

گاز غیرایده آل

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۴ اردیبهشت ۱۴۰۴

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. تقریباً 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 (و تقریباً 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 حتماً 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. بطور کلی در یک گاز سه مقیاس طولی متفاوت وجود دارد، یکی l که فاصله متوسط بین مولکولهاست. این مقیاس طولی به صورت زیر وابسته به چگالی گاز یا حجم مولکولی است

$$l \sim n^{-\frac{1}{3}} \quad v \sim l^3. \quad (1)$$

یک مقیاس طولی دیگر برد برهم کنش بین مولکولهاست که بستگی به نیروی بین مولکولها و ساختار آنها دارد. این مقیاس طول را با r_0 نشان می دهیم. هرگاه که $l \gg r_0$ باشد، می توان گاز را ایده آل در نظر گرفت. اما یک مقیاس طولی دیگر هم وجود دارد که حتی برای گازی از اتم های خنثی نیز مهم است. این مقیاس طولی همان طول موج دوپروی ذرات در دمای T است که برابر است با $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$. این مقیاس طول ناشی از ماهیت موج-ذره ای اتم ها و وابسته به دماست. هر چه دما پایین تر باشد، این طول موج بزرگتر می شود و وقتی که با l قابل مقایسه شود، آثار

کوانتومی یعنی اصل طرد پاولی ظاهر شده و رفتار گاز را تغییر می دهند. به این موضوع در درسهای آینده خواهیم پرداخت. بنابراین می توانیم سه رژیم زیر را مشخص کنیم:

■ گاز ایده آل:

$$\frac{r_0^3}{v} \ll 1, \quad \frac{\lambda_{th}^3}{v} \ll 1.$$

■ گاز غیر ایده آل ولی کلاسیک:

$$\frac{r_0^3}{v} \sim O(1), \quad \frac{\lambda_{th}^3}{v} \ll 1.$$

این محدوده را در همین فصل مطالعه می کنیم. طبیعتاً همه خواص ترمودینامیکی یک گاز در این محدوده به صورت بسطی اختلالی از پارامتر کوچک $\frac{r_0^3}{v}$ نوشته می شوند.

■ گاز ایده آل (بدون برهم کنش) ولی کوانتومی:

$$\frac{r_0^3}{v} \ll 1, \quad \frac{\lambda_{th}^3}{v} \sim O(1).$$

این محدوده را در فصل های آینده مطالعه می کنیم. همه خواص ترمودینامیکی یک گاز در این محدوده به صورت بسطی اختلالی از پارامتر کوچک $\frac{\lambda_{th}^3}{v}$ نوشته می شوند.

■ گاز ایده آل (با برهم کنش) ولی کوانتومی:

$$\frac{r_0^3}{v} \sim O(1), \quad \frac{\lambda_{th}^3}{v} \sim O(1).$$

این محدوده را در درسهای پیشرفته تر مثل درس سیستم های بس ذره ای مطالعه خواهد شد.

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 درسهای آینده روش های سیستماتیک برای محاسبه تابع پارش گاز غیرایده آل را بررسی خواهیم کرد. این روش های سیستماتیک به ما اجازه خواهند داد که معادله

حالت گاز را به صورت اختلالی بدست آوریم. برای یک گاز کلاسیک که هنوز آثار کوانتومی را از خود بروز نداده است بسط اختلالی تابع حالت به شکل زیر خواهد بود:

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + \frac{a_1(T)}{v} + \frac{a_2(T)}{v^2} + \dots \quad (2)$$

که در آن $a_i(T)$ ها ضرایب بسط ویریاال خوانده می شوند و v حجم مولکولی است یعنی $v = \frac{V}{N}$. این ضرایب به شکل فعلی بعد حجم یا توان های حجم را دارند. بهمواره می توان با در نظر گرفتن یک پارامتر طول طبیعی که در سیستم فیزیکی وجود دارد این کار را انجام داد. این پارامتر فیزیکی را با l نمایش می دهیم. در این صورت می توان نوشت:

$$a_i(T) = l^{3i} b_i(T)$$

که در آن $b_i(T)$ را نیز می توانیم ضریب ویریاال بنامیم با این تفاوت که این ضریب بدون بعد است. این که این پارامتر با بعد طول چگونه پدیدار می شود به خصوصیات فیزیکی سیستم بستگی دارد. برای گازی که هنوز خصوصیات کوانتومی از خود بروز نداده ولی بین مولکولهایش برهم کنش هایی با برد در حدود r_0 وجود دارد، l همان r_0 است. برای گاز ایده آلی که بین مولکولهایش برهم کنشی وجود ندارد ولی در اثر فشار زیاد یا دمای کم آثار کوانتومی از خود بروز می دهد، این طول همان طول موج دوپروبی است یعنی $l = \lambda_{th}$. در درس های آینده با هر دو نوع این سیستم ها آشنا خواهیم شد. البته در این درس بررسی ما خیلی ساده و ابتدایی خواهد بود و بررسی سیستماتیک را به درسهای آینده موکول می کنیم.

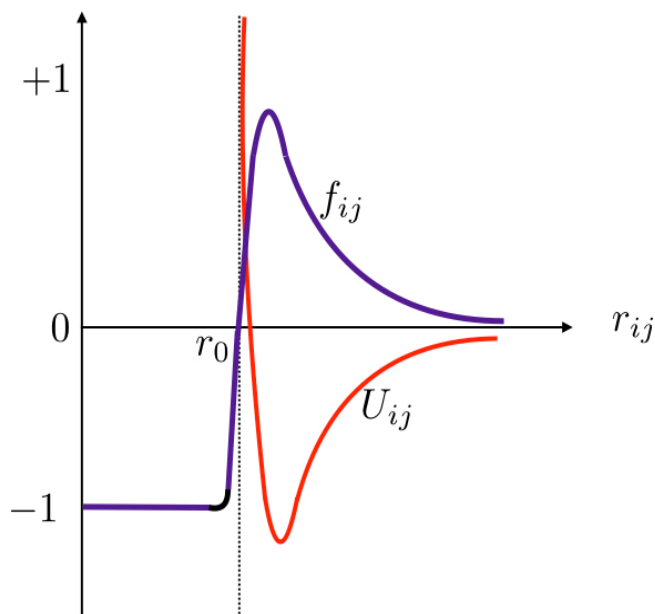
۲ مکانیک آماری و معادله حالت واندروالس

می خواهیم به طور مقدماتی یاد بگیریم که چطور با استفاده از مکانیک آماری معادله حالت یک گاز حقیقی را بدست آوریم. همانطور که گفتیم این کار به صورت دقیق امکان پذیر نیست، ولی می توان به صورت تقریبی و با محاسبه چند ضریب اول ویریاال در معادله (۲) تقریب نسبتاً خوبی از معادله حالت گاز واقعی بدست آورد.

نخست می بایست هامیلتونی یک گاز واقعی را بنویسیم :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3)$$

در اینجا $U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ انرژی پتانسیل بین دو اتم یا مولکول از گاز است که در مکان های $\mathbf{r}_i$ و $\mathbf{r}_j$ قرار گرفته اند. این انرژی پتانسیل تنها به فاصله این دو ذره بستگی دارد. رفتار این پتانسیل برای یک گاز واقعی در شکل (۲) نشان داده شده است. مولکولها معمولاً وقتی خیلی به هم



شکل ۱: توابع $f_{ij}(r)$ و $U_{ij}(r)$ برحسب فاصله.

نزدیک می شوند، اثر یکدیگر را حس می کنند و به یکدیگر نیرو وارد می کنند. این نیرو هم یک نیروی جاذبه است. بنابراین در فاصله های دور پتانسیل به سمت صفر میل می کند و در فاصله هایی که معمولاً کمی بیشتر از قطر مولکول هاست پتانسیل منفی می شود. اما مولکولها نمی توانند در هم فرو روند و یک هسته سخت از فرو رفتن آنها در یکدیگر جلوگیری می کند که معنایش این است که در فاصله های کمتر از r_0 پتانسیل به سمت بی نهایت میل می کند و یک دافعه خیلی قوی بین مولکول ها ایجاد می شود. r_0 تقریباً نشان دهنده قطر مولکولهاست. مستقل از این که چه مدلی برای پتانسیل بین مولکول ها به کار برده باشیم، تابع پارش همواره به صورت زیر نوشته می شود. تابع پارش برابر است با:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N e^{-\beta H} \quad (۴)$$

