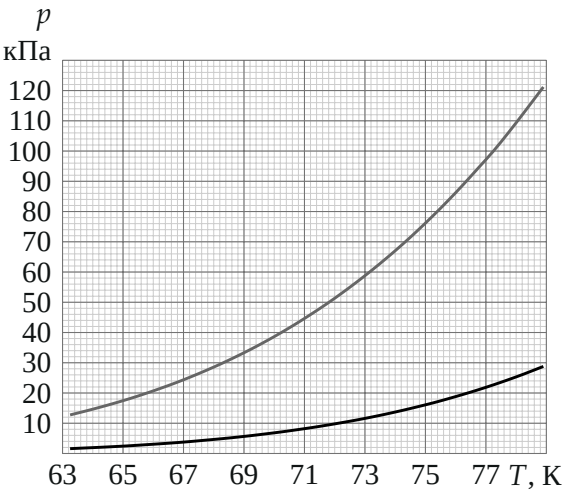
Неправильный воздух

Задача 1. [МОШ 2020/21, 10 класс, задача 1] Отношение количества кислорода к количеству азота в некотором объёме «неправильного воздуха» равно 1 : 5. На рисунке изображены графики зависимости давления насыщенных паров азота и кислорода от температуры, при этом линия чёрного цвета соответствует давлению паров кислорода. Температура неправильного воздуха в начальный момент равна $t_0 = -120\,^\circ\text{C}$.



В процессе охлаждения в некоторый момент времени кислород и азот начинают конденсироваться одновременно. Используя график, определите как можно точнее, каким было начальное давление неправильного воздуха, если охлаждение производилось изобарически. А если изохорически?

▲ **Решение. Что происходит.** Это задача на насыщенный пар в смеси газов (закон Дальтона). Каждый газ смеси ведёт себя так, как будто других нет: у него своё парциальное давление, и он начинает конденсироваться, когда его парциальное давление сравнивается с давлением его насыщенного пара при данной температуре. Пока ничего не сконденсировалось, количества газов не меняются, и парциальные давления всё время относятся как количества, 1 : 5. Значит, «одновременная» конденсация случится при той температуре, где *насыщенные* давления тоже относятся

как 1 : 5. Найдя её по графику, получим давление смеси в этот момент, а начальное давление найдём из уравнения процесса (изобара или изохора).

Обозначения. ν_O, ν_N — количества кислорода и азота, $\nu_N = 5\nu_O$; p_O, p_N — их парциальные давления; $p_{нO}(T)$, $p_{нN}(T)$ — давления насыщенных паров (чёрная и серая линии); $T_0 = -120 + 273 = 153$ K — начальная температура; T_* — температура начала конденсации; p_* — давление смеси в этот момент; p_1, p_2 — начальные давления при изобарном и изохорном охлаждении.

1. Парциальные давления. Газы занимают один объём V при одной температуре T, для каждого — уравнение Менделеева—Клапейрона:

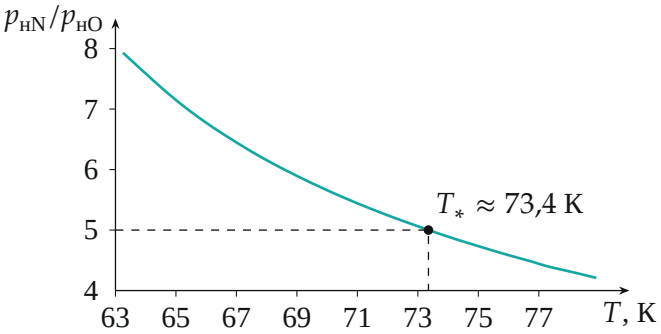
$$p_O V = \nu_O RT, \qquad p_N V = \nu_N RT \quad \Rightarrow \quad \frac{p_N}{p_O} = \frac{\nu_N}{\nu_O} = 5,$$

давление смеси по закону Дальтона $p = p_O + p_N = 6p_O$. Отношение 5 держится при любом процессе, пока оба газа — газы.

2. Условие одновременной конденсации. Кислород начинает конденсироваться при $p_O = p_{нO}(T)$, азот — при $p_N = p_{нN}(T)$. Чтобы оба условия выполнились при одной и той же температуре T_*, нужно

$$\frac{p_{нN}(T_*)}{p_{нO}(T_*)} = \frac{p_N}{p_O} = 5.$$

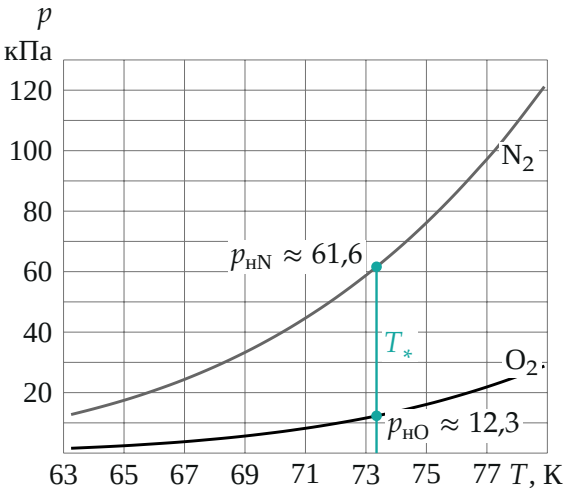
Строим по графику отношение насыщенных давлений как функцию температуры (точки сняты с кривых через каждые 0,5 K):



