

## المبدأ الأول للترموديناميك

### (1) مبدأ حفظ الطاقة:

في كل العمليات التي تحدث في نظام معزول تكون الطاقة الداخلية للنظام ثابتة. هذا القانون هو مبدأ حفظ الطاقة "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث"، وهذا يعني أن المجموع الجبري للتغيرات في جميع صور الطاقة في النظام المعزول تساوي الصفر. ومعنى ذلك أنه كلما اختلفت صورة من صور الطاقة تظهر صورة أخرى مساوية في المقدار، ويمكن التعبير عنه رياضياً بالعلاقة الآتية:

$$\Delta U = Q + W$$

حيث  $Q$  هي كمية الحرارة التي يمتصها النظام أو يحررها، و  $W$  هو العمل المبذول من النظام أو عليه،  $\Delta U$  هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

يمكن أن نفهم من المعادلة السابقة أن مختلف صور الطاقة يمكن أن يتحول بعضها إلى البعض الآخر مثل الحرارة والعمل، حيث الطاقة الكلية لنظام معزول تكون محفوظة خلال تطور النظام ( $E_f = 0$ ). فعندما يمتص النظام كمية من الحرارة فإنه يستطيع استغلالها في بذل عمل ضد الوسط المحيط أو في رفع طاقته أو القيام بالأمرين معا.

### (2) نص المبدأ الأول:

في أي عملية يتم من خلالها انتقال النظام من حالة توازن ابتدائية  $A$  إلى حالة توازن نهائية  $B$  فإن مجموع كميات الحرارة والعمل الذي ينفقها النظام لا يتعلق بالمسار المتبع خلال تحول النظام، وإنما يتعلق فقط بالحالة الابتدائية والحالة النهائية. وعلى هذا الأساس يدعى المبدأ الأول للديناميكا الحرارية بمبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية.

### (3) الطاقة الداخلية للنظام $\Delta U$ :

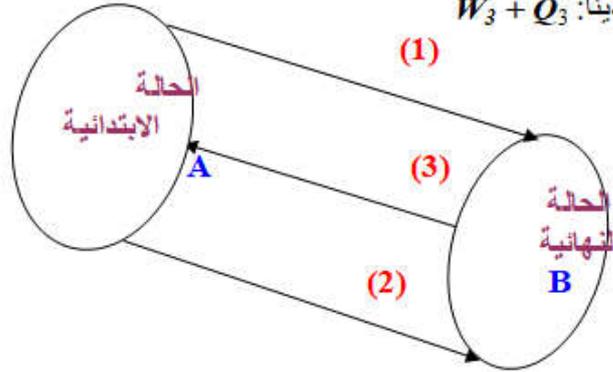
لنفرض أن نظاماً مغلقاً يتطور من الحالة الابتدائية  $A$  إلى الحالة النهائية  $B$  عبر المسارين (1) و (2) ثم العودة إلى الحالة الابتدائية  $A$  عبر المسار (3).

يمكن أن نعبر عن العمل والحرارة الذين ينفقهما النظام من أجل كل مسار متبع حيث:

المسار (1) من  $A$  إلى  $B$  لدينا:  $W_1 + Q_1$

المسار (2) من  $A$  إلى  $B$  لدينا:  $W_2 + Q_2$

المسار (3) من  $B$  إلى  $A$  لدينا:  $W_3 + Q_3$



تطبيق المبدأ الأول (مبدأ حفظ الطاقة) على التحول من  $A$  إلى  $B$  يتم من خلال المسار (1) أو المسار (2) ثم العودة من  $B$  إلى  $A$  من خلال المسار (3) يسمح بكتابة:

$$W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 = 0$$

$$W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 = 0$$

و منه نستنتج أن:

$$= \text{constante} \int_B^A (W+Q)$$

إن المجموع  $(W+Q)$  لأي تحول يتم في نظام مغلق تكون له نفس القيمة وهذا مهما كان المسار المتبع وأنه يتعلق فقط بنقطة البداية ونقطة النهاية.

