

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان
مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



فصل چهارم

گازها

تمامی نکات و خلاصه مباحث شیمی عمومی مورتنبر

گروه آموزشی شیمی ناحیه ۲ ری

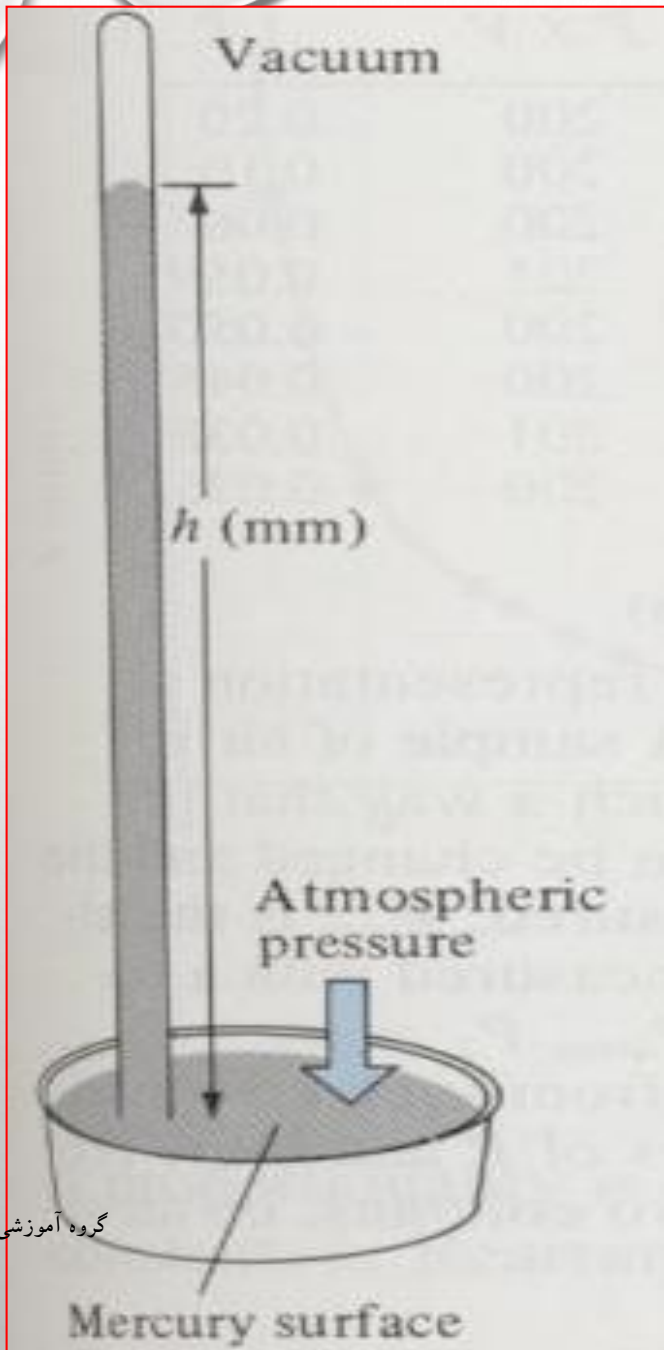
نیروی جاذبه بین مولکولهای یک گاز ضعیف می باشد بنابراین
گازها حجم و شکل ثابتی ندارند.

به طور کلی حجم مواد مختلف (جامد، مایع و گاز) به دو عامل
فشار و دما بستگی دارد. این نکته را می توانیم در معادله حالت

زیر خلاصه کنیم .
 $V=V(T, P, n)$

فشار

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



- دستگاهی که برای اندازه گیری فشار هوا بکار می رود، هوا سنج نام دارد که در شکل زیر مشاهده می گردد. برای ساخت این دستگاه کافی است که یک لوله شیشه ای پراز جیوه را بطور معکوس روی یک تشک پر از جیوه قرار دهیم . مقداری از جیوه درون لوله خارج خواهد شد ولی بسته به فشار هوا، جیوه درون لوله در ارتفاع مشخصی خواهد ایستاد.

