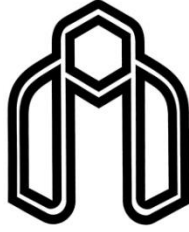




بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان:

تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آمین‌ها با استفاده از روش سهم گروه‌ها

دانشجو:

فائزه جوادی

استاد راهنما:

دکتر زهرا کلانتر

استاد مشاور:

دکتر حسین نیکوفرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان ۱۳۸۹

تقدیم به بهترین دوستم، آفریدگارم

که فحم و شعورم، پدر و مادرم و همه چیزم از اوست و چیزی جز او نیست.

تقدیم به منظر قدرت و رسالت، پدرم

به وجود پر مهرش، صلابت کلامش و به مهربانی نگاهش که همیشه و در همه زندگی بهترین دوست من هستند.

تقدیم به اله عشق و ایثار، مادرم

به تکیه گاه و تمام هستی ام که ترنم کلامش، فروغ نگاهش، افتخار حضورش و گرمی دستان پر مهرش آرامشی

ستودنی برایم به ارمغان آورده و امید بخش زندگیم می باشد.

تقدیم به خواهر عزیزم، فائقه

که دلشاد از شادیش و دلگرم از دیدار وجودش، هستم.

## شکر و قدردانی

سپاس خدا را بر آنچه از شکرش به ما الهام فرموده و بر آن درهای دانشی که به پروردگارش به ما گشوده است. الهی ادای شکر تو را هیچ زبان یار نیست و دیبای فضل تو را هیچ کران نیست و سر حقیقت تو بر هیچ کس عیان نیست، هدایت کن بر ما راهی که بهتر از آن نیست.

اکنون که به یاری خداوند متعال این دوره را به پایان رسانده ام، به رسم ادب و احترام بوسه بردستان زده و بر خود واجب می دانم از زحمات استاد عزیز و بزرگوارم سرکار خانم دکتر کلاستر که علاوه بر تحقیق و پژوهش با نظرات ارزنده و مدبرانه خود بهتر فکر کردن، بهتر زندگی کردن و بهتر بودن را به من آموختند. همچنین از استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر نیکوفر که از هر گونه تلاش در جهت رفع مشکلات اینجانب دریغ نکردند. از اساتید گرانقدر و پرسنل زحمتمش دانگده شیمی شکر می کنم.

از کلیه دوستان عزیزم که در طی دوران تحصیل فضای آرام و دوستانه را با ایشان تجربه کردم سپاسگزاری می کنم.

## چکیده

هدف این پایان‌نامه، تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از روش سهم گروه‌ها، می‌باشد. در معادله‌ی حالت LIR که بر مبنای مفهوم پتانسیل جفت موثر، استخراج شده‌است، شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت موثر مانند جفت منزوی، به صورت لنارد-جونز (۶،۱۲) در نظر گرفته شده است با این تفاوت که پارامترهای پتانسیل جفت مؤثر در منطقه‌ی چگال ( $\rho > \rho_B$  که  $\rho_B$  دانسیته‌ی بویل است) بر خلاف پارامترهای جفت منزوی به دما وابسته است. با توجه به اینکه این تابع پتانسیل به‌طور کیفی برای ذرات متقارن کروی مناسب است، لذا برای ذرات نامتقارن مثل آلکیل آمین‌های نوع اول، انحراف از رفتار خطی معادله‌ی حالت LIR مشاهده می‌شود. اما اگر طبق مفهوم روش سهم گروه‌ها هر یک از این ترکیبات را به صورت مخلوطی از گروه‌های سازنده‌شان در نظر بگیریم، به‌طوری که پتانسیل برهم‌کنش هر جفت از این گروه‌ها، در چنین مخلوطی به صورت تابع پتانسیل جفت مؤثر باشد، آنگاه طبق تقریب تک سیال وان در والس، معادله‌ی حالت LIR برای چنین مخلوطی کارایی خواهد داشت، اما پارامترهای معادله‌ی حالت جدید به ترکیب گروه‌ها در سیستم بستگی دارد. به این ترتیب، معادله‌ی حالت جدیدی به صورت

$$\left(\frac{Z}{n}-1\right)v^2 = A_m n^2 + B_m n^4 \rho^2$$

برای این ترکیبات به دست آمد که در آن  $A_m$  و  $B_m$  پارامترهای معادله‌ی حالت به ازای یک گروه کربنی هستند. ابتدا با استفاده از داده‌های  $pVT$  تجربی برای آلکیل آمین‌های نوع اول صحت معادله‌ی حالت جدید مورد تأیید قرار گرفت. همچنین وابستگی دمایی پارامترهای معادله‌ی حالت به صورت  $A_m = \frac{a_1}{RT} + a_2$  و  $B_m = \frac{b_1}{RT} + b_2$  توافقی خوبی با داده‌های تجربی نشان داد. در مرحله‌ی بعد، سهم گروه‌های تشکیل دهنده‌ی این ترکیبات در پارامترهای معادله‌ی حالت تعیین گردید. سه ترکیب پایه‌ی پروپان،  $n$ -بوتان و سیکلوهگزان برای به دست آوردن سهم گروه‌های متیل و متیلن در پارامترهای معادله‌ی حالت استفاده گردید و همچنین ترکیبات مناسب دیگری برای به دست آوردن سهم گروه‌های عاملی آمینی به کار رفتند مثل: ۱- پنتیل آمین برای سهم

گروه  $-CH_2NH_2$  و ۲-آمینوبوتان برای سهم گروه  $>CHNH_2$  سپس با استفاده از مقادیر پارامترهای معادله‌ی حالت و معادله‌ی حالت اصلاح شده، دانسیته‌ی ترکیبات مختلف در دما و فشارهای مختلف با متوسط خطای نسبی کمتر از ۲٪ پیش‌بینی گردید.

کلمات کلیدی: قاعده‌ی همدمای خطی، معادله‌ی حالت، آمین‌ها، روش سهم گروه، دانسیته

## مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- تعمیم معادله حالت LIR به آلکیل آمینهای نوع اول با استفاده از روش سهم گروهها

۲- پیش بینی پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  آلکیل آمینهای نوع اول با استفاده از روش سهم گروهها



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: نیروهای بین مولکولی و معادله‌ی حالت
۱-۱-۱	حالت گازی.....
۲-۱-۱	حالت مایع.....
۳-۱-۱	حالت جامد.....
۴-۱-۱	نیروهای بین مولکولی.....
۴-۱-۱	تاریخچه.....
۴-۱-۲	انرژی پتانسیل بین مولکولی.....
۴-۱-۳	انرژی پیکربندی و جمع‌ناپذیری آن.....
۴-۱-۴	منشأ نیروهای بین مولکولی.....
۴-۱-۴	الف) سهم الکترواستاتیکی.....
۴-۱-۴	ب) سهم القایی.....
۴-۱-۴	ج) سهم پراکندگی.....
۵-۱-۱	نیروهای بین مولکولی و معادله‌ی حالت.....
۵-۱-۱	معادلات حالت مربوط به سیالات رقیق.....
۵-۱-۱	الف) معادله‌ی دو پارامتری وان دروالس.....
۵-۱-۱	ب) معادله‌ی پینگ-رابینسون.....
۵-۱-۱	ج) معادله‌ی ردلیچ-وانگ.....
۵-۱-۱	د) معادله‌ی بتی-بریجمن.....
۵-۱-۱	ه) معادله‌ی حالت ویریال.....
۵-۱-۱	و) قاعده‌ی همدماهای خطی توسعه‌یافته.....

- ۱۶-۲-۵-۱- معادلات حالت مربوط به سیالات چگال.....
- ۱۷-۲-۵-۱- (الف) معادله‌ی تیت.....
- ۱۸-۲-۵-۱- (ب) معادله‌ی مارناگان.....
- ۱۸-۲-۵-۱- (ج) قاعده‌ی هوانگ-اکانل.....
- ۱۹-۲-۵-۱- (د) معادله‌ی حالت عمومی برای سیال چگال.....
- ۱۹-۲-۵-۱- (ه) قاعده‌ی همدمای خطی (LIR).....
- ۲۲-۶-۱- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به ترکیبات آلی چگال.....

## فصل دوم: روش سهم گروه و کاربردهای آن

- ۲۹-مقدمه.....
- ۳۰-۱-۲-پیش‌بینی پارامترهای بحرانی.....
- ۳۱-۱-۱-۲-روش لیدرسن.....
- ۳۱-۲-۱-۲-روش گانی.....
- ۳۴-۲-۲-پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال.....
- ۳۴-۱-۲-۲-روش جوباک.....
- ۳۵-۲-۲-۲-پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال به‌وسیله‌ی روش گانی.....
- ۳۵-۳-۲-۲-روش یالکووسکی.....
- ۳۶-۳-۲-پیش‌بینی دانسیته‌ی مایعات خالص.....
- ۳۷-۱-۳-۲-روش حجم سهم گروه (GCVOL) و روش‌های توسعه یافته‌ی آن.....
- ۳۸-۲-۳-۲-پیش‌بینی دانسیته‌ی انواع مایعات آلی.....
- ۴۰-۳-۳-۲-روش گیرولامی.....
- ۴۱-۴-۳-۲-پیش‌بینی دانسیته‌ی پلیمرها برحسب دما.....
- ۴۲-۴-۲-کاربردهای دیگر روش سهم گروه‌ها.....

## فصل سوم: تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از روش سهم

### گروه‌ها

مقدمه .....	۴۳
۱-۳- انحراف از رفتار خطی LIR برای آلکیل آمین‌های نوع اول.....	۴۳
۲-۳- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از روش سهم گروه‌ها.....	۴۶
۳-۳- پیش‌بینی پارامترهای $A_m$ و $B_m$ آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از روش سهم گروه‌ها.....	۶۰
۱-۳-۳- تعیین سهم گروه‌های کربنی در پارامترهای $A_m$ و $B_m$ .....	۶۱
۴-۳- پیش‌بینی دانسیته‌ی آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از معادله‌ی MLIR و روش سهم گروه‌ها.....	۶۵
۵-۳- محدوده‌ی دمایی معادله‌ی حالت ارائه شده.....	۷۶

### فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

بحث و نتیجه‌گیری .....	۷۷
آینده‌نگری.....	۸۲
منابع و مأخذ.....	۸۳

## فهرست اشکال

- شکل (۳-۱) - رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۱- پنتیل آمین در همدماهای مختلف..... ۴۹
- شکل (۳-۲) - رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۱- هگزیل آمین در همدماهای مختلف..... ۵۰
- شکل (۳-۳) - رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۱- هپتیل آمین در همدماهای مختلف..... ۵۱
- شکل (۳-۴) - رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۲- آمینوبوتان در همدماهای مختلف..... ۵۲
- شکل (۳-۵) - رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۲- آمینواکتان در همدماهای مختلف..... ۵۳
- شکل (۳-۶) - نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای ۱- پنتیل آمین..... ۵۵
- شکل (۳-۷) - نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای ۱- هگزیل آمین..... ۵۶
- شکل (۳-۸) - نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای ۱- هپتیل آمین..... ۵۷
- شکل (۳-۹) - نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای ۲- آمینوبوتان..... ۵۸
- شکل (۳-۱۰) - نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای ۲- آمینواکتان..... ۵۹

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱) - مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  برای ترکیبات پایه‌ی پروپان،  $n$ - بوتان، سیکلوهگزان، ۱- پنتانول، ۲- پنتانول،  $t$ - بوتان، ۲- پنتانول و ۱- پنتانوئیک اسید..... ۲۸
- جدول (۱-۲) - مقادیر پارامترهای تنظیم پذیر در معادله‌های (۲-۵) تا (۲-۷)..... ۳۳
- جدول (۲-۲) - مقدار حجم‌های نسبی برای اتم‌های مختلف در روش گیرولامی..... ۴۰
- جدول (۱-۳) - انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۱- پنتیل آمین در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده..... ۴۴
- جدول (۲-۳) - انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۱- هگزیل آمین در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده..... ۴۴
- جدول (۳-۳) - انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۱- هپتیل آمین در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده..... ۴۵
- جدول (۴-۳) - انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۲- آمینوبوتان در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده..... ۴۵
- جدول (۵-۳) - انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۱- آمینواکتان در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده..... ۴۶
- جدول (۶-۳) - مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  برای آلکیل آمین‌های نوع اول..... ۵۴
- جدول (۷-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$  برای ۱- هگزیل آمین در دمای ۳۰۳/۱۵K..... ۶۷
- جدول (۸-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$  برای ۱- هگزیل آمین در دمای ۳۲۳/۱۵K..... ۶۸

- جدول (۹-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هگزیل آمین در دمای ۳۴۳/۱۵K..... ۶۹
- جدول (۱۰-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هپتیل آمین در دمای ۳۰۳/۱۵K..... ۷۰
- جدول (۱۱-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هپتیل آمین در دمای ۳۲۳/۱۵K..... ۷۱
- جدول (۱۲-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هپتیل آمین در دمای ۳۴۳/۱۵K..... ۷۲
- جدول (۱۳-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۲- آمینواکتان در دمای ۳۰۳/۱۵K..... ۷۳
- جدول (۱۴-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۲- آمینواکتان در دمای ۳۲۳/۱۵K..... ۷۴
- جدول (۱۵-۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۲- آمینواکتان در دمای ۳۴۳/۱۵K..... ۷۵

## فصل اول

### نیروهای بین مولکولی و معادله‌ی حالت

هر ماده می‌تواند به سه حالت فیزیکی جامد، مایع و گاز وجود داشته باشد. حالت هر ماده در دمای معین به رقابت بین نیروهای مولکولی از یک طرف و انرژی حرارتی مولکول‌ها از طرف دیگر مرتبط است.

## ۱-۱- حالت گازی

حالت گازی از بسیاری از جنبه‌ها ساده‌ترین حالت ماده می‌باشد. برای گازها حجم همان ظرفی که گاز در آن محبوس می‌شود حجم گاز در نظر گرفته می‌شود. این حجم می‌تواند با تغییر دما و فشار تغییر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد، درحالی‌که برای جامدات و مایعات تغییر حجم با تغییر دما و فشار قابل توجه نیست. از طرف دیگر مقدار جامد یا مایع را می‌توان بر اساس تعداد مول‌های آن ماده بیان کرد. اما برای بیان تعداد مول‌های یک گاز در یک حجم مشخص باید دما و فشار اعمال شده بر روی گاز مشخص باشد. به عنوان مثال، یک سانتیمتر مکعب گاز اکسیژن را در نظر بگیرید، مقدار این گاز به دما و فشار آن نیز بستگی دارد.

بسیاری از خواص گازها مستقل از ماهیت شیمیایی آن‌هاست و می‌تواند از قوانین عمومی گازها تعیین شود. از جمله قوانین عمومی گازها می‌توان از قوانین بویل<sup>۱</sup>، شارل<sup>۲</sup>، گیلوساک<sup>۳</sup> و آووگادرو<sup>۴</sup> نام برد. از ترکیب این قوانین می‌توان یک ارتباط کلی بین حجم، فشار، دما و تعداد مول‌های گاز برقرار نمود. چنین ارتباطی را معادله‌ی حالت<sup>۵</sup> می‌نامند. به‌طور تجربی نشان داده شده است که در فشارهای پایین و دماهای بالا یا هر دو، گازها از معادله‌ی حالت گاز ایده‌آل پیروی می‌کنند.

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

که  $V$  حجم ظرف،  $n$  تعداد مول گاز و  $T$  دمای مطلق آن است [۱].

---

<sup>1</sup> Boil

<sup>2</sup> Sharl

<sup>3</sup> Gilousak

<sup>4</sup> Avogadro

<sup>5</sup> equation of state



## ۱-۲- حالت مایع

وقتی یک گاز را سرد یا متراکم کنیم، گاز به مایع تبدیل می‌شود. در این فرایند مولکول‌های گاز حرکتشان کند شده و به هم نزدیک می‌شوند، در نتیجه نیروی جاذبه بین مولکول‌ها قابل ملاحظه شده و گاز به مایع تبدیل می‌شود. برخلاف گازها، حجم مایع با اعمال فشار روی آن، به‌طور قابل ملاحظه‌ای تغییر نمی‌کند و به همین دلیل مایعات در زمره‌ی سیالات تقریباً تراکم ناپذیر بشمار می‌روند.

مایعات شکل معینی ندارند و شکل ظرفی را که در آن قرار دارند، به خود می‌گیرند. بر اساس نظریه‌ی سینتیکی، مولکول‌ها در مایع مکان‌های ثابتی نداشته و بر روی یکدیگر سر می‌خورند تا مکان‌هایی را اشغال کنند که انرژی پتانسیل سیستم در میدان ثقل به حداقل مقدار ممکن خود برسد. در مایعات مولکول‌ها از مکان‌های اولیه‌ی خود زیاد دور نمی‌شوند و این باعث می‌شود که پویش آزاد<sup>۱</sup> یعنی، متوسط مسافتی که بین دو برخورد متوالی طی می‌شود، کوتاه باشد. با وجودی که بین مولکول‌های مایعات نیروی جاذبه وجود دارد، اما اگر این مولکول‌ها انرژی جنبشی کافی داشته باشند می‌توانند با غلبه بر نیروی جاذبه از سطح مایع فرار کرده و وارد فاز گازی شوند. به این فرایند در مایعات، فرایند تبخیر گویند. لازم به تذکر است که وقتی مولکول‌ها وارد فاز گازی می‌شوند، انرژی جنبشی آن‌ها کاهش می‌یابد؛ چون مقداری از انرژی جنبشی آن‌ها، صرف غلبه بر نیروهای جاذبه شده است. خاصیت دیگر مایع، توانایی آن در جاری شدن تحت فشار اعمال شده می‌باشد که به آن ویسکوزیته‌ی مایع گویند. هر چه نیروهای جاذبه‌ی بزرگتری بین مولکول‌های مایع حاکم باشد ویسکوزیته‌ی مایع بیشتر می‌شود. ویسکوزیته‌ی یک مایع از توزیع بولتزمن<sup>۲</sup> پیروی می‌کند:

$$\eta = C \exp(-E_m / RT) \quad (۲-۱)$$

<sup>1</sup> Free path

<sup>2</sup> Boltzman distribution

که  $\eta$  ضریب چسبندگی<sup>۱</sup>،  $E_m$  انرژی مولی برای غلبه بر نیروهای جاذبه بین مولکول‌های مایع و  $C$  یک ثابت است. مقدار  $E_m$  برای مایعات با جرم مولکولی نسبتاً پایین در محدوده‌ی ۱ تا ۳۰ کیلوژول بر مول قرار دارد [۲].

مایعات را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: مایعات کلاسیکی<sup>۲</sup> و مایعات کوانتومی<sup>۳</sup>. در مایعات کلاسیکی، اثرات کوانتومی قابل صرف‌نظر کردن است و رفتار آن‌ها می‌تواند از طریق فیزیک کلاسیکی مطالعه شود. از جمله‌ی این مایعات می‌توان از مایعات شامل گونه‌های اتمی، مثل آرگون یا گونه‌های مولکولی، مثل نیتروژن و آب نام برد. اما دسته‌ی دوم که بهترین مثال آن هلیوم مایع است، مایعاتی هستند که رفتار غیرعادی در جاری‌شدن<sup>۴</sup> و هدایتشان نشان می‌دهند. این مایعات، مایعات کوانتومی نامیده می‌شوند چون رفتار آن‌ها را می‌توان با اصول مکانیک کوانتومی شرح داد [۲].

### ۱-۳- حالت جامد

جامد، ماده‌ای است که در دمای معین حجم و شکل ثابتی دارد. اتم‌ها و مولکول‌های جامد به شیوه‌ای مشخص و به‌طور منظم روی نقاط شبکه قرار گرفته‌اند. اتم‌ها حول موقعیت تعادلی خود ارتعاش می‌کنند و ارتعاشات شبکه سهم زیادی در ظرفیت گرمایی جامد در دمای معمولی دارد.

جامدات را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: جامدات بلوری و جامدات آمورف. جامدات بلوری، ساختاری منظم و با قاعده دارند که از واحدهای تکراری تشکیل شده است. این واحدهای تکراری شامل یک یا چند اتم، مولکول یا یون هستند که در سرتاسر بلور چرخش یکسان دارند. جامدات بلوری معمولاً یک نقطه ذوب تیز را نشان می‌دهند. جامدات آمورف، شکل بلوری مشخصی نداشته و دارای ساختار بی‌نظمی هستند. این نوع جامدات وقتی گرم شوند نرم شده و در محدوده‌ای از دما ذوب می‌شوند. پلیمرها، بهترین مثال برای این نوع مواد هستند. همه‌ی مواد را می‌توان با جلوگیری از

---

<sup>1</sup> viscosity coefficient

<sup>2</sup> classical liquids

<sup>3</sup> quantum liquids

<sup>4</sup> flow

تبلورشان به صورت آمورف درآورد. از شیشه ها می توان به عنوان نمونه ی مناسبی در این زمینه اشاره کرد [۲].

## ۱-۴- نیروهای بین مولکولی

نیروهایی که مولکول های یک ماده را در حالت های مختلف ماده به همدیگر ارتباط می دهد به نیروهای بین مولکولی معروف است. در شرایط معمولی مولکول های گاز فاصله ی زیادی از هم دارند و به همین دلیل نیروهای جاذبه نقش مهمی را دارا می باشند. از طرف دیگر در مایعات و جامدات نیروهای بین مولکولی برد کوتاه دافعه، در تعیین ساختار مولکولی نقش اساسی دارند و برهم کنش های جاذبه ای فقط به ثابت نگه داشتن حجم سیستم کمک می کنند. وجود نیروهای بین مولکولی باعث می شود که یک ترکیب جامد مولکولی شکل معینی داشته باشد و با غلبه بر این نیروها می توان آن را به حالت مایع درآورد. بنابراین به دلیل اهمیت نقش نیروهای بین مولکولی در ساختار و خواص مواد، مختصری به این نیروها و منشا آن می پردازیم.

