

الباب الثامن

العلاقة بين القانون الأول والثاني للديناميكا الحرارية

أولاً : ربط القانون الأول والثاني :

سبق أن وضعنا القانون الأول للديناميكا الحرارية في صيغة تحليلية وهي :

$$du = d'q - d'w.$$

بينما القانون الثاني للعملية العكسية يكون في الصورة: $d'q = Tds$

والقانونين يمكن ربطهما ويصبحا:

$$du = Tds - d'w \quad (1)$$

وهذه هي المعادلة الأساسية للديناميكا الحرارية والتي بني عليها هذا العلم نظراً لأهميتها ، مثلما بني علم الميكانيكا على قوانين نيوتن للحركة . وإذا اعتبرنا pdv هو الشغل فقط فإن :

$$du = Tds - pdv \quad (2)$$

ويمكننا الآن اشتقاق العديد من العلاقات في الديناميكا الحرارية باعتبار أن p, T, V, p أو V, T, p متغيرات مستقلة، والتعبير عن ds بدلالة تفاضلات هذه المتغيرات. والتفاضلات الجزئية لـ s . وكذلك بما أن الطاقة الداخلية u ، والإنثالبي h ، وكميات أخرى تكون دوال لحالة المجموعة .

لذا تعرف حالة المجموعة المتجانسة كلية بأي زوج من هذه المتغيرات مثل v, s أو p, h . والتفاضل الجزئي لأي متغير بالنسبة إلى آخر، عند ثبوت الثالث. مثلاً ، له معنى فيزيائي ، كما يمكن عمل جدول لجميع العلاقات الممكنة اشتقاقها .

ومع ذلك كل تفاضل جزئي يمكن التعبير عنه بمعلومية :

$$\beta \left(= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right), k \left(= -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right)$$

وكذلك c_p وحالة المتغيرات T ، v ، p أنفسهم ، أي أننا لا نحتاج لقياس أي خواص فيزيائية أخرى للمادة غير الخواص المذكورة أعلاه . يقال: إن الاشتقاق صحيح إذا عبر عنه بدلالة الكميات المذكورة أعلاه .

وسوف نظهر بوضوح الطرق العامة التي بها لا نستطيع إيجاد قيم هـ. ذه الاشتقاق، وكذلك الشغل المبذول والتي سوف نحتاج إليها مستقبلاً . فإذا اعتبرنا أولاً: المتغيران T ، v المستقلان فإن :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

من ربط القانون الأول بالثاني فإن :

$$ds = \frac{1}{T} (du + pdv). \quad (3)$$

ومن المعادلتين السابقتين نحصل على:

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] dv$$

أيضا يمكن كتابة :

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad (4)$$

حيث dT و dv لا يعتمد أحدهما على الآخر فإن معاملاتهم في المعادلتين السابقتين يجب أن تكونا متساوية، وعلى ذلك نستنتج أن :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \quad (6)$$

والآن نستفيد من الحقيقة المهمة وهي أن الاشتقاق الثاني لـ s بالنسبة إلى v ، T لا يعتمد على رتبة التفاضل ، أي أن :

$$\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}$$

لذا من المعادلتين (6) ، (5) تفاضل أولاً جزئياً بالنسبة إلى T ، ثم ثانيًا بالنسبة إلى v على الترتيب فنحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right]$$

$$\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (7)$$

وفي الصورة القياسية :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{T\beta}{k} - p. \quad (8)$$

وهذه المعادلة استخدمت من قبل لإيجاد قيمة $(\partial u / \partial v)_T$ للغاز المثالي وغ. ا.ز. فان درفال .

وفيما سبق استخدم القانون الأول فقط ، واشتقت المعادلة (٥) وهي :

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_p$$

بالتعويض بالمعادلة (٧) في المعادلة السابقة فإننا نحصل على :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\beta}{k}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \beta_v \quad \text{ولكن :}$$

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 T v}{k} \quad \text{لذا (10)}$$

لذا يمكن حساب الفرق بين $C_p - C_v$ لأي مادة متى علم قيمة β و k له. ا. حتى إذا كانت المعادلة الكاملة للحالة غير معروفة ، ويمكن التعبير عنها بـ صورة قياسية بمعلومية β, k, c_p, T, v .

والكميات T, v, k تكون دائما موجبة بينما β يمكن أن تكون موجبة أو سالبة أو صفرا (للماء تكون مساوية للصفر عند 4°C) كما تكون β^2 دائما موجبة أو صفرا .

ونتيجة لذلك لا يمكن أن تكون c_p أصغر من c_v عندما نعبر عن β بـ k, β للغاز المثالي وغاز فان درفال، والتعويض بهما في المعادلة (١٠) للنحاس عند درجة حرارة 300°K .

$$c_p - c_v = \frac{(4.9 \times 10^{-5})^2 \times 300 \times (7.15 \times 10^{-3})}{7.7 \times 10^{-12}}$$

$$= 667 \text{ جول/مول}$$

وهذا الفرق أقل بكثير منه للغاز المثالي:

$$c_p - c_v = R = 8315 \text{ جول/مول}$$

وبالرجوع مرة أخرى إلى التعبيرات $(\partial s/\partial T)_v$ و $(\partial s/\partial v)_T$ في المعادلتين (٥) و (٦) مستخدمين المعادلتين (٧) و (١٠) ، والحقيقة $c_v = (\partial u/\partial T)_v$ ، فالتفاضلات الجزئية لـ s بالنسبة إلى T, v تصبح .

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{c_v}{T} = \frac{c_p}{T} - \frac{\beta^2 v}{\kappa}, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{\kappa} \quad (12)$$

وبالتعويض عن هذه التفاضلات الجزئية في المعادلة (٤) نحصل على:

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dv \quad (13)$$

$$Tds = c_v dT + \frac{\beta T}{\kappa} dv \quad \text{أو (14) :}$$

فإذا علمت قيمة c_v كدالة لـ T ، β ، k كدوال لـ v ، يمكن تكامل المعادلة (١٣) لإيجاد التغير في الإنتروبي لأي مادة بدلالة v ، T ويمكن حساب الحرارة $dq (= Tds)$ الممتصة بواسطة أي مادة متجانسة في عملية عكسية من المعادلة (١٤).
وأخيرًا بما. ساواة التفاضل الثاني لـ s بالنسبة إلى T ، v ، m . من المعادلتين (11)، (12) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (15)$$

ولأي مادة $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$ يكون فيها الضغط دالة خطية لدرجة الحرارة عند ثبوت الحجم، والسعة الحرارية النوعية عند ثبوت الحجم لا تعتمد على الحجم، ولكنها تعتمد على درجة الحرارة، ولغاز مثالي:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v - b} \quad \text{ولغاز فان درفال:}$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0 \quad \text{وحيث لهاتين المادتين:}$$

وبما أن c_v لا تعتمد على كل من v ، p . إذن نحصل على ما يلي:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0$$

ويمكن اشتقاق معادلات مناظرة لما ذكر أعلاه باعتبار المتغيرات المستقلة T ، v ، p وهذه المعادلات كما يلي:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = p\kappa v - T\beta v, \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\beta v, \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = \frac{\kappa c_p}{\beta T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{\beta v T}, \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T^2}\right)_p \quad (19)$$

وبالتعويض عن التفاعلات الجزئية لـ s في المعادلتين (17) و (18) الخاصتين بـ ds بدلالة dT، dp، dv ، مستخدمين المعادلة (14) نحصل على المعادلة التالية :

$$\left. \begin{aligned} Tds &= c_v dT + \frac{\beta T}{\kappa} dv \\ Tds &= c_p dT - \beta v T dp, \\ Tds &= \frac{\kappa c_p}{\beta} dp + \frac{c_p}{\beta} dv \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

والمعادلات الثلاثة السابقة تسمى معادلات الـ Tds وتستخدم لحساب الحرارة Tds الممتصة بواسطة أي مادة متجانسة في عملية عكسية ، وبقسمة المعادلات السابقة على T نحصل على تعبيرات لـ ds بدلالة تفاعلات كل زوج من متغيرات الحالة .

ثانيا : الإنتروبي لغاز مثالي :

وفيما يلي نبين كيفية استخدام المعادلات الثلاث لـ Tds لحساب الفروق في الإنتروبي . فعند قسمة كل منهم على T نحصل على ds ، وبإجراء التكامل نحصل على الفرق في الإنتروبي بين حالتين اتزان .

ويمكن إجراء التكامل فقط إذا عرفت المعاملات التفاضلية بدلالة المتغيرات الخاصة ، وعموما يجب استعمال الطرق الهندسية أو قاعدة سمسون لإيجاد التكامل، أو يجب التعبير عن المعاملات تجريبيا بمتسلسلات قوى .

