

Методы экспериментального
исследования равновесия
конденсированная фаза – пар

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 :

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

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

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

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

Измерение

Давления

Типы манометров:

- Ртутные (жидкостные)
- Мембранные, спиральные
- Ионизационные
- Радиационные

Температуры

- Ртутные термометры
- Термометры сопротивления
- Термопары

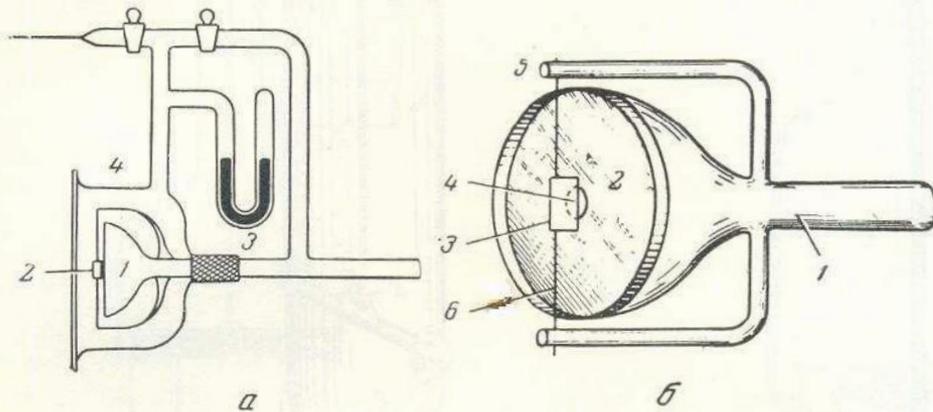


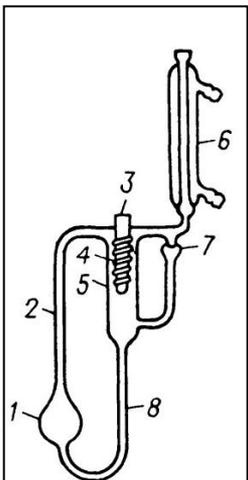
Рис. 10. Мембранный стеклянный манометр.

