

## ۲-۱-۵- گازهای حقیقی

در مورد گازهای کامل حجم جزئی و نیز برهم کنش های بین ذره ای نادیده گرفته میشود در حالی که در گازهای حقیقی به دلیل این که این برهم کنش ها و حجم های جزئی را نمی توان نادیده گرفت معادله گاز کامل قابل استفاده نیست. نیروها و برهمکنش های موجود در گازهای حقیقی در معادله گاز کامل لحاظ می شوند. یکی از معادلاتی که در مورد گازهای حقیقی میتواند جایگزین معادله گاز کامل شود معادله واندروالس است که در مورد آن بحث و بررسی خواهد شد.

## ۲-۱-۶- برهم کنش های مولکولی

گفتیم که برهم کنش های مولکولی در مورد گازهای حقیقی قابل صرفنظر کردن نیستند. نیروهای دافعه بین مولکول ها سبب انبساط و نیروهای جاذبه سبب انقباض و تراکم گاز می شوند.

## ۲-۱-۷- فاکتور تراکم پذیری

با رسم فاکتور تراکم پذیری بر حسب فشار می توان نیروهای بین مولکولی را که به فاصله بین مولکول ها بستگی دارد تشریح کرد. فاکتور تراکم پذیری یک گاز نسبت حجم مولی آن به حجم مولی یک گاز کامل در همان دما و فشار است:

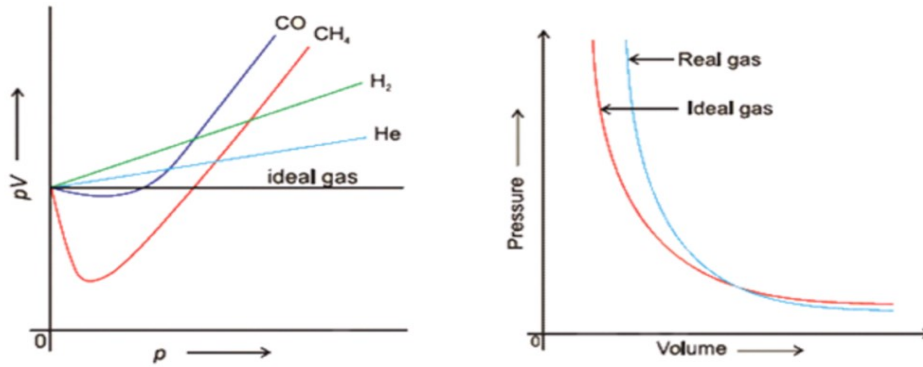
$$Z = \frac{V_m}{V_m^0} \quad (2-40)$$

چون حجم مولی یک گاز کامل برابر است با  $\frac{RT}{p}$ ، عبارت معادل به صورت زیر است:

$$pV_m = RTZ \rightarrow Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (2-41)$$

در فشار صفر، عامل تراکم پذیری تمام گازها ۱ است که برابر گاز کامل است. در فشار پایین  $Z < 1$  و در فشارهای بالا  $Z > 1$  است. در دماهای پایین، نیروی جاذبه بین مولکولهای گاز بیشتر از دماهای بالا است. چنین استنباط می شود که متراکم کردن چنین گازی مشکل تر از گاز کامل است.

