



دانشگاه ایلام نور

شیمی فیزیک پیشرفته

(کارشناسی ارشد شیمی)

دکتر محسن افتاده دکتر رضا بهجت منش اردکانی دکتر نیلوفر بهرامی پناه

دکتر زهرا رستمی دکتر وحید معینی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	سیزده
فصل اول. دما	۱
هدف کلی	۱
هدف‌های یادگیری	۱
مقدمه	۱
۱-۱ مقیاس دمای ترمودینامیکی (کلوین) مقیاس دمای مطلق	۳
۲-۱ مقیاس دمای ترمودینامیکی مطلق مقیاس دمای تک نقطه ثابت	۶
۳-۱ ترمومتر گازی حجم ثابت اساسی‌ترین ترمومتر	۶
۴-۱ مقیاس دمای گاز ایدئال مقیاس دمای ترمودینامیکی مطلق	۸
۵-۱ مقیاس دمای عملی بین‌المللی اساس تجربی اندازه‌گیری‌های عملی دما	۱۰
خلاصه فصل اول	۱۶
خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول	۱۶
خودآزمایی تشریحی فصل اول	۱۷
فصل دوم. رفتار گازهای حقیقی	۱۹
هدف کلی	۱۹
هدف‌های یادگیری	۱۹
مقدمه	۲۰
۱-۲ آنالیز ثابت‌های واندروالس	۲۲
۲-۲ معادله‌های حالت سیستم‌های حقیقی	۲۳
۳-۲ ضریب تراکم‌پذیری	۲۹
۴-۲ قانون حالت‌های متناظر	۴۰

۴۰	۵-۲ فرایند هم‌دمای برگشت‌پذیر همراه با انتقال انرژی گرمایی (غیرآدیاباتیکی).....
۴۱	۶-۲ آنتروپی معیار مستقیمی از کیفیت منبع انرژی.....
۴۳	۷-۲ توابع ترمودینامیکی.....
۴۳	۱-۷-۲ مشتق‌های جزئی.....
۴۴	۲-۷-۲ مشتق‌های کامل.....
۴۸	۳-۷-۲ مشتق‌های جزئی $(\partial U / \partial V)_T$ و $(\partial H / \partial P)_T$
۵۱	۴-۷-۲ تبدیل‌های متقابل مشتق‌های جزئی.....
۵۹	۸-۲ ترمودینامیک مخلوط گازهای حقیقی.....
۶۲	۹-۲ توابع ترمودینامیکی اضافی برای مخلوط‌های دوتایی.....
۶۵	۱۰-۲ مایع‌سازی گازها به وسیلهٔ انبساط ژول-تامسون.....
۶۹	۱۱-۲ کمیت مولی جزئی - وابستگی توابع حالت ترمودینامیکی مقداری به ترکیب.....
۷۳	خلاصهٔ فصل دوم.....
۷۳	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم.....
۷۴	خودآزمایی تشریحی فصل دوم.....
۷۹	فصل سوم. تعادلات فازی.....
۷۹	هدف کلی.....
۷۹	هدف‌های یادگیری.....
۸۰	مقدمه.....
۸۱	۱-۳ مقدمه‌ای بر مبنای حقیقی تعادل فازی.....
۸۱	۱-۱-۳ تعادل بین فازها.....
۸۳	۲-۱-۳ فازهای غیرتعادلی.....
۸۴	۳-۱-۳ انتقال ماده در یک فاز غیریکنواخت.....
۸۴	۲-۳ تعادل فازی در یک سیستم یک‌جزئی.....
۸۶	۱-۲-۳ معادلهٔ کلاپیرون.....
۹۰	۲-۲-۳ معادلهٔ کلازیوس-کلاپیرون.....
۹۲	۳-۳ انرژی گیبس و انتقال‌های فازی.....
۹۵	۱-۳-۳ دسته‌بندی انتقال‌های فازی.....
۹۸	۲-۳-۳ نقطهٔ بحرانی یک انتقال مایع-بخار.....
۱۰۰	۳-۳-۳ بنای سطح معادل ماکسول.....
۱۰۲	۴-۳ تعادل فازی در سیستم‌های دوجزئی.....
۱۰۳	۱-۴-۳ تعادل مایع - بخار.....
۱۱۱	۲-۴-۳ فعالیت و ضریب فعالیت گونه‌ها در مخلوط دوتایی.....
۱۱۳	۳-۴-۳ تعادل مایع-جامد.....
۱۱۶	۱-۳-۴ خواص هم‌بسته محلول‌ها.....
۱۲۵	۵-۳ نکات بیشتر در مورد تعادل فازی در مخلوط‌ها.....

