



الفصل الثالث: المبدأ الأول في الترموديناميك وتطبيقاته في الكيمياء الحرارية

مقدمة:

تملك كل جملة طاقة داخلية يرمز لها بالرمز U وتساوي مجموع الطاقات التالية :
أ -مجموع طاقات الربط لكل الجزيئات المكونة للجملة.
ب -مجموع قوى التجاذب بين الالكترونات والأنوية لكل ذرات الجملة.
ج -مجموع الطاقات الحركية لكل جزيئات الجملة.
لا يمكن تحديد الطاقة الداخلية أو حسابها في حالة ما ولكن يمكن تغييرها لما تنتقل الجملة من حالة الى أخرى.

وتتغير الطاقة الداخلية لما تتبادل الجملة الطاقة مع الوسط الخارجي .يتم تبادل الطاقة بطريقتين :بتبادل العمل W أو بتبادل كمية الحرارة Q

ينص **المبدأ الأول في الترموديناميك** على أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم، بل تتحول من شكل لآخر، وهو ما يمثل قانون حفظ الطاقة. وهذا يعني ان المجموع الجبري للتغيرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول تساوي الصفر ويمكن التعبير عنه رياضيا بالعلاقة الآتية:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

ΔU : تغير الطاقة الداخلية .

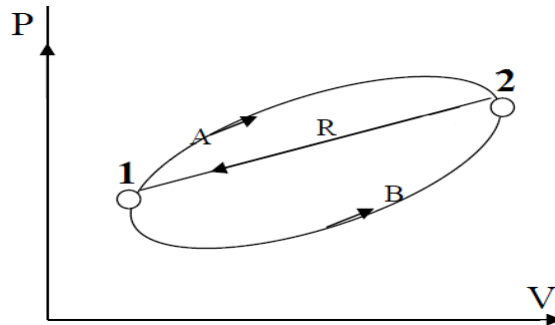
U_1 : الطاقة الداخلية في الحالة الابتدائية .

U_2 : الطاقة الداخلية في الحالة النهائية .

W : العمل المتبادل .

Q : كمية الحرارة المتبادلة .

ليكن لدينا تبادل حرارة و عمل بين النظام والوسط الخارجي حيث يمر النظام من الحالة الابتدائية **1** إلى الحالة النهائية **2** على مسارين مختلفين (A,B) و يرجع النظام إلى حالته الأولى على مسار **R**.





لنكتب المجموع الجبري من حرارة وعمل:

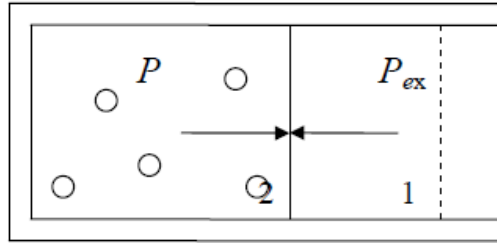
$$(Q_A + W_A) + (Q_R + W_R) = 0$$

$$(Q_B + W_B) + (Q_R + W_R) = 0$$

$$Q_A + W_A = Q_B + W_B = Q + W = \text{const.} \quad \text{و منه نحصل على}$$

العمل W

يعرف العمل بكونه جداء قوة ما (F) في المسافة (L) التي ينتقل بها جسم ما وهو تحت تأثير هذه القوة. بالنسبة للغازات يترجم هذا على شكل تمدد (زيادة الحجم) أو انكماش (انضغاط) تحت تأثير قوة ما. نعرف أن جزيئات الغاز تأخذ كل الحجم الذي توجد فيه. ليكن غاز في الحالة الأولى (P_1, V_1, T_1) فينتقل إلى الحالة الثانية (P_2, V_2, T_2).



إذا كان $V_2 > V_1$ فالغاز في حالة تمدد

أما إذا كان $V_2 < V_1$ فالغاز في حالة انضغاط

عمل انتقال الحالة من 1 إلى 2 يكون:

$$\delta W = F \cdot dL = P_{ex} \cdot S \cdot dL = P \cdot dV$$

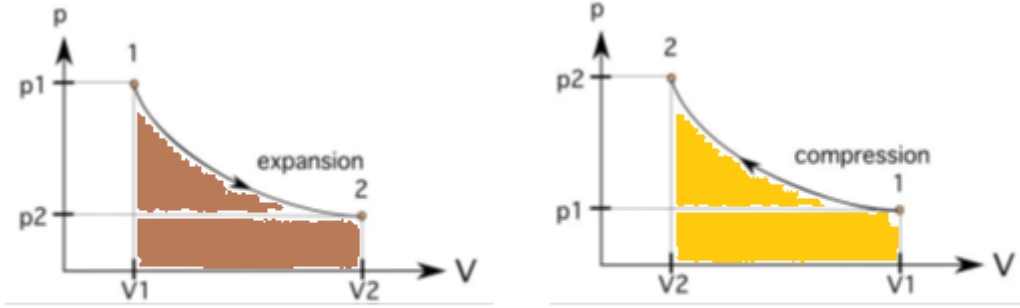
إذا كان التغيير بطيئاً (التحول عكوس) أي أن ضغط الغاز في كل لحظة يساوي تقريباً ضغط المحيط الخارجي

$$P = P_{ext}$$

حساب العمل لتحول غاز مثالي:

