



دانشکده شیمی رشته شیمی گرایش شیمیفیزیک

پایاننامه کارشناسی ارشد

بررسی خواص ترمودینامیکی سیالات تک اتمی با استفاده از مدل پتانسیل ساترلند

نگارنده: صمد متینی فرد

استاد راهنما: دکتر حسين نيکو فرد

شهريور ۹۸

تقديم به پدر و مادر عزيزم

شکر و سپاس خدا راکه بزرگترین امید و باور در لحظه لحظهی زندگی است. پروردگارا:

نه میتوانم موهایشان را که در راه عزت من سفید شده سیاه کنم و نه برای دستهای پینه بستشان که ثمرهی تلاش برای افتخار من است مرهمی دارم پس توفیق ده که هر لحظه شکرگذارشان باشم و ثانیه های عمرم را در عصای دست بودنشان بگذرانم. حال این برگ سبزی است تحفه ی درویش تقدیم به آنان

نی تھشتی زیر پات ہو دل تو پرغمہ تو خرای قلبمی ہو تھشتم سیت کمہ

تشكر وقدرداني

نمی توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استادان خویش آشکار سازم که هر چه گویم کم گفتم. تقدیم به (دکتر حسین نیکوفرد) استادی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت، عاشقانه سوخت تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راه ما باشد.

تعهد نامه

اینجانب صمد متینی فرد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایاننامه تعیین خواص ترمودینامیکی سیالات تک اتمی با استفاده از مدل پتانسیل ساترلند تحت راهنمائی دکتر حسین نیکو فرد متعهد می شوم. تحقیقات در این پایاننامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است. در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است. مطالب مندرج در پایاننامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج بانام « دانشگاه صنعتی

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود میباشد و مقالات مستحرج 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 پایاننامه تأثیرگذار بودهاند در مقالات مستخرج از پایاننامه رعایت می گردد.

در کلیه مراحل انجام این پایاننامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفادهشده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.

در کلیه مراحل انجام این پایاننامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفادهشده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاريخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامههای رایانهای، نرمافزارها و تجهیزات ساختهشده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود میباشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایاننامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیدہ

در این پایاننامه، برخی خواص ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد هلمهولتز، انرژی درونی، ضریب تراکمپذیری و ضریب دوم ویریال برای سیالات تک اتمی شامل آرگون، کریپتون و زنون در نواحی مختلف ترمودینامیکی محاسبه گردید. برای این منظور، از مدل پتانسیل ساترلند و تابع توزیع شعاعی کرات سخت برای محاسبه فاکتور ساختار سیال استفاده شد. خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از روش حل معادلات انتگرالی با نتایج تجربی قابل دسترس در گستره وسیعی از دما و چگالی مقایسه شد. روش حل معادلات انتگرالی با نتایج تجربی قابل دسترس در گستره وسیعی از دما و چگالی مقایسه شد. رفتار انرژی درونی را پیش بینی نماید. همچنین بررسی نتایج بدستآمده برای ضریب تراکم پذیری و مقایسه آن با مقادیر تجربی نشان داد که مدل پتانسیل به کار رفته قادر است به خوبی مقایسه آن با مقادیر تجربی نشان داد که مدل ارئه شده از توافق خوبی با مقادیر تجربی ضریب تراکم-مقایسه آن با مقادیر تجربی نشان داد که مدل ارئه شده از توافق خوبی با مقادیر تجربی ضریب تراکم-مقایسه آن با مقادیر تجربی نشان داد که مدل ارئه شده از توافق خوبی با مقادیر تجربی ضریب تراکم-یزدیری را در گستره ای از دما و چگالی برخوردار است. در تمام موارد، استفاده از پارامترهای بین مولکولی موثر شامل قطر مولکولی و عمق چاه پتانسیل موجب بهبود نتایج به دست آمده در نواحی مختلف ترمودینامیکی گردید. در پایان، وابستگی پارامترهای بین مولکولی موثر به دما مورد بررسی قرار گرفت.

كلمات كليدى: سيالات تك اتمى، خواص ترموديناميكى، پتانسيل ساترلند، تابع توزيع شعاعى كرات سخت، فاكتور ساختار .

مقالات استخراجشده از پایاننامه:

محاسبه خواص ساختاری و ترمودینامیکی سیال آرگون با استفاده از مدل برهمکنش ساترلند.

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

پیشبینی خواص ترمودینامیکی سیال آرگون با استفاده از مدل پتانسیل ساترلند.

سومین سمینار شیمی کاربردی ایران ۱۳۹۷، دانشگاه بوعلی سینا همدان، همدان، شهریور ۱۳۹۷.

فهرست مطالب

فصل اول:مبانی نظری سیالات چگال
1-1- تعريف سيال
۲-۱- سیال چگال
۱–۳– مدل های پتانسیل بین مولکولی
۱–۳-۱ پتانسیل کرات سخت:۶
۲-۳-۱ پتانسیل کرات نرم۷
۱–۳–۳ پتانسیل ساترلند۷
۸-۳−۴- پتانسیل لنارد-جونز (n-m):۸
۱–۳–۵– پتانسیل چاہ مربعی
۱-۳-۶- پتانسیل کیهارا۱۰
۱–۳–۷– پتانسیل استوک–مایر
۱–۳–۸– پتانسیل یوکاوا۱۰
۱-۴- تقریبهای اساسی در نظریه ساختار سیال چگال۱۲
۱-۴-۱ تقریب هایپرنتدچین (HNC)
۲-۴-۱ تقریب پرکاش-ایویک (PY)
۱-۴-۴ - تقریب میانگین کروی (MSA) ۱۸
۱۹-۵- نظریه ی اختلال
1-9- توابع توزيع
1-8-1- تابع توزيع شعاعى
۱–۶–۲– تابع همبستگی مستقیم۳۱
۱–۶–۳– تابع همبستگی کل۳۱
۳۱-۶-۳- تابع همبستگی کل۳۱ ۱-۷- فاکتور ساختار سیال
۳۱-۶-۳- تابع همبستگی کل۳۵ ۱-۷- فاکتور ساختار سیال ۱-۸- مروری بر کارهای گذشته
۲۱-۶-۳- تابع همبستگی کل۳۵ ۱-۷- فاکتور ساختار سیال ۱-۸- مروری بر کارهای گذشته ۳۷ ۱-۹- هدف از تحقیق
۳۱-۶-۳- تابع همبستگی کل۳۵ ۱-۷- فاکتور ساختار سیال ۱-۸- مروری بر کارهای گذشته۳۷ ۱-۹- هدف از تحقیق فصل دوم:
۳۹
 ۳۱-۹-۳- تابع همبستگی کل۳۱ ۳۵-۳۰- فاکتور ساختار سیال۳۷ ۳۸- مروری بر کارهای گذشته۳۷ ۳۸- مدف از تحقیق۳۸ فصل دوم:۳۹ ۲۹۳۹ ۲۹۳۹ ۲۹۳۹ ۲۹۳۹ ۲۹
 ۲۱-۶-۳- تابع همبستگی کل ۲۵-۳- فاکتور ساختار سیال ۲۷- مروری بر کارهای گذشته ۲۸- مروری بر کارهای گذشته ۲۹- هدف از تحقیق ۲۹- هدف از تحقیق ۲۹- مول دوم: ۲۹- محاسبات ۲۹- روش محاسبه خواص ترمودینامیکی ۲۹- ارزی آزاد هلمهولتز.

۴۳	۲-۱-۲- ضریب تراکم پذیری
۴۵	۲-۱-۴ ضریب دوم ویریال
¢δ(σef	۲-۲- محاسبهی پارامترهای بین مولکولی موثر (<i>Eeff</i> و ^{<i>f</i>}
۴۷	فصل سوم:
۴۷	بحث و نتیجه گیری
۴۸	۳–۱– رفتار پتانسیل ساترلند
۵۰	۳-۲- منحنی تابع توزیع شعاعی
۵۲	۳-۳- محاسبهی فاکتور ساختار سیالات
۵۵	۳-۴- محاسبهی انرژی آزاد هلمهولتز
۵۹	۳-۵- محاسبهی انرژی درونی
۶۲	۳-۶- محاسبهی ضریب تراکم پذیری
۶۷	۳-۷- محاسبهی ضریب دوم ویریال
٧٢	۸–۳– محاسبهی قطر مولکولی موثر
٧۴	۹-۹- محاسبهی عمق چاه پتانسیل موثر
٧۶	نتیجه گیری
٧۶	آینده نگری
٧٩	پيوست ها
1+9	منابع

فهرست شکل ها

شکل(۱-۱): منحنی تغییرات پتانسیل کرات سخت بر حسب فاصله بینمولکولی برای سیال نوعی
شکل(۱-۲): منحنی تغییرات پتانسیل کرات نرم بر حسب فاصله بینمولکولی برای سیال نوعی۷
شکل(۱-۳): منحنی تغییرات پتانسیل ساترلند بر حسب فاصله بینمولکولی برای سیال نوعی۸
شکل(۱-۴) : منحنی تغییرات پتانسیل لنارد-جونز برای سیال نوعی۹
شکل(۱–۵): مقایسهی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب HNC و شبیه سازی مونت کارلو
۹
شکل(۱-۶): مقایسهی بین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب PY و شبیه سازی مونت کارلو[۲]
۱۸
شکل(۱–۲): تغییرات تابع (G(R) برحسب فاصلهی کاهش یافته $r\delta$ برای یک سیال نوعی در دما و چگالی مشخص. ۲۵
شکل(۱-۸): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها بر اساس فاصله کاهش یافته[۶۷] ۳۴
۵۰ شکل(۳–۱): منحنی تابع پتانسیل ساترلند سیال نوعی بر حسب فاصلهی بین مولکولی در $\Gamma = 6$
۵۱ شکل(۲-۳) : دیاگرام تاثیر پارامتر \mathfrak{Z} در مدل پتانسیل ساترلند (u_{sT}) در $\gamma = 6$
۵۲ شکل(۳-۳): دیاگرام تاثیر پارامتر γ در معادله پتانسیل ساترلند با $\epsilon = 2$
شکل(۳-۴): منحنی تابع توزیع شعاعی بر حسب فاصلهی بین مولکولی در ۵.9 $**$
شکل(۳-۵): دیاگرام تاثیر چگالی بر روی تابع توزیع شعاعی (G(R)
شکل (۳-۶): تغییرات نمودار فاکتور ساختار سیال آرگون در چگالی کاهش یافته 0.5 •= م ۵۵
۵۶ شکل(۲-۳): تغییرات نمودار فاکتور ساختار سیال کریپتون در چگالی کاهش یافته 0.5 – $ ho^{*}=0.5$ و
شکل (۳-۸): تغییرات دیاگرام فاکتور ساختار سیال زنون در چگالی کاهش یافته 0.5 • • م و $\sigma = 4.26$
شکل(۳-۹): دیاگرام تغییرات نمودار (S(K) سیال آرگون در چندین چگالی کاهش یافته
شکل (۳-۱۰): تاثیر دما در نمودار انرژی آزاد هلمهولتزF سیال آرگون در محدوده چگالی مشخص۵۸
شکل (۳–۱۱): تاثیر دما در نمودار انرژی آزاد هلمهولتزF سیال کریپتون در محدوده چگالی مشخص۵۹
شکل (۳–۱۲): تاثیر دما در نمودار انرژی آزاد هلمهولتزF سیال زنون در محدوده چگالی مشخص۵۹
شکل (۳–۱۳): تاثیر چگالی در نمودار انرژی آزاد هلمهولتز F سیال آرگون در محدوده دمایی مشخص
شکل (۳-۱۴): تاثیر دما در نمودار انرژی درونی U سیال آرگون در محدوده چگالی مشخص۶۱

شکل (۳–۱۵): منحنی تغییرات انرژی درونی سیال آرگون بر حسب [•] T در چگالیهای مختلف
شکل (۳-۱۶) : مقایسه منحنی منفی انرژی درونی با مقادیر تجربی در دمای مشخص T=200K و محدوده چگالی
مشخص[۷۸]
شکل (۳-۱۷): تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال آرگون در T ثابت و محدوده چگالی مشخص
شکل (۳–۱۸): منحنی تغییر ضریب تراکم سیال کریپتون در دمای T=400
شکل (۳–۱۹): تغییر ضریب تراکم سیال زنون در دمای T=300
شکل (۳-۲۰): تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال آرگون بر حسب دمای کاهش یافته T ●= KT در چگالی ثابت
99
شکل (۳-۲۱): تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال کریپتون بر حسب دمای کاهش یافته T •= KT در چگالی ثابت
۶۷
شکل (۳-۲۲): تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال زنون بر حسب دمای کاهش یافته T •= KT <i>e</i> در چگالی ثابت . ۶۸
شکل (۳-۲۳) : مقایسه منحنی ضریب تراکم پذیری با دادههای تجربی در دمای T=250K و محدوده چگالی معین
۶۸[٧٨]
شکل (۳-۲۴) : نمودار تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در چگالی کاهش یافتهی ۵ =• م و محدوده دمایی
مشخص
شکل (۳–۲۵) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در دمای $T=200K$ و محدوده چگالی مشخص ۷۰
شکل (۳-۲۶) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در چند چگالی کاهش یافته و محدوده دمایی
مشخص۷۱
شکل (۳-۲۷) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال کریپتون در چند چگالی کاهش یافته و محدوده دمایی
مشخص
شکل (۳–۲۸) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در چندین دمای مختلف و محدوده چگالی
مشخص
شکل (۳-۲۹) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال کریپتون در چندین دمای مختلف و محدوده چگالی مشخص
٧٣
شکل (۳-۳۰) : منحنی تغییرات قطر مولکولی موثر سیال آرگون برحسب دما و با استفاده از پارامتر عمق چاه پتانسیل

شکل (۳-۳) : منحنی تغییرات قطر مولکولی موثر سیال زنون در محدوده مختلف دما و با استفاده از پارامتر عمق چاه
پتانسیل موثر۷۵
شکل (۳-۳۲) : منحنی تغییرات قطر مولکولی موثر سیال کریپتون در محدوده مختلف دما و با استفاده از پارامتر عمق
چاه پتانسیل موثر۷۵
شکل (۳–۳۳) : منحنی تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر سیال آرگون بر حسب دما و با استفاده از مقادیر تجربی ضریب
دوم ويريال ۷۶
شکل (۳-۳۴) : منحنی تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر سیال زنون بر حسب دما و با استفاده از مقادیر تجربی ضریب
دوم ویریال ۷۷
شکل (۳-۳۵) : منحنی تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر سیال کریپتون بر حسب دما و با استفاده از مقادیر تجربی
ضریب دوم ویریال ۷۷

فهرست جداول

جدول(۱-۳): تقسیمبندی انواع خوشههای مولکولی در بسط دیاگرامی تابعC(R) [۲۸]

فصل اول:مبانی نظری سيالات چگال

١

۱–۱– تعريف سيال

یک سیال حاوی ذراتی است که به آسانی حرکت کرده تسلیم فشار شده و قابلیت جاری شدن دارد و موقعیت نسبی آنها بدون جدایی جرم تغییر می کند. در تعریفی دیگر سیال انبوهی از ملکولها با حرکت ثابت است که متوسط مسیر آزاد مولکولی در آنها حدود ۰٫۰۶ میلی متر می باشد [۱]. سیالات به مایعات و گازها تقسیم می شوند، مایع در برابر فشار و متراکم شدن مقاوم است. مایع شکل خود را مطابق شکل ظرف با یک سطح آزاد در بالا تغییر می دهد. از طرف دیگر گاز به راحتی منقبض و منبسط شده و ظرف اطراف خود را بدون هیچ سطح آزادی پر می کند. بنابراین یک مشخصه مهم سیال، تراکم پذیری آن می باشد. یک جسم جامد کشسان در برابر تنش کششی، فشاری یا برشی از خود مقاومت نشان می دهد. در صورتی که یک سیال فقط در برابر تراکم از خود مقاومت نشان می دهد. به عبارت دیگر فشار سیال در مقابل تراکم افزایش مییابد. این مشخصه تراکمپذیری نامیده میشود. بطور کلی مایعات، سیالات تراکم ناپذیر و گازها سیالات تراکمپذیر نامیده میشوند [۲].

۲-۱- سیال چگال

سیالات چگال سیالاتی هستند که دارای دو ویژگی مهم میباشند. اول اینکه تراکم در آنها بدلیل وجود نیروهای دافعه به سختی انجام میشود، دوم اینکه برهمکنش یکسانی بین جفتهای تشکیل دهنده سیستم حاکم است. بطوری که تمام سیستمها از قاعدهبندیهای^۱ یکسانی نظیر معادله تیت^۲، معادله مارناگان^۳، معادله کلازیوس-کلاپیرون^۴، قانون قطرهای محدود به خط راست^۵، خط زینو^۶ و قاعده هوانگ و اکانل^۷ تبعیت میکنند. اصولاً بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار مشکل

² Tait

- ⁴ Clasius-Clapeyron
- ⁵ Low of rectilinear diameter
- ⁶ Zeno-Line

¹ Regularities

³ Marnagan

⁷ Huang and O .canell

است زیرا توزیع ذرات در سیستم نه مانند گاز رقیق بصورت کاملا تصادفی است و نه مانند جامدات بصورت منظم است. به عبارت دیگر در سیستمهای چگال، نه بینظمی کامل (توزیع تصادفی) و نه نظم سراسری (حالت بلوری) وجود دارد بلکه فقط یک نظم موضعی موجود است [۳].

تا حوالی سال ۱۹۷۰ نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیالات متراکم مشخص نبود اما در دهههای اخیر استفاده از کامپیوترهای مدرن و تکنیکهای شبیه سازی مولکولی^۱ نظیر مونت کارلو^۲ و دینامیک مولکولی^۳ بطور وسیعی برای محاسبه *ی خواص ترمودینامیکی* و خواص انتقالی سیالات به کار می رود [۳]. این مطالعات نشان داده است که در سیالات چگال، نظم ذرات، موضعی و کوتاه برد است. از این رو نیروهای دافعه ی بین مولکولی نقش اصلی را در سیالات چگال، بر عهده دارند [۵،۴]. برای تایید این موضوع، ورلت^۴، فاکتور ساختار^۵ سیال را با استفاده از دینامیک مولکولی و انتخاب برهم کنشهای مولکولی یک سیستم با مدل پتانسیال لنارد-جونز بررسی کرد و نتیجه گرفت در چگالیهای بالا، فاکتور ساختار یک سیال واقعی به خوبی با فاکتور ساختار کرات سخت مطابقت دارد [۳]. در حقیقت پیچیدگی بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی را می توان به این علت داست که خواص سیالات چگال عمدتا به رفتار دسته جمعی مولکول ها مربوط است زیرا حضور مولکول های همسایه در اطراف مولکول مرکزی، خواص آن نظیر توزیع بار الکتریکی را شدیدا تحت تاثیر قرار می دهد [۶].

