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:

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

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

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

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

لذا تعرف حالة المجموعة المتجانسة كلية بأي زوج من هذه المتغيـرات مثـل v,s أو p,h . والتفاضل الجزئي لأي متغير بالنسبة إلى آخر، عند ثبـوت الثالـث مثلا ، له معنى فيزيائي ، كما يمكن عمل جدول لجميع العلاقات الممكن 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 لقيـاس أي خواص فيزيائية أخرى للمادة غير الخواص المذكورة أعلاه . يقال: إن الاشـتقاق صحيح إذا عبر عنه بدلالة الكميات المذكورة أعلاه .

وسوف نظهر بوضوح الطرق العامة التي بهـا نـستطيع إيجـاد قـيم هـذه الاشتقاقات، وكذلك الشغل المبذول والتي سوف نحتاج إليها مستقبلاً . فإذا اعتبرنـا 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 :

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

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 :

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

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

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

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

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 جزئيا بالنسبة إلى T ، ثـم ثانيـا بالنسبة إلى v على الترتيب فنحصل على المعادلة التالية :

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

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

وفي الصورة القياسية :

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

وهذه المعادلة استخدمت من قبل لإيجاد قيمة $(\partial u/\partial v)_T$ للغاز المثالي وغـاز 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:

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

ولكن :

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

لذا (10)

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

لذا يمكن حساب الفرق بين $C_p - C_v$ لأي مادة متى علم قيمتـي β و k لهـا حتى إذا كانت المعادلة الكاملة للحالة غير معروفة ، ويمكن التعبير عنها بـصورة قياسية بمعلومية k،β ، c_p ، T ،v .

والكميات T ، v ، k تكون دائما موجبة بينما β يمكـن أن تكـون موجبـة 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 عـن قـيم $k, \ \beta$ للغاز المثالي وغاز فان درفال، والتعويض بهما في المعادلة (١٠) للنحـاس عنـد درجة حرارة $300°K$.

$$c_p - c_v = \frac{(4.9\times10^{-5})^2\times300\times(7.15\times10^{-3})}{7.7\times10^{-12}}$$

$= 667$جول/ درجة مول

وهذا الفرق أقل بكثير منه للغاز المثالي:

$c_p - c_v = R = 8315$ جول/درجة مول

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

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

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

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

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

أو (14) :

$$Tds = c_v dT + \frac{\beta T}{\kappa}\,dv$$

فإذا علمت قيمة c_v كدالة لـ T ،β ، k كدوال لـ v ، يمكن تكامل المعادلـة (١٣) لإيجاد التغير في الإنتروبي لأي مادة بدلالة v, T ويمكن حساب الحرارة dq (= Tds) الممتصة بواسطة أي مادة متجانسة في علمية عكسية من المعادلة (١٤).

وأخيـرا بمـساواة التفاضـل الثـاني لـ s بالنـسبة إلـى T ، v ، مـن المعادلتين(11)، (12) نحصل على:

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

ولأي مادة $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = ٠$ يكون فيها الضغط دالة خطية لدرجة الحرارة عنـد ثبوت الحجم ، والسعة الحرارية النوعية عند ثبوت الحجم لا تعتمد علـى الحجـم، ولكنها تعتمد على درجة الحرارة ، ولغاز مثالي :

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

ولغاز فان درفال:

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

وحيث لهاتين المادتين:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = ٠$$

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

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = ٠$$

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

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

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

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

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

وبالتعويض عن التفاعلات الجزئيـة لـ s فـي المعـادلتين (١٧) و (١٨) الخاصتين بـ ds بدلالة dT ،dp ، dv مستخدمين المعادلة (١٤) نحـصل علـى المعادلة التالية :

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

والمعادلات الثلاثة السابقة تسمى معادلات الـ Tds وتستخدم لحساب الحرارة Tds الممتصة بواسطة أي مادة متجانسة في علمية عكسية ، وبقـسمة المعـادلات السابقة علىT 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 فـي الإنتروبي . فعند قسمة كل منهم علىT نحصل علـى ds ، وبـإجراء التكامـل نحصل على الفرق في الإنتروبي بين حالتي اتزان .

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

حيث نعتبر أولا غـاز مثـالي ، فيه c_v ، c_p دوال لدرجـة الحـرارة فقـط و$\beta = 1/T$, $\kappa = 1/p$ ، المعادلات الثلاث تصبح كما يلي :

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

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

$$ds = c_p \frac{d\nu}{\nu} + c_v \frac{dp}{\nu} \qquad (23)$$

وفيما يلي نعتبر حالة اختيارية تكون فيها درجـة الحـرارة T_o والـضغط p_o والحجم النوعي v_o والإنتروبي النوعي s_o . وبتكامل المعادلات أعلاه نحصل على:

$$s = s_o + \int_{T_o}^{T} c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{\nu}{\nu_o} \quad , \qquad (24)$$

$$s = s_o + \int_{T_o}^{T} c_p \frac{dT}{T} + R \ln \frac{p}{p_o} \quad , \qquad (25)$$

$$s = s_o + \int_{s_o}^{s} c_p \frac{d\nu}{\nu} + \int_{s_o}^{s} c_v \frac{dp}{p} \qquad (26)$$

