

2-6-2-1 Types of expansion work

2-6-2-1-1 Constant volume (Isochoric process)

في هذا النوع من العملية لا يتحرر غاز وتتم العملية عند حجم ثابت أي إن $(\Delta V = 0)$ وبالتالي تصبح المعادلة (2-14) -2) للعملية العكسية وكذلك المعادلة (2-15) للعملية اللاعكسية كالتالي:

$$w_{rev} = -nRT \left(\ln \frac{V_f}{V_i} = \text{Zero} \right), \text{ because } V_i = V_f \quad (2-14)$$

$$w_{irrev} = -p_{ex} (\Delta V = \text{zero}), \text{ then } w = 0, \text{ and } \Delta U = q \quad (2-15)$$

وعند التعويض عن قيمة الشغل في معادلة القانون الأول لحفظ الطاقة (2-6) نحصل على العلاقة التالية:

$$\Delta U = q + 0, \text{ then } \Delta U = q \quad (2-6)$$

وحيث إن العملية في هذه الحالة تسمى بثبوت الحجم (Isochoric) وعندها يرمز للحرارة بالرمز q_v أي الحرارة المنتقلة من أو الى النظام عند ثبوت الحجم.

$$\Delta U = q_v \quad (2-16)$$

2-6-2-1-2 Free expansion (expansion into a vacuum)

3- Free expansion: An expansion in vacuum and no work is done during free expansion of ideal gas (reversible or irreversible process).

تحدث عملية التمدد هنا عندما لا يكون هنالك ضغط خارجي ($p_{ex} = 0$) ضد أو معاكس لضغط الغاز p_{in} المتمدد وبالتالي لا يوجد شغل تمدد أي إن $w = 0$ ، ومثال ذلك الشكل (2-4a) والذي يوضح أن الغاز قد عزل داخل النظام باستخدام جدار عازل (Insulator) عن المحيط وهو المفرغ من الهواء، وكذلك يوجد جدار عازل بينهما يحتوي على صمام. فبعد فتح الصمام فإن غاز النظام سوف يتمدد الى الحيز المفرغ من الهواء والتمدد الحاصل لهذا الغاز سوف لن يلاقى أية مقاومة من قبل الضغط الخارجي كون الحيز مفرغ من الهواء ولا يوجد هنالك أية جزيئات هوائية تولد ضغطاً بقيمة معينة ضد تمدد غاز النظام، وبذلك فإن الضغط الداخلي (P_{in}) للغاز المتمدد سوف يواجه ضغطاً خارجياً بقيمة $p_{ex} = 0$ وكما في الشكل (2-4b).

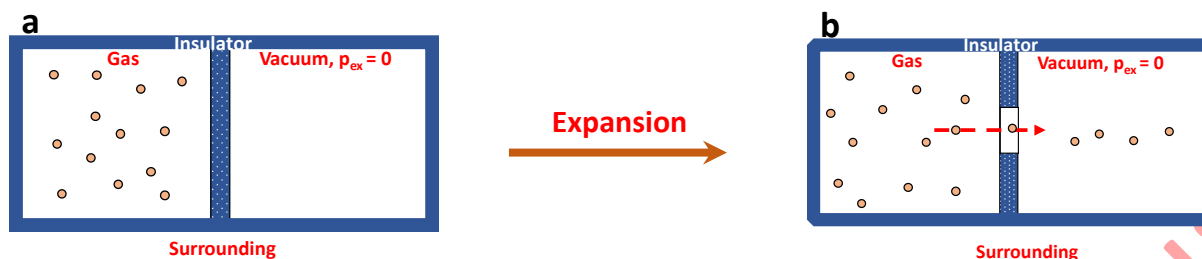


Figure 2.4: Free expansion of an ideal gas in vacuum and p_{ex} equals to zero, (a) before expansion and (b) after expansion.

وعند التعويض عن قيمة (p_{ex}) في معادلة حساب الشغل للعملية اللاعكسية تصبح كالآتي:

$$w_{irr} = - p_{ex} \Delta V = 0 \quad (2-15)$$

Example 1: How much work is required to expand 2 L of an ideal gas at a pressure of 10 atm into a vacuum until its total volume is 10 L?

Solution: $P_{ex} = 0$ atm, $V_i = 2$ L, $V_f = 10$ L.

$$w_{irr} = - p_{ex} (V_f - V_i) \quad (2-15)$$

$$w_{irr} = - 0 \text{ atm} (10 - 2) \text{ L}$$

$$w_{irr} = \text{zero}$$

2-6-2-1-3 Isothermal reversible expansion of a perfect gas

يحصل هذا النوع من التمدد العكسي للغاز المثالي بثبوت درجة الحرارة أي (**Isothermal, $\Delta T = 0$**) نحصل على الشغل المنجز من خلال المعادلة التالية:

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

The equation (2-14) is for calculating of the work done of isothermal reversible expansion for an ideal gas.

Example 1: Calculate the work done by the system when 6.00 mol of an ideal gas at 25.0 °C are allowed to expand isothermally and reversibly from an initial volume of 5.00 dm³ to a final volume of 15.00 dm³.

