре и окружающей жидкости, Па; σ - коэффициент поверхностного натяжения, Н/м. Минимальный радиус возникающего парового пузыря (зародыша) $R_{\min} = 2\sigma / [\rho_p(T_{\text{ж}} - T_{\text{кип}})]$, где ρ_p - плотность пара, кг/м³; σ - теплота парообразования, Дж/кг ($T_{\text{ж}}$ и $T_{\text{кип}}$ пояснены ниже). Местами, в которых возникают зародыши паровой фазы, могут служить газообразные включения, твердые частицы, находящиеся в жидкости, микровпадины на поверхностях нагрева и др.

Работа, необходимая для образования парового "пятна" на стенке и границы раздела пар - жидкость: $L = L_0(0,5 + 0,75 \cos Q - 0,25 \cos 3Q)$, где Q - краевой угол смачивания. При $Q = 180^\circ$ работа $L = 0$, т.е. на абсолютно смачиваемой поверхности образуется сферический пузырь, как и в объеме жидкости.

С понижением давления уменьшается плотность пара, возрастает минимальный радиус образования зародышей, поверхность нагрева обедняется центрами генерации паровых пузырей. Это приводит к неустойчивому кипению, при котором происходит конвективное движение перегретой жидкости, сменяемое бурным вскипанием, инициированным одной или несколькими микровпадинами подходящего радиуса. С понижением температуры при вскипании жидкости эти микровпадины "выключаются", и снова повторяется цикл перегрева движущейся конвективно жидкости.

Температура, при которой происходит кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением (напр., атмосферным), наз. температурой кипения ($T_{\text{кип}}$). В качестве $T_{\text{кип}}$ принимают температуру насыщенного пара (температуру насыщения) над плоской поверхностью жидкости, кипящей при

данном давлении. Температура кипения при атмосферном давлении приводится обычно как одна из основных физико-химических характеристик химически чистого вещества. С возрастанием давления $T_{кип}$ увеличивается. Предельная $T_{кип}$ - критическая температура вещества. Понижение $T_{кип}$ с уменьшением внеш. давления лежит в основе определения барометрич. давления.

Различают объемное и поверхностное кипение. Объемное кипение - образование паровых пузырей внутри массы жидкости, находящейся в перегретом, или метастабильном, состоянии при $T_{ж} > T_{кип}$, где $T_{ж}$ - температура перегретой жидкости. Такое кипение реализуется в так называемых аппаратах объемного вскипания, эффективных для обезвреживания и утилизации агрессивных жидкостей, в частности дистиллерных в содовом производстве.

Поверхностное кипение - парообразование на поверхности нагрева, имеющей температуру $T_{н} > T_{кип}$. Такое кипение возможно и в случае, когда температура основной массы жидкости $T_{ж} < T_{кип}$, но в окрестности поверхности нагрева образовался пограничный слой, перегретый до температуры, превышающей $T_{кип}$. Основные виды поверхностного кипения - пузырьковое и пленочное.

Пузырьковое кипение возникает при умеренных тепловых потоках на микровпадинах поверхности, смачиваемой жидкостью. Пар генерируется на действующих центрах парообразования в виде цепочек пузырей. Благодаря циркуляции жидкости, непосредственно контактирующей с поверхностью нагрева, обеспечивается высокая интенсивность теплоотдачи - в данном случае коэффициент теплоотдачи $\alpha [Вт/(м^2 \cdot К)]$ пропорционален плотности теплового потока $q [Вт/м^2]$ в степени $\sim 0,7$.

Пленочное кипение возникает на не смачиваемых поверхностях нагрева (например, кипение ртути в стеклянной трубке); на смачиваемых поверхностях пузырьковое кипение переходит в пленочное (первый кризис кипения) при достижении первой критической плотности теплового потока $q_{кр,1}$. Интенсивность теплоотдачи при пленочном кипении значительно меньше, чем при пузырьковом, что обусловлено малыми значениями коэффициента теплопроводности $\lambda [Вт/(м \cdot К)]$ и плотности пара по сравнению с их значениями для жидкости. При ламинарном движении пара в пленке $\alpha \sim q^{-0,25}$, при турбулентном движении интенсивность теплоотдачи мало зависит от плотности теплового потока и размеров нагревателя. Повышение давления приводит к возрастанию α в обоих случаях. Разрушение пленочного кипения и восстановление пузырькового (второй кризис кипения) на смачиваемых поверхностях происходит при второй критической плотности теплового потока $q_{кр,2} [q_{кр,1}]$ (рис. 1).

Кризисы кипения определяются преим. гидродинамическим механизмом потери устойчивости структуры пристенного двухфазного пограничного слоя. Критерий гидродинамической устойчивости кипения имеет вид: $Dr < Dr_{кр}$, где Dr - разность плотностей жидкости и пара. В первом

приближении при кипении в большом объеме насыщенной однородной маловязкой жидкости $k=\text{const}$ (для воды, спирта и ряда др. сред $k \sim 0,14 - 0,16$). В жидкости, основная масса которой недогрета до температуры кипения на величину $\nu = T_{\text{кип}} - T_{\text{ж}}$, параметр $q_{\text{кр},10} = q_{\text{кр},10}(1 + 0,1 \text{ атп} - 0,75 \text{ К}^{-1})$,

Зависимость плотности теплового потока от разности температур

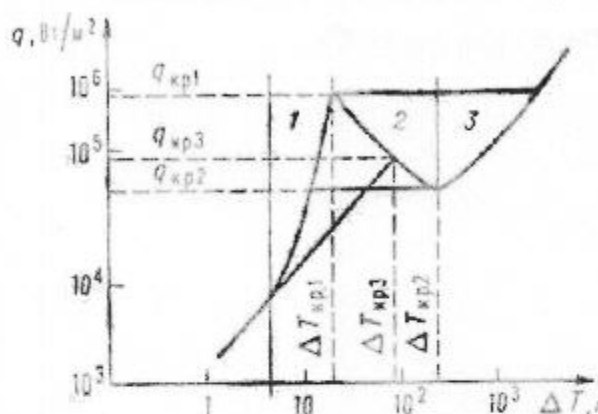


График 1.

$\Delta T = T_{\text{и}} - T_{\text{кип}}$ при кипении в большом объеме свободно конвектирующей жидкости: 1 - пузырьковый режим; 2 - переходный режим, характеризусмый сменой пузырьковой структуры на поверхности нагрева сплошным паровым слоем (пленкой), от которого отрываются крупные паровые пузыри; 3 - пленочный режим, при котором происходит также радиационная теплоотдача от поверхности нагрева к жидкости через паровой слой; прямая линия характеризует третий кризис кипения, где $q_{\text{кр},10}$ - плотность теплового потока при $\nu=0$, гп - отношение плотностей пара и жидкости, $K = \tau / C_{\text{рв}}$ - тепловой критерий фазового перехода, $C_{\text{р}}$ - массовая теплоемкость жидкости, Дж/Дкг.К).

При низких давлениях возможен третий кризис кипения в форме непосредственного перехода от режима конвективного движения жидкости к развитому пленочному кипению. Этот переход имеет цепной кавитационный механизм и реализуется при разностях температур на поверхности нагрева и кипения, удовлетворяющих условию: где $l_{\text{ж}}$ и $g_{\text{ж}}$ - соотв. теплопроводность и плотность перегретой жидкости, g - ускорение свободного падения.

Четвертый кризис кипения связан с возникновением термодинамической неустойчивости жидкой фазы при достижении некоторой критической поверхности нагрева.

Критические плотности тепловых потоков при кипении в каналах существенно зависят от их форм и размеров, скорости течения жидкости и паросодержания потока. Универсальные закономерности здесь пока не установлены.