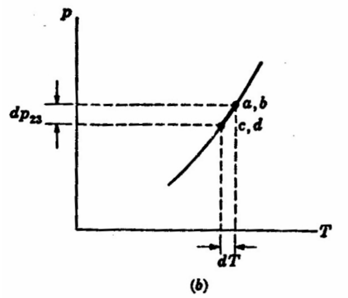
وإذا اعتبرنا c_v ،c_p ثوابت في مدى درجتي الحرارة T_o ، T فإن المعـادلات تصبح في الصورة التالية :

$$s = s_o + c_v \ln \frac{T}{T_o} + R \ln \frac{\nu}{\nu_o} \quad , \qquad (2٧)$$

$$s = s_o + c_p \ln \frac{T}{T_o} - R \ln \frac{p}{p_o} \quad , \qquad (2٨)$$

$$s = s_o + c_p \ln \frac{\nu}{\nu_\nu} + c_v \ln \frac{p}{p_o} \qquad (29)$$

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



(b)

والقيم الثلاث للفرق في الإنتروبي $s - s_o$ تكون مساوية لتكامـل التغيـر فـي الإنتروبي على طول المسارات الثلاث aeb، adb، acb أي أن الحد الأول مـن الطرف الأيمن للمعادلة (٢١) التي فيها درجة الحرارة والحجم متغيران مستقلان .

وبإجراء التكامل على طول المسار ac عند ثبوت الحجم ، بينما الحـد الثـاني يكامل على طول المسار eb عند ثبوت درجة الحرارة . الحد الأول من المعادلـة (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 علـى طول المسار eb عند ثبوت الحجم . والحقيقة أن تكامل المقدار (dq/T) هو نفـسه على طول المسارات الثلاث بين النقطتين a، b .

ولإيجاد الإنتروبي لغاز فان درفال ، يجب أن نحصل علـى قـيم β، k مـن المعادلتين (14), (17) وباستخدام المعادلة الأولى Tds نحصل على:

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

$$s = s_o + \int_{T_o}^{T} c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v - b}{v_v - b} \qquad (30)$$

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

$$s = s_o + c_v \ln \frac{T}{T_o} + R \ln \frac{v - b}{v_v - b} \qquad (31)$$

والتعبير عن الإنتروبي بدلالة T p أو v, p يمكن اشـتقاقه مـن المعـادلات الأخرى لـ Tds ، أو بربط المعدلة السابقة بمعادلة الحالة .

ثالثًا : عمليات أديباتيكية عكسية :

حيث أن الإنتروبي لمجموعة يظل ثابتًا في العملية الأديباتيكية العكسية؛ يمكـن إيجاد العلاقة بين أي زوج من متغيرات الحالة في مثل هذه العملية مـن معـادلات Tds وذلك بوضع ds = 0 ، أو من أي تعبير للإنتروبي، بوضع s = ثابت .

والمعادلات الأديباتيكية التفاضلية لغاز مثالي نحصل عليها من المعادلات (٢١) إلى (٢٣) بوضع $ds = 0$ أو بمكاملة المعادلة (٢٧) إلى (٢٩) بوضع $s =$ ثابت .

ولغاز فان درفال ، نحصل على المعادلة (٣١) على:

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

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

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

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 تـضغط أديباتيكيا 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 c_v, k, β فإننا نحصل على:

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

وإذا كانت $v_1 > v_2$ فإن $T_1 < T_2$ عندمـا تكون β موجـبة لكـن $T_1 > T_2$ عندما تكون β سالبة . وغالبا تزداد درجة حرارة الحالة الصلبة أو السائلة عنـدما يتناقص الحجم أديباتيكيا ، فتنخفض درجة حرارة الماء بين صـفر و $4°c$ عنـدما يضغط أديباتيكيا .

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

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

$$dT_s = \frac{\beta \nu T}{c_p} \; dp_s, \qquad (35)$$

$$(T_2 - T_1)_s = \frac{\beta \nu T}{c_p} \; (p_2 - p_1)_s, \qquad (36)$$

وإذا أهملت التغيرات في كل من β ، v ، T ، c_p ، وكانت β موجبة فإن درجة الحرارة تزداد بزيادة الضغط . وإذا رغبنا 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 :

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

$$q_T = - \beta \nu T \;\; (p_2 - p_1)_T \qquad (37)$$

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

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

وحيث (38) :

$$- \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \nu}{\partial p}\right)_S = \kappa \frac{c_v}{c_p}.$$

وبكلام أكثر دقة سنسم d معامل الانضغاط k بمعامل الانضغاط الحراري ، ويعرف بالمعادلة التالية :

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

والطرف الأيسر من المعادلة (38) يعرف بمعامل الانضغاط الأديباتيكي الذي سنرمز له بالرمز κ_s . وبوضع النسبة $\gamma = c_p / c_v$ في المعادلة (٣٨) تصبح كما يلي :

$$\kappa_s = -\frac{\kappa_T}{\gamma}$$

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 علمية أديباتيكية فإن التغير في الحجم بمقدار d_v يكون أقل منه أثناء علمية الانضغاط الحراري؛ لذلك معامل الانضغاط الأديباتيكي يكون أصغر .