يدعى المجموع  $(W+Q)$  بالطاقة الداخلية والتي يرمز لها بالرمز  $U$  وهي دالة حالة. ونكتب:

$$= (U_B - U_A) = (U_f - U_i) \int_B^A (W+Q)$$
$$dU = dW + dQ$$

تعتبر الطاقة الداخلية عبارة عن مجموع أنواع طاقة الجزيئات التي تشكل النظام: كالطاقة الكامنة، والطاقة الحركية، وطاقة الدوران، وطاقة الاهتزاز، إلخ....

### حالات خاصة:

- الحالة 1:** عندما يخضع النظام إلى دورة من التحولات المغلقة (النظام المغلق)، فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون معدوماً.
- الحالة 2:** إذا كان النظام معزولاً، حيث لا تبادل يذكر مع الوسط الخارجي (لا تبادل حرارة و لا عمل)، فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام يكون معدوماً.
- الحالة 3:** إذا تم التحول عند حجم ثابت  $dV = 0$  حيث  $dW = 0$  فإن:  $dU = dQ$  ومنه:
- $$(U_f - U_i) = Q_v = m C_v \cdot dT$$
- الحالة 4:** في حالة التحول العكسي (وهي الحالة الوحيدة حيث يكون:  $P_{\text{sys}} = P_{\text{ext}}$ ) لدينا:
- $$dW = -P \cdot dV \implies dU = dQ - P \cdot dV$$

### التحولات التلقائية وغير التلقائية:

**أ- التحولات التلقائية:** هي العمليات التي تحدث ذاتياً دون الحاجة لتغيير خواص المواد المكونة للنظام أو تغيير الظروف (الضغط أو درجة الحرارة). مثل تفاعل قطعة من الصوديوم مع الماء لتشكيل هيدروكسيد الصوديوم وتصاعد غاز الهيدروجين. ويرجع السبب في حدوث العملية تلقائياً إلى أن النظام سيكون أقل في الطاقة (الطاقة الحرة تحديداً) بعد تمام العملية، وقد تكون العملية التلقائية مصحوبة بعمل نافع يمكن الاستفادة منه.

**ب- العمليات غير التلقائية:** فهي العمليات التي تحدث عكس اتجاه العملية التلقائية وفي هذه الحالة لا بد من التدخل الخارجي لتغيير الظروف أو خواص النظام، وعادة يلزم بذل عمل لإتمام تلك العمليات، كما هو الحال بالنسبة للحصول على معدن الصوديوم انطلاقاً من هيدروكسيد الصوديوم، إذ يتطلب هذا التفاعل مدّ النظام بعمل كهربائي.

### تحولات الحرارة الثابتة (Transformations isothermes): $T = \text{Cte}$

هي العمليات التي تحدث عند ثبوت درجة الحرارة  $(T)$ ، ونتيجة لذلك لا يحدث تغيير في الطاقة الداخلية للنظام  $(\Delta U = 0)$ .

### تحولات الضغط الثابت: (Transformations isobares): $P = \text{Cte}$

هي العمليات التي تحدث عند ثبوت الضغط  $(P)$ ، وغالباً ما يكون الضغط الجوي العادي، ونتيجة لذلك يمكن أن يحدث تمدد أو انكماش لغازات النظام وبالتالي تغيير حجمه  $(V)$ .

مع تحولات الحجم الثابت (*Transformations isochores*):  $V = Cte$   
هي العمليات التي تحدث في نظام مغلق ذو حجم ثابت ( $V$ )، ونتيجة لذلك لا يمكن أن يحدث عمل من أو على النظام ( $W = 0$ ).  
مع التحولات الأديباتيكية (*Transformations adiabatiques*):

#### (4) الأنطالبي $H$ :

أغلب التفاعلات الكيميائية تجري عند ضغط ثابت، هو الضغط الجوي. في هذه الظروف، إذا كانت  $Q_p$  هي الحرارة المتبادلة خلال تحول يجري عند ضغط ثابت، فإنه يمكن كتابته:

