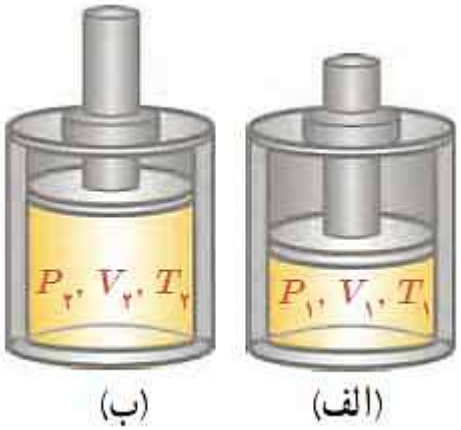
ترمودینامیک علمی است که به مطالعه ی رابطه بین کار و گرما و چگونگی تبدیل آنها به یکدیگر می پردازد. در ترمودینامیک از کمیت های P و V و T استفاده می شود که همگی کمیت های ماکروسکوپی (کمیت هایی که وضعیت ماده را در مقیاس بزرگ توصیف می کنند) هستند . رابطه ی بین این کمیت ها را معادله حالت ترمودینامیکی گویند.

در ترمودینامیک تحولات جسم خاصی را در نظر می گیریم که معمولا به شکل گاز یا مایع است و با محیط پیرامون خود گرما و کار مبادله می کند. این جسم را دستگاه و اجسام پیرامون دستگاه را که می توانند با آن تبادل انرژی داشته باشند، محیط می نامیم.



معادله حالت ترمودینامیکی برای گاز کامل (آرمانی)

به هر یک از حالت های الف و ب در شکل بالا که می توان متغیر های ترمودینامیکی را در حالت تعادل دستگاه حساب کرد، حالت تعادل ترمودینامیکی گوییم.

در صورتی که گاز به اندازه کافی رقیق باشد یا چگالی آنها به حد کافی کم باشد، یعنی مولکول های این گاز ها به حدی از هم دور باشند که تاثیر چندانی بر روی یکدیگر نگذارند، گاز را گاز کامل یا گاز آرمانی می نامند.

متغیر های ترمودینامیکی مستقل از یکدیگر نیستند و با هم رابطه دارند. رابطه بین متغیر های ترمودینامیکی را معادله حالت می نامند. اگر گاز کامل باشد، معادله حالت آن ساده و مستقل از نوع گاز است و به صورت زیر داده می شود.

$$PV = nRT$$

P در این معادله فشار گاز است و یکای آن پاسکال (pa) است. V نشان دهنده حجم گاز است و یکای آن متر مکعب است.

T دمای گاز بر حسب کلوین است. n مقدار گاز بر حسب مول و R ثابت عمومی گازها است.

$$R = 8.314 \frac{J}{mol.K} \cong 8 \frac{J}{mol.K}$$

n از رابطه زیر بدست می آید.

$$n = \frac{m}{M}$$

که در آن m جرم گاز بر حسب گرم و M جرم مولکولی بر حسب گرم بر مول است .

آمدئو آووگادرو دانشمند ایتالیایی در سال 1811 میلادی بیان کرد که در دما و فشار یکسان، نسبت حجم گاز (V) به تعداد مولکول های آن (N) ثابت است.

$$\frac{V}{N} = \frac{V}{n} = \text{ثابت}$$

که این رابطه به قانون آووگادرو مشهور است. در یک مول از گاز به تعداد عدد آووگادرو مولکول وجود دارد.

$$\text{عدد آووگادرو} = N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$N = nN_A$$

برای n مول گاز کامل رابطه ی زیر همواره مقدار ثابتی دارد.

$$\frac{PV}{T} = nR = \text{ثابت}$$

در نتیجه می توان نوشت.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

مثال 1: در آزمایشی، دمای مقدار معینی گاز اکسیژن را در فشار ثابت از 27 درجه سلسیوس به 87 در جه سلسیوس می رسانیم. اگر حجم گاز ابتدا 2 لیتر باشد، حجم آن را در پایان آزمایش حساب کنید.

پاسخ : در این آزمایش، جرم و فشار گاز ثابت مانده است.

