

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

محاسبه ضریب فشار حرارتی فلزات مایع روئیدیم و سزیم با استفاده از معادله

حالت GMA و مدل تابع توزیع شعاعی کرات سخت  $g(r)$

نگارنده: فاطمه بختیاری

استاد راهنما

دکتر حسین نیکوفرد

اردیبهشت ۱۳۹۶



تقدیم به

پدر فرزندانم الگوی ایمان و معرفت و مادر مهربان و عزیزم و یگانه خواهرم که با نهایت دلچسپی زمینه‌های رشد و تعالی

مرا فراهم نموده‌اند.

تقدیر

اکنون که این پایان نامه به پایان رسیده بر خود لازم می دانم که سپاس و قدردانی فراوانی از همراهی و راهنمایی های

ارزنده استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد داشته باشم.

## چکیده

در این پایان‌نامه، ضریب فشار حرارتی فلزات قلیایی مایع رویدیم و سزیم با استفاده از معادلات حالت گوناگون شامل معادله‌ی حالت گوهرشادی-مرسلی-عباسپور، (GMA)، قطعی-بهداری، معادله حالت اصلاح شده‌ی GMA (MGMA) و روش ترمودینامیک مولکولی شامل تابع توزیع شعاعی کرات سخت در نقطه‌ی تماس (قطر مولکولی) در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ کلوین و محدوده‌ی فشار ۱۰-۱۰۰ مگاپاسکال محاسبه گردید. مقادیر محاسبه شده با مقادیر تجربی در دسترس، مقایسه گردید و میزان خطای حاصله و تغییرات آن با دما و چگالی بررسی شد. در تمام حالت‌های مطالعه شده، ضریب فشار حرارتی با افزایش چگالی و کاهش دما افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب فشار حرارتی از معادله‌ی حالت MGMA از توافق خوبی با مقادیر تجربی برخوردار است. همچنین با به کارگیری مدل تابع توزیع شعاعی کره‌ی سخت  $g_{MV}^{HS}(\sigma^+)$  در نقطه‌ی تماس، ضریب فشار حرارتی فلزات قلیایی رویدیم و سزیم با استفاده از قطر مولکولی منزوی محاسبه گردید. مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب فشار حرارتی با استفاده از این مدل می‌تواند روند تغییرات این کمیت با دما و چگالی را به خوبی پیش‌بینی نماید که از نظر کمی برای فلز رویدیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و برای فلز سزیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰-۱۲۰۰ کلوین از توافق نزدیکی با داده‌های تجربی برخوردار است.

**کلمات کلیدی:** ضریب فشار حرارتی، فلزات قلیایی مایع، معادله حالت، تابع توزیع شعاعی

مدل کره سخت.

مقالات مستخرج شده از پایان نامه :

Prediction of thermal pressure coefficient of Rubidium fluid using some developed equation of state.

نوزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه گیلان، زیباکنار، شهریور ۱۳۹۵.

Calculation of thermal pressure coefficient of Cesium fluid using the linear isotherm regularity equation of state.

نوزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه گیلان، زیباکنار، شهریور ۱۳۹۵.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه و تئوری	۱
۱-۱ معادله حالت	۲
۲-۱ نیروهای بین مولکولی	۳
۱-۲-۱ پتانسیل کره سخت	۴
۲-۲-۱ پتانسیل کره نرم	۴
۳-۲-۱ پتانسیل لنارد-جونز (۱۲،۶)	۵
۴-۲-۱ پتانسیل لنارد-جونز (۶،۳)	۵
۵-۲-۱ پتانسیل لنارد-جونز تعمیم یافته (۱۲،۶،۳)	۶
۳-۱ معرفی چند معادله حالت	۷
۱-۳-۱ معادله حالت LIR	۷
۲-۳-۱ معادله حالت قطعی-بهداری	۷
۳-۳-۱ معادله حالت EoS(III)	۸
۴-۳-۱ معادله حالت GMA	۹
۵-۳-۱ معادله حالت MGMA	۹
۴-۱ تابع توزیع شعاعی (RDF)	۱۰
۵-۱ ضریب فشار حرارتی و اهمیت آن	۱۲
۶-۱ فلزات قلیایی	۱۳
۷-۱ انتقال فلز- نافلز در فلزات قلیایی	۱۴



فصل دوم: ارائه روش محاسبات.....	۱۷
۱-۲ روش محاسبه خاصیت ضریب فشار حرارتی .....	۱۸
۱-۱-۲ تعیین عبارت $(\partial P / \partial T)_\rho$ براساس معادله حالت GMA .....	۱۸
۲-۱-۲ تعیین عبارت $(\partial P / \partial T)_\rho$ براساس معادله حالت MGMA .....	۱۹
۳-۱-۲ تعیین عبارت $(\partial P / \partial T)_\rho$ براساس معادلات حالت قطعی- بهادری و اصلاح شده آن .....	۱۹
۲-۲ تعیین عبارت $(\partial P / \partial T)_\rho$ براساس تابع توزیع شعاعی کره سخت .....	۲۰
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....	۲۳
۱-۳ نتایج حاصل از استفاده‌ی معادلات حالت .....	۲۴
۱-۱-۳ محاسبه ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت GMA .....	۲۴
۲-۱-۳ محاسبه ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت MGMA .....	۳۱
۳-۱-۳ محاسبه ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت قطعی- بهادری.....	۳۹
۲-۳ محاسبه ضریب فشار حرارتی براساس تابع توزیع شعاعی کره سخت در نقطه تماس .....	۵۱
۳-۳ نتیجه گیری .....	۵۶
۴-۳ آینده‌نگری .....	۵۷
پیوست‌ها .....	۵۹
منابع.....	۸۴

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱) برخی از ویژگی‌های فلز رویدیم ..... ۱۶
- جدول (۲-۱) برخی از ویژگی‌های فلز سزیم ..... ۱۶
- جدول (۱-۲) مقادیر پارامترهای مورد استفاده در رابطه‌ی (۱۶-۲) برای فلزات رویدیم و سزیم ..... ۲۱
- جدول (۱-۳) مقادیر عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله‌ی GMA همراه با ضریب همبستگی  $R^2$  برای فلز رویدیم. .... ۲۶
- جدول (۲-۳) مقادیر عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله‌ی GMA همراه با ضریب همبستگی  $R^2$  برای فلز سزیم. .... ۲۷
- جدول (۳-۳) ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله حالت GMA برای فلزات رویدیم و سزیم در محدوده‌ی دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و محدوده‌ی فشار  $MPa$  ۱۰-۱۰۰ ..... ۲۸
- جدول (۴-۳) بررسی صحت معادله حالت GMA در تعیین ضریب فشار حرارتی برای سیال Rb ..... ۲۹
- جدول (۵-۳) بررسی صحت معادله حالت GMA در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs ..... ۳۰
- جدول (۶-۳): مقادیر عرض از مبدأ (C) و شیب (D) معادله‌ی MGMA همراه با ضریب همبستگی  $R^2$  برای فلز رویدیم. .... ۳۳
- جدول (۷-۳): مقادیر عرض از مبدأ (C) و شیب (D) معادله‌ی MGMA همراه با ضریب همبستگی  $R^2$  برای فلز سزیم. .... ۳۴
- جدول (۸-۳) ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله حالت MGMA برای فلز رویدیم و سزیم در محدوده‌ی دمایی K ۱۶۰۰-۵۰۰ و محدوده‌ی فشار  $MPa$  ۱۰-۱۰۰ ..... ۳۵
- جدول (۹-۳) بررسی صحت معادله حالت MGMA در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Rb ..... ۳۶
- جدول (۱۰-۳) بررسی صحت معادله حالت MGMA در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs ..... ۳۷
- جدول (۱۱-۳) عرض از مبدأ (c) و شیب (d) معادله حالت قطعی- بهادری همراه با ضریب‌های همبستگی ( $R^2$ ) در محدوده فشار  $MPa$  ۱۰-۱۰۰ و دماهای K ۱۶۰۰-۵۰۰ برای سیال رویدیم. .... ۴۱
- جدول (۱۲-۳) عرض از مبدأ (c) و شیب (d) معادله حالت همراه با ضریب‌های همبستگی ( $R^2$ ) در محدوده فشار  $MPa$  ۱۰-۱۰۰ و دماهای K ۱۶۰۰-۵۰۰ برای سیال سزیم. .... ۴۲

جدول (۳-۱۳) مقادیر محاسبه شده‌ی ضرایب $c_2$ براساس معادله حالت قطعی- بهادری در محدوده دمایی K-۱۶۰۰-۵۰۰ برای فلزات روبیدیم و سزیم.....	۴۵
جدول (۳-۱۴) بررسی صحت معادله حالت قطعی- بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Rb.....	۴۶
جدول (۳-۱۵): بررسی صحت معادله حالت قطعی- بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs.....	۴۷
جداول (۳-۱۶) مقدار ضرایب $c_3, c_2, c_1$ و $d_3, d_2, d_1$ همراه با ضریب همبستگی $(R^2)$ براساس معادله حالت اصلاح شده قطعی بهادری برای فلزات روبیدیم و سزیم.....	۴۸
جدول (۳-۱۷) بررسی صحت معادله حالت اصلاح شده‌ی قطعی- بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی Rb.....	۴۹
جدول (۳-۱۸) بررسی صحت معادله حالت اصلاح شده‌ی قطعی- بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی Cs.....	۵۰
جدول (۳-۱۹) بررسی صحت تابع توزیع شعاعی مدل کره سخت $g_{MV}^{HS}(\sigma^+)$ در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Rb.....	۵۲
جدول (۳-۲۰) بررسی صحت تابع توزیع شعاعی مدل کره سخت $g_{MV}^{HS}(\sigma^+)$ در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs.....	۵۳

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) رفتار تابع توزیع شعاعی ..... ۱۲
- شکل (۱-۳) نمودارهای  $V^3(2Z-I)$  بر حسب  $\rho$  برای مایع روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K و فشار ۱۰-۱۰۰MPa ..... ۲۴
- شکل (۲-۳) نمودارهای  $V^3(2Z-I)$  بر حسب  $\rho$  برای مایع سزیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K و فشار ۱۰-۱۰۰MPa ..... ۲۵
- شکل (۳-۳): نمودار  $V(2Z-I)$  بر حسب  $\rho$  برای فلز روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K و چگالی  $10/4602-17/2570(mol.L^{-1})$  ..... ۳۱
- شکل (۴-۳) نمودار  $V(2Z-I)$  بر حسب  $\rho$  برای فلز سزیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K و چگالی  $8/0151-13/7117(mol.L^{-1})$  ..... ۳۲
- شکل (۵-۳) مقایسه رفتار  $\gamma$  بر حسب  $\rho$  براساس معادلات GMA و MGMA در دمای ۵۰۰K با داده‌های تجربی [۲۲] برای فلزات الف) روبیدیم ب) سزیم ..... ۳۸
- شکل (۶-۳) نمودار  $(Z-I)V^2$  بر حسب  $1/\rho$  برای روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K و چگالی  $10/4602-17/2570(mol.L^{-1})$  ..... ۳۹
- شکل (۷-۳) نمودار  $(Z-I)V^2$  بر حسب  $1/\rho$  برای سزیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K و چگالی  $8/0151-13/7117(mol.L^{-1})$  ..... ۴۰
- شکل (۸-۳) نمودارهای  $c$  بر حسب  $1/T$  در محدوده دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K برای فلزات الف) روبیدیم ب) سزیم ..... ۴۳
- شکل (۹-۳) نمودارهای  $d$  بر حسب  $1/T$  در محدوده دمایی ۱۶۰۰K-۵۰۰K برای فلزات الف) روبیدیم ب) سزیم ..... ۴۴
- شکل (۱۰-۳) مقایسه رفتار  $\gamma$  بر حسب  $\rho$  براساس معادلات حالت قطعی - بهادری و اصلاح شده آن در دمای ۵۰۰K با داده‌های تجربی [۲۳] برای فلزات الف) روبیدیم ب) سزیم ..... ۵۱
- شکل (۱۱-۳) مقایسه رفتار  $\gamma$  بر حسب  $\rho$  براساس تابع توزیع شعاعی کره سخت در نقطه تماس در دمای ۵۰۰K با داده‌های تجربی [۲۳] برای فلزات الف) روبیدیم ب) سزیم ..... ۵۵





## فصل اول

### مقدمه و تئوری

## ۱-۱ معادله‌ی حالت<sup>۱</sup>

تجربه نشان می‌دهد که به تعداد محدودی از ویژگی‌های یک ماده‌ی خالص می‌توان مقادیر اختیاری نسبت داد و ویژگی‌های باقیمانده توسط طبیعت خود ماده تعیین می‌شود. برای مثال اگر جرم،  $m$ ، مشخصی از یک گاز را وارد ظرفی با حجم،  $v$ ، مشخص نماییم و ظرف و محتویات آن را در دمای،  $T$ ، نگه داریم در این صورت فشار،  $P$ ، آن از طبیعت گاز مشخص می‌شود و نمی‌توان به آن هر مقدار دلخواهی را نسبت داد، در نتیجه رابطه‌ی معینی بین ویژگی‌های،  $P$ ،  $T$ ،  $v$  و  $m$  یک ماده وجود دارد که می‌توان آن را به شکل کلی زیر بیان کرد [۱]:

$$f(P, V, T, m) = 0 \quad (1-1)$$

این رابطه به معادله‌ی حالت معروف است. اگر سه ویژگی از ویژگی‌های فوق تثبیت شده باشند ویژگی چهارم به طبیعت ماده بستگی خواهد داشت. گاهی اوقات لازم است علاوه بر پارامترهای فوق پارامترهای دیگری در معادله منظور کرد تا سیستم به‌طور کامل توصیف شود. مانند مساحت و کشش سطحی یک سطح مایع- بخار در حال حاضر ما فقط سیستم‌هایی را در نظر خواهیم گرفت که حالت‌های آنها را می‌توان با ویژگی‌های  $P$ ،  $T$ ،  $v$  و  $m$  کاملاً توصیف کرد. از آنجا که معادله‌های حالت ارتباط بین خواص ماکروسکوپی و تابع پتانسیل بین مولکولی را به خوبی بیان می‌کنند با اندازه‌گیری خواص ماکروسکوپی می‌توان به قوانین حاکم بر نیروهای بین مولکولی پی برد. معادلات حالت به سه دسته، معادله حالت تجربی، نظری و نیمه تجربی دسته‌بندی می‌گردند.

الف- معادله حالت تجربی:

---

1- Equation of state



این معادلات برای تعداد محدودی از سیالات و در محدوده‌ای از شرایط ترمودینامیکی که پارامترهای معادله در آن تعریف شده‌اند صادق هستند و در خارج از این محدوده فاقد اعتبار می‌باشند. معادله حالت‌های تجربی دقیق‌ترین معادله‌ها در پیش‌بینی خواص مواد هستند با این وجود اطلاعات تجربی زیادی نیاز دارند و معمولاً دارای تعداد زیادی پارامتر می‌باشند که اکثر این پارامترها مفهوم فیزیکی ندارند و از تطابق با داده‌های تجربی بدست آمده‌اند [۲].

ب- معادله حالت نظری:

در این معادلات که از ترمودینامیک آماری بدست می‌آیند پارامترها وابسته به نوع و خواص ماده‌اند. اطلاعات بدست آمده از این معادله‌ها از دقت و صحت بالایی برخوردار نیستند اما ویژگی‌ها و خواص ماده را در خارج از محدوده‌ی انطباق تجربی هم تا اندازه‌ای توصیف می‌کنند. مانند معادله حالت واندروالس که از نظریه‌ی اختلال در مکانیک آماری بدست می‌آید و پارامترهای آن دارای مفاهیم فیزیکی هستند [۳].

ج- معادله حالت نیمه تجربی:

این معادلات از ترکیب معادله حالت‌های تجربی و نظری حاصل می‌شوند هر چند این دسته بندی تا حد زیادی سلیقه‌ای است مثلاً معادله حالت ویرال می‌تواند یک معادله حالت تجربی منظور شود، مشروط بر آن که به‌عنوان یک سری توانی برحسب چگالی با ضرایبی که از انطباق با داده تجربی حاصل شده در نظر گرفته شود، ولی اگر ضرایب آن از مکانیک آماری محاسبه شده باشد به‌عنوان یک معادله‌ی نظری محسوب می‌شود. بیشترین استفاده از معادله حالت‌های نیمه‌تجربی در شرایط تعادل فاز می‌باشد [۴].

## ۲-۱ نیروهای بین مولکولی

افرادی که در زمینه نیروهای بین مولکولی کار می‌کنند ابتدا یک تابع پتانسیل بین مولکولی معرفی می‌کنند، به طوری که این تابع وابسته به فاصله بین دو مولکول و جهت‌گیری دو مولکول است. سپس از

این تابع پتانسیل، برای استخراج خواص ماکروسکوپی ماده‌ی تشکیل شده از این مولکول‌ها استفاده می‌کنند و خواص بدست آمده را با خواص ماکروسکوپی تجربی مقایسه می‌کنند. اگر بین مقادیر به‌دست آمده از تابع پتانسیل و مقادیر تجربی برای یک خاصیت فیزیکی سازگاری وجود داشته باشد، این سازگاری می‌تواند تأییدی بر صحت تابع پتانسیل باشد. از متداول‌ترین این پتانسیل‌ها می‌توان پتانسیل کرات سخت<sup>۱</sup> (HS)، پتانسیل کرات نرم<sup>۲</sup> (SS) و لnard-جونز<sup>۳</sup> (LJ) را نام برد.

### ۱-۲-۱ پتانسیل کره‌ی سخت

بر اساس این مدل دو مولکول تا زمانی که بر هم مماس نشوند انرژی برهم‌کنش ندارند ولی به محض تماس آن‌ها، پتانسیل با شیب نامحدود افزایش می‌یابد. در این مدل سهمی برای جاذبه در نظر گرفته نمی‌شود و تنها رفتار دافعه‌ی آن شبیه مولکول‌های واقعی است. مدل پتانسیل کرات سخت عبارت است از:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (۲-۱)$$

که  $\sigma$  قطر مولکولی برخورد و  $r$  فاصله بین مولکولی است. این پتانسیل فقط شامل دافعه‌ی شدید مغزی می‌باشد. پتانسیل کرات سخت ساده‌ترین نوع پتانسیل به‌کار رفته است [۵].

### ۱-۲-۲ پتانسیل کره‌ی نرم

این پتانسیل در واقع مدل تصحیح شده‌ی پتانسیل کره‌ی سخت می‌باشد. در این مدل نیز سهمی برای جاذبه در نظر گرفته نمی‌شود ولی شیب تند دافعه مدل کره سخت تصحیح شده است پتانسیل کره‌ی نرم به‌صورت زیر ارائه می‌شود:

$$u(r) = \frac{K}{r^n} = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \quad n > 3 \quad (۳-۱)$$

---

1-Hard- Sphere  
2-Soft-Sphere  
3-Lennard-Jones

که  $\varepsilon$  عمق چاه پتانسیل،  $\sigma$  قطر مولکولی و  $K$  یک ثابت است [۶].

### ۱-۲-۳ پتانسیل لنارد- جونز (۱۲،۶)

پتانسیل لنارد- جونز یک پتانسیل تقریبی برای توصیف برهم کنش میان دو ذره (اتم یا مولکول) است که در فاصله‌های دور نیروهای جاذبه و در فاصله‌های نزدیک نیروهای دافعه غالب هستند. نیروهای جاذبه معمولاً نیروهای واندروالسی و نیروهای دافعه نیروهای رانش ناشی از هم‌پوشانی ابر الکترونی دو ذره است. رابطه‌ی ریاضی این پتانسیل به شکل زیر است:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (۴-۱)$$

در این رابطه  $\varepsilon$  عمق چاه پتانسیل و  $\sigma$  قطر مولکولی است، این پارامترها یا از برازش داده‌های آزمایشگاهی تعیین می‌شوند؛ یا از محاسبات دقیق شیمی کوانتومی به دست می‌آیند. پتانسیل فوق را پتانسیل لنارد- جونز (۱۲،۶) می‌نامند. پتانسیل لنارد- جونز به خاطر سادگی‌اش اغلب برای مدل‌سازی خواص گازها و مولکول‌ها کروی و متقارن به کار می‌رود و تقریب خوبی به ویژه برای گازهای نجیب است. این پتانسیل برای برهم کنش‌های بین دو مولکول تا حدی جواب‌گو بوده ولی برای سیستم‌های چگال به خاطر تعدد برهم کنش‌های بین مولکولی دارای کارایی مؤثر نیست [۷].

### ۱-۲-۴ پتانسیل لنارد- جونز (۶،۳)

در بعضی از انواع سیالات که ذرات آن‌ها به صورت یونی یا فلز مایع باشند و هم‌چنین در محدوده‌ای از چگالی که انتقال فاز فلز- نافلز رخ می‌دهد معادله‌ی حالت حاصل از پتانسیل لنارد جونز (۱۲،۶) کارایی لازم را نداشته و پیش‌بینی‌های دقیقی ارائه نمی‌دهد. در حقیقت در این سیال‌ها برهم کنش‌های کولنی قابل توجهی بروز می‌کند که باعث یک برهم کنش جاذبه بلند برد می‌شود. در واقع این برهم کنش بلند برد در فاصله‌های نسبتاً دورتری هم سهم مهمی دارد که باید به حساب آورده شود. انرژی الکتروستاتیک برهم کنش دو مولکولی که چگالی الکترونی نامتقارنی بر روی آن‌ها توزیع شده، از نوع برهم کنش بین گشتاورهای دو قطبی دو مولکول است که با  $\bar{r}^{-3}$  متناسب است (  $r$  فاصله بین نزدیک‌ترین همسایه

هاست) به طوری که سهم این برهم کنش‌ها در انرژی، منفی است. قطعی و بهادری پتانسیل جفت مؤثر (۶،۳) را به صورت  $\left(\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_3}{r^3}\right)$  در سال ۲۰۰۱ معرفی نمودند که بسیاری از خواص سیستم‌های چگال یونی و فلز مایع (به‌ویژه مایع سزیم) را که در آن‌ها جاذبه بلندبرد نقش پررنگی دارد به خوبی پیش‌بینی می‌کند. عبارت ریاضی این مدل پتانسیل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$u(r) = \frac{N}{2} Z(\rho) \left( \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_3}{r^3} \right) \quad (۵-۱)$$

که در این رابطه  $Z(\rho)$  متوسط تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌ها،  $N$  تعداد ذرات سیستم و  $C_6$  و  $C_3$  اعداد ثابتی هستند [۸].

### ۱-۲-۵ پتانسیل لنارد- جونز تعمیم یافته (۳،۶،۱۲)

پیشنهاد حداقل دو تابع پتانسیل نامبرده شده در دو بخش قبل برای سیستم‌های مختلف دلالت بر این دارد که توابع معرفی شده عمومیت ندارند. به‌ویژه معلوم شده است که سیال و جامد ساده‌ای مثل نئون و مواد دیگر در محدوده‌ی وسیعی از چگالی از هیچ‌کدام از این پتانسیل‌ها پیروی نمی‌کند. در سیال واقعی برهم‌کنش دوقطبی- دوقطبی اعم از دوقطبی دائمی و القایی و هم‌چنین برهم‌کنش‌های واندروالسی و سایر برهم‌کنش‌ها حضور دارد، به طوری که در سیال‌های مختلف سهم هر کدام متفاوت است. مثلاً در آرگون سهم برهم‌کنش‌های دو قطبی القایی ناچیز و سهم واندروالس پررنگ‌تر می‌شود و یا در سیالی مثل مونوکسیدکربن سهم برهم‌کنش‌های دو قطبی چشم‌گیرتر می‌شود.

پارساfer و همکاران در سال ۲۰۰۹ از بررسی‌هایی که بر روی داده‌های تجربی و شبیه‌سازی انجام دادند، پتانسیل لنارد- جونز تعمیم یافته (۳،۶،۱۲) را به صورت زیر معرفی کردند [۹]:

$$u(r) = \frac{N}{2} Z \left( \frac{C_{12}}{r^{12}} + \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_3}{r^3} \right) \quad (۶-۱)$$

که در این رابطه  $Z(\rho)$  متوسط تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌ها،  $N$  تعداد ذرات سیستم و  $C_6$ ،  $C_3$  و  $C_{12}$  اعداد ثابتی هستند. در ادامه به معرفی چند معادله حالت پرداخته می‌شود.

### ۳-۱ معرفی چند معادله حالت

#### ۱-۳-۱ معادله حالت LIR

این معادله حالت برای چگالی‌های بالاتر از چگالی بویل ( $\rho_B = 1/8\rho_c$ ) و دمای کمتر از دو برابر دمای بویل ( $T_B = 2/5 - 2/7 T_c$ ) کاربرد دارد این معادله به صورت زیر گزارش شده است:

$$(Z-1) V_m^2 = A + B\rho^2 \quad (7-1)$$

در رابطه‌ی بالا  $Z$  فاکتور تراکم پذیری،  $Z = P V_m / RT$ ،  $A$  و  $B$  پارامترهای وابسته به دما هستند که وابستگی دمایی  $A$  و  $B$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$A = A_2 - A_1 / RT \quad (8-1)$$

$$B = B_1 / RT \quad (9-1)$$

که  $A_1$  و  $B_1$  به ترتیب مربوط به برهم‌کنش‌های جاذبه و دافعه‌ی پتانسیل بوده و  $A_2$  به فشار حرارتی غیر ایده‌آل نسبت داده می‌شود. صحت معادله حالت LIR برای مایع‌های قطبی، غیر قطبی و مایع‌هایی با پیوند هیدروژنی بر اساس داده‌های تجربی اثبات شده است [۱۰]. اما برای ترکیب‌های آلی طولانی زنجیر و مولکول‌های غیر کروی انحراف قابل توجهی نشان می‌دهد [۱۱].

