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).**

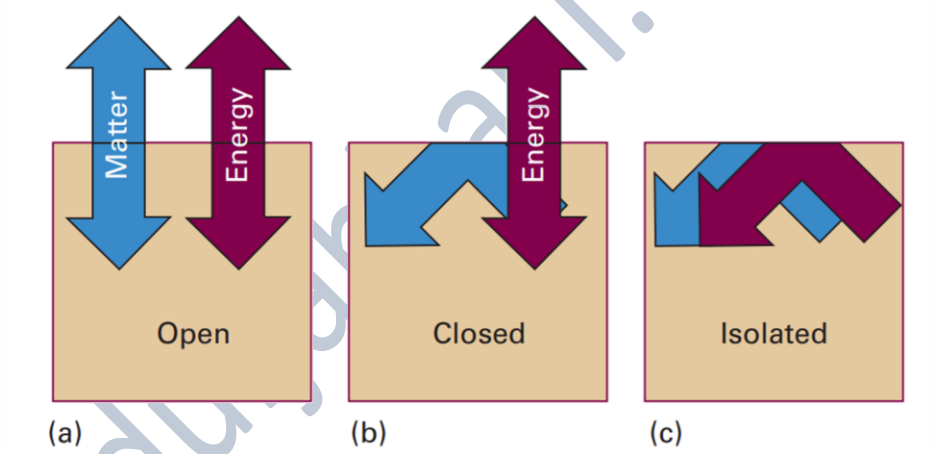

Figure 2-1: (a) An open system can exchange matter and energy with its surroundings. (b) A closed system can exchange energy with its surroundings, but it cannot exchange matter. (c) An isolated system can exchange neither energy nor matter with its surrounding.

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).

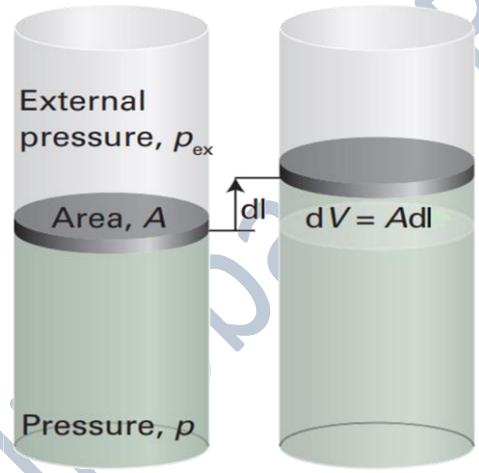

Figure 2-2: Expansion work has been done as a result of moving the piston against the P_{ex}.

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).

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

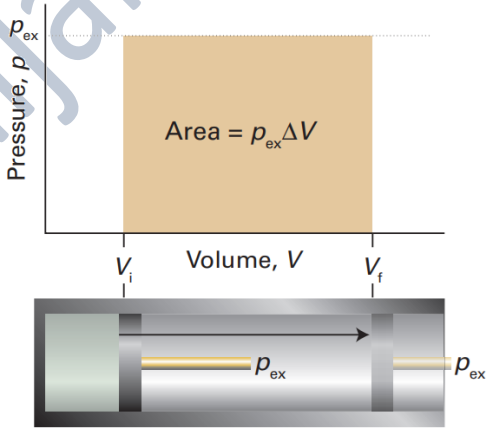

Figure 2-3: The work done by a gas when it expands against a constant p_{ex} is equal to the shaded area in this example of an indicator diagram.

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**

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

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

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

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

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

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 حجمٍ ثابت أي إنَّ (ΔV = 0) وبالتالي تصبح المعادلة (2-14) للعملية العكسية وكذلك المعادلة (2-15) للعملية اللاعكسية كالتالي:

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

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

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

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

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

$$\Delta U = q_v \qquad (2\text{-}16)$$

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 (reversable 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 االهواء والتمدد الحاصل لهذا الغاز سوف لن يلاقي أية مقاومة من قبل الضغط الخارجي كون الحيز مفرغ من الهواء ولايوجد هنلك أية جزيئات هوائية تولد ضغطاً بقيمة معينة ضد تمدد غاز النظام، وبذلك فإنَّ الضغط الداخلي (P_{in}) للغاز المتمدد سوف يواجه

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

ضغطاً خارجياً بقيمة p_{ex} = Zero، **(أنّ عدم وجود ضغط خارجي يعني لا يوجد شغل منجز من قبل النظام)**، وكما في الشكل (2-4b).

