



جامعة تكريت  
كلية التربية للبنات  
قسم الكيمياء

الكيمياء والفيزياء  
الذرية

## الطاقة والإنتالبي

لطلبة المرحلة الثانية

المحاضرة الرابعة

الأستاذ المساعد الدكتور

صدام محمد احمد المحمود

s\_almahmoud@tu.edu.iq



# الطاقة والإنتالبي

## Energy & Enthalpy

تعد العمليات التي تحدث تحت ضغط ثابت أكثر شيوعاً في الكيمياء من العمليات التي تحدث تحت حجم ثابت، وذلك لأن أغلب العمليات تتم في أوعية مفتوحة. وبالنسبة للقانون الأول في الترموديناميك:

$$\Delta E = q - w$$

لو نأخذ الشغل من النوع حجم - ضغط، فيصبح القانون بالشكل التالي:

$$\Delta E = q - P \Delta V$$

اي ان:

$$E_2 - E_1 = q - P (V_2 - V_1)$$

لذا فان الطاقة الحرارية (كمية الحرارة الممتصة) تعطى بـ:

$$q = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1)$$

وبما ان كمية الحرارة تعطى بالفرق بين كميتين دالتين لحالة النظام، فانه من المناسب ادخال دالة جديدة وهي الانتالبي حيث:

$$H = E + PV$$

لذا فان المعادلة تصبح:

$$q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

اي ان كمية الحرارة الممتصة في عملية تحدث تحت ضغط ثابت تساوي التغير في الانتالبي اذا كان الشغل من نوع ضغط - حجم.

ويعرف الانتالبي على انه **كمية الطاقة التي تنتقل بشكل حرارة الى النظام تحت ضغط ثابت.**

$$\Delta H = q_p$$

اما إذا انتقلت نفس الكمية من الطاقة الى النظام تحت حجم ثابت فان:

$$\Delta E = q_v$$



في حالة السوائل والمواد الصلبة فان  $\Delta H$  تساوي تقريباً  $\Delta E$ ، وذلك لان الطاقة المتسربة والناجمة عن التغير الصغير في الحجم تكون صغيرة، اما في حالة الغازات فان مقدار التغير في الحجم يكون كبيراً، ولذلك فان الشغل المنجز على المحيط يكون كبيراً وبذلك فان  $\Delta H$  تختلف كثيراً عن  $\Delta E$ .

ومن معرفة  $\Delta H$  يمكننا تعيين كمية الحرارة الممتصة او المتحررة في التفاعل تحت حجم ثابت  $\Delta E$  من خلال العلاقة التالية:

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

$$q_P = q_V + P \Delta V$$

لذلك فانه عندما تتم العملية دون حصول تغير في حجم النظام، اي ان  $P \Delta V = 0$ ، فان:

$$q_P = q_V$$

### السعة الحرارية: Heat of Capacity

يتناسب مقدار الارتفاع في درجة الحرارة مع كمية الحرارة المنتقلة الى النظام، حيث:

$$dT \propto dq$$

$$dT = Constant \times dq$$

حيث تعتمد كمية الثابت على تركيز النظام ودرجة حرارته. من الملائم عكس هذه العلاقة وكتابتها كما يلي:

$$dq = C dT$$

حيث  $C$  هي السعة الحرارية للنظام والتي تمثل مقدار ما يستوعبه النظام من حرارة.

فاذا كانت السعة الحرارية للنظام كبيرة فهذا يعني ان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام تكون كبيرة، وبذلك فان ارتفاع درجة الحرارة يكون قليلاً. اما إذا كانت السعة الحرارية قليلة فان كمية الحرارة المضافة تؤدي الى ارتفاع أكبر في درجة الحرارة. ويعتبر الماء ذو سعة حرارية كبيرة لذا فانه يحتاج الى كمية كبيرة من الحرارة لكي تجعله ساخناً، ولهذا يستخدم في انظمة التدفئة المركزية.

وتعرف السعة الحرارية على انها **كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة مئوية واحدة**. وتعتمد على حجم النظام، فمثلاً النظام الاكبر يحتاج الى كمية أكبر من الحرارة لرفع درجة حرارته. كما وتعتمد السعة الحرارية على الظروف التي تنتقل خلالها الحرارة الى النظام، فمثلاً إذا انتقلت الحرارة تحت حجم ثابت فان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة بمقدار  $dT$  سوف تساوي:

$$dq = C_V dT$$



اما إذا سمح للنظام بالتمدد او التقلص تحت ضغط ثابت فان كمية الحرارة التي تسبب نفس الارتفاع في درجة الحرارة تساوي:

$$dq = C_p dT$$

ان قيمة  $C_p$  تختلف عن قيمة  $C_v$  وذلك لأنه عند تغير حجم النظام فانه ينجز شغلاً، وهذا يعني ان قسم من الحرارة المجهزة للنظام تتحول الى شغل يستخدم لتمدد النظام، حيث بعد اجراء بعض الاشتقاقات للفرق ما بين  $C_p$  و  $C_v$  والمعرف بالمعادلة التالية:

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p - C_v = R$$

حيث ان  $R$  تمثل الطاقة الاضافية اللازمة لتسخين مول من الغاز المثالي تحت ضغط ثابت زيادة عن الطاقة اللازمة للتسخين تحت حجم ثابت.

