

# شیمی فیزیک (۱)

مدرس: شهبازی

## تعریف شیمی فیزیک

شیمی فیزیک عبارتست از توجیه پدیده‌های شیمیایی با استفاده از اصول نظری فیزیک. در این مطالعه ابتدا دنیای پیرامون خود را که همان جهان ماکروسکوپی (جهان فعلی) مطالعه می‌کنیم و یافته‌های تجربی را بصورت قوانین در می‌آوریم، پس جهان میکروسکوپی یا بعبارت دیگر رفتار فردی مولکول‌ها را که متکی بر فرضیات می‌باشد مطالعه کرده و یک مدل مولکولی ایجاد می‌کنیم و در مرحله بعد جهان ماکروسکوپی را از دیدگاه مولکولی تفسیر می‌کنیم در حقیقت شیمی فیزیک مطالعه میکروسکوپی جهان ماکروسکوپی می‌باشد بطور خلاصه:

I : مطالعه تجربی از جهان فعلی یا جهان ماکروسکوپی که قوانین ایجاد می‌شوند.

II : مطالعه جهان میکروسکوپی و تدوین یک مدل مولکولی

III : تلفیق دو مطالعه یا مطالعه میکروسکوپی جهان ماکروسکوپی

شیمی فیزیک *Physical Chemistry* مطالعه اصول فیزیک است که به خواص و رفتار سیستم‌های شیمیایی نظارت می‌کند.

یک سیستم شیمیایی از دیدگاه ماکروسکوپی و میکروسکوپی می‌تواند مطالعه شود.

عبارت *chemical physics* به جنبه هائی از شیمی فیزیک دلالت می‌کند که پدیده هائی را در سطح مولکولی مطالعه می‌کند .

شیمی فیزیک را می‌توان به چهار بخش اصلی تقسیم کرد.

ترمودینامیک *Thermodynamics*

شیمی کوانتوم quantum Chemistry

مکانیک آماری Statistical mechanics

سینتیک Kinetics

ترمودینامیک علم ماکروسکوپی است که روابط بین خواص تعادلی سیستم و تغییرات خواص تعادلی در فرآیندها را مطالعه می کند. مولکولها و الکترونها و هسته های تشکیل دهنده آنها از مکانیک کلاسیک پیروی نمی کنند و حرکت آنها بوسیله مکانیک کوانتوم مورد مطالعه قرار می گیرد.

علم ماکروسکوپی ترمودینامیک نتیجه چیزی است که در سطح مولکولی اتفاق می افتد. سطوح ماکروسکوپی و مولکولی بوسیله شاخه ای از علم که مکانیک آماری نامیده می شود به همدیگر مربوط می شوند.

سینتیک، مطالعه سرعت (میزان) فرآیندها می باشد و از قسمتی از تئوریهای ترمودینامیک - شیمی کوانتوم و مکانیک آماری کمک می گیرد.

قانون بویل

قانون گیلوساک

قانون آمونتون

رابطه گازهای کامل

محاسبه ثابت گازها

برخی از خواص محلولهای گازی:

قانون فشارهای جزئی دالتون

قانون حجمهای جزئی آماگات

محاسبه جرم مولکولی از رابطه گازها

جزء مولی mole fraction

خواص غیر ایده آل گازها

ضریب تراکم پذیری Compressibility Factor

معادله ویرال Virial Equation

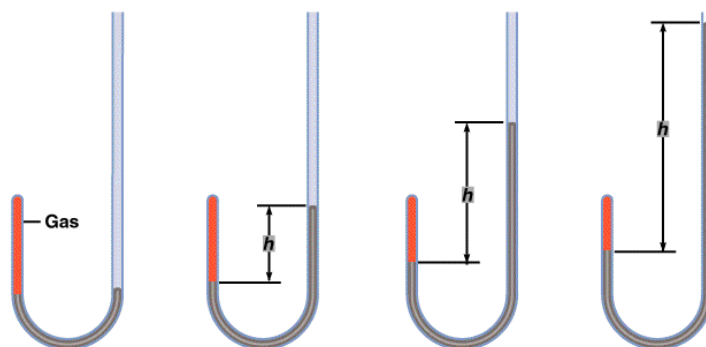
## رابطه حجم با فشار یک گاز

### قانون بویل

در حدود سال ۱۶۶۰ رابرت بویل آزمایشهایی را انجام داد که با استفاده از دستگاهی که در شکل نشان داده شده است تأثیر فشار را بر روی حجم مقدار معینی از هوا در دمای ثابت مورد بررسی قرار داد. بطوریکه اگر در داخل لوله خمیده مقداری جیوه ریخته و حجم هوای محبوس را یادداشت کنیم سپس با افزایش جیوه وقتی که فشار روی هوا افزایش می یابد بایستی حجم کاهش یابد، هر گاه این آزمایش را چندین بار تکرار کنیم و هر بار مقادیر فشار و حجم را

