Сосуд с поршнем, вода и углекислый газ

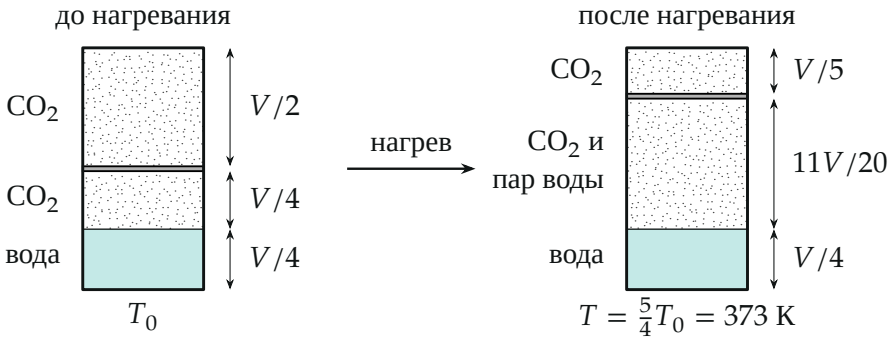
Задача 2. [Физтех 2022/23, 11 класс, варианты 11-01–11-04, задача 2] Герметичный вертикальный цилиндрический сосуд объёмом V разделён тонким невесомым теплопроводящим герметичным поршнем (диск соосный с сосудом) на две равные части. Поршень может перемещаться без трения. В верхней части цилиндра находится углекислый газ, а в нижней — вода и углекислый газ. В начальный момент система находилась в равновесии при комнатной температуре T_0. При этом жидкость занимала объём $V/4$. Затем цилиндр медленно нагрели до $T = 5T_0/4 = 373$ К. Установившийся объём его верхней части стал равен $V/5$.

По закону Генри, при заданной температуре количество $\Delta\nu$ растворённого газа в объёме жидкости w пропорционально парциальному давлению p газа: $\Delta\nu = kpw$. Объём жидкости при этом практически неизменен. Для углекислого газа константа Генри для данной комнатной температуры $k \approx (1/3) \cdot 10^{-3}$ моль/(м^3·Па). При конечной температуре T углекислый газ в воде практически не растворяется. Можно принять, что $RT \approx 3 \cdot 10^3$ Дж/моль, где R — универсальная газовая постоянная. Давлением водяных паров при комнатной температуре и изменением объёма жидкости в процессе нагревания пренебречь. Все газы считать идеальными.

1. Найти отношение количеств вещества в газообразном состоянии в верхней и нижней частях до нагревания.
2. Определите начальное давление в сосуде P_0. Ответ выразить через $P_{\text{атм}}$ (нормальное атмосферное давление) с числовым коэффициентом в виде обыкновенной дроби.

▲ **Решение. Что происходит.** Сосуд герметичен, поршень невесом и скользит без трения, поэтому давления газов над поршнем и под ним в любой момент равны. Сверху чистый CO_2, снизу — CO_2 над водой, и часть его растворена в воде по закону Генри. При нагреве растворимость падает: при $T = 373$ К весь растворённый газ уже вышел из воды, а сама вода испаряется до насыщения. Ключевой факт: 373 К — это 100 °C, при нормальном атмосферном давлении вода при этой температуре кипит, значит, давление её насыщенного пара равно $P_{\text{атм}}$. Поэтому в конце

давление снизу складывается из $P_{атм}$ пара и давления CO_2 (закон Дальтона), а ответ естественно выражается через $P_{атм}$. Класс задачи: насыщенный пар — предположение (в конце вода ещё есть, и пар насыщен) и проверка предположения.



Поясняющий рисунок к условию: сосуд до и после нагревания (объёмы заданы условием; поршень — серая пластина, вода — бирюзовая заливка).

Обозначения. ν_2 — количество CO_2 над поршнем (оно не меняется: поршень герметичен), ν_1 — количество CO_2 под поршнем в газовой фазе до нагревания, $\Delta\nu$ — количество CO_2, растворённого в воде до нагревания; $w = V/4$ — объём воды. P_0 и P — давление в сосуде до и после нагревания. Величина $kRT = \frac{1}{3}\cdot 10^{-3}\cdot 3\cdot 10^3 = 1$ безразмерна, она понадобится ниже.

