Пограничное кипение

Задача 2. [ВсОШ 2018/19, 11 класс, практический тур, задача 2] «Пограничное кипение».

Вам выдано 30 мл неизвестной жидкости NN. Категорически запрещено её пить! Также избегайте ее попадания в глаза! Неизвестная жидкость не вызывает ожогов кожи.

Если две несмешивающиеся жидкости налить в сосуд и начать греть, при некоторой температуре начнется образование пузырей на границе раздела двух жидкостей. Это явление называется пограничным кипением. Температура пограничного кипения ниже температуры кипения чистых жидкостей.

Задание.

1. Определите плотность ρ жидкости NN.
2. Определите молярную массу μ жидкости NN.
3. Измерьте температуру пограничного кипения $T_{\text{погр}}$ в системе NN+вода.
4. Определите удельную теплоту парообразования L жидкости NN (на единицу массы). Считайте, что L не зависит от температуры.

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса определяет изменение давления насыщенного пара жидкости при изменении её температуры:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mu L P}{RT^2}.$$

Зависимость давления $P_{\text{в}}$ насыщенного водяного пара от температуры приведена в таблице.

T, °C	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$P_{\text{в}}$, кПа	1,2	2,3	4,2	7,4	12,3	19,9	31,2	47,4	70,1

Оборудование. Весы, электронный термометр, шприц 3 мл, шприц 20 мл, 3 воздушных шарика, неизвестная жидкость NN, четыре стакана различного объема, мерный цилиндр, гайки, деревянная палочка, ножницы, горячая и холодная вода (по требованию), салфетки (по требованию).

Примечание. 1. Исследуемая жидкость достаточно дорогая, поэтому ее за-

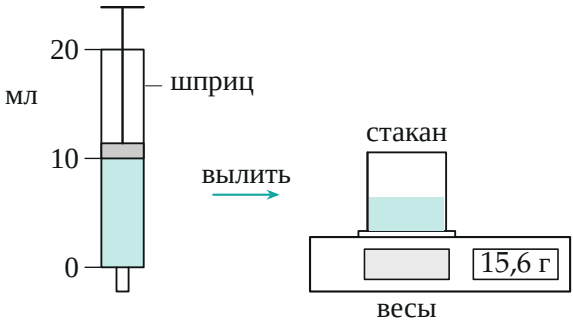
пасы у жюри крайне ограничены! Если вы все же оказались в безвыходной ситуации, мы выдадим вам еще 10 мл NN в течение 30 минут. 2. Жидкость NN кипит при температуре существенно ниже 100 °C. 3. Атмосферное давление равно $P_0 = (100 \pm 1)$ кПа.

▲ **Решение. Что происходит.** Работа — четыре измерения одной неизвестной жидкости; первые три простые, четвёртое — главная идея. Чистая жидкость кипит, когда давление её насыщенного пара равно атмосферному. Если две несмешивающиеся жидкости лежат слоями, пузырь на их границе заполнен паром обеих, и граница закипает, когда *сумма* давлений насыщенных паров достигает атмосферного, то есть раньше, чем закипит каждая по отдельности. Разность $T_{\text{кип}} - T_{\text{погр}}$ говорит, как круто растёт давление пара NN с температурой, а уравнение Клапейрона–Клаузиуса связывает эту крутизну с теплотой парообразования L. Класс задачи — насыщенный пар: предположение (пар идеальный, жидкости не смешиваются), затем проверка. Данные ниже — результаты организаторов; в работе у вас будут свои числа, обработка та же.

Обозначения. m, V — масса и объём порции жидкости; m_0 — масса NN в шарике; ΔV — объём её пара; $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{погр}}$ — температуры кипения чистой NN и пограничного кипения, в расчётах в кельвинах ($T = t + 273$); $P_{NN}(T)$, $P_{\text{в}}(T)$ — давления насыщенных паров NN и воды; $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К).

