تراکم:

مایع شدن گازها در شرایطی صورت می‌گیرد که نیروهای جاذبه بین مولکولی بتوانند موجب پیوستن مولکولهای گاز به یکدیگر شوند و آن را به صورت مایع درآورند. اگر فشار زیاد باشد، مولکولها به یکدیگر نزدیک و اثر نیروهای جاذبه قابل ملاحظه خواهد بود. نیروهای جاذبه همواره در تعارض با حرکت مولکولهای گاز است؛ پس دمای پایین، که در آن انرژی جنبشی متوسط مولکولها کم است، به مایع شدن کمک می‌کند. هر چه دما پایین‌تر رود و فشار فزونی پذیرد، رفتار یک گاز بیش از پیش از وضع ایده‌آل دورتر می‌شود و با تغییر بیشتر این شرایط، در نهایت گاز به مایع تبدیل می‌شود.

هر چه دمای گاز بالاتر باشد، مایع شدن آن مشکل‌تر است و باید فشار بالاتری اعمال شود (جدول ۱).

جدول (۱): فشارهای لازم برای مایع کردن کربن دی‌اکسید (فشار بخار CO_2 مایع)

دما $(^\circ C)$	فشار (atm)
-۵۰	۶/۷
-۳۰	۱۴/۱
- ۱۰	۲۶/۱
۱۰	۴۴/۴
۲۰	۵۶/۵
۳۰	۷۱/۲
۳۱	۷۲/۸

برای هر گاز دمایی وجود دارد که بالاتر از آن، هر چند هم فشار را زیاد کنیم، مایع شدن آن گاز ناممکن است. این دما را دمای بحرانی آن گاز می‌نامند. فشار بحرانی، کمترین فشار لازم برای مایع کردن یک گاز در دمای بحرانی آن است. ثابتهای بحرانی تعدادی از گازهای معمولی در جدول (۲) داده شده است.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

دمای بحرانی یک گاز نشانه‌ای از قدرت نیروهای جاذبه بین مولکولی آن گاز است. ماده‌ای که نیروهای جاذبه ضعیف دارد، دارای دمای بحرانی پایین است؛ بالاتر از این دما حرکت مولکولی آن‌قدر شدید است که نمی‌گذارد نیروهای نسبتاً ضعیف بین مولکولی، مولکولها را در حالت مایع نگه دارد. در جدول (۲) مواد به ترتیب زیاد شدن دمای بحرانی فهرست شده‌اند. اندازه نیروهای جاذبه بین مولکولی (مربوط به a) نیز با همین ترتیب زیاد می‌شود. هلیم که نیروهای جاذبه ضعیف دارد، فقط در پایین‌تر از ۵/۳K می‌تواند به صورت مایع وجود داشته باشد. اما آب، که دارای نیروهای جاذبه قوی است، می‌تواند تا دمای ۶۴۷/۲K به مایع تبدیل شود. از ثابتهای بحرانی برای برآورد ثابتهای معادله واندروالس استفاده شده است.

داده‌های جدول (۲) نشان می‌دهد که پیش از آنکه بتوانیم بسیاری از گازها را مایع کنیم، لازم است آنها را تا پایین‌تر از دمای معمولی (حدود ۲۹۵K) سرد کنیم.

جدول (۲): داده‌های بحرانی

گاز	دمای بحرانی (K)	فشار بحرانی (atm)
He	5.3	2.26
H_2	33.3	12.8
N_2	126.1	33.5
CO	134.0	35.0
O_2	154.4	49.7
CH_4	190.2	45.6
CO_2	304.2	72.8
NH_3	405.6	111.5
H_2O	647.2	217.7

