

# درس شیمی فیزیک 1

دکتر سمیه مجیدی

[Somaye.majidi2010@gmail.com](mailto:Somaye.majidi2010@gmail.com)

شماره واتساپ: 09039467797

# فهرست مطالب

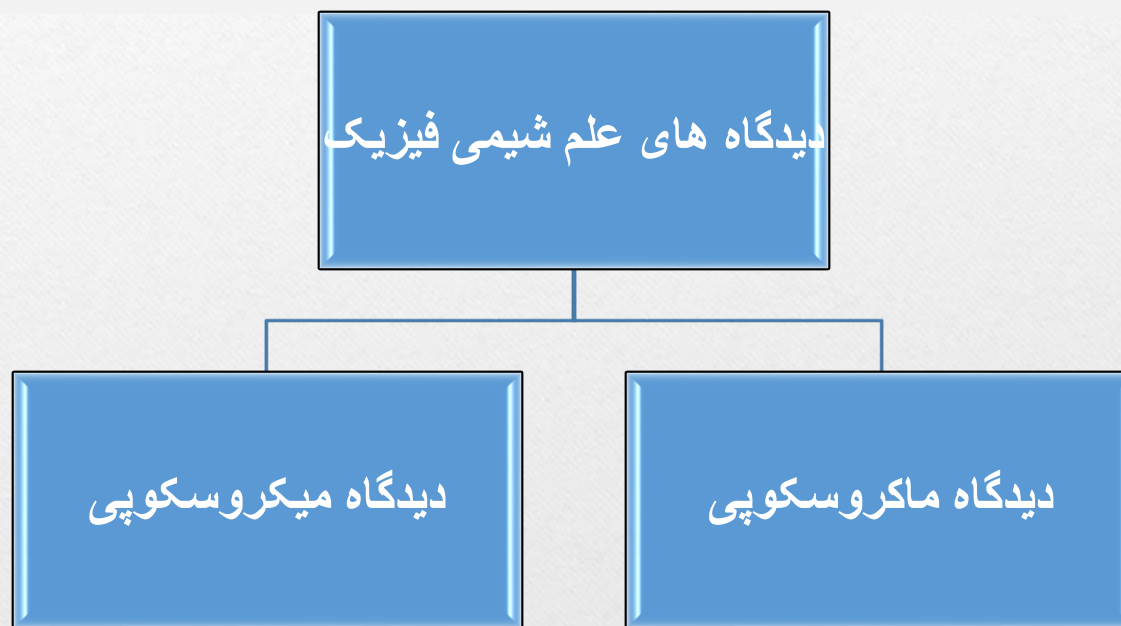
---

- مقدمه ای بر علم شیمی فیزیک
- فصل اول: خواص گازها
- فصل دوم: قانون اول ترمودینامیک
- فصل سوم: قانون دوم ترمودینامیک

رفرنس: کتاب شیمی فیزیک (ترمودینامیک – جلد اول)  
مؤلف: پائولو اتکینز      مترجم: دکتر پارسا فر - نجفی

## مقدمه ای بر علم شیمی فیزیک

علم شیمی فیزیک علمی است که به مطالعه قوانین حاکم بر فرایندهای فیزیکی و شیمیایی می پردازد.

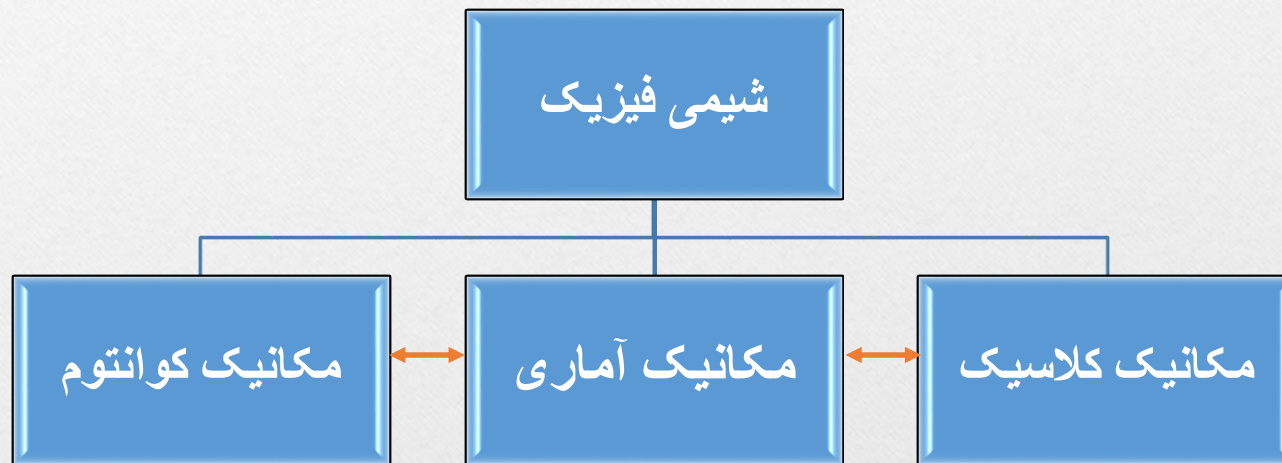


در بررسی شیمی فیزیکی یک فرایند نوع دیدگاه باید مشخص شود.

هر دیدگاه در شیمی فیزیک از قوانین مخصوص خود تبعیت میکند.

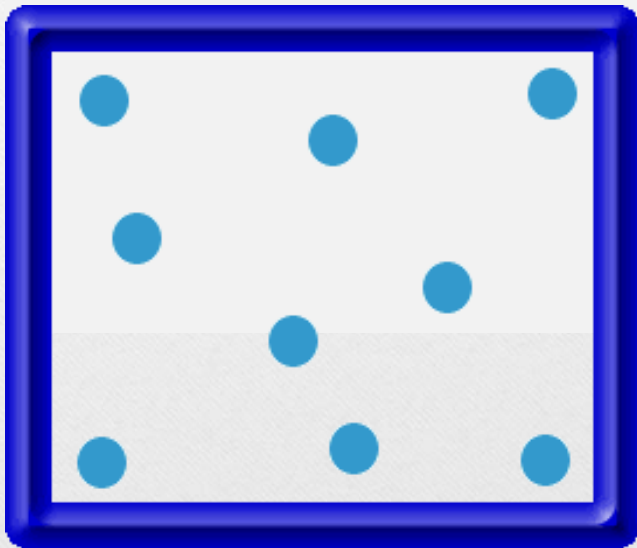
❖ اصول، قوانین و معادلات دیدگاه ماکروسکوپی، مکانیک کلاسیک نام دارد.

❖ اصول، قوانین و معادلات دیدگاه میکروسکوپی، مکانیک کوانتوم نام دارد.



# فصل اول: خواص گازها

گاز: حالتی از ماده که شکل خاصی ندارد و شکل ظرف را بخود می گیرد. فواصل بین مولکولی در گاز زیاد می باشد.



معرفی سیستم گازی: تعیین چهار کمیت

دما ( $T$ )، فشار ( $P$ )، حجم ( $V$ ) و مول ( $n$ )

# دما

❖ دما جهت جریان انرژی را نشان میدهد.

❖ واحد SI دما کلوین (K) است. واحد سلسیوس یا سانتیگراد ( $^{\circ}\text{C}$ ) و فارنهایت ( $^{\circ}\text{F}$ ) واحدهای متداول دما هستند.

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

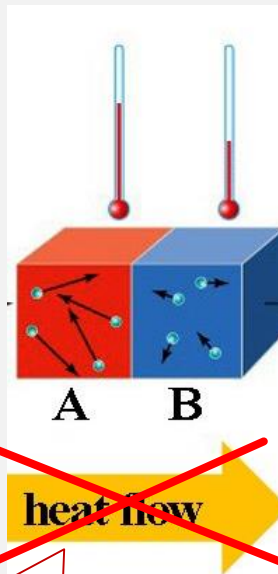
$$(T(^{\circ}\text{F}) - 32) \times 0.55 + 273.15 = T(\text{K})$$

❖ تعادل گرمایی و قانون صفرم ترمودینامیک در مبحث دما مطرح میشوند.

## • تعادل گرمایی

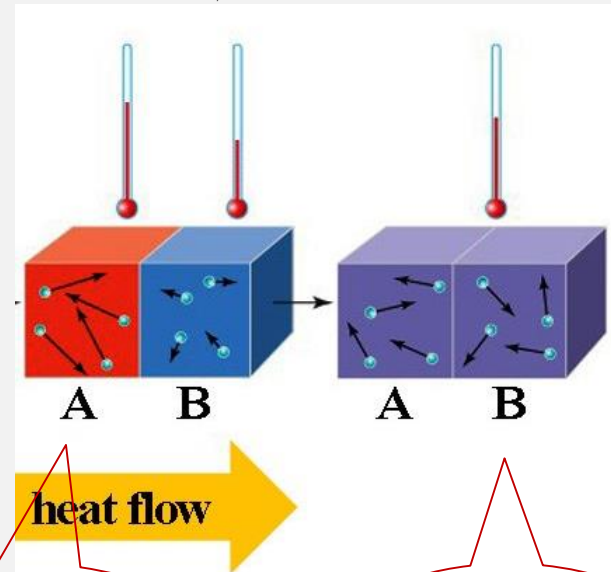
دو جسم با دماهای مختلف در تماس قرار داده میشوند. در حالت اول فرض شود دیواره بین دو جسم عایق گرما (آدیاباتیک) است و در حالت دوم دیواره هادی گرما (دیاترمیک) است.

حالت اول



سیستم پایدار  
(تعادلی)

حالت دوم

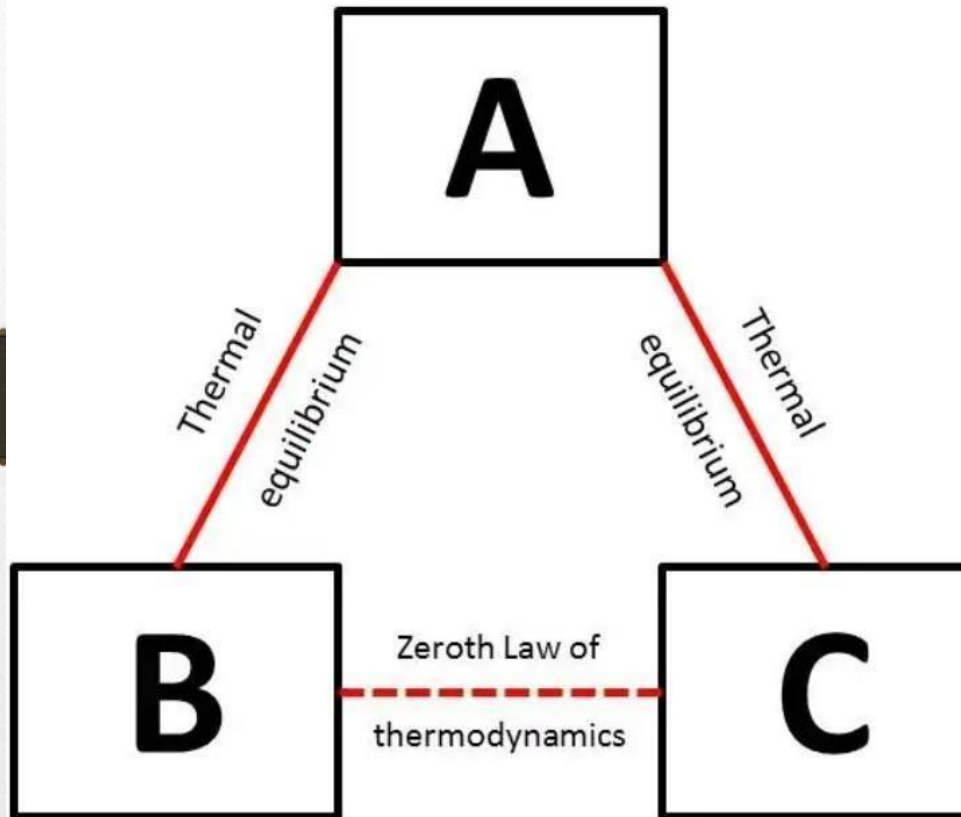


سیستم ناپایدار  
(غیر تعادلی)

سیستم پایدار  
(تعادلی)

## قانون صفرم ترمودینامیک

اگر جسم A و B در تعادل گرمایی باشند و جسم A و C هم در تعادل گرمایی باشند، میتوان نتیجه گرفت جسم B و C نیز در تعادل گرمایی خواهند بود.





# فشار

❖ فشار گاز متناسب با تعداد برخوردهای مولکولهای گاز با جداره ظرف است.

