



UNIVERSITY OF  
MUSTANSIRIYAH

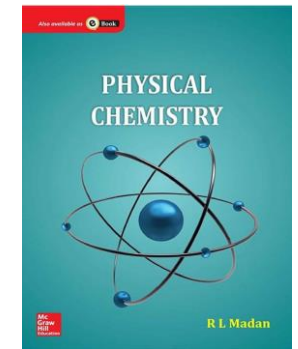
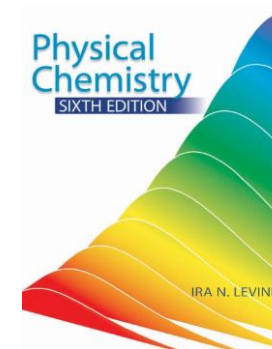
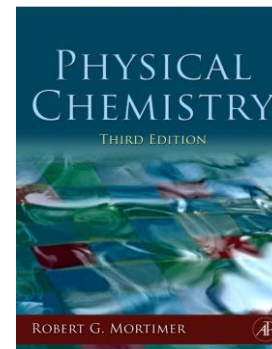
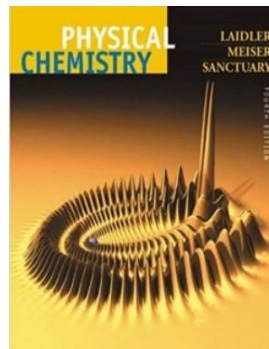
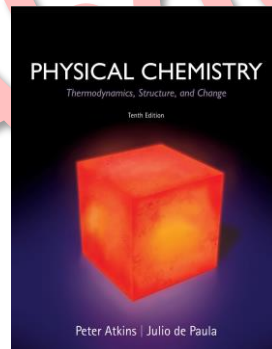
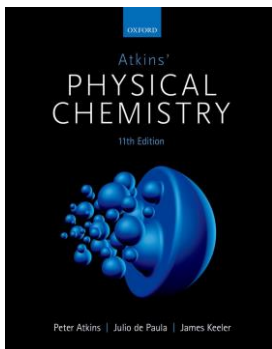
COLLEGE OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF  
CHEMISTRY



# Physical Chemistry for 2<sup>nd</sup> Year UGS

## Chapter-2 Thermodynamic (Work done in adiabatic process)

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>



# 1- Deriving the relation between temperature and volume for a reversible adiabatic expansion (Perfect gas)

شغل التمدد للعملية العكسية الأديباتيكية يعطى من خلال المعادلة التالية:

$$dU = -w_{ad} = -pdV \text{ (infinitesimal changes)} \quad (2-43)$$

وكذلك فإنَّ التعريف الثاني لتغير الطاقة الداخلية في العملية الأديباتيكية هو من خلال المعادلة التالية:

$$dU = C_v dT \text{ (infinitesimal changes)} \quad (2-44)$$

وعند التعويض عن التغير بالطاقة الداخلية في كلا المعادلتين نحصل على المعادلة (2-46):

$$C_v dT = -pdV \quad (2-46)$$

وبما إنَّ المعادلة أعلاه تخص التغير بالحجم للغاز المثالي وبثبوت الضغط يمكن أن نعبر عن الضغط من خلال القانون العام للغازات ثم نعوض عن الضغط في المعادلة (2-46).

$$p = \frac{nRT}{V}$$



$$C_v dT = - \frac{nRTdV}{V} \quad (2-47)$$

$$\frac{C_v dT}{T} = - \frac{nRdV}{V} \quad (2-48)$$

وبأخذ التفاضل لطرفي المعادلة للتغيرات الطفيفة في الحجم ودرجة الحرارة في العملية العكسية نحصل على:

$$C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = - nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad (2-49)$$

وبأخذ التكامل لطرفي المعادلة نحصل على المعادلة (2-50)

$$C_v \ln \frac{T_f}{T_i} = - nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-50)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (2-50) نحصل على

$$\frac{C_v}{n} \ln \frac{T_f}{T_i} = - R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-51)$$

وللتخلص من الإشارة السالبة يمكن إجراء التبديل بين البسط والمقام بالنسبة للحجم وتصبح المعادلة كالآتي

$$\frac{C_v}{nR} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f} \quad (2-52)$$



هنا  $C_v$  تمثل السعة الحرارية تحت حجم ثابت وعند تقسيمها على عدد المولات  $n$  تعطي السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت وبذلك فإن خواص السعة الحرارية تحت حجم ثابت تتحول من خواص شمولية الى مركزة بعد تقسيمها على عدد المولات  $n$  لماذا؟ **HW 1**

$$\frac{C_v}{n} = C_{v,m} \text{ and } \frac{C_{v,m}}{R} = c \quad (2-53)$$

وبأخذ الدالة الأسية للمعادلة (2-52) وكذلك التعويض عن قيمة  $C_v/n$  نحصل على

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^c = \left(\frac{V_i}{V_f}\right), \text{ for number of moles for perfect gas} \quad (2-54)$$

المعادلة (2-54) تمثل العلاقة بين التغير بالحجم ودرجة الحرارة لعملية التمدد العكسية الأديباتيكية ولعدد من المولات للغاز المثالي.

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c, \text{ where } VT^c = \text{constant (Why?), HW 2} \quad (2-55)$$

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{1}{c}}, \text{ rearranging of the above equation} \quad (2-56)$$



**Example:** Consider the adiabatic, reversible expansion of 0.020 mole Ar, initially at 25 °C, from 0.50 dm<sup>3</sup> to 1.00 dm<sup>3</sup>. The molar heat capacity of argon at constant volume is 12.47 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, so c = 1.501.

