

اللَّهُمَّ صَلِّ وَسَلِّمْ وَبَارِكْ عَلَى سَيِّدِنَا مُحَمَّدٍ



دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

محاسبه ویسکوزیته فلزات قلیایی مایع روبیدیم و سزیم با استفاده از مدل

سیال چاه مربعی

نگارنده: سهیلا عیسوند چراغی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکو فرد

خرداد ۹۸

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خود گذشتگان

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان

است

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهِشان به شجاعت می‌گراید

و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

و

تقدیم به یگانه برادرم:

که همواره در طول تحصیل متحمل زحمت بود و تکیه‌گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودش

مایه دلگرمی من می‌باشد.

تقدیم به خواهرانم:

که وجودشان شادی‌بخش و صفایشان مایه آرامش من است.

تشکر و قدردانی

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از کمک های بیدریغ "جناب آقای دکتر حسین نیکو فرد" که زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را داشته باشم. همچنین از پدر و مادر عزیز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری را برایم فراهم نمودند تا با حمایت های همه جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی را به صورت شایسته به اتمام برسانم؛ سپاسگزاری نمایم. همچنین از تمام دوستانم که با تکیه بر دوستی و محبتشان توانستم این پروژه را به پایان برسانم کمال سپاس را دارم.

تعهد نامه

اینجانب سهیلا عیسوند چراغی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه محاسبه ویسکوزیته فلزات قلیایی مایع روبیدیم و سزیم با استفاده از مدل سیال چاه مربعی تحت راهنمایی دکتر حسین نیکو فرد 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 بانام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Thechnology » 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، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها 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، ویسکوزیته فلزات قلیایی مایع شامل سزیم و روبیدیم در گستره‌ی وسیعی از دما و چگالی محاسبه گردید. در این کار، تابع همبستگی مستقیم سیال با استفاده از نظریه تقریب کروی و به‌کارگیری مدل پتانسیل چاه مربعی برای برهمکنش جفت در هر دما و چگالی محاسبه گردید و از آن برای به دست آوردن فاکتور ساختار سیال در نواحی ترمودینامیکی مختلف استفاده شد. تابع توزیع شعاعی در نقطه تماس (قطر مولکولی) با استفاده از قاعده‌ی هم‌دمای خطی برای سزیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۰۰۰ کلوین و در محدوده‌ی چگالی ۱۰/۹۹۰ تا ۱۳/۷۱۲ مول بر لیتر و برای روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ کلوین و در محدوده‌ی چگالی ۱۰/۴۶۲ تا ۱۷/۲۵۷ مول بر لیتر محاسبه گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که در تمام حالت‌های مطالعه شده، تابع توزیع شعاعی با کاهش چگالی و افزایش دما کاهش می‌یابد. قطر مولکولی به کار رفته در این محاسبات، به صورت مؤثر در نظر گرفته شد. همچنین پارامتر عرض چاه پتانسیل به صورت مؤثر در نظر گرفته شد که در هر دما و چگالی قابل محاسبه می‌باشد. با استفاده از رابطه‌ی انیشتین، ضریب نفوذ فلزات قلیایی در هر دما و چگالی محاسبه گردید که نتایج به دست آمده نشان می‌دهد ضریب نفوذ با افزایش دما و کاهش چگالی افزایش می‌یابد. مقادیر به دست آمده با داده‌های تجربی قابل دسترس مقایسه گردید که از روند خوبی برخوردار بودند. در ادامه، با استفاده از روش ارائه شده، ویسکوزیته فلزات سزیم و روبیدیم مایع در نواحی مختلف ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده از این مدل با داده‌های تجربی قابل دسترس مقایسه گردید که از روند خوبی برخوردار بودند.

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

مقاله استخراج شده از پایان نامه:

محاسبه ویسکوزیته مایع سزیم با استفاده از مدل پتانسیل چاه مربعی.

کنفرانس فیزیک ایران ۱۳۹۷، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، شهریور ۱۳۹۷.

فهرست مطالب

فصل اول: مبانی نظری

- ۱-۱- خواص انتقالی ۲
- ۲-۱- ویسکوزیته ۳
- ۱-۲-۱- روشهای نظری محاسبه ی ویسکوزیته ۶
- ۱-۲-۱- معادله ی ماکسول-بولتزمن ۶
- ۲-۱-۲-۱- روش چاپمن-انسکوگ ۷
- ۲-۱-۲-۱- نظریه ی انسکوگ توسعه یافته ۷
- ۲-۱-۲-۱- نظریه ی رین واتر-فرند ۹
- ۳-۱- برهمکنشهای بین مولکولی ۹
- ۱-۳-۱- پتانسیل کرات سخت ۱۱
- ۲-۳-۱- پتانسیل کرات نرم ۱۲
- ۳-۳-۱- پتانسیل چاه مربعی ۱۲
- ۴-۳-۱- پتانسیل ساترلند ۱۲
- ۵-۳-۱- پتانسیل لنارد-جونز ۱۳
- ۶-۳-۱- پتانسیل مغزی سخت یوکاوا (H-Y) ۱۳
- ۴-۱- نظریه ی اختلال ۱۴
- ۵-۱- تابع توزیع شعاعی ۱۷
- ۱-۵-۱- روشهای تعیین تابع توزیع شعاعی ۲۱
- ۲-۵-۱- تابع همبستگی مستقیم ۲۱

- ۱-۶- محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع توزیع شعاعی..... ۲۵
- ۱-۷- فاکتور ساختار سیال..... ۳۰
- ۱-۸- قاعده‌ی هم‌دمای خطی (LIR)..... ۳۲
- ۱-۹- فلزات قلیایی مایع..... ۳۳
- ۱-۱۰- مروری بر کارهای گذشته..... ۳۶

فصل دوم: روش محاسبات

- ۲-۱- روش محاسبه‌ی ویسکوزیته..... ۴۰

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۳-۱- محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در نقطه تماس..... ۴۶
- ۳-۲- محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات سزیم و روبیدیم..... ۴۹
- ۳-۳- مقایسه‌ی رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده با داده‌های تجربی..... ۵۲
- ۳-۴- محاسبه‌ی ضریب نفوذ و مقایسه‌ی آن با داده‌های تجربی..... ۵۴
- ۳-۵- محاسبه ویسکوزیته و مقایسه آن با داده‌های تجربی..... ۶۰
- ۳-۶- وابستگی پارامتر قطر مولکولی به دما..... ۶۶
- ۳-۷- نتیجه‌گیری..... ۶۷
- ۳-۸- آینده نگری..... ۶۸
- پیوست ها..... ۶۹
- منابع..... ۷۲

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱): مشخصات فلز سزیم [۵۹,۶۰]. ۳۵
- جدول (۲-۱): مشخصات فلز روبیدیم [۵۹,۶۰]. ۳۵
- جدول (۱-۳): ثابت‌های محاسبه شده ی معادله ی LIR برای سزیم مایع در محدوده ی دمایی K ۴۸
- ۵۰۰-۱۶۰۰ K ۴۸
- جدول (۲-۳): مقادیر $g_{eff}(d, \rho, T)$ برای فلز سزیم مایع در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی. ۴۸
- جدول (۳-۳): مقادیر $g_{eff}(d, \rho, T)$ برای فلز روبیدیم مایع در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی ... ۴۹
- جدول (۴-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز سزیم مایع در دمای $T = ۶۰۰$ K ۵۵
- جدول (۵-۳): ضرایب اصطکاک برای فلز روبیدیم مایع در دمای $T = ۸۰۰$ K ۵۵
- جدول (۶-۳): مقایسه ی رفتار ویسکوزیته ی محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵]. ۵۹
- جدول (۷-۳): مقایسه ی رفتار ویسکوزیته ی محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵]. ۵۹
- جدول (۸-۳): مقایسه ی مقادیر محاسبه شده ی ضریب نفوذ برای سدیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵]. ۶۵

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): جریان سیال بین دو صفحه ی موازی، وقتی که صفحه ی بالایی ثابت است. ۴.....
- شکل (۲-۱): تغییرات تابع $g(r)$ بر حسب فاصله ی کاهش یافته (r/σ) برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص. ۲۰.....
- شکل (۳-۱): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آن‌ها بر اساس فاصله کاهش یافته [۳۸]. ۲۴.....
- شکل (۱-۳): نمودار $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۱۰۰۰-۵۰۰ و چگالی مولی ۴۶.....
- شکل (۲-۳): نمودار تغییرات ضریب A بر حسب $1/RT$ برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۱۰۰۰-۵۰۰. ۴۷.....
- شکل (۳-۳): نمودار تغییرات ضریب B بر حسب $1/RT$ برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۱۰۰۰-۵۰۰. ۴۷.....
- شکل (۴-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم مایع در $T=600\text{ K}$ و $\rho^*=0/849$. ۵۰.....
- شکل (۵-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم مایع در $T=1500\text{ K}$ و $\rho^*=0/488$. ۵۰.....
- شکل (۶-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم مایع در $T=400\text{ K}$ و $\rho^*=0/816$. ۵۱.....
- شکل (۷-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم مایع در $T=1300\text{ K}$ و $\rho^*=0/491$. ۵۲.....
- شکل (۸-۳): مقایسه ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل بر حسب بردار موج برای سزیم مایع با داده های تجربی [۶۲] در دمای K ۷۷۳ و چگالی $(\text{molL}^{-1}) 11/813$. ۵۳.....
- شکل (۹-۳): مقایسه ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل بر حسب بردار موج برای روبیدیم مایع با داده های تجربی [۶۳] در دمای K ۳۱۳ و چگالی $(\text{molL}^{-1}) 17/500$. ۵۳.....

- شکل (۳-۱۰): مقادیر محاسبه شده ی ضریب نفوذ سزیم مایع برحسب دما در چگالیهای mol/L
 ۱۱/۴۲۴-۱۲/۳۹۱ ۵۶
- شکل (۳-۱۱): مقادیر محاسبه شده ی ضریب نفوذ سزیم مایع برحسب چگالی در دمای ۵۶
- شکل (۳-۱۲): مقادیر محاسبه شده ی ضریب نفوذ روبیدیم مایع برحسب دما در چگالیهای mol/L
 ۱۴/۹۲-۱۶/۶۷ ۵۷
- شکل (۳-۱۳): مقادیر محاسبه شده ی ضریب نفوذ روبیدیم مایع برحسب چگالی ۵۸
- شکل (۳-۱۶): مقادیر محاسبه شده ی ویسکوزیته سزیم مایع برحسب چگالی در چندین ایزوترم. . ۶۱
- شکل (۳-۱۷): مقادیر محاسبه شده ی ویسکوزیته روبیدیم مایع برحسب دما در چندین ایزوکور. . ۶۲
- شکل (۳-۱۸): مقادیر محاسبه شده ی ویسکوزیته روبیدیم مایع برحسب چگالی در چندین ایزوترم. ۶۳
- شکل (۳-۱۷): مقایسه ی رفتار ویسکوزیته ی محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵].
 ۶۴
- شکل (۳-۱۸): مقایسه ی رفتار ویسکوزیته ی محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی [۶۵].
 ۶۴
- شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات پارامتر مولکولی سزیم مایع برحسب دما در محدوده ی دمایی ۴۰۰ تا ۹۵۹ کلوین. ۶۶
- شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی روبیدیم مایع برحسب دما در محدوده ی دمایی ۴۰۰ تا ۹۷۸ کلوین. ۶۷

فصل اول

مبانی نظری

۱-۱- خواص انتقالی^۱

هرگاه سیالی از لحاظ یکی از خواص ترکیب، دما و یا سرعت مولکول‌ها غیریکنواخت باشد پدیده‌های انتقالی برای یکنواخت شدن آن خاصیت در سیستم اتفاق می‌افتند. به طور کلی انتقال یک خاصیت معین مثل جرم، اندازه‌ی حرکت و یا انرژی از یک قسمت سیستم به قسمت دیگر را فرآیند انتقالی می‌نامند. میزان انتقال خاصیت مورد نظر را شار^۲ می‌گویند. به عبارت دیگر شار مقداری از خاصیت است که از واحد سطح در واحد زمان می‌گذرد. مشاهدات تجربی خواص انتقالی نشان می‌دهد که شار، J با گرادیان خاصیت مربوطه، w ، به صورت زیر متناسب است [۱]:

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

به طور کلی خواص انتقالی شامل فرآیندهایی نظیر هدایت الکتریکی، هدایت گرمایی، ویسکوزیته^۳ و نفوذ^۴ هستند که در تمام این موارد یک خاصیت فیزیکی سیستم درون سیال منتقل می‌شود. چنانچه گرادیان دمایی در 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 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. پدیده‌ی ویسکوزیته که یکی دیگر از خواص انتقالی سیالات محسوب می‌شود ناشی از انتقال اندازه حرکت خطی ذرات سیال تحت گرادیان سرعت می‌باشد. در هدایت الکتریکی نیز در اثر اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی به ذرات باردار (الکترون‌ها و یون‌ها) نیرو وارد می‌شود و این ذرات باردار تحت تاثیر گرادیان پتانسیل الکتریکی حرکت می‌کنند و به این ترتیب جریان الکتریکی ایجاد می‌شود. هر یک از خواص

¹ Transport properties

² Flux

³ Viscosity

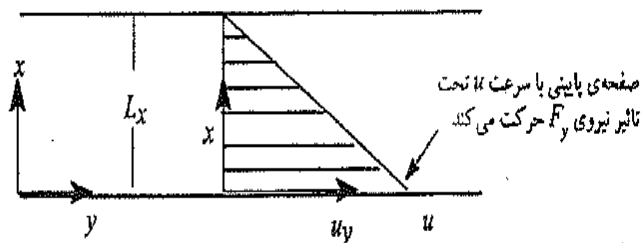
⁴ Diffusion

انتقالی به متغیرهای ترمودینامیکی دما، فشار و چگالی وابسته‌اند [۱]. در بخش بعدی خاصیت انتقالی ویسکوزیته به صورت مبسوط شرح داده می‌شود.

۱-۲- ویسکوزیته

ویسکوزیته یا گرانروی یک سیال (مایع یا گاز) میزان مقاومت آن در مقابل جاری شدن می‌باشد که با η نمایش داده می‌شود. زمانی که گونه‌ای درون یک سیال به حرکت در می‌آید سیال اطراف این‌گونه در مقابل حرکت آن مقاومت نشان می‌دهد به طوری که سرعت لایه‌های مختلف سیال اطراف این‌گونه، متفاوت است. هرچه این مقاومت بیشتر باشد گرانروی سیال بیشتر است و برعکس هرچه این مقاومت کمتر باشد گرانروی سیال کمتر است. ملاس چغندر و قیر مثال‌هایی از مایعاتی با ویسکوزیته زیاد و آب و هوا نمونه‌هایی از سیالاتی با ویسکوزیته‌ی کم هستند. آزمایشات نشان داده است که ویسکوزیته‌ی گازها با افزایش دما، افزایش می‌یابد در حالی که ویسکوزیته مایعات با افزایش دما کاهش می‌یابد. مقاومت یک سیال در مقابل نیروی برشی به جاذبه مولکولی و میزان انتقال اندازه حرکت مولکول‌ها بستگی دارد. نیروی جاذبه مولکولی در یک مایع به دلیل کوچک بودن فواصل بین مولکول‌ها به مراتب بیشتر از گازهاست. به نظر می‌رسد علت اصلی وجود ویسکوزیته در مایعات، جاذبه بین‌مولکولی است زیرا با افزایش دما جاذبه‌ی مولکولی بسیار کم می‌شود و آنچه باعث مقاومت در مقابل تنش برشی می‌شود انتقال اندازه حرکت مولکولی آن‌هاست. از دیدگاه مولکولی، ویسکوزیته گازها به دلیل انتقال اندازه حرکت مولکول‌ها بین لایه‌های مختلف سیال است. چون لایه‌های مجاور با سرعت‌های مختلف حرکت می‌کنند این مولکول‌ها در لایه‌های مجاور سیال دارای مقادیر متوسط مختلف اندازه حرکت هستند. در گازها، حرکت تصادفی مولکول‌ها باعث آوردن مولکولی از لایه سریع به لایه کند می‌شود و این مولکول‌ها اندازه حرکت اضافی خود را به مولکول‌های کندتر منتقل می‌کنند و برعکس انتقال مولکول‌هایی با اندازه حرکت کوچک‌تر به لایه با اندازه حرکت بزرگ‌تر باعث کندتر شدن این لایه می‌شود که منجر به یک تعادل نسبی می‌گردد [۲].

به منظور دسترسی به تعریفی 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 صرف نظر 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. باگذشت 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، لایه‌های افقی مجاور هم در سیال با سرعت‌های متفاوت حرکت می‌کنند و روی یکدیگر می‌غلتند. 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. بنابراین ویسکوزیته در سیالات حقیقی، ناشی از انتقال اندازه‌ی حرکت بین لایه‌های سیال است. [۳]



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

اگر سطح صفحه‌ی متحرک A فرض شود می‌توان ویسکوزیته را به عنوان نیرویی تصور کرد که لازم است بر یک لایه سیال با سطح واحد وارد شود تا سرعت آن نسبت به لایه دیگر که به فاصله واحد از آن قرار دارد به اندازه یک واحد سرعت افزایش یابد. بنابراین:

$$\frac{AV}{L} \propto F \Rightarrow F = \eta \frac{AV}{L} \Rightarrow \eta = \frac{FL}{AV} \quad (۲-۱)$$

که در این معادله V حجم، L طول و η ضریب گرانیروی است و در اصطلاح آن را گرانیروی یا ویسکوزیته می‌نامند. در سیستم SI واحد ویسکوزیته پاسکال ثانیه است ($1\text{Pas}=1\text{ kg/ms}$) در سیستم cgs واحد گرانیروی پواز (poise) است که یک پواز برابر 1g/cms است [۵و۲].

برای اندازه‌گیری ویسکوزیته به صورت تجربی روش‌ها و وسایل گوناگونی ابداع شده است. وسیله‌ای که با آن ویسکوزیته را اندازه‌گیری می‌کنند ویسکومتر نامیده می‌شود. که چند نمونه از این ویسکومترها عبارتند از [۵]:

- ویسکومتر سقوطی
- ویسکومتر α شکل
- ویسکومتر لرزشی
- ویسکومتر چرخشی
- ویسکومتر استابینگر
- ویسکومتر بروکفیلد

پرکاربردترین ویسکومتری که در آزمایشگاه استفاده می‌شود، ویسکومتر استوالد است که جزء ویسکومترهای α شکل است.

علاوه بر اینکه ویسکوزیته را با روش‌های تجربی اندازه‌گیری می‌کنند می‌توان ویسکوزیته را با روش‌های نظری نیز پیش‌بینی کرد که در بخش بعدی چند نمونه از این روش‌های نظری شرح داده می‌شوند.

۱-۲-۱- روش‌های نظری محاسبه‌ی ویسکوزیته

تاریخچه‌ی مطالعات نظری روی ویسکوزیته و سایر پدیده‌های انتقالی به نوعی ریشه در نظریه‌های اولیه ارائه شده برای سینتیک گازها دارد که با کاربردهای برنولی^۱ در قرن هجدهم شروع شد و با نظریات افرادی چون کلازیوس، ماکسول و بولتزمن توسعه یافت [۶]. در این بخش به معرفی چند نمونه از روش‌های نظری رایج برای تعیین ویسکوزیته پرداخته می‌شود.

۱-۱-۲-۱- معادله‌ی ماکسول - بولتزمن

اولین مقاله‌ی ماکسول با عنوان «شرح نظریه‌ی دینامیکی گازها» در سال ۱۸۶۰ ارائه گردید [۵]. او برای اولین بار حرکت مولکول‌ها را تصادفی فرض کرد و برای یک سیستم در حال تعادل گرمایی، تابع توزیع سرعت^۲ را چنین به دست آورد:

$$f_0(u) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T} \right) \quad (۳-۱)$$

که u سرعت، n چگالی ذرات، m جرم ذرات، k_B ثابت بولتزمن و T دمای کلین است. سپس او با استفاده از تابع توزیع ارائه شده، ویسکوزیته‌ی گازهای رقیق، η_0 را محاسبه کرد:

$$\eta_0 = \frac{1}{3} nml\bar{u} \quad (۴-۱)$$

که l طول پویس آزاد متوسط است و از معادله‌ی (۴-۱) به می‌آید.

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\pi\sigma^2} \quad (۵-۱)$$

در این معادله، σ قطر کره‌ی سخت^۳ است و \bar{u} برابر است با:

$$\bar{u} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (۶-۱)$$

^۱ Bernoulli

^۲ Velocity distribution function

^۳ Hard sphere diameter

اما از آنجا که ویسکوزیته‌ی یک سیال در دمای ثابت با افزایش چگالی افزایش می‌یابد، معادله‌ی (۴-۱) 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 [۷].

