



جلسه پنجم

قانون اول ترمودینامیک

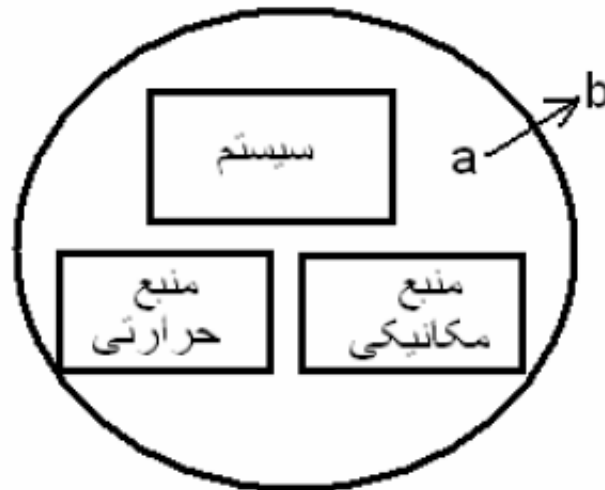
اصل بقاء انرژی ساده ترین و مشهور ترین تعریف برای قانون اول ترمودینامیک می باشد.



محاسبه تبدیل انرژی با استفاده از قانون اول :

همانطور که قبلاً عنوان شد و در شکل زیر نیز مشاهده می شود علاوه بر سیستم دو منبع مکانیکی و

حرارتی در جهان سیستم وجود دارد. تغییرات انرژی جهان سیستم به شرح زیر خواهد بود :



$$\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{ther}} + \Delta E_{\text{Mech}} = 0$$

$$\Delta E_{\text{sys}} = E_b - E_a = -\Delta E_{\text{ther}} - \Delta E_{\text{Mech}}$$

نکته : کل انرژی که یک سیستم می تواند داشته باشد یکی از سه نوع زیر می باشد :

$E_K$  انرژی جنبشی

$E_p$  انرژی پتانسیل

$U$  انرژی داخلی (شامل تمام انواع انرژی هایی که سیستم دارد به جز انرژی جنبشی و پتانسیل مانند

انرژی هسته ای ، انرژی حوضه مغناطیسی)

نکته : انرژی پتانسیل و جنبشی در سیستم ثابت می باشد. بنابراین

$$\Delta E_{sys} = \Delta U$$

قرارداد : گرمایی که سیستم میگیرد یا منبع از دست می دهد مثبت در نظر گرفته می شود.

قراردادی که برای منبع مکانیکی در نظر گرفته شده عکس این است. کاری که سیستم روی

محیط انجام می دهد مثبت است.



محاسبه انرژی داخلی :

$$W = \Delta E_{\text{Mech}} \Rightarrow (1)$$

W : کار سیستم

$$\Delta E_{\text{sys}} = \Delta U \Rightarrow (2)$$

$\Delta E$  : منبع مکانیکی

$$q = -\Delta E_{\text{ther}} \Rightarrow (3)$$

$$\Delta U = q - w \Rightarrow (4)$$

نکته : فرمول فوق نوعی بیان قانون اول ترمودینامیک است .

شکل ریاضی فرمول (4) بصورت زیر می باشد.

$$dU = \delta q - \delta w \Rightarrow (5)$$



نکته : شرط برقراری فرمول فوق بسته بودن سیستم می باشد .

انرژی داخلی (U) چیست ؟

- 1- انرژی داخلی جزء مشخصه های سیستم می باشد مانند حجم و غیره
- 2- انرژی داخلی تابع حالت سیستم است (وقتی به یک پارامتر تابع حالت گفته میشود که تحولات آن به مسیر بستگی نداشته باشد، بعنوان مثال انرژی پتانسیل یک تابع حالت است) .
- 3- انرژی داخلی یک پارامتر فراگیر یا مقداری است . (بدین معنی که انرژی داخلی مربوط به 2 کیلوگرم آب 2 برابر انرژی داخلی مربوط به یک کیلوگرم آب می باشد).
- 4- مقدار مطلق انرژی داخلی قابل محاسبه نبوده و تغییرات آن اهمیت دارد.
- 5- اصل اول ترمودینامیک امکان محاسبه تغییرات انرژی داخلی را فراهم میسازد.
- 6- قانون اول بصورت فرمول (5) فقط در یک سیستم بسته صادق است.
- 7-  $w, q$  تابع حالت سیستم نیستند و لذا تحولات آن به مسیر تحول بستگی دارد.



