В архиве лорда Кельвина

Задача 3. [ВсОШ 2016/17, заключительный этап, 10 класс, задача 3] «В архиве лорда Кельвина».

Однажды, разбирая архив лорда Кельвина, теоретик Баг обнаружил график (рис. 3) и пояснительную записку, из которой следовало, что Кельвин изучал изохорные процессы. От времени чернила выцвели, и координатные оси с графика исчезли, но осталась пометка о последней точке графика, соответствующей давлению $p = 2000$ мм рт. ст. и температуре 127 °C.

Баг понял, что на графике была приведена зависимость давления содержимого сосуда от температуры и что в сосуде, кроме воздуха, находится ещё какое-то вещество, которое претерпевало фазовый переход. Для выяснения, что же это было за вещество, Баг решил вычислить давление насыщенного пара этого вещества в точке, которую обозначил знаком вопроса.

1. Что это было за вещество?
2. Чему равно давление и температура в точке, помеченной знаком вопроса? Ответ обоснуйте. Найдите температуру содержимого сосуда в состоянии, когда 30 % всей жидкости, попавшей в сосуд, испарилось.

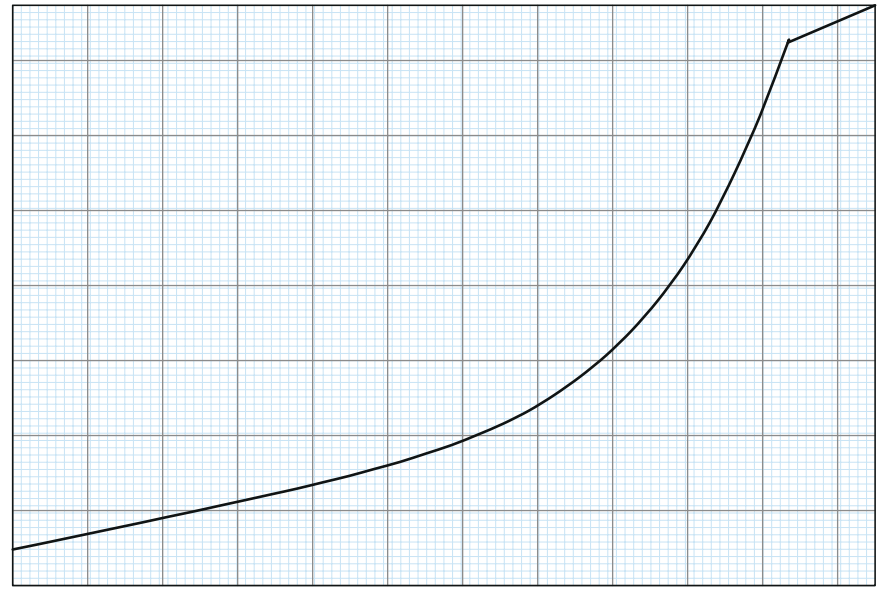

Рис. 3. График из архива: оси выцвели, сохранилась миллиметровая сетка; последняя (правая верхняя) точка — $p = 2000$ мм рт. ст., $t = 127$ °C.

▲ **Решение. Что происходит.** В закрытом сосуде постоянного объёма нагревают воздух и немного жидкости. Каждая составляющая смеси давит независимо (закон Дальтона): воздух — по закону Шарля, $p_в \propto T$, пар — пока есть жидкость, давлением насыщенного пара $p_н(T)$, которое быстро растёт с температурой. Когда вся жидкость испарилась, пар становится обычным газом, и давление снова растёт линейно. Это задача на восстановление шкал по прямолинейным участкам: прямые изохор идеального газа проходят через начало координат $p = 0$, $T = 0$, а их наклон пропорционален количеству вещества.

Обозначения. На графике — клетки сетки: x — номер крупной клетки по горизонтали от точки A, y — по вертикали от нижнего края (в крупной клетке 10 мелких). $\nu_в$ — количество воздуха, ν — всего вещества, попавшего в сосуд; $p_в$, $p_п$ — парциальные давления воздуха и пара. Точки: 0 — начало графика, 2 — излом (испарилась вся жидкость), 3 — конец графика, 4 — точка на прямой воздуха над концом графика.

