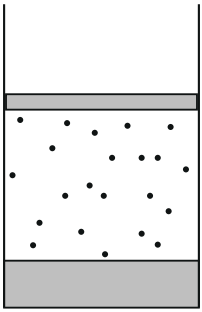
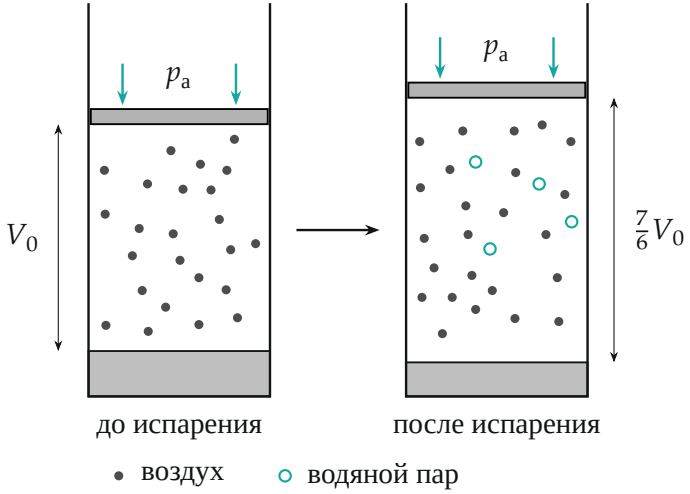
Влажный воздух под поршнем

Задача 2. [Росатом 2016/17, заключительный этап, 11 класс, комплект 1, задача 2] В вертикальный цилиндрический сосуд с водой налили воду и закрыли сосуд очень лёгким подвижным поршнем. Первоначально воздух в сосуде сухой (не содержит паров воды) и имеет плотность $\rho_0 = 1$ кг/м^3. Увеличится или уменьшится плотность влажного воздуха в сосуде, когда часть воды испарится? На сколько увеличится или уменьшится плотность влажного воздуха в сосуде по сравнению с плотностью сухого воздуха через достаточно продолжительное время, когда вода перестанет испаряться? Температура воздуха постоянна в течение всего процесса. Давление насыщенных паров при рассматриваемой температуре составляет одну седьмую часть от атмосферного. Средняя молярная масса воздуха $\mu_0 = 29$ г/моль, молярная масса воды $\mu_1 = 18$ г/моль. Воздух считать идеальным газом.



▲ **Решение.** **Что происходит.** Поршень лёгкий и свободно ходит, поэтому в равновесии давление газа под ним равно атмосферному $p_\text{а}$ — всё время опыта. Вода испаряется, пар примешивается к воздуху, и поршень поднимается. Давление смеси и температура не меняются, значит, не меняется и полное число молекул в единице объёма: на место каждой «тяжёлой» молекулы воздуха (29 а.е.м.) встаёт более лёгкая молекула воды (18 а.е.м.). Качественный ответ: плотность уменьшается. Количественно задача относится к классу «смесь газов + насыщенный пар»: испарение идёт, пока парциальное давление пара не дойдёт до давления насыщенного пара $p_\text{н} = p_\text{а}/7$.



Состояния «до» и «после»: давление под поршнем одно и то же, объём газа вырос, часть молекул воздуха заменена молекулами воды

Обозначения. $p_п$ — парциальное давление пара, $p_в$ — воздуха; n — число молекул всех сортов в единице объёма смеси; $m_в = \mu_0/N_A$ — масса средней молекулы воздуха, $m_п = \mu_1/N_A$ — масса молекулы воды (N_A — число Авогадро).

1. Давление и концентрация. Условие равновесия лёгкого поршня: сила давления газа снизу равна силе давления атмосферы сверху, $p = p_а$. Для идеального газа $p = nkT$; так как p и T постоянны, постоянна и $n = p_а/(kT)$. Для начального сухого воздуха

$$\rho_0 = n\,m_в = \frac{n\mu_0}{N_A}. \qquad (1)$$

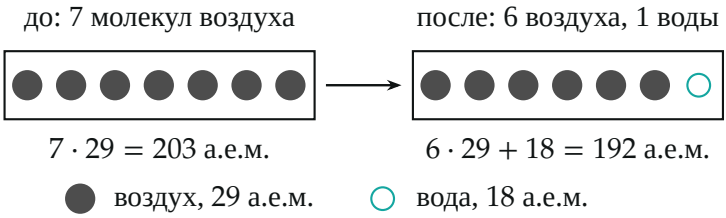
2. Плотность смеси при произвольном $p_п$. По закону Дальтона давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных: $p_а = p_в + p_п$. Для каждого газа $p_i = n_i kT$ при общей температуре, поэтому доли молекул равны долям давления:

$$\frac{n_п}{n} = \frac{p_п}{p_а}, \qquad \frac{n_в}{n} = 1 - \frac{p_п}{p_а}.$$

Плотность — масса молекул в единице объёма:

$$\rho = n_в m_в + n_п m_п = \frac{n\mu_0}{N_A}\left[\left(1 - \frac{p_п}{p_а}\right) + \frac{p_п}{p_а}\frac{\mu_1}{\mu_0}\right] = \rho_0\left[1 - \frac{p_п}{p_а}\left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_0}\right)\right]. \quad (2)$$

Так как $\mu_1 < \mu_0$, число $1 - \mu_1/\mu_0 = 11/29$ положительно, и плотность убывает по мере роста $p_п$. Это ответ на первый вопрос: когда часть воды испарится, плотность влажного воздуха *уменьшится*.



