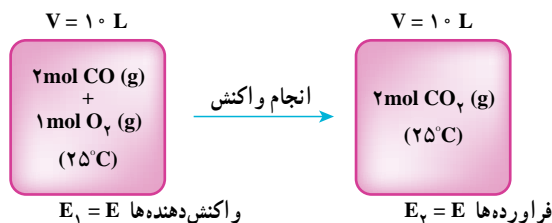


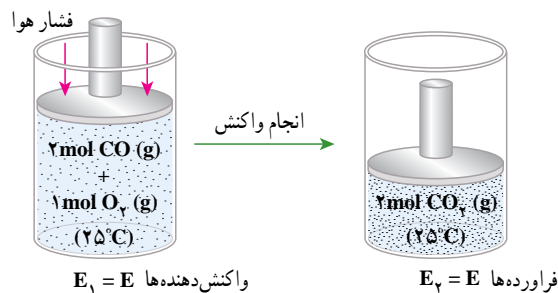
سامانه بسته‌ای را در نظر بگیرید که در آن واکنش  $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}_2(g)$  انجام می‌شود. به انجام این واکنش درون سامانه بسته از دو مسیر گوناگون توجه کنید. (آ) انجام واکنش در دما و حجم ثابت:



در این واکنش تغییر انرژی درونی سامانه تنها به دلیل داد و ستد گرما در حجم ثابت ( $q_V$ ) با محیط است؛ از این رو:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{فرآورده‌ها}} - E_{\text{واکنش دهنده‌ها}} = q_V, \quad w = 0$$

(ب) انجام واکنش در دما و فشار ثابت (هوا):



محیط است؛ از این رو:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{فرآورده‌ها}} - E_{\text{واکنش دهنده‌ها}} = q_V, \quad w = 0$$

(ب) انجام واکنش در دما و فشار ثابت (هوا):

در این واکنش تغییر انرژی درونی به دلیل داد و ستد کار تغییر حجم به همراه داد و ستد گرما ( $q_p$ ) با محیط پیرامون است؛ از این رو:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{فرآورده‌ها}} - E_{\text{واکنش دهنده‌ها}} = q_p + w$$

در این دو مسیر،  $\Delta E$  برای انجام واکنش یکسان است؛ از این رو  $E$  یک تابع حالت به شمار می‌رود و  $\Delta E$  تغییر این تابع حالت را در این واکنش نشان می‌دهد.

در این دو مسیر  $q_p$  و  $q_V$  به اندازه  $w$  با یکدیگر تفاوت دارند. این ویژگی نشان می‌دهد که  $q$  یک کمیت تابع مسیر است ( $q_V = q_p + w$ ).

## انرژی درونی و قانون اول ترمودینامیک<sup>۱</sup>

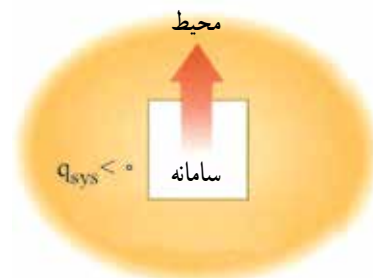
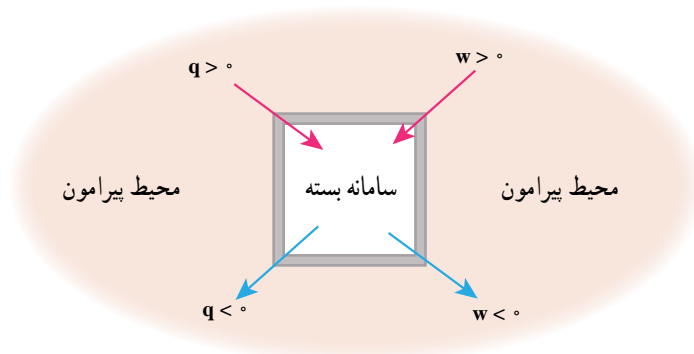
با انرژی درونی ( $E$ ) و تغییر آن ( $\Delta E$ ) در یک فرایند برای سامانه بسته آشنا شدید. هنگامی که ماده یا مواد موجود در یک سامانه بسته دست خوش تغییر فیزیکی یا شیمیایی می‌شوند، انرژی درونی سامانه تغییر می‌کند. همچنین با تغییر دما و فشار روی سامانه، انرژی درونی آن نیز تغییر خواهد کرد. ما در ترمودینامیک شیمیایی اغلب با سامانه‌های بسته (مانند یک سیلندر مجهز به پیستون کپ و روان) سروکار داریم که در آن یک تغییر فیزیکی یا یک واکنش شیمیایی انجام می‌شود.

