

محاضرات في الديناميكا الحرارية

تعريف علم الديناميكا الحرارية :

* هي إحدى فروع الكيمياء الفيزيائية التي تختص بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية. أو هو الفرع من الكيمياء الذي يختص بدراسة العلاقات الكمية بين الحرارة والأشكال المختلفة للطاقة (طاقة وضع – حركة – نووية – كيميائية...) وتهتم بوصف المادة بدلالة الخواص الفيزيائية V, T, P .
* أو هو علم الديناميكا الحرارية هو علم تجريبي يهتم بدراسة كل ما هو متعلق بدرجة الحرارة والطاقة الحرارية أو التدفق الحراري المصاحب لتغيرات الأنظمة الكيميائية أو الفيزيائية .

تطبيقات علم الديناميكا الحرارية :

أ - **التطبيقات الهندسية :** يستخدم هذا العلم هندسيا في تصميم المحركات ومولدات الطاقة الكهربائية وأجهزة التبريد والتكييف .
ب - **التطبيقات الكيميائية :** هنالك عدة تطبيقات لعلم الديناميكا نذكر منها :
* التغيرات في الطاقة التي ترافق التغير الكيميائي أو الفيزيائي . وبصورة عامة
* التغير في الطاقة بين النظام وما يحيط به .

* دراسة إمكانية حدوث التفاعل الكيميائي تلقائيا

* اشتقاق الصيغ والقوانين المكتشفة تجريبيا وبناءها على أساس نظري فمثلا :

- يمكن اشتقاق وإثبات قوانين التوازن الكيميائي

- يمكن اشتقاق قانون هس للمحتوى الحراري والذي يعتبر حالة خاصة للقانون الأول للديناميكا الحرارية

- يمكن اشتقاق معادلة كلايرون - كلاوزيوس المتعلقة بالتوازن بين الأطوار

- يمكن اشتقاق معادلة قاعدة الطور أو الصنف

المفاهيم الأساسية في الديناميكا الحرارية

* **تعريف النظام (System) :** هو جزء من الكون الذي يحدث فيه التغير الكيميائي أو الفيزيائي أو هو الجزء المحدد من المادة التي توجه إليه الدراسة .

* **المحيط (Surroundings) أو الوسط المحيط :** هو الجزء الذي يحيط بالنظام ويتبادل معه الطاقة في شكل حرارة أو شغل ويمكن أن يكون حقيقي أو وهمي .

* **حدود النظام :** هو الغلاف الذي يطوق النظام ويفصله عن الوسط المحيط ويمثل جدران الحاوي للنظام.

فمثلاً: عند إضافة محلول حمض الهيدروكلوريك إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم في كأس زجاجي فإن

* النظام هو محلول الحمض والقاعدة * حدود النظام هي جدران الكأس * المحيط هو باقي

الكون حول النظام بناء على الطريقة التي يتبادل بها النظام الطاقة والمادة مع المحيط

أنواع الأنظمة في الديناميكا الحرارية

قسمت الأنظمة إلى عدة أنواع :

أ - **النظام المفتوح (Open System) :** هو النظام الذي يسمح بتبادل كل من المادة والطاقة بين النظام والوسط المحيط .

ب - النظام المغلق (Closed System) : هو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام والوسط المحيط على صورة حرارة أو شغل .

ج - النظام المعزول (Isolated System) : هو الذي لا يسمح بانتقال أي من الطاقة والمادة بين النظام والوسط المحيط

د. النظام المكظوم: هو الذي لا يمكنه تبادل المادة والحرارة مع الوسط المحيط بأي شكل من الأشكال أو بتعبير آخر فإنه يمكن تبادل أنواع أخرى من الطاقة عدا الحرارة.

