תרגול 2 – גזים

גז אידאלי מקיים $P\bar{V} = RT$ כאשר $\bar{V} = \frac{V}{n}$ הינו הנפח המולרי.

המשוואה התקבלה משילוב של שני חוקים אמפיריים: חוק בויל (16**) שהראה שעבור טמפרטורה קבועה ומסה קבועה ככל שהלחץ גדול יותר הנפח קטן יותר.

וחוק שרל (charel) משנת 1780 שהראה שעבור לחץ קבוע ככל שמעלים את הטמפרטורה נפח הגז עולה. קלאוזיוס איחד את שני החוקים לחוק שאנו מכירים היום בשנת 18**

החוק הוא עבור חלקיקים נקודתיים, כשאין אינטראקציות בין החלקיקים. הוא נכון גם בקירוב טוב עבור כל גז בלחצים נמוכים מאוד וטמפרטורות גבוהות.

פקטור הקומפרסביליות הינו מדד נוח לבדיקת הסטיה מהתנהגות של גז אידיאלי $Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$

כאשר $Z = 1$ אנו נמצאים במצב של גז אידיאלי.

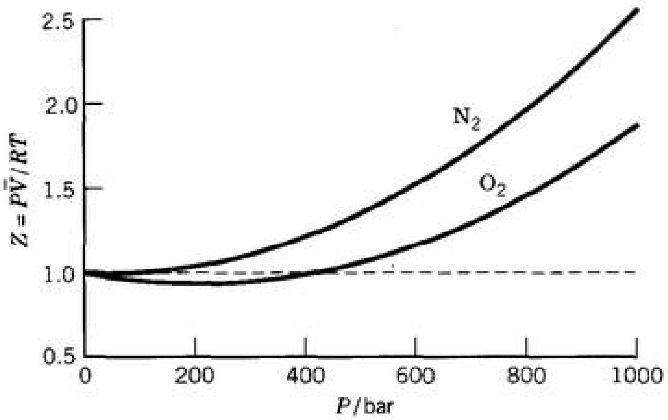


Figure 1.7 Influence of high pressure on the compressibility factor, $P\bar{V}/RT$, for N_2 and O_2 at 298 K. (See Computer Problem 1.D.)

לגז אמיתי, גז ראלי אנו נקבל סטיות מ-1 . בלחצים גבוהים נקבל סטיות גדולות מ-1 זאת בגלל שחלקיקי הגז אינם נקודתיים ולכן תופסים נפח , הנקרא הנפח האסור, נפח אותו חלקיק אחר לא יכול לתפוס, כלומר, הנפח שהחלקיקים תופסים יהיה גדול יותר ולכן המונה בפקטור הקומפרסיביליות יהיה גדול יותר. בלחצים נמוכים מאוד השואפים ל-0 חלקיקי הגז כמעט ואינם מרגישים אחד את השני ולכן הגז מתנהג בדומה לגז אידאלי ופקטור הקומפרסביליות שואף ל-1. בתחום של לחצים בינוניים ניתן לראות גזים בהם הסטיה היא מתחת ל-1 הסיבה נובעת מהאינטראקציה החזקה בין מולקולות הגז שגורמת להקטנת הנפח.

ניתן לפתח את Z בחזקות של 1/V וגם בחזקות של P ,פיתוחים אלה הם פיתוחי טורי חזקות ומטרתם היא ליצור תלות רק במשתנה אחד כאשר לשאר המשתנים מתייחסים כקבועים אלו פיתוחים ויריאלים:

$$Z=\frac{P\bar{V}}{RT}=1+\frac{B_2}{\bar{V}}+\frac{B_3}{\bar{V}^2}+\ldots$$

$$Z=\frac{P\bar{V}}{RT}=1+bP+cP^2+\ldots$$

ניתן לקשר בין המקדמים הויריאלים הנתונים משתי הצורות

לדוגמא (**שאלה 1 בתרגיל הכיתה**) נביע את מקדמי הפיתוח בלחץ ע"י מקדמי הפיתוח בנפח:

$$\frac{P\bar{V}}{RT}=1+\frac{B_2}{\bar{V}}+\frac{B_3}{\bar{V}^2}+\ldots / : \frac{\bar{V}}{RT}$$
$$P=\frac{RT}{\bar{V}}+\frac{RTB_2}{\bar{V}^2}+\frac{RTB_3}{\bar{V}^3}+\ldots$$
$$P^2=\frac{(RT)^2}{\bar{V}^2}+\frac{2(RT)^2B_2}{\bar{V}^3}+\ldots$$

