

دانشگاه سام نور
په

شیمی فیزیک ۱

(رشته شیمی)

دکتر فریدون اشرفی دکتر محسن افتاده

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید محتوا و تجهیزات آموزشی

فهرست

۱	فصل اول - ویژگی‌های گرما کشسانی گازها
۲	۱-۱ ویژگی‌های گازها.....
۲	۱-۱-۱ حالت گازی.....
۹	۱-۱-۲ قانون‌های گازها.....
۱۹	۱-۱-۳ مدل جنبشی گازها.....
۳۴	۲-۱ گازهای حقیقی.....
۳۴	۱-۲-۱ برهم‌کنش‌های مولکولی.....
۳۶	۲-۲-۱ ضریب فشردگی.....
۳۷	۳-۲-۱ ضریب‌های ویرال.....
۴۰	۴-۲-۱ چگالش.....
۴۰	۵-۲-۱ ثابت‌های بحرانی.....
۴۱	۶-۲-۱ معادله‌ی واندروالس.....
۴۸	۷-۲-۱ اصل حالت‌های متناظر.....
۵۱	۸-۲-۱ ضریب انبساط گرمایی α و تراکم پذیری هم دما κ
۵۲	۳-۱ فوگاسیته‌ی گازهای حقیقی.....
۵۲	۱-۳-۱ تعریف فوگاسیته.....
۵۴	۲-۳-۱ رابطه‌ی بین فوگاسیته و فشار.....
۵۵	۴-۱ تمرین‌های حل شده.....
۵۹	۵-۱ سوال‌ها.....
۶۰	۶-۱ مساله‌های اضافی.....

۶۳	فصل دوم: ترمودینامیک: قانون صفرم، قانون اول، گرما، کار و انرژی
۶۳	۱-۲ ماهیت علم ترمودینامیک.....
۶۴	۲-۲ سیستم.....
۶۵	۳-۲ تعادل.....
۶۶	۴-۲ ویژگی‌ها.....
۶۷	۵-۲ فرایند.....
۶۷	۶-۲ گرما و قانون صفرم ترمودینامیک.....
۷۱	۷-۲ کار، حالت سیستم.....
۷۵	۱-۷-۲ کار مکانیکی.....
۷۷	۲-۷-۲ کار انجام شده در سیستم سیال بسته.....
۷۷	۳-۷-۲ فرایندهای برگشت پذیر.....
۸۰	۴-۷-۲ کار انجام شده بر روی یک گاز کامل در یک فرایند برگشت پذیر.....
۸۱	۵-۷-۲ کار انجام شده بر روی یک گاز حقیقی (ناکامل).....
۸۲	۶-۷-۲ کار و فرایند برگشت ناپذیر.....
۸۳	۷-۷-۲ فرایندهای فشار ثابت.....

۸۳	۸-۷-۲ فرایندهای انبساطی
۸۴	۹-۷-۲ فرایندهای چگالشی
۸۵	۱۰-۷-۲ دیفرانسیل‌های کامل و نا کامل
۸۶	۱۱-۷-۲ کار یک دیفرانسیل ناکامل
۸۹	۸-۲ گرما
۹۰	۱-۸-۲ گرمای منتقل شده در روند تغییر دما
۹۳	۲-۸-۲ گرمای منتقل شده در فرایند تغییرهای فازی
۹۳	۹-۲ انرژی درونی: قانون اول ترمودینامیک
۹۳	۱-۹-۲ انرژی درونی
۹۷	۲-۹-۲ قانون اول
۱۰۲	۳-۹-۲ تفسیر مولکولی انرژی درونی
۱۰۳	۱۰-۲ ظرفیت‌های گرمایی و آنتالپی
۱۱۱	۱-۱۰-۲ ظرفیت گرمایی در حجم ثابت
۱۱۱	۲-۱۰-۲ گاز کامل به عنوان نمونه‌ی یک سیستم
۱۱۲	۳-۱۰-۲ مقدار گرمای منتقل شده به یک گاز کامل
۱۱۳	۴-۱۰-۲ آزمایش ژول
۱۱۸	۵-۱۰-۲ فرایندهای بی‌دررو برگشت‌پذیر
۱۲۶	۶-۱۰-۲ فرایندهای بی‌دررو برگشت‌ناپذیر
۱۲۷	۱۱-۲ آنتالپی
۱۲۸	۱-۱۱-۲ ظرفیت گرمایی در فشار ثابت
۱۳۱	۲-۱۱-۲ فرایند ژول-تامسون
۱۳۶	۱۲-۲ موتور گرمایی ساده
۱۳۹	۲-۱۳ قاعده‌ی چرخه‌ای و قاعده‌ی زنجیری
۱۴۱	۲-۱۴ تمرین‌های حل شده
۱۴۳	۲-۱۵ سوال‌ها
۱۴۷	۲-۱۶ مساله‌های اضافی

فصل سوم: ترموشیمی ۱۴۹

۱۵۰	۳-۱ تغییر آنتالپی
۱۵۰	۳-۱-۱ محاسبه‌ی تغییر آنتالپی فرایندهای بدون واکنش شیمیایی
۱۵۳	۳-۱-۲ تغییر آنتالپی فرایندهای برگشت‌ناپذیر
۱۵۴	۳-۲ محاسبه‌ی تغییر آنتالپی در واکنش شیمیایی
۱۵۹	۳-۲-۱ تغییر آنتالپی در دماهای مختلف
۱۶۲	۳-۲-۲ واکنش‌های غیر از واکنش‌های حالت استاندارد
۱۶۲	۳-۲-۳ واکنش‌های شیمیایی بی‌دررو
۱۶۴	۳-۳ محاسبه‌ی تغییر انرژی واکنش‌های شیمیایی
۱۶۶	۳-۳-۱ کالری‌متری
۱۶۹	۳-۳-۲ انرژی پیوند
۱۷۱	۳-۴ تمرین‌های حل شده
۱۷۳	۳-۵ سوال‌ها
۱۷۴	۳-۶ مساله‌های اضافی

