Кислород и водород – методы охлаждения

Задача 1. [Республиканская олимпиада (Беларусь) 2022/23, 11 класс, задача 2]



Йоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс — голландский физик. В первую очередь известен как автор уравнения Ван-дер-Ваальса, с хорошей точностью описывающего поведение реального газа. За открытие этого уравнения в 1910 году был удостоен Нобелевской премии.

При обычных условиях (при температурах, близких к комнатным, давлениях, близких к атмосферному) свойства газов хорошо описываются уравнением состояния идеального газа Менделеева — Клапейрона

$$P = \frac{RT}{V}, \qquad (1)$$

Здесь и далее рассматривается один моль газа, P — давление газа, T — абсолютная температура, V — объём, который занимает один моль газа (молярный объём), $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная. В модели идеального газа пренебрегают:

- размерами молекул (которые рассматриваются как материальные точки);
- дистанционным взаимодействием молекул.

Эти приближения исключают описание процесса перехода газа в жидкое состояние.

В 1873 году голландский физик Ван-дер-Ваальс предложил модернизировать уравнение (1) посредством введения двух поправок:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \qquad (2)$$

b — величина, примерно равная собственному объёму молекул, второе слагаемое описывает уменьшение давления газа вследствие взаимного притяжения молекул. Несложно показать, что внутренняя энергия одного моля газа, описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса (2), определяется по формуле

$$U = C_V T - \frac{a}{V}, \qquad (3)$$

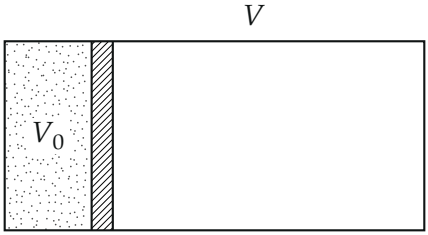
где C_V — молярная теплоёмкость газа в изохорном процессе. В данной задаче Вам необходимо рассмотреть некоторые процессы, которые приводят к охлаждению газа, которое является необходимым условием для последующего сжижения газов.

В задаче рассматриваются свойства двух газов: кислорода O_2 и водорода H_2. Для этих газов $C_V = \frac{5}{2}R$; поправки Ван-дер-Ваальса: для кислорода $a = 0{,}138$ Па·м^6/моль^2, $b = 31{,}9 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль; для водорода $a = 0{,}0245$ Па·м^6/моль^2, $b = 26{,}5 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль.

В своих расчётах используйте разумные приближения, обеспечивающие нужную точность результатов. Свои приближения обоснуйте.

Часть 1. Адиабатическое расширение «в пустоту»

Одним из способов охлаждения газов является его адиабатическое (т. е. без теплообмена с окружающей средой) расширение. Эффект достигается и в том случае, когда газ расширяется без совершения работы. Такой процесс схематически реализуется следующим образом: теплоизолированный сосуд объёма V разделён на две части перегородкой, в одной части объёма V_0 сосуда находится газ, в другой — вакуум. В некоторый момент времени перегородку резко убирают, газ расширяется и занимает весь объём сосуда.



1.1 Один моль газа расширяется в пустоту, при этом его объём изменяется от V_0 до V. Найдите, чему равно изменение температуры газа, если

А) газ идеальный (т. е. подчиняется уравнению (1));

Б) газ подчиняется уравнению (2).

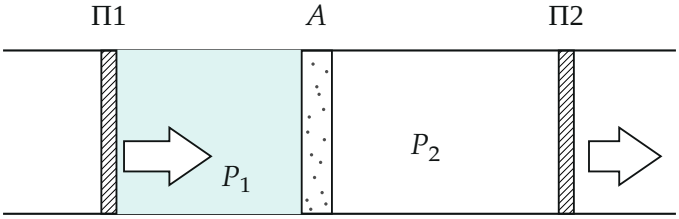
1.2 Рассчитайте численное значение изменения температуры газа в описанном процессе, если его давление изменяется от $P_0 = 10$ атм $= 1{,}0 \cdot 10^6$ Па до $P_1 = 1{,}0$ атм $= 1{,}0 \cdot 10^5$ Па. Начальная температура газа равна $T_0 = 300$ К. Расчёт проведите для кислорода и водорода.

Часть 2. Дросселирование.

Дросселирование — процесс перетекания газа через пористую перегородку под действием постоянного перепада давления и без теплообмена с окружающей средой.