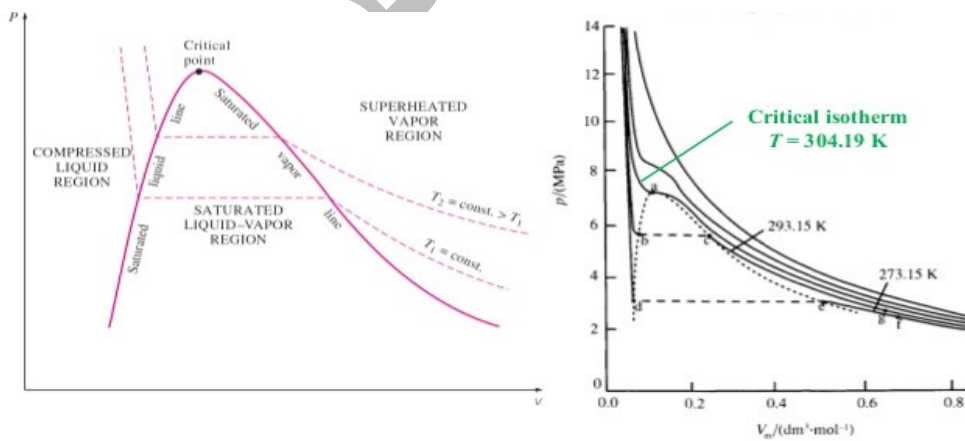
بنابراین در دماهای پایین میزان انحراف از حالت ایده آل بسیار بیشتر از دماهای بالا است.



شکل ۲-۴:

### ۸-۱-۲- ضرایب ویریال

برخی از هم‌دماهای دی‌اکسید کربن در شکل زیر نشان داده شده است. همانطور که از هم‌دماهای تجربی گازهایی چون دی‌اکسید کربن در بالا مشاهده می‌شود این گاز در فشار و حجم پایین دارای فشار در برابر حجم خطی است ولی در فشارهای بالا از حالت خطی انحراف نشان می‌دهد. در حقیقت جمله اول در عبارت زیر برای فشارهای پایین صحیح است و با افزایش فشار جملات بعدی وارد می‌شوند.



شکل ۲-۵: نمودار فشار-حجم گاز خالص نمودار سمت راست نمودار تجربی را برای گاز دی‌اکسید کربن نشان می‌دهد.

$$\frac{PV}{nRT} = z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad ۴-۲$$

... ثابت‌هایی هستند که به دما و نوع گاز بستگی دارند. معادله (\*) یک معادله ویریاال حالت است. نظر به اینکه  $\frac{V}{n}$  حجم مولی،  $V_m$ ، گاز را می‌رساند. می‌توان معادله (\*) را در شکل ساده‌تری هم نوشت.

$$\frac{PV_m}{RT} = z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad ۲-۵$$

$C'$ ،  $B'$  و ... به ترتیب ضریب یا ثابت دوم، سوم و ... ویریاال را می‌رسانند. و  $V_m$  حجم مولی گاز است.

بسط زیر در بسیاری از موارد مناسب‌تر است:

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad ۲-۶$$

این عبارت‌ها دو شکل معادله ویریاال هستند (ویریاال از کلمه لاتین به معنی نیرو گرفته شده است). ضریب دوم ویریاال  $B$  که بر حسب  $cm^3 mol^{-1}$  است برای برخی از گازها در زیر آمده است. این ضریب یک خاصیت اساسی است که معمولاً از آن برای ارزیابی پتانسیل‌های بین‌مولکولی استفاده می‌شود.

نظر به اینکه ضرایب ویریاال تابع دما هستند، ممکن است در گستره‌ای از فشارهای بسیار کم بتوان دمایی را یافت که در آن  $\frac{dz}{dp}$  و نیز  $\frac{dz}{dV_m}$  یک گاز حقیقی برابر با صفر شود. دمایی که این رابطه‌ها برقرار می‌شود را دمای بویل می‌نامند ( $B = B' = 0$ ). گاز حقیقی مورد نظر، در این دما و در گستره فشارهای بسیار کم (فشار زیر ۱۵ بار) از قانون گاز کامل پیروی میکند و برای آن قانون بویل صادق است.

برای هلیوم دمای بویل برابر است با  $T_B = ۲۲.۶۴ K$  و برای هوا  $T_B = ۳۶۴.۸ K$ .

