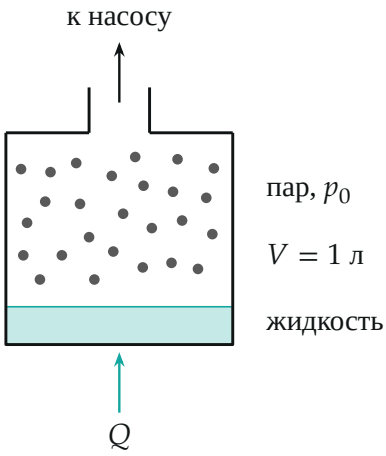
Откачка азота из сосуда

Задача 1. [Росатом 2023/24, заключительный этап, 11 класс, задача 1] Сосуд объёмом $V = 1$ л заполнили азотом в количестве вещества $\nu = 1$ моль под давлением $p = 10^5$ Па (1 атмосфера). Затем азот стали медленно откачивать из сосуда, поддерживая температуру в сосуде постоянной. Какую массу азота нужно откачать, чтобы давление в сосуде упало в три раза? Какое количество теплоты нужно подвести за это время к сосуду, чтобы поддерживать постоянной его температуру? Вам могут понадобиться (а могут и не понадобиться) следующие данные. Молярная масса азота $\mu = 28$ г/моль, температура кипения азота при атмосферном давлении $T_к = 77$ К, температура плавления азота $T_{пл} = 63$ К, удельная теплота испарения азота $r = 2{,}0 \cdot 10^5$ Дж/кг, удельная теплота плавления азота $\lambda = 2{,}6 \cdot 10^4$ Дж/кг. Газообразный азот считать идеальным газом.

1. Какую массу азота нужно откачать, чтобы давление в сосуде упало в три раза?
2. Какое количество теплоты нужно подвести к сосуду за это время?



Поясняющий рисунок: сосуд с жидким азотом и его насыщенным паром, откачка пара и подвод теплоты Q (слой жидкости нарисован толще, чем на самом деле)

▲ **Решение. Что происходит.** Это задача про насыщенный пар: в сосуде одновременно жидкость и пар, и пока жидкость есть, давление пара задаёт только температура. Откачиваем пар — давление чуть падает, жидкость испаряется и возвращает его, поэтому давление остаётся прежним, а температуру приходится поддерживать подводом теплоты. Давление упадёт втрое лишь после того, как вся жидкость испарится и будет откачана. Значит, процесс идёт в два этапа: сначала откачиваем жидкость (через пар), потом остаток газа.

Обозначения. $T_к = 77$ К; $p_0 = 10^5$ Па; $\nu_г$ — число молей газа (пара) в сосуде в начале; $m_ж$ — масса жидкости в начале; $\nu_к$ — число молей газа в конце; Δm — откачанная масса.

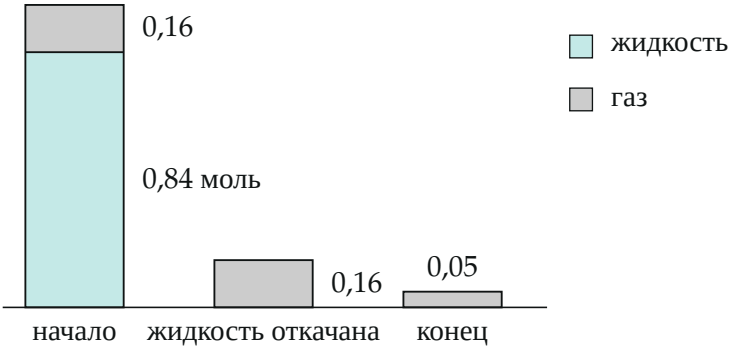
1. Почему в сосуде жидкость и какова температура. Если бы весь моль был газом, то из уравнения Клапейрона — Менделеева его температура была бы $T = pV/(\nu R) = 10^5 \cdot 10^{-3}/8{,}31 \approx 12$ К — ниже температуры плавления азота; газом при такой температуре он быть не может. Значит, азот двухфазный: пар насыщенный, и его давление равно давлению в сосуде p_0. Давление насыщенного пара равно атмосферному при температуре кипения, поэтому $T = T_к = 77$ К, и эту температуру поддерживают весь опыт. Температура и теплота плавления — лишние данные: твёрдого азота при 77 К нет.

