

## תרגול 4 – המשך החוק הראשון עבודה חום ומעגלים תרמודינמיים

חזרה על: עבודה; עבודה איזותרמית; חום; החוק ה-1  
אנתלפייה; קיבול חום; תהליך איזותרמי; תהליך אדיאבטי; חוק ה-0

**תזכורת מהירה לשבוע שעבר:**

**עבודה:**

$w > 0$  כאשר העבודה נעשית על המערכת

$w < 0$  כאשר העבודה נעשית על ידי המערכת

ולכן מוסכם שדיפרנציאל העבודה הנעשית על המערכת יחושב:

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

כאשר  $P_{ext}$  הינו הלחץ החיצוני או הלחץ המופעל על המערכת.

העבודה הכוללת תתקבל ע"י אינטגרציה על דיפרנציאל העבודה:

$$w = -\int_1^2 P_{ext} dV$$

במקרה הזה ל-  $P_{ext}$  חייב להיות ערך קבוע בכל נפח.

עבור תהליך הפיך (רוורסבילי) הלחץ תלוי בנפח ובטמפרטורה ולכן נכתוב:

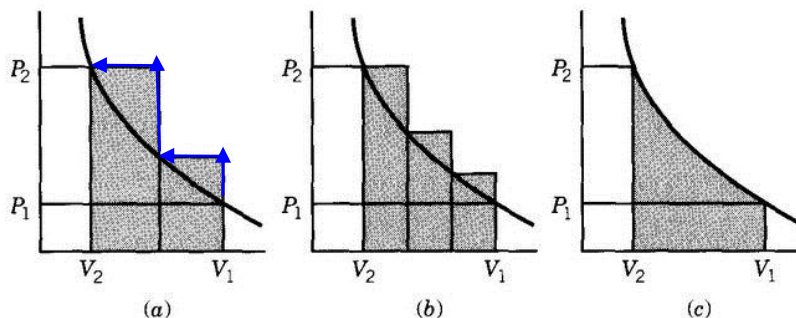
$$w = -\int_1^2 P(T, V) dV$$

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

**עבודת התפשטות או התכווצות של גז בטמפרטורה קבועה:**

בהתכווצות של גז העבודה חיובית ( $w > 0$ ):

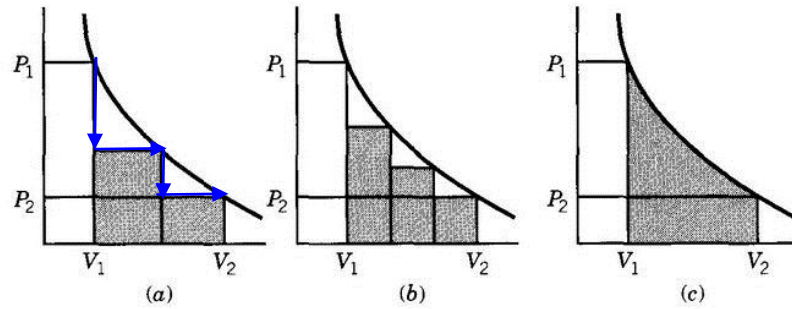
קודם עושים את השינוי בלחץ (הוספת / הורדת משקולות מהבוכנה) ואח"כ נותנים לנפח להשתנות בהתאם.



**Figure 2.7** Compression of a gas from  $P_1, V_1, T$  to  $P_2, V_2, T$  in two, three, and an infinite number of steps.

ניתן לראות שבאינסוף שלבים נקבל את שטח האפור הקטן ביותר מכאן את העבודה המינימלית הדרושה כדי לבצע את תהליך ההתכווצות מ  $V_1$  ל-  $V_2$ .

בהתפשטות של גז העבודה שלילית או עוברים מנפח קטן לגדול ( $w < 0$ ):



**Figure 2.9** Expansion of a gas from  $P_1, V_1, T$  to  $P_2, V_2, T$  in two, three, and an infinite number of steps.

