

## محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال با استفاده از تئوری انسگوک توسعه‌یافته و

### معادله‌ی حالت LIR

چکیده:

در این طرح، یک روش جدید بر مبنای نظریه‌ی انسگوک توسعه‌یافته (MET) برای پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال ( $\rho > \rho_c$ ) ارائه شده است. برای این منظور،  $b_0$  از نظریه‌ی کره‌ی سخت و عبارت ویسکوزیته در حد دانسیته‌ی صفر از نظریه‌ی جنبشی گازها برای سیال کره‌ی سخت در عبارت‌های MET برای خواص انتقالی جایگذاری گردید. در نتیجه یک عبارت درجه‌ی دوم برای ویسکوزیته بر حسب  $Y = (T(\partial\rho/\partial T)_\rho) / \rho RT - 1$  در دانسیته‌های بالا ( $\rho > \rho_c$ ) به دست آمد. سپس با استفاده از داده‌های تجربی دانسیته و ویسکوزیته و محاسبه‌ی  $Y$  از معادله‌ی حالت دقیق ارائه شده برای Xe و Ar، مشخص شد که همدماهای مختلف هر یک از این سیالات در دانسیته‌های بالا و در کل محدوده‌ی دمایی که داده‌های تجربی گزارش شده‌اند کاملاً روی هم قرار می‌گیرند یعنی ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  معادله‌ی درجه‌ی دوم در سیالات چگال وابستگی دمایی ندارند. در نتیجه همدماهای مختلف یک سیال به خوبی توانستند در یک معادله‌ی درجه‌ی دوم با ضریب همبستگی،  $R^2 \geq 0.9996$  برازش شوند و ضرایب برای این سیالات استخراج گردد. سپس با استفاده از مقادیر دانسیته و ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت LIR و مقدار ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  برای هر سیال ویسکوزیته‌ی زنون و آرگن با استفاده از معادله‌ی ارائه شده در دماها و فشارهای مختلف با متوسط خطای نسبی کمتر از ۱۰٪ پیش‌بینی گردید. به منظور کلی‌تر شدن این روش، از اصل حالت‌های متناظر برای به دست آوردن عبارت ویسکوزیته بر حسب کمیت‌های کاهش‌یافته استفاده نمودیم. در این صورت با استفاده از داده‌های تجربی برای یک همدمای از هر سیال دلخواه می‌توان ضرایب عبارت ویسکوزیته‌ی کاهش‌یافته را به دست آورد. سپس این ضرایب را برای سایر سیالات در همان دمای کاهش‌یافته جهت محاسبه‌ی ویسکوزیته استفاده نمود. به دلیل فراوانی داده‌های تجربی برای  $n$ -بوتان، این ترکیب به عنوان ترکیب مرجع انتخاب گردید. با استفاده از ضرایب عبارت ویسکوزیته‌ی کاهش‌یافته برای  $n$ -بوتان و مقادیر دانسیته و ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت MLIR، ویسکوزیته‌ی سایر هیدروکربن‌ها را با متوسط خطای نسبی کمتر از ۱۰٪ به دست آمد.

## فهرست مطالب

### فصل اول: ویسکوزیته و روش های محاسبه ی آن

مقدمه

۱

۱-۱- ویسکوزیته

۲

۴-۱-۱- ارتباط شار اندازه حرکت و ویسکوزیته

۴

۲-۱- مروری بر روش های پیش بینی ویسکوزیته

۴

۱-۲-۱- معادله ی ماکسول - بولتزمن

۵

۲-۲-۱- روش چاپمن - انسکوگ

۶

۳-۲-۱- نظریه ی انسکوگ توسعه یافته (MET)

۶

۴-۲-۱- نظریه ی رین واتر- فرند

۷

۵-۲-۱- توابع همبستگی

۸

### فصل دوم: محاسبه ی ویسکوزیته ی سیالات چگال با استفاده از تئوری انسکوگ توسعه یافته

۱-۲- محاسبه ی ویسکوزیته ی سیالات چگال با استفاده از تئوری انسکوگ توسعه یافته و معادله ی حالت LIR

۱۵

۱-۲- قاعده ی همدمای خطی (LIR)

۱۵

۲-۲- چگونگی محاسبه ی ویسکوزیته ی سیالات با استفاده از معادله ی حالت LIR و MET

۱۸

### فصل سوم: محاسبه ی ویسکوزیته ی سیالات چگال با استفاده از اصل حالت های متناظر

۱-۳- استفاده از اصل حالت‌های متناظر برای پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال ۱۹

۲-۳- معادله‌ی حالت MLIR ۲۲

۳-۳- پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال با استفاده از اصل حالت‌های متناظر و معادله‌ی حالت MLIR در یک دمای

کاهش یافته معین

### فهرست جداول

جدول (۱-۲): ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  معادله‌ی (۲-۶) و ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای زنون، آرگون در محدوده‌ی فشار  $(\Delta p)$  و دمای داده شده  $(\Delta T)$ . ۱۲

جدول (۱-۳): مقادیر  $a_1/R$ ،  $a_2$ ،  $b_1/R$  و  $b_2$  برحسب  $n$  (تعداد گروه کربنی) برای آلکان‌های خطی و سیکلوهگزان ۲۴

جدول (۲-۳): متوسط درصد خطای نسبی در پیش‌بینی ویسکوزیته ( $\eta$ ) برای  $n$  - آلکان‌های مختلف و سیکلوهگزان در  $T_r = 0.55$  و محدوده‌ی فشار داده شده  $(\Delta p)$  با استفاده از مقادیر دانسیته و فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت MLIR و معادله‌ی (۱-۳) که ضرایب آن از داده‌های تجربی  $n$  - بوتان به دست آمده است. ۲۸

### فهرست اشکال

شکل (۱-۱): جریان سیال بین دو صفحه‌ی موازی، وقتی که صفحه‌ی بالایی ثابت است. ۳

شکل (۱-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  بر حسب  $Y$  برای همدماهای مختلف زنون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و دانسیته

و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho > \rho_c$ . ۱۳

شکل (۲-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  بر حسب  $Y$  برای همدماهای مختلف آرگون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و

دانسیته و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho > \rho_c$ . ۱۳

شکل (۳-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  بر حسب  $Y$  برای همدماهای مختلف زنون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و دانسیته

و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho < \rho_c$ . انحراف شدید از رفتار درجه‌ی دوم

برای یک مورد ( $T = 300\text{K}$ ) نشان داده شده است. ۱۴

شکل (۴-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  بر حسب  $Y$  برای همدماهای مختلف آرگون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و

دانسیته و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از روی معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho < \rho_c$ . انحراف شدید از رفتار

درجه‌ی دوم برای یک مورد ( $T = 210\text{K}$ ) نشان داده شده است. ۱۴

شکل (۱-۳): نمودار  $\frac{Y\eta_r}{\rho_r\sqrt{T_r}}$  بر حسب  $Y$  برای آلکان‌های خطی از  $n$  - بوتان تا  $n$  - اکتان و سیکلوهگزان در  $T_r = 0.45$

(خط چین) و  $T_r = 0.6$  (خط پر) با استفاده از مقادیر دانسیته و ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت

دقیق [۱۹] و ویسکوزیته‌ی حاصل از معادله‌ی (۲-۶) در این دو دمای کاهش یافته. ۲۱



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گزارش اول

طرح پژوهشی با عنوان:

محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال با استفاده از تئوری انسگوک توسعه یافته و

معادله‌ی حالت LIR

کد طرح: ۲۲۰۳۳

مجری: زهرا کلانتر

## فصل اول: ویسکوزیته و روش‌های محاسبه‌ی آن

### مقدمه

هرگاه سیالی از لحاظ یکی از خواص ترکیب، دما و سرعت مولکول‌ها غیریکنواخت باشد پدیده‌های انتقالی برای یکنواخت شدن آن خاصیت در سیستم اتفاق می‌افتد. به طور کلی انتقال یک خاصیت معین مثل جرم، اندازه‌ی حرکت و یا انرژی از یک قسمت سیستم به قسمت دیگر را فرآیند انتقالی می‌گویند و میزان انتقال آن خاصیت معین 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 خاصیت مربوطه ( $\nabla Y$ ) متناسب می‌باشد:

$$J \propto \nabla Y \quad (1-1)$$

در ادامه به چند نوع از فرآیندهای انتقالی اشاره می‌شود:

- چنانچه گرادیان دمایی داخل 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. در این صورت ماده در جهت گرادیان غلظت منتقل می‌شود تا ترکیب یکنواختی حاصل شود. این جریان نفوذ نام دارد.