۱۷۷	فصل چهارم- قانون دوم وسوم ترمودینامیک
۱۷۸	۴-۱ فرایندهای خودبه خودی و غیر خودبه خودی.....
۱۸۰	۴-۲ قانون دوم ترمودینامیک.....
۱۸۰	۴-۲-۱ سمت تغییر خودبه خودی.....
۱۸۰	۴-۲-۱-۱ پخش انرژی.....
۱۸۳	۴-۲-۱-۲ آنتروپی.....
۱۸۳	الف) تعریف ترمودینامیکی آنتروپی.....
۱۸۴	ب) تعبیر مولکولی.....
۱۸۷	پ) آنتروپی به عنوان یک تابع حالت.....
۱۹۳	ت) دمای ترمودینامیکی.....
۱۹۳	ث) نامساوی کلوزیوس.....
۱۹۶	ج) تعریف آماری آنتروپی.....
۱۹۸	۴-۲-۱-۳ تغییرهای آنتروپی همراه با فرایندهای ویژه.....
۱۹۸	الف) آنتروپی تبدیل فاز در دمای تبدیل.....
۲۰۰	ب) تعبیر مولکولی.....
۲۰۲	پ) انبساط گاز کامل.....
۲۰۲	ت) تغییر آنتروپی با دما.....
۲۰۴	ث) اندازه گیری آنتروپی.....
۲۰۷	۴-۳ قانون سوم ترمودینامیک.....//
۲۰۷	۴-۳-۱ قضیه ی گرمایی نرنست.....
۲۰۹	۴-۳-۲ آنتروپی های قانون سوم.....
۲۱۱	۴-۴ بررسی بیشتر در مورد سیستم.....
۲۱۱	۴-۴-۱ انرژی های هلمهولتز و گیس.....
۲۱۳	۴-۴-۱-۱ نکته هایی در مورد انرژی هلمهولتز.....
۲۱۴	۴-۴-۱-۲ کار بیشینه.....
۲۱۵	۴-۴-۱-۳ تعبیر مولکولی.....
۲۱۷	۴-۴-۱-۴ نکته هایی در مورد انرژی گیس.....
۲۱۸	۴-۴-۱-۵ کار غیرانبساط بیشینه.....
۲۲۰	۴-۵ انرژی های گیس مولی استاندارد.....
۲۲۱	۴-۶ تمرین های حل شده.....
۲۲۷	۴-۷ سوال ها.....
۲۲۸	۴-۸ مساله های اضافی.....

۲۳۱	فصل پنجم: قانون های دوم و سوم ترمودینامیک: آنتروپی و کاربردها
۲۳۲	۵-۱ آنتروپی و کاربردهای آن.....
۲۳۲	۵-۲ قانون دوم ترمودینامیک.....
۲۴۰	۵-۳ قانون دوم ترمودینامیک و موتور گرمایی کارنو.....
۲۴۰	۵-۳-۱ بیان های فیزیکی قانون دوم.....
۲۴۱	۵-۳-۲ موتور کارنو.....

۳-۳-۵	دمای ترمودینامیکی و قانون صفرم ترمودینامیک	۲۴۷
۴-۵	بیان ریاضی قانون دوم: آنتروپی	۲۵۰
۱-۴-۵	تغییر آنتروپی برای فرایندهای بی دررو	۲۵۵
۲-۴-۵	تغییر آنتروپی برای فرایندهایی که بی دررو نیستند	۲۵۸
۵-۵	محاسبه‌ی تغییر آنتروپی	۲۶۰
۱-۵-۵	تغییر آنتروپی فرایندهای برگشت پذیر هم‌دما در سیستم‌های بسته	۲۶۱
۲-۵-۵	تغییر آنتروپی برای فرایندهایی که شروع و پایان آن در دمای یکسان باشد	۲۶۲
۳-۵-۵	تغییر آنتروپی برای تغییرهای فاز برگشت پذیر	۲۶۳
۴-۵-۵	تغییر آنتروپی برای تغییر دمای برگشت پذیر	۲۶۶
۵-۵-۵	تغییر آنتروپی برای فرایندهای برگشت ناپذیر	۲۶۹
۶-۵-۵	حالت‌های ایستای غیرتعادلی	۲۷۱
۷-۵-۵	تغییر آنتروپی مخلوط کردن گازهای کامل	۲۷۴
۸-۵-۵	کشش هم‌دمای سیم لاستیکی کامل	۲۷۶
۹-۵-۵	نمودارهای گرما	۲۷۶
۶-۵	آنتروپی آماری	۲۷۷
۱-۶-۵	آنتروپی آماری و آنتروپی ترمودینامیکی	۲۸۱
۲-۶-۵	تفسیر آنتروپی	۲۸۳
۷-۵	تحلیل عمومی وسایل گرمایی	۲۸۵
۸-۵	قانون سوم ترمودینامیک و آنتروپی‌های مطلق	۲۸۹
۱-۸-۵	صفر مطلق و قانون سوم ترمودینامیک	۲۹۰
۲-۸-۵	دست نایافتنی بودن صفر مطلق	۲۹۴
۳-۸-۵	آنتروپی‌های مطلق	۲۹۶
۴-۸-۵	محاسبه تغییر آنتروپی برای واکنش‌های شیمیایی	۲۹۹
۵-۸-۵	حالت استاندارد برای آنتروپی	۳۰۰
۶-۸-۵	تغییر آنتروپی واکنش‌های شیمیایی در دماهای مختلف	۳۰۱
۷-۸-۵	آنتروپی آماری و قانون سوم ترمودینامیک	۳۰۳
۹-۵	انرژی‌های آزاد هلمهولتز و گیبس	۳۰۴
۱-۹-۵	فرایندها در دما و حجم ثابت: انرژی آزاد هلمهولتز	۳۰۴
۲-۹-۵	فرایندها در فشار و دمای ثابت: انرژی آزاد گیبس	۳۰۶
۳-۹-۵	مشتق‌های جزئی کمیت‌های شبه‌انرژی	۳۰۷
۴-۹-۵	فشار درونی	۳۱۰
۵-۹-۵	ظرفیت‌های گرمایی	۳۱۲
۶-۹-۵	عمومیت دادن دیگر مختصه‌های جابه‌جایی	۳۱۲
۷-۹-۵	حالت‌های استاندارد	۳۱۳
۸-۹-۵	ترمودینامیک لاستیک تحت کشش	۳۱۵
۱۰-۵	تمرین‌های حل شده	۳۱۷
۱۱-۵	سوال‌ها	۳۲۳
۱۲-۵	مسایل اضافی	۳۲۴

