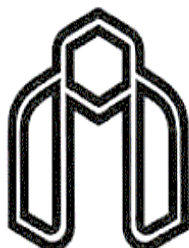


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی-فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

پیش بینی ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات قلیایی مایع روبیدیم و سزیم با استفاده از مدل

پتانسیل چاه مربعی

نگارنده: ناهید رحمتی

استاتید راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

دکتر زهرا کلانتر

دی ۱۳۹۵

تقدیم به:

خدایی که آفرید

جهان راه انسان راه عقل راه علم راه معرفت راه عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید:

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان مادرم

که هر چه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هر چه بکوشم قطره ای از دریای بی کران مهربانی تان را

سپاس نتوانم گفت. امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

و به خواهرانم، همراهان همیشگی و پشتوانه های زندگی

که در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم. قلبم لبریز از عشق به شماست و خوشبختی تان

منتهای آرزویم.

ره آوردی گران سنگ تر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم لایق ذره ای از

مهر بی پایانتان باشد.

سپاس:

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگاران بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی رسید. از استاد گراتقدرم جناب آقای دکتر نیکوفرد و سرکار خانم دکتر کلانتر به پاس زحمات بی دریغ و بردباری بی نظیرشان و نیز راهنمایی های ایشان در پیمودن این مسیر کمال سپاس را دارم. هم چنین از تمام دوستانم که با تکیه بر دوستی و محبتشان توانستم این پروژه را به پایان برسانم کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

- اینجانب **ناهید رحمتی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه پیش بینی ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات قلیایی مایع روبیدیم و سزیم با استفاده از مدل پتانسیل چاه مربعی تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد و دکتر زهرا کلانتر متعهد می شوم :
- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان‌نامه، ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات قلیایی مایع شامل سزیم و روبیدیم در گستره‌ی وسیعی از دما و چگالی محاسبه گردید. در این پروژه، تابع همبستگی مستقیم با استفاده از تئوری تقریب متوسط کروی (MSA) و به‌کارگیری مدل پتانسیل چاه مربعی برای برهم‌کنش جفت در هر دما و چگالی محاسبه گردید و از آن برای به‌دست آوردن فاکتور ساختار در نواحی ترمودینامیکی مختلف استفاده شد. تابع توزیع شعاعی در نقطه‌ی تماس (قطر مولکولی) با استفاده از قاعده‌ی هم‌دمای خطی در هر دما و چگالی محاسبه گردید و تغییرات آن با دما و چگالی بررسی شد. در این محاسبات، قطر مولکولی به کار رفته به صورت موثر در نظر گرفته شد و وابستگی آن به دما محاسبه گردید. با استفاده از روش ارائه شده، رفتار ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات سزیم و روبیدیم مایع در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده با داده‌های تجربی قابل دسترس مقایسه گردید که از توافق و تطابق خوبی برخوردار بودند. همچنین وابستگی چگالی و دمایی کشش سطحی این مایعات به صورت یک رابطه‌ی همبستگی ارائه گردید که مرتبه‌ی بزرگی و علامت ضرایب این رابطه‌ی همبستگی برای مقادیر محاسباتی و تجربی از توافق خوبی برخوردار بودند. در ادامه، با استفاده از روش ارائه شده ویسکوزیته‌ی این دسته از فلزات قلیایی مایع پیش‌بینی گردید که در مقایسه با مقادیر تجربی آن‌ها از توافق خوبی برخوردار بوند.

کلمات کلیدی: ضریب نفوذ، کشش سطحی، فلزات قلیایی مایع، پتانسیل چاه مربعی، تابع توزیع شعاعی.

مقالات مستخرج شده از پایان نامه:

Prediction of diffusion coefficient for the Rb and Cs liquid alkali metals near melting point.

هجدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه تهران، کیش، اسفند ۱۳۹۴.

Studying structure factor of rubidium and cesium liquid alkali metals using square-well model.

هجدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه تهران، کیش، اسفند ۱۳۹۴.

فهرست مطالب

فصل اول: خواص انتقالی و خواص سطحی	۱
۱-۱- تاریخچه	۲
۲-۱- خواص انتقالی	۴
۱-۲-۱- نفوذ	۵
۲-۲-۱- روش‌های نظری محاسبه‌ی ضریب نفوذ در مایعات	۶
۳-۱- خواص سطحی	۷
۱-۳-۱- کشش سطحی	۹
۲-۳-۱- روش‌های نظری محاسبه‌ی کشش سطحی در مایعات	۱۲
۴-۱- برهم‌کنش‌های بین مولکولی	۱۳
۱-۴-۱- پتانسیل کرات سخت	۱۵
۲-۴-۱- پتانسیل کرات نرم	۱۵
۳-۴-۱- پتانسیل چاه مربعی	۱۶
۵-۱- نظریه‌ی اختلال	۱۶
۶-۱- تابع توزیع شعاعی	۱۹
۲-۶-۱- روش‌های تعیین تابع توزیع شعاعی	۲۲
۳-۶-۱- تابع همبستگی مستقیم و معادله‌ی OZ	۲۳
۷-۱- محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع توزیع شعاعی	۲۶
۸-۱- فاکتور ساختار سیال	۳۰
۹-۱- قاعده‌ی همدمای خطی (LIR)	۳۲
۱۰-۱- فلزات قلیایی مایع	۳۴
فصل دوم: ارائه روش محاسبات	۳۷
۱-۲- روش محاسبه‌ی ضریب نفوذ	۳۸

۴۱	۲-۲- روش محاسبه‌ی کشش سطحی
۴۳	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۴۴	۱-۳- محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در نقطه‌ی تماس
۴۷	۲-۳- محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات سزیم و روبیدیم
۴۹	۳-۳- مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده با داده‌های تجربی
۵۰	۴-۳- محاسبه‌ی ضریب نفوذ و مقایسه‌ی رفتار آن با داده‌های تجربی
۵۸	۵-۳- محاسبه‌ی کشش سطحی و مقایسه‌ی رفتار آن با داده‌های تجربی
۶۶	۶-۳- وابستگی پارامتر قطر مولکولی به دما
۶۴	۷-۳- محاسبه‌ی ویسکوزیته
۶۶	۸-۳- نتیجه‌گیری
۶۷	۸-۳- آینده‌نگری
۶۹	پیوست
۷۲	منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): مشاهده اثر کشش سطحی در پدیده‌های روزمره. ۱۱
- شکل (۲-۱): تغییرات تابع $g(r)$ بر حسب فاصله‌ی کاهش‌یافته (r/σ) برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص. ۲۲
- شکل (۳-۱): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن‌ها بر اساس فاصله‌ی کاهش‌یافته. ۲۶
- شکل (۱-۳): نمودار $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی $500-1000$ K و چگالی $10/88-13/378$ molL⁻¹. ۴۴
- شکل (۲-۳): نمودار تغییرات ضریب A بر حسب $1/RT$ برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی $500-1000$ K. ۴۵
- شکل (۳-۳): نمودار تغییرات ضریب B بر حسب $1/RT$ برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی $500-1000$ K. ۴۵
- شکل (۴-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم مایع بر حسب بردار موج کاهش‌یافته در (الف) $T=500$ K و $\rho^*=0/626$ و (ب) $T=1600$ K و $\rho^*=0/429$ ۴۸
- شکل (۵-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم مایع بر حسب بردار موج کاهش‌یافته در (الف) $T=350$ K و $\rho^*=0/813$ و (ب) $T=1400$ K و $\rho^*=0/328$ ۴۸
- شکل (۶-۳): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل بر حسب بردار موج برای سزیم مایع با داده‌های تجربی در دمای 773 K و چگالی $11/813$ molL⁻¹. ۴۹
- شکل (۷-۳): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل بر حسب بردار موج برای روبیدیم مایع با داده‌های تجربی در دمای 313 K و چگالی $17/500$ molL⁻¹. ۵۰
- شکل (۸-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ سزیم مایع بر حسب چگالی در چندین ایزوترم. ۵۲
- شکل (۹-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ سزیم مایع بر حسب دما در چندین ایزوکور. ۵۳
- شکل (۱۰-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ روبیدیم مایع بر حسب چگالی در چندین ایزوترم. ۵۴
- شکل (۱۱-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ روبیدیم مایع بر حسب دما در چندین ایزوکور. ۵۴

- شکل (۳-۱۲): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع با داده‌های شبیه سازی MD در $T^* = 5$ ۵۵
- شکل (۳-۱۳): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع با داده‌های شبیه سازی MD در $T^* = 3$ ۵۵
- شکل (۳-۱۴): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای سزیم مایع با داده‌های حاصل از تئوری ساختار ویژه ۵۶
- شکل (۳-۱۵): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای روبیدیم مایع با داده‌های حاصل از تئوری ساختار ویژه ۵۶
- شکل (۳-۱۶): نمودار سه بعدی تغییرات کشش سطحی سزیم مایع با دما و چگالی ۵۹
- شکل (۳-۱۷): نمودار تغییرات سه بعدی کشش سطحی روبیدیم مایع با دما و چگالی ۵۹
- شکل (۳-۱۸): مقایسه‌ی رفتار کشش سطحی محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی ۶۰
- شکل (۳-۱۹): مقایسه‌ی رفتار کشش سطحی محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی ۶۱
- شکل (۳-۲۰): مقایسه‌ی رفتار کشش سطحی محاسبه شده از مدل برای سدیم مایع با مقادیر تجربی ۶۲
- شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی سزیم مایع برحسب دما در محدوده‌ی دمایی ۳۱۵ تا ۹۰۰ کلوین ۶۳
- شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی روبیدیم مایع برحسب دما در محدوده‌ی دمایی ۳۲۰ تا ۹۵۰ کلوین ۶۳
- شکل (۳-۲۳): مقایسه‌ی رفتار ویسکوزیته‌ی محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی ۶۵
- شکل (۳-۲۴): مقایسه‌ی رفتار ویسکوزیته‌ی محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی ۶۵

فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۱): مشخصات فلز سزیم.....	۳۵
جدول (۲-۱): مشخصات فلز روبیدیم.....	۳۶
جدول (۱-۳): ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله‌ی LIR برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۵۰۰-۱۰۰۰ و روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۵۰۰-۱۶۰۰.....	۴۶
جدول (۲-۳): مقادیر $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ برای فلز سزیم مایع در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی.....	۴۶
جدول (۳-۳): مقادیر $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ برای فلز روبیدیم مایع در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی.....	۴۶
جدول (۴-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز سزیم مایع در دمای $T=700\text{K}$ و قطر مولکولی $d=4/24\text{ \AA}$	۵۱
جدول (۵-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز سزیم مایع در دمای $T=900\text{K}$ و قطر مولکولی $d=4/37\text{ \AA}$	۵۱
جدول (۶-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز روبیدیم مایع در دمای $T=900\text{K}$ و قطر مولکولی $d=4/00\text{ \AA}$	۵۱
جدول (۷-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز روبیدیم مایع در دمای $T=1400\text{K}$ و قطر مولکولی $d=4/11\text{ \AA}$	۵۲
جدول (۸-۳): مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ به دست آمده از مدل برای سدیم مایع با مقادیر تجربی.....	۵۷
جدول (۹-۳): مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی کشش سطحی به دست آمده از مدل با نتایج سایر روش‌ها و مقادیر تجربی در نزدیکی نقطه‌ی ذوب.....	۶۰
جدول (۱۰-۳): مقایسه‌ی مقادیر تجربی و محاسباتی ضرایب معادله‌ی (۳-۳) برای فلز سزیم مایع.....	۶۱
جدول (۱۱-۳): مقایسه‌ی مقادیر تجربی و محاسباتی ضرایب معادله‌ی (۳-۳) برای فلز روبیدیم مایع.....	۶۱

جدول (۳-۱۲): مقایسه‌ی مقادیر تجربی و محاسباتی ضرایب معادله‌ی (۳-۳) برای فلز سدیم
مایع.....۶۳

فصل اول

خواص انتقالی و خواص سطحی

۱-۱- تاریخچه

ایده‌ی نیروهای بین مولکولی تاریخچه‌ای طولانی دارد و این ایده که مولکول‌ها به عنوان منبعی از نیروهای جاذبه و دافعه هستند اولین بار توسط بوسکوویچ^۱ فرمول‌بندی شد. این محقق فرض کرد که وقتی مولکول‌ها بسیار به یکدیگر نزدیک می‌شوند همدیگر را دفع می‌کنند ولی وقتی فاصله افزایش می‌یابد به‌طور تناوبی همدیگر را دفع یا جذب می‌نمایند. در سال ۱۸۵۷ میلادی کلازیوس^۲ این نظریه را این‌طور اصلاح کرد که مولکول‌ها وقتی خیلی به یکدیگر نزدیک شوند همدیگر را دفع می‌کنند ولی هر چه فاصله بیشتر شود همدیگر را جذب می‌کنند و از یک فاصله بیشتر مقدار آن به صفر می‌رسد [۱].

ماکسول برای بررسی سینتیک گازها ایده‌ی برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز را مطرح کرد [۱]. این محقق فرض کرد نیروها ذاتاً دافعه هستند ولی وقتی فاصله‌ی بین مولکول‌ها زیاد می‌شود این نیروی دافعه کاهش می‌یابد. بولتزمن محاسبات مشابهی در همین زمینه انجام داد ولی به‌جای در نظر گرفتن نیروهای دافعه، نیروهای جاذبه را در نظر گرفت. با وجود این تفاوت فاحش در نیروهای بین مولکولی، نتایج محاسبات بولتزمن با نتایج محاسبات ماکسول تقریباً مشابه بود.

در سال ۱۸۷۷ میلادی وان‌دروالس^۳ یک معادله‌ی حالت برای گازها مطرح نمود، به‌طوری که او فرض کرد که مولکول‌ها کرات سخت نفوذ ناپذیر هستند و با یک میدان جاذبه احاطه شده‌اند [۱]. این مفهوم نشان می‌دهد که فشار چنین گازی از گاز ایده‌آل کم‌تر است. به علاوه حجم غیر صفر مولکول‌های گازی، حجم قابل دسترس برای حرکت‌های مولکولی را کاهش می‌دهد. معادله‌ی حالت وان‌دروالس به صورت زیر ارائه شد [۱]:

$$\left(p + \frac{a}{v_m^2}\right)(v_m - b) = RT \quad (1-1)$$

¹ Boscovich

² Clausius

³ Van der waals

که پارامتر a نشان‌دهنده‌ی میزان جاذبه‌ی بین مولکولی، پارامتر b نشان‌دهنده‌ی کاهش در حجم قابل دسترس برای مولکول‌ها به علت حجم مشخص مولکول‌ها، R ثابت بنیادی گازها و v_m حجم مولی گاز است. اهمیت این معادله‌ی حالت در پیش‌بینی نقطه‌ی انتقال فاز گاز-مایع و نقطه‌ی بحرانی است. مطالعات وان‌دروالس نشان داد که وجود فاز متراکم ناشی از نیروهای جاذبه است و همچنین قابلیت تراکم‌پذیری اندک این مواد به علت وجود دافعه‌های بین مولکولی در فواصل نزدیک است. در آن زمان منشاء نیروهای بین مولکولی به خوبی درک نشده بود.

از اواخر قرن نوزدهم مطالعات قابل توجهی برای فرمول‌بندی دقیق ارتباط بین مواد و نیروهای بین مولکولی صورت گرفت. هدف از این مطالعات این بود که با استفاده از نیروهای بین مولکولی بتوان خواص ماده را پیش‌بینی نمود. در مورد گازهای رقیق و بلورهای کامل این هدف سریع‌تر محقق شد. به هر حال استفاده از این نظریه‌ها برای محاسبه‌ی خواص ماده با محدودیت عدم وجود عبارت دقیق پتانسیل بین مولکولی مواد بود. به همین علت توجه به منشاء و طبیعت نیروهای بین مولکولی گسترش یافت.

حتی وقتی که منشاء این نیروها در حدود سال ۱۹۳۰ مشخص شد [۱]، مشکلاتی در محاسبات آغازین^۱ در مورد این نیروها از طریق مکانیک کوانتومی وجود داشت. زیرا معادله‌ی شرودینگر فقط برای سیستم‌های دوتایی به‌طور دقیق قابل حل بود. از این رو مدل‌های مختلفی برای نمایش نیروهای بین مولکولی ارائه شد که این آغازی بود بر مدل‌هایی که ابتدا یک عبارت ریاضی را برای ارتباط بین نیروهای مولکولی و فواصل بین مولکولی فرض می‌کردند. سپس با محاسبه‌ی خواص فیزیکی ماده از این نظریه و مقایسه‌ی نتایج حاصل از این نظریه با تجربه صحت مدل را بررسی می‌نمودند. اگر بین نتایج نظری و تجربی توافقی حاصل می‌شد نشان می‌داد که تابع ریاضی فرض شده برای ارتباط بین نیروهای بین مولکولی و فواصل بین مولکولی صحیح بوده است. با پیشرفت‌های انجام شده در این زمینه این سوال بسیار مهم برای دانشمندان این رشته شکل گرفت که آیا با اندازه‌گیری خواص فیزیکی ماده می‌توان به

^۱ ab-initio

نیروهای بین مولکولی آن ماده پی برد یا خیر؟ پیشرفت‌های اخیر در اندازه‌گیری خواص توده‌ای ماده^۱، اندازه‌گیری خواص میکروسکوپی (طیف سنجی و...) و تکنیک‌های آنالیز داده‌ها باعث تغییرات روزافزون در این حوزه شده است به طوری که اکنون می‌توان با اطمینان بیشتری در مورد نیروهای بین مولکولی، مولکول‌های ساده صحبت کرد.

۱-۲- خواص انتقالی

هرگاه سیالی از لحاظ یکی از خواص ترکیب، دما و یا سرعت مولکول‌ها غیر یکنواخت باشد پدیده‌های انتقالی برای یکنواخت شدن آن خاصیت در سیستم اتفاق می‌افتند. به‌طور کلی انتقال یک خاصیت معین مثل جرم، اندازه‌ی حرکت و یا انرژی از یک قسمت سیستم به قسمت دیگر را فرآیند انتقالی نامیده و میزان انتقال آن را با شار آن خاصیت بیان می‌کنند. شار مقداری از خاصیت است که از واحد سطح در واحد زمان می‌گذرد. مشاهدات تجربی خواص انتقالی نشان می‌دهد که شار یک خاصیت، J ، با گرادیان^۲ خاصیت مربوطه، W ، متناسب است:

$$J \propto \nabla W \quad (2-1)$$

به‌طور کلی پدیده‌های هدایت الکتریکی، هدایت گرمایی^۳، ویسکوزیته^۴ و نفوذ^۵ خواص انتقالی نامیده می‌شوند چون در تمام این موارد یک خاصیت فیزیکی توسط سیال منتقل می‌شود. چنانچه گرادیان دمایی در درون سیستم وجود داشته باشد سیستم در حال تعادل گرمایی نیست و انرژی گرمایی در جهت گرادیان دما منتقل می‌شود. به این پدیده هدایت گرمایی می‌گویند. اگر اختلاف غلظت مواد در نواحی مختلف یک محلول وجود داشته باشد سیستم در حال تعادل مادی نیست و ماده آن‌قدر در جهت گرادیان غلظت منتقل می‌شود تا ترکیب یکنواختی حاصل شود، این پدیده نفوذ نام دارد.

¹ Bulk Properties of Matter

² Gradient

³ Thermal conductivity

⁴ Viscosity

⁵ Diffusion

پدیده‌ی ویسکوزیته که یکی دیگر از خواص انتقالی سیالات محسوب می‌شود، ناشی از انتقال اندازه حرکت خطی از میان یک سیال تحت گرادیان سرعت است. در هدایت الکتریکی نیز در اثر اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی به ذرات باردار (الکترون‌ها و یون‌ها) نیرو وارد می‌شود و این ذرات باردار تحت تأثیر گرادیان پتانسیل الکتریکی حرکت می‌کنند و به این ترتیب جریان الکتریکی ایجاد می‌شود. هریک از خواص انتقالی به متغیرهای ترمودینامیکی دما، فشار و چگالی وابسته‌اند [۲].

۱-۲-۱- نفوذ

همان‌طور که گفته شد چنانچه غلظت اجزاء در نقاط مختلف یک محیط متفاوت باشد به علت نفوذ مولکولی این اختلاف به تدریج از بین می‌رود و در نتیجه محیطی با غلظت یکنواخت حاصل می‌گردد. شدت نفوذ مولکولی در یک محیط را می‌توان به وسیله‌ی مخلوط کردن، به هم زدن و ایجاد حرکت در آن محیط تسریع کرد. اگر به این صورت در محلول حرکت درهم ایجاد شود علاوه بر نفوذ مولکولی، انتقال جرم توسط چرخانه‌ها نیز صورت می‌گیرد که به این نوع انتقال جرم، نفوذ چرخانه‌ای^۱ یا نفوذ درهم^۲ گفته می‌شود. عامل اصلی نفوذ در سیالات ساکن یا سیالاتی که دارای حرکت آرام هستند، نفوذ مولکولی است. بالعکس در حالتی که سیال دارای حرکات درهم است عامل اصلی انتقال جرم علی‌رغم وجود نفوذ مولکولی، نفوذ چرخانه‌ای است. در یک سیستم دوتایی از اجزای A و B که در آن گرادیان غلظتی از جزء A در سیال وجود دارد، جزء A در جهت کاهش غلظت نفوذ می‌کند. در این حالت ضریب نفوذ جزء A در سیستم دوتایی A و B را ضریب نفوذ دوتایی^۳ نامیده و با D_{AB} نمایش می‌دهند [۳]. در یک ماده‌ی خالص تحرک ذرات مختلف با حرکات اتفاقی توأم است و احتمال حضور مولکول‌ها در هر نقطه از فضای اشغال شده توسط ماده برابر است. برای بررسی حرکت یک مولکول در ماده‌ی خالص باید مولکول نشان‌دار شود. از حرکت مولکول نشان‌دار شده در میان سایر مولکول‌ها نوعی از نفوذ به وجود

¹ Eddy diffusion

² Turbulent diffusion

³ Mutual diffusion

می‌آید که به آن ضریب خودنفوذی^۱ (D_{AA}) گفته می‌شود. به عبارت دیگر ضریب خودنفوذی، نفوذ یک جزء درون مولکول‌های خودش است. به همین ترتیب در یک سیستم چند جزئی کاملاً یکنواخت اگر بعضی از مولکول‌ها نشان‌دار شوند، گرادیان غلظتی بین اجزاء نشان‌دار و سایر اجزاء به وجود می‌آید. به این نوع از نفوذ، درون نفوذی^۲ (D_A^*) یا نفوذ ردیاب^۳ گفته می‌شود [۴].

با توجه به گستردگی انواع نفوذ مولکولی و تئوری‌های مربوط به هریک از آن‌ها، در این بخش تنها به تئوری‌های مربوط به خاصیت مورد بررسی در این تحقیق یعنی ضریب خودنفوذی پرداخته شده است.

۱-۲-۲- روش‌های نظری محاسبه‌ی ضریب خودنفوذی در مایعات

محاسبه‌ی ضریب خودنفوذی در مایعات همانند دیگر خواص فیزیکی مایعات، دقت کم‌تری نسبت به گازها دارد. این امر عمدتاً به علت نبود یک نظریه‌ی مولکولی کامل برای مایعات است. مدل‌های مختلفی برای بررسی ضریب خودنفوذی مایعات ارائه شده است که در این بخش به معرفی دو نمونه از روش‌های نظری اندازه‌گیری ضریب خود نفوذی پرداخته می‌شود.