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

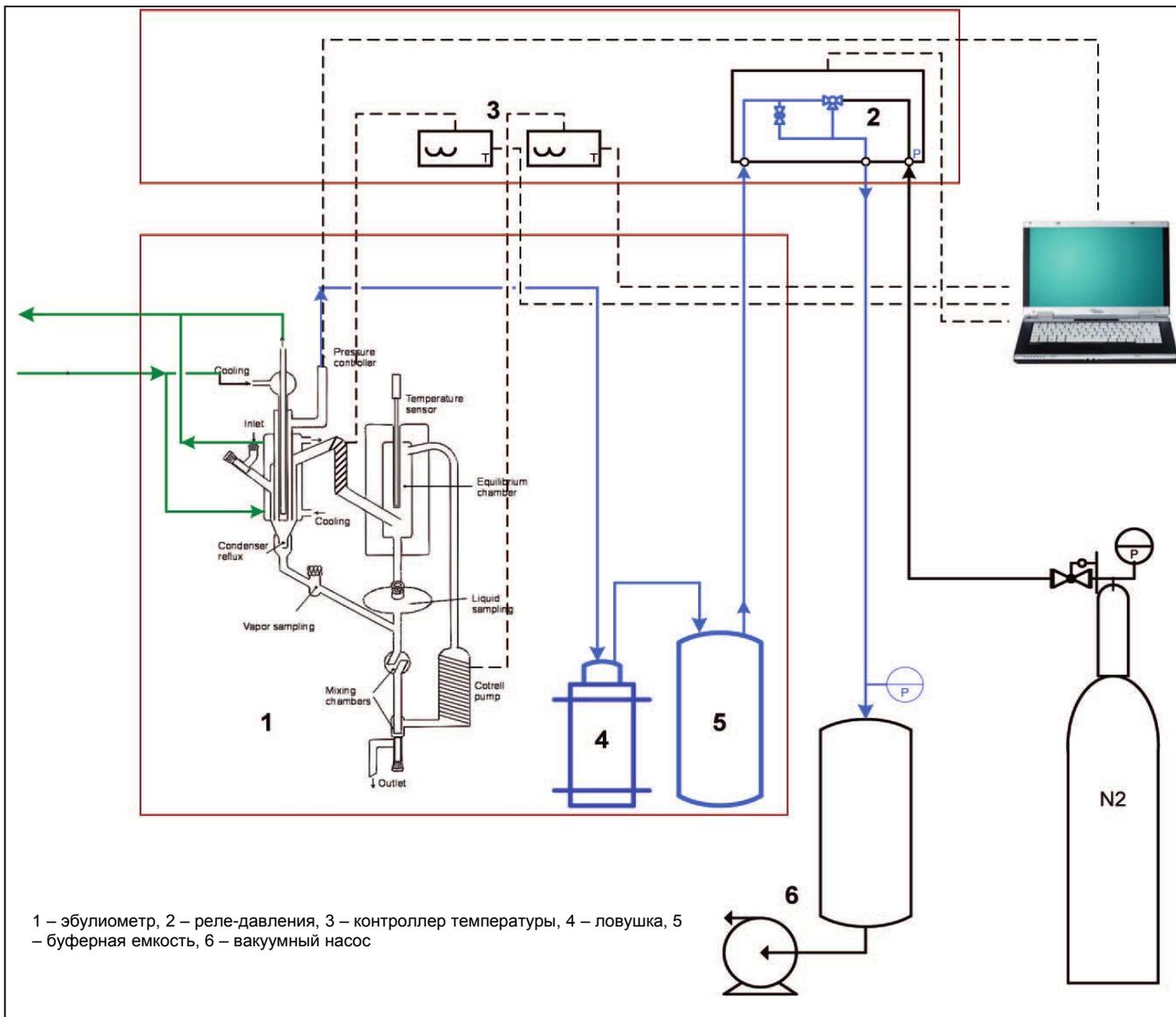


Спиральный манометр

Эбулиометр Свентославского

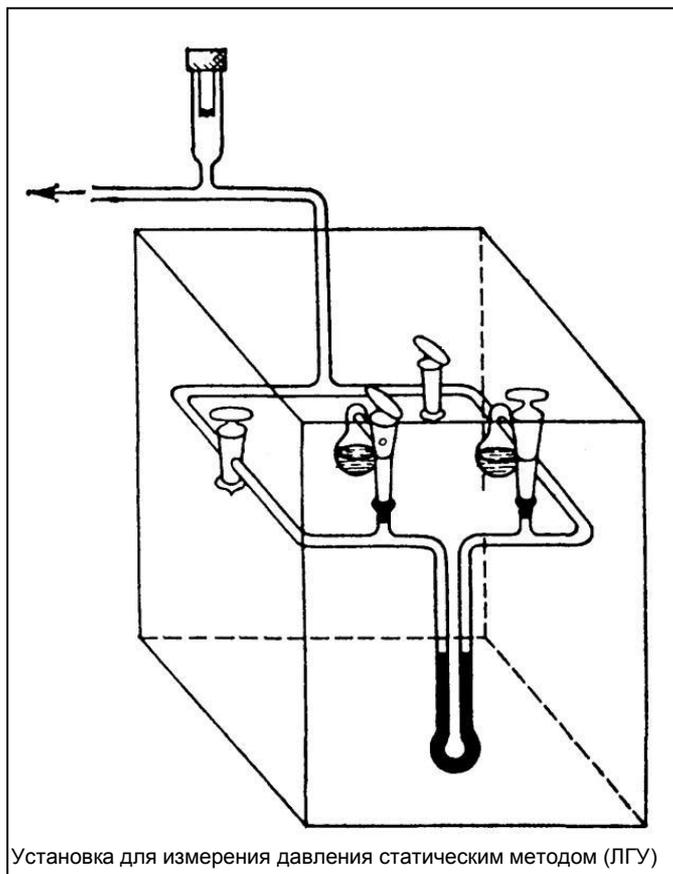


1 – куб, 2 – насос Котреля, 3 – Карман для термометра, 4 – стеклянная спираль, 5 – сепарационное пространство, 6 – холодильник, 7 – счетчик капель.