اینک سامانه بسته‌ای را پیش از انجام واکنش در نظر بگیرید. انرژی درونی این سامانه برابر با  $E_1$  است. پس از انجام واکنش انرژی درونی آن به  $E_2$  می‌رسد. بدیهی است که با انجام این واکنش، کار ( $w$ ) و گرما ( $q$ ) میان سامانه و محیط می‌تواند داد و ستد شود. بر این پایه می‌توان تغییر انرژی درونی سامانه ( $\Delta E$ ) را هنگام انجام این واکنش، هم‌ارز با جمع جبری کار و گرمای داد و ستد شده، میان سامانه و محیط دانست.

$$\Delta E = q + w$$

این رابطه فرمول‌بندی ریاضی را برای قانون اول ترمودینامیک در سامانه بسته نشان می‌دهد که در آن  $\Delta E$  در یک فرایند برای سامانه بسته برابر با جمع جبری  $q$  و  $w$  داد و ستد شده میان سامانه و محیط است.

برای به کار بردن این رابطه باید به نکته مهمی توجه کرد. در این رابطه کار و گرمای راه‌یافته به درون سامانه بسته با علامت مثبت، اما کار و گرمای بیرون رفته از سامانه با علامت منفی نشان داده می‌شوند (شکل ۱۷).



(آ) فرایند گرماده (Exothermic)



(ب) فرایند گرماگیر (Endothermic)

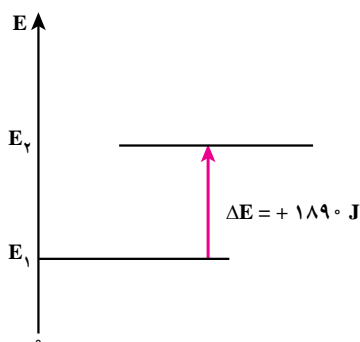
شکل ۱۷- علامت  $q$  و  $w$  هنگام داد و ستد آنها میان سامانه بسته و محیط

برای نمونه هنگامی که سامانه بسته‌ای در یک فرایند با دریافت  $500 \text{ cal}$  گرما،  $200 \text{ J}$  کار انجام می‌دهد، تغییر انرژی درونی آن برابر است با:

$$q = +500 \text{ cal} \times \frac{4.18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = +2090 \text{ J}, \quad w = -200 \text{ J}$$

$$\Delta E = q + w = +2090 + (-200) = +1890 \text{ J}$$

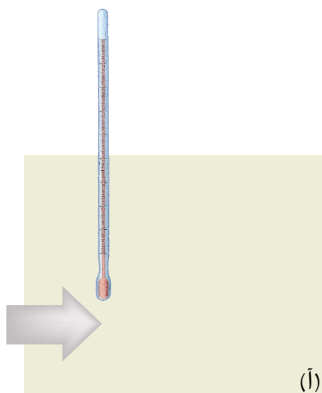
نمودار تغییر انرژی درونی برای این سامانه با انجام چنین فرایندی به صورت روبه‌رو است :  
 حل چنین مثالی نشان می‌دهد که پیش‌بینی علامت جبری تغییر انرژی درونی ( $\Delta E$ ) یک سامانه بسته در هر فرایند به مقدار کار، گرما و همچنین علامت جبری آنها بستگی دارد. جدول ۲، این پیش‌بینی را به روشنی نمایش می‌دهد.



جدول ۲- پیش‌بینی علامت جبری  $\Delta E$  برای یک سامانه بسته

$q$	+	$w$	=	$\Delta E$
+		+		+
+		-		به مقدار $q$ و $w$ بستگی دارد
-		+		به مقدار $q$ و $w$ بستگی دارد
-		-		-

علامت منفی در  $w = -p\Delta V$  نشان می‌دهد که روند تغییر  $\Delta V$  و  $w$ ، مخالف یکدیگر بوده یا ناهمسو هستند.



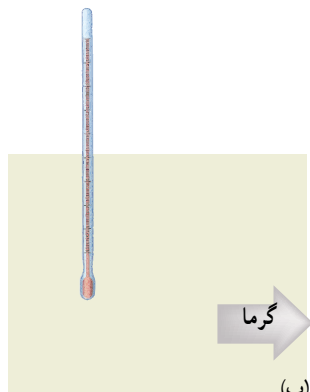
(آ)

نکته دیگری که باید به آن توجه کرد، نماد  $w$  در رابطه  $\Delta E = q + w$  است. در این رابطه، نماد  $w$  نشان‌دهنده مجموع همه کارهای داد و ستد شده میان سامانه و محیط است؛ مانند کار تغییر حجم سامانه، کار الکتریکی و...  
 در آزمایش‌ها و فعالیت‌های تجربی تلاش بر این است که سامانه بسته تنها دست‌خوش کار تغییر گرما حجم گردد؛ کاری که در آن حجم سامانه بسته در برابر فشار ثابتی تغییر می‌کند. در این شرایط کار تغییر حجم سامانه برابر است با:

$$w = -p\Delta V$$

$p$ : فشار ثابت روی سامانه،  $\Delta V = V_2 - V_1$ : تغییر حجم سامانه هنگام انجام فرایند است.  
 برای نمونه اگر مطابق شکل ۱۸ در دمای ثابتی درون سامانه بسته واکنشی انجام شود که حجم سامانه کاهش یابد ( $V_2 < V_1$ ):