حيث نعتبر أولا غاز مثالي ، فيه c_p ، c_v دوال لدرجة الحرارة فقط .
و $\kappa = 1/p$ ، $\beta = 1/T$ ، المعادلات الثلاث تصبح كما يلي :

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (21)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{v} \quad (22)$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dp}{v} \quad (23)$$

وفيما يلي نعتبر حالة اختيارية تكون فيها درجة الحرارة T_0 والضغط p_0 والحجم النوعي v_0 والإنتروبي النوعي s_0 . وبتكامل المعادلات أعلاه نحصل على:

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (24)$$

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} + R \ln \frac{p}{p_0} \quad (25)$$

$$s = s_0 + \int_{s_0}^s c_p \frac{dv}{v} + \int_{s_0}^s c_v \frac{dp}{p} \quad (26)$$

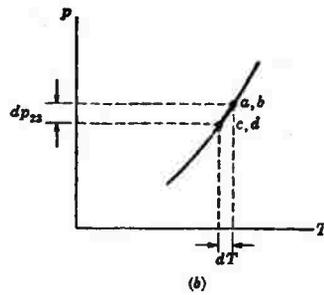
وإذا اعتبرنا c_p ، c_v ثابت في مدى درجتي الحرارة T_0 ، T فإن المعادلات تصبح في الصورة التالية :

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (27)$$

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (28)$$

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{p}{p_0} \quad (29)$$

ونوضح المعنى الفيزيائي للتفاضلات الثلاث لتغير الإنتروبي بمساعدة الشكل التالي، وحيث النقطة a تمثل حالة اختيارية، ويمكن الرجوع إليها عند درجة حرارة T_0 وضغط p_0 وحجم v_0 ، والنقطة b أي حالة أخرى عند درجة حرارة T وضغط p وحجم v .



والقيم الثلاث للفرق في الإنتروبي $s - s_0$ تكون مساوية لتكامل التغير في الإنتروبي على طول المسارات الثلاث acb ، adb ، aeb أي أن الحد الأول من الطرف الأيمن للمعادلة (٢١) التي فيها درجة الحرارة والحجم متغيران مستقلان .

وبإجراء التكامل على طول المسار ac عند ثبوت الحجم ، بينما الحد الثاني يكامل على طول المسار eb عند ثبوت درجة الحرارة . الحد الأول من المعادلة (٢٢) يكامل على طول المسار ad عند ثبوت الضغط ، والثاني على طول المسار db عند ثبوت درجة الحرارة .

والمعادلة (٢٣) تكامل أولاً على طول المسار ae عند ثبوت الضغط ثم على طول المسار eb عند ثبوت الحجم . والحقيقة أن تكامل المقدار (dq/T) هو نفسه على طول المسارات الثلاث بين النقطتين a ، b .

ولإيجاد الإنتروبي لغاز فان درفال ، يجب أن نحصل على قيم k ، β من المعادلتين (14)، (17) وباستخدام المعادلة الأولى Tds نحصل على:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v-b}$$

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b} \quad (30)$$

وهذه نفس التعبيرات المناظرة للغاز المثالي ، مستبدلين الحجم النوعي v بآخر $(v-b)$ ، وإن ثابت فان درفال a ليس له تأثير على الإنتروبي . فإذا اعتبرنا أن c_v ثابتة فالمعادلة (30) تصبح :

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v-b}{v_0-b} \quad (31)$$

والتعبير عن الإنتروبي بدلالة T أو p أو v يمكن اشتقاقه من المعادلات الأخرى لـ Tds ، أو بربط المعادلة السابقة بمعادلة الحالة .

ثالثاً : عمليات أديباتيكية عكسية :

حيث أن الإنتروبي لمجموعة يظل ثابتاً في العملية الأديباتيكية العكسية؛ يمكن إيجاد العلاقة بين أي زوج من متغيرات الحالة في مثل هذه العملية من معادلات Tds وذلك بوضع $ds = 0$ ، أو من أي تعبير للإنتروبي، بوضع $s = \text{ثابت}$.

والمعادلات الأديباتيكية التفاضلية لغاز مثالي نحصل عليها من المعادلات (٢١) إلى (٢٣) بوضع $ds = 0$ أو بمكاملة المعادلة (٢٧) إلى (٢٩) بوضع ثابت $s =$. ولغاز فان درفال ، نحصل على المعادلة (٣١) على:

$$T(v-b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{ثابت} \quad (32)$$

ومن معادلة الإنتروبي المعبر عنها بدلالة v, p أو بربط المعادلة (٣٢) بمعادلة الحالة ، نحصل على:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{ثابت} \quad (33)$$

وهنا تعميم للمعادلات المناظرة لغاز مثالي:

$$Tv^{\gamma-1} = \text{ثابت}$$

$$pv^{\gamma} = \text{ثابت}$$

ويمكن إيجاد الزيادة في درجة حرارة الحالة الصلبة أو السائلة عندما تـ. ضغط أديباتيكية من المعادلة الأولى Tds فإن :

$$Tds = 0 = c_v dT_s + \frac{\beta T}{\kappa} dv_s$$

$$Td_s = - \frac{\beta T}{\kappa c_v} dv_s$$

وإذا كانت الزيادة في درجة الحرارة صغيرة جدا فيمكن اعتبار T ثابتة ، و إذا أهملنا التغيرات في β, k, c_v فإننا نحصل على:

$$(T_2 - T_1)_s = - \frac{\beta T}{\kappa c_v} (v_1 - v_2)_s. \quad (34)$$

وإذا كانت $v_1 > v_2$ فإن $T_1 < T_2$ عندما β تكون موجبة. لكن $T_1 > T_2$ عندما تكون β سالبة . وغالبا تزداد درجة حرارة الحالة الصلبة أو السائلة عندما يتناقص الحجم أديباتيكية ، فتنخفض درجة حرارة الماء بين صد. فر و 4°C عندما يضغط أديباتيكية .

وإذا علم قيمة الزيادة في الضغط والنقص في الحجم ، يمكن إيجاد التغير في درجة الحرارة من المعادلة الثانية لـ Tds .

$$Tds = 0 = c_p dT_s - \beta v T dp_s,$$

$$dT_s = \frac{\beta v T}{c_p} dp_s, \quad (35)$$

$$(T_2 - T_1)_s = \frac{\beta v T}{c_p} (p_2 - p_1)_s, \quad (36)$$

وإذا أهملت التغيرات في كل من β ، v ، T ، c_p ، وكانت β موجبة فإن درجة الحرارة تزداد بزيادة الضغط . وإذا رغبتنا في تثبيت درجة الحرارة أثناء زيادة الضغط يجب أن تفقد كمية من الحرارة . ويمكن حساب كمية الحرارة المفقودة من المعادلة الثانية لـ Tds بوضع $dT = 0$ وكذلك $Tds = dq_T$ فإن :

$$dq_T = -\beta v T dp_T,$$

$$q_T = -\beta v T (p_2 - p_1)_T \quad (37)$$

وعند مقارنة المعادلتين (36) ، (37) نرى أنه لتغير معلوم في الضغط فإن الحرارة المفقودة في عملية حرارية تكون مساوية للزيادة في درجات الحرارة لعملية أديباتيكية مضروبة في السعة الحرارية النوعية عند ثبوت الضغط . يمكن إيجاد الضغط اللازم لتفقيص حجم مادة ما أثناء عملية أديباتيكية من المعادلة الثالثة لـ Tds .

$$Tds = 0 = \frac{\kappa c_v}{\beta} dp_s + \frac{c_p}{\beta v} dv_s$$

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \kappa \frac{c_v}{c_p}. \quad \text{وحيث (38) :}$$

وبكلام أكثر دقة سنسم d معامل الانضغاط κ بمعامل الانضغاط الدينامي ، ويعرف بالمعادلة التالية :

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

والطرف الأيسر من المعادلة (38) يعرف بمعامل الانضغاط الأديباتيكي الذي سنرمز له بالرمز K_s . وبوضع النسبة $\gamma = c_p / c_v$ في المعادلة (38) تصبح كم. ا يلي :

$$K_s = - \frac{K_T}{\gamma}$$

حيث c_p تكون دائما أكبر من c_v فإن γ تكون أكبر من الواحد لجميع المواد . ويكون معامل الانضغاط الأديباتيكي أقل دائما من معامل الانضغاط الحراري .

وعند زيادة الضغط بمقدار dp أثناء عملية أديباتيكية فإن التغير في الحجم بمقدار d_v يكون أقل منه أثناء عملية الانضغاط الحراري؛ لذلك معامل الانضغاط الأديباتيكي يكون أصغر .

