

# LXVIII OLIMPIADA FIZYCZNA

## ZADANIA ZAWODÓW II STOPNIA

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Mając do dyspozycji:

- strzykawkę ze skalą,
- zlewkę,
- wodę,
- aceton,

wyznacz zależność ciśnienia pary nasyconej (w temperaturze pokojowej) nad roztworem acetonu w wodzie od stężenia objętościowego tego roztworu w zakresie od 0 % do 100 %. Uzyskane wyniki przedstaw na wykresie. W rozwiązaniu podaj temperaturę oraz ciśnienie atmosferyczne w pomieszczeniu, w którym wykonywane było doświadczenie. Przyjmij, że powietrze w pomieszczeniu jest suche.

**UWAGA 1a** Temperaturę i ciśnienie w pokoju podadzą organizatorzy.

**UWAGA 1b** Jeśli zabranie Ci acetonu lub wody, możesz poprosić organizatorów o więcej.

**UWAGA 2a** Zużyte ciecze należy wylewać do naczynia udostępnionego przez organizatorów.

**UWAGA 2b** Unikaj kontaktu acetonu ze skórą, oczami oraz wdychania jego par.

## Rozwiązanie zadania D.

### Część teoretyczna

Ciśnienie pary nasyconej to ciśnienie, przy którym para znajduje się w stanie równowagi z cieczą.

Rozważmy następującą procedurę doświadczalną. W strzykawce początkowo znajduje się powietrze o ciśnieniu atmosferycznym  $p_0$  i objętości  $V_0$  (rys. 1a). Wkładamy strzykawkę do mieszaniny i nabieramy pewną ilość tej mieszaniny (rys. 1b). W porównaniu z ciśnieniem atmosferycznym możemy zaniedbać ciśnienie słupa cieczy w strzykawce. Powietrze nadal będzie miało ciśnienie  $p_0$  i objętość  $V_0$ . Po upływie odpowiednio długiego czasu ustali się nowy stan równowagi wynikający z faktu parowania acetonu i wody. W równowadze, nad powierzchnią cieczy ustali się ciśnienie będące sumą ciśnień cząstkowych powietrza ( $p_p$ ) oraz acetonu i wody ( $p_{aw}$ ), zaś objętość gazu nad powierzchnią cieczy zwiększy się do  $V_1$  (rys. 1c). W równowadze suma tych ciśnień musi równać się ciśnieniu atmosferycznemu (ponownie pomijamy ciśnienie hydrostatyczne cieczy):

$$p_0 = p_p + p_{aw}. \quad (1)$$

Zakładamy, że w trakcie dochodzenia do równowagi powietrze w strzykawce nie przenika do cieczy ani nie ucieka przez ścianki strzykawki, a zatem liczba moli powietrza nie ulega zmianie. Po pewnym czasie temperatura wewnątrz strzykawki będzie równa temperaturze otoczenia, zatem możemy skorzystać z prawa Boyle'a-Mariotte'a, wiążącego parametry powietrza w strzykawce przed i po nabraniu do niej mieszaniny azotu i wody:

$$p_p V_1 = p_0 V_0 \quad (2)$$

Powyższe równania prowadzą do zależności wiążącej ciśnienie pary nasyconej mieszaniny acetonu i wody z objętością przed i po nabraniu roztworu:

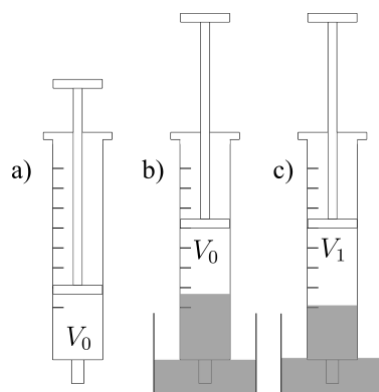
$$p_{aw} = p_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V_1} \right) \quad (3)$$

### Część doświadczalna

Do zlewki wlewamy wodę o objętości  $V_w$  oraz aceton o objętości  $V_a$  i wyznaczamy stężenie objętościowe tak otrzymanego roztworu ze wzoru  $100 \% \cdot V_a / (V_a + V_w)$ . Dozowanie ilości składników najwygodniej wykonać wykorzystując dostępną strzykawkę wyskalowaną co 0,1 ml w zakresie od 0 ml do 3 ml. Pomiary opisane poniżej przeprowadzamy dla stężeń objętościowych z zakresu 0 % – 100 %. Podczas wykonywania pomiarów temperatura pomieszczenia wynosiła 20,5 °C, zaś ciśnienie  $p_0 = 1011$  hPa.