2. Сколько азота было газом, сколько жидкостью. Газ занимает практически весь объём V (жидкость занимает около 30 см^3 — три процента литра, ими пренебрегаем). Уравнение Клапейрона — Менделеева для пара

$$\nu_г = \frac{p_0 V}{R T_к} = \frac{10^5 \cdot 10^{-3}}{8{,}31 \cdot 77} \approx 0{,}156 \text{ моль} \approx 4{,}4 \text{ г}.$$

Остальное — жидкость: $m_ж = \mu(\nu - \nu_г) \approx 28 \cdot 0{,}844 \approx 23{,}6$ г. Основная часть азота — жидкая.

3. Качественная картина. Первый этап: откачиваем пар, жидкость испаряется и держит давление p_0; он кончается, когда жидкости нет, т. е. откачано $m_ж \approx 23{,}6$ г. Второй этап: остался один газ, 0,156 моль при давлении p_0. Откачивая его при постоянных T и V, получаем $p \propto \nu$: давление падает втрое, когда газа остаётся втрое меньше.



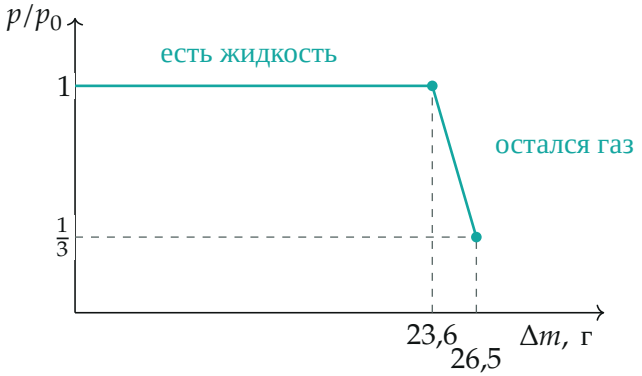
Что лежит в сосуде, в молях: в начале (всего 1 моль), когда откачана жидкость, и в конце

4. Откачанная масса. Уравнение Клапейрона — Менделеева для газа в конце, когда $p = p_0/3$:

$$\frac{p_0}{3}V = \nu_к RT_к \quad \Rightarrow \quad \nu_к = \frac{\nu_г}{3} \approx 0{,}052 \text{ моль} \approx 1{,}46 \text{ г}.$$

Значит, откачано

$$\Delta m = \mu(\nu - \nu_к) = \mu\left(1 - \frac{p_0 V}{3RT_к}\right) \approx 28 \cdot 0{,}948 \text{ г} \approx 26{,}5 \text{ г}.$$



Давление в сосуде в зависимости от откачанной массы: пока есть жидкость — p_0, потом падает вместе с количеством газа

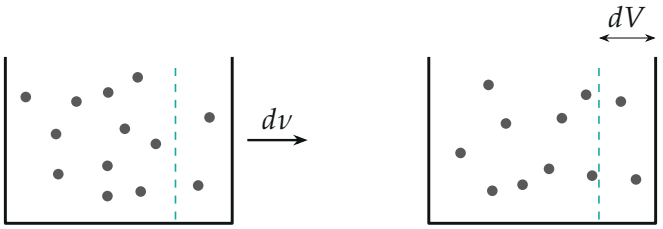
5. Теплота на первом этапе. Температура постоянна, поэтому испаряющейся жидкости нужно тепло: чтобы испарить массу m при температуре кипения, подводим rm. За первый этап испаряется вся жидкость, и вся она откачивается:

$$Q_1 = r\,m_{ж} = r\mu\left(1 - \frac{p_0 V}{RT_к}\right) = 2 \cdot 10^5 \cdot 0{,}0236 \text{ Дж} \approx 4{,}72 \text{ кДж}.$$

