

תרמודינאמיקה – פתרון תרגיל מספר 2

1. נביע את המקדם הויריאלי השלישי של הפיתוח לפי הלחץ d' ע"י המקדמים הויריאליים של

הפיתוח לפי הנפח :

$$\begin{aligned}\frac{P\bar{V}}{RT} &= 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots / : \frac{\bar{V}}{RT} \\ P &= \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{RTB}{\bar{V}^2} + \frac{RTC}{\bar{V}^3} + \frac{DRT}{\bar{V}^4} + \dots \\ P^2 &= \frac{(RT)^2}{\bar{V}^2} + \frac{2(RT)^2 B}{\bar{V}^3} + \frac{B^2(RT)^2}{\bar{V}^4} + \frac{2C(RT)^2}{\bar{V}^4} + \dots \\ P^3 &= \frac{(RT)^3}{\bar{V}^3} + \frac{3B(RT)^3}{\bar{V}^4} + \dots\end{aligned}$$

נציב את התוצאות בפיתוח לפי הלחץ :

$$\begin{aligned}Z &= \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \\ &= 1 + B' \left(\frac{RT}{\bar{V}} + \frac{RTB}{\bar{V}^2} + \frac{RTC}{\bar{V}^3} + \frac{DRT}{\bar{V}^4} + \dots \right) \\ &\quad + C' \left(\frac{(RT)^2}{\bar{V}^2} + \frac{2(RT)^2 B}{\bar{V}^3} + \frac{B^2(RT)^2}{\bar{V}^4} + \frac{2C(RT)^2}{\bar{V}^4} + \dots \right) \\ &\quad + D' \left(\frac{(RT)^3}{\bar{V}^3} + \frac{3B(RT)^3}{\bar{V}^4} + \dots \right) + \dots \\ Z &= 1 + \frac{1}{\bar{V}} (B'RT) + \frac{1}{\bar{V}^2} (B'BRT + C'(RT)^2) + \frac{1}{\bar{V}^3} (B'CRT + 2BC'(RT)^2 + D'(RT)^3) + \dots\end{aligned}$$

כעת נוכל להשוות למקדמים בפיתוח לפי הנפח :

$$\begin{aligned}\begin{cases} B = B'RT \\ C = B'BRT + C'(RT)^2 \\ D = B'CRT + 2BC'(RT)^2 + D'(RT)^3 \end{cases} \\ \Rightarrow B' = \frac{B}{RT} \\ C = \frac{B}{RT} BRT + C'(RT)^2 = B^2 + C'(RT)^2 \\ \Rightarrow C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \\ D = \frac{B}{RT} CRT + 2B \frac{C - B^2}{(RT)^2} (RT)^2 + D'(RT)^3 = BC + 2B(C - B^2) + D'(RT)^3 \\ \Rightarrow D' = \frac{D - BC + 2B(C - B^2)}{(RT)^3} = \frac{D - BC + 2BC - 2B^3}{(RT)^3} = \frac{D + BC - 2B^3}{(RT)^3}\end{aligned}$$

2. נעזר בזהות:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

עבור גז ואן דר ואלס:

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{V-nb}{nR}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{-1}{\left(\frac{V-nb}{nR}\right) \left(-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}\right)} =$$

$$\frac{-1}{-\frac{T}{V-nb} + \frac{2an(V-nb)}{RV^3}} = \frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

3. מתוך המשוואה שראינו בכיתה:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{1}{\bar{V}} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{b^2}{\bar{V}^2}$$

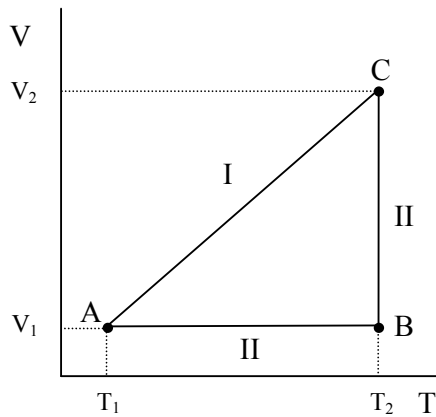
$$b^2 = 1200 \frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2}$$

$$b = 34.641 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$b - \frac{a}{RT} = -21.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$a = (b + 21.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}})RT = (34.641 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} + 21.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}) 8.315 \cdot 10^{-2} \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} 273\text{K}$$

$$= 1278.94 \frac{\text{L} \cdot \text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol}^2} = 1.279 \frac{\text{L}^2 \cdot \text{bar}}{\text{mol}^2}$$



4. על פי משוואת ואן דר ואלס :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$dP = \frac{R}{V-b} dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right) dV$$

נחשב את מסלול I :

