

مروری بر آخرین پیشرفت‌ها در تئوریهای مربوط به محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها و مایعات ، ۱ - اصول

حمید مدرس

استادیار دانشکده مهندسی شیمی

دانشگاه صنعتی امیر کبیر

خشایار بدیعی

دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

چکیده:

محاسبه خواص $P\rho T$ یا PVT در سیستمهای ترمودینامیکی گاز و مایع، رهگشای تعیین سایر خواص این سیستمها می باشد. بدین منظور تاکنون روشهای محاسباتی و معادلات گوناگونی، چه براساس مقادیر تجربی و چه تئوریک و یا مخلوطی از هر دو پیشنهاد گردیده اند. هدف از این مقاله شناساندن روشهای تئوریک به منظور محاسبه این خواص می باشد، که برای نیل به آن، معادلات حالت ویربال و تراکم پذیری و سپس، با توجه به آنها، سه تئوری اغتشاش، معادله انتگرالی و تغییرپذیری ارائه می شوند، و آنگاه برای حل همزمان معادلات حاصل در تئوریهای حاضر معادله ارنشتین-زرنیک و روشهای حل آن، که شامل معادلات بستاربرکاس - یوبک، زنجیر فوق شبکه ای و راجرز-بانگ و همچنین روش تقریب متوسط کروی می باشد، ارائه می گردد.

A Review On The Latest Advancements In Theories for Calculation of Thermodynamic Properties of Gases and Liquids. "Part 1 The principles"

Hamid Modarress

Assistant Professor in Chemical Eng. Dept.
Amirkabir University of Technology.

Khashayar Badi'i

MS. Student of Chemical Engineering
Amirkabir University of Technology.

Abstract:

Calculations of "PVT or $P\rho T$ " Properties in thermodynamic systems of gases and liquids leads to determination of other properties for these systems. Many calculation methods and various equations based on experimental data or theoretical grounds have been proposed. The purpose of this paper is to introduce theoretical methods for the calculations by means of "Virial" and "Compressibility" equations and then to present the theories of "Perturbation", "Integral", and "Variational".

To have a simultaneous solution for the equations derived from the theories, "Ornstein-Zernike Function" and its solutions which include "Percus-Yevick", "Hypernetted Chain", and "Rogers-Young" closure equations are introduced. Also the "Mean-Spherical Approximation" is discussed.

(۱) مقدمه

جونز (۱۹، ۲۰، ۴۱، ۴۵)، چاه مربعی (۱۹، ۲۰، ۴۱، ۴۵)، چاه مثلثی (۴۵)، باکینگهام (۱۹)، باکینگهام کناره (۱۹)، باکینگهام اصلاح شده (تابع پتانسیل Exp-۶) (۱۹، ۲۰)، کیهار (۲۰)، مدل کسوم (۱۹)، استوک-میر (۱۹، ۲۰)، گوسی (۹)، مراکز نقطه ای دافعه (۱۹، ۳۲) و مونتر (۴) اشاره نمود.

به هر ترتیب وجود نیروهای بین ملکولی ایجاد حالت غیر ایده آلی می نماید، که در نتیجه نیاز به معادلات حالت جدید احساس می گردد. تاکنون روشها و تئوریهای گوناگونی بدین منظور پیشنهاد گردیده اند، که «معادله حالت ویرال» مشهورترین آنها بوده و «تئوری دینامیک ملکولی» و استفاده از «روش مونتر کارلو» در حل انتگرالهای موجود دقیقترین آنها می باشند.

آنچه در این مقاله مورد نظر است، معرفی تئوریهای موجود (بجز تئوری دینامیک ملکولی) جهت بررسی و اندازه گیری خواص PVT (یا $P\rho T$) سیستمهای ترمودینامیکی غیر ایده آل (گاز و مایع) می باشد و به همین دلیل به ارائه سه تئوری اغتشاش، معادله انتگرالی و تغییرپذیری که به ترتیب معرفی می گردند می پردازیم.

هدفی که در تهیه این مقاله محرک اصلی می باشد، آشنا نمودن علاقمندان به رشته های مهندسی شیمی، فیزیک و مکانیک با یکی از موارد استفاده ترمودینامیک آماری و کاربرد آن در بررسیهای عملی می باشد. باکمال تأسف، بخصوص در مورد رشته مهندسی شیمی، اغلب دانشجویان و متخصصین، نسبت به این بخش از ترمودینامیک علاقه کمتری نشان داده و به دلیل پیوند آن با مباحث تئوریک و ریاضیات پیشرفته از آن گریزان می باشند. امید است که با ملاحظه این مقاله تا

بررسی یک سیستم ترمودینامیکی بوسیله خواص موجود در آن امکان پذیر می باشد. محاسبه این خواص از قبیل آنتالپی، آنتروپی و... با استفاده از سه خاصیت «فشار-حجم-دما» (PVT) یا «فشار-دانسیته-دما» ($P\rho T$) امکان پذیر است. ولی پیش از هر چیز نیاز به ایجاد رابطه ای میان این سه خاصیت اصلی احساس می گردد. معادله ای که این شرایط را برقرار می نماید، معادله حالت می باشد که ساده ترین شکل آن معادله حالت گاز ایده آل می باشد.

معادله حالت گازهای ایده آل بر پایه عدم وجود نیروهای بین ملکولی و دوری ذرات موجود در سیستم از یکدیگر بنا می گردد. این فرضها صرفاً در مورد گازهای تک اتمی در فشارهای پایین قابل قبول بوده و از دقت کافی برخوردار می باشند، ولی در مورد سیستمهایی که در آن ملکولها چند اتمی بوده و فشار نیز بالا می باشد این معادله از خطای زیادی برخوردار می باشد، که مسبب آن نیز وجود همین دو فرض است. اولین رابطه ای که در آن تلاش گردید تا فرضهای فوق تعدیل گردد، معادله «واندروالس» بود که به سال ۱۸۷۳م (۱۵) پیشنهاد گردید و شامل دو ترم، اثر نیروهای بین ملکولی به صورت دافعه و حجم ملکولی، می گردید که به ترتیب بر فشار و حجم سیستم تأثیر می گذاشتند.

