

ترمودینامیک آماری

سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو

دکتر عزت کشاورزی

دانشیار شیمی فیزیک - دانشکده شیمی

دانشگاه صنعتی اصفهان



مرکز انتشارات
جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان

واحد صنعتی اصفهان

سرشناسه	کشاورزی، عزت، ۱۳۴۹ -
عنوان و نام پدیدآور	ترمودینامیک آماری سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو / عزت کشاورزی
مشخصات نشر	اصفهان: جهاد دانشگاهی، واحد صنعتی اصفهان، مرکز انتشارات، ۱۳۸۹.
مشخصات ظاهری	۳۳۰ ص: مصور، جدول، نمودار.
شابک	۹۷۸-۶۰۰-۵۱۵۱-۲۷-۵
وضعیت فهرست نویسی	فیبا
یادداشت	واژه نامه
موضوع	ترمودینامیک آماری
موضوع	علوم نانو
شیانده افزوده	جهاد دانشگاهی، واحد صنعتی اصفهان، مرکز انتشارات
رده بندی کنگره	QC ۳۱۱/۵:۵۲ ۱۳۸۹
رده بندی دیویی	۵۳۶/۷
شماره کتابشناسی ملی	۲۲۴۱۲۵۵

نام کتاب	ترمودینامیک آماری سیالات ماکروسکوپی و محدود شده در فضای نانو
تألیف	دکتر عزت کشاورزی
ناشر	جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان - مرکز انتشارات
ارزیاب علمی	مهندس محمود قرایی
ویراستار علمی	دکتر محمد کمالوند
نوبت چاپ	اول
تاریخ نشر	۱۳۹۰
شمارگان	۵۰۰ جلد
تعداد صفحات	۳۳۰ صفحه
چاپ	کنکاش
صحافی	سلام زاینده رود
قیمت	۶۰۰۰۰ ریال
	«تغییر قیمت کتاب بدون اجازه کتبی ناشر، مجاز نمی باشد.»

* صحت مطالب کتاب به عهده مؤلف بوده و ناشر مسئولیتی در این موضوع ندارد.
* حق چاپ برای ناشر محفوظ است.
* نشانی: اصفهان - دانشگاه صنعتی اصفهان - جهاد دانشگاهی - مرکز انتشارات : ۳۹۱۲۷۱-۳۹۱۲۷۱
فروشگاه : ۳۹۱۲۵۴۱
دورنگار : ۳۹۱۲۵۴۱
www.isba.ir
www.jdiut.ac.ir

مرکز پخش: ۱- کتابفروشی جهاد دانشگاهی (اصفهان - دانشگاه صنعتی اصفهان - تلفن: ۳۹۱۲۵۹۴)
۲- نمایندگاه کتاب جهاد دانشگاهی (تهران - خیابان انقلاب - بین خیابان فلسطین و چهارراه ولی عصر - جنب مؤسسه نمایشگاههای فرهنگی ایران تلفن: ۶۶۴۸۷۱۳۶) ۳- علم گستر سپاهان (اصفهان - خیابان آمانگاه - کوچه فتح آباد - پلاک ۹۰ - تلفن: ۳۹۱۹۹۷۸-۹) ۴- کتابیران : ۶۶۵۶۶۵۱۰ (۰۲۱)

بسم الله الرحمن الرحيم

سخن ناشر

جای خرسندی و شکر بسیار است که در آستانه تابش پرتوهای حیات بخش اسلام بر پهنه زمین، خود را در زمانی می یابیم که اندیشه اصلاح نه تنها علف نیست که پیمودن راههای کمال و رشد در هر بعدی از ابعاد انسانی هموارتر و شدنی تر می نماید. وظیفه آنان که در این دوره و در این سرزمین مقدس زندگی می کنند بس سنگین و دشوار است و بطور خاص مسئولیت دانشگاه و دانشگاهیان در کنار حوزه های مقدس علمیه جایگاهی حساس و تعیین کننده در روند حرکت اجتماع دارد. تلاش پیگیر و همه جانبه برای بریدن بندهای وابستگی، جهاد مقدسی است که باید از دانشگاه و حوزه شروع شود و انتشار کتب علمی از سوی ما کوششی است در راستای آنچه ذکر آن رفت. بدیهی است این کوشش زمانی به نتایج مفید می رسد که بطور مداوم از سوی استادان، دانشگاهیان و اندیشمندان متعهد مورد انتقاد و پیشنهادات سازنده قرار گیرد.