חשוב לציין שלקחנו את האיברים עד סדר שלישי ב- V שכן אנו מעוניינים במקדמים הויריאלים מסדר שני ושלישי ולכן לא המשכנו את הפיתוח P^2 מעבר לאברים אלה.
כעת ניקח את התוצאות עבור חזקות של P ונציב בדחיסות לפי הלחץ:

$$Z=1+bP+cP^2+\ldots=1+b\left(\frac{RT}{\bar{V}}+\frac{RTB_2}{\bar{V}^2}+\frac{RTB_3}{\bar{V}^3}+..\right)+c\left(\frac{(RT)^2}{\bar{V}^2}+\frac{2(RT)^2B_2}{\bar{V}^3}+..\right)$$
$$=1+\frac{1}{\bar{V}}bRT+\frac{1}{\bar{V}^2}\left(bRTB_2+c(RT)^2\right)$$

נשווה למקדמים הויריאלים של הפיתוח לפי הנפח:

$$B_2=bRT\Rightarrow b=\frac{B_2}{RT}$$
$$B_3=bRTB_2+c(RT)^2$$
$$\Rightarrow c=\frac{B_3}{(RT)^2}-\frac{bRTB_2}{(RT)^2}=\frac{B_3}{(RT)^2}-\frac{\frac{B_2}{RT}B_2}{RT}=\frac{\left(B_3-B_2{}^2\right)}{(RT)^2}$$

כאשר המקדם הויריאלי השני מתאפס(B_2) הגז הריאלי מתנהג כמו גז אידאלי. הסיבה המתמטית הינה שהאיבר השני יורד והמקדם הבא הינו מאוד קטן לכן גם אותו ניתן להזניח ומכאן רואים ש Z שווה בערך ל-1. הטמפ' בה זה קורה נקראת טמפ' בויל וטווח הלחצים בהם אנו מקבלים 0 יכול להיות רחב.

משוואת ואן דר ואלס

דרך נוספת להציג את הקשר בין הגדלים התרמודינמיים T,V,P היא משוואת ואן דר ואלס. ואן דר ואלס טען כי יש להכניס למשוואת הגזים האידיאליים תיקונים בנפח ובלחץ ע"מ שתתאר גם גזים אמיתיים. התיקון בנפח נובע מכך שמולקולות תופסות חלק מנפח הכלי, או במילים אחרות יש נפח אסור למולקולות, דבר המקטין את הנפח המותר לגז. התיקון בלחץ נובע מכך שקיימות אינטראקציות מושכות בין חלקיקי הגז כך שחוץ מהלחץ המופעל עליהם ומצמיד אותן אחת לשניה הן נצמדות אחת לשניה גם עקב האינטראקציות.

וכך המשוואה נראית:

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

כאשר b זהו התיקון לנפח ו- a/V^2 זה התיקון ללחץ.

נראה איך ניתן לקבל משוואה זו (עם קצת נפנופי ידיים). b נובע מהנח האסור- הנפח שחלקיקים לא יכולים לתפוס. נפח זה קשור לגודל החלקיקים, נניח שיש לנו חלקיק אחד, בעל רדיוס R, חלקיק אחר לא יכול להיות בכל מקום בנפח $4/3\pi(2R)^3$, אבל על מנת שלא נספור את הנפח הזה פעמיים נחלק ב-2. כלומר $b=2/3\ \pi(2R)^3$

מהיכן הגיע התיקון ללחץ, הוא קשור לכך שיש אינטראציות בין החלקיקים. נניח שהאנרגיה הממוצעת שחלקיק אחד מרגיש כתוצאה משכנו היא ε, ונניח שהוא מרגיש רק את שכניו בנפח w. מה האנרגיה שהחלקיק ירגיש? $U_1=\varepsilon wN/V$. במערכת ישנם N חלקיקים, האנרגיה הכוללת תהיה $Un=1/2\varepsilon wN^2/V$ (שוב, חילקנו ב-2 על מנת לא לסכום פעמיים)

מהי האנגריה של המערכת

$PV+1/2\varepsilon wN^2/V=RT$

איזה הנחות עשינו? 1. הנחנו שהחלקיקים קשיחים, לכן הנפח האסור הוא פשוט גודל החלקיק. 2. לקחנו בחשבון רק את האנרגיה הממוצעת שחלקיק אחד מרגיש כתוצאה משכניו.

שאלה 2 בתרגיל הכיתה:

נרשום את משוואת ואן דר ואלס במונחים של הדחיסות:

$$\left(P+\frac{a}{\overline{V}^2}\right)\left(\overline{V}-b\right)=RT \qquad /:\left(\overline{V}-b\right)$$

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

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

וזוהי הצורה המקובלת של משוואת ואן דר ואלס.