آنالیز این رابطه بر اساس پتانسیل کره سخت (۱۰، ۸، ۱۹، ۲۰، ۴۱، ۴۵) بنا گردیده و صرفاً شامل عامل دافعه می باشد، که چندان باداده های آزمایشگاهی تطابق ندارد. به مرور و با پیشنهاد توابع پتانسیل جدید و کاملتر، فاصله میان نتایج تئوری و تجربی در حال پر شدن می باشد، که از این میان می توان به توابع پتانسیل ساترلند (۱۹، ۶، ۲۰)، لندن (۲۰)، یوکاوا-تیل (۲۷)، وود-ساکسان (۲۷)، می (۲۰، ۵)، لنارد-

حدودی شبه‌های موجود رفع گردند. (به مقاله دومی که متعاقب مقاله اخیر خواهد آمد و به بررسی موارد فوق می‌پردازد، توجه فرمایید).

(۲) معادلات حالت ویریا و تراکم‌پذیری: (۲۵.۴۱)

پایه اصلی تمامی معادلاتی که منتج از ترمودینامیک آماری می‌گردند، در توابع تقسیم می‌باشد. معادله حالت ویریا و تراکم‌پذیری نیز از این قاعده مستثنی نمی‌باشند. معادله حالت ویریا حاصل از آنالیز «تابع تقسیم بندادی Canonical Partition Fun. (۴۵، ۴۱، ۲۰، ۱۹)» بوده و معادله حالت تراکم‌پذیری از «تابع تقسیم بندادی بزرگ Grand Canonical Partition Fun. (۴۵، ۴۱، ۲۰، ۱۹)» نتیجه می‌گردند. این معادلات به ترتیب عبارتند از:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N! h_p^{3N}} \int \dots \int \exp(-\beta H_N) dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N \quad (1)$$

$$\equiv (V, T, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} Q(N, V, T) \lambda^N \quad (2)$$

که در آنها:

$$H_N = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N (p_{xn}^2 + p_{yn}^2 + p_{zn}^2) + U_N(x_1, y_1, \dots, z_N) \quad (3)$$

$$\lambda = \exp(\beta\mu), \quad \beta = 1/kT \quad (4)$$

حال به بررسی اجمالی هر یک از این معادلات حالت می‌پردازیم:

الف- معادله حالت ویریا

این معادله حاصل از آنالیز «تابع ویریا کلازیوس Clausius Virial Fun.» (۴۱) می‌باشد که به صورت زیر نمایش داده می‌شود.

$$V(r^N) = \sum_{i=1}^N r_i F_i \quad (5)$$

باتوجه به این رابطه و تعاریف «متوسط زمانی Time Average» و «متوسط مجموع Ensemble Average» (به ضمیمه الف

رجوع گردد) معادله ویریا به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \int \dots \int \left(\sum_{i=1}^N r_i \cdot \sum_{j \neq i}^N u(R_{ij}) \right) f_0^{(N)}(r^N, p^N) dr^N dp^N \quad (6)$$

در این معادله $f_0^{(N)}(r^N, p^N)$ تابع دانسیته احتمال در زمان مرجع ($t=0$) می‌باشد و به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$Q(N, V, T) = Q_N(V, T)$$

$$f_0^{(N)}(r^N, p^N) = \frac{h_p^{-3N}}{N!} \frac{\exp(-\beta H_N(r^N, p^N))}{Q_N(V, T)} \quad (7)$$

این تابع به صورت زیر نرماله می‌گردد:

$$\int \dots \int f_0^{(N)}(r^N, p^N) dr^N dp^N = 1 \quad (8)$$

اگر دانسیته n ذره از N ذره را به صورت زیر بنویسیم:

$$\rho_N^{(n)}(r^N) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U_N(r^N)) dr^{(N-n)}}{Z_N(V, T)} \quad (9)$$

که در آن $Z_N(V, T)$ «انترگرال پیکربندی Configuration Integral» می‌باشد که صرفاً شامل بخش وابسته به تابع پتانسیل تابع تقسیم بندادی بوده و مستقل از منتوم می‌باشد و به شکل زیر نمایش داده می‌شود:

$$Z_N(V, T) = \int_{V_1} \dots \int_{V_N} \exp(-U_N/kT) dr_1 \dots dr_N \quad (10)$$

و تابع توزیع n ذره را برای یک سیستم هموزن به شکل زیر تعریف کنیم:

$$\rho^n g_N^{(n)}(r^N) = \rho_N^{(n)}(r^n) \quad (11)$$

آنگاه معادله (۶) به رابطه زیر ساده می‌گردد (تمامی ذرات یکسان می‌باشند):

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{1}{6} \beta \rho \int R u(R) g(R) dR \quad (12)$$

و برای ذرات کروی:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \int_0^{\infty} u'(R) g(R) R^3 dR \quad (13)$$

در حالتی که تابع پتانسیل ناپیوسته باشد، معادله فوق نیز ناپیوسته می‌باشد که با استفاده از تعریف «تابع همبستگی زمینه Background Correlation Fun.» به شکل زیر:

$$Y(R) = \exp(\beta u(R)) g(R) \quad (14)$$

آنرا به صورت زیر می‌توان بازنویسی نمود که این معادله در تمام دامنه R پیوسته خواهد بود:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho \int_0^{\infty} R^3 Y(R) \frac{d}{dR} (\exp(-\beta u(R))) dR \quad (15)$$

از بسط معادله (۱۳) می‌توان به بسط ویریا به صورت زیر دست یافت: (۴۴، ۴۱، ۲۰، ۱۹، ۱۵)

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 + \rho B(T) + \rho^2 C(T) + \rho^3 D(T) + \dots \quad (16)$$

این معادله بخصوص در مورد گازها از کارآیی بسیار بالایی برخوردار می‌باشد.

