

به نام خدا

مرکز اطلاعات و مدارک علمی (مجله چکیده پایان نامه های ایران)

فرم اطلاعات علمی پایان نامه های فارغ التحصیلان دانشگاه یاسوج

مقطع : کارشناسی ارشد

نام و نام خانوادگی صاحب پایان نامه : فاضله حسینی

گرایش: حالت جامد

رشته : فیزیک

گروه آموزشی: فیزیک

دانشکده: علوم پایه

تاریخ دفاع میلادی: 01/02/2010

تاریخ دفاع شمسی: ۱۳۸۸/۱۱/۱۲

عنوان فارسی پایان نامه : تاثیر برهمکنش مولکولی در خواص ترابری شاره ها

عنوان انگلیسی پایان نامه

Effect of molecular interaction in transport properties of fluid

نام استادراهنما: دکتر رضا خرداد

کلید واژه های پایان نامه (واژه هایی که بیانگر موضوع پایان نامه است)

واژه های فارسی:

خواص ترابری، شاره ها، برهمکنش مولکولی

واژه های انگلیسی:

Transport properties, Fluid, Molecular interaction

تصویر چکیده فارسی وانگلیسی ضمیمه شود

نام: فاضله

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

استادراهنما: دکتر رضا خرداد

نام خانوادگی: حسینی

رشته و گرایش: فیزیک حالت جامد

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۱۱/۱۲

تأثیر برهم‌کنش مولکولی در خواص ترابری شارها

در این پایان‌نامه ابتدا به طور مختصر علم ترمودینامیک را مرور کرده و به طور ساده قوانین ترمودینامیک و نتایج آن‌ها را مورد بحث قرار می‌دهیم. سپس ترمودینامیک آماری و کلاسیکی را توضیح می‌دهیم. در ادامه حالات ماده، انتقال انرژی و روش‌های مطالعه سیستم‌های آماری را مورد بررسی قرار می‌دهیم. در گام بعد انواع پتانسیل‌های بین مولکولی را مرور کرده و آن‌ها را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. با استفاده از نظریه چابمن-انسکوگ و انسکوگ-تورن خواص ترابری شارهای ساده و مخلوط دوتایی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. یکی از شیوه‌های مفید برای مطالعه شارها خصوصاً شارهای قطبی، روش بسط هماهنگ‌های کروی است. این روش همراه با ذکر چند مثال مورد بحث قرار می‌گیرد. در آخر معادله انتگرالی ارنستین - زرنیک را با کمک تقریب HNC برای یک شار قطبی، (استوک-مایر)، با کمک بسط هماهنگ‌های کروی حل کرده، سپس با استفاده از نظریه ویسوویک - ویکهام چسبندگی چند مخلوط سرمزای دوتایی مانند R125+143a و HFC 125+HFC134a را محاسبه کرده و با نتایج تجربی مقایسه می‌کنیم. با توجه به نتایج بدست آمده از محاسبات، در می‌یابیم که معادلات انتگرالی همراه با بسط هماهنگ‌های کروی یک شیوه مناسب برای پیش‌گویی چسبندگی شارهای قطبی فراهم می‌کند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱ - ۱	۱ - ۱ - ۱ - ترمودینامیک.....
۲ - ۱ - ۱	۱ - ۱ - ۱ - قانون اول ترمودینامیک.....
۲ - ۱ - ۲	۲ - ۱ - ۲ - قانون دوم ترمودینامیک.....
۲ - ۱ - ۳	۳ - ۱ - ۳ - قانون سوم ترمودینامیک.....
۳ - ۲ - ۱	۲ - ۲ - ۱ - سیستم ترمودینامیکی.....
۴ - ۱ - ۲	۱ - ۲ - ۱ - ترمودینامیک آماری.....
۴ - ۲ - ۲	۲ - ۲ - ۲ - ترمودینامیک کلاسیک.....
۵ - ۳ - ۱	۳ - ۳ - ۱ - حالت ماده.....
۶ - ۴ - ۱	۴ - ۴ - ۱ - درجه حرارت.....
۶ - ۵ - ۱	۵ - ۵ - ۱ - انتقال حرارت.....
۷ - ۶ - ۱	۶ - ۶ - ۱ - انرژی حرارت.....
۸ - ۷ - ۱	۷ - ۷ - ۱ - روش مطالعه شماره‌ها.....
۸ - ۷ - ۱	۱ - ۷ - ۱ - شیوه معادلات انتگرالی.....
۱۰ - ۱ - ۱ - ۷ - ۱	۱ - ۱ - ۷ - ۱ - HNC بستر.....
۱۰ - ۲ - ۱ - ۷ - ۱	۲ - ۱ - ۷ - ۱ - بستر پرکس - یوویک.....