وبدلالة قيمة معامل الانضغاط الأديباتيكي k_s ، فإن المعادلة (38) تصبح كم. ا يلي :

$$dv_s = - k_s v dp_s$$

باعتبار k_s ، v ثابت فإن :

$$(v_2 - v_1)_s = k_s v (p_1 - p_2).$$

وعند مرور موجبة صوتية خلال مادة ، فالضغط والانعكاسات تكون أديباتيكية بدلا من أن تكون حرارية . وسرعة الموجات الانضغاطية والتردد الطبيعي الصلبة أو السائلة تكون مساوية بمقلوب الجذر التربيعي لحاصل ضرب الكثافة في معامل الانضغاط .

ونستخدم معامل الانضغاط الأديباتيكية وليس الحرارية عكسيا، ويمكن تعيين معامل الانضغاط الأديباتيكي من قياس سرعة الموجة الانضغاطية والتردد الطبيعي للذبذبات في بلورة الكوارتز أو التغير البسيط الطارئ على قضيب من المعدن عند مغنطته يتناسب طرديا مع سرعة الموجة الضاغطة في البلورة أو القضيب .

ويمكن إيجاد الشغل المبذول في عملية أديباتيكية، إما من التغير في الطاقة الداخلية، أو بإيجاد قيمة $\int pdv_s$. وكلتا الطريقتين تؤول إلى نفس النتيجة من تعريف معامل الانضغاط الأديباتيكي k_s كما يلي :

$$dv_s = -k_s v dp_s,$$

$$\therefore w_s = \int p dv_s \approx -k_s v \int_{p_1}^{p_2} p dp_s \approx \frac{k_s v}{2} (p_1^2 - p_2^2), \quad (41)$$

وحيث k_s ، v تقريديا ثابت . وعند المقارنة بالمعادلة (20) يتضح لنا أن الشغل يعطي بنفس التعبيرات للعملية الحرارية فيما عدا وضع k_s بدلا من k .

رابعا : دالة هلمهولتز ودالة جيبس :

دالة هلمهولتز ودالة جيبس مثل الإنثالبي ، وهما ربطت لمتغيرات الديناميكا الحرارية المألوفة وسوف نعطيهما أسماء ورموزا خاصة . ويرمز لدالة هلمهولتز بالرمز F وتعرف كما يلي : $F = U - TS$

كما نرسم لدالة جيبس بالرمز G حيث :

$$\begin{aligned} G &= U - TS + pV \\ &= F + pV \\ &= H - TS \end{aligned}$$

ولأي عملية متناهية في الصغر :

$$dF = dU - TdS - SdT;$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp.$$

ومن القانون الأول والثاني لعملية عكسية : $d'W = TdS - dU$

$$d'W = -dF - SdT, \quad (42)$$

$$d'W = -dG - SdT + pdV + Vdp. \quad (43)$$

وعند تفريغ خلية فولتية في الفراغ يمكن أن تنتج شغلا كهربائيا، وإذا وجدت أي نواتج غازية من التفاعل فإنها ستعمل أيضا شغل pdV لدفع الغاز الج.وي للخلف . نفرض أن كمية $d'A$ تمثل الشغل المبذول باستثناء الشغل pdV حيث إن : $d'A = d'W - pdV$.

والمعادلة (٤٣) تصبح كما يلي :

$$d'A = -dG - SdT + Vdp. \quad (44)$$

عند ثبوت درجة الحرارة فالمعادلة (٤٢) تصبح في الصورة :

$$d'W_T = -dF_T,$$

ولعملية حرارية محدودة فإن :

$$W_T = (F_1 - F_2)_T. \quad (45)$$

وعند ثبوت كل من الضغط ودرجة الحرارة المعادلة فإن (٤٤) تصبح:

$$d'A_{T,p} = -dG_{T,p},$$

ولعملية حرارية - انضغاطية محدودة:

$$d'A_{T,p} = (G_1 - G_2)_{T,p}. \quad (46)$$

لذا يكون الشغل الكلي المبذول بواسطة المجموعة في عملية حرارية عكسية مساويا للنقص في دالة هلمهولتز للمجموعة ، والشغل المبذول في عملية حرارية انضغاطية عكسية باستثناء الشغل pdv ، يكون مساويا للنقص في دالة جيبس للمجموعة .

فمثلا دالة هلمهولتز لغاز مثالي عند ثبوت c_v تكون: $F = U - TS$

$$= U_0 + nc_v(T - T_0) - TS_0 - nc_v \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln \frac{V}{V_0}$$

ولحالتى اتزان عند نفس درجة الحرارة T لهما الحجمان V_1 و V_2 فإن :

$$F_1 - F_2 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وهذه هي الصورة المألوفة للشغل المبذول في عملية تمدد حراري عكسي لغاز مثالي . والغاز المثالي لا يمكن أن يخضع لعملية يكون فيها T , p ثوابت . مع أن التغير في الحالة من سائل إلى بخار يحدث عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة . لذا اعتبر g'' , g''' تمثلان على التوالي دلتا جيبس النوعيتين لسائل وبخاره في حالة اتزان عند درجة حرارة T و ضغط p .

وباستعمال الرموز النوعية للمتغيرات فإن :

$$\begin{aligned} g'' - g''' &= (u'' - Ts'' + pv'') - (u''' - Ts''' + pv''') \\ &= (u''' - u'') + T(s''' + s'') - p(v''' - v'') \end{aligned}$$

ولكن $T(s''' + s'')$ هي حرارة التحول l_{23} و $p(v''' - v'')$ هو الشغل المبذول كل جزئي أثناء التغير من سائل إلى بخار ؛ لذلك الطرف الأيمن للمعادلة السابقة يكون مساويا للصفر من القانون الأول ، وأن :

$$g'' - g'''$$

لذلك دالة جيبس النوعية يكون لها نفس القيمة للحالة السائلة والبخار لمادة ف. ي حالة اتزان . وخالصة القول: إنه لا يوجد تغير في دالة جيبس للمجموعة أثناء تغير الحالة في عملية عكسية عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة .

ولذا يكون الشغل المبذول باستثناء الشغل pdV ، والدالة F سميت بواسد . طة هلمهولتز بالطاقة الحرة للمجموعة ؛ لأن تغيرها في علمية حرارة عكسية يكون مساويا للطاقة التي يمكن أن تكون حرة في العملية وحولت إلى شغل ميكانيكي . ملاحظين مع ذلك أنه ليس من الضروري أن تكون الطاقة الداخلية للمجموعة ه. ي الطاقة الحرة .

وفي عملية التمدد الحراري العكسي لغاز مثالي مثلا ، يكون التغير في الطاقة الداخلية للغاز هو صفر، ومصدر الطاقة هو المستقبل الحراري الذي يحافظ على ثبوت درجة حرارة الغاز .

ونفس لفظ الطاقة الحرة استخدم أيضا لدالة جيبس، لأن لها صفات مماثلة ، ولكي نتجنب الوقوع في خطأ من الأفضل استخدام الرموز F ، G لكل من دالة هلمهولتز وجيبس وتجنب لفظ طاقة حرة .

وسوف نشق بعض العلاقات المهمة الأخرى التي تستلزم هذه الدوال .

نفرض أن لدينا مجموعة حالتها معرفة تماما بـ $T - v - p$ ولعملية عكسية لهذه المجموعة $d'u = pdv$, $d'a = 0$ المعادلتان (٤٢) و (٤٤) . تصحان كما يلي:

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

ومن تعريف الإنتالبي نجد د أن : $dh = Tds + vdp$

ومن ربط القانون الأول والثاني نجد أن : $du = Tds - pdv$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \quad : \text{ولك. ن}$$

وبالتعبيرات المناظرة لكل من dh ، df ، dg وبمقارنة المعاملات نحصل على المعادلات الآتية :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p, \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s, \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v, \quad (49)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v, \quad (50)$$

ونرى المعادلة (٤٧) تصبح تعريف لدرجة الحرارة أي أن درجة الحرارة تعرف بمعدل التغير في الطاقة الداخلية بالنسبة للإنتروبي عند ثبوت الحجم . ونعلم من الميكانيكا الاحصائية أنها تمكننا من اشتقاق معادلات للطاقة الداخلية u والإنتروبي s لمجموعة .

كما سترى مؤخرا . درجة حرارة مجموعة تعرف بالنسبة du إلى ds في عملية ثبوت الحجم . ويمكن حساب دالة هلمهولتز $f = u - Ts$ ، لذلك يمكن حساب الضغط من المعادلة الأولى (48)، وبذلك يمكننا الحصول على معادلة الحالة.