При свободном растекании жидкости по горячей поверхности возникает т. наз. сфероидальное состояние - жидкость зависает над поверхностью нагрева под влиянием динамич. сопротивления образующегося пара (рис. 2). Время полного испарения данного начального объема жидкости определяется температурой нагревателя.

Формы испарения жидкости, свободно растекающейся по горячей поверхности



Рис. 2 а) в капле, смачивающей не сильно нагретую поверхность, происходит пузырьковое кипение; б) температура стенки повысилась, и капля принимает сферическую форму; в) при увеличении температуры поверхности нагрева капля зависает в паровом слое; г) - с возрастанием объема капли принимает форму плоского сфероида; д) взвешенный в паровом слое большой сфероид, из которого пар эвакуируется через куполообразные пузыри.

В технологических процессах используются оба вида поверхностного кипения. Напр., пленочное кипение реализуется при жидкостной закалке металлических изделий. Проектирование теплообменных аппаратов с принудительным заданием теплового потока (с выделением джоулевой теплоты, теплоты реакции спонтанного распада ядерного топлива, в парогенераторах и т.п.) проводится в расчете на пузырьковый режим кипения теплоносителя. Возникновение пленочного кипения, например, при сбросе давления, может вызвать аварийную ситуацию.

Термогидродинамика кипения растворов и чистых жидкостей существенно различна. Так, для некоторых растворов и эмульсий критич. плотность теплового потока зависит от концентрации компонентов немонотонно, т.е. возможно существование экстремумов, причем максимум $q_{кр}$, м. б. значительно больше, чем критич. значение теплового потока для каждого компонента в отдельности (рис. 3). При растворении в жидкости нелетучего вещества снижается давление ее насыщ. пара и повышается $T_{кип}$. Это позволяет определять молекулярную массу растворенных веществ по вызываемому ими повышению $T_{кип}$ чистого растворителя. Выпадение твердой фазы из раствора на поверхность нагрева приводит к снижению общего коэффициента теплопередачи. В таких процессах температурный режим теплообменных аппаратов необходимо рассчитывать в соответствии с диаграммой состояния данного раствора.

Зависимость $q_{кр,1}$ от массовой концентрации спирта в воде при свободной конвекции в большом объеме и разных поверхностях нагрева

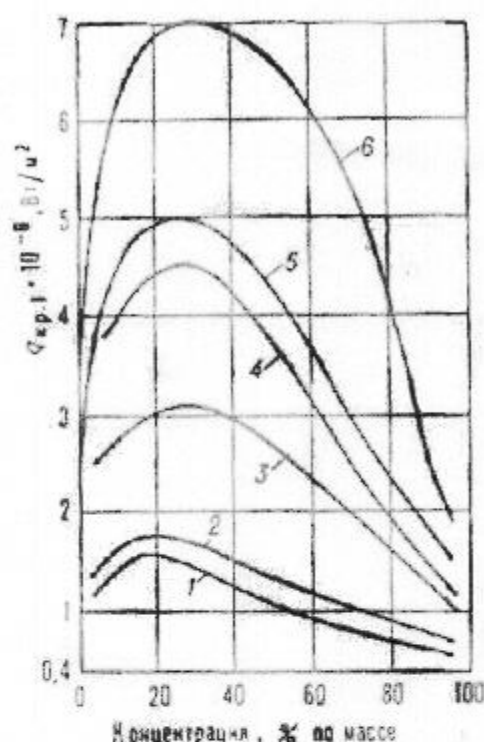


График 2 1, 3, 5 вертикальная пластина соотв. при давлениях 98,1100 и 3100 кПа; 2, 4, 6 проволока диаметром 0,5 мм при таких же давлениях.

Режим кипения существенно влияет на характер распространения акустических волн в парожидкостной смеси. При этом волновые возмущения сопровождаются испарением и конденсацией на границах раздела фаз. Скорость звука в таких системах определяется соотношением между частотой волны и характерными временами процессов, обуславливающих фазовые переходы. Если частота настолько низка, что наложенное возмущение p_r вызывает изменение плотности D_r только за счет фазовых переходов, то скорость волны равна термодинамически равновесной скорости звука $a_e = \sqrt{R_0 T}$, где R_0 уд. газовая постоянная, Дж/(кг·К). Если частоты волн таковы, что фазовые переходы практически не успевают происходить, то звук распространяется со скоростью $a_0 = \sqrt{g p_0 / j_0}$, где g - показатель адиабаты пара; j_0 - объемное паросодержание смеси. Для реальных частот возмущений и состояний парожидкостной среды пузырьковой структуры скорость звука близка к значению a_e , которое отличается от a_0 примерно на два порядка. Так, для $j_0 \sim 0,1$ величина $a_v = 1$ м/с при $a_0 \sim 100$ м/с. Фазовые переходы влияют

на динамику и структуру акустических волн. Эти структуры обобщаются в виде спец. режимных карт.

1.4 Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Величина теплоты испарения не зависит от температуры.

$$d\ln P/dT = H/RT^2$$

Уравнение при постоянных H и R может быть интегрировано; после неопределённого интегрирования получаем:

$$\ln P = -H/RT + B' \text{ или } \lg P = -A/T + B,$$

где постоянная $A = H/2,303 \cdot 1,987 = H/4,575$, а константа интегрирования $B = B'/2,303$. Величина B зависит от единиц, в которых выражено давление.

Уравнение отвечает прямолинейной зависимости в координатах $\lg P - 1/T$; по тангенсу угла наклона прямой можно определить теплоту испарения, так как $H = -4,575 \cdot \lg(a)$, где a - угол, образованный прямой и осью абсциссы. После определённого интегрирования получаем:

$$\ln(P_2/P_1) = -(H/R) \cdot (1/T_2 - 1/T_1),$$

что позволяет, зная давление насыщенного пара при двух температурах, рассчитать теплоту испарения. [5.167]

1.5 Теплота испарения жидкости

Испарением называется переход вещества из жидкого в газообразное состояние. Оно происходит на свободной поверхности жидкости. Для выхода из жидкости молекулы должны преодолеть силы молекулярного сцепления. Кроме того, при испарении совершается работа против внешнего давления P , поскольку объём жидкости меньше давления пара. Переход части молекул в пар приводит к обеднению жидкости быстрыми молекулами, то есть, к её охлаждению. Количество теплоты, необходимое для изотермического испарения одного моля жидкости при внешнем давлении, равном упругости её насыщенных паров, называется молярной теплотой испарения (парообразования).

Теплоту парообразования жидкости можно измерить непосредственно при помощи калориметра. такой метод, однако, не позволяет получить

точных результатов. В настоящей работе для определения теплоты испарения применён косвенный метод, основанный на формуле Клапейрона-Клаузиуса:

$$dP/dT = 1/(T(V_2 - V_1))$$

P - давление насыщенного пара жидкости, L - теплота испарения. V_2 - объём пара, V_1 - объём жидкости. Найдя из опыта dP/dT , T , V_2 и V_1 можно определить L путём расчёта. Измерения производятся при давлениях ниже атмосферного. V_1 не превосходит 0,5 процентов от V_2 . При нашей точности опыта величиной V_1 можно пренебречь. Объём V (V_2) связан с давлением и температурой уравнение Ван-дер-Ваальса, в котором величиной b следует пренебречь, так как b одного порядка с V_1 . Пренебрежение членом a/V^2 по сравнению с P вносит ошибку менее трёх процентов (и меньше при пониженном давлении). Положим поэтому $V = RT/P$. Найдём $L = RT^2/P \cdot dP/dT = -R \cdot d(\ln P)/d(1/T)$.

