



شیمی فیزیک

مجموعه شیمی

مؤلف: شایان فروزنده دل

سراسر کتابهای کمک آموزشی کارشناسی ارشد

فروزنده‌دل، شایان
شیمی فیزیک، رشته شیمی / شایان فروزنده‌دل
مشاوران صعود ماهان، ۱۴۰۱
ص: ۲۸۵ جدول، نمودار (آمادگی آزمون کارشناسی ارشد شیمی)

ISBN: 978-600-458-851-5

فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.

فارسی - چاپ اول

۱- شیمی فیزیک ۲- آزمونها و تمرینها (عالی) ۳- آزمون دوره‌های تحصیلات تکمیلی
۴- دانشگاهها و مدارس عالی - ایران - آزمونها
شایان فروزنده‌دل

ج - عنوان

۱۳۹۲ ش ۴۷۴ / ف ۲۳۵۳ LB

۳۷۸/۱۶۶۴ کتابخانه ملی ایران

۳۳۵۸۵۲

شیمی فیزیک **نام کتاب:**

شایان فروزنده‌دل **مؤلف:**

مشاوران صعود ماهان **ناشر:**

اول / ۱۴۰۱ **نوبت و تاریخ چاپ:**

۱۰۰۰ نسخه **تیراژ:**

۲۹۰/۰۰۰ / ۲۹۰ ریال **قیمت:**

ISBN: 978-600-458-851-5 **شابک:**

انتشارات مشاوران صعود ماهان: سپهروردی شمالی - میرزازینالی شرقی - پلاک ۵۱
تلفن: ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می‌باشد. هر گونه اقتباس و
کپی‌برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

مقدمه ناشر

آیا آنانکه می‌دانند با آنانکه نمی‌دانند برابرند؟ (قرآن کریم)

پس از حمد و سپاس و ستایش به درگاه بی‌همتای احدیت و درود بر محمد مصطفی، عالی نمونه بشریت که در تاریخ دور تاریخ، بنا به فرمان نافذ صمدیت از میان مردمی برخاست که خود بودند در پست‌ترین حد توحش و ضلال و بربریت و آنگاه با قوانین شامل خویش هم ایشان را راهبری نمود و رهانید از بدویت و استعانت جوییم از قرآن کریم، کتابی که هست جاودانه و بی‌نقص تا ابدیت.

کتابی که در دست دارید آخرین ویرایش از مجموعه کتب خودآموز مؤسسه آموزش عالی آزاد ماهان است که بر مبنای خلاصه درس و تأکید بر نکات مهم و کلیدی و تنوع پرسش‌های چهار گزینه‌ای جمع‌آوری شده است. در این ویرایش ضمن توجه کامل به آخرین تغییرات در سرفصل‌های تعیین شده جهت آزمون‌های ارشد تلاش گردیده است که مطالب از منابع مختلف معتبر و مورد تأکید طراحان ارشد با ذکر مثال‌های متعدد بصورت پرسش‌های چهار گزینه‌ای با کلید و در صورت لزوم تشریح کامل ارائه گردد تا دانشجویان گرامی را از مراجعه به سایر منابع مشابه بی‌نیاز نماید.

لازم به ذکر است شرکت در آزمون‌های آزمایشی ماهان که در جامعه آماری گسترده و در سطح کشور برگزار می‌گردد می‌تواند محک جدی برای عزیزان دانشجو باشد تا نقاط ضعف احتمالی خود را بیابند و با مرور مجدد مطالب این کتاب، آنها را برطرف سازند که تجربه سال‌های مختلف موکد این مسیر به عنوان مطمئن‌ترین راه برای موفقیت می‌باشد.

لازم به ذکر است از پورتال ماهان به آدرس www.mahanportal.ir می‌توانید خدمات پشتیبانی را دریافت دارید. و نیز بر خود می‌بالیم که همه ساله میزان تطبیق مطالب این کتاب با سؤالات آزمون‌های ارشد- که از شاخصه‌های مهم ارزیابی کیفی این کتاب‌ها می‌باشد- ما را در محضر شما سربلند می‌نماید.

در خاتمه بر خود واجب می‌دانیم که از همه اساتید بزرگوار و دانشجویان ارجمند از سراسر کشور و حتی خارج از کشور و همه همکاران گرامی که با ارائه نقطه نظرات سازنده خود ما را در پربرتر کردن ویرایش جدید این کتاب یاری نمودند سپاسگزاری نموده و به پاس تلاش‌های بی‌چشمداشت، این کتاب را به محضرشان تقدیم نماییم.

مؤسسه آموزش عالی آزاد ماهان

معاونت آموزش

صفحه	عنوان
۱۱	فصل اول - گازها
۱۳	گازهای ایده‌آل
۱۳	قانون بویل
۱۴	قانون شارل - گیلوساک
۱۵	قانون آووگادرو
۱۶	قانون فشارهای جزئی دالتون
۱۷	گازهای حقیقی
۱۷	ضرایب تراکم‌پذیری
۱۸	معادلات حالت گاز حقیقی
۲۱	مایع کردن گازها
۲۲	قانون حالات متناظر
۲۳	نظریه جنبشی
۲۳	محاسبه ویسکوزیته گاز
۲۴	سرعت نفوذ مولکولی گراهام
۲۵	توزیع سرعت‌های مولکولی در یک بعد
۲۶	محاسبه جذر متوسط مجذور سرعت
۲۶	محاسبه محتمل‌ترین سرعت
۲۷	توزیع سرعت مولکولی در سه بعد
۲۹	قانون گراهام
۲۹	نفوذ مولکولی
۳۰	پویش آزاد متوسط
۳۱	سؤالات چهار گزینه‌ای فصل اول
۳۵	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای فصل اول
۴۱	فصل دوم - ترمودینامیک
۴۳	قانون اول ترمودینامیک
۴۳	کار
۴۴	گرما
۴۵	توابع حالت و توابع مسیر
۴۵	تعبیر مولکولی
۴۶	آنتالپی
۴۷	راه عملی تعیین آنتالپی استاندارد یک واکنش
۴۷	رابطه بین $\Delta U^\circ, \Delta H^\circ$
۴۸	ترموشیمی
۴۸	تغییر آنتالپی
۴۹	تغییر آنتالپی استاندارد
۵۰	قانون هس
۵۰	بستگی گرمای واکنش به دما
۵۱	تغییرات آنتالپی فرآیندهای ترمودینامیکی
۵۲	آزمایش‌های ژول و ژول - تامسون

۵۲	آزمایش ژول
۵۲	آزمایش ژول - تامسون
۵۳	گاز ایده‌آل و قانون اول ترمودینامیک
۵۳	قانون اول در فرآیندهای ترمودینامیکی
۵۳	فرآیند برگشت‌پذیر هم دمای گاز، ایده‌آل
۵۳	فرآیند برگشت‌پذیر بی‌درور گاز ایده‌آل
۵۴	تغییر فاز برگشت‌پذیر در دما و فشار ثابت
۵۴	گرم کردن بدون تغییر فاز در فشار ثابت
۵۴	انبساط بی‌درور گاز کامل در خلأ
۵۴	قانون دوم ترمودینامیک
۵۴	موتورهای گرمایی
۵۵	اصل کارنو
۵۵	چرخه کارنو
۵۶	آنتروپی
۵۶	محاسبه تغییرات آنتروپی
۵۷	آنتروپی جهان
۵۷	آنتروپی چیست؟
۵۸	فرآیند سردسازی (سرمايش)
۵۸	مغناطیس زدایی آدیباتیک
۵۹	آنتروپی‌های قراردادی
۵۹	قضیه گرمایی نرست - سیمون
۶۱	تعادل مادی
۶۲	روابط ترمودینامیکی برای سیستم در حالت تعادل
۶۳	مربع ترمودینامیکی
۶۴	معادلات گیبس
۶۴	روابط ماکسول
۶۴	وابستگی توابع حالت به دما، فشار و حجم
۶۶	معادلات گیبس برای سیستم‌های غیرتعادلی
۶۹	ثابت تعادل غلظتی
۶۹	ثابت تعادل کسر مولی
۷۰	تغییر دما
۷۰	تغییر فشار
۷۱	سؤالات چهار گزینه‌ای فصل دوم
۷۴	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای فصل دوم
۷۹	فصل سوم - فازها
۸۱	درجه آزادی (واریانس)
۸۲	نمودار فاز سیستم‌های یک جزئی
۸۲	دیاگرام فاز آب
۸۴	قاعده تروتون
۸۴	معادله کلایپرون
۸۵	انتقالات فازی
۸۶	تبدیل فاز لاندایی
۸۹	سؤالات چهار گزینه‌ای فصل سوم
۹۲	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای فصل سوم
۹۵	فصل چهارم - محلول‌ها
۹۷	کمیت‌های مولی جزئی