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \cdot dV$$

انطلاقاً من التكامل ندرس الحالات التالية:



تحول ايزوتارمي

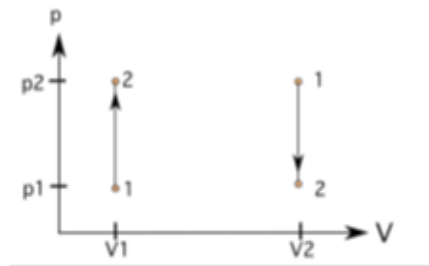
$$W = - \int P dV = \text{المساحة}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV / P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

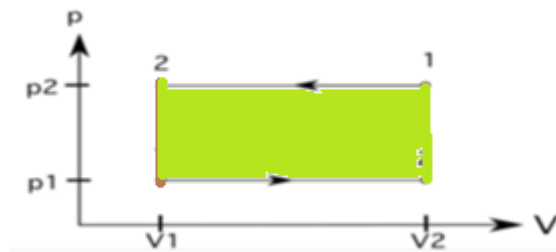
$$V_2 > V_1 \longrightarrow \text{تمدد} \longrightarrow W < 0$$

$$V_2 < V_1 \longrightarrow \text{انضغاط} \longrightarrow W > 0$$



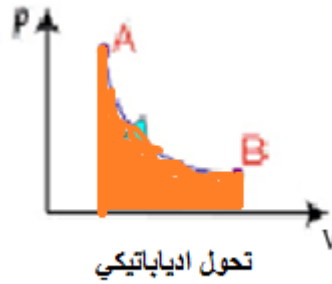
تحول ايزوكوري

$$W = 0$$



تحول ايزوباري

$$W = -P (V_2 - V_1)$$



خلال التحول الكظوم لا يقع تبادل لكمية الحرارة بين الجملة و الوسط الخارجي $Q=0$:
ترتبط المتغيرات بعضها البعض كتالي:

$$PV^\gamma = Cte \rightarrow P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$$

$$T_1V_1^{(\gamma-1)} = T_2V_2^{(\gamma-1)}$$

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

C_p : السعة الحرارة المولية عند ضغط ثابت.

C_v : السعة الحرارة المولية عند حجم ثابت .

يصبح العمل:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -P_1V_1^\gamma \frac{V_2^{(-\gamma+1)} - V_1^{(-\gamma+1)}}{-\gamma+1}$$

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

علاقة ماير بين السعة الحرارية المولية عند ضغط ثابت والسعة الحرارية المولية عند حجم ثابت لغاز مثالي:

$$C_p - C_v = R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

حالة غاز مثالي وحيد الذرة:

$$C_p = \frac{5}{2} R \quad C_v = \frac{3}{2} R \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$



حالة غاز مثالي ثنائي الذرة (من ضمنها الهواء):

$$Cp = \frac{7}{2}R$$

$$Cv = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$



التحويل الحلقى العمل يساوي المساحة المحصورة داخل الحلقة

- الدورة مع عقارب الساعة $w > 0$

- الدورة عكس عقارب الساعة $w < 0$

حساب كمية الحرارة المتبادلة عندما تتغير درجة الحرارة (تسخين أو تبريد)

تعريف الحرارة النوعية (C_i)

تمثل الحرارة النوعية كمية الحرارة (Q) اللازمة لرفع درجة حرارة 1g لجسم ما (i) بدرجة كلفن واحدة ($1^\circ K$) وحدتها هي $cal/g \cdot ^\circ K$ أو $J/g \cdot ^\circ K$ حيث $c(H_2O) = 1 cal/g \cdot ^\circ K$

تعريف السعة الحرارية (C_i)

السعة الحرارية : ($capacit\acute{e} calorifique, C_i$) هي كمية الحرارة (Q) اللازمة لرفع درجة حرارة جسم ما (i) بمقدار $1^\circ K$ حيث:

$$C_i = m_i \cdot c_i$$

السعة الحرارية المولية : ($capacit\acute{e} calorifique molaire, C_{i,m}$) وهي الأكثر استعمالا في الكيمياء،