ب- معادله حالت تراکم‌پذیری: (۴۱، ۱۵)

این معادله حالت بر اساس «تراکم‌پذیری همدم X_T » که به صورت زیر تعریف می‌گردد بنا گردیده است:

$$\frac{1}{\rho X_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{N, T} \quad (17)$$

محاسبات مربوط به آن بر پایه تابع تقسیم بندادی بزرگ (با معادله (۲)) می باشد و توابع احتمال و دانسیته به کار رفته در آن بر اساس این تابع تقسیم می باشند (نوشتن این توابع از حوصله این مقاله خارج می باشد. برای جزئیات بیشتر می توانید به مرجع (۴۱) رجوع نمایید). بدین ترتیب معادله (۱۷) را می توان به صورت زیر نوشت: (۴۱، ۱۴)

$$1 + \rho \int (g(R) - 1) dr = \rho kT x_T \quad (18)$$

که این رابطه به "معادله حالت تراکم پذیری" معروف می باشد.

۳) تئوریهای موجود

دو معادله حالت ویربال و تراکم پذیری، بخصوص معادله حالت ویربال بیشتر در سیستمهای ساده گاز قابل استفاده می باشند. (۱۵، ۱۹، ۲۰، ۲۵، ۴۱، ۴۵) از طرفی جوابهای حاصل از آنها نیز با هم اختلاف دارد. برای آنکه بتوان جوابهای بهتری از روشهای تئوریک بدست آورد، روشهای گوناگونی پیشنهاد گردیده اند که چهارتای آنها از اهمیت بیشتری برخوردار می باشند که به ترتیب عبارتند از:

۱- تئوری دینامیک ملکولی (۴۱، ۳۲، ۱۷، ۷)

Molecular Dynamic Theory (MD)

۲- تئوری اغتشاشی (۳، ۱۱، ۱۳، ۲۵، ۲۶، ۲۸، ۲۹، ۳۷، ۴۱)

Perturbation Theory (PT)

۳- تئوری معادله انتگرالی (۱۳، ۱۴، ۳۸، ۴۱)

Integral Equation Theory (IE)

۴- تئوری تغییر پذیری (۱، ۴۱، ۴۲، ۴۳)

Variational Theory (V)

از میان تئوریهای بالا تنها تئوری دینامیک ملکولی از جوابهای دقیقی برخوردار می باشد و سایر روشها منتهی به جوابهای تقریبی می گردند که در محدوده های خاص فشار و دما از دقت خوبی برخوردار می باشند. ولی محاسبات مربوط به تئوری دینامیک ملکولی به دلیل خصوصیات ویژه ای که دارد و برگشت به تئوری برخورد ملکولها با هم و تلاش در جهت در نظر گرفتن تأثیر تمامی ملکولها بر روی یکدیگر در یک سیستم، از پیچیدگی محاسباتی بسیاری برخوردار بوده و در این مقاله نیز بررسی آن در مد نظر نمی باشد و هدف ما بیشتر مطالعه روشهای تقریبی می باشد.

۳-۱) تئوری اغتشاشی

در حال حاضر این تئوری مطرح ترین روش موجود برای محاسبه خواص PVT گازها و مایعات و بررسی تعادلات فازی

می باشد. اساس این تئوری بر پایه فرض وجود سیستم مرجع بنا گردیده است. بدین ترتیب، که با فرض یک سیستم مرجع برای سیال مورد نظر و سپس ایجاد اغتشاش در اطراف آن، تلاش می گردد که حالت سیال فرضی را به حالت حقیقی آن نزدیک نمود. این تئوری با مطالعه بر روی انرژی آزاد هلمهولتز اضافی آغاز گردیده و سپس با استفاده از معادلات زیر تلاش می گردد تا معادله حالت مناسبی برای بررسی خواص PVT سیستم به دست آید.

$$\bar{A} = A^{ex} = -kT \ln \left(\frac{Z_N(V, T)}{V^N} \right) \quad (19)$$

$$p^{ex} = kT \left(\frac{\partial (\ln Z_N(V, T))}{\partial V} \right)_T \quad (20)$$

در تئوری اغتشاشی تابع پتانسیل به دو بخش مرجع و اغتشاشی تقسیم می گردد:

$$U_N = U_N^r + U_N^i \quad (21)$$

و با توجه به این رابطه انرژی آزاد هلمهولتز اضافی را نیز به صورت زیر می توان نوشت و به دو قسمت مرجع و اغتشاشی تقسیم نمود:

$$\bar{A}_N = \bar{A}_N^r + \bar{A}_N^p \quad (22)$$

محاسبه \bar{A}_N^r با استفاده از تعریف تابع پتانسیل مرجع به آسانی امکان پذیر می باشد و با استفاده از رابطه (۱۹) به صورت زیر رابطه بندی می گردد:

$$\exp(-\beta \bar{A}_N^r) = \frac{1}{V^N} \int \dots \int \exp(-\beta U_N^r) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (23)$$

در حل رابطه فوق دشواری اصلی در تعیین تابع پتانسیل مرجع مناسب می باشد که اغلب با تقریب بسیار خوبی آنرا برابر با پتانسیل کره سخت می گیرند. این موضوع با استفاده از بسط BLIP (۸) و صفر قرار دادن جمله دوم در آن امکان پذیر می گردد:

$$\frac{\bar{A}_N^r}{NkT} = \frac{\bar{A}_N^H}{NkT} - \frac{\rho}{2} \int (\exp(-\beta u^r) - \exp(-\beta u^H)) \times Y_r(R_{12}, \theta_1, \theta_2) dr_{12} d\theta_1 d\theta_2 \quad (24)$$