هرچند در سالهای اخیر تلاشهای فراوانی برای محاسبه و بررسی خواص سیالات چگال صورت گرفته ولی توسعه و شناخت در این زمینه به تحقیقات بیشتری احتیاج دارد. هدف نهایی از توصیف مکانیک آماری در این زمینه، برقراری ارتباط بین خواص ماکرسکوپی قابل مشاهده با جزئیات بین مولکولی ذرات سیستم است براین اساس برای توصیف ساختار و خواص ترمودینامیکی این سیالات

¹ Molecular simolation

² Monte carlo

³ Molecular dynamic

⁴ Verlet

⁵ Structure factor

نظریههای مختلفی مانند نظریه لنارد-جونز-دونشایر ^۱ ، معادله حالت ویریال ^۲ و....ارائه شده است [۸،۹]. امروزه مطالعه یساختار سیالات چگال با استفاده از آزمایشات پراکندگی ^۳ اشعه ی X و نوترونی و پی بردن به نظم کوتاه برد در این سیالات موجب ارائه نظریههای جدیدی براساس توابع توزیع گردیده است. یکی از این توابع، تابع همبستگی جفت^۴ یا تابع توزیع شعاعی ^۵ (RDF) است که با (g(r) نمایش داده می شود. این تابع اهمیت خاصی در نظریه ی سیالات چگال دارد زیرا اگر انرژی سیستم N ذرهای با تقریب جمع پذیر جفت گونه⁹ در نظر گرفته شود، در این صورت می توان تمام کمیتهای ترمودینامیکی سیال را بر حسب این تابع بدست آورد.

سیالات ساده به آن دسته از سیالاتی گفته می شود که برهمکنش های بین مولکولی آن ها دارای تقارن کروی بوده و نیروها از نوع مرکزی هستند و از طریق مرکز جرم مولکول اعمال می شوند (نیروهایی که فقط به فاصله دو مولکول از یکدیگر بستگی دارد). در این سیالات انرژی پیکربندی سیستم با فرض جمع پذیری جفت گونه بصورت معادلهی (۱–۱) نشان داده می شود:

$$u(1,2,3...,N) = \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \sum_{i}^{N} u(r)$$
(1-1)

که (*N*.... انرژی پیکربندی سیستم N ذرمای، (*ij*) برهم کنش جفت و فاکتور ۱/۲ برای اجتناب از دو بار شمارش برهم کنشهای جفت است [۲،۸]. برای در نظر گرفتن پتانسیلهای سه ذرمای و بالاتر، پتانسیل را بصورت پتانسیل جفت موثر که دربرگیرندهی اثرات محیط در انرژی پیکربندی است، لحاظ کردمایم. شاید بهترین مثال برای سیالات ساده، گازهای نادر باشند که دارای برهم کنشهایی هستند که فقط تابع فاصلهی بین مولکولی هستند[۲].

¹ Lennard-jones-Devonshire

² Virial equation state

³ Scattering

⁴ Pair correlation function

⁵ Radial distribution function

⁶ Pairwise additivey approximation

۱–۳– مدل های پتانسیل بین مولکولی

پایداری کلیه مواد به حضور نیروهای بین مولکولی وابسته است به همین دلیل مطالعه ی برهم کنشهای بین مولکولی که از عوامل بنیادی در نظریههای مدرن و شبیه سازی مولکولی هستند [۱۰] و بسیاری از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مواد به آنها وابسته است، از اهمیت خاصی برخوردار است. معرفی یک تابع منحصر به فرد برای پتانسیل برهم کنشها که توافق خوبی با نتایج حاصل از دادههای تجربی برای خصوصیات انتقالی و خصوصیات تعادلی^۱ داشته باشد، بسیار مشکل است و از طرفی پیدا کردن پتانسیلی که بتواند در ناحیه یوسیعی از حالتهای ترمودینامیکی مختلف دقیق باشد بسیار مهم است. مهمترین مدلهای پتانسیل به شرح زیر می باشند.

> ۱-پتانسیل کرات سخت^۲(HS) ۲- پتانسیل کرات نرم^۳(SS) ۳-پتانسیل چاه مربعی^۴ (SW) ۴-پتانسیل ساترلند^۵(ST) ۵-پتانسیل یوکاوا^۶ (YU) ۶-پتانسیل لنارد-جونز^۷(LJ)

⁶ Yukawa

¹ Equilibrium

² Hard Sphere

³ Soft Sphere

⁴ Square well

⁵ Sutherland

⁷ Lennard-jones

⁸ Kihara

۸-پتانسیل نمائی ۹-پتانسیل استوک-مایر ^۱

۱-۳-۱- پتانسیل کرات سخت:

سادهترین مدل برای یک اتم، یک کرهی صلب و نفوذناپذیر است. چنین کرهای را میتوان با تابع پتانسیل یک پارامتری زیر توصیف کرد [۳]:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \le \sigma \\ 0 & r \ge \sigma \end{cases}$$
(Y-1)

در این رابطه σ قطر کره است. بر اساس این مدل دو مولکول تا زمانی که بر هم مماس نشوند انرژی برهم کنش ندارند ولی به محض تماس آن دو، پتانسیل با شیب نامحدودی افزایش مییابد. در این پتانسیل سهمی برای جاذبه وجود ندارد و رفتار دافعه شبیه مولکولهای واقعی است اما شیب تندتری دارد [۳].



شکل(۱-۱): منحنی تغییرات پتانسیل کرات سخت بر حسب فاصله بینمولکولی برای سیال نوعی

¹ Stockemayer

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 می شود:

$$u(r) = \frac{K}{r^n} \qquad n > 3 \tag{(7-1)}$$

که K یک ثابت است [۳].



شکل(۱-۲): منحنی تغییرات پتانسیل کرات نرم بر حسب فاصله بینمولکولی برای سیال نوعی

۱–۳–۳ پتانسیل ساترلند

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

به تدریج و به طور پیوسته با افزایش r کاهش مییابد. این مدل پتانسیل به صورت زیر نمایش داده می شود [۳].

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \le \sigma \\ \frac{-\varepsilon}{x^{\gamma}} & r > \sigma \end{cases}$$
(*-1)

که $x = rac{r}{\sigma}$ و γ عرض چاه پتانسیل میباشد.



شکل (۱-۳): منحنی تغییرات پتانسیل ساترلند بر حسب فاصله بینمولکولی برای سیال نوعی

این تابع یک مدل واقعی نیست ولی با این حال ضریب دوم ویریال و خواص انتقالی را می توان با این مدل محاسبه کرد.

1-۳-۴ پتانسیل لنارد-جونز (n-m):

مدل پتانسیل لنارد-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 . شاید پرکاربردترین مدل پتانسیلی که برای محاسبات تئوری استفاده شده است مدل پتانسیل لنارد-جونز (n-m) که اغلب به عنوان پتانسیل ۶-n معروف است [۳]:

$$u(\mathbf{r}) = \varepsilon \left\{ \frac{6}{n-6} \left[\frac{\mathbf{r}_{\mathrm{m}}}{\mathbf{r}} \right]^{\mathrm{n}} - \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}-6} \left[\frac{\mathbf{r}_{\mathrm{m}}}{\mathbf{r}} \right]^{6} \right\}$$
 (Δ-1)

در رابطهی (۱–۵)، ٤ عمق چاه پتانسیل است که حداقل آن در $r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ واقع شده و σ مقدار r در u(r)=0 است. شکل عمومی پتانسیل لنارد-جونز بصورت زیر است:

$$u(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}$$
(9-1)

این پتانسیل نخستین بار توسط لنارد و جونز برای مطالعه خواص ترمودینامیکی گازهای نجیب، به ویژه ضرایب ویریال آنها پیشنهاد شد، اما بعد از آن برای مطالعه سیستمهای متنوعی به کار رفته است. پتانسیل (۶–۱۲) لنارد-جونز متداول ترین شکل این پتانسیل است که بصورت زیر نوشته می شود:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]$$
(Y-1)



شكل(۱-۴) : منحنى تغييرات پتانسيل لنارد-جونز براى سيال نوعى

در شکل (۱-۴) جمله جاذبهای مربوط به برهم کنش پراکندگی دوقطبی دوقطبی است. دافعه نیز با جمله توانی مرتبه دوازدهم تقریب می شود و در شکل بصورت یک دیواره با شیب مثبت تند در فاصلههای کمتر از σ قابل مشاهده است.

۱–۳–۵– پتانسیل چاہ مربعی

پتانسیل چاه مربعی توسعهای از پتانسیل کرات سخت است که شامل یک جملهی جاذبه بوده و هنوز آنقدر ساده است که میتوان آن را به صورت تحلیلی بررسی کرد. سادهترین مدل پتانسیل که از دو قسمت جاذبه ودافعه تشکیل شده است پتانسیل چاه مربعی میباشد[۳].

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \le \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r \le \lambda \sigma \\ 0 & r > \lambda \sigma \end{cases}$$
(\lambda-\)

این پتانسیل، کرات سختی با قطر σ را معرفی می کند که با کره جاذبه ای با نیروی ع وبا شعاع $\lambda \sigma$ احاطه می شوند λ عرض چاه جاذبه را نشان می دهد که مقدار آن بزرگتر از یک است. این مدل سه پارامتر تنظیم پذیر دارد(λ ، σ ، ε) که می تواند برای محاسبه ی دومین و سومین ضریب ویریال و ضرایب انتقالی به کار می رود.

۱–۳–۶– پتانسیل کیهارا

در برخی مسائل، اندازه مولکولها اهمیت دارد. انباشته شدن مولکولها در یک شبکه بلوری و در یک مایع و معادله حالت کاهش یافته از جمله این مسائل هستند. کی هارا به منظور لحاظ کردن اندازه ی مولکول مورد مطالعه، اصلاحی برای پتانسیل لنارد-جونز پیشنهاد داد به این صورت که هر مولکول بصورت تقریبی با یک چرخنده محدب نشان داده می شود و فاصله مورد استفاده در پتانسیل بین مولکولی برابر فاصله بین سطوح این اجسام است. پتانسیل کی هارا به شکل زیر است [۱۱]:

$$u(\rho) = \varepsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^6 \right] \tag{9-1}$$

که p کمترین فاصله میان سطوح مولکولهای برهم کنش کننده برای یک صورتبندی خاص یا به بیان سادهتر، فاصله بین نزدیکترین نقاط مولکولها است. بنابراین این پتانسیل، به فاصلهی بین مرکز جرم مولکول ها و همچنین اندازه و آرایش نسبی مولکول ها بستگی دارد. ε عمق چاه پتانسیل را تعیین می کندکه حداقل آن در ρ_0 واقع شده است.

در برهم کنش بین دو مولکول قطبی، سهم مازاد الکترواستاتیکی در انرژی جاذبهی بلندبرد وجود دارد. این سهم اضافی در تابع مدل پتانسیل استوک-مایر گنجانده شده است [۱۲]. معادلهی ریاضی این پتانسیل عبارتست از:

$$u(r,\theta_1,\theta_2,Q) = 4\sum \left[\left[\frac{\sigma'}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma'}{r} \right]^6 \right] - \left(\frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \right) \xi(\theta_1,\theta_2,Q)$$
(1.-1)

$$\sum_{k=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{j=1}^{n$$

$$\xi(\theta_1, \theta_2, Q) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin Q \tag{11-1}$$

و P_2 و Q زوایای دو قطبی نسبت به خط متصل کنندهی مراکز جرم دو مولکول، \mathfrak{F} و \mathfrak{O} ، پارامترهای \mathfrak{O}_1 تنظیم پذیر هستند.

۱–۳–۸– پتانسیل یوکاوا

این مدل پتانسیل با دافعه مغزی سخت، یکی از مدلهای بسیار پرکاربرد در توصیف برهم کنشهای سیستمهای فیزیکی است. معادلهی ریاضی این پتانسیل بصورت زیر بیان میشود [۱۳]:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \le \sigma \\ -\frac{\varepsilon}{kT} \frac{\exp\left[-\lambda\left(\frac{r}{\sigma}-1\right)\right]}{\frac{r}{\sigma}} & r > \sigma \end{cases}$$
(17-1)

در اینجا σ قطر کرهی سخت و k ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، z انرژی در نقطهی تماس، λ برد جاذبهی پتانسیل یوکاوا را نشان میدهد. این پتانسیل دارای ویژگیهای زیر است:

۱- چون واجد هر دو جملهی دافعه و جاذبه است، بنحو مطلوبی برهم کنشهای مولکولی را نشان داده و پدیدههای فیزیکی را توجیه می کند.

۲- برای سیستمهای مختلف مثل سیالات خنثی ساده، پلیمرها، امولسیونها، سیالات چگال، فلزات مایع، کلوییدها و الکترولیتهای قوی قابل استفاده است.

۳- با تغییر پارامتر λ، قابلیت انطباق پذیری با سیستم های گوناگون فیزیکی را دارد و به این ترتیب از پتانسیل های منعطف است [۱۴].

این پتانسیل برای بررسی خواص انتقالی در مولکولهای غیرکروی بعلت اینکه از تقریب زاویهای میانگین^۱ استفاده میکند مناسب نیست، چرا که خواصی چون ویسکوزیته آنها در هر راستا مقدار متفاوتی است، اما در بررسی خواص تعادلی چنین مشکلی پیش نمیآید. بنابراین با وجود اینکه پتانسیل یوکاوا یک مدل پتانسیل است که تنها پارامتر فاصله را لحاظ میکند، اما برای مولکولهای قطبی نیز قابل استفاده است [۱۵].

۱–۴– تقریبهای اساسی در نظریه ساختار سیال چگال

از جمله نظریههای مشهور در بررسی سیالات چگال تقریبهای PY^۲ و HNC^۳ هستند. در این تقریبها راش بروک^۴ و اسکوینز^۵ نشان دادند که تابع همبستگی مستقیم میتواند به صورت بسط چند جملهای بر حسب چگالی نوشته شوند [۲].

$$c(r_{12}) = \sum_{N \ge 1} a_{n+1}(r_{12})\rho^{n-1}$$
(1) (1)

¹ Average angular approximation

² Percus-Yevick

³ Hypernetted Chain

⁴ Rush Brooke

⁵ Scoin

:که ضرایب
$$a_{n+1}(r_{12})$$
 عباتند از $a_{n+1}(r_{12})$

$$a_{n+1}(r_{12}) = \frac{1}{(n-1)!} \int_{i>j}^{N} \prod f(ij) dr_3 \dots dr_{N-1}$$
(14-1)

ضریب
$$a_2$$
 که در تابع f-مایر ، $a_2(r_{12}) = f(r_{12})$ ،است جمله یاصلی را در بسط فوق تشکیل می دهد.

میتوان بسط راش بروک و اسکوینز را به صورت نموداری نیز نشان داد که در این حالت ممکن است جملاتی در بسط وجود داشته باشد که با یکدیگر جمع شده و معادلهی بستهای را برای توابع همبستگی ایجاد کند. به همین دلیل تقریبهای PY و PN در بسط نموداری فقط شامل آن دسته از جملاتی میشوند که بتوانند عبارت بستهای را برای تابع (c(r) ارائه دهند. طبقه بندی اصلی و ویژگیهای این نمودارها در جدول (1–۱) آورده شده است. با اینکه (c(r) زیر مجموعهای از (r) است اما نمودارهای نمودارها در جدول (1–۱) آورده شده است. با اینکه (r) نمایندهی جمع کل بر روی همهی نمودارهای (r) B(r) و (r) B(r) با یکدیگرمتفاوت هستند. (r) مناینده جمع کل بر روی همهی نمودارهای مجموعه که شامل (r) نیز میشود، میباشد. در حالی که (r) نشاندهندهی جمع بر روی نمودارهای فاقد پیوند یعنی (21) *f* است همچنین جمع بر روی نمودارهای باقیمانده (E(r) میتوان توابع همبستگی میشود که به آن نمودارهای پایهای نیز گفته میشود. مطابق با جدول (1–۱) میتوان توابع همبستگی مختلف (نظیر (r),c(r) و ...) h(r) را مستقیما به صورت ترکیب خطی از نمودارهای موجود در بسط معادلهی

$$h(r) = C(r) + B(r) + E(r) \tag{12-1}$$

$$C(r) = B(r) + E(r) \tag{19-1}$$

$$\frac{\Phi(r) - \phi(r)}{kT} = C(r) + E(r) \tag{14-1}$$

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

$$c(r) = g_{(2)}(r) - 1 - \ln g_{(2)}(r) - \frac{\phi(r)}{kT} + E(r)$$
(1A-1)

معادله (۱–۱۸) عبارت دقیقی را برای تابع همبستگی مستقیم نشان میدهد. با قرار دادن آن در معادله OZ می توان تابع همبستگی کل را به صورت صحیح تعیین نمود، ولی مشکل اصلی این است که هنوز یک عبارت تحلیلی برای نمودارهای نوع (E(r) بدست نیامده است. همچنین می توان تابع (c(r) را به صورت ترکیبی از سهم بلندبرد و کوتاهبرد به شکل زیر در نظر گرفت:

$$c(r) = f(1+c) + (1+f)(B'+E)$$
(19-1)

که جملهی اول نشاندهندهی سهم کوتاهبرد (سهم مغزی تابع همبستگی مستقیم) و جملهی دوم سهم بلندبرد (سهم دنبالهی تابع همبستگی مستقیم) را نشان میدهد [۲].

	•
8 11	زنجیرهای C: خوشههایی با حداقل یک نقطه گرهی
	زنجیر ساده: نمودارهایی که با برداشتن هر نقطه گرهی از آن
	به دو قسمت که هر کدام دارای یکی از دو ذره ۱ و ۲ است
\bigcirc	تقسيم مىشود.
	زنجیر شبکهای با بیش از یک اتصال عرضی
$\square \bigcirc$	
RA FT	مجموعههای (B(r: خوشههایی که دارای مجموعه اتصالهای
	موازی بین ذره ۱ و ۲ هستند.
ľ 🏹	
8	خوشههای (r) B'(r. گروهی از مجموعههای (B(r که اتصال
\sim \sim	مستقیم بین دو ذره ۱ و ۲ وجود ندارد.
<u>~~</u>	خوشههای پایهای (£(r) نمودارهایی که نه زنجیری هستند و
	نه به صورت مجموعههای (B(r میہاشند.

جدول(۱-۱): تقسیم بندی انواع خوشه های مولکولی در بسط دیاگرامی تابع(c(r) [۱۶]

(HNC) ا-۴-۱ تقریب هایپرنتدچین

صورت کلی معادله یا انتگرالی زنجیر فوق مشبک عبارت است از:

$$\ln y(r_{12}) = \rho \left[\int (h(r_{13}) - \ln g(r_{13}) - \frac{\phi(r_{13})}{kT} [g(r_{23}) - 1]) \right]$$
(Y - 1)

که $y(r) = g(r)e^{\beta\phi(r)}$ است [۱۶]. اگر بخواهیم این تقریب را با در نظر گرفتن نمودارهای موجود در $y(r) = g(r)e^{\beta\phi(r)}$ جدول (۱–۱) بررسی کنیم، باید در تقریب HNC، عنصر مشکلزای E(r) را در عبارت تابع همبستگی مستقیم معادلهی (۱–۱۸) در نظر نگیریم.

$$C_{HNC} = B \tag{(1-1)}$$

و یا به صورت سهم بلندبرد کوتاهبرد خواهیم داشت:

$$C_{HNC} = f(1+C+E) + (1+f)B'$$
(YY-1)

از مقایسهی معادلهی فوق با رابطهی ارائه شده برای (C(r) در معادلهی (۱–۱۹) می توان نتیجه گرفت که تقریب HNC برای تابع همبستگی مستقیم هم در قسمت مغزی و هم در قسمت دنباله با عبارت اصلی آن یعنی معادلهی (۱–۱۹) تفاوت دارد. بنابراین از آنجایی که تقریب HNC شکل صحیحی از سهم مغزی و دنبالهی تابع (C(r) را نشان نمی دهد، نمی توان از آن برای سیستمهای با دما و چگالی بالا و همچنین پیش بینی صحیح خواص ترمودینامیکی استفاده نمود. قابل ذکر است که تقریب HNC به طور تحلیلی قابل حل نیست [۲].