- ۱-۷-۱ - ۳ - بستر تقریب میانگین کروی با مغز نرم..... ۱۱
- ۱-۷-۱ - ۴ - بستر زرا - هانسن..... ۱۱
- ۱-۷-۲ - نظریه تابعی چگالی..... ۱۲
- ۱-۷-۳ - شبیه سازی کامپیوتری..... ۱۵
- ۱-۳-۱ - روش مونت کارلو ۱۵
- ۱-۳-۲ - روش دینامیک مولکولی..... ۱۵
- ۱-۸ - خلاصه فصل های آینده..... ۱۶

فصل دوم: بررسی پتانسیل های بین مولکولی

- ۱-۲ - مقدمه..... ۱۷
- ۲-۲ - پتانسیل کره صلب..... ۱۸
- ۲-۳ - پتانسیل کره صلب دوقطبی- دوقطبی..... ۱۸
- ۲-۴ - پتانسیل ساترلند..... ۲۲
- ۲-۵ - پتانسیل چاه مربعی..... ۲۲
- ۲-۶ - پتانسیل مثلثی..... ۲۳
- ۲-۷ - پتانسیل لنارد- جونز..... ۲۳
- ۲-۸ - پتانسیل استوک مایر..... ۲۵
- ۲-۹ - مدل اتم - اتم..... ۲۸
- ۲-۱۰ - مدل بار نقطه ای..... ۲۹
- ۲-۱۱ - مدل شبه اتمی..... ۲۹
- ۲-۱۲ - مدل چهار مکانی گوشه ای..... ۳۰
- ۲-۱۳ - مدل همپوشانی گاوسی..... ۳۰

۳۱.....مدل کیهارا..... ۱۴-۲

فصل سوم: مطالعه شاره‌های مولکولی

۳۲.....مقدمه..... ۱-۳

۳۳.....شاره‌های قطبی..... ۲-۳

۳۴.....مطالعه شاره‌های قطبی..... ۳-۳

۳۵.....بسط هماهنگ‌های کروی برای پتانسیل..... ۴-۳

۳۸.....بسط هماهنگ‌های کروی در چارچوب‌های مختلف..... ۵-۳

فصل چهارم: خواص ترابری شاره‌ها

۴۲.....مقدمه..... ۱-۴

۴۳.....فضای فاز و تابع توزیع..... ۲-۴

۴۴.....معادله بولتزمن..... ۳-۴

۴۶.....نظریه چاپمن - انسکوگ..... ۴-۴

۵۳.....نظریه انسکوگ - تورن..... ۵-۴

۵۳.....۱- گاز تک اتمی..... ۵-۴

۵۴.....۲- مخلوط‌های دوتایی..... ۵-۴

فصل پنجم:

۵۶.....مقدمه..... ۱-۵

۵۷.....پتانسیل استوک‌مایر..... ۲-۵

۵۸.....توصیف نظری سیستم..... ۳-۵

۶۲..... ۴-۵ - چسبندگی.....

۶۳..... ۴-۵-۱ - گسترش نظریه انسکوگ برای مخلوطها.....

۶۵..... ۵-۵ - نتایج و بحث.....

فصل ششم: نتایج، بحث و پیشنهادها

۷۹..... نتیجه گیری.....

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
	فصل پنجم:
	جدول شماره ۱: پارامترهای مولکولی (μ_{ii} و ϵ_{ii} و σ_{ii}) چندین ماده خالص همراه با فرمول شیمیایی آن-ها..... ۶۶
	جدول شماره ۲: محاسبه فشار برای مخلوط دوتایی R125+R143a و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط زهانگ..... ۶۷
	جدول شماره ۳: مقایسه چسبندگی محاسبه شده برای HFC-125+HFC-134a با داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط یوکویاما..... ۶۸
	جدول شماره ۴: محاسبه چسبندگی HFC-125+HFC-32 و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده توسط یوکویاما..... ۷۰
	جدول شماره ۵: مقایسه چسبندگی محاسبه شده ترکیب HFC-125+HFC-32 با نتایج آزمایشگاهی بدست آمده توسط یوکویاما..... ۷۲

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

فصل پنجم:

شکل (۱-۵): نمودار چسبندگی بر حسب چگالی برای مخلوط‌های دوتایی $HFC\ 125+HFC-134a$ در کسر مولی $HFC\ 125$ برابر $0/7510$ و $HFC\ 134a$ برابر با $0/2490$ ، در نمودار (A) دما $398/15$ و در نمودار (B) دما $373/15$ انتخاب شده است..... 75

شکل (۲-۵): نمودار چسبندگی بر حسب چگالی برای مخلوط‌های دوتایی $HFC-125+HFC-32$ در کسر مولی $HFC-125$ برابر $0/7498$ و $HFC-32$ برابر با $0/2502$ ، در قسمت (A) دما $348/15$ و در قسمت (B) دما $398/15$ می‌باشد..... 76

شکل (۳-۵): نمودار چسبندگی بر حسب چگالی برای مخلوط‌های دوتایی $HFC\ 134a+HFC-32$ در کسر مولی $HFC-134a$ برابر $0/2500$ و $HFC-32$ برابر با $0/7500$ ، در نمودار (A) دما $348/15$ و در نمودار (B) دما $373/15$ است..... 77

