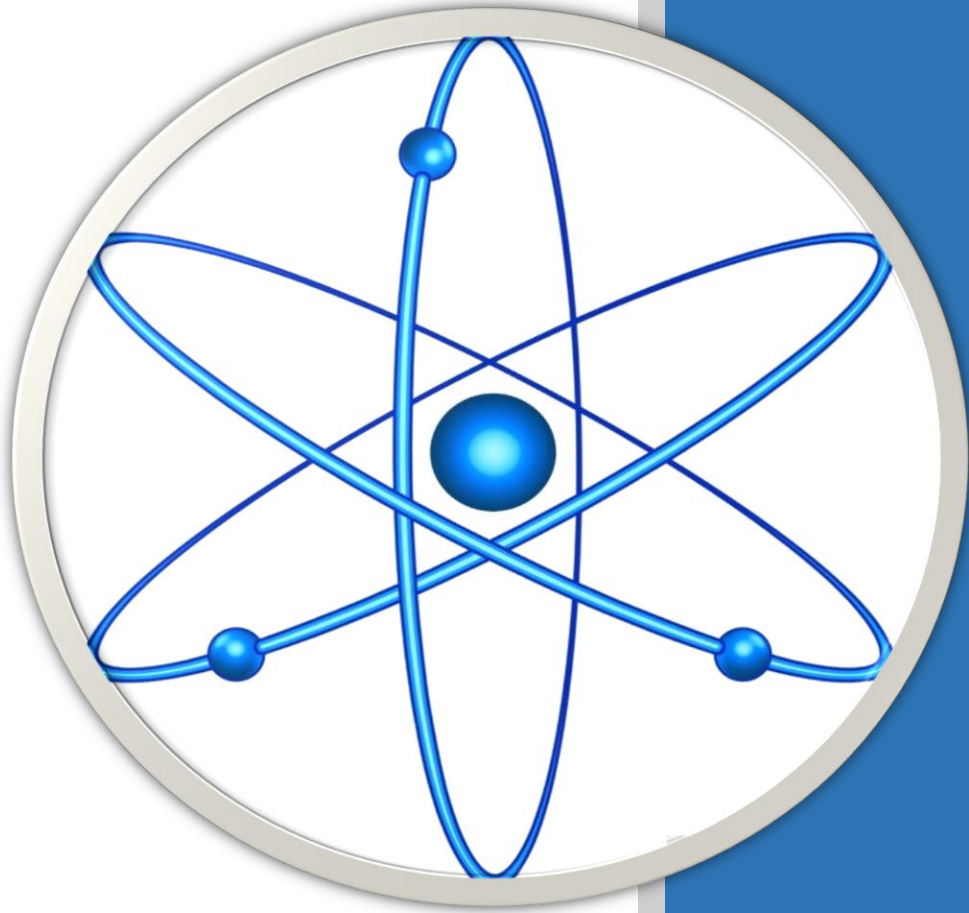


شیمی فیزیک

نویسنده: پتر اتکینز

مترجم سمیه جهاننیده ویراستار: فائزه بابایی



پیشگفتار

شیمی فیزیک ما به طور مداوم در پاسخ به نظرات کاربران و تخیل خود ما در حال تکامل است. تغییر اصلی در این نسخه اضافه شدن یک نویسنده مشترک جدید به تیم است و ما بسیار خوشحالیم که به جیمز کیلر از دانشگاه کمبریج خوش آمد می‌گوییم. او در حال حاضر یک نویسنده با تجربه است و ما بسیار خوشحالیم که او را در هیئت مدیره داریم.

مانند همیشه، ما در تلاش هستیم تا متن را برای دانش آموزان مفید و قابل استفاده توسط مربیان قرار دهیم. ما ترتیب محبوب «موضوع» را در نسخه قبلی توسعه دادیم، اما این مفهوم را در این نسخه بیشتر پیش بردیم و فصل‌ها را با Focuses جایگزین کردیم. اگرچه این اساساً چیزی بیش از تغییر نام نیست، اما نشان می‌دهد که گروه‌هایی از موضوعات به گروه‌هایی از مفاهیم مرتبط می‌پردازند که ممکن است بیش از یک فصل را در یک ترتیب متعارف نیاز داشته باشند. ما می‌دانیم که بسیاری از مربیان از انعطاف پذیری که مفهوم موضوع ارائه می‌دهد استقبال می‌کنند، زیرا تنظیم مجدد یا برش مواد را آسان می‌کند.

ما همچنین می‌دانیم که دانش آموزان از ترتیب موضوع استقبال می‌کنند زیرا پردازش مطالبی را که پوشش می‌دهند کمتر دلهره آور و متمرکزتر می‌کند. با در نظر گرفتن آنها، کمک بیشتری برای دستکاری معادلات در قالب حاشیه نویسی ایجاد کرده ایم، و جعبه ابزار شیمیدان پیشینه بیشتری را در محل استفاده ارائه می‌دهد. از آنجایی که این جعبه ابزار اغلب به بیش از یک موضوع مرتبط هستند، به شکل تلفیقی و پیشرفته نیز در وب سایت ظاهر می‌شوند. برخی از مطالبی که قبلاً در "پیش‌زمینه‌های ریاضی" حمل می‌شد در این بهبود استفاده شده است. وب همچنین تعدادی بخش به نام نگاه عمیق تر را ارائه می‌دهد. همانطور که از نام آنها پیداست، این بخش‌ها مطالب موجود در متن را فراتر از آنچه که ما برای نسخه چاپی مناسب می‌دانیم پیش می‌برند، اما برای دانش آموزان و مربیانی که مایلند دانش خود را گسترش دهند و جزئیات محاسبات پیشرفته تر را ببینند وجود دارد.

تغییر عمده دیگر جایگزینی «توجهات» است که نشان می‌دهد چگونه یک معادله مشتق شده است. قصد ما حفظ جدایی معادله و استخراج آن بوده است تا مرور ساده شود، اما در عین حال اذعان کنیم که ریاضیات یک ویژگی جدایی ناپذیر یادگیری است. بنابراین، متن اکنون یک سؤال را ایجاد می‌کند و چگونه این کار انجام می‌شود؟ بخشی که بلافاصله بعد از آن می‌آید معادله مربوطه را توسعه می‌دهد، که سپس به متن زیر جریان می‌یابد.

نمونه‌های کار شده بخش بسیار مهمی از تجربه یادگیری هستند. ما ارائه آنها را با جایگزینی "روش" با روش تشویقی تر جمع آوری افکار خود بهبود بخشیده ایم، جایی که با این تغییر کوچک تصدیق می‌کنیم که رویکردهای

مختلف ممکن است اما دانش آموزان از راهنمایی استقبال می کنند. تصاویر مختصر باقی می ماند: آنها صرفاً برای نشان دادن چگونگی پیاده سازی یک معادله و ایجاد حسی از ترتیب بزرگی یک ویژگی هستند.

اجتناب ناپذیر است که در یک موضوع در حال تحول، و با توجه به علایق و رویکردهای در حال تحول به تدریس، برخی از دروس پژمرده شوند و بمیرند و رشد جدیدی جایگزین شوند. ما با دقت به روندهایی از این نوع گوش می دهیم و درمان خود را بر اساس آن تنظیم می کنیم. رویکرد موضعی ما را قادر می سازد تا با مدهای محو شده سازگاری بیشتری داشته باشیم، زیرا یک موضوع می تواند به راحتی توسط یک مربی حذف شود، اما ما مجبور شده ایم برخی از موضوعات را صرفاً حذف کنیم تا قسمت عمده متن قابل مدیریت باشد و از وب برای حفظ جامعیت استفاده کنیم. شخصیت متن بدون بارگذاری بیش از حد ارائه.

این کتاب یک متن زنده و در حال تکامل است. به این ترتیب، بسیار به ورودی کاربران در سراسر جهان بستگی دارد، و ما از مشاوره و نظرات شما استقبال می کنیم.

PAW

JdeP

JK

درباره نویسندگان

پیتر اتکینز عضو کالج لینکلن آکسفورد و استاد شیمی فیزیک در دانشگاه آکسفورد بود. او نویسنده بیش از هفتاد عنوان کتاب برای دانش آموزان و مخاطبان عام است. متون او رهبران بازار در سراسر جهان هستند. او که مدرس مکرر در ایالات متحده و در سراسر جهان است، کرسی استادی مدعو در فرانسه، اسرائیل، ژاپن، چین، روسیه و نیوزلند برگزار کرده است. او رئیس موسس کمیته آموزش شیمی اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی و عضو بخش شیمی فیزیکی و بیوفیزیکی IUPAC بود.



عکس از ناتاشا ایس نایت.

جولیو دی پائولا استاد شیمی در کالج لوئیس و کلارک است. او اهل برزیل است و مدرک B.A. مدرک شیمی از راتگرز، دانشگاه ایالتی نیوجرسی، و دکترا. در شیمی بیوفیزیک از دانشگاه ییل. فعالیت‌های تحقیقاتی او در حوزه‌های طیف‌سنجی مولکولی، فتوشیمی و علوم نانو است. وی دروس شیمی عمومی، شیمی فیزیک، شیمی بیوفیزیک، شیمی معدنی، آنالیز ابزاری، شیمی محیطی و نویسندگی را تدریس کرده است. از افتخارات حرفه‌ای او می‌توان به جایزه کریستین و مری لیندبک برای تدریس ممتاز، جایزه معلم-پژوهشگر هنری دریفوس، و جایزه محقق کنترل از شرکت تحقیقاتی برای پیشرفت علم اشاره کرد.



جیمز کیلر، مدرس ارشد شیمی در دانشگاه کمبریج، و والترز عضو شیمی در کالج سلوین، کمبریج است. او اولین مدرک خود را در دانشگاه آکسفورد گرفت و برای تحقیقات دکترا در طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته‌ای در آنجا ادامه داد. دکتر کیلر مدیر آموزش شیمی در مقطع کارشناسی است و دوره‌هایی را تدریس می‌کند که طیف وسیعی از موضوعات شیمی فیزیکی و نظری را پوشش می‌دهد.



