

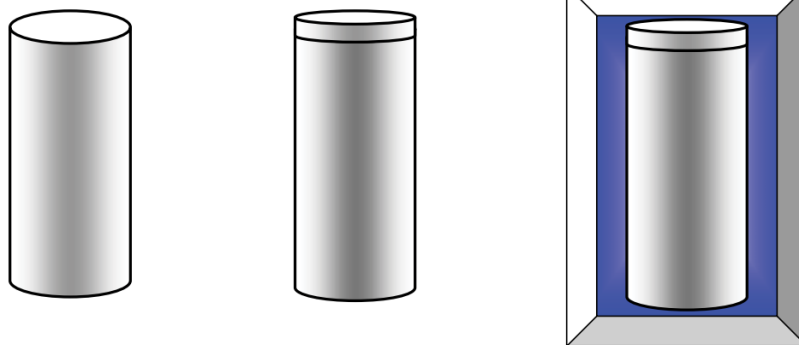
## ۲- فصل دوم : ترمودینامیک

ترمودینامیک به طور کلی با توابع و معادلات حالت سروکار دارد. هدف از این بخش مرور مفاهیم مهم و اساسی که در ترمودینامیک مورد استفاده قرار می‌گیرند است و در مواقع مقتضی مثال‌های کاربردی کافی آورده شده است. ابتدا تعاریف اولیه مرتبط با فرآیندها و سیستم‌های شیمی-فیزیکی را بیان کرده و سپس گازهای کامل و حقیقی را تعریف می‌کنیم و نهایتاً اصول اساسی ترمودینامیک را بررسی می‌کنیم. کاربرد این اصول و قوانین اساسی را مفصل بحث و بررسی خواهیم کرد

### ۲-۱- بخش اول: خواص گازها

#### تعاریف اولیه:

در ترمودینامیک، سیستم‌ها بر اساس توانایی آن‌ها برای تبادل انرژی و ماده با محیط دسته‌بندی می‌شوند:



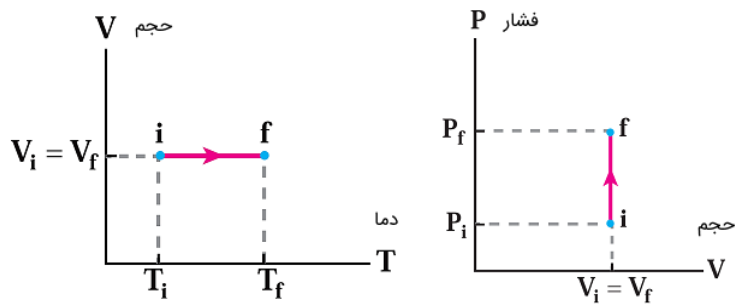
شکل ۲-۱: انواع سیستم‌های شیمی-فیزیکی (از چپ) باز، بسته، ایزوله.

مثالی برای سیستم‌های باز، که می‌تواند با محیط تبادل ماده و انرژی داشته باشد، یک بشر باز است که با آب جوش پر شده است (انرژی گرمایی به محیط منتشر می‌شود و ماده نیز با بخار شدن آب از دست می‌رود). یک مثال برای سیستم بسته می‌تواند یک ظرف از آب جوش در نظر

گرفته شود که درب آن محکم بسته شده و امکان خروج بخار از آن وجود ندارد و تنها انرژی گرمایی یا گرما از ظرف به محیط اطرافش داده می‌شود. یک سیستم ایزوله نیز، برای مثال، یک فلاکس چای است که با چای داغ کاملاً پر شده است (در این سیستم نه ماده و نه انرژی امکان تبادل با محیط را ندارند).

به بیان دیگر فرآیندهای شیمی - فیزیکی در یکی از دسته های زیر قرار می‌گیرند:

- (۱) هم‌حجم<sup>۱</sup> هستند که حجم سیستم در کل فرآیند ثابت باقی می‌ماند ( $dV = 0$ )
- (۲) هم‌دما<sup>۲</sup> هستند که دما در آن ثابت باقی می‌ماند ( $dT = 0$ )
- (۳) هم‌فشار<sup>۳</sup> هستند که در طی فرآیند فشار سیستم ثابت باقی می‌ماند ( $dp = 0$ )
- (۴) آدیباتیک هستند که در این نوع فرآیند تبادل انرژی گرمایی با محیط وجود ندارد ( $dQ = 0$ )



شکل ۲-۲: نمودارهای حجم - دما و فشار - حجم برای یک فرآیند هم‌حجم که دما و فشار در آن افزایش پیدا می‌کند.

