

**Определение  
термодинамических свойств  
методом давления пара**

**Спецкурс. Осень 2008 г.**

## Теоретические основы метода

$$\mu_i^l = \mu_i^g$$

$$\mu_i^{l.o} + RT \ln a_i = \mu_i^{g.o} + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1}$$

в симметричной системе сравнения :

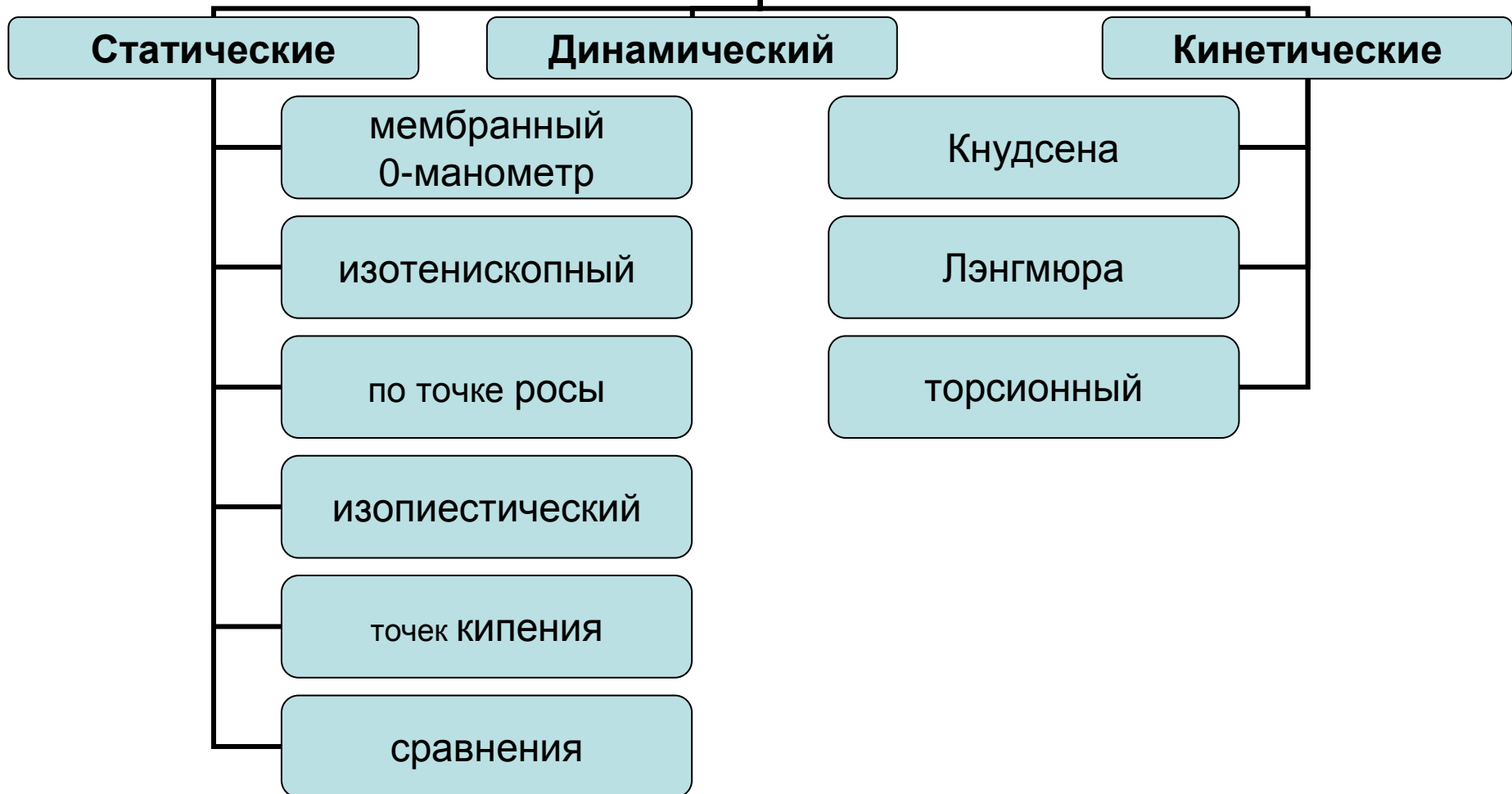
$$x_i \rightarrow 1, \gamma_i \rightarrow 1, a_i \rightarrow 1, p_i \rightarrow p_i^s$$

$$\mu_i^{l.o} = \mu_i^{g.o} + RT \ln \frac{p_i^s}{p^\circ = 1}$$

$$\mu_i^{g.o} + RT \ln \frac{p_i^s}{p^\circ = 1} + RT \ln a_i = \mu_i^{g.o} + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1}$$

