



شیمی فیزیک

محمد احمدی دریاکناری



- ۱- نمره کوییز و تمرین ۶
- ۲- نمره میان ترم ۴
- ۴- نمره پایان ترم ۱۰



برنامه درسی

جلسه

موضوع

۱-۴

گاز ایده آل و حقیقی

۵-۱۱

مبانی و قوانین ترمودینامیک و معادلات ماکسول

۱۲-۱۴

تعادل شیمیایی و انواع محلول ها

۱۵-۱۶

سیستمهای فازی

۱۷-۱۸

الکتروشیمی

۱۹-۲۰

سنتیک

۲۱

انرژی سطحی

یک جلسه برای میانترم مرور داریم- یک جلسه برای پایانترم مرور داریم



منابع و مراجع

۱- شیمی فیزیک اتکینز

۲- مقدمه ای بر ترمودینامیک دیوید گسکل



شیمی فیزیک چیست؟

- بخشی از علم شیمی است که در آن ، از اصول و قوانین فیزیکی ، برای حل مسائل شیمیایی استفاده می‌شود.
- به عبارت دیگر ، هدف از شیمی فیزیک ، فراگیری اصول نظری فیزیک در توجیه پدیده‌های شیمیایی است. شیمی فیزیک واکنش‌ها و سیستم‌ها را از نظر دینامیکی و سطح انرژی بررسی می‌کند.
- مباحث مهمی که زیر مجموعه شیمی فیزیک هستند یا به گونه‌ای با آن در ارتباط اند عبارتند از: ترمودینامیک-سینتیک- مکانیک آماری - شیمی کوانتوم
- کاربرد این شاخه:
- به عنوان مثال ، با مطالعه الکتروشیمی ، به پایه و اساس پدیده‌های طبیعی مانند خوردگی فلزات پی برده و می‌توان از ضررهای اقتصادی و اجتماعی چنین پدیده‌هایی جلوگیری کرده و یا این پدیده‌ها را به مسیری مفید برای جامعه سوق داد. فراموش نکنیم که تمامی باتری‌ها و پیل‌هایی که وسایل زندگی ما با نیروی آنها بکار گرفته می‌شوند، براساس قوانین شیمی فیزیک ساخته شده‌اند.



گاز ایده آل - مقدمه

گازها در هر ظرفی که وارد شوند، آن را پر می کنند. گازها بر دیواره ظرف خود فشار وارد می کنند. نیروی جاذبه بین مولکولهای یک گاز ضعیف می باشد بنابراین گازها حجم و شکل ثابتی ندارند.

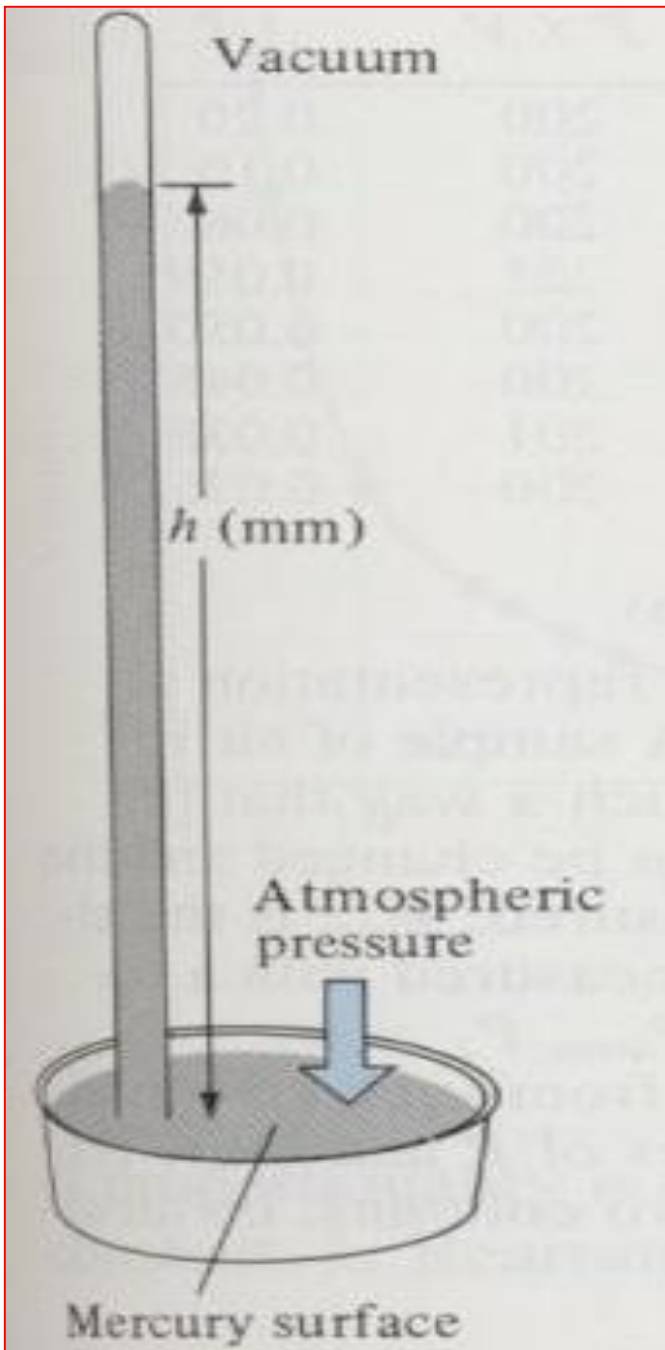
به طور کلی حجم مواد مختلف (جامد، مایع و گاز) به دو عامل فشار و دما بستگی

دارد. این نکته را می توانیم در معادله حالت زیر خلاصه کنیم.

$$V=V(T, P)$$

فشار

- مولکولهای گاز دائم در حال حرکت می باشند و با جداره ظرف برخورد کرده و جداره را به قسمت خارج می رانند یا به عبارت دیگر به جداره ظرف فشار می آورند. فشار عبارت است از نیروی وارد بر سطح و در دستگاه SI واحد فشار نیوتن بر متر مربع یا پاسکال می باشد. هوای موجود در اتمسفر نیز به سطح زمین فشار وارد می آورد.



دستگاهی که برای اندازه گیری فشار هوا بکار می رود، هوا سنج نام دارد که در شکل مقابل مشاهده می گردد. برای ساخت این دستگاه کافی است که یک لوله شیشه ای پراز جیوه را بطور معکوس روی یک ظرف پراز جیوه قرار دهیم . افزایش فشار جو باعث بالا رفتن جیوه درون لوله می شود و بسته به فشار هوا، جیوه درون لوله در ارتفاع مشخصی خواهد ایستاد. این ارتفاع در سطح دریاهای آزاد

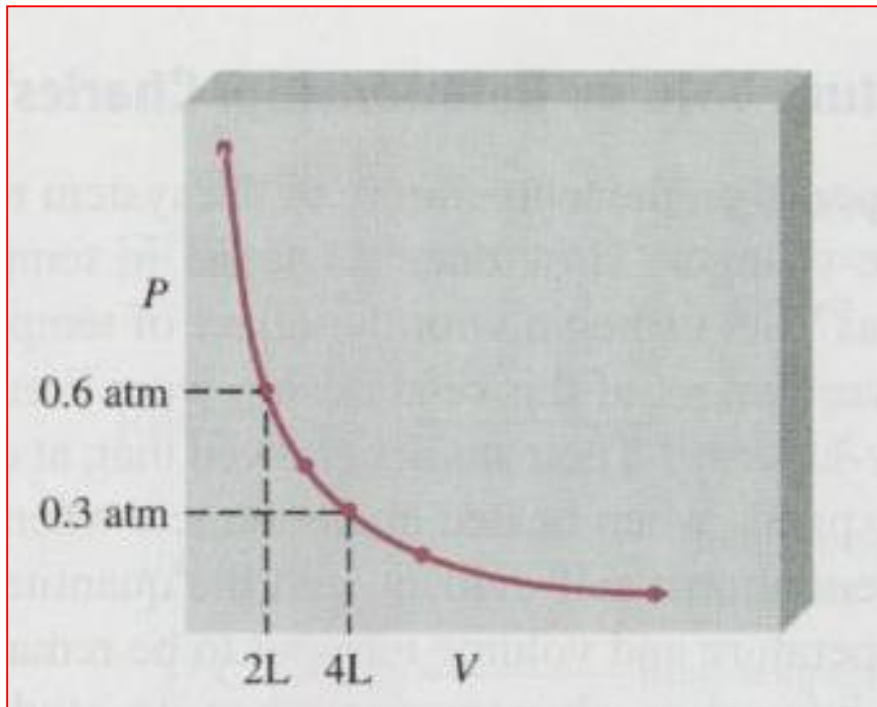
$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm hg} = 101325 \text{ Pa}$$

