

## الفصل الثالث

# الشغل والقانون الاول للثرموداينمك

### 3-1 الشغل الثرموداينمكي (Thermodynamic Work) :

تعلمنا في علم الميكانيك انه يتم انجاز شغل لتحريك جسيم مسافة قدرها  $\Delta x$  اذا اثرت عليه قوة مقدارها  $F$  ويكون اتجاه حركة الجسيم على طول خط تأثير هذه القوة وان الشغل يساوي التغير في الطاقة الحركية للجسم.

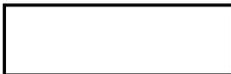
اما في الثرموداينمك فأن الشغل هو تبادل الطاقة بين النظام والوسط المحيط به.

فلو اخذنا نظام كأسطوانة بداخلها غاز معين او سائل له حجم  $V$  وضغط  $P$  وتحتوي بداخلها على مكبس متحرك مساحة مقطعه  $A$  كما موضح في الشكل (1). فاذا ضغط الغاز على المكبس بقوة مقدارها:

$$dF = PdA \dots\dots\dots (1)$$

فتحرك المكبس مسافة  $dx$  فالشغل المبذول بواسطة القوة  $dF$  هي:

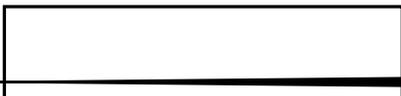
$$dF \cdot dx = P dA dx$$



$$dW = P dV \dots\dots\dots (2)$$

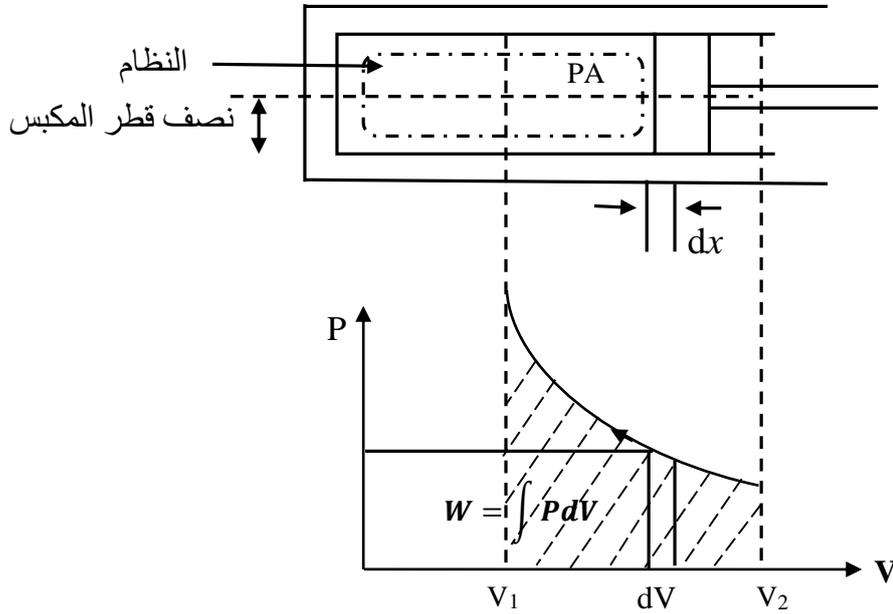
حيث  $dV = dA dx$  الزيادة في حجم النظام

وبأخذ التكامل للطرفين نحصل على:



$$W = \int dW = \int_{V_1}^{V_2} PdV \dots\dots\dots(3)$$

وهي المعادلة التي يحسب منها الشغل في حالة تغير الحجم.



الشكل (1)

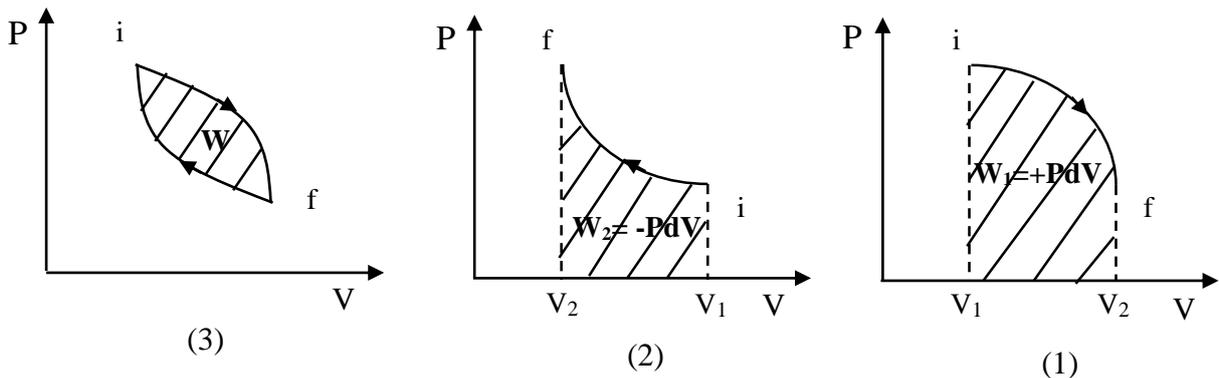
وحدة الشغل هي وحدة طاقة وهي الجول (Joule) وتحسب من تعويض وحدة الضغط والحجم حيث:

$$\text{Work} = \text{N/m}^2 \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Joule}$$

وقد اتفق على ان:

1- الشغل اثناء عملية التمدد يكون موجب ويقال ان هناك شغلا مبذولا من قبل النظام على الوسط المحيط. وهو يمثل المساحة المحصورة تحت المنحني (1) في الشكل (2).

2- الشغل اثناء عملية الانضغاط او الكبس يكون سالب ويقال ان هناك شغلا مبذولا على النظام من قبل الوسط المحيط. وهو يمثل المساحة المحصورة تحت المنحني (2) في الشكل (2).



الشكل (2): الشغل خلال عملية التمدد والانضغاط ولدورة كاملة.

المنحني (3) يمثل مجموع المنحنيين (1) و (2) معاً وهذا يعني ان النظام قد اجريت عليه سلسلة من العمليات ومن ثم اعيد الى حالته الاصلية وتدعى هذه العمليات التي تمثل منحني مغلق بالدورة، والمساحة داخل هذا المنحني المغلق تساوي الفرق بين المساحتين الواقعتين تحت المنحنيين (1) و (2). وهي تمثل صافي الشغل المنجز خلال الدورة.

اي ان:

$$W = W_2 - W_1$$

احياناً يستخدم الشغل لوحدة الكتلة فتصبح معادلة (2) بالشكل التالي:

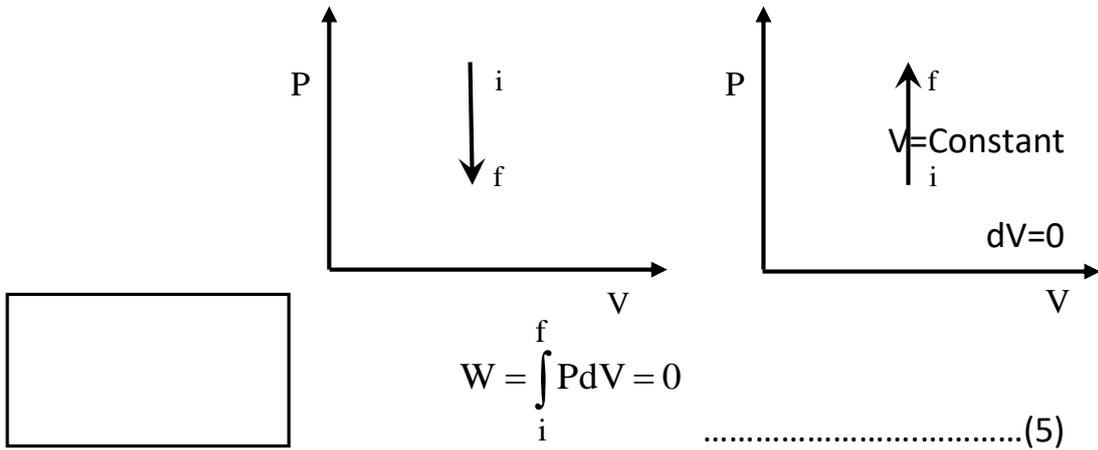
$$w = \frac{W}{m} = \int \frac{PdV}{m} = \int PdV_s \dots\dots\dots(4)$$

حيث  $V_s$  هو الحجم النوعي.

