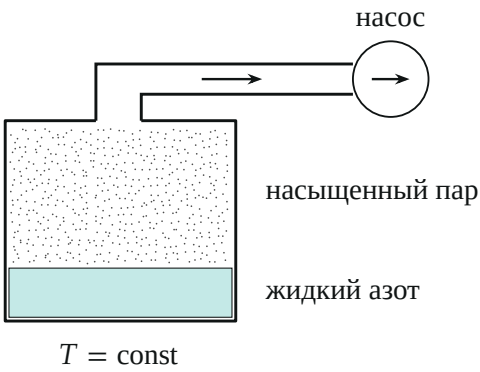
Откачка азота из сосуда

Задача 2. [Росатом 2019/20, заключительный этап, 11 класс, задача 2] Один моль азота находится в сосуде объёмом $V = 1$ л под давлением $p = 10^5$ Па. Газ откачивают, поддерживая температуру сосуда (со всем содержимым) неизменной. Какую массу газа придётся откачать к тому моменту, когда давление в сосуде упадёт вдвое? Никаких других газов, кроме азота в сосуде нет. Дан ряд табличных параметров азота (не все они понадобятся для решения): молярная масса $\mu = 28$ г/моль, температура кипения при атмосферном давлении $t_к = -196°C$, удельная теплота испарения $\lambda = 5{,}6$ кДж/моль, температура плавления $t_{пл} = -210°C$. Универсальная газовая постоянная $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К).



Поясняющий рисунок: азот в сосуде при постоянной температуре, пар откачивают насосом

▲ **Решение. Что происходит.** Это задача на насыщенный пар. Азот в сосуде может быть газом, жидкостью или обоими сразу, и всё решает то, в каком он состоянии. Если бы весь азот был газом, уравнение состояния дало бы для температуры значение $pV/(\nu R) \approx 12$ К — намного ниже температуры кипения 77 К. При такой температуре газом остаться азот не может, значит, часть его жидкая.

Тогда пар над жидкостью насыщенный, а давление насыщенного пара зависит только от температуры, но не от объёма и не от количества вещества. Температура сосуда при откачке постоянна, поэтому, пока в сосуде

есть жидкость, давление в нём не меняется: насос убирает пар, жидкость испаряется и возмещает убыль. Давление начинает падать только после того, как испарится вся жидкость. Следовательно, когда давление упало вдвое, жидкости уже нет и остался ненасыщенный пар — обычный газ, к которому применимо уравнение Клапейрона — Менделеева.

Обозначения. $\nu = 1$ моль — исходное количество азота; $T_к = 77$ К $(= 273 - 196)$ — температура кипения; $\nu_н$ — количество вещества в виде пара, когда он насыщенный при давлении p; $p_1 = p/2$ — конечное давление; ν_1 — количество вещества газа в сосуде в конце; Δm — масса откачанного азота.

1. Весь ли азот — газ? Предположим, что весь моль — газ. Тогда из уравнения Клапейрона — Менделеева

$$T = \frac{pV}{\nu R} = \frac{10^5 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 8{,}31}\ \text{К} \approx 12\ \text{К} = -261\ ^\circ\text{C}.$$

Это ниже температуры кипения (77 К) и даже ниже температуры плавления (63 К), поэтому предположение неверно (рис. 2). Часть азота сконденсирована.



Температура по уравнению состояния лежит далеко ниже температуры кипения, поэтому весь азот газом быть не может

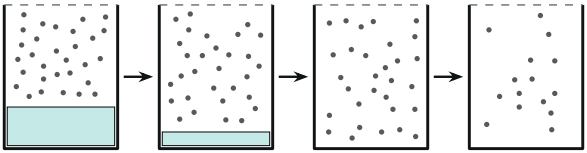
2. Температура сосуда. Раз есть жидкость, пар над ней насыщенный, и его давление равно давлению в сосуде, 10^5 Па. Это давление мы принимаем равным атмосферному (в условии температура кипения дана именно при атмосферном давлении). При таком давлении жидкий азот кипит, то есть находится в равновесии со своим паром, при температуре $T_к$. Значит, температура сосуда $T = T_к = 77$ К. Она выше температуры плавления 63 К, поэтому конденсированная фаза именно жидкая.

3. Сколько азота в виде пара. Когда пар насыщенный, а он занимает весь объём V (объёмом жидкости пренебрегаем, см. проверку), по уравнению Клапейрона — Менделеева

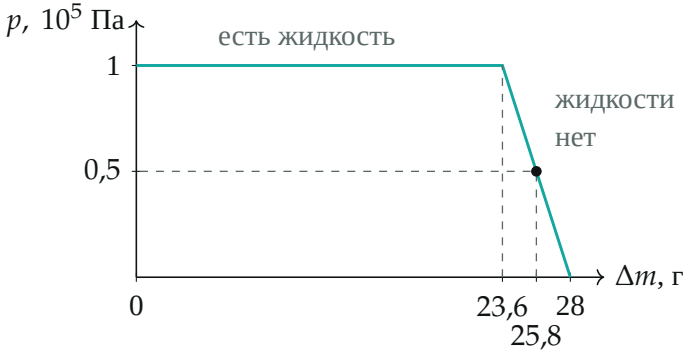
$$pV = \nu_{\text{н}} RT_{\text{к}} \quad \Rightarrow \quad \nu_{\text{н}} = \frac{pV}{RT_{\text{к}}} = \frac{10^5 \cdot 10^{-3}}{8{,}31 \cdot 77} \text{ моль} \approx 0{,}156 \text{ моль}.$$

Это меньше одного моля, значит, действительно $\nu - \nu_{\text{н}} \approx 0{,}844$ моль азота (около 23,6 г) находится в жидком состоянии. Рассуждение согласовано.

