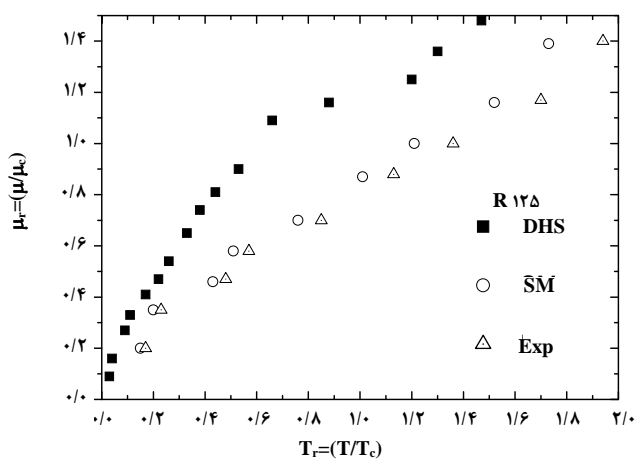
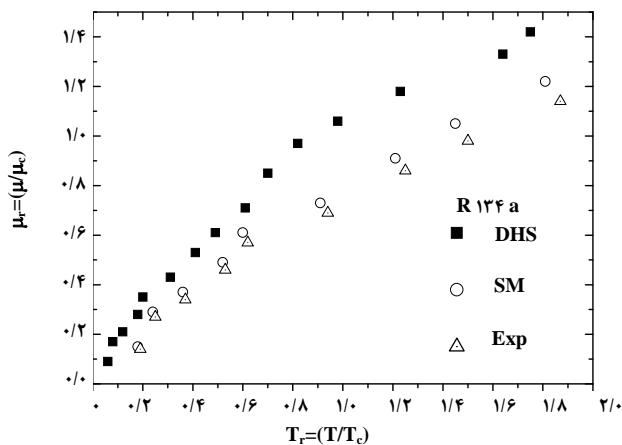


شکل ۳- فشار کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته برای سیال قطبی R142a با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت، مدل استوک مایر و نتایج تجربی



شکل ۴- گرانروی کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته برای سیال قطبی R125 با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت، مدل استوک مایر و نتایج تجربی



شکل ۵- گرانروی کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته برای سیال ق قطبی R134a با استفاده از مدل پتانسیل

گرانروی شاره‌های قطبی در نواحی بحرانی با کمک بسط ویریاال اختلالی

رضا خرداد*، بهاره میرحسینی

یاسوج، دانشگاه یاسوج، گروه فیزیک

پیام نگار: rezakh2025@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق، گرانروی چند سیال قطبی واقعی مانند $R125$ ، $R22$ ، $R134a$ و سیال‌های دیگر در نواحی بحرانی به طور نظری محاسبه شده و با نتایج تجربی مقایسه گردیده است. بدین منظور، ابتدا نقاط بحرانی این سیال‌ها به کمک بسط ویریاال اختلالی به دست آمده و سپس با کمک این نقاط، گرانروی بحرانی محاسبه شده است. در این تحقیق، دو مدل پتانسیل بین مولکولی گوناگون، مدل دو قطبی کره سخت و مدل استوک مایر، مورد استفاده قرار گرفته است. مطابق با نتایج به دست آمده می‌توان دریافت که دما، فشار و گرانروی بحرانی مدل پتانسیل استوک مایر نسبت به نتایج تجربی، توافق بیشتری دارند و برای پیشگویی خواص بحرانی سیال‌های قطبی، مدل مناسبی است. اما چگالی بحرانی به دست آمده از هر دو مدل پتانسیل یکسان هستند.

کلمات کلیدی: سیال قطبی، پتانسیل استوک مایر، پتانسیل دو قطبی کره سخت، بسط ویریاال اختلالی، نقاط بحرانی

۱- مقدمه

پیشگویی خواص فیزیکی سیال‌های قطبی با استفاده از شکل مولکولی و برهم‌کنش‌های مولکولی، یکی از هدف‌های مهم در فیزیک ماده چگال به شمار می‌آید. درک سیال‌های قطبی دارای تاریخچه‌ای طولانی در فیزیک می‌باشد. خواص فیزیکی یک سیال قطبی از توازن بین نیروهای دافعه اتمی کوتاه برد و برهم‌کنش‌های جاذبه بلند برد ناشی می‌شود.

تاکنون، پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای در درک رفتار سیال‌های قطبی با استفاده از مدل‌های پتانسیل گوناگون انجام شده است [۱ و ۲]. این مدل‌ها می‌توانند به دو قسمت اصلی تقسیم شوند. قسمت اول شامل برهم‌کنش‌های بین مولکولی می‌باشد [۳-۵] و قسمت دوم مربوط به برهم‌کنش‌های (دوقطبی - دوقطبی) خواهد

بود. در مدل‌های نظری گسترش یافته برای مطالعه خواص سیستم‌های واقعی، اغلب اوقات این دو قسمت به طور جداگانه در نظر گرفته می‌شوند. یکی از معروفترین مدل‌های نظری برای مطالعه خواص سیستم‌های قطبی، مدل استوک‌مایر^۱ است [۶ و ۱]. به سبب اهمیت سیال‌های قطبی، در چندین سال گذشته، توجه بسیاری به این سیال‌ها شده و مطالعات زیادی بر روی این سیال‌ها انجام گرفته است [۱۱-۱۶].