В нашем опыте температура жидкости измеряется термометром, давление пара - манометром, а производная находится графически как угловой коэффициент.[4.239]

2.Методика выполнения работы

В стеклянном сосуде 1, закрытом притертой пробкой, в которую вставлен термометр 2, находится 30-50 мл исследуемой жидкости (см. рисунок). Сосуд погружают в стакан с глицерином 4, обогреваемый электронагревателем 5. Чтобы избежать перегрева жидкости в сосуде 1 помещают стеклянные капилляры. Термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Резервуар термометра рекомендуется обвязывать марлей. Это необходимо для того, чтобы кипение шло непосредственно на поверхности резервуара и для предотвращения неправильного отсчета температуры вследствие перегрева жидкости.

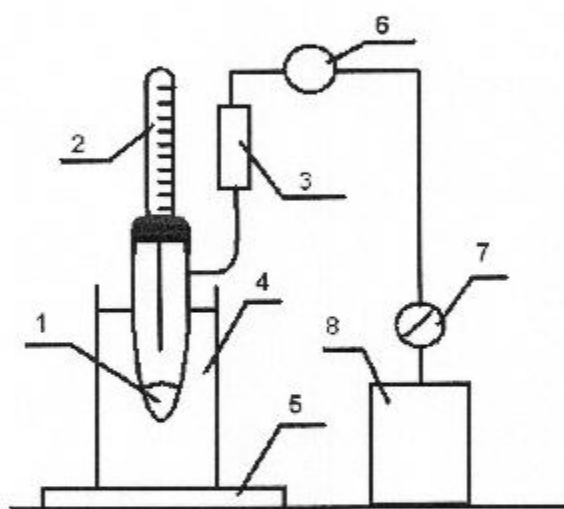


Рис. 3

Сосуд 1 соединяется через обратный холодильник 3, в котором улавливаются пары исследуемой жидкости, с вакуумной системой через трехходовой кран 7. Из системы откачивают воздух с помощью масляного насоса, создавая максимальное разрежение. Затем переводят кран 7 в такое положение, при котором система отключается от насоса и внешней среды, и проверяют герметичность системы.

Включают обратный холодильник и нагреватель, регулируя который устанавливают скорость нагревания 5 град/мин. Вакуумметр показывает давление воздуха над жидкостью. Жидкость кипит при условии: давление

насыщенного водяного пара равно внешнему давлению на пузырек пара в жидкости. Поэтому показания вакуумметра совпадают с давлением насыщенного водяного пара только при кипении жидкости. Когда жидкость в сосуде 1 закипит, отмечают температуру кипения и показания давления по прибору 6. Затем давление в системе увеличивают (на 3-4 деления по прибору 6), для чего осторожно открывают кран 7, на короткий промежуток времени, сообщая прибор с атмосферой, и снова возвращают в прежнее положение. Как только жидкость в сосуде 1 закипит при новом давлении, снова записывают температуру кипения и показания прибора 6. После 10-15 таких измерений давление в системе постепенно доводят до атмосферного. Точность работы зависит, главным образом, от характера кипения жидкости: оно должно быть спокойным. Результаты измерений сводят в таблицу.

2.1 Обработка результатов измерений

Вакуумметр измеряет давление в кгс/см^2 (килограмм силы на сантиметр квадратный), т.е. в технических атмосферах. Для перевода этих единиц в паскали нужно умножить на $9,8 \cdot 10^4$. Вакуумметр показывает относительно давление, отсчитываемое от атмосферного давления. Давление в сосуде меньше атмосферного, поэтому показания вакуумметра имеют отрицательные значения. Абсолютное давление в сосуде рассчитывают по формуле:

$$P = P_a + 9,8 \cdot 10^4 \cdot P_v,$$

где P_a - атмосферное давление, определяемое по барометру, Па; P_v - показания вакуумметра ($P_v < 0$).

Далее рассчитывают $\ln P$, абсолютную температуру T и величину, обратную ей $1/T$. Результаты записывают в таблицу. Строят график зависимости абсолютного давления от температуры и график зависимости $\ln P$ от $1/T$. По графикам делают вывод о характере давления насыщенного пара от температуры и о применимости уравнения Клапейрона - Клаузиуса для описания этой зависимости.

Для двух интервалов температуры рассчитывают удельную теплоту парообразования жидкости аналитическим и графическим методами. Погрешность полученного результата можно определить, приняв приближенно относительную погрешность метода равной 10%.
[1.18]

3. Результаты исследований

1) Вода

$P_0 = 100000 \text{ Па}$.

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$P_v, \text{кгс/см}^2$	$P, \text{Па}$	$\ln P$
1	29	302	3.31	-0.995	2490	7.82
2	56	329	3.04	-0.86	15720	9.66
3	68	341	2.93	-0.73	28460	10.26
4	72	345	2.9	-0.65	36300	10.5
5	78	351	2.85	-0.55	46100	10.74
6	85	358	2.8	-0.39	61780	11.03
7	92	365	2.74	-0.2	80400	11.30
8	96	369	2.71	-0.1	90200	11.41
9	98	371	2.69	-0.03	97060	11.48
10	100	373	2.68	0	100000	11.51

Таблица 1.

$\text{Нисп(эксп)} = R \cdot \lg(a) \cdot 10^3 = 8.31 \cdot (-5.45) \cdot 10^3 = -45,29 \text{ кДж/моль}$.

$\text{Нисп(ист)} = \text{Поброзования жидкости} - \text{Поброзования пара} = -285.84 + 241.84 = -44.0 \text{ кДж/моль}$.

Погрешность = 2%

$$H = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(p_2/p_1)) / (T_2 - T_1)$$

$$1) H = (8.31 \cdot 302 \cdot 358 \cdot \ln(61780/2490)) / (358 - 302) = 51.5 \text{ кДж/моль}$$

$$2) H = (8.31 \cdot 329 \cdot 369 \cdot \ln(90200/15720)) / (369 - 329) = 44.1 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость давления от температуры

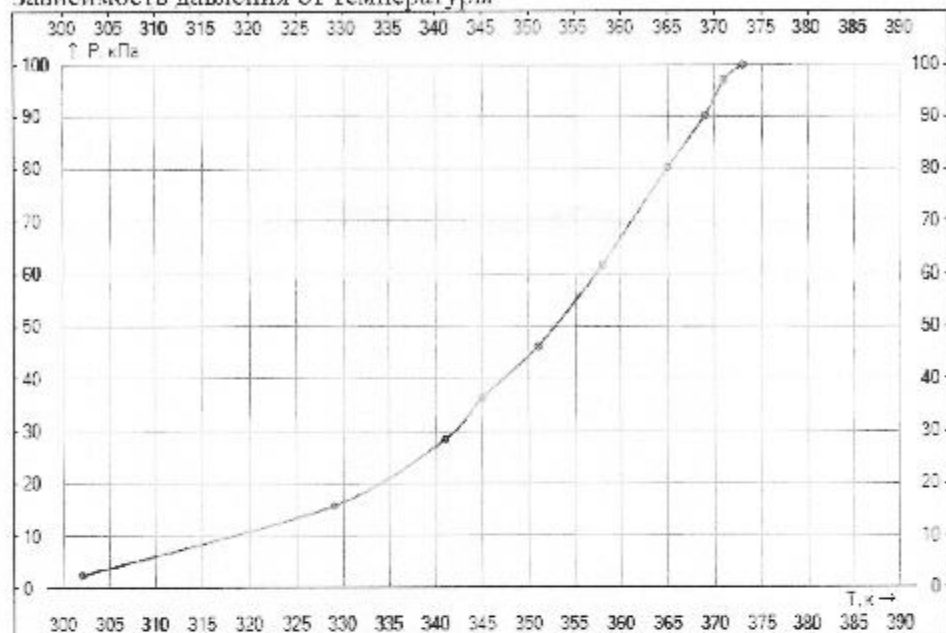


График 3.