با استفاده از داده‌های مثال، می‌دانیم : $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

$T_1 = (۲۷+ ۲۷۳)\text{K} = ۳۰۰\text{K}$ ، $V_1 = ۲/۰\text{L}$

$T_2 = (۸۷ + ۲۷۳)\text{K} = ۳۶۰\text{K}$ ، $V_2 = ?$

$$\frac{۲/۰}{۳۰۰} = \frac{V_2}{۳۶۰} \Rightarrow V_2 = ۲/۴\text{L}$$

مثال 2: راننده ای پیش از حرکت، فشار لاستیک اتومبیل خود را با یک فشار سنج اندازه می گیرد و برای آن مقدار 214 کیلوپاسکال را بدست می آورد. در این زمان، دما برابر با 15 درجه سلسیوس است. پس از چند ساعت رانندگی، توقف می کند و فشار لاستیک را دوباره اندازه می گیرد. اینک فشار 241 کیلوپاسکال شده است. اکنون دمای هوای داخل لاستیک چقدر است؟ از تغییر حجم کم هوای درون لاستیک چشم پوشی کنید و فرض کنید فشار هوای محیط برابر با 101 کیلوپاسکال باشد.

پاسخ : می‌دانیم که فشارسنج‌ها، فشار پیمانه‌ای (سنجه‌ای) را اندازه می‌گیرند که برابر با اختلاف فشار مطلق با فشار هوای محیط است. باید فشار هوای محیط را به فشارهای پیمانه‌ای اضافه کنیم. پس داریم :

$$P_1 = ۲۱۴\ \text{kPa} + ۱۰۱\ \text{kPa} = ۳۱۵\ \text{kPa}$$

$$P_2 = ۲۴۱\ \text{kPa} + ۱۰۱\ \text{kPa} = ۳۴۲\ \text{kPa}$$

همچنین توجه کنید که دماها باید برحسب کلوین باشد. بنابراین، برای دمای اولیه داریم :

$$T_1 = (۱۵ + ۲۷۳)\text{K} = ۲۸۸\ \text{K}$$

$$\frac{P_2}{T_2} = \frac{P_1}{T_1} \quad , \quad T_2 = \left(\frac{۳۴۲\ \text{kPa}}{۳۱۵\ \text{kPa}}\right)(۲۸۸\text{K}) = ۳۱۳\text{K} = (۳۱۳ - ۲۷۳)^\circ\text{C} = ۴۰^\circ\text{C}$$

این پاسخی معقول است؛ زیرا پس از یک رانندگی طولانی، لاستیک‌ها به میزان قابل توجهی گرم می‌شوند.

مثال 3: درون استوانه ای 12 لیتر گاز اکسیژن با دمای 7 درجه سلسیوس وجود دارد. فشار گاز درون استوانه را با فشارسنجی اندازه می گیریم. فشار سنج 14 اتمسفر را نشان می دهد. دمای گاز را به 77 درجه سلسیوس و حج آن را به 15 لیتر می رسانیم. فشاری که فشار سنج در پایان نشان می دهد، چند اتمسفر است؟ فشار هوای بیرون استوانه 1 اتمسفر است. فرض کنید گاز درون استوانه، گاز کامل است.

پاسخ : می‌دانیم فشارسنج، فشار پیمانه‌ای را نشان می‌دهد و در قانون گازهای کامل باید از فشار مطلق استفاده کنیم. بنابراین :

$$\begin{cases} P_1 = P_{g1} + P_0 = ۱۴ + ۱ = ۱۵\text{atm} \\ V_1 = ۱۲\text{L} \\ T_1 = \theta_1 + ۲۷۳ = ۷ + ۲۷۳ = ۲۸۰\text{K} \end{cases} \qquad \begin{cases} P_2 = ? \\ V_2 = ۲۵\text{L} \\ T_2 = \theta_2 + ۲۷۳ = ۷۷ + ۲۷۳ = ۳۵۰\text{K} \end{cases}$$

با توجه به قانون گازهای کامل داریم :

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{۱۵ \times ۱۲}{۲۸۰} = \frac{P_2 \times ۲۵}{۳۵۰} \Rightarrow P_2 = ۹/۰\text{atm}$$

بنابراین، فشاری که اکنون فشارسنج نشان می‌دهد برابر است با

$$P_{g2} = P_2 - P_0 = ۹/۰ - ۱/۰ = ۸/۰\text{atm}$$

مثال 4: مقداری هلیم در حجم ثابت 20 لیتر در اختیار داریم. اگر دمای گاز را 150 درجه سلسیوس بالا ببریم، فشار گاز از 1.5 اتمسفر به 1.8 اتمسفر می رسد. مقدار این گاز چند مول است؟ ($R=8,1atm=10^5Pa$)

پاسخ : می دانیم تغییر دما در مقیاس های سلسیوس و کلوین یکسان است.

$$\Delta\theta = \Delta T$$

$$\theta_2 = \theta_2 + 150 \rightarrow T_2 = T_1 + 150$$

$$\text{حجم ثابت} \rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \rightarrow \frac{1.5}{T_1} = \frac{1.8}{T_1 + 150} \rightarrow T_1 = 750\ K$$