تاکنون، خواص فیزیکی سیال‌های قطبی با استفاده از روش‌های نظری گوناگون و شبیه‌سازی‌های کامپیوتری، به طور وسیعی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند [۱۳ و ۱۲]. این روش‌های نظری شامل حل معادلات انتگرالی و نظریه تابعی چگالی وزنی می‌باشند. در

1. Stockmayer Potential

به این علت است که میدانی که یک مولکول مشخص را قطبی می‌کند، یک میدان میکروسکوپی است که شامل بر هم نهی میدانهای الکتریکی همه گشتاورهای دو قطبی مولکولی در سیال می‌باشد. به همین سبب مطالعه نظری سیال‌های قطبی پیچیده‌تر از سیال‌های ناقطبی می‌باشد. علی‌رغم این پیچیدگی‌ها، ورتهایم موفق شد که یک نظریه مناسب در مورد ثابت دی الکتریک چنین سیستمی بیان کند. خصوصیات مایعات قطبی با در نظر گرفتن شیوه‌های نظری گوناگون و شبیه سازی کامپیوتری قابل بررسی می‌باشند [۲۲ و ۲۳]. مقدار زیادی از اطلاعات در مورد سیال‌های قطبی با استفاده از مدل‌های پتانسیل مولکولی و به صورت نظری به دست می‌آیند.

در این مطالعه دو مورد از پتانسیل‌های مفید و مؤثر برای دستیابی به خواص فیزیکی سیال‌های قطبی مورد استفاده قرار گرفته است. این مدل‌ها شامل مدل پتانسیل دو قطبی کره سخت و مدل استوک مایر می‌باشد. اگر چه به کار بردن این مدل‌ها برای مطالعه سیال‌های قطبی واقعی، اندکی غیرواقعی به نظر می‌رسد و به میزان زیادی ایده‌آل سازی شده است، اما این مدل‌ها در بسیاری از موارد توسط محققان برای مطالعه خواص فیزیکی سیال‌های قطبی ساده و مخلوط به کار رفته‌اند و در پاره‌ای موارد، نتایج نسبتاً خوبی را به همراه داشته‌اند [۱۴]. در میان خواص فیزیکی سیال‌های قطبی، معادله حالت و نقاط بحرانی، دارای اهمیت خاصی می‌باشند که به تفصیل مورد مطالعه و بررسی قرار خواهد گرفت.

معروفترین و آشناترین مثال از به کارگیری روش‌های دیاگرامی در مکانیک آماری، به دست آوردن بسط چگالی معادله حالت گاز غیر ایده‌آل کلاسیکی است. همانگونه که مشخص است، معادله حالت یک گاز غیرایده‌آل می‌تواند بر حسب یک سری توانی از چگالی نوشته شود. این بسط به شکل زیر می‌باشد:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i(T) \rho^{i-1} \quad (1)$$

این بسط، همان سری ویریاال یا بسط ویریاال^۵ می‌باشد و ضرایب وابسته به دما در این بسط $B_i(T)$ ، ضرایب ویریاال نامیده می‌شوند [۲]. لازم به ذکر است که واژه ویریاال یک لغت لاتین و به

مطالعه نظری سیال‌های قطبی، اطلاع از پتانسیل بین مولکولی و همچنین شکل مولکول‌ها بسیار مهم است.

به سبب اهمیت و کاربردی که سیال‌های قطبی دارند، از دو دهه پیش تا کنون تحقیقات و پژوهش‌های بسیاری بر روی این سیال‌ها انجام گرفته است. دانشمندان زیادی تلاش کرده‌اند تا به کمک پتانسیل‌های بین مولکولی گوناگون، رفتار سیال‌های قطبی را به طور نظری مورد تجزیه و تحلیل قرار دهند. تاکنون مطالعات فراوانی بر روی سیال‌های قطبی به کمک مدل‌های پتانسیلی گوناگون انجام گرفته است که چند نمونه از این مدل‌ها عبارتند از: مدل دو قطبی کره سخت^۱، مدل استوک‌مایر، دو قطبی یوکاوا^۲، دو قطبی گی- برن^۳، دو قطبی بیضوی سخت و دو قطبی (کره- استوانه‌ای) سخت [۱۴ و ۱۵].

شاید بتوان گفت که اولین گام جدی در درک رفتار سیال‌های قطبی توسط ورتهایم^۴ [۱۶] در سال ۱۹۷۱ انجام گرفت. ورتهایم در مطالعات خود از مدل دو قطبی کره سخت استفاده کرد. او سیالی متشکل از یک مجموعه از کره‌های سخت در نظر گرفت که در مرکز هر کره یک دو قطبی الکتریکی نقطه‌ای دائمی غیرقطبش پذیر قرار داشت. سپس با استفاده از روش معادلات انتگرالی توانست خصوصیات ترمودینامیکی و ساختاری آن را مورد بررسی و مطالعه قرار دهد.

مطالعاتی که تاکنون در زمینه سیال‌های قطبی انجام شده نشان می‌دهند که رفتار و خصوصیات فیزیکی این سیال‌ها تفاوت بسیاری نسبت به سیال‌های ناقطبی دارند. رفتار متفاوت سیال‌های قطبی می‌تواند ناشی از موارد زیر باشد.

الف) وجود گشتاورهای دو قطبی مولکولی لحظه‌ای

ب) وجود نیروهای بلند برد ناشی از وجود دو قطبی‌های مولکولی

پ) عدم تقارن در پتانسیل برهم کنش بین مولکولی به سبب وجود دو قطبی‌های مولکولی

در سیال‌های قطبی حقیقی، مولکولهای قطبی دارای قطبش‌پذیری می‌باشند، به طوری که این سیستم شامل نیروهای بلند برد و غیر جمع پذیر خواهد بود. در چنین سیال‌هایی گشتاور دو قطبی مولکولی لحظه‌ای به پیکربندی سایر مولکولها بستگی دارد. این امر،

1. Dipolar Hard Sphere
2. Dipolar Yukawa
3. Dipolar Gay- Berne
4. Wertheim

5. Virial Expansion

معنای نیرو است. هر جمله در بسط ویريال تصحيحات متوالی در رفتار گاز ایده‌آل را نشان می‌دهد.

باید توجه داشت که این بسط یکی از قدیمی‌ترین ابزار نظری برای پیشگویی خواص ترمودینامیکی یک سیال (فشار-حجم-دما) بر روی محدوده وسیعی از چگالی می‌باشد که این امر با اطلاع از برهم کنش‌های بین مولکولی فراهم می‌شود [۱۷ و ۲]. در این مقاله سعی بر این است که این بسط در سیال‌های قطبی مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد.