۳۲۷	فصل ششم - تعادل‌های شیمیایی
۳۲۸	۱-۶ تعادل در واکنش‌های شیمیایی.....
۳۲۸	۲-۶ واکنش‌های شیمیایی خودبه‌خودی.....
۳۲۸	۳-۶ ۱-۲ کمینه‌ی انرژی گیبس.....
۳۲۸	۴-۶ ۱-۲-۱ انرژی گیبس واکنش.....
۳۳۰	۵-۶ ۱-۲-۲ واکنش‌های کارمایه‌زا و کارمایه‌گیر.....
۳۳۱	۶-۶ ۱-۲-۳ تعادل گازهای کامل.....
۳۳۲	۷-۶ ۱-۲-۴ تعبیر مولکولی.....
۳۳۳	۸-۶ ۱-۲-۵ حالت کلی یک واکنش.....
۳۳۹	۹-۶ ۱-۲-۶ رابطه بین ثابت‌های تعادل.....
۳۴۱	۱۰-۶ ۱-۲-۷ تعبیر مولکولی.....
۲۴۲	۱۱-۶ ۳ پاسخ تعادل به شرایط.....
۳۴۲	۱۲-۶ ۱-۳ پاسخ تعادل به فشار.....
۳۴۶	۱۳-۶ ۲-۳ پاسخ تعادل به دما.....
۳۴۶	۱۴-۶ ۱-۲-۳ معادله‌ی وانت‌هوف.....
۳۴۸	۱۵-۶ ۲-۲-۳ تعبیر مولکولی.....
۳۵۰	۱۶-۶ ۲-۳-۳ مقدار K در دماهای مختلف.....
۳۵۱	۱۷-۶ ۴ کاربرد در سیستم‌های گزینشی.....
۳۵۱	۱۸-۶ ۱-۴ استخراج فلزها از اکسیدهای آن‌ها.....
۳۵۴	۱۹-۶ ۲-۴ اسیدها و بازها.....
۳۵۵	۲۰-۶ ۱-۲-۴ تعادل اسید - باز در آب.....
۳۵۷	۲۱-۶ ۲-۲-۴ محاسبه‌ی pH.....
۳۵۷	۲۲-۶ ۳-۲-۴ حجم سنجی اسید - باز.....
۳۶۲	۲۳-۶ ۴-۲-۴ بافرها.....
۳۶۴	۲۴-۶ ۵-۲ ترمودینامیک آدنوزین تری فسفات ((ATP (۱).....
۳۶۵	۲۵-۶ ۱-۵ حالت‌های استاندارد بیولوژیکی.....
۳۶۶	۲۶-۶ ۶ تمرین‌های حل شده.....
۳۷۳	۲۷-۶ ۷ سوال‌ها.....
۳۷۴	۲۸-۶ ۹ مساله‌ها اضافی.....
۳۷۷	پیوست‌ها.....
۴۰۱	کتاب‌شناسی.....

پیشگفتار مؤلفان

کتاب حاضر با توجه به اهمیت درس شیمی فیزیک و با در نظر گرفتن تجربه‌ی سال‌ها درس‌دادن در دانشگاه پیام نور توسط تالیف‌کنندگان این کتاب نوشته شده است. در تدوین این کتاب سعی شده است تا آن‌جاکه ممکن است مفهومی‌ها به شکل ساده و قابل درک برای دانشجویان رشته‌ی شیمی بیان گردد. برای همین منظور منابعی که با مطالعه‌ی آن‌ها کتاب حاضر تالیف گردیده است، همان‌طور که در منابع پایان کتاب آمده است، از کتاب‌های بسیار معتبر جهان انتخاب شده‌اند. امیدواریم که توانسته باشیم مفهومی‌های مورد نظر را به خوبی و با بیان ساده و قابل درک بیان کرده باشیم. به‌طور مسلم گوشزد کمبودها از سوی همکاران و دست‌اندرکاران ما را در غنی‌سازی تالیف‌های بعدی یاری خواهد کرد.

فریدون اشرفی - محسن افتاده

فصل اول

ویژگی‌های گرما کشسانی گازها

هدف‌های رفتاری

در پایان این فصل درمی‌یابیم که:

۱. حالت گازی یک ماده چیست.
۲. فشار، نیروی وارد شده ناشی از برخورد پی در پی مولکول‌های گاز با دیوار ظرفی است که در آن قرار دارد.
۳. دما خاصیتی است که جهت جریان انرژی را نشان می‌دهد.
۴. نتیجه‌ی منطقی قانون‌های تجربی گازها معادله‌ی مشخصه‌ی گازها است.
۵. براساس قانون دالتون، فشار کل مخلوطی از گازهای کامل برابر جمع فشارهای جزئی هر یک از گازهای این مخلوط است.
۶. مدل جنبشی گازها بر این فرض استوار است که در انرژی کل گاز تنها انرژی جنبشی مولکول‌ها سهم دارد.
۷. جذر میانگین مجذور سرعت نسبت مستقیم با جذر دمای کلوین و نسبت معکوس با جذر جرم مولی دارد.
۸. احتمال این که مولکول‌ها سرعتی در گستره‌ی معین داشته باشند متناسب با پهنای گستره‌ها و وابسته به مولفه‌های سرعت است.
۹. می‌توان بسامدی را که برخورد مولکولی با آن رخ می‌دهد را به همراه پویش آزاد میانگین بدست آورد.
۱۰. گازهای حقیقی به دلیل برهم‌کنش بین مولکول‌های شان از قانون گازهای کامل انحراف می‌یابند.

