

فصل اول

سیالات چگال

اصولاً بررسی سیستم های چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار مشکل است، زیرا توزیع ذرات در سیستم نه مانند گاز رقیق به صورت تصادفی است و نه مانند جامدات است که مولکول ها در کل شبکه به صورت منظم توزیع شده اند.

به عبارت دیگر در سیستم های چگال نه بی نظمی کامل (توزیع تصادفی) و نه نظم سراسری (حالت بلوری) بلکه فقط یک نظم موضعی^۱ وجود دارد. سیالات چگال (مانند مایعات) دو ویژگی مهم دارند: اول اینکه نیروهای دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در ساختار به عهده دارند. مثلاً وجود چنین دافعه هایی باعث می شود که تراکم به سختی انجام شود. دوم اینکه به نظر می رسد یک برهم کنش موثر یکسانی بین جفت های تشکیل دهنده سیستم حاکم باشد به طوری که تمام این سیستم ها از ضابطه مندی های یکسانی تبعیت می کنند [۱]. در این فصل ابتدا نظریه لنارد- جونز- دونشار را معرفی خواهیم کرد سپس به قواعد تجربی شناخته شده در سیالات چگال خواهیم پرداخت.

¹-Local ordering

۲-۱ سیال چگال از دیدگاه مکانیک آماری (مدل لنارد-جونز-دونشار)

نظریه لنارد-جونز-دونشار به نظریه سلول معروف است. در این نظریه فرض می شود که هر مولکول در سلولی محبوس است که جداره های آن را نزدیکترین همسایه ها تشکیل میدهند بنابراین چنین فرضی بیشتر برای جامدات واقعیت دارد، اما فرض می شود که مولکول حبس شده در سلول تحت تاثیر پتانسیل بر هم کنش با مولکولهای جداره حرکت می کند. این فرض با رفتار جامد متفاوت است، زیرا در جامد مولکول حول محل اشغال خود ارتعاش می کند. حجم موثر یا آزادی که مولکول حبس شده در آن حرکت می کند از این قرار است:

$$V_f = \int e^{-[\varphi(r)-\varphi(0)]/KT} dr \quad (1-1)$$

که $\varphi(r)$ پتانسیل بر هم کنش مولکول حبس شده با تمام مولکول های جداره است وقتی که مولکول به فاصله r از مرکز سلول قرار گرفته باشد و $\varphi(0)$ مقدار آن است وقتی که مولکول در مرکز سلول باشد. در واقع فاکتور بولتسمن $\exp[-\{\varphi(r)-\varphi(0)\}/kT]$ برای این منظور به کار برده شده است که به مناطقی از سلول با پتانسیل برهم کنش پایین (حوالی مرکز سلول) بهای بیشتر و به مناطقی با پتانسیل بر هم کنش بالا (حوالی جداره سلول) بهای کمتر داده شود. به عبارت دیگر مولکول حبس شده بیشتر وقت خود را در حوالی نقطه تعادل (مرکز سلول) می گذارند. احتمال یافتن آن در نزدیکی جداره بسیار کم است. یک مولکول حبس شده را می توان یک مولکول گاز ایده ال فرض کرد که در حجم V_f (نه حجم ظرف) به طور آزاد حرکت می کند و در نتیجه تابع تقسیم حرکت انتقالی آن عبارت است از:

$$q = \left[\frac{2\pi mKT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} V_f \quad (2-1)$$

از آن جایی که هر مولکول حبس شده به پیرامون مکان اشغال خود محدود است، N مولکول سیال تمیز پذیرند و در نتیجه تابع تقسیم کل مربوط به حرکت انتقالی سامانه از این قرار است:

$$Q = e^{-N\varphi(0)/2KT} \left[\left(\frac{2\pi mKT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V_f \right]^N \quad (3-1)$$

صفر انرژی برای حالتی در نظر گرفته شده است که تمام مولکول ها کاملاً از یکدیگر جدا شده باشند. چون انرژی یک مولکول در موقعیت تعادلیش (مرکز سلول) برابر با $\varphi(0)$ است انرژی کل سامانه در حالت تعادل ظاهراً برابر با $N\varphi(0)$ است. چون انرژی بر هم کنش هر مولکول دوبار به حساب آورده شده انرژی کل سامانه در حالت تعادل برابر با $N\varphi(0)/2$ است.

برای این که نظریه سلول بیشتر برای سیال قابل کاربرد باشد لازم است معادله (۳-۱) با استفاده از تقریب دیگری تصحیح شود تا بیشتر به خواص سیال مربوط شود.

حرکت یک مولکول در جامد به پیرامون محل اشغال خود محدود است و هرگز مجاز نیست از این محل زیاد دور شود. در حالی که در یک گاز هر مولکول مجاز است در سرتاسر حجم ظرف حرکت کند. در نتیجه آنتروپی گاز بیش از آنتروپی جامد است. به چنین آنتروپی اضافی آنتروپی اشتراکی^۱ گفته می شود. مقدار آنتروپی اشتراکی را به آسانی می توان محاسبه کرد.