Длинная цилиндрическая труба разделена пористой перегородкой A, через которую газ может медленно просачиваться. Первоначально весь газ находится между подвижным поршнем П1 и перегородкой, поршень П2 примыкает к перегородке. Затем поршни начинают медленно передвигать, при этом газ просачивается через перегородку. Поршни передвигают так, что до перегородки давление газа поддерживается постоянным и равным P_1, за перегородкой давление газа также поддерживается постоянным и равным P_2. При реализации этого процесса $P_2 \ll P_1$, поэтому газ за перегородкой оказывается разрежённым и его можно считать идеальным, подчиняющимся уравнению (1).

Обозначим начальную температуру газа T_1, а температуру газа после того, как он весь просочится через перегородку, — T_2; начальный объём газа V_1, его объём после перетекания через перегородку — V_2. Теплоёмкостью трубы, поршней и перегородки можно пренебречь, потери теплоты в окружающую среду также пренебрежимо малы.



2.1 Найдите изменение температуры газа при его перетекании через пористую перегородку $\Delta T = T_2 - T_1$. Ответ выразите через начальную температуру газа T_1 и его начальный объём V_1. Используйте указанное приближение: до перегородки газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса (2); после протекания через перегородку — уравнению идеального газа (1).

2.2 Найдите, при какой максимальной начальной температуре $T_{1\,\max}$ газ в процессе дросселирования будет охлаждаться.

2.3 Рассчитайте численные значения температуры $T_{1\,\max}$ для кислорода и для водорода.

▲ **Решение. Что происходит.** В обеих частях газ охлаждается из-за притяжения молекул. В реальном газе есть потенциальная энергия притяжения $-a/V$; когда газ расширяется, молекулы отодвигаются друг от друга, потенциальная энергия растёт, а полная энергия газа сохраняется, поэтому кинетическая энергия, то есть температура, падает. Ключевой закон в обеих частях — первое начало термодинамики: в части 1 нет ни работы, ни теплообмена, и $U = \text{const}$; в части 2 есть работа поршней, и сохраняется сумма $U + PV$. Собственный объём молекул b действует в другую сторону: при дросселировании он нагревает газ.

Обозначения. T_0, V_0, P_0 — начальные температура, объём и давление моля газа в части 1; T, V, P_1 — конечные после расширения. В части 2: T_1, V_1, P_1 — газ до перегородки, T_2, V_2, P_2 — после неё.

Часть 1.

1.1. Теплоизолированный сосуд, перегородку убрали, газ расширяется в пустоту: теплообмена нет и работа не совершается (газу не на что давить — справа вакуум, стенки неподвижны). Первое начало термодинамики для газа: $\Delta U = Q - A = 0$, внутренняя энергия в начале и в

конце одна и та же. По формуле (3):

$$C_V T_0 - \frac{a}{V_0} = C_V T - \frac{a}{V}.$$

Обратите внимание: сам процесс неравновесный, давление и температура в нём не определены, но энергия сохраняется на протяжении всего процесса, а формулу (3) мы применяем только к начальному и конечному равновесным состояниям. Отсюда

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0}\right).$$

А) Идеальный газ: $a = 0$, поэтому $\Delta T = 0$.

Б) Газ Ван-дер-Ваальса: $V > V_0$, значит $1/V < 1/V_0$ и $\Delta T < 0$ — газ охлаждается. Притяжение молекул оттягивает на себя часть энергии, пока они разлетаются.

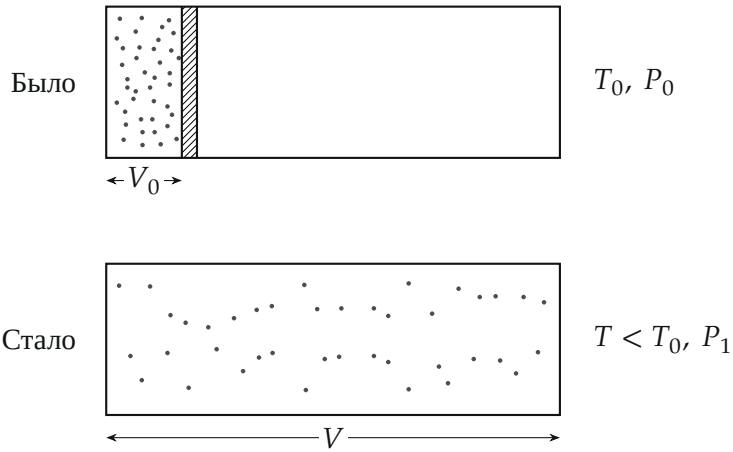


Рисунок 1. Расширение в пустоту: молекул столько же, но теперь они дальше друг от друга.