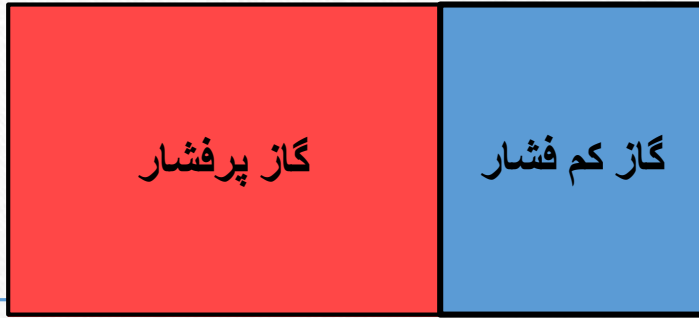
❖ واحد SI فشار پاسکال (Pa) است. واحد اتمسفر (atm) و بار (bar) واحدهای متداول فشار هستند.

$$1 \text{ atm} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

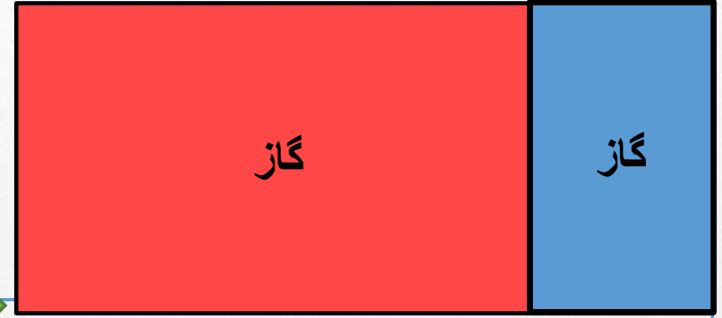
❖ تعادل مکانیکی در مبحث فشار مطرح میشود.

**تعادل مکانیکی:** دو سیستم گازی با فشارهای مختلف در تماس قرار داده میشوند. در حالت اول فرض شود دیواره بین دو جسم متحرک است و در حالت دوم دیواره ثابت است.

حالت اول

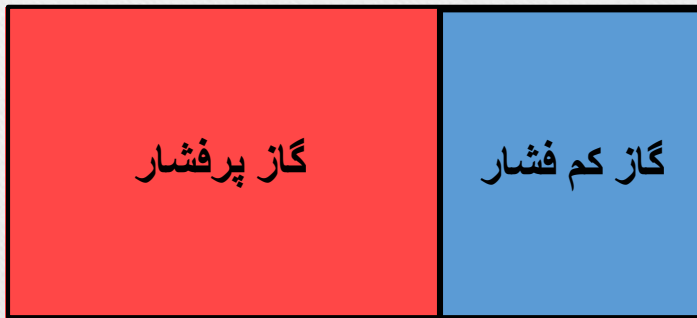


سیستم ناپایدار  
(غیر تعادلی)

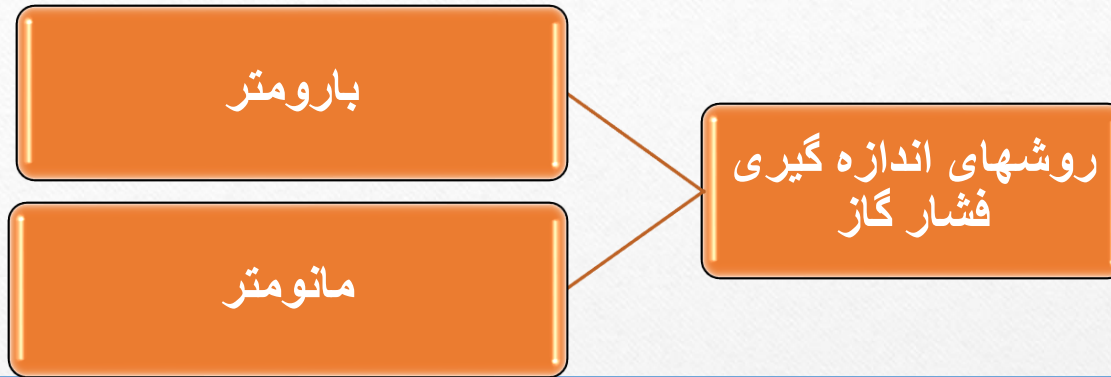


سیستم پایدار  
(تعادلی)

حالت دوم

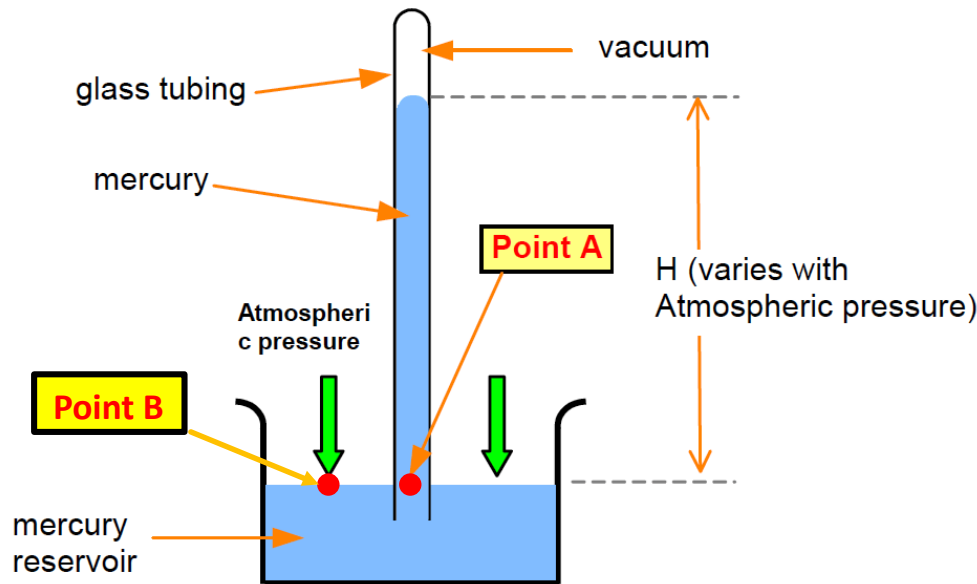


سیستم پایدار  
(تعادلی)



## بارومتر (اندازه گیری فشار هوای محیط)

قانون همترازی: هر دو نقطه ای که در یک ارتفاع نسبت به سطح زمین باشند فشارهای یکسانی به آنها وارد میشود بعبارتی هم فشارند.



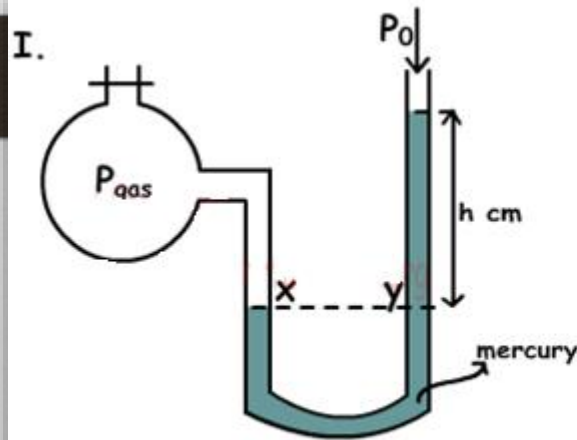
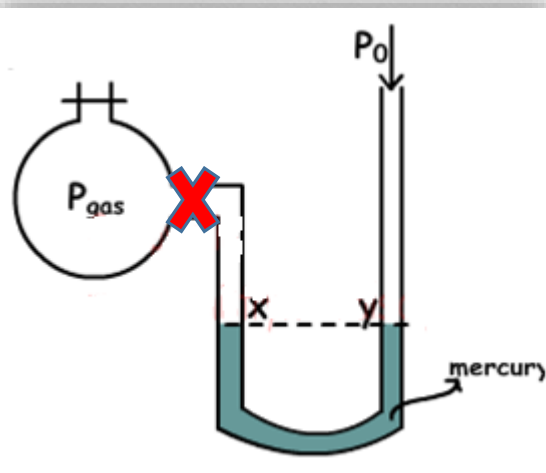
$$P_A = P_B$$

فشار هوا = فشار وزن ستون مایع

$$\frac{mg}{A} = P_{air} \rightarrow \frac{\rho V g}{A} = P_{air}$$

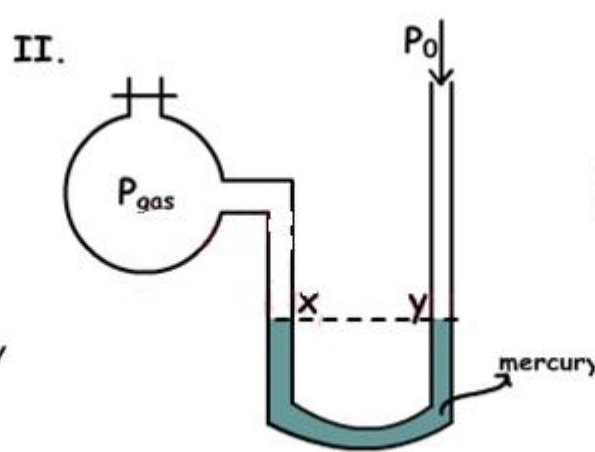
$$\frac{\rho A h g}{A} = P_{air} \rightarrow \rho g h = P_{air}$$

# مانومتر (اندازه گیری فشار هوای محفظه گاز)



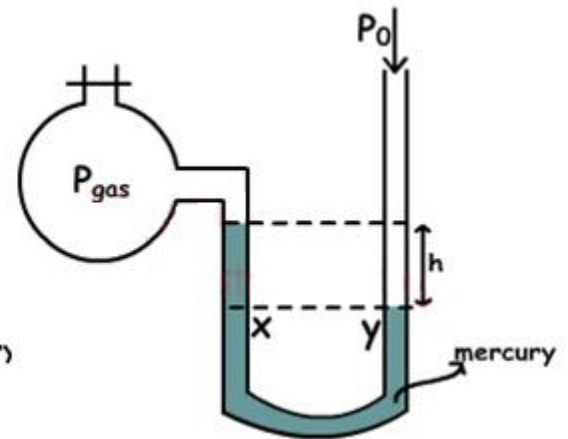
$$P_x = P_y$$

$$P_{gas} = P_{air} + \rho gh$$



$$P_x = P_y$$

$$P_{gas} = P_{air}$$

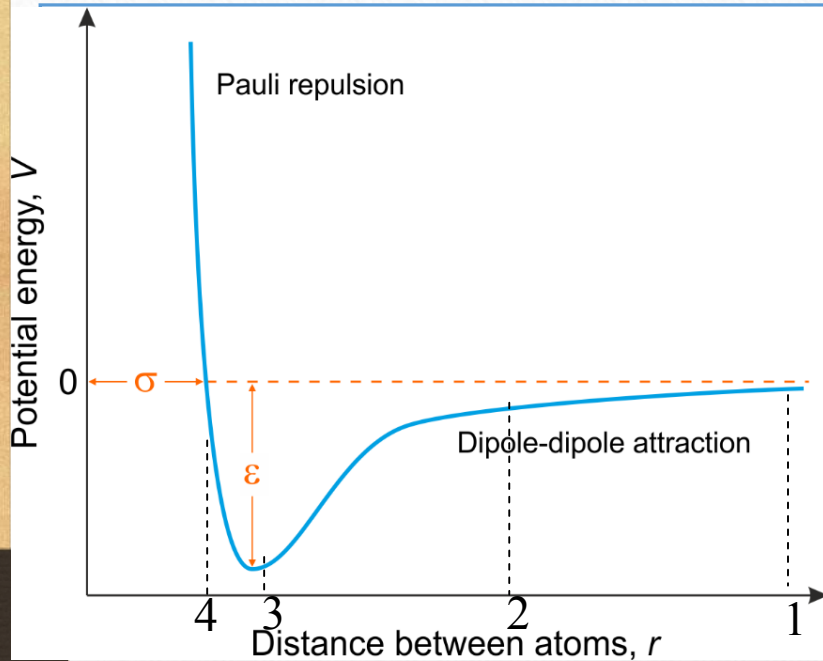


$$P_x = P_y$$

$$P_{gas} + \rho gh = P_{air}$$

## نیروی بین مولکولی در گازها

ساده ترین مدل برای بیان نیروی بین مولکولی در گازها، مدل لِنارد-جونز است که در مورد گازهای تک اتمی کاربرد دارد.



حالت (1)



حالت (2)



حالت (3)



حالت (4)



# گازها (صرفنظر از نوع گاز)

ایده ال

حقیقی

❖ نیروی بین مولکولی در آن ناچیز است.

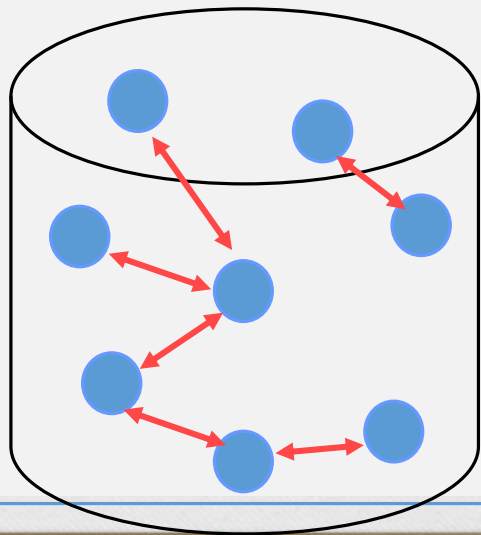
❖ برخورد بین مولکولها و دیواره به ندرت اتفاق میفتد.