تابع تقسیم حرکت انتقالی N مولکول گاز ایده آل در دمای T ، و حجم V عبارت است از:

$$Q = \frac{1}{N!} \left[\frac{2\pi mKT}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} V^N \quad (۴-۱)$$

و آنتروپی گاز چنین به دست می آید:

$$S = NK + NK \ln \left[\left(\frac{2\pi mKT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve^{\frac{3}{2}}}{N} \right] \quad (۵-۱)$$

حالا سامانه ای را در نظر می گیریم که هر مولکول در حجم V/N محبوس شده است تابع تقسیم آن چنین محاسبه می شود:

$$Q = \left(\frac{2\pi mKT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{V}{N} \right)^N \quad (۶-۱)$$

از آن جایی که هر مولکول در حجم تمیز پذیری محبوس است، مولکول ها تمیز پذیرند و لذا $N!$ در معادله (۶-۱) ظاهر نشده است آنتروپی چنین سیستمی از این قرار است:

^۱ -Communal entropy

$$S = NK \ln \left[\left(\frac{2\pi mKT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve^2}{N} \right] \quad (7-1)$$

از مقایسه معادلات (5-1) و (7-1) ملاحظه می شود که انتروپی گاز به اندازه NK بیش از انتروپی جامد است. از این رو NK انتروپی اشتراکی نامیده می شود.

مقدار انتروپی اشتراکی مایع بینابین مقدار مربوط به جامد و گاز است و انتظار داریم مقدار آن با دما افزایش یابد. واضح نیست تغییرات آن بین نقطه ذوب و نقطه جوش (از لحاظ کمی) چگونه است. در نظریه سلول فرض می شود که مقدار انتروپی اشتراکی مایع با مقدار مربوط به گاز (یعنی NK) برابر است. برای ایجاد چنین انتروپی اضافی باید طرف راست معادله (3-1) را در فاکتور e^N ضرب شود. در این صورت تابع تقسیم سیال متراکم براساس نظریه لنارد- جونز- دونشر عبارت است از:

$$Q = e^{-N\varphi(0)/2KT} \left[\left(\frac{2\pi mKT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V_f e \right]^N \quad (8-1)$$

که در آن V_f تابع چگالی و دماست. $\varphi(0)$ فقط به چگالی بستگی دارد.

برای استفاده از معادله (8-1) لازم است V_f را محاسبه شود. محاسبه V_f منوط به داشتن پتانسیل $\varphi(r) - \varphi(0)$ می شود. این پتانسیل بر هم کنشی است که بین مولکولهای جداره مولکول محبوس شده وجود دارد. برای محاسبه $\varphi(r) - \varphi(0)$ فرض می شود که نزدیکترین همسایه های مولکول حبس شده بر روی کره ای به شعاع a پخش شده اند، که مرکز این کره محل تعادل مولکول حبس شده و a فاصله نزدیکترین همسایه ها در جامد مربوطه به سیال مورد نظر است.

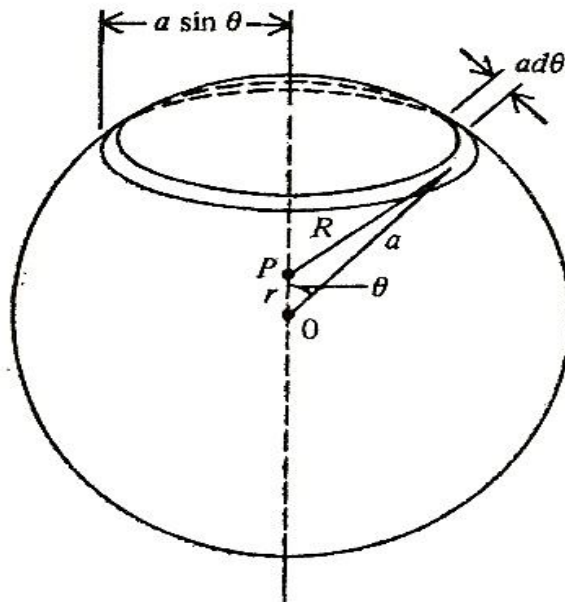
برای محاسبه $\varphi(r) - \varphi(0)$ از شکل (1-1) استفاده شده است. در این شکل مولکول حبس شده در نقطه P به فاصله r از مرکز سلول قرار دارد سطح نوار نشان داده شده بر روی سطح کره برابر است با:

$$2\pi a^2 \sin \theta d\theta$$

چون سطح کره (سلول) برابر با $4\pi a^2$ است و فرض شده که نزدیک ترین همسایه ها بطور یکنواخت بر روی آن توزیع می شوند، تعداد مولکول های متعلق به نوار از این قرار است:

$$C \cdot \frac{2\pi a^2 \sin \theta d\theta}{4\pi a^2} = \frac{C}{2} \sin \theta d\theta \quad (9-1)$$

که C عدد کوردیناسیون (تعداد نزدیکترین همسایه ها) شبکه است.



شکل (۱-۱): شمای سلول در نظریه لنارد-جونز-دونشر [۱].