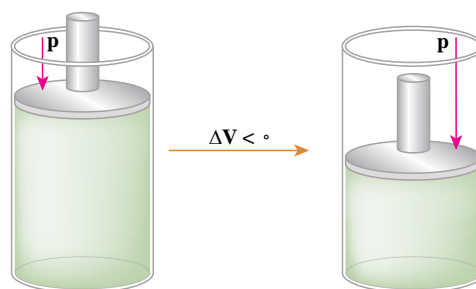
$$\Delta V < 0 \rightarrow w > 0$$



(ب)

شکل ۱۹- دمای ثابت در فرایند نشان می‌دهد که با انجام واکنش، بین سامانه و محیط، گرما دادوستد می‌شود تا اینکه سرانجام سامانه با محیط هم‌دمای می‌شود.

هم‌دمای



شکل ۱۸- انجام واکنش در دما و فشار ثابت

گفته می‌شود محیط بر روی سامانه کار انجام داده است. همچنین شکل ۱۹، نشان می‌دهد که میان سامانه بسته و محیط می‌تواند گرما هم داد و ستد شود.

در چنین سامانه‌هایی برای تعیین علامت جبری  $\Delta V$  سپس  $w$ ، هنگامی که یک واکنش در دما و فشار ثابت انجام می‌شود، باید توجه کرد که:

\* حجم مولی مواد در حالت گاز، در دما و فشار ثابت بسیار بیشتر از حجم مولی مواد به حالت جامد و مایع است (جدول ۳).

جدول ۳- حجم مولی برخی مواد در  $^{\circ}\text{C}$  و  $1\text{ atm}$

ماده	فرمول شیمیایی و حالت فیزیکی	حجم مولی ( $\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
آب	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	$\approx 18$
آب	$\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	$\approx 20$
آهن	$\text{Fe} (\text{s})$	$\approx 7/14$
کربن دی‌اکسید	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$22414/7 \approx 22400$
نیتروژن	$\text{N}_2 (\text{g})$	$22414/7 \approx 22400$

به همین دلیل تغییر حجم سامانه بسته به دلیل انجام واکنش شیمیایی به طور عمده وابسته به تغییر مول‌های مواد گازی در واکنش است (می‌توان از حجم مولی مواد به حالت جامد و مایع در برابر گازها چشم‌پوشی کرد).

\* اگر مواد گازی شرکت‌کننده رفتاری ایده‌آل یا نزدیک به آن داشته باشند، (گاز ایده‌آل، گازی است که از نظریه جنبش مولکولی پیروی می‌کند)، می‌توان برای هر یک از آنها رابطه  $pV = nRT$  را به کار برد.

$p$ : فشار (atm)،  $V$ : حجم (L)،  $n$ : شمار مول‌ها (mol)،  $T$ : دما (K) و  $R$  ثابت عمومی گازهای ایده‌آل  $(^{\circ}\text{C}/\text{mol} \cdot \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1})$  است.

$$pV = nRT \xrightarrow{\text{برای هر گاز}} \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} = \text{ثابت}$$

ایده‌آل در  $T$  و  $p$  ثابت

$$\xrightarrow{\text{برای واکنش با}} \frac{\Delta V}{\Delta n} = \text{ثابت} \rightarrow \Delta V \propto \Delta n$$

گازهای ایده‌آل

در این رابطه  $\Delta V = V_p - V_r$  و  $\Delta n = n_p - n_r$  (مول‌های گاز فراورده منهای مول‌های گاز واکنش‌دهنده) است.

\* بر این پایه اگر با انجام واکنش شیمیایی، مول‌های گازی فراورده‌ها در سامانه بیشتر از

واکنش دهنده‌ها باشد، پس:  $w < 0 \rightarrow \Delta V > 0 \rightarrow \Delta n > 0$  است؛