- یکی دیگر از خواص انتقالی مشخصه‌ی ماده، هدایت الکتریکی است. در پدیده‌ی هدایت الکتریکی، در اثر اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی به ذرات باردار الکتریکی (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.

- پدیده‌ی ویسکوزیته که ناشی از انتقال اندازه حرکت خطی از میان یک سیال تحت گرادیان سرعت است نیز یکی دیگر از خواص انتقالی سیالات است [۱].

امروزه دانستن خواص انتقالی سیالات، از اهمیت خاصی در طراحی صنعتی برخوردار است. به عنوان مثال دانستن اطلاعات کامل و دقیق از ویسکوزیته‌ی سیالات در طراحی بهینه‌ی دستگاه‌هایی مثل مبدل‌های حرارتی، مبردها<sup>۱</sup> و در هر جا که سیالی در حال حرکت است، مهم است. همچنین در صنایع نفتی، مقدار نشتی مواد آلاینده از شکاف‌های ایجاد شده در خطوط انتقال و یا مخازن حمل و نقل با ویسکوزیته‌ی سیال در ارتباط است. از لحاظ نظری نیز ارتباط ویسکوزیته با نیروهای بین مولکولی که به شناخت هر چه بیشتر ماهیت و رفتار مواد برمی‌گردد، همیشه مورد توجه بوده است.

### ۱-۱- ویسکوزیته

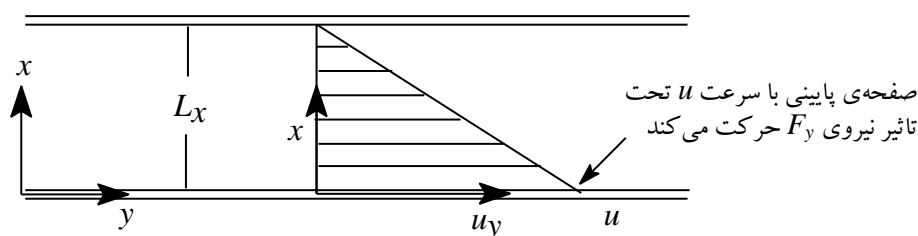
ویسکوزیته، خاصیتی است که سختی جاری شدن یک سیال را مشخص می‌کند و با  $\eta$  نشان داده می‌شود. به منظور دسترسی به تعریف دقیقی از ویسکوزیته، سیالی را در نظر بگیرید که بین دو صفحه‌ی موازی و نزدیک به هم قرار دارد، شکل (۱-۱) را ملاحظه کنید. این صفحات به قدری بزرگ هستند که می‌توان از اثرات لبه‌های آنها صرف‌نظر کرد. صفحه‌ی بالایی ثابت است و صفحه‌ی پایینی با مساحت  $A$  توسط نیروی  $F_y$  کشیده می‌شود. این نیروی  $F_y$  باعث می‌شود صفحه‌ی پایینی با سرعت  $u_y$  حرکت کند. اگر سیال را به شکل لایه‌هایی بر روی یکدیگر فرض کنیم، لایه‌های سیالی که در مجاورت صفحات قرار دارند، سرعتی برابر با سرعت صفحات دارند. لذا سرعت سیال در سطح صفحه‌ی پایینی،  $u_y$  و در سطح صفحه‌ی بالایی صفر خواهد بود. با گذشت زمان سرعت لایه‌های میانی افزایش می‌یابد و آنها نیز به موازات صفحات حرکت می‌کنند به طوری که سرعت لایه‌های متوالی میانی به نسبت فاصله از صفحه‌ی پایینی به طور یکنواخت تغییر می‌کند. به این ترتیب،

---

<sup>۱</sup> - refrigerant



لایه‌های افقی مجاور هم در سیال با سرعت‌های متفاوت حرکت می‌کنند و روی یکدیگر می‌غلطند. هنگام عبور این لایه‌ها از روی یکدیگر، هر لایه توسط لایه‌ی بالایی که کندتر حرکت می‌کند عقب می‌افتد و از آن طرف هر لایه با لایه‌ی پایینی که سریع‌تر حرکت می‌کند شتاب می‌گیرد. این تبادل اندازه حرکت بین لایه‌های مجاور هنگام عبور از روی هم باعث می‌شود که لایه‌ها یک نیروی مقاومت اصطکاکی به یکدیگر وارد کنند و همین اصطکاک بین لایه‌های سیال عامل ایجاد ویسکوزیته‌ی سیال است [۱ و ۲]. بنابراین ویسکوزیته در سیالات حقیقی، ناشی از انتقال اندازه‌ی حرکت بین لایه‌های سیال می‌باشد.



شکل (۱-۱): جریان سیال بین دو صفحه‌ی موازی، وقتی که صفحه‌ی بالایی ثابت است.

اما از دیدگاه مولکولی، اندازه حرکت چگونه بین لایه‌های سیال انتقال می‌یابد؟ انتقال اندازه حرکت بین لایه‌های سیال به دو صورت می‌تواند صورت گیرد: همرفت و رسانش. همان طور که توضیح داده شد اگر سیال را به شکل لایه‌هایی بر روی یکدیگر فرض کنیم، چون لایه‌های مجاور با سرعت‌های مختلف حرکت می‌کنند مولکول‌های موجود در این لایه‌ها دارای مقادیر متفاوت از متوسط اندازه حرکت هستند. در گازها حرکات اتفاقی مولکول‌ها، باعث انتقال مولکول‌های لایه‌ی سریع‌تر به لایه‌ی کندتر شده و این اثر باعث افزایش اندازه‌ی حرکت لایه‌ی کندتر می‌گردد. این پدیده را انتقال اندازه حرکت در اثر پدیده‌ی همرفت می‌نامند. مبادله‌ی اندازه‌ی حرکت بین مولکول‌های لایه‌های مجاور می‌تواند بدون انتقال مولکول‌ها از یک لایه به لایه‌ی دیگر و فقط در اثر برخورد ذرات صورت پذیرد. این روش انتقال اندازه حرکت را پدیده‌ی رسانش می‌نامند. در سیالات رقیق انتقال اندازه حرکت، بیشتر در اثر پدیده‌ی همرفت صورت می‌گیرد و با افزایش چگالی سیال، سهم رسانش در انتقال اندازه حرکت بیشتر می‌شود. با توجه به این توضیحات به خوبی می‌توان فهمید که چرا

ویسکوزیته‌ی گازها با افزایش دما، افزایش ولی ویسکوزیته‌ی مایعات با افزایش دما کاهش می‌یابد. افزایش دما در گاز باعث افزایش متوسط سرعت ذرات در جهات مختلف شده و این عامل انتقال اندازه حرکت در اثر پدیده‌ی همرفت را افزایش می‌دهد، در نتیجه ویسکوزیته‌ی گاز افزایش می‌یابد. افزایش دما در مایعات باعث کاهش چسبندگی لایه‌ها و در نتیجه کاهش ویسکوزیته‌ی آن‌ها می‌گردد.