وبدلالة قيمة معامل الانضغاط الأديباتيكي k_s ، فإن المعادلة (٣٨) تصبح كما يلي :

$$d\nu_s = -\kappa_s \nu dp_s$$

باعتبار k_s ، v ثوابت فإن :

$$(\nu_2 - \nu_1)_s = \kappa_s \nu\, (p_1 - p_2).$$

وعند مرور موجبة صوتية خلال مادة ، فالضغوط والانعكاسات تكون أديباتيكية بدلا من أن تكون حرارية . وسرعة الموجات الضاغطة في الحالة 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 $\int p d\nu_s$. وكلتا الطريقتين تؤول إلى نفس النتيجة من تعريف معامل الانضغاط الأديباتيكي k_s كما يلي :

$$d\nu_s = -k_s \nu dp_s,$$

$$\therefore\ w_s = \int p d\nu_s \approx -\kappa_s \nu \int_{p_1}^{p_2} p dp_s \approx \frac{\kappa_2 \nu}{2}\left(p_1^2 - p_2^2\right), \quad (41)$$

وحيث k_s ,v تقريبـا ثوابت . وعند المقارنة بالمعادلة (20) يتضـح لنـا أن الشغل يعطي بنفس التعبيرات للعملية الحرارية فيما عدا وضع k_s بدلا من k .

رابعا : دالة هلمهولتز ودالة جبس :

دالة هلمهولتز ودالة جبس مثل الإنثالبي ، وهما ربـط لمتغيـرات الـديناميكا الحرارية المألوفة وسوف نعطيهم أسماء ورموزا خاصة . ويرمز لدالة هلمهـولتز بالرمز F وتعرف كما يلي : $F = U - TS$

كما نرمز لدالة جبس بالرمز G حيث :

$$G = U - TS + pV$$
$$= F + pV$$
$$= H - TS$$

ولأي عملية متناهية في الصغر :

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

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

لذا

$$d'W = -dF - SdT, \quad (42)$$
$$d'W = -dG - SdT + pdV + Vdp. \quad (43)$$

وعند تفريغ خلية فولتية في الفراغ يمكن أن تنتج شغلا كهربائيا، وإذا وجـدت أي نواتج غازية من التفاعل فإنها ستعمل أيضا شغل pdV لدفع الغـلاف الجـوي 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 :

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

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

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

ولعملية حرارية – انضغاطية محدودة:

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

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

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

$$= U_o + nc_v(T - To) - TS_o - nc_v \ln \frac{T}{T_o} - RT \ln \frac{V}{V_o}$$

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

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

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

وباستعمال الرموز النوعية للمتغيرات فإن :

$$g'' - g''' = (u'' - Ts'' + pv'') - (u''' - Ts''' + pv''')$$
$$= (u''' - u'') + T(s''' + s'') - p\,(v''' - v'')$$

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

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

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

ولذا يكون الشغل المبذول باستثناء الشغل pdV ، والدالة F سميت بواسطة 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 هي 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 جبس، لأن لها صفات مماثلة ، ولكي نتجنب الوقوع في خطأ من الأفضل استخدام الرموز F ، G لكل من دالة هلمهولتز وجبس وتجنب لفظ طاقة حرة .

وسوف نشتق بعض العلاقات المهمة الأخرى التي تستلزم هذه الدوال .

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

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

ومن تعريف الإنثالبي نجد أن : $dh = Tds + vdp$

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

ولكن : $du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$

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

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

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

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s, \qquad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v, \qquad (4٩)$$

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

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 التغيرات 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) .

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{\nu} = -\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_{s} \qquad (51)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \nu}\right)_{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\nu} \qquad (52)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial \nu}{\partial T}\right)_{p} \qquad (53)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \nu}\right)_{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{s} \qquad (54)$$

وهذه العلاقات الأربع هم معادلات ماكسويل . الطرف الأيمـن لكـل معادلـة تحول إلى شكل قياسي .