صورت کلی معادلهی انتگرالی پرکاش–ایویک را میتوان به صورت زیر نوشت:
$$y(r_{12}) = 1 + \rho \int h(r_{23}) f(r_{13}) y(r_{13}) dr_3$$
 (۲۳-۱)
که $f(r) = e^{-\beta \phi(r)}$ میباشد [۱۶].

در تقریب PY برای تابع c(r)، از مولفهی بلندبرد، (1+f)(1+c) صرفنظر می شود ولی سهم کوتاهبرد آن باقی می ماند:

$$c_{PY} = f(1+c) \tag{YF-1}$$

این معادله به صورت تحلیلی برای سیستم کرات سخت قابل حل است که منجر به رابطهی زیر می شود:

$$c_{PY}(r) = -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-4\eta)^4} + \frac{6\eta(1+\frac{1}{2}\eta)^2 r}{(1-\eta)^4} \frac{r}{\sigma} - \frac{\eta(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3$$
(7Δ-1)

که
$$r_{pq} = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$$
 است. معادلهی فوق نشان میدهد که $r_{py}(r)$ برای سیال کرات سخت فقط به چگالی
وابسته است. بررسیها نشان میدهد تابع $r_{py}(r)$ برای سیال کرات سخت فقط دارای سهم مغزی است
که با افزایش چگالی، مقدار آن افزایش مییابد.

شاید اهمیت سیال کرات سخت از آنجا ناشی می شود که نتایج حاصل از محاسبات شبیه سازی و دینامیک مولکولی نشان می دهد ساختار سیال واقعی در چگالی های بالا به ساختار سیال کرات سخت بسیار شبیه است [۱۷]. به همین دلیل در سال های اخیر بررسی سیال کرات سخت بسیار مورد توجه قرار گرفته است زیرا مطالعه چنین سیستم های نقش بسیار مهمی در شناخت و درک بهتر از سیالات کلاسیک ایفا می کند و از طرفی سیال کرات سخت به عنوان نقطه شروع برای نظریه های اختلالی و تفسیر خصوصیات سیال بسیار سودمند است [۱۸]. تقریب PY در دماهای بالا توصیف خوبی از تابع (c(r) و معادله حالت سیال واقعی نشان می دهد. اما با کاهش دما که سهم دنباله در تابع (c(r) سیال واقعی دارای اهمیت شده و نمی توان مانند تقریب PY از سهم نیروهای جاذبهی بلندبرد در آن صرفنظر کرد، این تقریب نمی تواند توصیف خوبی از سیالات واقعی نشان دهد، در این حالت معادلهی HNC رفتار سیال واقعی را بهتر از معادلهی PY نشان می دهد [۰] در شکل (۱–۵) و (۱–۶) تابع توزیع شعاعی حاصل از تقریب HNC و PY با نتایج حاصل از شبیه سازی برای سیال آر گون مقایسه شده است، شکل ها حاکی از توافق بهتر تقریب PY با نتایج حاصل از شبیه سازی هستند.



شکل(۱-۵): مقایسه یبن تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب HNC و شبیه سازی مونت کارلو

[۲]



شکل(۱-۶): مقایسه یبین تابع توزیع شعاعی سیال آرگون، به دست آمده از تقریب PY و شبیه سازی مونت کارلو[۲]

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

۱−۴−۴ تقریب میانگین کروی (MSA)

این تقریب نیز عبارتی برای تابع همبستگی مستقیم سیستم ارائه میدهد که میتواند در حل معادله OZ به کار برده شود و تابع همبستگی کل با استفاده از آن محاسبه شود. این تقریب توسط لبوویتز^۲ و

¹ Mean spherical approximation(MSA)

² Lebowitz

پر کاش ارائه شده است. این تقریب تابع همبستگی مستقیم را در r های بزرگتر از σ به صورت $-\beta u(r)$

اگر عبارت مربوط به تابع (c(r) در حد چگالی کم، $[e^{-eta u(r)} - 1]$ ، را برای r های بزرگ که مقدار (u(r) به سمت صفر میل می کند بسط دهیم و از جملات دوم به بعد صرفنظر کنیم، تقریب MSA برای تابع (c(r) به دست می آید:

$$c(r) = [e^{-\beta u(r)} - 1] = 1 - \beta u(r) - 1 = -\beta u(r)$$
(19-1)

1-۵- نظریهی اختلال

به دلیل کافی نبودن اطلاعات پیرامون ساختار سیالات و نیروهای بین مولکولی 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 مربوط می کند. 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 تا خواصش را مشخص نمود. آنگاه تصحیحاتی را ایجاد کنیم که اختلافات بین طبیعت واقعی و ایدهآل را در بر گیرد [۲۲] . بنابراین نظریههای اختلال ابزاری بسیار مفید در مطالعهی بسیاری از مباحث فیزیکی هستند. ایدهی اصلی این نظری، در نظر گرفتن یک سیستم سادهی شناخته شده به عنوان سیستم مرجع است که اولین بار در سال ۱۹۴۵ توسط زوانزیگ^۱ (کسی که نخستین بار به مطالعهی مایعات در مکایک آماری مدرن پرداخت) ، برای مطالعهی سیستم آرگون مایع با در نظر گرفتن سیال کرات سخت به عنوان سیستم مرجع شد. در مرحلهی بعد این تئوری بیان میکند که نیروهای جاذبه به عنوان اختلال در سیستم مرجع رفتار میکنند. یک نظریهی اختلال خوب باید دو ویژگی اساسی داشته باشد [۳۳]:

- 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 (u₀(r)، و پتانسیل اختلال (u₁(r) تقسیم میشوند. پتانسیل مرجع سهم دافعه پتانسیل بین مولکولی (نظیر برهم کنشهای کوتاه برد پتانسیل کرات سخت) را نشان میدهد و سهم نیروهای جاذبه و سایر عوامل به عنوان اختلال در سیستم اعمال میشوند یعنی :

$$u(r) = u_0(r) + \lambda u_1(r)$$
 (۲۷-۱)
که λ پارامتر اختلال بوده و بین صفر و یک تغییر می کند [۲۴،۲۵]. نظریه ی اختلال یک روش تحلیلی

و بسیار دقیق در توصیف خصوصیات ترمودینامیکی سیالات در دما و چگالیهای بالا میباشد. زیرا همان طور که مشخص شده ساختار یک سیال ساده توسط سهم دافعهی پتانسیل برهم کنش توصیف

¹ Zwanzing

می شود و خصوصیات سیال می تواند بر اساس توابع توزیع سیال مرجع نسبت به سیال مورد نظر بدست آید. در حقیقت موفقیت روش اختلال در سیالات ناشی از در نظر گرفتن نیروهای دافعه به عنوان عامل اصلی تعیین کننده ی ساختار سیال است [۲۶]. روشهای مبتنی بر اختلال کاربرد وسیعی در مدل سازی خصوصیات ترمودینامیکی و بررسی تعادلهای فازی در سیالات ساده و مخلوطهای مایع دارد [۲۷]. از مثالهای تئوری اختلال می توان به مدل وان دروالس و معادله ی ویریال که یکی از معروف ترین نظریههای اختلال هستند اشاره کرد.

۱-۶- توابع توزيع

۱-۶-۱- تابع توزيع شعاعي

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

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

که Z_N انتگرال پیکربندی، $U_N(r)$ پتانسیل برهم کنش N ذره، $R = 1/k_B T$ ، k_B ثابت بولتزمن، T دما و V حجم است. اگر در معادلهی (۱–۲۸)، n برابر ۲ باشد، تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی V و V حجم است. اگر در معادلهی (r_1, r_2)، n برابر ۲ باشد، تابع همبستگی جفت یا تابع به فاصله بین

مولکولهای ۱و ۲ ،
$$r_{12}$$
 ، بستگی دارد. معمولاً برای سهولت r_{12} را ۲ و تابع توزیع شعاعی را به جای $g(r)$ با $g(r)$ با $g(r)$ نشان میدهند [۳].

در حد فواصل زیاد انتظار میرود که وابستگیهای ساختاری محو شوند، یعنی ساختار سیال همان ساختار گاز ایده ال می شود. در این حالت $U_N(r) = 0$ خواهد بود و معادلهی (۱–۲۸) به صورت زیر خواهد در آمد:

$$g(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \frac{\int \dots \int dr_3 \dots dr_N}{\int \dots \int dr_1 \dots dr_N} = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{\rho^2 V^N}$$
$$g(r) = 1 - \frac{1}{N} \approx 1$$
(Y9-1)

معادلهی (۱–۲۹) نشان میدهد که در غیاب نیروهای بین مولکولی، هر مولکول با احتمال یکسان در هرجایی 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 برهم کنش بین مولکولی وجود نداشته باشد، یعنی زمانی که r به سمت بینهایت میل میکند، (g(r) برابر یک است. ولی در سیال واقعی با پتانسیل برهم-کنش بین مولکولی، احتمال یافتن مولکولی در واحد حجم در فاصلهی r از مرکز مولکول مرجع، با

ویژگیهای تابع همبستگی جفت از این قرار است:

۱. اگر مولکولی را در مبدا در نظر بگیرید، hog(r)dr تعداد مولکولهایی را نشان میدهد که در فاصلهی r از مولکول مرجع وجود دارند. بنابراین متوان نوشت:

¹ Structureless
$$\int_{0}^{\infty}
ho g\left(r
ight) 4\pi r^{2} dr = N - 1 pprox N$$
 (۳۰-۱)
حاصل ضرب $ho g\left(r
ight)$ چگالی موضعی را در فاصلهی r از مولکول در مبدا نشان می-دهد. به عبارت دیگر

$$\rho(r) = \rho g(r) \tag{(7)-1}$$

دانسیته در ho(r) ، جنین معرفی می شود:

- ۲. زمانی که r به سمت صفر میل می کند عملاً به صورت کرات سخت عمل کرده و پتانسیل برهم کنش به سمت بینهایت می رود، در نتیجه (g(r) به سمت صفر میل خواهد کرد. در فاصله های زیاد نیز، چون برهمکنشهای بین مولکولی به سمت صفر میل می کنند چگالی موضعی با چگالی متوسط سیستم مساوی و (g(r) برابر یک خواهد شد. در واقع در فاصلههای زیاد، برهم کنش موثری بین مولکول مرکزی وسایر مولکول ها وجود ندارد. بنابراین توزیع نسبت به مولکول
- ۳. مهمترین ویژگی تابع (g(r) آن است که به طور تجربی قابل تعیین است. برای این منظور از پراش اشعه ی ایکس استفاده می شود. در جامدات به دلیل نظم بلند برد موجود، الگوی منظمی از پراش به دست می آید ولی در مایعات به دلیل بی نظمی و یا نظم کوتاه برد حاکم برسیستم، الگوی پیچیده تری حاصل می شود.
- ۴. یکی دیگر از ویژگی این تابع آن است که با پذیرفتن تقریب جمع پذیر جفت گونه برای پتانسیل برهم کنش بین مولکولی، همه ی خواص ترمودینامیکی سیستم بر حسب تایع توزیع شعاعی قابل محاسبه است.

در شکل (۱–۷)، تابع g(r) یک سیال چگال در دما و چگالی مشخص داده شده است. قلههایی که به طور واضح ظاهر شدهاند، نشان دهندهی این نکته هستند که مولکولها به صورت لایههایی در اطراف مولکول مرجع قرار گرفتهاند. ظهور قلهها در فواصل دورتر نشان دهندهی نظم بیشتر در ساختار ماده است. نوسانات این تابع که با افزایش فاصله میرا می-شوند، نشان دهندهی نظم کوتاهبردی است که در مایع تا حدود سه لایه وجود دارند [۲۹]. همانطور که در شکل (۱–۷) هم مشخص است تابع c(r) مایع تا حدود سه لایه وجود دارند [۲۹]. همانطور که در شکل (۱–۷) هم مشخص است تابع در دارای یک قلهی بلند و تعدادی نوسانات میرا با دامنهی کمتر حول مقدار واحد هستند. قلهی اول که در اطراف کمینهی چاه پتانسیل، r_0 ، قرار دارد مربوط به نزدیک ترین همسایه هاست و سطح زیر پیک اول با عدد کئوردیناسیون r_0 ، Z_c ، برابر است:

$$Z_{c} = 4\pi \int_{0}^{r_{0}} g(r) r^{2} dr$$
 (TT-1)

و قلههای بعدی همسایههای بعدی را نشان میدهند. ملاحضه کنید که مولکول مرجع در نحوهی چیدمان چندلایهای مجاور نقش دارد و به عبارت دیگر نظم منطقهای ایجاد می کند. با افزایش فاصله از مولکول مرکزی برهم کنش بین مولکولی کاهش یافته و سطح زیر پیک اول و ارتفاع پیکهای بعدی کم شده، به طوری که نظمی مشاهده نمی شود و همبستگی بین مولکول مرکزی و مولکولهای دیگر وجود ندارد. به این فاصله، یعنی بیشترین فاصلهای که یک مولکول بر مولکول دیگر تاثیر می گذارد اصطلاحا مولا همبستگی بین مولکول مرکزی و مولکولهای دیگر وجود ندارد. به این فاصله، یعنی بیشترین فاصلهای که یک مولکول بر مولکول دیگر تاثیر می گذارد اصطلاحا فلول همبستگی ⁷می گویند [۳۰، ۳، ۳۰].

¹ Coordination number

² Correlation length





الف) روشهای مبتنی بر تقریب انطباق^۲ ب) روشهای مبتنی بر تابع همبستگی مستقیم^۳ و حل معادلات اورنشتن-زرنیک^۴ ۳. روشهای مختلف شبیه سازی کامپیوتری (دینامیک مولکولی 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 شبیه سازی نیز به

¹ Integral equations

² Superposition approximation

³ Direct correlation function

⁴ Ornstein-Zernike

1-۶-۱-۲- محاسبهی خواص ترمودینامیکی سیال با استفاده از تابع توزیع شعاعی

اگر بتوان انرژی پتانسیل سیال را با تقریب جمع پذیر جفت گونه به شکل زیر بیان نمود:

$$U_{N}\left(r_{1},...,r_{N}\right) = \sum_{i>j}\sum_{j}u_{ij}\left(r_{ij}\right)$$
(TT-1)

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

$$Q_N = \frac{Z_N}{N!\Lambda^{3N}} \tag{TF-1}$$

که
$$Q_{_N}$$
 تابع تقسیم کلاسیکی و N تعداد مولکولها و Λ طول موج دوبروی است چنین نوشت: $Q_{_N}$

$$E = \frac{3}{2}Nk_{B}T + k_{B}T^{2}\left(\frac{\partial \ln Z_{N}}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2}Nk_{B}T + \frac{\int ... \int U(r)e^{-\beta U(r)}dr_{1}...dr_{N}}{Z_{N}}$$
(3.6)

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

$$E = \frac{3}{2}Nk_{B}T + \overline{U}(r) \tag{(79-1)}$$

در معادلهی (۱–۳۶)، جملهی اول متوسط انرژی سینتیک و جملهی دوم متوسط انرژی پتانسیل را بر $\overline{U}(r)$.

انرژی پتانسیل به صورت مجموع N(N-1)/2 جمله در میآید که باید بر روی
$$r_{2},r_{1},...,r_{2}$$
 انتگرال گرفت
و همگی به نتیجهی یکسانی منجر میشوند. بنابراین $\overline{U}\left(r
ight)$ به صورت زیر در میآید:

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

با استفاده از معادلات (۱–۳۶)، معادلهی (۱–۳۷) به صورت زیر حاصل می شود:

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

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

$$\overline{U}(r) = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr$$
(٣٩-1)

در نتیجه انرژی ترمودینامیکی میتواند چنین نوشته شود:

$$\frac{E}{Nk_BT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_BT} \int_0^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr$$
(*-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، $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ بر حسب تابع $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ به صورت زیر است:

$$\kappa_{T} = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} = \left(\frac{1}{\rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T} = \frac{1}{\rho k_{B}T} + \frac{4\pi}{k_{B}T}\int_{0}^{\infty} \left[g\left(r\right) - 1\right]r^{2}dr \qquad (\texttt{finit})$$

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

 $x = \frac{r}{\sigma}$ و r بدون بعد بیان شوند، پارامترهای بدون بعدی به صورت (r_{σ} و κ_{T} رای اینکه کمیتهای κ_{T} و r_{σ} بدون بعد بیان شوند. با اعمال پارامترهای بدون بعد فوق در $p^{*} = \frac{p\sigma^{3}}{\varepsilon}, \kappa_{T} = \frac{\kappa_{T}\varepsilon}{\sigma^{3}}$

$$\kappa^{*} = \frac{1}{\rho^{*}T^{*}} + \frac{4\pi}{T^{*}} \int_{0}^{\infty} \left[g\left(x\right) - 1 \right] x^{2} dx$$
(function of the second sec

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

اگر پتانسیل برهم کنش جفت مستقل از دما باشد، ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، Cv، میتواند با استفاده از معادلهی (۱–۴۱) به صورت زیر بیان شود:

$$\frac{C_{V}}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V} = \frac{3}{2} N k_{B} \rho + \frac{4\pi \rho^{2}}{2} \int_{0}^{\infty} \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T}\right)_{V} u(r) r^{2} dr$$
(f Δ -1)

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

$$B_{j+2} = -\frac{1}{6k_B T} \int_0^\infty u'(r) g_j(r) 4\pi r^3 dr$$
 (F9-1)

انرژی آزاد هلمهولتز را نیز میتوان بر اساس تئوری اختلال^۱، از طریق تابع توزیع شعاعی به دست آورد. 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 می_شود:

$$\frac{A - A^{ideal}}{Nk_{B}T} = \frac{A^{ex}}{Nk_{B}T} = \frac{A_{0}}{Nk_{B}T} + \frac{A_{1}}{Nk_{B}T} \left(\frac{1}{T^{*}}\right) + \frac{A_{2}}{Nk_{B}} \left(\frac{1}{T^{*}}\right)^{2} + \dots$$
(Y-1)

¹ Perturbation theory

$$\frac{A^{ideal}}{Nk_{B}T} = \ln(\rho\Lambda^{3}) - 1$$
 (۴۸-۱)

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

$$\frac{A_1}{Nk_BT} = 12\eta \int_{\sigma}^{\infty} u^*(r)g(r)r^2 dr \qquad (\Delta \cdot -1)$$

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

از میان تئوریهای اختلال، بسط مرتبهی دوم بارکر-هندرسون تابع A برای سیالاتی که شامل مولکول-های و ساده هستند، اغلب بهکار برده میشود. بارکر-هندرسون با مطالعهی یک سیستم از مولکولهای که طبق مدل پتانسیل چاه مربعی با هم برهم کنس دارند، 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 [۳۶، ۳۵، ۳۳].

