جامعة الانبار
كلية التربية الأساسية / حديثة
قسم العلوم العامة

اسم التدريسي: اوس زبن عبدالمجيد

المرحلة الدراسية: الثانية – كيمياء

الفصل الدراسي: الاول

اسم المادة باللغة العربية: الكيمياء الفيزياوية

اسم المادة باللغة الإنكليزية: Physical chemistry

اسم المحاضرة باللغة العربية: القانون الاول للثرموداينميك

اسم المحاضرة باللغة الإنكليزية: first law of thermodynamic

م.م اوس زبن عبدالمجيد

القانون الاول في الثرموداينميك

يعبر القانون الاول في الثرموداينميك عن العلاقة بين الشغل والطاقة الحرارية(كمية الحرارة) والطاقة الداخلية لاي نظام. " ان الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكنها يمكن أن تتحول من صورة إلى أخرى مكافئة لها " كما يمكن صياغة القانون الأول في الديناميكا الحرارية كما يلي:

"الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلى أخرى" فلو فرضنا وجود نظام غازي معين في حالة الاتزان، فعند تزويد هذا النظام بمقدار معين من الطاقة الحرارية q فانه سيتمدد وينجز شغلاً .w وبذلك فان حالة النظام تكون قد تغيرت من حالة الاتزان الابتدائي الى حالة الاتزان النهائي .فاذا كانت الطاقة الداخلية للنظام في حالة الاتزان النهائي E2، والطاقة الداخلية للنظام في حالة الاتزان الابتدائي E1 ، فعندئذ:

$$E2= E1+q+w$$

$$\Delta E=E2- E1=q+w$$

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

$$\Delta E=q-w$$

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

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

العملية العكسية: وهي العمليات التي يمكن عكسها في اي لحظة وذلك باجراء تغيير بكمية متناهية بالصغر لمتغير معين كتمدد الغاز آيزوثرمياً، حيث يمكن عكس هذا التمدد في اي لحظة بزيادة الضغط المسلط بواسطة المكبس بصورة تدريجية .او عند وجود بخار ماء في اسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) وهذه الاسطوانة موضوعة في حمام حراري وهذا النظام في توازن حراري مع محيطه. فاذا رفعت درجة حرارة الحمام الحراري بمقدار متناه في الصغر فان كمية من السائل سوف تتبخر وتؤدي الى زيادة ضغط بخار السائل بمقدار متناه في الصغر يؤدي

بدوره الى دفع مكبس الاسطوانة الى اعلى لموازنة الضغط الجوي ويبقى بخار السائل ثابتا في داخل الاسطوانة وذلك بانسياب جزء من الحرارة من المستودع لتجهيز الطاقة اللازمة للتبخر وللمحافظة على درجة الحرارة.

لذلك يمكن اعتبار ان العملية العكسية على انها سلسلة من الاتزانات المتتابعة. وتعد العمليات العكسية ذات اهمية بالغة وذلك لانها تنتج اكبر كمية من الشغل الذي يمكن الحصول عليه من تغير معين، بحيث يكون هذا الشغل كافي لاعادة النظام الى حالته الاولية .اما العمليات غير العكسية فان كمية الشغل الناتج فيها اقل من الكمية اللازمة لاعادة 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° 111 م، انصهار الثلج عند° 1 م، والتفاعل الكيميائي عند الاتزان:

$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

اما العمليات غير العكسية فمثل تبخر الماء عند 211° م، انصهار الثلج عند11° م، والتفاعلات المصحوبة بانفجار.