مثال ) در دمای 100 درجه سانتیگراد و فشار ثابت  $1^{\text{atm}}$  ، یک مول آب به بخار تبدیل میشود تغییر انرژی داخلی سیستم را در اثر این تحول محاسبه نمائید .

پاسخ :

$$T_1 = T_2 = 373 \text{ k}$$

$$\int_{u_1}^{u_2} du = \int_{q_1}^{q_2} \delta q - \int_{w_1}^{w_2} \delta w \Rightarrow U_2 - U_1 = q - w \Rightarrow$$

$$U_2 - U_1 = L_v - P(v_2 - v_1)$$

$L_v$ : گرمای نهان تبخیر



معرفی تابع انتالپی :

اگر تغییر حالت از شرایط 1 به 2 در فشار ثابت انجام شود :

$$1(P, V_1, T_1, U_1, H_1) \rightarrow 2(P, V_2, T_2, U_2, H_2)$$

$$\Delta u = q - w$$

$$U_2 - U_1 = q - P(V_2 - V_1) \Rightarrow q = (u_2 + PV_2) - (u_1 + PV_1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} U_2 + PV_2 = H_2 \\ U_1 + PV_1 = H_1 \end{cases} \Rightarrow q_{(p)} = \Delta H \Rightarrow \partial q_{(p)} = dH$$

حالت دیفرانسیلی  
↓

انتالپی چیست ؟

انتالپی جزء مشخصه های سیستم می باشد و تابع حالت است ، چون نمی توان مقدار  $u$  را حساب کرد

لذا مقدار  $H$  را نیز می توان حساب کرد .

انتالپی یک تابع مقداری است .





مثال ( یک سیستم گاز ایده آل در فشار  $1^{atm}$  ،  $10^{cal}$  گرما گرفته و حجم آن  $100^{cm^3}$  افزایش یافته

مطلوبست  $\Delta H, \Delta u$  در اثر این تحول :

پاسخ (

$$n_1 = 1 \quad P_1 = 1^{atm}$$

$$n_2 = 1 \quad P_2 = 1^{atm}$$

$$\Delta H = q \Rightarrow \Delta H = q = 10 \text{ cal} \quad (\text{در شرایط فشار ثابت})$$

$$\Delta u = q - w \Rightarrow w = \int P dv = P(V_2 - V_1) = 1 \times 0.1$$

$$= 0.1 \text{ lit atm} = 0.1 \times \frac{1.986}{0.082} = 2.42 \text{ cal}$$

$$\Delta u = 10 - 2.42 = 7.58 \text{ cal}$$



نتایج کلی :

در گازهای حقیقی  $H, U$  تابع حجم و فشار و دما هستند لکن در گازهای ایده آل  $H, U$  فقط تابع دما بوده و تابعیتی از حجم و فشار ندارند.

$$\frac{\partial U}{\partial p} = 0 \qquad \frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

$$\frac{\partial H}{\partial P} = 0 \qquad \frac{\partial H}{\partial V} = 0$$

تابعیت  $H, U$  از دما در گازهای ایده آل :

$$U = f(T, V) \\ dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

در فرمول فوق در صورتی که گاز ایده آل بوده یا حجم ثابت باشد خواهیم داشت :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$



ظرفیت حرارتی :

ظرفیت حرارتی بر دو قسم می باشد :

1- در حجم ثابت

2- در فشار ثابت

تعریف ظرفیت حرارتی : مقدار گرمایی که به یک سیستم داده می شود تا دمای آن یک درجه افزایش یابد.