Зависимость логарифма давления от обратной температуры

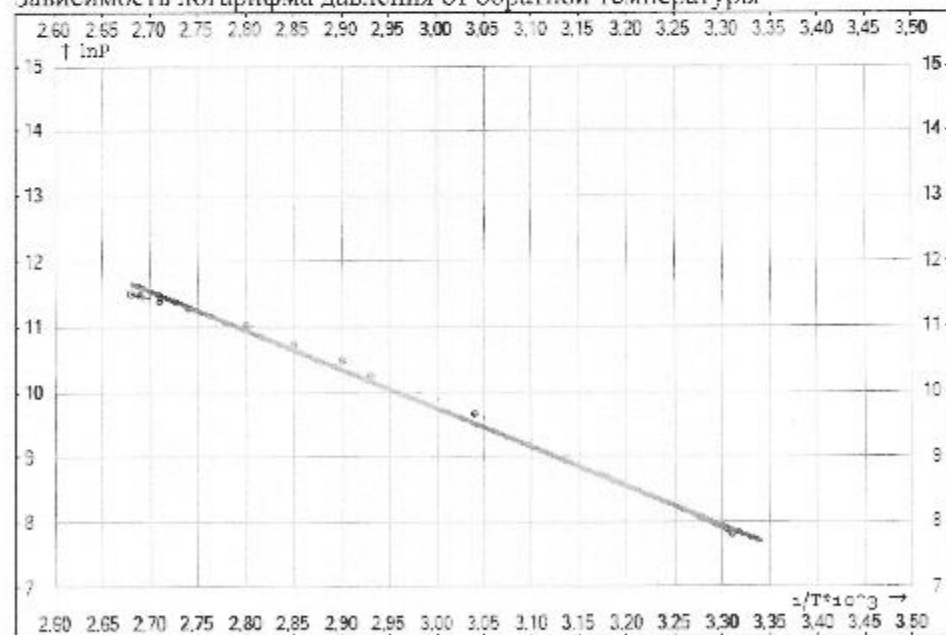


График 4.

2) Толуол

$P_0=100000$ Па.

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T)*10^3$	$P_v, \text{кгс/см}^2$	$P, \text{Па}$	$\ln P$
1	28	301	3.32	-0.95	6900	8.84
2	44	317	3.15	-0.87	14740	9.6
3	52	325	3.08	-0.79	22580	10.02
4	58	331	3.02	-0.7	31400	10.35
5	62	335	2.98	-0.63	38260	10.55
6	68	341	2.93	-0.54	47080	10.76
7	75	348	2.87	-0.38	62760	10.05
8	79	352	2.84	-0.24	76480	11.24
9	84	357	2.8	-0.05	95100	11.46
10	86	359	2.79	0	100000	11.51

Таблица 2.

$\text{Нисп(эксп)} = R \cdot \lg(a) \cdot 10^3 = 8.31 \cdot (-5.26) \cdot 10^3 = -43.71 \text{ кДж/моль}$.

$\text{Нисп(ист)} = \text{Нобразования жидкости} - \text{Нобразования пара} = 8.08 - 50.00 = -41.92 \text{ кДж/моль}$.

Погрешность—4.3%.

$$H = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(p_2/p_1)) / (T_2 - T_1)$$

$$1) H = (8.31 \cdot 301 \cdot 341 \cdot \ln(47080/6900)) / (341 - 301) = 40.9 \text{ кДж/моль}$$

$$2) H = (8.31 \cdot 325 \cdot 335 \cdot \ln(38260/22580)) / (335 - 325) = 47.7 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость давления от температуры

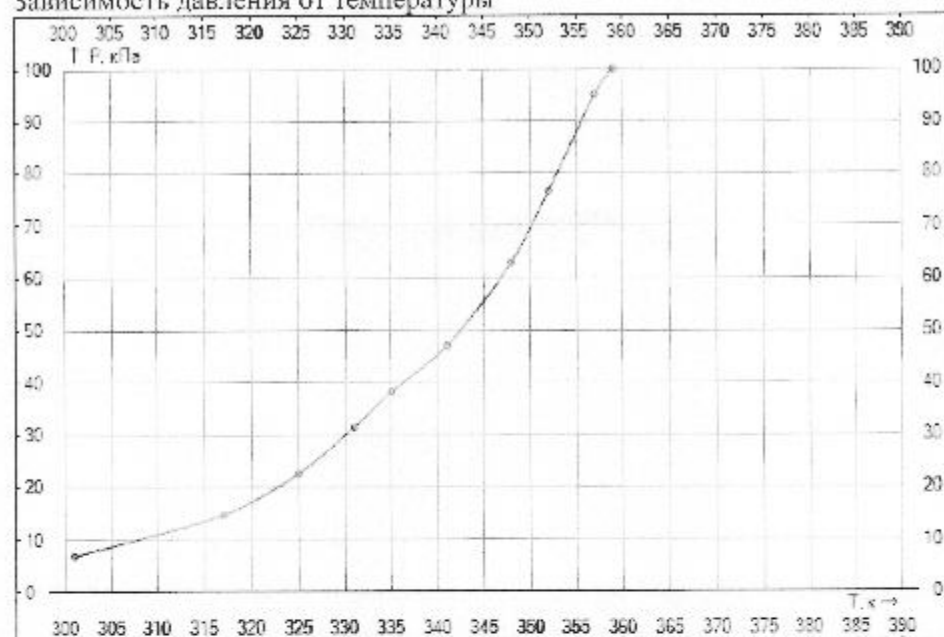


График 5

Зависимость логарифма давления от обратной температуры

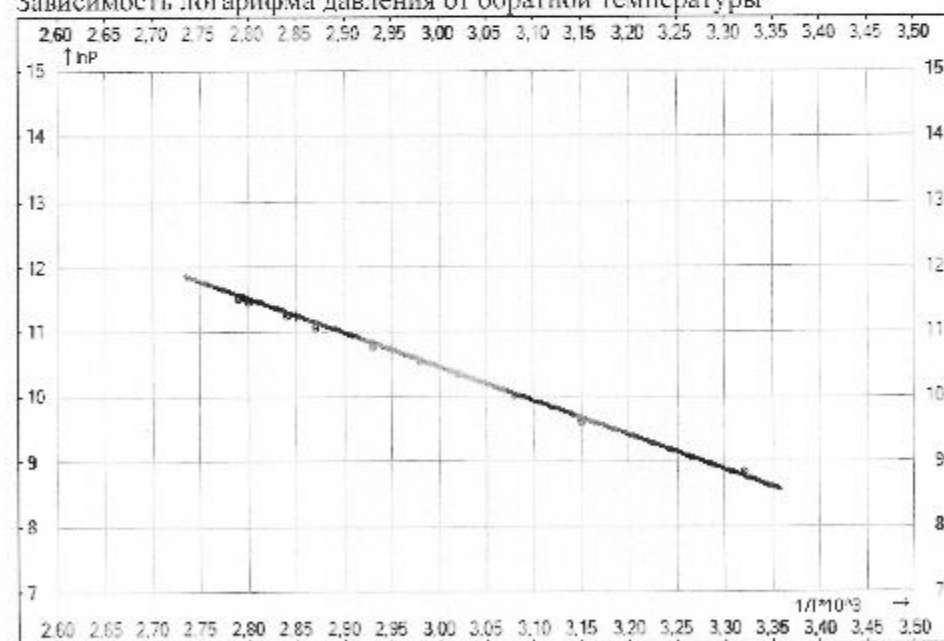


График 6.