۱-روش تقریب تراکم پذیری ماکروسکوپی^۲ (MC)، ۲-روش تقریب تراکم پذیری موضعی^۳ (LC)

¹ Carnahan-Straling

² Macroscopic compressibility

³ Lacal compressibility

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

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

$$\frac{A_2}{Nk_BT} = -6\eta \left[\frac{(1-\eta)^4}{1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4} \right]_0^\infty u^{*2}(r)g(r)r^2dr \qquad (\Delta \Upsilon - 1)$$

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 بهدست میآید:

$$\frac{A_2}{Nk_BT} = -6\eta \left(\frac{1}{k_BT}\right)^2 \int_{\sigma}^{\infty} u^{*2} (r) k_B T \left(\frac{\partial \rho g(r)}{\partial P}\right)_T r^2 dr \qquad (\Delta \Upsilon - 1)$$

همانطور که قبلاً بیان گردید با داشتن تابع توزیع شعاعی جفت یا تابع همبستگی مستقیم میتوان سایر خواص ترمودینامیکی سیال را بدست آورد و فاکتور ساختار سیال را نیز می توان با استفاده از تابع توزیع شعاعی بدست آورد و همچنین یکی از راهکارهای مناسب برای بررسی صحت مدلهای به کار رفته پیشبینی رفتارفاکتور ساختار سیال میباشد، از این رو در بخش بعدی به توصیف آن پرداخته شده است.

۱-۶-۲ تابع همبستگی مستقیم

همان طور که توضیح داده شد ارائهی معادلهی تحلیلی برای تابع (r) g کار سادهای نیست. بنابراین با توجه به محدودیت های تعیین تابع همبستگی جفت، به ویژه در نواحی بحرانی و انتقال فاز و معتبر نبودن فرض جمع پذیر پتانسیل پیکربندی در چگالی های بالا لازم است برای محاسبه ی خواص ترمودینامیکی سیالات چگال از تابع توزیع دیگری نیز استفاده شود. استفاده از تابع همبستگی مستقیم این امکان را فراهم می کند. تابع همبستگی مستقیم، (r) c، نقش کلیدی و مهمی را در ساختار سیالات چگال داراست. به همین دلیل این تابع به طور جدی توسط بسیاری از دانشمندان نظیر ورلت، هندرسون^۱، ایوانس^۲ و استل^۲ مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۹،۴۰]. همچنین تئوری های مختلفی نظیر پرکاش–ایویک (PY) ، هایپرنتدچین (HNC) و ... برای تابع همبستگی مستقیم تعریف شدهاند. تابع همبستگی مستقیم برای اولین بار توسط اورنشین و زرنیک (OZ) در سال ۱۹۱۴ در بررسی پدیده ی افت و خیز حالت بحرانی ^۴ معرفی شد [۴۱].

۱–۶–۳ تابع همبستگی کل

در اواخر قرن ۱۹۵۰، دسته یجدیدی 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 فاصله یr از هم قرار گرفتهاند را نشان میدهد، به صورت زیر بیان می شود:

$$h(r) = g(r) - 1 \tag{24-1}$$

¹ Henderson

² Evans

³ Stell

⁴ Critical fluctuation

رفتار تابع همبستگی کل مشابه رفتارتابع g(r) است. زمانی فاصله یبین دو ذره به بی نهایت میل می کند همبستگی بین آنها ناپدید گشته و g(r) به سمت ۱میل می کند یعنی توزیع ذرات کاملاً تصادفی است. در نتیجه طبق تعریف معادله ی (۱–۵۴) تابع h(r) به سمت صفر میل می کند [۴۲].

اورنشتین و زرنیک تابع همبستگی کل را به دو سهم تقسیم کرد:

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

۲-تأثیر غیرمستقیم مولکول ۱ روی مولکول ۲ که از برهمکنش سایر مولکولها با مولکول ۱ ناشی میشود [۴۲].

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

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

h(r) معادلهی (۱–۵۵) تعریف دقیق تابع همبستگی مستقیم c(r) بر حسب تابع همبستگی کل، h(r)، معادلهی (۱–۵۵) معادلهی اول سهم مستقیم همبستگی و جملهی دوم سهم غیر مستقیم همبستگی تابع h(r) است که جملهی اول سهم مستقیم همبستگی و جملهی دوم سهم غیر مستقیم همبستگی تابع را نام در است که معادلهی (۱–۵۵) خواهیم داشت: را نشان می دهد. با جای گذاری مکرر تابع h(r) در عبارت انتگرال معادلهی (۱–۵۵) خواهیم داشت:

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

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

$$h(r) = c(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 \qquad (\Delta Y - 1)$$

همان طور که گفته شد تابع همبستگی مستقیم از اهمیت ویژهای در نظریهی سیالات چگال برخوردار است، که دلیل این امر را میتوان با مزایای این تابع مرتبط دانست. 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 (۱–۸) کوتاهبرد بودن c(r) را نشان میدهد.
- از آنجایی که تابع همبستگی مستقیم در مقایسه با (n(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 جمع پذیری جفت گونه برای پتانسیل پیکربندی که تقریب اصلی در تئوری تابع همبستگی است، محاسبه نمود [۴۲،۴۳،۴۴].
- تابع همبستگی مستقیم از آزمایشات پراکندگی اشعه X و نوترونی به طور تجربی قابل
 اندازه گیری است.
- بر خلاف توابع g(r) و h(r)، تغییرات c(r) بر حسب فاصله، نوسانی نیست بنابراین به دست آوردن معادلهی تحلیلی بر حسب r برای آن در مقایسه با توابع همبستگی جفت و کل بسیار آسان تر خواهد بود.



شکل(۱-۸): تابع همبستگی کل و تابع همبستگی مستقیم و تفاوت آنها بر اساس فاصله کاهش یافته [۶۷].

در تابع (r) وقتی ۲ به سمت بینهایت میل می کند (r) ۲ به سمت صفر میل می رود اما رفتار این تابع وقتی ۲ به سمت صفر میل می کند ناشناخته است [۴۲]. همچنین به طور تجربی مشخص شده است که در سیال واقعی، تابع همبستگی مستقیم در فاصلههای r > r = r < c روند متفاوت از خود نشان می دهد. در فاصلههای کوچکتر از قطر مولکولی، r (r) منفی است سپس در اطراف σ تابع با شبیب تندی صعود کرده و تغییر علامت می دهد و در انتها در فاصلههای بیشتر از قطر مولکولی شبیه شبیب تندی صعود کرده و تغییر علامت می دهد و در انتها در فاصلههای بیشتر از قطر مولکولی شبیه مثبت (r) می دمت را زار مولکولی شبیه تابع ۲-مایر به نظر می رسد گر چه تا حدی کوچکتر از آن است. زمانی که دمتا پایین باشد قسمت مثبت (r) می یعنی دنبالهی تابع دارای اهمیت است. در حالی که در دماهای بالا قسمت منفی (r) م می شود، یعنی زمانی که چگالی افزایش می یابد سهم دنباله این روند برای تغییرات چگالی نیز مشاهده می شود، یعنی زمانی که چگالی افزایش می یابد. بنابراین با تعیین معادلهی تحلیلی (r) و با استفاده در حالی که سهم مغزی (r) افزایش می یابد. بنابراین با تعیین معادلهی تحلیلی (r) و با استفاده از معادلهی ZO، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال به صورت تئوری امکان پذیر است از معادلهی ZO، تعیین ساختار و خواص ترمودینامیکی سیال به صورت تئوری امکان پذیر است

۱–۷– فاکتور ساختار سیال

در مباحث بلور شناسی و فیزیک ماده ی چگال فاکتور ساختار استاتیک یک ماده، توصیف ریاضی از چگونگی پراکندگی پرتو فرودی بر آن ماده است [۴۷]. فاکتور ساختار، ابزار مفیدی در تفسیر تداخل امواج به دست آمده از آزمایشات پراش نوترون، الکترون و اشعه ی X میباشد [۳۵]. در سال های اخیر تلاش های بسیاری در زمینه توصیف مایعات و فاکتور ساختار سیالات و اندازه گیری آن به وسیلهی روش پراکندگی نوترونی در دفت های بالا برای سیستم های متعددی به ویژه گازهای نجیب انجام شده است. به طور کلی توصیف رفتار ساختار سیالات مولکولی به دلیل حضور ثابت دی الکتریک، گشتاور دوقطبی و چهار قطبی در مولکول های قطبی بسیار پیچیده میباشد و همان طور که ذکر شد، این کمیت به صورت تجربی از پراش تابش الکترومغناطیس و پراش نوترون تعیین میشود که به شتاب دهنده و منبع نوترون نیاز دارد، بنابراین اندازه گیری فاکتور ساختار کاری هزینهبر و وقت گیر است [۸۰۴]. فاکتور ساختار کمیتی اساسی در تعیین همبستگی و نحوه ی توزیع بین ذرات تشکیل دهنده ی یا به ساختار کمیتی اساسی در تعیین همبستگی و نحوه ی توزیع بین ذرات تشکیل دهنده ی کار ساده ای عبارتی ساختار سیال است. دستیابی به تابع (x) چه به صورت نظری و چه بصورت تجربی کار ساده ای نیست و در واقع صحت برهم کنش های استخراج شده از توابع (k) که به عواملی نظیر صحت اطلاعات (x) گه ناحیه ای از X که در آن (x) اندازه گیری میشود و تقریبهای به کار رفته در روش بستگی دارد

اگر طول موج اشعهی X یا طول دوبروی نوترون در حدود فاصلهی بین مولکولها باشد، بین موج -هایی که از اتمهای همسایه پراکنده میشوند تداخل صورت می گیرد و در نهایت امواج تداخلی به وسیلهی آشکار ساز 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 بر حسب زاویهپراش، θ ، به صورت زیر است [7]:

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

heta که در آن I_0 شدت نور ورودی با طول موج λ و λ و λ نشان دهندهی شدت پراش در زاویهی hetaاست.در نهایت می توان نشان داد [۲]:

$$\frac{I_{(s)}}{I_{(M)}} = S\left(k\right) = 1 + 4\pi\rho \int_{0}^{\infty} \left[g\left(r\right) - 1\right] \frac{\sin\left(kr\right)}{kr} r^{2} dr \qquad (\Delta 9 - 1)$$

در معادلهی ($I_{(S)}$ ($I_{(S)}$ شدت نور پراکنده شدهی ناشی از N ذرهی 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 فوریهی تابع توزیع شعاعی ارتباط دارد:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_{0}^{\infty} h(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^{2} dr = 1 + \rho h(k)$$
(F-1)

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

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r_{23})c(r_{13})dr_3$$
(9)-1)

اگر از طرفین معادلهی (۱–۶۱) را در عبارت
$$\left[e^{ik(r_2)-r_1}
ight]$$
 ضرب کرده و روی المان حجم انتگرال گیری
شود، خواهیم داشت:

$$\iint h(r_{12})e^{ikr_{12}}dr_{1}dr_{2} = \iint c(r_{12})e^{ikr_{12}}dr_{1}dr_{2} + \rho \iiint c(r_{13})e^{ik(r_{2}-r_{1})}h(r_{23})dr_{1}dr_{2}dr_{3}$$
(27-1)

$$h(k) = c(k) + \rho h(k)c(k)$$
(97-1)

و با اندکی محاسبات ریاضی میتوان نشان داد که:

$$1 + \rho h\left(k\right) = \frac{1}{1 - \rho c\left(k\right)} \tag{5\%-1}$$

و در نهایت فاکتور سیال به صورت زیر بدست میآید [۳۳]:

$$S(k) = \frac{1}{1 - \rho c(k)}$$
(۶۵-۱)

تابع همبستگی کل ((h(r)) بر اساس تابع توزیع شعاعی بصورت زیر نوشته می شود:

$$h(r) = [g(r) - 1]$$
 (99-1)

ما در این پایاننامه با استفاده از جایگذاری معادله (۱–۶۶) در معادله (۱–۶۰) و انجام محاسبات ریاضی (s(k) را از طریق تابع توزیع شعاعی((g(r)) بدست آوردیم.

$$S(k) = 1 + 24\eta \int_{0}^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin kr}{kr} r^{2} dr$$
 (FY-1)

۱-۸- مروری بر کارهای گذشته

در چند دهه اخیر تلاش های زیادی برای ارائه مدلهای تحلیلی و سادهتر برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات تک اتمی نظیر انرژی درونی، انرژی آزاد هلمهولتز، ضریب تراکم پذیری و تراکم پذیری هم دما صورت گرفته است. گنجعلی وهمکاران با استفاده از مدل پتانسیلی چاه مربعی و نیز یک مدل انتگرالی مناسب توانستند خواص ترمودینامیکی نظیر انرژی درونی، انرژی آزاد هلمهولتز، ضریب تراکم پذیری، تراکم پذیری همدما و ضریب دوم ویریال سیال آرگون را با استفاده از محاسبه تابع توزیع شعاعی (r) و در نواحی ترمودینامیکی مختلف بدست آورند [۵۱]. گنجعلی و همکاران با بررسی نتایج بدست آمده از محاسبه خواص ترمودینامکی با استفاده از مدل پتانسیل لنارد-جونز و مقایسه آنها با دارند و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی میتواند روند خواص ترمودینامیکی را پیشبینی کند[۵۱]. لارگو و سولانا^۱ نیز با استفاده از یک عبارت تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی کرات سخت (HS) توانستند انرژی آزاد هلمهولتز، انرژی درونی و ضریب تراکم پذیری را برای سیالات تک اتمی در دماها و چگالیهای مختلف محاسبه نمایند. مقایسه با نتایج تجربی نشان داد که این مدل پتانسیل به خوبی میتواند نتایج را پیشبینی کند [۵۲].

۹-۹- هدف از تحقیق

بدست آوردن خواص ترمودینامیکی از روشهای آزمایشگاهی به دلیل مشکلات ناشی از عدم توانایی در ایجاد دما و فشار بالا و همچنین کنترل دما و فشار در مقادیر بالا، هزینه بسیار زیادی را بر اندازه گیریهای تجربی تحمیل مینماید از اینرو محاسبه و پیش بینی خواص ترمودینامیکی در کنار کارهای آزمایشگاهی امری ضروری میباشد. ما در این پایان نامه سعی کردیم تا با استفاده از یک عبارت تحلیلی و ساده برای تابع توزیع شعاعی و بکار گیری مدل برهمکنش ساترلند، برای سیالات ساده و تک اتمی، فاکتور ساختار و خواص ترمودینامیکی آنها نظیر انرژی درونی، انرژی آزاد هلمهولتز، ضریب تراکم پذیری و ضریب دوم ویریال سیالات تک اتمی را در دماها و چگالیهای مختلف محاسبه نمائیم و مقادیر بدست آمده را با دادههای تجربی در دسترس مقایسه نمائیم.

¹ J. Largo and J. R. Solana

فصل دوم: روش محاسبات

۲-۱- روش محاسبه خواص ترمودینامیکی

در این فصل، یک عبارت تحلیلی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات تک اتمی با پتانسیلی متشکل از یک هسته سخت کروی به همراه یک دنباله جاذبه به شکل (1/(x) بدست میآید. برای این منظور از نظریه اختلال بارکر-هندرسون به همراه یک عبارت تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی قشر اول مولکولی استفاده شده است. در این روش فرض میشود مولکولهای سیال بر اساس مدل پتانسیل ساترلند (۱-۴) در هم تنیده شدهاند.

در این پژوهش برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مختلف سیالات آرگون، کریپتون و زنون شامل انرژی آزاد هلمهولتز، انرژی درونی، ضریب تراکمپذیری و ضریب دوم ویریال از عبارت تابع توزیع شعاعی کرات سخت به شکل زیر استفاده گردید:

$$\begin{cases} 0 & r < \sigma \\ g_1(x) & \sigma \le r < 2\sigma \\ 1 & 2\sigma \le r \end{cases}$$
(1-7)

در این رابطه $\frac{r}{\sigma} = x$ ، σ ، قطر ملکولی و ۲، فاصلهی بین دو ذره را نشان میدهد. همانطور که در معادله (۱–۱) مشاهده می کنید این رابطه از سه بخش تشکیل شده است که بخش اول رابطه نشاندهنده زمانی است که فاصلهی بین دو مولکول کمتر از قطر مولکولی میباشد $\sigma > 7$ ، که در این صورت انرژی دافعه به بیشترین مقدار خود می رسد و احتمال وجود مولکولی در چنین حالتی صفر میباشد. بخش دوم معادله مربوط به موقعیتی است که فاصلهی مولکول کمتر از قطر مولکولی در چنین حالتی صفر میباشد. بخش دوم معادله مربوط به موقعیتی است که فاصلهی مولکول کمتر از قطر مولکول در چنین حالتی صفر میباشد. بخش دوم معادله مربوط به موقعیتی است که فاصلهی مولکول مرکزی با مولکولهای لایه اول بیشتر از قطر مولکولی و کمتر از دو قطر مولکولی است ($\sigma < r < 2\sigma$). که با توجه به معادله (τ -۱) شاهد برهمکنشهای بین مورکولی این مورت (τ) شاهد برهمکنشهای بین مولکولی هستیم که احتمال وجود مولکول ها در این ناحیه به صورت (τ) شاهد برهمکنشهای بین مولکولی هستیم که احتمال وجود مولکولهای همسایه در فاصله بیشتر از دو قطر مولکولی (τ) این می مولکول ها در این ناحیه به مورت (τ) ماهد برهمکنشهای بین مولکولی هستیم که احتمال وجود مولکول های همسایه در فاصله بیشتر از دو قطر مولکولی(τ) از می می مولکول های می می میشود هیچ گونه برهمکنشی بین مولکولی در بخش مولکول مرکزی قرار گرفتهاند، که در آن فرض میشود هیچ گونه برهمکنشی بین مولکول های دومین مولکول مرکزی وجود ندارد. به همین دلیل احتمال وجود همهی مولکول ها بهم یکسان و برابر

$$g_1(x) = \frac{1}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} I_{nm} \frac{n(x-1.5)^{n-1}}{(1-\eta)^{n+1}} \eta^m$$
 (Y-Y)

 I_{nm} که در آن m = 0.16 برای بدست آوردن m=0.16 و n=1-8 برای بدست آوردن I_{nm} که در آن $x = \frac{r}{\sigma}$ بال برای Sandler و Sandler و R.D.F استفاده شده است (۵۳]. این نتیجه بر اساس بیان تحلیلی برای R.D.F به روشی که nang و randler بدست آورده اند می باشد (۵۴].

: تابع
$$g_1(x)$$
 برای قشر اول مولکولهای اطراف مولکول مرکزی به صورت زیر نیز بدست میآید $g_1(x)$

$$g_1(x) = \frac{1}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} G_n(\eta) (x - 1.5)^{n-1}$$
 (r-r)

که در آن:

$$G_{n}(\eta) = \frac{n}{(1-\eta)^{n+1}} \sum_{m=0}^{\infty} I_{nm} \eta^{m}$$
(*-٢)

مقادیر (g(x) برای آن دسته از حالتهای ترمودینامیکی که با معادله حالت کارناهان – استرلینگ مطابقت دارند، محاسبه می شوند. برای این سیالات تعداد زیادی معادله حالت در دسترس است که در میان آنها، از معادله حالت کارناهان – استرلینگ که ترکیب از سادگی و دقت است بیشترین استفاده صورت می گیرد [۵۵]. معادله حالت کارناهان – استرلینگ به صورت زیر بیان می شود:

$$Z^{CS} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$
 (Δ-٢)

با محاسبه مقادیر (g(x) از معادله (۲–۱) می توان مقادیر فاکتور ساختار سیال از رابطه زیر بدست آورد:

$$S(K) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty [g(x) - 1] \frac{\sin(kx)}{kx} x^2 dx$$
 (7-7)

با جای گذاری معادلات (۲-۱) تا (۲-۴) در معادله (۲-۶) خواهیم داشت:

$$S(K) = 1 + 24\eta \left[\int_0^1 \frac{-(\sin kx)}{kx} x^2 dx + \int_1^2 \left[g_1(x) - 1\right] \frac{(\sin kx)}{kx} x^2 dx$$
(Y-Y)

با استفاده از حل معادله (۲-۷) در چگالیهای مختلف می توان فاکتور ساختار سیال را بدست آورد.