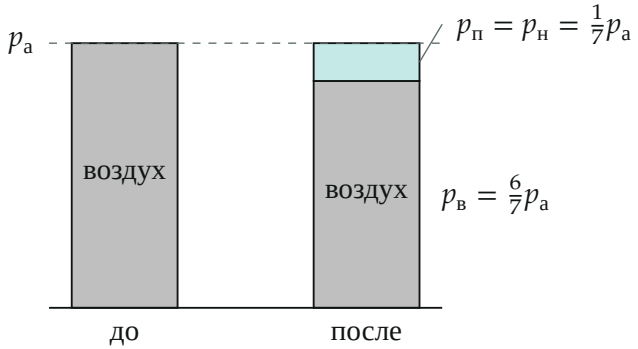
В одном и том же числе молекул одна молекула воздуха заменена молекулой воды — масса стала меньше

3. Конец испарения. Вода перестала испаряться — пар находится в равновесии с жидкостью и поэтому насыщенный: $p_п = p_н = p_а/7$. Парциальное давление воздуха при этом $p_в = \frac{6}{7}p_а$. Подставим в (2):

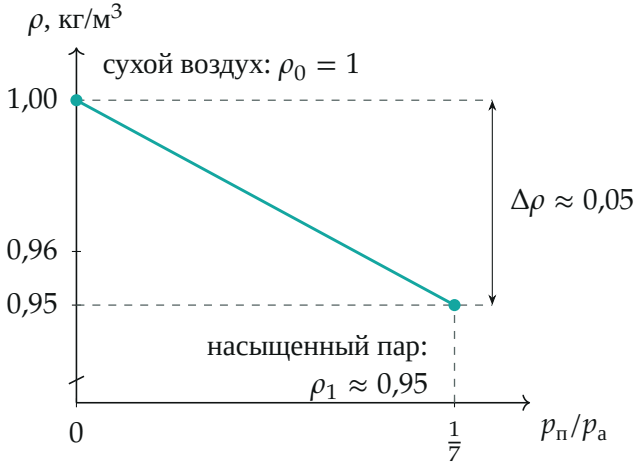
$$\rho_1 = \rho_0\left[1 - \frac{1}{7}\left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_0}\right)\right] = \frac{\rho_0}{7}\left(6 + \frac{\mu_1}{\mu_0}\right) = \frac{192}{203}\rho_0 \approx 0{,}95 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность стала меньше сухой на

$$\Delta\rho = \rho_0 - \rho_1 = \frac{11}{203}\rho_0 \approx 0{,}054 \text{ кг/м}^3 \approx 0{,}05 \text{ кг/м}^3.$$



Давление под поршнем p_a складывается из давления воздуха и давления пара; в конце пар даёт $\frac{1}{7}$ давления



Плотность смеси как функция доли пара, формула (2); ось ρ начинается с 0,92. Испарение останавливается в точке $p_п = p_н = p_а/7$

Обратите внимание: не путайте концентрации. Постоянна концентрация *всех* молекул $n = p_а/kT$, а концентрация молекул воздуха падает: воздух «разбавляется» паром и занимает больший объём. Если считать неизменной концентрацию воздуха и просто прибавить пар сверху, получится плотность больше ρ_0 — неверно: давление смеси при этом выросло бы выше атмосферного, а поршень этого не допускает.

Проверка. Второй способ — через массы. Число молекул воздуха постоянно, его давление упало с $p_а$ до $6p_а/7$ при той же T, поэтому по закону Бойля — Мариотта объём вырос в $7/6$ раза: $V = 7V_0/6$. Масса воздуха прежняя, $\rho_0 V_0$; плотность насыщенного пара из уравнения Клапейрона — Менделеева $\rho_п = p_н\mu_1/(RT) = \mu_1\rho_0/(7\mu_0)$ (здесь использовано $\rho_0 = p_а\mu_0/RT$). Тогда

$$\rho_1 = \frac{\rho_0 V_0 + \rho_п V}{V} = \frac{6}{7}\rho_0 + \frac{18}{203}\rho_0 = \frac{192}{203}\rho_0,$$

то же число. Пределы: при $p_н \to 0$ или $\mu_1 = \mu_0$ получаем $\rho_1 = \rho_0$ — плотность не меняется, как и должно быть; при $p_н = p_а$ (вода кипит) в сосуде чистый пар и $\rho_1 = \mu_1\rho_0/\mu_0 \approx 0{,}62$ кг/м^3. Размерность: в скобках безразмерные отношения давлений и молярных масс.

Ответ. Плотность уменьшится:

$$\rho_1 = \rho_0\left[1 - \frac{p_н}{p_а}\left(1 - \frac{\mu_1}{\mu_0}\right)\right] = \frac{192}{203}\rho_0 \approx 0{,}95 \text{ кг/м}^3,$$

то есть меньше, чем у сухого воздуха, на $\Delta\rho \approx 0{,}05$ кг/м^3.