# دوال الطاقة الحرة

نفرض نظام ملامس خزان حراري عند درجة T (تتم عملية لانعكاسية متناهية الصغر ) الشغل المبذول (شغل ضغط-حجم ) وكمية الحرارة المتبادلة بين الخزان والنظام هي q في هذه الحالة تكون :

$$\because dS = \frac{q_{rev}}{T} \qquad dS \rangle \frac{q}{T} \quad , \quad TdS \rangle q$$

$$q - TdS \langle 0$$

وعليه تكون q-TdS تأخذ قيم سالبه وحيث أن الشغل المبذول من نوع ضغط – حجم فقط فمن القانون الاول

$$q = dU + PdV$$

$$dU + PdV - TdS \langle 0$$

- المعادلة الاخيرة للعملية اللاانعكاسية والتلقائية ويكون الشغل هو من نوع( ضغط –حجم )
- اما اذا كان الحجم والانتروبي ثابتين (dS=0, dV=0) فإن الطاقة تقل و تصبح المعادلة الأخيرة كالآتي :

$$dU_{V,S} \langle 0$$

- ولذلك فإنه بالنسبة لاى عملية لاإنعكاسية فى نظام ما حجمه ثابت ولايتغير فيه الانتروبى تقل الطاقة الداخلية أي يكون تأثير دور الطاقة الداخلية على وضع الاتزان في الانظمة ثابتة الانتروبي في اتجاه الطاقة الاقل.
- ويكون الحجم والطاقة الداخلية لنظام ما ثابتا (dU=0, dV=0)وذلك بعزل النظام وللنظام المعزول تصبح المعادلة كما يلي :

$$(-TdS)_{E,V} < 0 \qquad ; dU = 0, \qquad dV = 0$$

بضرب المعادلة في 1-و القسمة علىT تصبح المعادلة :

$$(dS)_{E,V} > 0$$

وبناء عليه يزداد الانتروبي في مثل هذه الانظمة المعزولة ذات الطاقة الثابته والحجم الثابت ويكون وضع الاتزان متجها نحو الزيادة في الانتروبي .

للانظمة غير المعزولة يكون هناك تغيرات في الانتروبي في الانظمة المجاورة .

في حالة الحجم الثابت للعملية الانعكاسية متناهية في الصغر تكون المعادلة على الشكل :

$$V = constsnt$$

$$(dU - TdS)_V < 0$$

$$d(U - TS)_{T,V} < 0$$

الكمية (U-TS) تمثل طاقة هلمهواتز الحرة ويرمز لها بالرمز A حيث :

$$A = U - TS$$

وبمفاضلة المعادلة عند درجة حرارة ثابته :

$$dA = dU - TdS$$

وبالنسبة للعملية التلقائية :

$$(dA)_{T,V} < 0$$

نستنتج انه لعملية لا انعكاسية عند درجة حرارة وحجم ثابتين فإن طاقة هلمهولتز الحرة تقل ويكون الشغل يساوي الصفر أي لا يكون هناك أي شغل مبذول , لذا يكون وضع الاتزان لنظام لايبذل شغل هو :

$$dA = 0$$

**معظم التفاعلات التي تحدث في المعمل تتم في اواني مفتوحة تكون عند ضغط ودرجة حرارة ثابتين لذا يمكن كتابة المعادلة الاتية :**

$$d(U + PV - TS)_{T,P} < 0$$

**الكمية U+PV-TS هي طاقة جيبس الحرة وتمثل بالرمز G وتكون كالآتي :**

$$G = U + PV - TS$$

$$\because H = U + PV ,$$

$$\therefore G = H - TS$$

**وبالنسبة للتغيرات الطفيفة وعند ظروف ايزوثرمالية أي (dT=0) تصبح dG<0 أي ان طاقة جيبس الحرة تقل :**

$$dG = dH - d(TS) \qquad , \qquad SdT = 0$$

$$dG = dH - TdS$$

$$(dG)_{T,P} \langle 0$$

**ولذلك يكون لاى عملية لاانعكاسية عند ضغط وحرارة ثابتة واذا كان الشغل من نوع (ضغط -حجم ) فإن طاقة جيبس الحرة تقل**

**كل من A,G تشتمل معادلاتهما على متغيرات تعتمد على حالة النظام لذا لهما خواص ثرموديناميكيه ويكون التفاعل في حالتهما من النوع التام وللعملية انعكاسية دائرية تكتب كالاتي :**