عکس توسط ناتان پیت، © دانشگاه کمبریج

تشکر و قدردانی

کتابی به این گستردگی را نمی‌توانست بدون نظرات قابل توجه بسیاری از افراد نوشته شود. مایلیم مجدداً از صدها نفری که در ده نسخه اول مشارکت داشتند تشکر کنیم. بسیاری از مردم توصیه‌های خود را بر اساس ویرایش دهم ارائه کردند، و دیگران، از جمله دانش‌آموزان، پیش‌نویس فصل‌های ویرایش یازدهم را به محض ظهور مرور کردند. بدینوسیله از همکاران زیر کمال تشکر را داریم:

Andrew J. Alexander, University of Edinburgh

Stephen H. Ashworth, University of East Anglia

Mark Berg, University of South Carolina

Eric Bittner, University of Houston

Melanie Britton, University of Birmingham

Eleanor Campbell, University of Edinburgh

Andrew P. Doherty, Queen's University of Belfast

Rob Evans, Aston University

J.G.E. Gardeniers, University of Twente

Ricardo Grau-Crespo, University of Reading

Alex Grushow, Rider University

Leonid Gurevich, Aalborg University

Patrick M. Hare, Northern Kentucky University

John Henry, University of Wolverhampton

Carey Johnson, University of Kansas

George Kaminski, Worcester Polytechnic Institute

Scott Kirkby, East Tennessee State University

Kathleen Knierim, University of Louisiana at Lafayette

Jeffry Madura, University of Pittsburgh

David H. Magers, Mississippi College

Kristy Mardis, Chicago State University

Paul Marshall, University of North Texas

Laura R. McCunn, Marshall University

Allan McKinley, University of Western Australia

Joshua Melko, University of North Florida

Yirong Mo, Western Michigan University

Gareth Morris, University of Manchester

Han J. Park, University of Tennessee at Chattanooga

Rajeev Prabhakar, University of Miami

Gavin Reid, University of Leeds

Chad Risko, University of Kentucky

Nessima Salhi, Uppsala University

Daniel Savin, University of Florida

Richard W. Schwenz, University of Northern Colorado

Douglas Strout, Alabama State University

Steven Tait, Indiana University

Jim Turner, Virginia Commonwealth University

Timothy Vaden, Rowan University

Alfredo Vargas, University of Sussex

Darren Walsh, University of Nottingham

Collin Wick, Louisiana Tech University

Shoujun Xu, University of Houston

Renwu Zhang , California State University

Wuzong Zhou, St Andrews University

ما همچنین می خواهیم از مایکل کلاگستون برای ویراستاری کل کتاب و پیتر بولگار، هایدن لوید، ایمی تشکر کنیم.

نورث، ولادیمیراس اولینیوکواس، استفانی اسمیت و جیمز برای نوشتن مجموعه ای کاملاً جدید از راه حل ها. آخرین،

اما توسط

مهم نیست، ما دو راه اندازی خود را تصدیق می کنیم.

ویراستاران، جاناتان کرو از انتشارات دانشگاه آکسفورد و جیسون

Noe از OUP USA، و تیم های آنها برای کمک، مشاوره، تشویق، و صبر

شناسنامه کتاب

عنوان کتاب:	شیمی فیزیک
مؤلف:	اتکینز
مترجم:	زهرا جهاننیده
ویراستار:	فائزه بابایی
صفحه‌آرایی و طراحی جلد:	فائزه بابایی
عنوان انگلیسی کتاب:	Physical chemistry

مطالب مختصر

۱.....	مقدمه.....
10.....	فوکوس ۱ خواص گازها.....
44.....	فوکوس ۲ قانون اول.....
98.....	فوکوس ۳ قانون دوم و سوم.....
141.....	فوکوس ۴ تحولات فیزیکی خالص مواد.....
164.....	فوکوس ۵ مخلوط های ساده.....
231.....	فوکوس ۶ تعادل شیمیایی.....
259.....	فوکوس ۷ نظریه کوانتومی.....
331.....	فوکوس ۸ ساختار و طیف اتمی.....
384.....	فوکوس ۹ ساختار مولکولی.....
430.....	فوکوس ۱۰ تقارن مولکولی.....
462.....	فوکوس ۱۱ طیف سنجی مولکولی.....
524.....	فوکوس ۱۲ تشدید مغناطیسی.....
587.....	فوکوس ۱۳ ترمودینامیک آماری.....
634.....	فوکوس ۱۴ برهمکنش های مولکولی.....
687.....	فوکوس ۱۵ جامدات.....
743.....	فوکوس ۱۶ مولکول در حرکت.....
765.....	فوکوس ۱۷ سینتیک شیمیایی.....
796.....	فوکوس ۱۸ دینامیک واکنش.....
846.....	فوکوس ۱۹ فرآیندها در سطوح جامد.....

***** هر گونه کپی برداری از کتاب یا بخشی از آن دارای پیگرد قانونی می باشد.**

کنوانسیون ها

برای جلوگیری از خطاهای گرد کردن میانی، اما برای پیگیری مقادیر به منظور آگاهی از مقادیر و تشخیص خطاهای عددی، نتایج میانی را به صورت $n.nnn$ نمایش می دهیم و محاسبات را فقط در مرحله آخر گرد می کنیم. اصطلاحات آبی زمانی استفاده می شود که بخواهیم یک عبارت را در یک معادله شناسایی کنیم. اگر حاشیه نویسی به کل عبارت اشاره داشته باشد، نه فقط به صورت جداگانه، یک ضریب کامل، صورت/مخرج، آبی رنگ می شود.

فوکوس 1 خواص گازها

گاز نوعی ماده است که هر ظرفی را که اشغال می کند پر می کند. این فوکوس ویژگی های گازهایی را که در سراسر متن استفاده می شوند مشخص می کند.

1A گاز کامل

این موضوع شرحی از یک نسخه ایده آل از یک گاز، یک «گاز کامل» است، و نشان می دهد که چگونه معادله حالت آن ممکن است از مشاهدات تجربی خلاصه شده توسط قانون بویل، قانون چارلز، و اصل آووگادرو جمع آوری شود.

1B مدل جنبشی

یکی از ویژگی های اصلی شیمی فیزیک، نقش آن در ساخت مدل های رفتار مولکولی است که به دنبال توضیح پدیده های مشاهده شده است. نمونه بارز این روش توسعه یک مدل مولکولی از یک گاز کامل از نظر مجموعه ای از مولکول ها (یا اتم ها) در حرکت بی وقفه و اساساً تصادفی است. علاوه بر محاسبه قوانین گاز، از این مدل می توان برای پیش بینی سرعت متوسط حرکت مولکول ها در گاز و وابستگی آن به دما استفاده کرد. در ترکیب با توزیع بولتزمن (به پیش گفتار متن مراجعه کنید)، این مدل همچنین می تواند برای پیش بینی گسترش سرعت های مولکولی و وابستگی آن به جرم و دما مولکولی استفاده شود.

1C گازهای واقعی

گاز کامل نقطه شروعی برای بحث در مورد خواص همه گازها است و خواص آن در سراسر ترمودینامیک مورد استناد قرار می گیرد. با این حال، گازهای واقعی، "گازهای واقعی"، دارای خواصی هستند که با گازهای کامل متفاوت است، و لازم است بتوانیم این انحرافات را تفسیر کنیم و اثرات جاذبه ها و دافعه های مولکولی را در مدل بسازیم. بحث در مورد گازهای واقعی مثال دیگری از این است که چگونه مدل های اولیه اولیه در شیمی فیزیک برای در نظر گرفتن مشاهدات دقیق تر توضیح داده می شوند.

منابع وب کاربرد این ماده چیست؟

قانون گاز کامل و نظریه جنبشی را می توان برای مطالعه پدیده های محدود به یک ظرف واکنش یا شامل یک سیاره یا ستاره کامل به کار برد. در Impact 1 از قوانین گاز در بحث پدیده های هواشناسی - آب و هوا استفاده می شود. Impact 2 چگونگی کاربرد شگفت‌انگیز مدل جنبشی گازها را بررسی می‌کند: در بحث رسانه‌های متراکم ستاره‌ای، مانند فضای داخلی خورشید.

مبحث ۱ گاز کامل

چرا باید این مطالب را بدانید؟

معادلات مربوط به گازهای کامل زمینه را برای توسعه بسیاری از روابط در ترمودینامیک فراهم می کند. قانون گاز کامل همچنین اولین تقریب خوبی برای محاسبه خواص گازهای واقعی است.

ایده کلیدی چیست؟

قانون گاز کامل، که بر اساس یک سری مشاهدات تجربی است، یک قانون محدود کننده است که به طور فزاینده ای رعایت می شود، زیرا فشار گاز به سمت صفر می رود.

چه چیزی را از قبل باید بدانید؟

همانطور که در جعبه ابزار شیمیدان ۱ بررسی شده است، باید بدانید که چگونه در محاسبات با کمیت ها و واحدها رفتار کنید. همچنین باید از مفاهیم فشار، حجم، مقدار ماده و دما که همه در جعبه ابزار شیمیدان ۲ بررسی شده است آگاه باشید.

خواص گازها جزو اولین مواردی بود که به صورت کمی (عمدتاً در قرن هفدهم و هجدهم) مشخص شد، زمانی که الزامات تکنولوژیکی سفر در بالن ها تحقیقات آنها را تحریک کرد. همانطور که در مبحث 1B مورد بحث قرار گرفت، این ویژگی ها زمینه را برای توسعه مدل جنبشی گازها فراهم می کند.

1A.1 متغیرهای حالت

وضعیت فیزیکی یک نمونه از یک ماده، وضعیت فیزیکی آن، با ویژگی های فیزیکی آن تعریف می شود. دو نمونه از یک ماده که خواص فیزیکی یکسانی دارند در یک حالت هستند. متغیرهای مورد نیاز برای تعیین وضعیت یک سیستم عبارتند از: مقدار ماده موجود در آن، n ، حجم اشغال شده، V ، فشار، p و دما، T .

(الف) فشار

منشأ نیرویی که یک گاز وارد می کند، ضربه زدن مداوم مولکول‌های روی دیواره‌های ظرف آن است. برخوردها به قدری زیاد هستند که یک نیروی ثابت موثر اعمال می کنند که به عنوان یک فشار ثابت تجربه می شود. واحد فشار

SI، پاسکال ($1\text{Pa} = 1\text{Nm}^{-2}$ ، در جعبه ابزار شیمیدان ۱ معرفی شده است. چندین واحد دیگر هنوز به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند (جدول 1A.1). فشار ۱ بار فشار استاندارد برای گزارش داده ها است. آن را p نشان می دهند.

جدول 1A.1 واحدهای فشار

اگر دو گاز در ظروف جداگانه ای باشند که یک دیوار متحرک مشترک دارند (شکل 1A.1)، گازی که فشار بالاتری دارد تمایل به فشرده سازی (کاهش حجم) گازی که فشار کمتری دارد خواهد داشت. فشار گاز پرفشار با انبساط کاهش می یابد و فشار گاز کم فشار با فشرده شدن افزایش می یابد. مرحله ای فرا می رسد که دو فشار با هم برابر باشند و دیوار دیگر تمایلی به حرکت نداشته باشد. این شرایط برابری فشار در دو طرف دیوار متحرک حالت تعادل مکانیکی بین دو گاز است. بنابراین فشار گاز نشان دهنده این است که آیا ظرف حاوی گاز با گاز دیگری که با آن دیوار متحرک مشترک است در تعادل مکانیکی خواهد بود یا خیر.

