



بررسی خواص ترمودینامیکی سیال آرگون به روش معادلات انتگرالی

با استفاده از پتانسیل مغزی سخت و دنبالهی جاذبهی چاه مربعی

دانشجو:

مختار گنجعلی کلی

استاد راهنما:

دكتر حسين نيكوفرد

استاد مشاور:

دكتر زهرا كلانتر

شهريور ۱۳۹۱

چکیدہ

توابع توزیع نقش بسیار مهمی در توسعه و گسترش نظریههای سیال چگال دارند. با استفاده از این توابع میتوان بسیاری از خصوصیات ترمودینامیکی سیال چگال را محاسبه نمود. در سالهای اخیر مشخص شده که در محاسبهی تابع توزیع شعاعی بهکار گیری تقریب شرط مغزی باعث کاهش پدیدهی ناسازگاری ترمودینامیکی میشود. در این پایان نامه سعی شده است تا با استفادهی از مدل پتانسیل چاه مربعی و نیز یک مدل انتگرالی مناسب، که در آن تقریب شرط مغزی رعایت شده است و نیز حل عددی معادلهی اورنشتین-زرنیک برای آن در دسترس میباشد، عبارتی تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی در نواحی ترمودینامیکی مختلف به دست آید. مطالعات بر روی سیال آرگون صورت گرفته است و لذا بررسی کیفیت تابع توزیع شعاعی برای نواحی ترمودینامیکی مختلف این سیال انجام شده است.

رفتار تابع توزیع شعاعی ارائه شده توسط این مدل را در نواحی مختلف ترمودینامیکی برای سیال آرگون بررسی گردید و مشخص شد که در فوق بحرانی و حوالی بحرانی رفتار مناسب و قابل قبولی ارائه می کند. و لذا برای دادههای نقطهای تابع توزیع شعاعی، در نواحی بحرانی و فوق بحرانی سیال آرگون، عبارتهای تحلیلی به دست آمد و برای مدل پتانسیل چاه مربعی، پارامتر مهم عرض چاه پتانسیل، **۸** با هدف محاسبه یانرژی درونی با کمترین خطای ممکن در حوالی نقطه ی بحرانی، برابر با ۲/۰ انتخاب گردید.

به منظور محاسبهی خواص ترمودینامیکی در هر ناحیه از عبارات تحلیلی استخراج شده استفاده شد و تمامی خواص ترمودینامیکی محاسبه شده با دادههای تجربی مقایسه گردید. بررسیها نشان داد که این مدل در پیشبینی خواص انرژی درونی و انرژی آزاد هلمهولتز در اطراف نقطهی بحرانی موفق می باشد و همچنین در دماهای بالاتر از نقطهی بحرانی پیش بینیها برای این دو خاصیت دارای دقت بیشتری بود.

همچنین این مدل در محاسبهی خواص ضریب تراکمپذیری و تراکمپذیری همدما در نواحی فوق بحرانی پیشبینیهای دقیقی ارائه داد.

کلمات کلیدی: سیال آرگون، تابع توزیع شعاعی، خواص ترمودینامیکی، پتانسیل چاه مربعی، تقریب شرط مغزی نتایج حاصل از این پایاننامه در دو پوستر با عناوین:

و

Calculation of internal energy of Argon fluid with hard-core square-well potential at different thermodynamic states

Prediction of compressibility factor of Argon fluid with hard-core square-well potential at different thermodynamic states

در پانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک در دانشگاه تهران ارائه گردید.

فهرست مطالب

فصل اول: مبانی نظریههای سیال چگال

۲	۱-۱- حالتهای ماده
٢	۱-۱-۱ جامد
۳	۲-۱-۱ مایع
٣	۱–۱–۳– گاز
۴	-۴-۱-۱ پلاسما
۴	۲-۱- سیال
۵	۱–۳- سیالات چگال
۷	۴-۱-۴-تابع توزیع شعاعی، (g(r)، RDF
۱۷	۱–۵- استخراج خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع g(r)g(r)
۲۳	۱-۶-روشهای تعیین تابع توزیع شعاعی
۲۴	۱-۶-۱ اندازه گیری تجربی RDF
۲۵	۱-۶-۲ روشهای نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی
يوان(BGY)	۱-۶-۲-۱-روشهای مبتنی بر تقریب انطباق : معادلههای انتگرالی کرک وود و بورن-گریز
۲۹	۱-۶-۲-۲-روشهای مبتنی بر تابع همبستگی مستقیم و حل معادلهی اورنشتین-زرنیک

۹۰- تقریبهای HNC و HNC و PY	- 1
۸-ناسازگاری ترمودینامیکی۴۳	- 1
۹۰-بررسی علل ناسازگاری ترمودینامیکی در نظریهی 0Z۹۰	- 1
۹-۱-۹-یک رابطهی بستهی ضروری: معرفی توابع پل ۴۵	- 1
۱۰۰ - ناسازگاری ترمودینامیکی در تقریب PY (پرکاش–ایویک)۴۶	- 1
۱۱- ناسازگاری ترمودینامیکی در تقریب HNC (هایپرنتدچین)۴۸	- 1
۵۰-سیال آرگون ArAr-سیال آرگون	- 1
۵۰ ۵۰ – ۱–۱۲-	- 1
۲-۱۲- کاربردها	- 1

فصل دوم: ارائه مدل برای تابع توزیع شعاعی و محاسبهی خواص ترمودینامیکی سیال آرگون

۲-۱- ارائهی مدلی برای به دست آوردن عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی جفت.......

۵۸....کا استفاده از دادههای نقطهای g(r) برای بهدست آوردن عبارتی تحلیلی و محاسبهی خواص ترمودینامیکی

فصل سوم: بحث و نتيجه گيرى

۸۲	۳-بررسی خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از طریق مدل
λ۲	۳-۱- انرژی درونی و انرژی آزاد هلمهولتز
٩٠	۳-۲- ضریب تراکمپذیری و تراکمپذیری همدما

١٠	٣-٣- ضريب دوم ويريال
١٠	آيندەنگرى٣
١٠	منابع

فهرست شكلها

شکل(۱-۱) : تابع g(r) برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص	
شکل (۲-۱): دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در T*=1.25 وچگالیهای کاهش یافته مختلف (که T* = kT /۶ میباشد)	
شکل (۱-۳): نمایش تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در ۱۰ ۰ = ۲ [*] وچگالیهای کاهش یافته مختلف، به دست آمده از دینامیک مولکولی (که ۲ [*] = kT و ۲ [*] میباشد)	
شکل (۱-۴): دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در ۳۰۰۰ = ۹ و دماهای مختلف	
شکل (۱-۵): رفتار تابع توریع شعاعی برای ۵۰۰ ذره گاز لنارد-جونز در ۲۰ = ۲ ^۰ و <i>mol/l)it) (۱۰.۰ = ۹</i> ۱۵	
شکل (۱-۶): رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره سیال لنارد-جونز در ۲۰ = ۲ ^۰ و (<i>mol/lit) ۹۰۰ = ۹</i>	
شکل (۱-۷): رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۲۰۰۰ ذره سیال لنارد-جونز در ۲۰ = ۲۰ و (mol/lit) (۲۰۰ = ۹	
شکل(۱–۸): تغییرات جملهی اختلال مرتبهی دوم انرژی آزاد هلمهولتز بر حسب کسر فشردگی(چگالی) بر طبق نتایج شبیهسازی و نیز تقریبهای MC و LC	
شکل (۱–۹): مقایسهی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب BGY وشبیهسازی مونت کارلو	
شکل (۱۰–۱۰): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها بر اساس فاصله کاهش یافته۳۲	
شکل (۱–۱۱): تغییرات تابع (r) در یک سیال واقعی برای چگالیهای کاهش یافتهی مختلف۳۳	
شکل (۱–۱۲): تغییرات تابع (r) در یک سیال واقعی برای دماهای مختلف۳۴	
شکل (۱–۱۳): مقایسهی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب PY وشبیهسازی مونت کارلو	

شکل (۱-۱۴): مقایسهی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب HNC وشبیهسازی مونت
كارلو
شکل (۱۵–۱۵) : مقایسهی ضریب تراکم محاسبه شده از طریق تقریب HNC از مسیرهای متفاوت ۴۹
شکل(۲–۱): نمودار تابع همبستگی مستقیم تجربی سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت۵۴
شکل(۲-۲): تابع توزیع شعاعی به دست آمده توسط مدل برای آرگون در دمای T=84 K و چگالی (mol/lit) ۸۱۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰
شکل(۲-۳): تابع توزیع شعاعی به دست آمده به وسیلهی مدل در دمای T=148 K و چگالی
$\rho = r \cdot r^{\circ} (mol/lit)$
شکل(۲-۴): تابع توزیع شعاعی به دست آمده به وسیلهی مدل در دمای T=230 K و چگالی
$\rho = rr.old(mol/lit)$
شکل (۲-۵): مقایسهی تغییر دمایی ضریب دوم ویریال محاسبه شده و ضریب دوم ویریال تجربی برای گاز آرگون
شکل(۳–۱): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی درونی در چگالیهای متفاوت و در دمای ثابت
۸۳T=148K
شکل(۳-۲): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی درونی در چگالیهای متفاوت و در دمای ثابت
۸۳T=152 K
شکل(۳-۳): تغییرات عرض چاه جاذبه برحسب چگالی در دمای ثابت T=255 K
شکل(۳-۴): مقایسهی رفتار تابع توزیع شعاعی بر حسب چگالی در انتهای چاه جاذبه، (⁺۱)و. در دمای T=186.6 K
٨۶
شکل(۵-۵): مقایسهی رفتار تابع توزیع شعاعی بر حسب چگالی در انتهای چاه جاذبه، (⁻۸)و. در دمای T=186.6 K
٨۶
شکل(۳–۶): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی آزاد هلمهولتز در چگالیهای متفاوت ودر دمای
λλΤ=148 К

شکل(۳-۷): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی آزاد هلمهولتز در چگالیهای متفاوت ودر دمای
λλΤ=152 К
شکل(۳–۸): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی آزاد هلمهولتز در چگالیهای متفاوت ودر دمای
۹۰
شکل(۳–۹): تغییر ضریب تراکمپذیری با چگالی در دمای ثابت T=152 K
شکل(۳–۱۰): تغییر ضریب تراکمپذیری با چگالی در دمای ثابت T=280 K
شکل(۳–۱۱): رفتار تابع توزیع شعاعی به دست آمده از مدل در دمای ثابت K ۱۵۲ و چگالیهای متفاوت برای سیال آرگون
شکل(۳–۱۲): مقایسهی رفتار تابع توزیع شعاعی در نقطهی تماس بر حسب چگالی در انتهای چاه جاذبه در دمای T=280 K
شکل(۳–۱۳): مقایسهی رفتار تابع توزیع شعاعی بر حسب چگالی در انتهای چاه جاذبه در دمای T=280 K
شکل(۳–۱۴): تغییر ضریب تراکمپذیری با چگالی در دمای ثابت T=850 K
شکل(۳–۱۵): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت ضریب تراکمپذیری در چگالیهای متفاوت ودر T=850 K
شکل(۳–۱۶): تغییر ضریب تراکمپذیری همدما با چگالی در دمای ثابت T=280 K
شکل(۳–۱۷): رفتار تابع توزیع شعاعی به دست آمده از مدل در دمای ثابت K ۲۸۰ و چگالیهای متفاوت برای سیال آرگون
شکل(۳–۱۸): تغییر ضریب تراکمپذیری همدما با چگالی در دمای ثابت T=720 K

فهرست جدولها

جدول (۱–۱): تقسیم بندی انواع خوشههای مولکولی در بسط دیاگرامی تابع (<i>C(t)</i>
جدول (۱-۲): ویژگیهای فیزیکی آرگون
جدول(۲-۱): محاسبهی مقادیر انرژی درونی سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف و مقایسه آن با دادههای
تجربی مرجع ۶۳
جدول(۲-۲): محاسبهی مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف و مقایسه آن با
دادههای تجربی مرجع
جدول(۲-۳): محاسبهی مقادیر ضریب تراکمپذیری سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف و مقایسه آن با
دادههای تجربی مرجع ۷۱
جدول(۲-۴): محاسبهی ضریب دوم ویریال سیال آرگون در نواحی از چگالی که مدل در آن معتبر است۷۶
جدول(۲–۵): محاسبهی مقادیر تراکمپذیری همدما سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف و مقایسه آن با
دادههای تجربی مرجع

فصل اول

مبانی نظریههای سیال چگال

یک ماده در حالتهای مختلف دارای ویژگیها و کاربردهای متفاوتی میباشد، بهطوری که در صنایع پتروشیمی، پزشکی، داروسازی، ساخت تسلیحات و.....دانش خصوصیات و ویژگیهای حالات خاص مواد بسیار مورد توجه است. حالتهای ماده شکلهای مشخصی هستند که فازهای متفاوت یک ماده به خود می گیرد. تمایز بین حالتهای ماده بر اساس تفاوتهای کیفی در خواص توده آن استوار است. حالتهای ماده همچنین ممکن است تحت عنوان انتقالات فازی تعریف شوند، یک انتقال فاز تغییر در ساختار را نشان میدهد و به وسیلهی یک تغییر ناگهانی در خواص مشخص میشود. با این تعریف، یک حالت ماده، مجموعه حالتهایی است که توسط انتقال فاز از مجموعه حالتهای دیگر متمایز می-شود. برای درک حالتهای مختلف ماده باید به انرژی جنبشی آنها توجه کنیم به عبارت دیگر مولکولها و اتمها به طور پیوسته حرکت میکنند و هرچه انرژی ماده بیشتر باشد این حرکات شدت بیشتری خواهند داشت و برهم کنشهای بین مولکولی را تحت تأثیر قرار میدهند به طوری که رقابت بین برهم کنشهای دافعه و جاذبه بین مولکوله، حالات مختلف ماده را ایجاد می کند[۱–۳]. در ادامه مروری کوتاه بر حالتهای متداول ماده خواهی داشت.

۱-۱- حالتهای ماده

1-1-1 جامد

زمانی که اتمها انرژی کمی دارند و شدیداً یکدیگر را جذب می کنند، نسبت به قفل شدن با سایر مولکولها تمایل دارند. بنابر لین این اتمها تولید یک ماده سخت، که ما آنرا جامد مینامیم می کنند. هرگاه نیروهای جاذبه بین مولکولها بیشتر از نیروی دافعهی بین آنها باشد، جامد تشکیل می شود. در این حالت برهم کنشهای بین مولکولی قوی است، مولکولها در موقعیتهای خود ثابت شده و نمی- توانند حرکت آزادانه داشته باشند در نتیجه حرکت آنها تنها محدود به ارتعاشات حول نقطهی تعادل آنها میباشد. جامدات شکل و حجم مشخصی دارند[۱٬۴].

1-1-1- مايع

زمانی که انرژی سیستم افزایش مییابد و ساختار سخت جامد شکسته می شود، مایع تشکیل می-گردد. در مایع مولکول ها می توانند حرکت کرده و به یکدیگر برخورد کنند، هرچند آن ها هم مانند جامدات نسبتاً نزدیک به یکدیگر باقی مانده و برهم کنش های بین مولکولی دارای اهمیت هستند. مایعات حجم معینی دارند اما شکل مشخصی نداشته و شکل ظرفی که در آن قرار گرفته را به خود می گیرند. همان طور که دما افزایش می یابد حرکت مولکول ها نیز بیشتر شده و در نتیجه مایعات جاری می شوند اما آن ها به آسانی متراکم نمی شوند چون مولکول ها هنوز به یکدیگر نزدیک هستند[۱،۵].

1-1-۳- گاز

زمانی که انرژی جنبشی سیستم به حدی بالا باشد که بر نیروهای جاذبهی بین مولکولها غلبه کند، گاز تشکیل می گردد. گازها شکل و حجم مشخصی ندارند و کل فضایی را که در اختیار دارند اشغال می کنند، چگالی پایینی دارند چون مولکولها در حد وسیعی جدا از هم هستند بنابر این مولکولها اثر کمی روی یکدیگر داشته و برهم کنشهای بین مولکولی ضعیفی بین آنها حاکم است. در این حالت مولکولها آزادانه و به سرعت در جهتهای مختلف و در فواصل دور از یکدیگر حرکت می کنند. یعنی دارای حرکت انتقالی سریع بوده و ازآنجا که فاصلهی بین مولکولها در مقایسه با حجم آنها زیاد است، توزیع ذرات کاملاً تصادفی است و گازها به راحتی متراکم می شوند. در یک گاز ایدهال به عنوان یک مدل ساده می توان از برهم کنشهای بین مولکولی صرف نظر کرده و با توجه به معادله حالت گاز ایدهال خواص ترمودینامیکی آنها را بدست آورد[۱٬۶٬۲]. جامد، مایع، گاز حالتهای متداول ماده هستند اما حالتهای دیگری از ماده نظیر پلاسما نیز وجود دارد.

1-1-۴- يلاسما

پلاسما گاز داغ یونیزه شده است، که در دماهای بالا یعنی شرایطی که انرژی شدیداً بالا است تشکیل می شود. در این حالت مولکول ها اغلب با سرعت بالا حرکت کرده و تنها اتمهای آزاد وجود دارند. پلاسما انرژی بسیار زیادی دارد که باعث می شود الکترون های بیرونی تر از اتم جدا شده و تشکیل یک گاز با انرژی بالا و یون های باردار می دهند، زیرا اتم ها در پلاسما به شکل یون های باردار وجود دارند و پلاسما را از نظر الکتریکی رسانا می سازد. از آنجایی که پلاسما متفاوت از گازها رفتار می کند بنابر این حالت چهارم ماده را تشکیل می دهد [۱،۸].

۲–۱– سیال

سیالات به مایعات و گازها تقسیم میشوند، یک سیال حاوی ذراتی است که به آسانی حرکت کرده و موقعیت نسبی آنان بدون جدایی جرم تغییر میکند. و اینکه به آسانی تسلیم فشار شده و قابلیت جاری شدن دارد. در تعریفی دیگر، سیال انبوهی از مولکولها با حرکت ثابت است که متوسط مسیر آزاد مولکولی در آنها حدود ۰/۰۶ میلیمتر میباشد[۹،۱۰].

همان طور که بیان شد سیالات به مایعات و گازها تقسیم می شوند، مایع در برابر فشار و متراکم شدن مقاوم است. مایع شکل خود را مطابق شکل ظرف با یک سطح آزاد در بالا تغییر می دهد. از طرف دیگر گاز به راحتی منقبض و منبسط شده و ظرف اطراف خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می کند. بنابراین یک مشخصه مهم سیال، تراکم پذیری آن می باشد. یک جسم جامد کشسان در برابر تنش کششی، فشاری یا برشی از خود مقاومت نشان می دهد. در صورتی که یک سیال فقط در برابر تراکم از خود مقاومت نشان می دهد. به عبارت دیگر فشار سیال در مقابل تراکم افزایش می یابد. این مشخصه تراکم پذیری نامیده می شود. به طور کلی مایعات، سیالات تراکم ناپذیر و گازها سیالات تراکم پذیر نامیده می شوند[۶].

۱–۳– سیالات چگال ٔ

سیالات چگال سیالاتی هستند که دارای دو ویژگی مهم میباشند. اول این که وجود نیروهای دافعه باعث میشود که تراکم به سختی انجام شود، دوم این که به نظر میرسد برهم کنش موثر یکسانی بین جفتهای تشکیل دهندهی سیستم حاکم باشد. به طوری که تمام سیستمها از قاعده-بندیهای^۲ یکسانی نظیر معادلهی تیت^۳، معادلهی مارناگان^۴، معادلهی کلازیوس- کلاپیرون^۵، قانون قطرهای محدود به خط راست^۶، خط زینو^۷ و قاعدهی هوانگ و اکانل^۸ تبعیت می کنند. اصولاً بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار مشکل است زیرا توزیع ذرات در سیستم نه مانند گاز رقیق به صورت کاملاً تصادفی است و نه مانند جامدات به صورت منظم است. به عبارت دیگر در سیستم-های چگال، نه بینظمی کامل (توزیع تصادفی) و نظم سراسری (حالت بلوری) وجود دارد. بلکه فقط یک نظم موضعی^۹ موجود است.

تا حوالی سال ۱۹۷۰ نقش نیروهای دافعه و جاذبه در ساختار سیالات متراکم مشخص نبود. اما در دهههای اخیر استفاده از کامپیوترهای مدرن و تکنیکهای شبیه سازی مولکولی^{۱۰} مثل مونت کارلو^{۱۱} (MC) و دینامیک مولکولی^{۱۲} (MD) به طور وسیعی برای محاسبهی خواص ترمودینامیکی و خواص انتقالی سیالات به کار میرود[۱۱]. این مطالعات نشان داده است که در سیالات چگال، نظم ذرات،

- '-Low of rectilinear diameter
- ^v-Zeno-Line
- [^]-Huang and O.canell
- ⁹-Local ordering
- `-Molecular simulation
- ``-Monte Carlo

^{&#}x27;-Dense fluid

^v-Regularities

^r-Tait

^{*}-Marnagan

^{°-}Clasius-Clapeyron

¹¹-Molecular dynamic

موضعی وکوتاه برد است. از این رو نیروهای دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در ساختار سیالات بر عهده دارند[۱۲–۱۴]. برای تأیید این موضوع، ورلت^۱، فاکتور ساختار^۲ سیال را با استفاده از دینامیک مولکولی و انتخاب برهمکنشهای مولکولی یک سیستم با مدل پتانسیل لنارد–جونز [۲۱و۶] محاسبه کرد و نتیجه گرفت در چگالیهای بالا، فاکتور ساختار یک سیال واقعی به خوبی با فاکتور ساختار کرات سخت مطابقت دارد. در حقیقت پیچیدگی بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی را می-توان به این علت دانست که خواص سیالات چگال عمدتاً به رفتار دسته جمعی مولکولها مربوط است زیرا حضور مولکولهای همسایه در اطراف مولکول مرکزی، خواص آن نظیر توزیع بار الکتریکی را شدیداً تحت تأثیر قرار میدهد[۱۳،۵۰].

هرچند در سالهای اخیر تلاشهای فراوانی برای محاسبه و بررسی خواص سیالات چگال صورت گرفته ولی تحقیقات در این زمینه به توسعه و شناخت بیشتری احتیاج دارد[۶]. هدف نهایی از توصیف مکانیک آماری در این زمینه، برقراری ارتباط بین خواص ماکروسکوپی قابل مشاهده با جزئیات بین مولکولی ذرات سیستم است. بررسی رفتار سیالات چگال با استفاده از مفاهیم اولیه ترمودینامیک آماری نظیر توابع تقسیم بسیار مشکل میباشد. زیرا در سیستمهای چگال مولکولها آن قدر به هم نزدیکاند که بر هم کنش بین آنها مهم است و اهمیت نیروهای بین مولکولی به گونهای است که نمی توان از آنها صرف نظر کرد. مشکل اصلی بررسی سیستمهای چگال از دیدگاه مولکولی و میکروسکوپی مربوط به حل انتگرال پیکربندی^۳ تابع تقسیم این گونه از سیالات است[۲۲،۲۱].