۹۹	معادله گیبس - دوهم
۹۹	تعیین کمیت‌های مولی جزئی
۱۰۰	محلول‌های ایده‌آل
۱۰۱	تعیین توابع ترمودینامیکی اختلاط
۱۰۴	قانون هنری
۱۰۴	محلول‌های الکترولیت
۱۰۵	نظریه دبای - هوکل
۱۰۵	پتانسیل شیمیایی گازهای حقیقی
۱۰۶	خواص کولیگاتیو
۱۰۶	کاهش فشار بخار
۱۰۷	صعود نقطه جوش
۱۰۷	نزول نقطه انجماد
۱۰۷	فشار اسمزی
۱۰۹	سؤالات چهار گزینه‌ای فصل چهارم
۱۱۲	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای فصل چهارم
۱۱۵	فصل پنجم - الکتروشیمی
۱۱۷	الکتروشیمی و شیمی سطح
۱۱۷	محلول‌های الکترولیک
۱۱۷	فرضیه‌های آرنیوس
۱۱۷	خواص کولیگاتیو الکترولیت‌ها
۱۱۸	پتانسیل الکتریکی فازها
۱۱۸	پتانسیل داخلی (پتانسیل گالوانی)
۱۱۸	سیستم‌های الکتروشیمیایی
۱۱۸	عوامل موثر بر اختلاف پتانسیل
۱۱۸	پتانسیل الکتروشیمیایی
۱۱۹	پیل گالوانی (ولتایی)
۱۱۹	نیروی محرکه الکتریکی
۱۱۹	قراردادهای آیوپاک برای نمادهای نمودار پیل گالوانی
۱۱۹	قراردادهای آیوپاک برای emf پیل و واکنش پیل
۱۱۹	ترمودینامیک پیل گالوانی
۱۲۰	پیل الکترولیتی
۱۲۰	بررسی فرآیند الکترولیز توسط قوانین فارادی
۱۲۱	فرآیندهای انتقالی
۱۲۲	سیال نیوتونی
۱۲۲	نفوذ
۱۲۲	حرکت براونی
۱۲۲	رسانایی الکتریکی
۱۲۳	قانون اهم
۱۲۳	رسانایی الکتریکی محلول‌های الکترولیت
۱۲۴	دستگاه هدایت سنج
۱۲۴	قانون کهلرانش
۱۲۴	قانون انزاگر
۱۲۴	محاسبه هدایت حدی الکترولیت‌های ضعیف
۱۲۵	سرعت نهایی یون‌ها در الکترولیت
۱۲۵	تحرك الکتریکی یون‌ها
۱۲۶	تعیین عدد انتقالی مربوط به یک یون

۱۲۷	شیمی سطح
۱۲۷	منطقه فصل مشترک
۱۲۸	صعود مویی
۱۲۹	ترمودینامیک سطح
۱۳۰	معادله گیس - دو هم برای فاز سطح سیستم مدل گیس
۱۳۰	تفاوت جذب سطح فیزیکی و شیمیایی
۱۳۰	همدمای جذب
۱۳۱	مدل لانگمویر برای همدمای جذب سطحی
۱۳۲	همدمای فرندیچ
۱۳۳	سؤالات چهار گزینه‌ای فصل پنجم
۱۳۷	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای فصل پنجم
۱۴۳	فصل ششم - سینتیک واکنش‌ها
۱۴۵	واکنش همگن
۱۴۵	واکنش ناهمگن
۱۴۵	محاسبه سرعت واکنش
۱۴۶	قوانین سرعت
۱۴۶	کاتالیزور
۱۴۶	حد واسط
۱۴۶	عدد استوکیومتری
۱۴۶	واکنش بنیادی
۱۴۶	انتگرال گیری از روابط سرعت
۱۴۸	کنترل سینتیکی
۱۴۹	تعیین رابطه سرعت
۱۵۰	واکنش‌های بنیادی
۱۵۰	رابطه سرعت در سیستم‌های غیر ایده‌آل
۱۵۱	مکانیزم واکنش‌ها
۱۵۱	معادله آرنیوس
۱۵۱	واکنش‌های پیچیده
۱۵۱	تقریب مرحله تعیین کننده سرعت
۱۵۲	تقریب حالت پایا
۱۵۲	واکنش‌های پیش تعادلی
۱۵۳	واکنش‌های چند مولکولی
۱۵۴	واپاشی هسته‌ای
۱۵۴	واکنش آنزیمی
۱۵۵	سؤالات چهار گزینه‌ای فصل ششم
۱۵۹	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای فصل ششم
۱۶۷	فصل هفتم - شیمی کوانتوم
۱۶۹	جبر اعداد مختلط
۱۷۰	پدیده‌های تجربی آغازین و کشف مفهوم کوانتش
۱۷۰	تابش جسم سیاه
۱۷۱	اثر فتوالکتریک
۱۷۱	نظریه اتمی بوهر
۱۷۱	مفاهیم بنیادی نظریه کوانتوم
۱۷۱	اصل موضوعه نظریه کوانتوم
۱۷۲	خصوصیات تابع توزیع احتمال
۱۷۲	جبر عملگرها

۱۷۳	خواص جابه‌جاگر
۱۷۴	رابطه ویژه مقداری انرژی
۱۷۶	قانون برهم نهی حالات کوانتومی
۱۷۷	مقدار چشمداشتی یک عملگر
۱۷۷	روابط نایقینی هایزنبرگ
۱۷۹	نمایش مکان
۱۷۹	خواص ویژه توابع مکان
۱۷۹	عملگر پارینه
۱۸۰	قضیه ویريال
۱۸۰	مدل‌های کوانتومی
۱۸۰	ذره در جعبه یک‌بعدی
۱۸۲	محاسبه مقادیر متوسط در مسئله ذره در جعبه یک‌بعدی
۱۸۲	محاسبه مقدار میانگین انرژی
۱۸۲	محاسبه مقدار میانگین مکان
۱۸۳	محاسبه مقدار چشمداشتی عملگر تکانه خطی
۱۸۳	محاسبه مقدار چشمداشتی عملگر انرژی جنبشی
۱۸۴	مسئله ذره آزاد
۱۸۴	ذره در جعبه دوبعدی و سه‌بعدی
۱۸۶	نوسانگر هماهنگ
۱۸۷	محاسبه احتمال حضور الکترون در منطقه ممنوع کلاسیک
۱۸۷	محاسبه مقادیر متوسط عملگرها برای حالات مانای نوسانگر هماهنگ
۱۸۸	حل معادله شرودینگر در مختصات قطبی کروی
۱۸۸	تکانه زاویه‌ای
۱۸۹	ویژه توابع L_z
۱۹۱	اتم هیدروژن
۱۹۴	محاسبه احتمالات فضایی
۱۹۴	اسپین
۱۹۶	اصل طرد پائولی و تمییزناپذیری ذرات کوانتومی
۱۹۷	حالت پایه
۱۹۷	حالت برانگیخته
۱۹۹	فصل هشتم - طیف‌سنجی مولکولی
۲۰۱	چرخش و ارتعاش مولکول‌های دو اتمی
۲۰۳	قواعد انتخاب برای طیف‌های چرخشی و ارتعاشی
۲۰۴	تاثیر اثرات ناهماهنگی بر طیف‌های چرخشی و ارتعاشی
۲۰۴	تصحیح در انرژی چرخشی مولکول
۲۰۵	تصحیح انرژی مربوط جفت شدن چرخش - ارتعاش
۲۰۶	طیف چرخشی محض مولکول‌های دو اتمی
۲۰۷	تقسیم‌بندی مولکول‌های چرخنده به لحاظ تقارنی
۲۰۷	طیف چرخشی چرخنده‌های متقارن
۲۰۸	طیف بینی ارتعاشی
۲۰۹	طیف‌های مادون قرمز چرخنده‌های متقارن
۲۰۹	ارتعاش موازی
۲۰۹	ارتعاش عمودی
۲۱۰	طیف ارتعاشی - چرخشی برای مولکول‌های دو اتمی
۲۱۰	رابطه اصلی طیف ارتعاشی - چرخشی با صرف نظر از اثرات جفت شدگی چرخش - ارتعاش
۲۱۱	طیف سنجی رامان

۲۱۳	اسپین هسته و اصل طرد پائولی
۲۱۳	تعیین ساختار مولکول‌های ساده با توجه به طیف‌های رامان و زیر قرمز
۲۱۴	طیف سنجی الکترونی
۲۱۷	ساختار ظریف چرخشی جهش‌های الکترونی - ارتعاشی
۲۱۸	سؤالات چهار گزینه‌ای فصل هفتم و هشتم
۲۲۳	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای فصل هفتم و هشتم
۲۲۷	سؤالات کنکور
۲۲۹	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۶
۲۳۲	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۶
۲۳۴	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۷
۲۳۶	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۷
۲۳۸	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۸
۲۴۱	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۸
۲۴۴	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۹
۲۴۸	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۸۹
۲۵۲	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۰
۲۵۶	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۰
۲۶۰	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۱
۲۶۴	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۱
۲۷۱	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۲
۲۷۵	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۲
۲۷۹	سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۳
۲۸۲	پاسخنامه سؤالات چهار گزینه‌ای سراسری ۹۳

گازها

عناوین اصلی

- ❖ گازهای ایده‌آل
- ❖ گازهای حقیقی
- ❖ معادلات حالت گاز حقیقی
- ❖ نظریه جنبشی
- ❖ قانون گراهام
- ❖ نفوذ مولکولی
- ❖ پویش آزاد متوسط
- ❖ ترمودینامیک

فصل اول

گازها

بطور کلی می‌توان گفت گازها را به دو دسته کلی تقسیم می‌کنند:

Ideal gas or perfect gas یا ایده‌آل

Real gas یا غیر ایده‌آل

۱- گازهای ایده‌آل:

برای بررسی گازهای ایده‌آل نیاز به بررسی قانون‌های زیر می‌باشد، همانطور که خواهیم دید تمام گازها دارای ۴ متغیر: فشار (P)، حجم (V)، دما (T) و تعداد مولها (n) می‌باشند. لازم به ذکر است بر طبق قانون‌های بویل، شارل گیلوساک و قانون آووگادرو می‌توانیم رابطه بین این متغیرها را پیدا کرده و تحت عنوان معادله حالت (equation State) بنامیم.