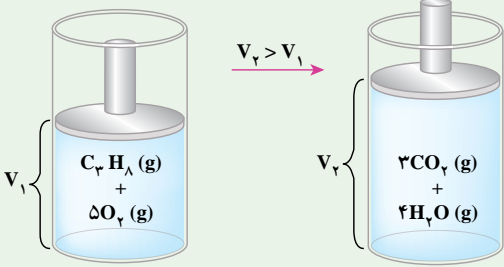
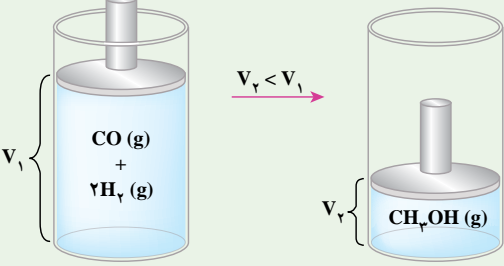
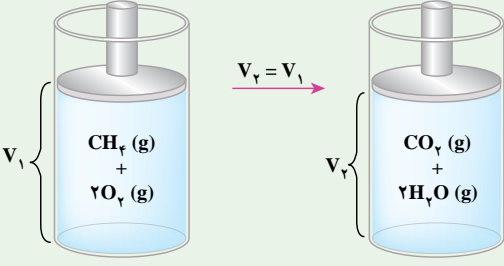
درحالی‌که اگر مول‌های گازی فراورده‌ها در سامانه کمتر از واکنش دهنده‌ها باشد،

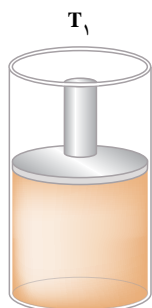
$w > 0 \rightarrow \Delta V < 0 \rightarrow \Delta n < 0$  خواهد بود.

به علامت جبری  $\Delta n$ ،  $\Delta V$  و  $w$  با انجام هریک از واکنش‌های جدول (۴) درون یک سامانه

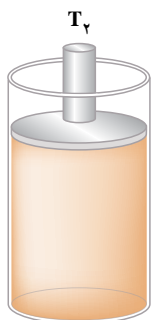
بسته (دما و فشار ثابت) توجه کنید.

جدول ۴- انجام واکنش در سامانه بسته با دما و فشار ثابت

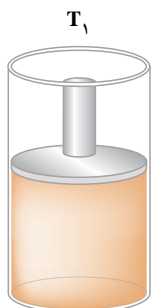
سامانه انجام واکنش	$\Delta n$ (mol)	$\Delta V$	$w$
	$\Delta n = y - x = 1$ $\Delta n > 0$	$\Delta V > 0$	$w < 0$
	$\Delta n = 1 - y = -2$ $\Delta n < 0$	$\Delta V < 0$	$w > 0$
	$\Delta n = y - y = 0$ $\Delta n = 0$	$\Delta V = 0$	$w = 0$



(آ) حجم سیلندر در شروع واکنش



(ب) حجم سیلندر در حین واکنش



(پ) حجم سیلندر پس از اتمام واکنش و سرد شدن آن

شکل ۲- انجام واکنش در دمای ثابت برای یک سامانه بسته ( $\Delta V = 0$ )

پرسش این است که در واکنش سوختن کامل متان، در یک سامانه بسته (سیلندر مجهز به

پیستون روان) با دمای ثابت، با اینکه  $V_1 = V_2$  و نیز  $w = 0$  است، چرا پیستون هنگام انجام واکنش

به بیرون رانده می‌شود؟

در واکنش سوختن کامل متان، گرما تولید می‌شود. این گرما باعث انبساط گازهای موجود در

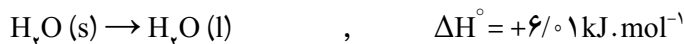
سامانه خواهد شد. این ویژگی باعث افزایش حجم و بیرون راندن پیستون می‌گردد. با گذشت زمان،

سامانه گرمای آزاد شده را به محیط می‌دهد و سرانجام با آن هم‌دما می‌شود. پس از هم‌دما شدن،

$V_1 = V_2$  خواهد شد. این توصیف، الگوی مناسبی برای درک فرایندهای هم‌دما در سامانه بسته است

(شکل ۲).

نمونه حل شده:  $\Delta E$  فرایند ذوب یخ را در  $^{\circ}\text{C}$  و  $1\text{ atm}$  را به دست آورید.



چگالی آب و یخ را در این شرایط به ترتیب ۱ و  $0/9$  گرم بر میلی متر در نظر بگیرید.

$$1\text{ L}\cdot\text{atm} = 101/325\text{ J}$$

پاسخ: در این فرایند یک مول یخ یا  $18\text{ g H}_2\text{O}(\text{s})$  به یک مول آب یا  $18\text{ g H}_2\text{O}(\text{l})$  تبدیل

می شود. اگر حجم مولی را با نماد  $V_m$  نمایش دهیم:

$$d = \frac{m(\text{g})}{V(\text{mL})} = \frac{M(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{V_m(\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1})} \rightarrow \begin{cases} V_m(\text{H}_2\text{O},\text{s}) = \frac{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0/9\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}} = 20\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \\ V_m(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = \frac{18\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}} = 18\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \end{cases}$$