### ۱-۴-۱- تاریخچه

مطالعه ی نیروهای بین مولکولی، دارای تاریخچه ی طولانی می باشد. این ایده که مولکول ها را می توان به عنوان نقاط مادی تصور کرد که به یکدیگر نیروهای جاذبه و دافعه وارد می کنند اولین بار در سال ۱۸۷۳ توسط بسکویچ<sup>۱</sup> مطرح شد. او بیان کرد که، مولکول ها در فواصل کوتاه یکدیگر را دفع می کنند و با افزایش فاصله ی بین دو مولکول نیروهای جاذبه و دافعه به صورت تناوبی به وجود می آیند. او گفت به علت وجود نیروی دافعه بین مولکول ها، آن ها در فواصل تعادلی نسبت به هم ثابت می شوند. سپس در سال ۱۸۷۵ کلازیوس<sup>۲</sup> نظریه ی جدیدتری را برای نیروهای بین مولکولی ارائه داد. او بیان نمود که، مولکول ها در فواصل کم یکدیگر را دفع می کنند و همین نیروها از تراکم پذیری زیاد سیستم

---

<sup>1</sup> Boscovich

<sup>2</sup> Clausius

جلوگیری می‌کنند. در حالی که در فواصل دور مولکول‌ها یکدیگر را جذب کرده و همین امر از متلاشی شدن سیستم جلوگیری می‌کند، یعنی به عنوان پتانسیل زمینه عمل می‌کنند.

در اواخر قرن نوزدهم، مطالعات زیادی برای فرمول‌بندی دقیق ارتباط بین خواص توده‌ای ماده و نیروهای بین‌مولکولی انجام شد. چنین فرمول‌بندی هدف نهایی نظریه‌ی مولکولی مواد را نشان می‌دهد. زیرا با پایه‌گذاری چنین نظریه‌هایی، فقط با دانستن نیروهای بین مولکولی می‌توان تمام خواص توده‌ای ماده را ارزیابی کرد. این مطالعات، در مورد گازهای رقیق و بلورهای کامل در شروع قرن بیستم کامل شد. در حدود سال‌های ۱۹۳۰ مشکلات روش‌های مکانیک کوانتمی آغازین<sup>۱</sup> در بررسی نیروها موجب شد، روش‌های کمی بیشتر مورد توجه قرار گیرند. در این روش‌ها برای وابستگی نیروی بین مولکولی به فاصله بین مولکولی یک عبارت ریاضی در نظر گرفته می‌شود و سپس خواص فیزیکی ماده از طریق یک نظریه‌ی مولکولی مناسب محاسبه شده و نهایتاً این محاسبات با داده‌های تجربی مقایسه می‌شود. توافق بین دو دسته داده، نشانگر صحت عبارت ریاضی فرض شده برای نیروهای بین مولکولی است. در حقیقت این روش اولین تلاش برای پاسخ به این سوال است که، اندازه‌گیری خواص مواد چگونه در تعیین نیروهای بین مولکولی که این خواص به آن‌ها وابسته‌اند کمک می‌کند [۳]. امروزه برای آگاهی در باره‌ی نیروهای بین مولکولی از دو منبع استفاده می‌شود:

الف) نظریه‌ی کوانتم

ب) شواهد تجربی

برای ارزیابی پتانسیل‌های بین مولکولی از نظریه‌ی کوانتم نیاز به حل معادله‌ی موج برای یک جفت مولکول داریم. این روشی است که هنوز هم در حال توسعه است. نتایج چنین محاسباتی راهنمای با ارزشی برای انتخاب شکل صحیح تابع پتانسیل جفت است.

---

<sup>1</sup> ab initio

منابع تجربی اطلاعات شامل اندازه‌گیری خواص گازهای رقیق (ضریب دوم و ویربال، ویسکوزیته و ...) طیف‌سنجی مولکولی و بررسی‌های پرتومولکولی می‌باشد که برای تعیین شکل تابع پتانسیل مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴].

## ۱-۴-۲- انرژی پتانسیل بین مولکولی

انرژی پتانسیل در واقع برهم‌کنش بین ذرات است که به فاصله و جهت یابی بین آنها بستگی دارد. نمودار انرژی پتانسیل نسبت به فاصله شامل یک عمق چاه پتانسیل می‌باشد. در فاصله‌های زیاد (تقریباً دو برابر قطر مولکولی تا بی نهایت) انرژی پتانسیل تقریباً صفر است. هرچه فاصله کمتر شود انرژی پتانسیل مقادیر منفی پیدا می‌کند. اگر مولکول‌های یک سیستم در فاصله‌های نزدیک به هم قرار گیرند، هم نیروهای جاذبه و هم نیروهای دافعه‌ی بین مولکول‌ها در انرژی پتانسیل کل سیستم سهم دارند. انرژی پتانسیل کل به عوامل گوناگونی از قبیل فاصله‌ی بین مولکولی، جهت‌گیری نسبی مولکول‌ها و تعداد مولکول‌ها بستگی دارد. به منظور محاسبه‌ی انرژی پتانسیل کل سیستم از فرض‌های ساده‌کننده‌ی زیر استفاده می‌شود:

الف) انرژی پتانسیل یک جفت در سیستم با انرژی آن زوج به صورت منزوی، برابر در نظر گرفته می‌شود.

ب) انرژی پتانسیل کل سیستمی متشکل از تعداد زیادی مولکول برابر است با جمع انرژی‌های پتانسیل جفت مولکول‌های مجزا، که به این فرض «جمع‌پذیر جفت‌گونه<sup>۱</sup>» گویند.

ج) انرژی پتانسیل بین یک جفت مولکول فقط به فاصله‌ی بین آن دو مولکول بستگی دارد.

فرض دوم باعث مقداری خطا در دانسیته‌های بالا می‌شود، اما این خطاها ممکن است مهم نباشد. فرض سوم نیز، فقط برای مولکول‌های تک اتمی به خاطر تقارن کروی توزیع بار الکتریکی معتبر است

---

<sup>1</sup> pairwise additivity

و برای مولکول‌های چند اتمی اعتبار ندارد، چون در این مولکول‌ها، مرکز برهم‌کنش بین مولکولی دقیقاً بر مرکز جرم مولکول منطبق نمی‌باشد [۴].

### ۱-۴-۳- انرژی پیکربندی و جمع‌ناپذیری آن

مجموعه‌ای خاص از جهت‌گیری‌ها و موقعیت‌های  $N$  ذره در یک سیستم را، پیکربندی<sup>۱</sup> آن سیستم و انرژی مربوط به آن را انرژی پیکربندی<sup>۲</sup> می‌گویند. به منظور محاسبه‌ی انرژی پتانسیل برای هر پیکربندی خاص  $N$  ذره، لازم است که انرژی پتانسیل کل آن پیکربندی را به جمع جملات مختلف تبدیل کنیم. این جمع شامل همه جفت‌های ممکن  $ij$  در سیستم و سهم‌های جمع‌ناپذیر مربوط به خوشه‌های سه‌تایی و چهارتایی و ... و یک جمله‌ی نهایی برای برهم‌کنش همزمان  $N$  مولکول می‌باشد.

$$U = \sum_{i,j} \phi_{ij} + \sum_{i<j<k} \Delta\phi_{ijk} + \sum_{i<j<k<l} \Delta\phi_{ijkl} + \dots + \Delta\phi_{ijk\dots N} \quad (3-1)$$

در این رابطه  $\phi_{ij}$  پتانسیل برهم‌کنش جفت  $ij$  است که اثرات برهم‌کنش سایر ذرات بر روی آن بررسی نشده و به عبارتی آن را به صورت جفت منزوی در نظر گرفته‌ایم.  $\Delta\phi_{ijk}$  انرژی پتانسیل سه ذره است که در موقعیت‌های  $i$  و  $j$  و  $k$  قرار گرفته‌اند نسبت به حالتی که انرژی این سه ذره به صورت مجموع انرژی سه جفت در نظر گرفته شود. این سهم از تغییر در توزیع بارالکتریکی ذره‌ی  $i$  و  $j$  در اثر حضور ذره‌ی  $k$  و بالعکس ناشی می‌شود. سایر جملات نیز مفاهیم مشابهی دارند [۵]. از لحاظ بزرگی مقدار این جملات می‌توان نوشت [۶]:

$$\sum_{i<j} \Delta\phi_{ij} > \sum_{i<j<k} \Delta\phi_{ijk} > \sum_{i<j<k<l} \Delta\phi_{ijkl} > \dots > \Delta\phi_{ijk\dots N} \quad (4-1)$$

<sup>1</sup> configuration

<sup>2</sup> configurational energy

در صورتی به انرژی پتانسیل پیکربندی یک سیستم  $N$  ذره‌ای جمع‌پذیر جفت‌گونه گویند که همه‌ی جملات معادله‌ی (۳-۱) به جز جمله‌ی  $\sum_{i,j} \phi_{ij}$  صفر باشد. البته این مساله در سیستم‌های رقیق با دانسیته‌ی تقریباً نزدیک به دانسیته‌ی گاز ایده‌آل صادق است، چون در چنین سیستم‌هایی احتمال قرارگیری سه ذره یا بیشتر به‌طور هم‌زمان در کنار هم بسیار کم است. لازم به تذکر است که محاسبه‌ی انرژی پتانسیل به‌صورت جمع‌پذیر جفت‌گونه در دانسیته‌های بالا باعث خطا می‌شود [۵].

بر اساس تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه، پتانسیل یک مجموعه‌ی سه مولکولی برابر با مجموع پتانسیل سه جفت تشکیل دهنده‌ی آن است.

#### ۱-۴-۴- منشأ نیروهای بین مولکولی

نیروهای بین مولکولی به چهار دسته‌ی ثقلی، الکترومغناطیسی، نیروهای هسته‌ای قوی و نیروهای هسته‌ای ضعیف تقسیم‌بندی می‌شوند. نیروهای هسته‌ای قوی عامل پیوند پروتون‌ها و نوترون‌ها هستند و محدوده‌ای که این نیروها اهمیت دارند،  $10^{-4}$  نانومتر است. نیروهای هسته‌ای ضعیف کوتاه برد از نوع الکترومغناطیسی هستند و سهم مهمی در نیروهای بین مولکولی ندارند. نیروی جاذبه‌ی ثقلی برخلاف دو مورد بالا، برد بلندتری دارد و تصور می‌شود که منشأ جاذبه‌ی بین مولکول‌ها است. اما یک محاسبه‌ی ساده نشان می‌دهد که انرژی پتانسیل ثقلی دو اتم آرگون در فاصله  $0.4$  نانومتر حدود  $J \times 10^{-52}$  است که در حقیقت  $10^{30}$  برابر کمتر از نیروهای بین مولکولی است. بنابراین نیروهای بین مولکولی منشأ الکترومغناطیسی دارند. منشأ این نیروها ذرات باردار، یعنی الکترون‌ها و پروتون‌ها هستند که تشکیل اتم یا مولکول می‌دهند. نیروهای بین مولکولی در فواصل کوتاه دافعه و در فواصل بلند جاذبه هستند. در فواصل کوتاه وقتی ابرهای الکترونی دو مولکول به قدر کافی به هم نزدیک شوند که هم‌پوشانی کنند، اصل طرد پائولی<sup>۱</sup> مانع از آن می‌شود که الکترون‌ها منطقه‌ی هم‌پوشانی را اشغال کنند، در نتیجه دانسیته‌ی الکترون‌ها در این ناحیه کاهش می‌یابد. بنابراین هسته‌ها با بار مثبت

<sup>1</sup> Pauli exclusion principle

به طور ناقص از یکدیگر پوشیده می شوند و نتیجه‌ی آن اعمال یک نیروی دافعه است. در واقع می توان گفت که نیروهای دافعه‌ی کوتاه برد از دو قسمت تشکیل شده است: قسمتی از دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین هسته‌ها و قسمتی هم از دافعه‌ی بین الکترون‌های دو مولکول ناشی می شود. هنگامی که هم پوشانی ابرهای الکترونی کوچک باشد، نیروی بین مولکولی دارای جاذبه‌ی برد بلند می شود. این جاذبه بسته به طبیعت مولکول‌های برهم کنش کننده، می تواند از سه سهم متفاوت ایجاد شود: سهم الکترواستاتیکی، سهم القایی و سهم پراکندگی.

#### ۱-۴-۴- (الف) سهم الکترواستاتیکی

برخی از مولکول‌ها به دلیل توزیع بار الکتریکی غیرمتقارن دارای گشتاور دوقطبی دائمی هستند. انرژی برهم کنش دو مولکول با دوقطبی دائم ناشی از برهم کنش الکترواستاتیکی بین گشتاورهای دوقطبی آنها است. چنین برهم کنشی بدون هیچگونه تغییر شکلی بر روی توزیع الکترونی مولکول اتفاق می افتد. انرژی برهم کنش برای چنین مولکول‌هایی در محدوده‌ی وسیعی از فاصله‌ی بین مولکولی مورد توجه قرار می گیرد. این انرژی شدیداً به جهت گیری نسبی دو مولکول بستگی دارد.

#### ۱-۴-۴- (ب) سهم القایی

اگر برهم کنش بین یک مولکول با دوقطبی دائم را با یک مولکول غیرقطبی در نظر بگیریم، میدان الکتریکی مولکول قطبی توزیع بارالکترونی مولکول دیگر را تغییر می دهد و در آن یک گشتاور دوقطبی القایی ایجاد می کند. سپس این گشتاور القا شده با گشتاور دوقطبی القاگر، یک گشتاور دوقطبی القایی ایجاد می کند. این دو، برهم کنشی از نوع جاذبه خواهند داشت. برای مولکول‌های دوقطبی این سهم، همراه با سهم الکترواستاتیکی وجود دارد.



## ۱-۴-۴- (ج) سهم پراکندگی

برای تعیین منشأ انرژی جاذبه برای دو مولکول برهم‌کنشگری که گشتاور دوقطبی دائمی ندارند باید به این نکته توجه کرد که، الکترون‌ها در هر مولکول حرکت پیوسته دارند، به طوری که دانسیته‌ی الکترونی مولکول با زمان و مکان نوسان دارد. پس در هر لحظه مولکول دارای یک سری گشتاور دوقطبی لحظه‌ای است که نوسان می‌کنند. این گشتاورهای لحظه‌ای در مولکول دوم گشتاور دوقطبی القا می‌کنند. سپس دوقطبی مولکول دوم با دوقطبی القاگر مولکول اول انرژی جاذبه‌ای به نام انرژی پراکندگی برقرار می‌کنند. در برهم‌کنش بین دو مولکول خنثی و غیرقطبی، انرژی پراکندگی تنها سهم موجود در انرژی برد بلند (جاذبه‌ای) می‌باشد.

## ۱-۵- نیروهای بین مولکولی و معادله‌ی حالت

مطالعاتی که بیش از یک قرن بر روی انحراف گازها از قانون گاز ایده‌آل انجام شده، اطلاعات ارزشمندی برای مطالعه‌ی نیروهای بین مولکولی در اختیار قرار می‌دهد. بررسی همدماهای  $pV$  در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی، رفتار ضریب تراکم‌پذیری  $Z$  برحسب فشار در دماهای مختلف، ضریب ژول تامسون، معادله‌ی حالت وان‌دروالس و معادله‌ی حالت ویریال نمونه‌هایی از این مطالعات می‌باشند. امروزه به خوبی روشن شده است که بین خواص ترمودینامیکی سیالات به ویژه معادله‌ی حالت و نیروهای بین مولکولی ارتباط تنگاتنگی وجود دارد.

در صورتی یک سیستم در یک حالت (یا وضعیت) معین است که تمام خواص سیستم که از حالت سیستم معین می‌شوند مقادیر معینی داشته باشند. در نتیجه حالت سیستم با معلوم کردن مقادیر بعضی یا تمام خواص سیستم شرح داده می‌شود. برای تعیین خواص یک سیستم یک جزیی دانستن چهار خاصیت فشار  $p$ ، دما  $T$ ، حجم  $V$  و تعداد مول  $n$  کافی است.

در این صورت معادله‌ی حالت سیستم رابطه‌ای بین مقادیر چهار خاصیت فشار، حجم، دما و مقدار ماده است.

$$f(p, V, T, n) = 0$$

برای توصیف حالت سیستم فقط سه خاصیت باید معلوم باشد و چهارمین آن می‌تواند از معادله‌ی حالت به دست می‌آید. معادله‌ی حالت هم به‌طور تجربی و هم از مکانیک آماری قابل استخراج است. ساده‌ترین معادله‌ی حالت مربوط به گاز ایده‌آل است که از تلفیق قوانین تجربی بویل، شارل - گیلوساک و آووگادرو به دست می‌آید:

$$pV = nRT \quad (۵-۱)$$

اما سیستم‌های واقعی عملاً از این معادله انحراف نشان می‌دهند. اولین تلاش برای اصلاح این معادله توسط وان‌دروالس<sup>۱</sup> صورت گرفت و پس از او معادلات حالت زیادی ارائه شد که در این قسمت به‌طور اجمال به بعضی از آن‌ها می‌پردازیم.

## ۱-۵-۱- معادلات حالت مربوط به سیالات رقیق

### ۱-۵-۱(الف) - معادله‌ی دو پارامتری وان‌دروالس

وان‌دروالس یک سیستم گازی متشکل از مولکول‌های کروی سخت را در نظر گرفت و فرض کرد که بین مولکول‌ها نیروی جاذبه‌ی برد بلند و نیروی دافعه‌ی کرات سخت<sup>۲</sup> وجود دارد و برد نیروی جاذبه بیشتر از پویش آزاد متوسط مولکول‌هاست که این عامل، فشار داخلی<sup>۳</sup> منفی را ایجاد می‌کند. برای محاسبه‌ی مقدار فشار درونی وان‌دروالس از قضیه‌ی ویریال استفاده می‌شود که کلازیوس در سال ۱۸۷۰ از آن استفاده کرد [۷]:

$$\left\langle \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum (x_i X_i + y_i Y_i + z_i Z_i) \right\rangle \quad (۶-۱)$$

<sup>1</sup> Van der Waals

<sup>2</sup> hard spheres

<sup>3</sup> internal pressure

که در آن  $v_i$  سرعت مولکول  $i$  ام،  $(x_i, y_i, z_i)$  مختصات مولکول  $i$  ام و  $(X_i, Y_i, Z_i)$  نیروی وارد بر مولکول  $i$  ام است. نتیجه‌ی نهایی به صورت زیر است:

$$p_{\text{int}} = \frac{-n^2 a}{v^2}$$

همچنین با در نظر گرفتن فرض کرات سخت برای مولکول‌ها، حجم قابل دسترس برای مولکول‌ها به اندازه‌ی حجم ممنوعه از حجم ظرف کمتر است (حجم ممنوعه،  $b$ ، با حجم مولکول‌ها متناسب است). پس اگر  $v$  حجم اشغال شده‌ی مولی باشد،  $(v-b)$  حجم قابل دسترس مولی است. به این ترتیب، وان دروالس توانست معادله‌ی حالت مشهورش را به صورت زیر ارائه کند:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{v^2}\right)(v - nb) = nRT \quad (7-1)$$

پس از ارائه‌ی این معادله، تلاش‌های زیادی برای یافتن شکل‌های اصلاح شده‌ی معادله‌ی وان دروالس صورت گرفت که این معادلات نسبت به خود معادله‌ی وان دروالس دقت بیشتری دارند. از جمله این معادلات، می‌توان از معادلات حالت دیترسی<sup>۱</sup>، بتی-بریجمن<sup>۲</sup>، ردلیچ-وانگ<sup>۳</sup>، پینگ-رابینسون<sup>۴</sup> نام برد که در کاربردهای مهندسی استفاده وسیعی دارند [۸] و در ادامه به طور مختصر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

### ۱-۵-۱ (ب) - معادله‌ی پینگ - رابینسون

پینگ و رابینسون با چند هدف معادله‌ی توسعه یافته‌ی دو پارامتری مکعبی<sup>۵</sup> خود را ارائه کردند:

۱- پارامترها باید برحسب  $p_c$ ،  $T_c$  و  $\omega$  (فاکتور شکل<sup>۶</sup>) قابل توصیف باشند.

<sup>1</sup> Dietreci

<sup>2</sup> Beattie-Bridgeman

<sup>3</sup> Redlich-Kwong

<sup>4</sup> Peng-Rabinson

<sup>5</sup> cubic

<sup>6</sup> acentric factor

۲- معادله‌ای با کارایی بهتر در مجاور نقطه‌ی بحرانی، بخصوص برای مقادیر  $Z_c$  ارائه شود و دانسیته‌ی مایع با تجربه در توافق بهتری باشد.

۳- در قانون مخلوط‌ها بیش از یک پارامتر برهم‌کنش بکار برده نشود و این پارامتر مستقل از دما، موقعیت و ترکیب سیستم باشد.

۴- معادله برای محاسبه‌ی همه‌ی خواص سیال قابل کاربرد باشد.

معادله‌ی پیشنهادی آن‌ها به‌صورت زیر است [۹]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (۸-۱)$$

که پارامتر  $a$  عبارتست از:

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r) \quad (۹-۱)$$

و کمیت‌های  $a(T_c)$  و  $\alpha(T_r)$  طبق روابط (۱۰-۱) و (۱۱-۱) به دست می‌آیند.