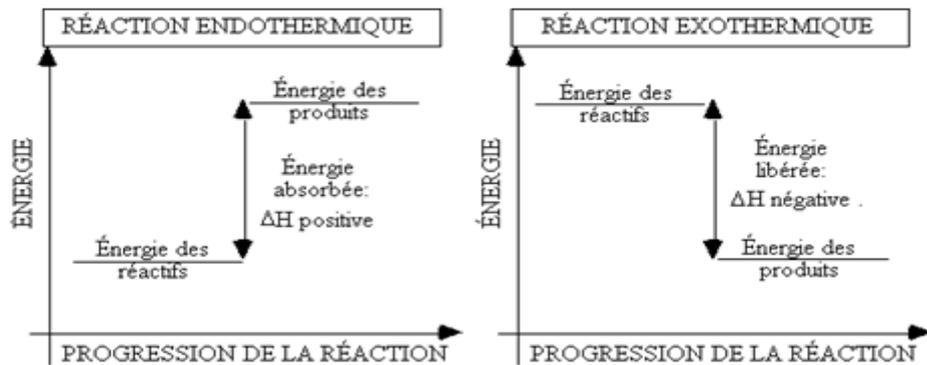
$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q_p = -P.(V_f - V_i) + Q_p = Q_p - P.\Delta V$$

ومنه نستخرج:  $Q_p = \Delta U + P.\Delta V = (U_f + P.V_f) - (U_i + P.V_i)$   
الحرارة المتبادلة عند ضغط ثابت  $Q_p$  تمثل دالة حالة تسمى "الأنطالبي" ويرمز لها بالرمز  $H$  وتعطى عبارتها الرياضية بالعلاقة:

$$H = U + P.V$$

$$H = Q_p = m. C_p. \Delta T$$

حيث: دالة الأنطالبي تلعب دورا مهما في الديناميكا الحرارية، ولها استخدامات كثيرة في الكيمياء الحرارية، خاصة وأن أغلب التفاعلات الكيميائية تجري تحت الضغط الجوي.



#### حرارة التفاعل وتحولات النظام:

مع تحولات الحجم الثابت ( $V$  cste):

$$\Delta U = W + Q$$

لدينا:

$$W = 0$$

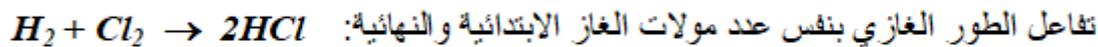
الحجم ثابت يعني:

$$\Delta U = Q_v$$

ومنه:

هذا يعني أنه عندما يتطور نظام عند حجم ثابت، فإن الحرارة التي يتلقاها النظام تساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية.

#### أمثلة:



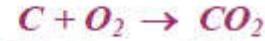
مع تحولات الضغط الثابت ( $P$  cste):

$$P = P_{ext} = cste \quad \text{عند ثبوت الضغط حيث:}$$

$$\Delta H = Q_p$$

فإن:

أمثلة:



الاحتراق في الهواء:



انحلال ملح في الماء:

حرارة التفاعل في النظام الأديباتيكي:

النظام لا يتبادل حرارة مع الوسط الخارجي حيث  $Q = 0$  ومنه:  $\Delta U = W$

العلاقة بين  $\Delta U$  و  $\Delta H$  لغاز مثالي:

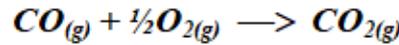
$$H = U + P.V \quad \text{لدينا:}$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n_g . R . T \quad \text{أو} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g . R . T$$

حيث  $\Delta n_g$  هو مقدار التغير في عدد مولات الغاز الابتدائية والنهائية.

لهذه العلاقة تطبيقات كثيرة، من أجل التفاعلات التامة وخاصة تفاعلات الاحتراق.

**مثال:** أكتب تفاعل احتراق أول أكسيد الكربون عند:  $298K$  حيث  $(\Delta H = -565,68 \text{ kJ/mol})$ ، ثم أحسب  $\Delta U$  ؟



$$\Delta U = \Delta H - \Delta n_g R . T$$

$$\Delta n_g = 1 - (1 + 1/2) = -0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta U = -565,68 . 10^3 - (-0,5) . 8,314 . 298 = -563,48 \text{ kJ/mol}$$

من هذا المثال نلاحظ أن الفرق بين حرارت التفاعل عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت ضعيف من السهل في أكثر التفاعلات تحديد  $\Delta H$  تجريبيا من تحديد  $\Delta U$  حيث تفاعلات الحجم الثابت قليلة مقارنة بتفاعلات الضغط الثابت الكثيرة.

