

القوانين المستخدمة في حسابات الالمطامات الجزئية :-

1- No. of molecules per  $m^3$ ,  $\bar{n}$

$$\bar{n} = \frac{PNV}{RT}, \text{ Molecules } / m^3$$

$$P = N \bar{n}^2 (Pa)$$

$$R = 8.314 \text{ J } \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

2- Collision frequency,  $Z_A$

$$Z_A = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{n} \bar{u}, \text{ Collision } \cdot s^{-1}$$

$\bar{u}$  : نصف قطر المقام  
: معدل السرعة

3- No. of Collision per  $m^3$  per Second,  $Z_{AA}$

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \bar{n} Z_A, \text{ Collision } \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$$

4- No. of mole Collision,  $Z$

$$Z = \frac{Z_{AA}}{N}, \text{ mole } \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$$

5- Mean Free Path,  $L$

هو متوسط المسافة التي تقطعها  
الجزئية بين اصطدامين متتاليين

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{n}}, \text{ m}$$

6- Gases Viscosity,  $\eta$

$$\eta = \frac{1}{2} \bar{n} \bar{u} m L$$

$$= 0.499 P \bar{u} L$$

$m$  = Mass of gas  $Kg$

### Example:

1.3332-2 N.m<sup>-2</sup> و 300K 3.14  $\bar{u} = 474 \text{ m.s}^{-1}$   
Find a- Mwt of Gas b- Mean Free Path L,  
c- Viscosity  $\eta$  if  $m = 4.5 \times 10^{-26} \text{ Kg}$

Answer:

$$a- \bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Rightarrow \bar{u}^2 = \frac{8RT}{\pi M} \Rightarrow (474)^2 = \frac{(8)(8.314)(300)}{3.14 \times M}$$

$$\therefore M = 0.028 \text{ Kg.mol}^{-1} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$b- L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{n}}$$

$$\bar{n} = \frac{P}{RT} = \frac{(13332.2 \text{ N.m}^{-2})(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(8.314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}$$

$$\bar{n} = 32 \times 10^{23} \text{ molecules/m}^3$$

$$PV = \bar{n} RT$$

$$\bar{n} = \frac{P \cdot N_A}{R \cdot T}$$

$$\frac{\text{mole}}{\text{m}^3}$$

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{n}}$$

$$= \frac{1}{(\sqrt{2})(3.14)(4 \times 10^{-10} \text{ m})^2(32 \times 10^{23} \text{ molecules/m}^3)}$$

$$= 4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$c- \eta = \frac{1}{2} \bar{n} \bar{u} m L$$

$$\bar{n} = 32 \times 10^{23} \text{ molecules/m}^3$$

$$\bar{u} = 474 \text{ m.s}^{-1}$$

$$m = 4.5 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$L = 4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\eta = \frac{1}{2} (32 \times 10^{23})(474)(4.5 \times 10^{-26})(4 \times 10^{-7})$$

$$= 1.4 \times 10^{-5} \text{ Kg.m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Example 2:-

Calculate  $\bar{u}$ ,  $\bar{u}^2$ ,  $u_{r.m.s}$  and  $\alpha$  for  $O_2$  molecules at  $25^\circ C$ ?

Answer:-

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \pi = 3.14$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}, M = 32 \text{ g.mol}^{-1} = 0.032 \text{ Kg.mol}^{-1}$$

$$a - \bar{u} = \sqrt{\frac{(8)(8.314)(298)}{(3.14)(0.032)}}$$

$$= \sqrt{\frac{19820.6}{0.1}} = 445.2 \text{ m.s}^{-1}$$

$$b - \bar{u}^2 = \frac{3RT}{M} = \frac{(3)(8.314)(298)}{(0.032)}$$

$$= \frac{7432.7}{0.032} = 232272.3 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$c - u_{r.m.s} = \sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{232272.3} = 482 \text{ m.s}^{-1}$$

$$d - \alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{(2)(8.314)(298 \text{ K})}{0.032 \text{ Kg.mol}^{-1}}} = \sqrt{154848.25} = 393.5 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\alpha < \bar{u} < u_{r.m.s}$$

Example 2:-

إذا كان عدد الاصطدامات في الثانية الواحدة (تردد الاصطدامات) لكل جزيء  $N_2$  يساوي  $7.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  عند درجة حرارة  $27^\circ C$  وحجمه (Latm) فإذا كان عدد جزيئات الغاز في  $\text{m}^3$  واحد  $n = 2.5 \times 10^{25} \text{ molecule/m}^3$  و  $\sigma = 1.36 \times 10^{-10} \text{ m}$

Calculate:- 1-  $\bar{u}$  2-  $L$  3-  $Z_{AA}$  4-  $Z$

$\bar{u}$  = Mean speed

$L$  = Mean free path

$Z_{AA}$  = Collision /  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$Z$  = no. of mole Collision -  $\text{mol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Answer:-

$$1. \bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 300}{3.14 \times 0.028}} = 476.4 \text{ m.s}^{-1}$$

$$2. L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times (1.36 \times 10^{-14})^2 (2.5 \times 10^{25})} = 2.4 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$3. Z_{AA} = \frac{1}{2} n \bar{u} = \frac{1}{2} (2.5 \times 10^{25}) (476.4 \text{ s}^{-1}) = 9 \times 10^{24} \text{ Collision m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$4. Z = \frac{Z_{AA}}{N} = \frac{9 \times 10^{24}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

H.W

Calculate  $\bar{u}$ ,  $\bar{u}^2$ ,  $\bar{u}_{rms}$  and  $\alpha$  for  $\text{CO}_2$  (C and O) at  $37^\circ\text{C}$ ?

