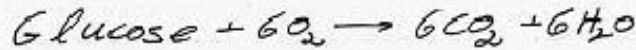


תרמודינאמיקה – פתרון תרגיל מספר 8

$$\Delta S = 182.4 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mole}} ; \Delta H = -2808 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} ; \Delta U = -2810 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$$

$$T = 298\text{K}$$

א. חישוב כמות החום שניתן לפעול בהתאם :

I. בתנאי נפח קבוע :

$$dU = dq + dw = dq - p dV = dq \quad \text{מתקופה :}$$

$$Q_{\max} = \Delta U = -2810 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \quad \text{ולכן :}$$

II. בתנאי לחץ קבוע :

$$dH = dq + V dp = dq \quad \text{מתקופה :}$$

$$Q_{\max} = \Delta H = -2808 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \quad \text{ולכן :}$$

ב. חישוב כמות העבודה שניתן לפעול בהתאם :

I. בתנאי נפח קבוע :

$$dw = dU - dq = dU - T ds \quad \text{- מתקופה :}$$

נפח קבוע :

$$dw = dU - T ds - p dV \quad \text{בנוסף 'ש' הם עבודה שאינה עובדת נפח :}$$

$$dw' = dU - T ds + p dV = dU - T ds \quad \text{נפח קבוע :}$$

$$W'_{\max} = \Delta U - T \Delta S = -2810 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} - 298\text{K} \cdot 182.4 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mole}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{J}} \quad \text{ולכן :}$$

$$= -2864 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$$

העבודה המקסומלית שניתן לפעול בהתאם היא בסיומן

הסוף לעבודה המקסומלית שהעבודה ביצעה :

$$W_{\max} = 2864 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}}$$

II. בתנאי קצוות :
 מקסימום (I ג' II) :
 נוסף ונחשב את העבודה Vdp באותו יסוד ונעביר :

$$dW' = dU - Tds + pdv$$

$$dW' = dU - Tds + pdv + vdp - vdp = dU + d(pv) - Tds - vdp =$$

$$= d(U + pv) - Tds - vdp = dH - Tds - vdp = dH - Tds$$
 (הערות)
 ולכן :

$$W'_{\max} = \Delta H - T\Delta S = -2808 \frac{\text{KJ}}{\text{mole}} - 2984 \cdot 182.4 \frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot \text{K}} \cdot 10^{-3} \frac{\text{KJ}}{\text{J}} =$$

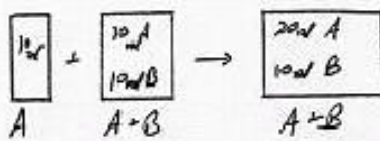
$$= -2862 \frac{\text{KJ}}{\text{mole}}$$
 והעבודה המקסימלית שניתן לקבלת מהעבודה הזו :

$$W_{\max} = 2862 \frac{\text{KJ}}{\text{mole}}$$

1. עבור טמפרטורה של 250°C :

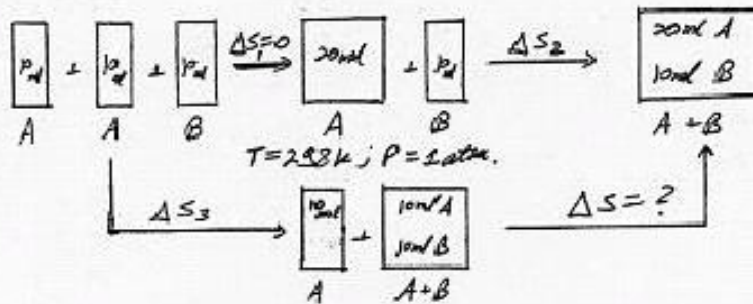
ב. $w_{\max} = -2905.4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$

בתנאי לחץ קבוע : $w_{\max} = -2903.4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ ומקסימום העבודה שניתן להפיק : $w_{\max} = 2903.4 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$



①. התהליך בו אנו צוננים:

בגבי ציור זה אנו האתרונות של התהליך
הצירוב נתפס בתהליך תהליך זה:



מתקבל:

$$\Delta S_1 = 0 ; \Delta S_2 = -R \left[20 \ln\left(\frac{2}{3}\right) + 10 \ln\left(\frac{1}{3}\right) \right]$$

$$\Delta S_3 = -R \left[10 \ln\left(\frac{1}{2}\right) + 10 \ln\left(\frac{1}{2}\right) \right]$$

ולכן עדיין התהליך שאנו צוננים בו מתקבל:

$$\Delta S = \Delta S_1 - \Delta S_2 - \Delta S_3 = -R \left[20 \ln\left(\frac{2}{3}\right) + 10 \ln\left(\frac{1}{3}\right) - 20 \ln\left(\frac{1}{2}\right) \right] = 5.23R$$

