



دانشگاه صنعتی شاهرود

رفتار گاز حقیقی

رفتار غیر ایده آل گازها :

دو نوع انحراف از رفتار ایده آل وجود دارد .

1- انحراف ظاهری از رفتار ایده آل :

انحراف ظاهری وقتی پیش می آید که گاز دچار تغییر شیمیایی شود، بعنوان مثال گاز

N_2O_4 به گاز N_2 تبدیل شود. در این صورت دیگر دلیلی ندارد که با 2 برابر شدن فشار

حجم نیز 2 برابر شود.

2- انحراف واقعی از رفتار ایده آل :

در اثر بالا رفتن فشار، گازها از قانون بویل و گیوساک پیروی نمی کنند.

تعریف گاز حقیقی

گاز حقیقی گازی است که در آن نیروهای بین مولکولی برهمکنش‌های جاذبه و دافعه، در نظر گرفته می‌شود و حجم مولکول‌ها هم منظور می‌شود. گازهای حقیقی از قانون گازهای ایده‌آل تبعیت نمی‌کنند و انحراف از حالت ایده‌آل در فشارهای بالا و دماهای پایین مشهودتر است. اما یک گاز حقیقی در فشار بسیار پایین و دمای بسیار بالا، ممکن است مانند گاز ایده‌آل رفتار کند، چون در فشار بسیار پایین و دمای بسیار بالا، فاصله بین مولکول‌های گاز در مقایسه با قطر مولکول‌ها بسیار زیاد است و مولکول‌های گاز تأثیری بر یکدیگر ندارند (جز در مواقع برخورد با یکدیگر) و نیز می‌توان از حجم مولکول‌ها در برابر ظرف گاز صرف‌نظر کرد. بنابراین در شرایط فشار بسیار پایین و دمای بسیار بالا، هر گاز حقیقی مانند گاز ایده‌آل عمل می‌کند.

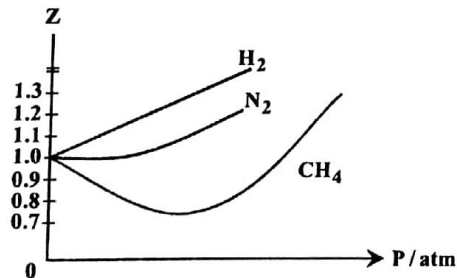
فاکتور تراکم‌پذیری

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

فاکتور تراکم‌پذیری (Z) یک گاز به عنوان اندازه انحراف رفتار یک گاز حقیقی از ایده‌آل، به صورت مقابل تعریف می‌شود:

فاکتور تراکم‌پذیری تابعی از T و P است. برای گازهای ایده‌آل در همه شرایط $Z = \frac{PV}{nRT} = 1$ می‌باشد ولی برای گازهای حقیقی Z برابر یک نیست. انحراف فاکتور Z از یک، نشان‌دهنده خارج شدن رفتار گاز از حالت ایده‌آل است. در فشارهای خیلی کم و پایین، همه گازها دارای $Z = 1$ می‌باشند و تقریباً رفتار گاز ایده‌آل را دارند.

شکل (۴) تغییر فاکتور تراکم‌پذیری، Z ، نسبت به فشار را در دمای 0°C برای چندین گاز نشان می‌دهد. در فشارهای بالا، همه گازها $Z > 1$ دارند. در فشار بالا وقتی مولکول‌ها از فاصله تعادلی به هم نزدیک‌تر هستند، نیروهای دافعه غالب بوده و گاز کمتر متراکم می‌باشد، به این دلیل که نیروهای دافعه به رانش و جدایی مولکول‌ها از یکدیگر کمک می‌کند. در فشارهای معتدل و متوسط بیشتر گازها $Z < 1$ دارند. در این حالت مولکول‌ها در فاصله‌ای معادل چند برابر قطر مولکول به سر می‌برند، در این حالت نیروهای جاذبه، غالب بر نیروهای دافعه هستند و مولکول‌ها به علت نیروهای جاذبه که دربرگیرنده مولکول‌ها به یکدیگر است، نسبت به حالت کامل متراکم‌تر می‌باشند. به طور خلاصه می‌توان نوشت:

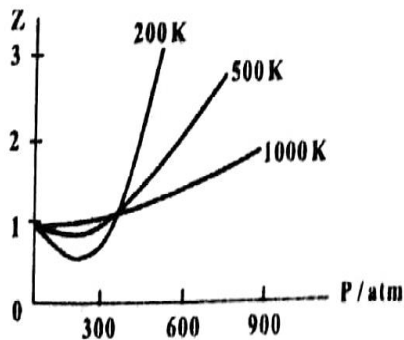


$$\begin{cases} PV > nRT & : Z > 1 & \text{نیروی دافعه غالب است.} \\ PV = nRT & : Z = 1 & \text{حالت ایده‌آل} \\ PV < nRT & : Z < 1 & \text{نیروی جاذبه غالب است.} \end{cases}$$

شکل ۴. تغییر فاکتور تراکم‌پذیری با فشار برای چند گاز مختلف در دمای 0°C

به عبارتی، هنگامی که در یک گاز حقیقی $Z > 1$ باشد، فشار گاز حقیقی بیشتر از فشار گاز ایده‌آل خواهد بود و زمانی که $Z < 1$ باشد، گاز فشاری کمتر از گاز ایده‌آل اعمال می‌کند.

انحراف از حالت ایده‌آل به دلیل وجود نیروهای بین مولکولی و غیر صفر بودن حجم مولکول‌هاست. در چگالی صفر، مولکول‌ها در فاصله‌ی خیلی زیاد از یکدیگرند و نیروهای بین مولکولی صفر است. در حجم خیلی زیاد، حجم مولکول‌ها در مقایسه با حجم نامتناهی گاز قابل صرف‌نظر است. در این صورت در حد چگالی صفر، معادله حالت گاز ایده‌آل تأمین می‌شود.



شکل ۵

نمودار تغییر Z نسبت به فشار برای گاز متان در چندین دما در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، در یک فشار مشخص از یک گاز، افزایش دما سبب کاهش فاکتور تراکم‌پذیری و کاهش دما سبب افزایش فاکتور تراکم‌پذیری می‌شود.

معادلات گازهای حقیقی

مشهورترین معادلات حالت گاز حقیقی، معادله حالت ویریاال و معادله حالت واندروالس هستند.
معادله حالت ویریاال

این معادله براساس فاکتور تراکم‌پذیری برحسب تابعی از فشار به صورت روبه‌رو بیان می‌شود:

$$\frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT} = Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

$V_m = \frac{V}{n}$ حجم مولی گاز می‌باشد. می‌توان بسط ویریاال برحسب $\frac{1}{V_m}$ را نیز به صورت مقابل نوشت:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots$$

این دو معادله، دو شکل مختلف از معادله حالت ویریاال می‌باشند. ضرایب B و C که به دما و نوع گاز بستگی دارند، دومین و سومین ضریب ویریاال نامیده می‌شوند. اولین ضریب ویریاال برابر عدد یک است. اگر فشار بزرگ نباشد، جملات بعد از $\frac{C}{V_m^2}$ و $C'P^2$ معمولاً قابل صرف‌نظر بوده و حذف می‌شوند.

برای برقراری ارتباط میان ضرایب B' ، C' ، ... با B ، C ، ... معادله‌ی زیر را بر حسب $\frac{1}{V_m}$ را برای P حل نموده و این عبارت را در سمت راست معادله

زیر را بر حسب P جایگزین کرده و ضریب هر توانی از $\frac{1}{V_m}$ را با همان توان در معادله زیر بر حسب $\frac{1}{V_m}$ مقایسه می‌کنیم. نتایج حاصل برای دو ضریب

$$B = B'RT \quad , \quad C = (B'^{\prime} + C')R^{\prime}T^{\prime} \quad , \quad B' = \frac{B}{RT} \quad , \quad C' = \frac{(C - B'^{\prime})}{R^{\prime}T^{\prime}} \quad \text{اول مطابق روابط رویه‌رو است:}$$