#### ۲-۳-۱ معادله حالت قطعی - بهادری

پتانسیل برهم‌کنش لنارد-جونز با دافعه و با پایداری ساختار ارتباط دارد. پایداری ساختار، برای مایع‌های نرمال با مدل کره‌سخت به خوبی قابل محاسبه است، اما برای فلزهای مایع و فلزهای چند پیوندی انحراف قابل توجهی نشان می‌دهد. مطالعه‌هایی که روی این انحراف‌ها انجام شده است حاکی از این مطلب هستند که پتانسیل برهم‌کنش جفت فلزها با برهم‌کنش‌های واندروالسی متفاوت است، با

توجه به موارد فوق، قطعی و بهادری یک معادله حالت جدید با استفاده پتانسیل (۶،۳)، رابطه‌ی (۵-۱)، برای فلزهای مایع ارائه دادند:

$$(Z-1) V^2 = c + d / \rho \quad c = c_2 + c_1/T, \quad d = d_1/T \quad (10-1)$$

$c_1$  و  $d_1$  به ترتیب مربوط به نیروهای جاذبه و دافعه هستند و  $c_2$  نیز فشار حرارتی غیر ایده‌آل است. قطعی و بهادری نشان دادند که رابطه‌ی (۱۰-۱) یک معادله حالت دقیق برای سزیم مایع در تمام محدوده چگالی است. اخیراً نشان داده شده است که این معادله برای چند فلز و جامدهای یونی دیگر هم کاربرد دارد [۸].

### ۳-۳-۱ معادله حالت EoS(III)

مواردی وجود دارد که هیچ‌کدام از معادله‌های LIR و قطعی- بهادری برای آن‌ها به خوبی کار نمی‌کنند (خصوصاً اگر محدوده‌ی چگالی زیاد باشد) به همین علت پارساfer و همکاران در سال ۲۰۰۹ معادله حالت جدیدی ارائه دادند که آنرا EoS(III) نامیدند. که کل انرژی ساختاری  $N$  ذره از رابطه‌ی (۶-۱) به دست می‌آید [۹]. معادله حالت بر اساس پتانسیل لنارد- جونز تعمیم یافته (۱۲،۶،۳) به شکل نهایی زیر معرفی می‌شود:

$$(Z-1) V^2 = e + \frac{f-1}{\rho} + g \rho^2 \quad (11-1)$$

$$f = f_0 + f_1 T + \frac{f-1}{T} + f_2 \ln T \quad (11-1 \text{ الف})$$

$$e = e_0 + e_1 T + \frac{e-1}{T} + e_2 \ln T \quad (11-1 \text{ ب})$$

$$g = g_0 + g_1 T + \frac{g-1}{T} + g_2 \ln T \quad (11-1 \text{ ج})$$

که ثابت معادلات (۱۱-۱ الف تا ج) مستقل از دما ولی وابسته به نوع ماده است. این معادله برای انواع سیال‌های قطبی، غیرقطبی، دارای پیوند هیدروژنی، فلزهای مایع و ترکیب‌های هیدروکربنی طولانی

زنجیر صادق است و از نظر دما و چگالی محدودیتی ندارد. به علاوه رفتار جامدهای فلزی، کووالانسی و یونی به خوبی با این معادله قابل توجیه است و برای چگالی‌های بالاتر از  $\rho_c$  به خوبی جوابگو است [۹].

### ۱-۳-۴ معادله حالت GMA

در سال ۲۰۰۵ گوهرشادی، مرسلی و عباسپور یک معادله حالت موسوم به GMA برای سیالات چگال به صورت زیر ارائه کردند:

$$(2Z - 1) V_m^3 = A(T) + B(T)\rho \quad (12-1)$$

در این معادله  $Z$  فاکتور تراکم پذیری،  $\rho$  چگالی،  $T$  دما،  $v_m$  حجم مولی،  $A(T)$  و  $B(T)$  پارامترهای وابسته به دما هستند. وابستگی دمایی پارامترهای  $A$  و  $B$  به صورت زیر گزارش شده است:

$$A = A_0 - \frac{2 A_1}{RT} + \frac{2 A_2 \text{Ln}T}{R} \quad (13-1)$$

$$B = B_0 - \frac{2 B_1}{RT} + \frac{2 B_2 \text{Ln}T}{R} \quad (14-1)$$

مقادیر ضرایب  $A_0$ ،  $A_1$ ،  $A_2$ ،  $B_0$ ،  $B_1$  و  $B_2$  برای هر سیال مقدار ثابتی است [۱۲].

### ۱-۳-۵ معادله حالت MGMA

معادله حالت MGMA که با استفاده از پتانسیل لنارد- جونز (۶،۳) به دست آمده به صورت زیر ارائه شده است:

$$(2Z - 1) V_m = C(T) + D(T) \rho \quad (15-1)$$

در این معادله  $Z$  فاکتور تراکم پذیری،  $V_m$  حجم مولی،  $\rho$  چگالی و ضرایب  $C(T)$  و  $D(T)$  پارامترهای وابسته به دما هستند طبق این معادله نمودارهای همدمای  $(2Z - 1) V_m$  بر حسب چگالی برای فلزات قلیایی رفتار خطی دارند که این نظم، حتی تا دماهای بالا و نزدیک به دماهای بحرانی نیز حفظ می‌شود. وابستگی دمایی پارامترهای معادله‌ی حالت MGMA به صورت زیر بیان شده است [۱۳]:

$$C = c_0 - \frac{2 c_1}{RT} + \frac{2 c_2 \text{Ln}T}{R} \quad (16-1)$$

$$D = d_0 - \frac{2 d_1}{RT} + \frac{2 d_2 \text{Ln}T}{R} \quad (17-1)$$

مقادیر ضریب  $c_0$ ،  $c_1$ ،  $c_2$  و  $d_0$  و  $d_1$  و  $d_2$  برای هر سیال مقدار ثابتی است.

#### ۴-۱ تابع توزیع شعاعی<sup>۱</sup> (RDF)

یکی از روش‌های نوین بررسی سیالات چگال برپایه توابع توزیع است. یکی از مهم‌ترین توابع توزیع که برای این منظور به کار می‌رود، تابع توزیع شعاعی است. این تابع که احتمال یافتن یک مولکول در فاصله‌ای خاص از یک مولکول مرکزی اختیاری را نشان می‌دهد با  $g(r)$  نمایش داده می‌شود که  $r$  فاصله بین مولکولی است. تابع توزیع شعاعی به چگالی وابسته است زیرا هر چه قدر چگالی بیشتر باشد تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌ها نیز افزایش یافته و  $g(r)$  نیز افزایش می‌یابد. همچنین این تابع به دما وابسته است افزایش دما باعث پراکنده شدن ذرات می‌شود. فاکتور  $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$  برای میزان وابستگی یا همبستگی بین ذرات به کار می‌رود. به همین دلیل به  $g$  نیز تابع همبستگی می‌گویند که به شکل زیر بیان می‌شود:

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (18-1)$$

که  $Z_N$  انتگرال پیکربندی،  $U_N(r)$  پتانسیل برهم‌کنش  $N$  ذره،  $\beta = 1/k_B T$ ،  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $T$  دما و  $V$  حجم است. اگر در معادله‌ی (۱۸-۱)  $n$  برابر ۲ باشد، تابع همبستگی جفت یا تابع توزیع شعاعی  $g^{(2)}(r_1, r_2)$  به دست می‌آید. در سیالات متشکل از مولکول‌های کروی و متقارن، این تابع به فاصله بین مولکول‌های ۱ و ۲،  $r_{12}$  بستگی دارد. معمولاً برای سهولت  $r_{12}$  را با  $r$  و تابع توزیع شعاعی را به جای  $g^{(2)}(r_1, r_2)$  با  $g(r)$  نشان می‌دهند [۱۴].

برخی از ویژگی‌های تابع توزیع شعاعی از این قرارند:



الف- اگر مولکولی را در مبدأ تصور کنیم  $\rho g(r) dr$  تعداد مولکول‌هایی است که حول  $r$  در المان حجم  $dr$  وجود دارد.

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \approx N \quad (19-1)$$

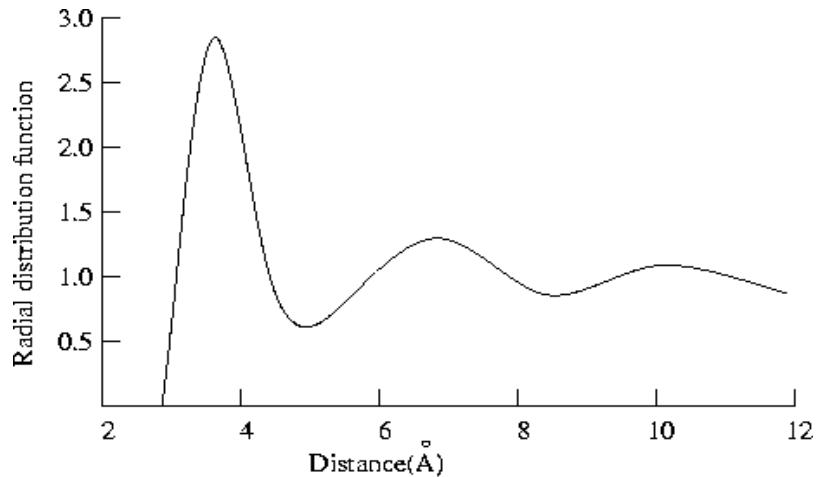
ب- در واقع می‌توان تصور کرد حاصل ضرب  $\rho g(r)$  دانسیته‌ی موضعی را در فاصله  $r$  از مولکول واقع در مبدأ نشان می‌دهد، به عبارت دیگر دانسیته در  $\rho g(r)$  چنین معین می‌شود:

$$\rho(r) = \rho g(r) \quad (20-1)$$

ج- موقعی که  $r \rightarrow 0$  مولکول‌ها عملاً به صورت کرات سخت عمل می‌کنند و در نتیجه پتانسیل برهم‌کنش به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. در نتیجه موقعی که  $r \rightarrow 0$  انتظار داریم:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) \rightarrow 0 \quad (21-1)$$

در یک سیال با افزایش دما نظم منطقه‌ای کاهش یافته و تعداد مولکول‌ها در پوسته‌ی اول کم می‌شود و با افزایش دانسیته‌ی سیال عدد کئوردیناسیون افزایش می‌یابد. از چنین بحثی می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم انبساط در سیال و جامد کاملاً متفاوت است. انبساط در یک جامد به رفتار ناهماهنگ پتانسیل ربط دارد و در اثر انبساط فاصله ذرات از یک‌دیگر افزایش می‌یابد. این در حالی است که انبساط یک مایع به خاطر کاهش عدد کئوردیناسیون اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر در یک مایع با کاهش دانسیته تعدادی از مولکول‌های کئوردیناسیون اول این منطقه را ترک می‌کنند و به فضای جدیدی منتقل می‌شوند. شکل (۱-۱) رفتار تابع توزیع شعاعی را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱) رفتار تابع توزیع شعاعی بر اساس فاصله در یک دما و چگالی مشخص.

$RDF$  می‌تواند ارتباطی اساسی بین توابع ترمودینامیکی و برهم‌کنش‌های بین مولکولی ایجاد کند. اگر بتوان انرژی پتانسیل سیال را با تقریب جمع‌پذیر جفت گونه به شکل زیر بیان نمود:

$$U_N(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i>j} \sum_j u_{ij}(r_{ij}) \quad (22-1)$$

که در آن  $U_N(r)$  انرژی پیکرنندی سیستم  $N$  ذره‌ای و  $u_{ij}(r)$  پتانسیل برهم‌کنش جفت می‌باشد، در این صورت می‌توان تمام کمیت‌های ترمودینامیکی سیال را برحسب تابع توزیع شعاعی به‌دست آورد. به‌عنوان مثال معادله فشار،  $P$  برحسب  $g(r)$  به‌صورت:

$$P = kT \rho - \frac{\rho^2}{6} \int r U'(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (23-1)$$

در این معادله  $U(r)$  پتانسیل جفتی است و  $g(r)$  تابع توزیع شعاعی و  $U'(r)$  مشتق  $U(r)$  نسبت به فاصله‌ی بین ذرات است [۱۵].

### ۱-۵ ضریب فشار حرارتی و اهمیت آن

ماده در اثر تغییر دما یا حجم تغییر فشار می‌دهد و این تغییر به‌دلیل تغییر نیروهای بین مولکولی (یا اتمی) در اثر تغییر دما یا حجم می‌باشد. ضریب فشار حرارتی ( $\gamma_p$ ) بیان‌کننده سرعت تغییرات فشار

با دما در حجم ثابت است.

$$\gamma_\rho = (\partial P / \partial T)_\rho \quad (24-1)$$

همچنین ضریب فشار حرارتی را می‌توان از نسبت ضریب انبساط حرارتی ( $\alpha_\rho$ ) به تراکم‌پذیری هم دما ( $\beta_T$ ) بیان کرد. بسته به این که ضریب انبساط حرارتی،  $\alpha_\rho$  مثبت یا منفی باشد  $\gamma_\rho$  می‌تواند مقادیر مثبت یا منفی را اختیار کند.

$$\gamma_\rho = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = - \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_\rho}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha_\rho}{\beta_T} \quad (25-1)$$

از آنجایی که  $\beta_T > 0$  می‌باشد علامت  $\alpha_\rho$  و  $\gamma_\rho$  یکسان است [۱۶]. چگونگی تغییرات انرژی درونی با حجم به عبارتی دیگر فشار داخلی را از طریق معادله زیر بیان می‌کند.

$$P_{\text{int}} = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - P \quad (26-1)$$

با استفاده از این ضریب می‌توان فشار داخلی مایعات که یکی از خواص مهم مایعات است را به راحتی محاسبه کرد. اما داده‌های قابل توجهی در دانسیته‌ها و دماهای مختلف در دسترس نیست. هر چند در سال‌های اخیر معادلاتی برای این کمیت ارائه شده ولی استفاده از آن‌ها به دلیل پیچیده بودن، فرآیندی وقت‌گیر و در بعضی موارد با خطای زیادی همراه است. در این کار با استفاده از معادله حالت‌های متفاوت و تابع توزیع شعاعی کره سخت مقادیر ضریب فشار حرارتی برای سیالات روبیدیم و سزیم در دماها و فشارهای متفاوت محاسبه شده است که در فصل دوم نحوه‌ی تعیین عبارت ضریب فشار حرارتی براساس معادله‌ی حالت و تابع توزیع شعاعی بیان خواهد شد و در فصل سوم توانایی این معادلات در تعیین ضریب فشار حرارتی بررسی می‌گردد.

## ۱-۶ فلزات قلیایی

فلزات قلیایی<sup>۱</sup> به عناصر گروه اول جدول تناوبی گفته می‌شود که شامل فلزهای لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم است. این عناصر به شدت واکنش پذیر هستند به همین علت به طور آزاد در طبیعت یافت نمی‌شوند و معمولاً به صورت ترکیب با سایر عناصر هستند. فلزات قلیایی از چند جهت با بقیه فلزات تفاوت دارند. آن‌ها نرم بوده و دارای نقطه ذوب و نقطه جوش پایینی هستند. دانسیته پایینی دارند، به طوری که دانسیته پتاسیم، سدیم و لیتیم از دانسیته آب کمتر است. آنتالپی استاندارد ذوب و تبخیر کمی دارند [۱۷] و به علت داشتن فقط یک الکترون در لایه ظرفیت، معمولاً پیوندهای فلزی ضعیفی ایجاد می‌کنند. انرژی یونیزاسیون با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد زیرا با افزایش تعداد لایه‌ها به علت دور شدن الکترون ظرفیت از هسته دورتر می‌شود.

فلزات قلیایی و آلیاژهای آن‌ها در علوم و فناوری پیشرفته دارای کاربردهای زیاد می‌باشند. به عنوان مثال در الکترونیک نشری، پزشکی، در راکتورهای هسته‌ای و برای عملکردهایی مانند گسیل دهنده یونی مناسب می‌باشند، به خاطر ساختار الکترونی ساده و اهمیت ویژه آن‌ها در کاربردهای صنعتی، به صورت گسترده به عنوان سیالات متداول برای تحقیقات استفاده می‌شوند [۱۸].

## ۱-۷ انتقال فلز - نافلز در فلزات قلیایی

فلزات قلیایی مایع مثال‌های متداول از موادی هستند که ساختار الکترونی آن‌ها به شدت به حالت ترمودینامیکی سیستم بستگی دارد. مهم‌ترین گواه این وابستگی به حالت، انتقال فلز-نافلز می‌باشد. این پدیده هنگامی روی می‌دهد که فلز مایع تا نقطه بحرانی و تا بعد از حالت فوق بحرانی گرم شود. در نزدیکی نقطه بحرانی فلزات قلیایی مایع، تغییر از حالت فلزی به نافلزی اتفاق می‌افتد این پدیده از اندازه‌گیری‌های مغناطیسی پذیری، هدایت الکتریکی و قابلیت بازتابش نوری آن‌ها قابل استنباط است. وقوع انتقال فلز-نافلز مشخص می‌کند که با انبساط فلز مایع و نزدیک شدن به نقطه بحرانی باید

---

1-Alkali Metals

تغییرات عظیمی در نیروهای بین‌اتمی صورت پذیرد [۱۹]. در سیال چگال یک هادی فلزی، برهم‌کنش بین ذرات از نوع پتانسیل کولنی است در حالی که در فاز غیر فلزی گازی از نوع نیروهای ضعیف و اندروالسی است. هر دو نوع برهم‌کنش با تغییر حالت ترمودینامیکی تغییر می‌کنند [۱۹]. عموماً انتقال فلز- نافلز در فلزات را می‌توان از مقایسه‌ی هدایت الکتریکی اندازه‌گیری شده با مقادیر محاسبه شده از تئوری الکترون تقریباً آزاد مورد تحقیق و بررسی قرار داد [۲۰]. با نزدیک شدن به نقطه‌ی بحرانی مایع- بخار ایجاد گونه‌های متمرکز شده مانند دیمرها تأثیرگذار بوده و منجر به انحراف هدایت الکتریکی مشاهده شده از رفتار مدل الکترون تقریباً آزاد می‌گردد [۱۹]. رفتار فلزات مایع در دو ناحیه قبل و بعد از انتقال فلز- نافلز متفاوت است و باید به این نکته در مطالعات توجه کرد. برخی از خصوصیات فیزیکی فلزات روبیدیم و سزیم در جداول (۱-۱) و (۲-۱) ارائه شده است.

جدول (۱-۱): برخی از خواص فیزیکی عنصر روبیدیم [۲۱].

عدد اتمی، عنصر و نشانه	۳۷، Rubidium(Rb)
وزن اتمی بر پایه $C_{12}$	۸۵/۴۷ گرم بر مول
چگالی ( $\rho$ )	۱/۵ مول بر لیتر در دمای $20^{\circ}C$
نقطه ذوب ( $T_m$ )	۳۱۲/۴۶۰ K
نقطه جوش ( $T_b$ )	۹۶۱ K
تعداد ایزوتوپ	۱۶
دمای بحرانی ( $T_c$ )	۲۰۹۳K
چگالی بحرانی ( $\rho_c$ )	۴/۰۹۵ مول بر لیتر

جدول (۲-۱): برخی از خواص فیزیکی عنصر سزیم [۲۱].

عدد اتمی، عنصر و نشانه	۵۵، Cesium(Cs)
وزن اتمی بر پایه $C_{12}$	۱۳۲/۹۰۵ گرم بر مول
چگالی ( $\rho$ )	۱/۹ مول بر لیتر در دمای $20^{\circ}C$
نقطه ذوب ( $T_m$ )	۳۰۱/۶۰۰ K
نقطه جوش ( $T_b$ )	۹۳۴ K
تعداد ایزوتوپ	۱۵
دمای بحرانی ( $T_c$ )	۱۹۳۸ K
چگالی بحرانی ( $\rho_c$ )	۳/۲۳۵ مول بر لیتر

## فصل دوم

### ارائه روش محاسبات

## ۱-۲ روش محاسبه‌ی خاصیت ضریب فشار حرارتی

در این فصل چگونگی محاسبه‌ی خاصیت ضریب فشار حرارتی فلزات رویدیم و سزیم شرح داده شده است. نخست روش استخراج کمیت مورد نظر با استفاده از معادلات حالت بیان می‌شود و در ادامه روش محاسبه با استفاده از تابع توزیع شعاعی کره سخت در نقطه تماس ارائه خواهد شد.

### ۱-۱-۲ تعیین عبارت ضریب فشار حرارتی براساس معادله‌ی حالت GMA

برای تعیین عبارت ضریب فشار حرارتی باید عبارت فشار را از معادله حالت GMA به دست آورد.

$$p = \frac{1}{2}RT \rho + A \frac{\rho^4}{2} + B \frac{\rho^5}{2} \quad (1-2)$$

پارامترهای مربوط به معادله حالت GMA در بخش (۱-۳-۴) توضیح داده شده است با جایگزینی معادلات (۱-۳-۱) و (۱-۴-۱) در معادله (۱-۲) عبارت فشار برابر است با:

$$p = A_0 RT \frac{\rho^4}{2} - A_1 \rho^4 + A_2 \rho^4 T \ln(T) + B_0 RT \frac{\rho^5}{2} - B_1 \rho^5 + B_2 \rho^5 T \ln(T) + RT \frac{\rho}{2} \quad (2-2)$$

نتیجه نهایی برای ضریب فشار حرارتی عبارت است از:

$$\gamma_\rho = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \frac{\rho R}{2} + \frac{A_0 R \rho^4}{2} + A_2 \rho^4 (\ln T + 1) + \frac{B_0 R \rho^5}{2} + B_2 \rho^5 (\ln T + 1) \quad (3-2)$$

با توجه به رابطه‌ی فوق می‌توان مقدار ضریب فشار حرارتی را براساس معادله حالت GMA با داشتن مقدار تجربی چگالی و مقدار ضرایب  $A_0$ ،  $A_2$  و  $B_0$  و  $B_2$  محاسبه کرد. در بخش (۱-۳) توانایی این معادله‌ی حالت در محاسبه کمیت مورد نظر بررسی می‌گردد.

### ۲-۱-۲ تعیین عبارت ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت MGMA

عبارت ضریب فشار حرارتی براساس این معادله حالت به صورت زیر خواهد بود:

$$\gamma_\rho = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \frac{1}{2} [[D(T) + TD'(T)]R \rho^3 + [C(T) + TC'(T)]R \rho^2 + R \rho] \quad (4-2)$$



معادله حالت اصلاح شده‌ی گوهرشادی-مرسلی-عباسپور (MGMA) در بخش (۱-۳-۴) شرح داده

شده است و ثوابت  $C'(T)$  و  $D'(T)$  به صورت زیر تعریف می‌شوند [۱۴]:

$$C'(T) = \frac{2}{RT} \left[ \frac{c_1}{RT} + c_2 \right] \quad (۵-۲)$$

$$D'(T) = \frac{2}{RT} \left[ \frac{d_1}{RT} + d_2 \right] \quad (۶-۲)$$

۳-۱-۲ تعیین عبارت ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت قطعی-بهداری

با استفاده از رابطه‌ی (۱-۱۰) فشار برای این معادله حالت به صورت زیر بیان می‌گردد [۸]:

$$p = c_2 \rho^3 RT + c_1 \rho^3 R + d_1 \rho^2 R + \rho RT \quad (۷-۲)$$

با مشتق گرفتن از عبارت (۷-۲) نسبت به دما در دانسیته‌ی ثابت عبارت ضریب فشار حرارتی چنین

بدست می‌آید:

$$\gamma_\rho = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = c_2 \rho^3 R + \rho R \quad (۸-۲)$$

برای محاسبه کردن خاصیت ضریب فشار حرارتی براساس رابطه‌ی (۸-۲) دانستن مقدار تجربی چگالی

و مقدار ضریب  $c_2$  لازم است. در این پایان‌نامه وابستگی دمایی پارامترهای معادله‌ی حالت قطعی-بهداری

به صورت معادلات (۲-۹) و (۲-۱۰) مرتبه دوم توسعه داده شده است.:

$$c = c_1 + \frac{c_2}{T} + \frac{c_3}{T^2} \quad (۹-۲)$$

$$d = d_1 + \frac{d_2}{T} + \frac{d_3}{T^2} \quad (۱۰-۲)$$

با جایگزینی رابطه‌های (۲-۹) در (۲-۱۰) در معادله‌ی حالت قطعی-بهداری عبارت فشار به صورت زیر

به دست می‌آید:

$$p = c_1 \rho^3 RT + c_2 \rho^3 R + \frac{c_3 \rho^3 R}{T} + d_1 \rho^2 RT + d_2 \rho^2 R + \frac{d_3 \rho^2 R}{T} + \rho RT \quad (۱۱-۲)$$

در نهایت با مشتق گیری از فشار نسبت به دما در دانسیته‌ی ثابت عبارت ضریب فشار حرارتی به صورت

زیر خواهد شد:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = c_1 \rho^3 R - \frac{c_3 \rho^3 R}{T^2} + d_1 \rho^2 R - \frac{d_3 \rho^2 R}{T^2} + \rho R \quad (12-2)$$

رابطه‌ی (۱۲-۲) نشان می‌دهد که محاسبه‌ی ضریب فشار حرارتی در هر چگالی و دما با دانستن مقدار ضرایب  $c_1$ ،  $c_3$ ،  $d_1$  و  $d_3$  امکان‌پذیر است.