۱۳۲	۳-۶ تعادل‌های فازي در سيستم‌های سه‌جزئي
۱۳۳	۳-۷ پديده‌های بحراني در مخلوط‌ها
۱۳۷	خلاصه فصل سوم
۱۳۸	خودآزمایی چهارگزينه‌ای فصل سوم
۱۳۹	خودآزمایی تشریحي فصل سوم
۱۴۵	فصل چهارم. شیمی سطح
۱۴۵	هدف کلی
۱۴۵	هدف‌های یادگیری
۱۴۵	مقدمه
۱۴۷	۴-۱ کشش سطحی
۱۵۰	۴-۲ مطالعه سطوح خمیده مایعات
۱۵۰	۴-۲-۱ سطح مشترک خمیده
۱۵۳	۴-۲-۲ عمل موئینگی
۱۵۶	۴-۲-۳ اثر سطوح خمیده بر روی فشار بخار مایعات
۱۵۷	۴-۳ روش‌های اندازه‌گیری کشش سطحی و کشش بین سطحی
۱۵۷	۴-۳-۱ روش صعود موئین
۱۶۰	۴-۳-۲ روش صفحه وايلهلمی
۱۶۲	۴-۳-۳ روش حلقه دونوی
۱۶۴	۴-۴ ترمودینامیک سطح
۱۷۱	۴-۵ جذب سطحی
۱۷۲	۴-۵-۱ انواع جذب سطحی
۱۷۴	۴-۵-۲ انواع ایزوترم‌های جذب سطحی
۱۸۵	۴-۶ مواد فعال سطحی
۱۸۹	خلاصه فصل چهارم
۱۹۰	خودآزمایی چهارگزينه‌ای فصل چهارم
۱۹۰	خودآزمایی تشریحي فصل چهارم
۱۹۵	فصل پنجم. سيستم‌های الکتروشیمیایی
۱۹۵	هدف کلی
۱۹۵	هدف‌های یادگیری
۱۹۵	مقدمه
۱۹۹	۵-۱ مروري بر پتانسیل و اختلاف پتانسیل الکتریکی
۲۰۴	۵-۲ فصل مشترک الکترو-د-محلول
۲۰۷	۵-۳ لایه دوگانه الکتریکی
۲۰۹	۵-۳-۱ مدل هلمهولتز و پرین برای ساختار لایه دوگانه

۲۱۰	۵-۳-۲ مدل گوی - شاپمن - استرن.....
۲۱۵	۵-۴ پتانسیل الکتروشیمیایی.....
۲۲۰	۵-۵ برخی از ویژگی‌های خاص واکنش‌های الکتروشیمیایی.....
۲۲۲	۵-۶ وابستگی کمی سینتیک واکنش الکتروشیمیایی به اضافه پتانسیل.....
۲۲۷	۵-۷ تعادل و دانسیته جریان تبدلی.....
۲۲۹	خلاصه فصل پنجم.....
۲۲۹	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل پنجم.....
۲۳۰	خودآزمایی تشریحی فصل پنجم.....
۲۳۳	فصل ششم. فرایندهای انتقالی.....
۲۳۳	هدف کلی.....
۲۳۳	هدف‌های یادگیری.....
۲۳۴	مقدمه.....
۲۳۶	۶-۱ هدایت گرمایی.....
۲۳۷	۶-۱-۱ مکانیسم انتقال حرارت.....
۲۳۸	۶-۱-۲ فلزات.....
۲۳۹	۶-۱-۳ سرامیک‌ها.....
۲۴۱	۶-۱-۴ پلیمرها.....
۲۴۲	۶-۲ ویسکوزیته.....
۲۴۵	۶-۲-۱ عوامل مؤثر بر ویسکوزیته.....
۲۴۸	۶-۲-۲ تخمین ویسکوزیته گازها.....
۲۴۹	۶-۲-۳ تخمین ویسکوزیته مایعات.....
۲۵۱	۶-۲-۴ معادله پویزویل برای سیال ویسکوز در یک لوله.....
۲۵۴	۶-۳ هدایت الکتریکی.....
۲۵۴	۶-۳-۱ قانون اهم.....
۲۵۶	۶-۳-۲ اندازه‌گیری هدایت در محلول.....
۲۵۸	۶-۳-۳ هدایت مولی و اکی‌والانی.....
۲۶۴	۶-۳-۴ قانون کهلروش.....
۲۶۷	۶-۳-۵ اعداد انتقال و تحرک یونی.....
۲۷۲	۶-۳-۶ اندازه‌گیری اعداد انتقال.....
۲۷۶	۶-۴ نفوذ.....
۲۷۷	۶-۴-۱ نفوذ فیک.....
۲۷۹	۶-۴-۲ ضرایب نفوذ.....
۲۸۰	۶-۴-۳ فرایندهای انتقال گازها براساس مدل کره سخت.....
۲۸۰	۶-۴-۳-۱ ضریب نفوذ.....
۲۸۳	۶-۴-۳-۲ ضریب هدایت گرمایی.....

