بنام خدا

شیمی فیزیک مواد

مدرس :

خانم عباس نژاد

فصل اول

گازها و
تئوری جنبش مولکولی

هدف: آشنائی با قانون گازهای ایده آل؛ رفتار گازهای حقیقی ؛ معادله واندروالس و پدیده بحرانی

قانون بویل :

در یک مقدار معین از یک گاز ، حاصلضرب فشار در حجم، مقداری است ثابت .

$$PV = \text{مقدار ثابت}$$

واحد های فشار(p):

الف: پاسکال(Pa) : یک پاسکال عبارت است ازفشار حاصل از نیروی یک نیوتون بر متر مربع .

$$Pa = N.m^{-2} = kgm^{-1}S^{-2}$$

ب: اتمسفر: واحد فشار در اندازه گیری های عملی که عبارت است از فشار ستونی از جیوه برابر ۷۶ سانتیمتر جیوه.

یک اتمسفر=10.325kPa

پ: تور(torr) : واحد فشار در اندازه گیری های عملی ومعادل یک میلی متر جیوه .

$$torr = \frac{101325}{760} = 133.32Pa$$

ج: میلی تور(mtorr): واحد فشار در سیستم های خلأ و فشار های پایین و برابر یک هزارم تور.

نقطه سه گانه آب :

یک ثابت ترمودینامیکی و دمایی که در آن سه فاز آب ، بخار آب و یخ می توانند با هم در تعادل باشند.

قانون شارل – گیلوساک

با تغییر حجم گازی V1 و دمای T1به حجم گازی V2 و دمای T2در فشار ثابت، روابط زیر را داریم :

$$pV_1 = nRT_1$$
$$pV_2 = nRT_2$$

به طور کلی در فشار ثابت :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = \text{مقدار ثابت}$$

قانون شارل – گیلوساک در حجم ثابت:

$$p_1 V = nRT_1$$
$$p_2 V = nRT_2$$

و به طور کلی می توان نوشت :

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

شیب منحنی های حاصل در دمای صفر درجه سلسیوس :

$$tg\beta = \frac{P_{\circ}}{273.15}$$

در گاز ایده آل $tg\alpha = tg\beta$ و در نتیجه $\alpha = \beta$

$$PV = RT$$

گاز ایده آل : گازی که نیروهای بین مولکولی آن صفر ، یعنی نبودن هیچ گونه نیروی جاذبه یا دافعه بین مولکولهای آن .

گاز حقیقی در صورتی ایده آل است که :

الف: بسیار رقیق

ب: میل کردن فشار آن به سمت صفر

در این صورت به دلیل ناچیز بودن نیروهای بین مولکولی گاز حقیقی خصلت گاز ایده آل را داردو داریم:

$$\text{حد}\ (PV)_T = RT$$
$$P \to 0$$

مقدار R ، به مقدار کمیت های P و V و T بستگی دارد. داریم :

$$R = \frac{P(\text{پاسکال}) \times V(\text{مترمکعب})}{T(\text{کلوئن})}$$

کالری : افزایش دمای یک گرم آب به اندازه یک درجه در دمای داده شده .

1Cal= 4.184 j

مخلوط گازها

قانون فشار جزئی دالتون : فشار کلی مخلوط چند گاز با مجموع فشار های جزئی هر یک از گاز ها برابر ، و فشار جزئی هر گاز عبارت است از فشاری که آن گاز دارا می شود وقتی به تنهایی تمام فضای ظرف را اشغال کند .

رفتار غیر ایده آل گاز ها – فاکتور تراکم پذیری

معادله گاز ایده آل : $PV=nRT$

از این رابطه داریم :

$$\frac{PV}{nRT}=1$$

فاکتور تراکم پذیری(Z) : خارج قسمت

$$\frac{PV}{nRT}$$

داریم :

$$Z=\frac{PV}{nRT}$$

با کاهش فشار به کمتر از یک اتمسفر منحنیها در سمت Z=1 به هم نزدیک شده و به یک خط مستقیم تبدیل می شوند و معادله خطی زیر تولید کی گردد :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + b'p$$

عوامل مؤ ثر در فاکتور تراکم پذیری:

۱) فشار
۲) دما

در فشار های نزدیک به یک اتمسفر $b' = 0$ ، و گاز ایده آل فرض می گردد در نتیجه مقدار خطای حاصله ناچیز است

در شاخه نزولی :

کاهش دما ⟵ کاهش بیشتر فاکتور تراکم پذیری

گاز های حقیقی و غیر کامل :

گاز های موجود در محیط و گاز هایی که فشار نزدیک به صفر دارند و ایده آل فرض می شوند .

ویژگی گاز کامل :

۱) اشغال نکردن حجمی از فضا توسط مولکول های گاز یعنی داشتن حجمی برابر صفر.

۲)نبودن اثر جاذبه یا دافعه بین مولکولهای گاز یعنی صفر بودن نیروهای بین مولکولی .

نکته : گازهای حقیقی هیچ یک از دو خصلت را ندارند.

حجم مستثنی : فضای لازم برای قرار گرفتن دو مولکول در کنار یکدیگر که برابر $V = 8V'$ ، و به این مفهوم است که حجم گاز ها هرگز به سمت صفر میل نمی کند .

نکته: حداقل فضای لازم برای مولکولها به اندازه حجم مستثنی است.

