

ارائه روابط جهت پیش‌بینی کشش سطحی به صورت نیمه تحلیلی و تمام تحلیلی با بهره‌گیری از توابع ترمودینامیک بین مولکولی

پریسا بهنود، محمدرضا خرسند موقر* و یوسف رفیعی
دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۶

چکیده

همواره در سطح مشترک فازهای سیال، نیروهای سطحی وجود دارند که بر تعادل فاز سیال مورد نظر تأثیرگذار می‌باشند. به دلیل عدم وجود موازنه میان این نیروها (شامل نیروهای جاذبه و دافعه مولکولی)، یک کششی وجود دارد. یک شاخص کمی از کشش مولکولی در سطح مشترک فاز بخار و مایع، کشش سطحی می‌باشد که به عنوان نیروی اعمال شده بر واحد طول سطح مشترک و یا انرژی در واحد سطح مشترک تعریف می‌گردد. کشش سطحی تنها هنگامی وجود دارد که دو فاز بخار و مایع در کنار هم در حال تعادل باشند. از مهم‌ترین کاربردهای ارزیابی کشش سطحی در مطالعات مخزن، پیش‌بینی فشار موئینگی جهت در نظر گرفتن نیروهای سطحی بر توزیع سیال درون یک مخزن و تخمین فشار امتزاجی کمینه در فرآیندهای تزریق گاز می‌باشد. اگرچه تراوایی نسبی به شدت وابسته به کشش سطحی می‌باشد، ارزیابی دینامیکی رفتار جریان چند فاز در محیط متخلخل نیز به شدت تحت تأثیر این پارامتر خواهد بود. در این مطالعه مدل‌سازی جهت پیش‌بینی کشش سطحی با بهره‌گیری از مدل‌های ترمودینامیکی بین مولکولی شامل مدل دو پارامتری لنارد-جونز به صورت نیمه-تحلیلی و مدل سه پارامتری چاه-مربعی به صورت تمام تحلیلی در محدوده وسیعی از دما در مقیاس توده توسعه یافته است. مقایسه نتایج برای سیالات هیدروکربونی (سبک تا سنگین) و سیالات غیرهیدروکربونی نشان می‌دهد که پیش‌بینی کشش سطحی از طریق مدل چاه-مربعی به دلیل انعطاف‌پذیری بالا و سادگی ریاضی نسبت به مدل لنارد-جونز، با داده‌های تجربی تطبیق قابل توجهی ارائه نموده است.

کلمات کلیدی: کشش سطحی، مدل‌های ترمودینامیک بین مولکولی، مدل چاه-مربعی، مدل لنارد-جونز، مقیاس توده

مقدمه

یک فرمول دقیق از کشش سطحی برای یک سطح صفحه‌ای مشترک مایع-بخار با در نظر گرفتن ذرات متقابل جفتی پیشنهاد شد [۱۴]، که با استفاده از آن کشش سطحی را می‌توان از طریق شبیه‌سازی مونت کارلو [۱۵ و ۱۶] یا شبیه‌سازی‌های دینامیکی مولکولی، تئوری تابعی چگالی [۱۷-۲۰] و توابع توزیع با رویه‌های تکراری محاسبه کرد [۲۱]. با این وجود، روش‌های فوق به مقدار قابل توجهی از محاسبات نیاز دارند. پس از آن، یک مدل نظری ساده براساس تئوری اغتشاش حاصل از ترمودینامیک آماری برای محاسبه کشش سطحی ایجاد گردید. بدین ترتیب که پتانسیل برهم‌کنش مولکولی به دو بخش مرجع و مغشوش با استفاده از تئوری اغتشاش تقسیم گردید. در این تئوری خواص مدل مرجع فرض می‌شود که شناخته شده‌اند و خواص تمام سیستم با میانگین‌گیری مناسب اغتشاش مدل مرجع تخمین زده می‌شود [۲۲]. استفاده از تئوری اغتشاش برای محاسبه دقیق کشش سطحی قبلاً تایید شده است. این موضوع تا حد زیادی به این دلیل است که ساختار سیالات در درجه اول از طریق بخش دافعه تعیین می‌شود درحالی‌که بخش جاذبه یک پتانسیل زمینه‌ای یکنواخت در حرکت مولکولی ارائه می‌کند.

اخیراً در روشی دیگر کشش سطحی با بهره‌گیری از روش انرژی لایه سطحی برای یک سطح صفحه‌ای مشترک مایع-بخار با بهره‌گیری از انرژی پتانسیل مولکولی مایع-مایع و مایع-بخار محاسبه گردیده است. نتایج حاصل از این روش که برای پیش‌بینی کشش سطحی اجزای مختلف ارائه گردیده است تا حدی قابل قبول می‌باشد [۲۳]. در مطالعه حاضر یک رابطه نیمه تحلیلی و تمام تحلیلی به‌منظور پیش‌بینی کشش سطحی براساس تئوری اغتشاش برگرفته از ترمودینامیک آماری با بهره‌گیری از توابع پتانسیل بین مولکولی (شامل تابع دو پارامتری لنارد جونز و تابع سه پارامتری چاه مربعی) توسعه یافته است.

کشش سطحی به‌عنوان یکی از جذاب‌ترین پیامدهای تأثیرگذار نیروهای بین مولکولی در سطوح سیال، یک ویژگی فیزیکی-شیمیایی مهم و مرتبط با پدیده‌های طبیعی متعدد و کاربردهای عملی نیز می‌باشد [۱-۴]. طبق تعریف، کشش سطحی نیرویی است که در صفحه سطح به‌ازای واحد طول اعمال می‌شود [۵ و ۶]. تلاش‌های نظری بسیاری برای محاسبه کشش سطحی‌های اجزای خالص و مخلوط‌ها با پیروی از رویکردهای تجربی گوناگون انجام شده و در مطالعات قبلی نیز به تفصیل بیان گردیده است. برای مثال، به‌عنوان یک مدل رایج، مک لئود یک فرمول تجربی پیشنهاد کرد و کشش سطحی فاز مایع در حال تعادل با فاز بخار آن را به‌عنوان تابعی از چگالی فاز مربوطه ارائه کرد [۷]. بعداً، فرمول مک لئود با افزودن یک پارامتر جدید به نام پاراکور اصلاح شد که از ساختار مولکولی به‌دست آمده بود، اینطور که فرمول مک لئود اصلاح شده به‌عنوان مدل پاراکور نامیده و شناخته گردید [۸]. در دهه‌های گذشته، مدل پاراکور به یکی از متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده برای محاسبات کشش سطحی به‌واسطه عملکرد خوب و بیان ساده تبدیل شده است [۹-۱۲]. در همین حال، سه محدودیت اصلی و ذاتی مدل پاراکور که در کاربردهای گسترده و متنوع آن ظاهر شده‌اند، عبارت است: (الف) پاراکور یک پارامتر وابسته به دما است درحالی‌که شکل عملکردی آن با دما ناشناخته است؛ (ب) ماهیت تجربی پاراکور، استخراج یک بیان تحلیلی و دقیق را غیرممکن می‌کند و (ج) درصد میانگین انحراف مطلق (%AAD) در کشش سطحی‌های محاسبه شده با پیچیده شدن ساختارهای مولکولی اجزای مورد مطالعه افزایش می‌یابند [۱۲ و ۱۳]. با تکیه بر ترمودینامیک آماری، یک رویکرد مناسب و قابل دسترس به‌منظور بیان تحلیلی محاسبه کشش سطحی توسعه یافته است. به این ترتیب،

