The exact and inexact differentiation

If the fluid changes reversibly from state (1) to state (2), then the work done is given by the following formula:

$w = \int_1^2 p\, dv$

Although the initial and final state are known, the above equation cannot be completed without knowing how the pressure changed during the change process, in other words it cannot be integrated without knowing the path that the system follows while passing through the state 1 to state 2.

The inexact differentiation of some quantities depends on the path (the path is the drawing of the thermodynamic process based on the thermodynamic coordinates) between the two cases, such as work, for example

The exact differentiation of some quantities does not depends on the path such as state functions (P,V,T), and because the state functions of a system represents the properties of the system, thus all the properties of the system has an exact differentiation.

And if we look at the cyclic process, we see that the linear integration of the state functions must be equal to zero, because in such cases, the system begins in a particular condition and ends with the same condition after the passage of a complete cycle and since the integration depends on the initial and final state only in which they are the identical, then: $\oint df = 0$

Where, f represents a system state function and accordingly the work is not a state function, then it is not a system property.

A condition of exact differentiation can be found through partial derivatives that can be defined physically as variables in terms of two other variables. For example, if we have the variable z, it can be known from two other variables, one of which does not depend on the other, for example, Z is a function of (X, Y).

$Z=F(X,Y)$
$P=F1(V,T)$
$V=F2(P,T)$
$T=F3(P,V)$
F(P,V,T)=0 for any reversible process

$$dZ = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$dX = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

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

Where

$dZ=(M)ydx+(N)xdy$

$(M)y=dZ/dx$,

$(N)x= dZ/dy$

and

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)$$

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

The last equation represents the condition of exact differentiation, so if this condition is provided for the function z, we conclude that this function has a an exact differentiation and that the quantity does not depend on the path, then z represents a state function and is a property of the system.

-التفاضل التام والغير التام

إذا تغير المائع تغير عكوس من حالة (1) الى حالة(2) فان الشغل المنجز يعطى بالمعادلة التالية:

$$w = \int_1^2 p\, dv \tag{25}$$

وعلى الرغم من الحالة الابتدائية والنهائية معروفة فان المعادلة أعلاه لا يمكن مكاملتها دون معرفة كيفية تغير الضغط خلال عملية التغير وبعبارة أخرى لا يمكن مكاملتها دون معرفة المسار الذي يتبعه النظام اثناء المرور من الحالة (1) الى الحالة(2) .

ان تفاضل قسما من الكميات يعتمد على المسار(**المسار هو رسم العملية الثرموداينمكية على الاحداثيات الثرموداينمكية)** بين الحالتين كالشغل مثلا وتفاضل قسم اخر لا يعتمد على المسار ويسمى التفاضل الذي يعتمد على المسار بالتفاضل الغير التام والتفاضل الذي لا يعتمد على المسار بالتفاضل التام ويرمز للتفاضل الغير التام بالرمز d'w. ان تفاضل دوال الحالة dT,dP,dV هو من نوع التفاضلات التامة ويمكن حساب تكامله بين حالتين بغض النظر عن شكل المسار العملية الذي يربط بين تلك الحالتين . وبما انه دوال الحالة لنظام معين تمثل خواص ذلك النظام نستنتج ان جميع خواص النظام لها تفاضلات تامة وإذا تأملنا العملية الدورية نرى ان التكامل الخطي لدوال الحالة يجب ان يساوي صفرا وذلك لان في مثل هذه الحالات يبدا النظام في حالة معينة وينتهي الى نفس الحالة بعد مرور دورة كاملة وبما ان التكامل يعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية فقط وهي متطابقة في هذه الحالة فان:

$$\oint df = 0 \tag{26}$$

حيث انfتمثل دالة من دوال حالة النظام وبناءا على ذلك فان الشغل ليس دالة من دوال الحالة اذن فهو ليس خاصية من خواص النظام. يمكن ايجاد شرط التفاضل التام من خلال المشتقات الجزئية التي يمكن تعريفها فيزياويا بانها متغيرات بدلالة متغيرين اخرين فمثلا اذا كان لدينا المتغير z يمكن معرفته من متغيرين اخرين لا يعتمد احدهما على الاخر مثلا Zهو دالة ل(X,Y).

$$Z = F(X,Y).$$

$$P = F_1(V,T)$$

$$V = F_2(P,T)$$

$$T = F_3(P,V)$$

لأي عملية عكسية $F(P,V,T)=0$

$$dZ = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{27}$$

$$dX = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \tag{28}$$

$$dY = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \tag{29}$$

يمكن كتابة المعادلة الاولى بشكل التالي

$$dZ = (M)_y dx + (N)_x dy \tag{30}$$

حيث ان

$$(M)_y = \frac{dZ}{dx} \qquad , \quad (N)_x = \frac{dZ}{dy}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right) = (\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y})$$

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

تمثل المعادلة الاخيرة شرط التفاضل التام فاذا توفر هذا الشرط للدالة z نستنتج ان هذه الدالة لها تفاضل تام وان الكمية لا تعتمد على المسار فان z تمثل دالة حالة وهي خاصية من خواص النظام.

مثال(1)/ اثبت ان P, V ,T, هي دوال حالة للنظام .

الحل / نفرض ان

P ,V , T

x ,y , z

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + (\frac{\partial p}{\partial T})_V dT$$

من معادلة الغاز المثالي

$$pv = nRT, \qquad P = \frac{RT}{V} \quad , \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{V^2} \quad , \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{V}$$

$$dp = \left(-\frac{RT}{V^2}\right)_T dv + (\frac{R}{V})_V dT$$

$$M = -\frac{RT}{V^2} \qquad\qquad , \quad N = \frac{R}{V}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T \quad , \qquad -\frac{R}{V^2} = -\frac{R}{V^2}$$

وبنفس الطريقة V,T

مثال (2)/ اثبت ان الشغل ليست دالة حالة للنظام.

$$dw = pdv$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + (\frac{\partial v}{\partial T})_P dT \qquad , \qquad V = \frac{RT}{P}$$

$$dv = \left(-\frac{RT}{P^2}\right)_T dp + (\frac{R}{P})_P dT$$

$$dw = p\left[\left(-\frac{RT}{P^2}\right)_T dp + (\frac{R}{P})_P dT\right]$$

$$dw = \left(-\frac{RT}{p}\right)_T dp + (R)_P dT$$

$$M = \left(-\frac{RT}{p}\right)_T \quad , \qquad N = (R)_P$$

$$\frac{\partial M}{\partial T} = -\frac{R}{P} \qquad , \quad \frac{\partial N}{\partial P} = 0$$

اذن الشغل ليست دالة حالة للنظام.

مثال/ برهن على ان الشغل يعتمد على المسار باستخدام المشتقات الجزئية (صيغة اخرى للمثال السابق).