

## ۲-۲- بخش دوم: قانون اول ترمودینامیک و کاربردهای آن

### ۲-۲-۱- مفاهیم اولیه

#### ۲-۲-۱- تعریف علم ترمودینامیک (گرما پویایی)

ترمودینامیک شاخه‌ای از علوم تجربی است که با مطالعه شکل‌های مختلف انرژی و تبدیل آن‌ها به یکدیگر مثلاً انرژی گرمایی به کار مکانیکی و برعکس و ... سر و کار دارد. در ترمودینامیک کلاسیک برخلاف ترمودینامیک مولکولی (آماري) بدون سعی در مدل‌سازی یا توجه به نظریه مولکولی به دنبال بررسی خواص گوناگونی نظیر فشار (p)، حجم (V)، دما (T)، انرژی درماني (U)، آنتالپی (H) و ... هستیم.

#### ۲-۲-۲- خلاصه چهار قانون ترمودینامیک

به طور کلی ترمودینامیک بر چهار قانون اساسی استوار است:

#### قانون صفرم (معرفی مفهوم دما و اندازه‌گیری آن)

همان طور که در بخش ۱ نیز اشاره شد، مطابق با این قانون اگر دو سیستم A و B هر یک به طور جداگانه با سیستم سوم C، گرما مبادله کند و به تعادل برسد، در این صورت خودشان (B, A) نیز چنین اند.

#### قانون اول ترمودینامیک

این قانون به زبان ساده و خلاصه، همان قانون بقای انرژی یا به طور دقیق‌تر بقای مجموع ماده و انرژی در جهان (سیستم منزوی) است؛ زیرا طبق رابطه اینشتین ماده به انرژی تبدیل می‌شود ( $E = mc^2$ ).

#### قانون دوم ترمودینامیک

همان گونه که در بخش ۴ ملاحظه خواهیم کرد، این قانون به معرفی آنتروپی می‌پردازد و مطابق با آن آنتروپی هر سیستم منزوی در جریان رویدادهای خود به خودی افزایش می‌یابد.

#### قانون سوم ترمودینامیک

طبق این قانون، آنتروپی با دما ارتباط دارد و در یک جسم بلوری خالص و بدون نقص، اگر

•  $T \rightarrow$ ، آن گاه  $S \rightarrow$  (آنتروپی). به این ترتیب، این قانون پل ارتباطی بین قانون صفرم (T) و قانون دوم (S) است و علاوه بر آن، راهی برای انتساب مقدار دقیق به آنتروپی یک جسم، پیش روی ما می‌گذارد.

### معرفی اصطلاحات مهم ترمودینامیکی

#### ۳-۲-۲- سیستم<sup>۱</sup>

بخش معین و محدودی از فضا که مطالعات ترمودینامیکی روی آن متمرکز شده است، مثلاً مقداری آب درون یک بالن دربسته در حکم سیستم ترمودینامیکی است که هدف، بررسی دما، گرما، فشار بخار یا ... آن است.

نکته: سیستم‌های ترمودینامیکی کلاسیکی در ابعاد ماکروسکوپی (بزرگ) هستند؛ بنابراین از میلیاردها اتم، مولکول، یون و ... تشکیل شده و در ضمن هر سیستمی دارای یک مرز حقیقی یا فرضی است (نمی‌تواند تا بی‌نهایت ادامه داشته باشد).

#### ۴-۲-۲- محیط<sup>۲</sup>

آنچه را خارج سیستم باشد، محیط گویند. در واقع به واسطه مرز مذکور در تعریف بالا، سیستم و محیط از هم جدا می‌شوند. توجه داشته باشید که محیط نیز حد و مرز دارد و گسترش آن تا جایی است که اثر ترمودینامیکی مورد مطالعه، ملموس باشد.

#### ۵-۲-۲- جهان واکنش<sup>۳</sup>

در یک مطالعه ترمودینامیکی، مجموعه سیستم و محیط را جهان آن واکنش گویند. توجه کنید که جهان واکنش با جهان واقعی متفاوت است. مثلاً در گرم کردن آب درون یک بالن آزمایشگاهی، جهان عبارت است از فضای آزمایشگاه، زیرا سیستم، همان آب درون بالن بوده و محیط تا جایی ادامه دارد که اثرات گرمایی ملموس باشد (در واقع جهان این واکنش، فضای اطراف ظرف تا شعاع حدوداً نیم متری است)؛ بنابراین می‌توان گفت که وسعت محیط و جهان یک واکنش، نسبی است ولی در مورد سیستم، مطلق است.