Solution: $n = 6.00 \text{ mol}$, $V_i = 5.00 \text{ dm}^3$, $V_f = 15.00 \text{ dm}^3$ and $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$.

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

$$w_{rev} = -6.00 \text{ mol} \times 298 \text{ K} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \ln \frac{15.00 \text{ dm}^3}{5.00 \text{ dm}^3}$$

$$w_{rev} = -6.00 \text{ mol} \times 298 \text{ K} \times 8.314 \text{ J} (\ln 3)$$

$$w_{rev} = -16331 \text{ J} = -16.3 \text{ kJ}$$

Example 2: How much work is required to compress 7.5 moles of an ideal gas to get 127.0 °C from 5.2 L to 2.1 L? What is the change in the internal energy of the gas? How much heat will be transferred during this process?

Solution: $n = 7.5 \text{ mol}$, $V_i = 5.2 \text{ L}$, $V_f = 2.1 \text{ L}$ and $T = 127.0 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 400 \text{ K}$.

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

$$w_{rev} = -7.5 \text{ mol} \times 400 \text{ K} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \ln \frac{2.1 \text{ dm}^3}{5.2 \text{ dm}^3}$$

$$w_{rev} = -24942 \times (-0.907) = 22615 = 22.615 \text{ kJ}$$

ومن خلال السؤال يمكن ملاحظة أنّ درجة الحرارة المعطاة لها قيمة واحدة ($T = 400 \text{ K}$)، وهذا يعني عدم تغير درجة الحرارة خلال هذه العملية أي أنّ العملية تمت بثبوت درجة الحرارة (Isothermal, $\Delta T = 0$).

وبما إن $\Delta T = 0$ ، عليه لا يحصل تغير بالطلقة الداخلية، ($\Delta U = 0$) وبالتالي تصبح المعادلة (2-6) بالشكل التالي:

$$\Delta U = q + w, 0 = q + w, \text{ then } Q = -W = -22.615 \text{ kJ} \quad (2-6)$$

نلاحظ أن قيمة الحرارة سالبة ($q = -22.615 \text{ kJ}$) وهذا يعني أن الحرارة قد إنتقلت من النظام الى المحيط عند انضغاط غاز النظام (أي النقصان في حجم الغاز)، وإن القيمة الموجبة للشغل ($w = +22.615 \text{ kJ}$) تدل على إن الشغل قد أنجز من قبل المحيط.

حسب قانون بويل المعادلة (1-1) فإن العلاقة بين الحجم والضغط هي علاقة عكسية ($p \propto \frac{1}{V}$) وبثبوت درجة الحرارة.

$$pV = T \text{ (proportionality constant)} \quad (1-1)$$

$$p_i V_i = p_f V_f \text{ or } \frac{p_i}{p_f} = \frac{V_f}{V_i} \quad (1-2)$$

وعند تعويض المعادلة (1-2) بالمعادلة (2-14) نحصل على المعادلة التالية:

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{p_i}{p_f} \quad (2-17)$$

نستخدم المعادلة (2-17) عندما لا تكون لدينا معلومات تخص التغير في الحجم للغاز الممتدد او المتقلص وبالمقابل لدينا معلومات تخص التغير بالضغط الداخلي للغاز.

Example: 3.2 moles of an ideal gas expands from a pressure of 5.0 atm to 1.4 atm at a constant temperature of 127.0 °C. (a) Is the work done by the gas or on the gas (b) How much energy was transferred by work and heat?

Solution: $n = 3.2 \text{ mol}$, $p_i = 5.0 \text{ atm}$, $p_f = 1.4 \text{ L}$ and $T = 127.0 \text{ °C} + 273 = 400 \text{ K}$.

$$w_{rev} = -nRT \ln \frac{p_i}{p_f} \quad (2-17)$$

$$w_{rev} = -3.2 \text{ mol} \times 400 \text{ K} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{5.0 \text{ atm}}{1.4 \text{ atm}}$$

$$w_{rev} = - 13548 J = - 13.548 kJ$$

Because of the temperature is constant, $\Delta T = 0$, therefore $\Delta U = 0$, then $q = -w$, and then $q = -(-13.548 \text{ kJ}) = +13.548 \text{ kJ}$. So, this means that the work is done by the gas on the surrounding and the heat is transferred from the surrounding to the system.

Homework-1: A sample consisting of 2.00 mol He is expanded isothermally at 22°C from 22.8 dm³ to 31.7 dm³ (a) reversibly, (b) against a constant external pressure equal to the final pressure of the gas, and (c) freely (against zero external pressure). For the three processes calculate q , w , ΔU .

Answer (a) 1.63 kJ (b) 1.38 kJ (c) 0

Homework-2: A sample consisting of 1.00 mol Ar is expanded isothermally at 0°C from 22.4 dm³ to 44.8 dm³ (a) reversibly, (b) against a constant external pressure equal to the final pressure of the gas, and (c) freely (against zero external pressure). For the three processes calculate q , w and ΔU .