3) Уксусная кислота

$P_0 = 100000 \text{ Па}$.

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$P_v, \text{ кгс/см}^2$	$P, \text{ Па}$	$\ln P$
1	35	308	3.25	-0.96	5290	8.69
2	64	337	2.97	-0.86	15720	9.66
3	78	351	2.85	-0.74	27480	10.23
4	86	359	2.78	-0.62	39240	10.58
5	92	365	2.74	-0.54	47080	10.76
6	101	374	2.67	-0.4	60800	11.01
7	106	379	2.64	-0.28	72560	11.2
8	110	383	2.61	-0.15	85300	11.35
9	115	388	2.57	-0.07	93140	11.44

Таблица 3.

$\text{Нисп(эксп)} = R \cdot \lg(a) \cdot 10^3 = 8.31 \cdot (-4.4) \cdot 10^3 = -36.56 \text{ кДж/моль}$.

$\text{Нисп(ист)} = \text{Побразования жидкости} - \text{Побразования пара} = -484.4 + 437.4 = -47 \text{ кДж/моль}$

Погрешность = 22%

$$H = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(p_2/p_1)) / (T_2 - T_1)$$

$$1) H = (8.31 \cdot 308 \cdot 388 \cdot \ln(93140/5290)) / (388 - 308) = 35.6 \text{ кДж/моль}$$

$$2) H = (8.31 \cdot 359 \cdot 379 \cdot \ln(72560/39240)) / (379 - 359) = 34.7 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость давления от температуры

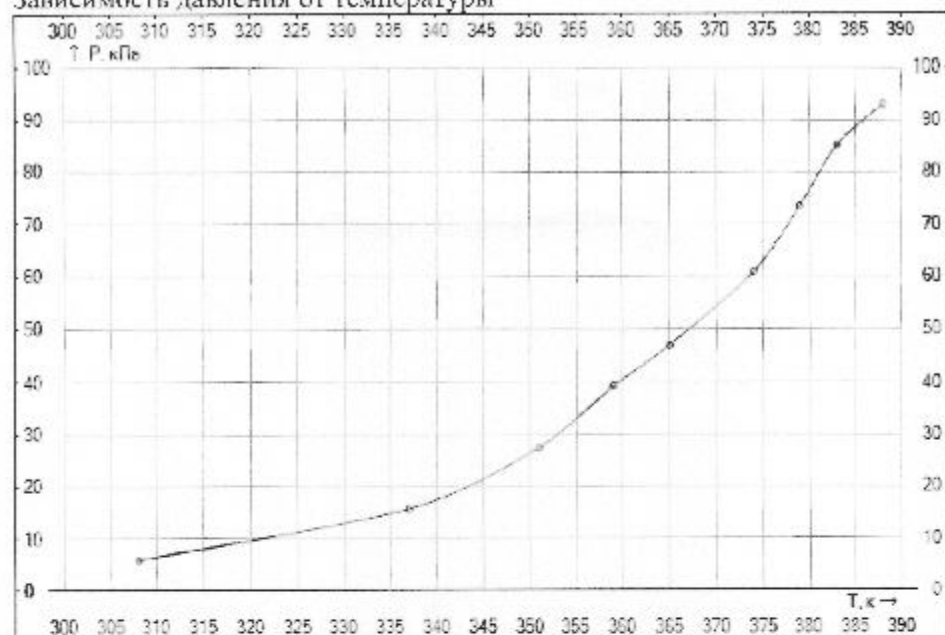


График 7.

Зависимость логарифма давления от обратной температуры

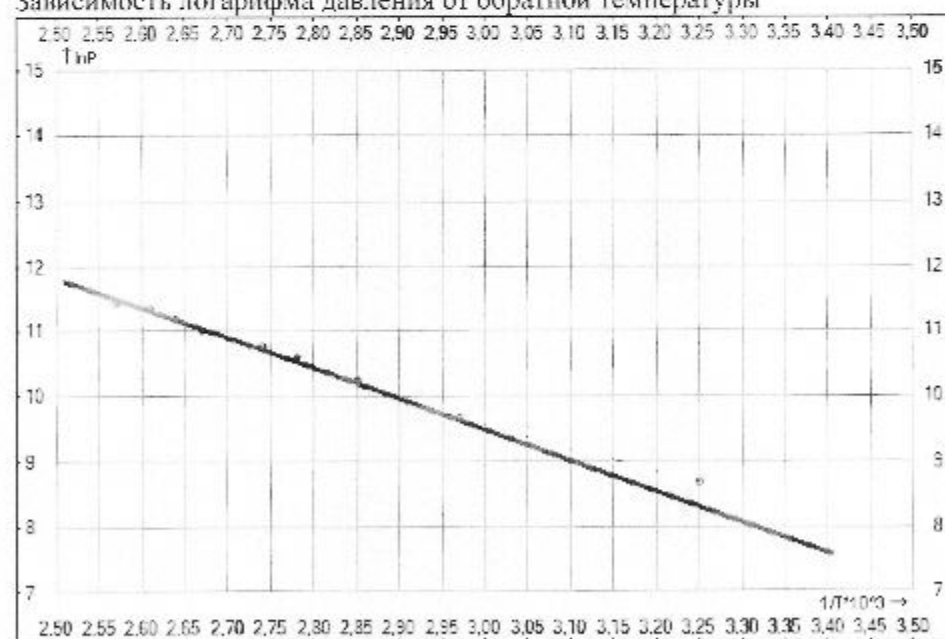


График 8.

4) Гептан

Po=99650 Па

№	t, °C	T, K	(1/T)*10 ³	Pв, кПа/см ²	P, Па	lnP
1	28	301	3.32	-0.95	6550	8.8
2	45	318	3.14	-0.88	13410	9.5
3	58	331	3.02	-0.77	24190	10.1
4	68	341	2.93	-0.67	33990	10.43
5	76	349	2.87	-0.55	45750	10.73
6	81	354	2.82	-0.45	55550	10.93
7	88	361	2.77	-0.28	72210	11.19
8	91	364	2.75	-0.22	78090	11.27
9	93	366	2.73	-0.17	82990	11.33
10	96	369	2.7	-0.09	90830	11.42

Таблица 4.

Нисп(эксп)=R*lg(a)*10³=8.31*(-44.4)*10³=-36.9 кДж/моль.

