

2- Thermodynamic

The release of energy can be used to provide heat when a fuel burns in a furnace, to produce mechanical work when a fuel burns in an engine, and to generate electrical work when a chemical reaction pumps electron through a circuit. **In chemistry, we encounter reactions that can be harnessed to provide heat and work, reactions that liberate energy that is unused but which give product we require, and reactions that constitute the processes of life.**

Thermodynamics, the study of the transformations of energy, enables us to discuss all these matters quantitatively and to make useful predictions.

يدرس الديناميك الحراري التغيرات الناجمة من انتقال الطاقة والمصاحبة للعمليات الفيزيائية ويهتم بما يلي:

- 1- دراسة الأنظمة في حالة الإتزان ولايهتم بالوقت.
- 2- يهتم بالحالة الإبتدائية والنهائية ولايهتم بالطريق أو الميكانيكية للوصول الى حالة الإتزان.
- 3- يتفاعل مع الصفات العيانية (Macroscopic properties) ولا يهتم بالوقت.
- 4- الصفات العيانية هي الصفات يمكن قياسها عملياً مثل (T, p, V and Conc.).

2-1 The basic concepts

- 1- النظام (System) هو ذلك الجزء من الكون قيد الدراسة، ويكون النظام مفصلاً عن الكون بحدود حقيقية أو خيالية.
- 2- المحيط (Surrounding) هو خارج النظام ويمكن تصنيف النظام اعتماداً على الحالة الفيزيائية الى:
 - A- نظام متجانس (Homogenous System) حيث جميع المواد في نفس الطور أي في طور واحد.
 - B- نظام غير متجانس (Heterogenous System) حيث جميع المواد في أطوار مختلفة أي أكثر من طور.

2-2 Boundaries

هو الحد الذي يسمح بانتقال الطاقة الحرارية على شكل حرارة خلاله ويكون نفاذ حرارياً (Diathermal wall).

2-3 Types of systems

- a. النظام المفتوح (Open System) هو الذي يسمح بتبادل المادة والطاقة مع المحيط.
- b. النظام المغلق (Closed System) يسمح بتبادل الطاقة كحرارة ولا يسمح بتبادل المادة مع المحيط.
- c. النظام المعزول (Isolated System) لا يسمح بتبادل المادة أو الطاقة مع المحيط كما في الشكل (1-2).

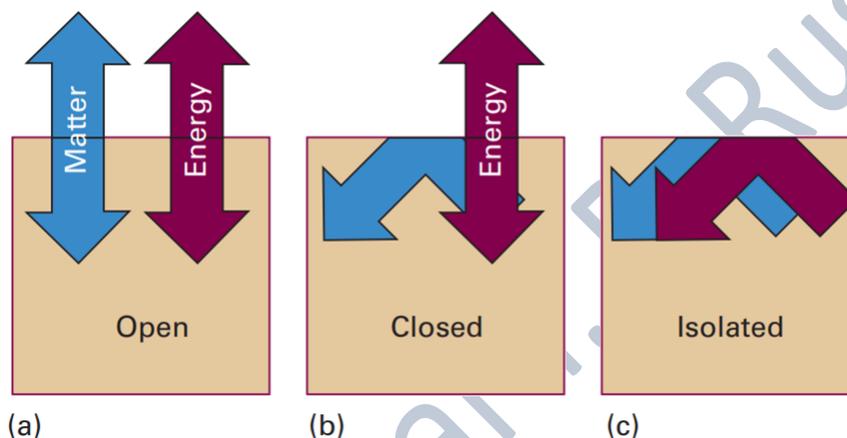


Figure 2-1: (a) An open system can exchange matter and energy with its surroundings. (b) A closed system can exchange energy with its surroundings, but it cannot exchange matter. (c) An isolated system can exchange neither energy nor matter with its surrounding.

2-4 Extensive and intensive thermodynamic quantities

الخواص الشمولية والمركزة (الكميات الترموديناميكية)

Extensive properties such as (mass, volume, entropy, enthalpy and energy) **depend upon the amount of matter in the system** that is being measured.

الخواص الشاملة مثل (الحجم، الكتلة، الإنتروبي ΔS ، الإنثالبي ΔH والطاقة الحرة ΔG) هي كميات ترموديناميكية تتغير مع تغير كتلة النظام والتي يمكن قياسها، ولذلك تستخدم لوصف التغير الحاصل في النظام.

An extensive property is a property of matter that changes as the amount of matter changes. Like other physical properties, an extensive property may be observed and

measured without any chemical change (reaction) occurring. As more matter is added to a system, both mass and volume changes (Table 2.1).

In contrast **intensive properties** such as pressure, temperature, density and color **do not depend upon the amount of matter in the system**. They are the same whether you're looking at a large amount of material or tiny quantity. An example of an intensive property is electrical conductivity. **The electrical conductivity** of a wire depends on its composition, not the length of the wire. **Density, concentration and solubility are two other examples of intensive properties** (Table 2.1).

Table 2-1: properties of thermodynamic (Intensive and extensive)

INTENSIVE	EXTENSIVE
Independent property	Dependent property
Size does not change	Size changes
It cannot be computed	It can be computed
Can be easily identified	Cannot be easily identified
<i>Example:</i> melting point, color, ductility, conductivity, pressure, boiling point, luster, freezing point, odor, density, etc	<i>Example:</i> length, mass, weight, volume



عند قسمة الخاصية الشاملة (extensive) على خاصية شاملة أيضاً نحصل على خاصية مركزة (intensive) ومثال ذلك

$$\frac{V}{n} = V_m \quad (2-1)$$

$$\frac{X}{n} = X_m \quad (2-2)$$

$$\frac{m}{V} = D, \text{Density} \quad (2-3)$$

$$\frac{m}{n} = M \quad (2-3)$$

M: represents the molecular mass (**Intensive**), **m** represents the mass (**Extensive**) and **n**: no. of moles (**Extensive**).

2-5 State of function

هي إحدى خواص النظام التي تعتمد فقط على حالة النظام ولا يعتمد على مسيرة النظام للوصول للحالة الجديدة، أي يعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية فقط ولا يعتمد على الطريق الذي يسلكه لإجراء تغييرٍ ما. مثال ذلك الطاقة الداخلية

$$\Delta U = \int_{u_1}^{u_2} du \quad (2-4)$$

Path function (دالة الطريق)

هي الخاصية التي تعتمد على الطريق الذي يسلكه لإدراء تغييرٍ ما. مثال ذلك الشغل والحرارة.

$$q = \dot{d}q \quad (2-5)$$

لا يكتب Δq لأنها دالة طريق وكذلك الشغل w تكتب $\dot{d}w$.

2-6 The first law of thermodynamic

القانون الأول للثرموداينمك ينص على إن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث ولكن يمكن تحويلها من شكل إلى آخر.

$$\Delta U = q + w \quad (2-6)$$

ΔU (Extensive property), represents the internal energy (الطاقة الداخلية), and it is measured by Joule unit = $(U_2 - U_1)$ or $(U_F - U_I)$, where U_I or U_1 represents the initial state, while U_2 or U_F represents the final state.

q = heat and w = work, two of them are path function while ΔU is state function.

2-6-1 Internal energy

The internal energy is the total kinetic and potential energy of the constituents (the atoms, ions, or molecules) of the system. Changing any one of the state variables, such as the pressure, results in a change in internal energy.