هر چند مایعات اغلب چگالیهای قابل مقایسه با چگالی جامدات دارند اما حالت مایع فاقد نظم بلند برد تعریف شده در جامدات بلورین است از سوی دیگر سیالات چگال بی نظمی موجود در گازهای رقیق را نیز نشان نمیدهند، حرکت مولکولها در سیال چگال به موقعیت همسایههای آن وابسته است که چنین وابستگیهایی منجر به نظم کوتاه برد و موضعی میشود. بنابراین حتی با در نظر

^{&#}x27;-Verlet

^{*}-Structure factor

^r-Configurational Integral

گرفتن فرض جمع پذیری جفت گونه برای پتانسیل این سیالات، انتگرال پیکربندی به سادگی قابل حل نیست. برای یک سیستم همگن تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی^۲، (g(r))، شناخته وتعریف شده است. با استفاده از تابع همبستگی جفت، (g(r)) میتوان خواص ترمودینامیکی سیالات را محاسبه کرد[۲۳].

در ادامهی این فصل به معرفی تابع توزیع شعاعی، چگونگی به دست آوردن خواص ترمودینامیکی با استفادهی از این تابع، روشهای به دست آوردن تابع توزیع شعاعی، تابع همبستگی مستقیم^۳، موضوع ناسازگاری ترمودینامیکی^۴ و بررسی ناسازگاری ترمودینامیکی در دو نمونهی نوعی از معادلات انتگرالی^۵ خواهیم پرداخت.

۱–۴–تابع توزيع شعاعي

تابع توزیع شعاعی یا همان تابع همبستگی جفت، g(r) یا (RDF)، پل ارتباطی اصلی بین خواص ترمودینامیکی ماکروسکوپی و برهم کنشهای درون مولکولی سیالات است این تابع احتمال پیدا کردن یک مولکول در فاصله تعیین شده از مولکول مرکزی (مرجع) دلخواه را نشان میدهد. r فاصله بین مولکول هاست. در نتیجه $\rho_g(r)$ نماد چگالی موضعی² مولکولهای در حال تعادل در هر فاصله r از مولکول مرکزی (مرجع). دلخواه را نشان میدهد. r فاصله بین مولکول هاست. در نتیجه $\rho_g(r)$ نماد چگالی موضعی² مولکولهای در حال تعادل در هر فاصله r از مولکول مرکزی (مرجع). در حال تعادل در مر فاصله بین مولکول هاست. در نتیجه $\rho_g(r)$ نماد چگالی موضعی² مولکول های در حال تعادل در هر فاصله r از مولکول مرکزی است (r

مجموعهی کانونیکال متشکل از N ذره را در حجم V و دمای T در نظر می گیریم احتمال اینکه ذره ۱ حول r_1 در المان حجم dr_1 ، ذره ۲ حول r_7 در المان حجم dr_7 و به طور کلی ذرهی jام حول r_j در dr_j باشد چنین معرفی می شود:

^{&#}x27;-Pair correlation function

^{*}-Radial distribution function

^r-Direct correlation function

⁴-Thermodynamic inconsistency

^{°-}Integral equations

¹-Local density

$$P^{(N)}(r_1, \cdots, r_N)dr_1 \cdots dr_N = \frac{e^{-\beta\phi_N}}{Z_N}dr_1 \cdots dr_N$$
(1-1)

که Z_N انتگرال پیکربندی و ϕ_N پتانسیل برهمکنش N ذره است. احتمال اینکه ذره 1 حول r_1 در المان حجم Z_N المان حجم dr_1 و.... ذره n حول n_n در المان حجم dr_n باشد و پیکربندی سایر ذرات هرچه که خواهد باشد، عبارت است از:

$$P^{(n)}(r_1, \cdots, r_n) = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \phi_N}}{Z_N} dr_{N+1} \cdots dr_N$$
 (Y-1)

 r_{N} در واقع $P^{(n)}$ دانسیتهی احتمال است و از انتگرال گیری از طرفین معادلهی (۱–۱) بر روی r_{n+1} تا r_{N} بدست میآید. احتمال اینکه یکی از ذرات حول r_{1} در المان حجم dr_{1} یکی حول r_{2} در المان حجم بدست میآید. احتمال اینکه یکی از ذرات حول r_{1} در المان حجم dr_{2} و ... یک خواه هر چه که خواهد dr_{2} باشد، به قرار زیر است:

$$\rho^{(n)}(r_1, \cdots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)} P^{(n)}(r_1, \cdots, r_n)$$
(\vec{r}-1)

که ضریب !(N-n)/N تعداد راههای انتخاب n ذره از بین N ذره است. با توزیع آن بر اساس آنچه بیان Nشد مثلاً برای انتخاب اولین ذره N حق انتخاب و برای دومیI-N حق انتخاب وجود دارد.

 r_{1} تابع $(r_{1})^{(i)}q$ سادهترین تابع توزیع است. کمیت $\lambda ar_{1}(r_{1})dr_{1}$ احتمال یافتن یک مولکول حول r_{1} در المان حجم dr_{1} را نشان میدهد. این احتمال در جامدات تابع متناوبی است که برای محلهای اشغال ماکزیمم بسیار تیزی دارد. اما این احتمال برای تمام نقاط درون سیال یکسان است و $(r_{1})^{(i)}q$ مستقل از موقعیت حجمی r_{1} است. بنابراین برای سیال میتوان چنین نوشت:

$$\int \rho^{(1)}(r_{1})dr_{1} = \rho^{(1)}\int dr_{1} = \rho^{(1)}V$$
 (f-1)

اما بر اساس معادلهی (۱–۳)

$$\rho^{(1)} = NP^{(1)}(r_1) \tag{(a-1)}$$

و بر اساس معادلهی (۱–۳)

$$P^{(n)}(r_{1}) = \int \cdots \int \frac{e^{-\beta \phi_{N}}}{Z_{N}} dr_{r} \cdots dr_{N}$$

$$(\mathcal{F}-1)$$

چون (۲٫) ۹^(۱) هم مستقل از ۲٫ است، معادلهی (۱-۶) را میتوان چنین نوشت:

$$\rho^{(1)}(r_1) = \frac{1}{V} \frac{\int \cdots \int e^{-\beta \phi_N} dr_1 \cdots dr_N}{Z_N} = \frac{1}{V}$$
(Y-1)

با قرار دادن **(۲٫) (۲**۱ از معادلهی (۱–۷) در معادلهی (۱–۵) نتیجه می *گ*یریم که،

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho \tag{A-1}$$

حالا تابع همبستگی
$$(r_1,\cdots,r_n) = g^{(n)}$$
 را برای n ذره چنین تعریف می کنیم:

$$\rho^{(n)}(r_1, \cdots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, \cdots, r_n)$$
(9-1)

اگر مولکولها مستقل از یکدیگر باشند(توزیع تصادفی) $(^{(n)}$ برابر n خواهد شد. بنابراین فاکتور $g^{(n)}(r_1,\cdots,r_n)$ برای تصحیح توزیع تصادفی و به عبارت دیگر برای میزان وابستگی یا همبستگی بین

ذرات به کار میرود و به همین دلیل به تابع همبستگی^۱ معروف است. بر این اساس تابع همبستگی چنین تعریف می شود:

$$g^{(n)}(r_{1}, \cdots, r_{n}) = \frac{V^{n} N!}{N^{n} (N-n)} \frac{\int \cdots \int e^{-\beta \phi_{N}} dr_{N+1} \cdots dr_{N}}{Z_{N}}$$
(1.-1)

اگر در معادله (۱۰–۱۰)، n را برابر با ۲ قرار دهیم، تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی $g^{(r)}(r_1,r_r)$ به دست میآید. در سیالات متشکل از مولکولهای کروی و متقارن، این تابع به فاصله $g^{(r)}(r_1,r_r)$ به دست میآید. در سیالات متشکل از مولکولهای کروی و متقارن، این تابع به فاصله بین مولکولهای ۱ و تابع توزیع شعاعی جفت را با r_1 را با r_1 و تابع توزیع شعاعی جفت را با (r_1, r_1) و یا (r_1, r_1) نشان میدهیم[۲۱].

در حد فواصل زیاد انتظار داریم وابستگیهای ساختاری محو شوند، یعنی ساختار سیال همان ساختار گاز ایدهال میشود. در این حالت $\bullet = \phi_N$ خواهد بود و معادلهی (۲–۱۰) به صورت زیر در خواهد آمد:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^{\gamma}} \frac{\int \cdots \int dr_{\gamma} \cdots dr_{N}}{\int \cdots \int dr_{\gamma} \cdots dr_{N}} = \frac{N(N-1)V^{N-\gamma}}{\rho^{\gamma}}$$
(11-1)
$$g(r) = 1 - \frac{1}{N} \approx 1$$

معادلهی (۱۱–۱۱) نشان میدهد که در غیاب نیروهای بین مولکولی، هر مولکول با احتمال یکسان در هر جایی از سیستم نسبت به مولکول مرکزی یافت میشود به عبارت دیگر احتمال یافتن یک مولکول در فاصلهی r از مرکز مولکول دیگر با چگالی سیستم برابر است. در این صورت اصطلاحاً گفته میشود که سیستم بدون ساختار^۲ است. در هر توزیع تصادفی که برهم کنش بین مولکولی وجود نداشته باشد، یعنی زمانی که r به بینهایت میل میکند، 1=(r) است. ولی در سیال واقعی با پتانسیل

¹-Correlation Function

^v-Structureless

$$\int_{\cdot}^{\infty} \rho g(r) * \pi r^{*} dr = N - \gamma \approx N \tag{17-1}$$

$$\rho(r) = \rho g(r) \tag{17-1}$$

۳- زمانی که
$$\cdot \leftarrow r$$
 میل می کند مولکول ها عملاً به صورت کرات سخت عمل می کنند و در نتیجه r

در فاصلههای زیاد نیز، چون برهمکنشهای بین مولکولی به سمت صفر میل میکنند چگالی موضعی با چگالی متوسط سیستم برابر و (r) = g(r) خواهد شد. در واقع در فاصلههای زیاد، برهم-کنش موثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکولها وجود ندارد. بنابراین توزیع نسبت به مولکول مرکزی کاملاً تصادفی است[۲۷]. در شکل (۱–۱) تابع (r)g یک سیال چگال در دما و چگالی مشخص داده شده است. قلههایی که به طور واضح ظاهر شدهاند، نشاندهندهی این نکته هستند که مولکولها به صورت لایههایی در اطراف مولکول مرجع قرار گرفتهاند. ظهور قلهها در فواصل دورتر نشاندهندهی نظم بیشتر در ساختار ماده است. نوسانات این تابع که با افزایش فاصله میرا میشوند، نشاندهندهی نظم کوتاه بردی است که در یک مایع تا حدود سه لایه وجود دارند و بعد از آن، نوسانات حول چگالی میانگین قابل تشخیص نیستند[۲۸]. همان طور که در شکل (۱–۱) هم مشخص است تابع g(r) دارای یک قله بلند و تعدادی نوسانات میرا با دامنهی کمتر حول مقدار واحد هستند. قلهی اول که در حول و حوش مینیمم چاه پتانسیل، .*۳* قرار دارد مربوط به نزدیکترین همسایهها است و سطح زیر پیک اول با عدد کئوردیناسیون^۱ ، ۲٫ لایهای برابر است:

$$Z_c = \pi \int_{-r}^{r} g(r) r^{\mathsf{T}} dr \tag{14-1}$$

و قلههای بعدی همسایههای بعدی را نشان میدهند. ملاحظه میکنید که مولکول مرجع در نحوهی چیدمان چند لایهای مجاور نقش دارد و به عبارت دیگر نظم منطقهای ایجاد میکند. با افزایش فاصله از مولکول مرکزی برهمکنش بین مولکولی کاهش یافته و سطح زیر پیک و ارتفاع پیکهای بعدی کم شده، به طوری که نظمی مشاهده نمیشود و همبستگی بین مولکول مرکزی و مولکولهای دیگر وجود ندارد. به این فاصله، یعنی بیشترین فاصلهای که یک مولکول بر مولکول دیگر تاثیر می-گذارد اصطلاحاً طول همبستگی^۲ می گویند[۲۰،۲۹،۲۱].



'-Coordination number

²-Correlation length

در شکلهای (۱-۲) تا (۱-۴) رفتار تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در چندین حالت



 $T^* = kT/\varepsilon$ شکل (۱-۲): دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در 1.25 $T^* = T^*$ وچگالیهای کاهش یافته مختلف (که $T^* = kT/\varepsilon$



The last $ho^* =
ho\sigma^*$ $T^* = kT/\varepsilon$ is the classication of the set of the



شکل (۱-۴): دیاگرام تابع توزیع شعاعی برای سیال آرگون در ۲۵۰۰ = ۳ و دماهای مختلف[۳۱].

این شکلها نشان میدهند که تابع همبستگی جفت علاوه بر فاصله به حالت ترمودینامیکی سیستم نیز بستگی دارد[۶،۲۱]. با مشاهدهی شکل (۱–۴) متوجه میشویم که با افزایش دما نظم منطقهای کاهش یافته و تعداد مولکولها در پوستهی اول کاهش مییابد. در شکل (۱–۲) تابع توزیع شعاعی در چگالیهای مختلف داده شده است. در یک دمای ثابت، هر چه فاصله از مولکول مرکزی بیشتر میشود نسبت انرژی جنبشی به پتانسیل بیشتر شده در نتیجه مولکولهای لایهی دوم وسوم با سرعت بیشتری مبادله شده و پهنای لایهها مرتباً افزایش مییابد. به طور تجربی مشخص شده است که سطح زیر پیک اول (که به عدد کئوردیناسیون اول مربوط است) با چگالی افزایش مییابد، در صورتی که موقعیت آن تغییر چندانی با چگالی ندارد[۶،۲۱،۳۲]. از چنین بحثی میتوان استنباط کرد که مکانیزم انبساط در سیال و جامد کاملاً متفاوت است. انبساط در یک جامد به رفتار ناهماهنگ پتانسیل ربط دارد و در اثر انبساط، فاصلهی ذرات از یکدیگر افزایش مییابد، این در حالی است که کاهش چگالی تعدادی از مولکولهای کئوردیناسیون اول این منطقه را ترک میکنند و به فضای جدیدی منتقل میشوند[۲۱]. به عنوان نتیجه میتوان چگونگی رفتار g(r) یک سیال را به عنوان تابعی از چگالی به صورت زیر عنوان کرد:

- ۱- برای یک گاز، همبستگی ساختاری بسیار کمی وجو دارد.
 - ۲- برای مایع، نظم کوتاهبرد وجود دارد.
- برای یک بلور، نظم بلندبرد وجود دارد. برای مثال یک بلور مرکز وجوه پر پیکهایی در $-\pi$

برای درک بهتر این مطلب، شکلهای (۱–۵) تا (۱–۷) تابع توزیع شعاعی سیال آرگون را بر اساس تراکم مولکولی برای سه حالت فوق نشان میدهد.



شکل (۱-۵): رفتار تابع توریع شعاعی برای ۵۰۰ ذره گاز لنارد-جونز در ۲۰۰ = ۲۰ و (mol/lit) ۲۰۰ = ۹ [۳۳].



شکل (۱-۹): رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۵۰۰ ذره سیال لنارد-جونز در ۱.۰ = T^* و (mol/lit). (۳-۹).



شکل (۱-۷): رفتار تابع توزیع شعاعی برای ۲۰۰۰ ذره سیال لنارد-جونز در ۲۰۰ $T^* = T^*$ و (mol/lit).

g(r) استخراج خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع g(r)اگر انرژی پتانسیل سیال با تقریب جمع پذیر جفت به شکل زیر بیان شود: $\Phi_N(r_1, ..., r_N) = \sum_{i>j} \sum_j \phi_{ij}(r_{ij})$ (۱۵-۱)

که Φ_N انرژی پیکربندی سیستم N ذرهای، $\phi_{ij}(r_{ij})$ پتانسیل برهم کنش جفت میباشد.

در این صورت می توان تمام کمیت های ترمودینامیکی سیال را بر حسب تابع توزیع شعاعی به دست آورد. به عنوان مثال تابعیت انرژی درونی، E، به g(r) به صورت زیر مشخص می گردد. با استفاده از تعریف،

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{r_N}} \tag{19-1}$$

که Q_N تابع تقسیم کلاسیکی و N تعداد مولکولها و Λ طولموج گرمایی دوبروی است. انرژی ترمودینامیکی چنین معین میشود:

$$E = \frac{r}{r} NkT + kT^{r} \left(\frac{\partial lnZ_{N}}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{r}{r} NkT + \frac{\int \dots \int \Phi e^{-\beta \Phi} dr_{1} \dots dr_{N}}{Z_{N}} \quad (1 \forall -1)$$

که k ثابت بولتزمن است. جملهی دوم در سمت راست معادله (۱–۱۷) متوسط انرژی پتانسیل، $\overline{\Phi}$ ، را نشان میدهد، لذا:

$$E = \frac{\tau}{\tau} NkT + \overline{\Phi}$$
 (1A-1)

جملهی اول متوسط انرژی سینیتیک و جملهی دوم متوسط انرژی پتانسیل را بر روی تمام پیکربندیهای مولکولی سیستم نشان میدهد. با استفاده از تقریب جمع پذیر جفت گونه برای ϕ ، انرژی پتانسیل به صورت مجموع N(N-I)/2 جمله درمی آید. که باید بر روی $r_n, r_n, ..., r_n$ انتگرال گرفت و همگی به نتیجه ییکسانی منجر می شوند. بنابراین $\overline{\phi}$ به صورت زیر در می آید:

با استفاده از معادلات (۱–۱۸) و (۱–۱۹)، معادلهی (۱–۲۰) عبارت است از:

$$\overline{\Phi} = \frac{1}{\gamma} \iint \phi(r_{1\gamma}) \rho^{(\gamma)}(r_{1}, r_{\gamma}) dr_{1} dr_{\gamma}$$
 (7.-1)

يا:

$$\overline{\Phi} = \frac{N^{\mathrm{T}}}{\mathrm{T}V} \int_{1}^{\infty} \phi(r)g(r) \mathrm{F}\pi r^{\mathrm{T}} dr \qquad (\mathrm{T}1-1)$$

در نتیجه انرژی ترمودینامیکی چنین است:

$$\frac{E}{NkT} = \frac{r}{r} + \frac{\rho}{rkT} \int_{1}^{\infty} \phi(r)g(r,T,\rho)r\pi r^{r}dr \qquad (\gamma\gamma-1)$$

که ۷ حجم مولی است.

همچنین با استفاده از تابع توزیع شعاعی میتوان خواص تعادلی یک ماده را نیز محاسبه نمود. عبارات به دست آمده برای ضریب تراکمپذیری ایزوترمال (۲۲) و فشار، P که در ترمودینامیک اهمیت ویژهای دارند، به قرار زیر است:

$$\kappa_{T} = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} = \left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T} = \frac{1}{(\rho kT)} + \frac{\pi}{(kT)}\int_{-\infty}^{\infty} [g(r) - 1]r^{\tau}dr \qquad (\gamma\gamma-1)$$

$$P = \rho kT - \left(\frac{\gamma \pi \rho^{\gamma}}{\gamma}\right) \int_{0}^{\infty} g(r) \phi'(r) r^{\gamma} dr \qquad (\gamma \gamma - 1)$$

برای اینکه کمیتهای بالا بدون بعد بیان شوند پارامترهای بدون بعد را به صورت زیر تعریف می کنیم: $T^* \equiv \frac{kT}{\varepsilon}$, $P^* \equiv \frac{P\sigma^*}{\varepsilon}$, $\kappa_T^* \equiv \frac{\varepsilon\kappa_T}{\sigma^*}$, $x = \frac{r}{\sigma}$

با اعمال روابط فوق، معادلات (۱–۲۳) و (۱–۲۴) به صورت زیر تبدیل می شوند [۲۴].

$$\kappa_T^* = \frac{1}{(\rho^*T^*)} + \frac{\epsilon_T}{(T^*)} \int_{-\infty}^{\infty} [g(x) - 1] x^* dx \qquad (\Upsilon\Delta - 1)$$

$$P^* = \rho^* T^* - \left[\left(\frac{\Upsilon \pi \rho^{*\Upsilon}}{\Upsilon \varepsilon} \right) \right] \int_{-\infty}^{\infty} g(x) \phi(x) x^{\Upsilon} dx \qquad (\Upsilon \mathcal{F} - \Upsilon)$$

اگر پتانسیل برهم کنش جفت مستقل از دما باشد، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، **، گ**، با استفاده از معادلهی (۲–۲۲) به صورت زیر است:

$$\frac{C_{V}}{V} = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{v} = \frac{Y}{Y} N k \rho + \frac{Y \pi \rho^{Y}}{Y} \int_{V}^{\infty} \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T}\right)_{v} \phi(r) r^{Y} dr$$
(YV-1)

ضرایب ویریال نیز از طریق معادلهی زیر با تابع توزیع شعاعی ارتباط دارند:

$$B_{j+\gamma} = -\frac{1}{\gamma kT} \int_{0}^{\infty} r \frac{d\phi(r)}{dr} g_{j}(r,T) f \pi r^{\gamma} dr \qquad (\Upsilon \lambda - 1)$$

همچنین انرژی آزاد هلمهولتز را بر اساس تئوری اختلال^۱، از طریق تابع توزیع شعاعی میتوان به دست آورد. تئوریهای اختلال که هماکنون یکی از روشهای پیشرفته برای توصیف حالت ترمودینامیکی و رفتار سیالات میباشد به صورت زیر بیان می شود :

$$\frac{A - A^{ideal}}{NkT} = \frac{A^{ex}}{NkT} = \frac{A}{NkT} + \frac{A}{NkT}\frac{1}{T^*} + \frac{A}{NkT}\frac{1}{T^*} + \cdots$$

$$\sum_{k=1}^{n} \frac{A^{ideal}}{NkT} = \ln(\rho\Lambda^r) - 1 \qquad (1)$$

که ۸ طول موج گرمایی دوبروی میباشد.

و نیز
$$\frac{A}{NkT}$$
 انرژی آزاد هلمهولتز سیال مرجع (کرهی سخت) میباشد که میتوان بر طبق معادله
حالت کارناهان-استارلینگ^۲ میتوان آنرا به صورت زیر بیان کرد[۱۶]:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{\eta - \eta \eta^{\tau}}{(1 - \eta)^{\tau}} \tag{(1-1)}$$

که
$$\eta = rac{\pi}{r}
ho \sigma^{ extsf{T}}$$
 کسر فشردگی میباشد.

