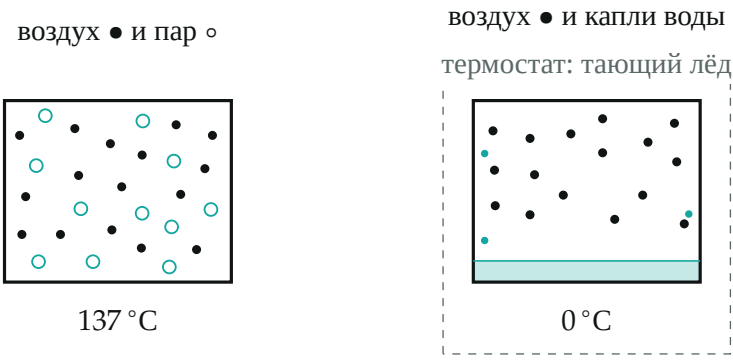
Сосуд во льдах

Задача 2. [МОШ 2019/20, 11 класс, задача 2] Герметичный металлический сосуд заполняют смесью воздуха и водяного пара и начинают охлаждать, поместив в термостат с тающим льдом. В процессе охлаждения измеряют температуру в сосуде с погрешностью $\Delta T = 0{,}5\,^\circ\text{C}$ и давление — с погрешностью $\Delta p = 0{,}05 \cdot 10^5$ Па. В результате получают таблицу.

t, °C	137	123	109	82	55	27	0
p, 10^5 Па	1,5	1,45	1,4	1,3	0,8	0,7	0,6

Определите отношение количества воды к количеству воздуха в сосуде, а также плотность газовой фазы в начале и в конце процесса. Учтите, что давление насыщенных паров воды, равное 1 кПа, достигается при температуре около 7 °C. Молярные массы воды и воздуха равны соответственно 18 г/моль и 29 г/моль.



Поясняющий рисунок: сосуд в начале опыта и в конце. Объём тот же, воздух тот же; пар в конце опыта почти весь превратился в воду.

▲ **Решение.** **Что происходит.** Начнём с таблицы и нанесём её на график $p(t)$ с крестами погрешностей: температурные кресты почти точки, давление погрешности даёт заметные, но точки всё равно ложатся на прямую. Сосуд герметичный и жёсткий: объём, количество воздуха и количество воды не меняются. Давление в сосуде — сумма давления сухого воздуха и давления пара (закон Дальтона), и сразу неизвестно,

насыщен ли пар. Пока вся вода остаётся паром, смесь ведёт себя как идеальный газ в постоянном объёме, то есть $p \propto T$. Когда пар станет насыщенным, он начнёт конденсироваться, и давление упадёт быстрее. К 0 °C почти вся вода — жидкость, давление создаёт один воздух. Главная идея: давление воздуха в конце находим по таблице, переносим по изохоре в начало, а остаток давления в начале принадлежит пару. Класс задачи: насыщенный пар — сначала предположение, затем проверка.

Обозначения. $T = t + 273$ K: начало опыта $T_н = 410$ K (137 °C), конец $T_к = 273$ K (0 °C). $p_в$, $p_п$ — парциальные давления воздуха и пара, $\nu_в$, $\nu_п$ — количества вещества воздуха и воды (в начале вся вода — пар), V — объём сосуда. Индексы «н» и «к» — начало и конец. Объёмом образовавшейся воды пренебрегаем.

1. Что видно в таблице. Отношение p/T в первых четырёх строках одно и то же:

$$\frac{1{,}5}{410} = \frac{1{,}45}{396} = \frac{1{,}4}{382} = \frac{1{,}3}{355} \approx 3{,}66 \cdot 10^{-3}\ \frac{10^5\ \text{Па}}{\text{K}}.$$

На этом участке количество газа в сосуде не менялось, и вся вода — пар. Начиная со строки 55 °C давление ниже изохоры смеси ($1{,}2 \cdot 10^5$ Па вместо $0{,}8 \cdot 10^5$ Па): часть пара превратилась в воду. На графике (рисунок ниже) точки сначала лежат на пунктирной изохоре смеси, потом сходят с неё на изохору воздуха.