سادسا : معادلة كلاسيوس – كلابرون:

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

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

$$dg = -\,sdT + \nu dp$$

حيث dT و dp هما نفسهما لكلتا الحالتين :

$$-\,s''dT + \nu''dp = -\,s'''\,dT + \nu'''\,dp,$$

أو :

$$(\nu''' - \nu'')dp = (s''' - s'')dT$$

ولكـن :

$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T},$$

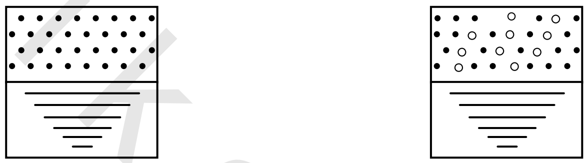
ويكون :

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

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

سابعا : اعتماد ضغط البخار على الضغط الكلي :

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



(a) (b)

وهذا الشكل فيه النقطة تمثل الجزئيات في حالة البخـار وضـغط المجموعـة يساوي ضغط البخار . وإذا وضع غاز (لا يتفاعل كيميائيا مع المادة) فوق سـطح سائل كالممثل بالدوائر المفرغة، كما في الشكل السابق (b) يكون الـضغط الكلـي على المجموعة مساويا لمجموع ضغط البخار والضغط الجزئي للغاز المضاف .

وإذا اعتبرنا أن π_o تمثل ضغط بخار المادة عند درجة حـرارة T فـي عـدم وجود الغاز المختلف و π_{22} تمثل ضغط البخار في وجود الغاز المختلف p الضغط الكلي . وحيث إن $p = \pi_o$ في عدم وجود الغاز المختلف .

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

لكـــن:

$$dg = -sdT + vdp = vdp,$$

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 : $v''dp = v'''(d\pi_{23})_T,$

أو:

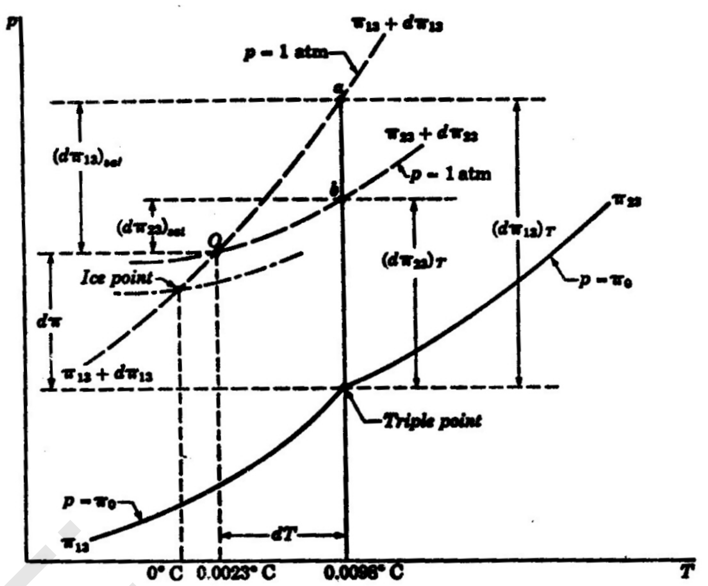
$$(d\pi_{23})_T = \frac{v''}{v'''}dp. \qquad (55)$$

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 نقطته 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 بالطبع 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 الهواء المذاب في الماء.



والشكل السابق يظهر الخطوط المستمرة المحرفة π_{12}، π_{23} وهي تمثل ضغط بخار الماء وضغط التسامي للجليد ، عندما يكون الضغط الكلـي مـساويا لـضغط 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 ضغطًا جويا واحدا عند إهمال تأثير الهواء المذاب .

ويقع فوق المنحنى المستمر المحرف π_{23} بكمية $(d\pi_{23})_T$ المعطـى بالمعادلـة (٥٥). الخط غير المستمر المحرف $\pi_{13} + d\pi_{13}$ يمثل ضغط التسامي للجليد عندما يكون الضغط الكلي مساويا ضغطًا جويا واحدا، وأيضا يقـع فـوق المنحنـى π_{13} وبنفس المناقشة السابقة ، تكون الزيادة $(d\pi_{13})_T$.

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

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

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

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

ونتيجة لذلك تنخفض درجة حرارة المجموعة باعتبارها معزولة حراريا. ولـو ظلت المجموعـة عند درجة حرارة ثابتة ، سينصهر الجليد كله. وكلما انخفـضت درجة حرارة المجموعة ، ينخفض ضغط البخار الواقع على كل من سطح الـسائل والجليد على طول المنحنى غير المستمر .

ونحصل على حالة اتزان جديدة عند النقطـة 0 وهـي نقطـة تقـاطع هـذه 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 ٠ يكون السائل هو الحالة المستقرة ، بينما عند درجات حرارة أقل يكون الجليد هو الحالة المـستقرة . وعند الانتقال من النقطة الثلاثية إلى النقطة ٠ ، يكون التغير النهائي فـي ضـغط البخار للسائل والجليد هو نفسه .