۲-۱-۱- انرژی آزاد هلمهولتز

هنگامی که یک معادله مناسب برای g(x) بدست آمد میتوان آن را برای بدست آوردن خواص ترمودینامیکی سیالات تک اتمی بکار برد. بدین ترتیب میتوان انرژی آزاد را از طریق دمای کاهش یافته $(T^* = \frac{KT}{\varepsilon})$ ، طبق رابطهی زیر بدست آورد:

$$\frac{A}{NKT} = \frac{A_0}{NKT} + \frac{A_1}{NKT} \frac{1}{T^*} + \frac{A_2}{NKT} \frac{1}{T^{*2}}$$
(\Lambda-\Gamma)

در معادله (۲–۸)، A_0 مربوط به مرجع سخت کروی(HS) است. و A_1 و A_2 طبق روابط زیر بدست می آیند:

$$A_{1} = 12\eta \int_{0}^{\infty} g_{1}(x)u(x)x^{2}dx$$
 (9-7)

$$A_2 = \frac{-36}{\pi} \frac{\eta KT}{\sigma^3} \left(\frac{\partial \eta}{\partial P}\right)_0 \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \int_0^\infty g_1(x) u^2(x) x^2 dx\right)$$
(1.-7)

در این پایاننامه مدل پتانسیل انتخاب شده پتانسیل ساترلند (u) میباشد که بر اساس فاصلهی کاهش یافته $\frac{r}{\sigma} = x$ به صورت معادلهی (۱–۵) در فصل قبل تعریف شده است.که بخش جاذبه به صورت $u(r) = \frac{-\varepsilon}{x^{\gamma}}$

ضرایب A_1 و A_2 را می توان به صورت زیر نیز بدست آورد:

$$A_1 = 12\eta I_1 \tag{11-T}$$

$$\frac{A_2}{NKT} = -\frac{36}{\pi} \frac{NKT}{\sigma^3} \left(\frac{\partial \eta}{\partial P}\right)_0 \frac{\partial}{\partial \eta} (\eta I_2) = -\frac{36}{\pi} \frac{NKT}{\sigma^3} \left(\frac{\partial \eta}{\partial P}\right)_0 (I_2 + \eta \frac{\partial I_2}{\partial \eta})$$
(17-7)

که
$$I_1$$
 و I_2 طبق روابط زیر بدست میآیند:

$$I_1 = \sum_{n=1}^{\infty} G_n \int_{\sigma}^{2\sigma} (x - 1.5)^{n-1} u(x) dx + \int_{2\sigma}^{\infty} u(x) x^2 dx$$
(1)⁽¹⁾-(1)⁽¹⁾

$$I_2 = \sum_{n=1}^{\infty} G_n \int_{\sigma}^{2\sigma} (x - 1.5)^{n-1} u^2(x) dx + \int_{2\sigma}^{\infty} u^2(x) x^2 dx$$
(14-7)

۲-۱-۲ انرژی درونی

انرژی درونی سیال را می توان از طریق انرژی آزاد هلمهولتز از طریق معاله زیر بدست آورد:

$$\frac{U}{NKT} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{NKT}\right) = \frac{A_0}{NKT} + \frac{A_1}{NKT}\frac{1}{T^*} + \frac{A_2}{NKT}\frac{1}{T^{*2}}$$
(1Δ-٢)

که ضرایب U_1 و U_2 طبق روابط زیر بدست میآیند:

$$\frac{U_1}{NKT} = \frac{A_1}{NKT}$$
(19-7)

$$\frac{U_2}{NKT} = \frac{2A_2}{NKT}$$
(1Y-Y)

با در اختیار داشتن ضرایب U_1 و U_2 میتوان از طریق معادلهی (۲–۱۵) انرژی درونی را برای این دسته از سیالات محاسبه کرد.

۲-۱-۳- ضریب تراکم پذیری

ضریب تراکم پذیری (Z) به عنوان اندازه انحراف رفتار یک گاز حقیقی از ایدهآل، مطابق رابطه زیر تعریف می شود:

$$Z = \frac{PV}{NKT}$$
(1A-Y)

$$\frac{PV}{NKT} = \left(\frac{PV}{NKT}\right)_0 + \eta \left[\frac{A}{NKT} - \frac{A_0}{NKT}\right] = \left(\frac{PV}{NKT}\right)_0 + \frac{P_1V}{NKT}\frac{1}{T^*} + \frac{P_2V}{NKT}\frac{1}{T^{*2}}$$
(19-7)

ضرایب را می توان از طریق رابطههای زیر محاسبه کرد:

$$\frac{P_{1}V}{NKT} = 12\eta \left(I_{1} + \eta \frac{\partial I_{1}}{\partial \eta} \right) \tag{(7.-7)}$$

$$\frac{P_2 V}{NKT} = \frac{-36\eta KT}{\pi\sigma^3} \left\{ \left[\left(\frac{\partial \eta}{\partial P} \right)_0 + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial P} \right)_0 \right] \left(I_2 + \eta \frac{\partial I_2}{\partial \eta} \right) + \eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial P} \right)_0 \left(2 \frac{\partial I_2}{\partial \eta} + \eta \frac{\partial^2 I_2}{\partial \eta^2} \right) \right\}$$
(Y)-Y)

که با جایگذاری معادله های (۲-۲۰) و (۲–۲۱) در معادلهی (۲–۱۹) ضریب تراکم پذیری با استفاده از تابع توزیع شعاعی و مدل پتانسیل ساترلند بدست میآید.

معادلات برای بدست آوردن
$$rac{\partial I_2}{\partial \eta}$$
 باید $rac{\partial G_n(\eta)}{\partial \eta}$ را محاسبه شود:

$$\frac{\partial G_n(\eta)}{\partial \eta} = \frac{n+1}{1-\eta} G_n(\eta) + \frac{n}{(1+\eta)^{n+1}} \sum_{m=1}^{\infty} m I_{nm} \eta^{m-1} \tag{YY-Y}$$

و همچنین
$$rac{\partial^2 I_2}{\partial \eta^2}$$
، از طریق رابطه زیر محاسبه میشود.

$$\frac{\partial^2 G_n(\eta)}{\partial \eta^2} = \frac{n+1}{(1-\eta)^2} G_n(\eta) + \frac{n+1}{(1-\eta)} \frac{\partial G_n(\eta)}{\partial \eta} + \frac{n(n+1)}{(1-\eta)^{n+2}} \sum_{m=1}^{\infty} m I_{nm} \eta^{m-1} + \frac{n}{(1-\eta)^{n+1}} \sum_{m=1}^{\infty} m(m-1) I_{nm} \eta^{m-2}$$
(YY-Y)

و همچنين:

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial p}\right)_{0} = \frac{1}{kT} \frac{\pi\delta^{3}}{6} \frac{(1-\eta)^{4}}{1+4\eta+4\eta^{2}-4\eta^{3}+\eta^{4}}$$
(YF-Y)

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_0 = \frac{1}{kT} \frac{\pi \delta^3}{6} \frac{4(1-\eta)^3 (-2-5\eta+\eta^2)}{(1+4\eta+4\eta^2-4\eta^3+\eta^4)^2}$$
(Ya-Y)

در نهایت با محاسبه مشتقات جزئی فوق میتوان سهمهای اختلال در انرژی داخلی و همچنین سایر خواص ترمودینامیکی را بدست آورد.

۲-۱-۴ ضریب دوم ویریال

برای تعیین ضریب دوم ویریال از طریق تابع توزیع شعاعی و مدل پتانسیل ساترلند بصورت زیر عمل میکنیم:

$$B_{2} = \frac{-1}{_{6KT}} \int_{0}^{\infty} r \frac{du(x)}{dx} g(x) 4\pi x^{2} dx$$
 (19-1)

بدین تر تیب فاکتور ساختار و سایر خواص ترمودینامیکی (انرژی آزاد هلمهولتز، انرژی داخلی، ضریب تراکم پذیری و ضریب دوم ویریال) از طریق مدل پتانسیل ساترلند و تابع توزیع شعاعی(HS) بدست می آیند.

(σ_{eff}) محاسبهی پارامترهای بین مولکولی موثر ($arepsilon_{eff}$

در این پایاننامه برای اینکه بتوان سهم اختلال را در تعیین مقدار خواص ترمودینامیکی سیالات تک اتمی با دقت بیشتری محاسبه کرد از پارامترهای بین مولکولی موثر به جای مقادیر منزوی (جفت)

با جای گذاری معادلهی (۱–۵) در معادلهی (۲–۲۶) در نهایت به معادلهی زیر میرسیم.

$$B_2 = \frac{-4\varepsilon\pi}{RT} \int_1^\infty \frac{1}{r^4} g(r) dr$$
(YY-Y)

که از این طریق عمق چاه پتانسیل را می توان به صورت زیر بدست آورد:

$$\varepsilon = \frac{-BRT}{4\pi \int_{1}^{\infty} \frac{1}{r^4} g(r) dr}$$
(Y\Lambda-Y)

که
$$\mathrm{B}_2$$
 ضریب دوم ویریال تجربی است که از طریق $Z = rac{P}{
ho_{RT}}$ بدست می آید. با رسم نمودار Z بر حسب B_2 می توان B_2 را محاسبه کرد.

برای محاسبه قطر مولکولی موثر(σ_{eff}) ما از فرمول زیر استفاده کردیم.

$$\sigma_{eff} = \int_0^\infty (1 - e^{-Bu(r)}) dr \tag{(Y9-Y)}$$

با جای گذاری معادلهی (۱–۵) در معادلهی بالا سرانجام به معادلهی زیر میرسیم:

$$\sigma_{eff} = (1 - \frac{\varepsilon_{eff}}{5KT}) \tag{(4.-7)}$$

که 🛛 در این معادله قطر مولکولی منزوی مولکول میباشد.

برای محاسبه معادلات انتگرالی از نرمافزارهای Maple و Matlab استفاده شد و نتایج بدست آمده در دماها و چگالیهای مختلف با دادههای تجربی در دسترس مقایسه شد. نتایج بدست آمده در فصل بعدی مورد بحث و بررسی قرار می گیرند.

فصل سوم: بحث و نتيجه گيرى

۳–۱– رفتار پتانسیل ساترلند

با توجه به آنچه که در فصل قبل گفته شد مدل پتانسل ساترلند از دو بخش دافعه و جاذبه تشکیل شده است که به خوبی توزیع نیروهای بین مولکولی را نشان میدهد. در شکل (۳–۱) منحنی تغییرات پتانسیل ساترلند برای سیال آرگون در $\sigma = 3.76$, $\sigma = 3.76$ (T=200K) پتانسیل ساترلند برای سیال آرگون در است.



 $arepsilon^*=$ ، $\sigma=3.76$ منحنی تابع پتانسیل ساترلند سیال نوعی بر حسب فاصلهی بین مولکولی در (1-7): منحنی تابع پتانسیل ساترلند $\gamma=6$ و $\delta=0.56$

با توجه به شکل (۳–۱) این تابع پتانسیل از یک شاخه مجانبی دارای شیب بینهایت و یک شاخه غیرخطی تشکیل می شود که شاخه مجانبی نیروهای دافعه بین دو مولکول را نشان می دهد و شاخه غیر خطی نیز نشان دهنده جاذبه بین دو مولکول می باشد. طبق شکل (۳–۱) در فاصلههای کمتر از قطر مولکولی دافعه یبی نهایت بین دو مولکول بوجود می آید که مانع از فرورفتگی دو مولکول در هم می شود و در فاصلههای بیشتر از قطر مولکولی تا دو یا سه قطر مولکولی می توان تاثیر جاذبه مولکول مرکزی را بر سایر مولکول ها مشاهده کرد که با توجه به توزیع تصادفی ذرات بعد از دو یا سه قطر مولکولی این تاثیر به صفر میرسد.

در ادامه، تاثیر پارامترهای بین مولکولی بر روی تابع پتانسیل ساترلند مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۲-۳) و (۳-۳) اثر پارامترهای عمق چاه پتانسیل کاهش یافته و گستره نیروی جاذبه در تابع پتانسیل ساترلند نشان داده شده است.



همانطور که در شکل (۳–۲) مشاهده می شود با افزایش ٤ مقادیر جاذبه مدل پتانسیل افزایش می یابد افزایش ٤ یا عمق چاه پتانسیل سبب افزایش انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند بین دو مولکول (دو اتم) می شود که در نهایت افزایش عمق چاه پتانسیل سبب پایداری بیشتر دو مولکول در حالت پایه می شود.



 $\epsilon = 2$ شکل(γ - γ): دیاگرام تاثیر پارامتر γ در معادله پتانسیل ساترلند با

با توجه به شکل (۳–۳) تاثیر مولکول مرکزی بر روی لایههای اطراف با γ رابطه عکس دارد لذا هرچقدر مقدار γ افزایش یابد از تعداد لایههایی که تحت تاثیر نیروی جاذبه مولکول مرکزی قرار می گیرند کاسته می شود همچنین افزایش γ سبب افزایش شیب شاخه جاذبه می شود در صورتی که بر روی عمق چاه پتانسیل تاثیری ندارد. با کاهش γ می توان تاثیر مولکول مرکزی را بر روی مولکول های همسایه تا چند قطر مولکولی مشاهده کرد و با افزایش γ سرانجام می توان به نقطه ای رسید که مولکول مرکزی فقط بر مولکول های لایه ی اول تاثیر می گذارد.

۲-۲- منحنی تابع توزیع شعاعی

شکل (۳–۴) منحنی تغییرات تابع توزیع شعاعی را بر حسب فاصله یبین مولکولی در چگالی کاهش یافته $\rho^* = 0.9$ نشان میدهد.



 $ho^* = 0.9$ شکل(۳-۴): منحنی تابع توزیع شعاعی بر حسب فاصلهی بین مولکولی در چگالی کاهش یافتهی

با توجه به شکل (۳–۴) تابع توزیع شعاعی از دو پیک تشکیل شده است که سطح زیر هر پیک احتمال حضور مولکول های موجود در آن لایه را نشان می دهد. در این شکل تابع توزیع شعاعی بر اساس فاصلهی بین مولکولی از سه بخش تشکیل شده است. که بخش اول مربوط به فاصلههای کمتر از قطر مولکولی است که بدلیل نیروی دافعه موجود احتمال حضور مولکول در این قسمت صفر است 0 = (r)g. بخش دوم لایه هایی از مولکول ها را نشان می دهد که با مولکول مرکزی بر همکنش دارند که با توجه به شکل (۳–۴) احتمال حضور مولکول ها در لایه های نزدیک به مولکول مرکزی بیشتر می باشد و بخش سوم مربوط به مولکول هایی است که هیچ گونه بر همکنشی با مولکول مرکزی ندارد، که در این بخش احتمال توزیع همهی مولکول ها با هم برابر است یعنی 1 = (r)g.

در شکل (۳–۵) دیاگرام تغییرات تابع توزیع شعاعی در چندین چگالی کاهش یافته نشان داده شده است.



شکل(۳-۵): دیاگرام تاثیر چگالی بر روی تابع توزیع شعاعی (g(r

همان طور که در شکل (۳–۵) مشاهده می کنید با افزایش چگالی، پیکهای اول و دوم روندی افزایشی در پیش می گیرند زیرا افزایش چگالی باعث افزایش احتمال حضور مولکول ها در قشرهای اول و دوم مولکول های اطراف مولکول مرکزی می شود. با توجه به روند تابع توزیع شعاعی، انتظار می رود در چگالی های خیلی بالا، مولکول های قشر اول به طور کامل از سایر مولکول ها جدا شوند.

۳-۳- محاسبهی فاکتور ساختار سیالات

از آنجا که تابع S(K) از تبدیل فوریه تابع g(r) محاسبه می شود اگر در محاسبه ی g(r) خطای S(k) کوچکی رخ دهد این خطا در تابع S(k) بصورت خطای بزرگی ظاهر می شود پس اگر در نمودار S(k) خطای خطای مشاهده نشد می توان از صحت g(r) و محاسبات اطمینان پیدا کرد. در این پژوهش بعد از

ساده کردن معادله (۲-۶) و استفاده از تابع توزیع شعاعی، بوسیله نرمافزار Maple نتایج را بدست آورده و نتایج بدست آمده به صورت نمودار و جدول در ادامهی فصل آمده است.

در شکل (۳-۶) نمودار فاکتور ساختار سیال آرگون را در چگالی کاهش یافته $ho^*=0.5$ مشاهده میکنید.



شکل (۳-۹): تغییرات نمودار فاکتور ساختار سیال آرگون در چگالی کاهش یافته 0.5 = ۰۹ به خوبی مقادیر و شکل (۳-۹) نشان میدهد سیال آرگون در چگالی کاهش یافته 0.5 = ۰۹ به خوبی مقادیر و موقعیت قلهها و مینیممها را در فاکتور ساختار سیال آرگون نشان میدهد. در این شکل مشخص است که نمودار (k) یک نمودار میرا است یعنی از یک سری قله و دره تشکیل شده که رفته رفته با افزایش k از ارتفاع قلهها و عمق درهها کاسته شده و سرانجام به صورت مماس با یک درمیآید. همانطور که قبلا گفته شد در محاسبهی (k) خطاها به صورت بزرگتر بروز میکنند بنابراین با توجه به شکل (۳-۹) می توان بیان کرد که مدل ارائه شده قادر به پیشبینی صحیح رفتار فاکتور ساختار برای سیالات تک اتمی در محدوده ترمودینامیکی مورد مطالعه میباشد. بر این اساس رفتار S(k) برای سیالات کریپتون و زنون در چگالی کاهش یافته $\rho^{\bullet} = 0.5$ به ترتیب در شکلهای (۳–۷) و (۳–۸) نشان داده شده است.



 $\sigma=4.03$ و $ho^{ullet}=0.5$ شکل(۲-۳): تغییرات نمودار فاکتور ساختار سیال کریپتون در چگالی کاهش یافته $ho^{ullet}=0.5$



 $\sigma = 4.26$ و $ho^{ullet} = 0.5$ شکل (۳–۸): تغییرات دیاگرام فاکتور ساختار سیال زنون در چگالی کاهش یافته $ho^{ullet} = 0.5$

در شکل زیر میتوان تاثیر پارامتر چگالی کاهش یافته را بر روی دیاگرام فاکتور ساختار مشاهده کرد.





۳-۴- محاسبهی انرژی آزاد هلمهولتز

مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز سیال آرگون در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۸۰۰ کلوین و محدوده چگالی مشخص محاسبه گردید و نتایج بر حسب چگالی کاهش یافته $\rho^{\bullet} = \rho \sigma^3$ در شکل (۳–۱۰) نشان داده شده است.