H.W

3/4 of air is  $\text{N}_2$  molecule/m<sup>3</sup>  $3 \times 10^{24}$   $\text{CO}_2$  is 2/4 of air is  $2 \times 10^{24}$  molecule/m<sup>3</sup>  $8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$   $Z_A$  is 1/4 of  $Z_{AA}$  is  $1.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

1- $\bar{u}$ , 2- $\alpha$ , 3-L, 4- $\bar{u}$ , 5- $Z_{AA}$ , 6-Z

H.W

Calculate 1-L, 2- $\bar{u}$ , 3- $Z_A$ , 4- $Z_{AA}$ , 5-Z for  $\text{O}_2$  molecules at 273K and pressure  $101325 \text{ N.m}^{-2}$  & viscosity equal to  $\eta = 192 \times 10^{-5} \text{ N.s.m}^{-2}$

Answer:-

$$1. L = \frac{\eta}{P}$$

$$P \rightarrow PV = nRT \Rightarrow PM = PRT \Rightarrow P = \frac{PM}{RT}$$

$$= \frac{(101325)(0.032)}{(8.314)(273)} = 1.428 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 426.199 \text{ m.s}^{-1}$$

$$1. L = 0.632 \times 10^{-5} \text{ m} \quad * L = \frac{L}{\sqrt{2} T n \delta^2} \quad * n = \frac{PVNA}{RT} = 26.8 \times 10^{24} \text{ molecules}$$

$$2. \delta = 0.364$$

مما يلي واصلت

## Thermodynamics

المفاهيم في علم قديم يعود تاريخ نشوئه إلى أوائل القرن التاسع عشر، يتالج لهذا العلم مسائل الحرارة والشغل والطاقة بالاعتماد على فرضيتين أساسيتين سيعا منها بعد القانون الأول والثاني، وقد استطاع هذين القانونين من معالجة العلاقة بين الشغل والحرارة بدلالة قيمتين أساسيتين لها الطاقة والانتروبيا. وهذان القانونان يريهان لا يتجانان إلى برهان، بل المنهج التجريبي هو الذي وضعها. يتعامل القانون الأول للترموديناميك مع كمية الحرارة والشغل الذي يتغيران في كل عملية كيميائية أو فيزيائية.

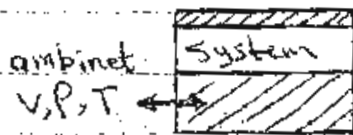
أما القانون الثاني فإنه يزودنا بمعلومات عن اتجاهية حدوث عملية، أم عدم تلقائيتها. فمثلاً هل لتفاعل ما أن يسير تلقائياً أم لا، وكذلك يزودنا بالأساس الذي يمكن عليه تعريف التوازن الكيميائي، كذلك يزودنا بمعلومات عن مستويات التأثيرات درجة الحرارة والضغط والتركيز على التوازن الكيميائي والفيزيائي. القانون الثالث الذي صيغ فيما بعد فإنه يزود بالأساس لحساب ثابت التوازن لتفاعل كيميائي من القياسات المسجلة للحرارة.

النظومة: "System" : هي كل شيء قيد الدراسة ولها ثلاث حالات:

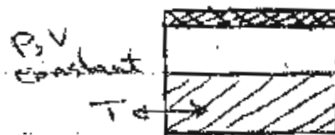
1. النظومة المفتوحة: Open System.  
وهي النظومة التي يمكن أن يتبادل فيها النظام مع المحيط أي تتبادل الطاقة (الحرارة) والكتلة والانتروبيا مع المحيط.
2. النظومة المغلقة: Closed System.  
تتبادل الطاقة (أي الحرارة) مع المحيط فقط بدون تبادل الكتلة والانتروبيا.