۲۸۴	۳-۳-۴-۳ ضریب ویسکوزیته
۲۸۴	خلاصه فصل ششم
۲۸۵	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل ششم
۲۸۶	خودآزمایی تشریحی فصل ششم
۲۸۹	فصل هفتم. سرعت فرایندهای شیمیایی
۲۸۹	هدف کلی
۲۸۹	هدف‌های یادگیری
۲۸۹	مقدمه
۲۹۱	۱-۷ سرعت، قانون سرعت، مرتبه واکنش و نیمه عمر فرایند
۲۹۴	۲-۷ فرایند بنیادی و مولکولاریته فرایند
۲۹۵	۳-۷ مکانیسم فرایند و قانون سرعت
۲۹۷	۴-۷ اثر دما و فشار بر روی سینتیک فرایند
۲۹۷	۴-۷-۱ اثر دما
۳۰۰	۴-۷-۲ اثر فشار
۳۰۳	۵-۷ برخورد بین مولکولی و سینتیک فرایندها (سطح مقطع واکنش)
۳۰۴	۶-۷ سینتیک و ترمودینامیک فرایندها
۳۰۶	۷-۷ قانون سرعت و واکنش‌های بنیادی در فاز گازی
۳۰۶	۷-۷-۱ واکنش‌های مرتبه اول
۳۱۰	۷-۷-۲ واکنش مرتبه اول برگشت‌پذیر
۳۱۲	۷-۷-۳ واکنش مرتبه اول موازی
۳۱۵	۷-۷-۴ واکنش مرتبه اول پی‌درپی
۳۱۹	۷-۷-۵ واکنش مرتبه دوم و قانون سرعت
۳۲۲	۷-۷-۶ واکنش مرتبه صفر و قانون سرعت
۳۲۳	۸-۷ مولکولاریته و واکنش‌های فاز گازی
۳۲۴	۸-۷-۱ واکنش‌های تک‌مولکولی - تئوری لیندمان
۳۲۷	۸-۷-۲ تأثیر گازهای نادر
۳۲۹	۸-۷-۳ واکنش‌های دو مولکولی
۳۳۲	۸-۷-۴ واکنش‌های سه مولکولی
۳۳۵	۹-۷ یونها و فرایندهای گازی
۳۳۶	۱۰-۷ اندازه‌گیری سرعت واکنش‌ها و تعیین رابطه سرعت
۳۳۷	۱۰-۷-۱ روش‌های تجربی و برازش داده‌ها
۳۴۲	۱۰-۷-۲ اندازه‌گیری سرعت واکنش‌های گازی
۳۴۴	۱۰-۷-۳ اندازه‌گیری سرعت واکنش در فاز محلول
۳۴۸	۱۰-۷-۴ اندازه‌گیری سرعت در سیستم‌های جاری
۳۵۲	۱۱-۷ تعیین عبارت سرعت