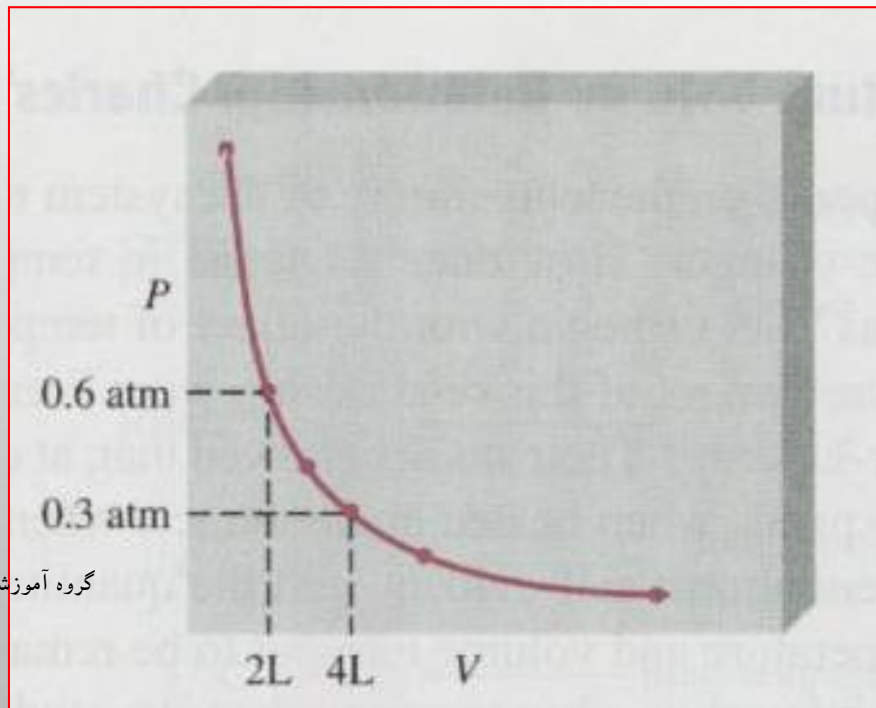
این ارتفاع در سطح دریاهای آزاد 760 میلی متر خواهد بود بنابراین فشار هوا در سطح دریاهای آزاد یک اتمسفر یا 760 میلی متر جیوه (تور) خواهد بود. در هنگام اندازه گیری فشار باید ارتفاع و درجه حرارت مشخص گردد زیرا فشار هوا به ارتفاع بستگی دارد.

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm hg} = 1.013 \times 10^6 \text{ dyne/ cm}^2$$

در این قسمت از درس مروری بر قوانین گازها خواهیم داشت.

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

$$V = K_{m,T} / P \quad \text{or} \quad PV = K_{m,T} \quad \text{or} \quad P_1V_1 = P_2V_2$$