### 3- Isolated System

لا يوجد فيها تبادل للطاقة ولا المادة (لا حرارة ولا  $P, T, C$ ) مع المحيط.



open system



Closed System



Isolated System

### First Law of Thermodynamics:

نسخة

(A) 22/11

#### القانون الأول للديناميكا الحرارية:

وهو قانون حفظ الطاقة. فالطاقة لا يمكن أن تستولى من نوع إلى آخر، ولكن ليس بالإمكان استحداثها من العدم أو إفنائها. لكن القانون «أن التغير في الطاقة الداخلية ( $\Delta U$ ) لأي نظام لابد أن يكون على حساب التغير في مقدار  $Q$  وهدون تغير حراري بمقدار  $W$  بحيث تكون العلاقة بين هذه المتغيرات الثلاثة كما في:

$$\Delta U = Q + W$$

أي: «لا يمكن خلق طاقة من لومئياً ولكن بالإمكان أن تحول الطاقة من نوع إلى آخر»  
 $\Delta U$ : التغير الكلي في الطاقة الحرارية للمنظومة.  
 $Q$ : كمية الطاقة الداخلة في المنظومة.  
 $W$ : العمل الداخل في المنظومة.

#### Two Case :-

##### 1- Work done by the System :-

$$W_{by} = -ve = \text{negative quantity}$$

##### 2- Work done on the System :-

$$W_{on} = +ve = \text{positive quantity}$$

في النظام

Work,  $w$  :-  $\text{عمل الشغل}$   
 الشغل المبذول على جسم

Work = Force  $\times$  distance ---- ①

=  $F \times d$

=  $F \times (l_2 - l_1)$   $\text{الشغل المبذول على الجسم عند الانتقال من } l_1 \text{ إلى } l_2$

$w = m \times g \times l$

gravity work - 2

distance =  $l$  gravity by force =  $g$  mass =  $m$

example :-

Calculate the work done for elevate a mass (75 kg) to 20m

Vertically?

Answer :-

$w = m \cdot g \cdot h$

=  $75 \text{ kg} \times 9.8 \text{ m/s}^2 \times 20 \text{ m}$

=  $13700 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

=  $13700 (\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}) \cdot \text{m}$

=  $13700 \text{ N} \cdot \text{m} = 13700 \text{ J}$

$1 \text{ N} = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

$1 \text{ Nm} = \text{J}$

Work - Volume - Pressure

العمل - الحجم - الضغط

Pressure =  $\frac{\text{Force}}{\text{Area}}$

Force = Pressure  $\times$  Area

$\therefore$  Work = Pressure  $\times$  Area  $\times$  Distance

$\therefore$  Area  $\times$  Distance =  $dV$  (Volume)

$\therefore$  Work =  $p \cdot dV$

=  $p (V_2 - V_1)$



$$\therefore W_{by} = -P dv$$

$$W_{on} = +P dv$$

expansion  
Compression

Terms:-

## 1- Isothermal Process , $T = \text{Constant}$ Reversible Work

الشغل العكسي - هو الشغل الذي يتجزأه المظومة أو تنجزه المظومة عند الحد ولكن مع المحافظة على حالة التوازن بين المحيط والمظومة (وإن التغير في الحرارة والضغط والكم يكون طفيف) ويكون العملية بطيئة غير فجائية.

## Irreversible Work

الشغل غير العكسي هو الشغل الذي تنجزه المظومة حالة الاتزان ويكون فجائية

## 2- Adiabatic Process = Isolated System , $Q = 0$

### Isothermal Processes:-

ويتميز أن درجة الحرارة تبقى ثابتة أثناء العملية تساوي درجة الحرارة في نهاية العملية

$$dT = 0$$

$$\Delta U = Q + W \quad \text{--- (1) First law of Thermodynamics}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = n C_v dT \quad \text{--- (2)}$$

$$n C_v dT = Q + W \quad \text{--- (3)} \quad \text{Heat Capacity at Constant Volume } C_v$$

no. of moles = n

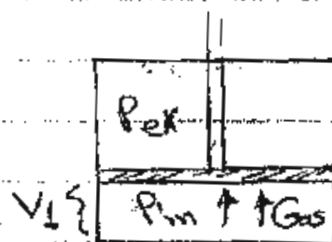
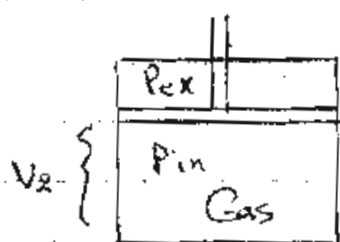
$$dT = 0$$

$$\therefore Q + W = 0 \text{ for Isothermal Processes --- (4) } T_2 - T_1 = dT$$

مثال: لنفرض أن لدينا مظومة مغلقة ودرجة الحرارة داخل المظومة تساوي درجة الحرارة خارج المظومة أي  $T$  ثابتة (علو ثابت) في هذه الحالة

$$T_1 = T_2 = T$$





$$W_{by} = W_{exp}$$

## Reversible Processes:

### A - Expansion Processes:

$W_{by}$  (expansion) =  $-P dv$  at constant  $P$   
for reversible work:-

$$W_{by} = -P dv \quad \text{--- (5)}$$

$$\text{Hence } PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \quad \text{--- (6)}$$

$$\therefore W_{by} = -nRT \cdot \frac{dv}{V}$$

no. of moles =  $n$   
Gas constant =  $R$

$$W_{by} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$$W_{by} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{--- (7)}$$

مثال: 2 مول من الغاز المثالي يتمدد من حجم 1 لتر إلى 10 لترات عند ضغط ثابت 1 ضغط جوي ودرجة حرارة 25°C. احسب الشغل المبذول.