قوانین گازهای ایده آل

الف) قانون بویل: در دمای ثابت حجم گاز با فشار گاز نسبت عکس دارد پس می توان نوشت:

$$V \propto 1/P$$

$$V = K_{m,T} / P \text{ or } PV = K_{m,T} \text{ or } P_1 V_1 = P_2 V_2$$



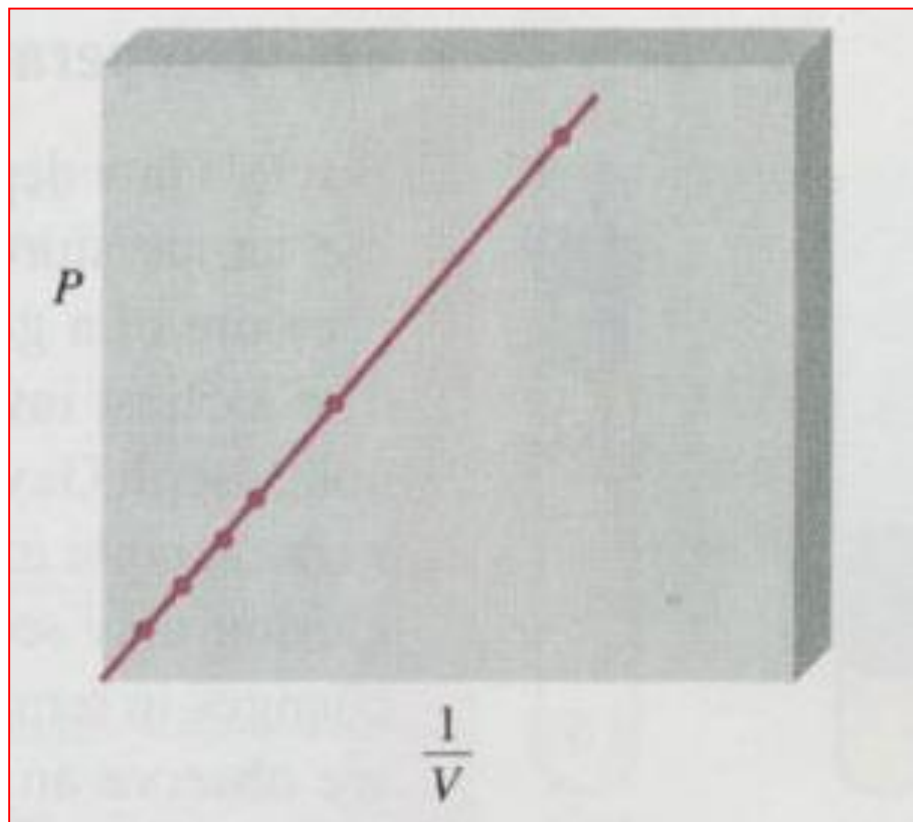
K مقدار ثابتی است که به مقدار گاز و دمای آن بستگی دارد.

منحنی همدمای فشار-

حجم در شکل روبرو

مشاهده می گردد.

منحنی تغییرات فشار گاز ایده آل درمقابل $1/V$ ، خط مستقیم می باشد (شکل زیر) . اگر این منحنی درمورد یک گاز مستقیم نباشد، آن گاز ازقانون بویل پیروی نمی کند.



انحراف ازقانون بویل از نیروهای بین مولکولی ناشی می گردد. این نوع انحراف بویژه دردماهای پائین و فشارهای زیاد دیده می شود.

مثال: در صفر درجه سانتیگراد و فشار 5 اتمسفر ، نمونه ای

از یک گاز، 100 لیتر حجم دارد. اگر این گاز متراکم شده

در حجم آن در صفر درجه به 30 لیتر برسد، فشار نهایی آن

چقدر می شود؟

چون دما ثابت است از قانون بویل استفاده می کنیم:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \Rightarrow P_2 = \frac{5 \times 100}{30} = 16.7 \text{ atm}$$

(ب) قانون شارل گیلوساک : اگر در فشار ثابت دمای گاز یک درجه سانتیگراد افزایش یابد، به اندازه $1/273$ حجم آن در صفر درجه سانتیگراد افزایش می یابد.

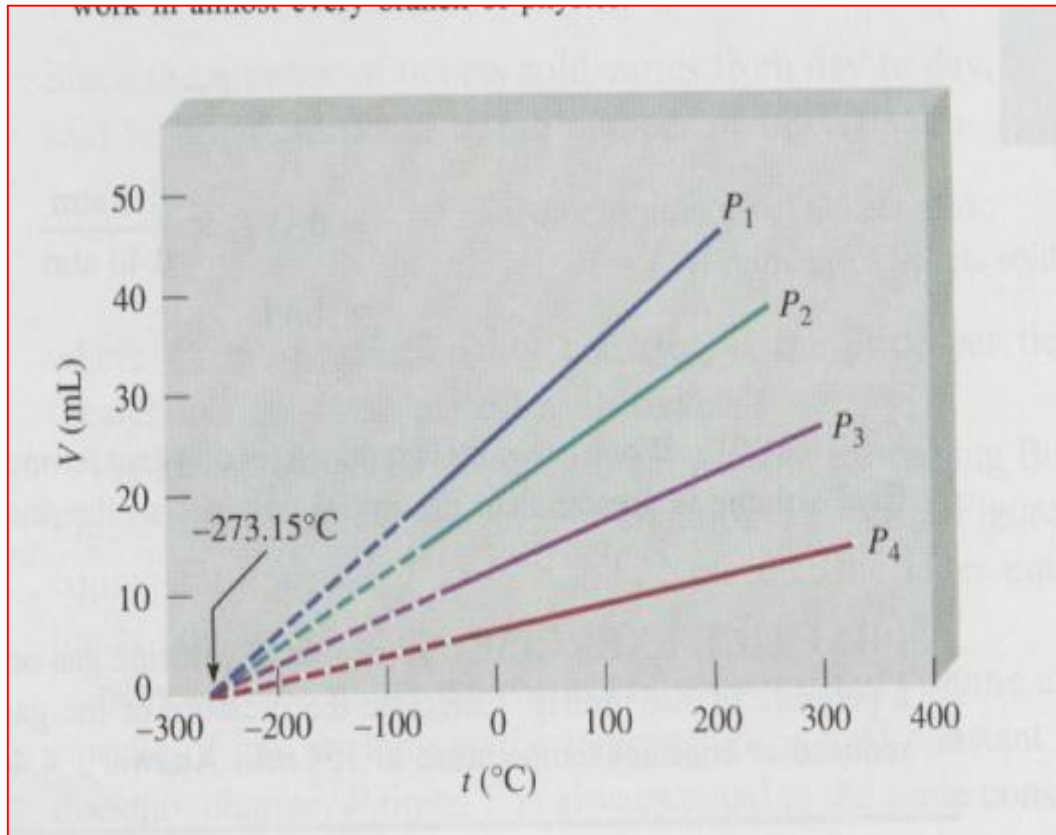
در فشار ثابت بین حجم و دمای مطلق (T) رابطه مستقیم وجود خواهد داشت در حالیکه بین حجم و دمای گاز بر حسب درجه سانتیگراد ارتباط مستقیم وجود ندارد.

$$V \propto T$$

$$V = k_{m,p} T \quad \text{یا} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$K_{m,p}$ ثابتی است که به مقدار T_1 و فشار گاز بستگی دارد.