۳۵۲	۱-۱۱-۷ روش‌های دوران عمر.....
۳۵۷	۲-۱۱-۷ روش کاهش مرتبه.....
۳۵۸	۳-۱۱-۷ روش سرعت اولیه.....
۳۶۰	۴-۱۱-۷ انتگرال‌گیری عددی.....
۳۶۱	۵-۱۱-۷ روش گاگنهايم و توبی.....
۳۶۳	۶-۱۱-۷ استنتاج ثابت‌های سرعت.....
۳۶۴	۱۲-۷ کاتالیزورها.....
۳۶۵	۱-۱۲-۷ کاتالیزورهای همگن در فاز گازی.....
۳۶۶	۲-۱۲-۷ کاتالیزورهای همگن در محلول.....
۳۶۷	۳-۱۲-۷ کاتالیزورهای ناهمگن.....
۳۶۹	۴-۱۲-۷ مکانیسم واکنش‌های کاتالیزوری.....
۳۷۰	خلاصه فصل هفتم.....
۳۷۲	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل هفتم.....
۳۷۴	خودآزمایی تشریحی فصل هفتم.....
۳۷۹	فصل هشتم. مقدمه‌ای بر ترمودینامیک آماری.....
۳۷۹	هدف کلی.....
۳۷۹	هدف‌های یادگیری.....
۳۸۰	مقدمه.....
۳۸۰	۱-۸ مفاهیم ریاضی موردنیاز در ترمودینامیک آماری.....
۳۸۰	۱-۱-۸ فرمول ترکیب.....
۳۸۳	۲-۱-۸ تقریب استرلینگ.....
۳۸۳	۳-۱-۸ محاسبه مقدار متوسط.....
۳۸۵	۴-۱-۸ ضرایب نامعین لاگرانژ.....
۳۸۶	۲-۸ مجموعه چیست؟.....
۳۹۱	۳-۸ تابع توزیع بولتزمان و مجموعه کانونی.....
۳۹۲	۱-۳-۸ محتمل‌ترین توزیع.....
۳۹۳	۲-۳-۸ تابع تقسیم مجموعه کانونی.....
۳۹۶	۳-۳-۸ توابع ترمودینامیکی و ارتباط آن با تابع تقسیم.....
۳۹۹	۴-۳-۸ مفاهیم کار و گرما.....
۴۰۰	۴-۸ تابع تقسیم مولکولی.....
۴۰۰	۱-۴-۸ تابع تقسیم مولکول تک اتمی گاز ایدئال.....
۴۰۱	۱-۱-۴-۸ سهم انرژی انتقالی در تابع تقسیم.....
۴۰۴	۲-۱-۴-۸ سهم انرژی‌های الکترونی و هسته‌ای در تابع تقسیم.....
۴۰۶	۲-۴-۸ تابع تقسیم مولکول دو اتمی گاز ایدئال.....
۴۰۹	۱-۲-۴-۸ سهم انرژی ارتعاشی در تابع تقسیم.....

۴۱۱	 سهم انرژی چرخشی در تابع تقسیم
۴۱۶	 ۵-۸ ثابت تعادل و مکانیک آماری
۴۱۸	 خلاصه فصل هشتم
۴۱۹	 خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل هشتم
۴۲۳	 پاسخنامه خودآزمایی‌های چهارگزینه‌ای
۴۲۵	 منابع

پیشگفتار

تهیه کتب خودآموز در سیستم آموزشی کتاب محور از جمله وظایف ذی‌قیمت در این حوزه برای نیل به اهداف آموزشی و پژوهشی است که رویکرد اعضای هیئت‌علمی در تأمین این هدف را به دنبال دارد. تلاش مبتنی بر استفاده از تجارب ارزنده در طول تدریس دروس کارشناسی و کارشناسی ارشد، نویسندگان این کتاب را بر آن داشت تا منبع خودآموز در زمینه شیمی فیزیک پیشرفته در مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک را به صورت تألیف گروهی پیشنهاد دهند. این امر با جدیت تمام در طول دو سال و اندی به سرانجام رسید که اکنون شاهد نتیجه آن برای استفاده دانشجویان و علاقه‌مندان این رشته هستیم. مباحثی همچون دما (فصل اول)، رفتار گازهای حقیقی (فصل دوم)، تعادلات فاز (فصل سوم)، شیمی سطح (فصل چهارم)، سیستم‌های الکتروشیمیایی (فصل پنجم)، فرایندهای انتقالی (فصل ششم)، سرعت فرایندهای شیمیایی (فصل هفتم) و مقدمه‌ای بر ترمودینامیک آماری (فصل هشتم) مطابق با سرفصل‌های این درس تهیه شده‌است. در این بین استفاده از منابع به‌روز مدنظر نویسندگان بوده‌است که در پایان هر فصل به آن‌ها ارجاع داده شده‌است. برای تفهیم مطالب شیمی فیزیک راهی جز حل مسئله وجود ندارد که این موضوع به شدت از سوی نویسندگان کتاب دنبال و در هر فصل تعدادی مثال حل و در پایان هر فصل تعدادی مسئله آورده شده‌است که دانشجویان را در این زمینه یاری می‌دهد.

