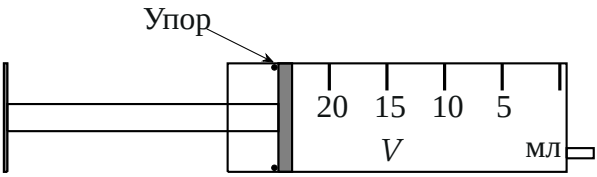
Насыщенный пар

Задача 1. [ВсОШ 2022/23, 10 класс, практический тур, задача 1] В задаче требуется оценка погрешности.

Задание.

1. Укажите в начале отчёта номер выданной вам трубки. С помощью выданного термометра определите комнатную температуру T_0 и запишите её в отчёт по работе. Наполните шприц номиналом 20 мл воздухом при комнатной температуре до максимального объёма (т. е. доведите поршень шприца до упора). Измерьте геометрически объём V воздуха в шприце. Зажмите шприц в ладони так, чтобы площадь контакта ладони с поверхностью шприца была максимально возможной. Воздух в шприце начнёт нагреваться от тепла вашей руки. Обозначим T_h температуру воздуха в шприце через 5 минут после начала нагрева от комнатной температуры. Предложите способ измерения T_h, основанный на использовании газовых законов, и определите величину T_h.



2. Установите поршень большого шприца так, чтобы объём воздуха в нём был максимальным. Во всех последующих экспериментах объём используемого большого шприца также должен быть максимальным. Соберите установку, позволяющую определить количество испарившейся в большом шприце жидкости по изменению некоторого объёма. Поместите в большой шприц каплю жидкости объёмом 0,1–0,3 мл, не допуская её растекания по стенкам (капля должна быть локализована). Шприц при этом должен оставаться при комнатной температуре. Измерьте зависимость давления паров испаряющейся жидкости от времени. Измерение зависимости

проводите не менее 6 минут. Установление давления насыщенного пара в шприце занимает много времени из-за того, что площадь капли мала. После завершения необходимых измерений наклоните шприц так, чтобы капля растеклась по его стенкам. Дождитесь момента, когда давление в шприце перестанет меняться. Рассчитайте величину давления насыщенного пара p_c. Комнатная температура с момента проведения первого эксперимента могла измениться. Запишите величину комнатной температуры T_c, отвечающую измеренному давлению насыщенного пара.

3. Предположим, что количество молекул, покидающих каплю в единицу времени, неизменно, а количество молекул, конденсирующихся в единицу времени из газовой фазы, пропорционально давлению паров этой жидкости над каплей. Получите теоретическую зависимость давления паров испаряющейся в замкнутом пространстве жидкости от времени. В каких координатах график полученной зависимости будет линейным? Постройте линеаризованный график. Если получить явное выражение для зависимости давления от времени не удаётся, предположите координаты, в которых зависимость скорости изменения давления от давления может быть описана линейной функцией.
4. Постройте измеренную в пункте 2 зависимость в координатах, предложенных в пункте 3, на миллиметровой бумаге. Сделайте вывод, выполняется ли модель испарения жидкости, описанная в пункте 3, для измеренных вами данных.
5. Не разбирая установку, зажмите шприц с помещённой в него жидкостью в руку. Измерьте давление насыщенного пара в шприце при температуре T_h.
6. По полученным данным определите давление насыщенного пара неизвестной жидкости при температуре 28 °C.

Оборудование: 9 шприцев номиналом 20 мл (без игл); шприц номиналом 5 мл с иглой с неизвестной жидкостью — по запросу шприц может быть дополнительно наполнен жидкостью (не более 3 раз); шприц номиналом 1 мл (без иглы); трубка силиконовая; скотч; рулетка; секундомер; термометр; салфетки для поддержания рабочего места в чистоте.

Примечания. 1. Скорость диффузии паров неизвестной жидкости по выданной трубке крайне мала. Примите атмосферное давление равным $p_0 = (102 \pm 1)$ кПа. 2. Вам выдано достаточно большое количество шприцев номиналом 20 мл, чтобы для каждого эксперимента использовать новый, без следов неизвестной жидкости. 3. Секундомер используйте в режиме часов, поскольку в данной работе достаточно точности измерения времени в 1 секунду. 4. Считайте, что погрешность нанесения шкалы на шприцы номиналом 20 мл составляет 0,1 мл. 5. У выданных вам термометров сдвинута шкала, поэтому на корпусе каждого указана поправка к его показаниям. Если написано $+1$, то реальная температура на один градус выше показаний термометра.

