ج- الشغل المنجز خلال العملية غير العكسية يكون اقل بكثير من الشغل المنجز في العملية العكسية وذلك بسبب ان الضغط الخارجي يكون اقل من الضغط الداخلي للغاز

د-عند ثبوت درجة الحرارة فان الشغل المنجز في نظام يساوي كمية الحرارة الممتصة (dU=0)

وعليه فان $W=q$ *0*

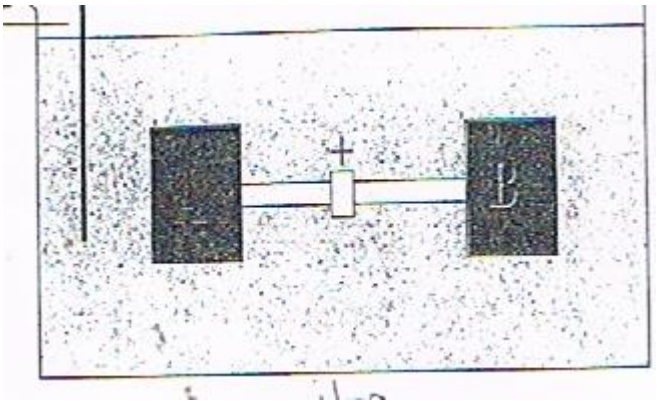
هـ- في العملية الاديباتية لا يمتص النظام حرارة ولا تنبعث منه حرارة لذلك فان (*q=0*) ومنها يكون مقدار التغير بالطاقة الداخلية مساويا للشغل المنجز بواسطة المحيط على النظام dU=-W

نوع الشغل	W	Q	UΔ
تمدد معاكس للفراغ			
ا-بثبوت درجة الحرارة	0	0	0
ب-اديباتي	0	0	0
تمدد معاكس لضغط خارجي			
ا-بثبوت درجة الحرارة	$P_{ex}\ \Delta V$	$P_{ex}\ \Delta V$	0
ب-اديباتي	$P_{ex}\ \Delta V$	0	$P_{ex}\ \Delta V$
تمدد عكسي			
ا-بثبوت درجة الحرارة	$nRTln\frac{V2}{V1}$	$nRTln\frac{V2}{V1}$	0
ب-اديباتي	$Cv(\Delta T)$	0	$Cv(\Delta T)$

تجربة جول Joul- Experiment

لقد أجرى جول (Joule) تجربة مهمة لبيان تأثير التغير في الضغط والحجم في مقدار التغيير في الطاقة الداخلية للغازات المثالية عند ثبوت درجة الحرارة. الشكل التالي يوضح الجهاز الذي استخدمه جول في تجربته. ويتكون الجهاز من إناءين متصلين معاً بصمام ومغمورين في حمام مائي درجة حرارته ثابتة ومعزول عزلاً تاماً عن المحيط ومليء الإناء الأول بغاز مثالي تحت ضغط معين وفرغ الثاني فإذا فتح الصمام اندفع الغاز من الإناء الأول إلى الإناء الثاني حيث يبرد الإناء الأول بسبب تمدد الغاز ويسخن الإناء الثاني بسبب انضغاط الغاز فيه وعند وصول المجموعة إلى التوازن يصبح الضغطان متساويين في الإناءين وبتعادل تأثير التسخين وتأثير التبريد أي لا يحصل تغير في درجة الحرارة (dT=0). ولا يمكن

هناك انبعاث أو امتصاص للحرارة في المجموعة ككل أي (dq=0) ولا يكون هنالك أي شغل خارجي ضد المحيط حيث إن الحجم الكلي للمجموعة في إناءيها يبقى بغير تغيير أي (dW=0) ومنه.



شكل جهاز تجربة جول

$$dU = dq - dw \qquad 3.49$$

$$dU = 0 - 0 = 0 \ldots\ldots\ldots \quad 3.50$$

وبمعنى آخر لا تعتمد الطاقة الداخلية لغاز مثالي على التغير في الحجم بثبوت درجة الحرارة فتصبح المعادلة على الشكل الآتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \quad dv = 0$$

ولما كان dV=0 كان:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \ldots\ldots\ldots (3-52)$$

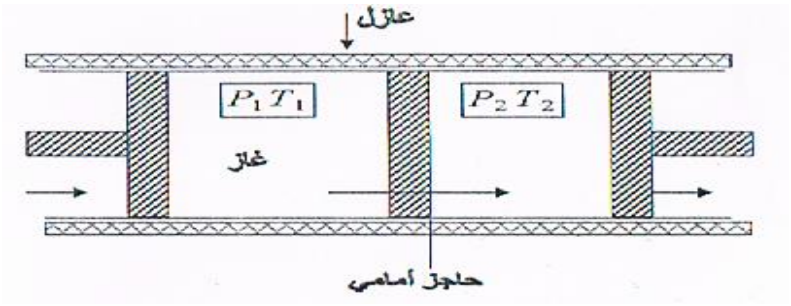
وبإدراكنا للعلاقة العامة للغاز المثالي PV= nRT يمكن استنتاج إن مقدار تغيير الطاقة الداخلية مع الضغط بثبوت درجة الحرارة يساوي صفر. كذلك:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right) = 0 \ldots\ldots\ldots (3-53)$$