ويقال عن النظام أنه متجانس : إذا كان يحتوي على طور واحد ويقال أنه غير متجانس إذا احتوى على أكثر من طور، يكون الطور غازيا أو سائلا أو صلبا أما في حالة الغازات يكون النظام دائما متجانسا لأن الغازات قابلة للإمتزاج مع بعضها، وفي حالة السوائل يكون النظام إما متجانس أو غير متجانس حسب قابلية السوائل للإمتزاج.

خواص النظام (Properties of a System)

يمكن تقسيم الخواص الطبيعية للنظام إلي مجموعتين :

أ - خواص شاملة (Extensive Properties) (الممتدة أو الخارجية):

هي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة ، الحجم ، السعة الحرارية ، الطاقة الداخلية ، الانتروبي ، الطاقة الحرة ومساحة السطح والقيمة الكلية بالنسبة لهذه الخواص تساوي مجموع القيم المنفصلة لها . وتوصف أنها انتشارية

خواص مركزة (المكثفة) Intensive (Properties) (داخلية):

هي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ، درجة الحرارة ، الكثافة ، التوترالسطحي ، القوة الدافعة الكهربائية والجهد الكهربائي . كل هذه الخواص مميزة للمادة ولكن لا تعتمد على كميتها .

الاتزان الديناميكي الحراري (Thermodynamic Equilibrium)

يمكن تقسيمه إلى ثلاث أنواع :

أ - الاتزان الميكانيكي (Mechanical Equilibrium) : ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث أي تغير ميكروسكوبي للنظام مع الزمن .

ب - الاتزان الكيميائي (Chemical Equilibrium) : ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما لا يحدث تغير في تركيز المادة مع الزمن .

ج - الاتزان الحراري (Thermal Equilibrium) : ويحدث هذا النوع من الاتزان عندما تتساوى درجة حرارة النظام مع الوسط المحيط به ويتمثل هذا الاتزان في القانون الصفري للديناميكا الحرارية الذي ينص على أنه : إذا تواجد نظامان في حالة اتزان مع نظام ثالث فإن النظامين يكونان في حالة اتزان مع بعضيهما .

العمليات التيرموديناميكية:

هي العمليات المصحوبة بتغيير في قيمة مقدار أو أكثر ثرموديناميكي مثل الضغط، التركيز، درجة الحرارة ، الطاقة الداخلية ، الانتروبي يحدث التغير في حالة النظام عند ظروف مختلفة ، نلخصها في الآتي :

العملية الأديباتيكية (Adiabatic Process):

هي التي لا يفقد النظام أو يكتسب خلالها طاقة حرارية من الوسط أي أن $q=0$.

العملية الأيزوثيرمالية (Isothermal Process):

هي العملية التي تحدث عند ثبات الحرارة (بناء على ذلك يحدث ثبات الطاقة الداخلية) i.e $\Delta E=0$.

العملية الأيزوبارية (Isobaric Process):

هي العملية التي تحدث عند ضغط ثابت .

العملية الأيزوكورية (Isochoric Process) :

هي العملية التي تحدث عند حجم ثابت .

العملية الدائرية (Cyclic Process) :

هي العملية التي يتحرك فيها النظام في شكل دائري ويرجع لموقعه الأول (أي لا تتغير طاقته الداخلية) أي أن الحالة النهائية مطابقة ومماثلة للحالة الابتدائية للنظام.

الطاقة (E) (Energy):

هي الشغل (w) المنجز أو المستهلك من قبل المادة .

ويمكن توضيح العلاقة بين الطاقة (E) والمادة ممثلة بكتلتها (m) كما يلي :

$$E = w$$

$$= F \times d$$

$$= m \times a \times d$$

$$= m \times d \times (v/t)$$

$$= m \times v \times (d/t)$$

$$= m \times v \times v = m \times v^2$$

أي أن الطاقة تساوي حاصل ضرب كتلة المادة في مربع سرعة هذه المادة ، وهي تشابه

معادلة أينشتاين Einstein التي حدد فيها أن طاقة الجسم الذي يتكون منه الضوء والمسمى