یادداشت نمائیم ملاحظه می‌کنیم که در دمای ثابت حاصلضرب فشار در حجم مقداری است ثابت که به قانون بویل (Boyle) معروف است و بصورت زیر بیان می‌شود.

### Apparatus for Studying the Relationship between Pressure and Volume of a Gas



As  $P(h)$  increases

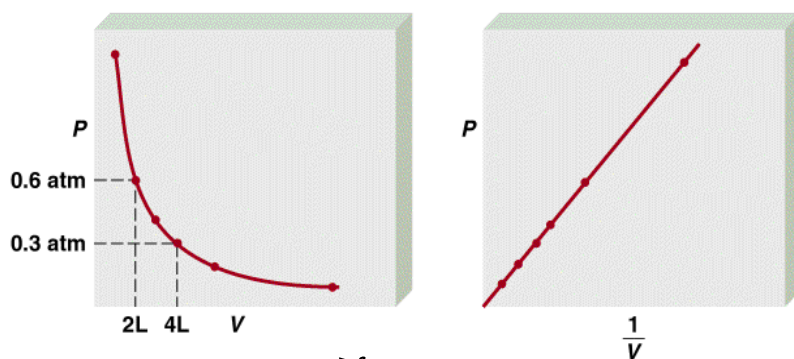
$V$  decreases

حجم مقدار معینی از یک گاز در دمای ثابت متناسب با عکس فشار تغییر می‌کند.

تحولاتی را که در دمای ثابت انجام می‌یابند. ایزوترم یا همدمای Isotherm می‌نامند. طبق قانون بویل فشار حجم معینی از یک گاز در دمای ثابت طوری تغییر می‌کند که حاصلضرب  $PV$  همواره مقداریست ثابت. گاهی در یک تحول ایزوترم مقادیر اولیه  $V_1$  و  $P_1$  یک گاز به مقادیر جدید  $V_2$  و  $P_2$  تغییر می‌یابد و از آنجائیکه حاصلضرب فشار در حجم مقداریست ثابت قانون بویل را می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

هر گاه تغییرات فشار برحسب حجم را به شکل منحنی نشان دهیم منحنی هذلولی (hyperbolic) بدست آمده نمونه‌ای از یک ایزوترم می‌باشد.



$$P \propto 1/V$$

$$P \times V = \text{constant}$$

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$



Constant temperature  
Constant amount of gas

A sample of chlorine gas occupies a volume of 946 mL at a pressure of 726 mmHg. What is the pressure of the gas (in mmHg) if the volume is reduced at constant temperature to 154 mL?

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

$$P_1 = 726 \text{ mmHg}$$

$$P_2 = ?$$

$$V_1 = 946 \text{ mL}$$

$$V_2 = 154 \text{ mL}$$

$$P_2 = \frac{P_1 \times V_1}{V_2} = \frac{726 \text{ mmHg} \times 946 \text{ mL}}{154 \text{ mL}} = 4460 \text{ mmHg}$$

گازهایی که از قانون بویل تبعیت می‌کنند به اسم گازهای ایده‌ال یا کامل (ideal gas) یا (perfect gas) معروف هستند. اندازه‌گیری‌های دقیق‌تر در خصوص برخی از گازها چنین نشان می‌دهد که در حقیقت گازها کاملاً بر طبق قانون بویل رفتار نمی‌کنند که این رفتار را رفتار غیر ایده‌ال گازها (imperfect gas)، (non-ideal gas) یا (real gas) می‌نامند. بایستی اضافه کرد که در گازهای کامل حاصلضرب فشار در حجم مستقل از مقدار فشار هست بدین معنی که تغییرات فشار تأثیری بر مقدار حاصلضرب PV نخواهد داشت.