1.2. Чтобы получить число, нужны объёмы V_0 и V, то есть решение уравнения (2) — кубического относительно V. Давление известно с двумя значащими цифрами, погрешность порядка 5 %, значит, и расчёт достаточно вести с такой точностью. Проверим, можно ли найти объёмы

по уравнению идеального газа:

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8{,}31 \cdot 300}{1{,}0 \cdot 10^6}\ \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \approx 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Поправка на объём молекул для кислорода (у водорода она меньше): $b/V_0 \approx 1{,}3 \cdot 10^{-2}$. Поправка на притяжение: $a/V_0^2 \approx 2 \cdot 10^4$ Па, то есть $a/(V_0^2 P_0) \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Обе меньше допустимых 5 %, поэтому для объёмов используем уравнение идеального газа; после расширения поправки ещё меньше.

Конечный объём: $1/V = P_1/(RT)$, а температура изменилась всего на $\Delta T/T_0 \sim 10^{-2}$, поэтому в знаменателе можно взять $T \approx T_0$. Тогда

$$\Delta T = \frac{a}{C_V}\left(\frac{P_1}{RT_0} - \frac{P_0}{RT_0}\right) = -\frac{a\,(P_0 - P_1)}{C_V\,R\,T_0}.$$

С $C_V = \frac{5}{2}R$:

$$\Delta T_{\mathrm{O_2}} = -\frac{0{,}138 \cdot 9{,}0 \cdot 10^5}{2{,}5 \cdot 8{,}31^2 \cdot 300}\ \text{К} \approx -2{,}4\ \text{К},$$

$$\Delta T_{\mathrm{H_2}} = -\frac{0{,}0245 \cdot 9{,}0 \cdot 10^5}{2{,}5 \cdot 8{,}31^2 \cdot 300}\ \text{К} \approx -0{,}43\ \text{К}.$$

Кислород охлаждается сильнее водорода, потому что у него больше a.

Часть 2.

2.1. Рассмотрим всю порцию газа (моль) от начала, когда она вся слева от перегородки, до конца, когда она вся справа. Теплообмена нет, поэтому изменение внутренней энергии газа равно работе, которую совершили над ним поршни. Поршень П1 действует на газ постоянным давлением P_1 и вытесняет объём V_1: работа над газом $A_1 = P_1 V_1$. Газ справа сам толкает поршень П2 при давлении P_2 и расширяется до V_2: газ совершает работу $A_2 = P_2 V_2$. Первое начало для газа:

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2.$$

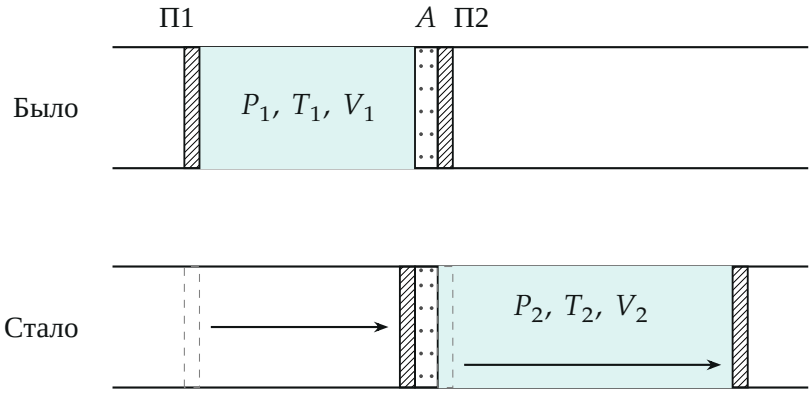


Рисунок 2. Дросселирование. Вверху — начало, внизу — конец; штриховые контуры — прежние положения поршней.

Внутренняя энергия газа слева — по формуле (3), $U_1 = C_V T_1 - a/V_1$. Справа газ сильно разрежён ($P_2 \ll P_1$), потому он идеальный: $U_2 = C_V T_2$ и $P_2 V_2 = RT_2$. Давление слева, P_1, выразим из уравнения (2):

$$P_1 V_1 = \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}.$$

Подставим всё в первое начало:

$$C_V T_2 - C_V T_1 + \frac{a}{V_1} = \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} - RT_2.$$

Соберём T_2 слева, и учтём, что $\dfrac{V_1}{V_1 - b} - 1 = \dfrac{b}{V_1 - b}$:

$$(C_V + R)(T_2 - T_1) = RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}.$$

Отсюда

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R}\left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}\right).$$

2.2. Газ охлаждается при $T_2 < T_1$, то есть при отрицательной скобке:

$$\frac{RT_1\,b}{V_1 - b} < \frac{2a}{V_1} \quad \Rightarrow \quad T_1 < \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{V_1}\right).$$

Правая часть тем больше, чем больше V_1 (чем реже газ до перегородки), и при $V_1 \gg b$ стремится к

$$T_{1\,\max} = \frac{2a}{Rb}.$$

Два слагаемых в скобке — два конкурирующих эффекта: отталкивание на малых расстояниях, то есть собственный объём молекул, нагревает газ, и этот вклад растёт с температурой; притяжение охлаждает, и этот вклад от температуры не зависит. Поэтому при высокой температуре нагрев побеждает.