مقیاس کلوین یک مقیاس مطلق می باشد زیرا درجه صفر کلوین پائین ترین دمای ممکن می باشد . اگر در فشار ثابت تغییرات حجم یک نمونه گاز برحسب دما رسم کنیم، خط راستی بدست می آید (شکل زیر) دمائی که در آن دما حجم گاز به صفر می رسد، صفر کلوین (-273.15°C) می باشد.



طبق رابطه زیر دما برحسب سانتیگراد ($t^{\circ}\text{C}$) به دمای مطلق (T) تبدیل می گردد.

$$T = t + 273$$

ارتباط دما و فشار (قانون آمونتون):

اگر حجم گاز ثابت باشد، تغییرات فشار آن با دمای مطلق نسبت مستقیم دارد:

$$P = k_{m,v} T \quad \text{یا} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$k_{m,v}$ ثابتی است که به مقدار گاز و حجم آن بستگی دارد

منحنی فشار بر حسب دما شبیه منحنی حجم - دما می باشد.

• مثال: یک ظرف ده لیتری ازگازی با فشار 2 atm در صفر درجه سانتیگراد پر شده است .

درچه دمائی فشار درون ظرف به 2.5 atm می رسد؟

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{2.5 \times 273}{2} = 341 K$$

معادله حالت گازهای کامل یا ایده آل

$$V \propto 1/P$$

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

$$\rightarrow V \propto nT/P$$

چون حجم گاز با دمای مطلق و مقدار گاز نسبت مستقیم و با فشار گاز

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

نسبت عکس دارد پس بنابراین :

برای تبدیل این تناسب به یک تساوی از ثابتی به نام R استفاده می

کنیم و به معادله حالت زیر که به معادله حالت گاز کامل مشهور است

$$V = \frac{nRT}{P}$$

یا

$$PV = nRT$$

می‌رسیم .

R: ثابت گازها که مقدار آن بستگی به واحدهای فشار و حجم دارد .
به عنوان مثال اگر فشار برحسب اتمسفر و حجم برحسب لیتر باشد،
مقدار ثابت گازها $0.082 \text{ lit.atm/mol K}$ خواهد شد. در زیر
R برحسب واحدهای مختلف ذکر شده است .

$$\mathbf{R = 0.082 \text{ lit.atm/mol.K}}$$

$$\mathbf{R = 1.987 \text{ cal/mol.K}}$$

$$\mathbf{R = 8.314 \text{ j/mol.K}}$$

شرایط استاندارد یا متعارفی

برای گازها دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار یک اتمسفر به عنوان **شرایط متعارفی** در نظر گرفته می شود.

یک مول از گاز در شرایط متعارفی حجمی معادل با 22.414

لیتر دارد. به این حجم، **حجم مولی استاندارد** می گوئیم .

مثال: تعداد مولهای یک گاز ایده آل را که در $87\text{ }^\circ\text{C}$ و فشار 0.62 atm دارای حجم 0.452 lit می باشد را حساب کنید .

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{0.62\text{atm} \times 0.452\text{lit}}{0.082\text{lit}\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K} \times 360.15\text{K}} = 0.0095\text{ mol}$$

باید دقت داشته باشیم که با توجه به واحدهای فشار و حجم از مقدار ثابت گاز مناسب استفاده کنیم.

مخلوط گازهای کامل

برخی از خواص مخلوطهای گازی

قانون گازهای کامل را می‌توان به مخلوطهای گازی چند جزئی و گازهای خالص تک جزئی به کار برد.

الف: قانون فشارهای جزئی دالتون Dalton's law of partial pressures

فشار اعمال شده در ظرفی با حجم ثابت توسط هر یک از اجزاء سازنده مخلوط بطور جداگانه یا باهم قابل مقایسه است. اگر فشار مخلوط گاز P معلوم باشد بطوریکه برابر حاصل جمع P_1 و P_2 و ... اعمال شده توسط هر یک از اجزاء باشد می‌گویند مخلوط از قانون فشارهای جزئی دالتون تبعیت می‌کند و به شکل عمومی زیر نوشته می‌شود:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots = \sum P_i$$

قانون دالتون موقعی صدق می‌کند که هر یک از اجزای مخلوط و خود مخلوط رفتار ایده‌آل داشته باشند فرض کنید n_1 و n_2 ... تعداد مول‌های اجزای مخلوط و n تعداد کل مول‌ها در مخلوط گازی باشد لذا

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

هر گاه فشار اعمال شده توسط تک تک گازهای شرکت کننده توسط روابط زیر داده شود:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad P_1 = \frac{n_1RT}{V} \quad P_2 = \frac{n_2RT}{V}$$

روابط بالا را بشکل زیر می‌توانیم بنویسیم:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad n_1 = \frac{P_1V}{RT} \quad n_2 = \frac{P_2V}{RT}$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1V}{RT} + \frac{P_2V}{RT} + \dots$$

$$P = P_1 + P_2 + \dots$$

ب: قانون حجم‌های جزئی آماگات Amagat's law of partial volumes

هر گاه رابطه حجم با فشار را در مخلوط‌های گازی با وارد نمودن اجزاء مخلوط گازی بطور جداگانه یا با هم در یک ظرف با حجم متغیر (برای اینکه فشار ثابت بماند) مطالعه می‌کنیم و حجم هر یک از اجزاء آن را بطور جداگانه تعیین کنیم، اگر از رابطه $V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_i$ تبعیت نکند. گفته می‌شود که مخلوط از قانون حجم‌های جزئی آماگات تبعیت می‌کند.

جزء مولی mole fraction

وقتی که مخلوط‌های گازی مورد مطالعه قرار می‌گیرند غالباً از سهم نسبی هر یک سخن به میان می‌آید این سهم را برحسب جزء مولی x_i جزء i ام بصورت زیر بیان می‌کنیم :

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$$

$$\frac{n}{n} = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots + \frac{n_i}{n}$$

$$1 = x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i$$

یعنی حاصل جمع جزء مولی تمام اجزاء مخلوط برابر با یک است.

بدین ترتیب می‌توانیم جزء فشاری $\frac{P_i}{P}$ (pressure fraction) و جزء حجمی $\frac{V_i}{V}$ (volume fraction) را نیز تعریف کنیم :

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i RT/V}{n RT/V} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i RT/P}{n RT/P} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

لذا هم جزء فشاری و هم جزء حجمی در این مخلوط‌های گازی ایده‌ال برابر جزء مولی است.

محاسبه جرم مولکولی از رابطه گازها

از معادله گازهای کامل و دانسیته (جرم حجمی) نمونه در فشار و دمای معینی می‌توان جرم مولکولی را محاسبه نمود.

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

$$PM = \frac{m}{V}RT$$

$$PM = dRT$$

$$M = d \frac{RT}{P}$$

Day. Month. Year.

Subject.

1 در 100°C و 16 kPa حجمی جرم بخار مسفر 1.78 kg m^{-3} است. فرمول

2
3 مولکولی مسفر در این شرایط چیست؟

$$d = \frac{\rho M}{RT} \Rightarrow \rho / \text{kg m}^{-3} = \frac{1.78 \times 10^3 \text{ Pa m}}{8.314 \times 273} \Rightarrow M = \frac{8.314 \times 273 \times 1.78}{1.78 \times 10^3}$$

4

$$M = 0.124 \text{ kg mol}^{-1} = M = 124 \text{ g/mol}$$

5
6
7
8
9

تئوری جنبشی گازها

• فرضیات این نظریه عبارتند از:

۱. گازها از ذرات بسیار کوچکی (مولکول مانند گاز اکسیژن، یا اتم مانند گاز هلیوم) تشکیل شده اند. این ذرات حرکت مستقیم الخط و تصادفی دارند.
۲. در شرایط معمولی، ابعاد مولکول ها در مقایسه با فاصله مولکول ها در گاز بسیار کم است به طوری که بیشتر حجم گاز را فضای خالی تشکیل می دهد. به عبارتی، می توان گازها را متشکل از ذراتی جرم دار بدون حجم در نظر گرفت.
۳. مولکول ها با همدیگر و با جدار ظرف برخورد می کنند. در این برخوردها انرژی جنبشی کم نمی شود ولی ممکن است انرژی از مولکولی به مولکول دیگر منتقل شود. به چنین برخوردی، الاستیک یا کشسان گویند.
- انرژی جنبشی متوسط یک گاز فقط به دما بستگی دارد و ارتباطی به فشار و ماهیت مولکول ندارد.
۵. نیروی جاذبه بین مولکولهای گاز بسیار ناچیز است و در اغلب موارد از آن صرف نظر می شود.