مسأله بعدی تعیین انرژی آزاد هلمهولتز اضافی بخش اغتشاشی می باشد که سعی گردیده آن را به صورت یک بسط چند جمله ای به صورت زیر حل نمود:

$$\frac{\bar{A}_N^p}{NkT} = \bar{A}_N^{-1} + \bar{A}_N^{-2} + \dots \quad (25)$$

بسته به دقت مورد نظر و شرایط دما و فشار موجود، از جملات با درجه بالاتر می توان صرف نظر نمود و بدین طریق مسأله را تا حد زیادی آسانتر نمود. مقدار جمله اول این بسط به صورت

زیر محاسبه می‌گردد: (۲۵)

$$\frac{\overline{\beta A_N}^{-1}}{N} = \frac{1}{2} \beta \rho \int g_r(R_{12}, \theta_1, \theta_2) u^p(R_{12}, \theta_1, \theta_2) dr_1 d\theta_1 d\theta_2 \quad (26)$$

و جمله دو به صورت زیر به دست می‌آید: (۴۱، ۲۵)

$$\begin{aligned} \overline{A_N}^2 = & \frac{-\beta N}{2} \left\{ \frac{1}{4} \rho^3 \iiint (g_r^{(4)}(1,2,3,4) - g_r(1,2) g_r(3,4)) \right. \\ & \times u^p(1,2) u^p(3,4) d2d3d4 \\ & + \rho^2 \iint g_r^{(3)}(1,2,3) u^p(1,2) u^p(2,3) d2d3 \\ & + \left. \frac{1}{2} \rho \int g_r(1,2) (u^p(1,2))^2 d2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{4} (1 + \rho \int g_r(1,2) d2) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} (\rho^2 \int g_r(1,2) u^p(1,2) d2) \right)^2 \right\} \quad (27) \end{aligned}$$

به طوری که مشاهده می‌گردد با بالا رفتن درجه جملات مربوط به بخش اغتشاشی انرژی آزاد هلمهولتز اضافی، بر پیچیدگی آن افزوده شده و درجه توابع احتمال و توزیع موجود در این جملات افزایش یافته و در نتیجه به همان نسبت محاسبه آنها دشوارتر می‌گردد. به همین دلیل در اکثر بررسیهایی که تاکنون صورت پذیرفته است تمامی جملات بجز جمله اول بخش اغتشاشی حذف گردیده‌اند و جدیداً جمله دوم نیز در مد نظر قرار گرفته است.

بسط موجود در رابطه (۲۵) توجیهی از تعریف تئوری اغتشاشی می‌باشد، زیرا در حقیقت جملات موجود در این رابطه نشان دهنده افزایش اغتشاش در اطراف سیستم مرجع می‌باشند.

۳-۲) تئوری معادله انتگرالی

در این تئوری سعی می‌گردد، که با ایجاد تغییرات در پارامترهای سیستم، جوابهای حاصل از دو معادله حالت و بریال و تراکم پذیری را به هم نزدیک کرده و تساوی زیر را برقرار نمود:

$$\frac{\beta}{\rho x_T} = \left(\frac{\partial (\beta P^{vir})}{\partial \rho} \right)_{T, x_1} \quad (28)$$

از آنجا که در این روش نیز بنا به معادلات (۱۳)، (۱۵)، (۱۸) احتیاج به مقادیر تابع توزیع شعاعی می‌باشد، پس در اینجا نیز نیاز به داشتن یک سیستم مرجع و در نتیجه وجود پتانسیلهای مرجع و اغتشاشی احساس می‌گردد. روشهای حل این معادلات بعداً تحت عنوان معادله ارتشتین-زرنیک مطرح می‌گردند.

۳-۳) تئوری تغییر پذیری

در تئوری تغییر پذیری سعی می‌گردد که با تغییر در

پارامترهای سیستم و به حداقل رساندن اختلاف محاسبات با مقادیر دقیق، خواص PVT سیستم ترمودینامیکی را پیش بینی کرد. اساس کار این تئوری بر نامساوی زیر بنا گردیده است:

$$\frac{\overline{\beta A_N}^r}{N} + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_p(R) u^p(R) dr \leq \frac{\overline{\beta A_N}}{N} \leq \quad (29)$$

$$\frac{\overline{\beta A_N}^r}{N} + \frac{1}{2} \beta \rho \int g_r(R) u^p(R) dr$$

در این روش ابتدا یک پتانسیل سیستم مرجع، که به یک یا چندین پارامتر وابسته می‌باشد را انتخاب نموده و آنگاه سعی می‌گردد که با به حداقل رساندن نامساوی سمت راست معادله (۲۹)، با توجه به این پارامترها، به جواب مورد نظر دست یافت. چنانچه مشاهده می‌گردد، از نظر شکل ظاهری این روش به تئوری اغتشاشی درجه ۱ بسیار شباهت دارد و تفاوت اصلی بین این دو در تعریف و روش حل آنها می‌باشد. در تئوری اغتشاشی تلاش می‌گردد که با بالا بردن درجه اغتشاش در چند جمله ای (۲۵) به جواب دقیقتری دست یافت در حالی که در تئوری تغییر پذیری سعی می‌شود که با تغییر در پارامترهای سیستم مرجع به جوابهای بهتر دست یافت. به هر صورت اساس محاسبات هر دو روش بر انرژی آزاد هلمهولتز اضافی استوار می‌باشد.