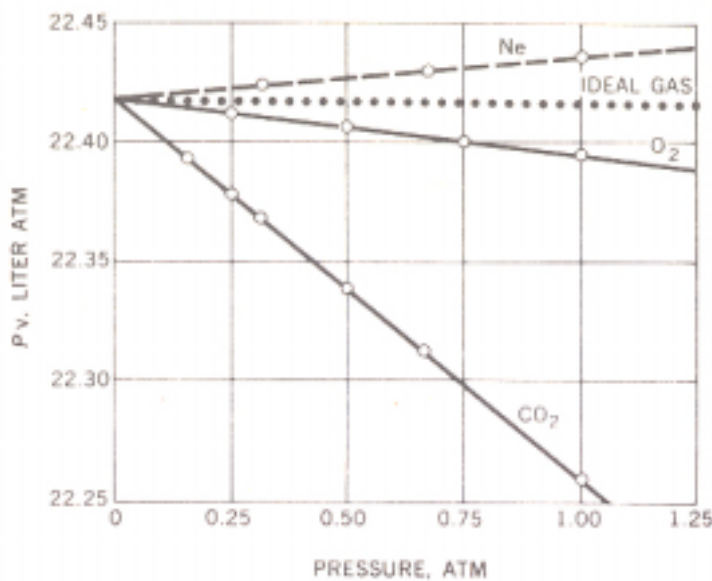


FIGURE 1-5

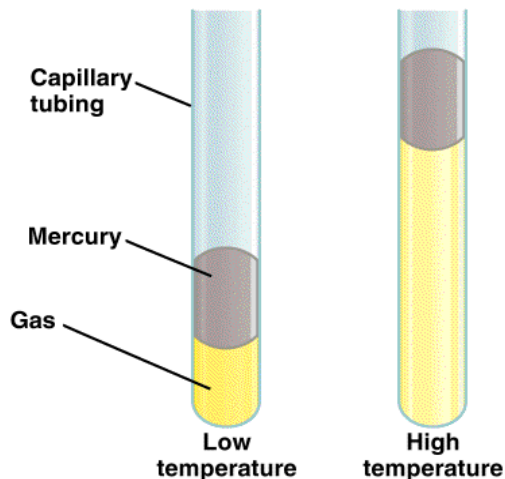
Accurate data for the product  $PV$  for 1 mol of the gas as a function of pressure at  $0^\circ\text{C}$ . (Adapted from L. P. Hammett, "Introduction to the Study of Physical Chemistry," Copyright 1952 by McGraw-Hill, Inc. Used by permission of McGraw-Hill Book Company.)

## تغییر حجم یک گاز بر حسب دما

بیشتر از یک قرن طول کشید تا رابطه حجم و دمای یک گاز همانند قانون بویل مورد بررسی قرار گیرد و دلیل این امر عدم درک صحیح مفهوم دما و داشتن ابزاری برای اندازه‌گیری آن بود هر چند که تفاوت بین سردی و گرمی بطور کیفی قابل تشخیص بود تا اینکه از انبساط مایع در یک لوله شیشه‌ای یک دماسنج مدرن ساخته شد که در آن نقطه انجماد آب صفر درجه و نقطه جوش آب یکصد درجه سانتیگراد در نظر گرفته شد. تحقیقات شارل و گیلوساک نشان داد که در فشار ثابت حجم نمونه‌ای از گاز بطور خطی با دما تغییر می‌کند و همانطوریکه در شکل نشان داده شده است برونمایی (extrapolation) منحنی‌ها در دمای  $0^\circ\text{C} = 273/15$  به حجم صفر می‌رسد. غالباً راحت‌تر است که دما را از

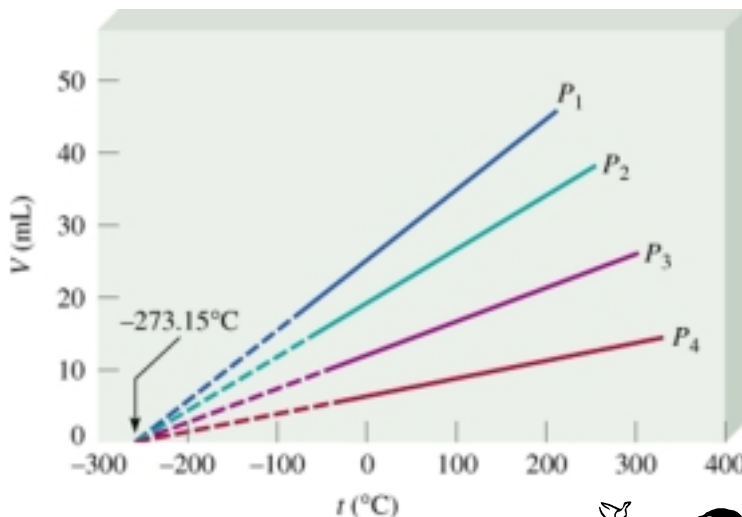
نقطه  $^{\circ}\text{C} \ 273/15 -$  بعوض صفر درجه سانتیگراد یعنی صفر درجه بندی سلسیوس (Celsius scale) اندازه بگیریم و اگر اندازه درجه برای همان مقیاس درجه بندی سلسیوس نگاه داشته شود ولی محل صفر آن تغییر کند مقیاس جدیدی بنام درجه بندی کلونین (Kelvin scale) یا مقیاس مطلق (absolute temperature scale) بدست می آید