✓ مثال: نمودار فشار-دما برای یک فرآیند هم‌حجم را رسم کنید:

می‌توانیم فشار را به صورت زیر، ضربی از دما (خطی) بنویسیم. در نتیجه نمودار فشار-دما در فرآیند هم‌حجم یک خط با شیب است.

<sup>۱</sup> Isochor

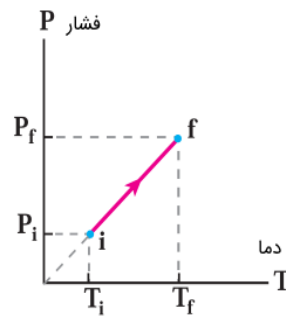
<sup>۲</sup> Isotherm

<sup>۳</sup> Isobar

$$PV = nRT \rightarrow P = nR/V \text{const}(T)$$

۲-۱

این نمودار به صورت خطی است.



شکل ۲-۳: نمودار فشار-دما برای یک فرآیند هم حجم

در نهایت، باید دقت کنید که حالت های کلی ماده به صورت زیر هستند: جامد (دارای حجم و شکل ثابت)، مایع (دارای حجم ثابت و شکل متغیر) و گاز (که نه شکل و نه حجم ثابتی دارد).

### ۲-۱-۱- قانون صفرم ترمودینامیک

دما خاصیتی است که نشان می دهد که آیا دو جسم باهم در تعادل حرارتی هستند یا خیر. تعادل حرارتی در صورتی ایجاد می شود که دو جسم  $A, B$  از طریق یک دیوار که قابلیت انتقال حرارت را دارد در تماس باشند اما هیچ تغییری در حالتی صورت نگیرد. قانون صفرم ترمودینامیک که یک قانون کاملاً تجربی است منجر به تعریف دمای اجسام می شود. این قانون بیان می کند که:

اگر  $A$  با  $B$  و  $B$  با  $C$  در تعادل حرارتی باشد آنگاه  $C$  نیز با  $A$  در تعادل حرارتی خواهد بود. این قانون استفاده از دماسنج برای تعیین دمای اجسام را توجیه میکند.

### اصل آووگادرو

این اصل بیان میکند که در دما و فشار ثابت حجم های مساوی از گازها شامل تعداد یکسانی از مولکول ها هستند. یعنی:

$$۲-۲ \quad n \times \text{ثابت} = V \text{ در دما و فشار ثابت}$$

### قانون گاز کامل

در سال ۱۶۷۲، بویل و ماریوت به صورت تجربی دریافتند که طی یک فرآیند ایزوترمال (تراکمی یا انبساطی) حاصلضرب حجم در فشارش ثابت است:

$$۲-۳ \quad \text{ثابت} = p \cdot V$$

یعنی در دمای ثابت فشار یک نمونه گاز خالص با حجمش نسبت عکس دارد و حجم اشغال شده به وسیله گاز نیز با فشارش نسبت عکس دارد.

$$p \propto \frac{1}{V} \quad (۴-۲)$$

$$V \propto \frac{1}{p} \quad (۵-۲)$$

نمودار تغییر فشار یک نمونه گازی با تغییر حجم را یک همدمای نامند. تجربیات اخیر نشان میدهد که قانون بویل فقط در فشارهای پایین صادق است و در مورد گازهای حقیقی فقط وقتی فشار به صفر خیلی نزدیک است (به صفر میل می‌کند) گاز از قانون بویل تبعیت می‌کند.