▲ **Решение. Что происходит.** Это экспериментальная задача на газовые законы и насыщенный пар. Давление прямо не измерить — манометра нет. Зато есть «газовый счётчик»: к шприцу присоединена тонкая трубка с каплей-индексом жидкости внутри. Снаружи индекса атмосфера, поэтому давление газа в шприце и трубке всегда равно p_0. Если в шприце прибавился пар (или газ нагрелся), газ расширяется и толкает индекс вдоль трубки; по сдвигу индекса и сечению трубки находим прирост объёма, а из закона сохранения количества сухого воздуха — температуру или парциальное давление пара. Данные ниже — измерения организаторов.

Обозначения. V — объём шприца; s — площадь сечения трубки; x — координата дальнего от шприца края индекса по рулетке (рис. 1); l — длина индекса; p — парциальное давление пара в шприце; p_0 — атмосферное давление; T_0, T_c — комнатные температуры, T_h — температура в руке.

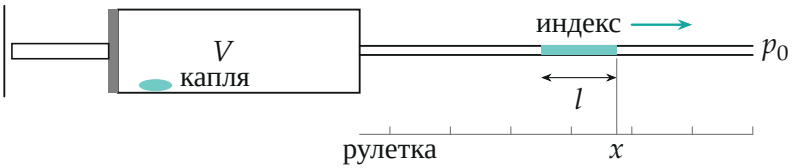


Рис. 1. Установка: большой шприц с каплей неизвестной жидкости соединён трубкой, в которой стоит индекс из той же жидкости; справа от индекса атмосфера

Пункт 1.

1. Объём шприца. Шкала 20 мл занимает длину $z_0 = (6{,}9 \pm 0{,}1)$ см, а весь воздух в шприце до упора — длину $z = (7{,}9 \pm 0{,}1)$ см. Сечение шприца постоянно, поэтому

$$V = V_0 \frac{z}{z_0} = 20{,}0 \cdot \frac{7{,}9}{6{,}9}\ \text{мл} = (22{,}9 \pm 0{,}7)\ \text{мл},$$

погрешность — сумма относительных $\dfrac{0{,}1}{20} + \dfrac{0{,}1}{7{,}9} + \dfrac{0{,}1}{6{,}9} \approx 3\,\%$.

2. Сечение трубки. Малым шприцем заполняем трубку жидкостью, разность объёмов $v_1 - v_2 = 1{,}00 - 0{,}10 = 0{,}90$ мл занимает длину $(13{,}8 \pm 0{,}1)$ см:

$$s = \frac{0{,}90\ \text{см}^3}{13{,}8\ \text{см}} = (6{,}5 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-2}\ \text{см}^2.$$

3. Идея измерения T_h. Шприц с сухим воздухом соединяем трубкой с индексом и берём в руку. Воздух в шприце нагревается до T_h, расширяется при постоянном давлении p_0 и выталкивает часть себя в трубку, где он остывает до комнатной T_0; индекс за 5 минут сдвигается на $l_d = (10{,}7 \pm 0{,}1)$ см. Закон сохранения количества воздуха (уравнение Менделеева — Клапейрона $\nu = pV/RT$ для всего воздуха до и после нагрева; воздух, бывший в трубке, там и остаётся и в счёт не входит):

$$\frac{p_0 V}{T_0} = \frac{p_0 V}{T_h} + \frac{p_0\, s\, l_d}{T_0} \quad \Rightarrow \quad T_h = \frac{T_0}{1 - \dfrac{s\, l_d}{V}}.$$

При $T_0 = (23 \pm 1)\,^\circ\text{C} = 296$ K и $\dfrac{s\, l_d}{V} = \dfrac{0{,}065 \cdot 10{,}7}{22{,}9} = 0{,}0304$ получаем $T_h = 305{,}3$ K, то есть $T_h = (32{,}3 \pm 1{,}6)\,^\circ\text{C}$. Погрешность: разность $T_h - T_0 \approx 9{,}3$ K известна с точностью около 7 % (s, V, l_d), это 0,7 K, плюс погрешность термометра 1 K; с запасом на непостоянство нагрева рукой — 1,6 K.