بالفوتون (E) تساوي حاصل ضرب كتلته في مربع سرعته التي تساوي سرعة الضوء c

$$E = m \times c^2$$

من الناحية الميكانيكية تقسم الطاقة لنوعان :

أ - الطاقة الحركية (K. E) Kinetic Energy ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m)

$$K. E = 1/2 m v^2 \text{ وعلى سرعته } v \text{ وتساوي}$$

مثال محلول : أحسب طاقة حركة جسم كتلته 60 kg وسرعته 20 km / h ؟

$$\text{الحل : } K.E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \times 60 \times \left[\frac{20 \times 1000}{60 \times 60} \right]^2 = 925.925 \text{ J}$$

ب - الطاقة الوضعية (P . E) Potential Energy

ومقدارها يعتمد على كتلة الجسم (m) وعلى تسارعه (a) والمسافة التي يقطعها (d) .

$$P.E = m \times a \times d$$

مثال محلول : جسم يتحرك بتسارع يساوي (20 m / s²) وكتلته تساوي (300 kg) أحسب طاقة وضعه إذا قطع مسافة قدرها (10 m) ؟

$$\text{الحل : } P.E = m \times a \times d$$

$$\begin{aligned} &= 300 \text{ kg} \times 20 \text{ m/s}^2 \times 10 \text{ m} \\ &= 6000 \text{ kg m}^2 / \text{s}^2 \\ &= 6000 \text{ J} = 6 \text{ kJ} \end{aligned}$$

~~كل صور الطاقة لها الوحدات Mass x (length)² / (Time)² أي كتلة x² (المسافة) / (الزمن)² و عليه يمكن~~

~~أن تكون الطاقة بوحدة الإرج (Erg) أو بوحدة الجول (Joule) أو السعر الحراري (Calory) .~~

~~وحدة الطاقة في النظام (cgs) وهو فرنسي الأصل ويعني (cm . gram . sec) هي الإرج~~

~~ويرف بأنه مقدار الشغل المبذول عندما تسب قوة مقدارها واحد دابن لمسافة قدرها سم واحد .الداين:~~

~~هو القوة التي تعطي عجلة مقدارها 1cm / sec² لجسم كتلته واحد جرام .~~

العلاقات بين الوحدات

$$\text{Calorie} = 4.18 \text{ J}$$

$$\text{Joule} = 10^7 \text{ erg}$$

$$\text{Atom. L} = 24.23 \text{ cal} = 101.3 \text{ J}$$

السعة الحرارية (Heat Capacity)

تعرف بأنها مقدار الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة حرارة جسم معين أو كمية معينة من المادة

كتلتها (m) درجة مئوية واحدة . وحدة السعة الحرارية جول / م (J / C°)

الحرارة النوعية (Specific Heat)

تعرف بأنها السعة الحرارية لكل جرام واحد من المادة ، أي كمية الطاقة الحرارية اللازمة لرفع درجة

حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة . وحدة الحرارة النوعية جول / جم م (J / g C°)

السعة الحرارية المولارية (Molar Heat Capacity)

هي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة مول واحد من المادة درجة مئوية . ووحدها جول / مول °م، (J / mol C°) بالنسبة للماء : السعة الحرارية المولارية هي السعة الحرارية لعدد 18 جرام من الماء وتساوي $18 \times 4.18 = 75.3 \text{ J / mol}$

استخدامات السعة الحرارية

بالاعتماد على السعة الحرارية يمكن حساب كمية الحرارة (q) اللازمة لرفع درجة حرارة نظام كتلته ثابتة من درجة حرارة ابتدائية (T₁) إلى درجة حرارة نهائية (T₂) :

$$q = C (T_2 - T_1)$$

$$q = C \Delta T$$

بما أن السعة الحرارية = الكتلة x الحرارة النوعية $C = m \times \rho$

حيث m = كتلة المادة ، ρ = الحرارة النوعية للمادة .