ולכן:

$$\Delta S = 5.23R = 5.23 \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \underline{\underline{43.5 \frac{\text{J}}{\text{K}}}}$$

$$\Delta G = -T \Delta S = -5.23R T = -5.23 \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \approx \underline{\underline{-13 \text{ kJ}}}$$

$$w = -RT \ln\left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}\right) = -RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = -8.314 \frac{J}{K\text{mole}} 300K \ln\left(\frac{10\text{bar}}{1\text{bar}}\right) = -5746 \frac{J}{\text{mole}}$$

התהליך איזותרמי ולכן :

$$\Delta \bar{U} = 0$$

$$q = -w = 5746 \frac{J}{\text{mole}}$$

מאותה הסיבה גם :

$$\Delta \bar{H} = \Delta \bar{U} + \Delta(P\bar{V}) = \Delta \bar{U} + \Delta(RT) = 0$$

ראינו בתרגול :

$$\Delta \bar{A} = \Delta \bar{G} = w = -5746 \frac{J}{\text{mole}}$$

והאנטרופיה הינה :

$$\Delta \bar{S} = \frac{q}{T} = \frac{5746 \frac{J}{\text{mole}}}{300K} = 19.14 \frac{J}{K\text{mole}}$$

.4 נשתמש בקשר :

$$\log_{10} x = \frac{\ln x}{\ln 10}$$

$$S(T) = [8.86 + 11.44 \log_{10}(T)] \frac{J}{K\text{mole}} = [8.86 + 11.44 \frac{\ln(T)}{\ln 10}] \frac{J}{K\text{mole}} = [8.86 + 4.97 \ln(T)] \frac{J}{K\text{mole}}$$

$$dG = -SdT + VdP$$

בלחץ קבוע :

$$dG_p = -SdT$$

$$\Delta G_p = \int_{T_1}^{T_2} dG_p = \int_{T_1}^{T_2} -SdT = -[8.86T + 4.97(T \ln(T) - T)]_{298}^{348} \frac{J}{\text{mole}} =$$

$$-[3.89T + 4.97T \ln(T)]_{298}^{348} \frac{J}{\text{mole}} = -(11475 - 9596) \frac{J}{\text{mole}} = -1.88 \frac{J}{\text{mole}}$$

.5 את הפיתוח הבא עשינו בכיתה :

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\kappa$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -TV\alpha + PV\kappa$$

$$dU = V(P\kappa - T\alpha)dP$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{VP} = \frac{1}{T}$$

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

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{VP^2} = \frac{Z}{P} = \frac{1}{P}$$

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

$$dU = V(P\kappa - T\alpha)dP = V \left(P \frac{1}{P} - T \frac{1}{T} \right) dP = V(1-1)dP = 0$$

וזו התשובה שציפינו לקבל עבור גז אידאלי בתהליך איזותרמי. משום שבמקרה זה חייב להיות השינוי באנרגיה הפנימית 0.

.6

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

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

$$dG = VdP - SdT$$

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

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

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

עבור גז אידאלי:

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

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

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

עבור גז ואן דר ואלס נשתמש בקשר הציקלי:

21/12/2008

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

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

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

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

.7

$$\bar{V} = \frac{RT}{P}(1 + AP + BP^2)$$

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP = \int_0^P \left(\frac{\bar{V}}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP$$

$$\frac{\bar{V}}{RT} = \frac{1}{P} + A + BP$$

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{1}{P} + A + BP - \frac{1}{P}\right) dP = \int_0^P (A + BP) dP = AP + \frac{1}{2}BP^2$$

$$\phi = \exp\left(AP + \frac{1}{2}BP^2\right)$$

8. אנו יודעים שההגדרה היא :

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V} - \bar{V}^{id}) dP =$$

ולכן בשלב הראשון נמצא מהו הנפח המולרי של גז אידיאלי באותם תנאים :

$$\bar{V}^{id} = \frac{RT}{P} = \frac{0.08206 \frac{Latm}{moleK} 258K}{10.3084atm} = 2.054 \frac{L}{mole}$$

$$\ln \phi = \frac{1}{0.08206 \frac{Latm}{moleK} 258K} \int_0^{10.3084atm} \left(1.8566 \frac{L}{mole} - 2.054 \frac{L}{mole}\right) dP$$

$$= \frac{1}{0.08206 \frac{Latm}{moleK} 258K} \left(-0.1974 \frac{L}{mole}\right) (10.3084atm) = -0.096$$

$$\phi = 0.908$$