

درس دهم : گاز واقعی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۱ آذر ۱۳۹۸

۱ مقدمه

این همه تاکید بر گاز ایده آل برای چیست؟ چرا مطالعه گاز ایده آل اینقدر اهمیت دارد؟ چرا از برهم کنش های بین مولکولها صرف نظر می کنیم؟ دلیل اش ساده است. تقریبا تمام گازها ایده آل هستند و می توان از برهم کنش بین مولکولهای آنها صرف نظر کرد. اتم ها و مولکول ها چون بار الکتریکی ندارند نیروی بلندبردی به هم وارد نمی کنند و تنها وقتی به هم نزدیک می شوند (وتقریبا همدیگر را لمس می کنند) می توانند به هم نیرو وارد کنند. به همین دلیل است که هر گازی که به اندازه کافی رقیق باشد حتما یک گاز ایده آل است. تنها تحت شرایطی که فشار و چگالی آن اندازه زیاد شوند می توان از یک گاز غیرایده آل صحبت کرد. در همین محدوده هم هست که گاز ممکن است به مایع تبدیل شود.

حال سوال این است که معادله حالت گازی که ایده آل نیست چیست؟ و چگونه باید این معادله حالت را بدست آورد؟ یک راه استفاده از استدلال های فیزیکی و مبتکرانه است. از نظر تاریخی نخست این راه طی شده و چندین اصلاح بر معادله حالت گاز ایده آل بدست آمده که به نام های مختلف شناخته می شوند. اما می توانیم با استفاده از دانش دقیقی که در باره برهم کنش ها یا هامیلتونی واقعی یک گاز داریم و هم چنین روش هایی که در مکانیک آماری آموخته ایم سعی کنیم معادله حالت هرچه دقیق تری برای یک گاز غیرایده آل بدست آوریم. در این فصل نخست راه های فیزیکی را معرفی می کنیم و در پایان به اختصار از مکانیک آماری استفاده خواهیم کرد.

۲ معادله حالت وندروالس

مشهورترین معادله حالت گاز غیرایده آل معادله حالت واندروالس است. این معادله با یک استدلال خیلی ساده بدست می آید و به طرز شگفت انگیزی همه خصوصیات کیفی و اصلی یک گاز واقعی را در بر دارد. معادله حالت گاز ایده آل چنین است:

$$P = \frac{NkT}{V}. \quad (1)$$

بقطه شروع استدلال دو نکته ساده است: نخست اینکه چون اتم ها حجم دارند و نقطه نیستند پس حجمی که در اختیار اتم ها است واقعا همان حجم ظرف یعنی V نیست بلکه $V - Nb_0$ است که در آن b_0 حجمی است که به ازای هر اتم می بایست از حجم کل ظرف کم کرد تا فضای در اختیار کل اتم ها بدست آید، به همین دلیل است که b_0 اصطلاحاً حجم ممنوع^۱ خوانده می شود. می توان تخمینی از این حجم بدست داد. اگر یک اتم را به صورت کره ای با شعاع r_0 و حجم v_0 در نظر بگیریم، کمترین فاصله بین دو اتم برابر است با $2r_0$. و حجم کره ای با این شعاع برابر است با:

$$v = \frac{4}{3}\pi(2r_0)^3 = 4v_0, \quad (2)$$

از روی شکل (۴۴) معلوم است که مرکز یک اتم دیگر نمی تواند در این حجم قرار گیرد. از آنجا که این حجم به ازای دو اتم حساب شده است می بایست آن را تقسیم بر دو کرد تا حجم ممنوع به ازای یک اتم بدست آید. بنابراین

$$b_0 = 2v_0. \quad (3)$$

پس تصحیح اولی که می بایست برای معادله حالت یک گاز وارد کرد به صورت زیر است:

$$P = \frac{NkT}{V} \rightarrow P = \frac{NkT}{V - Nb_0} \quad (4)$$

دوم آنکه وقتی اتم ها به دیواره برمی خورند و به آن نیرو و فشار وارد می کنند، نیروی جاذبه بین اتم ها باعث می شود که فشار یک گاز واقعی کمتر از فشار یک گاز ایده آل باشد. این کمبود فشار متناسب است با مجذور چگالی اتم ها. هر چه چگالی بیشتر باشد، تعداد همسایه های یک اتم مشخص بیشتر می شود و یک اتم با نیروی بیشتری توسط اتم های دیگر کشیده می شود و فشاری که به دیواره وارد می کند کمتر می شود. اما هر چه چگالی بیشتر باشد تعداد اتم های که به آنها نیرو وارد می شود نیز بیشتر می شود، به همین دلیل است که کاهش فشار متناسب است با مجذور چگالی و نه خود چگالی. بنابراین تصحیح دوم در معادله حالت به صورت زیر است:

$$P = \frac{NkT}{V - Nb_0} \rightarrow P = \frac{NkT}{V - Nb_0} - \frac{a_0 N^2}{V^2} \quad (5)$$