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (۱۰-۱)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (۱۱-۱)$$

پارامتر  $b$  نیز به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (۱۲-۱)$$

### ۱-۵-۱ (ج) - معادله‌ی ردلیچ - وانگ

معادله‌ی ردلیچ - وانگ در سال ۱۹۴۹ ارائه شده است و در مقایسه با سایر معادلات حالت ساده، از

دقت بیشتری برخوردار است [۱۰]:

$$\left(p + \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}\right)(v-b) = RT \quad (13-1)$$

ردلیچ ذکر می کند که معادله ی آن ها هیچ اساس نظری نداشته و فقط اصلاح تجربی معادله ی وان دروالس است. پارامترهای  $a$  و  $b$  در این معادله برحسب  $p_c$ ،  $T_c$  و  $R$  ثابت عمومی گازها طبق روابط زیر به دست می آید:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad (14-1)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (15-1)$$

### ۱-۵-۱(د) - معادله ی بتی - بریجمن

این معادله در کارهای صنعتی برای ناحیه ی دانسیته های کم بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. این معادله ی حالت یکی از بهترین نمایش های تجربی داده های  $pVT$  برای گازها است که فشارهایی از مرتبه ی ۳۸۰ اتمسفر را شامل می شود. این معادله ی حالت به صورت زیر است [۱۱]:

$$pv^2 = RT \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) \left(v + B_0 - \frac{bB_0}{v}\right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right) \quad (16-1)$$

که در آن  $A_0$ ،  $B_0$ ،  $a$ ،  $b$  و  $c$  پارامترهای تنظیم پذیر هستند. این معادله برای دانسیته های کمتر از حدود ۰/۸ دانسیته ی بحرانی، صحیح است اما در فشارهای بالا کارآیی ندارد.

### ۱-۵-۱(ه) - معادله ی حالت ویریا

معادلات تجربی و نیمه تجربی زیادی به عنوان معادله ی حالت گازهای حقیقی معرفی شده اند. اساسی ترین و دقیق ترین معادله ی حالت برای گازهای حقیقی و سیالات با دانسیته ی کم، معادله ی

حالت ویریاال است. معادله‌ی حالت ویریاال اولین بار توسط تیسن<sup>۱</sup> در سال ۱۸۸۵ معرفی شد و سپس کامرلینگ اونس<sup>۲</sup> آن را به صورت زیر ارائه نمود:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots \quad (17-1)$$

این معادله در واقع انحراف از رفتار ایده‌آل را به صورت یک سری توانی نامحدود برحسب دانسیته  $\rho$  بیان می‌کند که می‌توان آن را به صورت یک سری توانی برحسب فشار نیز تبدیل کرد. ضرایب  $B_2(T)$  و  $B_3(T)$  و ... به ترتیب دومین، سومین و ... ضرایب ویریاال هستند که به دما و نوع گاز مورد نظر بستگی دارند. حال این سوال مطرح می‌شود که برای یک سیال، میزان اهمیت جملات سری چقدر است و سری تا چند جمله باید ادامه داشته باشد؟

همان‌طور که می‌دانیم با افزایش دانسیته یا فشار در دمای ثابت نیروهای بین مولکولی اهمیت بیشتری پیدا کرده و انتظار می‌رود که گاز از رفتار ایده‌آلی انحراف بیشتری نشان دهد، به عبارت دیگر سهم جمله‌ی دوم و جملات مرتبه بالاتر بیشتر می‌شود. همچنین در دانسیته‌های بسیار پایین جمله‌ی دوم سهم کوچکی دارد و سهم بقیه‌ی جملات عملاً صفر است و در واقع معادله‌ی (۱۷-۱) همان رابطه‌ی گاز ایده‌آل است. به این ترتیب برای همگرا شدن سری باید محدوده‌ی کارایی معادله‌ی ویریاال را مشخص کنیم. این معادله در صورتی کار برد دارد که سری واگرا نباشد. بنابراین در دانسیته‌های بالا، بالاتر از دانسیته بحرانی، در صورتیکه  $T < T_c$  باشد و در دماهای بسیار بالا که مولکول‌ها یونیزه می‌شوند و محیط پلاسما ایجاد می‌کنند، سری واگرا است و معادله‌ی ویریاال کارایی نداشته و جواب‌های قابل قبولی نخواهد داد [۱۲].

<sup>1</sup> Thisen

<sup>2</sup> Kamerlingh Onnes

## ۱-۵-۱- (و) - قاعده‌ی همدم‌های خطی توسعه‌یافته<sup>۱</sup>

قاعده‌ی همدم‌های خطی توسعه‌یافته، ELIR، قاعده‌ای است که توسط نجفی و پارسا در سال ۱۹۹۷ برای سیالات رقیق ارائه شد [۱۳]:

$$\frac{(Z-1)}{\rho} = \alpha_0 + \alpha_1 \rho + \alpha_2 \rho^2 + \alpha_3 \rho^3 + \alpha_4 \rho^4 \quad (18-1)$$

که ضرایب این معادله به دما و دانسیته‌ی بویل  $\rho_B$  وابسته‌اند.

## ۱-۵-۲ - معادلات حالت مربوط به سیالات چگال

بررسی سیستم‌های چگال از نقطه نظر مولکولی بسیار مشکل است، زیرا توزیع ذرات در سیستم، نه مانند گاز رقیق تصادفی است و نه مانند جامدات است، که مولکول‌ها در کل شبکه به صورت منظم توزیع شده‌اند. به عبارت دیگر در سیستم‌های چگال نه بی‌نظمی کامل (توزیع تصادفی) وجود دارد و نه نظم سراسری (حالت بلوری)، بلکه فقط یک نظم موضعی حاکم است. سیالات چگال دو ویژگی مهم دارند: اول اینکه نیروهای دافعه‌ی بین مولکولی نقش اصلی را در ساختار سیال به عهده دارند. این نیروها باعث می‌شوند که تراکم به سختی انجام شود. دوم اینکه یک برهم‌کنش موثر یکسان بین جفت‌های تشکیل دهنده‌ی سیستم حاکم است. بنابراین در این سیستم‌ها نمی‌توان مسئله‌ی  $N$  ذره‌ای را به مسئله‌ی چند ذره‌ای تبدیل کرد و همین امر موجب پیچیدگی حل مسئله می‌شود. اما با این وجود این واقعیت‌ها، نکته‌ی جالب اینجاست که تمام سیالات چگال از یک سری قواعد کلی پیروی می‌کنند که در ادامه به بعضی از آن‌ها اشاره خواهیم کرد.

---

<sup>1</sup> extension of linear isotherm regularity(ELIR)

## ۱-۵-۲ (الف) - معادله‌ی تیت

بین سال‌های ۱۸۷۳ تا ۱۸۷۶ تیت<sup>۱</sup> ریاضیدان و فیزیکدان اسکاتلندی طی تحقیقات تجربی خود بر روی تراکم‌پذیری شیشه، جیوه و آب دریا، اولین معادله‌ی حالت را برای سیالات چگال ارائه کرد [۱۴]:

$$\frac{v_0 - v}{pv_0} = \frac{-A}{B + p} \quad (19-1)$$

که  $v_0$  حجم در فشار صفر و  $A$  و  $B$  پارامترهای وابسته به دما هستند. بعداً تامان<sup>۲</sup> معادله‌ی فوق را به شکل دیفرانسیلی زیر ارائه داد:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{-A}{B + p} \quad (20-1)$$

که پس از انتگرال‌گیری به صورت زیر در می‌آید:

$$v - v_0 = A \ln \left[ \frac{B}{B + p} \right] \quad (21-1)$$

و اغلب به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{v - v_0}{v_0} = C \log \left[ \frac{B}{B + p} \right] \quad (22-1)$$

در سال ۱۹۷۶ هی‌وارد<sup>۳</sup> از معکوس معادله‌ی تیت یک عبارت خطی برحسب فشار به دست آورد که کارکردن با آن بسیار ساده‌تر است. معکوس معادله‌ی تیت چنین است:

$$\frac{pv_0}{v - v_0} = \frac{B}{A} + \frac{p}{A} \quad (23-1)$$

این معادله، هم‌خوانی بسیار خوبی را با نتایج تجربی، برای جامدات تا فشارهای ۱۰۰۰ مگاپاسکال و برای مایعات تا فشارهای حدود ۲۰۰ مگاپاسکال نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Tait

<sup>2</sup> Tammann

<sup>3</sup> Hiwaurd



## ۱-۵-۲ (ب) - معادله‌ی مارناگان

مارناگان<sup>۱</sup> معادله‌ی تیت را به صورت دیفرانسیلی زیر درآورد [۱۵]:

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_T = \left[ \frac{\partial \frac{1}{\kappa}}{\partial p} \right]_T = - \left[ \frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln \rho} \right]_T = C(T) \quad (24-1)$$

که در آن B ضریب کشیدگی<sup>۲</sup> است و چنین تعریف می‌شود:

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = -v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right) \quad (25-1)$$

با انتگرال‌گیری از معادله‌ی (۲۴-۱) در دمای ثابت خواهیم داشت:

$$B = B_0 + B'_0 p \quad (26-1)$$

که این معادله، به معادله‌ی مارناگان یا تیت-مارناگان موسوم است. در این معادله  $B_0$  مقدار ضریب کشیدگی در فشار صفر و  $B'_0$  مقدار مشتق ضریب کشیدگی نسبت به فشار در فشار صفر است. این معادله برای سیالات متراکم تا زیر دمای بحرانی، تا حدود ۱۰۰ مگا پاسکال و برای سیالات چگال فوق بحرانی با دانسیته بالاتر از دانسیته‌ی بویل، تا حدود ۱۰۰۰ مگا پاسکال صادق است.

## ۱-۵-۲ (ج) - قاعده‌ی هوانگ-اکانل

در سال ۱۹۸۷ هوانگ<sup>۳</sup> و اکانل<sup>۴</sup> متوجه شدند که وقتی معکوس ضریب تراکم‌پذیری کاهش یافته،

$$B_T = \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$$

گذرند که این نقطه به نقطه‌ی کشیدگی مشترک<sup>۵</sup> معروف است. این دو نفر وجود این نقطه همرسی

مشترک را برای بیش از ۲۵۰ مایع مختلف به طور تجربی تأیید کردند [۱۶].

<sup>1</sup> Marnagan  
<sup>2</sup> bulk modulus

<sup>3</sup> Huang

<sup>4</sup> O Connell

<sup>5</sup> the common bulk modulus point

## ۱-۵-۲(د) - معادله‌ی حالت عمومی برای سیال چگال

در سال ۱۹۹۴ پارسافر و میسون، یک معادله‌ی حالت عمومی برای جامدات متراکم به شکل زیر ارائه دادند [۱۷]:

$$p \left( \frac{v}{v_0} \right)^2 = A_0 + A_1 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right) + A_2 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \quad (27-1)$$

سپس این معادله به سیالات چگال تعمیم داده شد [۱۸]. طبق این معادله، عبارت  $pv^2$  برحسب  $\rho$  یک تابع درجه‌ی دو است و ضرایب  $A_i$  تابعیت دمایی دارند که برای جامدات این تابعیت دمایی چنین تعریف می‌شود:

$$A_i(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 - d_i \ln T \quad i = 0, 1, 2 \quad (28-1)$$

در معادله‌ی (۲۸-۱) ثابت‌های  $a_i$ ،  $b_i$ ،  $c_i$  و  $d_i$  مستقل از دما و دانسیته هستند و فقط به نوع جامد بستگی دارند. این معادله‌ی حالت در محدوده‌ی وسیعی از دما یعنی از نقطه‌ی سه‌گانه تا بالاترین دمایی که اطلاعات تجربی برای جامد وجود داشته باشد، قابل کاربرد است.

## ۱-۵-۲(ه) - قاعده‌ی همدمای خطی (LIR)

تمام سیالات چگال از قاعده‌های تجربی متعددی پیروی می‌کنند. با توجه به اینکه رفتار یک سیستم به برهم کنش ذرات سازنده‌ی آن سیستم ربط دارد می‌توان نتیجه گرفت که یک پتانسیل برهم کنش عمومی بین ذرات سازنده در تمام سیستم‌های چگال وجود دارد. قاعده‌ی همدمای خطی<sup>۱</sup> LIR قاعده‌ای است که برای سیالات متراکم و فوق بحرانی به دست آمده و دارای مبنای نظری است. طبق این قاعده، کمیت  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای هر همدمای سیال چگال، خطی است، که  $\rho = 1/v$  دانسیته‌ی مولی می‌باشد. این قاعده در ابتدا بر اساس یک مدل شبکه‌ای برای سیال لنارد-جونز (۱۲،۶) به دست آمد [۱۹] و سپس بر اساس مدل ساده‌ی دیگری توسعه پیدا کرد [۲۰] و

<sup>1</sup> linear isotherm regularity

وابستگی دمایی پارامترهای شیب و عرض از مبدأ آن به دست آمد. ارائه‌ی این مدل، از رابطه‌ی ترمودینامیکی دقیق زیر ارائه می‌شود:

$$p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (29-1)$$

در این عبارت، جمله‌ی اول، فشار حرارتی و جمله‌ی دوم، فشار داخلی است. در اینجا جمله‌ی فشار داخلی سیستم با استفاده از یک مدل برای انرژی پتانسیل پیکربندی سیستم و سپس مشتق‌گیری از آن نسبت به حجم به دست می‌آید. برای این منظور فرض می‌شود که هر مولکول فقط با نزدیکترین همسایگان خود برهم‌کنش دارد و انرژی پتانسیل کل، به صورت حاصل جمع این برهم‌کنش‌های جفت گونه با نزدیکترین همسایگان جفت است. این فرض ظاهراً غیرمنطقی است اما زمانی که فرض می‌شود انرژی پتانسیل کل سیال به برهم‌کنش‌های نزدیکترین همسایه‌ها نسبت داده می‌شود، بدان معناست که، برهم‌کنش‌های برد بلند یک جفت با سایر مولکول‌ها، که عمدتاً جاذبه‌ای می‌باشند، و اثر محیط سیال بر روی توزیع بار جفت، هر دو در انرژی پتانسیل جفت مجزا گنجانده شده‌اند. چنین پتانسیل جفتی به عنوان «متوسط پتانسیل جفت موثر»<sup>1</sup> AEPP در نظر گرفته می‌شود [21]. این پتانسیل جفت موثر دارای ویژگی‌های زیر است:

الف) از آنجا که تمام برهم‌کنش‌های برد بلند، لحاظ شده‌اند، عمق چاه پتانسیل بیش از عمق پتانسیل جفت مجزای مربوطه است.

ب) چون اثر محیط سیال بر روی توزیع بار الکتریکی مولکول‌ها در نظر گرفته شده است، انرژی پتانسیل کل سیال را دقیقاً می‌توان با حاصل جمع تمام متوسط انرژی‌های پتانسیل برهم‌کنش جفت موثر برابر گرفت.

ج) از آنجاییکه در سیال چگال، یک مولکول درست مانند یک سیال بسیار رقیق به‌طور یکنواخت و متقارن توسط سایر مولکول‌ها احاطه می‌شود، لذا شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت موثر مانند جفت مجزا به صورت لنارد-جونز (۶، ۱۲)، در نظر گرفته می‌شود، اما برخلاف پارامترهای تابع

---

<sup>1</sup> average effective pair potential(AEPP)

پتانسیل مجزا، پارامترهای متوسط پتانسیل جفت موثر قطعاً به حالت ترمودینامیکی سیستم  $(\rho, T)$  وابسته است.

با استفاده از متوسط پتانسیل جفت موثر لnard-جونز (۱۲،۶) در انرژی پتانسیل پیکربندی مشتق‌گیری نسبت به حجم و سپس انجام چند عملیات ریاضی، نتیجه‌ی نهایی زیر حاصل می‌شود:

$$(Z-1)v^2 = \left( A_0 - \frac{A'}{RT} \right) + \left( B_0 + \frac{B'}{RT} \right) \rho^2 \quad (30-1)$$

که در آن پارامترهای  $A$  و  $B$  عبارتند از:

$$A = A_0 - \frac{A'}{RT} \quad (31-1)$$

$$B = B_0 + \frac{B'}{RT} \quad (32-1)$$

با بررسی نمودارهای تجربی  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای همدماهای مختلف سیالات چگال مشخص گردید که جمله‌ی آخر باید به صورت  $A'' = A_0 + \beta_0 \rho''$  در نظر گرفته شود. بنابراین مدل فوق نه تنها رفتار خطی  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  را پیش‌بینی می‌کند، بلکه برای وابستگی دمایی پارامترهای آن نیز رفتار معینی را پیش‌بینی می‌کند، که به‌طور تجربی تایید گردیده است. قاعده‌ی همدمای خطی، LIR، رفتار خطی فوق را در محدوده‌ی  $\rho > \rho_B$  و  $T < 2T_B$ ، برای سیالات چگال قطبی و غیرقطبی، پیش‌بینی می‌کند، که  $T_B$  و  $\rho_B$  به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال می‌باشند.

معادله‌ی (۳۰-۱) در سال ۱۹۹۴ با استفاده از تقریب تک سیال وان‌دروالس به مخلوط سیالات چگال نیز تعمیم داده شد [۲۲]. براساس این تقریب، هر معادله‌ی حالتی که برای سیال خالص قابل استفاده باشد عیناً برای مخلوط سیالات نیز کارآیی دارد با این تفاوت که پارامترهای معادله به ترکیب سیستم بستگی خواهد داشت. با استفاده از تقریب توزیع تصادفی و همچنین مدلی که برای استخراج خود معادله‌ی حالت به کار رفته برد وابستگی پارامترهای LIR به ترکیب سیستم به‌صورت زیر تعیین گردید:

$$B_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (33-1)$$

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}}\right) \quad (34-1)$$

که در آن  $x_i$  کسر مولی گونه‌ی  $i$  در مخلوط بوده و  $B_{ij}$  و  $(A_{ij}/B_{ij})$  مقدار پارامترها برای مخلوطی است که تمام برهم‌کنش‌های آن از نوع  $ij$  باشند. سپس با استفاده از قاعده‌ی ترکیبی لورنتز-برتولت پارامترهای ناجور،  $B_{ij}$  و  $(A_{ij}/B_{ij})$  بر حسب پارامترهای جور به صورت زیر به دست آمد:

$$B_{ij} = \sqrt{B_{ii} B_{jj}} \quad (35-1)$$

$$\left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}}\right) = \sqrt{\left(\frac{A_{ii}}{B_{ii}}\right) \left(\frac{A_{jj}}{B_{jj}}\right)} \quad (36-1)$$

که بعد از این معادلات فوق، تقریب متوسط هندسی نامیده می‌شود. لازم به تذکر است که در یک مخلوط دوتایی پارامتر  $A$  یک تابع پیچیده‌ی درجه‌ی چهارم از ترکیب سیستم می‌باشد. از این رو نسبت  $A/B$  که می‌تواند به صورت یک تابع درجه‌ی دوم از ترکیب سیستم فرض شود به جای پارامتر  $A$  در معادله‌ی (33-1) آمده است [22].

## ۱-۶- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به ترکیبات آلی چگال

همان‌طور که در قسمت (۱-۵-۲-هـ)) شرح داده شد، در قاعده‌ی همدمای خطی (LIR) که بر مبنای مفهوم پتانسیل جفت موثر استخراج شده است، شکل ریاضی تابع پتانسیل مانند جفت منزوی به صورت لنارد-جونز (۱۲،۶) در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه این تابع پتانسیل به‌طور کیفی برای ذرات متقارن کروی مناسب است، برای ذرات نامتقارن مثل ترکیبات آلی با زنجیر طولانی انحراف از رفتار خطی معادله‌ی LIR مشاهده می‌شود. این موضوع اولین بار در سال ۲۰۰۲ برای آلکان‌های خطی مورد بررسی و تأیید قرار گرفت [23]. سپس در سال ۲۰۰۵ این انحراف از رفتار خطی برای

ترکیبات آلی دیگری شامل الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، کتون‌ها و ۱-کربوکسیلیک اسیدها نیز مشاهده شد [۲۴]. برای حل این مشکل از تلفیق معادله‌ی حالت LIR و روش سهم گروه‌ها استفاده شده است. برای این منظور هریک از ترکیبات آلی مورد مطالعه طبق مفهوم سهم گروه‌ها به گروه‌های عاملی سازنده‌شان شکسته شدند. این گروه‌های عاملی عبارت بودند از گروه متیل، گروه متیلن، گروه عاملی الکل نوع اول  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ، گروه عاملی الکل نوع دوم  $\text{CHOH}$ ، گروه عاملی الکل نوع سوم  $-\text{C}(\text{OH})_3$ ، گروه عاملی کربونیل در کتون‌ها  $\text{C}=\text{O}$  و گروه عاملی کربوکسیل در اسیدهای آلی  $\text{COOH}$ . به این ترتیب هر سیال آلی مورد مطالعه به صورت مخلوطی فرضی از گروه‌های تشکیل دهنده‌اش در نظر گرفته شده است. این تقریب اگرچه برای گروه‌های موجود در طول زنجیر منطقی نیست اما برای سایر گروه‌های همسایه صحیح است. اما با توجه به اینکه تعداد برهم‌کنش‌های بین هر گروه با گروه‌های همسایه نسبت به برهم‌کنش‌های هر گروه با گروه‌های مجاورش در طول زنجیر بسیار بیشتر است، توزیع به صورت تصادفی در نظر گرفته شده است. بنابراین اگر در دمای  $T$  و فشار  $p$  دانسیته‌ی مولی سیال  $\rho$  باشد، دانسیته‌ی کل گروه‌ها در مخلوط فرضی  $n\rho$  خواهد بود که  $n$  تعداد گروه‌های عاملی سازنده‌ی موجود در مولکول می‌باشد. سپس طبق تقریب تک سیال وان دروالس، معادله‌ی LIR برای این مخلوط فرضی به کار گرفته شده است.

$$\left(\frac{p}{n\rho RT} - 1\right) / n^2 \rho^2 = A_m + B_m n^2 \rho^2 \Rightarrow \left(\frac{Z}{n} - 1\right) / \rho^2 = n^2 A_m + n^4 B_m \rho^2 \quad (37-1)$$

که در این معادله  $A_m$  و  $B_m$  پارامترهای معادله به ازای یک گروه کربنی می‌باشند. با استفاده از مدلی که برای استخراج معادله به کار رفته است، وابستگی دمایی این پارامترها به صورت زیر به دست آمده است:

$$A_m = \frac{a_1}{RT} + a_2 \quad (38-1)$$

$$B_m = \frac{b_1}{RT} + b_2 \quad (39-1)$$

با تعریف دو پارامتر  $A' = A_m n^2$  و  $B' = B_m n^4$  معادله‌ی (۳۷-۱) به فرم کلی زیر در آمده که به آن قاعده‌ی همدمای خطی اصلاح شده (MLIR) گفته می‌شود:

$$\left(\frac{Z}{n} - 1\right)v^2 = A' + B'\rho^2 \quad (۴۰-۱)$$

خطی بودن نمودار  $(Z/n - 1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای هر همدمای ترکیبات آلی چگال نامبرده، مورد بررسی و تایید قرار گرفته است. همچنین مقادیر  $a_1$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای ترکیبات مورد مطالعه تعیین و در جدولی گزارش شده است [۲۴]. در مرحله‌ی بعد پارامترهای این معادله‌ی حالت با استفاده از روش سهم گروه‌ها پیش‌بینی گردیده است، برای تعیین سهم دو گروه متیل (۱) و متیلن انتهایی (۲) (گروه‌های متیلنی که فقط از یک طرف به گروه متیلن دیگری متصل می‌باشد) از دو ترکیب پایه‌ی پروپان و  $n$ -بوتان استفاده شده است. برای این منظور با استفاده از تقریب توزیع تصادفی و با توجه به اینکه قبلاً وابستگی پارامترهای معادله‌ی حالت LIR به ترکیب سیستم در مخلوط به‌دست آمده بود [۲۲] و با داشتن مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیبات پایه‌ی فوق و حل دو معادله‌ی دو مجهولی (۱-۴۱) و (۱-۴۲)، سهم گروه‌های متیل و متیلن انتهایی در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  تعیین شده است.

$$\begin{cases} (B_m)_{\text{Propane}} = \left(\frac{2}{3}\sqrt{B_{11}} + \frac{1}{3}\sqrt{B_{22}}\right)^2 \\ (B_m)_{n\text{-Bu tane}} = \left(\frac{2}{4}\sqrt{B_{11}} + \frac{2}{4}\sqrt{B_{22}}\right)^2 \end{cases} \quad (۴۱-۱)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{\text{Propane}} = \left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}}\right)^2 \\ \left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{n\text{-Bu tane}} = \left(\frac{2}{4}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{4}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}}\right)^2 \end{cases} \quad (۴۲-۱)$$

که در آن  $A_{11}$  و  $B_{11}$  به ترتیب سهم گروه‌های متیل در  $A_m$  و  $B_m$  و  $A_{22}$  و  $B_{22}$  به ترتیب سهم گروه‌های متیلن انتهایی در  $A_m$  و  $B_m$  می‌باشد.