### Example:

2 mole of ideal gas expands from a volume of 1 dm<sup>3</sup> to 10 dm<sup>3</sup> at constant  $P$  at 1 atm and 25°C. Calculate the work done?

Answer:-

$$n = 2 \text{ mole}, V_1 = 1 \text{ dm}^3, V_2 = 10 \text{ dm}^3, P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}, W_{by} = ?$$

$$W_{by} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \frac{10}{1}$$

$$= -11411 \text{ J}$$

$$P \propto \frac{1}{V} \Rightarrow PV = \text{Constant}$$

$$\therefore P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{Boyle's law}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{--- (8)}$$

by substitution  $\frac{V_2}{V_1}$  by  $\frac{P_1}{P_2}$  in equ. (7) we get

$$W_{by} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{--- (9)}$$

### B. Compression Process:-

if work done on The system  $W_{on}$

$$W_{on} = P dV \quad \text{--- (1)}$$

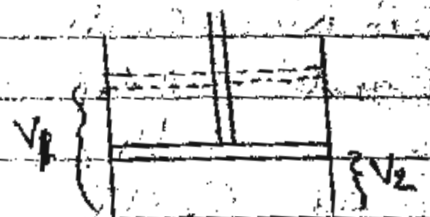
for reversible work

$$W_{on} = nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} \quad \text{--- (2)}$$

$$W_{on} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{--- (3)}$$

$$W_{on} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{--- (4)}$$

because:  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$  Boyle's law



## 2 - Irreversible Isothermal work

$$W_{by} = -P_{ex} dv = -P_{ex} (V_2 - V_1) \quad \text{expansion}$$

$$W_{on} = P_{ex} dv = P_{ex} (V_1 - V_2) \quad \text{Compression}$$

## Adiabatic Processes :-

### 1 - Reversible adiabatic Processes

Isolated System,

$$\Delta U = q + w \quad \text{--- (1)}$$

$q = 0$  For adiabatic Processes (isolated)

$$\therefore \Delta U = w \quad \text{--- (2) For a reversible work}$$

if work done by the system (expansion)

$$W_{by} = \Delta U = n C_v dT$$

$$\therefore \Delta U = n C_v dT = n C_v (T_2 - T_1) \quad \text{--- (3)}$$

عندما يحدث تغير في  $T_1$  إلى  $T_2$  حسب ظاهرة (جول تومسون) والضغط لا يتغير  
للغاز (يبرد الغاز  $T_2 < T_1$ ) أي أن الحجم يتناقص مع انخفاض الحرارة.

$$\Delta U = n C_v dT \quad \text{--- (4)}$$

$$W_{by} = -P dv \quad \text{--- (5)}$$

$$\therefore n C_v dT = -P dv$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V} \quad \text{لغاز مثالي}$$

Substituted :-

$$n C_v dT = -nRT \frac{dv}{V}$$

at Constant  $C_v$

$$C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dv}{V} \quad \text{(معادلة تفاضلية)}$$

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$$

$C_v$  : الطاقة تكون ثابتة (تساوية)

لأننا ندرس التغير في الحرارة ولما أن تكون

متغيرة مع درجة الحرارة. نفرض الآن

أنها ثابتة مع  $T$ .

$$\therefore C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{--- (6)}$$

معادلة تربط  $T$  و  $V$  لعلاية اديباتية  
 ملاحظة: لا يمكن ان نعلم المعادلة  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$  المأخوذة سابقاً للعلاية اديباتية  
 حيث اننا لم نكتب على الخطوات العزلة.

divided equation 6 per  $C_v$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_p = C_v + R$$

heat capacity at const. p:  $C_p$

$$\therefore C_p - C_v = R \quad \text{--- (7)}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{(C_p - C_v)}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

adobe

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \left( \frac{C_p}{C_v} - \frac{C_v}{C_v} \right) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

assume that  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$\therefore \ln \frac{T_2}{T_1} = - (\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{--- (10)}$$

$y \ln x = \ln x^y$  note

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\cancel{\ln} \frac{T_1}{T_2} = \cancel{\ln} \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{--- (11)}$$

$$\therefore \frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} \quad \text{--- (12)}$$

$\therefore$  From eq (11) and (12) we get,

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{--- (13)}$$

$$\left( \frac{P_1}{P_2} \right) \left( \frac{V_1}{V_2} \right) = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \cdot \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^1$$

$$\therefore \frac{P_1}{P_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma \quad (14)$$

$\therefore P V^\gamma = \text{Constant}$  For adiabatic processes

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (15)$$

⑥  $\frac{P_1}{P_2} > 1$  ,  $\frac{V_2}{V_1} < 1$

$$\therefore C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma}$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{\gamma} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_p/C_v} \ln \frac{P_1}{P_2} \rightarrow \cancel{C_v} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R \cancel{C_v}}{C_p} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (16) \quad P_2 < P_1$$