^۱excluded volume

از مقایسه دو طرف معلوم است که a_0 و b_0 هر دو پارامترهای نافزون ور هستند. با تقسیم صورت و مخرج معادله بر N می توانیم این معادله را به شکل زیر نیز بنویسیم:

$$P = \frac{kT}{v - b_0} - \frac{a_0}{v^2} \quad (6)$$

که در آن $v := \frac{V}{N}$ حجم در اختیار یک اتم یا به عبارت دیگر معکوس چگالی تعداد اتم هاست. با در نظر گرفتن این که تعداد اتم ها یعنی N با تعداد مول ها یعنی n به صورت

$$N = N_0 n$$

رابطه دارد که در آن N_0 عدد آووگادروست، می توانیم این معادله را به شکل زیر نیز بنویسیم:

$$P = \frac{nN_0 kT}{V - nN_0 b_0} - \frac{a_0 N_0^2 n^2}{V^2} \quad (7)$$

و یا با توجه به اینکه $R = N_0 k$

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

که در آن

$$b := N_0 b_0, \quad a := N_0 a_0 \quad (9)$$

پارامترهای جدید هستند. طبیعی است که a_0 و b_0 پارامترهای میکروسکوپی و a و b پارامترهای ماکروسکوپی هستند. ضمناً بعد این دو پارامتر هم به صورت زیر است:

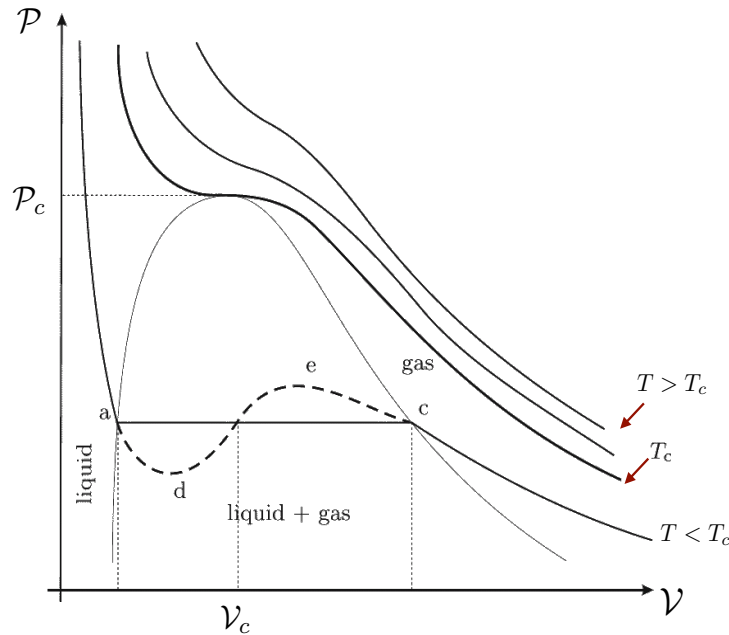
$$[b] = L^3 \quad [a] = ML^4 T^{-2}. \quad (10)$$

شکل دیگر معادله (8) معادله حالت زیر است:

$$P = \frac{RT}{\mathcal{V} - b} - \frac{a^2}{\mathcal{V}^2} \quad (11)$$

که در آن $\mathcal{V} = \frac{V}{n}$ حجم یک مول از گاز است که اصطلاحاً حجم مولی^۲ خوانده می شود. حال سوال این است که این معادله تا چه حد رفتار یک گاز را می تواند تبیین کند. برای پاسخگویی می بایست به آزمایش و تجربه اتکا کنیم. به همین دلیل می بایست منحنی های همدمای یک گاز معین را رسم کرد و آن را با تجربه در مورد همان گاز مقایسه کرد، شکل (۱). اگر به شکل (۱) توجه کنیم متوجه می شویم که در ناحیه

^۲Molar Volume



شکل ۱: منحنی های همدمای گاز واندروالس.