اینک که چاپ اول این کتاب تقدیم دانشگاهیان ارجمند و مشتاق علم می گردد جای دارد از تمامی عزیزانی که در آماده سازی و تدوین آن تلاش نموده و زحمات زیادی را متحمل شده اند تشکر و قدردانی بعمل آید.

مرکز انتشارات جهاد دانشگاهی
واحد صنعتی اصفهان

سخن مؤلف

پاس و شایش مهر آفرینی را که نعمت علاقه مندی به علم و مشق آموختن آن به مخاطبانی بزرگ، همچون دانش پژوهان این مرز و بوم، در دسترس به رویه نهاده است. با تمام وجود سپاسگزار خداوندی ام که الطاف بی کرانش در صعب راه زندگی علمی ام، همواره راه کشیم بوده و هست و به نشان بزرگی خود، شوق به نگارش این کتاب را پدید نمود. اکنون آرزو مندم که نخله ای مراد کسب و شایش به خود و نگذار و از تمامی کرمی ها و ناراستی های علمی به لطف خود مصون دارد.

کتاب حاضر "ترمودینامیک آماری سیالات ماکرو و مولکولی و محدود شده در فضای نانو" به بحث و بررسی روشهای مختلف مکانیک آماری سیالات می پردازد. دیدگاه مولکولی و تفسیر رفتار سیالات بر اساس آن در تمامی قسمت های این کتاب مدنظر اینجانب بوده است. با توجه به کمبود منابع فارسی در زمینه ی ترمودینامیک آماری سیالات، مباحث مطرح شده در این کتاب خصوصاً مطالب فصل اول تا چهارم می تواند در ارائه ی درس ترمودینامیک آماری در مقطع تحصیلات تکمیلی مورد استفاده قرار گیرد. مباحث فصل پنجم برای علاقه مندان به تحقیق در زمینه مکانیک آماری نگارش شده است. در فصل ششم خواص و رفتار سیالات محدود شده در حفرات نانومتری مورد بررسی قرار گرفته که بخش عمده ی آن به نتایج تحقیقات اخیر دانشجویان اینجانب در دانشگاه صنعتی اصفهان اختصاص دارد.

در پایان لازم می‌دانم که از تمامی کسانی که در تدوین این کتاب صمیمانه مرا یاری دادند تشکر و قدردانی نمایم. در این راستا از جناب آقای دکتر محمد کمالوند و سرکار خانم فاطمه حیدری (دانشجوی دکتری) به خاطر نظرات اصلاحی خود و کنترل مطالب نایب شده و همکاری آنها در مراحل تدوین کتاب صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایم. از زحمات سرکار خانم نجمه فانی (دانشجوی دکتری) نیز در بازخوانی کتاب تشکر می‌کنم. همچنین سزاوار است از زحمات استاد ارجمندم جناب آقای دکتر غلامعباس پارسافر که نخستین بار دیدگاه مولکولی در بررسی سیالات را از ایشان آموختم به رسم شاگردی تشکر نمایم. در پایان از تمامی خوانندگان این کتاب اعم از دانشجویان و پژوهشگران عزیز خواهشمندم نظرات اصلاحی خود را برای اینجانب ارسال نمایند تا در چاپ‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

