كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الثانية

المادة : ترموديناميك

المحاضرة : السادسة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٥

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

التوابع الترموديناميكية والخواص الحرارية للجمل الترموديناميكية.

التوابع الترموديناميكية:

يضاف إلى الطاقة الداخلية U والأنتروبية S عدد من التوابع المرتبطة بالتحولات التي تجري في الجملة ومن هذه التوابع الأنتالبية I Enthalpy وطاقة الحرة F أو طاقة هلمهولتز الحرة وطاقة جبس G الحرة (الكمون الترموديناميكي) Gibbs

كل تابع من هذه التوابع يتعلق بمجموعة من المتحولات الطبيعية المستقلة سنبحث فيما بعد هذه التوابع مع افتراض ثبات كتلة الجملة (مغلقة) واعتبار القوى المؤثرة على الجملة هي من نوع القوى الضاغطة الإزوتروبيا.

- الأنتروبية S

ترتبط الأنتروبية بمتحولات الجملة في التحولات العكوسة وفقاً للعلاقة

$$ds = \frac{dU + PdV}{T}$$

وبالتالي المتحولين الطبيعيين المستقلين للأنتروبية هما U ، V أي $S = S(U, V)$ وبالتالي يعطى الاشتقاق الجزئيان للأنتروبية بدلالة متحوليها المذكورين

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad , \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T}$$

وعندما يكون U ، V ثابتين أي أن الجملة معزولة نجد $ds = 0$ أو $S(U_0, V_0) = dt$ أي في التحولات اللاعكوسة حسب العلاقة $ds \geq \frac{dQ}{T}$ أي $ds > 0$ وبالتالي $ds \geq 0$

وهذا يعني أن الجملة المعزولة تكون في حالة التوازن قيمة عظمى للأنتروبية.

الطاقة الداخلية U :

لدينا $U = U(S,V)$ أي أن $dU = TdS - pdV$

وبالتالي $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V = T$

في التحولات ~~الطاقة~~ العكوسة المثالية لكمية الحرارة عندما $T \neq 0$ تكون $dS = 0$ وبذلك في هذه التحولات وبالعلاقة السابقة أن تناقص الطاقة الداخلية يساوي إلى العمل الذي تقوم به الجملة

$$-dU = pdV$$

في التحولات اللاعكوسة تكون العمل الذي تقوم به الجملة هو أقل في الحالتين البدائية والنهائية أصغر من عمل التحول العكوس وبالتالي في التحولات اللاعكوسة عند ثبات الأنتروبية تكون تناقص الطاقة الداخلية أكبر من العمل الذي تقوم به الجملة

$$-dU > pdV$$

وبالتالي من أجل $dS = 0$ يكون

$$-dU \geq pdV \qquad \text{أو} \qquad dU \leq -pdV$$

عند ثبات الحجم والأنتروبية تكون $U(S_0, V_0) = k$ هذا في التحولات العكوسة وإذا في التحولات اللاعكوسة فيكون $dU < 0$ وبالتالي بشكل عام $dU \leq 0$

وهذا يعني أن الجملة المدروسة ذات الحجم الثابت والمعزولة حرارياً تكون في حالة التوازن عند قيمة صغرى للطاقة الداخلية

الأنثالبية I :

من المعادلة الأساسية في الديناميك الحراري :

$$Tds = dU + pdV$$
$$= d(U+pV) - Vdp$$

$$\Rightarrow d(U+pV) = Tds + Vdp$$

نسمي المقدار $U+pV$ الأنثالبية لجملة الديناميكية وتعرف بـ

$$I = U + pV \Rightarrow dI = Tds + Vdp$$

والمتحولات هنا S الإنتروبية و الضغط p

$I = I(S,p)$ وبالتالي

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_p = T \quad \& \quad \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S = V$$

وبالتالي نصيغ العلاقة في حالة المتحولات لكمية المتساوية الضغط

$$dI = Tds = dQ$$

وبعبارة العلاقة مع ثبات الضغط من الحالة (1) إلى الحالة (2) نجد

$$I_2 - I_1 = \Delta I = Q_p$$

وبالتالي تغير الأنثالبية في التحول متساوي الضغط إلى كمية الحرارة التي تكتسبها الجملة خلال التحول وبالتالي