### اعتماد الطاقة الداخلية على درجة الحرارة والحجم:

تعتبر الطاقة الداخلية هي دالة لمتغيرين يحددان النظام وهما درجة الحرارة والحجم:

$$E = f(T, V)$$

ان مشتقة الطاقة الداخلية كنتيجة لتغير درجة الحرارة والحجم تعطى بالعلاقة التالية:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

حيث يمثل الحد الاول من العلاقة التغير في الطاقة الداخلية نتيجة لتغير درجة الحرارة فقط، بينما يمثل الحد الثاني التغير في الطاقة الداخلية نتيجة لتغير الحجم لوحده.

وإذا اخذنا بنظر الاعتبار ثبوت الحجم فان:

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT = C_v dT$$

لذا فان التغير في الطاقة الداخلية عند تسخين مول واحد من الغاز من  $T_1$  الى  $T_2$  يعطى بالعلاقة التالية:

$$\begin{aligned} dE &= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \\ &= C_v \Delta T \end{aligned}$$

حيث تطبق هذه المعادلة عند افتراض عدم اعتماد السعة الحرارية  $C_v$  على درجة الحرارة.



مثال:

احسب  $\Delta E$  عند تسخين 55.4 غم من غاز الزينون من درجة 300 مطلقة الى 400 مطلقة. افرض ان السعة الحرارية تحت حجم ثابت لا تعتمد على درجة الحرارة؟

الحل:

ان غاز الزينون هو غاز احادي الذرة لذا فان:

$$C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \times 8,314 = 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

وتحسب  $\Delta E$  من المعادلة:

$$\Delta E = n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_V \Delta T$$

$$= \frac{55.4}{131.3} \times 12.47 \times (400 - 300)$$

$$= 0.4219 \times 12.47 \times 100 = 526 \text{ J}$$

اعتماد الانثالي على درجة الحرارة والضغط:

تعتبر الانثالي هي دالة لمتغيرين يحددان النظام وهما درجة الحرارة والضغط:

$$H = f(T, P)$$

وعند أخذ المشتقة الجزئية للانثالي يكون لدينا:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

وعند ثبوت الضغط فان:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT$$



### مثال:

لوحظ عند تزويد 1.9 مول من غاز ما بطاقة على شكل حرارة قدرها 178 جول ان درجة الحرارة الغاز ارتفعت بمقدار 1.78 K. احسب السعة الحرارية المولية عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت؟

$$\begin{aligned}\Delta H &= n C_p \Delta T \quad \Rightarrow \quad C_p = \frac{\Delta H}{n \Delta T} \\ &= \frac{178}{1.9 \times 1.78} \\ &= 52.631 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C_p - C_v &= R \quad \Rightarrow \quad C_v = C_p - R \\ &= 52.631 - 8.314 \\ &= 44.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

### العمليات الاديبياتية: *Adiabatic processes*

ان العملية الاديبياتية تتم دون امتصاص او فقدان حرارة اي ان النظام معزول، وبذلك فان  $q = 0$ . اما العملية الأيزوثرمية فيسمح فيها بتبادل الحرارة لذا تبقى درجة الحرارة ثابتة. لذلك فان تقلص الغاز أيزوثرمياً يصحبه انتقال للطاقة الحرارية الناتجة من الاصطدامات الداخلية للجزيئات مع الوعاء، حيث ان شغل التقلص ينحل الى طاقة حرارية تتسرب للمحيط. بينما في التقلص الاديبياتي للغاز لا يحدث انتقال للحرارة من والى المحيط لان النظام معزول، لذا فان الزيادة في الطاقة الداخلية الناتجة من التصادمات بين الجزيئات سوف يظهر بشكل ارتفاع بدرجة الحرارة للغاز المضغوط وتخزن هذه الطاقة داخل النظام.

من هذا يتضح ان التقلص الاديبياتي يكون مصحوباً بارتفاع في درجة الحرارة بينما التمدد الاديبياتي ينتج عنه انخفاض في درجة الحرارة.