۱-۱- قانون بویل:

بویل در سال ۱۶۶۲ برای یک مقدار معینی از گاز (تعداد مولهای گاز ثابت) در دمای ثابت رابطه بین فشار و حجم گازها را عکس یکدیگر دانست.

$T, n = \text{const}$ (ثابت)

$$P \propto \frac{1}{V} \Rightarrow P = \frac{K}{V} \Rightarrow PV = K \quad (1-1)$$

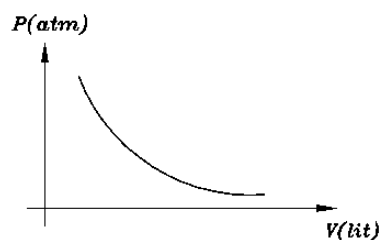
K یک مقدار ثابتی است و بر طبق رابطه (۱-۱) می‌توان نتیجه گرفت:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (2-1)$$

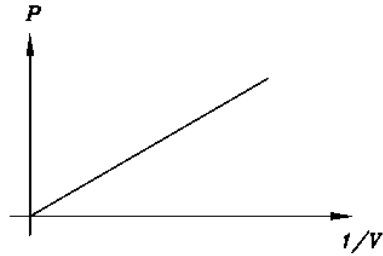
P_1, P_2 : فشار گاز در دو حالت مختلف

V_1, V_2 : حجم‌های گاز در دو حالت مختلف

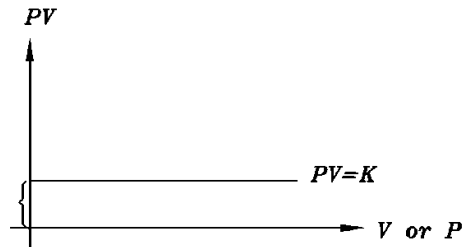
نمودار فشار بر حسب حجم در دماهای مختلف به صورت زیر است:



(۱-۱) منحنی فشار بر حسب حجم در دمای ثابت (منحنی ایزوترم یا هم دما)



(۲-۱): منحنی فشار نسبت به عکس حجم (به صورت خطی است)



(۳-۱) نمودار PV نسبت به حجم یا فشار

همیشه حاصلضرب فشار در حجم یک مقدار ثابت است.

نکته: قانون بویل می‌تواند به صورت تعدادی مولکول گاز تصور شود که مستقل از یکدیگر حرکت می‌کنند. فشار اعمال شده بوسیله گاز به علت برخورد مولکول‌های گاز با دیواره است. کاهش حجم موجب می‌شود که مولکول‌های گاز به دفعات بیشتری به دیواره‌ها ضربه بزنند و در نتیجه فشار افزایش یابد. افزایش دما نیز سبب افزایش شدت برخوردها و در نتیجه افزایش فشار می‌گردد و نیز افزایش غلظت گاز باعث افزایش تعداد برخوردها شده و در نتیجه فشار افزایش می‌یابد.

دما \uparrow \Leftarrow فشار \uparrow

غلظت \uparrow \Leftarrow فشار \uparrow

حجم \downarrow \Leftarrow فشار \uparrow

۲-۱- قانون شارل - گیلوساک

بر طبق قانون شارل - گیلوساک در فشار و تعداد مول‌های ثابت حجم یک گاز با دمای آن (کلوین) نسبت مستقیم دارد.

$$n, p = \text{const} \quad \text{ثابت} \quad \rightarrow V \propto T \Rightarrow V = kT \Rightarrow \frac{V}{T} = K \quad (۳-۱)$$

طبق رابطه (۳-۱) برای دو حالت مختلف از گاز در فشار ثابت خواهیم داشت:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (۴-۱)$$

حالت دیگر: اگر حجم و تعداد مول‌های گاز ثابت باشد داریم:

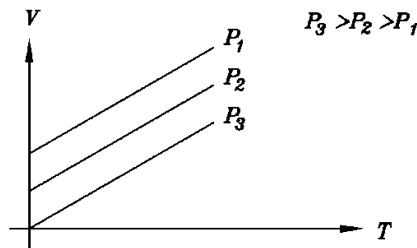
$$n, v = \text{const} \quad \text{ثابت} \quad \Rightarrow P \propto T \Rightarrow \frac{P}{T} = K \quad (۵-۱)$$

طبق رابطه (۵-۱) برای دو حالت از گاز در حجم ثابت و در فشارهای مختلف داریم:

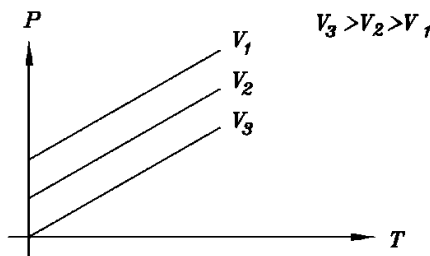
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (۶-۱)$$



بر طبق دو رابطه (۶-۱) و (۴-۱) می‌توان منحنی‌های مربوط را به صورت زیر رسم کرد.



شکل (۴-۱): منحنی ایزو باریک (حجم بر حسب دما در فشار ثابت)



شکل (۵-۱): منحنی ایزومتریک (فشار بر حسب دما در حجم ثابت)

نکته: در قانون شارل-گیلوساک دما بر حسب درجه کلون طبق رابطه: $T = t + 273.15$ می‌باشد که در این رابطه عدد 273.15 برای داشتن یک رابطه خوب بین درجه کلون و درجه سانتیگراد معرفی شده است.

۳-۱- قانون آووگادرو

بر طبق نظریه آووگادرو در دما و فشار ثابت، حجم‌های تعداد مول‌های یکسان از گازهای مختلف یکسان است یعنی حجم با تعداد مول‌ها نسبت مستقیم دارد.

$$P, T = \text{const} \rightarrow V \propto n \quad (۷-۱)$$

نتایج سه قانون فوق:

از تلفیق سه قانون رابطه‌های (۱-۱) و (۳-۱) و (۷-۱) خواهیم داشت:

$$V \propto \frac{nT}{P} \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow PV = nRT \quad (۸-۱)$$

K یک ثابت جهانی برای تمام گازهایی است که به صورت ایده‌آل رفتار می‌کنند یک گاز ایده‌آل گازی است که از رابطه (۸-۱) تبعیت کند. گازهای حقیقی فقط در حد چگالی صفر که نیروهای بین مولکولی قابل صرف‌نظر هستند از این قانون پیروی می‌کنند با به کارگیری $n = \frac{m}{M}$ در رابطه (۸-۱) برای معرفی جرم مولی گاز می‌توان رابطه را به صورت زیر نوشت:

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (۹-۱)$$

با استفاده از رابطه (۹-۱) می‌توان وزن مولکولی یک گاز را از طریق اندازه‌گیری حجم اشغال شده توسط جرم معینی از گاز در T و P معلوم پیدا کرد.

نکته: می‌توان مقدار R را با قرار دادن تعداد مول‌های معینی از گاز در دمای مشخص و انجام مجموعه‌ای از اندازه‌گیری فشار-

حجم در فشارهای پائین بدست آورد. آنگاه از بررسی حد فشار $\frac{PV}{nT}$ مقدار R بدست می‌آید.

اگر فشار بر حسب اتمسفر، دما بر حسب درجه کلونین و حجم بر حسب لیتر باشد مقدار R برابر است با:

$$R = \frac{PV}{nT} \Rightarrow R = \frac{1 \text{ atm} \times 22.4 \text{ lit}}{1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}} = 0.08205 \text{ lit} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (10-1)$$

اگر فشار بر حسب پاسکال (نیوتن بر متر مربع)، حجم هم متر مکعب باشد داریم:

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cm}^3 (\text{atm}) = (10^{-2} \text{ m})^3 \times 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 0.101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \Rightarrow 0.101325 \text{ J} \Rightarrow 8.314 \text{ J/molK}$$

اگر بر حسب کالری باشد $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

$$R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

نکته: گاز ایده آل گازی است که دارای دو شرط اساسی زیر باشد:

حجم اشغال شده توسط خود مولکولهای گاز (حجم مستثنی شده) قابل نظر کردن باشد و یا صفر باشد.

نیروهای بین مولکولی گاز (اعم از نیروهای دافعه و جاذبه) صفر باشد.

از عواملی که سبب نزدیک شدن گاز به حالت ایده آل می شود عبارتست از:

افزایش حجم، افزایش دما، کاهش فشار، کاهش چگالی یا تراکم مولکولها یا غلظت باعث نزدیک شدن گازها به حالت ایده آل می شوند.

مثال (1-1): تعداد مولکولهای داخل یک حباب صابون به قطر 1cm در فشار یک اتمسفر در دمای 25°C را حساب کنید.

$$(1) \quad 1 / 0.31 \times 10^{23} \quad (2) \quad 1 / 3 \times 10^{22} \quad (3) \quad 1 / 3 \times 10^{19} \quad (4) \quad 1 / 0.31 \times 10^{19}$$

پاسخ: گزینه 3 صحیح است.

$$R = 0.082 \text{ lit} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \times 3.14 \times (0.5)^3 = 0.52 \text{ cm}^3$$

$$r = \frac{\text{قطر}}{2} = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ cm}$$

$$V = \frac{0.52}{1000} = 5.2 \times 10^{-4} \text{ lit}$$

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 5.2 \times 10^{-4} \text{ lit}}{0.082 \text{ lit} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$1 \text{ mol} \quad 6.02 \times 10^{23} \text{ مولکول}$$

$$2.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad X = 1.3 \times 10^{19} \text{ مولکول}$$

۴-۱- قانون فشارهای جزئی دالتون Dalton partial pressures law:

دالتون بیان می کند که اگر چند گاز ایده آل را در حجم و تعداد مولهای ثابت با هم مخلوط نماییم فشار هر یک از گازها قبل و بعد از مخلوط شدن یکسان می باشد. قانون دالتون تعبیری را از رفتار مولکولی گازها ارائه می کند. مولکولهای گاز ایده آل با یکدیگر بر هم کنش ندارند (از آنجائیکه یکی از شرایط ایده آل بودن گاز عدم نیروی بین مولکولی می باشد) هر گاز در این حالت به صورت مستقل عمل نموده و فشاری که هر یک از گازها وارد می کند فشار جزئی آن گاز نامیده می شود.