شکل 1A.1 هنگامی که ناحیه ای با فشار بالا از ناحیه ای با فشار کم توسط یک دیوار متحرک جدا می شود، دیوار مانند (الف) و (ج) به یک منطقه یا ناحیه دیگر فشار داده می شود. با این حال، اگر دو فشار یکسان باشند، دیوار حرکت نمی کند (b). حالت دوم یکی از تعادل مکانیکی بین دو منطقه است.

فشار وارد شده توسط جو با فشارسنج اندازه گیری می شود. نسخه اصلی فشارسنج (که توسط تورپچلی، شاگرد گاليله اختراع شد) یک لوله معکوس از جیوه بود که در انتهای بالایی مهر و موم شده بود. هنگامی که ستون جیوه در تعادل مکانیکی با اتمسفر است، فشار در پایه آن برابر با فشاری است که توسط اتمسفر وارد می شود. بنابراین ارتفاع ستون جیوه متناسب با فشار خارجی است.

فشار یک نمونه گاز در داخل ظرف با استفاده از فشارسنج که دستگاهی با خواصی است که به فشار پاسخ می دهد اندازه گیری می شود. به عنوان مثال، گیج فشار Bayard-Alpert بر اساس یونیزاسیون مولکول های موجود در گاز است و جریان حاصل از یون ها بر حسب فشار تفسیر می شود. در یک مانومتر خازنی، انحراف یک دیافراگم نسبت به یک الکتروود ثابت از طریق تأثیر آن بر روی ظرفیت آرایش نظارت می شود. برخی از نیمه هادی ها نیز به فشار پاسخ می دهند و به عنوان مبدل در گیج های فشار حالت جامد استفاده می شوند.

(ب) دما

مفهوم دما در جعبه ابزار شیمیدان ۲ معرفی شده است. در روزهای اولیه دماسنجی (و هنوز در عمل آزمایشگاهی امروزی) دما به طول یک ستون مایع مربوط می شد و تفاوت در طول نشان داده شده در زمان استفاده از دماسنج برای اولین بار بود. در تماس با یخ در حال ذوب و سپس با آب در حال جوش به ۱۰۰ مرحله به نام "درجه" تقسیم

شد، نقطه پایین با برچسب °. این روش منجر به مقیاس درجه سانتیگراد شد. در این متن، درجه حرارت در مقیاس سانتیگراد θ (تتا) نشان داده می شود و بر حسب درجه سانتیگراد (درجه سانتیگراد) بیان می شود. با این حال، از آنجایی که مایعات مختلف به درجات مختلف منبسط می شوند و همیشه به طور یکنواخت در یک محدوده مشخص منبسط نمی شوند، دماسنج های ساخته شده از مواد مختلف مقادیر عددی متفاوتی از دما را بین نقاط ثابت خود نشان دادند. با این حال، فشار گاز را می توان برای ساخت مقیاس دمای گاز کامل که مستقل از هویت گاز است، استفاده کرد. به نظر می رسد که مقیاس گاز کامل با مقیاس دمای ترمودینامیکی (مبحث 3A) یکسان است، بنابراین اصطلاح دوم از این پس برای جلوگیری از تکثیر نام ها استفاده می شود.

در مقیاس دمایی ترمودینامیکی، دماها با T نشان داده می شوند و معمولاً بر حسب کلون (K؛ نه درجه K) گزارش می شوند. دماهای ترمودینامیکی و سلسیوس با بیان دقیق مرتبط هستند

$$T/K = \theta/^{\circ}\text{C} + 273.15$$

Celsius scale
[definition] (1A.1)

این رابطه تعریف فعلی مقیاس سلسیوس بر حسب مقیاس اساسی تر کلون است. به این معنی است که اختلاف دمای ۱ درجه سانتیگراد معادل اختلاف 1K است.

تصویر مختصر 1A.1

برای بیان ۲۵,۰۰ درجه سانتی گراد به عنوان دما بر حسب کلون، معادله 1A.1 برای نوشتن استفاده می شود.

$$T/K = (25.00^{\circ}\text{C})/^{\circ}\text{C} + 273.15 = 25.00 + 273.15 = 298.15$$

توجه داشته باشید که چگونه واحدها (در این مورد، درجه سانتیگراد) مانند اعداد لغو می شوند. این روشی است که "حساب کمیت" نامیده می شود که در آن یک کمیت فیزیکی (مانند دما) حاصل ضرب یک مقدار عددی (۲۵,۰۰) و یک واحد (۱ درجه سانتیگراد) است. به جعبه ابزار شیمیدان ۱ مراجعه کنید. ضرب هر دو طرف در K سپس T = 298.15K را می دهد.

1A.2 معادلات حالت

اگرچه در اصل حالت یک ماده خالص با دادن مقادیر n, V, p و T مشخص می شود، اما به طور تجربی ثابت شده است که فقط سه مورد از این متغیرها را مشخص کنیم زیرا انجام این کار مقدار متغیر چهارم را ثابت می کند. یعنی این یک واقعیت تجربی است که هر ماده با یک معادله حالت توصیف می شود، معادله ای که این چهار متغیر را به هم مرتبط می کند.

شکل کلی معادله حالت است

$$p = f(T, V, n) \quad \text{General form of an equation of state} \quad (1A.2)$$

این معادله بیان می کند که اگر مقادیر n ، T و V برای یک ماده خاص شناخته شوند، فشار یک مقدار ثابت دارد. هر ماده با معادله حالت خود توصیف می شود، اما شکل صریح معادله تنها در چند مورد خاص شناخته شده است. یک مثال بسیار مهم معادله حالت یک گاز کامل است که به شکل $p = nRT/V$ است، که در آن R یک ثابت مستقل از هویت گاز است.

معادله حالت یک گاز کامل با ترکیب یک سری قوانین تجربی ایجاد شد.

الف) مبنای تجربی

قوانین گاز فردی زیر باید آشنا باشند:

Boyle's law: $pV = \text{constant, at constant } n, T \quad (1A.3a)$

Charles's law: $V = \text{constant} \times T, \text{ at constant } n, p \quad (1A.3b)$

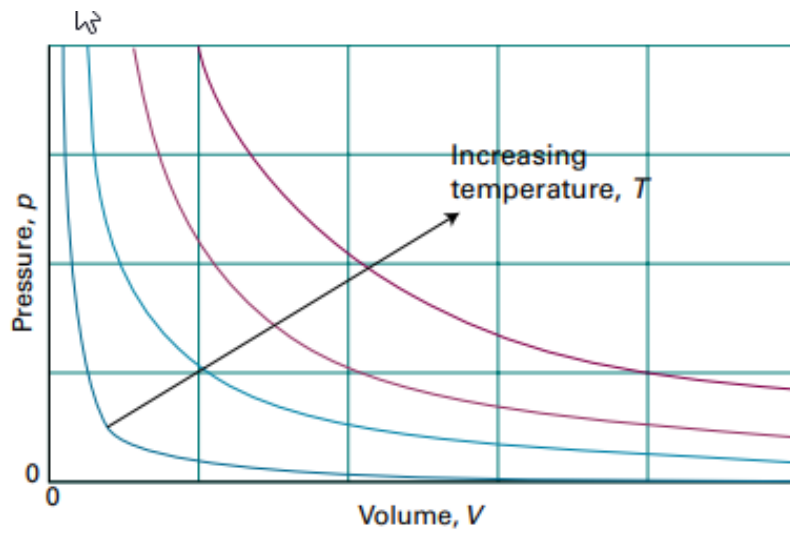
$p = \text{constant} \times T, \text{ at constant } n, V \quad (1A.3c)$

Avogadro's principle:

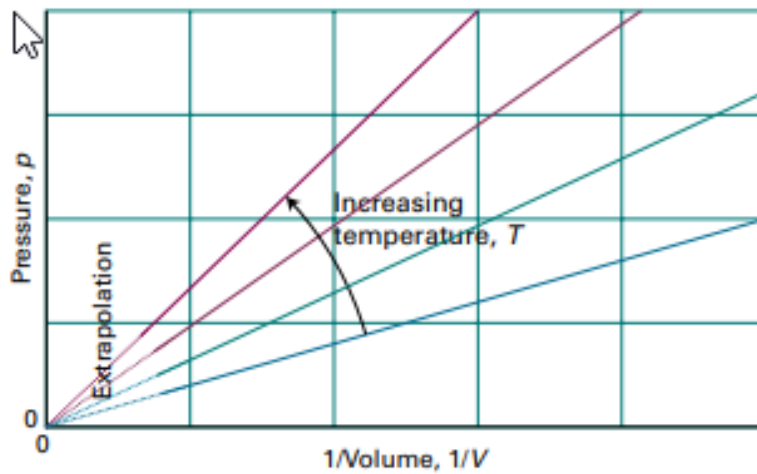
$V = \text{constant} \times n \text{ at constant } p, T \quad (1A.3d)$

قوانین بویل و چارلز نمونه هایی از یک قانون محدود کننده هستند، قانونی که کاملاً در حد معینی صادق است، در این مورد $p \rightarrow 0$. به عنوان مثال، اگر به طور تجربی مشخص شود که حجم یک ماده با عبارت $V = aT$ مطابقت دارد. $bp + cp^2 +$ سپس در حد $V = aT, p \rightarrow 0$. بسیاری از روابطی که فقط در $p = 0$ کاملاً صادق هستند، با این وجود در فشارهای معمولی ($p \approx 1 \text{ bar}$) قابل اعتماد هستند و در سراسر شیمی استفاده می شوند.

شکل 1A.2 تغییر فشار نمونه گاز را با تغییر حجم نشان می دهد. هر یک از منحنی های نمودار مربوط به یک دما است و از این رو ایزوترم نامیده می شود. طبق قانون بویل، ایزوترم گازها هذلولی هستند (منحنی که با ترسیم y در برابر x با $xy = \text{ثابت}$ ، یا $y = \text{ثابت}/x$ به دست می آید). یک تصویر جایگزین، نمودار فشار در برابر $1/\text{حجم}$ ، در شکل 1A.3 نشان داده شده است. تغییرات خطی حجم با دما که توسط قانون چارلز خلاصه شده است در شکل 1A.4 نشان داده شده است. خطوط در این تصویر نمونه هایی از ایزوبارها یا خطوطی هستند که تغییرات خواص را در فشار ثابت نشان می دهند. شکل 1A.5 تغییر خطی فشار با دما را نشان می دهد. خطوط در این نمودار ایزوکور یا خطوطی هستند که تغییرات خواص را در حجم ثابت نشان می دهند.