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \frac{\partial q}{\partial T}$$

1- در حجم ثابت

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_V}{\Delta T} = \left( \frac{\partial q_V}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Rightarrow C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

تعریف فوق برای هر دو گاز ایده آل و غیر ایده آة صادق می باشد .



2- در فشار ثابت

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_P}{\Delta T} = \frac{\partial q_P}{\partial T} \Rightarrow C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

نکته: قابل اثبات است که:

$$du = C_V dT \quad -1$$

$$dH = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dp \Rightarrow dH = C_p dT \quad -2$$

نکته: برای گاز ایده آل یک اتمی

$$C_V = \frac{3}{2}R, C_P = \frac{5}{2}R$$



باتوجه به اینکه عموماً در جداول ترمودینامیکی  $C_P$  بیان شده و  $C_V$  می بایست محاسبه گردد بنابراین

لازم است ارتباط دو پارامتر  $C_V$  و  $C_P$  مشخص گردد .

$$u = f(V, T) \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

از طرفی  $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \Rightarrow$

$$dH = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV + VdP \Rightarrow \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_V +$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = c_P \Rightarrow c_P - c_V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

درخصوص گازهای ایده آل :

$$c_P - c_V = P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \left[ \frac{\partial \left( \frac{RT}{P} \right)}{\partial T} \right]_P = P \times \frac{R}{P} = R$$



$$W = \int P_{\text{ex}} dv$$

$$1) \text{ در تحول ایزوبار} \rightarrow \begin{cases} \text{رور سیبل} & w = p(V_2 - V_1) \\ \text{غیررور سیبل} & w = P_{\text{ex}}(V_2 - V_1) \end{cases}$$

$$2) \text{ در تحول ایزوترم} \rightarrow \text{رور سیبل} \quad W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$3) \text{ در تحول آدیباتیک } (q=0) \quad du = \delta q - \delta w$$

$$: du = -\delta w$$

$$\text{بافرض گاز ایده آل} : C_V dT = -P_{\text{ex}} dv$$

$$\text{درحالت رور سیبل} : C_V dT = -P dv$$

$$\Leftrightarrow C_V dT = -\frac{RT}{V} dv \Rightarrow C_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \text{(I)}$$

از طرفین بین حالات 1 و 2 انتگرال گرفته میشود.

رابطه ای که درخصوص تحول آدیباتیک گاز ایده آل در حالت رور سیبل و سیستم بسته وجود دارد :

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^R$$



تعریف : ضریب اتمسیتیة بصورت زیر تعریف می شود

$$\rho = \frac{C_P}{C_V}$$

$$(2) \text{ از رابطه } \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} \Rightarrow \frac{R}{C_V} = \frac{C_P - C_V}{C_V} = \rho - 1$$

$$\Rightarrow \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\rho-1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\rho}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\rho} \Rightarrow P_1 V_1^{\rho} = P_2 V_2^{\rho}$$

رابطه ای جهت محاسبات مربوط به تحولات آدیاباتیک



توجه : هرگاه صحبت از تحول غیر رورسیبل شد، لکن ذکر نگردید منظور چه نوع تحول غیر رورسیبلی

است  $P_{ex}=P_2$  در نظر گرفته می شود .

نکته : درخصوص یک گاز ایده آل همواره خواهیم داشت :

1) اگر  $q=0 \Rightarrow$  تحول آدیاباتیکی  $\Rightarrow PV^\gamma = cte$

2) اگر  $T=cte \Rightarrow$  تحول ایزوترم  $\Rightarrow PV = cte$

3) اگر  $V=cte \Rightarrow$  تحول ایزوکور  $\Rightarrow \frac{P}{T} = cte$

4) اگر  $P=cte \Rightarrow$  تحول ایزوبار  $\Rightarrow \frac{V}{T} = cte$





ترموشیمی :

موضوع بحث : گرمای مبادله شده در اثر تحولات شیمیایی

بررسی گرمای مبادله شده در اثر تغییر دمای سیستم (بدون واکنش) در شرایط فشار ثابت.



