

بنام خداوند بخشنده مهربان



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

۱۷۰۲۳

پایان نامه کارشناسی ارشد

مدل خوشه ای ساده برای مایعات

سامان علوی شوشتری

با راهنمایی :

آقای دکتر غلامعباس پارسا

دی ماه ۱۳۷۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران  
تهیه مدارک

بِسْمِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

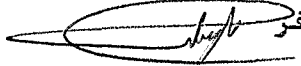
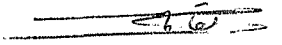

"بنا خدا"

مدل خوشه‌ای ساده برای مایعات

توسط:

سامان علوی شوشتری

این پایان نامه در جلسه مورخ ۱۷/۱۰/۷۰ کمیته پایان نامه متشکل از اساتید ذیل مورد بررسی و تأیید قرار گرفت:

- ۱- (استاد راهنما) دکتر غلامعباس پاسا فر 
- ۲- (استاد کمیته تخصصی) دکتر علی مقاری 
- ۳- (مسئول کمیته کارشناسی ارشد دانشکده) دکتر مهدی میرنصر 

تقدیم به پدر و مادر

## سیاسگزاری

از جناب آقای دکتر غلامعباس یارسیافر،  
استاد راهنمای اینجانب، که در تمامی مراحل  
تهیه این پایان نامه راهنما و مشوق من بوده اند  
نهایت سیاسگزاری را دارم .

## فهرست

### فصل اول - ترمودینامیک مایعات از دیدگاه کلاسیک

۱	مقدمه
۴	۱-۱ تعریف مایع و دیاگرام فاز
۸	۲-۱ خواص کپه‌ای مایع
۸	۲-۱ (الف) تراکم پذیری مایعات
۱۰	۲-۱ (ب) انبساط حرارتی مایعات
۱۲	۲-۱ (ج) ظرفیت گرمایی مایعات
۱۳	۳-۱ پدیده‌های انتقال در مایعات
۱۴	۳-۱ (الف) انتشار
۱۵	۳-۱ (ب) ویسکوزیته
۱۶	۳-۱ (ج) هدایت حرارتی
۱۷	۴-۱ اثرات سطحی در مایعات
۱۸	۵-۱ فشار بخار مایعات

### فصل دوم - ترمودینامیک مایعات از دیدگاه آماری

۲۲	۱-۲ نظریه گازهای غیرکامل
۲۲	۲-۲ نظریه ساختارهای با اهمیت
۲۷	۳-۲ نظریه لنارد - جونز و دنشایر
۳۰	۴-۲ (الف) نظریه تابع توزیع
۳۷	۴-۲ (ب) تعیین تابع توزیع شعاعی به طور نظری
۳۳	۵-۲ نظریه اختلال برای مایعات
	- چهار -

## فصل سوم - مدل خوشه‌ای برای مایعات

- ۱-۳ مدل ۵۲  
۲-۳ معادله حالت و انتروپی آرگون مایع ۵۳  
۲-۳ (الف) استخراج معادله حالت ۵۹  
۲-۳ (ب) انتروپی براساس مدل خوشه‌ای ۵۹

## فصل چهارم - ارزیابی مدل خوشه‌ای

- ۱-۴ بررسی انرژی داخلی سیال ۸۶  
۲-۴ اثر مقدار  $c$  بر روی پارامتر  $a(T)$  ۸۷  
۳-۴ بررسی رفتار  $c$  و  $v_{ex}$  برای آرگون ۸۸  
۲-۴ ارزیابی و تعمیم معادله حالت براساس مدل خوشه‌ای ۹۱  
۵-۴ انتروپی محاسبه شده براساس مدل خوشه‌ای ۹۸  
۶-۴ نتیجه‌گیری و کارهای آینده ۹۹

