



جامعة الجزيرة الخاصة
ALJAZEERA PRIVATE UNIVERSITY

المبدأ الأول في الترموديناميك

وهو مبدأ انحفاظ الطاقة، يمكن أن تتحول الطاقة بأشكالها المتعددة من شكل إلى آخر، (تتحول الطاقة الكامنة إلى حركية والعكس صحيح، والطاقة الداخلية إلى حرارية أو ضوئية أو حركية).
وأنها لا يمكن للطاقة أن تبنى أو تُخلق من عدم. من أجل جملة ترموديناميكية ما تمتلك طاقة داخلية ابتدائية E_1 ، أضفنا لهذه الجملة كمية من الحرارة مقدارها q فقامت الجملة بعمل للوسط الخارجي قدرة w (إشارة العمل سالبة)، عندئذٍ سوف تنتهي الجملة إلى وضع جديد ذات طاقة داخلية E_2 ، وفقاً لقانون انحفاظ الطاقة نجد:

$$U_2 - U_1 = q - w$$

$$\Delta U = q - w$$

مثال:

تبلغ الطاقة الداخلية لجملة ترموديناميكية $E_1 = 100 \text{ cal}$. امتصت الجملة كمية من الحرارة قدرها 600 كالوري/مول. اعطت الجملة عملاً للوسط الخارجي قدرة 450 كالوري المطلوب:

1. احسب تغير الطاقة الداخلية للجملة؟
2. احسب تغير طاقة المحيط؟
3. ماهي قيمة الطاقة الداخلية بوضعها الجديد؟

$$\Delta E_{sys} = q - W = 600 - 450 = 150 \text{ cal.}$$

$$\Delta E_{sys} + \Delta E_{surr} = 0 \Rightarrow \Delta E_{surr} = -150 \text{ cal.}$$

$$\Delta E_{sys} = E_2 - E_1 \Rightarrow E_2 = E_1 + \Delta E_{sys}$$

$$E_2 = 100 + 150 = 250 \text{ cal.}$$

وفي حالة التحول اللامتناهي في الصغر وعندما يكون العمل سالب (الجملة تعطي عملاً للوسط الخارجي) تصبح العلاقة السابقة :

$$dE = q - w$$

إذا جرى التحول تحت حجم ثابت تصبح قيمة التغير في تابع العمل مساوي للصفر وبالتالي تصبح قيمة الطاقة الداخلية مساوية إلى قيمة كمية الحرارة الممتصة.

$$w = P \cdot \Delta V \quad \Delta V = 0$$

$$\Delta U = q_v$$

وفي حالة التحولات التي تجري تحت ضغط ثابت $P = Const.$ تصبح العلاقة السابقة بالشكل:

$$\Delta U = q_P - P\Delta V$$

$$(U_2 - U_1) = q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$(E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = q_P$$

$$H_2 - H_1 = \Delta H = q_P$$

حيث يمثل ΔU الأثر الحراري عند حجم ثابت.

و يمثل ΔH الأثر الحراري عند ضغط ثابت.

إذا العلاقة بين تابع الانتالبية ΔH وتابع الطاقة الداخلية ΔU :

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$\Delta H - \Delta U = P\Delta V$$

إذا كان التحول يجري في طور سائل أو صلب فإن تغير الحجم يكاد أن يكون معدوم وبالتالي:

$$\Delta H = \Delta U$$

أما إذا كان التحول يجري في جملة غازية تخضع لقانون الغاز المثالي:

$$P\Delta V = RT\Delta n$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

مثال:

مول واحد من الماء بتوازن مع بخاره. عند ضغط جو واحد ودرجة حرارة 100 مئوية يتحول إلى بخار. كمية الحرارة الممتصة خلال العملية تساوي 9720 حريرة / مول. ما هي قيمة كل من Q، ΔU، W.؟

