

الفصل 3: القانون الأول للترموديناميك

2.....	تمهيد	1
2.....	نص القانون	2
3.....	الطاقة الداخلية للغاز المثالي	3
4.....	تطبيقات المبدأ الأول في التحولات الترموديناميكية	4
4.....	التحول الإيزوكوري (ISOCORE) $V=C^{ST}$	4.1
5.....	التحول الإيزوباري (ISOBARE) $P=C^{TE}$	4.2
6.....	العلاقة بين Q_V و Q_P	4.3
6.....	العلاقة بين C_V و C_P (علاقة MAYER)	4.4
6.....	تطبيق	4.4.1
7.....	الصيغة التفاضلية لدوال $H(P, T)$ و $U(V, T)$	5
7.....	الدالة $U(V, T)$	5.1
8.....	الدالة $H(P, T)$	5.2
9.....	العمل الأديباتيكي	6

الفصل 3: القانون الأول للترموديناميك

1 تمهيد

لقد لخصنا كل التحولات الطاقوية إلى حرارة أو عمل، لذلك فلا تتغير الطاقة الداخلية لجملة إلا إذا تبادلت عملاً أو حرارة مع المادة. تأخذ الطاقة الداخلية لجملة ما يعين الاعتبار الطاقة التي تملكها بفعل كتلتها، درجة حرارتها، مكوناتها الكيميائية، التصادمات بين مختلف مكوناتها، الروابط الكيميائية بين ذرات مختلف جزيئاتها، الروابط بين الجزيئات، ...

2 نص القانون

يعتبر هذا القانون حالة خاصة من مبدأ انحفاظ الطاقة وتحولاتها الذي ينص على أن [الطاقة لا تستحدث ولا تزول وإنما تتحول من شكل إلى آخر]، ينص القانون الأول في الترموديناميك على أن: طاقة أي جملة معزولة تبقى محفوظة. يطبق هذا الأمر في حالة تغير الطاقة المتبادلة على شكل حرارة وعمل بين الجملة والمحيط. يعبر عنه كما يلي: يوجد تكافؤ بين أشكال الطاقة ومنه الطاقة الكلية المتبادلة أثناء تحول الجملة من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية هي المجموع الجبري لهاته الطاقات وهي مرتبطة بدالة حالة تسمى الطاقة الداخلية Energie Interne ونرمز لها U و التي تمثل من الناحية الميكروسكوبية الطاقة الحركية للدقائق والطاقة الكامنة الناتجة عن التأثيرات بين دقائق الجملة. خلال التحولات التي تطرأ على جملة ما، فإن تغيرات الطاقة الداخلية يمكن أن تنطو تحت عدة أشكال: طاقة حرارية، طاقة كهربائية، طاقة ميكانيكية، طاقة كيميائية.

لنعتبر تحول جملة مغلقة من الحالة الابتدائية (E_i) إلى الحالة النهائية (E_f) عندما تتبع طريقين (A) و (B) فحسب القانون الأول في الترموديناميك فإن التغير في الطاقة الداخلية للجملة هو نفسه مهما يكن الطريق المتبع ومنه نكتب:

$$(Q_A + W_A) = (Q_B + W_B) = c^{st} = [Q + W]_{E_i}^{E_f}$$

نسمى التغير في الطاقة الداخلية للمجموع ($Q + W$)، نكتب قانون المبدأ الأول للترموديناميك:

$$\Delta U = U_{E_f} - U_{E_i} = [Q + W]_{E_i}^{E_f} = Q_{E_f-E_i} + W_{E_f-E_i}$$

$Q_{E_f-E_i}$: الحرارة الممتصة من الجملة، حيث: $Q > 0$ امتصاص و $Q < 0$ تحرير.

$W_{E_f-E_i}$: العمل المبذول على الجملة.

ΔU : التغير في الطاقة الداخلية، حيث أثناء التحول يساوي مجموع العمل والحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي. إذن من أجل التغير العنصري للطاقة الداخلية نكتب:

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

ملاحظات مهمة:

- لا يمكن خلق الطاقة أو إزالتها، بل يمكن أن تتغير من شكل لآخر.
- لا يمكن لجملة أن تقدم كمية من الطاقة أكبر مما تملك، أي أن الطاقة الداخلية U للجملة تمثل كل الطاقات الكامنة والحركية لدقائقها (على مستوى ميكروسكوبي).
- إذا كانت الجملة غازا مثاليا وبإهمال التأثيرات المتبادلة بين دقائق الغاز ومكوناتها فإن الطاقة الكامنة للغاز تصبح معدومة.