انرژی بر هم کنش مولکول حبس شده واقع در نقطه P با مولکولهای نوار از حاصل ضرب تعداد مولکول های نوار در پتانسیل بر هم کنش یک جفت مولکول به فاصله R ، $u(R)$ بدست می آید:

$$u(R) \cdot \frac{C}{2} \sin \theta d\theta \quad (10-1)$$

واضح است که از تقریب جمع پذیر جفت گونه استفاده شده است. اگر از معادله (۱۰-۱) بر روی تمام مقادیر θ (۰ تا π) انتگرال گرفته شود پتانسیل بر هم کنش مولکول حبس شده با تمام مولکولهای جداره بدست می آید، وقتی که مولکول حبس شده در نقطه P باشد.

$$\varphi(r) = \frac{C}{2} \int_0^\pi u(R) \sin \theta d\theta \quad (11-1)$$

برای انرژی برهم کنش جفت از پتانسیل لنارد-جونز استفاده شده است:

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

اگر $u(R)$ از معادله (۱۲-۱) در معادله (۱۱-۱) گذاشته شود و انتگرال گیری شود در نهایت نتیجه زیر حاصل می شود:

$$\varphi(r) - \varphi(0) = C\varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{a}\right)^{12} l\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{r_m}{a}\right)^6 m\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \right] \quad (۱۳-۱)$$

که

$$l(y) = (1 + 12y + 25/2y^2 + 12y^3 + y^4)(1 - y)^{-10} - 1 \quad (۱۴-۱)$$

$$m(y) = (1 + y)(1 - y)^{-4} - 1 \quad (۱۵-۱)$$

کمیت V^* چنین تعریف می شود،

$$V^* = \frac{V}{a^3} r_m^3$$

معادله (۱۳-۱) به صورت زیر در می آید:

$$\varphi(r) - \varphi(0) = C\varepsilon \left[\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 l\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - 2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 m\left(\frac{r^2}{a^2}\right) \right] \quad (۱۶-۱)$$

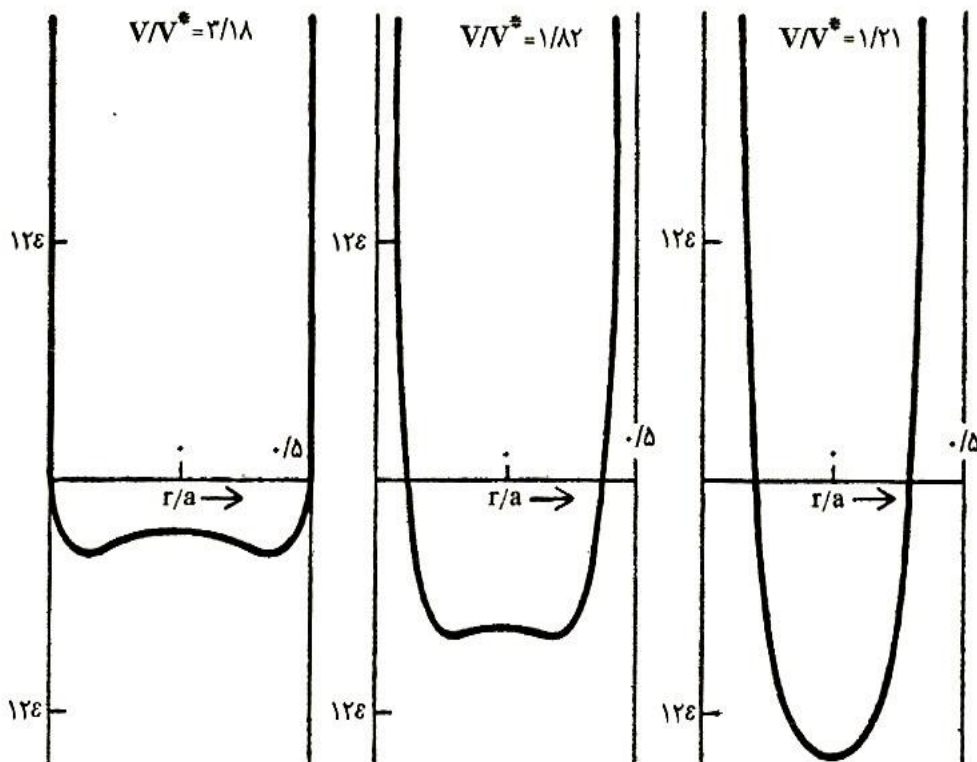
معادله (۱۶-۱) در شکل (۲-۱) به صورت نموداری برای مقادیر مختلف V/V^* نمایش داده شده است.

برای چگالی های نسبتا کم ($V/V^* = ۳/۱۸$) پتانسیل دورن سلول بجز در نزدیکی جداره تقریبا ثابت است. در چگالی های زیاد (حدود چگالی جامد، $V/V^* = ۱/۲۱$) پتانسیل به شکل سهمی است و حرکت مولکول حبس شده به صورت یک نوسانگر هماهنگ است. بالاخره برای چگالی های بینابین مربوط به سیالات متراکم ($V/V^* = ۱/۸۲$) پتانسیل رفتاری بینابین دو حالت قبل را دارد.

اگر $\varphi(r) - \varphi(0)$ را از معادله (۱۶-۱) در معادله (۸-۱) جایگذاری شود تابع تقسیم Q بدست می آید با داشتن Q به سهولت معادله حالت و سایر کمیت های ترمودینامیکی قابل محاسبه هستند.

نظریه لنارد- جونز- دونشر یک نظریه کاملا مولکولی است و پارامترهای مولکولی آنرا علی الاصول می توان از مکانیک کوانتومی بدست آورد ماهیت این نظریه طوری است که برای سیال چگال تر و برای

دماهای پایین تر مناسب تر است. این نظریه برای مواردی تعمیم داده شده است که بر هم کنشهای مولکول حبس شده با مولکول های دورتر نیز در آن منظور شده است [۱].



