תרגול 3 – החוק הראשון עבודה חום ומעגלים תרמודינמיים

(עבודה; אנרגיה פנימית; החוק ה- I; קיבול חום; תהליכים (טבלה))

עבודה:

עבודה היא גודל סקאלרי המוגדר כמכפלה הסקאלרית של וקטור הכוח ***f*** בווקטור מרחק המסלול בו מתבצעת העבודה ***ℓ***: $w = \vec{f} \cdot \vec{\ell}$

לחץ P הינו כוח ליחידת שטח ולכן נוכל להחליף את f ב- **P·A** כאשר **A** הינו השטח הניצב לכיוון תנועת הבוכנה.ולכן דיפרנציאל כמות העבודה הנעשית ע"י גז מתפשט שגורם לבוכנה לזוז שווה ל:

$$dw = P\vec{A} \cdot d\vec{\ell}$$
$$\vec{A} \cdot d\vec{\ell} = dV$$
$$\Rightarrow dw = PdV$$

עבודה יכולה להיות חיובית או שלילית ויכולה להיעשות על המערכת או שהמערכת עצמה יכולה לבצע עבודה.

המוסכמה היא

$w > 0$ כאשר העבודה נעשית על המערכת (אנרגיה נכנסת למערכת ← האנרגיה במערכת גדלה)

$w < 0$ כאשר העבודה נעשית על ידי המערכת (אנרגיה יוצאת מהמערכת ← האנרגיה במערכת קטנה)

ולכן מוסכם שדיפרנציאל העבודה הנעשית על המערכת יחושב :

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

כאשר P_{ext} הינו הלחץ החיצוני או הלחץ המופעל על המערכת (כאשר על המערכת מופעל לחץ חיצוני קבוע, לדוגמה לחץ אטמוספרי).

העבודה הכוללת תתקבל ע"י אינטגרציה על דיפרנציאל העבודה:

$$w = \int_{init.}^{final} \cancel{d}w = \int_{init.}^{final} -P(V)dV = -\int_{init.}^{final} P_{ext}dV$$

במקרה הזה ל- P_{ext} חייב להיות ערך קבוע בכל נפח, השוויון האחרון נכון רק כשהוא קבוע. עבור תהליך הפיך (רוורסבילי) הלחץ נתון כפונקציה של הנפח והטמפרטורה, שכן בכל שלב נוכל להגדיר את הלחץ לפי משוואת המצב של המערכת (לדוגמה, משוואת גז אידיאלי או משוואת גז ון דר וואלס). כלומר, בכל שלב מתקיים שיווי משקל רגעי. ולכן נכתוב:

$$w = -\int_1^2 P(T,V)dV$$

לדוגמה, למערכת הנתונה ללחץ של גז אידאלי ומבצעת עבודה כנגדו: $w = -\int_1^2 \frac{nRT}{V}dV$

העבודה אינה פונקצית מצב , ולכן דיפרנציאל העבודה אינו דיפרנציאל שלם. המשמעות היא שתוצאת העבודה שנקבל תלויה במסלול שנבחר.

אנרגיה פנימית:

האנרגיה הפנימית של מערכת תרמודינאמית כוללת את האנרגיה הקינטית של החלקיקים המרכיבים אותה, יחסית למרכז המסה, ואת האינטראקציות בין החלקיקים השונים (לא כוללת אנרגיה קינטית או פוטנציאלית של הגוף כולו כתוצאה מכוחות חיצוניים: גרביטציה, שדה חשמלי וכדומה).

שינוי באנרגיה הפנימית של המערכת לא מתקבל רק מעבודה שנעשה עליה או שהיא עושה, אלא גם מחום שזורם אל ומחוץ למערכת:

במערכת מבודדת (מערכת העוברת תהליך אדיאבטי) אין חילופי חום בין הסביבה למערכת, ולכן נקבל שהשינוי באנרגיה הפנימית תלוי רק בעבודה: $\Delta U = w$.