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^s}$$

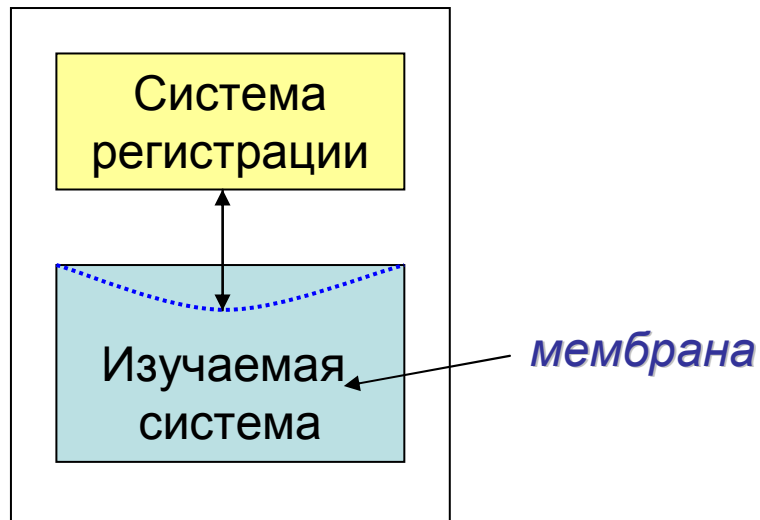
## МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА



# Статические методы

(система находится в замкнутом термостатируемом объеме)

## Метод с мембранным нуль-манометром



Некоторые типы манометров:

- ртутные,
- радиационные ( $E \sim p$ ),
- ионизационные ( $p \sim i_{ion}$ ),
- пьезо

$p^s > 130 \text{ Па}$

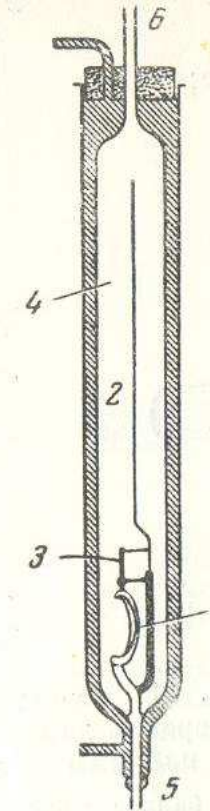


Рис. 12. Схема манометра Бурдона с деформирующейся стенкой:

1—баллон с деформирующейся стенкой; 2 — указатель; 3 — система крепления указателя; 4 — стеклянный баллон, окруженный водяной рубашкой; 5 — к прибору с исследуемым веществом; 6 — к вакуумной системе