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

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

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

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

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

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

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

وبالتعويض عن قيمتي $(d\pi_{23})_{sat}$ و $(d\pi_{13})_{sat}$ من المعـادلتين (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} $l_{23} + l_{22} +$ والمعادلة السابقة تصبح في الصورة التالية :

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

ولحساب قيمة dT عند النقطة ٠ ، نعتبر البيانات الآتية للمـاء عنـد النقطـة الثلاثية كما يلي :

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

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

وتكون الزيادة في الضغط من ٤,٥٨ إلى ٧٦٠ ملم زئبق أو ١٠^٥ نيوتن مـم^٢ فإن :

$$dT = \frac{273(1.00\times10^{-3} - 1.09\times10^{-3})}{3.3\times10^5} \times 10^5$$

$$= 0.0075 \text{ degree}$$

لذلك تقع درجة الحرارة عند النقطة ٠ أسفل النقطة الثلاثية بمقدار ٠,٠٠٧٥ .

والآن نأخذ في الاعتبار تأثير الهواء المذاب في الماء . والمعروف أن ذوبـان أي مادة في سائل تخفض درجة تجمده ، مع أن هذه الخاصية مهمة وتكون الجـزء الأكبر من استعمالات الديناميكا الحرارية في الكيمياء .

ولقد تبين أن سبب انخفاض درجة التجمد ، هو أن ذوبـان أي مـادة تخفـض 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 ٠ في الشكل السابق والاخـتلاف فـي درجـة الحرارة بينهما هو 0.0023°C ، لكن هذه النقطة من التعريف هي نقطـة التجمـد ودرجتهما 0°C . وبالتبعية تكون درجـة حـرارة النقطـة الثلاثيـة ٠,٠٠٧٥ + ٠,٠٠٢٣ أو ٠,٠٠٩٨° أعلى نقطة التجمد .

ثامنًا: منحنى الانقلاب لجول – كلفن :

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

والتي يمكن كتابتها كالتالي :

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

ولكن أوضحنا من قبل أن :

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

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

وتصبح المعادلة (٦٠) في الصورة :

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

وإذا كانت h ثابتة فإن $dh = 0$ فإن :

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

تاسعا : معادلة جبس – هلمهولتز:

سبق أن أوضحنا أن الشغل باستثناء الشغل pdV المبذول بواسطة المجموعة في عملية عكسية حرارية – انضغاطية يكون مساويا للنقص في دالة جبس للمجموعة . وعلى العموم مصدر الشغل هو المجموعة والمستقبل الحراري 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 الكهربي 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 ضرب تغير مؤكد (مثل p أو E) وتفاضل متغير شامل (مثل V أو الشحنة الكهربية C) بالإضافة إلى الحد pdV .

والشغل المبذول بواسطة المجموعة يكون مساويا لمجموع حدود في صورة Y_1dX_1, Y_2dX_2 حيث Y_1, Y_2 تمثل المتغيرات المؤكدة و X_1, X_2 تمثل 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 جبس: $G = U - TS + pV$

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

ومن القانون الأول والثاني :

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

فإن : (٦٣) $dG = - SdT + Vdp + YdX.$

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

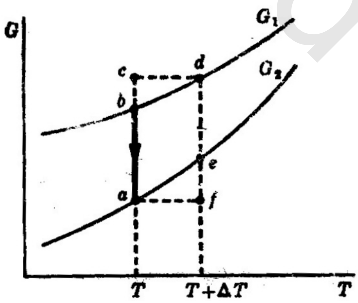
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,X} = -S \quad و \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,X} = V \quad و \quad \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{T,p} = Y$$

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:

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

واربط 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 .

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

$$G_٢ = H_٢ + T\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_{p,X}$$

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

$$(G_1 - G_٢) = (H_1 - H_٢) + T\left[\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_{p,X} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_{p,X}\right] \quad (65)$$

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

وطول الخط da يساوي $G_1 - G_2$ عند درجة الحرارة $T + \Delta T$.

وبالتقريب : $(G_1 - G_٢)_{(T+\Delta T)} = (G_1 - G_٢)_{(T)} + \left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T}\right]_p \Delta T$

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

ومن الشكل نجد أن : $ab + bc = fe + ed$

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

$$(G_1 - G_٢)_{(T)} + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_{p,X} dT$$
$$= \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_{p,X} dT + (G_1 - G_٢)_{(T)} + \left[\frac{\partial(G_1 - G_2)}{\partial T}\right]_p dT$$

وبحذف $(G_1 - G_2)_{(T)}$ والقسمة علىdT ، 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:

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

وهذه إحدى صور معادلة جبس – هلمهولتز. ومـن المهـم أن نلاحـظ أن A ليسـت دالة لحالة المجموعة ، ولكنـها تساوي الفرق بين قيم دالة جبس للمجموعة عند قيمتين نوعيتين لـ X ، لنفس درجة الحـرارة T والضغط p .

عند هذه القيم لـ X ، يعتمد الشغل A على الضغط ودرجة الحرارة فقـط التي خلالها تجرى العملية . لذا A (عند القيمتين المعنيتين لـ X) تكـون دالـة لمتغيرين فقط هما p, T وبيانيا $(\partial A/\partial T)_p$.