امید است با عنایت به اهمیت اصول فیزیکی حاکم بر فرایندهای شیمیایی و آشناسدن دانشجو با این حوزه از علم و کاربرد آن‌ها در صنایع و تکنولوژی، گامی هرچند کوچک در جهت ارتقای سیستم آموزشی کشور برداشته شده‌باشد.

نیلوفر بهرامی‌پناه

نماینده نویسندگان

تابستان ۱۳۹۸

فصل اول

دما

هدف کلی

در این فصل دانشجو با مفهوم دما آشنا می‌شود و به این نکته پی می‌برد که دما کمیتی خیلی اساسی‌تر در مقایسه با انرژی است، زیرا در هر حالتی که انرژی به صورت تابعی از دما ارائه می‌شود سبب خشنودی فیزیک‌دان‌ها است و در مقابل عکس آن غیرطبیعی است.

هدف‌های یادگیری

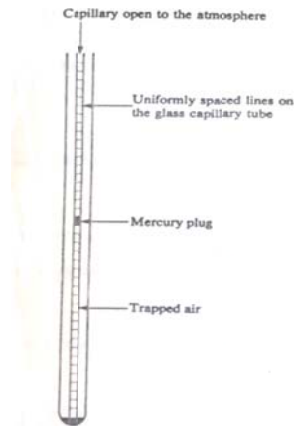
- پس از مطالعه و یادگیری مطالب این فصل دانشجو باید بتواند:
۱. وسیله سنجش خاصیتی که دما معرفی می‌شود را تعریف کند.
۲. اساس تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی رفتار ماده را توضیح دهد.
۳. چگونگی و اساس ساخت ترمومترها را شرح دهد.
۴. مقیاس‌های دمایی را توضیح دهد.
۵. انواع ترمومترها را شرح دهد.

مقدمه

دما مفهوم اساسی تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی رفتار ماده است. پاسخ واقعی این سؤال ساده نیست که مفهوم دما چیست؟ برداشت از دما به وسیله مثال‌های ویژه که «چگونه می‌توان دما را اندازه‌گیری کرد؟» تشریح می‌شود. مفهوم دما را به طور عملی به این معنی که «چگونه دما قابل اندازه‌گیری است؟» معرفی می‌شود؛ بنابراین، مفهوم دما به وسیله سنجش خاصیتی که دما معرفی می‌شود قابل توسعه است. در ادامه بحث

مشاهده می‌شود که اندازه‌گیری‌های دما به صورت عددی به طور تردیدناپذیری مفید خواهد بود. اگرچه مفهوم دما به طور اساسی دقیق و ظریف است، اما اندازه‌گیری دما به طور مستقیم امکان‌پذیر و ساده است.

ترمومتری که در بررسی‌های اولیه برای اندازه‌گیری دما به کار گرفته شد، در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱. ترمومتر گازی فشار ثابت ساده‌ای متشکل از تویی کوچک قابل حرکت و جیوه مایع در لوله موئین شیشه‌ای. هنگامی که فشار هوای محبوس زیر تویی افزایش یابد، تویی به سمت بالا حرکت کرده تا فشار هوای محبوس با فشار جوی که از سمت بالا بر روی توپ متحرک عمل می‌کند، برابر شود.

ترمومتر قطعه‌ای از لوله موئین شیشه‌ای با دیواره‌های صلب حاوی تویی کوچک قابل حرکت است. سر لوله موئین از سمت جو باز است؛ بنابراین، موقعیت توپ باتوجه این حقیقت هنگامی که فشار هوای محبوس زیر توپ معادل فشار جو می‌شود، ساکن می‌شود (از سهم فشار کوچکی که به موجب خود توپ ایجاد می‌شود صرف‌نظر شده است). اگر فشار هوای محبوس شده متجاوز از فشار جو شود، سپس توپ به سمت بالا حرکت می‌کند تا فشار هوای محبوس معادل فشار جوی شود.

هنگامی که ترمومتر نشان داده شده در شکل ۱-۱ در تماس با مخلوط آب و یخ قرار گیرد، موقعیت نسبی توپ روی نشان لوله موئین ثبت می‌شود. حال اگر ترمومتر به نمونه‌ای متشکل از آب جوش منتقل شود، ملاحظه می‌شود که توپ به سمت موقعیت بالاتر لوله موئین حرکت می‌کند. هنگامی که فشار جو ثابت است می‌توان به وسیله

آزمایش نشان داد که موقعیت توپ برای هر مخلوط آب و یخی که ترمومتر در آن قرار گیرد ثابت است. هنگامی که ترمومتر در زیر بغل انسان سالم قرار بگیرد، نتیجه مشابهی نیز از خود نشان می‌دهد، به‌طوری که وقتی ترمومتر در مخلوط آب و یخ و همچنین در آب جوش است، موقعیت توپ در ۳۷ درصد مسیر قابل حرکت توپ قرار می‌گیرد.