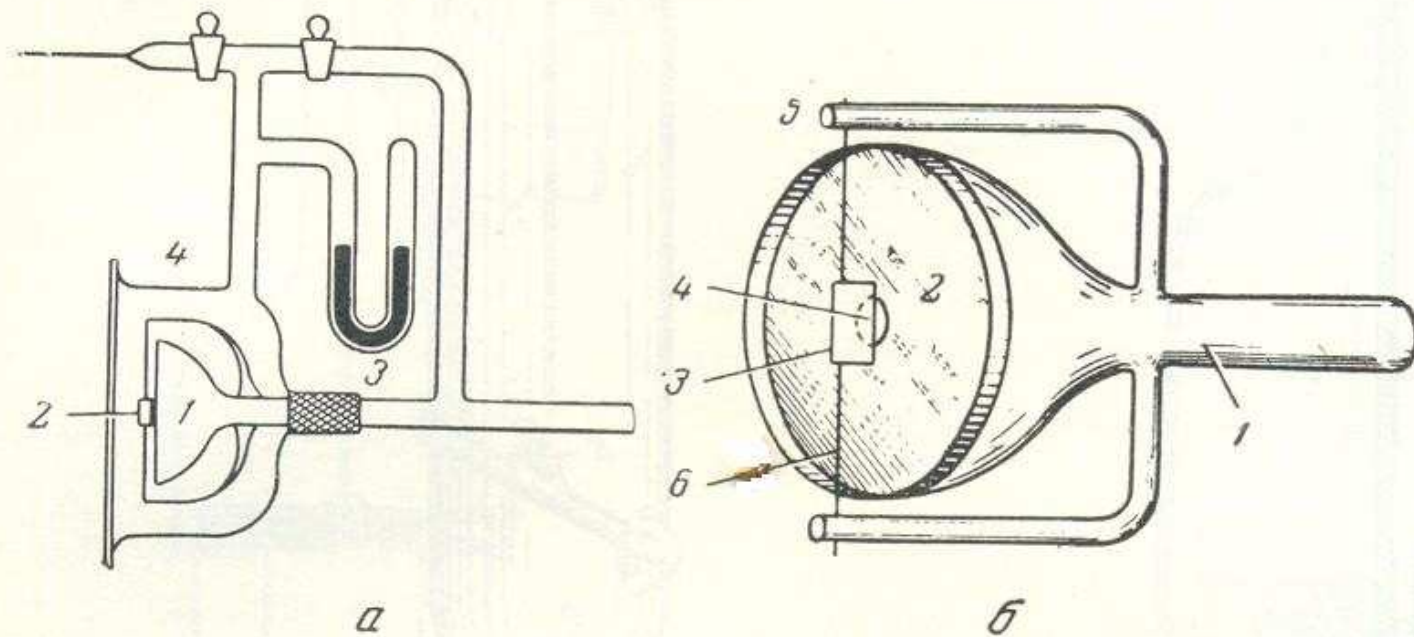


Рис. 10. Мембранный стеклянный манометр.

а. Схема манометра в собранном виде: 1 — манометр; 2 — зеркальце; 3 — компенсационный манометр; 4 — внешний сосуд, соединенный с источником инертного газа и атмосферой.  
 б. Мембрана с подвижным зеркальцем: 1 — трубка с расширением; 2 — мембрана; 3 — зеркальце; 4 — штифт; 5 — крепление зеркальца; 6 — вольфрамовая нить