وسیعی چه برای وقتی که ماده به صورت بخار است و چه برای وقتی که ماده به صورت مایع است منحنی های همدمای واندروالس تطابق کیفی و نه کمی خوبی با تجربه دارند. این تطابق به خصوص در دماهای بالا بهتر است. بخصوص این که منحنی همدمای در حجم های کم نشان می دهد که با کاهش بیشتر حجم فشار بسیار بالا می رود به خوبی نشان دهنده این است که این قسمت از منحنی نشان دهنده این است که گاز مایع شده است و فشار بیشتر را تحمل نمی کند. اختلاف از آنجا شروع می شود که دما از یک مقدار بحرانی که در آن منحنی های واندروالس یک می نی مم پیدا می کنند کمتر می شود. در پایین تر از این دما منحنی های همدمای واندروالس به ازای هر مقدار فشار سه مقدار متناظر از حجم دارند و در ناحیه ای نیز یک ویژگی غیر فیزیکی از خود نشان می دهند. در واقع از روی شکل معلوم است که وقتی دما زیر نقطه بحرانی است، ناحیه ای وجود دارد (مثل نقطه d تا e) که در آن $(\frac{\partial P}{\partial V})_T > 0$. یعنی با افزایش حجم فشار نیز افزایش می یابد که کاملاً مخالف شهود و تجربه فیزیکی است. این ناحیه همان ناحیه ای است که از نظر تجربی ما می دانیم که بخار و مایع با هم در همزیستی به سر می برند. به طور خلاصه می توان گفت که:

یک- معادله واندروالس هم برای ناحیه گاز و هم برای ناحیه بخار و هم برای ناحیه مایع نتایج کیفی خوبی بدست می دهد و این نتایج با

تجربه سازگارند.

دو- معادله واندروالس برای ناحیه همزیستی بخار و مایع نتایج غیرفیزیکی و نادرستی به دست می دهد. این معادله را می بایست با روشی تصحیح کرد که نتایج معادله اصلاح شده با تجربه همخوانی داشته باشد. این اصلاح کردن هم نهایتاً به این گونه است که هر کدام از منحنی های همدمای می بایست در یک فشار معین صاف شوند چرا که می دانیم در ناحیه همزیستی بخار و مایع فشار و دما ثابت هستند و تنها حجم تغییر می کند. قبل از این که به این اصلاح بپردازیم بیایید معادله واندروالس را بهتر بشناسیم.

نخست نقطه بحرانی را بر حسب پارامترهای a و b پیدا می کنیم. همانطور که از شکل پیداست بالاتر از نقطه بحرانی به ازای هر فشار یک و فقط یک حجم وجود دارد و پایین تر از نقطه بحرانی تابع حجم بر حسب فشار تک مقداره نیست. نقطه بحرانی دقیقاً جایی است که این تغییر رفتار رخ می دهد. این نقطه را می توان با دو شرط زیر پیدا کرد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \quad (13)$$

اگر دما، فشار و حجم مولی را در این نقطه به ترتیب با T_c ، P_c و V_c نشان دهیم، دو معادله بالا منجر به روابط زیر می شوند:

$$b = \frac{1}{3}V_c \quad a^2 = \frac{9}{8}RT_cV_c. \quad (14)$$

به این ترتیب پارامترهای آزاد معادله واندروالس از روی مشخصات نقطه بحرانی یک گاز معین بدست می آیند. یعنی برای هر گاز می توانیم به مشخصات نقطه بحرانی اش نگاه کنیم و سپس پارامترهای آزاد a و b را بدست بیاوریم و ببینیم آیا معادله واندروالس رفتار آن گاز را به خوبی توصیف می کند یا نه.

■ تمرین: با حل کردن دو معادله بالا نشان دهید که مشخصات نقطه بحرانی به ترتیب زیر است:

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (15)$$

و

$$\frac{P_c \mathcal{V}_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375. \quad (16)$$

این رابطه بخصوص نشان می دهد که هر گازی که بخواهد با معادله واندروالس توصیف شود می بایست مشخصات نقطه بحرانی اش در رابطه ای نزدیک به رابطه بالا صدق کند. شکل (۲) مقدار این پارامتر را برای چند گاز نشان می دهد. این جدول بیانگر این است که معادله واندروالس تطابق کیفی خوبی با تجربه دارد.

	Ne	Ar	Kr	Xe
$p_c \mathcal{V}_c / RT_c$	0.287	0.292	0.291	0.290

شکل ۲: پارامتر $P_c \mathcal{V}_c / RT_c$ برای چند گاز مختلف.

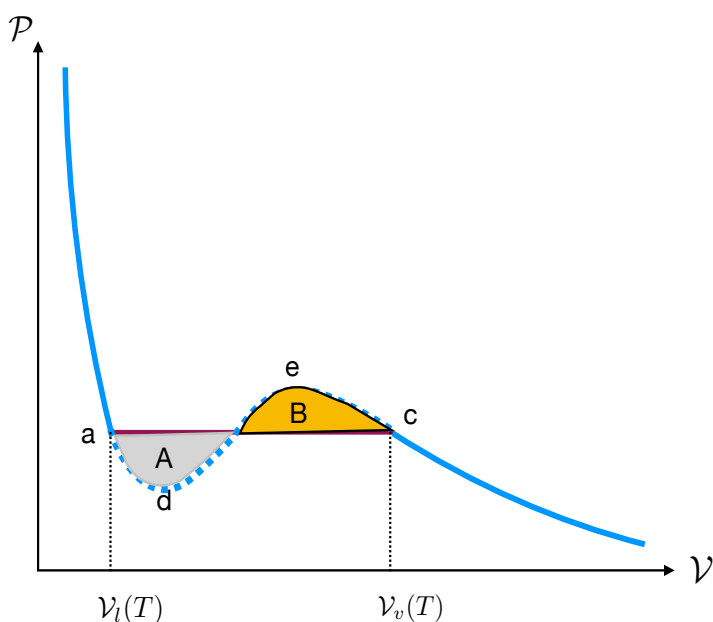
حال دو سوال پیش روی ماست:

■ یک - چگونه و بر اساس چه ملاکی آن قسمت از منحنی همدمای واندروالس را که برای یک ماده معین (با انتخاب پارامترهای مناسب برگزیده ایم، صاف کنیم تا نشان دهنده یک منحنی همدمای تجربی برای یک ماده معین باشد؟ اهمیت این خط آن است که محدوده همزیستی دو فاز را به دقت مشخص می کند. زیرا در شکل (۱) نقطه c درست جایی است که بخار شروع به تبدیل شدن به مایع می کند و خط همزیستی بخار و مایع شروع می شود و نقطه a نیز انتهای خط همزیستی است و جایی است که بخار به طور کامل تبدیل به مایع شده و از آن به بعد کاهش حجم با افزایش شدید فشار همراه است. حجم مولی را در این دو نقطه به ترتیب با $\mathcal{V}_l(T)$ و $\mathcal{V}_v(T)$ نشان می دهیم. از نظر تجربی داده های مربوط به این دو حجم مولی در دماهای مختلف وجود دارند و می توان مقدار تجربی آنها را با مقدار نظری ای که از معادله واندروالس بدست می آید مقایسه کرد.

■ دو- قسمت هایی از منحنی همدمای مثل $d \rightarrow a$ یا $e \rightarrow c$ که از نظر فیزیکی نیز اشکالی ندارند (زیرا $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ در آنها منفی است،)

نشان دهنده چه نوع فرایند فیزیکی ای هستند؟

■ پاسخ سوال اول با چیزی داده می شود که اصطلاحاً به قاعده مساحت های مساوی ماکسول^۳ مشهور است. این قاعده بیان می کند که در یک منحنی همدمای خط افقی را می بایست چنان رسم کرد که مساحت های قسمت های بالا و پایین این خط باهم مساوی باشند. بنابراین در شکل (۳) خط افقی چنان باید رسم شود که مساحت قسمت های A و B مساوی شوند. یک استدلال (نه چندان محکم) برای این



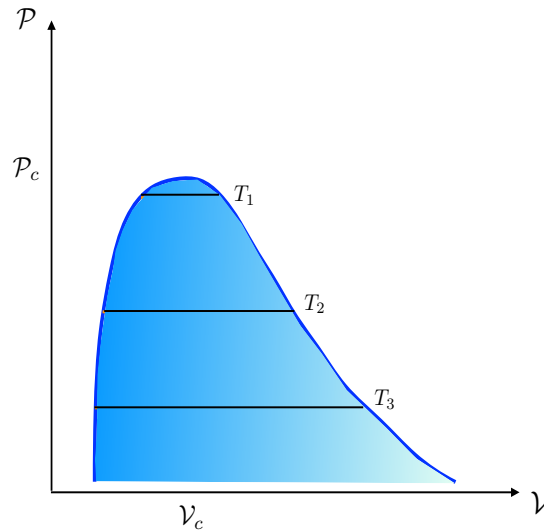
شکل ۳: یک منحنی همدمای وندروالس در زیر دمای T_c .

قاعده این است که اگر از نقطه c شروع کنیم و مطابق با منحنی $ceda$ حرکت کنیم و سپس مستقیماً از نقطه a روی خط افقی به همان نقطه c برگردیم، قانون بقای انرژی می گوید که هیچ کاری انجام نداده ایم بنابراین می بایست داشته باشیم

$$\oint P dV = 0 \quad \rightarrow \quad A = B. \quad (17)$$

با کار برد قاعده ماکسول برای همه دماها و تعیین مرز ناحیه همزیستی برای این دماها به منحنی (۴) می رسمیم. هر چه به دمای بحرانی T_c

