

الفصل الثالث

القانون الأول للترموديناميك

The First Law of Thermodynamics

1-3 مقدمة : Introduction

الترموديناميك (الدينامية الحرارية) Thermodynamics هو فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية يهتم بالعلاقات بين الصفات المنظورة (العيانية) Macroscopic properties للأنظمة مثل درجة الحرارة والحجم والضغط، ويعد من التقنيات الأكثر قدرة على تفسير الظواهر الطبيعية ولا ينظر في سرعة تغيير النظام من حالة إلى أخرى أي أنه لا يهتم في تأثيرات عامل الزمن، كما أنه لا يعتمد على خصوصية التركيب الجزيئي للمادة أو على ميكانيكية التوصل على حالة الموازنة التام والنهائية. تم اكتشاف قوانين الترموديناميك (الدينامية الحرارية) خلال القرن التاسع عشر خلال جهود تجريبية كبيرة قام بها العلماء. هنالك خمسة قوانين للترموديناميك وهي قانون الصفر والاول والثاني والثالث والرابع ويتم التركيز عادة في جميع المصادر على ثلاثة قوانين وهي القانون الأول والثاني والثالث.

الترموديناميك مأخوذة من اللغة الاغريقية وهي مشتقة من كلمة therme وتعني حرارة (Heat) و dynamikos وتعني قوة (power).

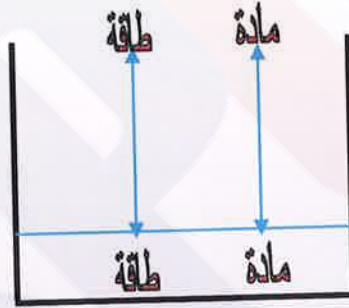
2-3 النظام : System

في مفهوم الكيمياء الفيزيائية، الكون universe يقسم على جزئين، الجزء الأول هو النظام System، والآخر هو المحيط Surrounding. يعرف النظام بأنه

ذلك الجزء من الكون الذي نرغب بدراسته وتكون له حدود معينة كيميائية أو فيزيائية وهي على أشكال مختلفة مثل وعاء التفاعل أو ماكينة أو خلية كهروكيميائية أو خلية بايولوجية أو غيرها. هنالك ثلاثة أنواع من الأنظمة.

1-2-3 النظام المفتوح: Open System

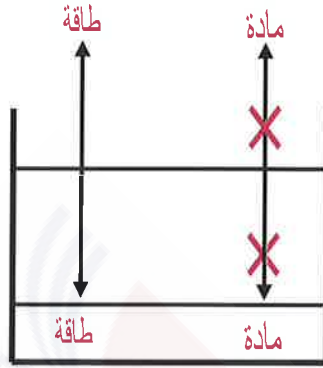
وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط. مثال على ذلك اناء محوي على سائل حيث أن الحرارة يمكن أن تنتقل من وإلى النظام بسهولة، وكذلك بالإمكان أن يتبادل ما بداخله من مادة بينه وبين المحيط والشكل 1-3 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 1-3 نظام مفتوح

2-2-3 النظام المغلق: Closed System

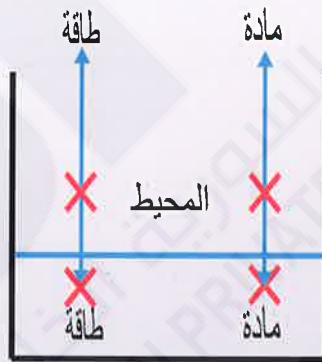
وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة بينه وبين المحيط ولكن لا يسمح بتبادل المادة ومثال على ذلك أناء مغلق يحتوي على سائل (جدار الإناء من النوع المنفذ للإشعاع الحراري) (Diathermic) حيث أن هذا النوع من الأنظمة يسمح بتبادل الطاقة ولكنه مغلق بحيث لا يمكن نقل المادة إلى المحيط ولا يمكن أن نضيف له مادة من المحيط الشكل 2-3 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 2-3 نظام مغلق

