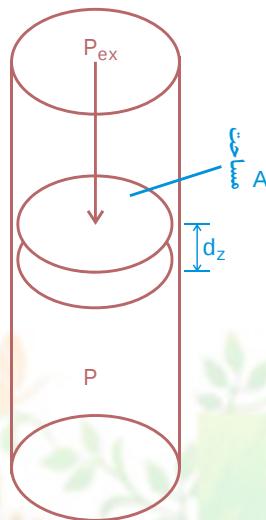


محاسبه کار انبساطی:

در ترمودینامیک اغلب با کار ناشی از انبساط یا تراکم سیستم روبرو هستیم. برای پی بردن به این نوع کار، به شکل زیر خوب توجه کنید. در این شکل استوانه‌ای را که به یک پیستون بدون اصطکاک مجهز است مشاهده می‌کنید، فرض کنید مقداری گاز در زیر این پیستون جای دارد. این گاز به عنوان سیستم مورد مطالعه ما است. هرگاه این گاز از راه انبساط یافتن، پیستون را به سمت بالا جا به جا کند، مقداری کار را انجام می‌دهد که این کار به دنیای دور و بر گاز راه می‌یابد؛ برعکس اگر پیستون به سمت پایین رانده شود و گاز زیر آن متراکم شود، مقداری کار از دنیای دور و بر سیستم به درون سیستم راه می‌یابد. در هر دو حالت حجم گاز تغییر می‌کند. در حالت نخست، حجم گاز در برابر فشار خارجی، P_{ex} ، که ناشی از وزن پیستون و هوای روی آن است، افزایش می‌یابد؛ اما در حالت دوم، گاز در زیر فشار خارجی، P_{ex} ، متراکم می‌شود. چون کار انجام شده در هر دو حالت، با تغییر حجم سیستم و فشار خارجی ارتباط دارد، به این نوع کار، کار "تغییر حجم" می‌گویند.



وقتی پیستونی به مساحت A در یک فاصله dz حرکت کند، حجم $V = Adz$ را جاروب می‌کند. فشار خارجی P_{ex} معادل وزنی است که بر پیستون فشار می‌آورد. نیروئی که با انبساط گاز به مخالفت برمی‌خیزد برابر با $F = P_{ex} A$ است.

اکنون فرض کنید که گاز پیستون را به اندازه dz از موقعیت تعادلش به سمت بالا جا به جا کند. در وقتی

که پیستون در موقعیت تعادلی خود قرار دارد، میان فشار خارجی که می‌خواهد پیستون را به پایین براند و فشار گاز

که می‌خواهد آن را به بالا براند توازن برقرار است. در واقع در این شرایط، فشار گاز، P ، با فشار خارجی، P_{ex} ،

مساوی است

$$P = P_{ex} \quad \text{(در موقعی که پیستون در موقعیت تعادلی است):}$$

حال بایستی به نیرویی که پیستون در این شرایط بر گاز وارد می‌کند توجه کنیم. بنا به تعریف، فشار برابر با خارج

قسمت نیرو تقسیم بر مساحت است

$$P_{ex} = \frac{F}{A}$$

در حالی که A مساحت سطح مقطع پیستون را می‌رساند. بدین‌سان

$$F = P_{ex} A$$

با توجه به آن، گاز در موقعی که پیستون را به اندازه dz بالا می‌برد، نیرویی برابر با $P_{ex}A$ را در فاصله یاد شده به

عقب می‌راند و از این راه کاری برابر با

$$\delta W = P_{ex} A dz$$

را انجام می‌دهد و آن را وارد دنیای دور و بر خود می‌کند. چون به میزان کار یاد شده از انرژی گاز کم می‌شود و بر

انرژی دنیای دور و بر آن افزوده می‌گردد باید آن را در بیلان انرژی گاز طوری دخالت داد که کم شدن انرژی گاز را

بیان کند. بدین منظور، این کار را به شکل

$$\delta W = -P_{ex} A dz$$

گزارش می‌کنند. علامت منفی به این دلیل اضافه شده که کاهش انرژی گاز در برابر کار انجام شده به وسیله گاز به

حساب گرفته شود.

