

1. 2 моля этилена при 25°C занимают объем 10 л. Насколько существенна разница в значении давления при расчете величины p по уравнениям идеального газа и Ван-дер-Ваальса ($a = 4.471 \text{ л}^2\text{атм/моль}^2$, $b = 0.05714 \text{ л/моль}$)?

Решение. По уравнению состояния идеального газа $p = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \cdot 8.31 \cdot 298}{0.01} = 4.87 \text{ атм}$; по

уравнению Ван-дер-Ваальса $p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = 4.76 \text{ атм}$. Разница составляет $\delta = \frac{0.11}{4.87} \approx 2.3\%$.

2. Для одного грамма кислорода при 0°C определены значения pV при разных p :

p , атм	0.25	0.50	0.75	1.00
pV , л·атм	0.700292	0.700133	0.699972	0.699810

Определите значение R .

3. Камера некоторого объема заполнена воздухом и на дне камеры находится капля воды. При постоянной температуре увеличили объем камеры вдвое. Капля воды исчезла. Знаем, что при увеличении объема начальное давление 3 атм уменьшилось до 2 атм. Что можно определить по этим данным?

Решение. Считая, что вода в этих условиях подчиняется уравнению состояния идеального газа, получим, что $\frac{3}{2} \cdot 2 = 1 + \frac{n_k}{n_r} \Rightarrow n_k = 2n_r$, то есть масса капли в 2 раза превышала массу паров воды в камере до увеличения объёма.

4. Как построить кривую Бойля $pV = f(p)$, зная уравнение Ван-дер-Ваальса?

5. Уравнение состояния газа имеет вид: $pV = RT + ApT - Bp$. Есть ли критическая точка для такого газа?

Решение. $p = \frac{RT}{V + B - AT} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial V} = \frac{-RT}{(V + B - AT)^2} = 0$, что невозможно, то есть для такого газа критическая точка не существует.

6. Вычислите работу изотермического и адиабатического расширения двух молей азота от 20 до 10 атм; начальная температура 25°C .

Решение. Будем считать азот идеальным газом; тогда при изотермическом расширении $p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$, $A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$. Для адиабатического расширения

$$c_p = \frac{5}{2}R, c_v = \frac{3}{2}R, \gamma = \frac{5}{3}. \quad V_1 = \frac{nRT}{p_1}, \text{ const} = pV^\gamma = (nRT)^\gamma p_1^{\gamma-1} = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = nRT p_1 \left(\frac{1}{p_1 p_2} \right)^{\frac{3}{5}}.$$

$$A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{1 - \gamma} = \frac{5}{2} nRT \left(1 - (p_1 p_2)^{\frac{2}{5}} \right).$$

7. Зная первый закон термодинамики докажите, что приращение Q не является полным дифференциалом.

Задача 3

Используя цикл Карно для идеального газа, покажите, что

$(\square P / \square T)V = (1/T) * [(dU / dV)_T + P]$. $\square T$ мала. Энтропию привлекать не надо!

Задача 4

Вывести выражение для показателя политропы. При каких значениях n в политропическом процессе идеальный газ нагревается при сжатии?

10. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции:

$C_2H_5OH_{(ж)} + CH_3COOH_{(ж)} = CH_3COOC_2H_5_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$, если известны стандартные теплоты сгорания: $Q(C_2H_5OH_{(ж)}) = 326.66$ ккал/ моль, $Q(CH_3COOH_{(ж)}) = 208.00$ ккал/ моль, $Q(CH_3COOC_2H_5_{(ж)}) = 538.50$ ккал/ моль.

Решение. Считая веществами, из которых образуются участвующие в реакции соединения, CO_2 и воду, получим, что стандартные теплоты образования реагентов и продукта реакции равны теплотам горения, взятым с обратным знаком. Тепловой эффект реакции вычисляется как $Q_r = -538.50 + 326.66 + 208.00 = -3.84$ ккал/моль.

11. Чему будет равна разница Q_p и Q_v для сгорания бензола при стандартной температуре, если считать газы идеальными?