شکل (۳–۱۰): منحنی تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز سیال آرگون بر حسب ho^{ullet} در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰

همانطور که در شکل (۳–۱۰) مشاهده می شود در هر دمای معین (ایزوترم) مقادیر A (با علامت منفی) با افزایش چگالی افزایش می یابند که شیب افزایش آن در چگالیهای بالاتر، بیشتر است. این رفتار قابل انتظار است زیرا در چگالیهای کم بدلیل افزایش آنتروپی و همچنین افزایش جاذبهی بین مولکولی مقدار انرژی آزاد هلمهولتز کاهش می یابد ولی با افزایش چگالی که سبب کاهش آنتروپی و جاذبهی بین مولکولی می شود، انرژی آزاد هلمهولتز افزایش می یابد. همچنین مشخص شده است افزایش دما تاثیر قابل ملاحظهای بر روی مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز در چگالیهای کم ندارد زیرا در نواحی چگالی کم، مولکولها در فاصله زیادی از یکدیگر قرار گرفته اند و برهمکنش های بین آنها کمتر شده است به عبارتی در این ناحیه برهمکنشهای جاذبه بر دافعه غالب هستند. در چگالیهای بالاتر، با افزایش دما انرژی آزاد هلمهولتز افزایش می یابد زیرا با افزایش دما سهم برهمکنش های بین آنها کمتر شده عبارتی برهمکنشهای جاذبه در مقابل آن قابل صرف نظر است. همانطور که در شکل (۳–۱۰) نشان داده شده است با افزایش بیشتر دما (۲۰۰٬۶۰۰٬۸۰) تغییرات قابل ملاحظهای در مقادیر A نمی شود و سیال آرگون به رفتار سیال مرجع کرات سخت نزدیک می شود. این وضعیت را می توان به طور مشابه برای سیالات کریپتون و زنون در شکل های (۳–۱۱) و (۳–۱۲) نیز مشاهده کرد.



شکل (۳–۱۱): منحنی تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز سیال کریپتون بر حسب ho^{ullet} در دماهای ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰



شکل (۳–۱۲): منحنی تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز سیال زنون بر حسب ho^{ullet} در دماهای ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰

در شکل (۳–۱۳) دیاگرام تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز در چندین چگالی کاهش یافته و محدوده دمایی مشخص رسم شده است.



شکل (۳–۱۳): منحنی تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز بر حسب [•]T در چگالیهای کاهش یافتهی ۶٫۰، ۲٫۷، ۸٫۰، ۰٫۹

با توجه به شکل (۳–۱۳) تاثیر چگالی و دما به خوبی در نمودار انرژی آزاد هلمهولتز مشخص است. همانطور که قبلا بیان شد افزایش چگالی و دما سبب افزایش انرژی میشود که با توجه به شکل (۳– ۱۳) در دماهای خیلی پایین انرژی آزاد هلمهولتز با یک شیب تند افزایش مییابد چون نیروهای جاذبه سهم اصلی را در برهمکنشهای بین مولکولی شامل میشود اما با افزایش بیشتر دما سهم نیروهای دافعه بیشتر میشود تا جایی که میتوان از برهمکنشهای جاذبه در مقابل آن صرفنظر کرد به همین دلیل تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز با افزایش دما بسیار کم میباشد. مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز سیالات آرگون، کریپتون و زنون در نواحی مختلف ترمودینامیکی محاسبه گردید. که نتایج به صورت جدول در پیوست آورده شده است.
۳–۵– محاسبهی انرژی درونی

انرژی درونی سیال آرگون در گستره دمایی ۲۰۰–۸۰۰ کلوین و محدوده چگالی مشخص از طریق معادله (۲–۱۵) محاسبه شده و نتایج در شکل (۳–۱۴) ترسیم شده است.



شکل (۳–۱۴): منحنی تغییرات انرژی درونی سیال آرگون بر حسب ho^{ullet} در دماهای ۲۰۰، ۵۰۰ و ۸۰۰

با توجه به شکل (۳–۱۴) مقادیر انرژی درونی در دمای ثابت با افزایش چگالی روندی صعودی دارند که باعث افزایش شیب نمودار انرژی درونی نیز میشود زیرا افزایش چگالی سبب میشود برهمکنشهای بین مولکولی از نوع دافعه در سیال غالب شود. و همچنین در چگالیهای کم بدلیل افزایش نیروهای جاذبه و غالب شدن این نیروها نسبت به نیروهای دافعه مقادیر انرژی درونی کاهش مییابد. در چگالی-های بسیار کم مولکولها در فاصلهی بسیار زیادی از یکدیگر قرار می گیرند که باعث میشود هیچ گونه برهمکنشی در بین آنها مشاهده نشود لذا در چگالیهابی بسیار کم، انرژی درونی یکسانی برای ایزوترم-های مختلف مشاهده میشود. در شکل (۳–۱۵) منحنی تغییرات انرژی درونی در گستره دمایی معین و چندین چگالی مختلف نشان داده شده است.



همانطور که در شکل (۳–۱۵) مشاهده می شود افزایش دما سبب افزایش انرژی درونی می شود. در دماهای پایین نیروهای جاذبه نسبت به نیروهای دافعه سهم بیشتری از برهمکنش های بین مولکولی را شامل می شود که با افزایش دما شاهد افزایش شیب نمودار انرژی درونی می باشیم زیرا افزایش دما سبب افزایش نیروهای دافعه می شود. افزایش بیشتر دما سبب می شود که بتوان از نیروهای جاذبه در برابر نیروهای دافعه صرف نظر کرد در این صورت افزایش دما تاثیر قابل ملاحظه ای بر نمودار انرژی درونی نخواهد داشت در واقع سیال به سیال مرجع کرات سخت نزدیک شده است.



شکل (۳–۱۶) : مقایسه منحنی تغییرات انرژی درونی با مقادیر تجربی در دمای مشخص T=200K و محدوده چگالی مشخص[۸۸]

همان طور که در شکل (۳–۱۶) مشاهده می شود استفاده از مدل پتانسیل ساترلند و تابع توزیع شعاعی کرات سخت به خوبی روند افزایش انرژی را در دمای ثابت نشان می دهد و مقایسه نتایج بدست آمده از طریق مدل پتانسیل استفاده شده با داده های تجربی در دسترس نشان می دهد که تغییرات انرژی درونی در در دما و چگالی های مختلف مطابق با نتایج تجربی می باشد و مدل پتانسیل استفاده شده به خوبی می تواند روند انرژی درونی را پیش بینی کند.

مقادیر انرژی درونی سیالات آرگون، کریپتون و زنون در نواحی مختلف ترمودینامیکی محاسبه گردید. که نتایج به صورت جدول در پیوست آورده شده است.

۳-۶- محاسبهی ضریب تراکم پذیری

خاصیت دیگری که در این بخش مورد بررسی قرار می گیرد ضریب تراکم پذیری می باشد. این خاصیت مستقیما به برهم کنش های موجود در سیستم بستگی دارد و لذا با رسم منحنی مربوط به این خاصیت می توان نیروهای بین مولکولی را تشریح کرد. شکل (۳–۱۷) نمودار ضریب تراکم پذیری را در دماهای مختلف در محدوده چگالی مشخص نشان می دهد.



شکل (۳-۱۷): تغییرات ضریب تراکم پذیری سیال آرگون در دماهای متفاوت و محدوده چگالی مشخص

با توجه به شکل (۳–۱۷) در چگالی صفر، مولکولها در فاصله خیلی زیاد از یکدیگرند و نیروهای بین مولکولی صفر است. در نواحی که چگالی بسیار کم میباشد رفتار سیال شبیه به گاز ایدهآل است زیرا که مولکولها در فاصله یبسیار دور از هم قرار دارند و اثرات بین مولکولی آنها بسیار کم میباشد اما همچنان که چگالی افزایش مییابد فاصله یبین مولکولها کمتر شده و برهم کنشهای جاذبه که اثرات بلندبرد دارند به تدریج ظاهر میشوند و تا یک چگالی مشخص این افزایش جاذبه را خواهیم داشت و در نهایت در یک چگالی خاص نیروهای دافعه و جاذبه در تعادل با یکدیگر قرار می گیرند. با توجه به شکل (۳–۱۷) با افزایش چگالی، متوسط فاصلهی بین مولکولی کاهش می یابد و نیروهای دافعه که اثرات کوتاهبرد دارند به تدریج ظاهر شده و افزایش می یابند و بر نیروهای جاذبه غلبه می کنند و لذا منحنی سیر صعودی پیدا کرده و همواره افزایش می یابد. این افزایش در خاصیت ضریب تراکم پذیری ابتدا با شیب ملایم می باشد ولیکن همچنان که چگالی افزایش می یابد نیروهای دافعه نیز بیشتر شده و در اثر تغییر کوچکی در چگالی افزایش قابل توجهی در ضریب تراکم پذیری داریم و لذا شیب تغییرات بسیار تند می شود. این وضعیت را می توان به طور مشابه برای سیالات کریپتون و زنون در شکلهای (۳–۱۸) و (۳–۱۹) نیز مشاهده کرد.



(۳–۱۸): منحنی تغییر ضریب تراکم سیال کریپتون در دمای T=400



شکل (۳–۱۹): تغییر ضریب تراکم سیال زنون در دمای T=300

در شکل (۳–۲۰) دیاگرام تغییرات ضریب تراکم پذیری را در چگالی های مختلف و محدوده دمایی مشخص نمایش داده شده است.



شکل (۳-۲۰): منحنی تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال آرگون بر حسب دمای کاهش یافته $\frac{KT}{\varepsilon} = T$ در چگالی ثابت

همانطور که در شکل (۳–۲۰) مشاهده میشود ضریب تراکمپذیری در دماهای پایین با افزایش دما به طور محسوسی افزایش پیدا می کند چون مقادیر ضریب تراکمپذیری تحت تاثیر نیروهای جاذبه قرار می گیرد و با افزایش بیشتر دما از تاثیر نیروهای جاذبه کاسته و نیروهای دافعه سهم بیشتری از برهم کنشهای بین مولکولی را شامل می شوند تا جایی که نیروهای دافعه در برهم کنشهای بین مولکولی نقش اصلی را ایفا می کند با غالب شدن نیروهای دافعه افزایش دما تغییری در نمودار ضریب تراکمپذیری ایجاد نمی کند. همچنین در چگالیهای کم مولکولها به اندازهای از هم دور هستند که هیچ برهم کنشی بین مولکولها مشاهده نمی شود و رفتار سیال همانند رفتار سیال مرجع کرات سخت می باشد.

در شکلهای (۳–۲۱) و (۳–۲۲) تغییرات ضریب تراکم پذیری برای سیالات کریپتون و زنون ترسیم شده است که نتایجی شبیه به سیال آرگون دارند.



شکل (۳–۲۱): تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال کریپتون بر حسب دمای کاهش یافته $\frac{KT}{\varepsilon}$ در چگالی ثابت



شکل (۳-۲۲): تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال زنون بر حسب دمای کاهش یافته $\frac{KT}{\varepsilon} = T$ در چگالی ثابت در شکل (۳–۲۲) مقایسه منحنی تغییرات ضریب تراکمپذیری سیال آرگون با دادههای تجربی در دسترس نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۳) : مقایسه منحنی ضریب تراکم پذیری سیال آرگون با دادههای تجربی در دمای T=250K و محدوده

چگالی معین[۷۸]

در شکل (۳–۲۳) منحنی تغییرات ضریب تراکمپذیری با استفاده از مدل پتانسیل ساترلند و تابع توزیع شعاعی کرات سخت با مقادیر تجربی مقایسه شده و همانطور که مشاهده می شود مدل استفاده شده به خوبی می تواند مقادیر ضریب تراکمپذیری را در دمای T=250K و محدوده معین چگالی برای سیال آرگون پیشبینی کند و منحنی ضریب تراکمپذیری بدست آمده از طریق مدل استفاده شده قابل انتظار بوده و از تطابق بالایی با نتایج تجربی برخوردار است. مقادیر ضریب تراکم پذیری سیالات آرگون، کریپتون و زنون در نواحی مختلف ترمودینامیکی محاسبه گردید. که نتایج به صورت جدول در پیوست آورده شده است.

۳-۷- محاسبهی ضریب دوم ویریال

ضریب دوم ویریال از طریق معادله (۲–۲۶) که در فصل قبل بیان شد، بدست و نتایج به صورت نمودار در این بخش ارائه می گردد. در شکل زیر نمودار تغییرات ضریب دوم ویریال در چگالی کاهش یافته $p^{\bullet} = 1$ رسم شده است.



شکل (۲۴-۳) : نمودار تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در چگالی کاهش یافته ی $ho^{ullet}=1$ و محدوده دمایی مشخص

همانطور که در شکل (۳–۲۴) مشاهده میشود ضریب دوم ویریال بدست آمده با استفاده از پتانسیل ساترلند و تابع توزیع شعاعی کرات سخت دارای مقادیر منفی است که در چگالی کاهش یافته 1 = * qبا افزایش دما منحنی سیر صعودی پیدا کرده و سرانجام به یک مقدار حدی می رسد. این افزایش در دماهای کم با شیب تندی بوده اما همچنان که دما افزایش می یابد از شیب نمودار کاسته میشود در دماهای کم چون نیرونهای جاذبه بر سیستم حکمفرما می باشد مقدار ضریب دوم ویریال زیاد می باشد که با افزایش دما بدلیل افزایش نیروهای دافعه از مقدار ضریب دوم ویریال کاسته می شود و مقدار آن در دماهای بالا به صفر نزدیک می شود که در واقع نشان دهنده ی عدم انحراف سیال از حالت ایده آل

در شکل (۳–۲۵) منحنی تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در دمای T = 200K نشان داده شده است.



شکل (۳–۲۵) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در دمای T = 200K و محدوده چگالی مشخص

همانطور که در شکل (۳–۲۵) مشاهده میشود در چگالیهای کم مقدار ضریب دوم ویریال نزدیک به صفر میباشد چون در چگالیهای کم نیروهای جاذبه بر سیستم حکمفرما میباشد اما در یک دمای ثابت با افزایش چگالی ضریب دوم ویریال با شیب ملایم به سمت مقادیر بیشتر میرود که با افزایش بیشتر چگالی بدلیل نزدیکتر شدن مولکولها به هم و افزایش دافعه بین مولکولی نیروهای دافعه که اثرات کوتاهبرد دارند افزایش مییابند و باعث افزایش شیب منحنی در چگالیهای بالا نیز میشود. در شکل (۳–۲۶) تغیرات دیاگرام ضریب دوم ویریال در چند چگالی مختلف نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۶) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در چند چگالی کاهش یافته و محدوده دمایی مشخص

همانطور که در شکل (۳–۲۶) مشاهده میشود با افزایش چگالی مقدار ضریب دوم ویریال بدلیل افزایش نیروهای دافعه افزایش مییابد. چون با افزایش چگالی مولکولها بهم نزدیک تر شده و تاثیر دافعهی بین مولکولی از جاذبهی بین مولکولی بیشتر میشود در واقع نیروهای دافعه در چگالیهای بالا سهم اصلی را در برهمکنشهای بین مولکولی دارند. در شکلهای (۳–۲۷) و (۳–۲۸) منحنی تغییرات ضریب دوم ویریال در محدوده دمایی معین و چند چگالی مختلف برای سیالات کریپتون و زنون نشان داده شده است.



شکل (۳–۲۷) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال کریپتون در چند چگالی کاهش یافته و محدوده دمایی مشخص



شکل (۳-۲۸) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال آرگون در چندین دمای مختلف و محدوده چگالی مشخص

همانطور که در شکل (۳–۲۸) مشاهده می شود با افزایش دما مقادیر ضریب دوم ویریال به سنت صفر میل می کند و در دماهای خیلی بالا بدلیل افزایش نیروهای دافعه بین مولکولی در مقایسه با نیروهای جاذبه سیال به سیال مرجع کرات سخت نزدیک می شود و مقادیر ضریب دوم ویریال به صفر نزدیکتر می شود.

در شکل (۳–۲۹) منحنی تغییرات ضریب دوم ویریال در محدوده چگالی معین و چندین دمای مختلف برای سیال کریپتون نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۹) : دیاگرام تغییرات ضریب دوم ویریال سیال کریپتون در چندین دمای مختلف و محدوده چگالی مشخص

مقادیر ضریب دوم ویریال سیالات آرگون، کریپتون و زنون در نواحی مختلف ترمودینامیکی بدست آمده که نتایج در پیوست آورده شده است.

۸-۳- محاسبهی قطر مولکولی موثر

با توجه به معادلات (۲–۲۹) و (۲–۳۰) پارامتر قطر مولکولی موثر (σ_{eff}) برای سیالات آرگون،کریپتون و زنون در دماهای مختلف بدست آمد که نتایج آن به صورت منحنی تغییرات قطر مولکولی موثر بر حسب دما به صورت شکلهای (۳–۳۰) تا (۳–۳۲) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۳) : منحنی تغییرات قطر مولکولی موثر سیال آرگون برحسب دما و با استفاده از پارامتر عمق چاه پتانسیل

موثر



شکل (۳-۳) : منحنی تغییرات قطر مولکولی موثر سیال زنون در محدوده مختلف دما و با استفاده از پارامتر عمق چاه

پتانسیل موثر



شکل (۳-۳۲) : منحنی تغییرات قطر مولکولی موثر سیال کریپتون در محدوده مختلف دما و با استفاده از پارامتر عمق

چاہ پتانسیل موثر

با توجه به شکلهای (۳–۳۰) تا (۳–۳۲) مشاهده میشود که با افزایش دما پارامتر قطر مولکولی موثرآرگون، کریپتون و زنون کاهش مییابد. زیرا در مولکولهای واقعی بخش بیرونی مولکول دانسیته الکترونی کمتری دارد (یک لایه ابر مانند) و بخش مرکزی مولکول با تراکم الکترونی زیادرفتار نسبتا سختی دارد، در این صورت انتظار داریم که مولکولها بتوانند تا حدی در هم فرو روند بخصوص در دماهای بالا که مولکولها به سرعت به هم نزدیک میشوند. بنابراین قطر یک مولکول ثابت نیست بلکه با افزایش دما کاهش مییابد بنابراین روند کاهشی مشاهده شده در شکلهای فوق برای قطر مولکولی موثر محاسبه شده در محدوده ترمودینامیکی مورد بررسی مطابق با روند مورد انتظار است.

۳-۹- محاسبهی عمق چاه پتانسیل موثر

برای بدست آوردن پارامتر عمق چاه پتانسیل از معادلات (۲-۲۷) و (۲–۲۸) استفاده گردید که نتایج این محاسبات برای سیالات آرگون، کریپتون و زنون به صورت منحنی در شکلهای (۳–۳۳) تا (۳–۳۵) ترسیم شده است.