ایجاد مقیاس دمایی عددی برای سنجش دما به وسیله موقعیت توپ در ترمومتر ضروری است. مقیاس سلسیوس بعد از قرن هجدهم توسط اخترشناس سوئدی آندرس سلسیوس ارائه شد، به‌طوری که $0/01^{\circ}\text{C}$ (به اختصار درجه سلسیوس است) دمایی است که به‌طور فیزیکی بین مخلوط آب و یخ - آب و بخار مندرج است. دمای آب جوش در فشار جو یا فشار استاندارد (760 torr) برابر با 100°C است. براساس مقیاس سلسیوس، نقطه انجماد طبیعی آب 0°C است. دمای طبیعی بدن انسان سالم 37°C است. دماهای اندازه‌گیری شده در سیستم‌های مختلف براساس مقیاس سلسیوس در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.

۱-۱ مقیاس دمای ترمودینامیکی (کلوین) مقیاس دمای مطلق

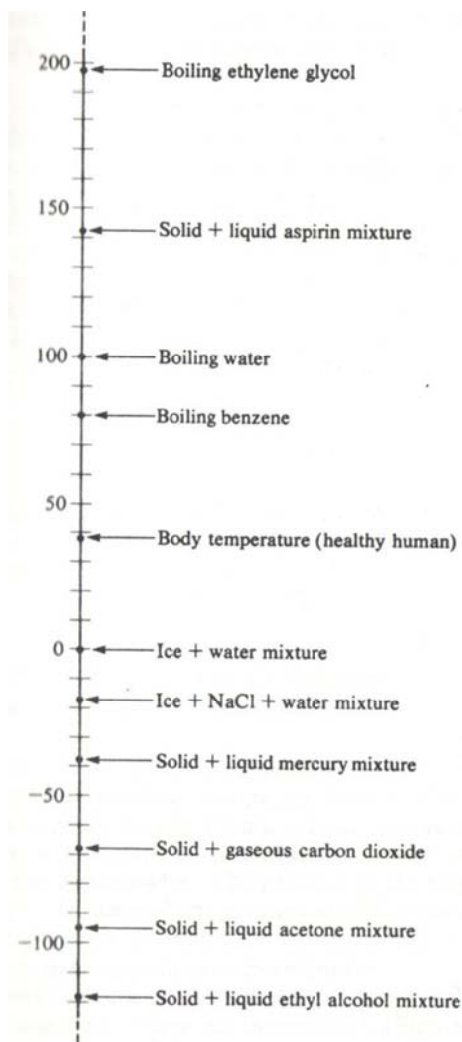
حجم V هوای محبوس شده در زیر توپ در ترمومتر نشان داده شده در شکل ۱-۱ معادل است با:

$$V = Ah \quad (1-1)$$

به‌طوری که A سطح مقطع عرضی لوله موئین و h ارتفاع سطح ته توپ بالا، تا ته لوله موئین است.

اگر به نمودار حجم هوای محبوس در ترمومتر نسبت به دمای سلسیوس مربوط به هفت سیستم در بالاترین دماهای نشان داده شده در شکل ۱-۲ توجه شود، نتیجه‌ای مشابه با شکل ۱-۳ به دست می‌آید. جالب‌ترین ویژگی نمودار ۱-۳ طول از مبدأ بر روی محور دما است. مقدار این طول از مبدأ $273/16^{\circ}\text{C}$ است. مطابق شکل ۱-۱ کلیه ترمومترها در مقیاس سلسیوس به مقدار یکسانی از طول از مبدأ $V = 0$ بر روی محور دمایی می‌رسند. طبق چنین نتایجی، پیشنهاد شد تا مقیاس دمایی مطلق با افزودن مقدار $273/16^{\circ}\text{C}$ به مقیاس دمایی سلسیوس به وجود آید.

$$T / K = t / ^{\circ}\text{C} + 273/15 \quad (2-1)$$



شکل ۱-۲. دماهای سلسیوس اندازه‌گیری شده در سیستم‌های مختلف.