לעומת זאת, במערכת בה לא נעשית שום עבודה, שינוי באנרגיה הפנימית יכול להיגרם רק ממעבר חום: $\Delta U = q$

המוסכמה היא:

$q > 0$ כאשר חום נספג על ידי המערכת

$q < 0$ כאשר חום יוצא מהמערכת

החוק הראשון של התרמודינמיקה:

$$\Delta U = q + w$$

$$dU = đq + đw = đq - P_{ext}dV$$

הנחת היסוד (המשפט היסודי של התרמודינאמיקה) אומרת שקיימת פונקציה פנימית, שהינה פונקצית מצב של המשתנים של המערכת, והיא מקיימת את המשוואות הללו.

החוק הראשון מספק אמצעי לחשב את <u>השינוי</u> באנרגיה הפנימית של המערכת ולא את האנרגיה הפנימית האבסולוטית.

המשוואה השנייה מציינת שינוי אינפיניטסימלי באנרגיה הפנימית.

האנרגיה הפנימית הינה פונקצית מצב:

$$\oint dU = 0$$

קיבול חום:

קיבול חום מוגדר כקצב השינוי בחום הטמון במערכת בעת שינוי בטמפרטורה. $C=\frac{đq}{dT}$

(מכיוון ש $đq$ אינו דיפרנציאל שלם, גם קיבול החום תלוי במסלול הוספת החום למערכת)

נסתכל על הפיתוח הבא:

$$dU = dw + dq \qquad (1)$$

$$dU = đq - P_{ext}dV \qquad (2)$$

בתהליך בו הנפח קבוע מתקבל:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = \frac{đq_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\Rightarrow dU_V = C_V dT$$

ממכאניקה סטטיסטית אנחנו יודעים שהאנרגיה הפנימית של גז אידיאלי תלויה רק בטמפרטורה (לכן $dU = C_V dT$ לא רק למסלול איזוכורי) ושעבור גז אידיאלי אטומי (לו שלוש דרגות חופש טרנסלטוריות ואף דרגת חופש פנימית):

$$U = U(T) = \frac{3}{2}nRT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}nR$$

בתהליך בו הלחץ קבוע נקבל קיבול חום שונה, שכן כאמור, יש תלות במסלול הוספת החום.

תהליכים:

סוג התהליך	הגדרה	דיפרנציאל שמתאפס	הערות
איזוכורי	הנפח V נשמר	$dV = 0$	$đw = PdV = 0$ לא מתבצעת עבודת נפח-לחץ.
איזוברי	הלחץ P נשמר	$dP = 0$	
איזותרמי	הטמפרטורה T נשמרת	$dT = 0$	
אדיאבטי (איזוטרופי)	חום q לא מועבר	$đq = 0$	
הפיך (רוורסבילי)	רצף של מצבי שיווי משקל	אין בהכרח	בכל נקודה לאורך המסלול מתקיימת פונקצית המצב.
ציקלי	$\Delta V, \Delta P, \Delta T, \Delta U, \ldots = 0$ אין שינוי בסה"כ בשום גודל משמר	אין בהכרח	

שאלה 1:

עבודת גז הנדחס או מתפשט (עבודת לחץ-נפח):

$$w = -\int PdV$$

עבור גז אידיאלי:

$$PV = nRT$$

$$C_V = \frac{3}{2}nR$$

$$\Delta U = \int C_V dT = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

$$dU = \cancel{d}q + \cancel{d}w$$

ראשית נזהה את סוגי התהליכים המעורבים, ונמלא בטבלה גם את הגדלים שאיננו צריכים לחשב מפורשות היות והם שווים לאפס זהותית:

מסלול	סוג התהליך	גודל נשמר	q	w	ΔU
1->2	איזוכורי	$dV = 0$		0	
2->3	איזוברי	$dP = 0$			
3->4	איזוכורי	$dV = 0$		0	
4->1	איזוברי	$dP = 0$			
המסלול כולו	ציקלי				0

מסלול 1->2:

במסלול זה הנפח הוא קבוע ולכן העבודה שווה ל-0 :

$$w = -\int PdV = 0$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR[T_2 - T_1] = \frac{3}{2}nR[\frac{P_2V_2}{nR} - \frac{P_1V_2}{nR}] = \frac{3}{2}V_2[P_2 - P_1]$$

$$q = \Delta U - w = \Delta U = \frac{3}{2}V_2[P_2 - P_1] = \frac{3}{2}V_2\Delta P$$

דרך שנייה לחשב את האנרגיה הפנימית (להשתמש במשוואת הגזים האידיאליים):

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}\Delta(PV) = \frac{3}{2}\left[(PV)_f - (PV)_i\right] = \frac{3}{2}[P_2V_2 - P_1V_2]$$

קיבלנו q>0 ולכן חום נכנס למערכת.