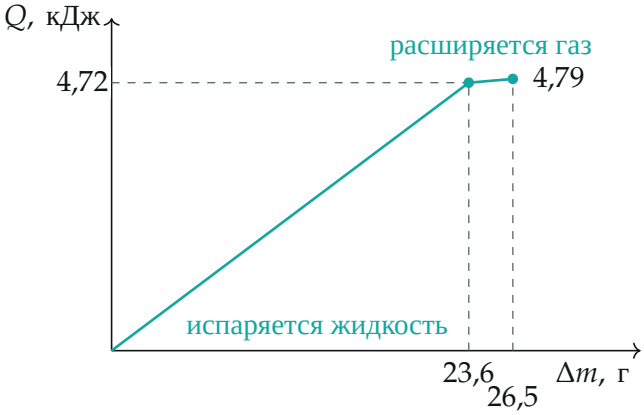
Это тепло подводит нагреватель: $Q_1 > 0$.

6. Теплота на втором этапе. Откачиваем газ, температура и объём сосуда не меняются. Следим за порцией газа, которая остаётся в сосуде: откачивая малое количество $d\nu$, мы даём оставшемуся газу расшириться на $dV = V\,d\nu/\nu$ (он занимает освободившийся объём), и он совершает работу $p\,dV = \dfrac{\nu RT_к}{V} \cdot \dfrac{V\,d\nu}{\nu} = RT_к\,d\nu$. Внутренняя энергия идеального газа при постоянной T не меняется, значит, ровно столько тепла к нему и подводится. Сложим по всему этапу, где откачано $\nu_г - \nu_к$ молей:

$$Q_2 = RT_к(\nu_г - \nu_к) = RT_к \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{p_0 V}{RT_к} = \frac{2}{3} p_0 V \approx 0{,}067 \text{ кДж}.$$



Порция газа, которая остаётся в сосуде: после откачки малого $d\nu$ она занимает весь объём — расширилась на dV



Накопленная теплота в зависимости от откачанной массы: наклон на первом этапе — r, на втором — $RT_к/\mu \approx r/9$

7. Итог по теплоте. Всего подводится

$$Q = Q_1 + Q_2 \approx 4{,}72 + 0{,}07 \approx 4{,}8 \text{ кДж}.$$

Основной вклад — испарение жидкого азота (4,7 кДж); работа расширения остатка газа добавляет полтора процента. Оба слагаемых положительны: тепло подводят, а не отводят.

Обратите внимание: «в три раза» относится к давлению, а оно держится на p_0, пока есть жидкость. Поэтому откачано почти всё (26,5 из 28 г), а не две трети азота.

Обратите внимание: в PDF организаторов ответ $Q \approx 0{,}61$ кДж — это $\lambda m_ж = 2{,}6 \cdot 10^4 \cdot 0{,}0236$ Дж, т. е. подставлена теплота плавления вместо теплоты испарения. Жидкость испаряется, а не плавится, поэтому верно $rm_ж \approx 4{,}7$ кДж; вместе с теплом на втором этапе ответ $Q \approx 4{,}8$ кДж.

Проверка. Размерность: $p_0V/(RT_к)$ — моли, $r\mu\cdot$(моли) — джоули. Предел: если бы откачали ровно жидкость, давление ещё равнялось бы p_0, а $Q = Q_1$; кривые на графиках в этой точке стыкуются. Второй способ для Q_2: газ уносит с собой энтальпию $c_pT_к$ на моль, а внутренняя энергия оставшегося газа убывает на $c_VT_к$ на моль; недостаток $(c_p - c_V)T_к = RT_к$ на моль и возмещается подводом тепла — то же $RT_к\Delta\nu$. Физический смысл: почти всё тепло уходит на испарение жидкости, а

не на поддержание давления газа.

Ответ. 1) $\Delta m = \mu\left(1 - \dfrac{p_0 V}{3RT_к}\right) \approx 26{,}5$ г.

2) $Q = r\mu\left(1 - \dfrac{p_0 V}{RT_к}\right) + \dfrac{2}{3}p_0 V \approx 4{,}8$ кДж (из них 4,7 кДж — испарение жидкого азота, 0,07 кДж — откачка остатка газа).