Решение. $Q_v = -\Delta_r U_v$, $Q_p = -\Delta_r H_p$, а для идеального газа $\Delta H_p = \Delta U + \Delta nRT$ (см. лекции, 1.4; $\Delta U_v = \Delta U_p$, поскольку, согласно закону Джоуля, U не зависит от V), поэтому $Q_v - Q_p = \Delta nRT = (9 - 13/2) \cdot 8.31 \cdot 298 = 6.21$ ккал (бензол при стандартной температуре является жидкостью, поэтому энтальпия и энергия его образования равны).

12. Покажите, что для изотермического и адиабатического процессов верна формула:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\delta Q_e} = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T.$$

Решение. Согласно I закону термодинамики $\delta Q_e = dU + pdV = dH - Vdp$, то есть при $\delta Q_e = 0$ $dU = -pdV$, $dH = Vdp \Rightarrow c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = -p \frac{\partial V}{\partial T}$, $c_p = \frac{\partial H}{\partial T} = V \frac{\partial p}{\partial T}$. Деля первое равенство на

второе, получим $\frac{c_v}{c_p} = -\frac{p}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\delta Q_e=0}$. Для идеального газа $p = \frac{RT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} = -\frac{p}{V}$, по-

этому $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{c_v}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\delta Q_e=0}$.

13. Полагая для газа Ван-дер-Ваальса $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$, получите выражение для $c_p - c_v$. По-

пробуйте доказать условие задачи: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$. Подсказка: используйте цикл Карно.

Решение. $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow c_p - c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = \frac{RT}{V-b}$. Условие легко доказывается без

цикла Карно: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2}$.

14. Будет ли зависеть величина c_V газа Ван-дер-Ваальса от объема, занимаемого газом?

Решение. Поскольку U является функцией состояния $\frac{\partial c_V}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2} \right) = 0$,

то есть c_V газа Ван-дер-Ваальса действительно не зависит от T .

15. Для газа Ван-дер-Ваальса, зная значения a , V_0 , T и коэффициента термического расширения $\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, определите разницу $c_p - c_V$. Докажите для идеального газа равенство

$$c_p - c_V = \frac{\alpha^2 V_0 T}{\beta}.$$

Решение. $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = -RT \cdot \frac{R}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$. Термические коэффици-

циенты связаны соотношением $\alpha = p_0 \beta \gamma$, поэтому $\alpha = -\frac{p_0}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V =$

$$= \frac{1}{V_0 R^2 T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = R \sqrt{\alpha V_0 T}. \text{ Согласно № 13 } c_p - c_V = \frac{R}{V-b} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = R \sqrt{\alpha V_0 T}.$$

Соотношение для идеального газа доказано в лекциях (см. 1.6).

16. Определите изменение энтальпии кристаллического вещества при одновременном нагревании от 298 К до 500 К и увеличении давления от 1 до 1000 атм. Известно: $M = 78 \text{ D}$, коэффициенты $\alpha = 2 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$, $\beta = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ 1/Па}$, плотность при $p = 1 \text{ атм}$ равна 3178 кг/м^3 . Значение энтропии при $p = 1 \text{ атм}$ задается рядом $S^0 = -275 + 60 \ln T + 0.03T - 100000/T^2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Решение. $V_0 = \frac{M}{\rho} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0 = \frac{\alpha M}{\rho} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$. Объём кристалла практически не изме-

няется, поэтому в данном случае $U = U(T)$, $c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S^0}{\partial T} \right)$. Таким образом,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S^0}{\partial T} \right)_V dT + \int_{p_1}^{p_2} \frac{\alpha M}{\rho} dp.$$

2. При 298 К для воды известна зависимость:

$$V = 18,066 - 7,15 \cdot 10^{-4} p + 4,6 \cdot 10^{-8} p^2 \text{ {см}^3 / моль}$$

$$(dV/dT)_p = 4,5 \cdot 10^{-3} + 1,4 \cdot 10^{-6} p \text{ {см}^3 / моль}\cdot\text{К}$$

Определите работу сжатия 1 моля от 1 до 1000 атм. при 298 К и как

изменится внутренняя энергия.

3. Процесс 2H_2 (г, 1 атм, 25 °С) + O_2 (г, 1 атм, 25 °С) \square $2\text{H}_2\text{O}$ (ж, 1 атм, 25 °С)

очевидно самопроизвольный. Будет ли он таким во всех условиях:

в изолированной системе,

при постоянных T и p ,

при постоянных T и V ?