

## Первый закон термодинамики. Калорическое уравнение состояния

### Понятия

- Внутренняя энергия,  $U$
- Энтальпия,  $H = U + pV$
- Функции перехода
- Теплота,  $Q$
- Работа,  $W$
- Работа расширения
- Калорический коэффициент
- Теплоемкость,  $C$
- Термодинамический процесс
- Равновесный процесс
- Неравновесный процесс
- Теплоемкость при постоянном объеме,  $C_V$
- Теплоемкость при постоянном давлении,  $C_p$
- Дросселирование газов
- Адиабатическое расширение

### Уравнения

- Свойства функции состояния,  $dU = 0$ ,  $\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta U$
- Свойства не функции состояния,  $dW \neq 0$ ,  $W = Q$
- Первый закон термодинамики,  $dU = dQ + dW$
- Условие реализации равновесного процесса
- Работа расширения против сил внешнего давления,  $dW = -p_{\text{внешнее}}dV$
- Связь изменения внутренней энергии с теплотой при  $V = \text{const}$ ,  $Q_V = \Delta U$
- Внутренняя энергия как функция объема и температуры (калорическое уравнение состояния),  $dU = C_V dT + \{T(\partial p/\partial T)_V - p\}dV$
- Связь изменения энтальпии с теплотой при  $p = \text{const}$ ,  $Q_p = \Delta H$
- Энтальпия как функция давления и температуры,  $dH = C_p dT + \{V - T(\partial V/\partial T)_p\}dp$
- Связь между  $C_p$  и  $C_V$  (см. задачу 3)

### Проблемы

#### Построение калорического уравнения состояния из калорических и термических коэффициентов

1. Определите, чему равны  $(\partial U/\partial V)_T$  и  $(\partial C_V/\partial V)_T$  для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса. Получите калорическое уравнение состояния этих газов в приближении, что  $C_V$  не зависит от температуры.  $(0, 0; 0, a n^2/V^2; U = C_V T + U_0, U = C_V T - a n^2/V + U_0)$

Подсказка. Используйте уравнение  $dU = C_V dT + \{T(\partial p/\partial T)_V - p\}dV$ .

**Компьютерный класс.** Постройте график для зависимости внутренней энергии одного моля газа Ван-дер-Ваальса от объема при постоянной температуре,  $U(V) - U(V_\infty)$ , в программе Excel для трех случаев  $a = 0$ ,  $a = 5 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$  и  $a = 15 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$ . Объем меняется от 1 до 100 л.

### Расчет производных, связанных с внутренней энергией и энтальпией

2. Определите  $(\partial T/\partial V)_U$  для 0.5 моля газа Ван-дер-Ваальса (эксперимент Джоуля), если  $V = 10 \text{ л}$ ,  $a = 4.471 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$ ,  $C_V = 3/2 R$ . (-0.18 К/л)

Подсказка. Примените пермутер к функции  $U(T, V)$ .

3. Докажите, что для любого вещества выполняется соотношение  $C_p - C_V = \{p + (\partial U/\partial V)_T\}(\partial V/\partial T)_p$

4. Докажите, что если  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ , то и  $(\partial U/\partial p)_T = 0$ .

Подсказка. Обе задачи надо начать с вывода производных  $(\partial U/\partial T)_p$  и  $(\partial U/\partial p)_T$ . Для этого следует напрямую применить правило дифференцирования сложной функции  $U(T, V(T, p))$ .  $C_p = (\partial H/\partial T)_p = (\partial U/\partial T)_p + (\partial(pV)/\partial T)_p$ .

5. Как можно показать,  $(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$ . Используя это соотношение, определите, чему равны  $(\partial H/\partial p)_T$  и  $(\partial C_p/\partial p)_T$  для идеального газа.

Подсказка. Прямые вычисления, аналогичные задаче 1.

### Расчеты с использованием программы СНЕТ.

**Компьютерный класс.** Рассчитайте  $C_{p,1000}$ ,  $C_{V,1000}$ ,  $H_{1000} - H_{298.15}$  и  $U_{1000} - U_{298.15}$  для одного моля аммиака с использованием банка данных ИВТАН-ТЕРМО из программы СНЕТ. Как эти величины зависят от давления?

### Расчет работы расширения, теплоты, $\Delta U$ и $\Delta H$ для различных процессов с использованием уравнения состояния и теплоемкостей

6. Рассчитайте работу расширения 0.5 моля этилена при 27 С от 1 л до 10 л, если а) расширение происходило против постоянного внешнего давления, равного 1 атм, б) расширение происходило обратимо. Считать, что этилен подчинялся уравнению Ван-дер-Ваальса,  $a = 4.471 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$ ,  $b = 0.05714 \text{ л/моль}$ . (-900 Дж, -2800 Дж)

Подсказка. Непосредственное использование формулы для работы. В обратимом процессе  $p_{\text{внешнее}} = p_{\text{внутреннее}}$ .

7. Один моль одноатомного идеального газа ( $C_V = 3/2 R$ ) проведен через обратимый цикл:

1-2  $V = \text{const}$  от 298 К до 596 К

2-3  $T = \text{const}$  от 12.2 л до 24.4 л

3-1  $p = \text{const}$  от 596 К до 298 К

Рассчитать  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta H$  для всех процессов. (1-2: 3716, 0, 3716, 6194 Дж; 2-3: 3435, -3435, 0, 0 Дж; 3-1: -6194, 2478, -3716, -6194 Дж)

Подсказка. Начните с вычисления работы. Затем можно вычислить либо теплоту с использованием теплоемкости, либо внутреннюю энергию с использованием результатов задачи 1.

8. 2.42 г Kr ( $M = 83.8 \text{ г/моль}$ ) взятого при давлении 2 атм и температуре 298 К расширяются адиабатически и обратимо до давления 1 атм. Определить конечную температуру и работу расширения. Какие значения будут иметь конечная температура и работа расширения, если газ расширяется против постоянного внешнего давления 1 атм?  $C_V = 3/2 R$ , газ считать идеальным. (226 К, 26 Дж; 238 К, 21 Дж)

Подсказка. Рекомендуется начать с дифференциального уравнения адиабаты идеального газа  $C_V dT = -p dV$ .