Термодинамический чёрный ящик

Задача 1. [ВсОШ 2018/19, 10 класс, практический тур, задача 1] «Термодинамический чёрный ящик». Внутри выданной вам бутылки находится герметичный пакет, частично заполненный воздухом. Ваша задача — определить количество воздуха (в молях) в пакете, не вскрывая бутылку. Откручивать крышку и вырывать трубочки тоже запрещено!

Из крышки бутылки выходят две трубки: длинная идёт от самого дна бутылки, а короткая — от самого верха. Считайте, что давление воздуха внутри пакета всегда равно давлению среды, окружающей пакет. Атмосферное давление считайте равным $P_0 = (100 \pm 1)$ кПа. Подробно опишите, как вы проводили эксперимент. Какие действия предприняли для повышения точности?

ВНИМАНИЕ. 1. На первой странице чистовика укажите номер выданной вам бутылки. 2. Если вы повредите пакет, находящийся внутри бутылки, то не сможете сделать работу. Замена оборудования не производится.

Оборудование. Бутылка с запаянным пакетом внутри, мультиметр с термопарой, шприц, скотч, ножницы, миллиметровка А5, пробирка, стакан с водой, горячая вода (по требованию), поднос, салфетки для поддержания порядка на рабочем месте.

▲ **Решение. Что происходит.** Воздух в пакете находится при постоянном (атмосферном) давлении, значит, его объём пропорционален температуре: $P_0 V = \nu R T$. Если заполнить бутылку горячей водой и дать ей остывать, пакет сжимается, и в бутылку засасывается вода из пробирки. Измеряя температуру воды термопарой и уровень в пробирке, получаем наклон $dV/dT = \nu R/P_0$ — из него и находим ν. Класс задачи — «чёрный ящик: изобарный процесс, объём меряем по вытесненной воде».

Обозначения. S — площадь внутреннего сечения пробирки; $S_{\text{тр}}$ — площадь сечения трубки, опущенной в пробирку; h — уровень воды в пробирке по приклеенной шкале; t — температура воды в бутылке; $k = dh/dt$ — наклон графика $h(t)$.

1. Мензурка из пробирки. Приклеиваем к пробирке скотчем полоску миллиметровки со шкалой. Наливаем воды, чтобы закрыть нецилиндрическое дно, отмечаем уровень h_0, доливаем из шприца $V = 20{,}0$ мл и

отмечаем уровень h. Получили у организаторов $h - h_0 = 12{,}6$ см, откуда

$$S = \frac{V}{h - h_0} = \frac{20{,}0}{12{,}6}\ \text{см}^2 = 1{,}59\ \text{см}^2.$$

Трубку обматываем полоской миллиметровки в два оборота и меряем длину полоски $L = 4{,}0$ см (два оборота — вдвое меньше относительная ошибка). Внешний радиус трубки $r = L/(4\pi)$, площадь её сечения

$$S_{\text{тр}} = \pi r^2 = \frac{L^2}{16\pi} = 0{,}32\ \text{см}^2.$$

Трубка опущена в пробирку, поэтому при смене уровня на Δh объём воды меняется на $(S - S_{\text{тр}})\Delta h$ (рис. 1).

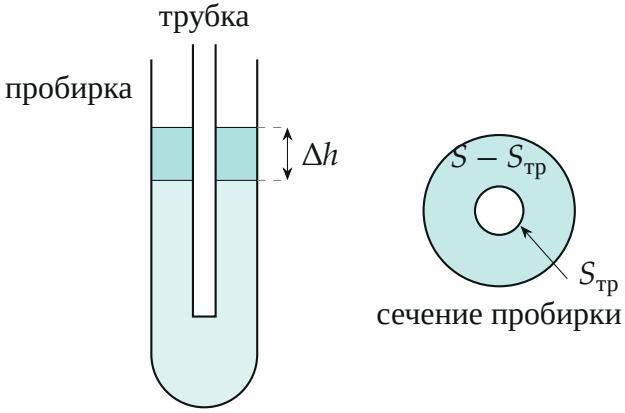

Рис. 1. Вода в пробирке занимает кольцо площадью $S - S_{тр}$ вокруг трубки.

2. Сборка установки (рис. 2). Разобранный шприц надеваем на длинную трубку как воронку и заливаем бутылку горячей водой, пока вода не пойдёт из короткой трубки — воздуха в бутылке вне пакета не остаётся. Затем шприц, полный воды, надеваем на короткую трубку — он служит заглушкой. Термопару вводим через длинную трубку до середины бутылки: так она меряет температуру воды и не может проткнуть пакет. Свободный конец длинной трубки опускаем в пробирку с водой, приклеенную к бутылке. Выдавливая немного воды из шприца, выгоняем

воздух из длинной трубки: пузырь в ней сделал бы показания зависящими от его объёма.

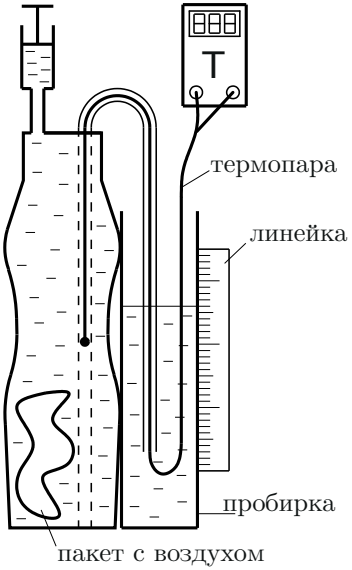

Рис. 2. Установка (по рисунку организаторов).