اختلال مرتبه اول بهصورت زير با تابع توزيع شعاعي ارتباط دارد :

$$\frac{A_1}{NkT} = \gamma \pi \rho^* \int_{\sigma}^{\infty} u_1^*(r) g(r) r^r dr \qquad (\gamma \gamma - 1)$$

که در آن
$$ho^{*} =
ho \sigma$$
و $u_{1}^{*} = \frac{u_{1}}{\epsilon}$ میباشد و u_{1} بخش اختلالی پتانسیل چاه مربعی، $arepsilon =
ho$ ، است.

از میان تئوریهای اختلال، بسط مرتبهی دوم بارکر-هندرسون^۳ برای سیالاتی که شامل مولکول-های کروی و ساده هستند، اغلب به کار برده می شود. بارکر و هندرسون با مطالعه ی یک سیستم از

^{&#}x27;-Perturbation theory

²-Carnahan-starling

^r-Barker-Henderson

مولکولهایی که بر طبق مدل پتانسیل چاه مربعی^۱ با هم برهم کنش می کنند در یافتند که بسط مرتبهی اول برای توصیف رفتار سیال در ناحیهی چگال (مایع) کافی نیست و لذا آنها اختلال مرتبه-ی دوم را نیز در نظر گرفتند.

اما در محاسبهی اختلال مرتبهی دوم دو روش وجود دارد :

الف- روش تقریب تراکمپذیری ماکروسکوپی^۲(MC)

در این روش با استفاده تراکمپذیری سیستم مرجع، $T(\partial \rho / \partial P)_{T}$ ، اختلال مرتبهی دوم را به دست آوردند که بهصورت زیر میباشد

$$\frac{A_{\tau}}{NkT} = -\pi\rho^* (\frac{1}{kT})^{\tau} \int_{\sigma}^{\infty} u_{1}^{*\,\tau} kT (\partial\rho/\partial P)_T g(r) r^{\tau} dr \qquad (\forall \forall -1)$$

و با در نظر گرفتن معادله حالت کارناهان-استارلینگ نهایتاً اختلال مرتبهی دوم به صورت زیر
در میآید
((عبی
$$\frac{A_{\tau}}{2} = -\pi a^{*} (\frac{1}{2}) \int_{1}^{\infty} (\frac{1-\eta}{2})^{*} dr$$

$$\frac{A_{\tau}}{NkT} = -\pi\rho^* \left(\frac{1}{kT}\right)^{\tau} \left[\frac{(1-\eta)^{\tau}}{1+\tau\eta+\tau\eta^{\tau}-\tau\eta^{\tau}+\eta^{\tau}}\right] \int_{\sigma}^{\infty} u_{1}^{*\tau} g(r) r^{\tau} dr \qquad (\tau\tau)$$

در این روش با استفاده تراکمپذیری سیستم مرجع و تابع توزیع سیستم مرجع و در واقع با در نظر $\mathcal{R}(\partial \rho g(r)/\partial P)$ اختلال مرتبهی دوم را به دست آوردند که بهصورت زیر میباشد

$$\frac{A_{\tau}}{NkT} = -\pi\rho^* \left(\frac{1}{kT}\right)^{\tau} \int_{\sigma}^{\infty} u_{\lambda}^{*\tau} kT \left(\frac{\partial\rho g(r)}{\partial P}\right)_T g(r) r^{\tau} dr \qquad (\tau \Delta - 1)$$

¹-Square-Well potential

^{*}-Macroscopic compressibility

^r- Local compressibility

در چگالیهای پائین استفاده از تقریب ماکروسکوپی و تقریب موضعی در به دست آوردن اختلال مرتبهی دوم انرژی آزاد هلمهولتز منجر به نتایج یکسانی میشود. در چگالیهای بالا، استفادهی از تقریب ماکروسکوپی منجر به خطای زیاد در مقایسه با نتایج شبیهسازی^۱ میگردد و استفادهی از تقریب موضعی هم، همانطور که در شکل (۱–۸) نشان داده شده، فقط اندکی در بهبود نتایج موثر است که علت آن مربوط به فرضهای در نظر گرفته شده در به دست آوردن معادلات مربوط به اختلال مرتبهی دوم میباشد. در واقع در تئوری اختلال بارکر و هندرسون، این دو محقق در استنتاج جملهی اختلالی مرتبهی دوم برای انرژی آزاد هلمهولتز از همبستگی بین مولکولها موجود در دو لایهی همسایه اطراف مولکول مرجع صرف نظر کردند و به این ترتیب در چگالیهای بالاتر که همبستگی بین مولکولهای لایههای مختلف معنی دار و با اهمیت میشود، خطا بهوضوح دیده می-



'-Simulation

بعد از استخراج معادلات خواص ترمودینامیکی بر حسب تابع توزیع شعاعی بجاست که در مرحلهی بعد روشهای به دست آوردن این تابع نیز مورد توجه گیرد.

۱-۶-روشهای تعیین تابع توزیع شعاعی

به طور کلی تابع توزیع شعاعی به سه روش تعیین میشود:

۱- روشهای مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه-X یا پراکندگی نوترونی (روشهای تجربی).
 ۲- روشهای نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی
 ۱- روشهای مبتنی بر تقریب انطباق^۱

۲- روشهای مبتنی بر تابع همبستگی مستقیم^۲ و حل معادلهی اورنشتین-زرنیک^۳

۳- روشهای مختلف شبیهسازی کامپیوتری (دینامیک مولکولی و مونت کارلو)
از آنجائی که تابع (r) به دما و چگالی وابسته است، برای محاسبه به روش تجربی باید در هر دما و چگالی آزمایش مستقلی انجام داد که مقرون به صرفه نیست، از طرفی روشهای شبیهسازی نیز به دلیل حجم زیاد محاسبات به زمان طولانی نیاز دارند. ولی روشهای مبتنی بر حل معادلات انتگرالی سریعترین روش برای تابع توزیع شعاعی هستند[۲۴٬۳۴٬۳۵]. در قسمت بعدی برای آشنایی با روش-

¹-Superposition approximation

^Y-Direct correlation function

^{*}-Ornstein-Zernike

RDF اندازه گیری تجربی

تابع توزیع شعاعی به صورت تجربی با استفاده از آزمایشات پراکندگی اشعه-X و پراکندگی نوترون^۱ اندازه گیری می شود. در جامدات به خاطر نظم مولکولی موجود الگوی منظمی از پراش به دست می آید. در مایعات به خاطر بی نظمی ذرات، الگوی پیچیده تری حاصل می شود. با وجود این از بررسی این الگو می توان به نظم کوتاه برد در مایعات پی برد. در این آزمایش ها فاکتور ساختار، S(k)اندازه گیری می شود که برابر است با:

$$S(k) = N \frac{I(\theta)}{I(\cdot)} \qquad (\text{WF-1})$$

تعداد مراکز پراش^۲، (θ) شدت تابش پراش تحت زاویهی θ و $(\cdot)I$ شدت پراش در حد N

تابع g(r) و S(k) را می توان به طور مستقیم از طریق استدلالهای هندسی به هم مربوط ساخت[۲۳]. که نتیجهی نهایی به صورت زیر است:

$$S(k) = 1 + \rho \int f \pi r^{\gamma} \frac{\sin(kr)}{kr} g(r) dr \qquad (\Upsilon Y-1)$$

که S(k) معادل تبدیل فوریهی g(r) است بنابراین برای به دست آوردن g(r) میتوان S(k) را اندازه گیری کرد و با تبدیل زیر، مقدار g(r) را به دست آورد:

$$\rho g(r) = \frac{1}{(\Upsilon \pi)^r} \int_{-\infty}^{\infty} \Im \pi k^r \frac{\sin(kr)}{kr} [S(k) - 1] dk \qquad (\Upsilon \lambda - 1)$$

ناحیه با مقدار k کم S(k) در ناحیه ی زاویه کوچک نامیده می شود. S(k) در این ناحیه اطلاعاتی مربوط به ساختار بلندبرد در سیال نشان می دهد. ناحیه ی k بزرگ یا ناحیه ی زاویه وسیع، اطلاعاتی

^{&#}x27;-X-ray or Neutron diffraction

^{*}-Scatteres

راجع به ساختار کوتاه برد دارا میباشد بنابراین برای اندازه گیری g(r) مایعات، آزمایشات زاویه وسیع با استفاده از پراش اشعه -x ، نوترون یا الکترون بایستی انجام شود [۲۳،۳۶].

۱-۶-۲ روشهای نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی

-۶-۲-۲-۲-۱-روشهای مبتنی بر تقریب انطباق : معادلههای انتگرالی کرک وود^ر و بورن-گرین-یوان^۲ (BGY)

صورت کلی معادله انتگرالی کرک وود عبارت است از:

 $kT \ln \rho^{(n)} = kT \ln \rho + kT \ln \rho_{N-1}^{n-1} - \xi \sum_{j=r}^{n} U(r_{1j}) + \frac{1}{N} \int_{\cdot}^{\xi} \iint_{V}^{\infty} U(r_{1r}) \rho^{(r)}(r_{1},r_{r}) dr_{1} dr_{r} d\xi - \int_{\cdot}^{\xi} \int U(r_{1,n+1}) \frac{\rho^{(n+1)}}{\rho^{(n)}} dr_{n+1} d\xi$ ("9-1)

که ^عم پارامتر جفت شدن^۳ است و از صفر تا یک تغییر میکند. این پارامتر، برهمکنش مولکول مرکزی مثلاً مولکول شمارهی ۱ را با *آ*امین مولکول سیستم به صورت (JU(r_{1j} لحاظ میکند.

این معادله با فرض تقریب جمعپذیر جفت گونه برای پتانسیل بدست آمده و یک معادلهی تسلسلی است که چگالی موضعی n ذره را به چگالی موضعی (+n) n ذره ربط میدهد. این معادله برای هر سیستم چگال قابل کاربرد است. با توجه به اینکه $(r_1, r_3) q^{(1)} g^{(2)} = (r_1, r_3) q^{(2)}$ میباشد، با توجه به معادلهی (۱–۳۹) خواهیم داشت:

^{&#}x27;-Kirkwood

²-Born-Green-Yvon

³-Coupling parameter
$$-kT \ln g^{(\gamma)}(r_{\gamma}, r_{\gamma}, \xi) = (\xi \cdot -1)$$

$$\xi U(r_{\gamma}) + \rho \int_{\cdot}^{\xi} \int U(r_{\gamma}) \left[\frac{g^{(\gamma)}(r_{\gamma}, r_{\gamma}, r_{\gamma}, \xi)}{g^{(\gamma)}(r_{\gamma}, r_{\gamma}, \xi)} - g^{(\gamma)}(r_{\gamma}, r_{\gamma}, \xi) \right] dr_{\gamma} d\xi \qquad (\xi \cdot -1)$$

این معادله ^(*) g را بر حسب ^(*) g میدهد. چنین معادلاتی تسلسلی^۱ نامیده میشوند. این معادله دقیق است ولی به این شکل قابل استفاده نیست، زیرا برای بدست آوردن ^(*) g باید ^(*) g را نیز داشته باشیم. بنابر این برای حل این معادلهی انتگرالی و بدست آوردن تابع توزیع شعاعی به اطلاعاتی اضافی نیاز است که به این اطلاعات اضافی شرط خاتمه^۲ میگویند. در مورد معادلهی کرک وود میتوان از پتانسیل نیروی میانگین^۳ استفاده نمود. در واقع فقط در مورد گازهای رقیق (۲) ی پتانسیل واقعی بینایر این برای بین و زم میتوان از پتانسیل نیروی میانگین^۳ استفاده نمود. در واقع فقط در مورد گازهای رقیق (۲) ی پتانسیل واقعی بین دو ذره میباشد و (۲) ی

$$g(r_{11}) = e^{-U(r_{11})/kT}$$
((f)-1)

در مورد سیستمهای چگال، برهم کنشهای همزمان بین سه ذره، چهار ذره، سیسنیز مهم میباشند، لذا در این سیستمها به جای Uاز ω که پتانسیل نیروی میانگین نامیده میشود استفاده می کنیم. در واقع (n) پتانسیلی است که نیروی عمل کننده بر روی ذرهی *ز*ام را میدهد و میتوان نوشت:

$$f_j^{(n)} = -\nabla_j \omega^{(n)} = -\frac{\partial \omega^{(n)}}{\partial r}$$
(FY-1)

 $\omega^{(n)}$ حرکت دو مولکول در یک سیستم چگال باعث تغییر مکان همهی ذرات میشود، بنابر این $\omega^{(n)}$ همانند $U^{(n)}$ کار مکانیکی نیست. به طور کلی، پتانسیل نیروی میانگین تابع دما و چگالی است. از این رو معادلهی (۱–۴۱) برای سیستمهای چگال به صورت زیر در می آید:

$$g^{(n)}(r_{1Y}) = e^{-\omega^{(n)}(r_{1Y})/kT}$$
 (47-1)

بايد توجه داشت كه وقتى ho o
ho آنگاه $(r_{11}) = \omega(r_{12})$ مىباشد.

¹-Hierarchy

^{*}-Closure condition

[&]quot;-Potential of mean force

با فرض تقریب جمع پذیر جفت گونه برای پتانسیل نیروی میانگین سه مولکول می توان نوشت:

$$\omega^{(r)}(r_{1},r_{r},r_{r}) = \omega^{(r)}(r_{1},r_{r}) + \omega^{(r)}(r_{1},r_{r}) + \omega^{(r)}(r_{r},r_{r})$$
(44-1)

و با استفاده از معادلهی (۱-۴۳) و (۱-۴۴) خواهیم داشت:

$$g^{(r)}(r_{1}, r_{r}, r_{r}) = g^{(r)}(r_{1}, r_{r}) \cdot g^{(r)}(r_{1}, r_{r}) \cdot g^{(r)}(r_{r}, r_{r})$$
(40-1)

این تقریب به تقریب انطباق موسوم است، مفهوم کلی تقریب انطباق این است که همبستگی بین دو مولکول با حضور مولکول سوم تحت تأثیر قرار نمی گیرد. این تقریب توابع همبستگی مرتبههای بالاتر را به صورت حاصل ضرب توابع همبستگی جفت ذرهای بیان می کند و بدین سان می توان گفت که همبستگی همزمان بین سه ذره بر اساس این تقریب به صورت زیر است:

$$-kT \ Ln \ g(r_{1r},\xi) = \xi \ U(r_{1r}) + \rho \ \int_{\cdot}^{\xi} \int U(r_{1r}) g(r_{1r},\xi) [g(r_{1r},\xi) - 1] dr_{r} \ d\xi \qquad (\$9-1)$$

توجه به این نکته ضروریست که هنگامیکه $\cdot \to \rho$ آنگاه $(r_{17}) = e^{(-\frac{\xi}{kT})}$ خواهد بود[۳۷]. آلدر با استفاده از دینامیک مولکولی مطالعات جالبی را انجام داد، او نشان داد که استفاده از تقریب انطباق میتواند فقط در یک محدوده کوچک در چگالیهای بالا نتایج رضایت بخشی را بدهد و خطا در چگالیهای پائین خیلی بیشتر است[۲۳].

اما در مورد معادلهی انتگرالی بورن-گرین-یوان، یک استنتاج فیزیکی ساده از معادلهی BGY میتواند به صورت زیر ارائه شود :

بررسی تابع توزیع شعاعی یک سیستم سه مولکولی میتواند بر حسب پتانسیل نیروی میانگین فرضی، به شکل زیر بیان شود

$$\mathbf{g}_{(\mathbf{Y})}(\mathbf{Y}) = e^{\left\{-\frac{\omega(\mathbf{Y})}{kT}\right\}}$$
(47-1)

¹-Alder

نیروی کلی روی مولکول ۱ اثر مستقیمی از مولکول ۲ و همچنین اثر کلی تمام مولکولهای دیگر می-باشد. میتوان اثر مولکول ۳ را بهعنوان نمایندهی سیال و میانگین اثرات تمام مولکولهای دیگر روی مولکول ۱ در نظر گرفت و نیز مولکول ۳ نمیتواند گسترهای در تمام فضا، بدون در نظر گرفتن حضور مولکولهای ۱و۲ داشته باشد. اگر توزیع نیروها روی مولکول ۱، که ناشی از باقی سیال میباشد، تقارن کروی داشته باشد برهم کنش مولکولهای ۱و۲ همانند زمانی میباشد که درون گاز رقیق قرار داشته باشند. بنابر این نیروی کلی روی مولکول ۱ به صورت زیر میباشد

$$\rho g_{(r)}(1r) \nabla \omega(1r) = -\rho g_{(r)}(1r) \nabla U(1r) - \rho^r \int \nabla U(1r) g_{(r)}(1rr) dr \qquad (r \wedge -1)$$

چون مولکول ۳ در معرض همبستگی با مولکولهای ۱و۲ قرار دارد لذا توزیع سه گانه (۱۲۳) (۲) *و*ر بوجود می آید. از ترکیب معادلهی(۱–۴۷) و (۱–۴۸) معادلهی BGY حاصل می شود :

$$-kT \nabla g_{(\mathbf{Y})}(\mathbf{Y}) = g_{(\mathbf{Y})}(\mathbf{Y}) \nabla U(\mathbf{Y}) + \rho \int \nabla U(\mathbf{Y}) g_{(\mathbf{Y})}(\mathbf{Y}) d\mathbf{Y}$$
(49-1)

و بهطور عمومی می توان نوشت
(۵۰–۱)
(۵۰–۱)
(
$$h+1$$
) $g_{(h)}(r^h) = g_{(h)}(r^h) \sum_{i=1}^N \nabla U(i,i) + \rho \int \nabla U(i,h+1) g_{(h+1)}(r^{h+1}) d(h+1)$
هر دو معادلهی (۱–۴۹) و (۱–۵۰) برای توسعهی فرض تقریب جمع پذیر جفت گونه روی پتانسیل کل
دقیق می باشند. هر دو معادله وابستگی تسلسلی (مرتبهای) $g_{(h)}(r^h)$ روی $(r^{h+1})_{(h+1)}$ را نشان

میدهند در نتیجه معادلات (۱–۴۹) و (۱–۵۰) یک عبارت بسته یقابل حل برای تابع توزیع جفت ارائه نمیدهند. به این ترتیب (۱–۴۹) قدری بیشتر از یک رابطه یفرمولی بین (۱۲) (۲)g(r)(1) و (۱۲۲) (۲)g(r)(1) میباشد و ما را به یک عبارت قابل حل برای تابع توزیع جفت هدایت نمی کند. یک عبارت مشابه برای ارتباط (۲)g(r) و (۲۲) (۲)

¹-Cole ²-Fisher (م) p به خاطر مشکل قطع کردن اتصال زنجیره ای معادلات متوقف مانده است. روش معمول برای پایان دادن به این معادلات تسلسلی، بیان ($h_{(h+1)}$ بر حسب ($h_{(h)}$ میباشد که برای این منظور ($n_{(h)}$ بر دادن به این معادلات تسلسلی، بیان ($h_{(h+1)}$ بر حسب ($n_{(h)}$ میباشد که برای این منظور ($n_{(h)}$ بر حسب ($n_{(h)}$ و میباشد که برای این منظور ($n_{(h)}$ و بر حسب ($n_{(h)}$ و ارائه می شود البته در تنظیم این تقریب سازگاری با توزیعهای مرتبه ی بالاتر از دست رفته حسب ($n_{(h)}$ و ارائه می شود البته در تنظیم این تقریب سازگاری با توزیعهای مرتبه می بالاتر از دست رفته است به بیان دیگر ($n_{(h)}$ تعیین شده با چنین روشی با مقدار دقیق ($n_{(h)}$ و در توافق نیست[$n_{(h)}$ معادله ی BGY ضعیف ترین معادله ی انتگرالی در میان تمامی تئوریهای معادلات انتگرالی است اما به هر حال BGY ضعیف ترین مقایسه شده است[$n_{(h)}$ با نتایج توزیع حاصل از این تئوری به لحاظ کیفی روند مناسبی دارد که این روند در شکل ($n_{(h)}$ با نتایج حاصل از شبیه سازی مقایسه شده است[$n_{(h)}$ ا



شکل (۱-۹): مقایسه ی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب BGY وشبیه سازی مونت کارلو[۶].

۱-۶-۲-۲-۲-روشهای مبتنی بر تابع همبستگی مستقیم و حل معادلهی اورنشتین-زرنیک

همانطور که توضیح داده شد ارائهی معادله تحلیلی برای تابع g(r) کار سادهای نیست، بنابراین با توجه به محدودیتهای تعیین تابع همبستگی جفت، بهویژه در نواحی بحرانی و انتقال فاز و معتبر نبودن فرض جمع پذیری پتانسیل پیکربندی در چگالیهای بالا لازم است برای محاسبهی خواص

ترمودینامیکی سیالات چگال از تابع توزیع دیگری نیز استفاده شود. استفاده از تابع همبستگی مستقیم این امکان را فراهم میسازد. تابع همبستگی مستقیم، (*c*(*r*)، نقش کلیدی و مهمی را در ساختار سیالات چگال دارا میباشد[۳۲،۶،۳۸–۴۰]. به همین دلیل این تابع به طور جدی توسط بسیاری از دانشمندان نظیر ورلت، هندرسون^۱ و ایوانس^۲و استل مورد مطالعه قرار گرفت[۳۹]. علاوه بر این گزارشات متعددی از این تابع به وسیلهی اندازه گیریهای تجربی و شبیه سازی منتشر شده است. همچنین تئوریهای مختلفی نظیر PY و HNC برای تابع همبستگی مستقیم تعریف شدند. برای اولین بار تابع همبستگی مستقیم بوسیله اورنشتین– زرنیک در سال ۱۹۱۴در بررسی پدیدهی افت و خیز حالت بحرانی معرفی شد[۴۰،۴۱].

در اواخر دههی ۱۹۵۰، دستهی جدیدی از معادلات انتگرالی با استفاده از تابع همبستگی مستقیم بسط داده شدند. برای اینکه ببینیم این کار چگونه صورت می گیرد، تابع همبستگی دیگری به نام تابع همبستگی کل، (*h*(*r*)، که تاثیر مولکول ۱ را روی مولکول ۲ که در فاصلهی *r* از هم گرفتهاند نشان می دهد، را معرفی می کنیم[۳۲].

 $h(r) = g(r) - 1 \qquad (\Delta 1 - 1)$

رفتار تابع همبستگی کل مشابه تابع g(r) است. اما زمانی که فاصله یبین دو ذره به بینهایت میل می کند، همبستگی بین آن ها ناپدید گشته و به سمت ۱ میل می کند یعنی توزیع ذرات کاملاً تصادفی است. این بدان معنی است که طبق تعریف تابع h(r) به سمت صفر میل می کند[۳۲]. اورنشتین- زرنیک تابع همبستگی را به دو سهم تقسیم کردند:

c(r) روی مولکول ۱ روی مولکول ۲ کوتاهبرد است و به عنوان تابع همبستگی مستقیم (c(r) معرفی می شود.

