الباب الرابع

القانون الأول للديناميكا الحرارية

١- القانون الأول للديناميكا الحرارية أو قانون حفظ الطاقة:

يعبر هذا القانون عن: العلاقة بين الشغل، والحرارة، والطاقة الداخلية لمجموعة. وللحصول على القانون الأول للديناميكا الحرارية نفرض أنه لدينا مجموعة تغيرت حالتها من حالة الاتزان الابتدائي (١) إلى حالة الاتزان النهائي (٢) بطرق أو مسارات مختلفة .

ورمزنا لكمية الحرارة الممتصة من قبل المجموعة بالرمز Q ، والشغل المبذول من قبل المجموعة بالرمز W ، حيث Q و W مقاسة بالوحدات الحرارية أو الميكانيكية ، و على الرغم من أن Q و W تعتمد أن على المسار، فإن الفرق (Q – W) يكون ثابتًا لجميع المسارات المختلفة .

إذن توجد دالة للديناميكا الحرارية، والتي أحد إثابتها النهائية ناقص إحداثياتها الابتدائية تساوي التغير (Q – W) في العملية، وتسمى هذه الدالة بدالة الطاقة الداخلية ويرمز لها بالرمز U .

ونجد أن الفرق بين الطاقة الداخلية للمجموعة في حالة الاتزان النهائي (٢) ناقص الطاقة الداخلية للمجموعة في حالة الاتزان الابتدائي (١) يمثل التغير في الطاقة الداخلية للمجموعة $(U_2 - U_1)$.

وهذه الكمية محدودة وقيمتها لا تتوقف على كيفية انتقال المجموعة من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية، ومن ثم نستطيع كتابة ما ذكر سلفًا على النحو التالي :

$$U_2 - U_1 = Q - W \quad \text{جول} \quad (1)$$

وهذه إحدى صور القانون الأول للديناميكا الحرارية . مع ملاحظة أن Q كمية موجبة عندما تكون الحرارة داخلة للمجموعة، وW يكون أيضا موجبا عندما يكون الشغل مبذولاً من قبل المجموعة .

وإذا انتقلت المجموعة خلال عملية دورية فإن الطاقة النهائية U_2 تساوي الطاقة الابتدائية U_1 ، بمعنى أن: $U_2 - U_1 = 0$ ، وبالتعويض في المعادلـة (١) فإننـا نحصل على:

$$Q = W \quad \text{جول}$$

أو بمعنى أن المجموعة معزولة حراريا ، وأن كمية الحـرارة المنـسابة إلـى المجموعة تساوى الشغل المبذول من قبل المجموعة .

٢ - الحرارة تعتمد على المسار :

سبق أن أوضحنا أن الشغل W يكون قيمته متغيرة عند انتقال المجموعة مـن حالة إلى أخرى بعمليات مختلفة لاختلاف المسارات . ولما كان التغير في الطاقـة الداخلية لا يعتمد على العملية ، لذا فكمية الحـرارة Q تكـون مختلفـة لمختلـف العمليات أيضا .

وبالتالي Q ليست دالة لحالة المجموعة، لذا فالكلام عن حرارة المجموعـة أو الحرارة في المجموعة ليس له معنى، ونفرض أننا اخترنا بعض الحالات التي يمكن الرجوع إليها، ومثل تلك الحالة في درجة حرارة الصفر المطلق، حيث نقـول: إن الحرارة في المجموعة تكون صفرا .

والحرارة في المجموعة في أي حالة أخرى ستكون الحـرارة المنـسابة إلـى المجموعة عند انتقالها من الصفر المطلق إلى هذه الحالة ، لكـن الحـرارة تكـون مختلفة لمختلف العمليات التي تنتقل بها المجموعة من حالة الصفر المطلـق إلـى حالتها .