بهار ۱۳۹۰

عزت کشاورزی

دانشکده شیمی - دانشگاه صنعتی اصفهان

Email: keshavrz@cc.iut.ac.ir

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول (تابع توزیع شعاعی جفت و محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی با استفاده از آن)	۱
۱-۱ ساختار سیال	۱
۲-۱ توابع توزیع و ساختار سیال	۳
۱-۲-۱ ویژگی‌های حایز اهمیت تابع $g(r)$	۶
۲-۲-۱ تفسیر فیزیکی تابع هم‌بستگی جفت $g(r)$	۶
۳-۲-۱ تابع توزیع شعاعی و تغییرات آن با دما و چگالی	۹
۳-۱ تابع توزیع شعاعی سامانه‌های مختلف	۱۲
۱-۳-۱ تابع توزیع شعاعی گاز ایده‌آل	۱۳
۲-۳-۱ تابع توزیع شعاعی در گازهای بسیار رقیق	۱۴
۳-۳-۱ تابع توزیع شعاعی گازها با چگالی متوسط	۱۵
۴-۳-۱ محاسبه‌ی تابع $g(r)$ سیال کروی سخت با چگالی متوسط	۱۸
۵-۳-۱ تابع توزیع شعاعی ذرات لئارد-جونز با چگالی نسبتاً زیاد	۲۲
۴-۱ پتانسیل متوسط نیروها	۲۳
۱-۴-۱ پتانسیل متوسط نیروها و پتانسیل برهم‌کنش جفت	۲۶
۲-۴-۱ پتانسیل متوسط نیروها در سامانه‌ای متشکل از کرات سخت	۲۹
۵-۱ وابستگی انرژی آزاد هلمهولتز به پتانسیل متوسط نیروها	۳۳
۶-۱ استخراج معادله‌ی حالت با استفاده از تابع توزیع شعاعی	۳۴
۷-۱ محاسبه‌ی انرژی پتانسیل سامانه با استفاده از تابع $g(r)$	۳۹
۸-۱ محاسبه‌ی انرژی پتانسیل سامانه به روش استدلالی	۴۰
۹-۱ پارامترهای پتانسیل بین اتمی آرگون با استفاده از ساختار سیال	۴۴
۱۰-۱ پتانسیل شیمیایی	۴۶
۱-۱۰-۱ محاسبه‌ی پتانسیل شیمیایی گاز ایده‌آل	۴۸
۲-۱۰-۱ پتانسیل شیمیایی در سامانه‌های دارای برهم‌کنش	۵۱
۳-۱۰-۱ محاسبه پتانسیل شیمیایی براساس روش کیرک‌وود	۵۵

۶۳	فصل دوم (تابع هم‌بستگی کل و معادلات انتگرالی).....
۶۴	۱-۲ روش BGY برای محاسبه‌ی تابع $g(r)$
۶۷	۲-۲ تابع هم‌بستگی مستقیم و غیرمستقیم.....
۷۱	۱-۲-۲ تابع هم‌بستگی مستقیم و تغییرات آن با دما و چگالی.....
۷۲	۳-۲ فاکتور ساختار و معادله‌ی O.Z.....
۷۴	۴-۲ محاسبه‌ی ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما.....
۷۹	۵-۲ محاسبه‌ی ضریب کشیدگی هم‌دما.....
۸۱	۶-۲ نظریه‌ی پرکاش - ایویک، PY.....
۸۲	۷-۲ معادله HNC.....
۸۶	۸-۲ نظریه HNC اصلاح شده، MHNC.....
۸۸	۹-۲ تقریب میانگین کروی، MSA.....
۸۹	۱۰-۲ تقریب پانگ - راجر.....

۹۳	فصل سوم (نظریه‌های اختلال و وردشی).....
۹۴	۱-۳ سامانه‌های واقعی و فاکتور ساختار.....
۹۶	۲-۳ نظریه اختلال.....
۱۰۲	۱-۲-۳ اختلال مرتبه‌ی اول بر پایه‌ی تابع χ حایر.....
۱۰۴	۲-۲-۳ استخراج معادله‌ی وان‌دروالس با استفاده از نظریه‌ی اختلال.....
۱۰۷	۳-۲-۳ روش بارکر-هندرسون، BH، در نظریه‌ی اختلال.....
۱۱۰	۴-۲-۳ روش ویک - چندلر-اندرسون، WCA.....
۱۱۸	۵-۲-۳ نظریه‌ی سانگ و میسون.....
۱۲۳	۳-۳ نظریه وردش.....

۱۳۱	فصل چهارم (سیال کروی سخت).....
۱۳۱	۱-۴ سیال کروی سخت و سیال حقیقی.....
۱۳۲	۲-۴ سیال میله‌ای سخت یک‌بعدی.....
۱۳۳	۱-۲-۴ معادله‌ی حالت سیال میله‌ای سخت.....
۱۳۵	۳-۴ سیال کرات سخت سه بعدی و اهمیت آن.....

۱۳۷	۴-۴ انتگرال پیکربندی سیال کرات سخت
۱۳۸	۵-۴ معادله‌ی حالت سیال کره‌ی سخت
۱۴۲	۶-۴ تابع توزیع شعاعی سیال کره‌ی سخت
۱۴۴	۷-۴ معادله‌ی PY برای کرات سخت
۱۵۱	۸-۴ معادله کارناهان-استرلینگ برای $g(\sigma)$
۱۵۵	۹-۴ روش سانگ-سمیون در استخراج معادله کارناهان-استرلینگ
۱۵۷	۱۰-۴ محاسبه α_p و α_T برای سیال کروی سخت
۱۵۸	۱۱-۴ انتقال فاز
۱۶۰	۱۲-۴ کسر انباشتگی