נמשיך לפתח לצורת פקטור הדחיסות:

$$P=\frac{RT}{\overline{V}-b}-\frac{a}{\overline{V}^2} \,/\cdot\frac{\overline{V}}{RT}$$

$$\frac{P\overline{V}}{RT}=Z=\frac{\overline{V}}{\overline{V}-b}-\frac{a\overline{V}}{RT}\frac{1}{\overline{V}^2}=\frac{1}{1-b/\overline{V}}-\frac{a}{RT}\frac{1}{\overline{V}}$$

כדי להמשיך בפיתוח נניח כי b/V<1 ולכן ניתן לפתחו לטור טיילור:

$$\frac{1}{1-x}=1+x+x^2+x^3+x^4+....$$

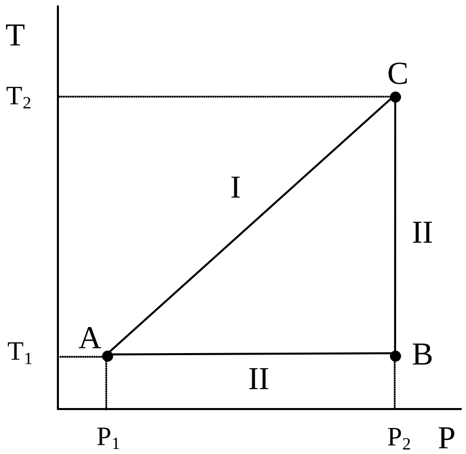
נציב:

$$Z=\frac{1}{1-b/\overline{V}}-\frac{a}{RT}\frac{1}{\overline{V}}$$

$$=1+\frac{b}{\overline{V}}+\frac{b^2}{\overline{V}^2}+\frac{b^3}{\overline{V}^3}+...-\frac{a}{RT}\frac{1}{\overline{V}}$$

$$=1+\frac{1}{\overline{V}}\left(b-\frac{a}{RT}\right)+\sum_i\frac{b^i}{\overline{V}^i}$$

חזרנו לפיתוח הויריאלי לפי 1/V ומכאן שמשוואת ואן דר ואלס היא ניסוח נוסף למשוואה הויריאלית עם מספר קטן של קבועים.



נעבור עכשיו **לפונקציות מצב ומסלולים**:

שאלה 3 מתרגיל הכיתה:

עבור מול אחד של גז אידאלי, נעבור מנקודה A לנקודה C בשני מסלולים: הראשון מסלול ישיר בין שתי הנקודות (I) והשני מנקודה A ל-B ואז ל-C (II)

בשני המסלולים נחשב את השינוי בנפח,

כאשר נזכור כי עבור גז אידאלי מתקיים: $V=\frac{nRT}{P}\underset{n=1}{=}\frac{RT}{P}$

זו פונקציה של שני משתנים ולכן ע"מ לחשב את השינוי יש לכתוב את הדיפרנציאל השלם של הפונקציה:

$$dV = \frac{R}{P}dT - \frac{RT}{P^2}dP$$

<u>מסלול I:</u>

נמצא את משוואת הישר AC ע"מ לקבל קשר בין P ל-T וכך נשאר עם אינטדרל חד מימדי:

$$T - T_1 = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}\left(P - P_1\right)$$

$$T = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}\left(P - P_1\right) + T_1$$

$$T = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}P + \left(T_1 - \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}P_1\right)$$

$$a = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \qquad b = T_1 - \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}P_1$$

$$\Rightarrow dT = a \cdot dP$$

נציב את שקיבלנו בשינוי בנפח:

$$dV = \frac{R}{P}dT - \frac{RT}{P^2}dP$$

$$dV = \frac{R}{P}a \cdot dP - \frac{R(aP+b)}{P^2}dP$$

$$dV = \left(\frac{aR}{P} - \frac{aR}{P} - \frac{bR}{P^2}\right)dP$$

$$dV = -\frac{bR}{P^2}dP \qquad \int$$

$$\int_{V_A}^{V_B} dV = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{bR}{P^2}dP$$

$$V_C - V_A = bR\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$$

נציב את b :

$$\Delta V = V_C - V_A = R\left(T_1 - \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1}P_1\right)\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$$

$$\Delta V = R\left(\frac{T_1(P_2 - P_1) - (T_2 - T_1)P_1}{P_2 - P_1}\right)\left(\frac{P_1 - P_2}{P_1 P_2}\right)$$

