فصل ۱

فشار

یکی از بنیادی ترین متغییرها در مطالعه گازها فشار است. فشار یک گاز (یا هر مایع) بصورت نسبت نیروی عمود بر سطح تماس تعریف می‌شود. نیرو (N نیوتون) تقسیم بر مساحت ($m^۲$ متر مربع) پاسکال ($Nm^{-۲}$) نامیده می‌شود. راستایی که در آن فشار عمل می کند همیشه زاویه قائم با سطح تماس می‌سازد. دیگر واحدهای فشار عبارتند از:

* $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
* $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
* $1 \text{ torr} = 133.32 \text{ Pa}$

وابستگی فشار p و حجم V گازی (با N مولکول) به دمایش T از طریق معادله حالت است که عبارتی به شکل

$$p = f(T, V, N)$$

است که در آن f تابعی از دما، حجم و تعداد ذرات است. مثالی از یک معادله حالت بصورت

$$pV = Nk_BT$$

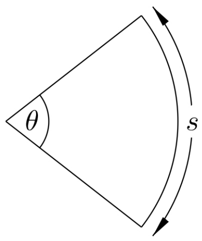
به گاز ایده‌ال نسبت داده می‌شود. برنولی با فرض اینکه گازها از تعداد زیادی ذرات کوچک تشکیل شده‌اند تلاش کرد که قانون بویل ($p \propto ۱/V$) را با استفاده از نظریه جنبشی گازها توصیف کند. این اولین تلاش جدی در نظریه جنبشی گازها بود که ما در این فصل آنرا برای بدست آوردن معادله گاز ایده‌آل بکار خواهیم برد.

۱.۱ توزیع‌های مولکولی

در فصل قبل تابع توزیع سرعت ماکسول–بولتزمن $f(v)$ را بدست آوردیم. در اینجا تعداد نهایی مولکولها در واحد حجم را با نماد n مشخص می‌کنیم. بنابراین تعداد نهایی مولکولها بر واحد حجم که با سرعت v و $v + \mathrm{d}v$ حرکت می‌کنند بوسیله $nf(v)\mathrm{d}v$ داده می‌شود.

۱.۱.۱ زاویه‌ی فضایی

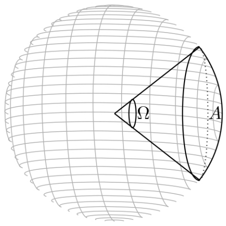
* بصورت نشان داده شده در شکل،



زاویه θ در یک دایره بوسیله تقسیم طول قوس s به شعاع r تعریف می‌شود

$$\theta = \frac{s}{r}$$

* بطور مشابه و بصورت نشان داده شده در شکل،



زاویه فضایی Ω در یک کره بوسیله تقسیم مساحت سطح A به مربع شعاع $r^۲$ تعریف می‌شود

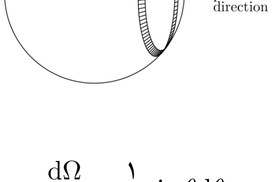
$$\Omega = \frac{A}{r^۲}$$

۲.۱.۱ تعداد مولکولهای در حال حرکت در جهتی مشخص با سرعتی معین

اگر مولکول ها با احتمال یکسان در هر جهت حرکت کنند، کسری که مسیرشان در داخل المان زاویه فضایی قرار دارد بصورت

$$\frac{\mathrm{d}\Omega}{۴\pi}$$

است. در اینجا اگر مطابق شکل یک جهت مشخص (particular direction) را انتخاب کنیم، زاویه فضایی $\mathrm{d}\Omega$ متناظر با مولکولهایی هستند که در زاویه بین θ و $\theta + \mathrm{d}\theta$ حرکت می‌کنند که با رابطه‌ی $\mathrm{d}\Omega = ۲\pi \sin\theta \, \mathrm{d}\theta$ برای یک کره به شعاع یک داده می‌شود.



بطوریکه

$$\frac{\mathrm{d}\Omega}{۴\pi} = \frac{۱}{۲} \sin\theta \mathrm{d}\theta.$$

بنابراین

$$nf(v)\mathrm{d}v\frac{1}{2}\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

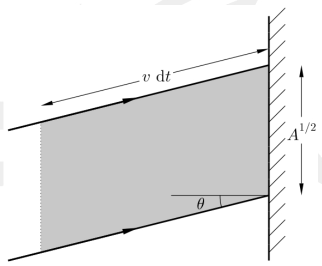
تعداد مولکولها در واحد حجم است که سرعتی بین v و $v+\mathrm{d}v$ دارند و بازای یک جهت مشخص در زاویه بین θ و $\theta+\mathrm{d}\theta$ در حال حرکت اند.