۱۶۷	فصل پنجم (نظریه‌ی تابعی چگالی)
۱۶۸	۱-۵ نظریه‌ی تابعی چگالی: توافقی
۱۶۹	۲-۵ نظریه‌ی تابعی چگالی: مبانی
۱۷۴	۱-۲-۵ تابعی چگالی برای گاز کامل
۱۷۷	۲-۲-۵ انرژی آزاد هلمهولتز برای سامانه‌های ناهمگن یا برهم‌کنش
۱۸۰	۳-۲-۵ معادله‌ی اوپلر-لاگرانژ برای گاز کامل
۱۸۴	۳-۵ نظریه‌ی تابعی چگالی موضعی (LDA)
۱۸۹	۴-۵ نظریه غیر موضعی تابعی چگالی
۱۹۲	۵-۵ تقریب چگالی غیر موضعی در نظریه‌ی تابعی چگالی: چگالی وزن‌دار
۱۹۵	۱-۵-۵ روش تارازونا برای محاسبه‌ی تابع وزن و توزیع چگالی
۲۰۷	۲-۵-۵ روش کریتین و اشکرافت برای محاسبه‌ی تابع وزن و توزیع چگالی سیال کره‌ی سخت
۲۱۲	۳-۵-۵ تقریب چگالی وزن‌دار اصلاح شده
۲۱۶	۴-۵ تقریب چگالی وزن‌دار اصلاح شده
۲۲۲	۷-۵ نظریه‌ی مقادیر بنیادین

۲۳۳	فصل ششم (ترمودینامیک سیالات محدود شده در فضاهای نانومتری)
۲۳۴	۱-۶ سیال‌های محدود شده در فضای نانو
۲۳۶	۲-۶ نانو حفره‌های باز و بسته

۲۳۷.....	۳-۶ تفاوت های سیال محدود شده و ماکروسکوپی
۲۳۸.....	۳-۶ ۱ اثرات سطح و لبه ها (برهمکنش سیال-دیواره)
۲۴۰.....	۳-۶ ۲ نیروهای بین ملکولی سیال- سیال
۲۴۱.....	۳-۶ ۳ اثرات روی در سیال های محدود شده
۲۴۵.....	۴-۶ ساختار سیال محدود شده
۲۴۶.....	۵-۶ توزیع غیر یکنواخت سیال کره سخت در نانو حفره صفحه ای
۲۴۹.....	۶-۶ توزیع ناهمگن چگالی سیال های واقعی محدود شده در فضای نانو
۲۵۰.....	۶-۶ ۷ انتقالات فازی
۲۵۶.....	۶-۸ تراکم و تبخیر مویینگی
۲۵۹.....	۶-۹ ۹ تنسوری بودن کمیت فشار در سامانه های محدود شده
۲۶۱.....	۶-۹ ۱۰ مؤلفه ی جانبی تنسور فشار در نانو حفرات صفحه ای
۲۶۷.....	۶-۹ ۲ فشار جانبی سیستم متشکل از کرات سخت محدود شده در نانو حفره صفحه ای
۲۷۱.....	۶-۹ ۳ فشار جانبی برای سیستم متشکل از سیال نئارد جونز محدود شده در نانو حفره صفحه ای
۲۷۸.....	۶-۹ ۴ مؤلفه ی عمودی تنسور فشار در نانو حفرات صفحه ای
۲۸۳.....	۶-۱۰ تابع پتانسیل نرم دینامیکی در سامانه های محدود شده در نانو حفره صفحه ای با دیواره های بدون ساختار
۲۸۵.....	۶-۱۱ نیروی حلال پوشی
۲۹۱.....	۶-۱۲ کمیت جذب افزوده در سیالات محدود شده
۲۹۷.....	پیوست یک
۳۰۳.....	پیوست دو
۳۰۵.....	پیوست سه
۳۰۷.....	واژه نامه فارسی- انگلیسی
۳۱۰.....	واژه نامه انگلیسی- فارسی
۳۱۳.....	نمایه