نظر به این که Adz تغییر حجم، dV ، سیستم را در نتیجه به عقب رانده شدن پیستون می‌رساند، پس کار

بی‌نهایت جزئی انجام شده به صورت زیر بیان می‌شود

$$\delta W = -P_{ex} dV$$

هرگاه پیستون به جای آن که به اندازه dz به بالا برده شود، به وسیله یک عامل خارجی به پایین رانده

شود، در آن صورت کاری برابر با $|dV| P_{ex}$ از دنیای دور و بر سیستم به درون آن راه خواهد یافت. چون این کار

به درون سیستم راه می‌یابد و انرژی آن را بالا می‌برد، پس بایستی آن را در شکل مقدار مثبتی در بیلان انرژی

سیستم ثبت نمود. اما می‌دانیم که dV سیستم در موقع پایین آمدن پیستون منفی است، پس $P_{ex} dV$ نیز منفی

است. از این رو برای مثبت شدن کار در بیلان انرژی سیستم، بایستی در این حالت هم آن را به همان

شکل $-P_{ex} dV$ نوشت. بدین ترتیب، کار بی‌نهایت جزئی وابسته به تغییر حجم یک سیستم در برابر یک فشار

خارجی (خواه در انبساط و خواه در تراکم) همواره برابر با $\delta W = -P_{ex} dV$ در بیلان انرژی سیستم ثبت

می‌شود. در اینجا لازم است یک بار دیگر یادآور شویم، وقتی سیستمی کار انجام می‌دهد (کار به دنیای دور و بر خود

می‌دهد)، این کار در شکل یک مقدار منفی در بیلان انرژی آن منظور می‌شود، برعکس وقتی سیستمی کار دریافت

می‌دارد (کار از دنیای دور و بر سیستم به درون آن راه می‌یابد)، این کار در شکل یک مقدار مثبت در بیلان انرژی

آن به حساب گذاشته می‌شود.

اکنون فرض کنیم که گاز با شیوه‌ای ایستا مانند به بالا بردن پیستون و انبساط خود ادامه دهد. یک فرایند

ایستا مانند، فرایندی است که همواره، بی‌نهایت به حالت تعادل نزدیک است. چنین فرایندی یقیناً بی‌نهایت آهسته

است و از بی‌نهایت مرحله متوالی که هر کدام به اندازه بی‌نهایت جزئی از حالت تعادل فاصله دارد درست شده است.

برای آن که فرایندی دارای شرایط ایستا مانند شود، بایستی تعادل درونی دنیای دور و بر سیستم در جریان رخ دادن آن حفظ شود. به بیان دیگر، در جریان رخ دادن آن، هیچ گونه جریان انرژی یا ماده که محسوس باشد از یک نقطه دنیای دور و بر به نقطه دیگر آن در کار نباشد، تا از این راه تعادل درونی دنیای دور و بر سیستم محفوظ بماند.

کاری که در شرایط ایستا مانند به دست می آید، کار برگشت پذیر نام دارد. این کار با زیرنویس rev مشخص

می شود

$$\delta W_{rev} = -PdV$$

چون در شرایط مورد بحث، تفاوت میان فشار سیستم، P و فشار خارجی P_{ex} بی نهایت اندک است، لذا در موقع محاسبه مقدار کار می توان از P به جای P_{ex} استفاده کرد. کار حاصل از یک فرایند انبساط یا تراکم برگشت پذیر، مجموع بی نهایت جمله از نوع δW_{rev} است. این مجموع را با W_{rev} نشان می دهند. بدین سان

$$W_{rev} = - \int_i^f PdV$$

این انتگرال عادی نیست، زیرا در آن P تابعی از حجم و دما است

$$W_{rev} = - \int_i^f P(T, V) dV$$

برای محاسبه آن بایستی چگونگی تغییر P با T و V را به حساب آورد. هرگاه سیستم در حال انبساط شامل یک

نمونه گاز کامل باشد، برای آن خواهیم داشت $P = nRT/V$ و از آنجا

$$W_{rev} = -nR \int_i^f (T/V) dV$$

برای حساب کردن این انتگرال جدید، بایستی بتوانیم T را برحسب V بیان کنیم.