از دیدگاه نظری، با مشخص بودن برهم کنش‌های بین مولکولی، بسط ویريال می‌تواند برای پیشگویی معادله حالت یک سیال به کار رود. بدین منظور، چندین ضریب اول بسط ویريال باید مشخص شود.

تاکنون، چندین ضریب اول بسط ویريال برای مدل‌های پتانسیل بین مولکولی گوناگون مانند مدل کره سخت^۱، دیسک سخت^۲، مکعب سخت^۳، مدل چاه مربعی^۴، پتانسیل (لنارد-جونز)^۵، دو قطبی کره سخت و سیال‌های واقعی محاسبه شده‌اند [۲۱-۱۷].

نکته حائز اهمیت این است که محدوده کاربرد بسط ویريال، گسترده‌تر است و تنها برای به دست آوردن معادله حالت خلاصه نمی‌شود. بسط ویريال می‌تواند برای برآورد و تخمین خواص بحرانی یک سیال نیز به کار رود. تاکنون از این بسط برای تعیین نقاط بحرانی سیال‌های قطبی استفاده نشده است. این موضوع اثبات شده است که بسط ویريال تا نزدیک نقاط بحرانی (مثلاً دمای بحرانی) کاملاً معتبر است و می‌تواند ابزار مناسبی برای پیشگویی و تخمین زدن نقاط بحرانی سیال‌های ناقطبی باشد [۲۵ و ۲۴]. اما، تاکنون از این بسط برای پیشگویی نقاط بحرانی سیال‌های قطبی استفاده نشده است.

لازم به ذکر است که خواص بحرانی نقش مهمی در مهندسی شیمی ایفا می‌کنند. از دیدگاه نظری بسیاری از خواص ترمودینامیکی با استفاده از خواص بحرانی به دست می‌آیند و از دید علمی بسیاری از روابط تجربی بر پایه این خواص سیستم‌های مورد مطالعه بنا نهاده

شده است. امروزه فرایند سیالات بحرانی در بخش‌های مختلف علم و فن، گسترش یافته و کاربردهای متنوعی در منابع علمی برای آن گزارش شده است. با به کار بردن بسط ویريال می‌توان این خواص بحرانی را به طور نظری و بدون انجام هیچ‌گونه آزمایشی، به طور تقریبی برآورد کرد و تخمین زد. این روش همچنین برای محاسبه خواص بحرانی بسپارهای زنجیره‌ای طولانی نیز به کار گرفته شده و نتایج قابل قبولی ارائه داده است [۲۷ و ۲۶].

تاکنون، کوشش‌های قابل توجهی برای مطالعه خواص بحرانی سیال‌های ناقطبی با استفاده از بسط ویريال و مدل‌های پتانسیل گوناگون انجام گرفته‌است [۲۷ و ۲۶]. در چندین سال گذشته، نریدا^۶ و همکارانش توانستند با استفاده از بسط ویريال اختلالی و همچنین ضریب دوم ویريال، نقاط بحرانی چندین سیال را پیشگویی کنند [۱۷]. بدین منظور، آنها از مدل پتانسیل چاه مربعی و پتانسیل (لنارد-جونز) برای تعیین نقاط بحرانی سیال‌های واقعی استفاده کردند. اخیراً در یک مطالعه نظری، با استفاده از پتانسیل چاه مربعی و ساترلند^۷، نقاط بحرانی چند سیال ناقطبی واقعی به دست آمده است [۲۹ و ۲۸]. لازم به ذکر است که در مدل چاه مربعی، پهنای چاه پتانسیل، وابسته به دما در نظر گرفته شده است.

در این تحقیق، سعی بر این است که با استفاده از بسط ویريال اختلالی و به‌کارگیری دو مدل پتانسیل مولکولی، مدل دوقطبی کره سخت و مدل استوک‌مایر، خواص بحرانی چندین سیال قطبی مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. با توجه به اینکه در بسط ویريال اختلالی، نیاز به یک سیال مرجع می‌باشد، محاسبات بر روی این نکته متمرکز شده است. بدین منظور با کمک سیال مرجع همراه با دو مدل پتانسیل مولکولی ذکر شده، سعی می‌شود نقاط بحرانی چندین سیال قطبی واقعی پیشگویی و مورد مطالعه قرار گیرد. در ادامه، ابتدا دو مدل پتانسیل مولکولی، دوقطبی کره سخت و استوک‌مایر، همراه با ضریب دوم ویريال مربوط به هر مدل مورد بررسی قرار می‌گیرند. سپس با معرفی سیال مرجع مناسب، سعی می‌شود تا نقاط بحرانی محاسبه و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه گردد.

1. Hard-Sphere
2. Hard-Disk
3. Hard-Cube
4. Square-Well Potential
5. Lennard-Jones Potential

6. Nezbeda
7. Sutherland Potential

۲- پتانسیل بین مولکولی برای سیال‌های قطبی

الف) مدل دو قطبی کره سخت

به طور کلی، مولکول‌های تشکیل دهنده یک سیال قطبی دارای پتانسیل دو تایی ناهمگن می‌باشند. بنابراین، بر خلاف سیال‌های ساده، این پتانسیل‌ها نه تنها به درجات آزادی مکانی بلکه به درجات آزادی سمتی و جهتی (θ, φ) نیز بستگی دارند. در سیال‌های قطبی، توصیف برهم کنش بین مولکولی پیچیده‌تر از توصیف برهم کنش سیال‌های ساده با مولکول‌های کره می‌باشد. بنابراین، پتانسیل بین مولکولی در سیال‌های قطبی تابع مکان و سمتگیری دو قطبی‌های الکتریکی (یعنی (θ, φ)) می‌باشند.