مقدمه

هدف مکانیک آماری محاسبه‌ی خواص ماکروسکوپی با استفاده از خواص میکروسکوپی و یا اطلاعات ذرات سازنده‌ی سامانه است. مکانیک آماری سیالات چگال از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است چرا که محاسبات خواص این سامانه‌ها به دلیل دارا بودن ماهیت حد واسطه بین جامد و گاز بسیار پیچیده است. مولکول‌های گازها در شرایط معمولی کاملاً تصادفی و نامنظم توزیع می‌شوند. از آن‌جا که حجم اشغال شده توسط مولکول‌های گازی در مقایسه با حجم ظرف کوچک است و میزان برهم‌کنش بین ذرات به سمت صفر میل می‌کند. بنابراین بررسی چنین سامانه‌هایی بسیار ساده است. معادله‌ی حالت گاز ایده‌آل و یا شکل تعمیم یافته‌ی آن، به شکل بسط ویریا¹ حول چگالی، می‌تواند به خوبی خواص ترمودینامیکی سامانه‌های گازی را پیش‌بینی کند. نقطه‌ی مقابل گازها، سامانه‌های بلوری و جامدات هستند که در آن‌ها توزیع ذرات کاملاً منظم است. در جامدات بلوری اتم‌ها و یا مولکول‌ها به‌طور منظم در اندازه و شکل معین در مکان‌های مشخصی از شبکه توزیع شده‌اند. اگرچه نیروهای بین مولکولی در جامدات بسیار مهم و غیر قابل چشم‌پوشی است ولی به دلیل نظم بلندبرد موجود در این گونه سامانه‌ها خواص‌شان بر اساس تابع توزیع ذرات و فرکانس‌های اصلی نوسان آن‌ها قابل تعیین است. در مقابل بررسی سیالات چگال مانند مایعات کاملاً متفاوت با دو سامانه‌ی گاز ایده‌آل و جامدات بلوری است. در این گونه سامانه‌ها مولکول‌ها آن‌قدر به هم نزدیک‌اند که نمی‌توان از برهم‌کنش بین آن‌ها چشم‌پوشی کرد. همچنین توزیع ذرات در سیالات با گازها و جامدات

1-virial

تفاوت‌های قابل توجهی دارد و همین امر پیش‌رفت نظریه‌ی سیالات چگال، در مقایسه با جامدات و گازها را به تأخیر انداخت. مهم‌ترین عامل پیش‌رفت سریع نظریه‌های مکانیک آماری برای گازها و جامدات یافتن یک مدل ساده که به صورت تحلیلی قابل حل باشد، برای آن‌ها بوده است. اما در مورد سیالات چگال، چنین مدل ساده و قابل قبولی که در شکل‌گیری نظریه‌ی این سیالات به‌سان یک تخمین اولیه مؤثر باشد، وجود ندارد. این سیالات، اگر چه از نظر چگالی با جامدات قابل مقایسه‌اند ولی برهم‌کنش‌های بین مولکولی در آن‌ها اساساً با جامدات متفاوت است. این سامانه‌ها نه مانند گازها کاملاً بی‌نظم‌اند (توزیع تصادفی) و نه مانند جامدات در آن‌ها نظم دوربرد وجود دارد. در واقع در مایعات یک نظم موضعی¹ یا کوتاه برد وجود دارد. دقیقاً به دلیل همین نظم کوتاه برد بررسی نظری این گونه سیالات از مهم‌ترین و پیچیده‌ترین مسایل در مکانیک آماری است. مدل‌های اولیه برای توصیف این سیالات، همگی بر پایه‌ی نظریه‌های شبه جامد پایه‌گذاری شده‌اند. نظریه‌ی لندل-جونز-دوشر² که به نظریه‌ی سلول³ نیز معروف است یکی از معروف‌ترین این نظریه‌هاست. اگرچه این نظریه برای سیالات چگال در دماهای پایین که رفتار مایع بسیار شبیه به جامد است با دقت نسبتاً خوبی قابل استفاده است ولی امروزه استفاده از آن برای مایعات به جز در موارد استثنایی منسوخ شده است. نظریه‌هایی که بر اساس بسط معادله‌ی حالت گاز ایده‌آل پایه‌گذاری شده‌اند (معادله‌ی حالت ویرال) نیز در چگالی‌های بالا دچار مشکل می‌شوند. امروزه در مکانیک آماری تقریباً همه‌ی روش‌های قابل قبول برای سیالات چگال بر پایه‌ی تابع توزیع شعاعی بنا نهاده شده‌اند. در کتاب حاضر نیز تمامی نظریه‌های مختلف مکانیک آماری که بر اساس ساختار و تابع توزیع شعاعی شکل گرفته‌اند توضیح داده خواهد شد. در نهایت به بحث مکانیک آماری سیالات محدود شده در فضای نانو خواهیم پرداخت و تفاوت‌های اساسی آن را با سیال ماکروسکوپی ذکر خواهیم کرد. در پایان امیدوارم که مطالب گردآوری شده در این کتاب راهگشای علاقمندان به تحقیق در زمینه‌ی مکانیک آماری باشد.

1-local ordering

2-Lennard-Jones-Devonsheir

3-cell theorem