فصل اول

مقدمه

۱-۱- ترمودینامیک

ترمودینامیک^۱ علم انرژی و آنتروپی^۲ می‌باشد. ترمودینامیک علمی است که با حرارت، کار و آن دسته از خواصی که با کار و حرارت سر و کار دارند مرتبط است. همانند تمام علوم، بنیان ترمودینامیک مشاهدات تجربی است [۱]. آزمایش‌های انجام شده توسط کارنو^۳، ژول^۴، کلاسیوس^۵، کلونین^۶ و بررسی و مطالعه رفتار ماکروسکوپی^۷ سیستم‌های فیزیکی، کمک شایانی به پیشرفت علم ترمودینامیک کرد. ترمودینامیک از دو کلمه ترمو به معنای گرما و دینامیک^۸ به معنای نیرو (توان) تشکیل شده است. در واقع می‌توان گفت که گرما یعنی انرژی در حال گذار (انتقال) و دینامیک مفهومی است که با حرکت ارتباط دارد. بنا بر این ترمودینامیک حرکت انرژی و چگونگی انتقال انرژی در حرکت را بررسی می‌کند. در ترمودینامیک، این یافته‌ها در قالب قوانین بنیادی به صورت رابطه در آمده‌اند که موسوم به قوانین اول، دوم و سوم ترمودینامیک هستند. علاوه بر این‌ها، قانون صفرم ترمودینامیک نیز وجود دارد که در تکامل منطقی ترمودینامیک قبل از قانون اول می‌آید [۲].

¹ Thermodynamics

² Entropy

³ Carnot

⁴ Joule

⁵ Clausius

⁶ Kelvin

⁷ Macroscopic

⁸ Dynamic

۱-۱-۱- قانون اول ترمودینامیک

اگر سیستمی فقط به طریقه‌ی بی دررو^۱ از یک حالت اولیه به یک حالت نهایی برده شود، کار انجام شده برای تمام مسیرهایی بی دررو که این دو حالت را به یکدیگر مربوط می‌کنند یکسان است.

۱-۱-۲- قانون دوم ترمودینامیک

برای بیان قانون دوم ترمودینامیک، شیوه‌های مختلفی وجود دارد که چند نمونه از آن‌ها را بیان می‌کنیم.

بیان اولیه کلوین این است که: غیر ممکن است بتوان توسط یک عامل بی‌جان مادی، با سرد کردن قسمتی از ماده تا دمایی کمتر از سردترین اجسام مجاور آن، اثر مکانیکی به دست آورد.

بیان پلانک^۲: غیر ممکن است بتوان ماشینی ساخت که در حین پیمودن یک چرخه کامل هیچ تاثیری جز بلند کردن یک وزنه و سرد کردن یک منبع گرمایی ایجاد نکند.

می‌توان دو بیان بالا را در قالب یک بیان معادل، که به آن قانون دوم به بیان کلوین - پلانک می‌گویند، بیان کرد: هیچ فرآیندی که تنها نتیجه آن جذب گرما از یک منبع و تبدیل این گرما به کار باشد امکان پذیر نیست.

۱-۱-۳- قانون سوم ترمودینامیک

بیان اول که به اصل غیر قابل دسترس بودن صفر مطلق یا بیان غیر قابل دسترس بودن قانون سوم ترمودینامیک معروف است به این صورت تعریف می‌شود که: ممکن نیست از طریق یک سلسله فرآیند متناهی به صفر مطلق دست یافت.

بیان دوم، معروف به بیان نرنست-سایمون^۳: با نزدیک شدن دما به صفر، تغییر آنتروپی وابسته به تمام فرآیندهای برگشت پذیر همدمای یک سیستم چگال، به صفر نزدیک می‌شود.

بیان سوم، اگر آنتروپی سیستم در صفر مطلق، آنتروپی نقطه صفر نامیده شود به این صورت تعریف می‌شود که: ممکن نیست بتوان با یک سلسله فرآیند متناهی آنتروپی یک سیستم را به مقدار نقطه صفر آن رساند [۳].