### ۱-۱-۱- ارتباط شار اندازه حرکت و ویسکوزیته

همان طور که توضیح داده شد اگر سیال به شکل لایه‌هایی بر روی یکدیگر فرض شود، اعمال نیروی  $F_y$  باعث ایجاد اندازه حرکت در راستای  $y$  می‌شود. در این صورت، شار اندازه حرکت در راستای  $y$  ( $\tau_{xy}$ ) و در واحد سطح با  $\frac{\partial u_y}{\partial x}$  متناسب است، بنابراین می‌توانیم رابطه‌ی زیر را بنویسیم:

$$\tau_{xy} \propto \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad (۲-۱)$$

که در آن  $u_y$  مؤلفه‌ی سرعت لایه‌ها در راستای  $y$  می‌باشد. لازم به تذکر است که اولین زیروند  $\tau_{xy}$  (شار اندازه حرکت) به سطحی اشاره دارد که اندازه حرکت از آن منتقل می‌شود و دومین زیروند به راستای اندازه حرکت انتقالی اشاره می‌کند. این عبارت با در نظر گرفتن یک ضریب تناسب می‌تواند به تساوی تبدیل شود:

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad (۳-۱)$$

که در آن ثابت  $\eta$  به ضریب ویسکوزیته یا ویسکوزیته معروف است. علت این که ضریب تناسب در عبارت شار اندازه حرکت منفی در نظر گرفته شده است این است که شار مؤلفه‌ی یک بردار است. اگر  $\tau_{xy} > 0$  باشد، شار به سمت افزایش  $x$  است و برعکس اگر  $\tau_{xy} < 0$  باشد، شار به سمت کاهش  $x$  می‌باشد. از طرف دیگر، جریان اندازه حرکت در جهت نزولی گرادیان سرعت برقرار می‌شود. بنابراین، اگر  $\frac{\partial u_y}{\partial x} < 0$  باشد یعنی سرعت با

افزایش  $x$  کاهش یابد، آنگاه  $\tau_{xy} > 0$  است. بنابراین، ضریب تناسب در عبارت شار (۳-۱) باید منفی باشد که این ضریب با  $\eta$  مشخص شده است [۳].

معادله‌ی (۳-۱) قانون ویسکوزیته‌ی نیوتون است و سیالاتی که از معادله‌ی فوق پیروی می‌کنند سیالات نیوتنی نامیده می‌شوند. ویسکوزیته‌ی بسیاری از سیالات مهم در صنعت و در طبیعت از معادله‌ی (۳-۱) پیروی نمی‌کنند که به آن‌ها سیالات غیرنیوتنی می‌گویند [۱].

### ۲-۱- مروری بر روش‌های پیش‌بینی ویسکوزیته

تاریخچه‌ی مطالعات نظری روی ویسکوزیته و سایر پدیده‌های انتقالی به نوعی ریشه در نظریه‌های اولیه ارائه شده برای سینتیک گازها دارد که با کارهای برنولی در قرن هجدهم شروع شد و با نظریات افرادی چون کلازیوس، ماکسول و بولتزمن توسعه یافت. از آن جا که هدف این طرح پژوهشی، محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال می‌باشد، لذا نگاهی اجمالی به روش‌های محاسباتی ارائه شده برای ویسکوزیته خواهیم داشت و سپس روش مورد بحث در این طرح خواهیم پرداخت.

#### ۱-۲-۱- معادله‌ی ماکسول - بولتزمن

اولین مقاله‌ی ماکسول با عنوان « شرح نظریه‌ی دینامیکی گازها » در سال ۱۸۶۰ ارائه گردید. او برای اولین بار حرکت مولکول‌ها را تصادفی فرض کرد و برای یک سیستم در حال تعادل گرمایی، تابع توزیع سرعت<sup>۲</sup> را چنین به دست آورد:

(۴-۱)

$$f_0(u) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mu^2}{2k_B T} \right)$$

---

<sup>۲</sup>. velocity distribution function

که  $u$  سرعت،  $n$  چگالی ذرات،  $m$  جرم ذرات،  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای کلویین است. سپس او با استفاده از تابع توزیع ارائه شده، ویسکوزیته‌ی گازهای رقیق،  $\eta_0$  را محاسبه کرد:

$$\eta_0 = \frac{1}{3} n m l \bar{u} \quad (5-1)$$

که  $l$  طول پویش آزاد متوسط است و از معادله‌ی (۶-۱) به دست می‌آید.

$$(6-1)$$

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n \pi \sigma^2}$$

که در این معادله،  $\sigma$  قطر کره‌ی سخت<sup>۳</sup> است و  $\bar{u}$  برابر است با:

$$(7-1)$$

$$\bar{u} = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

اما از آن جا که ویسکوزیته‌ی یک سیال در دمای ثابت با افزایش چگالی افزایش می‌یابد، معادله‌ی (۵-۱) با چالش اساسی مواجه گردید. به همین دلیل، بولتزمن در سال ۱۸۷۲، یک رهیافت عمومی از نظریه‌ی سینتیک گازها را برای فرایندهای غیرتعادلی ارائه داد اما به دلیل پیچیدگی‌های ریاضی هرگز موفق به حل آن نشد [۲].

۱-۲-۲-۲-۱- روش چاپمن - انسکوگ

---

<sup>۳</sup>. hard sphere diameter

چاپمن<sup>۴</sup> و انسکوگ<sup>۵</sup> به طور مستقل در سال‌های ۱۹۱۶ و ۱۹۱۷ موفق به ارائه‌ی روشی برای حل معادله‌ی بولتزمن شدند [۴]. روش چاپمن – انسکوگ برای ویسکوزیته‌ی یک گاز در حد چگالی صفر به معادله‌ی (۱) – (۸) منجر گردید:

(۸-۱)

$$\eta_0 = \frac{5}{16} \left( \frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{f_\eta}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)}$$

که در آن  $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ ، انتگرال برخورد کاهش‌یافته بوده و تابعی از دما و برهم‌کنش‌های بین مولکولی است و  $f_\eta$  فاکتور تصحیح است که در چگالی‌های کم تأثیر ناچیزی داشته و مقدارش نزدیک به یک است [۵].