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p$$

وبالتالي دور الأنثالبية وكمية الحرارة في التحولات المتساوية الضغط هو نفسه حيث أن

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

الطاقة الحرة F :

في التحولات المتوازنة المكونة :

$$Tds = dU + pdV \Rightarrow dU - Tds = -pdV$$

أو

$$d(U - TS) = -SdT - pdV$$

F طاقة هلمهولتز أو الطاقة الحرة

إن الطاقة الداخلية U والأنتروبية S ودرجة الحرارة T هي عبارة عن توابع وحيدة القيمة لحالة الجملة ولذلك فإن الطاقة الحرة F المرتبطة بها هي كذلك تابعة لحالة الجملة ولا تتعلق تغيراتها بالطريق الذي تسلكه الجملة بين الحالتين البدائية والنهائية

يسمى المقدار TS الطاقة المقيدة باعتبار أنها تشكل الفرق بين الطاقة الداخلية والطاقة الحرة

$$TS = U - F$$

وهي بالطبع تعرف أقل مقدار من الطاقة تحافظ عليه الجملة وبالتالي فإن الطاقة الحرة هي أكبر مقدار من الطاقة يمكن للجملة أن تتخلى عنه وبالتالي نجد العلاقة

$$dF = -SdT - pdV$$

فإن التابع F أي أن

$$F = F(T, V)$$

متحولاته T, V

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

يتبين لدينا أنه في حالة التحولات المكونة المتساوية درجة الحرارة أن العمل الذي تقوم به الجملة يساوي إلى المقدار المتناقص لطاقتها الحرة.

أما التحولات اللاعكوسة فيكون مقدار هذا المتناقص أكبر من عمل الجملة

$$-dF = pdV$$

وبالتالي جمع العلاقتين

$$-dF > pdV$$

عند ثبات الحجم ودرجة الحرارة في حالة التحولات العكوسة

$$dF \leq -pdV$$

وعند كل التحولين يثبات الحجم ودرجة الحرارة

$dF = 0 \Leftarrow F = cte$ طاقة صغرى. $dF \leq 0$ أو طاقة حرة صغرى.

(3)

طاقة جيبس Gibbs الحرة G :

لدينا $T.ds = dU + pdV$

أو $d(U + PV - ST) = -SdT + Vdp$

بحيث $G = U + PV - ST$ طاقة جيبس الحرة.

أو انطلاقا من الدوال الترموديناميكية

$$G = U + PV - ST = I - ST = F + PV$$

وبالتالي $dG = -SdT + Vdp$

تكون الطاقة جيبس الحرة هي دالة لدرجة الحرارة T والضغط P

وبالتالي $G = G(T, P)$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{و} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

وتكون عند التحولات المتكونة المتكونة بثبات درجة الحرارة والضغط

$T = T_0 = cte$ و $P = P_0 = cte$ أي $dG = 0$

أو $G(T_0, P_0) = cte$ مكتوبة كتابة

$$dG = d(PV + U - TS) = pdV + dF = 0$$

حيث $d(PV) = pdV$ عند ثبات الضغط

وعند التحولات اللاعكوسة عند ثبات درجة الحرارة $-dF > pdV$

وبالتالي $dG < 0$ وفي حالة الطاقة كبيرة

أي أن الجملة المدروسة ميكانيكيا تكون في حالة التوازن عندما تكون طاقة جيبس الحرة

$$dG \leq 0$$

المعاملات الترموديناميكية :

- المعاملات الترموديناميكية تطلق عبارة المعاملات الترموديناميكية على المشتقات الجزئية من الشكل $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z$ عندما تقدر الرموز X, Y, Z عن S, P, V, T

مثلاً يرتبط المقداران $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ، $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ معاملي التمدد الحجمي بثبات الضغط α_P وبثبات كمية الحرارة (الكظوم) α_S بالعلاقتين

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

$$\alpha_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$$

كما يرتبط المقداران $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ ، $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$ الضغط بثبات الحجم β_V وبثبات كمية الحرارة β_S بالعلاقتين

$$\beta_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\beta_S = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