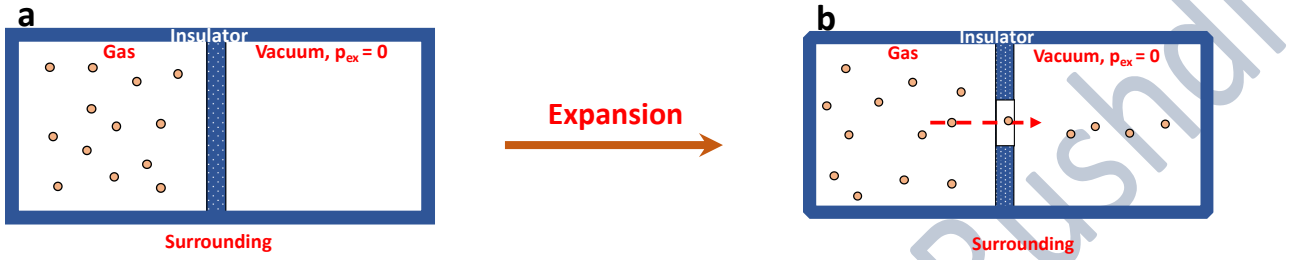

Figure 2-4: Free expansion of an ideal gas in vacuum and p_{ex} equals to zero, (a) before expansion and (b) after expansion.

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

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

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.

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

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

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

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

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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 dm^3 to a final volume of 15.00 dm^3.**

Solution: *n = 6.00 mol V_i = 5.00 dm^3, V_f = 15.00 dm^3 and* ***T = 25.0 °C + 273 = 298 K****.*

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

$$w_{rev} = -6.00 \cancel{mol} \; x \; 298 \cancel{K} \; x \; 8.314 \, J \cancel{mol^{-1} K^{-1}} \ln \frac{15.00 \cancel{dm^3}}{5.00 \cancel{dm^3}}$$

$$w_{rev} = -6.00 \cancel{mol} \; x \; 298 \cancel{K} \; x \; 8.314 \, J(ln \; 3)$$

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

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 mol, V_i = 5.2 L, V_f = 2.1 L and* ***T = 127.0 °C + 273 = 400 K****.*

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

ومن خلال السؤال يمكن ملاحظة أنَّ درجة الحرارة المعطاة لها قيمة واحدة **(T = 400 K)**، وهذا يعني عدم تغير درجة الحرارة خلال هذه العملية أي أنَّ العملية تمت بثبوت درجة الحرارة **(Isothermal, ΔT = 0)**.

وبما إنَّ ΔT = 0، عليه لا يحصل تغير بالطلقة الداخلية، (ΔU = 0) وبالتالي تصبح المعادلة (2-6) بالشكل التالي:

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

نلاحظ أن قيمة الحرارة سالبة (q = – 22.615 kJ) وهذا يعني أنَّ الحرارة قد إنتقلت من النظام الى المحيط عند انضغاط غاز النظام (أي النقضان في حجم الغاز)، وإنَّ القيمة الموجبة للشغل (w = + 22.615 kJ) تدل على إنَّ الشغل قد أنجز من قبل المحيط.

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

$$pV = T\ (proportionality\ constant) \qquad \textbf{(1-1)}$$

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

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

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

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.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

Example: **3.2 moles of an ideal gas expand 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 mol p_i = 5.0 atm, p_f = 1.4 L and* ***T = 127.0 °C + 273 = 400 K****.*

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

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

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

Because of the temperature is constant, ΔT = 0, therefore ΔU = 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.**

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

2-6-4 Heat Transactions

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

$$dU = đq + đw \quad \textbf{(2-6)}$$

الطاقة الداخلية: هي مجموع (الطاقة الحركية، الدورانية، الاهتزازية والكامنه) لمكونات النظام (جزيئات، ذرات أو آيونات)، حيث الطاقة الكامنه لجزيئات الغاز مساوية إلى صفر (بالأخص للغاز المثالي وذلك بسبب قوة التنافر السائدة) .

