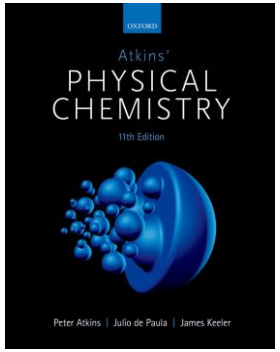
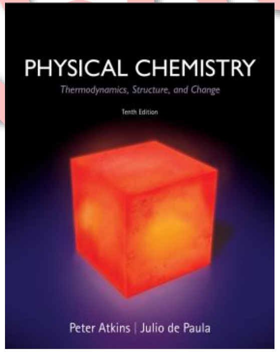
UNIVERSITY Of MUSTANSIRIYAH | COLLAGE OF SCIENCE DEPARTMENT OF CHEMISTRY

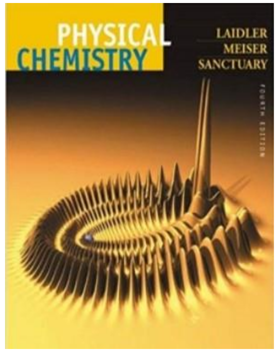
Physical Chemistry for 2nd Year UGS

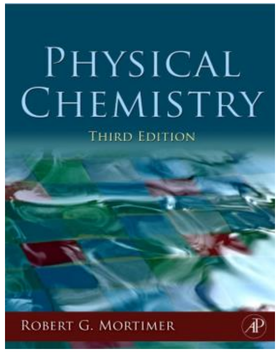
Chapter-2 Thermodynamic (Relation between C_p and C_v derivation)

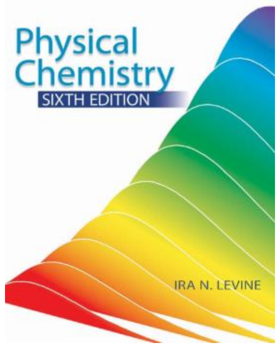
By Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

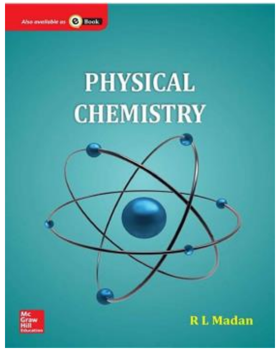












Links of how to get the lecture as a pdf file

- From academic profile:
- https://uomustansiriyah.edu.iq/e-learn/profile.php?id=3689

- From google classroom:
- https://classroom.google.com/c/NjI2NDA3NzkzMDRa

- From telegram:
- https://t.me/DrAbduljabbarIRRushdi

Relation between C_p and C_v (Derivation)

$$q_v = C_v \Delta T = \Delta U \text{ (at constant volume)} \qquad (2\text{-}23)$$

$$q_p = C_p \Delta T = \Delta H \text{ (at constant pressure)} \qquad (2\text{-}33)$$

من المعادلتين (2-23) و (2-33) يمكن الاستنتاج أنَّ قيمة $C_p > C_v$ والسبب في ذلك يعود الى إنَّ السعة الحرارية تحت ضغطٍ ثابت يحصل عندها شغل تمدد والذي لا يحصل في حالة السعة الحرارية تحت حجمٍ ثابت، حيت تستخدم جميع الطاقة المنتقلة فقط الى رفع درجة حرارة الغاز (النظام) من خلال ΔT ولذلك عندما لا تتغير درجة حرارة النظام تصبح قيمة ΔU = zero.

بالمقابل فإنَّ السعة الحرارية تحت ضغطٍ ثابت يحصل عندها شغل تمدد عند إنتقال الطاقة على شكل حرارة بالاضافة الى خزن الحرارة في النظام، بذلك عند الرجوع الى المعادلة (2-25) والتعويض عن قيمة pΔV بما يساويها من القانون العام للغازات نحصل على:

$$\Delta H = \Delta U + (p\Delta V = \Delta RT) \qquad (2\text{-}27)$$

وبما إنَّ قيمة R ثابتة عليه تصبح خارج رمز التغيير Δ و تكون المعادلة بالشكل (2-34)

$$\Delta H = \Delta U + R\Delta T \text{ (Charles's law)} \qquad (2\text{-}34)$$

وبالتعويض عن ΔU بما يعادلها من المعادلة (2-23) و ΔH من المعادلة (2-33) نحصل على المعادلة التالية:

$$C_p\cancel{\Delta T} = C_V\cancel{\Delta T} + R\cancel{\Delta T} \qquad (2\text{-}35)$$

وبعد حذف ΔT من كلا الطرفين نحصل على المعادلة (2-36):

$$C_p = C_V + R \qquad (2\text{-}36)$$

وبعد إعادة ترتيب المعادلة أعلاه نحصل على المعادلة (العلاقة) التالية:

$$C_p - C_V = R \text{, for one mole of ideal gas} \qquad (2\text{-}37)$$

$$nC_p - nC_V = nR \text{, for no. of moles of ideal gas} \qquad (2\text{-}37)$$

إنّ المعادلة (2-37) تثبت أنَّ عملية طرح C_v من C_p تساوي R (للغاز المثالي) وتثبت ما ذكر أعلاه وهو أنَّ C_v أقل من C_p.