## Изотенископный метод

$p^s > 100 \text{ Па}$

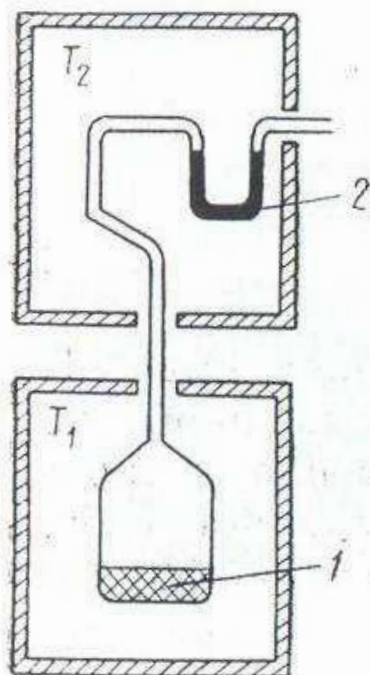


Рис. Схема изотенископа: 1 — исследуемое вещество; 2 — жидкостный нуль-манометр

*Манометрическая жидкость:  
масло, Hg, расплавленные соли и металлы*

*Недостатки:*

- *контакт паров с манометрической жидкостью*
- *наличие 2-х температурных зон*

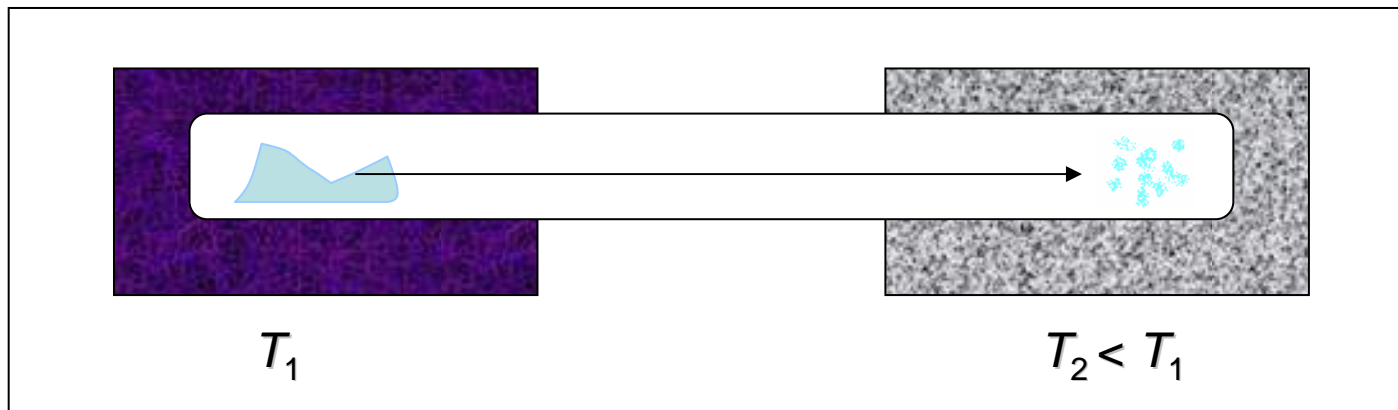
*Пример:*

*Измерение давления пара над амальгамой  
с манометрической жидкостью  
 $\text{NaNO}_3 - \text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$  ( $T_m = 393 \text{ K}$ )*

