

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تهران

پردیس علوم - دانشکده شیمی

محاسبه خواص انتقالی گازهای نیتروژن، اکسیژن و مخلوط دوتایی آنها در

دماهای بالا و چگالی پایین با استفاده از حالت‌های الکترونی مولکولی

نگارش: مژده محمدپور

استاد راهنما: جناب آقای دکتر علی مقاری

استاد مشاور: سرکار خانم دکتر فروتن

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی گرایش

شیمی فیزیک

اسفند ۱۳۸۷

## چکیده

در این کار پژوهشی ضرایب انتقالی مولکول‌های نیتروژن، اکسیژن و یک مخلوط دوتایی از آنها در دماهای بالا ( $1000\text{K} < T < 1000\text{K}$ ) با استفاده از حالت‌های الکترونی مولکولی محاسبه شده است. بر اساس نظریه جنبشی خواص انتقالی وابسته به برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای بین گونه‌های شیمیایی است و بر اساس اصل حالت‌های متناظر خواص مخلوط گازها وابسته به خواص ترموفیزیکی اجزاء منفرد است. ویسکوزیته نتیجه انتقال تکانه خطی به علت گرادیان سرعت، هدایت گرمایی نتیجه انتقال انرژی به علت گرادیان دما و نفوذ حاصل انتقال جرم به علت گرادیان غلظت می‌باشد. این خواص به واسطه یک سری عبارت‌های انتگرالی به نام "انتگرال‌های برخورد" به نظریه جنبشی مرتبط می‌شوند که وابسته به انرژی پتانسیل بین مولکولی است. در فصل اول به مرور نظریه جنبشی گازها و حالت‌های الکترونی مولکول‌های دو اتمی پرداخته شده است. در فصل دوم برای محاسبه خواص انتقالی نیتروژن از پتانسیل هولبرت-هرشفلدر استفاده کرده‌ایم. این پتانسیل یک پتانسیل پنج پارامتری است که تنها شامل ثابت‌های طیف‌سنجی چرخشی-ارتعاشی متعلق به یک حالت الکترونی خاص است و هیچ پارامتر تنظیم‌پذیر دیگری ندارد. در این فصل خواص انتقالی به سه روش میانگین‌گیری به دست آمده است که به تفصیل در فصل دوم بحث خواهد شد. از آنجا این رویکرد برای دماهای بالا به کار گرفته می‌شود، در دماهای پایین که مقادیر تجربی موجودند، خطای زیادی مشاهده شد. لازم به ذکر است که در دماهای بالا اجزا و مولکول‌هایی مثل  $N_2^+$ ،  $N^+$ ،  $N-N_2$ ،  $N-N_2^+$  و ... ایجاد می‌شود (پلازما)، اما میانگین‌گیری روی تمامی حالت‌ها با استفاده از وزن آماری آنها ما را از در نظر گرفتن سهم این گونه محاسبات و انجام محاسبات چند دمایی بی‌نیاز می‌کند. در فصل سوم خواص انتقالی اکسیژن محاسبه شده است. پارامترهای طیف‌سنجی حالت‌های پیوندی و حالت‌های غیر پیوندی را به ترتیب از پتانسیل مورس و از یک پتانسیل دافعه محاسبه کرده‌ایم و در فصل آخر با

استفاده از نتایج حاصل از فصول دوم و سوم به محاسبه خواص انتقالی مخلوط مولکول‌های نیتروژن-

اکسیژن می‌پردازیم.

## فهرست

عنوان	صفحه
<b>فصل اول: نظریه جنبشی گازها و حالت‌های الکترونی مولکول‌های دو اتمی</b>	
۱-۱-۱) نظریه جنبشی ساده شده گازها.....	۲
الف) زاویه‌ی پراکندگی.....	۴
ب) سطح مقطع برخورد.....	۵
پ) مسیر آزاد میانگین.....	۶
ت) ارتباط میان ضرایب انتقالی با متوسط پوشش آزاد.....	۷
۱-۱-۲) نظریه جنبشی پیچیده و معادله بولتزمان.....	۱۰
۱-۱-۳) معادلات پایستگی.....	۱۴
۱-۱-۴) حل چپمن-انسکوگ.....	۱۷
۱-۱-۵) عبارت‌های صریح ضرایب انتقالی.....	۲۰
الف) ضریب ویسکوزیته گاز رقیق.....	۲۰
ب) ضریب هدایت گرمایی گاز رقیق.....	۲۱
پ) ضریب خودنفوذی گاز رقیق.....	۲۱
۱-۲-۱) پتانسیل‌های برهم‌کنش.....	۲۲
۱-۲-۲) حالات الکترونی مولکول‌های دو اتمی.....	۲۶
۱-۲-۳) نامگذاری حالات الکترونی.....	۲۷
جدول‌ها و نمودارها.....	۳۰

## فصل دوم: محاسبه ضرایب انتقالی مولکول نیتروژن در دمای بالا

۱-۲) پتانسیل هولبرت-هرشفلدر.....	۳۳
----------------------------------	----

۳۶.....	پیشینه تحقیق.....(۲-۲)
۳۷.....	بحث و نتیجه گیری.....(۳-۲)
۴۳.....	جدول ها و نمودارها.....