به‌طوری‌که یکاهای دمایی در مقیاس مطلق (کلوین) با نماد کلوین K درجه‌بندی می‌شوند؛ بنابراین، دمای مخلوط آب و یخ در فشار یک اتمسفر در مقیاس دمای کلوین برابر است با:

$$T / K = 0 / ^\circ C + 273 / 15$$

$$T = 273 / 15 \text{ K}$$

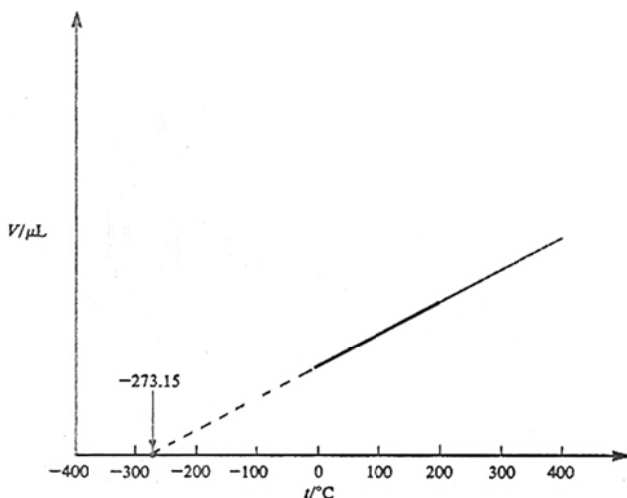
(۳-۱)

به‌طور مشابه دمای آب جوش در فشار یک اتمسفر در مقیاس دمای کلوین برابر با $373/15 \text{ K} = (273/15 + 100/00) \text{ K}$ است. مقیاس دمای کلوین، دمای مطلق نامیده می‌شود، زیرا پایین‌ترین دمای ممکن بر روی این مقیاس، صفر کلوین است و کلیه دماها بر روی مقیاس دمای مطلق کلوین مثبت هستند. دمای مطلق کلوین با نماد T و دمای سلسیوس با نماد t نشان داده می‌شوند.

مثال ۱-۱. اندازه درجه کلوین را با اندازه درجه سلسیوس مقایسه کنید؟

حل. اختلاف مقیاس‌های دمای سلسیوس و کلوین تنها در موقعیت نقطه‌های صفر بر روی دو مقیاس است؛ بنابراین اختلاف عددی در دماهای دو سیستم در مقیاس‌های دمای سلسیوس و کلوین به‌طور کامل یکسان است.

اندازه‌گیری دماهای مطلق در روش‌های توضیح داده‌شده قبلی دشوار است. این دشواری به‌واسطه ماهیت گاز محبوس‌شده در زیر توپ ترمومتر (از هوا به آرگون یا متان) تغییر می‌کند. سپس، مقادیر متفاوتی از نتایج با تغییر گاز محبوس‌شده به‌دست می‌آید؛ بنابراین، چنین وضعیتی نامطلوب است زیرا اندازه‌گیری‌ها برای دماهای سیستم‌های موردنظر باید مستقل از خواص ویژه گاز محبوس در ترمومتر باشد.



شکل ۱-۳. نمودار حجم هوای محبوس‌شده در زیر توپ ترمومتر نشان داده‌شده در شکل ۱-۱ نسبت به دمای سلسیوس سیستم‌های مختلف. به رفتار خطی V نسبت به t توجه شود. مقدار طول از مبدأ بر روی محور دما برابر با $273/15^\circ\text{C}$ است.

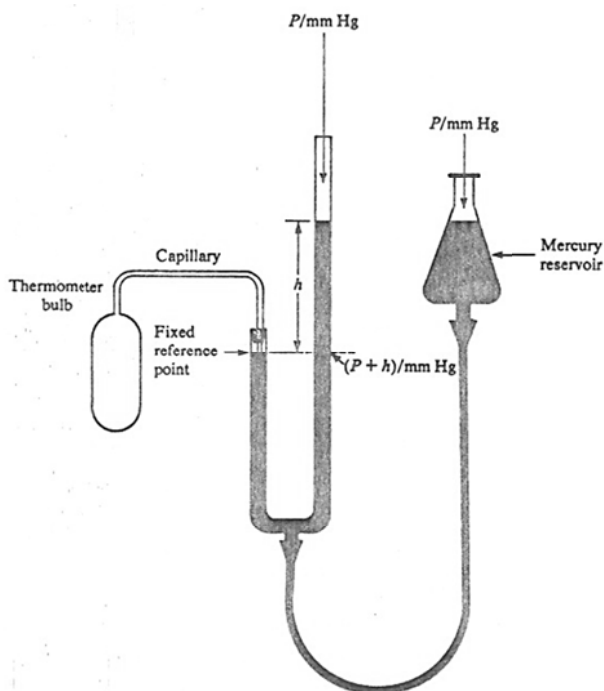
۲-۱ مقیاس دمای ترمودینامیکی مطلق مقیاس دمای تک نقطه ثابت