برای تعیین سهم گروه‌های متیلن میانی (۳) (گروه‌های متیلنی که از دو طرف به دو گروه متیلن متصل باشند) در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  از ترکیب پایه‌ی سیکلوهگزان استفاده شده است. به این ترتیب که مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  سیکلوهگزان همان سهم گروه متیلن میانی در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  یعنی  $A_{33}$  و  $B_{33}$  در نظر گرفته شده است و این ترکیب فقط از یک نوع گروه عاملی تشکیل شده است.

برای تعیین سهم گروه  $\text{-CH}_2\text{OH}$  در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  یعنی  $A_{44}$  و  $B_{44}$  از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب پایه‌ی ۱-پنتانول و حل معادلات یک مجهولی (۴۳-۱) و (۴۴-۱) استفاده شده است.

$$(B_m)_{1\text{-pentanol}} = \left( \frac{1}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{44}} \right)^2 \quad (43-1)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentanol}} = \left( \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{44}}{B_{44}}} \right)^2 \quad (44-1)$$

که در این معادله‌ها، ضرایب  $\frac{1}{5}$ ،  $\frac{2}{5}$ ،  $\frac{1}{5}$  و  $\frac{1}{5}$  به ترتیب کسر مولی گروه‌های متیل، متیلن انتهایی، متیلن میانی و  $\text{-CH}_2\text{OH}$  در ۱-پنتانول می‌باشند.

به‌طور مشابه در الکل‌های نوع دوم، سهم گروه عاملی  $\text{>CHOH}$  در پارامترهای MLIR یعنی  $A_{55}$  و  $B_{55}$  با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب پایه‌ی ۲-پنتانول و حل معادلات (۴۵-۱) و (۴۶-۱) تعیین گردیده است:

$$(B_m)_{2\text{-pentanol}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{55}} \right)^2 \quad (45-1)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-pentanol}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{55}}{B_{55}}} \right)^2 \quad (46-1)$$

که کسر مولی گروه‌های متیل، متیلن انتهایی و  $\text{>CHOH}$  در ۲-پنتانول به ترتیب  $\frac{2}{5}$ ،  $\frac{2}{5}$  و  $\frac{1}{5}$  می‌باشد.



در الکل‌های نوع سوم نیز، سهم گروه عاملی  $\text{-COH}$  در پارامترهای MLIR یعنی  $A_{66}$  و  $B_{66}$  با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب پایه‌ی ترشیو- بوتانول و حل معادلات (۴۷-۱) و (۴۸-۱) به‌دست آمده است:

$$(B_m)_{t\text{-BuOH}} = \left( \frac{3}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{4} \sqrt{B_{66}} \right)^2 \quad (47-1)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{t\text{-BuOH}} = \left( \frac{3}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A_{66}}{B_{66}}} \right)^2 \quad (48-1)$$

که ضرایب  $\frac{1}{4}$  و  $\frac{3}{4}$  به ترتیب کسر مولی گروه‌های متیل و  $\text{-COH}$  در t-BuOH می‌باشند.

در کتون‌ها، سهم گروه عاملی  $\text{>C=O}$  در پارامترهای MLIR یعنی  $A_{77}$  و  $B_{77}$  با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب پایه‌ی ۲- پنتانول و حل معادلات (۴۹-۱) و (۵۰-۱) به‌دست آمده است:

$$(B_m)_{2\text{-pen tanone}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{77}} \right)^2 \quad (49-1)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-pen tanone}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{77}}{B_{77}}} \right)^2 \quad (50-1)$$

که ضرایب، کسر مولی سه گروه مختلف موجود در ۲-پنتانول را نشان می‌دهد.

بررسی مشابهی نیز برای پیش‌بینی پارامترهای معادله‌ی حالت MLIR برای ۱-کربوکسیلیک اسیدها با استفاده از روش سهم گروه‌ها انجام شده است. در این ترکیبات سهم گروه عاملی  $\text{-COOH}$  با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای ۱-پنتانوئیک اسید و حل معادلات (۵۱-۱) و (۵۲-۱) به‌دست آمده است:

$$(B_m)_{1\text{-pen tanoic acid}} = \left( \frac{1}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{88}} \right)^2 \quad (51-1)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pen tanoic acid}} = \left( \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{88}}{B_{88}}} \right)^2 \quad (52-1)$$

که ضرایب، کسر مولی چهار گروه مختلف موجود در ۱-پنتانوئیک اسید می‌باشند.

براساس روش ارائه شده، با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  هشت ترکیب پایه، سهم گروه‌های سازندهی ترکیبات آلی چگال متنوعی از نوع آلکان‌ها، الکل‌ها، کتون‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک در پارامترهای معادله‌ی حالت MLIR و سپس مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای آن‌ها محاسبه شده است. در مرحله‌ی بعد با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  دانسیته‌ی این ترکیبات بر حسب فشار با متوسط خطای نسبی کمتر از ۱٪ پیش‌بینی شده است. لازم به تذکر است که برای محاسبه‌ی  $A_m$  و  $B_m$  هشت ترکیب پایه، مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  در جدول (۱-۱) گزارش شده است تا بتوان به کمک این مقادیر و روابط (۱-۳۸) و (۱-۳۹)، کمیت‌های  $A_m$  و  $B_m$  را در هر دمایی محاسبه نمود.

جدول ۱-۱- مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای ترکیبات پایه‌ی پروپان،  $n$ -بوتان، سیکلوهگزان، ۱-پنتانول، ۲-پنتانول،

$t$ -بوتان، ۲-پنتانول و ۱-پنتانوئیک اسید.

سیال	$(b_1 / R) \times 10^4 /$ $L^4 \text{mol}^{-4}$	$b_2 \times 10^7 /$ $L^4 \text{mol}^{-4}$	$(a_1 / R) /$ $L^2 \text{mol}^{-2} \text{K}$	$a_2 \times 10^4 /$ $L^2 \text{mol}^{-2}$
پروپان	۳/۳۳۰	۴/۶۷۷	-۰/۹۸۲	۶/۰۵۷
$n$ -بوتان	۲/۸۳۰	۱/۸۱۰	-۰/۹۱۱	۶/۵۷۰
سیکلوهگزان	۱/۶۰۰	۱/۳۲۳	-۰/۵۳۲	۰/۲۴۵۸
۱-پنتانول	۳/۵۵۹	۱/۶۰۵	-۱/۱۳۹	۴/۷۵۹
۲-پنتانول	۴/۹۱۴	-۳/۴۷۳	-۱/۵۸۲	۲/۱۲۴
$t$ -بوتان	۳/۲۸۵	۵/۲۶۴	-۱/۰۹۸	۲/۲۸۹
۲-پنتانول	۳/۵۴۹	-۰/۳۲۹	-۱/۲۰۷	۱۰/۶۲۴
۱-پنتانوئیک اسید	۳/۸۶۰	-۰/۰۶۴۸	-۱/۱۹۱	۸/۱۸۲

## فصل دوم

# روش سهم گروه و کاربردهای آن

## مقدمه

در بررسی سیستم‌های مختلف از جمله سیستم‌های شیمیایی، بیوشیمیایی و طبیعی، دانستن خواص مختلف فیزیکی و شیمیایی مواد خالص و یا مخلوط‌ها تحت شرایط خاص لازم است. اما همیشه یافتن مقادیر تجربی معتبر برای خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مواد در شرایط مختلف دما و فشار، خصوصاً از منابع علمی امکان‌پذیر نیست. علاوه بر این، اندازه‌گیری تجربی این خواص مشکل بوده و به صرف هزینه و وقت زیادی نیاز دارد. از طرف دیگر، تا به این خواص نیازی نباشد، اندازه‌گیری آن‌ها انجام نمی‌گیرد. به همین دلیل در طراحی صنعتی، وجود روش‌های ساده و کارآمد برای پیش بینی خواص مواد از روی ساختار مولکولی آن‌ها ضروری است. یکی از معتبرترین و در عین حال ساده‌ترین روش‌های پیش بینی ارائه شده در مراجع علمی، روش سهم گروه‌ها می‌باشد که به‌طور گسترده‌ای در پیش بینی خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مواد به‌کار می‌رود [۲۵]. این روش به رابطه‌ی جمع‌پذیری گروه‌ها<sup>۱</sup> نیز معروف است [۲۶]. مبنای ایجاد و توسعه‌ی هر روش سهم گروه شامل دو مرحله است:

در مرحله‌ی اول، خواص مواد شناخته شده به ساختار شیمیایی آن‌ها مرتبط می‌گردد تا گروه‌های اصلی در این مواد، شناسایی شده و مقادیر جمع‌پذیری مولی<sup>۲</sup> آن‌ها مشخص شود. در مرحله‌ی دوم، سهم یک گروه مشخص در یک مولکول با تمام مولکول‌ها یکسان در نظر گرفته می‌شود. از این رو می‌توان خواص یک ماده‌ی جدید را از جمع مستقیم مقادیر جمع‌پذیری مولی گروه‌های شیمیایی تشکیل‌دهنده‌ی ترکیب، پیش‌بینی نمود [۲۷].

اکثر این روش‌ها تجربی هستند اما اطلاعات نظری راجع به سهم گروه‌ها در خواص مواد می‌تواند به عنوان راهنما در توسعه‌ی روابط سهم گروه‌ها به کار گرفته شود. باید خاطر نشان کرد که تعریف

---

<sup>1</sup> group additivity relation

<sup>2</sup> additive molar quantities

گروه‌های تشکیل‌دهنده‌ی هر ماده، یک مقوله‌ی اختیاری است. به‌طور مثال ممکن است یک نفر پیشنهاد کند که باید اتم‌های اصلی شناسایی شوند. درحالی‌که ما می‌دانیم خواص کربن در الماس نسبت به کربن در گرافیت بسیار متفاوت است. از طرف دیگر، تجربه نشان داده است که اگرچه گروه کربونیل موجود در کتون‌ها نسبت به گروه کربونیل موجود در کربوکسیلیک اسیدها خواص متفاوتی دارد اما حداقل گروه کربونیل موجود در همه‌ی کتون‌ها مشابه می‌باشد. بدیهی است که هرچه تمایز بین گروه‌ها بیشتر شود، صحت روش سهم گروه‌ها افزایش می‌یابد تا جایی که در نهایت هر ترکیب فقط شامل گروه‌های مربوط به خودش باشد [۲۶]. از روش سهم گروه در پیش بینی خواص مختلفی استفاده شده است که در ادامه به‌اختصار به چند مورد آن می‌پردازیم.

## ۲-۱- پیش‌بینی پارامترهای بحرانی

برای مشخصه‌های یک ماده‌ی خالص از جمله حجم، دما و فشار در نقطه‌ی بحرانی  $(v_c, p_c, T_c)$  که به‌طور گسترده به‌کار می‌روند، روش اندازه‌گیری تجربی برای آن‌ها وجود ندارد و از روش‌های تخمینی برای به‌دست‌آوردن مقادیر بحرانی استفاده می‌شود. روش لیدرسن<sup>۱</sup>، یکی از معروفترین روش‌ها است [۲۸]. با استفاده از این روش، زولینسکی<sup>۲</sup> و همکارانش توانستند خواص بحرانی مواد آلی را محاسبه کنند [۲۹]. پس از آن در سال ۱۹۷۲ ماثوس<sup>۳</sup>، خواص بحرانی مواد معدنی را به کمک این روش محاسبه نمود [۳۰]. در سال ۱۹۹۴ نیز کنستانتینو<sup>۴</sup> و گانی<sup>۵</sup> یک روش سهم گروه‌های جدید ارائه دادند که می‌تواند با دقت بسیار عالی، مقادیر بحرانی را برای ترکیبات آلی خالص با اندازه‌ی متوسط (تعداد کربن از ۳ تا ۶)، ترکیبات سیکلوالیفاتی یک حلقه‌ای با چند استخلاف پیش‌بینی

---

<sup>1</sup> Lydersen

<sup>2</sup> Zwolinski

<sup>3</sup> Mathews

<sup>4</sup> Constantinou

<sup>5</sup> Gani

کند [۲۵]. این گروه در سال ۲۰۰۳، کار خود را به ترکیبات پیچیده‌ی هتروسیکل و ترکیبات غیر حلقوی چند عاملی بزرگ (از ۷ تا ۶۰ اتم کربن) تعمیم دادند [۳۱].

## ۲-۱-۱- روش لیدرسن

در این روش پیش‌بینی، سهم گروه‌های ساختاری برای تخمین کمیت‌های بحرانی،  $v_c$ ،  $T_c$  و  $p_c$  به کار گرفته می‌شود. لیدرسن با معرفی کمیت‌های  $\Delta T$ ،  $\Delta v_c$  و  $\Delta p$  به ترتیب به عنوان سهم اتم‌ها یا گروهی از اتم‌های مختلف در کمیت‌های بحرانی  $v_c$ ،  $T_c$  و  $p_c$ ، روابط زیر را برای محاسبه‌ی مقادیر بحرانی ارائه داد:

$$v_c = 40 + \sum \Delta v \quad (1-2)$$

$$T_c = \frac{T_b}{0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2} \quad (2-2)$$

$$p_c = \frac{M}{(0.34 + \sum \Delta p)^2} \quad (3-2)$$

حجم، دما و فشار بحرانی به ترتیب بر حسب سانتی‌متر مکعب بر گرم، کلوین و اتمسفر می‌باشد. مقادیر  $\Delta$  سهم اتم‌ها یا گروهی از اتم‌های مختلف، در جدول لیدرسن موجود است. برای به کارگیری این روش علاوه بر سهم گروه‌ها در کمیت‌های بحرانی به دو مقدار نقطه‌ی جوش نرمال،  $T_b$  و وزن مولکولی  $M_i$  نیاز داریم. مقدار خطای محاسبه‌ی  $T_c$  با استفاده از این روش ۲-۵٪ و برای  $p_c$  و  $v_c$  ۴-۱۰٪ می‌باشد [۳۲].

## ۲-۱-۲- روش گانی

همان‌طور که قبلاً اشاره شد روش لیدرسن معروف‌ترین روشی است که برای محاسبه‌ی مقادیر بحرانی به کار می‌رود. اما مشکل روش لیدرسن این است که برای محاسبه‌ی مقادیر دمای بحرانی باید

نقطه‌ی جوش نرمال را داشته باشیم که این کمیت برای همه‌ی مواد در دسترس نیست. به‌علاوه، با وجود استفاده‌ی بسیار زیاد این روش در محاسبه‌ی مقادیر بحرانی، مخصوصاً دمای بحرانی، نتایج حاصل از آن صحت خوبی ندارد. برای غلبه بر این معایب راه‌های مختلفی ارائه گردیده که در اینجا به اختصار به چند مورد از آن‌ها اشاره می‌شود.

در سال ۱۹۸۲ فیدورس<sup>۱</sup> روشی را برای محاسبه‌ی مقادیر بحرانی ارائه داد که فقط بر مبنای ساختار مولکولی ماده بود [۳۳]. پس از او جالوکا<sup>۲</sup> و دابرت<sup>۳</sup> [۳۴] در سال ۱۹۸۶ و دابرت و بارتاکویتس<sup>۴</sup> [۳۵] در سال ۱۹۸۹ نوع دیگری از روش سهم گروه‌ها را ارائه کردند که در آن از انواع گروه‌های عاملی استفاده می‌شد [۳۶]. روش‌های دیگری هم ارائه شدند که برخی از آن‌ها به دلیل پیچیدگی روابط و برخی دیگر به‌خاطر محدودیت دامنه‌ی کاربرد، چندان مورد توجه قرار نگرفتند. سرانجام گانی و همکارانش توانستند روش جامع و کاملی ارائه دهند که هم دقت بالایی داشته باشد و هم سریع و ساده باشد [۳۷]. در این روش می‌توان با استفاده از ساختار مولکولی ترکیب، نقطه‌ی جوش نرمال، نقطه‌ی ذوب نرمال، فشار بحرانی، دمای بحرانی و حجم بحرانی همچنین آنتالپی تبخیر استاندارد و... را پیش‌بینی نمود. گانی ساختار مولکولی هر ترکیب را به‌صورت مجموعه‌ای از دو نوع گروه عاملی<sup>۵</sup> در نظر گرفت: گروه‌های عاملی مرتبه‌ی اول<sup>۶</sup> و گروه‌های عاملی مرتبه‌ی دوم<sup>۷</sup>. گروه‌های عاملی مرتبه‌ی اول همان گروه‌های مشخصه‌ی مولکول‌ها هستند به‌طوری‌که می‌توان هر مولکول

را

به‌صورت مخلوطی از این گروه‌های عاملی نوع اول در نظر گرفت مانند گروه‌های متیل، متیلن و ....

گروه‌های عاملی مرتبه‌ی دوم دارای دو یا چند گروه عاملی نوع اول هستند که می‌توانند باهم به‌صورت

---

<sup>1</sup> Fedores

<sup>2</sup> Jalowka

<sup>3</sup> Daubert

<sup>4</sup> Bartakovits

<sup>5</sup> functional group

<sup>6</sup> first order functional group

<sup>7</sup> second order functional group



یک واحد ساختمانی<sup>1</sup> در نظر گرفته شوند. مثل گروه ایزوبوتیل یا ترشیوبوتیل و... [۲۵]. در سال ۲۰۰۳ این کار به ترکیبات پیچیده‌ی هتروسیکل و ترکیبات غیر حلقوی چند عاملی بزرگ (تعداد کربن از ۷ تا ۶۰) تعمیم داده شد [۳۱]. برای این منظور گروه‌های عاملی جدیدی به نام گروه‌های عاملی مرتبه‌ی سوم معرفی گردید که این گروه‌ها شامل قطعات مولکولی موجود در این ترکیبات بودند. با استفاده از سهم این سه گروه عاملی، معادله‌ی (۲-۴) برای پیش بینی هر خاصیت  $x$  ارائه شد:

$$F(x) = \sum_i N_i C_{1i} + w \sum_j M_j D_{2j} + z \sum_k O_k E_{3k} \quad (4-2)$$

که در آن  $C_{1i}$  سهم گروه مرتبه‌ی اول نوع  $i$ ، به تعداد  $N_i$ ، سهم گروه مرتبه‌ی دوم نوع  $j$  به تعداد  $M_j$  و  $E_{3k}$  سهم گروه مرتبه‌ی سوم نوع  $k$  به تعداد  $O_k$  می‌باشد. ثابت‌های  $w$  و  $z$  در تخمین مرتبه‌ی اول برابر صفر هستند، در تخمین مرتبه‌ی دوم به ترتیب برابر یک و صفر می‌باشند و در تخمین مرتبه‌ی سوم هر دوی آن‌ها برابر یک هستند.  $F(x)$  هم تابعی ساده از خاصیت مورد نظر  $x$  است و انتخاب آن براساس شرایط زیر می‌باشد:

۱- تابع باید جمع پذیری سهم‌های  $C_{1i}$ ،  $D_{2j}$  و  $E_{3k}$  را نشان دهد.