#### فصل سوم: محاسبه خواص انتقالی مولکول اکسیژن در دمای بالا

۶۰.....	پتانسیل مورد استفاده برای محاسبه خواص انتقالی مولکول اکسیژن.....(۱-۳)
۶۰.....	بحث و نتیجه گیری.....(۲-۳)
۶۲.....	جدول ها و نمودارها.....

#### فصل چهارم: خواص انتقالی مخلوط مولکول های نیتروژن و اکسیژن

۸۲.....	خواص انتقالی مخلوط دوتایی.....(۱-۴)
۸۳.....	بحث و نتیجه گیری.....(۲-۴)
۸۴.....	جدول ها و نمودارها.....
۹۲.....	منابع.....

# فصل اول

نظریه جنبشی گازها و

حالت‌های الکترونی مولکول‌های دو اتمی

مکانیک آماری و نظریه جنبشی گازها راهکارهایی را بیان می‌کنند که توسط آنها خواص ماکروسکوپی به خواص میکروسکوپی سیستم‌ها در حالت تعادلی و غیر تعادلی مرتبط می‌شوند. به بیان دیگر مکانیک آماری تعادلی داده‌های مولکولی را برای محاسبه خواص ترموفیزیکی سیستم‌ها در تعادل ارائه می‌کند. در حالی که نظریه جنبشی با بهره‌گیری از اطلاعات مولکولی، به ویژه انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی، خواص غیر تعادلی، نظیر خواص انتقالی (ویسکوزیته، نفوذ و ...) را محاسبه می‌کند. طبق نظریه جنبشی انتقال جرم از گرادیان غلظت و انتقال انرژی از گرادیان دما ایجاد می‌شود. همچنین بر اساس نظریه جنبشی پیچیده، علاوه بر این پدیده‌ها، یک انتقال جرم نیز به علت گرادیان دمایی (اثر سورت یا نفوذ حرارتی) و یک انتقال انرژی هم به علت گرادیان غلظت (اثر دوفور یا حرارتی نفوذ) ایجاد می‌شود. در این پایان نامه با بهره‌گیری از حالت‌های الکترونی مولکولی و فرمول‌بندی‌های نظریه جنبشی، خواص انتقالی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

### ۱-۱-۱- نظریه جنبشی ساده شده گازها

از نظر کلاسیکی، مدل‌های ساده شده اولین مرحله بررسی خواص گازها است. در مدل ساده شده‌ی نظریه جنبشی فرض‌های زیر در نظر گرفته می‌شوند:

(۱) همگی ذرات کرات سخت هستند.

(۲) حرکت مولکول‌ها در جهات مختلف فضا با احتمال یکسان می‌باشد.

(۳) سرعت میانگین ویژه ذرات  $\bar{c}$  یکسان بوده و با استفاده از توزیع ماکسول-بولتزمان به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (1-1)$$



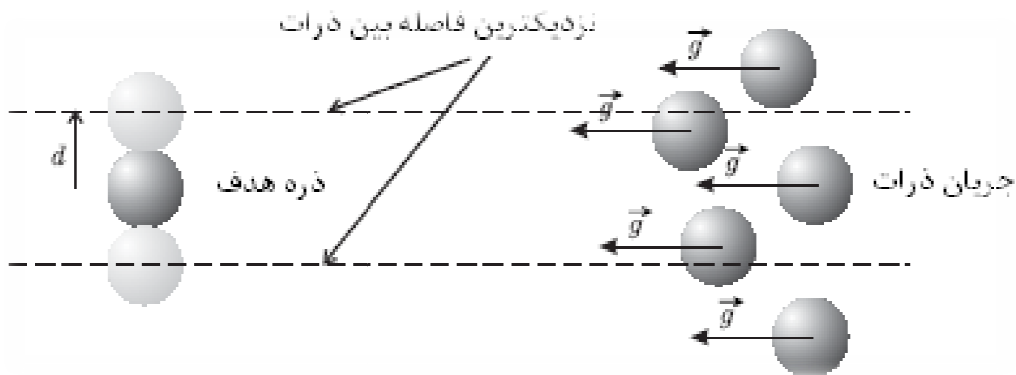
(۴) برخورد‌ها کشسان فرض می‌شوند به نحوی که هیچ استهلاک انرژی طی فرایند برخورد حاصل نمی‌شود.