به صورت تجربی به وسیله اشعه ایکس یا پراکنش نوترونی یا به صورت عددی به کمک شبیه سازهای مونت کارلو و یا دینامیک مولکولی تعیین کرد. در محاسبه کشش سطحی (γ) به منظور اینکه از لحاظ کمی دقیق تر باشد، باید وابستگی شدید تابع همبستگی به چگالی در نظر گرفته شود، لذا g را به صورت $g(r; \rho_l) = e^{-\beta u(r)} y(r; \rho_l)$ می کنیم که به $y(r; \rho_l)$ تابع حفره گفته می شود. لازم به ذکر است $\beta = 1/KT$ و K ثابت بولتزمن نام دارد. به منظور ساده سازی و بهبود محاسبه می توان تابع پتانسیل $u(r)$ را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$u(r) = u_1(r) + u_0(r) \quad (5)$$

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + \varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ 0 & \rightarrow (r > r_m) \end{cases}$$

$$u_1(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ u(r) & \rightarrow (r > r_m) \end{cases}$$

که در روابط فوق ε انرژی پتانسیل کمینه در فاصله بین مولکولی r_m است. ایده اصلی رویکرد اغتشاشات در نظریه مایعات، که به واندروالس برمی گردد، این است که در ساختار یک سیال متراکم در درجه اول توسط قسمت دافعه پتانسیل تعامل (در نظریه WCA) تعیین می شود [۲۶]. بخش جاذبه، $u_1(r)$ یک پتانسیل زمینه ای یکنواخت را فراهم می کند که در آن مولکول ها حرکت می کنند بنابراین نیروهای جاذبه به عنوان یک اختلال در سیستم مرجع با پتانسیل دافعه $u_0(r)$ رفتار می کنند. در دامنه $r < r_m$ می توان تابع حفره را با قسمت دافعه آن جایگزین کرد، یعنی:

$$y_0(r; \rho_l) = e^{\beta u_0(r)} g_0(r; \rho_l) \quad (6)$$

که در آن سیستم مرجع تابع همبستگی می باشد. شایان ذکر است که $y_0(r)$ تابع متغیر کندتری از r نسبت به $g_0(r)$ می باشد. از آنجا که $u_0(r)$ به شدت دافعه است، $y_0(r)$ به هر شکل خاصی از پتانسیل دافعه نسبتاً حساس نیست؛ بنابراین می توان با عملکرد مشابه یک سیستم کره سخت با قطر مؤثر آن را به صورت زیر تقریب زد [۲۷]:

$$y_0(r; \rho_l) \approx y_d(d, \rho_l) = g_d(d^+, \rho_l) \quad (7)$$

نتایج برای محدوده وسیعی از دما ارائه و با داده های آزمایشگاهی مقایسه گردیده اند.

تئوری

کرکوود و باف (براساس در نظر گرفتن تنسور فشار میکروسکوپی) یک بیان دقیق برای کشش سطحی در سطح تماس بخار-مایع در سیستم ذرات متقابل جفتی به دست آوردند [۱۴].

$$\gamma = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 \int dr_{12} (r_{12} - \frac{3z_1^2}{r_{12}}) u'(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2; \rho^{(1)}) \quad (1)$$

در عبارت بالا $u(r_{12})$ پتانسیل برهم کنش جفتی مولکول های واقع در نقاط r_1 و r_2 سیستم ناهمگن بخار-مایع، $\rho^{(2)}(r_1, r_2; \rho^{(1)}) = \rho^{(2)}(r_{12}, z_1, z_2; \rho^{(1)})$ یک تابع توزیع جفت سیستم است و $\rho^{(1)}$ چگالی عددی آن است. استفاده از رابطه ۱ به منظور محاسبه کشش سطحی نیازمند دانش در رابطه با $\rho^{(1)}$ و $\rho^{(2)}$ است. چالشی که با آن مواجه می باشیم، عدم وجود یک روش علمی و دقیق به منظور محاسبه هریک از چگالی ها و توابع توزیع، با بهره گیری از دانش پتانسیل $u(r)$ است. در این جا برای حل این مسئله ساده ترین فرض را در نظر می گیریم به این معنا که $\rho(z)$ یک ثابت برابر با ρ^l در طرف مایع سطح تقسیم کننده است و در طرف دیگر سطح تقسیم کننده، $\rho^g \approx 0$ است [۲۴]. با این تفاسیر داریم:

$$\rho(z) = \rho^l \rightarrow (z \geq 0)$$

$$\rho(z) = \rho^g \rightarrow (z \leq 0) \quad (2)$$

با در نظر گرفتن فرض بالا می توان عبارت $\rho^2(r_1, r_2)$ را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\rho^2(r_{12}, z_1, z_2) = \rho(z_1) \rho(z_2) g(r_{12}) \quad (3)$$

که در این عبارت $g(r)$ تابع توزیع شعاعی سیال همگن است. این تقریب نخستین بار توسط فاولر ارائه گردید و سبب ارائه فرمولی برای γ با روش متفاوت گردید [۲۵]:

$$\gamma = \frac{\pi}{8} (\rho_l)^2 \int_0^{\infty} dr_{12} r_{12}^2 u'(r_{12}) g(r; \rho_l) \quad (4)$$

که در آن $g(r; \rho_l)$ تابع توزیع شعاعی برای سیال هموزن با چگالی ρ_l می باشد. تابع $g(r; \rho_l)$ را می توان

شده برای مولکول‌های کوچک و یا مولکول‌های غیرقطبی می‌باشد. در تابع لنارد جونز دیواره دافعه عمودی نیست اما شیب متناهی دارد. این امر نشان‌دهنده آن است که اگر دو مولکول دارای انرژی جنبشی بالایی باشند، ممکن است قادر به نفوذ به فواصل کوچک‌تر از قطر برخورد σ نیز باشند. توابع پتانسیل با چنین خاصیتی، پتانسیل کره-نرم نامیده می‌شود [۳۲]. با جایگزینی تابع پتانسیل لنارد جونز رابطه ۱۲ در رابطه ۵ مربوط به رویکرد اغتشاشات، روابط زیر حاصل می‌گردد:

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + \varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ 0 & \rightarrow (r > r_m) \end{cases} \quad (13)$$

$$u_1(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ u(r) & \rightarrow (r > r_m) \end{cases}$$

لازم به ذکر است که شعاع می‌نیمم در تابع پتانسیل لنارد-جونز برابر با $r_m = \sqrt[6]{2} \sigma$ می‌باشد. پارامترها و توابع مورد نیاز جهت جایگزینی در رابطه اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی رابطه ۹ با بهره‌گیری از تابع پتانسیل لنارد جونز محاسبه می‌گردند، از قرار زیر می‌باشد:

۱. ضریب دوم ویریال $B_2(T)$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \times \sqrt{2\pi} \times \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^{\frac{1}{4}} H_{\frac{1}{2}} \left[-\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)} \right] \quad (14)$$

در عبارت فوق پارامتر $H_{1/2}$ تابع چند جمله‌ای هرمیت از مرتبه ۲/۱ می‌باشد.