^{&#}x27;-Henderson

^v-Evans

۲- تاثیر غیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ را نشان میدهد که از برهم کنش سایر مولکولها با مولکول اول ناشی می شود [۳۲].

ایده ی اصلی این است که مولکول ۱ با ۲ و همچنین ۱ با ۳ از طریق همبستگی مستقیم به یکدیگر مربوط هستند و در نتیجه مولکول ۳ به صورت مستقیم یا از طریق سایر ذرات به طور غیر مستقیم با مولکول دوم وابسته است. بنابراین طبق نظریه ی:

$$h(r_{\rm vr}) = c(r_{\rm vr}) + \rho \int c(r_{\rm vr}) h(r_{\rm rr}) dr_{\rm r} \qquad (\Delta T - 1)$$

h(r) معادلهی (1 - 10) تعریف دقیق تابع همبستگی مستقیم c(r) بر حسب تابع همبستگی کل، h(r) معادلهی (h(r) می مستقیم تابع h(r) می مستقیم تابع h(r) می مستقیم تابع h(r) می مستقیم باشد. با جایگذاری مکرر تابع h(r) در عبارت انتگرال معادلهی (1 - 10) خواهیم داشت:

$$h(r_{1r}) = c(r_{1r}) + \rho \int c(r_{1r})h(r_{rr})dr_{r} + \rho^{r} \iint c(r_{1r})c(r_{rr})c(r_{rr})dr_{r} dr_{r} + \cdots \quad (\Delta T - 1)$$

$$h(r) = c(r) = exp(-\beta\phi(r)) - 1 \qquad (\Delta \mathfrak{F} - 1)$$

که
$$rac{1}{kT}=eta$$
و $\phi(r)$ پتانسیل جفت جدا شده است.

همان طور که گفته شد تابع همبستگی مستقیم از اهمیت ویژهای در نظریهی سیالات چگال برخوردار است، که دلیل این امر را میتوان با مزایای این تابع مرتبط دانست. بنابراین به برخی برتری-های تابع (c(r) در زیر اشاره می کنیم:

ا- تابع همبستگی مستقیم همیشه کوتاه برد است حتی در ناحیهی بحرانی که h(r) یک تابع بلندبرد

است و برخلاف تابع همبستگی کل، (c(r) هیچ برآمدگی ندارد. شکل(۱–۱۰) کوتاهبرد بودن (c(r) را نشان میدهد.

۲- از آنجائی که تابع همبستگی مستقیم در مقایسه با (h(r) یک تابع کوتاهبرد است، در نتیجه تئوری مایعات بر اساس چنین تابعی به دقت تقریبهای درگیر حساس نیست، همچنین میتوان خواص ترمودینامیکی سیال را با دقت بیشتر و بدون در نظر گرفتن تقریب جمعپذیری جفتگونه برای پتانسیل پیکربندی که تقریب اصلی در تئوری تابع همبستگی است، محاسبه نمود[۴۲،۳۸،۳۲].

۳- به عنوان مزیت سوم می توان ذکر کرد که تابع همبستگی مستقیم از طریق تجربی به وسیلهی تابع پراکندگی (*k*) قابل تعیین است و رابطهی آن به صورت زیر می باشد

$$c(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi^{\gamma}\rho}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{S(k) - 1}{S(k)} \right] \frac{\sin(kr)}{kr} k^{\gamma} dk \qquad (\Delta\Delta - 1)$$

و همچنین میتوان با به دست آوردن تابع همبستگی مستقیم، (r)، از معادلهی اورنشتین-زرنیک فاکتور ساختار سیال و تابع همبستگی کل، h(r) را بهصورت زیر به دست آورد $S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} = 1 + \rho h(k)$

که (k) تبدیل فوریهی تابع همبستگی مستقیم، (r)، ونیز h(k) تبدیل فوریهی تابع همبستگی کل،c(r)، می باشد[۶].



شکل (۱۰-۱۰): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن ها بر اساس فاصله کاهش یافته [۲۳].

بر خلاف مزایای ذکر شده، تابع همبستگی مستقیم تنها به صورت یک تعریف ارائه شده و هیچ تفسیر فیزیکی از آن بر حسب مفاهیم احتمال بیان نمیشود. حتی با وجود این که وقتی $\infty \leftarrow r$ میل می-کند (r) به سمت صفر میرود اما رفتار این تابع وقتی به سمت صفر میل میکند ناشناخته است[۶۳۲]. مشخص شده است که در سیال واقعی، DCF در فواصل $\sigma > r$ و $\sigma < r$ دو روند متفاوت از خود نشان میدهد(σ قطر مولکولی است). در فاصلههای کوچکتر از قطر مولکولی (r) منفی است سپس در اطراف σ تابع با شیب تندی صعود کرده و تغییر علامت میدهد و در انتها در فاصلههای بیشتر از قطر مولکولی خیلی شبیه تابع f- مایر بهنظر میرسد گرچه تا حدی کوچکتر از آن است. زمانی که دما پایین باشد قسمت مثبت (r)r یعنی دنبالهی تابع دارای اهمیت است و رشد آن آهنگ سریعتری نسبت به دنباله دارد. در حالی که در دماهای بالا قسمت منفی (r)r یعنی قسمت مغزی آن بیشترین سهم را دارد. مشابه این روند برای تغییرات چگالی نیز مشاهده میشود، یعنی زمانی که چگالی افزایش میبابد سهم دنبالهی یا همان قسمت مثبت تابع کوچکتر شده در حالی که مغزی آن بیشترین سهم را دارد. مشابه این روند برای تغییرات چگالی نیز مشاهده میشود، یعنی زمانی که چگالی افزایش میبابد سهم دنبالهی یا همان قسمت مثبت تابع کوچکتر شده در حالی که سهم مغز (r) افزایش بیشتری نشان میدهد. برای درک بیشتر موضوع شکل(1-۱۱) ارائه شده است[۲۰۲۲].



شکل (۱۱-۱۱): تغییرات تابع (۲) در یک سیال واقعی برای چگالیهای کاهش یافتهی مختلف[۶].



قابل توجه است که با تعیین معادلهی (*c*(*r*) و با استفاده از معادلهی OZ، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال امکانپذیر است. از اینرو، علاوه بر روشهای تجربی و شبیهسازی برای تعیین (*c*(*r*)، روشهای نظری مبتنی بر معادلهی انتگرالی OZ برای تعیین آن به کار میرود[۴۳،۴۴۶]. از مهمترین این روشها میتوان به تقریب پرکاش – ایوویک^۱ و هایپرنتدچین^۲ اشاره کرد که در قسمت بعدی آنها را شرح میدهیم.

^{&#}x27;-Percus-Yevick

^v-Hypernetted chain

۲–۷− تقریبهای HNC و PY و

از جمله نظریههای مشهور در سیالات تقریبهای PY و HNC هستند در این تقریبها راشبروک^۳ و اسکوینز^۴ نشان دادند که تابع همبستگی مستقیم میتواند به صورت بسط چند جملهای بر حسب چگالی نوشته شود[۶]:

$$c(r_{11}) = \sum_{n \ge 1} \alpha_{n+1}(r_{11})\rho^{n-1} \qquad (\Delta Y - 1)$$

:که ضرایب بسط
$$(r_{11})$$
 عبارتند از $a_{n+1}(r_{11})$

$$\alpha_{n+1}(r_{1}) = \frac{1}{(n-1)!} \int \cdots \int \sum_{i>j}^{N} \prod f(ij) dr_{r} \cdots dr_{N-1}$$
 ($\Delta A-1$)

ضریب α_{r} که تابع f – مایر، $f(r_{1r}) = f(r_{1r})$ ، است جملهی اصلی را در بسط فوق تشکیل میدهد. میتوان بسط راش بروک و اسکوینز را بر اساس نمودارهای خوشهای بهصورت زیر نیز نشان داد

همچنین معادلهی OZ را نیز می توانیم بر اساس نمودارهای خوشهای بیان کنیم در واقع نمایش توابع بر حسب نمودار خوشهای باعث کوتاه و مختصر شدن انتگرالها و نیز توضیح و بررسی سادهتر آنها می شود و به این ترتیب می توان نوشت : (۲-۱) $h(r_{11}) = c(r_{11}) + \rho \int c(r_{11})c(r_{71})dr_{7} + \rho^{7} \int c(r_{11})c(r_{71})dr_{7}dr_{7} + \cdots$

- ^v-Percus-Yevick
- ^r-Rush Brooke
- ^{*}-Scoins

^{&#}x27;-Hypernetted chain

$$= \bullet - \bullet + \rho \stackrel{\circ}{\checkmark} + \rho^{2} \stackrel{\circ}{\uparrow} - \stackrel{\circ}{\bullet} + \cdots$$
 (61-1)

باید توجه داشت که جملهی اول این معادله در واقع همبستگی مستقیم بین ذرات را در انواع خوشههای دوتایی و سهتایی ونشان میدهد یعنی + + + = + - - +

و به همین ترتیب برای جملات دوم و سوم و الی آخر[۶].

لازم به ذکر است که در تمام دیاگرامهای بالا خط اتصال — که بین دو ذره قرار دارد در واقع بیانگر همبستگی بین ذرات از طریق تابع شناخته شده یf-مایر میباشد و آن دسته از ذرات که با چنین خط اتصالی به یکدیگر وصل نشده اند به وسیله یتابع f-مایر با یکدیگر برهم کنش ندارند و گوی های توپر در واقع دو مولکولی هستند که همبستگی آنها مورد نظر است و گوی های تو خالی نیز در واقع مولکول های همسایه میباشد. در بسط راش بروک و اسکوینز ممکن است جملاتی وجود داشته باشند که با یکدیگر برهم کنش ندارند و در واقع مولکول های همسایه میباشند. در بسط راش بروک و اسکوینز ممکن است جملاتی وجود داشته باشند که با یکدیگر جمع شده و معادله بستهای را برای توابع همبستگی ایجاد کنند. به همین دارند به مین عربان دارند و میان می می است جملاتی وجود داشته باشند که با یکدیگر جمع شده و معادله بستهای را برای توابع همبستگی ایجاد کنند. به همین دارند به مین جملاتی و جود داری تقریبهای PY و PN در بسط نموداری فقط شامل آن دسته از جملاتی می شوند که بتوانند عبارت بستهای را برای توابع و ویژگیهای این نوع نمودارها در ای حبول (-۱) آورده شده است.

جدول(۱–۱): تقسیم بندی انواع خوشه های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع c(r) [۶].

	زنجیرهای C: خوشههایی با حداقل یک نقطه گرهی
	زنجیر ساده: نمودارهایی که با برداشتن هر نقطه گرهی از آن به
	دو قسمت که هر کدام دارای یکی از دو ذره ۱ و ۲ است تقسیم
	مىشود.
	زنجیر شبکهای با بیش از یک اتصال عرضی
	مجموعههای $B(r)$: خوشههایی که دارای مجموعه اتصالهای
	موازی بین ذره ۱ و ۲ هستند.
s Å 2	خوشههای $B'(r)$: گروهی از مجموعههای $B(r)$ که اتصال
	مستقیم بین دو ذره ۱ و ۲ وجود ندارد.
	خوشههای پایهای (E(r : نمودارهایی که نه زنجیری هستند و
	نه به صورت مجموعههای $B(r)$ میباشند.

با اینکه
$$(r)'B$$
 زیر مجموعهای از (r) است اما نمودارهای $(r)B$ و $(r)'B$ با یکدیگر متفاوت هستند.
 (r) نمایندهی جمع کل بر روی همهی نمودارهای مجموعه که شامل $(r)'B$ نیز میشود، میباشد.
در حالی که $(r)'B$ نشاندهندهی جمع بر روی نمودارهای فاقد پیوند یعنی $(f(12)$ است همچنین
جمع روی نمودارهای باقیمانده (r) نامیده میشود که به آن نمودارهای پایهای نیز گفته میشود.
مطابق با جدول (۱–۱) میتوان توابع همبستگی مختلف (نظیر $(r)h(r)$ و...) را مستقیماً به صورت
ترکیب خطی از نمودارهای موجود در بسط معادلهی (۱–۵۸) بیان کرد[۶].

$$h(r) = C(r) + B(r) + E(r) \qquad (97-1)$$

$$c(r) = B(r) + E(r) \tag{97-1}$$

$$\frac{\Phi(r) - \phi(r)}{kT} = C(r) + E(r) \tag{54-1}$$

با ترکیب روابط فوق می توان عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی مستقیم به صورت زیر ارائه کرد:

$$c(r) = g_{(\gamma)}(r) - lng_{(\gamma)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} + E(r)$$
(92-1)

معادله (۲–۶۵) عبارت دقیقی را برای تابع همبستگی مستقیم نشان می دهد. با قرار دادن آن در معادله OZ می توان تابع همبستگی کل را به صورت صحیح تعیین نمود، ولی مشکل اصلی این است که هنوز یک عبارت تحیلی برای نمودارهای نوع E(r) به دست نیامده است. همچنین می توان تابع C(r) را به صورت ترکیبی از سهم بلندبرد و کوتاهبرد به شکل زیر در نظر گرفت:

$$c(r) = f(1+C) + (1+f)(B'+E)$$
 (99-1)

که جملهی اول نشان دهندهی سهم کوتاهبرد (سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم) و جملهی دوم سهم بلندبرد (سهم دنبالهی تابع همبستگی مستقیم) را نشان میدهند[۶]. اما در مورد تقریب هایپرنتد چین، صورت کلی معادلهی انتگرالی زنجیر فوق مشبک عبارت است از:

$$Lny(r_{ir}) = \rho \left[\int (h(r_{ir}) - Ln g(r_{ir}) - \frac{\phi(r_{ir})}{kT} [g(r_{ir}) - i]) dr_r \right]$$
(\$Y-1)

که $y(r) = g(r)e^{\beta \phi(r)}$ است[۳۷]. اگر بخواهیم این تقریب را با در نظر گرفتن نمودارهای موجود در جدول (۱–۱) بررسی کنیم، بایستی در تقریب HCN عنصر مشکلزای E(r) را در عبارت تابع همبستگی مستقیم معادلهی (۱–۶۵) در نظر نگیریم:

$$C_{HCN} = g_{(Y)}(r) - 1 - \ln g_{(Y)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT}$$
(%A-1)

با قرار دادن معادلهی (۱–۶۶) در معادله OZ تابع همبستگی کل (h_{HNC} (r نتیجه می شود و عبارت زیر باقی می ماند:

$$C_{HCN} = B \tag{99-1}$$

و یا به صورت سهم بلندبرد و کوتاهبرد خواهیم داشت:

$$C_{HCN} = f(1 + C + E) + (1 + f)B'$$
 (Y--1)

از مقایسه معادلهی فوق با رابطهی ارائه شده برای *c(r)* در معادلهی (۱–۶۶) می توان نتیجه گرفت که تقریب HNC برای تابع همبستگی مستقیم هم در قسمت مغزی و هم در قسمت دنباله با عبارت اصلی، آن یعنی معادلهی (۱–۶۶) تفاوت دارد. بنابراین از آنجائی که تقریب HNC شکل صحیحی از سهم مغزی و دنبالهی تابع (*r*) را نشان نمی دهد، نمی توان از آن برای سیستمهای با دما و چگالی بالا و همچنین پیش بینی صحیح خواص ترمودینامیکی استفاده نمود. قابل ذکر است که تقریب HNC به طور تحلیلی قابل حل نیست (۲).

و همچنین در مورد تقریب پر کاش⊣یویک، صورت کلی معادلهی انتگرالی پر کاش- ایویک را می-توان به صورت زیر نوشت:

$$y(r_{ir}) = i + \rho \int h(r_{ir}) f(r_{ir}) y(r_{ir}) dr_r \qquad (\forall i-1)$$

.[۴۰] که $f(r) = e^{-eta \phi(r)}$ میباشد

در تقریب PY برای تابع c(r) از مولفهی بلندبرد، (B+E)(B+E) صرفنظر می شود ولی سهم کوتاه برد آن باقی می ماند:

$$c_{PY} = f(1+C) \qquad (YY-1)$$

حل معادلهی PY از روشهای تکرار عددی به دست میآید اما این معادله به صورت تحلیلی برای سیستم کرات سخت قابل حل است که منجر به رابطهی زیر میشود:

$$c_{PY}(r) = -\frac{\left(1 + \gamma\eta\right)^{\gamma}}{\left(1 - \gamma\eta\right)^{\gamma}} + \frac{\gamma\eta\left(1 + \frac{1}{\gamma}\eta\right)^{\gamma}}{\left(1 - \eta\right)^{\gamma}}\frac{r}{\sigma} - \frac{\eta\left(1 + \gamma\eta\right)^{\gamma}}{\left(1 - \eta\right)^{\gamma}}\left(\frac{r}{\sigma}\right)^{\gamma}$$
(YT-1)

معادلهی فوق نشان میدهد که (*r*_{PY}(*r*) برای سیال کرات سخت فقط به چگالی وابسته است. بررسیها نشان میدهد تابع (*r*_{PY}(*r*) برای سیال کرات سخت فقط دارای سهم مغزی است که با افزایش چگالی، مقدار آن افزایش مییابد.

شاید اهمیت سیال کرات سخت از آنجا ناشی می شود که نتایج حاصل از محاسبات شبیه سازی و دینامیک مولکولی نشان می دهد ساختار سیال واقعی در چگالی های بالا به ساختار سیال کرات سخت بسیار شبیه است [۴۵]. به همین دلیل در سال های اخیر بررسی سیال کرات سخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا مطالعه چنین سیستم هایی نقش بسیار مهمی در شناخت و درک بهتر از سیالات کلاسیکی ایفا می کند و از طرفی سیال کرات سخت به عنوان نقطه شروع برای نظریههای اختلالی و تفسیر خصوصیات سیال بسیار سودمند است[۴۶].

تقریب PY در دماهای بالا توصیف خوبی از تابع (*r*)*c* و معادله حالت سیال واقعی نشان می دهد. اما با کاهش دما که سهم دنباله در تابع (*r*)*c* سیال واقعی دارای اهمیت شده و نمی توان مانند تقریب PY از سهم نیروهای جاذبهی بلندبرد در آن صرفنظر کرد، این تقریب نمی تواند توصیف خوبی از سیالات واقعی نشان دهد، در این حالت معادلهی HNC رفتار سیال واقعی را بهتر از معادلهی PY نشان می دهد چون در این مناطق دنبالهی بلندبرد تابع (*r*)*c* افزایش و نسبت به سهم مغزی آن قابل ملاحظه می گردد[۲۹-۴۹]. در شکل (۱–۱۳) و (۱–۱۴) تابع توزیع شعاعی حاصل از تقریب Y و HNC با نتایج حاصل از شبیه سازی برای سیال آرگون مقایسه شده است، شکل ها حاکی از توافق بهتر تقریب YP با نتایج حاصل از شبیه سازی هستند.



شکل (۱–۱۳): مقایسهی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب PY وشبیهسازی مونت کارلو[۶].



شکل (۱-۱۴): مقایسه ی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب HNC وشبیه سازی مونت کارلو[۶].

نکتهای که توجه به آن ضروری به نظر میرسد این است که هر چند در چگالیهای بالا ساختار سیال چگال و سیال کرات سخت بسیار شبیه یکدیگر است اما اختلاف میان این دو سیال را نیز باید مد نظر داشت. در سیال کرات سخت نیروهای دافعه شیب نامحدودی دارد در صورتی که در سیال واقعی شیب شاخهای دافعه نامحدود نمی باشد. هر چقدر که دما وچگالی کاهش می یابد اختلاف میان سیال چگال و سیال کرات سخت بیشتر می گردد و به همین دلیل نتایج حاصل از نظریههای سیال کرات سخت نظیر PY ضعیفتر می شود.

همان طور که تاکنون مشاهده شد، به دست آوردن تابع توزیع شعاعی از طریق تئوریهای معادلات انتگرالی تنها با در نظر گرفتن تقریبهایی امکان پذیر است. ولذا اعمال این تقریبها باعث ایجاد پدیدهای به نام ناسازگاری ترمودینامیکی می شود که در قسمت بعد آن را شرح می دهیم.

۱-۸-ناسازگاری ترمودینامیکی

چندین راه برای به دست آوردن ضریب تراکم $\begin{pmatrix} \beta P \\ q \end{pmatrix}$ از طریق تابع توزیع شعاعی وجود دارد که در ادامه به آنها خواهیم پرداخت.

۱- استفاده از مسیر ویریال برای به دست آوردن ضریب تراکم که توسط معادلهی زیر محقق میشود

$$\left(\frac{\beta P}{\rho}\right) = \qquad \gamma - \frac{\gamma}{\gamma} \beta \rho \pi \int g(r) r^{\gamma} \frac{du(r)}{dr} dr \qquad (\gamma - \gamma)$$

و از آنجائیکه این مسیر بهعنوان مسیر ویریال در به دست آوردن ضریب تراکم میباشد و آنرا با
$$\begin{pmatrix} \frac{q p}{\rho} \end{pmatrix}$$
نمایش میدهند.

استفادهی از مسیر تراکمپذیری همدما، که در این مسیر ابتدا
$$\kappa_{T}$$
 از طریق $g(r)$ محاسبه میشود-۲

$$\rho kT\kappa_T = 1 + \pi \rho \int [g(r) - 1] r^r dr \qquad (Y\Delta - 1)$$

سپس با توجه به معادلهی زیر و در طی یک مسیر هم دما میتوان با انتگرال گیری فشار را محاسبه نموده و سپس ضریب تراکم را به دست آورد

$$\rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T = \frac{1}{\kappa_T} \tag{(YF-1)}$$

ضریب تراکم محاسبه شده از این مسیر را با
$$\binom{gp}{q}$$
 نمایش میدهند.

۳-استفادهی از مسیر انرژی درونی، در واقع انرژی درونی و انرژی آزاد هلمهولتز بهصورت زیر با یکدیگر ارتباط دارند

$$E^{ex} = \left[\left(\frac{\partial (\beta A^{ex})}{\partial \beta} \right) \right]_{V} \tag{(YY-1)}$$

سپس انرژی مازاد درونی E^{ex} میتواند با توجه به $oldsymbol{eta}$ در طول یک مسیر هم حجم برای به دست آوردن A^{ex} انتگرال گیری شود و آن گاه فشار مازاد میتواند از طریق رابطهی زیر محاسبه شود

$$P^{ex} = -\left(\frac{\partial A^{ex}}{\partial V}\right)_E \tag{YA-1}$$

و آنگاه می توان ضریب تراکم را از روی فشار به دست آورد. و ضریب تراکم محاسبه شده از این مسیر را نیز با _ع(^{<u>βP</u>}) نمایش میدهند[۲۰].