ابتدا به اختصار به مرور برخی مفاهیم اساسی در نظریه جنبشی گازها می‌پردازیم.

برای درک اثرات برخورد، تحلیل جریانی از ذرات موازی که با سرعت نسبی  $g$  نسبت به ذره هدف روی محور یک استوانه حرکت می‌کنند، با استفاده از مدل کره سخت مفید است (شکل ۱-۱). البته این مدل کاملاً ایده‌آل است، زیرا در حقیقت ذرات سرعت‌های متفاوتی دارند. همه ذرات ورودی که مرکزشان در استوانه کوچکتری با شعاع  $d$  (قطر ذره) قرار دارد با مانع برخورد خواهند کرد. مقطع برخورد  $(\sigma)$ ، سطح این استوانه است.

$$\sigma = \pi d^2 \quad (۲-۱)$$

برخورد‌های واقعی به سادگی مدل کره سخت نیستند و مقدار سطح مقطع برخورد با (۲-۱) متفاوت خواهد بود، زیرا اتم‌ها و مولکول‌ها در محدوده فضای خاصی با میدان پیچیده‌تر برهم‌کنش دارند.



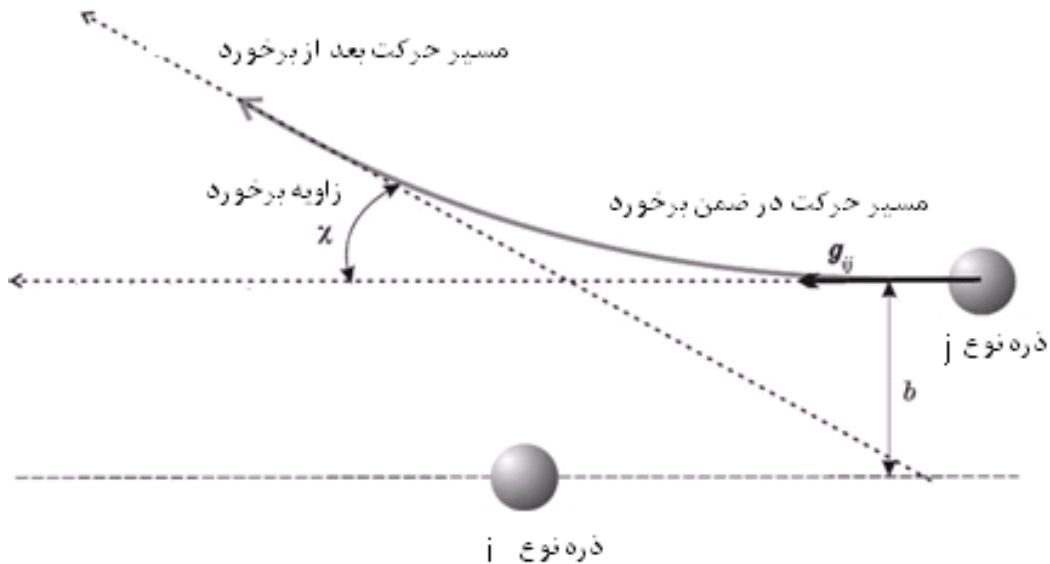
شکل ۱-۱ سطح مقطع برخورد با استفاده از مدل کره سخت

الف- زاویه‌ی پراکندگی

برخورد کشسان، یک مسأله دو ذره‌ای است. در یک سیستم دو ذره‌ای که تحت انرژی پتانسیل برهم-کنش قرار دارد، می‌توان از طریق تبدیل متغیرها نسبت به دستگاه مختصات فضا-ثابت به متغیرها در دستگاه جسم-ثابت، مسأله دو ذره‌ای را به دو مسأله یک ذره‌ای تبدیل کرد به نحوی که در یکی از آنها جرم سیستم تک ذره ای عبارت از جرم کاهش یافته باشد:

$$\mu = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \quad (3-1)$$

شکل (۲-۱) برخورد کشسان بین دو مولکول را در قالب مرجع ذره  $i$  نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱ برخورد ذره در حال حرکت  $j$  با ذره ساکن  $i$

در حضور میدان پتانسیل  $\varphi(r)$  ذره  $j$  با زاویه  $\chi$  (زاویه انحراف) به مسیر دیگری منحرف می‌شود.  $b$  پارامتر برخورد نامیده می‌شود که نزدیکترین فاصله بین دو مولکول در غیاب میدان  $\varphi(r)$  است و  $g$

سرعت نسبی اولیه مولکول برخورد کننده است. اندازه‌ی سرعت نسبی در طول این برخورد پایسته باقی می‌ماند [۱]. زاویه پراکندگی وابسته به شرایط اولیه برخورد یعنی مقدار  $b$  و  $g$  است.