۲- تابع باید بهترین تطابق ممکن را با داده‌های تجربی داشته باشد.

۳- تابع باید خاصیت برون‌یابی داشته باشد تا بتواند در دامنه‌ی وسیعی به کار رود.

با توجه به این شرایط، عبارت‌های زیر برای پیش‌بینی هر یک از مقادیر بحرانی ارائه شدند:

$$\exp\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \sum_i N_i C_{1i} + w \sum_j M_j D_{2j} + z \sum_k O_k E_{3k} \quad (5-2)$$

$$(P_c - P_{ci})^{-0.5} - p_{c2} = \sum_i N_i C_{1i} + w \sum_j M_j D_{2j} + z \sum_k O_k E_{3k} \quad (6-2)$$

$$v_c - v_{c0} = \sum_i N_i C_{1i} + w \sum_j M_j D_{2j} + z \sum_k O_k E_{3k} \quad (7-2)$$

<sup>1</sup> building block

که در این عبارت‌ها  $v_{c0}, P_{c2}, P_{c1}, T_{c0}$  پارامترهای تنظیم‌پذیر هستند که مقادیر آن‌ها در جدول (۲-۲) آمده است.

جدول ۲-۱- مقادیر پارامترهای تنظیم‌پذیر در معادله‌های (۲-۵) تا (۲-۷)

$T_{c0} / K$	$p_{c1} / \text{bar}$	$p_{c2} / \text{bar}^{-0.5}$	$v_{c0} / m^3.kmol^{-1}$
۱۸۱/۱۲۸	۱/۳۷۰۵	۰/۱۰۰۲۲۰	-۰/۰۰۴۳۵۰

## ۲-۲- پیش‌بینی نقطه جوش نرمال

نقطه‌ی جوش نرمال یکی از خواص فیزیکی است که می‌توان به‌آسانی آن را اندازه‌گیری کرد. به‌همین دلیل برای اکثر ترکیبات شیمیایی شناخته شده است. اما زمانی که داده‌های تجربی در دسترس نباشد، به‌خصوص مواقعی که ماده‌ی جدیدی سنتز می‌شود، یا ماده‌ای حساس به گرما بوده و در نقطه‌ی جوش تجزیه شود، باید به سراغ روشی برای پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال رفت، زیرا در غیر این صورت اندازه‌گیری با مشکل مواجه می‌شود. در این شرایط مدل‌های ریاضی می‌توانند برای پیش‌بینی نقطه جوش نرمال مورد استفاده قرار گیرند. روش سهم گروه‌ها به‌عنوان روشی ساده و کارآمد در پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال مورد توجه قرار می‌گیرد. در ادامه به چند روش برای پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال به‌طور مختصر اشاره می‌شود.

### ۲-۲-۱- روش جوباک

اولین بار جوباک<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۴، روش سهم گروه‌ها را برای پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال به‌کار برد. جوباک در این روش نقطه‌ی جوش نرمال را فقط بر اساس ساختار مولکولی ترکیب، پیش‌بینی نمود. او از همان گروه‌های مورد استفاده‌ی لیدرسن برای پیش‌بینی مقادیر بحرانی [۳۰] و چند گروه

<sup>1</sup> Joback

عاملی دیگر استفاده کرد و سپس سهم گروه‌ها را در نقطه‌ی جوش نرمال تعیین و گزارش نمود. معادله‌ی ارائه شده‌ی وی به صورت زیر است [۳۸]:

$$T_{bj} = 198.0 + \sum_i \delta_i \quad (8-2)$$

که در آن  $T_{bj}$ ، نقطه‌ی جوش نرمال برحسب کلوین است و  $\delta_i$  سهم گروه‌های مختلف در نقطه‌ی جوش نرمال می‌باشد. متوسط درصد خطای نسبی این روش در پیش‌بینی نقطه جوش نرمال ۳/۶٪ است [۳۹].

### ۲-۲-۲- پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال به وسیله‌ی روش گانی

معادله‌ای که گانی برای پیش‌بینی نقطه‌ی جوش نرمال ارائه داد به صورت زیر است:

$$T_b = 204.359 \times \ln \left| \sum v_k (\Delta T_b)_k \right| \quad (9-2)$$

که در آن  $T_b$ ، نقطه‌ی جوش نرمال بر حسب کلوین و  $(\Delta T_b)_k$ ، سهم گروه عاملی نوع  $k$  به تعداد  $v_k$  در نقطه‌ی جوش نرمال می‌باشد. گانی و همکارانش  $v_k$  را برای ۷۸ گروه عاملی مختلف محاسبه کردند و داده‌های به دست آمده را در جدولی گزارش نمودند. متوسط درصد خطای نسبی برای پیش-بینی نقطه‌ی جوش نرمال با استفاده از این روش، ۴/۱٪ است [۳۹].

### ۲-۲-۳- روش یالکووسکی

یالکووسکی<sup>۱</sup> و سانقوی<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۶ روش سهم گروه جدیدی را برای تخمین  $T_b$  ارائه کردند

که در آن نقطه‌ی جوش نرمال از نسبت  $\Delta H_b$  به  $\Delta S_b$  محاسبه می‌شود [۴۰].

آن‌ها رابطه‌ی (۲-۱۰) را برای محاسبه‌ی  $\Delta S_b$  ارائه نمودند:

<sup>1</sup> Yalkowsky

<sup>2</sup> Sanghvi

$$\Delta S_b = 87 + 0.35(\tau) + 15(HBP) \quad (10-2)$$

در رابطه‌ی (۱۰-۲)،  $\tau$  پارامتر انعطاف پذیری است که توسط رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\tau = (sp^3 + 0.5sp^2 + 0.5ring - 1) \quad (11-2)$$

در رابطه‌ی فوق  $sp^3$  و  $sp^2$  به ترتیب تعداد کربن با هیبرید  $sp^3$  و  $sp^2$  است چون کربن با هیبرید  $sp$  انعطاف پذیر نیست در نظر گرفته نمی‌شود و  $ring$  هم تعداد حلقه می‌باشد. همچنین ترکیبات با  $\tau$  منفی صفر فرض می‌شوند.  $HBP$  نیز به صورت زیر تعریف می‌شود که تاثیر پیوند هیدروژنی با هیدروژن‌های متفاوت را نشان می‌دهد:

$$HBP = \sqrt{((\neq OH) + (\neq COOH) + 0.0625(\neq NH))} \quad (12-2)$$

که در آن علامت  $\neq$ ، تعداد گروه آلیفاتیک و آروماتیک است.

به علاوه، آنتالپی جوش در روش سهم گروه ارائه شده، نیز به صورت زیر می‌باشد:

$$\Delta H_b = \sum n_i b_i \quad (13-2)$$

که در آن  $n_i$  تعداد گروه  $i$  موجود در ترکیب و  $b_i$  سهم آنتالپی جوش گروه  $i$  است. در این روش ۱۳۲۲ ترکیب برای تعیین  $b_i$  برای ۱۳۲ گروه مختلف به کار برده شده است. میانگین خطای مطلق این روش برای پیش‌بینی  $T_b$  برابر با ۲/۳٪ گزارش شده است.

## ۲-۳- پیش‌بینی دانسیته‌ی مایعات خالص

دانسیته‌ی مایع، از پارامترهای مهم برای محاسبات انتقال جرم و انتقال گرما در طراحی فرایندهای شیمیایی است. با وجودی که داده‌های تجربی دقیق‌اند، اما تهیه‌ی داده‌های تجربی برای دانسیته‌ی همه‌ی مایعات بسیار مشکل است. در نتیجه روش‌های مختلفی برای پیش‌بینی دانسیته‌ی مایعات پیشنهاد شده است. هر چند این روش‌ها در پیش‌بینی دانسیته بسیار موفق هستند اما لازمی استفاده از این روش‌ها داشتن خواص فیزیکی دیگر از جمله، فشار بخار و خواص بحرانی و همچنین انجام

عملیات ریاضی پیچیده می‌باشد. بنابراین لازم است روش پیش‌بینی ساده‌ای برای دانسیته‌ی مایعات در صنایع شیمیایی ارائه شود. در اینجا نیز، اهمیت روش سهم گروه‌ها به عنوان روش‌های قدرتمند برای پیش‌بینی دانسیته‌ی مایعات آشکار می‌گردد. به وسیله‌ی روش سهم گروه‌ها می‌توان خیلی ساده و سریع و با دقت بیشتر، دانسیته را از روی ساختار مولکولی ترکیب تخمین زد. در این بخش به معرفی چند روش برای محاسبه‌ی دانسیته‌ی مایعات بر مبنای سهم گروه‌ها می‌پردازیم.

## ۲-۳-۱ روش حجم سهم گروه<sup>۱</sup> (GCVOL) و روش‌های توسعه‌یافته‌ی آن

در سال ۱۹۹۱ البرو<sup>۲</sup> و همکارانش معادله‌ی (۲-۱۴) را برای محاسبه‌ی دانسیته‌ی مایعات ارائه کردند [۴۱]:

$$\rho = \frac{MW}{v} = \frac{MW}{\sum n_i \Delta v_i} \quad (14-2)$$

که در آن  $MW$  وزن مولکولی و  $v$  حجم مولکولی است که به وسیله جمع زدن روی حجم مولی گروه‌ها محاسبه می‌شود و  $n_i$  تعداد گروه  $i$  موجود در ترکیب می‌باشد. سپس معادله‌ای را برای وابستگی دمایی حجم مولی گروه‌ها،  $\Delta v_i$  به دما ارائه نمودند:

$$\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (15-2)$$

که در آن  $T$  دما بر حسب کلونین و  $\Delta v_i$ ، حجم مولی گروه‌ها بر حسب  $cm^3 \times mol^{-1}$  می‌باشد. در این روش پارامترهای  $A_i$  و  $B_i$  و  $C_i$  برای ۳۶ گروه متفاوت از ترکیبات آلی گوناگون مثل هیدروکربن‌های غیر حلقوی، آلکان‌ها، ترکیبات آروماتیک، آلکن‌ها، الکل‌ها، کتون‌ها، آلدئیدها، اترها، استرها و کلریدها، تعیین و نتایج در جدولی گزارش گردید.

<sup>1</sup> Group contribution volume

<sup>2</sup> Elbro

در سال ۱۹۹۴ با تعریف ۶ گروه جدید روش GCVOL به الکل‌های نوع سوم، آلکین‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، آلن‌ها، سیکلوهگزان و سیکلوپنتان تعمیم داده شد و مقدار پارامترهای  $A_i$  و  $B_i$  و  $C_i$  برای هر یک از آن‌ها به دست آمد [۴۲].

همچنین در سال ۲۰۰۳، کریستین<sup>۱</sup> و جرجن<sup>۲</sup> این روش را بازنگری کرده و آن را توسعه دادند [۴۳]. آن‌ها ترکیبات جدیدی شامل برمیدها، فلوریدها، یدیدها، سیکلوبوتان و سیکلوپروپان، تیول‌ها و سولفیدها، سولفات‌ها، آمین‌ها، ترکیبات نیترو و نیتریل را نیز به مواد قبلی اضافه نموده و پارامترهای  $A_i$  و  $B_i$  و  $C_i$  را برای آن‌ها به دست آوردند. در این روش ۱۰۴۰ ترکیب برای به دست آوردن پارامترهای ۶۰ گروه جدید به کار برده شد و متوسط خطای نسبی در پیش‌بینی دانسیته برحسب دما برای این مواد ۱/۵٪ گزارش گردید.

## ۲-۳-۲- پیش‌بینی دانسیته‌ی انواع مایعات آلی

یک گروه تایوانی در سال ۱۹۹۰ روش سهم گروهی را برای پیش‌بینی دانسیته‌ی مایعات آلی برحسب دما ارائه کردند [۴۴]. آن‌ها دریافتند که نمودار دانسیته‌ی ترکیبات آلی خطی مانند آلکان-های خطی، آمین‌های خطی، الکل‌های خطی و ... برحسب تعداد اتم کربن موجود در ترکیب،  $n$ ، یک نمودار خطی نیست. نمودار غیرخطی نشان می‌داد که سهم گروه متیلن در هر سری از این ترکیبات، به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای متفاوت است. اما زمانی که نمودار حاصل ضرب دانسیته‌ی هر مایع در جرم مولکولی آن،  $\rho \cdot M$ ، را برحسب تعداد اتم کربن رسم کردند نمودار خطی به دست آمد که این نمودار خطی نشان دهنده‌ی یکسان بودن سهم گروه متیلن در تمام ترکیبات آلی است. در نتیجه آن‌ها مقدار  $\rho \cdot M$  را برای توسعه‌ی روش سهم گروه‌ها جهت پیش‌بینی دانسیته‌ی مایعات آلی به کار بردند.

<sup>1</sup> Christian

<sup>2</sup> Jorgen

در مدل آن‌ها، مقدار  $\rho \cdot M$ ، بر حسب دما به صورت یک تابع چند جمله‌ای تا مرتبه‌ی سوم بسط

داده شد:

$$\rho \cdot M = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (16-2)$$

که  $A, B, C$  و  $D$  ثابت هستند. سپس روش سهم گروه‌ها برای تعیین ثابت‌های این معادله به کار گرفته

شد برای این کار، آن‌ها معادله‌ی (۲-۱۶) را بر حسب مجموع سهم گروه‌ها به صورت معادله‌ی (۲-۱۷)

نوشتند:

$$\rho \cdot M = \sum_i N_i (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3) \quad (17-2)$$

در معادله‌ی فوق،  $A_i, B_i, C_i$  و  $D_i$  سهم‌های مربوط به هر گروه  $i$  در ثابت‌های  $A, B, C$  و  $D$  هستند.

همچنین برای برخی از ترکیبات خاص مانند حلقه‌های آلیفاتیک، تصحیحی در معادله‌ی (۲-۱۷)

اعمال کردند:

$$\rho \cdot M = \sum_i N_i (A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3) + \Delta Q \quad (18-2)$$

که  $\Delta Q$  طبق معادله‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \Delta D \cdot T^3 \quad (19-2)$$

$\Delta A, \Delta B, \Delta C$  و  $\Delta D$  ثابت‌های تصحیح هستند.

برای تعیین ثابت‌های معادلات (۲-۱۷) و (۲-۱۹) ابتدا داده‌های تجربی را برای ۹۳۸ ترکیب آلی جمع

آوری کرده و ۴۹ گروه عاملی را در این ترکیبات شناسایی کردند. سپس مقدار ثابت‌ها را برای این

گروه‌های عاملی تعیین و در جدولی گزارش نمودند. با استفاده از این مقادیر و داشتن سهم گروه‌های

جرم مولکولی ماده‌ی مورد نظر، بدون آنکه به خاصیت فیزیکی دیگری نیاز باشد، می‌توان دانسیته را با

روش ارائه شده در هر دمایی پیش‌بینی کرد. متوسط انحراف مطلق برای پیش‌بینی دانسیته‌ی ۹۴۵

ماده‌ی آلی مختلف برابر ۰/۹۷ درصد می‌باشد. این روش بسیار ساده و سریع است و از صحت خوبی

برخوردار است.

## ۲-۳-۳- روش گیرولامی

گیرولامی<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۴ معادله‌ی (۲-۲) را برای محاسبه‌ی دانسیته برحسب دما ارائه دادند [۴۵]:

$$d = \frac{M}{5 \cdot v_s} \quad (20-2)$$

که در این معادله  $M$  جرم مولکولی و  $d$  دانسیته برحسب  $\frac{g}{cm^3}$  است و  $v_s$  طبق معادله‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$v_s = \sum_i v_i \quad (21-2)$$

که در آن  $v_i$  حجم نسبی است و مقادیر آن برای اتم‌های مختلف در جدول (۲-۲) گزارش شده است. طبق این روش ضرایبی را برای برخی ترکیبات به این صورت به دانسیته می‌افزاییم: برای الکل، گروه کربوکسی، گروه آمین نوع اول یا دوم، آمید و سولفوکسید باید ۱۰٪ به ازاء هر گروه به دانسیته‌ی محاسبه شده بالا افزوده شود. برای سولفون ۲۰٪ و برای حلقه‌های فشرده به ازاء هر حلقه ۷/۵٪ به دانسیته افزوده شود. خطای این روش  $g/cm^3$  ۰/۰۴۹ می‌باشد.

جدول (۲-۲): مقدار حجم‌های نسبی برای اتم‌های مختلف در روش گیرولامی

---

<sup>1</sup> Girolami



عنصر	حجم نسبی $V_i$
هیدر وژن	۱
لیتیم تا فلئور	۲
سدیم تا کلر	۴
پتاسیم تا برم	۵
روبییدیم تا ید	۷/۵
سزیم تا بیسموت	۹

### ۲-۳-۴ - پیش‌بینی دانسیته‌ی پلیمرها بر حسب دما

سهم گروه دیگری توسط فردن‌اسلاند<sup>۱</sup> و همکارانش برای پیش‌بینی دانسیته‌ی حلال‌ها و پلیمرهای آمورف بر حسب دما ارائه شد [۴۴]. آن‌ها مدل ساده‌ای را برای پیش‌بینی حجم مولی مایعات به صورت زیر پیشنهاد کردند:

$$v = \sum_i n_i \Delta v_i \quad (22-2)$$

در معادله‌ی فوق،  $n_i$  تعداد گروه‌های نوع  $i$ ،  $\Delta v_i$  حجم مولی گروه  $i$  است. وابستگی دمایی  $\Delta v_i$  از تابع چندجمله‌ای ساده‌ای به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta v_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad (23-2)$$

که  $A_i$ ،  $B_i$  و  $C_i$  پارامترهای حجم مولی گروه‌های مختلف را نشان می‌دهد. گستره‌ی دمایی قابل قبول برای حلال‌ها بین نقطه‌ی ذوب و نقطه‌ی جوش است و برای پلیمرهای آمورف بین دمای انتقال شیشه‌ای و دمای تخریب پلیمر می‌باشد. با استفاده از داده‌های تجربی، مقادیر پارامترهای حجم مولی ۳۶ گروه عاملی مختلف ( $A_i$ ،  $B_i$ ،  $C_i$ ) تعیین و در جدولی گزارش شد. با استفاده از این روش می‌توان

<sup>1</sup> Fredenslund

دانسیتتهی حلال‌ها حتی حلال‌های بسیار قطبی را بر حسب دما با خطای نسبی حدود ۱٪ و دانسیتهی پلیمرهای آمورف بر حسب دما را با متوسط خطای ۲/۷٪ پیش‌بینی کرد.

## ۴-۲- کاربردهای دیگر روش سهم گروه‌ها

می‌توان از روش سهم گروه‌ها برای پیش‌بینی ویسکوزیتهی مایعات آلی بر حسب دما [۴۶]، گرمای تبخیر [۴۷-۴۹]، حدود اشتعال پذیری [۵۰]، فشار بخار مایعات [۵۱] و کشش سطحی مایعات آلی [۵۲] استفاده نمود.

## فصل سوم

تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آلکیل آمین  
های نوع اول با استفاده از روش سهم گروه‌ها

## مقدمه

هدف از این فصل تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آلکیل آمین‌های نوع اول و تعیین پارامترهای معادله‌ی حالت LIR براساس روش سهم گروه‌ها برای این ترکیبات است. سپس چگونگی محاسبه‌ی دانسیته‌ی این مواد برحسب دما و فشار با استفاده از معادله‌ی حالت جدید و روش سهم گروه‌ها ارائه می‌گردد. استفاده از این روش آسان است و به اطلاعات بسیار اندکی برای پیش‌بینی داده‌های  $pVT$  نیاز دارد.

### ۳-۱- انحراف از رفتار خطی LIR برای آلکیل آمین‌های نوع اول

همان‌طور که در بخش (۶-۱) شرح داده شد در قاعده‌ی همدمای خطی (LIR) که بر مبنای مفهوم پتانسیل جفت موثر استخراج شده است، شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت موثر مانند جفت منزوی به‌صورت لنارد- جونز (۱۲،۶) در نظر گرفته شده است. با این تفاوت که پارامترهای این تابع در منطقه‌ی چگال ( $\rho > \rho_B$ ، که  $\rho_B$  دانسیته‌ی بویل است)، بر خلاف پارامترهای تابع پتانسیل جفت منزوی، به حالت ترمودینامیکی سیستم وابسته می‌باشد. در بخش (۶-۱) نشان داده شد که چون این تابع پتانسیل به‌طور کیفی برای ذرات متقارن کروی مناسب است برای ذرات نامتقارنی مثل آلکان‌های خطی، الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، کتون‌ها و ۱-کربوکسیلیک اسیدها انحراف از رفتار خطی معادله‌ی LIR وجود دارد. چون مولکول آلکیل آمین‌ها نیز نامتقارن است انتظار می‌رود این انحراف از رفتار خطی معادله‌ی LIR برای این ترکیبات نیز مشاهده گردد. برای بررسی این موضوع، ابتدا با استفاده از داده‌های  $pVT$  تجربی برای آلکیل آمین‌های مختلف، نمودار  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای همدماهای موجود برای این سیالات رسم گردید که نتایج این بررسی در جداول (۳-۱) تا (۳-۵) گزارش شده است. نتایج موجود در این جداول حاکی از انحراف از رفتار خطی معادله‌ی LIR برای این ترکیبات است. همین امر باعث افزایش متوسط خطای نسبی در پیش‌بینی دانسیته با استفاده از این معادله می‌شود.