## چکیده

مدل ساده‌ای برای مایعات توسعه داده می‌شود، که در آن خوشه‌ها به عنوان اساس ساختار مایع در نظر گرفته می‌شوند. با استفاده از این مدل تابع تقسیمی برای مایعات استخراج می‌گردد که حاوی پارامتر  $c$ ، اندازه خوشه، است. با استفاده از این تابع تقسیم، معادله حالتی برای مایع به دست می‌آید که شبیه معادله وان در والس بوده، ولی دارای  $c$  به عنوان پارامتر سوم است. در مقایسه با معادله حالت وان در والس و ردلیخ - وانگ، معادله به دست آمده تطبیقی بسیار بهتر با نتایج تجربی نشان می‌دهد. در حد چگالی‌های پایین نیز، رفتار صحیح از خود نشان می‌دهد. انتروپی نیز محاسبه شده، و بخصوص در دماهای پایین، تطبیق خوبی با نتایج گزارش شده به دست می‌آید. مدل محل صحیح انتقال فاز مایع - بخار را نیز پیش‌بینی می‌کند.

مدل برای مایعات مولکولی نیز توسعه داده شده است. در تمام موارد مورد مطالعه، تطبیق خوبی بین پیش‌بینی‌های معادله حالت و نتایج تجربی حاصل می‌آید. پیش‌بینی به دست آمده برای انتروپی نیز مناسب است.

پارامترهای موجود در این مدل همگی دارای تفسیر فیزیکی هستند.



## ترمودینامیک مایعات از دیدگاه کلاسیک

## مقدمه

برای بنانمودن یک نظریه مکانیک آماری از ماده ، باید مبنای مولکولی خواص مشخصه هر کدام از حالت‌های ماده را تعیین کرده در این مقدمه خواصی از مایع که برای ابداع نظریه مایعات مورد نیاز هستند ذکر می شوند. در ادامه فصل اول در مورد هر کدام از این خواص مفصلتر بحث خواهد شد.

سه حالت عمده ماده بر حسب خواص چگالی ، میزان پیوستگی<sup>۱</sup> و صلب بودن از یکدیگر متمایز می شوند. بر مبنای این خواص حالت‌های جامد و گاز را به خوبی می توان تمیز داد ، ولی مایع دارای خواصی بین این دو حالت می باشد.

در زیر نقطه بحرانی ، جامد و مایع سطح آزاد تشکیل می دهند (گرچه در مایع این سطح بیشتر تحت تأثیر فشار بخار قرار می گیرد). چگالی مایع تنهابه میزان اندکی از جامد کمتر است و با ذوب شدن یک جامد معمولاً " پنج درصد انبساط مشاهده می گردد. جامد و مایع در دما و فشار خارجی مشخص حجم معینی دارند. از این نظر جامدات و مایعات از گازها که سطح آزاد تشکیل نمی دهند و حجمی مستقل از ظرف خود ندارند ، متمایز می شوند. خواص ذکر شده به تراکم پذیری ماده مربوط می گردند. جامد و مایع هر دو تراکم پذیری کوچکی دارند ، در حالی که گازهای رقیق بسیار تراکم پذیر بوده و این تراکم پذیری در چگالیهای بالا کاهش می یابد.

۱- cohesion

۳- free surface

۲- rigidity

دردهای زیردمای بحرانی ، فشردن گاز همواره به معین آن منجر می شود . بالای دمای بحرانی ، گازها حتی در چگالیهای قابل مقایسه با مایعات از خود سطح آزاد نشان نمی دهند . می توان نتیجه گرفت که در زیردمای بحرانی ، مایعات از بعضی جهات به جامدات شبیه هستند .

ولی همانگونه که مطالعه بر روی صلبیت نشان می دهد ، این شباهت کامل نیست . جامدات صلب بوده و می توانند با وجود نیروهای برشی در حالت تعادل باقی بمانند . برای جامدات کشسان ساده ، این تعادل توسط یک رابطه خطی (رابطه هوک) بین نیروی برشی و میزان فشردگی بیان می شود . در مقابل مایعات و گازها تحمل هیچ گونه نیروی برشی ندارند (هرچند هم که کوچک باشد) و تحت اثر آن جاری می شوند . خاصیت جاری شدن برای دسته بندی مایعات و گازها تحت دسته مشترک سیالات مورد استفاده قرار می گیرد . رفتار سیالات در برابر نیروی برشی به وسیله قانون نیوتن بیان می شود .