Пункт 2.

4. Давление насыщенного пара. Капля в шприце испаряется, пар смешивается с воздухом, смесь при давлении p_0 вытесняется в трубку. Будем считать, что газ во всём объёме от поршня до ближнего края индекса — одинаковый: $V + (x - l_0)s$, где $x - l_0$ — длина трубки до индекса. Сухого воздуха в нём сначала было $\propto p_0(V + (x_0 - l_0)s)$, потом его парциальное давление $p_0 - p$. Закон сохранения количества сухого воздуха (температура комнатная):

$$p_0(V + (x_0 - l_0)s) = (p_0 - p)(V + (x - l_0)s) \quad \Rightarrow \quad p = p_0 \frac{(x - x_0)s}{V + (x - l_0)s}.$$

После растекания капли индекс сдвинулся из $x_0 = (31{,}5 \pm 0{,}1)$ см в $x_c = (56{,}3 \pm 0{,}1)$ см, $l_0 = 16{,}0$ см:

$$p_c = 102 \cdot \frac{24{,}8 \cdot 0{,}065}{22{,}9 + 40{,}3 \cdot 0{,}065}\ \text{кПа} = (6{,}5 \pm 0{,}5)\ \text{кПа}$$

при комнатной температуре $T_c = (23 \pm 1)\,^\circ\text{C}$. Погрешность — около 7 % (относительные погрешности s, V, p_0).

5. Зависимость $p(t)$ для локализованной капли — в таблице (измерения организаторов; третий столбец — для пункта 4):

t, с	p, кПа	$\ln\frac{p_c - p}{\text{кПа}}$	t, с	p, кПа	$\ln\frac{p_c - p}{\text{кПа}}$
30	1,6	1,59	160	4,3	0,79
40	2,0	1,50	180	4,5	0,69
50	2,3	1,44	200	4,7	0,59
60	2,5	1,39	220	4,9	0,47
70	2,8	1,31	240	5,0	0,41
80	3,1	1,22	270	5,1	0,34
90	3,2	1,19	300	5,2	0,26
100	3,5	1,10	330	5,4	0,10
110	3,6	1,06	360	5,4	0,10
120	3,8	0,99	390	5,5	0,00
140	4,1	0,88	420	5,6	−0,11

Пункт 3.

6. Модель. Число молекул пара в шприце $N \propto p$ (объём и температура постоянны). Оно растёт за счёт испарения с постоянной скоростью a и убывает за счёт конденсации со скоростью bp: $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} \propto a - bp$. В равновесии $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t = 0$ при $p = p_c$, поэтому

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = \frac{p_c - p}{\tau},$$

где τ — постоянная времени. Обозначим $u = p_c - p$: $\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{u}{\tau}$, откуда $u = u_0 e^{-t/\tau}$ и

$$\ln \frac{p_c - p}{\text{кПа}} = \text{const} - \frac{t}{\tau}.$$

Линеаризующие координаты — $(t;\ \ln(p_c - p))$, график — прямая с наклоном $-1/\tau$. Второй вариант: $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ от p — тоже прямая, которая пересекает ось p в точке p_c.

Пункт 4.

7. Проверка модели по $\ln(p_c - p)$**.** Точки таблицы — на рис. 2. По методу наименьших квадратов (python) первые 10 точек ($t \le 120$ с) дают наклон $-6{,}5 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ ($\tau \approx 150$ с), последние 7 ($t \ge 240$ с) — $-2{,}8 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ ($\tau \approx 350$ с). Наклон меняется более чем вдвое, это больше разброса точек: в этих координатах данные на одну прямую не ложатся, и модель с $p_c = 6{,}5$ кПа не выполняется.