ניתן לראות שבאינסוף שלבים נקבל את השטח המקסימלי ומכאן את העבודה הגדולה יותר שמתבצעת על הסביבה .

### סיכום:

ניתן לראות שבמקרה בו אנו נעים על האיזותרמה השטח בהתכווצות ובהתפשטות הוא זהה, אך שונה בסימנו. מכאן שסכום עבודת ההתפשטות ועבודת ההתכווצות יתן לנו עבודה ששווה לאפס ומכאן תהליך רוורסבילי. תהליכים רוורסביליים הינם רוורסביליים בכל נקודה בדרך בתנאי שאנו מדברים על שלבים אינפיניטסימאליים. לעומת זאת, העבודה שנעשית בצעד אחד של התפשטות (העבודה המקסימאלית שניתן ליצר מהתפשטות הגז), או במספר סופי של צעדים (לדוגמה, שני צעדים – דיאגרמות (a) לעיל) אינה מספיקה כדי לחזור למצב ההתחלתי של תהליך הדחיסה (סכום רימן התחתון תמיד קטן או שווה לסכום רימן העליון) ולכן תהליך שאינו ניתן לחלוקה לאינסוף שלבים אינו יכול להיות רוורסבילי.

### חום

המוסכמה היא

$q > 0$  כאשר חום נספג על ידי המערכת

$q < 0$  כאשר חום יוצא מהמערכת

### החוק הראשון של התרמודינמיקה:

$$\Delta U = q + w$$

$$dU = dq + dw = dq - P_{ext}dV$$

האנרגיה הפנימית הינה פונקצית מצב:  $\oint dU = 0$

## אנתלפיה:

האנתלפיה מוגדרת :

$$H = U + PV$$
$$dH = dq + VdP$$

כך שבלחץ קבוע ( $dP=0$ ) ניתן לראות שהאנתלפיה שווה להפרש החום בתהליך.  
האנתלפיה היא פונקצית מצב מצב לכן:  $dq_p = dq_p$ .

## קיבול חום:

קיבול חום מוגדר  $C = \frac{dq}{dT}$  קצב השינוי בחום שבמערכת בעת שינוי הטמפרטורה.

מהגדרת האנרגיה הפנימית והאנתלפיה ניתן לראות ש:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$
$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

כך מצאנו את קיבול החום בלחץ קבוע.

$$C_P = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P_{ext} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$
$$\Rightarrow C_P = C_V + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P_{ext} \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

וכך קיבלנו קשר בין שני קיבולי החום.

במקרה של גז אידיאלי  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  כפי שאמרנו שינוי באנרגיה הפנימית בגז אידיאלי קשור

בשינוי בטמפרטורה בלבד לא יהיה שינוי בטמפרטורה קבועה.

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

## תהליכים:

תהליך איזותרמי – תהליך שבמהלכו הטמפרטורה נשארת קבועה.

עבור גז אידיאלי

$$\Delta U = 0$$

$$q = -w$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T = \Delta U = 0$$

ועבור תהליך איזותרמי הפוך:

$$w = -PdV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -q$$

בתהליך אדיאבטי עבור גז אידיאלי:

$$dq = 0$$

$$\Delta U = C_v dT = w = -PdV = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$C_v dT = -\frac{nRT}{V} dV$$

$$C_v \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -\frac{nR}{C_v} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln\left(\left[\frac{V_1}{V_2}\right]^{\frac{nR}{C_v}}\right)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_1}{V_2}\right]^{\frac{nR}{C_v}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} \stackrel{\gamma = \frac{C_p}{C_v}}{=} \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}$$

$$T_2 V_2^{\gamma - 1} = T_1 V_1^{\gamma - 1} \Rightarrow TV^{\gamma - 1} = \text{const.}$$

כאשר  $\gamma$  נקרא האינדקס האדיאבטי של הגז האידיאלי.