العلاقة بين  $C_p$  و  $C_v$ :

نعتبر غاز مثالي يتحول تحت ضغط ثابت من الحالة  $A$  إلى الحالة  $B$ :

$$dU = Q_p + dW$$

$$Q_p = C_p . \Delta T, \quad dW = P . dV \quad \text{الضغط ثابت ومنه:}$$

$$dU = C_p . \Delta T - P . dV \quad \text{و بالتالي:}$$

نكتب معادلة الغاز المثالي من أجل مول واحد حيث:

$$P.V = R.T$$

$$P.dV + V.dP = R . dT$$

$$P.dV = R . dT$$

إذا:  $dP = 0$

$$dU = C_p . \Delta T - R . dT \quad \text{بالتعويض تصبح: } dU$$

$$dU = C_v . dT \quad \text{من جهة أخرى يمكن كتابة } dU \text{ على الشكل:}$$

$$dU = C_p . \Delta T - R . dT = C_v . dT \quad \text{لدينا:}$$

$$C_p . \Delta T - C_v . dT = R . dT$$

ومنه نستنتج علاقة "ماير  $Mayer$ " التي تحدد العلاقة بين  $C_p$  و  $C_v$  حيث:

$$C_p - C_v = R$$

ونعرف المعامل  $\gamma$  كما  $\gamma = C_p / C_v$  حيث:

$$C_v = R / (\gamma - 1) ; \quad C_p = \gamma R / (\gamma - 1)$$

**5- قوانين لابلاس بالنسبة لتحول كظوم وعكوس لغاز مثالي:**

$$PV^\gamma = Cst \quad \bullet$$

$$TV^{\gamma-1} = cst \quad \bullet$$

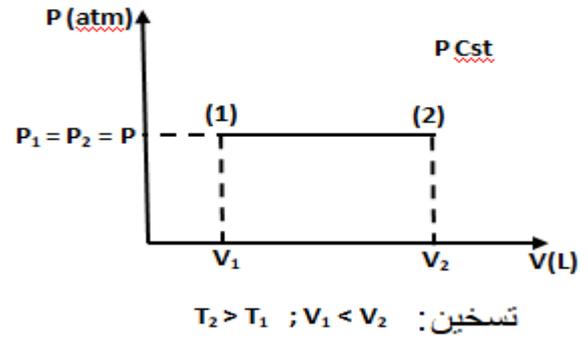
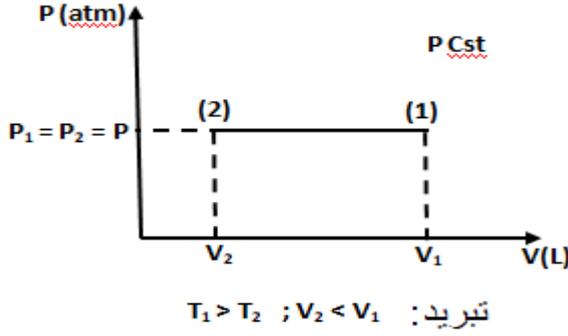
$$T P^{(1-\gamma/\gamma)} = Cst \quad \bullet$$

## 6- تطبيق المبدأ الأول على الغازات المثالية:

عندما يتطور نظام ما من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية, فإن تطبيق المبدأ الأول على الغازات المثالية يعني حساب المقادير:  $\Delta H, \Delta U, Q, W$ .