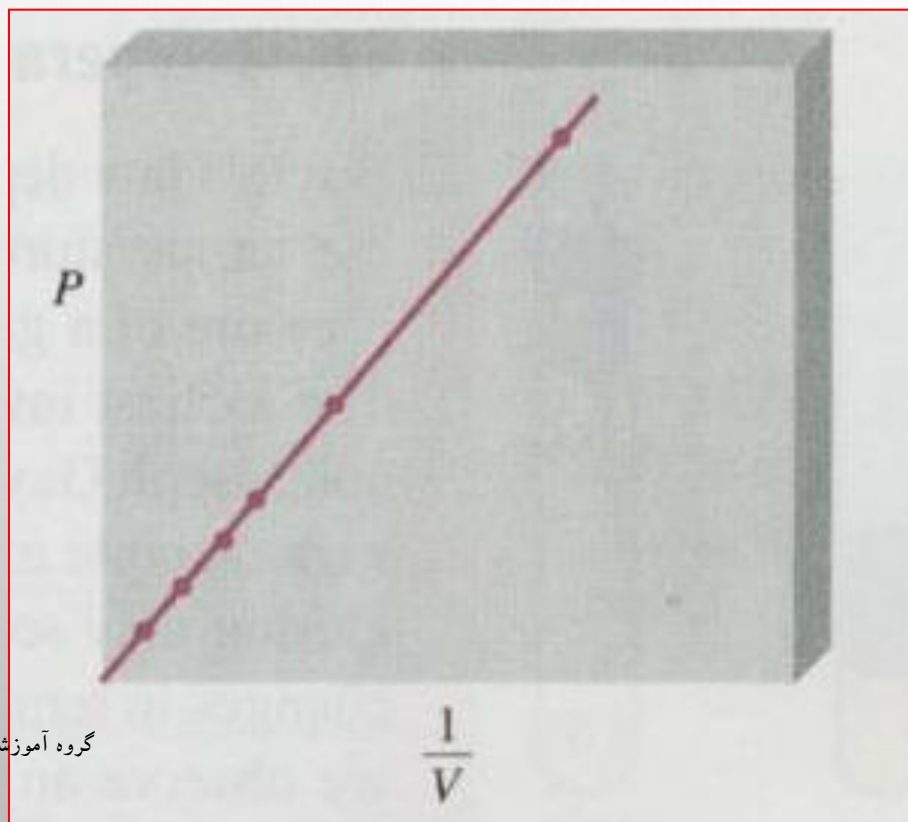
$K_{m,T}$ مقدار ثابتی است که به مقدار گاز و دمای آن بستگی دارد.

منحنی همدمای فشار-

حجم در شکل روبه رو

مشاهده می گردد.

منحنی تغییرات فشار گاز ایده آل در مقابل $1/V$ ، خط مستقیم می باشد (شکل زیر) . اگر این منحنی در مورد یک گاز مستقیم نباشد، آن گاز از قانون بویل پیروی نمی کند.



انحراف از قانون بویل از نیروهای بین مولکولی ناشی می گردد. این نوع انحراف بویژه در دماهای پائین و فشارهای زیاد دیده می شود.

مثال: درصفر درجه سانتیگراد و فشار 5 اتمسفر ، نمونه ای از یک گاز، 100 لیتر حجم دارد. اگر این گاز متركم شده درحجم آن درصفر درجه به 30 لیتر برسد، فشار نهائی آن چقدر می شود؟