## Метод точки росы

$$1.3 < p^s < 1300 \text{ Па}$$

$$p_1/p_2 = 1000$$

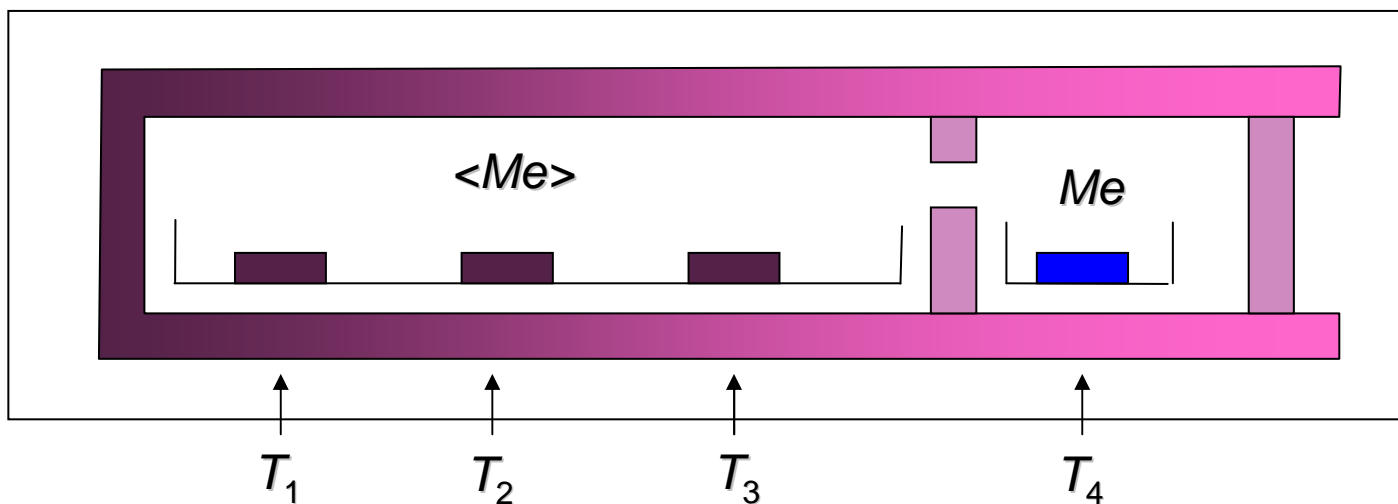


Появление конденсата в зоне  $T_2$  соответствует условию

$$p_{\text{Me}}(T_1) = p_{\text{Me}}^s(T_2) = A - B/(T = T_2)$$

## Изопиестический метод

$$x_1 > x_2 > x_3 \Rightarrow T_1 < T_2 < T_3$$



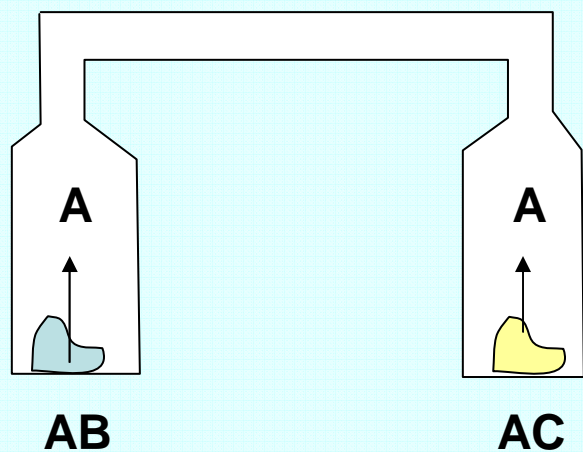
$$p_{\text{Me}}(x_1, T_1) =$$

$$p_{\text{Me}}(x_2, T_2) =$$

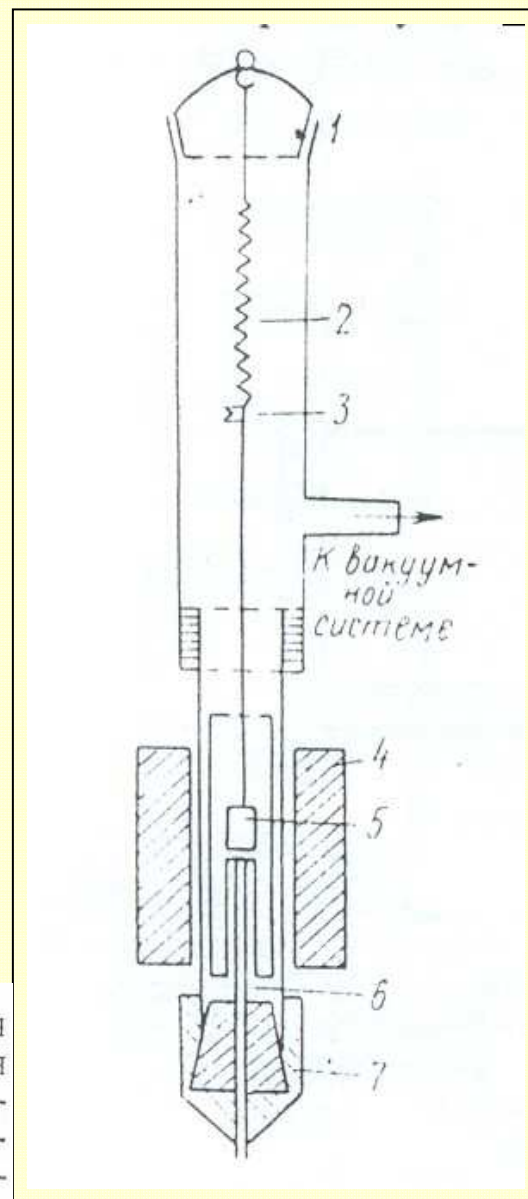
$$p_{\text{Me}}(x_3, T_3) =$$

$$p_{\text{Me}}^s(T_4)$$

## Метод сравнения



## Метод точек кипения



В точке кипения  
резко возрастает  
скорость парообразования  
!!!