لازم به ذکر است که برای گازهای حقیقی بر هم کنشهای بین مولکولی در مخلوط با بر هم کنشهای گاز خالص تفاوت دارد و قانون دالتون به طور دقیق برقرار نیست.



اگر دو گاز ایده‌آل A و B را در نظر بگیریم در مخلوط ایده‌آل طبق قانون دالتون فشار کل برابر مجموع فشارهای جزئی هر یک از اجزاء تشکیل دهنده می‌باشد.

$$p = p_A + p_B \quad (11-1)$$

در این رابطه p فشار کل است و از رابطه (۸-۱) برای هر یک از فشارهای جزئی داریم:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad \text{و} \quad p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (12-1)$$

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (13-1)$$

لازم به ذکر است که n تعداد کل مولکولهای گاز است و برابر $n_A + n_B$ است اگر دو طرف معادله‌های (۱۲-۱) برابر فشار کل تقسیم کنیم خواهیم داشت:

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A RT / V}{nRT / V}, \quad \frac{p_B}{p} = \frac{n_B RT / V}{nRT / V} \quad (14-1)$$

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n}, \quad \frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} \quad (15-1)$$

با ساده کردن معادلات (۱۵-۱) نتیجه می‌شود.

$$\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n}, \quad \frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n} \quad (16-1)$$

از آنجائیکه $\frac{n_A}{n}$, $\frac{n_B}{n}$ کسر مولی جزء A و B می‌باشد.

$$\frac{p_A}{p} = y_A \rightarrow p_A = y_A p \quad (17-1)$$

$$\frac{p_B}{p} = y_B \rightarrow p_B = y_B p \quad (18-1)$$

۲- گازهای حقیقی

۱-۲- ضرایب تراکم‌پذیری:

گازهای حقیقی از گازهای ایده‌آل انحراف دارند که علل وجود انحراف از حالت ایده‌آل به دو دلیل زیر می‌باشد:

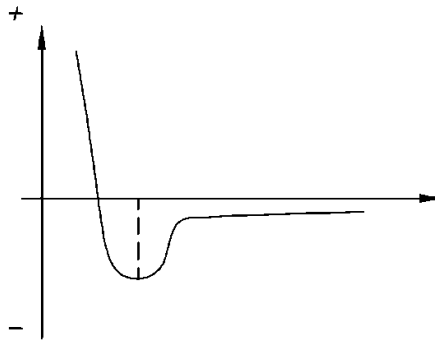
۱- وجود نیروهای بین مولکولی (اعم از جاذبه و دافعه)

۲- حجم خودی مولکول (حجم مستثنی شده)

نکته: اگر چگالی یا فشار گاز بالا باشد. فاصله بین مولکولهای گاز کم شده و عامل مؤثر نیروی دافعه بین مولکولهاست و اگر چگالی

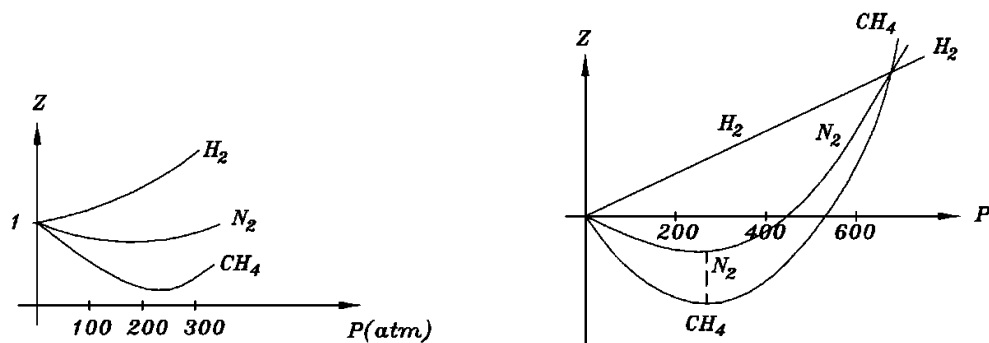
یا فشار گاز پایین باشد در آن صورت فاصله بین مولکولهای گاز زیاد شده و عامل مؤثر نیروی جاذبه بین مولکولهاست نمودار زیر

این مطلب را تأیید می‌کند.



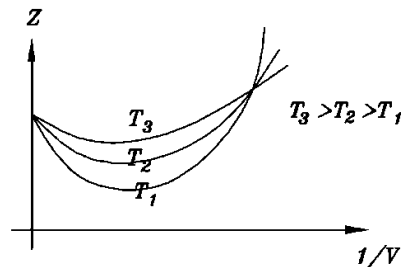
شکل (۶-۱) نمودار تغییرات انرژی مولکولی با فاصله بین مولکولی

یک فاکتور یا عامل که نشان دهنده انحراف گازها از حالت ایده‌آل می‌باشد ضریب تراکم پذیری یا ضریب تراکم (Z) نام دارد که فرمول آن $Z = \frac{PV_m}{RT}$ می‌باشد (در تمام شرایط برای گاز ایده‌آل $Z=1$ و انحراف آن از یک معیاری برای رفتار غیر ایده‌آلی است) وقتی گاز رقیق باشد چگالی و فشار گاز پایین است و فاصله بین مولکولها زیاد است در نتیجه نیروی جاذبه بر نیروی دافعه غالب است در آن صورت $Z < 1$ می‌باشد و فشار گاز حقیقی کمتر از فشار گاز ایده‌آل است و متراکم کردن گاز حقیقی راحت‌تر از گاز ایده‌آل است اما در فشار و چگالی‌های بالا نیروی دافعه بر نیروی جاذبه غالب است، فاصله بین مولکولی کمتر است و در آن صورت فشار گاز حقیقی از فشار گاز ایده‌آل بیشتر بوده و در نتیجه $Z > 1$ و متراکم نمودن گاز حقیقی سخت‌تر از گاز ایده‌آل است. لازم به یادآوری است که در گاز ایده‌آل $Z=1$ می‌باشد از آنجایی که در چگالی صفر مولکولها در فاصله خیلی زیاد از یکدیگرند نیروهای بین مولکولی صفر است. در حجم خیلی زیاد نیز حجم مولکولها در مقایسه با حجم نامتناهی گاز قابل صرف‌نظر است و در این حالت در حد چگالی صفر معادله حالت گاز ایده‌آل تأمین می‌شود. فاکتور تراکم پذیری به دو عامل فشار و دما وابسته است طبق نمودارهای زیر می‌توان بیان کرد برای چند گاز مختلف در فشارهای پایین $Z < 1$ و در فشارهای بالا $Z > 1$ و در حالت گاز ایده‌آل $Z=1$ است.



شکل (۷-۱): وابستگی Z یا ضریب تراکم پذیری به فشار در گازهای مختلف

در دماهای پایین تحرک گاز کمتر است بنابراین نیروی جاذبه بین مولکولهای گاز بیشتر از دماهای بالا است بنابراین در دماهای پایین میزان انحراف بیشتر از حالت ایده‌آل می‌باشد.



شکل (۸-۱): وابستگی Z یا ضریب تراکم پذیری به دما

۲-۲- معادلات حالت گاز حقیقی:

برای گازهای حقیقی معادلات نسبتاً زیادی بدست آمده است.

۲-۲-۱- معادله و اندروالس:

یکی از دو عاملی که سبب انحراف گاز حقیقی از حالت ایده‌آل می‌شود حجم مستثنی شده است. اگر حجم اشغال شده توسط مولکولهای گاز را nb در نظر بگیریم در نتیجه حجم گاز به صورت $V-nb$ کاهش می‌یابد که b مقدار حجم مستثنی شده است پس رابطه (۸-۱) به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$p(V - nb) = nRT \quad (۱۹-۱)$$



$$p = \frac{nRT}{V - nb} \quad (20-1)$$

عامل دیگر که سبب انحراف گاز حقیقی از گاز کامل است نیروهای جاذبه بین مولکولی می‌باشد که سبب کاهش شدت برخورد مولکول‌های گاز با دیواره ظرف در نتیجه کاهش فشار می‌شود از آنجایی که فشار با مربع غلظت مولی کاهش می‌یابد و کاهش فشار را می‌توان به صورت $a \frac{n^2}{V^2}$ نشان داد بنابراین داریم:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (21-1)$$

$$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT \quad (22-1)$$

همانطور که در رابطه (۲۲-۱) مشاهده می‌کنیم که معادله واندروالس نامیده می‌شود a و b ثابت‌های واندروالس می‌باشد و به نوع گاز بستگی دارند. در رابطه (۲۱-۱) جمله اول مربوط به دافعه بین مولکولها و از مرتبه RT و جمله دوم مربوط به جاذبه بین مولکولها می‌باشد.

۲-۲-۲- معادلات ویریال:

معادله‌های ویریال دسته دیگر از معادلات حالت برای گازهای حقیقی است که دارای تعداد پارامترهای بیشتری نسبت به معادله واندروالس است در نتیجه برای محاسبه خواص گازهای حقیقی دقیق‌تر است. معادلات ویریال یک نسبت سری دار با توان دوم و سوم دارد و هر چه جلوتر می‌رویم نقش این پارامترها در برابر Z کمتر می‌شود.