الطاقة الداخلية: هي مجموع الطاقة الحركية والكامنة لمكونات النظام (جزيئات، ذرات و أيونات) وهذه الطاقة تشمل الطاقة الأنتقالية و الدورانية والإهتزازية وطاقة جذب جزيئات أو ذرات النظام مع بعضها البعض.

Q-1/ How it can be knowing that the heat is gained or released from the system to the surrounding and vice versa?

Answer/ the signal + and – for q and w , can help to know that.

Signal	Type of process
-	الشغل المبذول من النظام على المحيط
+	الشغل المبذول من المحيط على النظام
-	الحرارة الممتصة بواسطة المحيط من النظام (Exothermic)
+	الحرارة الممتصة بواسطة النظام من المحيط (Endothermic)

Q-2/How many types of processes

Ans/ AS following:

1- عمليات تجري بثبوت درجة الحرارة (Isothermal process) حيث في هذا النوع من العمليات تكون درجة حرارة النظام ثابتة ($T = \text{constant}$) عليه فإن $(\Delta T = 0)$.

a. العمليات العكسية (Reversible process).

b. العمليات اللا عكسية (Irreversible process).

2- العمليات الأديباتيكية (Adiabatic process) في هذا النوع من العمليات لا يحصل تبادل في كمية الحرارة والمادة بين النظام والمحيط أي نظام معزول ($q = \text{constant}, \delta q = 0$).

a. العمليات العكسية (Reversible process).

b. العمليات اللا عكسية (Irreversible process).

وقبل التطرق الى القانون الأول للثرموديناميك، يجب أن يتم توضيح بعض الكميات مثل الشغل (w) والطاقة المنتقلة على شكل حرارة (q) وأشكالها والتي تتعلق بفهم هذا القانون.

2-6-2 work

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

$$\delta w = F dl \quad (2-7)$$

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

$$F = ma \quad (2-8)$$

where m = mass, and a acceleration.

وبذلك يمكن أن يعبر عن الشغل بحاصل ضرب المسافة (dl) في القوة (F).

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

وبما إن الضغط هو القوة لكل وحدة مساحة لذا فإن

$$p = \frac{F}{A} \quad (2-9)$$

where p = pressure, and A = area.

تخبرنا المعادلة (2-9) أن مصدر القوة هو من الضغط الخارجي الثابت p_{ex} و المعاكس لحركة المكبس ذو المساحة السطحية A ، وحيث إن المكبس قد تحرك بفعل شغل التمدد المنجز من قبل الضغط الداخلي (p_{in}) ضد p_{ex} .

$$\text{Because } \vec{dw} = - p_{ex} (Adl) \quad \text{where } Adl = dV \quad (2-10)$$

$$\text{Then } \vec{dw} = - p_{ex} dV \quad (2-11)$$

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

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

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).

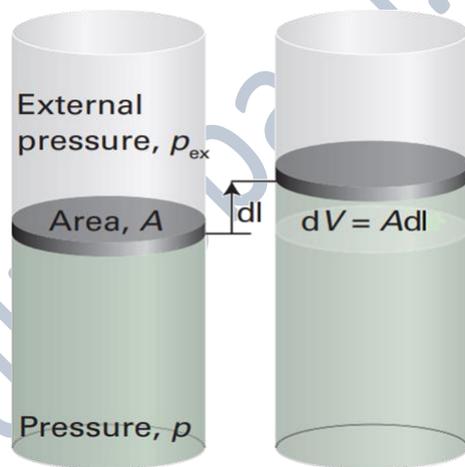


Figure 2-2: Expansion work has been done as a result of moving the piston against the P_{ex} .

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 الضغط الداخلي على الضغط الخارجي الى أن يصل الى حالة التوازن. تستمر هذه العملية الى أن نحصل على الشغل النهائي للنظام والذي يمثل مجموع الشغل ($\sum W_{rev}$) لكل خطوة في العملية العكسية وبذلك يصبح W_{max} عندما $p_{in} = p_{ex}$ وقيمه سالبة، وتحدث العملية أعلاه بالعكس عندما يكون الشغل المنجز هو شغل تقلص أي إن $p_{ex} > p_{in}$ وإن قيمة الشغل المنجز تكون بالموجب.

وبما إننا نهتم بالنظام أكثر 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 فإن $p_{ex} = p_{in}$.
للغاز المثالي فإن الضغط يحسب من المعادلة التالية:

$$p_{in} = \frac{nRT}{V_{in}} \quad (1-5)$$

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

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

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

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

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

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).

$$w_{irr} = - p_{ex} \Delta V \quad \text{where } p_{ex} \text{ is constant, external pressure} \quad (2-15)$$

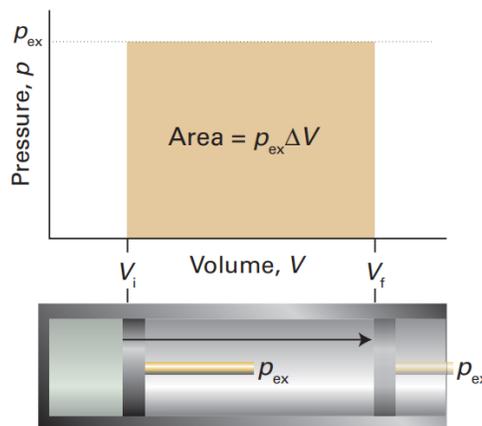


Figure 2-3: The work done by a gas when it expands against a constant p_{ex} is equal to the shaded area in this example of an indicator diagram.

عندما تكون قيمة w سالبة فهذا يعني ان الشغل قد أنجز من قبل النظام على المحيط ($W_{on} = - W_{by}$) 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:

$$- W_{by} = + \Delta V \text{ while } + W_{on} = - \Delta V$$

2.6.2.1 General expression of the expansion work

شغل التمدد ينشأ نتيجة التغير الحاصل في الحجم، فعند وضع كمية معينة من الغاز في وعاء مغلق فإن الغاز يأخذ حجم ثابت عندما يكون ضغطه p_{gas} مساوياً للضغط الخارجي ($p_{ex} = p_{gas}$). ولكن عندما يكون الضغتان غير متساويين أي ضغط الغاز (p_{gas} or p_{in}) والضغط الخارجي فيحدث ما يلي:
عندما يكون ضغط الغاز أكبر من الضغط الخارجي p_{ex} فإن المكبس سوف يتحرك ضد P_{ex} وبذلك فإن حجم الغاز سوف يتمدد ($V_f > V_i$) نتيجة للشغل المنجز ضد p_{ex} وكما في الشكل (2-2) و الشكل (2-3)، ويحسب الشغل وفق المعادلة (2-14) و (2-15) وتكون إشارة الشغل هي السالبة.
ولكن عندما يكون ضغط الغاز أقل من p_{ex} فإن الحجم ($V_i > V_f$) سوف يتقلص (compression) ونستخدم نفس المعادلتين ولكن إشارة الشغل تكون موجبة.