^۳Maxwell's Equal Area Construction



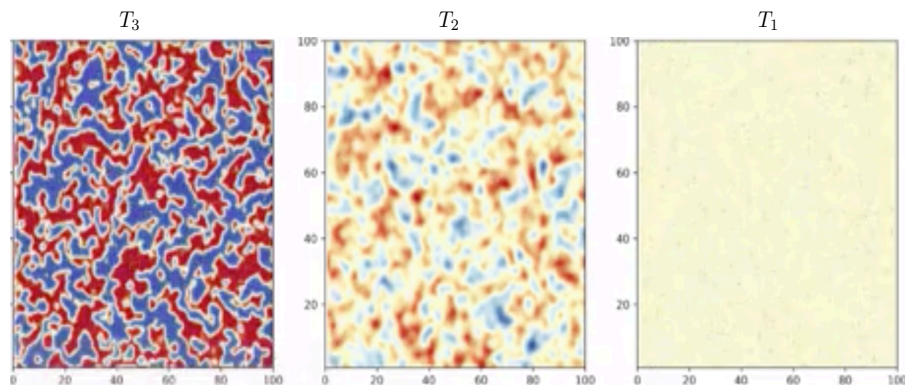
شکل ۴: با استفاده از قاعده ماکسول می توان مرز ناحیه همزیستی را در همه دماها تعیین کرد. هرچه که به دمای بحرانی T_c نزدیک تر می شویم، ناحیه همزیستی کوچک تر می شود و تفاوت بین دو فاز مایع و بخار کمتر می شود.

نزدیک تر می شویم ناحیه همزیستی بخار و مایع کوچک تر می شود و تفاوت بین دو فاز کمتر می شود. شکل (۵) نتایج شبیه سازی گذار فاز مایع و بخار را در سه دمای مختلف که در شکل (۴) مشخص شده اند نشان می دهد.

در دمای T_3 که به اندازه کافی زیر دمای بحرانی است ناحیه های بخار و مایع بوضوح از یکدیگر جدا هستند. در هر کدام از این ناحیه ها نیز چگالی بوضوح از دیگری متمایز است. در دمای T_2 این تمایز کمتر شده و اندازه ناحیه های میکروسکوپی مایع و بخار نیز کوچک تر شده و سرانجام در دمای T_1 این تمایز به کلی در آستانه از بین رفتن است.

■ حال به پاسخ سوال دوم می رسیم. به منحنی همدمما در شکل (۳) نگاه می کنیم. قسمت $d-e$ از منحنی کاملاً نادرست است و نشان دهنده یک وضعیت کاملاً ناپایدار از سیستم است. اما قسمت $c-e$ نشان دهنده یک فرایند جالب است. اگر از پایین نقطه c شروع کنیم و گاز وانداروالس را در یک دمای ثابت تحت فشار قرار دهیم و به آرامی حجم آن را کم کنیم از نقطه c می توانیم به آرامی عبور کنیم بدون اینکه گذار فاز بخار به مایع شروع شود. منحنی $c-e >$ نشان دهنده بخاری است که فوق سرد e شده و به شدت ناپایدار است (مثل چیزی

Supercooled Vapor^f



شکل ۵: نتایج شبیه سازی ناحیه همزیستی دو فاز مایع و بخار در سه دمای مختلف.

که در اتاقک ابر می بینیم). در اتاقک ابر، بخار دمایش به زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد می رسد ولی هنوز مایع نشده است. کافی است که یک ذره مثلا یک الکترون در این اتاقک حرکت کند در مسیر حرکت آن قطرات ریز آب تولید می شود و می توان از مسیر حرکت الکترون عکس گرفت. مشابه همین وضعیت برای قسمت $d > a$ از منحنی همدمای وجود دارد. این قسمت نشان دهنده مایعی است که فوق گرم شده و به شدت ناپایدار است (مثل چیزی که در اتاقک بخار می بینیم). در اتاقک بخار آب دمایش از ۱۰۰ درجه سانتی گراد گذشته ولی هنوز بخار نشده است. کافی است که یک ذره مثلا یک الکترون در این اتاقک حرکت کند در مسیر حرکت آن بخار تولید می شود و می توان از مسیر حرکت الکترون عکس گرفت.

۳ معادله حالت دیتریچی

معادله حالت واندروالس تنها معادله ای نیست که برای توصیف یک گاز واقعی می شناسیم اگر چه مشهورترین آنهاست. یک معادله حالت مهم دیگر معادله حالت دیتریچی^۶ است که در این بخش به اختصار معرفی اش می کنیم. در واقع همه معادلات حالت سعی می کنند که به نوعی نیروی جاذبه اتم ها را در فاصله های دور (که باعث کاهش فشار گاز می شود) با نیروی دافعه بسیار شدید اتم ها در فاصله های نزدیک که باعث می شود اتم ها در هم فرو روند^۷ ترکیب کنند. به همین دلیل است که در هر گاز واقعی وقتی چگالی بالا می رود یا دما پایین می آید، انرژی پتانسیل جاذبه بر انرژی جنبشی غلبه می کند و گاز تمایل به مایع شدن پیدا می کند و حالتی پیدا می کند که اتم ها روی هم می لغزند و درهم فرو نمی روند. به همین دلیل یک راه برای نوشتن یک معادله حالت پدیده شناختی این است که فشار گاز را به صورت زیر بنویسیم:

$$P(T) = P_{rep} + P_{att} \quad (18)$$

که در آن P_{rep} فشار ناشی از نیروی دافعه اتم ها (در فواصل نزدیک) و P_{att} فشار ناشی از نیروی جاذبه اتم ها (در فواصل دور) است. طبیعا این فشار می بایست با علامت منفی در نظر گرفته شود. فشار دافعه معمولا به صورت $P_{rep} = \frac{RT}{V-b}$ نوشته می شود. اما فشار جاذبه به شیوه های مختلفی در نظر گرفته می شود. در معادله واندروالس این فشار به صورت $P_{att} = -\frac{a^2}{V^2}$ نوشته شده. در عوض معادله دیتریچی به صورت زیر نوشته می شود:

$$P = P_{rep} e^{-\frac{a}{RTV}} = \frac{RT}{V-b} e^{-\frac{a}{RTV}}. \quad (19)$$

وقتی که V کوچک است (یعنی در غلظت های زیاد) عبارت نمایی به سمت صفر میل می کند و فشار تنها به صورت P_{rep} ظاهر می شود که نشان دهنده فاز مایع ماده است. وقتی که گاز خیلی رقیق است عبارت نمایی را می توانیم بسط دهیم

$$P = \frac{RT}{V-b} \left(1 - \frac{a}{RTV} + \dots\right) \quad (20)$$

که نشان دهنده رفتاری شبیه به معادله واندروالس است. منحنی های همدمای دیتریچی نیز رفتاری شبیه به منحنی های واندروالس دارند. نقطه بحرانی را در آنها می توان از معادلات مربوطه بدست آورد.

■ تمرین: نشان دهید که برای معادله حالت دیتریچی روابط زیر برقرار است:

$$V_c = 2b, \quad P_c = \frac{a}{4e^2 b^2}, \quad T_c = \frac{a}{4Rb} \quad (21)$$

^۶Dietrici
Hard Core Repulsion^۷

و در نتیجه

$$\frac{P_c \mathcal{V}_c}{RT_c} = \frac{2}{e^2} = 0.271. \quad (22)$$

با مقایسه با داده های شکل (۲) معلوم می شود که این معادله می تواند رفتار آن گازها را بهتر از معادله واندروالس توضیح دهد.

۴ بسط ویریا

در معادله حالت واندروالس و هم چنین معادله حالت دیتریچی تنها دو پارامتر به کار رفته است. با حذف این دو پارامتر از معادله حالت و هم چنین معادله ای که از تعریف نقطه بحرانی بدست می آوریم همواره می توانیم یک رابطه عددی مشخص بین پارامترهای نقطه بحرانی بدست آوریم. به عبارت بهتر هر معادله پدیده شناختی مثل

$$P = P(a, b, V, T) \quad (23)$$

که به دو پارامتر آزاد وابسته است به همراه معادله های

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (24)$$

برای نقطه بحرانی منجر به سه معادله زیر می شود:

$$P_c = P(a, b, \mathcal{V}_c, T_c), \quad f(a, b, \mathcal{V}_c, T_c, P_c) = 0, \quad f(a, b, \mathcal{V}_c, T_c, P_c) = 0. \quad (25)$$

که با حذف دو پارامتر a و b در این سه معادله به یک رابطه عمومی به شکل زیر می رسم:

$$h(\mathcal{V}_c, T_c, P_c) = 0 \quad (26)$$

می توانیم با تطبیق این رابطه بر داده های تجربی در مورد نقطه بحرانی معادله حالت مناسبی برای توصیف یک گاز معین بدست آوریم. اما از آنجا که هیچ پارامتر آزادی در این معادله نیست انعطاف این روش پدیده شناختی خیلی کم است. این عدم انعطاف هم ناشی از این است که معادله حالت اولیه تنها دو پارامتر داشته است. می توانیم معادله حالت کلی تری بنویسیم که در واقع بسطی است بر حسب توان های متوالی از چگالی گاز:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_1(T)}{V} + \frac{B_2(T)}{V^2} + \dots \quad (27)$$

که در آن ضرایب $B_k(T)$ ضرایب بسط ویریا^۸ خوانده می شوند.

■ تمرین: معادله حالت واندروالس را در نظر بگیرید. با بازنویسی آن به شکل مناسب، ضرایب ویریا B_1 تا B_3 را بدست آورید.