۱۱. یک روش متداول در شیمی فیزیک استفاده از معادله‌ی حالت ویریا است.
۱۲. معادله‌ی حالت تقریبی واندروالس بر پایه‌ی دلیل‌های تجربی و در مطابقت با دلیل‌های ترمودینامیکی ارایه شده است.
۱۳. اصل حالت‌های متناظر تنها یک تقریب است و برای گازهایی که دارای مولکول‌های کروی هستند به خوبی کار می‌کند.
۱۴. در گازهای حقیقی به جای فشار، فوگاسیته را در نظر می‌گیرند.

تعریف گازها

ساده‌ترین حالت ماده، حالت گازی است. در این حالت، ماده ظرفی را که درون آن قرار گرفته است پر می‌کند. برای توصیف حالت گازی و قانون‌های مربوط به آن، نخست گازهای کامل و خالص را در نظر می‌گیریم و سپس آن را در مورد گازهای حقیقی و هم‌چنین مخلوط گازها به کار خواهیم بست.

یک گاز را می‌توان جمعیتی از مولکول‌ها یا اتم‌ها با حرکت کاتوره‌ای پیوسته در نظر گرفت که سرعت آن‌ها با زیاد شدن دما افزایش می‌یابد. مولکول‌های یک گاز به طور پراکنده‌ای از هم جدا هستند و در مسیرهایی حرکت می‌کنند که کمتر به وسیله‌ی نیروهای بین مولکولی تحت تاثیر قرار گیرند. یک گاز، مگر در زمان برخورد، بسیار متفاوت از یک مایع است.

۱-۱ ویژگی‌های گازها

۱-۱-۱ حالت گاز

حالت فیزیکی نمونه‌ای از یک ماده با ویژگی‌های فیزیکی آن توصیف می‌شود. دو نمونه از ماده که دارای ویژگی‌های یکسان فیزیکی باشند در یک حالت هستند. حالت یک گاز خالص با حجم آن، V ، تعدادمول‌های آن، n ، فشار آن، p و دمای آن، T تعریف می‌شود. با این وجود، به طور تجربی معلوم شده که کافی است تا تنها سه متغیر مشخص شوند تا چهارمین متغیر تعیین گردد.

شکل کلی یک معادله‌ی حالت عبارتست از:

$$p = f(T, V, n) \quad (1-1)$$

ویژگی‌های گرما کشسانی گازها ۳

این معادله نشان می‌دهد که اگر مقادارهای n ، T و V برای یک گاز مشخص باشند، می‌توان فشار آن را بدست آورد. هر گازی با معادله‌ی حالت خودش تعریف می‌شود، اما شکل صریح معادله را تنها در چند مورد می‌دانیم. یک مثال مهم در این مورد، معادله‌ی مشخصه‌ی گازهای کامل است.

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (۱-۲)$$

که در آن R ثابت جهانی گازها است.

$$R = ۸/۳۱۴ \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$R = ۰/۰۸۲ \text{ L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

۱-۱-۱-۱ فشار

توسط نیرویی که بر یک سطح وارد می‌گردد تعریف می‌شود. هر چه نیرو بزرگتر باشد فشار بزرگتر خواهد بود. سرچشمه‌ی نیروی وارد شده از سوی یک گاز، برخورد پی‌درپی مولکول‌های آن با دیوار ظرفی است که در آن قرار دارد. تعداد برخوردها آن قدر زیاد است که نیروی موثر وارد شده مقداری ثابت است و در نتیجه مقدار فشار نیز ثابت خواهد بود. در سیستم SI که از سوی AUPAC تایید می‌شود، واحد فشار پاسکال است.

$$۱ \text{ Pa} = ۱ \text{ Nm}^{-۲}$$

جدول ۱-۱ واحدهای متداول فشار

نام	نشانه	مقدار
پاسکال	۱ Pa	$۱ \text{ Nm}^{-۲}$, $۱ \text{ kgm}^{-۱}\text{s}^{-۲}$
بار	۱ bar	$۱۰^۵ \text{ Pa}$
آتمسفر	۱ atm	۱۰۱۳۲۵ Pa
تور	۱ torr	$\text{Pa} = ۱۳۳/۳۲۰۰$ ($۱۰۱۳۲۵/۷۶۰$)
میلی متر جیوه	۱ mmHg	$۱۳۳/۳۲۰۰ \text{ Pa}$
پوند بر اینچ مربع	۱ psi	$۶۸۹۴/۷۵۷ \text{ Pa}$

اما هنوز هم واحدهای دیگر، به‌ویژه در سیستم‌های مهندسی، به طور گسترده‌ای به کار می‌روند. در جدول ۱-۱ آن واحدهای فشار که متداول هستند آمده است.

مثال ۱: حساب کنید که شخصی با وزن ۶۵ کیلوگرم چه فشاری بر سطح زمین وارد می‌سازد، الف) وقتی که کفش‌هایی با سطح 250 cm^2 ، ب) وقتی کفش‌های اسکیت روی یخ با سطح $2/0 \text{ cm}^2$ به پا دارد.