چون دما ثابت است از قانون بویل استفاده می کنیم

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

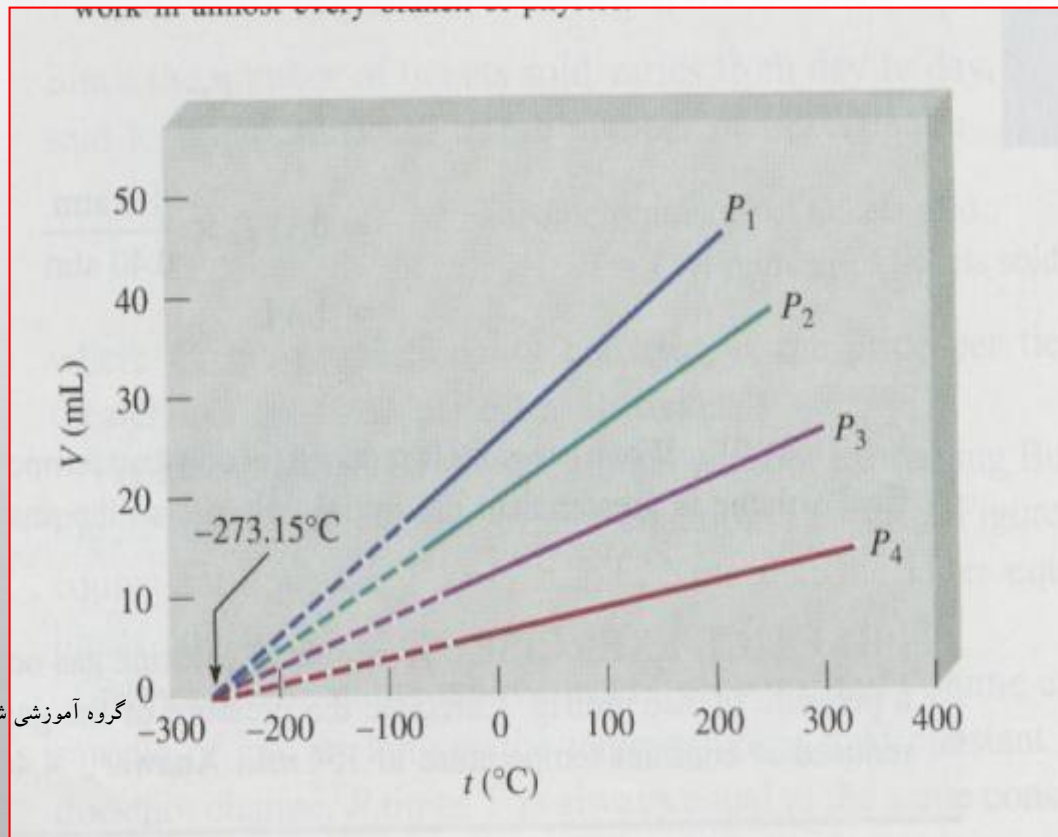
(ب) قانون شارل وگیلوساک: اگر در فشار ثابت دمای گاز یک درجه سانتیگراد افزایش یابد، حجم آن به اندازه $1/273$ حجم آن در صفر درجه سانتیگراد افزایش می یابد.

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

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

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

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



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

$$T = t + 273$$

به طریق مشابه می توان ارتباط دما و فشار را به دست آورد. اگر حجم گاز ثابت باشد، تغییرات فشار آن با دمای مطلق نسبت مستقیم دارد:

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

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

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

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

درچه دمائی فشار درون ظرف به 2.5 ATM می رسد؟

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

معادله حالت گازهای کامل یا ایده آل

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

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

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

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

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

نسبت عکس دارد پس بنابراین :

برای تبدیل این تناسب به یک تساوی از ثابتی بنام استفاده می کنیم و به

معادله حالت زیر که به معادله حالت گاز کامل مشهور است می رسیم .

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

یا

$$PV = nRT$$

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

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

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

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

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol.k}$$

شرایط استاندارد یا متعارفی

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

یک مول از گاز در شرایط متعارفی حجمی معادل با 22.414 لیتر دارد. به این حجم، **حجم مولی استاندارد** می گوئیم .

مثال: تعداد مولهای یک گاز ایده آل را که در $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ و فشار

0.62 atm دارای حجم 0.452 lit می باشد را حساب کنید .

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{0.62 \times 0.452}{0.082 \times 360.15} = 0.0095\text{ mol}$$