جدول ۳-۱- انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۱- پنتیل آمین در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده

$R^2$	$\Delta\rho / \text{molL}^{-1}$	$\Delta p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$
۰/۹۹۸۹	۸/۶۶ – ۹/۴۴	۰/۱ – ۱۴۰	۲۹۸/۱۵
۰/۹۹۸۸	۸/۵۶ – ۹/۳۸	۰/۱ – ۱۴۰	۳۰۳/۱۵
۰/۹۹۹۰	۸/۴۵ – ۹/۳۱	۰/۱ – ۱۴۰	۳۱۳/۱۵
۰/۹۹۸۸	۸/۳۵ – ۹/۲۴	۰/۱ – ۱۴۰	۳۲۳/۱۵
۰/۹۹۸۹	۸/۲۴ – ۹/۱۷	۰/۱ – ۱۴۰	۳۳۳/۱۵
۰/۹۹۸۶	۸/۱۳ – ۹/۱۱	۰/۱ – ۱۴۰	۳۴۳/۱۵
۰/۹۹۸۶	۸/۰۲ – ۹/۰۵	۰/۱ – ۱۴۰	۳۵۳/۱۵

جدول ۳-۲- انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۱- هگزیل آمین در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده

$R^2$	$\Delta\rho / \text{molL}^{-1}$	$\Delta p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$
۰/۹۹۹۲	۷/۵۷ – ۸/۲۲	۰/۱ – ۱۴۰	۲۹۸/۱۵
۰/۹۹۸۹	۷/۴۹ – ۸/۱۷	۰/۱ – ۱۴۰	۳۰۳/۱۵
۰/۹۹۸۹	۷/۴۱ – ۸/۱۱	۰/۱ – ۱۴۰	۳۱۳/۱۵
۰/۹۹۹۰	۷/۳۱ – ۸/۰۵	۰/۱ – ۱۴۰	۳۲۳/۱۵
۰/۹۹۸۹	۷/۲۳ – ۷/۹۰	۰/۱ – ۱۴۰	۳۳۳/۱۵
۰/۹۹۸۷	۷/۱۴ – ۷/۹۵	۰/۱ – ۱۴۰	۳۴۳/۱۵
۰/۹۹۸۶	۷/۰۵ – ۷/۹۰	۰/۱ – ۱۴۰	۳۵۳/۱۵

جدول ۳-۳- انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۱- هپتیل آمین در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده

$R^2$	$\Delta\rho / \text{molL}^{-1}$	$\Delta p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$
۰/۹۹۸۵	۶/۷۴ - ۷/۲۹	۰/۱ - ۱۴۰	۲۹۸/۱۵
۰/۹۹۸۷	۶/۶۶ - ۷/۲۵	۰/۱ - ۱۴۰	۳۰۳/۱۵
۰/۹۹۸۲	۶/۶۰ - ۷/۱۹	۰/۱ - ۱۴۰	۳۱۳/۱۵
۰/۹۹۸۲	۶/۵۲ - ۷/۱۵	۰/۱ - ۱۴۰	۳۲۳/۱۵
۰/۹۹۸۴	۶/۴۵ - ۷/۰۹	۰/۱ - ۱۴۰	۳۳۳/۱۵
۰/۹۹۸۶	۶/۳۷ - ۷/۰۵	۰/۱ - ۱۴۰	۳۴۳/۱۵
۰/۹۹۸۲	۶/۳۰ - ۷/۰۱	۰/۱ - ۱۴۰	۳۵۳/۱۵

جدول ۳-۴- انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۲- آمینوبوتان در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده

$R^2$	$\Delta\rho / \text{molL}^{-1}$	$\Delta p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$
۰/۹۹۹۰	۹/۳۵ - ۱۰/۹۸	۰/۱ - ۱۴۰	۲۹۸/۱۵
۰/۹۹۸۷	۹/۸۰ - ۱۰/۹۰	۰/۱ - ۱۴۰	۳۰۳/۱۵
۰/۹۹۸۹	۹/۶۶ - ۱۰/۸۱	۰/۱ - ۱۴۰	۳۱۳/۱۵
۰/۹۹۸۷	۹/۵۱ - ۱۰/۷۳	۰/۱ - ۱۴۰	۳۲۳/۱۵
۰/۹۹۸۹	۹/۵۲ - ۱۰/۶۴	۰/۱ - ۱۴۰	۳۳۳/۱۵
۰/۹۹۸۶	۹/۴۰ - ۱۰/۵۶	۰/۱ - ۱۴۰	۳۴۳/۱۵
۰/۹۹۸۵	۹/۲۶ - ۱۰/۴۸	۰/۱ - ۱۴۰	۳۵۳/۱۵

جدول ۳-۵- انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای ۲- آمینواکتان در دماهای معین و محدوده‌های فشار داده شده

$R^2$	$\Delta\rho / \text{molL}^{-1}$	$\Delta p / \text{MPa}$	$T / \text{K}$
۰/۹۹۹۰	۵/۹۹ - ۶/۵۰	۰/۱ - ۱۴۰	۲۹۸/۱۵
۰/۹۹۸۵	۵/۹۲ - ۶/۴۵	۰/۱ - ۱۴۰	۳۰۳/۱۵
۰/۹۹۸۷	۵/۸۶ - ۶/۴۱	۰/۱ - ۱۴۰	۳۱۳/۱۵
۰/۹۹۸۸	۵/۸۰ - ۶/۳۷	۰/۱ - ۱۴۰	۳۲۳/۱۵
۰/۹۹۸۶	۵/۷۳ - ۶/۳۳	۰/۱ - ۱۴۰	۳۳۳/۱۵
۰/۹۹۸۳	۵/۶۷ - ۶/۲۹	۰/۱ - ۱۴۰	۳۴۳/۱۵
۰/۹۹۸۳	۵/۶۱ - ۶/۲۵	۰/۱ - ۱۴۰	۳۵۳/۱۵

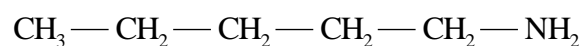
۳-۲- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از

### روش سهم گروه‌ها

آلکیل آمین‌های نوع اول می‌توانند به سه شکل ساختاری وجود داشته باشند:

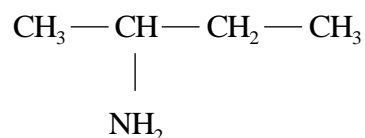
الف) آلکیل آمین‌های نوع اولی که گروه عاملی  $\text{-NH}_2$  به کربن نوع اول متصل شده باشد مانند

۱- پنتیل آمین



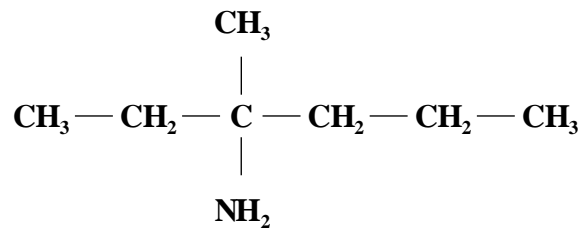
ب) آلکیل آمین‌های نوع اولی که گروه عاملی  $\text{-NH}_2$  به کربن نوع دوم متصل باشد مانند

۲- آمینوبوتان



ج) آلکیل آمین‌های نوع اولی که گروه عاملی  $\text{-NH}_2$  به کربن نوع سوم متصل شده باشد مانند

۳- آمینو-۳- متیل هگزان



با توجه به اینکه در تعمیم معادله‌ی حالت LIR به سایر مولکول‌های عامل‌دار آلی مثل الکل‌ها، کتون‌ها و کربوکسیلیک اسیدها با استفاده از روش سهم گروه‌ها، شکستن مولکول به گروه‌های سازنده‌اش از محل پیوندهای کربن-کربن انجام شده است، برای آلکیل آمین‌های نوع اول نیز از همین نوع شکستن استفاده گردید. به این ترتیب، هر سیال آلکیل آمین نوع اول به صورت مخلوطی فرضی از گروه‌های سازنده‌اش شامل گروه‌های کربنی  $\text{-CH}_3$ ،  $\text{-CH}_2$ ،  $\text{-CH}$  و  $\text{-C}$  و گروه‌های عاملی آمین نوع اول شامل  $\text{-CH}_2\text{NH}_2$ ،  $\text{>CHNH}_2$  و  $\text{-C-NH}_2$  در نظر گرفته شد. با وجودیکه در این مخلوط فرضی هر گروه سازنده با گروه یا گروه‌های مجاورش پیوند کووالانسی و با سایر گروه‌های دیگر برهم‌کنش واندروالسی دارد اما پتانسیل برهم‌کنش هر جفت از این گروه‌ها در چنین مخلوطی به صورت متوسط پتانسیل جفت موثر در نظر گرفته شد. اکنون طبق تقریب تک سیال واندروالس، معادله‌ی حالت LIR برای این مخلوط فرضی کارایی خواهد داشت اما پارامترهای معادله‌ی حالت LIR به ترکیب سیستم (در اینجا گروه‌های سازنده) وابسته خواهد بود. به این ترتیب اگر در دمای  $T$  و فشار  $p$ ، دانسیته‌ی مولی سیال  $\rho$  باشد، دانسیته‌ی کل گروه‌ها در مخلوط  $n\rho$  خواهد بود که  $n$  تعداد گروه‌های کربنی و عاملی موجود در مولکول آلکیل آمین است. در این صورت معادله‌ی حالت LIR به شکل زیر درمی‌آید:

$$\left( \frac{p}{n\rho RT} - 1 \right) / n^2 \rho^2 = A_m + B_m n^2 \rho^2 \Rightarrow \left( \frac{Z}{n} - 1 \right) / \rho^2 = n^2 A_m + n^4 B_m \rho^2 \quad (1-3)$$



که در آن پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  پارامترهای معادله‌ی حالت LIR به ازای یک گروه سازنده می‌باشد.

با تعریف دو پارامتر  $A'$  و  $B'$  به صورت معادلات (۲-۳) و (۳-۳)

$$A' = A_m n^2 \quad (۲-۳)$$

$$B' = B_m n^4 \quad (۳-۳)$$

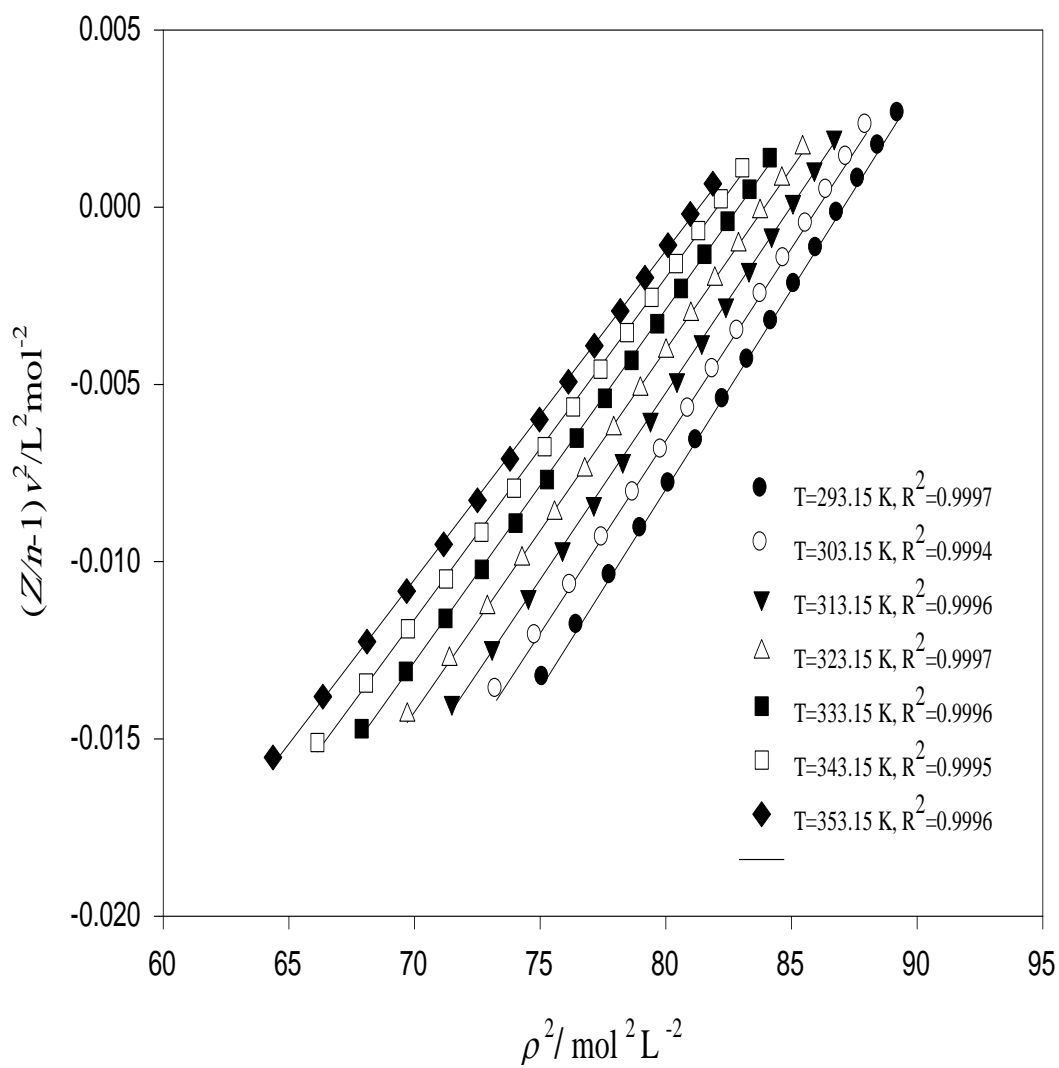
می‌توان معادله‌ی (۱-۳) را به صورت کلی زیر نوشت که قبلاً قاعده‌ی همدمای خطی اصلاح شده (MLIR)\* نام گرفته است.

$$\left(\frac{Z}{n} - 1\right) v^2 = A' + B' \rho^2 \quad (۴-۳)$$

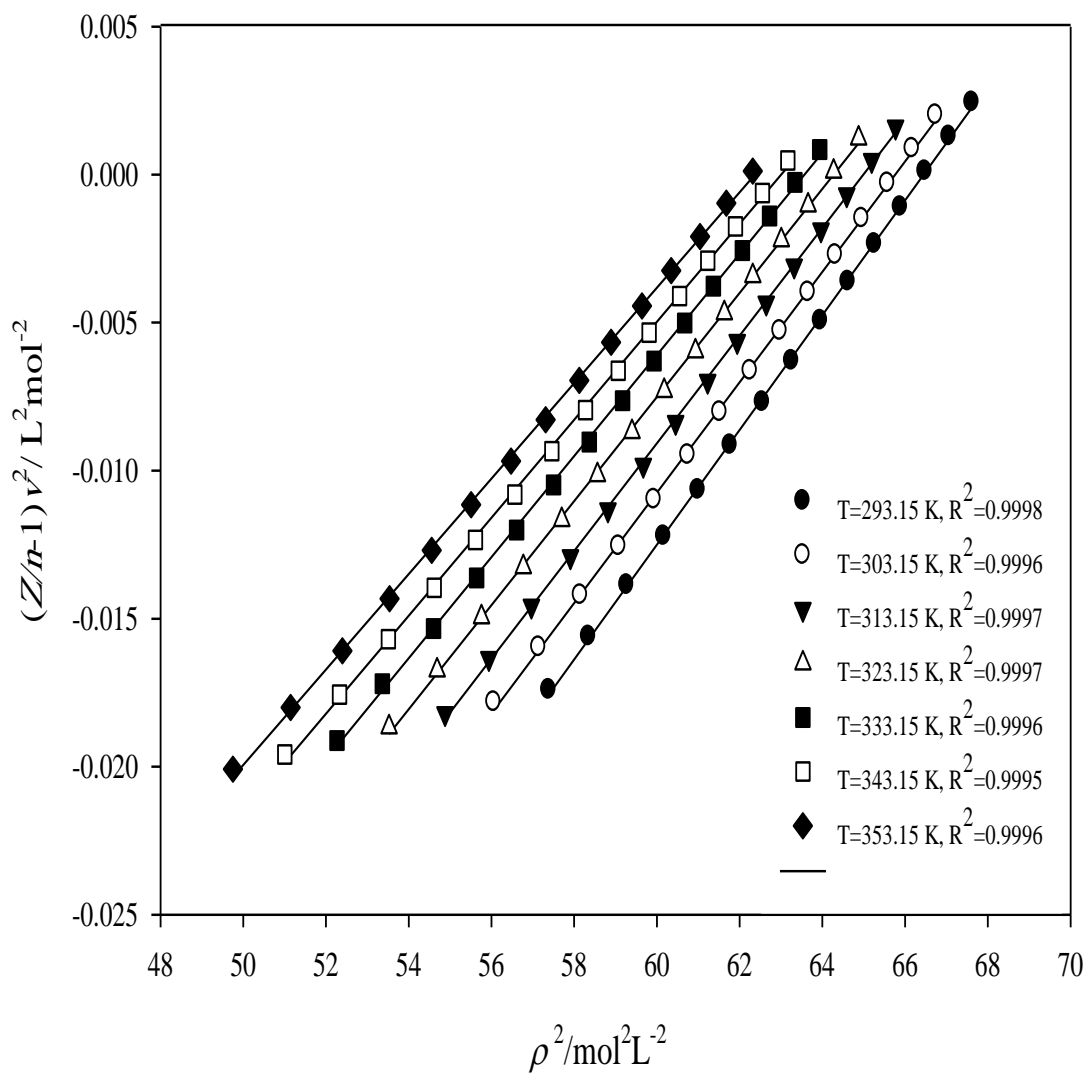
طبق این معادله باید نمودار  $(Z/n - 1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای هر همدمای سیال آلکیل آمین نوع اول چگال، خطی باشد. برای بررسی صحت معادله‌ی (۴-۳)، با استفاده از داده‌های  $pVT$  تجربی برای آلکیل آمین‌های نوع اول شامل ۱- پنتیل آمین، ۱- هگزیل آمین، ۱- هپتیل آمین، ۲- آمینوبوتان و ۲- آمینواکتان، نمودار  $(Z/n - 1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای همدمای مختلف موجود برای این ترکیبات رسم گردید. با توجه به شکل‌های (۱-۳) تا (۵-۳) می‌توان دید ضریب همبستگی برای تمام همدمای موجود برای این سیالات بسیار نزدیک به یک است.

---

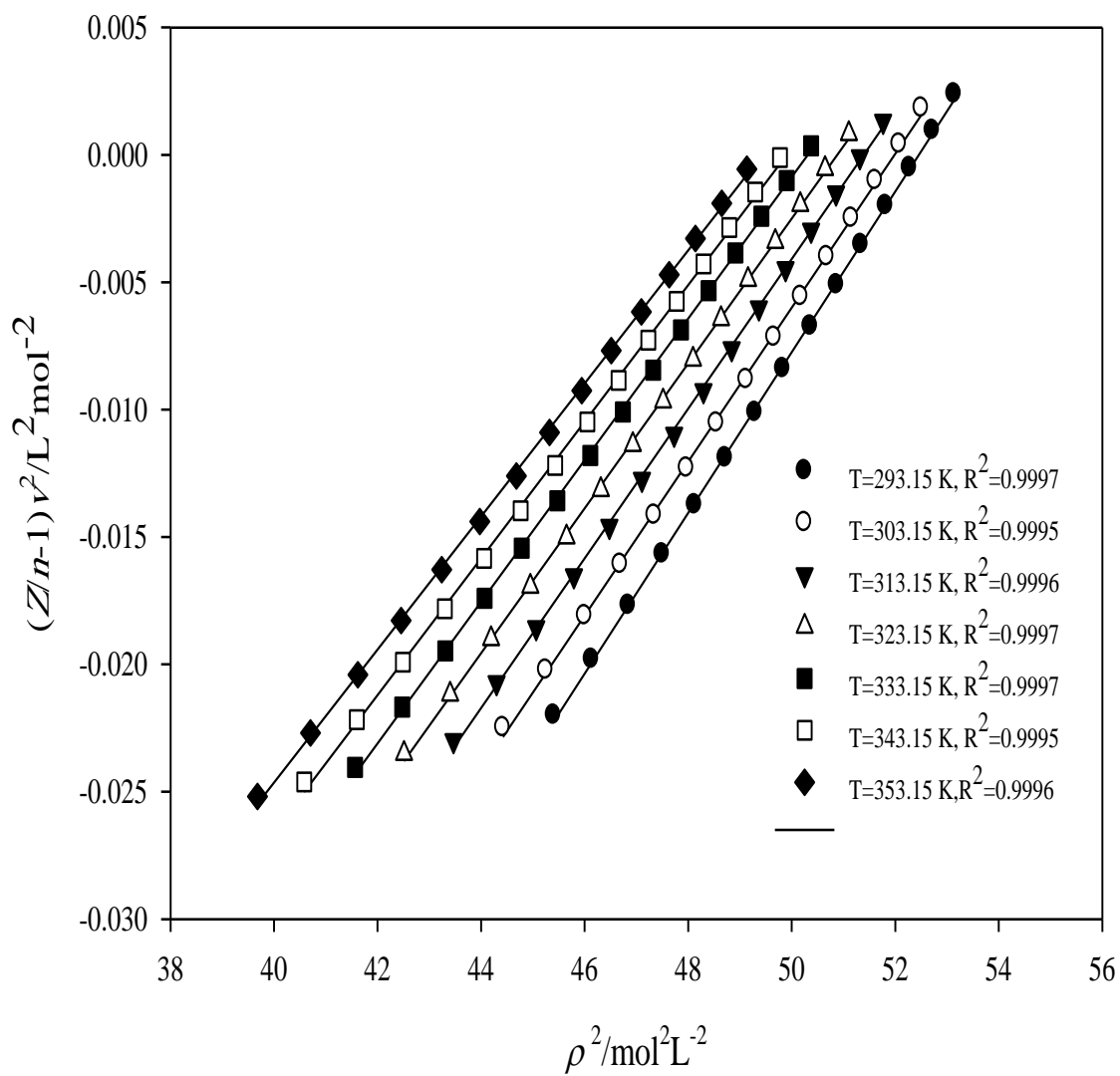
\*.Modified linear isotherm regularity (MLIR)