با استفاده از مکانیک کلاسیک می‌توان نشان داد زاویه انحراف مطابق زیر است [۲]:

$$\chi(b, g) = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{\frac{dr}{r^2}}{\sqrt{1 - (b^2/r^2) - (\varphi(r)/\frac{1}{2}\mu g^2)}} \quad (۴-۱)$$

$r_m$  نزدیکترین فاصله بین دو ذره است. برای مدل کره سخت با استفاده از انتگرال‌گیری مستقیم داریم:

$$\chi = \pi - 2 \sin^{-1} \left( \frac{b}{a} \right) \quad (۵-۱)$$

برای مدل‌های پیچیده‌تر انرژی پتانسیل برهم‌کنش (نظیر پتانسیل لِنارد-جونز)، معمولاً حل عددی انتگرال میسر است.

#### ب- سطح مقطع برخورد

با توجه به شکل (۱-۲)، ذره‌ای با جرم  $m$  و سرعت نسبی  $g$ ، قبل از برخورد دارای اندازه حرکت خطی ( $mg$ ) بوده اما پس از برخورد و انحراف نسبت به محور X به میزان زاویه  $\chi$ ، دارای اندازه حرکت خطی  $(mg) \cos \chi$  خواهد شد. چنانچه چگالی تعداد کل ذرات با سرعت نسبی  $g$ ، برابر  $n_g$  باشد، آنگاه اندازه حرکت خطی که از حلقه نازکی به شعاع  $b$  خارج می‌شود برابر است با:

$$dp_{loss} = n_g m g^2 (1 - \cos \chi) (2\pi b db) (g dt) \quad (۶-۱)$$

و اندازه حرکت خطی کل از دست رفته در واحد زمان با انتگرال‌گیری روی تمام ذرات به دست می‌آید:

$$p_{loss} = 2\pi \int_0^{\infty} n_g m_g^2 (1 - \cos \chi) b db \quad (7-1)$$

همه ذراتی که قسمتی از اندازه حرکت خطی رو به جلوی خود را از دست می‌دهند، از سطح مقطع ذره هدف  $Q$  عبور می‌کنند. جریان اندازه حرکت خطی گذرنده از این محل در واحد زمان  $Q n_g m_g^2$  است. با مساوی قرار دادن با  $p_{loss}$  و حل آن برای  $Q$  سطح مقطع انتقال اندازه حرکت خطی به دست می‌آید [۲].

$$Q(g) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos x) b db \quad (8-1)$$

عبارت (۸-۱) را می‌توان تعمیم داد و  $Q^{(l)}$  را به عنوان سطح مقطع برخورد با مرتبه  $l$  به صورت زیر تعریف نمود:

$$Q_{ij}^l(g) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos^l \chi) b db \quad (9-1)$$

که شاخص  $ij$  نشان دهنده‌ی گونه‌های شیمیایی مختلف است.

### پ- پویش آزاد میانگین

وقتی گازی شامل کره‌های سخت غیر قابل نفوذ در نظر گرفته شود، برخورد بین مولکولها با دیدگاه کلاسیکی قابل تعریف می‌شود. وقتی دو مولکول با یکدیگر برخورد کنند، فاصله‌ای را تا برخورد بعدی طی خواهند کرد که با متوسط‌گیری روی تمام فواصل میان دو برخورد متوالی، کمیتی به نام "متوسط پویش آزاد" بدست می‌آید. بنابراین مولکولی که با سرعت  $\bar{c}$  در استوانه‌ای با سطح مقطع  $Q$  حرکت می‌کند در فاصله زمانی  $\Delta t$  فاصله  $\bar{c}\Delta t$  را می‌پیماید و با هر ذره‌ای که در استوانه قرار دارد برخورد می‌کند. در نتیجه میانگین مسیر آزاد پیموده‌شده توسط مولکول در طی برخوردها مطابق زیر می‌شود:

$$l = \frac{\bar{c} \Delta t}{\Gamma \Delta t} = \frac{\bar{c}}{\Gamma} \quad (10-1)$$

واگر گاز ایده‌آل در نظر گرفته شود، آنگاه:

$$l = \frac{k_B T}{\left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\sqrt{2}\right) p \pi \sigma^2} \quad (11-1)$$

