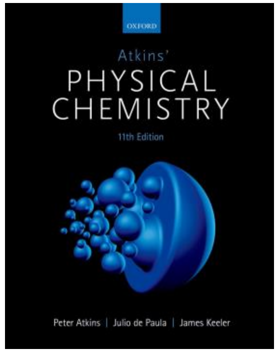
UNIVERSITY Of MUSTANSIRIYAH

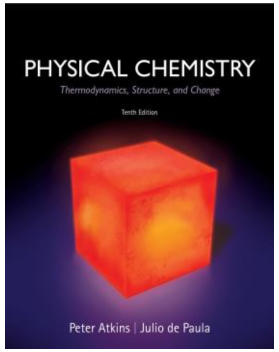
COLLAGE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

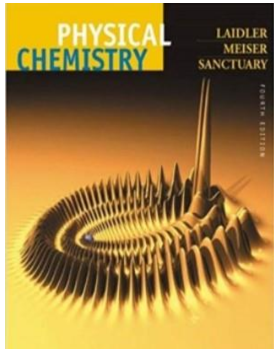
Physical Chemistry for 2nd Year UGS

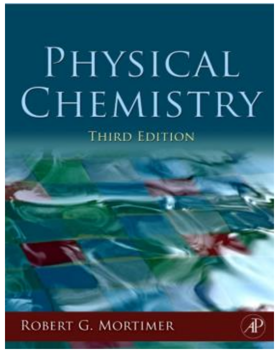
Chapter-2 Thermodynamic (Work done)

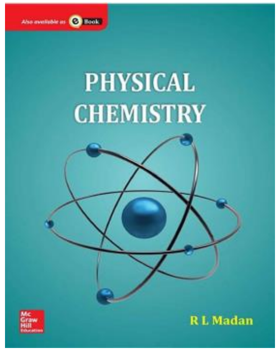
By Dr Abduljabbar I. R. Rushdi











“Work done”

الشغل وهو القوة المسلطة على جسم فتسبب في حركته لمسافة معينة ويعرف بالمعادلة:

đw = Fdl (2-7)

where F = force, and l = length of bath (shift).

the work required to move an object a distance dl against an opposing force of magnitude F.

وبما إنّ الضغط هو القوة لكل وحدة مساحة لذا فإنّ

p = F/A (2-9)

تخبرنا المعادلة (2-9) أن مصدر القوة هو من الضغط الخارجي الثابت p_{ex} و المعاكس لحركة المكبس ذو المساحة السطحية A، وحيث

إنّ المكبس قد تحرك بفعل شغل التمدد المنجز من قبل الضغط الداخلي p_{in} ضد p_{ex} وكما في الشكل التالي.

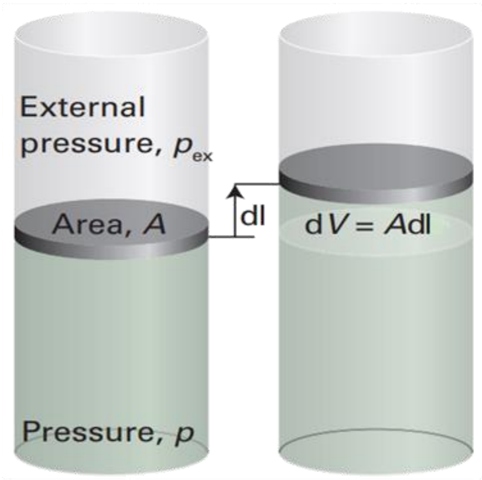


Figure 2.2: Expansion work has been done as a result of moving the piston against the P_{ex}.

Because $đw = -p_{ex}\,(Adl)$ where $Adl = dV$ **(2-10)**

Then $đw = -p_{ex}\,dV$ **(2-11)**

عند أخذ التكامل للمعادلة (2-11) تصبح بالشكل التالي

$$w_{rev} = -p_{ex}\int_{V_i}^{V_f} dV \quad \text{small changes in } V_{in} \;\&\; p_{in} \qquad (2\text{-}12)$$

تستخدم المعادلة (2-12) لحساب الشغل في العملية العكسية والمنجز من قبل مول واحد من الغاز عندما تكون التغيرات صغيرة جداً في حجم النظام وكما في الشكل (2-2).

عند زيادة الحجم في العملية العكسية فإن p_{ex} تكون أقل بقليل من p_{in} وبذلك يزداد الحجم بشكل طفيف الى أن يصل الى حالة التوازن، ومرة أخرى فإن المكبس يتحرك بمسافة صغيرة جدا بسبب تغلب p_{in} على p_{ex} الى أن يصل الى حالة التوازن. تستمر هذه العملية الى أن نحصل على الشغل النهائي للنظام والذي يمثل مجموع الشغل (Σw_{rev}) لكل خطوة في العملية العكسية وبذلك فإنّ **W_{max} at p_{gas} or $p_{in} = p_{ex}$.**

وبما إننا نهتم بالنظام اكثر من المحيط، عليه يتوجب حساب الشغل المنجز من خلال الضغط الداخلي p_{in} المتولد من الغاز لا من الضغط الخارجي الثابت p_{ex} وفي العملية العكسية فإنّ $p_{in} = p_{ex}$.

$$p_{in} = \frac{nRT}{V_{in}} \quad \text{equation for ideal gas} \qquad (1\text{-}5)$$

عند تعويض المعادلة (1-5) بالمعادلة (2-12) نحصل على المعادلة (2-13).

$$w_{rev} = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT\,dV}{V_{in}} \quad \left(where\ p_{in} = \frac{nRT}{V_{in}}\ and\ p_{in} = p_{ex}\right) \qquad (2\text{-}13)$$

وبما إنّ قيم n و T و R ثابتة عليه تكون خارج التكامل، وبأخذ التكامل للمعادلة (2-13). نحصل على المعادلة (2-14)

$$w_{rev} = -nRT\,\ln\frac{V_f}{V_i} \qquad (2\text{-}14)$$

تستخدم المعادلة (2-14) لحساب شغل التمدد في العملية العكسية والمنجز من قبل الغاز المثالي (الضغط الداخلي).