همانطور که در بخشهای قبل بیان شد، به دست آوردن تابع توزیع شعاعی از تئوریهای معادلات انتگرالی همواره با در نظر گرفتن تقریبهایی همراه است، اگر تابع توزیع شعاعی به دست آمده دقیق و بدون در نظر گرفتن تقریب میبود آنگاه میبایست ضریب تراکم به دست آمده از سه مسیر بالا با یکدیگر یکسان میبود یعنی

$$\left(\frac{\beta P}{\rho}\right)_{V} = \left(\frac{\beta P}{\rho}\right)_{c} = \left(\frac{\beta P}{\rho}\right)_{E}$$
(Y9-1)

که به تحقق تساوی (۱–۲۹) شرط سازگاری ترمودینامیکی گفته می شود. در تئوری های معادلات انتگرالی تابع توزیع شعاعی (**r) و** فقط به صورت تقریبی می تواند به دست آید و لذا این تئوری ها به میزان کم و زیاد از لحاظ ترمودینامیکی ناسازگار هستند و ضرایب تراکم محاسبه شده از سه مسیر ذکر شده با یکدیگر یکسان نیستند و تساوی ذکر شده در معادلهی (۱–۷۹) به طور کامل در تمام

نواحی ترمودینامیکی برقرار نمیباشد که به این پدیده ناسازگاری ترمودینامیکی می گویند[۲۰].

اما بررسی دقیق تر علل عدم دستیابی به تابعی دقیق و بدون تقریب برای **(g(r)** در تئوریهای معادلات انتگرالی مبتنی معادلهی OZ و تابع همبستگی مستقیم در بخش بعدی بیان می شود.

OZ -۱-۹-بررسی علل ناسازگاری ترمودینامیکی در نظریهی-۱

همان طور که دیده شد می توان تابع همبستگی کل ومستقیم را بر اساس روش نمودارهای خوشه-ای نمایش داد معادلات (۱–۶۰) و (۱–۹۱) دارای بی نهایت جمله می باشد و همچنین بسیاری از نمودارها در انواع خوشه ها تاکنون شناسایی نشده است ولذا نمی توان در حل معادلات انتگرالی تمام جملات موجود در این دو معادله را در نظر گرفت بنابراین برای حل معادلهی ZO می بایست از تقریب هایی استفاده کرد و در مواردی از برخی از این نمودارها و خوشه ها صرف نظر کرد. در واقع تابع دقیق توصیف کننده ی همبستگی بین آن دسته از ذرات که به صورت تابع f-مایر با هم برهم کنش ندارند، در بسیاری از انواع نمودارها، تاکنون شناخته نشده است [۶].

۱-۹-۱-یک رابطهی بستهی ضروری : معرفی توابع پل^۱

به منظور تعیین (c(r) و h(r) برای یک مدل پتانسیل مشخص، معادلهی OZ باید بهوسیلهی یک رابطهی بستهی کمکی که از تحلیل نمودارهای خوشهای به دست آمده و بهصورت زیر است تکمیل گردد

$$h(r) + v = exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r) + B(r)]$$

$$(\wedge \cdot - v)$$

که در این معادله (r) و (r) بهترتیب توابع همبستگیمستقیم وکل میباشد و (r) پتانسیل برهم کنش بین ذرات میباشد و (r) تابع جدیدی است که به آن تابع پل می گویند، در واقع تابع پل نمایندهی تمام نمودارهای حذف شده است. روش کار به این صورت است که ابتدا تعدادی از این نمودارها را حذف می کنند و سپس تابع پل را بر حسب توابع همبستگی تقریب میزنند و آنگاه با قرار دادن این معادلهی کمکی در معادلهی OZ میتوان تابع همبستگی جفت (r) را به دست آورد، باید توجه داشت که این یک حل تقریبی برای معادلهی OZ میباد تابع همبستگی جفت (r) مال واتع تابع همبستگی تقریب میزنند و

^{&#}x27;-Bridge function

بینهایت از جملاتی است که هر کدام از این جملات شامل انتگرالهایی میباشد بنابر این میتوان دید که بررسی این تعداد جملهی انتگرالی بسیار سخت و تقریباً غیر ممکن است و لذا باید بهطور تقریبی با آن برخورد کرد[۲۰].

همانطور که گفته شد در عمل تابع پل تقریب زده میشود هر چند که تعدادی از روشهای تئوری و شبیهسازی برای بهمنظور به دست آوردن یک تخمین تقریبی از توابع پل برای مدل سیالات مختلف بهدست آمده اما هنوز تابع پل دقیق برای هر سیستمی شناخته نشده است. دو محقق به نام رزنفلد^۱ و آشکروفت^۲ با تحلیل شمار زیادی از دادههای شبیهسازی پیشنهاد کردند که تابع پل مربوط به سیستمهای سیالات میتواند بهوسیلهی تابع پل سیال کرهی سخت مقداربندی شود. همچنین چاپمن^۳ با استفاده از معادله حالتهای متفاوت، برای چندین حالت ترمودینامیکی مختلف شبیهسازی مونت کارلو را انجام دادند و تابع پل را استخراج کردند که این نتایج در ارزیابی دقت تئوریهای معادلات انتگرالی برای پتانسیل لنارد-جونز مفید واقع شد[۲۰]. با توجه به توضیحات ارائه شده، در ادامه به دو نمونه از معادلات انتگرالی که در آنها ناسازگاری ترمودینامیکی دیده میشود را بررسی میکنیم.

۱-۱۰- ناسازگاری ترمودینامیکی در تقریب PY (پرکاش-ایویک)

یک رابطهی بستهی خیلی مشهور، تقریب PY است. برای یک پتانسیل نوعی **(a**(r) در این تقریب فرض میشود که

 $c(r) = (1 - e^{\beta u(r)}) g(r) \tag{A1-1}$

^{&#}x27;-Rosenfeld

^{&#}x27;-Ashcroft

^r-Chapman

به بیان دیگر تابع پل مرتبط با تقریب PY به صورت زیر است

$$B(r) = -(h(r) - c(r)) + Ln[1 + h(r) - c(r)]$$
(AT-1)

حل سیستم شکل گرفته بهوسیلهی معادلهی بالا و معادلهی OZ معمولاً بهوسیلهی روشهای عددی تکرار شونده میباشد. اما همانطور که در بخشهای قبل گفته شد، حل تحلیلی برای مورد خاص سیال کرهی سخت یافت شده است. برای این سیستم

$$\begin{cases} u(r) = \infty & r < \sigma \\ u(r) = \cdot & r > \sigma \end{cases}$$
 (AT-1)

که σ قطر کره سخت است بنابراین نتیجه می شود که $r = (q(r), q(r), \sigma)$ برای $r < \sigma$ و r = (r, r) برای σ عطر کره سخت است. تقریب PY یک گزینه ینوعی برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ است. تقریب وریا یک گزینه ینوعی برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در فقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$ برای ناساز گاری ترمودینامیکی است. در واقع ضریب $r > \sigma$

$$\left(\frac{\beta P}{\rho}\right)_{V} = \frac{(\Lambda f \neq V \eta + \gamma \eta^{\gamma})}{(\gamma - \eta)^{\gamma}}$$

$$\left(\frac{\beta P}{\rho}\right)_{c} = \frac{1+\eta+\eta^{r}}{(1-\eta)^{r}} \tag{AD-1}$$

مشخص شده است که ضریب تراکم محاسبه شده از مسیر ویریال و مسیر تراکمپذیری در تقریب PY نسبت به ضریب تراکم محاسبه شده در روش شبیهسازی برای کره سخت بهترتیب کمتر و بیشتر تخمین زده شده است[۲۰]. درواقع در تئوری PY برای بدست آوردن توابع همبستگی و پل، همان-طور که در بخشهای قبل بیان شد، از تقریب هایی استفاده شد و از برخی نمودارهای ذکر شده صرفنظر شد که نمودارهای حذف شده و همچنین نمودارهای باقیمانده به شرح زیر است[۶]:

نمودارهای حذف شده در تقریب PY +

نمودارهای در نظر گرفته شده در تقریب PY

نمودارهای در نظر گرفته شده در تقریب HNC

۱–۱۱– ناسازگاری ترمودینامیکی در تقریب HNC (هایپرنتدچین)

این تقریب نیز یکی دیگر از تئوریهای معادلات انتگرالی است که در آن ناسازگاری ترمودینامیکی دیده میشود، تابع همبستگی کل در این تقریب به صورت زیر است

```
(18-1)
h(r) + v = exp[-\beta u(r) + h(r) - c(r)]
```

همانطور که مشاهده می شود تابع پل در این تقریب برابر صفر، • = B(r)، است و برای آن بر اساس توابع همبستگی تقریبی در نظر گرفته نمیشود[۲۰]. در زیر نمودارها و خوشههایی که در تقریب HNC حذف و نیز نگهداشته شده اند، نشان داده می شود

2 + 4 + + + + + +

همانطور که گفته شد تقریب HNC نیز یک مدل انتگرالی است که در آن ناسازگاری ترمودینامیکی دیده می شود و حل تحلیلی برای آن وجود ندارد [۲۰]. لذا ضریب تراکم بدست آمده از مسیرهای ویریال و تراکم پذیری هم دما در این مدل انتگرالی به صورت عددی می باشد که جزئیات آن در شکل(۱–۱۵) نشان داده شده است[۲۳].



شکل (۱۵–۱۵) : مقایسه ی ضریب تراکم محاسبه شده از طریق تقریب HNC از مسیرهای متفاوت [۲۳].

از آنجائیکه خواص ترمودینامیکی شامل انتگرال گیری روی توابع همبستگی میباشد لذا با مقایسهی خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از طریق تئوریهای معادلات انتگرالی با مقادیر تجربی میتوان عدم دقت آنها را پیشبینی کرد. با توجه به اینکه در این پایاننامه مطالعه بر روی خواص سیال آرگون در نواحی مختلف ترمودینامیکی صورت گرفته است به همین جهت ضروری است که در ادامه در مورد آرگون اطلاعاتی کلی بیان میشود.

۱–۱۲–آرگون

۱–۱۲–۱–مشخصات:

آرگون یک عنصر شیمیایی با نماد Ar و عدد اتمی ۱۸ است. این گاز در جدول تناوبی در رده گازهای نجیب قرار می گیرد و به لحاظ فراوانی سومین گاز فراوان در اتمسفر زمین است. در واقع ۲۹۳۰ درصد (۹۳۰ ppm) از اتمسفر را تشکیل می دهد که این مقدار تقریباً ۲۳/۸ برابر مقدار کربن دیوکسید (۳۹۰ ppm) موجود در اتمسفر می باشد. در واقع تمام آرگون پرتوزا، آرگون ۴۰، از زوال پتاسیم ۴۰ در پوسته زمین حاصل می شود. در در جهان شایع ترین ایزو توپ آرگون، آرگون ۳۶ است. نام آرگون از یک کلمه یونانی که به معنای تنبل یا غیرفعال است، گرفته شده و به این واقعیت اشاره دارد که این عنصر از لحاظ شیمیایی تحت هیچ واکنشی قرار نمی گیرد. هشت الکترون کامل در لایه

آرگون از طریق تقطیر جز به جز هوای مایع بدست میآید و در حالتهای مختلف گاز، مایع، جامد بی رنگ، بی بو و سمی است. همچنین آرگون به لحاظ شیمیایی در بیشتر شرایط بی اثر است و ترکیب پایدار در دمای اتاق برای آن شکل نگرفته است [۱۸]. اگرچه آرگون گاز نجیب است اما مشخص شده است که این عنصر توانایی تشکیل برخی ترکیبات را دارد. برای مثال تشکیل آرگون فلوروهیدرید (HArF) که یک ترکیب به طور ضمنی پایدار از آرگون با فلورین و هیدروژن است و توسط محققین دانشگاه هلسینکی^۱ در سال ۲۰۰۰ میلادی گزارش شد [۱۹]. اگرچه ترکیب شیمیایی شناخته شده از آرگون در حال حاضر به آرگون فلوروهیدرید (HArF) محدود می شود، آرگون می تواند در بین مولکول های آب به دام بیافتد و تشکیل ترکیبات قفسی را بدهد. مطالعات تئوری چندین ترکیب پایدار را برای آرگون پیش بینی کرده است اما تاکنون مسیری برای سنتز آن شناخته نشده است. همچنین

¹- Helsinki

اکسیژن در آب است و حلالیت آن در آب در مقایسه با حلالیت نیتروژن در آب ۲/۵ برابر بیشتر است[۱۸]. در جدول (۱–۲) برخی ویژگیهای فیزیکی مربوط به عنصر آرگون آورده شده است.

Ar	نماد
۳۹/۹۴۶ گرم بر مول	جرم اتمی
۰/۰۴۴۵۶ مول بر لیتر	چگالی
در صفر درجه سانتی گراد و ۱۰۱/۳۲۵ کیلو پاسکال	
۸۷/۲۹۳ کلوین	نقطهی جوش
۸۳/۸ کلوین	نقطەى ذوب
۸۳/۸۰۴ کلوین	دمای نقطهی سهگانه
۰/۰۶۸۹۵ مگا پاسکال	فشار نقطهی سهگانه
۱۵۰/۶۶۳۳ کلوین	دمای نقطهی بحرانی
۱۳/۲۹ مول بر لیتر	چگالی نقطهی بحرانی
۴/۸۶ مگا پاسکال	فشار نقطهی بحرانی

جدول ۱–۲: ویژگیهای فیزیکی آرگون [۱۸].

۱-۱۲-۲ کاربردها

آرگون عمدتاً به عنوان یک گاز محافظ خنثی در جوشکاری و دیگر فرآیندهای صنعتی با درجه حرارت بالا مورد استفاده قرار میگیرد که در آن معمولاً مواد واکنش ناپذیر، فعال و واکنش پذیر می-شوند. به عنوان مثال از یک اتمسفر آرگون در کورههای الکتریکی گرافیت برای جلوگیری از سوختن گرافیت استفاده میشود. گاز آرگون همچنین در روشنایی لامپهای رشتهای و فلورسنت مورد استفاده قرار میگیرد. از دیگر کاربردهای این گاز میتوان به پرکردن حبابهای لامپها و پنجرههای دو جداره، تصفیه زیرکونیم^۱، شستن فلزهای مذاب برای جدا کردن گازهای حل شده آن، استفاده در لولههای شمارش گر گایگر-مولر^۲، کربنگیری از فولاد ضد زنگ و اشاره کرد[۸۸]. ما در این پایاننامه با استفاده از مدلی برای تابع همبستگی مستقیم که از آن تابع همبستگی جفت (۲) *و* به دست آمده، خواص ترمودینامیکی را برای نواحی مختلف ترمودینامیکی محاسبه نمودهایم که در بخش

^{&#}x27;-Zirconium

^v-Geiger-muller

ارائه مدلی برای تابع توزیع شعاعی و محاسبهی خواص ترمودینامیکی سیال آرگون

فصل دوم

۲-۱- ارائهی مدلی برای به دست آوردن عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی جفت

در این فصل ابتدا به توضیح و تشریح مدل استفاده شده برای به دست آوردن عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی جفت، (r)g، پرداخته وسپس با استفاده از عبارات به دست آمده، خواص ترمودینامیکی را محاسبه میکنیم. همان طور که در فصل قبل بیان شد، به دست آوردن عبارت تحلیلی برای تابع همبستگی جفت (r)g از میان تئوریهای معادلات انتگرالی بسیار پیچیده میباشد و فقط با در نظر گرفتن تقریبهایی امکان پذیر است و نیز در فصل قبل اشاره کردیم تابع همبستگی مستقیم، (r)، یکی از مهمترین توابع توزیع برای مطالعه یساختار و خواص سیالات است که بسیاری از محققین با توجه به رفتار تجربی این تابع، که در شکل(۲–۱) نشان داده شده است، اقدام به تحقیق درباره ی آن کردهاند[۳۲].



شکل(۲-۱): نمودار تابع همبستگی مستقیم تجربی سیال آرگون در دو حالت ترمودینامیکی متفاوت[۳۲].

با توجه به رفتار تجربی تابع (r) در شکل(T-۱) و نیز رفتار نظری آن، که در فصل قبل به آن اشاره شد، مشخص گردیده که سهم دنباله و مغزی تابع همبستگی مستقیم با دما و چگالی تغییر می کند و در شرایط مختلف از دما و فشار اهمیت سهم هر یک نسبت به دیگری تغییر می یابد. بهعنوان مثال با افزایش دما و چگالی سهم مغزی (r) افزایش یافته و سهم دنباله در مقایسه با آن ناچیز می گردد و نیز رفتار سهم دنباله به صورت تابع نمایی می منافر احال کردن سهم جاذبه در (r) می افزایش دما و چگالی تغییر می کند و افزایش دما و چگالی سهم مغزی (r) افزایش یافته و سهم دنباله در مقایسه با آن ناچیز می گردد و نیز رفتار سهم دنباله به صورت تابع نمایی می باشد. به منظور لحاظ کردن سهم جاذبه در (r) محققین زیادی اقدام به اصلاح تابع همبستگی مستقیم به دست آمده توسط پر کاش-ایوویک نمودند که با تلاشهای ورلت و ویس ونیز مطالعات هندرسون و گروندک تابعی تحلیلی برای (r) مکه دارای دو سهم مرجع و دنباله می باشد، به صورت زیرارائه شد[T]:

$$\begin{cases} c_{\cdot}(1 - \cdot .) \forall \forall \rho^{\forall} \sigma^{\flat}) & r \leq \sigma \\ \frac{B}{r} exp(\forall \cdot (1 - \frac{r}{\sigma})) & r > \sigma \end{cases}$$
(1-7)

که. σ تابع همبستگی سیال کرات سخت است و از رابطه ی PY به طور تحلیلی قابل حل است و نیز ρ و ρ و σ به ترتیب چگالی و قطر مولکولی را نشان می دهند و **B** پارامتر تنظیم پذیر می باشد. همچنین مشخص شده است که در ناحیه ی $\sigma < r$, تابع همبستگی مستقیم متناسب با سهم جاذبه ی پتانسیل، مشخص شده است که در ناحیه ی $\sigma < r$, تابع همبستگی مستقیم متناسب با سهم ماذبه ی پتانسیل، (r) می می می می می می می می است در ادا در ارام می داد و با توجه به اینکه رفتار (r) در ناحیه ی $\sigma < r$ به صورت نمایی می باشد اد در ادامه ارتباط بین سهم جاذبه ی پتانسیل با (r) به صورت نمایی در نظر گرفته می شود. با توجه به این توضیحات داده شده، پینی و پارولا و ریاتو عبارت زیر را برای (r) در نظر گرفته می شود. با توجه به اوضیحات داده شده، پینی (

$$c(r) = c_{HS}(r) + e^{-\beta\omega(r)} - \gamma$$
(Y-Y)

که برای $c_{HS}(r)$ از معادلهی (۲–۱) استفاده شده است. همچنین مشاهده میشود که جملهی $c_{HS}(r)$ از معادلهی f-مایر نمایش داد.

^{` -} Pini

^{&#}x27;- Parola

^r- Reatto

 $x < \sigma$ همچنین مشخص شده است که در نظر گرفتن تقریب شرط مغزی، یعنی (r) = r = r برای g(r) = r منجر به کاهش پدیدهی ناسازگاری ترمودینامیکی می شود لذا در ادامه این محققین رابطهی بستهی زیر را ارائه کردند:

$$\begin{cases} g(r) = \cdot & r < \sigma \\ c(r) = c_{HS}(r) + e^{-\beta \omega(r)} - \gamma & r > \sigma \end{cases}$$
(Y-Y)

باید توجه داشت که رعایت شرط مغزی بهخاطر دافعهی بسیار زیاد در ناحیهی $\sigma > r < \sigma$ میباشد و از آنجائیکه با در دست داشتن تابع (r) و با توجه به معادلهی OZ میتوان تابع (r) و را استخراج کرد لذا در ادامه و برای رعایت شرط مغزی نیاز میشود که در معادلهی (۲-۲) اصلاح صورت گیرد و لذا آنها مدل خود را اصلاح کرده و آنرا بهصورت زیر ارائه دادند:

$$c(r) = c_{HS}(r) + e^{-\beta\omega(r)} - \gamma + \mathcal{G}(r) \tag{(f-r)}$$

که تابع G(r) در $\sigma < r$ ناپدید میشود و نیز به گونهای تعیین میشود که درنتیجهی حل معادلهی OZ شرط مغزی رعایت شرط مغزی به صورت OZ شرط مغزی رعایت شرط مغزی به صورت زیر در نظر گرفتند:

$$\int \frac{d^{\prime}\mathbf{k}}{(\mathbf{r}\pi)^{\mathbf{r}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{c(k)}{1-\rho c(k)} = -1 \qquad r < \sigma \qquad (\Delta - \Gamma)$$

که c(k) تبدیل فوریهی تابع c(r) و متغیر این انتگرال، k بردار موج است و ρ نیز چگالی میباشد. در ادامه این محققین تابع G(r) را به صورت یک چند جملهای بر حسب r در نظر گرفتند که به-صورت زیر میباشد:

 $\mathcal{G}(r) = \sum_{j=1}^{n} u_j r^{j-1} \tag{9-1}$

که با تنظیم رابطهی زیر

 $P_{j}(r) = \begin{cases} r^{j-1} & r < \sigma \\ r > \sigma \\ 56 \end{cases}$ (Y-Y)

استفادهی از این چند جملهای محدود به ناحیهی $\sigma < r$ می شود و لذا شرط مغزی رعایت می شود. در ادامه برای دست آوردن ضرایب چند جملهای، u_j معادلهی (۲–۵) را بر حسب تبدیل فوریهی تابع ور ادامه برای دست آوردن ضرایب چند جملهای، u_j معادلهی (τ) و با در نظر گرفتن g(r) به صورت زیر بیان کردند:

$$\int \frac{d^{\mathsf{r}} K}{(\mathsf{r}\pi)^{\mathsf{r}}} P_l(k) \frac{c_{HS}(k) + f(k) + \sum_{j=1}^n u_j P_j(k)}{1 - \rho \left[c_{HS}(k) + f(k) + \sum_{j=1}^n u_j P_j(k) \right]} = -P_l(k = \cdot) \tag{A-Y}$$

وهمچنین $(e^{-\beta\omega(r)} - 1)$ تبدیل فوریهی f(k) و (f(k) و (f(k)) نیز تبدیل فوریهی تابع $(1 - e^{-\beta\omega(r)})$ است وهمچنین $P_l(k)$ (k) به $P_l(k)$ نیز تبدیل فوریهی جملات مربوط به معادلهی (1 - 3) است. که با حل این معادله ضرایب u_j به $e_l(k)$ (r) دست میآید و مدل تکمیل می گردد. همان طور که در فصل قبل گفته شد با در دست داشتن (r) می توان (r)g(r) را به دست آورد. روش کار به این صورت است که ابتدا فاکتور ساختار را از عبارت (r) با توجه به رابطهی زیر به دست میآورند:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \tag{9-7}$$

که (k) تبدیل فوریهی تابع c(r) میباشد سپس با در دست داشتن S(k) و با توجه به رابطهی زیر میتوان g(r) را به دست آورد:

$$\rho g(r) = \frac{1}{(\forall \pi)^{\gamma}} \int_{1}^{\infty} \forall \pi k^{\gamma} \frac{\sin(kr)}{kr} [S(k) - 1] dk \qquad (1 \cdot -7)$$

که این روش حل با در نظر گرفتن حدود برای r به صورت عددی میباشد و لذا (r) یه صورت نقطه-ای در دسترس میباشد. ۲-۲- استفاده از دادههای نقطهای (g(r) برای بهدست آوردن عبارتی تحلیلی و محاسبهی خواص ترمودینامیکی

در این پایاننامه مدل پتانسیل انتخاب شده چاه مربعی میباشد که بر اساس فاصلهی کاهش یافته، $x = \frac{r}{\sigma}$

$$\begin{cases} \infty & x < 1 \\ -\varepsilon & 1 \le x \le (1 + \lambda) \\ \cdot & x > (1 + \lambda) \end{cases}$$
(11-7)

که بخش جاذبه بهصورت arepsilon = -arepsilon میباشد و لازم به ذکر است که σ قطر مولکول و λ عرض چاه جاذبه است. در ادامه با در دست داشتن مقادیر عددی و نقطهای g(r) اقدام به ارائه معادلهی تحلیلی برای g(r) نمودیم و عبارتی تحلیلی برای g(r) در هر دما و چگالی استخراج کردیم. در واقع روش به g(r)دست آوردن عبارت تحلیلی برای $m{g}(r)$ به این صورت است که با گنجاندن دادههای نقطهای $m{g}(r)$ در نرم افزار Matlab عبارتی تحلیلی با بالاترین دقت موجود، رگرسیون برابر یک ۱ = *R*۴، برای هر دما و چگالی مورد نظر به دست آوردیم. در گام بعدی با در دست داشتن تابع تحلیلی برای g(r) اقدام به مطالعهی عرض چاه جاذبه، ۸ کردیم و لذا این پارامتر به گونهای تنظیم شد که بهتوان کمترین خطا را در محاسبهی انرژی در حوالی نقطه بحرانی به دست آورد و لذا مقدار ۲/۰اج به دست آمد و در ادامهی مطالعه مورد استفاده قرار دادیم و نیز مقدار $\varepsilon = -... \varepsilon$ را با توجه به مرجع[۲۱] انتخاب نمودیم. در ادامه تابع g(r) را در نواحی ترمودینامیکی مختلف برای سیال آرگون مورد بررسی قرار دادیم و مشخص شد که با توجه به عرض چاه انتخاب شده، g(r) حاصل از این مدل در نواحی مایع و نیز نواحی دمایی اندکی بالاتر از دمای جوش نرمال و محدودهی چگالیهای بالا مقادیر منفی اختیار می کند که این در تضاد با مفهوم تابع توزیع شعاعی است و لذا استفادهی از g(r) به دست آمده توسط این مدل در خارج از این محدوده امکان پذیر است و ما مطالعه ی خود را به خارج از این

محدوده معطوف کردیم. شکل (۲-۲) یک نمونهی نوعی برای *g(r)* حاصل از مدل، بر حسب فاصلهی کاهش یافته، در ناحیهای که آرگون مایع است را نشان میدهد.