۱-۲-۲-۱- محاسبه‌ی ضریب خودنفوذی با استفاده از مدل کره‌ی سخت

در مدل کره‌ی سخت اجزای تشکیل دهنده‌ی سیستم به صورت کره‌هایی با قطر ثابت و بدون جاذبه در نظر گرفته می‌شوند. لانگت هیگینز^۴ و پاپل^۵ در سال ۱۹۵۶ با استفاده از مدل کره‌ی سخت رابطه‌ای جهت به‌دست آوردن ضریب خودنفوذی ارائه نمودند. معادله‌ی (۱-۳) رابطه‌ی به‌دست آمده از مدل کره‌ی سخت برای ضریب خودنفوذی را نشان می‌دهد:

¹ Self-diffusion coefficient

² Intra diffusion

³ Tracer diffusion

⁴ Longuet Higgins

⁵ Pople

$$D_{AA} = \frac{\sigma}{2} \cdot \frac{\pi RT}{M} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right)^{-1} \quad (3-1)$$

که در آن σ قطر مولکولی، R ثابت گازها و M جرم مولکولی است. از مقایسه‌ی مقادیر تجربی و مقادیر به‌دست آمده توسط این رابطه مشخص شده است که این رابطه وابستگی ضریب خودنفوذی با تغییرات دما را به درستی نشان نمی‌دهد [۵،۴].

۱-۲-۲-۲- محاسبه‌ی ضریب خودنفوذی با استفاده از مدل ساختار ویژه^۱

براساس تئوری ساختار ویژه در اثر افزایش دما فضاهای خالی در اطراف مولکول‌ها پدید می‌آید و این فضاهای خالی باعث افزایش ضریب خودنفوذی می‌گردد. این تئوری، خاصیت X را به صورت رابطه‌ی (۴-۱) محاسبه می‌نماید:

$$X = X_s \frac{V_s}{V} + X_g \frac{V - V_s}{V} \quad (4-1)$$

که در آن X_s و X_g مقادیر خاصیت X در حالت جامد و گاز و V_s و V حجم مولی حالت جامد و مایع می‌باشند. براساس این مدل ضریب خودنفوذی می‌تواند به صورت رابطه‌ی (۵-۱) بیان شود:

$$D_{AA} = D_s \frac{V_s}{V} + D_g \frac{V - V_s}{V} \quad (5-1)$$

با توجه به اینکه تئوری‌های نفوذ برای حالت جامد و گاز به خوبی تکمیل شده‌اند استفاده از این رابطه به سادگی امکان‌پذیر است. این تئوری برای خواص تعادلی و سایر خواص انتقالی نظیر ویسکوزیته و ضریب هدایت گرمایی نیز با موفقیت اعمال شده است [۴].

۱-۳- خواص سطحی

از آن‌جا که کشش سطحی^۲ خاصیتی است که به سطح و ساختار آن مربوط می‌شود در این بخش ابتدا

^۱ Significant structure theory

^۲ Surface tension

به معرفی و بررسی سطح مایعات پرداخته و سپس کشش سطحی و مباحث مربوط به آن مورد بحث قرار می‌گیرد. به قسمتی از سیستم که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی یکسان باشد، فاز^۱ گفته می‌شود. در حالت کلی فازها به سه دسته‌ی اصلی جامد، مایع و گاز تقسیم‌بندی می‌شوند. واژه سیال نیز برای فاز مایع و فاز گازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به مرز فیزیکی بین دو فاز در حال تعادل، سطح مشترک گفته می‌شود. این مرز فیزیکی دارای ضخامتی بوده و ضخامت آن بسته به نوع نیروهای بین مولکولی موجود در فازها بین یک یا چند مولکول متغیر است. امروزه عبارت‌های گوناگونی به منظور تعریف سطح مشترک وجود دارد ولی به عنوان اساسی‌ترین تعریف، به مرز بین فازهای جامد-خلاء یا مایع-خلاء، سطح^۲ گفته شده و در سایر موارد چنانچه فاز دوم خلاء نباشد واژه بین سطحی^۳ به کار برده می‌شود. البته در بسیاری از کتاب‌های شیمی فیزیک، ترمودینامیک و شیمی سطح، واژه سطح مشترک در مواردی که جامد یا مایع در تماس با هوا (فاز دوم) باشند به کار برده شده و در سایر موارد واژه بین سطح استفاده می‌کنند. در واقع در این مراجع، از اختلاف بین هوا و خلاء صرف نظر می‌شود.

مولکول‌هایی که در مرز فازی (جامد-گاز، جامد-مایع، مایع-گاز، مایع-مایع) قرار دارند نسبت به مولکول‌هایی که در توده قرار گرفته‌اند، خواص و رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. در حالت تعادل، مولکول‌هایی که در توده قرار دارند به‌طور میانگین تحت تأثیر نیروهای بین‌مولکولی متقارن و یکسانی از تمامی جهات قرار گرفته به‌طوری که برابری نیروهای وارد بر مولکول‌های موجود در توده محلول صفر است. این در حالی است که مولکول‌های سطح رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. مولکول‌های واقع در سطح از یک سو تحت تأثیر نیروی جاذبه‌ی مولکول‌های توده‌ی محلول و از طرف دیگر تحت تأثیر نیروی جاذبه‌ی مولکول‌های فاز دوم (هوا یا بخار) قرار دارند. طبیعی است که به دلیل غلظت کم‌تر مولکول‌های بخار، نیروهای بین مولکولی ضعیف‌تری از سمت مولکول‌های هوا بر مولکول‌های سطح وارد می‌شود. برابری این نیروهای نامتوازن که به سمت داخل توده می‌باشد، موجب می‌شود تا مایعات تمایل

¹ Phase

² Surface

³ Interface

به کاهش مساحت سطح داشته باشند. در نظر گرفتن سطح به عنوان یک لایه‌ی مجزا یک مفهوم تئوری است و همین مفهوم تئوری، زمینه را برای مطالعه و تحقیق بسیاری از دانشمندان و پژوهشگران علم سطح (سینتیک، ترمودینامیک و مکانیک آماری) فراهم ساخته و خوشبختانه نتایج خوبی را نیز در درک و فهم سطح و پدیده‌های سطحی به دنبال داشته است [۶].

۱-۳-۱- کشش سطحی

یکی از پارامترهای مهم (یا خواص فیزیکی) که نمایانگر خواص سطح می‌باشد، کشش سطحی است و بر خلاف بسیاری از خواص فیزیکی مواد با وجود سطح مشترک معنا پیدا می‌کند. کشش سطحی را می‌توان از دیدگاه‌های مختلف اعم از فیزیک، ترمودینامیک و مکانیک تعریف و مورد بررسی قرار داد. گاهی اوقات تعریف و بررسی کشش سطحی از دیدگاه‌های مختلف منجر به اطلاق نامی متفاوت به کشش سطحی نیز می‌شود [۶].

یک تعریف ساده آن است که کشش سطحی را چارچوبی سیمی در نظر بگیرید که به شکل پیستونی درآمده و در انبساط یک لایه‌ی نازک صابون به کار می‌رود. در هر صورت، تعریف فوق به سیستم‌هایی که از نظر مکانیکی پیچیده‌تر هستند و در آن‌ها به جای لایه‌ی نازک قشری از مایع با ضخامت محسوس قرار دارد، نیز قابل اطلاق می‌باشد. معلوم شده است که نیروی لازم برای کشیدن فیلم یا قشر مایع متناسب با طول پیستون، l ، می‌باشد. چون به هر لایه‌ی نازک دو سطح تعلق می‌گیرد، طول کلی لایه $2l$ است و معادله‌ی زیر را می‌توان نوشت:

$$f = \gamma(2l) \quad (۶-۱)$$

ثابت تناسب γ به نام کشش سطحی شناخته می‌شود و مطابق معادله‌ی (۶-۱) می‌توان آن را نیرویی دانست که توسط سطحی به واحد طول اعمال می‌گردد [۷].

رابطه‌ای که کاربرد کلی‌تری دارد، رابطه‌ی میان کشش سطحی و انرژی سطح است. با حرکت دادن پیستون به اندازه‌ی dx انبساط می‌یابد و کار لازم برای این انبساط برابر است با fdx یا $2\gamma l dx$.

چون مساحت سطح جدید مساوی $2ldx$ است، پس نتیجه‌ی زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{\text{کار}}{\text{تغییر مساحت سطح}} = \frac{2l\gamma dx}{2ldx} = \gamma \quad (Y-1)$$

این معادله نشان می‌دهد که کشش سطحی را می‌توان به عنوان انرژی واحد سطح در نظر گرفت و کشش سطحی از نوع انرژی مکانیکی است نه انرژی گرمایی. از این قرار، تمایل یک سطح به کاهش دادن مساحت سطح خود، یادآور سیستمی است که به سمت وضعیتی با انرژی آزاد کم متمایل است. [۷]

از دیدگاه ترمودینامیک، کشش سطحی به مقدار کار لازم برای افزایش مساحت سطح به اندازه واحد گفته می‌شود. به کار بردن عبارت "کار مورد نیاز به منظور افزایش سطح" برای کشش سطحی موجب شده تا عبارت انرژی آزاد سطح نیز به جای کشش سطحی به کار برده شود. این کار، صرف آوردن ملکول‌ها از داخل محلول به سطح و افزایش مساحت سطح به اندازه واحد می‌شود. اغلب کشش سطحی، با نماد γ یا σ نشان داده شده و دارای واحد J/m^2 می‌باشد. در فیزیک، به مقدار نیروی وارد بر واحد طول به منظور افزایش سطح که به صورت مماس بر سطح عمل می‌کند، کشش سطحی گفته می‌شود. با وجود اینکه کشش سطحی از دو دیدگاه ترمودینامیک و فیزیک به ظاهر متفاوت تعریف می‌شود ولی دارای ابعاد یکسان بوده و از نظر مقداری با هم برابر می‌باشند. نکته قابل توجه این است که واژه‌ی کشش سطحی این مطلب را در مرحله نخست به خاطر می‌آورد که سطح مایعات در معرض کشش قرار دارند و به دنبال آن این سوال را در ذهن ایجاد می‌کند که آیا واقعاً چنین پدیده‌ای در سطح مایعات رخ می‌دهد یا خیر؟

ملکول‌های سطح به دلیل نبودن نیروهای متوازن از همه جهت (به دلیل نبودن ملکول‌ها در همه طرف) به سمت داخل مایع کشیده می‌شوند. سرعت به داخل کشیده شدن ملکول‌های سطح در مقایسه با سرعت به خارج کشیده شدن ملکول‌های داخلی خیلی بزرگ‌تر بوده و چنین فرایندی موجب کاهش تعداد ملکول‌ها در سطح گشته که خود منجر به کاهش مساحت سطح مایع می‌شود.

این فرایند تا جایی ادامه پیدا می کند که توده‌ی مایع حاوی ماکزیمم تعداد ملکول‌ها شود. با این توصیف، مایعات در غیاب میدان‌های خارجی (گرانشی، مغناطیسی و الکتریکی) تمایل دارند تا شکلی به خود گیرند که کم‌ترین مساحت سطح ممکن را داشته باشند. کروی بودن قطرات آب، باران، منحنی بودن سطح جیوه مایع درون لوله موئین و قرار گرفتن اشیاء سبک روی سطح آب نمونه‌ای بارز از تاثیر کشش سطحی در پدیده‌های روزمره می‌باشند (شکل ۱-۱). کشش سطحی مایعات، به نوبه‌ی خود تابعی از قدرت نیروهای بین مولکولی بوده، به طوری که ترکیباتی با نیروهای بین مولکولی قوی‌تر (آب و جیوه) دارای مقادیر کشش سطحی بالاتری هستند.

در بین روش‌های متعدد و گوناگونی که برای مطالعه در سطح مایعات وجود دارد، کشش سطحی خاصیت شیمی فیزیکی مهمی است که خواص بسیار جالب سطح در آن نمایانگر می‌شود. از طرف دیگر مزایایی همچون سادگی و دقت کشش سطحی نسبت به سایر روش‌ها و ارائه اطلاعات مفید و سازنده برای تعیین ساختار، نوع برهم‌کنش‌ها و نیروهای بین مولکولی موجب شده تا کشش سطحی کاربرد گسترده‌ای از نظر تحقیقاتی و صنعتی به خود اختصاص دهد [۶].



شکل (۱-۱): مشاهده اثر کشش سطحی در پدیده‌های روزمره.

۱-۳-۲- روش‌های نظری محاسبه‌ی کشش سطحی در مایعات

تعریف بسیار ساده کشش سطحی مبنی بر مقدار کار لازم برای آوردن ملکول‌ها به سطح و افزایش مساحت سطح، خود راه مستقیمی برای اندازه‌گیری کشش سطحی مایعات است. روش‌های تئوری به خاطر صرفه‌جویی در مواد، زمان و در اختیار گذاشتن اطلاعاتی که به راحتی از طریق تجربی دست‌یافتنی نیست، اهمیت به‌سزایی در گسترش علم دارند. کشش سطحی نیز از این قاعده مستثنی نیست. در این بخش به معرفی دو نمونه از روش‌های نظری اندازه‌گیری کشش سطحی پرداخته می‌شود.

۱-۳-۲-۱- محاسبه‌ی کشش سطحی با استفاده از مدل ابرهارت

یکی از ساده‌ترین معادلاتی که برای پیش‌بینی کشش سطحی مخلوط‌های دوتایی ارائه شده است مدل ابرهارت^۱ است که در سال ۱۹۶۶ ارائه شد. در مدل ابرهارت کشش سطحی مخلوط، σ ، ترکیب خطی از کسر مولی اجزاء در سطح محلول بوده و فاکتوری به نام فاکتور S در معادله، بین کسر مولی اجزاء در سطح و توده محلول ارتباط برقرار کرده و موجب ساده‌تر شدن معادله شده است:

$$\sigma = \frac{S x_A \sigma_A + x_B \sigma_B}{S x_A + x_B} \quad (۸-۱)$$

که در آن x_A و x_B به ترتیب کسر مولی گونه‌های A و B و σ_A و σ_B به ترتیب کشش سطحی گونه‌های A و B خالص هستند. S نیز طبق معادله‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$S = \frac{(Q_A/Q_B)_{\text{surf}}}{(Q_A/Q_B)_{\text{liq}}} \quad (۹-۱)$$

که در آن Q_A و Q_B تابع تقسیم اجزاء می‌باشند [۸].

۱-۳-۲-۲- محاسبه‌ی کشش سطحی با استفاده از توابع حالت متناظر

از مهم‌ترین معادلاتی که برای پیش‌بینی کشش سطحی حلال‌ها در حالت خالص و مخلوط ارائه

^۱ Eberhart

گردیده معادله‌ای است که توسط منصوری و اسکوبدو^۱ بر اساس توابع حالت متناظر پیشنهاد شده است [۹]:

$$\sigma_m = \left[(1 - T_{r,m})^{0.37} T_{r,m} \exp(0.30066/T_{r,m} + 0.86442T_{r,m}^{-9}) (P_{\circ,m}^L \rho_{l,m} - P_{\circ,m}^V \rho_{v,m}) \right]^4 \quad (10-1)$$

$$P_{\circ,m} = \left\{ \sum_i \sum_j \left[x_i x_j (P_{cij} / T_{cij})^{7/3} P_{\circ,ij}^4 \right] \right\}^{1/4} \left[\sum_i \sum_j (x_i x_j T_{cij} / P_{cij})^{7/12} \right] \quad (11-1)$$

$$P_{\circ,ij} = (1 - m_{ij}) (P_{\circ,i} P_{\circ,j})^{1/2} \quad (12-1)$$

در معادلات (۱۰-۱) تا (۱۲-۱)، σ_m کشش سطحی مخلوط، $T_{r,m}$ دمای کاهش یافته مخلوط، $\rho_{l,m}$ و $\rho_{v,m}$ به ترتیب چگالی مایع و بخار، $P_{\circ,m}^L$ و $P_{\circ,m}^V$ پارامترهای مستقل از دمای مایع و بخار، $T_{c,i}$ ، $P_{c,i}$ ، x_i به ترتیب دمای بحرانی، فشار بحرانی و کسر مولی جزء i ، $P_{\circ,i}$ پارامتر مستقل از دما و سرانجام m_{ij} پارامتر برهم‌کنش می‌باشند. از مزیت‌های این مدل این است که فقط شامل یک پارامتر برهم‌کنش دوتایی m_{ij} است [۹].

۱-۴- برهم‌کنش‌های بین مولکولی

ساختار کلیه‌ی مواد به واسطه‌ی حضور نیروهای بین‌مولکولی است که حفظ می‌شود. بنابراین ضروری به نظر می‌رسد که قبل از مطالعه‌ی خصوصیات شیمیایی مولکول‌ها، در مورد برهم‌کنش‌های بین مولکولی و انرژی که بر این برهم‌کنش‌ها غلبه می‌کند اطلاعات کافی کسب شود. زیرا برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی عاملی بنیادی در نظریه‌های مدرن و شبیه‌سازی مولکولی هستند و بسیاری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد مانند فاکتور تراکم‌پذیری^۲، فشار، انرژی شبکه^۳، فشار بخار^۴، ضریب ژول

¹ Escobedo

² Compressibility factor

³ Lattice energy

⁴ Steam pressure

تامسون^۱، فوگاسیته^۲ و پتانسیل شیمیایی^۳ به پتانسیل برهم کنش بین مولکولی آن‌ها وابسته است [۱۰]. مهم‌ترین بیانی که با نیروهای بین مولکولی ارتباط دارد تابع انرژی پتانسیل است. در ابتدا فرض کنید که دو اتم a و b که کروی هستند، به یکدیگر نزدیک می‌شوند و با هم برهم کنش پیدا می‌کنند. وقتی دو اتم در فاصله‌ی بی‌نهایت از یکدیگر قرار می‌گیرند، برهم کنش ندارند و انرژی کل این سیستم در واقع مجموع انرژی تک تک آن‌هاست.

$$E_{tot}(\infty) = E_a + E_b \quad (13-1)$$

اگر این دو اتم در فاصله‌ی نزدیک‌تری نسبت به یکدیگر قرار گیرند، برهم کنش بین ذرات به عنوان یک سهم اضافی به عبارت بالا اضافه می‌شود چون انرژی برهم کنش بین دو سیستمی که در این جا کروی فرض شده‌اند، فقط به فاصله‌ی بین مرکز جرم دو اتم وابسته است و به جهت آن‌ها بستگی ندارد. به همین علت انرژی کل سیستم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$E_{tot}(\infty) = E_a + E_b + u(r) \quad (14-1)$$

که سهم اضافی این معادله نسبت به معادله‌ی (۱۳-۱)، $u(r)$ ، مربوط به انرژی برهم کنش بین دو اتم است و به عنوان تابع انرژی برهم کنش جفت مولکولی معروف است [۱۱]. تلاش‌های بسیار زیادی در ارتباط با پتانسیل برهم کنش جفت انجام شده است زیرا معرفی یک تابع منحصر به فرد برای پتانسیل برهم کنش که توافق خوبی با نتایج حاصل از داده‌های تجربی برای خصوصیات انتقالی و خصوصیات تعادلی^۴ داشته باشد بسیار مشکل است. از طرفی پیدا کردن پتانسیلی که بتواند در ناحیه‌ی وسیعی از حالت‌های ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. از این رو مدل‌های مختلفی برای نمایش برهم کنش‌های بین مولکولی ارائه شده است. عمده‌ترین این مدل‌ها عبارتند از:

¹ Jole-Thomson coefficient

² Fugacity

³ Chemical potential

⁴ Equilibrium

پتانسیل کرات سخت^۱ (HS)، پتانسیل کرات نرم^۲ (SS)، پتانسیل چاه مربعی^۳ (SW)، پتانسیل ساترلند^۴ (ST)، پتانسیل یوکاوا^۵ (Yu)، پتانسیل لنارد-جونز^۶ (LJ)، پتانسیل کیهارا و ... در قسمت بعدی برخی از این مدل‌ها را که کاربرد بیشتری دارند به عنوان نمونه شرح داده می‌شوند.

۱-۴-۱- پتانسیل کرات سخت

در مدل پتانسیل کرات سخت، اجزای تشکیل دهنده‌ی سیستم به صورت کره‌هایی با قطر ثابت در نظر گرفته می‌شوند. اگر در این سیستم فاصله‌ی بین مراکز مولکولی بیشتر از قطر مولکولی باشد هیچ برهم‌کنشی وجود نخواهد داشت و مولکول‌ها فقط در حد تماس به یکدیگر نزدیک می‌شوند. مدل پتانسیل کرات سخت عبارت است از:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (15-1)$$

که σ قطر مولکولی برخورد است. همان‌طور که واضح است این پتانسیل فقط شامل اثرات دافعه‌ی شدید مغزی می‌باشد. پتانسیل کرات سخت ساده‌ترین نوع پتانسیل به کار رفته است و تنها پتانسیلی است که غالباً دانشمندان نظری برای درک عمومی مطالب از آن استفاده می‌کنند [۱۲، ۱۳].

۱-۴-۲- پتانسیل کرات نرم

یک تصحیح ساده برای پتانسیل کرات سخت منجر به مدل کرات نرم یا دافعه‌ی مرکز نقطه‌ای^۷ می‌شود. در این پتانسیل نیز سهمی برای جاذبه وجود ندارد لیکن شیب تند دافعه‌ی مدل کرات سخت تعدیل شده است. مدل پتانسیل کرات نرم به قرار زیر است:

¹ Hard-Sphere
² Soft-Sphere
³ Square-Well
⁴ Sutherland
⁵ Yukawa
⁶ Lennard-Jones
⁷ Point center of repulsion

$$u_{ss}(r) = \frac{k}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \quad n > 3 \quad (16-1)$$

که ε عمق چاه پتانسیل و k یک ثابت است [۱۴].

۱-۴-۳- پتانسیل چاه مربعی

پتانسیل چاه مربعی توسعه‌ای از پتانسیل کرات سخت است که شامل یک جمله‌ی جاذبه بوده و هنوز آن قدر ساده است که می‌توان آن را به صورت تحلیلی بررسی کرد. این پتانسیل به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$u_{sw}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \sigma\lambda \end{cases} \quad (17-1)$$

که λ عرض چاه پتانسیل، ε عمق چاه پتانسیل و σ قطر مولکولی است. در این مدل، سهم نیروهای جاذبه نیز منظور شده است. برد برهم‌کنش، λ ، اغلب به اندازه‌ی یک یا دو قطر مولکولی است که از طریق تطبیق معادله‌ی (۱۷-۱) با اطلاعات تجربی از خواص ترمودینامیکی سیال تعیین می‌شود [۱۴].

۱-۵- نظریه‌ی اختلال

نظریه‌ی اختلال مایعات در مکانیک آماری مدرن اولین بار توسط زوانزینگ^۱ مطرح شد [۱۶، ۱۵] و اساس این نظریه در ترمودینامیک آماری به نظریه‌ی وان‌در‌والس برمی‌گردد [۱۷]. این نظریه به‌طور وسیعی برای مطالعه‌ی نقش سهم دافعه در مایعات ساده‌ی تک جزئی مورد استفاده قرار گرفت. نظریه‌ی اختلال یک روش تحلیلی و بسیار موفق در توصیف خصوصیات ترمودینامیکی سیالات در دما و چگالی‌های بالا می‌باشد. زیرا همان‌طور که مشخص شده ساختار یک سیال ساده توسط سهم دافعه‌ی پتانسیل برهم‌کنش توصیف می‌شود و خصوصیات سیال می‌تواند براساس توابع توزیع سیال مرجع نسبت

¹Zwanzing

به سیال مورد نظر به دست آید. در حقیقت موفقیت روش اختلال در سیالات ناشی از در نظر گرفتن نیروهای دافعه به عنوان عامل اصلی تعیین کننده ساختار سیال است [۱۵]. روش‌های مبتنی بر اختلال کاربرد وسیعی در مدل‌سازی خصوصیات ترمودینامیکی و بررسی تعادل‌های فازی در سیالات ساده و مخلوط‌های مایع دارد [۱۸]. در مطالعات آماری ترمودینامیک سیالات، ساختار یک سیال واقعی می‌تواند به عنوان تقریبی از یک اختلال برای حالت مرجع سیستم که خصوصیات آن شناخته شده است در نظر گرفته شود. در این صورت ارتباط بین خواص دو حالت ترمودینامیکی مختلف تحت عنوان پارامترهای اختلال تعریف می‌شود [۱۹]. بنابراین تئوری‌های اختلال ابزاری بسیار مفید در مطالعه بسیاری از مباحث فیزیکی هستند. ایده‌ی اصلی این تئوری، در نظر گرفتن یک سیستم ساده‌ی شناخته شده به عنوان سیستم مرجع است که اولین بار برای مطالعه‌ی سیستم آرگون مایع با در نظر گرفتن سیال کرات سخت به عنوان سیستم مرجع مطرح شد. این تئوری بیان می‌کند نیروهای جاذبه به عنوان یک اختلال در سیستم مرجع رفتار می‌کنند.