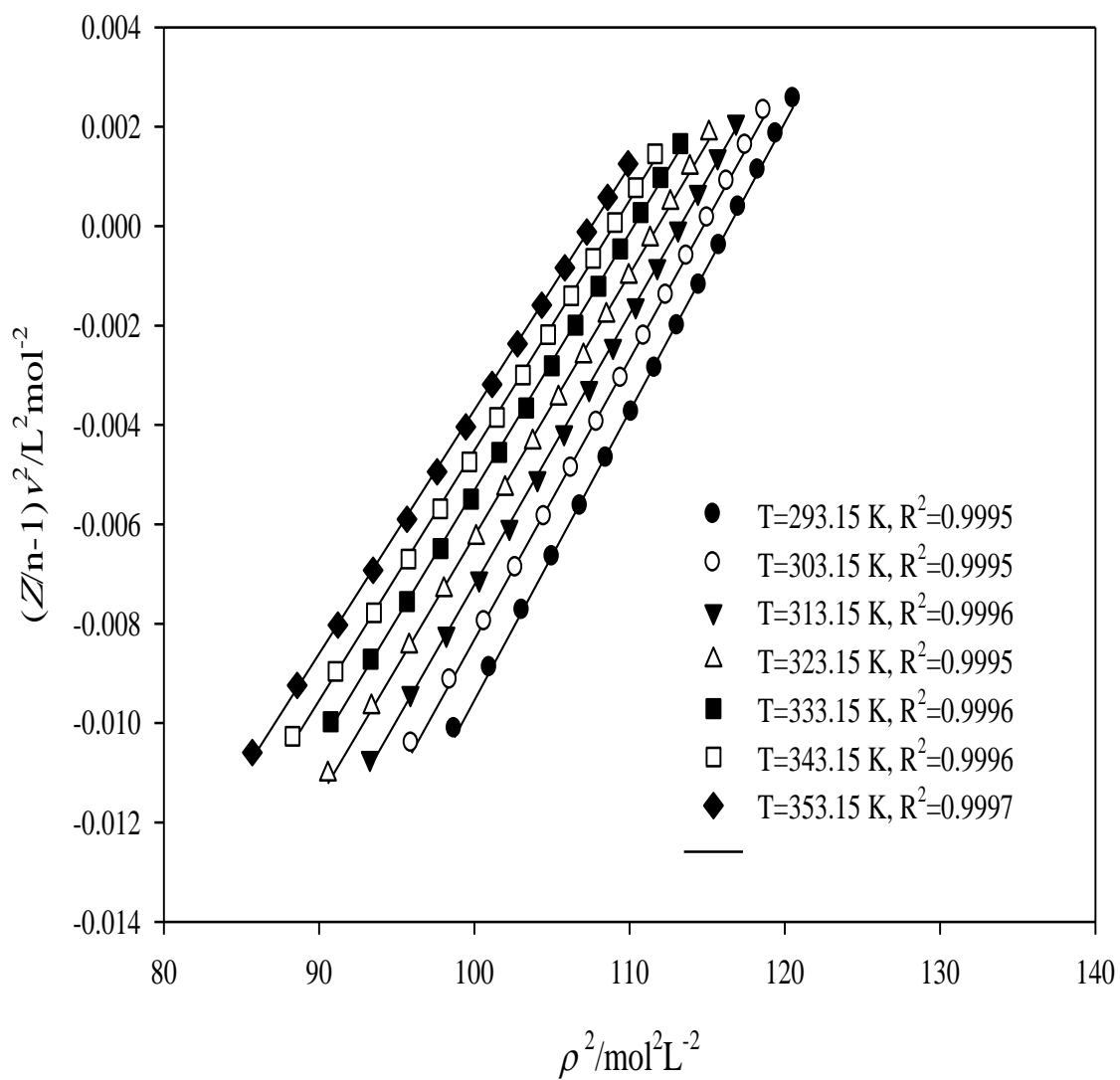
شکل ۳-۱- رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۱- پنتیل آمین در همدماهای مختلف



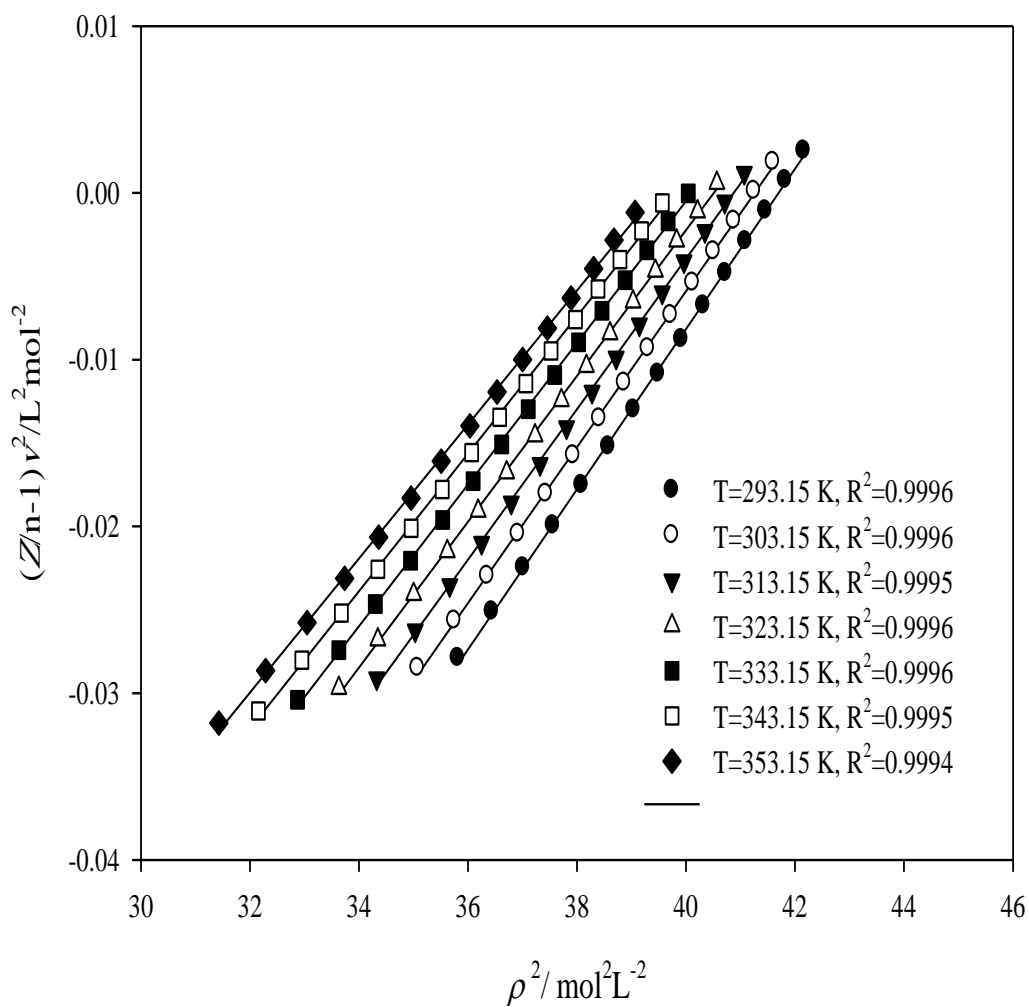
شکل ۳-۲- رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۱- هگزیل آمین در همدماهای مختلف



شکل ۳-۳- رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۱- هپتیل آمین در همدماهای مختلف



شکل ۳-۴- رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۲- آمینوبوتان در همدماهای مختلف

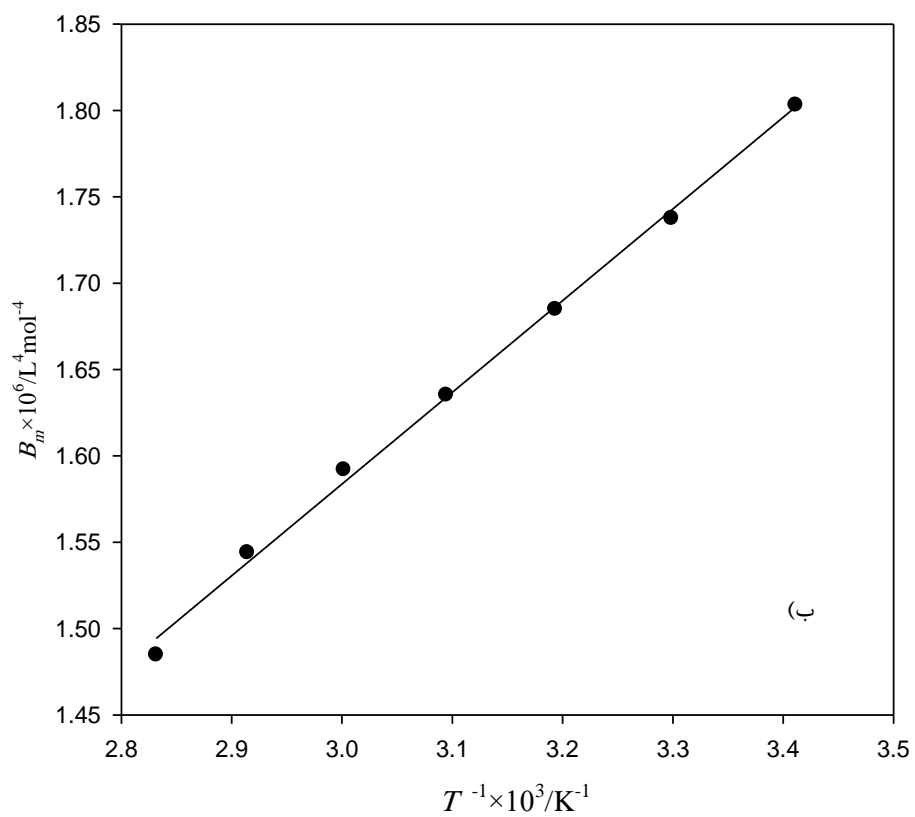
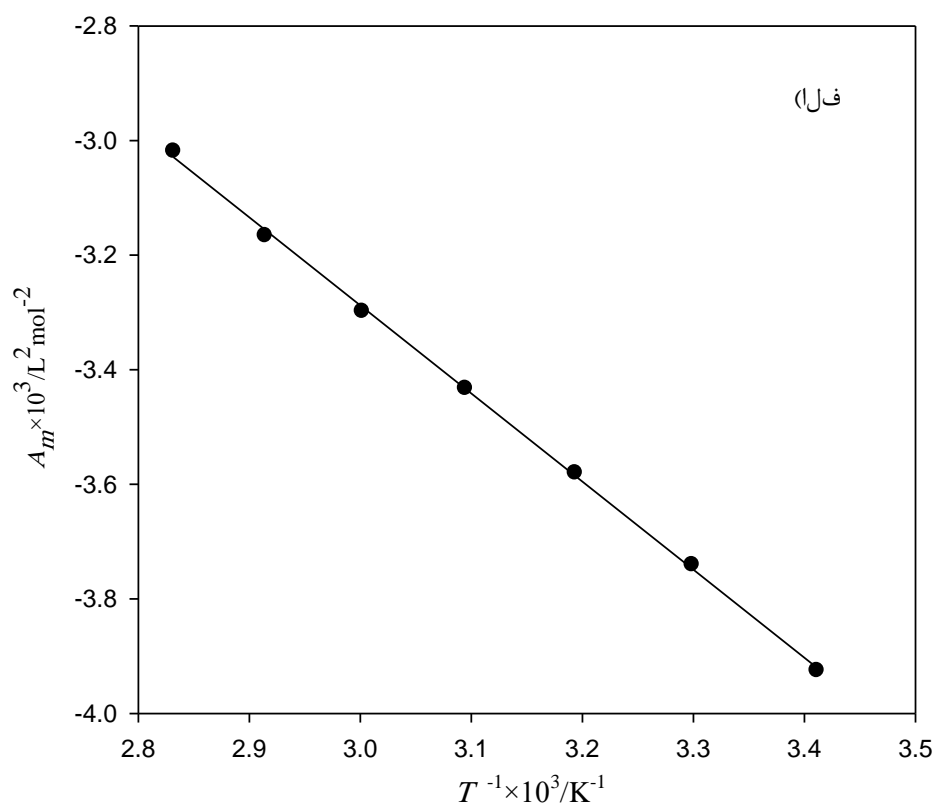


شکل ۳-۵- رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای ۲- آمینواکتان در همدماهای مختلف

همچنین از ترسیم نمودار  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای هر همدمما از ترکیبات مورد نظر، شیب نمودار،  $B'$ ، و عرض از مبدا،  $A'$ ، تعیین گردید. سپس با استفاده از مقادیر  $A'$  و  $B'$  و معادلات (۲-۳) و (۳-۳) پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای هر یک از همدمماهای سیال مورد نظر محاسبه شد. با توجه به اینکه وابستگی پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  به دما قبلاً در بخش (۶-۱) به دست آمده بود، لذا با ترسیم نمودارهای  $A_m$  و  $B_m$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای هریک از سیالات تعیین گردید که نتایج آن در جدول (۶-۳) گزارش شده است. در شکل‌های (۶-۳) تا (۱۰-۳) نمودارهای  $A_m$  و  $B_m$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  برای هر یک از ترکیبات آمده است.

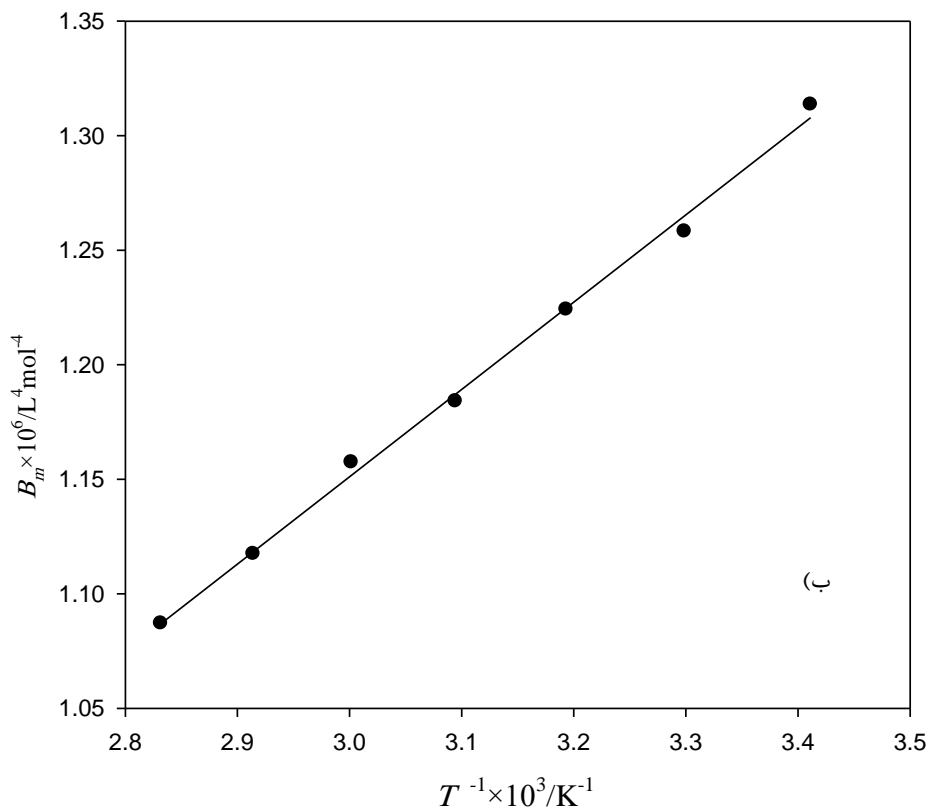
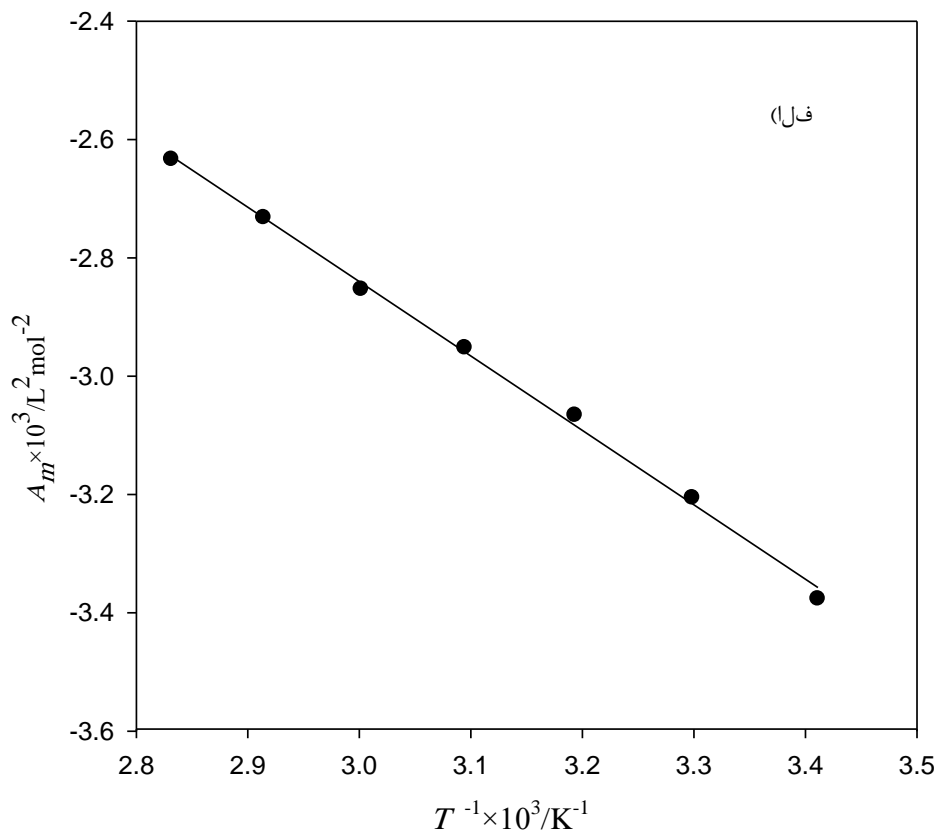
جدول ۶-۳- مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای آلکیل آمین‌های نوع اول

مولکول	$(b_1/R) \times 10^4 /$ $L^4 mol^{-4}$	$b_2 \times 10^7 /$ $L^4 mol^{-4}$	$(a_1/R) /$ $L^2 mol^{-2} K$	$a_2 \times 10^4 /$ $L^2 mol^{-2}$
۱-پنتیل آمین	۵/۰۷۵	۰/۴۷۸	-۱/۴۸۸	۱۱/۹۹۲
۱-هگزیل آمین	۴/۳۰۷	۰/۲۳۷	-۱/۳۵۰	۱۰/۳۳۴
۱-هپتیل آمین	۳/۸۱۱	۰/۰۷۷	-۱/۲۵۷	۹/۳۲۳
۲-آمینوبوتان	۶/۰۷۲	۱/۹۵۱	-۱/۲۵۳	۱۶/۰۴۲
۲-آمینواکتان	۳/۳۵۷	۰/۲۹۷	-۱/۱۳۸	۷/۴۹۲

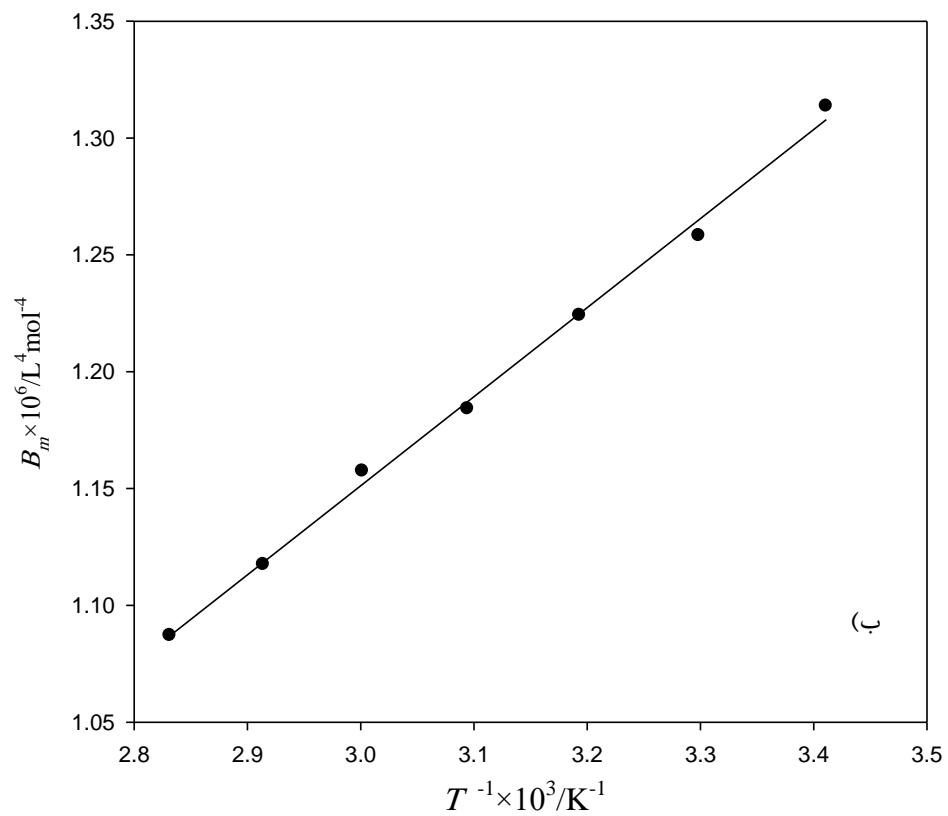
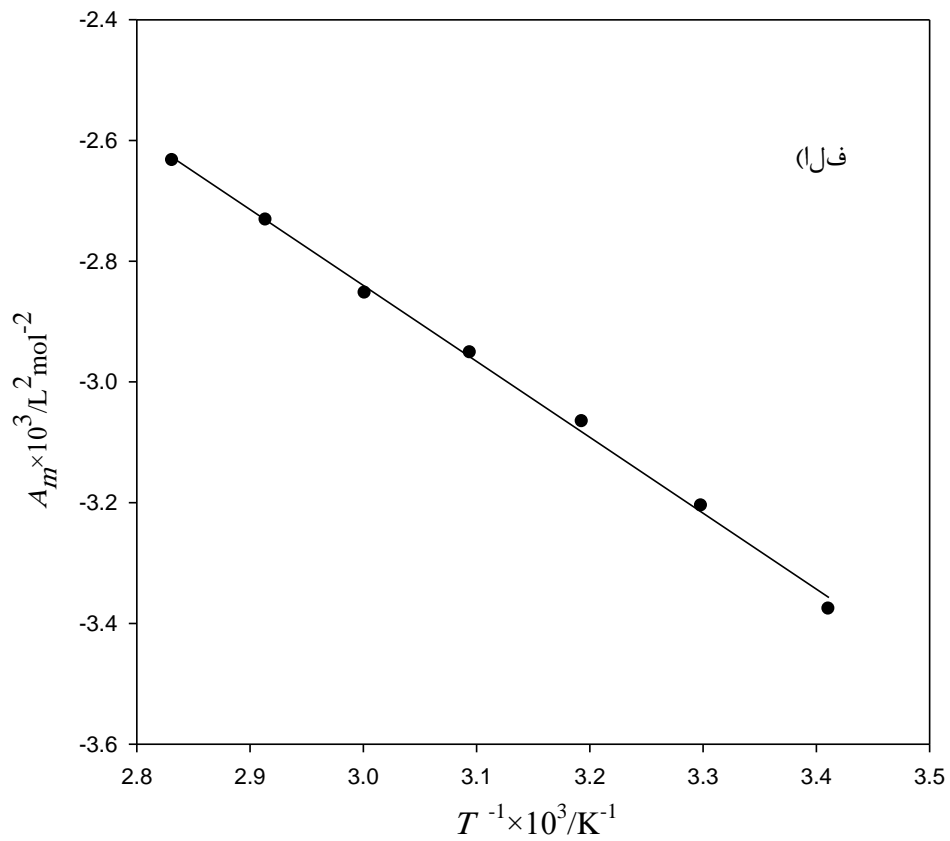


