

الانثالبي (المحتوى الحراري) Enthalpy

يمكن كتابة القانون الاول للثرموداينميك لعملية فيها شغل ضغط - حجم Pdv ينجز :

$$dU = q + w$$

$$dU = q + PdV$$

عند ثبوت الحجم $dV = 0$

$$dU = q$$

$$\Delta U = q - \Delta(PV) \quad \text{لتغير ملحوظ}$$

ولان اغلب التفاعلات الكيمياوية تجري تحت ضغط خارجي ثابت هو الضغط الجوي ويصعب قياس q_v .

$$U_2 - U_1 = q_p - (PV_2 - PV_1) \quad \text{بثبوت الضغط}$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p$$

يسمى هذا المقدار $(E + PV)$ بالانثالبي ويرمز له H او المحتوى الحراري

$$H_2 - H_1 = q_p$$

$$\Delta H = q_p \quad \text{ولتغير متناهي في الصغر}$$

$$dH = q_p$$

$$H = U + PV$$

اذن يعرف المحتوى الحراري بالمعادلة

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$dH = dU + d(PV)$$

اذن يمكننا الاستنتاج بأن الحرارة الممتصة او المتحررة من النظام تساوي التغير في الطاقة الداخلية لعملية تحدث في حجم ثابت

$$\Delta U = q_v$$

وان الحرارة الممتصة او المنبعثة من النظام يساوي التغير في المحتوى الحراري للنظام لعملية تحدث تحت ضغط ثابت :

$$\Delta U = q_p$$

السعة الحرارية Heat Capacity

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة مئوية واحدة ويرمز لها C .

q هي كمية الحرارة وهي دالة مسار لذا لا تكون قيمة السعة الحرارية

$$C = \frac{dq}{dT}$$

محددة مالم تحدد الظروف المحيطة من حجم وضغط ويرمز لها بثبوت الحجم Cv

$$C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad dq_v = dU \quad \text{وبما ان}$$

الوحدات المستخدمة لـ C هي cal/mol.deg

وعند حجم ثابت لا ينجز النظام شغلا و تستعمل الحرارة المضافة في رفع درجة حرارته وتساوي Cv معدل تغير الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة .

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad \text{اما في حالة ثبوت الضغط}$$

$$dq_p = dH \quad \text{و بما انه بثبوت الضغط اذن}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

اي أن السعة الحرارية بثبوت الضغط تساوي معدل التغير الحاصل في المحتوى الحراري مع زيادة درجة الحرارة

$$\text{اذن سيكون} \quad dU = C_v dT \quad \text{و}$$

$$dH = C_p dT$$

العلاقة بين C_p و C_v

تكون C_p عادة اكبر من C_v وبالنسبة لغاز مثالي

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$H = U + PV$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial T} \right)_P \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

اي ان الطاقة الداخلية عبارة عن دالة للتغير الحاصل في الحجم ودرجة الحرارة $U = f(v, T)$

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

وبالقسمة على dT وبثبوت الضغط نحصل على :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

وبتعويض المعادلة (٢) في المعادلة (١) نحصل على

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{للغاز المثالي}$$

وعليه سيصبح الحد الاول للطرف الايمن مساويا للصفر

$$C_p - C_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$PV = RT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \quad \text{ولمول واحد من غاز مثالي}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

$$C_p - C_v = P \left(\frac{R}{P}\right)$$

$$C_p - C_v = R$$

لمول واحد من غاز بثبوت الحجم فإن كمية الحرارة المضافة اليه تساوي مقدار التغير في الطاقة الداخلية عند ارتفاع درجة الحرارة درجة مئوية واحدة ولكن عند ثبوت الضغط سيعمل الغاز شغلا مقداره $P \Delta V$ لرفع درجة حرارة الغاز درجة مئوية واحدة حتى يتم تزويد النظام بالكمية نفسها من الحرارة عند ثبوت الحجم لذلك يكون الفرق بين C_p ، C_v مساويا ل R الثابت العام للغازات .