1 – эбулиометр, 2 – реле-давления, 3 – контроллер температуры, 4 – ловушка, 5 – буферная емкость, 6 – вакуумный насос

Статический метод



Недостатки:

- Контакт паров с манометрической жидкостью
- Сложность определения состава пара

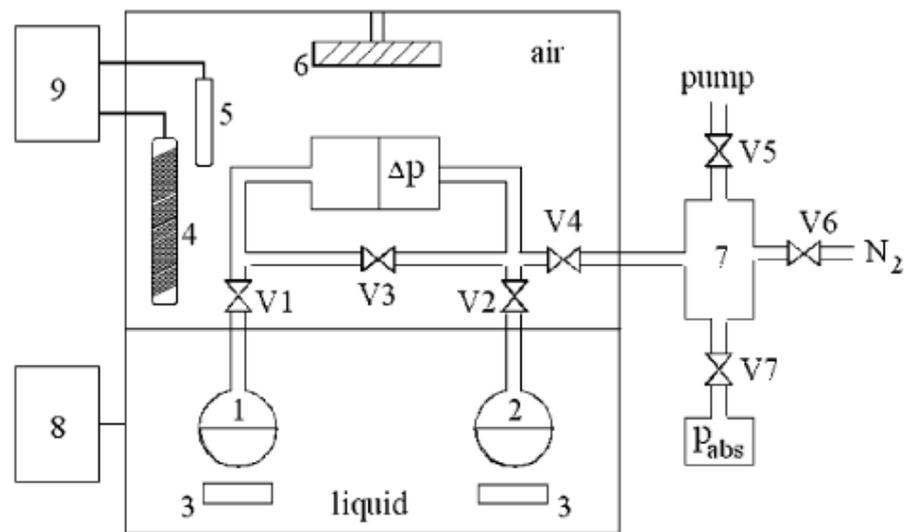
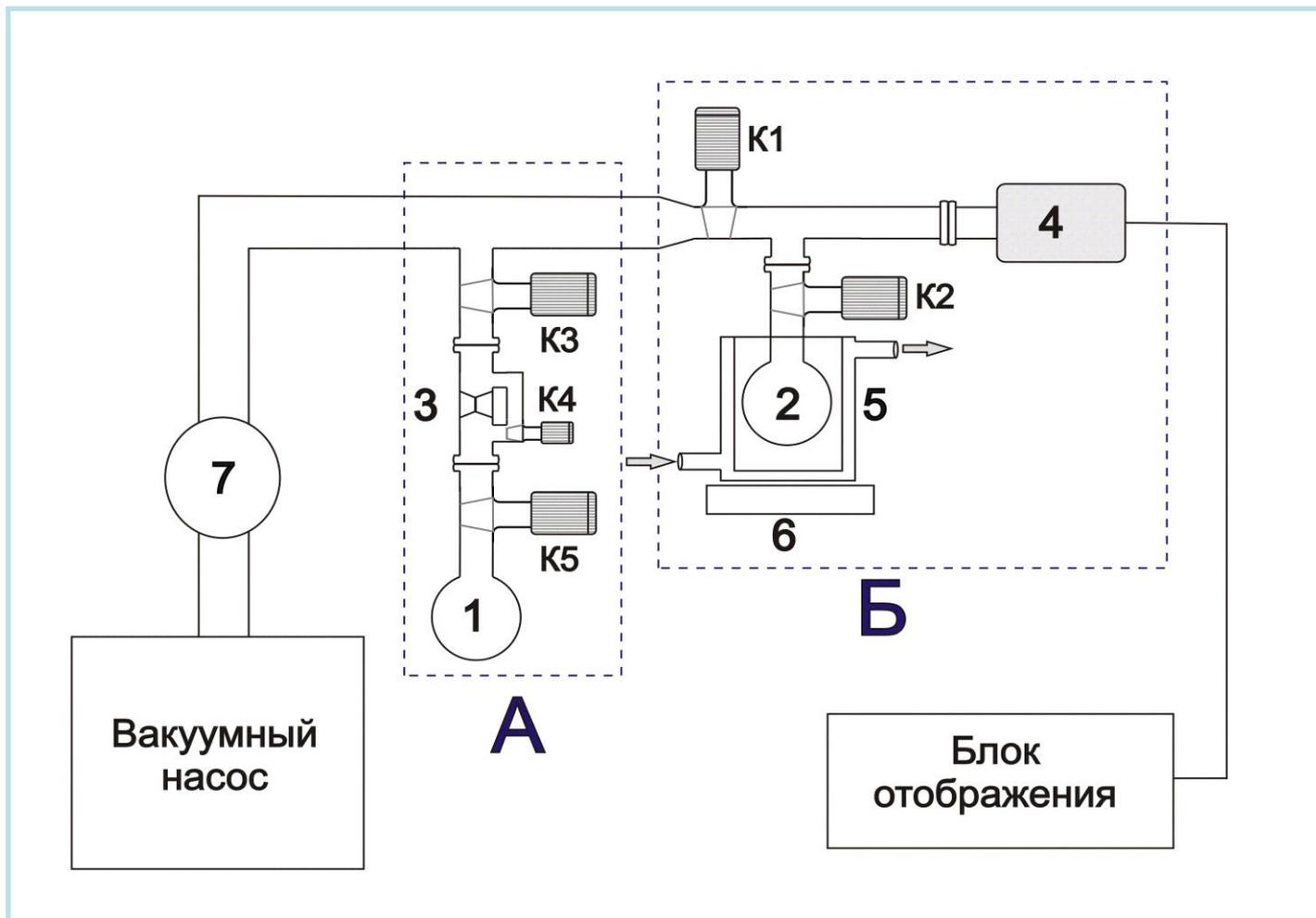