۱-۲-۱-۲- روش چاپمن- انسکوگ

چاپمن^۱ و انسکوگ^۲ به طور مستقل در سال‌های ۱۹۱۶ و ۱۹۱۷ موفق به ارائه‌ی روشی برای حل معادله‌ی بولتزمن شدند. روش چاپمن- انسکوگ برای ویسکوزیته‌ی یک گاز در حد چگالی صفر به معادله‌ی (۷-۱) منجر گردید:

$$\eta_0 = \frac{5}{16} \left(\frac{mk_B T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{f_\eta}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (7-1)$$

که در آن $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$ ، انتگرال برخورد کاهش‌یافته بوده و تابعی از دما و برهم‌کنش‌های بین مولکولی است و f_η فاکتور تصحیح است که در چگالی‌های کم تأثیر ناچیزی داشته و مقدارش نزدیک به یک است [۸].

۱-۲-۱-۳- نظریه‌ی انسکوگ توسعه‌یافته^۳

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

$$\eta = \eta_0 b_0 \rho \left(\frac{1}{Y} + 0.800 + 0.761Y \right) \quad (8-1)$$

¹ Chapman

² Enskog

³ Modified Enskog theory

که در آن η ویسکوزیته‌ی سیال کره‌ی سخت، η_0 ویسکوزیته‌ی گاز کره‌ی سخت رقیق، b_0 حجم ممنوعه^۱ بوده و با $(2/3)\pi\sigma^3$ برابر است که σ قطر مولکولی کره‌ی سخت می‌باشد و $Y = b_0\rho g(\sigma)$ که ρ دانسیته‌ی عددی^۲ 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:

$$Y = \frac{P}{\rho k_B T} - 1 \quad (9-1)$$

که در آن p ، فشار سیال است. انسکوگ در مرحله‌ی بعد، نظریه‌ی فوق را با دو اصلاحیه به سیالات حقیقی چگال توسعه داد که به آن نظریه‌ی انسکوگ توسعه یافته می‌گویند. او به جای ارتباط Y با فشار واقعی سیال طبق معادله‌ی (۹-۱)، 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 حرارتی است، در نتیجه برای سیال حقیقی چگال، معادله‌ی (۹-۱) به معادله‌ی

(۱۰-۱) تبدیل گردید:

$$Y = \frac{1}{\rho k_B T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \right] - 1 \quad (10-1)$$

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

$$b_0 = B(T) + T \frac{dB}{dT} + C(T) + T \frac{dC}{dT} \quad (11-1)$$

¹ Co-volume

² Number density

که در آن $B(T)$ و $C(T)$ به ترتیب ضرایب دوم و سوم ویریا هستند، به این ترتیب با معلوم بودن معادله‌ی حالت دقیق و مقادیر ضرایب ویریا بر حسب دما برای هر سیال و با استفاده از معادله‌های فوق می‌توان ویسکوزیته‌ی سیال چگال را محاسبه نمود [۷].

۱-۲-۴- نظریه‌ی رین واتر- فرند

در نظریه‌ی رین واتر^۱ و فرند^۲ که در سال ۱۹۸۴ ارائه شد ضریب دوم ویریا انتقالی برای گازها بر اساس دیدگاه میکروسکوپی توسعه داده شد [۹ و ۱۰]. در مدل رین واتر و فرند یک گاز در چگالی‌های متوسط (حدود ۲ مول بر لیتر) مخلوطی از دوتایی و تک‌مولکولی است. به این ترتیب، آن‌ها وابستگی ویسکوزیته به چگالی را به شکل یک بسط ویریا ارائه کردند:

$$\eta = \eta_0 (1 + B_{\eta} \rho + \dots) \quad (12-1)$$

که η_0 ویسکوزیته‌ی چاپمن- انسکوگ، B_{η} ضریب دوم ویریا ویسکوزیته و ρ چگالی است. در این صورت B_{η} 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_{η} را با توافق خوبی در مقایسه با داده‌های تجربی به دست آوردند و ویسکوزیته را در چگالی‌های متوسط محاسبه کنند.

۱-۳- برهم کنش‌های بین مولکولی

از لحاظ نظری ارتباط ویسکوزیته با نیروهای بین مولکولی که به شناخت هرچه بیشتر ماهیت و رفتار مواد بر می‌گردد همیشه مورد توجه است. نیروهای بین مولکولی درک خواص دینامیکی و استاتیکی گازها، مایعات و جامدات از اهمیت اساسی برخوردار هستند. پیش‌بینی و تفسیر بسیاری از پدیده‌های در برگیرنده‌ی اتم‌ها و مولکول‌ها به دانشی از نیروهای بین مولکولی وابسته است. این نیروها همچنین

¹ Rain Water

² Friend

تعیین کننده‌ی خواص تعادلی و غیرتعادلی هستند [۱۱]. این نیروها منشأ الکترومغناطیسی دارند؛ یعنی منبع برهم‌کنش آن‌ها به علت وجود ذرات باردار یا به عبارتی الکترون‌ها و پروتون‌هایی هستند که تشکیل دهنده‌ی اتم یا مولکول هستند. اندازه و جهت نیروهای بین مولکول‌ها به فاصله‌ی بین مولکول‌ها و گاهی جهت‌گیری نسبی آن‌ها بستگی دارند. نیروهای بین‌مولکولی از نوع جاذبه یا دافعه هستند و معمولاً به دودسته تقسیم می‌شوند: نیروهای کوتاه برد و نیروهای بلند برد. نیروها کوتاه برد، وقتی مؤثر هستند که فاصله‌ی مراکز مولکول‌ها سه آنگستروم یا کمتر باشد؛ نیروهای بلند برد در فواصل دورتر اهمیت دارند [۱۲].

ساختار کلیه‌ی مواد به واسطه‌ی حضور نیروهای بین‌مولکولی است که حفظ می‌شوند بنابراین ضروری به نظر می‌رسد که قبل از مطالعه‌ی خصوصیات شیمیایی مولکول‌ها در مورد برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی که عوامل بنیادی در نظریه‌های مدرن و شبیه‌سازی مولکولی هستند [۱۳]، و بسیاری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد مانند فاکتور تراکم‌پذیری^۱، فشار، انرژی شبکه^۲، فشار بخار^۳، ضریب ژول تامسون^۴، فوگاسیته^۵، و پتانسیل شیمیایی^۶ و ... به آن‌ها وابسته‌اند، مطالبی را عنوان نماییم. تلاش‌های بسیار زیادی در ارتباط با پتانسیل برهم‌کنش جفت انجام شده است زیرا معرفی یک تابع منحصر به فرد برای پتانسیل برهم‌کنش‌ها که توافق خوبی با نتایج حاصل از داده‌های تجربی برای خصوصیات انتقالی و خصوصیات تعادلی^۷ داشته باشد بسیار مشکل است و از طرفی پیدا کردن پتانسیلی که بتواند در ناحیه‌ی وسیعی از حالت‌های ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد بسیار مهم است. از این رو مدل‌های مختلفی برای نمایش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی ارائه شده است. عمده‌ترین این مدل‌ها عبارتند از:

¹ Compressibility factor

² Lattice energy

³ Steam pressure

⁴ Jole-Thamson coefficient

⁵ Fugacity

⁶ Chemical potential

⁷ 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.

۱-۳-۱- پتانسیل کرات سخت

در مدل پتانسیل کرات سخت، اجزای تشکیل‌دهنده‌ی 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 ولی به محض تماس دو مولکول پتانسیل با شیب بی‌نهایت افزایش می‌یابد. مدل پتانسیل کرات سخت عبارت است از:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (۱۳-۱)$$

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 [۱۴ و ۱۵].

^۱ Hard-Sphere

^۲ Soft-Sphere

^۳ Square-Well

^۴ Sutherland

^۵ Yukawa

^۶ Lennard-Jones

۱-۳-۲- پتانسیل کرات نرم

یک تصحیح ساده برای پتانسیل کرات سخت، منجر به مدل پتانسیل کرات نرم می‌شود. در این مدل پتانسیل نیز سهمی برای جاذبه وجود ندارد ولی شیب تند دافعه مدل پتانسیل کرات سخت تعدیل شده است. از لحاظ ریاضی مدل پتانسیل کرات نرم به صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$u(r) = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \quad n > 3 \quad (14-1)$$

که ε عمق چاه پتانسیل و K یک ثابت است [۱۶].

۱-۳-۳- 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:

$$U^{sw}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \sigma\lambda \end{cases} \quad (15-1)$$

که λ عرض چاه پتانسیل، ε عمق چاه پتانسیل و σ قطر مولکولی است. در این مدل، سهم نیروهای جاذبه نیز منظور شده است [۱۶].

۱-۳-۴- پتانسیل ساترلند

در مدل ساترلند یا مدل کرات سخت همراه جاذبه، برای فاصله‌های بین مولکولی $r < \sigma$ مانند مدل پتانسیل کرات سخت، دافعه‌ی نامحدود وجود دارد ولی برای فاصله‌های بین مولکولی $r \geq \sigma$ سهم جاذبه

به تدریج و به طور پیوسته با افزایش r کاهش می‌یابد. این مدل پتانسیل به صورت زیر نمایش داده می‌شود [۱۶]:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m & r \geq \sigma \end{cases} \quad (۱۶-۱)$$

۱-۳-۵- پتانسیل لnard- جونز

مدل پتانسیل لnard- جونز، نمایی واقعی از برهم‌کنش‌های بین مولکولی سیستم را نشان می‌دهد. در این مدل سهم برهم‌کنش‌های جاذبه و دافعه به خوبی نشان داده شده است [۱۶]. پتانسیل لnard جونز (۶, ۱۲) متداول‌ترین شکل این پتانسیل است که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (۱۷-۱)$$

که در این رابطه، ε عمق چاه پتانسیل، σ قطر مولکولی و r فاصله ی بین مرکز جرم ذرات می‌باشد. استفاده از این مدل واقع بینانه در کنار مدل‌های برهم‌کنش ساده نظیر آنچه بالا ذکر کردیم در مطالعه‌ی سیستم‌های چگال ضروری است. به طوری که خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از آن با مقادیر سیستم‌های واقعی بسیار نزدیک است.

۱-۳-۶- پتانسیل مغزی سخت یوکاوا (H-Y)

این مدل پتانسیل یکی از مدل‌های پرکاربرد در توصیف برهم‌کنش‌های سیستم‌های فیزیکی است. معادله‌ی ریاضی این پتانسیل به صورت زیر می‌باشد [۱۷]:

$$U^{HCY}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \frac{-\varepsilon}{k_B T} \frac{\exp\left[-\lambda\left(\frac{r}{\sigma}-1\right)\right]}{\frac{r}{\sigma}} & r > \sigma \end{cases} \quad (18-1)$$

در اینجا σ قطر مولکولی کره‌ی سخت است و k_B ثابت بولتزمن است. T دمای مطلق و ε عمق چاه پتانسیل است. λ برد جاذبه‌ی پتانسیل یوکاوا را نشان می‌دهد. این پتانسیل دارای ویژگی‌های زیر است: چون دارای هر دو جمله‌ی دافعه و جاذبه است، به نحو مطلوبی برهم‌کنش‌های مولکولی را نشان داده و پدیده‌های فیزیکی را توجیه می‌کند.

برای سیستم‌های مختلف مثل سیالات ساده، پلیمرها، امولسیون‌ها، پروتئین‌های کروی، سیالات چگال، فلزات مایع، کلوییدها، الکترولیت‌های قوی قابل استفاده است.

با تغییر λ ، قابلیت انطباق‌پذیری با سیستم‌های گوناگون فیزیکی را دارد و به این ترتیب از پتانسیل‌های منعطف است [۱۷].

این پتانسیل برای بررسی خواص انتقالی در مولکول‌های غیرکروی به علت این که از تقریب زاویه‌ای میانگین استفاده می‌کند مناسب نیست، زیرا خواصی مانند ویسکوزیته در هر راستا مقدار متفاوتی دارند، اما در بررسی خواص تعادلی چنین مشکلی پیش نمی‌آید.

۴-۱- نظریه‌ی اختلال

به دلیل کافی نبودن اطلاعات پیرامون ساختار سیالات و نیروهای بین‌مولکولی و عدم وجود نظریه‌ی دقیق و رضایت بخش برای سیالات چگال (به استثنای حالت‌های خیلی ساده)، روشی متداول شده است که برای برطرف کردن مشکل یاد شده ابتدا توجه خود را به خواص ایده‌آل معطوف می‌کند. این روش، اساس نظریه‌ی اختلال را تشکیل می‌دهد. پایه‌ی فلسفی نظریه‌ی اختلال خیلی قدیمی است. نظریه‌های اولیه که در کتاب باستانی یونانی یافت می‌شود بیان می‌دارد که چون خواص طبیعت به آسانی قابل فهم

نیست، می‌توان طبیعتی ایده‌آل برای آن فرض کرد و خواصش را مشخص نمود. آنگاه تصحیحاتی را ایجاد نمود که اختلافات بین طبیعت واقعی و ایده‌آل را در برگیرد [۱۸]. بنابراین نظریه‌های اختلال ابزاری بسیار مفید در مطالعه‌ی بسیاری از مباحث فیزیکی هستند. ایده‌ی اصلی این نظریه، در نظر گرفتن یک سیستم ساده‌ی شناخته شده به عنوان سیستم مرجع است که اولین بار در سال ۱۹۴۵ توسط زوانزینگ^۱ برای مطالعه‌ی سیستم آرگون مایع با در نظر گرفتن سیال کرات سخت به عنوان سیستم مرجع مطرح شد؛ کسی که نخستین بار به مطالعه‌ی مایعات در مکانیک آماری مدرن پرداخت. پس او نیروهای جاذبه را به عنوان اختلال در سیستم مرجع در نظر گرفت. یک نظریه‌ی اختلال خوب باید دو ویژگی اساسی داشته باشد [۱۹]:

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.

بنابراین می‌توان نوشت:

$$U(r) = U_{(0)}(r) + \lambda U_{(1)}(r) \quad (19-1)$$

که λ پارامتر اختلال بوده و بین صفر و یک تغییر می‌کند [۲۰ و ۲۱].

نظریه‌ی اختلال یک روش تحلیلی و بسیار دقیق در توصیف خصوصیات ترمودینامیکی سیالات در دما و چگالی‌های بالا (سیالات متراکم) می‌باشد. زیرا همان‌طور که مشخص شده ساختار یک سیال چگال توسط سهم دافعه‌ی پتانسیل برهم‌کنش توصیف می‌شود و خصوصیات سیال می‌تواند بر اساس توابع توزیع سیال مرجع نسبت به سیال موردنظر به دست آید. در حقیقت موفقیت روش اختلال در سیالات

¹ Zwanzing

ناشی از در نظر گرفتن نیروهای دافعه به عنوان عامل اصلی تعیین کننده‌ی ساختار سیال است [۲۲]. روش‌های مبتنی بر اختلال کاربرد وسیعی در مدل‌سازی خصوصیات ترمودینامیکی و بررسی تعادل‌های فازی در سیالات ساده و مخلوط‌های مایع دارد [۲۳].

از مثال‌های تئوری اختلال می‌توان به مدل وان‌دروالس و معادله‌ی ویریا که یکی از معروف‌ترین نظریه‌های اختلال هستند اشاره کرد. نظریه‌ی اختلال معادله‌ی ویریا، برای گازهای غیرایده‌آل در چگالی‌های متوسط است. به این صورت که سیستم مرجع، گاز ایده‌آل انتخاب می‌شود و ضریب تراکم-پذیری، Z ، به صورت بسطی از چگالی حول Z_0 (ضریب تراکم‌پذیری سیستم مرجع) نوشته می‌شود:

$$Z = \frac{P}{\rho k_B T} = Z_0 + Z_1 + Z_2 + \dots \quad (20-1)$$

که در آن:

$$Z_1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{\rho=0} \rho \quad (21-1)$$

$$Z_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0} \rho^2 \quad (22-1)$$

$$Z_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 Z}{\partial \rho^3} \right)_{\rho=0} \rho^3 \quad (23-1)$$

$$Z_4 = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^4 Z}{\partial \rho^4} \right)_{\rho=0} \rho^4 \quad (24-1)$$

که Z_1 جمله اول اختلال بوده و بر ضریب دوم ویریا دلالت دارد، Z_2 جمله‌ی دوم اختلال بوده و بر ضریب سوم ویریا دلالت دارد و همین‌طور تا آخر ادامه دارد. از آنجایی که سیستم مرجع گاز ایده‌آل است معادله‌ی (۲۴-۱) فقط برای گازهایی که از حالت ایده‌آل خیلی دور نباشند مفید است [۱۸].

مثال مشهور دیگر نظریه‌ی ویک-چاندر-اندرسون^۱ (WCA) است که در آن پتانسیل لنارد-جونز به دو بخش دافعه و جاذبه تقسیم می‌شود. همچنین در این نظریه به جای استفاده از سیال کرات سخت

^۱ Weeks-Chandler-Anderson

با قطر مولکولی σ برای سیستم مرجع از سیال کره‌سخت با قطر مولکولی موثر، d استفاده می‌شود که قطر مولکولی d برخلاف 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 ترمودینامیکی سیستم تغییر کند [۱۸].

ساختار مواد را می‌توان با استفاده از توابع توزیع به صورت کمی به دست آورد که در قسمت بعدی به توضیح آن پرداخته شده است.

۱-۵- 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 است، پل ارتباطی اصلی بین خواص ترمودینامیکی ماکروسکوپی و برهم‌کنش‌های درون مولکولی سیالات است و احتمال پیدا کردن یک مولکول در فاصله‌ی تعیین‌شده، 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 فاصله r از مولکول مرکزی است. تابع همبستگی جفت چنین تعریف می‌شود:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{\beta U_N(r)} dr_{n+1} \dots dr_n}{Z_N} \quad (25-1)$$

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 (۱-۲۵)، 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

فاصله‌ی بین مولکول‌های ۱ و ۲، r_{12} ، بستگی دارد. معمولاً برای سهولت r_{12} را r و تابع توزیع شعاعی را به جای $g^{(2)}(r_1, r_2)$ با $g(r)$ نشان می‌دهند [۱۶].

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:

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

$$g(r) = 1 - \frac{1}{N} \approx 1 \quad (26-1)$$

معادله‌ی (۲۶-۱) نشان می‌دهد که در غیاب نیروهای بین‌مولکولی، 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 بین‌مولکولی وجود نداشته باشد، یعنی زمانی که r به سمت بی‌نهایت میل می‌کند، $g(r)$ برابر یک است. ولی در سیال واقعی با پتانسیل برهم-کنش بین‌مولکولی، احتمال یافتن مولکولی در واحد حجم در فاصله‌ی r از مرکز مولکول مرجع، با چگالی سیستم برابر نیست [۲۴].

ویژگی‌های تابع همبستگی جفت از این قرار است:

۱. اگر مولکولی را در مبدأ 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:

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (27-1)$$

¹ Structureless

۲. حاصل ضرب $\rho g(r)$ چگالی موضعی را در فاصله‌ی r از مولکول در مبدأ نشان می‌دهد. به عبارت دیگر دانسیته در r ، $\rho(r)$ ، چنین معرفی می‌شود:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad (28-1)$$

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 بین‌مولکولی به سمت صفر میل می‌کنند چگالی موضعی با چگالی متوسط سیستم مساوی و $g(r)$ برابر یک خواهد شد. در واقع در فاصله‌های زیاد، برهم‌کنش مؤثری بین مولکول مرکزی و سایر مولکول‌ها وجود ندارد. بنابراین توزیع نسبت به مولکول مرکزی کاملاً تصادفی است [۲۴].