فعندما تنتقل الطاقة على شكل حرارة من وإلى نظامٍ معين ولا يحصل هنالك تغير في حجم **(ΔV = 0, Isochoric)** ذلك النظام، أي لا يحصل شغل منجز (w = 0) فإنَّ الحرارة المنتقلة عند ثبوت الحجم سوف تساوي الطاقة الداخلية للنظام وعندها يرمز للطاقة المنتقلة على شكل حرارة بالرمز q_v أو حسب المعادلة التالية:

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

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:

$$đq\ \alpha\ dT \quad \textbf{(2-18)}$$

$$đq_V = C_V\ dT \quad \textbf{(2-19)}$$

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

$$q_V = C_V\ \Delta T \quad \textbf{(2-20)}$$

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 تعَّرف بأنها كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية 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 تعَّرف بأنها كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة غرام أو مول واحد من تلك المادة درجة مئوية واحدة (1 K) ، والأكثر

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

استخداماً هو استخدام **السعة الحرارية المولارية (Cm = C/n, Molar heat capacity)** بدلاً من **النوعية** وتقاس بوحدة

(J K^{-1} mol^{-1})، حيث n تمثل عدد مولات المادة.

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

$$q_V = nC_{V,m}\,\Delta T \qquad \textbf{(2-21)}$$

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

$$q_V = mC_{V,s}\,\Delta T \qquad \textbf{(2-22)}$$

كلا السعتين المولارية والنوعية تمتلك خواص مركزة(Intensive)/لماذا؟ (Homework 5)

ملاحظة: في الحسابات الثرموديناميكية 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 J K^{-1} g^{-1})** تعني هذه القيمة، أنَّ كل غرام واحد من الماء يحتاج الى امتصاص طاقة على هيئة حرارة مقدارها 4.2 J لرفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة.

وبما إنَّ السعة الحرارية النوعية تعطي فكرة عن كمية الحرارة المطلوب إمتصاصها لرفع درجة حرارة تلك المادة، فالمواد التي لها سعات حرارية نوعية عالية تحتاج الى كمية عالية من الطاقة الممتصة لكي ترفع درجة حرارتها بشكل قليل، وبالمقابل تتطلب المواد ذوات السعات 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_{metal} = 22.8 g, T_1 = 21.8°C and T_2 = 75.0°C.**

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

$$q_V = mC_{V,s}\,\Delta T \qquad \textbf{(2-22)}$$

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

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

عملياً يمكن قياس إنتقال الحرارة q خلال العملية الكيميائية أو الفيزيائية باستخدام ما يعرف بالمسعر (Calorimeter) ويعرَّف بأنه جهاز يستخدم لغرض قياس إنتقال الطاقة على شكل حرارة، و المسعر 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 أنَّ 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 و يتم حسابها وفقاً للمعادلة (2-23).

$$q_V = C_V\ \Delta T \qquad \textbf{(2-23)}$$

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:

$$q_V = It\Delta\phi \qquad \textbf{(2-24)}$$

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

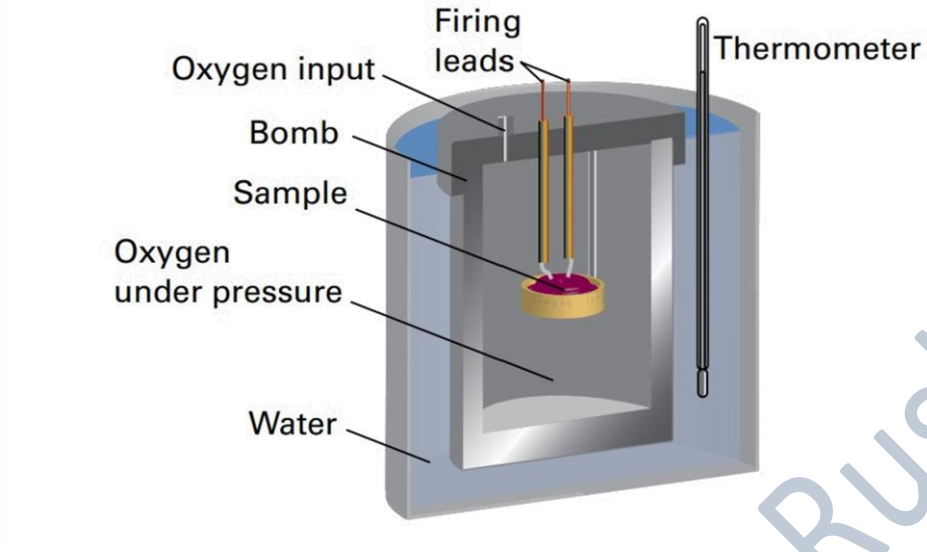

Figure 2-5: A constant-volume bomb calorimeter (adiabatic calorimeter).

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 A, Δ ϕ = 12 V and** ***t*** **= 300 s.**

$$q_V = It\Delta\phi \qquad \textbf{(2-24)}$$

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

$$q_V = 3.6\ x\ 10^4\ A\ V\ s = 36\ kJ$$

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

الشحنة الكهربائية تقاس (Coulombs) و يقاس التيار بوحدة C s^{-1} أو A وبذلك فإنَّ (1A = 1C s^{-1}) أما فرق الجهد فيقاس بوحدة الفولت **V** وبذلك فإنَّ الوحدة النهائية للطاقة المتحررة هي كالآتي:

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

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

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

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

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

2- الطريقة الثانية وفيها يتم حرق كتلة (m) معلومة من مادةٍ ما، على سبيل المثال حامض البنزويك والذي يستخدم دائماً لتوضيح هذه الطريقة كون أنَّ 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، فإنَّ العملية في هذه الحالة **ستتم تحت ضغطٍ ثابت (Isobaric)** و إنَّ التغير بالطاقة الداخلية للنظام سوف لن تساوي الطاقة المنتقلة كحرارة. تحت هذه الضروف فإنَّ بعض من هذه الطاقة المنتقلة الى النظام على شكل حرارة سوف تعود الى المحيط على شكل شغل تمدد كما في الشكل (2-6) و إنَّ التغير بالطاقة الداخلية للنظام سوف تكون أقل من الحرارة المنتقلة (**ΔU < q**). في هذه الحالة فإنَّ الطاقة المنتقلة الى النظام على شكل حرارة تحت ضغطٍ ثابت تكون مساوية الى التغير في خاصية ثرموديناميكية أخرى للنظام يطلق عليها المحتوى الحراري **(Enthalpy)**.

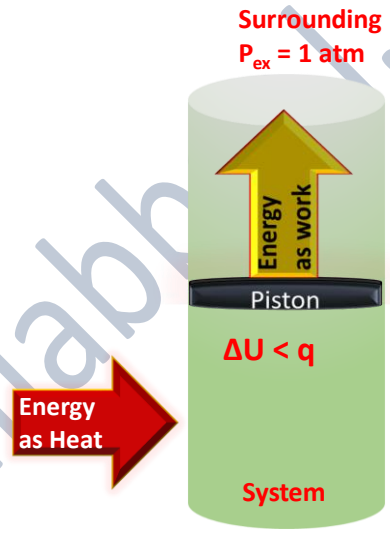

Figure 2-6: A system is subjected to constant pressure and is free to change its volume.

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

$$\Delta U = q_p - w \qquad \textbf{(2-6)}$$

$$q_p = \Delta U + w = H\,(Enthalpy)\ or\ q_p = H \qquad \textbf{(2-24)}$$

من المعادلة (2-24) فإنَّ H (الإنثالبي) يمثل كمية الحرارة المتحررة أو الممتصة من قبل النظام وتحت ضغطٍ ثابت. وفق المعادلة (2-24) فإنَّ:

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

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

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

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

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

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

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

وبالتعويض عن قيمة pΔV من المعادلة العامة للغازات بالمعادلة (2-27) نحصل على المعادلة (2-28)