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{1.5 \times 10^5 \times 20 \times 10^{-3}}{8 \times 750} = 0.5\ mol$$

چند فعالیت کاربردی از معادله حالت ترمودینامیکی

1 – سر سرنگی را که پیستون آن آزادانه حرکت می کند به فشار سنجی بسته و آن را به صورت افقی درون ظرف آب قرار می دهیم و ظرف را به آرامی گرم می کنیم. به دلیل آزادانه حرکت کردن، اصطکاک پیستون سرنگ با سیلندر کم است، پیستون هیچ اختلاف فشاری را برای هوای درون سرنگ با آب بیرون سرنگ تحمل نمی کند و همواره طوری جابه جا می شود و در وضعیتی قرار می گیرد که فشار هوای درون سرنگ با فشار آب بیرون آن برابر باشد. چون در این آزمایش فشار آب بیرون سرنگ تغییری نمی کند، برای یک پیستون کم اصطکاک، فشار هوای درون سرنگ نیز ثابت می ماند. بنابراین در اینجا انبساط هوای درون سرنگ در فشار ثابت است و در فشار ثابت با افزایش دما حجم زیاد می شود. در عمل، اگر از سرنگی با پیستون کم اصطکاک استفاده کنید و این آزمایش را انجام دهید، ثابت ماندن فشار، افزایش همزمان حجم و دما، و ثابت ماندن نسبت V/T در مدت انجام آزمایش را مشاهده می کنید.

2 – وقتی هواپیما بالا می رود، فشار هوا کم می شود. گاز یا هوای درون نوشیدنی یا خوراکی که فشار بیشتری از هوای بیرون بسته دارد، باد می کند.

در نوشیدنی این باد کردن، به درِ منعطف ظرف فشار وارد می کند. با فرض هم دما بودن این فرایند، با افزایش حجم ظرف نو شیدنی از ف شار هوای داخل آن کا سته می شود. اگر درِ این ظرف بر اثر انب ساط هوای محبوس باز ن شود، و شما پیش از نوشیدن، ظرف نوشیدنی را تکان دهید، با باز کردن ناگهانی در ظرف، محتویات آن به سمت بیرون پرت خواهد شد.

3 – مقداری آب را در یک بشقاب بریزید. بعد شمع رو شنی را در و سط بشقاب قرار دهید و آنگاه یک ظرف ا ستوانه ای (یا لیوان بلند) را روی شمع داخل بشقاب قرار دهید. م شاهده می کنید آب داخل بشقاب به درون ظرف شیشه ای ک شیده می شود و بالا می رود.

شمع شعله ور، هوای داخل استوانه شیشه ای را گرم می کند. فشار این هوا افزایش می یابد و در نتیجه مقداری از هوای داخل ا ستوانه شیشه ای از زیر آن خارج می شود. وقتی شمع خاموش می شود، هوای داخل ا ستوانه از نو سرد و ضمن سرد شدن فشارش کم می شود و بر اثر فشار هوای بیرون استوانه شیشه ای، آب از بشقاب به زیر استوانه و سپس به داخل آن می رود.

رابطه تغییر چگالی با تغییرات فشار و دما برای گاز کامل

اگر بخواهیم چگالی را وارد معادله حالت کنیم کافیست عملیات زیر را انجام دهیم و به نتایج مهمی دست یابیم.

$$PV = nRT \rightarrow\rightarrow PV = \frac{m}{M}RT \rightarrow \frac{PM}{RT} = \frac{m}{V} = \rho$$

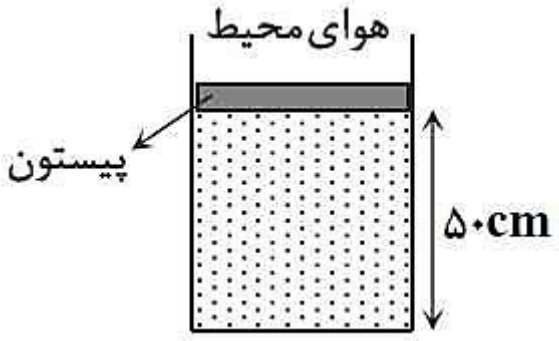
$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{P_2}{P_1} \times \frac{T_1}{T_2}$$

با رابطه بالا می توان تغییر چگالی را در حالت های تعادل ترمودینامیکی محاسبه کرد.