خامسا : معادلات ماكسويل :

الاشتقاق الثاني للتفاضلات الجزئية لكل من h ، g ، f بالنسبة لأي زوج من المتغيرات لا يعتمد على درجة التفاضل، فمثلا نجد أن :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s}$$

وللمعادلات المناظرة لـ h ، g ، f يمكن الحصول عليها من المعادلات (٤٧) إلى (٥٠) .

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_s \quad (51)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (53)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \quad (54)$$

وهذه العلاقات الأربع هم معادلات ماكسويل . الطرف الأيمن . لكل معادلة . تحول إلى شكل قياسي .

سادسا : معادلة كلاسيوس - كلايرون :

مما سبق علمنا أنه عند وجود حالتين في حالة اتزان تكون دالة جيبس النوعية لها نفس القيمة في كلتا الحالتين . والآن دعنا نعتبر سائل وبخاره في حالة اتزان عند ضغط p ودرجة حرارة T ، وأن دالتا جيبس للسائل والبخار هما g'' ، g''' على الترتيب .

ونجد أن درجة الحرارة تزداد إلى $T + dT$ ، وضغط البخار يتغير إلى $p + dp$ ودالتا جيبس تتحولان إلى $g'' + dg''$ و $g''' + dg'''$. وحيث إن السائل وبخاره في حالة اتزان عند درجة الحرارة الجديدة والضغط الجديد ينتج أن التغيرات dg'' تكون متساوية أيضا . وقد أوضحنا ذلك في العملية العكسية كما يلي :

$$dg = -s dT + v dp$$

حيث dT و dp هما نفسهما لكنتا الحالتين :

$$-s'' dT + v'' dp = -s''' dT + v''' dp,$$

$$(v''' - v'') dp = (s''' - s'') dT \quad \text{أو} :$$

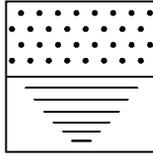
$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T}, \quad \text{ولكن} :$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{23}}{T(v'''-v'')} \quad \text{ويكون :}$$

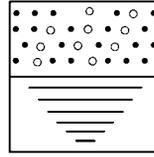
وهذه هي معادلة كلاسيوس- كلايرون لسائل وبخاره في حالة اتزان.

سابعاً : اعتماد ضغط البخار على الضغط الكلي :

وفيما يلي تطبيق ثانٍ لدالة جيبس ، وهو اعتماد ضغط بخار سائل على الضغط الكلي ، والتميز بين النقطة الثلاثية للماء ونقطة الجليد . ولإثبات ذلك يمكن وضع شكل يمثل مجموعة مكونة من مادة واحدة فقط، وأن قيم الضغط ودرجة الحرارة المناظرة عند نقطة على خط الاتزان لسائل وبخار في المستوى $p - T$ يشير إلى مجموعة كالمبينة في الشكل التالي (a) :



(a)



(b)

وهذا الشكل فيه النقطة تمثل الجزئيات في حالة البخار وضغط المجموعة . يساوي ضغط البخار . وإذا وضع غاز (لا يتفاعل كيميائياً مع المادة) فوق سطح سائل كالممثل بالدوائر المفرغة، كما في الشكل السابق (b) يكون الضغط الكلي على المجموعة مساوياً لمجموع ضغط البخار والضغط الجزئي للغاز المضاف .

وإذا اعتبرنا أن π_0 تمثل ضغط بخار المادة عند درجة حرارة T في عدم وجود الغاز المختلف و π_{22} تمثل ضغط البخار في وجود الغاز المختلف p الضغط الكلي . وحيث إن $p = \pi_0$ في عدم وجود الغاز المختلف .

وعند إدخال كمية إضافية صغيرة من غاز مختلف عند درجة حرارة ثابتة ، فيزداد الضغط الكلي بمقدار dp . وأن $(d\pi_{23})_T$ تمثل الزيادة المناظرة في ضغط البخار dg'' ، dg''' تمثلان التغير في دالة جيبس للسائل والبخار . وحيث يكون لدينا اتزان عند الضغط الجديد فإن : $dg'' = dg'''$.

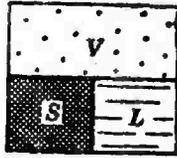
$$dg = -sdT + vdp = vdp, \quad \text{لـ . . . ن:}$$

وعند ثبوت درجة الحرارة . علما بأن التغير في ضغط البخار $(d\pi_{23})_T$ والتغير في الضغط الواقع على السائل هو dp ، وبفرض أن v'' ، v''' الحجمين النوعين للسائل والبخار فإن : $v''dp = v'''(d\pi_{23})_T$ ،

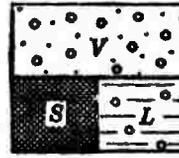
$$(d\pi_{23})_T = \frac{v''}{v'''} dp. \quad \text{أو: (55)}$$

حيث إن v'' ، v''' كميات موجبة دائما ، لذا فإن أي زيادة في الضغط الكلي تسبب زيادة في ضغط البخار ، أي أن ضغط البخار يعتمد على الضغط الكلي . بمعنى إنه كلما ضخ غاز يتبخر سائل أكثر بعكس ما هو متوقع ، وحيث إن $v'' \leq v'''$ فالتغير في ضغط البخار يكون صغيرا جدا إذا قورن بتغير الضغط الكلي .

والآن سنميز بين نقطة التجمد والنقطة الثلاثية للماء . الماء النقي عند نقطة الثلاثية يتمثل في الشكل التالي (a) وهو يتكون من بخار ماء V وسائل الماء L وجليد نقي S في حالة اتزان . والضغط الكلي يساوي ضغط البخار 4.58 مم زئبق ، وأن ضغط بخار الماء وضغط تسامي الجليد يكونا متساويين عند الطبع عند النقطة الثلاثية .

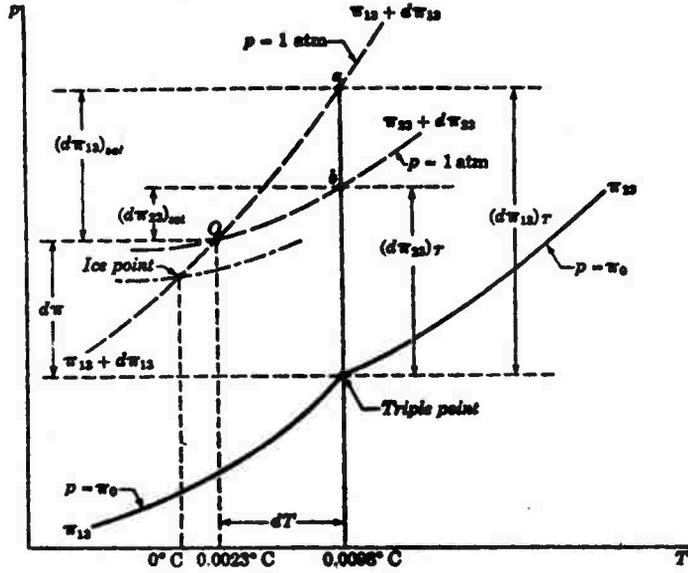


(a)



(b)

ونقطة التجمد ممثلة في الشكل السابق (b) حيث يوجد هواء فوق سطحي الجليد والماء بكمية تكفي لرفع الضغط الكلي إلى واحد ضغط جوي أو 760 مم زئبق ، كما يوجد هواء مذاب في الماء . للسهولة سنعمل أولا تأثير الهاء المذاب في الماء .



والشكل السابق يظهر الخطوط المستمرة المحرفة π_{12} ، π_{23} وهي تمثل ضغط بخار الماء وضغط التسامي للجليد ، عندما يكون الضغط الكلي مساويا لـ . ضغط البخار π_0 .

وبالطبع تلتقي هذه المنحنيات عند النقطة الثلاثية . الخط غير المستمر المحرف $\pi_{22} + d\pi_{23}$ يمثل ضغط بخار الماء عندما يكون الضغط الكلي مساويا ضغطاً جويًا واحداً عند إهمال تأثير الهواء المذاب .

ويقع فوق المنحنى المستمر المحرف π_{23} بكمية $(d\pi_{23})_T$ المعطى بالمعادلة (55). الخط غير المستمر المحرف $\pi_{13} + d\pi_{13}$ يمثل ضغط التسامي للجليد عندما يكون الضغط الكلي مساويا ضغطاً جويًا واحداً، وأيضا يقع فوق المنحنى π_{13} وبنفس المناقشة السابقة ، تكون الزيادة $(d\pi_{13})_T$.

$$(d\pi_{13})_T = \frac{v'}{v'''} dp \quad (56)$$

وكما نعرف أن $v'' < v'$ للماء $d\pi_{13} > d\pi_{23}$ فإذا كانت المجموعة أصلاً عند النقطة الثلاثية ودفع الهواء داخلها فيرتفع ضغط البخار الواقع على كل من الجليد والسائل إلى النقطة a، b على الترتيب .