¹ Adiabatic

² plank

³ Nernst-symon

⁴ Zero point

۱-۲- سیستم ترمودینامیکی

سیستم ترمودینامیکی وسیله یا ترکیبی از وسایل است که شامل ماده مورد بررسی می‌باشد. همه چیز در دنیا به جز سیستم به عنوان محیط شناخته می‌شود. یک سیستم به طور قراردادی یک حجم محدود را معین می‌کند و از مابقی دنیا به وسیله یک مرز که ممکن است موهومی باشد یا نباشد جدا می‌شود. تبادل کار، گرما یا ماده بین سیستم و محیط از طریق مرز صورت می‌گیرد که این مرزها به چهار نوع تقسیم می‌شوند که عبارتند از: ساده، قابل حرکت، حقیقی و موهومی. هر چیزی که از مرز عبور کند و یک تغییر در انرژی درونی ایجاد کند، لازم است که در معادله موازنه انرژی به حساب آید. آن چیز می‌تواند ناحیه حجمی احاطه کننده انرژی تشدید یک تک اتم باشد مانند آنچه پلانک در سال ۱۹۰۰ تعریف کرد و همچنین می‌تواند یک حجم از بخار یا هوا در یک موتور بخار باشد مانند آنچه سعدی کارنو^۱ در سال ۱۸۲۴ تعریف کرد. همچنین می‌تواند یک جسم از یک گردهاب گرمسیری مانند چیزی که کری ایمونوئل^۲ در سال ۱۹۸۶ در زمینه ترمودینامیک جوی نظریه پردازی کرد، باشد یا می‌تواند فقط یک هستک (یعنی یک سیستم از کوارک‌ها) مانند آنچه که در حال حاضر در ترمودینامیک کوانتومی نظریه پردازی می‌شود باشد.

چند نوع از سیستم‌ها عبارتند از:

- ۱- سیستم‌های ایزوله^۳: ماده و انرژی از مرز عبور نمی‌کنند
- ۲- سیستم بی‌دررو^۴: گرما نباید از مرز عبور کند.
- ۳- سیستم هادی^۵: گرما ممکن است از مرز عبور کند
- ۴- سیستم بسته^۶: ماده از مرز عبور نمی‌کند
- ۵- سیستم باز^۷: گرما، کار و ماده می‌توانند از مرز عبور کنند (گاهی در این حالت حجم قابل کنترل است) است

با گذشت زمان در یک سیستم منزوی، اختلاف‌های درونی در سیستم از بین می‌روند و فشار و دما به سمت برابر شدن می‌روند. یک سیستم زمانی که همه مراحل برابر شدنش به طور عملی به سوی کامل شدن پیش می‌رود، به عنوان یک حالت تعادل ترمودینامیکی در نظر گرفته می‌شود. در تعادل ترمودینامیکی ویژگی‌های یک سیستم با زمان تغییر نمی‌کنند. بررسی رفتار سیستم را می‌توان از دیدگاه میکروسکوپی^۸ یا ماکروسکوپی^۸ انجام داد. در بررسی دیدگاه میکروسکوپی به عنوان مثال اگر سیستمی

¹ Carnot

² Imonoel

³ Isolated system

⁴ Adiabatic system

⁵ Thermal conductor system

⁶ Closed system

⁷ Open system

⁸ Microscopic

متشکل از مکعبی به اضلاع ۲۵ میلیمتر و حاوی گاز تک اتمی در درجه حرارت و فشار یک اتمسفر را مورد بررسی قرار دهیم، این حجم تقریباً 10^{20} اتم دارد. برای تشریح موقعیت هر اتم، سه نقطه‌ی مختصات باید مشخص شود و برای بیان سرعت هر اتم نیز سه مؤلفه سرعت را باید بدانیم. بنابراین برای تشریح کامل رفتار این سیستم از دیدگاه میکروسکوپی لزوماً با حداقل $10^{20} \times 6$ معادله سر و کار خواهیم داشت. این محاسبات حتی با یک کامپیوتر هم خستگی آور و نا امید کننده است. دو روش برای کاهش تعداد معادلات و متغیرها وجود دارد که روش اول، روش آماری و استفاده از نظریه جنبشی و مکانیک آماری است. روش دوم، استفاده از دیدگاه ماکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک می‌باشد [۱].

۱-۲-۱- ترمودینامیک آماری^۱

با توسعه نظریه‌های اتمی و مولکولی در اواخر دهه ۱۸۰۰ و اوایل دهه ۱۹۰۰، به ترمودینامیک یک تعبیر مولکولی داده شد. به این تعبیر از علم ترمودینامیک، ترمودینامیک آماری گفته می‌شود، که می‌تواند بین خصوصیات ماکروسکوپی و میکروسکوپی ارتباط برقرار کند [۲]. در ترمودینامیک آماری، بر اساس نظریه‌های آمار و احتمال، مقادیر متوسط را برای همه ذرات سیستم در نظر می‌گیریم. این عمل معمولاً در ارتباط با مدلی از اتم مورد نظر انجام می‌شود. در این روش همه خصوصیات ماکروسکوپی مانند دما، حجم، فشار، انرژی، آنتروپی و غیره از خصوصیات مربوط به ذرات سازنده‌ی در حال حرکت و بر هم‌کنش‌های بین آن‌ها (شامل پدیده‌های کوانتومی) به دست می‌آید. این علم بسیار موفق بوده و به طور معمول مورد استفاده می‌باشد.