Отношение давлений насыщенных паров азота и кислорода падает с ростом температуры; значение 5 оно принимает при $T_* \approx 73{,}4$ K.

При 73 K отношение $58{,}7/11{,}6 = 5{,}07$, при 74 K — $67{,}0/13{,}7 = 4{,}89$; линейная интерполяция даёт $T_* \approx 73{,}4$ K. При этой температуре по графику

$$p_{\text{нO}}(T_*) \approx 12{,}3 \text{ кПа}, \qquad p_{\text{нN}}(T_*) \approx 61{,}6 \text{ кПа} \approx 5 \cdot 12{,}3 \text{ кПа}.$$



На вертикали $T = T_*$ точка азотной (серой) кривой ровно в 5 раз выше точки кислородной (чёрной).

3. Давление смеси в момент начала конденсации. По закону Дальтона

$$p_* = p_{\text{нO}}(T_*) + p_{\text{нN}}(T_*) = 6\,p_{\text{нO}}(T_*) \approx 12{,}3 + 61{,}6 \approx 74 \text{ кПа}.$$

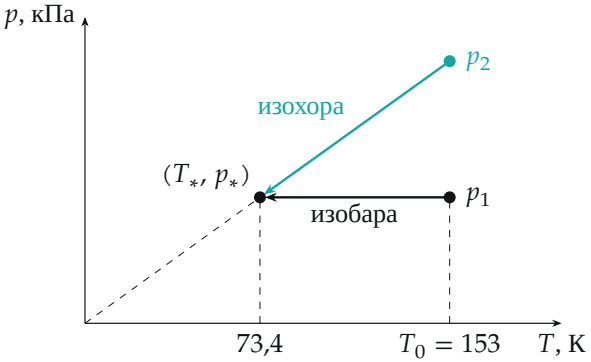
4. Изобарное охлаждение. Давление смеси не меняется от начала до момента T_*, значит,

$$p_1 = p_* \approx 74 \text{ кПа}.$$

5. Изохорное охлаждение. Объём и количество газа постоянны, поэтому по уравнению Менделеева—Клапейрона для смеси $pV = (\nu_{\text{O}} +$

$\nu_N)RT$ давление пропорционально температуре: $p/T = \text{const}$. Отсюда

$$\frac{p_2}{T_0} = \frac{p_*}{T_*} \quad \Rightarrow \quad p_2 = p_* \frac{T_0}{T_*} \approx 74\ \text{кПа} \cdot \frac{153\ \text{K}}{73{,}4\ \text{K}} \approx 154\ \text{кПа}.$$



Оба процесса на диаграмме p–T кончаются в одной точке (T_*, p_*). Изобара — горизонталь, изохора — прямая через начало координат, поэтому при изохорном охлаждении начальное давление больше в T_0/T_* раз.

Обратите внимание. Сравнивать с насыщенным давлением нужно парциальное давление каждого газа, а не давление смеси. И при изохорном процессе на графике насыщенных паров ничего «двигать» не нужно: точка начала конденсации та же, меняется только путь к ней.

Ответ. $p_1 = p_{\text{нO}}(T_*) + p_{\text{нN}}(T_*) \approx 74$ кПа (изобарически); $p_2 = p_1 T_0/T_* \approx 154$ кПа (изохорически), где $T_* \approx 73{,}4$ K — температура, при которой $p_{\text{нN}} = 5p_{\text{нO}}$.

Проверка. До T_* ни один газ не конденсировался: например, при изобаре на 75 K парциальное давление кислорода $74/6 = 12{,}3$ кПа меньше $p_{\text{нO}}(75\ \text{K}) \approx 16$ кПа, азота $61{,}6 < 76$ кПа — оба ненасыщенные, верно. Размерность $p_* T_0/T_*$ — давление. При изохоре давление больше, чем при изобаре, потому что газ из горячего состояния (153 K) остывает вдвое с лишним.

Смысл: одновременность конденсации задаёт температуру ($p_{\text{нN}}/p_{\text{нO}}$ равно отношению количеств), а вид процесса — только пересчёт давления к начальной температуре.

Ответ. Изобарически $p_1 \approx 74$ кПа; изохорически $p_2 \approx 154$ кПа.