## ۲-۲ روش محاسبه عبارت ضریب فشار حرارتی با استفاده از تابع توزیع شعاعی

عبارت فشار بر حسب تابع توزیع شعاعی در بخش (۴-۱) شرح داده است. در این پایان‌نامه برای محاسبه کمیت مورد نظر از عبارت فشار بر اساس تابع توزیع شعاعی مدل کرات سخت در نقطه‌ی تماس ( $\sigma^+$ ) که به صورت زیر بیان می‌گردد، استفاده شد [۱۴]:

$$p = \rho k T + \frac{2}{3} \pi \rho^2 k T \sigma^3 g^{HS}(\sigma^+) - \pi_i \quad (13-2)$$

در رابطه فوق  $\rho$  چگالی،  $k$  ثابت بولتزمن و  $\pi_i$  فشار دورنی است. عبارت تابع توزیع شعاعی کره سخت در نقطه‌ی تماس که در این پایان‌نامه مورد استفاد قرار گرفته توسط آناتول مالیجوسکای<sup>۱</sup> و جان وورکا<sup>۲</sup> به صورت زیر بیان شده است [۲۲]:

$$g_{MV}^{HS}(\sigma^+) = \frac{(1 - 0.444\eta + 0.66108\eta^2 - 0.20373\eta^3 + 0.081225\eta^4 - 0.0769\eta^5)}{(1 + 0.0560\eta + 0.5979\eta^2 + 0.3076\eta^3)(1 - \eta)^3} \quad (14-2)$$

پارامتر  $\eta$ ، کسر فشردگی یا کسر انباشتگی است که به شکل زیر عنوان می‌شود:

$$\eta = \frac{b(T)\rho}{4} \quad (15-2)$$

و  $b(T)$  پارامتر وابسته به دما است که این چنین تعریف می‌شود:

1- Antoan Malijevsky

2- Jan Veverka

$$b(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 F_b \left( \frac{k_B T}{\varepsilon} \right) \quad (16-2)$$

در رابطه‌ی (۱۶-۲)  $\varepsilon$  مینیمم چاه پتانسیل،  $\sigma$  قطره کره سخت و  $F_b(T)$  تابعی از دمای کاهش یافته  $\left( \frac{k_B T}{\varepsilon} \right)$  است که با فرمول تجربی زیر بیان می‌شود. مقادیر این کمیت‌ها برای فلزات مایع Rb و Cs در جدول (۱-۲) بیان شده است.

$$F_b(k_B T / \varepsilon) = b_1 \exp\left(-b_2 \frac{k_B T}{\varepsilon}\right) + b_3 \exp\left[-b_4 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon}\right)^{3/2}\right] \quad (17-2)$$

که:

$$b_1 = 0.798019 \quad b_3 = 0.521304$$

$$b_2 = 0.908086 \quad b_4 = -0.407266$$

با جایگزینی روابط (۱۵-۲) تا (۱۷-۲) در رابطه‌ی (۱۴-۲) می‌توان فشار را برحسب تابع توزیع شعاعی به دست آورد که عبارت نهایی ضریب فشار حرارتی به شکل زیر می‌باشد:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \rho k + \frac{2}{3} \pi \rho^2 k \sigma^3 g_{MV}^{HS}(\sigma^+) + \frac{2}{3} \pi \rho^2 k \sigma^3 T \left( \frac{\partial g_{MV}^{HS}(\sigma^+)}{\partial T} \right) \quad (18-2)$$

در فصل سوم با استفاده از رابطه‌ی (۱۸-۲) مقدار خاصیت مورد نظر برای مایعات روبیدیم و سزیم محاسبه شده است.

جدول (۱-۲): مقادیر پارامترهای مورد استفاده در رابطه (۱۶-۲) برای فلزات مایع روبیدیم و سزیم [۲۲].

فلزات	$T_{nb} (K)$	$\varepsilon / K_B (K)$	$\sigma (Å)$
Rb	۹۶۱	۱۰۵۹۲	۴/۴۷
Cs	۹۵۱	۱۰۵۰۰	۴/۸۲



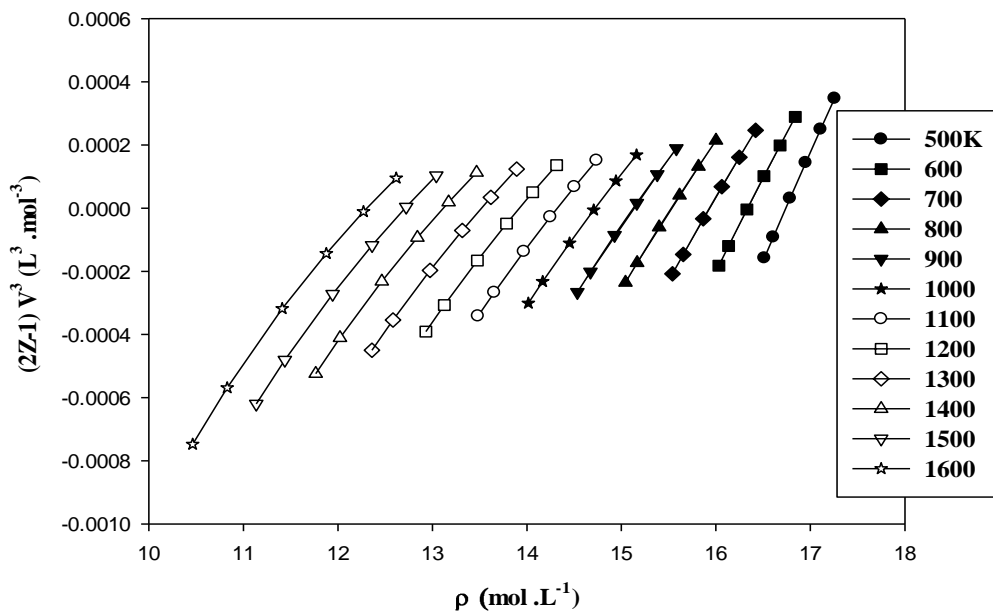
فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

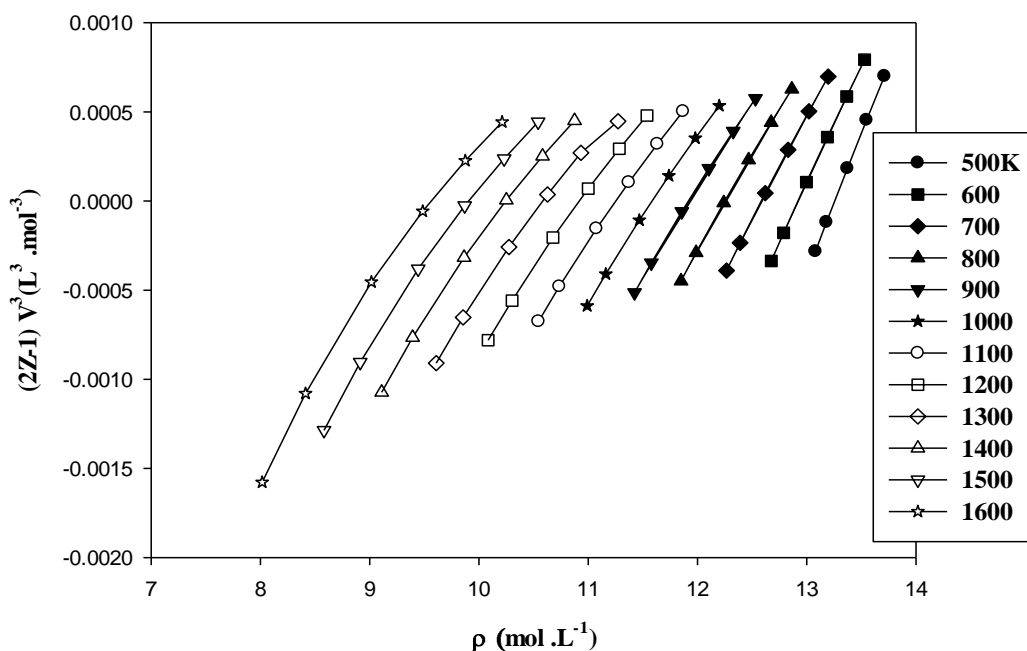
### ۱-۳ محاسبه ضریب فشار حرارتی به روش معادله حالت

#### ۱-۱-۳ محاسبه ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت GMA

طبق توضیحات ارائه شده در بخش (۱-۱-۲) برای محاسبه ضریب فشار حرارتی بر اساس رابطه‌ی (۳-۲)، به ثابت‌های معادله‌ی GMA نیاز است. برای این منظور با استفاده از داده‌های موجود در مرجع تجربی [۲۳] برای مایعات روبیدیم و سزیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۱۶۰۰ کلوین و فشار ۱۰ تا ۱۰۰ مگاپاسکال، نمودارهای  $(2Z-1) V^3$  برحسب  $\rho$ ، برای دوازده ایزوترم این سیالات ترسیم گردیده که این نمودارها در شکل‌های (۱-۳) و (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳): نمودارهای  $(2Z-1) V^3$  برحسب  $\rho$  برای سیال روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K و فشار ۱۰-۱۰۰MPa.



شکل (۲-۳): نمودارهای  $(2Z-1) V^3$  بر حسب  $\rho$  برای سیال سزیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K و فشار ۱۰-۱۰۰MPa.

نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های (۱-۳) و (۲-۳) میزان رفتار خطی تابع  $(2Z-1) V^3$  بر حسب  $\rho$  را برای سیالات روبیدیم و سزیم نشان می‌دهد. رفتار خطی نمودارهای رسم شده نمایان‌گر محدوده‌ای از حالت‌های ترمودینامیکی است که در این محدوده معادله‌ی حالت GMA برای سیالات مورد نظر معتبر است. با استفاده از نمودارهای (۱-۳) و (۲-۳) می‌توان مقادیر عرض از مبدأ  $A$  و شیب  $B$  را در هر دما به دست آورد که نتایج حاصل به همراه ضریب همبستگی آن‌ها در جداول (۱-۳) و (۲-۳) به ترتیب برای فلزات مایع روبیدیم و سزیم ارائه شده است.

جدول (۱-۳): مقادیر عرض از مبدأ ( $A$ ) و شیب ( $B$ ) معادله حالت GMA همراه با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای سیال

روبییدیم.

$T$ (K)	$A$ ( $L^3 \cdot mol^{-3}$ )	$B$ ( $L^4 \cdot mol^{-4}$ )	$R^2$
۵۰۰	$-1/139 \times 10^{-2}$	$6/8.2 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۹۸
۶۰۰	$-9/533 \times 10^{-3}$	$5/843 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۹۸
۷۰۰	$-8/234 \times 10^{-3}$	$5/167 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۹۷
۸۰۰	$-7/288 \times 10^{-3}$	$4/691 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۹۶
۹۰۰	$-6/58.0 \times 10^{-3}$	$4/347 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۹۴
۱۰۰۰	$-6/0.39 \times 10^{-3}$	$4/0.99 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۹۲
۱۱۰۰	$-5/627 \times 10^{-3}$	$3/925 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۸۹
۱۲۰۰	$-5/311 \times 10^{-3}$	$3/812 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۸۵
۱۳۰۰	$-5/0.78 \times 10^{-3}$	$3/754 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۷۹
۱۴۰۰	$-4/917 \times 10^{-3}$	$3/747 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۷۱
۱۵۰۰	$-4/827 \times 10^{-3}$	$3/796 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۵۹
۱۶۰۰	$-4/81.0 \times 10^{-3}$	$3/911 \times 10^{-4}$	۰/۹۹۴۳



جدول (۳-۳): مقادیر عرض از مبدأ ( $A$ ) و شیب ( $B$ ) معادله حالت GMA همراه با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای سیال

سزیم.

$T$ (K)	$A$ ( $L^3 \cdot mol^{-3}$ )	$B$ ( $L^4 \cdot mol^{-4}$ )	$R^2$
۵۰۰	$-۲/۰۶۳ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۵۵۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۹۹۹۸
۶۰۰	$-۱/۷۰۸ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۳۲۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۹۹۹۷
۷۰۰	$-۱/۴۷۲ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۱۷۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۹۹۹۵
۸۰۰	$-۱/۳۰۲ \times ۱۰^{-۲}$	$۱/۰۶۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۹۹۹۳
۹۰۰	$-۱/۱۷۴ \times ۱۰^{-۲}$	$۹/۸۴۰ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۹۰
۱۰۰۰	$-۱/۰۷۸ \times ۱۰^{-۲}$	$۹/۲۸۸ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۸۶
۱۱۰۰	$-۱/۰۰۵ \times ۱۰^{-۲}$	$۸/۹۱۰ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۷۹
۱۲۰۰	$-۹/۴۹۸ \times ۱۰^{-۳}$	$۸/۶۷۵ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۷۱
۱۳۰۰	$-۸/۷۹۹ \times ۱۰^{-۳}$	$۸/۲۷۶ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۸۹۹
۱۴۰۰	$-۸/۸۷۲ \times ۱۰^{-۳}$	$۸/۶۲۰ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۴۰
۱۵۰۰	$-۸/۷۶۷ \times ۱۰^{-۳}$	$۸/۸۰۳ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۹۱۶
۱۶۰۰	$-۸/۸۲۰ \times ۱۰^{-۳}$	$۹/۱۶۵ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۹۸۸۱

با استفاده از مقادیر به دست آمده ی  $A$  و  $B$  می توان ثابت های  $A_0$ ،  $A_1$  و  $A_2$  و همچنین  $B_0$ ،  $B_1$  و

$B_2$  را براساس معادلات (۱۳-۱) و (۱۴-۱) به دست آورد. نتایج به دست آمده برای ثابت های معادله حالت

GMA برای فلزات مایع رو بیدیم و سزیم در جداول (۳-۳) خلاصه شده است.

جدول (۳-۳): ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله حالت GMA برای فلزات روبیدیم و سزیم در محدوده‌ی دمایی

۵۰۰-۱۶۰۰ K و محدوده‌ی فشار ۱۰-۱۰۰ MPa.

پارامتر	Rb	Cs
$A_0 (L^3 \cdot mol^{-3})$	$2/3524 \times 10^{-2}$	$5/3612 \times 10^{-2}$
$A_1 (L^4 \cdot MPa \cdot mol^{-4})$	$3/1581 \times 10^{-2}$	$6/203 \times 10^{-2}$
$A_2 (L^4 \cdot MPa \cdot mol^{-4} \cdot K^{-1})$	$-1/3230 \times 10^{-5}$	$-2/9766 \times 10^{-5}$
$B_0 (L^4 \cdot mol^{-4})$	$-2/3930 \times 10^{-3}$	$-6/5236 \times 10^{-3}$
$B_1 (L^5 \cdot MPa \cdot mol^{-5})$	$-2/1014 \times 10^{-4}$	$-5/253 \times 10^{-3}$
$B_2 (L^5 \cdot MPa \cdot mol^{-5} \cdot K^{-1})$	$1/3821 \times 10^{-6}$	$3/725 \times 10^{-6}$

با استفاده از ثابت‌های محاسبه شده‌ی  $A_0$ ،  $A_1$ ،  $A_2$  و  $B_0$ ،  $B_1$  و  $B_2$  برای فلزات مایع روبیدیم و سزیم، کمیت ضریب فشار حرارتی با توجه به معادله‌ی (۳-۲) در محدوده‌ی دما و چگالی مورد مطالعه محاسبه شده است. ضریب فشار حرارتی خاصیتی است که با افزایش دما و کاهش چگالی کاهش می‌یابد [۲۲] که معادله‌ی حالت GMA می‌تواند این روند را به خوبی پیش‌بینی کند. در جداول (۳-۴) و (۳-۵) ضریب فشار حرارتی محاسبه شده در هر همدما، در گستره‌ای از فشار و چگالی با مقادیر تجربی آن مقایسه شده است که نتیجه‌ی آن به‌صورت میانگین درصد خطای نسبی<sup>۱</sup> بین دو مقدار تجربی و محاسباتی گزارش شده است.

1- Average Absolute Percent Deviation (AAD%)

جدول (۳-۴): بررسی صحت معادله حالت GMA در تعیین ضریب فشار حرارتی برای سیال Rb

$T$ (K)	$\Delta P$ (MPa)	$\Delta\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	AAD <sup>1</sup> %	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۵۱۳۹-۱۷/۲۵۷۰	۴۲/۸	۶
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۰۳۱۸-۱۶/۸۳۹۷	۱۸/۵	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۵۴۱۳-۱۶/۴۲۱۳	۴/۳	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۰۴۲۹-۱۶/۰۰۱۸	۶/۵	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۵۳۴۲-۱۵/۵۸۱۴	۱۰/۵	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۰۱۴۱-۱۵/۱۶۰۱	۱۱/۷	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۳/۴۸۰۶-۱۴/۷۳۷۸	۱۰/۵	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۹۳۰۶-۱۴/۳۱۴۸	۹/۹	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۳۶۰۴-۱۳/۸۹۰۹	۱۰/۹	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۷۶۴۵-۱۳/۴۶۶۳	۱۳/۷	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۱۳۵۷-۱۳/۰۴۱۲	۱۸/۹	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۴۶۰۲-۱۲/۶۱۶۲	۲۶/۵	۶

$${}^1AAD\% = \frac{100}{n} \times \sum_{i=1}^n \left| \frac{\gamma_{cal} - \gamma_{exp}}{\gamma_{exp}} \right|$$

جدول (۳-۵): بررسی صحت معادله حالت GMA در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs.

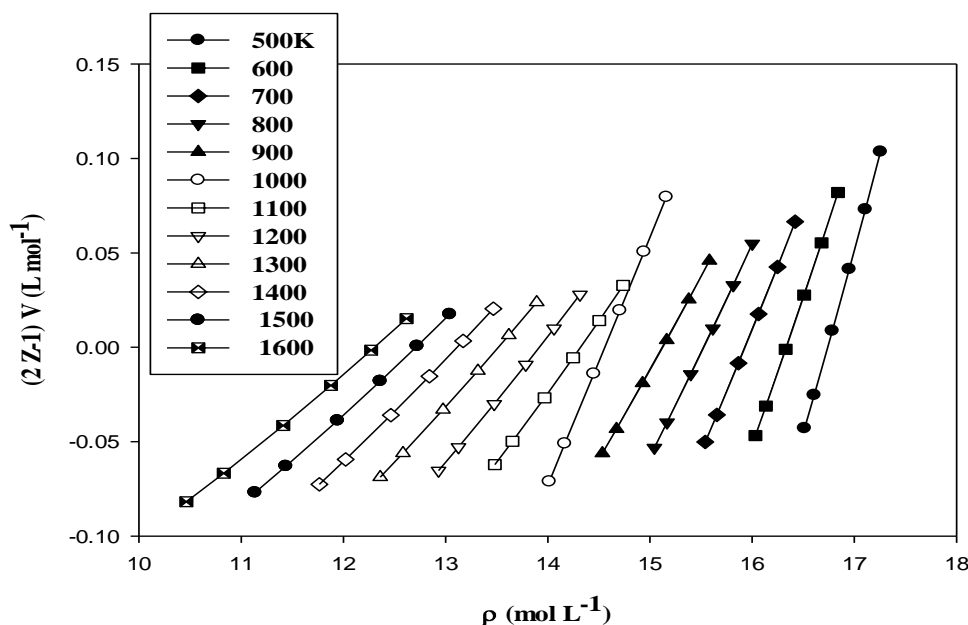
$T$ (K)	$\Delta P$ (MPa)	$\Delta \rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	AAD %	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۸۰	۱۳/۰۷۹۷-۱۳/۷۱۱۷	۴۸/۲	۵
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۶۷۵۹-۱۳/۵۲۹۸	۲۱/۶	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۲۶۶۱-۱۳/۱۹۶۵	۴/۸	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۸۴۹۳-۱۲/۸۶۴۰	۷/۳	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۴۲۴۷-۱۲/۵۳۱۹	۱۱/۵	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۹۹۰۵-۱۲/۲۰۰۳	۱۲/۸	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۵۴۵۰-۱۱/۸۶۹۱	۱۳/۵	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۰۸۳۴-۱۱/۵۳۷۹	۱۳/۴	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۶۰۸۴-۱۱/۲۷۴۳	۱۵/۵	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۱۰۹۳-۱۰/۸۷۵۱	۱۷/۳	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۵۸۱۴-۱۰/۵۴۳۳	۲۲/۷	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۰۱۵۱-۱۰/۲۱۱۴	۲۹/۸	۶

کمترین خطا برای فلز روبیدیم در گستره‌ی دمایی ۷۰۰-۱۳۰۰ کلوین و برای فلز سزیم در گستره‌ی دمایی ۵۰۰-۱۲۰۰ کلوین مشاهده می‌شود و بیشترین خطا برای هر دو فلز در دمای ۵۰۰ کلوین مشاهده می‌شود در این دما حداکثر چگالی را داریم که به علت تعدد برهمکنش‌های بین مولکولی معادله حالت دارای کارایی مناسبی نیست. چنانچه مشاهده می‌شود میزان خطای محاسبه‌ای از این معادله حالت برای فلز روبیدیم کمتر از فلز سزیم است. معادله حالت GMA برای فلزات قلیایی مایع با نزدیک شدن به نقطه بحرانی انحرافات را از رفتار خطی معادله نشان می‌دهد و این انحراف به دلیل انتقال فاز فلز- نافلز است که با افزایش دما رخ می‌دهد و باعث می‌شود ماهیت برهم‌کنش بین اتم‌ها به‌طور کلی دچار تغییر شود. بنابراین فرض برهم‌کنش نزدیک‌ترین همسایه‌ها در دماهای بالا منجر به داده‌های فاقد

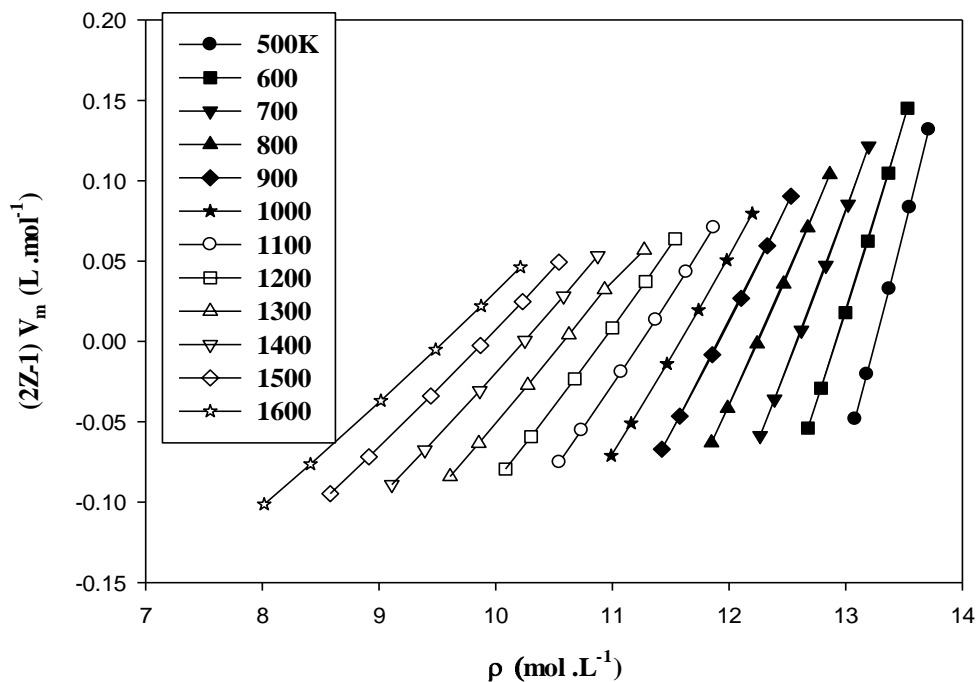
اعتبار و اطمینان خواهد شد. فلزات قلیایی با افزایش دما و به عبارتی کاهش چگالی به نقطه‌ای می‌رسند که از آنجا به بعد تغییرات عمده‌ای در خواص آن‌ها رخ می‌دهد. این تغییرات ناشی از تغییرات نیروهای بین مولکولی است که آن‌را به انتقال فاز فلز- نافلز در فلزات قلیایی ربط می‌دهند دلیل عمده‌ی انحرافات مشاهده شده در معادله حالت GMA نیز همین امر است [۲۰].

### ۳-۱-۲ محاسبه ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت MGMA

طبق رابطه‌ی (۴-۲) ارائه شده در فصل دوم برای محاسبه  $\gamma_p$  ابتدا باید پارامترهای  $c_0$  تا  $c_2$  و  $d_0$  تا  $d_2$  محاسبه شود. جهت به دست آوردن این ثابت‌ها ابتدا باید نمودار  $(2Z-1)V$  بر حسب  $\rho$  برای فلزات مایع نامبرده در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ K و محدوده فشار ۱۰-۱۰۰ MPa با استفاده از داده‌های  $pVT$  [۲۳] رسم شود. این نمودارها در شکل‌های (۳-۳) و (۴-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳): نمودار  $(2Z-1)V$  بر حسب  $\rho$  برای سیال روییدیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰ K و چگالی  $10/4602-17/2570$  ( $\text{mol L}^{-1}$ )



شکل (۳-۴): نمودار  $(2Z-1)V$  برحسب  $\rho$  برای سیال سزیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K و چگالی  $\rho = 0.151 - 13/7117 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$

نمودارهای همدمای ارائه شده در شکل‌های (۳-۳) و (۴-۳) رفتار خطی تابع  $(2Z-1)V$  برحسب  $\rho$  را برای سیالات روبیدیم و سزیم نشان می‌دهد. رفتار خطی نمودارهای رسم شده بیان‌گر محدوده‌ای از حالت‌های ترمودینامیکی است که در این محدوده، معادله‌ی حالت MGMA برای فلزات مورد نظر دارای اعتبار است. با استفاده از منحنی‌های همدمای شکل‌های (۳-۳) و (۴-۳) می‌توان مقادیر عرض از مبدأ  $C$  و شیب  $D$  را برای هر همدمای به دست آورد. این مقادیر در دماهای مختلف همراه با ضریب همبستگی برای فلزات ذکر شده در جداول (۳-۶) و (۳-۷) گزارش شده است. همان‌طور که از رفتار منحنی‌ها در شکل (۳-۳) و مقادیر جدول (۳-۶) برای فلز روبیدیم، مشخص است روند تغییرات شیب همدمای ۱۰۰۰ کلورین با سایر همدماها متفاوت است که می‌توان دلیل آن را به انتقالات فلز- نافلز در این دما مرتبط دانست.