3-2-3 النظام المعزول: Isolated System

وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي لا يسمح بتبادل الطاقة كما لا يسمح بتبادل المادة بينه وبين المحيط مثال على ذلك قنينة الثرموس المغلقة حيث يكون الحاجز ما ين محتويات القنينة والمحيط من النوع الأديباتي (ثابت الحرارة) adiabatic الشكل 3-3 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 3-3 نظام معزول

3-3 الطاقة والحرارة والشغل: Energy, Heat and Work

تعرف طاقة النظام (U)* بأنها الإمكانية أو الاستطاعة على انجاز شغل، في حين أن الشغل (W) يعرف بأنه انتقال الطاقة من نظام ميكانيكي إلى نظام ميكانيكي آخر وبدلالة القوة والإزاحة. تعرف الحرارة (q) بأنها انتقال الطاقة الناتج من الفرق بين درجات الحرارة (T).

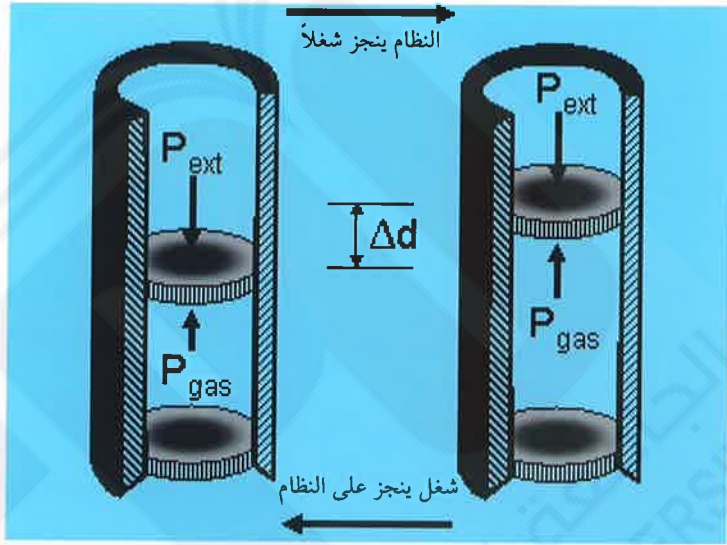
نستنتج من التعاريف السابقة بأن هنالك علاقة ما بين المفاهيم الثلاثة وهي الطاقة والحرارة والشغل، كما نفهم بأن الحرارة والشغل هما شكلان من أشكال انتقال الطاقة، أو بعبارة أخرى أن الحرارة والشغل ميكانيكيتان يتم بواسطتهما تبادل الطاقة فيما بينهما وإن انتقال الطاقة من وإلى النظام المكون على شكل حرارة أو شغل.

بالرغم من أوجه التشابه الموجودة ما بين الحرارة والشغل، هنالك بعض الاختلافات، طريقة انتقالهما ما بين الأنظمة وبين النظام والمحيط وطريقة تحويلهما من شكل لآخر والتغير الحاصل في انتظام جزيئات النظام أو المحيط عند الانتقال (سيتم توضيح ذلك لاحقاً إن شاء الله) تنتقل الحرارة بين الأنظمة المختلفة أو بين النظام والمحيط عن طريق الاتصال أو الإشعاع في حين يتم انتقال الشغل بصورة ميكانيكية.

لا يمكن تحويل الحرارة بصورة كلية إلى شغل في حين ان الشغل يتحول إلى حرارة بصورة تامة. ان الحرارة تسبب في زيادة الحركة العشوائية لجزيئات النظام او المحيط عند انتقالها الى النظام او المحيط في حين ان انتقال الشغل يؤدي إلى حصول حركة منتظمة (غير عشوائية) لجزيئات النظام او المحيط الذي ينتقل اليه. هنالك مفهومان يجب أن نميز بينهما وهما أن يتم انجاز شغل (على) النظام

* في بعض المصادر يتم استخدام E للتعبير عن طاقة النظام

أو أن النظام ينجز شغلاً. الحالة الأولى وتشمل القيام بضغط غاز في نظام معزول فإن إمكانية النظام على انجاز شغل ستزداد وبذلك فإن طاقة النظام ستزداد في حين أنه عندما ينجز النظام شغلاً (مثل تمدد الغاز داخل اسطوانة) فإن طاقة النظام ستختزل كما أن استطاعة النظام على انجاز شغل ستختزل أيضاً. الشكل 3-4 يوضح الفرق بين المفهومين.