تئوری جنبشی گازها

نمونه‌ای از یک گاز شامل N (عدد آووگادرو) مولکول، هر کدام با جرم m را در نظر بگیرید. اگر این نمونه در مکعبی با یال a باشد، حجم آن برابر خواهد شد با:

$$V = a^3$$

با فرض اینکه یک سوم مولکول‌ها در جهت محور x ، و دو سوم در جهت محورهای y و z حرکت کنند، آنگاه در هر $2a$ حرکت یک مولکول گاز در جهت محور x داخل مکعب، مولکول حداقل یکبار به دیوارهٔ مکعب برخورد می‌کند. با فرض اینکه سرعت میانگین هر مولکول گاز برابر u است، در هر ثانیه هر مولکول گاز به اندازهٔ $\frac{u}{2a}$ برخورد دارد و در هر برخورد به اندازهٔ $2mu$ اندازهٔ حرکت آن تغییر می‌کند. پس در هر ثانیه هر مولکول گاز به اندازهٔ زیر به دیوارهٔ مکعب نیرو وارد می‌کند:

$$\left(\frac{u}{2a}\right)(2mu) = \frac{mu^2}{a}$$

از این رو برای تمام مولکولهای گاز می‌توان نوشت: S

$$\left(\frac{N}{3}\right)\left(\frac{mu^2}{a}\right)$$

فشار عبارت است از نیرو بر سطح. پس:

$$P = \frac{\frac{Nmu^2}{3a}}{a^2} = \frac{Nmu^2}{3a^3} = \frac{Nmu^2}{3V}$$

البته رابطه فوق را می‌توان به صورت زیر نیز بیان کرد.

$$PV = \frac{1}{3}Nmv^2$$

$$PV = NkT$$

نهایتاً از دو رابطه بالا، رابطه زیر بدست می‌آید.

$$\frac{1}{3}mv^2 = kT$$

جست آوردن متوسط v_x و v_y و v_z

$$\bar{v_x} = \frac{\sqrt{2}KT}{m} \Rightarrow C = \sqrt{v_x} = \sqrt{\frac{\sqrt{2}KT}{m}}$$

$$C = \sqrt{\frac{\sqrt{2}KT}{m}} = \sqrt{\frac{\sqrt{2}N_A k T}{m N_A}} = \sqrt{\frac{\sqrt{2}RT}{M}}$$

تابع توزیع سرعت

باتوجه به اینکه هر حالت ماکروسکوپی سیستم به وسیله ثابت بودن

U و V و N تعیین می شود، لذا هر توزیعی از ذرات در ترازهای

انرژی می بایست روابط زیر را ارضاء نماید

$$U = n_0 \epsilon_0 + n_1 \epsilon_1 + \dots + n_r \epsilon_r = \sum_{i=0}^{i=r} n_i \epsilon_i \quad (1)$$

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_r = \sum_{i=0}^{i=r} n_i \quad (2)$$

چنانچه n ذره در بین سطوح انرژی آبخشان توزیع شود که n_0 ذره در تراز

ϵ_0 و n_1 ذره در تراز ϵ_1 و ... و n_r ذره در تراز ϵ_r باشد - تعداد

وصفیت های ایجاد شده Ω از رابطه زیر بدست خواهد آمد

$$\Omega = \frac{n!}{n_0! \times n_1! \times \dots \times n_r!} \quad (3)$$

$$\ln \Omega = \ln n! - \sum_{i=0}^r \ln n_i! \quad (4)$$

استرلینگ

$$\ln \Omega = \ln n! - \sum_{i=0}^r (n_i \ln n_i - n_i) \quad (5)$$

اگر n بزرگ باشد $(4) \Rightarrow (5)$ و (3)

در بیشترین حالت

$$\textcircled{6} \quad \delta L \wedge \mu = 0 \Rightarrow -\sum (\delta n_i \ln n_i)$$

$$\textcircled{7} \quad \delta n = 0 \quad \sum \epsilon_i \delta n_i = 0 \Rightarrow \sum \beta \epsilon_i \delta n_i = 0$$

$$\textcircled{8} \quad \delta u = 0 \quad \sum \delta n_i = 0 \Rightarrow \sum \delta n_i = 0$$

$$\textcircled{6} + \textcircled{7} + \textcircled{8} \Rightarrow \sum_{i=0}^{i=r} (L \ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0$$

$$L \ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \Rightarrow n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \quad \textcircled{9}$$

و برای مجموع r سطح L از انرژی خود را می‌داند

$$\sum_{i=0}^{i=r} n_i = n = e^{-\alpha} \sum_{i=0}^{i=r} e^{-\beta \epsilon_i} \quad \textcircled{10}$$

$$\sum e^{-\beta \epsilon_i} = e^{-\beta \epsilon_0} + e^{-\beta \epsilon_1} + \dots + e^{-\beta \epsilon_r} = P \quad \textcircled{11}$$

$$\textcircled{10} \text{ و } \textcircled{11} \quad e^{-\alpha} = \frac{n}{P} \Rightarrow n_i = n \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{P} \quad \textcircled{12}$$

$$\beta \alpha = \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{KT} \quad \beta = \frac{n_i}{n} = D e^{-\frac{\epsilon_i}{KT}}$$

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/KT}$$

که انرژی

(2) ϵ_i

$$f = D e^{-E_i/kT} = D e^{-(\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2)/kT} \quad (11)$$

که D ثابت تناسب (در دمای ثابت) و $\int f dx dy dz$ کسری از موکولها

در محدوده‌ی سرعت v_x تا $v_x + dv_x$ و v_y تا $v_y + dv_y$ و v_z تا $v_z + dv_z$ است.

مشاهده می‌شود که این کسر به سه ضرب تبدیل می‌شود که هر

ضرب مختص یک محور است و می‌توان نوشت $f = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$

$$f(v_x) = D^{1/3} e^{-mv_x^2/2kT} \quad (12)$$

حس

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1 \quad (13) \quad 1 = D^{1/3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (14)$$

$$\int e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad (15)$$

$$(13) \text{ و } (15) \Rightarrow D = \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{3/2} \quad \text{و} \quad D = \left(\frac{m}{\pi kT}\right)^{3/2}$$

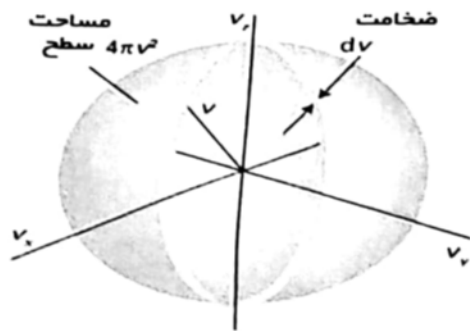
با حاصل ضرب هر کدام از احتمال‌هاست:

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-Mv^2/2RT} dv_xdv_ydv_z$$

که $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ است. احتمال $f(v)dv$ که مولکول‌ها در هر جهتی دارای سرعتی در محدوده‌ی v تا $v + dv$ باشد برابر با مجموع احتمالاتی است که سرعت در هر یک از عناصر حجمی $dv_xdv_ydv_z$ قرار گیرد، این عناصر حجمی یک لایه‌ی کروی با شعاع v و ضخامت dv را تشکیل می‌دهد (شکل ۷-۵). مجموع عناصر حجمی سمت راست آخرین معادله، حجم این لایه، $4\pi v^2 dv$ است. بنابراین احتمال این که مولکولی در عنصر حجمی $dv_xdv_ydv_z$ در فاصله‌ی v از مبدأ قرار گیرد برابر است با

۳۳۳

مولکول‌ها در حرکت



شکل ۷-۵ جهت به دست آوردن این که یک مولکول دارای سرعتی در محدوده‌ی v تا $v + dv$ باشد، احتمال کل را حساب می‌کنیم که مولکول دارای هر سرعتی در سطح یک کره با شعاع $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ باشد. این مقدار از جمع زدن کل احتمالات قرار گرفتن مولکول در عنصر حجمی $dv_xdv_ydv_z$ در فاصله‌ی v از مرکز به دست می‌آید.