مفهوم دمای بویل

معادله حالت یک گاز حقیقی ممکن است با معادله حالت یک گاز ایده‌آل در فشارهای کم ($P \rightarrow 0$) تطبیق پیدا کند ولی در این محدوده، همه خواص یک گاز حقیقی در سازگاری کامل با خواص گاز ایده‌آل نیست. مقدار $\frac{dZ}{dP}$ در مورد گاز ایده‌آل صفر است (زیرا برای گاز ایده‌آل $Z=1$ می‌باشد)، ولی برای گاز حقیقی با معادله حالت ویریا، می‌توان نوشت:

$$\frac{dZ}{dP} = B' + 2PC' + \dots = B' \quad \text{وقتی } P \rightarrow 0 \quad \frac{dZ}{d\left(\frac{1}{V}\right)} = B \quad \text{که } V \rightarrow \infty \text{ معادل است با وقتی که } P \rightarrow 0$$

B' یا B ضرورتاً صفر نیست، بنابراین شیب Z نسبت به P و یا شیب Z نسبت به $\frac{1}{V}$ ضرورتاً صفر نمی‌شود. چون ضرایب ویریا به دما بستگی دارند، ممکن است دمایی وجود داشته باشد که به ازای آن ضریب دوم ویریا صفر باشد $B' = 0$ یا B . به دمایی که در آن ضریب دوم ویریا صفر شود، دمای بویل (T_B) گفته می‌شود. بنابراین در محدوده $P \rightarrow 0$ ، در دمای بویل، شیب فاکتور تراکم‌پذیری برابر صفر خواهد شد و خواص گاز حقیقی با گاز ایده‌آل تطبیق پیدا می‌کند.

اگر همواره حالت گازی به صورت $\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$ باشد، دمای بویل

این گاز چقدر است ؟

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) = 1 + B'P$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \Rightarrow B' = 0 \Rightarrow bRT = a$$

در دمای بویل

معادله وان در والس

دانشمندان به این فکر افتادند که چرا رابطه $PV=nRT$ برای گازهای حقیقی صادق نمی باشد . در

حقیقت علت صادق نبودن رابطه $V_M = \frac{RT}{P}$ برای گازهای حقیقی این است که در تدوین این رابطه

فرض شده که خود مولکولهای گاز حجم ندارند در حالی که مولکولهای گاز حقیقی دارای حجم هستند

. بنابراین :

$$V = V_{\text{حقیقی}} + V_{\text{مولکولها}}$$

لذا در رابطه $V_M = \frac{RT}{P}$ خواهیم داشت :

$$V = \frac{RT}{P} + V_b$$

حقیقی - حجم ظرف حجم مولکولها

برای n مول :

$$V_{\text{real}} = \frac{nRT}{P} + nV_b \Rightarrow P(V - nV_b) = nRT$$

در بعضی از کتابها به جای V_b از b استفاده می شود و در نتیجه رابطه فوق به صورت زیر خواهد شد

$$P(V - nb) = nRT$$

اضافه کردن پارامتر اصلاح فشار :

بعد از ارائه معادله فوق متوجه شدند که هنوز معادله کامل نبوده و با افزایش فشار نمی توان از این معادله استفاده نمود . لذا پارامتر اصلاح فشار را نیز اضافه نمودند .

$$P = P - P'$$

ایده ال حذفی اندازه گیری شده

نیروی جاذبه بین ملکولهای گاز باعث می شود فشار گاز نسبت به حالتی که نیروی جاذبه وجود ندارد کاهش یابد. بنابراین فاکتور اصلاحی فشار بصورت زیر تعیین می شود.