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

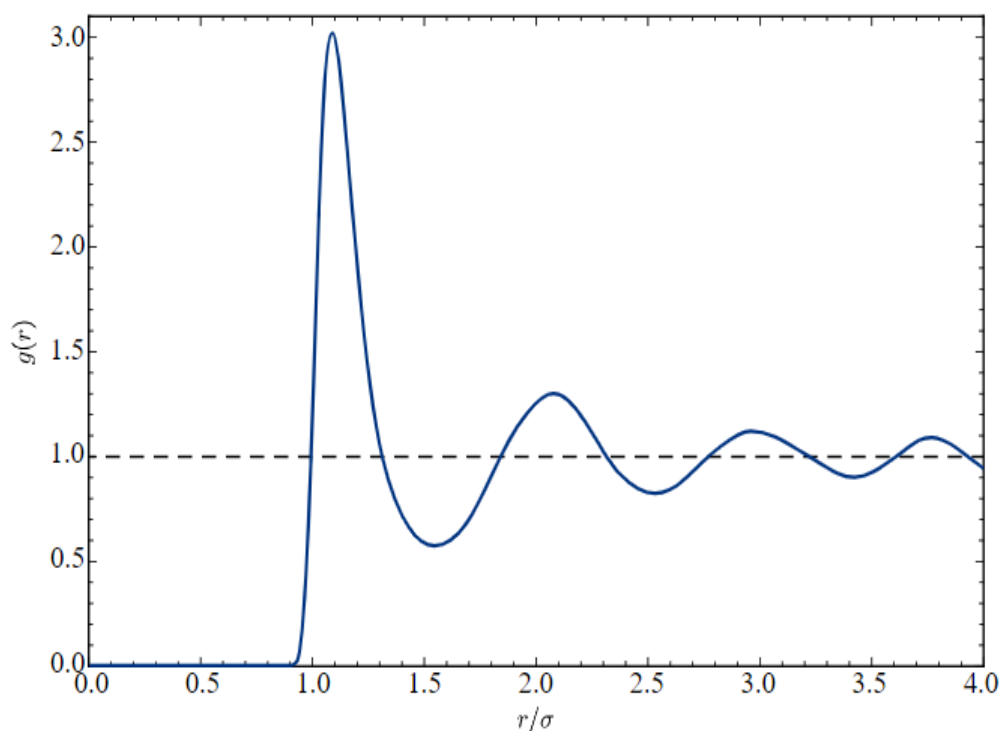
۵. یکی دیگر از ویژگی این تابع آن است که با پذیرفتن تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل برهم‌کنش بین‌مولکولی، همه‌ی خواص ترمودینامیکی سیستم برحسب تابع توزیع شعاعی قابل محاسبه است.

در شکل (۲-۱)، تابع $g(r)$ یک سیال چگال در دما و چگال ($\rho^* = 0.1880$, $T^* = 0.936$) مشخص داده شده است. قله‌هایی که به طور واضح ظاهر شده‌اند، نشان‌دهنده‌ی این نکته هستند که مولکول‌ها به صورت لایه‌هایی در اطراف مولکول مرجع قرار گرفته‌اند. ظهور قله‌ها در فواصل دورتر نشان‌دهنده‌ی نظم بیشتر در ساختار ماده است. نوسانات این تابع که با افزایش فاصله میرا می‌شوند، نشان‌دهنده‌ی نظم کوتاه‌بردی است که در مایع تا حدود سه لایه وجود دارند [۲۵]. همان‌طور که در شکل (۲-۱) هم مشخص است تابع $g(r)$ دارای یک قله‌ی بلند و تعدادی نوسانات میرا با دامنه‌ی کم‌تر حول مقدار

$g(r)=1$ هستند. قله‌ی اول که در اطراف کمین‌هی چاه پتانسیل، r_0 ، قرار دارد مربوط به نزدیک‌ترین همسایه‌هاست و سطح زیر پیک اول با عدد کئوردیناسیون^۱، Z_c ، برابر است:

$$Z_c = 4\pi \int_0^r g(r)r^2 dr \quad (۲۹-۱)$$

و قله‌های بعدی همسایه‌های بعدی را نشان می‌دهند. ملاحظه می‌کنید که مولکول مرجع در نحوه‌ی چیدمان چندلایه‌ای 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 تأثیر می‌گذارد اصطلاحاً طول همبستگی^۲ می‌گویند [۲۶، ۱۶، ۱۵].



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

مشخص [۱۶].

¹ Coordination number

² Correlation length

۱-۵-۱- روش‌های تعیین تابع توزیع شعاعی

به طور 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 که خود به دو روش تقسیم می‌شود:
(الف) روش‌های مبتنی بر تقریب انطباق^۱
(ب) روش‌های مبتنی بر تابع همبستگی مستقیم^۲ و حل معادلات اورنشتن-زرنیک^۳
 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 [۲۸،۲۷].

۱-۵-۲- تابع همبستگی مستقیم

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 جمع‌پذیرجفت گونه 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

¹ Superposition approximation

² Direct correlation function

³ Ornstein-Zernike

ورلت، هندرسون^۱، ایوانس^۲ و استل^۳ مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۹-۳۰]. همچنین تئوری‌های مختلفی نظیر پرکاش-ایویک (PY)^۴، هایپرنندچین (HVC)^۵ و ... برای تابع همبستگی مستقیم تعریف شده‌اند. تابع همبستگی مستقیم برای اولین بار توسط اورنشین و زرنیک (OZ) در سال ۱۹۱۴ در بررسی پدیده‌ی افت‌وخیز حالت بحرانی^۶ معرفی شد [۳۳].

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

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (۳۰-۱)$$

رفتار تابع همبستگی کل مشابه رفتار تابع $g(r)$ است. زمانی 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 (۳۰-۱) تابع $h(r)$ به سمت صفر میل می‌کند [۳۴]. اورنشتین و زرنیک تابع همبستگی کل را به دو سهم تقسیم کرد:

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

۲- تأثیر غیرمستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که از برهمکنش سایر مولکول‌ها با مولکول ۱ ناشی می‌شود [۳۴].

¹ Henderson

² Evans

³ Stell

⁴ Percus-Yevick

⁵ Hyper-Netted Chain

⁶ Critical fluctuation

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 نظریه‌ی OZ:

$$h(r) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{32})dr_3 \quad (31-1)$$

معادله‌ی (۳۱-۱) 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 غیرمستقیم همبستگی تابع $h(r)$ را نشان می‌دهد. با جای گذاری مکرر تابع $h(r)$ در عبارت انتگرال معادله‌ی (۳۱-۱) خواهیم داشت:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{13})h(r_{23})dr_3 + \rho^2 \iint c(r_{13})c(r_{34})c(r_{42})dr_3dr_4 + \dots \quad (32-1)$$

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

$$h(r) = c(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 \quad (33-1)$$

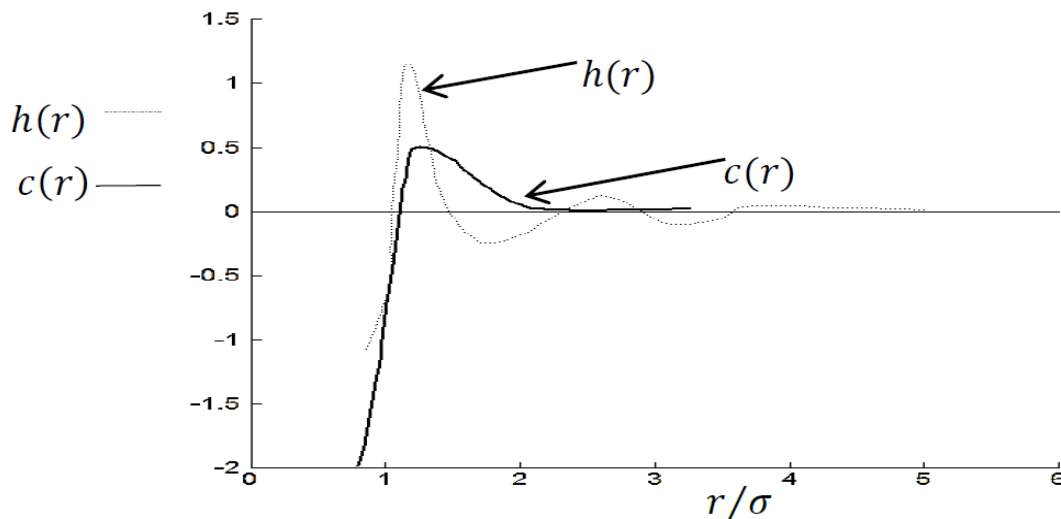
همان‌طور که گفته شد تابع همبستگی مستقیم از اهمیت ویژه‌ای در نظریه‌ی سیالات چگال برخوردار است، که دلیل این امر را می‌توان با مزایای این تابع مرتبط دانست. از جمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- تابع همبستگی مستقیم همیشه کوتاه‌برد است حتی در ناحیه‌ی بحرانی که $h(r)$ یک تابع کوتاه‌برد است. شکل (۳-۱) کوتاه‌برد بودن $c(r)$ را نشان می‌دهد.
- از آنجایی که تابع همبستگی مستقیم در مقایسه با $h(r)$ یک تابع کوتاه‌برد است در نتیجه، تئوری مایعات بر اساس 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

جفت گونه برای پتانسیل پیکربندی که تقریب اصلی در تئوری تابع همبستگی است، محاسبه نمود [۳۵،۳۴،۳۰].

- تابع همبستگی مستقیم آزمایشات پراکندگی اشعه X و نوترونی به طور تجربی قابل اندازه گیری است.

- برخلاف توابع $g(r)$ و $h(r)$ ، تغییرات $c(r)$ برحسب فاصله، نوسانی نیست بنابراین به دست آوردن معادله‌ی تحلیلی برحسب r برای آن در مقایسه با توابع همبستگی جفت و کل بسیار آسان تر خواهد بود.



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

در تابع $c(r)$ وقتی r به سمت بی نهایت میل می کند $c(r)$ به سمت صفر میل می رود اما رفتار این تابع وقتی r به سمت صفر میل می کند ناشناخته است [۳۴،۲۹]. همچنین به طور تجربی مشخص شده است که در سیال واقعی، تابع همبستگی مستقیم در فاصله‌های $r < \sigma$ و $r > \sigma$ دو روند متفاوت از خود نشان می دهد. در فاصله‌های کوچک تر از قطر مولکولی، σ ، $c(r)$ منفی است سپس در اطراف σ تابع با شیب تندی صعود کرده و تغییر علامت می دهد و در انتها در فاصله‌های بیشتر از قطر مولکولی

شبه تابع f -مایر به نظر می‌رسد گر چه تا حدی کوچک‌تر از آن است. زمانی که دما پایین باشد قسمت مثبت $c(r)$ ، یعنی دنباله‌ی تابع دارای اهمیت است. درحالی‌که 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 درحالی‌که 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 [۳۸،۳۷،۲۹].

۱-۶- 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:

$$U_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i>j} \sum_j u_{ij}(r_{ij}) \quad (۳۴-۱)$$

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 به دست آورد. به‌عنوان مثال برای به دست آوردن تابعیت انرژی درونی، E ، به $g(r)$ می‌توان با استفاده از تعریف:

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (۳۵-۱)$$

که Q_N تابع تقسیم کلاسیکی، N تعداد مولکول‌ها و Λ طول موج دوبروی گرمایی است چنین نوشت:

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} Nk_B T + \frac{\int \dots \int U(r) e^{-\beta U(r)} dr_1 \dots dr_N}{Z_N} \quad (۳۶-۱)$$

در معادله‌ی (۳۶-۱) جمله‌ی دوم در سمت راست متوسط انرژی پتانسیل، $\bar{U}(r)$ ، را نشان می‌دهد، لذا:

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T + \bar{U}(r) \quad (37-1)$$

در معادله (37-1)، جمله‌ی اول متوسط انرژی سینتیک و جمله‌ی دوم متوسط انرژی پتانسیل را بر روی تمام پیکربندی‌های سیستم نشان می‌دهد. با استفاده از تقریب جمع‌پذیرجفت‌گونه برای $\bar{U}(r)$ ، انرژی پتانسیل به صورت مجموع $N(N-1)/2$ جمله درمی‌آید که باید از آن‌ها بر روی r_1, r_2, \dots, r_N انتگرال گرفت و همگی به نتیجه‌ی یکسانی منجر می‌شوند. بنابراین $\bar{U}(r)$ به صورت زیر درمی‌آید:

$$\bar{U} = \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int \dots \int u(r_{12}) e^{\beta U_N} dr_1 \dots dr_N = \frac{N(N-1)}{2} \iint u(r_{12}) \left(\frac{\int \dots \int e^{-\beta U(r)} dr_3 \dots dr_N}{Z_N} \right) dr_1 dr_2 \quad (38-1)$$

با استفاده از معادلات (37-1)، معادله (38-1) به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\bar{U}(r) = \frac{1}{2} \iint u(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (39-1)$$

که می‌توان معادله (39-1) را به صورت زیر نوشت:

$$\bar{U}(r) = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (40-1)$$

در نتیجه انرژی ترمودینامیکی می‌تواند چنین نوشته شود:

$$\frac{E}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_B T} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (41-1)$$

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

$$\kappa_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho k_B T} + \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^\infty [g(r)-1]r^2 dr \quad (42-1)$$

$$p = \rho k_B T - \left(\frac{2\pi\rho^2}{3}\right) \int_0^\infty g(r)\mu'(r)r^3 dr \quad (43-1)$$

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

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

با اعمال پارامترهای بدون بعد فوق در معادلات (42-1) و (43-1)، این معادلات به صورت زیر درمی‌آیند [14].

$$\kappa^* = \frac{1}{\rho^* T^*} + \frac{4\pi}{T^*} \int_0^\infty [g(x)-1]x^2 dx \quad (44-1)$$

$$p^* = \rho^* T^* - \left(\frac{2\pi p^{*2}}{3\varepsilon}\right) \int_0^\infty g(x)\mu'(x)x^3 dx \quad (45-1)$$

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

استفاده از معادله‌ی (41-1) به صورت زیر بیان شود:

$$\frac{C_V}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} N k_B \rho + \frac{4\pi\rho^2}{2} \int_0^\infty \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T}\right) u(r)r^2 dr \quad (46-1)$$

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

$$B_{j+2} = -\frac{1}{6k_B T} \int_0^\infty u'(r)g_j(r)4\pi r^3 dr \quad (47-1)$$

انرژی آزاد هلمهولتز را نیز می‌توان بر اساس تئوری اختلال¹، از طریق تابع توزیع شعاعی به دست آورد.

¹ Perturbation theory

بر اساس تئوری‌های اختلال، که هم‌اکنون یکی از روش‌های پیشرفته برای توصیف حالت ترمودینامیکی و رفتار سیالات می‌باشد، انرژی آزاد هلمهولتز به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{A - A^{ideal}}{Nk_B T} = \frac{A^{ex}}{Nk_B T} = \frac{A_0}{Nk_B T} + \frac{A_1}{Nk_B T} \left(\frac{1}{T^*} \right) + \frac{A_2}{Nk_B T} \left(\frac{1}{T^*} \right)^2 + \dots \quad (48-1)$$

که در آن:

$$\frac{A^{ideal}}{Nk_B T} = \ln(\rho \Lambda^3) - 1 \quad (49-1)$$

همچنین $A_0 / Nk_B T$ انرژی آزاد هلمهولتز سیال مرجع (کره‌ی سخت) می‌باشد که می‌توان طبق معادله‌ی حالت کارناهان-استارلینگ^۱ آن را به صورت زیر نوشت [۳۹]:

$$\frac{A_0}{Nk_B T} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (50-1)$$

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

$$\frac{A_1}{Nk_B T} = 12\eta \int_{\sigma}^{\infty} u^*(r) g(r) r^2 dr \quad (51-1)$$

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

از میان تئوری‌های اختلال، بسط مرتبه‌ی دوم بارکر-هندرسون^۲ تابع A برای سیالاتی که شامل مولکول‌های کروی و ساده هستند، اغلب به کار برده می‌شود. بارکر هندرسون با مطالعه‌ی یک سیستم از مولکول‌هایی که طبق مدل پتانسیل چاه مربعی^۳ 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 مرتبه‌ی دوم تابع A را نیز در نظر گرفتند. اما در محاسبه‌ی اختلال مرتبه‌ی دوم تابع A دو روش وجود دارد [۴۱، ۴۰، ۲۷].

¹ Carnahan-Straling

² Barker-Henderson

³ Square-Well potential

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 [۴۳، ۴۲، ۱۵]:

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -6\eta \int_{\sigma}^{\infty} u^{*2}(r) k_B T \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T g(r) r^2 dr \quad (52-1)$$

سپس با در نظر گرفتن معادله‌ی حالت کارناهان- استارلینگ نهایتاً اختلال مرتبه دوم تابع A به صورت

زیر در می‌آید:

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -6\eta \left[\frac{(1-\eta)^4}{1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4} \right] \int_0^{\infty} u^{*2}(r) g(r) r^2 dr \quad (53-1)$$

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:

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = -6\eta \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \int_{\sigma}^{\infty} u^{*2}(r) k_B T \left(\frac{\partial \rho g(r)}{\partial P} \right)_T r^2 dr \quad (54-1)$$

همان‌طور که قبلاً بیان گردید با داشتن تابع توزیع شعاعی جفت یا تابع همبستگی مستقیم می‌توان

سایر خواص ترمودینامیکی سیال را به دست آورد و فاکتور ساختار سیال را نیز می‌توان با استفاده از

تابع توزیع شعاعی به دست آورد و همچنین یکی از راهکارهای مناسب برای بررسی صحت مدل‌های به

کار رفته پیش‌بینی رفتار فاکتور ساختار سیال می‌باشد، از این رو در بخش بعدی به توصیف آن

پرداخته شده است.

¹ Macroscopic compressibility

² Local compressibility

۱-۷- فاکتور ساختار سیال

در مباحث بلورشناسی و فیزیک ماده‌ی چگال فاکتور ساختار استاتیک یک ماده، توصیف ریاضی از چگونگی پراکندگی پرتو فرودی بر آن ماده است [۴۴]. فاکتور ساختار، ابزار مفیدی در تفسیر تداخل امواج به دست آمده آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعه‌ی X می‌باشد [۴۰]. در سال‌های 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 به ویژه گازهای نجیب انجام شده است. به طور کلی توصیف رفتار ساختار سیالات مولکولی به دلیل حضور ثابت دی‌الکتریک، گشتاور دوقطبی 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 [۴۰، ۴۱، ۴۴]. فاکتور ساختار کمیتی اساسی در تعیین همبستگی و نحوه‌ی توزیع بین ذرات تشکیل‌دهنده‌ی 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 استخراج‌شده 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، ۴۶].

اگر طول موج اشعه‌ی X یا طول 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 [۴۷]:

$$I(\theta) \propto \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) I_0 \left(1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \right) \quad (55-1)$$

که در آن I_0 شدت نور ورودی با طول موج λ و $I(\theta)$ نشان دهنده شدت پراش در زاویه θ است. در نهایت می توان نشان داد [47]:

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

در معادله (56-1) $I_{(M)}$ شدت نور پراکنده شده ناشی از N ذره مستقل و $I_{(S)}$ شدت نور پراکنده شده از N ذره است که بین آنها برهم کنش وجود دارد و $S(k)$ به فاکتور ساختار موسوم است. همان طور که از این معادله مشخص است. فاکتور ساختار با تبدیل فوریه تابع توزیع شعاعی ارتباط دارد:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr = 1 + \rho h(k) \quad (57-1)$$

که $h(k)$ تبدیل فوریه تابع $h(r)$ در فضای k است. رابطه فاکتور ساختار و $c(k)$ ، تبدیل فوریه $c(r)$ ، به آسانی از معادله OZ نتیجه می شود:

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r_{23}) c(r_{13}) dr_3 \quad (58-1)$$

اگر از طرفین معادله (58-1) را در عبارت $[e^{ik(r_2-r_1)}]$ ضرب کرده و روی المان حجم انتگرال گیری شود، خواهیم داشت:

$$\iint h(r_{12}) e^{ikr_{12}} dr_1 dr_2 = \iint c(r_{12}) e^{ikr_{12}} dr_1 dr_2 + \rho \iiint c(r_{13}) e^{ik(r_2-r_1)} h(r_{23}) dr_1 dr_2 dr_3 \quad (59-1)$$

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

و با اندکی محاسبات ریاضی می توان نشان داد که:

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

و در نهایت فاکتور سیال به صورت زیر به دست می آید [47]:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (62-1)$$

از آن جایی که فاکتور ساختار سیال را می‌توان با استفاده از تابع توزیع شعاعی به دست آورد و همچنین در این پایان‌نامه برای به دست آوردن تابع توزیع شعاعی به ثابت‌های معادله‌ی همدمای خطی نیاز است از این رو در بخش بعدی قاعده‌ی همدمای خطی شرح داده شده است.