### Gas Expanding and Contracting



As  $T$  increases  $V$  increases

### Variation of gas volume with temperature at constant pressure.



Charles' & Gay-Lussac's Law

$$V \propto T$$

$$V = \text{constant} \times T$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

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



Temperature **must** be in Kelvin

$$T = t + 273.15$$

دما در این مقیاس با علامت K (کلوین) به افتخار لرد کلوین نشان داده می‌شود. قانون گیلوساک یا قانون شارل به شکل زیر بیان می‌گردد:

اگر فشار ثابت نگهداشته شود حجم جرم معینی از یک گاز متناسب با دمای مطلق آن تغییر می‌کند. و می‌توان نوشت:

$$V \propto T$$

$$\frac{V}{T} = \text{constant}$$

لذا پیروی یک گاز از قانون بالا معرف ایده‌ال بودن گاز می‌باشد و از آنجائیکه با حجم یک نمونه گاز در دو دمای متفاوت سروکار داریم می‌توانیم رابطه زیر را بنویسیم:

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

### رابطه PVT گازهای ایده‌ال

قوانین بویل و گیلوساک در مورد گازها بطور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت که بستگی حجم یک نمونه گاز را به فشار و دما توصیف می‌کنند. برای توصیف ریاضی بستگی حجم به دما و فشار را بصورت تابع زیر نشان می‌دهیم:

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

از آنجائیکه حجم یک گاز متناسب با دما و عکس فشار می‌باشد خواهیم داشت:

$$V \propto T$$

$$V \propto \frac{1}{P}$$

و در صورت ترکیب روابط بالا:

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

از آنجائیکه حجم یک گاز متناسب با تعداد مول‌های سازنده آن هست رابطه بالا را بشکل زیر خواهیم داشت:

$$V \propto n \frac{T}{P}$$

واحد مول در محاسبات حجم کاربرد دارد و براساس فرضیه آووگادرو که می‌گوید:

**حجم‌های مساوی از گازها در شرایط یکسان فشار و دما شامل تعداد مولکول‌های مساوی هستند.**

چنین استنباط می‌شود که یک مول از یک گاز در شرایط معینی از دما و فشار همان حجمی را اشغال می‌کند که یک مول از هر گاز دیگر. در صورتیکه R را بعنوان ضریب تناسب وارد نمائیم تساوی زیر را خواهیم داشت:

$$V = Rn \frac{T}{P}$$

$$PV = nRT$$

رابطه بدست آمده را رابطه گاز کامل یا گاز ایده آل می نامند و در مورد تمام گازهایی که بصورت ایده آل رفتار می کنند به کار برده می شود.

A sample of carbon monoxide gas occupies 3.20 L at 125 °C. At what temperature will the gas occupy a volume of 1.54 L if the pressure remains constant?

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

$$V_1 = 3.20 \text{ L} \quad V_2 = 1.54 \text{ L}$$

$$T_1 = 398.15 \text{ K} \quad T_2 = ?$$

$$T_1 = 125 (^{\circ}\text{C}) + 273.15 \text{ (K)} = 398.15 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{V_2 \times T_1}{V_1} = \frac{1.54 \cancel{\text{L}} \times 398.15 \text{ K}}{3.20 \cancel{\text{L}}} = 192 \text{ K}$$

### محاسبه مقدار : R

مقدار R را از رابطه گازهای کامل در شرایط متعارفی Standard Temperature and Pressure (STP) می توان حساب کرد .

$$t = 0^{\circ}\text{C}$$

$$T = 0 + 273.15 = 273.15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

چون یک مول از گازها در شرایط متعارفی ۲۲/۴ لیتر حجم دارد:

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$V = 22.4 \text{ lit}$$

خواهیم داشت :

$$PV = nRT$$

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ lit}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 0.082056 \text{ lit atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ثابت گاز یعنی R دارای بعد انرژی است چرا که:

فشار را برابر نیرو بر واحد سطح و حجم را به شکل سطح ضربدر طول می نویسیم و بعد R (دیمانسیون) مشخص می گردد.

$$\text{فشار} \times \text{حجم} = \frac{\text{نیرو}}{\text{سطح}} \times \text{طول} \times \text{طول} = \text{نیرو} \times \text{طول}$$

ابعاد نیرو ضربدر طول همان ابعاد انرژی است که بر مبنای نیرو ضربدر تغییر مکان متکی می باشد. لذا R دارای بعد انرژی بر درجه کلوین بر مول می باشد.

حال می توانیم مقدار R را بر حسب واحدهای دیگر بدست آوریم.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ lit} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$R = 0.082056 \text{ lit atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 0.082056 \times 10^{-3} \times \text{m}^3 \times 101325 \times \text{N m}^{-2} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$R = 1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

## 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:

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

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

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1V}{RT} + \frac{P_2V}{RT} + \dots \quad P = P_1 + P_2 + \dots$$

### ب: قانون حجم‌های جزئی آماتگات 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 باهم 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 بکند. گفته می‌شود که مخلوط از قانون حجم‌های جزئی آماتگات 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.

$$PV = nRT$$

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

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

$$PM = dRT$$

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

## خواص غیر ایده‌ال گازها

تا کنون تمام مطالبی که گفته شد مربوط به رفتار کامل گازها می‌باشد که از رابطه  $PV = nRT$  تبعیت می‌کند در این گازها مولکول‌ها بطور متوسط از هم دور هستند و کاملاً بطور مستقل از همدیگر حرکت می‌کنند لذا چنین نتیجه می‌گیریم که گاز کامل گازی است که در آن انرژی از مشارکت انرژی جنبشی مولکول‌ها بدست می‌آید و انرژی پتانسیل که از تأثیر متقابل مولکول‌ها ایجاد می‌گردد دخالتی ندارد.

در صورت عدم تبعیت یک گاز از رابطه بالا می‌گوئیم که گاز رفتار غیرایده‌ال داشته یا گاز حقیقی می‌باشد همانطوریکه قبلاً گفته شد حاصلضرب  $PV$  در گازهای ایده‌ال بایستی مستقل از مقدار  $P$  باشد ولی داده‌های خیلی دقیق برای چندین گاز در فشارهای نسبتاً پایینی که در شکل نشان داده شده است حاکی از این است که گازها رفتار غیرایده‌ال داشته و لازمست که در رابطه  $PV = nRT$  تغییراتی داده شود، (لازم به ذکر است که در فشارهای بالا و متوسط نیز انحراف از رفتار ایده‌ال وجود دارد) و بدین منظور رابطه تجربی زیر را برای توصیف رفتار غیرایده‌ال گاز در نظر می‌گیریم

$$PV = RT(1 + bP)$$

که در آن  $b$  از مشخصات گاز و تابع دما می‌باشد.

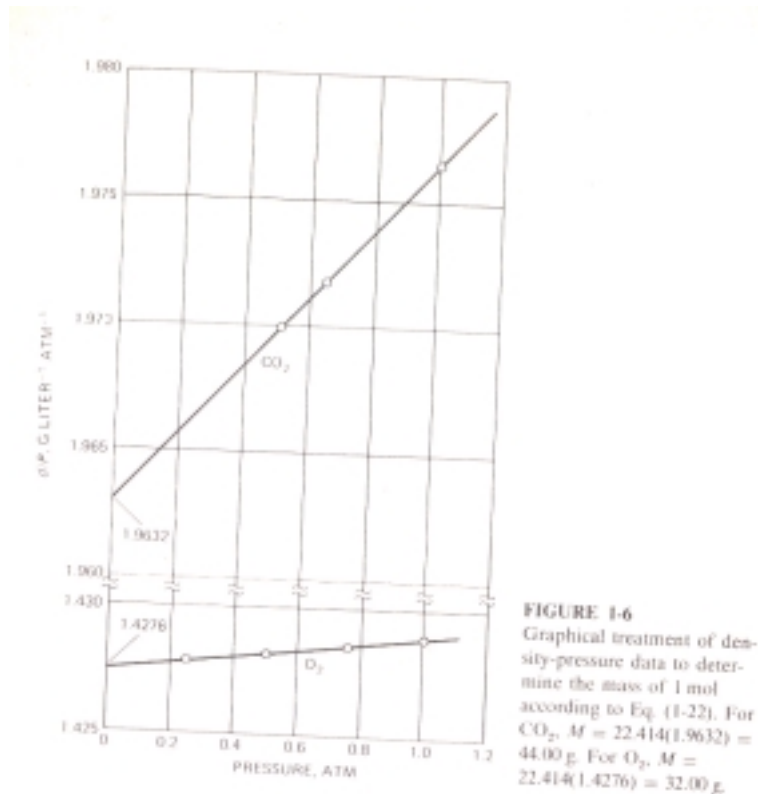
رفتار غیر ایده‌ال گاز بایستی در محاسبه جرم مولکولی در نظر گرفته شود برای یک گاز جرم مولکولی از رابطه