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

که در معادله‌ی ۴-۷ معرفی شد.

سرعت میانگین، \bar{c} ، مولکول‌های N_2 در هوا در $25^\circ C$ چقدر است؟
 روش میانگین سرعت‌ها از ضرب هر سرعت در کسر مولکول‌هایی با آن سرعت و جمع تمام این حاصل ضرب‌ها به دست می‌آید. در مواردی که سرعت‌ها در یک محدوده به‌طور پیوسته تغییر می‌کند، انتگرال‌گیری جایگزین عمل جمع زدن می‌شود. جهت استفاده از این روش، به یاد می‌آوریم که کسر مولکول‌ها در محدوده‌ی v تا $v + dv$ برابر است با $f(v)dv$ ، بنابراین حاصل ضرب این کسر و سرعت برابر با $vf(v)dv$ است. سرعت میانگین، \bar{c} ، از انتگرال زیر به دست می‌آید:

$$\bar{c} = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v) dv$$

پاسخ انتگرال زیر مورد نیاز است

$$\bar{c} = \int_{-\infty}^{\infty} v \left(\frac{M}{\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/RT} dv = \left(\frac{M}{\pi RT} \right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{M} \right)^2 = \left(\frac{RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

در حل انتگرال فوق از نتیجه‌ی یکی از انتگرال‌های جدول انتگرال‌های استاندارد (یا نرم افزار) استفاده شده است.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

با جایگزینی داده‌ها خواهیم داشت:

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \times (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{\pi \times (28.02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = 475 \text{ m s}^{-1}$$

$$\int_0^{\infty} x^{\gamma} e^{-ax^{\gamma}} dx$$

$$x^{\gamma} = u$$

$$du = \gamma x^{\gamma-1} dx \Rightarrow dx = \frac{du}{\gamma x^{\gamma-1}} = \frac{dx}{\gamma u^{1/\gamma}}$$

$$\int_0^{\infty} u^{1/\gamma} e^{-au} \frac{du}{\gamma u^{1/\gamma}} = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\infty} u e^{-au} du$$

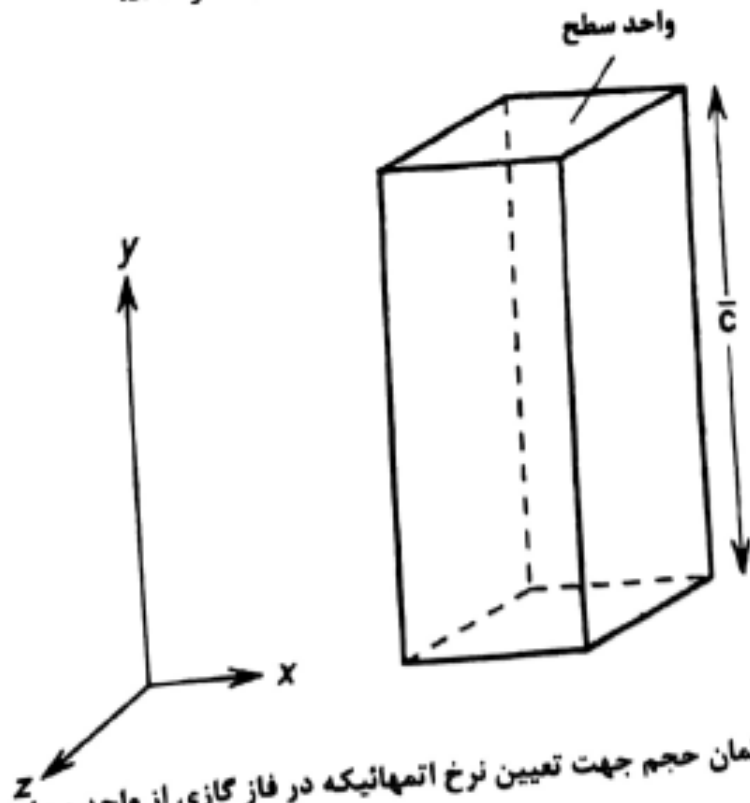
$$\frac{1}{\gamma} \int_0^{\infty} u e^{-au} = \frac{1}{\gamma} \left(-\frac{1}{a} \left(u e^{-au} + \frac{1}{a} e^{-au} \right) \right) \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{\gamma a^2}$$

مفروضات محاسبه فاصله ازاد اصلی (میانگین فاصله برخورد) و ویسکوزیته گازها

۱- اتمها صلباند، آنها کره‌های بدون جاذبه با قطر d بوده که دستخوش برخوردهای کاملاً الاستیک با یکدیگر می‌باشند.

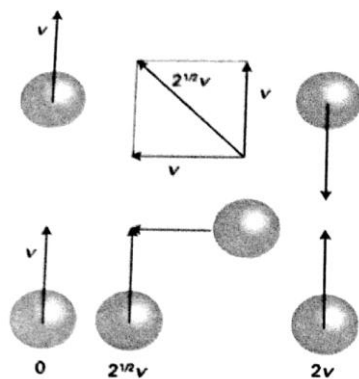
۲- تمام اتمها با یک سرعت که همان سرعت متوسط است، حرکت می‌کنند.

۳- تمام اتمها در جهاتی موازی محورهای x ، y و z در حال حرکتند، یعنی $\frac{1}{6}$ آنها روی یکی از جهات $+x$ ، $-x$ ، $+y$ ، $-y$ ، $+z$ ، $-z$ در حال حرکتند.

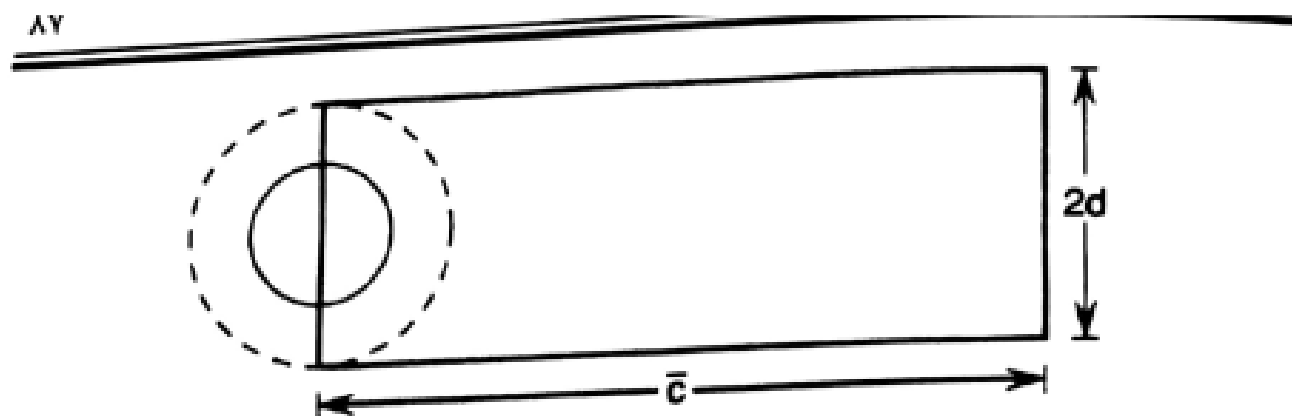


شکل ۲-۲۳ المان حجم جهت تعیین نرخ اتمهائیکه در فاز گازی از واحد سطح عبور می‌کنند

شکل ۲-۲۳ یک حجم منشوری با سطح مقطع واحد و طول \bar{c} نشان می‌دهد. اگر دانسیته گاز n اتم در واحد حجم باشد، منشور شامل $n\bar{c}$ که $\frac{1}{6}$ آنها در جهت z - حرکت می‌کنند. در نتیجه، تعداد اتم‌هایی که از قاعده این حجم در واحد زمان عبور می‌کنند، $\frac{n\bar{c}}{6}$ است. یک برخورد بین دو اتم وقتی اتفاق می‌افتد که فاصله مراکز آنها تا مقدار d کاهش یابد. پس هر اتم گریز به حجم $\frac{4}{3}\pi d^3$ را به عنوان حریم نسبت به هر اتم دیگر اختیار می‌کند. مطابق شکل ۲-۲۴ یک اتم که با سرعت \bar{c} حرکت می‌کند یک حجم $\pi d^2 \bar{c}$ را در واحد زمان جاروب می‌نماید که در این حجم، $n\pi d^2 \bar{c}$ اتم داریم. حرکت اتم باعث $n\pi d^2 \bar{c}$ برخورد با یکدیگر در واحد زمان می‌شود. این بحث وقتی ساده می‌شود که فرض کنیم که تمام n اتم در حجم جاروب کرده ثابت باشند. اگر بخواهیم ارتباط سرعت‌ها را در نظر داشته باشیم. تعداد برخوردها در ثانیه به صورت $\sqrt{2}n\pi d^2 \bar{c}$ بدست می‌آید و از این رو فاصله متوسط طی شده در برخوردها که به فاصله آزاد اصلی^۱ معروف است بصورت زیر محاسبه می‌شود.