در فرایند ذوب یخ در این شرایط:

$$\Delta V_m = V_m(\text{H}_2\text{O},\text{l}) - V_m(\text{H}_2\text{O},\text{s})$$

$$\Delta V_m = 18 - 20 = -2\text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$$

بر این پایه کار تغییر حجم سامانه برابر است با:

$$w = -p\Delta V = -(1\text{ atm})(-2\text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}) = 2\text{ mL}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$w = 2\text{ mL}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1} \times \frac{1\text{ L}}{1000\text{ mL}} \times \frac{101/325\text{ J}}{1\text{ L}\cdot\text{atm}} = 0/2\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \equiv 2 \times 10^{-4}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

اینک می توان  $\Delta E$  را به دست آورد.

$$\Delta E = \Delta H + w = 6/01 + 0/00002 \approx 6/01\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

حل این نمونه نشان می دهد فرایندهایی که در آنها مواد شرکت کننده فقط به حالت جامد و

مایع اند می توان  $\Delta V \approx 0$  و  $w \approx 0$  در نظر گرفت؛ از این رو  $\Delta E \approx \Delta H$  خواهد بود.

پاسخ «فکر کنید» ص ۴۹

در این واکنش گرما آزاد می شود؛ از این رو:  $q < 0$ ؛ اما با کاهش مولهای گاز درون سامانه،  $\Delta V < 0$

در نتیجه  $w > 0$  خواهد بود. با توجه به اینکه  $q < 0$  و  $w > 0$  است، علامت  $\Delta E$  بر اساس رابطه

$$\Delta E = q + w$$

قابل پیش بینی نیست (مگر آن مقدار  $q$  و  $w$  مشخص باشد).

### انجام واکنش های شیمیایی در حجم ثابت و در فشار ثابت

اگر حجم سامانه بسته ای با انجام یک واکنش شیمیایی درون آن ثابت بماند، در این شرایط

تغییر حجم سامانه و در پی آن کار تغییر حجم سامانه برابر با صفر خواهد بود ( $\Delta V = 0 \rightarrow w = 0$ ).

برای چنین سامانه ای، تغییر انرژی درونی برابر با گرمای داد و ستد شده میان سامانه و محیط در حجم

ثابت ( $q_v$ ) است.

$$\Delta E = q + w \rightarrow \Delta E = q_v$$

در این رابطه،  $q_v$  مقدار تغییر انرژی درونی یک سامانه بسته با انجام فرایند در حجم ثابت را نشان می‌دهد.

از آنجا که بیشتر واکنش‌های شیمیایی در فشار ثابت (به‌ویژه فشار ثابت هوا) انجام می‌شوند، اندازه‌گیری گرمای واکنش‌ها در فشار ثابت ( $q_p$ ) اهمیت و کاربرد بیشتری دارد. اینک در نظر بگیرید یک واکنش شیمیایی درون سامانه بسته‌ای همانند سیلندر مجهز به پیستون روان تحت فشار ثابت هوا انجام می‌شود. برای چنین سامانه‌ای می‌توان نوشت:

$$\Delta E = q + w \xrightarrow{\text{انجام واکنش در فشار ثابت}} E_v - E_1 = q_p - p\Delta V$$

$$E_v - E_1 + p(V_v - V_1) = q_p \rightarrow (E + pV)_v - (E + pV)_1 = q_p$$

$$\xrightarrow{E+pV=H} H_v - H_1 = q_p \rightarrow \Delta H = q_p$$

$H$ ، آنتالپی سامانه و  $\Delta H$ ، تغییر آنتالپی سامانه را با انجام واکنش شیمیایی نشان می‌دهد.  $\Delta H = q_p$  نشان می‌دهد که تغییر آنتالپی یک سامانه بسته در یک فرایند برابر با گرمای داد و ستد شده میان سامانه و محیط در فشار ثابت است (توجه کنید که  $q_p$  و  $\Delta H$  از لحاظ مقداری با یکدیگر برابرند، درحالی که یکی کمیت تابع مسیر و دیگری تغییر یک تابع حالت را نشان می‌دهد).

برای درک تفاوت میان  $q_p$  و  $q_v$  به نمونه حل شده زیر توجه کنید.

نمونه حل شده: تصور کنید هنگام انجام فرایند در یک سامانه بسته تحت فشار ثابت یک اتمسفر، حجم سامانه ۲L افزایش می‌یابد. اگر تغییر انرژی درونی سامانه در این فرایند برابر با  $8000 \text{ J}$  باشد،  $q_p$  را به دست آورید.  $1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101 \text{ J}$   
پاسخ:

$$\Delta E = q + w \longrightarrow \Delta E = q_p - p\Delta V$$

$$q_p = \Delta E + p\Delta V = 8000 \text{ J} + (1 \text{ atm} \times 2 \text{ L} \times \frac{101 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}}) = 8202 \text{ J}$$

در این فرایند  $\Delta H(q_p) > \Delta E(q_v)$  است. توجه کنید در برخی فرایندها بسته به مقدار و علامت  $p\Delta V$ ، مقدار  $q_p$  می‌تواند برابر یا کوچک‌تر از  $q_v$  نیز باشد.