شکل (۳–۳۳) : منحنی تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر سیال آرگون بر حسب دما و با استفاده از مقادیر تجربی ضریب دوم ویریال



شکل (۳-۳۴) : منحنی تغییرات عمق چاه پتانسیل موثر سیال زنون بر حسب دما و با استفاده از مقادیر تجربی ضریب

دوم ويريال



ضريب دوم ويريال

نتيجه گيرى

در این پایاننامه از یک عبارت تحلیلی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات تک اتمی شامل پتانسیلی متشکل از یک دافعه مغزی سخت به همراه یک دنباله جاذبه به شکل ($\frac{1}{m}$) استفاده شده است. برای این منظور از نظریه اختلال بارکر-هندرسون به همراه یک عبارت تحلیلی برای تابع توزیع شعاعی قشر اول مولکولی استفاده شده است. فاکتور ساختار و خواص ترمودینامیکی نظیر انرژی آزاد هلمهولتز، انرژی درونی، ضریب تراکمپذیری و ضریب دوم ویریال برای سیالات تک اتمی مثل آرگون، کریپتون و زنون بدست آمد. نتایج حاصل از محاسبه ی فاکتور ساختار، انرژی آزاد هلمهولتز، انرژی درونی، ضریب تراکم پذیری و ضریب دوم ویریال مطابق با نتایج مورد انتظار بوده است همچنین مقایسه نتایج بدست-آمده برای انرژی درونی نشان میدهد که مدل استفاده شده به خوبی روند افزایشی را نشان میدهد و مقایسه نتایج بدست آمده برای ضریب تراکم پذیری با داده های تجربی نشان میدهد که که مدل پتانسیل استفاده شده به خوبی می تواند مقادیر ضریب تراکم پذیری را پیشبینی کند. در این پایان نامه مقادیر پارامترهای موثر نیز به طور دقیق محاسبه گردید و منحنی تغییرات آنها با دما رسم شده که تعیین پارامترهای مناسب γ ، σ و ع منجر به بدست آوردن نتایج دقیق تری برای خواص ترمودینامیکی سیالات می گردد. استفاده از پارامترهای تغییرپذیر سبب می شود که به راحتی بتوان با انتخاب پارامترهای مناسب سیالات ساده و لنارد-جونز را به سیالات ساترلند تبدیل کرد و خواص آن را مورد محاسبه قرار داد.

آینده نگری

بهره گیری از مدل ارائه شده برای محاسبه ی خواص سایر سیالات.
 بهره گیری از تابع توزیع شعاعی دقیق تر برای محاسبه خواص ترمودینامیکی با در نظر گرفتن برهم کنش های بین مولکولی تا چند قطر مولکولی.

- 🖌 در نظر گرفتن اثر تغییرات چگالی بر روی پارامتر عمق پتانسیل و قطر مولکولی.
 - 🖌 امکان بهبود نتایج با استفاده از مدلهای پتانسیل پیشرفتهتر.

پيوست ها

$ ho^{ullet}$	T^{\bullet}	-F/NKT	-F/NKT	-F/NKT
		Ar	Kr	Xe
	0.8	0.2059	0.2086	0.1848
	1	0.2095	0.2116	0.1927
	1.5	0.2143	0.2157	0.2031
	2	0.2167	0.2178	0.2083
	3	0.2191	0.2198	0.2135
	4	0.2203	0.2208	0.2161
	6	0.2215	0.2219	0.2187
0.1	8	0.2221	0.2224	0.2200
	12	0.2227	0.2229	0.2213
	16	0.2230	0.2231	0.2219
	20	0.2232	0.2233	0.2223
	26	0.2233	0.2234	0.2227
	32	0.2234	0.2235	0.2229
	40	0.2235	0.2236	0.2231
	0.8	0.4427	0.4485	0.3979
	1	0.4504	0.4551	0.4146
	1.5	0.4607	0.4638	0.4369
	2	0.4658	0.4682	0.4480

جدول (پ ۱) : منفی مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز برای سیالات آرگون، کریپتون و زنون در دما و چگالی مختلف

			-	
	3	0.4710	0.4725	0.4591
	4	0.4735	0.4747	0.4646
	6	0.4761	0.4769	0.4702
0.2	8	0.4774	0.4780	0.4729
	12	0.4787	0.4790	0.4757
	16	0.4793	0.4796	0.4771
	20	0.4797	0.4799	0.4779
	26	0.4801	0.4802	0.4787
	32	0.4803	0.4804	0.4792
	40	0.4805	0.4806	0.4796
	0.8	0.7181	0.7273	0.6465
	1	0.7304	0.7378	0.6732
	1.5	0.7468	0.7517	0.7087
	2	0.7550	0.7587	0.7264
	3	0.7632	0.7657	0.7442
	4	0.7673	0.7692	0.7530
	6	0.7714	0.7726	0.7619
0.3	8	0.7735	0.7744	0.7663
	12	0.7755	0.7761	0.7707
	16	0.7765	0.7770	0.7730

	20	0.7771	0.7775	0.7743
	26	0.7777	0.7780	0.7755
	32	0.7781	0.7783	0.7763
	40	0.7784	0.7785	0.7769
	0.8	1.0418	1.0549	0.9402
	1	1.0592	1.0697	0.9780
	1.5	1.0825	1.0895	1.0284
	2	1.0942	1.0994	1.0536
	3	1.1058	1.1093	1.0788
	4	1.1116	1.1142	1.0914
	6	1.1174	1.1192	1.1039
0.4	8	1.1203	1.1217	1.1102
	12	1.1233	1.1241	1.1165
	16	1.1247	1.1254	1.1196
	20	1.1256	1.1261	1.1215
	26	1.1264	1.1268	1.1233
	32	1.1269	1.1272	1.1244
	40	1.1273	1.1276	1.1253
	0.8	1.4269	1.4444	1.2918
	1	1.4502	1.4642	1.3421

	1.5	1.4812	1.4905	1.4092
	2	1.4967	1.5037	1.4427
	3	1.5122	1.5168	1.4762
	4	1.5199	1.5234	1.4930
	6	1.5277	1.5300	1.5097
0.5	8	1.5315	1.5333	1.5181
	12	1.5354	1.5366	1.5264
	16	1.5374	1.5382	1.5306
	20	1.5385	1.5392	1.5331
	26	1.5396	1.5401	1.5354
	32	1.5403	1.5407	1.5369
	40	1.5408	1.5412	1.5381

0.8	1.8911	1.9136	1.7176
1	1.9210	1.9389	1.7823
1.5	1.9608	1.9728	1.8684
2	1.9807	1.9897	1.9114
3	2.0006	2.0066	1.9544
4	2.0105	2.0150	1.9759
6	2.0205	2.0235	1.9974

		1	1	
0.6	8	2.0255	2.0277	2.0081
	12	2 2224	2 0240	2 04 00
	16	2.0304	2.0319	2.0189
	20	2.0329	2.0340	2.0243
	20	2.0344	2.0353	2.0275
	26	2.0358	2.0365	2.0305
	32	2 0366	2 0272	2 0222
		2.0300	2.0372	2.0323
	40	2.0374	2.0378	2.0339
	0.8	2.4575	2.4859	2.2376
	1	2.4953	2.5180	2.3195
	1.5	2.5458	2.5609	2.4286
	2	2.5710	2.5824	2.4831
	3	2.5962	2.6038	2.5376
	4	2.6088	2.6145	2.5649
	6	2.6214	2.6252	2.5922
0.7	8	2.6277	2.6306	2.6058
	12	2.6341	2.6359	2.6194
	16	2.6372	2.6386	2.6262
	20	2.6391	2.6402	2.6303
	26	2.6408	2.6417	2.6341
	32	2.6419	2.6426	2.6364

	40	2.6429	2.6434	2.6385
	0.8	3.1550	3.1917	2.8711
	1	3.2039	3.2333	2.9768
	1.5	3.2691	3.2886	3.1178
	2	3.3017	3.3163	3.1882
	3	3.3342	3.3440	3.2586
	4	3.3505	3.3578	3.2938
	6	3.3668	3.3717	3.3290
0.8	8	3.3749	3.3786	3.3466
	12	3.3831	3.3855	3.3642
	16	3.3871	3.3890	3.3730
	20	3.3896	3.3910	3.3782
	26	3.3918	3.3930	3.3831
	32	3.3932	3.3942	3.3862
	40	3.3945	3.3952	3.3888
	0.8	4.0165	4.0672	3.6240
	1	4.0840	4.1246	3.7702
	1.5	4.1741	4.2011	3.9649
	2	4.2191	4.2394	4.0623
	3	4.2641	4.2776	4.1596

	4	4.2866	4.2968	4.2082
	6	4.3091	4.3159	4.2569
0.9	8	4.3204	4.3254	4.2812
	12	4.3316	4.3350	4.3055
	16	4.3373	4.3398	4.3177
	20	4.3406	4.3427	4.3250
	26	4.3437	4.3453	4.3317
	32	4.3457	4.3470	4.3359
	40	4.3474	4.3484	4.3395
	0.8	5.0671	5.1467	4.4514
	1	5.1732	5.2368	4.6807
	1.5	5.3145	5.3569	4.9863
	2	5.3851	5.4169	5.1390
	3	5.4557	5.4769	5.2917
	4	5.4910	5.5069	5.3680
	6	5.5263	5.5369	5.4443
1	8	5.5440	5.5519	5.4825
	12	5.5616	5.5669	5.5207
	16	5.5705	5.5744	5.5397
	20	5.5758	5.5789	5.5512

26	5.5807	5.5831	5.5617
32	5.5837	5.5857	5.5683
40	5.5864	5.5879	5.5741

جدول (پ ۲) : منفی مقادیر انرژی درونی برای سیالات آرگون، کریپتون و زنون در دما و چگالی مختلف

ρ^{\bullet}	Τ•	-U/NKT	–U/NKT	-U/NKT
		Ar	Kr	Xe
	0.8	0.1988	0.2088	0.1846
	1	0.2038	0.2118	0.1925
	1.5	0.2105	0.2159	0.2030
	2	0.2139	0.2179	0.2083
	3	0.2172	0.2199	0.2135
	4	0.2189	0.2209	0.2161
	6	0.2206	0.2219	0.2187
0.1	8	0.2214	0.2224	0.2200
	12	0.2222	0.2229	0.2213
	16	0.2226	0.2232	0.2219
	20	0.2229	0.2233	0.2223
	26	0.2231	0.2234	0.2227
	32	0.2233	0.2235	0.2229
	40	0.2234	0.2236	0.2231

	0.8	0.4277	0.4491	0.3976
	1	0.4384	0.4555	0.4144
	1.5	0.4527	0.4641	0.4368
	2	0.4599	0.4684	0.4479
	3	0.4670	0.4727	0.4590
	4	0.4706	0.4748	0.4646
0.2	6	0.4741	0.4769	0.4701
	8	0.4759	0.4780	0.4729
	12	0.4777	0.4791	0.4757
	16	0.4786	0.4796	0.4771
	20	0.4791	0.4799	0.4779
	26	0.4796	0.4802	0.4787
	32	0.4799	0.4804	0.4792
	40	0.4802	0.4806	0.4796
	0.8	0.6941	0.7282	0.6461
	1	0.7112	0.7385	0.6729
	1.5	0.7341	0.7522	0.7086
	2	0.7455	0.7591	0.7264
	3	0.7569	0.7659	0.7441
	4	0.7626	0.7693	0.7530

0.3	6	0.7682	0.7728	0.7619
	8	0.7711	0.7745	0.7663
	12	0.7739	0.7762	0.7707
	16	0.7753	0.7770	0.7730
	20	0.7762	0.7775	0.7743
	26	0.7770	0.7780	0.7755
	32	0.7775	0.7783	0.7763
	40	0.7779	0.7786	0.7769
	0.8	1.0078	1.0561	0.9398
	1	1.0321	1.0707	0.9778
	1.5	1.0645	1.0902	1.0283
	2	1.0807	1.0999	1.0536
	3	1.0968	1.1096	1.0788
	4	1.1049	1.1145	1.0913
0.4	6	1.1129	1.1194	1.1039
	8	1.1170	1.1218	1.1102
	12	1.1210	1.1242	1.1165
	16	1.1230	1.1254	1.1196
	20	1.1242	1.1262	1.1215
	26	1.1253	1.1268	1.1233

	32	1.1260	1.1273	1.1244
	40	1.1266	1.1276	1.1253
	0.8	1.3818	1.4461	1.2913
	1	1.4141	1.4655	1.3418
	1.5	1.4572	1.4914	1.4091
	2	1.4787	1.5044	1.4426
	3	1.5002	1.5173	1.4762
	4	1.5109	1.5238	1.4929
0.5	6	1.5217	1.5302	1.5097
	8	1.5271	1.5335	1.5181
	12	1.5324	1.5367	1.5264
	16	1.5351	1.5383	1.5306
	20	1.5367	1.5393	1.5331
	26	1.5382	1.5402	1.5354
	32	1.5391	1.5407	1.5369
	40	1.5399	1.5412	1.5381

0.8	1.8332	1.9157	1.7172
1	1.8747	1.9407	1.7820
1.5	1.9300	1.9739	1.8682

				-
	2	1.9576	1.9905	1.9113
	3	1.9852	2.0072	1.9544
	4	1.9990	2.0155	1.9759
	6	2.0128	2.0238	1.9974
0.6	8	2.0197	2.0279	2.0081
	12	2.0266	2.0321	2.0189
	16	2.0300	2.0341	2.0243
	20	2.0321	2.0354	2.0275
	26	2.0340	2.0365	2.0305
	32	2.0352	2.0373	2.0323
	40	2.0362	2.0379	2.0339
	0.8	2.3841	2.4887	2.2371
	1	2.4367	2.5203	2.3192
	1.5	2.5067	2.5624	2.4285
	2	2.5417	2.5835	2.4831
	3	2.5767	2.6045	2.5376
	4	2.5942	2.6151	2.5649
0.7	6	2.6117	2.6256	2.5921
	8	2.6204	2.6309	2.6058
	12	2.6292	2.6361	2.6194

	16	2.6335	2.6387	2.6262
	10	2.6362	2.6403	2.6303
	20	2.6386	2.6418	2.6341
	26	2.6401	2.6427	2.6364
	32	2.6414	2.6435	2.6385
	40			
	0.8	3.0603	3.1953	2.8705
	1	3.1282	3.2362	2.9765
	1.5	3.2187	3.2906	3.1176
	2	3.2639	3.3178	3.1881
0.8	3	3.3091	3.3450	3.2586
	4	3.3316	3.3586	3.2938
	6	3.3542	3.3722	3.3290
	8	3.3655	3.3790	3.3466
	12	3.3768	3.3858	3.3642
	16	3.3824	3.3892	3.3730
	20	3.3858	3.3912	3.3782
	26	3.3889	3.3931	3.3831
	32	3.3909	3.3943	3.3862
	40	3.3926	3.3953	3.3888

	0.8	3.8856	4.0722	3.6232
	1	3.9794	4.1286	3.7696
	1.5	4.1044	4.2038	3.9647
	2	4.1669	4.2414	4.0622
	3	4.2293	4.2790	4.1595
	4	4.2605	4.2978	4.2082
0.9	6	4.2917	4.3166	4.2569
	8	4.3073	4.3260	4.2812
	12	4.3229	4.3353	4.3055
	16	4.3307	4.3401	4.3177
	20	4.3354	4.3429	4.3250
	26	4.3397	4.3455	4.3317
	32	4.3424	4.3471	4.3359
	40	4.3448	4.3485	4.3395
	0.8	4.8618	5.1545	4.4502
	1	5.0090	5.2431	4.6799
	1.5	5.2052	5.3611	4.9859
	2	5.3032	5.4201	5.1388
	3	5.4011	5.4790	5.2916
	4	5.4501	5.5085	5.3680

1	6	5.4991	5.5380	5.4443
	8	5.5235	5.5527	5.4825
	12	5.5480	5.5675	5.5206
	16	5.5602	5.5748	5.5397
	20	5.5676	5.5793	5.5512
	26	5.5744	5.5833	5.5617
	32	5.5786	5.5859	5.5683
	40	5.5823	5.5881	5.5741

جدول (پ ۳) : مقادیر ضریب تراکمپذیری برای سیالات آرگون، کریپتون و زنون در دما و چگالی مختلف

ρ^{\bullet}	<i>T</i> •	Z=PV/NKT	Z=PV/NKT	Z=PV/NKT
		Ar	Kr	Xe
	0.8	1.001887	1.001928	1.001694
	1	1.001929	1.001961	1.001774
	1.5	1.001985	1.002006	1.001882
	2	1.002012	1.002028	1.001935
	3	1.002040	1.002051	1.001989
	4	1.002054	1.002062	1.002016
0.001	6	1.002068	1.002073	1.002042
	8	1.002075	1.002079	1.002056
	12	1.002082	1.002084	1.002069
	16	1.002085	1.002087	1.002076
-----	-----	----------	----------	----------
	20	1.002087	1.002089	1.002080
	26	1.002089	1.002090	1.002083
	32	1.002090	1.002091	1.002086
	40	1.002091	1.002092	1.002088
	0.8	1.2160	1.2205	1.1939
	1	1.2207	1.2243	1.2031
	1.5	1.2270	1.2294	1.2152
	2	1.2301	1.2319	1.2213
	3	1.2332	1.2344	1.2274
	4	1.2348	1.2357	1.2304
0.1	6	1.2364	1.2369	1.2334
0.1	8	1.2371	1.2376	1.2349
	12	1.2379	1.2382	1.2365
	16	1.2383	1.2385	1.2372
	20	1.2385	1.2387	1.2377
	26	1.2388	1.2389	1.2381
	32	1.2389	1.2390	1.2384
	40	1.2390	1.2391	1.2386
	0.8	1.5002	1.5101	1.4501

	1	1.5107	1.5186	1.4707
	1.5	1.5247	1.5301	1.4981
	2	1.5317	1.5357	1.5117
	3	1.5387	1.5414	1.5254
	4	1.5422	1.5442	1.5323
0.2	6	1.5457	1.5471	1.5391
	8	1.5475	1.5485	1.5425
	12	1.5493	1.5499	1.5459
	16	1.5501	1.5506	1.5476
	20	1.5507	1.5511	1.5487
	26	1.5511	1.5515	1.5496
	32	1.5514	1.5517	1.5502
	40	1.5517	1.5519	1.5507
	0.8	1.8782	1.8945	1.7935
	1	1.8957	1.9088	1.8280
	1.5	1.9191	1.9279	1.8740
	2	1.9308	1.9374	1.8970
	3	1.9425	1.9469	1.9200
	4	1.9484	1.9517	1.9315
0.3	6	1.9542	1.9564	1.9430

	8	1.9572	1.9588	1.9487
	12	1.9601	1.9612	1.9545
	16	1.9616	1.9624	1.9573
	20	1.9624	1.9631	1.9591
	26	1.9632	1.9637	1.9606
	32	1.9637	1.9642	1.9616
	40	1.9642	1.9645	1.9625
	0.8	2.3868	2.4107	2.2601
	1	2.4128	2.4319	2.3114
	1.5	2.4474	2.4602	2.3798
	2	2.4647	2.4743	2.4141
	3	2.4820	2.4884	2.4483
	4	2.4907	2.4955	2.4654
0.4	6	2.4993	2.5025	2.4825
	8	2.5037	2.5061	2.4910
	12	2.5080	2.5096	2.4996
	16	2.5102	2.5114	2.5038
	20	2.5115	2.5124	2.5064
	26	2.5127	2.5134	2.5088
	32	2.5134	2.5141	2.5102

	40	2.5141	2.5146	2.5115
	0.8	3.0790	3.1120	2.9001
	1	3.1153	3.1416	2.9722
	1.5	3.1636	3.1811	3.0682
	2	3.1877	3.2009	3.1162
	3	3.2119	3.2207	3.1642
	4	3.2240	3.2305	3.1882
0.5	6	3.2360	3.2404	3.2122
	8	3.2421	3.2454	3.2242
	12	3.2481	3.2503	3.2362
	16	3.2511	3.2528	3.2422
	20	3.2529	3.2543	3.2458
	26	3.2546	3.2556	3.2491
	32	3.2557	3.2565	3.2512
	40	3.2566	3.2572	3.2530
	0.8	4.0303	4.0750	3.7801
	1	4.0802	4.1159	3.8800
	1.5	4.1467	4.1705	4.0133
	2	4.1800	4.1978	4.0799
	3	4.2132	4.2251	4.1465