در چگالی ثابت میانگین پویش آزاد مستقل از دماست و در فشار ثابت مستقیماً متناسب با دما خواهد بود. در عبارت فوق  $\pi \sigma^2$  سطح مقطع برخورد کره سخت است. این کمیت که در تمام معادلات ضرایب انتقالی ظاهر می‌شود، سطح مقطع کره‌ای فرضی حول مولکول است که مرکز یک مولکول دیگر نمی‌تواند به آن وارد شود. تعداد برخوردها در فاصله زمانی  $\Delta t$  در استوانه  $(Q \Delta t \bar{c})n$  است. در نتیجه فرکانس برخورد در این فاصله زمانی به صورت زیر است:

$$v_{col} = nQ\bar{c} \quad (12-1)$$

در نتیجه می‌توان متوسط پویش آزاد را به صورت نسبت بین سرعت ذرات و فرکانس برخورد نشان داد:

$$l = \frac{1}{nQ} \quad (13-1)$$

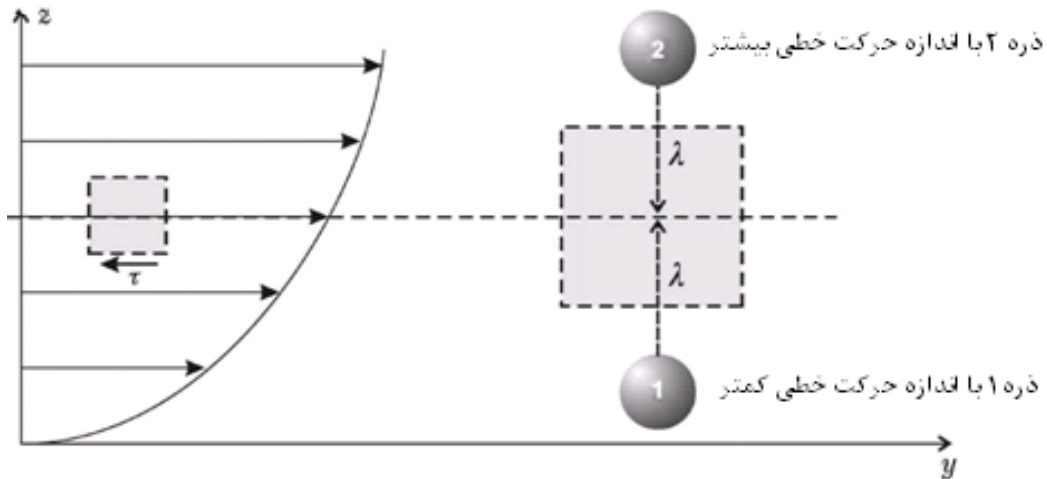
در نظریه جنبشی ساده ضرایب انتقالی نظیر ویسکوزیته، نفوذ و هدایت گرمایی بر حسب  $l$  بیان می‌شوند.

ت- ارتباط میان ضرایب انتقالی با متوسط پویش آزاد [۳ و ۲]

طبق شکل (۳-۱) چنانچه جریان باریکی از گاز که موازی دیواره ظرف جریان دارد، دارای گرادیان سرعت در راستای محور  $Z$  باشد، آنگاه یک فشاربرشی روی المان سطح پایینی سیال اثر می‌کند که برابر است با:

$$\tau = -\eta \frac{\partial v}{\partial z} \quad (14-1)$$

به منظور تأمین اصل افزایش آنتروپی، برای از بین رفتن این گرادیان سرعت، انتقال اندازه حرکت خطی از لایه با مقدار بزرگتر اندازه حرکت خطی به لایه با مقدار کمتر رخ می‌دهد تا این اختلاف از بین برود. این موجب یک جریان (شار) انتقال اندازه حرکت خطی خواهد شد.



شکل ۱-۳ برخورد تصادفی ذرات در راستای یک گرادیان سرعت

تغییر کل شار اندازه حرکت خطی باعث افزایش فشار  $\tau$  می‌شود.

$$\tau = -\frac{n}{3} m \bar{c} l \quad (15-1)$$

با مقایسه معادلات (۱۴-۱) و (۱۵-۱) مقدار ضریب ویسکوزیته به آسانی تعیین می‌شود:

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{c} l \quad (16-1)$$

و از اینجا با جایگزینی (۱۱-۱) و (۱۳-۱) در (۱۶-۱) عبارت زیر برای ضریب ویسکوزیته‌ی گازهای ایده‌آل به دست می‌آید:

$$\eta = \frac{1}{3Q} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}} \quad (17-1)$$

عبارت بدست آمده به طور کیفی رفتار ویسکوزیته گازها را به خوبی نشان می‌دهد. بر اساس این رابطه ویسکوزیته گازهای بسیار رقیق مستقل از فشار بوده، با جذر دما نسبت مستقیم و با سطح مقطع برخورد نسبت عکس دارد.