کار انبساط همدمای برگشت پذیر گاز کامل: وقتی یک نمونه گاز کامل در یک انبساط برگشت پذیر در یک دمای

ثابت شرکت می‌کند، معادله بالا برای آن به شکل ساده زیر درمی‌آید

$$W_{rev} = -nRT \int_i^f \frac{dV}{V}$$

دما، T ، چون ثابت در نظر گرفته شده از انتگرال بیرون آمده است. جواب انتگرال بالا با رعایت شرط ثابت بودن دما

عبارت است از

$$W_{rev} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

زیرنویس‌های i و f به ترتیب به حالت اولیه و حالت نهایی اشاره دارند.

مثال. حساب کردن یک کار برگشت‌پذیر

۱۰ گرم گاز هلیوم را که به عنوان یک گاز کامل در نظر گرفته می‌شود، در دمای $27^\circ C$ در یک انبساط برگشت‌پذیر

همدما شرکت می‌کند و حجم آن تا دو برابر مقدار اولیه‌اش افزایش می‌یابد. مقدار کار انجام شده به وسیله گاز را

حساب کنید. مقدار کاری که از این انبساط به دنیای دور و بر راه می‌یابد چه مقدار است؟

حل.

چون انبساط گاز برگشت‌پذیر است، برای حساب کردن مقدار کار وابسته بدان از معادله زیر کمک می‌گیریم

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

تعداد مول‌های گاز، n ، برابر است با

$$n = 10g \div 4gmol^{-1} = 2.5 \text{ mol}$$

دما در مقیاس کلوین برابر است با

$$T = 273^\circ + 27^\circ C = 300 K$$

بدین‌سان برای کار برگشت‌پذیر گاز مقدار زیر به دست می‌آید

$$W_{rev} = -2.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln 2 = -4322 \text{ J}$$

تذکره. در نظر داشته باشید که مطابق معلومات داده شده، حجم نهایی گاز، V_f ، دو برابر حجم اولیه آن، V_i ، است و

$$V_f / V_i = 2 \text{ و از آنجا: } V_f = 2 V_i$$

نظر به این که سیستم (گاز هلیوم) کار انجام داده است، مقدار این کار در ارتباط با بیلان انرژی آن منفی است. اما

چون این کار به دنیای دور و بر گاز راه یافته است، پس نسبت به آن $4322 \text{ J} +$ است.

تمرین. ۷۰ گرم گاز نیتروژن که آن را به عنوان یک گاز کامل در نظر می‌گیریم در یک تراکم برگشت پذیر همدمای

صفر درجه سانتیگراد شرکت می‌کند و حجمش به ۲۸ لیتر کاهش می‌یابد. مقدار کار دریافت شده به وسیله گاز را

در این تراکم حساب کنید. می‌دانیم که فشار اولیه گاز ۱ اتمسفر بوده است. مقدار کاری را که دنیای دور و بر گاز در

این تراکم از دست می‌دهد چه مقدار است؟ فشار نهایی گاز چه مقدار است؟

جواب: [به ترتیب 3933 J ، -3933 J ، 2 atm]

در یک انبساط برگشت پذیر، حالت ترمودینامیکی سیستم بسیار نزدیک به حالت تعادل است؛ تفاوت میان

فشار خارجی روی سیستم و فشار سیستم بی‌نهایت اندک است. با تغییر بسیار جزئی در برخی شرایط مؤثر بر

سیستم، جهت رویداد عوض می‌شود. برای مثال، هرگاه فشار خارجی به مقدار بی‌نهایت جزئی از فشار گاز کوچکتر

باشد، انبساط گاز به طور برگشت پذیر ادامه می‌یابد، اما هرگاه تغییری در شرایط سیستم بدهیم به طوری که فشار