ونجد أن الضغط على الجانب الأيسر من منطقة البخار في الشكل قبل الـ سابق (b) يكون أكبر منه على الجانب الأيمن ، ويتفق البخار من اليسار إلى اليمين رافعا الضغط الواقع على السائل وخافضا الضغط الواقع على البخار .

وكننتيجة لزيادة الضغط الواقع على سطح السائل يتكثف بعض البخار ، معطيا حرارة التبخير ، بينما يتبخر جزء من الجليد قاذفا حرارة التسامي عند النقطة الثلاثية تكون حرارة التسامي أكبر من حرارة البخار .

ونتيجة لذلك تنخفض درجة حرارة المجموعة باعتبارها معزولة حراريا . ولـ و ظلت المجموعة عند درجة حرارة ثابتة ، سينصهر الجليد كله . وكلما انخفضت درجة حرارة المجموعة ، ينخفض ضغط البخار الواقع على كل من سطح الـ سائل والجليد على طول المنحنى غير المستمر .

ونحصل على حالة اتزان جديدة عند النقطة 0 وهي نقطة تقاطع هـ . هذه المنحنيات . وهذه العملية توضح المبدأ العام الذي ينص على درجة الحرارة المعطاة التي تكون الحالة ذات الضغط المنخفض هي الحالة المستقرة .

أي أن عند أي درجة حرارة أعلى من درجة حرارة النقطة 0 يكون السائل هو الحالة المستقرة ، بينما عند درجات حرارة أقل يكون الجليد هو الحالة المستقرة . وعند الانتقال من النقطة الثلاثية إلى النقطة 0 ، يكون التغير النهائي في ضغط البخار للسائل والجليد هو نفسه .

بينما يزداد ضغط بخار السائل بكمية $(d\pi_{23})_T$ عند درجة حرارة النقطة الثلاثية T ، كنتيجة لزيادة الضغط ويقل على طول الخط التشبع بكمية $(d\pi_{23})_{sat}$ كنتيجة لانخفاض درجة الحرارة ، وتكون الزيادة الكلية كما يلي :

$$d\pi = (d\pi_{23})_T + (d\pi_{23})_{sat} \quad (57)$$

ويجب أن نتجاهل الإشارة الجبرية للمقدار $(d\pi_{23})_{sat}$ ونعتبرها موجبة لكي توضح إشارة dT عما إذا كانت درجة الحرارة ترتفع أو تنخفض وبنفس الطريقة السابقة الزيادة الكلية في ضغط البخار الواقع على الجليد تكون:

$$d\pi = (d\pi_{13})_T + (d\pi_{13})_{sat} \quad (58)$$

والتغير في الضغط بتغير درجة الحرارة على طول خط التشبع يعطى بمعادلة كلايرون ويمكن وضع المعادلات بالرموز الآتية :

$$(d\pi_{23})_{\text{sat}} = \frac{l_{23}}{T(v'''-v'')} dT,$$

$$(d\pi_{13})_{\text{sat}} = \frac{l_{13}}{T(v'''-v')} dT,$$

وبالتعويض عن قيمتي $(d\pi_{23})_{\text{sat}}$ و $(d\pi_{13})_{\text{sat}}$ من المعادلتين (٥٥) و (٥٦) في المعادلتين السابقتين وبمساواة الطرف الأيمن لكل من المعادلتين (٥٧) و (٥٨) نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{v''}{v'''} dp + \frac{l_{23}}{T(v'''-v'')} dt = \frac{v'}{v'''} dp + \frac{l_{13}}{T(v'''-v')} dT$$

وحيث يمكن إهمال كل من v' , v'' بالنسبة إلى v''' ، وعند النقطة الثلاثية $l_{13} + l_{22} + l_{23}$ والمعادلة السابقة تصبح في الصورة التالية :

$$dT = \frac{T(v''-v')}{l_{13}} dp. \quad (59)$$

ولحساب قيمة dT عند النقطة • ، نعتبر البيانات الآتية للماء عند النقطة الثلاثية كما يلي :

$$T \approx 273^\circ \text{ K}, v'' = 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kgm},$$

$$v' = 1.09 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{kgm}, l_{12} = 2.3 \times 10^5 \text{ joules/kgm}$$

وتكون الزيادة في الضغط من ٤,٥٨ إلى ٧٦٠ ملم زئبق أو 10° نيوتن م.م^٢ فإن :

$$dT = \frac{273(1.00 \times 10^{-3} - 1.09 \times 10^{-3})}{3.3 \times 10^5} \times 10^5$$

$$= 0.0075 \text{ degree}$$

لذلك تقع درجة الحرارة عند النقطة • أسفل النقطة الثلاثية بمقدار ٠,٠٠٧٥ .
والآن نأخذ في الاعتبار تأثير الهواء المذاب في الماء . والمعروف أن ذوبان أي مادة في سائل تخفض درجة تجمده ، مع أن هذه الخاصية مهمة وتكون الجزء الأكبر من استعمالات الديناميكا الحرارية في الكيمياء .

ولقد تبين أن سبب انخفاض درجة التجمد ، هو أن ذوبان أي مادة تخفض ضغط بخار السائل ، كما هو موضح بالخط غير المستمر الواقع تحت المنحنى $3 + d\pi_{23}$ في الشكل السابق . حيث نقطة الاتزان الفعلية للمجموعة هي نقطة التجمد في الشكل قبل السابق (b) .

وتكون أسفل وإلى يسار النقطة • في الشكل السابق والاختلاف في درجة الحرارة بينهما هو 0.0023°C ، لكن هذه النقطة من التعريف هي نقطة التجمد ودرجتها 0°C . وبالتبعية تكون درجة حرارة النقطة الثلاثية 0.0075°C أو 0.0023°C أو أعلى نقطة التجمد .

ثامناً: منحنى الانقلاب لجول - كلفن :

من تعريف الإنتالبي نجد أن : $dh = Tds + vdp$

والتي يمكن كتابتها كالتالي :

$$dh = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right] dp \quad (60)$$

ولكن أوضحنا من قبل أن :

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = c_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{على} \quad \text{ومن معادلة ماكسويل فإن :}$$

وتصبح المعادلة (60) في الصورة :

$$Dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (61)$$

وإذا كانت h ثابتة فإن $dh = 0$ فإن :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = - \frac{1}{c_p} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \quad (62)$$

تاسعا : معادلة جيبس - هلمهولتز :

سبق أن أوضحنا أن الشغل باستثناء الشغل pdV المبذول بواسطة المجموعة . في عملية عكسية حرارية - انضغاطية يكون مساويا للـ نقص في دالة جيبس للمجموعة . وعلى العموم مصدر الشغل هـ . و المجموعة والـ مستقبل الحرارة المتصل بها .

والعملية العامة التي يبذل فيها شغل بواسطة المجموعة باستثناء الشغل pdV هي تفريغ الخلية الفولتية ، حيث يبذل شغل كهربائي EdC عند مرور شحنة dC خلال خلية ذو جهد E . نستعمل الرمز C بدلا من الرمز الكهربائي القياسي Q لعدم المزج بينها ورمز الحرارة .

هذا بالإضافة لأي شغل pdV الذي ربما يبذل أثناء التغير في حجم المجموعة كالذي ينتج إذا وجدت بعض النواتج الغازية من حدوث تفاعل في الخلية في معظم الحالات العامة .

وتكون الشغل الكلي على مجموعة حدود ، منها يكون حاصل ضد تغير مؤكد (مثل p أو E) وتفاضل متغير شـامل (مثل V أو الـ شحنة الكهربائية C) بالإضافة إلى الحد pdV .

والشغل المبذول بواسطة المجموعة يكون مساويا لمجموع حدود في صورة المتغيرات الشاملة المرافقة . ولكي نتجنب الكثير من التعقيدات سنعتبر مجموعة يكون فيها الشغل الإضافي حد واحد فقط وهو TdX .