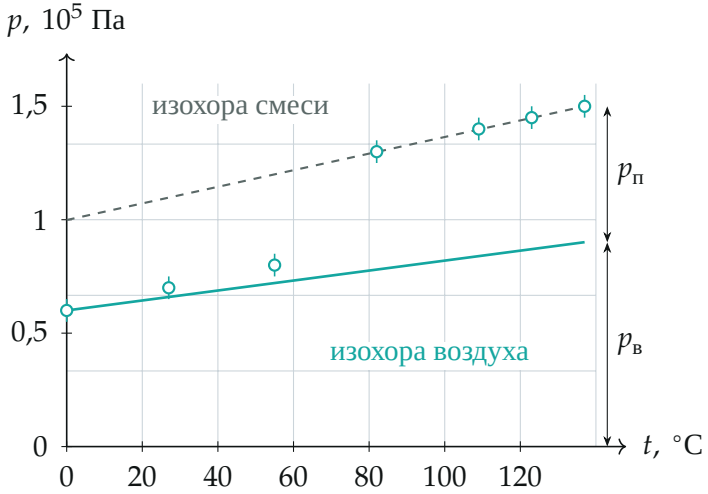


Таблица опыта. Крестики — погрешности Δp и ΔT (по температуре крест виден как точка). Пунктир — изохора смеси $p = 1{,}5 \cdot 10^5\, T/410$; бирюзовая линия — изохора воздуха $p = 0{,}6 \cdot 10^5\, T/273$, найденная в пункте 2. Справа — разбиение давления в начале на воздух и пар.

2. Воздух и пар в конце. Давление насыщенного пара $p_{\text{нас}}$ растёт с температурой: чем теплее вода, тем больше молекул она отдаёт газу, и тем больший запас пара нужен для равновесия. При 7 °C оно равно 1 кПа, значит при 0 °C оно меньше 1 кПа. Если пар в конце есть, то в виде насыщенного, и его давление не больше этих 1 кПа. Сравним с измеренным давлением:

$$\frac{p_{\text{п,к}}}{p_{\text{к}}} < \frac{1\text{ кПа}}{60\text{ кПа}} \approx 1{,}7\ \%,$$

это меньше погрешности $\Delta p = 5$ кПа. Значит, пара в конце совсем мало (чтобы создать такое давление, нужно ничтожное число молей), давлением пара пренебрегаем, и всё давление создаёт сухой воздух:

$$p_{\text{в,к}} = 0{,}6 \cdot 10^5\text{ Па}.$$

3. Воздух в начале. Воздух занимает тот же объём, его количество не менялось: изохора, закон Шарля для воздуха между состояниями «н» и

«к». Температура — в кельвинах:

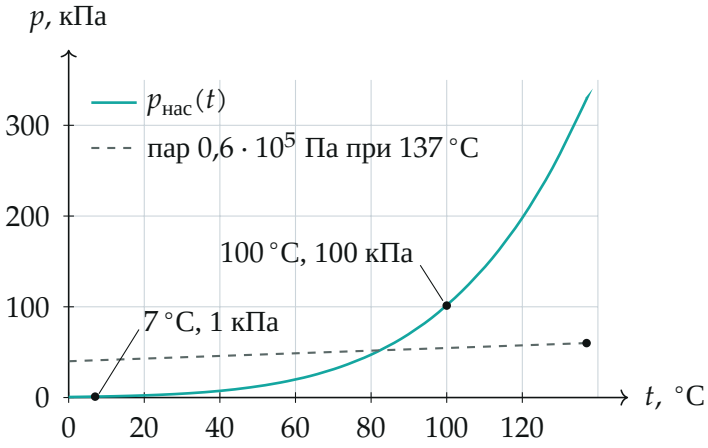
$$\frac{p_{\text{в,н}}}{T_{\text{н}}} = \frac{p_{\text{в,к}}}{T_{\text{к}}} \quad \Rightarrow \quad p_{\text{в,н}} = 0{,}6 \cdot 10^5 \cdot \frac{410}{273} \approx 0{,}9 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Обратите внимание: отношение давлений равно отношению абсолютных температур; $137/0$ в градусах Цельсия не имеет смысла.

4. Пар в начале. Закон Дальтона: давление смеси равно сумме парциальных давлений, $p_{\text{н}} = p_{\text{в,н}} + p_{\text{п,н}}$. Отсюда

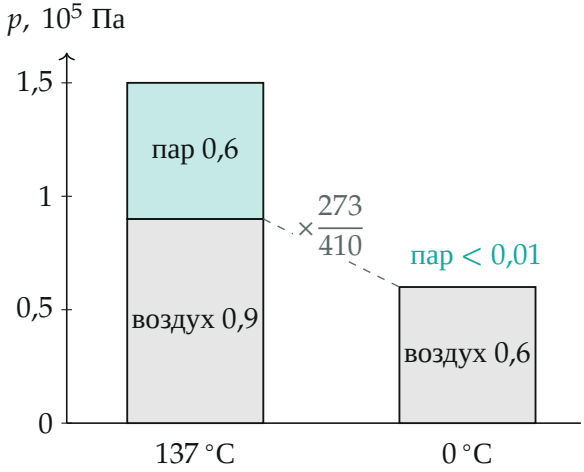
$$p_{\text{п,н}} = 1{,}5 \cdot 10^5 - 0{,}9 \cdot 10^5 = 0{,}6 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Теперь вопрос, который определяет всё остальное: насыщен ли этот пар? Если да, часть воды в сосуде в начале была бы жидкой, и количество воды не равно количеству пара. Проверим по давлению насыщенного пара: при 100 °C оно равно атмосфере, 10^5 Па, а выше 100 °C кривая $p_{\text{нас}}(T)$ идёт ещё выше. Парциальное давление пара $0{,}6 \cdot 10^5$ Па, то есть меньше $p_{\text{нас}}$ при 137 °C. Значит, пар ненасыщенный, капелек воды в сосуде нет, и вся вода — пар. Это согласуется с таблицей: на участке 137–82 °C давление строго пропорционально T.