(۴۱، ۲۵، ۲۴)

۴) معادله ارتشتین - زرنیک (OZ) و روشهای حل آن:

حل معادلات (۱۲)، (۱۳)، (۱۵)، (۱۸)، (۲۶)، (۲۷)، (۲۹) به طور مستقیم و با استفاده از تعریف توابع توزیع بسیار دشوار می‌باشد. به همین دلیل از معادله ارتشتین - زرنیک استفاده می‌گردد، که در نتیجه با کمک گرفتن از آن از حجم محاسبات به مقدار بسیاری کاسته می‌گردد.

این معادله برای اولین بار به وسیله ارتشتین و زرنیک به سال ۱۹۱۴ م (۴۱) و در ضمن بررسی نوسانات دانسیته در نزدیک نقطه بحرانی حاصل گردید. محاسبات مربوط به آن از حوصله این مقاله خارج می‌باشد، ولی در صورت تمایل می‌توانید به مرجع زیر مراجعه نمایید:

"Ornstein, L.S. and Zernike, F., (1914), Proc. Akad. Sci. (Amsterdam), 17,793."

شکل عمومی و بسط یافته آن به صورت زیر می‌باشد: (۳۷)

(۳۰)

$$\begin{aligned} h(R_{12}, \theta_1, \theta_2) = & C(R_{12}, \theta_1, \theta_2) \\ & + \frac{\rho}{\Omega} \int h(R_{23}, \theta_2, \theta_3) C(R_{13}, \theta_1, \theta_3) dr_3 d\theta_3 \end{aligned}$$

که در آن:

$$\Omega = \int d\Omega_3 \quad (31)$$

اگر سیستم یکنواخت و ایزوتروپ باشد، آنگاه معادله OZ به صورت زیر نوشته می شود: (41)

$$h(R) = C(R) + \rho \int C(|r-r'|) h(R') dr' \quad (32)$$

و برای یک سیستم چند جزئی هموزن شکل کلی آن بدین صورت است: (41)

$$h_{ij}(1,2) = C_{ij}(1,2) + \rho \sum_{\lambda} x_{\lambda} |C_{i\lambda}(1,3) h_{\lambda j}(3,2) d3 \quad (33)$$

در رابطه OZ آنچه مجهول می باشد و بایستی دانسته شود، تابع همبستگی کلی و مستقیم (و در حقیقت با توجه به رابطه (34) تابع همبستگی جفت یا شعاعی) می باشد. (41, 25, 14)

$$h(r_1, r_2) = g^{(2)}(r_1, r_2) - 1 \quad (34)$$

دو روش برای حل این معادله وجود دارد، که یکی حل همزمان آن با معادلات بستار بوده و دیگری استفاده از تقریب متوسط (یا میانگین) کروی (سخت یا نرم) MSA می باشد. ذیلاً به بررسی سه روش عمده معادلات بستار و روش MSA خواهیم پرداخت.

۴-۱ معادلات بستار Closure Equations

معادلات بستار به شکل عمومی زیر می باشند: (41, 40, 22)

$$g(R) = \exp(-\beta u(R)) \left(1 + \frac{\exp(\gamma(R) f(R)) - 1}{f(R)} \right) \quad (35)$$

که در آن $\gamma(R)$, $f(R)$ از معادلات زیر به دست می آیند:

$$\gamma(R) = h(R) - C(R) \quad (36)$$

$$f(R) = 1 - \exp(-\alpha R) \quad (37)$$

در معادلات بستار این α می باشد که نقش تعیین کننده ای داشته و با انتخاب مقدار آن معادلات بستار گوناگونی به دست می آیند که در زیر به سه نمونه مهم آن اشاره می گردد.

۴-۱-۱ معادله بستار پرکاس - یویک Percus-Yevick (PY)

در این معادله α به سمت صفر میل داده می شود که در نتیجه معادله (35) به صورت زیر ساده می گردد: (41, 40, 37, 33, 25, 22, 12)

$$g_{PY}(R) = \exp(-\beta u(R)) (1 + \gamma(R)) \quad (38)$$

و با توجه به معادلات (36) و (34): (25)

$$C(R) = (1 + h(R)) (1 - \exp(-\beta u(R))) \quad (39)$$

میل α به سمت صفر سبب ایجاد خطا در محاسبات می گردد، که به منظور جبران آن از "تابع پل Bridge Fun" استفاده

می گردد. در این حالت معادله حاصل را معادله بستار "پرکاس - یویک اصلاح شده" (MPY یا PY2) می نامند. شکل کلی آن بدین صورت است: (41, 40)

$$C(R) = (1 - \exp(-\beta u(R))) g_{PY2}(R) - B(R) \quad (40)$$

مقادیر مربوط به تابع پل، با استفاده از روش ترسیمی به دست می آیند. بررسی این روش از حوصله این مقاله خارج می باشد. برای مطالعه در این زمینه می توانید به مراجع (41, 40) رجوع نمایید.

۴-۱-۲ معادله بستار زنجیر فوق شبکه ای

Hypermetted Chain (HNC):

چنانچه در رابطه (37)، α به سمت بی نهایت میل کند، آنگاه $f(R)$ برابر با یک گردیده و در نتیجه معادله (35) به صورت زیر ساده می گردد: (41, 40, 37, 35, 22, 12, 2)

$$g_{HNC}(R) = \exp(-\beta u(R)) \exp(\gamma(R)) \quad (41)$$

میل α به سمت بینهایت سبب ایجاد خطای قابل ملاحظه ای در محاسبات می گردد که برای رفع این نقص همانگونه که پیشتر نیز گفته شد از تابع پل استفاده می گردد. بدین طریق معادله حاصل به معادله بستار "زنجیر فوق شبکه ای اصلاح شده" (40) "Modified-HNC" (MHNC) معروف می گردد و به صورت زیر نمایش داده می شود: (40)

$$g_{MHNC}(R) = \exp(\gamma(R) + B(R) - \beta u(R)) \quad (42)$$

اگرجهت تعیین تابع پل از یک سیستم مرجع باپتانسیل $u^F(R)$ حاصل از بسط یک تابع پتانسیل کامل $u(R)$ استفاده گردد، آنگاه روش بالا به معادله بستار «زنجیر فوق شبکه ای مرجع Reference-HNC» (RHNC) تبدیل می گردد. در نتیجه رابطه (42) را به صورت زیر می توان باز نویسی نمود: (41, 40, 25)

$$g_{RHNC}(R) = \exp(\gamma(R) + B_r(R) - \beta u(R)) \quad (43)$$

۴-۱-۳ معادله بستار راجرز - یانگ Rogers-Young (RY)