❖ حجم مولکولها در مقایسه با حجم ظرف ناچیز است.

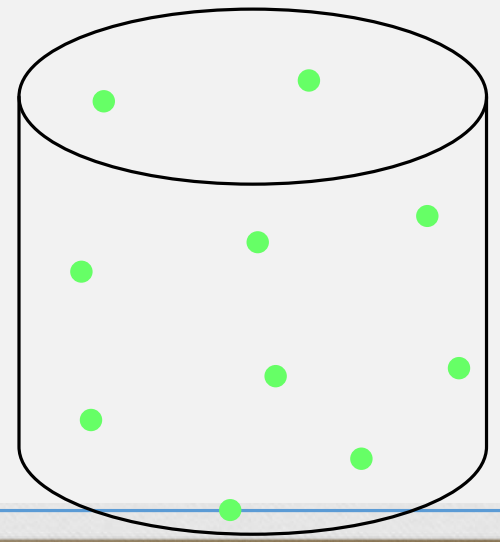
❖ نیروی بین مولکولی در آن وجود دارد.

❖ برخورد بین مولکولها و دیواره به کرات اتفاق میفتد.

❖ مولکولها بخشی از حجم ظرف را اشغال میکنند.



○ کاهش حجم (افزایش فشار)  
○ افزایش دما  
○ افزایش تعداد مولکولها



تعریف ۱.

راشده بر می آید نمونه گاز را فشار  $Z_{atm}$  به یک فانومتر صوره ای متصل نمود.

ارتفاع صوره در داخل فانومتر را محاسبه نمایند. اند نمونه گاز به لوله سمت چپ فانومتر وصل

5

شود صوره در کدام طرف فانومتر به سمت بالا حرکت می کند؟

تعمیر 2

در تمبر ۱ اگر به جای صبر از آب در مانوسر استفاده شود، ارتعاش آب

10

چند ضربه بورد ؟ (مجاوب کنید)



سؤال 3

در سؤال 1 اگر فشار گاز  $0.5 \text{ atm}$  باشد، ارتفاع صبره چه قدر است؟

15

و صبره در کدام طرف مانومتر به سمت بالا حرکت می کند؟

# معادله حالت گازها

در گازها بین چهار کمیت دما، حجم، فشار و مول رابطه ریاضی برقرار است به عبارتی این چهار کمیت از طریق یک رابطه ریاضی در ارتباط هستند. به این رابطه ریاضی معادله حالت (state function) گفته میشود.

❖ گاز ایده آل یک معادله حالت دارد.  $PV=nRT$

❖ معادلات گاز حقیقی بیشمار است و افراد مختلف برای گاز حقیقی در شرایط مختلف معادله ارائه داده اند. از جمله معادله حالت ویریال، واندروالس، برتوله و ....

R: gas constant

If P: Pa , V: m<sup>3</sup> → R=8.314 J/K.mol

If P: atm , V: lit → R=0.082 lit.atm/K.mol

## قوانین گازها

شامل چند قانون تجربی است که برای گاز حقیقی در فشار کم کار ابرهال ارائه شده است. از

ارغام این قوانین معادله حالت گاز ابرهال بدست می آید.

قانون ۱: قانون بویل - ماریوت

برای مقدار معینی گاز در دمای ثابت، فشار رابطه عکس با حجم گاز دارد.

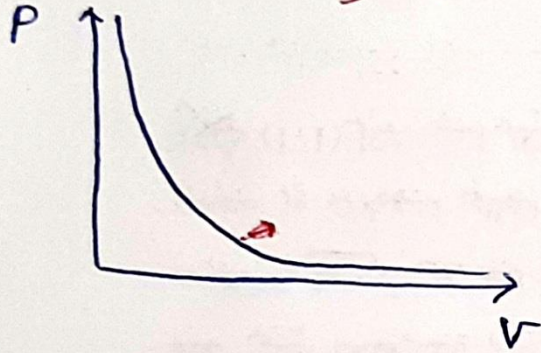
مول هسٹض:  $n$  ثابت و هسٹض

بیان ریاضی قانون بویل - ماریوت

$$\text{if } n, T : \text{const.} \Rightarrow P \propto \frac{1}{V}$$

$$P = \frac{C}{V} \rightarrow \text{ضریب ثابت}$$

تقریباً: نفودار فشار بر حسب حجم (بر اساس قانون بویل) را رسم نمایند.

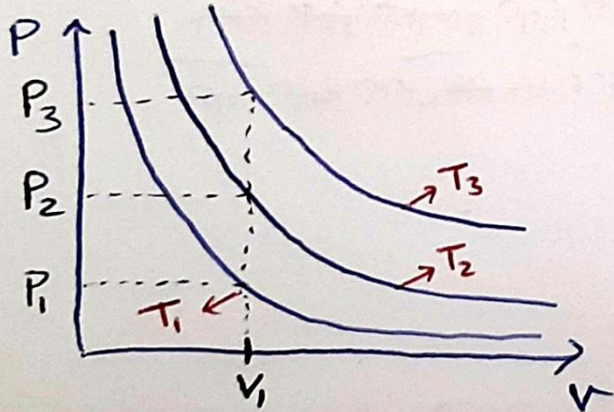


$$P = \frac{C}{V}$$

$$V \rightarrow 0 \Rightarrow P \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty \Rightarrow P \rightarrow 0$$

تقریباً: نفودار فشار بر حسب حجم گاز را در دماهای مختلف رسم نمایند.



$$\text{at } V_1 : P_3 > P_2 > P_1 \quad \checkmark$$

هرچه دمای گاز بیشتر باشد فشار آن بیشتر است.  
در حجم ثابت

تقریباً: نفودار فشار بر حسب  $\frac{1}{V}$  را رسم نمایند.

## قانون ۲ - قانون اول چارلز

برای مقدار معینی گاز در فشار ثابت، دما و حجم گاز رابطه مستقیم دارند.

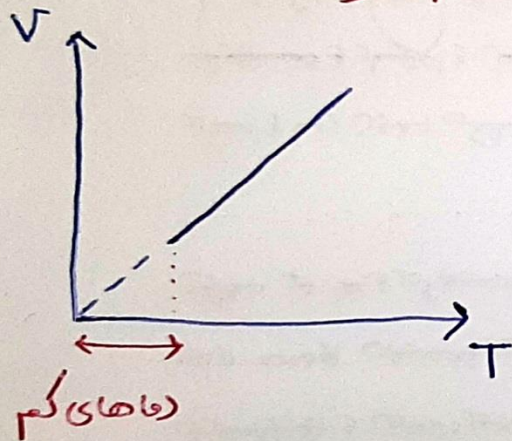
n ثابت و مشخص

بیان ریاضی قانون اول چارلز:

$$\text{if } P = \text{const.} \Rightarrow V \propto T$$

$$V = cT$$

تعریف: نمودار حجم بر حسب دما (بر اساس قانون اول چارلز) را رسم کنید.

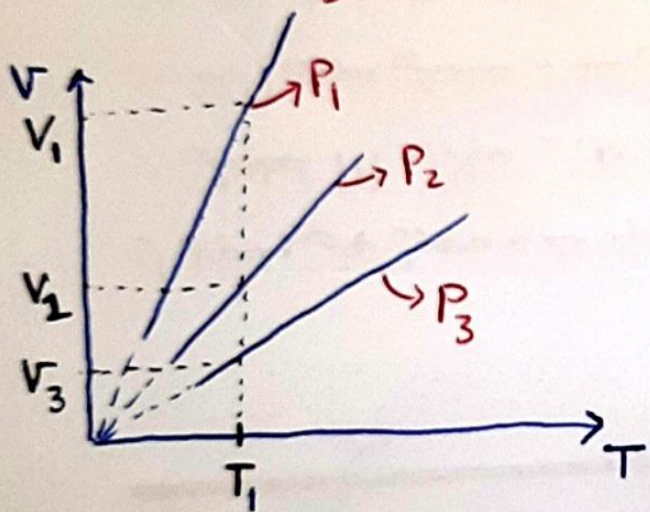


قانون اول چارلز یک قانون تجربی است. انجام آزمایش و تجربه در دماهای پایین نزدیک به صفر کلوین امکان پذیر نبوده و نمی باشد.

به همین دلیل محققان بخشی از نمودار که مربوط به دماهای کم است،

بصورت خط صاف کشیده شده است.

تقریباً ، مقدار حجم بر حسب دما را در چندین فشار مختلف رسم کنید.



at  $T_1$  :  $V_1 > V_2 > V_3$  ✓

$$P_1 < P_2 < P_3$$

در دمای ثابت ، هر چه حجم گاز بیشتر باشد فشارش کمتر است .

قانون ۳ : قانون دوام چارلز

برای مقدار معینی گاز در حجم ثابت ، فشار را طبق مستقیم با <sup>دما</sup> ~~حجم~~ <sup>ی</sup> گاز دارد .

ثابت دما <sup>ش</sup>

بیان ریاضی قانون دوام چارلز

if  $n, V = \text{const.} \implies P \propto T$

$P = cT$

تعمیر : فشار و دما در هر یک (بر اساس قانون دوام چارلز) را رسم کنید .

..... را در هیدین حجم مختلف ..

قانون ۴، قانون ایدوگادرو

در دما و فشار ثابت، حجم گاز رابطه مستقیم با تعداد مول دارد.

$$\text{if } T, P = \text{const.} \Rightarrow V \propto n$$
$$V = Cn$$

بیان ریاضی قانون ایدوگادرو

ارعای ترازی گازها

$$\left. \begin{array}{l} P \propto \frac{1}{V} \\ V \propto T \\ P \propto T \\ V \propto n \end{array} \right\} \Rightarrow P \propto \frac{nT}{V}$$
$$P = \frac{CnT}{V} = \frac{RnT}{V} \Rightarrow PV = nRT$$



نکته: توان گازها برای گاز حقیقی در فشارهای کم صدمع است. می توان گفت توان گازها،

توان جری هستند که فقط در محدوده خاص (فشارهای کم:  $P \rightarrow 0$ ) صدمع می یابند.

نکته: توان گازها برای گاز ایده ال صدمع می یابند.

تقریباً - گاز نیتروژن در ظرفی با حجم ثابت در دمای  $300\text{ K}$  و فشار  $100\text{ atm}$  قرار دارد.

اگر این گاز تا  $500\text{ K}$  گرم شود، فشار آن چقدر خواهد بود؟

$$P = CT$$

راه حل اول، استفاده از قانون دالم چارلز

$$\begin{array}{|l} P_1 = 100\text{ atm} \\ T_1 = 300\text{ K} \end{array} \rightarrow \begin{array}{|l} P_2 = ? \\ T_2 = 500\text{ K} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} P_1 = CT_1 \\ P_2 = CT_2 \end{array} \rightarrow \frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$P_2 = \frac{100 \times 500}{300} = 167\text{ atm} \leftarrow P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

راه حل دوم: استفاده از تناسب گاز ایده‌آل  $PV = nRT$

$$\begin{array}{l} P_1 V = nRT_1 \\ P_2 V = nRT_2 \end{array} \quad \left\{ \Rightarrow \frac{P_1 V}{P_2 V} = \frac{nRT_1}{nRT_2} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \right.$$

$$P_2 = \frac{100 \times 500}{300} = 167 \text{ atm} \quad \leftarrow P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1}$$

تساوی، گاز خنک درجه‌روایی مساوی برابر با 300 atm خواهد داشت؟

$$\boxed{\begin{array}{l} 100 \text{ atm} \\ 300 \text{ K} \end{array}}$$

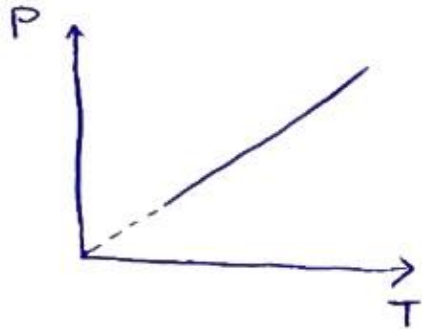
→

$$\boxed{\begin{array}{l} 300 \text{ atm} \\ T_2 = ? \end{array}}$$

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

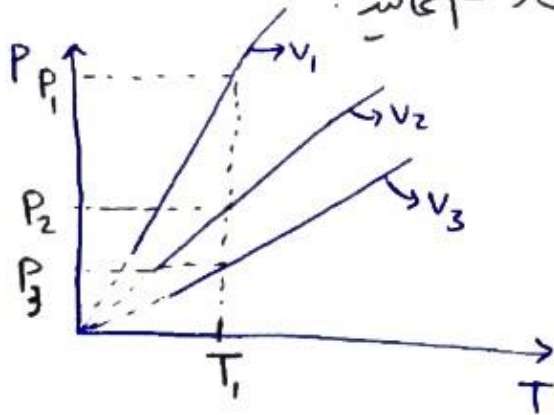
$$T_2 = \frac{300 \times 300}{100} = 900 \text{ K}$$

توضیح ۱. تعداد فشار بر حسب دما (بر اساس قانون دوما جارنر) را رسم کنید.



$$P = cT$$

توضیح ۲. تعداد فشار بر حسب دما را برای غلظت‌های مختلف رسم کنید.