جدول (۳-۶): مقادیر عرض از مبدأ ( $C$ ) و شیب ( $D$ ) معادله حالت MGMA همراه با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای

سیال روبیدیم.

$T$ (K)	$C$ (L.mol <sup>-1</sup> )	$D$ (L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> )	$R^2$
۵۰۰	-۳/۲۹۷	۰/۱۹۷۰	۰/۹۹۹۸
۶۰۰	-۲/۶۰۰	۰/۱۵۹۲	۰/۹۹۹۸
۷۰۰	-۲/۱۱۰	۰/۱۳۲۵	۰/۹۹۹۷
۸۰۰	-۲/۷۴۸	۰/۱۱۲۶	۰/۹۹۹۷
۹۰۰	-۱/۴۷۲	۰/۰۹۳۶	۰/۹۹۹۷
۱۰۰۰	-۱/۹۱۲	۰/۱۳۱۴	۰/۹۹۹۸
۱۱۰۰	-۱/۰۸۰	۰/۰۷۵۴۶	۰/۹۹۹۷
۱۲۰۰	-۰/۹۳۶۷	۰/۰۶۷۳۳	۰/۹۹۹۶
۱۳۰۰	-۰/۸۱۷۳	۰/۰۶۰۵۰	۰/۹۹۹۶
۱۴۰۰	-۰/۷۱۶۱	۰/۰۵۴۳۶	۰/۹۹۹۵
۱۵۰۰	-۰/۶۲۹۴	۰/۰۴۹۵۴	۰/۹۹۹۴
۱۶۰۰	-۰/۵۵۴۰	۰/۰۴۵۲۰	۰/۹۹۹۲

جدول (۷-۳): مقادیر عرض از مبدأ ( $C$ ) و شیب ( $D$ ) معادله حالت MGMA همراه با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای سیال سزیم.

$T$ (K)	$C$ (L.mol <sup>-1</sup> )	$D$ (L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> )	$R^2$
۵۰۰	-۳/۷۷۴	۰/۲۸۴۸	۰/۹۹۹۷
۶۰۰	-۳/۰۰۶	۰/۲۳۲۸	۰/۹۹۹۶
۷۰۰	-۲/۴۳۳	۰/۱۹۳۴	۰/۹۹۹۶
۸۰۰	-۲/۰۱۱	۰/۱۶۴۳	۰/۹۹۹۵
۹۰۰	-۱/۶۹۰	۰/۱۴۲۰	۰/۹۹۹۵
۱۰۰۰	-۱/۴۳۹	۰/۱۲۴۴	۰/۹۹۹۵
۱۱۰۰	-۱/۲۳۸	۰/۱۱۰۲	۰/۹۹۹۵
۱۲۰۰	-۱/۰۷۳	۰/۰۹۸۴۳	۰/۹۹۹۵
۱۳۰۰	-۰/۹۰۸۵	۰/۰۸۵۸۲	۰/۹۹۹۲
۱۴۰۰	-۰/۸۲۳۶	۰/۰۸۰۵۱	۰/۹۹۹۶
۱۵۰۰	-۰/۷۲۵۷	۰/۰۷۳۳۸	۰/۹۹۹۶
۱۶۰۰	-۰/۶۴۰۹	۰/۰۶۷۱۵	۰/۹۹۹۵

با استفاده از مقادیر به دست آمده ی  $C$  و  $D$  می توان ثابت های  $c_0$  تا  $c_2$  و  $d_0$  تا  $d_2$  را از برازش روابط (۱۶-۱) و (۱۷-۱) به دست آورد. نتایج به دست آمده برای ثابت های معادله حالت MGMA برای فلزات مایع روییدیم و سزیم در جدول (۸-۳) خلاصه شده است.



جدول (۳-۸): ثابت‌های محاسبه شده‌ی معادله حالت MGMA برای فلزات روبیدیم و سزیم در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K و محدوده‌ی فشار ۱۰-۱۰۰MPa.

پارامتر	Rb	Cs
$c_0$ (L.mol <sup>-1</sup> )	۳/۲۱۰۳۵	۳/۴۵۴۵۱
$c_1$ (L <sup>2</sup> .MPa.mol <sup>-2</sup> )	۹/۴۰۶۶۱	۱۰/۷۱۷
$c_2$ (L <sup>2</sup> .MPa.mol <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	-۱/۳۲۰×۱۰ <sup>-۳</sup>	-۱/۳۹۰×۱۰ <sup>-۳</sup>
$d_0$ (L <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> )	-۹/۳۹۴۵×۱۰ <sup>-۲</sup>	-۰/۱۲۲۱۳
$d_1$ (L <sup>3</sup> .MPa.mol <sup>-3</sup> )	-۰/۴۸۹۸۵	-۰/۷۰۲۸۶
$d_2$ (L <sup>3</sup> .MPa.mol <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> )	۳/۶۹۲۲×۱۰ <sup>-۵</sup>	۴/۶۶۸×۱۰ <sup>-۵</sup>

با استفاده از ثابت‌های محاسبه شده  $c_0$  تا  $c_2$  و  $d_0$  تا  $d_2$  برای فلزات روبیدیم و سزیم خاصیت ضریب فشار حرارتی با استفاده از معادله‌ی (۲-۴) در محدوده‌ی دما و چگالی مورد مطالعه محاسبه شد. معادله حالت MGMA نیز می‌تواند مانند معادله‌ی GMA روند کاهش ضریب فشار حرارتی با افزایش دما و کاهش چگالی را به خوبی پیش‌بینی کند. در جداول (۳-۹) و (۳-۱۰) ضریب فشار حرارتی محاسبه شده در هر ایزوترم در گستره‌ای از فشار و چگالی با مقادیر تجربی آن مقایسه شده که نتیجه‌ی آن به صورت خطای میانگین بین دو مقدار تجربی و محاسباتی گزارش شده است.

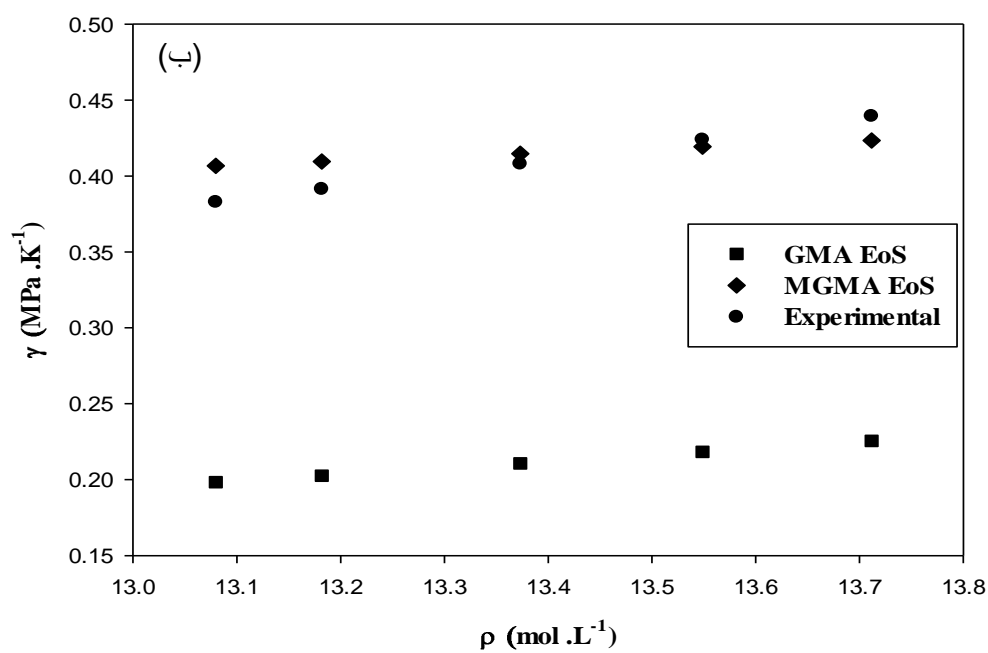
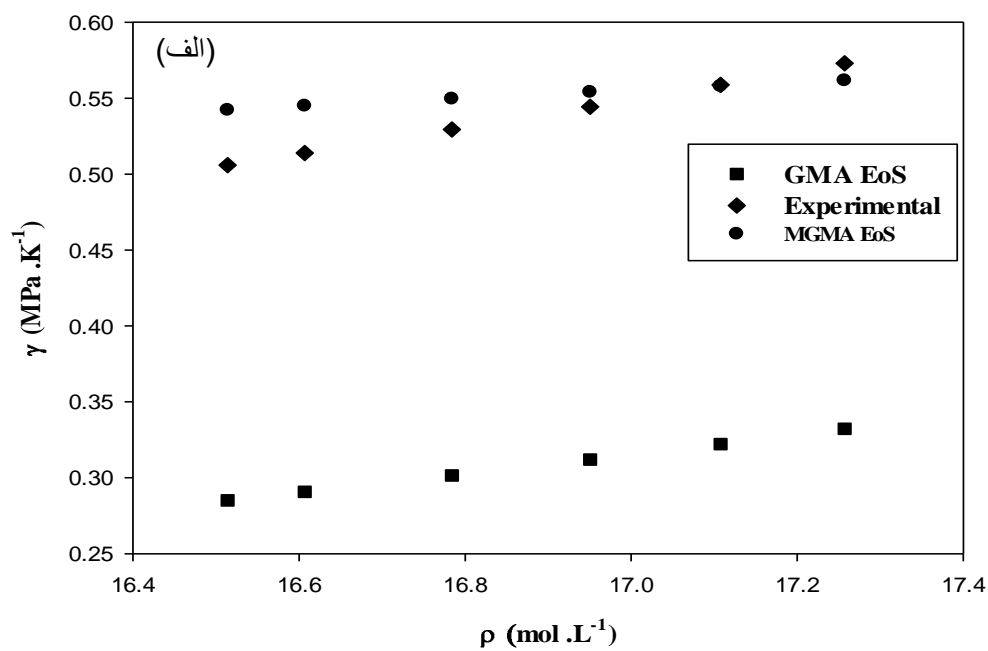
جدول (۳-۹): بررسی صحت معادله حالت MGMA در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Rb.

$T(K)$	$\Delta P(MPa)$	$\Delta\rho(mol.L^{-1})$	$AAD\%$	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۳۹۵۱-۱۷/۷۰۲۵	۳/۴	۶
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۰۳۱۸-۱۶/۹۷۸۳	۳/۰	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۵۴۱۳-۱۶/۴۲۱۳	۳/۱	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۰۴۲۹-۱۶/۰۰۱۸	۳/۲	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۵۳۴۲-۱۵/۵۸۱۴	۳/۴	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۰۱۴۱-۱۷/۱۶۰۱	۳/۲	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۳/۴۸۰۶-۱۴/۷۳۷۸	۳/۹	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۹۳۰۶-۱۴/۳۱۴۸	۳/۹	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۳۶۰۴-۱۳/۸۹۰۹	۴/۰	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۷۶۴۵-۱۳/۴۶۶۳	۵/۱	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۱۳۵۷-۱۳/۰۴۱۲	۵/۰	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۴۶۰۲-۱۲/۶۱۶۲	۶/۲	۶

جدول (۳-۱۰): بررسی صحت معادله حالت MGMA در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs.

$T(K)$	$\Delta P(MPa)$	$\Delta\rho (mol.L^{-1})$	$AAD\%$	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۸۰	۱۳/۰۷۹۷-۱۳/۷۱۱۷	۲/۴	۵
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۶۷۵۹-۱۳/۵۲۹۸	۳/۸	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۲۶۶۱-۱۳/۱۹۶۵	۴/۰	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۸۴۹۳-۱۲/۸۶۴۰	۴/۱	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۴۲۴۷-۱۲/۵۳۱۹	۴/۳	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۹۹۰۵-۱۲/۲۰۰۳	۴/۲	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۵۴۵۰-۱۱/۸۶۹۱	۴/۶	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۰۸۳۴-۱۱/۵۳۷۹	۴/۴	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۶۰۸۴-۱۱/۲۷۴۳	۴/۶	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۱۰۹۳-۱۰/۸۷۵۱	۴/۴	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۵۸۱۴-۱۰/۵۴۳۳	۴/۶	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۰۱۵۱-۱۰/۲۱۱۴	۴/۹	۶

مقایسه‌ی مقادیر میانگین درصد خطای نسبی دو روش GMA و MGMA نشان از بهبود نتایج محاسبه شده با استفاده از معادله حالت MGMA نسبت به معادله‌ی حالت GMA دارد. در شکل (۳-۵) رفتار ضریب فشار حرارتی مقادیر محاسبه شده و تجربی در مقابل چگالی برای فلزات روبیدیم و سزیم براساس دو مدل GMA و MGMA در همدمای ۵۰۰K نشان داده شده است. میزان درصد خطای نسبی محاسبه شده در جداول (۳-۹) و (۳-۱۰) نیز نشان می‌دهد که توافق بسیار خوبی بین مقادیر حاصل از محاسبات  $\rho$  و مقادیر تجربی وجود دارد. معادله‌ی حالت MGMA می‌تواند بهتر و دقیق‌تر از معادله‌ی حالت GMA ضریب فشار حرارتی را محاسبه نماید. مقادیر ضریب فشار حرارتی به‌دست آمده از معادله حالت‌های GMA و MGMA برای فلزات مایع روبیدیم و سزیم در پیوست ۱ و ۲ گزارش شده است.

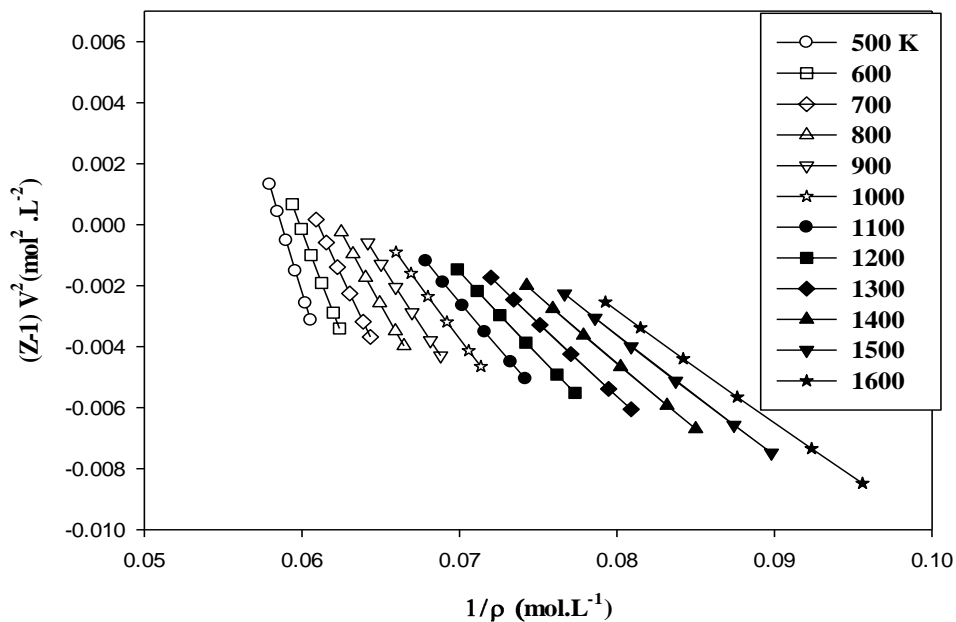


شکل (۳-۵): مقایسه رفتار  $\gamma$  بر حسب  $\rho$  با استفاده از معادلات GMA و MGMA در دمای ۵۰۰K با داده‌های تجربی

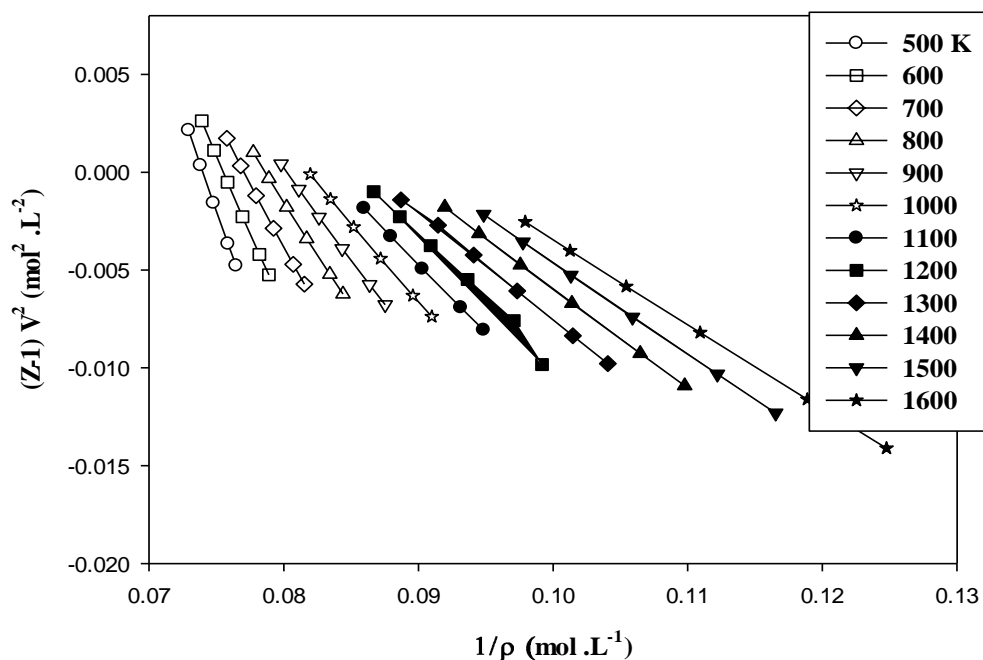
مرجع [۲۳] برای فلزات (الف) رویدیم و (ب) سزیم.

### ۳-۱-۳ محاسبه ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت قطعی - بهادری

طبق توضیحات ارائه شده در بخش (۳-۱-۲) برای محاسبه  $\gamma_p$  براساس رابطه (۶-۲) به ثابت‌های معادله حالت قطعی - بهادری نیاز است. بدین منظور با استفاده از داده‌های  $pVT$  تجربی [۲۲] برای روبیدیم و سزیم در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K و محدوده فشار ۱۰-۱۰۰MPa نمودارهای  $(Z-1)V^2$  برحسب  $1/\rho$  برای دوازده ایزوترم ترسیم گردید که این نمودارها در شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳) نشان داده شده است.



شکل (۶-۳): نمودار  $(Z-1)V^2$  برحسب  $1/\rho$  برای سیال روبیدیم در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K و چگالی  $10/4602-17/2570$  (mol. L<sup>-1</sup>).



شکل (۷-۳): نمودار  $(Z-1)V^2$  برحسب  $1/\rho$  برای سیال سزیم در محدوده‌ی دمایی  $500-1600\text{ K}$  و چگالی  $8/0151-13/7117(\text{mol. L}^{-1})$ .

هم‌دماهای نشان داده شده در شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳) میزان رفتار خطی را برای سیالات روئیدیم و سزیم نشان می‌دهد رفتار خطی نمودارهای رسم شده بیان‌گر محدوده‌ای از حالت ترمودینامیکی است که در آن محدوده معادله حالت برای سیالات روئیدیم و سزیم معتبر است. با استفاده از نمودارهای نشان داده شده در شکل‌های (۶-۳) و (۷-۳) می‌توان مقادیر عرض از مبدأ  $c$  و شیب  $d$  را در هر دما به دست آورد. این مقادیر همراه با ضریب همبستگی  $R^2$  آن‌ها در جداول (۱۱-۳) و (۱۲-۳) به ترتیب برای فلزات مورد نظر خلاصه شده است.

جدول (۳-۱۱): عرض از مبدأ ( $c$ ) و شیب ( $d$ ) معادله حالت قطعی- بهادری همراه با ضریب‌های همبستگی ( $R^2$ ) در محدوده فشار ۱۰-۱۰۰ MPa و دماهای ۵۰۰-۱۶۰۰ K برای سیال روبیدیم.

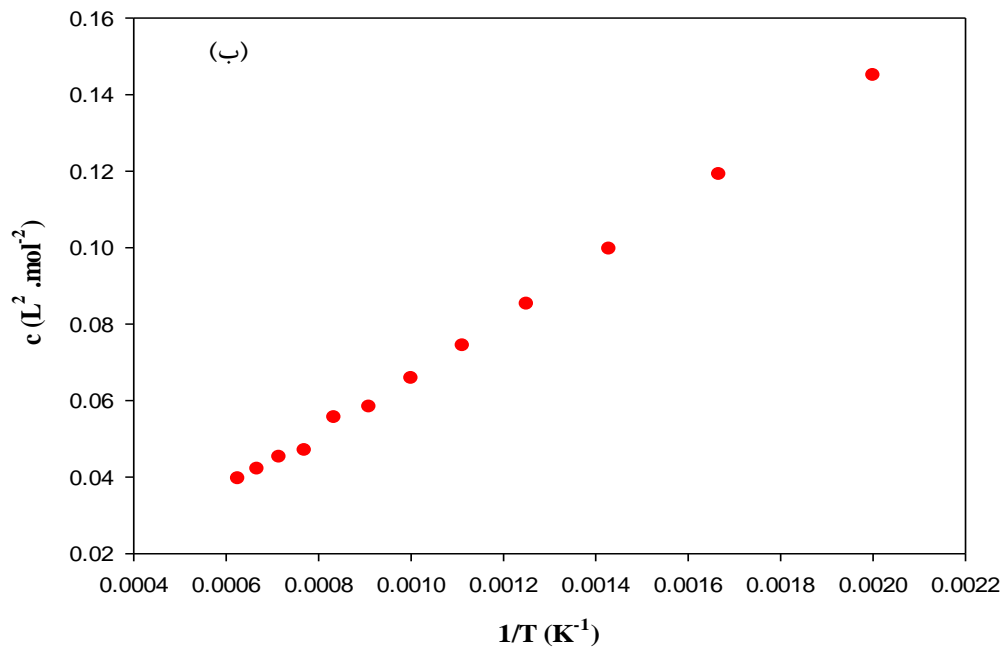
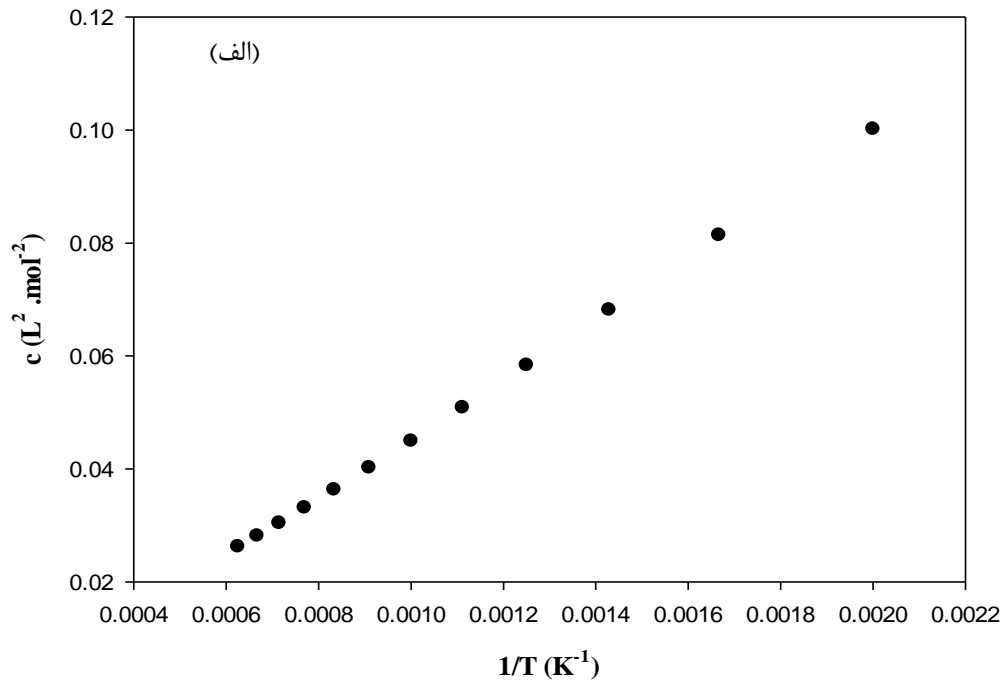
$T(K)$	$c(L^2.mol^{-2})$	$d(L.mol^{-1})$	$R^2$
۵۰۰	۰/۱۰۰۲	-۱/۷۰۷	۰/۹۹۹۸
۶۰۰	۰/۰۸۵۸۴	-۱/۳۶۱	۰/۹۹۹۸
۷۰۰	۰/۰۶۸۱۸	-۱/۱۱۷	۰/۹۹۹۸
۸۰۰	۰/۰۵۸۳۷	-۰/۹۳۸۲	۰/۹۹۹۸
۹۰۰	۰/۰۵۰۸۶	-۰/۸۰۲۰	۰/۹۹۹۸
۱۰۰۰	۰/۰۴۴۹۶	-۰/۶۹۵۶	۰/۹۹۹۸
۱۱۰۰	۰/۰۴۰۲۲	-۰/۶۱۰۷	۰/۹۹۹۸
۱۲۰۰	۰/۰۳۶۳۴	-۰/۵۴۱۵	۰/۹۹۹۸
۱۳۰۰	۰/۰۳۳۱۳	-۰/۴۸۴۷	۰/۹۹۹۸
۱۴۰۰	۰/۰۳۰۴۴	-۰/۴۳۷۲	۰/۹۹۹۸
۱۵۰۰	۰/۰۲۸۱۸	-۰/۳۹۷۴	۰/۹۹۹۸
۱۶۰۰	۰/۰۲۶۲۶	-۰/۳۶۳۷	۰/۹۹۹۸

جدول (۳-۱۲): عرض از مبدأ ( $c$ ) و شیب ( $d$ ) معادله حالت قطعی- بهاداری همراه با ضریب‌های همبستگی ( $R^2$ ) در محدوده فشار ۱۰-۱۰۰ MPa و دماهای ۵۰۰-۱۶۰۰ K برای سیال سزیم.

