





دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

کاربرد اصل حالات متناظر در معادله حالت EOS(III) سیالات چگال

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

سمیه کاظمی ورنامخواستی

اساتید راهنما

پروفسور بیژن نجفی

پروفسور غلامعباس پارسا

تابستان 1390



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

تحت عنوان

کاربرد اصل حالات متناظر در معادله حالت EOS(III) سیالات چگال

در تاریخ 1390/6/27 توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

پروفسور بیژن نجفی

1- استاد راهنمای پایان نامه

پروفسور غلامعباس پارسا

2- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر حسین فرخ پور

3- استاد مشاور پایان نامه

دکتر عزت کشاورزی

4- استاد داور

دکتر یوسف غائب

5- استاد داور

پروفسور بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس بیکران خداوند منان را که مرا در پناه الطاف خاصه اش توفیق آن داد که در راه علم و دانش قدمی هر چند ناچیز بر دارم. اکنون که در سایه الطاف خداوندی مقطع کارشناسی ارشد را به پایان رسانده ام لازم می دانم از تمام کسانی که مرا در این راه یاری نمودند تشکر کنم. از پدر و مادر مهربانم که در کلیه مراحل تحصیل من از هیچ تلاشی دریغ ننموده و متحمل زحمات زیادی شدند و از خوهرانم و برادرانم به خاطر تمام مهربانی ها و حمایت هایشان.

و تشکری ویژه از مادر شوهر عزیزم که مادرانه و صبورانه مرا در این راه یاری نمودند و زحمات نگهداری فرزندم را در طول این مدت متقبل شدند. و سپاس دو صد سپاس از همسرم ، بخاطر گذشت بی دریغ و حمایت بی نظیرش

از اساتید عزیزم جناب آقای دکتر نجفی و جناب آقای دکتر پارسافر که دلسوزانه مرا یاری نمودند و از دکتر فرخ پور به خاطر مشاوره های بسیار خوبشان و از خانم دکتر کشاورزی و آقای دکتر غایب که زحمت دآوری این پایانامه را متقبل شدند .

و از تمام دوستانم و از کادر زحمتکش دانشکده شیمی کمال تشکر را دارم و از خداوند بزرگ برای تمامی شان آرزوی توفیق و سربلندی دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج
مطالعات، ابتکارات و نو آوریهای ناشی از
تحقیق موضوع این پایان نامه (رساله) متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

دلسوز ترین پدر دنیا
به مهربان ترین مادر دنیا
و به فداکار ترین مادر
شوهر دنیا
و تقدیم به همسر عزیزم و
نور چشم من جان

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	چکیده.....
2	فصل اول مبانی نظری معادله حالت
2-1-1	1- معادله حالت.....
2-1-2	2- توابع پتانسیل.....
2-1-2-1	1- پتانسیل لئارد جونز.....
2-1-2-2	2- پتانسیل برهم کنش جفت موثر.....
3-1	3- قاعده همدمای خطی (LIR).....
3-1-1	1- روند استخراج EOS(I).....
3-1-2	2- قواعد پیش‌بینی شده از معادله EOS(I) برای سیالات.....
4-1	4- معادله های EOS(II) و EOS(III).....
4-1-1	1- روند پیدایش و استخراج معادله EOS(II) و EOS(III).....
4-1-2	2- وابستگی دمایی ضرایب E, F, G
5-1	5- اصل حالت‌های متناظر.....
15	فصل دوم محاسبه‌ی فاکتور تراکم پذیری
1-2	1- محاسبه فاکتور تراکم پذیری سیالات مختلف (گازها، هیدروکربن‌ها و میردها) براساس EOS(III).....
2-2	2- بررسی وابستگی دمایی E, F, G و قدرت پیش‌بینی این روابط در محاسبه فاکتور تراکم پذیری.....
3-2	3- استفاده از قانون حالات متناظر.....
1-2	ضمیمه 1-2.....
53	فصل سوم نتیجه گیری
1-3	1- شرح مختصری از معادله حالت های EOS(I)، EOS(II) و EOS(III).....
2-3	2- استفاده از اصل حالات متناظر.....
3-3	3- نتیجه گیری.....
4-3	4- آینده نگری.....
60	منابع.....

فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
3	جدول 1-1 چند معادله حالت انتخابی
17	جدول 1-2 جدول همدمها برای گازها.....
18	جدول 2-2 بررسی دقت معادله حالت EOS(III) در پیش‌بینی فاکتور تراکم پذیری در گروه گازها (تک اتمی، دو اتمی، سه اتمی و چند اتمی).....
20	جدول 3-2 جدول همدمها برای گروه مبردها.....
21	جدول 4-2 بررسی دقت معادله EOS(III) در پیش‌بینی فاکتور تراکم پذیری برای گروه مبردها
23	جدول 5-2 جدول همدمها برای گروه هیدروکربن‌ها (آلکان، آلکن، آلکین، سیکلوآلکان و آروماتیک).....
24	جدول 6-2 بررسی دقت معادله EOS(III) در پیش‌بینی فاکتور تراکم پذیری برای گروه هیدروکربن‌ها
25	جدول 7-2 ضرایب E, F و G در هر دما برای سیال آرگون در محدوده دمایی $K (200-700)$
28	جدول 8-2 بررسی دقت معادله های همدمای E, F و G (روابط 1-2 تا 3-2) در پیش‌بینی فاکتور تراکم پذیری برای گازها
30	جدول 9-2 بررسی دقت معادله های همدمای E, F و G بر حسب دما در پیش‌بینی فاکتور تراکم پذیری برای مبردها.....
32	جدول 10-2 بررسی دقت معادله های E, F و G بر حسب دما در پیش‌بینی فاکتور تراکم پذیری برای هیدروکربن‌ها
34	جدول 11-2 مقایسه جدول‌های 1-2 و 8-2 برای گروه گازها
39	جدول 12-2 گزارش ضریب α و β ، محاسبه درصد خطای Z
40	جدول 13-2 مقادیر R^2 انطباق داده‌ها بر نمودار مرجع
43	جدول ضمیمه 1 - الف ضرایب ثابت eis از تطابق منحنی E بر حسب دما برای سیالات گروه گازها.....
44	جدول ضمیمه 1 - ب ضرایب ثابت fis از تطابق منحنی F بر حسب دما برای سیالات گروه گازها
45	جدول ضمیمه 1 - ج ضرایب ثابت gis از تطابق منحنی G بر حسب دما برای سیالات گروه گازها.....
46	جدول ضمیمه 2 - الف ضرایب ثابت eis از تطابق منحنی E بر حسب دما برای سیالات گروه مبردها.....
47	جدول ضمیمه 2 - ب ضرایب ثابت fis از تطابق منحنی F بر حسب دما برای سیالات گروه مبردها
48	جدول ضمیمه 3 - الف ضرایب ثابت eis از تطابق منحنی E بر حسب دما برای سیالات گروه هیدروکربن‌ها
49	جدول ضمیمه 3 - ب ضرایب ثابت fis از تطابق منحنی F بر حسب دما برای سیالات گروه هیدروکربن‌ها
50	جدول ضمیمه 3 - ج ضرایب ثابت gis از تطابق منحنی G بر حسب دما برای سیالات گروه هیدروکربن‌ها.....