۱-۲-۲- ترمودینامیک کلاسیک^۲

ترمودینامیک کلاسیک را می‌توان اساساً به عنوان یک دگرگونی در علم ترمودینامیک در اوایل دهه ۱۸۰۰ دانست. ترمودینامیک کلاسیکی از اصل مربوط به رابرت بویل^۳ در سال (۱۶۶۲) پیروی می‌کند. این اصل بیان می‌کند که فشار یک مقدار معین گاز، به طور معمول با حجم آن در دمای ثابت تغییر می‌کند. همان گونه که از کلمه ماکروسکوپی استنباط می‌شود، اثرات کلی و قابل توجه تعداد زیادی از مولکول‌ها را مورد توجه قرار می‌دهیم که اثرات آن‌ها را می‌توان با حواس درک کرد و با ابزار اندازه‌گیری،

¹ *Statistical Thermodynamics*

² *Classical Thermodynamics*

³ *Robert Boyle*

اندازه‌گیری نمود. به عنوان مثال: زمانی که ما فشار وارد بر جداره‌های ظرف حاوی گازی را اندازه می‌گیریم، در واقع ما فشار حاصل از تغییر اندازه حرکت مولکول‌ها در نتیجه برخورد آن‌ها با جداره را در نظر می‌گیریم. در این کار ما مولکول‌ها را به طور منفرد در نظر نمی‌گیریم، بلکه متوسط زمانی نیروی وارد بر یک سطح مشخص را در نظر می‌گیریم، که می‌توان آن را با فشارسنج اندازه‌گیری کرد. در واقع از دیدگاه ماکروسکوپی ما همواره با حجم‌هایی سر و کار داریم که در مقایسه با ابعاد مولکولی بسیار بزرگ هستند و لذا سیستم دارای تعداد بسیار زیادی مولکول می‌باشد. در این‌جا ما رفتار مولکول‌ها را تک‌تک و به صورت منفرد در نظر نمی‌گیریم بلکه آن‌ها را بدون توجه به عملکرد تک‌تک مولکول‌ها، پیوسته در نظر می‌گیریم. مفهوم پیوستگی تنها یک فرض است که در صورت افزایش مسیر پویا آزاد مولکول‌ها تا حد ابعاد ظرف، اعتبار خود را از دست می‌دهد [۱].

اولین و دومین قانون‌های ترمودینامیک که به طور همزمان در دهه ۱۸۵۰ پدید آمدند، جزء ترمودینامیک کلاسیکی هستند [۲].

۱-۳- حالت ماده

اگر جرم معینی از آب را در نظر بگیریم، خواهیم دید که آب می‌تواند اشکال مختلفی داشته باشد. مثلاً آب در ابتدا مایع می‌باشد، با گرم کردن بخار و با سرد کردن جامد می‌شود، یعنی در فازهای متفاوتی ظاهر می‌شود که تماماً همگن می‌باشند [۱].

برای ماده سه فاز فیزیکی را در نظر می‌گیرند: جامد، مایع، گاز

جامدات: در برابر تغییر شکل مقاومت می‌کنند، آن‌ها سخت و گاهی شکننده‌اند.

مایعات: به راحتی تغییر حالت داده و به سختی متراکم شده و شکل ظرف خود را می‌گیرند.

گازها: کم چگال‌تر هستند و ساده‌تر متراکم می‌شوند. آن‌ها نه تنها شکل ظرف محتویشان را می‌گیرند بلکه آن قدر منبسط می‌شوند تا کاملاً آن را پر کنند.

زمانی که بیش از یک فاز وجود دارد، فازها توسط مرزهای فازی از هم جدا می‌شوند و در هر فاز، ماده مورد نظر در فشارها و درجه حرارت‌های مختلفی وجود دارد.

۱-۴- درجه حرارت

درجه حرارت خاصیتی است که ما با آن آشنا هستیم، درجه حرارت را نخست با احساس گرمی در هنگام لمس کردن در می‌یابیم. تعریف ترمودینامیک از حرارت متفاوت از درک روزمره از حرارت در جهان

است. اگر یک مکعب مسی گرم را در ظرفی از آب سرد قرار دهیم، بنا به تجربه می‌دانیم که مکعب مسی سرد و آب گرم می‌شود، و این پدیده تا زمانی ادامه می‌یابد که مس و آب هر دو به یک درجه حرارت برسند. این عمل نتیجه انتقال انرژی از مکعب مسی به آب است [۱]. حرارت شکلی از انرژی تعریف می‌شود که از طریق مرز سیستم در یک درجه حرارت معین به سیستم دیگر در درجه حرارت پایین (یا محیط) انتقال می‌یابد و تنها نتیجه این پدیده انتقال حرارت است، زیرا اختلاف درجه حرارت بین دو سیستم وجود دارد [۲]. یکی از جنبه‌های این تعریف این است که یک جسم هرگز محتوی حرارت نیست، در عوض می‌توان حرارت را فقط در حین عبور از مرز سیستم مشخص کرد و لذا حرارت پدیده‌ای انتقالی است. در نتیجه حرارت در مرز سیستم قابل تعریف است زیرا حرارت را انرژی انتقال یافته از طریق مرز سیستم، تعریف می‌کنیم [۱].