מסלול 2->3:

$$w = -\int PdV = -P_2(V_1 - V_2) = P_2(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR[T_3 - T_2] = \frac{3}{2}nR[\frac{P_2V_1}{nR} - \frac{P_2V_2}{nR}] = \frac{3}{2}P_2[V_1 - V_2]$$

$$q = \Delta U - w = \frac{3}{2}P_2[V_1 - V_2] - P_2(V_2 - V_1) = \frac{5}{2}P_2[V_1 - V_2] = -\frac{5}{2}P_2[V_2 - V_1]$$

קיבלנו q<0 ולכן חום נפלט מהמערכת.

מסלול 3->4:

$$w = -\int PdV = 0$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR[T_4 - T_3] = \frac{3}{2}nR[\frac{P_1V_1}{nR} - \frac{P_2V_1}{nR}] = \frac{3}{2}V_1[P_1 - P_2]$$

$$q = \Delta U - w = \frac{3}{2}V_1[P_1 - P_2] = -\frac{3}{2}V_1[P_2 - P_1]$$

קיבלנו q<0 ולכן חום נפלט מהמערכת.

מסלול 4->1:

$$w = -\int PdV = -P_1(V_2 - V_1) = P_1(V_1 - V_2)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR[T_1 - T_4] = \frac{3}{2}nR[\frac{P_1V_2}{nR} - \frac{P_1V_1}{nR}] = \frac{3}{2}P_1[V_2 - V_1]$$

$$q = \Delta U - w = \frac{3}{2}P_1[V_2 - V_1] - P_1(V_1 - V_2) = \frac{5}{2}P_1[V_2 - V_1]$$

קיבלנו q>0 ולכן חום נכנס למערכת.

סה"כ כל המסלולים אמור לתת אנרגיה פנימית השווה ל-0 משום שאנו מדברים על מסלול סגור והאנרגיה הפנימית הינה פונקצית מצב:

$$\Delta U_{total} = \frac{3}{2}V_2[P_2 - P_1] + \frac{3}{2}P_2[V_1 - V_2] + \frac{3}{2}V_1[P_1 - P_2] + \frac{3}{2}P_1[V_2 - V_1] =$$
$$\frac{3}{2}\left(P_2 - P_1\right)\left(V_2 - V_1\right) + \frac{3}{2}\left(V_2 - V_1\right)\left(P_1 - P_2\right) = 0$$

$$\Delta w = -P_2\left(V_1 - V_2\right) - P_1\left(V_2 - V_1\right) = \left(P_2 - P_1\right)\left(V_2 - V_1\right)$$

$$q = \frac{3}{2}V_2\left(P_2 - P_1\right) + \frac{5}{2}P_2\left(V_1 - V_2\right) + \frac{3}{2}V_1\left(P_1 - P_2\right) + \frac{5}{2}P_1\left(V_2 - V_1\right)$$
$$= \frac{3}{2}\left(P_2 - P_1\right)\left(V_2 - V_1\right) + \frac{5}{2}\left(V_2 - V_1\right)\left(P_1 - P_2\right)$$
$$= -\frac{5}{2}\left(V_2 - V_1\right)\left(P_2 - P_1\right) + \frac{3}{2}\left(P_2 - P_1\right)\left(V_2 - V_1\right) = -\left(P_2 - P_1\right)\left(V_2 - V_1\right) = -w$$

לקחנו גז אידאלי ביצענו עליו עבודה שגרמה לפליטת חום.