پاسخ: فشار نیرویی وارد شده بر یک سطح است، یعنی، $p = \frac{F}{A}$. برای تعیین فشار مقدار نیرو و سطحی را که نیرو بر آن وارد می‌شود در سیستم SI بدست می‌آوریم. با در نظر گرفتن این که شتاب گرانشی زمین $9/81 \text{ ms}^{-2}$ و $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$ است، می‌توان فشار را در دو مورد حساب کرد.

$$F = mg = 65 \text{ kg} \times 9/81 \text{ ms}^{-2} = 6/4 \times 10^2 \text{ kg ms}^{-2} = 6/4 \times 10^2 \text{ N}$$

$$p = \frac{6/4 \times 10^2 \text{ N}}{2/50 \times 10^{-2} \text{ m}^2} = 2/6 \times 10^4 \text{ Pa} = 26 \text{ kPa} \quad (\text{الف})$$

$$p = \frac{6/4 \times 10^2 \text{ N}}{2/0 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 3/2 \times 10^6 \text{ Pa} = 3/2 \text{ MPa} \quad (\text{ب})$$

یاد آور می‌شویم که $26 \text{ kPa} = 0/25 \text{ atm}$ و $3/2 \text{ MPa} = 31/6 \text{ atm}$ است.

مثال ۲: فشار وارد شده از سوی یک میله یک کیلوگرمی که نوک تیز آن با سطح $1/0 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ بر روی زمین قرار دارد را حساب کنید.

پاسخ: مانند مثال ۱ نخست نیرو را حساب می‌کنیم و سپس با استفاده از رابطه‌ی $p = \frac{F}{A}$ مقدار فشار را بدست می‌آوریم.

$$F = mg = 1/0 \text{ kg} \times 9/81 \text{ ms}^{-2} = 9/81 \text{ kg ms}^{-2} = 9/81 \text{ N}$$

$$1/0 \times 10^{-2} \text{ mm}^2 = 1/0 \times 10^{-8} \text{ m}^2$$

$$p = \frac{9/81 \text{ N}}{1/0 \times 10^{-8} \text{ m}^2} = 9/81 \times 10^8 \text{ Pa} = 0/981 \text{ GPa}$$

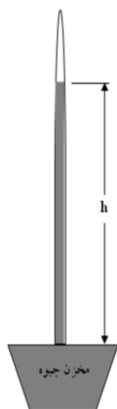
این مقدار فشار برابر $9/7 \times 10^3 \text{ atm}$ است.

اگر دو گاز را با فشار نابرابر، در دو قسمت از یک ظرف که توسط دیوار متحرکی از هم جدا شده‌اند در نظر بگیریم، آن که فشارش بالاتر است دیوار را به سوی قسمت دیگر که فشارش کمتر است می‌راند. در نتیجه گاز دارای فشار بالاتر منبسط و

گاز دارای فشار کمتر فشرده می‌شود. به این ترتیب زمانی فرا می‌رسد که فشار دو گاز با هم برابر می‌شود و دیوار متحرک بین آن‌ها ساکن می‌شود. در این وضعیت که فشار گازها در دو طرف دیوار برابر می‌شود می‌گوییم تعادل مکانیکی بین این دو گاز برقرار شده است. به این ترتیب مقدار عددی فشار یک گاز مشخص می‌کند که آیا این گاز با گاز دیگری که در شرایط بالا قرار دارد در تعادل مکانیکی است یا نیست.

۱-۱-۱ اندازه‌گیری فشار گازها

فشار جو (آتمسفر) را توسط فشار سنج (بارومتر) اندازه‌گیری می‌کنند. بارومتر یک لوله شیشه‌ای است که ته آن بسته و پر از جیوه می‌شود و به طور وارونه روی مخزنی از جیوه قرار می‌گیرد (شکل ۱-۱). این دستگاه اولین بار توسط **توریچلی** شاگرد **گالیلئو** ساخته شد. وقتی ستون جیوه درون مخزن با ستون جو به تعادل مکانیکی رسید، فشار آن با فشار جو برابر می‌شود. به این ترتیب ارتفاع ستون جیوه درون فشارسنج متناسب با فشار جو خواهد بود. در شرایط استاندارد، یعنی ارتفاع صفر از سطح دریاهای آزاد و $273/15\text{ K}$ این ارتفاع 760 mmHg است که به آن فشار جوی می‌گویند و برابر با 760 torr است.



شکل ۱-۱ طرح‌واره‌ی یک فشار سنج

مثال ۳: رابطه‌ای برای فشار در پایین یک ستون مایع با چگالی ρ ، ارتفاع h و سطح مقطع A بیابید.

پاسخ : برای استفاده از رابطه‌ی $p = \frac{F}{A}$ و $F = mg$ باید وزن ستون مایع را بدست آوریم. وزن ستون مایع حاصل ضرب حجم در چگالی آن است، $m = \rho V = \rho Ah$. بنابراین خواهیم داشت :

$$F = \rho Ahg$$

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho hg$$

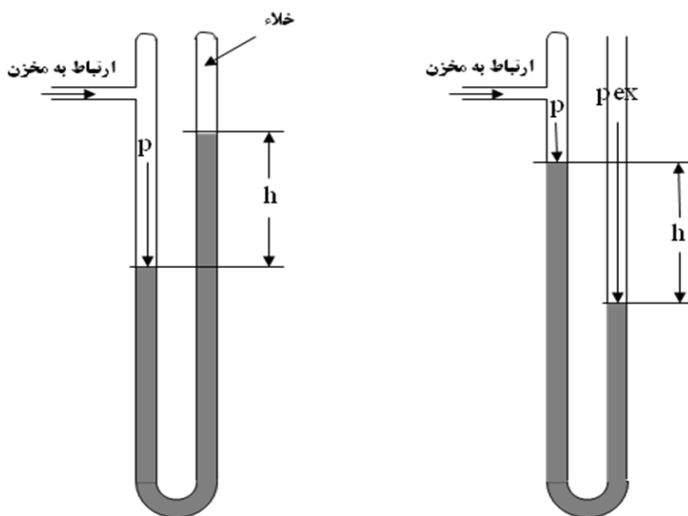
به این ترتیب مشخص می‌شود که فشار ستون مایع در پایین ستون مستقل از سطح مقطع ستون است.