۲. قطر مؤثر (d)

قطر مؤثر از طریق رابطه ارائه شده توسط بارکر و هندرسون به صورت ذیل ارائه می‌گردد [۳۱]:

$$d(T) = \frac{a_1 T + b}{a_2 T + a_3} \sigma \quad (15)$$

ضرایب a_1, a_2, a_3, b در مطالعه حاضر مجدداً از قرار ذیل تنظیم شده‌اند (باز تولید شده‌اند):

$$a_1 = 0.56165 \frac{K}{\varepsilon}, \quad a_2 = 0.60899 \frac{K}{\varepsilon}, \quad a_3 = 0.92868, \quad b = 0.9718 \quad (16)$$

لازم به ذکر است ضرایب فوق با در نظر گرفتن محدوده وسیع‌تر دمایی نسبت به مطالعه بارکر و هندرسون به دست آمده و ارائه شده‌اند. چگالی مایع $\rho_1(T)$ به وسیله یک رابطه حالت که توسط سانگ و میسون ارائه شده‌است، تعیین می‌گردد.

برای محاسبه $g(d^+; \rho_1)$ از فرمول ارائه شده توسط کارناهان استارلینگ استفاده می‌کنیم که تا محدوده چگالی انجماد، نتایج دقیقی را ارائه می‌دهد [۲۸]:

$$g_d(d^+; \rho_1) = \frac{4 - 2\phi_d}{4(1 - \phi_d)^3} \quad (8)$$

در عبارت فوق $\phi_d = (\pi/6)d^3\rho_1$ را تحت عنوان hard sphere packing fraction شناسایی می‌کنیم که در آن d قطر مؤثر و ρ_1 چگالی مایع می‌باشد. با در نظر گرفتن فرضیات و اعمال ساده‌سازی‌های گفته شده، بیان تحلیلی نهایی برای کشش سطحی به صورت زیر ارائه می‌گردد که از نظر چگالی صریح می‌باشد:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_1^2 K T \left[\int_0^\infty dr f(r) r^3 + (g_d(d^+; \rho_1) - 1) \int_0^{r_m} dr f_0(r) r^3 \right] \quad (9)$$

در رابطه ۹، $f(r)$ تحت عنوان تابع مایر به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1 \quad (10)$$

$$f_0(r) = \exp[-\beta u_0(r)] - 1$$

نتیجه فوق با تعیین $\rho_1(T)$ یا براساس روابط پیشنهادی برآزش شده با دیتاهای تجربی ارائه شده در مطالعات گذشته [۲۹] و یا براساس روابط حالت تعیین می‌گردد. برای محاسبه قطر مؤثر نیز از تئوری بارکر و هندرسون استفاده می‌کنیم که طبق آن d فقط تابع دماست و توسط یک فرم تحلیلی بسته ارائه می‌شود [۳۱]:

$$d = \int_0^\infty dr [1 - \exp(-\beta u_0(r))] \quad (11)$$

مدل و تئوری بالک (لنارد جونز)

تابع لنارد جونز یک تابع پتانسیل بین مولکولی دو پارامتری برای مولکول‌های متقارن کروی می‌باشد. شکل کلی رابطه لنارد جونز از قرار ذیل می‌باشد:

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

در تابع فوق پارامتر ε عمق چاه انرژی (می‌نیمم انرژی پتانسیل)، و σ قطر برخورد، بدان معنا که جدایش بین مولکولی در مقدار پتانسیل $u(r)=0$ رخ می‌دهد. به عبارت دیگر، رابطه لنارد جونز بهترین تابع پتانسیل بین مولکولی دو پارامتری شناخته

شکل کلی تابع لنارد جونز پیشنهاد گردیده است. به واسطه وجود یک ناپیوستگی در این تابع، این طرح اولیه کاملاً نوعی ساده‌سازی غیرواقعی به نظر می‌رسد ولیکن به دلیل در برداشتن سادگی ریاضی و انعطاف‌پذیری قابل ملاحظه، کاربرد آن را برای محاسبات عملی‌تر می‌نماید. این انعطاف‌پذیری به دلیل وجود سه پارامتر قابل تنظیم در این تابع می‌باشد: قطر برخورد σ ، عمق چاه ε (می‌نیمم انرژی پتانسیل) و پهنای کاهش یافته چاه R .

تابع پتانسیل چاه-مربعی عبارت است از:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \rightarrow r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \rightarrow \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & \rightarrow r > \sigma \end{cases} \quad (23)$$

مدل چاه-مربعی دارای دیواره دافعه‌ای با شیب بی‌نهایت می‌باشد که در این صورت از کره نفوذناپذیر (کره سخت) که با یک ناحیه نفوذپذیر احاطه گردیده است [۳۲].

با جایگزینی تابع چاه-مربعی در رابطه ۵ مربوط به رویکرد اغتشاشات، روابط زیر حاصل می‌گردد:

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty & \rightarrow r \leq \sigma \\ 0 & \rightarrow r > \sigma \end{cases} \quad (24)$$

$$u_1(r) = \begin{cases} 0 & \rightarrow r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \rightarrow \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & \rightarrow R\sigma < r \end{cases}$$

پارامترها و توابع مورد نیاز جهت جایگزینی در رابطه اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی رابطه ۹ با بهره‌گیری از تابع پتانسیل چاه-مربعی محاسبه می‌گردند، از قرار زیر می‌باشد:

۱- تابع مایر

$$f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1 = \begin{cases} -1 & \rightarrow r < \sigma \\ e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 & \rightarrow \sigma < r < R\sigma \\ 0 & \rightarrow R\sigma < r \end{cases} \quad (25)$$

۲- ضریب دوم ویریل سیستم اصلی

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left\{ R^3 - (R^3 - 1)e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \right\} \quad (26)$$

۳- ضریب دوم ویریل سیستم مرجع

$$\alpha(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \quad (27)$$

۴- قطر مؤثر

$$d = \int_0^{\infty} [1 - \exp[-\beta u_0(r)]] dr = \int_0^{\sigma} [1 - 0] dr + \int_{\sigma}^{\infty} [1 - 1] dr = \sigma \quad (28)$$

۵- چگالی مایع

یک تکنیک آشفتنگی مشابه آنچه در بالا توضیح داده شد می‌تواند در رابطه تراکم‌پذیری اعمال شود که منجر به رابطه حالت سانگ و میسون می‌شود [۳۰]

$$\frac{p}{\rho KT} = 1 + B_2 \rho + \alpha \rho [g_d(d^+; \rho) - 1] \quad (17)$$

که در آن فشار p و چگالی عددی است و B_2 و α به ترتیب ضریب دوم ویریل سیستم اصلی و مرجع می‌باشند که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 [1 - e^{-\beta u(r)}] \quad (18)$$

$$\alpha(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 [1 - e^{-\beta u_0(r)}] \quad (19)$$

چگالی مایع تعادلی را می‌توان با اعمال شرایط تعادل فازی از رابطه ۱۷ به دست آورد:

$$p(\rho_l, T) = p(\rho_v, T) \quad (20)$$

$$\mu(\rho_l, T) = \mu(\rho_v, T)$$

که μ پتانسیل شیمیایی نامیده می‌شود.

