

Thermodynamics: Phenomenology

- Work and other forms of energy
 - Transfer and dissipation
- 1. & 2. Fundamental Laws of Thermodynamics
- Ideal-gas laws and simple processes
 - Technological applications, cyclic engines
- Real gases equation of state
 - Technological applications
- Phase equilibria
- Free energy in chemical reactions
 - Thermochemistry, electrochemistry
- Kinetic theory of gases

Reading Assignments

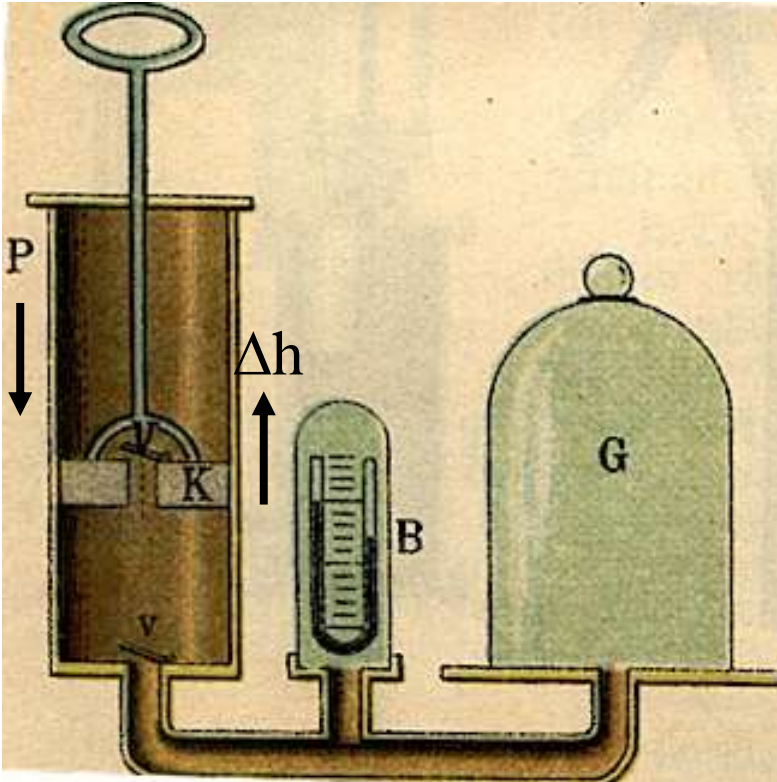
Weeks 11&12

LN V-VI:

Kondepudi Ch. 3 & 4
Additional Material

McQuarrie & Simon
Ch. 5 & 6

Ideal-Gas Laws: Simple Processes



Compression of a gas volume, at pressure equilibrium,

$$P = P_{ext} = \text{atmospheric pressure}$$

$$P = F / A = P_{ext}$$

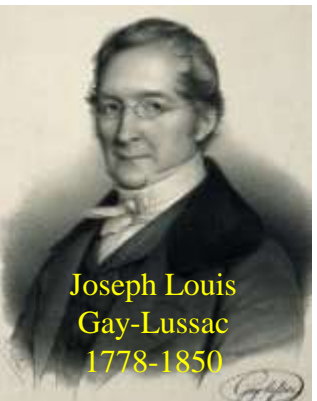
$$w = -F \cdot \Delta h = -P \cdot \Delta V$$

$\Delta V > 0$: *Expansion*;

$\Delta V < 0$: *Compression*

Sign Convention: Work is counted positive ($w > 0$) when it increases the internal energy U of a gas.

Gas Laws: Ideal-Gas Equation of State EoS



Robert Boyle, Guillaume Amontons, Gay-Lussac

Response of dilute gases of specified amounts (#moles = n , Avogadro)

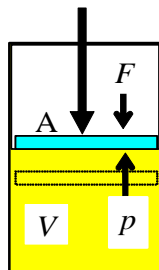
Boyle's Law $P(V) \propto 1/V$ or $P \cdot V = \text{const}(n, T)$

Amontons' (Gay – Lussac's) Law $P(T) = P(0) \cdot [1 + \alpha \cdot T_c] \propto T$

Charles' Law $V(T_c) = V(0^\circ C) \cdot [1 + \alpha \cdot T_c] \rightarrow V(T) \propto T$ (Kelvin)

$\alpha \approx 3.66 \cdot 10^{-3}/^\circ C \approx 1/273^\circ C \rightarrow$ absolute temperature T