خارجی به مقدار بی‌نهایت جزئی از فشار گاز بزرگتر شود، در آن صورت خواهیم دید که به جای انبساط، فرایند

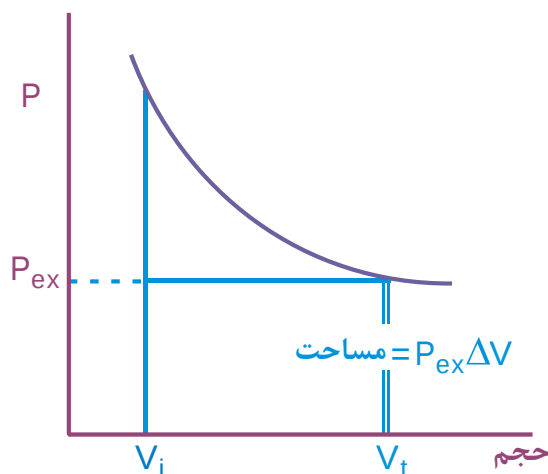
تراکم برگشت پذیر گاز پیش می‌آید.

در یک انبساط یا تراکم برگشت پذیر، حجم و فشار سیستم بسیار کُند تغییر می‌کند و تغییر حجم و فشار از

یک مرحله به مرحله بعد بی‌نهایت اندک است، به طوری که می‌توان تغییر آن‌ها را پیوسته در نظر گرفت. در شکل

زیر منحنی تغییرات فشار برحسب حجم برای انبساط برگشت‌پذیر یک نمونه گاز کامل رسم شده است. مساحت زیر

این منحنی بین دو حد تعیین شده، برابر با مقدار کار انجام شده به وسیله گاز است.



کار انجام شده در جریان انبساط برگشت‌پذیر همدمای یک نمونه گاز کامل برابر با مساحت زیر همدمای است؛ کار انجام شده در جریان انبساط برگشت‌ناپذیر در برابر یک فشار خارجی ثابت، با مساحت مستطیل مشخص شده در شکل مساوی است.

نظر به این که کار حاصل از انبساط یک سیستم بستگی بسیار نزدیکی به فشار خارجی دارد (و نه به فشار

خود گاز)، پس مقدار کار (صرف‌نظر از علامت جبری آن) در یک انبساط برگشت‌پذیر از مقدار آن در یک انبساط

برگشت‌ناپذیر هم‌ارز آن بزرگتر است (منظور از هم‌ارز آن است که حجم و فشار اولیه و نهایی گاز در دو انبساط با

هم یکی باشد). از این‌رو، مقدار کار در شرایط برگشت‌پذیری بیش از شرایط دیگر است؛ و کار برگشت‌پذیر کار

ماکسیمم نیز نامیده می‌شود.

در شکل قبل، مساحت زیر منحنی و محصور بین دو حد V_1 و V_2 ، مقدار (صرف‌نظر از علامت جبری) کار

حاصل از انبساط برگشت‌پذیر همدمای یک نمونه گاز کامل را می‌رساند. اما مساحت مستطیل مشخص شده در آن،

مقدار کار برگشت‌ناپذیری را می‌رساند که از انبساط گاز در برابر فشار خارجی، P_{ex} ، که به طور قابل توجهی از فشار

اولیه گاز کوچکتر است، به دست می‌آید. همان‌طور که از شکل پیداست، مقدار کار برگشت‌پذیر بیش از مقدار کار

برگشت ناپذیر است.

انبساط در برابر فشار ثابت: در اینجا، گاز در برابر یک فشار خارجی ثابت به آهستگی انبساط پیدا می‌کند. عبارت کار

در این حالت بسیار آسان است، برای آن داریم

$$\delta W = -P_{ex} dV$$

$$W = -P_{ex} \int_i^f dV$$

$$W = -P_{ex} (V_f - V_i) = -P_{ex} \Delta V$$

در شکل زیر کار انجام شده در جریان انبساط یک سیستم از یک حالت اولیه با مشخصات P_1 و V_1 به یک

حالت نهایی با مشخصات P_2 و V_2 در سه موقعیت نشان داده شده است. در موقعیت (الف) نخست فشار اولیه روی

سیستم، P_1 ، بدون درنگ تا فشار نهایی، P_2 ، کاهش می‌یابد و آنگاه سیستم در فشار ثابت P_2 از حجم V_1 به

حجم V_2 منبسط می‌شود. کار انجام شده به وسیله سیستم در این موقعیت با علامت منفی برابر با مساحت

مستطیل مشخص شده در قسمت (الف) از شکل است.