در سال ۱۸۰۰ گیلوساک<sup>۱</sup> دریافت که در فرآیندهای هم دما و هم فشار حجم یا فشار یک گاز به صورت خطی با دما تغییر می‌کند:

$$(۶-۲)$$

$$V = V_0 \times (1 + \alpha \cdot t) \quad \text{قانون اول گیلوساک}$$

که در آن  $V_0$  حجم گاز در شرایط استاندارد است (فشار ۱۰۱۳ بار = ۱ اتمسفر و دمای صفر درجه سانتیگراد = ۲۷۳.۱۵ کلوین). در این رابطه  $\alpha$  ضریب انبساط گرمایی نرمال است.

از آنجا که برای گازهای مختلف ضریب انبساط گرمایی نرمال یکسانی دارند داریم:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)}{\Delta t} = \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C} \quad (۷-۲)$$

و بنابراین داریم:

<sup>۱</sup> Joseph Louis Gay-Lussac

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{1}{273.15} \cdot t \right) = V_0 \left( \frac{273.15 + t}{273.15} \right) = V_0 \cdot \alpha \cdot T$$

که در آن  $T$  یک مقیاس دمایی دیگر است که همانگونه که با آن از بخش اول آشنا هستید مقیاس کلون است.

برای فرآیندهای هم حجم بر طبق قانون دوم گیلوساک داریم:

$$p = p_0 (1 + \beta \cdot t) \quad \text{قانون دوم گیلوساک} \quad (9-2)$$

این قانون را قانون آمونتون نیز میگویند که در آن  $P$  فشار گاز در شرایط استاندارد است (فشار  $1.013$  بار =  $1$  اتمسفر و دمایی صفر درجه سانتیگراد =  $273.15$  کلون). دماسنج گازی بر اساس این قانون ساخته شده است. در این رابطه  $\beta$  ضریب تراکم پذیری گرمایی نرمال است. از آنجا که گازهای مختلف ضریب انبساط گرمایی نرمال یکسانی دارند داریم:

$$\beta = \frac{\left( \frac{\Delta p}{\Delta t} \right)}{p_0} = \frac{1}{273.15} \text{ } ^\circ\text{C}$$

و بنابراین در بالا داریم:

$$p = p_0 \left( 1 + \frac{1}{273.15} \cdot t \right) = p_0 \left( \frac{273.15 + t}{273.15} \right) = p_0 \cdot \beta \cdot T$$

که در آن  $T$  مقیاس کلون است. برای به دست آوردن یک معادله کلی که از نوع فرآیند مستقل باشد، میتوان ابتدا قوانین بویل-ماریوت و گیلوساک را با هم ادغام کرد. با یک فرآیند دو مرحله ای از یک مجموعه متغیرهای حالت مفروض  $(p_0, V_0, T_0)$  به مجموعه ای کاملاً متفاوت از متغیرهای حالت  $(p_1, V_1, T_1)$  می‌رسیم.

$$(p_0, V_0, T_0) dT = 0 \rightarrow (p_1, V_1, T_1) dp = 0 \quad (11-2)$$

$$\rightarrow (p_1, V_1, T_1)$$

در مرحله هم دمایی اول از قانون بویل-ماریوت استفاده کردیم تا حجم نامشخص  $V_x$  را مشخص کنیم.

$$p_1 \cdot V_x = p_0 \cdot V_0 \rightarrow V_x = V_0 \cdot \frac{p_0}{p_1} \quad (12-2)$$

برای مرحله هم‌فشار دوم نیز از قانون گیلوساک استفاده می‌کنیم و نهایتاً داریم:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \text{ثابت} \quad (۱۳-۲)$$

بر اساس داده‌های تجربی مشاهده شده، این ثابت با مقدار گاز (در واحد مول  $n$ ) و مقدار ثابت جهانی گازها که برابر  $۸.۳۱۴ \frac{J}{mol.K}$  است ما را به قانون گازهای کامل که یک قانون کلی است می‌رساند:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (۱۴-۲)$$

که در آن  $R$  همان ثابت جهانی گازها است. بر اساس این قانون، گازی که در تمام شرایط از این معادله پیروی میکند گاز کامل یا ایده آل نامیده میشود. گاز حقیقی نیز گازی است که تنها در فشارهای پایینتر از این قانون پیروی میکند. این معادله که معادله گاز کامل نیز خوانده می‌شود یک معادله حالت تقریبی هر گاز است و وقتی فشار به سمت صفر میل می‌کند دقیقتر است. این معادله در شیمی اهمیت زیادی دارد و از آن می‌توان در روابط ترمودینامیکی بسیاری استفاده کرد. معادله گاز کامل را می‌توان برای محاسبه تغییر شرایط گاز استفاده کرد.