Compression



Robert Boyle: gas pressure p increases with external force $F = p \cdot A$, scales with number of particles (N) or (n) of gas moles

EoS of
Ideal Gases

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = N \cdot k_B \cdot T$$

$$P = \rho \cdot k_B \cdot T$$

Dalton's Law partial pressures $P = \sum_i P_i$

Amontons' Paper and Setup

DES SCIENCES. 155

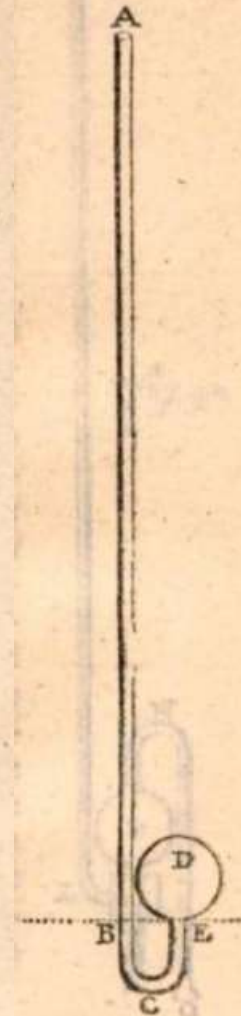
DISCOURS SUR QUELQUES

*propriétés de l'Air, & le moyen d'en connoître la
température dans tous les climats de la Terre.*

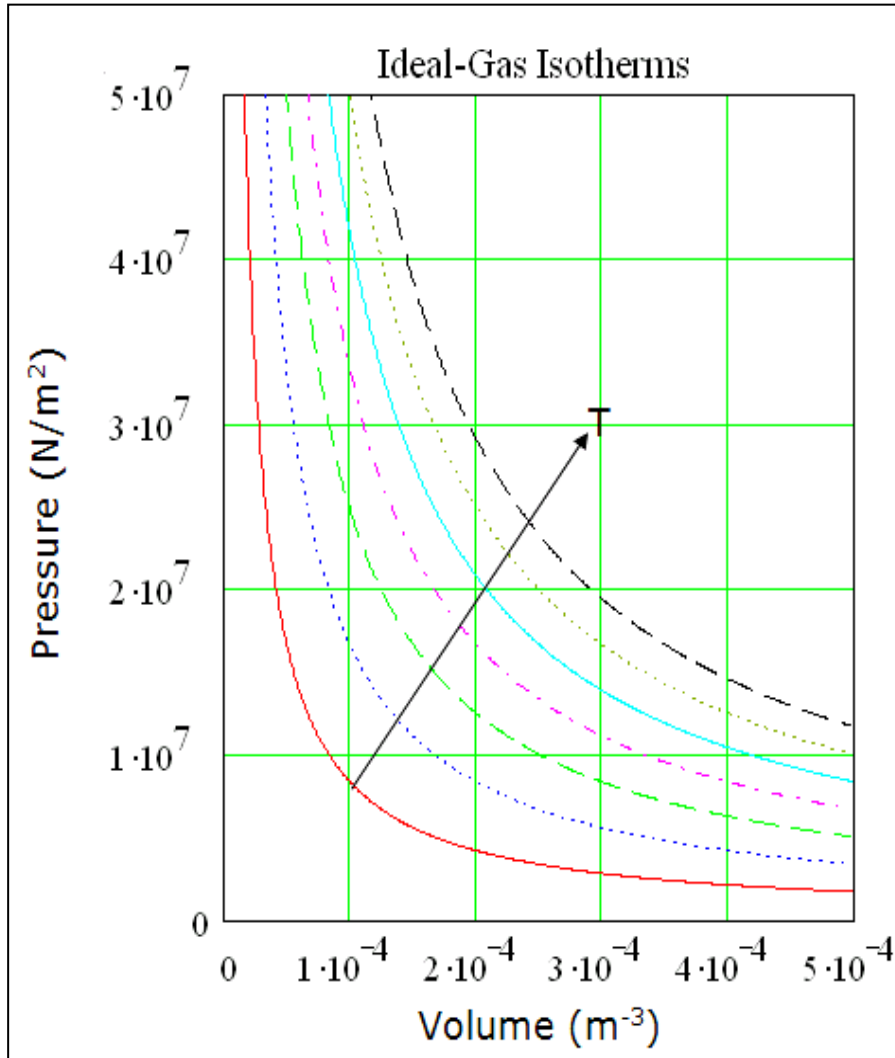
PAR M. AMONTONS.

