



جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

الكيمياء الفيزيائية

القانون الأول في الترموداينميك

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة الثالثة

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

s_almahmoud@tu.edu.iq

القانون الأول في الترموداينميك

The First law of thermodynamic

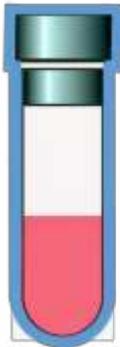
ان موضوع الترموداينميك يعتبر من المواضيع المهمة في الكيمياء الفيزيائية، وهو يعنى بدراسة التحولات لأنواع المختلفة من الطاقة في النظام كالطاقة الحرارية والطاقة الكهربائية والطاقة الميكانيكية والطاقة الكيميائية. ويعالج الترموداينميك الحالات الابتدائية والنهائية للنظام ولا يأخذ ينظر الاعتبار الزمن اللازم للتحولات، اي انه لا يهتم بسرعة حدوث التغيرات.

النظام والمحيط:

النظام الترموداينميك هو الجزء من الكون الذي هو قيد الدراسة، ويكون النظام مفصلاً عن الكون بحدود حقيقية او خيالية. فمثلاً يمكن ان يكون النظام عبارة عن مجموعة من جزيئات الغاز الموجودة في وعاء، او محلول مشبع من كلوريد الصوديوم، او خلية كهربائية، او قاعة محاضرات، او الخ. وعليه فان بقية الكون يمثل المحيط. ويعرف النظام الماكروسكوبي (*Macroscopic system*) والمشمتم على عدد كبير من الجزيئات بانه النظام الذي يمكن دراسة خواصه الفيزيائية مثل الكتلة والحجم والضغط بصورة ملائمة عملياً.

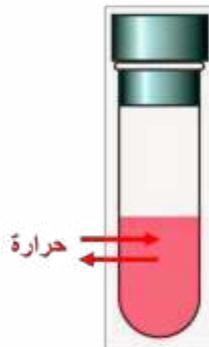
هنالك ثلاثة انواع من الانظمة الماكروسكوبية وهي:

النظام المعزول
Isolated system



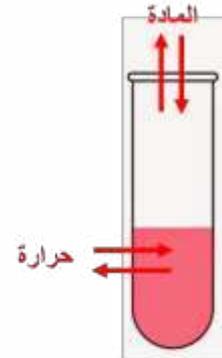
هو النظام الذي لا يمكن فيه تبادل المادة او الطاقة مع المحيط، ولا يمكن لهذا النظام القيام بشغل او تبادل حرارة مع محيطه.

النظام المغلق
Closed system



يمكن لهذا النظام ان يتبادل الطاقة مع المحيط الا ان انتقال المادة من والى المحيط غير مسموح به، ويمكن لهذا النظام ان يقوم بشغل على المحيط.

النظام المفتوح
Opened system



هو النظام الذي يمكن فيه تبادل المادة والطاقة مع المحيط.



وبصورة عامة يمكن تمثيل النظام على انه مصرف (*bank*) لآزن الطاقة اما بشكل حرارة او بشكل شغل. وتصنف الانظمة حسب تآانسها الى نوعين:

- 1- الانظمة المتآانسة (*Homogeneous systems*) وهي الانظمة التي تكون موحدة الخواص وهي تتكون من طور واحد.
- 2- الانظمة غير المتآانسة (*Heterogeneous systems*) وهي الانظمة التي تحتوي على أكثر من طور واحد.

ففي حالة الغازات يعتبر النظام متآانساً بسبب قابلية الامتزاج لدى الغازات، اما في السوائل فقد يكون النظام متآانس او غير متآانس حسب قابلية الامتزاج لدى السوائل. والصلب يكون متآانس لأنه طور واحد.