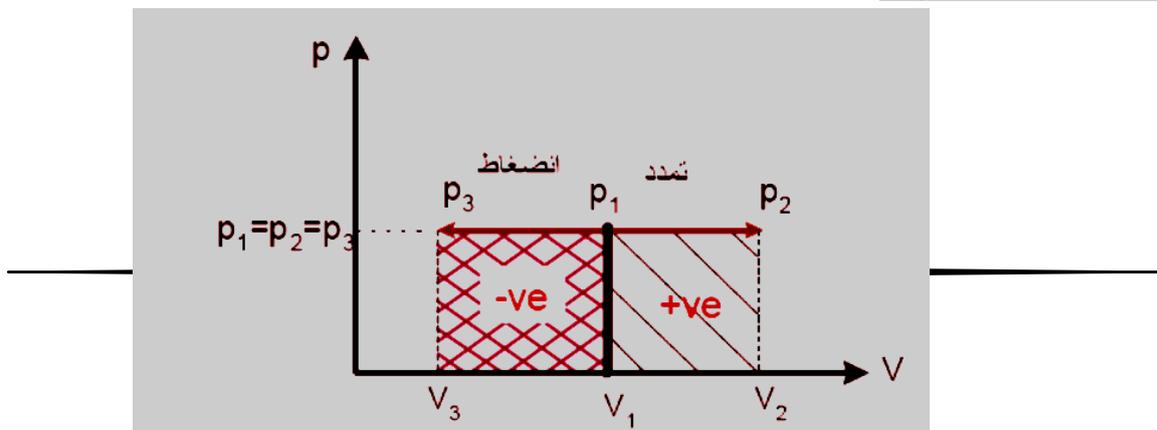
### 2-3 الشغل خلال العمليات الترموداينميكية

#### 1- العملية الايزوكوربكية

لا يوجد شغل خلال هذه العملية حيث ان الحجم ثابت اي ان:



#### 2- العملية الايزوباريكية



$$W = \int_i^f PdV = p \int_i^f dV = P(V_f - V_i) \dots\dots\dots(6)$$

رياضياً وبيانياً يوجد شغل

$$W_{12} = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = +ve$$

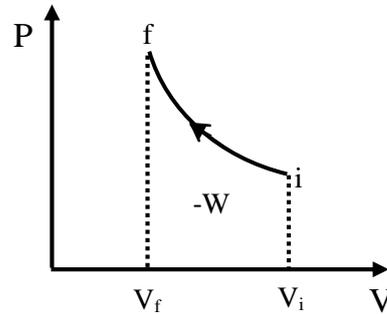
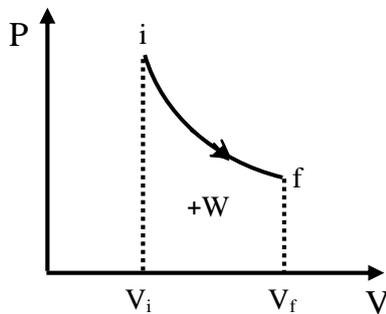
في حالة التمدد

$$W_{13} = p \int_{V_1}^{V_3} dV = p(V_3 - V_1) = -ve$$

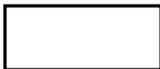
في حالة الانضغاط

**3- العملية الاديباتيكية**

اي في حالة ثبوت كمية الحرارة ( $dQ=0$ )، وهنا يوجد شغل لان الحجم والضغط ودرجة الحرارة متغيرة ولا يساوي اي أحد منهم صفر.



معادلة الحالة لغاز مثالي في عملية اديباتيكية تعطى بالعلاقة التالية:



$$PV^\gamma = C \dots\dots\dots(7)$$

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

وحيث ان الشغل يساوي:

ويمكن ايجاد الضغط P من معادلة (7):

$$P = \frac{C}{V^\gamma}$$

نعوضها في معادلة الشغل فتصبح بالشكل التالي:

$$W_{if} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{C}{V^\gamma} dV$$

$$W_{if} = C \int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma} dV$$

وبعد اجراء التكامل نحصل على:

$$W_{if} = C \frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \Big|_{V_i}^{V_f} = C \left[ \frac{V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right] = \frac{C_f V_f^{1-\gamma} - C_i V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

وللتخلص من الثابت C تستخدم المعادلة ( )  $PV^\gamma = C$

$$W_{if} = \frac{P_f V_f^\gamma V_f^{1-\gamma} - P_i V_i^\gamma V_i^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$



$$W_{if} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{1-\gamma} \dots\dots\dots(8)$$

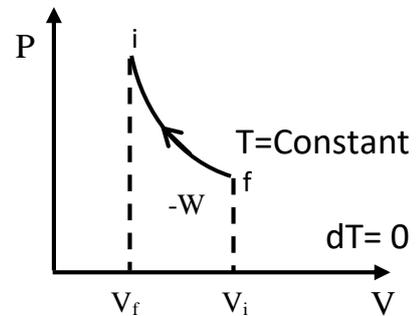
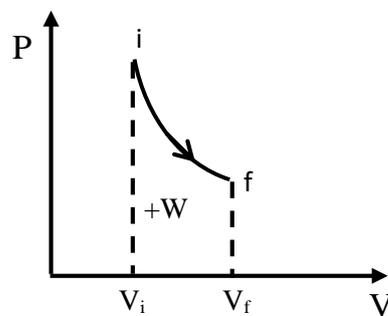
كما يمكن ان يعطى الشغل خلال العملية الادياباتيكية بالعلاقة التالية والتي سنأتي لاحقاً على اشتقاقها:



$$W = -\frac{3}{2} nR\Delta T \dots\dots\dots(9)$$

#### 4- العملية الازوثرمية

وفيه تكون درجة الحرارة ثابتة:



$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

في هذه العملية يوجد شغل حيث:

معادلة الحالة لغاز في عملية ايزوثرمية هي معادلة الحالة للغاز المثالي ومنها نستخرج معادلة للضغط P اي ان:

$$PV=nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

نعوض معادلة الضغط P في معادلة الشغل:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W = nRT(\ln V_f - \ln V_i)$$

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

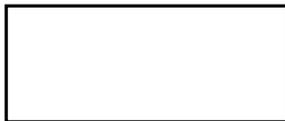


$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(10)$$

وبما ان :

$$\ln x = 2.303 \log x$$

فتصبح معادلة (10) بالشكل التالي:



$$W = 2.3nRT \log \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(11)$$

معادلة (11) تمثل معادلة الشغل لعملية ايزوثرمية عند وجود درجة الحرارة T.

اما اذا لم تعطى درجة الحرارة او لم تكن معروفة فنوجد الشغل من العلاقة التالية:

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \dots\dots\dots(12)$$

معادلة الحالة للغاز المثالي في الحالة الابتدائية هي:

$$P_i V_i = nRT$$

نعوضها في معادلة الشغل (12) بدلا من nRT فيكون:

$$W = P_i V_i \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$W = P_i V_i \ln \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(13)$$

Or

$$W = 2.3 P_i V_i \log \frac{V_f}{V_i} \dots\dots\dots(14)$$

بما ان الحجم V يتناسب عكسيا مع الضغط P اي ان:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

فيمكن ان نكتب معادلة (13) بالشكل التالي:

$$W = P_i V_i \ln \frac{P_i}{P_f} \dots\dots\dots(15)$$

مثال:

ثبتت درجة حرارة 2 mol من غاز عند درجة 0 C° وكبس من حجم L4 الى L1 فما مقدار الشغل المبذول.