تمدد الغاز Gas Expantion

ان مقدار الشغل المنجز من خلال النظام يعتمد على القوى المقاومة فكلما كانت هذه القوى عالية كان الشغل المنجز بواسطة النظام اكبر مما هو عليه . مثال تمدد غاز في داخل اسطوانة تحت تأثير الضغط الخارجي (Pex) من خلال تمدد الحجم بمقدار (dv) والشغل المنجز خلال هذه العملية يساوي Pex dv وعندما يكون الضغط الخارجي Pex = 0 يعني تمدد الغاز الى الفراغ سيكون Pdv=0

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) (Pex) المسلط على الغاز يبقى ثابتاً، وبذلك فان الشغل الذي ينجزه النظام خلال تمدد من V1 الى V2 مساوياً ل:

$$w= -\int_{v1}^{v2} Pex\ dV = -\text{Pex}\int_{v1}^{v2} dV\ = -\ Pex\ (V2-V1)$$

ويمكن اجراء التكامل وحساب الشغل في عملية التمدد الآيزوثيرمي العكسي T (ثابتة)بعد التعويض عن الضغط P من المعادلة العامة للغازات المثالية: $P= nRT/V$

$$w = -\int_{v1}^{v2} \frac{nRT}{V}\, dV = -nRT \int_{v1}^{v2} \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT \ln \frac{V2}{V1}$$

حيث يلاحظ من خلال هذه المعادلة ان النظام يقوم بشغل اكبر عند تغير الحجم اذا ارتفعت درجة الحرارة.

كما يمكن التعبير عن شغل التمدد العكسي بدلالة الضغط بدل الحجم وذلك لان

$$\frac{V2}{V1} = \frac{P1}{P2}$$

$$w = -nRT \ln \frac{P1}{P2} \; or \; w = nRT \ln \frac{P2}{P1}$$

التفاعلات تحت حجم ثابت (العمليات الآيزوكورية Isochoric processes)

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

$$w = P\, dV = 0$$

واستناداً الى القانون الاول:

$$\Delta E = q + w$$

فان العلاقة بين الطاقة الحرارية والطاقة الداخلية تعطى ب:

$$\Delta E = q_V$$

حيث q_V تمثل الطاقة الحرارية تحت حجم ثابت.

التفاعلات تحت ضغط ثابت (العمليات الآيزوبارية 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:

$$w = P\, \Delta V$$

لذا :

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

واذا فرضنا ان الغاز مثالي:

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

العمليات الاديباتية Adiabatic Process :

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 تصبح المعادلة

$$\Delta E = w = -P\Delta V$$

في هذه الحالة التغير في الطاقة الداخلية يساوي عندئذ الشغل المنجز.

س/ يخضع غاز مثالي للتمدد العكسي بثبوت درجة الحرارة ، حيث ان الحجم بعد التمدد عشرة اضعاف الحجم قبل التمدد منجزا بذلك شغلا قدره 1000J فاذا كان الضغط الابتدائي 10atm احسب الضغط النهائي ، ثم احسب درجة الحرارة اذا كان عدد المولات 2mol ؟

الطاقةالداخلية (ΔE) والإنثالبي (ΔH) Internal Energy and Enthalpy

إذاأجري تفاعل عند حجم ثابت: أي أن (ΔV =0) فإنه لن ينجز شغلا نتيجة للتغير الكيميائي,وبالتالي فالمعادلة : $\Delta E = q - P\Delta V$

تصبح $\Delta E = q_v$

اي انه في حالة السوائل والمواد الصلبة فان ΔH ، تساوي تقريباًΔE وذلك لان الطاقة المتسربة والناتجة عن التغير الصغير في الحجم تكون صغيرة، اما في حالة الغازات فان مقدار التغير في الحجم يكون كبيراً، ولذلك فان الشغل المنجز على المحيط يكون كبيراً وبذلك فانΔH تختلف كثيراً عن ΔE.

أما عند إجراء التفاعلات الكيميائية عند ضغط ثابت : اذ تعد العمليات التي تحدث عند ضغط ثابت اكثر العمليات شيوعا في الكيمياء لانها تتم في اوعية مفتوحة مما يؤدي الى حدوث تغير ملحوظ في الحجم نتيجة اشتراك بعض المواد الغازية سواء كانت متفاعلة أو ناتجة أو كلاهما ,بالتالي لا يمكن إهمال الحد PΔV في المعادلة

$$\mathbf{\Delta E = q - P\Delta V}$$

اي ان:

$$\Delta E = E2 - E1 = q - P\,(V2 - V1)$$

لذا فان الطاقة الحرارية (كمية الحرارة الممتصة)تعطى ب:

$$q = (E2 + PV2) - (E1 + PV1)$$

وبما ان كمية الحرارة تعطى بالفرق بين كميتين دالتين لحالة النظام، فانه من المناسب ادخال دالة جديدة وهي الانثالبي حيث:

$$H = E + PV$$

لذا فان المعادلة تصبح:

$$q = H2 - H1 = \Delta H$$

اي ان كمية الحرارة الممتصة في عملية تحدث تحت ضغط ثابت تساوي التغير في الانثالبي ويعرف الانثالبي على انه **كمية الطاقة التي تنتقل بشكل حرارة الى النظام تحت ضغط ثابت**. $\Delta H = qP$

السعة الحرارية Heat Capacity

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة كتلتها (m) درجة مئوية واحدة . وحدة السعة الحرارية(J / C^o)

الحرارة النوعية(Specific Heat) تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة , أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة . وحدة الحرارة النوعية ($J / g C^o$) بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (q) اللازمة لرفع درجة حرارة نظام كتلته ثابتة من درجة حرارة ابتدائية (T1) إلى درجة حرارة نهائية (T2) حيث يتناسب مقدار الارتفاع في درجة الحرارة مع كمية الحرارة المنتقلة الى النظام

$$q \propto \Delta T$$

$$q = Constant \times \Delta T$$

$$q = C (T2 - T1)$$

$$q = C \Delta T$$

وبما أن السعة الحرارية $C = m \times \rho$ (ρ الحرارة النوعية) فان كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة تحسب من العلاقة:

$$q = C \Delta T = \rho \times m \times \Delta T$$

حيث C هي السعة الحرارية للنظام والتي تمثل مقدار ما يستوعبه النظام من حرارة . فاذا كانت السعة الحرارية للنظام كبيرة فهذا يعني ان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام تكون كبيرة، وبذلك فان ارتفاع درجة الحرارة يكون قليل .اما اذا كانت السعة الحرارية قليلة فان كمية الحرارة المضافة تؤدي الى ارتفاع اكبر في درجة الحرارة .ويعتبر الماء ذو سعة حرارية كبيرة لذا فانه يحتاج الى كمية كبيرة من الحرارة لكي تجعله ساخناً، ولهذا يستخدم في انظمة التدفئة المركزية. وتعتمد السعة الحرارية على حجم النظام، فمثلاً النظام الاكبر يحتاج الى كمية أكبر من الحرارة لرفع درجة حرارته .كما كما تعتمد السعة الحرارية على الظروف التي تنتقل خلالها

الحرارة الى النظام، فمثلاً إذا انتقلت الحرارة تحت حجم ثابت فان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة بمقدار dT سوف تساوي :

$$dq = C_V\, dT$$

$$C_v=\left(\frac{dq}{dT}\right)_v$$

وبما ان $dq_v=dE$ تصبح العلاقة $C_v=\left(\frac{dE}{dT}\right)_v$

اي ان التغير في الطاقة الداخلية لتسخين مول واحد من الغاز من T1 الى T2 بثبوت الحجم يعطى بالعلاقة التالية $dE=C_vdT$

فعند الحجم الثابت لاينجز النظام شغلا حيث تستعمل الحرارة المضافة في درجة الحرارة أي ان C_v تمثل معدل تغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة

اما إذا سمح للنظام بالتمدد او التقلص تحت ضغط ثابت فان كمية الحرارة التي تسبب نفس الارتفاع في درجة الحرارة تساوي:

$$dq = CP\, dT$$

$$C_p=\left(\frac{dq}{dT}\right)_p$$

وبما ان $dq_p=dH$ تصبح العلاقة $C_p=\left(\frac{dH}{dT}\right)_p$

اي ان التغير في الانثالبي لتسخين مول واحد من الغاز من T1 الى T2 بثبوت الضغط يعطى بالعلاقة التالية : $dH=C_pdT$