### مفهوم و مقایسه $E$ با $H$ و $\Delta E$ با $\Delta H$

هر سامانه بسته، خواص ترمودینامیکی گوناگونی مانند حجم ( $V$ )، فشار ( $p$ )، دما ( $T$ ) و انرژی درونی ( $E$ ) دارد. خاصیت مهم و پرکاربرد دیگر سامانه، آنتالپی ( $H$ ) است. آنتالپی یک سامانه کمیتی از جنس انرژی است و رابطه آن با انرژی درونی سامانه به صورت زیر است:

$$H = E + pV$$

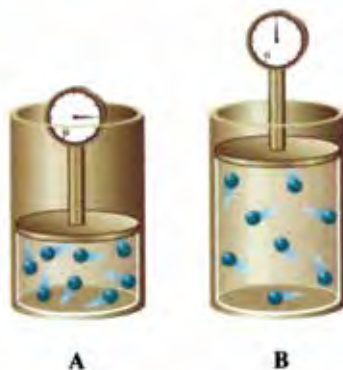
$V$ : حجم سامانه،  $p$ : فشار ثابت وارد بر سامانه.

در دمای ثابت انجام فرایند در یک سامانه بسته با حجم ثابت دو حالت دارد. یکی این که دیواره‌های سامانه بسته به اندازه‌ای محکم‌اند و ضریب انبساط گرمایی کمی دارند. دوم این که سامانه، سیلندر مجهز به پیستون روان است اما مول‌های گازی درون آن بیش و پس از انجام واکنش برابرند.

توجه کنید که  $pV$  کمیتی از جنس انرژی است و همواره علامت مثبت دارد. از این رو می توان گفت برای یک سامانه بسته در فشار ثابت  $p$ ، همواره  $H > E$  است. اگر این سامانه بسته محتوی  $n$  مول گاز ایده آل باشد، خواهیم داشت:

$$H = E + pV \rightarrow H - E = pV \rightarrow H - E = nRT$$

این رابطه نشان می دهد که  $E$  و  $H$  به  $n$  وابسته اند و کمیت های مقداری هستند (شکل ۲۱). هنگامی که این سامانه بسته گرم می شود و دمای آن تغییر می کند،  $E$  و  $H$  به  $\Delta E$  و  $\Delta H$  تبدیل می شوند (به یاد دارید که  $H$  تابع حالت و  $\Delta H$  تغییر این تابع حالت در فرایند یاد شده است)، از این رو:

$$\Delta H - \Delta E = nR\Delta T$$


شکل ۲۱- افزایش دمای سامانه بسته محتوی گاز ایده آل

این در حالی است که اگر در این سامانه بسته واکنشی با شرکت گازهای ایده آل در دمای ثابت انجام شود ( $T$  ثابت)، با تغییر مول های گازهای ایده آل درون سامانه  $\Delta n(g)$  (مول های گازهای فراورده ها منهای مول های گازی واکنش دهنده ها)،  $E$  و  $H$  نیز به  $\Delta E_{\text{واکنش}}$  و  $\Delta H_{\text{واکنش}}$  تغییر می کنند.