شکل (۱-۲): پتانسیل درون یک سلول برای سلول هایی با اندازه های متفاوت [۱].

۳-۱ قواعد سیال چگال

معادلات بدست آمده از محاسبات دینامیک مولکولی به قدری پیچیده اند که فقط می توان نتایج را به صورت عددی داشت و استفاده عملی از آن ها تا حدی محدود است. در هر صورت بررسی سیالات چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار پیچیده است. علت این پیچیدگی را می توان به دو عامل ربط داد [۱]:

الف: خواص سیالات چگال عمدتاً به رفتار دسته جمعی مولکول‌ها مربوط است تا به خواص مکانیکی منفرد.

ب: تقریب‌هایی مانند تقریب جمع پذیر جفت گونه برای انرژی برهم کنش سیالات چگال اصلاً مناسب نیست، زیرا حضور مولکول‌های دیگر در نزدیکی مولکول مورد نظر خواص آن مولکول (مانند توزیع بار الکتریکی) را شدیداً تحت تاثیر قرار میدهد.

با چنین اوصافی انتظار نمی‌رود که بتوانیم مسئله N -ذره‌ای را در چنین سامانه‌هایی به مسئله چند ذره‌ای تبدیل کنیم. با وجود تمام این واقعیت‌ها، نکته جالب این است که تمام سیالات چگال از یک مجموعه ضابطه مندی‌ها تبعیت می‌کنند. در این بخش تعدادی از این قواعد تجربی را معرفی خواهیم کرد.

۱-۳-۱ معادله تیت

تیت^۱ ریاضیدان و فیزیکدان اسکاتلندی در طی تحقیقات تجربی خود بر روی تراکم پذیری شیشه، جیوه و آب دریا معادله‌ای موسوم به معادله تیت را چنین پیشنهاد کرد [۱]:

$$\frac{V_0 - V}{PV_0} = \frac{A}{B + P} \quad (17-1)$$

که V_0 حجم در فشار صفر A, B پارامترهای وابسته به دما هستند بعدارياً تا من^۲ معادله (۱۷-۱) را به شکل دیفرانسیلی ارائه داد:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{A}{B + P} \quad (18-1)$$

که پس از انتگرال‌گیری به صورت زیر در می‌آید:

$$V - V_0 = A \ln \left[\frac{B}{B + P} \right]$$

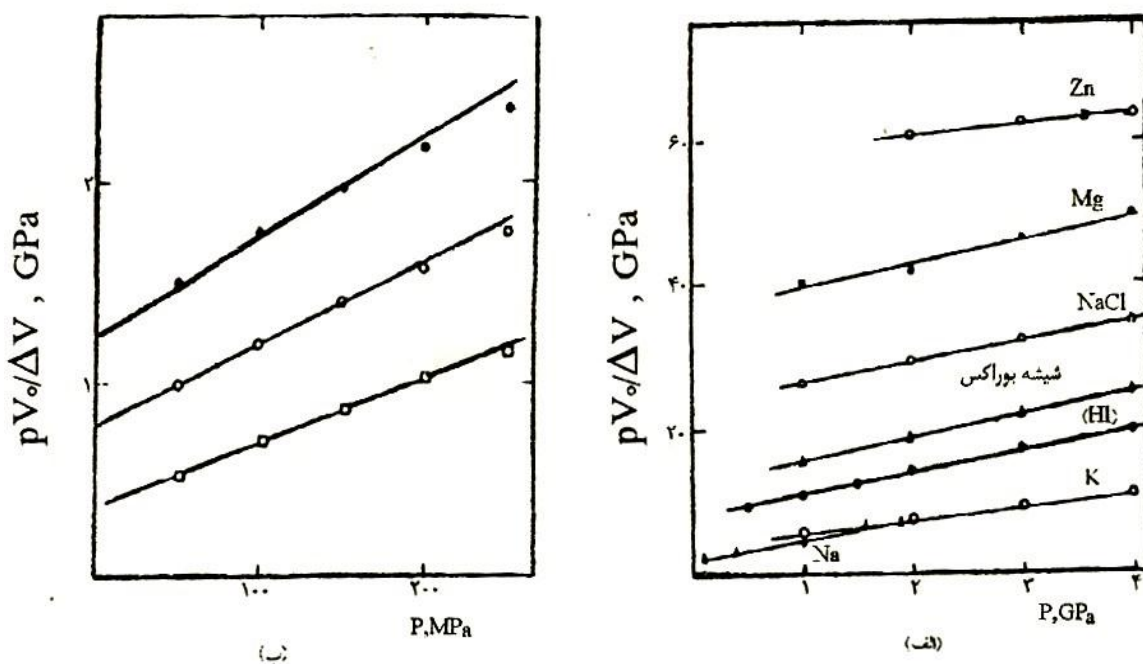
اگر معادله تیت معکوس شود عبارت خطی بر حسب فشار بدست می‌آید.

$$\frac{PV_0}{V_0 - V} = \frac{B}{A} + \frac{P}{A} \quad (19-1)$$

^۱ -Tait

^۲ -Tammann, G.