شكل 3-4 الفرق ما بين انجاز شغل على النظام وانجاز الشغل من قبل النظام

إن التفسير الجزيئي للطاقة والحرارة والشغل، هو أن الحرارة تعني انتقال الطاقة من خلال حركة غير منتظمة للجزيئات وإن هذه الحركة غير المنتظمة للجزيئات تسمى الحركة الحرارية Thermal motion. إن الحركة الحرارية للجزيئات في المحيط الحار تعمل على تحفيز جزيئات النظام الأبرد على الحركة ونتيجة لذلك فإن طاقة النظام ستزداد وعندما تنتقل الحرارة من النظام إلى المحيط الأبرد فإن جزيئات النظام تحفز الحركة الحرارية للجزيئات بالمحيط. وبذلك فان طاقة النظام ستختزل. وعلى العكس من ذلك فإن الشغل هو انتقال الطاقة عبر

الجزئيات ولكن بحركة منتظمة، عندما يتم رفع ثقل أو خفضه فإن ذراته تتحرك بصورة منتظمة وعندما ينجز النظام شغلاً فإن ذرات أو الكترونات المحيط سوف تتحرك بحركة منتظمة وعندما يتم انجاز شغل على النظام فإن جزئيات المحيط سوف تعمل على انتقال الطاقة إلى النظام وبصورة منتظمة.

3-4 القانون الأول للترموديناميك:

The First Law of Thermodynamics

هنالك عدة صيغ للقانون الأول للترموديناميك كغيره من قوانين الترموديناميك الأخرى. من أبسط الصيغ للقانون الأول للترموديناميك الصيغة الآتية:

- (الطاقة لا تفنى ولا تستحدث).

واستناداً إلى هذه الصيغة يسمى القانون الأول للترموديناميك بقانون حفظ الطاقة. تعني هذه الصيغة بان طاقة النظام يمكن ان تتحرك او تتغير ويمكن السيطرة عليها و تخزينها وبعثتها ولكن لا يمكن افنائها او خلقها من العدم.

يحصل لدى البعض ارتباك في مفهوم حفظ الطاقة، ويعتقد باننا عندما نقوم بحرق كمية من الحطب، فإننا نخلق الطاقة الضوئية والطاقة الحرارية وفي الوقت نفسه نفني مادة الحطب. إن هذا الفهم السطحي لما يحصل من عمليات عند حرق الحطب، فهم خاطئ. إننا في الحقيقة عندما نقوم بعملية الحرق، فاننا فقط نغير في مواقع المادة والطاقة وتحول المادة إلى طاقة. ان المادة المحترقة لها طاقة كيميائية كامنة في الجزئيات المكونة لها، وان هذه الطاقة تتحرر عند الاحتراق وتظهر لنا على شكل ضوء وحرارة. المادة الموجودة في الحطب تتحول إلى جزئيات الدخان والرماد والسخام، وان الكتلة الكلية للحطب المحترق تساوي كتلة وطاقة الدخان

والرماد والسخام والحرارة والضوء التي تكونت بعد الاحتراق.
الصيغة الثانية للقانون تنص على:

- (الطاقة الداخلية للنظام تتغير عندما ينجز شغلا او عندما يتم تسخين النظام او تبريده).

وهذه الصيغة تعني بان الطاقة الكلية للنظام يمكن ان تتغير زيادة او نقصانا وذلك عند انجاز شغل على النظام او عندما ينجز النظام شغلا او عند تسخين النظام او تبريده، وهذا يعني تحول الطاقة من صيغة او شكل إلى اخر مع الاحتفاظ بالمقدار الكلي لها.

الصيغة الثالثة للقانون تنص على:

- (اي نظام ثرموديناميكي في حالة اتزان له طاقة داخلية، والتغير بهذه الطاقة بين اي حالتين لهذا النظام تساوي الفرق مابين الحرارة المكتسبة من قبل النظام و الشغل المنجز من قبل النظام).

وهذه الصيغة تعني انه عند انتقال حالة النظام من حالة إلى حالة أخرى (النظام في الحالتين في حالة اتزان)، فان التغير في طاقته الداخلية تساوي الفرق مابين كمية الحرارة التي يتسلمها النظام من المحيط وكمية الشغل المنجز من قبل النظام.