Nabieramy do strzykawki powietrze o objętości  $V_0$ . Następnie strzykawkę wkładamy otwartym końcem do mieszaniny i ciągniemy za tłok, nabierając niewielką ilość mieszaniny. Strzykawkę pozostawiamy w mieszaninie na kilka minut (5 – 10 minut jest wystarczające), aż pozycja cieczy w strzykawce się ustali i odczytujemy nową objętość  $V_1$  zajmowaną przez powietrze i pary acetonu. Zakładamy, że woda nie odparowuje w rozważanym przez nas czasie, co można łatwo zweryfikować poprzez obserwację zachowania poziomu cieczy, gdy nabrana do strzykawki jest jedynie woda (co jednocześnie odpowiada pomiarowi dla stężenia 0 %). Kolejność wykonywanych czynności przedstawia rysunek (1). Dla każdego stężenia mieszaniny pomiar przeprowadzamy kilkakrotnie (tu 3 razy). Wartości uśrednione zebrano w tabeli 1. Ze względu na małą rozdzielczość skali strzykawki, podczas odczytu poziomu cieczy dokonywano zaokrąglania z dokładnością do 1/2 skali. W związku z tym, za niepewność odczytu przyjęto 0,05 ml.

W przedstawionych pomiarach, początkowa objętość powietrza  $V_0$  była zawsze taka sama i wynosiła 2,1 ml, zaś do strzykawki zawsze nabierano 1 ml mieszaniny. Ta procedura pozwala



**Rysunek 1:** Kolejność czynności, które należy wykonać w doświadczeniu.

przyjając, że niepewność wyznaczenia  $V_0$  jest zanedbywalnie mała. Wykonując pomiary należy zauważyć, że początkowa objętość powietrza wskazywana przez skalę strzykawki różni się od prawdziwej o objętość końcówki strzykawki. Objętość tę można wyznaczyć następująco: do strzykawki użytej w zadaniu nabieramy powietrze tak, by tłok wskazywał 2 ml. Następnie do strzykawki naciągamy wodę przesuując tłok tak, aby wskazywał 3 ml i odczytujemy położenie poziomu wody według skali strzykawki, odpowiadające 0,9 ml. Wynika z tego, że objętość powietrza wynosi 2,1 ml, w związku z czym szukana objętość końcówki strzykawki wynosi 0,1 ml. Wartość ta oczywiście zależy od użytej strzykawki i musi być uwzględniona w rozwiązaniu, aby uniknąć wprowadzania istotnego błędu systematycznego. Pomiar należy wykonać na tyle szybko, aby móc zaniechać odparowywania wody, co jest łatwe do spełnienia.

Przed każdym kolejnym pomiarem należy upewnić się, że strzykawka została dokładnie opróżniona z roztworu, gdyż jego obecność zaburzałaby stan początkowy. Innymi słowy, w objętości  $V_0$  nie znajdowałoby się jedynie powietrze, ale też pary acetonu. Można to osiągnąć np. poprzez przepłukanie strzykawki wodą.

Przedstawione w tabeli 1 pomiary pokazują, że zaprezentowana metoda pozwala wyznaczyć ciśnienie pary nasyconej acetonu:  $p_{\text{aceton}} = (252 \pm 45)$  hPa. Wartość ta jest zgodna z dostępną w literaturze (np. D. Ambrose et al., J. Chem. Thermodyn. 6, 693–700 (1974)) i wynoszącą ok. 251 hPa.

Niepewności  $p_{\text{aw}}$  ( $\Delta p_{\text{aw}}$  w tabeli 1) wyznaczono z reguły propagacji małych błędów przyjmując, że głównym źródłem niepewności wyznaczenia ciśnienia pary nasyconej jest niepewność odczytu poziomu cieczy w strzykawce podczas pomiaru objętości  $V_1$ ,  $\Delta V_1 = 0,05$  ml.

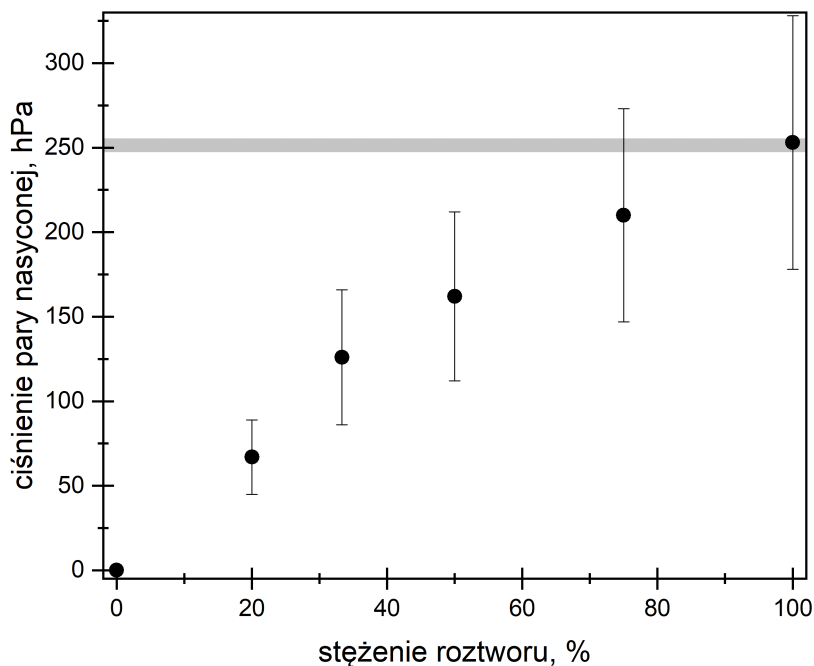
stężenie, %	$V_1$ , ml	$p_{\text{aw}}$ , hPa	$\Delta p_{\text{aw}}$ , hPa
0	2,10	0	0
20	2,25	67	15
33	2,40	126	26
50	2,50	161	32
75	2,65	209	40
100	2,80	252	45