ایجاد مقیاس دمای مطلق به صورت عددی، نیازمند تعیین مقدار عددی برای دما (به صورت اختیاری)، تنها با داشتن تک نقطه ثابت برای تولید نقطه‌ای مرجع است؛ زیرا درجه صفر کلوین در عمل نقطه دمای ثابت شده غیرقابل دسترس است. تک نقطه مرجع ثابت بر روی مقیاس گاز ایدئال، دمای نقطه سه گانه آب خالص است. تنها و تنها یک دما (دمای نقطه سه گانه) را می توان دید که در آن آب جامد (یخ)، آب مایع و بخار آب می توانند هم زمان وجود داشته باشند. دمای نقطه سه گانه آب به واسطه ماهیت آب، ثابت است و نمی توان راهی پیدا کرد که به وسیله تغییرات ایجاد شده در دما یا فشار، آن را تغییر داد. مقدار دمای نقطه سه گانه آب برابر با $T = 273.16 \text{ K}$ است. در کارهای اولیه، مقدار دمای نقطه سه گانه آب به منظور مقیاسی برای دمای مطلق استفاده می شود.

۳-۱ ترمومتر گازی حجم ثابت اساسی ترین ترمومتر

دو نوع ترمومتر گازی به شکل ترمومتر گازی فشار ثابت و ترمومتر گازی حجم ثابت وجود دارد. ترمومتر گازی تشریح شده در بخش های مقدمه و ۱-۱ ترمومترهای گازی فشار ثابت هستند، به طوری که تغییر دما سبب تغییر حجم گاز محبوس شده در ترمومتر می شود. فشار گاز محبوس، ثابت و معادل فشار جو در کلیه دماها است. اندازه گیری دما با یک ترمومتر گازی فشار ثابت به وسیله اندازه گیری های حجم گاز محبوس در ترمومتر صورت می گیرد.

اساسی ترین ترمومتری که برای تعیین دمای ترمودینامیکی به کار می رود، ترمومتر گازی حجم ثابت است (شکل ۴-۱). اندازه گیری این نوع دما به کمک ترمومتر گاز حجم ثابت به وسیله اندازه گیری های فشار گاز محبوس در حجم ثابت در دماهای مختلف صورت می گیرد. طراحی ترمومتر گازی حجم ثابت به نحوی است که امکان ایجاد فشار مورد نیاز برای نگهداری حجم گاز محبوس در حباب ترمومتر و لوله اتصالی در مقداری ثابت را فراهم می کند. هنگامی که حجم گاز محبوس ثابت است، فشار کل اندازه گیری شده گاز محبوس به طور تقریبی متناسب با دمای مطلق گاز محبوس است. ترمومترهای گازی حجم ثابت در ساخت عملی مقیاس دمای ترمودینامیکی مطلق به کار می روند؛ بنابراین، از اساسی ترین نوع ترمومترها محسوب می شوند.



شکل ۴-۱. تصویر نمادین ساده شده‌ای از ترمومتر گازی حجم ثابت. فشار برحسب میلی‌متر جیوه گاز محبوس شده در حباب ترمومتر معادل فشار جو (برحسب میلی‌متر جیوه) به اضافه ارتفاع h (برحسب میلی‌متر).

مثال ۲-۱. از تعریف فشار و قانون نیوتن $F = ma$ نشان دهید که فشار اعمال شده به وسیله ستون مایع متناسب با ارتفاع ستون مایع است.
حل. طبق تعریف، فشار به صورت نیرو بر واحد سطح تعریف می‌شود:

$$P = \frac{F}{A}$$

نیروی حاصل از جرم m در میدان جاذبه زمین با شتاب جاذبه g برابر با $F = mg$ است؛ بنابراین، داریم:

$$P = \frac{mg}{A}$$

در صورتی که صورت و مخرج رابطه بالا در h ضرب شود، داریم:

$$P = \frac{mgh}{Ah}$$