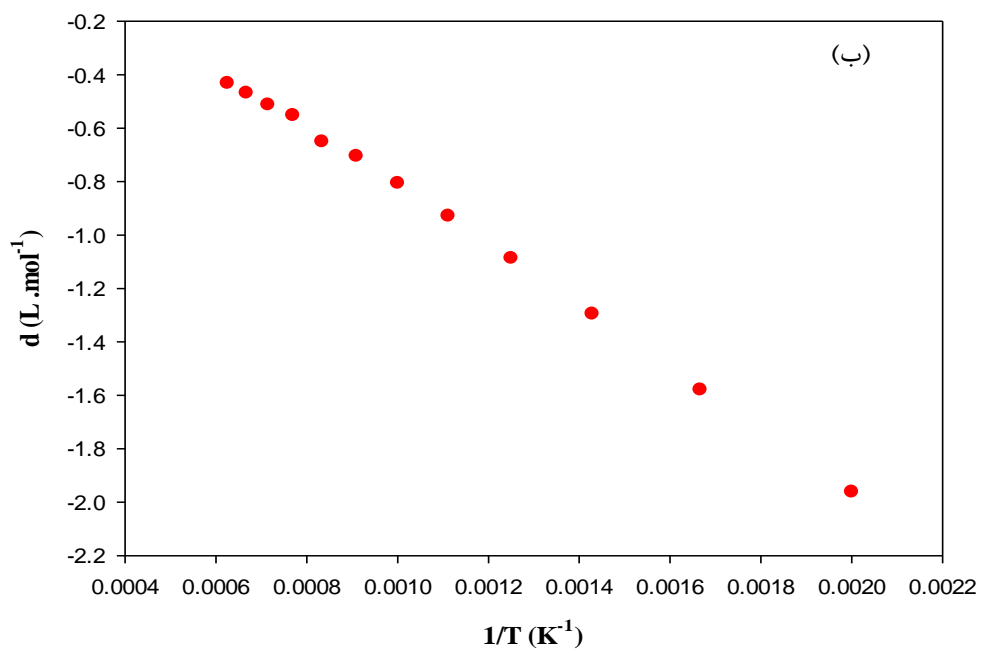
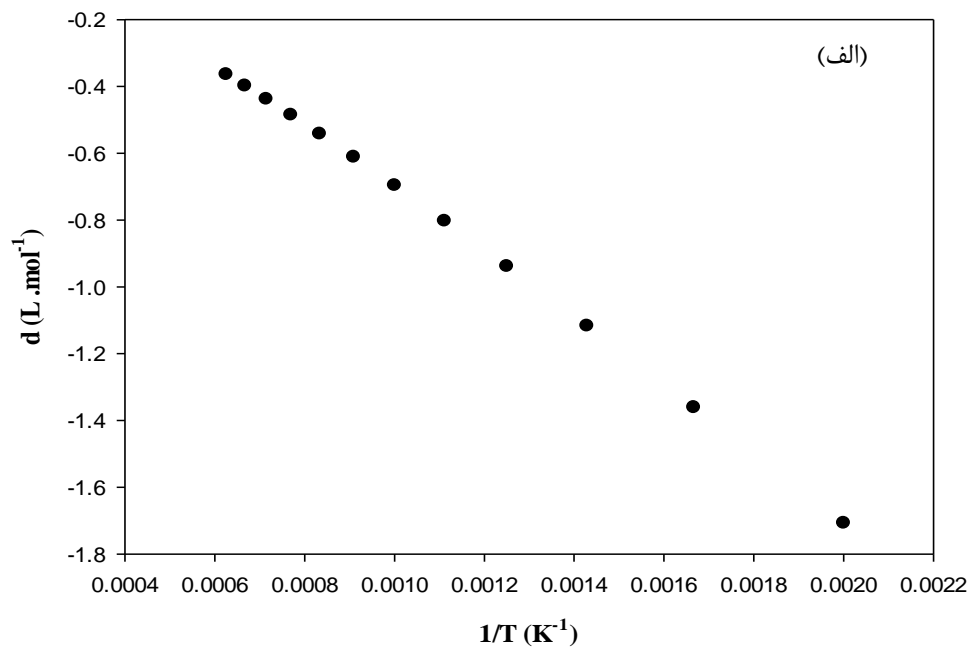
$T(K)$	$c (L^2 \cdot mol^{-2})$	$d (L \cdot mol^{-1})$	$R^2$
۵۰۰	۰/۱۴۵۱	-۱/۹۶۱	۰/۹۹۹۷
۶۰۰	۰/۱۱۹۲	-۱/۵۷۹	۰/۹۹۹۶
۷۰۰	۰/۹۹۷۳	-۱/۲۹۴	۰/۹۹۹۶
۸۰۰	۰/۰۸۵۳۵	-۱/۰۸۶	۰/۹۹۹۶
۹۰۰	۰/۰۷۴۴۱	-۰/۹۷۲۹	۰/۹۹۹۶
۱۰۰۰	۰/۰۶۵۸۵	-۰/۸۰۵۳	۰/۹۹۹۷
۱۱۰۰	۰/۰۵۸۴۰	-۰/۷۰۴۴	۰/۹۹۹۸
۱۲۰۰	۰/۰۵۸۲۷	-۰/۶۸۲۵	۰/۹۹۹۳
۱۳۰۰	۰/۰۴۷۰۶	-۰/۵۵۱۳	۰/۹۹۹۴
۱۴۰۰	۰/۰۴۵۲۵	-۰/۵۱۲۰	۰/۹۹۹۸
۱۵۰۰	۰/۰۴۲۱۷	-۰/۴۶۷۸	۰/۹۹۹۹
۱۶۰۰	۰/۰۳۹۶۴	-۰/۴۳۱۰	۰/۹۹۹۹

طبق رابطه‌ی (۲-۶) برای محاسبه‌ی کمیت ضریب فشار حرارتی مقدار تجربی چگالی و مقدار ضریب  $c_2$  نیاز است. برای این منظور نمودارهای پارامترهای وابسته به دمای معادله حالت قطعی- بهاداری برحسب معکوس دما ترسیم گردید که این نمودارها در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) برای فلزات روبیدیم و سزیم نشان داده شده است. عرض از مبدأ نمودار  $c$  برحسب معکوس دما، مقدار ضریب  $c_2$  را می‌دهد. مقادیر ضریب  $c_2$  برای فلزات مورد مطالعه در جدول (۳-۱۳) ارائه شده است.





شکل (۳-۸): نمودارهای  $c$  بر حسب  $1/T$  در محدوده‌ی دمای  $500\text{--}1600\text{ K}$  برای فلزات (الف) روبیدیم و (ب) سزیم.



شکل (۳-۹): نمودارهای  $d$  بر حسب  $1/T$  در محدوده‌ی دمای  $500-1600\text{K}$  برای فلزات (الف) روبیدیم و (ب) سزیم.

جدول (۳-۱۳): مقادیر محاسبه شده‌ی ضرایب  $c_2$  براساس معادله حالت قطعی- بهادری در محدوده دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K برای فلزات روییدیم و سزیم.

سیال	$c_2(L^2.mol^{-2})$	$R^2$
Rb	$-۸/۲۷۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۹۹۹۴
Cs	$-۹/۹۵۳ \times ۱۰^{-۲}$	۰/۹۹۷۳

با استفاده از مقدار ضریب  $c_2$  به دست آمده برای فلزات روییدیم و سزیم می‌توان مقادیر  $\gamma_p$  را با استفاده از معادله‌ی (۲-۶) در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۱۶۰۰K و محدوده فشار ۱۰-۱۰۰ مگاپاسکال به دست آمده که نتایج حاصل از محاسبات همراه با داده‌های تجربی مرجع [۲۳] برای فلزات مورد نظر و درصد خطای نسبی آن‌ها در جداول (۳-۱۴) و (۳-۱۵) گزارش شده است.

جدول (۳-۱۴): بررسی صحت معادله حالت قطعی - بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Rb

$T$ (K)	$\Delta P$ (MPa)	$\Delta\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	AAD %	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۳۹۵۱-۱۷/۷۰۲۵	۱۳۵/۲	۶
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۰۳۱۸-۱۶/۹۷۸۳	۱۳۳/۶	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۵۴۱۳-۱۶/۴۲۱۳	۱۳۱/۷	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۰۴۲۹-۱۶/۰۰۱۸	۱۲۹/۷	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۵۳۴۲-۱۵/۵۸۱۴	۱۲۷/۴	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۰۱۴۱-۱۷/۱۶۰۱	۱۲۴/۹	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۳/۴۸۰۶-۱۴/۷۳۷۸	۱۲۲/۲	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۹۳۰۶-۱۴/۳۱۴۸	۱۱۹/۵	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۳۶۰۴-۱۳/۸۹۰۹	۱۱۶/۰	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۷۶۴۵-۱۳/۴۶۶۳	۱۱۲/۵	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۱۳۵۷-۱۳/۰۴۱۲	۱۰۸/۶	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۴۶۰۲-۱۲/۶۱۶۲	۱۰۴/۴	۶

جدول (۳-۱۵): بررسی صحت معادله حالت قطعی- بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs

$T$ (K)	$\Delta P$ (MPa)	$\Delta\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	AAD %	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۸۰	۱۳/۰۷۹۷-۱۳/۷۱۱۷	۱۲۱/۱	۵
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۶۷۵۹-۱۳/۵۲۹۸	۱۱۹/۸	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۲۶۶۱-۱۳/۱۹۶۵	۱۱۸/۰	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۸۴۹۳-۱۲/۸۶۴۰	۱۱۶/۱	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۴۲۴۷-۱۲/۵۳۱۹	۱۱۳/۹	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۹۹۰۵-۱۲/۲۰۰۳	۱۱۱/۱	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۵۴۵۰-۱۱/۸۶۹۱	۱۰۸/۸	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۰۸۳۴-۱۱/۵۳۷۹	۱۰۵/۹	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۶۰۸۴-۱۱/۲۷۴۳	۱۰۳/۰	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۱۰۹۳-۱۰/۸۷۵۱	۹۹/۶	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۵۸۱۴-۱۰/۵۴۳۳	۹۶/۲	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۰۱۵۱-۱۰/۲۱۱۴	۸۷/۸	۶

نتایج موجود در جداول (۳-۱۴) و (۳-۱۵) نشان می‌دهد که درصد خطای محاسبه‌ای بسیار زیاد است و حداکثر خطا در دمای ۵۰۰K مشاهده می‌شود. با ملاحظه‌ی معادله‌ی ضریب فشار حرارتی (۲-۸) می‌توان فهمید که چون این معادله فاقد کمیت دماست قادر به محاسبه ضریب فشار حرارتی در دماهای مختلف نمی‌باشد.

بدین منظور پارامترهای تنظیم‌پذیر معادله‌ی حالت قطعی- بهادری به درجه‌ی دوم توسعه داده شدند برای محاسبه‌ی ضریب فشار حرارتی براساس پارامترهای توسعه یافته‌ی درجه‌ی دوم معادله حالت قطعی- بهادری، رابطه‌ی (۲-۱۲)، در هر چگالی و دما نیاز به دانستن مقدار ضرایب  $c_1$  تا  $c_3$  و  $d_1$  تا  $d_3$  است. برای این منظور نمودارهای پارامترهای  $c$  و  $d$  را برحسب معکوس دما ( $\frac{1}{T}$ ) با معادله‌ی درجه

دوم روابط (۹-۲) و (۱۰-۲) برآزش داده و سپس به کمک نرم‌افزار مقادیر  $c_1$  تا  $c_3$  و  $d_1$  تا  $d_3$  به دست می‌آید. مقادیر این ضرایب برای فلزات مایع روبیدیم و سزیم در جدول (۱۶-۳) ارائه شده است.

جدول (۱۶-۳): مقدار ضرایب  $c_1$  تا  $c_3$  و  $d_1$  تا  $d_3$  همراه با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) براساس معادله‌ی حالت اصلاح شده‌ی قطعی بهادری برای فلزات مایع روبیدیم و سزیم.

پارامتر	Rb	Cs
$c_1(\text{L}^2.\text{mol}^{-2})$	$-3/838 \times 10^{-3}$	$-4/349 \times 10^{-3}$
$c_2(\text{L}^2.\text{K}.\text{mol}^{-2})$	$4/576 \times 10$	$6/646 \times 10$
$c_3(\text{L}^2.\text{K}^2.\text{mol}^{-2})$	$3/170 \times 10^3$	$4/190 \times 10^3$
$R^2$	$0/9999$	$0/9978$
$d_1(\text{L}^4.\text{mol}^{-4})$	$1/602 \times 10^{-1}$	$1/457 \times 10^{-1}$
$d_2(\text{L}^4.\text{K}.\text{mol}^{-4})$	$-7/821 \times 10^2$	$-9/103 \times 10^2$
$d_3(\text{L}^4.\text{K}^2.\text{mol}^{-4})$	$7/666 \times 10^4$	$-8/068 \times 10^4$
$R^2$	$0/9999$	$0/9988$

با استفاده از مقادیر به‌دست آمده‌ی  $c_1$  تا  $c_3$  و  $d_1$  تا  $d_3$  برای فلزات روبیدیم و سزیم، مقدار ضریب فشار حرارتی را با استفاده از رابطه‌ی (۱۲-۲) که رفتار ضریب فشار حرارتی را برحسب چگالی و دما بیان کند در محدوده‌ی ترمودینامیکی مورد مطالعه، می‌توان محاسبه کرد. در جداول (۱۷-۳) و (۱۸-۳) درصد خطای نسبی بین مقدار ضریب فشار حرارتی محاسبه شده با مقدار تجربی سیالات روبیدیم و سزیم در همدماهای مختلف نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۷) بررسی صحت معادله حالت اصلاح شده‌ی قطعی - بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Rb.

$T$ (K)	$\Delta P$ (MPa)	$\Delta\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	AAD%	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۳۹۵۱-۱۷/۷۰۲۵	۹/۰	۶
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۶/۰۳۱۸-۱۶/۹۷۸۳	۳/۳	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۵۴۱۳-۱۶/۴۲۱۳	۳/۰	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۵/۰۴۲۹-۱۶/۰۰۱۸	۳/۴	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۵۳۴۲-۱۵/۵۸۱۴	۳/۹	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۴/۰۱۴۱-۱۷/۱۶۰۱	۳/۲	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۳/۴۸۰۶-۱۴/۷۳۷۸	۳/۲	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۹۳۰۶-۱۴/۳۱۴۸	۳/۶	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۳۶۰۴-۱۳/۸۹۰۹	۴/۴	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۷۶۴۵-۱۳/۴۶۶۳	۶/۲	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۱۳۵۷-۱۳/۰۴۱۲	۸/۹	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۴۶۰۲-۱۲/۶۱۶۲	۱۲/۶	۶

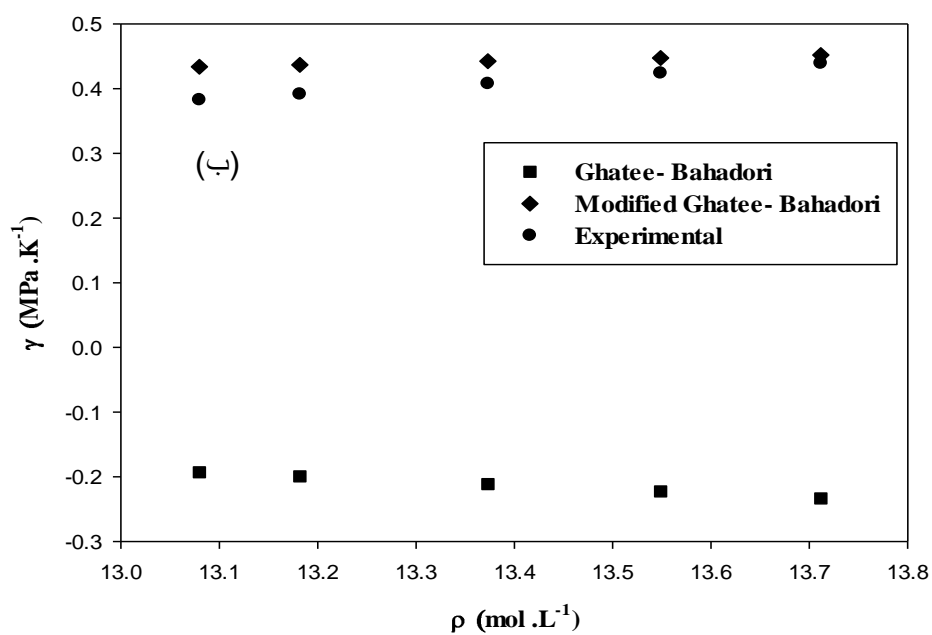
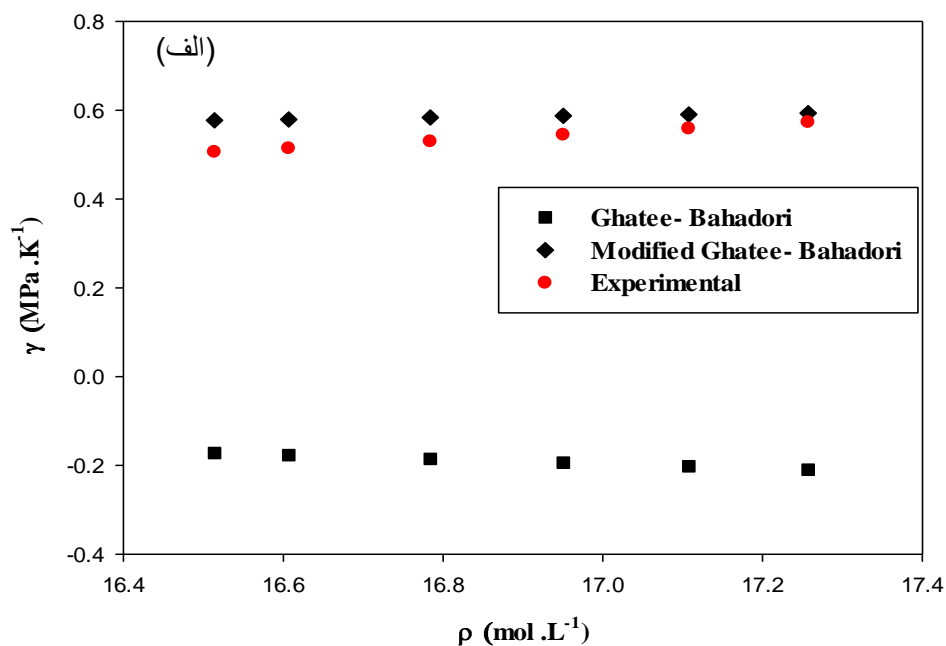
جدول (۳-۱۸): بررسی صحت معادله حالت اصلاح شده‌ی قطعی- بهادری در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs.

$T$ (K)	$\Delta P$ (MPa)	$\Delta\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	AAD%	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۸۰	۱۳/۰۷۹۷-۱۳/۷۱۱۷	۶/۹	۵
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۶۷۵۹-۱۳/۵۲۹۸	۳/۸	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۲/۲۶۶۱-۱۳/۱۹۶۵	۴/۰	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۸۴۹۳-۱۲/۸۶۴۰	۴/۱	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۱/۴۲۴۷-۱۲/۵۳۱۹	۴/۰	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۹۹۰۵-۱۲/۲۰۰۳	۳/۸	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۵۴۵۰-۱۱/۸۶۹۱	۳/۶	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	۱۰/۰۸۳۴-۱۱/۵۳۷۹	۳/۷	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۶۰۸۴-۱۱/۲۷۴۳	۳/۹	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	۹/۱۰۹۳-۱۰/۸۷۵۱	۴/۸	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۵۸۱۴-۱۰/۵۴۳۳	۶/۱	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	۸/۰۱۵۱-۱۰/۲۱۱۴	۸/۰	۶

از مقایسه‌ی مقادیر جداول (۳-۱۷) و (۳-۱۸) با جداول (۳-۱۴) و (۳-۱۵) می‌توان مشاهده نمود که درصد خطای نسبی در پیش‌بینی کمیت ضریب فشار حرارتی محاسبه‌ای معادله‌ی (۲-۱۲) کمتر از معادله‌ی (۲-۸) می‌باشد و این به‌خاطر افزایش ضرایب تنظیم‌پذیر در روابط  $c$  و  $d$  است. کمترین خطای مشاهده شده برای فلز روییدیم در گستره‌ی دمایی ۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و گستره‌ی چگالی ۱۲/۳۶۰۴-۱۶/۹۷۸۳ مول بر لیتر و برای فلز سزیم در گستره‌ی دمایی ۶۰۰-۱۴۰۰ کلوین و گستره‌ی چگالی ۹/۱۰۹۳-۱۳/۵۲۹۸ مول بر لیتر است. در شکل (۳-۱۰) مقایسه‌ی مقادیر ضریب فشار حرارتی به‌دست آمده از دو روش قطعی- بهادری و قطعی- بهادری اصلاح شده در دمای ۵۰۰ کلوین نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل‌ها مشاهده می‌شود ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از مدل اصلاح



شده‌ی قطعی- بهادری برای این فلزات از توافق بسیار خوبی با مقادیر تجربی برخوردار است. مقادیر ضریب فشار حرارتی با استفاده از این دو مدل در پیوست ۳ و ۴ برای فلزات روبیدیم و سزیم ارائه شده است.



شکل (۳-۱۰): مقایسه رفتار  $\gamma_\rho$  بر حسب  $\rho$  با استفاده از معادلات حالت قطعی- بهادری و اصلاح شده آن در دمای

۵۰۰K با داده‌های تجربی مرجع [۲۳] برای فلزات (الف) روبیدیم و (ب) سزیم.

### ۲-۳ نتایج حاصل از استفاده تابع توزیع شعاعی کره سخت $g(r)$

مطابق بخش (۲-۲) با استفاده از تابع توزیع شعاعی کره‌ی سخت در نقطه تماس  $(\sigma^+)$   $g_{MV}^{HS}$  ضریب فشار حرارتی برای فلزات روبیدیم و سزیم در محدوده دما و چگالی مورد مطالعه، محاسبه گردید. نتایج حاصل از محاسبات  $\gamma_p$  برای این فلزات در شرایط مختلف ترمودینامیکی در پیوست ۵ و ۶ گزارش شده است. درصد خطای نسبی بین مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر تجربی در جداول (۳-۱۹) و (۳-۲۰) به ترتیب برای فلزات روبیدیم و سزیم گزارش شده است.

جدول (۳-۱۹): بررسی صحت تابع توزیع شعاعی مدل کره سخت  $(\sigma^+)$   $g_{MV}^{HS}$  در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Rb.

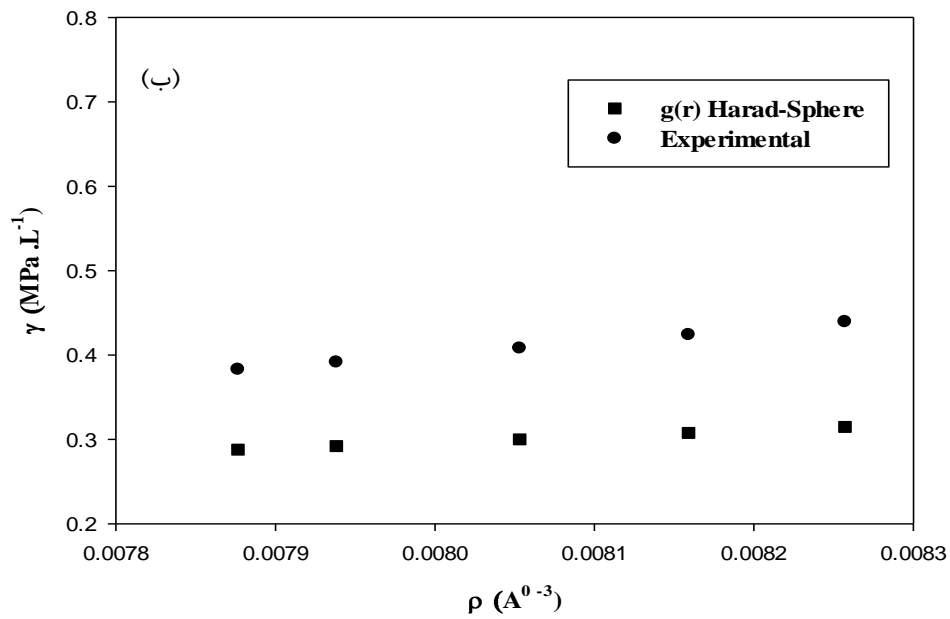
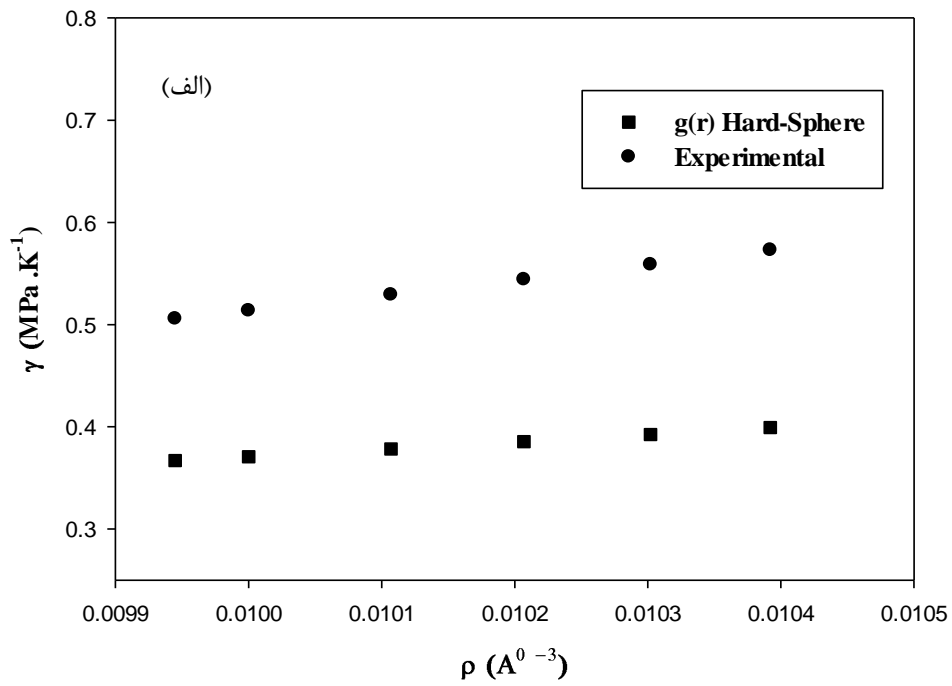
$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\Delta\rho$ ( $\text{\AA}^{-3}$ )	$ADD\%$	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۱۰۰	$9/9448 \times 10^{-3} - 1/0.392 \times 10^{-2}$	۲۸/۸	۶
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	$9/6545 \times 10^{-3} - 1/0.141 \times 10^{-2}$	۲۷/۱	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	$9/3593 \times 10^{-3} - 9/8890 \times 10^{-3}$	۲۵/۳	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	$9/0589 \times 10^{-3} - 9/6364 \times 10^{-3}$	۲۳/۵	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	$8/7526 \times 10^{-3} - 9/3832 \times 10^{-3}$	۲۱/۵	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	$8/3494 \times 10^{-3} - 9/1295 \times 10^{-3}$	۱۹/۵	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	$8/1181 \times 10^{-3} - 8/8752 \times 10^{-3}$	۱۷/۴	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	$7/7869 \times 10^{-3} - 8/6205 \times 10^{-3}$	۱۵/۳	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	$7/4435 \times 10^{-3} - 8/3652 \times 10^{-3}$	۱۳/۱	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	$7/0846 \times 10^{-3} - 8/1095 \times 10^{-3}$	۸/۷	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	$6/7060 \times 10^{-3} - 7/8535 \times 10^{-3}$	۸/۲	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	$6/3003 \times 10^{-3} - 7/5976 \times 10^{-3}$	۵/۵	۶

جدول (۳-۲۰): بررسی صحت تابع توزیع شعاعی مدل کره سخت  $g_{MV}^{HS}(\sigma^+)$  در تعیین ضریب فشار حرارتی سیال Cs.

