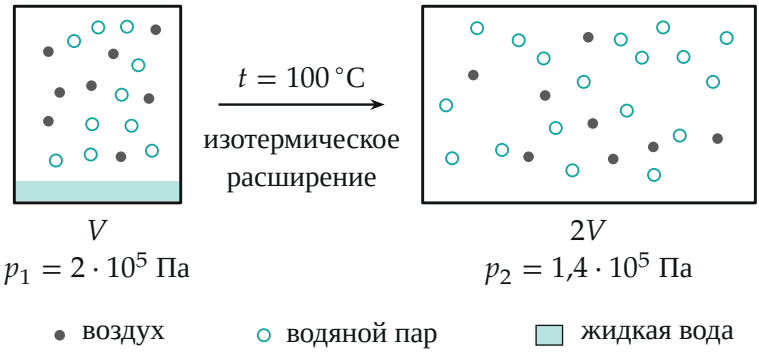
Воздух и вода в закрытом сосуде

Задача 2. [Росатом 2018/19, заключительный этап, 11 класс, задача 2] В закрытом сосуде содержится воздух и вода. Внутри сосуда поддерживается температура $t = 100°C$. Объем сосуда $V = 10$ л, давление $p_1 = 2 \cdot 10^5$ Па. Известно, что жидкая вода в сосуде есть и что она занимает очень малый объем. В результате изотермического расширения объем сосуда вырос до величины $2V$, а давление упало до величины $p_2 = 1{,}4 \cdot 10^5$ Па. Сколько молей воды находятся в сосуде? Универсальная газовая постоянная $R = 8{,}3$ Дж/(моль·К). Атмосферное давление — $p_0 = 10^5$ Па.



Поясняющий рисунок: сосуд до и после изотермического расширения; числа молекул условны, их плотность соответствует давлениям

▲ **Решение. Что происходит.** В сосуде смесь двух газов, воздуха и водяного пара, и немного жидкой воды. Это задача на насыщенный пар: предположение о состоянии воды проверяем сравнением давлений. Три факта. Первый: давление смеси равно сумме парциальных давлений воздуха и пара (закон Дальтона). Второй: пока в сосуде есть жидкая вода, пар над ней насыщенный, и при 100 °C его давление равно атмосферному p_0, потому что вода кипит при 100 °C именно тогда, когда давление насыщенного пара сравнивается с атмосферным. Третий: воздух в закрытом сосуде не пропадает и не добавляется, поэтому при постоянной температуре его давление обратно пропорционально объёму. Нужно понять, осталась ли после расширения жидкая вода; от этого зависит, чем считать давление пара.

Обозначения. $p_в$, $p_п$ — парциальные давления воздуха и пара в начальном состоянии (объём V), $p'_в$, $p'_п$ — в конечном (объём $2V$); $T = 373$ К; ν — искомое число молей воды.

1. Начальное состояние. Вода есть, значит, пар насыщенный: $p_п = p_0 = 10^5$ Па. По закону Дальтона для начального состояния $p_1 = p_в + p_п$, откуда

$$p_в = p_1 - p_0 = 10^5 \text{ Па}.$$

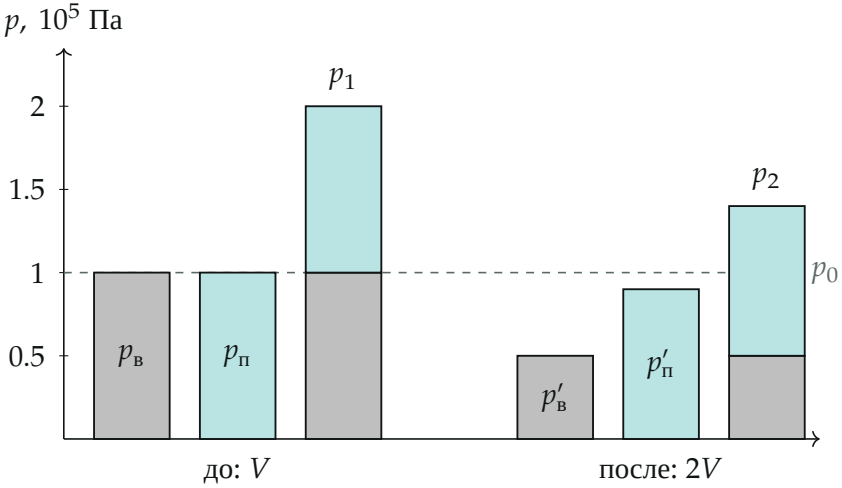
2. Давление воздуха после расширения. Количество воздуха и температура не изменились, объём вырос вдвое. Закон Бойля — Мариотта для воздуха:

$$p'_в \cdot 2V = p_в V \quad \Rightarrow \quad p'_в = \frac{p_в}{2} = \frac{p_1 - p_0}{2} = 0{,}5 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