تمرین هایی از معادله حالت ترمودینامیکی و قانون گاز کامل

تمرین 1: در شکل زیر، گازی با فشار 1 اتمسفر و دمای 27 درجه سلسیوس درون استوانه در زیر پیستونی با جرم و اصطکاک ناچیز قرار دارد. چنانچه فشار گاز به 1.2 اتمسفر و دمای آن به 51 درجه سلسیوس برسد، پیستون چند سانتی متر و به کدام طرف جابه جا می شود؟



$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \xrightarrow[A_1 = A_2]{V = Ah} \frac{P_1h_1}{T_1} = \frac{P_2h_2}{T_2}$$

سطح مقطع ثابت است.

فشار را برحسب atm و ارتفاع را برحسب cm در رابطه قرار می دهیم.

$$\frac{1 \times 50}{300} = \frac{1{,}2 \times h_2}{324}$$

$T_1 = 27 + 273$ ← 300 — 324 → $T_2 = 51 + 273$

$$h_2 = 45\,cm$$

بنابراین به اندازه 5cm به سمت پایین می آید.

تمرین 2: چند مول گاز کامل در دمای 7 درجه سلسیوس درون یک مخزن خالی با گنجایش 4 لیتر باید وارد کنیم تا فشار گاز درون مخزن به 7 اتمسفر برسد؟ ($R=8, 1atm=10^5Pa$)

$$PV=nRT \longrightarrow n=\frac{PV}{RT}$$

$$n=\frac{V\times10^{5}\times4\times10^{-3}}{8\times280}$$

دما برحسب کلوین، فشار برحسب Pa و حجم برحسب m^3 باید جایگذاری شود.

$$n=1/25\ mol$$

تمرین 3: مقدار معینی گاز کامل با دمای 91 درجه سلسیوس و فشار پیمانه ای 20 کیلوپاسکال درون محفظه ای که دارای حجم متغیر است، وجود دارد. اگر دمای گاز را به 182 درجه سلسیوس برسانیم، فشار پیمانه ای آن 80 کیلوپاسکال می شود. طی این تغییرات، چگالی گاز چند برابر می شود؟ (فشار هوای بیرون محفظه 100 کیلوپاسکال است)

$$\frac{\rho_2}{\rho_1}=\frac{P_2}{P_1}\times\frac{T_1}{T_2}$$

فشار هوا 100 kPa فرض شده است.

$$P_1=20+100=120\ kPa$$

$$P_2=80+100=180\ kPa$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1}=\frac{180}{120}\times\frac{364}{455}=1/5\times0/8=1/2$$

تمرین 4: گاز اکسیژن به حجم 1000 سانتی متر مکعب، در دمای 20 درجه سلسیوس و فشار 101 کیلوپاسکال آن قدر انبساط می یابد تا حجم آن به 1500 سانتی متر مکعب و فشار آن به 106 کیلوپاسکال برسد. الف) تعداد مول های موجود در نمونه و ب) دمای نهایی آن چقدر است؟

$$\begin{cases} V_1 = 10^3\,cm^3 = 10^3\times10^{-6} = 10^{-3}\,m^3 \\ T_1 = 20+273 = 293\,^\circ K \\ P_1 = 101\times10^3\,Pa \end{cases} \quad \begin{cases} V_2 = 1500\,cm^3 = 1.5\times10^{-3}\,m^3 \\ T_2 = ? \\ P_2 = 1.06\times10^5\,Pa \end{cases}$$

الف) $$n = \frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{101\times10^3\times10^{-3}}{8\times293} = 4.3\times10^{-2}\,mol$$

ب) $$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \rightarrow \frac{101\ kPa\times 1\times10^{-3}\ m^3}{293} = \frac{1.06\ kPa\times 1.5\times10^{-3}\ m^3}{T_2}$$

$$T_2 = 441.25\,^\circ K$$

تمرین 5: بهترین خلا آزمایشگاهی، فشاری در حدود $p=1.01\times10^{-13}Pa$ دارد. در دمای 293 کلوین، چند مولکول گاز در هر سانتی متر مکعب از چنین خلئی وجود دارد؟

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.01\times10^{-13}\times1\times10^{-6}}{8.314\times293} \rightarrow V = 1cm^3\times\frac{1\,m^3}{10^6\,cm^3}$$

$$n = 4.149\times10^{-23}\,mol$$

$$N = nN_A = 4.149\times10^{-23}\times6.02\times10^{23}$$

$$N = 25 \text{ مولکول}$$

تمرین 6: لاستیک اتومبیل به حجم 0.0164 متر مکعب در دمای 0 درجه سلسیوس از هوایی پر شده است که فشار آن 266 کیلوپاسکال است. وقتی هوای داخل لاستیک به دمای 27 درجه سلسیوس و حجم لاستیک به 0.0167 متر مکعب برسد، الف) فشار داخل لاستیک چقدر است؟ ب) فشارسنج چه فشاری را نشان می دهد؟