Example 1: How much work is required to compress a monatomic ideal gas at a pressure of 2.5×10^5 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 1: $P_{ex} = 2.5 \times 10^5$ Pa, $V_i = 0.015 \text{ m}^3$, $V_f = 0.010 \text{ m}^3$ and $q = - 350$ J

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

$$w_{irr} = - 2.5 \times 10^5 p_a \times [0.010 - 0.015] \text{ m}^3$$

$$w_{irr} = 1250 p_a \text{ m}^3, 1 p_a = N \text{ m}^{-2} \text{ m}^3 \equiv N \text{ m} = J$$

$$w_{irr} = 1250 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w \quad (2-6)$$

$$\Delta U = -350 \text{ J} + (1250 \text{ J})$$

$$\Delta U = +900 \text{ J}$$

Example 1: 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 2: (a) -9 (b) 10 (c) -0.9 (d) -2

Solution 2: $P_{ex} = 1 \text{ bar}$, $V_i = 1 \text{ L}$ and $V_f = 10 \text{ L}$.

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

$$w_{irr} = -1 \text{ bar} (10 - 1) \text{ L}$$

$$w_{irr} = -9 \times 100 \text{ J} = -0.9 \text{ kJ so this means option (c) is correct}$$

Note: that 1 bar L \equiv 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).

End of the 1st lecture of Chapter Two

2-6-3 Types of expansion work

2-6-3-1 Constant volume (Isochoric process)

في هذا النوع من العملية لا يتحرر غاز وتتم العملية عند حجم ثابت أي إنَّ $(\Delta V = 0)$ وبالتالي تصبح المعادلة (2-14) 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 إنَّ العملية في هذه الحالة تسمى بثبوت الحجم (Isochoric) وعندها يرمز للحرارة بالرمز q_v أي الحرارة المنتقلة من أو الى النظام عند ثبوت الحجم.

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

2-6-3-2 Free expansion (expansion into a vacuum)

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

تحدث عملية التمدد الحر عندما لا يكون هنالك ضغط خارجي $(p_{ex} = 0)$ ضد أو معاكس لضغط الغاز p_{in} المتمدد وبالتالي لا يوجد شغل تمدد أي إنَّ $w = 0$ ، ومثال ذلك الشكل (2-4a) والذي يوضح أنَّ 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 فإنَّ 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 فإنَّ الضغط الداخلي (P_{in}) للغاز المتمدد سوف يواجه ضغطاً خارجياً بقيمة $p_{ex} = \text{Zero}$ ، (أنَّ عدم وجود ضغط خارجي يعني لا يوجد شغل منجز من قبل النظام)، وكما في الشكل (2-4b).

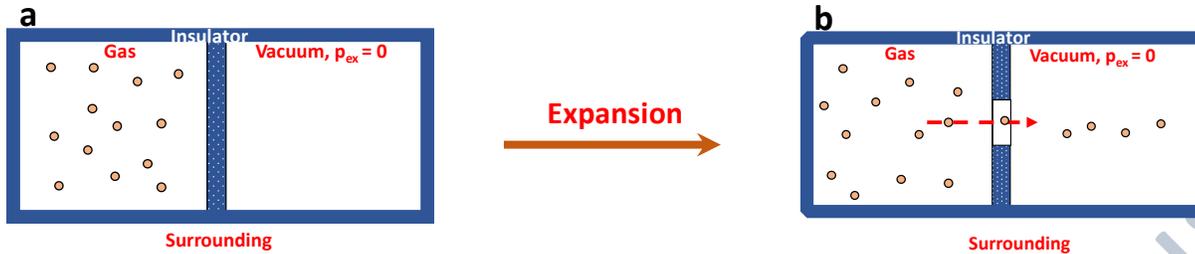


Figure 2-4: Free expansion of an ideal gas in vacuum and p_{ex} equals to zero, (a) before expansion and (b) after expansion.

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.

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

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

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

2-6-3-3 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 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 $T = 25.0 \text{ °C} + 273 = 298 \text{ K}$.

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

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

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

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

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 $T = 127.0 \text{ °C} + 273 = 400 \text{ K}$.

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

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

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

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 المتمدد او المتقلص يجب أن تكون 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 $q = -(-13.548 kJ) = +13.548 kJ$. 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 3: 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 4: 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 .

2-6-4 Heat Transactions

يحسب التغير في الطاقة الداخلية للنظام من خلال المعادلة (2-6) أي القانون الأول لحفظ الطاقة

$$dU = \delta q + \delta w \quad (2-6)$$

الطاقة الداخلية: هي مجموع الطاقة الحركية لمكونات النظام (جزيئات، ذرات أو أيونات) حيث الطاقة الكامنة لجزيئات الغاز مساوية إلى صفر (بالأخص للغاز المثالي وذلك بسبب قوة التنافر السائدة).
فعندما تنتقل الطاقة على شكل حرارة من وإلى نظام معين ولا يحصل هنالك تغير في حجم ($\Delta V = 0$) ذلك النظام، أي لا يحصل شغل منجز ($w = 0$) فإن الحرارة المنتقلة عند ثبوت الحجم سوف تساوي الطاقة الداخلية للنظام وعندها يرمز للطاقة المنتقلة على شكل حرارة بالرمز q_v أو حسب المعادلة التالية:

$$\Delta U = q_v, \text{ at constant } V, \text{ means } \Delta V = 0 \quad (2-16)$$

إنَّ إنتقال الطاقة على شكل حرارة الى النظام يؤدي إلى رفع حرارة النظام حتى وإن كانت الكمية المنتقلة متناهية في الصغر وبالتالي فإنَّ العلاقة بين الطاقة المنتقلة على شكل حرارة ودرجة الحرارة هي علاقة طردية وتعطى كالآتي:

$$\delta q \propto dT \quad (2-18)$$

$$\delta q_v = C_v dT \quad (2-19)$$

وعند أخذ التكامل للمعادلة (2-19) تصبح بالشكل التالي:

$$q_v = C_v \Delta T \quad (2-20)$$

C هي قيمة ثابتة وتعتمد على تركيز النظام (سواء أكان بالمول أو بالغرام) ودرجة حرارته، وتسمى السعة الحرارية للنظام أو ثابت المسعر (Heat Capacity or calorimeter constant)، والتي تُعرَّف بأنها كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارة واحدة، وتقاس بوحدة (J K⁻¹)، وهي خاصية شمولية حيث تتغير بتغير كتلة النظام.

و تسمى بالسعة الحرارية المولارية أو النوعية (Molar or specific heat capacity) والتي تُعرَّف بأنها كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة غرام أو مول واحد من تلك المادة درجة مئوية واحدة، والأكثر استخداماً هو استخدام السعة الحرارية المولارية (Molar heat capacity) ($C_m = C/n$) بدلاً من النوعية وتقاس بوحدة (J K⁻¹ mol⁻¹)، حيث n تمثل عدد مولات المادة.

وعند تعويض C_m في المعادلة (2-20) نحصل على المعادلة (2-21)

$$q_v = nC_{v,m} \Delta T \quad (2-21)$$

أما عندما تحسب بالغرامات فتسمى بالسعة الحرارية النوعية (C_s = C/m, Specific heat capacity) وتقاس بوحدة (J K⁻¹ g⁻¹)، حيث m تمثل كتلة المادة. و كذلك عند تعويض C_s في المعادلة (2-20) نحصل على المعادلة (2-22):

$$q_v = mC_{v,s} \Delta T \quad (2-22)$$

كلا السعتين المولارية والنوعية تمتلك خواص مركزة (Intensive) / لماذا؟ (Homework 5)
ملاحظة: في الحسابات الترموديناميكية التعامل مع السعة الحرارية المولارية أو النوعية هو أكثر فائدة من التعامل مع السعة الحرارية فقط / لماذا؟ (Homework 6).