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\Delta\rho$ ( $\text{\AA}^{-3}$ )	$ADD\%$	تعداد نقاط
۵۰۰	۱۰-۱۰۰	$7/8765 \times 10^{-3} - 8/2571 \times 10^{-3}$	۲۶/۴	۵
۶۰۰	۱۰-۱۰۰	$7/6334 \times 10^{-3} - 8/1479 \times 10^{-3}$	۲۴/۹	۶
۷۰۰	۱۰-۱۰۰	$7/3866 \times 10^{-3} - 7/9467 \times 10^{-3}$	۲۲/۸	۶
۸۰۰	۱۰-۱۰۰	$7/1356 \times 10^{-3} - 7/7467 \times 10^{-3}$	۲۰/۳	۶
۹۰۰	۱۰-۱۰۰	$6/8799 \times 10^{-3} - 7/5467 \times 10^{-3}$	۱۸/۶	۶
۱۰۰۰	۱۰-۱۰۰	$6/6184 \times 10^{-3} - 7/3470 \times 10^{-3}$	۱۶/۸	۶
۱۱۰۰	۱۰-۱۰۰	$6/3501 \times 10^{-3} - 7/1475 \times 10^{-3}$	۱۴/۶	۶
۱۲۰۰	۱۰-۱۰۰	$6/0722 \times 10^{-3} - 6/9481 \times 10^{-3}$	۱۲/۸	۶
۱۳۰۰	۱۰-۱۰۰	$5/7861 \times 10^{-3} - 6/7893 \times 10^{-3}$	۱۰/۸	۶
۱۴۰۰	۱۰-۱۰۰	$5/4856 \times 10^{-3} - 6/5489 \times 10^{-3}$	۹/۲	۶
۱۵۰۰	۱۰-۱۰۰	$5/1677 \times 10^{-3} - 6/3491 \times 10^{-3}$	۷/۴	۶
۱۶۰۰	۱۰-۱۰۰	$4/8266 \times 10^{-3} - 6/1493 \times 10^{-3}$	۵/۴	۶

با به کارگیری مدل تابع توزیع شعاعی کره سخت  $g_{MV}^{HS}(\sigma^+)$  در نقطه‌ی تماس ضریب فشار حرارتی فلزات قلیایی روبیدیم و سزیم با استفاده از قطر مولکولی منزوی محاسبه گردیده است مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب فشار حرارتی با استفاده از این مدل روند تغییرات این کمیت با دما و چگالی را درست پیش‌بینی می‌کند اما از نظر کمی برای فلز روبیدیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین و برای فلز سزیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰-۱۲۰۰ کلوین، توافق بهتری با داده‌های تجربی مشاهده می‌شود، براساس مقادیر جداول (۳-۱۹) و (۳-۲۰) مشاهده می‌شود که با افزایش دما مقدار خطای محاسبه شده برای فلزات روبیدیم و سزیم کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش را می‌توان این‌گونه بیان کرد که با افزایش

دما سهم نیروی دافعه در سیستم پر رنگ می‌شود و از آن جایی که مدل تابع توزیع شعاعی کره‌ی سخت سهم نیروی دافعه را بیان می‌کند بنابراین رفتار مشاهده شده در خصوص کاهش اختلاف مقادیر محاسبه شده با مقادیر تجربی در دماهای بالاتر قابل انتظار است. در شکل (۳-۱۱) رفتار  $\gamma$  بر حسب  $\rho$  با استفاده از تابع توزیع شعاعی  $g_{MV}^{HS}(\sigma^+)$  در نقطه‌ی تماس در دمای ۵۰۰ کلوین با داده‌های تجربی مقایسه شده است.



شکل (۳-۱۱): مقایسه رفتار  $\gamma$  بر حسب  $\rho$  با استفاده از تابع توزیع شعاعی کره سخت در نقطه تماس در دمای  $500\text{K}$  با

داده‌های تجربی [۲۲] برای فلزات (الف) روبیدیم و (ب) سزیم.

### ۳-۳ نتیجه‌گیری

در این پایان‌نامه، ضریب فشار حرارتی فلزات قلیایی روئیدیم و سزیم با استفاده از روش معادلات حالت مختلف شامل معادلات GMA، MGMA، قطعی-بهداری و مدل اصلاح شده‌ی آن و روش ترمودینامیک مولکولی شامل تابع توزیع شعاعی کره‌ی سخت در نقطه‌ی تماس در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰-۵۰۰ کلوین و محدوده‌ی فشار ۱۰-۱۰۰ مگاپاسکال محاسبه گردید. مقادیر محاسبه شده با مقادیر تجربی در دسترس مقایسه گردید و میزان خطای حاصله و تغییرات آن با دما و چگالی بررسی شد. در تمام موارد، ضریب فشار حرارتی با افزایش چگالی و کاهش دما افزایش می‌یابد.

نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب فشار حرارتی از معادله حالت MGMA از توافق خوبی با داده‌های تجربی برخوردار است. علت برتری این معادله‌ی حالت نسبت به معادله حالت‌های دیگر می‌تواند ناشی از مدل پتانسیل به‌کار رفته برای استخراج این معادله حالت و تعریف دقیق قوانین حاکم بر نیروهای بین مولکولی فلزات قلیایی می‌باشد.

همچنین با به‌کارگیری مدل تابع توزیع شعاعی کره‌ی سخت  $g_{MV}^{HS}(\sigma^+)$  در نقطه‌ی تماس، ضریب فشار حرارتی فلزات قلیایی روئیدیم و سزیم با استفاده از قطر مولکولی منزوی محاسبه گردیده است. مقادیر محاسبه شده‌ی ضریب فشار حرارتی با استفاده از این مدل روند تغییرات این کمیت با دما و چگالی را درست پیش‌بینی می‌کند اما از نظر کمی، در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰-۱۳۰۰ کلوین برای فلز روئیدیم و برای فلز سزیم در محدوده‌ی دمایی ۱۶۰۰-۱۲۰۰ کلوین توافق نزدیکی با داده‌های تجربی مشاهده گردید. از آن جایی‌که با افزایش دما سهم نیروی دافعه در سیستم غالب می‌شود و مدل تابع توزیع شعاعی کره‌ی سخت سهم دافعه بین مولکولی را شامل می‌شود بنابراین رفتار مشاهده شده در خصوص کاهش اختلاف مقادیر محاسبه شده با تجربی در دماهای بالا قابل انتظار است.

با توجه به نتایج به‌دست آمده مناسب‌ترین روش برای محاسبه ضریب فشار حرارتی فلزات قلیایی مایع از جهت دقت و کاهش محاسبات معادله‌ی حالت MGMA می‌باشد.

### ۳-۴ آینده‌نگری

- ✓ محاسبه‌ی ضریب فشار حرارتی فلزات قلیایی با استفاده از عبارت مستخرج از معادله‌ی حالت MGMA برای نواحی ترمودینامیکی که اطلاعات تجربی آن در دسترس نیست.
- ✓ محاسبه ضریب فشار حرارتی سایر فلزات قلیایی براساس عبارت مستخرج از معادله‌ی حالت MGMA.
- ✓ بررسی ضریب فشار حرارتی براساس توابع توزیع شعاعی سایر مدل‌های پتانسیل که سهم نیروی جاذبه در آن‌ها در نظر گرفته شده است نظیر مدل پتانسیل چاه مربعی.
- ✓ بهبود مقادیر ضریب فشار حرارتی با استفاده از قطر مولکولی مؤثر ( $d$ ) وابسته به حالت ترمودینامیکی به جای استفاده از قطر مولکولی منزوی ( $\sigma$ ) در روش محاسبات ترمودینامیک مولکولی.
- ✓ بهره‌گیری از سایر معادلات حالت در بررسی خاصیت ضریب فشار حرارتی.





پیوست‌ها

جدول (الف): مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله حالت GMA و MGMA برای سیال Rb.

$T (K)$	$P (MPa)$	$\rho (mol.L^{-1})$	$\gamma (MPa.K^{-1})$		
			GMA	MGMA	Exp
۵۰۰	۱۰	۱۶/۵۱۳۹	۰/۲۸۵۱	۰/۵۴۲۳	۰/۵۰۵۹
۵۰۰	۲۰	۱۶/۶۰۶۸	۰/۲۹۰۷	۰/۵۴۴۹	۰/۵۱۳۹
۵۰۰	۴۰	۱۶/۷۸۴۰	۰/۳۰۱۵	۰/۵۴۹۶	۰/۵۲۹۴
۵۰۰	۶۰	۱۶/۹۵۰۵	۰/۳۱۲۰	۰/۵۵۴۰	۰/۵۴۴۳
۵۰۰	۸۰	۱۷/۱۰۷۷	۰/۳۲۲۲	۰/۵۵۷۹	۰/۵۵۸۸
۵۰۰	۱۰۰	۱۷/۲۵۷۰	۰/۳۳۲۲	۰/۵۶۱۶	۰/۵۷۳۰
۶۰۰	۱۰	۱۶/۰۳۱۸	۰/۳۶۵۴	۰/۴۹۲۵	۰/۴۶۶۶
۶۰۰	۲۰	۱۶/۱۳۴۰	۰/۳۷۵۵	۰/۴۹۵۳	۰/۴۷۴۷
۶۰۰	۴۰	۱۶/۳۲۷۷	۰/۳۹۵۳	۰/۵۰۰۳	۰/۴۹۰۴
۶۰۰	۶۰	۱۶/۵۰۸۸	۰/۴۱۴۷	۰/۵۰۴۹	۰/۵۰۵۵
۶۰۰	۸۰	۱۶/۶۷۹۰	۰/۴۳۳۶	۰/۵۰۹۱	۰/۵۲۰۱
۶۰۰	۱۰۰	۱۶/۸۳۹۷	۰/۴۵۲۲	۰/۵۱۲۹	۰/۵۳۴۳
۷۰۰	۱۰	۱۵/۵۴۱۷	۰/۳۹۴۴	۰/۵۴۱۰	۰/۲۹۷
۷۰۰	۲۰	۱۵/۶۵۴۳	۰/۴۰۸۰	۰/۴۵۴۰	۰/۴۳۷۹
۷۰۰	۴۰	۱۵/۸۶۶۵	۰/۴۲۴۵	۰/۴۵۹۵	۰/۴۵۳۹
۷۰۰	۶۰	۱۶/۰۶۳۷	۰/۴۶۰۶	۰/۴۶۴۴	۰/۴۶۹۱
۷۰۰	۸۰	۱۶/۲۴۸۱	۰/۴۸۶۲	۰/۴۶۸۹	۰/۴۳۹
۷۰۰	۱۰۰	۱۶/۴۲۱۳	۰/۵۱۱۳	۰/۴۷۳۰	۰/۴۹۸۱

ادامه جدول (الف):

T (K)	P (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		
			GMA	MGMA	Exp
۸۰۰	۱۰	۱۵/۰۴۲۹	۰/۳۹۱۰	۰/۴۱۳۷	۰/۳۹۵۱
۸۰۰	۲۰	۱۵/۱۶۳۷	۰/۴۰۷۰	۰/۴۱۷۰	۰/۴۰۳۵
۸۰۰	۴۰	۱۵/۴۰۰۴	۰/۴۲۸۶	۰/۴۲۳۰	۰/۴۱۹۶
۸۰۰	۶۰	۱۵/۶۱۵۳	۰/۴۶۹۵	۰/۴۲۸۴	۰/۴۳۵۱
۸۰۰	۸۰	۱۵/۸۱۵۱	۰/۵۰۰۰	۰/۴۳۳۲	۰/۴۴۹۹
۸۰۰	۱۰۰	۱۶/۰۰۱۸	۰/۵۳۰۰	۰/۴۳۷۶	۰/۴۶۴۳
۹۰۰	۱۰	۱۴/۵۳۴۲	۰/۳۶۷۱	۰/۳۸۰۵	۰/۳۶۲۷
۹۰۰	۲۰	۱۴/۶۷۲۴	۰/۳۸۵۰	۰/۳۸۴۲	۰/۳۷۱۲
۹۰۰	۴۰	۱۴/۹۲۸۹	۰/۴۲۱۰	۰/۳۹۰۸	۰/۳۸۷۶
۹۰۰	۶۰	۱۵/۱۶۳۵	۰/۴۵۴۶	۰/۳۹۶۶	۰/۴۰۳۲
۹۰۰	۸۰	۱۵/۳۸۰۰	۰/۴۸۸۶	۰/۴۰۱۹	۰/۴۱۸۲
۹۰۰	۱۰۰	۱۵/۵۷۱۴	۰/۵۲۲۲	۰/۴۰۶۶	۰/۴۳۲۶
۱۰۰۰	۱۰	۱۴/۰۱۴۱	۰/۳۳۱۳	۰/۳۴۱۱	۰/۳۳۲۲
۱۰۰۰	۲۰	۱۴/۱۶۸۰	۰/۳۵۰۳	۰/۳۵۰۹	۰/۳۴۰۹
۱۰۰۰	۴۰	۱۴/۴۵۱۳	۰/۳۸۷۸	۰/۳۶۹۴	۰/۳۵۷۶
۱۰۰۰	۶۰	۱۴/۷۰۷۷	۰/۴۲۴۶	۰/۳۸۶۷	۰/۳۷۳۵
۱۰۰۰	۸۰	۱۴/۹۴۲۸	۰/۴۶۱۱	۰/۴۰۳۱	۰/۳۸۵
۱۰۰۰	۱۰۰	۱۵/۱۶۰۱	۰/۴۹۷۱	۰/۴۱۸۶	۰/۴۰۳۰

ادامه جدول (الف):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			GMA	MGMA	
۱۱۰۰	۱۰	۱۳/۴۸۰۶	۰/۲۸۹۴	۰/۳۲۱۳	۰/۳۰۳۴
۱۱۰۰	۲۰	۱۳/۶۵۳۱	۰/۳۰۹۰	۰/۳۲۵۸	۰/۳۱۲۴
۱۱۰۰	۴۰	۱۳/۹۶۷۰	۰/۳۴۷۷	۰/۳۳۸۵	۰/۳۲۹۵
۱۱۰۰	۶۰	۱۴/۲۴۸۰	۰/۳۸۵۹	۰/۳۴۰۸	۰/۳۴۵۶
۱۱۰۰	۸۰	۱۴/۵۰۳۴	۰/۴۲۳۸	۰/۳۴۶۹	۰/۳۶۰۸
۱۱۰۰	۱۰۰	۱۴/۷۳۷۸	۰/۴۶۱۳	۰/۳۵۲۴	۰/۳۷۵۳
۱۲۰۰	۱۰	۱۲/۹۳۰۶	۰/۲۴۵۳	۰/۲۹۴۱	۰/۲۷۶۱
۱۲۰۰	۲۰	۱۳/۱۲۵۲	۰/۲۶۵۱	۰/۲۹۹۱	۰/۲۸۵۵
۱۲۰۰	۴۰	۱۳/۴۷۵۰	۰/۳۰۴۲	۰/۳۰۸۰	۰/۳۰۳۱
۱۲۰۰	۶۰	۱۳/۷۸۳۹	۰/۳۴۲۹	۰/۳۱۵۶	۰/۳۱۹۵
۱۲۰۰	۸۰	۱۴/۰۶۱۸	۰/۳۸۱۳	۰/۳۲۲۳	۰/۳۳۴۹
۱۲۰۰	۱۰۰	۱۴/۳۱۴۸	۰/۴۱۹۵	۰/۳۲۸۲	۰/۳۴۹۵
۱۳۰۰	۱۰	۱۲/۳۶۰۴	۰/۲۰۱۹	۰/۲۶۸۴	۰/۲۴۹۸
۱۳۰۰	۲۰	۱۲/۵۸۲۶	۰/۲۲۱۵	۰/۲۷۶۰	۰/۲۵۹۸
۱۳۰۰	۴۰	۱۲/۹۷۴۴	۰/۲۶۰۳	۰/۲۸۶۰	۰/۲۷۸۲
۱۳۰۰	۶۰	۱۳/۳۱۴۸	۰/۲۹۸۷	۰/۲۹۴۴	۰/۲۹۴۹
۱۳۰۰	۸۰	۱۳/۶۱۷۵	۰/۳۳۷۰	۰/۳۰۱۷	۰/۳۱۰۶
۱۳۰۰	۱۰۰	۱۳/۸۹۰۹	۰/۳۷۵۱	۰/۳۰۱۸	۰/۳۲۵۳

ادامه جدول (الف):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			GMA	MGMA	
۱۴۰۰	۱۰	۱۱/۷۶۴۵	۰/۱۶۱۳	۰/۲۴۳۵	۰/۲۲۴۳
۱۴۰۰	۲۰	۱۲/۰۲۱۵	۰/۱۸۰۳	۰/۲۵۰۰	۰/۲۳۵۱
۱۴۰۰	۴۰	۱۲/۴۶۴۱	۰/۲۱۸۰	۰/۲۶۰۹	۰/۲۵۴۴
۱۴۰۰	۶۰	۱۲/۸۴۰۷	۰/۲۵۵۵	۰/۲۷۰۰	۰/۲۷۱۸
۱۴۰۰	۸۰	۱۳/۱۷۰۹	۰/۲۹۳۰	۰/۲۷۷۸	۰/۲۸۷۷
۱۴۰۰	۱۰۰	۱۳/۴۶۶۳	۰/۳۳۰۵	۰/۲۸۴۵	۰/۳۰۲۷
۱۵۰۰	۱۰	۱۱/۱۳۵۷	۰/۱۲۴۷	۰/۲۱۹۵	۰/۱۹۹۱
۱۵۰۰	۲۰	۱۱/۴۳۸۵	۰/۱۴۲۹	۰/۲۲۷۰	۰/۲۱۱۰
۱۵۰۰	۴۰	۱۱/۹۴۲۹	۰/۱۷۸۹	۰/۲۳۹۲	۰/۲۳۱۸
۱۵۰۰	۶۰	۱۲/۳۶۱۰	۰/۲۱۴۸	۰/۲۴۹۱	۰/۲۴۹۸
۱۵۰۰	۸۰	۱۲/۷۲۱۸	۰/۲۵۱۰	۰/۲۵۷۵	۰/۲۶۶۲
۱۵۰۰	۱۰۰	۱۳/۰۴۱۲	۰/۲۸۷۳	۰/۲۶۴۷	۰/۲۸۱۴
۱۶۰۰	۱۰	۱۰/۴۶۲۰	۰/۰۹۳۰	۰/۱۹۵۸	۰/۱۷۳۶
۱۶۰۰	۲۰	۱۰/۸۲۲	۰/۱۱۰۱	۰/۲۰۴۷	۰/۱۸۳۷
۱۶۰۰	۴۰	۱۱/۴۱۰۳	۰/۱۴۳۹	۰/۲۱۸۵	۰/۲۰۹۹
۱۶۰۰	۶۰	۱۱/۸۷۶۲	۰/۱۷۷۸	۰/۲۲۹۳	۰/۲۲۹۰
۱۶۰۰	۸۰	۱۲/۲۷۱۰	۰/۲۱۲۰	۰/۲۳۸۲	۰/۲۴۵۹
۱۶۰۰	۱۰۰	۱۲/۶۱۶۲	۰/۲۴۶۷	۰/۲۴۵۸	۰/۲۶۱۳

پیوست ۲:

جدول (ب): مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادلات حالت GMA و MGMA برای سیال Cs.

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		
			GMA	MGMA	Exp
۵۰۰	۱۰	۱۳/۰۷۹۷	۰/۱۹۸۴	۰/۴۰۶۷	۰/۳۸۲۸
۵۰۰	۲۰	۱۳/۱۸۱۹	۰/۲۰۲۶	۰/۴۰۹۶	۰/۳۹۱۴
۵۰۰	۴۰	۱۳/۳۷۳۰	۰/۲۱۰۷	۰/۴۱۴۷	۰/۴۰۸۰
۵۰۰	۶۰	۱۳/۵۴۸۷	۰/۲۱۸۳	۰/۴۱۹۳	۰/۴۲۴۰
۵۰۰	۸۰	۱۳/۷۱۱۷	۰/۲۲۵۵	۰/۴۲۳۴	۰/۴۳۹۴
۶۰۰	۱۰	۱۲/۶۷۵۹	۰/۲۶۴۵	۰/۳۷۰۹	۰/۳۵۰۷
۶۰۰	۲۰	۱۲/۷۸۸۹	۰/۲۷۳۹	۰/۳۷۴۱	۰/۳۵۹۴
۶۰۰	۴۰	۱۲/۹۹۸۴	۰/۲۹۲۲	۰/۳۸۰۱	۰/۳۷۶۱
۶۰۰	۶۰	۱۳/۱۸۹۸	۰/۳۰۹۸	۰/۳۸۵۳	۰/۳۹۲۱
۶۰۰	۸۰	۱۳/۳۶۶۱	۰/۳۲۶۹	۰/۳۹۰۰	۰/۴۰۷۴
۶۰۰	۱۰۰	۱۳/۵۲۹۸	۰/۳۴۳۵	۰/۳۹۴۲	۰/۴۲۲۳
۷۰۰	۱۰	۱۲/۲۶۶۱	۰/۲۸۸۲	۰/۳۳۹۶	۰/۳۲۱۲
۷۰۰	۲۰	۱۲/۳۹۱۰	۰/۳۰۱۵	۰/۳۴۳۱	۰/۳۲۹۹
۷۰۰	۴۰	۱۲/۶۲۱۱	۰/۳۲۷۵	۰/۳۴۹۴	۰/۳۴۶۶
۷۰۰	۶۰	۱۲/۸۲۹۶	۰/۳۵۲۶	۰/۳۵۴۹	۰/۳۶۲۶
۷۰۰	۸۰	۱۳/۰۲۰۵	۰/۳۷۷۲	۰/۳۵۹۸	۰/۳۷۷۹
۷۰۰	۱۰۰	۱۳/۱۹۶۵	۰/۴۰۱۱	۰/۳۶۴۱	۰/۳۹۲۷

ادامه جدول (ب):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		
			GMA	MGMA	Exp
۸۰۰	۱۰	۱۱/۸۴۹۳	۰/۲۸۵۴	۰/۳۱۲۸	۰/۲۹۴۱
۸۰۰	۲۰	۱۱/۹۸۷۸	۰/۳۰۱۵	۰/۳۱۶۶	۰/۳۰۲۸
۸۰۰	۴۰	۱۲/۲۴۰۸	۰/۳۳۳۰	۰/۳۲۳۴	۰/۳۱۹۵
۸۰۰	۶۰	۱۲/۴۶۸۰	۰/۳۶۳۸	۰/۳۲۹۳	۰/۳۳۵۴
۸۰۰	۸۰	۱۲/۶۷۴۵	۰/۳۹۳۹	۰/۳۳۴۴	۰/۳۵۰۶
۸۰۰	۱۰۰	۱۲/۸۶۴۰	۰/۴۲۳۳	۰/۳۳۹۱	۰/۳۶۵۳
۹۰۰	۱۰	۱۱/۴۲۴۷	۰/۲۶۶۳	۰/۲۸۷۹	۰/۲۶۹۳
۹۰۰	۲۰	۱۱/۵۷۸۴	۰/۲۸۴۴	۰/۲۹۲۱	۰/۲۷۸۰
۹۰۰	۴۰	۱۱/۸۵۷۰	۰/۳۱۹۸	۰/۲۹۹۵	۰/۲۹۴۶
۹۰۰	۶۰	۱۲/۱۰۴۷	۰/۳۵۴۵	۰/۳۰۵۹	۰/۳۱۰۴
۹۰۰	۸۰	۱۲/۳۲۸۲	۰/۳۸۸۶	۰/۳۱۱۵	۰/۳۲۵۵
۹۰۰	۱۰۰	۱۲/۵۳۱۹	۰/۴۲۲۰	۰/۳۱۶۴	۰/۳۴۰۰
۱۰۰۰	۱۰	۱۰/۹۹۰۵	۰/۲۳۸۰	۰/۲۶۴۵	۰/۲۴۶۴
۱۰۰۰	۲۰	۱۱/۱۶۱۸	۰/۲۵۷۲	۰/۲۶۹۱	۰/۲۵۵۲
۱۰۰۰	۴۰	۱۱/۴۶۹۲	۰/۲۹۵۱	۰/۲۷۷۲	۰/۲۷۴۶
۱۰۰۰	۶۰	۱۱/۷۳۹۴	۰/۳۳۲۳	۰/۲۸۴۱	۰/۲۸۷۵
۱۰۰۰	۸۰	۱۱/۹۸۱۲	۰/۳۶۹۱	۰/۲۹۰۱	۰/۳۰۲۴
۱۰۰۰	۱۰۰	۱۲/۲۰۰۳	۰/۴۰۵۳	۰/۲۹۵۳	۰/۳۱۶۸