2- تجربة جول وثومسون Joule and Thompson experiment

بطريقة متطورة فحصت التأثيرات السابقة من قبل جول وثومسون وكما هو مبين في الشكل الاتي يسري الغاز بمعدل مستقر خلال الحاجز المسامي لنظام dq=0 والشغل لدفع الغاز خلال الحاجز المسامي يحسب على فرض إن الغاز يضغط في الحاجز المسامي إلى حجم يمكن إهماله $(\bar{\delta})$ وبهذا يصبح الشغل المنجز الكلي عبارة عن شغل الانضغاط مطروحاً منه الشغل المنجز عند تمدد الغاز نحو الجهة الثانية.

$$W= P_1(V_1-\bar{\delta}\,)- P_2(V_2-\bar{\delta}\,) \quad (3\text{-}54)$$



الرسم التخطيطي لتجربة جول وثومسون

ولأن $\bar{\delta} \rightarrow 0$ لذلك فإن المعادلة (3-54) تصبح كالآتي:

$$W= P_1V_1- P_2V_2 \ldots\ldots (3\text{-}55)$$

إذا كان الغاز على جهتي الحاجز المسامي يعد غازاً مثالياً عندئذ W=0 وبما إن:

$$W+q= \Delta U \qquad q=0$$

ينتج من ذلك ما يأتي:

$$\Delta U= U_2-U_1= P_1V_1-P_2V_2= 0 \quad (3\text{-}56)$$

$$U_2+ P_2V_2= U_1+P_1V_1 \qquad (3\text{-}57)$$

وعند ثبوت الضغط يمكن إعادة كتابة المعادلات كما يأتي:

$$\Delta H= H_2-H_1= U_2+P_2V_2-U_1-P_1V_1 \qquad (3\text{-}58)$$

ويتضح الآن بأن ΔH=0 أيضاً، وبمعنى آخر تتم تجربة جول وثومسون بثبوت المحتوى الحراري.

يعرف كذلك معامل جول وثومسون بأنه يساوي $(\partial T / \partial P)_H$ ويمكن تعيينه بواسطة التغير بدرجة حرارة الغاز عند هبوط ثابت الضغط عبر الحاجز المسامي.

أما درجة اختلاف معامل جول وثومسون $(\partial T / \partial P)_H$ عند الصفر فهو مقياس للطاقة التي تنشأ من التداخلات بين جزيئات الغاز. لا تتداخل جزيئات الغاز المثالي ولذلك فإن $(\partial T / \partial P)_H$ يساوي صفراً كما هو الحال للكمية $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ وإن اغلب الغازات المعروفة تنخفض درجة حرارتها عند مرورها من الضغط العالي إلى الضغط الواطئ بأجهزة جول وثومسون وقد استخدمت هذه الظاهرة كطريقة لتسييل الغازات.

القانون الثاني في الدينمية الحرارية

يحدث في هذا الكون بعض العمليات بشكل تلقائي ولايحدث بعضها الاخر هكذا، فالجسم الساخن يبرد تلقائيا ولا يسخن الجسم البارد مطلقا، والغاز يتمدد من المكان المملؤ به الى المكان الفارغ ولا يحدث العكس مالم توجد قوة خارجية تؤثر في ذلك.

تعرف العملية التلقائية بأنها " : العملية (الفيزيائية أو الكيميائية) التي يمكن أن تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة (دون تأثير من أي عامل خارجي ."(وليس من الضروري أن تكون هذه العمليات سريعة لأن السرعة ليست شرطاً مهماً في تحديد التلقائية ."والتفاعل الذي يحدث عند ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط أو الترآيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (spontaneous reaction)، أما إذا كان لا يحدث عند تلك الظروف فيسمى تفاعلاً غير تلقائي non spontaneous).

تسير العمليات الكيميائية نحو التوازن ، وبصورة عامة تسير جميع النظم في اتجاه حالة التوازن .

ان القانون الاول في الدينمية الحرارية لم يناقش العمليات اللاتلقائية وانما نص فقط على ان الطاقة تبقى محفوظة داخل الانظمة حتى اذا تغيرت من شكل الى اخر.اي ان القانون الاول اهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها من شكل لاخر في حين يختص القانون الثاني بدراسة حالات التوازن التي يطمح لها النظام.