شکل(۲-۲): تابع توزیع شعاعی به دست آمده توسط مدل برای آرگون در دمای T=84 K و چگالی (mol/lit) و T=84 K

همان طور که در شکل(۲-۲) نشان داده شده، رفتار تابع توزیع شعاعی برای نواحی مایع دارای چند کاستی اساسی میباشد اول آن که تقریب شرط مغزی را رعایت نمی کند و دوم آن که علی رغم اینکه یک روند قابل قبولی را در فواصل $\sigma < r$ پیشبینی می کند اما در برخی از این فواصل مقادیر (r)gمنفی میباشد و سوم اینکه تابع (r)g در فواصل بالاتر از۴/۵ برابر قطر مولکولی همچنان نوسان از خود نشان می دهد.

در ادامه با در دست داشتن تابعی تحلیلی برای (r) و با توجه به روابط انتگرالی موجود بین (r) و خواص ترمودینامیکی، اقدام به محاسبهی این خواص نمودیم. دو نمونه از (r) ارائه شده توسط این مدل، در شکل(۲–۳) و (۲–۴) نشان داده شده است و عبارت تحلیلی را که برای (r) به دست آوردیم در ذیل آن ذکر شده است.



شکل(۲-۲): تابع توزیع شعاعی به دست آمده به وسیلهی مدل در دمای T=148 K و چگالی (mol/lit) (mol/lit) شکل(۲-۲).

که عبارت تحلیلی مرتبط با آنرا به صورت زیر به دست آوردیم: (۲-۱۲)

 $g(r) = - \cdots \forall f \forall \Delta * X^{r} - f \ldots \forall x X^{r} + \forall f . f f * X^{r} - f f \ldots f * X + \forall f . \cdot Y \qquad \forall x < 1. \forall x < 1.$



شکل(۲-۲): تابع توزیع شعاعی به دست آمده به وسیلهی مدل در دمای T=230 K و چگالی (mol/lit) (mol/lit) شکل (۲-۲):

که عبارت تحلیلی مرتبط با آنرا به صورت زیر به دست آوردیم:

(17-7)

$$g(r) = 9.090 * X^{\text{F}} - \text{FT.9V} * X^{\text{F}} + 1.9.9 * X^{\text{F}} - 11.4 * X + 01.04 \qquad 1 < X < 1.4$$

لازم به ذکر است از آنجائیکه حدود انتگرال برای بیشتر خواص ترمودینامیکی مرتبط با **(r) و** محدود به عرض چاه جاذبه میشود لذا به دست آوردن عبارت تحلیلی برای محدودهی عرض چاه کفایت می-کند و فقط برای محاسبهی خاصیت تراکمپذیری همدما عبارات تحلیلی تا پنج برابر قطر مولکولی به دست آمد.

همان طور که در شکلهای (۲–۳) و (۲–۴) مشاهده می شود، تابع توزیع شعاعی حاصل از این مدل، با توجه به عرض چاه در نظر گرفته شده، رفتار قابل قبولی در نواحی فوق بحرانی و نیز حوالی دمای بحرانی ارائه می کند زیرا شرطها و تقریبهای در نظر گرفته شده از جمله رعایت شرط مغزی و
داشتن مقادیر مثبت برای (r) *و* نیز همگرا شدن (r) بعد از چند قطر مولکولی را رعایت می کند. لذا ما در این پایاننامه به بررسی خواص ترمودینامیکی در نواحی فوق بحرانی وحوالی دمای بحرانی پرداختهایم. با توجه به توضیحات داده شده دربارهی مدل و نیز با توجه به روابط ذکر شده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی در فصل قبل، در ادامه نتایج حاصل از محاسبات مربوط به خواص ترمودینامیکی سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف ارائه می شود که تمامی این نتایج با داده-های تجربی مرجع [۵۲] مورد مقایسه قرار گرفته است.

T (K)	$ ho\left(rac{mol}{lit} ight)$	E _{exp} (J/mol)	E _{cal} (J/mol)	درصد خطا
	0/3802	1559/8	1561/3	0/1
	1/6575	1269/4	1274/6	0/4
187	2/4439	1088/7	1094/6	0/5
	26/3150	-2546/7	-2460/0	3/4
	27/1660	-2671/8	-2587/4	3/2
	27/9420	-2787/4	-2661/2	4/5
	28/3740	-2851/9	-2673/2	6/3
	0/35045	1695/700	1696/900	0/1
	0/72727	1615/300	1617/200	0/120
	2/09050	1326/400	1327/600	0/003
164	3/78200	970/100	961/200	0/917
	23/33400	-1946/200	-1962/500	0/837
	25/53100	-2256/100	-2225/900	1/338
	28/40000	-2679/200	-2573/700	3/937
	29/81700	-2887/700	-2744/900	4/945
	0/42189	1757/70	1759/00	0/07
	1/3817	1559/90	1561/30	0/09
	3/3380	1163/10	1155/40	0/66
	5/6535	705/80	670/40	5/01
148	20/9580	-1519/40	-1558/60	2/58
	24/6890	-2030/20	-2040/90	0/53
	26/2860	-2262/70	-2226/90	1/58
	28/2650	-2554/10	-2451/20	4/02

جدول(۲-۱): محاسبه مقادیر انرژی درونی سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف و مقایسه آن با دادههای تجربی مرجع [۵۲].

T (K)	$ \rho\left(\frac{mol}{lit}\right) $	E _{exp} (J/mol)	E _{cal} (J/mol)	درصد خطا
	0/49508	1794/20	1795/60	0/07
	1/3302	1625/20	1626/60	0/08
	3/1268	1268/20	1261/90	0/5
102	4/9468	916/30	891/80	2/67
	19/83	-1296/70	-1358/60	4/77
	22/282	-1622/00	-1644/40	1/38
	25/458	-2073/10	-2021/00	2/51
	27/653	-2394/90	-2249/30	6/07
	0/467409	1902/50	1904/00	0/07
	1/24041	1750/80	1752/50	0/09
	4/1804	1192/80	1179/70	1/09
	6/09367	847/60	808/00	4/67
18+	20/828	-1282/10	-1338/70	4/41
	23/678	-1680/50	-1746/80	3/94
	26/404	-2075/10	-1970/50	5/04
	0/743952	1977/60	1973/30	0/08
	2/02977	1736/40	1737/00	0/03
	3/61966	1446/40	1440/10	0/43
	4/94847	1211/70	1196/40	1/26
1 * *	6/6185	927/70	890/20	4/04
	21/207	-1164/00	-1209/00	3/86
	23/368	-1469/20	-1462/10	0/48
	24/795	-1674/10	-1570/40	6/19

ادامهی جدول (۲-۱)

T (K)	$\rho\left(\frac{mol}{lit}\right)$	E _{exp} (J/mol)	E _{cal} (J/mol)	درصد خطا
	1/6566	2596/50	2598/15	0/06
	3/4993	2303/60	2303/79	0/01
۲۳۰	6/23078	1884/80	1879/66	0/27
	9/92872	1360/10	1332/54	2/03
	15/718	542/24	540/74	0/28
	31/351	-1504/60	-1480/98	1/57
	33/518	-1723/60	-1769/18	2/65
	2/0266	2798/60	2798/28	0/01
	3/1152	2631/10	2629/56	0/06
۲۵۰	5/4172	2285/00	2280/90	0/18
	8/3912	1853/60	1844/77	0/48
	11/205	1459/00	1449/55	0/65
	13/65	1123/00	1114/41	0/76
	15/697	846/60	845/53	0/13
	2/6959	3089/00	3084/46	0/15
	4/5938	2812/70	2805/09	0/27
	6/99251	2471/30	2458/16	0/53
	9/30248	2150/00	2134/00	0/75
274	13/294	1607/40	1588/10	1/20
	16/341	1199/80	1180/01	1/65
	18/657	892/90	874/74	1/47
	20/478	653/90	638/27	2/39

ادامهی جدول (۲-۱)

T (K)	$\rho\left(\frac{mol}{lit}\right)$	E _{exp} (J/mol)	E _{cal} (J/mol)	درصد خطا
	2/98766	4601/50	4577/13	0/53
	5/84951	4235/20	4189/13	1/09
	10/777	3612/20	3527/77	2/34
4	14/555	3143/90	3023/02	3/85
	17/443	2795/20	2636/74	5/67
	3/2555	8402/00	8318/39	0/99
	6/12118	8112/20	7952/85	1/96
	8/6139	7861/40	7631/41	2/93
v **	10/784	7646/30	7347/14	3/91
	12/685	7462/30	7095/47	4/92
	16/549	7109/40	6578/15	7/47

ادامهی جدول (۲-۱)

برای محاسبهی خاصیت انرژی آزاد هلمهولتز از تئوری اختلال بارکر و هندرسون و نیز برای محاسبهی اختلال مرتبهی دوم انرژی آزاد هلمهولتز از تقریب MC، که در فصل دوم دربارهی آن بحث شد، استفاده شده است و نتایج حاصل در جدول (۲-۲) ارائه شده است. جدول(۲-۲): محاسبه مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف و مقایسه آن با دادههای تجربی مرجع [۵۲].

T (K)	$ \rho\left(\frac{mol}{lit}\right) $	A _{exp} (J/mol)	A _{cal} (J/mol)	درصد خطا
	0/48068	-14790/08	-14855/57	0/44
	1/6575	-13570/04	-13893/79	1/65
	2/4439	-13234/62	-13561/48	2/47
١٣٢	26/315	-12415/02	-13176/92	6/13
	27/447	-12408/90	-13161/03	6/06
	0/51031	-16710/28	-16768/64	0/35
	1/3817	-15577/02	-15731/842	0/99
	3/338	-14692/14	-15049/74	2/43
	5/6535	-14265/86	-14847/03	4/07
164	20/958	-13707/20	-14501/34	5/79
	22/271	-13692/24	-14470/94	5/93
	26/286	-13627/62	-14405/77	5/71
	0/49508	-17246/84	-17300/56	0/31
	1/3302	-16084/32	-16226/63	0/88
	4/9468	-14776/17	-15263/52	3/30
107	9/62239	-14331/48	-15047/48	4/90
	22/282	-14017/60	-14778/56	5/43
	25/458	-13956/46	-14698/50	5/32
	28/435	-13869/58	-14619/43	5/40
	0/799163	-17644/50	-17724/69	0/45
	2/8076	-16209/10	-16431/70	1/37
16	4/1804	-15762/40	-16142/29	2/41
17+	6/09367	-15425/99	-15955/25	3/43
	9/39152	-15110/10	-15861/39	4/97
	18/246	-14767/84	-15554/87	5/32
	23/678	-14637/30	-15466/74	5/66

T (K)	$ \rho\left(\frac{mol}{lit}\right) $	A _{exp} (J/mol)	A _{cal} (J/mol)	درصد خطا
	0/61928	-22985/20	-23029/89	0/19
	1/9786	-21156/50	-21292/93	0/65
	3/5328	-20304/20	-20533/37	1/13
۲	6/31228	-19524/00	-19886/95	1/86
	8/45239	-19166/90	-19609/11	2/30
	13/79	-18615/23	-19164/97	2/95
	17/503	-18352/70	-18915/92	3/07
	21/58	-18092/99	-18658/00	3/12
	25/595	-17813/90	-18394/40	3/26
	30/364	-17381/90	17920/56	3/09
	0/53243	-27101/50	-27133/08	0/12
	1/3679	-25349/70	-25429/34	0/31
	4/8307	-23136/20	-23377/92	1/04
	9/82972	-22007/90	-22394/14	1/76
	15/718	-21289/36	-21745/09	2/14
۲۳۰	20/657	-20817/60	-21322/58	2/43
	24/249	-20470/16	-20978/17	2/48
	28/287	-20015/50	-20691/73	3/38
	33/518	-19235/80	-20143/94	4/72
	0/48746	-29892/50	-29917/21	0/08
	1/5008	-27609/50	-27686/96	0/28
	3/1152	-26173/90	-26324/15	0/57
	8/3912	-24336/40	-24649/81	1/29
۲۵+	13/65	-23464/50	-23860/69	1/69
۲۵۰	18/744	-22845/94	-23289/40	1/94
	22/638	-22400/64	-22878/59	2/13
	27/004	-21852/74	-22482/07	2/88
	30/264	-21364/40	-22048/23	3/20
	34/319	-20608/20	-21529/58	4/47

ادامهی جدول (۲-۲)

T (K)	$ ho\left(\frac{mol}{lit} ight)$	A _{exp} (J/mol)	A _{cal} (J/mol)	درصد خطا
	0/60668	-35995/90	-36020/46	0/07
	2/4818	-32544/70	-32780/74	0/73
۳۰۰	4/1939	-31285/60	-31436/40	0/48
	8/4053	-29635/50	-29885/47	0/84
	12/082	-28757/50	-29065/65	1/07
	15/027	-28200/30	-28546/44	1/23
	19/208	-27498/50	-27901/40	1/47
	22/038	-27036/79	-27503/76	1/73
	27/806	-26018/09	-26638/74	2/39
	32/28	-25055/20	-25935/68	3/51
	35/216	-24289/09	-25157/21	3/57
	0/59891	-63180/20	-63187/17	0/01
	2/3577	-57422/80	-57465/16	0/07
	5/634	-53664/50	-53752/62	0/16
	8/518	-51783/60	-51910/25	0/24
۵۰۰	11/756	-50210/20	-50379/68	0/34
	16/607	-48310/10	-48551/65	0/50
	20/774	-46840/50	-47172/27	0/71
	26/119	-44952/20	-45464/01	1/14
	31/042	-43040/40	-43782/80	1/74
	35/311	-41135/80	-42269/69	2/76
	39/638	-38863/80	-40663/28	4/63
	0/59462	-134996/00	-134982/29	0/01
	5/3333	-115913/00	-115808/94	0/09
	9/47521	-110234/00	-110074/19	0/15
1	15/466	-104566/00	-104338/37	0/22
1+++	19/698	-101182/00	-100910/33	0/27
	25/556	-96714/00	-96369/95	0/36
	32/762	-90974/00	-90369/44	0/66
	1	1	1	

ادامهی جدول (۲-۲)

در محاسبهی خاصیت ضریب تراکمپذیری، Z، از نظریهی ویریال به صورت زیر استفاده می کنیم:

$$Z = 1 + \frac{\gamma}{\gamma} \pi \rho^* \{ g(1^+) - (1 + \lambda^{\gamma}) [g(\lambda^-) - g(\lambda^+)] \}$$

$$(1\%-\gamma)$$

که در آن ${}^{*}\sigma = {}^{*}\sigma$ چگالی کاهش یافته و $({}^{+})g$ مقدار تابع توزیع شعاعی در نقطه تماس و $({}^{-}\lambda)g$ مقدار تابع توزیع شعاعی در نقطه یافته و $({}^{-}\lambda)g$ مقدار تابع توزیع شعاعی در نقطه یا بسیار نزدیک به نقطهی انتهایی عرض چاه جاذبه و $({}^{+}\lambda)g$ مقدار تابع توزیع شعاعی در نقطه یایانی عرض چاه جاذبه میباشد[۵۳]. نتایج حاصل برای خاصیت ضریب تراکمپذیری، Z، در جدول (۲–۳) ارائه شده است.

جدول(۲–۳): محاسبه مقادیر ضریب تراکم پذیری سیال آرگون در نواحی ترمودینامیکی مختلف و مقایسه آن با دادههای تجربی مرجع [۵۲].

T (K)	$ \rho\left(\frac{mol}{lit}\right) $	Z_{exp}	Z_{cal}	درصد خطا
	0/380195	0/958612	0/95843	0/02000
	0/797511	0/914006	0/91332	0/07000
١٣٢	1/6575	0/82458	0/82224	0/28000
	2/4439	0/745661	0/74147	0/56000
	26/315	0/086562	-1/48724	
	27/166	0/167702	-1/55767	
	28/374	0/321125	-1/65559	
	0/35045	0/966751	0/96653	0/02000
	0/72727	0/931697	0/93085	0/09000
	1/4695	0/864574	0/86156	0/35000
	2/0905	0/810327	0/80472	0/69000
	3/782	0/671862	0/65583	2/38000
147	23/334	0/145195	-0/93464	
	25/531	0/265401	-1/09498	
	27/46	0/462670	-1/22993	
	0/4219	0/963115	0/96275	0/03700
	0/69165	0/939922	0/93910	0/08700
	1/3817	0/882236	0/87930	0/33200
	2/5815	0/787001	0/77784	1/16400
148	3/338	0/730369	0/71563	2/01700
	5/6535	0/574976	0/53556	6/85500
	20/958	0/193877	-0/61727	
	22/271	0/218937	-0/70882	

T (K)	$ \rho\left(\frac{mol}{lit}\right) $	Z _{exp}	Z _{cal}	درصد خطا
	0/49508	0/958962	0/95848	0/05000
	0/85066	0/930185	0/92892	0/13600
	1/3302	0/892277	0/88941	0/32100
	2/4492	0/807683	0/79893	1/08300
105	4/9468	0/639825	0/60701	5/12800
	19/83	0/239416	-0/457206	
	22/282	0/284093	-0/620586	
	0/46741	0/964944	0/96448	0/04800
	1/2404	0/909030	0/90637	0/29300
	2/8076	0/803221	0/79134	1/47900
	4/1804	0/719269	0/69389	3/52800
18+	6/0937	0/616791	0/56402	8/55500
	20/828	0/360912	-0/37322	
	23/678	0/476206	-0/53861	
	0/743952	0/950991	0/94991	0/11400
	2/0298	0/871378	0/86476	0/75900
	3/6197	0/781821	0/76213	2/51800
١٧.	4/9485	0/714852	0/67888	5/03200
1 4 *	6/6185	0/641374	0/57753	9/95400
	21/207	0/500417	-0/23980	
	23/368	0/605520	-0/35067	

ادامهی جدول (۲-۳)

T (K)	$ \rho\left(\frac{mol}{lit}\right) $	Z_{exp}	Z _{cal}	درصد خطا
	0/05239	0/998143	0/99817	0/00300
	1/0884	0/964454	0/96245	0/20700
	2/2496	0/929813	0/92267	0/76000
11+	3/4993	0/896626	0/88069	1/77700
	4/8307	0/866006	0/83688	3/36300
	6/23078	0/839261	0/79187	5/64600
	9/8297	0/797980	0/68216	14/51400
	15/718	0/831733	0/53323	35/88000
	0/04817	0/998740	0/99865	0/00800
	0/735991	0/980501	0/97948	0/10300
	2/0266	0/949557	0/94401	0/58400
	4/2485	0/905906	0/88470	2/34000
۲۵۰	5/4172	0/888084	0/85458	3/77700
ſω·	8/3912	0/859995	0/78196	9/07400
	11/205	0/858711	0/72072	16/07000
	13/65	0/881122	0/67613	23/26500
	15/679	0/920517	0/64822	29/58100
	0/12919	0/997478	0/99743	0/00500
	0/65225	0/987843	0/98707	0/07100
	1/7728	0/969195	0/96532	0/39900
	3/6382	0/944527	0/93035	1/50000
	4/5938	0/935059	0/91307	2/35100
	6/99251	0/921445	0/87261	5/29900
۲۸۰	11/42	0/940340	0/81331	13/50800
	13/294	0/969341	0/79706	17/77200
	16/341	1/051460	0/78793	25/06300
	18/657	1/151770	0/80021	30/48600

ادامهی جدول (۲-۳)

T (K)	$ ho\left(rac{mol}{lit} ight)$	Z _{exp}	Z_{cal}	درصد خطا
	0/45118	0/99966	0/99960	0/00600
	2/9908	1/00536	0/99973	0/56000
	5/84981	1/02806	1/00619	2/12700
	8/46171	1/06604	1/02015	4/30400
4	12/797	1/17482	1/06942	8/97100
	17/443	1/37904	1/17677	14/66700
	23/818	1/89363	1/47211	22/25900
	28/872	2/60359	1/89217	27/32400
	34/62	3/90836	2/66423	31/83200
	40/226	5/96505	2/07404	25/10400
	40/320	5/90505	3/8/104	33/10400
	0/34198	1/00485	1/00555	0/06900
	3/2555	1/05556	1/05774	0/20600
	6/12118	1/12278	1/11936	0/30400
	8/6139	1/19680	1/18394	1/07400
	12/685	1/35450	1/31816	2/68200
٧	16/549	1/55736	1/48954	4/35400
	21/939	1/95792	1/82902	6/58300
	27/172	2/52935	2/31642	8/41800
	31/797	3/21217	2/92742	9/70800
	37/744	4/55222	4/06419	10/72000
	0/11298	1/00193	1/00225	0/03100
	2/6896	1/05219	1/05743	0/49000
	6/0882	1/14262	1/14658	0/34600
	9/12859	1/24004	1/23768	0/19000
	10/829	1/30666	1/29898	0/58700
	14/396	1/47435	1/45294	1/45200
٨۵٠	19/605	1/80436	1/75700	2/62400
	23/34	2/12186	2/05346	3/22300
	27/468	2/57569	2/48204	3/63500
	31/4/3	3/14/10	3/02920	3/14000
	33/013	3/33102	3/01337	5/4/000

ادامهی جدول(۲-۳)

T (K)	$ ho\left(rac{mol}{lit} ight)$	Z _{exp}	Z_{cal}	درصد خطا
	0/17981	1/00334	1/00406	0/07100
	2/8352	1/06054	1/06846	0/74600
	6/2458	1/15540	1/16584	0/90300
1	12/767	1/41309	1/41714	0/28600
,	17/74	1/69494	1/69208	0/16800
	22/939	2/09727	2/09307	0/20000
	25/556	2/35313	2/35295	0/00700
	27/748	2/60069	2/60743	0/25900
	31/288	3/07525	3/10391	0/93100
	34/092	3/52790	3/58695	0/67300

ادامهی جدول(۲-۳)

ضریب دوم ویریال نیز با توجه به عرض چاه $\lambda=0.7$ از رابطهی زیر محاسبه شد

$$B_{\gamma}(T) = b_{\gamma}\left\{1 - \left(\left(1 + \lambda\right)^{\gamma} - 1\right)\left(e^{\beta z} - 1\right)\right\}$$

$$(1\Delta - Y)$$

که $\frac{\pi\sigma^{*}}{\pi} = \frac{b}{\pi}$ ضریب دوم ویریال مدل کرهی سخت میباشد و ناحیهای از چگالی که ضریب دوم ویریال محاسبه شده در آن معتبر است در جدول (۲–۴) گزارش شده است ونیز تغییر دمایی ضریب دوم ویریال در شکل (۲–۵) نشان داده شده است.