2.3.

$$T_{1\,\max}^{O_2} = \frac{2 \cdot 0{,}138}{8{,}31 \cdot 31{,}9 \cdot 10^{-6}}\ \text{K} \approx 1{,}0 \cdot 10^3\ \text{K},$$

$$T_{1\,\max}^{H_2} = \frac{2 \cdot 0{,}0245}{8{,}31 \cdot 26{,}5 \cdot 10^{-6}}\ \text{K} \approx 2{,}2 \cdot 10^2\ \text{K}.$$

Обратите внимание: кислород при дросселировании охлаждается и при комнатной температуре, а водород — только если его предварительно охладить ниже 222 K (около −51 °C); при 300 K он при дросселировании нагревается.

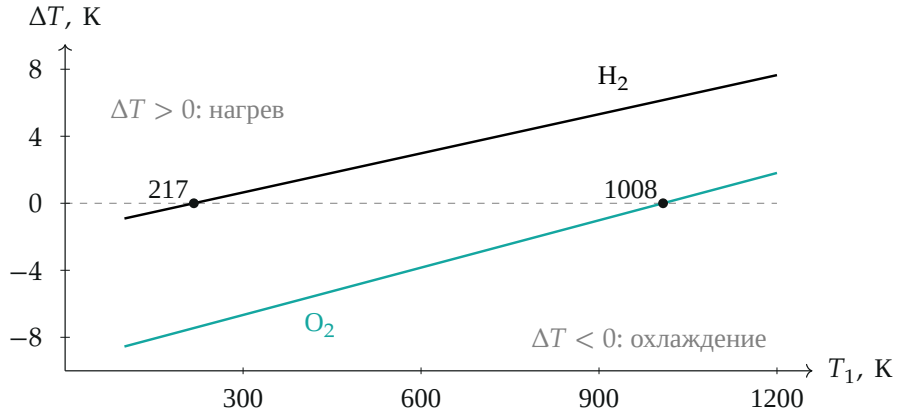


Рисунок 3. Изменение температуры моля газа при дросселировании для $V_1 = 1{,}0$ л/моль. Выше оси — нагрев, ниже — охлаждение; нули — температуры инверсии для этого V_1 (чуть ниже $2a/(Rb)$ на множитель $1 - b/V_1$).

Проверка. Размерность: a/V — Па·м^6/моль^2 : м^3/моль = Дж/моль, как $C_V T$; $2a/(Rb)$ — Па·м^6/моль^2 : (Дж/(моль·К)·м^3/моль) = К. Пределы: при $a \to 0$ в части 1 получаем $\Delta T = 0$ (идеальный газ), а в части 2 — только нагрев $\Delta T \approx RT_1 b/((C_V + R)V_1) > 0$; при $b \to 0$ — только охлаждение. Второй способ для части 1.2: численное решение уравнения Ван-дер-Ваальса без приближений даёт $\Delta T = -2{,}42$ К для кислорода и $-0{,}42$ К для водорода, что совпадает с оценкой в пределах 1 %.

Ответ. 1.1) А) $\Delta T = 0$; Б) $\Delta T = \dfrac{a}{C_V}\left(\dfrac{1}{V} - \dfrac{1}{V_0}\right) < 0$; 1.2) кислород $\Delta T \approx -2{,}4$ К, водород $\Delta T \approx -0{,}43$ К; 2.1) $T_2 - T_1 = \dfrac{1}{C_V + R}\left(\dfrac{RT_1 b}{V_1 - b} - \dfrac{2a}{V_1}\right)$; 2.2) $T_{1\max} = \dfrac{2a}{Rb}$ (при $V_1 \gg b$; вообще — $T_1 < \dfrac{2a}{Rb}\left(1 - \dfrac{b}{V_1}\right)$); 2.3) кислород $\approx 1{,}0 \cdot 10^3$ К, водород $\approx 2{,}2 \cdot 10^2$ К.