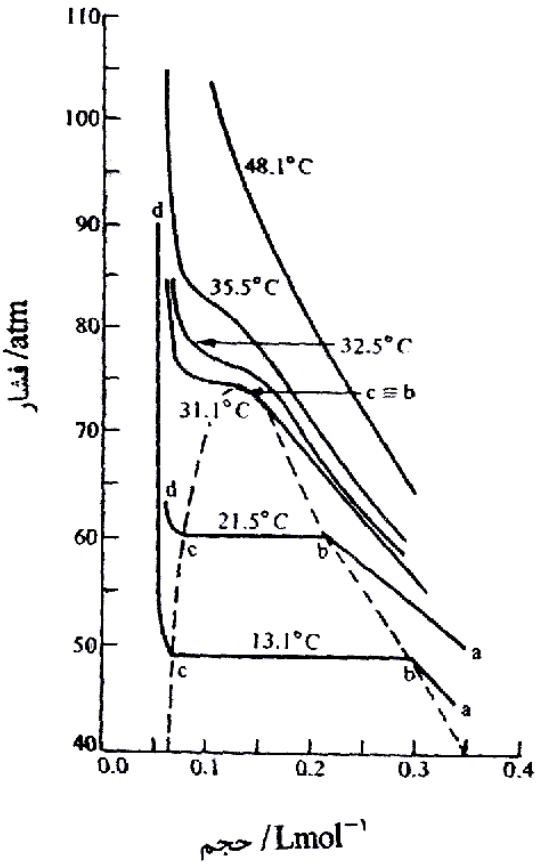
در مایع کردن گازها به روش صنعتی، از اثر ژول-تامسون برای سرد کردن آنها استفاده می‌شود. هرگاه گاز متراکم‌شده‌ای را بگذاریم منبسط شود و به فشار پایین‌تری برسد، گاز سرد می‌شود. به هنگام انبساط، در مقابل نیروهای جاذبه بین مولکولی، کار صورت می‌گیرد. انرژی مصرف شده برای انجام این کار باید از انرژی جنبشی خود

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

مولکولها گرفته شود؛ از این‌رو، دمای گاز کاهش می‌یابد. این اثر در سالهای ۱۸۵۲ تا ۱۸۶۲ به وسیله جیمز ژول و ویلیام تامسون (لردکلوین) مورد بررسی قرار گرفته است. مایع شدن هوا بدین ترتیب صورت می‌گیرد که نخست هوای سرد متراکم شده را منبسط می‌کنند تا دمای هوا به سطح پایین‌تری برسد. این هوای سرد شده را برای سرد کردن هوای متراکم شده‌ای که وارد می‌شود، به کار می‌گیرند. انبساط این هوای متراکم شده، منتج به حصول دماهای پایین‌تر می‌شود. هوای سرد منبسط شده بار دیگر به اتاق تراکم بازگردانده می‌شود و سرانجام از سرد کردن و تراکم پی‌درپی، هوای مایع حاصل می‌شود.

در مورد دی‌اکسید کربن، همدمای $31.1^{\circ}C$ اهمیت زیادی دارد. در این همدما حجم مولی گاز و حجم مولی مایع در نقطه مایع شدن آن با هم یکی است. علاوه بر آن، در دمای مذکور آغاز مایع شدن و پایان آن نیز بر هم منطبق است. از آن گذشته، در دماهای بالاتر از آن، نمی‌توان گاز دی‌اکسید کربن را از راه متراکم کردن آن (هراندازه هم که فشار بالا باشد) به مایع تبدیل کرد. فشار بحرانی دی‌اکسید کربن ۷۲/۹atm است. گاز دی‌اکسید کربن در دمای بحرانی خود، $31.1^{\circ}C$، و در فشار یاد شده ناگهانی مایع می‌شود. حجم مولی دی‌اکسید کربن در دما و فشار بحرانیش $94cm^3mol^{-1}$ است. این حجم، حجم بحرانی دی‌اکسید کربن را می‌رساند. فشار بحرانی، فشار بخار تعادلی مایع مورد مطالعه در دمای بحرانی را می‌رساند.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir



همدماهای دی‌اکسید کربن

در دماهای بالاتر از دمای بحرانی و در فشارهای نسبتاً پایین، گاز دی‌اکسید کربن از قانون بویل پیروی می‌کند و همواره در شکل گاز باقی می‌ماند. در دماهای نزدیک به دمای بحرانی، (اما بالاتر از آن) رفتار گاز مانند گاز کامل نیست. با وجود این، حجم گاز با افزایش فشار آن به طور پیوسته کم می‌شود. در نقطه بحرانی (در دما و فشار بحرانی)، رفتار گاز و مایع مانند هم می‌شود. برای مثال، ضریب شکست، چگالی و حجم مولی فاز مایع و فاز گاز در نقطه بحرانی با هم یکی است. هر منحنی "حجم– فشار" در پایین‌تر از دمای بحرانی دارای سه قسمت مشخص است، یکی منحنی $a-b$ که در آن فقط فاز گاز موجود است. دیگری قسمت افقی $b-c$ که در آن فاز گاز و فاز مایع با هم در حال تعادل هستند، سومی، قسمت $c-d$ که در آن فقط فاز مایع موجود است. مایع شدن در نقطه b آغاز می‌شود و در نقطه c پایان می‌یابد. فشار نظیر قسمت افقی هر همدما در زیر نقطه بحرانی، فشار بخار تعادلی

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

مایع حاصل از مایع شدن گاز در دمای مورد نظر را نشان می‌دهد. در مدتی که دو فاز بخار و مایع با هم در حال تعادل هستند، فشار بخار ثابت می‌ماند. همان‌طور که از منحنیهای شکل پیداست، شیب منحنی $c-d$ از شیب منحنی $a-b$ تیزتر است، زیرا مایعات از گازها تراکم‌ناپذیرترند.

در قسمت افقی $b-c$، همان‌طور که دیده می‌شود، حجم پیوسته تغییر می‌کند، اما دما و فشار ثابت هستند. هر چه دما به دمای بحرانی نزدیکتر می‌شود، طول این قسمت افقی کوتاهتر می‌شود، تا اینکه در دمای بحرانی ($31.1^{\circ}C$ برای CO_2)، آغاز مایع شدن و پایان آن بر هم منطبق می‌گردد $(c \equiv b)$. در جدول (۳) ثابتهای بحرانی و دمای بویل برای چند گاز داده شده است.

جدول (۳): ثابتهای بحرانی چند گاز معمولی

گاز T_B / K	T_C / K	P_C / atm	$V_C / \left(cm^3 mol^{-1}\right)$	Z_C
Ar ۴۱۱/۵	۱۵۰/۷	۴۸/۰	۷۵/۳	۰/۲۹۲
CO_2 ۷۱۴/۸	۳۰۴/۲	۷۲/۹	۹۴/۰	۰/۲۷۴
He ۲۲/۶	۵/۲	۲/۲۶	۵۷/۸	۰/۳۰۵
N_2 ۳۲۷/۲	۱۲۶/۳	۳۳/۵	۹۰/۱	۰/۲۹۲

همان‌طور که پیش از این گفته شد، از دمای بحرانی به بالا، تنها فاز گاز موجود است. این فاز تمام حجمی را که در اختیار دارد اشغال می‌کند؛ در دمای ثابت، این حجم به طور پیوسته با افزایش فشار کاهش می‌یابد. به چنین فازی برحسب تعریف گاز گفته می‌شود.

بدین‌سان، فاز مایع یک جسم، در دمای بالاتر از دمای بحرانی آن به هیچ‌وجه قابل تشکیل نیست. اغلب به گازی که

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir

در دمائی پایین‌تر از دمای بحرانی خود قرار دارد، بخار می‌گویند؛ زیرا از راه متراکم ساختن آن می‌توان آن را به مایع تبدیل کرد. برخی از مؤلفان براساس تفاوتی که برای گاز و بخار بیان شد پیشنهاد می‌کنند موقعی لفظ گاز به کـار برده شود که دمای گاز بالاتر از دمای بحرانیش باشد والا بهتر است که به آن بخار بگویند.

شبکه رشد – شبکه ملی مدارس ایران
Olympiad.roshd.ir
www.ShimiPedia.ir