خاصیت انتقالی دیگری که قابل بررسی است، ضریب هدایت گرمایی است که رابطه آن با پویش آزاد میانگین به روش مشابهی به دست می‌آید.

$$\lambda = \eta c_v \bar{c} l = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k_B T} c_v}{\pi \sigma^2 m} = \frac{c_v \eta}{m} \quad (18-1)$$

که  $c_v$  گرمای ویژه به ازای هر مولکول است. این عبارت فقط وقتی صحیح است که درجات آزادی درونی برای مولکول‌های گاز وجود نداشته باشد. تأثیر درجات آزادی درونی (حالت‌های انرژی چرخشی، ارتعاشی و الکترونی) معمولاً در سطوح برخوردی گازهای رقیق در نظر گرفته نمی‌شود. اما برای محاسبه دقیق ضریب هدایت گرمایی باید این حالت‌ها در نظر گرفته شوند. در این مورد می‌توان از رهیافت اوکن [۴] استفاده کرد.

رابطه ضریب نفوذ با پویش آزاد میانگین نیز به صورت زیر است:

$$D = \frac{1}{3} \bar{c} l = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi m k_B T}}{\pi \sigma^2} \frac{1}{\rho} = \frac{\lambda m}{\rho c_v} \quad (19-1)$$

که در آن  $\rho = nm = pm/k_B T$  است. ضرایب عددی از نظریه پیچیده برای مولکول‌هایی به صورت کروی سخت به دست آمده‌اند.

عبارت‌های بدست آمده از طریق نظریه جنبشی ساده شده‌ی گازها و متوسط پویش آزاد صرفاً از نظر کیفی و جهت توصیف فیزیکی قابل استفاده هستند اما از نظر کمی نمی‌توان آنها را به کار برد. برای به دست آوردن عبارت‌های دقیق‌تر باید از نظریه جنبشی پیچیده و پتانسیل‌های واقعی استفاده کرد.

### ۱-۱-۲- نظریه جنبشی پیچیده و معادله بولتزمان

خواص یک گاز رقیق توسط تابع توزیع  $f(p, q, t)$  مشخص می‌شود. این تابع از حل یک عبارت انتگرالی-دیفرانسیلی، که به معادله بولتزمان معروف است، به دست می‌آید. این معادله در چگالی‌های به حد کافی پایین که بتوان از برخوردهای بیش از دو مولکول صرف نظر کرد، معتبر است.

برای انجام محاسبات دقیق خواص انتقالی باید عمیقاً در رفتار میکروسکوپی گازها کاوش کرد. زیرا ضرایب انتقالی که نمایشگر مقیاس ماکروسکوپی (پیوسته) انتقال جرم، اندازه حرکت خطی و انرژی است، در مقیاس میکروسکوپی شامل برهم‌کنش‌های بین اتمها و مولکول‌هاست. خواص انتقالی را می‌توان به دقت با دنبال کردن همه برخوردهای بین ذرات در سیال محاسبه کرد. در نتیجه می‌توان از ابزارهای آماری برای نشان دادن حالت گازها توسط توابع توزیع بر اساس محتمل‌ترین حالات مکانیکی استفاده کرد. تحول زمانی تابع توزیع، وابسته به برخوردهای بین ذرات گاز است. توزیع سرعت آماری در یک گاز اولین بار توسط ماکسول استخراج شد و لذا آن را توزیع ماکسولی می‌نامند. بولتزمان یک عبارت انتگرالی-دیفرانسیلی برای توصیف توابع توزیع سرعت گونه‌ها در مکان و زمان استخراج کرد. هیلبرت در سال ۱۹۱۲ وجود و یکتایی جواب این معادله را اثبات کرد. اما حل معادله بولتزمان بعدها توسط چپمن و انسکوگ انجام شد. روش آنها، قابل کاربرد برای گازهای رقیق بدون حالت‌های انرژی درونی است و امکان محاسبه شارهای انتقالی را فراهم می‌کند.

حالت دینامیکی دقیق مجموعه‌ای از ذرات با مشخص کردن کامل مجموعه مختصات اندازه حرکت خطی و موقعیت تمام ذرات داده می‌شود. طبق قوانین مکانیک کلاسیک دانستن حالت دینامیکی