3. Измерения. Вода в бутылке остывает, пакет вместе с ней; объём воздуха в пакете уменьшается, и вода из пробирки по трубке затягивается в бутылку — уровень h падает. Записываем пары (t, h) (данные организаторов):

t, °C	57	53	50	47
h, см	7,9	6,9	6,1	5,7

Для точности перед каждым отсчётом ждём, пока показания термопары перестанут быстро меняться, и покачиваем бутылку, чтобы вода и воздух в пакете были при одной температуре.

4. Связь наклона с ν. Уравнение Менделеева — Клапейрона для воздуха в пакете при постоянном давлении P_0 для малого изменения температуры: $P_0\,\Delta V = \nu R\,\Delta T$. Изменение объёма пакета равно объёму воды, ушедшей из пробирки (бутылка полна и закрыта): $\Delta V = (S - S_{\text{тр}})\Delta h$.

Значит,

$$k = \frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{\nu R}{P_0(S - S_{\text{тр}})}, \qquad \nu = \frac{kP_0(S - S_{\text{тр}})}{R}.$$

Давление в пакете отличается от P_0 на гидростатическую добавку $\rho g \cdot$ (десятки см) $\sim$ 1–2 кПа, а меняется ещё меньше — в пределах погрешности P_0.

5. Наклон. Строим график $h(t)$ (рис. 3). Точки ложатся на прямую; метод наименьших квадратов (python) даёт

$$k = (0{,}226 \pm 0{,}020)\ \text{см}/^\circ\text{C}.$$

Пунктир — прямые с наклонами $k \pm \sigma_k$ через центр точек.

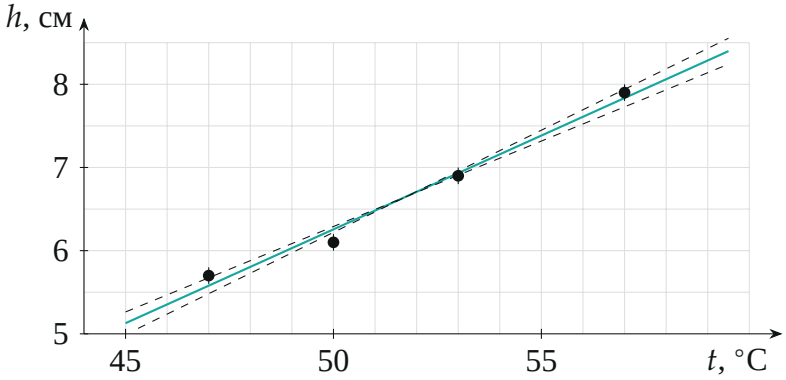

Рис. 3. Уровень воды в пробирке от температуры; бирюзой — прямая МНК.

6. Количество воздуха.

$$\nu = \frac{0{,}226 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 \cdot (1{,}59 - 0{,}32) \cdot 10^{-4}}{8{,}31}\ \text{моль} = 3{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{моль}.$$

7. Погрешность. Относительные погрешности складываем (оценка сверху). Для S: отсчёт уровня $\pm 0{,}2$ см на разности и объём шприца $\pm 0{,}5$ мл:

$$\varepsilon_S = \frac{0{,}2}{12{,}6} + \frac{0{,}5}{20} = 0{,}041,\ \Delta S = 0{,}065\ \text{см}^2;$$

$$\Delta S_{\text{тр}} = 2 \cdot \frac{0{,}1}{4{,}0} \cdot 0{,}32 = 0{,}016 \text{ см}^2.$$

Тогда $\Delta(S - S_{\text{тр}}) = 0{,}08$ см^2 и

$$\varepsilon_\nu = \varepsilon_P + \frac{0{,}08}{1{,}27} + \frac{0{,}020}{0{,}226} = 0{,}01 + 0{,}063 + 0{,}089 = 0{,}16,$$

$$\Delta\nu = 0{,}6 \text{ ммоль}.$$

Обратите внимание: сама вода в бутылке при остывании тоже сжимается и тоже затягивает воду из пробирки. Организаторы этот вклад не учитывают; чтобы его исключить, нужен контрольный опыт с бутылкой без пакета (или с известным объёмом воды). Поэтому полученное ν скорее оценка сверху.

Проверка. Размерность: $\frac{(\text{см/К})\cdot\text{Па}\cdot\text{м}^2}{\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}}$ — моли. Порядок: при 50°C такой воздух занимает $V = \nu RT/P_0 \approx 3{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 323/10^5$ м^3 $\approx$ 90 мл — разумно для пакета в бутылке. Наклон по двум крайним точкам $\frac{7{,}9-5{,}7}{10} = 0{,}22$ см/°C согласуется с МНК.

Ответ. $\nu = \dfrac{kP_0(S - S_{\text{тр}})}{R} = (3{,}4 \pm 0{,}6)$ ммоль (у организаторов по наклону с графика 0,234 см/°C — $(3{,}5 \pm 0{,}6)$ ммоль).