LEs expériences qui peuvent conduire à connoître la nature de l'air dans lequel nous vivons, sont d'une conséquence assez considérable pour mériter qu'on y fasse une particulière attention. Celles que je fis il y a trois ans sur la dilatation de l'air par la chaleur de l'eau bouillante, me firent connoître que des masses inégales d'air chargées de mêmes poids ou de poids égaux, augmentoient également la force de leur ressort par des degrés de chaleur égaux; & comme mon principal but dans ces expériences étoit de connoître de combien la chaleur de l'eau bouillante augmentoit le ressort de l'air au-dessus de ce qu'il en conserve dans l'eau que nous appellons froide, ces expériences me portèrent pour lors à croire que ce n'étoit que d'une quantité capable de soutenir dix pouces en hauteur de mercure outre le poids de l'atmosphère: mais ayant depuis poussé plus loin ces expériences, j'ai trouvé que le ressort de l'air augmenté par la chaleur de l'eau bouillante n'étoit pas fixé à ne soutenir seulement que dix pouces de mercure plus que la charge de l'atmosphère; mais qu'il en soutenoit plus ou

1701.
28. Juin.



Ideal-Gas Equation of State EoS



Complete description of macroscopic equilibrium state of any dilute gas:

➔ Ideal gases have only one phase (**g**)

State Functions (variables)

Pressure **P**, volume **V**, temperature **T**.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = N \cdot k_B \cdot T$$

Force $F = P \cdot A \rightarrow P \cdot V = \text{energy content}$

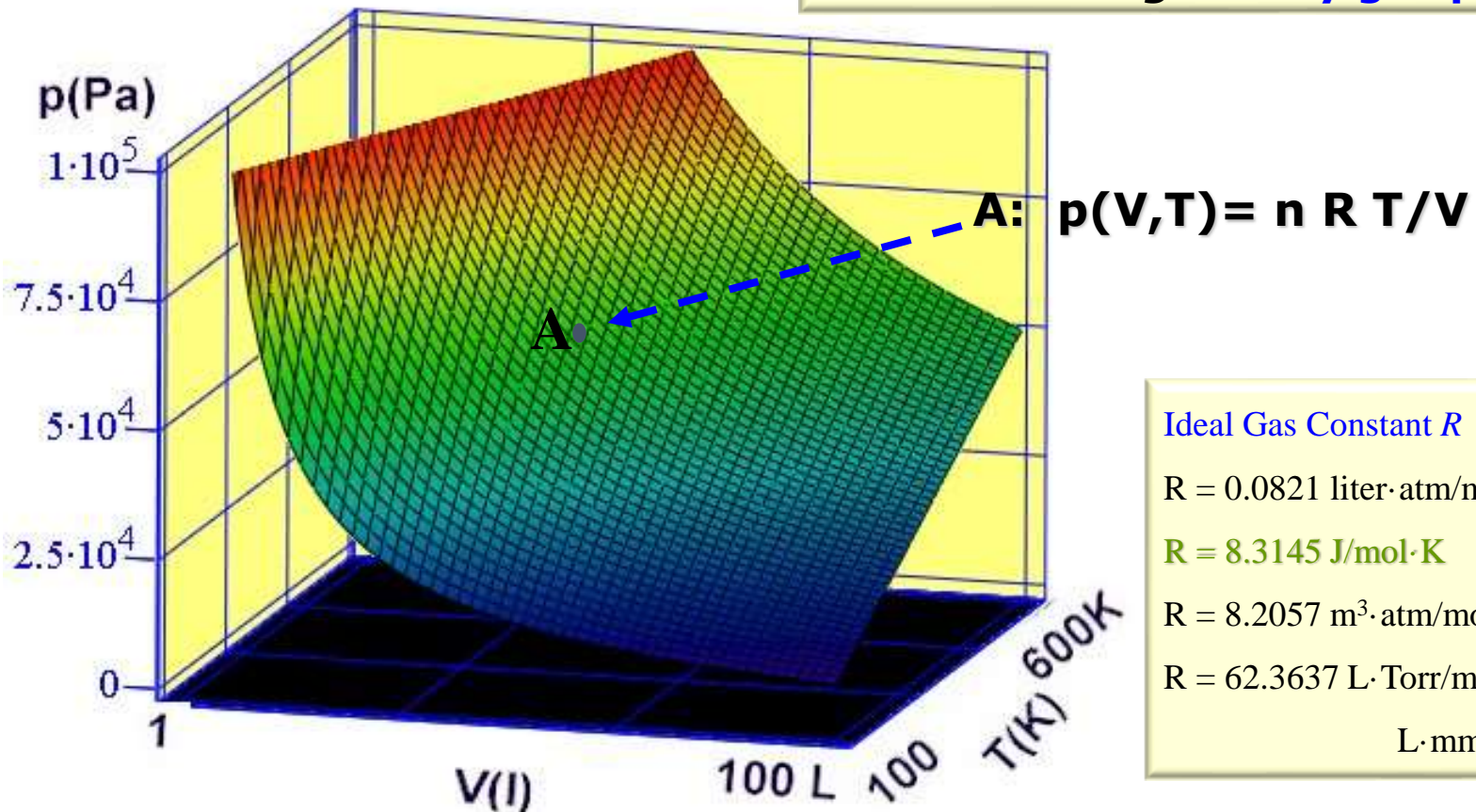
Idealization: At $T=0$: $P = 0$, $V = 0$.
Idealization not viable at $T=0$ high
high matter density \rightarrow particles interact