۱-۸- قاعده‌ی همدمای خطی^۱ (LIR)

تمام سیالات چگال از قواعد تجربی متعددی پیروی می‌کنند که از جمله می‌توان به قاعده‌ی تیت^۲، قاعده‌ی مارناگان^۳ 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. به طور مشخص تر 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 مؤثر وجود داشته باشد. پارسافر و میسون^۴ با استفاده از پتانسیل لنارد-جونز (۶،۱۲) و یک مدل شبکه‌ای نشان دادند که همدمای سیال چگال از قاعده‌ی زیر تبعیت می‌کنند:

$$(Z-1)v^2 = A + B\rho^2 \quad (63-1)$$

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 (۱-۶۳) قاعده‌ی همدمای خطی نامیده می‌شود که به اختصار با LIR نمایش داده می‌شود [۱۵]. سیالات

¹ Linear Isothermal Regularity

² Tait Rule

³ Marnagan Rule

⁴ Mason

تک اتمی، دو اتمی، هیدروکربن‌های اشباع و غیراشباع، ترکیبات قطبی، غیرقطبی، 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 به دست آمدند:

$$A = A'' - \frac{A'}{RT} \quad (۶۴-۱)$$

$$B = \frac{B'}{RT} \quad (۶۵-۱)$$

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. هرچند 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. معادله حالت LIR نه تنها بسیاری از قواعد تجربی شناخته‌شده را برای سیالات پیش‌بینی می‌کند بلکه قادر است قواعد جدیدی نظیر نقطه‌ی تراکم‌پذیری مشترک و نقطه‌ی ضریب کشیدگی مشترک را نیز پیش‌بینی کند [۴۸، ۱۶].

با توجه به اینکه در این پایان‌نامه با استفاده از مدل پتانسیل چاه مربعی، ویسکوزیته برای فلزات قلیایی در نواحی مختلف ترمودینامیکی پیش‌بینی شده است. بنابراین در ادامه در مورد فلزات قلیایی اطلاعاتی بیان شده است.

۹-۱- فلزات قلیایی مایع

فلزات قلیایی به عناصر گروه اول جدول تناوبی گفته می‌شود که شامل فلزات لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم می‌باشند. 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 الکتریسیته و گرما می‌باشند. نقره‌فام هستند به غیر از سزیم که زرد طلایی است. فلزات قلیایی هرگاه در معرض تابش 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 نقطه 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، نشرالکترونی، 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 [۴۹]. فلزات قلیایی مایع از لحاظ ترمودینامیکی مانند سیالات

چگال رفتار می کنند ولی برهم کنش های 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 برهم کنش مشابهی دارند، ماهیت این نیروها در هر فاز متفاوت می باشد [۵۰-۵۲]. برخی از مشخصات فیزیکی فلز سزیم و روبیدیم که در این پایان نامه مطالعه شده اند در جدول خلاصه شده است.

جدول (۱-۱): مشخصات فلز سزیم [۵۳، ۵۴].

| | |
|-----------------------|-------------------------------|
| نام، نماد، عدد | سزیم، Cs، ۵۵ |
| جرم اتمی | $132/90.5 \text{ g mol}^{-1}$ |
| آرایش الکترونی | $6s^1$ |
| ساختار کریستالی | مکعبی مرکز پر |
| ویژگی های فیزیکی | |
| نقطه بحرانی (T_c) | ۱۹۳۸ K |
| نقطه جوش (T_B) | ۹۳۴ K |
| نقطه ذوب (T_m) | $3.01/60.0 \text{ K}$ |

جدول (۲-۱): مشخصات فلز روبیدیم [۵۳، ۵۴].

| | |
|-----------------------|-----------------------------|
| نام، نماد، عدد | روبییدیم، Rb، ۳۷ |
| جرم اتمی | $85/467 \text{ g mol}^{-1}$ |
| آرایش الکترونی | $5s^1$ |
| ساختار کریستالی | مکعبی مرکز پر |
| ویژگی های فیزیکی | |
| نقطه بحرانی (T_c) | ۲۰۹۳ K |
| نقطه جوش (T_B) | ۹۶۱ K |
| نقطه ذوب (T_m) | $312/46.0 \text{ K}$ |

۱-۱۰- مروری بر کارهای گذشته

کارهای متعددی برای پیش‌بینی ویسکوزیته فلزات قلیایی مایع به صورت نظری انجام شده که به دو مورد از این کارها اشاره شده است. در سال ۲۰۱۳ نرگس مهدی‌پور با استفاده از معادله‌ی اصلاح‌شده‌ی انسکوگ با یک معادله حالت تحلیلی، ویسکوزیته فلزات قلیایی مایع را در طیف وسیعی از دما و چگالی محاسبه نموده است که توافق خوبی با داده‌های تجربی داشته‌اند [۵۵]. و همچنین Chen C.Hsu و همکارانش در سال ۱۹۷۲ با مقاله‌ای با عنوان نظریه‌ی ساختار مایع، ویسکوزیته و ضریب نفوذ فلزات قلیایی مایع را در دما و چگالی‌های مختلف بررسی کردند و مقادیر به دست آمده با داده‌های تجربی مقایسه گردید که توافق خوبی با داده‌های تجربی داشتند [۵۶].

امروزه دانستن خواص انتقالی سیالات، از اهمیت خاصی در طراحی صنعتی برخوردار است. به همین منظور دانستن اطلاعات کامل و دقیق از ویسکوزیته‌ی سیالات در طراحی بهینه‌ی دستگاه‌هایی مثل مبدل‌های حرارتی، مبردها^۱ و در هر جا که سیالی در حال حرکت است، مهم است. همچنین در صنایع نفتی مقدار نشتی مواد آلاینده از شکاف‌هایی ایجاد شده در خطوط و یا مخازن حمل‌ونقل با ویسکوزیته-ی سیال در ارتباط است. با توجه به اهمیتی که ویسکوزیته در فرآیندهای شیمیایی و صنعتی دارد پیش‌بینی ویسکوزیته در دما و فشارهای مختلف از جایگاه خاصی برخوردار می‌گردد. محاسبه‌ی ویسکوزیته از طریق روش‌های تجربی و آزمایشگاهی نیاز به صرف هزینه‌های بسیار و زمان زیادی دارد و در مواردی نیز به دلیل محدودیت‌های آزمایشگاهی غیرممکن است. به خاطر همین روش‌های غیر آزمایشگاهی روز به روز افزایش یافته و روش‌های محاسباتی مبتنی بر نظریه‌های دقیق و شناخته شده علمی نه تنها ارزان‌تر، سریع‌تر و مطمئن‌تر بوده بلکه در شرایطی که محدودیت‌های آزمایشگاهی وجود دارند حائز اهمیت هستند.

لذا در این پایان‌نامه با استفاده از مدل سیال چاه مربعی (SW) خاصیت انتقالی ویسکوزیته‌ی برخی از فلزات قلیایی مایع نظیر سزیم و روبیدیم در گستره‌ی وسیعی از دما و دانسیته محاسبه و مورد بررسی

^۱ refrigerant

قرار می‌گیرند. بدین منظور با استخراج مقادیر تابع توزیع شعاعی ، $g(r)$ ، و به کار بردن معادله حالت انیشتین و انیشتین - استوکس در هر حالت ترمودینامیکی، مقدار خاصیت فوق پیش‌بینی می‌گردد. که در بخش‌های بعدی به تفصیل توضیح داده شده است.

فصل دوم

روش محاسبات

۱-۲- روش محاسبه‌ی ویسکوزیته

در این فصل چگونگی محاسبه‌ی خاصیت انتقالی ویسکوزیته‌ی فلزات سزیم و روبیدیم مایع شرح داده شده است. یکی از مهم‌ترین روابط ارائه شده برای محاسبه‌ی ویسکوزیته معادله‌ی استوکس- انیشتین^۱ است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۵۷]:

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi\sigma D} \quad (۱-۲)$$

در این معادله، T دما، k_B ثابت بولتزمن، σ قطر مولکولی و D ضریب نفوذ است. در این پایان‌نامه از رابطه‌ی (۱-۲) برای محاسبه‌ی ویسکوزیته فلزات سزیم و روبیدیم مایع استفاده شده است. ضریب نفوذ به کار رفته در معادله‌ی (۱-۲) از معادله‌ی معروف انیشتین^۲ محاسبه می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌شود [۵۸]:

$$D = \frac{k_B T}{\xi_h + \xi_s + \xi_{hs}} \quad (۲-۲)$$

در این معادله، ξ_h ضریب اصطکاک بخش سخت، ξ_s ضریب اصطکاک بخش نرم و ξ_{hs} ضریب اصطکاک بخش سخت-نرم پتانسیل برهم‌کنش است. ضرایب به کار رفته در معادله‌ی (۲-۲) به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\xi_h = \frac{8}{3} \rho \sigma^2 (\pi m k_B T)^{1/2} g^{HS}(\sigma) \quad (۳-۲)$$

$$\xi_s = -\frac{\rho}{12\pi^2} \left(\frac{\pi m}{k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{1}{\rho} k^3 u(k) [S(k) - 1] dk \quad (۴-۲)$$

$$\xi_{hs} = -\frac{1}{3} \rho g^{HS}(\sigma) \left(\frac{m}{\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty [k \sigma \cos(k \sigma) - \sin(k \sigma)] u(k) dk \quad (۵-۲)$$

^۱ Stokes-Einstein

^۲ Einstein

که در معادلات (۳-۲) الی (۵-۲)، ρ چگالی، σ قطر مولکولی، m جرم اتمی و $g^{HS}(\sigma)$ تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در نقطه‌ی تماس هستند. در این پایان‌نامه، برای محاسبه‌ی تابع توزیع شعاعی سیال کرات سخت در نقطه‌ی تماس، $g^{HS}(\sigma)$ ، از معادله‌ی حالت LIR استفاده گردید که بر اساس روابط موجود بین پارامترهای معادله‌ی حالت LIR، عبارت $g(\sigma, \rho, T)$ توسط فرضی_صفری^۱ (FS) به صورت زیر ارائه شده است [۳۲].

$$g(\sigma, \rho, T) = \frac{A''\rho^2 + B''\rho^4}{4\eta} \quad (۶-۲)$$

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 LIR هستند که در بخش (۷-۱) شرح داده شده‌اند. در این مطالعه، به جای استفاده از قطر مولکولی منزوی، σ ، از قطر مولکولی موثر وابسته به حالت ترمودینامیکی، d ، استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که با جای گذاری قطر مولکولی موثر به جای قطر مولکولی منزوی در معادله‌ی (۶-۲)، $g(\sigma, \rho, T)$ به $g_{eff}(d, \rho, T)$ تبدیل می‌گردد. در این پایان‌نامه، قطر مولکولی موثر از روش بارکر-هندرسون^۲ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۵۹]:

$$d(T) = \int_0^{\infty} \left(1 - \exp\left(\frac{-u(r)}{k_B T}\right) \right) dr \quad (۷-۲)$$

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 ویسکوزیته، مدل پتانسیل چاه مربعی است و بر اساس فاصله‌ی کاهش‌یافته، $x = r/\sigma$ ، به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$U^{SW}(x) = \begin{cases} \infty & x < 1 \\ -\varepsilon & 1 < x < \lambda \\ 0 & x > \lambda \end{cases} \quad (۸-۲)$$

^۱ Farzi-Safari

^۲ Barker-Henderson

در این مدل، بخش جاذبه‌ی پتانسیل چاه مربعی مقداری ثابت و برابر \mathcal{E} است و λ عرض چاه جاذبه‌ی پتانسیل است. با توجه به این که در مطالعات پیشین [۵۸، ۶۰]، بهترین نتیجه برای سزیم مقدار $\mathcal{E}/k_B = 10.9/5 \text{ K}$ و روبیدیم در مقدار $\mathcal{E}/k_B = 96/14 \text{ K}$ به دست آمده است، لذا در این پایان‌نامه از این مقادیر فوق استفاده گردید. در این مطالعه، یک معادله برای محاسبه‌ی عرض چاه جاذبه‌ی پتانسیل، λ ، در دما و چگالی‌های مختلف به دست آمده که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\lambda = \frac{a}{\left(1 + \left(\frac{T - x_0}{b}\right)^2\right) \left(1 + \left(\frac{\rho - y_0}{c}\right)^2\right)} \quad (9-2)$$

که در این معادله، T دما، ρ چگالی و x_0 ، a ، y_0 ، b و c ضرایب معادله‌ی فوق هستند که مقادیر آن‌ها به صورت زیر است:

$$x_0 = 2251, \quad a = 100/4, \quad y_0 = 13/3, \quad b = 20/79, \quad c = 287400$$

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

$$u^{sw}(k) = \frac{4\pi\mathcal{E}}{k^3} [\lambda k \sigma \cos(\lambda k \sigma) - \sin(\lambda k \sigma) - k \sigma \cos(k \sigma) + \sin(k \sigma)] \quad (10-2)$$

برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار نیز از تابع همبستگی مستقیمی که توسط پینی^۱ و همکارانش بر اساس 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 [۵۹]:

$$\begin{cases} g(r) = 0 & r < \sigma \\ c(r) = -u(r)/k_B T & r > \sigma \end{cases} \quad (11-2)$$

¹ Pini

² Mean Spherical Approximation

پینی و همکارانش با به‌کارگیری تقریب 'ORPA برای $c(r)$ ، معادله‌ی (۲-۱۱) را به صورت زیر ارائه نمودند [۶۰]:

$$\begin{cases} g(r) = 0 & r < \sigma \\ c(r) = c_0(r) + \exp(-u(r)/k_B T) - 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (12-2)$$

$c_0(r)$ تابع همبستگی مستقیم سیال مرجع است. سیال مرجع یک سیال فرضی با دما و چگالی یکسان با سیال واقعی است که پتانسیل بین‌مولکولی 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 شرایط مغزی [$g(r)=0$ برای $r < \sigma$]، تابع $c(r)$ را به صورت زیر ارائه نمودند:

$$c(r) = c_0(r) + \exp(-u(r)/k_B T) - 1 + G(r) \quad (13-2)$$

که برای $r > \sigma$ ، $G(r)=0$ است و برای $r < \sigma$ ، $G(r)$ به‌گونه‌ای 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 چندجمله‌ای (معمولاً $n=4$) برحسب r در نظر گرفتند:

$$G(r) = \sum_{j=1}^n u_j r^{j-1} \quad r < \sigma \quad (14-2)$$

که ضرایب وابسته به حالت u_j از حل معادله‌ی OZ به دست می‌آیند. جزئیات این محاسبه در مرجع [۶۱] بیان شده و از تکرار آن در اینجا اجتناب می‌شود. با به دست آوردن ضرایب u_j ، تابع $c(r)$ مشخص می‌شود و با استفاده از معادله‌ی (۲-۱۵) می‌توان تابع $S(k)$ را محاسبه نمود:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)} \quad (15-2)$$

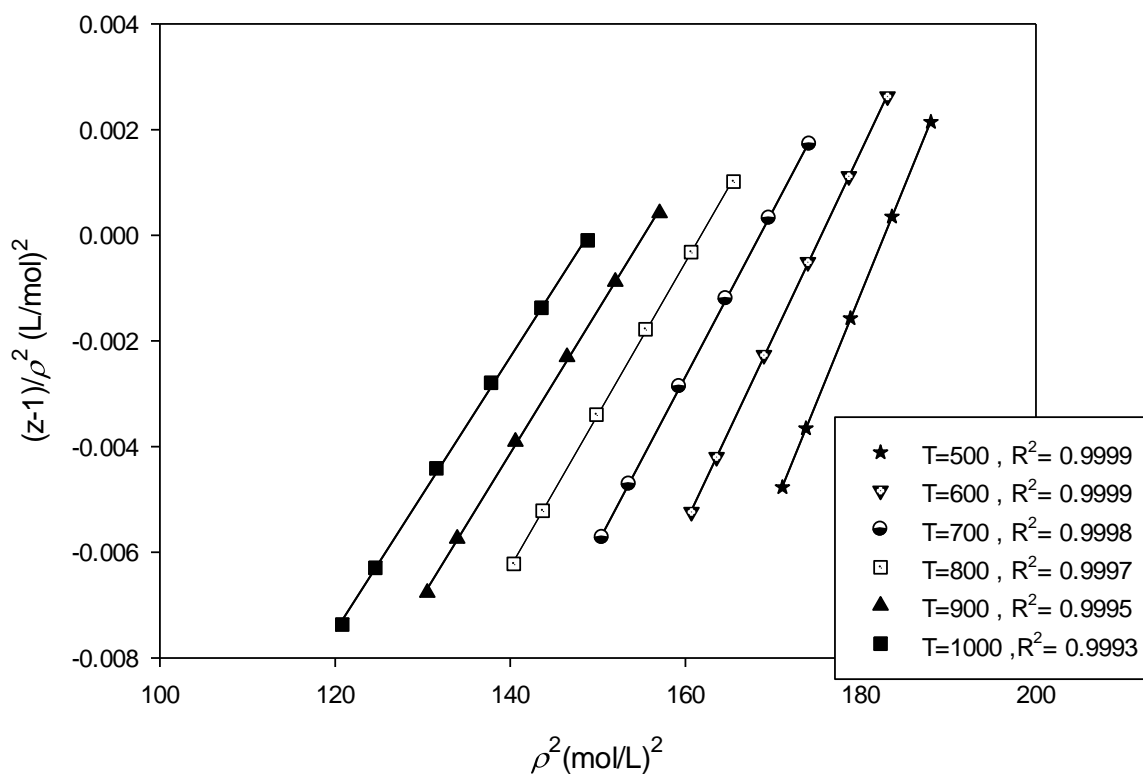
¹ Optimised Random Phase Approximation

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

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

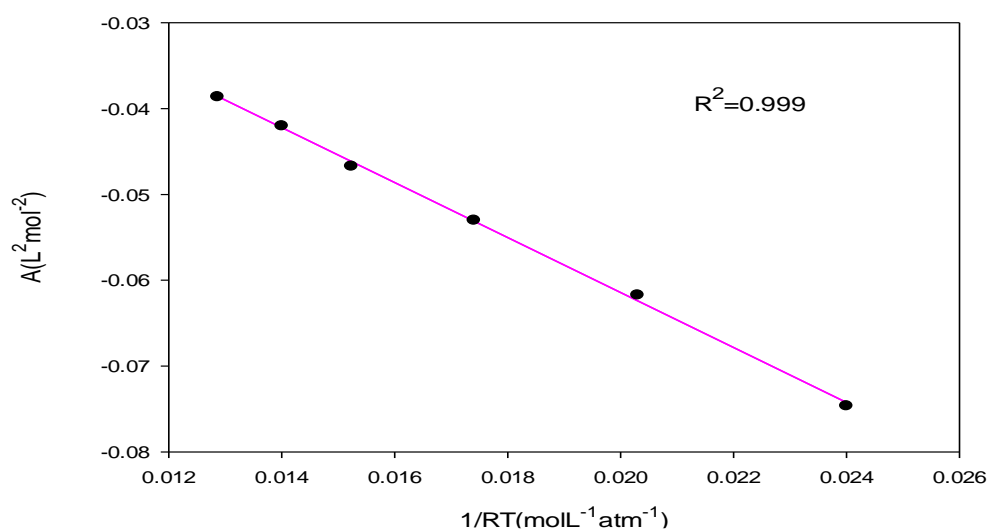
طبق توضیحات ارائه شده در بخش (۲-۱)، برای محاسبه‌ی $g_{eff}(d, \rho, T)$ بر اساس رابطه‌ی (۲-۲)، به ثابت‌های معادله حالت LIR نیاز است. به منظور محاسبه‌ی ثابت‌های معادله‌ی LIR برای فلز سزیم مایع، رفتار قاعده هم‌دمای خطی در محدوده‌ی دمای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین و محدوده‌ی چگالی ۱۰/۹۹۰ تا ۱۳/۷۱۲ مول بر لیتر با استفاده از داده‌های تجربی PVT [۶۲] سزیم در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



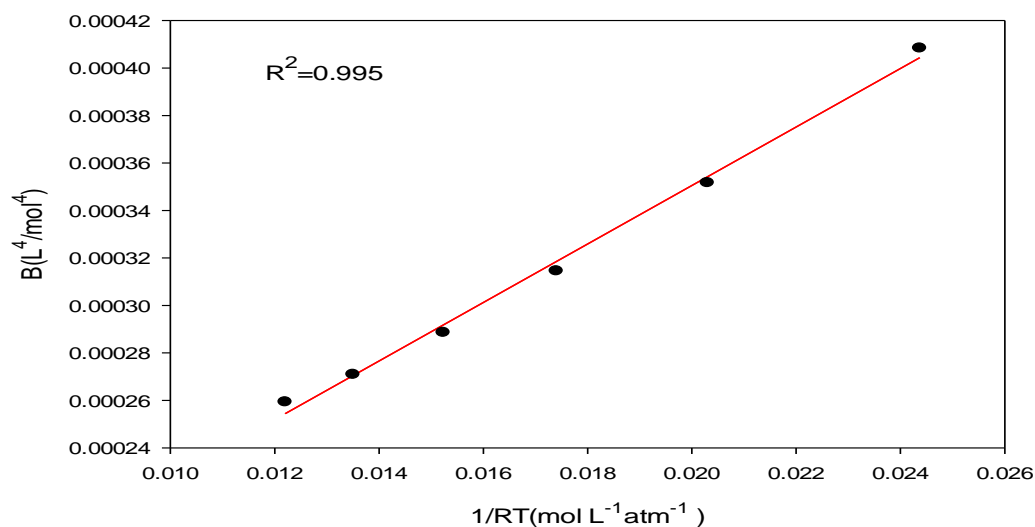
شکل (۳-۱): نمودار $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 برای سزیم مایع در محدوده‌ی دمایی K ۵۰۰-۱۰۰۰ و چگالی مولی $10.990-13.712 \text{ MolL}^{-1}$.