التمدد الكظيم (الاديباتي) العكسي للغاز: Reversible Adiabatic Expansion

تعرف العملية الاديباتية بانها تلك العملية التي لا يسمح بها تبادل الحرارة بين النظام ومحيطه وفي هذه الحالة تكون:

$$dq = 0$$

وبتعويض هذه القيمة في القانون الاول للثرموداينميك ينتج

$$dU = - dw$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad \text{ولعملية عكسية يعرف الشغل بالمعادلة الاتية :}$$

في حالة التمدد بثبوت درجة الحرارة تكون درجة الحرارة ثابتة لذلك يمكن ربط P للغاز مباشرة مع الحجم ،اما بالنسبة للعملية الاديباتية حيث ان درجة الحرارة وضغط وحجم الغاز تتغير جميعها وستكون حينئذ كيفية حساب الشغل ببساطة للعملية الاديباتية هو بحساب التغير بالطاقة الداخلية كمايلي :

$$dU = C_v dT$$

$$-W = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

وعلى افتراض ان C_v لا تعتمد على درجة الحرارة نحصل على :

$$-w = C_v (T_2 - T_1) = C_v \Delta T$$

وهذا يعني ان الشغل المنجز خلال العملية الاديباتية يتناسب طرديا مع الفرق في درجات الحرارة

$$C_v dT = -Pdv$$

لمول واحد من غاز مثالي $P = RT/V$

$$C_v dT = -\frac{RT}{V}dv$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

وعند اخذ التكامل

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_v}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

حيث $\gamma = C_p/C_v$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} \quad \text{بضرب الطرفين } \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \text{ ينتج}$$

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

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

وهكذا فان علاقة الضغط بالحجم في العملية الاديباتية تخضع للمعادلة

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

في حين كانت العلاقة بين الضغط والحجم عند ثبوت درجة الحرارة خاضعة لقانون بويل الذي صيغ رياضيا على النحو $pv = \text{constant}$ ولما كان المقدار γ اكبر من الواحد الصحيح (لان C_p اكبر من C_v دوما) لذا فان الزيادة في الحجم بالنسبة الى زيادة معينة في الضغط تكون اقل في العملية الاديباتية قياسا بالزيادة التي تحصل عند ثبوت درجة الحرارة . ان حقيقة كون الحجم الذي يرافق تغير الضغط اصغر في العملية الاديباتية ناجمة عن التبريد الذي يرافق التمدد الاديباتي في حين يصل الغاز الى اقصى تمدده بسبب الحرارة التي يمتصها من الحمام الحراري المحيط بحيث لا تعاني درجة الحرارة بالمحصلة من اي تغير .

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

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

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\gamma-1/\gamma}$$

ملاحظات على العمليات التي تحدث بثبوت درجة الحرارة والعمليات الاديباتية (العكسية وغير العكسية)

$$W = P_{ex} dV$$

ا- يحسب الشغل المنجز دائما بواسطة العلاقة

$$P_{ex} = \text{الضغط الخارجي المسلط على النظام}$$

ب- للعمليات العكسية يستبدل الضغط الخارجي بالضغط الداخلي الذي يسلطه الغاز من خلال عملية التمدد ويحسب الشغل المنجز في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$$

ج- الشغل المنجز خلال العملية غير العكسية يكون اقل بكثير من الشغل المنجز في العملية العكسية وذلك بسبب ان الضغط الخارجي يكون اقل من الضغط الداخلي للغاز

د- عند ثبوت درجة الحرارة فان الشغل المنجز في نظام يساوي كمية الحرارة الممتصة ($dU=0$)

وعليه فان $W=q$

هـ- في العملية الاديباتية لا يمتص النظام حرارة ولا تنبعث منه حرارة لذلك فان ($q=0$) ومنها يكون مقدار التغير بالطاقة الداخلية مساويا للشغل المنجز بواسطة المحيط على النظام $dU=-W$

UΔ	Q	W	نوع الشغل
تمدد معاكس للفراغ			
0	0	0	ا-ثبوت درجة الحرارة
0	0	0	ب-اديباتي
تمدد معاكس لضغط خارجي			
0	$P_{ex} \Delta V$	$P_{ex} \Delta V$	ا-ثبوت درجة الحرارة
$P_{ex} \Delta V$	0	$P_{ex} \Delta V$	ب-اديباتي
تمدد عكسي			
0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	ا-ثبوت درجة الحرارة
$C_v(\Delta T)$	0	$C_v(\Delta T)$	ب-اديباتي