تعرف على أنها كمية الحرارة اللازمة (Q) لرفع درجة حرارة 1mole لجسم ما بمقدار $1^\circ K$

$$C_{i,m} = M_i \cdot c_i$$

ليكن جسم ذي كتلة m عدد المولات n و حرارة نوعية c (سعة حرارية مولية C حيث ينتقل من الحالة الابتدائية حيث يوجد في درجة حرارة T_1 الى الحالة النهائية T_2 حيث تصبح درجة حرارته. كمية الحرارة اللازمة لهذا التحويل تساوي:



جامعة ميلة
ملحقة المدرسة العليا للأساتذة ميلة



أ/ لما تكون الحرارة النوعية (السعة الحرارية المولية) مستقلة عن درجة الحرارة, أي ثابتة عند تغير درجة الحرارة:

بدلالة الحرارة النوعية $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ حيث c (J ou cal/g. °K)

بدلالة السعة الحرارية المولية: $Q = n \cdot C \cdot \Delta T$ حيث C (J ou cal/mol. °K)

ب/ لما تكون الحرارة النوعية (السعة الحرارية المولية) بدلالة درجة الحرارة, أي تتغير بتغير درجة الحرارة:

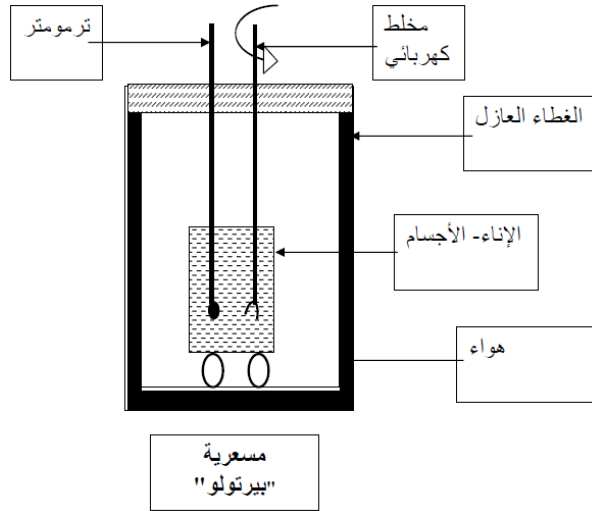
بدلالة الحرارة النوعية

$$Q = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} c(T) \cdot dT / c \left(\text{J ou } \frac{\text{cal}}{\text{g. } ^\circ\text{K}} \right)$$

بدلالة السعة الحرارية المولية

$$Q = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} C(T) \cdot dT / C \left(\text{J ou } \frac{\text{cal}}{\text{mol. } ^\circ\text{K}} \right)$$

المسعرية، القيمة المائية للمسعرية (أو المكافئ المائي للمسعرية)



تستعمل المسعرية كوسيلة لحساب الحرارة المتبادلة. يفرض أنه لا يوجد تبادل لكمية الحرارة مع المحيط الخارجي (نظام كظوم أو معزول لفترة)، يمكن كتابة:

$$\sum Q_i = 0$$

القيمة المائية للمسعرية (E): تعرف بأنها السعة الحرارية لكل كمية من الماء التي تملك نفس السعة الحرارية

للمسعر الفارغ (الاجزاء الداخلية للمسعر: المحرار، المخلط الكهربائي... الخ.)

المكافئ المائي للمسعرية ($\mu = m_e$): يعرف بأنه كتلة الماء التي تمتص نفس كمية الحرارة التي تمتصها

الاجزاء الداخلية للمسعر (المحرار، المخلط الكهربائي... الخ.)



جامعة ميلا
ملحق المدرسة العليا للأساتذة ميلا



و تعطى بالعلاقات التالية:

$$\mu = me = \frac{Ccal}{ce} ; E = Ccal = \mu . ce$$

μ : المكافئ المائي للمسعرية (الكتلة المكافئة من الماء)

E : لقيمة المائبة للمسعرية (السعة الحرارية للمسعر الفارغ)

$Ccal$: سعة الحرارية للمسعر الفارغ بوحدة جول/كلفن أو بوحدة حريرة/كلفن.

ce : الحرارة النوعية الكتلية للماء بوحدة جول/كلفن.كغ أو حريرة/كلفن.غ.

تمثل E الحرارة الممتصة أو الضائعة من طرف لوازم المسعر (المحارر، المخلط الكهربائي...الخ).

حساب الطاقة الداخلية لغاز مثالي:

$$\Delta U = U2 - U1 = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = nC.dT - P.dV$$

U دالة حالة لهذا تفاضلها كامل (d) وتغيرها يتوقف على الحالة الابتدائية والنهائية للجملة فقط.

Q و W ليسا دالتي حالة وبالتالي فتفاضلاهما ليسا كاملين (δ) وتغيرهما يتوقف على المسار الذي يتخذه التحول.