وبالنسبة لخلية فولتية Y والجهد E ، dx هي الشحنة dC ويكون الشغل في الصورة التالية: $d'W = pdV + YdX$

ومن تعريف دالة جيبس: $G = U - TS + pV$

ينتج أن : $dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$

ومن القانون الأول والثاني :

$$TdS = dU + d'W = dU + pdV + YdS.$$

$$dG = - SdT + Vdp + YdX. \quad (٦٣) \quad \text{فإن :}$$

ونلاحظ أن G دالة لثلاث متغيرات مستقلة T , p , X . معامل كل تفاضل في الطرف الأيمن من المعادلة (٦٣) هو التفاضل الجزئي لـ G بالنسبة إلى المتغير المناظر ، بينما المتغيرين الآخرين ثابت أي أن :

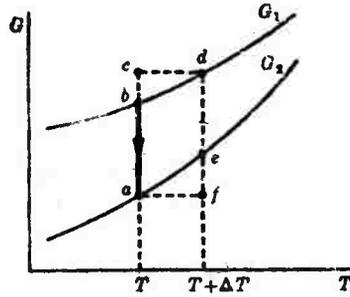
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,X} = -S \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,X} = V \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,p} = Y$$

وهذا هو تعميم للمعادلات (٤٩) . بالتعويض $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,X}$ في المعادلة الخاصة بـ G ، وبمعلومية $H = U + pV$ نحصل على:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,X} \quad (64)$$

ولربط G بالشغل المبذول بواسطة المجموعة نحتاج إلى تعبير عن الفرق $(G_1 - G_2)$ حيث الدليل يشير إلى حالتين عند نفس الضغط ودرجة الحرارة ، ولكن عند قيم مختلفة لـ X ، ولتكن X_2, X_1 .

والشكل التالي يوضح وجود منحنيين لـ G كدالة لـ T . حيث المنحنيات تخطيطية فقط ولا تمثل أي مجموعة نوعية ، فكلاهما قيس عند نفس الضغط p ، ولكن $X_1 = X$ لجميع النقط في المنحنى الأعلى و $X_2 = X$ لجميع النقط على المنحنى الأسفل .



والعملية الممثلة بالخط ba هي عملية عكسية حرارية انضغاطية والفرق بين G_1 ، G_2 عند النقطتين b ، a هو المطلوب إيجاده من المعادلة السابقة .

$$G_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_{p,X}$$

$$G_v = H_v + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{p,X}$$

حيث المعادلة الأولى قيمتها عند النقطة b ، والثانية عند النقطة a . وبطرح المعادلتين نحصل على:

$$(G_1 - G_v) = (H_1 - H_v) + T \left[\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{p,X} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{p,X} \right] \quad (65)$$

ونجد الحد الثاني من الطرف الأيمن يمكن كتابته كما يلي : النقطتان d و e في الشكل السابق تمثل قيمتي G عند الضغط p ، ودرجة الحرارة T + ΔT .

وطول الخط da يساوي G₁ - G₂ عند درجة الحرارة T + ΔT .

$$(G_1 - G_v)_{(T+\Delta T)} = (G_1 - G_v)_{(T)} + \left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T} \right]_p \Delta T \quad \text{وبالتقريب :}$$

$$fe = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{p,X} \Delta T , \quad be = \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{p,X} \Delta T \quad \text{كذلك بالتقريب :}$$

$$ab + bc = fe + ed \quad \text{ومن الشكل نجد أن :}$$

وكلما اقتربت ΔT من الصفر يصبح التقريب مضبوطا ، وبإحلال dT بدلا من

ΔT نحصل على:

$$\begin{aligned} (G_1 - G_v)_{(T)} + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{p,X} dT \\ = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{p,X} dT + (G_1 - G_v)_{(T)} + \left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T} \right]_p dT \end{aligned}$$

وبحذف (G₁ - G₂)_(T) والقسمة على dT ، نحصل على المعادلة التالية :

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{p,X} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{p,X} = \left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T} \right]_p$$

وأخيرا ، بتمثيل الشغل (باستثناء الشغل pdV) بالرمز A نحصل من المعادلة

(65) على:

$$A = (H_1 - H_2) + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \quad (66)$$

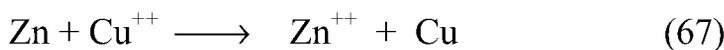
وهذه إحدى صور معادلة جيبس - هلمهولتز. ومن المهم أن نلاحظ أن A ليست دالة لحالة المجموعة، ولكنها تساوي الفرق بين قيم دالة جيبس للمجموعة عند قيمتين نوعيتين لـ X، لنفس درجة الحرارة T والضغط p.

عند هذه القيم لـ X، يعتمد الشغل A على الضغط ودرجة الحرارة فقط. التي خلالها تجري العملية. لذا A (عند القيمتين المعنيتين لـ X) تكون دالة لمتغيرين فقط هما T, p، وبيانياً $(\partial A/\partial T)_p$.

وحيث إن هذه المنحنيات تختلف باختلاف الضغط، فإن طول الخط الرأسي بينهم يختلف باختلاف الضغط أيضاً عند ثبوت درجة الحرارة T. والنفاذ الجزئي $(\partial A/\partial p)_T$ يصف معدل اختلاف طول هذه الخط باختلاف الضغط.

ولتوضيح استخدام معادلة جيبس - هلمهولتز لمشكلة معينة، نعتبر خلية دانيال التي تتكون من عمود زنك موضع في محلول كبريتات الزنك وعمود نحاس موضوع في محلول مشبع كبريتات النحاس. وهناك خلية تعرف بخلية التقل، حيث يظل المحلولان منفصلين (معدا الانتشار البطيء عند فتح الدائرة) باختلاف كثافتهما.

وعند تفريغ الخلية يحل الزنك محل النحاس في المحلول ويترسب النحاس على عمود النحاس. والتأثير الكيميائي النهائي هو اختفاء الزنك Zn وأيونات النحاس Cu^{++} وظهور H^+ أيونات الزنك Zn^{++} ومعدن النحاس Cu تبعاً للمعادلة.



وعند دفع تيار الخلية في الاتجاه المضاد يمكننا عكس العملية، أي يحل النحاس محل الزنك في المحلول ويترسب الزنك على عمود الزنك وعندما نوصّل نهايتي الخلية بمقياس فرق جهد، فإذا جعل الجهد خلال قياس فرق الجهد مساوياً للقوة الدافعة الكهربائية للخلية يكون تيار الماء في الخلية مساوياً صفراً وبزيادة أو خفض فرق الجهد عند القوة الدافعة الكهربائية يجعل النفاذ يسير في أي من الاتجاهين.

وحيث إن الحرارة المفقودة في الدائرة تتناسب مع مربع شدة التيار بينما الشغل الكهربائي المبذول يتناسب مع شدة التيار فيمكن إهمال الحرارة المفقودة بجعل التيار صغيرا جدا ؛ لذا يمكن تشغيل الخلية كمجموعة عكسية في مفهوم الـ ديناميكا الحرارية .

وإذا عزلت الخلية حراريا وكانت درجة حرارته T_1 . والضغط الخارجي ثابت p ، يكون فرق الجهد بين طرفي الخلية مساويا لقوتها الدافعة الكهربائية ε . بفرض أن التيار صغيرا جدا .

والشغل الكهربائي المبذول بواسطة الخلية خلال مرور شحنة C هـ و εC وحيث إن العملية عكسية حرارية وانضغاطية، فيكون هذا الشغل مساويا للشغل A . فإن $A = \varepsilon C$.

ويمكن حدوث نفس التفاعل الكيميائي الموجود في المعادلة (٦٧) بطريقة كيميائية بحتة بعيدة عن خلية دانيال . وذلك برج مسحوق الزنك في محلول كبريتات النحاس ويذوب الزنك جميعه (ويصبح أيونات في المحلول) . وجميع أيونات النحاس تصبح ذرات معدنية .

وبفرض أن الكميات الأصلية للمادتين اختيرت بنسب صحيحة . فإذا كانت الابتدائية والنهائية عند نفس درجة الحرارة والضغط فتتولد حرارة نتيجة للتفاعل وهذا النوع من التفاعل طارد للحرارة .

ويكون فرق الإنتالبي $H_1 - H_2$ مساويا للحرارة المتصاعدة في هذا التفاعل حيث $H_2 - H_1$ تكون مساوية للحرارة الممتصة في عملية انضغاطية . والحرارة المتولدة لكل مول متفاعل من المادة يعرف كيميائيا بحرارة التفاعل وتمثل بالرمز Q بإشارة موجبة .

وهذا يخالف الاصطلاح المعروف في الديناميكا الحرارية . فإذا كان n عدد الجزيئات المتفاعلة فإن : $H_1 - H_2 = nQ$.

و ثابت فارادي F يساوي $10^7 \times 9,6519$ سعر/كيلومول ، ويعرف بكمية الشحنة المحمولة بواسطة مول واحد ذو شحنة أيونية واحدة .

وبالنسبة لأيونات ذات تكافؤ z تكون شحنة كل مول هي Fz وشحنة n كـلـ و مول هي nzF . لذا ك في العملية التي يتفاعل فيها n كيلومول : $C = nzF$.

