

**Katedra Silników Spalinowych  
i Pojazdów ATH  
ZAKŁAD TERMODYNAMIKI**

## **Badanie zależności temperatury wrzenia ciecży od ciśnienia**

---

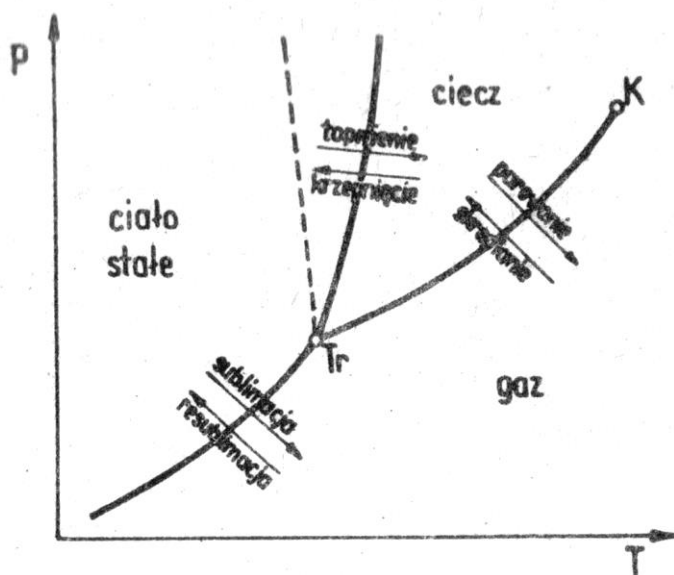
## Wstęp teoretyczny

Gaz rzeczywisty jest jednym z trzech stanów skupienia substancji rzeczywistej. Możliwość zmiany stanu skupienia jest jedną z istotnych cech substancji rzeczywistej.

### Stany skupienia substancji czystej

Stany skupienia: stały, ciekły i gazowy nazywa się krótko fazami, a zmiany stanu skupienia-przemianami fazowymi. W naszych rozważaniach będziemy się zajmować fazami i przemianami faz substancji czystej będącej jednym pierwiastkiem lub związkiem chemicznym. Występowanie substancji pod postacią którejś z trzech faz zależy od jej stanu termicznego, tzn. od ciśnienia i temperatury. Na wykresie  $p$ - $T$  (rys. 1.) każdemu stanowi substancji odpowiada punkt. Zbiór punktów odpowiadających stanom, w którym substancja występuje w fazie gazowej jest obszarem gazu. Linie, wzdłuż których stykają się obszary poszczególnych faz odpowiadają stanom, w których współistnieją w równowadze dwie fazy. Stany te są jednocześnie stanami równowagowego przechodzenia jednej fazy w drugą.

Stan układu jednofazowego (np. gazu) można zmieniać obierając dowolnie dwa parametry termiczne np.  $p$  i  $T$  spośród stanów leżących w obszarze danej fazy. Mówimy, że układ taki posiada dwa termodynamiczne stopnie swobody. Jeżeli układ jest dwufazowy, to mamy tylko jeden stopień swobody- pomiędzy ciśnieniem i temperaturą układu istnieje jednoznaczny związek, którego graficzną interpretacją jest krzywa równowagi faz. Równoczesne występowanie wszystkich trzech faz może zachodzić tylko w jednym stanie (zero stopni swobody) zwanym punktem potrójnym (na rys. 1.) oznaczony symbolem  $T_r$ .