یک نظریه‌ی اختلال خوب دارای دو ویژگی اساسی است [۲۰]:

الف) سیستم مرجع تا حد امکان به سیستم واقعی نزدیک بوده و خواص سیستم مرجع به‌طور دقیق مشخص باشد.

ب) سهم اختلال یا تصحیح به کار رفته کوچک باشد.

در نظریه‌ی اختلال، پتانسیل برهم‌کنش سیال $u(r)$ ، به دو بخش پتانسیل مرجع $u_0(r)$ ، و پتانسیل اختلال $u_1(r)$ تقسیم می‌شوند. پتانسیل مرجع سهم دافعه‌ی پتانسیل بین‌مولکولی (نظیر برهم‌کنش‌های کوتاه برد پتانسیل کرات سخت) را نشان می‌دهد و سهم نیروهای جاذبه و سایر عوامل به عنوان عامل اختلال در سیستم اعمال می‌شود یعنی:

$$u(r) = u_0(r) + \lambda u_1(r) \quad (1-18)$$

که λ پارامتر اختلال بوده و بین صفر و یک تغییر می‌کند [۲۰، ۱۷].

از مثال‌های تئوری اختلال می‌توان به مدل وان‌در‌والس و معادله‌ی ویریا که یکی از معروف‌ترین

نظریه‌های اختلال هستند اشاره کرد. نظریه‌ی اختلال معادله‌ی ویربال، برای گازهای غیر ایده‌آل در چگالی‌های متوسط است. به این صورت که سیستم مرجع، گاز ایده‌آل انتخاب می‌شود و ضریب تراکم‌پذیری، Z ، به صورت بسطی از چگالی حول Z_0 (ضریب تراکم‌پذیری سیستم مرجع) نوشته می‌شود:

$$Z = \frac{P}{\rho k_B T} = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots \quad (19-1)$$

که در آن:

$$Z_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} \rho \quad (20-1)$$

$$Z_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0} \rho^2 \quad (21-1)$$

$$Z_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \rho^3} \right)_{\rho=0} \rho^3 \quad (22-1)$$

$$Z_4 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^4 Z}{\partial \rho^4} \right)_{\rho=0} \rho^4 \quad (23-1)$$

که Z_1 جمله اول اختلال بوده و بر ضریب دوم ویربال دلالت دارد، Z_2 جمله‌ی دوم اختلال بوده و بر ضریب سوم ویربال دلالت دارد و همین‌طور تا آخر ادامه دارد. از آنجایی که سیستم مرجع گاز ایده‌آل است معادله‌ی (۱۹-۱) فقط برای گازهایی که از حالت ایده‌آل خیلی دور نباشند مفید است [۲۲].

مثال مشهور دیگر نظریه‌ی ویک - چاندلر- اندرسون^۱ (WCA) است که در آن پتانسیل لنارد-جونز به دو بخش دافعه و جاذبه تقسیم می‌شود. همچنین در این نظریه به‌جای استفاده از سیال کرات سخت با قطرمولکولی σ برای سیستم مرجع از سیال کره‌ی سخت با قطرمولکولی موثر، d استفاده می‌شود که قطر مولکولی d بر خلاف σ به دما و چگالی وابسته است. این تغییر سیستم موجب می‌شود که دافعه‌ی سخت سیال کرات سخت به دافعه‌ی نرم تبدیل شود؛ یعنی متناسب با شرایط

¹ Weeks-Chandler-Anderson

ترمودینامیکی سیستم تغییر کند [۱۷].

۱-۶- تابع توزیع شعاعی

یکی از روش‌های نوین بررسی سیالات استفاده از توابع توزیع است. یکی از مهم‌ترین توابع توزیع که برای این منظور به کار می‌رود، تابع توزیع شعاعی جفت است. تابع توزیع شعاعی یا همان تابع همبستگی جفت، $g(r)$ ، که مهم‌ترین ویژگی ساختاری مواد می‌باشد، پل ارتباطی اصلی بین خواص ترمودینامیکی ماکروسکوپی و برهم‌کنش‌های درون مولکولی سیالات است و احتمال پیدا کردن یک مولکول در فاصله‌ی تعیین شده، r ، از مولکول مرکزی (مرجع) دلخواه را نشان می‌دهد. در عمل می‌توان چنین گفت که این تابع نمایانگر چگالی موضعی مولکول‌ها در تعادل و در فاصله‌ی r از مولکول مرکزی است. تابع همبستگی جفت چنین تعریف می‌شود:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N(r)} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (24-1)$$

که Z_N انتگرال پیکربندی، $U_N(r)$ پتانسیل برهم‌کنش N ذره، $\beta = 1/k_B T$ ، k_B ثابت بولتزمن، T دما و V حجم است. اگر در معادله‌ی (۲۴-۱)، n برابر ۲ باشد، تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی $g^{(2)}(r_1, r_2)$ به دست می‌آید. در سیالات متشکل از مولکول‌های کروی و متقارن، این تابع به فاصله بین مولکول‌های ۱ و ۲، r_{12} ، بستگی دارد. معمولاً برای سهولت r_{12} را با r و تابع توزیع شعاعی را به جای $g^{(2)}(r_1, r_2)$ با $g(r)$ نشان می‌دهند [۱۴].

در حد فواصل زیاد انتظار می‌رود که وابستگی‌های ساختاری محو شوند، یعنی ساختار سیال همان ساختار گاز ایده‌ال می‌شود. در این حالت $U_N(r) = 0$ خواهد بود و معادله‌ی (۲۴-۱) به صورت زیر درخواهد آمد:

$$g(r) = \frac{N(N-1) \int \dots \int dr_3 \dots dr_N}{\rho^2 \int \dots \int dr_1 \dots dr_N} = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{\rho^2 V^N} \quad (25-1)$$

$$g(r) = 1 - \frac{1}{N} \approx 1$$

معادله‌ی (۲۵-۱) 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 فاصله r از مرکز مولکول دیگر با چگالی سیستم برابر است. در این صورت اصطلاحاً گفته می‌شود که سیستم بدون ساختار^۱ است. در هر توزیع تصادفی که برهم‌کنش بین مولکولی وجود نداشته باشد، یعنی زمانی که r به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، $g(r)$ برابر یک است. ولی در سیال واقعی با پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی، احتمال یافتن مولکولی در واحد حجم در فاصله‌ی r از مرکز مولکول مرجع، با چگالی سیستم برابر نیست [۲۳].

ویژگی‌های تابع همبستگی جفت از این قرار است:

۱- اگر مولکولی را در مبدا در نظر بگیرید، $\rho g(r) dr$ تعداد مولکول‌هایی را نشان می‌دهد که در

فاصله‌ی r از مولکول مرجع و در المان حجم dr وجود دارند. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (26-1)$$

۲- حاصل ضرب $\rho g(r)$ چگالی موضعی را در فاصله‌ی r از مولکول در مبدا نشان می‌دهد. به

عبارت دیگر دانسیته در r ، $\rho(r)$ ، چنین معرفی می‌شود:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad (27-1)$$

۳- زمانی که r به سمت صفر میل می‌کند مولکول‌ها عملاً به صورت کرات سخت عمل کرده و

پتانسیل برهم‌کنش به سمت بی‌نهایت می‌رود، در نتیجه $g(r)$ به سمت صفر میل خواهد کرد.

در فاصله‌های زیاد نیز، چون برهم‌کنش‌های بین مولکولی به سمت صفر میل می‌کنند چگالی

^۱ Structureless

موضعی با چگالی متوسط سیستم مساوی و $g(r)$ برابر یک خواهد شد. در واقع در فاصله‌های زیاد، برهم‌کنش موثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکول‌ها وجود ندارد. بنابراین توزیع نسبت به مولکول مرکزی کاملاً تصادفی است [۲۳].

۴- مهم‌ترین ویژگی تابع $g(r)$ آن است که به‌طور تجربی قابل تعیین است. برای این منظور از پراش اشعه‌ی ایکس استفاده می‌شود. در جامدات به دلیل نظم بلندبرد موجود، الگوی منظمی از پراش به‌دست می‌آید ولی در مایعات به دلیل بی‌نظمی و یا نظم کوتاه‌برد حاکم بر سیستم، الگوی پیچیده‌تری حاصل می‌شود.

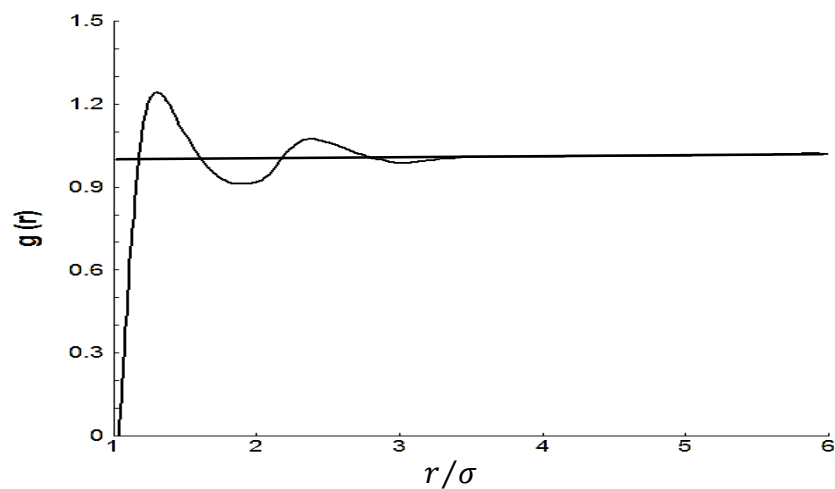
۵- یکی دیگر از ویژگی این تابع آن است که با پذیرفتن تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل برهم‌کنش بین‌مولکولی، همه‌ی خواص ترمودینامیکی سیستم بر حسب تابع توزیع شعاعی قابل محاسبه است.

در شکل (۱-۲)، تابع $g(r)$ یک سیال چگال در دما و چگالی مشخص داده شده است. قله‌هایی که به‌طور 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 کوتاه‌بردی است که در مایع تا حدود سه لایه وجود دارند و بعد از آن، نوسانات حول چگالی میانگین قابل تشخیص نیستند [۲۴]. همان‌طور که در شکل (۱-۲) هم مشخص است تابع $g(r)$ دارای یک قله‌ی بلند و تعدادی نوسانات میرا با دامنه‌ی کم‌تر حول مقدار واحد هستند. قله‌ی اول که در اطراف کمینه‌ی چاه پتانسیل، قرار دارد مربوط به نزدیک‌ترین همسایه‌هاست و سطح زیر پیک اول با عدد کئوردیناسیون^۱، Z_c ، برابر است:

$$Z_c = 4\pi \int_0^r g(r) r^2 dr \quad (1-28)$$

¹ Coordination number

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 اول 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 می‌گذارد اصطلاحاً طول همبستگی^۱ می‌گویند [۲۵،۱۴،۱۳].



شکل (۲-۱): تغییرات تابع $g(r)$ بر حسب فاصله‌ی کاهش‌یافته (r/σ) برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص.

۱-۶-۱- روش‌های تعیین تابع توزیع شعاعی

به‌طور کلی تابع توزیع شعاعی به سه روش تعیین می‌شود:

۱- روش‌های تجربی مبتنی بر آزمایشات پراکندگی اشعه‌ی X یا پراکندگی نوترونی.

۲- روش‌های نظری مبتنی بر حل معادلات انتگرالی^۲ که خود به دو روش تقسیم می‌شود:

الف) روش‌های مبتنی بر تقریب انطباق^۳

ب) روش‌های مبتنی بر تابع همبستگی مستقیم^۴ و حل معادلات اورنشتین-زرنیک^۵

¹ Correlation length

² Integral equations

³ Superposition approximation

⁴ Direct correlation function

⁵ Ornstein-Zernike

۳- روش‌های مختلف شبیه‌سازی کامپیوتری (دینامیک مولکولی و مونت کارلو).

از آنجایی که تابع $g(r)$ 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 تعیین تابع توزیع شعاعی هستند [۲۶، ۲۷].

۱-۶-۲- تابع همبستگی مستقیم و معادله‌ی OZ

همان‌طور که توضیح داده شد ارائه‌ی معادله‌ی 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 جمع‌پذیر 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 می‌کند. تابع همبستگی مستقیم، $c(r)$ ، نقش کلیدی و مهمی را در ساختار سیالات چگال داراست. به همین دلیل این تابع به‌طور جدی توسط بسیاری از دانشمندان نظیر ورت، هندرسون^۱، ایوانس^۲ و استل^۳ مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۱-۲۸]. همچنین تئوری‌های مختلفی نظیر پرکاش-ایویک (PY)^۴، هایپرنتردچین (HNC)^۵ و ... برای تابع همبستگی مستقیم تعریف شده‌اند. تابع همبستگی مستقیم برای اولین بار توسط اورنشتین و زرنیک (OZ) در سال ۱۹۱۴ در بررسی پدیده‌ی افت و خیز حالت بحرانی^۶ معرفی شد [۳۲].

در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰، دسته‌ی جدیدی از معادلات انتگرالی با استفاده از تابع همبستگی مستقیم بسط داده شدند که برای این منظور، تابع همبستگی دیگری به نام تابع همبستگی کل،

¹ Henderson

² Evans

³ Stell

⁴ Percus-Yevick

⁵ Hyper Netted Chain

⁶ Critical fluctuation

$h(r)$ ، معرفی شد. این تابع که تأثیر مولکول ۱ را روی مولکول ۲ که در فاصله‌ی r از هم قرار گرفته‌اند را نشان می‌دهد، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (29-1)$$

رفتار تابع همبستگی کل مشابه رفتار تابع $g(r)$ است. زمانی که فاصله‌ی بین دو ذره به بی‌نهایت میل می‌کند همبستگی بین آن‌ها ناپدید گشته و $g(r)$ به سمت ۱ میل می‌کند یعنی توزیع ذرات کاملاً تصادفی است. در نتیجه طبق تعریف معادله‌ی (۲۹-۱) تابع $h(r)$ به سمت صفر میل می‌کند [۳۳]. اورنشتین و زرنیک تابع همبستگی کل را به دو سهم تقسیم کردند:

۱- تأثیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که کوتاه‌برد است و به عنوان تابع همبستگی مستقیم $c(r)$ معرفی می‌شود.

۲- تأثیر غیر مستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که از برهم‌کنش سایر مولکول‌ها با مولکول ۱ ناشی می‌شود. [۳۳]

ایده‌ی 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 غیرمستقیم با مولکول ۲ وابسته است. بنابراین طبق نظریه‌ی OZ:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{32}) dr_3 \quad (30-1)$$

معادله‌ی (۳۰-۱) تعریف دقیق تابع همبستگی مستقیم $c(r)$ بر حسب تابع همبستگی کل، $h(r)$ ، است که جمله‌ی اول سهم مستقیم همبستگی و جمله‌ی دوم سهم غیر مستقیم همبستگی تابع $h(r)$ را نشان می‌دهد. با جای‌گذاری مکرر تابع $h(r)$ در عبارت انتگرال معادله‌ی (۳۰-۱) خواهیم داشت:

$$(31-1)$$

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13}) h(r_{23}) dr_3 + \rho^2 \int \int c(r_{13}) c(r_{34}) c(r_{42}) dr_3 dr_4 + \dots$$

برای یک گاز رقیق همه‌ی اثرات غیرمستقیم به صفر کاهش می‌یابد و در نتیجه $h(r)$ به صورت زیر در می‌آید:

$$h(r) = c(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 \quad (۳۲-۱)$$

همان‌طور 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. از جمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- تابع همبستگی مستقیم همیشه کوتاه‌برد است حتی در ناحیه‌ی بحرانی که $h(r)$ یک تابع

بلندبرد است. شکل (۳-۱) کوتاه‌برد بودن $c(r)$ را نشان می‌دهد.

۲- از آن‌جایی که تابع همبستگی مستقیم در مقایسه با $h(r)$ یک تابع کوتاه‌برد است در نتیجه،

تئوری مایعات براساس چنین تابعی به دقت تقریب‌های به کار رفته 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 [۳۴،۳۳،۲۹].

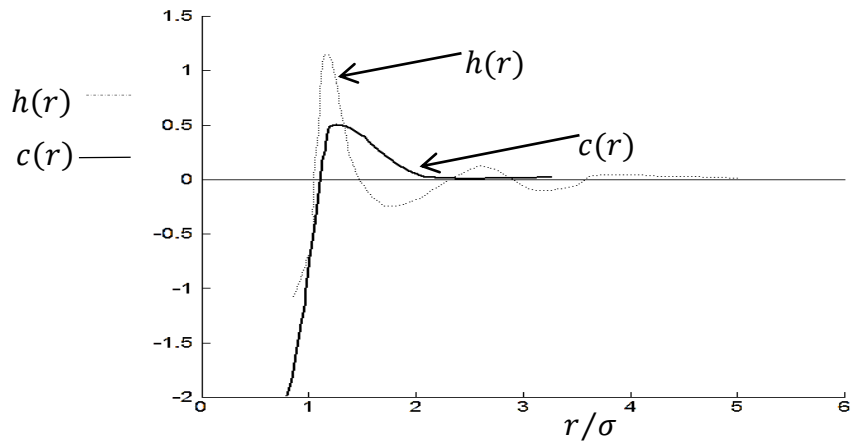
۳- تابع همبستگی مستقیم از آزمایشات پراکندگی اشعه X و نوترونی به‌طور تجربی قابل

اندازه‌گیری است.

۴- بر خلاف توابع $g(r)$ و $h(r)$ ، تغییرات $c(r)$ برحسب فاصله، نوسانی نیست بنابراین به‌دست

آوردن معادله‌ی تحلیلی برحسب r برای آن در مقایسه با توابع همبستگی جفت و کل بسیار

آسان‌تر خواهد بود.



شکل (۳-۱): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن‌ها براساس فاصله‌ی کاهش یافته [۳۵].

در تابع $c(r)$ وقتی r به سمت بی‌نهایت میل می‌کند $c(r)$ به سمت صفر می‌رود اما رفتار این تابع وقتی r به سمت صفر میل می‌کند ناشناخته است [۳۳، ۲۸]. همچنین به‌طور تجربی مشخص شده است که در سیال واقعی، تابع همبستگی مستقیم در فاصله‌های $r < \sigma$ و $r > \sigma$ دو روند متفاوت از خود نشان می‌دهد. در فاصله‌های کوچک‌تر از قطر مولکولی، σ ، $c(r)$ 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 شبیه تابع f -مایر به نظر می‌رسد گرچه تا حدی کوچک‌تر از آن است. زمانی که دما پایین باشد قسمت مثبت $c(r)$ ، یعنی دنباله‌ی تابع دارای اهمیت است. در حالی که در دماهای بالا قسمت منفی $c(r)$ ، یعنی قسمت مغزی آن بیشترین سهم را دارد. مشابه این روند برای تغییرات چگالی نیز مشاهده می‌شود، یعنی زمانی که چگالی افزایش می‌یابد سهم دنباله یا همان قسمت مثبت تابع کوچک‌تر شده در حالی که سهم مغزی $c(r)$ افزایش می‌یابد. بنابراین با تعیین معادله‌ی تحلیلی $c(r)$ و با استفاده از معادله‌ی OZ، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال به صورت تئوری امکان‌پذیر است [۳۷، ۳۶، ۲۸].

۱-۷- محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع توزیع شعاعی

اگر بتوان انرژی پتانسیل سیال را با تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه به شکل زیر بیان نمود:

$$U_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i>j} \sum_j u_{ij}(r_{ij}) \quad (۳۳-۱)$$

که در آن $U_N(r)$ انرژی پیکربندی سیستم N ذره‌ای و $u_{ij}(r_{ij})$ پتانسیل برهم‌کنش جفت می‌باشد، در این صورت می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را برحسب تابع توزیع شعاعی به‌دست آورد. به عنوان مثال تابعیت انرژی درونی، E ، به $g(r)$ می‌توان با استفاده از تعریف:

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (34-1)$$

که Q_N تابع تقسیم کلاسیکی و N تعداد مولکول‌ها و Λ طول موج دو بروی است چنین نوشت:

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} Nk_B T + \frac{\int \dots \int U(r) e^{-\beta U(r)} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} \quad (35-1)$$

در معادله‌ی (۳۵-۱) جمله دوم در سمت راست متوسط انرژی پتانسیل، $\bar{U}(r)$ ، را نشان می‌دهد، لذا:

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T + \bar{U}(r) \quad (36-1)$$

در معادله‌ی (۳۶-۱)، جمله‌ی اول متوسط انرژی سینیتیک و جمله‌ی دوم متوسط انرژی پتانسیل را بر روی تمام پیکربندی‌های مولکولی سیستم نشان می‌دهد. با استفاده از تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برای $U(r)$ ، انرژی پتانسیل به صورت مجموع $N(N-1)/2$ جمله درمی‌آید که باید بر روی r_N, \dots, r_2, r_1 انتگرال گرفت و همگی به نتیجه‌ی یکسانی منجر می‌شوند. بنابراین $\bar{U}(r)$ به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int \dots \int u(r_{12}) e^{-\beta U(r)} dr_1 \dots dr_N \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \iint u(r_{12}) \left(\frac{\int \dots \int e^{-\beta U(r)} dr_3 \dots dr_N}{Z_N} \right) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (37-1)$$

با استفاده از معادلات (۳۷-۱)، معادله‌ی (۳۸-۱) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\bar{U}(r) = \frac{1}{2} \iint u(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (38-1)$$

که معادله‌ی (۳۸-۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\bar{U}(r) = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (39-1)$$

در نتیجه انرژی ترمودینامیکی می‌تواند چنین نوشته شود:

$$\frac{E}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_B T} \int_0^{\infty} u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (40-1)$$

همچنین با استفاده از تابع توزیع شعاعی می‌توان خواص تعادلی یک ماده را نیز محاسبه نمود. عبارات ارائه شده برای ضرایب تراکم‌پذیری ایزوترمال، κ_T ، و فشار، p ، برحسب تابع $g(r)$ به صورت زیر است:

$$\kappa_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho k_B T} + \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^{\infty} [g(r)-1] r^2 dr \quad (41-1)$$

$$p = \rho k_B T - \left(\frac{2\pi\rho^2}{3}\right) \int_0^{\infty} g(r) u'(r) r^3 dr \quad (42-1)$$

برای اینکه کمیت‌های κ_T و p بدون بعد بیان شوند، پارامترهای بدون بعدی به صورت $x = \frac{r}{\sigma}$

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad \text{و} \quad p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon} \quad ، \quad \kappa_T = \frac{\kappa_T \varepsilon}{\sigma^3}$$

تعریف می‌شوند.

با اعمال پارامترهای بدون بعد فوق در معادلات (41-1) و (42-1)، این معادلات به صورت زیر درمی‌آیند [۱۲].

$$\kappa_T^* = \frac{1}{\rho^* T^*} + \frac{4\pi}{T^*} \int_0^{\infty} [g(x)-1] x^2 dx \quad (43-1)$$

$$p^* = \rho^* T^* - \left(\frac{2\pi\rho^{*2}}{3\varepsilon}\right) \int_0^{\infty} g(x) u'(x) x^3 dx \quad (44-1)$$

اگر پتانسیل برهم‌کنش جفت مستقل از دما باشد، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، C_V ، می‌تواند

با استفاده از معادله‌ی (40-1) به صورت زیر بیان شود:

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B \rho + \frac{4\pi\rho^2}{2} \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T}\right)_V u(r) r^2 dr \quad (45-1)$$

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

$$B_{j+2} = -\frac{1}{6k_B T} \int_0^{\infty} u'(r) g_j(r) 4\pi r^3 dr \quad (46-1)$$

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

$$\frac{A - A^{ideal}}{Nk_B T} = \frac{A^{ex}}{Nk_B T} = \frac{A_0}{Nk_B T} + \frac{A_1}{Nk_B T} \left(\frac{1}{T^*} \right) + \frac{A_2}{Nk_B T} \left(\frac{1}{T^*} \right)^2 + \dots \quad (47-1)$$

که در آن:

$$\frac{A^{ideal}}{Nk_B T} = \ln(\rho \Lambda^3) - 1 \quad (48-1)$$

همچنین $A_0/Nk_B T$ انرژی آزاد هلمهولتز سیال مرجع (کره‌ی سخت) می‌باشد که می‌توان برطبق معادله‌ی حالت کارناهان-استارلینگ^۲ آن را به صورت زیر نوشت [۳۸]:

$$\frac{A_0}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (49-1)$$

که $\eta = \pi \rho \sigma^3 / 6$ کسر فشردگی می‌باشد. اختلال مرتبه‌ی اول تابع A با تابع توزیع شعاعی به صورت زیر ارتباط دارد:

$$\frac{A_1}{Nk_B T} = 12\eta \int_{\sigma}^{\infty} u^*(r) g(r) r^2 dr \quad (50-1)$$

که در آن $u^*(r) = u(r)/\epsilon$ می‌باشد.