وبما إنَّ C_p أكبر من C_v، فهذا يعني أنَّ عملية خزن الطاقة المنتقلة على شكل حرارة تحت ضغطٍ ثابت أعلى منه تحت حجمٍ ثابت.

المعادلة (2-37) تستخدم للتعبير عن العلاقة بين السعتين الحراريتين للغاز الأحادي الذرة (Monatomic gas) و كذلك تثبت أنَّ الفرق بينهما يساوي الثابت العام للغازات (R)، وفقاً لذلك وحسب تعريف الطاقة الداخلية للغاز الأحادي الذرة وبثبوت الحجم فإنَّ:

$$q_v \;=\; C_v\,\Delta T \;=\; \Delta U \qquad \text{(2-23)}$$

$$\text{OR} \quad \Delta U = C_v = \frac{q_v}{\cancel{n\Delta T}} = \frac{3}{2}\,\cancel{n}R\cancel{\Delta T} \qquad \text{(2-38)}$$

$$\Delta U = q_v = C_v = \frac{3}{2}\,R \qquad \text{(2-39)}$$

أما السعة الحرارية وتحت ضغطٍ ثابت حيث يوجد شغل تمدد فإنَّ المعادلة (2-6) تصبح بالشكل التالي

$$\Delta U \;=\; q_p\,(nC_p\Delta T) - p\Delta V\,(nR\Delta T) \qquad \text{(2-6)}$$

$$q_p(nC_p\Delta T) = \Delta U + p\Delta V(nR\Delta T)\ \textit{Rearranging the equation}$$

من المعادلة (2-38) نعوض عن ΔU بما يساويها في المعادلة (2-6) المعادة الترتيب فنحصل على التالي:

$$\cancel{n}C_p\cancel{\Delta T} = \frac{3}{2}\,\cancel{n}R\cancel{\Delta T} + \cancel{n}R\cancel{\Delta T} \qquad \text{(2-40)}$$

وبقسمة طرفي المعادلة على $n\Delta T$ نحصل على التالي:

$$C_p = \frac{3}{2}R + R \qquad (2\text{-}40)$$

وبالجمع نحصل على المعادلة (2-41):

$$C_p = \frac{5}{2}R \text{ where this is prove that } C_p > C_V \qquad (2\text{-}41)$$

من المعادلة (2-39) يمكن معرفة قيمة C_v و من المعادلة (2-41) يمكن معرفة قيمة C_p من دون ذكرها في السؤال.

$$C_v = \frac{3}{2}\,R \; = \frac{3}{2}\, x\, 8.314\, J\, mol^{-1}K^{-1} = \; 12.471\;\, J\, mol^{-1}K^{-1}$$

$$C_p = \frac{5}{2}R \; = \frac{5}{2}\, 8.314\, J\, mol^{-1}K^{-1} = 20.785\, J\, mol^{-1}K^{-1}$$

$$C_p - C_V = R, (20.785 - 12.471) Jmol^{-1}K^{-1} = \; 8.314\, Jmol^{-1}K^{-1}$$

أما النسبة بين C_p و C_v فتعطى من خلال المعادلة التالية:

$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma = \frac{20.785\,\cancel{J\, mol^{-1}K^{-1}}}{12.471\,\cancel{J\, mol^{-1}K^{-1}}} = 1.67 \qquad (2\text{-}42)$$

أنَّ الرمز كاما γ هنا يمثل النسبة بين السعتين الحراريتين والتي سيتم توضيح استخدامها في العمليات الأديباتيكية.

Molar heat capacities for ideal gases

Type of Molecule	Gas	C_p (J/mol K)	C_V (J/mol K)	$C_p - C_V$ (J/mol K)
Monatomic	Ideal	$\frac{5}{2}R = 20.79$	$\frac{3}{2}R = 12.47$	$R = 8.31$
Diatomic	Ideal	$\frac{7}{2}R = 29.10$	$\frac{5}{2}R = 20.79$	$R = 8.31$
Polyatomic	Ideal	$4R = 33.26$	$3R = 24.04$	$R = 8.31$

Molar heat capacities for various gases (J mol^{-1} K^{-1})

Gas	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\gamma = C_p/C_v$
Monatomic gases				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69
Diatomic gases				
H_2	28.8	20.4	8.33	1.41
N_2	29.1	20.8	8.33	1.40
O_2	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl_2	34.7	25.7	8.96	1.35
Polyatomic gases				
CO_2	37.0	28.5	8.50	1.30
SO_2	40.4	31.4	9.00	1.29
H_2O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH_4	35.5	27.1	8.41	1.31

Example: Estimate the molar heat capacity of nitrogen.

Solution: Because the N_2 gas here is diatomic so:

$$C_v = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2}\,8.314\,J\,mol^{-1}K^{-1} = 20.785\,J\,mol^{-1}K^{-1}$$

Homework : Calculate the molar heat capacity of helium gas, (helium is a monatomic gas and it is ideal gas).

- All homework should be sent to google classroom:
- https://classroom.google.com/c/NjI2NDA3NzkzMDRa