ולסיכום:

מסלול	סוג התהליך	Q	w	ΔU
1->2	איזוכורי $dV=0$	$\frac{3}{2}V_2[P_2-P_1]$	0	$\frac{3}{2}V_2[P_2-P_1]$
2->3	איזוברי $dP=0$	$\frac{5}{2}P_2[V_1-V_2]$	$P_2(V_2-V_1)$	$\frac{3}{2}P_2[V_1-V_2]$
3->4	איזוכורי $dV=0$	$\frac{3}{2}V_1[P_1-P_2]$	0	$\frac{3}{2}V_1[P_1-P_2]$
4->1	איזוברי $dP=0$	$\frac{5}{2}P_1[V_2-V_1]$	$P_1(V_1-V_2)$	$\frac{3}{2}P_1[V_2-V_1]$
כל המסלול		$(P_2-P_1)(V_1-V_2)$	$(P_2-P_1)(V_2-V_1)$	0
		q<0 החום שלילי ולכן חום יצא מהמערכת	w>0 העבודה חיובית ולכן התבצעה עבודה על המערכת	

שאלה 2:

חום זורם לתוך המערכת $q=80J>0$

המערכת עושה עבודה $w=-30J<0$

$$\Delta U=w+q=80J-30J=50J$$

זהו השינוי באנרגיה במעבר מ- a ל- b ומכיוון שהאנרגיה הפנימית הינה פונקצית מצב אין זה משנה באיזה מסלול נבחר השינוי באנרגיה הפנימית יהיה זהה.

a. ידוע שגם במסלול a->d->b השינוי באנרגיה הפנימית הוא $\Delta U=50J$ נתון $w=-10J<0$ (המערכת עושה עבודה) ולכן נקבל:
$q=\Delta U-w=50J-(-10J)=60J>0$ חום זורם אל תוך המערכת.

b. כעת מכיוון שאנו מדברים על מסלול סגור

$$\Delta U_{a->c->b}+\Delta U_{b->a}=0$$
$$\Delta U_{b->a}=-\Delta U_{a->c->b}=-50J$$

עבודה נעשית על המערכת, ולכן $w=20J>0$

$$q=\Delta U-w=-50J-20J=-70J>0$$

כלומר, המערכת משחררת חום לסביבה.

c. מצאנו ש $U_b - U_a = 50J$ ונתון $U_d - U_a = 40J$.

היות ו $U_d - U_b = U_d + (-U_a + U_a) - U_b$ נובע $U_b - U_d = 10J$.

אם לא נעשית עבודה בתהליכים האלה אז $q = \Delta U$.

מכאן שבתהליך a->d נקלטים 40J חום ע"י המערכת.

בתהליך d->b נקלטים 10J חום ע"י המערכת.

שאלה 3:

נתונים:

$$n = 1 \text{ mole}, T_1 = 300K, P_{ext} = 1 \text{ atm}, V_1 = 10L, V_2 = 20L$$

ומכיוון שהתהליך אדיאבטי, q=0 .

העבודה הינה :

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -1atm(20L - 10L) = -10atmL$$

השינוי באנרגיה הפנימית הינו:

$$\Delta U = w + q = -10atmL$$

אנו יודעים שעבור גז אידאלי בתהליך אדיאבטי מתקיים:

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{3}{2} nR[T_2 - T_1]$$

$$T_2 = \frac{-10atmL}{\frac{3}{2}nR} + T_1 = \frac{-10atmL}{\frac{3}{2}1mole0.0820574\frac{Latm}{moleK}} + 300K = -81K + 300K = 219K$$

הלחץ ההתחלתי בכלי:

$$P = \frac{nRT_i}{V_i} = \frac{1mol * 0.08205\left[\frac{L * atm}{mol * K}\right]300K}{10L} = 2.4atm$$

הלחץ הסופי בכלי:

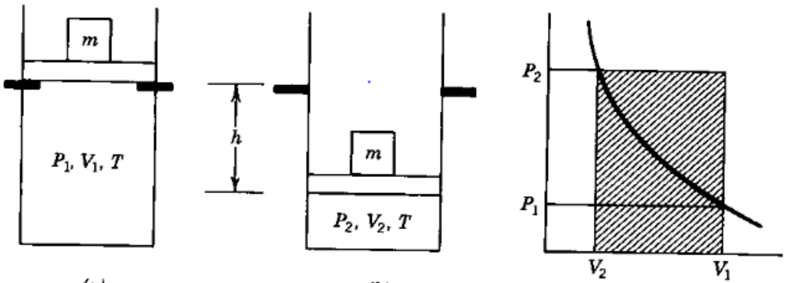
$$P = \frac{nRT_f}{V_f} = \frac{1mol * 0.08205\left[\frac{L * atm}{mol * K}\right]219K}{20L} = 0.9atm$$

ניתן לראות כי הגז עשה עבודה. כתוצאה מכך נפחו עלה והטמפרטורה ירדה. בנוסף, הלחץ בכלי ירד עד לכדי שוויון לחצים עם הסביבה.