3. Давление пара после расширения. Закон Дальтона для конечного состояния: $p_2 = p'_в + p'_п$, откуда

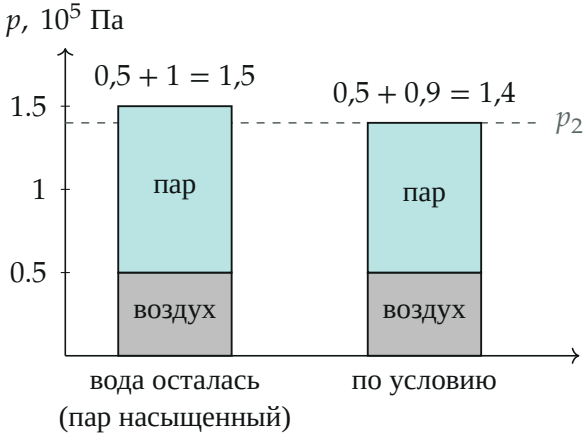
$$p'_п = p_2 - \frac{p_1 - p_0}{2} = \frac{2p_2 - p_1 + p_0}{2} = 0{,}9 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Сравним с давлением насыщенного пара: $p'_п = 0{,}9 \cdot 10^5$ Па $< p_0$. Пока в сосуде осталась хоть капля воды, давление пара было бы ровно p_0. Значит, жидкой воды больше нет: она вся испарилась, пар ненасыщенный.



Парциальные давления воздуха ($p_в$), пара ($p_п$) и полное давление до и после расширения; пунктир — давление насыщенного пара p_0

Проверим то же рассуждение от противного. Допустим, что вода после расширения осталась. Тогда пар насыщенный, $p'_п = p_0$, и полное давление было бы $p'_в + p_0 = 1{,}5 \cdot 10^5$ Па. Условие даёт $p_2 = 1{,}4 \cdot 10^5$ Па: предположение противоречит условию.



Предположение «вода осталась» даёт давление $1{,}5 \cdot 10^5$ Па, а по условию оно $1{,}4 \cdot 10^5$ Па

4. Количество воды. Вся вода теперь — пар, он занимает весь объём $2V$ при температуре T и давлении $p'_{\text{п}}$. Уравнение Клапейрона — Менделеева для пара в конечном состоянии:

$$p'_{\text{п}} \cdot 2V = \nu RT \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{2p'_{\text{п}}V}{RT} = \frac{(2p_2 - p_1 + p_0)\,V}{RT}.$$

Подставим числа ($2V = 20 \cdot 10^{-3}$ м^3):

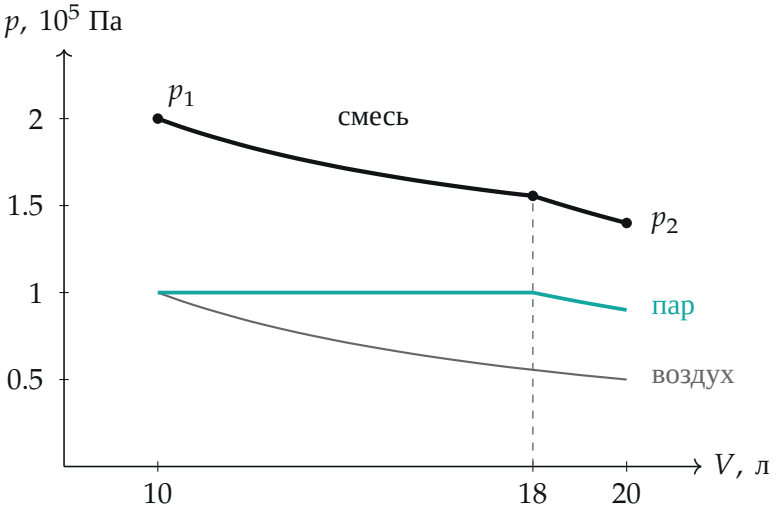
$$\nu = \frac{0{,}9 \cdot 10^5 \cdot 20 \cdot 10^{-3}}{8{,}3 \cdot 373} \text{ моль} \approx 0{,}58 \text{ моль}.$$

Это вся вода, что была в сосуде: и жидкая, и пар, как в начале, так и в конце — вещество не уходит из закрытого сосуда.