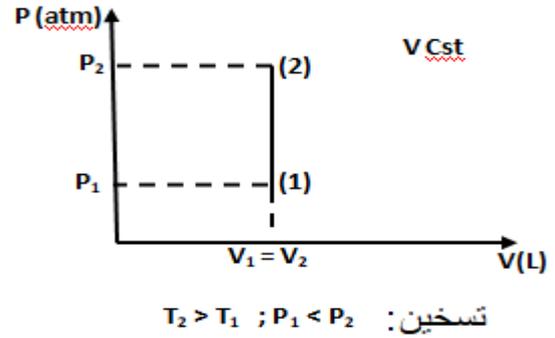
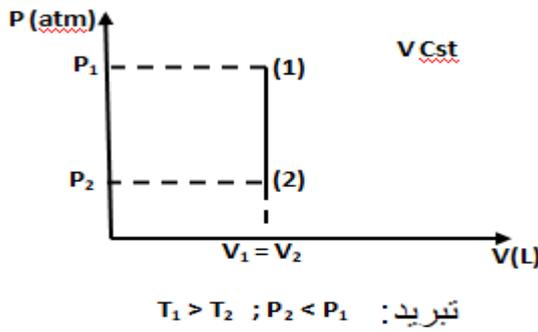
### 1-6- تحول بثبوت الضغط (تبريد, تسخين):

- $W = -P(V_f - V_i)$
- $Q = \Delta H = nC_p(T_f - T_i)$
- $\Delta U = nC_v(T_f - T_i)$
- مخطط كلايرون  $P = f(V)$



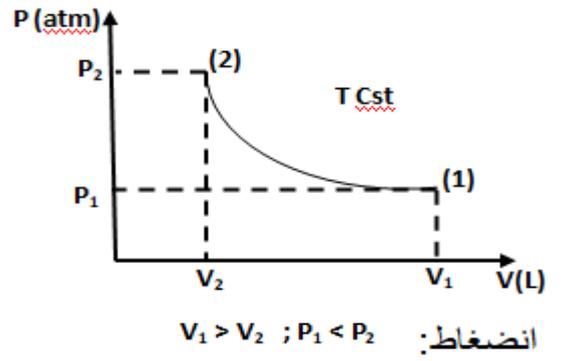
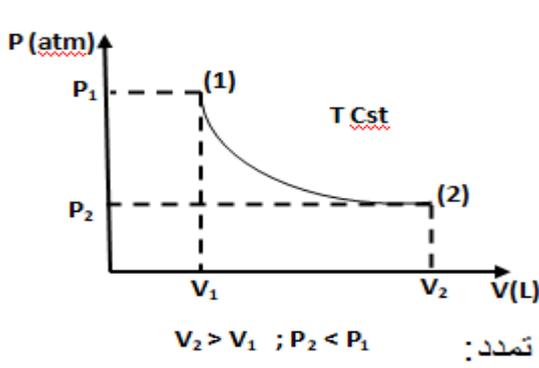
### 2-6- تحول بثبوت الحجم (تبريد, تسخين):

- $W = 0$
- $Q = \Delta U = nC_v(T_f - T_i)$
- $\Delta H = nC_p(T_f - T_i)$
- مخطط كلايرون  $P = f(V)$



### 3-6- تحول بثبوت درجة الحرارة (تمدد, انضغاط):

- $W = -nRT \ln(V_f/V_i) = -nRT \ln(P_i/P_f)$
- $Q = -W$
- $\Delta U = 0$
- $\Delta H = 0$
- مخطط كلايرون  $P = f(V)$



#### (4-6) - تحول كظوم وعكوس لغاز مثالي :

$$W = \Delta U = nC_v (T_f - T_i) = (P_f V_f - P_i V_i) / (\gamma - 1) \bullet$$

$$Q = 0 \bullet$$

$$\Delta H = nC_p (T_f - T_i) \bullet$$

#### (7) - تطبيق المبدأ الأول على التفاعلات الكيميائية :

##### (1-7) الحالة المعيارية (état standart) :

الحالة المعيارية لجسم نقي هي الحالة الفيزيائية الأكثر استقرارا (من وجهة نظر ترموديناميكية) التي يتواجد عليها عند الضغط الجوي  $P$  ودرجة الحرارة الاعتيادية  $T$  (عموما تساوي 298K). انطلاقا من هذا التعريف نرسم لأنطالبي المعيارية لجسم بالرمز  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ، وتعطى قيمته من خلال جداول الديناميكا الحرارية.