لكل مادة سعة حرارية نوعية، فعلى سبيل المثال السعة الحرارية النوعية للماء هي ($4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$) تعني هذه القيمة، أنّ كل غرام واحد من الماء يحتاج الى امتصاص طاقة على هيئة حرارة مقدارها 4.2 J لرفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

وبما إنّ السعة الحرارية النوعية تعطي فكرة عن كمية الحرارة المطلوب إمتصاصها لرفع درجة حرارة تلك المادة، فالمواد التي لها سعرات حرارية نوعية عالية تحتاج الى كمية عالية من الطاقة الممتصة لكي ترفع درجة حرارتها بشكل قليل، وبالمقابل تتطلب المواد ذوات السعرات الحرارية النوعية الواطئة الى امتصاص طاقة قليلة لرفع درجة حرارتها بشكل كبير، مثال ذلك معظم المعادن تسخن بسرعة عند امتصاصها للحرارة.

Example: What is the specific heat capacity of a 22.8 g sample of metal that absorbs 1450 J of a heat from 21.8 °C to 75.0 °C?

Solution: $m_{\text{metal}} = 22.8 \text{ g}$, $T_1 = 21.8^\circ\text{C}$ and $T_2 = 75.0^\circ\text{C}$.

$$\Delta T = T_f - T_i = (348.0 - 294.8) \text{ K} = 53.2 \text{ K}$$

$$q_V = m C_{V,s} \Delta T \quad (2-22)$$

$$1450 \text{ J} = C_{V,s} (22.8 \text{ g})(53.2 \text{ K})$$

$$C_{V,s} = \frac{1450 \text{ J}}{(22.8 \text{ g})(53.2 \text{ K})} = 1.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Homework 7: How much energy is needed to heat 9 g of water from 25 °C to 85 °C?

$$C_s = 4.2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

عملياً يمكن قياس إنتقال الحرارة q خلال العملية الكيميائية أو الفيزيائية باستخدام ما يعرف بالمسعر (Calorimeter) ويعرّف بأنه جهاز يستخدم لغرض قياس إنتقال الطاقة على شكل حرارة، والمسعر الأكثر شيوعاً هو (Adiabatic calorimeter)، أما العملية التي يتم فيها قياس انتقال الحرارة فتسمى ((Calorimetry)). يتكون المسعر من وعاء ذو مقاومة عالية لارتفاع الضغط العالي الناجم عن اجراء التفاعل داخله ويسمى بالمفجر (Bomb) والذي يجهز بمنفذ لدخول غاز الاوكسجين، وفي وسط هذا المفجر يتم تثبيت جفنة خزفية (والتي تستخدم لاجراء التفاعل حيث يوضع النموذج) في الوسط العلوي من المفجر، و يثبت في أعلى الجفنة مقدحة لتوليد شرارة الاحتراق والتي تستخدم في عملية حرق النموذج.

يحاط المفجر بجدار مائي داخلي والذي يكون معزولاً عن المحيط والذي يستفاد منه في التأكد من أنّ عملية الاحتراق تكون بمعزل تام عن المحيط. يزود هذا الجدار بمحرار (Thermometer) لغرض قياس درجة حرارة الماء قبل (T_i) وبعد عملية الحرق (T_f) وكما في الشكل (2-5)،

يعمل المحرار على قياس كمية الحرارة المنتقلة أو المتحررة الناجمة من احتراق النموذج داخل المفجر الى الوعاء المائي وذلك من خلال قياس الفرق في درجة الحرارة (ΔT) للمسعر ويتم حسابها وفقاً للمعادلة (2-23).

$$q_V = C_V \Delta T \quad (2-23)$$

q_V تمثل حرارة التفاعل المتحررة أو الممتصة بثبوت الحجم. إنَّ الغرض من اجراء التجربة أعلاه هو معرفة قيمة C_V من خلال معرفة قيمة q عملياً لمادة معينة. يمكن تعيين ثابت المسعر بطريقتين:

1- الطريقة الأولى (الكهربائية): في هذه الطريقة يتم تمرير تيار كهربائي ثابت (I)، من مصدر ذو فرق جهد معروف وبمقدار $\Delta\phi$ ، من خلال مسخن ولفترة زمنية معلومة (t) وحسب المعادلة التالية:

$$q_V = It\Delta\phi \quad (2-24)$$

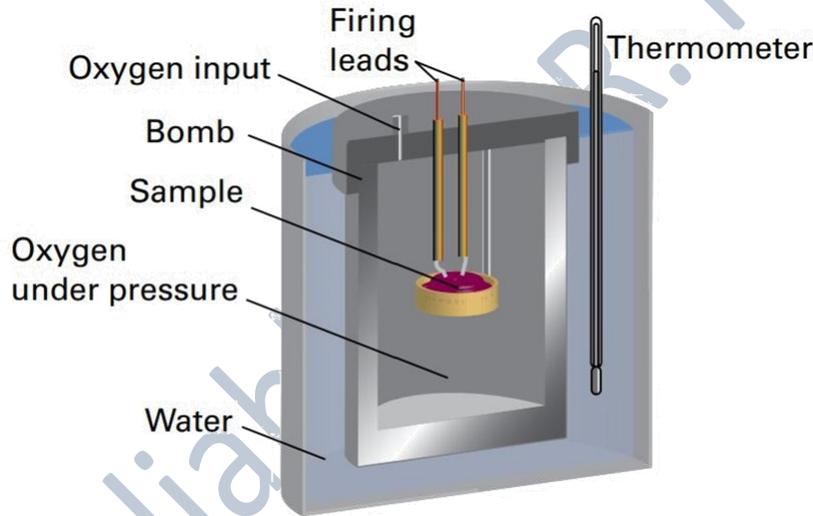


Figure 2-5: A constant-volume bomb calorimeter (adiabatic calorimeter).

Example: Calculate the specific heat if a current of 10 ampere (A) from a 12 volte (V) supply is passed for 300 seconds (s).

Solution: $I = 10.0 \text{ A}$, $\Delta\phi = 12 \text{ V}$ and $t = 300 \text{ s}$.

$$q_V = It\Delta\phi \quad (2-24)$$

$$q_V = (10 \text{ A}) \times (300 \text{ s}) \times (12 \text{ V})$$

$$q_V = 3.6 \times 10^4 \text{ A V s} = 36 \text{ kJ}$$

The result in joules is obtained by using $1 \text{ A V s} = 1(\text{C s}^{-1}) \text{ V s} = 1 \text{ C V} = 1 \text{ J}$.

الشحنة الكهربائية تقاس (Coulombs) و يقاس التيار بوحدة C s⁻¹ أو A وبذلك فإنّ (1A = 1C s⁻¹) أما فرق الجهد فيقاس بوحدة الفولت V وبذلك فإنّ الوحدة النهائية للطاقة المتحررة هي كالآتي:

$$q = C \text{ s}^{-1} V \text{ s} = J$$

If the observed rise in temperature is 5.5 K, then the calorimeter constant is:

$$q_V = C_{V,s} \Delta T \quad (2-23)$$

OR $C_{V,s} = \frac{q_V}{\Delta T}$

$$C_V = \frac{36 \text{ kJ}}{5.5 \text{ K}} = 6.5 \text{ kJ K}^{-1}$$

2- الطريقة الثانية وفيها يتم حرق كتلة معلومة من مادة ماء، على سبيل المثال حامض البنزويك والذي

يستخدم دائماً لتوضيح هذه الطريقة كون أنّ الحرارة الناجمة من احتراقه معلومة ومن قياس الفرق في

درجة الحرارة يتم معرفة قيمة C من خلال المعادلة (2-23).