دقیق سیستمی در یک زمان مشخص اجازه پیش‌بینی دقیق حالت آن سیستم را در هر زمان دیگری می‌دهد. از آن‌جا که توصیف کامل یک سیستم ماکروسکوپی پیچیده ممکن نیست، باید توصیف ساده-تری از سیستم در نظر گرفت. برای این منظور از آمار بهره می‌گیریم، به طوری که سیستم را به صورت مجموعه‌ای متشکل از تعداد زیادی سیستم‌های منفرد تکراری، در نظر گرفته و سپس حالت این مجموعه را توسط تابع توزیع  $f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$  در فضای فاز سیستم منفرد توصیف می‌نماییم که  $\mathbf{p}$  متغیر اندازه حرکت خطی و  $\mathbf{q}$  متغیر موقعیت است. این تابع توزیع طوری انتخاب می‌شود که میانگین‌گیری‌ها روی مجموعه در توافق کامل با دانش ناکامل (ماکروسکوپی) حالت سیستم در یک لحظه خاص باشد. از آن‌جا که راه‌های مختلفی برای تشکیل مجموعه وجود دارد، تابع توزیع یکتا نخواهد بود. در حالت تعادل، متوسط‌گیری مجموعه‌ای توسط نظریه ارگودیک بیرکھوف با متوسط-گیری زمانی یکسان در نظر گرفته می‌شود. دینامیک تابع توزیع  $f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, T)$  توسط معادله لیوویل توصیف می‌شود. حل این معادله با داشتن  $6N$ -متغیر عملی نیست. اما اغلب داشتن تابع توزیع با مرتبه پایین‌تری مثل  $f^{(h)}(\mathbf{p}^{(h)}, \mathbf{q}^{(h)}, T)$  کافی است ( $h < N$ ). این عبارت با انتگرال-گیری  $f^{(N)}$  روی  $N - h$  مولکول به دست می‌آید [۵].

$$f^{(N)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots; \mathbf{q}_h, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots; \mathbf{p}_h; t) = \quad (20-1)$$

$$\frac{N!}{(N-h)!} \int \dots \int f^{(N)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots; \mathbf{q}_h, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots; \mathbf{p}_h; t) d\mathbf{q}_{h+1} \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_{h+1} \dots d\mathbf{p}_N$$

سطح اطلاعات مربوط به  $f^{(1)}$  اغلب برای مطالعه رفتار گازهای نسبتاً رقیق کافی است. گازی تک اتمی و به حد کافی رقیق در نظر گرفته می‌شود تا تنها برخوردهای دو-ذره‌ای مهم باشند. به طور کلی فرض می‌کنیم که مولکولی از گونه  $i$  در حضور نیروی خارجی  $X$  قرار دارد.  $X$  می‌تواند تابعی از موقعیت و زمان باشد و نه سرعت. برای هر جزء از مخلوط تابع توزیعی به صورت  $f_i^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, T)$

وجود دارد به طوری که تعداد مولکول‌های نوع  $i$  در محدوده  $d\mathbf{q}_i$  حول  $\mathbf{q}_i$  و با اندازه حرکت خطی در محدوده  $d\mathbf{p}_i$  حول  $\mathbf{p}_i$ ، برابر است با:

$$dN_i = f_i^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (21-1)$$

است. در حالت تعادل  $f_i^{(1)}$  مستقل از زمان و مکان است و به شکل توزیع سرعت ماکسولی است. اگر  $f_i^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$  وابسته به متغیرهایی در موقعیتهای غیر تعادلی باشد برای بررسی رفتار آن می‌توان ماهیت جریان نقاط فازی را در یک فضای فاز شش بعدی، که هر نقطه آن نماینده موقعیت یک مولکول است و مولکولها با هم برهم‌کنش دارند، در نظر گرفت.

با استفاده از یک رهیافت تفاضلی می‌توان رابطه‌ای برای تابع توزیع به دست آورد [۳ و ۲]. در حقیقت ذراتی که ابتدا در موقعیت  $\mathbf{r}$  قرار دارند و دارای سرعت  $\mathbf{c}_i$  هستند در مدت  $dt$ ، به موقعیت  $\mathbf{r} + \mathbf{c}_i dt$  می‌رسند و سرعت آنها در این لحظه  $\mathbf{c}_i + \mathbf{F}_i/m_i dt$  می‌شود، که  $\mathbf{F}_i$  برآیند نیروهای عمل‌کننده روی ذره  $i$  است. این در صورتی است که در فاصله زمانی  $dt$  برخوردی بین ذرات رخ ندهد. اما ممکن است در فاصله زمانی مذکور به دلیل برخورد بین دو ذره، ذره‌ی مورد نظر به مکان و سرعت مذکور منتقل نشود و یا آنکه ذراتی باشند که قبلاً در مکان  $\mathbf{r}$  با سرعت  $\mathbf{c}_i$  نبوده و بر اثر برخورد با ذرات دیگر در آن لحظه به مکان و سرعت مورد اشاره برسند. از اینجا، تغییرات کامل زمانی تابع توزیع  $f_i^{(1)}$  را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$D_i(f_i) = \frac{df_i^{(1)}}{dt} = \left( \frac{df_i^{(1)}}{dt} \right)_{\text{flow}} + \left( \Gamma_i^{(+)} - \Gamma_i^{(-)} \right) \quad (22-1)$$