حساب ΔU ، ΔH عند تغير السعات الحرارية مع درجات الحرارة :

$$dU = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

1- عندما لا تتغير C_v مع درجة الحرارة :

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$$

وعندما تتغير C_v مع درجة الحرارة فيجب حينذاك ادخالها في التكامل حيث تتغير

$$C_v = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

السعة الحرارية وفق علاقة تسلسل القوى

حيث α, β, γ ثوابت ، وعند اجراء التكامل تكون كما يلي

$$dU = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT$$

$$dU = \alpha (T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

وبالنسبة ل C_p اذا كانت لا تعتمد على درجات الحرارة تحسب كما يلي :

$$dH = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1)$$

اما اذا كانت C_p تعتمد على درجة الحرارة تحسب ΔH كما يلي :

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

$$dH = \alpha (T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\gamma}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

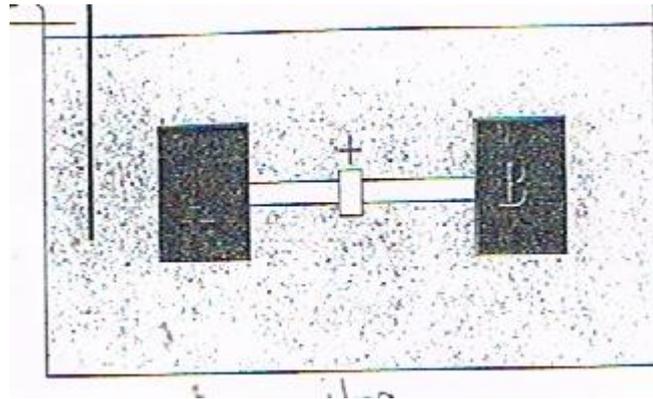
مثال : احسب شغل التمدد لمول واحد من الغاز المثالي بدرجة حرارة ابتدائية C° 25 يتغير الضغط من 5 الى 1 جو تحت (1) ظروف بثبوت الحرارة (2) ظروف اديباتيكية (علما ان

$$C_v = \frac{5}{2} R \frac{cal}{mol.deg} , C_p = \frac{7}{2} R \frac{cal}{mol.deg}$$

اعتماد الطاقة الداخلية والمحتوى الحراري لغاز مثالي على الضغط والحجم لعملية
 تجري بثبوت درجة الحرارة The Dependence of H and U of an Ideal
 Gas on Pressure and Volume in an isothermal process

تجربة جول - Joule- Experiment

لقد أجرى جول (Joule) تجربة مهمة لبيان تأثير التغير في الضغط والحجم في مقدار التغير في الطاقة الداخلية للغازات المثالية عند ثبوت درجة الحرارة. الشكل التالي يوضح الجهاز الذي استخدمه جول في تجربته. ويتكون الجهاز من إناءين متصلين معاً بصمام ومغمورين في حمام مائي درجة حرارته ثابتة ومعزول عزلاً تاماً عن المحيط وملئ الإناء الأول بغاز مثالي تحت ضغط معين وفرغ الثاني فإذا فتح الصمام اندفع الغاز من الإناء الأول إلى الإناء الثاني حيث يبرد الإناء الأول بسبب تمدد الغاز ويسخن الإناء الثاني بسبب انضغاط الغاز فيه وعند وصول المجموعة إلى التوازن يصبح الضغطان متساويين في الإناءين وبتعادل تأثير التسخين وتأثير التبريد أي لا يحصل تغير في درجة الحرارة ($dT=0$). ولا يمكن هناك انبعاث أو امتصاص للحرارة في المجموعة ككل أي ($dq=0$) ولا يكون هنالك أي شغل خارجي ضد المحيط حيث إن الحجم الكلي للمجموعة في إناءيهما يبقى بغير تغيير أي ($dW=0$) ومنه.