الحل:

$$T = 0 + 273 = 273 K^\circ$$

$$W = 2.3nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 2.3 \times 2 \text{ mol} \times 8.31 \text{ J/mol.K} \times 273 \text{ K} \log 1/4$$

$$= - 6282.9 \text{ J}$$

الإشارة السالبة تعني أن الشغل أنجز على النظام

**سؤال:** متى يكون الشغل يساوي صفر؟ ولماذا؟

1- العملية الأيزوكوريكية لأن  $0=dV$

2- التمدد الحر للغازات لا ينجز الغاز شغل خلال عملية التمدد الحر وذلك لأن عملية التمدد الحر للغاز هي عملية أديباتيكية لآعكوسة و ليست كوازستاتيكية أي أن النظام (الغاز) لا يكون متزن أثناء عملية التمدد الحر.

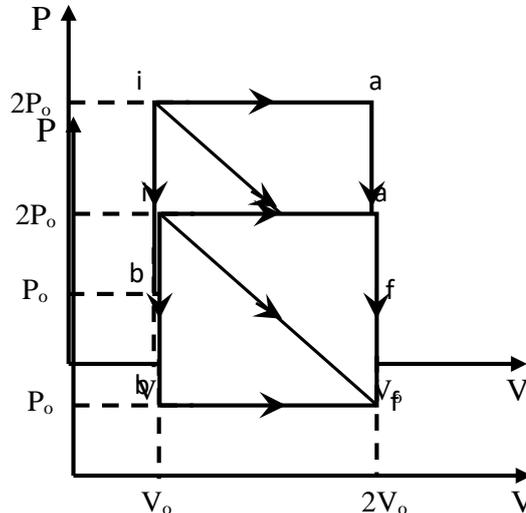
### 3-3 اعتماد الشغل على مسار العملية الترموداينميكية

لبيان أن الشغل يعتمد على المسار نفرض أن نظاماً انتقل من حالة اتزان ابتدائي (i) إلى حالة اتزان نهائية (f). هنالك ما لا نهاية من المسارات يمكن للنظام أن يتخذها للانتقال من (i) إلى (f).

وسنأخذ ثلاث مسارات بين (i) و (f) هي (iaf)، (ibf)، و (if) كما موضح في الشكل (3) ونحسب

الشغل لكل مسار فإذا كانت قيمة الشغل متساوية في المسارات الثلاثة فهذا يعني أن الشغل لا يعتمد على المسار أما إذا كانت قيمة الشغل مختلفة لهذه المسارات فإن الشغل عندئذ يعتمد

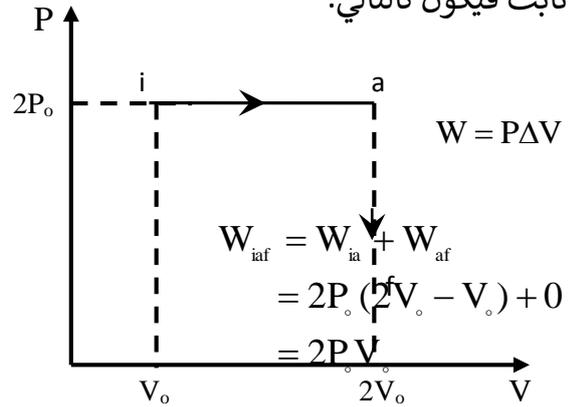
على المسار.



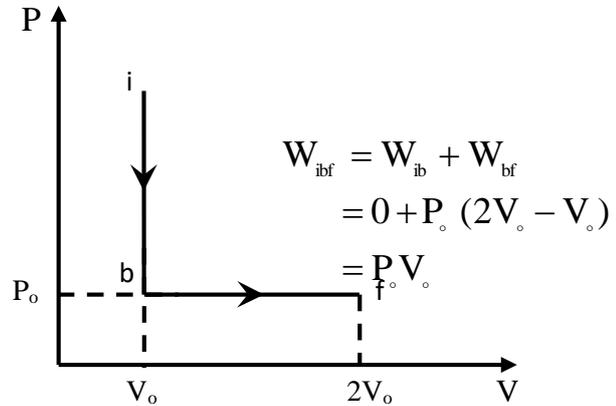
الشكل (3): مسار ثلاث عمليات ثرموداينميكية.

نحسب الشغل للمسار الاول وهو (iaf) وهو مكون من جزئين الاول هو (ia) وشغله يساوي المساحة التي تحته والتي تشكل مساحة مستطيل والثاني (af) وشغله صفر لان فيه الحجم

ثابت فيكون كالتالي:



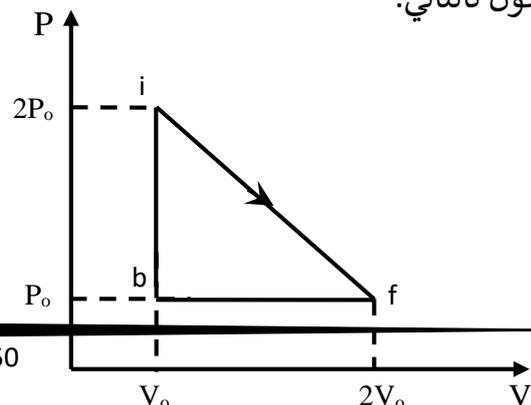
نحسب الشغل للمسار الثاني وهو (ibf) وهو مكون من جزئين الاول هو (ib) وشغله صفر بسبب ثبوت الحجم والثاني (bf) وشغله هو مساحة المستطيل تحته فيكون كالتالي:



اما شغل المسار (if) فهو مجموع مساحة المثلث (ibf) ومساحة المستطيل تحت الخط (bf) فيكون كالتالي:

$$W_{if} = W_{ibf} + W_{bf}$$

$$W_{if} = \frac{1}{2}P_0V_0 + P_0V_0 = \frac{3}{2}P_0V_0$$



بما ان جميع المسارات مختلفة فان الشغل يعتمد على المسار.

### 3-4 شغل الزيادة شبه المستقرة في سائل او صلب :

يمكن الحصول على الشغل في الحالة السائلة او الصلبة بدلالة  $\beta$  و  $\Gamma$  على اعتبار ان كل منهما ثابت. اذا كانت معدلات تغير الضغط ودرجة الحرارة والحجم صغيرة يمكن اعتبار الحجم النوعي ثابت ايضا ويطلق على معدلات التغير هذه بالتغيرات شبه المستقرة (quasi-static).

حساب الشغل عندما يكون الضغط ثابت بدلالة معامل التمدد الحجمي  $\beta$

$$W = PdV \quad \dots\dots\dots(16)$$

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

بثبوت الضغط يكون

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

بما ان الضغط ثابت فان  $(0=dP)$  فالحد الاول يساوي صفر فيكون:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \dots\dots\dots(17)$$

$$\therefore \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \beta V \quad \dots\dots\dots(18)$$

نعوض معادلة (18) في (17) فيكون:

$$dV = \beta V dT \quad \dots\dots\dots(19)$$

نعوض معادلة (19) في (1) فيكون:

$$W = P\beta V dT$$

بأخذ التكامل من  $T_i$  الى  $T_f$  يكون:

$$W = \int_{T_i}^{T_f} P \beta V dT$$



$$W = P \beta V \int_{T_i}^{T_f} dT \dots\dots\dots(20)$$

**H.W** اوجد الشغل لعملية شبه مستقرة عندما تكون درجة الحرارة **T** ثابتة بدلالة **Γ**.

مثال (1) :

جد مقدار الشغل المبذول بواسطة مول واحد من غاز اثناء تمدد آيزوثيرمي من حجم  $V_i$  الى حجم  $V_f$ ، إذا كانت معادلة الحالة للغاز هي  $P(V-b) = nRT$  حيث ان  $b$  ثابت.