الصيغة الرابعة تنص على:

- (الطاقة الداخلية للنظام المعزول ثابتة، ولكن يمكن ان تتحول من شكل الى شكل اخر).

وهذه الصيغة لا تختلف عن الصيغ السابقة حيث ان الطاقة الداخلية للنظام المعزول تبقى ثابتة ولكن يمكن ان تتغير في داخل النظام من شكل الى شكل اخر.

3-5 الصيغة الرياضية للقانون الأول للترموديناميك :

Mathematical Expression of the First Law of Thermodynamics

الطاقة الكلية للنظام و تسمى بالطاقة الداخلية في الترموديناميك تساوي مجموع الطاقات الحركية لكل الدقائق المكونة للنظام اضافة الى الطاقات الكامنة الناتجة من تداخل تلك الدقائق، ويرمز للتغير بالطاقة الداخلية ΔU وهي تعبر عن التغير في الطاقة الداخلية للنظام من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B:

$$\Delta U = U_B - U_A \quad 3-1$$

تصبح المعادلة 1-3 بصورة التعبير التفاضلي واستنادا الى الصيغ التي تم ذكرها للقانون الأول للترموديناميك على النحو الآتي:

$$dU = dQ + dW \quad 3-2$$

حيث تمثل Q كمية الحرارة المكتسبة او المفقودة من قبل النظام و W الشغل الذي قد ينجزه النظام او الذي ينجز على النظام.

اشارة Q و W تكون موجبة او سالبة حسب الحالات الآتية:

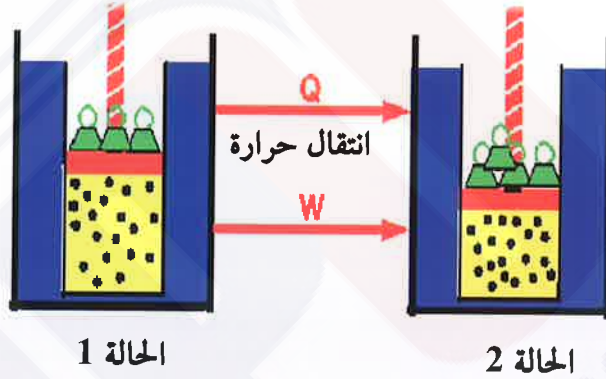
Q تكون موجبة عندما يتم انتقال الحرارة إلى النظام (عندما يكتسب النظام حرارة).

Q تكون سالبة عندما يتم انتقال الحرارة من النظام إلى المحيط (عندما يفقد النظام حرارة).

W تكون موجبة عندما يتم انجاز شغل على النظام.

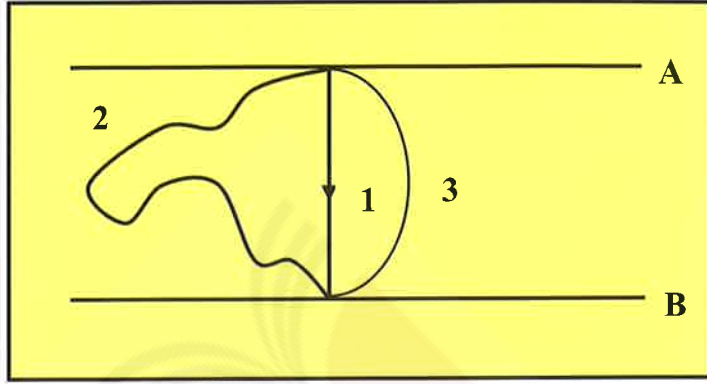
W تكون سالبة عندما ينجز النظام شغلا.

الشكل 3-5 يعبر عن القانون الأول للترموديناميك.



شكل 3-5 مخطط القانون الأول للترموديناميك

تعتمد (ΔU) على الحالتين الابتدائية والنهائية للنظام ولا تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام في التحول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية. يمكن للنظام أن يتحول من (A) إلى (B) خلال طرق مختلفة كما موضح بالشكل 3-6.