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad \text{حجم مولی}$$

$$P\bar{V} = RT(1 + B'p + c'p^2 + \dots) \quad (23-1)$$

$$P\bar{V} = RT(1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots) \quad (24-1)$$

B, C به ترتیب ضریب دوم و سوم ویریال هستند که به دما و نوع گاز وابسته‌اند.

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

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (25-1)$$

$$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \quad (26-1)$$

در حالتی که گاز کامل باشد در آن صورت همان‌طور که قبلاً بیان شد $Z = 1 \Leftrightarrow \frac{dz}{dp} = 0$ است اما برای گاز حقیقی در معادله

ویریال $\frac{dz}{dp} = B'$ است یعنی در فشار صفر گازی که از معادله ویریال تبعیت می‌کند همیشه گاز کامل نیست.

بر طبق (۲۶-۱) اگر از ضرایب سوم به بعد صرف نظر نماییم در آن صورت:

$$\frac{C}{\bar{V}^2} \ll \frac{B}{\bar{V}} \Rightarrow Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} \quad (27-1)$$

چون ضرایب ویریال به دما بستگی دارند ممکن است دمایی وجود داشته باشد که در فشار کم یا حجم مولی بزرگ $Z \rightarrow 1$ و شیب آن صفر باشد.

$$P \rightarrow 0 \Rightarrow Z = 1$$

$$V \rightarrow \infty$$



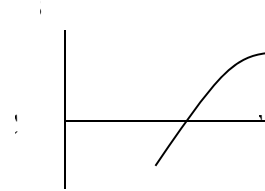
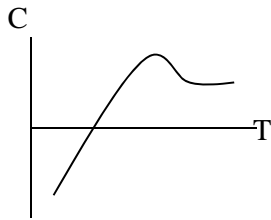
با توجه به اینکه دمایی خاص وجود دارد که در آن دما ضریب دوم ویربال صفر می‌باشد طبق رابطه (۲۷-۱) خواهیم داشت.

$$\frac{dz}{dp} = 0 \rightarrow B' = 0 \rightarrow z = 1$$

در این صورت گاز به حالت ایده‌آل نزدیک است و به این دما که در آن $B = 0$ است دمای بویل گویند.

۱- نمودار $B(t)$ نسبت به دما

۲- نمودار $C(t)$ نسبت به دما



مثال: رابطه‌ای بین ضرایب B' و C' با B و C را بدست آورید.

پاسخ: معادله (۲۴-۱) را برای P حل کرده و در سمت راست (۲۳-۱) جایگزین و ضریب هر توانی از $\frac{1}{V}$ را با همان توان (۲۴-۱) مقایسه می‌کنیم.

$$C = (B' + C')R^2 T^2$$

$$B = B'RT$$

رابطه بین معادلات واندروالس و ویربال و محاسبه دمای بویل

از بسط معادله واندروالس و تطابق آن با معادله ویربال دمای بویل بدست می‌آید.

$$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{RT}{\bar{V}} \frac{1}{(1-\frac{b}{\bar{V}})} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (28-1)$$

برای گازها داریم:

$$b < \bar{V}$$

$$\frac{b}{\bar{V}} < 1$$

تبصره: (بسط)

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots \Leftarrow |x| < 1$$

سری تیلور (سری هندسی)

$$p = \frac{RT}{\bar{V}} \left(1 + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \dots \right) - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (29-1)$$

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \dots - \frac{a}{RT\bar{V}} \quad (30-1)$$

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \dots \quad (31-1)$$

از مقایسه (۳۱-۱) با (۲۶-۱) داریم:

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (32-1)$$



وقتی دما برابر دمای بویل باشد $\Leftrightarrow B = \circ, T = T_B$

$$bRT_B - a = \circ$$

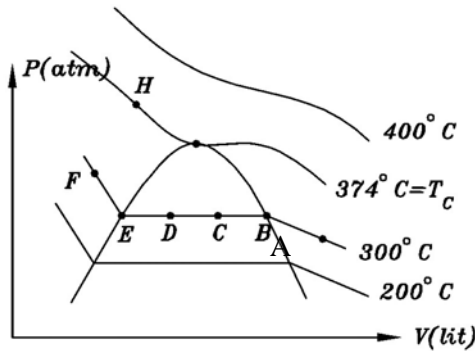
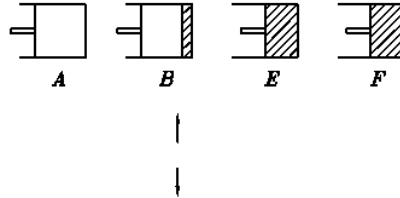
(۳۳ - ۱)

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

(۳۴ - ۱)

۳-۲- مایع کردن گازها:

برای مایع کردن گازها دو روش وجود دارد ۱- کاهش دما ۲- افزایش فشار



شکل (۹-۱): منحنی فشار (P) بر حسب حجم (\bar{V}) در بخار آب

A-B: فشار \uparrow حجم \downarrow

B-E: حجم کم فشار ثابت: مایع و بخار در تعادل هستند (حالت اشباع).

E-F: تغییر حجم اندک و تغییر فشار \uparrow تراکم ناپذیرند.

همانطور که در شکل مشاهده می‌کنیم در نقطه A مقداری گاز وجود دارد که با افزایش فشار، حجم کاهش می‌یابد (قانون بویل) در نقطه B اولین قطره مایع ظاهر می‌شود که در نقطه تبدیل B تا نقطه E همان‌گونه که در شکل (۹-۱) مشاهده می‌شود نیازی به تغییر فشار و یا تغییر دما نمی‌باشد که گفته می‌شود در این فاصله بخار و مایع با یکدیگر در حال تعادل هستند سپس تمام گاز به مایع تبدیل می‌شود حال اگر فشار را زیاد کنیم به روی مایع تغییر حجم اندک است. هر چه دما افزایش یابد فاصله بین تعادل گاز و مایع کم می‌شود تا به یک نقطه می‌رسیم که به آن نقطه، نقطه بحرانی می‌گویند یعنی از آن نقطه به بالا گاز دیگر به مایع تبدیل نمی‌شود در نقطه ماکزیمم منحنی حاصل شده مشاهده می‌کنیم که اولاً: شیب منحنی $(\frac{dp}{dV})_{T,C}$ برابر صفر است ثانیاً: این نقطه همان نقطه عطف است که در آن مشتق دوم فشار نسبت به حجم نیز برابر صفر است:

$$\left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_{T,C} = \circ$$

۳-۲-۱- رفتار گاز واندروالس در نقطه بحرانی:

بر طبق معادله (۲۱-۱) که می‌توان آنرا به صورت \bar{V} حجم مولی نوشت:

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

(۳۵ - ۱)

می‌توان مشتق اول و دوم فشار نسبت به حجم را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT_c}{(\bar{V}_c - b)^2} + \frac{2a}{\bar{V}_c^3} = 0 \quad (36-1)$$

$$\frac{dp}{dV} = \frac{2RT_c}{(\bar{V}_c - b)^3} - \frac{6a}{\bar{V}_c^4} = 0 \quad (37-1)$$

با تقسیم (۳۶-۱) و (۳۷-۱) و اعمال ریاضی \Leftarrow

$$\left. \begin{array}{l} \bar{V}_c = 3b \quad (38-1) \\ T_c = \frac{\lambda a}{27Rb} \quad (39-1) \\ P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (40-1) \end{array} \right\} Z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c}$$

حجم نقطه بحرانی
دمای بحرانی
فشار بحرانی

$$Z_c = \frac{3}{8} \text{ ضریب تراکم پذیری در نقطه بحرانی}$$

$$T_B = \frac{27 T_c}{\lambda} \text{ مقدار دمای بویل بر حسب متغیرهای بحرانی}$$

تذکر: برای گازهای حقیقی همان طور که در ابتدا اشاره شد معادلات حالت فراوانی وجود دارد از جمله معادله‌های برتوله، دیترسی، بتی - بریجمن معادله ریدلچ کوانگ.

$$\text{معادله برتوله } (p + \frac{a}{TV^2})(\bar{V}_r - b) = RT$$

$$\text{معادله دیترسی } p = \frac{RT}{\bar{V} - b} e^{-a/RT\bar{V}}$$

تمرین: پارامترهای برتوله را بدست آورید.

پاسخ:

$$\text{از حل } \left(\frac{dp}{dV} \right)_T = 0 \text{ و } \left(\frac{d^2p}{dV^2} \right)_T = 0 \Leftarrow a = \frac{27R^2T_c^3}{64P_c} \text{ و } b = \frac{RT_c}{\lambda P_c}$$

۴-۲- قانون حالات متناظر:

معادله واندروالس با قانون حالات متناظر تطابق دارد که قانون حالات متناظر بیانگر آنست که بسیاری از گازها وقتی بر حسب متغیرهای کاهش یافته نوشته شود در آن صورت حجم، دما و فشار کاهش یافته به صورت زیر است:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (41-1)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (42-1)$$

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (43-1)$$

لازم به ذکر است که فشار بحرانی برای هر گاز مقدار ثابت است اگر ضریب تراکم پذیری را به صورت کاهش یافته بخواهیم بیان کنیم داریم:

$$Z_r = \frac{P_r V_r}{RT_r} \text{ ضریب تراکم پذیری کاهش یافته} \quad (44-1)$$

$$Z = Z_c \cdot Z_r$$

با جایگزین کردن روابط (۴۱-۱)، (۴۲-۱)، (۴۳-۱) \Leftarrow



اصل حالات متناظر را می‌توان به این صورت نیز بیان کرد، که در دما و حجم کاهش یافته یکسان فشار کاهش یافته برای گازهای مختلف یکسان می‌باشد.