وحيث إن هذه المنحنيات تختلف باختلاف الضغط ، فإن طول الخط الرأسـي بينهم يختلف باختلاف الضغط أيضا عند ثبوت درجـة الحـرارة T . والتفاضـل الجزئي $(\partial A/\partial p)_T$ يصف معدل اختلاف طول هذه الخط باختلاف الضغط) .

ولتوضيح استخدام معادلة جبس – هلمهولتز لمشكلة معينة ، نعتبر خلية دانيال التي تتكون من عمود زنك موضع في محلول كبريتات الزنـك وعمـود نحـاس موضوع في محلول مشبع كبريتات النحاس . وهناك خلية تعرف بخليـة الثقـل ، حيث يظل المحلولان منفصلين (ماعدا الانتشار البطيء عند فتح الدائرة) بـاختلاف كثافتهما .

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

$$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu \qquad (67)$$

وعند دفع تيار الخلية في الاتجاه المضاد يمكننا عكـس العمليـة ، أي يحـل النحاس محل الزنك في المحلول ويترسب الزنك على عمود الزنك وعندما نوصـل نهايتي الخلية بمقياس فرق جهد، فإذا جعل الجهد خلال قياس فرق الجهـد مـساويا للقوة الدافعة الكهربية للخلية يكون تيار الماء في الخلية مساويا صـفر وبزيـادة أو خفض فرق الجهد عند القوة الدافعة الكهربية يجعل التفاعـل يـسير فـي أي مـن الاتجاهين .

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

وإذا عزلت الخلية حراريا وكانت درجة حرارتهـا T . والـضغط الخـارجي الثابت p ، يكون فرق الجهد بين طرفي الخلية مساويا لقوتها الدافعة الكهربيـة ε . بفرض أن التيار صغيرا جدا .

والشغل الكهربائي المبذول بواسطة الخلية خلال مـرور شـحنة C هـو εC وحيث إن العلمية عكسية حرارية وانضغاطية، فيكون هذا الشغل مساويا للشغل A. فإن $A = \varepsilon C$. .

ويمكن حدوث نفس التفاعل الكيميائي الموجود فـي المعادلـة (٦٧) بطريقـة كيميائية بحته بعيدة عن خلية دانيال . وذلك برج مـسحوق الزنـك فـي محلـول كبريتات النحاس ويذوب الزنك جميعه (ويصبح أيونات في المحلـول). وجميـع أيونات النحاس تصبح ذرات معدنية .

وبفرض أن الكميات الأصلية للمادتين اختيرت بنسب صحيحة . فـإذا كانـت الابتدائية والنهائية عند نفس درجة الحرارة والضغط فتتوالد حرارة نتيجة للتفاعـل وهذا النوع من التفاعل طارد للحرارة .

ويكون فرق الإنثالبي $H_1 - H_2$ مساويا للحرارة المتصاعدة في هـذا التفاعـل حيث $H_2 - H_1$ تكون مساوية للحرارة الممتصة في عملية انضغاطية. والحـرارة المتولدة لكل مول متفاعل من المادة يعرف كيميائيا بحرارة التفاعل وتمثل بـالرمز Q بإشارة موجبة .

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

وثابت فارادي F يساوي ٩,٦٥١٩ × ١٠^٦ سعر/كيلومول ، ويعـرف بكميـة الشحنة المحمولة بواسطة مول واحد ذو شحنة أيونية واحدة .

وبالنسبة لأيونات ذات تكافؤ z تكون شحنة كل مول هي FZ وشحنة n كيلـو مول هي nzF . لذلـك في العملية التي يتفاعـل فيها n كيلومول : $C = nzF$.

بربط المعادلات الثلاث السابقة بمعادلة جبس – هلمهولتز نحصل على:

$$\varepsilon C = nQ + TC\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p ,$$

و:

$$\varepsilon = \frac{nQ}{C} + T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p ,$$

أو:

$$\varepsilon = \frac{Q}{zF} + T\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_p . \qquad (68)$$

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

والمعادلة العامة (٦٦) تنص على أن " إذا أمكن استنباط عملية بين نفس حالتي 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، ولخلية إلكتروليتية يمكن أن يكون الشغل الكهربي εC المبذول لتفريغ الخلية عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة مساويا أو أكبر من أو أصغر من حرارة التفاعل nQ في التفاعل الكيميائي المناظر معتمدا على قيمة وإشارة القوة الدافعة الكهربية 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 الكهربية يمكن قياسها بدقة عالية . إذا أمكن ربط المواد المتفاعلة لتكوين خلية إلكتروليتية يمكن حساب حرارة التفاعل بكل دقة من قياسات القوة الدافعة الكهربية ومعدل تغيرها بدرجة الحرارة .