قيمة الحرارة الممتصة تمثل $q = 9720 \text{ cal/mol}$

تعطى قيمة تابع العمل عند ضغط جوي ثابت 1 جو بالعلاقة:

$$W_{\max} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

تمثل V_1 قيمة حجم مول واحد من الماء بحالته السائلة عند درجة حرارة 100 مئوية، وتساوي تقريباً 0.018 لتر. وتمثل V_2 حجم مول واحد من الماء بحالته الغازية عند الدرجة 100 مئوية وضغط واحد جو ويساوي وفق علاقة غاز مثالي بفرض أن بخار الماء يسلك سلوك غاز مثالي:

$$PV = nRT \Rightarrow$$

$$V_2 = \frac{1 \times 0.082 \times 373}{1} = 30.6 \text{ liters}$$

$$W_{\max} = -(1 \text{ mole})(1.9872 \text{ cal / mole})(373.15 \text{ K}) \ln \frac{30.6}{0.018} = -5883 \text{ cal}$$

ويكون تغير الطاقة الداخلية:

$$\begin{aligned} \Delta U &= q - W \\ &= 9720 - 5883 = 3837 \text{ cal.} \end{aligned}$$

تابع الطاقة الداخلية ΔU :

وهو تابع لدرجة الحرارة و للحجم $E = f(T, V)$ إن الطاقة الداخلية لا تتعلق بالطريق المسلوك أي أن تفاضل تابع الطاقة الداخلية الترموديناميكي تام .

إذا امتصت الجملة كمية من الحرارة q و قدمت بعمل w فإن تغير الطاقة الداخلية تساوي:

$$\Delta U = q - W$$

$$\Delta U = q - P \cdot \Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad \text{عند ثبات الضغط:}$$

تسمى q_p بالمحتوى الحراري أو الانتالبية ويرمز لها بـ $\Delta H = H_2 - H_1 = q_p$

$$q_v = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad \text{عند ثبات الحجم:}$$

$$q_v = \Delta U \quad \text{وبما أن الحجم ثابت } \Delta V = 0 \text{ فإن:}$$

تابع المحتوى الحراري أو الانتالبية H :

لا يتعلق تابع المحتوى الحراري بالطريق المسلوك فهو تابع ترموديناميكي تفاضله الرياضي تام.

$$q = \Delta U + W$$

$$q = (E_B - E_A) + P \cdot (V_2 - V_1)$$

$$q_p = (E_B + P \cdot V_2) - (E_A + P \cdot V_1)$$

$$q_p = H_B - H_A = \Delta H$$

$$H = E + P \cdot V$$

تأخذ ΔH قيمة موجبة عندما تمتص الجملة كمية من الحرارة.

تأخذ ΔH قيمة سالبة عندما تنشر الجملة كمية من الحرارة.

من أجل المواد الصلبة أو السائلة حيث أن ΔV مساوية للصفر أي عند ثبات الحجم:

$$\Delta H \approx \Delta U$$

تابع الأنتروبية S :

وهي معيار لعدم التناظر للجملة عند التحول الترموديناميكي. إن أنتروبية المواد الغازية أكبر من أنتروبية الجمل السائلة والصلبة التي تميل إلى أن تكون معدومة في درجة الصفر المئوي (جيدة الانتظام).

يعتمد تابع الأنتروبية على كل من درجة الحرارة وكمية الحرارة بالعلاقة التالية من أجل التحول العكوس:

$$\Delta S = \frac{\Delta q}{T}$$

ومن أجل التحولات التلقائية:

$$\Delta S > \frac{\Delta q}{T}$$

وبالتالي من خلال تغير قيم الأنتروبية يمكن تحديد جريان التحول الترموديناميكي. فإذا كانت $\Delta S = 0$ فإن التحول قد بلغ وضع التوازن. وعندما تكون $\Delta S > 0$ يعني أن التحول تلقائي.

تابع الطاقة الحرة:

وهو العمل الأعظمي المفيد الذي تقدمه الجملة لدى التفاعل أو التحول الترموديناميكي عند درجة حرارة ثابتة.