الحل  $P(V - b) = nRT$

$$W = \int PdV$$

$$P = \frac{nRT}{(V - b)} \Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V - b} dV$$

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V - b}$$

$$W = nRT [\ln (V - b)]_{V_i}^{V_f}$$

$$W = nRT [\ln (V_f - b) - \ln (V_i - b)]$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}$$

مثال (2) :

قطر اسطوانة في جهاز مكبس - اسطوانة 22.86 cm تحتوي الاسطوانة على غاز تحت ضغط ثابت. تمدد الغاز فدفق المكبس مسافة 7.62 cm . احسب الشغل في هذه العملية اذا كان ضغط الغاز  $5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$

الحل

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

$$\Delta V = A\Delta x = \pi r^2 \Delta x = 3.14 \times \left( \frac{22.86}{2} \times 10^{-2} \right)^2 \times 7.62 \times 10^{-2}$$

$$\Delta V = 3.125 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = P\Delta V = 5.86 \times 10^5 \times 3.125 \times 10^{-3} = 1.832 \times 10^3 \text{ N.m} = 1.832 \times 10^3 \text{ J}$$

مثال (3):

احسب الشغل المنجز لمول واحد من غاز مثالي تحت ضغط P ودرجة حرارة مطلقة T عندما يتمدد الغاز نتيجة لارتفاع درجة حرارته بمقدار درجة سيليزية واحدة على فرض بقاء الضغط ثابت.

الحل

$$PV = nRT$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times RT}{P} = \frac{RT}{P}$$

عند ارتفاع درجة الحرارة درجة سيليزية واحدة فان حجم الغاز الجديد يكون:

$$V_2 = \frac{nR(T+1)}{P}$$

$$\begin{aligned} \Delta V = V_2 - V_1 &= \frac{R(T+1)}{P} - \frac{RT}{P} \\ &= \frac{R}{P}(T+1-T) = \frac{R}{P} \end{aligned}$$

$$W = P\Delta V$$

$$W = P \times \frac{R}{P} = R = 8.3144 \text{ J}$$

### 3-5 الطاقة الداخلية U:

ان ذرات المادة تهتز حول موضع اتزانها وتنجذب لبعضها البعض وتنفر من بعضها البعض. وتسمى الطاقة التي تمتلكها هذه الذرات بالطاقة الداخلية ورمزها U. وهي مكونة من مركبتين: احدهما الطاقة الحركية : والتي تنتج من الحركة الاهتزازية للذرات وتعتمد على درجة الحرارة. والثانية هي الطاقة الكامنة : والتي تخزن في الاواصر البينية للذرات.

في المواد الصلبة نوعي الطاقة تكون متساوية تقريبا، اما في المواد الغازية (حيث القوى البينية للجزيئات ضعيفة) فأغلب الطاقة الداخلية تكون طاقة حركية انتقالية اضافة الى الحركة الدورانية.

(الفرق بين الحرارة والطاقة الداخلية هي ان الحرارة شكل من اشكال الطاقة التي تنتقل الى الجسم بدون انجاز شغل ميكانيكي، اما الطاقة الداخلية فهي تلك الطاقة التي تمتلكها الذرات في الجزيء نتيجة لموقعها النسبي في الفراغ).

لا يمكن القول ان كتلة من مادة فيها كمية محددة من الطاقة الداخلية وذلك لصعوبة قياسها، لكن عندما تنتقل المادة من حالة معينة الى حالة اخرى نتيجة لتعرضها لتغير فيزيائي او كيميائي فان جزء من الطاقة الداخلية تظهر على شكل شغل او حرارة او تيار كهربائي. فأذن التعامل معها لا يكون كقيمة مطلقة بل تغير في قيمتها اي يكتب بالصيغة (UΔ).

- اذا امتص النظام طاقة فالاشارة موجبة +
- اذا افقد النظام طاقة فالاشارة سالبة -

### 3-6 القانون الاول للثرموداينمك:

يعتبر القانون الاول للثرموداينمك تأكيد لمبدأ حفظ الطاقة اي ان الطاقة تتغير من حالة الى اخرى (الطاقة لا تفنى ولا تستحدث وانما تتحول من صورة الى اخرى).

يمكن للطاقة الحرارية الانتقال بين النظام system و الوسط المحيط من خلال طريقتين هما

1- من خلال انجاز شغل على النظام او من قبل النظام وهذا يؤدي الى تغير في الضغط و الحجم و درجة الحرارة .

2- من خلال التدفق الحراري بالتوصيل او بالاشعاع وهذا يؤدي الى تغيير في الطاقة الداخلية للنظام.

وعليه ينص القانون الاول للثرموداينمك على :-

(( اذا انتقل النظام من حالة ابتدائية الى حالة نهائية بواسطة عملية كظيمة (اديباتيكية) فقط. فالشغل المنجز هو نفسه لجميع المسارات التي بين هاتين الحالتين ))

وان الطاقة الفائضة من النظام تساوي التغير في الطاقة الداخلية للنظام.

عند انجاز شغل  $W$  على نظام من محيطه عند درجة حرارية معينة فإن الطاقة المنتقلة تساوي الفرق بين تغير الطاقة الداخلية  $(U_f - U_i)$  والشغل المنجز  $W$  وتسمى هذه الطاقة المنتقلة بكمية الحرارة ورمزها  $Q$  لذا فإن:

$$Q = U_f - U_i - (-W)$$

$$Q = U_f - U_i + W$$

$$U_f - U_i = Q - W \dots\dots\dots(21)$$

$U_i$  : طاقة النظام الداخلية في الحالة الابتدائية.

$U_f$  : طاقة النظام الداخلية في الحالة النهائية.

$Q$ : كمية الحرارة المتدفقة.

$W$ : الشغل المنجز اما من قبل النظام او على النظام.

الطاقة الداخلية للنظام تعتمد على حالة النظام الابتدائية والنهائية وكذلك تعتمد على درجة

الحرارة ولا تعتمد على طريقة اجراء العملية على النظام (لا تعتمد على مسار العملية).

ويمكن كتابة العلاقة السابقة للعمليات التي يكون فيها تغير صغير في العمليات التي يمتص فيها

النظام كمية صغيرة من الحرارة  $(dQ)$  وينجز كمية صغيرة من الشغل  $(dW)$  بالشكل التالي:

$$dU = dQ - dW$$

$$dU = dQ - PdV \text{ .....(22)}$$

حيث تقاس كل من W و Q و U بوحدات الطاقة.

1- في العملية الايزوكوريكية (حالة ثبوت الحجم)  $dV = 0$

$$dQ = dU + dW$$

$$dW = PdV = 0$$

$$dQ = dU \text{ .....(23)}$$

2- في العملية الايزوباريكية (حالة ثبوت الضغط)

$$dQ = dU + dW$$

3- في العملية الاديباتيكية (حالة ثبوت كمية الحرارة)  $dQ = 0$

$$0 = dU + dW$$

$$dU = - dW \text{ .....(24)}$$

وهذا يعني اذا انجز الشغل من قبل المحيط على النظام فأن dU تزداد واذا انجز الشغل من قبل النظام على المحيط فأن dU تقل اي ان الطاقة الداخلية معكوس الشغل وكمية الحرارة معكوس الشغل ايضا.