$$\oint dA = 0$$

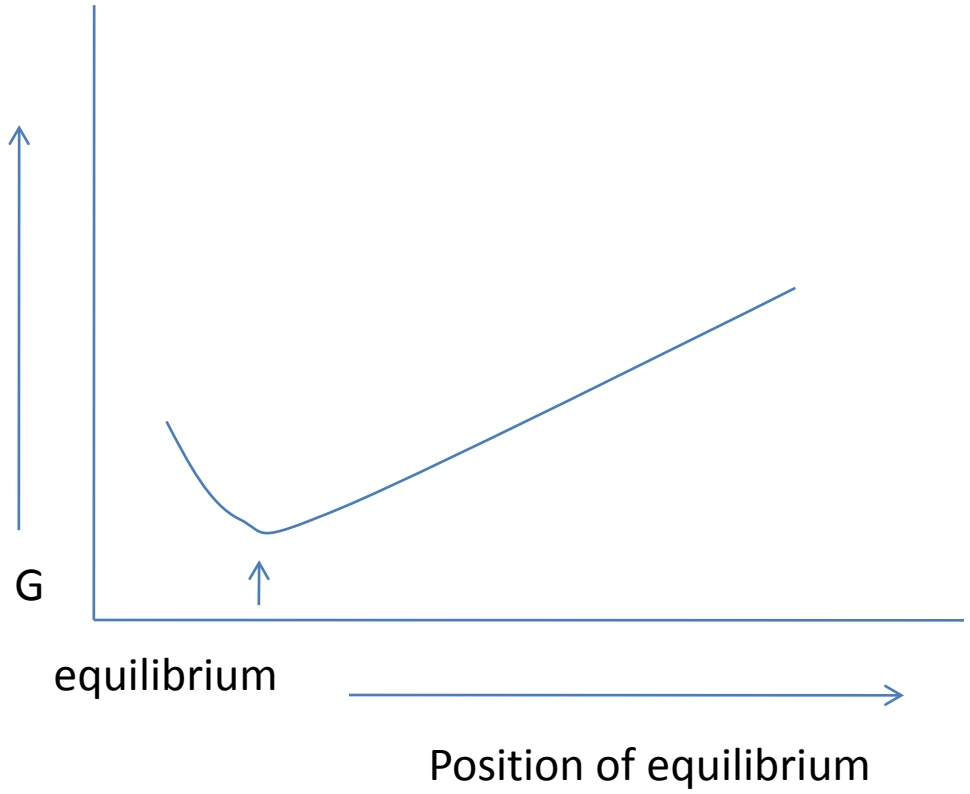
$$\oint dG = 0$$

**ويلخص الجدول الاتي ظروف العمليات الانعكاسية واللانعكاسية لعمليات تتضمن الشغل من نوع (ضغط-حجم) وهي صحيحة بالنسبة للتغيرات الكبيرة:**

| الحالة | العمليات الانعكاسية | العمليات الانعكاسية |
|---|---|---|
| زيادة العشوائية | $(dS)_{V,E} > 0$ | $(dS)_{V,E} = 0$ |
| نقص الطاقة الداخلية | $(dE)_{V,S} < 0$ | $(dE)_{V,S} = 0$ |
| نقص طاقة هلمهولتز | $(dA)_{T,V} < 0$ | $(dA)_{T,V} = 0$ |
| نقص الطاقة الحرة | $(dG)_{T,P} < 0$ | $(dG)_{T,P} = 0$ |

**التغيرات التلقائية دائما تسير الى الحد الادنى (طاقة جيبس الحرة عند ثبات P,T ) أوالى النهاية العظمى (الانتروبي للنظام المعزول )**

تكون G في وضع الاتزان يكون عند نهاية صغرى عند درجة حرارة وضغط ثابتين حيث تكون dG = 0



# خواص طاقة هلمهولتز الحرة (A)

**نفرض تغير في طاقة هلمهولتز من الحالة 1الى الحالة 2 فإن:**

$$A = U - TS$$

$$\Delta A = A_2 - A_1$$

$$\Delta A = (U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

**وعند ظروف ايزوثرمالية أي ثبوت درجة الحرارة** $T = T_1 = T_2$ **نجد ان :**

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

**و من تعريف الانتروبي:**

$$\Delta S = \frac{q_r}{T}$$

$$q_r = T\Delta S$$

$$\Delta A = \Delta U - q_r$$

ولكن من القانون الاول لعملية انعكاسية ايزوثرمالية فإن:

$$q_{rev} = \Delta U + w_m$$

$$\Delta U - q_{rev} = -w_m$$

$$\Delta A = -w_m$$

لذا فإنه عند درجة حرارة ثابتة , يكون اقصى شغل مبذول بالنظام على حساب النقص في طاقة هيلمهولتز الحرة للنظام , ولذا Aتسمى احياناً بمعامل الشغل او اقصى محتوى لشغل النظام .