یک نمونه از نمایش نموداری معادله (۱۹-۱) در شکل (۳-۱) برای مایعات و جامدات مختلف نشان داده شده است. که این رفتار خطی برای جامدات تا چند گیگاپاسکال (10^9 Pa) و برای مایعات تا فشار حدود 200 MPa برقرار است.



شکل (۳-۱): رفتار خطی بر اساس معادله تیت برای (الف) جامدات مختلف در دمای 298 K و (ب) هیدروکربورهای مختلف در حالت مایع [۱]

۲-۳-۱ معادله مارناگان

مارناگان^۱ معادله تیت را به صورت دیفرانسیلی چنین بیان کرد [۱]:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = C(T) \quad (20-1)$$

که B ضریب کشیدگی است و چنین تعریف می شود.

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (21-1)$$

^۱- mamagan

اگر از معادله (۱-۲۰) در دمای ثابت انتگرال بگیریم نتیجه می گیریم که:

$$B = B_0 + B_0' P \quad (۲۲-۱)$$

که به معادله مارناگان و یا تیت-مارناگان موسوم است. به طور تجربی مشاهده شده است که چنین رفتار خطی برای سیالات متراکم در زیر دمای بحرانی (مایعات) تا حوالی 100 MPa و برای سیالات متراکم فوق بحرانی با دانسیته بالاتر از دانسیته بویل تا حوالی 1000 MPa برقرار است.

۱-۳-۳ فشار بخار مایع بر حسب دما

معادله دقیق ترمودینامیکی کلایزیوس^۱ برای مرز دوفاز عبارت است از [۱]:

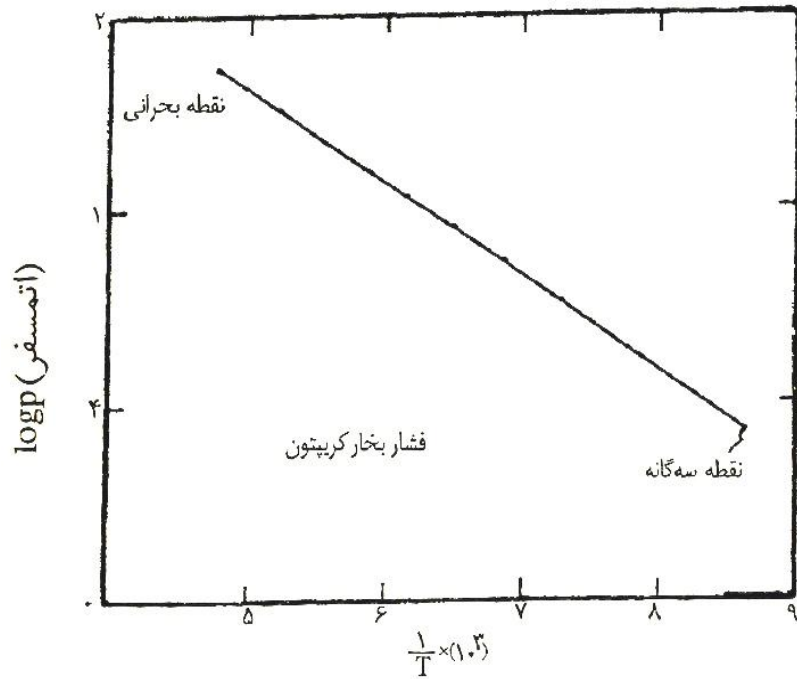
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (۲۳-۱)$$

اگر از وابستگی دمایی $\Delta V, \Delta H$ صرف نظر کنیم و ضمناً از حجم فاز متراکم نسبت به حجم فاز دیگر هم صرفه نظر کنیم، با استفاده از این معادله برای مرز مشترک مایع-بخار به معادله تقریبی کلایزیوس-کلایزیوس می رسیم:

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (۲۴-۱)$$

در معادله فوق نمودار $\ln p$ بر حسب $1/T$ از دمای نقطه سه گانه تا دمای بحرانی (یعنی کل محدوده دمایی که مایع می تواند وجود داشته باشد) رفتار خطی قابل قبولی را نشان میدهد. برای مثال لگاریتم فشار بخار کریپتون بر حسب $1/T$ در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.

^۱ - Clausius



شکل (۴-۱): وابستگی فشار بخار کریبتون نسبت به دما [۱]

۴-۳-۱ قانون قطرهای محدود به خط راست^۱

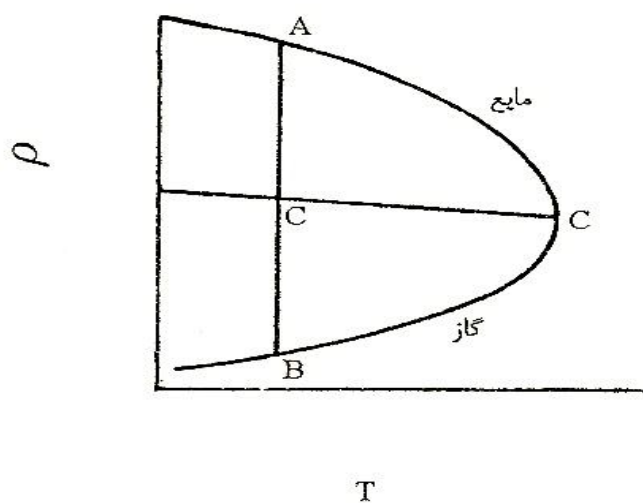
به طور تجربی مشاهده شده است که چگالی متوسط یک مایع اشباع و بخارش بر حسب دما تقریباً به طور خطی تغییر می‌کند. در شکل (۵-۱) رفتار کلی چگالی متوسط ρ_C برای یک سیال نوعی بر حسب T نشان داده شده است، که

$$\rho_C = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (۲۵-۱)$$

ρ_B و ρ_A به ترتیب چگالی مایع و چگالی بخار تعادلی هستند. چنین منحنی به نمودار چگالی اورتوباریک^۲ موسوم است [۱].