در این معادله مقدار α موجود در رابطه (37) متغیر بوده و مقادیر موجود در فاصله $(0, +\infty)$ را می پذیرد. در این روش مقدار α آقدر تغییر داده می شود، تا مقادیر حاصل از معادلات حالت تراکم پذیری و ویریا برای تمامی نقاط موجود در فاصله دمایی و فشاری مورد نظر برهم منطبق گردند. (41, 40, 37, 22, 12)

۴-۲ روش تقریب متوسط کروی (MSA): (41, 40)

Mean-Spherical Approximation Method:

مدلهای مختلفی به منظور بررسی تئوریهای موجود جهت محاسبه خواص PVT سیالات، بخصوص مایعات، وجود دارند، که پتانسیل جفت آنها شامل یک بخش تأثیر متقابل کره سخت به علاوه یک دنباله (که اغلب به صورت نیروهای بین ملکولی جاذبه ای بوده و در ضمن کروی بودن آن ضروری نمی باشد) می گردد. در چنین وضعیتی پتانسیل کل به صورت زیر نمایش داده می شود: (۴۱)

$$u(1,2) = \begin{cases} \infty & : R_{12} < \sigma \\ u_{ij}(1,2) & : R_{12} > \sigma \end{cases} \quad (44)$$

سیستمی که شامل هر دو سیال چاه مربعی و کره سخت دو قطبی گردد، بارها با استفاده از این روش مورد مطالعه قرار گرفته است. نامگذاری این روش بر این اساس می باشد، که اولین بار این روش به عنوان نتیجه کلی مدل کروی متوسط سیستمهای اسپین دار پیشنهاد گردید. شکل عمومی معادله

روش MSA به صورت زیر می باشد: (۴۱)

$$\begin{cases} g(1,2) = 0 & : R_{12} < \sigma \\ C(1,2) = -\beta u_{ij}(1,2) & : R_{12} > \sigma \end{cases} \quad (45)$$

اگر شرایط موجود در این معادله به همراه معادله OZ استفاده گردد، به معادله انتگرالی مورد نظر برای (۱ و ۲) دست خواهیم یافت. در شرایط بالا جمله اول دقیق می باشد، در حالی که جمله دوم نشان دهنده رفتار مجانبی (۱ و ۲) C برای تمام فاصله $R_{12} > \sigma$ بوده و به وضوح تقریبی می باشد. با وجود شکل بسیار خام MSA و فرضی که جهت تخمین (۱ و ۲) C منظور شده، در بسیاری از موارد این روش از جوابهای خوبی برخوردار می باشد. برای نمونه در سیالات چاه مربعی جوابهای حاصله از MSA به مراتب بهتر از تقریبات HNC یا PY می باشد. در هر صورت جاذبه اصلی این روش آن می باشد، که معادله انتگرالی را برای تعدادی از مدلهای پتانسیلی به روش جبری حل می کند.

۵ - ضمیمه

ضمیمه الف - متوسط آماری:

متوسط آماری بسته به اینکه برحسب زمان یا مختصات باشد، به دو دسته تقسیم می گردد، که در زیر به بررسی تک تک آنها خواهیم پرداخت:

ض-الف-۱ - متوسط زمانی Time Average:

این متوسط به صورت زیر تعریف می گردد: (۴۱)

$$\langle F \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(r^N(t), p^N(t)) dt \quad (\text{ض-۱})$$

این متوسط جهت محاسبه "خواص شدتی Intensive Properties" و به طور کلی گذر زمانی به کار می رود.

ض-الف-۲ - متوسط مجموع Ensemble Average:

شکل کلی این متوسط به صورت زیر می باشد: (۴۱)

$$\langle F \rangle_e = \int \dots \int F(r^N, p^N) f_0^{(N)}(r^N, p^N) dr^N, dp^N \quad (\text{ض-۲})$$

مقدار $f^{(N)}(r^N, p^N; t)$ دانسیته احتمال می باشد و مقدار آن

اصطلاحات:

علائم انگلیسی:

A = انرژی آزاد هلمهولتز

B(R) = تابع پل

B(T), C(T), G(T), ... = ضرایب دوم الی هفتم ویریا به ترتیب

C(R, ...) = تابع همبستگی مستقیم

F_i = کل نیروهای وارده بر جزء i

$f^{(N)}(r^N, p^N)$ = تابع دانسیته احتمال

$g_N^{(n)}(r^n)$ = تابع توزیع n ذره از N ذره

$g(R) = g_N^{(2)}(r_1, r_2)$ = تابع توزیع شعاعی، تابع توزیع جفت و یا

تابع همبستگی جفت

H_N = هامیلتونین

$h(R, \dots)$ = تابع همبستگی کل

\emptyset = پارامتر موقعیت
 σ = قطر کره سخت
 $\Xi(V, T, \mu)$ = تابع تقسیم بندادی بزرگ
 X_T = تراکم پذیری هم دما
بالانویسها:
 ex یا $-$ = کمیت اضافی
 H = پتانسیل کره سخت
 p = کمیت اغتشاشی
 r = کمیت مرجع
 vir = ویربال
زیرنویسها:
 c = کمیت بحرانی
 HNC = زنجیر فوق شبکه ای
 λ, z, i = شماره ذرات
 $MHNC$ = زنجیر فوق شبکه ای اصلاح شده
 MSA = تقریب متوسط کروی
 p = کمیت اغتشاشی
 PY = پرکاس - یویک
 $PY2(MPY)$ = پرکاس - یویک اصلاح شده
 r = کمیت مرجع
 $RHNC$ = زنجیر فوق شبکه ای مرجع
 RY = راجرز-یانگ
 O = کمیت در زمان صفر یا مرجع

