

כימיה פיזיקלית 1 – פתרון תרגיל מספר 7

1. א. נצא מההגדרה: $dU = W + \Delta Q = -PdV + TdS$.

עבור נפח קבוע ($dV=0$) נגזור לפי P ונקבל:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = T \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

מכיוון ש U פונקציה מצב היא מקיימת:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial V}\right) = \left(-\frac{\partial P}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)$$

מכיוון ש A פונקציה מצב היא מקיימת:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial A}{\partial V}\right) = \left(-\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial A}{\partial T}\right) = \left(-\frac{\partial S}{\partial V}\right)$$

ב. ראינו בסעיף א כי $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$

נגזור את T לפי P עבור גז ון דר ולס:

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

ולכן

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

2. א. עבור גז אידיאלי μ_{JT} נציב בהגדרת $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial nRT/P}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{nRT}{P} - V \right] = \frac{1}{C_p} [V - V] = 0$$

ב. עבור גז זה $V = \frac{nRT}{P} + \frac{na}{R^2 T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{nR}{P} - \frac{2na}{R^2 T^3}$

נציב בהגדרת μ_{JT}

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{nRT}{P} - \frac{2na}{R^2 T^2} - V \right] = \frac{1}{C_p} \left[\frac{nRT}{P} - \frac{2na}{R^2 T^2} - \left(\frac{nRT}{P} + \frac{na}{R^2 T^2} \right) \right] = -\frac{1}{C_p} \frac{3na}{R^2 T^2}$$

②
 ③. א. עבור גז ון-דר-וואלס מתקבל: $T = \frac{p}{nR}(V-nb) + \frac{na}{pV^2}(V-nb)$
 למצא את $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{nR} - \frac{na}{RV^2} + \frac{2an^2}{V^3R}$$

לצבאת הבטוי עבור p :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= \frac{T}{V-nb} - \frac{nR}{RV^2} - \frac{na}{RV^2} + \frac{2an^2}{V^3R} = \frac{T}{(V-nb)} - \frac{2an}{RV^3}(V-nb) = \\ &= \frac{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}{RV^3(V-nb)} \end{aligned}$$

(15 ציין פה שיש נוספת לחישוב $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ השונה
 מ-15 שהוצגה בפנינו ונרשם עבר 2.)

ב. הבטוי עבור הקדם ג'אולינגמן הוא: $\mu_{JT} = \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1)$

הוא משתנה כפונקציה של T ושל V . נחשב את α :

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

$$\Rightarrow \alpha T - 1 = \frac{RTV^2(V-nb) - RTV^3 - 2an(V-nb)^2}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow -RTV^2nb + 2an(V-nb)^2 = 0$$

$$\Rightarrow T_I = \frac{2a(V-nb)^2}{RnbV^2} = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2$$

$$T_I = \frac{2a}{Rb}$$

ג. תגובה הנעשה כי $\frac{na}{pV^2}$ מתקטן

הנחת 15 נכונה עכשיו שהנחת הנדשה הנכונה של הנדש קטן מהפחית
 נציג זאת גם הנהגה הנכונה:

$$T_I(O_2) = \frac{2 \cdot 3.532 \cdot 10^6 \frac{J}{mol}}{42.67 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 0.08206 \frac{L \cdot atm}{mol \cdot K} \cdot 1000 \frac{L}{m^3}} \approx 2050 K$$

$$T_I(H_2) = \frac{2 \cdot 0.244 \cdot 10^6}{26.61 \cdot 0.08206 \cdot 1000} \approx 223 K$$

$$H = U + PV = q + w + PV$$

$$dH = dq + dw + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

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

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

עבור גז אידיאלי:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nRT}{P} - T \frac{nR}{P} = 0$$

עבור גז ואן דר ואלס נשתמש בקשר הציקלי:

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

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

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - \frac{RV^3(V - nb)}{RTV^3 - 2an(V - nb)^2}$$