واندروالس اظهار داشت که اگر برای بیان حالات گازها متغیرهای کاهشی بکار روند با تقریب خیلی خوبی کلیه گازها رفتار $p - \bar{V} - T$ یکسانی را نشان می‌دهند به عبارت دیگر اگر دو گاز مختلف در p_r, T_r یکسانی باشند مقادیر V_r آنها نزدیک به یکدیگر است این مشاهده را قانون حالات متناظر می‌گویند.

$$V_r = f(P_r, T_r) \quad (45-1)$$

نکته: نشان دهید اگر معادله واندروالس بر حسب متغیرهای کاهش یافته بیان شود در آن صورت معادله به نوع گاز بستگی ندارد؟ اگر در معادله واندروالس مقادیر بحرانی دما و حجم و فشار را قرار دهیم خواهیم داشت:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r}\right)\left(\bar{V}_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (46-1)$$

همان‌طور که در رابطه (46-1) مشاهده می‌کنیم ثابت‌های b, a وجود ندارد سپس معادله واندروالس در حالت کاهش یافته به نوع گاز بستگی ندارد و برای همه گازها یکسان است. لازم به ذکر است که اصل حالات متناظر برای گازهای حقیقی کروی صادق می‌باشد اما برای مولکولهای قطبی صادق نمی‌باشد.

محاسبه حجم مستثنی شده:

حجم مستثنی شده برای یک مولکول با توجه به شکل، حجم کره‌ای است به شعاع d (فاصله بین مرکزهای دو مولکول).

$$\frac{4}{3}\pi d^3 \quad \text{حجم کره بزرگ}$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\pi d^3\right) = \frac{2}{3}\pi d^3 \quad \text{حجم اشغال شده بوسیله یک مولکول}$$

$$d = 2r \rightarrow \text{حجم غیر قابل دسترس (شعاع مولکول)} = \frac{2}{3}\pi d^3 = 4V = \frac{2}{3}\pi(2r)^3 = \frac{16}{3}\pi r^3 = 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4V$$

حجم مستثنی شده برای یک مولکول

۲-۵- نظریه جنبشی:

در نظریه جنبشی گازها، یک گاز متشکل از تعداد زیادی مولکول در نظر گرفته می‌شود که اندازه آن مولکولها در مقایسه با فاصله متوسط بین مولکولها ناچیز است. مولکولها آزادانه و بسیار سریع حرکت می‌کنند. لازم به ذکر است نظریه جنبشی گازها از رفتار مولکولی برای بدست آوردن خواص ماکروسکوپی استفاده می‌کند و بنابراین شاخه‌ای از مکانیک آماری محسوب می‌شود.

فرضیه های اساسی:

- ۱- یک گاز از تعداد زیادی مولکول که بسیار کوچک است تشکیل شده است.
- ۲- مولکولها بطور دائم در حال حرکتند که جهت حرکت آنها کاملاً تصادفی است.
- ۳- مکانیک نیوتنی $f=d(mv)/dt$ برای بیان اثر متقابل مولکولها با دیواره ظرف بکار می‌رود.
- ۴- مولکولها نسبت به یکدیگر مستقل عمل می‌کنند (بطور متوسط کاملاً الاستیک‌اند) هیچ مقداری از انرژی جنبشی در اثر تبدیل به انرژی درونی از بین نمی‌رود.

۵- انرژی انتقالی به ازای هر مؤلفه سرعت به اندازه $\frac{1}{2}kt$ است همچنین تعداد مولها برابر با $n = N / N_A$ می‌باشد که N_A ثابت

$$\langle \varepsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2}nRT \quad \text{از عبارت است}$$

۲-۶- محاسبه ویسکوزیته گاز

نیروی که استوانه دارای سیال تحمل می‌کند عبارتست از:

$$F_r = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r l \quad (47-1)$$

رابطه (۴۷-۱) بیانگر نیرویی است که در جریان ایستا برابر با نیروی حاصل از جریان در یک لوله استوانه‌ای است و از آنجائیکه

$$p = \frac{F}{A} \rightarrow F = A \cdot p$$

$$F_r = \pi r^2 (p_1 - p_2) \quad -\eta \frac{dV}{dr} 2\pi r l = \pi r^2 (p_1 - p_2) \quad (48-1)$$

p_1, p_2 فشار رفت و برگشت است پس در جریان ایستا:

$$dV = -\frac{r}{2\eta l} (p_1 - p_2) dr \quad (49-1)$$

با توجه به اینکه $V = 0$ و $r=R$ است و با انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$V = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad (50-1)$$

سرعت حجمی جریان در داخل استوانه با انتگرال گیری و با دانستن این مطلب که مساحت سطح مقطع $(2\pi r dr)$ می‌باشد:

$$\frac{dV}{dt} = \int 2\pi r dr = \frac{\pi(p_1 - p_2)R^2}{4\eta l} \quad (51-1)$$

معادله (۵۱-۱) به معادله پویزولی معروف است و برای سیال تراکم ناپذیر و مایعات بکار می‌رود. برای گازها حجم تابعی از فشار

است. فشار متوسط در طول لوله $\frac{(p_1 + p_2)}{2}$ اگر فشار در نقطه‌ای که حجم اندازه گرفته می‌شود p باشد داریم:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi(p_1 - p_2)R^2}{4\eta l} - \frac{(p_1 + p_2)}{2p} = \frac{\pi(p_1^2 - p_2^2)R^2}{16\eta l p} \quad (52-1)$$

۲-۷- سرعت نفوذ مولکولی گراهام

$$V_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (53-1)$$

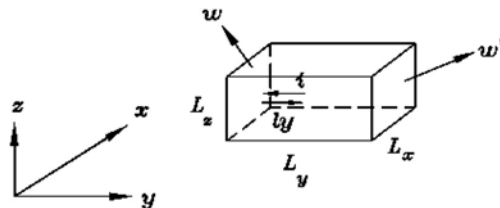
$$\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} \frac{N}{NA} RT = \frac{3}{2} KT \quad (K) \text{ ثابت بولتزمن}$$

$$\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{RT}{NA} = \frac{3}{2} KT \text{ انرژی انتقالی متوسط برای یک مولکول}$$

$$K = \frac{R}{N_A} \left\langle \epsilon_{tr} \right\rangle = \frac{3}{2} Kt \text{ بنابراین انرژی کل انتقالی هر مولکول به صورت}$$

۲-۷-۱- محاسبه سرعت نفوذ مولکولی گراهام

بر طبق شکل (۱۰-۱) یک مولکول گاز (i) را درون ظرف مکعبی شکل با جداره W در نظر می‌گیریم که W به موازات صفحه XZ است.



شکل (۱۰-۱): مولکول i که با جداره W محفظه برخورد می‌کند.

در اثر برخورد یک مولکول گاز (i) با جداره ظرف به اندازه L_y و برگشت دوباره آن فشار ایجاد می‌شود که این فشار برابر است با:

نیروی وارد شده توسط I نسبت به سطح مقطع.

$$p_i = \frac{F_i}{A} \quad (54-1)$$



و از آنجایی که نیرو برابر با تغییرات مومنوم نسبت به زمان است:

$$F = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} \quad (55-1)$$

با قرار دادن رابطه (55-1) به جای (54-1)

$$p_i = \frac{\Delta[mV_i(y)]}{\Delta t \times A} \quad (56-1)$$

از آنجایی که سرعت عبارتست از: تغییر مسافت نسبت به زمان

$$V_i(y) = \frac{rly}{\Delta t} \quad (57-1)$$

زمان لازم برای طی کردن مسافت رفت و برگشت (2ly) در جهت محور y, $\Delta t = t_r - t_1$

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{V_i(y)}{2ly} \quad (58-1)$$

محاسبه از طریق جدول انتگرالها در دو مقدار $V_x = +\infty, V_x = -\infty$

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{r} r V_x^r} dV_x = A \left[\frac{\pi}{\frac{1}{r}} \right]^{\frac{1}{r}} \quad (59-1)$$

$$1 = A \left(\frac{r\pi}{r} \right)^{\frac{1}{r}} \rightarrow \frac{1}{A} = \sqrt[r]{\frac{r\pi}{r}} \rightarrow \langle V_x \rangle = \sqrt{\frac{r}{2\pi}} e^{-\frac{1}{r} r V_x^r} = A = \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \quad (60-1)$$

چون $\langle V_x \rangle = \frac{dN}{NdV_x}$ پس $\langle V_x \rangle dV_x = \frac{1}{N} dN$ با ضرب طرفین رابطه در V_x داریم:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V_x g(V_x) dV_x = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} dN V_x \quad (61-1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V_x g(V_x) dV_x, V_x^r \int_{-\infty}^{+\infty} V_x^r g(V_x) dV_x \quad (62-1)$$

$$\varepsilon_x = \frac{1}{r} m V_x^{-r} = \frac{1}{r} kT \rightarrow V_x^{-r} = \frac{kT}{m} \quad (63-1)$$

$$\frac{kT}{m} = \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} V_x^r e^{-\frac{1}{r} r V_x^r} dV_x \quad (64-1)$$

با جایگذاری (64-1) در (63-1):

$$\frac{kT}{m} = \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \left[\frac{1}{r} \sqrt{\frac{\pi}{r}} \right] \rightarrow \frac{kT}{m} = \frac{1}{r} \Rightarrow r = \frac{m}{kT} \quad (65-1)$$