# من المعادلات الاتية

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$\because TdS = q_r$$

$$q_r = dU + pdV$$

$$dA = dU - SdT - dU - pdV$$

$$dA = -SdT - pdV$$

at constant volume

when $dV = 0$

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

at constant temperature

$$dT = 0$$

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

وبمفاضلة A/T مع Tعند ثبات الحجم

$$\left(\frac{\partial(\frac{A}{T})}{\partial T}\right)_V = \frac{T(\frac{\partial A}{\partial T})_V - A}{T^2} = \frac{(A+TS)}{T^2}$$

$$\because A + TS = U$$

$$\therefore \left(\frac{\partial(\frac{A}{T})}{\partial T}\right)_V = \frac{-U}{T^2}$$

# التغير الايزوثيرمالي في دالة الشغل

- تكون في هذه الحالة dT=0 وعليه :

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dA = -PdV$$

for one mole of an ideal gas

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

$$\therefore dA = -RT\frac{dV}{V}$$

**فى العمليات ذات التغيرات الكبيرة نحصل على الزيادة فى دالة الشغل ΔA بالتكامل بين الحالتين 1 و2**

$$dA = -RT\frac{dV}{V}$$

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = -RT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$A_2 - A_1 = -RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta A = RT\ln\frac{V_1}{V_2}$$

# خواص طاقة جيبس الحرة (G)

- **يعبر عن هذه الدالة بالعلاقة :**

$$G = U - TS + PV$$

$$[1] \because H = U + PV$$

$$\therefore G = H - TS$$

$$[2] \because A = U - TS$$

$$\therefore G = A + PV$$

$$\text{at P} = \text{constant}$$

$$\Delta G = \Delta A + P\Delta V$$

$$\text{at q} = \text{constant}$$

$$\Delta A = -w_m$$

$$\therefore \Delta G = -(w_m + P\Delta V)$$

- **Wm : الشغل الاقصى الذي حصلنا عليه في التغير وتشتمل على كل انواع الشغل مثل الكهربي وغيره بجانب شغل التمدد( PΔV )**

- **(Wm-PΔV ) : الشغل الانعكاسي مستبعد منه شغل التمدد ويسمى الشغل التام**

- **(Wm-PΔV )=-ΔG:**
- **النقص في الطاقة الحرة عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة ويساوي الحد الاقصى للشغل التام والذي يكون ملازم للعملية**

بتفاضل المعادلة التالية :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$,\because H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$,\because TdS = dU + PdV$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

at contstant P $\quad dP = 0$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

and at constant T $\quad dT = 0$

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

**بمفاضلة G/T بالنسبة الى T عند ضغط ثابت**

$$\left(\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T}\right)_P = \frac{T(\frac{\partial G}{\partial T})_P - G}{T^2} = \frac{-(G+TS)}{T^2}$$

$$;(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$$

$$,\because G+TS=H$$

$$\therefore \left(\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T}\right)_P = \frac{-H}{T^2}$$

# التغيرات الايزوثيرمالية في دالة الطاقة الحرة

- للغاز المثالي عند درجة حرارة ثابته dT=0

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dG = VdP$$

$$\text{for one mole n} = 1$$

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

$$dG = \frac{RT}{P}dP$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- الطاقة الحرة للغاز ترتبط بالطاقة الحرة القياسية $G^o$ وهي عبارة عن الطاقة الحرة لواحد مول من الغاز عند ضغط واحد جو وتكون المعادلة بالشكل :