#### ۱-۲-۳- نظریه‌ی انسکوگ توسعه یافته (MET)<sup>۶</sup>

ویسکوزیته‌ی سیال کره‌ی سخت چگال طبق نظریه‌ی انسکوگ عبارت است از:

$$\eta = \eta_0 b_0 \rho \left( \frac{1}{Y} + 0.800 + 0.761Y \right) \quad (۹-۱)$$

که در آن  $\eta$  ویسکوزیته‌ی سیال کره‌ی سخت،  $\eta_0$  ویسکوزیته‌ی گاز کره‌ی سخت رقیق،  $b_0$  حجم ممنوعه<sup>۷</sup> بوده و با  $(2/3)\pi\sigma^3$  برابر است که  $\sigma$  قطر کره‌ی سخت می‌باشد و  $Y = b_0 \rho g(\sigma)$  که  $\rho$  دانسیته‌ی عددی<sup>۸</sup> است و  $g(\sigma)$  تابع توزیع شعاعی کره‌ی سخت در  $r = \sigma$  است. مقدار  $Y$  به صورت زیر به معادله‌ی حالت کره‌ی سخت مربوط است:

<sup>۴</sup>- Chapman

<sup>۵</sup>- Enskog

<sup>۶</sup>- modified Enskog theory (MET)

<sup>۷</sup>- co-volume

<sup>۸</sup>- number density

(۱۰-۱)

$$Y = \frac{P}{\rho kT} - 1$$

که در آن  $p$ ، فشار سیال است. خود انسکوگ در مرحله‌ی بعد، نظریه‌ی فوق را با دو اصلاحیه به سیالات حقیقی چگال توسعه داد که به آن نظریه‌ی انسکوگ توسعه‌یافته می‌گویند. او به جای ارتباط  $Y$  با فشار واقعی سیال طبق معادله‌ی (۱۰-۱)، آن را به فشار حرارتی سیال نسبت داد. علت چنین پیشنهادی این بود که فشاری که یک مولکول احساس می‌کند از دو بخش تشکیل شده است: فشار خارجی،  $p$ ، ناشی از دیواره‌ی ظرف و فشار داخلی،  $(\partial E/\partial V)_T$ ، که نیروی چسبندگی بین مولکول‌ها را نشان می‌دهد و حاصل جمع این دو، طبق رابطه‌ی دقیق ترمودینامیکی برابر با فشار گرمایی است. در نتیجه برای سیال حقیقی چگال، معادله‌ی (۱۰-۱) به معادله‌ی (۱۱-۱) تبدیل گردید:

(۱۱-۱)

$$Y = \frac{1}{\rho kT} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \right] - 1$$

همچنین با توجه به این که در حد دانسیته‌ی صفر،  $Y/\rho \rightarrow b_0$ ،  $b_0$  را برحسب ضرایب دوم ( $B$ ) و سوم ویریال ( $C$ ) و مشتق‌های آن‌ها نسبت به دما چنین تعریف نمود:

(۱۲-۱)

$$b_0 = B(T) + T \frac{dB}{dT} + C(T) + T \frac{dC}{dT}$$

که در آن  $B(T)$  و  $C(T)$  به ترتیب ضرایب دوم و سوم ویریال هستند. به این ترتیب با معلوم بودن معادله‌ی حالت دقیق و مقادیر ضرایب ویریال برحسب دما برای هر سیال و با استفاده از معادله‌های فوق می‌توان ویسکوزیته‌ی سیالات چگال را محاسبه نمود [۴]. در مرجع [۶] با استفاده از نظریه‌ی MET، ویسکوزیته‌ی سیالات فوق بحرانی محاسبه شده است.

۱-۲-۴- نظریه‌ی رین واتر- فرند

در نظریه‌ی رین واتر<sup>۹</sup> و فرند<sup>۱۰</sup> که در سال ۱۹۸۴ ارائه شد ضریب دوم ویریا انتقالی برای گازها بر اساس دیدگاه میکروسکوپی توسعه داده شد [۷ و ۸]. در مدل رین واتر و فرند یک گاز در چگالی‌های متوسط (حدود ۲ مول بر لیتر) مخلوطی از مونومرها و دی‌مرها است. به این ترتیب، آن‌ها وابستگی ویسکوزیته به چگالی را به شکل یک بسط ویریا ارائه کردند:

$$\eta = \eta_0(1 + B_\eta \rho + \dots) \quad (1-13)$$

که  $\eta_0$  ویسکوزیته‌ی چاپمن-انسکوگ،  $B_\eta$  ضریب دوم ویریا ویسکوزیته و  $\rho$  چگالی است. در این صورت  $B_\eta$  را می‌توان بر حسب مجموع سه جمله‌ی سهم دو مونومر، سهم مونومر - دایمر و اثر سهم ذره‌ی سوم بر برخوردهای دو مونومر نوشت. آن‌ها به این ترتیب موفق شدند  $B_\eta$  را با توافق خوبی در مقایسه با داده‌های تجربی به دست آورند و ویسکوزیته را در چگالی‌های متوسط محاسبه کنند.

#### ۱-۲-۵- توابع همبستگی<sup>۱۱</sup>

نظریه‌های پایه‌ای مثل نظریه‌ی سینتیک گازها و مکانیک آماری قادر به محاسبه‌ی خواص ماکروسکوپی مجموعه‌ای از مولکول‌ها بر اساس خواص مولکولی و نیروهای بین مولکولی هستند. ولی واقعیت این است که به جز در نواحی گازی رقیق که برهم‌کنش‌ها شناخته شده‌اند یک نظریه‌ی مبسوط برای پدیده‌های انتقالی وجود ندارد. بنابراین مراجعه به اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی تنها راه است ولی با توجه به این که برای دوازده اندازه‌گیری ترموشیمی‌فیزیکی در ده دما و ده فشار متفاوت برای مواد شیمیایی مورد مصرف در صنایع و مخلوط آن‌ها تقریباً به بیش از ششصد میلیون اندازه‌گیری نیاز خواهد بود اهمیت بسزای توابع همبستگی مشخص می‌شود. یک تابع همبستگی همانند یک معادله‌ی ریاضی است که با مشخص بودن حالت ترمودینامیکی سیستم، متغیرهای ترمودینامیکی مورد نظر را می‌توان با استفاده از آن محاسبه کرد.

<sup>۹</sup>- Rain water

<sup>۱۰</sup>- Friend

<sup>۱۱</sup>- correlation functions

استفاده از توابع همبستگی برای محاسبه‌ی خواص انتقالی، اهمیت ویژه‌ای در روش‌های کاربردی دارد. اگر چه ممکن است برخی از این توابع، از دقت بالایی برخوردار نباشند اما بر آورد اولیه از یک خاصیت که با استفاده از توابع همبستگی به دست می‌آید کمک ارزشمندی به طراحی اولیه در صنایع می‌کند [۹].

وابستگی خواص انتقالی  $X(\rho, T)$  را می‌توان به صورت جمعی از سه سهم همانند معادله‌ی (۱-۱۴)

نوشت:

(۱-۱۴)

$$X(\rho, T) = X^{(0)}(T) + \Delta X(\rho, T) + \Delta X_c(\rho, T)$$

که در آن  $\rho$  چگالی،  $T$  دمای کلوین،  $X$  یک خاصیت انتقالی نظیر ویسکوزیته  $\eta$ ،  $X^{(0)}(T)$  مقدار آن خاصیت در حالت رقیق گازی،  $\Delta X(\rho, T)$  خاصیت اضافی به دلیل چگال بودن سیال و  $\Delta X_c(\rho, T)$  خاصیت اضافی در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی است.

در ارائه‌ی یک تابع همبستگی نکاتی منظور می‌شود. به عنوان مثال شکل ریاضی یک تابع همبستگی بر اساس نظریه‌های خواص انتقالی سیال‌ها به دست می‌آید. با توجه به این که در تمام نظریه‌های سینتیکی، پدیده‌های انتقالی تابع صریحی از دما و چگالی می‌باشند همبستگی‌های ارائه شده نیز تابع صریحی از دما و چگالی هستند [۱۰]. انتخاب یک تابع مناسب برای برازش نیز اهمیت دارد. گاهی برای برازش یک محدوده‌ی وسیع از داده‌ها نواحی مختلف را با توابع گوناگون برازش داده و سپس آن‌ها را با توابع پل<sup>۱۲</sup> به یکدیگر متصل می‌کنند [۹].

به طور مثال، یکی از توابع همبستگی که برای پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی گازها در محدوده‌ی وسیعی از دما و فشار ارائه شده است معادله‌ی (۱-۱۵) می‌باشد. با استفاده از این معادله‌ی پنج پارامتری می‌توان ویسکوزیته‌ی گازها را پیش‌بینی کرد [۵].