ابتدا فرض شود حالت سیستم تغییر نکرده باشد (تغییر فاز وجود نداشته باشد چرا که در این

حالت تعریف  $C_p$  فرق خواهد کرد)

$$q_p = \Delta H$$

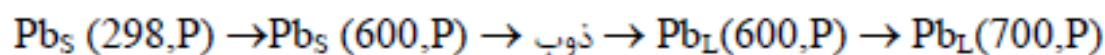
$$dH = C_p dT$$

$$\Delta H = H_A(P, T_2) - H_A(P, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(A) dT$$



مثال ( فرض کنید 25 مول سرب (Pb) از دمای محیط تا  $700^{\text{k}}$  گرم شود، گرمای موردنیاز چقدر

است ؟



$$q_p = \Delta H$$

$$\Delta H = \int_{298}^{600} 25C_p(\text{Pb})_S dT + 25L_f + \int_{600}^{700} 25C_p(\text{Pb})_L dT$$

نکته: تحولات بر 2 نوع است .

1- گرماگیر (ایزوترمیک)  $\Delta H > 0$

2- گرمازا (اگزوترمیک)  $\Delta H < 0$



## $\Delta H_f$ (Heat of formation) معرفی تغییر انتالپی تشکیل یا گرمای تشکیل

گرمای مبادله شده در اثر واکنشی که یک مول از یک ترکیب از عناصر ساده اش تولید شود را گرمای تشکیل می گویند. مثلاً گرمای تشکیل  $\text{CO}_2$  که با  $\Delta H_f$  نشان داده میشود برابر با گرمای آزاد شده در اثر واکنش زیر است :



حالت استاندارد :

حالت استاندارد یک ترکیب یا عنصر عبارتست از پایدار ترین حالت آن عنصر یا ترکیب بصورت خالص

در فشار یک اتمسفر و دمای موردنظر (حالت استاندارد به دما ربطی ندارد)

چنانچه کلیه اجزاء یک واکنش (واکنش گرما و محصولات) در حالت استاندارد خود باشند، واکنش در

حالت استاندارد خود انجام شده است.

نکته : توابع ترمودینامیکی در حالت استاندارد را با علامت ( $^{\circ}$ ) در بالای سمت راست تابع نشان می

دهند. (بعنوان مثال  $\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2)$  خوانده می شود : تغییر انتالپی تشکیل استاندارد  $\text{CO}_2$ ) اگر

منظور تغییر انتالپی در دمای خاص باشد می بایست دمای مذکور در زیر علامت تابع نوشته شود.



محاسبه گرمای واکنش های شیمیایی - قانون هس :

طبق قانون هس گرمای هر واکنش شیمیایی (واکنش  $\Delta H$ ) برابر است با اختلاف انتالپی تشکیل محصولات و انتالپی تشکیل مواد اولیه .



$$\Delta H = [c\Delta H_f(C) + d\Delta H_f(D)] - [a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B)]$$

$[a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B)]$ : انتالپی تشکیل مواد اولیه