نمودارهای $(Z-1)/\rho^2$ بر حسب ρ^2 در شکل (۳-۱) رفتار خطی را با ضریب همبستگی $R^2 = 0.999$ نشان می‌دهند. رفتار خطی نمودارهای رسم شده در شکل (۳-۱) نمایانگر محدوده‌ای از حالت‌های ترمودینامیکی می‌باشد که در این محدوده معادله‌ی حالت LIR برای سزیم معتبر است. با استفاده از

نمودارهای $(Z-1)/\rho^2$ برحسب ρ^2 برای هر همدمای سزیم در شکل (۱-۳) می توان مقادیر عرض از مبدأ (A) و شیب (B) را برای آن همدمای به دست آورد. با رسم مقادیر به دست آمده ی A و B برحسب $1/RT$ می توان ثابت های A' و A'' و همچنین B' و B'' را به ترتیب از روی عرض از مبدأ و شیب این منحنی ها به دست آورد. این نمودارها در شکل های (۲-۳) و (۳-۳) ترسیم شده اند.



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



شکل (۳-۳): نمودار تغییرات ضریب B برحسب $1/RT$ برای سزیم مایع در محدوده ی دمایی K ۵۰۰-۱۰۰۰.

همچنین به منظور به دست آوردن ثابت های معادله حالت LIR برای روبیدیم نمودارهای مشابه

شکل های (۱-۳) الی (۳-۳) در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و در محدوده ی چگالی ۱۰/۴۶۲

تا ۱۷/۲۵۷ مول بر لیتر، با استفاده از داده‌های PVT تجربی [۶۱] فلز روبیدیم مایع رسم گردید. نتایج به دست 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 ۵۰۰-۱۱۰۰.

| سیال | $A'' \times 10^2 (L^2 mol^{-2})$ | $A' (L^3 atm mol^{-3})$ | $(L^5 atm mol^{-5})$ $B' \times 10^2$ | $L^4 mol^{-4}$ $B'' \times 10^4$ |
|------|----------------------------------|-------------------------|--|-------------------------------------|
| Cs | -۲/۶۱۶۵ | ۳/۲۰۲۳ | ۱۲/۳۲۱ | ۱/۴۰۹۹ |
| Rb | -۰/۲۰۰۹ | ۲/۰۱۶۹ | ۵/۲۱۳۸ | ۰/۴۸۲۹ |

با استفاده از کمیت‌های A'' و B'' به دست آمده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع و محاسبه‌ی قطر مولکولی موثر به جای قطر مولکولی منزوی از روش بارکر-هندرسون، مقادیر $g_{eff}(d, \rho, T)$ با توجه به معادله‌ی (۲-۶) در محدوده‌ی دما و چگالی مورد مطالعه محاسبه گردید. نتایج حاصل از محاسبات $g_{eff}(d, \rho, T)$ برای فلزات سزیم و روبیدیم در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی در جداول (۲-۳) و (۳-۳) گزارش شده است.

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

| $T(K)$ | $\rho(molL^{-1})$ | $d(\text{Å})$ | $g_{eff}(d, \rho, T)$ |
|--------|-------------------|---------------|-----------------------|
| ۴۰۰ | ۱۳/۳۹۳ | ۳/۷۵۰ | ۴/۲۷۷ |
| ۴۵۰ | ۱۳/۱۶۷ | ۳/۸۸۲ | ۳/۶۷۸ |
| ۵۱۵ | ۱۲/۸۷۴ | ۴/۰۲ | ۳/۱۳۲ |
| ۶۲۵ | ۱۲/۳۷۷ | ۴/۱۶۵ | ۲/۵۱۵ |
| ۸۶۵ | ۱۱/۲۹۴ | ۴/۳۵۶ | ۱/۷۱۸ |
| ۹۶۵ | ۱۰/۸۴۲ | ۴/۴۰۵ | ۱/۴۹۰ |

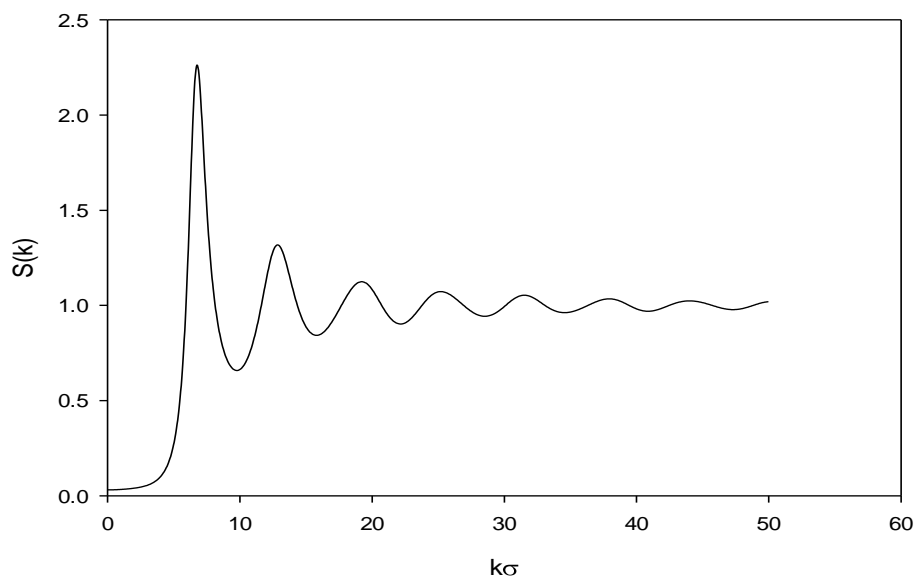
جدول (۳-۳): مقادیر $g_{eff}(d, \rho, T)$ برای فلز روبیدیم مایع در حالت‌های مختلف ترمودینامیکی.

| $T(K)$ | $\rho(\text{molL}^{-1})$ | $d(\text{\AA})$ | $g_{eff}(d, \rho, T)$ |
|--------|--------------------------|-----------------|-----------------------|
| ۳۳۰ | ۱۶/۹۰۸ | ۳/۳۵۹ | ۴/۰۱۵ |
| ۴۳۳ | ۱۶/۳۹۰ | ۳/۶۱۰ | ۲/۹۲۲ |
| ۵۸۰ | ۱۵/۶۵۰ | ۳/۸۰۱ | ۲/۱۵۱ |
| ۷۴۵ | ۱۴/۸۲۰ | ۳/۹۲۰ | ۱/۶۳۶ |
| ۸۲۳ | ۱۴/۲۷۸ | ۳/۹۵۹ | ۱/۴۵۱ |
| ۹۱۵ | ۱۳/۹۴۵ | ۳/۹۹۶ | ۱/۲۶۴ |

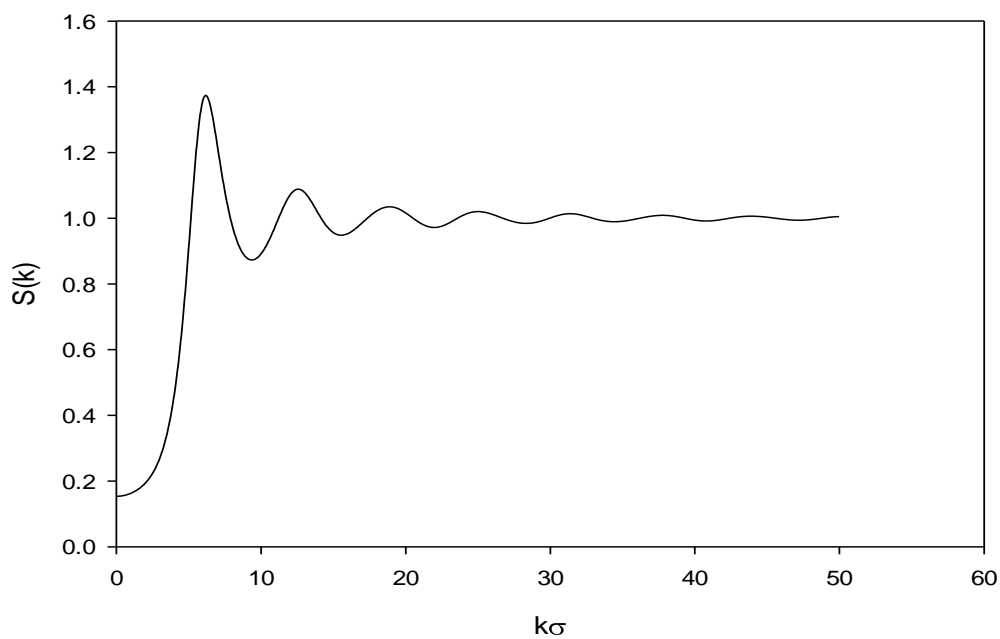
مطابق نتایج به دست آمده در جداول (۲-۳) و (۳-۳)، در دمای پایین و چگالی بالا مقدار تابع $g_{eff}(d, \rho, T)$ افزایش می‌یابد ولی با افزایش دما و کاهش چگالی مقدار این تابع کاهش می‌یابد. با توجه به این که در چگالی بالا و دمای پایین لایه‌های شکل گرفته در اطراف مولکول مرکزی دارای تعداد مولکول‌های بیشتر ولی در چگالی پایین‌تر و دمای بالاتر، تعداد مولکول‌های در نظر گرفته شده در اطراف مولکول مرکزی کم‌تر 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.

۳-۲- 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 ($T=600\text{K}$ ، $\rho^*=0/849$) و ($T=1500\text{K}$ ، $\rho^*=0/488$) محاسبه شد. رفتار فاکتور ساختار سزیم مایع در شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) نشان داده شده است.



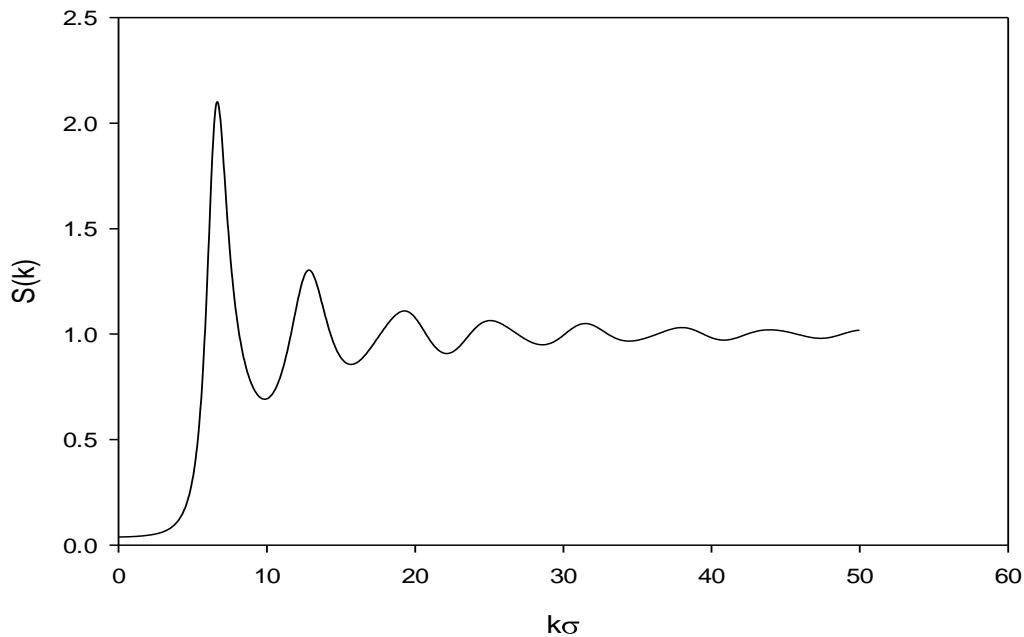
شکل (۴-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم مایع در $T=600\text{ K}$ و $\rho^*=0.849$



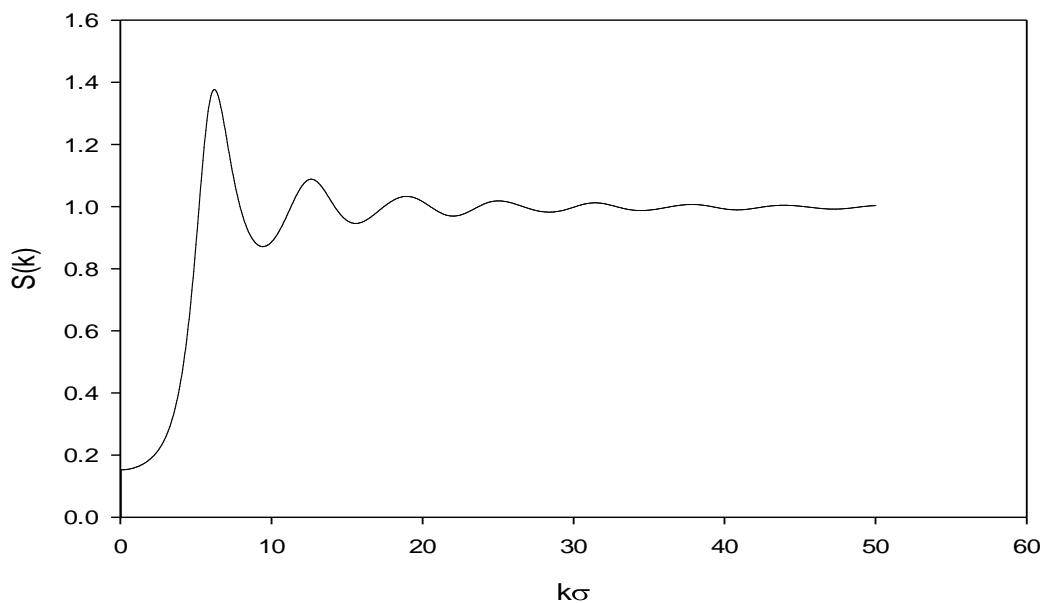
شکل (۵-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای سزیم مایع در $T=1500\text{ K}$ و $\rho^*=0.488$

شکل‌های (۴-۳) و (۵-۳) نشان می‌دهند که رفتار فاکتور ساختار محاسبه شده از مدل ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم، به خوبی مقادیر و موقعیت قله‌ها و مینیمم‌ها را در فاکتور ساختار سزیم

مایع نشان می‌دهد. بنابراین با نتایج مشاهده شده در شکل (۳-۴) و (۳-۵) می‌توان بیان کرد که مدل ارائه شده قادر به پیش‌بینی صحیح رفتار فاکتور ساختار برای فلزات قلیایی مایع در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می‌باشد. بر این اساس، فاکتور ساختار $S(k)$ برای روبیدیم مایع نیز در دو حالت ترمودینامیکی ($\rho^* = 0.816$ ، $T = 400\text{K}$) و ($\rho^* = 0.491$ ، $T = 1300\text{K}$) محاسبه شد. رفتار فاکتور ساختار این فلز در شکل‌های (۳-۶) و (۳-۷) نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، فاکتور ساختار تابعی میرا با مقادیر مثبت است که ارتفاع پیک اول به طور قابل توجهی نسبت به سایر پیک‌ها بیشتر می‌باشد و شکل‌های (۳-۴) الی (۳-۷) گواه بر این موضوع است.



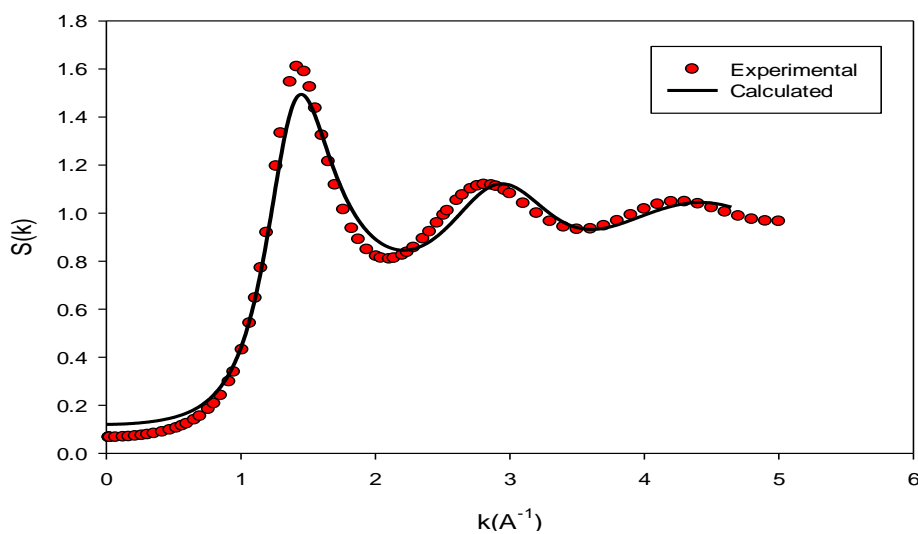
شکل (۳-۶): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم مایع در $T = 400\text{K}$ و $\rho^* = 0.816$.



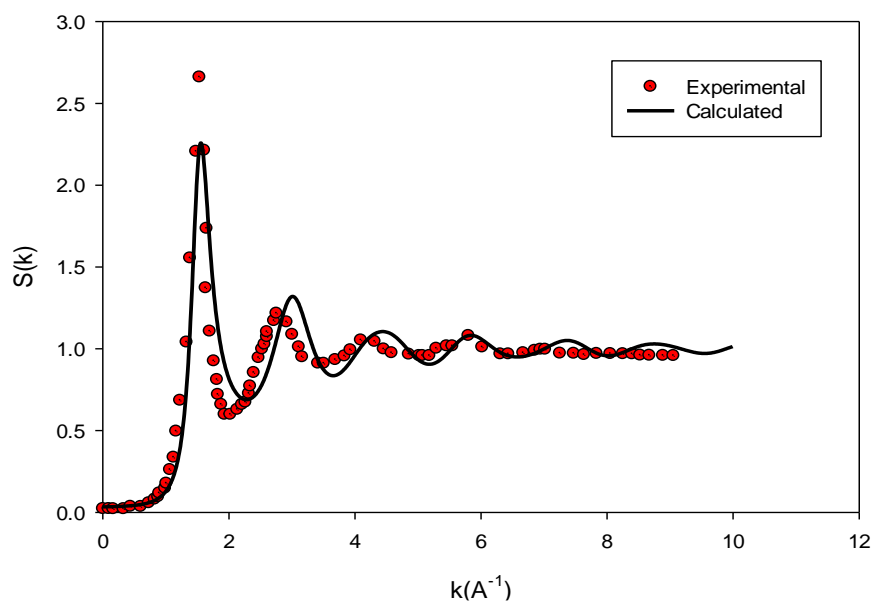
شکل (۷-۳): رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده برای روبیدیم مایع در $T = 1300\text{K}$ و $\rho^* = 0.491$

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

همان‌طور که در بخش (۲-۳) بیان شد، مدل ارائه شده به خوبی می‌تواند رفتار فاکتور ساختار فلزات قلیایی سزیم و روبیدیم را در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش‌بینی نماید. در شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳) مقادیر محاسبه شده‌ی فاکتور ساختار سزیم مایع در دمای 773K و چگالی $(17/500\text{ molL}^{-1})$ در مرجع [۱] با مقادیر تجربی $S(k)$ گزارش شده در مراجع [۶۳] و [۶۴] مقایسه شده است. همان‌طور که از شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳) 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 نشان دهنده‌ی صحت مدل ارائه شده در محاسبه‌ی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع می‌باشد.



شکل (۸-۳): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل برحسب بردار موج برای سزیم مایع با داده‌های تجربی [۶۳] در دمای ۷۷۳ K و چگالی $(۰.۱۱/۸۱۳\text{ molL}^{-1})$.



شکل (۹-۳): مقایسه‌ی رفتار تابع $S(k)$ محاسبه شده از مدل برحسب بردار موج برای روییدیم مایع با داده‌های تجربی [۶۴] در دمای ۳۱۳ K و چگالی $(۰.۱۷/۵۰۰\text{ molL}^{-1})$.