چون  $n$  و  $R$  هر دو ثابت هستند، پس خواهیم داشت:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (۱۵-۲)$$

این رابطه را معادله ترکیبی گاز نیز می‌نامند. از این معادله در توصیف فرآیندهای انجام شده در جو که به آب و هوا مربوط می‌شود به کار می‌رود. رابطه بالا در صورت ثابت ماندن تعداد مول، در هر فرآیندی که گاز از حالت ۱ به حالت ۲ می‌رود، برقرار خواهد بود. عبارت فوق نشان می‌دهد که چگونه پارامترها نسبت به یکدیگر تغییر می‌کنند. برای نمونه این رابطه بیان می‌کند که در یک دمای ثابت، کاهش حجم باعث افزایش فشار می‌شود.

✓ **مثال:** فرض کنید مقداری گاز در یک محفظه در دمای ۲۹۳ کلوین و فشار ۱ اتمسفر قرار گرفته است. در مرحله‌ی بعد محفظه در حمامی از یخ قرار گرفته و دمایش تا ۲۹۳ کلوین کم می‌شود. فشار گاز درون محفظه را پس از سرد شدن بیابید؟

با توجه به ثابت بودن تعداد مولکول‌های موجود در محفظه، می‌توان از رابطه نسبی قانون گاز ایده آل جهت محاسبه فشار نهایی استفاده کرد. با توجه به بسته بودن محفظه، تعداد مول‌های گاز درون آن تغییر نمی‌کنند؛ بنابراین رابطه نسبی در این حالت صادق بوده و به شکل زیر نوشته می‌شود.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (۱۶-۲)$$

توجه داشته باشید که در این حالت حجم اولیه ( $V_1$ ) و نهایی ( $V_2$ ) برابر هستند. در نتیجه رابطه بالا به شکل زیر قابل بازنویسی است.

$$\frac{P_1 V}{T_1} = \frac{P_2 V}{T_2} \quad (۱۷-۲)$$

پس از تقسیم کردن طرفین رابطه بالا به  $V$ ، می توان نوشت:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (۱۸-۲)$$

در نتیجه فشار  $P_2$  برابر است با:

$$P_2 = T_2 \frac{P_1}{T_1} \rightarrow P_2 = (255K) \frac{1 \text{ atm}}{293K} \quad (۱۹-۲)$$

نهایتاً فشار  $P_2$  برابر با مقدار زیر به دست می آید.

$$P_2 = 0.87 \text{ atm} \quad (۲۰-۲)$$

در صورت سوال فشار بر حسب پاسکال بیان شد؛ از این رو اگر بخواهیم پاسخ نهایی را نیز بر حسب پاسکال بیان کنیم، می توان نوشت:

$$P_2 = 0.87 \text{ atm} \times \left( \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} \right) = 88200 \text{ Pa} \quad (۲۱-۲)$$

## ۲-۱-۲- معادله حالت گاز کامل (ایده آل)

در دما و فشار ثابت، حجم یک گاز با تعداد مولهای آن به طور مستقیم تغییر می کند. واضح است در دما و فشار معین، حجم اشغال شده توسط یک مول گاز (یک مولکول گرم آن) برابر نصف حجم اشغال شده توسط دو مول از همان گاز است. همچنین، در دما و فشار معین، حجم یک مول از یک گاز برابر حجم یک مول از هر گاز دیگر است (اصل آووگادرو که قبلاً توصیف شده است). اگر  $n$ ، تعداد مولهای یک گاز باشد، خواهیم داشت:

$$V \propto n \quad (۲۲-۲)$$

یا

$$V = k^n n \quad (2-23)$$

مقدار عددی ثابت تناسب، "k"، به دما و فشار گاز بستگی دارد. از ترکیب رابطه بالا با قوانین بویل و شارل معادله ای کلی حاصل می شود که حجم، دما، فشار و تعداد مولها را به هم مربوط می سازد:

$$V \propto \left(\frac{1}{p}\right) \quad V \propto (T) \quad V \propto (n) \quad (2-24)$$