Gas Constant $R = 8.31451 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mole})$
Boltzmann Constant $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$

The (Ideal-Gas) Equation of State

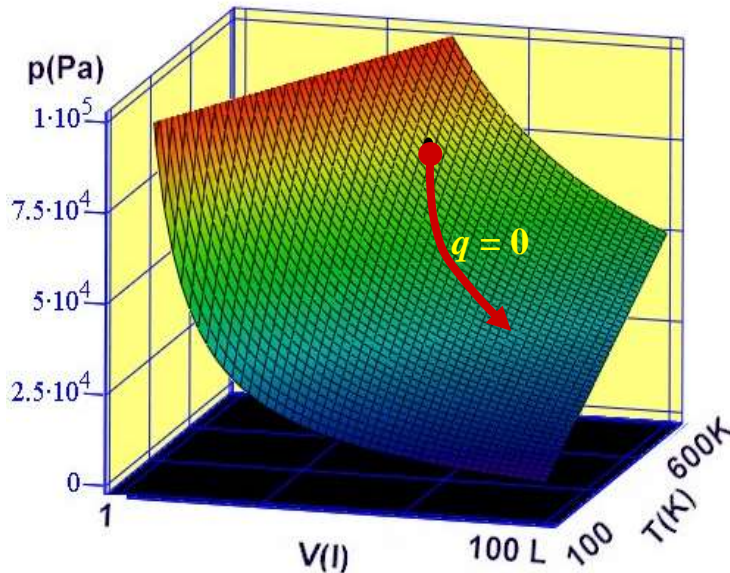
Ideal-Gas EOS

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$; $n = \# \text{ moles}$, $T \rightarrow U$
Non-interacting \rightarrow Only gas phase!



State functions p, V, T, \dots . Molar $p(V,T)$ hyper-plane (monotonic) contains all possible gas states **A**. There are no other states of the gas.

The Adiabatic Equation of State



Relation between internal energy of ideal gas and pressure-volume relation.

Adiabatic expansion means (here) no exchange of heat energy, $dq = 0$.

$$dq = 0 \rightarrow dS = 0, dU = 0$$

Calculation for 1 mole *ideal gas*

$$0 = dq = dU + p \cdot dV \rightarrow dU = -p \cdot dV$$

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V \cdot dT$$

$$0 = C_V \cdot dT + p \cdot dV = C_V \cdot dT + \frac{R \cdot T}{V} \cdot dV$$

$$C_V \cdot \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \frac{dT}{T} + \left(\frac{C_P - C_V}{C_V} \right) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}; \quad \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$



$$\begin{aligned} T \cdot V^{\gamma-1} &= \text{const.} \\ p \cdot V^\gamma &= \text{const.} \\ T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} &= \text{const.} \end{aligned}$$

Pressure Units

V · T · E	pascal	bar	technical atmosphere
	Pa	bar	at
1 Pa	$\equiv 1 \text{ N/m}^2$	10^{-5}	1.0197×10^{-5}
1 bar	10^5	$\equiv 10^6 \text{ dyn/cm}^2$	1.0197
1 at	0.980665×10^5	0.980665	$\equiv 1 \text{ kp/cm}^2$
1 atm	1.01325×10^5	1.01325	1.0332
1 Torr	133.3224	1.333224×10^{-3}	1.359551×10^{-3}
1 psi	6.8948×10^3	6.8948×10^{-2}	7.03069×10^{-2}