✓ مثال: برای بخار ایزوپروپانول ضریب ویریال در دمای  $244^\circ\text{C}$  عبارتند از  $B' = -388\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  حجم مولی و ضریب تراکم‌پذیری را برای این ماده در دمای  $244^\circ\text{C}$  و فشار  $14\text{ bar}$  به روش‌های زیر حساب کنید؛

الف) معادله گاز کامل

ب) بسط دو جمله‌ای ویریال ( $R = 83.14\text{ cm}^3\text{ bar mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ )

حل:

الف) معادله گاز کامل

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{83.14 \times (244 + 273.15)}{14} =$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{14V_m}{RT} = 1$$

ب) بسط دو جمله‌ای ویریال؛

$$V_m = \frac{RT}{p} + B' = \frac{83.14 \times (244 + 273.15)}{14} - 388 = ?\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{14 \times ?}{RT} < 1$$

## ۹-۱-۲- ثابت‌های بحرانی

در هم‌دمای دی‌اکسید کربن در نقطه C تشابه با گاز کامل کاملاً از بین می‌رود. اگر در دمای ثابت گاز دی‌اکسید کربن در پیستونی قرار داده و تحت فشار قرار دادن و پیستون را فشار دهیم در نقطه C بدون هیچ افزایش فشاری پیستون ناگهان پایین می‌رود (این پدیده با خط افقی bc نشان داده شده است). تمام نمونه در نقطه b مایع است و پیستون روی سطح آن قرار گرفته است. این رفتار با شیب تند در سمت چپ نقطه C نشان داده شده است. حتی برای کاهش جزئی حجم از نقطه b به نقاط بالاتر در نمودار به فشار بسیار زیادی نیاز است.

هم‌دمای بحرانی که در نمودار مشخص شده است (دمای  $304.19$  کلوین یا  $31.4$  سلسیوس). اگر تراکم در دمای بحرانی ( $T_c$ ) اتفاق بیفتند سطح جداکننده دو فاز ظاهر نمی‌شود و حجم‌های دو انتهای خط افقی هم‌دمای به یک نقطه تبدیل می‌شود. این نقطه را نقطه بحرانی گاز<sup>۱</sup> ( $CP$ ) می‌نامند. در واقع دمای بحرانی یک ماده، درجه حرارت و بالاتر از آن است که بخار ماده نمی‌تواند مایع شود، مهم نیست که چه مقدار فشار وارد شود. دما، فشار و حجم مولی را در نقطه بحرانی

<sup>۱</sup> Critical point

گاز دمای بحرانی  $T_c$ ، فشار بحرانی  $p_c$  و حجم مولی بحرانی  $V_c$  گاز می‌نامند. این مجموعه را ثابت‌های بحرانی می‌نامند.

نمونه گاز در بالای نقطه بحرانی یک فاز دارد که کل حجم ظرف را اشغال می‌کند. این فاز بر اساس تعریف گاز است. بنابراین فاز مایع در بالای دمای بحرانی تشکیل نمی‌شود.

## ۲-۱-۱۰- معادله حالت واندروالس

آزمایشات نشان داد که رفتار گازهای حقیقی به میزان اندکی با گاز ایده‌آل فاصله دارد. نتایج این آزمایشات توسط دانشمند هلندی، «یوهان دیدریک وان‌دروالس»<sup>۱</sup> ارائه شد. با این فرض که مولکول‌ها کره‌هایی کوچک اما نفوذناپذیر هستند می‌توان دافعه بین مولکولی را به دست آورد. اگر از حجم غیر صفر مولکول‌ها استفاده کنیم می‌توان نتیجه گرفت که مولکول‌ها در حجم  $V$  حرکتی ندارند و تنها زمانی که حجم حتی مقدار کمی کمتر می‌شود ( $V - nb$ ) حرکت مولکول‌ها و دافعه ایجاد می‌شود. در این مقدار  $nb$  تقریباً کل حجمی است که تمام ذرات گاز می‌توانند اشغال کنند. نیروهای جاذبه نیز در قالب اثر دیواره اعمال می‌شوند. به طور دقیق‌تر می‌توان گفت، برای ذراتی که در داخل محفظه قرار گرفته‌اند، نیروهای وارد شده از جانب دیگر مولکول‌ها به طور متقارن پخش شده و یکدیگر را خنثی می‌کنند. قدرت نیروهای جاذبه تقریباً با غلظت مولی مولکول‌ها در نمونه  $\frac{n}{V}$  متناسب است.