لذا لا توجد قيمة وحيدة يمكن الإشارة إليها للحرارة فـي المجموعـة . لهـذا سنكتب $d'Q$ على الأصل من dQ لتمثل الكمية الضئيلة للحـرارة المنـسابة إلـى المجموعة . فالرمز $d'Q$ مثل $d'W$ ليس بالتفاضل المضبوط ، لذا $d'Q$ لا نستطيع تفسير التغير الصغير في Q . حيث الدالة Q ليست لها قيمـة وحيـدة . وبالمثـل التفاضلات الجزئية مثل: $(\partial Q/\partial p)_T$ ليس له معنى . ومع ذلك ، فالنـسبة مثـل: $\frac{(d'Q)_T}{(dp)_T}$ لها معنى ، حيث إنها تشمل نسبة كمية صغيرة من الحرارة منسابة إلـى مجموعة في عملية حرارية إلى التغير المناظر في الضغط .

ومن المناقشة السابقة يمكن صياغة القانون الأول في العمليات المتناهية الصغر كما يلي :

$$dU = d'Q - d'W \qquad (2)$$

ومع أن كلا من d'Q و d'W كلاهما تفاضلات غير مضبوطة إلا أن الفرق بينهما du تفاضل مضبوط . وبقسمة طرفي المعادلة (٢) على كتلـة أو عـدد جزيئـات المجموعة ، نحصل على المعادلة التالية :

$$du = d'q - d'w \qquad (3)$$

وقد سبق الإشارة إلى القانون الأول أنه عندما كانت $U_2 = U_1$ فـإن $Q = W$ بمعنى أن كمية الحرارة المنسابة إلى المجموعة تساوي الشغل المبـذول بواسـطة المجموعة .

وهذا يعني استحالة تعميم آلة باستمرار؛ لأنها بأي عدد من الـدورات الكاملـة سوف تعطي طاقة على هيئة شغل أكثر من الحرارة التي ستمتصها آلة مـن هـذا النوع تسمى آلة دائمة الحركة من النوع الأول .

وأحيانا يعبر عن القانون الأول (استحالة تصميم آلة دائمة الحركة من النـوع الأول) . وعدم تصميم آلة دائمة الحركة يحقق الغرض السابق، وهـو أن الطاقـة الداخلية لمجموعة تكون دالة لحالتها . ومن المهم أن نلاحظ أن الطاقـة الداخليـة لمجموعة لا يمكن تعريفها بواسطة الشغل أو الحرارة .

كما أن لفظ الحرارة والشغل يستخدمان فقط لانسياب أو تبـادل الطاقـة بـين المجموعة وما يحيط بها . فمثلاً لزيادة درجة حـرارة مقـاوم كهربـائي هنـاك طريقتان، إما بإعطائه كمية معينة من الطاقة الكهربائية ، أو بوضعه فـي لهـب، وذلك بعد إحاطته بعازل حراري .

والعازل الحراري غالباً يكون صوف زجـاجي Rook wool لمنـع تـسرب الحرارة إلى الخارج ، ففي الحالة الأول: وصلنا إلى التغير في الحالة بعمل شـغل W، بينما في الحالة الثانية: كانت نتيجة تسرب كمية حرارة Q ؛ فالحالة النهائيـة للمقاوم في الحالتين تكون واحدة .

ولا يوجد معنى لقول: إن المقاوم الكهربائي في الحالة الأولى اكتـسب شـغلا أكثر، بينما في نهاية العملية الثانية اكتسب كمية حرارة أكثر، وأنه ما اكتسبه فعـلا

هو كمية من الطاقة، وأن الزيادة في طاقته الداخلية هي نفسها في كلتا الحـالتين إذا كانت الحالة الابتدائية والنهائية متشابهتين في العمليتين .

٣ – السعة الحرارية :

ونجد أنه في أي من العمليات التي لا تتغير فيها حالة المجموعة تكون الحرارة المنسابة Q للمجموعة مساويا للشغل المبذول W بواسطة المجموعـة أو الحـرارة المنسابة من المجموعة تكون مساوية للشغل الواقع على المجموعة .

