

# Кислород и водород – методы охлаждения

## Условие

### Задание 2. Кислород и водород – методы охлаждения.



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

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

Здесь и далее рассматривается один моль газа,  $P$  - давление газа,  $T$  - абсолютная температура,  $V$  - объем, который занимает один моль газа (молярный объем),  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  - 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:

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

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

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

Где  $C_V$  - молярная теплоемкость 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:

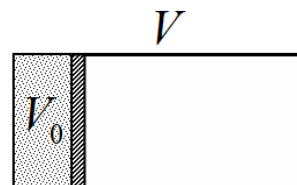
Для кислорода  $a = 0,138 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$ ,  $b = 31,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ ;

Для водорода  $a = 0,0245 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$ ,  $b = 26,5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ .

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

### Часть 1. Адиабатическое расширение «в пустоту»

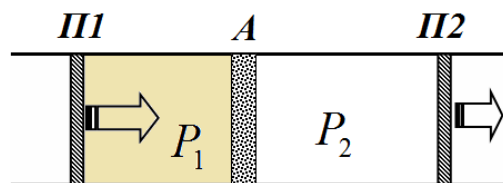
Одним из способов охлаждения газов является его адиабатическое (т.е. без теплообмена с окружающей средой) расширение. Эффект достигается и в том случае, когда газ расширяется без совершения работы. Такой процесс схематически реализуется следующим образом: теплоизолированный сосуд объема  $V$  разделен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



**1.1** Один моль газа расширяется в пустоту, при этом его объем 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  $P_0 = 10 \text{ атм} = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Па}$  до  $P_1 = 1,0 \text{ атм} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Начальная температура газа равна  $T_0 = 300 \text{ К}$ . Расчет проведите для кислорода и водорода.

### Часть 2. Дросселирование.

Дросселирование – процесс перетекания газа через пористую перегородку под действие 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  $\Pi 1$  и перегородкой, поршень  $\Pi 2$  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 разряженным 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 объем газа  $V_1$ , его объем после перетекания через перегородку –  $V_2$ . Теплоемкостью 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 объем  $V_1$ . 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

### Задание 2. Кислород и водород – методы охлаждения (Решение).

**1.1** Так как при расширении в пустоту газ работы не совершает, и теплообмен отсутствует, то внутренняя энергия остается постоянной. Поэтому

$$C_V T_0 - \frac{a}{V_0} = C_V T_1 - \frac{a}{V}. \quad (1)$$

Из этого уравнения находим изменение температуры газа

$$T_1 - T_0 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right). \quad (2)$$

Если газ идеальный, то  $a = 0$ , поэтому температура газа изменяться не будет  $\Delta T = 0$ . Для газа Ван-дер-Ваальса изменение температуры определяется формулой (2). Так как газ расширяется ( $V > V_0$ ), то температура газа будет уменьшаться.

**1.2** Для численного расчета изменения температуры необходимо знать объемы газов до и после расширения. Т.е. выразить объем газа через его температуру и давление. Для этого следует решить уравнение

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (3)$$

Относительно величины  $V$  это уравнение является уравнением третьей степени, решение которого затруднительно. Оценим, можно ли при расчете объема пренебречь поправками Ван-дер-Ваальса. Так как начальное давление задано с точностью до 2 значащих цифр, то погрешность этого значения составляет величину порядка 5%. Следовательно, при расчетах допустимая погрешность также примерно равна 5%. Рассчитаем значение объема газа, если считать его идеальным. В этом случае

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = 2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}. \quad (4)$$

Отношение для кислорода  $\frac{b}{V_0} \approx 1,3 \cdot 10^{-2}$  (для водорода еще меньше), поэтому поправкой  $b$  можно пренебречь. Аналогично оценим второе слагаемое в уравнении (3):

$$\delta P = \frac{a}{V_0^2} \approx 2 \cdot 10^4 \text{ Па},$$

относительно давления газа эта величина составляет примерно

$$\frac{\delta P}{P_0} \approx 0,02,$$

что также меньше допустимой погрешности расчетов, поэтому и этой поправкой можно пренебречь. После расширения численные величины поправок будут вносить еще меньший вклад, поэтому ими также можно пренебречь. Подставим формулу для объема (4) в выражение (2):

$$T_1 - T_0 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) = \frac{a}{C_V} \left( \frac{P_1}{RT_1} - \frac{P_0}{RT_0} \right). \quad (5)$$

В этом выражении второе слагаемое превышает первое примерно в 10 раз, поэтому изменение температуры можно оценить, пренебрегая первым слагаемым, эта оценка дает следующее значение

$$T_1 - T_0 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{P_1}{RT_1} - \frac{P_0}{RT_0} \right) \approx -\frac{a}{C_V V_0} \approx 3 \text{ К}. \quad (6)$$

Таким образом,  $\frac{\Delta T}{T_0} \approx 0,01$ , поэтому в левой части формулы (5) можно положить  $T_1 = T_0$ , тогда окончательно получим

$$T_1 - T_0 \approx \frac{a}{C_V} \left( \frac{P_1}{RT_0} - \frac{P_0}{RT_0} \right) \approx -\frac{a}{C_V RT_0} (P_0 - P_1). \quad (7)$$

Численные расчеты дают следующие значения Для кислорода

$$\Delta T = -2,4 \text{ К}; \quad (8)$$

Для водорода

$$\Delta T = -0,43 \text{ К}. \quad (9)$$

## Часть 2. Дросселирование.

**2.1** В соответствии с первым законом термодинамики изменение внутренней энергии газа равно разности работы, совершенной поршнем П1 над газом  $A_1 = P_1 V_1$  и работы, совершенной газом над поршнем П2  $A_2 = P_2 V_2$ :

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2. \quad (10)$$

После перегородки газ подчиняется уравнению состояния идеального газа, поэтому

$$P_2 V_2 = R T_2$$

$$U_2 = C_V T_2. \quad (11)$$

Также используем выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса. Тогда уравнение (10) принимает вид

$$C_V T_2 - \left( C_V T_1 - \frac{a}{V_1} \right) = P_1 V_1 - R T_2. \quad (12)$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса получим

$$P_1 V_1 = R T_1 \frac{V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}. \quad (13)$$

И продолжим преобразования формулы (12):

$$\begin{aligned} C_V T_2 - C_V T_1 + \frac{a}{V_1} &= R T_1 \frac{V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} - R T_2 \Rightarrow \\ (C_V + R) T_2 - C_V T_1 - R T_1 &= R T_1 \frac{V_1}{V_1 - b} - R T_1 - \frac{2a}{V_1} \Rightarrow . \end{aligned} \quad (14)$$

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

Окончательно находим требуемую формулу для изменения температуры

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R} \left( R T_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (15)$$

**2.2** Газ охлаждается, если  $T_2 < T_1$ , что выполняется, если

$$R T_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} < 0. \quad (16)$$

Или при

$$T_1 < \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{b}{V_1} \right). \quad (17)$$

Эта температура будет максимальна, если  $V_1 \gg b$ . В этом случае

$$T_{1\max} < \frac{2a}{Rb}. \quad (18)$$

**2.3** Подстановка численных значений дает следующие результаты Для кислорода  $T_{1\max} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ K}$ ; Для водорода  $T_{1\max} = 2,2 \cdot 10^2 \text{ K}$ .

Обратите внимание, кислород в ходе дросселирования начинает охлаждаться при комнатной температуре, для охлаждения водорода при дросселировании его предварительно необходимо охладить до температуры порядка  $-100^\circ\text{C}$ .