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل 1-1 نمودار پتانسیل لnard جونز.....	5
شکل 1-2 تغییر فاکتور تراکم پذیری، Z ، با فشار برای چند گاز در 0°C	14
شکل 1-3 فاکتور تراکم پذیری چهار گاز نشان داده شده که برحسب متغیرهای کاهش یافته رسم شده است. نمودارها با دمای کاهش یافته $T_r = T/T_c$ مشخص شده است. استفاده از متغیرهای کاهش یافته داده ها را روی منحنی های یکسانی قرار می دهد (با شکل 1-2 مقایسه کنید).....	14
شکل 1-2 نمودار $(Z-1)/(\rho/\rho_c)^2$ برحسب چگالی کاهش یافته در گروه گازها، (الف) آرگون در دمای 400 K، (ب) نیتروژن در دمای 700 K، (ج) کربن دی اکسید در دمای 775 K و (د) متان در دمای 500 K.....	16
شکل 2-2 نمودار $(Z-1)/(\rho/\rho_c)^2$ برحسب چگالی کاهش یافته در گروه مبردها، (الف) R_{11} در دمای 400 K، (ب) R_{21} در دمای 225K، (ج) R_{114} در دمای 325K و (د) R_{123} در دمای 225K.....	19
شکل 2-3 رسم نمودار $(Z-1)/(\rho/\rho_c)^2$ برحسب چگالی کاهش یافته در گروه هیدروکربن ها، (الف) هگزان در دمای 300 K، (ب) سیکلو هگزان در دمای 300K، (ج) بنزن در دمای 330K و (د) پروپن در دمای 300K.....	22
شکل 2-4 رسم نمودارهای همدمای E ، F و G برحسب دما برای گاز Ar	27
شکل 2-5 رسم نمودارهای E ، F و G برحسب دما برای مبرد R_{114}	29
شکل 2-6 رسم نمودارهای همدمای E ، F و G برحسب دما برای C_6H_6	31
شکل 2-7 نمودارهای E ، F و G در گروه گازها.....	36
شکل 2-8 نمایش به کارگیری اصل حالات متناظر و انطباق نمودارهای گازها.....	38
نمودار ضمیمه 1- نمودارهای E ، F و G بر حسب دما در گروه مبردها.....	51
نمودار ضمیمه 2- نمودارهای E ، F و G در گروه هیدروکربن ها.....	52
شکل 1-3 موفقیت EOS(III) نسبت به EOS(I) در پیش بینی دقیق تر فاکتور تراکم پذیری برای دو سیال He (15 K) و Ar (500K).....	57
شکل 2-3- نمایش محدوده خطای EOS(III) در تخمین فاکتور تراکم پذیری دو سیال در دماهای مختلف و چگالی های کاهش یافته (دماها از بالا به پایین کاهش می یابد).....	58

چکیده

پارسا فر و میسون در سال 1993 با توجه به مشاهده تجربی خطی بودن $v^2(Z-1)$ بر حسب ρ^2 سیالات چگال یک پتانسیل موثر از خانواده $LJ(12,6)$ معرفی و آن را پتانسیل برهم کنش جفت موثر متوسط نامیدند و بر اساس این پتانسیل اولین معادله حالت خود که در این پایان نامه EOS(I) نامیده شده است را ارائه دادند. هر چند این معادله حالت در توجیه چند قاعده شناخته شده سیالات چگال دارای موفقیت بود ولی در مورد مولکول‌های غیر کروی و حتی مولکول ساده ای همچون نئون نیز موفق نبود. در سال 2001 قطعی و بهادری با استفاده از یک پتانسیل موثر بر اساس پتانسیل $LJ(6,3)$ معادله حالتی برای سزیم مایع ارائه دادند (که در این پایان نامه EOS(II) نامیده شده است) برای چند جامد فلزی و یونی معرفی نمودند. با موفق بودن EOS(I) برای توجیه رفتار مایعات اتمی و مولکولی و جامدات و موفقیت EOS(II) برای چند فلز و سیستم‌های یونی، موادی وجود دارند که از هیچ کدام از معادله‌های فوق پیروی نمی‌کنند. (خصوصاً اگر محدوده چگالی زیاد باشد). به همین علت معادله EOS(III) در سال 2009 توسط پارسا فر و همکاران بر اساس پتانسیل موثر $ELJ(12,6,3)$ به صورت $v^2(Z-1) = E + \frac{F-1}{\rho} + G\rho^2$ معرفی شد که هم دارای ضریب ρ^2 (معادله EOS(I)) و هم ضریب ρ^{-1} (معادله EOS(II)) بود. E ، F و G مقادیری ثابت و وابسته به دما بوده که روابطی برای وابستگی دمایی آن‌ها مطالعه و ارائه شده است. نظر به اینکه دقت این معادله در پیش‌بینی فاکتور تراکم پذیری سیالات ارائه نشده بود در ابتدا فاکتور تراکم‌پذیری سیالات مختلف (گازها، مبردها و هیدروکربن‌ها) محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه گردید و نشان داده شد که این معادله برای همه انواع سیال‌های قطبی، غیر قطبی، دارای پیوند هیدروژنی، فلزهای مایع و ترکیب‌های هیدروکربنی طولانی زنجیر در تمام دماها از نقطه‌ی سه‌گانه تا بالاترین دماهایی که داده‌های تجربی وجود دارد صادق است. کمترین حد چگالی برای همدم‌های نزدیک نقطه‌ی بحرانی چگالی بحرانی، ρ_c است ولی در دما و چگالی‌های بالا محدودیتی ندارد. به علاوه، رفتار جامدهای فلزی، کووالانسی و یونی به خوبی با این معادله قابل توجیه است. اشکال عمده این معادله زیاد بودن تعداد ثابت‌های معادله بوده که حتی با استفاده از وابستگی دمایی این ضرایب باز هم برای هر سیالی نیاز به معرفی 12 ثابت است. در این پایان نامه نشان داده شد که با استفاده از اصل حالات متناظر می‌توان ثابت‌های آن را به 6 ثابت کاهش داد بدون آن که دقت این معادله در پیش‌بینی فاکتور تراکم‌پذیری تغییر محسوسی نماید. (البته محدوده دما و دانسیته کمی محدود تر شده که در جدول مربوطه آمده است).