سیستمی را که متشکل از ذرات کره سخت می‌باشد در نظر بگیرید و فرض کنید که در مرکز هر مولکول یک دو قطبی الکتریکی قرار دارد. پتانسیل برهم کنش بین دو مولکول که مراکز جرم آنها به اندازه r از یکدیگر فاصله دارند، می‌تواند به شکل زیر نوشته شود: [۳۰ و ۱]

$$u(r, \theta_1, \varphi_2 - \varphi_1) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\frac{\mu^2}{r^3} g(\theta_1, \theta_2, \varphi_2 - \varphi_1) & r > \sigma \end{cases} \quad (2)$$

این مدل پتانسیل دو قطبی کره سخت می‌باشد که تابع $g(\theta_1, \theta_2, \varphi_2 - \varphi_1)$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$g(\theta_1, \theta_2, \varphi_2 - \varphi_1) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (3)$$

در روابط فوق، σ قطر کره سخت، μ گشتاور دو قطبی الکتریکی در مرکز هر مولکول و زوایای θ و φ سمتگیری دو قطبی الکتریکی را نشان می‌دهند.

ضریب دوم ویریاال برای این پتانسیل می‌تواند به صورت زیر به دست آید [۳۰]

$$B_2(T) = b_0 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\mu^2}{\sigma^3 kT} \right)^2 - \frac{1}{75} \left(\frac{\mu^2}{\sigma^3 kT} \right)^4 + \dots \right] \quad (4)$$

که $b_0 = 2/3\pi\sigma^3$ ضریب دوم ویریاال کره سخت است. در رابطه فوق، T دما برحسب کلونین و k ثابت بولتسمان می‌باشد.

ب) پتانسیل استوک‌مایر

در سیال‌های قطبی با مولکول‌های کره، توصیف برهم کنش بین مولکولی کمی پیچیده‌تر از توصیف اندرکنش بین ذرات یک سیال ناقطبی با ذرات کره می‌باشد. علت این امر آن است که پتانسیل برهم کنش مربوط به سیال‌های قطبی، وابسته به فاصله دو ذره و جهتگیری گشتاورهای الکتریکی آنها می‌باشد.

سیالی متشکل از ذرات کره را در نظر بگیرید که هر ذره حامل یک دو قطبی الکتریکی با گشتاور μ در مرکز خود می‌باشد. اگر فاصله جدایی بین مراکز دو مولکول i و j به اندازه r_{ij} باشد، پتانسیل کل این سیال، ترکیبی از مدل پتانسیل (لنارد-جونز) و پتانسیل برهم کنش (دوقطبی-دوقطبی) می‌باشد.

$$V(\vec{r}) = V^{LJ}(r) + V^{dd}(\vec{r}, \mu_1, \mu_2) \quad (5)$$

که جمله اول پتانسیل برهم کنش (لنارد-جونز) و جمله دوم پتانسیل برهم کنش (دوقطبی-دوقطبی) می‌باشد. به طور کلی، مدل پتانسیل استوک‌مایر به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$V^{dd}(\vec{r}, \mu_1, \mu_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \left[\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r_{ij}^3} \right] - \frac{3(\mu_1 \cdot r_{ij})(\mu_2 \cdot r_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (6)$$

ضریب دوم ویریاال برای این پتانسیل به صورت زیر به دست می‌آید:

$$B_2(T) = \frac{b_0}{2\sqrt{2}} \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) T^{*-\frac{1}{4}} + \frac{b_0}{\sqrt{2}} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) T^{*-\frac{3}{4}} + 2b_0 \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) T^{*-\frac{5}{4}} + \frac{b_0}{6\sqrt{2}} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) T^{*-\frac{1}{4}} \left(\frac{\mu^2}{\sigma^3 kT} \right)^2 + \frac{b_0 \sqrt{2}}{3} \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) T^{*-\frac{7}{4}} + \frac{b_0}{3\sqrt{2}} T^{*-\frac{1}{4}} \left(\frac{\mu^2}{\sigma^3 kT} \right)^2 + \dots \quad (7)$$

که $\Gamma(a) = (a-1)!$ تابع گاما و $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$ دمای کاهیده می‌باشد.

۳- تعیین نقاط بحرانی یک سیال قطبی

در این تحقیق، برای تعیین خواص بحرانی یک سیال، از بسط ویریاال اختلالی که قبلاً توسط نزدبا به کار رفته است، استفاده می‌شود [۱۷]. همانطور که مشخص است بسط ویریاال اختلالی می‌تواند از بسط عامل تراکم‌پذیری سیال اصلی و سیال مرجع بر حسب یک سری توانی از چگالی به دست آید. این بسط به شکل زیر است:

$$\frac{P}{\rho k_B T} = \left(\frac{P}{\rho k_B T} \right)_{ref} + \sum_{i>2} \Delta B_i \rho^{i-1} \quad (8)$$

در رابطه فوق، جمله اول سمت راست مربوط به سیال مرجع است. برای محاسبه نقاط بحرانی، رابطه (۱۲) به جای جمله اول در بسط ویریاال اختلالی (یعنی سیال مرجع) مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله (پرکاس- یویک)^۱ برای تراکم‌پذیری، رابطه زیر را نتیجه می‌دهد.

$$\varphi_c^{py} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (9)$$

که $\eta = \frac{1}{6} \rho \pi \sigma^3$ را کسرها بسته‌بندی^۲ سیال و $\Delta B_i = B_i - B_{ref,i}$ ضرایب ویریاال باقیمانده نامیده می‌شوند. باید این نکته را متذکر شد که انتخاب سیال مرجع بسیار مهم است، زیرا باید ضریب دوم ویریاال این سیال همراه با ضریب تراکم‌پذیری آن کاملاً مشخص باشد.