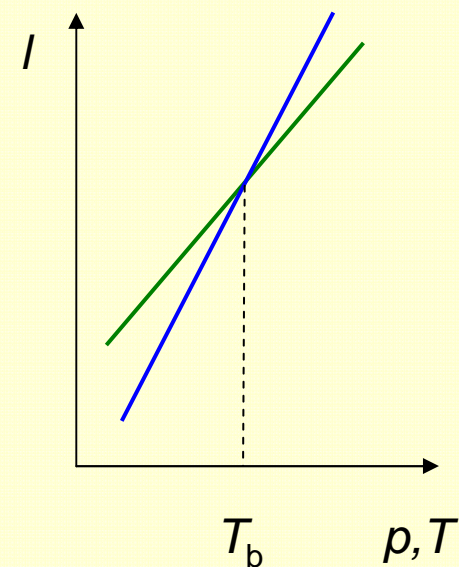
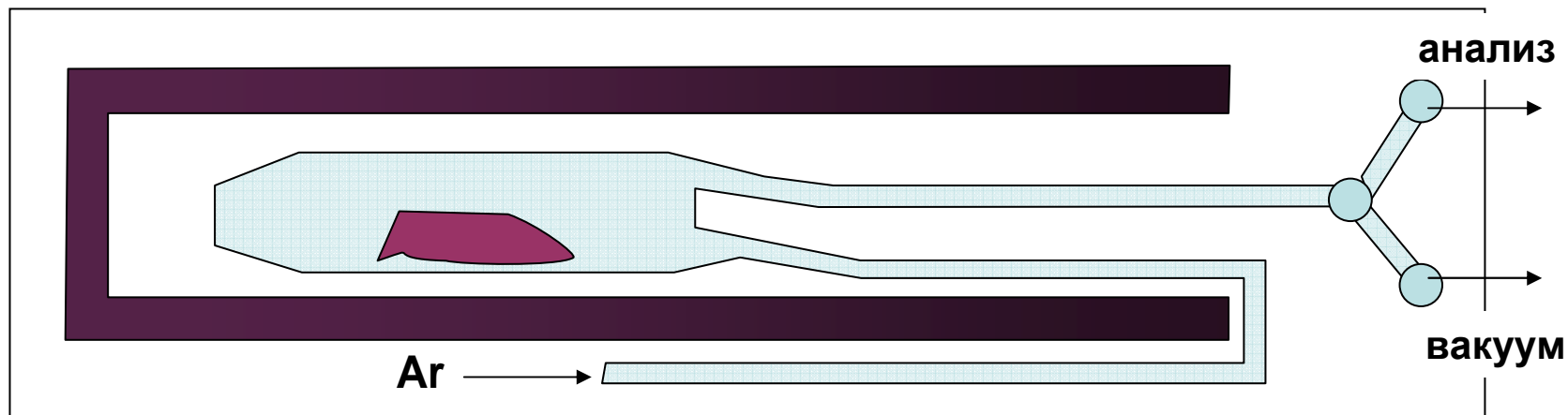


Рис. . Схема прибора для определения давления пара по точкам кипения: 1 — шлиф; 2 — кварцевая спираль; 3 — индикатор изменения длины пружины; 4 — нагревательная печь; 5 — сосуд с металлом или сплавом; 6 — термопара в чехле; 7 — пробка



# Динамический метод (метод переноса)

$$133 < p^s < 1300 \text{ Па}$$



$$p = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P$$

$$n_1 = \frac{\Delta m}{M}, \quad n_2 = \frac{(P - p)V}{RT}$$

Если  $P \gg p$ , то  $p = \frac{\Delta m}{MV} RT$

$p$  – давление насыщенного пара  
 $P$  – общее давление в системе  
 $n_1$  – число молей испарившегося в-ва  
 $n_2$  – число молей газа-носителя  
 $\Delta m$  – кол-во испарившегося в-ва  
 $M$  – молекулярная масса  
 $V$  – объем газа-носителя

**!!! Перенос пара осуществляется за счет собственно переноса и диффузии!!!**

Диффузия уменьшается при

- уменьшении давления
- увеличении скорости потока

Насыщение?