الشكل 3-6 الطرق المحتملة للانتقال بين الحالتين (A) و (B)

3-6 دوال الحالة وصفاتها الرياضية

State Functions and their Mathematical Properties

تتمركز خواص الغاز المثالي بالضغط والحجم ودرجة الحرارة فإذا علم اثنان منهما يمكن حساب الثالث، ويمكن القول بأن درجة الحرارة دالة لكل من الضغط والحجم كما يأتي:

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

3-3

تدعى المعادلة 3-3 بأنها معادلة الحالة، وبما أن الطاقة الداخلية (U) تختلف عن كل من (W) و (q) لأنها تعتمد على حالات النظام فقط، لذلك فإذا ثبت كل من (P) و (T) يجب على (U) أن تتخذ قيمة معروفة وبمعنى آخر (U) مثل (T) و (P) و (V) هي دالة للحالة.

من المحتمل اعتماد دوال الحالة على كتلة المادة فمثلاً (V) و (U) تصبح ضعف قيمتها إذا ضوعفت كمية المادة في النظام (مع بقاء الكميات الأخرى متساوية). تدعى هذه الخواص بالخواص الشاملة أو الممتدة (Extensive)

properties). أما (P) و (T) فهما لا يعتمدان على كمية المادة قيد الدرس وتدعى هذه الخواص بالخواص المركزة (Intensive Properties).

خلاصة القول أن كل كمية فيزيائية تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام ولا تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام تدعى دالة الحالة مثل (dU) و (dV) و (dT) وأن كل كمية فيزيائية تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية له لا تعد دالة للحالة مثل (W) و (Q) نكتب هذه الرموز بهذا الشكل لأنه لا يمكن أخذ التكامل للكمية الفيزيائية التي لا تعد دالة للحالة ولأن تكاملها لا يعطى قيمة مفردة ومثال على ذلك فإن التعبير الرياضي يمكن كتابته كالاتي:

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A \quad 3-4$$

$$\Delta Q = \int_A^B \delta Q \neq Q_B - Q_A \quad 3-5$$

لدوال الحالة عدد من الصفات الرياضية وهي كالاتي:

أ- يجب أن يؤدي تكامل الكمية ΔU إلى قيمة معرفة وهي $(U_B - U_A)$:

$$\Delta U = \int_A^B dU \quad 3-6$$

لا تعتمد على طريق التكامل بين الحدود (A) و (B)، عندئذ يقال على (dU) بأنه تفاضلي تام (أو دقيق)، أما الكمية ΔW فلا يمكن تكاملها إذا علمت حالتنا النظام الابتدائية والنهائية لأن الضغط (P) دالة للحجم (V) ودرجة الحرارة (T) بالوقت نفسه.

$$\Delta W = \int_A^B \delta w = \int_A^B p dV \quad 3-7$$

علما بان (T) يمكن أن تتغير على طول طريق التكامل واستنادا لذلك تدعى المتفاضلات (dU) و (dV) و (dT) تفاضليات تامة او تفاضليات مضبوطة Exact differentials or Complete differentials أما المتفاضلات δQ و δW or Incomplete differentials تفاضليات غير تامة او تفاضليات غير مضبوطة Inexact differential لأنهما لا تعتمدان على حالي النظام الابتدائية والنهائية بل تعتمدان على الطريق بين هاتين الحالتين وأنهما لا يعدان دوالاً للحالة. ولكن القانون الأول للدينامية الحرارية ينص على أن مجموعهما يكون تفاضلا مضبوطا أو تاما، أي أن:

$$dU = \delta Q + \delta w \quad 3-8$$

وبذلك يمكن القول بأن مجموعهما يصبح دالة للحالة وتفاضلا تاما.

ب- عندما تكون (T) و (V) متغيرين يستطيعان أن يعينا قيمة (U) يمكن كتابة ما يأتي للتفاضلي التام:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad 3-9$$

يدعى $(\partial U / \partial T)_V$ معدل تغير (U) بثبوت (V)

ج- إن تغير ترتيب تفاضل دالة الحالة يكون غير مهم أو أساسي، أي تغير ترتيب التفاضل يعطي دائماً الجواب نفسه وكما هو مبين في المعادلة الآتية:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)_V \quad 3-10$$

إن أية دالة أو تفاضلها يوافق أي شرط من الشروط أعلاه تعد تلك الدالة دالة حالة.