مثال ۲: بلندی ستون فشارسنجی را که با آب ساخته شده است حساب کنید. چگالی آب را 1 g cm^{-3} در نظر بگیرید.

پاسخ : از رابطه‌ی $p = \rho gh$ استفاده می‌کنیم. چون فشار این ستون آب در تعادل مکانیکی با جو است، بنابراین فشار آن نیز برابر 1 atm خواهد بود.

$$\rho = 1 \text{ g cm}^{-3} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$$

$$h = \frac{p}{\rho g} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{1000 \text{ kg m}^{-3} \times 9.81 \text{ m s}^{-2}} = 10.33 \text{ m}$$



شکل ۱-۲ طرح‌واره‌ی مانومتر

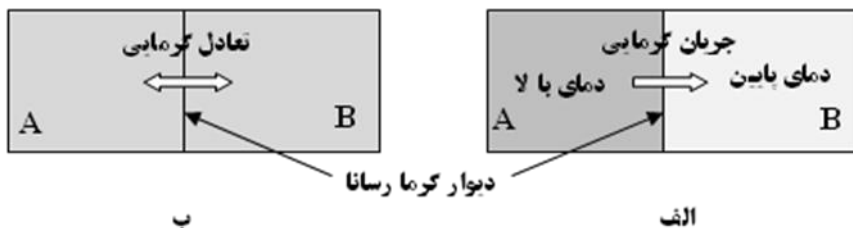
فشارهای درون یک مخزن بسته را با **مانومتر** اندازه‌گیری می‌کنند (شکل ۱-۲). درون یک مانومتر را با مایعی که بسیار کم فرار است تا ارتفاع معینی پر می‌کنند. یک سر این لوله‌ی شیشه‌ای U شکل توسط یک لوله جانبی به مخزن گاز متصل می‌شود و سر دیگر آن یا بسته و یا باز است. اگر بلندی ستون مایع برابر h باشد، فشار گاز درون مخزن در مانومتر بسته برابر با ρgh و در مانومتر باز برابر با $p_{ex} + \rho gh$ است. در شکل ۱-۲ فشار گاز درون مخزن $p_{ex} + \rho gh$ است (فشار گاز کمتر از فشار خارجی است).

$$p = p_{ex} + \rho gh \quad (۱-۳)$$

بنابراین فشار یک نمونه از گاز درون یک مخزن را توسط ستون مانومتر اندازه‌گیری می‌کنند. برای اندازه‌گیری فشارهای بسیار کم فناوری‌های گوناگونی به کار رفته است. روش‌هایی که در آن‌ها از فشار بخار مایع درون ستون پرهیز شود، بسیار مطلوب هستند. روش‌های برتر شامل کنترل و ثبت تغییرهای یک دیواره به طور مکانیکی یا الکتریکی و یا کنترل و ثبت تغییر در ویژگی حساس به فشار به‌طور الکتریکی، هستند.

۱-۱-۱-۳ دما

مفهوم دما از این واقعیت سرچشمه گرفته است که تغییر حالت‌های فیزیکی زمانی رخ می‌دهند که دو جسم در تماس با یکدیگر باشند، به عنوان مثال وقتی که یک فلز داغ و سرخ را درون آب فرو ببریم. در واقع تغییر حالت می‌تواند ناشی از جریان انرژی به شکل گرما از یک جسم به جسم دیگر باشد. دمای T ، خاصیتی است که جهت جریان انرژی را نشان می‌دهد. وقتی که دو جسم A و B در تماس با یکدیگر باشند و جریان انرژی از A به B باشد، به طور مسلم دمای A بالاتر است (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳ طرح‌واره‌ی (الف) جریان گرمایی وقتی که دمای دو جسم متفاوت است، (ب) تعادل گرمایی وقتی که دمای دو جسم یکسان است

هنگامی که گرما از یک جسم به جسم دیگری که در تماس با آن است جریان یابد، می‌گوییم دیوار بین آن‌ها **گرماسانا** (دیاترمیک) است، به عنوان مثال یک ظرف فلزی دارای دیوارهای گرماسانا است. اما اگر در تماس بین دو جسم هیچ گرمایی از دیوار نگذرد می‌گوییم این دیوار **بی‌دررو** (آدیاباتیک) است. دما خاصیتی است که مشخص می‌کند آیا دو جسم در تماس با هم با دیوار گرماسانا در تعادل گرمایی هستند یا نیستند. تعادل گرمایی برای این دو جسم وقتی بدست می‌آید که دیگر هیچ تغییر حالتی در آن دو دیده نشود. فرض می‌کنیم که جسم A در تعادل گرمایی با جسم B و جسم B در تعادل گرمایی با جسم C هستند. آنگاه به طور تجربی ثابت شده است که جسم A و جسم C نیز با هم در تعادل گرمایی هستند. این پدیده **اصل صفرم ترمودینامیک** نام دارد.

