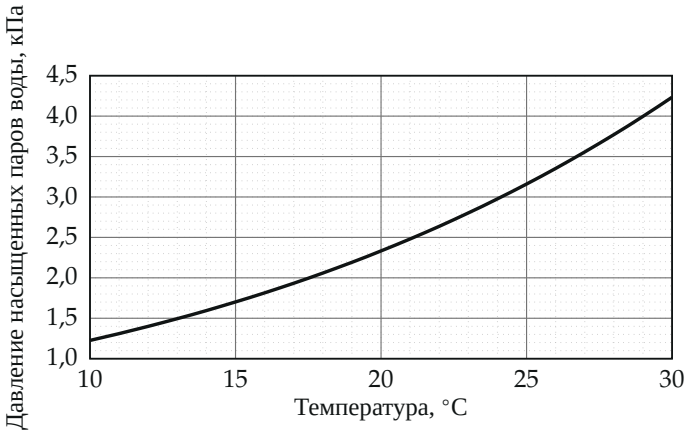
Аргон и насыщенный пар в цилиндре

Задача 9. [МОШ 2016/17, 11 класс, задача 9] В теплоизолированном цилиндре под непроводящим теплоту поршнем находятся в термодинамически равновесном состоянии аргон и насыщенные пары воды при температуре $T_1 = 302$ К и давлении $p = 2$ атм. Сразу после быстрого увеличения объема смеси под поршнем в $n = 1{,}06$ раз температура в цилиндре уменьшается до некоторой величины T_2, а водяные пары оказываются в термодинамически неравновесном состоянии пересыщения, при котором их давление p_2 становится выше давления насыщенного пара $p_{\text{нас}}(T_2)$ при новой температуре. Со временем часть пара конденсируется, и система вновь приходит в состояние устойчивого термодинамического равновесия.

1) Найдите температуру T_2.
2) Определите давление p_2.
3) Верно ли что, в новом состоянии устойчивого равновесия температура под поршнем будет отличаться от T_2 менее, чем на 1 К?

Удельная теплоемкость воды $c = 4200$ Дж/(кг·К), теплоемкость одного моля водяного пара при постоянном объеме $C_V = 3R$, удельная теплота испарения воды $L = 2{,}33 \cdot 10^6$ Дж/кг, молярная масса воды $\mu = 18$ г/моль. График зависимости давления насыщенных паров воды от температуры представлен на рисунке.



▲ **Решение. Что происходит.** Класс задачи — адиабата смеси газов плюс фазовый переход. Пара по числу молекул около двух процентов, поэтому быстрое теплоизолированное расширение охлаждает смесь почти как чистый аргон, а пар за это время не успевает конденсироваться (рис. 2) и оказывается пересыщенным. Затем он медленно конденсируется, и теплота конденсации греет всё содержимое цилиндра; её надо сравнить с теплотой нагрева на один кельвин.

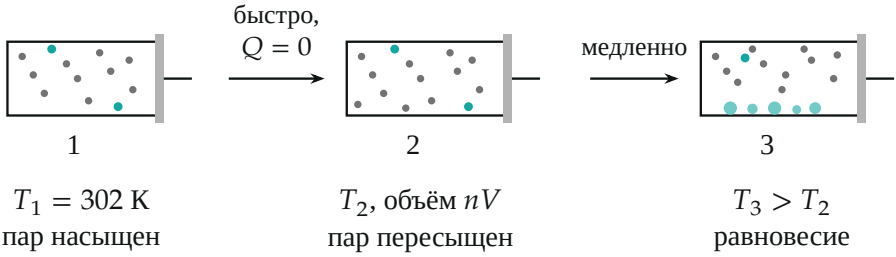


Рис. 2. Три состояния: до расширения; сразу после быстрого расширения; после конденсации (серые точки — аргон, бирюзовые — пар и капли воды; пара условно показано больше, чем на деле)

Обозначения. ν_{Ar}, $\nu_{\text{п}}$ — число молей аргона и водяного пара в смеси (при конденсации $\nu_{\text{п}}$ уменьшается); $p_{\text{п}1}$, p_2 — давление пара до и сразу после расширения; V — начальный объём; $p = 2$ атм $= 2{,}03 \cdot 10^5$ Па.