ومعظم التجارب الدقيقة للشغل أو الطاقة يمكن إجراؤهـا إذا كانـت الطاقـة كهربائية، ولإيجاد قيمة الشغل الكهربائي نصمم جهازا؛ وهذا الجهاز عبـارة عـن مقاومة كهربائية يمر فيها تيار ثابت بفرق جهد ثابت بين طرفيها V . وبعد مرور فترة معينة $(t_2 - t_1)$ يكون الشغل الكهربائي الحاصل في المقاومة :

$$W = \int_{t_1}^{t_2} IVdt, \qquad (4)$$

وبهذه الطريقة يمكننا الحصول على الشغل بدرجة كبيرة من الدقة . ليس مـن السهل الكلام عن الشغل الحاصل في مقاومة يمر فيها تيار كهربائي.

وتكون كمية الحرارة المنسابة خارج المقاومة تساوي كمية الطاقة الكهربائيـة المعطاة لها ، لكن الحرارة المنسابة خلال المقاوم تساوي الحرارة المنـسابة إلـى السائل لذا يمكن حسابها بكل دقة .

ويعرف متوسط السعة الحرارية لسائل كتلته m بين درجتي حـرارة T_2 و T_1 بالمعادلة التالية :

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} \qquad \text{درجة/جول} \qquad (5)$$

بينما القيمة الحقيقية للسعة الحرارية C عند أي درجة حرارة T تعرف بأنهـا القيمة المحدودة للنسبة المذكورة أعلاه، بينما عندما ترتفع درجة الحرارة من T إلى T + dT وكمية الحرارة المنسابة هي d'Q حيث :

$$C = \frac{d'Q}{dT} \qquad (6)$$

ومن المعادلة السابقة يتضح لنا أن القيمة الحقيقية للسعة الحرارية تكون دالـة لدرجة الحرارة . وتعتمد كل من القيمة المتوسطة والحقيقية للسعة الحرارية علـى طبيعة العملية التي تنساب خلالها الحرارة إلى المجموعة .

والطريقة السابقة لا تصلح لتعيين السعة الحرارية للأجسام الـصلبة ، ولكـن يمكن قياس السعة الحرارية للأجسام الصلبة والسائلة والغازية؛ وذلك بغمر المقاومة في المادة المراد قياس C لها ، وإعطاء المقاومة كمية معينة من الطاقة ثـم نقـيس الارتفاع في درجة حرارتها .

وفي مثل هذه التجارب تزداد درجة حرارة المقاومة بزيـادة درجـة حـرارة المادة، لذا تكون طاقتها الداخلية متغيرة والحرارة المنسابة للمادة لا تساوي بالضبط الشغل الكهربائي الواقع عليها . ومع ذلك يكون الفرق صغير بحيث يمكن إهمالـه وإجراء تصحيح عليه .

وفي أي طريقة تستخدم لقياس السعة الحرارية يجب التأكـد مـن أن التبـادل الحراري يجب أن يتم بين المادة والمقاومة فقط ، وإذا كان هناك تسرب للحـرارة فلابد من تصحيحه؛ لذا يجب إحاطة الجهاز بطبقة سميكة من مادة عازلة للحـرارة أو يعلق في الفراغ .

وإذا عينت السعة الحرارية بمجموعة عمليا كما ذكـرت أعـلاه ، فـالحرارة المنسابة من هذه المجموعة إلى مجموعة أخرى يمكن حسابها بقياس التغيـر فـي درجة حرارة المجموعة .

فإذا غمست أسطوانة بها غاز في حوض به ماء ، وسمحنا للغـاز بالتمـدد أو ضغطناه فيمكن تعيين الحرارة المنسابة منه أو إليه من الـسعة الحراريـة للمـاء والتغير في درجة حرارته، وكلما كبرت السعة الحرارية صغر التغير فـي درجـة الحرارة، فالمجموعة ذات السعة الحرارية الكبيرة تسمى مستقبل حراري، ويمكننـا أن نأخذ منه أو نعطيه أي كمية من الحرارة دون تغير يذكر في درجة حرارتـه ؛ لذا فإن أي عملية عكسية تجرى بواسطة مجموعة ملاصقة لمستقبل حراري تكـون حرارية .