	4	4.2299	4.2388	4.1798
0.6	6	4.2465	4.2524	4.2131
	8	4.2548	4.2593	4.2298
	12	4.2631	4.2661	4.2464
	16	4.2673	4.2695	4.2548
	20	4.2698	4.2715	4.2597
	26	4.2721	4.2734	4.2644
	32	4.2735	4.2746	4.2672
	40	4.2747	4.2756	4.2697
	0.8	5.3433	5.4062	4.9719
	1	5.4155	5.4658	5.1184
	1.5	5.5117	5.5453	5.3137
	2	5.5599	5.5850	5.4114
	3	5.6080	5.6247	5.5090
	4	5.6320	5.6446	5.5578
0.7	6	5.6561	5.6644	5.6066
0.7	8	5.6681	5.6744	5.6310
	12	5.6801	5.6843	5.6554
	16	5.6861	5.6893	5.6676
	20	5.6897	5.6923	5.6749

	26	5.6931	5.6950	5.6816
	32	5.6952	5.6967	5.6859
	40	5.6970	5.6982	5.6895
	0.8	7.1410	7.2413	6.5020
	1	7.2608	7.3411	6.7497
	1.5	7.4205	7.4740	7.0799
	2	7.5004	7.5404	7.2449
	3	7.5802	7.6069	7.4099
	4	7.6201	7.6401	7.4924
0.8	6	7.6599	7.6733	7.5748
	8	7.6799	7.6899	7.6161
	12	7.6998	7.7065	7.6573
	16	7.7098	7.7148	7.6779
	20	7.7158	7.7198	7.6903
	26	7.7213	7.7244	7.7017
	32	7.7248	7.7273	7.7088
	40	7.7278	7.7298	7.7150
	0.8	9.5196	9.7134	8.17955
	1	9.7617	9.9167	8.6900
	1.5	10.084	10.187	9.3702

	2	10.245	10.323	9.7102
	3	10.407	10.458	10.050
	4	10.487	10.526	10.219
0.9	6	10.568	10.594	10.389
	8	10.608	10.627	10.474
	12	10.648	10.661	10.559
	16	10.669	10.678	10.602
	20	10.681	10.688	10.627
	26	10.692	10.698	10.651
	32	10.699	10.704	10.665
	40	10.705	10.709	10.678
	0.8	12.403	12.847	9.1479
	1	12.977	13.332	10.373
	1.5	13.742	13.978	12.006
	2	14.124	14.302	12.822
	3	14.506	14.624	13.638
	4	14.697	14.786	14.046
1	6	14.888	14.947	14.454
1	8	14.984	15.028	14.658
	12	15.079	15.109	14.862

16	15.127	15.149	14.964
20	15.156	15.173	15.026
26	15.182	15.196	15.082
32	15.199	15.210	15.117
40	15.213	15.222	15.148

جدول (پ ۳) : مقادیر ضریب دوم ویریال برای سیالات آرگون، کریپتون و زنون در دما و چگالی مختلف

ρ^{\bullet}	<i>T</i> •	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₂
		Ar	Kr	Xe
	0.8	-0.01150	-0.00702	-0.02164
	1	-0.00921	-0.00561	-0.01731
	1.5	-0.00613	-0.00374	-0.01154
	2	-0.00460	-0.00280	-0.00865
	3	-0.00306	-0.00187	-0.00577
	4	-0.00230	-0.00140	-0.00432
0.1	6	-0.00153	-0.00093	-0.00288
	8	-0.00115	-0.00070	-0.00216
	12	-0.00076	-0.00046	-0.00144
	16	-0.00057	-0.00035	-0.00108
	20	-0.00046	-0.00028	-0.00086
	26	-0.00035	-0.00021	-0.00066
	32	-0.00028	-0.00017	-0.00054

		r		
	40	-0.00023	-0.00014	-0.00043
	0.8	-0.01228	-0.00749	-0.02311
	1	-0.00982	-0.00599	-0.01848
	1.5	-0.00655	-0.00399	-0.01232
	2	-0.00491	-0.00299	-0.00924
	3	-0.00327	-0.00199	-0.00616
	4	-0.00245	-0.00149	-0.00462
0.2	6	-0.00163	-0.00099	-0.00308
0.2	8	-0.00122	-0.00074	-0.00231
	12	-0.00082	-0.00049	-0.00154
	16	-0.00061	-0.00037	-0.00115
	20	-0.00049	-0.00029	-0.00092
	26	-0.00037	-0.00023	-0.00071
	32	-0.00031	-0.00018	-0.00057
	40	-0.000245	-0.00015	-0.00046
	0.8	-0.01309	-0.00799	-0.02463
	1	-0.01047	-0.00639	-0.01970
	1.5	-0.00698	-0.00426	-0.01313
	2	-0.00523	-0.003196	-0.00985
	3	-0.00349	-0.00213	-0.00656
	4	-0.00262	-0.00159	-0.00492
	6	-0.00174	-0.00106	-0.00328

]
0.3	8	-0.00131	-0.00079	-0.00246
	12	-0.00087	-0.00053	-0.00164
	16	-0.00065	-0.00039	-0.00123
	20	-0.00052	-0.00032	-0.00098
	26	-0.00040	-0.00024	-0.00075
	32	-0.00032	-0.00019	-0.00061
	40	-0.00026	-0.00016	-0.00049
	0.8	-0.01394	-0.00851	-0.02623
	1	-0.01115	-0.00681	-0.02098
	1.5	-0.00743	-0.00453	-0.01399
	2	-0.00557	-0.00340	-0.01049
	3	-0.00371	-0.00227	-0.00699
	4	-0.00278	-0.00170	-0.00524
0.4	6	-0.00185	-0.00113	-0.00349
	8	-0.00139	-0.00085	-0.00262
	12	-0.000929	-0.00056	-0.00175
	16	-0.00069	-0.00042	-0.00131
	20	-0.00055	-0.00034	-0.00104
	26	-0.00043	-0.00026	-0.00081
	32	-0.00035	-0.00021	-0.00065
	40	-0.00028	-0.00017	-0.00052
	0.8	-0.01485	-0.00906	-0.02794

	1	-0.01188	-0.00725	-0.02235
	1.5	-0.00792	-0.00483	-0.01490
	2	-0.00594	-0.00362	-0.01117
	3	-0.00396	-0.00242	-0.00745
	4	-0.00297	-0.00181	-0.00558
0.5	6	-0.00198	-0.00120	-0.00372
	8	-0.00148	-0.00091	-0.00279
	12	-0.00099	-0.00060	-0.00186
	16	-0.00074	-0.00045	-0.00139
	20	-0.00059	-0.00036	-0.00112
	26	-0.00045	-0.00028	-0.00086
	32	-0.00037	-0.00022	-0.00069
	40	-0.00029	-0.00018	-0.00055
	0.8	-0.01589	-0.00970	-0.02991
	1	-0.01271	-0.00776	-0.02392
	1.5	-0.00847	-0.00517	-0.01595
	2	-0.00635	-0.00388	-0.01196
	3	-0.00423	-0.00258	-0.00797
	4	-0.00317	-0.00194	-0.00598
0.6	6	-0.00212	-0.00129	-0.00398
	8	-0.00158	-0.00097	-0.00299
	12	-0.00106	-0.00064	-0.00199

	16	-0.00079	-0.00048	-0.00149
	20	-0.00063	-0.00038	-0.00119
	26	-0.00048	-0.00029	-0.00092
	32	-0.00039	-0.00024	-0.00074
	40	-0.00032	-0.00019	-0.00059
0.7	0.8	-0.01727	-0.01054	-0.03249
	1	-0.01382	-0.00843	-0.02599
	1.5	-0.00921	-0.00562	-0.01733
	2	-0.00691	-0.00421	-0.01299
	3	-0.00460	-0.00281	-0.00866
	4	-0.00345	-0.00210	-0.00649
	6	-0.00230	-0.00140	-0.00433
	8	-0.00172	-0.00105	-0.00324
	12	-0.00115	-0.00070	-0.00216
	16	-0.00086	-0.00052	-0.00162
	20	-0.00069	-0.00042	-0.00129
	26	-0.00053	-0.00032	-0.00099
	32	-0.00043	-0.00026	-0.00081
	40	-0.00034	-0.00021	-0.00064
	0.8	-0.01952	-0.01191	-0.03672
	1	-0.01562	-0.00953	-0.02938
	1.5	-0.01041	-0.00635	-0.01958

0.8	2	-0.00781	-0.00476	-0.01469
	3	-0.00520	-0.00318	-0.00979
	4	-0.00390	-0.00238	-0.00734
	6	-0.00260	-0.00158	-0.00489
	8	-0.00195	-0.00119	-0.00367
	12	-0.00130	-0.00079	-0.00244
	16	-0.00097	-0.00059	-0.00183
	20	-0.00078	-0.00047	-0.00146
	26	-0.00060	-0.00036	-0.00113
	32	-0.00049	-0.00029	-0.00092
	40	-0.00039	-0.00024	-0.00073
0.9	0.8	-0.023987	-0.01464	-0.04512
	1	-0.01919	-0.01171	-0.036095
	1.5	-0.01279	-0.00780	-0.02406
	2	-0.00959	-0.00585	-0.01805
	3	-0.00639	-0.00390	-0.01203
	4	-0.00479	-0.00292	-0.00902
	6	-0.00320	-0.00195	-0.00601
	8	-0.00240	-0.00146	-0.00451
	12	-0.00160	-0.00097	-0.00300
	16	-0.00120	-0.00073	-0.00225
	20	-0.00096	-0.00058	-0.00180

	26	-0.00074	-0.00045	-0.00139
	32	-0.00060	-0.00036	-0.00113
	40	-0.00048	-0.00029	-0.00090
	0.8	-0.03387	-0.02067	-0.06372
	1	-0.02710	-0.01654	-0.05097
	1.5	-0.01806	-0.011024	-0.03398
	2	-0.01355	-0.00827	-0.02549
	3	-0.00903	-0.00551	-0.01699
	4	-0.00677	-0.00413	-0.01274
1	6	-0.00452	-0.00276	-0.00849
	8	-0.00339	-0.00207	-0.00637
	12	-0.00226	-0.00138	-0.00424
	16	-0.00169	-0.00103	-0.00318
	20	-0.00135	-0.00083	-0.00254
	26	-0.00104	-0.00064	-0.00196
	32	-0.00085	-0.00052	-0.00159
	40	-0.00068	-0.00041	-0.00127

[7] C. A. Crexton. (1978), "Introduction to liquid state", John Wiley & sonse, New York.

 $[\ensuremath{\mathfrak{f}}]$ A . R . Leach (1986) , "Molecular modeling principls and application " , Southampton University press , England .

 $[\Delta]$ F . Barocchi , P . Chieux , R .Magli , L . Reatto , M . Teu (1993) "Static structure of dense Krypton and inter atomic interaction" , J . Phys . Conds . Mattr . 5 , pp . 4299-4314.

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

[V] E . K . Goharshadi , A . Morsali , G . A . Mansoori (2007) "A molecular dynamics study on the role of attractive and repulsive forces in internal energy , internal pressure and structure of dense fluids", Chem . phys , 331 , pp . 332-338.

 $[\Lambda]$ D . A . Mcquarri . (1975) , "Statistical Mechanics" , Hrper and Row , New York America.

[9] A . Munster . (1974) "statistical Thermodynamics", Vol 2, Harcourt Brace Jovanovich, New York.

 $[1 \cdot]$ L . Reich . (1998)," A modern core in statistical physics" , John Wiley & sons , New York.

[۱۱] جلیلی س ، (۱۳۸۶) ؛شبیهسازی رایانهای (دینامیک مولکولی و مونت کارلو) ؛ انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی ، تهران .

[17] Stockmayer W. H. (1941) "Second Virial Cofficients of polar Gases", Chem, 9, pp 398.

[^{\\[]}] H. Yukawa, (1935), "on the Interaction of Elementury particles. I." Proc. Math. Soc. Jap., 17, 48.

منابع

[14] Hossein Farokhpour, Elham Satarinezhad, (2008) "A new analytical perturbed equation of state for hard chain fluids with attractive potential of variable range", . Chem. Phys, 348, 1-10.

[16] Gustavo, A. Chapela, Fernando del Rio, Analaura Benavides, and Jose Alejandre (2010) "Discrete perturbation theory applied to Lennard-Jones and Yukawa potentials", J. Chem. Phys, 133, 2341.

[1V] X . L . Chun , Z . H Wang , Y . G . Li , J . F . Lu . (2002) "Two-body integral for hard sphere fluid based on Tang-Lu RDF expression" , Fluid phase Equilibria , 201 , pp . 37-45 .

 $[\Lambda]$ M . A . Badia , E . Katza , D . Valla . (2008) "Solution the Percuss-Yevick equation for hard hyperspheres , in even dimensions" , J .Chwm . phys , 129 , pp . 1-11 .

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

 $[\tau \cdot]$ K. Katsov, J. D. Weeks. (2000) "Determining Liquid structure from the tail of the direct correlation function", J. Statistical . phys, 100, pp. 107-134.

[۲۱] کشاورزی ع . (۱۳۸۹) ؛ ترمودینامیک آماری سیالات ماکرسکوپی و محدود شده در فضا نانو؛ انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان ، اصفهان. [۲۲] پراوسنیتیس ج، وفایی سفتی م، (۱۳۷۹)، " ترمودینامیک مولکولی تعادل های فازی سیال"، جلد دوم، دفتر نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران.

C. M. Bride. (2006) "Computers and Liquid State Statistical Mechanics" CSTC. Spain.

[٣٣]

- [٢۴] 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.
- [Ya] L. L. Lee. (1998)" Molecular thermodynamics of nonideal fluids", Butter worth publisher, Oklhama.

- [Y9] P. Sillern, J. P. Hansen. (2007) "Pertubution theory for system whit strong short ranged interaction", J. Mole.Phys, 105, 1803-1811.
- [YY] 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.
- [YA] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross. (1980) "Physical chemistry", John Wiley & Sons, New York.

[۲۹] طبری نیا ف، (۱۳۸۰) "تابع همبستگی مستقیم سیالات چگال و ارائه معادلات حالت شبه سخت"، دانشکده علوم، دانشگاه مازندران.

- [r·] H.Touba, G. A. Mansoori, E. Matteoli. (1998) "Subcritical and supercritical water radial distribution function", Int. J. Thermophysics 19, 1447-1471.
- [٣1] E. Matteoli, G. A. Mansoori. (1995) "A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures", J.Chem.Phys, 10, 4672-4678.
- [٣٢] G. J. Throp, R. J. Bearman. (1966) "The pair correlation fuction and thermodynamic properties for the Lennard- Joens (6-12) potential and the Percus- Yevick equation", Physia. 32, 1298-1311.
- [٣٣] R. O. Wattes. (1969) " Percus- Yevic approximation for the truncated Lennard-Jones(12-6) Potential applied to Argon", J. Chem. Phys.50, 984-988.
- [٣۴] Hervé Guérin. (2011) "Smple analytic equations of state for the generalized hardcore Mie (α, β) and Mie (α, β) fluids from perturbation theory", J. Mol. Liq, 164, 162-170.
- [٣۵] G. F. Mazennko. (2006) "Non equilibrium statistical mechanics", WILEY-VCH, Germany.
- [٣۶] A. V. Cruz, J. N. Herrera. (2008) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukama mixture", Physica A, 387,5696-6706.
- [rv] D. Henderson. (2010) "Condensed Matter Physics", Vo 13, No 1, 13002: 1.10.

- [٣٨] 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.
- [٣٩] O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) "static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", Physica A, 325, 319-332.
- [*•] F. Kermanpour, M. Fattahi. (2009) "Prediction of structure factor behavior af mono atomic fluids using the HNC approximation and ISM equation af state ", J. Mol. Liq, 148, 13-17.
- [۴1] P. G. Mikolaj, C. J. Pings. (1967) "Structure of liquids. IV.Direct correlation function of liquid Argon", J. Chem. phys, 46, 1412-1420.
- [F7] 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.
- [fr] O. Vazquez, J. N. Herrera, L. Blum. (2003) "static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukawa mixture", Physica A, 325, 319-332.
- [ff] S. W. Brelvi, J. Pings. (1972) "Analysis of a first-order perturbayion theory for the direct correlation function of dense fluids", Can. J. Chem, 50, 3135-3143.
- [fa] D. Henderson, S. J. Davision. (1967) "Statistical mechanics", edited H. Eyring Academic, New York.
- [۴۶] J. K. Percus, G. J. Yevic. (1985) "Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates", Phys. Rev, 110, 1-13.
- [*v] M. Kaliadoss, S. Ravi. (2002) "New method of determining the structure factor of real liquids and their mixtures using ulterasonic velocity", Physica.A, 312, 59-69.
- [*A] A. V. Cruz, J. N. Herrera. (2008) "Static structure factor and thermodynamic properties of binary Yukama mixture", Physica A, 387,5696-6706.

- [۴۹] R. Winter, C. Pilgirm, E. Hensel. (1991) "The static and dynamic structure factor of expanded liquid alkali metals", J. Phys. I, 1, 54-49.
- [a·] P. A. Egelstaff. (1967) "An Introduction to liquid state", Academic London, England, 21-22.

[۵۱] گنجعلی کلی م، نیکوفرد ح، (۱۳۹۱) ؛ بررسی خواص ترمودینامیکی سیال آرگون به روش معادلات انتگرال با استفاده از پتانسیل مغزی سخت و دنباله جاذبه ی چاه مربعی: دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود.

 $[\Delta Y]$ J. Largo and J. R. Solana , (1999) ,"Thermodynamic Properties of Sutherland Fluids an Analytical Perturbation Theory", Chem. phys , Vol. 21 , No. 4 .

[27] J. Largo and J. R. Solana, (2000), "A simplified analytical expression for the first shell of the hard-sphere fluid radial distribution function" Fluid Phase Equil. 167:21.

 $[\Delta^{\varphi}]$ J. Chang and S. I. Sandler, (1994) , "A real function representation for the structure of the hard-sphere fluid" Molec. Phys. 81:735.

 $[\Delta\Delta]$ N. F. Carnahan and K. E. Starling $\ ,$ (1969) $\ ,$ " Equation of state for nonattracting rigid spheres

" J. Chem. Phys. 51:635.

Abstract

In this thesis, some of thermodynamic properties such as the Helmholtz free energy, internal energy, compressibility factor, and the second virial coefficient were calculated for mon-atomic fluids including argon, xenon and krypton in different thermodynamic regions. To this purpose, the Sutherland potential model as well as the hard-sphere radial distribution function were used to calculate the static structural factor. The calculated values for the titled thermodynamic properties obtained via the integral equation method compared with the evaluable experimental data in a wide range of temperature and density. The results obtained for internal energy were shown that used potential model is capable to predict internal energy accurately. Furthermore, the investigation of calculated results for compressibility factor and their comparison with the experimental data indicated that the presented model is in a good agreement with experimental values in wide range of temperature and density. In all cases, using effective intermolecular parameters including the molecular diameter and the well-depth of potential lead to an improved in the calculated results at various thermodynamic states. Finally, the temperature dependency of inter molecular parameters was investigated.

Keywords: Mon-atomic fluids, Thermodynamic properties, Sutherland potential, Hardsphere radial distribution function, radial distribution function for Hard-Spheres, structure factor.



Faculty of chemistry MSc Thesis in Physical Chemistry

Invesigathion of thermodynamic properties of monatomic fluids using Sutherland potential model

By: Samad Matinifard

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

September 2019