4- في العملية الايزوثرمية (حالة ثبوت درجة الحرارة)  $dT = 0$

$$dQ = dW \text{ .....(25)}$$

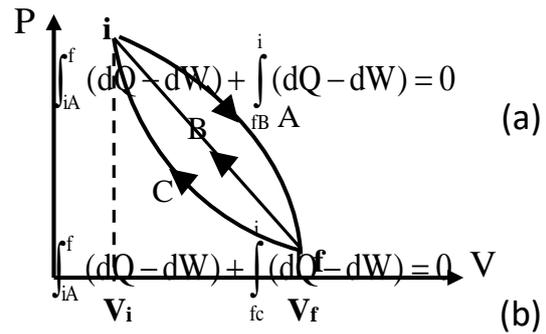
### 3-7 العملية الدورية والقانون الاول للثرموداينمك

إذا كان لدينا نظام يتغير من الحالة الابتدائية i الى الحالة النهائية f خلال العملية A ويعود الى الحالة i اما بالعملية B او C فيكون النظام قد انجز دورة فان القانون الاول يمثل بالعلاقة التالية:

$$\oint dU = 0$$

$$\oint dW = \oint dQ$$

$$\oint (dQ - dW) = 0$$



b) 
$$\int_{fB}^i (dQ - dW) = \int_{fc}^i (dQ - dW)$$
 وبمقارنة المعادلتين (a) و (b)

ومنه يتضح ان  $(dQ - dW)$  يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والنهائية وليس المسار المتبع بين الحالتين.

$$\Delta U = \int (dQ - dW) = Q - W$$

$$Q = \Delta U + W$$

إذا انتقل النظام خلال عملية دورية فإن الطاقة النهائية  $U_f$  تساوي الطاقة الابتدائية  $U_i$  بمعنى ان:

$$U_f - U_i = 0$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U = \int (dQ - dW) = Q - W$$



$$Q = \Delta U + W$$

اذن الطاقة الداخلية U هي دالة لـ V و P و T ولا تعتمد على المسار رغم ان W و Q يتغيران حسب المسار.

### 3-8 الطاقة الداخلية للغاز: Gas Internal Energy

بشكل عام ان الطاقة الداخلية لغاز ما هي دالة لثلاثة احداثيات وهي (P) و (V) و (T). ولكي نفهم طبيعة العلاقة بينها نحتاج معرفة بعض العلاقات الرياضية التالية.

اذا كانت x دالة لمتغيرين y و z اي ان:  $x = f(y, z)$

فأذن يمكن ان نشق x جزئيا بالنسبة لـ y و z كالتالي:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad \dots\dots\dots(26)$$

وكذلك اذا كانت y دالة لمتغيرين x و z اي ان:  $y = f(x, z)$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad \dots\dots\dots(27)$$

بتعويض معادلة (27) في معادلة (26) يكون:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz \quad \dots\dots\dots(28)$$

بمقارنة طرفي معادلة (28) يجب ان يكون:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad \dots\dots\dots(29)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \quad \dots\dots\dots(30)$$

بالشكل التالي: (30) يمكن إعادة ترتيب معادلة

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad \dots\dots\dots(31)$$

تسمى العلاقة اعلاه بـ (triple product rule)

الان سنطبق هذه العلاقات الرياضية على تغير U بالنسبة لV و p و T وكما يلي:

1- اذا اعتبرنا ان U دالة لكل من (V) و (T) فان:

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

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

فاذا لم يحدث تغير في درجة الحرارة اي ان (0=dT) اثناء عملية التمدد الحر، اي ان (0=dU) فان:

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

اذا كانت درجة حرارة النظام ثابتة (عملية ايزوثرمية) فان الطاقة الداخلية للنظام تبقى ثابتة ولا تتغير حتى لو تغير الحجم والضغط اي ان الطاقة الداخلية دالة لدرجة الحرارة.

وهذا يعني ان U لا تعتمد على V.

2- اذا اعتبرنا ان U دالة لكل من (T) و (P) فان:

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$$

فاذا لم يحدث تغير في درجة الحرارة اي ان  $(0=dT)$  اثناء عملية التمدد الحر، اي ان  $(0=dU)$  فإن:

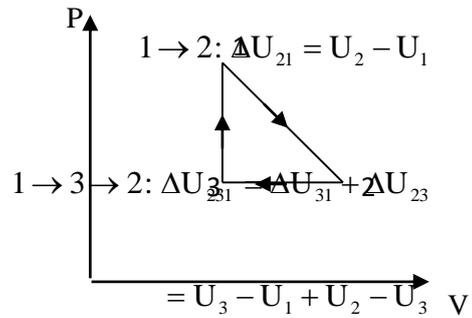
$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$$

وهذا يعني ان  $U$  لا تعتمد على  $P$ .

يتضح انه في حالة عدم حدوث تغير في درجة الحرارة اثناء عملية تمدد حر فان  $U$  لا تعتمد على  $(V)$  او  $(P)$ ، وهكذا فان  $U$  دالة لدرجة الحرارة  $(T)$  فقط.

سؤال: هل تعتمد الطاقة الداخلية وكمية الحرارة على المسار؟

1- الطاقة الداخلية



$$= U_2 - U_1$$

$$U_{231} = U_{21}$$

اذن الطاقة الداخلية لا تعتمد على المسار

2- كمية الحرارة

$$dQ = dU + dW$$

$$1 \rightarrow 2: \quad Q_{21} = \Delta U_{21} + \Delta W_{21}$$

$$1 \rightarrow 3 \rightarrow 2: \quad Q_{231} = \Delta U_{231} + \Delta W_{231}$$

$$= \Delta U_{21} + W_{31} + W_{23}$$

$$= \Delta U_{21} + 0 + W_{23}$$

$$Q_{231} = \Delta U_{21} + W_{23} \neq Q_{21}$$

اذن كمية الحرارة تعتمد على المسار

### 9-3 السعة الحرارية (Heat Capacity) :

السعة الحرارية أو الحرارة النوعية ورمزها (C) هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة درجة حرارية (سيلييزية) واحدة.

$$C = \frac{dQ}{dT} \dots\dots\dots (32)$$

وهناك مايسمى بالسعة الحرارية النوعية وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة حرارية (سيلييزية) واحدة. او تعرف بأنها السعة الحرارية للنظام لوحدة الكتلة. وحداتها هي ( J/ g .C°)

وهناك ايضا السعة الحرارية المولية وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة مول واحد من المادة درجة حرارية واحدة وحداتها ( J/ mol .C°)

$$C_n = \frac{C}{n}$$

الحرارة النوعية قد تكون سالبة او موجبة او صفر حسب نوع العملية الترموداينميكية.

كمية الحرارة Q تتناسب طرديا مع حاصل ضرب كتلة الجسم m والتغير في درجة الحرارة  $\Delta T$  اي ان:

$$Q \propto m\Delta T$$



$$Q = Cm\Delta T \dots\dots\dots (33)$$

### 9-3-1 العلاقة بين السعة الحرارية بثبوت الحجم و السعة الحرارية بثبوت الضغط

لدينا معادلة القانون الاول للترموداينمك:

$$dQ = dU + P dV \dots\dots\dots(34)$$

ونأخذ حالة الطاقة الداخلية كدالة للحجم ودرجة الحرارة اي ان:

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

مشتقتها هي:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \dots\dots\dots (35)$$

نعوض معادلة (35) في معادلة (34) :

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P dV$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

نقسم الطرفين على dT:

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}$$

بما ان الحجم ثابت اذن ((dV=0)) وعليه فان الحد الثاني من المعادلة اعلاه يساوي صفر فنحصل

على:

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \dots\dots\dots (36)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V dT = dU \dots\dots\dots(37)$$