نواحی تغییر فاز مربوط به ذوب و تبخیر ، از طریق ترمودینامیکی به وسیله معادله کپلرین مشخص می شوند . این رابطه تغییر حجم واحد جرم ماده در اثر تغییر فاز ،  $\Delta V$  ، رابطه دما  $T$  ، فشار  $P$  و گرمای نهان (ذوب یا تبخیر) واحد جرم ارتباط می دهد .

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (1-1)$$

برای ذوب (جامد)  $V - V(\text{مایع}) = \Delta V$  و برای تبخیر (مایع)  $V - V(\text{بخار}) = \Delta V$  است . برای عمل تبخیر  $\Delta V$  همواره مثبت بوده و افزایش فشار همواره باعث افزایش دمای تبخیر می گردد . در هنگام ذوب ،  $\Delta V$  برای اکثر مواد مثبت خواهد بود (که استثنای مهم این قاعده آب ، بیسموت ، ژرمانیم و قلع هستند) . در هنگام ذوب میزان صلبیت ماده به شدت کاهش می یابد ولی سطح آزاد باقی مانده و چگالی زیاد تغییر نمی نماید . در هنگام تبخیر سطح آزاد از بین رفته و چگالی به فشار اعمال شده وابسته می شود .

بابه کارگیری استدلالهای ساده و بخصوص بادر نظر گرفتن وابستگی  
 چگالی به دما، خواص ذکر شده را به طور کیفی می توان درک کرده. افزایش  
 دما را می توان به صورت افزایش انرژی کل مولکولهای متشکله ماده  
 دانست. برای مولکولهای ساده (مانند گازهای بی اثر) افزایش دما  
 باعث تغییر در انرژی داخلی مولکول نشده و ماهیت پتانسیل بین  
 مولکولی تغییر نخواهد کرد. در نتیجه افزایش دما باید باعث تغییر در  
 آرایش فضایی نسبی مولکولها و نحوه سیر آنها شود. به نظری رسد که سه  
 فاز ماده را باید بر اساس آرایش مولکولها در فضا از یکدیگر متمایز نمود.  
 اگر جرم مولکولی ماده ای معلوم باشد، دانستن چگالی آن به ما  
 اجازه خواهد داد تا فاصله مولکولی متوسط را محاسبه کنیم. افزایش کم  
 حجم جامد در اثر ذوب شدن و تفاوت زیاد حجم جامد و گاز (در شرایط عادی  
 فشار و دما) نشان می دهد که در مایع فاصله بین مولکولی تنها اندکی  
 بیش از جامد است (حدود  $1/2$  برابر) در حالی که در یک گاز این فاصله  
 خیلی زیادتر است (تا حدود ۱۰ برابر). چون در بین مولکولهای یک جامد  
 تنها فضای اندکی موجود است می توان نتیجه زیر را از وضعیت فیزیکی  
 سه حالت ماده گرفت. مولکولهای تشکیل دهنده یک جامد بلورین در  
 فضا دارای آرایشی منظم بوده و نیروی بین مولکولی اثری تعیین کننده  
 بر خواص مجموعه خواهد داشت. در گازها مولکولها اساساً نامنظم بوده  
 و مسیر حرکت آنها تقریباً "در تمام اوقات از یکدیگر مستقل خواهد بود. در یک  
 مایع مولکولها مانند جامد به یکدیگر نزدیک نخواهند بود و با وجودی که  
 مولکولها همواره در مجاور هم باقی می مانند، انرژی جنبشی برای غلبه  
 بر اثر منظم کننده انرژی پتانسیل کافی خواهد بود. در نتیجه نظم  
 فضایی مولکولها در مایع محلی یا کوتاه برد خواهد بود. نظم بلند برد  
 موجود در بلور با افزایش حرکتهای مولکولی از بین می رود.  
 بر اساس این مدل نظری، یک بلور ایده آل به عنوان حالت حدی  
 ماده در چگالیهای بالا در نظر گرفته می شود. ذرات به علت وجود نیروهای  
 بین مولکولی قوی مفید شده اند تا در نزدیکی وضعیت تعادلی متوسط خود در  
 شبکه باقی بمانند. کل شبکه را از تکرار پیوسته یک واحد اساسی  
 ساختمانی (سل واحد) می توان بدست آورد. انرژی جنبشی ذرات به

