http://Evgenii.Rudnyi.Ru/
"Семинары по химической термодинамике"

Термическое уравнение состояния

Понятия

- Термическое уравнение состояния, $f(T, p, V, n) = 0$
- Термические коэффициенты

⇒ Коэффициент объемного расширения, $\alpha_V = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$

⇒ Изотермический коэффициент сжатия, $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$

⇒ Относительный коэффициент давления, $\alpha_p = (1/p)(\partial p/\partial T)_V$

- Идеальный газ
- Реальный газ
- Мольный объем, $V_m = V/n$
- Парциальный мольный объем, $V' = (\partial V/\partial n)_{Tp}$

Уравнения

- Уравнение состояния идеального газа, $PV = nRT$
- Уравнение состояния жидкости и твердого тела, $V \approx const$
- Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, $(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$
- Вириальное уравнение состояния, $pV/(nRT) = (1 + n\mathrm{B}(T)/V + n^2\mathrm{C}(T)/V^2 + ...)$
- Соотношения между частными производными

⇒ инвертер, $(\partial y/\partial x)_z = 1/(\partial x/\partial y)_z$

⇒ пермутер, $(\partial x/\partial y)_z(\partial y/\partial z)_x(\partial z/\partial x)_y = -1$

⇒ Дифференцирование сложных функций. Если $z = f(x, y)$, а $x = g(u, v)$ и $y = h(u, v)$, то тогда $(\partial z/\partial u)_v = (\partial z/\partial x)_y(\partial x/\partial u)_v + (\partial z/\partial y)_x(\partial y/\partial u)_v$ и $(\partial z/\partial v)_u = (\partial z/\partial x)_y(\partial x/\partial v)_u + (\partial z/\partial y)_x(\partial y/\partial v)_u$

⇒ Дифференцирование неявной функции, если $F(x, y, z) = 0$, то $(\partial z/\partial x)_y = - F'_x(x, y, z)/ F'_z(x, y, z)$

- Условие полного дифференциала, если $z = f(x, y)$, то $dz = f_1(x, y)dx + f_2(x, y)dy$ и при этом $(\partial f_1/\partial y)_x = (\partial f_2/\partial x)_y$
- Связь мольного объема и парциального мольного объема для чистого вещества, $V_m = V'$.

Проблемы

Расчеты по уравнению состояния

1. Некоторый газ имел плотность 1.512 г/л при температуре 300 К и давлении 0.4 атм. Определите молекулярный вес газа, считая, что его поведение подчиняется уравнению состояния идеального газа. (93 г/моль)

2. Рассчитайте давление, оказываемое 1 молем этилена, ведущего себя как газ Ван-дер-Ваальса, если он находится при следующих условиях 1) при 273.15 К в 22.414 л, 2) при 1000 К в 100 см^3. Константы в уравнении Ван-дер-Ваальса a = 4.471 л^{2}атм/моль^2, b = 0.05714 л/моль. (0.994 атм и 1467 атм)

Подсказка. Задачи на непосредственное использование уравнения состояния идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса. Ошибки обычно связаны с размерностью.

Нахождение одного термического коэффициента через другие.

3. Для меди даны коэффициент объемного расширения, $\alpha_V = 0.5 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$ и изотермический коэффициент сжатия, $\kappa_T = 0.7 \cdot 10^{-6}$ атм$^{-1}$. Определите из этих данных относительный коэффициент давления, α_p при одной атмосфере.

Подсказка. Используйте пермутер. Начните с того, что выпишите определения термических коэффициентов.

Определение термических коэффициентов из уравнения состояния (производная неявной функции).

4. Рассчитайте коэффициенты объемного расширения α_V и изотермического сжатия κ_T при 298 К и 1 л для газа Ван-дер-Ваальса (коэффициенты a и b взять из задачи 2). (0.0037 К$^{-1}$, 1.01 атм$^{-1}$)

Подсказка. Для газа Ван-дер-Ваальса нельзя взять необходимые производные непосредственно. Выход – использовать дифференцирование неявной функции.

Построение уравнения состояния из термических коэффициентов (интегрирование полного дифференциала).

5. В ряде экспериментов с некоторым твердым телом установлено, что объемный коэффициент расширения можно аппроксимировать выражением $\alpha_V = 0.5 \cdot 10^{-3} + 1.07 \cdot 10^{-7} T + 2.08 \cdot 10^{-8} p + 3.51 \cdot 10^{-9} Tp$, а изотермический коэффициент сжимаемости как $\kappa_T = 0.2 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 10^{-9} p - 1.93 \cdot 10^{-8} T - 3.3 \cdot 10^{-9} Tp$. Покажите, что эти экспериментальные результаты взаимно противоречивы.

Подсказка. Используйте условие полного дифференциала для ln V.

6. Некоторое твердое тело имеет термические коэффициенты равные $\alpha_V = (a + cp)/V$ и $\kappa_T = (b - cT)/V$, где a, b, c - константы. Вывести уравнение состояния данного тела. ($V = V_o + aT - bp + cpT$)

7. Для некоторого газа известны выражения для изобарического коэффициента расширения и изотермического коэффициента сжимаемости: $\alpha_V = R/(pV)$, $\kappa_T = RT/(p^2 V)$. Какому уравнению состояния подчиняется этот газ?

Подсказка. Вспомните правило интегрирования полного дифференциала функции двух переменных. Обратите внимание, что если $dz = P(x, y)\,dx + Q(x, y)\,dy$, то $\int dz \neq \int P(x, y)\,dx + \int Q(x, y)\,dy$

Парциальный мольный объем

8. Убедитесь, что для газа Ван-дер-Ваальса мольный объем равен парциальному мольному объему.

Подсказка. Начните с доказательства в общем виде.