لازم به ذکر است که کهلر^۳ و هار^۴ اولین بار رابطه فوق را با در نظر گرفتن فقط جمله اول آن، برای مطالعه خواص ترمودینامیکی سیال‌ها به کار بردند و نتایج نسبتاً خوبی نیز به دست آوردند [۳۱]. پس از مشخص کردن سیال مرجع مناسب و تعیین ضرایب ویریاال، گام بعدی محاسبه نقاط بحرانی به کمک بسط (۱) می‌باشد. نقاط بحرانی از حل هم‌زمان دو معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{\partial^2 P}{\partial^2 \rho} = 0 \quad (10)$$

در این تحقیق، هدف این است که کاربرد بسط ویریاال، اختلالی در زمینه تعیین نقاط بحرانی سیال‌های قطبی ارائه کند. در این بخش، محاسباتی برای چندین سیال قطبی با استفاده از مدل دوقطبی کره سخت و مدل استوک‌مایر انجام خواهد شد.

همانگونه که می‌دانیم خواص انتقالی سیال‌ها از اهمیت قابل ملاحظه‌ای در طراحی فرایندهای شیمیایی برخوردارند. در میان این خواص انتقالی، گرانیوی گرمایی سیال، یک عامل اصلی در انتقال الکتریسیته و گرما به شمار می‌رود. در چنین کاربردهایی، آنچه مهم به نظر می‌رسد داشتن اطلاعاتی در زمینه‌ی گرانیوی بحرانی است. تاکنون گرانیوی بحرانی سیال‌های قطبی به طور نظری محاسبه نشده‌است. لازم به ذکر است که اصل حالت‌های همخوان^۵ که داده‌های ترمودینامیکی را به یکدیگر مربوط می‌کنند، به طور وسیعی در ترمودینامیک به کار می‌رود. بر طبق این اصل می‌توان نشان داد که فشار و دمای بحرانی چگونه بر روی گرانیوی بحرانی تاثیر می‌گذارند. همان طور که می‌دانیم، گرانیوی، تابع دما و فشار می‌باشد و با افزایش دما افزایش می‌یابد. با اطلاع داشتن از نمودار $(P - V - T)$ بحرانی و با کمک برازش^۶ می‌توان گرانیوی بحرانی را تخمین زد. از اینرو رابطه زیر برای گرانیوی بحرانی به دست می‌آید

[۳۲]

$$\mu_c = 7.70 M^{1/2} (P_c)^{2/3} (T_c)^{-1/6} \quad (11)$$

که در رابطه فوق، T_c و P_c به ترتیب دما و فشار در نقطه بحرانی، و همچنین، M وزن مولکولی شماره است. همانطور که می‌دانیم برای محاسبه این پارامترها، باید برهم‌کنش بین مولکولی شماره مورد نظر مشخص باشد.

۴- بحث و نتایج

در جدول (۱)، پارامترهای مولکولی برای چندین ماده قطبی (HFC و HCF) گردآوری و گزارش شده است [۳۳]. در جدول (۲)، فرمول شیمیایی مواد قطبی مورد استفاده گزارش شده تا خواننده بتواند نوع مواد مورد استفاده را بهتر شناسایی کند. جدول (۳)، نقاط بحرانی را برای چندین سیال قطبی با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت نشان می‌دهد.

جدول (۴)، نقاط بحرانی را برای چندین سیال قطبی با استفاده از

1. Percus- Yevick
2. Packing Fraction
3. Kohler
4. Haar

5. Principle of Corresponding States
6. Fitting

جدول ۲- فرمول شیمیایی سیال‌های قطبی

فرمول شیمیایی	سیال‌ها
CHF_3	R23
CH_2F_2	R32
$CHClF_2$	R22
CH_3CF_3	R143a
CHF_2CH_3	R152a
CF_3CHF_2	R125
CF_3CH_2F	R134a
CH_3CCLF_2	R142a

مدل استوک مایر نشان می‌دهد.

در جدول (۵)، داده‌های تجربی مربوط به خواص بحرانی چندین سیال قطبی گزارش شده است [۳۵ و ۳۴ و ۳۲].

جدول ۱- پارامترهای استفاده شده برای چند سیال قطبی [۳۳]

سیال‌ها	$(\epsilon / k_B T)$	$\sigma(\text{Å})$	$\mu_{exp}(D)$
R23	۱۴۶/۲	۴/۰۳۴	۱/۶۳
R32	۱۶۳/۱	۳/۹۰۰	۱/۹۸
R22	۱۹۹/۸	۴/۳۷۴	۱/۴۶
R143a	۱۶۹/۲	۴/۵۵۹	۲/۳۴
R152a	۱۸۶/۱	۴/۴۵۸	۲/۲۶
R125	۱۶۶/۷	۴/۷۲۷	۱/۵۶
R134a	۱۷۴/۹	۴/۶۳۲	۲/۰۶
R142b	۲۱۶/۲	۴/۸۴۸	۲/۱۴

جدول ۳- خواص بحرانی چند سیال قطبی با مدل دو قطبی کره سخت

سیال‌ها	$\mu_c(g / (cm^3 mol))$	$P_c(Mpa)$	$P_c(mol / cm^3)$	$T_c(K)$
R23	۲۲۶/۳۸	۲/۱۶۳	۰/۰۰۶۲	۱۱۶/۳۶
R32	۲۶۶/۷۵	۳/۹۰۸	۰/۰۰۶۹	۱۹۰/۰۱
R22	۱۶۹/۶۶	۱/۰۶۷	۰/۰۰۴۹	۷۳/۲۳
R143a	۲۳۲/۰۶	۲/۱۴۰	۰/۰۰۴۳	۱۶۶/۱۴
R152a	۲۱۴/۸۷	۲/۲۸۳	۰/۰۰۴۶	۱۶۵/۷۵
R125	۱۶۲/۸۲	۰/۷۶۵	۰/۰۰۳۹	۶۶/۲۴
R134a	۲۱۲/۸۶	۱/۵۰۷	۰/۰۰۴۱	۱۲۲/۷۶
R142a	۱۸۷/۱۷	۱/۲۳۸	۰/۰۰۳۶	۱۱۵/۵۵