٤ – السعة الحرارية النوعية :

السعة الحرارية C تكون إحدى خـصائص (صـفات) الـديناميكا الحراريـة للمجموعة، بينما السعة الحرارية النوعية C هي إحدى خصائص المادة ، وتعـرف

السعة الحرارية النوعية للمادة C بأنها النسبة بين الـسعة الحراريـة الحقيقيـة C لمجموعة كتلة مادتها m وتكتب في الصورة .

$$c = \frac{C}{m} = \frac{d'Q}{mdT} = \frac{d'q}{dT} \qquad (7)$$

مما سبق نستطيع حذف كلمة حقيقة الملازمة للسعة، مع الأخذ بنظر الاعتبـار وجودها ضمانًا إلا الحالات التي يشار فيها إلى خلاف ذلـك . ووحـدات الـسعة الحرارية النوعية هي جول / كجم – درجة أو جول / جزئي لكل درجة في النظام المتري (mks) .

السعة الحرارية النوعية الجزيئية:

وتعرف السعة الحرارية النوعية الجزيئية بأنها :

$$c = \frac{C}{n} = \frac{d'Q}{ndT} = \frac{d'q}{dT} \qquad (8)$$

إن كمية الحرارة الكلية Q المنسابة لمجموعة ارتفعت درجة حرارتها مـن Q_1 إلى T_2 تكون كما يلي :

$$Q = \int d'Q, = \int_{t_1}^{t_2} CdT,$$

وإذا كانت المجموعة مكونة من مادة متجانسة كتلتهـا m وسـعتها الحراريـة النوعية c فإن:

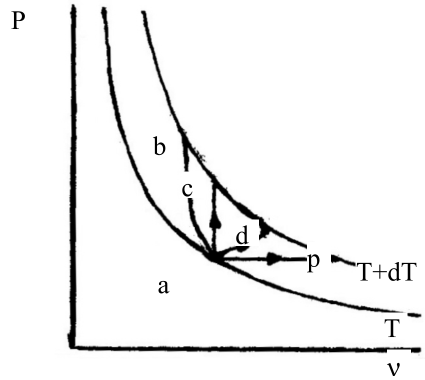
$$Q = m\int d'q, = m\int_{t_1}^{t_2} cdT,$$

وإذا كانت المجموعة موضوعة في وعاء صلب، فإن حجمهـا سـيظل ثابتـا وضغطها يزداد ، وعلى العموم يمكن أن يتغير الضغط بأي طريقة أثناء العملية .

وهناك بعض الاحتمالات ممثلة في الشكل التالي لغاز مثالي، وأن نفس المبادئ تطبق على أي مادة مهما كانت، ففي الشكل التالي الحالة الابتدائية لمجموعة ممثلـة بالنقطة a .

والخطوط ab و ac و ad و ae تمثل أربع عمليات مختلفة بحيث تزداد فيهـا درجة حرارة المجموعة بنفس المقدار من T إلى T + dT وعمليا نجد أن الحرارة

d'q اللازمة للمجموعة تكون مختلفة في كل من العمليات الأربع، وبالتالي تكـون السعة الحرارية النوعية $c = d'q / dT$. لكل عملية مختلفة أيضا .



وواضح أن هناك عددا محدودا للعمليات المختلفـة التـي بواسـطتها تنتقـل المجموعة من حالة تكون فيها درجة الحرارة T إلى حالة أخرى تكون فيها درجـة الحرارة $T + dT$ وتبعا لذلك يكون للمادة عدد لا نهائي مـن الـسعات الحراريـة النوعية . ما سنوضح فيما بعد يكون المـدى من $+ \infty$ إلى $- \infty$.

كما أن معظم قياسات السعة الحرارية النوعية تجرى عندما تكون المجموعـة معرضة لضغط هيدروستاتيكي ثابت، كما في العملية ae الموضحة بالشكل السابق. وهذا الضغط يعادل الضغط الجوي إذا كانـت المجموعـة معرضـة للجـو أو أن القياسات تؤخذ في حالة ضغوط أكبر أو أقل من الضغط الجوي .