با توجه به تقریب فاولر، می‌توان فاز بخار را به عنوان یک گاز ایده‌آل با چگالی ناچیز در نظر گرفت؛ از این رو $\rho_l(T)$ با حل رابطه جبری مرتبه چهارم زیر حاصل می‌گردد:

$$\alpha(T) \rho_l [g_d(d^+; \rho_l) - 1] = -B_2(T) \rho_l - 1 \quad (21)$$

در نهایت چگالی مایع از طریق حل رابطه فوق در دمای مورد نظر حاصل می‌گردد.

سایر پارامترهای دخیل در رابطه اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی رابطه ۹ به صورت عددی و از طریق توابع ارائه شده در روابط ۸، ۱۷، ۱۹ و ۲۱ محاسبه و جایگزین می‌گردد. در نهایت با جایگزینی توابع و پارامترهای فوق الذکر در رابطه ۹ برای محاسبه کشش سطحی از طریق رابطه لناردجونز به فرمت نیمه تحلیلی زیر دست خواهیم یافت:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 KT \left[(\sigma)^4 \times \left(\frac{\varepsilon/KT}{12\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(-\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{1}{6}\right) H_{\frac{2}{3}}\left(-\sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\right) + (g_d(d^+; \rho_l) - 1) \int_0^{\infty} dr f_0(r) r^3 \right] \quad (22)$$

مدل و تئوری بالک (چاه-مربعی)

تابع شناخته شده پتانسیل لنارد جونز یک تابع ریاضی ساده نمی‌باشد. بر این اساس به منظور ساده‌سازی محاسبات، نوعی طرح اولیه براساس

پارامترهای اختصاص داده شده هر تابع برای هر جزء می باشد.

تابع پتانسیل لنارد جونز: پارامترهای ϵ و σ

تابع پتانسیل چاه-مربعی: پارامترهای ϵ و σ و R

اغلب پارامترهای مولکولی فوق الذکر از طریق

داده های ترمودینامیکی مانند ضریب دوم و پیرال

و یا پارامترهای مربوط به خواص انتقال مانند

ویسکوزیته و ضریب نفوذ محاسبه می گردد [۳۴]. از

آن جایی که توابع پتانسیل فرضی / ارائه شده، توابع

پتانسیل واقعی نمی باشند بلکه فقط یک تقریبی

از رفتار بین مولکولی ارائه می کنند؛ در نتیجه

پارامترهای مولکولی هر تابع پتانسیل که از خواص

مختلف ترمودینامیکی برای یک سیال به دست

می آیند، دارای مقادیر متفاوتی می باشند. از این

روا اگر قرار باشد برای محاسبه خواص تعادلی، از

تابع انرژی پتانسیل خاصی استفاده شود، بهترین

روش ارزیابی و محاسبه ی پارامترهای مربوطه از

خاصیتی مشابه با خاصیت مورد مطالعه می باشد.

از آن جایی که کشش سطحی یک پارامتر تعادلی

می باشد، مجاز به استفاده از سایر پارامترهای

مولکولی حاصل از توابع ترمودینامیکی در محاسبات

کشش سطحی نمی باشیم. بدین منظور پارامترهای

مولکولی هر جزء با به کارگیری دیتای آزمایشگاهی

کشش سطحی مربوط به همان جزء تنظیم سازی

و محاسبه می گردد. نتایج حاصل از تنظیم سازی

و محاسبه پارامترهای مولکولی هر جزء با دیتاهای

آزمایشگاهی موجود برای مدل لنارد جونز در **جدول ۱**

و برای مدل چاه-مربعی در **جدول ۲** ارائه شده است.

جدول ۱ پارامترهای تنظیم سازی شده مدل لنارد- جونز در مقیاس توده

جزء	σ	ϵ
متان	۳/۶	۱۳۶
بوتان	۴/۱۵	۲۹۶/۵
اکتان	۵/۲۵	۳۹۹
آرگون	۳/۱	۱۰۲/۲
دی اکسید کربن	۳/۵	۲۲۳/۵

برای محاسبه چگالی مایع از رابطه زیر که از

طریق برازش با دیتاهای تعادلات فازی مایع و بخار

ارائه شده توسط زرون و دیتاهای ارائه شده توسط

سینق (با در نظر گرفتن R برابر با ۱/۵ و ۱/۷۵) در

این مطالعه حاصل و ارائه گردیده است، به فرمت

زیر استفاده می شود [۲۹ و ۳۳]:

$$\rho = a + b \left(\frac{T}{\epsilon} \right) + c \times R + d \times \left(\frac{T}{\epsilon} \right)^2 + e \times R^2 + f \times \left(\frac{T}{\epsilon} \right) \times R \quad (29)$$

$$a = 0.8 \quad b = -3.79 \quad c = 2.28$$

$$d = -0.66 \quad e = -1.62 \quad f = 3.02$$

با جای گذاری تابع پتانسیل چاه-مربعی در تابع

مایر رابطه اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی

رابطه ۹، جملات اول و دوم رابطه ۹ به صورت زیر

محاسبه می گردد:

جمله اول:

$$(30)$$

$$\int_0^{r_m} df(r)r^3 = \int_0^{r_m} (\exp[-\beta u(r)] - 1)r^3 dr = (-1) \int_0^{r_m} r^3 dr + (e^{\beta/kT} - 1) \int_0^{r_m} r^3 dr + \int_{r_m}^{\infty} [1 - 1]r^3 dr = -\frac{\sigma^4}{4} + (e^{\beta/kT} - 1) \frac{\sigma^4}{4} (R^4 - 1)$$

جمله دوم:

$$\int_0^{r_m} df_0(r)r^3 = \int_0^{r_m} [\exp[-\beta u_0(r)] - 1]r^3 dr = -\frac{\sigma^4}{4} \quad (31)$$

در نهایت رابطه کشش سطحی با استفاده از

تابع پتانسیل چاه مربعی به صورت زیر محاسبه

می گردد:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 KT \frac{\sigma^4}{4} \left[(-1 + (e^{\beta/kT} - 1)(R^4 - 1)) + (g_d - 1)(-1) \right] \quad (32)$$