ادامه جدول (ب):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		
			GMA	MGMA	Exp
1100	10	10/5450	0/2051	0/2424	0/2252
1100	20	10/7368	0/2248	0/2475	0/2341
1100	40	11/0765	0/2639	0/2564	0/2508
1100	60	11/3718	0/3026	0/2636	0/2664
1100	80	11/6335	0/3410	0/2703	0/2812
1100	100	11/8691	0/3790	0/2759	0/2954
1200	10	10/0834	0/1709	0/2214	0/2055
1200	20	10/3016	0/1908	0/2272	0/2146
1200	40	10/6783	0/2300	0/2369	0/2314
1200	60	11/0012	0/2691	0/2450	0/2470
1200	80	11/2847	0/3080	0/2519	0/2617
1200	100	11/5379	0/3469	0/2579	0/2757
1300	10	9/6084	0/1328	0/2018	0/1867
1300	20	9/8541	0/1573	0/2079	0/1962
1300	40	10/2738	0/1957	0/2181	0/2134
1300	60	10/6275	0/2343	0/2264	0/2290
1300	80	10/9345	0/2731	0/2333	0/2437
1300	100	11/2743	0/3123	0/2407	0/2575



ادامه جدول (ب):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		
			GMA	MGMA	Exp
۱۴۰۰	۱۰	۹/۱۰۹۳	۰/۱۰۸۰	۰/۱۸۱۹	۰/۱۶۸۵
۱۴۰۰	۲۰	۹/۳۹۱۸	۰/۱۲۶۱	۰/۱۸۹۲	۰/۱۷۸۶
۱۴۰۰	۴۰	۹/۸۶۲۱	۰/۱۶۲۹	۰/۲۰۱۰	۰/۱۹۶۵
۱۴۰۰	۶۰	۱۰/۲۵۰۱	۰/۲۰۰۲	۰/۲۱۰۶	۰/۲۱۲۴
۱۴۰۰	۸۰	۱۰/۵۸۲۷	۰/۲۳۸۱	۰/۲۱۸۶	۰/۲۲۷۰
۱۴۰۰	۱۰۰	۱۰/۸۷۵۱	۰/۲۷۶۳	۰/۲۲۵۴	۰/۲۴۰۸
۱۵۰۰	۱۰	۸/۵۸۱۴	۰/۰۸۱۴	۰/۱۶۳۰	۰/۱۵۰۳
۱۵۰۰	۲۰	۸/۹۱۲۰	۰/۰۹۸۳	۰/۱۷۱۳	۰/۱۶۱۶
۱۵۰۰	۴۰	۹/۴۴۲۶	۰/۱۳۲۷	۰/۱۸۴۵	۰/۱۸۰۵
۱۵۰۰	۶۰	۹/۸۶۹۰	۰/۱۶۸۱	۰/۱۹۴۸	۰/۱۹۶۷
۱۵۰۰	۸۰	۱۰/۲۲۹۴	۰/۲۰۴۳	۰/۲۰۳۴	۰/۲۱۱۵
۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰/۵۴۳۳	۰/۲۴۱۲	۰/۲۱۰۶	۰/۲۲۵۲
۱۶۰۰	۱۰	۸/۰۱۵۱	۰/۰۵۹۱	۰/۱۴۴۴	۰/۱۳۱۸
۱۶۰۰	۲۰	۸/۴۱۱۱	۰/۰۷۴۴	۰/۱۵۴۱	۰/۱۴۴۷
۱۶۰۰	۴۰	۹/۰۱۴۶	۰/۱۰۵۸	۰/۱۶۸۸	۰/۱۶۵۱
۱۶۰۰	۶۰	۹/۴۸۴۳	۰/۱۳۸۷	۰/۱۷۹۹	۰/۱۸۲۰
۱۶۰۰	۸۰	۹/۸۷۴۷	۰/۱۷۲۹	۰/۱۸۹۱	۰/۱۹۷۰
۱۶۰۰	۱۰۰	۱۰/۲۱۱۴	۰/۲۰۸۲	۰/۱۹۶۸	۰/۲۱۰۷

پیوست ۳:

جدول (پ): مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله حالت قطعی- بهادری و اصلاح شدهی آن برای سیال

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی- بهادری	اصلاح شده	
۵۰۰	۱۰	۱۶/۵۱۳۹	-۰/۱۷۲۳	۰/۵۷۷۳	۰/۵۰۵۹
۵۰۰	۲۰	۱۶/۶۰۶۸	-۰/۱۷۶۸	۰/۵۷۹۵	۰/۵۱۳۹
۵۰۰	۴۰	۱۶/۷۸۴۰	-۰/۱۸۵۵	۰/۵۸۳۶	۰/۵۲۹۴
۵۰۰	۶۰	۱۶/۹۵۰۵	-۰/۱۹۳۸	۰/۵۸۷۳	۰/۵۴۴۳
۵۰۰	۸۰	۱۷/۱۰۷۷	-۰/۲۰۲۰	۰/۵۹۰۶	۰/۵۵۸۸
۵۰۰	۱۰۰	۱۷/۲۵۷۰	-۰/۲۰۹۸	۰/۵۹۳۶	۰/۵۷۳۰
۶۰۰	۱۰	۱۶/۰۳۱۸	-۰/۱۵۰۰	۰/۴۹۷۵	۰/۴۶۶۶
۶۰۰	۲۰	۱۶/۱۳۴۰	-۰/۱۵۴۶	۰/۵۰۰۲	۰/۴۷۴۷
۶۰۰	۴۰	۱۶/۳۲۷۷	-۰/۱۶۳۵	۰/۵۰۵۲	۰/۴۹۰۴
۶۰۰	۶۰	۱۶/۵۰۸۸	-۰/۱۷۲۱	۰/۵۰۹۸	۰/۵۰۵۵
۶۰۰	۸۰	۱۶/۶۷۹۰	-۰/۱۸۰۳	۰/۵۱۳۹	۰/۵۲۰۱
۶۰۰	۱۰۰	۱۶/۸۳۹۷	-۰/۱۸۸۳	۰/۵۱۷۸	۰/۵۳۴۳
۷۰۰	۱۰	۱۵/۵۴۱۷	-۰/۱۲۸۹	۰/۴۴۳۴	۰/۳۹۷
۷۰۰	۲۰	۱۵/۶۵۴۳	-۰/۱۳۳۶	۰/۴۴۶۵	۰/۴۳۷۹
۷۰۰	۴۰	۱۵/۸۶۶۵	-۰/۱۴۲۷	۰/۴۵۲۳	۰/۴۵۳۹
۷۰۰	۶۰	۱۶/۰۶۳۷	-۰/۱۵۱۴	۰/۴۵۷۶	۰/۴۶۹۱
۷۰۰	۸۰	۱۶/۲۴۸۱	-۰/۱۵۹۸	۰/۴۶۲۵	۰/۴۳۹
۷۰۰	۱۰۰	۱۶/۴۲۱۳	-۰/۱۶۷۹	۰/۴۶۶۹	۰/۴۹۸۱

ادامه جدول (پ):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی - بهادری	اصلاح شده	
۸۰۰	۱۰	۱۵/۰۴۲۹	-۰/۱۰۸۶	۰/۴۰۳۰	۰/۳۹۵۱
۸۰۰	۲۰	۱۵/۱۶۳۷	-۰/۱۱۳۸	۰/۴۰۶۵	۰/۴۰۳۵
۸۰۰	۴۰	۱۵/۴۰۰۴	-۰/۱۲۳۱	۰/۴۱۳۱	۰/۴۱۹۶
۸۰۰	۶۰	۱۵/۶۱۵۳	-۰/۱۳۱۹	۰/۴۱۹۱	۰/۴۳۵۱
۸۰۰	۸۰	۱۵/۸۱۵۱	-۰/۱۴۰۴	۰/۴۲۴۶	۰/۴۴۹۹
۸۰۰	۱۰۰	۱۶/۰۰۱۸	-۰/۱۴۸۶	۰/۴۲۹۶	۰/۴۶۴۳
۹۰۰	۱۰	۱۴/۵۳۴۲	-۰/۰۹۰۲	۰/۳۷۰۵	۰/۳۶۲۷
۹۰۰	۲۰	۱۴/۶۷۲۴	-۰/۰۹۵۱	۰/۳۷۴۵	۰/۳۷۱۲
۹۰۰	۴۰	۱۴/۹۲۸۹	-۰/۱۰۴۶	۰/۳۸۱۹	۰/۳۸۷۶
۹۰۰	۶۰	۱۵/۱۶۳۵	-۰/۱۱۳۶	۰/۳۸۸۵	۰/۴۰۳۲
۹۰۰	۸۰	۱۵/۳۸۰۰	-۰/۱۲۲۲	۰/۳۹۴۶	۰/۴۱۸۲
۹۰۰	۱۰۰	۱۵/۵۷۱۴	-۰/۱۳۰۵	۰/۴۰۰۱	۰/۴۳۲۶
۱۰۰۰	۱۰	۱۴/۰۱۴۱	-۰/۰۷۲۷	۰/۳۴۲۹	۰/۳۳۲۲
۱۰۰۰	۲۰	۱۴/۱۶۸۰	-۰/۰۷۷۷	۰/۳۴۷۴	۰/۳۴۰۹
۱۰۰۰	۴۰	۱۴/۴۵۱۳	-۰/۰۸۷۳	۰/۳۵۵۵	۰/۳۵۷۶
۱۰۰۰	۶۰	۱۴/۷۰۷۷	-۰/۰۹۶۴	۰/۳۶۲۹	۰/۳۷۳۵
۱۰۰۰	۸۰	۱۴/۹۴۲۸	-۰/۱۰۵۱	۰/۳۶۹۵	۰/۳۸۵
۱۰۰۰	۱۰۰	۱۵/۱۶۰۱	-۰/۱۱۳۵	۰/۳۷۵۶	۰/۴۰۳۰

ادامه جدول (پ):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی-بهداری	اصلاح شده	
۱۱۰۰	۱۰	۱۳/۴۸۰۶	-۰/۰۵۶۳	۰/۳۱۸۳	۰/۳۰۳۴
۱۱۰۰	۲۰	۱۳/۶۵۳۱	-۰/۰۶۱۴	۰/۳۲۳۳	۰/۳۱۲۴
۱۱۰۰	۴۰	۱۳/۹۶۷۰	-۰/۰۷۱۲	۰/۳۳۲۴	۰/۳۲۹۵
۱۱۰۰	۶۰	۱۴/۲۴۸۰	-۰/۰۸۰۴	۰/۳۴۰۴	۰/۳۴۵۶
۱۱۰۰	۸۰	۱۴/۵۰۳۴	-۰/۰۸۹۱	۰/۳۴۷۷	۰/۳۶۰۸
۱۱۰۰	۱۰۰	۱۴/۷۳۷۸	-۰/۰۹۷۵	۰/۳۵۴۳	۰/۳۷۵۳
۱۲۰۰	۱۰	۱۲/۹۳۰۶	-۰/۰۴۱۱	۰/۲۹۵۶	۰/۲۷۶۱
۱۲۰۰	۲۰	۱۳/۱۲۵۲	-۰/۰۵۱۹	۰/۳۰۱۳	۰/۲۸۵۵
۱۲۰۰	۴۰	۱۳/۴۷۵۰	-۰/۰۵۶۲	۰/۳۱۱۴	۰/۳۰۳۱
۱۲۰۰	۶۰	۱۳/۷۸۳۹	-۰/۰۶۵۴	۰/۳۲۰۲	۰/۳۱۹۵
۱۲۰۰	۸۰	۱۴/۰۶۱۸	-۰/۰۷۴۲	۰/۳۲۸۱	۰/۳۳۴۹
۱۲۰۰	۱۰۰	۱۴/۳۱۴۸	-۰/۰۸۲۶	۰/۳۳۵۳	۰/۳۴۹۵
۱۳۰۰	۱۰	۱۲/۳۶۰۴	-۰/۰۲۷۰	۰/۲۷۴۱	۰/۲۴۹۸
۱۳۰۰	۲۰	۱۲/۵۸۲۶	-۰/۰۳۲۳	۰/۲۸۰۵	۰/۲۵۹۸
۱۳۰۰	۴۰	۱۲/۹۷۴۴	-۰/۰۴۲۳	۰/۲۹۱۸	۰/۲۷۸۲
۱۳۰۰	۶۰	۱۳/۳۱۴۸	-۰/۰۵۱۶	۰/۳۰۱۵	۰/۲۹۴۹
۱۳۰۰	۸۰	۱۳/۶۱۷۵	-۰/۰۶۰۴	۰/۳۱۰۱	۰/۳۱۰۶
۱۳۰۰	۱۰۰	۱۳/۸۹۰۹	-۰/۰۶۸۸	۰/۳۱۷۹	۰/۳۲۵۳

ادامه جدول (پ):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی-بهداری	اصلاح شده	
۱۴۰۰	۱۰	۱۱/۷۶۴۵	-۰/۰۱۴۱	۰/۲۵۳۳	۰/۲۲۴۳
۱۴۰۰	۲۰	۱۲/۰۲۱۵	-۰/۰۱۹۵	۰/۲۶۰۶	۰/۲۳۵۱
۱۴۰۰	۴۰	۱۲/۴۶۴۱	-۰/۰۲۹۵	۰/۲۷۳۲	۰/۲۵۴۴
۱۴۰۰	۶۰	۱۲/۸۴۰۷	-۰/۰۳۸۸	۰/۲۸۳۹	۰/۲۷۱۸
۱۴۰۰	۸۰	۱۳/۱۷۰۹	-۰/۰۴۷۵	۰/۲۹۳۳	۰/۲۸۷۷
۱۴۰۰	۱۰۰	۱۳/۴۶۶۳	-۰/۰۵۵۹	۰/۳۰۱۷	۰/۳۰۲۷
۱۵۰۰	۱۰	۱۱/۱۳۵۷	-۰/۰۰۲۳	۰/۲۳۲۶	۰/۱۹۹۱
۱۵۰۰	۲۰	۱۱/۴۳۸۵	-۰/۰۰۷۸	۰/۲۴۱۱	۰/۲۱۱۰
۱۵۰۰	۴۰	۱۱/۹۴۲۹	-۰/۰۱۷۸	۰/۲۵۵۳	۰/۲۳۱۸
۱۵۰۰	۶۰	۱۲/۳۶۱۰	-۰/۰۲۷۰	۰/۲۶۷۱	۰/۲۴۹۸
۱۵۰۰	۸۰	۱۲/۷۲۱۸	-۰/۰۳۵۷	۰/۲۷۷۳	۰/۲۶۶۲
۱۵۰۰	۱۰۰	۱۳/۰۴۱۲	-۰/۰۴۴۰	۰/۲۸۶۳	۰/۲۸۱۴
۱۶۰۰	۱۰	۱۰/۴۶۲۰	۰/۰۰۸۲	۰/۲۱۱۶	۰/۱۷۳۶
۱۶۰۰	۲۰	۱۰/۸۲۲	۰/۰۰۲۷	۰/۲۲۱۸	۰/۱۸۳۷
۱۶۰۰	۴۰	۱۱/۴۱۰۳	-۰/۰۰۷۲	۰/۲۳۸۰	۰/۲۰۹۹
۱۶۰۰	۶۰	۱۱/۸۷۶۲	-۰/۰۱۶۴	۰/۲۵۱۰	۰/۲۲۹۰
۱۶۰۰	۸۰	۱۲/۲۷۱۰	-۰/۰۲۵۰	۰/۲۶۲۰	۰/۲۴۵۹
۱۶۰۰	۱۰۰	۱۲/۶۱۶۲	-۰/۰۳۳۱	۰/۲۷۱۷	۰/۲۶۱۳

پیوست ۴:

جدول (ت): مقادیر ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از معادله حالت‌های قطعی - بهادری و اصلاح شده‌ی آن برای سیال Cs.

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی - بهادری	اصلاح شده	
۵۰۰	۱۰	۱۳/۰۷۹۷	-۰/۰۷۶۴	۰/۴۲۹۲	۰/۳۸۲۸
۵۰۰	۲۰	۱۳/۱۸۱۹	-۰/۰۷۹۹	۰/۴۳۲۰	۰/۳۹۱۴
۵۰۰	۴۰	۱۳/۳۷۳۰	-۰/۰۸۶۷	۰/۴۳۷۰	۰/۴۰۸۰
۵۰۰	۶۰	۱۳/۵۴۸۷	-۰/۰۹۳۱	۰/۴۴۱۵	۰/۴۲۴۰
۵۰۰	۸۰	۱۳/۷۱۱۷	-۰/۰۹۹۳	۰/۴۴۵۵	۰/۴۳۹۴
۶۰۰	۱۰	۱۲/۶۷۵۹	-۰/۰۶۳۱	۰/۳۷۲۶	۰/۳۵۰۷
۶۰۰	۲۰	۱۲/۷۸۸۹	-۰/۰۶۶۷	۰/۳۷۵۹	۰/۳۵۹۴
۶۰۰	۴۰	۱۲/۹۹۸۴	-۰/۰۷۳۶	۰/۳۸۱۹	۰/۳۷۶۱
۶۰۰	۶۰	۱۳/۱۸۹۸	-۰/۰۸۰۲	۰/۳۸۷۳	۰/۳۹۲۱
۶۰۰	۸۰	۱۳/۳۶۶۱	-۰/۰۸۶۴	۰/۳۹۲۱	۰/۴۰۷۴
۶۰۰	۱۰۰	۱۳/۵۲۹۸	-۰/۰۹۲۴	۰/۳۹۶۴	۰/۴۲۲۳
۷۰۰	۱۰	۱۲/۲۶۶۱	-۰/۰۵۰۷	۰/۳۳۳۲	۰/۳۲۱۲
۷۰۰	۲۰	۱۲/۳۹۱۰	-۰/۰۵۴۴	۰/۳۳۷۰	۰/۳۲۹۹
۷۰۰	۴۰	۱۲/۶۲۱۱	-۰/۰۶۱۴	۰/۳۴۳۸	۰/۳۴۶۶
۷۰۰	۶۰	۱۲/۸۲۹۶	-۰/۰۶۸۰	۰/۳۴۹۹	۰/۳۶۲۶
۷۰۰	۸۰	۱۳/۰۲۰۵	-۰/۰۷۴۴	۰/۳۵۵۴	۰/۳۷۷۹
۷۰۰	۱۰۰	۱۳/۱۹۶۵	-۰/۰۸۰۴	۰/۳۶۰۴	۰/۳۹۲۷

ادامه جدول (ت):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی - بهادری	اصلاح شده	
۸۰۰	۱۰	۱۱/۸۴۹۳	-۰/۰۳۹۱	۰/۳۰۳۲	۰/۲۹۴۱
۸۰۰	۲۰	۱۱/۹۸۷۸	-۰/۰۴۲۸	۰/۳۰۷۴	۰/۳۰۲۸
۸۰۰	۴۰	۱۲/۲۴۰۸	-۰/۰۵۰۰	۰/۳۱۵۰	۰/۳۱۹۵
۸۰۰	۶۰	۱۲/۴۶۸۰	-۰/۰۵۶۷	۰/۳۲۱۷	۰/۳۳۵۴
۸۰۰	۸۰	۱۲/۶۷۴۵	-۰/۰۶۳۱	۰/۳۲۷۸	۰/۳۵۰۶
۸۰۰	۱۰۰	۱۲/۸۶۴۰	-۰/۰۶۹۲	۰/۳۳۳۳	۰/۳۶۵۳
۹۰۰	۱۰	۱۱/۴۲۴۷	-۰/۰۲۸۴	۰/۲۷۸۵	۰/۲۶۹۳
۹۰۰	۲۰	۱۱/۵۷۸۴	-۰/۰۳۲۱	۰/۲۸۳۱	۰/۲۷۸۰
۹۰۰	۴۰	۱۱/۸۵۷۰	-۰/۰۳۹۳	۰/۲۹۱۵	۰/۲۹۴۶
۹۰۰	۶۰	۱۲/۱۰۴۷	-۰/۰۴۶۱	۰/۲۹۸۹	۰/۳۱۰۴
۹۰۰	۸۰	۱۲/۳۲۸۲	-۰/۰۵۲۵	۰/۳۰۵۶	۰/۳۲۵۵
۹۰۰	۱۰۰	۱۲/۵۳۱۹	-۰/۰۵۸۶	۰/۳۱۱۶	۰/۳۴۰۰
۱۰۰۰	۱۰	۱۰/۹۹۰۵	-۰/۰۱۸۴	۰/۲۵۷۰	۰/۲۴۶۴
۱۰۰۰	۲۰	۱۱/۱۶۱۸	-۰/۰۲۲۲	۰/۲۶۲۲	۰/۲۵۵۲
۱۰۰۰	۴۰	۱۱/۴۶۹۲	-۰/۰۲۹۴	۰/۲۷۱۴	۰/۲۷۴۶
۱۰۰۰	۶۰	۱۱/۷۳۹۴	-۰/۰۳۶۲	۰/۲۷۹۵	۰/۲۸۷۵
۱۰۰۰	۸۰	۱۱/۹۸۱۲	-۰/۰۴۲۷	۰/۲۸۶۷	۰/۳۰۲۴
۱۰۰۰	۱۰۰	۱۲/۲۰۰۳	-۰/۰۴۳۷	۰/۲۹۳۲	۰/۳۱۶۸

ادامه جدول (ت):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی - بهادری	اصلاح شده	
۱۱۰۰	۱۰	۱۰/۵۴۵۰	-۰/۰۷۰۴	۰/۲۳۷۷	۰/۲۲۵۳
۱۱۰۰	۲۰	۱۰/۷۳۶۸	-۰/۰۷۷۶	۰/۲۴۳۵	۰/۲۳۴۱
۱۱۰۰	۴۰	۱۱/۰۷۶۵	-۰/۰۹۱۱	۰/۲۵۳۶	۰/۲۵۰۸
۱۱۰۰	۶۰	۱۱/۳۷۱۸	-۰/۱۰۳۷	۰/۲۶۲۴	۰/۲۶۶۴
۱۱۰۰	۸۰	۱۱/۶۳۳۵	-۰/۱۱۵۶	۰/۲۷۰۱	۰/۲۸۱۲
۱۱۰۰	۱۰۰	۱۱/۸۶۹۱	-۰/۱۲۶۷	۰/۲۷۷۱	۰/۲۹۵۴
۱۲۰۰	۱۰	۱۰/۰۸۳۴	-۰/۰۵۴۴	۰/۲۱۹۷	۰/۲۰۵۵
۱۲۰۰	۲۰	۱۰/۳۰۱۶	-۰/۰۶۱۷	۰/۲۲۶۱	۰/۲۱۴۶
۱۲۰۰	۴۰	۱۰/۶۷۸۳	-۰/۰۷۵۴	۰/۲۳۷۲	۰/۲۳۱۴
۱۲۰۰	۶۰	۱۱/۰۰۱۲	-۰/۰۱۸۰	۰/۲۴۶۷	۰/۲۴۷۰
۱۲۰۰	۸۰	۱۱/۲۸۴۷	-۰/۰۲۵۰	۰/۲۵۵۱	۰/۲۶۱۷
۱۲۰۰	۱۰۰	۱۱/۵۳۷۹	-۰/۰۳۱۱	۰/۲۶۲۶	۰/۲۷۵۷
۱۳۰۰	۱۰	۹/۶۰۸۴	۰/۰۰۶۴	۰/۲۰۲۶	۰/۱۸۶۷
۱۳۰۰	۲۰	۹/۸۵۴۱	۰/۰۰۲۷	۰/۲۰۹۷	۰/۱۹۶۲
۱۳۰۰	۴۰	۱۰/۲۷۳۸	-۰/۰۰۴۳	۰/۲۲۱۹	۰/۲۱۳۴
۱۳۰۰	۶۰	۱۰/۶۲۷۵	-۰/۰۱۰۹	۰/۲۳۲۲	۰/۲۲۹۰
۱۳۰۰	۸۰	۱۰/۹۳۴۵	-۰/۰۱۷۲	۰/۲۴۱۲	۰/۲۴۳۷
۱۳۰۰	۱۰۰	۱۱/۲۷۴۳	-۰/۰۲۴۸	۰/۲۵۱۲	۰/۲۵۷۵



ادامه جدول (ت):

$T$ (K)	$P$ (MPa)	$\rho$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (MPa.K <sup>-1</sup> )		Exp
			قطعی- بهادری	اصلاح شده	
۱۴۰۰	۱۰	۹/۱۰۹۳	۰/۰۱۳۱	۰/۱۸۵۹	۰/۱۶۸۵
۱۴۰۰	۲۰	۹/۳۹۱۸	۰/۰۰۹۵	۰/۱۹۳۹	۰/۱۷۸۶
۱۴۰۰	۴۰	۹/۸۶۲۱	۰/۰۰۲۶	۰/۲۰۷۴	۰/۱۹۶۵
۱۴۰۰	۶۰	۱۰/۲۵۰۱	-۰/۰۰۳۸	۰/۲۱۸۵	۰/۲۱۲۴
۱۴۰۰	۸۰	۱۰/۵۸۲۷	-۰/۰۱۰۰	۰/۲۲۸۲	۰/۲۲۷۰
۱۴۰۰	۱۰۰	۱۰/۸۷۵۱	-۰/۰۱۶۰	۰/۲۳۶۷	۰/۲۴۰۸
۱۵۰۰	۱۰	۸/۵۸۱۴	۰/۰۱۹۰	۰/۱۶۹۳	۰/۱۵۰۳
۱۵۰۰	۲۰	۸/۹۱۲۰	۰/۰۱۵۵	۰/۱۷۸۵	۰/۱۶۱۶
۱۵۰۰	۴۰	۹/۴۴۲۶	۰/۰۰۸۸	۰/۱۹۳۴	۰/۱۸۰۵
۱۵۰۰	۶۰	۹/۸۶۹۰	۰/۰۰۲۵	۰/۲۰۵۵	۰/۱۹۶۷
۱۵۰۰	۸۰	۱۰/۲۲۹۴	-۰/۰۰۳۵	۰/۲۱۵۸	۰/۲۱۱۵
۱۵۰۰	۱۰۰	۱۰/۵۴۳۳	-۰/۰۰۹۳	۰/۲۲۴۸	۰/۲۲۵۲
۱۶۰۰	۱۰	۸/۰۱۵۱	۰/۰۲۴۰	۰/۱۵۲۶	۰/۱۳۱۸
۱۶۰۰	۲۰	۸/۴۱۱۱	۰/۰۲۰۶	۰/۱۶۳۲	۰/۱۴۴۷
۱۶۰۰	۴۰	۹/۰۱۴۶	۰/۰۱۴۳	۰/۱۷۹۸	۰/۱۶۵۱
۱۶۰۰	۶۰	۹/۴۸۴۳	۰/۰۰۸۲	۰/۱۹۲۹	۰/۱۸۲۰
۱۶۰۰	۸۰	۹/۸۷۴۷	۰/۰۰۲۴	۰/۲۰۳۹	۰/۱۹۷۰
۱۶۰۰	۱۰۰	۱۰/۲۱۱۴	-۰/۰۰۳۳	۰/۲۱۳۵	۰/۲۱۰۷

جدول (ج): مقادیر محاسبه شده  $\gamma$  با استفاده از تابع توزیع شعاعی مدل کره سخت برای مایع Rb.