Work done (irreversible process)

أما عندما تكون التغيرات كبيرة في حجم النظام والضغط الخارجي ثابت فإن الشغل المنجز يحسب من المعادلة (2-15) وكما موضح في الشكل (2-3).

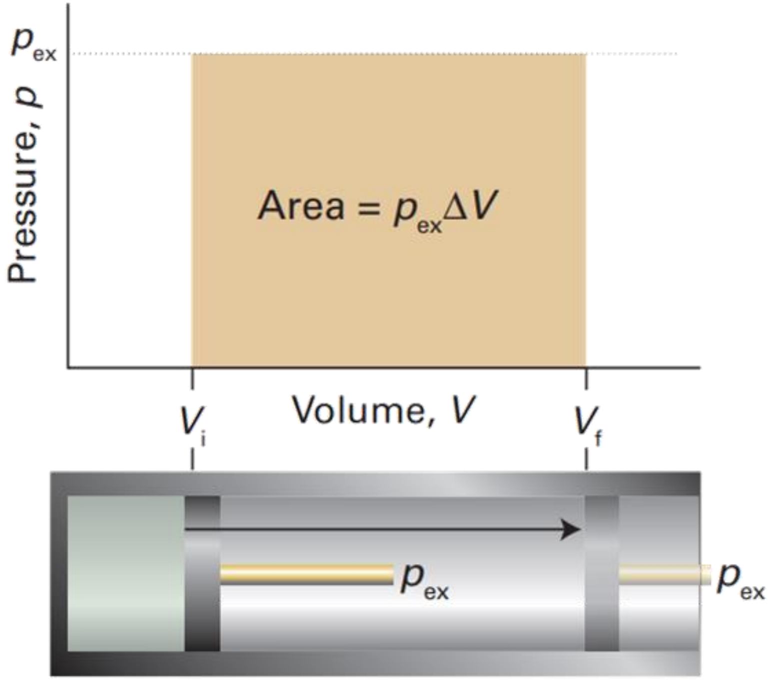


Figure 2.3: The work done by a gas when it expands against a constant p_{ex} is equal to the shaded area in this example of an indicator diagram.

$w_{irrev} = -p_{ex}\,\Delta V$ where p_{ex} *is constant* **(2-15)**

عندما تكون قيمة w سالبة فهذا يعني ان الشغل قد أنجز من قبل النظام على المحيط وعلى العكس عندما تكون القيمة موجبة أي إن

$$W_{on} = - W_{by}$$

عندما يحصل تمدد في النظام ($+\Delta V$) فإن الشغل المنجز يسمى شغل تمدد (Expansion work done) ويسمى شغل تقلص

(Compression work done) عندما يتقلص حجم النظام ($-\Delta V$) يمكن التعبير عن ذلك بالمفهوم التالي:

$$- W_{by} = + \Delta V \ (V_f > V_i), \text{ while } + W_{on} = - \Delta V \ (V_f < V_i)$$

Examples of irreversible work done

Example 1: How much work is required to compress a monoatomic ideal gas at a pressure of 2.5 x 10^5 Pa from an initial volume of 0.015 m^3 to a final volume of 0.010 m^3? What is the change in the internal energy of the system if the system releases energy of 350 J in this process?

Solution: P_{ex} = 2.5 x 10^5 Pa, V_i = 0.015 m^3, V_f = 0.010 m^3 and q = − 350 J

$$w_{irrev} = -p_{ex}\,\Delta V \qquad \text{(2-14)}$$

$$w_{irrev} = -\ 2.500\ \text{x}\ 105\ p_a\,[0.010 - 0.015]m^3$$

$$w_{irrev} = 1250\ p_a m^3,\ 1p_a = N.\cancel{m^{-2}}.m^{\cancel{3}} \equiv N.m = J$$

$$w_{irrev} = 1250\ J$$

$$\Delta U = q + w \qquad \text{(2-6)}$$

$$\Delta U = -350\,J + (1250\,J)$$

$$\Delta U = 900\,J$$

Example 2: What is the work done in kJ of an ideal gas is allowed to expand from 1 L to 10 L against a constant external pressure of 1 bar?

Answer: (a) − 9 (b) 10 (c) − 0.9 (d) − 2

Solution: P_{ex} = 1 bar, V_i = 1 L and V_f = 10 L.

$$w_{irrev} = -p_{ex}\,\Delta V \qquad (2\text{-}14)$$

w_{Irrev} = − *1 bar (10 – 1) L*

w_{irrev} = − *9 x 100 J = -0.9 kJ so this means option (c) is correct*

Note: that 1 bar.L Ξ 100 J **why? (Homework 1)**

Homework 2: What is the value of p_{in} expected when the volume is expanded or compressed against the constant external pressure p_{ex} (Atmospheric pressure).