^۱ - Law of rectilinear diameter

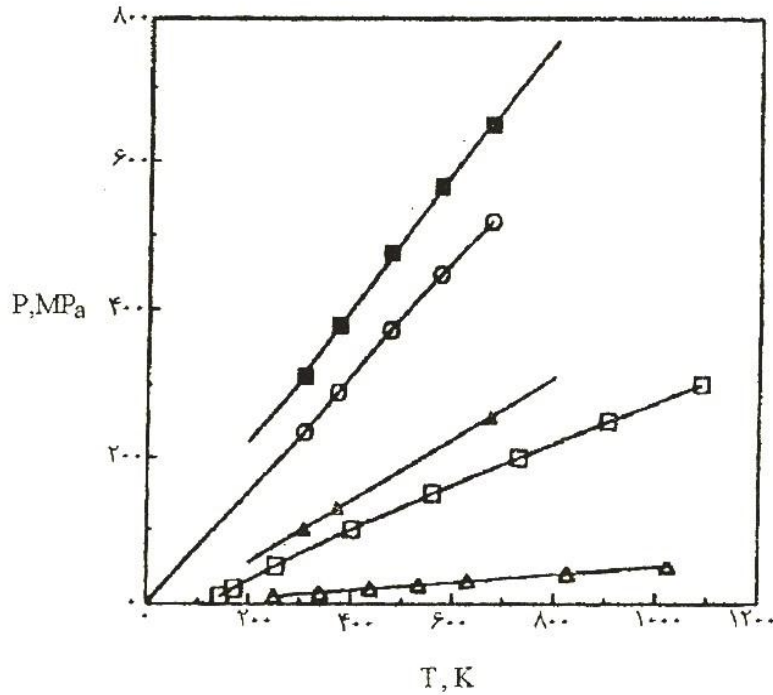
^۲ -Orthobaric



شکل (۵-۱): چگالی اورتوباریک بر حسب دما برای یک سیال نوعی [۱]

۵-۳-۱ فشار بر حسب دما برای هم حجم ها

قاعده تجربی دیگری که از مدت‌ها قبل شناخته شده است مربوط به رفتار فشار بر حسب دما برای هم حجم‌های مختلف یک سیال است. گزارش شده است که چنین منحنی‌هایی تقریباً رفتار خطی دارند. هم حجم‌های مختلف N_2 در شکل (۶-۱) نشان داده شده است [۱].



شکل (۶-۱): P بر حسب T برای چگالی ۵ (△)، ۱۷ (□)، ۲۰ (▲)، ۲۷ (○) و ۲۹ (■) مول بر لیتر برای سیال N_2 [۱].

۶-۳-۱ خط زینو

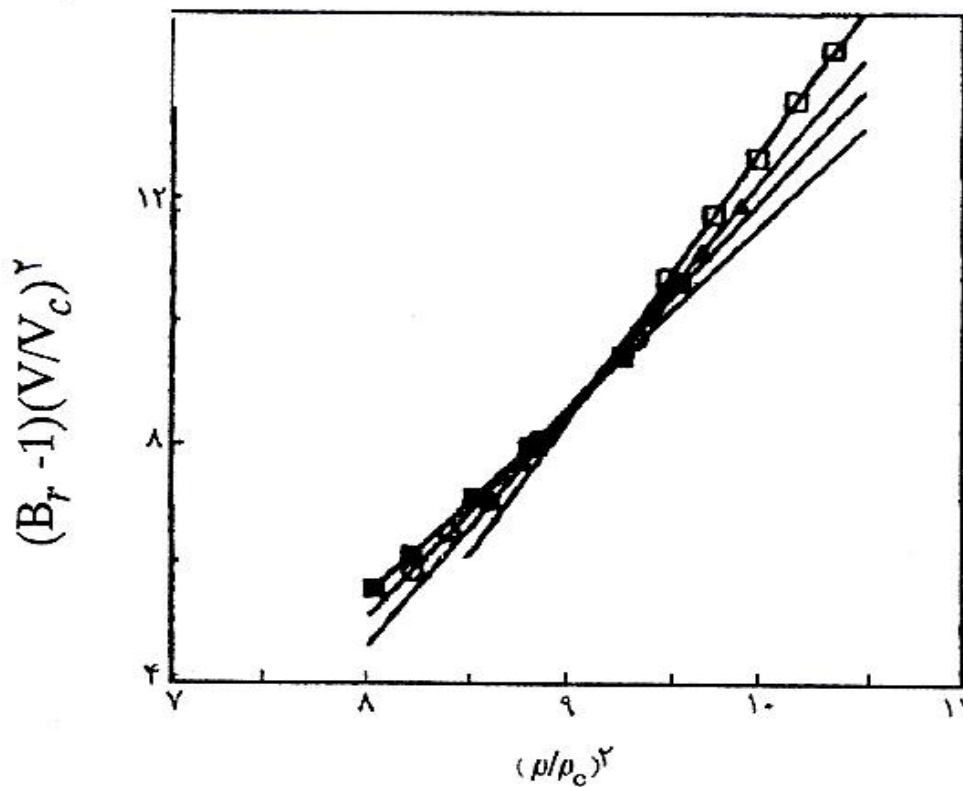
قاعده خط زینو از سال های بسیار قبل تحت نامهای مختلف به طور تجربی مشاهده و گزارش شده است. اگر نمودار T بر حسب ρ برای مقادیر مختلف $Z = PV/RT$ یک سیال رسم شود فقط برای $Z=1$ رفتار کاملاً خطی مشاهده می شود که به خط زینو معروف است. معادله خط زینو عبارت است از [۱]:

$$\frac{T}{T_Z} + \frac{\rho}{\rho_Z} = 1 \quad (۲۶-۱)$$

که پارامترهای T_Z و ρ_Z محل تقاطع منحنی T بر حسب ρ به ازای $Z=1$ به ترتیب با محورهای دما و چگالی است که مقادیرشان را باید به طور تجربی تعیین کنیم.

¹-Zeno

براساس این قاعده ضریب کشیدگی کاهش یافته، همدماهای مختلف یک سیال برحسب چگالی (یا حجم) همگی از یک نقطه می گذرند که این نقطه به نقطه کشیدگی مشترک^۱ معروف است. هوانگ^۲ و اکانل^۳ وجود این نقطه را برای بیش از ۲۵۰ مایع مختلف به طور تجربی تایید کردند [۱].



شکل (۷-۱) : نقطه کشیدگی مشترک برای دی متیل بوتان (DMB) [۱]

¹ -The common bulk modulus point

² -Huang

³ - O'Connell

فصل دوم

بررسی اجمالی

نظریه های مورد

استفاده در

سیالات چگال

۱-۲ مکانیک آماری و تابع توزیع احتمال

مکانیک آماری، شاخه ای از فیزیک است که در آن سامانه های ماکروسکوپی، از دیدگاه میکروسکوپی یا مولکولی مورد مطالعه قرار می گیرند. هدف مکانیک آماری، پیشگویی و درک پدیده های ماکروسکوپی و محاسبه خواص آن ها از روی خواص مولکول های منفرد سازنده آن سیستم است.

تحقیقات امروزی در مکانیک آماری، از بحث های پیچیده ریاضی در مورد فضای کلی، تا محاسبات تقریباً تجربی، که بر اساس مدل های مولکولی ساده ولی مفید بنا شده است، تغییر می کند. بررسی سامانه های تعادلی را معمولاً ترمودینامیک آماری می گویند [۲].

یکی از مشکلاتی که در ترمودینامیک آماری با آن مواجهیم این است که تعداد حالت های میکروسکوپی بسیار زیادی برای یک سامانه وجود دارد که از یک طرف همگی با اطلاعات ما از سیستم سازگاری دارد و از طرف دیگر خواص سیستم به این وابسته است که در کدام حالت (از لحاظ میکروسکوپی) قرار دارد. به همین علت ساختار مایعات و چگونگی قرار گرفتن مولکول های آن توسط کمیت های احتمال و توابع توزیع مولکولی بیان می شود.

تابع افراز نحوه قرار گرفتن فضایی مولکول های مایع، در یک میانگین زمانی است و ساختار مایع را ارائه می دهد.

باید دقت شود که از نظر آماری تعداد زیادی ذرات وجود دارد. به طور مثال در یک مول گاز $6,02 \times 10^{23}$ مولکول وجود دارد که غیر ممکن است هر کدام تک تک بررسی شود، لذا توزیع مولکول ها نسبت به هم قابل اهمیت است. در آمار تعادلی، تنها تابع توزیع در میانگین های زمانی مورد نظر است.

از جمله تابع توزیعی که برای توصیف رفتار سیال معرفی می شود، تابع توزیع شعاعی است.

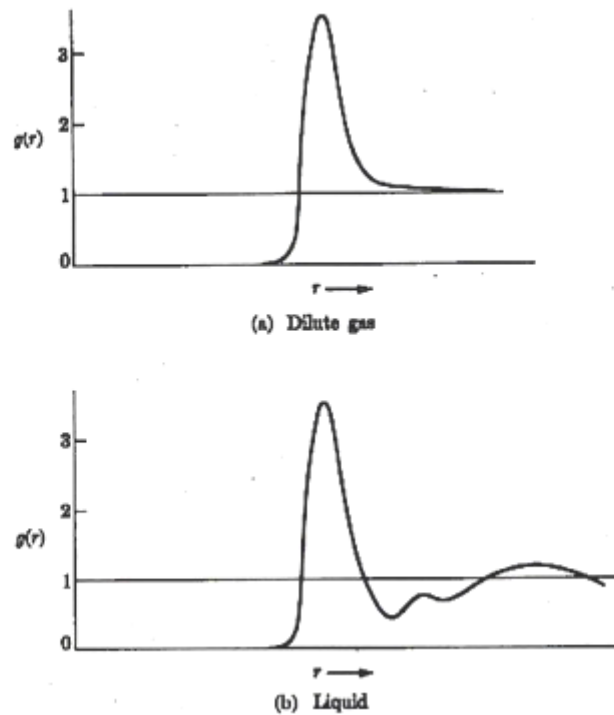
۲-۲ تابع توزیع شعاعی (RDF)