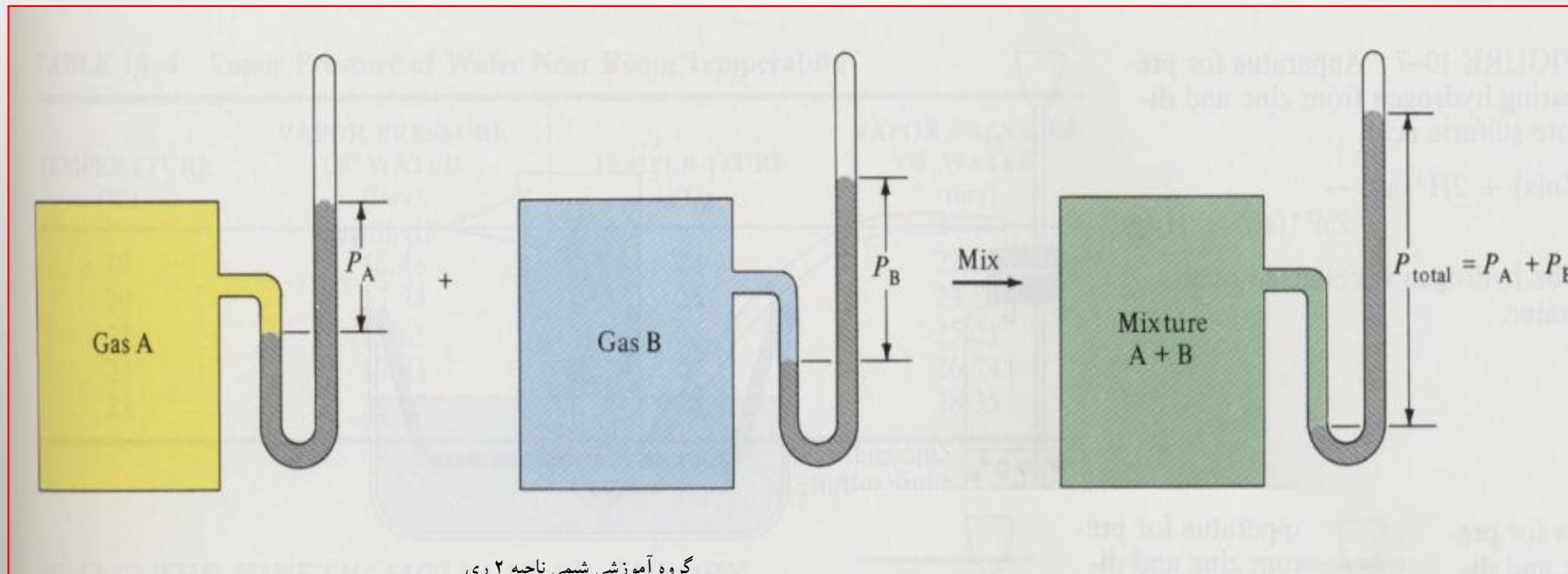
باید دقت داشته باشیم که با توجه به واحدهای فشار و حجم از مقدار

ثابت گاز مناسب استفاده کنیم.

قانون فشارهای جزئی دالتون

فشار کل مخلوطی از چند گاز برابر با مجموع فشارهای جزئی همه گازها می باشد. اگر فشار کل را با P_t نشان دهیم، فشار کل برابر

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad \text{است با:}$$



برای مخلوطی ازدوگاز A و B خواهیم داشت :

$$\left. \begin{array}{l} P_A = n_A \frac{RT}{V} \\ P_B = n_B \frac{RT}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow P_t = P_A + P_B = \left(\frac{n_A + n_B}{n_A} \right) P_A \Rightarrow$$
$$P_A = X_A P_t \quad \text{and} \quad P_B = X_B P_t$$

P_A : فشار جزئی گاز A

P_B : فشار جزئی گاز

X_A : کسر مولی گاز A

X_B : کسر مولی گاز B

مثال: مخلوطی از 40 g اکسیژن و 40 g هلیم دارای فشار کل 0.9 atm است . فشارهای جزئی اکسیژن و هلیم را محاسبه نمایند؟

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{40}{32} = 1.25 \text{ mol } O_2$$

$$n_{He} = \frac{40}{4} = 10 \text{ mol } He$$

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_t = \left(\frac{1.25}{10 + 1.25} \right) 0.9 = 0.1 \text{ atm}$$

$$P_{He} = 0.9 - 0.1 = 0.8 \text{ atm}$$

نفوذ و پخش مولکولی

اگر گازی را در یک محفظه ای که دارای سوراخ بسیار ریزی است، قرار دهیم مولکولهایی که در مسیر خود به سوراخ برخورد می

کنند، از محفظه خارج می شوند.