3-7 أنواع العمليات الترموديناميكية:

Kinds of Thermodynamics process

يتم في هذه العمليات تثبيت احد المتغيرات الترموديناميكية وتسمى بالعمليات المتشابهه isoprocesses، وتسمى كذلك العمليات شبه المتوازنة Quasi-equilibrium Processes، تكون هذه العمليات بطيئة بحيث يمكن أن تكون إي مرحلة من مراحلها في حالة اتزان.

1- العملية الاديباتيكية: Adiabatic process

تحصل هذه العملية بثبوت كمية الحرارة، اي إنها تحصل دون انتقال اي كمية من الحرارة من النظام او اليه، اي ان ذلك يشمل العمليات التي تحصل في نظام معزول. هذا يعني إن قيمة التغير بالحرارة تساوي صفر، ولذلك سيكون التعبير عن القانون الأول للترموديناميك وفق المعادلة الآتية:

$$dU = -W, \quad Q = 0 \quad 3-11$$

2- عملية تماثل الضغط (عملية ايزوبارية): Isobaric process

تحصل هذه العملية بثبوت الضغط، اي ان التغير بالضغط بين العملية النهائية والعملية الابتدائية يساوي صفرا. يعبر عن قيمة الشغل في هذه العملية وفق المعادلة الآتية:

$$W = P_2(V_2 - V_1), \quad p = \text{constant} \quad 3-12$$

3- عملية التماثل الحراري (عملية ايزوثرمية): Isothermal process

تحصل هذه العملية بثبوت درجة الحرارة. لكي تحصل عمليات التماثل الحراري يجب ان يكون انتقال الحرارة من والى النظام بصورة بطيئة جدا بحيث يمكن المحافظة على تساوي درجة الحرارة.

يعبر عن الشغل في هذه العملية وفق المعادلات الآتية:

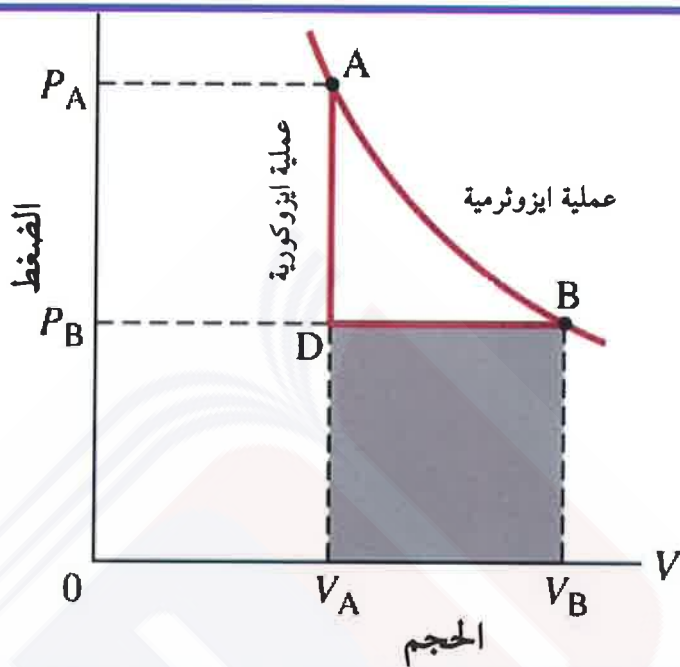
$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad p = nRT / V \quad 3-13$$