Нисп(ист)=Побразования жидкости-Побразования пара=-
224.4+187.82=36.5 кДж/моль

Погрешность=0.8%

$$H = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(p_2/p_1)) / (T_2 - T_1)$$

$$1) H = (8.31 \cdot 331 \cdot 361 \cdot \ln(72210/24190)) / (361 - 331) = 36.2 \text{ кДж/моль}$$

$$2) H = (8.31 \cdot 349 \cdot 369 \cdot \ln(90830/45750)) / (369 - 349) = 36.7 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость давления от температуры

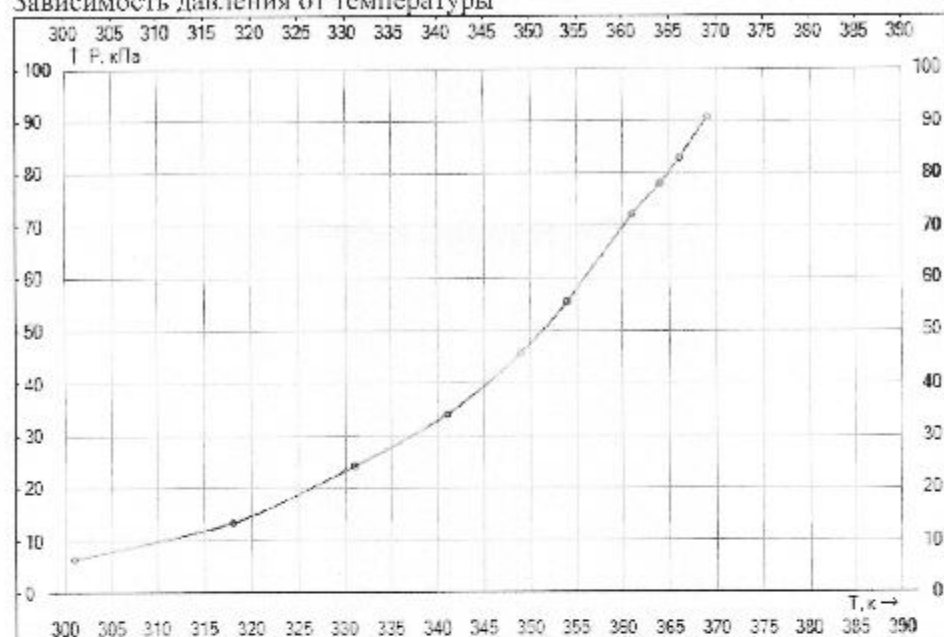


График 9.

Зависимость логарифма давления от обратной температуры

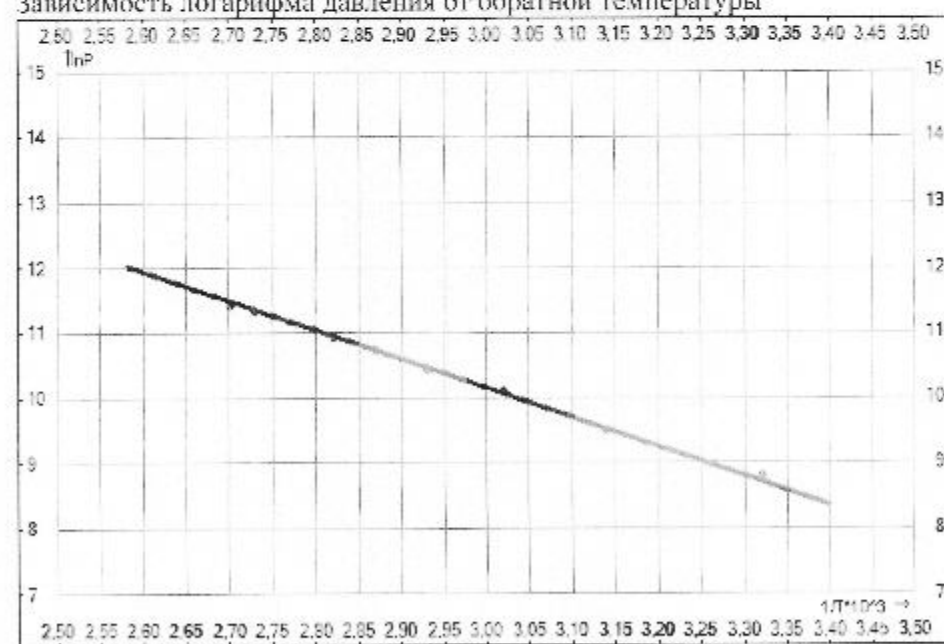


График 10.

5) Бутанол

$P_0 = 99600$ Па

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$P_v, \frac{\text{кгс}}{\text{см}^2}$	$P, \text{Па}$	$\ln P$
1	67	340	2.9	0.87	14340	9.57
2	76	349	2.87	0.78	23160	10.05
3	85	358	2.8	0.68	32960	10.4
4	92	365	2.74	0.55	45700	10.73
5	97	370	2.70	0.45	55500	10.9
6	106	379	2.64	0.27	73140	11.2
7	108	381	2.63	0.15	84900	11.35
8	110	383	2.61	0.07	92740	11.44
9	112	385	2.6	0	99600	11.51

Таблица 5.

$\text{Нисп(эксп)} = R \cdot \lg(a) \cdot 10^3 = 8.31 \cdot (-6.05) \cdot 10^3 = -50.28 \text{ кДж/моль}$.

$\text{Нисп(ист)} = \text{Нобразования жидкости} - \text{Нобразования пара} = 48.8 \text{ кДж/моль}$

Погрешность = 3%

$$H = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(p_2/p_1)) / (T_2 - T_1)$$

$$1) H = (8.31 \cdot 340 \cdot 370 \cdot \ln(55500/14340)) / (370 - 340) = 47.2 \text{ кДж/моль}$$

$$2) H = (8.31 \cdot 365 \cdot 385 \cdot \ln(99600/45700)) / (385 - 365) = 45.5 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость давления от температуры

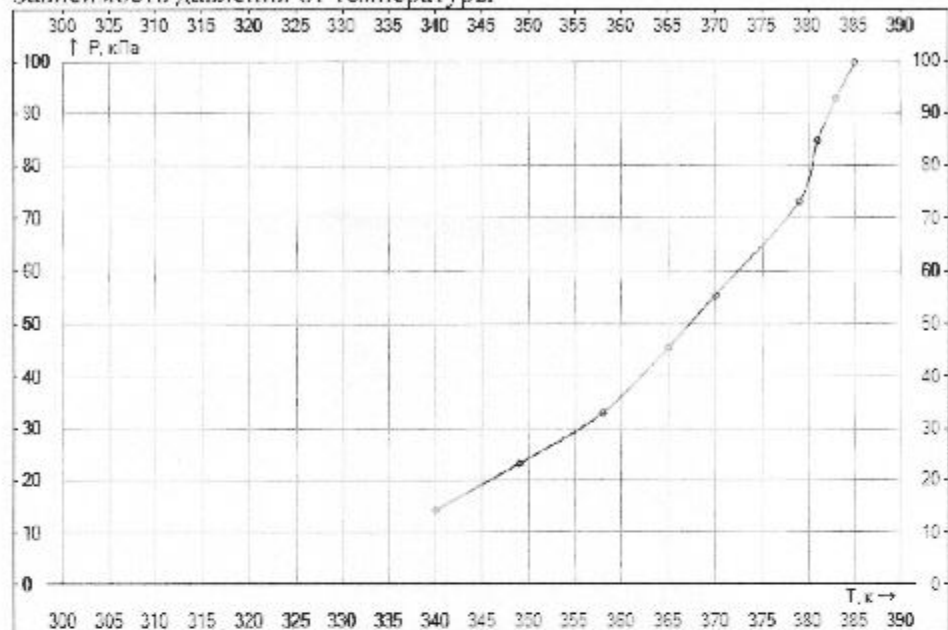


График 11.