۲-۸- توزیع سرعت‌های مولکولی در یک بعد

با توجه به اینکه گازها ایزوتوپ هستند یعنی در تمام جهات همانطور که قبلاً گفته شد به صورت مشابه رفتار می‌کنند ماهیت تغییر دانسیته نقاط سرعت معرف چگونگی توزیع سرعت‌های مولکولی است. در ابتدا توزیع را در امتداد محور x در نظر می‌گیریم کسری از مولکولها $\frac{dN}{N}$ را که سرعت آنها بین دو مقدار $V_x, V_x + dV_x$ است بایستی پیدا شود. لازم به ذکر است که در روابط زیر مقدار $\langle V \rangle$ بیانگر تابعی از سرعت است.

$$\langle V \rangle = \langle V_x \rangle + \langle V_y \rangle + \langle V_z \rangle$$

$$\lim \langle V \rangle = \lim \langle V_x \rangle + \lim \langle V_y \rangle + \lim \langle V_z \rangle \quad (66-1)$$

$$V^r = V_x^r + V_y^r + V_z^r \quad (67-1)$$

$$rVdV = rV_x dV_x, rVdV = rV_y dV_y, rVdV = rV_z dV_z \quad (۶۸-۱)$$

طرفین رابطه (۶۶-۱) را در $\frac{V}{V_x} = \frac{dV_x}{dV}$ ضرب می‌کنیم

$$\frac{d \lim \langle V \rangle}{dV_x} \cdot \frac{dV_x}{dV} = \frac{d \lim \langle V_x \rangle}{dV_x} \cdot \frac{V}{V_x} \rightarrow \frac{d \lim \langle V \rangle}{V dV} = \frac{d \lim \langle V_x \rangle}{V_x dV_x} - r \quad (۶۹-۱)$$

نکته: علت قرار دادن علامت منفی پشت r این است که هر چه سرعت افزایش می‌یابد تعداد مولکولهای کمتری سرعت لازم جهت رسیدن به حد لازم را پیدا می‌کنند.

$$\frac{d \lim \langle V_x \rangle}{V_x dV_x} = +r \Rightarrow d \lim \langle V_x \rangle = rV_x \cdot dV_x \Rightarrow \lim \langle V_x \rangle = -\frac{1}{r} rV_x^r \langle V \rangle = -\frac{1}{r} rV_x^r \quad (۷۰-۱)$$

$$d\varepsilon = dV, \varepsilon = \frac{1}{2} mV^2 \rightarrow V^2 = \frac{2\varepsilon}{m}$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{r}{\sqrt{\pi}(kT)^{r/2}} \sqrt{\varepsilon} e^{-\varepsilon/kT} \quad (۷۱-۱)$$

۹-۲- محاسبه جذر متوسط مجذور سرعت

با استفاده از این فرض که توزیع سرعت مستقل از جهت است و اینکه مقادیر V_x, V_y, V_z یک مولکول به طور آماری مستقل از یکدیگر هستند قانون توزیع ماکسول برای سرعت v و مؤلفه‌های سرعت V_z, V_y, V_x مولکولهای گاز به دست می‌آید.

$$\bar{V}^r = \int_{V=0}^{V=\infty} V^r G(V) dV = \varepsilon \pi \left(\frac{m}{r\pi kT} \right)^{r/2} \int_0^{\infty} V^r e^{-(\frac{1}{2})mV^2/kT} dV \quad (۷۲-۱)$$

به کمک جدول انتگرالها

$$\bar{V}^r = \varepsilon \pi \left(\frac{m}{r\pi kT} \right)^{r/2} \left(\frac{r kT}{m} \right)^{r/2} \frac{r}{\lambda} \sqrt{\pi} = \frac{r kT}{m} \quad (۷۳-۱)$$

با توجه به $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ می‌توان سرعت متوسط را بدست آورد.

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \int_0^{\infty} V G(V) dV = \int_0^{\infty} \varepsilon \pi \left(\frac{m}{r\pi kT} \right)^{r/2} V^r e^{-(\frac{1}{2})mV^2/kT} dV = \varepsilon \pi \left(\frac{m}{r\pi kT} \right)^{r/2} \frac{1}{\frac{r}{2} \frac{m^r}{k^r T^r}} \\ &= \sqrt{\frac{\lambda kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{\lambda RT}{\pi M}} \quad (۷۴-۱) \end{aligned}$$

۱۰-۲- محاسبه محتمل ترین سرعت

محتمل ترین سرعت عبارتست از سرعت مربوط به نقطه ماکزیمم منحنی و برای تعیین آن لازم است از عبارت توزیع مشتق گرفته و حاصل را برابر صفر قرار دهیم تا به رابطه زیر برسیم:

$$G(V) = \varepsilon \pi \sqrt{\frac{m}{r\pi kT}} V^r e^{-mV^2/rkT} \quad (۷۵-۱)$$

$$\varepsilon \pi \sqrt{\frac{m}{r\pi kT}} = A$$

$$G(V) = AV^r e^{-mV^2/rkT}$$

همان طور که در شکل (۱۲-۱) نشان داده شده است توزیع سرعت از توزیع بولتزمن تبعیت می‌کند.

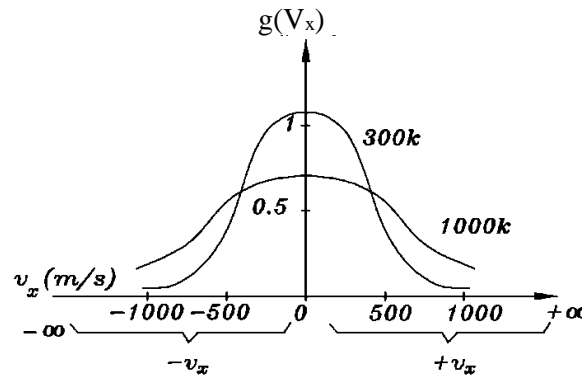
$$g \langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{m}{r\pi kT}} e^{-\frac{mV_x^2}{rkT}} \quad V_x \rightarrow -\infty \quad e^{-\infty} = 0 \quad g \langle v_x \rangle \rightarrow 0 \quad (۷۶-۱)$$



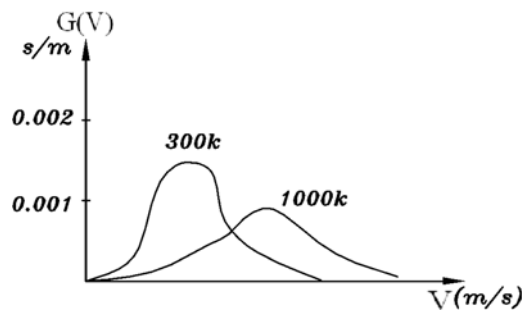
$$g\langle v_y \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \quad v_y \rightarrow \infty \quad e^{-\infty} = 0 \quad g\langle v_y \rangle \rightarrow 0 \quad (77-1)$$

$$g\langle v_z \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \quad v_z \rightarrow 0 \quad e^0 = 1 \quad g\langle v_z \rangle \rightarrow \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \quad (78-1)$$

$$g\langle v_x \rangle = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-mv^2/2kT} \quad (79-1)$$



شکل (۱۱-۱): توابع توزیع v_x گاز N_2 در دو دمای 300°K و 1000°K



شکل (۱۲-۱): توابع توزیع سرعت گاز N_2 در دو دمای 300°K و 1000°K

با افزایش دما پراکندگی بیشتر و تراکم کمتر خواهد بود علاوه بر دما جرم ذرات نیز بر سرعت مؤثر است هر چه جرم مولکول افزایش یابد پراکندگی کمتر و تراکم بیشتر می‌شود.

از آنجائیکه مولکولهای گاز در یک فضای سه بعدی حرکت می‌کنند باید تابع توزیع ۳ بعدی را محاسبه کنیم به موجب آمار یک تابع توزیع سه بعدی را به شرط آنکه در یک فضای یکنواخت باشد یعنی راستاها با هم تفاوتی نداشته باشند می‌توان به صورت حاصلضرب توابع توزیع یک بعدی نوشت.

۱۱-۲- توزیع سرعت مولکولی در سه بعد:

$$\frac{dN}{N} = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mV_x^2/2kT} dV_x\right) \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mV_y^2/2kT} dV_y\right) \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mV_z^2/2kT} dV_z\right) \quad (80-1)$$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(V_x^2+V_y^2+V_z^2)/kT} \rightarrow dV_x dV_y dV_z = 4\pi V^2 dV \quad (81-1)$$

حجم قشر کروی $4\pi V^2 dV$ می‌باشد پس با در نظر گرفتن کل نقاط معادله را در این حجم ضرب می‌کنیم:

$$\frac{dN}{N} = 4\pi V^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-mV^2/2kT} \times dv \quad (۱-۸۲)$$

به دلیل اینکه $1 \text{ j} = 1 \text{ kgm}^2 \text{ s}^{-2}$ و بعلت سازگاری با واحد R واحد M از g/mol به $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ تغییر یافت.

مثال (۱-۲): $\langle v \rangle$ را برای الف) O_2 در $1 \text{ bar}, 25^\circ \text{C}$ (ب) H_2 در $1 \text{ bar}, 25^\circ \text{C}$ محاسبه کنید.

$$(۱) \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right) 828/2, 217/83 \quad (۲) \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right) 1770, 444$$

$$(۳) \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right) 4291/1, 3891/0.8 \quad (۴) \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right) 2521, 1300$$

پاسخ- گزینه ۲ صحیح است.