1. Что даёт график. $T_1 = 302$ K $= 29\,^\circ$C. Пар в начале насыщенный, поэтому его давление равно давлению насыщенного пара при этой температуре: по рис. 1 $p_{\text{п}1} = p_{\text{нас}}(29\,^\circ\text{C}) = 4{,}0$ кПа. Температура и объём у газов одинаковы, поэтому по уравнению Клапейрона–Менделеева числа молей относятся как давления:

$$\frac{\nu_{\text{п}}}{\nu_{\text{Ar}}} = \frac{p_{\text{п}1}}{p - p_{\text{п}1}} = \frac{4{,}0}{203 - 4{,}0} \approx 0{,}020,$$

пара около двух процентов от аргона.

Пункт 1.

2. Адиабата смеси. За время быстрого расширения теплообмена с внешней средой нет (теплоизоляция, поршень не проводит тепло), поэтому для смеси первое начало термодинамики без притока теплоты: из-

менение внутренней энергии равно работе над газом, $\nu C_V\,dT = -p\,dV$. Для аргона $C_V = \frac{3}{2}R$ на моль; подставляя $p = \nu RT/V$, получаем $\frac{3}{2}\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$, откуда

$$T_2 = T_1\,n^{-2/3}.$$

Поскольку $n - 1 = 0{,}06 \ll 1$, разложим: $n^{-2/3} \approx 1 - \frac{2}{3}(n-1) = 1 - 0{,}04$. Тогда

$$T_2 \approx 302\ \text{К} \cdot 0{,}96 \approx 290\ \text{К}$$

(точная подстановка даёт 290,5 К). Поправка на пар (его теплоёмкость $3R$ вместо $1{,}5R$ у аргона, два процента от числа молей) меняет T_2 меньше чем на 0,3 К — в пределах точности данных.

Обратите внимание. Пар не нужно считать отдельной системой с адиабатой водяного пара: он находится в тепловом равновесии с аргоном, у них одна температура, и при быстром расширении охлаждение определяет аргон — на пар приходится два процента числа молекул.

Пункт 2.

3. Давление пара. Количество пара за время расширения не меняется (конденсация не успела начаться). Уравнение Клапейрона–Менделеева для пара до расширения и после (объём стал nV):

$$p_{\text{п}1}V = \nu_{\text{п}}RT_1, \qquad p_2\,nV = \nu_{\text{п}}RT_2.$$

Разделим второе на первое:

$$p_2 = p_{\text{п}1}\frac{T_2}{n\,T_1} = 4{,}0\ \text{кПа} \cdot \frac{0{,}96}{1{,}06} \approx 3{,}6\ \text{кПа}.$$

Давление пара упало меньше, чем объём вырос: охлаждение вносит поправку 0,96, а не 1. Сравнение с графиком: при $T_2 = 290$ К, то есть 17,5 °C, насыщенный пар имеет $p_{\text{нас}} \approx 2{,}0$ кПа, а $p_2 = 3{,}6$ кПа выше — пар пересыщен в 1,8 раза, как и сказано в условии (рис. 3, точка 2 над кривой).

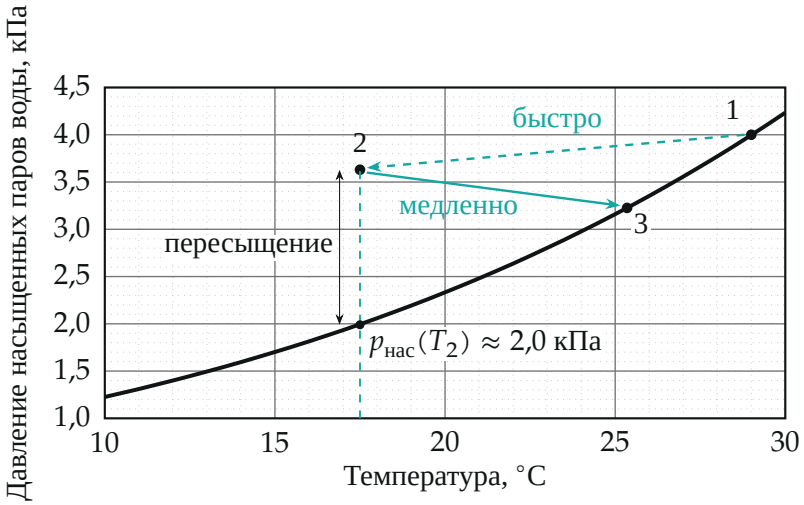


Рис. 3. Состояния пара на графике: 1 — насыщенный до расширения; 2 — пересыщенный сразу после; 3 — оценка равновесия после конденсации (точка 3 лежит на кривой)

Пункт 3.