۵ قانون حالت های متناظر

قانون حالت های متناظر بیان می کند که تمامی سیالات وقتی که فشار، دما و حجم مولی آنها بر حسب فشار، دما و حجم مولی نقطه بحرانی شان نوشته شود، رفتارشان تقریباً مثل هم است. منظور از رفتار هم پاسخ های ترمودینامیکی آنها نظیر ضرایب تراکم پذیری، انبساط گرمایی، ظرفیت گرمایی و نظایر آن است. این قانون نخستین بار توسط واندروالس پیشنهاد شده و از نظر تجربی نیز (با توجه به قید تقریباً در قانون) تایید شده است. برای درک این قانون کافی است به معادله حالت واندروالس توجه کنیم و آن را بر حسب فشار، دما و حجم کاهش یافته که به صورت زیر تعریف می شوند بنویسیم

$$\bar{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \bar{P} = \frac{P}{P_c}, \quad \bar{V} = \frac{V}{V_c}. \quad (28)$$

در این صورت معادله واندروالس به صورت زیر در می آید:

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}}\right) = \frac{8\bar{T}}{3\bar{V} - 1} \quad (29)$$

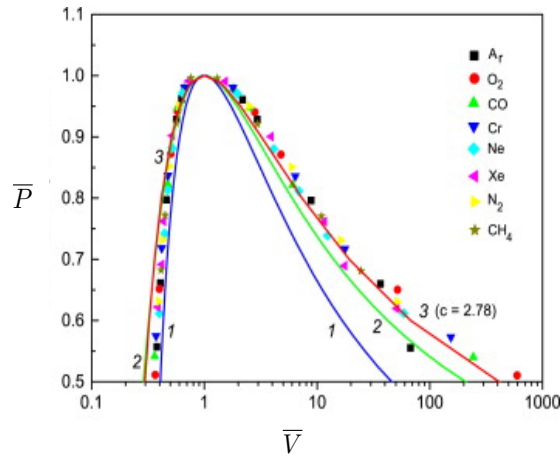
این معادله نشان می دهد که همه مایعات واندروالس می بایست برحسب پارامترهای کاهش یافته یک رفتار داشته باشند. این که آیا واقعا نیز چنین تشابهی وجود دارد یا نه می بایست توسط آزمایش تعیین شود و آزمایش به صورت تقریبی چنین تشابه و حتی یکسانی را تایید می کند، شکل (۶).

■ تمرین: با شروع از معادله واندروالس معادله بالا را بدست آورید.

■ تمرین: معادله دیتریچی را در نظر بگیرید. مشخصات نقطه بحرانی آن را بدست آورید و سپس معادله حالت را بر حسب فشار، حجم و

دمای کاهش یافته بنویسید.

^Viral Expansion Coefficients



شکل ۶: مرز ناحیه همزیستی مایع بخار برای مایعات گوناگون به خوبی تایید کننده قانون حالت های متناظر واندروالس است.

۶ مکانیک آماری و معادله حالت واندروالس

معادله حالت واندروالس یک معادله حالت پدیده شناختی بود به این معنا که با مجموعه ای از استدلال های کیفی فیزیکی بدست آمد. سوال بجایی است اگر بپرسیم که این معادله حالت را چگونه می توان از مکانیک آماری بدست آورد. در این بخش سعی می کنیم که این کار را انجام دهیم. نخست می بایست هامیلتونی یک گاز واقعی را بنویسیم:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} = \sum_{i<j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (30)$$

تابع پارش برابر است با:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N e^{-\beta H} \quad (31)$$

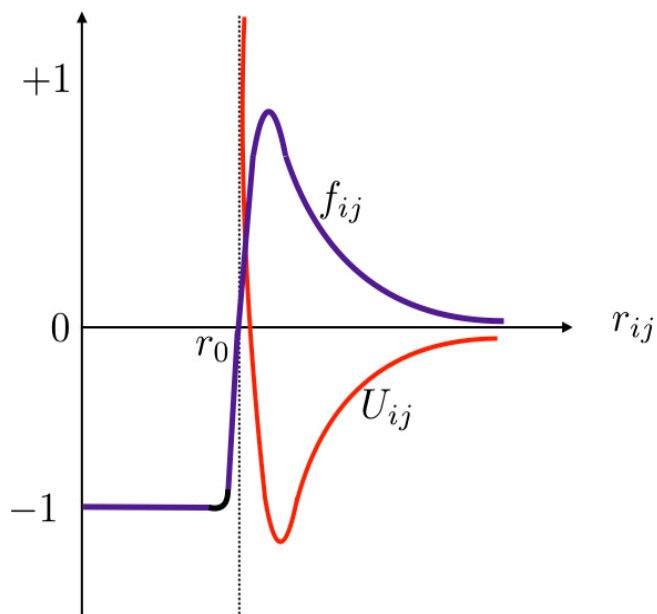
با محاسبه انتگرال های روی تکانه ها می توانیم بنویسیم:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} (\lambda^3)^N Q_N(V, T) \quad (32)$$

که در آن $Q_N(V, T)$ تابع پارش مختصاتی نامیده می شود و تنها دربردارنده پتانسیل بین ذرات است و به مختصات بستگی دارد:

$$Q_N(V, T) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i<j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} e^{-\beta U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} \quad (33)$$

حال به شکل پتانسیل بین دو ذره نگاه می کنیم. عبارت $e^{-\beta U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}$ کوچک نیست و در حقیقت در گستره وسیعی این عبارت مقدارش نزدیک



شکل ۷: توابع $f_{ij}(r)$ و $U_{ij}(r)$ برحسب فاصله.