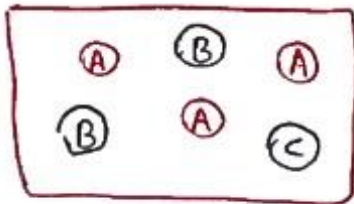
$$v_3 > v_2 > v_1$$

$$\text{at } T_1 : P_3 < P_2 < P_1 \quad \checkmark$$

## قانون دالتون

این قانون بر طبق چهار قانون نیلی و یک قانون سردی نسبت و برای مخزن نوع گاز (حقیقی و ایده‌آل) در هر مخزن درده ای از فشار کاربرد دارد.

این قانون بیان می‌کند در یک سیستم گازی متشکل از مخلوط چند گاز، فشار کل برابر است با مجموع فشارهای جزئی گازها.



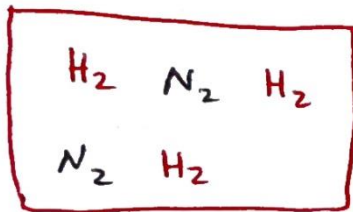
$$P_{\text{total}} = P_t = P_A + P_B + P_C$$

اگر گاز ایده‌آل باشد فشار جزئی آن برابر با فشاری است که آن گاز به تنهایی وارد می‌سازد.

عبارتی اگر گاز مورد نظر به تنهایی در داخل ظرف وجود داشت فشاری که به دیواره‌ها وارد می‌کرد با

فشار جزئی آن برابر است.

تمرین - ظرفی به حجم ۱۰ لیتر در دمای ۲۹۸ K شامل ۱ مول  $H_2$  و ۳ مول  $N_2$  است. اگر هر دو گاز ایده‌آل باشند، فشار کل بر حسب اتمسفر چه قدر است؟



$$P_t = P_{H_2} + P_{N_2}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = \frac{1 \times 0.082 \times 298}{10} = 2.4 \text{ atm}$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2} RT}{V} = \frac{3 \times 0.082 \times 298}{10} = 7.3 \text{ atm}$$

$$P_t = 9.7 \text{ atm}$$



تمرین - به ظرف تبدیل قبل که حاوی نیتروژن و هیدروژن است، ۲ مول اکسیژن و ۱ مول آرگون اضافه می‌شود، فشار کل چه قدر است؟

با توجه به قانون دالتون و با فرض اینکه گازهای موجود در مخلوط گازها، ایده‌آلند رابطه فشار کل برابر با ... است

$$P_t = P_A + P_B + \dots = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \dots$$

در مخلوط گازها حجم ظرف ردما برای همه گازها یکسان است.

$$P_t = (n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V}$$

کسر مولی، کمیتی است که برای مخلوط چند ماده به کار برده می‌شود. اگر چند ماده مورد نظر گاز باشند به عبارتی مخلوط گازها را داشته باشیم، کسر مولی را با حرف  $y$  نشان می‌دهند و اگر مخلوط مایعات را داشته باشیم، کسر مولی را با حرف  $x$  نشان می‌دهند.

$$\text{کسر مولی ماده مورد نظر} = \frac{\text{مول ماده مورد نظر}}{\text{مول کل}} \Rightarrow y_A = \frac{n_A}{n_t}$$

- اگر مخلوط گازی فقط شامل گاز A باشد در آن صورت کسر مولی A برابر یک است.
- اگر A در مخلوط گازی وجود نداشته باشد در آن صورت کسر مولی A برابر صفر است.

$$0 \leq \text{کسر مولی} \leq 1$$



تعمیر: با توجه به قانون راتون برای سیستمی متشکل از چند گاز نسبت  $\frac{P_A}{P_t}$  را بدست آورده.

با این فرض که گازها ایده‌آلند.

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$P_t = (n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_A = \frac{n_A RT}{V} \\ P_t = (n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{P_A}{P_t} = \frac{n_A \frac{RT}{V}}{(n_A + n_B + \dots) \frac{RT}{V}} = \frac{n_A}{n_t} = y_A$$

فرمول دیگری برای کسر مولی:

$$y_A = \frac{P_A}{P_t}$$

دو فرمول کسر مولی:  $y_A = \frac{n_A}{n_t}$  و  $y_A = \frac{P_A}{P_t}$

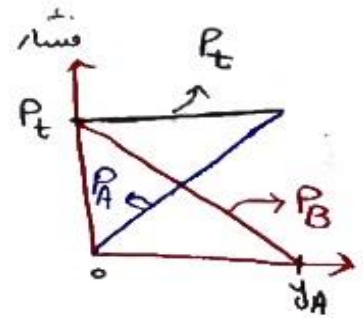
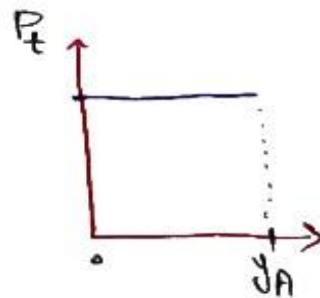
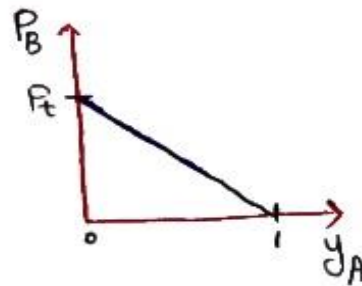
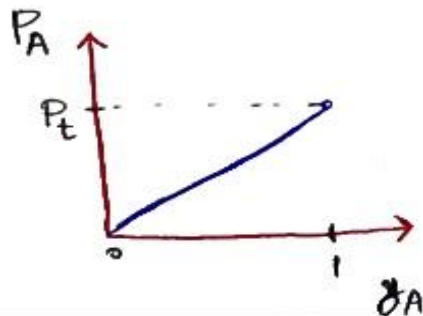
نکته: هر دو فرمول کسر مولی برای هر نوع گاز (حقیقی و ایده‌آل) کاربرد دارد.

نکته: مجموع کسر مولی اجزاء یک سیستم برابر با 1 است.

تعمول، در سیستم گازی شامل گاز A و B، تعداد فشار خیزش همه گاز و فشار کل را بر حسب کردنی A رسم کنید.

$$y_A = \frac{P_A}{P_t} \Rightarrow P_A = y_A \cdot P_t$$

$$y_A + y_B = 1 \Rightarrow y_B = 1 - y_A \quad \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow P_B = (1 - y_A) P_t \\ \Rightarrow P_B = y_B \cdot P_t \end{array} \right.$$



تعمیر هوا در سطح دریا با فشار اتمسفر شامل  $75.5$  / نیتروژن،  $23.2$  / اکسیژن و  $1.3$  / آرگون است. فشار جزئی همدگاز را محاسبه کنید. (حجم مولی نیتروژن، اکسیژن و آرگون به ترتیب  $28$ ،  $32$ ،  $40$  گرم بر مول است.)

فرض کنید  $100$  g هوا وجود دارد. با توجه به درصد جرمی گازها، حجم نیتروژن، اکسیژن و آرگون به ترتیب  $78.5$ ،  $21.2$ ، و  $1.3$  گرم است.

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{23.2}{32} = 0.72 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{75.5}{28} = 2.7 \text{ mol}$$

$$n_{Ar} = \frac{1.3}{40} = 0.03 \text{ mol}$$

$$n_t = 0.72 + 2.7 + 0.03 = 3.45 \text{ mol}$$

$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{P_{N_2}}{P_t} \Rightarrow$$

$$P_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} \times P_t = \frac{2.7}{3.45} \times 1 = 0.78 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = \frac{0.72}{3.45} \times 1 = 0.21 \text{ atm}$$

$$P_{Ar} = \frac{0.03}{3.45} \times 1 = 0.0096 \text{ atm}$$

## گازهای حقیقی

در گازهای حقیقی بر خلاف گاز ایده‌آل نیروی بین مولکولی وجود دارد. به عبارتی مولکول‌ها نیروی دافعه یا جاذبه به هم اعمال می‌کنند. نوع نیروی بین مولکول‌ها به فاصله مولکول‌ها بستگی دارد. اگر در مولکول‌هایی به هم نزدیک نشوند در اثر ایجاب در قطب‌های لفظی نیروی جاذبه به هم وارد می‌کنند. ولی اگر فاصله بین دو مولکول کم باشد به علت تداخل ابرالکترونی نیروی دافعه به هم وارد می‌کنند. در یک نمونه گازی بین برخی از مولکول‌ها جاذبه و بین برخی دیگر از مولکول‌ها دافعه است. با میانگین‌گیری نتیجه گرفته می‌شود که در یک نمونه گاز جاذبه برقرار است یا دافعه.

گازهای حقیقی در فشارهای کم شبیه گاز ایده‌آلند و نیروی بین مولکولی وجود ندارد. ولی گاز حقیقی در فشارهای بالا یا دماهای کم به هیچ عنوان شبیه گاز ایده‌آل نیستند، به عبارتی از معادله حالت گاز ایده‌آل تبعیت نمی‌کنند و نسبت به این معادله حالت انحراف دارند.

فانکشن تراکم (Z) : معیاری از انحراف گاز حقیقی نسبت به حالت ایده‌آل است. در مورد گاز ایده‌آل  $Z=1$  است.  $Z$  گاز حقیقی هر چه قدر از  $Z=1$  فاصله داشته باشد نشان می‌دهد این گاز حقیقی غیر ایده‌آل تر است.

$$Z = \frac{PV_m}{RT}$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

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

معادله حالت گاز ایده‌آل:  $PV = nRT$

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

if  $z > 1 \Rightarrow$  در گاز حقیقی نیروی رافعه  
غالب است

if  $z = 1 \Rightarrow$  گاز ایده‌آل است

if  $z < 1 \Rightarrow$  در گاز حقیقی نیروی جاذبه  
غالب است

نکته ۱:  $z$  نشان می‌دهد  
که گاز حقیقی است یا ایده‌آل  
نکته ۲:  $z$  نشان می‌دهد چه  
نوع نیروی بین ذرات وجود  
دارد.

سؤال: چرا به  $Z$  فالتور تراکم ندیری گفته می‌شود؟

فالتور تراکم ندیری گاز یعنی <sup>عند</sup> محال گاز برای متراکم شدن (کاهش حجم) بیان شده فالتور تراکم ندیری گاز حقیقی با ندیری سن موکولی رافعه نزدیکتر از فالتور تراکم ندیری گاز حقیقی با ندیری سن موکولی جازبه است.

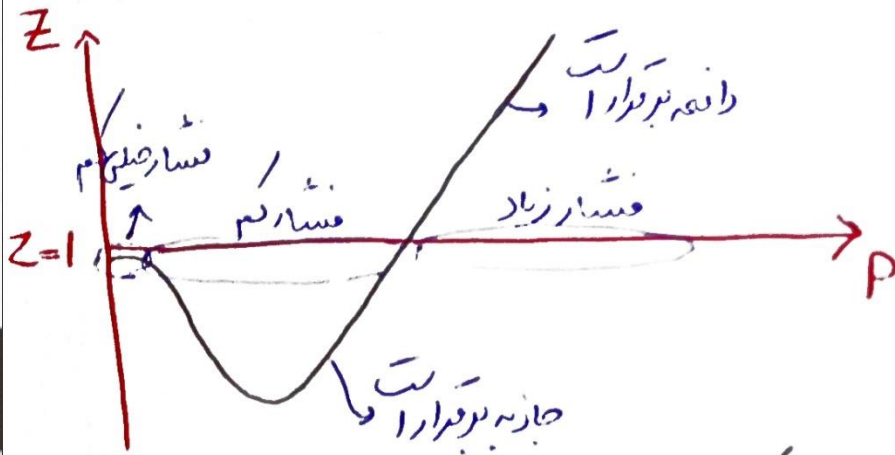
$Z > 1$

$Z < 1$

سن من توان نتیجه گرفت گاز حقیقی با ندیری جازبه، محال شبیری برای متراکم شدن نسبت به گاز حقیقی با ندیری رافعه دارد. به عبارتی برای متراکم کردن گاز با ندیری جازبه اثری کمتری باید صرف شد و برای متراکم کردن گاز با ندیری رافعه اثری شبیری باید صرف شود. در واقعیت هم این نتیجه صعب است. کاهش حجم گازی که سن موکولها ندیری رافعه برقرار است سخت تر و نیازمند اثری بیشتر می‌باشد.