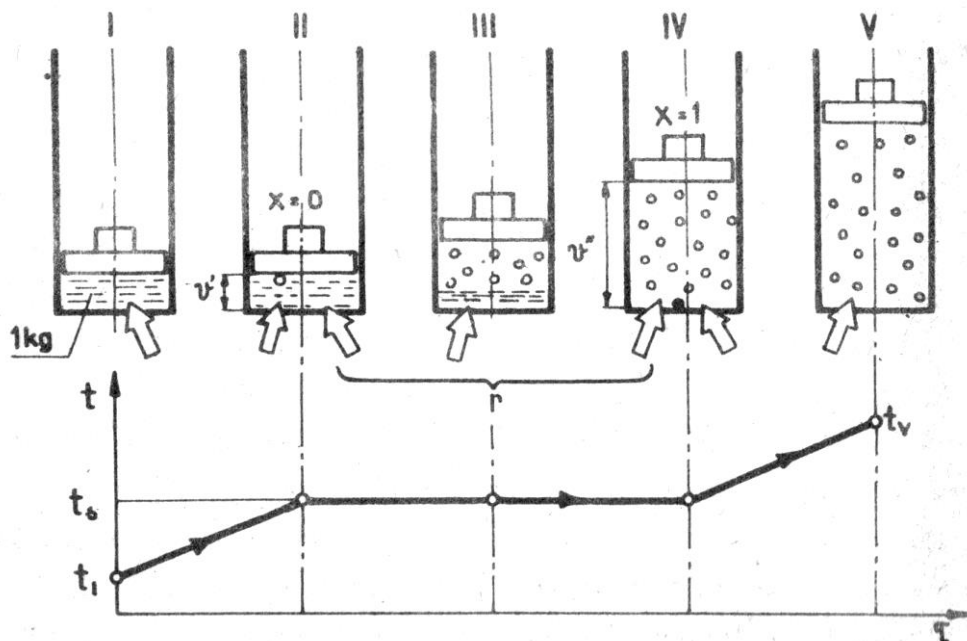
Rys. 1. Wykres  $p$ - $T$  dla substancji rzeczywistej.

Na wykresie  $p$ - $T$  pokazano dwie wersje krzywej topnienia: linia ciągła oddaje charakter tej krzywej dla większości substancji (kurczących się przy krzepnięciu), linia przerywana oddaje charakter krzywej dla  $H_2O$  (rozszerzając się przy krzepnięciu).

Najczęściej pojawia się w zagadnieniach techniki cieplnej przemiana parowania, natomiast przemiana skraplania jest dokładnym odwróceniem przemiany parowania. Z różnych możliwych sposobów realizacji przemiany parowania praktycznie największe znaczenie ma parowanie izobaryczne.

### Izobaryczne wytwarzanie pary

Zrealizujemy proces izobarycznego parowania w układzie zamkniętym. Na rys. 2 pokazano kolejne etapy tej przemiany, a pod rysunkiem przebieg temperatury czynnika podczas przemiany. Opisywana przemiana izobarycznego wytwarzania pary jest również przedstawiona we współrzędnych  $p$ - $T$  i  $p$ - $v$  na rys.3.

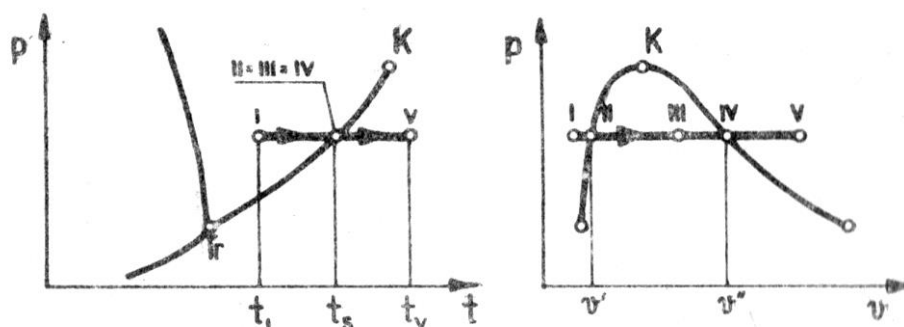


Rys. 2. Izobaryczne wytwarzanie pary.

Temperatura, przy której pod danym ciśnieniem przebiega parowanie, czyli temperatura parowania, jest jednocześnie temperaturą skraplania przy realizacji zjawiska odwrotnego. Jest to również temperatura równowagi faz ciekłej i gazowej znajdujących się pod danym ciśnieniem  $p$ . Dla uniknięcia nieporozumień stosujemy dla tej temperatury neutralną nazwę - **temperatura nasycenia**. Jej zależność ilustruje na wykresie  $p$ - $T$  krzywa zawarta pomiędzy punktem potrójnym  $T_r$  i punktem krytycznym  $K$  (rys.1. i 3). Krzywą tą można aproksymować równaniem empirycznym:

$$\lg p = A - \frac{B}{T} - C \lg T,$$

w którym stałe A, B i C zależą od rodzaju czynnika.



