اثرات متقابل بین مولکولی:

قوانین گازها رفتار یک گاز ایده‌آل یا گاز کامل را (یعنی گازی که با نظریه جنبشی تعریف می‌شود) بیان می‌کند. در شرایط دما و فشار معمولی، گازهای حقیقی به طور نسبتاً کامل از قوانین گازهای ایده‌آل پیروی می‌کنند. ولی در دماهای پایین یا در فشارهای بالا یا در هر دو مورد، وضع بدین منوال نیست.

برای یک گاز ایده‌آل، $PV = nRT$ و بنابراین،

$$\frac{PV}{RT} = n$$

یک مول از گاز ایده‌آل را در نظر می‌گیریم. برای این گاز، $n = ۱$ و $PV/RT = ۱$ است. مقادیر PV / RT (که ضریب تراکم‌پذیری نامیده می‌شود) برحسب فشار برای چند گاز در دمای ثابت، در شکل زیر رسم شده است. در این شکل، منحنیهای مربوط به گازهای حقیقی انحراف قابل توجهی را از نمودار گاز ایده‌آل (خط راست در $PV / RT = ۱$) نشان می‌دهند. این انحراف به دو علت است:

۱. نیروهای جاذبه بین مولکولی. در نظریه جنبشی گازها فرض بر این است که بین مولکولهای گاز نیروی جاذبه وجود ندارد. ولی چنین جاذبه‌ای باید وجود داشته باشد، زیرا تمام گازها را می‌توان مایع کرد. نیروهای جاذبه مولکولی موجب پیوستن مولکولها به یکدیگر در حالت مایع می‌شود.

در عبارت PV / RT اگر P را فشار اعمال شده بر گاز فرض کنیم، انحراف از حالت ایده‌آل با اندازه‌گیری حجم گاز، V، آشکار می‌شود. نیروهای جاذبه بین مولکولی، با کشیدن مولکولهای گاز به سوی یکدیگر، حجم را کاهش می‌دهند و از این نظر موجب افزایش فشار می‌شوند. به علاوه، هر چه فشار بیشتر باشد تأثیر نیروهای بین مولکولی محسوس‌تر است. زیرا در فشارهای زیاد، مولکولهای گاز به یکدیگر نزدیکتر می‌شوند. این اثر، موجب می‌شود مقدار PV / RT کوچکتر از واحد گردد.

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

۲. حجم مولکولی. در نظریه جنبشی، مولکولهای گاز به صورت نقاطی در فضا فرض می‌شوند که حجم آنها ناچیز است. بنابراین، در دمای صفر مطلق که حرکت مولکولی متوقف می‌شود، حجم گاز ایده‌آل به صفر می‌رسد. البته حجم مولکولی گاز حقیقی صفر نیست. گرچه فاصله بین مولکولها بر اثر افزایش فشار کاهش می‌یابد ولی خود مولکولها تراکم‌پذیر نیستند. در فشارهای در حدود چند اتمسفر، مولکولهای گاز از یکدیگر فاصله دارند و فضای آزاد بین آنها در مقایسه با حجم مولکولی زیاد است. در چنین شرایطی صرف‌نظر کردن از حجم مولکولها موجب خطای محسوس نمی‌شود. ولی در فشارهای زیاد، مولکولهای گاز به یکدیگر نسبتاً نزدیکند و حجم مولکولی جزء قابل توجهی از حجم کل گاز را تشکیل می‌دهد. در این شرایط، حجم اندازه‌گیری شده به طور محسوس بیشتر از حجم محاسبه شده برای گاز ایده‌آل خواهد بود که در مورد آن از حجم مولکولی صرف‌نظر می‌شود. این اثر، موجب می‌شود مقدار PV/RT بزرگتر از واحد گردد.