שאלה 4:

a. ניתן להסתכל על שלב זה כאילו יש לנו גז בכלי ומעליו בוכנה, מעל הבוכנה מוחזקת מסה m, הבוכנה מוחזקת במקום על ידי זיזים, הזיזים משוחררים בבת אחת והגז מגיע למצבו השני, הדחוס. במצב זה $P_2=mg/A$.

העבודה שבוצעה היא האינטגרל על P(V)dV, כלומר כל השטח המקווקו מתחת לעקומה (האיזותרמה מופיעה רק לשם התייחסות):



(a) (b) (c)

$$V_a = 10L$$
$$P_a = 1atm$$
$$T = 313K$$
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1atm10L}{0.0820574\frac{Latm}{moleK}313K} = 0.389mole$$
$$P_b = 2atm$$

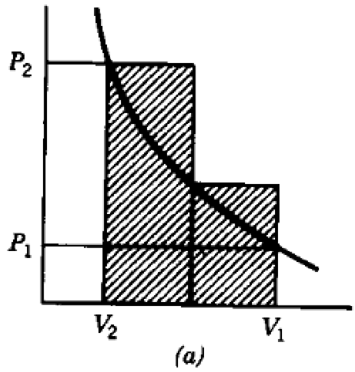
$$V_b = \frac{nRT}{P_b} = ...$$

ונותר רק להציב. אך את התשובה לנפח הסופי אנו יכולים למצוא גם על פי יחסים:

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{\frac{nRT}{P_b}}{\frac{nRT}{P_a}} = \frac{P_a}{P_b}$$

$$V_b = V_a\frac{P_a}{P_b} = 10L\frac{1atm}{2atm} = 5L$$

b. עכשיו נעשה תהליך מעט שונה. בהתחלה ניקח מסה קטנה יותר m1, שתדחס את הגז לנפח Ve, רק לאחר מכן נוסיף עוד מסה m2 כך ש-m=m1+m2.



(a)

העבודה היא השטח המקווקו ואפשר לראות שהיא קטנה יותר ממה שקיבלנו קודם.
כאשר מדובר ב"שלבים" באיזותרמה, הכוונה למספר הפעמים במסלול שחוצים את העקומה.
במסלול החד שלבי מ- a->c התהליך איזוכורי (הנפח לא משתנה) ולכן לא נעשית עבודה. לכן:

$$w = -\int_{V_c}^{V_b} P_{ext} dV = -2atm(5L - 10L) = 10Latm$$

$$= 10Latm \frac{10^{-3} m^3}{1L} \frac{1.01325 \cdot 10^5 Nm^{-2}}{1atm} = 1013.25 Nm = 1013J = 1KJ$$

העבודה חיובית כי המערכת מבצעת עבודה על הגז.

במסלול הדו שלבי (קודם a->d->e ואחר כך e->f->b) נעשית העבודה רק בשלבים האיזובריים זאת אומרת מ- d->e ומ-f->b.

$$w = -\int_{V_d}^{V_e} P_{ext} dV + \left(-\int_{V_f}^{V_b} P_{ext} dV \right)$$

$$V_e = V_a \frac{P_a}{P_e} = 10L \frac{1atm}{1.5atm} = 6.7L$$

$$w = -1.5\left(6.7 - 10\right) - 2atm\left(5L - 6.7L\right) = 5 + 3.4 = 8.4Latm$$

$$= 8.4Latm \frac{10^{-3} m^3}{1L} 101{,}300 \frac{Pa}{atm} = 845J$$

c. האנרגיה של גז אידיאלי תלויה בטמפרטורה בלבד מכיוון שאין אינטראקציות בין מולקולות הגז השונות. ולכן אם אין שינוי בטמפרטורה אין שינוי באנרגיה הפנימית של הגז:

$$\Delta U = w + q = 0$$

$$q = -w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = P_{ext} \Delta V$$