h_p = ثابت پلانک = 6.63×10^{-34} j.s
 k = ثابت بولتزمن = 1.38×10^{-23} j/K
 m = جرم ذره
 n, N = تعداد ذرات
 P = فشار
 p = بردار اندازه حرکت ذره
 $Q_N(V, T) = Q(N, V, T)$ = تابع تقسیم بندادی
 R = فاصله دو ذره
 r = بردار مختصات ذره
 T = دما
 $u(R)$ = تابع پتانسیل جفت
 $u'(R)$ = مشتق تابع پتانسیل جفت نسبت به R
 U_N = تابع پتانسیل کل
 V = حجم
 $V(r^N)$ = تابع ویربال کلازیوس کل
 x = جزء مولی
 $Y(R, \dots)$ = تابع همبستگی زمینه
 $Z_N(V, T)$ = انتگرال پیکربندی
علائم یونانی:
 α = پارامتر موجود در معادله (37)
 ρ = دانسیته
 $\rho^{(n)}(r^n)$ = دانسیته n ذره از N ذره
 μ = پتانسیل شیمیایی

منابع :

- 1-"A High-Density Fluid-Perturbation Theory Based on an Inverse 12th- Power Hard-Sphere Reference System."; M. Ross J. Chem. Phys.; 71(4), 1567(1979).
- 2-"A Local Thermodynamic Criterion for the Reference Hypernetted Chain Equation."; F. Lado; Phys. Lett.; 89 A(4), 196 (1982).
- 3-"A New Perturbation Expansion for Fluids of Nonspherical Molecules."; K.C. Mo, & K.E. Gubbins; J. Chem. Phys.; 63(4), 1490(1975).
- 4-"An Intermolecular Potential Function Model Applied to Acetylene Dimer, Carbon Dioxide Dimer, and Carbon Dioxide-Acetylene Dimer."; J.S. Muentner; J. Chem. Phys.; 94(4), 2781(1991).
- 5-"Closed Form of Second Virial Coefficient for Mie m-n."; E. Ley-Koo, & M. de Llano; J. Chem. Phys.; 65(9), 3802(1976).
- 6-"Closed Form of Second Virial Coefficient for Sutherland Potential."; D. Levi, & M. de Llano; J.

- Chem. Phys.; 63(10), 4561(1975).
- 7-"Computer Modelling of Liquid Propane Using Three-Site Potential Models."; S. Gupta, J. Yang, & N.R. Kestner; J. Chem. Phys.; 89(6), 3733(1988).
- 8-"Free Energy of an Assembly of Nonspherical Molecules with a Hard Core."; A. Bellemans; Phys. Rev. Lett.; 21, 527(1968).
- 9-"Gaussian Model Potentials for Molecular Interactions."; B.J. Berne, & P. Pechukas; J. Chem. Phys.; 56(8), 4213(1972).
- 10-"Hard Convex Body Equation of State."; T. Boublík; J. Chem. Phys.; 63, 4084(1975).
- 11-"High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases."; R.W. Zwanzig; J. Chem. Phys.; 22(8), 1420(1954).
- 12-"How Reliable are Integral Equations for the Pair Structure of Binary Fluid Mixtures?"; J.P. Hansen, & G. Zerah; Phys. Lett.; 108A(5,6), 277(1985).