۱-۵- انتقال حرارت

انتقال حرارت، جابجایی انرژی بدلیل اختلاف درجه حرارت بین مقادیر مختلف ماده است. می‌دانیم که مولکول‌های مواد دارای انرژی جنبشی، چرخشی و ارتعاشی هستند. انرژی در این اشکال می‌تواند به واسطه برخوردها و یا تبادل مولکول‌ها انتقال یابد به طوری که انرژی متوسط مولکول‌هایی که دارای درجه حرارت بالاتر هستند به مولکول‌هایی که دارای درجه حرارت پایین‌تر هستند انتقال می‌یابد. این تبادل انرژی بین مولکول‌ها، انتقال حرارت به واسطه هدایت است و اختلاف درجه حرارت را افزایش می‌دهد و توانایی ماده به انتقال آن را زیاد می‌کند. این مطالب با قانون هدایت فوریه بیان می‌شود.

$$\dot{Q} = -KA \frac{dt}{dx} [w] \quad (1 - 1)$$

برطبق این رابطه انتقال حرارت متناسب با قابلیت هدایت حرارتی k ، سطح کل A و گرادیان درجه حرارت است. علامت منفی جهت انتقال حرارت از درجه حرارت بالاتر به درجه حرارت پایین‌تر را نشان می‌دهد. اغلب گرادیان درجه حرارت به صورت اختلاف درجه حرارت تقسیم بر فاصله تعریف می‌شود. یک شکل متفاوت انتقال حرارت، جابجایی و حرکت یک حجم از ماده با یک سطح انرژی در نزدیکی یا روی سطحی با درجه حرارت متفاوت مطرح می‌گردد. انتقال حرارت به وسیله هدایت تحت تاثیر رفتاری که حرکت حجمی سیال دارد قرار می‌گیرد.

شکل نهایی انتقال حرارت، تشعشع است که انتقال انرژی از طریق امواج الکترومغناطیس در فضا است. این انتقال می‌تواند در فضای خالی صورت گیرد و نیازی به ماده ندارد اما انتشار (تولید) تشعشع و جذب آن نیازمند وجود ماده است.

۱-۶- انرژی

یکی از مهمترین مفاهیم در مطالعه ترمودینامیک مفهوم انرژی است. انرژی یک مفهوم بنیادی است، نظیر جرم یا نیرو و به عنوان قابلیت ایجاد یک اثر تعریف می‌شود. انرژی را می‌توان در یک سیستم ذخیره کرد و یا آن را از یک سیستم به سیستم دیگر منتقل کرد. از نقطه نظر مولکولی سه شکل انرژی را شناسایی کرده‌اند:

۱- انرژی پتانسیل بین مولکولی که همراه با نیروی بین مولکولی است.

۲- انرژی جنبشی مولکولی که توأم با سرعت انتقال مولکول‌های منفرد است

۳- انرژی بین مولکولی (در مولکول‌های منفرد وجود دارد) که ناشی از ساختمان مولکولی و اتمی و نیروهای مرتبط با آن‌هاست.

نوع اول انرژی، یعنی انرژی پتانسیل بین مولکولی بستگی به مقدار نیروهای بین مولکولی و موقعیت مولکول‌ها نسبت به یکدیگر در هر لحظه از زمان دارد. تعیین دقیق این مقدار انرژی مشکل است. زیرا نیازمند اطلاع از شکل و جهت مولکول‌ها در هر لحظه یا تابع دقیق پتانسیل بین مولکولی است. حالت اول مربوط به چگالی‌های کم یا متوسط است که در این حالت مولکول‌ها نسبتاً از یکدیگر دورند، به طوری که دو مولکول یا سه مولکول بریکدیگر اثر متقابل می‌گذارند که باعث ایجاد انرژی پتانسیل می‌شود. در چگالی‌های کم و متوسط روش‌هایی برای تخمین انرژی پتانسیل برای سیستم‌هایی متشکل از مولکول‌های نسبتاً ساده وجود دارد.

حالت دوم مربوط به چگالی‌های خیلی کم است که در آن شرایط فاصله متوسط بین مولکولی آن قدر زیاد است که می‌توان انرژی پتانسیل را صفر فرض کرد. در این حالت سیستمی از ذرات مستقل داریم (گاز ایده‌آل)

انرژی انتقالی که بستگی به جرم و سرعت مولکول‌ها دارد و با استفاده از معادلات مکانیک کوانتوم یا کلاسیک تعیین می‌شود. انرژی بین مولکولی، که تعیین آن دشوار است، زیرا به چند عامل بستگی دارد. مثلاً در مورد گاز تک اتمی هلیوم، هر مولکول شامل یک اتم هلیوم است. چنین اتمی دارای انرژی الکترونیکی است که ناشی از اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتال‌های الکترون‌ها در اطراف هسته و اندازه حرکت زاویه‌ای چرخش الکترون‌ها حول محورشان می‌باشد. انرژی الکترونیک در مقایسه با انرژی‌های انتقالی

بسیار کوچک است (اتم‌ها دارای انرژی هسته‌ای نیز هستند که به جز در واکنش‌های هسته‌ای، ثابت است) زمانی که مولکول‌های تشکیل شده از دو یا سه اتم، را مورد بررسی قرار می‌دهیم علاوه بر انرژی الکترونیک، مولکول می‌تواند حول مرکز ثقل خود بچرخد، لذا دارای انرژی چرخشی می‌باشد. همچنین ممکن است اتم‌ها نسبت به یکدیگر ارتعاش داشته باشند. در برخی از موارد ممکن است بین مدهای چرخشی و ارتعاشی انرژی، نیز اثر متقابل وجود داشته باشد [۱].