أما عند انتقال الطاقة على شكل حرارة ويحصل هنالك تغير في حجم النظام سواء أكانت عملية تمدد أو تقلص في النظام، فإنّ العملية في هذه الحالة ستتم تحت ضغط ثابت (Isobaric) وإنّ الطاقة الداخلية للنظام سوف لن تساوي الطاقة المنتقلة كحرارة. تحت هذه الظروف فإنّ بعض من هذه الطاقة المنتقلة الى النظام على شكل حرارة سوف تعود الى المحيط على شكل شغل تمدد كما في الشكل (2-6) وإنّ الطاقة الداخلية للنظام سوف تكون أقل من الحرارة المنتقلة ($\Delta U < q$). في هذه الحالة فإنّ الطاقة المنتقلة الى النظام على شكل حرارة تحت ضغط ثابت تكون مساوية الى التغير في خاصية ثرموديناميكية أخرى للنظام يطلق عليها المحتوى الحراري (Enthalpy).

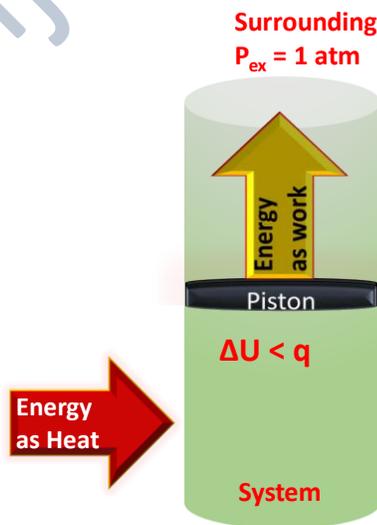


Figure 2-6: A system is subjected to constant pressure and is free to change its volume.

وبالتالي عند تطبيق معادلة القانون الأول لحفظ الطاقة أي المعادلة (2-6) لشغل التمدد وتحت ضغط ثابت نحصل على المعادلة (2-24).

$$\Delta U = q_p - w \quad (2-6)$$

$$q_p = \Delta U + w = H \text{ (Enthalpy) or } q_p = H \quad (2-24)$$

من المعادلة (2-24) فإن H (الإنتالبي) يمثل كمية الحرارة المتحررة أو الممتصة من قبل النظام وتحت ضغط ثابت. وفق المعادلة (2-24) فإن:

$$H = U + w (p\Delta V) \quad (2-25)$$

من المعادلة أعلاه فإن p تمثل ضغط النظام و V تمثل حجم النظام. و بما إن ضغط وحجم وكذلك الطاقة الداخلية للنظام كلها دوال حالة، عليه فإن الإنتالبي هو أيضا دالة حالة (State function) أي تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للعملية الكيميائية أو الفيزيائية ($\Delta H = H_f - H_i$).

وعند حصول تغير طفيف في قيمة الإنتالبي (Infinitesimal change) تصبح المعادلة (2-25) كالآتي:

$$\int_{H_i}^{H_f} dH = \int_{U_i}^{U_f} dU + p \int_{V_i}^{V_f} dV \quad (2-26)$$

وبأخذ التكامل للمعادلة (2-26) نحصل على المعادلة (2-27).

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2-27)$$

تمثل المعادلة (2-27) العلاقة بين الطاقة الداخلية والمحتوى الحراري وشغل التمدد للغازات تحت ضغط ثابت.

وبالتعويض عن قيمة $p\Delta V$ من المعادلة العامة للغازات بالمعادلة (2-27) نحصل على المعادلة (2-28)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT, (p\Delta V = \Delta n RT \text{ Avogadro's equation}) \quad (2-28)$$

المعادلة (2-28) تمثل العلاقة بين التغير بالطاقة الداخلية (ΔU) والمحتوى الحراري (ΔH) للنظام (الغاز المثالي) وبثبوت درجة الحرارة (Isothermal process)، حيث تستخدم للحالة الغازية و عندما لا تكون لدينا معلومات عن حجم وضغط الغاز المثالي، بالمقابل لدينا معلومات عن عدد المولات للغاز المثالي.

Δn_g تمثل التغير بعدد المولات للغاز المثالي ويمكن الحصول عليها من المعادلة الكيميائية و وفق العلاقة التالية:

$$\Delta n = \sum n (\text{productes}) - \sum n (\text{reactants}) \quad (2-29)$$

أما تمدد الحجم الحاصل للمواد للسائلة أو الصلبة فيكون صغير جداً بحيث يمكن أهمله أي ($\Delta V \approx 0$) وبالتالي تصبح المعادلة (2-27) بالشكل التالي:

$$\Delta H = \Delta U \text{ (because } p\Delta V = p \times \text{zero} \approx \text{zero}) \quad (2-30)$$

Example: If water vapour is assumed to be an ideal gas, molar enthalpy changes for vaporization of 1.0 mole of vaporization of water at 1 atm and 100 °C is 41 kJ. Calculate the internal energy, when (a) 1 mole of water is vaporized at 1 atm and 100 °C. (b) 1 mole of water is converted into ice.

Solution: $n = 1 \text{ mol}$, $T = 100 \text{ °C} + 273 = 373 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$ and $\Delta_{\text{vap}}H = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$

The reaction is $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

$$(a) \quad \Delta H_m = \Delta U_m + \Delta n_g RT \quad (2-28)$$

$$\Delta U_m = \Delta H_m - \Delta n_g RT (\text{rearranging the above equation})$$

$$\Delta U = 41 \text{ kJ} - (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(373 \text{ K})$$

$$\Delta U = 41 \text{ kJ} - 3.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = 37.9 \text{ kJ}$$

(b) Here the water is converted to ice (solid), so this means $\Delta V = 0$

$$\Delta n_g RT = 0 \text{ and } p\Delta V_g = 0$$

$$\Delta U = \Delta H, \text{ and this means } \Delta U = 41 \text{ kJ}$$

الملاحظات:

- 1- الوحدة المستخدمة للطاقة الداخلية أو المحتوى الحراري هي (kiloJoules) وليس (Joule).
- 2- قيمة التغير في الطاقة الداخلية (ΔU) للنظام في الحالة الغازية أقل من قيمة التغير في المحتوى الحراري (ΔH) لنفس النظام والسبب في ذلك هو أن جزء من الحرارة الممتصة من قبل النظام قد صرف لإنجاز شغل تمدد وهو تحويل الماء من الحالة السائلة إلى الغازية. ويمكن تصور أن قيم التغير تكون بالعكس في حالة شغل التقلص وانبعث الحرارة من النظام بسبب أن ($-\Delta H$).