لایه ذرات نزدیک به دیوار ظرف محتوی گاز تحت کشش لایه ماقبل آن قرار دارد، این نیروی جاذبه پدیده‌ای بنام فشار داخلی را بوجود می آورد. این کشش بطرف داخل باعث کاهش فشار اعمال شده توسط گاز روی دیواره ظرف محتوی آن میشود. مقدار فشار داخلی متناسب با تعداد ذرات در لایه سطحی و تعداد ذرات در لایه ماقبل سطحی است که هر یک از این کمیت‌ها خود متناسب با دانسیته مولی گاز (n/V) می باشد. بنابراین مقدار خالص فشار داخلی یا کشش بطرف

داخل متناسب با $\frac{an^2}{V^2}$ یا برابر با $\frac{an^2}{V^2}$ خواهد بود

لذا معادله $P(V-nb)=nRT$ بصورت زیر در می آید .

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

در فرمول فوق چون ضرائب از روشهای تئوری بدست آمده اند لذا معنی دار می باشند. بعنوان مثال

اگر گازی قطر مولکولهایش بزرگتر باشد ضریب b آن نسبت به گازی که قطر مولکولهایش کمتر است

بیشتر است.

نکته : جدول زیر حجم بدست آمده از سه روش تجربی ، واندروالس و ایده آل را در فشارهای مختلف

برای گاز CO_2 در 320 درجه کلوین نشان می دهد. این اعداد نشان می دهند که اگر چه معادله

واندروالس بصورت تئوری توسعه پیدا کرد لکن جوابهایش به مقدار واقعی نزدیکتر است.

P	تجربی	واندروالس	ایده آل
1	26.2	26.2	26.3
10	2.52	2.53	2.63
40	0.54	0.55	0.66
100	0.098	0.1	0.26

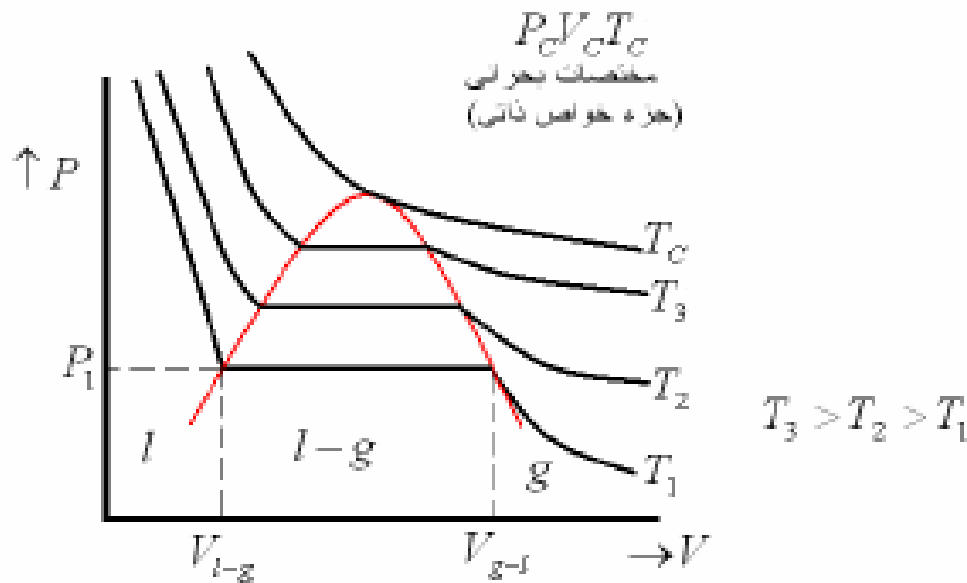
نقطه بحرانی

توجه شود که بعضی از گازها در فشار کمتر و بعضی دیگر در فشار بالاتر مایع می شوند.

دمای بحرانی T_c : دمایی که فقط در درجه حرارتهای کمتر از آن با افزایش فشار میتوان گاز را به

مایع تبدیل نمود و یا به عبارت دیگر دمایی که فقط در دماهای کمتر از آن گاز و مایع میتوانند با

یکدیگر در تعادل باشند (شکل زیر).