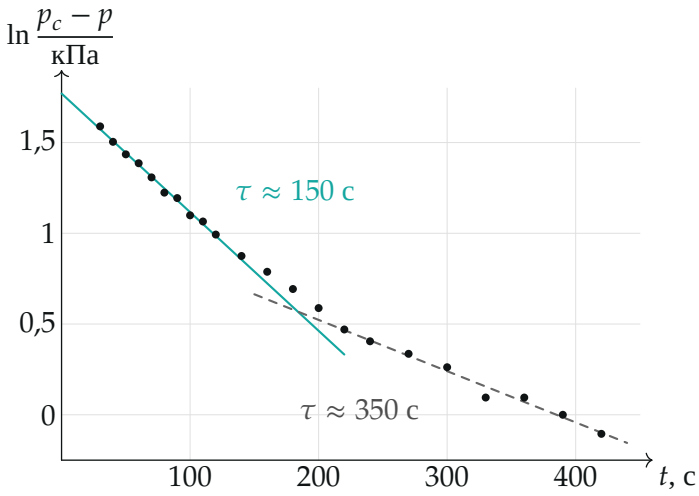


Рис. 2. Линеаризованный график модели: точки изгибаются, наклоны в начале и в конце различаются более чем вдвое

8. Проверка модели по $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$**.** Скорость роста давления находим по разности давлений на интервалах около 30–60 с (python), каждому значению ставим среднее давление на интервале:

p, кПа	2,05	2,85	3,50	4,15	4,75	5,20	5,50
$\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$, Па/с	30	23	20	12	8,3	4,4	2,2

Точки неплохо ложатся на прямую (рис. 3), метод наименьших квадратов даёт $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = (46{,}9 - 8{,}16\,p/\text{кПа})$ Па/с, то есть $\tau \approx 120$ с. Но прямая пересекает ось p в точке 5,7 кПа, а не в $p_c = 6{,}5$ кПа (организаторы по касательным получили 5,6 кПа).

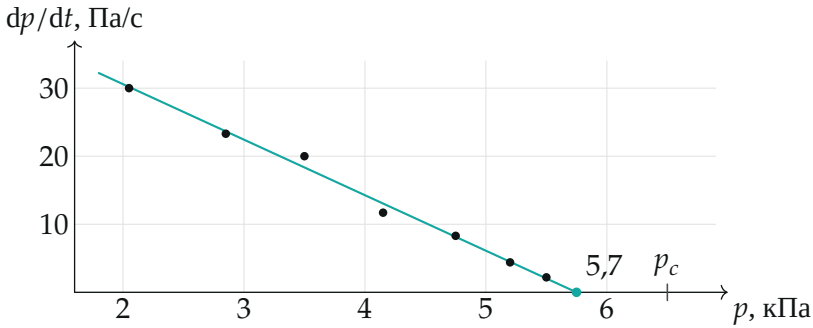


Рис. 3. Скорость роста давления пара в зависимости от давления: прямая пересекает ось при 5,7 кПа, а не при измеренном $p_c = 6{,}5$ кПа

9. Вывод. Модель пункта 3 с измеренным p_c не выполняется. Причина: испаряясь, капля охлаждается, и её поверхность холоднее комнаты; давление насыщенного пара при этой пониженной температуре около 5,6–5,7 кПа, к нему и стремится процесс, пока капля локализована. Растёкшаяся по стенкам плёнка получает тепло от стенок и испаряется при комнатной температуре — отсюда больший p_c.

Пункт 5.

10. Насыщенный пар в нагретом шприце. После пункта 2 шприц с паром при p_c берём в руку, через 5 минут индекс стоит на $x_h = (78{,}5 \pm 0{,}1)$ см, длина индекса $l = 14{,}0$ см (часть его испарилась). В шприце (при T_h) пар насыщен с давлением p_h, в трубке (при T_c) — влажный воздух, пар в котором не успевает измениться (диффузия медленная): парциальное давление воздуха там $p_0 - p_c$. Закон сохранения сухого воздуха от самого начала опыта:

$$\frac{p_0(V + (x_0 - l_0)s)}{T_c} = \frac{(p_0 - p_h)V}{T_h} + \frac{(p_0 - p_c)(x_h - l)s}{T_c}.$$

Отсюда

$$p_h = \underbrace{p_0\Big(1 - \frac{T_h}{T_c}\Big)}_{p_1} + \underbrace{p_0\frac{T_h}{T_c}\frac{(x_h - x_0 + l_0 - l)s}{V}}_{p_2} \underbrace{- p_c\frac{T_h}{T_c}\frac{(x_h - l)s}{V}}_{p_3}.$$

$p_1 = -3{,}2$ кПа — поправка на нагрев самого воздуха (это сдвиг индекса

из пункта 1), $p_2 = 14{,}6$ кПа — весь объём, вытесненный в трубку, $p_3 = -1{,}2$ кПа — пар, который уже был в трубке. Итого $p_h = (10{,}2 \pm 1{,}7)$ кПа при $T_h = 32{,}3\,^\circ$C. Погрешность определяется в основном p_2 (около 9 %) и погрешностью T_h.