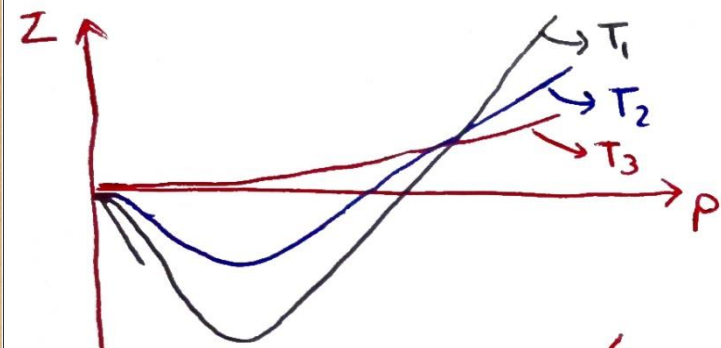
نمودار حالت تراکم نوری بر حسب فشار

این نمودار تغییر است.



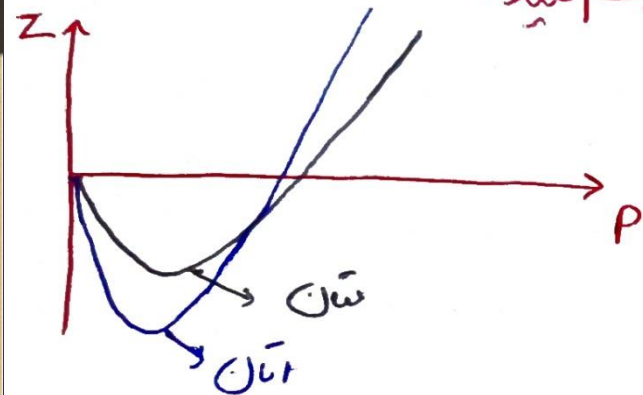
در یک گاز همواره با افزایش پهنای دانه، چگالی و حرکت مولکول‌ها زیاده می‌شود و فاصله بین مولکول‌ها کاهش می‌یابد و نیروی دافعه در بین مولکول‌ها بیشتر دیده می‌شود.





$$T_3 > T_2 > T_1$$

هرچه دما افزایش یابد چسبندگی جاذبه کوچکتر می شود و  
ناحیه رافعه بزرگتر می شود.



تغییر دما بر حسب فشار را برای دو گاز همان و آنان رسم کنید.

همان بزرگتر از همان است و امکان ایجاد دو نقطه لغزنده ای در آن  
بسیار از همان است. بنابراین ناحیه جاذبه همان بزرگتر از  
همان است.

معادله حالت گاز حقیقی

فرم ۱:  $PV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$

فرم ۲:  $PV_m = RT \left( 1 + B'P + C'P^2 + \dots \right)$

۱- معادله حالت ویریا

$B$  و  $C$  و  $B'$  و  $C'$  و ... ضرایب ویریا نام دارند. فرم ۱ معادله حالت ویریا معمول تر است.  $B$  ضریب اول ویریا و  $C$  ضریب دوم ویریا نام دارد. ضرایب ویریا تابع دما و نوع گاز هستند. هدگازی ضرایب ویریا مخصوص به خود دارد. مثلاً ضرایب ویریا اکسیدن متفاوت از نیتروژن است.

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

0.01
0.001
0.000001

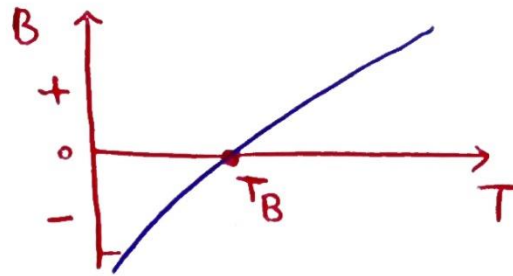
هونم درجه حرارت عملیات همواره به بعد خیلی نزدیک است، معمولاً از این عملیات صرفتاً می‌شود و معادله

در بیان به صورت  $PV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \right)$  نوشته می‌شود.

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \quad \text{و} \quad Z = 1 + \frac{B}{V_m}$$

if  $B=0 \Rightarrow Z=1$  : گاز ایده‌آل است  
 if  $B$  منفی  $\Rightarrow Z < 1$  گاز به حالت است  
 if  $B$  مثبت  $\Rightarrow Z > 1$  گاز حقیقی را نشان می‌دهد.

شودار B بر حسب دما



در دماهای کم B منفی است بنابراین  $Z < 1$  است و جاذبه حاکم است.  
 در دماهای بالا B مثبت است "  $Z > 1$  " دافعه حاکم است.

در دمای  $T_B$  ، B صفر است بنابراین  $Z = 1$  است. در این دما دافعه و جاذبه  
 دمای بویل

با هم برابر است. هر دو نیرو در گاز وجود دارند ولی سهم هر دو با هم برابر است و نمی توان  
 گفت کدام نیرو حاکم است. در این حالت گاز حقیقی در پارامتر  $Z$  شبیه گاز ایده آل است.  
 هر چه دما افزایش یابد B مثبتتر می شود.

تمرین ، با توجه به جدول زیر به سؤالات پاسخ دهید .

B	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO <sub>2</sub>	-149	-12

1- در دمای 273 K چه نوع نیروی بین مولکول‌های Ar و CO<sub>2</sub> وجود دارد؟ در دمای 273 K ، برای هر دو گاز منفی است پس نیروی جاذبه در هر دو گاز حاکم است .

2- در دمای 600 K ، چه نوع نیروی بین مولکول‌های Ar و CO<sub>2</sub> وجود دارد؟ در آرگون نیروی جاذبه حاکم است و در CO<sub>2</sub> نیروی جاذبه حاکم است .  
دافعه

3- در 273 K نیروی جاذبه در Ar قویتر است یا CO<sub>2</sub>؟ در 273 K ، B در CO<sub>2</sub> منفی‌تر از Ar است پس نیروی جاذبه در CO<sub>2</sub> قویتر از Ar است .

4- با افزایش دما کدام نیرو در Ar و CO<sub>2</sub> قویتر می‌شود؟ با افزایش دما از 273 K به 600 K مقدار B برای هر دو گاز به سمت مقادیر مثبت‌تر میل می‌کند پس B مثبت‌تر می‌شود .  
مابراین دافعه قویتر می‌شود .

5- دمای بویل Ar و CO<sub>2</sub> در چه محدوده‌ای قرار دارند؟  
at  $T = T_B$   $B = 0$

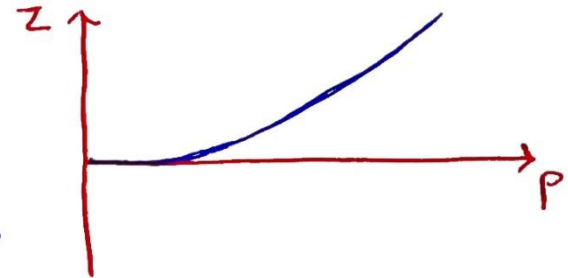
$$\text{Ar} : 273 \text{ K} < T_B < 600 \text{ K}$$

$$\text{CO}_2 : T_B > 600 \text{ K}$$

تسلی و اندر تار فاکتور تراکم پذیری بر حسب فشار را در دمای بویل رسم کنید.

$$Z = 1 + B'p + c'p^2$$

$$\text{at } T = T_B \quad B = 0 \quad \Rightarrow \quad Z = 1 + c'p^2$$



در دمای بویل سهم جاذبه با دافه برابر است پس  $Z = 1$  است ولی  
 اگر فشار گاز زیاد شود به عبارتی در فشارهای بالا دافه حاکم می شود  
 و  $Z > 1$  است.

تعمیر، حجم مولی گازی در 250K و 15 atm به اندازه 1/12 کمتر از حجم مولی محاسبه شده از قانون گاز ایده‌آل است. الف) حجم مولی گاز ب) فاکتور تراکم نزدیکی را محاسبه کنید. رانده غالب است یا جازبه؟

$$V_{m, \text{real}} = V_{m, \text{ideal}} - \frac{1}{12} V_{m, \text{ideal}}$$

$$V_{m, \text{ideal}} = \frac{RT}{P} = \frac{0.082 \times 250}{15} = 1.37 \text{ l}$$

$$\Rightarrow V_{m, \text{real}} = 1.37 - \frac{1}{12} \times 1.37$$

$$V_{m, \text{real}} = 1.206 \text{ l}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{15 \times 1.206}{0.082 \times 250} = 0.88$$

$Z < 1 \Rightarrow$  جازبه غالب است.

تقریباً حجم مولی اسیسیدترن در  $20^\circ\text{C}$  برابر با  $0.6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  است. اگر فرض کنیم ازل در بریل (B) برابر با  $140 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$  باشد، فشاری اسیسیدترن را می‌توانیم حساب کنیم.

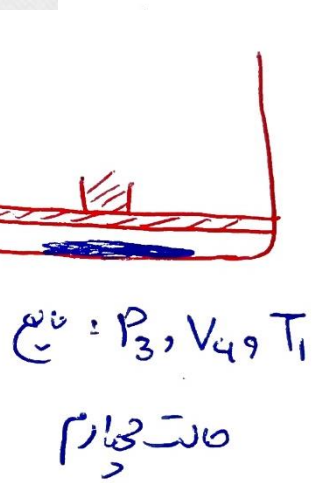
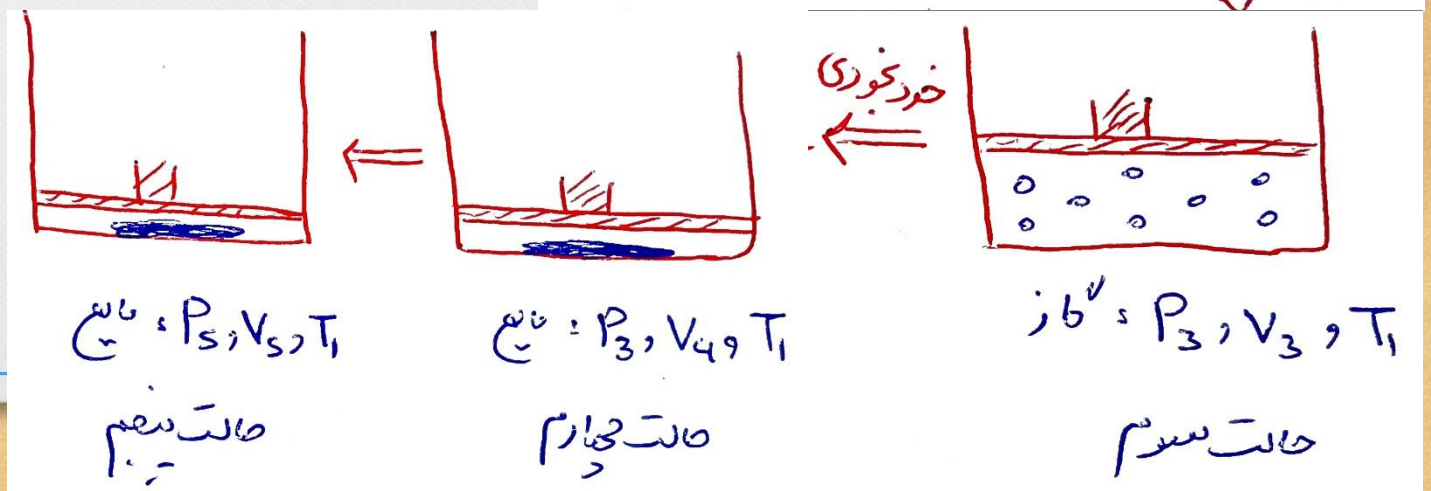
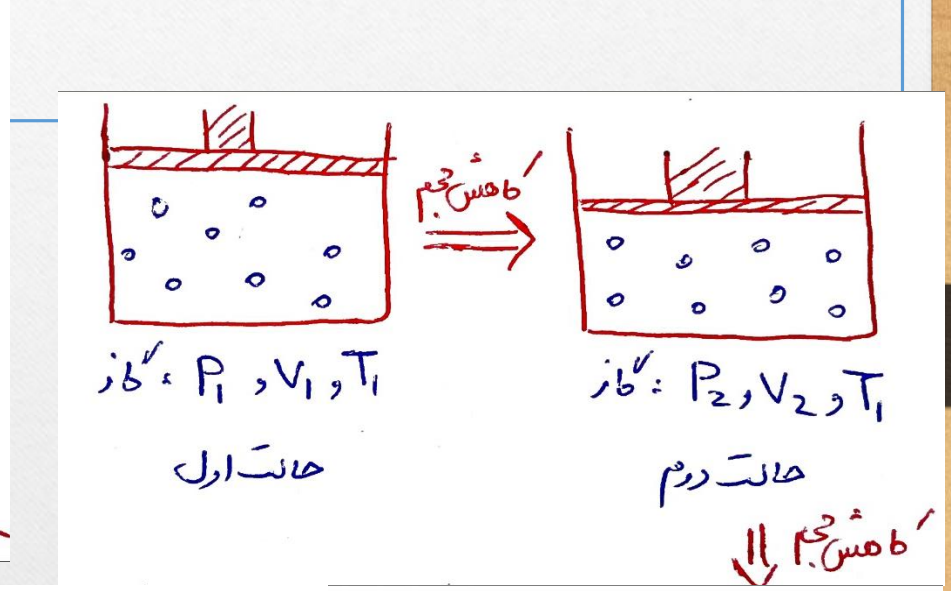
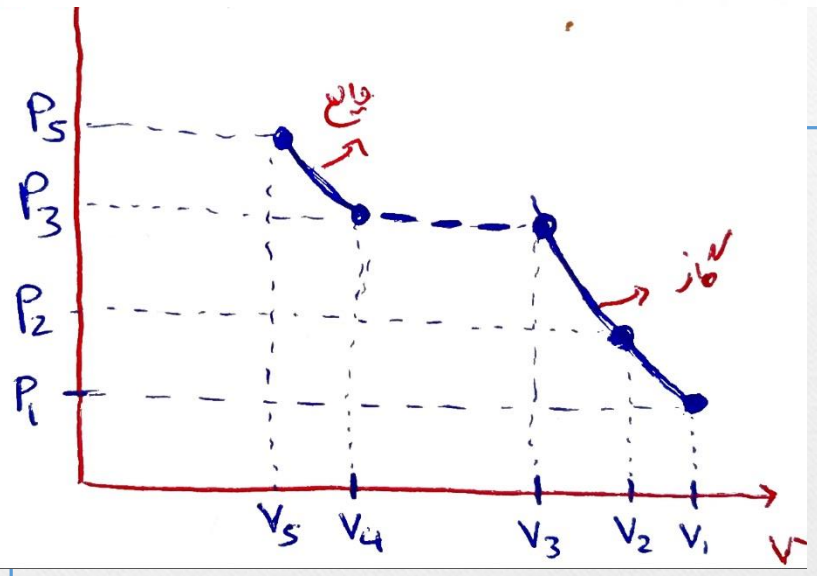
$$1 \text{ liter} = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$$