در آغاز دماسنج‌ها بر اساس تغییر ارتفاع مایع (جیوه، الکل،...) در ستون که متناسب با تغییر دما تغییر می‌کرد، ساخته شدند. ابتدا دماسنج را در آب و یخ قرار داده و نقطه‌ی صفر را مشخص می‌کردند و سپس با قراردادن دماسنج در آب جوش نقطه ۱۰۰ آن را تعیین می‌کردند. فاصله‌ی بین ۱۰۰ و صفر به صد قسمت تقسیم کرده و هر قسمت یک درجه سلسیوس نامگذاری شده است. دما در مقیاس سلسیوس را با نماد θ نشان داده و برحسب درجه‌ی سلسیوس، $^{\circ}\text{C}$ ، بیان می‌کنند. اما از آن جایی که تغییر حجم و در نتیجه تغییر ارتفاع مایع های مواد مختلف در گستره‌های دمایی اندازه‌گیری شده همیشه یکسان نیست، دماسنج های ساخته شده از مواد مایع مختلف مقدارهای عددی مختلفی را بین دو نقطه‌ی ثابت نشان می‌دهند. فشار گاز را می‌توان برای ساختن مقیاس دمای گاز کامل به کار برد که به تقریب مستقل از جنس گاز است. مقیاس دمای گاز کامل عملکردی مشابه با مقیاس دمای ترمودینامیکی دارد که آن را با T نشان داده و بر حسب کلوین، K، بیان می‌کنند. در این جا برای پرهیز از تکراری شدن مقیاس‌ها، تنها مقیاس دمای ترمودینامیکی را به کار می‌بریم. بین مقیاس سلسیوس و مقیاس دمای ترمودینامیکی رابطه‌ی زیر برقرار است.

$$T/K = \theta/^{\circ}\text{C} + 273/15 \quad (۴ - ۱)$$

مثال ۳: دمای $25/00^{\circ}\text{C}$ را برحسب کلوین بیان کنید.

پاسخ : با استفاده از رابطه‌ی $T/K = \theta/^{\circ}C + 273/15$ دمای کلوین را بدست می‌آوریم.

$$T/K = 25/00^{\circ}C/0^{\circ}C + 273/15 = 25/00 + 273/15 = 298/15$$

$$T = 298/15 \text{ K}$$

۲-۱-۱ قانون‌های گازها

یک ردیف از قانون‌های تجربی بدست آمده توسط فیزیک‌دان‌های مختلف در نیمه‌ی نخست قرن نوزدهم منجر به ارایه‌ی معادله‌ی مشخصه‌ی گازها در فشار پایین شد. بنا براین نخست این قانون‌های تجربی بررسی خواهند شد.

۱-۲-۱-۱ قانون بویل

رابرت بویل بر اساس پیشنهاد جان تاونلی به طور تجربی و با تقریب خوبی نشان داد که حاصل ضرب فشار در حجم یک گاز در دمای ثابت مقداری ثابت است.

$$pV = Cte \quad (1-5)$$

این رابطه به نام قانون بویل شناخته شده است. به این ترتیب، در دمای ثابت، فشار یک گاز با عکس حجم و حجم یک گاز با عکس فشار متناسب است.

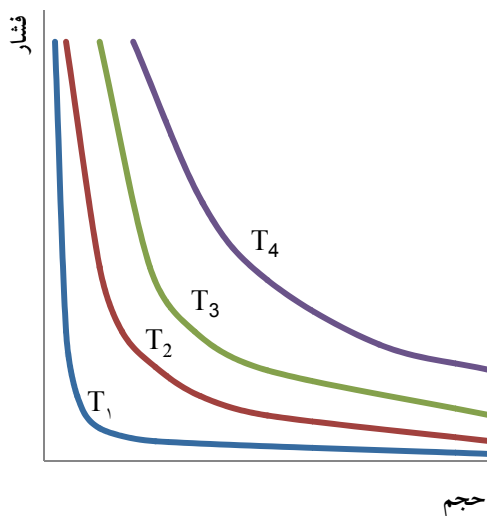
$$p \propto \frac{1}{V} \quad V \propto \frac{1}{p} \quad (1-6)$$

در شکل ۱-۴ تغییرهای فشار برحسب حجم نشان داده شده است. در

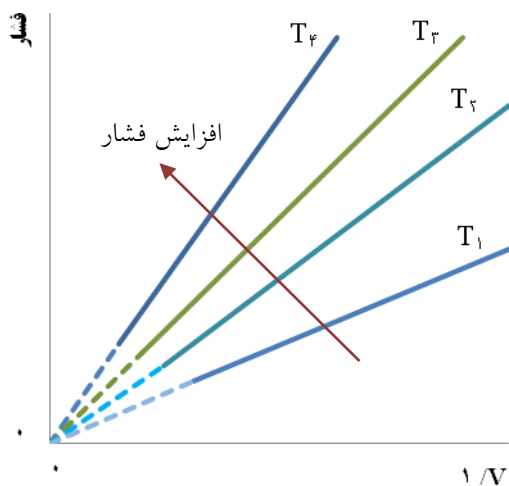
شکل ۱-۵ نمودار تغییرهای فشار برحسب عکس حجم نشان داده شده است. در هر

دو شکل هرخط نمودار، مربوط به یک دمای معین است و هم‌دما نامیده می‌شود. بنا بر

قانون بویل، هم‌دمای گاز یک منحنی هذلولی است.



شکل ۱-۴ نمودار تغییر های فشار بر حسب حجم



شکل ۱-۵ نمودار تغییر های فشار بر حسب عکس حجم

نتیجه‌های تجربی و بررسی‌های نوین نشان می‌دهند که قانون بویل تنها در فشارهای پایین معتبر است و گازهای حقیقی تنها وقتی از آن پیروی می‌کنند که فشار به سوی صفر میل کند ($p \rightarrow 0$). بنابر این قانون بویل یک قانون دارای حد است، یعنی این قانون در حالت $p \rightarrow 0$ معتبر است.

تشریح قانون بویل در مقیاس مولکولی از این قرار است که اگر نمونه‌ای از یک گاز تا حد نصف حجم آن فشرده شود، در یک دوره‌ی زمانی معین تعداد برخورده مولکول‌های آن به دیوار ظرف دو برابر بیشتر از تعداد برخوردهای آن پیش از فشرده شدن خواهد شد. بنابراین میانگین نیروی وارد بر دیوار ظرف دو برابر خواهد شد. از این رو وقتی حجم نصف شود فشار دوبرابر می‌شود. دلیل آن این است که در فشارهای پایین مولکول‌های گاز آن قدر از هم دورند که با تقریب می‌توان فرض کرد که مولکول‌ها برهم‌کنشی ندارند و مستقل از هم حرکت می‌کنند.