أ) تحول ثابت الحجم: (Isochore, $V=cte$)

$$dU = \delta Q + \delta W = nCvdT - PextdV / Qv = n \int_{T1}^{T2} CvdT$$

$$\Delta U = Cv(T2 - T1)$$

$$\Delta U = Qv$$

ب) تحول ثابت الضغط (Isobare, $P=cte$)

$$dU = \delta Q + \delta W = nCpdT - PextdV / Qp = n \int_{T1}^{T2} CpdT$$

$$\Delta U = Cv(T2 - T1)$$

ج) تحول ثابت درجة الحرارة Isotherme, $T=cte$ (قانون جول 1)

الطاقة الداخلية لغاز مثالي لا تتغير الا بتغير درجة الحرارة. اذا كانت هذه الأخيرة ثابتة فان الطاقة الداخلية تبقى

أيضا ثابتة، أي أن تغيرها يكون معدوما (قانون جول 1)

$$T \text{ constante } (\Delta T = 0) \rightarrow \Delta U = 0$$



د) تحول كظوم (Adiabatique, Q=0)

وفي هذه الحالة لا يحدث أي تبادل حراري بين النظام والمحيط بحيث لا يضاف الى النظام ولا يؤخذ منه أي طاقة حرارية (Q = 0) وبذلك تؤول المعادلة إلى $\Delta U = -w = P\Delta V$ في هذه الحالة التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز.

تعريف الانتالبي (المحتوى الحراري Enthalpie):

لدينا جملة (قد تكون غازا مثاليا) تنتقل من حالة توازن داخلي 1 ، حيث يساوي ضغطه الضغط الخارجي، الى حالة توازن أخرى حيث يساوي ضغطه الضغط الخارجي أيضا (تحول ثابت الضغط).

$$(P_1, T_1, V_1) \longrightarrow (P_1, T_2, V_2)$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$$

$$\square U = U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_{V_1}^{V_2} P dV = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$H = U + PV$$

هذا المقدار يسمى الانتالبي وهو دالة حالة مثل الطاقة الداخلية حيث يمكن كتابة:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \text{ (حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت)}$$

اذن كمية الحرارة المتبادلة خلال تحول ثابت الضغط تساوي التغير في انتالبي الجملة وإذا كانت درجة الحرارة ثابتة فان التغير في انتالبي الجملة يكون معدوما (قانون جول 2) .

$$T = \text{constante} \longrightarrow (\Delta T = 0) \longrightarrow \Delta H = 0 \longrightarrow H = f(T) \longrightarrow dH = nC_p dT$$

العلاقة بين Q_p و Q_v

ليكن لدينا جملة ،غاز مثالي يتعرض لتحول كيميائي، منتقلا من حالة 1 الى حالة 2 خلال مسارين مختلفين:

أ/المسار تحول ثابت الضغط:

$$(T, P_1, V_1, n_1) \longrightarrow (T, P_1, V_2, n_2)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p(A) - P_1(V_2 - V_1)$$

ب/المسار تحول ثابت الحجم حيث B ثم تحول ثابت درجة الحرارة C:

$$(T, P_2', V_1, n_2) \longrightarrow (T, P_1, V_1, n_1)$$

$$(T, P_1, V_2, n_2) \longrightarrow (T, P_2', V_1, n_2)$$

$$U_2 - U_1 = Q_v(B) + \Delta U(C) = Q_v(B) + 0 = Q_v(B)$$

$$Q_p(A) - P_1(V_2 - V_1) = Q_v(B)$$



جامعة ميلا
ملحقة المدرسة العليا للأساتذة ميلا



$$Q_p(A) - Q_v(B) = P_1(V_2 - V_1)$$

$$P_1V_1 = n_1RT, \quad P_1V_2 = n_2RT$$

$$P_1(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT$$

$$Q_p(A) - Q_v(B) = (n_2 - n_1)RT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n_g RT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g = \sum ng(\text{نواتج}) - \sum ng(\text{متفاعلات})$$

ملاحظة:

✓ إذا كان النظام مغلق وغير متجانس فإن قيم $\Delta(PV)$ الناتجة عن الاجسام الصلبة والسائلة مهملة امام الغازات (الاجسام الصلبة والسائلة غير قابلة للانضغاط).

✓ خلال تفاعل لا يحتوي على اجسام غازية (متفاعلات ونواتج) فإن: $\Delta U - \Delta H = 0$

$$\Delta H = \Delta U \text{ حيث } \Delta V = 0$$

ليكن لدينا جملة , غاز مثالي لا يتعرض لتحول كيميائي (تفاعل) بمعنى , $n = \text{cte}$ منتقلا من حالة 1 الى حالة 2:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) / PV = nRT$$

$$dH = dU + d(nRT) \text{ pour 1 mole } \rightarrow C_p dT = C_v dT + R dT$$

$$C_p - C_v = R$$

(Rtion. de Mayer)

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$

$$Q_p = Q_v + nR\Delta T$$