نخست انتگرال های روی تکانه ها محاسبه می کنیم. به یاد داریم که این انتگرال ها از هم جدا می شوند و برای هر ذره نیز این انتگرال ها روی

هر سه مولفه هر تکانه ای است. بنابراین می نویسیم:

$$\int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = \left(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^3 = (\sqrt{2\pi mkT})^3 \quad (5)$$

و در نتیجه:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N(V, T) \quad (6)$$

که در آن

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

طول موج گرمایی است و $Q_N(V, T)$ تابع پارش مختصاتی نامیده می شود. این تابع پارش تنها دربردارنده پتانسیل بین ذرات است و به مختصات بستگی دارد:

$$Q_N(V, T) = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i < j} e^{-\beta U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} \quad (7)$$

حال به شکل پتانسیل بین دو ذره نگاه می کنیم. از آنجا که در گستره وسیعی از فاصله بین ذرات، پتانسیل U برابر با صفر است، عبارت $e^{-\beta U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)}$ کوچک نیست و در حقیقت در گستره وسیعی این عبارت مقدارش نزدیک ۱ است. بنابراین می نویسیم:

$$e^{-\beta U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)} = 1 + f_{ij} \quad (8)$$

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:

$$Q_N(V, T) = \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N. \quad (9)$$

در درس های آینده یاد خواهیم گرفت که چگونه به صورت سیستماتیک این تابع پارش را بر حسب قوای متوالی از تابع f بسط دهیم. نام این بسط به دلایلی که بعداً روشن خواهد شد بسط خوشه ای^۱ است. اما فعلاً سعی می کنیم تابع پارش را تا رتبه اول از f محاسبه کنیم. اگر فقط توان

^۱ Cluster Expansion

های با مرتبه صفر و یک از تابع f را نگاه داریم، می توانیم بنویسم:

$$Q_N(V, T) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \{1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \cdots\} \quad (10)$$

انتگرال اول منجر به جمله V^N می شود که منجر به همان تابع پارش گاز ایده آل می شود. بقیه جملاتی که شامل f هستند، همه مثل هم هستند. تعداد این جملات $\frac{N(N-1)}{2}$ تاست. بنابراین خواهیم داشت:

$$Q_N(V, T) = V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N f_{12} + \cdots = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(r_1 - r_2) + \cdots \quad (11)$$

برای محاسبه انتگرال آخر از تغییر متغیر

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} := \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \quad (12)$$

استفاده می کنیم. دقت کنید که $\mathbf{R}$ مکان مرکز جرم دو ذره و $\mathbf{r}$ بردار نسبی بین دو ذره است. بنابراین می نویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} f(r) = V \int d\mathbf{r} f(r) \quad (13)$$

در قدم آخر از این استفاده کرده ایم که عبارت زیر انتگرال به $\mathbf{R}$ بستگی ندارد.

از آنجا که تابع f تنها به اندازه $\mathbf{r}$ بستگی دارد، انتگرال آخر به صورت زیر در می آید:

$$\int d\mathbf{r} f(r) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr f(r) \quad (14)$$

این عبارت دارای دیمانسیون حجم است. اما مرتبه آن به اندازه حجم ظرف یعنی V نیست بلکه مرتبه اش به اندازه فاصله ای است که f غیر صفر است و با مراجعه به شکل (۲) معلوم می شود که این فاصله به اندازه برد نیروی بین دو 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:

$$b_2 := \frac{1}{2r_0^3} \int 4\pi r^2 dr f(r). \quad (15)$$

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 (۱۵) هیچ معنای مشخصی ندارد و فقط برای راحتی تعریف شده است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \left(V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} 2r_0^3 b_2 \right) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left(1 + N(N-1) \frac{r_0^3}{V} b_2 \right) \quad (۱۶)$$

از آنجا که N فوق العاده بزرگ است می توانیم بنویسیم:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left(1 + N \frac{r_0^3}{v} b_2 \right), \quad (۱۷)$$

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:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N e^{N \frac{r_0^3}{v} b_2} = Z_N^{(0)}(V, T) e^{N \frac{r_0^3}{v} b_2} \quad (۱۸)$$