**Tabela 1:** Wyniki pomiarów objętości  $V_1$  dla różnych stężeń mieszaniny acetonu i wody.

Ciśnienie pary nasyconej  $p_{\text{aw}}$  wyznaczono ze wzoru (3) przy ciśnieniu atmosferycznym  $p_0 = 1011$  hPa.

### Komentarz sprawdzających:

Zadanie sprawiło zawodnikom sporą trudność. Rozwiązania odpowiadające przedstawionemu powyżej przedstawiło zaledwie kilku uczestników.



**Rysunek 2:** Zależność ciśnienia pary nasyconej nad mieszaniną acetonu i wody od stężenia acetonu w mieszaninie. Pozioma linia odpowiada zakresowi ciśnień pary nasyconej acetonu oczekivanemu dla warunków, w których przeprowadzono doświadczenie.

Większość rozwiązań była wariantem jednego z dwóch pomysłów: (i) rozprężania gazu w zamkniętej strzykawce w celu doprowadzenia badanego roztworu do wrzenia lub (ii) sprężania gazu w zamkniętej strzykawce w celu zaobserwowania skraplania po przekroczeniu punktu rosy par acetonu. Niestety żadna z tych metod w warunkach zawodów nie pozwalała na uzyskanie zadowalających wyników. Typowym błędem było wybiórcze podejście do kwestii pary nasyconej. Np. w metodzie (i) zawodnicy zwykle zapominali o tym, że w miarę rozprężania odparowuje coraz więcej acetonu, przez co nie można wykorzystać prawa Boyle'a-Mariotte'a. W granicznym przypadku bardzo wolnego rozprężania (a wielu uczestników starało się rozprężyć jak najwolniej dla zachowania izotermiczności procesu) sumaryczne ciśnienie nad cieczą nigdy nie może spaść poniżej prężności pary nasyconej, czyli nie zostanie osiągnięty stan wrzenia.

Podobnej natury problem wiązał się z metodą (ii). W tym przypadku eksperyment rozpoczął się od uzyskania w strzykawce pary nasyconej (np. poprzez odparowanie części nabrano do strzykawki roztworu lub nabranie do strzykawki gazu tuż znad powierzchni roztworu w zlewce). Następnie strzykawka była sprężana w poszukiwaniu momentu rozpoczęcia skraplania pary. Należy zauważyć, że w opisanym scenariuszu skraplanie powinno następować już od pierwszego momentu sprężania, co wprost wynika z definicji pary nasyconej.

### Punktacja zadania D.

#### Część teoretyczna

Pomysł układu pomiarowego użytego do wyznaczenia ciśnienia par – 4 pkt.

Zauważenie, że ciśnienie w strzykawce z częściowo napełnionej roztworem równe jest ciśnieniu atmosferycznemu – wzór (1) – 2 pkt

Wyprowadzenie zależności wiążącej zmianę objętości z ciśnieniem pary nasyconej, wzór (3) lub równoważny – 3 pkt.

### Część doświadczalna

Opis sposobu przygotowania i przygotowanie roztworu acetonu i wody – 1 pkt

Uwzględnienie w rozwiązaniu objętości końcówki strzykawki i opis sposobu jej wyznaczenia – 2 pkt.

Wykonanie pomiarów: stężenie 0 %, 100 % i co najmniej trzy pomiary pomiędzy – 4 pkt.,  
stężenie 0 %, 100 % i dwa pomiary pomiędzy – 3 pkt., stężenie 0 %, 100 % i jeden pomiar  
pomiędzy – 2 pkt., jeden pomiar – 1 pkt.

Zauważenie, że należy dokładnie wyczyścić strzykawkę przed ponownym nabraniem powietrza – 1 pkt.

Wynik liczbowy – 1 pkt.

Wykres pokazujący otrzymaną zależność ciśnienia pary nasyconej od stężenia roztworu – 2 pkt.