كمية الحرارة المفقودة أو المكتسبة تحسب من العلاقة :

$$q = C \Delta T = \rho \times m \times \Delta T$$

السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) وعند ضغط ثابت (C_p)

السعة الحرارية C_v أي الحرارة المكتسبة عند حجم ثابت تستغل فقط لرفع الطاقة الحركية للجزيئات، بينما الحرارة المكتسبة عند ضغط ثابت C_p تستغل لعمل شغل معين نتيجة لتمدد وانكماش الغاز، إضافة لرفع طاقة حركة الجزيئات .

ورياضيا يمكن التعبير عنها كالآتي :

$$C_v = dE / dT , C_p = dH / dT$$

بالنسبة لغاز مثالي أحادي الذرية فإن الطاقة الحركية الانتقالية

هي : ($\frac{3}{2} R T$)

$$C_v = d (\frac{3}{2} R T) / dT = \frac{3}{2} R \frac{dT}{dT} = \frac{3}{2} R$$

$$C_v = \frac{3}{2} R \text{ -----(1)}$$

$$C_p = dH / dT = d (E + PV) / dT = dE / dT + d (PV) / dT$$

عند ثبوت الضغط : $C_p = dE / dT + P dV / dT$

بالنسبة لواحد مول من غاز مثالي فإن : $PV = RT$

عند ثبوت الضغط : $P dV = R dT$

$$C_p = dE / dT + R dT / dT$$

$$= C_v + R \text{ -----(2)}$$

$$C_p = C_v + R$$

مثال محلول :

عيني C_p ، C_v لغاز مثالي أحادي الذرية؟

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = d(3/2RT)/dT$$

$$= 3/2R = 3/2 \times 2 = 3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{deg}^{-1}$$

$$C_p = C_v + R \therefore$$

$$5/2R = 5 \text{ Cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{deg}^{-1}$$

- وحيث أن معظم المواد تتمدد عند تسخينها ، فإن C_p تكون أكبر بصفة منتظمة من C_v .
- وبالنسبة لغاز مثالي تكون C_p أكبر من C_v بمقدار R .

تعريف بعض المتغيرات الثيرموديناميكية

الرمز	الوحدة الدولية	معادلة التعريف	الاسم	المتغير
$\text{Pa} , \text{N/m}^2$	باسكال ، نيوتن / المساحة	القوة / المساحة $P =$	الضغط	P
m^3	المتر المكعب	فراغ ذو ثلاث أبعاد	الحجم	V
K	الكلفن	-----	درجة الحرارة	T
Mol	المول	وزن / وزن جزيء	المول	N
J	الجول	القوة \times المسافة = الحجم \times الضغط $w =$	الشغل	w
J	الجول	-----	الطاقة الحرارية	Q

صور الطاقة :

للطاقة صور مختلفة ويمكن أن تتحول أي صورة إلى الصورة الأخرى

وأهم صور الطاقة هي :

- الطاقة الحرارية
- الطاقة الضوئية
- الطاقة الصوتية
- الطاقة الذرية
- طاقة الحركة
- طاقة الوضع

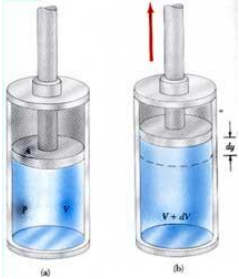
- الطاقة الميكانيكية
- الطاقة الكهربائية
- الطاقة الكيميائية
- الطاقة الداخلية

الشغل (W)

- يعرف الشغل الميكانيكي (Mechanical Work) بأنه حاصل ضرب القوة في الإزاحة أو الضغط

في التغير في الحجم ويرمز له بالرمز (w) .

$$W = F \Delta L \quad (1)$$



حيث (W) هو الشغل الناتج من تأثير قوة قدرها (F) على النظام مسافة قدرها (Δ L) . نفترض أن هناك غاز موجود داخل اسطوانة مزودة بمكبس متحرك عديم الوزن والاحتكاك مساحة سطحه (A) عند ظروف معينة من الحجم والضغط ودرجة الحرارة :