جدول ۴- خواص بحرانی چند سیال قطبی با استفاده از مدل استوک مایر

سیال‌ها	$\mu_c(g / (cm^3 mol))$	$P_c(Mpa)$	$P_c(mol / cm^3)$	$T_c(K)$
R23	۳۶۰/۷۳	۵/۸۸۵	۰/۰۰۶۲	۳۱۶/۵۸
R32	۳۹۷/۱۸	۸/۶۶۴	۰/۰۰۶۹	۴۲۱/۲۰
R22	۳۷۶/۳۲	۵/۲۴۸	۰/۰۰۴۹	۳۵۹/۸۶
R143a	۳۶۰/۳۱	۵/۱۵۹	۰/۰۰۴۳	۴۰۰/۵۵
R152a	۳۴۲/۷۶	۵/۸۰۹	۰/۰۰۴۶	۴۲۱/۶۷
R125	۳۴۸/۵۹	۳/۵۰۶	۰/۰۰۳۹	۳۰۳/۵۰
R134a	۳۶۵/۷۶	۴/۴۴۹	۰/۰۰۴۱	۳۶۲/۳۱
R142a	۳۵۴/۸۴	۴/۴۵۰	۰/۰۰۳۶	۴۱۵/۵۱

جدول ۵- نتایج تجربی خواص بحرانی چند سیال قطبی [۳۵ و ۳۴ و ۳۲]

سیال‌ها	$\mu_c (g / (cm^3 mol))$	$P_c (Mpa)$	$P_c (mol / cm^3)$	$T_c (K)$
R23	۳۳۱/۶۸	۴/۸۵۸	۰/۰۰۷۵	۲۹۹/۳
R32	۳۱۴/۳۱	۵/۸۳۰	۰/۰۰۸۳	۳۵۱/۶
R22	۳۶۴/۴۶	۵/۰۳۵	۰/۰۰۶۱	۳۶۹/۵
R143a	۲۹۹/۸۰	۳/۷۷۵	۰/۰۰۵۱	۳۴۶/۰۴
R152a	۲۹۳/۳۱	۴/۵۰	۰/۰۰۵۵	۳۸۶/۷
R125	۳۵۰/۷۵	۳/۶۳۹	۰/۰۰۴۸	۳۳۹/۴۱
R134a	۳۴۲/۵۲	۴/۰۶۵	۰/۰۰۵۱	۳۷۴/۳۹۱
R142a	۳۳۳/۸۳	۴/۰۴۸	۰/۰۰۴۴	۴۱۰/۳۴

شکل (۱)، فشار کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته را برای سیال قطبی R125 با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت و مدل استوک مایر نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده با داده‌های تجربی مقایسه شده‌اند [۳۴ و ۳۵].

شکل (۲)، همانند شکل (۱)، دمای کاهش یافته بر حسب فشار کاهش یافته را برای سیال قطبی R134a با استفاده از هر دو مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت و استوک مایر نشان می‌دهد که با نتایج تجربی مقایسه شده است [۳۴ و ۳۵].

شکل (۳)، نیز مانند شکل‌های (۱) و (۲) می‌باشد با این تفاوت که شکل برای سیال قطبی R142a رسم شده است [۳۴ و ۳۵]. شکل (۴)، گرانیوی کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته را برای سیال قطبی R125 با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت و مدل استوک مایر نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده با داده‌های تجربی مقایسه شده‌اند [۳۵ و ۳۴ و ۳۲].

شکل‌های (۵) و (۶)، نیز مانند شکل (۴) می‌باشند با این تفاوت که این شکل‌ها به ترتیب برای سیال‌های قطبی R134a و R142a رسم شده‌اند [۳۵ و ۳۴ و ۳۲].

با توجه به شکل‌های (۱) تا (۶) می‌توان به چند نکته جالب دست یافت. با افزایش دمای کاهش یافته، فشار و گرانیوی کاهش یافته برای تمام سیال‌های قطبی مورد مطالعه، افزایش می‌یابند. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهند که مدل استوک مایر با نتایج تجربی توافق بهتری دارد. اما، مدل دو قطبی کره سخت اختلاف زیادی با داده‌های تجربی دارد. همچنین، این مدل قادر نیست تمام بازه (فاصله) دمای کاهش یافته را پوشش دهد و فقط در گستره

در اینجا به طور نمونه، نقاط کاهش یافته سه سیال قطبی که با کمک هر دو مدل پتانسیل به دست آمده‌اند با داده‌های تجربی مقایسه شده است.

با توجه به جداول (۳) تا (۵) می‌توان به نکات مهمی دست یافت. همانطور که از داده‌های به دست آمده در این جداول مشخص است، نتایج به دست آمده با استفاده از مدل دو قطبی کره سخت (جدول (۳)) اختلاف زیادی با نتایج تجربی دارد. همچنین این نتایج با داده‌های جدول (۴) (که به مدل استوک مایر مربوط است) نیز اختلاف قابل ملاحظه‌ای دارند. با توجه به این داده‌ها می‌توان دریافت که مدل دو قطبی کره سخت گزینه مناسبی برای بررسی خواص بحرانی سیال‌های قطبی نیست. اگر چه این مدل برای پیشگویی خواص بحرانی سیال‌های قطبی مناسب نیست اما باید این نکته را متذکر شد که مدل دوقطبی کره سخت برای بررسی ثابت دی الکتریک سیال‌های قطبی، مدل مناسبی می‌باشد [۱۶].

در ادامه برای مطالعه سیال‌های قطبی، سعی بر این است که از چندین نمودار استفاده شود تا درک نتایج به دست آمده، آسان تر گردد. بدین منظور، از کمیتهای جدید زیر استفاده می‌شود. با استفاده از نقاط بحرانی، می‌توان کمیتهای کاهش یافته زیر را تعریف کرد:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad P_r = \frac{P}{P_c}, \quad \mu_r = \frac{\mu}{\mu_c}$$

در رابطه فوق، T_r ، P_r و μ_r به ترتیب دمای کاهش یافته، فشار کاهش یافته و گرانیوی کاهش یافته نامیده می‌شوند.