الخواص الشمولية والخواص المركزة:

عند مضاعفة كتلة النظام الترموداينميكي دون اجراء اي تغيير آخر على النظام فان الكميات الترموداينميكية التي تستخدم لوصف النظام كحجم النظام، الطاقة، الانتروبي، الطاقة الحرة، والانتالبي تتضاعف في الوقت نفسه. حيث تدعى هذه الكميات الترموداينميكية بالخواص الشمولية (*Extensive properties*). اما الكميات الترموداينميكية الاخرى مثل درجة الحرارة، الضغط، الكثافة، اللزوجة، الجهد الكيميائي، ومعامل الانكسار فإنها لا تتأثر بتغير كتلة النظام، وتدعى هذه الكميات بالخواص المركزة (*Intensive properties*).

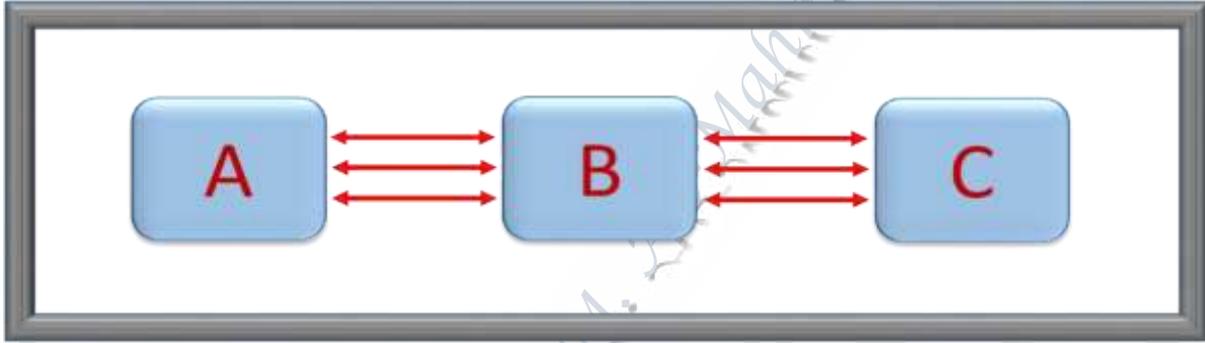
ويتم الحصول على الخاصية الترموداينميكية المركزة وذلك بقسمة الخاصية الشمولية للنظام على مقياس كمية المادة (عادة يستخدم عدد المولات)، فمثلاً عندما نقسم حجم النظام (الذي يحتوي على مادة واحدة) على عدد مولات المادة نحصل على الحجم المولاري:

$$\frac{V}{n} = \bar{V}$$

وعند مضاعفة كتلة هذا النظام المكون من مادة واحدة عند درجة حرارة وضغط معينين، فان الحجم سيتضاعف الا ان الحجم المولاري يبقى نفسه.

قانون الصفر في الترموداينميك: Zero law of thermodynamics

عندما يوضع نظامان مغلقان بحيث يكونان على تماس حراري مع بعضهما، فان هنالك تغيرات ستحصل في خواص كل منهما الى ان يصل الى حالة لا يحدث عندها تغيير أكثر تدعى بحالة الاتزان الحراري. حيث في حالة عدم وجود تغيرات في خواص اي منهما فهذا يدل على ان النظامين في نفس درجة الحرارة. ولو فرضنا وجود ثلاثة انظمة هي A و B و C وكما موضح في الشكل التالي:



فهناك حقيقة معروفة وهي:

- إذا كان النظام A في حالة اتزان حراري مع النظام C.
- وكان النظام B في حالة اتزان حراري مع النظام C.
- فان كلاً من A و B في حالة اتزان حراري مع بعضهما.

وتدعى هذه الحقيقة التجريبية بقانون الصفر في الترموداينميك، حيث يوضح هذا القانون انه اذا كان النظامان في حالة اتزان حراري فانهما يمتلكان نفس درجة الحرارة، واذا لم يكونا في حالة اتزان حراري فانهما يختلفان في درجة الحرارة.



القانون الاول في الترموداينميك: First law of thermodynamics

يهتم القانون الاول في الترموداينميك بالطاقة ولهذا سمي بقانون حفظ الطاقة، وينص على ان **الطاقة لا تفنى ولا تستحدث، ولكن يمكن تحويلها من شكل لآخر.** ويعتبر أحد التطبيقات المهمة لهذا القانون في الكيمياء هو ايجاد مقدار الحرارة المنبعثة او الممتصة في التفاعلات الكيميائية. ولفهم القانون الاول في الترموداينميك يتطلب معرفة بعض الكميات التي ترتبط بهذا القانون مثل الشغل والطاقة.