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

بدست می‌آید. در رفتار ایده‌ال گاز جرم حجمی متناسب با فشار می‌باشد و برای هر فشاری یک مقدار مشخص  $\frac{d}{P}$  بدست می‌آید ولی در گازهای حقیقی  $\frac{d}{P}$  تابع  $P$  می‌باشد و رابطه تجربی زیر را می‌نویسیم:

$$\frac{d}{P} = \frac{M}{RT}(1 + b'P)$$

که  $b'$  مقدار ثابتی بوده و به طبیعت گاز و دما بستگی دارد.



همانطوریکه در شکل نشان داده شده است. جرم مولکولی از مقدار  $\frac{d}{P}$  در حد فشار صفر قابل محاسبه است. معادلاتی که برای توصیف رفتار PVT گازها نوشته می‌شود معادله حالت (equation of state) نامیده می‌شود.

ضریب تراکم‌پذیری compressibility factor  
ضریب تراکم compression factor

انحراف گازها از حالت ایده‌ال معمولاً با رسم منحنی  $\frac{PV}{RT}$  بر حسب  $P$  مشخص می‌شود. این نسبت برای رفتار ایده‌ال در تمام دماها و فشارها برابر واحد است و برای رفتار غیرایده‌ال انحراف از واحد را نشان می‌دهد کمیت  $\frac{PV}{RT}$  را با علامت  $Z$  نشان داده و آن را ضرایب تراکم‌پذیری یا ضریب تراکم می‌گویند. رفتار ایده‌ال مستلزم آن است که  $Z$  در تمام فشارها و دماها مقدارش برابر یک باشد و غیرکامل بودن گاز از روی مقدار  $Z$  مشخص می‌گردد.

ضریب تراکم‌پذیری  $Z$  در برخی اوقات مقدار بزرگتری از واحد و در برخی اوقات مقدار کمتری از واحد دارد. وقتی مولکول‌های گازهای حقیقی در محدوده هم‌دیگر قرار می‌گیرند برهم‌دیگر تأثیر متقابل دارند (intermolecular forces) و دو نوع تأثیر متقابل مابین مولکول‌ها وجود دارد:

۱- در فاصله نسبتاً زیاد (far molecular distance) دو مولکول هم‌دیگر را جذب می‌کنند. انرژی پتانسیل آنها کاهش می‌یابد. جاذبه بین مولکولی (Intermolecular Attraction) که نتیجه آن پائین آوردن انرژی پتانسیل است باعث می‌شود که مایع بوجود آید.

۲- وقتی مولکول‌ها بیش از اندازه بهم نزدیک شوند. هم‌دیگر را دفع می‌کنند (Intermolecular Repulsion) و دافعه بین مولکولی باعث می‌شود که مایعات و جامدات به یک نقطه بی‌نهایت کوچکی تبدیل نگردند.

بدین ترتیب اگر رابطه  $\frac{PV_m}{RT} = Z$  را در نظر بگیریم که  $V_m$  در آن حجم مولی می‌باشد. هر گاه نیروی جاذبه بین مولکولی

قوی بین مولکول‌ها حاکم باشد حجم مولی بدست آمده کوچکتر از حجم قابل انتظار خواهد بود و در نتیجه  $Z < 1$  می‌باشد و اگر نیروی دافعه بین مولکولی قوی بین مولکول‌ها وجود داشته باشد حجم مولی بدست آمده بیشتر از حجم قابل انتظار خواهد بود و در نتیجه  $Z > 1$  خواهد شد.

















































































































