

دالة المحتوى الحراري (دالة الانتالبي) (ΔH):

يعرف الفرق بين مستوى طاقة وضع المواد الناتجة وطاقة وضع المواد المتفاعلة بحرارة التفاعل الكيميائي ويرمز و عليه فعندما تكون قيمة حرارة التفاعل موجبة يكون التفاعل ماص للحرارة، أما القيمة السالبة فتعني أنه طارد للحرارة

$\Delta H = H(\text{products}) - H(\text{reactants})$ التغير في الانتالبي بالنسبة لنظام يعتبر مقياسا عند ضغط ثابت للتغير في طاقة وضع النظام. ومن الضروري في التغير في الانتالبي بدراستنا هذه أن نختبر التغيرات في الانتالبي التي تصاحب ما يعرف بالعمليات التلقائية (non spontaneous processes) (وغير التلقائية spontaneous processes) ومن المسلم به أن التلقائية في حياتنا اليومية، ترتبط بنقص في طاقة الوضع ، فالماء يهبط دائما من مكان أعلى ، إلى مكان منخفض . ولم يلاحظ أبدا حجارة مثل قد ارتفعت تلقائيا إلى أعلى تل ، أو جبل. وعندما تمط شرائط مطاطية، فإنها تنكمش ثانية مرتدة إلى طولها الأصلي بعد زوال قوة الشد. وتشتمل جميع هذه العمليات على نقص في طاقة وضع النظام ، حيث يتحول هذا النقص الطاقة حركية ، والنقطة الهامة هنا هي الإشارة إلى أنه يمكن استنباط شغل من جميع تلك العمليات التلقائية ، ومثال ذلك التبريد المائي والساقية... الخ. وفي الحقيقة ، فإنه يمكن أن تعكس العملية التلقائية هذه ، بحيث يمكن عن طريقها مثال دفع الأحجار إلى أعلى جبل ، وذلك إذا عمل شغل على النظام .

العملية التلقائية: العملية الفيزيائية أو الكيميائية التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة (دون تأثير من أي عامل خارجي)

الحالات الخاصة للمعادلة $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

1- تفاعلات تشترك فيها مواد غازية حيث: $nR \neq nP$ وفيها تكون تغيرات الحجم كبيرة ولا يمكن إهمالها، و بفرض سلوك الغازات سلوكاً مثالياً فإن: $PVP = nPRT$, $PVR = nRRT$ حيث: n : عدد المولات الغازية الناتجة

nR عدد المولات الغازية المتفاعلة (عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين)

T درجة الحرارة بالكالفن K R ثابت الغازات العام 8.314 J/K. mol , ومن المعادلة: $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

فإننا سنجري تحويراً على القيمة $P\Delta V$ كما يلي:

$$P\Delta V = P(VP - VR)$$

$$P\Delta V = PVP - PVR$$

$$P\Delta V = nP RT - nR RT$$

$$P\Delta V = RT (nP - nR)$$

$$P\Delta V = \Delta n(g) RT$$

وبالتعويض $P\Delta V = \Delta n(g)RT$ في المعادلة $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ نحصل على $\Delta H = \Delta E + \Delta n(g) RT$ حيث أن: $\Delta n(g)$ التغير في عدد المولات الغازية، ويمثل الفرق بين عدد المولات الغازية الناتجة والمتفاعلة.

٢-تفاعلات تشترك فيها غازات متفاعلة وناتجة

حيث $(nR = nP)$ وبالتالي فإن قيمة $\Delta n = 0$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$\Delta n = 0$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E$$

٣- تفاعلت تشترك فيها مواد صلبة أو سائلة فقط (لا تشترك فيها مواد غازية)

تكون فيها تغيرات الحجم صغيرة $\Delta V \approx 0$ وبالتالي يمكن إهمالها ، حيث تؤول المعادلة $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$

$$\Delta n = 0$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E$$

تطبيقات القانون الأول في الديناميكا الحرارية:

1-العمليات الادباتية 2-تجربة جول طومسون. 3-الكيمياء الحرارية.

اولا : العمليات الادباتية: هي تلك العملية ال يحدث تبادل حراري بين النظام ووسطه المحيط. أي أن لا تدخل حرارة إلى النظام ، و لا تخرج منه بحيث أن $q=0$. اشتقاق العلاقات بين T, V, P في العمليات الادباتية المنعكسة:

ولنعبر لدينا واحد مول من غاز مثالي ، وبالنسبة لعملية ادباتية ($q=0$) ومن القانون الاول نجد أن:

$$dE = -W = -PdV \quad (1) \quad \text{بما أن} \quad dE = Cv dT \quad (2) \quad \text{(من معادلة (1) و(2))}$$

$$-PdV = Cv dT \quad (3) \quad \text{نحصل على}$$

$$P = RT/V \quad (4) \quad \text{وبالنسبة لغاز مثالي فإن}$$

بالتعويض من معادلة (4) في معادلة (3) نحصل على:

$$Cv dv/V = -R dv/v \quad (5) \quad \text{-----5}$$

وهنا نعتبر أن Cv لا تعتمد على مدى درجات الحرارة الضيق وبالنسبة لعملية يتحول فيها حجم الغاز من $V1$ عند درجة حرارة $T1$ ، إلى حجم جديد $V2$ ، ودرجة حرارة $T2$ ، نجد أن:

$$Cv \int dT/T = -R \int dv/v \quad (6) \quad \text{-----6}$$

$$Cv / R \ln T_2 / T_1 = - \ln V_2 / V_1 \quad (7) \quad \text{-----7}$$

وبإعادة ترتيب العلاقة (7) نجد أن

$$\ln T_2 / T_1 = - \ln(V_1 / V_2)^{R/Cv} \quad (8) \quad \text{-----8}$$

وبالإضافة إلى ذلك ، فإنه بالنسبة لغاز مثالي ، وجدنا أن العلاقة بين Cp, Cv هي $Cp - Cv = R$ وبالتعويض في العلاقة (8) نجد أن:

$$\ln T_2 / T_1 = - \ln(V_1 / V_2)^{\gamma-1} \quad (9) \quad \text{-----9}$$

حيث النسبة بين السعتين الحراريتين عند ضغط ثابت ، وعند حجم ثابت هي $\gamma = Cp / Cv$

شغل التمدد في عملية ادباتية انعكاسية:

تعطي العلاقة $W = PdV$ شغل التمدد في خطوة متناهية في الصغر بالنسبة لعملية ادباتية انعكاسية أي $PdV = -CvdT$.

وبالنسبة لعملية يمكن إدراكها فإن شغل التمدد الكلي يساوي:

$$W = - \int CvdT = \int PdV \text{---(1)}$$

وباعتبار أن $constant = Cv$ فإنه يمكن تكامل العلاقة (1) لنجد أن:

$$W = -Cv(T2-T1) = Cv(T1-T2) \text{----- (2)}$$

ثانياً: تجربة جول طومسون The Joule-Thomson Experiments

أجرى جول وطومسون سلسلة من التجارب يسمح فيها لغاز عند ضغط مرتفع p_1 كي يتمدد خلال صمام أزوراري (Throttle valve) أو سدادة مسامية (Porous plug) إلى منطوق ذات ضغط منخفض p_2 ، وفيه (n) مول من غاز بداية على يسار الصمام الأزوراري عند T_1, V_1 قد ضغط من خلال الصمام بواسطة مكبس عند ضغط ثابت $P_1 = P_{ext}$. وحيث إن الحجم النهائي على اليسار يساوي صفرًا، فإن الشغل المبذول على الغاز هو $[-P_1(0-V_1) = P_1V_1]$ ، وعندما يمر الغاز خلال الصمام ، فإن الغاز يقوم بعمل شغل بأن يدفع المكبس على اليمين ، والذي يقاوم دفع الغاز بضغط ثابت $P_2 = P_{ext}$ ، ويكون الشغل الذي يبذله الغاز هو $[-P_2(V_2-0) = P_2V_2]$ وحيث إن الجهاز معزول ، فإن العملية بكاملها تكون أدياباتيية $q=0$ ، لكنها ليست انعكاسية والمتغيرات (P),(V),(T) وكذلك الدالة (E) ليست ثابتة.

حيث أن تجربة جول-طومسون أدياباتيية، فإن محصلة الشغل يساوي التغير في الطاقة الداخلية أي أن:

$$E_2 - E_1 = -P_2V_2 + P_1V_1 \text{-----(1)}$$

$$(E_2 + P_2V_2) = (E_1 + P_1V_1) \text{-----(2)}$$

$$(H_2 = H_1)$$

وبذلك فإن إنتالبي الغاز لا يتغير في هذه التجربة ($\Delta H = 0$)، والكمية التي تقاس في هذه التجربة هي التغير في درجة الحرارة مع التغير في الضغط عند ثبات الإنثالبي وذلك يعرف بمعامل جول-طومسون (μ , Joule-Thomson Coefficient)

$$\mu = (\partial T / \partial P)_H \text{-----(3)}$$

وقيمة المعامل (μ) دالة لكل من (T) و (P)، أي أن قيمة μ تتغير كلما تغير الضغط ودرجة الحرارة، فإذا كانت μ عند نقطة معينة (P),(T) لها قيمة موجبة، فإن ذلك يعني أن الغاز سوف يبرد بالتمدد عند انخفاض الضغط ، أما إذا كانت μ لها قيمة سالبة، فإن ذلك يعني أن حرارة الغاز ترتفع عندما يتمدد. والملاحظ هو أن معظم الغازات عند درجة حرارة الغرفة تبرد في عملية تمدد جول-طومسون Joule-Thomson expansion ولها معامل جولطومسون موجباً. وتعرف درجة الحرارة التي

يتغير عندها معامل جول-طومسون بدرجة حرارة الانعكاس Inversion temperature ولذلك فإن من الأهمية معرفة معامل جول-طومسون في دراسة إسالة الغازات. مثال ذلك: إن درجة حرارة الانعكاس للهيدروجين $^{\circ}C -80$ ، وعلى هذه الدرجة فإن μ لها قيمة سالبة ، مما يعني أن الهيدروجين يجب تبريده أولاً إلى درجة حرارة أقل من درجة حرارة الانعكاس- وذلك مثالا باستخدام النيتروجين السائل-حتى يمكن تبريده وتكثيفه إلى سائل بواسطة تمدد جول-طومسون.

أن قيمة (μ) مثل السعة الحرارية خاصة للمادة تعتمد على درجة الحرارة والضغط. وفي حالة السلوك المثالي للغاز حيث فإن معامل جول-طومسون μ يكون صفراً.