---

<sup>۱۲</sup>- bridge functions



(۱۵-۱)

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + (1 + cT)^2 \times \left( \frac{a_1\rho + a_2\rho^2}{1 + b_1\rho + b_2\rho^2} \right)$$

سپس معادله‌ی (۱۶-۱) با سه پارامتر برای محاسبه راحت‌تر ویسکوزیته‌ی گازها معرفی گردید [۱۱].

(۱۶-۱)

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \exp\left(\frac{-1}{2T}\right) \times \left( \frac{a_0\rho}{1 + a_1\rho + a_2\rho^2} \right)$$

این معادله شامل سه پارامتر  $a_0$  و  $a_1$  و  $a_2$  می‌باشد که این پارامترها ضرایب مستقل از دما و دانسیته بوده و به نوع سیال بستگی دارند.

## فصل دوم: محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال با استفاده از

### تئوری انسکوگ توسعه یافته

همان طور که در قسمت (۱-۲-۳) اشاره گردید ویسکوزیته‌ی سیالات چگال طبق نظریه‌ی انسکوگ توسعه‌یافته چنین محاسبه می‌شود:

$$\eta = \eta_0 b_0 \rho \left( \frac{1}{Y} + 0.800 + 0.761Y \right) \quad (1-2)$$

که در آن  $\eta$  ویسکوزیته‌ی سیال چگال،  $\eta_0$  ویسکوزیته‌ی گاز کره‌ی سخت رقیق،  $b_0$  حجم ممنوعه و  $\rho$  دانسیته است و مقدار  $Y$  نیز عبارتست از:

$$(2-2)$$

$$Y = \frac{1}{\rho RT} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \right] - 1$$

بنابراین طبق این رابطه برای پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی سیالات چگال باید مقادیر  $\eta_0$ ،  $b_0$ ، دانسیته و ضریب فشار حرارتی را برای سیال موردنظر در هر حالت ترمودینامیکی معین داشته باشیم. دانسیته‌ی سیالات مختلف را می‌توان با استفاده از داده‌های تجربی و یا معادله‌ی حالت دقیق به دست آورد. مقادیر تجربی برای ضریب فشار حرارتی بسیار اندک است و معمولاً با مشتق‌گیری از معادله‌ی حالت دقیق ارائه شده برای ترکیبات مختلف به دست می‌آید. همچنین مقادیر  $\eta_0$  بر حسب دما برای ترکیبات مختلف در متون علمی موجود می‌باشد. اما یکی از مهم‌ترین محدودیت‌های این معادله عدم وجود مقدار تجربی برای  $b_0$  اکثر ترکیبات می‌باشد. برای حل این مشکل می‌توان از نظریه‌ی کرات سخت استفاده نمود زیرا رفتار سیالات در دانسیته‌های بالا به رفتار کره‌ی سخت نزدیک می‌شود. برای این منظور، معادله‌ی (۱-۲) به صورت زیر بازآرایی گردید تا کمیت‌هایی که به طور صریح به دما و دانسیته وابسته‌اند در یک طرف معادله قرار گیرند:

$$\frac{\eta Y}{\eta_0 \rho} = b_0 (1 + 0.8Y + 0.761Y^2) \quad (3-2)$$

طبق نظریه‌ی جنبشی گازها، ویسکوزیته‌ی گاز کره‌ی سخت رقیق ( $\eta_0$ ) به صورت زیر می‌باشد [۱]:

$$(4-2)$$

$$\eta_0 = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \left( \frac{\sqrt{MRT}}{N_A \sigma^2} \right)$$

که در آن  $M$  جرم مولکولی،  $R$  ثابت گازها،  $T$  دما،  $N_A$  عدد آووگادرو و  $\sigma$  قطر مولکولی است. با جایگذاری عبارت فوق برای  $\eta_0$  و  $(2/3)\pi\sigma^3$  برای  $b_0$  در رابطه‌ی (۲-۳) خواهیم داشت:

$$\frac{\eta Y}{\sqrt{T}\rho} = \left(\frac{2}{3}\pi\sigma^3\right) \left(\frac{5}{16\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{MR}}{N_A\sigma^2}\right)\right) (1 + 0.800Y + 0.761Y^2) \Rightarrow \quad (5-2)$$

$$\frac{\eta Y}{\sqrt{T}\rho} = \left(\frac{5\sigma}{24} \left(\frac{\sqrt{\pi MR}}{N_A}\right)\right) (1 + 0.800Y + 0.761Y^2)$$

که می‌توان آن را به صورت کلی زیر نوشت:

$$(6-2)$$

$$\frac{\eta Y}{\rho\sqrt{T}} = aY^2 + bY + c$$

ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  با وجود یک عامل  $\sigma$  در آن‌ها، در سیال کره‌ی سخت وابستگی دمایی ندارند زیرا قطر مولکولی کرات سخت به دما وابسته نمی‌باشد در حالی که این ضرایب در سیال واقعی به دما وابستگی خواهند داشت. اما در سیالات چگال که تقریباً رفتار کره‌ی سخت از خود نشان می‌دهند انتظار داریم این وابستگی دمایی جزئی باشد. در این صورت، طبق معادله‌ی (۲-۶) انتظار داریم نمودارهای  $Y\eta/\rho\sqrt{T}$  برحسب  $Y$  برای همدماهای مختلف سیال چگال اولاً درجه‌ی دوم باشند و ثانیاً وابستگی دمایی نداشته باشند. برای بررسی چنین انتظاری، سیال‌های Xe و Ar انتخاب شدند زیرا برای آن‌ها هم معادله‌ی حالت دقیق وجود دارد تا بتوان با مشتق‌گیری از آن، مقادیر ضریب فشار حرارتی را به دست آورد و هم داده‌های تجربی دانسیته و ویسکوزیته در دامنه‌ی وسیعی از دما و فشار در دسترس می‌باشد ( $200\text{K} < T < 600\text{K}$ ) برای Xe و ( $110\text{K} < T < 500\text{K}$ ) برای Ar. برای این منظور، ابتدا با مشتق‌گیری از معادله‌های حالت دقیق ارائه شده برای Xe [۱۲]، و Ar [۱۳]، مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه گردید. سپس با استفاده از این مقادیر و داده‌های تجربی دانسیته [۱۲ و ۱۳] و ویسکوزیته [۱۴ و ۱۵] برای این سیالات، نمودارهای  $Y\eta/\rho\sqrt{T}$  برحسب  $Y$  برای همدماهای مختلف ترسیم گردید که این نمودارها در شکل‌های (۲-۱) تا (۲-۴) نشان داده شده است. همان طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌کنید هر کدام از همدماهای مختلف این سیالات در دانسیته‌های بیشتر از دانسیته‌ی بحرانی،  $\rho > \rho_c$ ، و در کل محدوده‌ی دمایی که برای این سیالات داده‌ی تجربی وجود دارد می‌توانند به خوبی در یک معادله‌ی درجه‌ی دوم با ضریب همبستگی،