عندما يتمدد الغاز يدفع المكبس إلى أعلى ضد ضغط مضاد قدره (P) معاكس لاتجاه التغير منجزا شغلا ضد المحيط . وبما أن الضغط هو القوة الواقعة على وحدة المساحة :

$$P = F / A , \quad F = P.A \quad (2)$$

وبذلك فإن الشغل المنجز نتيجة التمدد هو :

$$W = P.A . \Delta L \quad (3)$$

وبما أن المكبس ينزاح باتجاه معاكس لاتجاه القوة ، فإن التغير في الحجم (Δ V) يساوي حاصل ضرب مساحة المقطع (A) في الإزاحة (Δ L) مسبقا بإشارة سالبة :

$$\Delta V = - A \Delta L \quad (4)$$

وعليه يكون الشغل المنجز : $W = - P \Delta V = - P (V_2 - V_1)$

حيث أن : V_1 : هو الحجم الابتدائي للغاز ، V_2 : هو الحجم النهائي للغاز .

وتدل الإشارة السالبة على أن طاقة النظام تنخفض عندما يزداد الحجم أي أن النظام يعمل

شغلا على المحيط . تعتمد قيمة الشغل على الضغط الخارجي (P) :

*إذا كانت قيمة (P) تساوي الصفر ، أي أن الغاز يتمدد ضد الفراغ ، فإن الشغل يساوي صفر .

*إذا كانت قيمة (P) موجبة فإن الشغل يعطى حسب المعادلة $W = - P \Delta V$

* إذا كانت قيمة (P) أصغر من ضغط الغاز ، فإن الغاز يتمدد ضد المحيط وتكون ($V_2 > V_1$)

وعليه تكون قيمة (W) سالبة أي أن النظام أنجز شغلا على المحيط .

* إذا كان ضغط المحيط أكبر من ضغط الغاز فإن الغاز ينكمش وتصبح ($V_2 < V_1$) وتكون قيمة

(W) موجبة ، أي أن المحيط عمل شغلا على النظام .

مثال (1): إذا تمدد غاز مثالي عند درجة حرارة (25° C) من الحجم 2 لتر إلى الحجم 5 لترات عند ضغط ثابت ، أحسب الشغل المنجز عندما يتمدد الغاز :

أ - ضد الفراغ ب - ضد ضغط ثابت مقداره (3atm).

الحل :

أ - بما أن الضغط المضاد يساوي صفر وحسب معادلة الشغل :

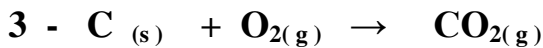
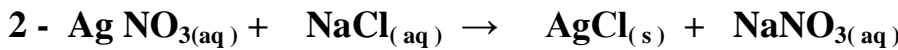
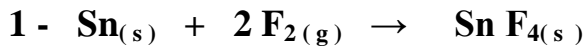
$$W = - P (V_2 - V_1) = 0 (5 - 2) = \text{Zero}$$

ب - عندما يكون الضغط المضاد = 3atm فإن :

$$W = - P (V_2 - V_1) = - 3 (5 - 2) = - 9 \text{ atm. L}$$

$$= -9 \text{ atm. L} \times 101.3 = 911.7 \text{ J}$$

مثال (2): إذا علمت أن التغيرات الكيميائية التالية تحدث عند ضغط ثابت :



حددي في كل حالة هل الشغل يعمل من : قبل النظام على المحيط ،

أو المحيط على النظام أو أن كمية الشغل قليلة ويمكن إهمالها .

الحل : 1 - في الحالة الأولى يقل حجم النظام لذلك فإن الشغل يعمل على النظام من قبل المحيط .

2 - يمكن إهمال الشغل لأنه لا توجد مواد غازية متفاعلة أو ناتجة .