که در آن $Z_N^{(0)}(V, T)$ تابع پارش گاز ایده آل است. در نتیجه در اولین رتبه اختلال خواهیم داشت:

$$F = F_0 - NkT \frac{r_0^3}{v} b_2. \quad (۱۹)$$

به وضوح دیده می شود که پتانسیل همپولتز با رقابت بین پارامتر $\frac{r_0^3}{v}$ تعیین می شود که در واقع نسبت حجم واقعی یک مولکول گاز با حجم فضایی است که در اختیار آن مولکول است. پس از محاسبه تابع انرژی آزاد می توانیم کمیت های ترمودینامیکی دیگر را نیز بدست آوریم: مثلاً با توجه به رابطه

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (۲۰)$$

فشار برابر خواهد بود با:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\left[\frac{\partial F_0}{\partial V} + \frac{N^2 kT r_0^3 b_2}{V^2} \right] = \frac{NkT}{V} \left(1 - b_2 \frac{r_0^3}{v} \right) \quad (۲۱)$$

که نشان می دهد فشار در مقایسه با گاز ایده آل به اندازه $\frac{r_0^3}{v} b_2$ درصد کم شده است. این کاهش فشار نیز ناشی از جاذبه مولکول ها برای یکدیگر است. حال وقت آن است که ضریب b_2 را برای یک پتانسیل ساده حساب کنیم.

۱.۲ محاسبه ضریب ویریال دوم

آنچه که تا اینجا گفتیم، در باره هر پتانسیلی به صورت کلی صدق می کرد. برای محاسبه ضریب ویریال b_2 می بایست یک شکل صریح از پتانسیل داشته باشیم. یک تقریب خیلی خوب که از نظر یه نیروهای بین مولکولی به دست آمده تابع پتانسیل را به شکل زیر در نظر می گیرد که به آن پتانسیل لnard - جونز^۲ گفته می شود. این پتانسیل به شکل زیر است:

$$U(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_0} \right)^6 \right]. \quad (۲۲)$$

■ **تمرین:** می نیمم این تابع را پیدا کنید و نشان دهید که مقدار آن برابر است با: $U_{min} = -\epsilon$. نشان دهید که این می نیمم در نقطه r_0 اتفاق می افتد.

برای این که ضریب ویریال b_2 را برای این پتانسیل بدست آوریم، می توانیم یک تقریب ساده از این پتانسیل را در نظر بگیریم. این تقریب به شکل زیر است:

$$\begin{aligned} U(r) &= -2\epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & \text{اگر } r > r_0 \\ U(r) &= \infty & \text{اگر } r < r_0 \end{aligned} \quad (۲۳)$$

بنابراین در شرایطی که $\frac{\epsilon}{kT} \ll 1$ باشد، یعنی انرژی گرمایی نسبت به انرژی پیوندی مولکولها کم نباشد، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} f(r) &= e^{2\beta\epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^6} - 1 \approx 2\beta\epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & \text{اگر } r > r_0 \\ f(r) &= -1 & \text{اگر } r < r_0 \end{aligned} \quad (۲۴)$$

در نتیجه ضریب ویریال برابر می شود با:

$$b_2 \equiv \frac{2\pi}{r_0^3} \int_0^\infty r^2 dr f(r) = \frac{2\pi}{r_0^3} \left[- \int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^\infty 2\beta\epsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 r^2 dr \right] \quad (۲۵)$$

و یا پس از ساده کردن

$$b_2 = \frac{2\pi}{3} (2\beta\epsilon - 1). \quad (۲۶)$$

^۲Lennard-Jones

۳ مسئله ها:

■ 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.

■ *** در یک تقریب خام می توانیم مولکولهای یک گاز را به صورت کره هایی بسیار ساخت با شعاع r_0 در نظر بگیریم. در این صورت پتانسیل بین مولکولها به شکل زیر است:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & r > 2r_0 \\ \infty & r \leq 2r_0 \end{cases} \quad (۲۷)$$

تابع پارش این گاز را در اولین رتبه تقریب محاسبه کنید. سپس معادله حالت ناشی از این تابع پارش را بدست آورید و آن را با معادله حالت واندروالس مقایسه کنید.