میزان عبور مولکولها

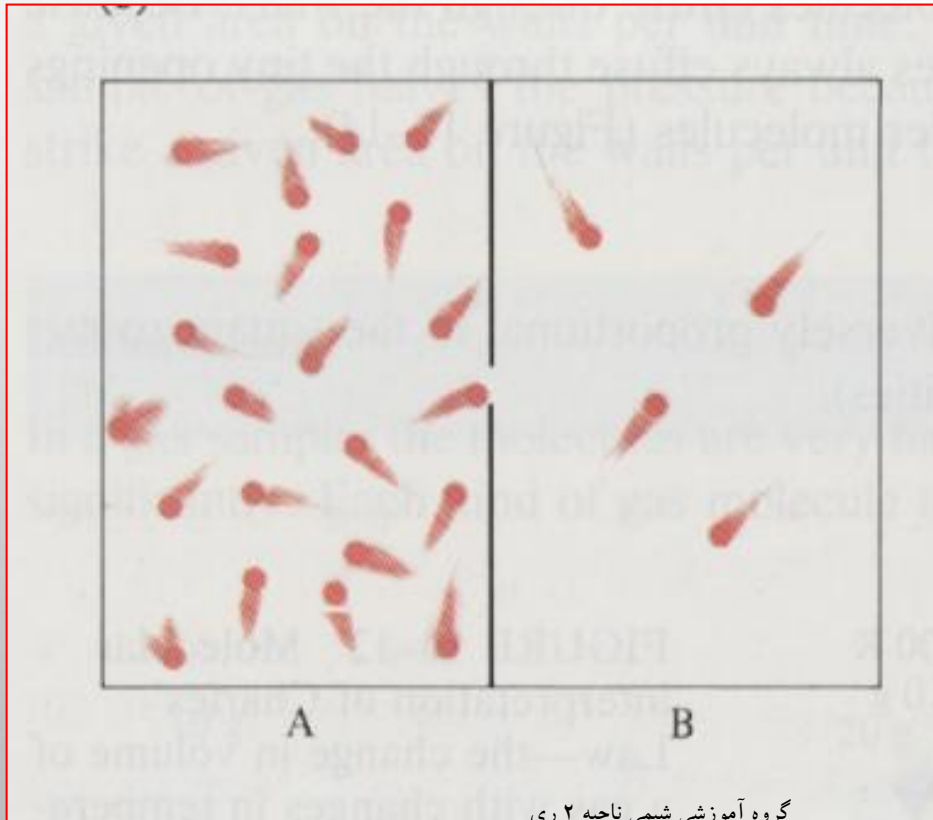
از سوراخ در ثانیه، سرعت

عبور مولکولی (C) نامیده

می شود و با عکس جذر

جرم ($1 / \sqrt{m}$) متناسب

است.



بنابراین برای دوگاز A و B خواهیم داشت:

$$\frac{C_A}{C_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

به عنوان مثال در شرایط یکسان مولکولهای هیدروژن چهار بار سریعتر از مولکولهای اکسیژن نفوذ می کنند.

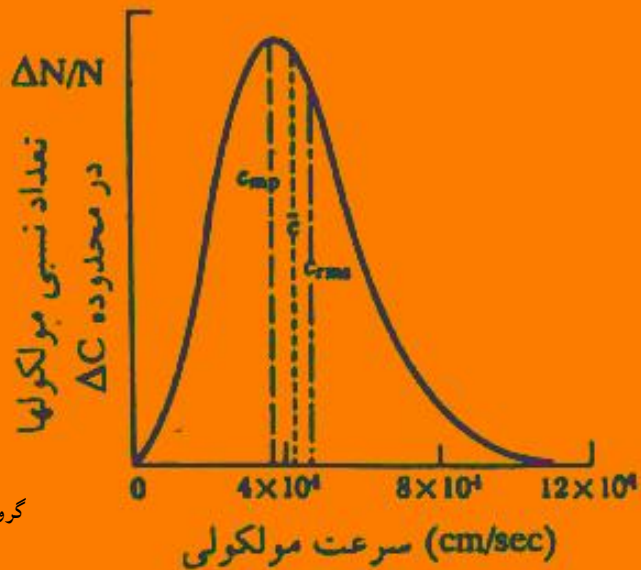
$$\frac{C_{H_2}}{C_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

از این روش می توانیم برای جداسازی ایزوتوپها استفاده نمایم .