بنابراین،

$$V \propto \left(\frac{1}{p}\right) (T)(n) \quad (2-25)$$

این تناسب، را با استفاده از یک مقدار ثابت میتوان به تساوی تبدیل کرد. در این مورد، مقدار ثابت را R میگیریم:

$$V = R \left(\frac{1}{p}\right) (T)(n) \quad (2-26)$$

پس از تنظیم این رابطه خواهیم داشت:

$$pV = nRT \quad (2-27)$$

در دما و فشار معمولی، رفتار اغلب گازها با رابطه بالا تطبیق میکنند؛ ولی این تطابق در مواردی هم کامل نیست (در دمای پایین و فشار بالا). یک گاز فرضی که رفتار آن در هر شرایطی از معادله بالا پیروی میکند، گاز ایده آل و معادله مذکور، معادله حالت برای گاز ایده آل نامیده می شود. دمای ۲۷۳/۱۵ K و فشار atm را دما و فشار استاندارد (STP) تعریف می کنیم.

بنا به قرارداد، حجم ۱ mol از یک گاز ایده آل در شرایط STP که از اندازه گیریهای تجربی به دست آمده، ۲۲.۴۱۳۶L است. با استفاده از این دادهها و معادله حالت، میتوان ثابت گاز ایده آل، R، را به دست آورد:

$$R = \frac{pV}{nT} \quad (2-28)$$

اگر حجم مولی در شرایط STP برای گاز ایده آل را در رابطه بالا قرار دهیم خواهیم داشت:



$$R = \frac{(1 \text{ atm})(22.4136 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} = 0.082056 \text{ L} \cdot \frac{\text{atm}}{\text{K}} \cdot \text{mol} \quad (2-29)$$

هرگاه این مقدار R به کار رود، باید حجم برحسب لیتر، فشار برحسب اتمسفر و دما برحسب کلوین بیان شود، مقادیر R برحسب سایر واحدها در جدول زیر داده شده است.

تعداد مولهای گاز در یک نمونه، n، برابر با خارج قسمت جرم نمونه، g، بر جرم مولکولی گاز، M، است:

$$n = g/M \quad (2-30)$$

با قرار دادن  $g/M$  به جای n در رابطه  $pV = nRT$  خواهیم داشت:

$$pV = \frac{g}{M} RT \quad (2-31)$$

بسیاری از مسائل را با استفاده از این صورت معادله حالت، میتوان حل کرد.

**جدول ۱-۲: مقادیر ثابت گازهای ایده‌آل، R، در واحدهای گوناگون**

واحدها	R
$L \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}$	$0.082056 \times 10^{-2}$
$L \cdot \text{Pa} / \text{K} \cdot \text{mol}$	$8.3143 \times 10^3$
$\text{g} \cdot \text{m}^3 / \text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$	$8.3143 \times 10^3$
$\text{J} / \text{K} \cdot \text{mol}$	8.3143
$\text{m}^3 \cdot \text{Pa} / \text{K} \cdot \text{mol}$	8.3143
$\text{kg} \cdot \text{m}^3 (\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$	8.3143

به بیان دیگر تعریف گاز کامل به این صورت است: گازی است که برهم کنش بین مولکولهای آن بسیار ناچیز است به عبارت دیگر چگالی گاز بسیار کم است. در حد چگالیهای کم رابطه بین پارامترهای ماکروسکوپی توصیف کننده گازهای حقیقی مانند گاز کامل است، یعنی همه گازها معادله حالت یکسانی دارند.