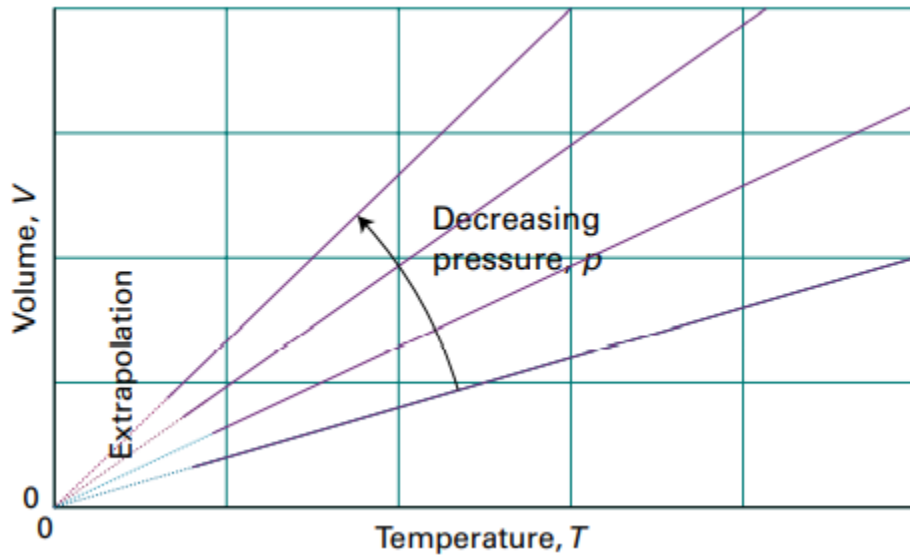
شکل 1A.2 وابستگی فشار به حجم مقدار ثابتی از گاز کامل در دماهای مختلف. هر منحنی هذلولی است ($pV = \text{ثابت}$) و ایزوترم نامیده می شود.



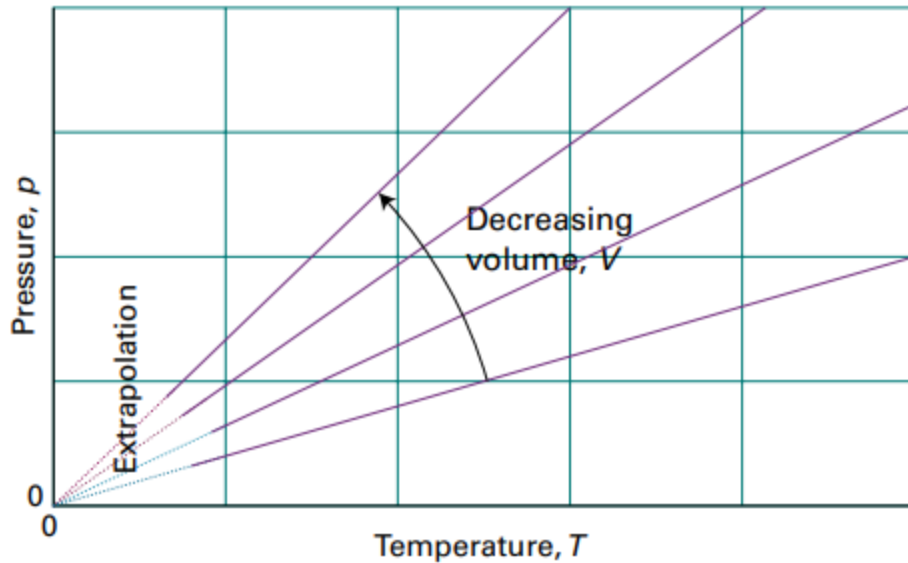
شکل 1A.3 خطوط مستقیم زمانی به دست می آیند که فشار یک گاز کامل در برابر $1/V$ در دمای ثابت رسم شود. این خطوط به فشار صفر در

$V = 0/1$ برون یابی می شوند.

نکته ای در مورد عملکرد خوب برای آزمایش اعتبار رابطه بین دو کمیت، بهتر است آنها را به گونه ای ترسیم کنید که یک خط مستقیم نشان دهند، زیرا تشخیص انحراف از یک خط مستقیم بسیار آسان تر از انحراف از یک منحنی است. . توسعه عباراتی که هنگام ترسیم، یک خط مستقیم را نشان می دهند، یک روش بسیار مهم و رایج در شیمی فیزیک است.



شکل 1A.4 تغییر حجم مقدار ثابتی از گاز کامل با دما در فشار ثابت. توجه داشته باشید که در هر مورد ایزوبارها در $T = 0$ به حجم صفر بروند یا بی می شوند که مربوط به $\theta = -273.15$ درجه سانتیگراد است.



شکل 1A.5 فشار گاز کامل نیز به صورت خطی با دما در حجم ثابت تغییر می کند و در $T = 0$ (-۲۷۳,۱۵ درجه سانتیگراد) به صفر می رسد.

مشاهدات تجربی خلاصه شده توسط eqn 1A.3 را می توان در یک عبارت واحد ترکیب کرد:

$$pV = \text{constant} \times nT$$

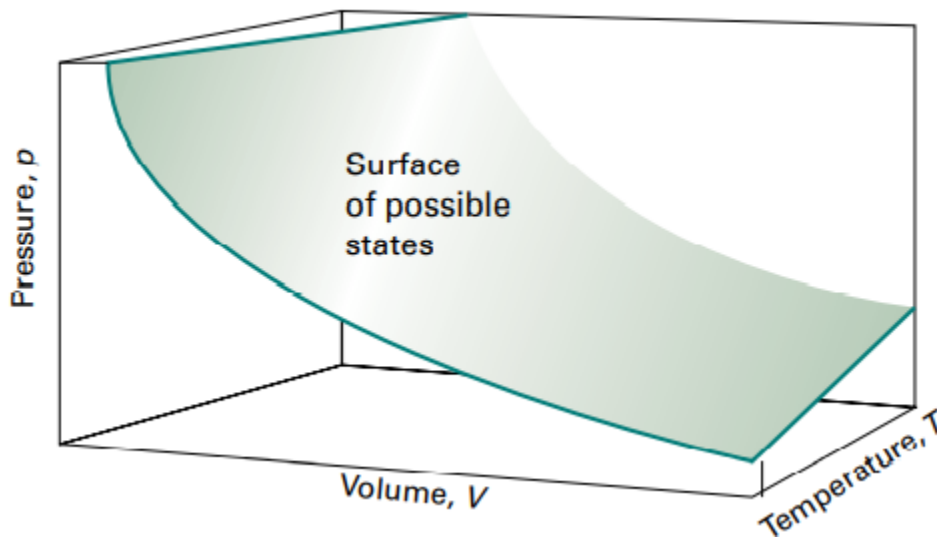
این عبارت با قانون بویل ($pV = \text{constant}$) زمانی که n و T ثابت هستند، با هر دو شکل قانون چارلز ($V \propto T$ ، $p \propto T$) زمانی که n و V یا p ثابت نگه داشته می شوند، و با اصل آووگادرو مطابقت دارد. ($V \propto n$) وقتی T و p ثابت باشند. ثابت تناسب، که از نظر تجربی برای همه گازها یکسان است، R نشان داده می شود و ثابت گاز (مولاری) نامیده می شود. عبارت حاصل

$$pV = nRT \quad \text{Perfect gas law} \quad (1A.4)$$

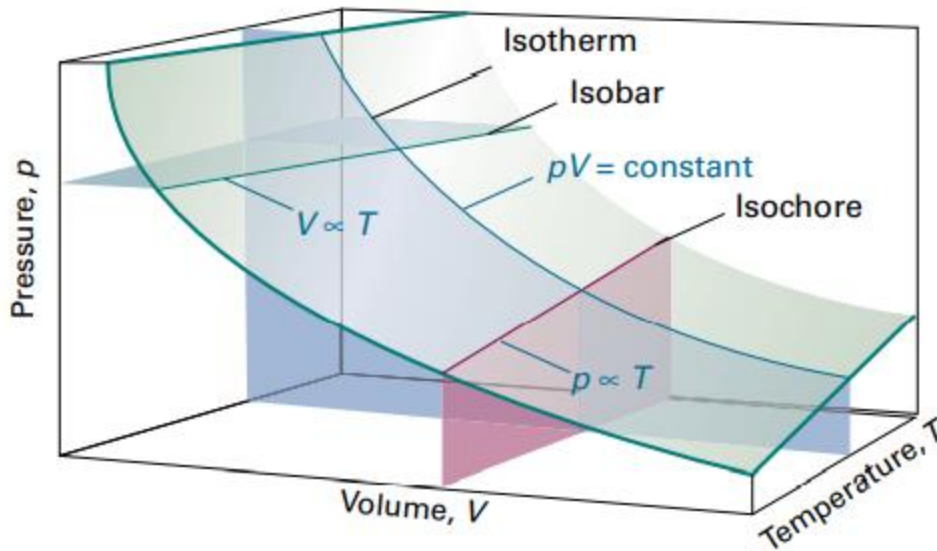
قانون گاز کامل (یا معادله گاز کامل حالت) است. این معادله تقریبی حالت هر گاز است و با نزدیک شدن فشار گاز به صفر، دقیق تر می شود. گازی که دقیقاً تحت هر شرایطی از معادله 1A.4 پیروی می کند، گاز کامل (یا گاز ایده آل) نامیده می شود. یک گاز واقعی، یک گاز واقعی، هر چه فشار کمتر باشد بیشتر شبیه یک گاز کامل رفتار می کند و دقیقاً با معادله 1A.4 در حد $p \rightarrow 0$ توصیف می شود. ثابت گاز R را می توان با ارزیابی $R = pV/nT$ تعیین کرد. برای گازی در حد فشار صفر (برای تضمین عملکرد عالی).

نکته ای در مورد عملکرد خوب علی‌رغم اینکه "گاز ایده آل" اصطلاح رایج تر است، "گاز کامل" ترجیح داده می‌شود. همانطور که در مبحث 5B توضیح داده شد، در "مخلوط ایده آل" A و B، برهمکنش‌های AA، BB، و AB همگی یکسان هستند اما لزوماً صفر نیستند. در یک گاز کامل، نه تنها فعل و انفعالات یکسان هستند، بلکه صفر هستند.

سطح در شکل 1A.6 نمودار فشار مقدار ثابتی از گاز کامل در برابر حجم و دمای ترمودینامیکی آن است که توسط معادله 1A.4 ارائه شده است. سطح تنها حالت‌های ممکن یک گاز کامل را به تصویر می‌کشد: گاز نمی‌تواند در حالت‌هایی وجود داشته باشد که با نقاط روی سطح مطابقت ندارند. نمودارهای موجود در شکل 1A.2 و 1A.4 مربوط به مقاطع از طریق سطح (شکل 1A.7).