⑦  $\frac{P_1}{P_2} > 1$  ,  $\frac{T_2}{T_1} < 1$

## 2. Irreversible adiabatic processes:

$$\Delta U = w \quad \text{Q=0}$$

$P_2 = P_{\text{ext}}$  ,  $P_1 = P_{\text{ext}}$

$$n C_v dT = -P_{\text{ext}} dv$$

$$n C_v (T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1) \quad (1) \quad \leftarrow \text{adiabatic process}$$

$$\therefore V_2 = \frac{n R T_2}{P_2} \quad , \quad V_1 = \frac{n R T_1}{P_1}$$

$$W = n C_v (T_2 - T_1) = -P_2 \left( \frac{n R T_2}{P_2} - \frac{n R T_1}{P_1} \right) \quad (2)$$

$$W_{\text{irrev.}} = \cancel{n} C_v (T_2 - T_1) = \cancel{n} R \left( T_2 - \frac{T_1 P_2}{P_1} \right) \quad (3)$$

$$C_v (T_2 - T_1) = - \left( R T_2 - \frac{R T_1}{P_1} P_2 \right) \quad (4) \quad \leftarrow \text{adiabatic process}$$

examples Very Important

1- One  $\text{m}^3$  of ideal gas at  $27.3\text{K}$  and  $10\text{ atm}$ ,  $C_v = \frac{3}{2}R$

Calculate the following:-

a- The work done for an irreversible isothermal expansion to final pressure at  $1\text{ atm}$ ?

b- The work done for an irreversible adiabatic expansion to final pressure at  $1\text{ atm}$ ?

c- The work done in an irreversible adiabatic expansion when the pressure is suddenly released to  $1\text{ atm}$ ?

H.W

2- Four moles of  $\text{O}_2$  originally confined to a volume of  $25\text{ dm}^3$  at  $270\text{K}$  undergo adiabatic expansion against a constant pressure of  $600\text{ Torr}$  until the volume triples.  $C_v = 21.1\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Calculate,  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta U$  and  $\Delta H$

H.W

3- Three moles of perfect gas at  $200\text{K}$  and  $2.0\text{ atm}$  undergoes reversible adiabatic compression until the temperature becomes  $250\text{K}$ ,  $C_v = 27.5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ . Calculate,  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , final  $v$  and final  $P$ ?

Answer - 1-

$V_1 = 1\text{ m}^3$ ,  $T_1 = 273\text{K}$ ,  $P_1 = 10\text{ atm}$ ,  $C_v = \frac{3}{2}R$ ,  $P_2 = 1\text{ atm}$

$$a-w_{\text{irr}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{(10)(1 \times 10^3 \text{ dm}^3)}{(0.082)(273\text{K})} = 446.7 \text{ mol}$$

1

$$b. w_{by} = \Delta u = n C_v (T_2 - T_1)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1/5} \Rightarrow V_2 = V_1 \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{1/5}$$

$$V_2 = (10^3 \text{ dm}^3) \left( \frac{10}{1} \right)^{3/5} = 3981 \text{ dm}^3 \\ = 3.981 \text{ m}^3$$

$$P_2 V_2 = n R T_2$$

$$T_2 = \frac{1 \times 3981}{446 \times 0.082} = 1088 \text{ K}$$

$$w_{by} = \Delta u = n C_v (T_2 - T_1) = (446) \left( \frac{3}{2} \times 8.314 \right) (1088 - 273) \\ = -914 \text{ kJ}$$

$$c. \Delta u = w = n C_v (T_2 - T_1) = -P_{ex} (V_2 - V_1) \quad P_{ex} = 1 \\ = -(4)(3981 - 1000) \\ = -2.981 \text{ kJ}$$

Answer 2-

$$1. Q = 0$$

المحيط بالغاز تفريغاً تاماً (فراغ كامل)

$$2. w_{by} = -P_{ex} (V_2 - V_1) \\ = -\frac{600}{760} (60 - 20)$$

$$w_{by} = -31.57 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \\ = -31.57 \times 101.3 = -3.19 \times 10^3 \text{ J}$$

$$3. \Delta u = w$$

$$4. \Delta T \Rightarrow w = \Delta u = n C_v (T_2 - T_1) \\ -3190 = 4 \times 21.2 (T_2 - 270)$$

$$\Rightarrow T_2 = \text{---} \text{ K}$$

$$\therefore \Delta T = T_2 - T_1$$



Answer 3. How

adiabatic  $q=0$

$$W_{on} = n C_v (T_2 - T_1) \\ = 3 \times 27.5 (250 - 200) \\ = 4125 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = 0 + 4125 \text{ J} = 4125 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + n R \Delta T \\ = 4125 + (3)(8.314)(50) \\ = 5372 \text{ J}$$