۱ است. بنابراین می نویسیم:

$$e^{-\beta U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} = 1 + f_{ij} \quad (۳۴)$$

که در آن $f_{ij} := e^{-\beta U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} - 1$ عبارت کوچکی است و بر اساس همین عبارت کوچک نیز هست که تابع پارش مختصاتی بسط داده می شود. بنابراین برای محاسبه تابع پارش مختصاتی می نویسیم:

$$Q_N(V, T) = \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (۳۵)$$

سعی می کنیم تابع پارش را تا رتبه اول یعنی رتبه یک از تابع f که می دانیم مقدار کوچکی دارد محاسبه کنیم. اگر فقط توان های با مرتبه یک از تابع f را نگاه داریم، می توانیم بنویسیم:

$$Q_N(V, T) = \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \{1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \cdots\} \quad (36)$$

انتگرال اول منجر به جمله V^N می شود و بقیه جملات نیز همه مثل هم هستند. تعداد این جملات $\frac{N(N-1)}{2}$ تا است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Q_N(V, T) = V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N f_{12} + \cdots = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f(r_1 - r_2) + \cdots \quad (37)$$

برای محاسبه انتگرال آخر از تغییر متغیر

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} := \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \quad (38)$$

استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} f(r) = V \int d\mathbf{r} f(r) \quad (39)$$

انتگرال آخر را برای وضوح بازنویسی می نویسیم:

$$\int d\mathbf{r} f(r) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr f(r) \quad (40)$$

این عبارت دارای دیمانسیون حجم است. اما مرتبه آن به اندازه حجم ظرف یعنی V نیست بلکه مرتبه اش به اندازه برد نیروی بین دو ذره یا طول موج گرمایی ذره است که ناشی از انرژی جنبشی ذرات است. بنابراین برای اینکه یک کمیت بدون دیمانسیون و از نظر فیزیکی با معنا از آن بسازیم کمیت زیر را تعریف می کنیم:

$$b_2 := \frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(r). \quad (41)$$

در ادامه درس معلوم خواهد شد که چرا این کمیت را با b_2 نشان داده ایم. حتما کمیت هایی مثل b_1, b_2, b_3, \dots تعریف خواهند شد.

فاکتور ۲ در مخرج (۴۱) هیچ معنای مشخصی ندارد و فقط برای راحتی بعدی تعریف شده است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \left(V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} 2\lambda^3 b \right) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left(1 + N(N-1) \frac{\lambda^3}{V} b_2 \right) \quad (42)$$

از آنجا که N فوق العاده بزرگ است می‌توانیم بنویسیم:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left(1 + N \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right), \quad (43)$$

که در آن $v := \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$ حجم در اختیار یک ذره است و n چگالی تعداد ذرات است. در درسهای آینده یاد خواهیم گرفت که آنچه که بدست آورده ایم در واقع دو جمله اول از یک بسط نمایی است که به صورت زیر است:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2}, \quad (44)$$

در نتیجه در اولین رتبه اختلال خواهیم داشت:

$$F = -kT \ln Z^{(1)} = -kTN \ln \frac{v}{\lambda^3} (1 - b_2) - kT \ln N!. \quad (45)$$

■ معادله حالت ناشی از این تابع پارش را بدست آورید.

۷ مسئله‌ها:

■ معادله حالت یک گاز به صورت $P(V-b) = RT$ است. مرتبه بزرگی b از نظر شما چقدر است؟ نشان دهید که انرژی داخلی این گاز تنها به دما بستگی دارد.

■ نشان دهید که تراکم پذیری همدمای یک گاز واندروالس را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\kappa_T = \frac{4b}{3R} (T - T_c)^{-1}. \quad (46)$$

بستگی ضریب تراکم پذیری را بر حسب دما رسم کنید. وقتی که دما به پایین تر از دمای بحرانی می‌رسد این ضریب به چه صورتی در می‌آید و چگونه باید تصحیح شود؟ مقدار تصحیح شده چقدر خواهد بود؟

■ نشان دهید که ضریب انبساط هم فشار گاز واندروالس برابر است با:

$$\beta_p = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{PV^2+a} \right)^{-1}. \quad (47)$$

در نزدیکی نقطه بحرانی این کمیت چه رفتاری از خود نشان می دهد.