وحيث إن الحد $T(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ يكون عادة صغيرا جدا بالمقارنة بالنسبة لـ ε تكون الطاقة الكهربية أكبر من حرارة التفاعل إذا كانت $(\partial\varepsilon/\partial T)_p$ – موجبة فإذا أمكن تصميم خلية كهربائية من الكربون والأوكسجين يكون له الأثر الكبير على الاقتصاد .

عاشرا : الديناميكا الحرارة المغناطيسية :

هناك مثال آخر لعملية يوجد فيها شغل غيرالشغل 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 أُحيط 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 الماف بمقدار di في زمن dt فإن القوة الدافعة الكهربية في الماف كما يلي :

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

والشغل المبذول d'A في الزمن dt يكون : $d'A = \varepsilon i dl = NAidB$

وشدة المجال المغناطيسي H تكون: $H = Ni/l,$

وبحذف التيار I نحصل على: $d'A = VIIdB,$ أو $d'a = vIIdB,$

حيث $V = Al = mv$ هي حجم القضيب .

والمعادلة السابقة تعطي الشغل المبذول لوحدة الكتل بواسطة ما يحيط به، والشغل المبذول بواسطة ما يحيط به ، والشغل المبذول بواسطة المجموعة يساوي نفس الشغل، ولكن بإشارة سالبة وبربط القانون الأول والثاني نحصل على:

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

ومن التعريف $B = \mu_o(H + M)$.

حيث M العزم المغناطيسي لوحدة الحجوم وللتخاص من B نستخدم المعادلة المذكورة أعلاه حيث: $vHdB = \mu_o vHdH + \mu_o vHdM$.

والحد الأول من الطرف الأيمن للمعادلة هو الشغل اللازم لزيادة المجـال فـي الفراغ ، حيث في هذه الحالة M ,dM يجب أن يساويا صفرا لذلك . نحذف هـذا الحد لأننا مهتمون فقط بالشغل المبذول بواسطة المادة والمعطى بالحد الثاني .

وحيث إن عملية المغنطة تجرى عند ثبوت الحجم فـيمكن حـذف الحـد pdv لذلك:

$$Tds = du - \mu_o \nu H dM \qquad (69A)$$

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

وحيث إن متغيرين فقط من هذه المتغيرات M, H, T يكونا مستقلين ويمكننـا اعتبار s ، u كدوال لأي زوج من هذه المتغيرات، لذلك تكون معادلـة الحالـة 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:

$$Tds = du + pd\nu \qquad (69B)$$

وبمقارنة المعادلتين (69A) و (69B) نجد أن الضغط p يناظر شدة المجـال المغناطيسي H ,v تناظر $\mu_o \nu M$ و dv تناظر $\mu_o \nu dM$. الضغط الثابت ينـاظر شدة المجال الثابت H والحجم النوعي الثابت v يناظر العزم المغناطيـسي الثابـت M.

ويمكننا كتابة أي عدد من معادلات الديناميكا الحرارية للحالة المغناطيسية مثلما سبق اشتقاق هذه المعادلات لأن طرق الاشتقاق واحـدة . وسـنكتب بعـض هـذه 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 تغير β و K بمـا تـساويه بمعلوميـة التفاضلات الجزئية قبل استخدام الحالات المشابه أعلاه) .

$$c_H = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H = -\mu_o \nu H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H , \qquad (70)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T = \mu_o \nu \left[H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T + T\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_H \right] \qquad (71)$$

$$Tds = c_H dT + \mu_o \nu T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \qquad (72)$$

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

والانخفاض في درجة الحرارة أثناء إزالة المغنطة الأديباتيكية يكون أكثر منـه خلال تمدد غاز أديباتيكي، ويمكن إيجاد كمية الحرارة المنسابة في مادة عندما تزداد شدة المجال المغناطيسي حراريا بكمية dH_T من المعادلـة (٧٢) بوضـع $dT = 0$ نحصل على:

$$d'_{qT} = Tds_T = \mu_o \nu T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH_T. \qquad (73)$$

ويمكن الحصول على التغير في درجة الحرارة عندما تتغيـر شـدة المجـال المغناطيسي أديباتيكا بكمية dH_s وذلك بوضع $ds = 0$.

$$dT_s = -\frac{\mu_o \nu T}{c_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH_T. \qquad (74)$$

وجميع المعادلات المذكورة أعلاه عامة ويمكن استخدامها لأي مادة . ولإيجـاد القيمة العددية لـ c_H والتفاعلات الجزئية لـ M يجب أن نلجأ إلـى التجـارب أو النظرية الجزئية لعملية المغنطة .