3 - التغير في الحجم يساوي تقريبا صفر ، لتساوي عدد المولات الغازية في النواتج

والمفاعلات وعليه يمكن إهمال الشغل أو كميته تساوي الصفر .

4 - هنالك تمدد ، لذلك فإن النظام يعمل شغلا على المحيط .

مثال (3): أحسب الشغل المبذول عندما تذوب 50 جرام من الحديد في حمض الهيدروكلوريك عند

درجة حرارة 25° C عندما يجرى التفاعل : أ - في إناء مغلق ب - في إناء مفتوح

الحل :



واحد مول من الغاز ينتج من تفاعل واحد مول من الحديد وعند إهمال الحجم الأصلي للنظام:

$$P \Delta V = PV = n RT$$

أ - عندما يكون الإناء مغلق لا يتمدد الغاز $W = - P \Delta V = 0$

ب - عندما يكون الإناء مفتوح $W = - P \Delta V = - n_{\text{H}_2} RT$

عدد مولات الهيدروجين = عدد مولات الحديد = $50 / 56 = 0.89$ مول

$$R = 8.314 \text{ J / K mol} , \quad T = 298 \text{ K}$$

$$W = 0.89 \times 8.314 \times 298 = 2.2 \text{ K J}$$

الشغل المبذول عند ثبوت الحجم : ($\Delta V = 0$)

$$W = P \Delta V = 0$$

الشغل المبذول عند ثبوت الضغط :

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

مثال (4): يتمدد غاز مثالي من حجم 15 L إلى 25 L ، وأن الضغط النهائي هو 2 atm احسبي (أ) الشغل بوحدة (L.atm) ، (ب) الشغل بوحدة الجول (J) (ج) ما دلالة إشارة قيمة الشغل الحـل

$$w = - P \Delta V \quad \text{لحل هذا المسألة نتبع العلاقة}$$

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

(أ) حساب الشغل بوحدة L.atm

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

$$w = - 2 \text{ atm} (25 \text{ L} - 15 \text{ L})$$

$$w = - 20 \text{ atm.L}$$

(ب) حساب الشغل بوحدة الجول (J)

$$1 \text{ L .atm} = 101.325 \text{ J} \quad \text{بما أن}$$

$$w = - 20 \text{ atm.L}$$

$$= - 20 \times 101.325$$

$$w = - 2026.5 \text{ J}$$

(ج) إشارة الشغل بالسالب مما يعني أن النظام بذل شغلا على الوسط المحيط

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \times 10^{-3} \text{ kJ}$$

$$\therefore w = - 2.0265 \text{ kJ}$$

دوال الحالة، والتفاضلات التامة

إن دوال الديناميكا الحرارية هي الطاقة الداخلية، المحتوى الحراري، الإنتروبي، الطاقة الحرة تعتبر جميعها دوال حالة (state functions)،

* دالة الحالة State Function

هي الكمية التي تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير والحالة النهائية بعد التغير، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذي تم من خلاله التغير.

- أو هي الدالة الترموديناميكية التي لا تتعلق قيمتها بالطريق الذي يسلكه النظام عند الانتقال من حالة ابتدائية (أولية) إلى حالة نهائية ونذكر منها: ΔH , ΔE , ΔS , ΔG , ولا تعد q , W دوال حالة لأن قيمتها تتعلق بالطرق الذي يسلكه النظام في تحول ما، وقيمتها تتغير كثير بتغير ظروف التجربة.
- وبما أن الدوال السابقة تمثل تغيرات فإنه ليس من المهم قياس قيمتها المطلقة ولا يمكن قياسها ولكن يمكن قياس التغير.

خواص دوال الحالة:

- دالة الحالة هي تلك التي يكون لها قيمة وحيدة ، محددة بالنسبة لحالة معينة للنظام.
- لا تعتمد على طرق التغير في تلك الحالة ولكنها تعتمد على الحالة الابتدائية، والحالة النهائية للنظام.
- التغير في متغير حالة أو دالة حالة هو عبارة عن القيمة في الحالة النهائية مطروحا منها القيمة في الحالة الابتدائية، بصرف النظر عن الطريقة ، أو تتابع الخطوات التي حدث خلالها ذلك التغير في الحالة.
- دوال الحالة تفاضلات تامة.