۱-۲-۲ قانون شارل و گیلوساک

قانون تجربی بعدی برای گازها توسط ژاک شارل فرانسوی ارایه گردید. او اثر دما را بر حجم در فشار ثابت بررسی می‌کرد. شارل به طور تجربی ثابت کرد که در فشارهای پایین، بدون در نظر گرفتن نوع گاز، با افزایش دما حجم نیز به طور خطی افزایش می‌یابد.

$$V = K \times (\theta + 273^{\circ}\text{C}) \quad (1-7) \text{ در فشار ثابت}$$

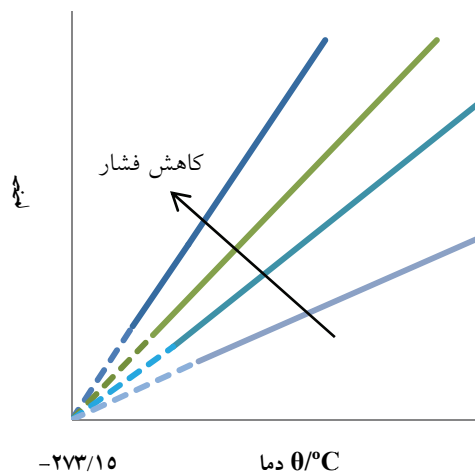
که در آن θ مقدار دما برحسب درجه‌ی سلسیوس است. اگر تغییر حجم بر حسب دما را رسم کرده و برون‌یابی کنیم در $273/15^{\circ}\text{C}$ - حجم برابر صفر خواهد شد و این دما صفر مطلق (طبیعی) و مقیاس پایه‌ی دما است. مقیاس دما که $273/15^{\circ}\text{C}$ - آن بر صفر منطبق گردد و مقیاس دمای ترمودینامیکی است، کلوین نام دارد و با نشانه‌ی K مشخص شده است. قانون شارل را می‌توان به صورت زیر نوشت :

$$V = K \times T \quad (1-8) \text{ در فشار ثابت}$$

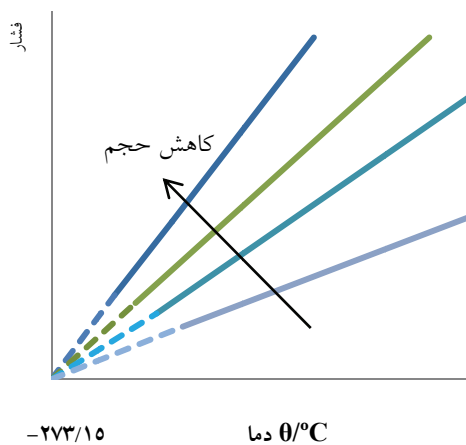
تغییر خطی حجم با دما در فشار ثابت در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. هر خط در این نمودار هم‌فشار نامیده می‌شود.

تغییر فشار با دما در حجم ثابت به طور تجربی توسط گیلوساک تعیین گردید که مشابه با قانون شارل است. تغییر خطی فشار با دما در حجم‌های ثابت در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. هر خط در این نمودار هم‌حجم نامیده می‌شود.

$$p = K \times T \quad (1-9) \text{ در حجم ثابت}$$



شکل ۱-۶ تغییر حجم بر حسب دما در فشار ثابت



شکل ۱-۷ تغییر فشار بر حسب دما در حجم ثابت

تعبیر مولکولی قانون شارل این واقعیت است که افزایش دمای یک گاز سرعت میانگین مولکول‌ها را افزایش می‌دهد و مولکول‌ها به تعداد دفعه‌های بیشتری با دیوار ظرف برخورد خواهند کرد. بنابراین فشار بیشتری بر دیوار ظرف وارد خواهند کرد. این که

چرا فشار این چنین به سادگی به دما مربوط می‌شود در مبحث‌های بعدی بررسی خواهد شد.

۱-۲-۳ اصل آووگادرو^۱

قانون تجربی بعدی این است که در فشار و دمای معین، حجم مولی یک گاز که برابر است با حجم گاز تقسیم تعداد مول‌ها، $V_m = V/n$ ، برای همه‌ی گازها مقداری ثابت است. این نتیجه‌ی تجربی اشاره بر آن دارد که حجم یک نمونه از گاز (هر گازی) متناسب است با تعداد مولکول‌های موجود (مول‌ها) و ثابت تناسب مستقل از جنس گاز است.

$$V = K \times n \quad (۱-۱۰) \text{ در فشار و دمای ثابت}$$

در واقع این نتیجه‌گیری تجربی بیان اصل آووگادرو است که می‌گوید: **حجم‌های مساوی از گازها در فشار و دمای ثابت دارای مقدار مساوی از مولکول‌ها هستند.**

۱-۲-۴ معادله‌ی مشخصه‌ی گازهای کامل

رابطه‌های تجربی بالا در مورد گازها منجر به ارایه‌ی عبارت زیر می‌گردد:

$$pV = K \times nT \quad (۱-۱۱)$$

این رابطه با قانون بویل، وقتی n و T ثابت باشند، حاصل ضرب pV مقدار ثابتی است، با قانون شارل و گیلوساک، وقتی n و V یا p ثابت باشند، تغییر فشار و حجم متناسب با تغییر دما است، یعنی $V \propto T$ و $p \propto T$ و این با اصل آووگادرو، وقتی فشار و دما ثابت باشند حجم متناسب با تعداد مول‌ها است، $V \propto n$ ، مطابقت دارد. ثابت تناسب که به طور تجربی بدست آمده و برای همه‌ی گازها مقداری ثابت است با نشانه‌ی R نشان داده شده و **ثابت جهانی گازها** نام دارد. بنابراین **معادله‌ی مشخصه‌ی گازهای کامل** به شکل زیر نوشته می‌شود.

$$pV = nRT \quad (۱-۱۲)$$