یوهانس واندروالس در ۱۸۷۳ برای به حساب آوردن این دو اثر، معادله حالت گاز ایده‌آل را اصلاح کرد. معادله‌ی واندروالس چنین است:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad 2-7$$

پارامترهای  $a$  و  $b$  نیز ثابت‌های واندروالس بوده و تنها به نوع گاز بستگی دارند و از طریق آزمایش معین می‌شوند. در واقع در معادله گاز کامل فشار را با فشار تصحیح شده و حجم را با حجم تصحیح شده جایگزین می‌کنیم. این رابطه، نیروهای دافعه و جاذبه بین مولکول‌ها را نیز لحاظ می‌کند.

<sup>۱</sup> Johannes Diderik van der Waals

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad 2-8$$

این معادله که معادله‌ی واندروالس نامیده می‌شود اغلب بر حسب حجم مولی نوشته می‌شود:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad 2-9$$

جمله  $\frac{a}{V_m^2}$  را فشار داخلی گاز می‌گویند.

✓ مثال: با در نظر گرفتن گاز دی‌اکسید کربن به عنوان یک گاز واندروالس حجم مولی آن را در  $500 \text{ K}$  و  $100 \text{ atm}$  به دست آورید.

معادله واندروالس را بر حسب  $V_m$  مرتب می‌کنیم.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \rightarrow p = \frac{RTV_m^2 - a(V_m - b)}{V_m^2(V_m - b)} \rightarrow$$

$$\frac{1}{p} = \frac{V_m^2(V_m - b)}{RTV_m^2 - a(V_m - b)} \rightarrow$$

$$V_m^3 p - V_m^2 bp = RTV_m^2 - a(V_m - b) \rightarrow$$

$$V_m^3 - \left( b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \left( \frac{a}{p} \right) V_m - \left( \frac{ab}{p} \right) = 0$$

با جایگزینی ثابت‌های  $a$ ,  $b$  برای گاز دی‌اکسید کربن و نیز حل معادله درجه سوم حجم مولی گاز محاسبه می‌شود. ثابت‌های واندروالس برخی از گازها در جدول

جدول ۱-۲ ثابت‌های واندروالس

## ثابت‌های واندروالس

$b$ $(\frac{L}{mol})$	$a$ $(\frac{L^2 atm}{mol^2})$	
	۰.۰۲۴۴	$H_2$
		۰.۱۰۲۶۶
	۰.۱۰۳۴۱	$He$
		۰.۱۰۲۳۷
	۱.۳۹	$N_2$
		۰.۱۰۳۹۱
	۱.۳۶	$O_2$
		۰.۱۰۳۱۸
۶/۴۹		$Cl_2$
	۰.۱۰۵۶۲	
	۴/۱۷	$NH_3$
		۰.۱۰۳۷۱
۱/۴۹		$CO$
	۰.۱۰۳۹۹	
	۳/۵۹	$CO_2$
		۰.۱۰۴۲۷

نکته: در مورد حل معادلات درجه سوم می‌توان عبارات را به دست آورد اما این عبارات خیلی پیچیده‌اند. معمولاً بهتر است که چنین معادلاتی را به جز مواقعی که جواب‌های تحلیلی مورد نظر باشند، با نرم‌افزارهای تجاری حل کرد.