$$\lambda = \frac{\text{فاصله پیموده شده در واحد زمان}}{\text{تعداد برخوردها در واحد زمان}} = \frac{\bar{c}}{\sqrt{2}n\pi d^2 \bar{c}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$$



شکل ۲-۲۴ حجم در یک فاز گازی در مورد تعداد برخوردهایی که یک اتم با اتم‌های دیگر در واحد زمان تجربه می‌کند.

رابطه بین فاصله آزاد و فشار در گاز کامل

$$pV = nRT$$

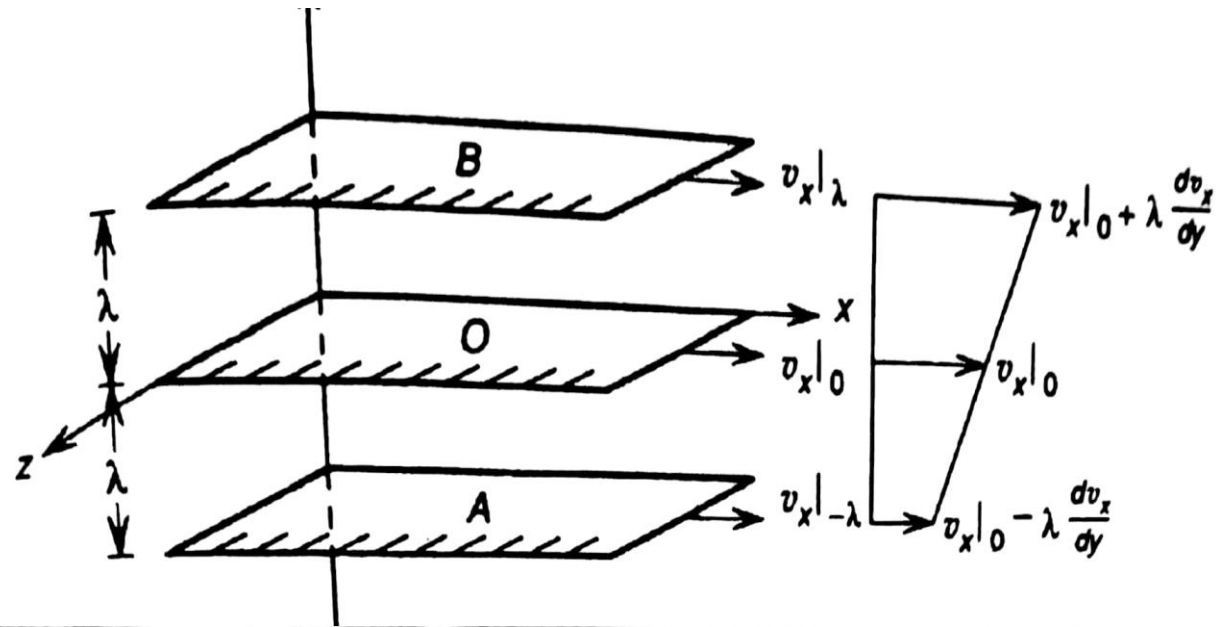
$$pV = \frac{n N_A k T}{N} \Rightarrow n = \frac{N}{V} = \frac{\rho}{k T}$$

تعداد ذرات
حاصل از حجم

$$\sqrt{2} n \bar{c} = \sqrt{2} \frac{\rho}{k T} n \bar{c} = \sqrt{2} \frac{\rho}{k T} n \bar{c}$$

فرکانس برخوردها

ویسکوزیته گازها با استفاده از نظریه جنبشی



یک جریان آرام و در جهت x در نظر بگیرید که گوا دمان سرعت آن نسبت به y خطی است. در شکل بالا جریان توسط صفحاتی از اتم‌ها که بر فاصله آزاد اصلی از یکدیگر موقوفی

شکلند.



تعداد اتم هایی که از واحد سطح A در واحد زمان به طور عمودی

به صفحه O می ریزد برابر $\frac{1}{6} n \bar{c}$ است (\bar{c} سرعت متوسط) و از

آنجا که هر مولکول دارای یک سطح مؤمنتم در جهت X در

صفحه A ($-\lambda |mv_x|$) دارده سرعت انتقال مؤمنتم به واحد

سطح صفحه O در جهت X به صورت $\frac{1}{6} n \bar{c} |mv_x|$ است



به طور مشابه، سرعت انتقال موجتیم به واحد سطح صفحه 0 در

حجت y - خاصی از پیش اتم های صفحه B به صورت

$$\frac{1}{4} n \bar{c} m v_x \Big|_{\lambda}$$

پس تغییرات موجتیم در واحد سطح برابر است با

$$\frac{1}{4} n \bar{c} m v_x \Big|_{\lambda} - \frac{1}{4} n \bar{c} m v_x \Big|_{\lambda} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{4} n \bar{c} m (v_x|_0 - \lambda \frac{dv_x}{dy}) - \frac{1}{4} n \bar{c} m (v_x|_0 + \lambda \frac{dv_x}{dy})$$

$$= -\frac{1}{4} n \bar{c} m \lambda \frac{dv_x}{dy}$$

$$\tau_{yx} = -\frac{1}{3} n \bar{c} m \lambda \frac{dv_x}{dy}$$



فرمول نهایی ویسکوزیته گاز بر اساس نظریه جنبشی

ویسکوزیته گاز را بر حسب (g/cm.s)poise

$$\eta = \frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi d^2}$$

$$\eta = \frac{2/6692 \times 10^{-5} \sqrt{MT}}{d^2}$$

بر حسب گرم

M = وزن اتمی

T : بر حسب کلوین

d : بر حسب آنگستروم ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)



انحراف از نظریه جنبشی

- داده های مربوط به گازهای مختلف نشان می دهد که μ سریعتر از \sqrt{T} افزایش می یابد. بنابراین برای توصیف بهتر وابستگی دمایی μ باید مدل کره صلب را با مدلی تعویض کنیم که نیروهای جاذبه و دافعه را دقیق تر نشان دهد.