توزیع سرعت‌های مولکولی

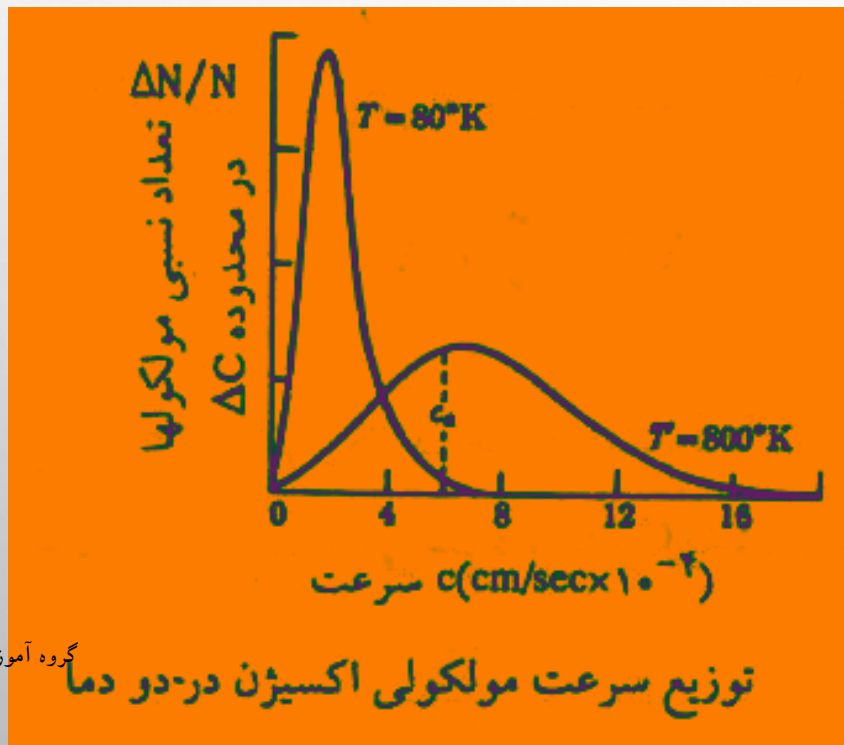
همه مولکولهای یک گاز دردمای ثابت انرژی جنبشی یکسانی ندارند و محاسبه سرعت هر مولکول غیر ممکن می باشد. اما می توان کسری از کل مولکولها ($\Delta N/N$) را که دارای سرعتهای

بین C و $C + \Delta C$ هستند را تعیین کنیم



نمونه ای از منحنی توزیع سرعت‌های مولکولی در شکل روبرو نشان داده شده است .

سرعتی که در آن $\Delta N/N$ ماکزیمم می شود، محتمل ترین سرعت (C_{mp}) نامیده می شود. شکل زیر وابستگی توزیع سرعت مولکولها را به درجه حرارت نشان می دهد.



مشاهده می شود که دردمای بالاتر، منحنی پهن تر شده و محتمل ترین سرعت به سمت سرعتهای بیشتر جابجا می شود.

ظرفیت گرمایی ویژه گازها

اگر گازی را گرم کنیم ، انرژی آن افزایش می یابد و این افزایش انرژی یا باعث انجام کار می شود و یا انرژی جنبشی مولکول ها را زیاد می کند و یا هر دو کار را انجام می دهد . اگر حجم ثابت نگه داشته شود ، کاری صورت نمی گیرد . در نتیجه افزایش انرژی در حجم ثابت فقط سبب افزایش انرژی جنبشی مولکولهای گاز می گردد .