2-6-5 Enthalpy change and heat transfer

بالرجوع للمعادلة (2-27) ثم التعويض عن الطاقة الداخلية للنظام ($\Delta U = q - w$)

$$\Delta H = q - w + p\Delta V \quad (2-31)$$

وبالتعويض عن w بما يعادلها و اعتبار أن الشغل الحاصل هنا هو شغل تمدد فقط وتحت ضغط ثابت وفقاً لتعريف المحتوى الحراري (Enthalpy) نحصل على المعادلة (2-31)

$$\Delta H = q_p - p\Delta V - p\Delta V \quad (2-32)$$

من المعادلة أعلاه نستنتج أنّ التغير في المحتوى الحراري يعتمد على الطاقة المنتقلة على شكل حرارة تحت ضغط ثابت ولا يعتمد على شغل التمدد المنجز خلال العملية.

المعادلة (2-23) تصبح كالآتي:

$$q_p = C_p \Delta T \quad (2-33)$$

q_p تمثل الحرارة المتحررة أو الممتصة تحت ضغط ثابت، عليه عند استخدام المعادلتين (2-23) و (2-33) يجب الإنتباه إلى العملية التي تنتقل خلالها الطاقة على شكل حرارة فيما لو كانت تحت حجم ثابت أم تحت ضغط ثابت!

Example: Water is heated to boiling under a pressure of 1.0 atm. When an electric current of 0.50 A from a 12 V supply is passed for 300 s through a resistance in thermal contact with the H₂O, it is found that 0.798 g of H₂O is vaporized. Calculate the enthalpy change.

Solution: $I = 0.50$ A, $\Delta\phi = 12$ V, $t = 300$ s, **p, 1 atm (constant pressure)** and wt of water H₂O = 0.798 g, (Vaporized means that the water is transferred from liquid to gas, and it can be represented as ideal gas).

$$q = It\Delta\phi \quad (2-24)$$

$$\Delta H = q_p = It\Delta\phi = (0.50 \text{ A}) \times (300 \text{ s}) \times (12 \text{ V})$$

$$\Delta H = q_p = 1800 \text{ A Vs} = 1800 \text{ J} = 1.8 \text{ kJ}$$

Because 0.798 g of water is $(0.798 \text{ g}) / (18.02 \text{ g mol}^{-1}) = 0.0443 \text{ mol}$, where 1 A V s = 1 J.

Because 0.798 g of water, the enthalpy of vaporization per mole of H₂O is

$$\Delta H_m = \frac{1.8 \text{ kJ}}{0.044 \text{ mol}} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

والسؤال هنا كيف يتم قياس التغير بالمحتوى الحراري باستخدام طريقة المسعر الحراري تحت ضغط ثابت. يتم ذلك باستخدام المسعر الموضح في الشكل (2-7)، وهذا المسعر هو مثال بسيط لوعاء معزول حرارياً ومعرض للضغط الجوي الاعتيادي (1 atm) أي تحت ضغط ثابت.

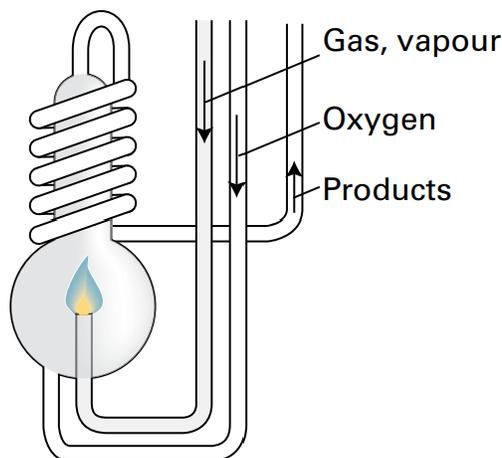


Figure 2-7: A constant-pressure flame calorimeter (Isobaric calorimeter)

يتم مراقبة انتقال الطاقة على شكل حرارة وذلك من خلال قياس التغير في درجة الحرارة (ΔT) للمواد المراد معرفة محتواها الحراري.

Example: How much enthalpy is produced for the 4 moles of an ideal gas absorbs 12 kJ energy under atmospheric pressure of (1.0 atm)?

Solution: $q = 12$ kJ, $n = 4$ mol and $p = 1$ atm (atmospheric pressure).

$$\Delta H = q_p \quad (2-32)$$

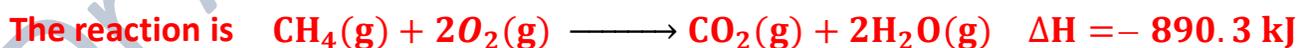
نستخدم المعادلة أعلاه للحصول على قيمة المحتوى الحراري ولمول واحد، أما لعدد من المولات فتكون كالآتي:

$$n \Delta H = q_p$$

$$4 \text{ mol } \Delta H = 12 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \frac{12 \text{ kJ}}{4 \text{ mol}} = + 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Homework 8: If 10.0 g of methane combust completely, how much energy is released?



Homework 9: 4.82 g of unknown metal is heated to 115.0°C and then placed in 35 mL of water at 28.7°C which then heats up to 34.5 °C. What is the specific heat capacity of the metal?

End of the 2nd lecture of Chapter Two

2-6-3-2 Relation between C_p and C_v (Derivation)

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

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

من المعادلتين (2-23) و (2-33) أي السعة الحرارية تحت حجم ثابت (C_v) أو تحت ضغط ثابت (C_p) يمكن الاستنتاج أن قيمة $C_p > C_v$ والسبب في ذلك يعود إلى أن السعة الحرارية تحت ضغط ثابت يحصل عندها شغل تمدد والذي لا يحصل في حالة السعة الحرارية تحت حجم ثابت، حيث تستخدم جميع الطاقة المنتقلة فقط إلى رفع درجة حرارة الغاز (النظام) من خلال ΔT ولذلك عندما لا تتغير درجة حرارة النظام تصبح قيمة $\Delta U = \text{zero}$. بالمقابل فإن السعة الحرارية تحت ضغط ثابت يحصل عندها شغل تمدد عند انتقال الطاقة على شكل حرارة بالإضافة إلى خزن الحرارة في النظام، بذلك عند الرجوع إلى المعادلة (2-25) والتعويض عن قيمة $p\Delta V$ بما يساويها من القانون العام للغازات نحصل على:

$$\Delta H = \Delta U + (p\Delta V = \Delta RT) \quad (2-27)$$

وبما إن قيمة R ثابتة عليه تصبح خارج رمز التغيير Δ وتكون المعادلة بالشكل (2-34)

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

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

$$C_p \Delta T = C_v \Delta T + R\Delta T \quad (2-35)$$

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

$$C_p = C_v + R \quad (2-36)$$

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

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

$$C_p - C_v = nR, \text{ for no. of moles of ideal gas} \quad (2-37)$$

إن المعادلة (2-37) تثبت أن عملية طرح C_v من C_p تساوي R وتثبت ما ذكر أعلاه وهو أن C_v أقل من C_p . وبما إن C_p أكبر من C_v ، فهذا يعني أن عملية خزن الطاقة المنتقلة على شكل حرارة تحت ضغط ثابت أقل منه تحت حجم ثابت.

Homework 10: Why the T of the system @ const. V is higher than T of the system @ const. p?