Final  $V$  and final  $P$

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_2 = 11.69 \text{ dm}^3$$

$$P_2 V_2 = n R T_2$$

$$P_2 = \frac{n R T_2}{V_2} = 5.2 \text{ atm}$$

Final  $P$  :-

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \Rightarrow P_2 = ?$$

$$T_1, T_2, V_1 = \frac{n R T_1}{P_1} = \frac{3 \times 8.314 \times 200}{P_1} \\ = 24.94 \text{ dm}^3$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow C_p = C_v + R \\ = 27.5 + 8.314 = 35.814 \text{ J}$$

$$\gamma = \frac{35.814}{27.5} = 1.3$$

$$\frac{1}{\gamma-1} = \frac{1}{1.3-1} = \frac{1}{0.3}$$

Examples -

Calculate the work done when 50 gm of van reacts with  $\text{H}_2$  in (a) a closed vessel (b) on open vessel beaker at  $25^\circ\text{C}$ .

At wt  $\text{Fe} = 55.85 \text{ g.mol}$

Answer :-

(a) in a Closed Vessel

Assumes that Isothermal Processes

$$w = -P \Delta V$$

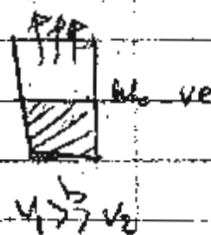


$$\boxed{w=0}$$

$$V_1 = V_2 = 0$$

$\Delta V = 0$  for closed vessel

$\therefore W = -P(\Delta V) = 0$  Zero



b-  $W = -P \Delta V \Rightarrow W = -P(V_2 - V_1)$

$\therefore \Delta V = V_2 - V_1 = V$

$V_2 = \frac{nRT}{P}$

$\therefore W = -P \left( \frac{nRT}{P} \right) = -nRT$

Example 2018 |  $W = -nRT$  |

1 mole of HCl react with 1 mole of Fe  $n = \frac{wt}{\text{Ant}} = \frac{50 \text{ gm}}{55.85}$

$\therefore W = - \frac{50}{55.85} \times 8.314 \times 298 = -2218.5$

Example 20 H.W.

20L from  $\text{CO}_2$  produces from reaction of HCl with  $\text{CaCO}_3$  at constant pressure equal 1 atm. Calculate W done by the  $\text{CO}_2$ ?  
a- a closed vessel b- open beaker

Answer:-

$W = -P \Delta V$

$\Delta V = V_2 - V_1$   $V_1 = 0$  Solid  $\text{CaCO}_3$ ,  $V_2 = 20 \text{ L} = 20 \text{ dm}^3$

$\therefore W_{\text{by}} = -1 \times 20 = -20 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3$

Heat Capacity  $C_p$  :-

حرارة نوعية الحرارة من قبل النظام في الزيادة الكلية في درجة الحرارة  $(T_2 - T_1)$

$\Delta T$

$$q \propto dT \rightarrow q = C \cdot dT$$

$$\therefore C = \frac{q}{dT} \quad \text{heat Capacity}$$

Two Case :-

1. at Constant Volume,  $C_v$

$$\frac{q_v}{dT} = C_v \quad \text{heat Capacity at Constant V}$$

$$\therefore \text{for 1 mole } du = C_v dT$$

2. at Constant Pressure,  $C_p$

$$\frac{q_p}{dT} = C_p$$

$$\therefore \text{for 1 mole } dH = C_p dT$$

Enthalpy :-

الإنثالبي : هو الطاقة الحرارية الداخلية في أي عينة إذا كانت بتوازن الضغط.

لأنه العملية في الكيمياء عادة غالباً بتوازن الضغط وتغير الحجم فالتغير في الإنثالبي (الزغالي) أكثر من استخدام التغير الطاقية في  $\Delta U$  والذي يرتبط مع تغير الحجم.

Enthalpy equation :-

$$dH = C_p dT$$

$H = \text{Enthalpy}$

$$\therefore C_p dT = q \quad \therefore (q_p) = dH$$

$$\Delta U = q + w \quad \text{--- (1)}$$

$$q_p = \Delta H$$

$$\Delta U = \Delta H + w \quad \text{--- (2) بالعويض}$$

$$W = W_{by} = -P \Delta V \quad \text{--- (3)}$$

و P یکنواخت است

$$\Delta U = \Delta H + P(V_2 - V_1) \quad \text{--- (4)}$$

$$\Delta H = \Delta U + P(V_2 - V_1)$$

$$H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$H_2 - H_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$H_2$

$H_1$

$$\therefore H = U + PV \quad \text{General eqn.} \quad \text{--- (5)} \quad H, U \text{ و } P \text{ و } V \text{ متغیرها هستند}$$

Relation between  $C_p$  and  $C_v$  :-

$$\text{From eq. (4)} \quad dH = du + P dV$$

$$\text{for 1 mole} \quad dH = du + nRdT$$

$$\therefore dH = du + R dT$$

Partial derivatives :-

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V + R \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V + R$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = C_v$$

$$\therefore C_p - C_v = R$$

Equation  $dH = C_p dT$  for 1 mole :-

1. When  $C_p$  is independent of temperature

$C_p$  is constant

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$H_2 - H_1 = \Delta H = C_p (T_2 - T_1) \quad \text{--- (1)}$$