$$G - G^o = RT \ln \frac{P}{1} = RT \ln P$$

$$G = G^o + RT \ln P$$

# معايير الاتزان

- نفرض لدينا نظاما ما ملامس لخزان حراري عند درجة حرارة T حيث تتم عملية لا انعكاسية متناهية في الصغر ويكون الشغل المبذول من نوع (ضغط- حجم ) فإذا كانت q هي كمية الحرارة المتبادلة مع الخزان الحراري وحيث ان العملية لا انعكاسية فإن التغير في الانتروبي للنظام dSاكبر من q/T بمعنى أن :

$$dS > \frac{q}{T}$$
$$TdS > q$$
$$(q - TdS) = -ve, TdS > q$$
$$q - TdS < 0$$

وحيث أن الشغل هو من نوع (الضغط –حجم ). فإن:

$$q = dU + PdV$$
$$\because q - TdS < 0 \text{ ,}$$
$$\therefore dU + PdV - TdS < 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

اذا كان الانتروبي والحجم ثابتين تصبح المعادلة الاخيرة :

$$dU + PdV - TdS < 0$$
$$(dU)_{V,S} < 0$$

لاي عملية لا انعكاسية في نظام عند حجم ثابت ولا يتغير فيه الانتروبي فإن الطاقة الداخلية تقل .

**لنظام ميكانيكي فإن الحالة المستقرة له تكون ذات طاقة منخفضة يكون دور الطاقة الداخلية على موضع الاتزان في انظمة ذات انتروبي ثابت هو في اتجاه الطاقة المنخفضة يمكن ان يظل الحجم والطاقة الداخلية لنظام ما ثابتين في نظام معزول وتصير المعادلة**

$$dU + PdV - TdS < 0$$

$$(-TdS)_{U,V} < 0$$

**عند الضرب في -1و القسمة على T نحصل على :**

$$\boxed{(dS)_{V,U} > 0}$$

**وعليه يكون الانتروبي في ازدياد في العملية اللانعكاسية .**

**للانظمة ثابتة الطاقة والحجم مثل الانظمة المعزولة- يكون موضع الاتزان في ناحية الزيادة في الانتروبي. وفي الانظمة التي لا تكون معزولة يكون هناك تغيراً في الانتروبي للانظمة المتآخمة لها ويجب ان يؤخذ ذلك في الاعتبار واذا كان الحجم ثابت خلال عملية لا انعكاسية متناهية في الصغر فإن المعادلة (1) تصبح :**

$$dU + PdV - TdS < 0$$

$$(dU - TdS)_V \langle 0$$

$$d(U - TS)_{T,V} \langle 0$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS \qquad \text{at } dT = 0$$

**حيث تسمى A =U-TS بطاقة هلمهولتز الحرة والتغير فيها للعمليات التلقائية عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة تقل وتعطى بالصورة**

$$(dA)_{V,T} \langle 0$$

**بمعنى انه فى العمليات الانعكاسية عند حجم ودرجة حرارة ثابتين فإن طاقة هلمهولتز الحرة تقل**

# معادلة جيبس -هلمهولتز

$$G = H - TS$$

$$\because S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$A = U - TS$$

$$\because S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

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

Reactants $\rightarrow$ products

$$\Delta G = G_P - G_r$$

$$\Delta G = (H_P - TS_P) - (H_r - TS_r)$$

$$\Delta G = (H_P - H_r) - T(S_P - S_r)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-\Delta S = -(S_P - S_r)$$

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial G_P}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G_r}{\partial T}\right)_P$$

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{T}\right)_P$$

$$\Delta G = \Delta H - T\left(\frac{\partial(\Delta G)}{T}\right)_P$$

$$\because A = U + TS$$

$$\because \Delta A = \Delta U + T\Delta S$$

$$\Delta A = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta A}{T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T}\right)_P = \frac{T(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}) - \Delta G}{T^2}$$

$$\because T(\frac{\partial \Delta G}{\partial T})_P = \Delta G - \Delta H$$

$$\left(\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T}\right)_P = \frac{-\Delta H}{T^2}$$

# Maxwell Relationships علاقات ماكسويل

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = dU - dU - PdV - SdT$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dS = \frac{q}{T}$$

$$q = TdS$$

من القانون الثاني

$$q = dU + w = dU + PdV$$

$$dU = q - PdV$$

من القانون الاول

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP$$

$dU = TdS - PdV$ , $dH = TdS + VdP$

$dA = -PdV - SdT$ , $dG = VdP - SdT$

العلاقات الاربعة الرئيسية في الديناميكا الحرارية