کلمات کلیدی: معادله حالت، فاکتور تراکم‌پذیری، سیال چگال، اصل حالات متناظر

فصل اول

مبانی نظری معادله حالت

حالت فیزیکی یک جسم با خواص فیزیکی آن تعریف می‌شود. به‌عنوان مثال حالت یک گاز با مشخص کردن حجم، دما، فشار و تعداد مول‌های ماده تعریف می‌شود. معادله‌ی حالت ابزاری قوی و مؤثر جهت مطالعه خواص ترمودینامیکی و رفتار فازی مواد مختلف می‌باشد. این معادله‌ها، فشار، حجم، دما و تعداد مول‌های ماده را به هم ربط می‌دهند. معادله حالت‌ها از رفتار تجربی سیستم نتیجه می‌شوند و به صورت معادله حالت‌های تجربی، نظری و نیمه تجربی دسته‌بندی می‌گردند:

الف- معادله حالت‌های تجربی: معمولاً دارای تعداد زیادی پارامتر می‌باشد. این پارامترها از تطابق با داده‌های تجربی به دست آمده و معمولاً مفهوم فیزیکی ندارند. این معادله‌ها اغلب برای یک نوع سیال یا مجموعه کوچکی از سیال‌ها صادق هستند، به‌علاوه این معادله‌ها در محدوده‌ای از شرایط ترمودینامیکی که پارامترهای معادله در آن تعریف شده‌اند صحیح بوده و در خارج از این محدوده فاقد اعتبار می‌باشند.

ب- معادله حالت‌های نظری: مبنای استخراج این معادله‌ها ترمودینامیک آماری است. در این معادله‌ها، پارامترها وابسته به نوع و خواص ماده‌اند. اطلاعات به دست آمده از این معادله‌ها از دقت و صحت بالایی برخوردار نیست، اما ویژگی‌ها و خواص ماده را در خارج از محدوده انطباق تجربی هم تا اندازه‌ای توصیف می‌کنند.

ج- معادله حالت‌های نیمه تجربی: از ترکیب معادله حالت‌های تجربی و نظری حاصل می‌شوند.

این دسته بندی و تفاوت‌ها تا حد زیادی سلیقه ای می باشد، مثلاً معادله حالت ویریا می تواند یک معادله حالت تجربی منظور شود، مشروط بر آن که به عنوان یک سری توانی بر حسب چگالی با ضرایبی که از انطباق با داده های تجربی حاصل شده در نظر گرفته شود، ولی اگر ضرایب آن از مکانیک آماری محاسبه شده باشد به عنوان

یک معادله نظری محسوب می شود [1].