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

$$q_v = C_v \Delta T = \Delta U \quad (2-23)$$

OR

$$\Delta U = C_v = \frac{q_v}{n\Delta T} = \frac{3}{2} nR\Delta T \quad (2-38)$$

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

أما السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، حيث يوجد شغل تمدد فإن المعادلة (2-6) تصبح بالشكل التالي

$$\Delta U = q_p (nC_p\Delta T) - p\Delta V (nR\Delta T) \quad (2-6)$$

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

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

$$nC_p\Delta T = \frac{3}{2} nR\Delta T + nR\Delta T \quad (2-40)$$

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

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

وبالجمع نحصل على المعادلة (2-41):

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

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

$$C_v = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 12.471 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

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

$$C_p - C_v = R, (20.785 - 12.471) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{20.785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{12.471 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1.67 \quad (2-42)$$

الرمز كما γ هنا يمثل النسبة بين السعتين الحراريتين والتي سيتم توضيح استخدامها في العمليات الأديباتيكية التالية. الجدول (2-2) يوضح السعة الحرارية المولارية عند حجم أو تحت ضغط ثابت للغازات المثالية والحقيقية.

Table 2-2: Illustrate the molar heat capacities of ideal and real gases at constant volume and constant pressure.

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 ₂ O	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 N₂ gas here is diatomic so:

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

Homework 11: Calculate the molar heat capacity of helium gas (**helium is a monatomic gas and it is ideal gas**).

2-6-6 Adiabatic process

العملية الأديباتيكية تعني أنّ النظام في هذه العملية يكون معزولاً عن الأنظمة الترموديناميكية الأخرى وعن محيطه ولا يحصل أي نوع من التبادل بينهما مثل المادة والطاقة ويسمح بانتقال الطاقة إلى المحيط على شكل شغل فقط. وبما أنّ النظام المعزول لا يسمح بتبادل الطاقة (الحرارة) مع المحيط بالتالي فإنّ $dq = 0$ ، عليه فإنّ السعة الحرارية تكون مساوية إلى صفر وعند التعويض عن قيمة q بالقانون الأول للترموديناميك يصبح كالتالي:

$$\Delta U = q + w, \Delta U = 0 + w \quad (2-6)$$

$$\Delta U = w \quad (2-43)$$

من المعادلة (2-43) نستنتج أنّ التغير بالطاقة الداخلية للنظام يعود نتيجةً للشغل المنجز فقط وليس له أية علاقة بكمية الحرارة لأنّ قيمتها مساوية إلى صفر. وبذلك فإنّ تمدد الغاز في العملية الأديباتيكية يحصل نتيجة التغير في الطاقة الداخلية لجزيئات الغاز نفسها أي عندما يحصل تمدد للغاز فإنّ الطاقة المطلوبة لإجراء التمدد تمتص من قبل الطاقة الحركية لجزيئات الغاز عليه تقل معدل سرعة جزيئات الغاز وبالتالي يحصل انخفاض في درجة حرارة النظام، وعلى العكس عند تقلص الغاز حيث يحصل ارتفاع في درجة حرارة النظام.

إذن تمدد الغاز أو تقلصه يحصل على حساب الطاقة الداخلية للنظام ونتيجة لذلك فإنّ الشغل المنجز في العملية الأديباتيكية يكون أقل من الشغل المنجز في العملية الآيزوثرمية ($w_{ad} < w_{iso}$) حيث يحصل شغل التمدد في العملية الآيزوثرمية نتيجةً لامتناس الحرارة من قبل المحيط وليس من قبل الطاقة الداخلية للجزيئات كما في الأديباتيكية.

و الشكل (2-8) يوضح الفرق في الشغل بين هاتين العمليتين:

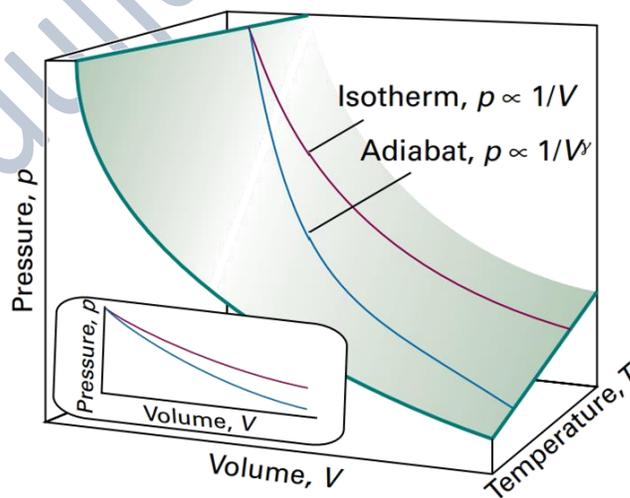


Figure 2-8: An adiabat depicts the variation of pressure with volume when a gas expands adiabatically and, in this case, reversibly. Note that the pressure declines more steeply for an adiabat than it does for an isotherm because in an adiabatic change the temperature falls.

2-6-6-1

The work done of the adiabatic process

الشكل (2-9) يوضح تأثير تغير درجة الحرارة والحجم في العملية الأديباتيكية، حيث إنَّ هذا التأثير يحصل في خطوتين.

الخطوة الأولى: عند التحرك من رقم (1) إلى (2) أي من اليسار إلى اليمين، سوف يزداد الحجم نتيجةً لشغل التمدد الحاصل للنظام (الغاز المثالي) ولكن بثبوت درجة الحرارة. وبما إنَّ الطاقة الداخلية هي دالة لدرجة الحرارة والحجم، $[U = f(T, V)]$ عليه فإنَّ $(\Delta U = 0)$ بسبب عدم التغير في درجة الحرارة.

الخطوة الثانية: عند التحرك من الأعلى إلى الأسفل عند النقطة رقم (2) فقط، حيث يحصل انخفاض (تغير) في درجة حرارة النظام وبثبوت الحجم. عليه فإنَّ $(\Delta U \neq 0)$ بسبب التغير في درجة الحرارة وبالتالي فإنَّ مجموع التغير في الطاقة الداخلية للنظام يمثل مجموع التغيرات الحاصلة في الخطوتين الأولى والثانية وهي ممثلة كالآتي:

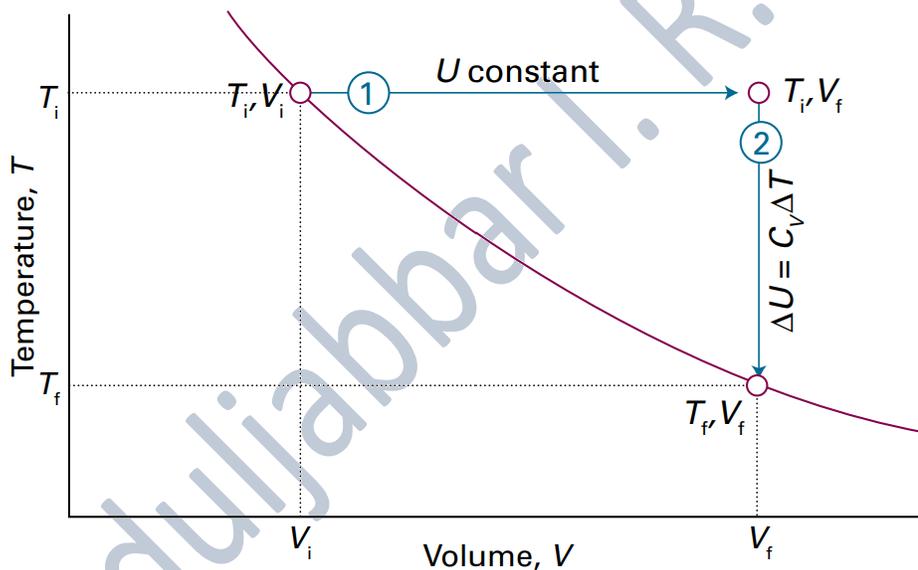


Figure 2-9: To achieve a change of state from one temperature and volume to another temperature and volume, treat the overall change as composed of two steps.

