

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, $\oint dU = 0$, $\int dU = U_2 - U_1 = \Delta U$
- Свойства не функции состояния, $\oint dQ \neq 0$, $\int dQ = Q$
- 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, ΔU и ΔH 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 , ΔU и ΔH 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 $C_V dT = -p dV$.