$$(\Delta H - \Delta E)_{\text{واکنش}} = RT\Delta n(g)$$

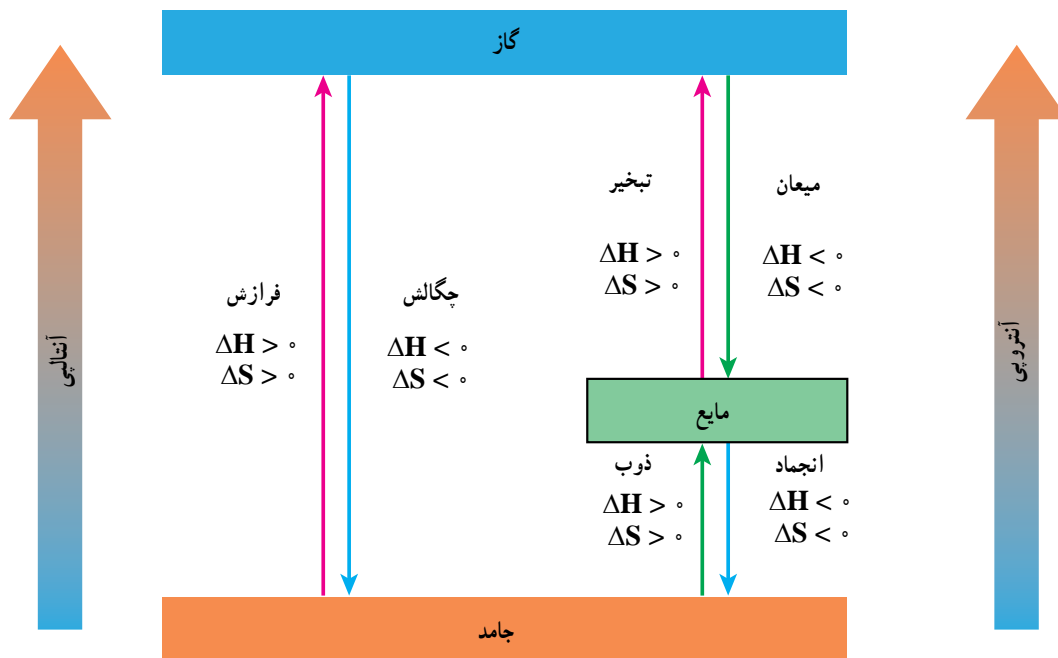
در این رابطه، بسته به علامت  $\Delta n(g)$ ، حدس می زنید که  $\Delta E_{\text{واکنش}}$  می تواند بزرگ تر یا کوچک تر از  $\Delta H_{\text{واکنش}}$  باشد. اگر تعداد مول های گاز در سمت راست (فراورده ها) با سمت چپ (واکنش دهنده ها) برابر باشد،  $\Delta n(g) = 0$  در نتیجه  $\Delta E_{\text{واکنش}} = \Delta H_{\text{واکنش}}$  خواهد بود.

بایسته یادآوری است هنگامی که یک فرایند فیزیکی یا شیمیایی درون سامانه بسته در فشار ثابت رخ می دهد، گرمای داد و ستد شده میان سامانه و محیط ( $q_p$ ) هم ارز با فرایند  $\Delta H$  است. اگر  $\Delta H < 0$  باشد، فرایند گرماده و اگر  $\Delta H > 0$  باشد، فرایند گرماگیر است.

در برخی منابع، از  $H$  با نام محتوای انرژی سامانه یاد می شود، به گونه ای که اگر در یک فرایند محتوای انرژی سامانه افزایش یابد، فرایند گرماگیر ( $\Delta H > 0$ ) و اگر محتوای انرژی سامانه کاهش یابد، فرایند گرماده ( $\Delta H < 0$ ) است.



فرایندهای ذوب<sup>۱</sup>، تبخیر<sup>۲</sup> و تصعید<sup>۳</sup> (فرازش) هر ماده خالص، گرماگیرند؛ درحالی که فرایندهای انجماد، میعان و چگالش ماده خالص، گرماده هستند. همچنین واکنش‌های انفجاری و سوختن، واکنش خنثی شدن اسید با باز و اغلب واکنش‌های ترکیب، گرماده اند (شکل ۲۲).



شکل ۲۲- علامت  $\Delta H$  و  $\Delta S$  در تغییر حالت ماده خالص

نمونه حل شده: دو مول گاز ایده‌آل آرگون در سامانه بسته‌ای با دمای  $27^\circ\text{C}$  موجود است. (آ) تفاوت آنتالپی با انرژی درونی را برای این سامانه به دست آورید. (ب) هنگامی که این سامانه تا  $127^\circ\text{C}$  گرم می‌شود، تفاوت تغییر آنتالپی با تغییر انرژی درونی سامانه را در این فرایند به دست آورید.

پاسخ:

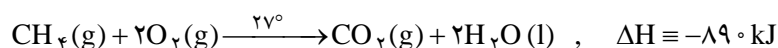
$$H = E + pV \rightarrow H - E = pV \rightarrow H - E = nRT \quad (\text{آ})$$

$$H - E = (2 \text{ mol}) (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (27 + 273) \text{ K} \approx 5000 \text{ J} \approx 5 \text{ kJ}$$

$$H - E = nRT \rightarrow \Delta H - \Delta E = nR\Delta T \quad (\text{ب})$$

$$\Delta H - \Delta E = (2 \text{ mol}) (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (400 - 300) \text{ K} \approx 1662.8 \text{ J}$$

نمونه حل شده: تغییر انرژی درونی واکنش سوختن کامل متان را به دست آورید.