## ۲-۱-۳- مخلوط گازها

**قانون دالتون:** در قرن نوزدهم جان دالتون<sup>۱</sup> در مورد سهم هریک از اجزای مخلوط در مخلوط گازها از فشار کل آزمایشاتی انجام داد که نتایج این آزمایشات او را به قانون دالتون سوق داد: « فشار اعمال شده به وسیله مخلوطی از گازها، جمع فشارهای جزئی گازهای تشکیل دهنده مخلوط است. »

$$p_{\text{کل}} = p_1 + p_2 + \dots$$

نکته دوم ذکر شده در بالا توسط دالتون در مطالعاتی که روی رطوبت هوا انجام داد کشف شد. او مشاهده کرد که وقتی بخار آب به هوای خشک اضافه شود، فشار کل هوا افزایش می‌یابد، که افزایش ایجاد شده معادل فشار بخار آب است.

$$p_{\text{humid air}} = p_{\text{dry air}} + p_{\text{added water vapor}}$$

به عبارت دیگر، هر گاز در مخلوط یک فشار جزئی اعمال می‌کند. آن فشار جزئی از فشار کل مخلوط است، به طوری که آن فشار برابر با فشاری است که آن جز به تنهایی اعمال می‌کند.

این مشاهده به عنوان **قانون فشار جزئی دالتون** فرموله شد. در یک مخلوط گازی، که با یکدیگر واکنش نمی‌دهند، فشار کل حاصل جمع فشارهای جزئی اجزا گازی تشکیل دهنده مخلوط است.

## ۲-۱-۴- کسرهای مولی و فشارهای جزئی

تعریف کسر مولی برای جزء ۱ مقداری از ماده ۱ است که به صورت کسری از تعداد کل مولکولهای n در نمونه بیان می‌شود:

$$x_1 = \frac{n_1}{n} \quad (2-33)$$

$$= n_1 + n_2 + \dots$$

وقتی هیچ مولکولی از گاز ۱ وجود نداشته باشد  $x_1 = 0$  است. هنگامی که فقط مولکول های گاز ۱ در مخلوط وجود داشته باشد  $x_1 = 1$  است. ترکیب مخلوط هرچه که باشد با توجه به تعریف خواهیم داشت:

$$x = x_1 + x_2 + \dots = 1 \quad (2-34)$$

<sup>۱</sup> John Dalton

فشار جزئی یک گاز در مخلوطی از گازها برابر است با:

$$p_1 = x_1 p_{total} \quad (35-2)$$

که در آن  $p_{total}$  فشار کل مخلوط است.  $p_1$  را می‌توان فشار اعمال شده توسط گاز ۱ زمانی که به تنهایی ظرف را پر کرده است تعریف کرد. مقدار این فشار از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} \quad (36-2)$$

✓ **مثال:** ظرفی به حجم ۱۰ لیتر شامل یک مول گاز نیتروژن و ۳ مول گاز هیدروژن است. دمای داخل ظرف ۲۹۸ کلوین است. در صورتی که هر کدام از گازها مانند یک گاز ایده‌آل رفتار کنند، فشار کل بر حسب اتمسفر چقدر است (ثابت جهانی گازها را برابر  $LatmK^{-1} mol^{-1} \times 10^{-2} \times 8.20$  قرار دهید)؟

فشار کل از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$p_{کل} = p_1 + p_2 \quad (37-2)$$

و چون تک تک گازها و نیز مخلوط آن‌ها گاز ایده‌آل هستند داریم:

$$p_{کل} = p_1 + p_2 = (n_1 + n_2)RT/V \quad (38-2)$$

بنابراین

$$p = \frac{(1.00 \text{ mol} + 3.00 \text{ mol}) \times (8.206 \times 10^{-2} \text{ LatmK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} \quad (39-2)$$

## ۲-۱-۵- گازهای حقیقی

در مورد گازهای کامل حجم جزئی و نیز برهم کنش‌های بین ذره‌ای نادیده گرفته می‌شود در حالی که در گازهای حقیقی به دلیل این که این برهم کنش‌ها و حجم‌های جزئی را نمی‌توان نادیده گرفت معادله گاز کامل قابل استفاده نیست. نیروها و برهمکنش‌های موجود در گازهای حقیقی در معادله گاز کامل لحاظ می‌شوند. یکی از معادلاتی که در مورد گازهای حقیقی می‌تواند جایگزین معادله گاز کامل شود معادله واندروالس است که در مورد آن بحث و بررسی خواهد شد.