ניתן להשתמש במשוואת הגזים האידיאליים כדי לקבל קשרים נוספים:

$$PV^\gamma = \text{const}$$

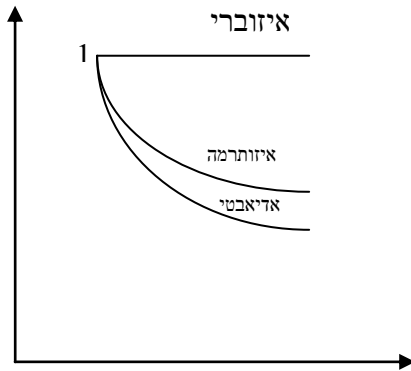
$$TP^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{const}$$

עבור גז אידיאלי מונו אטומי  $c_v = 3/2nR$

העבודה והאנרגיה הפנימית בהתפשטות אדיאבטית הפיכה של גז אידיאלי ניתנים על ידי:

$$\Delta U = \Delta w = C_v \Delta T = C_v T_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) = C_v T_2 \left(1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right) = C_v T_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right)$$

נסתכל על שלושה תהליכי התפשטות מ- $T_1, P_1, V_1$  לנפח סופי  $V_2$ . באיזה מהם הלחץ הסופי הוא הקטן ביותר?



$$P_f V_f = P_i V_i \Rightarrow P_f = \frac{P_i V_i}{V_f} \quad T_f = T_i: \text{איזותרמי}$$

$$P_f = P_i: \text{איזוברי}$$

$$P_f = P_i \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma \quad \text{אדיאבטי: מכיוון ש-} V_i \text{ קטן מ-} V_f \text{ הלחץ הסופי בהתפשטות אדיאבטית קטן}$$

מהלחץ בהתפשטות איזותרמית

### שאלה 1:

האנרגיה הפנימית בתהליך מ-1 ל-2 הינה:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1)$$

a. כעת נחשב את העבודה מ-1 עד A התהליך הוא איזוכורי אין שינוי בנפח ולכן  $w=0$ .

$$w_{A \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

ניתן לראות שהעבודה בתהליך הזה מתקבלת כשילית וזו אכן עבודת הפשטות שמבצעת המערכת.

כעת נחשב את החום (ונראה את קיומו של החוק ה-1, כלומר:  $q_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} - w_{1 \rightarrow A \rightarrow 2}$ )

$$q_{1 \rightarrow A} = \Delta U = \int_{T_1}^{T_A} C_V dT = C_V (T_A - T_1)$$

$$q_{A \rightarrow 2} = \int_{T_A}^{T_2} C_P dT = C_P (T_2 - T_A)$$

$$q = C_V (T_A - T_1) + C_P (T_2 - T_A) = C_P T_2 - C_V T_1 - T_A (C_P - C_V)$$

$$C_P - C_V = nR$$

$$nRT_A = P_2 V_1$$

$$q = C_P T_2 - C_V T_1 - P_2 V_1 = (C_V + nR) T_2 - C_V T_1 - P_2 V_1$$

$$nRT_2 = P_2 V_2$$

$$q = C_V (T_2 - T_1) + P_2 (V_2 - V_1)$$

b. מ-B עד 2 התהליך הוא איזוכורי ולכן העבודה שווה ל-0 נחשב את העבודה מ-1 עד B:

$$w_{1 \rightarrow B} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}}(V, T_1) dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

כעת נחשב את החום.

