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 علم الديناميكا الحرارية التغيرات الناجمة من انتقال الطاقة المصاحبة للعمليات الفيزيائية ويهتم بما يلي:

1- دراسة الأنظمة في حالة الإتزان وكذلكالتغيرات بين حالات الاتزان ولايهتم بالوقت.
2- يهتم بالحالة الإبتدائية والنهائية ولايهتم بالطريق أو المكانيكية 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 مفصولاً عن بقية الكون بحدود حقيقية أو وهمية (حدود افتراضية).
2- **المحيط (Surrounding)** هو كل ما يقع خارج النظام ويمكن أن يتفاعل معه أو يتبادل معه الطاقة أو المادة، بحسب طبيعة 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.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

2-2 Boundaries

هو الحد الذي يسمح بانتقال الطاقة الحرارية على شكل حرارة خلاله ويكون نفاذ حرارياً (**Diathermal wall**) أما الحد (Adiabatic wall) فلا يسمح بانتقال الحرارة.

2-3 Types of systems

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

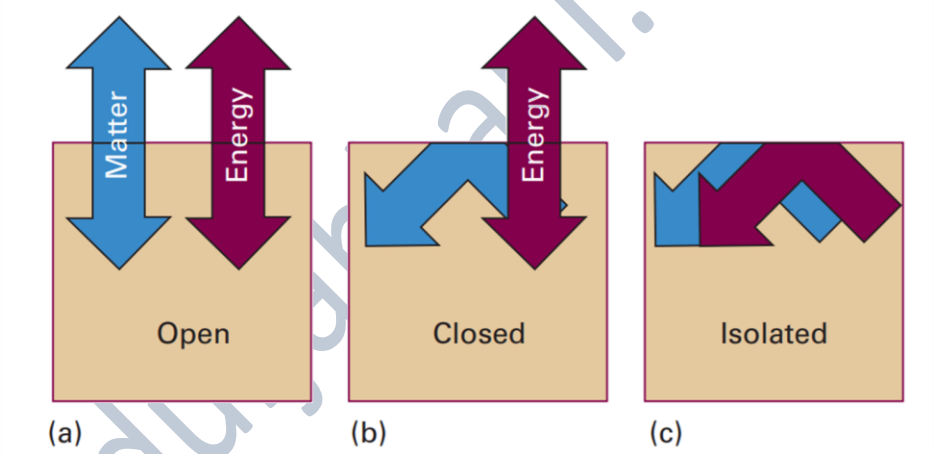

Figure 2-1: (a) An open system can exchange matter and energy with its surroundings. (b) A closed system can exchange energy with its surroundings, but it cannot exchange matter. (c) An isolated system can exchange neither energy nor matter with its surrounding.

2-4 Extensive and intensive thermodynamic quantities

الخواص الشمولية والمركزة (الكميات الثرموديناميكية)

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

الخواص الشاملة مثل (الحجم، الكتلة، الإنتروبي ΔS، الإنثالبي ΔH والطاقة الحرة ΔG) هي كميات ثرموديناميكية 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)**.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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
Example: melting point, color, ductility, conductivity, pressure, boiling point, luster, freezing point, odor, density, etc	*Example:* length, mass, weight, volume



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

ومثال ذلك

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

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

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

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

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

2-5 State of function

هي أحدى خواص النظام التي تعتمد فقط على حالة النظام ولا يعتمد على مسيرة النظام للوصول للحالة الجديدة، أي يعتمد على الحالة الإبتدائية والنهائية فقط ولا يعتمد على الطريق الذي يسلكه لإجراء تغيرٍ ما.

مثال ذلك الطاقة الداخلية

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

Path function (دالة الطريق)

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

$$q = đq \qquad (2\text{-}5)$$

لا يكتب Δq لإنها دالة طريق وكذلك الشغل w تكتب đw.