Пункт 1. Отношение количеств газа. Запишем уравнение состояния идеального газа для каждой части до нагревания, при одной температуре T_0 и одном давлении P_0 (поршень невесом; давлением паров воды при T_0 пренебрегаем). Верхняя часть занимает $V/2$, а газу нижней части достаётся $V/2 - V/4 = V/4$ (остальное — вода):

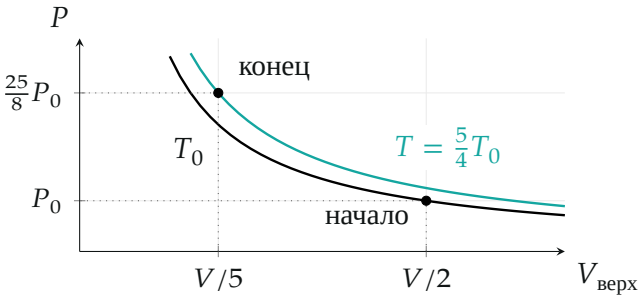
$$P_0\frac{V}{2} = \nu_2 RT_0, \qquad P_0\frac{V}{4} = \nu_1 RT_0.$$

Разделив одно уравнение на другое, получаем $\nu_2/\nu_1 = 2$: при равных давлении и температуре количества газа относятся как объёмы.

Пункт 2. Начальное давление P_0.

1. Верхняя часть: связь P и P_0. Количество ν_2 не меняется, поэтому для верхнего газа уравнение состояния при переходе из начального состояния в конечное даёт

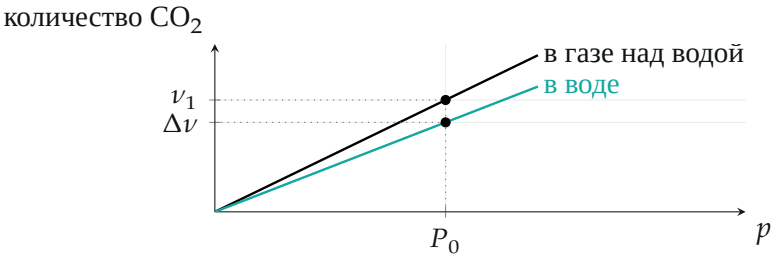
$$\frac{P_0 \cdot V/2}{T_0} = \frac{P \cdot V/5}{T} \;\Rightarrow\; P = P_0 \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{T}{T_0} = \frac{5}{2} \cdot \frac{5}{4} P_0 = \frac{25}{8} P_0.$$



Газ над поршнем в координатах $(V_{верх}, P)$: две изотермы $PV = \nu_2 RT$, точка начала $(V/2, P_0)$ и точка конца $(V/5,\, 25P_0/8)$.

2. Растворённый газ до нагревания. Закон Генри для воды объёмом $w = V/4$ (именно объём воды, а не газа над ней) при T_0; парциальное давление CO_2 над водой равно полному давлению P_0 (пар воды не учитываем):

$$\Delta\nu = kP_0 w = kP_0 \frac{V}{4}.$$



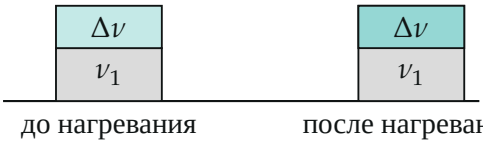
Количества CO_2 над водой и в воде при T_0 растут пропорционально давлению; в воде их $\Delta\nu = 0{,}8\,\nu_1$ (расчёт — в проверке).

3. Нижняя часть в конце. Вода занимает по-прежнему $V/4$, поэтому газ внизу занимает $V - \frac{V}{5} - \frac{V}{4} = \frac{11}{20}V$. При $T = 373$ К весь растворённый CO_2 вышел из воды, так что в газе внизу $\nu_1 + \Delta\nu$ молей CO_2, а над водой есть насыщенный пар. Давление внизу равно P (поршень невесом). По закону Дальтона оно складывается из давления пара $P_{\text{атм}}$ (насыщенный пар воды при 100 °C) и давления CO_2 в объёме $\frac{11}{20}V$:

$$P = P_{\text{атм}} + \frac{(\nu_1 + \Delta\nu)RT}{\frac{11}{20}V}.$$

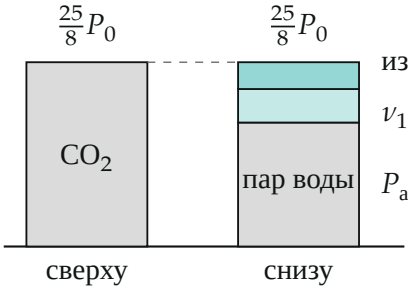
Выразим числитель через P_0 и V. Из пункта 1: $\nu_1 RT = \nu_1 RT_0 \cdot \frac{5}{4} = \frac{P_0 V}{4} \cdot \frac{5}{4} = \frac{5}{16}P_0 V$. Из пункта 2: $\Delta\nu RT = kRT \cdot \frac{P_0 V}{4} = \frac{1}{4}P_0 V$. Тогда

$$\frac{(\nu_1 + \Delta\nu)RT}{\frac{11}{20}V} = \frac{20}{11}\left(\frac{5}{16} + \frac{1}{4}\right)P_0 = \frac{20}{11} \cdot \frac{9}{16}P_0 = \frac{45}{44}P_0.$$