با اندازه گیری خواص ماکروسکوپی، می توان به قوانین حاکم بر نیروهای بین مولکولی پی برد و با استناد به آن، معادله حالت را معرفی نمود، زیرا ارتباط بین تابع پتانسیل بین مولکولی و خواص ماکروسکوپی یک سیستم بر اساس معادله حالت می تواند به خوبی بیان شود [2]. در جدول 1-1 چند معادله حالت آورده شده است.

جدول 1-1 چند معادله حالت انتخابی [3]

معادله حالت	
$P = RT/V_m$	1-1 گاز کامل
$P = (RT/V_m - b) - (a/V_m^2)$	2-1 گاز واندروالس ¹
$P = (RT/V_m - b) - (a/TV_m^2)$	3-1 برتوله ²
$P = RTe^{-a/RTV_m}/V_m - b$	4-1 دیترسی ³
$P = [(1 - \gamma)RT(V_m + \beta) - \alpha]/V_m^2$ $= \alpha a_0 (1 + a/V_m)$ $= \beta b_0 (1 - b/V_m)$ $= \gamma c/V_m T^3$	5-1 بیتتی برجمن ⁴
$P = RT/V_m \{1 + (B(T)/V_m) + (C(T)/V_m^2) + \dots\}$	6-1 ویریال ⁵
$\left(P + \frac{a}{V_m(V_m + b)} + b(V_m - b)\right)(V_m - b) = RT$	7-1 معادله پنگ-رابینسون ⁶
$\left(P + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{1/2}}\right)(V_m - b) = RT$	8-1 معادله ردلیچ وانگ ⁷
$(Z-1)V^2 = A + B\rho^2 \quad A = A_2 - (A_1/RT)$ $B = B_1/RT$	9-1 قاعده همدمای خطی (EOS(I)) ⁸

در معادله واندروالس، برتوله، دیترسی، بیتتی برجمن، معادله پنگ-رابینسون و معادله ردلیچ وانگ، a میزان

¹ Vander waals

² Berthelot

³ Dieterci

⁴ Beattie-Bridgman

⁵ Virial

⁶ Peng Robinson

⁷ Redlich Kwong

⁸ Linear Isotherm Regularity

جاذبه بین مولکولی و b متناسب با حجم مولکول‌هاست. در معادله‌های بی‌تی - برجمن a_0, b_0, c پارامترهای قابل تنظیم‌اند. در معادله ویریال، B, C, \dots به دما وابسته بوده و دومین و سومین و ... ضریب ویریال‌اند. معادله حالت‌ها وابسته به توابع پتانسیل‌اند که در ادامه بطور اختصار معرفی می‌شود.

1-2 توابع پتانسیل

نظر به وابسته بودن معادله‌های حالت به توابع پتانسیل، در ادامه تاریخچه پیدایش آن به طور مختصر آورده می‌شود.

تاریخچه در مورد نیروهای بین مولکولی

تئوری نیروهای بین مولکولی، تاریخچه‌ای بس طولانی دارد. در ابتدا شخصی به نام بوسکوویچ¹ در سال 1783 بیان کرد مولکول‌ها در فاصله خیلی کم از یکدیگر، به هم نیروهای دافعه وارد می‌کنند. این ایده، تا اوایل قرن نوزدهم مورد قبول بود. پس از آن پلوجسین² مولکول‌های گازی را به صورت اجسام ایستا که توسط دافعه متقابل در موقعیتشان نگه داشته شده‌اند، معرفی نمود. در سال 1857، این نظریه توسط کلازیوس³ کامل تر شد. وی اعلام نمود که مولکول‌ها در فاصله‌های کم، به همدیگر نیروی دافعه، و در فواصل زیادتر، به هم نیروی جاذبه اعمال می‌کنند. تا اواخر قرن نوزدهم تلاش زیادی برای برقراری رابطه بین خواص ماکروسکوپی مواد و نیروهای بین مولکولی آن هاشده و نیز سعی شد که این روابط به صورت فرمول درآید.