از میان تئوری‌های اختلال، بسط مرتبه‌ی دوم بارکر-هندرسون^۳ تابع A برای سیالاتی که شامل مولکول‌های کره‌ی و ساده هستند، اغلب به کار برده می‌شود. بارکر و هندرسون با مطالعه‌ی یک سیستم از مولکول‌هایی که بر طبق مدل پتانسیل چاه مربعی^۴ با هم برهم‌کنش می‌کنند، دریافتند که بسط مرتبه‌ی اول تابع A برای توصیف رفتار سیال در ناحیه‌ی چگال (مایع) کافی نیست و لذا آن‌ها اختلال

¹ Perturbation theory

² Carnahan-Starling

³ Barker-Henderson

⁴ Square-Well potential

مرتبه‌ی دوم تابع A را نیز در نظر گرفتند. اما در محاسبه‌ی اختلال مرتبه‌ی دوم تابع A دو روش وجود دارد [۴۰،۳۹،۲۶]:

۱- روش تقریب تراکم‌پذیری ماکروسکوپی^۱ (MC)، ۲- روش تقریب تراکم‌پذیری موضعی^۲ (LC)

در روش تقریب تراکم‌پذیری ماکروسکوپی با استفاده از تراکم‌پذیری سیستم مرجع، اختلال مرتبه‌ی دوم تابع A به صورت زیر به دست می‌آید [۴۲،۴۱،۱۳]:

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -6\eta \int_{\sigma}^{\infty} u^{*2}(r) k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T g(r) r^2 dr \quad (51-1)$$

سپس با در نظر گرفتن معادله‌ی حالت کارناهان-استارلینگ نهایتاً اختلال مرتبه‌ی دوم تابع A به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -6\eta \left[\frac{(1-\eta)^4}{1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4} \right] \int_{\sigma}^{\infty} u^{*2}(r) g(r) r^2 dr \quad (52-1)$$

در روش تقریب تراکم‌پذیری موضعی با استفاده از تراکم‌پذیری سیستم مرجع و تابع توزیع سیستم مرجع و همچنین با در نظر گرفتن تغییرات چگالی موضعی نسبت به فشار، اختلال مرتبه‌ی دوم تابع A به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -6\eta \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \int_{\sigma}^{\infty} u^{*2}(r) k_B T \left(\frac{\partial \rho g(r)}{\partial P} \right)_T r^2 dr \quad (53-1)$$

۸-۱- فاکتور ساختار سیال

در مباحث بلور شناسی و فیزیک ماده‌ی چگال فاکتور ساختار استاتیک یک ماده، توصیف ریاضی از چگونگی پراکندگی پرتو فرودی بر آن ماده است [۴۳]. فاکتور ساختار، ابزار بسیار مفیدی در تفسیر تداخل امواج به دست آمده از آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعه‌ی X می‌باشد [۳۹]. در سال‌های

¹ Macroscopic compressibility

² Local compressibility

اخیر تلاش‌های بسیاری در زمینه توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات و اندازه‌گیری آن به وسیله‌ی روش پراکندگی نوترونی در دقت‌های بالا برای سیستم‌های متعددی به‌ویژه گازهای نجیب انجام شده است. به‌طور کلی توصیف رفتار فاکتور ساختار سیالات مولکولی به دلیل حضور ثابت دی‌الکتریک، گشتاور دو قطبی و چهار قطبی در مولکول‌های قطبی بسیار پیچیده می‌باشد و همان‌طور که ذکر شد، این کمیت به صورت تجربی از پراش تابش الکترومغناطیس و پراش نوترون تعیین می‌شود که به شتاب‌دهنده و منبع نوترون نیاز دارد، بنابراین اندازه‌گیری فاکتور ساختار کاری هزینه‌بر و وقت‌گیر است [۴۳، ۴۰، ۳۹]. فاکتور ساختار کمیت اساسی در تعیین همبستگی و نحوه‌ی توزیع بین ذرات تشکیل دهنده‌ی یک مایع یا به عبارتی ساختار سیال است. دستیابی به تابع $S(k)$ چه به صورت نظری و چه به صورت تجربی کار ساده‌ای نیست و در واقع صحت برهم‌کنش‌های استخراج شده از توابع $S(k)$ به عواملی نظیر صحت اطلاعات $S(k)$ ، ناحیه‌ای از k که در آن $S(k)$ اندازه‌گیری می‌شود و تقریب‌های به کار رفته در روش بستگی دارد [۴۵، ۴۴].

اگر طول موج اشعه‌ی X یا طول موج دوبروی نوترون در حدود فاصله‌ی بین مولکول‌ها باشد، بین موج‌هایی که از اتم‌های همسایه پراکنده می‌شوند تداخل صورت می‌گیرد و در نهایت امواج تداخلی به وسیله‌ی آشکارساز ثبت می‌شوند. از آن‌جا که نظم موجود در مایعات کوتاه‌برد است، طرح پراش حاصل از آن‌ها مانند جامدات تیز نیست. در مایعات، الگوی پراش کاملاً پخش شده است. می‌توان نشان داد که شدت اشعه‌ی X یا نوترون بدون تغییر در انرژی نور برحسب زاویه پراش، θ ، به صورت زیر است [۴۶]:

$$I(\theta) \propto \frac{1}{2}(1 + \cos^2\theta)I_0 \left(1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \right) \quad (54-1)$$

که در آن I_0 شدت نور ورودی با طول موج λ و $I(\theta)$ نشان‌دهنده‌ی شدت پراش در زاویه‌ی θ است. در نهایت می‌توان نشان داد [۴۶]:

$$\frac{I_{(S)}}{I_{(M)}} = S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \quad (55-1)$$

در معادله‌ی (۵۵-۱) $I_{(M)}$ شدت نور پراکنده شده‌ی ناشی از N ذره‌ی مستقل و $I_{(S)}$ شدت نور پراکنده شده از N ذره است که بین آن‌ها برهم‌کنش وجود دارد و $S(k)$ به فاکتور ساختار موسوم است. همان‌طور که از این معادله مشخص است، فاکتور ساختار با تبدیل فوریه‌ی تابع توزیع شعاعی ارتباط دارد:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} h(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr = 1 + \rho h(k) \quad (56-1)$$

که $h(k)$ تبدیل فوریه‌ی تابع $h(r)$ در فضای k است. رابطه‌ی فاکتور ساختار و $c(k)$ ، تبدیل فوریه‌ی $c(r)$ ، به آسانی از معادله‌ی OZ نتیجه می‌شود:

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r_{23})c(r_{13})dr_3 \quad (57-1)$$

اگر طرفین معادله‌ی (۵۷-۱) را در عبارت $[e^{ik(r_2-r_1)}]$ ضرب کرده و روی المان حجم انتگرال‌گیری شود، خواهیم داشت:

$$\int \int h(r_{12}) e^{ikr_{12}} dr_1 dr_2 = \int \int c(r_{12}) e^{ikr_{12}} dr_1 dr_2 + \rho \int \int \int c(r_{13}) e^{ik(r_2-r_1)} h(r_{23}) dr_1 dr_2 dr_3 \quad (58-1)$$

$$h(k) = c(k) + \rho h(k)c(k) \quad (59-1)$$

و با اندکی محاسبات ریاضی می‌توان نشان داد که:

$$1 + \rho h(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (60-1)$$

و در نهایت فاکتور سیال به صورت زیر به دست می‌آید [۴۶]:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (61-1)$$

۹-۱- قاعده‌ی همدمای خطی^۱ (LIR)

تمام سیالات چگال از قواعد تجربی متعددی پیروی می‌کنند که از آن جمله می‌توان به قاعده‌ی تیت^۲،

^۱ Linear Isothermal Regularity

^۲ Tait Rule

قاعده‌ی مارناگان^۱ و ... اشاره نمود. با توجه به اینکه رفتار یک سیستم به برهم‌کنش ذرات سازنده‌ی آن سیستم ربط دارد می‌توان نتیجه گرفت که یک پتانسیل برهم‌کنش عمومی بین ذرات سازنده‌ی تمام سیالات چگال وجود دارد. به‌طور مشخص‌تر انتظار می‌رود که برهم‌کنش مؤثر جفت‌ها در تمام سیالات چگال از یک قاعده‌بندی کلی تبعیت کنند، زیرا چنین قاعده‌بندی عمومی منجر به پیروی سیالات چگال از قوانین عام می‌شود. در این صورت باید تابع عامی برای پتانسیل برهم‌کنش جفت مؤثر وجود داشته باشد. پارسافر و میسون^۲ با استفاده از پتانسیل لنارد-جونز (۶،۱۲) و یک مدل شبکه‌ای نشان دادند که همدمای سیال چگال از قاعده‌ی زیر تبعیت می‌کنند:

$$(Z-1)V^2 = A + B\rho^2 \quad (62-1)$$

که طبق این معادله، نمودارهای $(Z-1)V^2$ برحسب ρ^2 برای هر همدمای سیال چگال خطی است. در این معادله، Z فاکتور تراکم‌پذیری، V حجم مولی، ρ چگالی و A و B ثابت هستند. معادله‌ی (۶۲-۱) قاعده‌ی همدمای خطی نامیده می‌شود که به اختصار با LIR نمایش داده می‌شود [۱۴]. سیالات تک اتمی، دو اتمی، هیدروکربورهای اشباع و غیر اشباع، ترکیبات قطبی، غیر قطبی، موادی با پیوند هیدروژنی قوی و سیال کوانتومی همه از قاعده‌ی همدمای خطی پیروی می‌کنند. معادله‌ی LIR رفتار خطی را در محدوده‌ی $\rho > \rho_B$ و $T < 2T_B$ پیش‌بینی می‌کند که ρ_B و T_B به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال می‌باشند.

با استفاده از مدلی که برای استخراج معادله به کار رفت وابستگی دمایی پارامترهای معادله‌ی LIR به صورت زیر به‌دست آمدند:

$$A = A'' - \frac{A'}{RT} \quad (63-1)$$

$$B = \frac{B'}{RT} \quad (64-1)$$

¹ Marnagan Rule

² Mason

هر دو ضریب با $1/T$ به صورت خطی تغییر می‌کنند، با این تفاوت که عرض از مبدأ برای B در سیالات ساده برابر صفر است. هر چند این ضریب در فلزات قلیایی و مخلوط‌ها عرض از مبدأیی مخالف صفر دارد که با B'' نشان داده می‌شود. A' و B' به ترتیب به جاذبه و دافعه‌ی بین‌مولکولی در سیال و A'' به سهم غیر ایده‌ال فشار گرمایی مربوط می‌شود. معادله‌ی حالت LIR نه تنها بسیاری از قواعد تجربی شناخته شده را برای سیالات پیش‌بینی می‌کند بلکه قادر است قواعد جدیدی نظیر نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک و نقطه‌ی ضریب‌کشیدگی مشترک را نیز پیش‌بینی کند [۴۷، ۱۴].

۱-۱۰-۱ فلزات قلیایی مایع

فلزات قلیایی به عناصر گروه اول جدول تناوبی گفته می‌شود که شامل فلزات لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم می‌باشد. این فلزات نرم و براق هستند. به طوری که با چاقو بریده می‌شوند. بسیار واکنش‌پذیرند. زیرا همه‌ی آن‌ها یک الکترون ظرفیتی در خارجی‌ترین لایه دارند که به دنبال از دست دادن آن هستند تا پوسته‌ی بیرونی کاملی داشته باشند. این همان چیزی است که باعث می‌شود تا این حد واکنش‌پذیر باشند. وقتی در معرض هوا قرار می‌گیرند به علت اکسیداسیون لک پیدا می‌کنند. در طبیعت به صورت یک عنصر آزاد وجود ندارند اما معمولاً به صورت نمک یافت می‌شوند. هادی خوب الکتروسیسته و گرما می‌باشند. نقره فام هستند به غیر از سزیم که زرد طلایی است. فلزات قلیایی هرگاه در معرض تابش قرار گیرند، الکترون گسیل می‌کنند (اثر فوتوالکتریک). در بین فلزات قلیایی، از سزیم که به آسانی الکترون بیرون می‌دهد در ساخت فوتوسل استفاده می‌شود. فوتوسل علائم نوری را به علائم الکتریکی تبدیل می‌کند و در نورسنجی و چشم الکتریکی به کار می‌رود.

از لحاظ خواص فیزیکی، این فلزات از چند جهت با سایر فلزات تفاوت دارند. دارای نقطه‌ی ذوب و جوش پایینی هستند. چگالی پایینی دارند به طوری که چگالی پتاسیم، سدیم و لیتیم از چگالی آب نیز پایین‌تر است. آنتالپی استاندارد ذوب و تبخیر کم‌تری نسبت به سایر فلزات دارند و به علت داشتن یک الکترون در لایه‌ی ظرفیت خود معمولاً پیوندهای ضعیفی ایجاد می‌کنند. شعاع یونی در این فلزات در مقایسه با شعاع اتمی آن‌ها خیلی کم‌تر می‌باشد. از لحاظ شیمیایی این فلزات عامل کاهنده‌ی قوی

محسوب می‌شوند. پتانسیل الکترودی منفی آن‌ها، نشان‌دهنده‌ی میل شدید فلزات قلیایی برای از دست دادن الکترون و تبدیل به کاتیون در محلول است. این فلزات در اثر واکنش با اکسیژن هوا اکسید شده و تیره می‌شوند. به همین دلیل این فلزات را اغلب در زیر نفت نگه‌داری می‌کنند. به علت واکنش با آب و تولید هیدروژن و هیدروکسید قلیایی نمی‌توان آن‌ها را زیر آب نگه‌داری کرد.

فلزات قلیایی به خصوص فلزات قلیایی مایع، به خاطر خواص ترمودینامیکی شناخته شده‌ای که دارند، بسیار مورد توجه هستند. این فلزات در حالت مایع، سیالات خوب انتقال حرارت در راکتورها هستند. این نوع از مایعات در علم مدرن و تکنولوژی پیشرفته نظیر انرژی هسته‌ای، نشر الکترونی، پزشکی و زمینه‌های دیگر دارای کاربرد گسترده‌ای می‌باشند. به عنوان مثال در استخراج مواد به خصوص استخراج فلزات گران‌بها از سنگ معدن و ضایعات کاربرد دارند و همچنین از این فلزات مایع به عنوان خنک‌کننده در نیروگاه‌های هسته‌ای استفاده می‌شود [۴۸]. فلزات قلیایی مایع از لحاظ ترمودینامیکی مانند سیالات چگال رفتار می‌کنند ولی برهم‌کنش‌های بین اتمی در این سیالات به حالت فیزیکی سیستم وابسته است. بدین معنی که در فلزات قلیایی مایع برخلاف سیالات مولکولی مانند آرگون و زنون که در حالت مایع، بخار و گاز برهم‌کنش مشابه‌ای دارند، ماهیت این نیروها در هر فاز متفاوت می‌باشد [۴۹-۵۱]. برخی از مشخصات فیزیکی فلز سزیم و روبیدیم که در این پایان‌نامه مطالعه شده‌اند در جدول (۱-۱) و (۲-۱) خلاصه شده است.

جدول (۱-۱): مشخصات فلز سزیم [۵۳،۵۲].

نام، نماد، عدد	سزیم، Cs، ۵۵
جرم اتمی	$132.905 \text{ g mol}^{-1}$
آرایش الکترونی	$6s^1$
ساختار کریستالی	مکعبی مرکز پر
ویژگی‌های فیزیکی	
نقطه بحرانی (T_c)	۱۹۳۸ K
نقطه جوش (T_B)	۹۳۴ K
نقطه ذوب (T_m)	۳۰۱/۶۰۰ K

جدول (۱-۲): مشخصات فلز روبیدیم [۵۳،۵۲].

نام، نماد، عدد	روبییدیم، Rb، ۳۷
جرم اتمی	$85/467 \text{ g mol}^{-1}$
آرایش الکترونی	$5s^1$
ساختار کریستالی	مکعبی مرکز پر
ویژگی‌های فیزیکی	
نقطه بحرانی (T_c)	۲۰۹۳ K
نقطه جوش (T_B)	۹۶۱ K
نقطه ذوب (T_m)	۳۱۲/۴۶۰ K

امروزه دانستن خواص انتقالی سیالات، از اهمیت خاصی در طراحی صنعتی برخوردار است. به عنوان مثال انتقال جرم ناشی از نفوذ مولکولی یک مکانیسم فیزیکی پایه‌ای است که در بسیاری از رشته‌های علمی مانند مهندسی خاک، مهندسی نفت، مهندسی شیمی، بیوتکنولوژی و مهندسی هسته‌ای کاربرد دارد. همچنین در بین روش‌های متعدد و گوناگونی که برای مطالعه در سطح مایعات وجود دارد، کشش سطحی خاصیت شیمی فیزیکی مهمی است که خواص بسیار جالب سطح در آن نمایانگر می‌شود. از طرف دیگر مزایایی همچون سادگی و دقت کشش سطحی نسبت به سایر روش‌ها و ارائه اطلاعات مفید و سازنده برای تعیین ساختار، نوع برهم‌کنش‌ها و نیروهای بین مولکولی موجب شده تا کشش سطحی کاربرد گسترده‌ای از نقطه نظر تحقیقاتی و صنعتی به خود اختصاص دهد. لذا در این تحقیق ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات قلیایی مایع سزیم و روبیدیم با استفاده از معادلات انیشتین و انیشتین-استوکس و به کارگیری مدل پتانسیل چاه مربعی برای برهم‌کنش‌های جفت مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل دوم

ارائه روش محاسبات

۲-۱- روش محاسبه‌ی ضریب نفوذ

در این فصل چگونگی محاسبه‌ی خواص انتقالی و خواص سطحی نظیر ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات سزیم و روبیدیم مایع شرح داده شده است. یکی از مهم‌ترین روابط ارائه شده برای محاسبه‌ی ضریب نفوذ معادله‌ی انیشتین^۱ است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۵۴]:

$$D = \frac{k_B T}{\xi_h + \xi_s + \xi_{hs}} \quad (1-2)$$

در این معادله، T دما، k_B ثابت بولتزمن، ξ_h ضریب اصطکاک بخش سخت، ξ_s ضریب اصطکاک بخش نرم و ξ_{hs} ضریب اصطکاک بخش سخت-نرم پتانسیل برهم‌کنش است. در این پایان‌نامه از رابطه‌ی (۱-۲) برای محاسبه‌ی ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع استفاده شده است. ضرایب اصطکاک به کار رفته در معادله‌ی (۱-۲) به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\xi_h = \frac{8}{3} \rho \sigma^2 (\pi m k_B T)^{1/2} g^{HS}(\sigma) \quad (2-2)$$

$$\xi_s = -\frac{\rho}{12\pi^2} \left(\frac{\pi m}{k_B T}\right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{1}{\rho} k^3 u(k) [S(k) - 1] dk \quad (3-2)$$

$$\xi_{hs} = -\frac{1}{3} \rho g^{HS}(\sigma) \left(\frac{m}{\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_0^\infty [k\sigma \cos(k\sigma) - \sin(k\sigma)] u(k) dk \quad (4-2)$$

که در معادلات (۲-۲) الی (۴-۲)، ρ چگالی، σ قطر مولکولی، m جرم اتمی و $g^{HS}(\sigma)$ تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در نقطه‌ی تماس می‌باشد. در این مطالعه، برای محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در نقطه‌ی تماس، $g^{HS}(\sigma)$ ، از معادله‌ی حالت LIR استفاده گردید که براساس روابط موجود بین پارامترهای معادله‌ی حالت LIR، عبارت $g(\sigma, \rho, T)$ توسط فرضی-صفری^۲ (FS) به صورت زیر ارائه شده است [۳۱]:

$$g(\sigma, \rho, T) = \frac{A'' \rho^2 + B'' \rho^4}{4\eta} \quad (5-2)$$

¹ Einstein

² Farzi-Safari

در این معادله، η کسر انباشتگی است و از رابطه‌ی $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$ حاصل می‌شود و پارامترهای A'' و B'' پارامترهای مربوط به معادله‌ی حالت LIR می‌باشند که در بخش (۱-۹) شرح داده شده‌اند. در این پایان‌نامه، به‌جای استفاده از قطر مولکولی منزوی، σ ، از قطر مولکولی موثر وابسته به حالت ترمودینامیکی، d ، استفاده می‌شود. لازم به‌ذکر است که با جای‌گذاری قطر مولکولی موثر به‌جای قطر مولکولی منزوی در معادله‌ی (۲-۵)، $g(\sigma, \rho, T)$ به $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ تبدیل می‌گردد. در این مطالعه، قطر مولکولی موثر از روش بارکر-هندرسون^۱ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۵۵]:

$$d(T) = \int_0^{\infty} (1 - \exp(\frac{-u(r)}{k_B T})) dr \quad (۲-۶)$$

در این معادله قطر مولکولی موثر (d) تابع دمای سیستم و مستقل از چگالی است. همچنین $u(r)$ پتانسیل برهم‌کنش جفت است که در این پایان‌نامه، مدل پتانسیل انتخاب شده برای محاسبه‌ی خواص انتقالی و خواص سطحی، مدل پتانسیل چاه مربعی است و براساس فاصله‌ی کاهش یافته، $x = r/\sigma$ ، به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$u^{\text{SW}}(x) = \begin{cases} \infty & x < 1 \\ -\varepsilon & 1 < x < \lambda \\ 0 & x > \lambda \end{cases} \quad (۲-۷)$$

در این مدل، بخش جاذبه‌ی پتانسیل چاه مربعی مقداری ثابت و برابر $-\varepsilon$ است و λ عرض چاه جاذبه‌ی پتانسیل است. با توجه به اینکه در مطالعات پیشین [۵۴، ۵۶]، بهترین نتایج برای سزیم در مقادیر $\varepsilon/k_B = 109/5 \text{ K}$ و $\lambda = 1/7$ و روبیدیم در مقادیر $\varepsilon/k_B = 96/14 \text{ K}$ و $\lambda = 1/65$ به‌دست آمده است، لذا در این پایان‌نامه نیز از مقادیر فوق استفاده گردید.