$$\Delta V = R\left(\frac{T_1 P_2 - T_1 P_1 - T_2 P_1 + T_1 P_1}{P_2 - P_1}\right)\left(\frac{P_1 - P_2}{P_1 P_2}\right)$$

$$\Delta V = -R\frac{T_1 P_2 - T_2 P_1}{P_1 P_2}$$

$$\Delta V = R\frac{T_2 P_1 - T_1 P_2}{P_1 P_2}$$

<u>מסלול II:</u>

בקטע מ-A ל-B קל לראות לפי התרשים כי אין שינוי בטמפרטורה, כלומר dT=0. ולכן:

$$dV = -\frac{RT_1}{P^2}dP \qquad / \int$$

$$\int_{A}^{B} dV = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{RT_1}{P^2}dP$$

$$V_A - V_B = \left.\frac{RT_1}{P}\right|_{P_1}^{P_2} = RT_1\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$$

בקטע מ-B ל-C קל לראות מהתרשים כי אין שינוי בלחץ, כלומר dP=0. ולכן:

$$dV = \frac{R}{P_2} dT \qquad / \int$$

$$\int_B^C dV = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{R}{P_2} dT$$

$$V_C - V_B = \frac{R}{P_2}\Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{R}{P_2}\left(T_2 - T_1\right)$$

סה"כ השינוי בנפח יהיה הסכום של כל השינויים בשני חלקי המסלול:

$$\Delta V = V_C - V_A$$
$$= \left(V_B - V_A\right) + \left(V_C - V_B\right)$$
$$= \frac{RT_1}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} + \frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_2}$$
$$\Delta V = \frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1}$$
$$\Delta V = R\frac{T_2P_1 - T_1P_2}{P_1P_2}$$

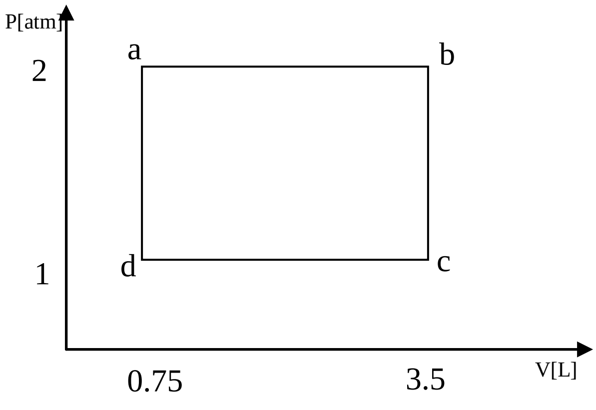
וקיבלנו שהנפח השתנה באותה התורה בשני המסלולים.הסיבה לכם היא שהנפח הינה פונקצית מצב והאינטגרל על מסלול סגור של דיפרנציאל שלם הוא 0.

נראה עכשיו דוגמה לפונקציה שהיא אינה פונקצית מצב ולכן האינטגרל שלה על מסלול סגור לא יתאפס.

שאלה 4 מתרגיל הכיתה:

כמה מלים על עבודה:

הדיפרנציאל של העבודה אינו שלם (כפי שראיתם בכיתה), העבודה היא לא פונקציית מצב. זה אומר שאינטגרל על מסלול סגור לא נותן 0, נראה זאת בדוגמא הבאה. למעשה זה אומר שכאשר כותבים $w = \int_a^b dw \neq w\left(b\right) - w\left(a\right)$ כי העבודה תלויה במסלול הספציפי שנבחר.



השינוי בעבודה המתבצעת ע"י המערכת נתונה ע"י:

$$dW = -P_{ext} dV$$

<u>עבור מסלול abc:</u> $w = w_{ab} + w_{bc}$

בקטע bc השינוי בנפח הוא 0 ולכן העבודה הנעשית הינה 0 ולכן:

$$w = w_{ab} = -2\times\left(3.5 - 0.75\right) = -5.5L\times atm$$
$$1L\times atm = 101.33J$$
$$\Rightarrow w = -557$$

עבור מסלול adc: $w = w_{ad} + w_{dc}$ בקטע ad השינוי הנפח הוא 0 ולכן העבודה הנעשית הינה 0 ולכן:

$$w = w_{dc} = -1.0 \times (3.5 - 0.75) = -2.75 L \times atm$$

$$\Rightarrow w = -278 kJ$$

שאלה מספר 5:

a. נתחיל בחישוב הפשוט של הנפח המולרי לפי משוואת הגזים האידאליים:

$$\bar{V} = \frac{RT}{P} = \frac{8.315\cdot 10^{-2}\,\frac{Lbar}{Kmole}\cdot 660K}{91bar} = 0.603\frac{L}{mole}$$

b. מציאת הנפח המולרי מתוך משוואת ואן דר ואלס אינה פשוטה ולכן קל יותר להשתמש בתוכנות מתמטיות כגון מתמטיקה לצורך כך נסדר תחילה את המשוואה כך שנקבל משוואה מפורשת עבור הנפח:

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

$$Pv - Pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT$$

$$Pv^3 - Pbv^2 + av - ab = RTv^2$$

$$Pv^3 - (Pb+RT)v^2 + av - ab = 0$$

$$v^3 - \left(b+\frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0$$

את המשוואה שקיבלנו עבור הנפח הצבנו בתכנת מתמטיקה (או כל תכנה מתמטית אחרת) וקיבלנו 3 פתרונות:

$$v_{1,2} = 0.193215 \pm 0.289676i\,\frac{L}{mol}$$

$$v_3 = 0.390636\,\frac{L}{mol}$$

ניתן לראות כי שניים מהפתרונות הם מרוכבים ואין לזה שום משמעות פיזיקלית ולכן שני פתרונות אלו נופלים ונשארנו עם פתרון אחד ממשי.

במידה ואין לנו גישה למחשב ניתן לפתור את המשוואה בעזרת איטרציות. העיקרון בצורת חישוב זו הוא בידוד המשתנה הרצוי כפונקציה של עצמו, ניחוש פיתרון משוער והצבתו במשוואה למציאת פתרון קרוב יותר לערך האמיתי, עד שמגיעים למצב בו כל הצבה נוספת לא משנה את הערך הקודם, כלומר התכנסות לפתרון יחיד. ככל שנבחר דיוק מספרי קטן יותר, כלומר פחות ספרות ערך, כך ההתכנסות לפתרון תהיה מהירה יותר.

נבודד את הנפח כפונקציה של עצמו:

$$v^3 - \left(b+\frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0$$

$$\Rightarrow v(n) = \frac{a}{Pv^2}(b-v) + b + \frac{RT}{P}$$

V(0) יהיה הניחוש הראשון שלנו. ניחוש מושכל יהיה לקחת את התוצאה עבור גז אידאלי שקיבלנו בסעיף הראשון של השאלה:

$$v(0) = 0.603\frac{L}{mol}$$

$$v(1) = \frac{24.77\frac{L^2 bar}{mol^2}}{91bar\left(0.603\frac{L}{mol}\right)^2}\left(0.174\frac{L}{mol} - 0.603\frac{L}{mol}\right) + 0.174\frac{L}{mol} + \frac{8.315\times10^{-2}\frac{L\cdot bar}{K\cdot mol}660K}{91bar}$$

$$v(1) = 0.4558\frac{L}{mol}$$

$$v(2) = 0.4077\frac{L}{mol}$$

$$v(3) = 0.3943\frac{L}{mol}$$

$$v(4) = 0.3914\frac{L}{mol}$$

$$v(5) = 0.3908\frac{L}{mol}$$

$$v(6) = 0.3906\frac{L}{mol}$$

ניתן לראות כי עבור דיוק של 4 ספרות 6 איטרציות הספיקו כדי להגיע לפתרון שקיבלנו מהמחשב.

סיכום:

*משוואת גז אידיאלי. לגז אידיאלי אין נפח, אין גם אינטראקציות בין החלקיקים.

*נציג את פקטור הקומפרסביליות, עבור גז אידיאלי הוא אחד אבל עבור גז ריאלי יש סטיות מאחד (להסביר מדוע). ניתן לבטא אותו כטור חזקות של הנפח או של הלחץ.

*נראה איך מקשרים בין מקדמי החזקה של הלחץ ושל הנפח.

*גז ואן דר ואלס- קירוב לגז ריאלי. מניחים שלחלקיקים יש נפח (חלקיקים קשיחים, התופסים נפח מולרי b), מניחים גם שיש משיכה בין החלקיקים במרחקים גדולים מה שגורם ללחץ קטן יותר.

*ניתן לבטא גם את משוואת ואן-דר ואלס כטור של חזקות ב-v או ב-p. במקום שיהיו לנו אינסוף קבועים המתארים את הגז יש רק שני קבועים a ו-b ואת כל הקבועים הויריאליים נבטא בעזרתם

*חישוב השינוי בנפח במעגל תרומדינמי במישור T-P

*חישוב העבודה במעגל a-b-c-d

*חישוב הנפח המולרי עבור תנאים מסויימים ממשוואת ואן-דר ואלס.