اصطلاحا فإن أنطالبي الأجسام النقية (العناصر) البسيطة في الحالة المعيارية يساوي الصفر

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{graphite}) = 0 \quad \text{ولكن} \quad \Delta H_{298}^{\circ} (\text{diamant}) \neq 0$$

##### (2) علاقة كرشوف (Kirchhoff) :

لا يتأثر الأنطالبي المعيارية كثيرا بتغير درجة الحرارة، ويمكن حساب مقدار هذا التغير الطفيف بواسطة

$$\text{قانون "كرشوف"} \quad dH/dT = C_p \quad \text{حيث يكون تأثير الضغط مهملًا.}$$

يمكن إجراء تصحيح لدرجة الحرارة من خلال قانون كرشوف الذي يعطي بالتكامل العلاقة:

$$H_{298}^{\circ} + C_p(T - 298)_{\text{م}} = H_T^{\circ}$$

##### (3) حساب أنطالبي التفاعل (قانون Hess) :

أحد أهم تطبيقات المبدأ الأول للديناميكا الحرارية هو إمكانية حساب حرارة أي تفاعل كيميائي يستحيل تحديدها تجريبيا.

من خلال مبدأ الحالة الابتدائية والحالة النهائية يمكن كتابة قانون Hess من أجل التفاعل من الشكل:



$$\text{حيث لدينا:} \quad (d) \Delta H_f^{\circ} - (a \Delta H_f^{\circ} (C) + b \Delta H_f^{\circ} (B)) = (c \Delta H_f^{\circ} (A) + d \Delta H_f^{\circ} (D))$$

$\Delta H_f^{\circ}$  يرمز لأنطالبي التفاعل، و  $\Delta H_f^{\circ}$  يرمز لأنطالبي التشكل.

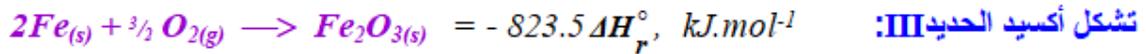
#### (4) أنطالبي التشكل ( $\Delta H_f^\circ$ (enthalpie de formation) :

نعبر عن أنطالبي تشكّل مركب كيميائي من خلال تفاعل تشكّل هذا المركب انطلاقاً من عناصره مأخوذة في الحالة المعيارية. والجدول الآتي يعطي الحالة الفيزيائية لبعض العناصر في الحالة المعيارية

Br	I	H	S	P	C	Na	N	O	رمز العنصر
Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	S <sub>8</sub>	P <sub>4</sub>	C <sub>graphite</sub>	Na	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	الجسم النقي
(l)	(s)	(g)	(s)	(s)	(s)	(s)	(g)	(g)	الحالة الفيزيائية

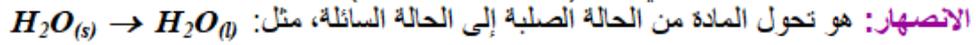
**ملاحظة:** يجب الانتباه إلى الحالة الفيزيائية التي يكون عليها العنصر النقي.

**أمثلة:**

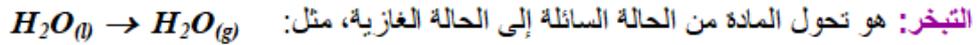


#### (5) أنطالبي تغيير الحالة (الحرارة النوعية):

يتعلق الأمر بتحول فيزيائي للمادة (تغير حالته الفيزيائية):

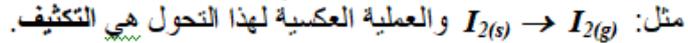


هو تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، مثل:  $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$  **الانصهار:** ويرمز لأنطالبي هذا التحول  $\Delta H_{fus}^\circ$  أو  $L_f$ ، والعملية العكسية لهذا التحول هي التجمد.



هو تحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية، مثل:  $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$  **التبخّر:** ويرمز لأنطالبي هذا التحول  $\Delta H_{vap}^\circ$  أو  $L_{vap}$ ، والعملية العكسية لهذا التحول هي التميع.