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

المعادلة (2-28) تمثل العلاقة بين التغير بالطاقة الداخلية **(ΔU)** والتغير بالمحتوى 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:

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

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

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

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

Dr. Abduljabbar I. R. Rushdi

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

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

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

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

$\Delta U = 41\ kJ\ -\ 3.1\ kJ$

$\Delta U = 37.9\ kJ$

(b) Here the water is converted to ice (solid), so this means ΔV = 0

$\Delta n_g RT\ =\ 0\ and\ p\Delta V_g = 0$

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

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 الى الغازية. ويمكن تصور أنَّ قيم التغير تكون بالعكس في حالة شغل التقلص وانبعاث الحرارة من النظام بسبب أنَّ (– ΔH).

2-6-5 Enthalpy change and heat transfer

بالرجوع للمعادلة (2-27) ثم التعويض عن الطاقة الداخلية للنظام (ΔU = q - w)

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

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

$\Delta H\ =\ q_p\ -\ \cancel{p\Delta V}\ +\ \cancel{p\Delta V}$ **(2-32)**

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

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

المعادلة (2-23) تصبح كالآتي:

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

q_p تمثل الحرارة المتحررة أو الممتصة تحت ضغطٍ ثابت، عليه عند استخدام المعادلتين (2-23) و (2-33)

يجب الإنتباه إلى العملية التي تتنقل خلالها الطاقة على شكل حرارة فيما لو كانت تحت حجمٍ ثابت أم تحت ضغطٍ 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 H_2O, it is found that 0.798 g of H_2O is vaporized. Calculate the enthalpy change.**

Solution: ***I*** **= 0.50 A, $\Delta\varphi$ = 12 V, *t* = 300 s, p, 1 atm (constant pressure) and wt of water H_2O = 0.798 g, (Vaporized means that the water is transferred from liquid to gas, and it can be represented as an ideal gas).**

$$q_p = It\Delta\phi \quad \textbf{(2-24)}$$

$$\Delta H = q_p = It\Delta\phi = (0.50\ A)\ x\ (300\ s)\ x\ (12\ V)$$

$$\Delta H = q_p = 1800\ AVs = 1800\ J = 1.8\ kJ$$

Because 0.798 g of water is (0.798 ~~g~~)/(18.02 ~~g~~ mol^{-1}) = 0.0443 mol, where 1 A V s = 1 J. Because 0.798 g of water, the enthalpy of vaporization per mole of H_2O is

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

والسؤال هنا كيف يتم قياس التغير بالمحتوى الحراري باستخدام طريقة المسعر الحراري تحت ضغطٍ ثابت.

يتم ذلك باستخدام المسعر الموضح في الشكل (7-2)، وهذا المسعر هو مثال بسيط لوعاء معزول حرارياً و معرض للضغط الجوي الأعتيادي (1 atm) أي تحت ضغطٍ ثابت.

Dr Abduljabbar I. R. Rushdi

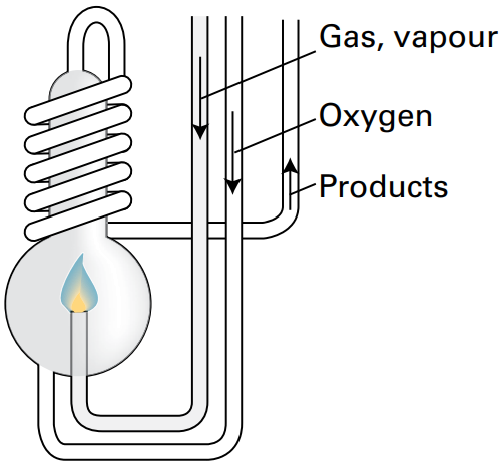

Figure 2-7: A constant-pressure flame calorimeter (Isobaric calorimeter)

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).**

$$\Delta H = q_p \qquad \textbf{(2-32)}$$

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

$$n\,\Delta H = q_p$$

$$4\ mol\ \Delta H = 12\ kJ$$

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

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

The reaction is $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad \Delta H = -890.3\ kJ$

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

Dr.Abduljabbar I. R. Rushdi