בדרך מ-A ל-B כאשר $dV=0$: $V=V_1$

$$dV = 0 \Rightarrow dP = \frac{R}{V_1-b} dT$$

$$\int_{P_A}^{P_B} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{R}{V_1-b} dT$$

$$P_B - P_A = \frac{R}{V_1-b} (T_2 - T_1)$$

בדרך מ-B ל-C כאשר $dT=0$: $T=T_2$

$$dT = 0 \Rightarrow dP = \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT_2}{(V-b)^2} \right) dV$$

$$\int_{P_B}^{P_C} dP = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT_2}{(V-b)^2} \right) dV$$

$$P_C - P_B = \frac{RT_2}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{RT_2}{V_2-b} - \frac{RT_2}{V_1-b} - \frac{a}{V_2^2} + \frac{a}{V_1^2}$$

ולכן סה"כ במסלול נקבל שהשינוי בנפח הינו :

$$\begin{aligned} \Delta P &= P_C - P_B + P_B - P_A = P_C - P_A = \frac{R}{V_1-b} (T_2 - T_1) + \frac{RT_2}{V_2-b} - \frac{RT_2}{V_1-b} - \frac{a}{V_2^2} + \frac{a}{V_1^2} \\ &= \frac{a}{V_1^2} - \frac{a}{V_2^2} + \frac{R(V_1T_2 - V_2T_1 - (T_2 - T_1)b)}{(V_2-b)(V_1-b)} \end{aligned}$$

נחשב את מסלול II :

כמו שעשינו בתרגיל כיתה יש למצוא את משוואת הישר AC ע"מ לקבל קשר בין V ל- T ואז נשאר עם אינטגרל חד מימדי.

$$V - V_1 = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (T - T_1)$$

$$V = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 + V_1$$

$$m = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad n = V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1$$

$$V = mT + n$$

$$dV = m dT$$

נציב בביטוי לדיפרנציאל הלחץ :

$$dP = \frac{R}{V - b} dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V - b)^2} \right) dV$$

$$dP = \frac{R}{mT + n - b} dT + \left(\frac{2a}{(mT + n)^3} - \frac{RT}{(mT + n - b)^2} \right) m dT$$

$$dP = \left(\frac{R}{mT + n - b} + \frac{2ma}{(mT + n)^3} - \frac{mRT}{(mT + n - b)^2} \right) dT$$

$$\int_{P_A}^{P_C} dP = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{R}{mT + n - b} + \frac{2ma}{(mT + n)^3} - \frac{mRT}{(mT + n - b)^2} \right) dT$$

קיבלנו שלושה אינטגרלים :

$$\int \frac{R}{mT + n - b} dT = \frac{R}{m} \ln(mT + n - b)$$

$$\int \frac{2ma}{(mT + n)^3} dT = 2ma \left(-\frac{1}{2} \right) \frac{1}{(mT + n)^2} \frac{1}{m} = -\frac{a}{(mT + n)^2}$$

$$\int \frac{mRT}{(mT + n - b)^2} dT = mR \left[\frac{n - b}{m^2 (mT + n - b)} + \frac{1}{m^2} \ln(mT + n - b) \right]$$

$$\Rightarrow \int \frac{mRT}{(mT + n - b)^2} dT = \frac{R(n - b)}{m(mT + n - b)} + \frac{R}{m} \ln(mT + n - b)$$

נציב את הכל ביחד באינטגרל:

$$\begin{aligned}
\Delta P = P_C - P_A &= \left[\frac{R}{m} \ln(mT + n - b) + \left(-\frac{a}{(mT + n)^2} \right) - \left(\frac{R(n - b)}{m(mT + n - b)} + \frac{R}{m} \ln(mT + n - b) \right) \right]_{T_1}^{T_2} \\
&= -\frac{a}{(mT + n)^2} - \frac{R(n - b)}{m(mT + n - b)} \Big|_{T_1}^{T_2} \\
&= \left[-\frac{a}{\left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_2 + V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 \right)^2} + \frac{a}{\left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 + V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 \right)^2} - \right. \\
&\quad \left. \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_2 + V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)} + \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 + V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)} \right] \\
&= \left[-\frac{a}{\left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (T_2 - T_1) + V_1 \right)^2} + \frac{a}{(V_1)^2} - \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \left(\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (T_2 - T_1) + V_1 - b \right)} + \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (V_1 - b)} \right] \\
&= \left[-\frac{a}{(V_2)^2} + \frac{a}{(V_1)^2} - \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (V_2 - b)} + \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (V_1 - b)} \right] \\
&= \left[-\frac{a}{(V_2)^2} + \frac{a}{(V_1)^2} + \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right) (V_2 - b) - R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right) (V_1 - b)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (V_2 - b) (V_1 - b)} \right] \\
&= \left[-\frac{a}{(V_2)^2} + \frac{a}{(V_1)^2} + \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right) (V_2 - V_1)}{\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} (V_2 - b) (V_1 - b)} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[-\frac{a}{(V_2)^2} + \frac{a}{(V_1)^2} + \frac{R \left(V_1 - \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} T_1 - b \right) (T_2 - T_1)}{(V_2 - b)(V_1 - b)} \right] \\
&= \left[-\frac{a}{(V_2)^2} + \frac{a}{(V_1)^2} + \frac{R(V_1 T_2 - V_1 T_1 - V_2 T_1 + V_1 T_1 - b(T_2 - T_1))}{(V_2 - b)(V_1 - b)} \right] \\
&= -\frac{a}{(V_2)^2} + \frac{a}{(V_1)^2} + \frac{R(V_1 T_2 - V_2 T_1 - b(T_2 - T_1))}{(V_2 - b)(V_1 - b)}
\end{aligned}$$