$$\Delta U_{total} = \Delta U_1 + \Delta U_2 \quad (2-44)$$

$$\Delta U_{total} = (C_v \Delta T)_1 + (C_v \Delta T)_2 = 0 + (C_v \Delta T)_2$$

Because $\Delta U = 0 + w_{ad}, q = 0$ (adiabatic)

$$\Delta U = w_{ad} \quad (2-43)$$

نعوض الشغل من المعادلة (2-43) في المعادلة (2-44) فتصبح كالآتي:

$$w_{ad} = C_v \Delta T \quad (2-45)$$

المعادلة (2-45) تبين أنّ شغل التمدد للغاز المثالي في العملية الأديباتيكية يعتمد على التغير في درجة الحرارة، أما في العملية الآيزوثرمية فإنّ التغير في الطاقة الداخلية يعتمد على التغير في درجة الحرارة عليه فإنّ $(\Delta U = 0)$ بسبب ثبوت درجة الحرارة أي $(\Delta T = 0)$.

Example 1: 700 kJ of work was done on ideal gas in a perfectly insulated container.

(a) How much heat energy was transferred? (b) What is the change in the internal energy of the system? (c) Will the temperature increase or decrease during this process?

Solution: $w_{ad} = 700$ kJ, (done on ideal gas = compression).

(a) $q = 0$, because the system is insulated (adiabatic)

(b) $\Delta U = w_{ad}$, for the compression of the gas (2-43)

$$\Delta U = + 700 \text{ kJ} \quad (2-43)$$

(c) The temperature is increased because the process is compression

هنا تكون قيمة درجة الحرارة موجبة ($\Delta T > 0$ or $T_f > T_i$) لأن انضغاط الغاز يعمل على رفع درجة حرارته.

Example 2: The temperature of 4 moles of Ne gas decreased from 500 K to 300 K during an adiabatic process. (a) How much heat energy was transferred? (b) Calculate the change in the internal energy of the gas. (c) How much work was performed during this process?

Solution: $n = 4$ mol, $T_1 = 500$ K, $T_2 = 300$ K.

$$C_v = \left(\frac{3}{2}R\right) = 1.5 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(a) $q = 0$, because of the process is adiabatic

(b) $\Delta U = n C_{v,m} \Delta T$,
 C_v for a monatomic gas is $12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\Delta U = (4 \text{ mol}) (12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (300 - 500) \text{ K}$$

$$\Delta U = -9.98 \text{ kJ}$$

(c) $\Delta U = w_{ad}$ (2-43)

$$w_{ad} = -9.98 \text{ kJ}$$

Homework 12: Nitrogen gas expands adiabatically from 0.02 m^3 at $20 \times 10^5 \text{ Pa}$ to 0.08 m^3 at $2 \times 10^5 \text{ Pa}$. (a) How much work was performed by this gas? (b) Calculate ΔU .

2-6-6-2 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 المولية تحت حجم ثابت وبذلك فإنَّ خواص السعة الحرارية تحت حجم ثابت تتحول من خواص شمولية

الى مركزة بعد تقسيمها على عدد المولات n لماذا؟ **HW 13**

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

وبأخذ الدالة الأسية للمعادلة (2-51) 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.

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c, \text{ where } VT^c = \text{constant (Why?), HW 14} \quad (2-55)$$

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

Example: Consider the adiabatic, reversible expansion of 0.020 mole Ar, initially at 25 °C, from 0.50 dm³ to 1.00 dm³. The molar heat capacity of argon at constant volume is 12.47 J K⁻¹ mol⁻¹, so c = 1.501. Calculate the work done of this process.

Solution: n = 0.020 mol, T_i = 25 °C + 273 = 298 K, V_i = 0.50 dm³, V_f = 1.00 dm³

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

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

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

وبعد الحصول على درجة الحرارة، نحسب قيمة (ΔT) والتي هي (ΔT = -110 K) ثم نعوضها بالمعادلة التالية

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

$$w_{ad} = (0.200 \text{ mol})(12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(-110 \text{ K})$$

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

ماذا نلاحظ من المثال أعلاه؟

1- الإنخفاض في درجة حرارة النظام (T_i = 298 K & T_f = 188 K) و الذي يتوافق مع شغل التمدد.

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

2-6-6-3 Deriving the relation between pressure and volume for a reversible

adiabatic expansion (Perfect gas)

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

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)

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

ومن ثم تعويضها بالمعادلة (2-60) فنحصل على

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

وبأخذ الدالة الأسية للمعادلة (2-61) و كذلك 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 $C_{p,m}/C_{v,m} = \gamma > 1$ (heat capacity ratio) تسمى كما وهي ذات قيمة أكبر من واحد و عندما نعوضها بالمعادلة (2-62) تكون كالآتي

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

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma, \text{ where } pV^\gamma = \text{constant (Why?), HW 15} \quad (2-64)$$

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 50 kPa لأنَّ الحجم قد تضاعف مرتين عليه فإنَّ الضغط سوف يقل بمرتين. والسبب في ذلك يعود إلى أنَّ شغل التمدد في العملية الأديباتيكية يعمل على خفض الضغط أكثر من العملية الآزوترومية كونه معزول عن المحيط حيث إنَّ الطاقة القادمة من المحيط في العملية الآزوترومية تحافظ على حرارة النظام وبالتالي يحصل حفظ أقل للطاقة من العملية الأديباتيكية.

2-6-6-4 Deriving the relation between temperature and pressure for a reversible adiabatic expansion (Perfect gas)

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

باستخدام معادلة الغاز المثالي وبالتعبير عن الحالة الإبتدائية والنهائية للغاز يمكن التعويض عن الحجم من خلال معادلة المثالي ومن ثم تعويضها بالمعادلة رقم (2-51)

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

$$C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = -R \ln \frac{p_i T_f}{p_f T_i} \quad (2-65)$$

$$C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = -R \ln \frac{p_i}{p_f} - R \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (2-66)$$

$$C_{v,m} \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{T_f}{T_i} = -R \ln \frac{p_i}{p_f} \quad (2-67)$$

بإعادة ترتيب المعادلة (2-67) وكذلك معالجة الإشارة السالبة نحصل على

$$(C_{v,m} + R) \ln \frac{T_f}{T_i} = R \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (2-68)$$

$$C_{p,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = R \ln \frac{p_f}{p_i}, \text{ because } C_{p,m} = C_{v,m} + R \quad (2-69)$$

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{C_{p,m}} = \left(\frac{p_f}{p_i}\right)^R, \text{ rearranging the equation} \quad (2-70)$$

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{\frac{C_{p,m}}{R}} = \frac{p_f}{p_i}, \text{ rearranging the equation} \quad (2-71)$$

وبالتعويض عن قيمة $(C_{p,m}/R = \alpha)$ في المعادلة (2-71)

$$p_i T_f^\alpha = p_f T_i^\alpha, \text{ where } pT^\alpha = \text{constant (Why?), HW 16} \quad (2-72)$$

Homework 17: 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 m³ to 0.010 m³. Calculate q, w, ΔU and ΔH.

3rd Lecture and the End of the Chapter Two