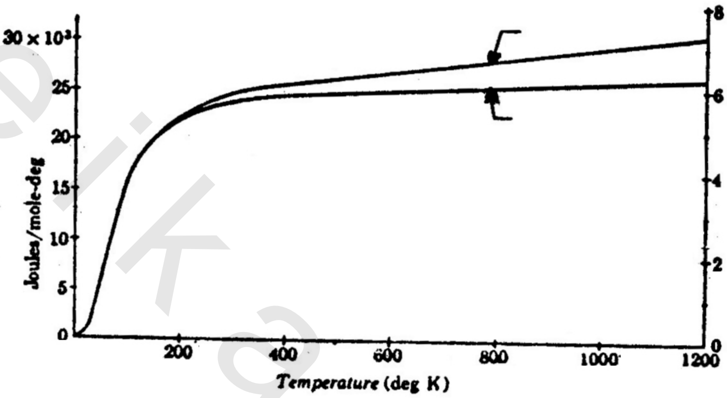
نجد أن السعة الحرارية النوعية التي تقاس تحت هذه الظروف تـسمى الـسعة الحرارية النوعية عند ثبوت الضغط ويرمز لها بالرمز c_p . حيث أن قيمة c_p تعتمد على الضغط وأيضا على درجة الحرارة .

أما إذا زودت المجموعة بكمية من الحرارة بحيث ظل حجمها ثابتا، فإن القيمة المناظرة لـ c في هذه الحالة تسمى السعة الحرارية النوعية عنـد ثبـوت الحجـم ويرمز لها بالرمز c_v .

وعند تسخين أي مادة صلبة أو سائلة دون السماح لها بالتمدد، فبسبب الإجهـاد الموجود سوف تكون هذه المادة معرضة إلى ضغط عالي، وبالتالي يكون قياس c_v بصورة مباشرة . وفي مثل هذه الحالات تكون السعة الحرارية النوعية تحت ضغط ثبات c_p هي الكمية المقاسة .

وكما سيتضح فيما بعد أنه يمكن حساب قيمة c لأي عملية إذا علمت قيمة c_p ، وكذلك معاملي التمدد الحجمي والانضغاطي ؛ لذلك ليس من الضروري قيـاس c لجميع العمليات الممكنة.

والشكل التالي يوضح تغير السعة الحرارية النوعية الجزيئية c_p و c_v للنحـاس بتغير درجة الحرارة عند ثبوت الضغط (واحد ضغط جوي) . عند درجات الحرارة المنخفضة تكون $c_p = c_v$ وكلاهما يقتربا من الصفر كلمـا اقتربنـا مـن الـصفر المطلق.



وهذا السلوك يكون مميزا لمعظم الأجسام الصلبة إلا أن درجة الحرارة التـي يحدث عندها الهبوط المفاجئ تختلف كثيرا من مـادة لأخـرى . وعنـد درجـات الحرارة المرتفعة تزداد قيمة c_p باستمرار بينما قيمة c_v تظل ثابتة تقريبا وتـساوي حوالي :

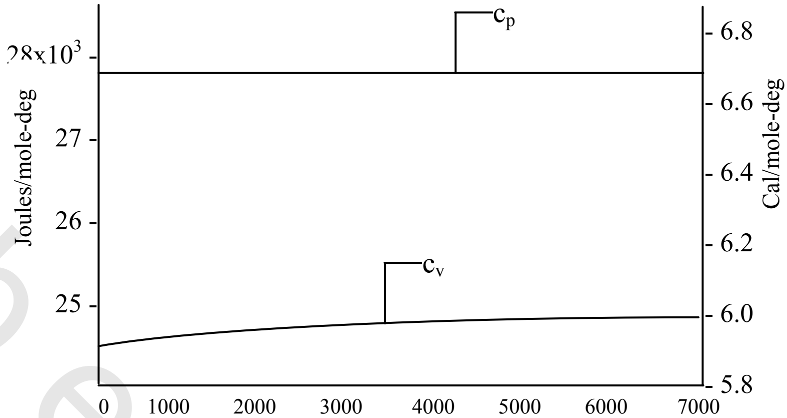
$$25 \times 10^3$$ جول مول – درجة أو كالوري / جم – مول – درجة