بما ان:

$$dQ = dU + dW$$

$$dQ = C_V dT + P dV \dots\dots\dots(38)$$

في حالة غاز مثالي فأن:

$$PV = nRT$$

نشتق المعادلة:

$$PdV + VdP = nRdT$$

$$PdV = nRdT - VdP \dots\dots\dots(39)$$

نعوض معادلة (39) في (38) فيكون:

$$dQ = C_V dT + (nRdT - VdP)$$

$$\boxed{\phantom{dQ}} \quad dQ = (C_V + nR)dT - VdP \dots\dots\dots(40)$$

نقسم الطرفين على dT فيكون:

$$\frac{dQ}{dT} = (C_V + nR) - V \frac{dP}{dT}$$

عند ثبوت الضغط فإن (dP=0) اذن الحد الثاني من المعادلة اعلاه يساوي صفر وتكون:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_V + nR$$

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$$

حيث C<sub>P</sub> هي السعة الحرارية بثبوت الضغط

$$\boxed{\phantom{C_P}} \quad \therefore C_P = C_V + nR \dots\dots\dots(41)$$

نستنتج من معادلة (41) ان السعة الحرارية عند ثبوت الضغط اكبر من السعة الحرارية عند

ثبوت الحجم بمقدار ثابت هو nR

كل من C<sub>P</sub> و C<sub>V</sub> هما دالة لدرجة الحرارة فقط.

يمكن كتابة معادلة (40) بصيغة اخرى باستخدام معادلة (41) وكما يلي :

$$dQ = (C_V + nR)dT - VdP$$

$$\boxed{\phantom{dQ}} \quad dQ = C_P dT - VdP \dots\dots\dots(42)$$

2-9-3 العلاقة بين الضغط  $P$  والحجم  $V$  في عملية اديباتيكية للغاز المثالي

ناخذ المعادلتين (38) و (42):

$$dQ = C_V dT + P dV \quad \text{ثبوت الحجم}$$

$$dQ = C_P dT - V dP \quad \text{ثبوت الضغط}$$

في العملية الاديباتيكية تكون ( $0=dQ$ ) فتصبح المعادلتين بالشكل:

$$P dV = -C_V dT \quad \dots\dots\dots(43)$$

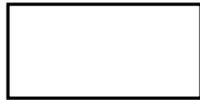
$$V dP = C_P dT \quad \dots\dots\dots(44)$$

بقسمة معادلة (44) على (43) فنحصل على:

$$\frac{dP}{P} \frac{V}{dV} = -\frac{C_P}{C_V}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad \dots\dots\dots(45)$$



Where  $\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad \dots\dots\dots(46)$

تسمى  $\gamma$  بالمعامل الاديباتيكي

قيمة ( $\gamma$ ) ثابتة للغازات احادية الذرة ومتغيرة للغازات متعددة الذرات. لا يمكن تكامل المعادلة بدون معرفة سلوك ( $\gamma$ ). في العمليات الاديباتيكية التي يكون فيها تغير صغير في درجة الحرارة فيمكن اعتبار ( $\gamma$ ) ثابت ونجري التكامل للمعادلة (45) فنحصل على :

$$\ln P = -\gamma \ln V + C_o$$

$$\gamma \ln V + \ln P = C_o$$

$$\int P^{-\gamma} dV + \ln P = C_o \qquad \ln(PV^\gamma) = C_o$$

باخذ ال exp للطرفين نحصل على:

$$PV^\gamma = C_o \dots\dots\dots(47)$$

or

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \dots\dots\dots(48)$$

معادلة (47) و (48) تمثل العلاقة بين الحجم والضغط لعملية اديباتيكية لغاز مثالي. وهذه المعادلة صحيحة لجميع حالات الاتزان والتي تتم خلال عملية اديباتيكية كوازيستاتيكية ولا يمكن تطبيقها على التمدد الحر لأنها ليست كوازيستاتيكية.

3-9-3 العلاقة بين الحجم V ودرجة الحرارة T في عملية اديباتيكية للغاز المثالي:

من معادلة الحالة للغاز المثالي التالية:

$$PV = nRT$$

نوجد معادلة الضغط P:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1} \quad \text{and} \quad P_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$$

نعوضها في معادلة (48) التالية:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$\frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \dots\dots\dots(49)$$

**H.W** اوجد العلاقة بين درجة الحرارة والضغط لعملية اديباتيكية لغاز مثالي

جدول يمثل ملخص العمليات الديناميكية الحرارية (في حالة الغاز المثالي احادي الذرة)

شكل القانون الأول dQ=dU+dW	التغير في (ΔU)	الشغل (W)	الانتقال الحراري (Q)	الثابت	العملية
Q=W	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	T	ايزوثرمية
Q = ΔU + (ΔV × P)	$\frac{3}{2} nRΔT$	PΔV	$nC_p ΔT$	P	ايزوبارية
Q = ΔU	$\frac{3}{2} nRΔT$	0	$nC_v ΔT$	V	ايزوكورية
ΔU = - W	$\frac{3}{2} nRΔT$	$-\frac{3}{2} nRΔT$	0	$PV^γ$	ادياباتيكية

مثال (1):

احسب الشغل المنجز لغاز مثالي يشغل حجما مقداره  $10 \text{ m}^3$  في درجة حرارة  $0^\circ \text{C}$  وضغط  $10 \text{ atm}$  تمدد ايزوثرميا عكسيا حتى أصبح ضغطه  $1 \text{ atm}$ .

الحل

$$10 \text{ atm} = 1013250 \text{ N/m}^2$$

$$P_1 V_1 = nRT \quad n = \frac{P_1 V_1}{RT} = \frac{1013250 \times 10^{-2}}{8.314 \times 273} = 4.46 \text{ mol}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V \propto \frac{1}{P}$$

بما ان الحجم V يتناسب عكسيا مع الضغط P اي ان:

فيمكن ان نكتب معادلة الشغل بالشكل التالي:

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow = 4.46 \times 8.314 \times 273 \times \ln 10 = 23310 \text{ J}$$

مثال (2):

ما مقدار الزيادة في الطاقة الداخلية لـ 5g من الجليد عندما يتحول تماما الى ماء عند الصفر السيليزية اذا كانت الطاقة الكامنة لانصهار الجليد 80 cal/g اهمل التغير في الحجم.

الحل

الحرارة اللازمة لصدهر الجليد هي

$$Q = mL$$

حيث ان L هي الطاقة الكامنة للتحويل

$$Q = (5g)(80 \text{ cal/g}) = 400 \text{ cal}$$

لم يبذل شغل خارجي بواسطة الجليد اثناء انصهاره و لذلك يكون  $\Delta W = 0$

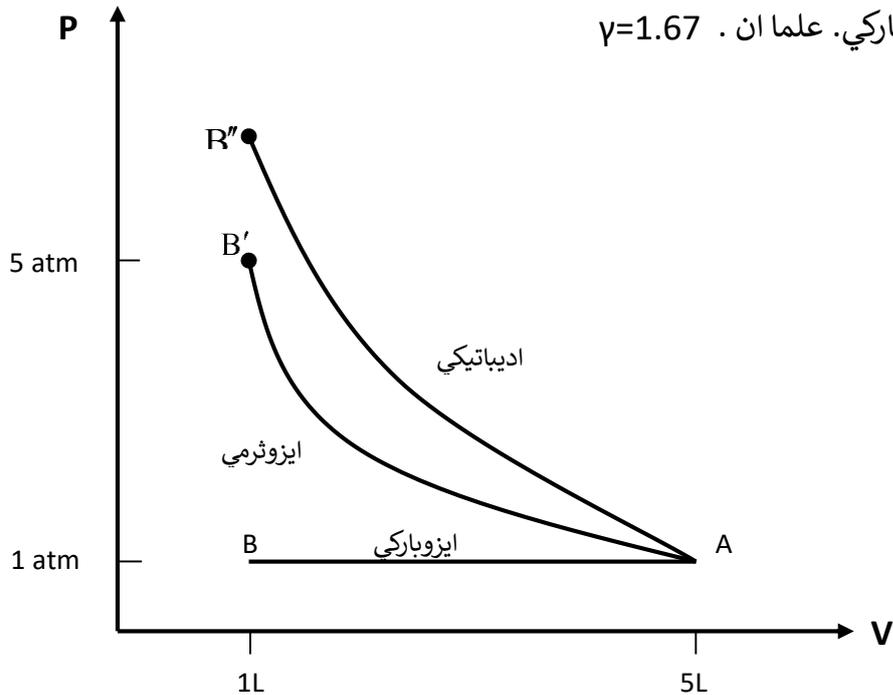
$$Q = \Delta U + \Delta W \quad \Delta U = Q = 400 \times (4.184 \text{ J/cal}) = 1.7 \text{ kJ}$$