نکته: در زیر T_c سه ناحیه وجود دارد (l , $g-l$, g) در حالی که در T_c این سه ناحیه قابل

تفکیک از یکدیگر نمی باشند.

نکته: مختصات بحرانی هر ماده جزء خواص ذاتی آن ماده می باشد یعنی با استفاده از مختصات

بحرانی میتوان ماده را تعیین کرد.

مختصات کاسته Reduced Parameters :

چنانچه رفتار گازهای حقیقی را بر حسب متغیرهای کاسته ارزیابی کنیم گازهای مختلف با یکدیگر قابل مقایسه خواهند بود، به عبارت دیگر گازهای حقیقی مختلف بر حسب پارامترهای کاسته معادله حالت یکسانی پیدا خواهند کرد.

متغیرهای کاسته بصورت زیر تعریف می شوند :

$$T_R = \frac{T}{T_C}, P_R = \frac{P}{P_C}, V_R = \frac{V}{V_C}$$

مثال (اگر مشخصات گازهای A, B بصورت زیر تعریف شده باشد

$$A : (P=2, V=4, n=1)$$

$$B : (P=2, V=4, n=1)$$

در این حالت اگر گازها ایده آل باشند دماهای آن دو با هم برابرند لکن اگر گازها حقیقی باشند دماهای متفاوتی دارند.

لکن در صورتی که مشخصات گازهای A, B به صورت زیر تعریف شده باشد :

$$A : (P_R = 2 , V_R = 4 , n=1)$$

$$B : (P_R = 2 , V_R = 4 , n=1)$$

در این حالت اگر دو گاز A, B حقیقی هم باشند T_R های آنها باهم برابر می باشد. (در این حالت هم T های متفاوتی دارند)

۳) رابطه بین دما و فشار و حجم نقطه بحرانی را با فرض اینکه گاز

~~یک~~ حقیقی و رابطه معادله وان در والس را دارد با عوط

رنگت های معادله وان در والس را بدست آورید؟

تغییرات V بر حسب P در چندین دمای مختلف برای یک گاز حقیقی

در شکل زیر نشان داده شده است. با توجه به شکل ملاحظه

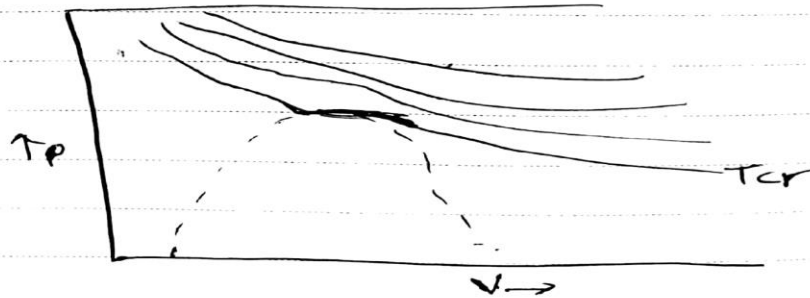
می شود با کاهش دما و صنعت اینزوم های $V-P$ حرکت دمای

بحرانی T_{cr} تغییر می کند. در یک دما و فشار و حجم بحرانی

مشخص یعنی اینزوم دارای نقطه ~~مطمئن~~ عطف است که:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{cr}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{cr}} = 0$$



subject.

$$(P + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$$

$$Pv^2 - (Pb + RT)v^2 + av - ab = 0$$

$$Pv^2 - pbv^2 = ab - av - RTv^2$$

$$P(v^2 - bv^2) = a(b-v) - RTv^2$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$P_{cr} = \frac{RT_{cr}}{v_{cr}-b} - \frac{a}{v_{cr}^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_{cr}} = -\frac{RT_{cr}}{(v_{cr}-b)^2} + \frac{2a}{v_{cr}^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_{cr}} = \frac{2RT_{cr}}{(v_{cr}-b)^3} - \frac{6a}{v_{cr}^4} = 0$$

$$\boxed{T_{cr} = \frac{16a}{9v_{cr}b}} \quad \text{and} \quad \boxed{v_{cr} = 3b} \quad \text{and} \quad \boxed{P_{cr} = \frac{a}{18v_{cr}b^2}}$$