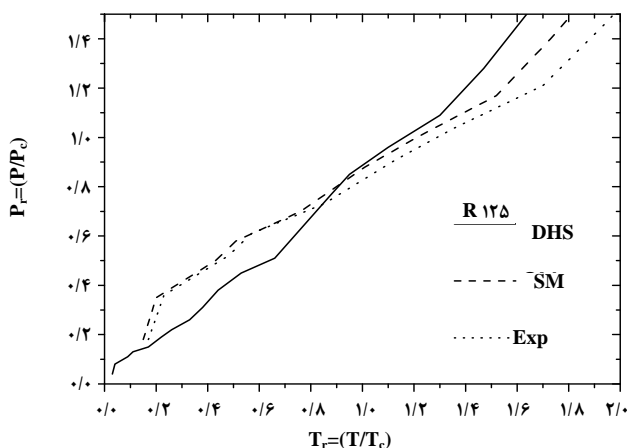
از بسط ویریاال اختلالی فقط به نوع سیال مرجع وابسته است و نوع پتانسیل بین مولکولی برای چگالی بحرانی محاسبه شده بی تأثیر است.

به طور خلاصه، نتایج نشان می دهند که دما، فشار و گرانروی بحرانی به دست آمده با استفاده از پتانسیل استوک مایر، بهتر از پتانسیل دوقطبی کره سخت می باشد. بنابراین با توجه به جداول و شکل ها، می توان دریافت که با استفاده از پتانسیل استوک مایر، دما، فشار و گرانروی بحرانی بهبود می یابد. به طور خلاصه، می توان چنین استنباط کرد که پتانسیل استوک مایر به همراه سیال مرجع مناسب می تواند خواص بحرانی مربوط به سیال های قطبی را بهبود ببخشد.

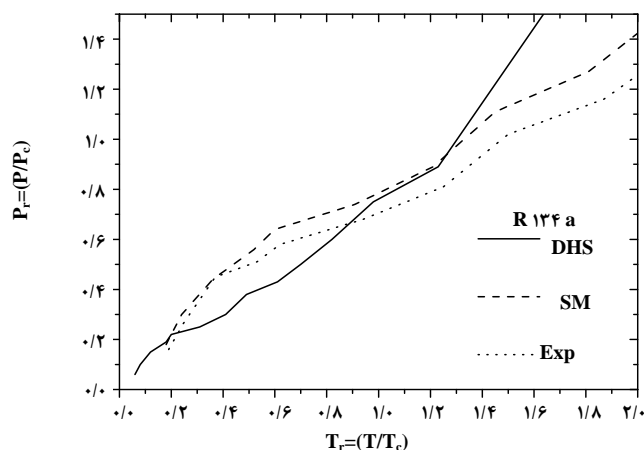
محدودی دارای جواب می باشد.

در این کار با استفاده از بسط ویریاال اختلالی، نقاط بحرانی سیال های قطبی واقعی مانند R125، R22، R134a و سیال های قطبی واقعی دیگر به طور نظری محاسبه شده اند. این مقاله شامل دو مدل پتانسیل دو قطبی کره سخت و استوک مایر می باشد. نتایج بدست آمده در این پژوهش نشان می دهند که دما، فشار و گرانروی بحرانی مدل استوک مایر، بهترین توافق را با نتایج تجربی دارد.

با توجه به نتایج بدست آمده در این پژوهش می توان گفت که نکته حائز اهمیت این است که، چگالی بحرانی به دست آمده با استفاده از هر دو مدل، دو قطبی کره سخت و استوک مایر، با هم برابر می باشند. این نتیجه نشان می دهد که چگالی بحرانی محاسبه شده با استفاده

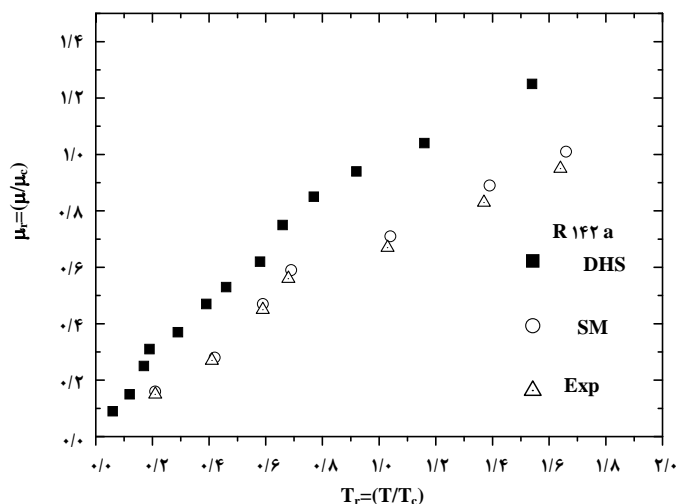


شکل ۱- فشار کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته برای سیال قطبی R125 با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت، مدل استوک مایر و نتایج تجربی



شکل ۲- فشار کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته برای سیال قطبی R134a با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت، مدل استوک مایر و نتایج تجربی

دوقطبی کره سخت ، مدل استوک مایر و نتایج تجربی



شکل ۶- گرانروی کاهش یافته بر حسب دمای کاهش یافته برای سیال قطبی R142a با استفاده از مدل پتانسیل دوقطبی کره سخت ، مدل استوک مایر و نتایج تجربی