<sup>۱</sup> System

<sup>۲</sup> Surroundings

<sup>۳</sup> Universe

### ۶-۲-۲- کار

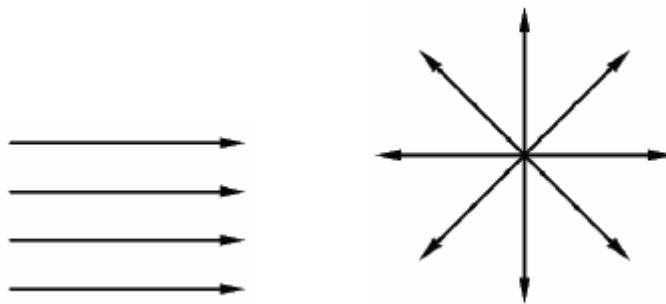
خاصیت فیزیکی بنیادی در ترمودینامیک است. کار در صورتی انجام می‌شود که یک شی در مقابل نیروی مخالف حرکت داده شود. کار نوعی انتقال انرژی است که ناشی از حرکت مولکولی منظم است.

### ۷-۲-۲- انرژی

انرژی یک سیستم ظرفیت انجام کار توسط سیستم است. انرژی یک سیستم با عواملی غیر از کار نیز تغییر می‌کند.

### ۸-۲-۲- گرما

نوعی از انتقال انرژی است که ناشی از حرکت منظم مولکول‌هاست. حرکت نامنظم مولکولی را حرکت گرمایی می‌گویند. در واقع صورتی از انرژی است که اگر بین دو جسم، تغییر دما به وجود آید این کمیت از جسم با دمای بالاتر به جسم با دمای پایین‌تر منتقل می‌شود. تفاوت اصلی گرما با کار آن است که گرما شکلی از انرژی حرکات نامنظم (تصادفی) ذرات تشکیل دهنده ماده است؛ بنابراین برخلاف کار که شکل منظم حرکات مولکولی است و قابلیت انجام تغییرات را دارد، به خودی خود نمی‌تواند کار انجام دهد. پس چگونه یک ماشین بخار، به کمک گرما، کار انجام می‌دهد؟ پاسخ آن است که ماشین بخار، انرژی حرکات نامنظم را منظم می‌کند. گرما نیز مانند کار، تابع مسیر است<sup>۱</sup>.



<sup>۱</sup> برای مطالعه بحثی جدی پیرامون گرما و کار از دیدگاه مولکولی به منبع زیر مراجعه کنید. ترمودینامیک مولکولی، جلد اول، دونالد.ا. مک کواری، جان. دی. سیمون، ترجمه: دکتر سید علی اکبر سالاری، انتشارات اساتید برتر.

شکل ۳-۱- مفهوم گرما (الف) برآیند صفر و کار (ب) برآیند مثبت.

فرآیند گرماده: فرآیندی است که به صورت گرما انرژی آزاد می‌کند.

فرآیند گرماگیر: فرآیندی است که به صورت گرما انرژی جذب می‌کند.

#### ۹-۲-۲- انرژی درونی سیستم (U)

انرژی کل سیستم را انرژی درونی آن می‌نامند، یعنی مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل سیستم.

#### ۱۰-۲-۲- انواع سیستم‌های ترمودینامیکی

همانطور که در بخش یک اشاره شد، سیستم‌ها را از نظر تبادل ماده و انرژی با محیط اطرافشان به سه دسته کلی زیر تقسیم می‌کنند:

۱- سیستم باز (Open): سیستمی است که با محیط اطراف خود تبادل ماده و انرژی

داشته باشد. در این سیستم‌ها، مقدار ماده و انرژی متغیر است؛ مانند آب درون یک بالن در باز.