4. Сколько пара превращается в воду. Допустим противоположное: новая равновесная температура T_3 не выше $T_2 + 1$ К $\approx 291{,}5$ К, то есть 18,5 °C. Объём в этом процессе не меняется и равен nV (поршень после расширения не двигается). В устойчивом равновесии пар остаётся насыщенным: $p_3 = p_{нас}(T_3)$, и по графику при $T_3 \le 291{,}5$ К давление не больше 2,1 кПа. Число молей пара, которое остаётся, равно $\nu_{ост} = p_3\, nV/(RT_3)$. Отношение к исходному числу молей пара, записанное через уравнения для состояний 1 и 3:

$$\frac{\nu_{ост}}{\nu_п} = \frac{p_{нас}(T_3)}{p_{п1}} \cdot \frac{n\,T_1}{T_3} \le \frac{2{,}1}{4{,}0} \cdot 1{,}06 \cdot \frac{302}{291{,}5} \approx 0{,}58,$$

(чем ниже T_3, тем меньше правая часть, поэтому берём верхнюю границу). Значит, превратилось в воду не менее $1 - 0{,}58 = 0{,}42$ всего пара, то есть на каждый моль аргона

$$\Delta\nu \ge 0{,}42 \cdot 0{,}020 \approx 8{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

5. Сколько тепла выделилось. При конденсации масса $\Delta\nu\,\mu$ отдаёт теплоту $L\mu\Delta\nu$ (теплоту испарения считаем постоянной): на моль аргона

$$Q_{\text{конд}} \geq 2{,}33 \cdot 10^6 \cdot 0{,}018 \cdot 8{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{Дж} \approx 3{,}5 \cdot 10^2\ \text{Дж}.$$

6. Сколько тепла нужно, чтобы нагреть содержимое на 1 К. Всё содержимое имеет одну температуру, поэтому на один кельвин нагреваются аргон, оставшийся пар и образовавшаяся вода; на моль аргона

$$Q_1 = \underbrace{\tfrac{3}{2}R}_{\text{аргон}} + \underbrace{3R\,\nu_{\text{ост}}}_{\text{пар}} + \underbrace{c\mu\Delta\nu}_{\text{вода}} \approx 12{,}5 + 0{,}3 + 0{,}6 \approx 13\ \text{Дж}.$$

Теплота конденсации примерно в 27 раз больше. Но выделившаяся теплота идёт на нагрев содержимого: $Q_{\text{конд}} = C\,\Delta T$, где $C \approx 13$ Дж/К. При $\Delta T \leq 1$ К левая часть не меньше 350 Дж, а правая не больше 13 Дж — равенство невозможно. Значит, T_3 выше $T_2 + 1$ К: утверждение неверно, температура в новом состоянии отличается от T_2 более чем на 1 К.

7. Оценка конечной температуры. Чем выше T_3, тем меньше пара конденсируется и тем больше давление насыщенного пара, поэтому равенство $Q_{\text{конд}} = C\,\Delta T$ определяет T_3 однозначно. Численное решение (с зависимостью $p_{\text{нас}}(T)$ по графику) даёт $T_3 \approx 298{,}5$ К, то есть около $+8$ К, при этом конденсируется лишь около 13% пара (точка 3 на рис. 3).

Проверка. Предел $n \to 1$: $T_2 \to T_1$, $p_2 \to p_{\text{п1}}$ — совпадает с исходным насыщенным состоянием. Пересыщенный пар действительно выше кривой на графике: $3{,}6 > 2{,}0$ кПа. Смысл: быстрое расширение не успевает сконденсировать пар, а теплоты конденсации хватает, чтобы нагреть смесь на много кельвинов.

Ответ. 1) $T_2 \approx 290$ К; 2) $p_2 \approx 3{,}6$ кПа; 3) нет, неверно: температура в новом равновесии отличается от T_2 более чем на 1 К (оценка — около $+8$ К).