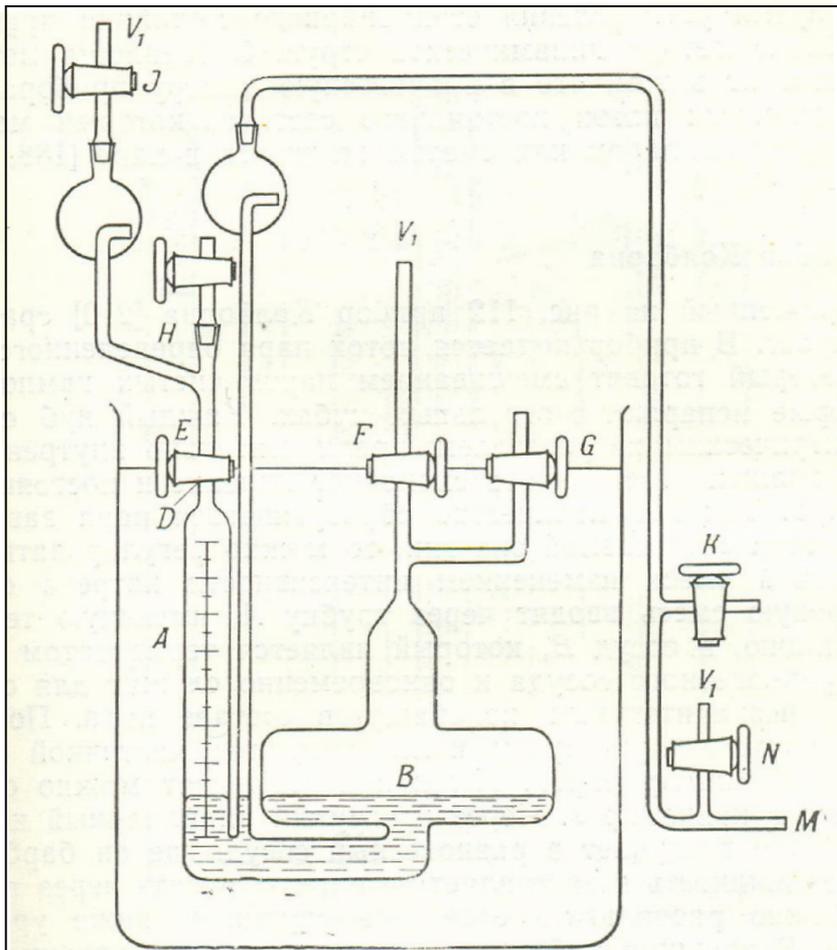
Figure 1. Scheme of the vapor pressure apparatus. 1 and 2, glass flasks with solution or pure solvent; 3, magnetic stirrer; 4, heater; 5, temperature sensor; 6, circulating ventilator; 7, buffer vessel; 8 and 9, control units; V1 to V7, valves.