مثال (3):

غاز احادي الذرة عند  $P_1=1\text{atm}$  و  $T_1=27^\circ\text{C}$  وكما موضح بالشكل ادناه. احسب كل من Q،

$\Delta U$ ، W في الحالات التالية : a- انضغاط اديباتيكي. b- انضغاط ايزوثيرمي. c- انضغاط

ايزوباركي. علما ان  $\gamma=1.67$ .



الحل:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 5}{0.082 \times 300} = 0.203 \text{ mol}$$

(a) انضغاط اديباتيكي

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) \dots\dots\dots(1)$$

$$T_2 = ?$$

$$T_2 = T_1 \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}$$

$$P_2 = ?$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}$$

$$P_2 = P_1 \left( \frac{5}{1} \right)^{1.67} = 1 \text{ atm} \times 14.7 = 14.7 \text{ atm}$$

$$T_2 = 300 \times \left( \frac{14.7 \times 1}{1 \times 5} \right) = 882 \text{ K}$$

نعوض في المعادلة (1)

$$\Delta U = \frac{3}{2} \times 0.203 \times 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \times (882 - 300\text{K}) = 1473\text{J}$$

لعملية الاديباتيكية

$$W = - \Delta U$$

$$W = - 1473\text{J}$$

$$Q = \text{Zero}$$

(b) انضغاط ايزوثيرمي

$$T_2 = T_1 = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 0.203 \times \left( 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) (300 \text{ K}) \ln \frac{1}{5} = -815 \text{ J}$$

$$Q = W$$

$$Q = - 815 \text{ J}$$

(c) انضغاط ايزوباريكي

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow T_2 = T_1 \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$T_2 = 300 \left( \frac{1}{5} \right) = 60 \text{ K}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T = \frac{3}{2} \times 0.203 \times 8.314 \times (60 - 300) = - 608 \text{ J}$$

$$W = P(V_2 - V_1) = 1 \times 101325(1 - 5) \times 10^{-3} = 405 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$= - 608 + (- 405) = - 1013 \text{ J}$$

$$W_{if} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{1 - \gamma}$$

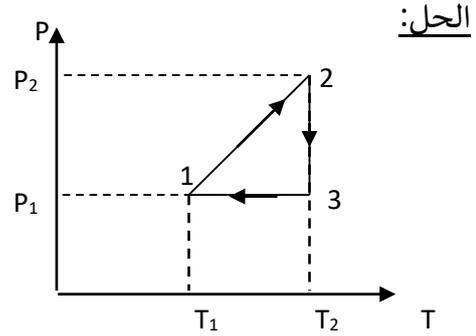
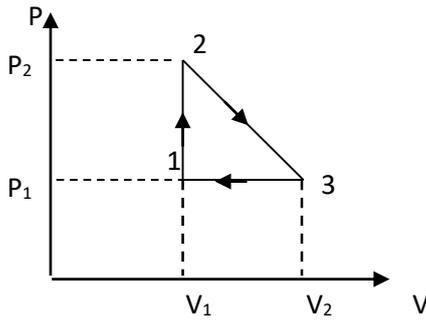
**H.W.:** حاول حل الفرع الاول من المثال اعلاه باستخدام المعادلة:

مثال (4):

غاز مثالي ضغطه الابتدائي  $atm2$  وحجمه الابتدائي  $L4$  سخن مع بقاء الحجم ثابت الى ان تضاعف ضغطه ثم تمدد مع بقاء درجه حرارته ثابتة الى ان عاد الى ضغطه الاصلي. بعدها كبس مع بقاء الضغط ثابت الى ان عاد الى وضعه الاصلي.

1- ارسم المستوي  $P-V$  و  $P-T$

2- اوجد الشغل النهائي.



$$W_{1 \rightarrow 2} = 0 \text{ عملية ايزوكوريكية}$$

2 3 المسار الايزوثيرمي

$$P_2 V_1 = nRT$$

$$P_1 V_2 = nRT$$

بمساواة المعادلتين

$$P_2 V_1 = P_1 V_2 \rightarrow V_2 = \frac{P_2 V_1}{P_1} = \frac{4 \times 4}{2} = 8L$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = P_2 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 4 \times 101325 \times 4 \times 10^{-3} \ln \frac{8}{4} = 1124 \text{ J}$$

عملية ايزوثيرمية

$$W_{3 \rightarrow 1} = P_1 (V_1 - V_2) = 2 \times 101325 (4 - 8) \times 10^{-3} = -8100 \text{ J}$$

عملية ايزوباريكية

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1}$$

$$W = 0 + 1124 + (-8100) = -6976 \text{ J}$$

مثال (5):

حرك سائل في اناء معزول حراريا بصورة غير منتظمة فارتفعت درجة حرارته فاذا اعتبر السائل

كنظام: 1- هل انتقلت الحرارة. 2- هل انجز شغل. 3- ما هي اشارة  $W$  و  $\Delta U$

الحل:

1- لا يكون هناك انتقال حرارة لان النظام معزول.

2- نعم انجز شغل ميكانيكي وهذا الشغل تحول الى حرارة.

$$dU = dQ - dW$$

$$dU = 0 - dW$$

3-  $dW$  سالبه لانه انجز على النظام شغل و  $dU$  موجب لانه ارتفعت درجة حرارته.

مثال (6):

أسطوانة تحتوي على  $1 \text{ mol}$  من غاز مثالي ضغطه  $1 \text{ atm}$  ودرجة حرارته  $27^\circ \text{C}$  زودت هذه

الأسطوانة بمكبس ليبقى ضغطه ثابت. سخن الى ان اصبحت درجة حرارته  $127^\circ \text{C}$ . اذا كانت

السعة الحرارية بثبوت الضغط هي  $21.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . جد

1- الشغل المنجز. 2- مقدار الطاقة الداخلية. 3- كمية الحرارة التي زود بها الغاز.

الحل:

$$W = P(V_2 - V_1)$$

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$101325 \times V_1 = 1 \times 8.314 \times 300$$

$$V_1 = 25 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 0.025 \text{ m}^3$$

بما ان الضغط ثابت فان

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{25 \times 10^{-3}}{300} = \frac{V_2}{400}$$

$$V_2 = 33.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = 1 \times 101325 \times (33.3 - 25) \times 10^{-3} = 841 \text{ J}$$

بما ان الشغل موجب يعني ان النظام انجز على المحيط

$$dQ = nC_p dT$$

$$= 1 \times 21.1 \times (400 - 300)$$

$$= 2110 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W$$

$$\Delta U = 2110 - 841 = 1269 \text{ J}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR\Delta T$$

**H.W.**: حاول حل الفرع الثاني من المثال اعلاه باستخدام المعادلة:

مثال (7):

اثبت ان ميل المنحني الادياباتيكي هو أكبر من ميل المنحني الايزوثيرمي.