## ۱-۱-۲- معادلات حالت غیر واندروالسی

معادله حالت واندروالس معادله حالتی را به دست می‌دهد که بسیار نزدیک به واقعیت است اما معادلات حالت دیگری نیز وجود دارند. معادلات حالت غیر واندروالسی از جمله معادله برتوله، دیترچی و ... را می‌توان در مراجع عمومی یافت. وقتی که معادله واندروالس با شکست مواجه می‌شود نمی‌تواند رفتار یک گاز را در شرایط خاص توجیه و تحلیل کند باید سراغ این معادلات رفت. اما معادله واندروالس دارای ویژگی‌هایی است که معمولاً آن را متمایز می‌کند:

- همدماهای گاز کامل در دماهای بالا و حجم‌های مولی بزرگ به دست می‌آیند.
- وقتی اثرات چسبندگی و پراکندگی متوازن باشند، مایعات و گازها باهم وجود دارند.
- ضرایب بحرانی با ضرایب واندروالس مرتبط هستند.

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad 2-10$$

پس

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} \quad 2-11$$

بنابراین از حل معادله دیفرانسیل بالا داریم:

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad 2-12$$

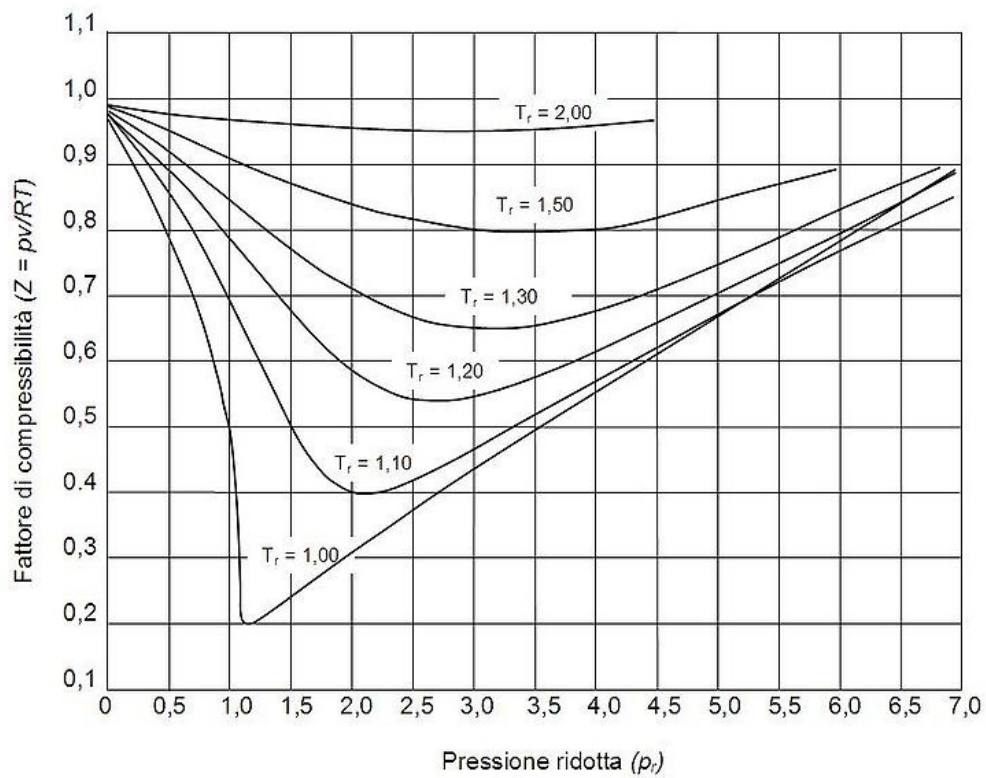
فاکتور تراکم پذیری بحرانی برای تمام گازها به صورت زیر است:

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad 2-13$$

#### ۲-۱۲-۱-۲- اصل حالت‌های متناظر

از تقسیم متغیرهای واقعی به ثابت بحرانی مربوطه متغیرهای کاهش یافته (کاسته) ایجاد می‌شود. این مشاهده که گازهای حقیقی در حجم و دمای کاهش یافته (کاسته) برابر، فشار کاهش یافته یکسانی را اعمال می‌کند موسوم به اصل حالت‌های متناظر است.





شکل ۱-۲: اصل حالت های متناظر