طبق نظریه جنبشی گازها ، انرژی جنبشی یک مول از یک گاز اتمی

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

مطابق با رابطه زیر تعیین می شود.

افزایش دما به میزان ΔT باعث افزایش انرژی به اندازه ΔE می شود.

$$\Delta E = \frac{3}{2} R \Delta T \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{3}{2} R$$

C_V ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت .

بنابراین مقدار C_V برای یک مول گاز تک اتمی تقریباً 3 کالری بر

مول بر درجه می باشد .

اگر افزایش دما تحت فشار خارجی ثابت صورت گیرد، علاوه بر افزایش انرژی جنبشی مولکول های گاز به علت افزایش حجم، کار نیز انجام می شود. کار انجام شده برابر است با:

$$PV_2 - PV_1 = P\Delta V$$

$$PV=RT$$

برای یک مول گاز ($n=1$) داریم:

$$\frac{P\Delta V}{\Delta T} = R$$

در نتیجه:

ظرفیت گرمایی اضافی ناشی از انبساط گاز برابر است با:

$$P\Delta V = R\Delta T$$

در نتیجه بین ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) و C_v رابطه زیر

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

برقرار است .

در نتیجه ظرفیت گرمایی در فشار ثابت تقریباً 5 کالری بر مول بر
درجه می باشد .

نسبت ظرفیت گرمایی در فشار ثابت به ظرفیت گرمایی در حجم
ثابت برابر است با یک ثابت بنام γ که مقدار آن 1.67 می باشد هر
چه γ یک گاز از 1.67 بیشتر فاصله داشته باشد ، گاز بیشتر از حالت

ایده آل انحراف دارد.

γ چند گاز در جدول زیر مشاهده می شود.

گاز	Cp/C	گاز	Cp/Cv
He	1.66	H ₂	1.41
Ne	1.64	O ₂	1.40
Ar	1.67	N ₂	1.40
Kr	1.68	CO	1.40
Xe	1.66	NO	1.40
Hg	1.67	Cl ₂	1.36

گازهای حقیقی و انحراف از قانون گازهای کامل

در شرایط عادی فشار و دما ، گازهای حقیقی رفتار ایده آل دارند ، اما در فشارهای زیاد و دماهای پائین انحراف زیاد است . در نظریه جنبشی گازها فرض می شود که مولکولهای گاز حجمی ندارند و هیچ نیروئی بین مولکولهای گاز وجود ندارد. ولی چون این دو فرض درست نیستند، گازهای حقیقی از رفتار ایده آل انحراف دارند .

اگر حجم مستثنی شده به ازای یک مول گاز را b بنامیم ، در این صورت حجم آزاد برای حرکت مولکولها برابر است با $(V-nb)$ در

نتیجه معادله حالت گاز ایده آل را باید به صورت زیر اصلاح کرد:
 $P(V-nb) = nRT$

حجم مستثنی شده به ازای یک مولکول برابر است با $4 \left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)$:

و برای یک مول گاز مقدار b برابر است با: $b = 4N_0 \left(\frac{4}{3} \pi r^3\right)$

نیروی جاذبه بین مولکولهای یک گاز باعث کاهش برخوردهای مولکولهای گاز با جداره ظرف شده و فشار گاز را کاهش می دهد. مقدار فشار کاهش یافته برابر است با an^2/v^2 که باید در معادله حالت گازهای ایده آل ، آن را نیز در نظر بگیریم . بنابراین معادله حالت گازهای حقیقی به صورت زیر در می آید :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

این معادله به معادله واندروالس نیز مشهور می باشد.

a و b مقادیر ثابتی هستند که از طریق آزمایش برای هر گاز مشخص می شود .