4. Откачка, пока есть жидкость. Насос убирает пар, и жидкость испаряется, чтобы восстановить насыщенный пар: температура постоянна, поэтому давление остаётся равным p. Так продолжается, пока не будет откачано около 23,6 г — столько азота было в жидкости: количество пара в сосуде всё это время остаётся равным $\nu_{\text{н}}$. С этого момента жидкости нет, и давление начинает падать (рис. 3 и 4).



Этапы откачки (схема, не в масштабе): пока жидкость есть, плотность пара, а значит и давление, не меняются; после её исчезновения давление падает вместе с количеством газа



Давление в сосуде в зависимости от массы откачанного азота: пока есть жидкость, оно не меняется

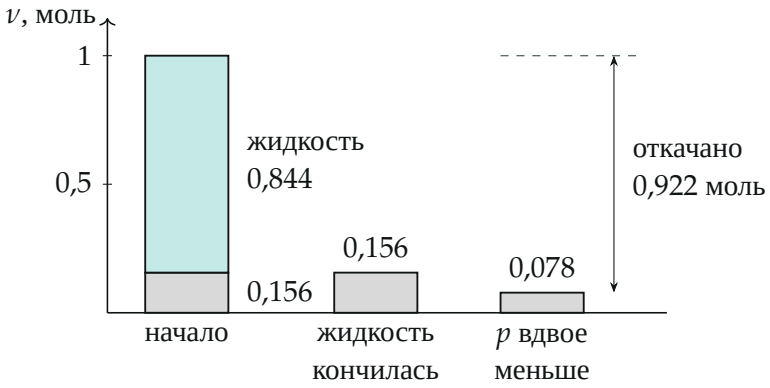
5. Откачка ненасыщенного газа. Жидкости нет, поэтому газ подчиняется уравнению состояния при $T = T_к$ и объёме V, и давление пропорционально количеству газа, $p \propto \nu$. Давление упало вдвое, значит, газа осталось вдвое меньше, чем было в момент исчезновения жидкости:

$$p_1 V = \nu_1 R T_к \quad \Rightarrow \quad \nu_1 = \frac{p_1 V}{R T_к} = \frac{pV}{2RT_к} = \frac{\nu_н}{2} \approx 0{,}078 \text{ моль}.$$

Масса газа в конце: $m_1 = \nu_1 \mu \approx 0{,}078 \cdot 28$ г $\approx 2{,}2$ г.

6. Откачанная масса. Откачали всё, кроме ν_1 молей (рис. 5):

$$\Delta m = (\nu - \nu_1)\mu = \left(\nu - \frac{pV}{2RT_к}\right)\mu = (1 - 0{,}078) \cdot 28 \text{ г} \approx 25{,}8 \text{ г}.$$



Серым показан газ, бирюзовым — жидкость. Числа — количество вещества газа в сосуде

Обратите внимание: первое, что нужно сделать, — проверить, не превращается ли азот при данных условиях в жидкость. Формально подставить p, V, ν, R в уравнение состояния нельзя: получится 12 К, а при такой температуре газа нет. Теплота испарения λ для ответа не нужна, температура плавления нужна лишь для того, чтобы убедиться, что конденсат — жидкость.

Проверка. Размерность: $pV/(RT)$ — моли, $\nu\mu$ — масса. Если бы жидкости в сосуде не было ($\nu \le \nu_н$), давление было бы пропорционально ν, и для уменьшения давления вдвое надо было бы откачать ровно половину азота; здесь же откачано 25,8 г из 28 г, потому что основная масса азота находилась в жидкости и при откачке сначала уходила через пар. Оценка объёма жидкости: 23,6 г при плотности жидкого азота около 0,8 г/см^3 (справочное значение, в условие оно не входит) — около 30 см^3, то есть меньше 3 % объёма сосуда, и допущение, что пар занимает весь объём, верно с точностью до этой доли. Смысл ответа: из сосуда уходит почти весь азот, потому что при температуре кипения жидкость служит запасом, который пополняет пар, и держит давление постоянным.

Ответ. $\Delta m = \left(\nu - \dfrac{pV}{2RT_к}\right)\mu \approx 25{,}8$ г (жидкий азот испаряется целиком, затем газ откачивается до давления $0{,}5 \cdot 10^5$ Па).