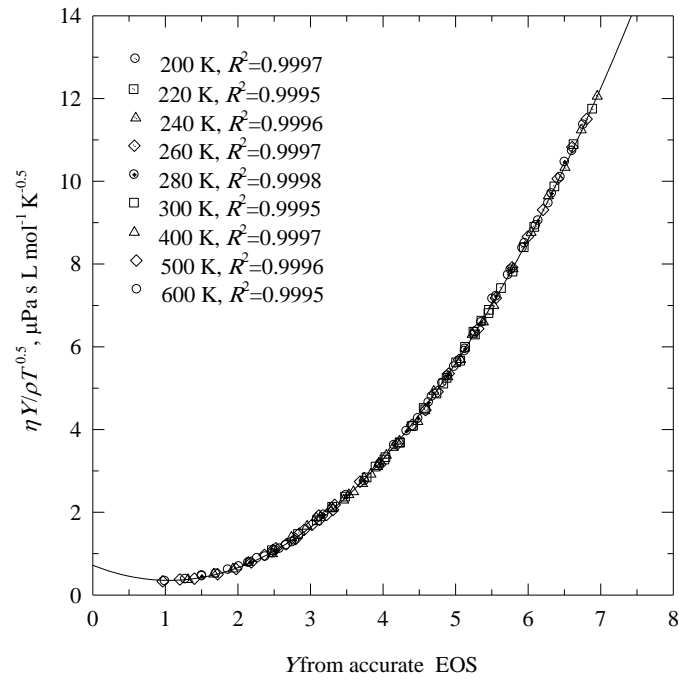
$R^2 \geq 0.99996$  برازش شوند. به علاوه، همدماهای مختلف یک سیال کاملاً روی هم قرار می‌گیرند و این بدان معناست که ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  در سیالات چگال و در کل محدوده‌ی دمایی که داده‌های تجربی گزارش شده‌اند، وابستگی دمایی نشان نمی‌دهند. اما در دانسیته‌های کمتر از دانسیته‌ی بحرانی،  $\rho_c < \rho$ ، هر کدام از همدماهای مختلف این سیالات در محدوده‌ی دمایی وسیع نمی‌توانند در یک معادله‌ی درجه‌ی دوم برازش شوند. علاوه بر این، همدماهای مختلف یک سیال روی هم قرار نمی‌گیرند. البته چنین رفتاری به واسطه‌ی انحراف شدید سیالات رقیق واقعی از رفتار کره‌ی سخت قابل انتظار بود.

با توجه به این که نمودارهای  $Y\eta/\rho\sqrt{T}$  برحسب  $Y$  برای همدماهای مختلف یک سیال چگال کاملاً روی هم قرار می‌گیرند لذا می‌توان با برازش نقاط موجود در نمودار مربوط به هر یک از سیالات در یک معادله‌ی درجه‌ی دوم ضرایب معادله که همان ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  هستند را تعیین نمود. این کار برای زنون، آرگون، انجام گردید که مقدار ضرایب معادله‌ی (۶-۲) برای آن‌ها در جدول (۱-۲) گزارش شده است.

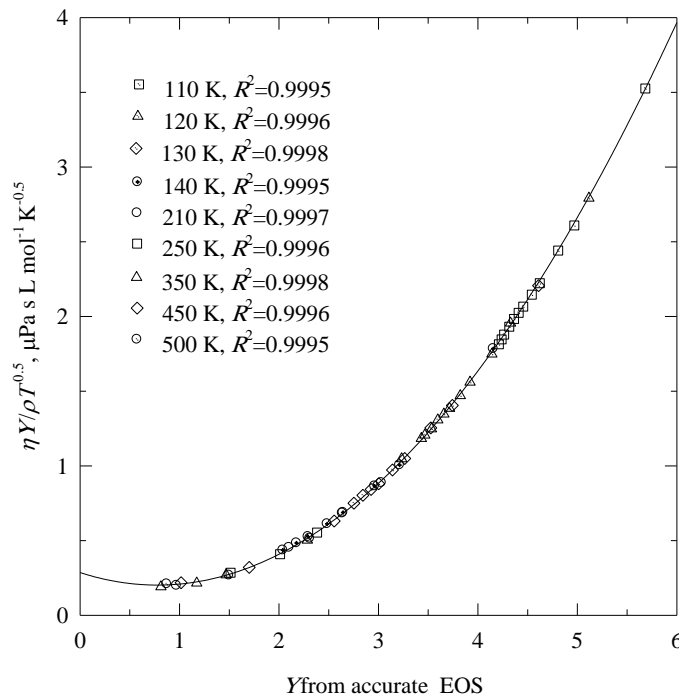
جدول (۱-۲): ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  معادله‌ی (۶-۲) و ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای زنون، آرگون در محدوده‌ی فشار ( $\Delta p$ ) و دمای داده شده ( $\Delta T$ ).

سیال	$\Delta T, K$	$\Delta p, MPa$	$a, \mu\text{PasLmol}^{-1}\text{K}^{-0.5}$	$b, \mu\text{PasLmol}^{-1}\text{K}^{-0.5}$	$c, \mu\text{PasLmol}^{-1}\text{K}^{-0.5}$	$R^2$
Xe	۲۰۰-۶۰۰	۲۰-۳۰۰	۰/۳۸۰۹	-۱/۰۹۹	۱/۴۴۹	۰/۹۹۹۹۶
Ar	۱۱۰-۵۰۰	۰/۱-۴۰۰	۰/۱۵۴۳	-۰/۳۶۳۹	۰/۶۲۱۱	۰/۹۹۹۹۶

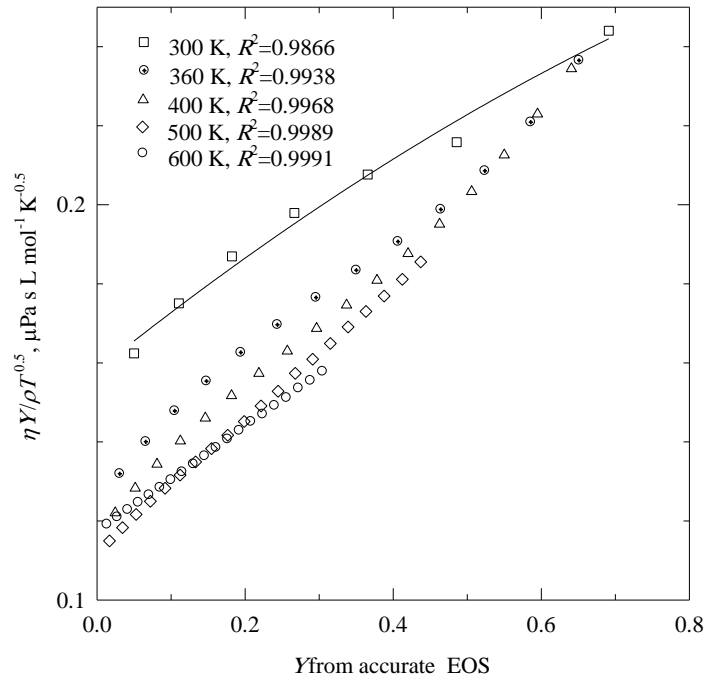
به این ترتیب، با محاسبه‌ی ضریب فشار حرارتی از روی معادله‌ی حالت دقیق و با استفاده از مقادیر تجربی دانسیته و مقدار ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  برای سیال مورد نظر از جدول فوق می‌توان ویسکوزیته‌ی سیال چگال مورد نظر را با استفاده از معادله‌ی (6-2) برحسب فشار پیش‌بینی نمود.