در موقعیت (ب)، سیستم نخست در فشار ثابت P_1 از حجم V_1 تا حجم V_2 انبساط حاصل می‌کند و آنگاه

فشار آن در حجم ثابت تا P_2 کاهش می‌یابد. کار صورت گرفته در این حالت نیز با علامت منفی برابر با مساحت

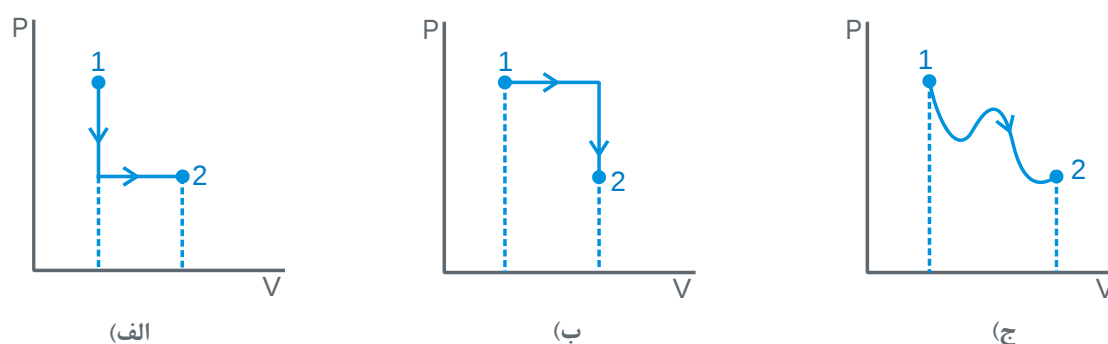
مستطیل مشخص شده در قسمت (ب) از شکل است.

در موقعیت (ج)، فشار و حجم سیستم مطابق قسمت (ج) از شکل، از P_1 و V_1 تا P_2 و V_2 تغییر می‌کند.

کار انجام شده در این حالت مساوی مساحت زیر منحنی بین دو حد داده شده است.

همان‌طور که از شکل پیداست، مقدار کار انجام شده به وسیله سیستم در هر یک از موقعیت‌های (الف)، (ب) و (ج)

علی‌رغم یکسان بودن شرایط اولیه و نهایی در هر سه آنها، متفاوت از هم است. این شکل آشکار می‌کند که کار وابسته به یک تغییر مشخص سیستم از حالت ۱ به ۲، تابع راه انتخاب شده برای بردن سیستم از حالت ۱ به ۲ است. از این‌رو، کار یک تابع حالت نیست، بلکه یک تابع مسیر است. به همین دلیل برای نشان دادن یک مقدار کار بی‌نهایت کوچک از نماد δW استفاده می‌کنیم تا آن را از مقدارهای بی‌نهایت کوچکی که تغییر تابع‌های حالت را می‌رسانند و برای معرفی آنها از نماد d استفاده می‌شود، متمایز سازیم. برای مثال، dV یک حجم بی‌نهایت کوچک را نشان می‌دهد و در عین حال، یک تغییر بی‌نهایت جزئی حجم، $dV = V_2 - V_1$ ، که یک تابع حالت است نیز می‌رساند. اما δW یک مقدار کار بی‌نهایت کوچک را می‌رساند که به عنوان یک تابع مسیر است و برای آن نمی‌توان نوشت $\delta W = W_2 - W_1$.



کار انجام شده با علامت منفی برابر با مساحت زیر منحنی P برحسب V در بین دو حد داده شده است. این کار تابع راهی است که برای رفتن از حالت ۱ به ۲ انتخاب می‌شود.