# مايع شدن گاز

اگر گازی سردتر می‌تواند به مايع تبدیل شود. فقط گاز حقیقی این خصوصیت را دارد. گاز ایده‌آل در هیچ شرایطی مايع نمی‌شود. به منظور سردتر کردن گاز باید حجم آن را کاهش داد.



نکات: ۱- هدیه گاز را قترانم کنیم شماره آن افزایش

می یابد (با قانون بویل مطابقت دارد.)

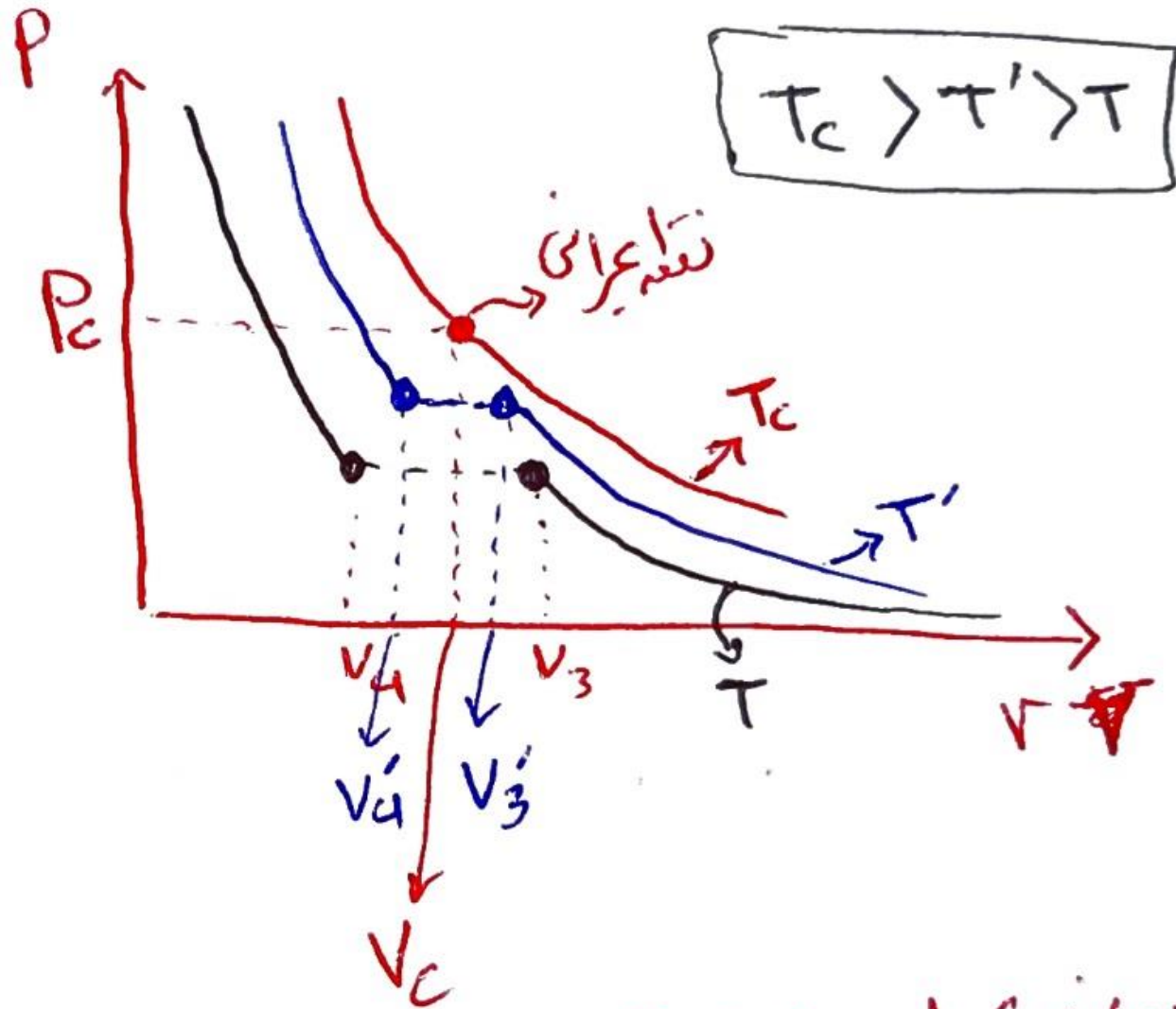
۲- هدیه فایع را هترانم کنیم شماره آن افزایش می یابد (قترانم کردن فایع ناهینر است و نیاز به هدیه انرژی بسیار است.)

۳- تفسیر حجم از  $V_3$  به  $V_4$  به طور ناگهانی رخ می دهد و حجمی بین  $V_3$  و  $V_4$  مایل (سست) می باشد.

۹- در حد درجه از هترانم کردن انرژی باید هدیه شود ری در تبدیل حالت سوم به چهارم انرژی هدیه می شود و به طور خود به خودی رخ می دهد.

۵- در حد مواضع نرت و ثابت است و تفسیری نمی کند.

۵- اگر افزایش فرت را در دمای بالاتر انجام دهیم برای هترانم کردن گاز انرژی بیشتری باید هدیه شود. زیرا هدیه دمای گاز افزایش یابد و بیشتر مولکول ها بیشتر شده و نیروی رافعه غالب می شود و هترانم کردن گاز سخت تر می شود.



C. Critical (عبارتی)

در فضای مجرانی انرژی ضعیفتر، مولکول‌ها بسیار زیاد است زیرا فضای بالایی است.

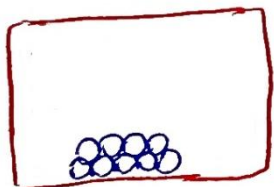
در فضای مجرانی  $\frac{1}{3}$  برابر  $\frac{1}{4}$  و برابر با  $\frac{1}{5}$  است.

در فضای مجرانی مایع شدن گاز در حجم  $\frac{1}{5}$  اتفاق می‌افتد.

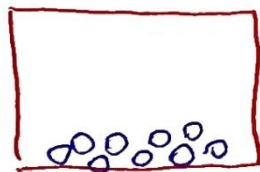
اگر فضای گازی بیشتر از فضای مجرانی باشد، آن گاز با مقدار کم کردن به مایع تبدیل نمی‌شود. زیرا اجزایش و حرکت مولکول‌ها بسیار زیاد است و نمی‌توان با مقدار کم خوردن آن‌ها را ساکن نمود و به مایع تبدیل کرد.

اگر دما و فشار بالاتر از دما و فشار مجرانی باشد، ماده نه به نرم گاز است نه مایع و نه جامد. ماده سیالی است به نام سیال فون مجرانی.

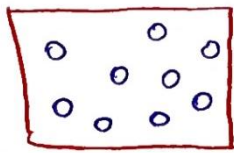
در سیال فون مجرانی به طور اتفاقی در یک لحظه مولکول‌ها در کنار هم قرار می‌گیرند و فشرده‌هایی تشکیل می‌دهند و در لحظه بعد این فشرده‌ها از هم می‌پاشند.



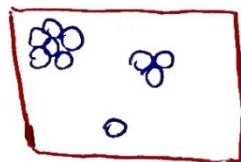
جامد



مایع



گاز



سیال فون مجرانی

دانشیه سیال فون مجرانی برابر با دانشیه مایع، وجود در گاز است و دانشیه مشخصی ندارد.

خصوصیات نقطه بحرانی برخی از مواد

	$P_c$ (atm)	$V_c$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$T_c$ (K)	$Z_c$
Ar	48	75.3	150	0.292
$\text{CO}_2$	73	94	304.2	0.274
He	2.26	57.8	5.2	0.305
$\text{O}_2$	50.14	78	154.8	0.308

1-  $Z_c$  چگونه محاسب می شود؟

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$$

2- آیا  $Z_c$  وابسته به نوع گاز است؟

3- آیا خصوصیات نقطه بحرانی همه ماده دمنظر تغییر است؟

4. کمترین فشار و دمای بحرانی متعلق به کدام ماده است؟

5. از کدام ماده در صنعت به عنوان سیال فرّون برای استفاده می شود؟

تعریف: حجم مولی ویال سیدون  $\Rightarrow$   $20^\circ\text{C}$  برابر با  $0.6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  است. اگر ضریب ارتداد در ویال (B) برابر

$$1 \text{ liter} = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ m}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$$

با  $-140 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$  باشد، فشار ویال سیدون را می‌سپارند.

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} \Rightarrow P = \left(1 + \frac{B}{V_m}\right) \frac{RT}{V_m}$$

$$P = \left(1 + \frac{-140 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}{0.6 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ lit}}}\right) \times \frac{0.082}{0.6} \times \frac{293}{8.314} = 31 \text{ atm}$$

0.77

تعریف

تقریباً  $300\text{K}$  و  $2\text{ atm}$  فاندرد تراکم نوبیری گازی برابر با  $0.86$  است.

الف - حجم  $8\text{ mmol}$  از این گاز را محاسبه کنید. - ب) ضریب ویریا  $B$  را بدست آورید.

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \Rightarrow V_m = \frac{ZRT}{P}$$

$$V_m = \frac{0.86 \times 0.082 \times 573}{20} = 2 \frac{\text{liter}}{\text{mol}}$$

$$V_m = \frac{V}{n} \Rightarrow V = nV_m$$

$$V = 8 \times 10^{-3} \times 2 = 16 \times 10^{-3} \text{ liter}$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m}$$

$$0.86 = 1 + \frac{B}{2} \Rightarrow B = -0.28 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

## معادله حالت واندروالس

دانشمندی به نام واندروالس در سال ۱۸۷۳ با ابعاد تجربی در معادله حالت گاز ایده‌آل، معادله حالتی برای گاز حقیقی ارائه کرد.

برای این منظور اثر نیروهای بین مولکولی (جاذبه یا دافعه) باید در معادله  $PV = nRT$  اعمال شود. واندروالس اثر جاذبه را این گونه بیان کرد  $\Leftarrow$  جاذبه سبب می‌شود که:

۱- بر ضرر دهنسول با حجم و با دبیاره طرف کاهش باید  $\Leftarrow$  نیروی جاذبه سبب کاهش فشار است به حالت ایده‌آل می‌شود.

۲- قدرت بر ضرر دهنسول با حجم و با دبیاره طرف کاهش باید  $\Leftarrow$  نیروی جاذبه سبب کاهش فشار است به حالت ایده‌آل می‌شود.

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

$$P = \frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2}$$

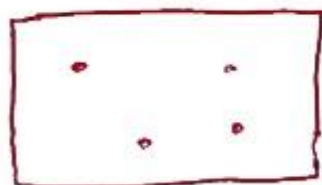
اثر جاذبه و کاهش فشار

اثر جاذبه



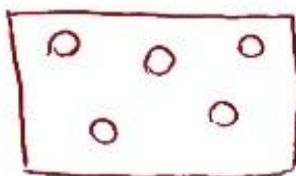
واندروالس اثر دافعه را استلوه بیان کرد: دافعه هیدامی در بین مولکول‌ها وجود دارد نه مولکول‌ها حجم داشته باشند تا تا داخل ابرالکترونی رخ دهد. مولکول نقطه‌ای گاز ایده‌ال حجمی ندارد پس نیروی دافعه در گاز ایده‌ال به وجود نمی‌آید.