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

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

حيث C مقدار ثابت ويسمى بثابت كوري . وهذه هي المعادلـة المغناطيـسية للحالة لأي مادة، وهي تقريبا تصف سلوك المواد القابلة للتمغـنط مثلمـا تـصف

المعادلة $pv = RT$ للغاز المثالي وبإجراء التفاضل الجزئي لقانون كوري نحصل على المعادلة التالية :

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

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

وبالتعويض بهذه القيم في المعادلة (٧١) نحصل على:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_T = 0 \qquad (7٦)$$

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 تنساب منه حرارة مساوية للشغل الواقع عليه إلى المستقبل الذي يحفظ درجة حرارته ثابتة . وإذا مغنطت مادة تخضع لقانون كوري في عملية حرارية تنساب منها كمية حرارة مساوية للشغل المبذول للمغنطة .

* * *

الأسئلة

1 – احسب $T(\partial u/\partial p)_T$ لغاز مثالي ، (b) لغاز حقيقي يخضع 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 ؟

ثانيا : استخدم هذه التعبيرات لكل من $c_v, \ c_p$ في المعادلتين (٢٤) و (٢٦) اشتق تعبيرات للإنتروبي النوعي لهذا الغاز بدلالة الإنتروبي S_o عند حالة مرجعية اختيارية ، ثم برهن على أن التعبيرات الثلاثة التي حصلت عليها تكون متماثلة.

٤ – ضغطت عشر مولات لغاز مثالي أحادي الذرة $(c_v = \frac{2}{3}R)$ حراريا وعكسيا عند درجة حرارة 300°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 ؟

ثانيا : ما التغير في الإنتروبي للجو المحيط ؟

ثالثًا : إذا كان التمدد عكسيا أو حراريا ماذا يكون التغير في الإنتروبي للغاز .

رابعا: للجو المحيط ؟

٦ – ضغط غاز الأوكسجين الموجود أصلا عند درجة حـرارة 300°K وتحـت ضغط 1atm أديباتيكيا وعكسيا إلى ١/١٠ من حجمه الأصلي . أوجد درجـة الحرارة النهائية بفرض أن :

(a) الأوكسجين غاز مثالي .

(b) الأوكسجين غاز فان درفال .

٧ – تمدد غاز ثاني أكسيد الكربون الموجود أصلا تحت ضـغط ابتـدائي 50atm ودرجة حرارة 300°K تمددا أديباتيكيا بحيث كان حجمه النهائي عـشرون مرة من الحجم الأصلي . حدد التغير في درجـة الحـرارة والزيـادة فـي 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 وعكـسيا من 1 atm إلى 1000 atm بفرض أن ρ, k , β ثوابت، وتـساوي $8.9 \times 10^3 Kgm/m^3, 8 \times 10^{-12}(n/m^2)^{-1}, 5 \times 10^{-5}deg^{-1}$ على الترتيب . احسب :

أولاً : الشغل المبذول على النحاس لكل كيلو جرام .

ثانيا : الحرارة المطلقة .

ثالثًا : كيف تعلل حقيقة أن الحرارة المنطلقة تكون أكبر من الشغل المبذول ؟

رابعا: ماذا يكون الارتفاع في درجة حـرارة النحـاس إذا كـان الـضغط أديباتيكيا وليس حراريا ؟

٩ – أوجد الفرق $c_p - c_v$ للزئبق عند درجـة حـرارة 0°C ، وضـغط 1 atm باستخدام قيم k, β ، علما بأن كثافـة الزئبـق 13.6×10^3 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 1 atm أديباتيكي . أوجد درجة الحرارة والضغط التي عندها يبدأ ذوبان الجليد علما بأن $\rho = 920$ Kgm/m^3 وان $c_p = 2090$ Joules .

١١ – الإنثالبية النوعية للبخار فوق السخن عند ضغط $500 \ 1b/in^2$ عند درجـات حرارة 800°F 1412 Btu/1b . والإنتروبي النوعي 1.657 Btu/1b-deg F أوجد دالة جبس النوعية للبخار فوق السخن عند هذه الدرجـة والـضغط بالوحدات الهندسية .

١٢ – احسب قيم Δg، Δh ، Δs، Δu عندما يتبخر رطل واحد من الماء عند 67 1b/in , 300°F .

١٣ – عندما يتحول جرام واحد من الماء إلى بخار تحت ضغط جوي يشغل حجـم مقداره $1671 cm^3$. علما بأن الحرارة الكامنة للتصعيد عند هـذه الدرجـة 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) والإنثالبيـة (ΔH) ودالة جبس (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 كافيـة 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 الكامنـة كدالـة لدرجـة الحرارة التي تفهم ضمنيا من المعادلة أعلاه .

١٥ – برهن على أنه (إذا كانت المادة تخضع لقانون كوري) الحرارة لوحدة الكتلة المنسابة إلى مادة قابلة للتمغنط عندما تزداد قوة المغنطة من صـفر إلـى H عند ثبوت درجة الحرارة T تكون :

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

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°K في سائل الهليوم، وكان ممغنطًا حراريا وفقد مغنطته أديباتيكيا .فإذا كانت الحرارة المفقودة أثناء المغنطة حراريا هي 5×10^{-3} Joule. أوجد درجة الحرارة عند نهاية العملية.

❊ ❊ ❊