برای حل این مشکل، افرادی که در زمینه نیروهای بین مولکولی کار می‌کنند، ابتدا یک فرم پتانسیل بین مولکولی معرفی می‌کنند؛ به طوری که این فرم هم تابع فاصله بین دو مولکول و هم تابع جهت‌گیری دو مولکول باشد. سپس از این فرم پتانسیلی، برای استخراج خواص ماکروسکوپی ماده‌ی تشکیل شده از این مولکول‌ها استفاده می‌کنند و خواص به دست آمده را با خواص تجربی مقایسه می‌کنند. اگر بین مقادیر به دست آمده از تابع پتانسیل و مقادیر تجربی برای یک خاصیت فیزیکی سازگاری وجود داشت، این مطلب می‌تواند تأییدی بر صحت تابع پتانسیل باشد. از متداول‌ترین فرم‌های پتانسیلی می‌توان پتانسیل لنارد-جونز و پتانسیل برهم کنش جفت موثر را نام برد [4].

1-2-1 پتانسیل لنارد جونز⁴

عمومی‌ترین شکل پتانسیل لنارد جونز فرم (6، 12) می‌باشد (شکل 1-1) که در این تابع عکس توان ششم مشتمل به برهم کنش‌های واندروالسی (لاندون، دو قطبی - دو قطبی و دو قطبی القائی - دو قطبی القائی) می‌باشد و علامت مثبت برای ضرایب آن نشان دهنده برآیند دافعه و علامت منفی نشان دهنده برآیند جاذبه است. سهم دافعه در تابع پتانسیل با جمله معکوس توانی تخمین زده می‌شود که توان آن بین 9 تا 12 می‌تواند متغیر باشد؛ انتخاب این

¹ Boscovich

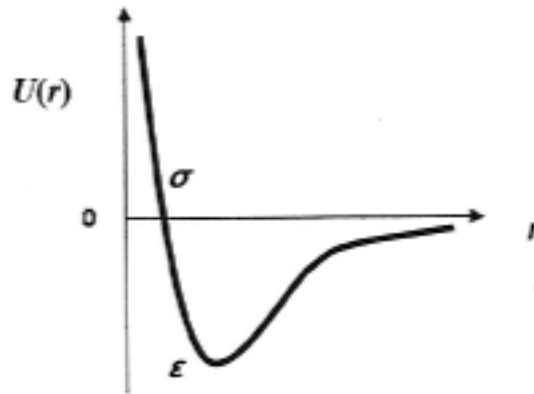
² Plogisen

³ Clausius

⁴ Lennard- Jones

اعداد قراردادی است و مقدار منحصر به فردی نیست.

$$U(r) = \epsilon \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-1)$$



شکل 1-1 نمودار پتانسیل لنارد جونز

پتانسیل لنارد- جونز برای برهم کنش‌های بین دو مولکول جوابگو بوده ولی برای سیستم‌های چگال به خاطر تعدد برهم کنش‌های بین مولکولی دارای کارایی موثر نیست و به این دلیل مفهوم پتانسیل برهم کنش جفت موثر معرفی شده است [5].

1-2-2 پتانسیل برهم کنش جفت موثر

در اغلب بررسی‌های مکانیکی - آماری، فرض می‌شود که نیروی بین یک جفت مولکول تحت تاثیر حضور مولکول‌های مجاور و محیط اطراف قرار نمی‌گیرند، اما این موضوع یک تقریب است. در سیستم واقعی هیچ دو ذره ای را نمی‌توان یافت که فقط نسبت به یکدیگر و بصورت منزوی اثر گذار باشند و تحت تاثیر سایر ذرات در محیط اطراف قرار نگیرند. در واقع این یک دیدگاه واقعی نیست، ذراتی که در محیط اطراف و همسایگی یک مولکول قرار دارند، میدان ناشی از آن‌ها بر روی توزیع ابر الکترونی آن مولکول تاثیر گذاشته و باعث قطبش و تغییر آرایش ابر الکترونی می‌شوند. همین عوامل باعث می‌شود پتانسیل بین دو ذره در محیط واقعی با پتانسیل دو ذره منزوی تفاوت چشمگیری داشته باشد و به این ترتیب پتانسیل جدیدی موسوم به پتانسیل برهم کنش جفت موثر معرفی می‌شود.