وأول من اكتشف أن c_v لجميع المواد واحدة هما العالمان الفرنسيان: ديـولنج، وبيتي، حيث وضعا قانونا ينص على:

أن السعة الحرارية النوعية الجزيئية c_v لجميع المواد واحدة تقريبا عند درجات الحرارة المرتفعة، وقيمتها تساوي ثلاثة أمثال الغاز العالمي .

$$c_v = 3R = 3 \times 8.314 \times 10^3 = 24.9 \times 10^3$$ جول / مول – درجة

والشكل التالي يوضح تغير c_p و c_v للزئبق مع تغير الضغط عند ثبوت درجة الحرارة، ومعظم المواد لها نفس المنحنيات، وأن التغير في الضغط يكون أصـغر نسبيا من التغير في درجة الحرارة .



وبعض قيم c_p و c_v للغازات معبر عنها بقيمة R عند درجة حرارة الغرفـة . ويلاحظ أن :

١ – الغازات ذات الذرة الواحدة ....

$$\left.\begin{array}{l} c_p \ \frac{5}{2}R \\ c_v \ \frac{3}{2}R \end{array}\right\}$$

٢ – الغـ ـ ـازات ذات الذرتين ....

$$\left.\begin{array}{l} c_p \ \frac{7}{2}R \\ c_v \ \frac{5}{2}R \end{array}\right\}$$

٥ – علاقات أخرى للتفاعلات الجزيئية :

علمنا أن الطاقة الداخلية النوعية لمجموعة ما هي إحدى الكميات المهمة فـي الديناميكا الحرارية، حيث إنها دالة لحالة المجموعة ، وخاصة إذا كانت المجموعـة معرفة تماما بالمتغيرات الثلاثة $p - v - T$ ، وحينئذ تكون u دالة لهذه المتغيرات .

كما يمكن التعبير عن الطاقة الداخلية بأنها دالة لحالة أي متغيـرين، وعمومـا تكون دالة مختلفة لكل اثنين من المتغيرات . ولتوضيح ذلك نفرض معادلة الحالـة لغاز مثالي $pv = RT$ ، وأن دالة الحالة لمجموعة هي كما يلي:

$$aT + bv,$$

حيث a و b ثوابت . وباستخدام معادلة الحالة نحصل على:

$$aT + b\nu = aT + \frac{bRT}{p} = \frac{a p\nu}{R} + b$$

فالمقدار الأول من هذه المعادلة واضح أنه دالة إلى (T و v) ، والثاني دالة إلى (T و p) ، والثالث دالة إلى (p و v) ، ولكن هذه الدوال المختلفة التركيب تؤول لنفس القيمة إذا استخدمت فيها نفس القيمة الثانية لمتغيرات الحالة الثالثة رياضيا يمكن تمييز هذه الدوال الثلاث كما يلي :

$$X_1 = aT + b\nu,$$

$$X_2 = aT + \frac{bRT}{p},$$

$$X_3 = \frac{a p\nu}{R} + b\nu, \qquad (9)$$

بينما في الديناميكا الحرارية يستخدم عادة نفس الرمز لكل دالة بغض النظر عن المتغيرات التي وضحت بواسطتها الدالة . لذا تكتب:

$$x = aT + b\nu,$$

$$x = aT + \frac{bRT}{p},$$

$$x = \frac{a p\nu}{R} + b\nu,$$

والتفاعلات الجزئية الستة للدوال الثلاثة في الرياضيات تكتب :

$$\frac{\partial X_1}{\partial T}, \frac{\partial X_1}{\partial \nu}, \frac{\partial X_2}{\partial T}, \frac{\partial X_2}{\partial p}, \frac{\partial X_3}{\partial p}, \frac{\partial X_3}{\partial \nu}$$

ولإيجاد هذه التفاعلات أي للحصول على $\partial X_1/\partial T$, ما علينا إلا أن نلقي نظرة على تعريف X_1 ، فنلاحظ أنها دالة إلى (v, T) وباعتبار v ثابتة فنحصل على :

$$\frac{\partial X_2}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(aT + b\nu) = a \ .$$