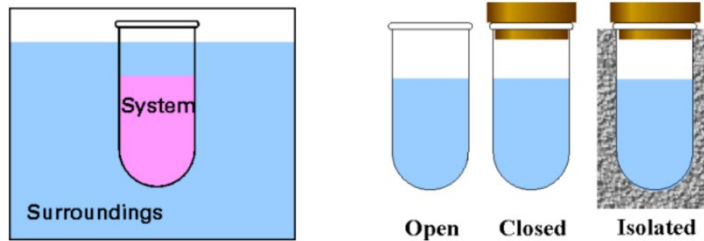
۲- سیستم بسته (Closed): سیستمی است که با محیط اطراف خود فقط تبادل انرژی

دارد نه ماده. پس در این گونه سیستم‌ها، مقدار ماده ثابت در حالی که انرژی متغیر است؛ مانند آب درون یک بالن در بسته.

۳- سیستم منزوی (Isolated): سیستمی است که با محیط خود نه تبادل ماده داشته

باشد و نه تبادل انرژی. در چنین سیستم‌هایی، مقدار ماده و انرژی هر دو ثابت است؛

مانند آب درون یک بالن در بسته که صد درصد عایق گرمایی شده باشد.



شکل ۲-۲- انواع سیستم‌های ترمودینامیکی از نظر تبادل ماده و انرژی

از نظر خود سیستم، سیستم‌ها یا همگن<sup>۱</sup> هستند که در آن صورت تنها از یک فاز تشکیل شده‌اند یا غیر همگن<sup>۲</sup> هستند که از چند فاز تشکیل شده‌اند.

نکته: محیط می‌تواند از دو نوع مختلف از منابع انرژی تشکیل شده باشد: ۱- منبع گرمایی<sup>۳</sup> که با سیستم، گرما مبادله می‌کند. ۲- منبع مکانیکی<sup>۴</sup> که با سیستم، کار مکانیکی مبادله می‌کند. البته انرژی مبادله شده بین سیستم و محیط خارج می‌تواند انرژی الکتریکی یا انرژی تشعشع نیز باشد.

### بیان‌های مختلف قانون اول ترمودینامیک

وقتی یک سیستم از حالت اولیه<sup>i</sup> با انرژی درونی  $U_i$  به حالت نهایی<sup>f</sup> با انرژی  $U_f$  تغییر می‌کند، تغییر انرژی درونی آن که با  $\Delta U$  نشان داده می‌شود به صورت زیر است:

$$\Delta U = U_f - U_i \quad ۲-۱۴$$

انرژی درونی یک سیستم تابع حالت است و طبق اصل بقای انرژی، انرژی درونی یک سیستم منزوی ثابت است.

قانون اول ترمودینامیک بیان می‌دارد که "مجموع کار انجام شده روی سیستم ( $w$ ) و انرژی منتقل شده به سیستم به صورت گرما ( $q$ ) برابر است با تغییر انرژی درونی سیستم"

<sup>۱</sup> Homogeneous

<sup>۲</sup> Hetrogeneous

<sup>۳</sup> Thermal Reservoir

<sup>۴</sup> Mechanical Reservoir

$$\Delta U = q + w$$

۲-۱۵

این معادله بیان ریاضی قانون اول ترمودینامیک است. به بیان دیگر "تغییر در انرژی درونی یک سیستم بسته برابر است با انرژی که از مرزهای آن به صورت کار یا گرما عبور می-کند"

مثال ۱:

اگر یک موتور الکتریکی در هر ثانیه  $20\text{KJ}$  انرژی به صورت کار مکانیکی تولید کند و  $2\text{KJ}$  انرژی به صورت گرما به محیط بدهد آن گاه تغییر انرژی درونی موتور در هر ثانیه عبارت است از:

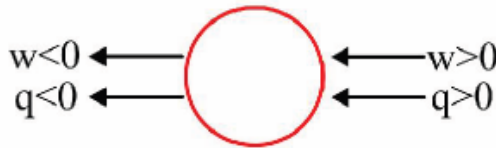
$$\Delta U = q + w = -2\text{KJ} - 20\text{KJ} = -22\text{KJ}$$

فرض کنید وقتی یک فنر پیچیده می شود  $120\text{KJ}$  کار روی آن انجام می شود اما  $15\text{KJ}$  گرما به محیط منتقل شده باشد. در آن صورت تغییر انرژی درونی فنر عبارتست از:

$$\Delta U = q + w = +120\text{KJ} - 15\text{KJ} = 105\text{KJ}$$

بیان دیگر قانون اول به صورت زیر است "کار مورد نیاز برای تغییر یک سیستم آدیاباتیکی از یک حالت مشخص به حالت مشخص دیگر اگر بدون توجه به نوع آن کار انجام شده یکسان است".