وأيضاً يرتبط المقداران $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ و $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ الإنضغاط بثبات درجة الحرارة γ_T وبثبات كمية الحرارة γ_S بالعلاقتين

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

$$\gamma_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

وكذلك يرتبط المقداران $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ و $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ السعتين الحراريتين بثبات الحجم C_V والضغط C_P بالعلاقتين

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \& \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

A to Z

والمقداران يعبر عنهما بالصيغ :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = T^{-1}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = T^{-1}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T$$

اللتان تقرأن عن كمية الحرارة التي يجب أن تعطى (أو تنتزع) للجملة عند زيادة الضغط بمقدار واحدة الضغط مع المحافظة على ثبات الحجم أو درجة الحرارة .

والمقداران

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = T^{-1}\left(\frac{dQ}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T^{-1}\left(\frac{dQ}{dp}\right)_T$$

يعبران عن كمية الحرارة التي يجب أن تعطى للجملة عند زيادة الحجم بمقدار واحدة الحجم وذلك مع المحافظة على ثبات الضغط أو درجة الحرارة .

عبر عن المقدار عن المقادير التالية $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ باستخدام مفهوم التحويل (مفهوم جاكوبي) Jacobian

$$D = \frac{\partial(a,b)}{\partial(f,e)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial a}{\partial f} & \frac{\partial a}{\partial e} \\ \frac{\partial b}{\partial f} & \frac{\partial b}{\partial e} \end{vmatrix} = \frac{\partial a}{\partial f}\frac{\partial b}{\partial e} - \frac{\partial a}{\partial e}\frac{\partial b}{\partial f}$$

كما يلي

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)}$$

أجرينا هذه العملية لتسهيل دراسة المقادير التفاضلية الترموديناميكية رياضياً بنفس طرق عمليات التحويل المختلفة :

$$\frac{\partial(x,z)}{\partial(y,t)} \cdot \frac{\partial(x,t)}{\partial(x,z)} = \frac{\partial(x,t)}{\partial(y,t)} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_t$$

وفي عملية تغيير الإشارة

$$\frac{\partial(x,t)}{\partial(y,t)} = -\frac{\partial(z,x)}{\partial(y,t)} = \frac{\partial(z,x)}{\partial(t,y)} = -\frac{\partial(x,t)}{\partial(y,t)}$$

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1 \quad (*)$$

فنلاحظ لبرهان صحة العلاقة السابقة الدوال الترمودينامكية الأساسية

لدينا $dU = TdS - PdV$ وبما أن dV تفاضل تام فإن

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

أو

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = -\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(V,S)}$$

وبالتالي

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} \cdot \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,V)} = 1 \Rightarrow \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1$$

العلاقات بين المعاملات الترمودينامكية :

لنشكل جدولاً للمعاملات بحيث لاحتوي السطر الأول على P والثاني على V والثالث على T بحيث يحتوي على 12 معاملاً :

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{vmatrix}$$

1- نختار أي ثلاثة معاملات واقعة على سطر واحد كما يلي

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

وبنفس الطريقة نجد باقي السطور الأخرى وبالتالي نحصل على أربع علاقات وتحصل على ست علاقات أخرى بين المعاملات بالاعتماد على الدوال الترمودينامكية الأساسية (*) وذلك بضرب طرفي المحددات من الشكل

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(x,y)}$$

المساوية للواحد واستخدام خاصة ضرب المحددات

(5)

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} = 1$$

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

وبشكل مشابه نحصل على

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = 1$$

ونحصل على العلاقة الخامسة بفك محدد الدوال اليعقوبية الآتية

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

نلاحظ هذا حصلنا على ثلاث علاقات بين المعاملات. أما البقية معادلات أخرى يتم إيجادها أو تحديدها عمليًا أي تجريبيًا أو أحصائيًا وهي:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\gamma_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = P\beta_V$$

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

كما نظهر في جدول المعادلات الذي في الصفحة الأولى (عشرين) والصف الثاني عشر واحد

وكما قلنا أنه جميع عناصر الصف الواحد تساوي العنصر الواحد فيكون

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

وهي العلاقة السابقة

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

نستنتج

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

٨٥٧