حجم یک مولکول گاز : $V' = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$ و یا $V' = \frac{1}{6}\pi d^3$

حجم مستثنی برای هر مولکول : $\frac{2}{3}\pi d^3$

حجم مستثنی اشغال شده برای یک مول گاز می تواند به اندازه عدد آووگادرو بزرگ شود ،بنابراین حجم مستثنی برای یک مول گاز با قطر مولکولی متوسط 3×10^{-8} سانتیمتر برابر است .

$$V' = \frac{2}{3}\pi\left(3\times10^{-8}\right)^3 \times 6\times10^{23} = 34 cm^3 mol^{-1}$$

حجم یک مول گاز ایده آل در دمای معمولی
و فشار یک اتمسفر = ۲۲۴۰۰ سانتی متر مکعب

بنابراین

حجم مستثنی برای یک مول گاز =۰,۱٪ حجم گاز

پارامتر های موجود در معادله واندروالس:

الف) حجم مستثنی

ب) نیروهای بین مولکولی در گاز ها

الف)حجم مستثنی در معادله واندروالس

$$b = \frac{2N}{3}\pi d^3$$

N : عددآووگادرو

ب) نیروهای بین مولکولی : نیروی مسبب نزدیک شدن مولکولها به یکدیگر که گرچه ضعیف امابرای کل مولکولها قابل ملاحظه است.

معادله واندروالس :

$$\left(P+\frac{a}{\overline{V}^{2}}\right)\left(\overline{V}-b\right)=RT$$

در SI

a: ضریب فشار واندروالس قابل محاسبه بر حسب $\left(m^{6}.Pa.mol^{-2}\right)$

b : ضریب حجم واندروالس قابل محاسبه بر حسب $\left(m^{3}.mol^{-1}\right)$

نکته : معادله واندروالس به دلیل اینکه برای هر گاز مقدار مشخصی از a و b را در نظر می گیرد ، خواص گازها را بهتر بیان می کند .

پارامتر های تغییر دهنده حالات فیزیکی یک جسم :

الف) تغییرات فشار

ب) تغییرات دما

$$P = \frac{RT}{(\bar{V}_2 - b)} - \frac{\bar{a}}{\bar{V}^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Tc} = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{Tc} = \frac{2RT}{(V-b)^3} + \frac{6a}{V^4} = 0$$

b- حجم اشغال شده توسط یک مول گاز

$$V_c = 3b$$

$$a = \frac{9RT_cV_c}{8}$$

$$R = \frac{8P_cV_c}{3T_c}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

محاسبه مقدار فاکتور تراکم پذیری در نقطه بحرانی
با قرار دادن ثابت های بحرانی :

$$Z = \frac{P_c\bar{V}_c}{RT_c} = \frac{P_cV_c \times T_c \times 3}{T_c \times 8P_cV_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

دمای بویل : (T_{Boyle}) **دمایی که در آن دما دومین ضریب ویریال برابر صفر باشد .**

$$T_{Boyle} = \frac{a}{Rb}$$

یا:

$$T_{Boyle} = \frac{27}{8} T_c$$

مدل جنبشی – مولکولی در گاز ایده آل (تئوری سینتیک گازها)

نیروی حاصل از برخورد مولکولها با توان دوم سرعت متناسب است .

فرضیات تئوری سینتیک

۱.یک گاز از ذرات بسیار ریزی به نام مولکول تشکیل شده به طوری که قطر مولکولها در مقایسه با فاصله بین آنها بسیار کوچک و ناچیز است .

۲. مولکولها بدون نظم خاصی و به طور اتفاقی در تمامی جهات در حرکتند.

۳. مولکولها مستقل از یکدیگرند و و به جز در زمان برخورد هیچ نیرویی(دافعه یا جاذبه) بر یکدیگر وارد نمی کنند .

۴. انرژی جنبشی یک مولکول از رابطه زیر پیروی می کند که در آن K ثابت بولتسمان و T دمای گاز بر حسب کلوین می باشد.

$$E_c = \frac{3}{2} kT$$

۵. برخورد مولکولها با یکدیگر برخوردی است الاستیکی (کشسان) به طوری که در برخورد ها انرژی جنبشی کل مولکولهای برخورد کننده و اندازه حرکت کل آنها بدون تغییر باقی می ماند .

تئوری سینتیک بیان کننده برخورد مولکول ها بدون صرف انرژی است.

محاسبه سرعت متوسط گاز ها:

$$\overline{U} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\overline{U}_{o_2} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 0.032}} = 444.1 m/s$$

$$\overline{U}_{H_2} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 0.002}} = 1776.5 m/s$$

سرعت متوسط مولکولهای هیدروژن =۴برابر سرعت متوسط مولکولهای اکسیژن

نکته: سرعت متوسط مولکولها با جذر جرم گاز نسبت عکس دارد.

توزیع انرژی در مولکول:

انرژی درونی گاز: مجموعهٔ انرژی مولکولهای تشکیل دهندهٔ آن گاز .

$$E_C = \frac{3}{2} RT$$

انرژی مولکولهای دو یا چند اتمی :

۱. انرژی انتقالی یا Ec و در ارتباط با انتقال مرکز ثقل مولکول.

۲. انرژی دوران

۳. انرژی ارتعاش