واندروالس برای اعمال اثر دافعه مولکول‌ها را حجم در نظر گرفت (حجم هر مولکول یک عدد مشخص است و حجم یک مول مولکول را  $b$  در نظر گرفت)



گاز ایده‌ال

حجم قابل دسترس  
برای مولکول‌ها  $V_{\text{تحر}}$



گاز حقیقی

حجم قابل دسترس  
برای مولکول‌ها  $V_{\text{تحر}} = V - nb$   
حجم  $n$  مول  
مولکول

$$P = \frac{nRT}{V} \xrightarrow{\text{اعمال اثر جاذبه}} P = \frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2} \xrightarrow{\text{اعمال اثر دافعه}} P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

معادله واندروالس

$a, b$  ضرایب واندروالس هستند که به نوع گاز وابسته می‌باشند و تابع دما نیستند.

و  $Z$ ،  
تبدیل ۱۰ مول گاز آتان در دمای  $27^\circ\text{C}$  در ظرفی به گنجایش  $10\text{ lit}$  قرار دارد. فشار گاز آتان را

در حدکد از حالات زیر محاسبه کنید: الف) آتان ایده‌آل است ب) آتان از معادله واندر والس تبعیت

می‌کند. گاز جستی است.

$$a = 5.5 \frac{\text{l}^2 \cdot \text{atm}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0.063 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

تمرین ۱: ۱۰ مول گاز آتان در دمای  $27^\circ\text{C}$  در ظرفی به کفایش  $10\text{ lit}$  قرار دارد. فشار گاز آتان را

در حدی از حالات زیر محاسبه کنید: الف) آتان ایده آل است ب) آتان از نوعی است و اندروالس تبعیت می کند گاز حقیقی است.

$$a = 5.5 \frac{\text{l}^2 \cdot \text{atm}}{\text{mol}^2}$$

$$b = 0.063 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{10 \times 0.082 \times 300}{10} = 24.6 \text{ atm}$$

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{10 \times 0.082 \times 300}{10 - 10 \times 0.063} - \frac{5.5 \times 10^2}{10^2}$$

$$P = \frac{246}{9.37} - 5.5 = 20.7 \text{ atm}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT}$$

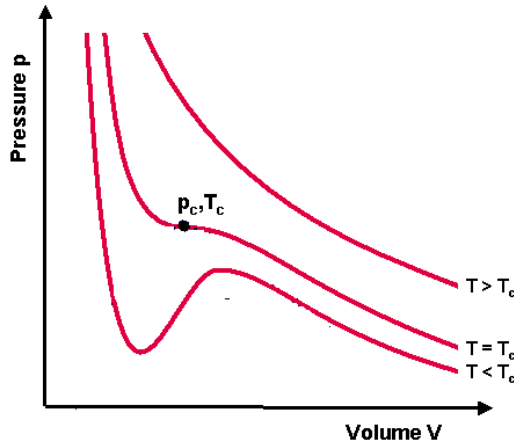
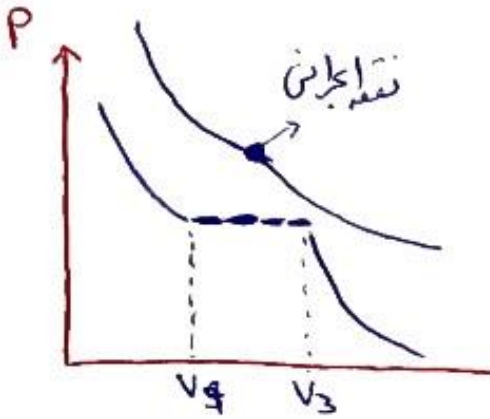
$$\Rightarrow Z = \frac{20.7 \times 1}{0.082 \times 300} = 0.84 < 1$$

جاذبه جاذب است.

$$V_m = \frac{V}{n}$$

تفاوت‌های نمودار معادله واندر والس با واقعیت

- ۱- با کاهش حجم فشار افزایش می‌یابد.
- ۲- در دمای بحرانی، نقطه بحرانی هر دو نمودار برهم منطبق است.

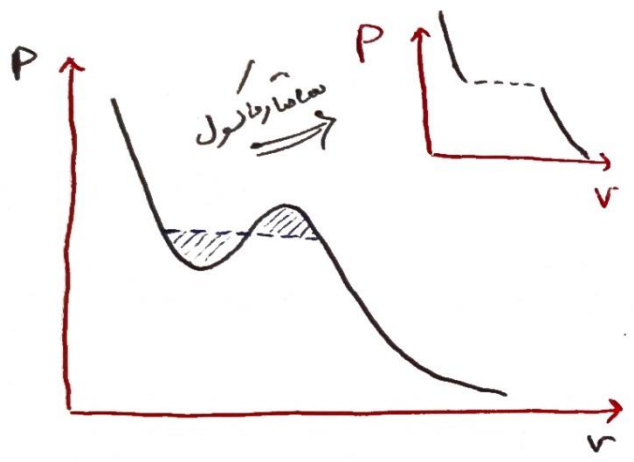


گاز حقیقی (نمودار تجربی)

گاز حقیقی (نمودار معادله واندر والس)

تفاوت‌های نمودار معادله واندر والس با واقعیت

- × در حقیقت از نمودار معادله واندر والس با کاهش حجم، فشار کاهش می‌یابد.
- × در یک فشار مشخص سه حجم برای ماده در نظر گرفته شده است.



لूप‌های منحنی واندر والس با هم برابر هستند (از نظر مساحت) هاکسل با بیان هم مساحت پورخ لوب‌های منحنی واندر والس، هر دو لوب را حذف کرد و یک خط افقی جایگزین کرد. به تعیناتی که هاکسل در منحنی واندر والس انجام کرد ساختار هاکسل همانگونه

پس بی حالت حدی توسط معادله واندروالس

حالت حدی شرطی است که در آن گاز حقیقی به گاز ایده آل تبدیل می شود. در واقعیت هنگامی که حجم گاز حقیقی خیلی زیاد شود در آن صورت گاز ایده آل می شود.

در واقعیت  $\xrightarrow{V_{\text{موز}} \rightarrow \infty}$  گاز ایده آل  $\xrightarrow{V_{\text{موز}} \rightarrow \infty}$  گاز حقیقی

آیا معادله واندروالس می تواند این حالت حدی را پیش بینی کند؟

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad \xrightarrow{V_{\text{موز}} \rightarrow \infty} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

واندروالس

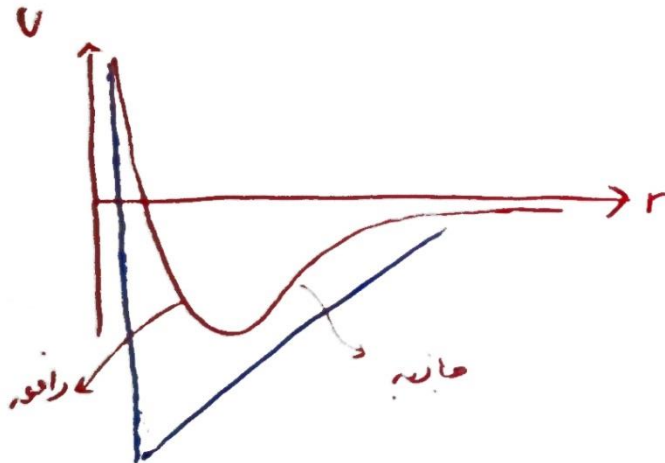
$$\lim_{V \rightarrow \infty} P_{\text{واندروالس}} = P_{\text{ایده آل}} \Rightarrow \lim_{V \rightarrow \infty} \left( \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) = \frac{nRT}{V}$$

## مقایسه معادله واندروالس

- ۱- حالات صریح را به خوبی نشان می دهد.
- ۲- نقطه عطف منفی واندروالس مطابق با نقطه بحرانی  $\left(\frac{V}{V_c}, \frac{r}{r_c}\right)$  گاز حقیقی است.
- ۳- ناحیه نشان گاز را با توجه به مساحتار ماکسول به خوبی نشان می دهد و سپس بسط می کند.
- ۴- درست آوردن این معادله با تفسیر فیزیکی خوب همراه است.

## مقایسه معادله واندروالس

- ۱- برای مطابقت با واقعیت نیاز به مساحتار ماکسول دارد.
- ۲- اثر جاذبه و دفعه بیش از حد لحاظ شده است (انحراف شده است).



سؤال: چرا نقطه بولتز نقطه عطف نیست و اندرالس  
 بر نقطه بحرانی گاز حقیقی از فرمایی این معادله است؟  
 در ریاضیات نقطه عطف خصوصیات منفردی  
 دارد. منطبق بولتز این نقطه بحرانی می تواند  
 اطلاعات فیزی در مورد نقطه بحرانی به ما دهد.

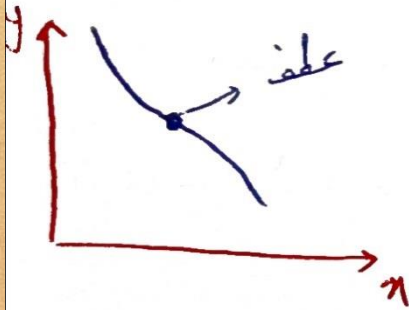
### خصوصیات نقطه عطف در ریاضیات

\* نقطه عطف نقطه ای است که امتحان مشتق در آن عوض می شود.

\* مشتق اول در نقطه عطف برابر صفر است.  $y' = \frac{dy}{dx} = 0$

\* مشتق دوم " " " " " "  $y'' = \frac{d^2y}{dx^2} = 0$

نقطه عطف مشتق فشار بر حسب داندروالس همان نقطه بحرانی است.



at Critical point :  $\frac{dP}{dv} = 0$  ,  $\frac{d^2P}{dv^2} = 0$

$$P = \frac{nRT}{v-nb} - \frac{an^2}{v^2} \Rightarrow \frac{dP}{dv} = \frac{0 - nRT}{(v-nb)^2} - \frac{0 - an^2 \cdot 2v}{v^4} = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{-nRT_c}{(v_c-nb)^2} + \frac{2an^2}{v_c^3} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d^2P}{dv^2} = \frac{0 + nRT_c \times 2(v_c-nb)}{(v_c-nb)^4} + \frac{0 - 2an^2 \times 3v_c^2}{v_c^6} = 0 \quad (2)$$

$$(1), (2) \Rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2} , T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad v_c = 3b$$



$$\textcircled{1} \quad \frac{-nRT_c}{(V_c - nb)^2} + \frac{2an^2}{V_c^3} = 0 \implies \frac{nRT_c}{(V_c - nb)^2} = \frac{2an^2}{V_c^3}$$

$$\textcircled{1} \quad \frac{2nRT_c (V_c - nb)}{(V_c - nb)^4} - \frac{6an^2}{V_c^4} = 0 \implies \frac{4an^2}{V_c^3 (V_c - nb)} - \frac{6an^2}{V_c^4} = 0$$

$$\frac{4an^2}{V_c^3 (V_c - nb)} - \frac{6an^2}{V_c^4} = 0 \implies 3(V_c - nb) = 2V_c \implies 3V_c - 3nb = 2V_c$$

$$\boxed{V_c = 3nb} \iff \begin{cases} V_c = 3nb \\ n=1 \end{cases}$$

$$\textcircled{1}, V_c = 3b \implies \frac{RT_c}{(3b - b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3} \implies \frac{RT_c}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3} \implies \boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \implies P_c = \frac{8aR}{27Rb \cdot \frac{3b - b}{2b}} - \frac{a}{9b^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$P_c = \frac{8a - 6a}{54b^2} = \frac{2a}{54b^2} = \boxed{\frac{a}{27b}}$$

اطلاعات بدست آورده از برای نقطه عطف منحنی واندرراس با نقطه بحرانی

۱- معادلاتی برای  $P_c$  و  $V_c$  و  $T_c$  بر حسب ضرایب واندرراس بدست آورده.

۲- اعداد همایب  $Z_c$  وجود دارد.

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$$

۳- اثر دافعه در مقدار حجم بحرانی تأثیر دارد و در واقع اثر دافعه رابطه مستقیم با حجم بحرانی دارد.

۴- اثر دافعه رابطه عکس با فشار در دمای بحرانی دارد.

۵- اثر جاذبه رابطه مستقیم با فشار در دمای بحرانی دارد.

هر چه در گاز جاذبه بیشتر باشد انتظار داریم فشار در دمای بحرانی بالاتری داشته باشد.

۶- خصوصیات نقطه بحرانی به  $a$  و  $b$  یعنی نوع گاز وابسته است و برای هر گاز از این خصوصیات

تفسیر به فرد است. (منظور از خصوصیات نقطه بحرانی: دما، فشار و حجم بحرانی است.)