- 13- "Integral Equation and Perturbation Method for Equations of State for a Low Temperature Lennard-Jones Gas." ; D. D. Carley J.Chem. Phys.; 67(11) , 4812 (1977).
- 14- "Integral Equation Theory Applied to a Binary Mixture under Extreme Conditions of Density and Temperature. " ; D. Levesque, J.J. Weis, & G. Chabrier; J. Chem. Phys.; 94(4), 3096(1991).
- 15- "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics." J.M. Smith, & H. C. Van Ness; Third Edition, 1975.
- 16- "Mathematical Methods in Chemical Engineering." ; V.G. Jenson, & G.V. Jeffreys; Second Edition, 1977.
- 17- "Molecular Dynamics Calculation of the Equation of State of Liquid Propane." ; S. Toxvaerd ; J. Chem. Phys.; 91(6), 3716 (1989).
- 18- "Molecular Schrodinger Equation. VIII. A New Method for the Evaluation of Multidimensional Integrals." ; H. Conroy; J. Chem. Phys. ; 47,5307(1967).
- 19- "Molecular Theory of Gases and Liquids." ; J. O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, & R. B. Bird; Fourth Printing, April, 1967.
- 20- "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria." ; J.M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, & E.G. de Azevedo; Second Edition, 1985.
- 21- "Monte Carlo and Perturbation Calculations for the Square Well Fluid: Dependence on the Square Well Range." ; Y. Rosenfeld, & R. Thieberger; J. Chem. Phys. ; 63(5) , 1875(1975).
- 22- "New Thermodynamically Consistent, Integral Equation for Simple Fluids." ; F. J. Rogers , & D.A. Young ; Phys.Rev. A ; 30(2) ,999(1984)
- 23- "Numerical Mathematics and Computing." ; W.Cheney, & D. Kincaid; Second Edition, 1985.
- 24- "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids The Square-Well Potential. " ; J. A. Barker, & D. Henderson ; J.Chem. Phys. ; 47(8), 2856(1967).
- 25- "Perturbation Theory of Angular Molecules Interacting through the Kihara Potential ." ; C. Vega, & S. Lago ; J. Chem. Phys. ;94 (1), 310 (1991).
- 26- Quantum Corrections to the Equation of State of a Fluid with Square-Well Plus Hard-Core Potential." ; N.Singh , & S.K. Sinha ; J. Chem. Phys.; 69(6),2709(1978).
- 27- "Quantum Corrections to the Second Virial Coefficient of a Gas Using Hard Sphere Basis Functions." ; B.p. Singh, & S.K. Sinha; J. Chem. Phys.; 67(1), 164(1977).
- 28- "Radial Distribution Functions and the Equation of State of a Fluid Composed of Rigid Spherical Molecules." ; J.G. Kirkwood, E.K. Mann, & B.J. Alder; J. Chem. Phys.; 18(8), 1040(1950).
- 29- "Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids." ; J.D. Weeks, D. Chandler, & H.C. Andersen; J. Chem. Phys.; 54(12), 5237(1971).
- 30- "Second Virial Coefficients and Interatomic Potentials for Inter Gases." ; J.A. Barker; J. Chem. Phys.; 63(6), 2767(1975).
- 31- "Second Virial Coefficients for N-Alkanes: Recommendations and Predictions." ; J.H. Dymond, J.A. Cholinski, A. Szafranski, & D. Wyrzykowska-Stankiewicz; Fluid Phase Equilibria; 27, 1(1986).
- 32- "Soft-Sphere Model for the Glass Transition in Binary Alloys: Pair Structure and Self-Diffusion." ; B. Bernu, J.P. Hansen, Y. Hiwatari, & G. Pastore; Phys. Rev. A; 36(10), 4891(1987).
- 33- "Simple Perturbation Method for Convex-Molecule Fluids." T. Boublik; J. Chem. Phys.; 87(3), 1751(1987).
- 34- "Solution of the Percus-Yevick Equation for Hard Spherocylinders. I. The Entire Pair Correlation Function." ; S. Lago, & P. Sevilla; J. Chem. Phys.; 89(7), 4349(1988).
- 35- "Solutions of the Reference-Hypernetted-Chain Equation With Minimized Free Energy." ; F. Lado, S.M. Foiles, & N.W. Ashcroft; Phys. Rev. A; 28(4), 2374(1983).
- 36- "Square-Well Chains: Bulk Equation of State Using Perturbation Theory and Monte carlo Simulation." ; A. Yethirag, & C.K. Hall; J. Chem. Phys.; 95(3), 1999(1991).
- 37- "The Solution of the Hypernetted-Chain and Percus-Yevick Approximations for Fluids of Hard Spherocylinders." ; A. Perera, & C.N. Patey; J. Chem. Phys.; 89(9), 5861(1988).
- 38- "Theoretical Equations of State for a High Temperature Lennard-Jones Gas." ; D.D. Carley; J. Chem. Phys.; 63(5), 1818(1975).
- 39- "Theory of Intermolecular Pair Correlations for Molecular- Liquids. Applications to the liquids Carbon Tetra-Chloride, Carbon Disulfide, Carbon Diselenide, & Benzene." ; L.J. Lowden, & D. Chandler; J. Chem. Phys.; 61,5228(1974).
- 40- "Theory of Simple Classical Fluids: Universality in the Short-Rang Structure." ; Y. Rosenfeld, & N.W. Ashcroft; Phys. Rev. A; 20(3), 1208(1979).
- 41- "Theory of Simple Liquids." ; J.P. Hansen, & I.R. McDonald Second Edition, 1986.
- 42- "Vapor-Liquid Equilibrium from a Perturbation Theory for Linear Molecule Fluids." ; P. Padilla, &

S. Lago; Fluid Phase Equil.; 48, 53(1989).
43- "Variational Approach to Melting II."; G.A. Mansoori, & F.B. Canfield; J. Chem. Phys.; 51(11), 4967(1969).
44- "Variational Approach to the Equilibrium Thermodynamic Properties of Simple Liquids. I."; G.A.

Mansoori, & F.B. Canfield; J. Chem. Phys.; 51(11), 4958(1969).

۴۵- ترمودینامیک آماری
نوشته: دونالد ا. مک کواری، ۱۹۷۳ میلادی
ترجمه: غلامعباس رجبعلی، ۱۳۶۷ شمسی.



جمهوری اسلامی ایران
وزارت فرهنگ و آموزش عالی

جناب آقای دکتر معطر حسینی
معاون محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

باسلام واحترام

بدینوسیله باطلاع میرساندکه براساس ارزیابی های انجام شده مجموعه فعالیت های پژوهشی ارائه شده توسط آن دانشگاه در پنجمین نمایشگاه دستاوردهای فرهنگی، هنری و تحقیقاتی از نظر سطح علمی، ارتباط با نیازهای کشور، نوآوری، ابداع و ابتکار و اختراع و همچنین حضور فعال نحوه ارائه و پردازش، میزان تلاش و علاقه مندی مقام اول را کسب نموده است. این توفیق را به جنابعالی و همکاران آن دانشگاه تبریک عرض نموده و آرزوی ارتقاء هر چه بیشتر جایگاه علمی و پژوهشی آن دانشگاه را دارد.

در ضمن بکدستگاه کامپیوتر مدل ۴۸۶ بعنوان هدیه تقدیم میگردد تا در اختیار دفتر ارتباط با صنعت دانشگاه قرار گیرد.

سیدجماد ازهری

معاون پژوهشی و وزارت فرهنگ
و آموزش عالی