نتایج و بحث

در این بخش با بهره گیری از روابط حاصل از تابع

پتانسیل لنارد جونز به صورت نیمه تحلیلی و چاه-

مربعی به صورت کاملاً تحلیلی، کشش سطحی مربوط

به پنج جزء شامل سه جزء هیدروکربنی متان،

بوتان، اکتان و دو جزء غیر هیدروکربنی آرگون و دی

اکسید کربن در مقیاس توده در محدوده وسیعی از

دما محاسبه گردیده و نتایج با دیتاهای آزمایشگاهی

تطبیق داده می شود. شایان ذکر است به منظور

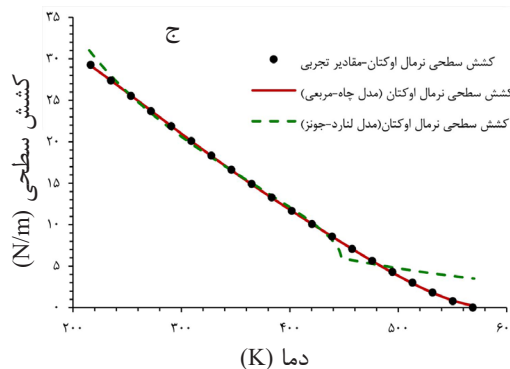
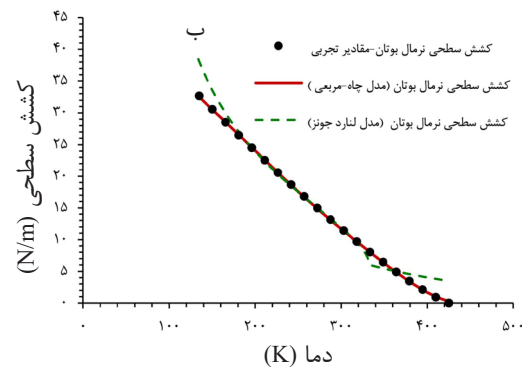
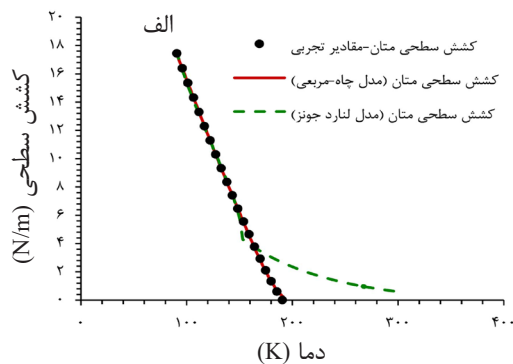
بهره گیری از توابع یاد شده نیاز به محاسبات

جدول ۲ پارامترهای تنظیم‌سازی شده مدل چاه-مربعی در مقیاس توده

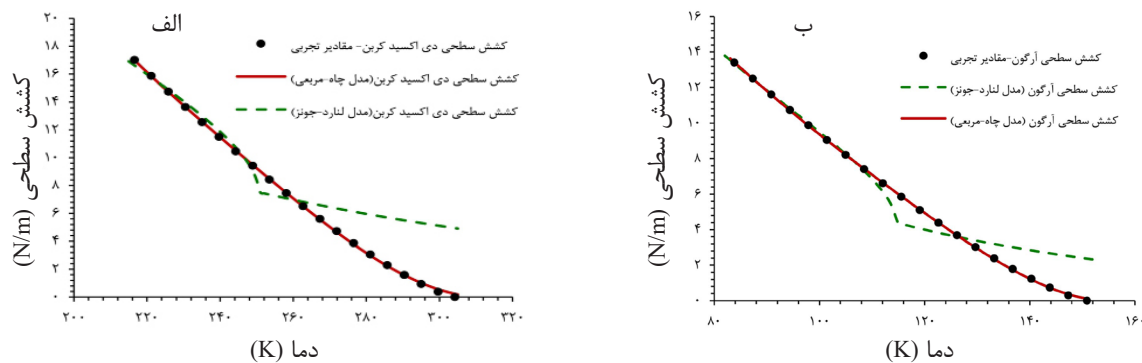
جزء	σ	ε	R
متان	۳/۷۷۲۴	۱۰۰/۴۳۵۰	۱/۶۷۴۸
بوتان	۴/۷۶۸۱	۲۲۹/۰۷۰۵	۱/۶۴۹۸
اکتان	۵/۴۸۰۸	۳۰۴/۷۸۷۱	۱/۶۵۱۴
آرگون	۳/۳۲۱۲	۸۲/۰۵۴۸	۱/۶۳۱۷
دی اکسید کربن	۳/۳۵۵۱	۱۲۶/۶۷۰۵	۱/۷۵۹۹

در نظر گرفته شده تطبیق بسیار خوبی با دیتاهای آزمایشگاهی دارد ولی کن مدل لنارد-جونز از دماهای متوسط تا بالا انحراف بسیار زیاد (قابل ملاحظه) با نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد. این امر نشان‌دهنده آن است که مدل چاه-مربعی علاوه بر دارا بودن ساده‌سازی‌های ریاضی و به تبع آن انعطاف‌پذیری قابل ملاحظه، به خوبی و با دقت بالا توانسته است مقادیر کشش‌سطحی را برای اجزای هیدروکربنی (سبک تا سنگین) و همچنین اجزای غیرهیدروکربنی پرکاربرد در مسائل علمی و مهندسی مانند دی اکسید کربن و آرگون پیش‌بینی نماید.

نتایج حاصل از محاسبات کشش‌سطحی با بهره‌گیری از توابع پتانسیل لنارد-جونز و چاه-مربعی با استفاده از پارامترهای تنظیم شده برای هر مدل مطابق جدول ۱ و ۲ در شکل ۱ برای اجزای هیدروکربنی و در شکل ۲ برای اجزای غیرهیدروکربنی در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی برای محدوده وسیعی از دما (دماهای پایین تا نزدیک نقطه بحرانی) ارائه گردیده است. مطابق نتایج مشاهده می‌شود که مقدار کشش‌سطحی برای اجزای سنگین‌تر، بیش‌تر می‌باشد. علاوه بر آن و به‌عنوان مهم‌ترین نتیجه، مدل چاه-مربعی برای همه محدوده دمایی



شکل ۱ مقایسه مقادیر کشش‌سطحی تجربی سه جزء هیدروکربنی با مقادیر محاسبه شده توسط مدل چاه-مربعی و مدل لنارد-جونز برای الف) متان، ب) نرمال بوتان و ج) نرمال اوکتان



شکل ۲ مقایسه مقادیر کشش سطحی تجربی دو جزء غیرهیدروکربنی با مقادیر محاسبه شده توسط مدل چاه-مربعی و مدل لنارد-جونز برای الف) دی اکسید کربن و ب) آرگون

نتیجه گیری

مربعی به طور دقیق برای همه محدوده‌های دمایی با نتایج آزمایشگاهی تطبیق می‌نماید درحالی‌که پیش‌بینی کشش سطحی مربوط به مدل لنارد جونز از دماهای متوسط تا دماهای بالا دارای انحراف قابل ملاحظه و زیادی می‌باشد. به طوری که آنالیز آماری و اعتبارسنجی مدل لنارد-جونز و مدل چاه-مربعی مربوط به دماهای متوسط تا دماهای بالا برای اجزاء مورد مطالعه، براساس ارائه خطاها به صورت کمی برای جزء متان (نماینده اجزاء هیدروکربوری) به ترتیب میزان خطای ۳/۹۷٪ و ۵/۵٪ و برای دی اکسید کربن (نماینده اجزاء غیرهیدروکربوری) به ترتیب میزان خطای ۱۷۷٪ و ۵/۵۳٪ را نشان می‌دهد. در انتها رابطه ساده‌ی کاملاً تحلیلی توسعه یافته شده براساس مدل سه پارامتری چاه-مربعی جهت پیش‌بینی کشش سطحی سیالات گوناگون در مقیاس توسعه پیشنهاد می‌گردد.