**نکته:** هنگام استفاده از رابطه  $\Delta U = q + w$  باید مراقب بود که طرح زیر مدنظر قرار گیرد.



شکل ۷-۳- قرارداد علامت کار و گرما در قانون اول برای یک سیستم بسته.

یک قرارداد کلی در این معادله این است که اگر انرژی به صورت کار یا گرما به سیستم منتقل شود  $w > 0, q > 0$  خواهد بود. و اگر سیستم به صورت کار یا گرما انرژی از دست بدهد  $w < 0, q < 0$  است. در ضمن  $\Delta U$  یک تابع حالت نیست بلکه تغییرات یک تابع حالت است.

مثال ۲: در هر یک از موارد زیر تغییر انرژی درونی چند کیلو ژول است؟

الف) یک موتور الکتریکی که در هر ثانیه  $10 \text{ kJ}$  کار انجام دهد و  $2 \text{ kJ}$  گرما به محیط پس دهد.

ب) یک سیستم بسته که  $100 \text{ kcal}$  گرما دریافت کرده و  $100 \text{ kJ}$  کار انجام دهد.

حل

الف) اگر موتور الکتریکی را یک سیستم بسته در نظر بگیریم، داریم:

$$\Delta U = q + w = -2 - 10 = -12 \text{ kJ}$$

ب) طبق قانون اول می‌نویسیم:

$$\Delta U = q + w = +100 \times 4.184 - 100 = 318.4 \text{ kJ}$$

نکته: چون کار برگشت پذیر، بیشترین کار است، مطابق با قانون اول  $(\Delta U = q + w)$  در هر سیستم ضمن انجام کار برگشت پذیر، بیشترین کار انجام شده معادل است با بیشترین گرمای جذب شده از محیط. باید توجه داشت که در فرایند آدیباتیک چنین نیست.

### ۱۱-۲-۲- متغیرها یا توابع ترمودینامیکی

منظور از متغیرها یا توابع ترمودینامیکی، آن دسته از خواص ذاتاً قابل اندازه گیری در یک سیستم برای توصیف آن است، مثل  $p, T, V, n, H, U, S, G, A$  و ... که با هر یک از آنها کم کم آشنا می‌شویم.

### ۱۲-۲-۲- تقسیم بندی متغیرها و توابع از دیدگاه های مختلف

الف) **متغیر مستقل وابسته:** متغیرهای مستقل کمیت های متغیری اند که آزادانه و به دلخواه

ما تغییر می‌کنند. سایر خواص و متغیرهایی را که بر اثر تغییر این متغیرهای مستقل تغییر

می‌کنند، وابسته یا تابع گویند. مثلاً در یک گاز ایده آل با معادله حالت  $pV = nRT$  سه

متغیر مستقل و یک وابسته داریم. اینکه کدام یک مستقل و یا وابسته است اختیاری است. مثلاً

در یک سیستم بسته  $V = V(T, p)$  و در یک سیستم باز  $V = V(T, p, n)$  است؛ بنابراین در هر دو سیستم،  $V$  متغیر وابسته و  $T, p, n$  متغیر و مستقل سیستم باز  $T, p$  و متغیر مستقل سیستم بسته است.

(ب) تابع حالت (نقطه) و تابع مسیر: همان طور که در فصل ۱ نیز اشاره شد، هر تابعی را که تغییر آن صرفاً به مشخصات سیستم در آغاز و پایان رویداد بستگی دارد و مستقل از راه و روشی است که برای انجام آن در پیش گرفته می‌شود، تابع حالت<sup>۱</sup> گویند؛ مثلاً:

$$\begin{aligned} \begin{cases} V_2 = V_1(T_1, p_1) \\ V_2 = V_2(T_2, p_2) \end{cases} &\rightarrow \Delta V = V_2 - V_1 & \Delta V \\ &= \Delta V(T_1, T_2, p_1, p_2) \end{aligned} \quad 2-16$$

سیستم بسته

در یک تابع مسیر<sup>۲</sup>، تغییرات آن علاوه بر نقاط شروع و پایان به مسیری که توسط فرایند طی می‌شود نیز وابسته است.