۳.۱.۱ تعداد مولکولهایی که به دیوار ضربه می‌زنند

مطابق شکل زیر، در یک زمان کوتاه $\mathrm{d}t$، مولکول هایی که در زاویه θ نسبت به عمود به دیواره حرکت می‌کنند حجم

$$Av\mathrm{d}t\cos\theta$$

را جاروب می‌کنند که $A^{1/2}$ مجذور مساحت A است یعنی $A = A^{1/2}\times A^{1/2}$. تعدادی از مولکول ها در لحظه



کوچک $\mathrm{d}t$ به یک دیوار به مساحت A ضربه می زنند برابر است

$$Av\mathrm{d}t\cos\theta nf(v)\mathrm{d}v\frac{1}{2}\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

بنابراین تعداد مولکولهایی که به واحد سطح دیواره در واحد زمان ضربه‌وارد می‌کنند و سرعتی بین v و $v+\mathrm{d}v$ و در زاویه‌ی فضائی θ و $\theta+\mathrm{d}\theta$ حرکت می‌کنند برابر است با

$$v\cos\theta nf(v)\mathrm{d}v\frac{1}{2}\sin\theta\mathrm{d}\theta.$$

۲.۱ قانون گاز ایده‌آل

در ادامه فشار گاز محبوس در یک مخزن را محاسبه می‌کنیم. هر مولکول از ضربه‌ی وارد به دیوار تغییر اندازه حرکتی برابر $2mv\cos\theta$ در راستای عمود به دیواره مخزن پیدا می‌کند. اگر تغییر اندازه حرکت را ضرب کنیم در تعداد مولکولهایی که به واحد سطح دیواره در واحد زمان ضربه‌وارد می‌کنند و سرعتی بین v و $v+\mathrm{d}v$ و در زاویه‌ی فضائی θ و $\theta+\mathrm{d}\theta$ حرکت می‌کنند، و سپس روی θ و v انتگرالگیری کنیم فشار مخزن p را بدست می‌آوریم. بنابراین

$$\begin{aligned}
p &= \int_0^\infty\int_0^{\pi/2}(2mv\cos\theta)\left(v\cos\theta\, nf(v)\mathrm{d}v\frac{1}{2}\sin\theta\mathrm{d}\theta\right)\\
&= mn\int_0^\infty \mathrm{d}v\, v^2 f(v)\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta,
\end{aligned}$$

از آنجایی که

$$\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta = \frac{1}{3}$$

داریم
$$p=\frac{۱}{۳}mn\langle v^{۲}\rangle \cdot$$
اگر N تعداد مولکولها در مخزن به حجم V باشد (یا $n=N/V$). فشار بر حسب تعداد ذرات و حجم مخزن برابر است با
$$pV=N\frac{۱}{۳}m\langle v^{۲}\rangle \cdot$$
با استفاده از $\langle v^{۲}\rangle = ۳k_BT/m$ رابطه بالا بصورت زیر باز نویسی می‌شود،
$$pV=Nk_BT$$
که معادله گاز ایده‌آل است که بطور کامل بوسیله نظریه جنبشی گازها بدست آمده است. معادله گاز ایده‌آل را می‌توان بصورتهای زیر نمایش داد:

* شکل متداول در فیزیک
$$pV=Nk_BT$$

* نمایشی دیگر در فیزیک
$$p=\frac{N}{V}k_BT=nk_BT$$

* شکل متداول در شیمی
$$pV=Nk_BT=n_mN_Ak_BT=n_mRT$$
که n_m تعداد مولها، N_A تعداد مولکولها در یک مول و $R=N_Ak_B=۸/۳۱۴۴۷\,J\,K^{-۱}\,mol^{-۱}$ ثابت گازها می‌باشد.

نکته مهم دیگری که معادله گاز ایده‌آل ($p=nk_BT$) بیان می‌کند این است که فشار یک گاز ایده‌آل مستقل از جرم مولکولها m است. یعنی فشار گازی با مولکولهای سبک یا سنگین یکسان است و فقط به دما و چگالی ذرات ($n=N/V$) وابسته است. اگرچه مولکولهای سنگین اندازه حرکت بزرگی را نسبت به مولکولهای سبک به دیواره مخزن منتقل می‌کنند.

مثال ۱: رابطه‌ی بین فشار و چگالی انرژی جنبشی را بدست آورید.
$$u=n\int_{۰}^{\infty}\frac{۱}{۲}mv^{۲}\,f(v)\mathrm{d}v=n\frac{۱}{۲}m\langle v^{۲}\rangle$$
از بالا داریم $p=\frac{۱}{۳}mn\langle v^{۲}\rangle$ بنابراین
$$u=\frac{۳}{۲}p\Rightarrow p=\frac{۲}{۳}u$$

۳.۱ قانون دالتون

اگر مخزنی ترکیبی از گازها را در تعادل گرمایی داشته باشد، فشار نهایی ($p=nk_BT$) بطور ساده برابر با جمع فشار هر مولفه از ترکیب است. داریم
$$n=\sum_i n_i$$

که n_i چگالی گاز iام در مخزن است. بنابراین

$$p = \left(\sum_i n_i\right) k_B T = \sum_i n_i k_B T = \sum_i p_i$$

که $p_i = n_i k_B T$ فشار گاز iام در مخزن می‌باشد. این نتیجه به قانون دالتون شناخته می‌شود.