مراجع

- [1] Gray, C. G., Gubbins, K. E., "Theory of Molecular Fluids", 2nd Edition, Oxford University, London, 675 (1984).
- [2] Hansen, J. P., MacDonald, I. R., "Theory of Simple Liquids", 3rd Edition, Academic, London, 234-237 (1986).
- [3] Moradi, M., Khordad, R., "Direct correlation functions of binary mixtures of hard Gaussian overlap molecules", J. Chem. Phys. 125, 214504-214510 (2006).
- [4] Perera, A., Patey, G. N., "The solution of the hypernetted chain and Percus-Yevick approximations for fluids of hard spherocylinders", J. Chem. Phys. 89, 5861-5867 (1988).
- [5] Papari, M. M., Khordad, R., Akbari, Z., " Further property of Lennard-Jones fluid: Thermal conductivity", Physica A 388, 585-590 (2009).
- [6] Khordad, R., Hosseini, F., Papari, M. M., " Shear viscosity of Stockmayer fluid: Application of integral equations method to Vesovic-Wakeham scheme", Chem. Phys. 360, 123-129 (2009).
- [7] Bolhuis, P., Frenkel, D., "Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders", J. Chem. Phys. 106, 666-669 (1997).
- [8] Dijkstra, M., Roij, R. V., " Entropy-driven demixing in binary hard-core mixtures: From hard spherocylinders towards hard spheres", Phys. Rev. E 56, 5594-5560 (1997).
- [9] Zhou, X., Chen, H., Iwamoto, M., "Orientational order in binary mixtures of hard Gaussian overlap molecules", J. Chem. Phys. 120, 1832-1836 (2004).
- [10] Gay, J. G., Berne, B. J., "Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential", J. Chem. Phys. 74, 3316-3322(1981).
- [11] Cleaver, D. J., Care, C. M., Allen, M. P., Neal, M. P., "Extension and generalization of the Gay-Berne potential", Phys. Rev. E 54, 559-563 (1996).
- [12] Allen, M. P., Tildesley, D. J., "Computer Simulation of Liquids", 2nd Edition, Oxford University, London, 579 (1987).
- [13] Frenkel, D. A., Smit, B., "Understanding Molecular Simulations", 3rd Edition, Academic Press, London, 864 (1996).
- [14] Stell, G., Rasaiah, J. C., Narang, H., "Thermodynamic perturbation theory for simple polar fluids", Mol. Phys. 23, 393-398 (1972).
- [15] Onsager, L., "Electric Moments of Molecules in Liquids", J. Am. Chem. Soc. 58, 1468-1473 (1936).
- [16] Wertheim, M. S., "Exact Solution of the Mean Spherical Model for Fluids of Hard Spheres with Permanent Electric Dipole Moments", J. Chem. Phys. 55, 4291-4297 (1971).
- [17] Nezbeda, I., Smith, W. R., "On the calculation of the critical temperature from the second virial coefficient", Fluid Phase Equilib. 216, 183-186 (2004).
- [18] Boublik, T., Nezbeda, I., "P-V-T behaviour of hard body fluids. Theory and experiment", Coll. Czech. Chem. Commun. 51, 2301-2306 (1986).
- [19] de Haro, M. L., Yuste, S. B., Santos, A., Phys. " Equation of state of additive hard- disk fluid mixtures a critical analysis of two recent proposals", Rev. E 66, 031202-031207 (2002).

- [20] Kratky, K. W., "Equation of state of a hard-disk fluid. I. The virial expansion ", J. Chem. Phys. 69, 2251-2258 (1978).
- [21] Hoover, W. G., de Rocco, A. G., " Sixth and Seventh Virial Coefficients for the Parallel Hard-Cube Model ", J. Chem. Phys. 36, 3141-3145 (1962).
- [22] Watts, R. O., Henderson, D., Barker, J. A., " Mean Spherical Model for the 6:12 Potential", J. Chem. Phys. 57, 5391-5396 (1972).
- [23] Barker, J. A., Watts, R. O., "Structure of water; A Monte Carlo calculation", Chem. Phys. Lett. 3, 144-150 (1969).
- [24] Boublik, T., " Equilibrium behavior of fluids in the critical region from the fourth- order virial expansion-supercritical fluid extraction of solids", Fluid Phase Equilib, 182, 47-58 (2001).
- [25] Tomberli, B., Goldman, S., Gray, C. G., "Predicting solubility in supercritical solvents using estimated virial coefficients and fluctuation theory", Fluid Phase Equilib. 187, 111-130 (2001).
- [26] Vega, C., MacDowell, L. G., "Critical temperature of infinitely long chains from Wertheim's perturbation theory ", Mol. Phys. 98, 1295-1308 (2000).
- [27] Lue, L., Friend, D. G., Elliott, J. R., "Critical compressibility factors for chain molecules", Mol. Phys. 98, 1473-1477 (2000).
- [28] Khordad, R., Mirhosseini, B., " Critical and reduced properties of real fluids: Sutherland potential", Phys. Chem. Indiana. J. 7, 43-47 (2012)
- [29] Khordad, R., Mirhosseini, B., "Square- Well potential with temperature- dependent width of the attractive well: calculation of critical points", Int. J. Mod. Phys. B 26, 50123-50129 (2012).
- [30] McQuarrie, D. A., "Statistical Mechanics", 2 nd Edition, Harpper and Row, New York, 821 (1973).
- [31] Carnahan, N., Starling, K., "Thermodynamic properties of Rigid- sphere fluid", J. Chem. Phys. 53, 600-603 (1970).
- [32] Demirel, Y., "Nonequilibrium Thermodynamics", 2 nd Edition, Elsevier Science & Technology Books, New York, 83 (2007).
- [33] Gao, G. T., Wang, W., Zeng, X. C., "Gibbs ensemble simulation of HCFC/HFC mixtures by effective Stockmayer potential", Fluid Phase Equilib. 158, 69 (1999).
- [34] Stevenson, R. M., Malanowski, S., "Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds", 1nd Edition, Elsevier, New York, 290 (1987).
- [35] Daubert, T. E., "Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 5. Branched Alkanes and Cycloalkanes", J. Chem. Eng. Data, 41, 365 (1996).