کشش سطحی از اهمیت به‌سزایی در کاربردهای عملی و پدیده‌های طبیعی برخوردار می‌باشد. از مهم‌ترین کاربردهای ارزیابی کشش سطحی در مطالعات مخزن، پیش‌بینی فشار موئینگی جهت در نظر گرفتن نیروهای سطحی بر توزیع سیال درون یک مخزن و حتی تخمین فشار امتزاجی کمینه در فرآیندهای تزریق گاز می‌باشد. در این مطالعه براساس تئوری اغتشاش منتج از ترمودینامیک آماری، روابط نیمه تحلیلی و تمام تحلیلی به منظور پیش‌بینی کشش سطحی اجزای هیدروکربنی و غیرهیدروکربنی در مقیاس توسعه به ترتیب با بهره‌گیری از مدل پتانسیل بین مولکولی دو پارامتری لنارد-جونز و سه پارامتری چاه-مربعی توسعه یافته است. نتایج نشان می‌دهد پیش‌بینی کشش سطحی با استفاده از مدل چاه-

مراجع

- [1]. Leonard, C., Ferrasse, J. H., Boutin, O., Lefevre, S., & Viand, A. (2018). Measurements and correlations for gas liquid surface tension at high pressure and high temperature, *AIChE Journal*, 64(11), 4110-4117, doi.org/10.1002/aic.16216.
- [2]. Gharagheizi, F., Eslamimanesh, A., Sattari, M., Mohammadi, A. H., & Richon, D. (2013). Development of corresponding states model for estimation of the surface tension of chemical compounds, *AIChE Journal*, 59(2), 613-621, doi.org/10.1002/aic.13824.
- [3]. Fan, X., Yang, Z., Parker, D. J., Ng, B., Ding, Y., & Ghadiri, M. (2009). Impact of surface tension and viscosity on solids motion in a conical high shear mixer granulator. *AIChE journal*, 55(12), 3088-3098, doi.org/10.1002/aic.11926.
- [4]. Zhang, K., Jia, N., & Liu, L. (2019). CO₂ storage in fractured nanopores underground: phase behaviour study. *Applied energy*, 238, 911-928, doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.088.
- [5]. Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1996). Surface tension prediction for pure fluids. *AIChE Journal*, 42(5), 1425-1433, doi.org/10.1002/aic.690420523.
- [6]. Escobedo, J., & Mansoori, G. A. (1998). Surface-tension prediction for liquid mixtures, *AIChE Journal*, 44(10), 2324-2332, doi.org/10.1002/aic.690441021.
- [7]. Macleod, D. B. (1923). On a relation between surface tension and density, *Transactions of the Faraday Soci*

- ety, 19(July), 38-41, doi.org/10.1039/TF9231900038.
- [8]. Sugden, S. (1924). VI.—The variation of surface tension with temperature and some related functions, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 125, 32-41, doi.org/10.1039/CT9242500032.
- [9]. Zhang, K., Jia, N., Li, S., & Liu, L. (2018). Thermodynamic phase behaviour and miscibility of confined fluids in nanopores. *Chemical Engineering Journal*, 351, 1115-1128, doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.088.
- [10]. Zuo, Y. X., & Stenby, E. H. (1997). Corresponding-states and parachor models for the calculation of interfacial tensions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75(6), 1130-1137, doi.org/10.1002/cjce.5450750617.
- [11]. Ayirala, S. C., & Rao, D. N. (2006). A new mechanistic Parachor model to predict dynamic interfacial tension and miscibility in multicomponent hydrocarbon systems. *Journal of colloid and interface science*, 299(1), 321-331, doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.068.
- [12]. Tjahjono, M., & Garland, M. (2010). A new modified parachor model for predicting surface compositions of binary liquid mixtures. On the importance of surface volume representation, *Journal of colloid and interface science*, 345(2), 528-537, doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.067.
- [13]. Lekner, J., & Henderson, J. R. (1977). Surface tension and energy of a classical liquid-vapour interface. *Molecular Physics*, 34(2), 333-359, doi.org/10.1080/00268977700101771.
- [14]. Kirkwood, J. G., & Buff, F. P. (1949). The statistical mechanical theory of surface tension, *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), 338-343, doi.org/10.1063/1.1747248.
- [15]. Potoff, J. J., & Panagiotopoulos, A. Z. (2000). Surface tension of the three-dimensional Lennard-Jones fluid from histogram-reweighting Monte Carlo simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 112(14), 6411-6415, doi.org/10.1063/1.481204.
- [16]. Lee, J. K., Barker, J. A., & Pound, G. M. (1974). Surface structure and surface tension: Perturbation theory and Monte Carlo calculation, *The Journal of Chemical Physics*, 60(5), 1976-1980, doi.org/10.1063/1.1681303.
- [17]. Park, S. H., Weng, J. G., & Tien, C. L. (2001). A molecular dynamics study on surface tension of microbubbles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(10), 1849-1856, doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00244-1.
- [18]. Alejandre, J., Tildesley, D. J., & Chapela, G. A. (1995). Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water, *The Journal of chemical physics*, 102(11), 4574-4583, doi.org/10.1063/1.469505.
- [19]. Ebner, C., Saam, W. F., & Stroud, D. (1976). Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces, *Physical Review A*, 14(6), 2264, doi.org/10.1103/PhysRevA.14.2264.
- [20]. Wu, J. (2006). Density functional theory for chemical engineering: From capillarity to soft materials, *AICHE journal*, 52(3), 1169-1193, doi.org/10.1002/aic.10713.
- [21]. Toxvaerd, S. R. (1971). Perturbation theory for nonuniform fluids: Surface tension, *The Journal of chemical physics*, 55(7), 3116-3120, doi.org/10.1063/1.1676556.
- [22]. Weeks, J. D., Chandler, D., & Andersen, H. C. (1971). Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids, *The Journal of chemical physics*, 54(12), 5237-5247, doi.org/10.1063/1.1674820.
- [23]. Feng, D., Wu, K., Bakhshian, S., Hosseini, S. A., Li, J., & Li, X. (2020). Nanoconfinement effect on surface tension: perspectives from molecular potential theory, *Langmuir*, 36(30), 8764-8776, doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01050.
- [24]. Rowlinson, J. S., & Widom, B. (2013). *Molecular theory of capillarity*. Courier Corporation.
- [25]. Fowler, R. H. (1937). A tentative statistical theory of Macleod's equation for surface tension, and the parachor, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 159(897), 229-246, doi.org/10.1098/rspa.1937.0069.
- [26]. Kalikmanov, V. I., & Hofmans, G. C. J. (1994). The perturbation approach to the statistical theory of surface tension: new analytical results, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(11), 2207, doi: 10.1088/0953-8984/6/11/009.
- [27]. Verlet, L. (1968). Computer "experiments" on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 165(1), 201, doi.org/10.1103/PhysRev.165.201.
- [28]. Carnahan, N. F., & Starling, K. E. (1969). Equation of state for nonattracting rigid spheres, *The Journal of chemical physics*, 51(2), 635-636, doi.org/10.1063/1.1672048.
- [29]. Zerón, I. M., Vega, C., & Benavides, A. L. (2018). Continuous version of a square-well potential of variable range and its application in molecular dynamics simulations, *Molecular Physics*, 116(21-22), 3355-3365, doi.org/10.1080/00268976.2018.1481232.
- [30]. Song, Y. and E. Mason (1989) Statistical-mechanical theory of a new analytical equation of state. *The Journal of chemical physics*. 91(12): pp. 7840-7853.
- [31]. Barker, J. and D. Henderson (1976) *Rev. Mod. Phys.*
- [32]. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., & De Azevedo, E. G. (1998). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education.
- [33]. Singh, J. K., Kofke, D. A., & Errington, J. R. (2003). Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of the square-well fluid. *The Journal of chemical physics*, 119(6), 3405-3412, doi.org/10.1063/1.1590313.
- [34]. Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., & Bird, R. B. (1954). *Molecular theory of gases and liquids*. New York: Wiley..