3 الطاقة الداخلية للغاز المثالي

حسب الملاحظة الأخيرة، فإن الطاقة الداخلية للغاز المثالي هي مجموع الطاقات الحركية لدقائق الغاز، لأن $E_P = 0$.

$$U = E_P + E_C = E_C = \frac{1}{2} N \cdot m \cdot \bar{v}^2 = \frac{1}{2} n \cdot N_A \cdot m \cdot \bar{v}^2$$

$$\bar{K} = N_A \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{i}{2} RT \quad \text{حيث:}$$

وحسب النظريات الحركية للغاز (الفصل 1، العنوان 5) فإن:

$$U = n\bar{K} = \frac{i}{2} nRT$$

حيث i : يتعلق بعدد ذرات الغاز.

7	5	3	i
3	2	1	عدد ذرات الغاز
O_3	N_2	Ar	مثال

إن الطاقة الداخلية دالة حالة أي أن تغييرها لا يتعلق بالمسار المتبع، ولا يمكن حسابها لحظيا إلا في حالة الغاز المثالي، لكن يمكن حساب تغييرها بين حالتين (1) و (2)، من خلال حساب العمل والحرارة المبدولين على الجملة بصفة عامة، أما في حالة الغاز المثالي فيمكن استعمال العلاقة:

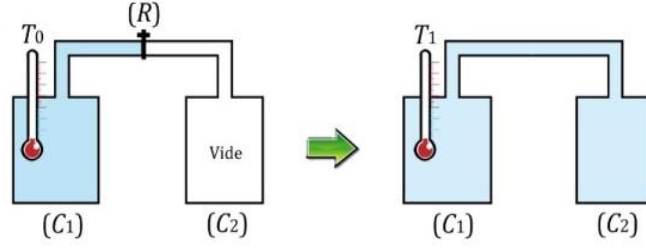
$$\Delta U = \Delta \left(\frac{i}{2} nRT \right)$$

- إذا كانت الجملة تتبادل مادة مع الوسط الخارجي

$$\Delta U = \frac{i}{2} nR\Delta T$$

- إذا حدث تحول دون تبادل المادة مع المحيط

نلاحظ أن الطاقة الداخلية تتعلق بدرجة الحرارة فقط. وهذا ما أثبتته العالمين Joule و Gay-Lussac عندما يتمدد الغاز في الفراغ تمددا أديباتيكيا كما في الشكل المقابل:



بعد فتح الصنبور (R) فإن كمية الحرارة والعمل معدومين أي $W = 0$ و $Q = 0$ حسب المبدأ الأول في الترموديناميك فإن: $\Delta U = 0$ أي $U_1 = U_2$ إذن الطاقة الداخلية للغاز المثالي تبقى ثابتة أثناء التحول الأديباتيكى ضد الفراغ أي أن الطاقة الداخلية دالة لدرجة الحرارة ومنه نكتب:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT = C_V dT$$

حيث: C_V السعة الحرارية للغاز عند حجم ثابت.

4 تطبيقات المبدأ الأول في التحولات الترموديناميكية

4.1 التحول الإيزوكوري $V=C^{st}$ (Isochore)

التحول الإيزوكوري هو التحول الذي يحدث عند حجم ثابت ومنه فإن التغير في الطاقة الداخلية يساوي كمية الحرارة المتبادلة مع الوسط الخارجي أي نكتب:

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} + W_{1-2}$$

$$W_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext} dV = 0 \quad (V = C^{st}) \quad \text{حيث:}$$

$$\Delta U_{1-2} = Q_{1-2} = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \Delta T \quad \text{إذن:}$$

$$\Delta U_{1-2} = C_V \Delta T = Q_V$$

إذا كان الغاز مثاليا، فإن:

$$\Delta U_{1-2} = C_V \Delta T = \frac{i}{2} nR \Delta T$$

$$C_V = \frac{i}{2} nR$$

4.2 التحول الإيزوباري $P=C^{te}$ (Isobare)