انرژی پتانسیل پیکربندی سیستم با استفاده از این پتانسیل برهم کنش جفت موثر و جمع آن برای تمام نزدیک ترین همسایه‌ها به‌طور دقیق محاسبه می‌شود. چون مولکول‌ها در سیال‌های چگال مانند سیال‌های رقیق بطور یکنواخت احاطه شده اند، می‌توان شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت موثر در سیال چگال را با شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت منزوی مشابه فرض کرد. [1]

در اینجا سه پتانسیل جفت موثر معرفی می‌شود:

الف - پتانسیل جفت موثر لنارد - جونز (12،6)

ب - پتانسیل جفت موثر (6,3)

ج - پتانسیل جفت موثر تعمیم یافته (12,6,3)

الف - پتانسیل جفت موثر لنارد - جونز (12,6)

سیالات چگال بر خلاف پیچیدگی آن هادر سطح مولکولی از قاعده بندی های متعددی پیروی می کنند. این قاعده بندی ها این باور را ایجاد می کند که بتوان یک تابع پتانسیل کامل و جامع برای آن ها معرفی کرد که توانایی توجیه و پیش بینی بسیاری از خواص ترمودینامیکی را با دقت بالایی داشته باشد. مشخص شده است که سیالات چگالی که ذرات آن ها به شکل کروی ساده و بدون چگالی بار نایکنواخت (غیر یونی و غیر فلزی) می باشند، پتانسیل بر هم کنش جفت موثر آن ها به طور کیفی از تابع پتانسیل لنارد - جونز (12,6) پیروی می کند.

$$U = \frac{N}{2} Z(\rho) \left(\frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \right) \quad (2-1)$$

به هر حال در بعضی از انواع سیال های چگال پتانسیل لنارد - جونز (12,6) کاربرد خود را از دست می دهد، زیرا یک شاخه دافعه غیر واقعی معرفی می کند.

ب- پتانسیل جفت موثر (6,3)

در بعضی از انواع سیال ها که ذرات آن ها به صورت یونی یا فلزی می باشند به ویژه مایع سزیم و همچنین در محدوده ای از چگالی که انتقال فاز فلز- نافلز رخ می دهد خواص ترمودینامیکی و معادله حالت منتج از پتانسیل لنارد - جونز (12,6) برای آن ها کاربرد ندارد و پیش بینی های دقیقی را ارائه نمی دهد. در حقیقت در این سیال ها بر هم کنش های کولنی قابل توجهی بروز می کند که باعث یک بر هم کنش جاذبه بلند برد می شود که اگر این بر هم کنش با عکس توان ششم فاصله متوسط بین مولکولی سنجدیده شود بسیار ناچیز می شود. در واقع این بر هم کنش بلند برد در فاصله های نسبتاً دورتری هم سهم مهمی دارد که باید به حساب آورده شود. انرژی الکتروستاتیک بر هم کنش دو مولکول که چگالی بار الکتریکی نا متقارنی بر روی آن ها توزیع شده، از نوع بر هم کنش بین گشتاورهای دو قطبی دو مولکول است که با r^{-3} متناسب می باشد بطوری که سهم این بر هم کنش ها در انرژی منفی است.

قطعی و بهادری پتانسیل جفت موثر (6,3) در سال 2001 معرفی کردند که بسیاری از خواص سیستم های چگال یونی و فلزی را که در آن ها جاذبه بلند برد نقش پررنگی دارد به خوبی پیش بینی می کند و بصورت رابطه زیر نوشته می شود.

$$U = \frac{N}{2} Z(\rho) \left(\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_{12}}{r^{12}} \right) \quad (3-1)$$

ج - پتانسیل لنارد - جونز تعمیم یافته (12,6,3)

پیشنهاد حداقل دو تابع پتانسیل جفت موثر برای سیستم های مختلف دلالت بر این دارد که توابع معرفی شده عمومیت ندارد. به ویژه معلوم شده است که سیال و جامد ساده مثل نئون و مواد دیگر در محدود وسیعی از چگالی از