Prediction of Interfacial Tension using Intermolecular Thermodynamic Potential Functions

Parisa Behnoud, Mohammad Reza Khorsand Movaghar, Yousef Rafiei

Petroleum Engineering Department, Tehran Polytechnic University, Tehran, Iran

m.khorsand@aut.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.5027.3242

Received: February/08/2023

Accepted: February/25/2023

Introduction

Commencing with the realm of statistical thermodynamics, a viable and suitable method is devised for the analytical representation and computation of surface tensions (STs). As a result, a precise formulation for STs in the context of a planar liquid-vapor interface, accounting for pairwise interactions among particles, is put forth. This formulation enables the calculation of STs through various means, including Monte Carlo or molecular dynamic simulations, density functional theory, and iterative procedures based on distribution functions [1-8].

Nonetheless, the methods mentioned above demand a substantial computational effort. Subsequently, a straightforward theoretical model, based on perturbation theory within the realm of statistical thermodynamics, was developed for the computation of surface tensions (STs). The intermolecular interaction potential is broken down into two components: the reference and perturbative, employing perturbation theory. Here, the reference model properties are assumed to be well-known, and the complete system is determined by appropriately averaging the perturbations to the reference model. The utilization of perturbation theory has been verified as an accurate means of calculating STs. This is primarily attributed to the fact that fluid structures are predominantly influenced by the repulsive interaction component, while the attractive

component provides a uniform background potential for molecular movement [9, 10].

Materials and Methods

The fundamental concept underlying the perturbation approach within the theory of liquids, which has its roots in van der Waals' work, centers on the notion that the arrangement of particles in a dense fluid is predominantly influenced by the repulsive segment of the interaction potential ($u_0(r)$, as outlined in the WCA theory). The attractive component, $u_1(r)$, serves as a uniform background potential within which molecules move. Consequently, attractive forces are considered a perturbation within the reference system, where the primary focus is on the repulsive potential $u_0(r)$ [11]. Hence, the ST is determined utilizing a statistical-mechanical perturbation technique founded on the decomposition of the interaction potential according to the Weeks-Chandler-Andersen (WCA) method.

$$u(r) = u_1(r) + u_0(r)$$

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + \varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ 0 & \rightarrow (r > r_m) \end{cases} \quad (1)$$
$$u_1(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ u(r) & \rightarrow (r > r_m) \end{cases}$$

Where, $\varepsilon > 0$ is the depth of potential and r_m is its minimum position:

By applying the perturbation method and considering

the relevant assumptions, the final analytical expression for surface tension is presented as follows, which is based on the explicit density:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 K T \left[\int_0^{\infty} dr f(r) r^3 + (g_d(d^+; \rho_l) - 1) \int_0^{r_m} dr f_0(r) r^3 \right] \quad (2)$$

• $f(r)$ is defined as Mayer's function as follows:

$$f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1 \quad (3)$$

$$f_0(r) = \exp[-\beta u_0(r)] - 1$$

• $\rho_l(T)$ density of saturated liquid is determined based on the proposed relationships fitted with experimental data presented in past studies [12] or based on equations of state [13].

• $g(d^+; \rho_l)$ is calculated from the formula provided by Carnahan Starling, which provides accurate results up to the freezing density range [14]:

$$g_d(d^+; \rho_l) = \frac{4 - 2\phi_d}{4(1 - \phi_d)^3} \quad (4)$$

In the above expression, $\phi_d = (\pi/6)d^3 \rho_l$ is identified as hard sphere packing fraction, where d is the effective diameter and ρ_l is the liquid density.

• The effective diameter d is also calculated from the theory of Barker and Henderson, according to which d is only a function of temperature and is provided by a closed analytical form [15].

$$d = \int_0^{\infty} dr [1 - \exp(-\beta u_0(r))] \quad (5)$$

Lennard-Jones Model

The Lennard-Jones model is probably the best known two-parameter intermolecular potential function for nonpolar molecules.

The general form of the Leonard Jones equation is as follows:

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

Where ε is the depth of energy well (minimum potential energy) and σ is the collision diameter, i.e., the separation where $u(r)=0$

Finally, the surface tension is calculated using the Lennard-Jones potential function and perturbation theory in the following semi-analytical format:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 K T \left[(\sigma^4 \times \left(\frac{\varepsilon/KT}{12\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(-\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{1}{6}\right) H_{\frac{2}{3}}\left(-\sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\right) + (g_d(d^+; \rho_l) - 1) \int_0^{r_m} dr f_0(r) r^3 \right] \quad (7)$$

Square-well Model

The Lennard-Jones potential is not a simple mathematical function. To simplify calculations, a crude potential was proposed having the general shape of the Lennard-Jones function. This crude potential is obviously an unrealistic simplification because it has discontinuities, but its mathematical simplicity and

flexibility make it useful for practical calculations.

The flexibility arises from the square-well potential's three adjustable parameters:

The collision diameter σ the well depth (minimum potential energy) ε , and the reduced well width R .

The square-well potential function is as follows:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \rightarrow r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \rightarrow \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & \rightarrow r > \sigma \end{cases} \quad (8)$$

Finally, using the square well potential function and perturbation theory, the surface tension equation is calculated fully analytical as follows:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 K T \frac{\sigma^4}{4} \left[(-1 + (e^{\varepsilon/KT} - 1)(R^4 - 1)) + (g_d - 1)(-1) \right] \quad (9)$$

Results and Discussion

The results of manipulating and calculating the molecular parameters of each component with the available laboratory data for the Lennard-Jones model are presented in Table 1 and for the well-square model in Table 2.

Table 1 manipulated parameters of Lennard-Jones model.

Component	σ	ε
Methane	3.6	136
Butane	4.51	296.5
Octane	5.25	399
Argon	3.1	102.2
Carbon dioxide	3.5	223.5

Table 2 Manipulated parameters of the well-square model.

Component	σ	ε	R
Methane	3.7724	100.4350	1.6748
Butane	4.7681	229.0705	1.6498
Octane	5.4808	304.7871	1.6514
Argon	3.3212	82.0548	1.6317
Carbon dioxide	3.3551	126.6705	1.7599

In the following, using the parameters set for each model, the results of surface tension calculations for the three hydrocarbon components methane, butane and octane in Fig. 1 and for the two non-hydrocarbon components argon and carbon dioxide in Fig. 2 in a wide range of the temperature is presented and compared with the laboratory data.