Зависимость логарифма давления от обратной температуры

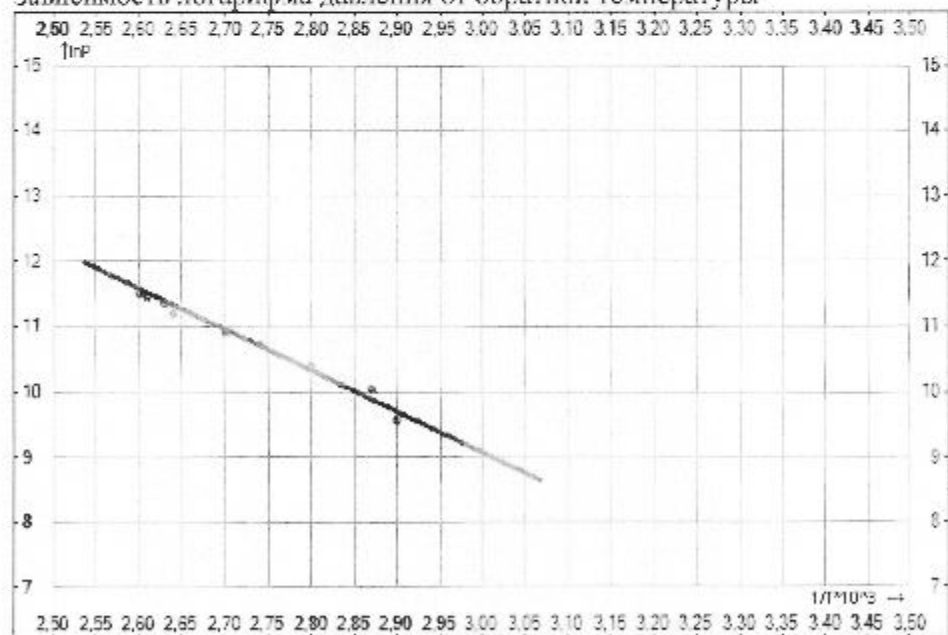


График 12.

б) Этанол

$P_0 = 99000 \text{ Па}$

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	$P_{\text{в}}, \text{ кгс/см}^2$	$P, \text{ Па}$	$\ln P$
1	27	300	3.33	-0.94	6880	8.84
2	50	323	3.1	-0.75	25500	10.15
3	62	335	2.99	-0.58	42160	10.65
4	66	339	2.95	-0.45	54900	10.91
5	70	343	2.95	-0.3	69600	11.15
6	74	347	2.91	-0.21	78420	11.27
7	77	350	2.88	-0.15	85280	11.35
8	79	352	2.85	-0.04	95080	11.46
9	80	353	2.83	0	99000	11.5

Таблица 6.

$\Pi_{\text{исп(эксп)}} = R \cdot \lg(a) \cdot 10^3 = 8.31 \cdot (-5.19) \cdot 10^3 = -43.13 \text{ кДж/моль}$.

$\Pi_{\text{исп(ист)}} = \Pi_{\text{образования жидкости}} - \Pi_{\text{образования пара}} = -277.6 + 235.3 = -42.3 \text{ кДж/моль}$

Погрешность = 2%

$$H = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(p_2/p_1)) / (T_2 - T_1)$$

$$1) H = (8.31 \cdot 300 \cdot 350 \cdot \ln(85280/6880)) / (350 - 300) = 43.9 \text{ кДж/моль}$$

$$2) H = (8.31 \cdot 323 \cdot 343 \cdot \ln(69600/25500)) / (343 - 323) = 46.3 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость давления от температуры

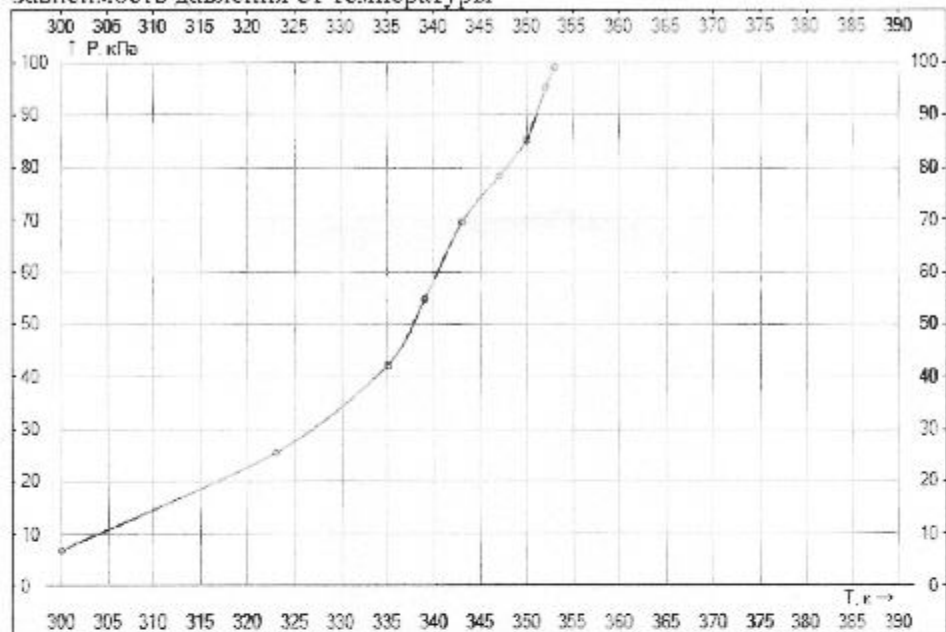


График 13.

Зависимость логарифма давления от обратной температуры

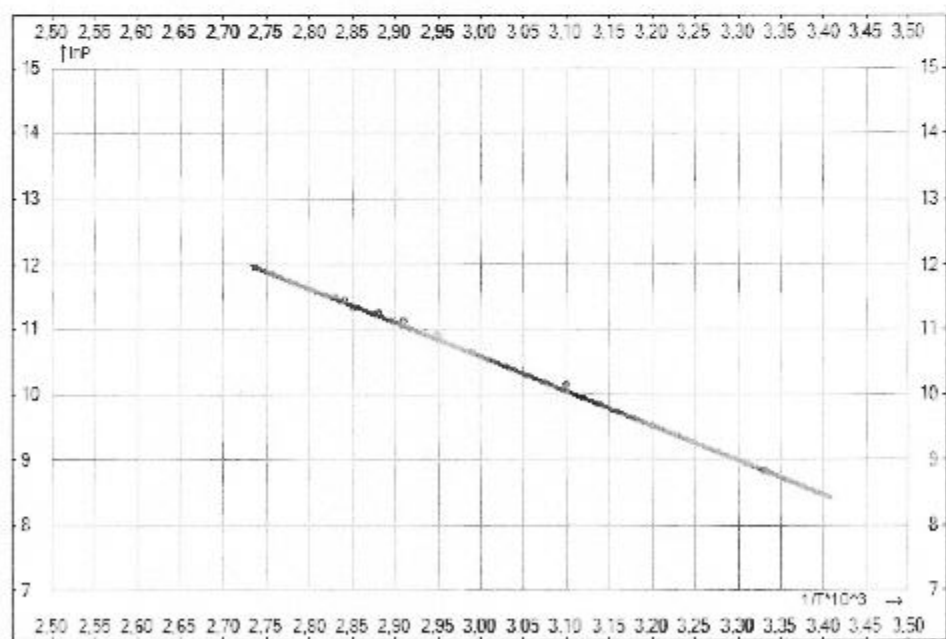


График 14.

7)Пропанол

$P_0=99000 \text{ Па}$

№	t, °C	T, k	$(1/T)*10^3$	$P_v, \text{ кгс/см}^2$	P, Па	lnP
1	32	305	3.28	-0.92	8840	9.1
2	42	315	3.17	-0.76	24520	10.1
3	60	333	3.0	-0.62	38240	10.35
4	64	337	2.97	-0.52	48040	10.78
5	72	345	2.9	-0.37	62740	11.05
6	78	351	2.85	-0.20	79400	11.28
7	82	355	2.82	-0.1	89200	11.4
8	85	358	2.79	0	99000	11.5

Таблица 7.