در معادله‌ی (۲-۳)، k بردار موج، تابع $S(k)$ فاکتور ساختار و تابع $u(k)$ تبدیل فوریه‌ی پتانسیل برهم‌کنش جفت می‌باشد. با توجه به اینکه مدل پتانسیل انتخاب شده در این مطالعه، مدل پتانسیل چاه مربعی است، تابع $u(k)$ به صورت زیر به‌دست می‌آید:

^۱ Barker-Henderson

$$u^{sw}(k) = \frac{4\pi\epsilon}{k^3} [\lambda k \sigma \cos(\lambda k \sigma) - \sin(\lambda k \sigma) - k \sigma \cos(k \sigma) + \sin(k \sigma)] \quad (8-2)$$

برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار نیز از تابع همبستگی مستقیمی که توسط پینی^۱ و همکارانش براساس تئوری تقریب متوسط کروی^۲ (MSA) ارائه شده، استفاده گردید. تقریب MSA که یکی از تقریب‌های اساسی در حل معادله‌ی OZ است به صورت زیر تعریف می‌شود [۵۵]:

$$\begin{cases} g(r) = 0 & r < \sigma \\ c(r) = -u(r)/k_B T & r > \sigma \end{cases} \quad (9-2)$$

پینی و همکارانش با به کارگیری تقریب ORPA^۳ برای $c(r)$ ، معادله‌ی (۹-۲) را به صورت زیر ارائه نمودند [۵۷]:

$$\begin{cases} g(r) = 0 & r < \sigma \\ c_0(r) + \exp(-u(r)/k_B T) - 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (10-2)$$

$c_0(r)$ تابع همبستگی مستقیم سیال مرجع است. سیال مرجع یک سیال فرضی با دما و چگالی یکسان با سیال واقعی است که پتانسیل بین مولکولی آن فقط شامل نیروهای کوتاه‌برد است. عبارت $(\exp(-u(r)/k_B T) - 1)$ سهم جاذبه‌ی پتانسیل برهم‌کنش ذرات را نشان می‌دهد. همچنین این محققین، برای رعایت شرط مغزی $[g(r) = 0 \text{ برای } r < \sigma]$ ، تابع $c(r)$ را به صورت زیر ارائه نمودند:

$$c(r) = c_0(r) + \exp(-u(r)/k_B T) - 1 + G(r) \quad (11-2)$$

که برای $r > \sigma$ ، $G(r) = 0$ است و برای $r < \sigma$ ، $G(r)$ به گونه‌ای تعیین می‌شود که $g(r)$ حاصل از محاسبه‌ی $c(r)$ برابر صفر باشد. بدین منظور، این محققین تابع $G(r)$ را به صورت یک بسط چند جمله‌ای (معمولاً $n=4$) بر حسب r در نظر گرفتند:

$$G(r) = \sum_{j=1}^n u_j r^{j-1} \quad r < \sigma \quad (12-2)$$

که ضرایب وابسته به حالت u_j ، از حل معادله‌ی OZ به دست می‌آیند. جزئیات این محاسبه به تفصیل

¹ Pini

² Mean Spherical Approximation

³ Optimised Random Phase Approximation

در مرجع [۵۷] بیان شده و از تکرار آن در این جا اجتناب می‌شود. با به‌دست آوردن ضرایب u_j ، تابع $c(r)$ مشخص می‌شود و با استفاده از معادله‌ی (۲-۱۳) می‌توان تابع $S(k)$ را محاسبه نمود.

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (۲-۱۳)$$

۲-۲- روش محاسبه‌ی کشش سطحی

بر اساس معادله‌ی فاولر^۱، کشش سطحی، γ ، به صورت زیر تعریف می‌شود [۵۸]:

$$\gamma = \frac{\pi \rho^2}{8} \int_0^{\infty} \frac{du(r)}{dr} g(r) r^4 dr \quad (۲-۱۴)$$

از طرف دیگر بورن^۲ و گرین^۳ برای محاسبه‌ی ویسکوزیته، η ، رابطه‌ی زیر را ارائه نمودند [۵۹]:

$$\eta = \frac{2\pi \rho^2}{15} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \frac{du(r)}{dr} g(r) r^4 dr \quad (۲-۱۵)$$

در حقیقت، معادلات فوق برای مدل برهم‌کنش کرات سخت ارائه گردیده است که با توجه به حد بالای معادلات انتگرالی فوق، حل عددی آن‌ها آسان نیست اما با نگاه دقیق‌تر به معادله‌ی (۲-۱۴) و (۲-۱۵) مشاهده می‌شود که بخش انتگرالی دو معادله یکسان است، لذا نسبت کشش سطحی، γ ، به ویسکوزیته، η ، به صورت یک رابطه‌ی ساده درمی‌آید:

$$\gamma/\eta = (15/16)(k_B T/m)^{1/2} \quad (۲-۱۶)$$

سپس با استفاده از رابطه‌ی استوکس-انیشترین^۴ برای ویسکوزیته [۶۰]:

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi \sigma D} \quad (۲-۱۷)$$

معادله‌ی (۲-۱۶) به رابطه‌ی زیر برای محاسبه‌ی کشش سطحی تبدیل می‌شود:

^۱ Fowler

^۲ Born

^۳ Green

^۴ Stokes-Einstein

$$\gamma = \frac{(k_B T)^{3/2}}{m^{1/2}} \frac{15}{32\pi\sigma D} \quad (18-2)$$

که ضریب D از رابطه‌ی (۱-۲) به دست می‌آید. در این پایان‌نامه با جای‌گذاری قطر مولکولی موثر، d ، به جای قطر مولکولی منزوی، σ ، معادله‌ی (۱۸-۲) به صورت زیر اصلاح می‌گردد:

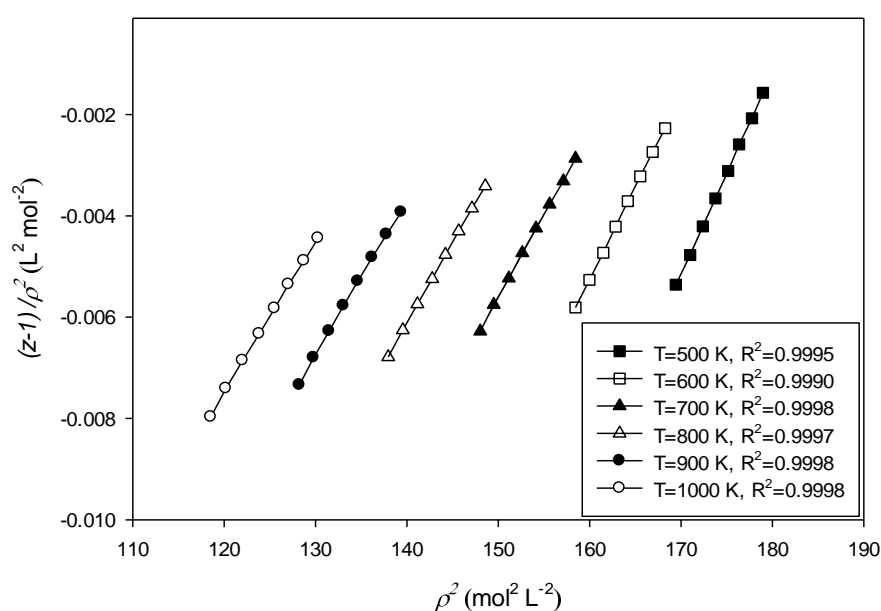
$$\gamma = \frac{(k_B T)^{3/2}}{m^{1/2}} \frac{15}{32\pi d D} \quad (19-2)$$

با توجه به اصلاحات صورت گرفته در معادله‌ی (۱۹-۲)، در این پایان‌نامه این معادله برای محاسبه‌ی کشش سطحی فلزات سزیم و روبیدیم مایع استفاده شده است.

فصل سوم
بحث و نتیجه گیری

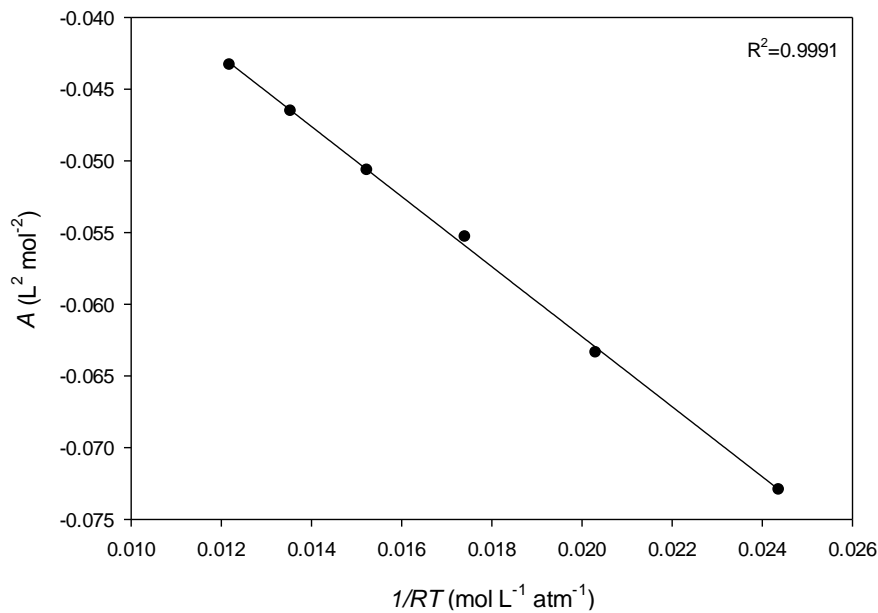
۱-۳- محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در نقطه‌ی تماس

طبق توضیحات ارائه شده در بخش (۱-۲)، برای محاسبه‌ی $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ براساس رابطه‌ی (۲-۵)، به ثابت‌های معادله‌ی LIR نیاز است. برای این منظور با استفاده از داده‌های pVT تجربی [۶۱] برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و محدوده‌ی چگالی مولی ۱۰/۸۸۰ تا ۱۳/۳۷۸ مول بر لیتر، نمودارهای $(Z-1)/\rho^2$ برحسب ρ^2 ، برای شش ایزوترم ترسیم گردید که این نمودار در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.

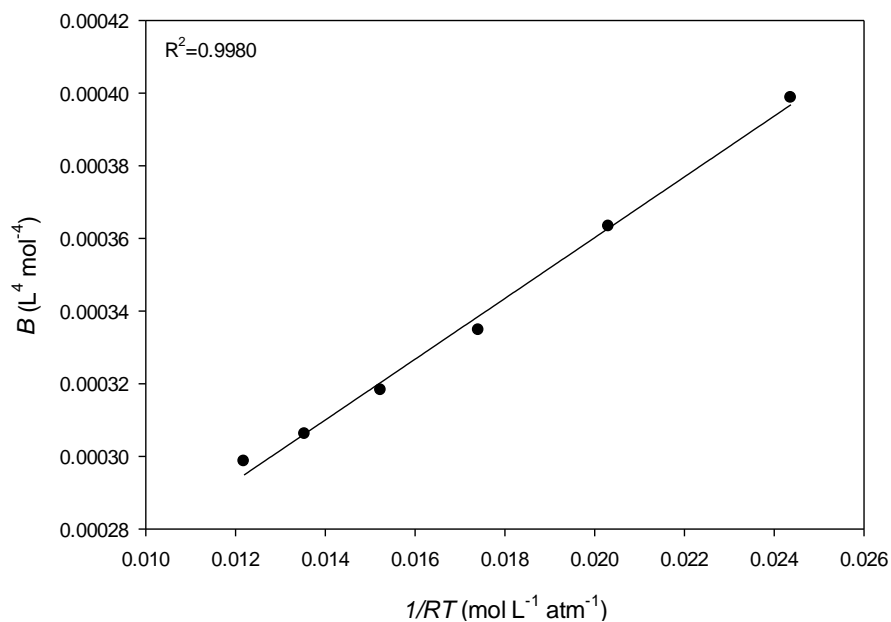


شکل (۱-۳): نمودار $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ K و چگالی مولی ۱۰/۸۸۰-۱۳/۳۷۸ molL^{-1} .

ایزوترم‌های نشان داده شده در شکل (۱-۳) دارای رفتار خطی با ضریب تعیین $R^2 > 0.999$ هستند که با استفاده از آن‌ها می‌توان مقادیر عرض از مبدأ، A ، و شیب، B ، را در هر دما به دست آورد. با رسم مقادیر به دست آمده‌ی A و B بر حسب $1/RT$ می‌توان ثابت‌های A'' و A' و همچنین B'' و B' را به ترتیب از روی عرض از مبدأ و شیب این منحنی‌ها به دست آورد. این نمودارها در شکل‌های (۲-۳) و (۳-۳) ترسیم شده‌اند.



شکل (۲-۳): نمودار تغییرات ضریب A بر حسب $1/RT$ برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ K.



شکل (۳-۳): نمودار تغییرات ضریب B بر حسب $1/RT$ برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ K.

برای روبیدیم نیز به منظور به‌دست آوردن ثابت‌های معادله‌ی حالت LIR، نمودارهای مشابه شکل‌های (۱-۳) الی (۳-۳) در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و محدوده‌ی چگالی مولی ۱۲/۶۱۶ تا ۱۵/۵۸۱ مول بر لیتر، با استفاده از داده‌های pVT تجربی [۶۱] فلز روبیدیم مایع رسم گردید. نتایج به‌دست آمده برای ثابت‌های معادله‌ی حالت LIR فلزات سزیم و روبیدیم در جدول (۱-۳) خلاصه شده است.

جدول (۱-۳): ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله‌ی LIR برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۵۰۰-۱۰۰۰ و روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۵۰۰-۱۶۰۰.

سیال	$A'' \times 10^2 (\text{L}^2 \text{mol}^{-2})$	$A' (\text{L}^3 \text{atm mol}^{-3})$	$B' \times 10^3 (\text{L}^5 \text{atm mol}^{-5})$	$B'' \times 10^4 (\text{L}^4 \text{mol}^{-4})$
Cs	-۱/۳۴۱	۲/۴۴۲	۸/۳۶۶	۱/۹۲۹
Rb	-۰/۵۴۰	۱/۸۳۳	۳/۸۳۷	۰/۷۳۶

با استفاده از کمیت‌های A'' و B'' به دست آمده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع و محاسبه‌ی کمیت $\eta = \pi \rho \sigma^3 / 6$ ، مقادیر $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ با توجه به معادله‌ی (۲-۵) در محدوده‌ی دما و چگالی مورد مطالعه به دست آمد. نتایج حاصل از محاسبات $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ برای این فلزات در شرایط مختلف ترمودینامیکی در جداول (۲-۳) و (۳-۳) آورده شده است.

جدول (۲-۳): مقادیر $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ برای فلز سزیم مایع در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی.

$T(\text{K})$	$\rho(\text{molL}^{-1})$	$d(\text{Å})$	$g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$
۳۱۲	۱۳/۷۹۰	۳/۳۹۴	۶/۵۱۲
۳۵۳	۱۳/۶۰۵	۳/۶۰۰	۵/۱۵۷
۴۰۰	۱۳/۳۹۳	۳/۷۵۰	۴/۲۷۰
۷۶۷	۱۱/۷۳۶	۴/۳۰۰	۱/۵۴۱
۸۲۱	۱۱/۵۰۰	۴/۳۳۰	۱/۳۵۵
۸۹۷	۱۱/۱۵۰	۴/۳۷۰	۱/۱۲۰
۹۱۵	۱۱/۰۷۰	۴/۳۸۰	۱/۰۶۸

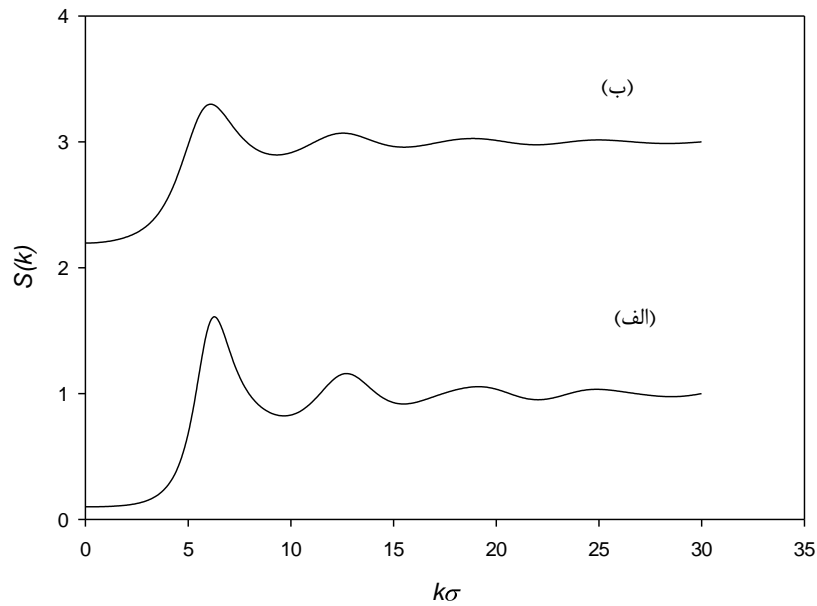
جدول (۳-۳): مقادیر $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ برای فلز روبیدیم مایع در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی.

$T(\text{K})$	$\rho(\text{molL}^{-1})$	$d(\text{Å})$	$g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$
۳۲۵	۱۶/۹۳۳	۳/۳۴۰	۵/۶۶۶
۳۷۳	۱۶/۶۹۲	۳/۴۸۰	۴/۷۵۰
۴۲۱	۱۶/۴۵۰	۳/۵۹۰	۴/۰۹۷
۷۵۰	۱۴/۷۹۵	۳/۹۲۰	۲/۰۸۸
۷۷۰	۱۴/۶۹۴	۳/۹۳۳	۲/۰۱۲
۸۰۷	۱۴/۵۱۰	۳/۹۵۲	۱/۸۸۳
۹۰۵	۱۴/۰۱۶	۳/۹۹۰	۱/۵۸۶

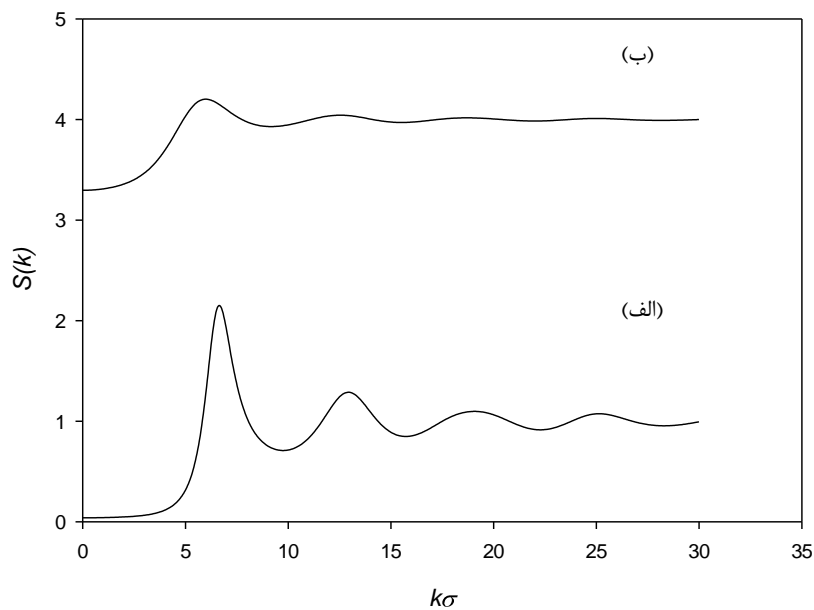
مطابق نتایج به دست آمده در جداول (۲-۳) و (۳-۳)، در دمای بالا و چگالی پایین مقدار تابع $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ کاهش می‌یابد ولی با کاهش دما و افزایش چگالی مقدار این تابع افزایش می‌یابد. همان‌طور که انتظار می‌رود در چگالی پایین و دمای بالا تعداد مولکول‌های در نظر گرفته شده در اطراف مولکول مرکزی کم ولی در چگالی بالاتر و دمای پایین‌تر، لایه‌های شکل گرفته در اطراف مولکول مرکزی دارای تعداد مولکول‌های بیشتری است و از آن‌جا که تابع توزیع شعاعی احتمال پیدا کردن یک مولکول در فاصله‌ی تعیین شده از مولکول مرکزی (مرجع) دلخواه را نشان می‌دهد، در نتیجه مقدار این تابع در چگالی بالا و دمای پایین نسبت به چگالی‌های پایین‌تر و دماهای بالاتر افزایش می‌یابد.

۲-۳- محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات سزیم و روبیدیم

طبق توضیحات ارائه شده در بخش (۱-۲)، با استفاده از نظریه‌ی MSA، تابع همبستگی مستقیم و همچنین فاکتور ساختار برای فلز سزیم مایع در دو حالت ترمودینامیکی ($\rho^* = 0.626$ ، $T = 500 \text{ K}$) و ($\rho^* = 0.429$ ، $T = 1600 \text{ K}$) و همچنین برای روبیدیم مایع در دو حالت ترمودینامیکی ($\rho^* = 0.328$ ، $T = 1400 \text{ K}$) و ($\rho^* = 0.113$ ، $T = 350 \text{ K}$) رفتار فاکتور ساختار این فلزات در شکل‌های (۴-۳) و (۵-۳) نشان داده شده‌اند. (جهت سهولت در مقایسه‌ی نمودارها، مقادیر منحنی (ب) در شکل (۴-۳) به اندازه‌ی دو واحد و در شکل (۵-۳) به اندازه‌ی سه واحد جابه‌جا شده‌اند).



شکل (۳-۴): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم مایع بر حسب بردار موج کاهش یافته در (الف) $T=۵۰۰\text{K}$ و $\rho^*=۰/۴۲۹$ و (ب) $T=۱۶۰۰\text{K}$ و $\rho^*=۰/۶۲۶$.



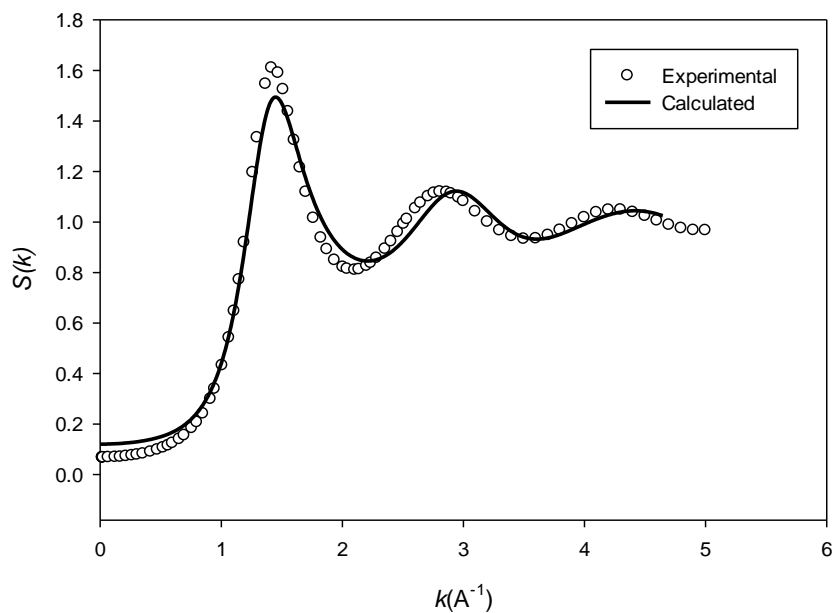
شکل (۳-۵): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم مایع بر حسب بردار موج کاهش یافته در (الف) $T=۳۵۰\text{K}$ و $\rho^*=۰/۳۲۸$ و (ب) $T=۱۴۰۰\text{K}$ و $\rho^*=۰/۸۱۳$.

شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) نشان می‌دهند که رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم، به خوبی مقادیر و موقعیت قله‌ها و کمینه‌ها را در فاکتور ساختار این مایعات نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، فاکتور ساختار تابعی میرا با مقادیر مثبت است که ارتفاع پیک اول به‌طور قابل توجهی نسبت به سایر پیک‌ها بیشتر می‌باشد و شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) گواه بر

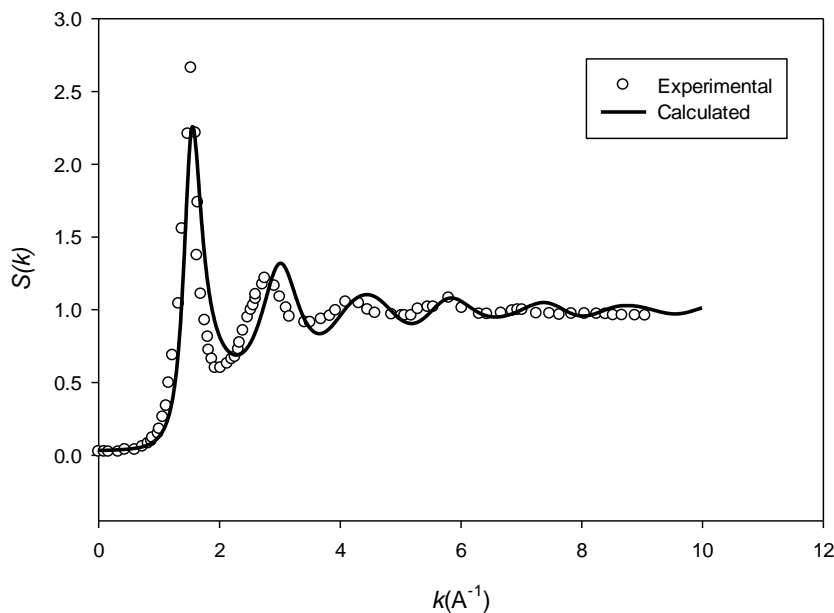
این موضوع است.