چون قانون اول ترمودینامیک با کار و گرما و انرژی درونی سیستم سر و کار دارد، به معرفی کار مکانیکی انبساط - تراکم ( $p - V$ ) می‌پردازیم.

همانطور که در بخش اول بیان کردیم فرآیندهای شیمی - فیزیکی در یکی از دسته های زیر قرار می‌گیرند:

(۱) هم‌حجم<sup>۳</sup> هستند که حجم سیستم در کل فرآیند ثابت باقی می‌ماند ( $dV = 0$ )

$$w = p(V_2 - V_1) \quad 2-17$$

<sup>۱</sup> State Function

<sup>۲</sup> Path Function

<sup>۳</sup> Isochor



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

$$W = PV_2 - PV_1$$

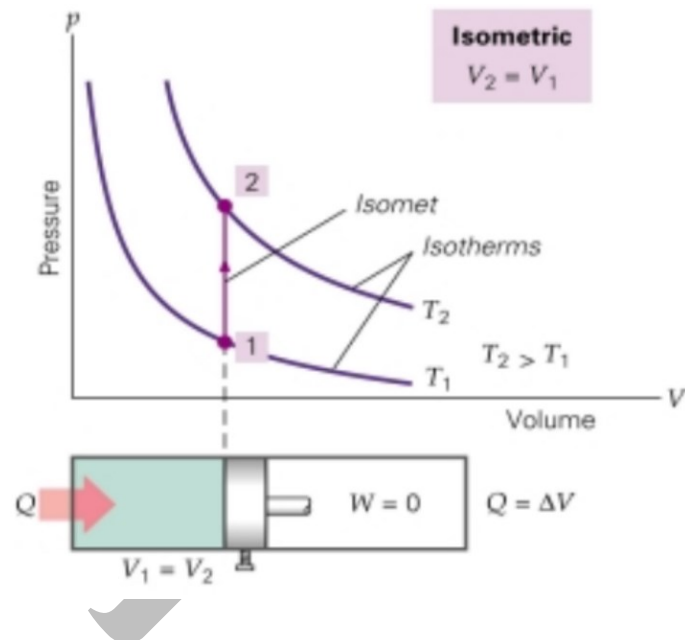
$$PV_1 = n_1RT$$

$$PV_2 = n_2RT$$

$$W = n_2RT - n_1RT$$

$$W = RT (n_2 - n_1) = RT\Delta n_{(g)}$$

$$\Delta n_{(g)} = n_2 - n_1$$



شکل ۳-۲

۲) هم دما<sup>۱</sup> هستند که دما در آن ثابت باقی می ماند ( $dT = 0$ )

---

<sup>۱</sup> Isotherm

$$dW = P \cdot dV$$

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

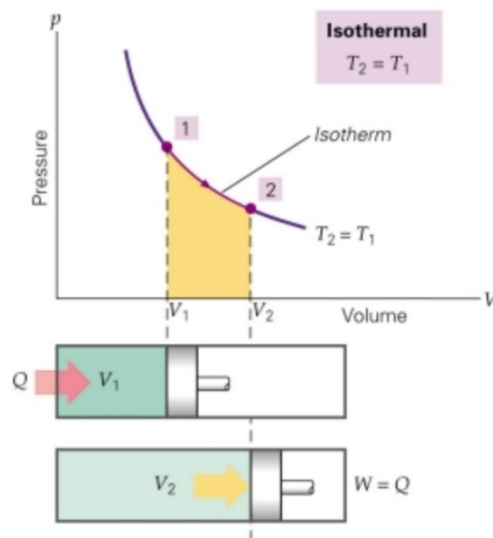
$$dW = \frac{nRT}{V} \cdot dV \Rightarrow W = \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V}$$