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad 3-14$$

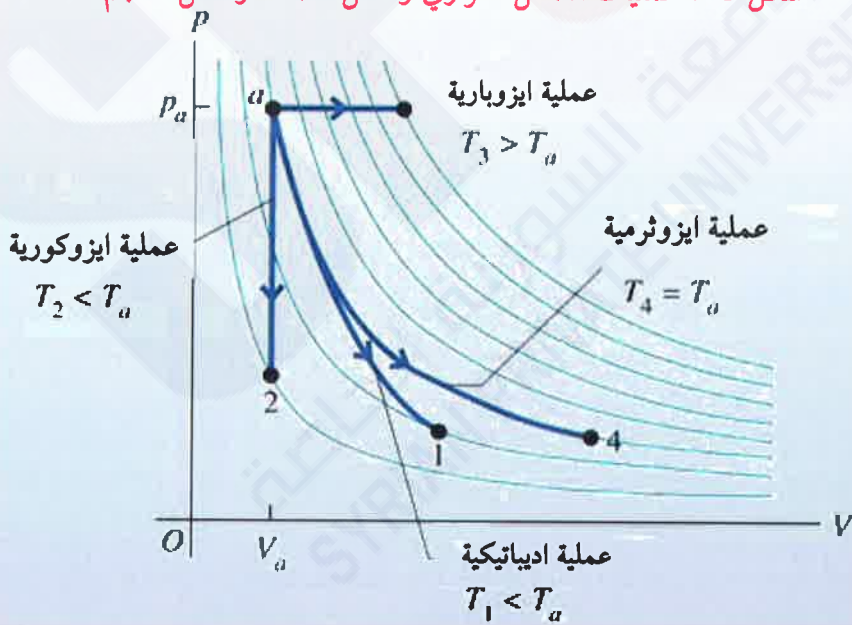
$$W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad 3-15$$

4- عملية تماثل الحجم (عملية ايزوكورية): Isochoric process

تحصل هذه العملية بثبوت الحجم. الشكل 3-7 يبين عملية التماثل بالحرارة (العملية الاديباتيكية) وعملية تماثل الضغط وعملية تماثل الحجم والشكل 3-8 يوضح العمليات الأربعة.



شكل 3-7 عمليات التماثل الحراري و تماثل الضغط و تماثل الحجم



شكل 3-8 العمليات الترموديناميكية الاربعة

8-3 التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط

Change in Energy at constant Volume and change in Energy at constant pressure

يسمى التغير بالطاقة كذلك بالمحتوى الحراري Heat Content. إذا كان هناك نظام كيميائي تحت حجم ثابت لا يستطيع هذا النظام أن ينجز شغلا بسبب أن التغير في الحجم يساوي صفراً ($-PdV = \text{صفر}$) لذلك فإن:

$$dW = -PdV = 0$$

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q \quad 3-11$$

$$dU = (\delta Q)_v$$

$$\Delta U = (\delta Q)_v \quad 3-12$$

وبمعنى آخر: إن الزيادة في الطاقة الداخلية تساوي الحرارة الممتصة بثبوت الحجم.

من المعلوم ان اغلب التجارب الكيميائية يتم اجراؤها تحت ضغط ثابت أكثر مما تعمل تحت حجم ثابت. تحت هذه الظروف لا يساوي الشغل المنجز صفراً وذلك نتيجة تمدد الغاز من الحجم (V_A) إلى الحجم (V_B)، ولذلك فإن:

$$\delta W = PdV \quad 3-13$$

$$\Delta W = -P\Delta V \quad 3-14$$

$$\Delta W = U_B - U_A = (Q)_P - P(V_B - V_A) \quad 3-15$$

$$(Q)_P = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) \quad 3-16$$

تشابه الكمية $(U + PV)$ الكمية (U) من أنها دالة للحالة بسبب أن جميع الكميات (U) و (P) و (V) هي دوال للحالة. تدعى الكمية $(U + PV)$ المحتوى الحراري (الانثالبية) (Enthalpy) ويرمز لها بالرمز (H) وتعرف كما يأتي:

$$H = U + PV \quad 3-17$$

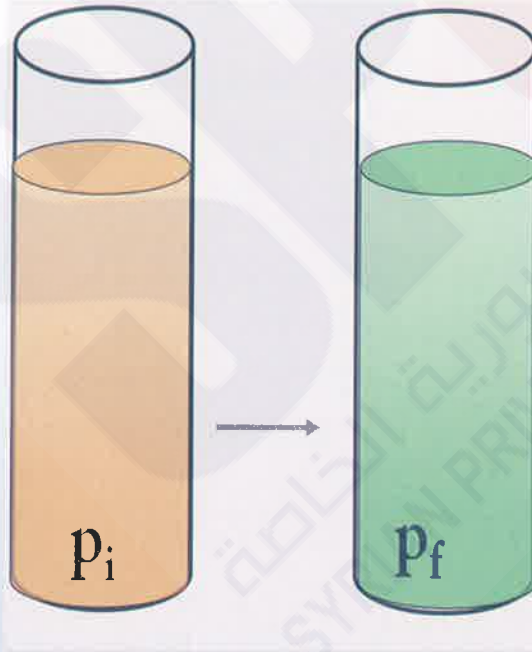
ومنها يمكن كتابة المعادلة (3-17) على النحو الآتي:

$$Q_p = H_B - H_A = \Delta H \quad 3-18$$

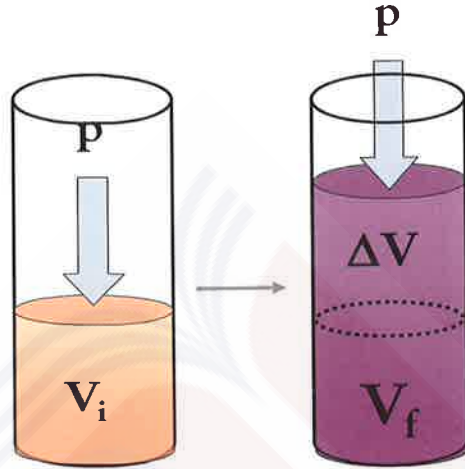
$$\Delta H = Q_p \quad 3-19$$

$$dH = (dQ)_p \quad 3-20$$

المخططان الموضحان في الشكل 3-9 والشكل 3-10 يبينان الفرق ما بين التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط.



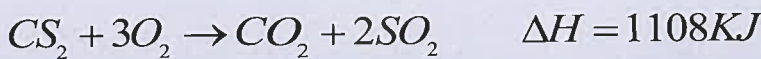
شكل 3-9 التغير بالطاقة بثبوت الحجم



شكل 3-10 التغير بالطاقة بثبوت الضغط

مما ذكر في أعلاه نستطيع أن نستنتج الآتي:

- أ- الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام (ΔU) تساوي الحرارة الممتصة تحت حجم ثابت (على فرض أن النظام لا ينجز أي شغل).
- ب- الزيادة في المحتوى الحراري للنظام (ΔH) تساوي الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت (على فرض أن النظام ينجز شغل PV فقط).
- ج- (ΔU) و (ΔH) لهما قيمة معينة للتغيرات التي تحدث في حالة عدم ثبوت الضغط والحجم ولكن لا تساويان الحرارة الممتصة.
- د- (ΔH) مهمة جدا في موضوع الكيمياء الحرارية (الفصل الرابع من هذا الكتاب) لأنها جزء من الثرموديناميك الذي يهتم بتغيرات الحرارة التي تصاحب التفاعل الكيميائي، فمثلا في التفاعل الآتي:



هذا يعني أن لكل مول واحد من التفاعل (المول الواحد من التفاعل يعني مول واحد من ثاني كبريتيد الكاربون CS_2 يتفاعل مع ثلاثة مولات من غاز الأوكسجين لإنتاج مول واحد من غاز ثاني أوكسيد الكاربون ومولين من غاز ثاني أوكسيد الكبريت)، يقل المحتوى الحراري للنظام بـ (1108) كيلو جول وتتحرك هذه الكمية من الطاقة بواسطة التفاعل تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين.

هـ- قيم (ΔH) و (ΔU) تكون متساوية على وجه التقريب في العمليات التي تشمل المواد الصلبة والسائلة (بسبب أن قيمة PV في هذه الأطوار تقترب من الصفر) ولكن الاختلاف بينهما يصبح مهما في العمليات الغازية. إذا شمل تفاعل الغاز تغير في عدد المولات (Δn) لغازات النظام، أي للغاز المثالي:

$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT \quad 3-21$$

$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT \quad 3-22$$

وبما أن:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad 3-23$$

لذلك فإن:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad 3-24$$

عند 298 درجة مطلقة تكون قيمة حاصل ضرب ثابت الغاز بدرجة الحرارة المطلقة:

$$RT = 8.3 \times 298 \approx 2473 \text{ Jmol}^{-1}$$

وهذه الكمية لا يمكن تجاهلها.