از بررسی شکل‌های (۸-۳) و (۹-۳) مشاهده می‌شود که پیش‌بینی دقیق مکان پیک اصلی $S(k)$ که خود تأیید دیگری بر صحت مدل ارائه شده برای محاسبه تابع همبستگی مستقیم است. در واقع اگر

خطاهای کوچکی در محاسبه تابع $c(r)$ وجود داشته باشد، این خطاها در محاسبه توابع $c(k)$ بزرگ و در $S(k)$ بزرگ تر جلوه می کنند. بنابراین مطابق با نتایج مشاهده شده در شکل های (۳-۸) و (۳-۹) می توان بیان کرد که مدل ارائه شده برای تابع همبستگی مستقیم قادر به پیش بینی صحیح رفتار فاکتور ساختار برای فلزات قلیایی مایع در محدوده ی ترمودینامیکی مورد مطالعه می باشد. با تأیید صحت مدل ارائه شده جهت محاسبه ی فاکتور ساختار فلزات قلیایی مایع سزیم و روبیدیم در ادامه به محاسبه ی ضریب نفوذ و ویسکوزیته این مایعات خواهیم پرداخت.

۳-۴- محاسبه ی ضریب نفوذ و مقایسه ی آن با داده های تجربی

طبق توضیحات ارائه شده در بخش (۲-۱)، برای تعیین ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع بر اساس معادله ی (۲-۲)، ضروری است که ضرایب اصطکاک (ξ_h, ξ_s, ξ_{hs}) سیال در هر دما و چگالی محاسبه شوند. برای همین منظور 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 (۳-۲)، (۲-۴) و (۲-۵) و با جایگذاری (d, ρ, T) به جای g_{eff} به جای $g^{HS}(\sigma)$ ، جایگذاری قطر مولکولی موثر (d) به جای قطر مولکولی منزوی (σ) و به کارگیری مدل پتانسیل چاه مربعی محاسبه شدند. در جداول (۳-۴) و (۳-۵) مقادیر ξ_h ، ξ_s ، ξ_{hs} به دست آمده برای فلزات سزیم و روبیدیم مایع آورده شده اند.

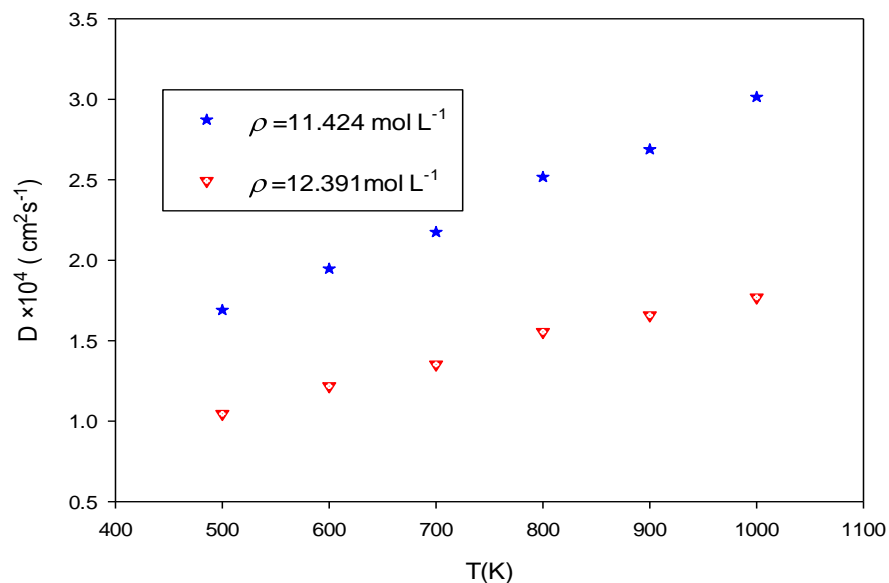
جدول (۳-۴): ضرایب اصطکاک برای فلز سزیم مایع در دمای $T = 600 \text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 4/13 \text{ \AA}$.

| $\rho(\text{molL}^{-1})$ | $\xi_h \times 10^{13} (\text{kgs}^{-1})$ | $\xi_s \times 10^{15} (\text{kgs}^{-1})$ | $\xi_{hs} \times 10^{14} (\text{kgs}^{-1})$ |
|--------------------------|--|--|---|
| ۱۲/۶۷۶ | ۶/۵۹۴ | ۱/۶۸۰ | ۱۱/۲۴۴ |
| ۱۲/۷۸۹ | ۶/۹۲۴ | ۲/۵۲۶ | ۱۱/۸۰۶ |
| ۱۲/۹۹۸ | ۷/۵۶۲ | ۳/۱۸۷ | ۱۲/۸۹۷ |
| ۱۳/۱۹۰ | ۸/۱۸۱ | ۳/۷۸۸ | ۱۳/۹۵۰ |
| ۱۳/۳۶۶ | ۸/۷۷۷ | ۵/۹۳۵ | ۱۴/۴۹۶ |
| ۱۳/۵۳۰ | ۹/۳۵۷ | ۸/۲۷۶ | ۱۵/۹۵۴ |

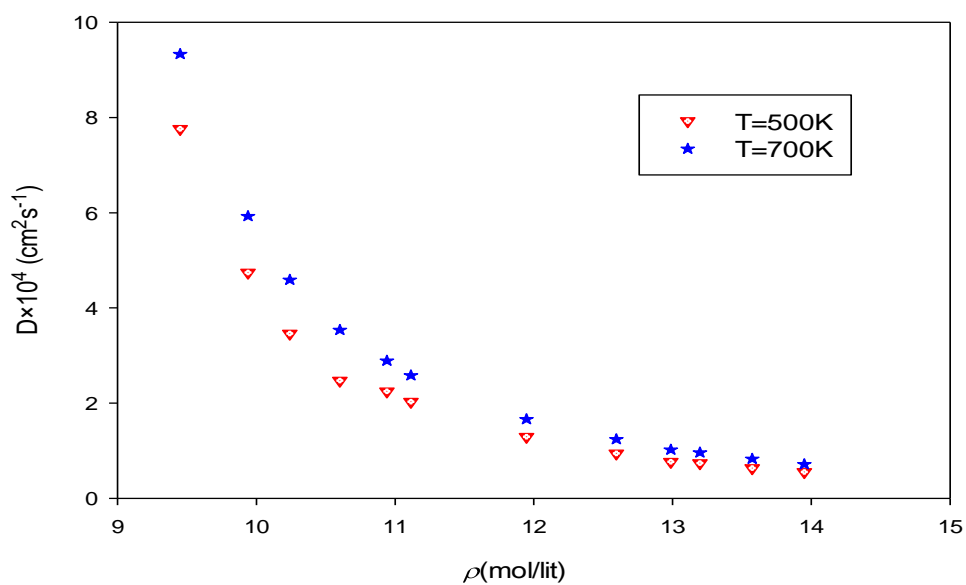
جدول (۳-۵): ضرایب اصطکاک برای فلز روبیدیم مایع در دمای $T = 800 \text{ K}$ و قطر مولکولی $d = 3/95 \text{ \AA}$.

| $\rho(\text{molL}^{-1})$ | $\xi_h \times 10^{13} (\text{kgs}^{-1})$ | $\xi_s \times 10^{15} (\text{kgs}^{-1})$ | $\xi_{hs} \times 10^{14} (\text{kgs}^{-1})$ |
|--------------------------|--|--|---|
| ۱۵/۰۴۲ | ۵/۴۴۶ | ۴/۴۱۱ | ۴/۸۶۵ |
| ۱۵/۱۶۶ | ۴/۶۰۴ | ۷/۶۴۵ | ۵/۰۴۲ |
| ۱۵/۴۰۰ | ۴/۹۲۲ | ۸/۶۸۶ | ۵/۳۸۶ |
| ۱۵/۶۱۵ | ۵/۲۲۵ | ۹/۴۹۶ | ۵/۷۱۸ |
| ۱۵/۸۱۵ | ۵/۵۱۹ | ۹/۶۲۸ | ۶/۰۳۹ |
| ۱۶/۰۰۱ | ۵/۸۰۴ | ۱۰/۲۶۷ | ۶/۳۵۱ |

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 (۳-۱۰) و (۳-۱۱)، به ترتیب ضریب نفوذ سزیم مایع در چند ایزوکور و چند ایزوترم نشان داده شده است.



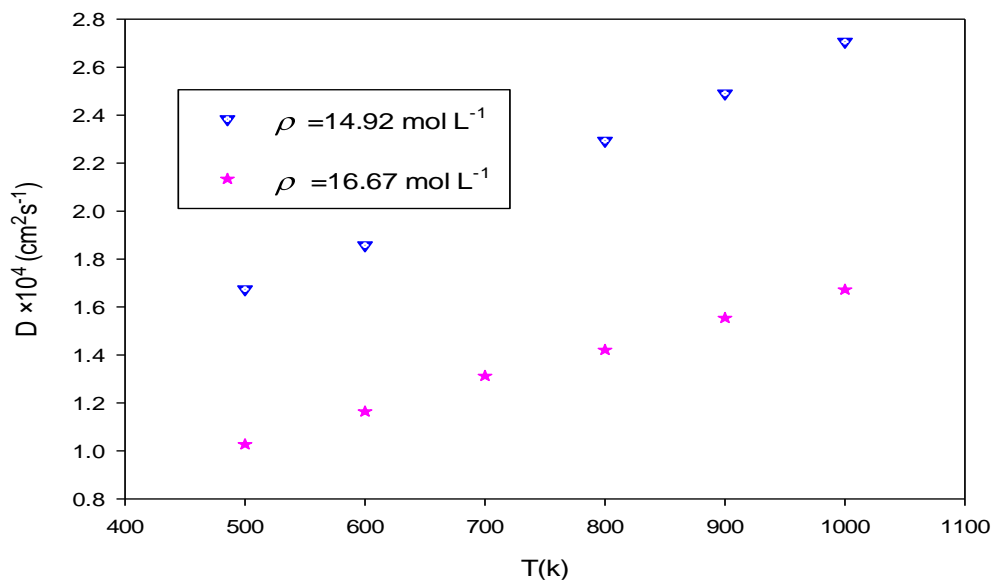
شکل (۳-۱۰): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ سزیم مایع برحسب دما در دو چگالی $12.391 \text{ mol L}^{-1}$ تا $11.424 \text{ mol L}^{-1}$.
۱۱/۴۲۴۱



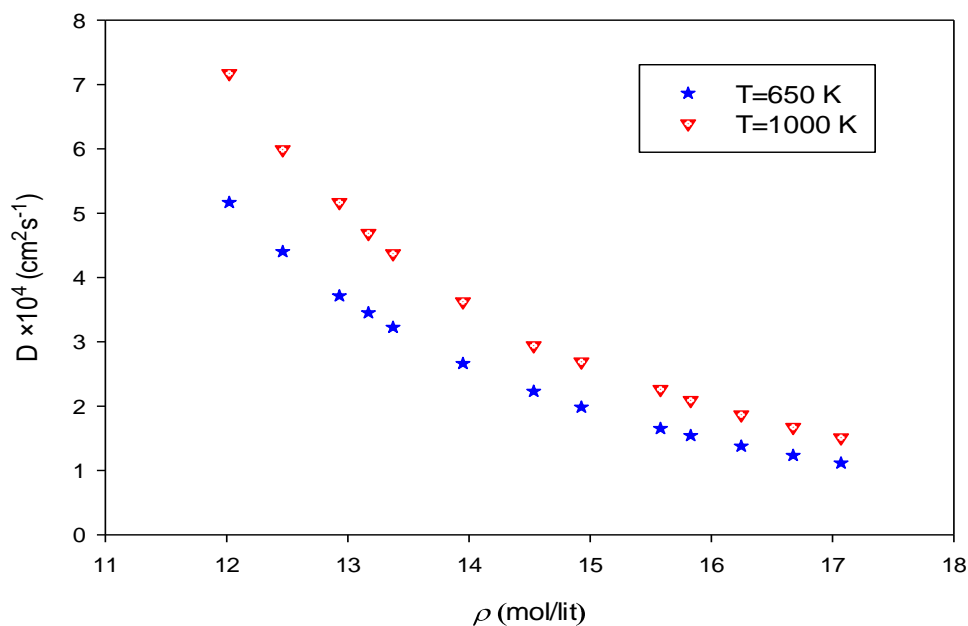
شکل (۳-۱۱): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ سزیم مایع برحسب چگالی در دمای $500\text{--}700 \text{ K}$.

شکل‌های (۳-۱۰) و (۳-۱۱) نشان می‌دهند که روش به کار رفته، قادر است رفتار ضریب نفوذ برحسب دما و چگالی را به خوبی نشان دهد. بر اساس شکل (۳-۱۰) مشاهده می‌شود که در چگالی ثابت، با افزایش دما ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. زیرا افزایش دما باعث افزایش سرعت مولکولی می‌شود

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. همچنین بر اساس شکل (۳-۱۱) مشاهده می‌شود که در دمای ثابت، با افزایش چگالی ضریب نفوذ کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش چگالی، برخوردهای متوالی مولکول‌ها افزایش می‌یابد. به دلیل 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. با روشی مشابه، ضریب نفوذ برای فلز روییدیم مایع محاسبه گردید که نتایج آن در شکل‌های (۳-۱۲) و (۳-۱۳) به ترتیب برحسب دما و چگالی نشان داده شده‌اند.



شکل (۳-۱۲): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ روییدیم مایع برحسب دما در چگالی‌های 16.67 mol L^{-1} و 14.92 mol L^{-1} .



شکل (۳-۱۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ روبیدیم مایع برحسب چگالی در دمای K ۶۵۰-۱۰۰۰.

همان‌طور که از شکل‌های (۳-۱۰) تا (۳-۱۳) 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 به دست آمده، رفتار ضریب نفوذ این دسته از فلزات مایع با مقادیر تجربی مقایسه گردید. در جداول (۳-۶) و (۳-۷) مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۵۶] مقایسه شده است.

جدول (۳-۶): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی [۵۶].

| $T(K)$ | $\rho \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ | $D_{Exp} \times 10^4 \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ | $D_{Cal} \times 10^4 \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ |
|--------|-----------------------------------|--|--|
| ۳۰۱/۸ | ۱۳/۹۳۹ | ۰/۲۰۹ | ۰/۳۵۶ |
| ۴۰۰ | ۱۳/۵۰۰ | ۰/۴۰۶ | ۰/۵۴۹ |
| ۵۰۰ | ۱۳/۰۶۳ | ۰/۷۲۷ | ۰/۸۸۳ |
| ۶۰۰ | ۱۲/۶۳۴ | ۱/۰۱۰ | ۱/۰۰۱ |
| ۷۰۰ | ۱۲/۲۱۴ | ۱/۲۹۰ | ۱/۱۶۷ |
| ۸۰۰ | ۱۱/۸۰۹ | ۱/۵۹۰ | ۱/۹۰۹ |
| ۹۰۰ | ۱۱/۴۱۸ | ۱/۸۸۰ | ۲/۵۳۸ |
| ۹۵۹ | ۱۱/۱۹۴ | ۲/۰۶۰ | ۳/۷۳۱ |

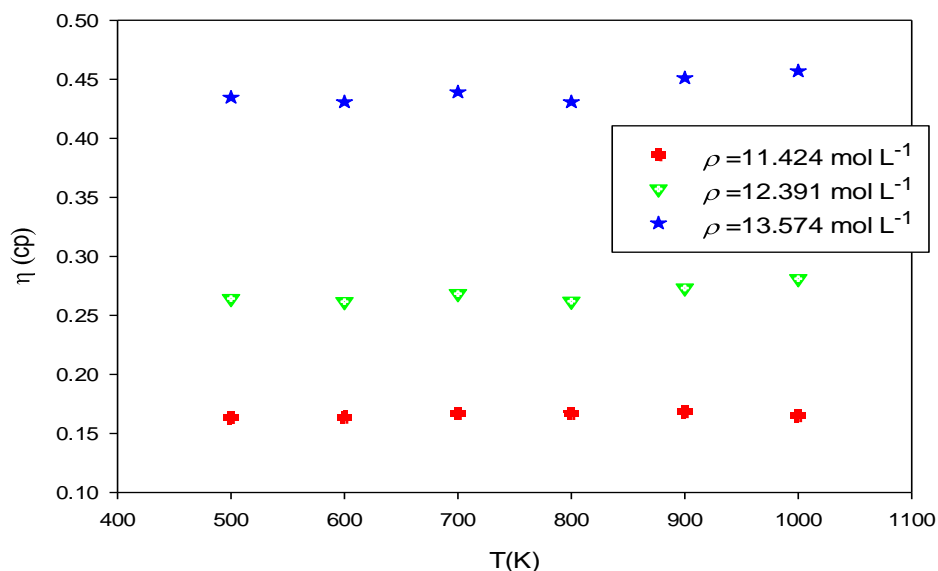
جدول (۳-۷): مقایسه‌ی رفتار ضریب نفوذ محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی [۵۶].

| $T(K)$ | $\rho \text{ (molL}^{-1}\text{)}$ | $D_{Exp} \times 10^4 \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ | $D_{Cal} \times 10^4 \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ |
|--------|-----------------------------------|--|--|
| ۳۱۲ | ۱۷/۲۲۴ | ۰/۲۳۴ | ۰/۴۶۲ |
| ۴۰۰ | ۱۶/۷۴۲ | ۰/۵۰۷ | ۰/۸۲۲ |
| ۵۰۰ | ۱۶/۲۰۵ | ۰/۸۳۱ | ۱/۱۳۱ |
| ۶۰۰ | ۱۵/۶۸۱ | ۱/۱۶۰ | ۱/۵۴۳ |
| ۷۰۰ | ۱۵/۱۷۰ | ۱/۵۱۰ | ۱/۹۳۵ |
| ۸۰۰ | ۱۴/۶۷۶ | ۱/۸۵۰ | ۲/۴۰۳ |
| ۹۰۰ | ۱۴/۱۹۶ | ۲/۲۰۰ | ۲/۹۵۸ |
| ۹۷۸ | ۱۳/۸۳۹ | ۲/۴۷۰ | ۳/۲۸۴ |

نتایج موجود در جداول (۶-۳) و (۷-۳) نشان می‌دهند که رفتار تغییرات ضریب نفوذ محاسبه شده برای ضریب فلزات سزیم و روبیدیم مایع در حالت‌های ترمودینامیکی مطالعه شده با رفتار مقادیر تجربی همخوانی دارد و روند تغییرات D در تمام موارد مشابه است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما و کاهش چگالی مقدار ضریب نفوذ فلزات قلیایی مایع افزایش می‌یابد. همچنین مقایسه مقادیر جدول (۶-۳) و (۷-۳) نشان می‌دهد تطابق بهتری بین مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب نفوذ سزیم با مقادیر تجربی نسبت به روبیدیم وجود دارد.

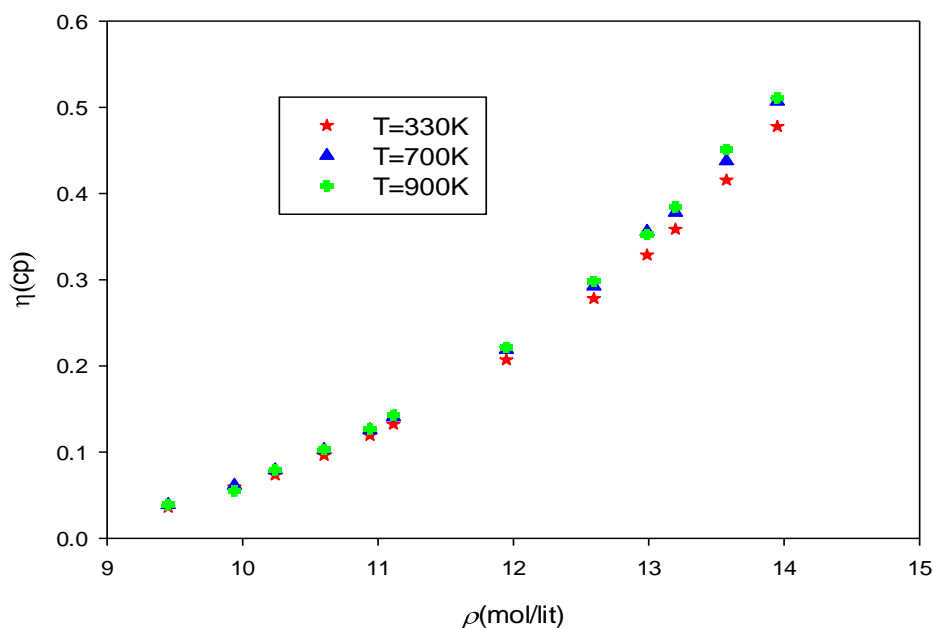
۳-۵- محاسبه ویسکوزیته و مقایسه آن با داده‌های تجربی

پس از تعیین ضریب نفوذ فلزات مایع سزیم و روبیدیم، ویسکوزیته این فلزات از طریق رابطه‌ی انیشتین-استوکس (۱-۲) در محدوده‌ی چگالی مورد مطالعه محاسبه شد. در شکل‌های (۳-۱۶) و (۳-۱۷)، به ترتیب ویسکوزیته‌ی سزیم مایع در چندین ایزوکور و چندین ایزوترم نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۵): مقادیر محاسبه شده‌ی ویسکوزیته سزیم مایع برحسب دما در چند ایزوکور.