Let us say, STP conditions are given, and we are asked to find  $\Delta H$

2- When  $C_p$  is temperature dependent -

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad a, b, c = \text{Constant}$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$H_2 - H_1 = \Delta H = a(T_2 - T_1) + \frac{b(T_2^2 - T_1^2)}{2} + \frac{c(T_2^3 - T_1^3)}{3}$$

Equation  $du = C_v dT$  For 1 mole :-

1- When  $C_v$  is independent of temperature :-

$C_v$  is Constant -

$$\int_{u_1}^{u_2} du = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$u_2 - u_1 = \Delta u = C_v (T_2 - T_1) \quad \text{--- (1)}$$

2- When  $C_v$  is T dependent :-

$$C_v = a + bT + cT^2 \quad a, b, c = \text{Constant}$$

$$\int_{u_1}^{u_2} du = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT \quad \text{--- (2)}$$

$$u_2 - u_1 = \Delta u = a(T_2 - T_1) + \frac{b(T_2^2 - T_1^2)}{2} + \frac{c(T_2^3 - T_1^3)}{3} \quad \text{--- (3)}$$

### Example:-

لتتبع العلاقة المثالية بالنسبة لغاز واحد من غازات  $V = f(P, T)$  اشتق من هذه العلاقة المعادلة العامة للغازات المثالية  $V$  الحل: إذا كانت الحجم المولي ( $V$ ) دالة حالة للنظام فيكون المقدار  $dV$  تفاضلياً تاماً ، وعليه يكون:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \text{--- (1)}$$

ويمكن الحصول على المقدارين  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  و  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  بالنسبة لغاز مثالي من قانوني بويل وسشارل مستعملين التبع:

$$V = \frac{K}{P} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{K}{P^2} = -\frac{PV}{P^2} = -\frac{V}{P}$$

ومن قانون شارل أو كاييلوسك:

$$V = RT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R = \frac{V}{T}$$

وبتقويض هاتين النتيجةين في المعادلة (1) نحصل على:

$$dV = -\frac{V}{P} dP + \frac{V}{T} dT \quad \text{--- (2)}$$

وأيضاً:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} - \frac{dT}{T} = 0 \quad \text{--- (3)}$$

وتكامل هذه العلاقة نحصل على:

$$\ln V + \ln P - \ln T = \ln R$$

$$\ln\left(\frac{PV}{T}\right) = \ln R \quad \text{--- (4)}$$

وبما أن:

$$\frac{PV}{T} = R$$

$$PV = RT \quad \text{--- (5)}$$

$R$  الثابت العام للغازات المثالية ويستخرج هذه العلاقة من افتراضات المقدار  $V$  تفاضلياً تاماً هو افتراض صحيح.

### Example 1

يقود مول واحد من غاز مثالي من 1 إلى 5 بار،  $T = 298K$  في عملية متساوية الحرارة.

A - حرارة، B - عمل، C -  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ .  
A - العمل المتساوي الحرارة، B - العمل المتساوي الحرارة، C -  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ .

$$W_{\max} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} = -8.314 \times 298 \times 2.303 \log \frac{1}{5}$$

$$= 3988 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{\text{rev}} = \Delta U - W$$

$$= 0 - (-3988 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 3988 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

B -  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  المتساوي الحرارة، C - العمل المتساوي الحرارة.

$$W_{\text{irr}} = -P_2 (V_2 - V_1) = -P_2 \left( \frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right)$$

$$= -1 \times 8.314 \times 298 \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{5} \right) = -1982 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{\text{irr}} = \Delta U - W_{\text{irr}} = 0 - (-1982 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1982 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta H$  و  $\Delta U = 0$

$$\Delta U = Q + W = -3988 + 3988 = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0$$

### Example 2

Raghibat

تسخين مول واحد من غاز مثالي من 298K إلى 500K في عملية متساوية الحرارة.

$$C_p = 17.23 + 10.61 \times 10^{-3} T - 42.55 \times 10^{-7} T^2$$

حيث  $C_p$  بالجول لكل مول كلفن،  $T$  بالدرجة المئوية.

تسخين مول واحد من غاز مثالي من 298K إلى 500K في عملية متساوية الحرارة.

$$\Delta U = \int_{298}^{500} C_v dT$$



$$= 17.23(500 - 298) + (13.61 \times 10^3 / 2)(500^2 - 298^2) - (42.55 \times 10^{-7} / 3)(500^3 - 298^3)$$

$$= 4437 \text{ J. mol}^{-1}$$

وهذه هي الحرارة الحقيقية في عملية ستيفن الغاز تمت مع ثابت لانجوالفانوف الدالة للدرجة الحرارة في صيغة كالوقية.

$$\Delta U = q + w = q - P dv = q$$

لاننا نعمل على ثابت والضغط  $P dv$  يساوي الصفر.

$$\Delta P = 0$$

Example 2

ما مقدار الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من غاز الأكسجين من  $27^\circ\text{C}$  إلى  $127^\circ\text{C}$  تحت ضغط ثابت.