Пункт 1. Плотность. Набираем в большой шприц $V = (10{,}0 \pm 0{,}4)$ мл жидкости по делениям, выливаем в стакан на весах, обнулённых с пустым стаканом, и читаем массу (рисунок). Малый шприц на 3 мл для 10 мл не подходит. Получаем $m = 15{,}6$ г и

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{15{,}6\ \text{г}}{10{,}0\ \text{см}^3} = 1{,}56\ \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

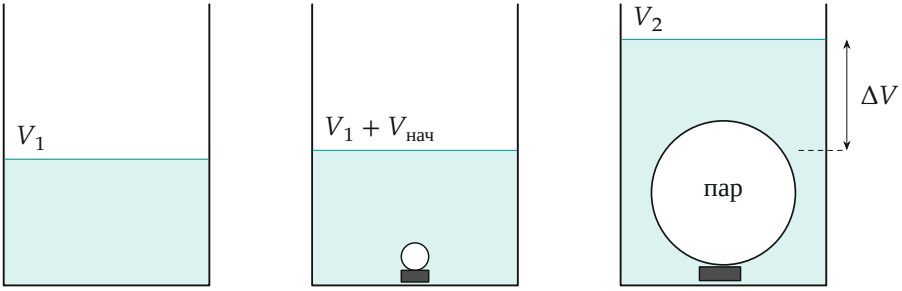


Плотность: 10,0 *мл из шприца — в стакан на обнулённых весах.*

Погрешность в основном от объёма: $0{,}4/10 = 4\,\%$, то есть $\rho = (1{,}56 \pm 0{,}06)$ г/см^3. Жидкость тяжелее воды, поэтому в пункте 3 она окажется внизу.

Пункт 2. Молярная масса. Идея: превратить известную массу m_0 жидкости целиком в пар при известных температуре и давлении, измерить объём пара и применить уравнение Менделеева–Клапейрона. Объём пара измеряем по вытеснению воды: пар раздувает воздушный шарик, а шарик погружён в мерный сосуд.

Кладём в шарик гайки (чтобы он утонул), заливаем $m_0 = 2{,}01$ г жидкости, выпускаем воздух и туго завязываем. Погружаем шарик в мерный сосуд с водой, объёмы читаем по делениям: $V_1 = (200 \pm 10)$ мл — вода без шарика, и объём шарика с гайками и жидкостью $V_{\text{нач}} = 13{,}6$ мл (подъём уровня при погружении). Затем шарик в горячей воде при $T = 66\,^\circ\text{C} = 339$ К: ждём, пока вся жидкость испарится, и снова читаем уровень: $V_2 = (390 \pm 10)$ мл.



а) вода, V_1 б) шарик с гайками в) шарик с паром, V_2

Объём пара (схема): а) вода; б) шарик с гайками; в) шарик с паром.

Объём пара — прирост уровня сверх объёма «шарик с гайками и жидкостью»:

$$\Delta V = V_2 - V_1 - V_{\text{нач}} = 390 - 200 - 13{,}6 \approx 176 \text{ мл } (\pm 20 \text{ мл}).$$

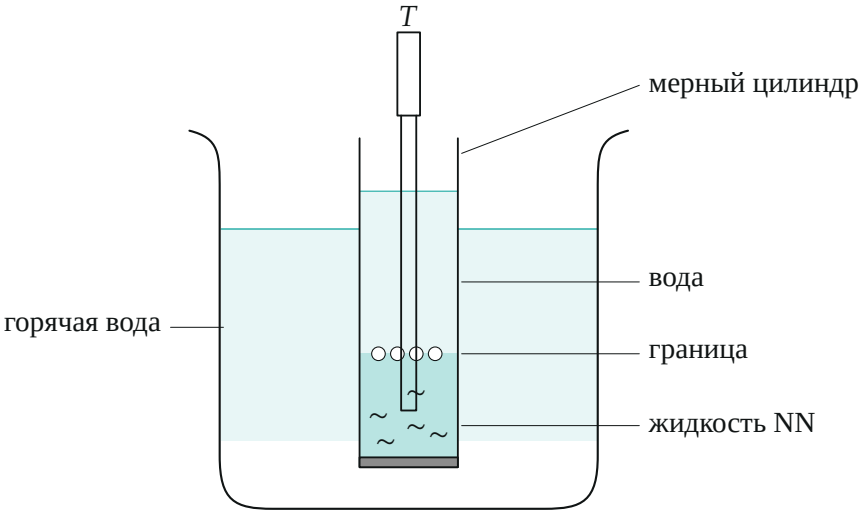
Внутри шарика только пар NN, воздух выпущен. Резина почти не создаёт избыточного давления, поэтому давление пара равно атмосферному P_0. Это можно проверить: при 66 °C давление насыщенного пара NN выше P_0 (при 49 °C оно равно P_0), так что жидкость при давлении P_0 испаряется целиком, и пар — обычный идеальный газ. Уравнение Менделеева–Клапейрона для пара:

$$P_0\,\Delta V = \frac{m_0}{\mu} RT \quad \Rightarrow \quad \mu = \frac{m_0 RT}{P_0\,\Delta V}$$

$$\mu = \frac{2{,}01 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 339}{10^5 \cdot 176 \cdot 10^{-6}} \approx 0{,}32 \ \frac{\text{кг}}{\text{моль}}.$$