نوسان آنها حول موقعیت تعادلیشان در شبکه محدود است . حالت حدی این مدل در چگالیهای پایین ، وضعیت نامنظم موجود در یک گاز رابه خوبی نشان می دهد . برخلاف حالت حدی در چگالیهای بالا ، انرژی جنبشی تعیین کننده خط سیر ذرات است . انرژی پتانسیل تنها یک اثر اختلال کننده در طی برخوردهای بین ذرات دارد .

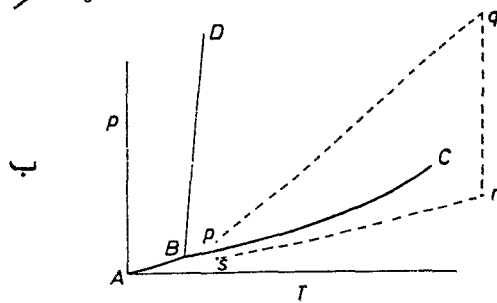
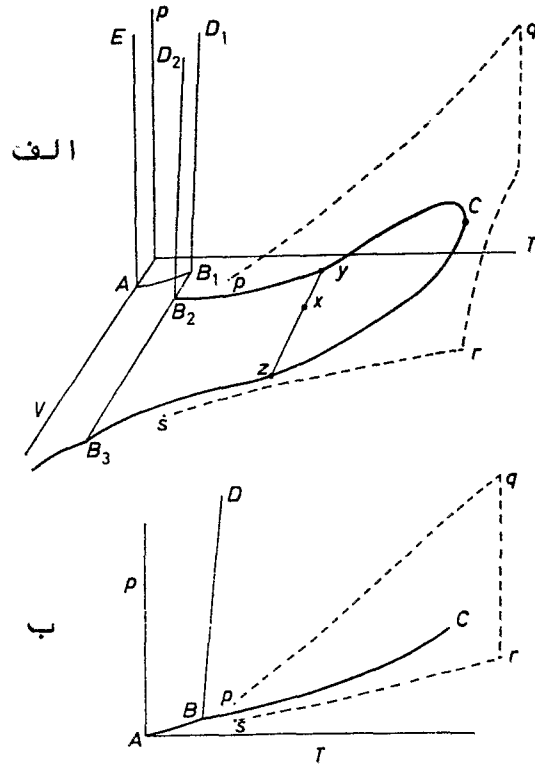
طبق این مدل ، مایع مجموعه ای از ذرات است که به حدی به یکدیگر نزدیکند که به طور پیوسته میدان نیروی همسایه ها را احساس می کنند ، ولی قدرت انرژی جنبشی در آنان به گونه ایست که مانع از پایداری یک ساختار شبکه ای می گردد . در ادامه فصل اول بیشتر در مورد خواص ذکر شده بحث می شود . برخی خواص دیگر مایعات نیز مورد بررسی قرار می گیرد . برای مطالعه بیشتر در مورد ترمو دینامیک مایعات به مرجع ۱ رجوع شود .

### ۱-۱ تعریف مایع و دیاگرام فاز

فاز مایع معمولا " بدین گونه تعریف می شود که حالتی از ماده است که هنگامی که در ظرفی بسته قرار داده می شود ، شکل آن ظرف را به خود می گیرد ولی لزوما " تمام حجم آن را اشغال نمی نماید . اولین خاصیت مایع را از جامد و دومین خاصیت مایع را از گاز متمایز می سازد . با وجودی که این تعریف ساده ممکن است برای بسیاری از مقاصد کافی باشد ، ولی در بیان ارتباط بین سه فاز عمده ماده خیلی عمیق نمی شود .