מאחר והתהליך מ-1 עד B איזותרמי אנו יודעים: (הטמפרטורה ב-B שווה ל- $T_1$ )

$$\Delta U_{1 \rightarrow B} = 0; \Delta U_{B \rightarrow 2} = C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1)$$

$$w_{1 \rightarrow B} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{int}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$dV_{B \rightarrow 2} = 0 \Rightarrow dw_{B \rightarrow 2} = 0 \Rightarrow q_{B \rightarrow 2} = \Delta U_{B \rightarrow 2}$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U - \Delta w = C_V (T_2 - T_1) + nRT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

c. לחישוב העבודה אנו צריכים רק את התהליך מ-1 עד C כי מ-C ל-2 העבודה שווה ל-0 כי

אין שינוי בנפח:

ראינו שהעבודה בתהליך אדיאבטי ניתנת על ידי:

$$\Delta U_{1 \rightarrow C} = \Delta w_{1 \rightarrow C} = C_V \Delta T = C_V T_C \left( 1 - \frac{T_1}{T_C} \right) = C_V T_1 \left( \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right)$$

מאחר ואנו מדברים על תהליך אדיאבטי מ-1 עד C אין חום.

החום מ-C עד 2:

$$q_{C \rightarrow 2} = \Delta U_{C \rightarrow 2} = C_V \Delta T_{C \rightarrow 2} = C_V [T_2 - T_1] = C_V \left[ T_2 - T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$

שאלה 2:

מתוך הגדרה:

$$C_x dT = dq = C_V dT + PdV = C_V dT + (C_P - C_V) \frac{T}{V} dV$$

$$(C_x - C_V) \frac{dT}{T} = (C_P - C_V) \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{d\left(\frac{PV}{nR}\right)}{\frac{PV}{nR}} = \frac{d(PV)}{PV} = \frac{PdV + VdP}{PV} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P}$$

$$(C_x - C_V) \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) = (C_P - C_V) \frac{dV}{V}$$

$$(C_x - C_V) \frac{dP}{P} = (C_P - C_V - C_x + C_V) \frac{dV}{V}$$

$$(C_x - C_V) \frac{dP}{P} = (C_P - C_x) \frac{dV}{V} \quad / \text{integrate}$$

$$\log P = \frac{-(C_x - C_P)}{(C_x - C_V)} \log V + \text{const}$$

$$\log P + f \log V = \text{const}$$

$$\log(PV^f) = \text{const}$$

$$PV^f = \text{const}$$

### שאלה 3

#### שאלה ממבחן 2007 מועד ב':

מול אחד של גז אידיאלי (קיבול חום בלחץ קבוע של 5 קלוריות למול למעלה) מתפשט

באופן אדיאבטי.  $T_i = 127^\circ\text{C}$   $V_i = 1\text{L}$   $V_f = 2\text{L}$   $T_f = -21^\circ\text{C}$ .

א. האם התהליך בוצע באופן הפיך (נמקו)

ב. חשבו את עבודת ההתפשטות

ג. חשבו את השינוי באנרגיה הפנימית

ד. חשבו את השינוי באנתלפיה

ה. מהו הלחץ הסופי

א. במעלות קלווין הטמפרטורות נתונות על ידי:  $T_f = 252\text{K}$   $T_i = 400\text{K}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{בתהליך אדיאבטי הפיך צריך להתקיים:}$$

כאשר  $\gamma = C_p/C_v$ . במקרה שלנו נתון  $C_p = 5\text{cal}/(\text{mol K})$  ואנחנו יודעים גם

$$C_v = C_p - nR = 5 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{K}} \right] - 1[\text{mol}] 2 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 3 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{K}} \right]$$

$$R = 2\text{cal}/(\text{molK})$$

$$\frac{252}{400} = 0.63 = \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} \quad \text{לכן } \gamma = \frac{5}{3} \text{ נציב את הטמפרטורות והנפחים ונקבל:}$$

לכן התהליך בוצע באופן הפיך

ב. מכיוון ש  $q=0$  העבודה שווה לאנרגיה הפנימית

$$\Delta U = \Delta w = C_v \Delta T = 3 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{K}} \right] (252 - 400)[\text{K}] = -444\text{cal}$$

ג. חושב בסעיף ב

ד. השינוי באנתלפיה:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = C_v \Delta T + nR \Delta T = C_p \Delta T = 5 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{K}} \right] (252 - 400)[\text{K}] = -740[\text{cal}]$$