Погрешность от ΔV: $20/176 \approx 11\,\%$, от P_0 — 1 %; итог $\mu = (320 \pm 40)$ г/моль. Обратите внимание: считать нужно по давлению P_0 в шарике, а не по давлению насыщенного пара при 66 °C: пар в шарике ненасыщенный, жидкости в нём нет.

Пункт 3. Температура пограничного кипения. В мерный цилиндр наливаем сначала NN, затем воду; между ними чёткая граница (рисунок). Цилиндр ставим в стакан с горячей водой, термометр опускаем внутрь, на границу. Температуру меняем, подливая в стакан горячую или холодную воду, и наблюдаем границу. Чтобы не возникало перегретой жидкости, опускаем в цилиндр деревянную палочку: на ней легко рождаются пузырьки.



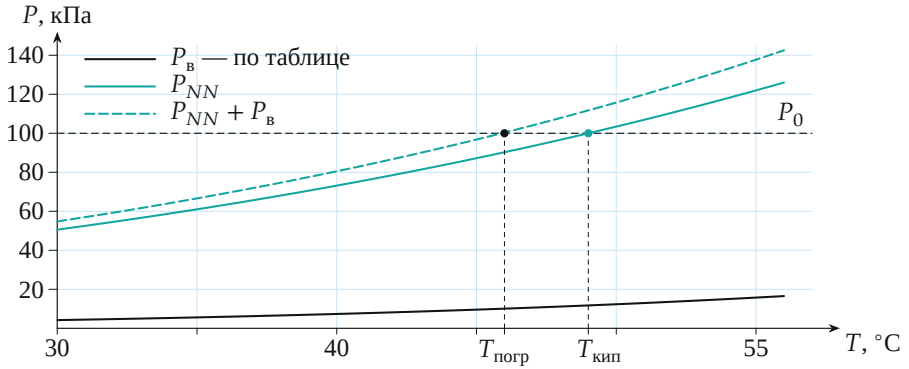
Пограничное кипение: цилиндр с водой над жидкостью NN стоит в стакане с горячей водой; пузыри образуются на границе слоёв.

Чуть выше $T_{\text{погр}}$ на границе медленно образуется один пузырь, ниже — не образуется. Подходим к температуре и снизу, и сверху и берём среднее: $T_{\text{погр}} = (46 \pm 1)\,^\circ\text{C}$. Пузырь возникает именно на границе, потому что только там он содержит пар обеих жидкостей, и его давление $P_{NN} + P_{\text{в}}$; внутри одной жидкости давление пара ниже атмосферного и пузырь схлопывается. Обратите внимание: давление на границе на $\rho g h \approx 0{,}4$ кПа выше атмосферного из-за столба воды; это 0,4 %, меньше погрешности P_0 (1 %), и мы это не учитываем.

Пункт 4. Теплота парообразования. Наливаем в пробирку чистую NN, опускаем палочку, ставим в стакан с горячей водой; через время жидкость активно кипит. Её температура — температура кипения: $T_{\text{кип}} = (49 \pm 0{,}5)\,^\circ\text{C}$, и $P_{NN}(T_{\text{кип}}) = P_0$.