CO_2 внизу, в единицах ν_1:
$1 + 0{,}8 = 1{,}8$

CO_2 в нижней части: до нагревания ν_1 в газе и $\Delta\nu = 0{,}8\,\nu_1$ в воде, после — всё $1{,}8\,\nu_1$ в газе. Верхний газ $\nu_2 = 2\nu_1$ остаётся на месте.



из воды: $5P_0/11$
ν_1: $25P_0/44$
$P_{\text{атм}} = \frac{185}{88}P_0$

Баланс давлений после нагревания в единицах P_0: сверху CO_2 даёт $\frac{25}{8}P_0$, снизу то же складывается из пара воды и двух порций CO_2.

4. Условие равновесия поршня и ответ. Подставим $P = \frac{25}{8}P_0$ и давление CO_2 в формулу Дальтона:

$$\frac{25}{8}P_0 = P_{\text{атм}} + \frac{45}{44}P_0 \;\Rightarrow\; P_0\left(\frac{275}{88} - \frac{90}{88}\right) = P_{\text{атм}},$$

$$P_0 = \frac{88}{185}P_{\text{атм}} \approx 0{,}48\,P_{\text{атм}}.$$

В общем виде

$$P_0 = \frac{88\,P_{\text{атм}}}{5\,(45 - 8kRT)},$$

и при $kRT = 1$ получается то же $\frac{88}{185}P_{\text{атм}}$.

Обратите внимание: $P_{\text{атм}}$ здесь — не давление снаружи (сосуд герметичен), а давление насыщенного пара воды при 373 К. Количество CO_2 внизу в конце больше, чем в начале: к ν_1 добавился газ, вышедший из воды.

Проверка. Размерность: kpw — (моль/(м^3·Па))·Па·м^3 = моль, а kRT — (моль/(м^3·Па))·Дж/моль = 1. Подстановка: $P = \frac{25}{8}P_0 = \frac{55}{37}P_{\text{атм}} \approx 1{,}49\,P_{\text{атм}}$, и

$$P_{\text{атм}} + \frac{45}{44}P_0 = P_{\text{атм}}\left(1 + \frac{45}{44}\cdot\frac{88}{185}\right) = \frac{55}{37}P_{\text{атм}},$$

то есть давления сверху и снизу совпали.

Второй способ — через конечное давление. Отношение $\Delta\nu/\nu_1 = kRT_0\cdot w/V_{\text{газа}} = 0{,}8$ (объёмы воды и газа внизу равны, $RT_0 = \frac{4}{5}RT$), поэтому CO_2 внизу $1{,}8\nu_1 = 0{,}9\,\nu_2$, а его давление в объёме $\frac{11}{20}V$ равно

$$\frac{0{,}9\,\nu_2 RT}{\frac{11}{20}V} = 0{,}9\cdot\frac{20}{11}\cdot\frac{1}{5}P = \frac{18}{55}P$$

(использовано $\nu_2 RT = PV/5$ из шага 1 пункта 2). Из $P = P_{\text{атм}} + \frac{18}{55}P$ получаем $P = \frac{55}{37}P_{\text{атм}}$ и $P_0 = \frac{8}{25}P = \frac{88}{185}P_{\text{атм}}$, как и раньше.

Предел: без растворения ($k = 0$) вышло бы $P_0 = \frac{88}{225}P_{\text{атм}} \approx 0{,}39\,P_{\text{атм}}$;

растворённый газ, выйдя при нагревании, добавляет давление снизу, и для равновесия поршня нужно большее P_0. Предположение о насыщении проверено: $P = 1{,}49\,P_{\text{атм}} > P_{\text{атм}}$, вода не закипает, остаётся жидкой, пар насыщен. Смысл: сначала в воде спрятано почти столько же CO_2, сколько над ней, и при нагреве он возвращается в газ.

Ответ. 1) $\nu_2/\nu_1 = 2$; 2) $P_0 = \dfrac{88}{185}P_{\text{атм}}$.