با جایگزین نمودن مقادیر داده شده در معادله (۱-۷۳) خواهیم داشت:

$$\langle V \rangle = \left[\frac{8(8/314 \text{ jmol}^{-1}\text{k}^{-1})(298 \text{ k})}{\pi(0.320 \text{ kgmol}^{-1})} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{8(9/314 \text{ kgm}^2 \text{ s}^{-2})(298)}{3/14 (0.320 \text{ kg})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle V \rangle = 444 \text{ m/s}$$

برای O_2 در 25°C سرعت‌های بیان شده از لحاظ مقدار با هم تفاوت زیادی ندارند.

نکته: ما رابطه‌ای برای فشار وارد شده بوسیله گاز ایده‌آل با در نظر گرفتن برخورد مولکولها با جداره بدست آوردیم. مقایسه این

رابطه با $Pv = nRT$ نشان داد که انرژی انتقالی مولکول کل گاز برابر $E_{tr} = \frac{3}{2}nRT$ است.

از این نتیجه استنباط می‌شود که انرژی انتقالی متوسط یک مولکول گاز برابر $\epsilon_{tr} = \frac{3}{2}kT$. با استفاده از $\epsilon_{tr} = \frac{1}{2}mV^2$ سرعت

مولکولی rms به صورت $V_{rms} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ بدست می‌آید.

$$\begin{cases} \bar{V} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \rightarrow v^2 = \frac{3kT}{m} \\ \bar{V}_p = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow V_{rms} = (\bar{V}^2)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \end{cases}$$

مثال (۱-۳): در یک مول گاز $\text{CH}_4(\text{g})$ در 0°C و فشار 1 atm تعداد مولکولهایی را پیدا کنید که سرعت آنها بین $90/000 \text{ m/s}$ تا $90/002 \text{ m/s}$ باشد.

$$(۱) 141 \times 10^{21} \quad (۲) 3/53 \times 10^{-6} \quad (۳) 0/2342 \times 10^{48} \quad (۴) 0/401 \times 10^{63}$$

پاسخ: گزینه ۱ صحیح است.

$$P_r(v_1 \leq v \leq v_2) = \int_{v_1}^{v_2} G(v) dv$$

چون محدوده V_1 تا V_2 بسیار کوچک است روش ساده‌تر این است که

$$\frac{m}{2kT} = \frac{M}{2RT} = \frac{16 \text{ g mol}^{-1}}{2(8/314 \text{ j mol}^{-1}\text{k}^{-1})(273\text{k})} = \frac{0/016 \text{ kg}}{454 \text{ j}} = 3/52 \times 10^{-6} \text{ s}^2 / \text{m}^2$$

نفوذ مولکولی برای تعیین مقدار فشار کم بخارهای جامدات تقریباً غیر فرار نیز بکار می‌رود.

در ابتدا سرعت متوسط مولکولها را در (نفوذ) بررسی کرده و جهت حرکت مولکولها را در جهت مثبت محور ها در نظر می‌گیریم.

$$\frac{dN}{N} = g(v_x) dv_x \rightarrow \langle v_x \rangle = \frac{dN/N}{dv_x} = g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv^2/2kT}$$



$$\bar{V}_{x(t)} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \quad (۸۳-۱)$$

$$\bar{V}_{x(t)} = \frac{1}{2} \bar{v} \quad (۸۴-۱)$$

از آنجائیکه $\frac{N}{2}$ مولکولها در جهت مثبت محور X حرکت می کنند پس فقط این تعداد از مولکولها به روزنه برخورد می کند (N تعداد مولکولها در واحد حجم است)

$$\frac{1}{4} N \left(\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \right) = N \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = N \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

$$\frac{1}{4} N \bar{v} = \frac{1}{4} N \bar{v} = \frac{1}{4} N \left(\frac{\sqrt{2RT}}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (۸۵-۱)$$

$$\frac{1}{4} N \bar{v} = N \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = N \sqrt{\frac{RT}{2\pi m}} \quad (۸۶-۱)$$

۲-۱۲- قانون گراهام

نتیجه اخیر با قانون گراهام که می گوید تعداد مولکولهایی که در واحد زمان از روزنه عبور می کنند با جذر جرم مولکولی نسبت عکس دارد مطابقت می کند.

با ضرب معادله (۸۶-۱) در $\frac{M}{N_A}$ سرعت کاهش وزن نمونه را در اثر عبور

$$\langle V \rangle = \left[\frac{8 \left(\frac{1}{3} \times 10^{-7} \text{ erg Smol}^{-1} \text{ k}^{-1} \right) (298 \text{ K})}{3 \times 10^4 (32 \text{ gmol}^{-1})} \right]^{\frac{1}{2}} = 444 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

چون $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ و $1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$ سرعت 444 m/s برابر با $993 \frac{\text{m}}{\text{h}}$ است بنابراین در دمای اتاق مولکولهای گاز کم تحرک (تنبل) هستند.

برای H_2 در 25°C $\langle V \rangle$ برابر با $1770 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ بدست می آید در این دما مولکولهای H_2 و O_2 دارای انرژی جنبشی یکسان $\frac{3}{2} kT$

هستند بنابراین مولکولهای H_2 به طور متوسط باید سریعتر حرکت کنند تا اثر جرم کمتر خود را جبران کنند. مولکولهای H_2 وزن مولکولهای O_2 را دارند به طور متوسط چهار برابر سریعتر حرکت می کنند.

مثال (۵-۱): سرعت $\langle V_{\text{rms}} \rangle$ گاز هیدروژن در دمای 25°C چقدر است؟

$$(۱) \quad 130 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (۲) \quad 191/4 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (۳) \quad 1927/8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (۴) \quad 386/05 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

پاسخ: گزینه ۲ صحیح است.

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 298}{2 \times 10^{-3}}} = 1927/8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

با توجه به اینکه واحد سرعت $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ می باشد (بر طبق گزینه ها) پس لازم است که R را بر حسب $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ قرار دهیم جرم نیز باید بر حسب کیلوگرم باشد.

۲-۱۳- نفوذ مولکولی:

پدیده نفوذ مولکولی به عبور مولکولهای گاز از منافذ یا روزنه های ظرف مربوط است نفوذ مولکولی (پرتره مولکولی) تفکیک با ارزشی برای بررسی خواص و واکنش های مولکولی ایجاد می کند گاز با عبور از روزنه به خلاء وارد می شود به طوریکه برخورد مولکولهای بخار از منفذ بدست می آید.

$$w = \frac{MN^*}{N_A} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (۸۷-۱)$$

۲-۱۴- پویش آزاد متوسط (λ):

پویش آزاد مسافت متوسطی که یک مولکول بین ۲ برخورد مولکولی متوالی می‌پیماید. در مخلوط گازهای b, c, L_b و L_c متفاوت است. سرعت یک مولکول b به خاطر برخوردهای بین مولکولی در هر ثانیه تغییر می‌کند. در یک زمان t سرعت متوسط یک مولکول b برابر $\langle V_b \rangle$ است، فاصله‌ای که طی می‌شود $\langle V_b \rangle t$ و تعداد برخوردها $(Z_b + Z_c)t$ است. بنابراین متوسط مسافت طی شده به وسیله‌ی مولکول b بین برخوردهای متوالی

$$L_b = \frac{\langle V_b \rangle t}{(Z_b + Z_c)t} \Rightarrow L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N^*} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 P N_A} \frac{RT}{PN_A}$$

Z_b = فرکانس برخورد مولکول b
 Z_c = فرکانس برخورد مولکول c

اگر طول پویش آزاد (افقی) باشد در آن صورت انواع برخوردها محتمل است ولی برخوردی که مولکولها به طور عمودی نسبت به هم در حال حرکت‌اند به طور متوسط اتفاق می‌افتد که در این صورت در این پیمایش با مولکولهایی مواجه می‌شود که مراکز آنها داخل این لوله قرار دارند و هر موج شدنی منجر به یک برخورد می‌شود در عمل لوله راست نیست و با هر برخورد جهت آن تغییر می‌کند با وجود این حجم پیموده شده یکی است و محاسبات براساس راست فرض کردن لوله انجام می‌شود.

$$L = \frac{\bar{V}}{\pi d^2 \bar{V} N^*} = \frac{1}{\pi d^2 N^*} \quad (۸۸-۱)$$

با توجه به شکل (۱-۱۳) از آنجا که زاویه 90° است خواهیم داشت.

$$V^2 = V_c^2 + V_b^2 + 2V_c V_b \cos 90^\circ \rightarrow \bar{V} = \sqrt{2} v \quad (۸۹-۱)$$

با توجه به رابطه (۱-۸۹) می‌توان رابطه (۱-۸۸) را به صورت زیر نوشت:

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N^*} \quad (۹۰-۱)$$



شکل (۱-۱۳): مولکول‌های برخورد کننده

تعداد برخوردهایی که در هر ثانیه یک مولکول انجام می‌دهد فرکانس برخورد نامیده می‌شود. که با Z_b نمایش می‌دهند و برابر تعداد مولکولهایی است که در استوانه به شعاع d و طول $\sqrt{2}v$ وجود دارد.

$$Z_b = (\sqrt{2}v)(\pi d^2)N^* \quad (۹۱-۱)$$

$$Z_b = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{V} N^* \quad (۹۲-۱)$$

Z_c سرعت برخورد نامیده می‌شود که معادل تعداد کل برخوردها در واحد زمان می‌باشد تعداد کل برخوردها در ثانیه در واحد حجم $\frac{1}{V} Z_b N^*$ است زیرا N^* تعداد مولکولها در واحد حجم است که ضریب $\frac{1}{V}$ برای آن می‌باشد که هر برخورد دو مرتبه به حساب آورده نشود.