Давление насыщенного пара воды (справочные значения) и пар, который не конденсируется ($p = 60$ кПа $\cdot\, T/410$, пунктир). Кривые пересекаются около

80 °C: ниже пар конденсируется. Из-за масштаба точка 7 °C почти лежит на оси.



Парциальные давления в начале и в конце. Воздух: $0{,}9 \to 0{,}6$ *при охлаждении от 410 K до 273 K (изохора, в* $410/273 = 1{,}5$ *раза). Пар:* $0{,}6 \cdot 10^5$ *Па превращается в воду.*

5. Отношение количеств. Для воздуха и пара в начале V и T одинаковы, поэтому по уравнению Менделеева — Клапейрона $p = \nu RT/V$ количества вещества пропорциональны давлениям. Вся вода в сосуде в начале была паром, значит $\nu_\text{п}$ — количество воды:

$$\frac{\nu_\text{в}}{\nu_\text{п}} = \frac{p_\text{в,н}}{p_\text{п,н}} = \frac{0{,}9}{0{,}6} = \frac{3}{2}, \qquad \frac{\nu_\text{п}}{\nu_\text{в}} = \frac{2}{3}.$$

6. Плотность газовой фазы. В начале в газе воздух и пар, их плотности складываются. Плотность каждого компонента $\rho = p\mu/RT$:

$$\rho_\text{н} = \frac{p_\text{в,н}\mu_\text{в} + p_\text{п,н}\mu_\text{п}}{RT_\text{н}} = \frac{(0{,}9 \cdot 29 + 0{,}6 \cdot 18) \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{8{,}31 \cdot 410} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \approx 1{,}1 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

В конце пара в газе почти нет, газовая фаза — воздух:

$$\rho_\text{к} = \frac{p_\text{в,к}\mu_\text{в}}{RT_\text{к}} = \frac{0{,}6 \cdot 10^5 \cdot 29 \cdot 10^{-3}}{8{,}31 \cdot 273} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \approx 0{,}77 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Плотность воздуха за опыт не менялась ($m_в$ и V те же): в начале $0{,}9\cdot10^5\cdot29\cdot10^{-3}/(8{,}31\cdot410)=0{,}77$ кг/м^3, как и в конце. Плотность газовой фазы упала с 1,08 до 0,77 кг/м^3 только из-за ушедшего в воду пара.

Проверка. Размерность: Па·кг/моль / (Дж/(моль·К)·К) = кг/м^3. Убыль плотности $1{,}08-0{,}77=0{,}31$ кг/м^3 равна плотности пара $0{,}6\cdot10^5\cdot18\cdot10^{-3}/(8{,}31\cdot410)=0{,}32$ кг/м^3 — сошлось. По справочнику давление насыщенного пара при 82 °C около $0{,}51\cdot10^5$ Па, а пар по изохоре даёт $0{,}6\cdot10^5\cdot355/410=0{,}52\cdot10^5$ Па: пар становится насыщенным ровно там, где таблица сходит с изохоры смеси. Погрешность $\Delta p=0{,}05\cdot10^5$ Па даёт для отношения $\nu_в/\nu_п$ разброс около 30 %, поэтому $3/2$ — оценка с этой точностью.

Физический смысл такой: по холодному концу мы узнаём, сколько давит один воздух, а по горячему началу — сколько давит всё вместе. Разность и есть вода. В критериях организаторов сказано, что пар в начале насыщенный; по таблице ($p\propto T$ до 82 °C) и по давлению $0{,}6\cdot10^5$ Па < давления насыщенного пара при 137 °C он ненасыщенный, ответы от этого не меняются.

Ответ. воды к воздуху $\dfrac{\nu_п}{\nu_в}=\dfrac{2}{3}$ (воздуха к воде $3/2$); $\rho_н\approx1{,}1\ \dfrac{кг}{м^3}$, $\rho_к\approx0{,}77\ \dfrac{кг}{м^3}$.