شکل 1A.6 ناحیه‌ای از سطح p, V, T از مقدار ثابتی از گاز کامل. نقاطی که سطح را تشکیل می‌دهند، تنها حالت‌های گازی را نشان می‌دهند که می‌توانند وجود داشته باشند.



شکل 1A.7 برش های سطح نشان داده شده در شکل 1A.6 در دمای ثابت ایزوترم های نشان داده شده در شکل 1A.2 را نشان می دهد. مقاطع در فشار ثابت ایزوبارهای نشان داده شده در شکل 1A.4 را نشان می دهند. مقاطع با حجم ثابت، ایزوکورهای نشان داده شده در شکل 1A.5 را نشان می دهند.

مثال 1A.1 استفاده از قانون گاز کامل

در یک فرآیند صنعتی، گاز نیتروژن به یک ظرف با حجم ثابت با فشار ۱۰۰ اتمسفر و دمای ۳۰۰ کلوین وارد می شود. سپس گاز تا ۵۰۰ K گرم می شود. با این فرض که گاز کامل عمل می کند، آنگاه گاز چه فشاری اعمال می کند؟

افکار خود را جمع آوری کنید انتظار می رود فشار به دلیل افزایش دما بیشتر باشد. قانون گاز کامل به شکل $pV/nT = R$ بیانگر این است که اگر شرایط از یک مجموعه مقادیر به مجموعه ای دیگر تغییر کند، از آنجایی که pV/nT برابر با یک ثابت است، این دو مجموعه مقادیر با گاز ترکیبی مرتبط می شوند. قانون

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \quad \text{Combined gas law (1A.5)}$$

این عبارت به راحتی بازآرایی می شود تا کمیت مجهول (در این مورد p_2) بر حسب معلوم به دست آید. داده های شناخته شده و ناشناخته به شرح زیر خلاصه می شوند:

	n	p	V	T
Initial	Same	100 atm	Same	300 K
Final	Same	?	Same	500 K

راه حل لغو حجم ها (به دلیل $V_1 = V_2$) و مقادیر (به دلیل $n_1 = n_2$) در هر طرف قانون گاز ترکیبی منجر به

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

که می توان آن را مجدداً مرتب کرد

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

جایگزینی داده ها را می دهد

$$p_2 = \frac{500\text{K}}{300\text{K}} \times (100\text{ atm}) = 167\text{ atm}$$

خودآزمایی 1A.1

چه دمایی باعث می شود که همان نمونه فشار ۳۰۰ اتمسفر را اعمال کند؟

قانون گاز کامل از بیشترین اهمیت در شیمی فیزیک برخوردار است زیرا برای استخراج طیف وسیعی از روابط که در سراسر ترمودینامیک استفاده می شود استفاده می شود. با این حال، برای محاسبه خواص گاز تحت شرایط مختلف، کاربرد عملی قابل توجهی نیز دارد. به عنوان مثال، حجم مولی، $V_m = V/n$ ، یک گاز کامل تحت شرایطی به نام دمای محیط و فشار استاندارد (SATP)، که به معنای 298.15 K و 1 bar (یعنی دقیقاً 10^5 Pa)، به راحتی از $V_m = RT$ محاسبه می شود. $p = 24.789\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$ باشد. تعریف قبلی، دما و فشار استاندارد (STP)، 0°C و 1 atm بود. در STP، حجم مولی یک گاز کامل $22.414\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$ است.

توضیح مولکولی قانون بویل این است که اگر نمونه ای از گاز تا نصف حجم خود فشرده شود، در یک بازه زمانی معین دو برابر بیشتر از قبل از فشرده شدن آن به دیواره ها برخورد می کند. در نتیجه میانگین نیروی وارد شده به دیوارها دو برابر می شود. بنابراین، وقتی حجم به نصف می رسد، فشار گاز دو برابر می شود و pV ثابت است. قانون بویل برای همه گازها صرف نظر از هویت شیمیایی آنها اعمال می شود (به شرطی که فشار کم باشد) زیرا در فشارهای پایین میانگین جدایی مولکول ها به قدری زیاد است که هیچ تأثیری روی یکدیگر ندارند و بنابراین به طور مستقل حرکت می کنند. توضیح مولکولی قانون چارلز در این واقعیت نهفته است که افزایش دمای گاز، سرعت

متوسط مولکول های آن را افزایش می دهد. برخورد مولکول ها با دیواره ها بیشتر و با تاثیر بیشتر است. بنابراین فشار بیشتری بر روی دیواره ظرف وارد می کنند. برای توضیح کمی از این روابط، به مبحث 1B مراجعه کنید.

ب) مخلوط گازها

هنگام برخورد با مخلوط های گازی، اغلب لازم است که سهم هر جزء در فشار کل نمونه را بدانیم. فشار جزئی، p_j ، یک گاز j در یک مخلوط (هر گاز، نه فقط یک گاز کامل)، به صورت تعریف می شود.

$$p_j = x_j p \quad \text{Partial pressure [definition] (1A.6)}$$

که در آن x_j کسر مولی جزء j است، مقدار j که به عنوان کسری از مقدار کل مولکول ها، n ، در نمونه بیان می شود:

$$x_j = \frac{n_j}{n} \quad n = n_A + n_B + \dots \quad \text{Mole fraction [definition] (1A.7)}$$

هنگامی که هیچ مولکولی j وجود ندارد، $x_j = 0$. هنگامی که فقط مولکول های j وجود دارند، $x_j = 1$. از تعریف x_j چنین بر می آید که، ترکیب مخلوط هر چه باشد، $x_A + x_B + \dots = 1$ و بنابراین مجموع فشارهای جزئی برابر با فشار کل است:

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p \quad (1A.8)$$

این رابطه برای گازهای واقعی و کامل صادق است.

هنگامی که همه گازها کامل هستند، فشار جزئی همانطور که در معادله 1A.6 تعریف شده است، همچنین فشاری است که هر گاز اگر همان ظرف را به تنهایی در همان دما اشغال کند، اعمال می کند. دومی معنای اصلی "فشار جزئی" است. این شناسایی اساس فرمول اولیه قانون دالتون بود:

فشار اعمال شده توسط مخلوطی از گازها مجموع فشارهایی است که هر یک از آنها در صورتی که ظرف را به تنهایی اشغال کند اعمال می کند.

این قانون فقط برای مخلوط گازهای کامل معتبر است، بنابراین برای تعریف فشار جزئی استفاده نمی شود. فشار جزئی با معادله 1A.6 تعریف می شود که برای همه گازها معتبر است.

چک لیست مفاهیم

- ۱. وضعیت فیزیکی یک نمونه از یک ماده، شرایط فیزیکی آن، با خواص فیزیکی آن تعریف می شود.
- ۲. تعادل مکانیکی شرط برابری فشار در دو طرف دیوار متحرک مشترک است.
- ۳. معادله حالت معادله ای است که متغیرهایی را که وضعیت یک ماده را تعریف می کنند به هم مرتبط می کند.

- ۴. قوانین بویل و چارلز نمونه هایی از یک قانون محدود کننده هستند، قانونی که فقط در حد معینی کاملاً صادق است، در این مورد $p \rightarrow 0$.
- ۵. ایزوترم خطی در نمودار است که مربوط به یک دما است.
- ۶. ایزوبار خطی در نمودار است که مربوط به یک فشار است.
- ۷. ایزوکور خطی در نمودار است که مربوط به یک حجم است.
- ۸. گاز کامل گازی است که در هر شرایطی از قانون گاز کامل پیروی می کند.
- ۹. قانون دالتون بیان می کند که فشار اعمال شده توسط مخلوطی از گازهای (کامل) مجموع فشارهایی است که هر یک از آنها اگر ظرف را به تنهایی اشغال کند، اعمال می کند.

موضوع 1B مدل جنبشی

چرا باید این مطالب را بدانید؟

این ماده یک مهارت مهم در علم را نشان می دهد: توانایی استخراج اطلاعات کمی از یک مدل کیفی. علاوه بر این، این مدل در بحث از خواص انتقال گازها (مبحث 16A)، سرعت واکنش در گازها (مبحث 18A) و کاتالیز (مبحث 19C) استفاده می شود.

ایده کلیدی چیست؟

یک گاز متشکل از مولکول هایی با اندازه ناچیز در حرکت تصادفی بی وقفه و پیروی از قوانین مکانیک کلاسیک در برخورد خود است.

چه چیزی را از قبل باید بدانید؟

شما باید از قانون دوم حرکت نیوتن آگاه باشید، که شتاب یک جسم متناسب با نیروی وارد بر آن و بقای تکانه خطی است (مجموعه ابزار شیمیدان ۳).

در نظریه جنبشی گازها (که گاهی اوقات نظریه جنبشی - مولکولی KMT نامیده می شود) فرض می شود که تنها سهم انرژی گاز از انرژی جنبشی مولکول ها است. مدل جنبشی یکی از قابل توجه ترین و مسلماً زیباترین مدل ها در شیمی فیزیک است، زیرا از مجموعه ای از مفروضات بسیار ظریف، می توان به نتایج کمی قدرتمندی دست یافت.

1B.1 مدل

مدل جنبشی مبتنی بر سه فرض است:

۱. گاز متشکل از مولکول‌هایی به جرم m در حرکت تصادفی بی وقفه و پیروی از قوانین مکانیک کلاسیک است.
 ۲. اندازه مولکولها ناچیز است، به این معنا که قطر آنها بسیار کوچکتر از میانگین مسافت طی شده بین برخوردها است. آنها "نقطه مانند" هستند.
 ۳. مولکول‌ها فقط از طریق برخوردهای الاستیک کوتاه برهم کنش می کنند.
- برخورد الاستیک برخوردی است که در آن کل انرژی جنبشی انتقالی مولکول‌ها حفظ می شود.

(الف) فشار و سرعت های مولکولی

از مفروضات بسیار مقرون به صرفه مدل جنبشی، می توان بیانی را استخراج کرد که فشار و حجم گاز را مرتبط می کند.

(ب) توزیع سرعت ماکسول-بولتزمن

در یک گاز، سرعت تک تک مولکول‌ها دامنه وسیعی را در بر می گیرد، و برخوردهای گاز تضمین می کند که سرعت آنها بی وقفه در حال تغییر است. قبل از برخورد، یک مولکول ممکن است به سرعت در حال حرکت باشد، اما پس از یک برخورد ممکن است به سرعت بالاتری شتاب داده شود، تا در برخورد بعدی دوباره کند شود. برای ارزیابی سرعت ریشه میانگین مربع، لازم است کسری از مولکول‌هایی که در هر لحظه سرعت معینی دارند، بدانیم. کسری از مولکول‌هایی که دارای سرعت در محدوده v تا $v + dv$ هستند با عرض محدوده متناسب است و $f(v)dv$ نوشته می شود که $f(v)$ توزیع سرعت نامیده می شود. بیانی برای این توزیع را می توان با تشخیص اینکه انرژی مولکول‌ها کاملاً جنبشی است و سپس با استفاده از توزیع بولتزمن برای توصیف چگونگی توزیع این انرژی بر روی مولکول‌ها یافت. ویژگی های مهم توزیع ماکسول-بولتزمن به شرح زیر است (و به صورت تصویری در شکل 1B.4 نشان داده شده است):

- معادله 1B.4 شامل یک تابع نمایی در حال زوال (به طور خاص، یک تابع گاوسی). وجود آن نشان می دهد که کسر مولکول‌هایی با سرعت بسیار بالا بسیار کوچک است زیرا e^{-x^2} زمانی که x بزرگ باشد بسیار کوچک می شود.