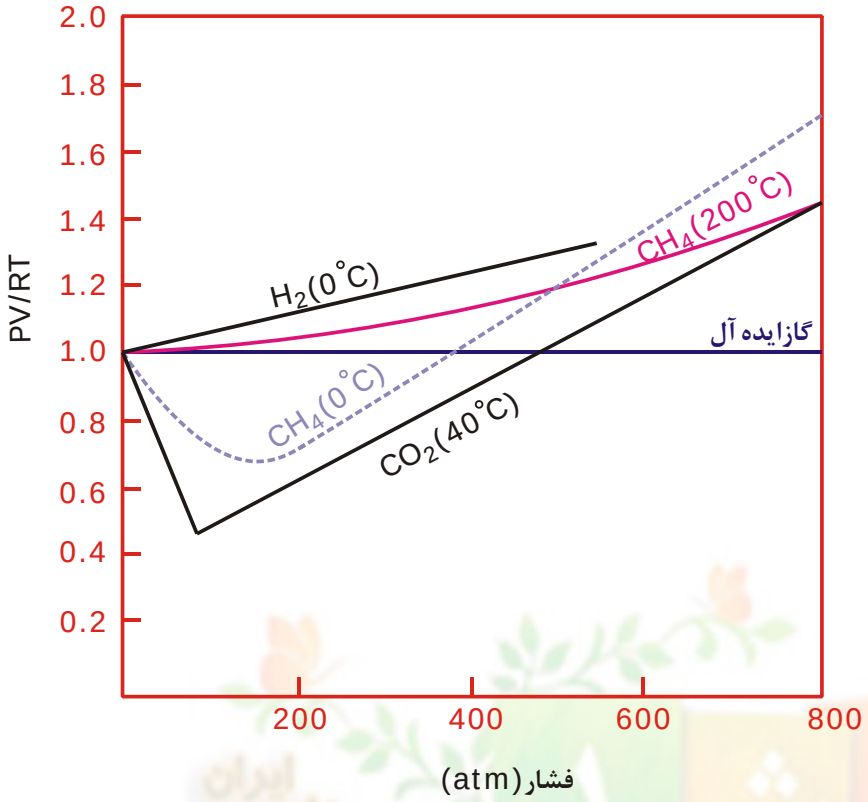
دو اثر مذکور توأماً و در دو جهت مخالف هم عمل می‌کنند و اینکه کدام اثر غالب می‌شود به شرایط تجربی بستگی دارد. در شکل زیر آن بخش از منحنیها که در زیر خط $PV/RT = ۱$ قرار دارند مربوط به شرایطی می‌شود که در آن، اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی غالب است؛ و آن بخش از منحنیها که در بالای این خط قرار دارند مربوط به شرایطی می‌شود که در آن، اثر حجم مولکولی غالب است.

به منحنیهای مربوط به H_2 (در $0^\circ C$)، CH_4 (در $0^\circ C$) و CO_2 (در $40^\circ C$) در شکل زیر توجه کنید.

منحنی مربوط به CO_2 خیلی بیشتر از منحنیهای مربوط به سایر گازها در زیر خط $PV/RT = ۱$ قرار دارد. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که جاذبه بین مولکولهای CO_2 بیشتر از جاذبه بین مولکولهای سایر گازها است. ولی منحنی مربوط به H_2 کاملاً بالای این خط قرار دارد. بنابراین، نیروهای جاذبه بین مولکولهای H_2 بایستی چنان ضعیف باشند که در $0^\circ C$ موجب انحراف اندکی از حالت ایده‌آل گردند.

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

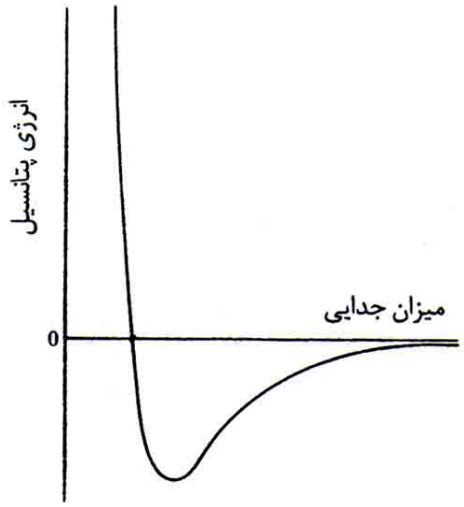
منحنیهای مربوط به CH_4 را در $0^\circ C$ و در $200^\circ C$ با یکدیگر مقایسه کنید. بر اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی، بخشی از منحنی مربوط به CH_4 در $0^\circ C$ زیر خط $PV/RT = 1$ قرار دارد. ولی منحنی مربوط به این گاز در دمای بالاتر کاملاً بالای این خط قرار دارد. در دماهای بالاتر، مولکولها دارای انرژی جنبشی زیاد هستند و با چنان سرعتی حرکت می‌کنند که نیروهای جاذبه بین مولکولها تأثیر اندک دارند. ولی در دماهای پایین که مولکولها با سرعت کمتر حرکت می‌کنند، نیروهای جاذبه، مولکولها را به سوی یکدیگر می‌کشد به طوری که حجم مشاهده شده کمتر از حجم پیش‌بینی شده توسط قانون گاز ایده‌آل است. بنابراین، منحنیهای شکل زیر نشان می‌دهد که در فشارهای پایین و دماهای بالا، گازهای حقیقی به طور نسبتاً کامل از قوانین گازهای ایده‌آل پیروی می‌کنند.



PV/RT برحسب فشار برای چند گاز در دماهای نشان داده شده

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

در شکل زیر انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش دو مولکول برحسب فاصله میان آن دو داده شده است. وقتی دو مولکول از هم دور هستند، انرژی پتانسیل ناشی از برهم‌کنش میان آنها صفر است. با کم شدن فاصله، برهم‌کنش از نوع جاذبه میان دو مولکول برقرار می‌شود و این برهم‌کنش باعث آزاد شدن مقداری انرژی می‌شود و از آن‌رو، انرژی پتانسیل کاهش می‌یابد. در موقعی که فاصله میان هسته‌های دو مولکول به حدود قطرهای مولکولی و کوچکتر از آن برسد، برهم‌کنش از نوع دافعه در برابر برهم‌کنش از نوع جاذبه ظاهر می‌شود و در نتیجه آن، انرژی پتانسیل آهنگ زیاد شدن را پیدا می‌کند.



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