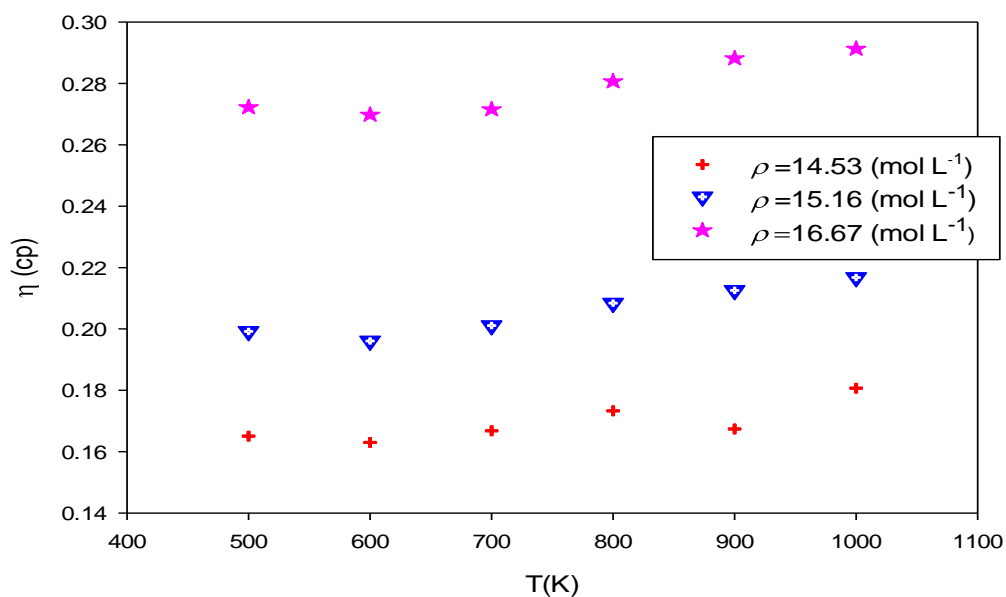
همان‌طور که شکل (۱۵-۳) نشان می‌دهد در چگالی‌های مورد مطالعه تغییرات ویسکوزیته در محدوده دمایی ۴۰۰-۱۰۰۰ کلوین قابل ملاحظه نیست و افزایش دما در این محدوده تأثیری در مقدار ویسکوزیته نداشته است. دلیل این موضوع مربوط به رابطه‌ی انیشتین-استوکس، رابطه‌ی (۱-۲)، است که با دما رابطه‌ی مستقیم ولی با ضریب نفوذ رابطه معکوس دارد از طرفی ضریب نفوذ خود با دما نسبت مستقیم دارد بنابراین افزایش دما در صورت و مخرج معادله (۱-۲) اثر یکدیگر را خنثی می‌نمایند. همچنین بر اساس شکل (۱۵-۳) مشاهده می‌شود که با افزایش چگالی ($\rho = 11/424 \text{ mol/L}$) ، مقدار ویسکوزیته در یک دمای ثابت افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، در محدوده ترمودینامیکی مورد مطالعه اثر چگالی بر ویسکوزیته به مراتب بیشتر از عامل دما می‌باشد. به همین دلیل در شکل (۱۶-۳) اثر افزایش چگالی بر ویسکوزیته فلزات قلیایی سزیم و روبیدیم در چندین ایزوترم مورد مطالعه قرار گرفته است.



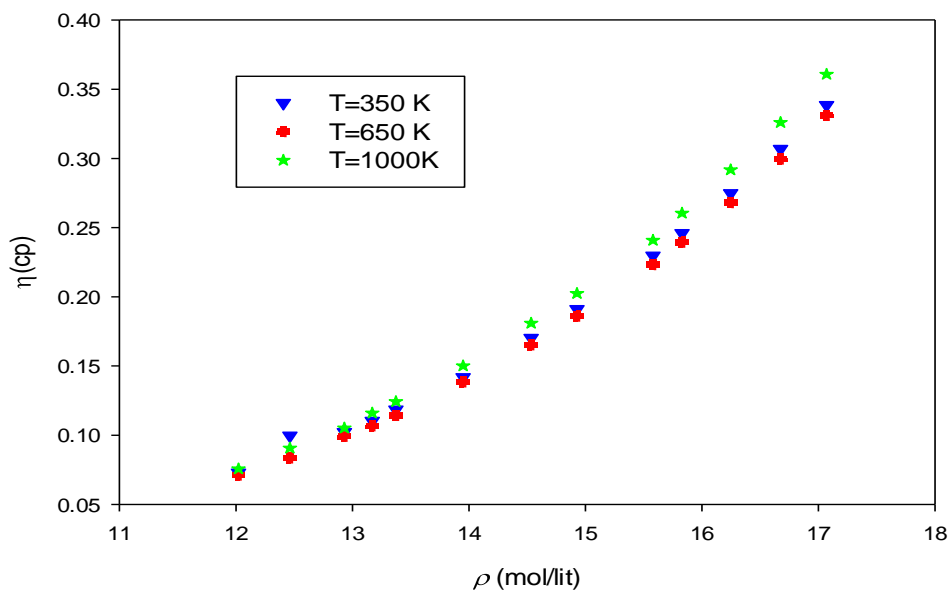
شکل (۱۶-۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ویسکوزیته سزیم مایع برحسب چگالی در چند ایزوترم.

همان‌طور که شکل (۱۶-۳) نشان می‌دهند، روش به کار رفته قادر است رفتار ویسکوزیته برحسب چگالی را به خوبی نشان دهد. و همچنین بر اساس شکل (۱۶-۳) مشاهده می‌شود که در دمای ثابت،

با افزایش چگالی ویسکوزیته افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش چگالی، پویش آزاد متوسط کاهش یافته و مولکول‌ها انرژی خود را برای حرکت انتقالی به تدریج از دست می‌دهند. به علت کاهش پویش آزاد متوسط مولکول‌ها به هم نزدیک‌تر می‌شوند و اثر پتانسیل بین‌مولکولی آن‌ها زیاد می‌گردد و برای حرکت لایه‌ای سیال از روی یکدیگر به نیرویی برای غلبه به نیروی‌های جذبی بین لایه نیاز دارند و همین امر سبب می‌شود که ویسکوزیته با افزایش چگالی افزایش یابد. با توجه به نتایج حاصل از شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) می‌توان نتیجه گرفت که روش ارائه شده قادر است رفتار ویسکوزیته را برای فلزات قلیایی مایع به خوبی پیش‌بینی نماید. همچنین از شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) می‌توان مشاهده کرد که با افزایش چگالی وابستگی ویسکوزیته این فلزات به دما کاهش می‌یابد. با روشی مشابه، ویسکوزیته برای فلز روبیدیم مایع محاسبه شده است که نتایج آن در شکل‌های (۳-۱۷) و (۳-۱۸) به ترتیب برحسب دما و چگالی نشان داده شده است.

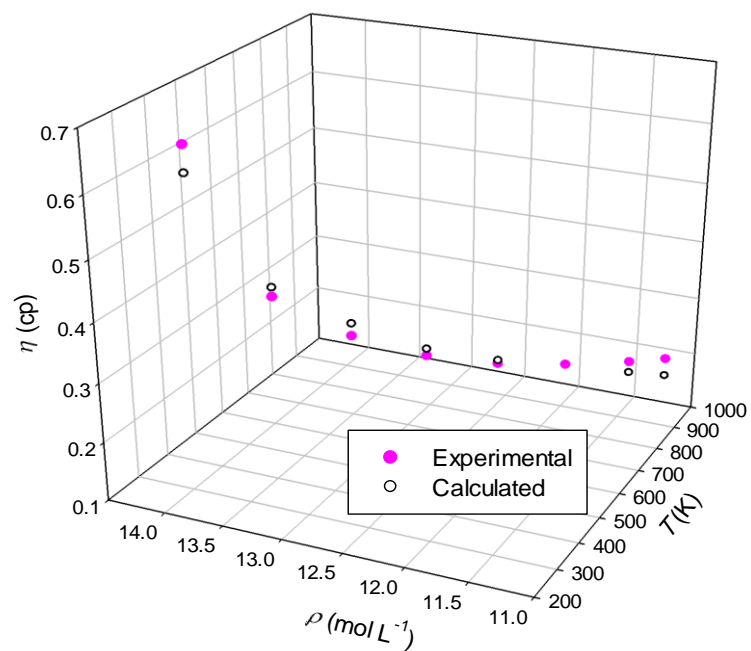


شکل (۳-۱۷): مقادیر محاسبه شده‌ی ویسکوزیته روبیدیم مایع برحسب دما در چند ایزوکور.

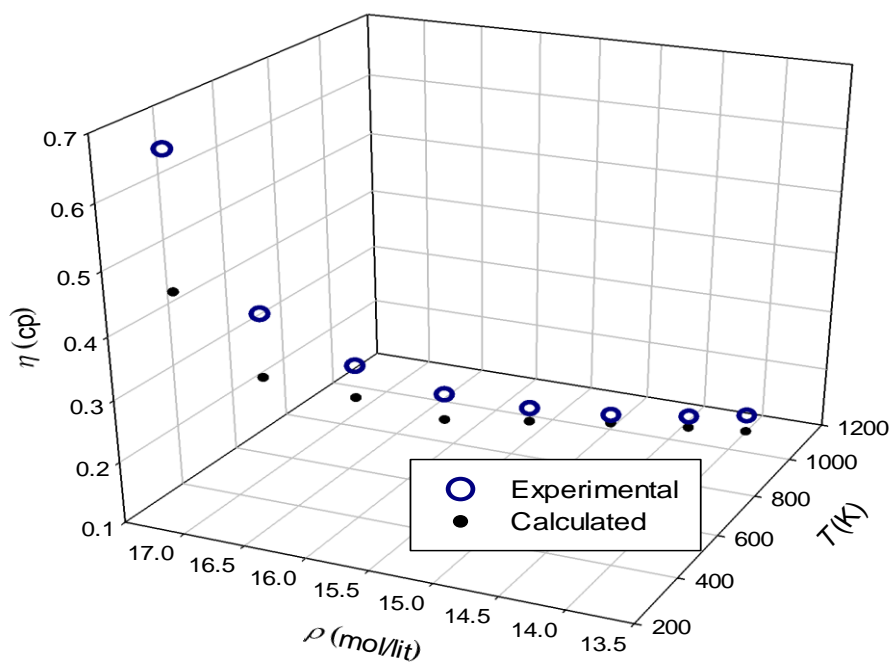


شکل (۳-۱۸): مقادیر محاسبه شده‌ی ویسکوزیته روییدیم مایع برحسب چگالی در چند ایزوترم.

همان‌طور که از شکل‌های (۳-۱۵) الی (۳-۱۸) مشخص است، ویسکوزیته محاسبه شده برای این فلزات به خوبی روند تغییرات این کمیت را برحسب چگالی نشان می‌دهد. برای اطمینان از دقت نتایج به دست آمده، رفتار ویسکوزیته این دسته از فلزات مایع در طیف وسیعی از دما و چگالی با مقادیر تجربی مقایسه شد. در شکل‌های (۳-۱۹) و (۳-۲۰) مقادیر به دست آمده برای ویسکوزیته فلزات سزیم و روییدیم مایع با مقادیر تجربی گزارش شده در مرجع [۵۶] مقایسه شده است.



شکل (۳-۱۹): مقایسه‌ی رفتار ویسکوزیته‌ی محاسبه شده از مدل برای سزیم مایع با مقادیر تجربی [۵۶].



شکل (۳-۲۰): مقایسه‌ی رفتار ویسکوزیته‌ی محاسبه شده از مدل برای روبیدیم مایع با مقادیر تجربی [۵۶].

نتایج موجود در شکل‌های (۳-۱۹) و (۳-۲۰) نشان می‌دهند که روند خوبی بین مقادیر حاصل از محاسبات ویسکوزیته فلزات سزیم و روبیدیم مایع در حالت‌های ترمودینامیکی مطالعه شده با داده‌های تجربی گزارش شده در مرجع [۵۶] وجود دارد و روند تغییرات ویسکوزیته در تمام موارد مشابه می‌باشد. همچنین ملاحظه می‌گردد که مقدار ویسکوزیته فلزات قلیایی مایع با افزایش چگالی افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد که مقدار ویسکوزیته به چگالی وابسته است. همچنین بر اساس این شکل‌ها مشاهده می‌شود که تطابق بهتری بین مقادیر محاسبه شده ویسکوزیته سزیم با مقادیر تجربی نسبت به روبیدیم مایع وجود دارد. ندر نتیجه روش ارائه شده برای محاسبه ویسکوزیته فلزات سزیم و روبیدیم مایع، روشی مناسب برای پیش‌بینی ویسکوزیته این فلزات است. همچنین با استفاده از نتایج به دست آمده از مدل در محاسبه ویسکوزیته این فلزات، می‌توان ویسکوزیته سایر فلزات قلیایی مایع را در طیف وسیعی از دما و چگالی محاسبه نمود. با استفاده از مدل ارائه شده ویسکوزیته سدیم مایع نیز مورد بررسی قرار گرفت. که در جدول (۳-۸) ویسکوزیته فلز سدیم مایع با مقادیر گزارش شده در مرجع [۵۶] مقایسه شده است.

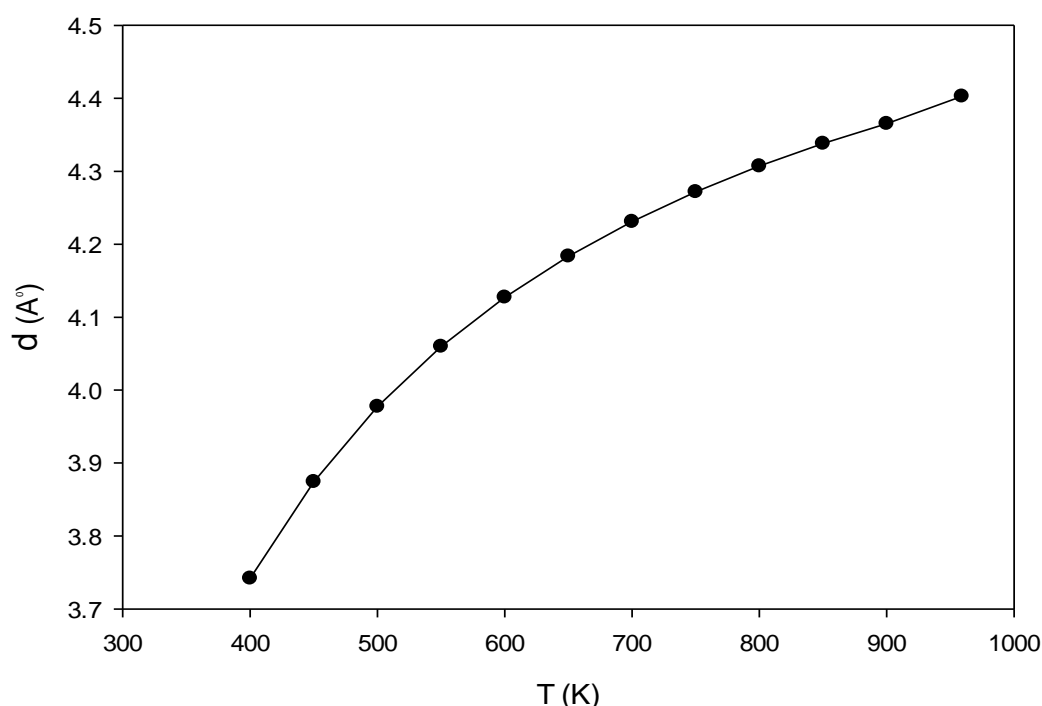
جدول (۳-۸): مقایسه‌ی مقادیر محاسبه شده‌ی ویسکوزیته برای سدیم مایع با مقادیر تجربی [۵۶].

| $T(K)$ | ρ (mol L ⁻¹) | η_{Cal} (cp) | η_{Exp} (cp) |
|--------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| ۳۷۱/۹۷ | ۴۰/۳۰۶ | ۰/۶۸۸ | ۰/۷۰۹ |
| ۴۰۰/۰۰ | ۳۹/۹۶۸ | ۰/۵۶۳ | ۰/۶۰۸ |
| ۵۰۰/۰۰ | ۳۸/۸۳۵ | ۰/۴۵۵ | ۰/۴۰۴ |

همان‌طور که از نتایج جدول (۳-۸) مشاهده می‌شود روند خوبی بین نتایج حاصل از محاسبات ویسکوزیته سدیم مایع با مقادیر تجربی وجود دارد که نشان دهنده‌ی کارایی خوب روش ارائه شده برای پیش‌بینی ویسکوزیته نفوذ فلزات قلیایی مایع است.

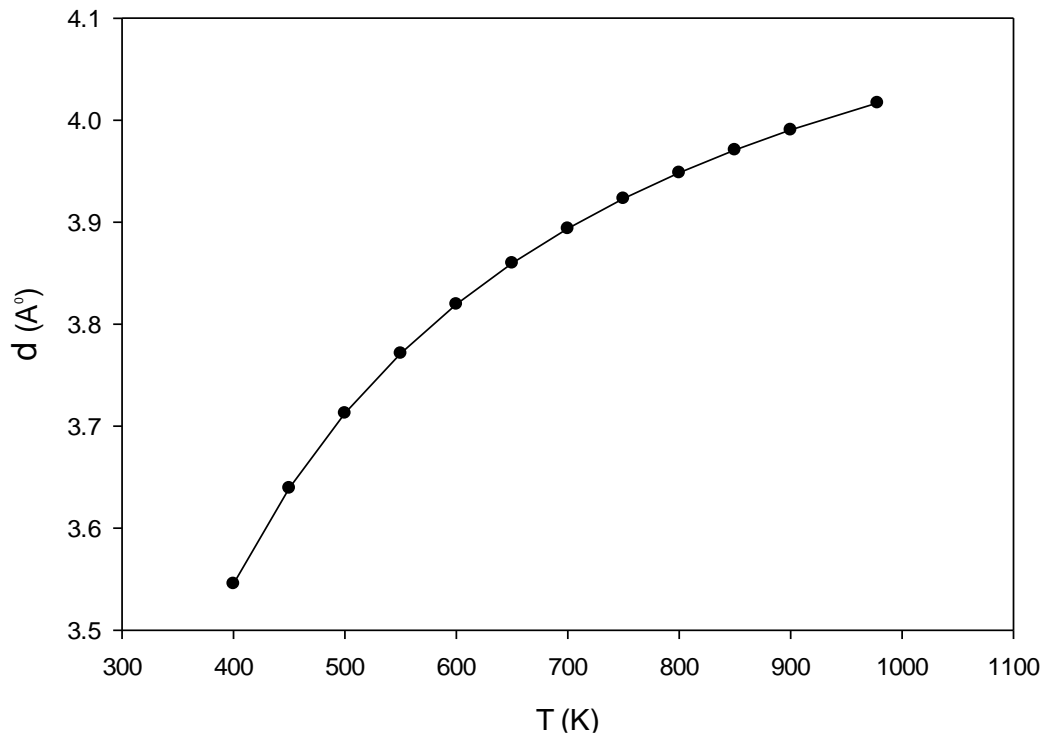
۳-۶- وابستگی پارامتر قطر مولکولی مؤثر به دما

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، پارامتر قطر مولکولی مؤثر سزیم و روبیدیم مایع در محدوده‌ی ترمودینامیکی موردبررسی، در هر دما به روش باکر-هندرسون محاسبه گردید. به منظور بررسی اثر دما بر روی این پارامتر، نمودار تغییرات قطر مولکولی مؤثر سزیم مایع در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۹۵۹ کلوین در شکل (۳-۲۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۱): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی مؤثر سزیم مایع بر حسب دما در محدوده‌ی دمایی ۴۰۰ تا ۹۵۹ کلوین.

همان‌طور که در شکل (۳-۲۱) مشاهده می‌شود، با افزایش دما پارامتر قطر مولکولی مؤثر این فلز افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش را می‌توان این‌طور بیان کرد که افزایش دما باعث افزایش سرعت متوسط مولکولی و از طرفی افزایش انرژی جنبشی و برخوردهای مولکولی می‌شود که این امر سبب افزایش قطر مولکولی مؤثر می‌گردد. به روش مشابه، وابستگی دمایی قطر مولکولی مؤثر محاسبه شده‌ی روبیدیم مایع در محدوده‌ی ۴۰۰ تا ۹۷۸ کلوین در شکل (۳-۲۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۲): نمودار تغییرات پارامتر قطر مولکولی مؤثر روبیدیم مایع برحسب دما در محدوده‌ی دمایی ۴۰۰ تا ۹۷۸ کلوین.