تابع توزیع شعاعی^۱ به صورت نسبت چگالی تعداد موضعی در فاصله r از مولکول مرکزی به چگالی تعداد توده ای تعریف می شود:

$$g(r) = \rho(r) / \rho \quad (۱-۲)$$

تابع $g(r)$ در فواصل کوچک r به سمت صفر می رود یعنی ملکول ها سخت می شوند و احتمال ورود یک مولکول به ناحیه دافعه دو مولکول دیگر کم است.

وقتی r به سمت بی نهایت برود اثر ملکول مبداء از بین می رود و $g(r)$ به سمت یک میل می کند.

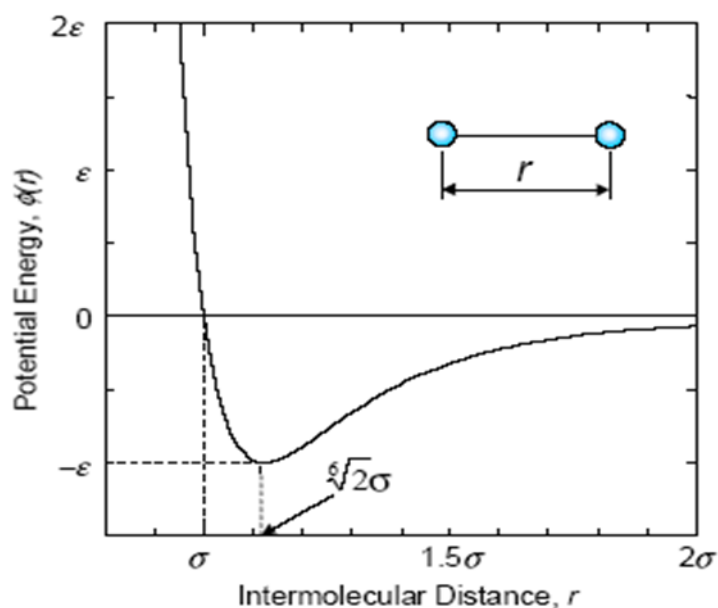


شکل (۱-۲): تابع توزیع شعاعی آزمایشی برای (a) گاز رقیق و (b) مایعات در هر دو مورد پیک بلند در $r=r^*$ (پتانسیل لنارد جونز (۶-۱۲)) روی می دهد [۱].

۲-۳ انواع توابع پتانسیل بین مولکولی (الگوهای پتانسیل بین مولکولی)

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات به این علت که نمی توان از برهم کنش های بین مولکولی صرفنظر کرد، بایستی انرژی پتانسیل مربوط به برهم کنش های بین مولکولی را مورد توجه قرار داد. این امر با استفاده از تابع افراز مولکولی قابل انجام نیست. به طور کلی از شکل ریاضی انرژی پتانسیل که تاثیر متقابل بین مولکول ها را توصیف می کند اطلاعی وجود ندارد. اما یک سری الگوهای پتانسیل بین مولکولی می تواند از طریق روش های تجربی و یا ملاحظات نظری به دست آید.

هر تابع پتانسیل مشخصه هایی دارد یکی σ قطر برخورد، فاصله ای است که در آن $U(r) = 0$ است. دیگری r_m فاصله ای است که در آن انرژی حداقل مقدار خود $-\epsilon$ را دارد که ϵ ، عمق چاه پتانسیل است.



شکل (۲-۲): شماتیک مشخصه های یک تابع پتانسیل فرضی

اکنون به بررسی چند الگو تابع پتانسیل می پردازیم.

۱-۳-۲ پتانسیل کره سخت

پتانسیل کره سخت^۱ از این قرار است:

$$u(r) = \infty \quad r \leq \sigma \quad (۲-۲)$$

$$u(r) = 0 \quad r > \sigma \quad (۳-۲)$$

که σ قطر مولکولی است. بر اساس این مدل دو مولکول تا زمانی که بر هم مماس نشوند انرژی بر هم کنش ندارند ولی به محض تماس آن دو، پتانسیل با شیب نامحدود افزایش می یابد. در این پتانسیل سهمی برای جاذبه وجود ندارد و رفتار دافعه آن شبیه مولکول های واقعی است. لیکن شیب تندتری دارد. این پتانسیل در شکل (۳-۲) نمایش داده شده است [۱].

۲-۳-۲ پتانسیل کره نرم

یک تصحیح ساده برای پتانسیل کره سخت، مدل کره نرم^۲ یا دافعه بار نقطه ای است. در این پتانسیل نیز سهمی برای جاذبه وجود ندارد لیکن شیب تند دافعه مدل کرات سخت تعدیل شده است. از لحاظ ریاضی پتانسیل کره نرم از این قرار است [شکل (۳-۲) را ملاحظه کنید] [۱].

$$u(r) = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left[\frac{\sigma}{r} \right]^n \quad \text{و} \quad n > 3 \quad (۴-۲)$$

1- Potential Hard-Core

2 - Potential Soft-sphere