هو تحول المادة من الحالة الصلبة مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة. **التصعيد:**



مثل:  $I_{2(s)} \rightarrow I_{2(g)}$  والعملية العكسية لهذا التحول هي التكثيف.

يمكن أيضاً أن ندرج ضمن تغير الحالة الفيزيائية التغيرات التي تطرأ على البنية البلورية للمادة.

مثل:  $C_{(g)} \rightarrow C_{(d)}$  تحول الغرافيت إلى الماس.

**ملاحظة:** يختلف أنطالبي أي تحول فيزيائي مع أنطالبي حالته العكسية فقط في الإشارة بينما يساويه في المقدار. فمثلاً إذا كانت  $\Delta H_{fus}^\circ = -248 \text{ kJ/mol}$  فإن أنطالبي التحول العكسي يساوي:  $+248 \text{ kJ/mol}$

#### (6) حساب أنطالبي التفاعل من خلال طاقات الروابط:

التفاعل يحتاج تفكيك الروابط الموجودة بين ذرات المركبات المتفاعلة ثم ارتباط الذرات بشكل آخر من أجل تشكيل النواتج، لذلك يمكن حساب أنطالبي التفاعل باستعمال طاقات الربط لمركبات التفاعل (المتفاعلات و النواتج).

- إذا كان لدينا جزيء X-Y متركب من ذرتين X و Y فإن تشكيل هذا الجزيء يحتاج إلى طاقة ربط  $\Delta H_{f(X-Y)}^\circ$  و تفكيك

هذا الجزيء يحتاج إلى طاقة تفكك  $\Delta H_{d(X-Y)}^\circ$ .

○ طاقة الربط  $\Delta H_{f(X-Y)}^\circ$  :  $\Delta H_{f(X-Y)}^\circ < 0$  تكون دائماً سالبة

○ طاقة التفكك  $\Delta H_{d(X-Y)}^\circ$  :  $\Delta H_{d(X-Y)}^\circ > 0$  تكون دائماً موجبة

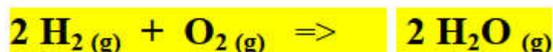
تكون علاقة أنطالبي التفاعل بدلالة طاقات الربط على الشكل التالي:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{réactifs})$$

أو

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_d^\circ (\text{réactifs}) - \sum \Delta H_d^\circ (\text{produits})$$

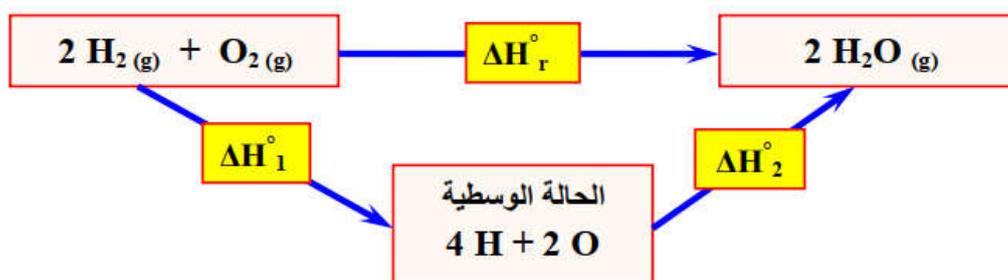
**تطبيق:** ليكن التفاعل التالي:



- باستعمال طاقات الربط المبينة في الجدول أحسب أنطالبي هذا التفاعل  $\Delta H_r^\circ$  (أنطالبي التفاعل = طاقة التفاعل = حرارة التفاعل)

الرابطة	O-H	H-H	O=O
$\Delta H_d^\circ$ (kJ/mol)	428	436	495

**الحل:**



$$\Delta H_d^\circ = 2 \Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{H}) + \Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{O}_2) = 2 \cdot 436 + 495 = 1367 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_2^\circ = 4 \Delta H_{\text{f}}^\circ (\text{OH}) = 4 (-\Delta H_{\text{d}}^\circ (\text{OH})) = 4 (-428) = -1712 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = 1367 - 1712 = -345 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = -345 \text{ KJ/mol}$$