Rys. 3. Przebieg izobarycznego parowania na wykresach  $p$ - $T$  i  $p$ - $v$ .

Ciecz, która ma być odparowana może przy rozpoczęciu zjawiska (punkt I) mieć temperaturę mniejszą od temperatury nasycenia,  $t_I < t_s$ . Należy ją więc najpierw podgrzać do temperatury nasycenia (przemiana I-II). Parowanie rozpoczyna się z chwilą rozpoczęcia podgrzewania cieczy posiadającej już temperaturę nasycenia ( $t_{II} = t_s$ ) nazywamy **parą nasyconą suchą**. W pośrednim stadium parowania (punkt III) układ jest mieszaniną cieczy o temperaturze nasycenia i pary nasyconej suchej, o wspólnej temperaturze i ciśnieniu. Mieszaninę taką nazywamy **parą nasyconą moką** lub krótko **parą moką**. Dalsze podgrzewanie pary nasyconej suchej powoduje wzrost temperatury. Parę o temperaturze wyższej od temperatury nasycenia odpowiadającej jej ciśnieniu ( $t_V > t_s$ ) nazywamy w technice **parą przegrzaną (para nienasycona)**.

Zmieniając ciśnienie parowania, zmieniamy także temperaturę parowania. Zmieniają się również objętości właściwe cieczy oraz pary nasyconej suchej, a także ilość ciepła dostarczonego w procesie parowania. Przy wzroście ciśnienia (i temperatury) parowania ciecz wrząca jest bardziej rozrzedzona (większa objętość właściwa) natomiast para nasycona sucha bardziej zagęszczona, odparowanie wymaga dostarczenia mniejszej ilości ciepła. W punkcie krytycznym K określonym temperaturą krytyczną  $T_k$  i ciśnieniem krytycznym  $p_k$  znika różnica między cieczą i parą nasyconą suchą. Punkt krytyczny jest więc górnym kresem parametrów, przy których zachodzi parowanie (dolnym jest punkt potrójny).

Ilość ciepła, jaką musimy dostarczyć w celu izobarycznego odparowania jednostki masy cieczy o temperaturze nasycenia (tzw. w celu zamienienia jej w parę nasyconą suchą) nazywamy **utajonym ciepłem parowania** i oznaczamy symbolem  $r$ . Utajone ciepło parowania, jak każde ciepło przemiany izobarycznej, jest równe przyrostowi entalpii właściwej.

$$r = h_{IV} - h_{III}$$

Utajone ciepło parowania zależy od ciśnienia (lub temperatury) nasycenia. Największą wartość osiąga ono w punkcie potrójnym  $r_{max} = r_{Tr}$ , najmniejszą w punkcie krytycznym ( $r_k = 0$ ). Dla  $H_2O$   $r_{Tr} = 2501$  kJ/kg.

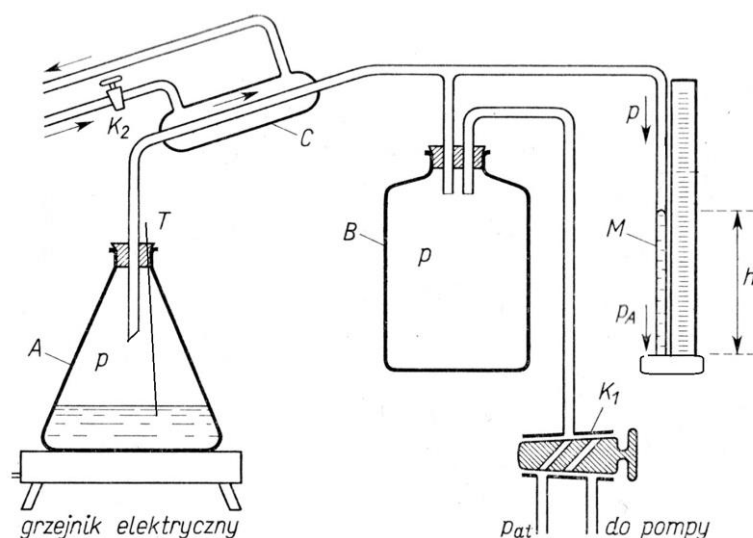
Wrzenie odróżnia się od zwykłego parowania tym, że ma miejsce nie tylko na powierzchni cieczy, ale i w jej wnętrzu. Jest to proces burzliwego parowania w całej objętości cieczy, w której powstają wówczas pęcherzyki, wypływające ku górze i przerywające jej powierzchnię. Okazuje się, że w tym zjawisku tym zasadniczą rolę odgrywają pęcherzyki powietrza znajdujące się w cieczy i na ściankach naczynia.