الحل

$$PV^\gamma = C \text{ المنحني الادياباتيكي}$$

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0$$

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV = -V^\gamma dP$$

$$\frac{dP}{dV} = \frac{-\gamma PV^{\gamma-1}}{V^{\gamma}} = \frac{-\gamma P}{V}$$

PV=C المنحني الايزوثيرمي

$$PdV+VdP=0 \quad \frac{dP}{dV} = \frac{-P}{V}$$

مثال (8):

2mol من الهليوم يشغل حجما مقداره 20 L ودرجه حرارته الابتدائية 27°C. تمدد تحت ضغط ثابت الى ان تضاعف حجمه ثم تمدد اديباتيكي الى ان عاد الى درجة حرارته الاصلية. ارسم العمليات في المستوي (P-V). اذا كان المعامل اديباتيكي 1.67 جد: 1- التغير الكلي في الطاقة الداخلية. 2- التغير في كمية الحرارة لكل مسار. 3- الشغل لكل مسار. 4- الشغل الكلي الذي ينجزه الهليوم.

الحل

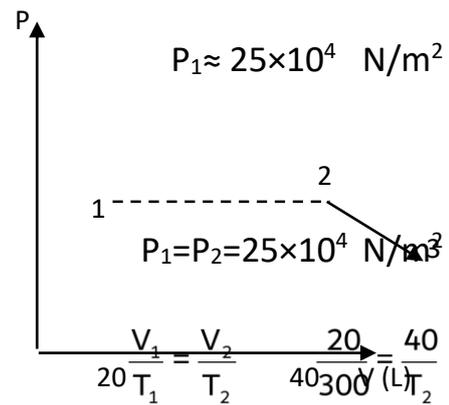
العملية الايزوباركية 1 2

$$P_1V_1=nRT_1$$

$$P_1 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 8.314 \cdot 300$$

$$P_1 \approx 25 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$

بما ان  $P_1=P_2$



$$T_2=600 \text{ K}$$

العملية الاديباتيكية 2 3

$$\Delta U_{\text{tot}} = \left( \frac{3}{2} nR\Delta T \right)_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3} = 0$$

الطاقة الداخلية الكلية

$$Q_{\text{tot}} = Q_{12} + Q_{23} = \text{الحرارة الكلية}$$

$$Q_{\text{tot}} = (\Delta U + W)_{12} + (0)_{23}$$

$$Q_{\text{tot}} = \left( \frac{3}{2} nR\Delta T + p\Delta V \right)_{12} = \left( \frac{3}{2} \times 2 \times 8.314 \times (600 - 300) + 25000(40 - 20) \times 10^{-3} \right)$$

$$Q_{\text{tot}} = 12483 \text{ J}$$

$$W_{\text{tot}} = W_{12} + W_{23} = \text{الشغل الكلي}$$

$$W_{\text{tot}} = (p\Delta V)_{12} + \left( -\frac{3}{2} nR\Delta T \right)_{23}$$

$$W_{\text{tot}} = 25000(40 - 20) \times 10^{-3} + \left( -\frac{3}{2} \times 2 \times 8.314 \times (300 - 600) \right) = 12483 \text{ J}$$

حاول حل المثال اعلاه بدون استخدام المعامل الاديباتيكي .:H.W.

ارسم العمليات في مستوي الضغط ودرجة الحرارة .:H.W.

مثال (9):

اثبت ان العلاقة ادناه صحيحة لمعادلة الحالة لمول واحد من غاز مثالي عند التعويض عن  $x, y, z, P, V, T$ .

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

الحل

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

$$PV=RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{RT}{V} \right] = -\frac{RT}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{P} \right) = \frac{R}{P}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{PV}{R} \right) = \frac{V}{R}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad -\frac{RT}{V^2} \times \frac{R}{P} \times \frac{V}{R} = -1 \quad -\frac{RT}{PV} = -1$$

### 3-10 المشتقات الجزئية لكل من الحجم والضغط ودرجة الحرارة

#### 1- المشتقة الجزئية للحجم V

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

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

لمول واحد من غاز مثالي

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{RT}{P} \right) = -\frac{RT}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{P} \right) = \frac{R}{P}$$

$$dV = -\frac{RT}{P^2} dP + \frac{R}{P} dT$$

#### 2- المشتقة الجزئية للضغط P

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

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

لمول واحد من غاز مثالي

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{RT}{V}\right) = -\frac{RT}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V}\right) = \frac{R}{V}$$

$$dP = -\frac{RT}{V^2}dV + \frac{R}{V}dT$$

### 3- المشتقة الجزئية لدرجة الحرارة T

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

لمول واحد من غاز مثالي

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right) = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{PV}{R}\right) = \frac{V}{R}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{PV}{R}\right) = \frac{P}{R}$$

$$dT = \frac{V}{R}dP + \frac{P}{R}dV$$

### 3-11 دالة الحالة Stat Function

هي إحدى خواص النظام التي تعتمد فقط على حالة النظام، ولا تعتمد على مسيرة النظام حتى وصل إلى تلك الحالة، مثل الطاقة الداخلية للنظام، وإنثالبي النظام، وإنثروبي النظام، ودرجة الحرارة والحجم والضغط والكتلة والكثافة ومغناطيسية النظام كل تلك هي قيم لحالة النظام حيث تصف حالة توازن حراري لنظام ثرموديناميكي بصرف النظر عن كيفية وصول النظام إلى تلك الحالة. وبالعكس، فإن حرارة النظام والشغل فتلك دوال للعملية حيث تعتمد قيمتها على مسار النظام بين حالتي توازن.

لكي يكون المتغير دالة حالة يجب ان يحقق الشرط:

$$\oint dx = 0$$

ويقال للتفاضل بانه تفاضل تام.

هناك شرط رياضي اخر ممكن الاستفادة منه في فحص الخواص او المتغيرات فيما اذا كانت دالة حالة ام لا:

$$z = f(x, y)$$

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad dz = M dx + N dy$$

$$M = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

**مثال (1):**

اثبت ان الحجم لواحد مول من غاز مثالي هو دالة حالة.

**الحل**

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

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

$$dV = M dP + N dT$$

$$M = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{RT}{P} \right) = -\frac{RT}{P^2}$$

$$N = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{P} = \frac{R}{P}$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_P = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left( \frac{\partial N}{\partial P} \right)_T = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial N}{\partial P} \right)_T$$

الحجم هو دالة حالة

**مثال (2):**

اثبت ان الضغط لواحد مول من غاز مثالي هو دالة حالة.

الحل

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

$$dP = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dP = M dV + N dT$$

$$M = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{RT}{V} \right) = -\frac{RT}{V^2}$$

$$N = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{V} = \frac{R}{V}$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_V = -\frac{R}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_T = -\frac{R}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial N}{\partial V} \right)_T$$

الضغط هو دالة حالة.

**H.W** اثبت ان درجة الحرارة لواحد مول من غاز مثالي هي دالة حالة.

مثال (3):

اثبت ان الشغل ليس دالة حالة

الحل

$$dW = PdV$$

$$V = f(P, T) \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad dV = M dP + N dT$$

$$M = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad M = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{RT}{P} \right) = -\frac{RT}{P^2}$$

$$N = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad N = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{P} \right) = \frac{R}{P}$$

$$dW = P \left[ + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \right]$$

$$dW = P \left[ \left( -\frac{RT}{P^2} \right) dP + \left( \frac{R}{P} \right) dT \right]$$

$$dW = -\frac{RT}{P} dP + R dT$$

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_P = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left( \frac{\partial N}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\therefore \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_P \neq \left( \frac{\partial N}{\partial P} \right)_T$$

الشغل ليس دالة حالة ... الشغل يعتمد على المسار.