۳-۷- نتیجه‌گیری

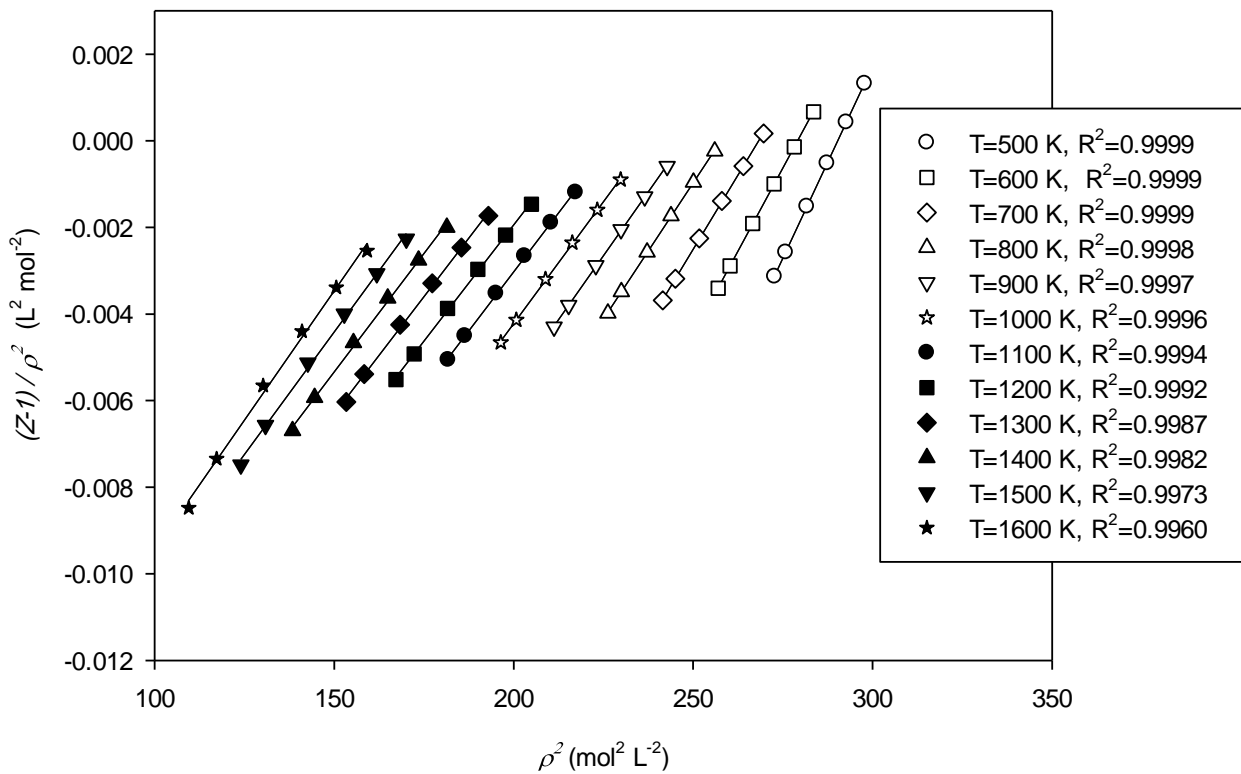
در این پایان‌نامه با استفاده از نظریه‌ی MSA و به‌کارگیری مدل پتانسیل چاه مربعی برای برهم‌کنش‌های جفت سیال، فاکتور ساختار در هر دما و چگالی محاسبه گردید. نتایج نشان داد که مدل ارائه شده قادر است به خوبی رفتار فاکتور ساختار فلزات سزیم و روبیدیم مایع را در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش‌بینی نماید. تابع توزیع شعاعی مؤثر در نقطه‌ی تماس در هر دما و چگالی با استفاده از پارامترهای معادله‌ی حالت LIR محاسبه گردید و تغییرات آن با دما و چگالی بررسی شد. به طوری که با افزایش چگالی و کاهش دما تابع توزیع شعاعی در نقطه تماس افزایش می‌یابد. در تمام مراحل محاسبات، قطر مولکولی سیال به صورت مؤثر در نظر گرفته شد و وابستگی آن به دما با روش باکر-هندرسون محاسبه گردید. هم‌چنین پارامتر عرض پتانسیل چاه مربعی به صورت مؤثر در نظر گرفته شد

و وابستگی آن به دما و چگالی نشان داده شد و بر اساس آن رابطه‌ای ساده برای محاسبه‌ی عرض چاه پتانسیل فلزات سزیم و روبیدیم در ناحیه ترمودینامیکی مورد بررسی ارائه گردید. ضریب نفوذ در هر دما و چگالی محاسبه گردید که نتایج به دست آمده نشان دهنده‌ی این است که مدل ارائه شده قادر است به خوبی رفتار ضریب نفوذ فلزات سزیم و روبیدیم مایع را در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه پیش‌بینی نماید. این نتایج با داده‌های تجربی نیز مقایسه شد. در ادامه، ویسکوزیته فلزات قلیایی سزیم و روبیدیم در هر دما و چگالی محاسبه گردید و با مقادیر تجربی مقایسه شد که روند خوبی بین نتایج حاصل از مدل با مقادیر تجربی مشاهده شد. هم‌چنین در این پایان‌نامه، ویسکوزیته فلزات قلیایی مایع دیگر نظیر سدیم نیز با استفاده از روش ارائه شده محاسبه گردید.

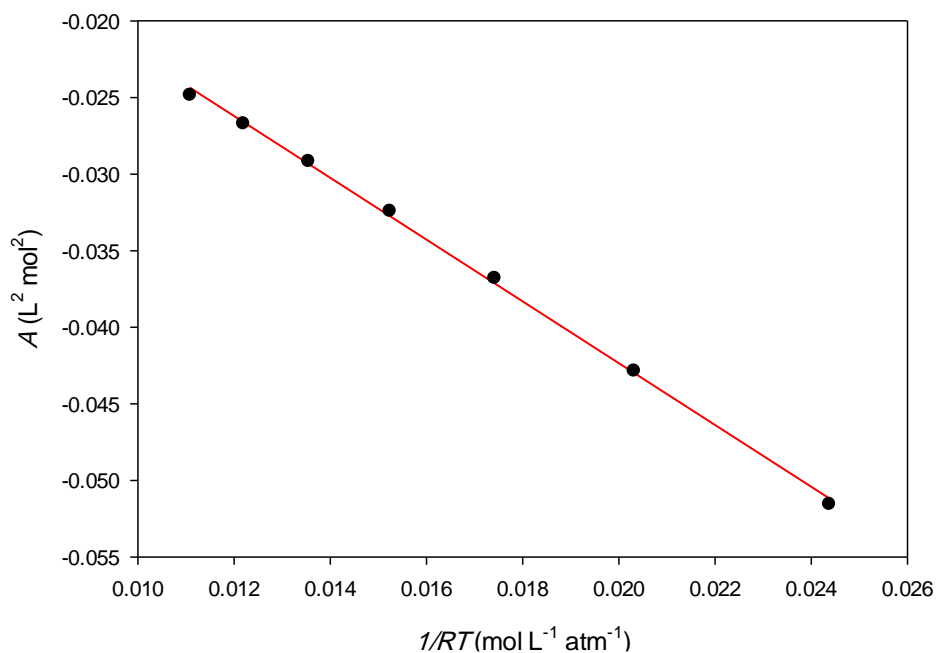
۳-۸- آینده‌نگری

- امکان بهبود نتایج با استفاده از مدل‌های پتانسیل پیشرفته‌تر.
- بهره‌گیری از مدل ارائه‌شده برای محاسبه‌ی سایر خواص انتقالی.
- بهره‌گیری از معادلات حالت دیگر که در محدوده‌ی گسترده‌تری از دما و چگالی معتبر هستند.
- در نظر گرفتن اثر تغییرات دما و چگالی بر روی پارامتر عمق پتانسیل چاه‌مربعی.

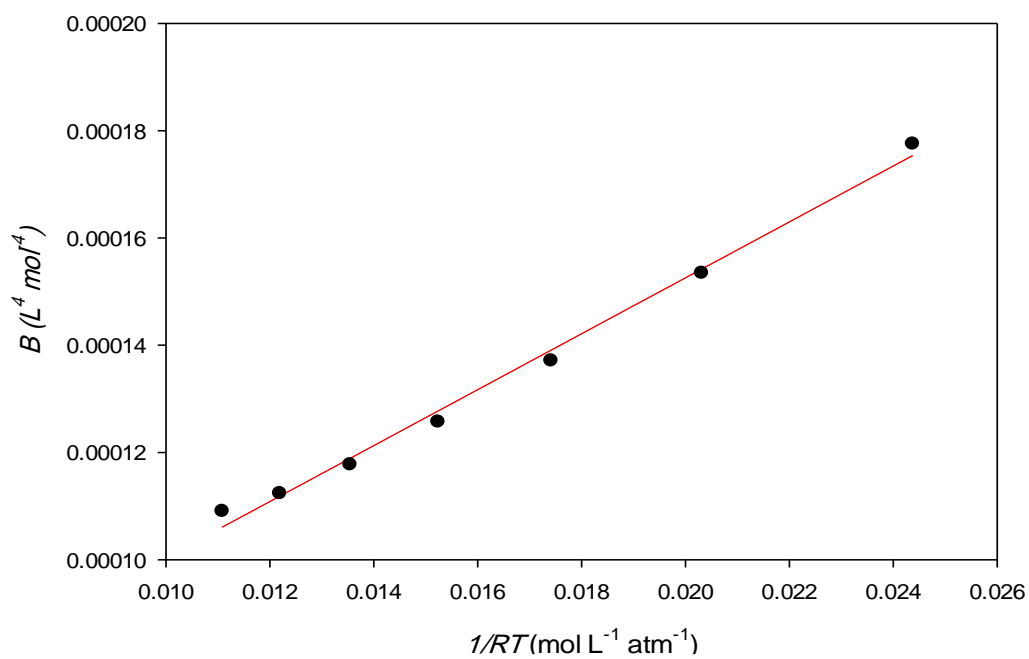
پیوست‌ها



شکل (پ ۱) نمودار $(Z - 1) / \rho^2$ بر حسب ρ^2 رو بیدیم مایع در محدوده‌ی دمایی $500\text{--}1600\text{ K}$ و چگالی $0.14\text{--}0.17\text{ MolL}^{-1}$.



شکل (پ ۲) نمودار تغییرات ضریب A بر حسب $1/RT$ برای رویدیم مایع در محدوده دمایی $500-1000$ K.



شکل (پ ۳) نمودار تغییرات ضریب B بر حسب $1/RT$ برای رویدیم مایع در محدوده دمایی $500-1000$ K.

منابع

- [۱] رحمتی ن، (۱۳۹۵) "پیش‌بینی ضریب نفوذ و کشش سطحی فلزات قلیایی مایع روبیدیم و سزیم با استفاده از مدل پتانسیل چاه مربعی"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۲] سیدین آزاد ف، (۱۳۸۵) "شیمی فیزیک مهندسی شیمی" انتشارات دانشگاه اصفهان، اصفهان..
- [۳] R.W. Fahien. (1983) " Fundamentals of transport phenomena", Mc Graw-Hill Book company, USA.
- [۴] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. (2007) " Transport phenomena", John Wiley & Sons.
- [\[۵\]https://en.wikipedia.org/wiki/Viscometer.](https://en.wikipedia.org/wiki/Viscometer)
- [۶] پارسافر غ، (۱۳۷۶) " سنتیک شیمیایی: مبانی و کاربردها"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [۷] سمیعی یزدی ه، (۱۳۸۳)، پایان‌نامه ارشد، " محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی سیالات در چگالی‌های بالا با استفاده از نظریه اصطکاک و پتانسیل جفت موثر"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۸] B. Najafi, Y. Ghayeb, G. A. Parsafar. (2000) "New correlation functions for viscosity calculation of gases over wide temperature and pressure ranges", Int. J. Thermophysics, 21, 1011-1031.
- [۹] D. G. Friend, J. C. Rainwater. (1984) "Transport properties of a moderately dense gas", Chemical Physics Letters, 107, 590-594.
- [۱۰] J. C. Rainwater, D. C. Friend. (1987) "Second viscosity and thermal-conductivity virial coefficients of gases: Extension to low reduced temperature", Physical Review A, 36, 4062.

- [۱۱] D. Pini, G. Jialin, A. Parola, L. Reatto. (2000) "Enhanced density fluctuations in fluid systems with competing interactions", *Chemical Physics Letters*, 327, 209-215.
- [۱۲] زارع ع، (۱۳۹۱)، پایان نامه ارشد، " کاربرد معادله‌ی حالت LIR برای محاسبه‌ی فاکتور ساختار سیال زنون " دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۱۳] L. Reich. (1998) "A modern core in statistical physics", John Wiley & sons, NewYork.
- [۱۴] H.Touba, G. A. Mansoori. (1997) "An analytic expression for the first shell of the radial distribution function", *Int. J. Thermophysics*, 18, 1217-1235.
- [۱۵] H.Touba, G. A. Mansoori, E. Matteoli. (1998) "Subcritical and supercritical water radial distribution function", *Int. J. Thermophysics* 19, 1447-1471.
- [۱۶] پارسافر غ، (۱۳۸۰)، " ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [۱۷] H. Farrokhpour, E. Satarinezhad. (2008)" A new analytical perturbed equation of state for hard chain fluids with attractive potentials of variable range", *Chem. Phys*, 348, 1-10.
- [۱۸] پراوسنیتیس ج، وفایی سفتی م، (۱۳۷۹)، " ترمودینامیک مولکولی تعادل‌های فازی سیال"، جلد دوم، دفتر نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران.
- [۱۹] C. M. Bride. (2006) " Computers and Liquid State Statistical Mechanics" CSTC. Spain.
- [۲۰] D. B. Atoms, G. Stell. (2004) " Reformulation of Weeks-Chandler-Andersen Perturbation Theory Directly in Terms of a Hard-Sphere reference system", *J. Phys. Chem. B*, 108. 6877-6882.
- [۲۱] L. L. Lee. (1998)" Molecular thermodynamics of nonideal fluids", Butter worth publisher, Oklhama.

- [۲۲] P. Sillern, J. P. Hansen. (2007) "Perturbation theory for system with strong short ranged interaction", J. Mole.Phys, 105, 1803-1811.
- [۲۳] L. Chun-Xi, W. Zi-Hao, L. Yi-Gui, L. Jiu-Fang. (2002) "Two-body integrals for hard spherefluid based on Tang–Lu RDF expression", Fluid Phase Equilib, 201, 37-45.
- [۲۴] R. S. Borry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) "Physical chemistry", John Wiley & Sons, New York.
- [۲۵] طبری نیا ف، (۱۳۸۰) "تابع همبستگی مستقیم سیالات چگال و ارائه معادلات حالت شبه سخت" ، دانشکده علوم، دانشگاه مازندران.
- [۲۶] E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) "A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures", J.Chem.Phys, 10, 4672-4678.
- [۲۷] G. J. Throp, R. J. Bearman. (1966) "The pair correlation function and thermodynamic properties for the Lennard- Joens (6-12) potential and the Percus- Yevick equation", Physia. 32, 1298-1311.
- [۲۸] R. O. Wattes. (1969) " Percus- Yevic approximation for the truncated Lennard-Jones(12-6) Potential applied to Argon" , J. Chem. Phys.50, 984-988.
- [۲۹] C. A. Croxton. (1978) "Introduction to liquid state", Johan Weily & Sons, New York.
- [۳۰] O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) "static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", Physica A, 325, 319-332.
- [۳۱] F. Kermanpour, M. Fattahi. (2009) " Prediction of structure factor behavior of mono atomic fluids using the HNC approximation and ISM equation of state ", J. Mol. Liq, 148, 13-17.
- [۳۲] N. Farzi, R. Safari. (2005) "Derivation of structure factor $S(Q)$, and direct correlation function of liquid alkali metals and simple using the LIR ", Fluid Phase Equilib, 236, 212-221.

- [۳۳] P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (1967) "Structure of liquids. IV. Direct correlation function of liquid Argon", J. Chem. phys, 46, 1412-1420.
- [۳۴] E. Keshavarzi, G. A. Parsafar. (2001) "The direct correlation function and its interpretation via the linear isotherm regularity", J. Phys. Soc. Jpn, 70, 1979-1985.
- [۳۵] 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, 3135-3143.
- [۳۶] D. A. Mcquari. (1975) "Statistical Mechanics", Hoeber and Rom, New York.
- [۳۷] D. Henderson, S. J. Davison. (1967) "Statistical mechanics", edited H. Eyring Academic, New York.
- [۳۸] J. K. Percus, G. J. Yevic. (1985) "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates", Phys. Rev, 110, 1-13.
- [۳۹] 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, 162-170.
- [۴۰] G. F. Mazenko. (2006) "Non equilibrium statistical mechanics", WILEY-VCH, Germany.
- [۴۱] A. V. Cruz, J. N. Herrera. (2008) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", Physica A, 387, 5696-6706.
- [۴۲] D. Henderson. (2010) "Condensed Matter Physics", Vo 13, No 1, 13002: 1-10.
- [۴۳] 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, 1-10.
- [۴۴] M. Kaliadoss, S. Ravi. (2002) "New method of determining the structure factor of real liquids and their mixtures using ultrasonic velocity", Physica.A, 312, 59-69.

- [۴۵] R. Winter, C. Pilgirm, E. Hensel. (1991) "The static and dynamic structure factor of expanded liquid alkali metals", J. Phys. I, 1, 54-49.
- [۴۶] P. A. Egelstaff. (1967) "An Introduction to liquid state", Academic London, England, 21-22.
- [۴۷] C. A. Croxton. (1978) "Introduction to liquid state physics", John Wiely & Sons, New York.
- [۴۸] B. Najafi, G. Parsafar, S. Alavi. (1995) "Investigation of some regularities for dense fluids using a simple equation of state", J. Phys. Chem, 99, 9248-9252.
- [۴۹] 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, 43-49.
- [۵۰] 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, 63-70.
- [۵۱] 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, 11073-11079.
- [۵۲] 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, 113-118.
- [۵۳] 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, 1407-1426.
- [۵۴] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cs.Rb>.
- [۵۵] N. Mehdipour. (2013) " Correlation for the viscosity of liquid alkali metals", Fluid Phase Equilibria, 355, 8-11

- [۵۶] 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, 1342-1345.
- [۵۷] M. Shimoji, T. Itami. (1986) "Atomic transport in liquid metals", United States.
- [۵۸] 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, 705-710.
- [۵۹] کشاورزی ع، (۱۳۸۹) "ترمودینامیک آماری سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو" انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [۶۰] 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, 13-18.
- [۶۱] D. Pini, A. Parola, L. Reatto. (2002) "A simple approximation for fluids with narrow attractive potentials", Mol. Phys, 100, 1507-1516.
- [۶۲] R. W. Ohse (1985) "Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals", Oxford, Blackwell.
- [۶۳] D. Henderson, E. W. Grundke. (1975) "Direct correlation function: Hard sphere fluid", J. Chem. Phys, 63, 601-607.
- [۶۴] J. N. Herrera, P. T. Cummings, H. Ruiz-Estrada. (1999) "Static structure factor for simple liquid metals", Mol. Phys, 96, 835-847.

Abstract

In this thesis, the viscosity of liquid alkaline metals including cesium and rubidium was calculated in a wide range of temperature and density. In this work, the direct correlation function of the fluid was calculated using the mean spherical approximation theory with the square-well potential based on the pair additivity approximation 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) using the linear was obtained isothermal regularity for cesium at a temperature range of 1000 – 500 K, and in a density range of 10.990 – 13.712 molL⁻¹, and for rubidium in the range of 1600-500 K and 10.462 to 17.277 molL⁻¹. The results obtained showed that in all studied states, the radial distribution function decreases with decreasing of density and temperature increasing. An effective molecular diameter was assumed for calculation the well Potential width parameter is also considered effectively, which can be calculated at any temperature and density. The diffusion coefficient of alkali metals at any temperature and density was calculated using the Einstein equation, the results obtained showed that the diffusion coefficient increases with increasing temperature and decreases with density. For diffusion coefficients the values obtained were compared with the available experimental data, in which showed a good process. Furthermore, the viscosity of cesium and rubidium liquids was investigated in different thermodynamic regions with proposed method. The results obtained were compared with the available experimental data, in which revealed a good process.

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



Faculty of chemistry

MSc Thesis in Physical Chemistry

**Calculation of Viscosity for the Rb and Cs liquid alkali metals using the
squer-well fuild**

By: soheila isvand cheraghi

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

June 2019