التحول الإيزوباري هو التحول الذي يحدث عند ضغط ثابت أي عندما يكون الضغط الخارجي متجانس وثابت أثناء التحول ومنه عبارة العمل تكتب:

$$W = -P_{ext}(V_2 - V_1) = -P_2V_2 + P_1V_1$$

حسب المبدأ الأول في الترموديناميك، فإن:

$$\Delta U_{1-2} = U_2 - U_1 = W_{1-2} + Q_P$$

$$U_2 - U_1 = -P_2V_2 + P_1V_1 + Q_P$$

$$Q_P = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

نلاحظ أن Q_P يساوي الفرق بين مقدارين للحالتين (1) و (2)، ويتعلق بالحالتين الابتدائية والنهائية فقط، يدعى هذا المقدار بالأنثالبية (Enthalpie) ونرمز له بـ H وهو دالة حالة.

$$H = U + PV$$

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

يمكن أن نعرف السعة الحرارية عند ضغط ثابت بالعلاقة:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

أي أنه أثناء التحول الإيزوباري نعبّر عن التغير في الأنثالبية بالعلاقة التالية:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

ملاحظات:

- لا يمكن حساب الأنثالبية عند لحظة محددة، لكن يمكننا حساب الفرق في الأنثالبية بين حالتين (1) و (2).

- أثبت العالمين Joule - Thomson أن التغير في الأنتالبية يساوي الصفر $\Delta H = 0$ أثناء التمدد الأديباتيكي للغاز بسرعة ضعيفة وفي نظام مستقر في مسار أفقي عبر غشاء مسامي.

4.3 العلاقة بين Q_V و Q_P

$$H = U + PV$$

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

$$\Delta H = Q_P$$

وباعتبار عمل قوى الضغط فقط

$$\Delta U = Q_V$$

إذن:

$$Q_P = Q_V + \Delta(PV)$$

حالة غاز مثالي:

$$Q_P - Q_V = \Delta(PV) = \Delta(nRT)$$

4.4 العلاقة بين Q_P و C_V (علاقة Mayer)

$$Q_P - Q_V = \Delta(PV) = \Delta(nRT)$$

إذا تم التحول عند كمية مادة ثابتة $n = C^{te}$:

$$Q_P - Q_V = \Delta(PV) = nR\Delta T$$

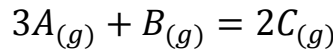
$$Q_P - Q_V = nC_P\Delta T - nC_V\Delta T = nR\Delta T$$

$$n\Delta T(C_P - C_V) = n\Delta T(R)$$

$$C_P - C_V = R \quad (Mayer)$$

4.4.1 تطبيق

ليكن التفاعل التالي بين $1 \text{ mol } (A)$ و $3 \text{ mol } (B)$ لينتج $2 \text{ mol } (C)$:



ما هي كمية الحرارة التي تمتصها الحملة المتفاعلة إذا تم التفاعل عند حجم ثابت ودرجة حرارة $T = 298K$.

$$\Delta H = +230 \text{ KJ} = Q_P$$

معطيات:

$$Q_P - Q_V = \Delta(PV) = \Delta(nRT)$$

$$Q_P - Q_V = RT\Delta n$$

$$\Delta n = \sum n_f - \sum n_i = (2 - (1 + 3)) = -2 \text{ mol}$$

$$Q_P = Q_V + RT\Delta n = 230 \cdot 10^3 + (8,314 \times 298 \times (-2))$$

$$Q_P = 235 \cdot 10^3 \text{ J} = 235 \text{ KJ}$$

ملاحظة: إذا تم تحول لغاز مثالي دون تبادل المادة أو دون حدوث تفاعل كيميائي تتغير فيه عدد المولات، فإن:

$$Q_P - Q_V = \Delta(PV) = \Delta(nRT) = nR\Delta T$$

5 الصيغة التفاضلية لدوال $H(P, T)$ و $U(V, T)$

5.1 الدالة $U(V, T)$

تعرف دالة الحالة للطاقة الداخلية $U(V, T)$ كتابع للمتغيرين الحجم ودرجة الحرارة عند ضغط ثابت، لذلك فهي تقبل تفاضلا تاما:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV \quad (1)$$

باعتبار القانون الأول للترموديناميك:

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

وباعتبار تحول إيزوباري عكوس، نكتب:

$$\delta W = -P \cdot dV$$

تصبح العبارة كالتالي:

$$dU = \delta Q + -P \cdot dV \Rightarrow \delta Q = dU + P \cdot dV \quad (2)$$

نعوض (1) في (2) نجد:

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + P \cdot dV$$

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right] dV \quad (3)$$

من جهة أخرى، نعتبر الدالة $Q(V, T)$

$$\delta Q = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial Q}{\partial V} \right|_T dV \quad (4)$$

بالمطابقة بين (3) و (4) نجد:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = C_V$$

C_V : السعة الحرارية عند حجم ثابت

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P = L$$

L : معامل التمدد الإيزوترمي

ونكتب:

$$\delta Q = C_V \cdot dT + L \cdot dV$$

5.2 الدالة $H(P, T)$

تعرف دالة الحالة للأنتالبية $H(P, T)$ كتابع للمتغيرين الضغط ودرجة الحرارة عند حجم ثابت، لذلك فهي تقبل تفاضلا تاما:

$$dH = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP \quad (5)$$

لدينا دالة الحالة للأنتالبية:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

باعتبار القانون الأول للترموديناميك:

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

$$dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$$

وباعتبار عبارة العمل، نكتب:

$$\delta W = -P \cdot dV$$

$$dH = \delta Q - P \cdot dV + PdV + VdP$$

$$dH = \delta Q + VdP$$

$$\delta Q = dH - VdP \quad (6)$$

بتعويض (5) في (6) نجد:

$$\delta Q = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T dP - VdP$$

$$\delta Q = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P dT + \left[\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T - V \right] dP \quad (7)$$

من جهة أخرى، نعتبر الدالة $Q(P, T)$

$$\delta Q = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial Q}{\partial P} \right|_T dP \quad (8)$$

بالمطابقة بين (7) و (8) نجد:

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = C_P$$

C_P : السعة الحرارية عند ضغط ثابت

$$\left. \frac{\partial Q}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_T - V = h$$

h : معامل الانضغاط الإيزوثيرمي

ونكتب:

$$\delta Q = C_P \cdot dT + h \cdot dP$$

6 العمل الأديباتيكي

أثناء التحول الأديباتيكي تكون كمية الحرارة العنصرية $\delta Q = 0$ ومنه التغير في الطاقة الداخلية $\Delta U = W$ أثناء تحول n مول من غاز مثالي من الحالة (P_1, V_1, T_1) إلى الحالة (P_2, V_2, T_2) بطريقة أديباتيكية فحسب المبدأ الأول في الترموديناميك نكتب:

باستغلال العلاقة (6) السابقة، لدينا:

$$\delta Q = dH - VdP = 0 \quad (6)$$

$$\delta Q = nC_P dT - VdP = 0$$

من أجل الغاز المثالي $T = \frac{1}{nR} \cdot PV$ لدينا:

$$\delta Q = \frac{nC_P}{nR} d(PV) - VdP = 0$$

$$\delta Q = \frac{\kappa C_P}{\kappa R} (PdV + VdP) - VdP = 0$$

$$\delta Q = \frac{C_P}{R} PdV + \frac{C_P}{R} VdP - VdP = 0$$

$$\delta Q = R \frac{C_P}{R} PdV + R \frac{C_P}{R} VdP - RVdP = 0$$

$$\delta Q = C_P PdV + C_P VdP - RVdP = 0$$

$$\delta Q = C_P PdV + (C_P - R)VdP = 0$$

حسب علاقة Mayer:

$$C_P - C_V = R \Rightarrow C_V = C_P - R$$

$$\delta Q = C_P PdV + C_V VdP = 0$$

نقسم طرفي المعادلة على PVC_V :

$$\delta Q = \frac{C_P P}{PVC_V} dV + \frac{C_V V}{PVC_V} dP = 0$$

$$\delta Q = \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

يعطى: $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$

$$\delta Q = \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\delta Q = \gamma d \ln V + d \ln P = 0 \quad (\text{Laplace})$$

$$\delta Q = d \ln V^\gamma + d \ln P = 0 \Rightarrow \delta Q = d \ln(PV^\gamma) = 0$$

$$PV^\gamma = C^{te}$$

ومن أجل تحول أدياباتيكي لا يتبادل المادة مع المحيط، لدينا:

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

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}$$