شكل جهاز تجربة جول

$$dU = dq - dw \quad 3.49$$

$$dU = 0 - 0 = 0 \dots\dots\dots 3.50$$

وبمعنى آخر لا تعتمد الطاقة الداخلية لغاز مثالي على التغير في الحجم بثبوت درجة الحرارة فتصبح المعادلة على الشكل الآتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dv = 0$$

ولما كان $dV=0$ كان:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \dots\dots\dots (3-52)$$

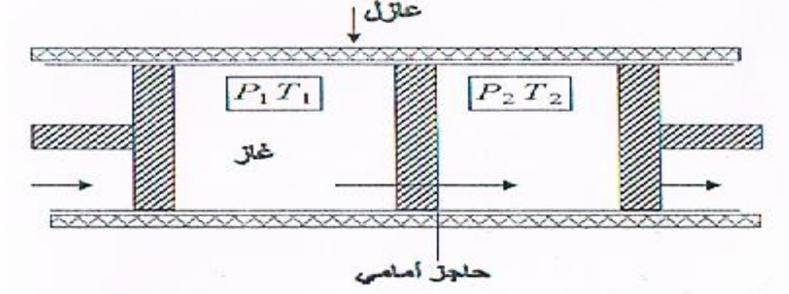
وبإدراكنا للعلاقة العامة للغاز المثالي $PV = nRT$ يمكن استنتاج إن مقدار تغيير الطاقة الداخلية مع الضغط بثبوت درجة الحرارة يساوي صفر. كذلك:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right) = 0 \dots\dots\dots (3-53)$$

٢- تجربة جول وثومسون Joule and Thompson experiment

بطريقة متطورة فحصت التأثيرات السابقة من قبل جول وثومسون وكما هو مبين في الشكل الاتي يسري الغاز بمعدل مستقر خلال الحاجز المسامي لنظام $dq=0$ والشغل لدفع الغاز خلال الحاجز المسامي يحسب على فرض إن الغاز يضغط في الحاجز المسامي إلى حجم يمكن إهماله ($\bar{\delta}$) وبهذا يصبح الشغل المنجز الكلي عبارة عن شغل الانضغاط مطروحاً منه الشغل المنجز عند تمدد الغاز نحو الجهة الثانية.

$$W = P_1(V_1 - \bar{\delta}) - P_2(V_2 - \bar{\delta}) \quad (3-54)$$



التخطيطي

الرسم

لتجربة جول وثومسون

ولأن $\delta \rightarrow 0$ لذلك فإن المعادلة (3-54) تصبح كالآتي:

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2 \dots (3-55)$$

إذا كان الغاز على جهتي الحاجز المسامي يعد غازاً مثالياً عندئذ $W=0$ وبما إن:

$$W+q = \Delta U \quad q=0$$

ينتج من ذلك ما يأتي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 = 0 \quad (3-56)$$

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad (3-57)$$

وعند ثبوت الضغط يمكن إعادة كتابة المعادلات كما يأتي:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2 V_2 - U_1 - P_1 V_1 \quad (3-58)$$

ويتضح الآن بأن $\Delta H=0$ أيضاً، وبمعنى آخر تتم تجربة جول وثومسون بثبوت المحتوى الحراري.

يعرف كذلك معامل جول وثومسون بأنه يساوي $(\partial T / \partial P)_H$ ويمكن تعيينه بواسطة التغير بدرجة حرارة الغاز عند هبوط ثابت الضغط عبر الحاجز المسامي.

أما درجة اختلاف معامل جول وثومسون $(\partial T / \partial P)_H$ عند الصفر فهو مقياس للطاقة التي تنشأ من التداخلات بين جزيئات الغاز. لا تتداخل جزيئات الغاز المثالي ولذلك فإن $(\partial T / \partial P)_H$ يساوي صفرًا كما هو الحال للكمية $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ وإن اغلب الغازات المعروفة تنخفض درجة حرارتها عند مرورها من الضغط العالي إلى الضغط الواطئ بأجهزة جول وثومسون وقد استخدمت هذه الظاهرة كطريقة لتسييل الغازات.