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

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

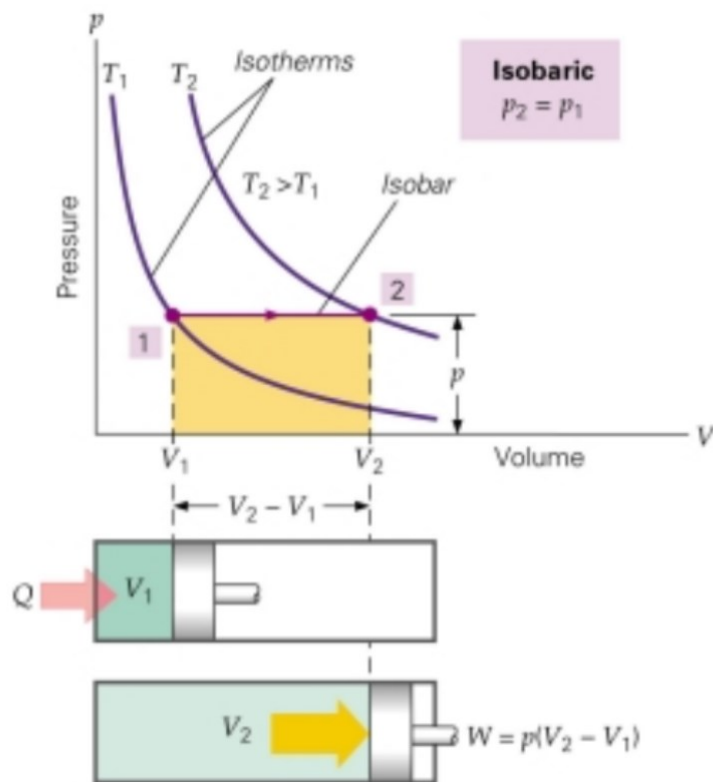


شکل ۲-۴

۳) هم فشار<sup>۱</sup> هستند که در طی فرآیند فشار سیستم ثابت باقی می‌ماند ( $dp = 0$ )

<sup>۱</sup> Isobar

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \\
 W &= P (V_2 - V_1) \\
 W &= PV_2 - PV_1 \\
 PV_1 &= nRT_1 \\
 PV_2 &= nRT_2 \\
 W &= nRT_2 - nRT_1 \\
 W &= nR (T_2 - T_1) \\
 W &= nR\Delta T
 \end{aligned}$$



شکل ۲-۵-

۴) آدیاباتیکی هستند که در این نوع فرآیند تبادل انرژی گرمایی با محیط وجود ندارد  
 $(dQ = 0)$

### برخی کارهای ترمودینامیکی برگشت پذیر

در جدول ۱-۳ چند مورد از مهم ترین نوع کارها گردآوری شده است. قرارداد می کنیم که کار انبساط - تراکم را با  $W$  و سایر شکل های کار را با  $W^*$  نشان دهیم.

جدول ۳-۱- معرفی انواع کارهای ترمودینامیکی.

فرمول	توضیح
$w = - \int pdV$	کار مکانیکی انبساط - تراکم گازی با فشار $p$ و حجم $V$
$w = - \int Edq$	کار الکتریکی حاصل از عبور $q$ از یک پیل با ولتاژ $E$
$w = - \int \gamma dA$	کار کشش سطحی جهت تغییر مساحت سطح $A$ با کشش سطحی $\gamma$
$w = \int mgdh$	کار بالا بردن وزنه‌ای به جرم $m$ در میدان ثقل $g$ تا ارتفاع $h$
$w = \int kd\ell$	کار کشیدن یا فشردن فنری با ثابت سختی $k$ به اندازه $\ell$
$\omega = \int HdM$	کار میدان مغناطیسی با شدت $H$ بر روی جسمی با مغناطیس پذیری $M$
$\omega = \int \epsilon_0 \phi dP$	کار میدان الکتریکی با شدت $\phi$ بر روی جسمی با قطبش پذیری الکتریکی $P$ ( $\epsilon_0 =$ ثابت)

نکته: تمام فرمول‌های کار در جدول بالا به صورت  $w = \int XdY$  است که  $X$  یک خاصیت شدتی و  $Y$  خاصیتی مقداری است.