يربط المعادلات الثلاث السابقة بمعادلة جيبس - هلمهولتز نحصل على:

$$\begin{aligned}\varepsilon C &= nQ + TC \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p, \\ \varepsilon &= \frac{nQ}{C} + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p, \\ \varepsilon &= \frac{Q}{zF} + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p.\end{aligned}\quad \text{أو: (68)}$$

ولحالتى اتزان لمجموعة عند نفس درجة الحرارة والضغط يكون التغير في الإنتالبي ($H_1 - H_2$) هو نفسه مهما كانت العملية بين الحالتين. بينما إذا أجريت العملية بطريقة كيميائية بحتة لا يوجد شغل غير الشغل المبذول pdV ويكون النقص في الإنتالبي مساويا لحرارة التفاعل.

والمعادلة العامة (٦٦) تنص على أن "إذا أمكن استنباط عملية بين نفس حالتى النهاية، ولكن يوجد فيها كمية شغل غير الشغل المبذول pdV ، فكمية هذا الشغل يمكن أن تكون مساوية أو أكبر من أو أقل من حرارة التفاعل في العملية الأولى. معتمدة على قيمة وإشارة $(\partial A/\partial T)_p$.

فالفرق يقدر بالحرارة الممتصة (المكتسبة) أو المعطاة المفقودة إلى المستقبل الحافظ لدرجة حرارة المجموعة، وخليقة إلكتروليتيية يمكن أن يكون الشغل الكهربى εC المبذول لتفريغ الخلية عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة مساويا أو أكبر من أو أصغر من حرارة التفاعل nQ في التفاعل الكيميائى المناظر معتمدا على قيمة وإشارة القوة الدافعة الكهربائية للخلية عند ثبوت الضغط.

وفي الكيمياء الفيزيائية المعادلة (٦٨) تكون أكثر نفعا إذا نظر إليها على أنها وسيلة لقياس حرارة التفاعل. والقياس الدقيق لكميات الحرارة بطرق قياس الاختلاف في الألوان (الكالوريمترية) تكون من أصعب الطرق التكنيكية التجريبية.

علما بأن القوة الدافعة الكهربائية يمكن قياسها بدقة عالية. إذا أمكن ربط المواد المتفاعلة لتكوين خلية إلكتروليتيية يمكن حساب حرارة التفاعل بكل دقة من قياسات القوة الدافعة الكهربائية ومعدل تغيرها بدرجة الحرارة.

وحيث إن الحد $T(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ يكون عادة صغيرا جدا بالمقارنة بالذ.سبة ل. . ε تكون الطاقة الكهربائية أكبر من حرارة التفاعل إذا كانت $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ - موجبة ف. إذا أمكن تصميم خلية كهربائية من الكربون والأوكسجين يكون له الأثر الكبير على الاقتصاد .

عاشرا : الديناميكا الحرارية المغناطيسية :

هناك مثال آخر لعملية يوجد فيها شغل غير الشغل المبذول "pdV"، نعتبر مادة في مجال مغناطيسي على هيئة قضيب طويل . لكي نهمل تأثير عدم المغنطة اعتبر l طول القضيب و A مساحة مقطعة ونفرض أنه أحيط بانتظام بعدد من اللفات N بمادة مغناطيسية يمر بها تيار I .

فإذا كانت B تمثل كثافة الفيض المغناطيسي ويكون الفيض الكلي $\Phi = BA$ (مستخدمين الوحدات mks) عند زيادة التيار في الملف بمقدار di في زمن dt فإن القوة الدافعة الكهربائية في الملف كما يلي :

$$\varepsilon = N \frac{d\Phi}{dt} = NA \frac{dB}{dt}$$

والشغل المبذول $d'A$ في الزمن dt يكون :

$$d'A = \varepsilon idl = NAidB$$

وشدة المجال المغناطيسي H تكون:

$$H = Ni/l,$$

وبحذف التيار I نحصل على: $d'A = NIidB$, أو $d'a = vIidB$,

حيث $V = Al = mv$ هي حجم القضيب .

والمعادلة السابقة تعطي الشغل المبذول لوحدة الكتل بواسطة م. ا. يد. يط ب. ه. ، والشغل المبذول بواسطة ما يحيط به ، والشغل المبذول بواسطة المجموعة يساوي نفس الشغل، ولكن بإشارة سالبة ويربط القانون الأول والثاني نحصل على:

$$TdS = du + pdv - vHdB.$$

ومن التعريف $B = \mu_0(H + M)$.

حيث M العزم المغناطيسي لوحدة الحجم وللتخلص من B نستخدم المعادلة المذكورة أعلاه حيث: $vHdB = \mu_0 vHdH + \mu_0 vHdM$.

والحد الأول من الطرف الأيمن للمعادلة هو الشغل اللازم لزيادة المجال في الفراغ ، حيث في هذه الحالة dM, M يجب أن يساويا صفرا لذلك . نحذف هـ . ذا الحد لأننا مهتمون فقط بالشغل المبذول بواسطة المادة والمعطى بالحد الثاني .
وحيث إن عملية المغنطة تجري عند ثبوت الحجم فـ . يمكن حذف الحد pdv لذلك:

$$Tds = du - \mu_0 v H dM \quad (69A)$$

حيث M دالة لكل من شدة المجال H ودرجة الحرارة T .

وحيث إن متغيرين فقط من هذه المتغيرات T, H, M يكونا مستقلين ويمكننا اعتبار u, s كدوال لأي زوج من هذه المتغيرات، لذلك تكون معادلة الحالة المغناطيسية لمادة $f(M, H, T) = 0$. تشابه تماما معادلة الحالة للمادة $f(p, v, T) = 0$ والتي يكون لها ربط القانون الأول والثاني في الشكل التالي:

$$Tds = du + pdv \quad (69B)$$

وبمقارنة المعادلتين (69A) و (69B) نجد أن الضغط p يناظر شدة المجال المغناطيسي H ، تناظر $v, \mu_0 v M$ و dv تناظر $\mu_0 v dM$. الضغط الثابت يناظر شدة المجال الثابت H والحجم النوعي الثابت v يناظر العزم المغناطيسي الثابت M .

ويمكننا كتابة أي عدد من معادلات الديناميكا الحرارية للحالة المغناطيسية مثلما سبق اشتقاق هذه المعادلات لأن طرق الاشتقاق واحدة . وسنكتب بعض هذه المعادلات بأرقامها التي سبق اشتقاقها مكتوبة على جانب الحالة اليسرى .

والرمز C_H يمثل السعة الحرارية النوعية عند ثبوت H (في بعض المعادلات السابقة التي أعطيت في شكل قياسي يلزمنا تغيير β و K بم α . تساويه بمعلومية التفاضلات الجزئية قبل استخدام الحالات المشابه أعلاه) .

$$c_H = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_H = -\mu_0 v H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H, \quad (70)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial H} \right)_T = \mu_0 v \left[H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T + T \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_H \right] \quad (71)$$

$$Tds = c_H dT + \mu_0 vT \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (72)$$

والطريقة العامة للوصول إلى درجات حرارة منخفضة في المدى 1°K أو أقل يتم تبريد ملح قابل للمغنة في سائل الهليوم تتم مغنطته حراريا وبذلك يفقد حرارة أثناء العملية ، ثم إزالة المغنة أديباتيكيا .

والانخفاض في درجة الحرارة أثناء إزالة المغنة الأديباتيكية يكون أكثر من 40% خلال تمدد غاز أديباتيكي، ويمكن إيجاد كمية الحرارة المناسبة في مادة عندما تزداد شدة المجال المغناطيسي حراريا بكمية dH_T من المعادلة (72) بوضع $dT = 0$ نحصل على:

$$d'_{qT} = Tds_T = \mu_0 vT \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH_T. \quad (73)$$

ويمكن الحصول على التغير في درجة الحرارة عندما تتغير شدة المجال المغناطيسي أديباتيكا بكمية dH_s وذلك بوضع $ds = 0$.

$$dT_s = - \frac{\mu_0 vT}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH_T. \quad (74)$$

وجميع المعادلات المذكورة أعلاه عامة ويمكن استخدامها لأي مادة . ولإيجاد القيمة العددية لـ c_H والتفاعلات الجزئية لـ M يجب أن نلجأ إلى التجارب أو النظرية الجزئية لعملية المغنة .