1. Два прямолинейных участка. По графику (измерено по сетке): начальный участок 0 — прямая $y = 0{,}50 + 0{,}25\,x$ (давление пара здесь ничтожно, давит один воздух); конечный участок 2–3 — прямая $y = 3{,}0 + 0{,}50\,x$ от излома $(8{,}99;\ 7{,}49)$ до конца $(10;\ 8{,}00)$. Уравнение Менделеева — Клапейрона при постоянном объёме:

$$p = \frac{\nu R}{V}\,T,$$

поэтому каждая такая прямая в осях $(T,\ p)$ идёт через начало координат, а её наклон пропорционален количеству газа. Наклон участка 2–3 вдвое больше начального: после полного испарения газа стало вдвое больше, $\nu = 2\nu_{\text{в}}$ — молей жидкости было столько же, сколько молей воздуха.

2. Восстанавливаем шкалы. Обе прямые проходят через одну и ту же точку $p = 0$, $T = 0$, значит, это точка их пересечения (рис. 4):

$$0{,}50 + 0{,}25\,x = 3{,}0 + 0{,}50\,x \quad \Rightarrow \quad x = -10,\ y = -2.$$

Начало координат лежит на 10 крупных клеток левее точки A и на 2 ниже нижнего края. Конец графика ($x = 10$, $y = 8$) отстоит от него на 20 клеток по горизонтали и на 10 по вертикали; ему соответствуют $T_3 = 400$ K и $p_3 = 2000$ мм рт. ст. Отсюда цена крупной клетки: по температуре $400/20 = 20$ K, по давлению $2000/10 = 200$ мм рт. ст. Перевод:

$$T = 200\ \text{K} + 20\ \text{K} \cdot x, \qquad p = 200\ \text{мм рт. ст.} \cdot (y + 2).$$

Точка 0: $T_0 = 200$ K, $p_0 = 500$ мм рт. ст.; точка 4 на прямой воздуха при $T = 400$ K: $p_4 = 1000$ мм рт. ст. — ровно половина p_3, как и должно быть при $\nu = 2\nu_{\text{в}}$. Давление воздуха при любой температуре

$$p_{\text{в}} = \frac{p_0}{T_0}\,T = 2{,}5\ \frac{\text{мм рт. ст.}}{\text{K}} \cdot T.$$

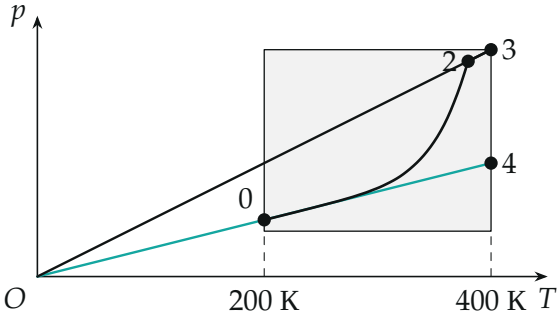

Рис. 4. Прямая воздуха (бирюзовая, через точки 0 и 4) и прямая полностью испарившейся смеси (через 2 и 3) пересекаются в начале координат $p = 0$, $T = 0$; серым — поле графика из архива.

Пункт 1.

3. Что за вещество. Давление пара — разность $p_п = p - p_в$ между кривой и прямой воздуха. Снимая точки с графика, получаем (рис. 5):

T, K	280	313	333	353	373	380
$p_п$, мм рт. ст.	9	60	156	358	752	948

Это давление насыщенного пара воды: при 40 °C — 55, при 60 °C — 149, при 80 °C — 355, при 100 °C — 760 мм рт. ст. Главная «метка» — температура кипения при нормальном давлении: давление пара доходит до 760 мм рт. ст. ровно при 373 K. Вещество — вода. Излом при $T_2 = 380$ K (107 °C): здесь испарилась последняя жидкость, давление пара $p_2 - p_в = 1898 - 950 \approx 950$ мм рт. ст.; дальше пар ненасыщенный.

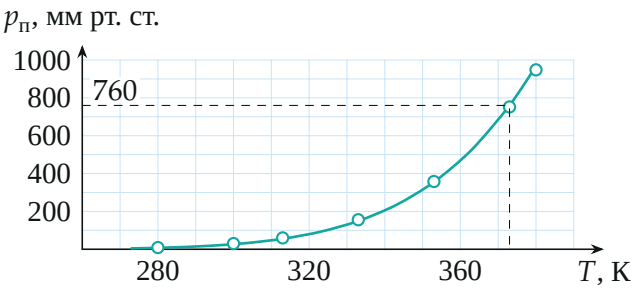

Рис. 5. Давление пара по графику (кружки) и табличное для воды (линия).

Пункт 2.