Ciecz zaczyna wrzeć, gdy ciśnienie jej pary nasyconej stanie się równe ciśnieniu zewnętrznemu. Stąd wniosek; zmieniając ciśnienie, pod jakim znajduje się ciecz, można zmieniać jej temperaturę wrzenia. Nagrzewając, na przykład wodę, w zamkniętym naczyniu, pod ciśnieniem jej własnym pary, można znacznie podwyższyć temperaturę wrzenia w stosunku do temperatury wrzenia wody przy normalnym ciśnieniu ( $100^{\circ}\text{C}$ ). Odwrotnie, zmniejszając ciśnienie nad cieczą, można znacznie obniżyć jej temperaturę wrzenia. Przedmiotem doświadczenia jest zakres ciśnień mniejszych od ciśnienia zewnętrznego  $p_A$ .

### **Przebieg pomiaru.**

---

Posługujemy się zestawem aparatury przedstawionym na rys. 4. Kolba A, napełniona wodą do około jednej trzeciej swej wysokości, ma rurkę, która łączy ją z chłodnicą C oraz z dużą butlą B o objętości około 5 litrów. Termopara wprowadzona do wnętrza kolby podłączona jest do miernika który na wyświetlaczu pokazuje temperaturę T. Chłodnica jest nachylona do poziomu, aby para powstająca w czasie wrzenia mogła po skropleniu ścisnąć swobodnie z powrotem do kolby. Zmniejszanie ciśnienia w kolbie, jak również w połączonej z nią butli uzyskujemy za pomocą pompy (nie uwidocznionej na rys. 4). Najwygodniejsza jest pompa rotacyjna, gdyż pracuje bardziej niezawodnie. Dołączanie lub podłączanie pompy od aparatury dokonujemy za pomocą kranu trójdrożnego  $K_1$ , którego odpowiednie pozycje umożliwiają również wprowadzenie powietrza z zewnątrz do układu odpompowanego. Butla B, zwana „zbiornikiem próżni”, dzięki swej dużej objętości pozwala na łagodzenie skokowych zmian ciśnienia przy wprowadzaniu powietrza do odpompowanego układu oraz zmniejsza wrażliwość na niewielkie nieszczelności, jakie mogą wystąpić na złączach poszczególnych elementów. Manometr rtęciowy M służy do pomiaru ciśnienia  $p$  wewnątrz układu.



Rys. 4. Aparatura do badanie zależności temperatury wrzenia od ciśnienia.

Przystępując do pomiarów na wstępie uruchamiamy pompę o takiej pozycji kranu  $K_1$ , która daje połączenie pompy ze zbiornikiem B (rys. 4). Jeśli układ jest odpowiednio szczelny, obserwujemy dość szybką zmianę poziomu rtęci w manometrze M. Pracę pompy utrzymujemy do chwili, gdy poziom rtęci przestanie się zmieniać; będzie to dowód, że osiągnęliśmy szczytowy stan próżni w układzie. Ustawiamy wtedy kran  $K_1$  w pozycji odłączającej układ od pompy i od przestrzeni zewnętrznej (rys. 4), i dopiero wtedy zatrzymujemy pompę.