که جمله اول سمت راست مربوط به ذرات در نقطه  $\mathbf{r}$  با سرعت  $\mathbf{c}_i$  هستند که بدون برخورد به مکان فاز جدید  $\mathbf{r} + \mathbf{c}_i dt$  و  $\mathbf{c}_i + \mathbf{F}_i/m_i dt$  می‌رسند و جملات داخل پرانتز  $\Gamma_i^{(+)}$  و  $\Gamma_i^{(-)}$  به ترتیب مربوط به ذراتی است که به دلیل برخورد از مکان اولیه دیگری به نقطه فاز فوق رسیده و یا بر

اثر برخورد از آن نقطه خارج می‌شوند. بولتزمان نشان داد که جمله دوم در سمت راست رابطه فوق (که به آن جمله برخورد گفته می‌شود) با عبارت زیر جایگزین می‌شود:

$$J_i(f_i) = \Sigma_j (\Gamma_{ij}^{(+)} - \Gamma_{ij}^{(-)}) = \int (f_i f_j - f_i f_j) g \sigma d\Omega d\mathbf{c}_j \quad (23-1)$$

که  $\sigma$  سطح مقطع برخورد دیفرانسیلی و  $\Omega$  زاویه سه بعدی است. توابع  $f$  توابع توزیع ارزیابی شده در نقطه فازی مربوط به حالت بعد از برخورد است.

معادله بولتزمان با در نظر گرفتن سرعت به جای اندازه حرکت خطی به صورت زیر است:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left( \mathbf{v}_i + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{1}{m_i} \left( \mathbf{x}_i \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} \right) = \Sigma_j \iiint (f_i f_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\epsilon \quad (24-1)$$

این معادله اساس استخراج خواص انتقالی گازها است. با حل معادله بولتزمان برای یک پتانسیل برهم-کنش معین می‌توان تابع توزیع را به دست آورد و خواص انتقالی سیال را استخراج کرد.

بولتزمان نشان داد که جواب معادله (24-1) در شرایط تعادل، یک تابع ماکسولی است [5].

$$f_i^M = n_i \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right) \exp \left( -\frac{m_i c_i^2}{2k_B T} \right) \quad (25-1)$$

دمای تعادلی گاز  $T$  به سادگی به صورت میانگین انرژی‌های جنبشی گونه‌ها تعریف می‌شود:

$$\frac{3}{2} n k_B T = \Sigma \int \frac{1}{2} m_j c_j^2 f_j d\mathbf{c}_j \quad (26-1)$$

$k_B$  ثابت بولتزمان است.

### ۱-۱-۳- معادلات پایستگی<sup>۱</sup>

ابتدا تعدادی از سرعت‌های میانگین با اهمیت را معرفی می‌کنیم. سرعت میانگین ذرات و سرعت میانگین جرمی را به ترتیب به صورت زیر نشان می‌دهیم:

$$\bar{c}_i = \frac{1}{n_i} \int f_i c_i dc_i \quad (۲۷-۱)$$

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum m_i n_i \bar{c}_i \quad (۲۸-۱)$$

سرعت ویژه یک ذره عبارت است از سرعت نسبی ذره در دستگاه مختصاتی که با سرعت  $v_0$  در حرکت است.

$$\mathbf{C}_i = \mathbf{c}_i - \mathbf{v} \quad (۲۹-۱)$$

و میانگین سرعت ویژه، سرعت نفوذ نام دارد:

$$\mathbf{V}_i = \frac{1}{n_i} \int \mathbf{C}_i f_i d\mathbf{c}_i \quad (۳۰-۱)$$

بر طبق اصول پایستگی، خواصی وجود دارند که طی فرایند برخورد ثابت باقی می‌مانند. خواصی نظیر جرم، انرژی و اندازه حرکت خطی کل سیستم شامل دو ذره برخورد کننده، بدون تغییر می‌مانند. لذا این خواص را "خواص برخوردی بدون تغییر"<sup>۲</sup> می‌نامند.

ضمن برخورد فقط  $N + 4$  نامتغیر برخورد عددی مستقل خطی  $\psi_i^k$  و  $k \in \{1, \dots, N + 4\}$  وجود دارد. زیرا در طول برخوردها، جرم گونه‌ها ( $N$  نامتغیر عددی)، بزرگی اندازه حرکت خطی کل ( $۳$  نامتغیر عددی) و انرژی جنبشی کل ( $۱$  نامتغیر عددی) ثابت باقی می‌مانند. برای آسان‌تر بیان

<sup>۱</sup> Conservation Equations

<sup>۲</sup> Collisional invariants