ان العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة في النظام الاديبياتي يمكن اشتقاقها وكما يلي:

لو اخذنا بنظر الاعتبار التمدد الاديبياتي العكسي لمول من الغاز المثالي، وبما ان  $\delta q = 0$  في العملية الاديبياتية، واستناداً الى القانون الاول فان:

$$dE = \delta w = -P dV$$

وبما ان:

$$dE = C_v dT$$



لذا فان الشغل الناتج عن عملية التمدد الاديباتي العكسي للغاز المثالي يمثل:

$$w_{rev.} = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

وبربط المعادلتين السابقتين ينتج:

$$C_V dT = - P dV$$

ولمول واحد من الغاز المثالي فان:

$$P = \frac{RT}{V}$$

وبالتعويض:

$$C_V dT = - \frac{RT}{V} dV$$

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

فاذا كان  $V_1$  يمثل حجم مول واحد من الغاز عند درجة  $T_1$ ، و  $V_2$  الحجم عند درجة الحرارة النهائية  $T_2$ ،  
وإذا كانت  $C_V$  لا تعتمد على درجة الحرارة فان نتيجة التكامل تعطى بـ:

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

حيث تمثل العلاقة بين درجة الحرارة والحجم، وهي علاقة عكسية اي انه عند التمدد الاديباتي فان الغاز  
سوف يبرد، وعند التقلص الاديباتي فان درجة الحرارة سوف ترتفع.

ان اعادة ترتيب المعادلة السابقة ينتج عنه:

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

وبما ان  $C_P - C_V = R$ ، لذا فان:

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

وإذا كانت النسبة  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ ، فان:

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

وللغاز المثالي:

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

وبربط المعادلتين نحصل على:

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



### مثال:

احسب الزيادة في درجة الحرارة عندما يتقلص مول من الغاز اديباتياً وعكسياً من 44.8 لتر عند 0 م° الى 22.4 لتر. اذا علمت ان السعة للهيليوم تحت حجم ثابت ( $C_V$ ) ثابتة وتساوي  $12.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ؟

### الحل:

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

$$12.54 \times 2.303 \log \frac{T_2}{273} = -8.314 \times 2.303 \log \frac{22.4}{44.8}$$

$$\log T_2 = -\frac{8.314}{12.54} \left( \log \frac{1}{2} \right) + \log 273$$

$$\therefore T_2 = 432.4 \text{ }^\circ\text{K}$$

الزيادة في درجة الحرارة تساوي:

$$432.4 - 273 = 159.4 \text{ }^\circ\text{K}$$

ولإيجاد العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في النظام اديباتي، فمن خلال المعادلة:

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

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

وللغاز المثالي:

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

وبالتعويض:

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1} + R \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{T_1}{T_2} = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$





$$(C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

أو:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_P}$$

ان قيمة الشغل للتمدد العكسي في النظام الاديبياتي يمكن ايجادها من خلال:

$$w = - \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = - C_V (T_2 - T_1)$$

وبالتعويض عن  $T = \frac{PV}{R}$  نحصل على:

$$w = \frac{C_V}{R} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{C_V (P_1 V_1 - P_2 V_2)}{C_P - C_V} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\frac{C_P}{C_V} - 1}$$

$$w = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

### مثال:

تمددت ثلاثة مولات من غاز مثالي سعته الحرارية تحت حجم ثابت 20.8 جول. مطلقة-1. مول-1 عكسياً واديبياتياً من ضغط اولي قدره 15 جو ودرجة حرارة 365 مطلقة الى ضغط نهائي مقداره واحد جو. جد:  
أ- درجة الحرارة النهائية للغاز. ب- الشغل المنجز على الغاز. ج- التغير في الطاقة.

### الحل:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_P} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_V+R}$$

$$T_2 = 365 \times \left( \frac{1}{15} \right)^{8.314/(20.8+8.314)} = 365 \times \left( \frac{1}{15} \right)^{0.286}$$

$$T_2 = 365 \times 0.461 = 168 \text{ }^\circ\text{K}$$

بما ان العملية اديبياتية فان  $q = 0$  لذا فان:

$$\begin{aligned} \Delta E = -w &= - \int_{T_1}^{T_2} n C_V dT = -n C_V \Delta T \\ &= -3 \times 20.8 \times (168 - 365) \\ &= 12290 \text{ J} \end{aligned}$$



ملخص لأنواع تغيرات الحالة:

العملية الأيزوثرمية:

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

العملية الأيزوبارية:

$$dH = C_p dT, \quad q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$w = P \Delta V = R \Delta T$$

العملية الأيزوكورية:

$$dE = C_v dT, \quad q = \Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$w = 0$$

العملية الأديباتية:

$$q = 0, dE = -dw \quad \text{or} \quad C_v dT = -P dV$$

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

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$