2-6 The first law of thermodynamic

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

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

Ref. of PhysChem: Atkins_(12th ed)_2023, Levine_(8th ed.)_2020 & Zumdahl_(11th ed.)_2020

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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 آيونات) وهذه الطاقة تشمل الطاقة الأنتقالية و الدورانية والإهتزازية وطاقة جذب جزئيات 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 = constant**) عليه فإنّ (**ΔT = 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 = constant, đq = 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:

$$đw = Fdl \qquad (2\text{-}7)$$

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

$$F = ma \qquad (2\text{-}8)$$

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 إنّ الضغط هو القوة لكل وحدة مساحة لذا فإنّ

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

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

Dr Abduljabbar I.R. Rushdi

المساحة السطحية A، وحيث إنّ المكبس قد تحرك بفعل شغل التمدد المنجز من قبل الضغط الداخلي (p_{in}) ضد 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

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

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).

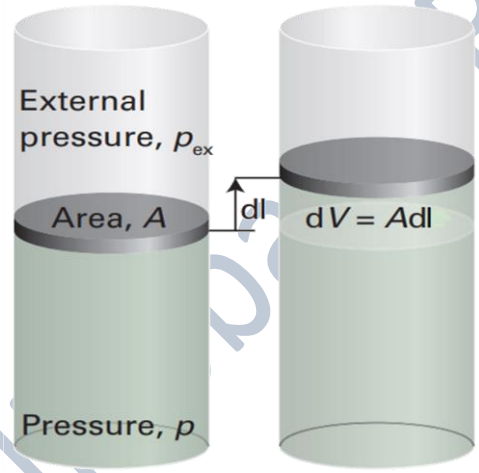

Figure 2-2: Expansion work has been done as a result of moving the piston against the P_{ex}.

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 (Σw_{rev}) لكل خطوة في العملية العكسية وبذلك يصبح W_{max} عندما $p_{in} = p_{ex}$ وقيمته سالبة، وتحدث العملية أعلاه بالعكس عندما يكون الشغل المنجز هو شغل تقلص أي إنّ $p_{ex} > p_{in}$ وإن قيمة الشغل المنجز تكون بالموجب.

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 $p_{ex} = p_{in}$.

للغاز المثالي فإن الضغط يحسب من المعادلة التالية:

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

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

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

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

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

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).

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

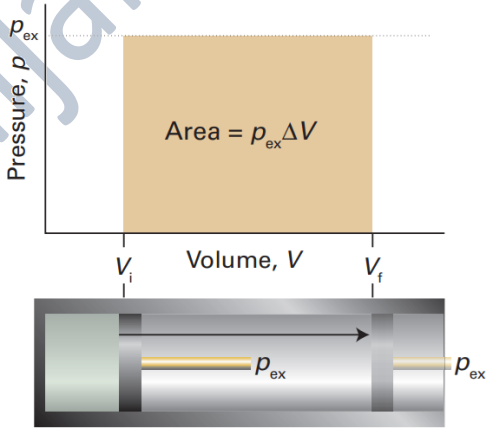

Figure 2-3: The work done by a gas when it expands against a constant p_{ex} is equal to the shaded area in this example of an indicator diagram.

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 $W_{on} = +W_{by}$.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

عندما يحصل تمدد في النظام (+ ΔV) فإن الشغل المنجز يسمى شغل تمدد (Expansion work done) ويسمى شغل تقلص(Compression work done) عندما يتقلص حجم النظام (– ΔV) يمكن التعبير عن ذلك بالمفهوم التالي:

$-W_{by} = +\Delta V$ 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 فإنَّ الغاز يأخذ حجم ثابت عندما يكون ضغطه p_{gas} مساوياً للضغط **الخارجي** **($p_{ex} = p_{gas}$)**. ولكن عندما يكون الضغطان **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} فإنَّ المكبس سوف يتحرك ضد P_{ex} وبذلك فإنَّ 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 و فق 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, $V_i = 0.015\ m^3$, $V_f = 0.010\ m^3$ and $q = -350$ J**

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

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

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

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

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

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 bar, V_i = 1 L and V_f = 10 L.***

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

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

$$w_{irr} = -9 \times 100\ J = -0.9\ kJ$$ *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).**

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

End of the 1st lecture of Chapter Two

Ref. of PhysChem: Atkins_(12th ed)_2023, Levine_(8th ed.)_2020 & Zumdahl_(11th ed.)_2020