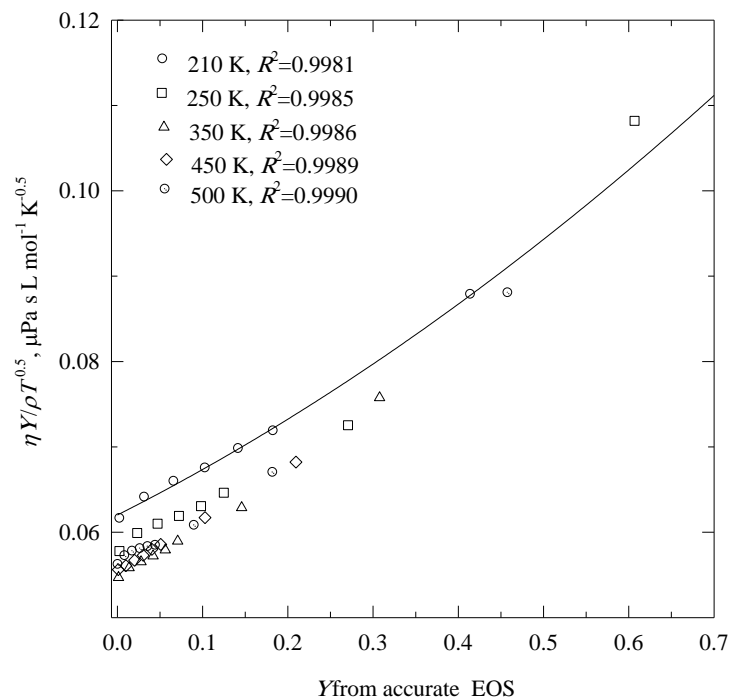
شکل (۱-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  برحسب  $Y$  برای همدماهای مختلف زنون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و دانسیته و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho > \rho_c$ .



شکل (۲-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  برحسب  $Y$  برای همدماهای مختلف آرگون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و دانسیته و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho > \rho_c$ .



شکل (۳-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  بر حسب  $Y$  برای همدماهای مختلف زنون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و دانسیته و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho < \rho_c$ . انحراف شدید از رفتار درجه‌ی دوم برای یک مورد ( $T = 300\text{K}$ ) نشان داده شده است.



شکل (۴-۲): نمودار  $\frac{Y\eta}{\rho\sqrt{T}}$  بر حسب  $Y$  برای همدماهای مختلف آرگون با استفاده از مقادیر تجربی ویسکوزیته و دانسیته و مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از روی معادله‌ی حالت دقیق برای  $\rho < \rho_c$ . انحراف شدید از رفتار درجه‌ی دوم برای یک مورد ( $T = 210\text{K}$ ) نشان داده شده است.

### LIR حالت

با توجه به این که معادله‌ی حالت دقیق و مقادیر تجربی دانسیته برای اکثر ترکیبات در دسترس نمی‌باشد پیش‌بینی ویسکوزیته با استفاده از معادله‌ی (۶-۲) امکانپذیر نخواهد بود. در این شرایط وجود یک معادله‌ی حالت مناسب بسیار مطلوب نظر می‌باشد. با توجه به این که برای ترکیبات با تقارن کروی، معادله‌ی حالت LIR می‌تواند به خوبی دانسیته و ضریب فشار حرارتی سیال چگال را پیش‌بینی کند. بنابراین، ابتدا معادله‌ی حالت LIR و سپس چگونگی محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی این سیالات با استفاده از این معادله‌ی حالت و معادله‌ی (۶-۲) شرح داده خواهد شد.

### ۱-۲-قاعده‌ی همدمای خطی<sup>۱۳</sup> (LIR)

قاعده‌ی همدمای خطی LIR قاعده‌ای است که در سال ۱۹۹۳ برای سیالات متراکم زیر بحرانی و فوق‌بحرانی به دست آمده و دارای مبنای نظری است [۱۶]. مطابق این قاعده، کمیت  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای هر همدمای سیال چگال خطی است، که  $\rho = 1/v$  دانسیته‌ی مولی می‌باشد. ارائه‌ی این مدل، از معادله‌ی دقیق ترمودینامیکی زیر آغاز می‌گردد:

(۷-۲)

$$p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$$

که در این عبارت، جمله‌ی اول فشار حرارتی و جمله‌ی دوم فشار داخلی است. جمله‌ی فشار داخلی سیستم با استفاده از یک مدل برای انرژی پتانسیل پیکربندی سیستم و سپس مشتق‌گیری از آن نسبت به حجم به دست می‌آید. برای این منظور فرض می‌شود که هر مولکول فقط با نزدیک‌ترین همسایگان خود برهم‌کنش دارد و انرژی پتانسیل کل، به صورت حاصل جمع این برهم‌کنش‌های جفت‌گونه با نزدیک‌ترین همسایگان در

---

<sup>۱۳</sup>- linear isotherm regularity

نظر گرفته می‌شود. این فرض ظاهراً غیرمنطقی است اما وقتی که فرض می‌شود انرژی پتانسیل کل سیال به برهم‌کنش‌های نزدیک‌ترین همسایه‌ها نسبت داده می‌شود، بدان معناست که، برهم‌کنش‌های برد بلند یک جفت با سایر مولکول‌ها، که عمدتاً جاذبه‌ای می‌باشند و اثر محیط سیال بر روی توزیع بار جفت، هر دو در انرژی پتانسیل جفت مجزا گنجانده شده‌اند. چنین پتانسیل جفتی به عنوان متوسط پتانسیل جفت مؤثر<sup>۱۴</sup> (AEPP)، در نظر گرفته می‌شود [۱۷] و دارای ویژگی‌های زیر می‌باشد:

الف) با توجه به این که تمام برهم‌کنش‌های برد بلند لحاظ شده‌اند، عمق چاه پتانسیل بیش از عمق آن برای جفت مجزای مربوطه است.

ب) چون اثر محیط سیال روی توزیع ابر الکترونی مولکول‌ها در نظر گرفته شده است، انرژی پتانسیل کل سیال را دقیقاً می‌توان با حاصل جمع تمام متوسط انرژی‌های پتانسیل برهم‌کنش جفت مؤثر برابر گرفت.

ج) چون در سیال چگال، یک مولکول درست مانند یک سیال بسیار رقیق به طور یکنواخت و متقارن با سایر مولکول‌ها احاطه می‌شود، لذا شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت مؤثر مانند جفت مجزا به صورت لنارد-جونز (۶،۱۲)، در نظر گرفته می‌شود، اما برخلاف پارامترهای تابع پتانسیل مجزا، پارامترهای متوسط پتانسیل جفت مؤثر قطعاً به حالت ترمودینامیکی سیستم  $(\rho, T)$  وابسته است.

با استفاده از متوسط پتانسیل جفت مؤثر لنارد-جونز (۶،۱۲)،  $\bar{u}$ ، انرژی پتانسیل پیکربندی خواهیم داشت:

(۸-۲)

$$U = \frac{N}{2} \bar{u} z(\rho)$$

که در آن  $U$  انرژی پتانسیل بین  $N$  مولکول و  $z(\rho)$  میانگین تعداد نزدیکترین همسایگان برای هر مولکول است. اگر  $\bar{u}$  به صورت زیر فرض شود:

<sup>۱۴</sup>- average effective pair potential



(۹-۲)

$$\bar{u} = \frac{C_n}{\bar{r}^n} - \frac{C_m}{\bar{r}^m}$$

که در این رابطه،  $C_n$  و  $C_m$  ثابت هستند و  $\bar{r}$  متوسط فاصله‌ی نزدیکترین همسایه‌ها در سیال می‌باشد، در این صورت با جایگذاری معادله‌ی (۹-۲) در معادله‌ی (۸-۲) خواهیم داشت:

$$U = \frac{N}{2} z(\rho) \left( \frac{C_n}{\bar{r}^n} - \frac{C_m}{\bar{r}^m} \right) \quad (10-2)$$

با توجه به این که  $z(\rho)$  با  $\rho$  متناسب است [۱۸] و  $v \approx \bar{r}^3$ ، معادله‌ی (۱۰-۲) می‌تواند چنین نوشته شود:

(۱۱-۲)

$$\frac{U}{N} = \frac{K_n}{v^{(n/3)+1}} - \frac{K_m}{v^{(m/3)+1}}$$

که در آن،  $K_n$  و  $K_m$  ثابت هستند. با استفاده از رابطه‌ی (۱۱-۲) و مشتق‌گیری از آن نسبت به  $v$ ، فشار حرارتی چنین به دست می‌آید:

(۱۲-۲)

$$p_{in} = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left[ \frac{\partial(U/N)}{\partial v} \right]_T = A_1 \rho^{(m/3)+2} - B_1 \rho^{(n/3)+2}$$

که در آن،  $A_1$  و  $B_1$  ثابت هستند. از ادغام معادله‌های (۷-۲) و (۱۲-۲) و چند عملیات ریاضی نتیجه‌ی نهایی زیر حاصل می‌شود:

(۱۳-۲)

$$(Z-1)v^2 = -\frac{A_1}{RT} \rho^{(m/3)-1} + \frac{B_1}{RT} \rho^{(n/3)-1} + \frac{1}{\rho^2} \left[ \frac{1}{\rho R} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right]$$

که آخرین جمله در سمت راست معادله، به سهم فشار حرارتی غیرایده آل<sup>۱۵</sup> مربوط است. به منظور توصیف رفتار خطی نمودارهای  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای سیالات چگال باید  $m=3$  و  $n=9$  باشد. بنابراین، معادله‌ی (۱۳-۲) به صورت زیر در می‌آید:

(۱۴-۲)

$$(Z-1)v^2 = -\frac{A_1}{RT} + \frac{B_1}{RT}\rho^2 + \frac{1}{\rho^2} \left[ \frac{1}{\rho R} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right]$$

همچنین، با بررسی نمودارهای تجربی  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای سیالات چگال مشخص گردید که، مقدار

عبارت  $\frac{1}{\rho^2} \left[ \frac{1}{\rho R} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right]$  تقریباً ثابت است و می‌توان آن را برابر با ثابت  $A''$  در نظر گرفت. به این ترتیب

معادله‌ی (۱۴-۲) به معادله‌ی (۱۵-۲) تبدیل می‌شود:

$$(Z-1)v^2 = -\frac{A_1}{RT} + \frac{B_1}{RT}\rho^2 + A'' \Rightarrow (Z-1)v^2 = A + B\rho^2 \quad (15-2)$$

که در آن پارامترهای  $A$  و  $B$  عبارتند از:

$$A = A'' - \frac{A_1}{RT} \quad (16-2)$$

$$B = \frac{B_1}{RT} \quad (17-2)$$

بنابراین، مدل فوق نه تنها رفتار خطی  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  را پیش‌بینی می‌کند، بلکه برای وابستگی دمایی پارامترهای آن نیز رفتار معینی را پیش‌بینی می‌کند، که به طور تجربی تایید گردیده است [۱۷].  
قاعده‌ی همدمای خطی، LIR، رفتار خطی فوق را برای سیالات چگال قطبی و غیرقطبی در محدوده‌های  $T < 2T_B$  و  $\rho > \rho_B$  پیش‌بینی می‌کند که  $\rho_B$  و  $T_B$  به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال می‌باشند.

## ۲-۲- چگونگی محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی سیالات با استفاده از معادله‌ی حالت LIR و MET

<sup>۱۵</sup>- non-ideal thermal pressure

این محاسبات برای زنون و آرگن در دو دمای  $313/15$  K و  $333/15$  K انجام گردیده است. ابتدا با استفاده از مقادیر A و B ارائه شده برای این ترکیبات در مرجع [۱۶]، دانسیته و ضریب فشار حرارتی این ترکیبات با استفاده از معادله LIR برحسب فشار پیش‌بینی گردید. سپس با استفاده از مقادیر محاسبه شده‌ی دانسیته، ضریب فشار حرارتی و ضرایب  $a$ ،  $b$  و  $c$  برای سیالات موردنظر از جدول (1-2)، ویسکوزیته‌ی این ترکیبات به کمک معادله‌ی (2-6) با متوسط خطای نسبی کمتر از  $1/0\%$  پیش‌بینی گردید.

## مراجع:

- [۱] لوین، ا.، شیمی فیزیک، ویرایش چهارم، ترجمه‌ی اسلامپور، غ، پارسافر، غ، مقاری، ع، نجفی، ب، انتشارات فاطمی، چاپ سوم، ۱۳۸۲.
- [2] Fahien, R. W., *Fundamentals of transport phenomenon*, Mc Grow-Hill Book Company, USA, 1983.
- [۳] اتکینز، پ، دبلیو، شیمی فیزیک، ویرایش چهارم، ترجمه‌ی زینی اصفهانی، ا، خالقی، ش، خدادای، ق، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، ۱۳۷۸.
- [4] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1964.
- [5] Najafi, B., Ghayeb, Y., Parsafar, G. A., "New correlation function for viscosity calculation of gases over wide temperature and pressure ranges", *Int. J. Thermophys.*, Vol. 21, pp. 1011-1031, 2000.
- [6] Ghayeb, Y., Najafi, B., Moeini, V., Parsafar, G. A., "Calculation of the viscosity of supercritical fluids based on the modified Enskog theory", *High Temp. High Pres.*, Vol. 35/36, pp: 217-226, 2003/2004.
- [7] Friend, D. G., Rainwater, J. C., "Transport properties of a moderately dense gas", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 107, No. 6, pp: 590-594, 1984.
- [8] Rainwater, J. C., Friend, D. G., "Second viscosity and thermal conductivity virial coefficients of gases: Extension to low reduced temperatures", *Phys. Rev. A*, Vol. 36, No. 8, pp: 4062-4066, 1987.
- [9] Millat, J., Dymond, J. H., Nieto de Castro, C. A., *Transport properties of fluids*, Cambridge University Press, USA, 1996.

[10] Najafi, B., Mason, E. A., Kestin, J., "Improved corresponding states principle for the noble gases", *Physica A*, Vol. 119, pp: 387-440, 1983.

[۱۱] طوقانی، غ، ارائه توابع همبستگی جهت محاسبه ویسکوزیته گازها و مایعات در محدوده از دما و فشار، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۰.

[12] Sifner, O., Klomfer, J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 23, pp: 63-152, 1994.

[13] Tegeler, Ch., Span, R., Wagner, W., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 28, pp: 779-850, 1999.

[14] <http://webbook.nist.gov>

[15] Younglove, B. A., Hanley, H. J. M., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 15, pp: 1323-1337, 1986.

[16] Parsafar, G. A., Mason, E. A., "Linear isotherms for dense fluids: A new regularity", *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, pp: 9048-9053, 1993.

[17] Parsafar, G. A., Kermanpour, F., Najafi, B., "Prediction of the temprature and density dependencies of the parameters of the average effective pair potential using only the LIR equation of state", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 103, pp. 7278-7292, 1999.

[18] Hensel, F., Uchtmann, H., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 40, pp.61, 1989.

[19] Span, R., Wagner, W., "Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids", *Int. J. Thermophys.*, Vol. 24, No. 1, pp: 41-109, 2003.

[20] Parsafar, G. A., Mason, E. A., "Linear isotherms for dense fluids: extention to mixtures", *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, pp. 1962-1967, 1994.

[21] Oliveira, C. M. B. P., Wakeham, W. A., "The viscosity of five liquid hydrocarbons at pressures up to 250 MPa", *Int. J. Thermophys.*, Vol. 13, No. 5, pp. 773-790, 1992.