Т (К)	$B_{\gamma}\left(\frac{cm^{\gamma}}{mol}\right)$	$ \rho\left(\frac{mol}{lit}\right) $
۱۰۰	-182/186++	•/•٩٨•٣ -•/٣٨٩٢٣
١٢٠	-131/+08+++	•/•٨١•۴ -1/1٨٢۶•
١٣٢	-1+9/91&++	•/•VTF9_7/FFT9•
14.	-98/485**	•/•۶٩٢• -٢/١۴٨٢•
142	-**/&***	•/•۶۵۳۹ -1/۳۸17•
105	-86/2000	•/•\$8\$7 -1/88•2•
180	-48/828**	•/•9•۴1 -1/४۴•۴•
188	-99/86	•/•۵۷۵• -1/1847•
۱۷۶	-82/122++	•/•۵۴89 -1/•982•

جدول(۲-۴): محاسبهی ضریب دوم ویریال سیال آرگون در نواحی از چگالی که مدل در آن معتبر است .

76.	-۳۱/۲۶۳۰۰ ادامهی جدول (۲-۴)	•/•٨••• -•/۵•٨٩١
274	-77/88**	•/•FF&9 -•/FF9VV
۳۰۰	-10/002	•/• ٣٢•٩ -•/٢۴١۴١
361	-0/725	•/18844 -•/2••88
۶۰۰	17/787	1/1224+-1/9224+
۸	۱۸/۷۷۴۰۰	۲/۱۷۰۱۰ -۳/۵۱۸۱۰
۱۰۰۰	**/*\$***	8/851++ -6/8424+
17	26/272.	8/8841+ -0/2+14+



شکل (۲-۵): مقایسه ی تغییر دمایی ضریب دوم ویریال محاسبه شده و ضریب دوم ویریال تجربی برای گاز آرگون[۵۲].

در محاسبه یخاصیت تراکم پذیری هم دما نیز از آنجائیکه حدود انتگرال موجود در معادله ی (۱–۲۳) از صفر تا بی نهایت می باشد لذا ابتدا انتگرال مربوطه به چند انتگرال مجزا با حدود متفاوت تقسیم شد و سپس در هر یک از این انتگرال های مجزا، بسته به حدود مورد نظر، معادله ای تحلیلی برای (r)به دست آمد، و نهایتاً تا ۵ برابر قطر مولکولی محاسبه یاین خاصیت انجام شد که نتایج آن در جدول (۲–۵) بیان شده است.

.[۵۲]	دادههای تجربی مرجع	ختلف و مقایسه آن با	ر نواحی ترمودینامیکی م	همدما سیال آر گون د	مبه مقادیر تراکمپذیری	جدول(۲-۵): محاس
-------	--------------------	---------------------	------------------------	---------------------	-----------------------	-----------------

T (K)	$\rho\left(\frac{mol}{lit}\right)$	$\kappa_{T_{(exp)}} \times \cdots^{-\lambda} (1/Pa)$	$\kappa_{T_{(cal)}} \times \cdots^{-\lambda} (1/Pa)$	درصد خطا
	0/12324	2/28962	2/288	0/066
	0/69165	2/54472	2/498	1/820
	1/3817	2/92664	2/903	0/816
	2/5815	3/85660	3/811	1/180
167	3/338	5/74855	4/624	19/500
	20/958	3/61860	19/747	
	23/734	1/69075	17/455	
	27/394	0/54801	15/201	
	30/176	0/296528	3/92445	
	0/32532	2/36656	2/365	0/070
	0/85066	2/67799	2/593	3/170
	1/8582	3/17062	3/157	0/419
	3/1268	4/77465	4/174	12/500
101	9/62239	28/30410	32/092	13/380
	19/83	3/46992	21/339	
	25/458	0/90573	16/622	
	30/697	0/26256	2/041	
	32/931	0/17846	1/003	
	0/49247	2/34671	2/346	0/020
	1/2772	2/52833	2/531	0/117
	4/3963	3/47085	3/489	0/540
~	6/3123	3/77616	4/247	12/480
7**	8/4524	3/97802	5/299	33/210
	13/79	4/26503	6/816	59/810
	19/888	1/53323	4/492	
	23/936	0/75511	2/525	
	26/887	0/40175	1/461	
	28/859	0/32567	1/102	

330/104	0/17726	0/544	
	(۵-۲)	ادامەى جدول	

T (K)	$\rho\left(\frac{mol}{lit}\right)$	$\kappa_{T(exp)} \times \cdots^{-\lambda} (1/Pa)$	$\kappa_{T(cal)} \times \cdots^{-\lambda} (1/Pa)$	درصد خطا
	0/12919	2/25222	2/218	1/520
	0/652249	2/29384	2/294	0/019
	4/5938	2/49947	2/607	4/280
	6/9925	2/45591	2/683	9/240
۲۸.	9/3025	2/3101	2/711	17/360
174	11/42	2/08389	2/532	21/500
	16/341	1/40688	1/989	29/290
	20/478	0/78635	1/293	64/400
	23/211	0/62397	0/954	52/870
	28/747	0/313901	0/697	
	0/49748	2/20331	2/200	0/118
	1/6283	2/10308	2/112	0/408
	3/8994	1/93494	1/925	0/511
	7/2193	1/63462	1/613	1/330
۷۲۰	16/223	0/91579	0/948	3/510
	26/839	0/38241	0/389	1/750
	33/2797	0/22507	0/276	2/280

	0/59462	2/18918	2/179	0/475
	2/8352	1/98370	1/960	1/170
	6/2458	1/61221	1/627	0/950
1	17/74	0/78936	0/773	2/060
	22/939	0/56989	0/579	1/530
	26/697	0/40245	0/383	4/710
	31/288	0/29164	0/236	19/080
1			1	

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-بررسی خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از طریق مدل

۳-۱- انرژی درونی و انرژی آزاد هلمهولتز

در فصل گذشته دیده شد که محاسبه یخواص ترمودینامیکی از طریق تابع توزیع شعاعی، (r) امکان پذیر است و لذا خواص محاسبه شده در فصل قبل در این فصل مورد بررسی بیشتر قرار می گیرد. اولین خاصیتی که در این فصل مورد ارزیابی قرار می گیرد خاصیت انرژی درونی است. همانطور که در فصل دوم اشاره شد خاصیت انرژی درونی از دو جمله تشکیل شده است که به صورت زیر می باشد

$$E = \frac{r}{r} NkT + \overline{\Phi}$$

که جمله ی اول معرف متوسط انرژی سینتیک و جمله ی دوم متوسط انرژی پتانسیل است. در واقع جمله ی اول یک مقدار همواره ثابتی میباشد اما جمله دوم که از طریق (**r**)**و** محاسبه می شود بیانگر مقدار انرژی است که از برهم کنش بین مولکول ها در یک حالت ترمودینامیکی مشخص حاصل می-شود. با توجه به مدل پتانسیل در نظر گرفته شده، که چاه مربعی میباشد، و نیز رعایت شرط مغزی و با در نظر گرفتن معادله ی (۱–۲۲) که در محاسبه ی این خاصیت مورد استفاده قرار گرفته است، می-توان مشاهده کرد که حدود انتگرال موجود در معادله ی (۱–۲۲) بین ۱ تا ۱/۷ و به دلیل آنکه جاذبه- های بین مولکولی انرژی داخلی را پایین می آورند می توان به وضوح مشاهده کرد که Φ منفی است. با توجه به اطلاعات ذکر شده محاسبه ی این خاصیت در حوالی دمای بحرانی صورت گرفت و به عنوان مثال برای دمای ۲۸ ۲۶ ناحیه ای با چگالی بین (mol/lit) ۲۲/۶۵۳ (mol/lit) و نیز برای دمای ۲۸ ۲۵ ناحیه ای با چگالی بین (mol/lit) ۲۷/۶۵۳ (mol/lit) ۲۷/۶۵۳ دارای کمترین خطا در محاسبه ی انرژی درونی بود که نمودار (۳–۱) و (۳–۲) مربوط به خطاهای محاسبه شده ی مربوط به این دو دما می باشد.



شکل(۳-۱): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی درونی در چگالیهای متفاوت و در دمای ثابت T=148 K



در چگالیهای بالاتر از گستره ی ذکر شده برای هر کدام از شکلهای (۳–۱) و (۳–۲)، میزان خطا بسیار افزایش مییابد که این افزایش خطا ناشی از افزایش دافعه ی بین مولکولی و کاهش جاذبه ی بین مولکولی می باشد در واقع در چگالیهای بالا که سیستم مورد مطالعه بسیار متراکم می شود، این نیروهای دافعه هستند که غالب می باشند و در تعیین خواص نقش تعیین کننده دارند و لذا در چگالیهای بالاتر برای پیش بینی انرژی باید مقدار عرض چاه جاذبه، ۸ را کاهش داد لذا ما در ادامه یک دمای اختیاری مانند K ماتر T=۲۵۵ K رفتار عرض چاه جاذبه، ۸ در گستره-ای از چگالی برای محاسبه ی انرژی درونی با کمترین خطای ممکن مطالعه نمودیم که نتیجه ی حاصل از آن در شکل (۳–۳) نشان داده شده است.



 $T=255 \; K$ شکل(۳-۳): تغییرات عرض چاه جاذبه برحسب چگالی در دمای ثابت

همان طور که در شکل (۳–۳) مشاهده می شود کاهش عرض چاه جاذبه ابتدا با شیب ملایم و تدریجی می باشد و سپس در حوالی چگالی (۴۲(mol/lit این روند با شیب تندتری کاهش می یابد که نشان دهنده یا فزایش بسیار زیاد دافعه می باشد.

اما دلیل دیگری که در عدم توانایی این مدل برای پیشبینی انرژی درونی در چگالیهای بالاتر از (mol/lit) (mol/lit) ۲۸/۲۶۵ در دمای ثابت ۲۸ K میتواند وجود داشته باشد، مربوط به خود (r)g است. همان طور که پیش از این گفته شد با افزایش چگالی سطح زیر اولین پیک (r)g افزایش مییابد و لذا در یک عرض چاه ثابت با افزایش چگالی تعداد مولکولهایی که در اطراف مولکول مرکزی تجمع پیدا میکنند افزایش مییابد. حال چنانچه این افزایش سطح زیر پیک و در ادامهی آن افزایش تعداد مولکولهای اطراف مولکول مرکزی بیش از مقدار واقعی باشد در این صورت مقدار (r)g بیشتر بوده و در نتیجهی انتگرالگیری از معادلهی(۱–۲۲)، مقدار متوسط انرژی پتانسیل منفیتری را شاهد خواهیم بود که این خود میتواند بهعنوان یک منبع خطا در محاسبهی انرژی در نظر گرفته شود. در شکل(۳–۴) و (۳–۵) رفتار تابع (r)g پیشبینی شده توسط مدل در انتهای چاه جاذبه و در دمای



شکل(۳-۴): مقایسهی رفتار تابع توزیع شعاعی بر حسب چگالی در انتهای چاه جاذبه، (**+***g*(**).** در دمای T=186.6 K



همانطور که در شکل (۳–۴) و (۳–۵) مشاهده میشود مقادیر ($- \lambda$) *g* پیشبینی شده توسط مدل بیشتر از مقادیر شبیهسازی میباشد و به طور میانگین ۷ درصد خطا در پیشبینی مقادیر تابع توزیع شعاعی در ($- \lambda$) *g* نسبت به مقادیر شبیهسازی مشاهده میشود و مقادیر ($+ \lambda$) *g* نیز کمتر از مقادیر گزارش شده توسط شبیهسازی میباشد و به طور میانگین ۹/۳۱ درصد خطا در پیشبینی مقادیر تابع توزیع شعاعی در ($+ \lambda$) *g* مشاهده میشود که این به معنی بیشتر بودن سطح زیر پیک مدل نسبت به دادههای شبیهسازی و نیز به معنی بیشتر بودن تعداد مولکول ها در اطراف مولکول مرکزی نسبت به نتایج شبیهسازی است لذا به نظر میرسد که این اختلاف و خطا برای نواحی حوالی بحرانی نیز وجود داشته باشد.

دومین خاصیتی که مورد بررسی قرار می گیرد انرژی آزاد هلمهولتز میباشد. این خاصیت نیز در حوالی نقطهی بحرانی محاسبه گردیده و نتایج حاصل از آن در قیاس با دادههای تجربی نشان میدهد که در حوالی دمای بحرانی در چگالیهای نسبتاً بالا میزان خطا قابل توجه میشود شکلهای (۳-۶) و که در موالی دمای بحرانی در چگالیهای نسبتاً بالا میزان خطا قابل توجه میشود شکلهای (۳-۶) و دهد.



 $T=148 \; \mathrm{K}$ شکل(۳-۶): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی آزاد هلمهولتز در چگالیهای متفاوت و در



از شکلهای (۳–۶) و (۳–۷) میتوان دریافت که این خاصیت در نواحی با چگالیهای کم دارای میزان خطای کمتری است، از ترمودینامیک کلاسیک میدانیم که انرژی آزاد هلمهولتز به صورت زیر تعریف می گردد

 $A \equiv U - TS$

در چگالیهای کمتر میزان آنتروپی و همچنین جاذبهی بین مولکولی زیاد میباشد و لذا انرژی آزاد هلمهولتز مقدار منفیتری نسبت به چگالیهای بالاتر دارد در واقع در چگالیهای بالاتر علاوه بر منظمتر شدن سیستم، بهعلت غالب بودن نیروهای دافعه انرژی آزاد هلمهولتز مقداری مثبتتر دارد اما بر اساس پیشبینی صورت گرفته توسط مدل، به نظر میرسد که میزان جاذبهی در نظر گرفته شده برای نواحی با چگالیهای بالاتر قدری بیشتر از مقدار حقیقی میباشد چرا که جاذبهی بیشتر باعث منفیتر شدن انرژی درونی میگردد و تأثیر مستقیم آن افزایش انرژی آزاد هلمهولتز است باید توجه داشت که در چگالیهای بالا قطعاً نیروهای دافعه غالب میباشد و لذا مانند انرژی درونی، میتوان با دماست که در چگالیهای بالا قطعاً نیروهای دافعه غالب میباشد و لذا مانند انرژی درونی، میتوان با برای این خاص چاه جاذبه پیشبینی دقیق برای چگالیهای بالاتر در حوالی نقطهی بحرانی داشت. در دماهای بالاتر از نقطهی، همان طور که در شکل (۳–۸) مشاهده میشود، این مدل پیشبینی مناسبی



T=200~K شکل(۳–۸): درصد خطای مشاهده شده در محاسبهی خاصیت انرژی آزاد هلمهولتز در چگالیهای متفاوت و در

همان طور که در شکل(۳–۸) مشاهده می شود، در دمای بالاتر از نقطه ی بحرانی نیروهای دافعه نیز به مرور زیاد شده و نیروهای جاذبه نقش موثر و تعیین کننده ی خود را کم کم از دست می دهند و دیده می شود که پیش بینی ها صورت گرفته توسط مدل دقیق تر و با درصد خطای کمتری می باشد و این می شود که پیش بینی ها صورت گرفته توسط مدل دقیق تر و با درصد خطای کمتری می باشد و این مدل برای گستره ی وسیع تری از چگالی قابل کاربرد است که می توان برای مثال به دمای K و T=۲۵۰ K و T=۵۰۰ K می توان برای مثال به دمای گزارش مدل برای T و ماز تکرار آن در اینجا اجتناب می کنیم. اما از آنجائیکه انرژی آزاد هلمهولتز نیز با توجه به شده و ما از تکرار آن در اینجا اجتناب می کنیم. اما از آنجائیکه انرژی آزاد هلمهولتز نیز با توجه به

معادلات(۱–۳۲) و (۱–۳۴) از طریق تابع توزیع شعاعی به دست میآید لذا میتوان استدلال ذکر شده در مورد ارتباط (*r*) یا انرژی درونی را عیناً برای انرژی آزاد هلمهولتز بهکار برد.

۲-۲- ضریب تراکم پذیری و تراکم پذیری هم دما

سومین خاصیتی که مورد بررسی قرار می گیرد ضریب تراکمپذیری میباشد. این خاصیت مستقیماً به برهم کنشهای موجود در سیستم بستگی دارد و لذا با رسم منحنی مربوط به این خاصیت میتوان نیروهای بین مولکولی را تشریح کرد. در شکل(۳–۹) رفتار این خاصیت در دمای T=۱۵۲ K با توجه به نتایج حاصل از دادههای تجربی و نیز نتایج حاصل از محاسبات صورت گرفته بهوسیلهی مدل نشان داده شده است.



 $T=152 \; K$ شکل(۳–۹): تغییر ضریب تراکمپذیری با چگالی در دمای ثابت

همان طور که مشاهده می شود این مدل می تواند روند تغییرات ضریب تراکم پذیری را بر حسب چگالی پیش بینی کند اما نتایج حاصل از آن دارای خطاهای بسیار زیاد و بنیادی می باشد و دیده می- شود که این مدل در حوالی دمای بحرانی تنها در چگالیهای پائین قادر به پیشبینی مقادیر صحیح این خاصیت میباشد. در نواحی که چگالی بسیار کم میباشد، رفتار یک سیال شبیه به گاز ایدهال است زیرا که مولکولها در فاصله ی بسیار دور از هم قرار دارند و اثرات بین مولکولی آنها بسیار کم میباشد اما همچنان که چگالی افزایش می یابد فاصله ی بین مولکول ها کمتر شده و برهم کنش های جاذبه که اثرات بلند برد دارند به تدریج ظاهر می شوند و تا یک چگالی مشخص این افزایش جاذبه را خواهیم داشت و لذا ضریب تراکمپذیری همواره کاهش می یابد و در نهایت در یک چگالی خاص در منحنی ضریب تراکمپذیری بر حسب چگالی یک مینیمم ظاهر می شود که این نقطهی مینیمم مربوط به چگالی است که در آن چگالی نیروهای دافعه و جاذبه در تعادل با یکدیگر قرار دارند. با افزایش چگالی، متوسط فاصلهی بین مولکولی کاهش می یابد و نیروهای دافعه که اثرات کوتاه برد دارند به تدریج ظاهر شده و افزایش می یابند و بر نیروهای جاذبه غلبه می کنند و لذا منحنی سیر صعودی پیدا کرده و همواره افزایش می یابد. این افزایش در خاصیت ضریب تراکم پذیری ابتدا با شیب ملایم می-باشد ولیکن همچنانکه چگالی افزایش مییابد نیروهای دافعه بسیار بیشتر شده و در اثر تغییر کوچکی در چگالی افزایش قابل توجهای در ضریب تراکمپذیری را خواهیم داشت و لذا شیب تغییرات بسیار تند می شود. با توجه به نتایج مدل، به نظر می رسد که مقدار جاذبه ی در نظر گرفته شده برای پیش-بینی این خاصیت در حوالی نقطه ی بحرانی زیاد می باشد. همچنان که دما افزایش می یابد نتایج حاصل از مدل به نتایج تجربی نزدیکتر شده و تطبیق بهتری حاصل می شود و در یک دمای ثابت ضریب تراکمپذیری برای گسترهی وسیعتری از چگالی توسط مدل قابل پیشبینی است. شکل (۳–۱۰) رفتار ضریب تراکم پذیری محاسبه شده از طریق مدل را در قیاس با دادههای تجربی و نیز دادههای شبیه-سازی[۵۳] در دمای T=۲۸۰ K نشان می دهد.



شکل(۳–۱۰): تغییر ضریب تراکمپذیری با چگالی در دمای ثابت K شکل(۳–۱۰): تغییر ضریب تراکمپذیری با

به وضوح در شکل (۳–۱۰) میتوان دید که نیروهای جاذبه در دمای T=۲۸۰ K همچنان در چگالی-های پایین وجود دارد زیرا ضریب تراکمپذیری کوچک تر از یک میباشد اما این اثرات جاذبه نسبت به دمای T=۱۵۲ K بسیار کمتر میباشد در واقع به علت افزایش دما، نیروهای دافعه افزایش یافته و نقش تعیین کنندهای در تعیین ضریب تراکمپذیری دارند. با افزایش دما، نیروهای دافعه بر تمامی جاذبهی

موجود در سیستم غلبه می کند و دیگر نمی توان I > Z که بیان گر جاذبه می باشد را در منحنی ضریب تراکم پذیری مشاهده نمود که به عنوان مثال می توان به دمای T=۷۰۰ K و نتایج حاصل که در فصل قبل ارائه شده اشاره کرد. اما بررسی نتایج ضریب تراکم پذیری به دست آمده از طریق (r) و حاصل از مدل منجر به تحلیل بهتر مدل در محاسبه این خاصیت می باشد، در شکل (I - I) تابع توزیع به دست آمده از مدل در دمای T=۱۵۲ K برای دو چگالی متفاوت نشان داده شده است.