$[c\Delta H_f(C) + d\Delta H_f(D)]$ : انتالپی تشکیل محصولات

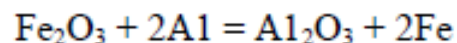


جدول I

Substance	$S_{298} \pm \delta S$ (J/deg mol)	$-\Delta H_{298} \pm \delta H$ (kJ/mol)	Phase	T K	$C_p = A + BT + C/T^2 + DT^3$				$H_f$ (kJ/mol)
					A	$B \times 10^3$	$C \times 10^{-5}$	$D \times 10^6$	
Ag	42.6	0.0	fcc	298	21.30	8.54	1.51	—	—
Ag(g)	172.9	—	liq	1235	33.47	—	—	—	11.3
AgBr	107.1 ± 0.4	-284.9 100.7 ± 0.8	gas cubic	298 298	20.79 33.18	— 64.43	— —	— —	— —
AgBr(g)	257.0	-96.4	liq	700	62.34	—	—	—	13.0
AgBrO <sub>3</sub>	154.0	26.4	gas	298	37.49	—	-0.79	—	—
AgCl	96.2	127.0	tetrag cubic	298 298	66.94 62.26	125.52 4.18	— -11.30	— —	— —
AgCl(g)	246.1 ± 0.2	-92.6	liq	728	66.94	—	—	—	13.2
AgF	83.7 ± 5.0	205.9 ± 3.8	gas	298	37.24	—	-1.42	—	—
AgF(g)	235.8	-7.1	cubic	298	53.05	16.15	-8.79	—	—
AgI	115.5 ± 1.3	61.9 ± 0.4	gas α	298 298	35.56 35.77	— 71.13	-1.42 —	— —	— —
			β	420	56.48	—	—	—	6.3
			liq	830	58.58	—	—	—	9.4
AgI(g)	264.2	-159.3	gas	298	37.40	—	-0.54	—	—
Ag <sub>2</sub> O	120.9 ± 0.4	31.1 ± 0.6	cubic	298	59.33	40.79	-4.60	—	—
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	167.4 ± 4.2	505.8 ± 2.5	cryst	298	79.37	108.16	—	—	—
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	218.0 ± 1.3	721.3	orth	298	132.21	66.94	-8.91	—	—
AgNO <sub>3</sub>	140.9 ± 0.4	124.5 ± 1.0	orth hex liq	298 433 483	36.65 106.69 128.03	189.12 — —	— — —	— — —	— 2.5 11.7
Ag <sub>2</sub> S	143.5 ± 1.3	31.8 ± 0.8	monocl cubic cubic	298 449 859	64.60 81.34 82.72	39.96 2.93 —	— — —	— — —	— 3.9 0.5
			liq	1103	93.09	—	—	—	7.9
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	199.8 ± 0.4	717.1 ± 1.3	orth hex liq	298 700 933	96.65 96.65 205.02	116.73 116.73 —	— — —	— — —	— 15.7 18.0
Ag <sub>2</sub> Se	150.7 ± 0.8	43.5 ± 0.8	orth cubic	298 406	65.14 30.50	54.89 9.50	— —	— —	— 7.1
Ag <sub>2</sub> Te	153.6 ± 1.7	36.0 ± 0.6	orth cubic cubic	298 421 620	49.20 78.87 84.01	109.62 3.85 —	2.76 10.42 —	— — —	— 6.6 —

مثال ( تعیین کنید در اثر واکنش زیر در فشار  $1^{atm}$  و دمای  $298^k$  چه مقدار گرما تولید یا مصرف می

شود ؟



$$\Delta H^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f (Al_2O_3) + 2\Delta H^{\circ}_f(Fe) - 2\Delta H^{\circ}_f(Al) - \Delta H^{\circ}_f(fe_2O_3)$$

$$= -392.1 \frac{Kcal}{mol} + 0 - 0 + 196.5 \frac{Kcal}{mol}$$

$$\Delta H^{\circ} = -202.6 \frac{Kcal}{mol} \text{ واکنش گرمازا است}$$



## فیلم کوتاهی از قانون اول ترمودینامیک

- <https://youtu.be/O7HwhkYt6YU>





اصل اول ترمودینامیک :

انرژی در جهان سیستم مقداری است ثابت .

دو تابع  $H, U$  که زائیده قانون اول ترمودینامیک می باشند ، در صنعت میتوانند جهت

محاسبه گرمای لازم بمنظور انجام تحولات شیمیایی در شرائط فشار و حجم ثابت مورد استفاده قرار

گیرند .



- ۱- سوال فرق بین سیستم ایزوله و سیستم بسته در چیست؟
- ۲- مخزن حاوی سیال است که با یک چرخ پرده داری هم زده می شود. کار داده شده به چرخ ۵۰۹۰ کیلوژول و انتقال گرما از مخزن ۱۵۰۰ کیلوژول می باشد. تغییر انرژی درونی این سیستم چقدر است؟