۱- Fusion

۲- Vaporization

۳- Sublimation

پاسخ: اگر گازها رفتار ایده‌آل داشته باشند، می‌توان برای این واکنش در دمای ثابت

نوشت:

$$\Delta H - \Delta E = RT\Delta n(g)$$

$$\Delta E = \Delta H - RT\Delta n(g) = (-890 \times 10^3 \text{ J}) - (8/314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(300 \text{ K})(1-3) \text{ mol}$$

$$\Delta E = (-890 \times 10^3 \text{ J}) + (5 \times 10^3 \text{ J}) = -885 \times 10^3 \text{ J} = -885 \text{ kJ}$$

این نمونه‌های حل شده فقط ویژهٔ دبیران است و نباید در کلاس درس ارائه و حل شود.

### فرایند بی‌دررو (آدیاباتیکی)

فرایند بی‌دررو فرایندی است که بسیار سریع رخ می‌دهد یا در سامانه‌ای رخ می‌دهد که به خوبی عایق‌بندی گرمایی شده است. از این رو هیچ‌گونه انرژی‌ای به شکل گرما میان سامانه و محیط داد و ستد نمی‌شود ( $q = 0$ ). بر این پایه، قانون اول ترمودینامیک برای فرایند بی‌دررو به صورت زیر است:

$$\Delta E = q + w \xrightarrow{q=0} \Delta E = w \rightarrow C_V \Delta T = w$$

این رابطه نشان می‌دهد که اگر در فرایند بی‌دررو سامانه‌ای بر روی محیط کار انجام دهد ( $w < 0$ )، انرژی درونی سامانه کاهش می‌یابد و این کاهش انرژی درونی به صورت کاهش دما آشکار می‌شود. درحالی‌که با انجام کار روی سامانه ( $w > 0$ )، انرژی درونی سامانه و دمای آن سامانه افزایش می‌یابد.

نمونه‌ای از فرایند بی‌دررو انتشار موج‌های صوتی از راه هوا و دیگر گازهاست. انتشار موج‌های صوتی در محیط، چنان سریع رخ می‌دهد که فرصتی برای انتقال انرژی به شکل گرما از یک بخش به بخش دیگر محیط وجود ندارد. با ایجاد و انتشار یک موج صوتی در یک ظرف عایق‌بندی شده، می‌توان انجام یک فرایند بی‌دررو ( $q = 0$ ) را درک کرد.

با درک فرایند بی‌دررو می‌توان دریافت که چرا بازکردن ناگهانی در بطری نوشابهٔ سرد، باعث تشکیل اندکی مه می‌شود. در بالای هر نوشابهٔ گازدار باز نشده، گاز کربن‌دی‌اکسید و بخار آب وجود دارد و فشار این مخلوط گازی از فشار هوا بیشتر است. با باز شدن در بطری، گاز منبسط می‌شود (افزایش حجم) و برای پس زدن هوا باید کار انجام دهد ( $w < 0$ ).

از آنجا که این فرایند انبساط سریع و ناگهانی رخ می‌دهد، فرصتی برای داد و ستد گرما میان سامانه و محیط وجود ندارد و در این فرایند بی‌دررو، انرژی درونی سامانه کاهش می‌یابد. این کاهش انرژی درونی به صورت کاهش دما آشکار می‌شود. از این رو بخار آب موجود در مخلوط گازی به شکل قطره‌های کوچک درمی‌آید. تشکیل برف مصنوعی کاربردی مشهود از فرایندهای آدیاباتیکی است.



شکل ۲۳- فرایند آدیاباتیکی

### پاسخ «فکر کنید» صفحه ۵۳

چون در این واکنش گرما آزاد می شود (واکنش گرماده است)، پس علامت  $\Delta H$  منفی است. از سوی دیگر در این واکنش ۴ مول نیتروگلیسرین تجزیه می شود؛ پس:

$$\Delta H_{\text{واکنش}} = -(4 \text{ mol}) (5/72 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -22/88 \times 10^2 \text{ kJ}$$

چون در این واکنش شمار مول های گاز در فرآورده ها بسیار بیشتر از واکنش دهنده هاست،

پس  $\Delta V > 0$  در نتیجه  $w < 0$  خواهد بود.

توجه کنید که هر قانون علمی می تواند به چند شکل بیان شود. شما نیز در این بخش با بیان های گوناگونی از قانون اول ترمودینامیک آشنا شدید. این بیان ها به شرح زیر است:

۱- قانون اول ترمودینامیک همان قانون پایستگی انرژی است (محیط  $\Delta E = -\Delta E_{\text{سامانه}}$ ).

۲- قانون اول ترمودینامیک در سامانه متزوی:  $\Delta E = 0$

۳- قانون اول ترمودینامیک در سامانه بسته:  $\Delta E = q + w$

۴- قانون اول ترمودینامیک در سامانه بسته با فرایند بی دررو:  $\Delta E = w_{\text{adia}}$

۵- قانون اول ترمودینامیک در سامانه بسته با حجم ثابت:  $\Delta E = q_v$