קיבלנו בשני המסלולים את אותו הפיתרון, או במילים אחרות האינטגרל על המסלול הסגור ABC מתאפס, ולכן ניתן להסיק כי הלחץ היא פונקציה מצב של המערכת.

5. א. נעביר את a, b ליחידות הרלוונטיות:

$$\begin{aligned}
a &= 0.138 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mole}^{-2} \frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ Pa}} \frac{1 \text{ L}^2}{10^{-6} \text{ m}^6} = 1.38 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \\
b &= 31.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \frac{1 \text{ L}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 31.8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} = 0.0318 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1}
\end{aligned}$$

הפתרון שהתקבל עבור הגז לפי משוואת הגזים האידאליים:

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8.315 \cdot 10^{-2} \frac{\text{L} \cdot \text{bar}}{\text{K} \cdot \text{mole}} 298.15 \text{ K}}{50 \text{ bar}} = 0.4958 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

בעזרת תוכנת מתמטיקה קיבלתי את שלושת הפתרונות הבאים:

$$V_1 = (0.027 - 0.033i) \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

$$V_2 = (0.027 + 0.033i) \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

$$V_3 = 0.473 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

כמובן שהפתרון היחיד ההגיוני פיזיקלית הוא הפתרון השלישי.

כעת נבדוק אם אנחנו מגיעים לתוצאה זו ע"י הפתרון האיטרטיבי, כמובן שכניחוש מושכל אנו ניקח את הפתרון שמצאנו לפי משוואת הגזים האידאליים ואיתו נעבוד עד להתכנסות שלושה איברים אחרי הנקודה:

$$a = 0.138 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mole}^{-2} \frac{1 \text{ bar}}{10^5 \text{ Pa}} \frac{1 \text{ L}^2}{10^{-6} \text{ m}^6} = 1.38 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mole}^{-2}$$

$$b = 31.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \frac{1 \text{ L}}{10^{-3} \text{ m}^3} = 31.8 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} = 0.0318 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$V(n+1) = \frac{a}{P \cdot V(n)^2} (b - V(n)) + b + \frac{R \cdot T}{P}$$

$$V(0) = 0.4958 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

$$V(1) = \frac{1.38 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mole}^{-2}}{50 \text{ bar} \cdot \left(0.4958 \frac{\text{L}}{\text{mole}}\right)^2} (0.0318 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} - 0.4958 \frac{\text{L}}{\text{mole}}) + 0.0318 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} + 0.4958 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

$$= \frac{1.38 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mole}^{-2}}{50 \text{ bar} \cdot \left(0.4958 \frac{\text{L}}{\text{mole}}\right)^2} (0.0318 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} - 0.4958 \frac{\text{L}}{\text{mole}}) + 0.5276 \frac{\text{L}}{\text{mole}} = 0.4755 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

$$V(2) = \frac{1.38 \text{ bar} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mole}^{-2}}{50 \text{ bar} \cdot \left(0.4755 \frac{\text{L}}{\text{mole}}\right)^2} (0.0318 \text{ L} \cdot \text{mole}^{-1} - 0.4755 \frac{\text{L}}{\text{mole}}) + 0.5276 \frac{\text{L}}{\text{mole}} = 0.4734 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

$$V(3) = 0.4732 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

$$V(4) = 0.4732 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$

ניתן לראות שכבר באיטרציה השנייה התשובה מתכנסת לתשובה שקיבלתי במתמטיקה והמשך האיטרציה מראה שעבור דיוק של 3 ספרות אחרי הנקודה התשובה היא קבועה ושווה ל -

$$\bar{V} = 0.473 \frac{\text{L}}{\text{mole}}$$