При пограничном кипении сумма давлений равна атмосферному: $P_{NN}(T_{\text{погр}}) + P_{\text{в}}(T_{\text{погр}}) = P_0$. Тогда на интервале от $T_{\text{погр}}$ до $T_{\text{кип}}$ давление пара NN выросло ровно на $P_{\text{в}}(T_{\text{погр}})$, и средняя крутизна

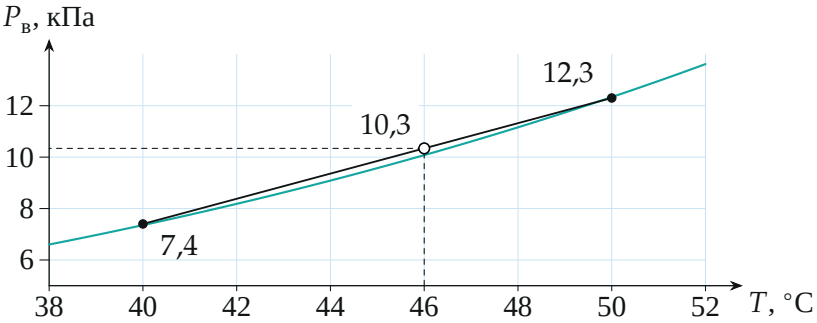
$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{P_{NN}(T_{\text{кип}}) - P_{NN}(T_{\text{погр}})}{T_{\text{кип}} - T_{\text{погр}}} = \frac{P_{\text{в}}(T_{\text{погр}})}{T_{\text{кип}} - T_{\text{погр}}}.$$



Давления насыщенных паров: $P_в$ — по таблице, P_{NN} — по найденному L. Сумма пересекает P_0 при $T_{погр}$, а P_{NN} — при $T_{кип}$.

$P_в(46\,^\circ\text{C})$ найдём линейной интерполяцией таблицы между 40 и 50 °C (рисунок):

$$P_в(46\,^\circ\text{C}) = 7{,}4 + \frac{46-40}{50-40}\,(12{,}3-7{,}4) \approx 10{,}3\ \text{кПа}.$$



Интерполяция таблицы между 40 и 50 °C: $P_в(46\,^\circ C) \approx 10{,}3$ кПа.

Подставляем в уравнение Клапейрона–Клаузиуса $P \approx P_0$ и $T \approx T_{\text{погр}} = 319$ К:

$$L = \frac{RT_{\text{погр}}^2}{\mu P_0} \cdot \frac{P_в(T_{\text{погр}})}{T_{\text{кип}} - T_{\text{погр}}} = \frac{8{,}31 \cdot 319^2}{0{,}32 \cdot 10^5} \cdot \frac{10{,}3 \cdot 10^3}{3} \approx 9{,}1 \cdot 10^4\ \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}.$$

Основной источник погрешности — разность $T_{\text{кип}} - T_{\text{погр}} = (3 \pm 1{,}1)$ K, то есть 37 %; вместе с μ (12 %) выходит $L = (90 \pm 40)$ кДж/кг.

Проверка. Размерность:

$$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \cdot \text{K}^2 \Big/ \Big(\frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot \text{Па}\Big) \cdot \frac{\text{Па}}{\text{K}} = \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}.$$

Второй способ — без замены производной разностью: интегрируем уравнение Клапейрона–Клаузиуса при постоянном L от $T_{\text{погр}}$ до $T_{\text{кип}}$. Здесь $P_{NN}(T_{\text{кип}}) = P_0$, $P_{NN}(T_{\text{погр}}) = P_0 - P_{\text{в}} = 89{,}7$ кПа:

$$\ln \frac{P_0}{P_0 - P_{\text{в}}} = \frac{\mu L}{R}\Big(\frac{1}{T_{\text{погр}}} - \frac{1}{T_{\text{кип}}}\Big) \;\Rightarrow\; L = \frac{R}{\mu} \cdot \frac{\ln(100/89{,}7)}{1/319 - 1/322} \approx 97 \;\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Это в пределах погрешности; разница — от замены производной разностью. Физический смысл: молярная теплота парообразования $\mu L \approx 29$ кДж/моль, а $\mu L / T_{\text{кип}} \approx 90$ Дж/(моль·K) — по правилу Трутона у нормальной жидкости около 88. Кривая $P_{NN}(T)$ на рисунке построена по найденным L и μ: сумма с водяным паром пересекает P_0 при 46 °C, а сама P_{NN} — при 49 °C, как и измерено.

Смысл: сравнив две температуры кипения, мы нашли крутизну кривой давления пара и по ней — энергию, нужную, чтобы оторвать молекулы жидкости, не измеряя ни одного давления.

Ответ. 1) $\rho = 1{,}56$ г/см^3; 2) $\mu \approx 320$ г/моль; 3) $T_{\text{погр}} = (46 \pm 1)$ °C; 4) $L \approx 90$ кДж/кг.