### ۱۳-۲-۲- نگرش‌های مختلف به قانون اول ترمودینامیک

دو نوع نگرش بر یک سیستم وجود دارد:

الف) نگرش ماکروسکوپی

ب) نگرش میکروسکوپی

در نگرش ماکروسکوپی، سیستم مفروض می‌تواند انرژی جنبشی ( $K$ ) را به واسطه حرکت و انرژی پتانسیل  $V$  را به واسطه تأثیر میدان‌های خارجی نظیر جاذبه داشته باشد. در مقیاس میکروسکوپی نیز مولکول‌ها انرژی جنبشی و پتانسیل برهم کنش بین مولکولی دارند که مجموع این دو سهم را در مقیاس میکروسکوپی، انرژی درونی ( $U$ ) گویند. اگر کل انرژی سیستم، اعم از ماکروسکوپی و میکروسکوپی را  $E$  بگیریم، خواهیم داشت:

$$E = \underbrace{K + V}_{\text{ماکرو}} + \underbrace{U}_{\text{میکرو}}$$

اگر سیستم در مقیاس ماکروسکوپی حرکت نداشته ( $K = 0$ ) و از میدان‌های خارجی مصون باشد ( $V = 0$ )، در این صورت  $E = U$  ولی در غیر این صورت  $E \neq U$ . در شیمی فیزیک همواره فرض بر آن است که  $K + V = 0$ ، بنابراین  $E = U$ . باید توجه داشت که  $U$  یک تابع حالت است.

وقتی یک سیستم از حالت اولیه  $i$  با انرژی درونی  $U_i$  به حالت نهایی  $f$  با انرژی درونی  $U_f$  تغییر می‌کند. تغییر انرژی درونی که با  $\Delta U$  نشان داده می‌شود همانطور که قبل گفتیم به صورت زیر است:

$$\Delta U = U_f - U_i$$

نکته: تعیین مقدار مطلق  $U$  ممکن نیست؛ بنابراین در مسایل به دنبال تغییرات این تابع حالت ( $\Delta U$  یا  $dU$ ) هستیم. انرژی درونی یک تابع حالت است و طبق اصل بقای انرژی، انرژی درونی یک سیستم منزوی ثابت است.

در یک سیستم بسته، جمع جبری کار و گرما برابر است با تغییر انرژی درونی آن یعنی:

$$dU = \delta q + \delta w \quad 2-19$$

این رابطه شکل دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک در یک سیستم بسته است. حالتی که قبلاً در مورد قانون اول بیان کردیم شکل انتگرالی آن است که در مورد یک سیستم بسته به صورت زیر بود:

$$\Delta U = q + w$$

چنانچه علاوه بر کار انبساط - تراکم سایر شکل‌های کار ( $w^*$  یا  $\delta w^*$ ) نیز امکان پذیر باشد، داریم:

$$\Delta U = q + w + w^* \quad dU = \delta q + \delta w + \delta w^* \quad 2-20$$

در یک سیستم منزوی، قانون اول به صورت زیر در می‌آید:

$$\Delta U = 0 \text{ یا } u = \text{ثابت} \quad 2-21$$

چون تنها سیستم منزوی، جهان است، قانون اول ترمودینامیک چیزی جز بیان قانون بقای انرژی نیست.

نکته: طبق رابطه اینشتین  $E = mc^2$ ، ماده ( $m$ ) و انرژی ( $E$ ) می‌تواند به هم تبدیل شود ( $c$ ، سرعت نور)؛ بنابراین بهترین است قانون اول را در حالت کلی به این صورت بیان کنیم که مجموع ماده (جرم) و انرژی در یک سیستم منزوی ثابت است.

### ۲-۲-۱- کار انبساط - تراکم در برابر فشار ثابت $p_{ex}$

برای این منظور داریم:

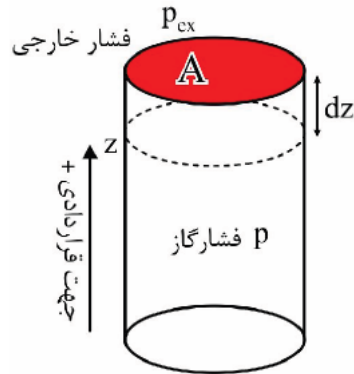
$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = -p_{ex}(V_f - V_i) \quad 2-22$$

### ۲-۲-۲- انبساط آزاد (در خلأ)

در این حالت گاز در خلأ ( $p_{ex} = 0$ ) منبسط می‌شود. به طور حتم این انبساط برگشت ناپذیر است و چون عامل محرکی در خلأ نداریم،  $\delta w = -p_{ex} dV = 0$ .