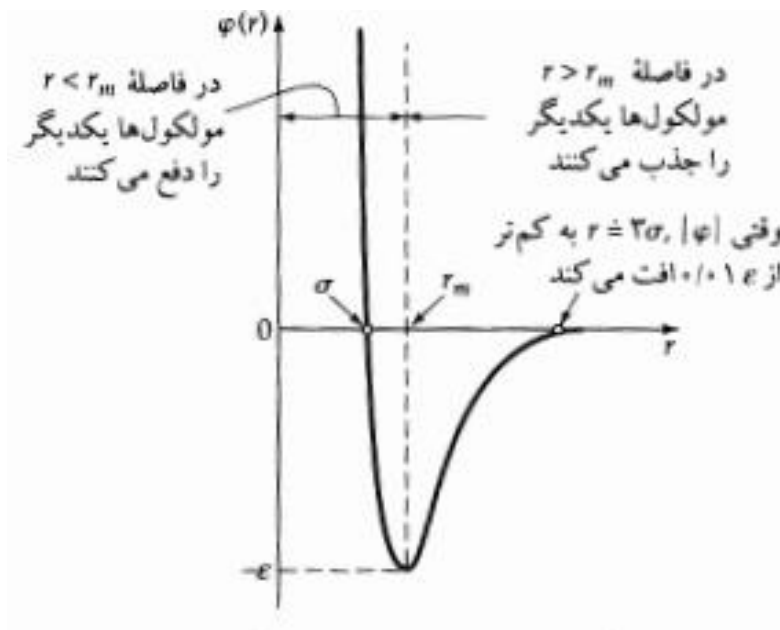
نظریه چابمن

یکی از نظریه‌های دقیق سینتیک گازهای تک‌اتمی با چگالی پایین در اوایل قرن بیستم، توسط چابمن در انگلستان، و به صورت مستقل از او، توسط انسکوگ در سوئد پی‌ریزی شد. نظریه چابمن-انسکوگ عبارت‌هایی برای خواص انتقال، برحسب انرژی پتانسیل بین مولکولی $\varphi(r)$ ، ارائه می‌دهد؛ r فاصله بین یک جفت مولکول است که باهم برخورد می‌کنند. بنابراین نیروی بین مولکولی از رابطه $F(r) = -d\varphi/dr$ به دست می‌آید. صورت تابعی دقیق $\varphi(r)$ معلوم نیست؛ اما یک رابطه تجربی رضایت‌بخش برای مولکول‌های غیرقطبی پتانسیل لندارد-جونز است:

$$\phi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



که در آن σ قطر مشخصه مولکول‌هاست که غالباً قطر برخورد نامیده می‌شود و ϵ انرژی مشخصه است که عملاً انرژی جاذبه ماکزیمم بین یک جفت مولکول است. این تابع که در شکل زیر نشان داده شده است، ویژگی‌های مشخصه نیروهای بین‌مولکولی را نمایش می‌دهد: جاذبه ضعیف در فواصل زیاد و دافعه قوی در فواصل کم. مقدار پارامترهای σ و ϵ را برای بسیاری از مواد می‌دانیم:



ویسکوزیته یک گاز تک‌اتمی با وزن مولکولی M را می‌توان برحسب پارامترهای لند-جونز، به صورت زیر نوشت:

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega_{\mu}} \quad \text{یا} \quad \mu = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_{\mu}} \quad (14-4.1)$$

در صورت دوم این معادله، اگر $T [=] \text{K}$ و $\sigma [=] \text{\AA}$ ، آنگاه $\mu [=] \text{g/cm} \cdot \text{s}$. کمیت بدون بُعد Ω_{μ} تابعی با تغییرات آهسته از دمای بدون بُعد kT/ϵ ، از مرتبه بزرگی واحد است که در جدول ۲.۵ گفته شده است. این تابع را «انتگرال برخورد برای ویسکوزیته» می‌نامند، زیرا جزئیات مسیریابی را که مولکول‌ها در حین برخورد دوتایی دنبال می‌کنند، به حساب می‌آورد. اگر گاز از کره‌های صلبی به قطر σ (به جای مولکول‌های حقیقی با نیروهای جاذبه و دافعه) تشکیل شده بود، آنگاه Ω_{μ} دقیقاً برابر واحد می‌شد. بنابراین تابع Ω_{μ} را می‌توان به صورت تابع توصیف‌کننده انحراف از رفتار کره صلب تعبیر کرد.



محاسبه ویسکوزیته گاز خالص با جگالی پایین
 ویسکوزیته گاز CO₂ را در دماهای ۲۰۰، ۳۰۰، و ۸۰۰ K و فشار ۱ اتمسفر محاسبه کنید.

حل
 با استفاده از معادله قبل از جدول ۱.۰ پارامترهای لنارد-جونز برای گاز CO₂ را به دست می آوریم: $\epsilon/K = 190 K$
 و $\sigma = 3.996 \text{ \AA}$. وزن مولکولی CO₂ برابر است با ۴۴.۰۱.

با قرار دادن M و σ

$$\mu = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{44.01 T}}{(3.996)^2 \Omega_\mu} = 1.109 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{T}}{\Omega_\mu}$$

که در آن $\mu [=] \text{ g/cm} \cdot \text{s}$ و $T [=] \text{ K}$. بقیه محاسبات را به صورت جدول نشان می دهیم.

$T(K)$	KT/ϵ	Ω_μ	\sqrt{T}	ویسکوزیته (g/cm · s)
۲۰۰	۱,۰۵۳	۱,۵۴۸	۱۴,۱۴	$۱,۰۱۳ \times ۱۰^{-۴}$
۳۰۰	۱,۵۸	۱,۲۸۶	۱۷,۳۲	$۱,۴۹۴ \times ۱۰^{-۴}$
۸۰۰	۴,۲۱	۰,۹۵۹۵	۲۸,۲۸	$۳,۲۶۹ \times ۱۰^{-۴}$

جدول ۱.۵ پارامترهای پتانسیل لارند-جوز (۱۲-۶) و خواص بحرانی.

ماده	وزن مولکولی M	پارامترهای لارند-جوز			خواص بحرانی				
		σ (Å)	ϵ/K (K)	Ref.	T_c (K)	P_c (atm)	\bar{V}_c (cm ³ /g-mole)	$\mu_c \times 10^6$ (g/cm · s)	$k_c \times 10^6$ (cal/cm · s · K)
عناصر سبک									
H ₂	۲,۰۱۶	۲,۹۱۵	۳۸,۰	(الف)	۳۳,۳	۱۲,۸۰	۶۵,۰	۳۲,۷	-
He	۴,۰۰۳	۲,۵۷۶	۱۰,۲	(الف)	۵,۲۶	۲,۲۶	۵۷,۸	۲۵,۴	-
گازهای نجیب									
Ne	۲۰,۱۸۰	۲,۷۸۹	۳۵,۷	(الف)	۴۴,۵	۲۶,۹	۴۱,۷	۱۵۶	۷۹,۲
Ar	۳۹,۹۴۸	۳,۴۳۲	۱۲۲,۴	(ب)	۱۵۰,۷	۴۸,۰	۷۵,۲	۲۶۴	۷۱,۰
Kr	۸۳,۸۰	۳,۶۷۵	۱۷۰,۰	(ب)	۲۰۹,۴	۵۴,۳	۹۲,۲	۳۹۶	۴۹,۴
Xe	۱۳۱,۲۹	۴,۰۰۹	۲۳۴,۷	(ب)	۲۸۹,۸	۵۸,۰	۱۱۸,۸	۴۹۰	۴۰,۲
گازهای چند اتمی ساده									
هو [±]	۲۸,۹۶۴	۳,۶۱۷	۹۷,۰	(الف)	± ۱۳۲,۴	± ۳۷,۰	± ۸۶,۷	۱۹۳	۹۰,۸
N ₂	۲۸,۰۱۳	۳,۶۶۷	۹۹,۸	(ب)	۱۲۶,۲	۳۳,۵	۹۰,۱	۱۸۰	۸۶,۸
O ₂	۳۱,۹۹۹	۳,۴۳۳	۱۱۳	(الف)	۱۵۴,۴	۴۹,۷	۷۴,۴	۲۵۰	۱۰۵,۳
CO	۲۸,۰۱۰	۳,۵۹۰	۱۱۰	(الف)	۱۳۲,۹	۳۴,۵	۹۳,۱	۱۹۰	۸۶,۵
CO ₂	۴۴,۰۱۰	۳,۹۹۶	۱۹۰	(الف)	۳۰۴,۲	۷۲,۸	۹۴,۱	۳۲۳	۱۲۲
NO	۳۰,۰۰۶	۳,۴۷۰	۱۱۹	(الف)	۱۸۰	۶۴	۵۷	۲۵۸	۱۱۸,۲
N ₂ O	۴۴,۰۱۲	۳,۸۷۹	۲۲۰	(الف)	۳۰۹,۷	۷۱,۷	۹۶,۳	۳۳۲	۱۳۱
SO ₂	۶۴,۰۶۵	۴,۰۲۶	۳۶۳	(ج)	۴۳۰,۷	۷۷,۸	۱۲۲	۴۱۱	۹۸,۶
F ₂	۳۷,۹۹۷	۳,۶۵۳	۱۱۲	(الف)	-	-	-	-	-
Cl ₂	۷۰,۹۰۵	۴,۱۱۵	۳۵۷	(الف)	۴۱۷	۷۶,۱	۱۲۴	۴۲۰	۹۷,۰
Br ₂	۱۵۹,۸۰۸	۴,۲۶۸	۵۲۰	(الف)	۵۸۴	۱۰۲	۱۴۴	-	-
I ₂	۲۵۳,۸۰۹	۴,۹۸۲	۵۵۰	(الف)	۸۰۰	-	-	-	-
هیدروکربن‌ها									
CH ₄	۱۶,۰۴	۳,۷۸۰	۱۵۴	(ب)	۱۹۱,۱	۴۵,۸	۹۸,۷	۱۵۹	۱۵۸
CH ₂ =CH ₂	۲۶,۰۴	۴,۱۱۴	۲۱۲	(د)	۳۰۸,۷	۶۱,۶	۱۱۲,۹	۲۳۷	-