برای اینکه یک نمونه گاز را شناسایی کنیم نیاز به دانستن فشار، حجم، دما و فرمول است. اگر این گاز حقیقی باشد از معادله واندروالس تبعیت کند،  $a$  و  $b$  باید مشخص باشند. به عبارتی استفاده از معادله واندروالس و نیاز به مشخص بودن  $a$  و  $b$  دارد. دانندگراس برای حل این مشکل و ارائه معادله ای که وابسته به نوع گاز ( $a$  و  $b$ ) نباشد، اصل حالات متناظر را بیان و استفاده کرد.

اصل حالات متناظره

اگر در هر معادله ای کمیت های کاهش یافته به کار برده شود آن معادله راسته به نوعی کار می باشد.

$$\text{کمیت اندازه گیری شده} = \frac{\text{کمیت کاهش یافته}}{\text{کمیت مرجع}} \Rightarrow T_r = \frac{T}{T_c}, P_r = \frac{P}{P_c}, V_r = \frac{V_m}{V_c}$$

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \Rightarrow P_r P_c = \frac{R T_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

معادله واندر والسن بر حسب کمیت های کاهش یافته

$$P_r \times \frac{a}{27b^2} = \frac{R \times T_r \times 8a}{27Rb(V_r \times 3b - b)} - \frac{a^3}{V_r^2 27b^2} \Rightarrow P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

تعریف - ثابت‌های بحرانی آنان  $T_c = 305K$  ،  $V_c = 148 \frac{cm^3}{mol}$  ،  $P_c = 48.2 atm$  محاسبه ضرایب

و اندرواس این گاز را محاسبه و شعاع مولکول آن را تعیین کنید.

$$V_c = 3b \Rightarrow b = \frac{148}{3} = 49 \frac{cm^3}{mol}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = 305 \Rightarrow a = \frac{27Rb \times 305}{8} = \frac{27 \times 8.314 \times 305 \times 49 \times 10^{-6}}{8} = 0.4 \frac{J \cdot m^3}{mol^2}$$

$$b \text{ حجم یک مول مولکول آنان} \Rightarrow \text{حجم یک مولکول آنان} = \frac{b}{6.02 \times 10^{23}} = \frac{49 \times 10^{-6}}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$\text{حجم یک مولکول آنان} = 8.14 \times 10^{-29} m^3$$

$$\Rightarrow \text{فرض شود مولکول آنان کروی است} \Rightarrow V_{\text{کره}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\frac{4}{3} \times 3.14 \times r^3 = 8.14 \times 10^{-29} \Rightarrow r^3 = 19.4 \times 10^{-30} \Rightarrow r = 2.4 \times 10^{-10} m$$

$0.24 \times 10^{-9} m$   
 $0.24 nm$

تغییر، گازی از معادله واندروالس با  $a = 0.76 \frac{\text{m}^6 \text{Pa}}{\text{mol}^2}$  تبعیت می‌کند. حجم آن در  $288 \text{ K}$  و  $4 \text{ MPa}$  برابر  
با  $4 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$  است. ثابت واندروالس  $b$  و فاکتور تراکم دیگری این گاز را محاسبه کنید.

تعیین ضریب از فشار و اندروالسن با  $a = 0.76 \frac{\text{m}^6 \text{Pa}}{\text{mol}^2}$  تبعیت می‌کنند. حجم آن در  $288 \text{ K}$  و  $4 \text{ MPa}$  برابر  
 $4 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$  است. ثابت اندروالسن  $b$  و فانتروالکم نیز برای این گاز را می‌یابند.

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$4 \times 10^6 = \frac{8.314 \times 288}{4 \times 10^{-4} - b} - \frac{0.76}{16 \times 10^{-8}} \Rightarrow \frac{4 \times 10^6 + 4.8 \times 10^6}{8.8 \times 10^6} = \frac{2394}{4 \times 10^{-4} - b}$$

$$\frac{0.048 \times 10^8}{8.8 \times 10^6} = 48 \times 10^5 = 4.8 \times 10^6$$

$$2394 = 35.2 \times 10^2 - 8.8 \times 10^6 b \Rightarrow 8.8 \times 10^6 b = 1126 \Rightarrow b = 128 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{4 \times 10^6 \times 4 \times 10^{-4}}{8.314 \times 288} = 0.67 < 1 \Rightarrow \text{جاذبه غالب است.}$$

## معادلات حالت گاز حقیقی

1- معادله ویریا  $Z = \frac{Pv_m}{RT} = 1 + \frac{B}{v_m} + \dots$

2- معادله واندرالس  $P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$

3- معادله برنوله  $P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{TV^2}$

4- معادله ریبسی  $P = \frac{nRT e^{-\frac{na}{RTv}}}{V-nb}$

... - 5

درستی نیزند ۱ مورد بررسی قرار نهند



مفصله توزیع سرعت مولکول‌ها در گاز (تابع توزیع سرعت) : این مفصله نشان می‌دهد فراوانی مولکول‌ها در سرعت‌ها  $v$

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

مولکول‌ها به سه عوارضی بستگی دارد و چگونه محاسبه می‌شود.

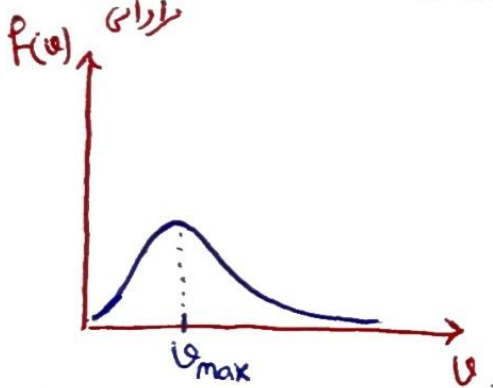
فراوانی مولکول‌ها در سرعت‌های مختلف به حجم دریا

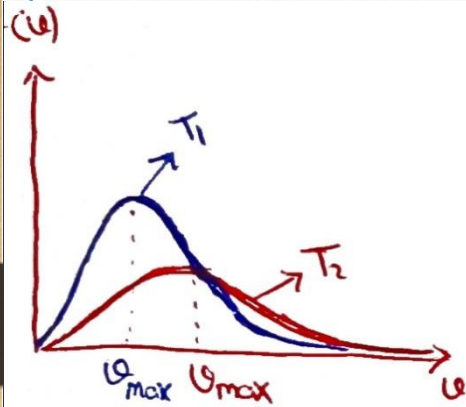
و مقدار سرعت بستگی دارد.

$v_{max}$  بیشترین سرعت است. بلکه سرعتی است که بیشترین فراوانی را دارد. در این مفصله هیچ مولکولی ساکن نیست. به عبارتی فراوانی در

$v=0$  برابر صفر است (صفر مولکول برای  $v=0$  هستند).

سطح زیر مفصله برابر با تعداد کل مولکول‌های نمونه گازی می‌باشد.





انرژی گاز را افزایش دهیم منحنی توزیع سرعت بکین تری و کوتاه‌تری شود.

بکین تری شود زیرا در دمای بالاتر، سرعت‌های زیاد برای مولکول‌ها

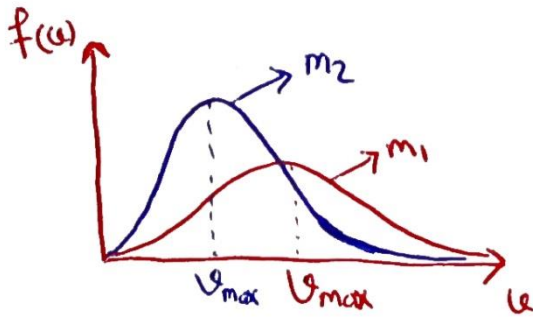
قابل دسترس می‌شوند. به عبارتی سرعت‌های زیاد فراوانی دارند.

(در دماهای بالا)

حجم سطح زیر منحنی <sup>برای</sup> هر دو دما باید ثابت باشد، بکین شدن منحنی سبب کوتاه‌تر شدن آن می‌گردد.

با افزایش دما  $u_{max}$  بیشتر می‌شود ولی فراوانی آن کاهش می‌یابد.

دو نمونه گاز با جرم مولی  $m_1$  و  $m_2$  ( $m_2 > m_1$ ) را از نظر تابع توزیع سرعت مقایسه کنید.



گازی که جرم مولی کمتری دارد دقتن توزیع سرعت کهن تر و کونا هتر دارد.

گازی که مولکول های کسبی دارد سرعت های بالا برای آن عامل بسشس

است. بسشس دقتن توزیع سرعت آن کهن تر می شود. بسشس بقدار

مولکول های حدردو گاز یکسان است بسشس دقتن توزیع کهن تر باید کونا هتر نیز باشد.

سؤال: رابطه  $v_{max}$  با دفا و حجم جرم مولی را بقین بنماید.

$$T \uparrow \Rightarrow v_{max} \uparrow$$

$$m \downarrow \Rightarrow v_{max} \uparrow$$

$v_{max}$  با دفا رابطه مستقیم دارد.

" با جرم " معکوس دارد.

سؤال: با توجه به فرمول تابع توزیع سرعت،  $v_{max}$  را بدست آورید.

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_{max} = \checkmark$$

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \Rightarrow \frac{df(v)}{dv} = A 2v e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} + A v^2 \times \frac{-M 2v}{2RT} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \left( 2Av + \frac{A v^2 \times (-2Mv)}{2RT} \right) = 0$$

$$e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} = 0 \Rightarrow \frac{Mv^2}{2RT} = \infty \Rightarrow v_{max} = \infty \quad X$$

$$2Av - \frac{MAv^3}{RT} = 0 \Rightarrow 2Av = \frac{MAv^3}{RT} \Rightarrow v^2 = \frac{2RT}{M} \Rightarrow v_{max} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

میانگین سرعت متوسط (در نمونه گازی)

ریاضیات ،  
تغییراتی × کمیت = متوسط کمیت

$$\bar{v} = \int v f(v) dv$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \left\{ \Rightarrow \bar{v} = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^3 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} dv \right.$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} dv$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M}\right)^2$$

ریاضیات :  $\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

فرکانس برخورد : تعداد برخوردهای یک مولکول در واحد زمان (در مدت ثانیه)

واحد فرکانس برخورد :  $s^{-1}$

$$Z = \frac{\sigma \bar{c} P}{KT}$$

$$\sigma = \pi d^2$$

له قطر مولکول

at  $P = 1 \text{ atm}$   
 $T = 25^\circ \text{C}$   $\Rightarrow Z = 7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$

همه مولکول در هر ثانیه چند برخورد انجام می دهد؟

سؤال : با افزایش دما فرکانس برخورد چه تغییری می کند؟  
 در حجم ثابت

$$T \uparrow \quad \bar{c} \uparrow \quad P \uparrow \quad \Rightarrow \quad Z \uparrow$$

پوشش آزاد ( $l$ ) : فاصله ای است که یک مولکول بین دو برخورد متوالی طی می کند.

$$l = \frac{\bar{c}}{Z} = \frac{KT}{\sqrt{2} \sigma P}$$

سؤال : با افزایش دما در حجم ثابت پوشش آزاد چه تغییری می کند؟

$$t = \frac{1}{Z}$$

زمان پرواز آزاد : مدت زمانی که مولکول برخوردی ندارد

تقریباً، در فشار 1 atm و دمای 25 °C یک اتم Ar در مدت 1 ثانیه چند برخورد انجام می دهد؟

$$\delta = 0.35 \text{ nm} \quad Z = \frac{\text{تعداد برخوردها یک مول}}{\text{در مدت 1 ثانیه}} \quad Z = \frac{\delta \bar{u} P}{KT}$$

$$M = 36 \text{ g/mol}$$

$$\bar{u} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left( \frac{8 \times 8.314 \times 298.15}{3.14 \times 36 \times 10^{-3}} \right)^{1/2} = 418 \text{ m/s}$$

$$K = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.02 \times 10^{23}} \quad Z = \frac{0.35 \times 10^{-9} \times 418 \times 10 \times 10^5 \times 6.02 \times 10^{23}}{8.314 \times 298}$$

$$Z = 0.35 \times 10^{10} = 3.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

تقریباً، در چه فشاری پوشش ازار گاز آرگون در دمای 25 °C برابر با تعداد اتم های خورش

می شود؟

$$\delta = 0.35 \text{ nm}$$

$$l = \frac{KT}{\sigma P} \implies P = \frac{KT}{\sigma l}$$

$$l = \frac{KT}{\sigma P} \implies P = \frac{KT}{\sigma l} \implies P = \frac{1.4 \times 10^{-23} \times 298}{0.35 \times 10^{-18} \times 0.33 \times 10^{-9}} = 3600 \times 10^4 \text{ Pa}$$
$$= 360 \times 10^5 \text{ Pa}$$
$$= 360 \text{ atm}$$

$$K = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.02 \times 10^{23}} = 1.4 \times 10^{-23}$$

$$\delta = \pi d^2 \implies d = \sqrt{\frac{\delta}{\pi}} = \sqrt{\frac{0.35 \times 10^{-18}}{3.14}} = 0.33 \times 10^{-9} = 0.33 \text{ nm}$$