الف)

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{۲۶۶ \times ۰/۰۱۶۴}{۲۷۳} = \frac{P_2 \times ۰/۰۱۶۷}{۳۰۰}$$

$$P_2 = ۲۸۷ \text{ kpa}$$

ب) $P_{\text{فشارسنج}} = ۲۸۷ - ۱۰۱ = ۱۸۶ \text{ kpa}$

فشارسنجی که فشار پیمانه‌ای را نشان می‌دهد

$P_{\text{فشارهوا}} = ۱۰۱ \text{ kpa}$

تمرین 7: اگر 1 لیتر گاز محبوس در ظرفی، در دمای 800 کلوین به حجم 0.5 لیتر فشرده شود، در حالی که فشار آن از 1 اتمسفر به 0.5 اتمسفر تغییر کند، دمای حاصل بر حسب کلوین چقدر خواهد شد؟

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \rightarrow \frac{۱ \times ۱}{۸۰۰} = \frac{۰/۵ \times ۰/۵}{T_2}$$

$$T_2 = ۲۰۰ \text{ K}$$

تمرین 8: مخزنی به حجم 40 لیتر حاوی مخلوطی از گاز های هیدروژن و هلیم در دمای 127 درجه سلسیوس و فشار $p=2\times10^5Pa$ است. اگر جرم مخلوط 8 گرم باشد، نسبت جرم هیدروژن به جرم هلیم کدام است؟

$M_{H_2} = 2\ g/mol$ ① هیدروژن ② هلیم

$M_{He_2} = 4\ g/mol$

$n_{کل} = \frac{PV}{RT} = \frac{2\times10^5 \times 40\times10^{-3}}{8\times 400} = 2/5\ mol$

Pa m^3 کلوین

$n_1 + n_2 = 2/5\ mol \xrightarrow{n=\frac{m}{M}} \frac{m_1}{2} + \frac{m_2}{4} = 2/5$

$m_1 + m_2 = 8g$ $\qquad 2m_1 + m_2 = 10g$

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = 8 \\ 2m_1 + m_2 = 10 \end{cases}$$

$m_1 = 2g\ ,\ m_2 = 6g$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$$

تمرین 9: یک حباب هوا به حجم 1.4 سانتی متر مکعب از عمق دریاچه ای که فشار در آن محل 180 کیلوپاسکال و دما 7 درجه سلسیوس است، به سطح دریاچه می رسد که دما 27 درجه سلسیوس و فشار 100 کیلوپاسکال است. در این انتقال حجم حباب چند سانتی متر مکعب تغییر می کند؟

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{۱۸۰ \times ۱,۴}{۲۸۰} = \frac{۱۰۰ \times V_2}{۳۰۰} \longrightarrow V_2 = ۲,۷ \ cm^3$$

تغییر حجم $\Delta V = V_2 - V_1 = ۲,۷ - ۱,۴ = ۱,۳ \ cm^3$

تمرین 10: در محفظه ای به حجم 33.6 لیتر مخلوطی از دو گاز اکسیژن و هلیم وجود دارد. فشار گاز 200 کیلوپاسکال و دمای آن 7 درجه سلسیوس است. اگر جرم گاز 54 گرم باشد، چند درصد مولکول های آن اکسیژن است؟ (جرم مولکولی هیدروژن 4 گرم بر مول و اکسیژن 32 گرم بر مول و ثابت عمومی گاز ها را 8 در نظر بگیرید.)

① اکسیژن ② هلیم

$M_{O_2} = 32\ g/mol$

$M_{He_2} = 4\ g/mol$

$$n_{کل} = \frac{PV}{RT} = \frac{200\times10^{3}\times 33.6\times10^{-3}}{8\times 280} = 3\ mol$$

$$n_1 + n_2 = 3\ mol$$

$$m_1 + m_2 = 54g \xrightarrow{n=\frac{m}{M}} 32n_1 + 4n_2 = 54$$

$$8n_1 + n_2 = 13.5$$

$$\begin{cases} -n_1 \pm n_2 = 3 \\ 8n_1 + n_2 = 13.5 \end{cases}$$

$$7n_1 = 10.5 \rightarrow n_1 = \frac{10.5}{7} = 1.5\ mol$$

$$n_2 = 1.5\ mol$$

پس 50 درصد گاز را اکسیژن و 50 درصد دیگه را هلیم تشکیل می دهند.