**Solution:** n = 0.020 mol,  $T_i = 25\text{ °C} + 273 = 298\text{ K}$ ,  $V_i = 0.50\text{ dm}^3$ ,  $V_f = 1.00\text{ dm}^3$

$C_{v,m} = 12.47\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ , and c = 1.501.

$$T_f = T_i \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{1}{c}}, \text{ rearranging of the above equation} \quad (2-56)$$

$$T_f = (298\text{ K}) \left( \frac{0.50\text{ dm}^3}{1.00\text{ dm}^3} \right)^{\frac{1}{1.501}} = 188\text{ K}$$

وبعد الحصول على درجة الحرارة، نحسب قيمة ( $\Delta T$ ) والتي هي ( $\Delta T = -110\text{ K}$ ) ثم نعوضها بالمعادلة التالية

$$w_{ad} = nC_{v,m}\Delta T \quad (2-45)$$

$$w_{ad} = (0.020\text{ mol})(12.47\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})(-110\text{ K})$$

$$w_{ad} = -27.4\text{ J}$$

ماذا نلاحظ من المثال أعلاه؟

1. الإنخفاض في درجة حرارة النظام ( $T_i = 298\text{ K}$  &  $T_f = 188\text{ K}$ ) و الذي يتوافق مع شغل التمدد.

2. أن التغير بدرجة الحرارة لا يعتمد على كمية الغاز على العكس من شغل التمدد.



## 2- Deriving the relation between pressure and volume for a reversible adiabatic expansion (Perfect gas)

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{1}{c}}, \text{ after rearranging of equation (2 - 54)}$$

باستخدام معادلة الغاز المثالي وبالتعبير عن الحالة الابتدائية والنهائية للغاز يمكن التعويض عن درجتي الحرارة من خلال معادلة الغاز المثالي ومن ثم تعويضها بالمعادلة رقم (2-52)

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{p_f V_f}{p_i V_i}, \text{ from ideal gas equation (Chapter 1)}$$

$$C_{v,m} \ln \frac{p_f V_f}{p_i V_i} = -R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-57)$$

$$C_{v,m} \ln \frac{p_f}{p_i} + C_{v,m} \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-58)$$

$$C_{v,m} \ln \frac{p_f}{p_i} = -R \ln \frac{V_f}{V_i} - C_{v,m} \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-59)$$



$$C_{v,m} \ln \frac{p_f}{p_i} = - (R + C_{v,m}) \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-60)$$

نعوض عن قيمة R من خلال المعادلة (2-37)

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R, \text{ for no. of moles of ideal gas} \quad (2-37)$$

ومن ثم تعويضها بالمعادلة (2-60) فنحصل على

$$C_{v,m} \ln \frac{p_f}{p_i} = - C_{p,m} \ln \frac{V_f}{V_i}, \text{ because } C_{p,m} - \cancel{C_{v,m}} + \cancel{C_{v,m}} = C_{p,m} \quad (2-61)$$

وبأخذ الدالة الأسية للمعادلة (2-61) وكذلك إجراء التبديل بين البسط والمقام بالنسبة للحجم للتخلص من الإشارة السالبة نحصل على:

$$\left( \frac{p_f}{p_i} \right) = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}} \quad (2-62)$$

إنَّ النسبة (heat capacity ratio)  $C_{p,m}/C_{v,m} = \gamma > 1$  تسمى كما وهي ذات قيمة أكبر من واحد و عندما نعوضها بالمعادلة (2-62) تكون كالاتي

$$\left( \frac{p_f}{p_i} \right) = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma, \text{ or } \frac{p_i}{p_f} \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma = 1 \quad (2-63)$$

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma, \text{ where } pV^\gamma = \text{constant (Why?), HW 3} \quad (2-64)$$

تمثل المعادلة (2-64) التغير في الضغط والحجم لعملية التمدد العكسية الأديباتيكية للغاز المثالي ولعدد من المولات.



**Example:** When a sample of argon (for which  $\gamma = 5/3$ ) at 100 kPa expands reversibly and adiabatically to twice its initial volume. What is the final pressure will be?

**Solution:**  $p_i = 100 \text{ kPa}$ ,  $\gamma = 5/3$  and  $V_f$  is bigger twice than  $V_i$ .

$$p_f = p_i \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma, \text{ rearranging of the above equation} \quad (2-64)$$

$$p_f = (100 \text{ kPa}) \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{5}{3}} = 31 \text{ kPa}$$

نلاحظ من المثال أعلاه أن قيمة الضغط المستخرجة هي 31 kPa والمفروض أن تكون قيمته مساوية إلى 100 kPa لأن الحجم قد تضاعف مرتين عليه فإن الضغط سوف يقل بمرتين. والسبب في ذلك يعود إلى أن شغل التمدد في العملية الأديباتيكية يعمل على حفظ الضغط أكثر من العملية الأزوثرمية كونه معزول عن المحيط حيث إن الطاقة القادمة من المحيط في العملية الأزوثرمية تحافظ على حرارة النظام وبالتالي يحصل حفظ أقل للطاقة من العملية الأديباتيكية.

**Homework 5: Deriving the relation between temperature and pressure for a reversible adiabatic expansion (Perfect gas)**

**Homework 6: Suppose that 1.00 mole of an ideal monoatomic gas at 1 bar is adiabatically and reversibly compressed starting at 25.0 °C from 0.1000 m<sup>3</sup> to 0.010 m<sup>3</sup>. Calculate q, w, ΔU and ΔH.**

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