Статический метод



А – блок дегазации, Б – блок измерения; 1 – ячейка с исследуемым раствором в положении дегазации, 2 – ячейка с исследуемым раствором в положении измерения, 3 – капилляр, 4 – датчик давления, 5 – термостатируемая емкость, 6 – магнитная мешалка, 7 – азотная ловушка; К1 – К5 – вакуумные краны.

Метод точек росы и кипения

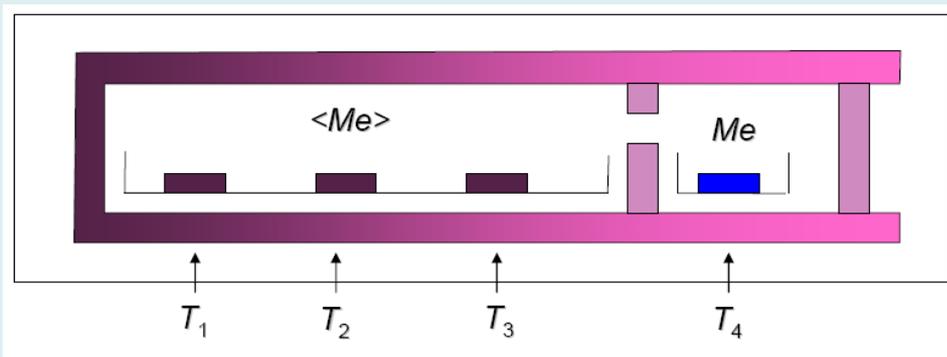


Р и с. 111. Прибор для определения точек росы и кипения.

A — градуированный цилиндр; *B* — ртутный резервуар; *D* — суженная часть градуированного цилиндра; *H* — горловина для ввода исследуемого раствора; *J*, *F*, *N* — краны, соединяющие прибор с вакуумной установкой; *G*, *K* — краны, соединяющие прибор с атмосферой; *E* — кран для ввода образца исследуемого раствора; *M* — присоединение к маностату.