۳-۳- مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده با داده‌های تجربی

همان‌طور که در بخش (۲-۳) بیان شد، مدل ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم به خوبی می‌تواند رفتار فاکتور ساختار فلزات سزیم و روبیدیم مایع را در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش‌بینی نماید. در شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳) مقادیر محاسبه شده‌ی فاکتور ساختار این فلزات با مقادیر تجربی $S(k)$ گزارش شده در مراجع [۶۲] و [۶۳] مقایسه شده است. همان‌طور که از شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳) مشاهده می‌شود فاکتور ساختار محاسبه شده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع در نواحی گسترده‌ای از بردار موج از توافق بسیار خوبی با مقادیر تجربی برخوردار است که این موضوع نشان‌دهنده‌ی صحت مدل ارائه شده در محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع می‌باشد.



شکل (۶-۳): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل بر حسب بردار موج برای سزیم مایع با داده‌های تجربی [۶۲] در دمای ۷۷۳ K و چگالی $11/813 \text{ molL}^{-1}$.



شکل (۷-۳): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل بر حسب بردار موج برای روبیدیم مایع با داده‌های تجربی [۶۳] در دمای ۳۱۳ K و چگالی $۱۷/۵۰۰ \text{ molL}^{-1}$.

نکته مهمی که در شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳) ملاحظه می‌گردد و توجه به آن ضروری است، پیش‌بینی خوب مکان پیک‌ها است که خود تأیید دیگری بر صحت مدل ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم است. چرا که اگر خطاهای کوچکی در به‌دست آوردن تابع $c(r)$ وجود داشته باشد، این خطاها در $c(k)$ و به تبع آن در $S(k)$ بزرگ‌تر جلوه می‌کنند. بنابراین با نتایج مشاهده شده در شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳) می‌توان بیان کرد که مدل ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم قادر به پیش‌بینی صحیح رفتار فاکتور ساختار برای فلزات قلیایی مایع در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می‌باشد. با تایید صحت مدل ارائه شده جهت محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات مایع سزیم و روبیدیم در ادامه به محاسبه‌ی ضریب نفوذ و کشش سطحی این مایعات خواهیم پرداخت.

۴-۳- محاسبه‌ی ضریب نفوذ و مقایسه رفتار آن با داده‌های تجربی

همان‌طور که از معادله‌ی (۱-۲) مشخص است برای تعیین ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع ضروری است که ضرایب اصطکاک (ξ_h, ξ_s, ξ_{hs}) سیال در هر دما و چگالی محاسبه شوند. از این‌رو ضرایب اصطکاک بخش سخت، ξ_h ، بخش نرم، ξ_s ، و بخش سخت-نرم پتانسیل، ξ_{hs} ، فلزات سزیم و

روبیدیم مایع به ترتیب از طریق معادلات (۲-۲)، (۳-۲) و (۴-۲) و با جای‌گذاری $g_{\text{eff}}(d, \rho, T)$ به جای $g^{\text{HS}}(\sigma)$ ، جای‌گذاری قطر مولکولی d به جای قطر مولکولی σ و همچنین با استفاده از پتانسیل چاه مربعی و فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل ارائه شده محاسبه شدند. مقادیر ξ_s ، ξ_h و ξ_{hs} به دست آمده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع در جداول (۴-۳) الی (۷-۳) آورده شده‌اند.

جدول (۴-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز سزیم مایع در دمای $T=700\text{K}$ و قطر مولکولی $d=4/24 \text{ \AA}$.

$\rho(\text{molL}^{-1})$	$\xi_h \times 10^{13} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_s \times 10^{15} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_{\text{hs}} \times 10^{14} (\text{kgs}^{-1})$
۱۲/۲۶۶	۵/۷۷۵	۱۳/۰۲	۸/۵۱۰
۱۲/۳۹۱	۶/۱۲۰	۱۳/۲۷	۹/۰۱۴
۱۲/۶۲۱	۶/۷۸۲	۱۳/۳۳	۹/۹۹۲
۱۲/۸۲۹	۷/۳۰۱	۱۶/۱۲	۱۰/۷۵۵
۱۳/۰۲۵	۸/۰۵۷	۱۶/۵۳	۱۱/۸۷۰
۱۳/۱۹۶	۸/۶۴۰	۱۶/۶۰	۱۲/۷۳۰

جدول (۵-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز سزیم مایع در دمای $T=900\text{K}$ و قطر مولکولی $d=4/37 \text{ \AA}$.

$\rho(\text{molL}^{-1})$	$\xi_h \times 10^{13} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_s \times 10^{15} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_{\text{hs}} \times 10^{14} (\text{kgs}^{-1})$
۱۱/۴۲۴	۴/۱۵۳	۱/۴۶۰	۴/۸۴۷
۱۱/۵۷۸	۴/۵۱۴	۲/۹۵۴	۵/۲۶۸
۱۲/۱۰۴	۵/۸۸۶	۳/۹۳۰	۶/۸۷۰
۱۲/۳۲۸	۶/۵۴۰	۴/۲۲۰	۷/۶۳۲
۱۲/۵۳۱	۷/۱۷۰	۵/۰۳۵	۸/۳۷۰
۱۲/۶۲۱	۷/۴۶۲	۵/۳۰۳	۸/۷۱۰

جدول (۶-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز روبیدیم مایع در دمای $T=900\text{K}$ و قطر مولکولی $d=4/00 \text{ \AA}$.

$\rho(\text{molL}^{-1})$	$\xi_h \times 10^{13} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_s \times 10^{15} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_{\text{hs}} \times 10^{14} (\text{kgs}^{-1})$
۱۴/۴۰۰	۴/۷۸۴	۲/۴۳۳	۴/۶۸۰
۱۴/۶۷۱	۵/۲۶۱	۲/۶۰۰	۵/۱۴۸
۱۴/۹۲۸	۵/۷۴۳	۲/۹۶۰	۵/۶۲۰
۱۵/۱۶۲	۶/۲۱۰	۴/۰۲۱	۶/۰۷۳
۱۵/۳۷۹	۶/۶۶۰	۷/۱۲۲	۶/۵۱۶
۱۶/۸۵۰	۱۰/۳۴۴	۷/۸۰۳	۱۰/۱۲۱

جدول (۷-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز روبیدیم مایع در دمای $T=1400\text{ K}$ و قطر مولکولی $d=4/11 \text{ \AA}$.

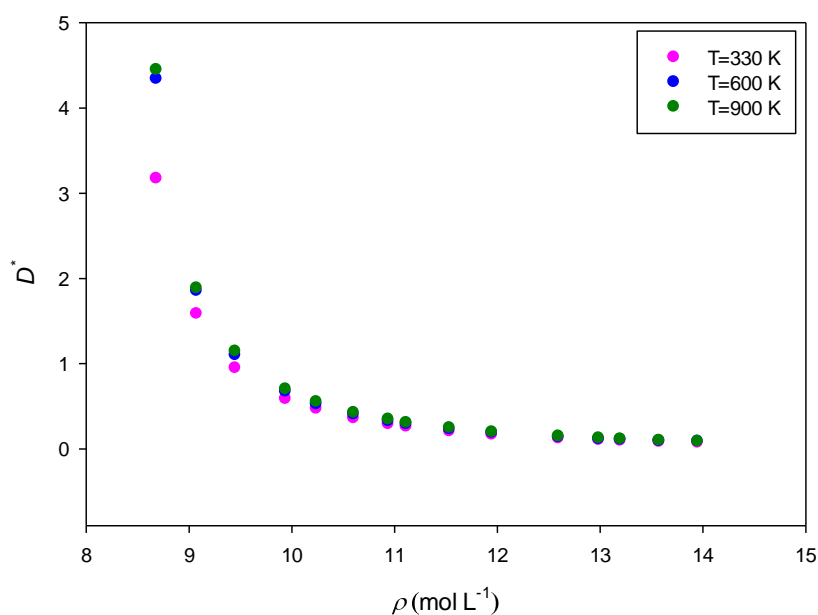
$\rho(\text{molL}^{-1})$	$\xi_h \times 10^{13} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_s \times 10^{15} (\text{kgs}^{-1})$	$\xi_{hs} \times 10^{14} (\text{kgs}^{-1})$
۱۲/۲۶۶	۲/۴۵۷	۱/۲۵۲	۱/۵۷۰
۱۲/۳۹۱	۲/۶۰۸	۲/۵۸۷	۱/۶۶۶
۱۲/۶۲۱	۲/۹۰۰	۲/۷۳۸	۱/۸۵۲
۱۲/۷۴۸	۳/۰۶۹	۴/۹۴۱	۱/۹۶۱
۱۳/۰۲۵	۳/۴۶۱	۵/۱۶۵	۲/۲۱۱
۱۳/۱۹۶	۳/۷۱۷	۶/۰۶۷	۲/۳۷۵

پس از تعیین مقادیر ضرایب اصطکاک (ξ_h, ξ_s, ξ_{hs}) در هر حالت ترمودینامیکی، ضریب نفوذ از طریق رابطه‌ی انیشتین، معادله‌ی (۱-۲)، محاسبه گردید. در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹)، به ترتیب ضریب نفوذ کاهش یافته، D^* ، سزیم مایع در چندین ایزوترم و چندین ایزوکور نشان داده شده است. لازم به ذکر است که ضریب نفوذ کاهش یافته از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۶۴]:

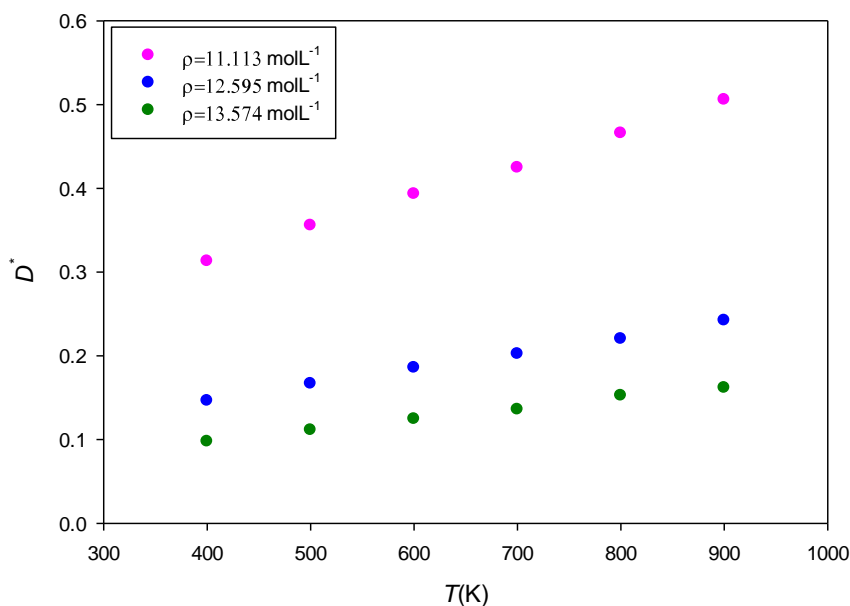
$$D^* = \frac{D}{(k_B T / (m \sigma^2))^{1/2} \sigma^2} \quad (1-3)$$

که با جای‌گذاری قطر مولکولی موثر d به جای σ ، رابطه‌ی (۱-۳) به صورت زیر اصلاح می‌گردد:

$$D^* = \frac{D}{(k_B T / (m d^2))^{1/2} d^2} \quad (2-3)$$



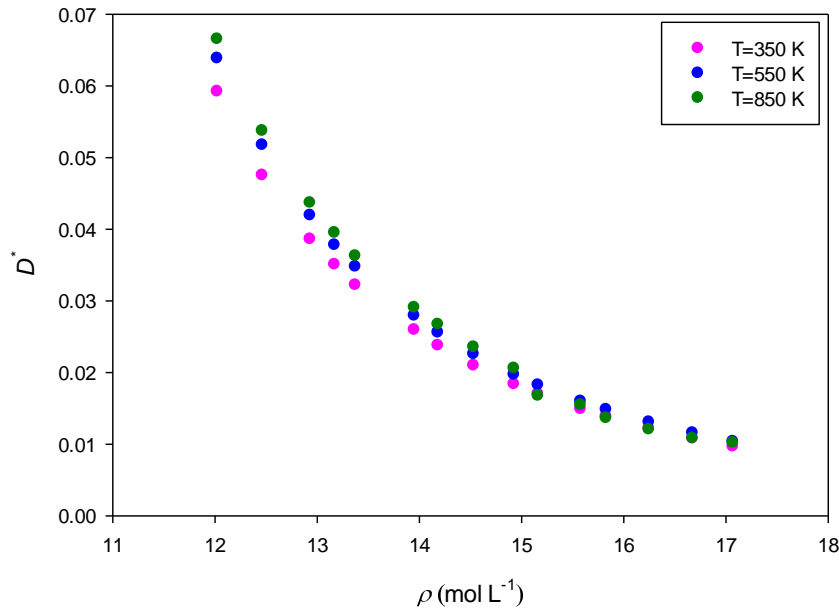
شکل (۳-۸): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ کاهش یافته‌ی سزیم مایع بر حسب چگالی در چندین ایزوترم.



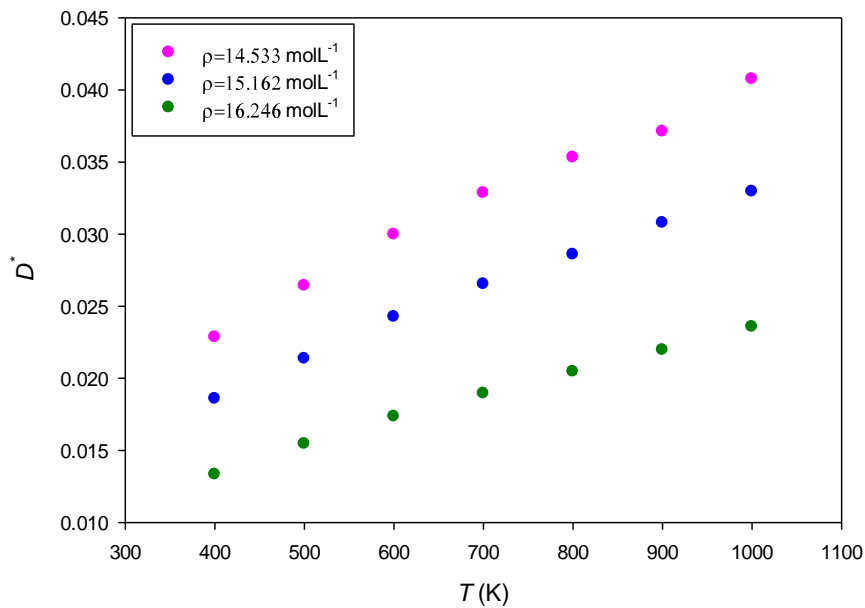
شکل (۳-۹): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ کاهش‌یافته‌ی سزیم مایع بر حسب دما در چندین ایزوکور.

همان‌طور که شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) نشان می‌دهند، روش به‌کار رفته، قادر است رفتار ضریب نفوذ بر حسب چگالی و دما را به خوبی نشان دهد. براساس شکل (۳-۸) مشاهده می‌شود که در دمای ثابت، با افزایش چگالی ضریب نفوذ کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش چگالی و تراکم مولکولی، برخوردهای متوالی مولکول‌ها افزایش می‌یابد. به علت برخوردهای متوالی مقدار پیشروی مولکول در یک جهت معین نسبت به مجموع پیشروی که مولکول در جهت‌های مختلف دارد بسیار کوچک‌تر شده و همین امر سبب می‌شود که نفوذ مولکولی و به دنبال آن ضریب نفوذ کاهش یابد. همچنین براساس شکل (۳-۹) مشاهده می‌شود که در چگالی ثابت، با افزایش دما ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. زیرا افزایش دما منجر به افزایش سرعت متوسط مولکولی می‌گردد و از طرفی انرژی جنبشی و تعداد برخوردهای مولکولی افزایش می‌یابد. در این صورت مولکول‌ها بیشتر در میان هم قرار می‌گیرند و ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج حاصل از شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) می‌توان نتیجه گرفت که روش ارائه شده قادر است رفتار ضریب نفوذ برای فلزات قلیایی مایع را به خوبی پیش‌بینی کند. همچنین از شکل (۳-۸) و (۳-۹) می‌توان مشاهده کرد که با افزایش چگالی وابستگی ضریب نفوذ کاهش‌یافته‌ی این فلزات به دما کاهش می‌یابد. با روشی مشابه، ضریب نفوذ کاهش‌یافته برای فلز روبیدیم مایع محاسبه گردید که نتایج آن در

شکل‌های (۱۰-۳) و (۱۱-۳) به ترتیب برحسب چگالی و دما نشان داده شده است.



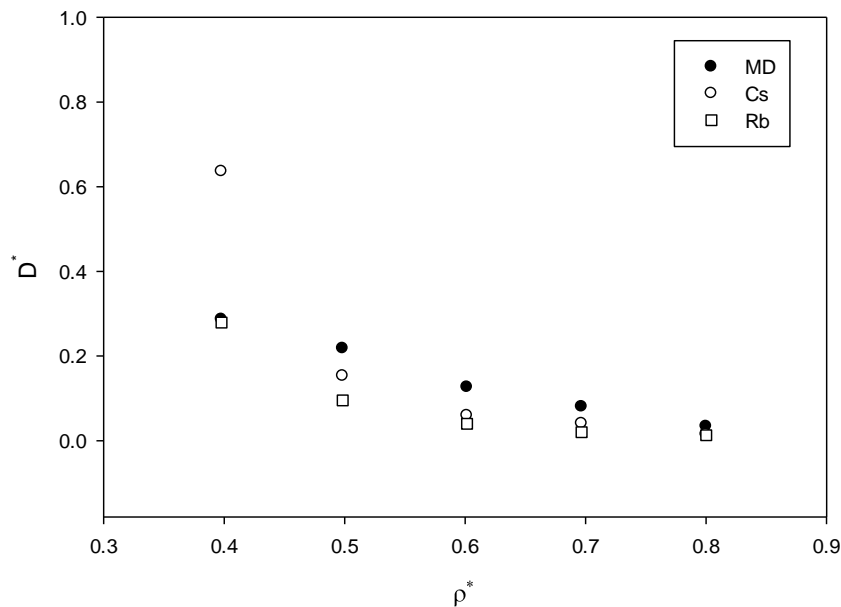
شکل (۱۰-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ کاهش‌یافته‌ی روبیدیم مایع بر حسب چگالی در چندین ایزوترم.



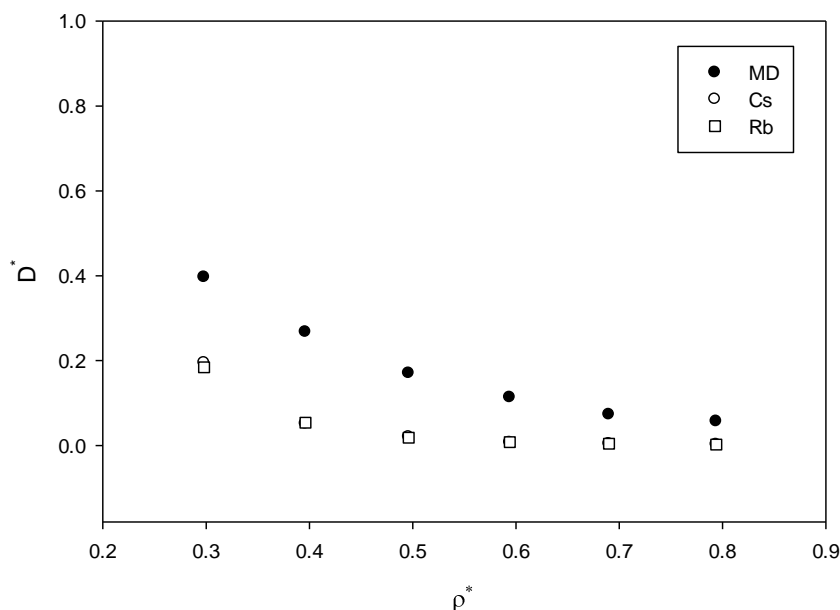
شکل (۱۱-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ کاهش‌یافته‌ی روبیدیم مایع بر حسب دما در چندین ایزوکور.

همان‌طور که از شکل‌های (۸-۳) و (۱۱-۳) مشخص است، ضریب نفوذ محاسبه شده برای این فلزات به خوبی روند تغییرات این کمیت را برحسب دما و چگالی نشان می‌دهد. برای اطمینان از دقت نتایج به‌دست آمده، رفتار ضریب نفوذ این دسته از فلزات مایع با مقادیر تجربی مقایسه شد. از آن‌جا که مقادیر تجربی ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع در گستره‌ای از دما و چگالی در دسترس نبود، لذا این

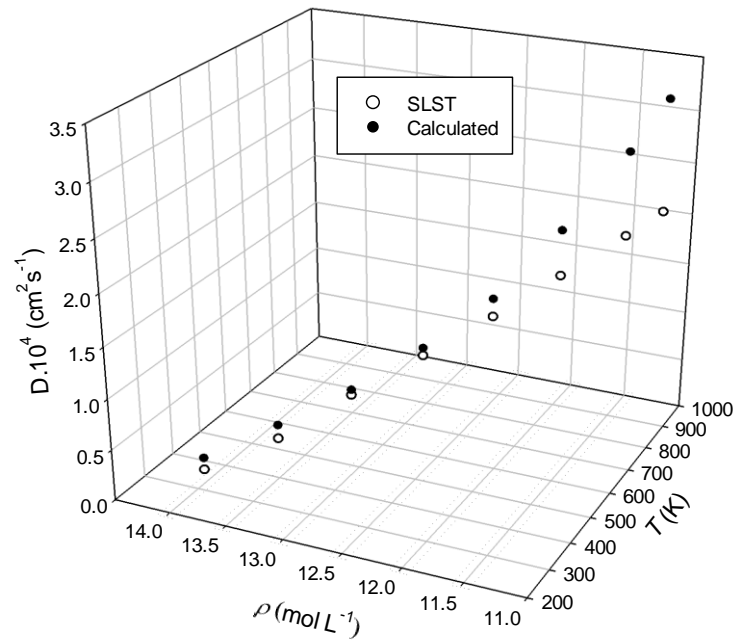
مقایسه با داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) انجام شد. بدین ترتیب در شکل (۳-۱۲) الی (۳-۱۵) مقادیر به‌دست آمده برای ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع با داده‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی گزارش شده در مرجع [۶۴] و همچنین مقادیر محاسبه شده از تئوری ساختار ویژه (SLST) [۶۵] مقایسه شده است.



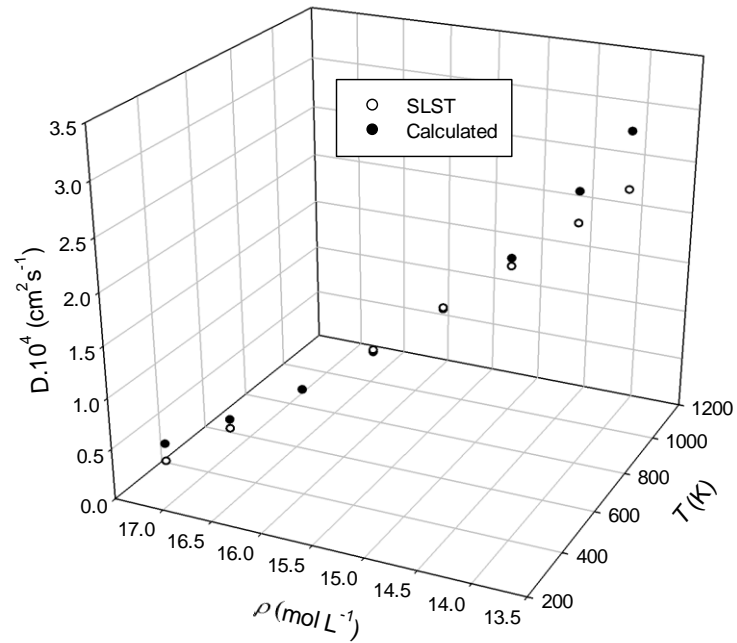
شکل (۳-۱۲): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع با داده‌های شبیه‌سازی MD در $T^* = 5$ [۶۴].



شکل (۳-۱۳): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع با داده‌های شبیه‌سازی MD در $T^* = 3$ [۶۴].



شکل (۳-۱۴): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای سزیم مایع با داده‌های حاصل از تئوری ساختار ویژه [۶۵].