الشغل: Work

وهو القوة المسلطة على جسم فتسبب حركته لمسافة معينة، ويعرف بالمعادلة:

$$w = f l$$

حيث l يمثل طول المسار، و f هي القوة التي تعطي كتلة m تعجلاً قدره a :

$$f = m a$$

ويعبر عن الشغل بحاصل ضرب عامل الشدة (مثل القوة) وعامل السعة (مثل المسافة).

ويعتبر الشغل من الكميات الجبرية، حيث اما ان تكون اشارته موجبة وذلك عندما يتم من قبل قوة خارجية من المحيط على النظام، او يأخذ قيمة سالبة عندما يتم من قبل النظام على المحيط مثل تمدد الغاز.

الطاقة: Energy

ان كلمة الطاقة هو اصطلاح واسع الاستخدام، حيث تسمى طاقة الجسم الناشئة عن حركته بالطاقة الحركية والتي تكون انتقالية او دورانية او اهتزازية، بينما تسمى طاقة الجسم الناشئة عن موضعه بالطاقة الكامنة. ويمكن للطاقة الحركية ان تتحول الى طاقة كامنة وبالعكس. وبصورة عامة يمكن للطاقة ان تتحول من شكل الى شكل آخر من اشكال الطاقة المختلفة.

ويبين جدول (2.2) ص 88 انواع الطاقة المختلفة وتحولاتها.

ان أكثر انواع الطاقة التي نتعامل معها مباشرة هي الطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية. وتقاس الطاقة الحرارية او كمية الحرارة بالسرعة والتي تعرف بانها **كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة.**



وتعتبر الطاقة الكيميائية شكلاً آخر للطاقة والتي تمثل محصلة الطاقة الناتجة عن تكسير وتكوين الاواصر خلال مختلف التفاعلات الكيميائية. ويعتبر من الصعوبة حساب مثل هذه المحصلة للطاقة، ولذلك تم استبدال مصطلح الطاقة الكيميائية بمصطلح الطاقة الداخلية، حيث تمثل الطاقة الداخلية محصلة الانواع المختلفة من الطاقة الناتجة عن العمليات الداخلية التي تحدث في المادة.

يعبر القانون الاول في الترموداينميك عن العلاقة بين الشغل والطاقة الحرارية (كمية الحرارة) والطاقة الداخلية لاي نظام.

فلو فرضنا وجود نظام غازي معين في حالة الاتزان، فعند تزويد هذا النظام بمقدار معين من الطاقة الحرارية (q جول) فانه سيتمدد وينجز شغلاً (w جول). وبذلك فان حالة النظام تكون قد تغيرت من حالة الاتزان الابتدائي الى حالة الاتزان النهائي. فاذا كانت الطاقة الداخلية للنظام في حالة الاتزان النهائي E_2 ، والطاقة الداخلية للنظام في حالة الاتزان الابتدائي E_1 ، فعندئذ:

$$E_2 = E_1 + q + w$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + w$$

حيث ($E_2 - E_1$) يمثل الفرق في الطاقة الداخلية للنظام.

q الطاقة الحرارية او كمية الحرارة.

w الشغل المبذول على النظام من قبل المحيط.

اما إذا كان الشغل منجزاً من قبل النظام على المحيط فعندئذ تكون اشارة الشغل سالبة وتصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$\Delta E = q - w$$

وإذا كانت العملية باعثة للحرارة (اي ان المحيط يمتص الحرارة من النظام) فتكون اشارة q سالبة.

وإذا كانت العملية ماصة للحرارة (اي ان النظام يمتص الحرارة من المحيط) فتكون اشارة q موجبة.