4. Точка «?». На дошедшей копии графика сам знак вопроса не виден; по решению организаторов это точка, где давление насыщенного пара равно атмосферному. Для воды это $p_н = 760$ мм рт. ст. при $T = 373$ K (100 °C). Проверим по графику: проводим прямую l_c параллельно прямой воздуха, выше неё на 760 мм рт. ст. (3,8 клетки), — она пересекает кривую при $x \approx 8{,}65$, то есть при $T \approx 373$ K (рис. 6). Полное давление содержимого в этой точке

$$p = p_в + p_н = 2{,}5 \cdot 373 + 760 \approx 1690 \text{ мм рт. ст.}$$

5. Испарилось 30 % **жидкости.** Всего воды $\nu_в$ молей (пункт 1). Когда испарилось 30 %, пара $0{,}3\,\nu_в$, и, пока жидкость ещё есть, это насыщенный пар. Закон Дальтона и уравнение состояния:

$$p = p_в + p_п = (1 + 0{,}3)\,\frac{\nu_в R}{V}\,T = 1{,}3 \cdot 2{,}5\,T.$$

Это прямая через начало координат с наклоном в 1,3 раза больше, чем у воздуха; на графике $y = 1{,}25 + 0{,}325\,x$ (прямая l_b на рис. 6). Нужное состояние — её пересечение с кривой: $x \approx 7{,}25$,

$$T \approx 200 + 20 \cdot 7{,}25 \approx 345 \text{ K } (72 \text{ °C}).$$

Проверка по таблице: $p_п = 0{,}3 \cdot 2{,}5 \cdot 345 \approx 259$ мм рт. ст., а давление насыщенного пара воды 259 мм рт. ст. — при 72 °C.

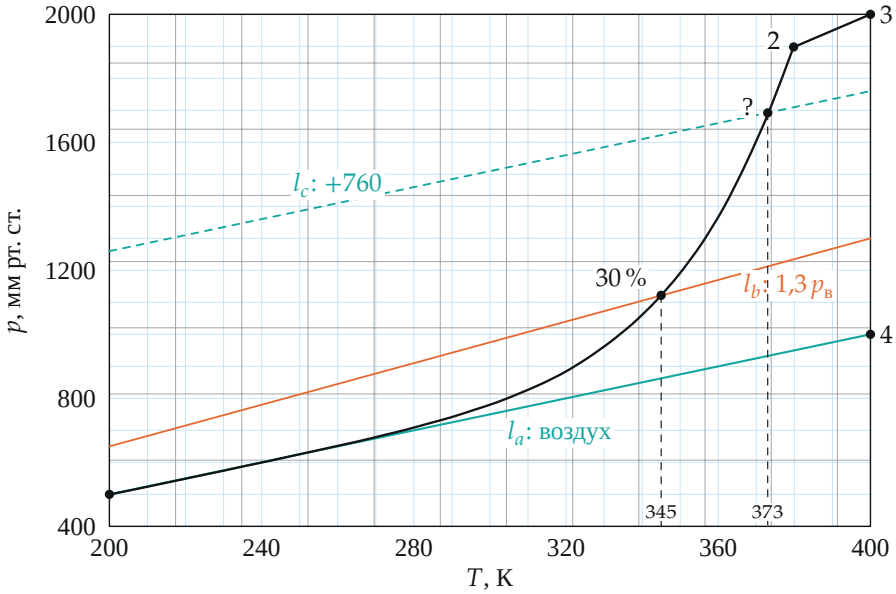

Рис. 6. График с восстановленными осями. l_a — давление воздуха, l_c — на 760 мм рт. ст. выше (точка «?», 373 K), l_b — давление при 30 % испарившейся воды (345 K); 2 — излом, вся вода испарилась.

Обратите внимание. У организаторов в решении считали случай 40 % (пар $0{,}4 \cdot 500 = 200$ мм рт. ст. в пересчёте на 200 K) и получили 80 °C; наш расчёт той же прямой с множителем 1,4 даёт 353 K (80 °C) — совпадает. Для 30 % из условия ответ другой: 345 K.

Проверка. Шкалы проверены тремя независимыми способами: $p_4 = p_3/2$ (удвоение газа), давление пара при 373 K по графику $752 \approx 760$ мм рт. ст., и весь ход $p_{\text{п}}(T)$ совпадает с таблицей для воды (рис. 5). Смысл: прямые изохоры «привязаны» к абсолютному нулю, поэтому две прямые на графике однозначно восстанавливают обе оси.

Ответ. 1) вода (жидкости было столько же молей, сколько воздуха); 2) в точке «?» давление насыщенного пара 760 мм рт. ст. при $T = 373$ K (100 °C), полное давление в сосуде ≈ 1690 мм рт. ст.; при испарении 30 % жидкости $T \approx 345$ K (72 °C) (для 40 % — 353 K, 80 °C).