شکل (۳-۱۵): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده برای روبیدیم مایع با داده‌های حاصل از تئوری ساختار ویژه [۶۵].

نتایج موجود در شکل‌های (۳-۱۲) الی (۳-۱۵) نشان می‌دهند که توافق خوبی بین مقادیر حاصل از محاسبات ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع با داده‌های شبیه‌سازی MD و مقادیر به‌دست آمده از تئوری ساختار ویژه وجود دارد و روند تغییرات D در تمام موارد مشابه می‌باشد. همچنین ملاحظه می‌گردد که مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع در چگالی‌های بالا، به مقادیر شبیه‌سازی MD نزدیک‌تر است اما با کاهش چگالی اختلاف بین این مقادیر افزایش می‌یابد. زیرا در روش محاسباتی از معادله‌ی حالت LIR استفاده شده است که این معادله‌ی حالت برای سیالات چگال از کارایی بالایی برخوردار است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روش ارائه شده برای پیش‌بینی ضریب نفوذ در چگالی‌های بالا مناسب است. از طرفی، غالباً فلزات قلیایی بیشتر به صورت مایع (چگال) مورد استفاده قرار می‌گیرند تا به صورت گاز یا مایع بسیار رقیق. در نتیجه روش ارائه شده برای محاسبه‌ی ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع، روشی مناسب برای پیش‌بینی ضریب نفوذ این فلزات است. همچنین با استفاده از نتایج به‌دست آمده از مدل در محاسبه‌ی ضریب نفوذ این فلزات، ضریب نفوذ سایر فلزات قلیایی مایع نظیر فلز سدیم مایع نیز مورد بررسی قرار گرفت. در جدول (۳-۸) ضریب نفوذ این مایع با مقادیر گزارش شده در مرجع [۶۵] مقایسه شده است.

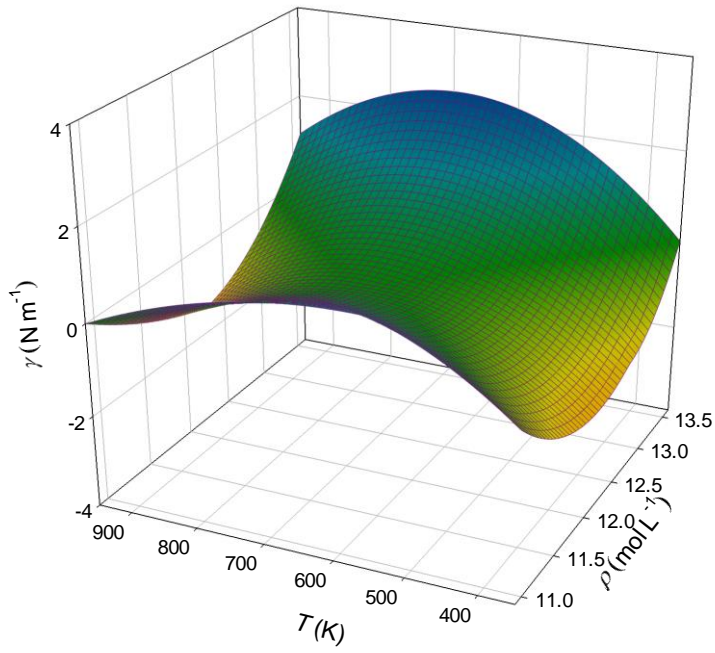
جدول (۳-۸): مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ برای سدیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵].

$T(K)$	$\rho(\text{molL}^{-1})$	$D_{\text{Cal}} \times 10^4 (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$D_{\text{Exp}} \times 10^4 (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
۳۷۱/۹۷	۴۰/۳۰۶	۰/۵۳۰	۰/۴۱۱
۴۰۰/۰۰	۳۹/۹۶۸	۰/۵۹۴	۰/۵۱۷
۵۰۰/۰۰	۳۸/۸۳۵	۰/۸۶۱	۰/۹۵۳

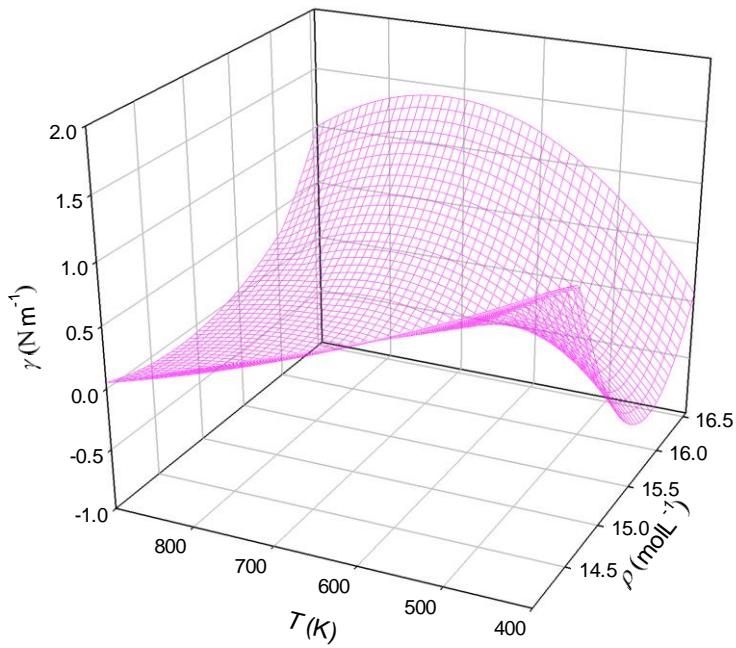
همان‌طور که از نتایج جدول (۳-۸) ملاحظه می‌شود توافق خوبی بین نتایج حاصل از محاسبات ضریب نفوذ سدیم مایع با مقادیر تجربی وجود دارد که نشان‌دهنده‌ی کارایی روش ارائه شده برای پیش‌بینی ضریب نفوذ فلزات قلیایی مایع است.

۳-۵- محاسبه‌ی کشش سطحی و مقایسه‌ی رفتار آن با داده‌های تجربی

پس از تعیین ضریب نفوذ فلزات مایع سزیم و روبیدیم، کشش سطحی این فلزات از طریق معادله‌ی (۲-۱۹) در محدوده‌ی دما و چگالی مورد مطالعه محاسبه شد. در شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) دیاگرام‌های سه بعدی کشش سطحی بر حسب چگالی و دما به ترتیب برای مایعات سزیم و روبیدیم نشان داده شده است. همان‌طور که شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) نشان می‌دهند، با افزایش چگالی، کشش سطحی این مایعات افزایش می‌یابد. افزایش چگالی باعث افزایش تعداد مولکول‌ها در واحد سطح می‌شود. مولکول‌های واقع در سطح از یک سو تحت تاثیر نیروی جاذبه‌ی مولکول‌های توده و از طرف دیگر تحت تاثیر نیروی جاذبه‌ی مولکول‌های بخار قرار دارند. به دلیل غلظت کمتر مولکول‌های بخار، نیروهای بین مولکولی ضعیف‌تری از سمت مولکول‌های بخار بر مولکول‌های سطح وارد می‌شود. براین‌د این نیروهای نامتوازن که به سمت داخل توده می‌باشد، موجب می‌شود تا سطح مایع به سمت داخل کشیده شود. در نتیجه با افزایش تعداد مولکول‌های واقع در توده‌ی محلول، کشیدگی سطح مایع به سمت توده‌ی محلول بیشتر شده و کشش سطحی افزایش می‌یابد. همچنین براساس شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷) مشاهده می‌شود که با افزایش دما، کشش سطحی فلزات مایع سزیم و روبیدیم کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش را این‌گونه می‌توان بیان کرد که وقتی دمای یک مایع افزایش می‌یابد، آشفتگی و جنبش بین مولکول‌ها و تمایل به تبخیر آن زیاد می‌شود. در نتیجه پیوند بین مولکول‌های مایع ضعیف‌تر شده و کشیدگی مولکول‌های سطح به داخل توده‌ی محلول نیز کم‌تر می‌شود و می‌توان گفت کشش سطحی کاهش می‌یابد. این نمودارها تاییدی بر صحت مدل ارائه شده برای محاسبات کشش سطحی است.



شکل (۳-۱۶): نمودار سه بعدی تغییرات کشش سطحی سزیم مایع با دما و چگالی.



شکل (۳-۱۷): نمودار سه بعدی تغییرات کشش سطحی روبیدیم مایع با دما و چگالی.

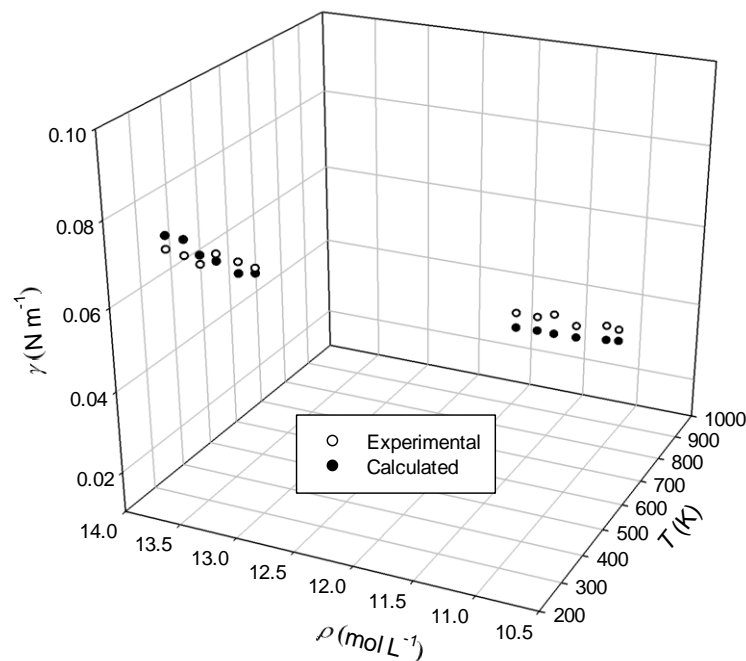
در جدول (۹-۳) و شکل‌های (۱۸-۳) و (۱۹-۳) رفتار کشش سطحی فلزات سزیم و روبیدیم مایع با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۶۸] مقایسه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود توافق خوبی بین نتایج حاصل از محاسبات کشش سطحی فلزات سزیم و روبیدیم مایع با مقادیر تجربی وجود دارد. همچنین روند تغییرات این کمیت بر حسب دما و چگالی در نمودارها یکسان می‌باشد که می‌تواند شاهدهی برای کارایی روش ارائه شده برای پیش‌بینی کشش سطحی فلزات قلیایی مایع باشد.

جدول (۹-۳): مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی کشش سطحی به دست آمده از مدل با نتایج سایر روش‌ها و مقادیر تجربی در نزدیکی نقطه‌ی ذوب.

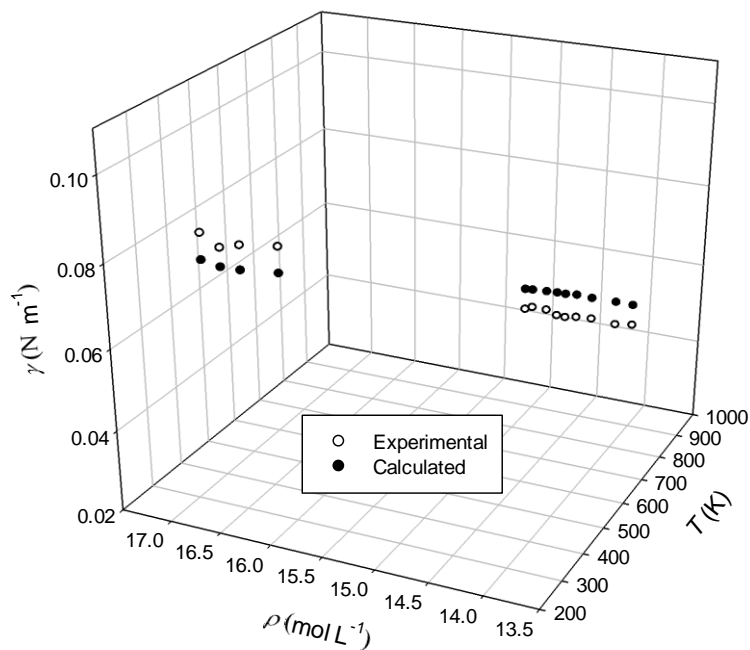
Metal	$T(K)$	$\rho(molL^{-1})$	$\gamma_{Cal}(Nm^{-1})$	$\gamma_{Exp}(Nm^{-1})$	$\gamma_{Other}(Nm^{-1})$	$\gamma_{Other}(Nm^{-1})$
Cs	۳۰۳	۱۳/۵۰	۰/۰۷۷	۰/۰۷۰ ^a	۰/۰۷۶ ^a	۰/۰۹۱ ^b
Rb	۳۱۳	۱۷/۲۲	۰/۰۸۵	۰/۰۸۵ ^a	۰/۰۹۲ ^a	۰/۱۰۸ ^b

^a گزارش شده در مرجع [۶۶]

^b گزارش شده در مرجع [۶۷]



شکل (۱۸-۳): مقایسه‌ی رفتار کشش سطحی محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی [۶۸].



شکل (۳-۱۹): مقایسه‌ی رفتار کشش سطحی محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی [۶۸].

با توجه به وابستگی کشش سطحی به دما و چگالی، با برازش مقادیر تجربی و محاسبه شده‌ی کشش سطحی فلزات سزیم و روبیدیم مایع با رابطه‌ی همبستگی زیر، ضرایب این معادله برای مقادیر تجربی و محاسباتی به دست آمد که این ضرایب در جداول (۳-۱۰) و (۳-۱۱) آورده شده است:

$$\gamma = a_1 + a_2 T + a_3 \rho \quad (3-3)$$

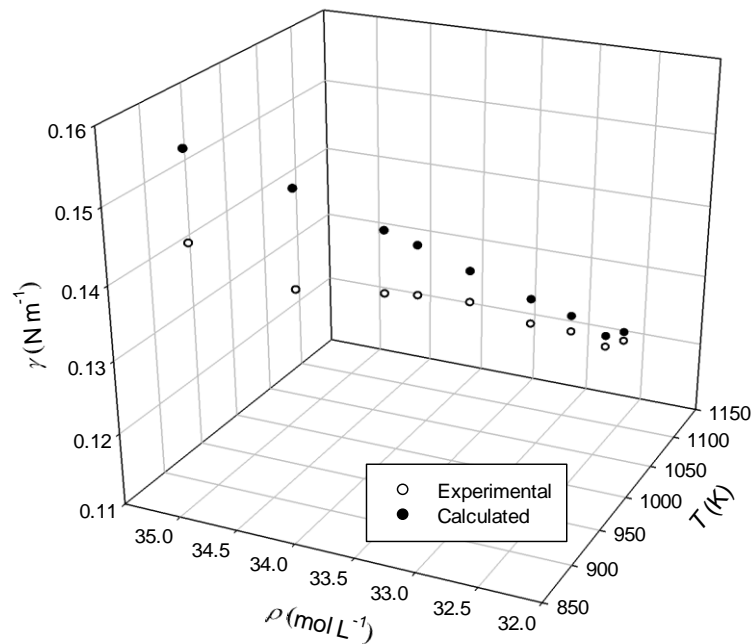
جدول (۳-۱۰): مقایسه‌ی مقادیر تجربی و محاسباتی ضرایب معادله‌ی (۳-۳) برای فلز سزیم مایع.

	a_1	a_2	a_3	R^2
تجربی	$2/50 \times 10^2$	-0/11	-10/80	0/9965
محاسبه شده	$2/70 \times 10^2$	-0/12	-11/80	0/9910

جدول (۳-۱۱): مقایسه‌ی مقادیر تجربی و محاسباتی ضرایب معادله‌ی (۳-۳) برای فلز روبیدیم مایع.

	a_1	a_2	a_3	R^2
تجربی	$2/06 \times 10^2$	-0/12	-10/85	0/9944
محاسبه شده	$2/41 \times 10^2$	-0/08	-8/13	0/9948

نتایج موجود در این جداول نشان می‌دهد که مرتبه‌ی بزرگی ضرایب a_1 محاسباتی با مرتبه‌ی بزرگی ضرایب a_1 تجربی به خوبی هم‌خوانی داشته و انحراف اندکی بین ضرایب a_1 تجربی و تئوری مشاهده می‌شود. همچنین تطبیق علامت ضرایب a_2 و a_3 به‌دست آمده در مقادیر نظری و تجربی بیانگر این است که محاسبات انجام شده، با توجه به روش در نظر گرفته شده نتایج کاملاً مشابهی را پیش‌بینی می‌نماید. با توجه به ضریب تعیین بسیار عالی ($R^2 > 0.99$) برای رابطه‌ی همبستگی (۳-۳)، می‌توان از این رابطه برای پیش‌بینی کشش سطحی سایر فلزات قلیایی مایع استفاده نمود. به منظور اطمینان از کاربرد رابطه‌ی همبستگی ارائه شده برای سایر فلزات قلیایی مایع، ابتدا با استفاده از مدل ارائه شده کشش سطحی سدیم مایع محاسبه گردید که نمودار مقایسه‌ی مقادیر محاسباتی برحسب دما و چگالی به همراه مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۶۸] در شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۰): مقایسه‌ی رفتار کشش سطحی محاسبه شده از مدل برای سدیم مایع با مقادیر تجربی [۶۸].

پس از برآزش مقادیر تجربی و محاسبه شده‌ی کشش سطحی سدیم مایع با رابطه‌ی همبستگی (۳-۳)، ضرایب این معادله برای مقادیر تجربی و محاسباتی به‌دست آمد که این مقادیر در جدول (۳-۱۲) گزارش شده است:

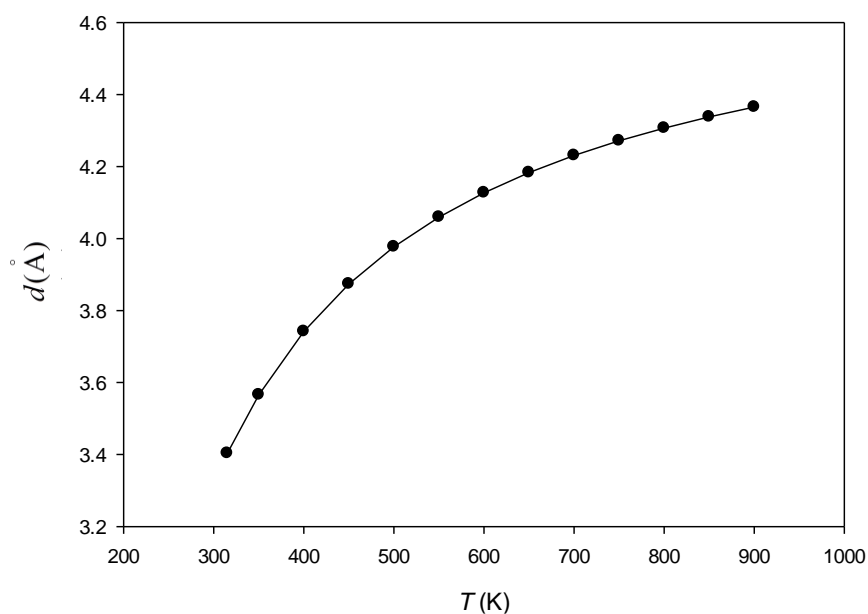
جدول (۳-۱۲): مقایسه‌ی مقادیر تجربی و محاسباتی ضرایب معادله‌ی (۳-۳) برای فلز سدیم مایع.

	a_1	a_2	a_3	R^2
تجربی	$6/20 \times 10^2$	-0/19	-8/81	0/9822
محاسبه شده	$8/23 \times 10^2$	-0/28	-12/03	0/9979

همان‌طور که از جدول (۳-۱۲) ملاحظه می‌شود، برای سدیم مایع نیز ضرایب a_1 ، a_2 و a_3 از مرتبه‌ی بزرگی یکسانی برخوردارند. بنابراین می‌توان از رابطه‌ی همبستگی (۳-۳) برای پیش‌بینی کشش سطحی سایر فلزات قلیایی مایع برحسب دما و چگالی استفاده نمود.

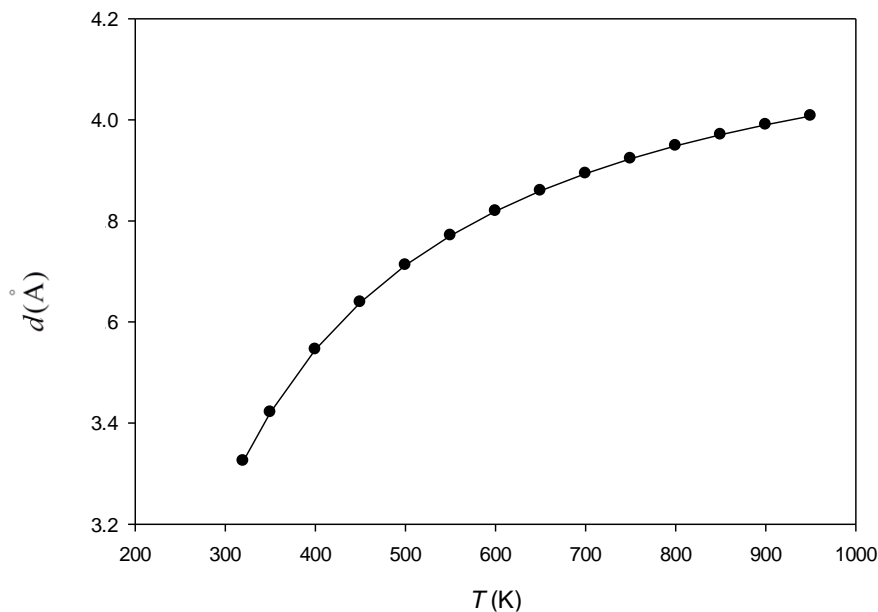
۳-۶- وابستگی پارامتر قطر مولکولی به دما

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، پارامتر قطر مولکولی سزیم و روبیدیم مایع در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد بررسی، در هر دما به روش بارکر-هندرسون محاسبه گردید. به منظور بررسی اثر دما بر روی این پارامتر، نمودار تغییرات قطر مولکولی سزیم مایع با دما در محدوده‌ی دمایی ۳۱۵ تا ۹۰۰ کلوین در شکل (۳-۲۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی سزیم مایع برحسب دما در محدوده‌ی دمایی ۳۱۵ تا ۹۰۰ کلوین.

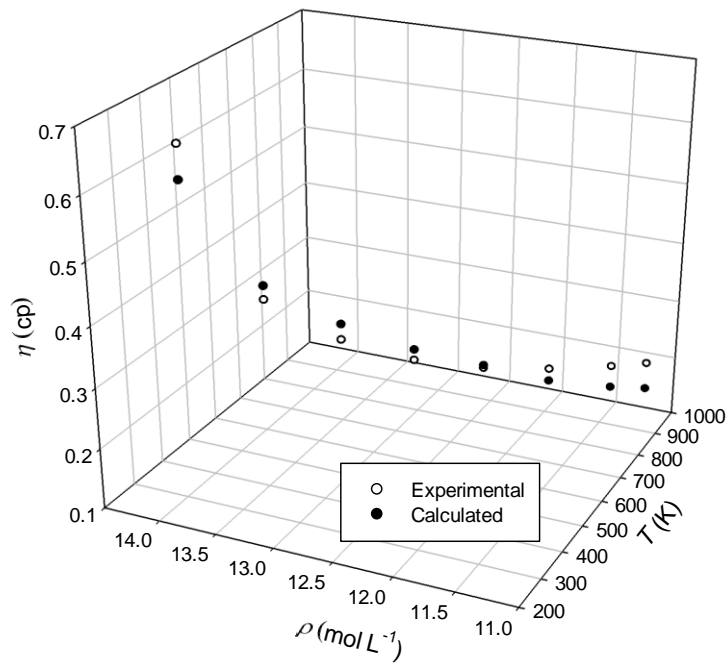
همان طور که در شکل (۳-۲۱) مشاهده می‌شود، با افزایش دما پارامتر قطر مولکولی این فلز افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش را این طور می‌توان بیان کرد که افزایش دما باعث افزایش سرعت متوسط مولکولی و از طرفی افزایش انرژی جنبشی و برخوردهای مولکولی می‌شود که این امر باعث افزایش قطر مولکولی می‌گردد. به روش مشابه، وابستگی دمایی قطر مولکولی محاسبه شده‌ی روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی ۳۲۰ تا ۹۵۰ کلوین در شکل (۳-۲۲) نشان داده شده است.