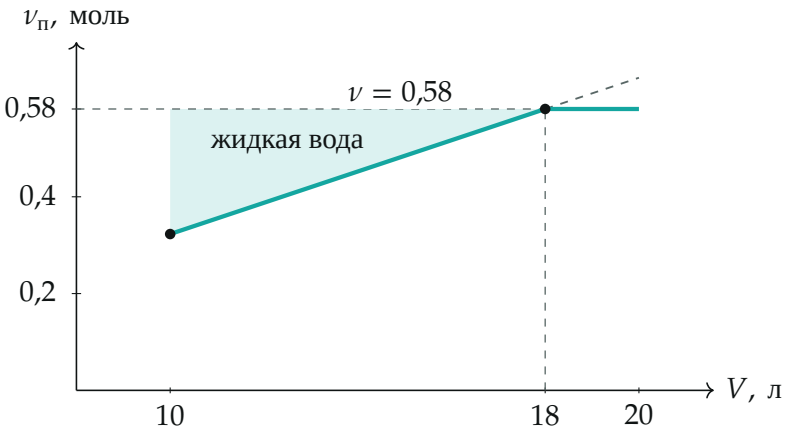
Качественная картина. Посмотрим, как шло расширение. Пока вода есть, пар насыщенный и его давление держится на p_0, а количество пара растёт с объёмом: недостающие молекулы поставляет испаряющаяся жидкость. Воздух разрежается по закону Бойля — Мариотта, поэтому в объёме V' давление смеси равно $p_0 + \dfrac{(p_1 - p_0)V}{V'}$. Когда жидкость кончилась (объём V_*), пар дальше только разрежается, и его давление падает по гиперболе. Найдём V_*: именно тогда ν молей пара создают давление p_0:

$$p_0 V_* = \nu RT \quad \Rightarrow \quad V_* = \frac{\nu RT}{p_0} \approx 18 \text{ л}.$$

Вода исчезла где-то между V и $2V$, раньше конца расширения, поэтому давление в конце определяется уже законом для ненасыщенного пара.



Изотермическое расширение от $V = 10$ л до $2V = 20$ л: до 18 л давление пара постоянно, дальше пар разрежается; p_2 — в конце



Число молей водяного пара в газе: до 18 л оно растёт за счёт жидкости, дальше вся вода уже — пар; пунктир — что было бы, если бы пар оставался насыщенным

Обратите внимание на два места. Первое: давление p_0 можно подставлять для пара только пока есть жидкая вода; в конце пар ненасыщенный, и его давление мы находим вычитанием $p_2 - p'_в$, а не берём из таблицы.

Второе: искомое ν — вся вода сосуда, и считать его надо по конечному состоянию, где она вся в виде пара, а не по начальному, где часть воды жидкая и её количество неизвестно.

Проверка. Размерность: $[pV/RT] = \text{Па} \cdot \text{м}^3 / (\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot \text{К}) = \text{моль}$. Второй способ получить ν: полное число молей газа в конечном состоянии $p_2 \cdot 2V/(RT)$ равно сумме воздуха и воды; воздуха $\nu_\text{в} = (p_1 - p_0)V/(RT)$ (по начальному состоянию), поэтому

$$\nu = \frac{2p_2V}{RT} - \frac{(p_1 - p_0)V}{RT} = \frac{(2p_2 - p_1 + p_0)V}{RT},$$

тот же результат. Согласованность с условием: в начале пара было $p_0V/(RT) \approx 0{,}32$ моль, значит, жидкой воды было $0{,}58 - 0{,}32 \approx 0{,}26$ моль, то есть около 4,7 г — единицы кубических сантиметров, ничтожно по сравнению с 10 л, как и сказано в условии.

Ответ. $\nu = (2p_2 - p_1 + p_0)V/(RT) \approx 0{,}58$ моль (вся вода испарилась, пар ненасыщенный, $p'_\text{п} = 0{,}9 \cdot 10^5$ Па).