۱-۷- روش‌های مطالعه شماره‌ها

برای بررسی خواص ترمودینامیکی و ساختاری شماره‌های کلاسیکی ساده، مولکولی و شماره‌های مولکولی چند مولفه‌ای از شیوه‌های متعددی استفاده می‌کنند، مانند: معادلات انتگرالی^۱ [۵ و ۴]، نظریه تابعی چگالی^۲ و شبیه سازی‌های کامپیوتری^۳ [۶].

۱-۷-۱- شیوه معادلات انتگرالی

در دو دهه اخیر، شیوهی معادلات انتگرالی به طور موفقیت آمیزی برای توضیح خصوصیات ترمودینامیکی و ساختاری شماره‌های ساده، قطبی و مولکولی چند مولفه‌ای در دو و سه بعد به کار رفته است که در فصل پنجم به آن خواهیم پرداخت.

اساس شیوه معادلات انتگرالی، استفاده از مجموعه معادلات موسوم به BBGKY^۴ می‌باشد. همچنین برای محاسبه خواص ترابری و ترمودینامیکی با استفاده از چگالی‌های تعادلی، با در نظر گرفتن تقریب‌های مناسب برحسب چگالی N ذره‌ای یا توابع توزیع دوتایی معادلات دیگری موسوم به YBG^۵ معرفی شدند. با در نظر گرفتن تابع توزیع دو ذره‌ای، معادله YBG به معادلات دیفرانسیلی _ انتگرالی BG^۶ تبدیل می‌شود. در بررسی کلاسیکی، این معادله را می‌توان برای هر نوع پتانسیل برهم‌کنش دوتایی معین به صورت عددی حل کرده و از روی آن خواص ترمودینامیکی سیستم را بررسی کرد. در روش معادلات انتگرالی، توابع توزیع چندتایی و توابع همبسته بین مولکولی نقش مهمی را ایفا می‌کنند که در ادامه توضیح مختصری از آن‌ها را بیان می‌کنیم.

¹ Integral equation

² Density functional theory

³ Computer simulation

⁴ Bogolyubow-Born-Green-Kirkwood-Yvon

⁵ Yvon-Born-Green

⁶ Born-Green

همانگونه که می‌دانیم ذرات تشکیل دهنده شاره به راحتی در داخل شاره جابه جا می‌شوند. بنابراین برای بررسی آنها از مکانیک آماری کلاسیکی که همبستگی بین ذرات را شامل می‌شود استفاده کرده و در نتیجه ارتباطی بین مکانیک آماری کلاسیکی و ترمودینامیک برقرار می‌کنیم.

در استفاده از دیدگاه مکانیک آماری لازم است که حرکت دائمی و موقعیت مولکول‌ها و برهم‌کنش‌های نسبتاً قوی کوتاه برد و بلند برد بین آنها را نسبت به هم در نظر بگیریم [۵]. در بررسی حرکت دائمی و موقعیت مولکول‌ها لازم است از توابع همبسته و توابع توزیع چندتایی که قادر هستند موقعیت مولکول‌ها را نسبت به هم ارزیابی کنند، استفاده کنیم. اولین کسانی که همبستگی کل ذرات یک شاره را به دو قسمت تقسیم کردند (همبستگی مستقیم و غیر مستقیم) ارنستین و زرنیک^۱ بودند. آنها این ایده را در سال ۱۹۱۴ تحت عنوان معادله (OZ) ارائه دادند [۷]. این معادله انتگرالی امروزه یکی از معادلات اساسی در نظریه شاره‌ها به حساب می‌آید که برای یک شاره همگن به صورت زیر می‌باشد:

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho \int d\vec{r}_3 c(\vec{r}_1, \vec{r}_3) h(\vec{r}_3, \vec{r}_2) \quad (۲-۱)$$

در معادله فوق، $h(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ تابع همبسته کل یا غیر مستقیم است که توسط رابطه زیر به تابع توزیع دوتایی مربوط می‌شود.

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1 \quad (۳-۱)$$

در رابطه بالا $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ تابع همبسته مستقیم و $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ تابع توزیع دو تایی است. معادله (OZ) برای هر یک از توابع مورد نظر یک معادله انتگرالی غیر خطی است زیرا تابع همبسته کل در دو طرف معادله ظاهر شده است و در حالت کلی حل تحلیلی این معادله ممکن نیست زیرا شامل دو مجهول است.