انواع العمليات:

ان علاقة الطاقة وحالة اي نظام خلال عملية ما لا تعتمد على طريقة انجاز الشغل، ولكنها تعتمد على بعض الظروف العملية التي تنعكس على النظام ككل. وهناك نوعان من العمليات هي:

أ- العمليات الأيزوثرمية: Isothermal processes

تكون درجة حرارة النظام ثابتة في هذه العمليات، ويمكن لكمية الحرارة ان تضاف او تفقد من النظام بحيث يحتفظ النظام بحرارته ثابتة، اي ان $dT = 0$.

ب- العمليات الأديباتية (المعزولة): Adiabatic processes

في هذه العمليات لا يحصل تبادل في كمية الحرارة بين النظام والمحيط، اي ان $q = 0$.

وعلى ضوء القانون الاول يمكن حساب كمية الشغل والطاقة الداخلية لبعض العمليات مثل تمدد وتقلص الغاز وعمليات التبخر وعمليات التسخين (تحت حجم ثابت او تحت ضغط ثابت) وبعض التفاعلات التي ينتج عنها تحرر غاز.

1- التمدد تحت ضغط ثابت:

في حالة وجود غاز ضغطه اكبر من الضغط الخارجي، فان الغاز سوف يتمدد الى ان يتم ايقافه ميكانيكياً او الى ان يتساوى الضغط الداخلي مع الضغط الخارجي. وخلال هذه العملية فان الضغط الخارجي (الضغط الجوي) ($P_{external}$) المسلط على الغاز يبقى ثابتاً، وبذلك فان الشغل الذي ينجزه النظام خلال تمدد من V_1 الى V_2 مساوياً لـ:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = - P_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$w = - P_{ex} (V_2 - V_1)$$

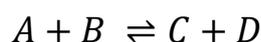
وبهذا فان الشغل يعتمد على كل من الضغط الخارجي والتغير في الحجم.



2- العملية العكسية:

تعتبر العمليات العكسية من العمليات المهمة في الترموداينميك ، وهي العمليات التي يمكن عكسها في اي لحظة وذلك بإجراء تغيير بكمية متناهية بالصغر لمتغير معين كتمدد الغاز أيزوثيرمياً، حيث يمكن عكس هذا التمدد في اي لحظة بزيادة الضغط المسلط بواسطة المكبس بصورة تدريجية. لذلك يمكن اعتبار ان العملية العكسية على انها سلسلة من الاتزانات المتتابعة. وتعد العمليات العكسية ذات اهمية بالغة وذلك لأنها تنتج اكبر كمية من الشغل الذي يمكن الحصول عليه من تغير معين، بحيث يكون هذا الشغل كافي لإعادة النظام الى حالته الاولية. اما العمليات غير العكسية فان كمية الشغل الناتج فيها اقل من الكمية اللازمة لإعادة النظام الى حالته الابتدائية.

وتحدث العملية العكسية ببطء وبصورة تدريجية، على عكس العملية غير العكسية التي تحدث بصورة فجائية. ومن الامثلة على العمليات العكسية هي تبخر الماء عند 100 °م، انصهار الثلج عند 0 °م، والتفاعل الكيميائي عند الاتزان:



اما العمليات غير العكسية فمثل تبخر الماء عند 200 °م، انصهار الثلج عند 10 °م، والتفاعلات المصحوبة بانفجار.

وكما ذكرنا سابقاً، فانه يمكن حساب الشغل الكلي المنجز من قبل النظام عند تغير الحجم من V_1 الى V_2 وحسب العلاقة التالية:

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

ويمكن اجراء التكامل وحساب الشغل في عملية التمدد الأيزوثيرمي العكسي (T ثابتة) بعد التعويض عن الضغط P من المعادلة العامة للغازات المثالية:

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

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$w = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



حيث يلاحظ من خلال هذه المعادلة ان النظام يقوم بشغل أكبر عند تغير الحجم اذا ارتفعت درجة الحرارة.
كما يمكن التعبير عن شغل التمدد العكسي بدلالة الضغط بدل الحجم وذلك لان:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$w = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{or} \quad w = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

مثال:

ما هو اقصى شغل يمكن الحصول عليه من التمدد الأيزوثيرمي العكسي لمول من الغاز المثالي عند 0 م° عند تمدده من 2.24 لتر الى 22.4 لتر؟

الحل:

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = -1 \times 8.314 \times 273 \ln \frac{22.4}{2.24} = -5227.17 \text{ J}$$

مثال:

احسب ΔE ، q ، w ، ΔH للتقلص الأيزوثيرمي العكسي لـ 2 مول من الغاز المثالي من 1 جو الى 100 جو عند 25 م°؟

الحل:

بما انه في العملية الأيزوثيرمية لا يحدث تغير في درجة الحرارة اي $\Delta T = 0$ ، اذاً لا يوجد طاقة لذا فان:

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$q = w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$
$$= -2 \times 8.314 \times 298 \ln \frac{1}{100} = 22.8 \text{ J}$$



3- التمدد في الفراغ:

إذا كان مقدار الضغط الخارجي ($P_{ex} = 0$)، فإن الغاز عند تمدده لا ينجز شغلاً، وذلك لأنه ليس هناك ضغط خارجي لكي يدفع المكبس معاكساً له وبذلك فإن $w = 0$.

4- التبخر العكسي للسائل:

لو نتخيل وجود سائلاً موضوع في اسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك، وان الاسطوانة موضوعة في مستودع تسخين كبير عند درجة غليان السائل. فعند درجة غليان السائل الاعتيادية فان ضغط بخاره في الاسطوانة يساوي الضغط الجوي ويعتبر النظام كله في حالة اتزان. لو قمنا برفع درجة حرارة المستودع الحراري بكمية متناهية في الصغر فان ذلك يؤدي الى زيادة ضغط بخار السائل والذي بدوره يدفع المكبس الى الاعلى، وبذلك فان حجم بخار السائل سوف يزداد. وكلما ازداد الحجم كلما تبخرت كمية أكبر من السائل وذلك للمحافظة على الضغط بشكل ثابت. ان هذا يعني بان الحرارة سوف تسري من المستودع الساخن لكي تجهز بالطاقة الحرارية اللازمة لعملية التبخر وبذلك تبقى درجة الحرارة ثابتة.

ان عملية امتصاص الحرارة والقيام بشغل خارجي هي عملية عكسية لأنها يمكن عكسها في اي لحظة وذلك اما بخفض درجة الحرارة بكمية متناهية في الصغر، او بزيادة الضغط بكمية متناهية في الصغر، بحيث يؤدي ذلك الى تكثيف البخار واعادة حرارة التبخر الى المستودع.

5- التفاعلات تحت حجم ثابت (العمليات الأيزوكورية): Isochoric processes

عندما يتم تفاعل ما دون ان يتحرر غاز فمعنى ذلك ان التفاعل حصل في حجم ثابت. وبما ان الحجم ثابت فالأنظمة المعنية في هذه الحالة لا يصحبها عادة اي شغل منجز، اي ان:

$$dw = P dV = 0$$

واستناداً الى القانون الاول:

$$\Delta E = q + w$$

فان العلاقة بين الطاقة الحرارية والطاقة الداخلية تعطى بـ:

$$\Delta E = q_V$$

حيث q_V تمثل الطاقة الحرارية تحت حجم ثابت.

ويستعمل مسعر التفجير لغرض دراسة هذا النوع من الانظمة او العمليات.



6- التفاعلات تحت ضغط ثابت (العمليات الأيزوبارية): *Isobaric processes*

عندما يحدث التفاعل تحت ضغط ثابت فان هنالك شغلاً منجزاً من قبل النظام، لذا فان:

$$\Delta E = q - w$$

$$q_P = \Delta E + w$$

حيث q_P تمثل الطاقة الحرارية تحت ضغط ثابت.

وبما ان الشغل المنجز يساوي:

$$w = P \Delta V$$

إذاً:

$$q_P = \Delta E + P \Delta V$$

وإذا فرضنا ان الغاز مثالي:

$$q_P = \Delta E + \Delta n RT$$