س علي الشغل ليس تابع للحالة؟

ج. لأن الشغل يعتمد على الضغط ، والضغط هو الذي يحدد مسار العملية.

قاعدة الاشارات في الديناميكا الحرارية

أولا: بالنسبة للشغل :

- * إذا كانت قيمة الشغل موجبة أي أن $W > 0$ معناه أن النظام يبذل شغل على الوسط المحيط.
- * أما إذا كانت قيمة الشغل سالبة أي أن $W < 0$ معناه أن الوسط المحيط يبذل شغل على النظام .

ثانيا: بالنسبة لكمية الحرارة (q)

- إذا كانت q قيمتها موجبة هذا معناه أن النظام يمتص حرارة من الوسط المحيط أي أن $q > 0$ (أضيفت حرارة إلى النظام).

- إذا كانت q قيمتها سالبة هذا معناه أن النظام تنطلق حرارة من النظام أي أن $q < 0$ (انطلقت) (انتزعت) حرارة من النظام).

قد اتفق على أن تكون قاعدة الإشارة لكمية الحرارة عكس المستخدمة في حالة الشغل .

~~المصغ الرياضية الديناميكا الحرارية: Mathematical Techniques for Thermodynamics~~

يختص هذا الجزء باستنتاج بعض العلاقات المفيدة والهامة المبنية على أساس المشتقات الأولى لدوال الحالة، وسوف ينحصر الاهتمام على حالة علاقات النظام الذي يتحدد تماما بمعلومية متغيرين من متغيرات الحالة نظرا لأن مثل هذا النظام على درجة كبيرة من الأهمية من الناحية الديناميكية الحرارية، مع الأخذ في الاعتبار أن الخواص الديناميكية الحرارية لنظام متجانس ثابت التركيب يمكن تعيينها بواسطة ثلاث متغيرات هي الضغط، ودرجة الحرارة والحجم لذلك يمكن أن نحصل على معادلة على صورة دالة

$$f(P, T, V) = 0$$

*المتغيرات المستقلة:

هي أقل عدد ممكن من المتغيرات اللازم معرفتها لوصف حالة النظام وصفا ثيرموديناميكيا كاملا فمثلا إذا كان لدينا كمية معلومة من مادة نقية فإنه يكفي تعيين متغيرين مستقلين مثل P, T .

*المتغيرات التابعة:

هي المتغيرات التي يمكن تحديد قيمتها من خلال المتغيرات المستقلة فمثلا لو تم قياس متغيرين مستقلين لنظام غازي معين كالضغط ودرجة الحرارة فإن المتغيرات التابعة كالـحجم يمكن تحديدها.

{ علما بأن الزمن ليس أحد المتغيرات الثيرموديناميكية }

* وحيث أن أي زوج من هذه المتغيرات الثلاث يمكن اختياره كزوج مستقل فإن علاقة الدالة يمكن التعبير عنها بثلاث صور بديلة أخرى $T=f(P, V)$, $P=f(V, T)$, $V=f(P, T)$ وباختيار أول زوج من هذه الدوال عشوائيا فإنه يمكننا كتابة الدالة الأولى على هذه الصورة

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \text{ -----(1)}$$

حيث توضح الدالة التفاضلية الجزئية $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ معدل تغير الحجم مع الضغط عند ثبات درجة الحرارة وتكمن أهمية تلك المعادلة في إستنتاج قيم نظرية يصعب تحقيقها بطرق عملية

على سبيل المثال عند تعيين $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

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

بالقسمة على dT

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ -----(2)}$$

بفرض أن الحجم ثابت $dV = 0$, $V = \text{constant}$

$$\frac{dV}{dT} = 0 = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$