• ضریب $M/2RT$ که v^2 را در توان ضرب می کند، زمانی که جرم مولی M ، بزرگ باشد، بزرگ است، بنابراین ضریب نمایی با بیشترین سرعت به سمت صفر می رود. M بزرگ است. یعنی بعید است که مولکول های سنگین با سرعت بسیار بالا پیدا شوند.

• هنگامی که درجه حرارت T بالا باشد برعکس است:

پس ضریب $M/2RT$ در توان کوچک است، بنابراین با افزایش v ، ضریب نمایی نسبتاً آهسته به سمت صفر می افتد. به عبارت دیگر، می توان انتظار داشت کسر بیشتری از مولکول ها در دماهای بالا سرعت بالایی نسبت به دماهای پایین داشته باشند.

• یک عامل v^2 (جمله قبل از e) نمایی را ضرب می کند. این ضریب همانطور که v به صفر می رسد به صفر می رسد، بنابراین کسر مولکول هایی با سرعت بسیار پایین نیز هر جرمی که باشد بسیار کوچک خواهد بود.

• عوامل باقیمانده (اصطلاح داخل پرانتز در معادله 1B.4 و π^4) به سادگی تضمین می کنند که وقتی کسرها در کل محدوده سرعت از صفر تا بی نهایت جمع شوند، نتیجه ۱ است.

(ج) مقادیر میانگین

با در دست داشتن توزیع ماکسول-بولتزمن، می توان مقدار میانگین هر توان سرعت را با ارزیابی انتگرال مناسب محاسبه کرد. به عنوان مثال، برای ارزیابی کسر، F ، مولکول های با سرعت در محدوده v_1 تا v_2 ، انتگرال را ارزیابی کنید.

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (1B.5)$$

این انتگرال مساحت زیر نمودار f به عنوان تابعی از v است و به جز در موارد خاص، باید با استفاده از نرم افزار ریاضی به صورت عددی ارزیابی شود (شکل 1B.5). مقدار متوسط v^n به صورت محاسبه می شود

$$\langle v^n \rangle = \int_0^{\infty} v^n f(v) dv \quad (1B.6)$$

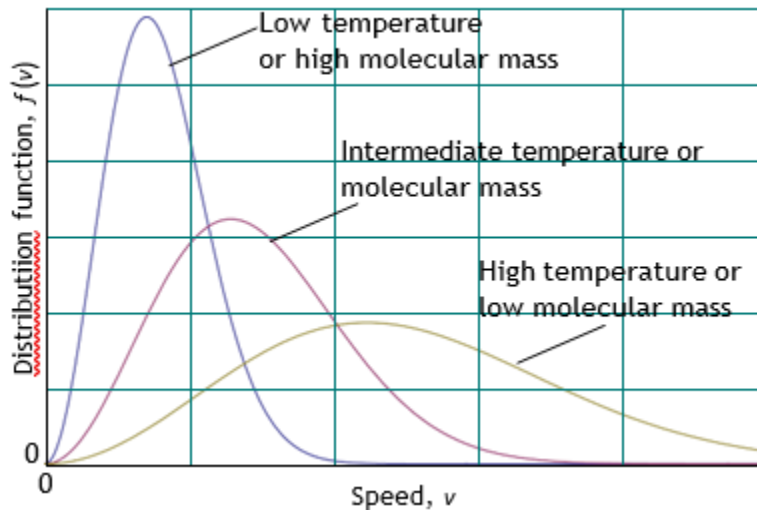
به طور خاص، ادغام با $n = 2$ منجر به میانگین سرعت مربع، v^2 ، مولکول ها در دمای T می شود:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{M} \quad \text{Mean square speed [KMT]} \quad (1B.7)$$

نتیجه می شود که ریشه میانگین سرعت مربع مولکول های گاز برابر است

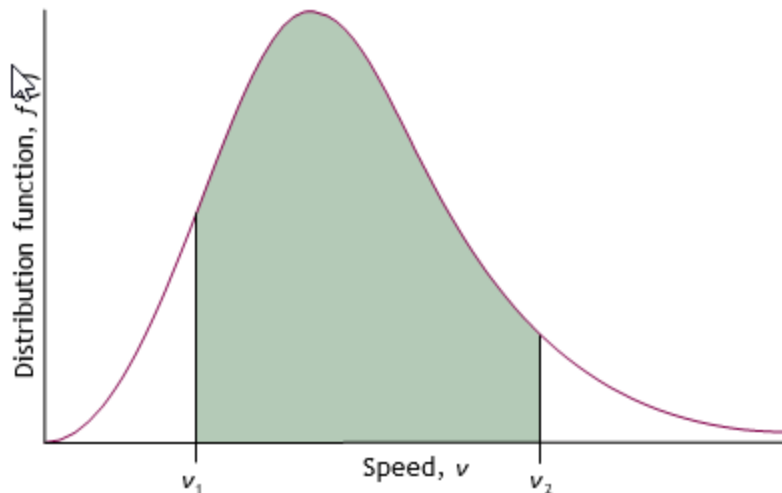
$$v_{\text{rms}} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad \text{Root-mean-square speed [KMT]} \quad (1B.8)$$

که با ریشه دوم دما و با جذر جرم مولی نسبت معکوس دارد. یعنی هر چه دما بالاتر باشد، سرعت ریشه میانگین مربعات مولکول ها بیشتر می شود و در دمای معین، مولکول های سنگین کندتر از مولکول های سبک حرکت می کنند.



شکل 1B.4 توزیع سرعت های مولکولی با دما و جرم مولی. توجه داشته باشید که محتمل ترین سرعت (مرتبط با پیک توزیع) با دما و با کاهش جرم مولی افزایش می یابد و همزمان توزیع گسترده تر می شود.

اما نتیجه مهم این است که وقتی معادله 1B.8 به معادله 1B.2 جایگزین شود، نتیجه $pV = nRT$ است که معادله حالت یک گاز کامل است. این نتیجه گیری تایید می کند که مدل جنبشی را می توان به عنوان مدلی از یک گاز کامل در نظر گرفت.



شکل 1B.5 برای محاسبه احتمال اینکه یک مولکول دارای سرعتی در محدوده v_1 تا v_2 باشد، توزیع بین آن دو حد را ادغام کنید. انتگرال برابر است با مساحت زیر منحنی بین حدود، همانطور که در اینجا سایه نشان داده شده است.

همانطور که در مثال 1B.1 نشان داده شده است، توزیع Maxwell-Boltzmann را می توان برای ارزیابی سرعت متوسط، v_{mean} ، مولکول ها در یک گاز استفاده کرد:

$$v_{\text{mean}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} v_{\text{rms}} \quad \text{Mean speed [KMT]} \quad (1B.9)$$

محتمل ترین سرعت،

v_{mp} ، را می توان از محل اوج توزیع با افتراق $f(v)$ نسبت به v و جست و جوی مقدار v که مشتق در آن صفر است

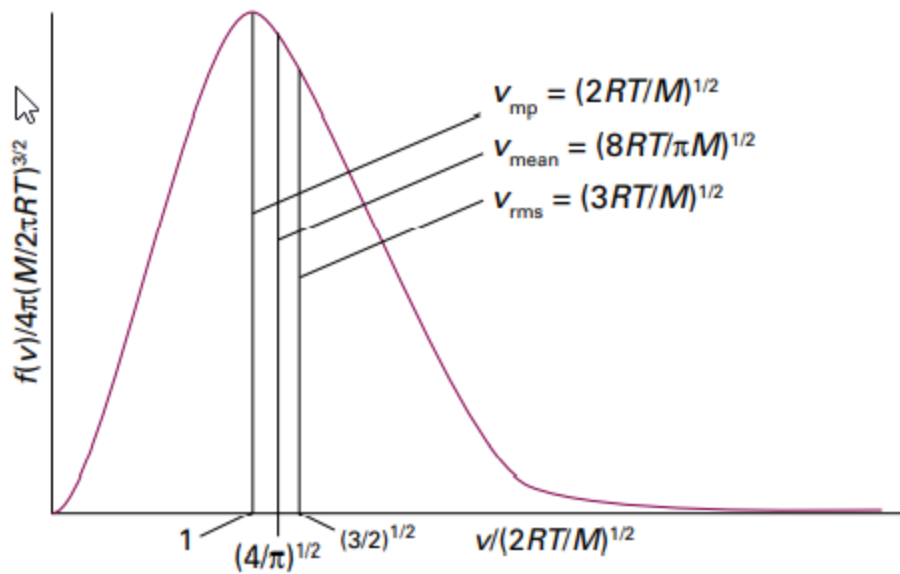
(به غیر از در شناسایی

$$v_{\text{mp}} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} v_{\text{rms}} \quad \text{Most probable speed [KMT]} \quad (1B.10)$$

کرد. $v = 0$ و $v = \infty$ ؛

مسئله 1B.11 را ببینید):

شکل 1B.6 این نتایج را خلاصه می کند.



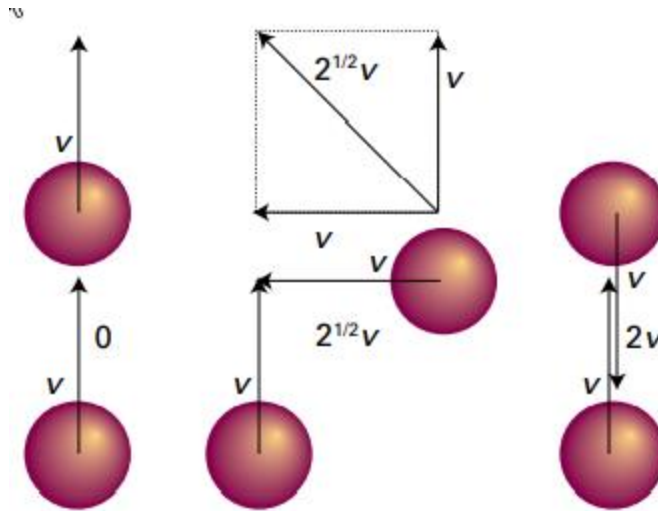
شکل 1B.6 خلاصه ای از نتایجی که می توان از توزیع ماکسول برای مولکول های جرم مولی M در دمای T استنباط کرد: v_{mp} محتمل ترین سرعت، v_{mean} سرعت متوسط، و v_{rms} ریشه میانگین مربع است. سرعت.