$\text{Нисп(эксп)}=R \cdot \lg(a) \cdot 10^3 = 8.31 \cdot (-4.21) \cdot 10^3 = -34.99 \text{ кДж/моль.}$

$\text{Нисп(ист)} = \text{Побразования жидкости} - \text{Побразования пара} = 43.3 \text{ кДж/моль}$

Погрешность=19%

$$H = (R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(p_2/p_1)) / (T_2 - T_1)$$

$$1) H = (8.31 \cdot 305 \cdot 355 \cdot \ln(89200/8840)) / (355 - 305) = 41.6 \text{ кДж/моль}$$

$$2) H = (8.31 \cdot 315 \cdot 345 \cdot \ln(62740/24520)) / (345 - 315) = 28.3 \text{ кДж/моль}$$

Зависимость давления от температуры

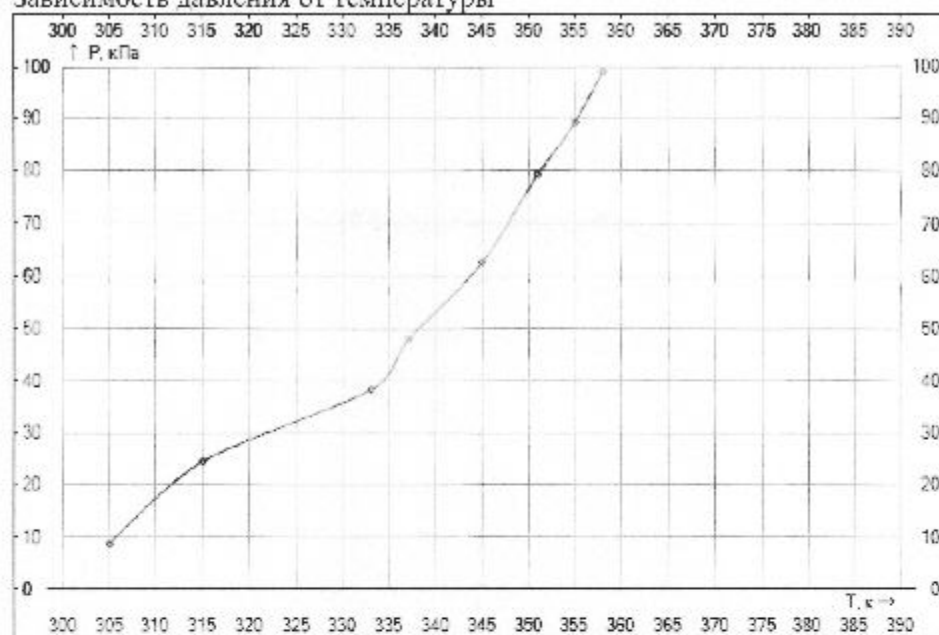


График 15.

Зависимость логарифма давления от обратной температуры

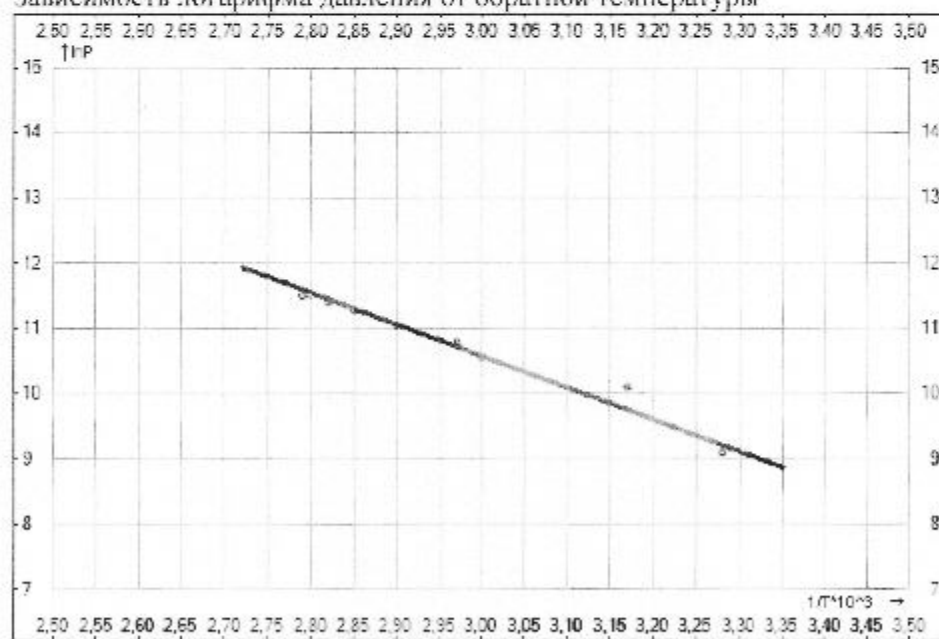


График 16.

Обобщённая таблица результатов

Вещество	Нисп	const	Погрешность	Uсв
Вода	45.29	11.53	2%	3015.2
Толуол	43.71	11.53	4.3%	2901.9
Уксусная к-та	36.56	11.45	22.2%	3147,0
Гептан	36.9	11.43	0.8%	2980.2
Бутанол	50.28	11.53	3%	3096.1
Этанол	43.13	11.52	2%	2824.3
Пропанол	35	11.51	19%	2873.1

Таблица 8.

Наибольшая теплота испарения у бутанола, а наименьшая у пропанола. Константа во всех случаях близка к значению 11.52. Наибольшая погрешность была в случае с уксусной кислотой (22.2%), наименьшая же при вычислении теплоты испарения гептана (0.8%). Рассмотрена энергия связей в ряду спиртов: этанола, бутанола и пропанола. Вычисления энергии связей показали, что у этанола она наименьшая, у бутанола - наибольшая. Из этого делаем вывод, что молярная масса пропорциональна величине энергии связей.

Заключение

1) В результате литературного обзора были изучены кипение жидкостей, испарение, зависимость температуры кипения от давления, которое выражается уравнением Клапейрона-Клаузиуса, методы решения этого уравнения (графический и аналитический), теплота испарения, энергия связей и другие вопросы.

2) Экспериментально определена зависимость температуры кипения от давления для следующих жидкостей:

- Вода
- Толуол
- Уксусная кислота
- Гептан
- Бутанол
- Этанол
- Пропанол.

Построены графики зависимости давления от температуры, а так же графики зависимости логарифма давления от обратной температуры.

Решением уравнения Клапейрона-Клаузиуса графическим и аналитическим методом определены теплоты испарения этих жидкостей.

3) Эксперимент показал, что наибольшая теплота испарения у бутанола, а наименьшая у пропанола. Константа во всех случаях близка к значению 11.52. Наибольшая погрешность была в случае с уксусной кислотой (22.2%), наименьшая же при вычислении теплоты испарения гептана (0.8%). Рассмотрена энергия связей в ряду спиртов: этанола, бутанола и пропанола. Вычисления энергии связей показали, что у этанола она наименьшая, у бутанола - наибольшая. Из этого делаем вывод, что молярная масса прямо пропорциональна величине энергии связей.

Список литературы

- 1) Химическая термодинамика. Составитель: В.И. Скудаев
Фазовое равновесие. Метод. указания к лабораторным работам/Составитель
В.И.Скудаев.
ПГТУ. Пермь, 1999.-39с.
- 2) Молекулярная физика. И.К.Кикоин, А.К.Кикоин. Государственное
издательство физико-математической литературы. Москва, 1963.– 360с.
- 3) Краткий курс физической химии. В.А. Кириев. Издание пятое,
стереотипное. Москва, издательство «Химия», 1978.-624с.
- 4) Практические работы по физической химии. Учебное пособие. Под
редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономарёвой. Издание пятое,
переработанное.
Издательство «Профессия». Санкт-Петербург, 2002.-384с.
- 5) Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией
К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Издание седьмое, исправленное.
Издательство «Химия», Ленинградское отделение. 1974.-200с.