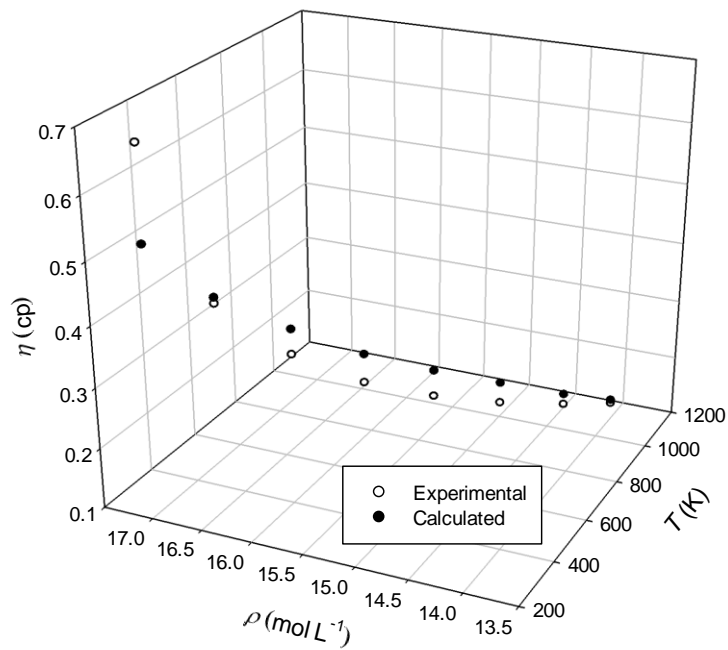
شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی روبیدیم مایع برحسب دما در محدوده‌ی دمایی ۳۲۰ تا ۹۵۰ کلوین.

۳-۷- محاسبه‌ی ویسکوزیته

با استفاده از ضریب نفوذ محاسبه شده از مدل ارائه شده و از طریق رابطه‌ی انیشتین-استوکس (معادله‌ی ۲-۱۷) می‌توان ویسکوزیته‌ی فلزات قلیایی مایع را به‌دست آورد. در ادامه در شکل (۳-۲۳) و (۳-۲۴) ویسکوزیته‌ی فلزات سزیم و روبیدیم مایع با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۶۵] مقایسه شده است که نشان می‌دهد روش ارائه شده می‌تواند به خوبی رفتار ویسکوزیته‌ی این فلزات مایع را پیش‌بینی نماید.



شکل (۳-۲۳): مقایسه‌ی رفتار ویسکوزیته‌ی محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵].



شکل (۳-۲۴): مقایسه‌ی رفتار ویسکوزیته‌ی محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵].

۳-۸- نتیجه گیری

در این پایان نامه، ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات قلیایی مایع با استفاده از معادلات انیشتین و انیشتین-استوکس محاسبه و مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نظریه MSA و به کارگیری مدل پتانسیل چاه مربعی برای برهم کنش های جفت، فاکتور ساختار در هر دما و چگالی محاسبه گردید که نتایج به دست آمده نشان دهنده ی این است که مدل ارائه شده قادر است به خوبی رفتار فاکتور ساختار فلزات سزیم و روبیدیم مایع را در محدوده ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش بینی نماید.

تابع توزیع شعاعی موثر در نقطه ی تماس در هر دما و چگالی با استفاده از پارامترهای معادله ی حالت LIR محاسبه گردید و تغییرات آن با دما و چگالی بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش چگالی و کاهش دما تابع توزیع شعاعی در نقطه ی تماس افزایش می یابد. در این پایان نامه، قطر مولکولی سیال به صورت موثر در نظر گرفته شد و وابستگی آن به دما با روش بارکر-هندرسون محاسبه گردید. نتایج به دست آمده نشان دادند با افزایش دما قطر مولکولی سیال افزایش می یابد.

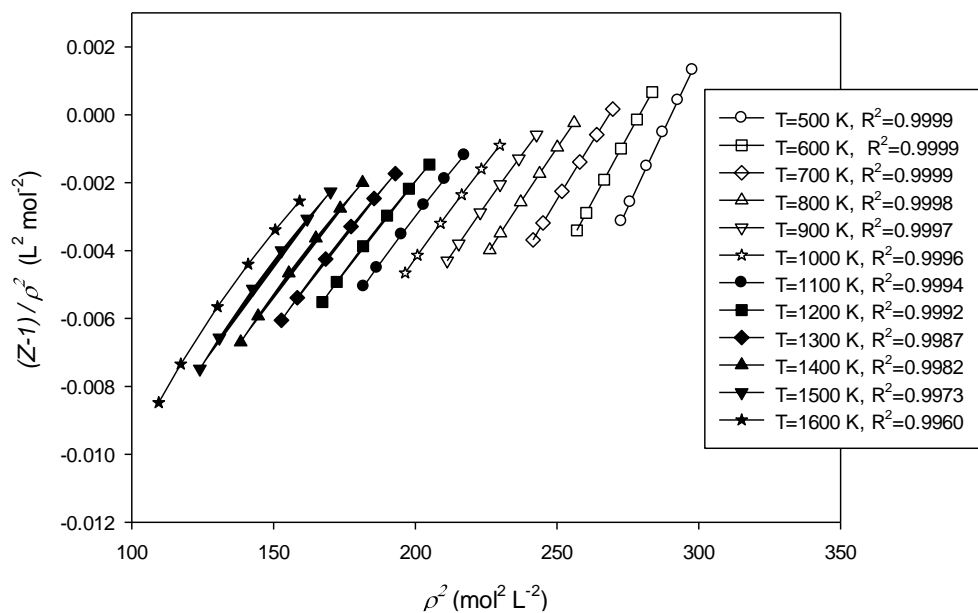
ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات قلیایی سزیم و روبیدیم مایع در هر دما و چگالی محاسبه گردید و با مقادیر تجربی مقایسه شد که روند تغییرات مشاهده شده، گواه توافق خوب نتایج حاصل از مدل با مقادیر تجربی است. همچنین در این پایان نامه، ضریب نفوذ و کشش سطحی سایر فلزات قلیایی مایع نظیر سدیم نیز با استفاده از روش ارائه شده محاسبه گردید و با مقادیر تجربی مقایسه گردید که توافق خوبی بین نتایج محاسباتی و مقادیر تجربی مشاهده شد. در این پژوهش، وابستگی چگالی و دمایی کشش سطحی فلزات قلیایی مایع به صورت یک رابطه ی همبستگی ارائه گردید که ضرایب این رابطه هم از لحاظ مرتبه ی بزرگی و هم از لحاظ علامت برای مقادیر محاسباتی و مقادیر تجربی از توافق خوبی برخوردار است.

یکی دیگر از ویژگی های مدل ارائه شده، پیش بینی مقادیر ویسکوزیته ی فلزات قلیایی مایع سزیم و روبیدیم در ناحیه ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می باشد. مقادیر ویسکوزیته ی محاسباتی نتایج نزدیکی با مقادیر تجربی ارائه می دهد.

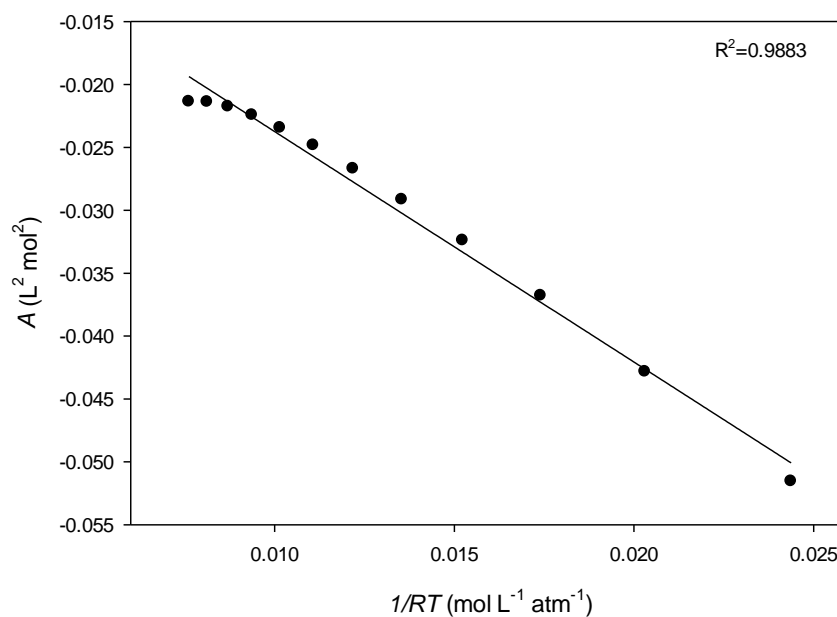
۳-۹- آینده‌نگری

- ❖ در نظر گرفتن اثر تغییرات دما و چگالی بر روی پارامترهای عرض و عمق پتانسیل چاه مربعی.
- ❖ بررسی نتایج به‌دست آمده با استفاده از مدل‌های پتانسیل پیشرفته‌تر.
- ❖ بهره‌گیری از مدل ارائه شده برای محاسبه‌ی سایر خواص انتقالی و خواص سطحی.
- ❖ بررسی خواص انتقالی و خواص سطحی سایر مایعات.
- ❖ بهره‌گیری از سایر معادلات حالت دیگر به‌جای معادله حالت LIR در محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی در نقطه‌ی تماس.

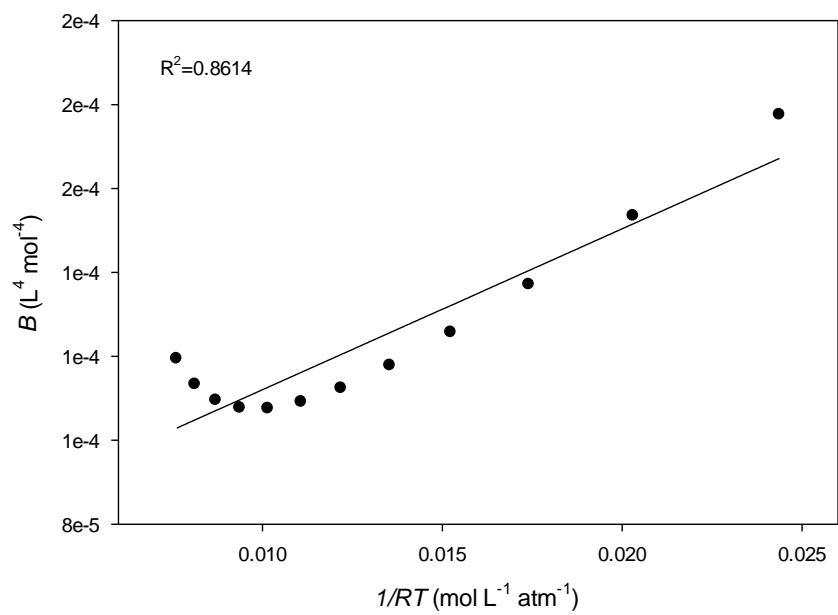
پیوست‌ها



شکل (۱) نمودار $(Z - 1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 برای روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی $500-1600$ K و چگالی مولی $12/616-15/581 \text{ molL}^{-1}$.



شکل (۲) نمودار تغییرات ضریب A بر حسب $1/RT$ برای روبیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی $500-1600$ K.



شکل (۳) نمودار تغییرات ضریب B بر حسب $1/RT$ برای رویدیم مایع در محدوده‌ی دمایی $1600\text{--}500\text{ K}$.

منابع

- [1] G. C. Maitland, M. Rigboy, E. B. Smith, W. A. Wakeham. (1987) "Intermolecular Forces", Oxford University Press.
- [۲] کلانتر. ز، (۱۳۸۵)، رساله‌ی دکتری، "پیش بینی خواص ترمودینامیکی و انتقالی سیالات آلی چگال با استفاده از روش سهم گروه‌ها و شبکه‌ی عصبی موجک"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [3] R. E. Treybal. (1980) "Mass-transfer operations." New York.
- [۴] پورشاه نظری. ک، (۱۳۶۹)، پایان نامه ارشد، "پیش بینی خواص انتقالی مایعات"، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف.
- [5] H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople. (1956) "Transport properties of a dense fluid of hard spheres.", *J. Chem. Phys*, 25, pp. 884-889.
- [۶] قاسمیان لمراسکی. الف، (۱۳۸۸)، رساله‌ی دکتری: "مطالعه تئوری و تجربی کشش سطحی محلول‌های دوتایی آلی و بررسی اثر افزایش الکترولیت در فرایند تجمع مایع یونی ۱-هگزیل ۳-متیل ایمیدازولیم در محیط آبی"، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا.
- [۷] بارو گ. م، (۱۳۷۰)، "شیمی فیزیک"، جلد دوم، حسن پور م، خدادادی ق، متدین اول غ، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.
- [8] J. G. Eberhart. (1966) "The Surface Tension of Binary Liquid Mixtures¹", *J. Phys. Chem*, 70, pp. 1183-1186.
- [9] J. Escobedo, G. A. Mansoori. (1998) "Surface-tension prediction for liquid mixtures", *J.AIChE*, 44, pp. 2324-2332.
- [10] L. Reich. (1998) "A modern core in statical physics", John Wiley & sons, New York.
- [۱۱] نهالی. م، (۱۳۸۵)، پایان نامه ارشد: "استخراج یک انرژی پتانسیل جدید برای متان و استفاده از آن در پیش‌بینی خواص انتقالی و ترمودینامیکی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف.
- [12] H. Touba, G. A Mansoori. (1997) "An analytic expression for the first shell of the radial distribution function", *Int. J. Thermophysics*, 18, pp. 1217-1235.
- [13] H. Touba, G. A Mansoori, E. Matteoli. (1998) "Subcritical and supercritical water radial distribution function", *Int. J. Thermophysics*, 19, pp. 1447-1471.
- [۱۴] پارسا فرغ، (۱۳۸۰)، "ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [15] P. Sillern, J. P. Hansen. (2007) "Perturbation theory for system with strong short-ranged interaction", *J. Mole. Phys*, 105, pp. 1803-1811.

- [16] L. Verlet, J. J. Weis. (1972) "Equilibrium theory of simple liquid", *J. Phys. Rev. A*, 5, pp. 939-952.
- [17] D. B. Amotz, G. Stell. (2004) "Reformulation of Weeks-Chandler-Andersen perturbation theory directly in terms of a hard-sphere reference system", *J. Phys. Chem. B*, 108, pp. 6877-6882.
- [18] L. Chun-Xi, W. Zi-Hao, L. Yi-Gui, L. Jiu-Fang. (2002) "Two-body integral for hard sphere fluid based on Tang-Lu RDF expression", *Fluid Phase Equilib*, 201, pp. 37-45.
- [19] F. F. Betancourt-Cardenas, L. A. Galicia-Luna, S. I. Sandler. (2008) "Equation of state for the Lennard-Joens fluid based on the perturbation theory", *Fluid Phase Equilib*, 264, pp. 174-183.
- [20] C. M. Bride. (2006) "Computers and Liquid State Statistical Mechanics." CSIC. Spain.
- [21] L. L. Lee. (1998) "Molecular thermodynamics of nonideal fluids." Butter worth publisher, Oklhama.
- [۲۲] پراوسنیتیس ج، (۱۳۷۹)، "ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال"، جلد دوم، وفایی سفتی م، دفتر نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران.
- [23] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) "Physical chemistry", John Wiley & Sons, New York.
- [۲۴] طبری نیا، ف، (۱۳۸۰)، پایان نامه ارشد: "تابع همبستگی مستقیم سیالات چگال و ارائه معادله حالت شبه سخت"، دانشکده علوم، دانشگاه مازندران.
- [25] E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) "A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures", *J. Chem. Phys*, 10, pp. 4672-4678.
- [26] G. J. Throp, R. J. Bearman. (1966) "The pair correlation fuction and thermodynamic properties for the Lennard- Joens (12-6) potential and the Percus- Yevick equation", *Physia*, 32, pp. 1298-1311.
- [27] R. O. Watts. (1969) "Percus- Yevic approximation for the truncated Lennard- Jones (12-6) Potential applied to Argon", *J. chem. Phys*, 50, pp. 984-988.
- [28] C. A. Croxton. (1978) "Introduction to liquid state", John Wiely & Sons, New York.
- [29] O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", *Physica A*, 325, pp. 319-332.

- [30] F. Kermanpour, M. Fattahi. (2009) "Prediction of structure factor behavior of mono atomic fluids using the HNC approximation and the ISM equation of state", *J. Mol. Liq*, 148, pp. 13-17.
- [31] N. Farzi, R. Safari. (2005) "Derivation of structure factor $S(Q)$, and direct correlation function of liquid alkali metals and simple fluids using the LIR", *Fluid Phase Equilib*, 236, pp. 212-221.
- [32] P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (1967) "Structure of liquids.IV. Direct correlation function of liquid Argon", *J.chem.phys*, 46, pp. 1412-1420.
- [33] 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.
- [34] S. W. Brelvi, J. Pings. (1972) "Analysis of a first- order perturbation theory for the direct correlation function of dense fluids", *Can. J. Chem*, 50, pp. 3135-3143.
- [35] D. A Mcquari. (1975) "Statistical Mechanics", Hyoer and Row, NewYork.
- [36] D. Henderson, S.J. Davision. (1967) "Statistical mechanics", edited H. Eyring Academic, New York.
- [37] J. K. Percus, G. J. Yevic. (1985) "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates", *phys. Rev*, 110, pp. 1-13.
- [38] Hervé Guérin. (2011) "Simple analytic equations of state for the generalized hard-core Mie (α , β) and Mie (α , β) fluids from perturbation theory", *J. Mol. Liq*, 164, pp. 162-170.
- [39] G. F. Mazenko. (2006) "Non equilibrium statistical mechanics", WILEY-VCH, Germany
- [40] A. V. Cruz, J. N. Herrera. (2008) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", *physica A*, 387, pp. 5696-6706.
- [41] D. Henderson. (2010) "Condensed Matter Physics", Vo13, No 1, 13002: 1.10.
- [42] B. J. Zhang. (1999) "Calculating thermodynamic properties from perturbation theory: I. An analytic representation of square-well potential hard-sphere perturbation theory", *Fluid phase equilib*, 154, pp. 1-10.
- [43] M. Kaliadoss, S. Ravi. (2002) "New method of determining the structure factor of real liquids and their mixtures using ultrasonic velocity," *Physica A*, 312, pp. 59-69.
- [44] R. Winter, C. Pilgrim, E. Hensel (1991) "The static and dynamic Structure factor of expanded liquid alkali metals", *J. Phys. I*, 1, pp. 45-49.

- [45] P. A. Egelstaff. (1967) "An Introduction to liquid state", Academic London, England, pp. 21-22.
- [46] C. A. Croxton. (1978) "Introduction to liquid state physics", John Wiley & Sons, New York
- [47] B. Najafi, G. Parsafar, S. Alavi. (1995) "Investigation of some regularities for dense fluids using a simple equation of state", *J. Phys. Chem*, 99, pp. 9248-9252.
- [48] F. Yousefi, H. Karimi, Z. Gandomkar. (2014) "Equation of state and artificial neural network to predict the thermodynamic properties of pure and mixture of liquid alkali metals", *Fluid Phase Equilib*, 370, pp. 43-49.
- [49] M. Moosavi, S. H. Sabzevari. (2012) "A new regularity and an equation of state alkali metals over the whole liquid range", *Fluid Phase Equilib*, 329, pp. 63-70.
- [50] E. Keshavarzi, M. Kamalvand. (2004) "Prediction of the Small- k Behavior of the Structure Factor ($S(k)$) for Rubidium and Cesium via a New Model for the Direct Correlation Function and Evaluation of Some Reported Effective Pair Potentials", *J. Phys. Chem*, 108, pp. 11073-11079.
- [51] H. Nikoofard, L. Hajiashrafi. (2016) "Studying structural properties of rubidium and cesium liquid metals using an effective hard-core Yukawa potential" *Fluid Phase Equilib*, 409, pp. 113-118.
- [52] R. W. Ohse', J. F. Babelot', J. Magill, M. Tetenbaum. (1985) "An Assessment of the Melting, Boiling, and Critical point data of the alkali", *Pure Appl. Chem*, 5, pp. 1407-1426.
- [53] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cs.Rb>.
- [54] R. Venkatesh, R. K. Mishra. (2005) "Evaluation of activation energies and other properties from structural studies of liquid metals and their extension to liquid Ag-In alloy", *J. Non-Cryst. Solids*, 351, pp. 705-710.
- [55] کشاورزی ع، (۱۳۸۹) "ترمودینامیک آماری سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [56] R. K. Mishra, R. Lalneihpuii, R. Pathak. (2015) "Investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential", *J. Chem. Phys*, 457, pp. 13-18.
- [57] D. Pini, A. Parola, L. Reatto. (2002) "A simple approximation for fluids with narrow

- attractive potentials", *Mol. Phys*, 100, pp. 1507-1516.
- [58] R. H. Fowler. (1937) "A tentative statistical theory of Macleod's equation for surface tension, and the parachor", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pp. 229-246.
- [59] M. Born, H. S. Green. (1949) "A General Kinetic Theory of Fluids", Cambridge University Press.
- [60] M. Shimoji, T. Itami. (1986) "Atomic transport in liquid metals", United States.
- [61] R. W. Ohse (1985) "Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals", Oxford, Blackwell.
- [62] D. Henderson, E. W. Grundke. (1975) "Direct correlation function: Hard sphere fluid", *J. Chem. Phys*, 63, pp. 601-607.
- [63] J. N. Herrera, P. T. Cummings, H. Ruiz-Estrada. (1999) "Static structure factor for simple liquid metals", *Mol. Phys*, 96, pp. 835-847.
- [64] D. K. Dwivedee, R. Srivastava, K. N. Khanna. (2008) "Transport coefficients of square-well fluids", *Fluid Phase Equilib*, 263, pp. 199-204.
- [65] C. C. Hsu, H. Eyring. (1972) "Significant Liquid-Structure Theory of Viscosity and Self-Diffusion of the Alkali Metals", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 69, pp. 1342-1345.
- [66] I. Yokoyama. (2000) "A relationship between structural, thermodynamic, transport and surface properties of liquid metals: a hard-sphere description", *Physica B: Condensed Matter*, 291, pp. 145-151.
- [67] I. Yokoyama, T. Shusaku. (2002) "Excess Entropy, Diffusion Coefficient, Viscosity Coefficient and Surface Tension of Liquid Simple Metals from Diffraction Data.", *Mater. Trans*, 43, pp. 67-72.
- [68] J. Bohdansky, H. E. J. Schins. (1967) "The surface tension of the alkali metals.", *J. Inorg. Nucl. Chem*, 29, pp. 2173-2179.

Abstract

In this thesis, the diffusion coefficient and surface tension of liquid alkali metals including cesium and rubidium were calculated in a wide range of temperature and density. In this project, the direct correlation function was calculated using the mean spherical approximation (MSA) and employing the square-well potential model for pair interaction in each temperature and density. This was applied to calculate the structure factor in different thermodynamic regions. The radial distribution function at the contact point (molecular diameter) was obtained using the linear isothermal regularity (LIR) in each temperature and density and so investigated its temperature and density dependencies. In this work, the molecular diameter was considered to be effective and its temperature dependency was calculated. We have predicted the behavior of diffusion coefficient and surface tension for the liquids cesium and rubidium in wide range of thermodynamic states. The result obtained was compared with available experimental data which showing a good agreement. Density and temperature dependencies of liquid surface tension was presented as a correlation relation which showing a good agreement between the order of magnitude and sign of the coefficients with experimental values. Furthermore, this method was applied to predict viscosity of Cs and Rb liquids which indicating a reasonable result in compared with their experimental values.

Keywords: Diffusion coefficient, Surface tension, Liquid alkali metals, Square-well potential, Radial distribution function.



Faculty of Chemistry

MSc Thesis in physical Chemistry

**Prediction of surface tension and diffusion coefficient for the Rb
and Cs liquid alkali metals using the square-well potential model**

By:Nahid Rahmati

Supervisors:

Dr. Hossein Nikoofard

Dr. Zahra Kalantar

December 2016