سرعت نسبی میانگین، v_{rel} ، سرعت متوسطی که با آن یک مولکول به مولکول دیگری از همان نوع نزدیک می شود، نیز می تواند از توزیع محاسبه شود:

$$v_{rel} = 2^{1/2} v_{mean} \quad \text{Mean relative speed [KMT, identical molecules]} \quad (1B.11a)$$

به دست آوردن این نتیجه بسیار دشوارتر است، اما نمودار در شکل 1B.7 باید به نشان دادن قابل قبول بودن آن کمک کند. برای سرعت متوسط نسبی دو مولکول غیرمشابه با جرم m_A و m_B :

$$v_{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{Mean relative speed [perfect gas]} \quad (1B.11b)$$



شکل 1B.7 یک نسخه ساده شده از استدلال برای نشان دادن اینکه میانگین سرعت نسبی مولکول ها در یک گاز با سرعت متوسط مرتبط است. هنگامی که مولکول ها در یک جهت حرکت می کنند، میانگین سرعت نسبی صفر است. هنگامی که مولکول ها به یکدیگر نزدیک می شوند 2 ولت است. یک جهت میانگین معمولی نزدیک شدن از طرف است و میانگین سرعت نزدیک شدن در این حالت $2/21$ ولت است. آخرین جهت نزدیک ترین مشخصه است، بنابراین می توان انتظار داشت میانگین سرعت نزدیک شدن حدود $2/21$ ولت باشد. این مقدار با محاسبه دقیق تر تأیید می شود.

1B.2 برخورد

مدل جنبشی را می توان برای توسعه تصویر کیفی یک گاز کامل، به عنوان مجموعه ای از مولکول های متحرک بی وقفه و در حال برخورد، به بیان کمی و قابل آزمایش استفاده کرد. به طور خاص، روشی برای محاسبه متوسط فرکانس برخوردهای مولکولی و میانگین مسافت طی شده یک مولکول بین برخوردها فراهم می کند.

(الف) فرکانس برخورد

اگرچه مدل جنبشی فرض می کند که مولکول ها نقطه مانند هستند، اما هرگاه مراکز دو مولکول در فاصله d از یکدیگر قرار گیرند، می توان یک «ضربه» را در نظر گرفت، جایی که d ، قطر برخورد، از مرتبه قطر واقعی مولکول ها (برای کره های سخت غیرقابل نفوذ d قطر است). مدل جنبشی را می توان برای استنتاج فرکانس برخورد، z ، تعداد برخوردهای ایجاد شده توسط یک مولکول تقسیم بر فاصله زمانی که در طی آن برخوردها شمارش می شوند، استفاده کرد.

(ب) مسیر آزاد متوسط

میانگین مسیر آزاد، λ (لامبدا)، میانگین فاصله ای است که یک مولکول بین برخوردها طی می کند. اگر یک مولکول با فرکانس Z برخورد کند، زمان $Z/1$ را در پرواز آزاد بین برخوردها می گذراند و بنابراین مسافتی $(1/Z)v_{rel}$ را طی می کند. نتیجه می شود که میانگین مسیر آزاد است

$$\lambda = \frac{v_{rel}}{Z} \quad \text{Mean free path [KMT]} \quad (1B.13)$$

جایگزینی عبارت Z از معادله 1B.12b به دست می آید

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} \quad \text{Mean free path [perfect gas]} \quad (1B.14)$$

دوبرابر کردن فشار، مسیر آزاد متوسط را ضریب ۲ کوتاه می کند.

اگرچه دما در معادله 1B.14 ظاهر می شود، اما در نمونه ای با حجم ثابت، فشار متناسب با T است، بنابراین وقتی دما افزایش می یابد T/p ثابت می ماند.

بنابراین، مسیر آزاد متوسط مستقل از دما در نمونه گاز به شرط ثابت بودن حجم است. در ظرفی با حجم ثابت، فاصله بین برخوردها با تعداد مولکول های موجود در حجم معین تعیین می شود، نه با سرعت حرکت آنها.

به طور خلاصه، یک گاز معمولی (O_2 یا N_2) در 1atm و 25 درجه سانتیگراد را می توان به عنوان مجموعه ای از مولکول ها در نظر گرفت که با سرعت متوسط حدود 500 متر بر ثانیه در حال حرکت هستند. هر مولکول در حدود 1ns برخورد می کند و بین برخوردها حدود 10^3 قطر مولکولی را طی می کند.

چک لیست مفاهیم

۱. مدل جنبشی یک گاز فقط سهم انرژی حاصل از انرژی جنبشی مولکول ها را در نظر می گیرد.
۲. نتایج مهم از مدل شامل عباراتی برای فشار و سرعت ریشه میانگین مربع است.
۳. توزیع سرعت های ماکسول-بولتزمن، کسری از مولکول ها را نشان می دهد که دارای سرعت در یک محدوده مشخص هستند.
۴. فرکانس برخورد میانگین تعداد برخوردهای ایجاد شده توسط یک مولکول در یک بازه تقسیم بر طول بازه است.

□ ۵. میانگین مسیر آزاد میانگین فاصله ای است که یک مولکول بین برخوردها طی می کند.

موضوع 1C گازهای واقعی

چرا باید این مطالب را بدانید؟

خواص گازهای واقعی، به اصطلاح "گازهای واقعی"، با خواص گاز کامل متفاوت است. علاوه بر این، انحرافات از رفتار کامل بینشی را در مورد ماهیت برهمکنش بین مولکول ها می دهد.

ایده کلیدی چیست؟

جاذبه‌ها و دافعه‌های بین مولکول‌های گاز تغییراتی در ایزوترم‌های گاز و رفتار بحرانی را به‌شمار می‌آورند.

چه چیزی را از قبل باید بدانید؟

این مبحث بر روی بحث گازهای کامل در مبحث ۱ الف استوار است و آن را گسترش می دهد. تکنیک اصلی ریاضی مورد استفاده، استفاده از تمایز برای شناسایی نقطه خمش یک منحنی است (مجموعه ابزار شیمیدان ۵).

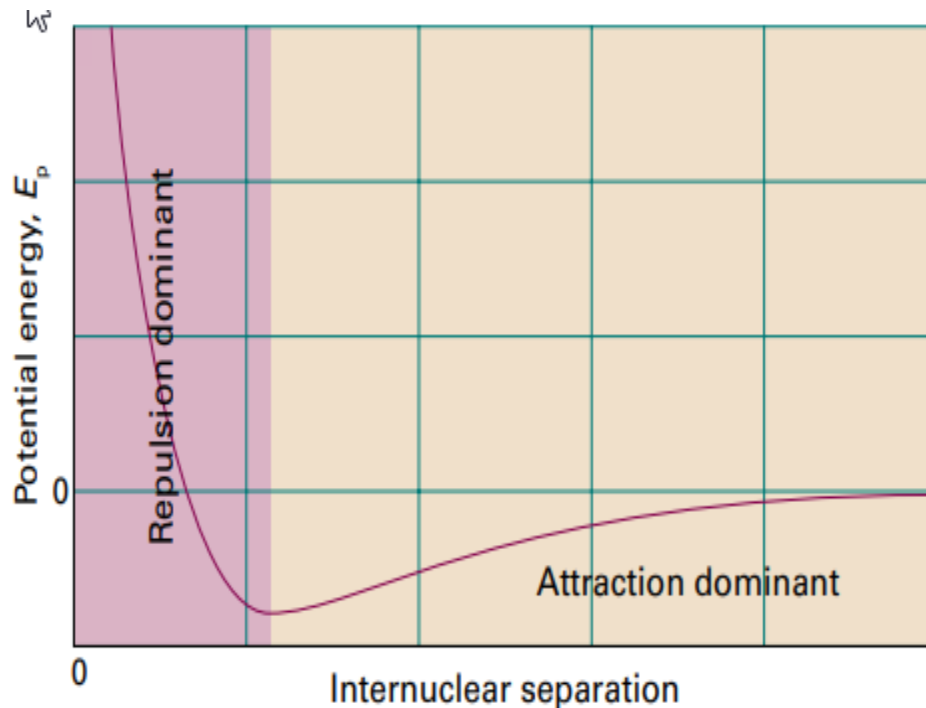
گازهای واقعی دقیقاً از قانون گاز کامل تبعیت نمی کنند مگر در حد $p \rightarrow 0$. انحراف از قانون به ویژه در فشارهای بالا و دماهای پایین بسیار مهم است، به ویژه زمانی که گاز در نقطه متراکم شدن به مایع است.

1C.1 انحراف از رفتار کامل

گازهای واقعی انحرافات را از قانون گاز کامل نشان می دهند، زیرا مولکول ها با یکدیگر تعامل دارند. نکته ای که باید در نظر داشت این است که نیروهای دافعه بین مولکول ها به انبساط کمک می کنند و نیروهای جذاب به فشردن سازی کمک می کنند.

نیروهای دافعه تنها زمانی مهم هستند که مولکول ها تقریباً در تماس باشند: آنها برهمکنش های کوتاه بردی هستند، حتی در مقیاسی که در قطرهای مولکولی اندازه گیری می شود (شکل 1C.1). از آنجایی که آنها برهمکنش های کوتاه بردی هستند، می توان انتظار داشت که دافعه ها فقط زمانی مهم باشند که میانگین جداسازی مولکول ها کم باشد. این مورد در فشار بالا است، زمانی که بسیاری از مولکول ها حجم کمی را اشغال می کنند. از سوی دیگر، نیروهای بین مولکولی جذاب دارای برد نسبتاً طولانی هستند و در چندین قطر مولکولی مؤثر هستند. زمانی که مولکول ها تقریباً نزدیک به هم هستند اما لزوماً با هم تماس ندارند، اهمیت دارند (در قسمت‌های میانی شکل 1C.1). هنگامی که مولکول ها از هم دور باشند (به خوبی در سمت راست در شکل 1C.1) نیروهای جاذبه بی اثر هستند.

نیروهای بین مولکولی نیز زمانی مهم هستند که دما به قدری پایین باشد که مولکول ها با سرعت متوسط پایینی حرکت کنند که بتوانند توسط یکدیگر جذب شوند.