ה. הנפח הסופי ניתן לחישוב בקלות ממשוואת הגזים האידיאליים:

$$P_f = \frac{nRT_f}{V_f} = \frac{1[\text{mol}] \cdot 0.082 \left[ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] 252[\text{K}]}{2[\text{L}]} = 10.3[\text{atm}]$$



### תרמוכימיה:

אנתלפיה הינה מדד לכמות החום הנבלעת או נפלטת ממערכת בריאקציה כימית, כאשר התגובה מתרחשת בלחץ קבוע (לדוגמה, בכלי פתוח -- לחץ אטמוספרי).

$$\Delta H = q_p \text{ בלחץ קבוע}$$

$\Delta H > 0$  תגובה אנדו תרמית

$\Delta H < 0$  תגובה אקסותרמית

$$\Delta H = \sum v_i H_i \text{ כאשר } v_i \text{ הינו המקדם הסטוכיומטרי.}$$

$$\Delta H^\circ = \sum v_i H_i^\circ \text{ כאשר במצב הסטנדרטי}$$

אנתלפית היצירה של יסודות במצבם הסטנדרטי (ובטמפרטורה סטנדרטית) שווה ל-0.

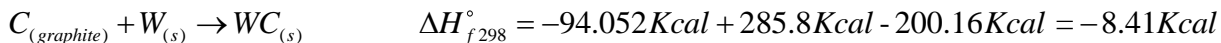
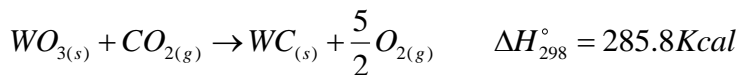
$$\Delta H_f^\circ = \sum v_i H_i^\circ$$

**חוק ה-0** – חום הראקציה בלחץ קבוע הינו פונקצית מצב ולכן מותר לחבר חומי ריאקציה בריאקציות שונות:

reactants  $\rightarrow$  products

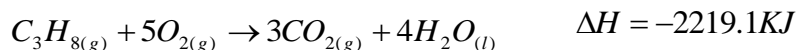
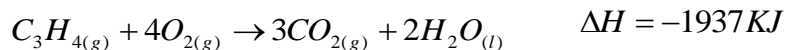
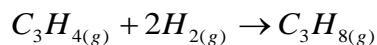
$$\Delta H^\circ = \sum_{i \in \text{products}} v_i H_i^\circ - \sum_{i \in \text{reactants}} v_i H_i^\circ$$

### תרגיל 4:

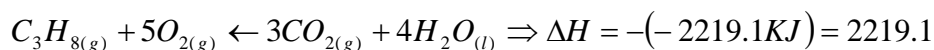
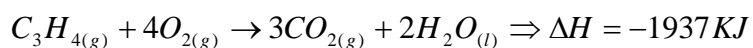
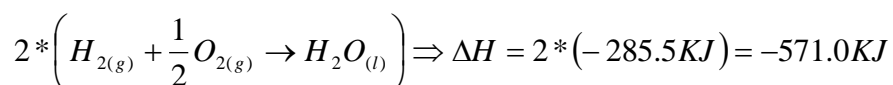


אנתלפית היצירה של טונגסטן קארביד קטנה מ-0 ולכן זוהי תגובה אקסותרמית

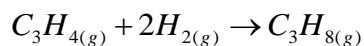
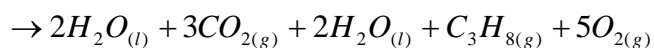
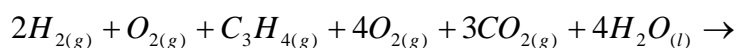
תרגיל 5:



יש לקחת את הצירוף הבא של התגובות:



כשנחבר את כל התגובות נקבל את התגובה המבוקשת ועל כן יש לחבר את אנתלפיית של התגובות:



$$\Delta H = -571.0KJ - 1937KJ + 2219.1KJ = -288.9KJ$$