

قانون اول ترمودینامیک: برطبق این قانون انرژی نه به وجود می آید و نه از بین می رود بلکه از شکلی به شکل دیگر در می آید. طبق قانون اول ترمودینامیک، تغییر انرژی درونی (ΔE) برابر است با مجموع گرمای مبادله شده (q) و کار انجام شده ناشی از تغییر حجم (w). این قانون در واقع همان قانون پایستگی انرژی است.

$$\Delta E = q + w$$

علامت گرمای مبادله شده (q):

هنگامی که گرما از سامانه به محیط منتقل شود، q منفی است.

علامت کار ناشی از تغییر حجم (w):

هنگامی که کار توسط سامانه روی محیط انجام شود، w منفی است.

علامت تغییر انرژی درونی (ΔE):

ΔE	q	w
+	+	+
اگر $ w > q $ + و اگر $ q > w $ -	-	+
اگر $ w > q $ - و اگر $ q > w $ +	+	-
-	-	-

مبادله گرما بین سامانه و محیط در مبحث قبل مورد مطالعه قرار گرفت. اینک به تحلیل کار انجام شده (روی سامانه و یا توسط سامانه) و اثر آن بر انرژی درونی سامانه می پردازیم. اگر ضمن انجام یک واکنش شیمیایی حجم تغییر کند ($\Delta V \neq 0$) کار انجام شده است ($w \neq 0$).

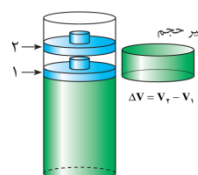
اگر واکنش شیمیایی همراه با:

افزایش حجم باشد، w منفی است.

کاهش حجم باشد، w مثبت است.

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

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



۱- پیش از انجام واکنش
۲- پس از انجام واکنش

اگر حین انجام واکنش در شرایط فشار ثابت، تعداد مول های گازی افزایش یابد، حجم فرآورده ها بیش تر از حجم واکنش دهنده ها می شود ($\Delta V > 0$). به عبارت دیگر مولکول های آن، مولکول های هوای محیط را عقب می زند و روی آن ها کار انجام می دهد.

به عنوان مثال واکنش پروپان و اکسیژن را در نظر بگیرید. فرض کنید که این واکنش در سیلندری با یک پیستون متحرک (یعنی در فشار ثابت) انجام می شود. با توجه به معادله موازنه شده زیر، طی این واکنش از ۶ مول واکنش دهنده، ۷ مول فرآورده به دست می آید.



۶ مول گاز

۷ مول گاز

حجم فرآورده ها بیش از حجم واکنش دهنده ها است ($\Delta V > 0$). این افزایش حجم سبب می شود که پیستون به سمت بالا حرکت کند. در واقع پیستون که پیش از این نیز فشار هوا را در برابر خود داشت، اکنون به دلیل افزایش حجم فرآورده ها و به دنبال افزایش فشار درون سیلندر، با انرژی بیش تری مولکول های هوا را به عقب می راند و در واقع روی آن ها کار انجام می دهد به سخن دیگر مقداری از انرژی واکنش به صورت انرژی مکانیکی نمایان شده است.

نکته: گاهی ممکن است طی یک واکنش شیمیایی تغییر حجمی ایجاد نشود یعنی $\Delta V = 0$ باشد، در این صورت $w = 0$ است.

به عبارت دیگر هنگامی که یک واکنش شیمیایی با تغییر حجم همراه نیست و یا در ظرفی با حجم ثابت انجام می گیرد، کار ناشی از تغییر حجم صفر بوده و مقدار تغییر انرژی درونی تنها ناشی از انتقال گرما است.

واکنش های شیمیایی به دو روش انجام می شود:

۱- **واکنش در حجم ثابت ($\Delta V = 0$):** در چنین حالتی بر اثر تغییر حجم کاری انجام نمی شود ($w = 0$) و تغییر انرژی درونی سیستم فقط ناشی از مبادله گرما است:

$$\Delta E = q + w$$

$$q_V = \Delta E$$

گرمای مبادله شده برای واکنش در حجم ثابت را با q_V نشان می دهند.

۲- **واکنش در فشار ثابت ($\Delta V \neq 0$):** این واکنش در ظرفی سر باز یا هر ظرف دیگری انجام می شود که با تغییر حجم، فشار را ثابت نگه می دارد. در این حالت کار انجام می شود. ($w \neq 0$):

$$\Delta E = q + w$$

$$q_P = \Delta E - w$$

$$\Delta H = q_P$$

گرمای مبادله شده در فشار ثابت را با q_P نشان می دهند و آن را گرمای واکنش یا آنتالپی واکنش می نامند.

آنتالپی: به تغییر انرژی یک سامانه در فشار ثابت، آنتالپی واکنش گفته می شود.

نکته: گرمای مبادله شده در حجم ثابت (q_V) برابر تغییر انرژی درونی (ΔE) است.

نکته: گرمای مبادله شده در فشار ثابت (q_P) برابر تغییر آنتالپی (ΔH) است.

نکته: بیش تر واکنش های شیمیایی در فشار ثابت انجام می شوند.

فرآیند بی دررو: فرآیندی است که تقریباً هیچ تبادل گرمایی بین سامانه و محیط صورت نمی گیرد. ($\Delta E = w, q = 0$)