هنگامی که جامد بلورین حرارت داده می شود ، در دمایی که تابع فشار اعمال شده می باشد ، به مایع یا گاز تبدیل می شود . دردمای ذوب یا انصعید ، جامد بایکی از حالت های سیال می تواند در تعادل باشد . تنها در یک دما و فشار ثابت است که سه فاز یک ماده خالص می توانند در تعادل با یکدیگر باشند . این محدودیت از قانون فازهای گیبس ناشی می شود . در نمودار دوی بعدی فشار - دما که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است ، یک فاز مجزا بایک سطح ، دو فاز که به طور همزمان موجود باشند بایک خط و تعادل بین سه فاز بایک نقطه (محل تقاطع سه خط) مشخص می شود . در شکل ۱-۱ (الف) حجم مقدار معینی از ترکیب ، فرضا " یک مول ، به صورت تابعی از فشار و دما نشان داده شده است . اگر این

مقدار ماده در ظرفی قرار داده شود که فشار، حجم و دمای آن با نقطه  $x$  مشخص شود، ظرف حاوی مایع با مشخصات نقطه  $y$  و گاز با مشخصات نقطه  $z$  خواهد بود. چون حجم مولی کل ظرف برابر  $x$  است، می توان دریافت که نسبت جرمهای دو فاز  $(m_y/m_x)$  برابر با نسبت طولهای  $(xz/xy)$  خواهد بود.



شکل ۱-۱ (الف): سطح  $(P, V, T)$  برای جرم معینی از یک ماده ساده  
و (ب) تصویر  $(P, T)$  همین سطح.

خطی که دو فاز در حال تعادل را به هم متصل می کند و موقعیت یک نقطه بر روی آن، معیاری از مقدار نسبی فازها باشد، خط اتصال خوانده می شود. با توجه به این تعریف می توان دید که تمام نقاط روی منحنی  $B_2C$  مربوط به حالت مایع هستند، زیرا نشان دهنده مایع در حال تعادل با مقدار بسیار اندک گازی باشند و تمام نقاط روی خط  $B_3C$  بخار در تعادل با مقدار بسیار کمی از مایع می باشد. منحنی  $B_2C$  منحنی مایع اشباع و  $B_3C$  منحنی بخار اشباع خوانده می شود. تمام نقاط واقع بر سطح