وعند ثبات الضغط إلى جانب درجة الحرارة يُسمى عندئذٍ هذا التابع بتابع جيبس $G = H - T \cdot S$

وعند ثبات الحجم إلى جانب درجة الحرارة يُسمى عندئذٍ هذا التابع بتابع هلمهولتز $F = U - T \cdot S$

من ناحية ثانية إن الفرق بين التابعين يساوي إلى قيمة العمل المنجز لدى التحول الترموديناميكي:

$$G - F = H - U$$

$$G - F = E + PV - U$$

$$G - F = P \cdot V$$

عند التوازن يكون تغير تابع جيبس معدوماً $\Delta G = 0$. ومن أجل التحولات التلقائية عند ثبات كل من الضغط ودرجة الحرارة تكون $\Delta G < 0$ أي سالبة.

وتجدر الإشارة إلى أن التوابع السابقة هي توابع حالة أي يُعبر عنها بالتفاضل التام dG , dF من أجل التحولات اللامتناهية في الصغر.

تعطى المشتقات الجزئية لتتابع الطاقة الداخلية و الانتالبية بالشكل:

$$H = f(P, T)$$

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P dT + \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_T dP$$

$$U = f(V, T)$$

$$dU = \left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_V dT + \left(\frac{\delta E}{\delta V}\right)_T dV$$

السعة الحرارية والحرارة النوعية:

الحرارة النوعية: هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غرام من مادة درجة مئوية واحدة.

السعة الحرارية تحت حجم ثابت C_V وهي المشتق الجزئي للطاقة الداخلية بالنسبة لدرجة الحرارة عند حجم ثابت:

$$C_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V \quad (1)$$

السعة الحرارية تحت ضغط ثابت C_P وهي المشتق الجزئي للانتالبية بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت:

$$C_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_P \quad (2)$$

إذا كانت كمية المادة مول واحد فيكون (\bar{C}_V, \bar{C}_P) السعة الحرارية المولية، وبالتالي:

$$C_V = n.\bar{C}_V$$

$$C_P = n.\bar{C}_P$$

من العلاقة (١) و (٢) وعلاقات المشتق التام لتابعي الانتالبية والطاقة الداخلية نجد:

$$dU = C_V dT$$

$$dH = C_P dT$$

بتكامل طرفي العلاقتين السابقتين على اعتبار أن السعات الحرارية مستقلة عن درجة الحرارة

نجد:

بتكامل طرفي العلاقتين السابقتين على اعتبار أن السعات الحرارية مستقلة عن درجة الحرارة
نجد:

$$\int_{E_1}^{E_2} dU = \bar{C}_V \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta U = \bar{C}_V (T_2 - T_1)$$
$$\Delta U = n \cdot \bar{C}_V (T_2 - T_1)$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \bar{C}_P \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta H = \bar{C}_P (T_2 - T_1)$$
$$\Delta H = n \cdot \bar{C}_P (T_2 - T_1)$$

ملاحظة: إن قيمة C_V و C_P لغاز أحادي الذرة (غاز نادر):

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2} \cdot R \qquad \bar{C}_P = \frac{5}{2} \cdot R$$

وقيمة C_V و C_P لغاز ثنائي الذرة:

$$\bar{C}_V = \frac{5}{2} \cdot R \qquad \bar{C}_P = \frac{7}{2} \cdot R$$

مسألة:

أحسب $\Delta H, \Delta U$ التي ترافق تسخين سبعة غرامات من الآزوت من الدرجة 25 إلى 100 مئوية.

غاز ثنائي الذرة.

$$\bar{C}_V = \frac{5}{2} \cdot R$$

$$\bar{C}_P = \frac{7}{2} \cdot R$$

$$n = \frac{7}{28} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\Delta H = n.\bar{C}_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = n.\bar{C}_v(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{7}{2} \times 1.987 \times 0.25 \times (373 - 298) = 130.39 \text{ cal.} \\ &= 545.6 \text{ Joul.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \frac{5}{2} \times 1.987 \times 0.25 \times (373 - 298) = 93.14 \text{ cal.} \\ &= 389.72 \text{ Joul.}\end{aligned}$$