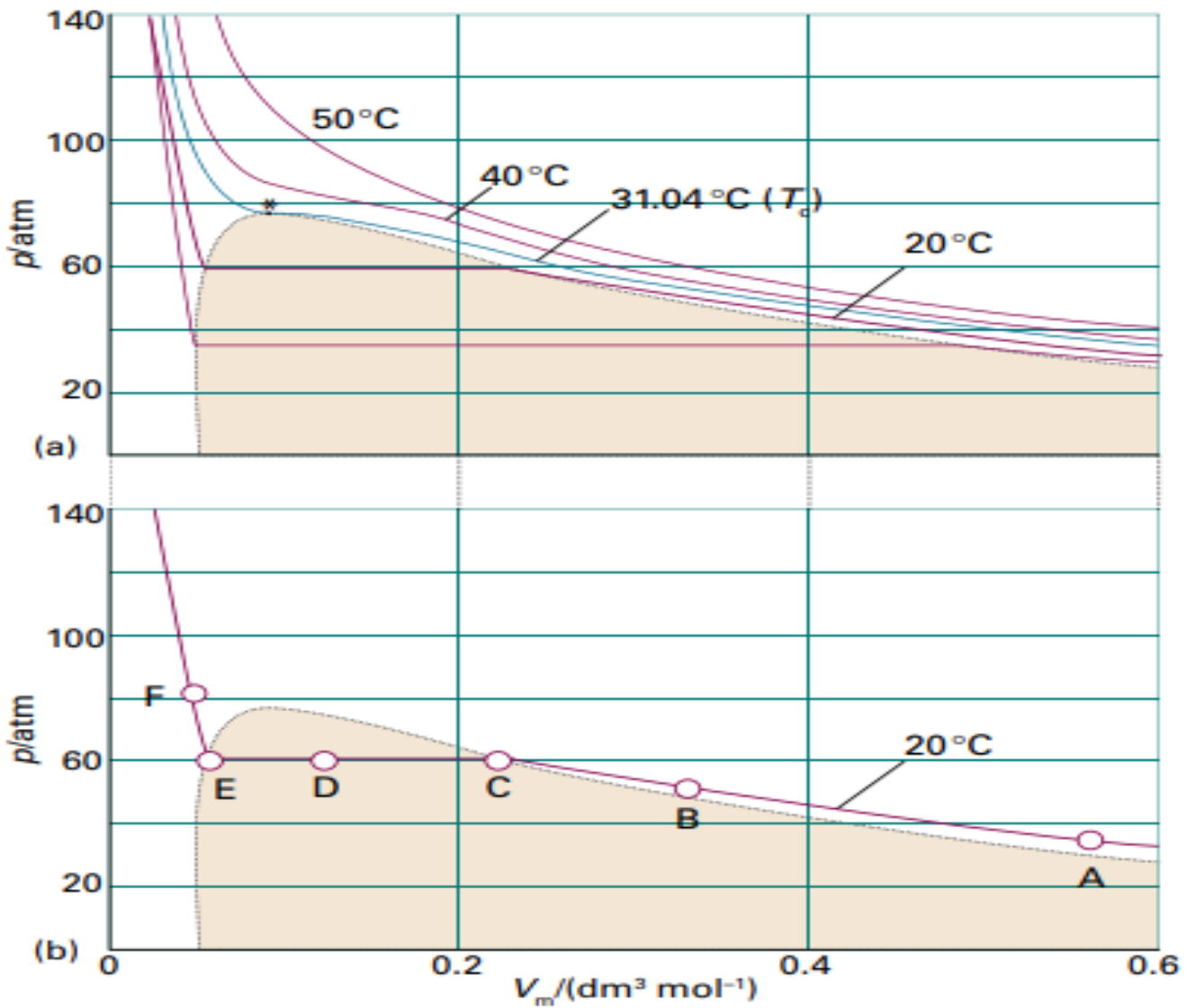
شکل 1C.1 وابستگی انرژی پتانسیل دو مولکول به جداسازی بین هسته ای آنها. انرژی پتانسیل مثبت بالا (در جداسازی های بسیار کوچک) نشان می دهد که فعل و انفعالات بین آنها در این فواصل به شدت دافعه است. در جدایی های میانی، تعاملات جذاب غالب است. در جدایی های بزرگ (دور به سمت راست) انرژی پتانسیل صفر است و هیچ برهمکنشی بین مولکول ها وجود ندارد.

پیامدهای این برهمکنش ها با اشکال ایزوترم های تجربی نشان داده شده است (شکل 1C.2). در فشارهای پایین، زمانی که نمونه حجم زیادی را اشغال می کند، مولکول ها در بیشتر مواقع به قدری از هم دور هستند که نیروهای بین مولکولی نقش مهمی ایفا نمی کنند و گاز عملاً کاملاً عمل می کند. در فشارهای متوسط، زمانی که میانگین جدایی مولکول ها فقط چند قطر مولکولی است، نیروهای جاذبه بر نیروهای دافعه غالب می شوند. در این حالت می توان انتظار داشت که گاز تراکم پذیرتر از گاز کامل باشد زیرا نیروها به کشیدن مولکول ها به یکدیگر کمک می کنند. در فشارهای بالا، زمانی که میانگین جدایی مولکول ها کم است، نیروهای دافعه غالب می شوند و می توان انتظار داشت که گاز کمتر تراکم پذیر باشد، زیرا اکنون نیروها به جدا کردن مولکول ها کمک می کنند.

در نظر بگیرید که چه اتفاقی می افتد وقتی نمونه ای از گاز که ابتدا در حالت A در شکل 1C.2b مشخص شده است، با فشار دادن پیستون در دمای ثابت فشرده می شود (حجم آن کاهش می یابد). نزدیک A، فشار گاز در توافق تقریبی با قانون بویل افزایش می یابد. انحرافات جدی از آن قانون زمانی ظاهر می شوند که حجم به B کاهش یابد.

در C (که مربوط به حدود ۶۰ اتمسفر برای دی اکسید کربن است)، تمام شباهت به رفتار کامل از بین می رود، زیرا ناگهان پیستون بدون افزایش فشار بیشتر به داخل می لغزد: این مرحله با خط افقی CDE نشان داده می شود. بررسی محتویات ظرف نشان می دهد که درست در سمت چپ C مایعی ظاهر می شود و دو فاز وجود دارد که توسط یک سطح کاملاً مشخص از هم جدا شده اند. با کاهش حجم از C به D به E، مقدار مایع افزایش می یابد. هیچ مقاومت اضافی برای پیستون وجود ندارد زیرا گاز می تواند با متراکم شدن پاسخ دهد. فشار مربوط به خط CDE، زمانی که مایع و بخار هر دو در حالت تعادل باشند، فشار بخار مایع در دمای آزمایش نامیده می شود.

در E، نمونه کاملاً مایع است و پیستون روی سطح آن قرار می گیرد. هر گونه کاهش بیشتر حجم مستلزم اعمال فشار قابل توجهی است، همانطور که با افزایش شدید خط به سمت چپ E نشان داده می شود. حتی کاهش کوچک حجم از E به F مستلزم افزایش زیادی در فشار است.



شکل 1C.2 (الف) ایزوترم های تجربی دی اکسید کربن در چندین دما. ایزوترم بحرانی، ایزوترم در دمای بحرانی، در 31.04°C درجه سانتیگراد (به رنگ آبی) است. نقطه بحرانی با ستاره مشخص شده است. (ب) همانطور که در متن توضیح داده شد، گاز فقط در دمای بحرانی و کمتر از آن می تواند متراکم شود، زیرا در امتداد یک خط افقی (مانند CDE) فشرده می شود. منحنی سیاه نقطه دار از نقاطی مانند C و E برای همه ایزوترم های زیر دمای بحرانی تشکیل شده است.

(الف) ضریب فشرده سازی

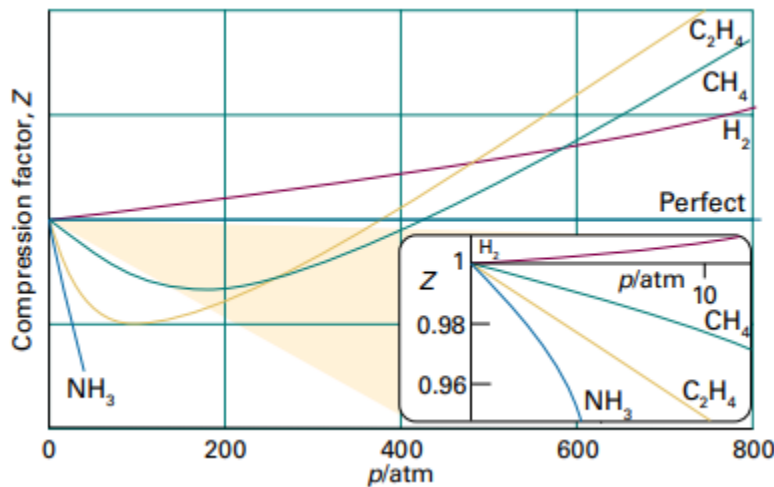
به عنوان اولین قدم برای درک این مشاهدات، معرفی ضریب تراکم، Z ، نسبت حجم مولی اندازه‌گیری شده یک گاز، $V_m = V/n$ ، به حجم مولی یک گاز کامل، V_m° ، در فشار و دما یکسان:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad \text{Compression factor [definition]} \quad (1C.1)$$

از آنجایی که حجم مولی یک گاز کامل برابر با RT/p است، یک عبارت معادل $Z = pV_m/RT$ است که می‌تواند به صورت زیر نوشته شود.

$$pV_m = RTZ \quad (1C.2)$$

زیرا برای گاز کامل $Z = 1$ تحت همه شرایط، انحراف Z از ۱ معیاری برای انحراف از رفتار کامل است.



شکل 1C.3 تغییر ضریب تراکم، Z ، با فشار برای چندین گاز در دمای ۰ درجه سانتیگراد. یک گاز کامل در تمام فشارها $Z = 1$ دارد. توجه داشته باشید که اگرچه منحنی‌ها به $p \rightarrow 0$ به ۱ نزدیک می‌شوند، اما این کار را با شیب‌های مختلف انجام می‌دهند.

برخی از مقادیر تجربی Z در شکل 1C.3 رسم شده است. در فشارهای بسیار کم، همه گازهای نشان داده شده $Z \approx 1$ دارند و تقریباً کاملاً رفتار می‌کنند. در فشارهای بالا، همه گازها دارای $Z > 1$ هستند، که نشان می‌دهد حجم مولی آنها بیشتر از یک گاز کامل است. اکنون نیروهای دافعه غالب هستند. در فشارهای میانی، بیشتر گازها $Z < 1$ دارند، که نشان می‌دهد نیروهای جاذبه حجم مولی را نسبت به یک گاز کامل کاهش می‌دهند.

(ب) ضرایب ویروسی

در حجم‌های مولی زیاد و دماهای بالا، ایزوترم‌های گاز واقعی تفاوت زیادی با ایزوترم‌های گاز کامل ندارند.