وقد وجد تجريبيا أن كثيرا من المواد القابلة للتمغنط عند درجات حرارة ليست منخفضة جدا وفي مجالات ليست كبيرة جدا تخضع القانون كوري Curie's law، الذي ينص على أن العزم المغناطيسي يتناسب طرديا مع شدة المجال وعكسيا مع درجة كلفن كما يلي :

$$M = C \frac{H}{T},$$

حيث C مقدار ثابت ويسمى بثابت كوري . وهذه هي المعادلة المغناطيسية للحالة لأي مادة، وهي تقريبا تصف سلوك المواد القابلة للتمغنط مثل الماء . تصف

المعادلة $pV = RT$ للغاز المثالي وبإجراء التفاضل الجزئي لقانون كوري نصل على المعادلة التالية :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{C}{T}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2} \quad (75)$$

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة (٧١) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_T = 0 \quad (76)$$

ونبين أن نفس النتيجة تصح إذا كانت M أي دالة للنسبة H/T ، والحقيقة أن الطاقة الداخلية لا تعتمد على شدة المجال المغناطيسي عند ثبوت درجة الحرارة وهذه مشابهة لحقيقة أن الطاقة الداخلية لغاز مثالي عند ثبوت درجة حرارته لا تعتمد على ضغطه .

وإذا ضغط غاز مثالي عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب منه حرارة مساوية للشغل الواقع عليه إلى المستقبل الذي يحفظ درجة حرارته ثابتة . وإذا مغنطت مادة تخضع لقانون كوري في عملية حرارية تتناسب منها كمية حرارة مساوية للشغل المبذول للمغنة .

* * *

الأسئلة

1 - احسب $T(\partial u/\partial p)_T$ لغاز مثالي ، (b) لغاز حقيقي يذ. ضع لمعادلة الحالة .

$$pv = RT + Bp$$

حيث B دالة لدرجة الحرارة فقط.

٢ - هل (c_p) لغاز مثالي لا تعتمد على p ؟ هل (c_p) لغاز فان درفال لا تعتمد .
 على p ؟

٣ - بفرض أن c_p لغاز مثالي تعطى بالمعادلة $c_p = a + bT$ ، حيث a ، b ، ثوابت.

أولاً : عبر عن c_v لهذا الغاز ؟

ثانياً : استخدم هذه التعبيرات لكل من c_p ، c_v في المعادلتين (٢٤) و (٢٦) اشد. تق
 تعبيرات للإنتروبي النوعي لهذا الغاز بدلالة الإنتروبي S_0 عند حالة مرجعية .
 اختيارية ، ثم برهن على أن التعبيرات الثلاثة التي حصلت عليها تكون متماثلة.

٤ - ضغطت عشر مولات لغاز مثالي أحادي الذرة ($c_v = \frac{2}{3}R$) حرارياً وعكسياً
 عند درجة حرارة $300^\circ K$ ، من الضغط الابتدائي 1 atm إلى الضغط
 النهائي 10 atm - احسب التغير للإنتروبي في الغاز .

٥ - تمددت مجموعة تحتوي على n من الجزيئات من غاز مثالي من الحجم V
 إلى الحجم $2V_1$ ، بين ما يلي :

أولاً : ما التغير في الإنتروبي للغاز ؟

ثانياً : ما التغير في الإنتروبي للجو المحيط ؟

ثالثاً : إذا كان التمدد عكسياً أو حرارياً ماذا يكون التغير في الإنتروبي للغاز .

رابعاً: للجو المحيط ؟

٦ - ضغط غاز الأوكسجين الموجود أصلا عند درجة د. حرارة 300°K وتحت ضغط 1atm أديباتيكيا وعكسيا إلى $1/10$ من حجمه الأصلي . أوجد درجة الحرارة النهائية بفرض أن :

(a) الأوكسجين غاز مثالي .

(b) الأوكسجين غاز فان درفال .

٧ - تمدد غاز ثاني أكسيد الكربون الموجود أصلا تحت ضغط 50atm دائي 300°K ودرجة حرارة 300°K تمدا أديباتيكيا بحيث كان حجمه النهائي ع. شرون مرة من الحجم الأصلي . حدد التغير في درجة الحرارة والزيادة في الإنتروبي بفرض أن :

(a) CO_2 غاز فان درفال . (b) CO_2 غاز مثالي .

٨ - ازداد الضغط الواقع على كتلة من النحاس عند درجة 0°C حراريا وعكسيا من 1atm إلى 1000atm بفرض أن β , k , ρ ثوابت، وتساوي $8.9 \times 10^{-5}\text{deg}^{-1}$, $5 \times 10^{-12}(\text{n/m}^2)^{-1}$, $8 \times 10^3\text{Kgm/m}^3$ على الترتيب . احسب :
أولاً : الشغل المبذول على النحاس لكل كيلو جرام .

ثانيا : الحرارة المطلقة .

ثالثاً : كيف تعلق حقيقة أن الحرارة المنطلقة تكون أكبر من الشغل المبذول ؟

رابعا: ماذا يكون الارتفاع في درجة الحرارة عندئذ . اس إذا كان الضغط أديباتيكيا وليس حراريا ؟

٩ - أوجد الفرق $c_p - c_v$ للزئبق عند درجة حرارة 0°C ، وضغط 1atm باستخدام قيم β , k ، علما بأن كثافة الزئبق $13.6 \times 10^3\text{Kgm/m}^3$ ووزنه الذري 200.6 عبر عن الإجابة بدلالة H ثم قارنها بالفرق $c_p - c_v$ لغاز مثالي .

١٠ - ضغط جليد موجود أصلا عند درجة حرارة -2°C ، وتحت ضغط 1atm أديباتيكيا . أوجد درجة الحرارة والضغط التي عندها يبدأ ذوبان الجليد علما بأن $\rho = 920\text{Kgm/m}^3$ وان $c_p = 2090\text{Joules}$.

١١ - الإنتالبية النوعية للبخار فوق السخن عند ضغط 500 lb/in^2 عند درجة .ات حرارة 800°F 1412 Btu/lb . والإنتروبي النوعي 1.657 Btu/lb-deg F أوجد دالة جيبس النوعية للبخار فوق السخن عند هذه الدرجة . والـ ضغط بالوحدات الهندسية .

١٢ - احسب قيم Δu ، Δs ، Δh ، Δg عندما يتبخر رطل واحد من الماء عند 300°F ، 1 lb/in .

١٣ - عندما يتحول جرام واحد من الماء إلى بخار تحت ضغط جوي يشغل حجـم مقداره 1671 cm^3 . علما بأن الحرارة الكامنة للتصعيد عند هــ .هـ الدرجة . 539 cal/gm .

أولا : قارن حجم البخار الذي يشغله إذا كان بخار الماء غازا مثاليا عند هذه الدرجة والضغط .

ثانيا : احسب الزيادة في الطاقة الداخلية (Δu) والإنتروبي (Δs) والإنتالبية . (ΔH) ودالة جيبس (ΔG) عندما يتبخر واحد جرام من الماء عند هذه الدرجة والضغط . مع ملاحظة أن تكون جميع الإجابات بنفس النظام للوحدات .

١٤ - ضغط البخار للماء لمدى محدد من درجة الحرارة يمكن تمثيله بدقة كافية . بالمعادلة التجريبية الآتية :

$$P = K \exp \left(\frac{A + BT}{C + DT} \right)$$

حيث K ، A ، B ، C ، D ثوابت فإذا كان الحجم النوعي للسائل يمكن إهماله ويمكن اعتبار البخار كغاز مثالي ، أوجد الحرارة الكامنة كدالة لدرجة الحرارة التي تفهم ضمنا من المعادلة أعلاه .

١٥ - برهن على أنه (إذا كانت المادة تخضع لقانون كوري) الحرارة لوحدة الكتلة المناسبة إلى مادة قابلة للتمغنط عندما تزداد قوة المغنطة من صـ . فر إلى H عند ثبوت درجة الحرارة T تكون :

$$qT_1 = - \frac{\mu_0 c_v H^2}{2T_1}$$

١٦ - برهن على أنه إذا كانت قوة المغنطة تتناقص الآن أديباتيكيا وعكسيا من H إلى صفر، وإذا كانت c_H ثابتة فإن درجة الحرارة النهائية T_2 تكون:

$$T_2^2 = T_1^2 - \frac{2T_1 \eta T_1}{c_H}$$

١٧ - عينة من ملح قابل للمغنطة ويخضع لقانون كوري، والسعة الحرارية الكلية له $c_H = 10^{-3} T^3$ Joule/deg ، فإذا انخفضت درجة حرارته إلى $3^\circ K$ في سائل الهليوم، وكان ممغنطاً حرارياً وفقد مغنطته أديباتيكيا. ف. إذا كانت الحرارة المفقودة أثناء المغنطة حرارياً هي 5×10^{-3} Joule. أوجد درجة الحرارة عند نهاية العملية.

* * *