الحل: من معطيات الجدول (1-2) أن

$$C_p = 6.0954 + 3.2533 \times 10^{-2} T - 1.017 \times 10^{-6} T^2 \text{ Cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$T_1 = 273 + 27 = 300 \text{ K}$$

$$T_2 = 273 + 127 = 400 \text{ K}$$

$$H_{400} - H_{300} = \int_{300}^{400} (6.0954 + 3.2533 \times 10^{-2} T - 1.017 \times 10^{-6} T^2) dT$$

$$= 6.0954(400 - 300) + \frac{1}{2} \times 3.2533 \times 10^{-2} (400^2 - 300^2) - \frac{1}{3} \times 1.017 \times 10^{-6} (400^3 - 300^3)$$

$$= 710 \text{ Cal. mol}^{-1}$$

Example 3

كمية غاز الهيدروجين بدرجة  $25^\circ\text{C}$  تحت الضغط  $10^5$  جويا واديا ثباتا بحيث يمكن دمجها مع 10 ك. ل. لثقل. فإذا كانا الهيدروجين في متراكب لثقل والغاز في المتراكب أو كانت تدمجته الحرارة  $C_v$  متساوية 5 Cal. لكل مول. احس درجة الحرارة النهائية للغاز معتمدا على أن تدمج.

$$T_1 = 23.7 + 25 = 248 \text{ K} \quad V_1 = 10 \text{ L} \quad V_2 = 1 \text{ L}$$

$$C_v = 5 \text{ Cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad R = 2 \text{ Cal. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_v}$$

$$\frac{T_2}{298} = \left(\frac{10}{1}\right)^{2/5} \rightarrow T_2 = 749 \text{ K}$$

$$T_2 = 749 - 273 = 476^\circ \text{K}$$

### Example 2:

كمية من الهواء بدرجة  $25^\circ \text{C}$  تضاف مقداراً هجولاً اديباتياً بحيث يتغير الضغط الواقع عليه من  $200$  الى  $20$  جو. فإذا سلك الهواء في تمدد كان مثالي، احسب درجة حرارته النهائية. المسألة تكرارها  $C_v$  الهواء  $5$  و  $C_p$  للهواء  $7$ .

$$T_1 = 273 + 25 = 298 \text{ K}, P_1 = 200 \text{ atm}, P_2 = 20 \text{ atm}$$

$$C_v = 5 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, C_p - C_v = R$$

$$C_p = R + C_v = 2 + 5 = 7 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_p}$$

$$\left(\frac{T_2}{298}\right) = \left(\frac{20}{200}\right)^{2/7} \rightarrow T_2 = 154 \text{ K}$$

$$154 - 273 = -119^\circ \text{C}$$

### Example 3:

يتمدد غاز مثالي تخليقاً من نقطة عالية ذرة واحدة بصورة اديباتية من  $22.7$  الى  $45.4$  ل. والضغط في البداية  $1$  جو. احسب درجة حرارته  $P$ ، اثناء التمدد واحسب الشغل المنجز على الغاز في العملية.

$$\gamma = \frac{(5/2 R)}{(3/2 R)} = \frac{5}{3}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma \rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$$P_2 = (1) \left( \frac{22.7}{45.4} \right)^{5/3} = 0.315$$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = (273.15) \left( \frac{22.7}{45.4} \right)^{2/3} = 172.07 \text{ K}$$

$$= -101.08^\circ \text{C}$$

$$W = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \frac{3}{2} R (172.05 \text{ K} - 273.15 \text{ K}) = -1261 \text{ J mol}^{-1}$$

Example 2

محول واحد من غاز مثالي (يتمدد جزئياً على ذرة واحدة) تحت ضغط ثابت 1 بار، من 273.15 K إلى 0.315 بار. احسب التغير في الطاقة الداخلية، الشغل، والتغير في الإنتروبي.

A - احسب الشغل المبذول من قبل الغاز.

B - احسب الحرارة المتبادلة للغاز مع التمدد الدينامي.

C - احسب التغير في الطاقة الداخلية للغاز.

$$\text{كل mol من الغاز} \quad \frac{3}{2} R = C_v \quad \text{كل mol}$$

$$\text{a) } V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})}{(1 \text{ bar})} = 22.71 \text{ L}$$

$$W = -P_{\text{ex}} (2V_1 - V_1) = -(0.315 \times 10^5 \text{ Pa})(22.71 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = -715.4 \text{ J mol}^{-1} = \Delta U$$

$$\text{b) } W = C_v dT$$

$$\Delta T = (-715.4) / (3/2)(8.314) = -57.4 \text{ K}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 273.15 + (-57.4) = 215.8 \text{ K}$$

$$\text{c) } \Delta U = C_v dT$$

$$= (3/2)(8.314)(-57.4) = -715.4 \text{ J mol}^{-1}$$