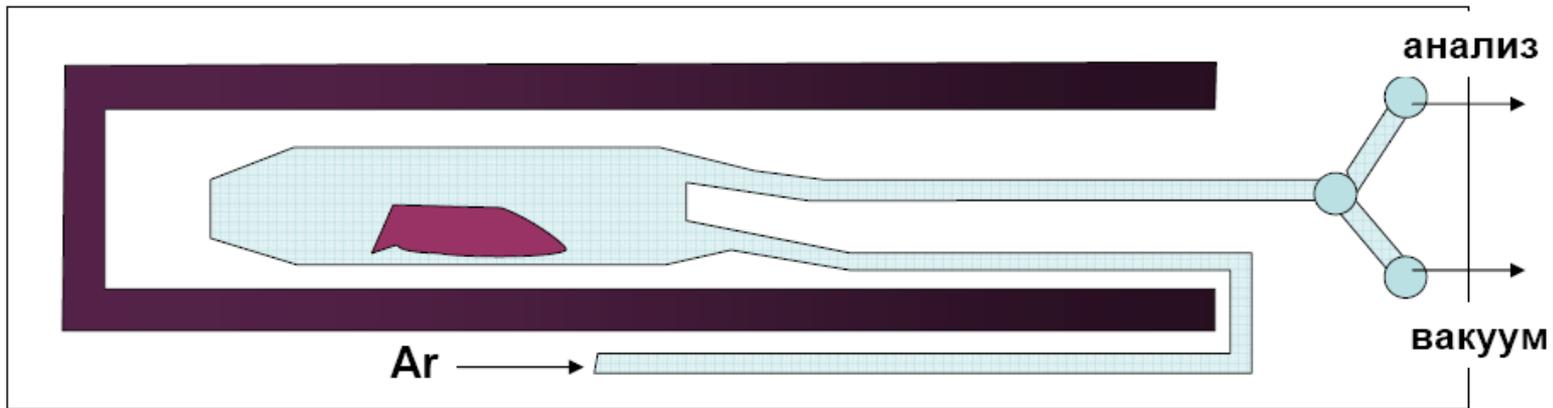


Изопиестический метод



$$\begin{aligned}
 p_{Me}(x_1, T_1) &= \\
 p_{Me}(x_2, T_2) &= \\
 p_{Me}(x_3, T_3) &= \\
 p^s_{Me}(T_4) &=
 \end{aligned}$$

Метод переноса пара потоком инертного газа



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

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

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

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

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:

$$G = \frac{1}{4} \rho \bar{c} = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}},$$

$$p = G \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad G = \frac{\Delta m}{S \tau \alpha}, \quad \alpha - \text{коэффициент испарения (аккомодации)}$$

Достоинства и недостатки:

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

Эффузионный метод Кнудсена

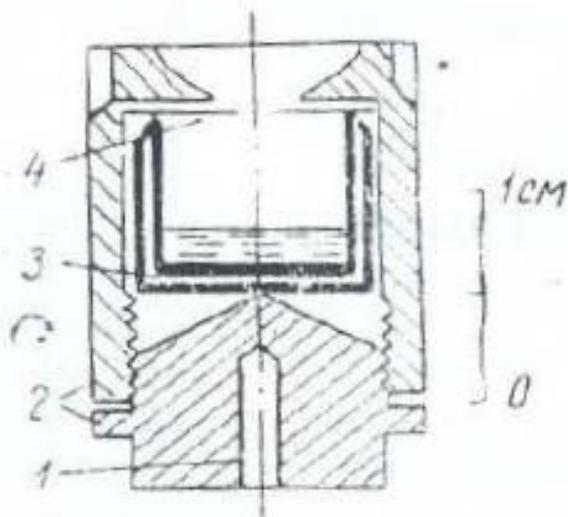


Рис. 12. Эффузионная камера: 1 — ввод термопары; 2 — корпус камеры; 3 — стаканчик с металлом или сплавом; 4 — диафрагма с эффузионным отверстием

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

Определяемая величина – $p(M)^{1/2}$

G – скорость испарения
 α – коэффициент испарения
 Δm – 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

Требования к геометрии ячейки и к системе:

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

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

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 $10 \div 100$

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

Чем меньше α , тем меньше должно быть s/S

s - площадь эффузионного отверстия
 K - коэффициент Клаузинга
 l, r - длина и радиус эфф.отверстия,

Методы определения состава пара

- *Метод измерения скоростей движения молекул*

$$v \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$$

- *Метод измерения отклонения молекулярного пучка в магнитном поле (используется только для веществ, атомы которых имеют спиновой магнит. момент)*
- *Метод магнитного резонанса*
- *Спектроскопический метод*
- *Масс-спектрометрический метод*
- *Метод измерения плотности пара (для высоких давлений)*