The results show that the square well model has a very good match with the laboratory data for all the considered temperature ranges, but the Lennard Jones model has a significant deviation from the laboratory results from medium to high temperatures.

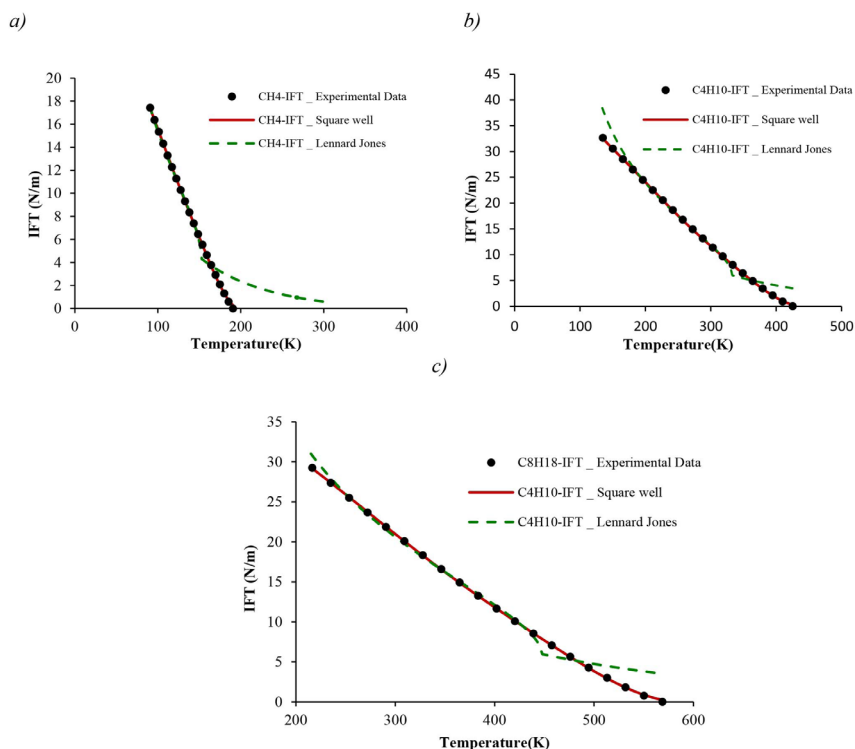


Fig. 1 Comparison of experimental IFT values of three hydrocarbon components with values calculated by square-well model and Lennard-Jones model a) methane, b) n-butane and c) n-octane.

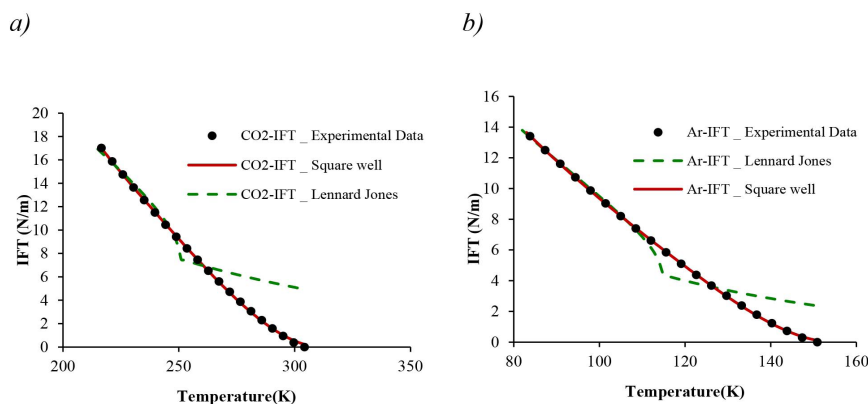


Fig. 2 Comparing the experimental IFT values of two non-hydrocarbon components with the values calculated by the Square-well model and the Lennard-Jones model a) Carbon dioxide and b) Argon.

Conclusions

Statistical analysis and validation of the Lennard-Jones model and the square-well model related to medium to high temperatures for the studied components, based on the quantitative presentation of errors for the methane component (representative of hydrocarbon components), respectively, the error rate is 97.3% and 5.5% and for carbon dioxide (representative of non-hydrocarbon components) it shows the error rate of 177% and 5.53%, respectively.

References

1. Kirkwood, J.G. and F.P. Buff (1949). The statistical mechanical theory of surface tension, *The Journal of Chemical Physics*, 17(3): 338-343, doi.org/10.1063/1.1747248.
2. Potoff, J.J. & A.Z. Panagiotopoulos (2000). Surface tension of the three-dimensional Lennard-Jones fluid from histogram-reweighting Monte Carlo simulations, *The Journal of Chemical Physics*, 112(14): 6411-6415, doi.org/10.1063/1.481204.
3. Lee, J.K., J. Barker, & G. Pound (1974) Surface structure and surface tension: Perturbation theory and Monte Carlo calculation. *The Journal of Chemical Physics*. 60(5): 1976-1980, doi.org/10.1063/1.1681303.
4. Park, S., J. Weng, and C. Tien (2001). A molecular dynamics study on surface tension of microbubbles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 44(10): 1849-1856, oi.org/10.1016/

- S0017-9310(00)00244-1.
- Alejandre, J., D.J. Tildesley, and G.A. Chapela, (1995). Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water, *The Journal of chemical physics*, 102(11): 4574-4583, doi.org/10.1063/1.469505.
 - Ebner, C., W. Saam, and D. Stroud (1976) Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces, *Physical Review A*, 14(6): 2264, doi.org/10.1103/PhysRevA.14.2264.
 - Wu, J. (2006). Density functional theory for chemical engineering: From capillarity to soft materials, *AIChE journal*, 52(3): 1169-1193, doi.org/10.1002/aic.10713.
 - Toxvaerd, S.r. (1971). Perturbation theory for nonuniform fluids: Surface tension, *The Journal of chemical physics*, 55(7): 3116-3120, doi.org/10.1063/1.1676556.
 - Weeks, J.D., D. Chandler, & H.C. Andersen (1971) Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids, *The Journal of chemical physics*, 54(12): 5237-5247, doi.org/10.1063/1.1674820.
 - Kalikmanov, V. I., R. Hagmeijer, & C.H. Venner (2017) Statistical mechanical perturbation theory of solid–vapor interfacial free energy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(12): 6868-6873, doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01331.
 - Kalikmanov, V. and G. Hofmans (1994). The perturbation approach to the statistical theory of surface tension: new analytical results, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(11): 2207, doi:10.1088/0953-8984/6/11/009.
 - Zerón, I., C. Vega, & A. Benavides (2018). Continuous version of a square-well potential of variable range and its application in molecular dynamics simulations, *Molecular Physics*, 116(21-22): 3355-3365, doi.org/10.1080/00268976.2018.1481232.
 - Song, Y. & E. Mason (1989). Statistical-mechanical theory of a new analytical equation of state, *The Journal of chemical physics*, 91(12): 7840-7853, doi.org/10.1063/1.457252.
 - [14] Carnahan, N.F. and K.E. Starling (1969). Equation of state for nonattracting rigid spheres, *The Journal of chemical physics*, 51(2): 635-636, doi.org/10.1063/1.1672048.
 - Barker, J. & D. Henderson (1976). *Rev. Mod. Phys.* 47: S1.