ومن ناحية أخرى تكون المشتقة $\partial X_2/\partial T$ هي :

$$\frac{\partial X_2}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(aT + \frac{bRT}{p}\right) = a + \frac{bR}{p}$$

ورياضيا لا يوجد غموض بخصوص اختلاف التفاضلات الجزئية $\partial X_1/\partial T$ و $\partial X_2/\partial T$ ، لأن كل من الدالتين X_1 ,X_2 موضحة في المعادلة (٩) على أنها دالتان مختلفتان لزوج من المتغيرات، أما في حالة الديناميكا الحرارية فـإن كتابـة الحـد $\partial x/\partial T$ لا يشير بصورة واضحة ؟ في كلتا الدالتين المعرفتين بدلالة أي زوج مـن المتغيرات هي نفسها .

وفي حالة التعبير الديناميكي الحراري فإن ذكر أحد المتغيرات خـارج قـوس التفاضل الجزئي يدل على ثبوته عند إجراء عملية التفاضل، وللإيضاح نكتب الدليل مثل :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p,$$

وذلك لأجل معرفة أن x في الحالة الأولى هي دالة إلى T و p فقـط، وفـي الحالة الثانية تكون x دالة إلى T و v فقط .

أما في حالة التعبير الرياضي فإن X_1 و X_2 لا تعطي المعلومات الكافية ما لم يذكر هناك مواصفات أخرى تدل على تسلسل العلاقة بـين أي متغيـرات والدالـة المراد تفاضلها . لذا فإن التفاضل الجزئي يدل أولا: أن x هي دالة إلى T و v (أي أن $x = X_1$) .

وثانيا: بأننا قد فاضلنا المقدار بثبوت للحجم v بالمثل بالنسبة للتفاضل الجزئـي $(\partial x.\partial T)_p$.

طبيعي أن:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v = a = \frac{\partial X_1}{\partial T}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p = a + \frac{bR}{p} = \frac{\partial X_2}{\partial T}$$

وفي الديناميكا الحرارية نكتب التفاضلات الجزئية الستة كما يلي :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial x}{\partial \nu}\right)_T, \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_v, \left(\frac{\partial x}{\partial \nu}\right)_p$$

والآن نشتق بعض العلاقات بين هذه التفاعلات الجزئية والتفـاعلات الجزئيـة لمتغيرات الحالة الواحدة بالنسبة للآخر . وإذا اعتبرنا x كدالة للمتغيـرين ν و T فإن :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial x}{\partial \nu}\right)_x d\nu$$

لكن T دالة للمتغيرين ν و p فإن :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v d\nu$$

وبالتعويض عن dT في التعبير السابق نحصل على :

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\right] dp + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v + \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)\right] d\nu$$

ومن جهة أخرى إذا اعتبرنا أن x دالة للمتغيرين p و v فإن :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial x}{\partial \nu}\right)_p dv.$$

التفاضلات dv و dp يكونان مستقلين، وأن المعادلتين السابقتين تتحققان فقـط في حالة تساوي معاملات dv و dp وأن :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_v , \qquad (10)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_p = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T , \qquad (11)$$

وإذا بدأنا بـ x كدالة للمتغيرين T و p فإننا نحصل على:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_v \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_T , \qquad (12)$$

والمعادلتان (١٠) و (١٢) هما حالة خاصة لتعبيرين متناوبين مـن التفاضـل الجزئي لأي دالة تصف حالة المجموعة بالنسبة لأحد المتغيرات والآخـر ثابـت . لوضع هذا في صورة عامة دعنا نغير الـدليل ويعتبـر x و y و z تمثـل حالـة المتغيرات بينما w (لا تمثل المشغل) تمثل أي دالة لحالة المجموعة .