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( \overset{\circ}{A^{-3}} \right)$	$\gamma_{g_{MV}^{HS}} (\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
۵۰۰	۱۰	$9/9448 \times 10^{-27}$	۰/۳۶۶۹	۰/۵۰۵۹
۵۰۰	۲۰	$1/0000 \times 10^{-27}$	۰/۳۷۰۷	۰/۵۱۳۹
۵۰۰	۴۰	$1/0107 \times 10^{-27}$	۰/۳۷۸۳	۰/۵۲۹۴
۵۰۰	۶۰	$1/0207 \times 10^{-27}$	۰/۳۸۵۵	۰/۵۴۴۳
۵۰۰	۸۰	$1/0302 \times 10^{-27}$	۰/۳۹۲۵	۰/۵۵۸۸
۵۰۰	۱۰۰	$1/0392 \times 10^{-27}$	۰/۳۹۹۳	۰/۵۷۳۰
۶۰۰	۱۰	$9/6545 \times 10^{-27}$	۰/۳۴۷۱	۰/۴۶۶۶
۶۰۰	۲۰	$9/7160 \times 10^{-27}$	۰/۳۵۱۱	۰/۴۷۴۷
۶۰۰	۴۰	$9/8327 \times 10^{-27}$	۰/۳۵۸۹	۰/۴۹۰۴
۶۰۰	۶۰	$9/9417 \times 10^{-27}$	۰/۳۶۶۳	۰/۵۰۵۵
۶۰۰	۸۰	$1/0044 \times 10^{-27}$	۰/۳۷۳۴	۰/۵۲۰۱
۶۰۰	۱۰۰	$1/0141 \times 10^{-27}$	۰/۳۸۰۳	۰/۵۳۴۳
۷۰۰	۱۰	$9/3593 \times 10^{-27}$	۰/۳۲۸۱	۰/۴۲۹۷
۷۰۰	۲۰	$9/4271 \times 10^{-27}$	۰/۳۳۲۳	۰/۴۳۷۹
۷۰۰	۴۰	$9/5549 \times 10^{-27}$	۰/۳۴۰۴	۰/۴۵۳۹
۷۰۰	۶۰	$9/6737 \times 10^{-27}$	۰/۳۴۸۰	۰/۴۶۹۱
۷۰۰	۸۰	$9/7847 \times 10^{-27}$	۰/۳۵۵۸	۰/۴۸۳۹
۷۰۰	۱۰۰	$9/8890 \times 10^{-27}$	۰/۳۶۳۲	۰/۴۹۸۱

ادامه جدول (ج):

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( \overset{\circ}{A^{-3}} \right)$	$\gamma_{g_{MV}^{HS}} (\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
۸۰۰	۱۰	$9/50.89 \times 10^{-3}$	۰/۳۰۹۹	۰/۳۹۵۱
۸۰۰	۲۰	$9/1338 \times 10^{-3}$	۰/۳۱۴۳	۰/۴۰۳۵
۸۰۰	۴۰	$9/2742 \times 10^{-3}$	۰/۳۲۲۷	۰/۴۱۹۶
۸۰۰	۶۰	$9/4036 \times 10^{-3}$	۰/۳۳۰۶	۰/۴۳۵۱
۸۰۰	۸۰	$9/5240 \times 10^{-3}$	۰/۳۳۸۱	۰/۴۴۹۹
۸۰۰	۱۰۰	$9/6364 \times 10^{-3}$	۰/۳۴۵۳	۰/۴۶۴۳
۹۰۰	۱۰	$8/7526 \times 10^{-3}$	۰/۲۹۲۳	۰/۳۶۲۷
۹۰۰	۲۰	$8/1375 \times 10^{-3}$	۰/۲۹۷۰	۰/۳۷۱۲
۹۰۰	۴۰	$8/990.3 \times 10^{-3}$	۰/۳۰۵۸	۰/۳۸۷۶
۹۰۰	۶۰	$9/1316 \times 10^{-3}$	۰/۳۱۴۰	۰/۴۰۳۲
۹۰۰	۸۰	$9/2619 \times 10^{-3}$	۰/۳۲۱۸	۰/۴۱۸۲
۹۰۰	۱۰۰	$9/3832 \times 10^{-3}$	۰/۳۲۹۲	۰/۴۳۲۶
۱۰۰۰	۱۰	$8/4394 \times 10^{-3}$	۰/۲۷۵۲	۰/۳۳۲۲
۱۰۰۰	۲۰	$8/5321 \times 10^{-3}$	۰/۲۷۹۲	۰/۳۴۰۹
۱۰۰۰	۴۰	$8/7027 \times 10^{-3}$	۰/۲۸۹۵	۰/۳۵۷۶
۱۰۰۰	۶۰	$8/8571 \times 10^{-3}$	۰/۲۹۸۱	۰/۳۷۳۵
۱۰۰۰	۸۰	$8/9987 \times 10^{-3}$	۰/۳۰۶۱	۰/۳۸۸۵
۱۰۰۰	۱۰۰	$9/1295 \times 10^{-3}$	۰/۳۱۳۸	۰/۴۰۳۰

ادامه جدول (ج):

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( \overset{\circ}{A^{-3}} \right)$	$\gamma_{g_{MV}^{HS}} (\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
۱۱۰۰	۱۰	$۸/۱۱۸۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۸۵	۰/۳۰۳۴
۱۱۰۰	۲۰	$۸/۲۲۲۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۶۳۸	۰/۳۱۲۴
۱۱۰۰	۴۰	$۸/۴۱۱۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۷۳۷	۰/۳۲۹۵
۱۱۰۰	۶۰	$۸/۵۸۰۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۸۲۷	۰/۳۴۵۶
۱۱۰۰	۸۰	$۸/۷۳۴۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۹۱۱	۰/۳۶۰۸
۱۱۰۰	۱۰۰	$۸/۸۷۵۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۹۹۰	۰/۳۷۵۳
۱۲۰۰	۱۰	$۷/۷۸۶۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۲۰	۰/۲۷۶۱
۱۲۰۰	۲۰	$۷/۹۰۴۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۷۶	۰/۲۸۵۵
۱۲۰۰	۴۰	$۸/۱۱۴۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۸۰	۰/۳۰۳۱
۱۲۰۰	۶۰	$۸/۳۰۰۸ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۶۷۹	۰/۳۱۹۵
۱۲۰۰	۸۰	$۸/۴۶۸۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۷۶۶	۰/۳۳۴۹
۱۲۰۰	۱۰۰	$۸/۶۲۰۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۸۴۸	۰/۳۴۹۵
۱۳۰۰	۱۰	$۷/۴۴۳۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۲۵۷	۰/۲۴۹۸
۱۳۰۰	۲۰	$۷/۵۷۳۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۳۱۹	۰/۲۵۹۸
۱۳۰۰	۴۰	$۷/۸۱۳۳ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۳۳	۰/۲۷۸۲
۱۳۰۰	۶۰	$۸/۰۱۸۳ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۳۴	۰/۲۹۴۹
۱۳۰۰	۸۰	$۸/۲۰۰۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۶۲۶	۰/۳۱۰۶
۱۳۰۰	۱۰۰	$۸/۳۶۵۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۷۱۲	۰/۳۲۵۳

ادامه جدول (ج):

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( \overset{\circ}{A^{-3}} \right)$	$\gamma_{g_{MV}^{HS}} (\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
۱۴۰۰	۱۰	$۷/۰.۸۶۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۰۹۳	۰/۲۲۴۳
۱۴۰۰	۲۰	$۷/۲۳۹۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۱۶۳	۰/۲۳۵۱
۱۴۰۰	۴۰	$۷/۵۰۶۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۲۸۶	۰/۲۵۴۴
۱۴۰۰	۶۰	$۷/۷۳۲۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۳۹۴	۰/۲۷۱۸
۱۴۰۰	۸۰	$۷/۹۳۱۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۹۱	۰/۲۸۷۷
۱۴۰۰	۱۰۰	$۸/۱۰۹۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۸۰	۰/۳۰۲۷
۱۵۰۰	۱۰	$۶/۷۰۶۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۹۲۷	۰/۱۹۹۱
۱۵۰۰	۲۰	$۶/۸۸۸۳ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۰۰۶	۰/۲۱۱۰
۱۵۰۰	۴۰	$۷/۱۹۲۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۱۴۱	۰/۲۳۱۸
۱۵۰۰	۶۰	$۷/۴۴۳۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۲۵۷	۰/۲۴۹۸
۱۵۰۰	۸۰	$۷/۶۶۱۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۳۵۹	۰/۲۶۶۲
۱۵۰۰	۱۰۰	$۷/۸۵۳۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۵۲	۰/۲۸۱۴
۱۶۰۰	۱۰	$۶/۳۰۰۳ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۷۵۷	۰/۱۷۳۶
۱۶۰۰	۲۰	$۶/۵۲۰۸ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۸۴۹	۰/۱۸۳۷
۱۶۰۰	۴۰	$۶/۸۷۱۳ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۹۹۹	۰/۲۰۹۹
۱۶۰۰	۶۰	$۷/۱۵۱۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۱۲۳	۰/۲۲۹۰
۱۶۰۰	۸۰	$۷/۳۸۹۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۲۳۲	۰/۲۴۵۹
۱۶۰۰	۱۰۰	$۷/۵۹۷۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۳۲۹	۰/۲۶۱۳

جدول (چ): مقادیر محاسبه شده  $\gamma$  با استفاده از تابع توزیع شعاعی مدل کره سخت برای سیال Cs.

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( \text{\AA}^{-3} \right)$	$\gamma_{gMV}^{HS} (\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
۵۰۰	۱۰	$7/8765 \times 10^{-3}$	۰/۲۸۷۸	۰/۳۸۲۸
۵۰۰	۲۰	$7/9381 \times 10^{-3}$	۰/۲۹۲۰	۰/۳۹۱۴
۵۰۰	۴۰	$8/0532 \times 10^{-3}$	۰/۳۰۰۰	۰/۴۰۸۰
۵۰۰	۶۰	$8/1597 \times 10^{-3}$	۰/۳۰۷۶	۰/۴۲۴۰
۵۰۰	۸۰	$8/2571 \times 10^{-3}$	۰/۳۱۴۸	۰/۴۳۹۴
۶۰۰	۱۰	$7/6334 \times 10^{-3}$	۰/۲۷۱۶	۰/۳۵۰۷
۶۰۰	۲۰	$7/7014 \times 10^{-3}$	۰/۲۷۶۰	۰/۳۵۹۴
۶۰۰	۴۰	$7/8276 \times 10^{-3}$	۰/۲۸۴۲	۰/۳۷۶۱
۶۰۰	۶۰	$7/9428 \times 10^{-3}$	۰/۲۹۲۰	۰/۳۹۲۱
۶۰۰	۸۰	$8/0490 \times 10^{-3}$	۰/۲۹۹۴	۰/۴۰۷۴
۶۰۰	۱۰۰	$8/1479 \times 10^{-3}$	۰/۳۰۶۴	۰/۴۲۲۳
۷۰۰	۱۰	$7/3866 \times 10^{-3}$	۰/۲۵۶۱	۰/۳۲۱۲
۷۰۰	۲۰	$7/4618 \times 10^{-3}$	۰/۲۶۰۷	۰/۳۲۹۹
۷۰۰	۴۰	$7/6004 \times 10^{-3}$	۰/۲۶۹۳	۰/۳۴۶۶
۷۰۰	۶۰	$7/7259 \times 10^{-3}$	۰/۲۷۷۳	۰/۳۶۲۶
۷۰۰	۸۰	$7/8409 \times 10^{-3}$	۰/۲۸۴۸	۰/۳۷۷۹
۷۰۰	۱۰۰	$7/9769 \times 10^{-3}$	۰/۲۹۲۰	۰/۳۹۲۷

ادامه جدول (ج):

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( A^{-3} \right)$	$\gamma_{g_{MV}^{HS}} (\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
۸۰۰	۱۰	$۷/۱۳۵۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۱۳	۰/۲۹۴۱
۸۰۰	۲۰	$۷/۲۱۹۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۶۱	۰/۳۰۲۸
۸۰۰	۴۰	$۷/۳۷۱۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۵۱	۰/۳۱۹۵
۸۰۰	۶۰	$۷/۵۰۸۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۶۳۴	۰/۳۳۵۴
۸۰۰	۸۰	$۷/۶۳۲۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۷۹۲	۰/۳۵۰۶
۸۰۰	۱۰۰	$۷/۷۴۶۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۷۸۴	۰/۳۶۵۳
۹۰۰	۱۰	$۶/۸۶۹۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۲۷۰	۰/۲۶۹۳
۹۰۰	۲۰	$۶/۹۷۲۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۳۲۱	۰/۲۷۸۰
۹۰۰	۴۰	$۷/۱۴۰۲ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۱۵	۰/۲۹۴۶
۹۰۰	۶۰	$۷/۲۸۹۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۰۱	۰/۳۱۰۴
۹۰۰	۸۰	$۷/۴۲۴۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۸۱	۰/۳۲۵۵
۹۰۰	۱۰۰	$۷/۵۴۶۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۶۵۶	۰/۳۴۰۰
۱۰۰۰	۱۰	$۶/۶۱۸۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۱۳۱	۰/۲۴۶۴
۱۰۰۰	۲۰	$۶/۷۲۱۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۱۸۴	۰/۲۵۵۲
۱۰۰۰	۴۰	$۶/۹۰۶۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۲۸۴	۰/۲۷۴۶
۱۰۰۰	۶۰	$۷/۰۶۹۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۳۷۴	۰/۲۸۷۵
۱۰۰۰	۸۰	$۷/۲۱۵۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۴۵۶	۰/۳۰۲۴
۱۰۰۰	۱۰۰	$۷/۳۴۷۰ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۵۳۴	۰/۳۱۶۸

ادامه جدول (ج):

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( \overset{0}{A^{-3}} \right)$	$\gamma_{g_{MV}^{HS}}(\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
1100	10	$6/3501 \times 10^{-3}$	-/1994	-/2253
1100	20	$6/4657 \times 10^{-3}$	-/2052	-/2341
1100	40	$6/6702 \times 10^{-3}$	-/2157	-/2508
1100	60	$6/8480 \times 10^{-3}$	-/2251	-/2664
1100	80	$7/0056 \times 10^{-3}$	-/2337	-/2812
1100	100	$7/1475 \times 10^{-3}$	-/2417	-/2954
1200	10	$6/0722 \times 10^{-3}$	-/1859	-/2055
1200	20	$6/2036 \times 10^{-3}$	-/1922	-/2146
1200	40	$6/4304 \times 10^{-3}$	-/034	-/2314
1200	60	$6/6249 \times 10^{-3}$	-/2132	-/2470
1200	80	$6/7956 \times 10^{-3}$	-/2223	-/2617
1200	100	$6/9481 \times 10^{-3}$	-/2304	-/2757
1300	10	$5/7861 \times 10^{-3}$	-/1726	-/1867
1300	20	$5/9341 \times 10^{-3}$	-/1795	-/1962
1300	40	$6/1868 \times 10^{-3}$	-/1914	-/2134
1300	60	$6/3998 \times 10^{-3}$	-/2019	-/2290
1300	80	$6/5847 \times 10^{-3}$	-/2112	-/2437
1300	100	$6/7893 \times 10^{-3}$	-/2219	-/2575



ادامه جدول (ج):

$T(K)$	$P(MPa)$	$\rho \left( \overset{\circ}{A^{-3}} \right)$	$\gamma_{g_{MV}^{HS}} (\sigma^+)$	$\gamma_{exp}$
۱۴۰۰	۱۰	$۵/۴۸۵۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۵۹۳	۰/۱۶۸۵
۱۴۰۰	۲۰	$۵/۶۵۵۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۶۶۳	۰/۱۷۸۶
۱۴۰۰	۴۰	$۵/۹۳۸۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۷۹۷	۰/۱۹۶۵
۱۴۰۰	۶۰	$۶/۱۷۲۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۹۰۷	۰/۲۱۲۴
۱۴۰۰	۸۰	$۶/۳۷۲۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۰۰۵	۰/۲۲۷۰
۱۴۰۰	۱۰۰	$۶/۵۴۸۹ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۲۰۹۴	۰/۲۴۰۸
۱۵۰۰	۱۰	$۵/۱۶۷۷ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۴۵۷	۰/۱۵۰۳
۱۵۰۰	۲۰	$۵/۳۶۶۸ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۵۴۲	۰/۱۶۱۶
۱۵۰۰	۴۰	$۵/۶۸۶۳ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۶۸۲	۰/۱۸۰۵
۱۵۰۰	۶۰	$۵/۹۴۳۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۷۹۹	۰/۱۹۶۷
۱۵۰۰	۸۰	$۶/۱۶۰۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۹۰۱	۰/۲۱۱۵
۱۵۰۰	۱۰۰	$۶/۳۴۹۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۹۹۳	۰/۲۲۵۲
۱۶۰۰	۱۰	$۴/۸۲۶۶ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۳۱۹	۰/۱۳۱۸
۱۶۰۰	۲۰	$۵/۰۴۵۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۴۱۵	۰/۱۴۴۷
۱۶۰۰	۴۰	$۵/۴۲۸۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۵۶۸	۰/۱۶۵۱
۱۶۰۰	۶۰	$۵/۷۱۱۴ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۶۹۳	۰/۱۸۲۰
۱۶۰۰	۸۰	$۵/۹۴۶۵ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۸۰۰	۰/۱۹۷۰
۱۶۰۰	۱۰۰	$۶/۱۴۹۳ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۱۸۹۶	۰/۲۱۰۷

## منابع

- [۱] اتکینز. پ. و، (۱۳۸۵)، "شیمی فیزیک"، جلد اول، پارسا فرغ، نجفی ب، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [2] J. L. Bischoff, and R. J. Rosenbauer, (1985) "An empirical equation of state for hydrothermal seawater (3.2 percent NaCl)", *American Journal of Science*, 285, pp. 725-763.
- [3] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M. L. Cohen, (1989) "Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride", *Nature*, 337, pp. 349-352
- [4] R. Pariser, and R. G. Parr, (1953) "A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules", *J. Chem. Phys*, 21, pp. 466-471.
- [5] H. Touba, and G. A. Mansoori, (1997) "An analytic expression for the first shell of the radial distribution function", *Int. J. Thermo physics*, 18, pp. 1217-1235.
- [۶] پارسا فرغ، (۱۳۸۰)، "ترمودینامیک آماری مبانی و کاربردها"، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [7] P. D. Neufeld, A. R. Janzen, and R. A. Aziz, (1972) "Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals  $\Omega^{(l, s)*}$  for the Lennard-Jones (12-6) Potential", *J. Chem. Phys*, 57, pp. 1100-1102.
- [8] M. H. Ghatee, and M. Bahadori, (2001) "New thermodynamic regularity for cesium over the whole liquid range", *J. Chem. Phys*, 105, pp. 11256-11263.
- [9] G. A. Parsafar, H. V. Spohr, and G. N. Patey, (2009) "An accurate equation of state for fluids and solids", *J. Phys. Chem*, 113, pp. 11977-11987.
- [10] G. A. Parsafar, and E. A. Mason, (1993) "Linear isotherms for dense fluids: a new regularity", *J. Chem. Phys*, 97, pp. 9048-9053.
- [۱۱] کلانتر. ز، (۱۳۸۵)، رساله دکتری "پیش بینی خواص ترمودینامیکی و انتقالی سیالات آلی چگال با استفاده از روش سهم گروه ها و شبکه‌ی عصبی موجک"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [12] E. Goharshadi, G. A. Morsali, and M. Abbaspour, (2005) "New regularities and an equation of state for liquids", *J. Fluid Phase Equilib*, 230, pp. 170-175.
- [13] M. Moosavi, and S. H. Sabzevari. (2012) "A new regularity and an equation of state alkali metals over the whole liquid rang", *J. Fluid Phase Equilib*, 329, pp. 63-70.
- [14] R. Ch Singh, and J. Ram. (1996) "Thermodynamic self- consistent integral equation theory for pair- correlation functions of molecular fluid", *J. Phy. Rev*, 54, pp. 980-997.

[۱۵] عابدی. ع، (۱۳۷۶)، پایان نامه ارشد: "محاسبه ضریب فشار حرارتی و بررسی قواعد آن با استفاده از معادلات حالت"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[16] [https:// en. Wikipedia. Org/ wiki/ Cs. Rb.](https://en.wikipedia.org/wiki/Cs.Rb)

[17] F. Yousefi, H. Karimi, and Z. Gandomkar. (2014) "equation of state and artificial neural network to predict the thermodynamic properties of pure and mixture of liquid alkali metals", *J. Fluid Phase Equilib*, 370, pp.43-49.

[18] W. C. Pilgrim, and C. Morkel, (2006) "State dependent particle dynamics in liquid alkali metals", *J. Phys Condensed Matter*, 18, pp.585-595.

[19] E. Keshavarzi, and G. Parsafar, (1999) "Prediction of the metal– non-metal transition using the linear isotherm regularity", *J. Phys. Chem*, 103, pp.6584-6589.

[20] P. Edwards, R. L. Johnston, F. Hensel, C. N. Rao, and D. P. Tunstall, (1999) "A perspective on the metal-nonmetal transition", *J. Solid State Phys*, 52, pp.229-338.

[21] R. W. Ohse, J. F. Babelot, J. Magill, and M. Tetenbaum. (1985) "An assessment of the melting, Boiling, and Critical point data of the alkali", *J. Pure Appl. Chem*, 5, pp. 1407-1426.

[22] A. Malijevský, and Veverka, (1999) "New equations of state for pure and binary hard-sphere fluids", *J. Phys. Chem*, 18, pp. 4267-4270.

[23] R. W. Ohse, (1985) "Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals", Oxford, Blackwell.

## **Abstract**

In this thesis, thermal pressure coefficient of Rubidium and Cesium liquid alkali metals was calculated using different equations of state including Goharshadi- Morsali- Abbaspour (GMA), Ghatee- Bahadori, modified equation of state GMA (MGMA) and molecular thermodynamics method includes radial distribution function of hard- sphere at the contact point (molecular diameter) in the temperature range 500-1600K and pressure range 10-100 MPa. The calculated values were compared with available experimental data and amount of resulting error and temperature and density dependencies of thermal pressure coefficient were considered. In all studied states, the thermal pressure coefficient was increased with increasing in density and decreasing with temperature. The results obtained for MGMA equation of state were shown that calculated values have a good agreement with experimental values. Furthermore, thermal pressure coefficient of Rubidium and Cesium liquid alkali metals were calculated using the hard- sphere radial distribution function at the contact point (isolated molecular diameter). The results obtained for this method can be predict correctly the temperature and density dependencies of thermal pressure coefficient which showing a good agreement with experimental data in 1300-1600K temperature range for Rb metal and 1200-1600K temperature range for Cs.

**Keywords:** Thermal pressure coefficient, Liquid alkali metals, Equation of state, Radial distribution function, Hard- sphere model.



Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Physical Chemistry

**Calculation of thermal pressure coefficient of Rubidium and Cesium  
liquid metals by GMA EOS and the radial distribution function of  
Hard-Sphere**

**By: Fatemeh Bakhtiari**

**Supervisor**

**Dr. Hossein Nikoofard**

**April 2017**