Aby znaleźć ciśnienie  $p$  panujące w zbiorniku, odczytujemy na podziałce milimetrowej wysokość słupa rtęci  $h$  w manometrze. Ponieważ wzrost słupa rtęci w manometrze powoduje obniżenie poziomu rtęci w zbiorniczku, konieczne jest zastosowanie poprawki uwzględniającej to zjawisko. Dlatego też odczyt  $h$  należy pomnożyć przez współczynnik korekcyjny  $k=1,0036$ . Jest oczywiste, że ciśnienie  $p$  panujące w całym układzie wyraża zależność:

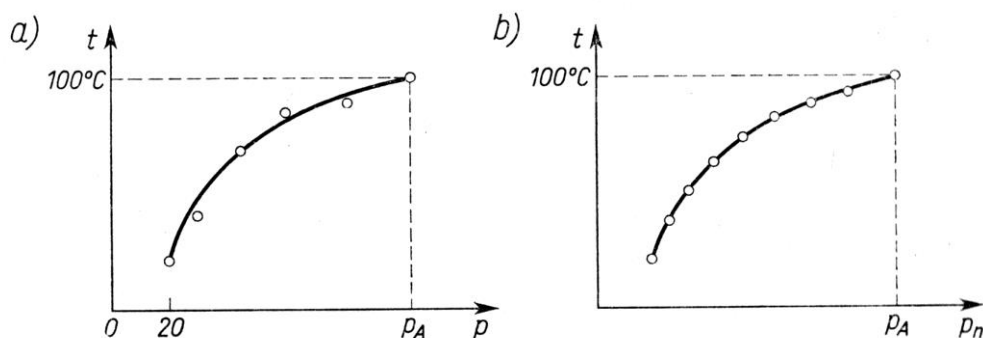
$$p = p_A - p_m,$$

gdzie

- $p_A$                       ciśnienie atmosferyczne odczytane na barometrze
- $p_m = (h * k) * 133,32 \text{ Pa}$       ciśnienie manometryczne w zbiorniku.

Jeśli aparatura jest szczelna, a pompa próżniowa pracuje sprawnie, to można uzyskać tak niskie ciśnienie (rzędu 10-15 mm Hg), że woda w kolbie zaczyna wrzeć już w temperaturze pokojowej. Odczytujemy tą temperaturę  $t$  na termometrze T. Będziemy mieli w ten sposób dane  $p$  i  $t$  dla pierwszego pomiaru. Dla przeprowadzenia dalszych pomiarów włączamy do sieci grzejnik elektryczny.

Wrzenie wody po odprowadzeniu powietrza natychmiast ustaje, ale po kilku minutach ogrzewania, gdy temperatura wody wzrośnie, a ciśnienie pary nasyconej uzyska wartość równą ciśnieniu panującemu w układzie, wrzenie rozpoczyna się na nowo; odczytujemy tą nową temperaturę wrzenia  $t$  oraz obliczamy aktualnie panujące ciśnienie  $p$ , na podstawie nowo odczytanych pozycji poziomów rtęci w manometrze. W czasie pomiaru temperatury wrzenia przerywamy ogrzewanie temperatury w kolbie A (odsuwając na bok grzejnik elektryczny lub palnik), gdyż w przeciwnym razie będziemy mieli ciągły wzrost ciśnienia pary nasyconej, a co za tym idzie ciągły wzrost temperatury wrzenia.



Rys. 5. Przedstawienie wyników pomiarów na wykresie  $p$ - $T$ .

W ten sposób postępując, uzyskujemy skokowe zmiany ciśnienia  $p$  i skokowe zmiany temperatury wrzenia  $t$ . W ostatnim pomiarze będziemy mieli zerową różnicę poziomów rtęci na manometrze M, co odpowiada ciśnieniu  $p=p_A$ , przy którym temperatura wrzenia wody  $t \approx 100^\circ\text{C}$ . Dla otrzymania wyraźnego obrazu zmian temperatury wrzenia w zależności od ciśnienia powinno się przeprowadzić 15-20 pomiarów. Wyniki pomiarów wpisujemy do tabelki obserwacji i na ich podstawie sporządzamy wykres odmierzając na osi odciętych ciśnienie  $p$ , a na osi rzędnych- temperatury wrzenia. Prawidłowy przebieg wykresu mamy przedstawiony na rysunku 5. Wykresu nie prowadzimy od punktu do punktu, lecz przebieg „wygładzamy”, co mamy prawo uczynić, gdyż punkty pomiarowe są obarczone błędami.