## Кинетические методы.

### *Метод испарения с открытой поверхностью (Лэнгмюра)*

При малых давлениях скорость испарения не зависит от наличия (или отсутствия) обратного потока молекул, скорости испарения и конденсации равны. Тогда масса молекул пара, ударяющихся о единицу поверхности:

$$G = \frac{1}{4} \rho \bar{v} = \frac{pVM}{RT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

$$p = G \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad G = \frac{\Delta m}{S\tau\alpha}$$

#### Достоинства и недостатки:

- **высокая чувствительность**
- отсутствие априорной информации о значении  $\alpha$
- отличие температуры на поверхности и в объеме образца для веществ с низкой теплопроводностью
- необходимо знать состав пара ( $M$ )

## Кинетические методы. Эффузионный метод Кнудсена

$$1.3 < p^s < 13.30 \text{ Па}$$

$$p = G \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad G = \frac{\Delta m}{S\tau\alpha}$$

Определяемая величина –  $p(M)^{1/2}$

$G$  – скорость испарения  
 $\alpha$  – коэффициент испарения  
 $\Delta m$  – потеря веса  
 $S$  – площадь испарения  
 $M$  – молекулярная масса  
в-ва в паре

### Основные допущения при выводе формулы:

- отсутствуют столкновения молекул внутри ячейки и в области эффузионного отверстия
- длина свободного пробега частиц много больше размеров сосуда (и эффузионного отверстия)
- молекулы проходят через эффузионное отверстие, не изменяя направление движения

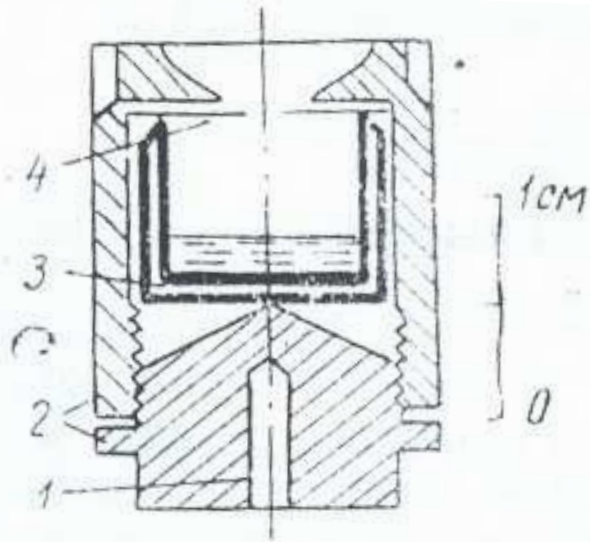


Рис. 12. Эффузионная камера: 1 — ввод термопары; 2 — корпус камеры; 3 — стаканчик с металлом или сплавом; 4 — диафрагма с эффузионным отверстием

### Требования к геометрии ячейки и к системе:

- длина свободного пробега частиц должна как минимум на порядок превосходить диаметр эффузионного отверстия,  $p \gg p_{остат}$

$$\min p_{ост} = 10^{-4} \text{ мм рт.ст.}$$

канал эффузионного отверстия должен иметь минимальную длину ( $l$ )

$$p = \frac{G}{K} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

$$\frac{l}{r} < 0.01, \quad \alpha = 1$$

$$0 < \frac{l}{r} < 1.5, \quad K = \frac{1}{1 + 0.5l/r}$$

$$\frac{l}{r} > 1.5, \quad K = \frac{1 + 0.4l/r}{1 + 0.95l/r + 0.15(l/r)^2}$$

- соотношение площадей испарения и эффузионного отверстия должно быть порядка  $10 \div 100$

$$p_{равн} = \frac{p_{изм}}{\sigma}, \quad \sigma = \frac{1}{1 + \frac{sK}{S\alpha}}$$

**Чем меньше  $\alpha$ , тем меньше должно быть  $s/S$**

$s$  - площадь эффузионного отверстия

$K$  – коэффициент Клаузинга

$l, r$  – длина и радиус эфф.отверстия,

## Торсионный и торсионно-эффузионный метод

Метод основан на измерении силы отдачи, возникающей при истечении пара из эффузионного отверстия. Сила отдачи пропорциональна скорости испарения, массе пара и разности давлений по обе стороны отверстия.



Поворачивающая сила: 
$$F = \frac{(r_1 s_1 + r_2 s_2) p}{2} = D \varphi$$

Измеряемые величины

$$p = C \varphi$$

Калибровочное значение

$s_i$  — площадь эффузионного отверстия  
 $r_i$  — расстояния от точки подвеса до центров отверстий  
 $D$  — упругая постоянная нити  
 $\varphi$  — угол поворота