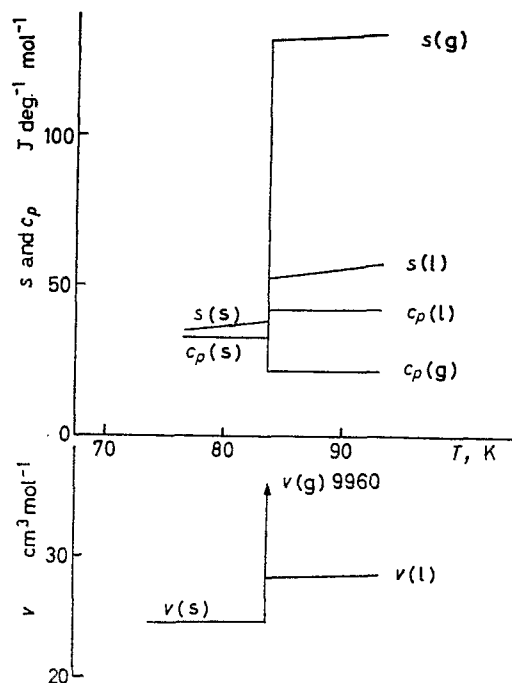
انحنادار سمت راست خط  $B_2D_2$  نشان دهنده حالت سیال بوده و این نقاط را به هیچ طریق اصولی نمی توان به مایع یا گاز نسبت داد. به همین علت نقطه P که شاید واضحاً "یک مایع بنظر آید می تواند به نقطه S که واضحاً "گاز بنظر می آید، برده شود، بدون این که تغییر فازی روی دهد یا سطح حلالی مانند آن که  $\gamma$  را از  $z$  جدای سازد، ظاهر گردد. بدون این که فشار، حجم یا دمای سیال را به نحوی تغییر دهیم که سیال وارد ناحیه دوفازی  $B_2CB_3$  گردد، به هیچ طریق نمی توانیم سیال نقطه P را از سیال نقطه S متمایز سازیم. تنها تفاوتی از مرتبه هزار برای چگالی دوسیال است که آن دورا متمایزی سازد. در دماها و فشارهای بالاتر و بخصوص در اطراف نقطه بحرانی گاز-مایع، هر تلاشی برای تقسیم حالت سیال به مایع و بخار تصنعی می شود. با این وجود، غالباً "از کلمه مایع برای توصیف سیال نزدیک منحنی  $B_2C$  استفاده می شود. در چند دهه اخیر اطلاعات زیادی جمع آوری شده است که نشان می دهد حالت سیال گاز و مایع تشابه ساختاری زیادی را دارند و هر دو با حالت بلورین آن ترکیب تفاوت دارند. برخی از این شواهد از شبیه سازی کامپیوتری مجموعه ای از ذرات نتیجه شده اند ولی غالب آنها نتیجه مطالعه مستقیم ساختار مایعات و گازهای فشرده با استفاده از پراش اشعه X و نوترن می باشد.

طرح پراش یک مایع بسیار شبیه طرح پراش همان ماده در حالت گازیست (به شرط این که دمای گاز بالای دمای بحرانی بوده و چگالی آن دو قابل مقایسه باشد). طرح پراش هر دو کاملاً "متفاوت از طرح پراش جامد می باشند. مطالعه پراش روی گازهای فشرده مشکل بوده و اکثر اندازه گیریها تنها در سه دهه اخیر انجام گرفته است. قبلاً "از این امر که گازهای رفیق دارای طرح پراش اشعه X نبودند (به جز طرحهای مربوط به ساختار داخلی مولکول) برای نتیجه گیری عکس، یعنی تشابه حالت مایع با جامد استفاده می شد. در همان دوره، به کار گرفتن نظریه های آماری بر مبنای مدل سل این اشتباه را تشدید

نموده. در این مدل فرض می شود که هر مولکول محدود است تا در یک سل که توسط نزدیکترین همسایگان آن ایجاد شده است حرکت نماید.

در حوالی نقطه سه گانه تغییر حالت جامد به مایع یا مایع به گاز شدید بوده و خواص تعادلی ماده به طور ناپیوسته در طی یک انتقال مرتبه اول تغییر می نمایند. تغییر انتروپی مولی، ظرفیت گرمایی و حجم آرگون در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. خواص دیگر مانند ضریب انبساط حرارتی، ضریب تراکم پذیری، ضریب شکست و ثابت دی الکتریک رفتار مشابهی را نشان می دهند.

در حوالی نقطه سه گانه میزان تغییرات خواص سیستم در انتقال جامد به مایع کمتر از انتقال مایع به گاز است ولی در فشارهای بالا



شکل ۱-۲: تغییرات انتروپی ( $s$ )، ظرفیت گرمایی ( $c_p$ ) و حجم ( $v$ ) مولی

در نقطه سه گانه آرگن.

وضعیت بسیار متفاوت است، زیرا در حالی که ناپیوستگی جامد - مایع در حد جزئی تحت تاثیر فشار قرار می گیرد (به شکل تقریباً "عمودی شیب منحنی BD در شکل ۱-۱ توجه شود)، ناپیوستگی مایع - گاز کاهش می یابد. میزان کاهش ناپیوستگی در ابتدا کند بوده ولی با غیرقابل تمایز شدن دو فاز در نزدیکی نقطه بحرانی، به سرعت میزان ناپیوستگی کاهش می یابد.