אם הדחיסה מתרחשת כנגד לחץ חיצוני הקטן בכל רגע במידה אינפיניטסימלית מלחץ הגז. נוכל לחשב את העבודה בהנחה שהלחץ החיצוני שווה לפנימי ולהיעזר במשוואת המצב של גזים אידיאליים (תהליך בו בכל רגע נתון הגז מקיים משוואת מצב נקרא "תהליך הפיך"):

$$q = -w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln(\frac{V_2}{V_1})$$

מכאן שהעבודה שהתקבלה מדחיסת גז מנפח V_b לנפח V_a היא:

$$w = -\int_{V_a}^{V_b} P_{ext} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = -0.389mol \cdot 8.314 \frac{J}{molK} 313K \ln\left(\frac{5}{10}\right) = 702J$$

d. העבודה המינימאלית מושקעת במסלול האיזותרמי הרברסבילי. זוהי המסקנה ההגיונית שניתן לקבל גם עקב סעיף b. שם אנו רואים שככל שאנו מגדילים את מספר השלבים (במקרה הזה מאחד לשניים) העבודה פוחתת. סביר להניח שאם נגדיל את מספר השלבים לאינסוף, זאת אומרת כאשר הלחץ בכל שלב גדול מקודמו במידה אינפיניטסימאלית, נקבל את העבודה המינימאלית.

סיכום:

1. הגדרת עבודה ($W=Fdx;\ dV=Adl \Rightarrow W=PAdx=PdV$). $W>0$ נעשתה עבודה על המערכת ולהפך. (אנרגיה נכנסת למערכת לכן האנרגיה של המערכת גדלה). לכן $dw=-P_{ext}dV$. והעבודה מנפח אחד לשני שווה לאינטגרל על הדיפרנציאל ותלויה במסלול.
עבודה הנעשית בתהליך הפיך, משמעה שהנפח משתנה כל פעם באופן אינפיניטסימלי כך שבכל רגע נתון הלחץ החיצוני שווה ללחץ הפנימי. כמובן שבמציאות אי אפשר להגיע לתהליך הפיך לחלוטין, אבל ההנחה היא שהגז מגיע לשווי משקל מהר יותר מקצב התהליך.
ואז אפשר לכתוב $dw=-nRT/VdV$

2. יש חלק נוסף לאנרגיה של הגז- החום. כאשר שומרים על הנפח קבוע ומקרבים את המערכת לאמבט חום ניתן להעלות את האנרגיה שלה ללא שהתבצעה עבודה. $Q>0$ -נכנס חום למערכת ולהפך.

3. אנרגיה פנימית היא סכום של החום ושל העבודה. היא פונקצית מצב המתארת את האנרגיה הקינטית של החלקיקים יחסית למרכז המסה ואת אנרגיית האינטראקציה בין החלקיקים (לא כוללת את האנרגיה הכוללת של המערכת, למשל כתוצאה מגרביטציה או משדה חשמלי הפועל על כל הגז). החוק הראשון של התרמודינאמיקה $U=q+w$. $dU=q-P_{ext}dV$.

4. קיבול חום. השינוי בחום כתוצאה משינוי בטמפרטורה $c=dq/dT$. מכיוון שכמות החום תלויה במסלול גם קיבלו החום תלוי במסלול. עבור שינוי החום בנפח קבוע:
$dU=dq$. לכן $c_v=(dq/dT)_v=(dU/dT)_v$. האנרגיה הפנימית של גז אידיאלי שווה ל-$1/2kT$ כפול מספר דרגות החופש. כלומר, עבור גז חד אטומי יש שלוש דרגות חופש (כל כיוון תנועה) ו-$Cv=3/2kT$. האנרגיה של גז אידיאלי תלויה רק בטמפרטורה, לכן $U=3/2kT$ תמיד, ולא רק כאשר הנפח קבוע.

5. תהליכים: איזוכורי, איזוברי, איזותרמי, איזוטרופי (אדיאבטי).