### ۲-۲-۳- محاسبه کار انبساط - تراکم گازها

می‌خواهیم طبق شکل ۶-۲، کار ناشی از انبساط یا تراکم یک گاز تحت فشار  $p$  و فشار خارجی  $p_{ex}$  را محاسبه کنیم. اولین نکته ای که باید به آن توجه داشت این است که فشار مهم،  $p_{ex}$  است نه  $p$ . هر چه  $p_{ex}$  بیشتر باشد، کار بیشتری روی گاز انجام می‌شود و برعکس هر چه  $p_{ex}$  کمتر باشد، گاز کار بیشتری روی محیط انجام می‌دهد.



شکل ۲-۷- بررسی کار انبساط - تراکم یک گاز تحت فشار  $p$  و فشار خارجی  $p_{ex}$ .

نکته بعدی اینکه همواره در ترمودینامیک قرارداد بر این است که هر چه به سیستم منتقل شود سهمش مثبت و هر چه از سیستم خارج شود سهمش منفی محسوب می‌شود؛ بنابراین کار انبساط، منفی (گاز روی محیط کار انجام می‌دهد و  $p > p_{ex}$ ،  $dv > 0$ ) و کار تراکم، مثبت (محیط روی گاز کار انجام می‌دهد و  $p < p_{ex}$  و  $dv < 0$ ) است. چون کار، یک تابع مسیر است، مقدار آن ضمن تغییر دیفرانسیلی پیستون به اندازه  $dz$  عبارت است از:

$$\begin{aligned} \delta w &= -F_{ex} dz = -p_{ex} A dz && (2-23) \text{ سیستم بسته، فقط کار } (p-v) \\ &= -p_{ex} dV \rightarrow \end{aligned}$$

داریم:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (2-24)$$

### - کار برگشت پذیر

اگر فرایند برگشت پذیر باشد<sup>۱</sup> در این صورت  $p = p_{ex}$  و داریم:

<sup>۱</sup> فرایند برگشت پذیر یا واگشتنی فرآیندی است که به صورت متوالی بوده و حالت تعادل در هر لحظه آن موجود باشد. چنین فرآیندی فرضی و غیر واقعی است و مدت زمان آن بسیار طولانی است.

$$w_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2-25) \text{ سیستم بسته، فقط کار } p-V, \text{ برگشت پذیر}$$

$$w_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT dV}{V} \quad (2-26) \text{ سیستم بسته، فقط کار } p-V, \text{ برگشت پذیر، ایده آل}$$

$$w_{rev} = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad (2-27) \text{ سیستم بسته، فقط کار } p-V, \text{ برگشت پذیر، ایده آل، هم دما}$$

نکته: رابطه بالا مربوط به انبساط یا تراکم یک گاز ایده آل در فرایند برگشت پذیر و هم دماست که به صورت‌های زیر قابل بازنویسی است:

$$w_{rev} = -nRT \ln \left( \frac{V_i}{V_f} \right) = -nRT \ln \left( \frac{p_i}{p_f} \right) = nRT \ln \left( \frac{p_f}{p_i} \right) \quad (2-28)$$

که در آن یکاهای استفاده شده می‌تواند به صورت زیر باشد.

یکای دلخواه ولی یکسان  $V_i, V_f \rightarrow$ ;  $T \rightarrow K$ ;  $n \rightarrow \text{mol}$

$$\text{اگر } \left\{ \begin{array}{l} R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \text{آن گاه } w_{rev} \rightarrow \text{J} \\ R = 0.082 \frac{\text{lit. atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \text{آن گاه } w_{rev} \rightarrow \text{lit. atm} \\ R = 1.987 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \text{آن گاه } w_{rev} \rightarrow \text{cal} \end{array} \right.$$

نکته:

در انبساط  $(V_f > V_i) \leftarrow \frac{V_f}{V_i} > 1 \leftarrow \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0 \leftarrow w_{rev} < 0$  ( $dz > 0$ )