الأسـئلة

1 – آلة تأخذ 10^5 Btu من الوقـود وتخـرج 6000 Btu كعـادم وتعطـي ٢٥ كيلووات ساعة للشغل الميكانيكي . هل تنصح بعرضها في السوق ؟

٢ – عندما تنتقل مجموعة من الحالة a إلى الحالة b ، فنجد أنه على طول المسار acb ينساب ٨٠ جول من الحرارة إلى المجموعة والمجموعة تبذل ٣٠ جـول من الشغل .

(a) كم جول من الحرارة تنساب إلى المجموعة على طول المـسار adb إذا كان الشغل المبذول ١٠ جول ؟

(b) المجموعة عادت من الحالة b إلى الحالة a عبر مسار منحنـي، وكـان الشغل المبذول على المجموعة ٢٠ جول . هل المجموعة تكتسب أم تفقد حرارة ، وما قيمتها ؟

(c) إذا كانت $u_a = 0$ و $u_d = 40$ J ، أوجد كمية الحـرارة المكتـسبة فـي العمليتان ad و db.

٣ – السعة الحرارية النوعية المولية الحقيقية cp لمعظم المواد (فيما عدا درجـات الحرارة المنخفضة جدا) يمكن التعبير عنها بالعلاقة التجريبية:

$$c_p = a + 2bT - cT^{-2},$$

حيث a , b ,c ثوابت و T درجة الحرارة بالكلفن .

(a) أوجد كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة n من مولات مادة تحت ضغط ثابت من T_1 إلى T_2 بدلالة الثوابت a, b , c .

(b) أوجد متوسط السعة الحرارية النوعية بين درجة الحرارة T_1 و T_2.

(c) إذا كانت القيمة العددية لثوابت الماغنسيوم هي :

$$a = 25.7 \times 10^3 \quad , \quad b = 3.13 \quad , \quad c = 3.27 \times 10^8$$

عندما تكون c_p بوحدات جول، كيلو جرام - مول - درجة كلفن. أوجـد السعة الحرارية النوعية الحقيقيـة للماغنـسيوم عنـد درجـة 300°K، ومتوسط السعة الحرارية النوعية بين درجة الحرارة 300°K و500°K.

4 – عند درجة الحرارة المنخفضة جدا تتغير السعة الحراريـة النوعيـة الموليـة الحقيقية عند حجم ثابت للملح الصخري XaCl بتغير درجة الحرارة كما يلي :

$$c_a = k(T/\theta)^3$$

هذه العلاقة تعرف بقانون ديبي ، حيث k مقدار ثابت ويساوي 19.4×10^5 جول / كيلو جرام مول – درجة، ودرجة الحرارة المميزة وتـساوي 281°K للملح . ماذا تكون السعة الحرارية النوعية المولية الحقيقية للملح NaCl عنـد حجم ثابت ؟

(a) عند 10°K (b) 50°K

(c) أوجد كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة عدد مـولين مـن الملـح الصخرى من 10°K إلى 50°K تحت حجم ثابت ؟

(d) أوجد متوسط السعة الحرارية النوعية عند ثبوت الحجم لهذا المـدى مـن درجات الحرارة ؟

5 – أُعطيت طاقة كهربائية إلى مقاوم معزول حراريا بمعـدل p وات ، وقيـست درجة حرارة المقاوم T كدالة للزمن :

(a) اشتق علاقة للسعة الحرارية الحقيقية للمقاوم بدلالة ميل التمـاس لمنحنـى درجة الحرارة والزمن .

(b) بواسطة ملف حراري أُعطيت حرارة إلى كتلة ٥٠٠ جرام من الكـادميوم بمعدل ثابت ٣١,٢ وات . حيث سجلت درجات الحرارة عند فترات معينة كما يلي :

τ(sec)	0	15	45	105	165	225	285	345	405	466	525
T(°K)	34	45	57	80	100	118	137	155	172	191	208

ارسم منحنى بين T ,τ ثم أوجد ميل المماس للمنحنى، وارسم منحنـى آخـر للسعة الحرارية النوعية الجزئية الحقيقية للكادمـيوم عند ضغط ثابـت كدالـة لدرجة الحرارة . علما بأن الوزن الذري للكادميوم ١١٢ .

❋ ❋ ❋