جدول ۲.۵: انتگرال‌های برخورد برای کاربرد همراه با پتانسیل لندارد-جونز (۱۲-۶) برای پیش‌بینی خواص انتقال گازها در چگالی‌های پایین. $\Omega_{D,AB}$

KT/ϵ یا KT/ϵ_{AB}	$\Omega_{\mu} = \Omega_k$ (برای ویسکوزیته و رسانش گرمایی)	$\Omega_{D,AB}$ (برای ضریب نفوذ)	KT/ϵ یا KT/ϵ_{AB}	$\Omega_{\mu} = \Omega_k$ (برای ویسکوزیته و رسانش گرمایی)	$\Omega_{D,AB}$ (برای ضریب نفوذ)
۰٫۳-	۲٫۸۴-	۲٫۶۴۹	۲٫۷	۱٫۰۶۹۱	۰٫۹۷۸۲
۰٫۳۵	۲٫۶۷۶	۲٫۴۶۸	۲٫۸	۱٫۰۵۸۳	۰٫۹۶۸۲
۰٫۴۰	۲٫۵۲۱	۲٫۳۱۴	۲٫۹	۱٫۰۴۸۲	۰٫۹۵۸۸
۰٫۴۵	۲٫۴-۱	۲٫۱۸۲	۳٫۰	۱٫۰۳۸۸	۰٫۹۵۰۰
۰٫۵۰	۲٫۲۸۴	۲٫۰۶۶	۳٫۱	۱٫۰۳۰۰	۰٫۹۴۱۸
۰٫۵۵	۲٫۱۷۸	۱٫۹۶۵	۳٫۲	۱٫۰۲۱۷	۰٫۹۳۴۰
۰٫۶۰	۲٫۰۸۴	۱٫۸۷۷	۳٫۳	۱٫۰۱۳۹	۰٫۹۲۶۷
۰٫۶۵	۱٫۹۹۹	۱٫۷۹۹	۳٫۴	۱٫۰۰۶۶	۰٫۹۱۹۷
۰٫۷۰	۱٫۹۲۲	۱٫۷۲۹	۳٫۵	۰٫۹۹۹۶	۰٫۹۱۳۱
۰٫۷۵	۱٫۸۵۳	۱٫۶۶۷	۳٫۶	۰٫۹۹۳۱	۰٫۹۰۶۸
۰٫۸۰	۱٫۷۹۰	۱٫۶۱۲	۳٫۷	۰٫۹۸۶۸	۰٫۹۰۰۸
۰٫۸۵	۱٫۷۳۴	۱٫۵۶۲	۳٫۸	۰٫۹۸۰۹	۰٫۸۹۵۲
۰٫۹۰	۱٫۶۸۲	۱٫۵۱۷	۳٫۹	۰٫۹۷۵۳	۰٫۸۸۹۷
۰٫۹۵	۱٫۶۳۶	۱٫۴۷۷	۴٫۰	۰٫۹۶۹۹	۰٫۸۸۴۵
۱٫۰۰	۱٫۵۹۳	۱٫۴۴۰	۴٫۱	۰٫۹۶۴۷	۰٫۸۷۹۶
۱٫۰۵	۱٫۵۵۴	۱٫۴۰۶	۴٫۲	۰٫۹۵۹۸	۰٫۸۷۴۸
۱٫۱۰	۱٫۵۱۸	۱٫۳۷۵	۴٫۳	۰٫۹۵۵۱	۰٫۸۷۰۳
۱٫۱۵	۱٫۴۸۵	۱٫۳۴۷	۴٫۴	۰٫۹۵۰۶	۰٫۸۶۵۹
۱٫۲۰	۱٫۴۵۵	۱٫۳۲۰	۴٫۵	۰٫۹۴۶۲	۰٫۸۶۱۷
۱٫۲۵	۱٫۴۲۷	۱٫۲۹۶	۴٫۶	۰٫۹۴۲۰	۰٫۸۵۷۶
۱٫۳۰	۱٫۴۰۰	۱٫۲۷۴	۴٫۷	۰٫۹۳۸۰	۰٫۸۵۳۷
۱٫۳۵	۱٫۳۷۷	۱٫۲۵۲	۴٫۸	۰٫۹۳۴۱	۰٫۸۴۹۹
۱٫۴۰	۱٫۳۵۵	۱٫۲۳۴	۴٫۹	۰٫۹۳۰۴	۰٫۸۴۶۳
۱٫۴۵	۱٫۳۳۴	۱٫۲۱۶	۵٫۰	۰٫۹۲۶۸	۰٫۸۴۲۸
۱٫۵۰	۱٫۳۱۵	۱٫۱۹۹	۵٫۱	۰٫۹۲۳۲	۰٫۸۳۹۲
۱٫۵۵	۱٫۲۹۷	۱٫۱۸۳	۵٫۲	۰٫۹۱۹۷	۰٫۸۳۵۷
۱٫۶۰	۱٫۲۸۰	۱٫۱۶۸	۵٫۳	۰٫۹۱۶۳	۰٫۸۳۲۲
۱٫۶۵	۱٫۲۶۴	۱٫۱۵۴	۵٫۴	۰٫۹۱۲۹	۰٫۸۲۸۷
۱٫۷۰	۱٫۲۴۹	۱٫۱۴۱	۵٫۵	۰٫۹۰۹۶	۰٫۸۲۵۲
۱٫۷۵	۱٫۲۳۵	۱٫۱۲۸	۵٫۶	۰٫۹۰۶۳	۰٫۸۲۱۷
۱٫۸۰	۱٫۲۲۲	۱٫۱۱۷	۵٫۷	۰٫۹۰۳۰	۰٫۸۱۸۲
۱٫۸۵	۱٫۲۰۹	۱٫۱۰۵	۵٫۸	۰٫۹۰۰۰	۰٫۸۱۴۷
۱٫۹۰	۱٫۱۹۸	۱٫۰۹۵	۵٫۹	۰٫۸۹۷۰	۰٫۸۱۱۲
۱٫۹۵	۱٫۱۸۶	۱٫۰۸۵	۶٫۰	۰٫۸۹۴۰	۰٫۸۰۷۷
۲٫۰۰	۱٫۱۷۶	۱٫۰۷۵	۶٫۱	۰٫۸۹۱۰	۰٫۸۰۴۲
۲٫۱۰	۱٫۱۵۶	۱٫۰۵۸	۶٫۲	۰٫۸۸۸۰	۰٫۸۰۰۷
۲٫۲۰	۱٫۱۳۸	۱٫۰۴۲	۶٫۳	۰٫۸۸۵۰	۰٫۷۹۷۲
۲٫۳۰	۱٫۱۲۲	۱٫۰۲۷	۶٫۴	۰٫۸۸۲۰	۰٫۷۹۳۷
۲٫۴۰	۱٫۱۰۷	۱٫۰۱۳	۶٫۵	۰٫۸۷۹۰	۰٫۷۹۰۲
۲٫۵۰	۱٫۰۹۳	۱٫۰۰۰	۶٫۶	۰٫۸۷۶۰	۰٫۷۸۶۷
۲٫۶۰	۱٫۰۸۰	۰٫۹۸۹	۶٫۷	۰٫۸۷۳۰	۰٫۷۸۳۲