شکل(۳–۱۱): رفتار تابع توزیع شعاعی به دست آمده از مدل در دمای ثابت K ۲۵۲ و چگالیهای متفاوت برای سیال آرگون

در شکل(۳–۱۱) بهوضوح مشخص است که تغییرات ($^{+}$) و ($^{-}$) و ($^{-}$) و با چگالی بسیار شدیدتر از تغییرات ($^{+}$) و میباشد و همچنین با توجه به شیب تند (r) و در انتهای عرض چاه جاذبه در چگالی بالاتر، میتوان نتیجه گرفت که اختلاف ($^{+}$) و $-(^{-}$) و در چگالیهای بالاتر بسیار بیشتر است. در واقع در چگالی پائینتر تفاوت نامحسوسی بین ($^{+}$) و ($^{-}$) و وجود دارد. مفهوم فیزیکی این مشاهدات این است که در چگالی پائین تعداد مولکولهای در نظر گرفته شده در لایهی دوم، که با سطح زیر پیک دوم متناسب است و متأثر از جاذبهی مولکول مرجع میباشند، سازگار با مقادیر واقعی برای سیال حقیقی مانند آرگون میباشد اما در چگالی بالاتر، لایه دوم شکل گرفته در اطراف مولکول مرجع دارای تعداد مولکولهای بیشتری است و این به معنی اثر جاذبهی زیاد مولکول مرجع است و لذا میتوان نتیجه گرفت که مقدار (r) در انتهای چاه جاذبه زیاد میباشد و این مشکل باعث عدم دقت در پیشبینی ضریب تراکمپذیری در چگالیهای بالا میشود و لذا میتوان گفت که مقدار جاذبه-ای که به مولکولها در لایهی دوم وارد میشود بیشتر از مقدار واقعی است و (r) حاصل از مدل در دمای که به مولکولها در لایهی دوم وارد میشود بیشتر از مقدار واقعی است و (r) و حاصل از مدل در دمای که به مولکولها در لایهی دوم وارد میشود بیشتر از مقدار واقعی است و (r) حاصل از مدل در دمای که به مولکولها در لایه دوم وارد میشود بیشتر از مقدار واقعی است و (r) مال از مدل در دمای که به مولکولها در لایه دوم وارد میشود بیشتر از مقدار واقعی است و (r) مال از مدل در دمای که به مولکولها در لایه دوم وارد میشود بیشتر از مقدار واقعی است و (r) در مال از مدل در دمای که به مولکولها در لایه مای بائین قابل کاربرد است. رفتار (+۱) و و نیز عبارت (+۸) و راک و بر حسب چگالی با توجه به نتایج حاصل از محاسبات شبیه سازی و نیز نتایج حاصل از مدل برای دمای X- X- X در شکل (۳–۱۲) و (۳–۱۳) نشان داده شده است.



T=280~K شکل(۳–۱۲): مقایسهی رفتار تابع توزیع شعاعی در نقطهی تماس بر حسب چگالی در دمای

همانطور که در شکل (۳–۱۲) مشاهده میشود، این مدل رفتار (⁺۱)**g** را در گسترهی وسیعی از چگالی به دقت پیشبینی میکند.



T=280 K شکل(۱۴-۳): درصد خطای مشاهده شده برای عبارت $g(\lambda^+) - g(\lambda^+)$ در چگالیهای متفاوت و در T=280 K

علت همین دافعهی بالا تعداد مولکولها در لایهی دوم و نیز جاذبهی مولکول مرجع بر مولکولهای لایهی دوم بسیار کم است، ضریب تراکمپذیری در محدودهی وسیعی از چگالی بهطور دقیق قابل پیشبینی است. شکلهای (۳–۱۴) و (۳–۱۵) رفتار ضریب تراکمپذیری و درصد خطای مشاهده شده

در قیاس با دادههای تجربی را در دمای T= ۸۵۰ K نشان میدهد.




چهارمین خاصیتی که به بررسی آن میپردازیم تراکمپذیری همدما، ۳۸، میباشد که این خاصیت نیز مستقیماً به برهمکنشهای موجود در سیستم بستگی دارد. این خاصیت نیز در حوالی دمای بحرانی و فوق بحرانی محاسبه شده و نتایج نشان میدهد که هرچه دما افزایش پیدا میکند، نتایج دقیق تر می-شود در واقع تراکمپذیری همدما میزان توانایی سیستم برای متراکم شدن در یک دمای ثابت را نشان میدهد و در یک دمای ثابت هرچه میزان نیروهای جاذبه بیشتر باشد، قابلیت تراکم سیستم بیشتر است. در چگالیها کم مولکولها حجم زیادی را اشغال میکنند و مولکولها به قدری از هم دورند که بیشتر اوقات نیروهای بین مولکولی نقش مهمی در قابلیت تراکم سیستم ندارند و گاز مانند گاز ایدهال رفتار میکند لذا انتظار میرود همچنان که چگالی افزایش مییابد، اثرات نیروهای جاذبه به واسطهی نزدیک شدن مولکولها به یکدیگر بیشتر شده و جاذبه به تدریج افزایش یابد و گاز از شرایط ایدهال فاصله بگیرد و همچنان که مولکولها به یکدیگر نزدیک میشوند، اما نه در حدی که با یکدیگر در تراس باشند، اثرات جاذبه مهم و مهمتر میشود و تأثیر مستقیم آن افزایش هرچه بیشتر در قابلیت تراکم سیستم است. اما در چگالیهای بالا مولکولها به طور متوسط به یکدیگر نزدیک هستند و با شود چون این نیروها باعث دور شدن مولکولها از یکدیگر می شود. برای توضیح و تفسیر این خاصیت محاسبه شده شده شده است.



T=280~Kشکل(۳–۱۶): تغییر ضریب تراکمپذیری همدما با چگالی در دمای ثابت

با بررسی رفتار تجربی تراکمپذیری همدما، که در شکل(۳–۱۶) نشان داده شده است، میتوان دریافت که در دمای ثابت T=۲۸۰ K همچنان که چگالی افزایش مییابد ابتدا افزایش در تراکمپذیری همدما را خواهیم داشت، که همان طور که گفته شد به خاطر نزدیک شدن مولکول ها به یکدیگر و افزایش نیروهای جاذبه است، و در ادامه از یک نقطه یماکزیمم عبور کرده و سپس کاهش در تراکمپذیری همدما را خواهیم داشت، که همانطور که گفته شد بهخاطر تماس مولکولها با یکدیگر و افزایش نیروهای دافعه است، و نقطهی ماکزیمم مشاهده شده در نمودار مربوط به چگالی است که در آن نیروهای جاذبه و دافعه در تعادل با یکدیگر قرار دارند و با عبور از این نقطه به دلیل افزایش تماس مولکولها دافعه افزایش مییابد و قابلیت تراکم سیستم کاهش مییابد. با توجه به توضیحات ارائه شده و نیز با توجه به شکل(۳–۱۶) مشخص میشود که این مدل توانایی پیش بینی روند مناسبی برای خاصیت تراکمپذیری همدما را دارد اما در دمای ۲۰۸ K تا تنها در چگالیهای پائین قادر به پیش-بینی دقیق این خاصیت می باشد و در چگالیهای بالا مقدار جاذبه ی بیشتری را در قیاس با دادههای تجربی پیش بینی می کند. برای بررسی بیشتر، در شکل(۳–۱۷) رفتار تابع توزیع شعاعی پیش بینی شده توسط مدل برای دمای K تاکم است.



شکل (۳-۱۷): رفتار تابع توزیع شعاعی به دست آمده از مدل در دمای ثابت K ۲۸۰ و چگالی های متفاوت برای سیال آرگون

همچنان که در شکل(۳–۱۷) نشان داده شده است، عملاً بعد از سه قطر مولکولی تابع (r) همگرا می شود و لذا به نظر می رسد که جاذبه ی در نظر گرفته شده برای مدل در چگالی های بالاتر ایجاد خطا می کند و سطح زیر پیک اول و تجمع مولکول ها در اطراف مولکول مرجع را بیشتر از مقدار واقعی نشان می دهد و با توجه به معادله ی (۱–۲۵) می توان دریافت که به علت زیاد بودن مقدار (r), تراکم-پذیری هم دما به دست آمده از طریق مدل بیشتر از داده های تجربی می باشد. در شکل (۳–۱۸) نیز رفتار تراکم پذیری هم دما در دمای ثابت T=۷۲۰ K نشان داده شده است.



شکل(۳–۱۸): تغییر ضریب تراکم پذیری همدما با چگالی در دمای ثابت T=720 K

همانطور که در شکل(۳–۱۸) دیده میشود، هیچگونه افزایش جاذبهای در اثر افزایش چگالی وجود ندارد، در دماهای بسیار بالا به علت برخورد شدید مولکولها به یکدیگر، نیروهای دافعه غالب هستند و حتی در چگالیهای بسیار پائین نیز اثرات جاذبهای دیده نمیشود زیرا در دماهای بالا به خاطر انرژی جنبشی بسیار بالای مولکولها، حرکت آنها بسیار سریع میباشد و شدیداً در حال برخورد به یکدیگر میباشند و تماس آنها با یکدیگر باعث دافعهی بسیار زیادی میشود بهطوریکه هیچ اثر جاذبهای را نمی توان دید و لذا با افزایش چگالی همواره کاهش در قابلیت تراکم سیستم را، به علت دافعهی شدید، خواهیم داشت و ضریب تراکمپذیری همدما همواره کاهش مییابد و لذا مدل در این ناحیه پیشبینی مناسبی را ارائه میدهد.

۳-۳- ضریب دوم ویریال

با توجه به معادلهی(۲–۱۵)، ضریب دوم ویریال محاسبه شده تابع عرض چاه جاذبه میباشد و با در نظر گرفتن عرض چاه ۲/۰=λ تنها میتوان در نواحی با چگالیهای کم پیشبینی مناسبی داشت. در واقع ضریب دوم ویریال محاسبه شده تا دمای ۲ ۳۶۰ = T مربوط به گاز آرگون است که در فشار ۱ تا ۲ اتمسفر قرار دارد. باید توجه داشت که محاسبهی ضریب دوم ویریال در چگالیهای بالاتر، به علت وجود دافعه بیشتر، نمیتواند به تنهایی ضریب تراکمپذیری یک سیال را به خوبی مشخص کند و لذا با در نظر گرفتن عرض چاه جاذبهی کمتر و نیز در نظر گرفتن ضرایب بالاتر معادلهی ویریال میتوان

در پایان می توان اظهار داشت که با توجه به مطالعهی صورت گرفته، این مدل قادر به پیش بینی دافعهی بین مولکولی در دماهای بالا می باشد ولی در چگالی های بالا نمی تواند پیش بینی مناسبی برای دافعه داشته باشد همچنین این مدل برای چگالی های پائین می تواند به خوبی جاذبه را پیش بینی کند. این مدل در پیش بینی خواص انرژی درونی و انرژی آزاد هلمهولتز در حوالی دمای بحرانی و همچنین فوق بحرانی بسیار موفق می باشد.

آیندہنگری

در ترمودینامیک آماری محاسبه یخواص ترمودینامیکی سیالات با استفاده از تابع توزیع شعاعی بسیار مورد تحقیق و توجه است. در سالهای اخیر تلاش بسیار زیادی برای به دست آوردن تابع توزیع شعاعی از تئوریهای معادلات انتگرالی و نیز روشهای شبیه سازی صورت گرفته است. ما نیز در این پایان نامه سعی کردیم تا با استفاده ی از یک تئوری معادله انتگرالی مناسب، که در آن شرط مغزی رعایت شده است، عباراتی تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی به دست آوریم و در ادامه با استفاده ی از این عبارات تحلیلی خواص ترمودینامیکی سیال آرگون را در نواحی مختلف محاسبه کردیم. اما همان-طور که می دانیم در مدل پتانسیل چاه مربعی، مدلی نسبتاً واقعی و ساده است که در آن پارامترهای مهم عرض چاه جاذبه و عمق چاه جاذبه وجود دارد که می توان با محاسبات بیشتر و البته پیچیده تر وابستگی این پارامترها را با دما و چگالی به دست آورد. همچنین به نظر می رسد که استفاده ی از مدلهای پتانسیل واقعی تر و نیز استفاده ی از قطر موثر به جای قطر ثابت برای مولکولهای سیالات

امید است که با توجه به پیشرفتهای اخیر در محاسبات شبیهسازی و تئوریهای معادلات انتگرالی و همچنین استراتژیهای جدید و پیشرفته و نیز افزایش قدرت کامپیوترها، بتوان در آینده تابع توزیع شعاعی مناسب تری را در اختیار داشت به طوری که با استفاده از آن خواص ترمودینامیکی سیالات ساده در حالت مایع و نیز گسترهی وسیع تری از حالت های ترمودینامیکی قابل پیش بینی باشد.

فهرست منابع:

[1]- http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=120

[2]- D. L. Goodstein. (1985), "States of matter", Dover phoenix, America.

[3]- A. P. Sotton. (1993), "*Electronic Structure of Materials*", Oxford Science Publications, pp. 10-12.

[4]- M. A. Wahab. (2005), "Solid State Physics: Structure and Properties of Materils", Alpha Science, Oxford United kingdom, pp. 1-3.

[5]- F. White. (2003), "Fluid Mechanics", McGraw-Hill, New York, p. 4.

[6]- C. A. Croxton. (1978), "Interoduction to liquid state", John Wiely & Sons, New York.

[7]- G. Turrell. (1997), "Gas Dynamics: Theory and Applications", John Wiley & Sons, New York, pp. 3-5.

[8]- G. Murthly et al. (1997) "Super fluids and Super solids on Frustrated Two Dimensional Lattices", Phys. Rev. B, 55, pp. 3104-3121.

[۹]-ناکامایای، بوچر ر. ف، (۱۳۸۲) *"مقدمهای بر مکانیک سیالات"*، شجاعی فرد. م. ح، احمدی بویاغچی. ف، نورپور هشترودی. ع، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ص ۹.

[۱۰]-نازگوئی م، (۱۳۷۰) " روش نوین در حل مسائل مکانیک آماری"، انتشارات ارکان اصفهان، اصفهان، ص ۱۸.

[11]- L. A. F. Coelho, J. V. Deoliveria, F. W. Tavares, M. A. Matthews.(2002) "Role of attractive forces in self-diffusion and mutual diffusion in dense simple fluids and real substances", Fluid phase Equilibria, 194-197, pp. 1131-1140.

[12]- A. R. Leach. (1986), "Molecular modeling principals and application", Southampton Uneversity press, England.

[13]- F. Barocchi, P. Chieux, R. Magli, L. Reatto, M. Tau. (1993) "Static structure of dense Krypton and inter atomic intrection", J. phys: conds. Matter, 5, pp. 4299-4314.

[14]- D. Pini, Ge. Jialin, A. Parola, L. reatto. (2000) "Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions", Chem. Phys. Lett, 327, pp. 209-215.

[15]- D. Henderson. (2010), "Condensed Matter Physics", Vol. 13, No 1, 13002: 1.10.

[16]- Hervé Guérin. (2011), "Journal of Molecular Liquids", 164, pp.162–170.

[17]- Bing-Jian Zhang. (1999), "Fluid Phase Equilibria", 154, pp. 1–10.

[18]- http://en.wikipedia.org/wiki/Argon.

[19]- S. Perkins. (2000), "HARF! Argon's not so noble after all ", Science News, 158, p.132.

[20]- J. M. Bomont. (2008), "*Recent advances in the field of integral equation theories: drdge functions and applications to classical fluids*", John Wiley & Sons, New York.

[۲۱]-پارسافر. غ، (۱۳۸۰)، "ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها"و انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.

[22]- A. Ben-Naim. (1992) "Statisical thermodynamics for chemist and Biochemist", Plenum press, New York.

[23]- D. A. McQuarri. (1975), "Statistical Mechanics", Hrper and Row, New York.

[24]- H. Touba, G. A. Mansoori. (1997) "An Analytic Expression for the first shell of the Radial distribution function", Int. J. Therm, 18, pp. 1217-1234.

[25]- Henderson D. and Grundke E. W. (1975) "*Direct correlation function: Hard sphee fluid*", J. of. Chem. Phys. 2, 63, pp 601-607.

[26]- M. Ben-Naim. (1992) "Statistical Thermodynamics for chemist and Biochemist" Plenum press, New York.

[27]- R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) "*Physical chemistry*", John Wiley, New York.

[۲۸]-طبری نیا. ف، (۱۳۸۰)، پایان نامه ارشد: *"تابع همبستگی مستقیم سیالات چگا و ارائه معادله حالت شبه* سخت"، دانشکده علوم، دانشگاه مازندران.

[29]- E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) "A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures", J. Chem. Phys, 103, pp. 4672-4678.

[30]- H. Touba, G. A. mansoori, E. Matteoli, (1998) "Subcritical and supercritical water radial distribution function", Int. J. Thermophys, 19, pp. 1447-1471.

[31]- R. Chandra Singh, J. Ram. (2006) "*Thermodynamically self-consistent integral equation theory for pair-correlation functions of molecular fluids-*", Phys. A, 369, pp. 493-508.

[32]- E. Keshavarzi, G. A. Parsafar. (2001) *"The direct correlation function and its interpretation via the linear isotherm regularity"*, J. Phys. Soc. Jpn, 70, pp. 1979-1985.

[33]- D. Frenkel, B. Smit. (2002), "Understanding molecular simulation from algorithms to applications", Second edition, Academic press, Standiego.

[34]- G. J. Throop, R. J. Bearman. (1966) "*The pair correlation functional and thermodynamic properties for the Lennard-joens* (6,12) potential and the percuss-*Yevick equation*", Physia, 32, pp. 1298-1311.

[35]- R. O. Watts. (1969) "Percus-Yevick approximation for the truncated Lennard-Jones (6, 12) potential applied to Argon", J. Chem. Phys, 50, pp. 984-988.

[36]- T. L. Hill. (1956), "Statistical mechanics", McGraw-Hill, New York.

[۳۷]-گوهرشادی الف، موسوی م، (۱۳۸۶)، *"ترمودینامیک آماری"،* انتشارات دانشگاه فردوسی، مشهد.

[38]- O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) "State structure factor and thermodynamic properties of binar Yukawa mixture", Physica A, 325, pp. 319-332.

[39]-F. kermanpour, M Fattahi. (2009) "*Prediction of the structure factor behavior of mono atomic fluids using the HNC approximation and the ISM equation of state*", J. molecular liquids, 148, pp. 13-17.

[40]- N. Farzi, R. Safari. (2005) "Derivation of structure factor S(Q), of liquid alkali metals and simple fluids using the LIR" fluid phase equilibria, 236, pp. 212-221.

[41]- P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (1967) "structure of liquids. IV. Direct correlation functions of liquid Argon", J. Chem. Phys, 46, pp. 1412-1420.

[42]- S. W. Brelvi, J. P. O Connell. (1972) "Analysis of a first- order perturbation theory for the direct correlation function of ense fluids" Can. J. Chem, 50, pp. 3135-3142.

[43]- D. Henderson, S. J. Davision. (1967), "Statistical mechanics", edited H. Eyring Academic, New York.

[44]- J. K. Percus, G. L. Yevick. (1958) "Analysis of classical Statistical mechanics by means of collective coordinates", Phys. Rev, 110, pp. 1-13.

[45]- Chun-Xi Li, Zi-Hao Wang, Yi-Gui Li, Jiu-Fang Lu. (2002) "*Two-body integral for hard sphere fluid based onTang-Lu RDF expression*", Fluid phase Equilibria, 201, pp. 37-45.

[46]- M. Adda-bedia, E. Katza, D. Vella. (2008) "Solution the Percuss- Yevick equation for hard hyperspheres, in even dimensions", J. Chem Phys, 129, pp. 1-11.

[47]-Sk. Sinha. (2005) "Introduction to Statistical mechanics", Alpha science, India.

[48]- D. Henderson. (1975) *"Direct correlation function: hard sphere fluid"*, J. Chem Phys, 63, pp. 601-606.

[49]- K. Katsov, J. D. Weeks. (2000) "Determining liquid structure from the tail of the direct correlation function", J. Statistical. Phys, 100, pp. 107-134.

[50]- E. K. Goharshadi, A. Morsali, G. A. Mansoori. (2007) "A molecular dynamics study on the role of attractive and repulsive forces in internal energy, internal pressforesure and structure of dense fluids", Chem. Phys,pp 332-338.

[51]- D. Pini, A. Parola, L. Reatto. (2001) "A simple approximation for fluids with narrow , 100, pp. 1507-1516. Attractive potentials", Mol Phys

[52]- R. B. Stewart, R. T. Jacobsen. (1989) "*Thermodynamic properties of Argon from the Tripl Point to 1200K with pressures to 1000 MPa*", J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, pp. 639-798.

[53]- J. Largo, J. R. Solana, S. B. Yuste, A. Santos. (2005) "Pair correlation function of short-ranged square-well fluids", J. Chem Phys, 122, pp. 1-12.

Abstract

Distribution functions have an important role in the extensive and development of dense fluids theories. By using of these functions many of thermodynamic properties of dense fluid can be calculated. In recent years indicated that by using the core condition at computing the radial distribution function can be led to reduction of thermodynamic inconsistency. In this work have been tried to present analytical expression for radial distribution function by using the square-well potential and a kind of model for integral equation, in which the core condition has been observed and numerical solution of Ornstein-Zernike is available. Studies have been done on argon fluid and have been done survey on quality of radial distribution function at different thermodynamic state. Treatments of radial distribution function at different thermodynamic state have been considered and it's found that at super critical and near the critical point it's acceptable. For data point of radial distribution function at sub and super critical of argon fluid, analytical expression is obtained. And for square well potential width of the attractive well, λ_{i} is determined according to best result for internal energy at near the critical point so that 0.7 is found. By using these analytical expressions for radial distribution function have calculated the thermodynamic properties at different region and these properties compared with experimental data. According to this study it's found that this model is successful for prediction of internal energy and Helmholtz free energy near the critical temperature and the results for these properties has more accurate above the critical temperature. Also this model is successful for prediction of isothermal compressibility factor and compressibility factor.

KEWORDS: Argon fluid, radial distribution function, thermodynamic properties, square-well potential, core condition approximation



Shahrood University of Technology Faculty of chemistry

Investigation of thermodynamic properties for Argon fluid by integral equations method with Hard-Core and attractive tail of Square-Well potential

Mokhtar Ganjali Koli

Supervisor: Dr. Hossein Nikoofard

Advisor:

Dr. Zahra Kalantar

2012 September