Day:

Subject:

④ - بازنه حالات متناظر را با نوشتن معادله واندر والس بر حسب

بیا راهترهای کاسته نشان دهیم

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

$$T_{cr} = \frac{\Delta a}{2V_c R} \Rightarrow a = 2P_c V_c^2$$

$$V_{cr} = 3b \Rightarrow b = \frac{V_c}{3}$$

$$P_{cr} = \frac{a}{2V_c^2 R} \Rightarrow R = \frac{1}{2} \frac{P_{cr} V_c}{T_c}$$

$$V_R = \frac{V}{V_R}, \quad P_R = \frac{P}{P_c}, \quad T_R = \frac{T}{T_c}$$



$$\left(P + \gamma P_C \frac{V_C^r}{V_T} \right) \left(V - \frac{V_C}{\gamma} \right) = \frac{\Delta P_C V_C T}{\gamma T_C}$$

$$\cancel{P_C} \left(\frac{P}{P_C} + \gamma \frac{V_C^r}{V_T} \right) V_C \left(\frac{V}{V_C} - \frac{1}{\gamma} \right) = \frac{\Delta P_C V_C T}{\gamma T_C}$$

$$\left(P_R + \frac{\gamma}{\gamma R} \right) \left(V_R - \frac{1}{\gamma} \right) = \frac{\Delta T_R}{\gamma}$$



معرفی فیوگاسیته :

هدف : تعریف معادله برای گازهای حقیقی به فرم معادله گازهای ایده آل

$$f = f(p) \text{ فیوگاسیته}$$

با استفاده از تابع فیوگاسیته خواهیم داشت

$$dG = RT \, d \ln F$$

$$\Delta G = \int RT \, d \ln F = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

برای بدست آوردن f_2, f_1 می بایست به ترتیب P_2, P_1 را در تابع $f=f(p)$ قرار دارد.

$$dG = RT d \ln f$$

$$dG = v dp$$

$$v dp = RT d \ln f$$

$$v dp - RT d \ln p = RT d \ln f - RT d \ln p$$

$$v dp - RT \frac{dp}{p} = RT d \ln \frac{f}{p}$$

$$\left(v - \frac{RT}{p}\right) dp = RT d \ln \frac{f}{p} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{f}{p} = \int_{p_0}^p \left(v - \frac{RT}{p}\right) dp$$

تابع $f=f(p)$ بصورت زیر تعریف می شود .

$$RT \ln \frac{f}{p} = \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp$$

→ اگر معادله گاز ویریا باشد $\left(V - \frac{RT}{P} \right) = RT \left(\frac{Z-1}{P} \right)$ با جایگزینی

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$$

مفهوم ضریب فیوگاسیته

فوگاسیته یک مفهوم ترمودینامیکی است که دارای واحد فشار است و می‌توان آن را نوعی فشار تصحیح شده نامید. فوگاسیته را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$f = \gamma P$$

γ ضریب فوگاسیته و بدون واحد است و بطور کلی به نوع گاز، فشار و دما بستگی دارد. ضریب فوگاسیته گاز از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\ln \gamma = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \Rightarrow \gamma = \exp \left(\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \right)$$

که Z فاکتور تراکم‌پذیری می‌باشد.

برای گازهای ایده‌آل $Z = 1$ است و ضریب فوگاسیته $\gamma = 1$ می‌باشد و فوگاسیته با فشار برابر می‌شود.

$$f = \gamma P \xrightarrow{\gamma=1} f = P$$

برای گازهای حقیقی وقتی نیروهای جاذبه غالب باشند، $Z < 1$ می‌باشد و فوگاسیته از فشار کوچک‌تر می‌شود:

$$Z < 1 \Rightarrow \ln \gamma < 0 \Rightarrow \gamma < 1 \Rightarrow \frac{f}{P} < 1 \Rightarrow f < P$$