Пункт 6.

11. Интерполяция. Отложим две точки: 6,5 кПа при 23 °C и 10,2 кПа при 32,3 °C, с крестами погрешностей (рис. 4). На малом интервале температур зависимость давления насыщенного пара от температуры можно считать линейной:

$$p_{28} = p_c + (p_h - p_c)\frac{28-23}{32{,}3-23} = 6{,}5 + 3{,}7 \cdot 0{,}54 \text{ кПа} \approx 8{,}5 \text{ кПа}.$$

Крайние прямые, проходящие через кресты (самая крутая и самая пологая), дают при 28 °C интервал от 7,3 до 9,7 кПа: $p_{28} = (8{,}5 \pm 1{,}2)$ кПа. Экспоненциальная интерполяция (прямая в координатах $\ln p$, T) даёт 8,3 кПа — внутри погрешности.

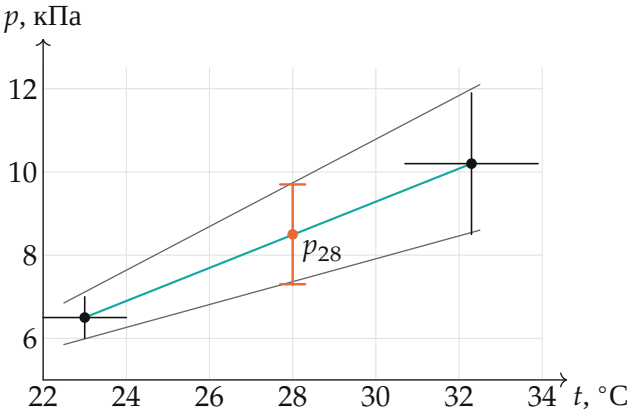


Рис. 4. Давление насыщенного пара от температуры: две измеренные точки, центральная и крайние прямые; при 28 °C — $p_{28} = (8{,}5 \pm 1{,}2)$ кПа

Обратите внимание. Индекс в трубке — та же жидкость, он тоже испаряется (длина уменьшилась с 16 до 14 см); поэтому положение газа определяем по ближнему к шприцу краю $x - l$. Газ, ушедший в трубку при нагреве рукой, остаётся при комнатной температуре — в законе сохранения у него T_0, а не T_h.

Проверка. Размерность формул: $p = p_0 \cdot \dfrac{\text{объём}}{\text{объём}}$ — давление. Знаки: $p_h > p_c$, как и должно быть для насыщенного пара при нагреве; $T_h \approx 32\,^\circ\text{C}$ — разумная температура ладони, ниже 36 °C. Отношение $p_h/p_c \approx 1{,}6$ при нагреве на 9 К — типично для летучей жидкости (у воды 1,7). У организаторов в ответе $p_{28} = (8{,}7 \pm 1{,}2)$ кПа: они брали $p_h = 10{,}3$ кПа, отбросив в p_1 множитель T_h/T_c; расхождение много меньше погрешности.

Ответ. 1) $V = (22{,}9 \pm 0{,}7)$ мл, $T_h = T_0/(1 - sl_d/V) = (32{,}3 \pm 1{,}6)\,^\circ\text{C}$; 2) $p_c = (6{,}5 \pm 0{,}5)$ кПа при $T_c = (23 \pm 1)\,^\circ\text{C}$; 3) $p = p_c - (p_c - p(0))e^{-t/\tau}$, линейный график в координатах $(t;\ \ln(p_c - p))$ или $(p;\ \mathrm{d}p/\mathrm{d}t)$; 4) модель с измеренным p_c не выполняется: наклон $\ln(p_c - p)$ меняется от $-6{,}5 \cdot 10^{-3}$ до $-2{,}8 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, а $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ обращается в ноль при 5,7 кПа (капля охлаждается при испарении); 5) $p_h = (10{,}2 \pm 1{,}7)$ кПа; 6) $p_{28} = (8{,}5 \pm 1{,}2)$ кПа.