این معادله به تنهایی قابل حل نیست و برای حل آن به یک رابطه کمکی نیاز داریم. چندین رابطه کمکی برای حل این معادله پیشنهاد شده است که به آنها روابط بستاری می‌گویند و مهمترین آنها عبارتند از:

¹ Ornstein-Zernik

توان آن را به عنوان یک سیستم مرجع در مطالعه شاره‌های واقعی‌تر به کار برد [۲۰]. این بستار از بسط تابع نمایی در تقریب HNC تا مرتبه اول به صورت زیر حاصل می‌شود.

$$g(r) = c(r)[1 - \exp(-\beta\varphi(r))] \quad (۵-۱)$$

۱-۷-۱-۳- بستار تقریب میانگین کروی با مغز نرم^۱

این بستار که به SMSA معروف است برای سیستم‌های مایعات کروی مورد استفاده قرار می‌گیرد که پتانسیل به دو قسمت دافعه $\varphi_1(r)$ و جاذبه $\varphi_2(r)$ تقسیم می‌شود و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g(r) = \exp(-\beta\varphi_1(r)) [1 + h(r) - c(r) - \exp(-\beta\varphi_2(r))] \quad (۶-۱)$$

اگر پتانسیل دافعه کامل باشد، یعنی $\varphi_2(r) = 0$ بستار SMSA به بستار PY تبدیل می‌شود [۲۲ و ۲۰].

۱-۷-۱-۴- بستار زرا^۲ - هانسن^۳

زرا و هانسن با ادامه دادن کار راجرز^۴ و یانگ^۵ [۲۱] به رابطه بستاری جدیدی رسیدند که ZH نام دارد. در واقع آن‌ها با ادغام بستار HNC و SMSA به صورت زیر پتانسیل را به دو بخش تقسیم کردند:

$$\varphi(r) = \varphi_1(r) + \varphi_2(r) \quad (۷-۱)$$

و هر قسمت به شکل زیر می‌باشد:

$$\varphi_1(r) = \begin{cases} \varphi(r) - \varphi_{min}(r) & r < r_m \\ 0 & r > r_m \end{cases} \quad (۸-۱)$$

^۱ Soft Mean Spherical Approximation

^۲ Zerah

^۳ Hansen

^۴ Rajers

^۵ Yang

$$\varphi_2(r) = \begin{cases} \varphi_{min}(r) & r < r_m \\ \varphi(r) & r > r_m \end{cases} \quad (9-1)$$

که φ_{min} ، مینیمم مقدار پتانسیل در $r = r_m$ می‌باشد.

رابطه بستاری پیشنهاد شده توسط زرا و هانسن به صورت زیر است:

$$g(r) = \exp(-\beta\varphi_1(r)) \times \left[1 + \frac{\exp(a(r))[h(r) - c(r) - \exp(-\beta\varphi_2(r))]}{a(r)} \right] \quad (10-1)$$

که در رابطه بالا $a(r)$ ، تابع سوئیچینگ^۱ است که به صورت زیر معرفی می‌شود.

$$a(r) = 1 - \exp(-\alpha r) \quad (11-1)$$

که $\alpha(r)$ در r های کوچک به سمت صفر و در r های بزرگ به سمت یک میل می‌کند. در این صورت این بستار برای r های کوچک به بستار SMSA و در r های بزرگ به بستار HNC تبدیل می‌شود. کمیت α با این شرط که معادلات ویریال و تراکم پذیری حالت باید به نتیجه یکسانی منجر شوند، تعیین می‌شود.

۱-۷-۲- نظریه تابعی چگالی

نظریه تابعی چگالی یک روش کاملاً ریاضی است که بر اصول وردشی استوار می‌باشد و بستگی به نوع سیستم مورد بررسی ندارد و برای سیستم‌های جامد، مایع و گاز می‌توان از آن استفاده کرد. یکی از مزیت‌های این نظریه این است که می‌توان هر گونه سیستمی را با آن بررسی کرد. با این نظریه حتی می‌توان گذار فاز و سیستم‌های کوانتومی را نیز مطالعه نمود. با این نظریه، مساله شامل تعداد زیادی ذره متحرک و برهم کنش‌دار را می‌توان به یک مساله تک ذره‌ای هم‌ارز با آن تبدیل کرد. زیر بنای این نظریه را مکانیک آماری در اختیار ما قرار می‌دهد، به این صورت که ابتدا انرژی آزاد سیستم مورد بررسی را به صورت تابعی از چگالی آن نوشته و سپس با کمینه ساختن این انرژی نسبت به چگالی، یک مجموعه معادلات انتگرالی جهت محاسبه چگالی به دست می‌آیند. به این طریق می‌توان ساختار سیستم و دیگر خواص ترمودینامیکی آن را به دست آورد. ایده اصلی و اساسی نظریه تابعی چگالی، که انرژی حالت پایه سیستم

^۱ Switching