شکل ۳-۶- نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای ۱- پنتیل آمین

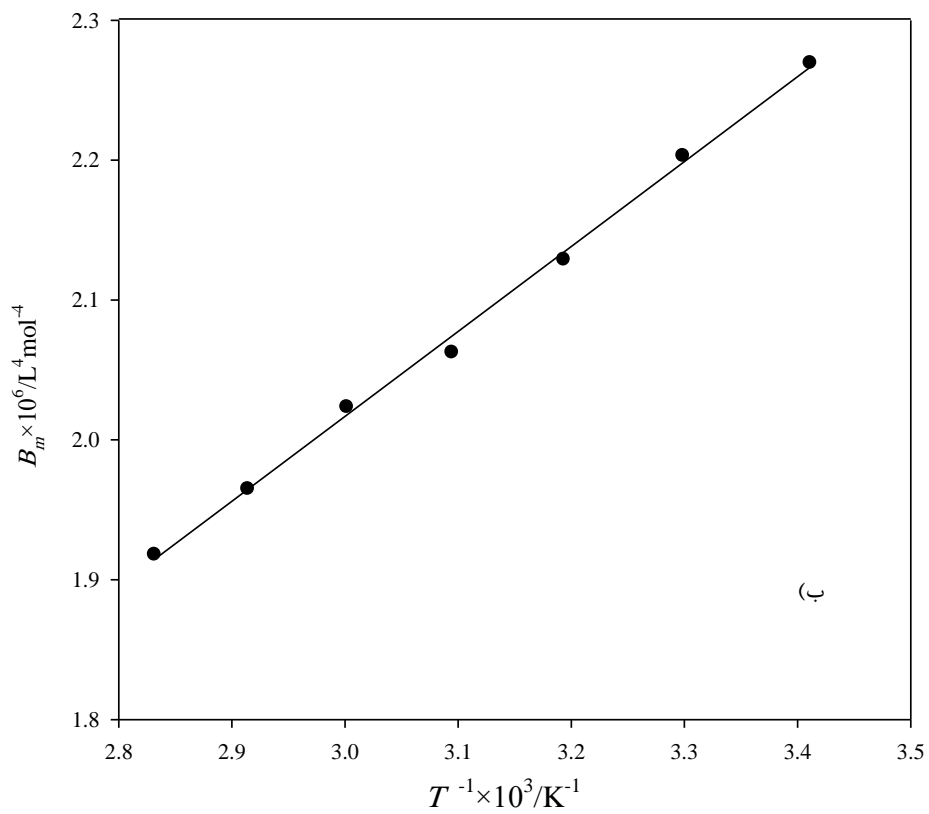
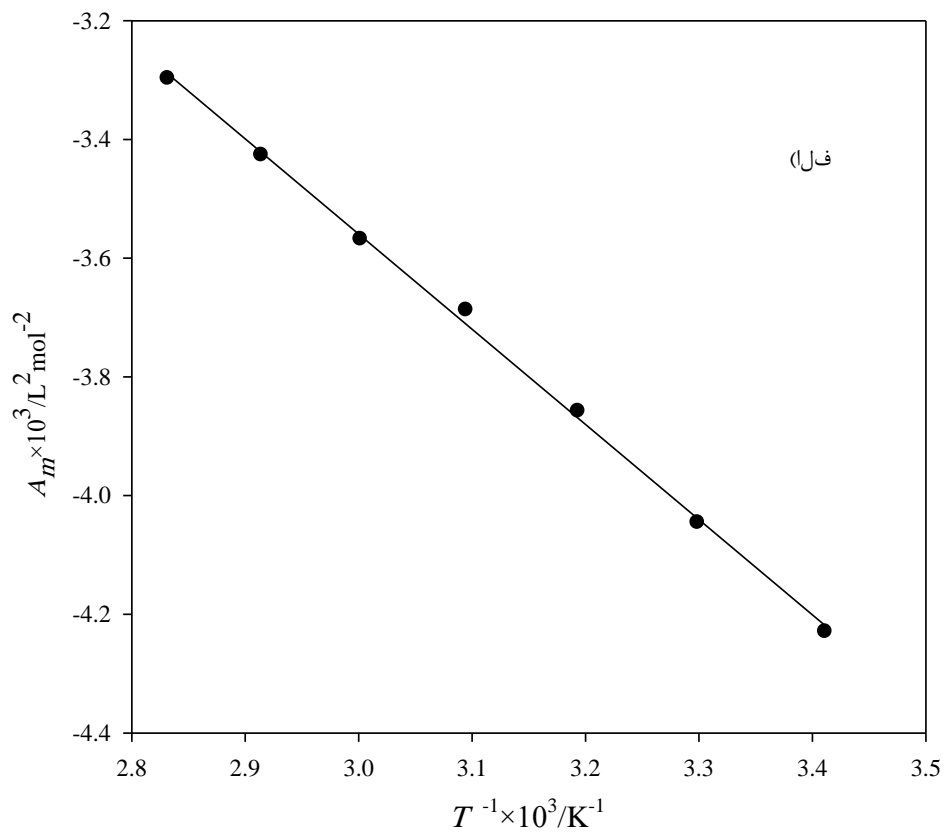




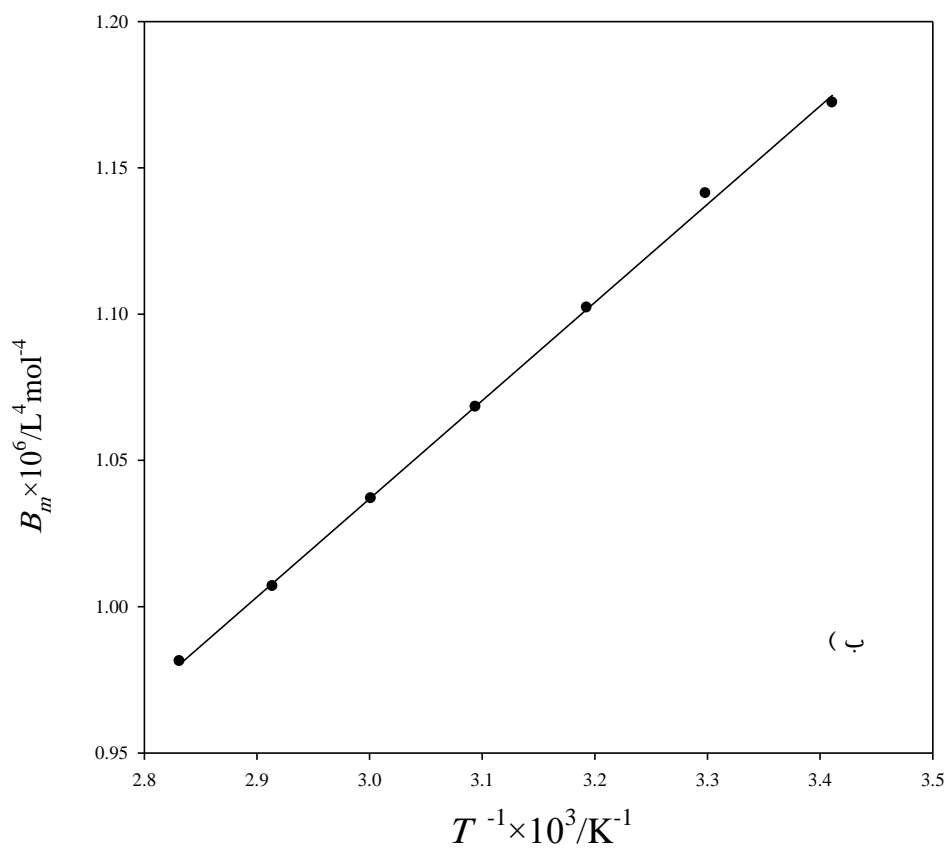
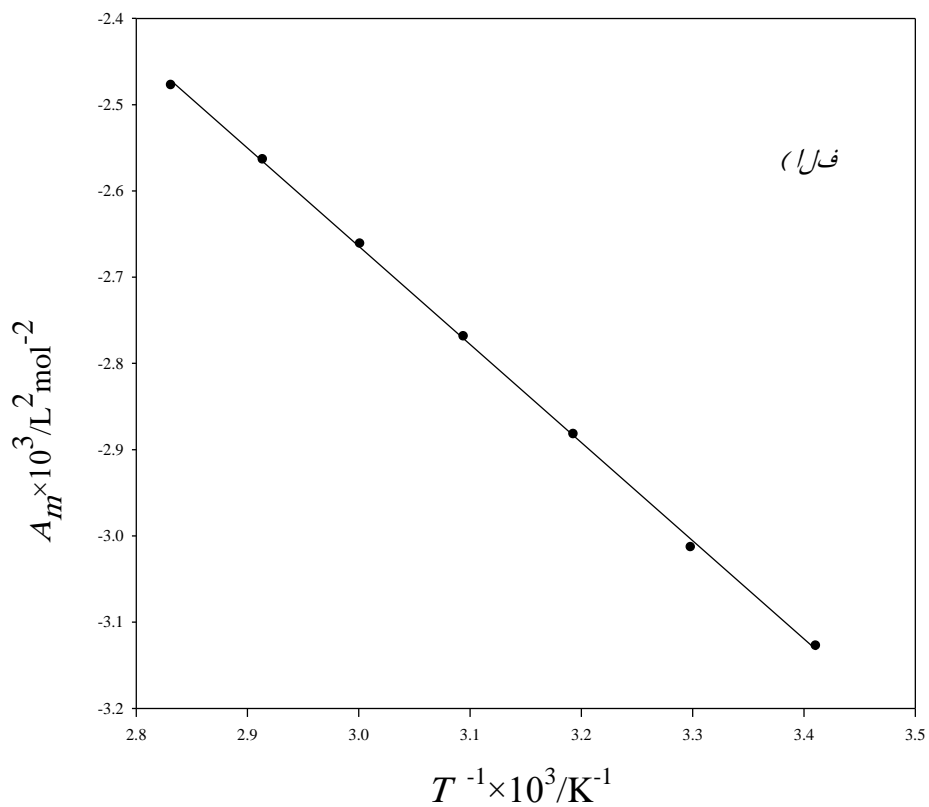
شکل ۳-۷- نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای ۱- هگزیل آمین



شکل ۳-۸- نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای ۱- هپتیل آمین



شکل ۳-۹- نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای ۲- آمینوبوتان



شکل ۳-۱۰- نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای ۲- آمینوآکتان

به این ترتیب با داشتن مقادیر پارامترهای  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  موجود در جدول (۳-۶) و با استفاده از معادلات (۳۸-۱) و (۳۹-۱) می‌توان پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را در هر دمایی برای سیال مربوطه محاسبه کرد. سپس با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  محاسباتی و حل معادله‌ی (۳-۱)، می‌توان دانسیته‌ی سیال موردنظر را بر حسب فشار در همان دما پیش‌بینی نمود

### ۳-۳- پیش‌بینی پارامترهای $A_m$ و $B_m$ آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده

#### از روش سهم گروه‌ها

همان‌طور که در قسمت قبل شرح داده شد، برای پیش‌بینی داده‌های  $pVT$  برای هر یک از آلکیل آمین‌ها با استفاده از معادله‌ی حالت MLIR باید از مقادیر جدول (۳-۶) و معادلات (۳-۱) تا (۳-۴) استفاده نمود. این بدان معناست که اگر برای سیالی مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  وجود نداشته باشد، روش ارائه شده کارایی لازم را برای پیش‌بینی داده‌های  $pVT$  ندارد. البته این مشکل، خاص این معادله‌ی حالت نیست بلکه تمام معادلات حالت اگرچه می‌توانند رفتار واقعی سیالات را پیش‌بینی کنند اما یکی از معایب آن‌ها وجود پارامترهای وابسته به نوع سیال است.

همان‌طور که قبلاً در فصل دوم شرح داده شد راه حلی که موفقیت قابل ملاحظه‌ای در کاهش پارامترهای یک معادله‌ی حالت دارد، ترکیب معادله‌ی حالت با روش سهم گروه‌هاست. به این ترتیب می‌توان خواص ترمودینامیکی سیالات و مخلوط‌های آن‌ها را با کم‌ترین اطلاعات و یا حتی بدون اطلاعات تجربی با دقت خوبی پیش‌بینی نمود. این روش قبلاً برای پیش‌بینی پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  آلکان‌های خطی، الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، کتون‌ها و ۱-کربوکسیلیک اسیدها استفاده شده است [۲۳ و ۲۴].

### ۳-۱-۳- تعیین سهم گروه‌های کربنی در پارامترهای $B_m$ و $A_m$

با بررسی ساختاری مولکول آلکیل آمین‌های نوع اول گروه الف یعنی آن‌هایی که عامل آمینی نوع اول  $NH_2$  به کربن نوع اول متصل شده است، مشخص شده است که این ترکیبات دارای چهار نوع گروه کربنی هستند:

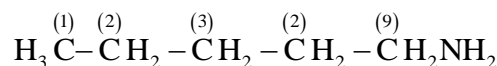
الف) گروه متیل، کربن شماره‌ی (۱)

ب) گروه‌های متیلن انتهایی که فقط که از یک طرف به گروه  $-CH_2-$  دیگر متصل هستند، کربن شماره‌ی (۲)

ج) گروه‌های متیلن میانی که از هر دو طرف به گروه  $-CH_2-$  دیگری متصل هستند، کربن شماره‌ی (۳)

د) گروه  $-CH_2NH_2$ ، کربن شماره‌ی (۹)\*

به عنوان مثال این چهار نوع گروه کربنی در مولکول ۱-پنتیل آمین نشان داده شده است:



طبق دستورالعمل بخش (۱-۶)، برای تعیین سهم گروه‌های کربنی متیل، متیلن انتهایی و متیلن میانی در پارامترهای  $B_m$  و  $A_m$  از سه ترکیب پایه‌ی پروپان،  $n$ -بوتان و سیکلوهگزان استفاده گردید. برای تعیین سهم گروه عاملی  $-CH_2NH_2$  در پارامترهای  $B_m$  و  $A_m$  از ترکیب پایه‌ی ۱-پنتیل آمین استفاده گردید که مراحل کار برای تعیین سهم این گروه در هر دمای معین به ترتیب زیر می‌باشد:

الف) با استفاده از داده‌های تجربی برای ۱-پنتیل آمین و ترسیم نمودار  $(Z/n-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  در دمای موردنظر پارامترهای  $B_m$  و  $A_m$  برای این ترکیب به دست آمد.

\* قبلاً هشت نوع گروه کربنی برای ترکیبات آلی معرفی شده است. به قسمت (۱-۶) مراجعه شود

ب) سپس با استفاده از سهم سه نوع گروه کربنی در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  در دمای موردنظر و همچنین مقادیر پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای ۱- پنتیل آمین در همان دما و تقریب متوسط هندسی، از حل معادلات یک مجهولی (۵-۳) و (۶-۳) مقدار سهم گروه عاملی  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  یعنی ( $A_{99}$  و  $B_{99}$ ) به دست آمد.

$$\left(B_m\right)_{1\text{-Pentylamine}} = \left(\frac{1}{5}\sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{99}}\right)^2 \quad (5-3)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{1\text{-Pentylamine}} = \left(\frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{99}}{B_{99}}}\right)^2 \quad (6-3)$$

که در این معادلات ضرایب  $\frac{1}{5}$ ،  $\frac{2}{5}$ ،  $\frac{1}{5}$  و  $\frac{1}{5}$  به ترتیب کسر مولی گروه‌های متیل، متیلن انتهایی، متیلن میانی و  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  در ۱- پنتیل آمین می‌باشد.

به‌طور مشابه در آلکیل آمین‌های نوع اول گروه ب که در آن‌ها  $\text{NH}_2$  به کربن نوع دوم متصل است، سهم گروه عاملی  $\text{CHNH}_2$  در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  یعنی ( $A_{1010}$  و  $B_{1010}$ ) در هر دمای معین با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب پایه ۲- آمینو بوتان و حل معادلات یک مجهولی (۷-۳) و (۸-۳) تعیین گردید:

$$\left(B_m\right)_{2\text{-Aminobutane}} = \left(\frac{2}{4}\sqrt{B_{11}} + \frac{1}{4}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{4}\sqrt{B_{1010}}\right)^2 \quad (7-3)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{2\text{-Aminobutane}} = \left(\frac{2}{4}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{4}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{4}\sqrt{\frac{A_{1010}}{B_{1010}}}\right)^2 \quad (8-3)$$

که کسر مولی گروه‌های متیل، متیلن انتهایی و  $\text{CHNH}_2$  در ۲- آمینوبوتان به ترتیب  $\frac{2}{4}$ ،  $\frac{1}{4}$  و  $\frac{1}{4}$  می‌باشد.

لازم به تذکر است که اگر محاسبه‌ی سهم گروه‌های مختلف در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  در دماهایی مدنظر باشد که در آن دماها برای ترکیبات پایه داده‌ی  $pVT$  تجربی وجود نداشته باشد، باید با استفاده

از مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای ترکیبات پایه و معادلات (۳۸-۱) و (۳۹-۱)، مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیبات پایه را در دمای مورد نظر به دست آورد و سپس به محاسبه‌ی سهم گروه‌ها در آن دما پرداخت.

اکنون با استفاده از مقادیر به دست آمده برای سهم گروه‌های سازنده‌ی آلکیل آمین‌های نوع اول در پارامترهای MLIR و تقریب متوسط هندسی، می‌توان مقادیر پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را برای آلکیل آمین‌های مختلف از معادلات (۹-۳) و (۱۰-۳) محاسبه نمود.

$$(B_m)_{\text{Alkylamine}} = (x_1\sqrt{B_{11}} + x_2\sqrt{B_{22}} + x_3\sqrt{B_{33}} + x_9\sqrt{B_{99}} + x_{10}\sqrt{B_{1010}})^2 \quad (9-3)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{\text{Alkylamine}} = \left(x_1\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + x_2\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + x_3\sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + x_9\sqrt{\frac{A_{99}}{B_{99}}} + x_{10}\sqrt{\frac{A_{1010}}{B_{1010}}}\right)^2 \quad (10-3)$$

که در آن

$$x_i = \frac{\text{number of group } i}{\text{total number of group } (n)} \quad (11-3)$$

در ادامه به عنوان مثال یک نمونه از محاسبات برای تعیین سهم گروه عاملی  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  در دمای ۳۲۳/۱۵K آورده شده است:

الف) از ترسیم نمودار  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  در دمای ۳۲۳/۱۵K برای ترکیب پایه‌ی ۱- پنتیل آمین،  $B'$ ، شیب نمودار و  $A'$ ، عرض از مبدأ، تعیین شد. سپس با استفاده از معادلات (۲-۳) و (۳-۳) پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای ترکیب مورد نظر محاسبه گردید و نتایج زیر به دست آمد:

$$(A_m)_{\text{Pentylamine}} = -3.43244 \times 10^{-3} (L^2 \text{mol}^{-2})$$

$$(B_m)_{\text{Pentylamine}} = 1.6352 \times 10^{-6} (L^4 \text{mol}^{-4})$$



ب) برای تعیین سهم گروه‌های متیل، متیلن انتهایی و متیلن میانی، با توجه به اینکه داده‌های  $pvT$

برای ترکیبات پایه‌ی پروپان،  $n$ -بوتان و سیکلوهگزان در این دما وجود ندارد، با استفاده از مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،

$a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  موجود در جدول (۱-۱) و معادلات (۳۸-۱) و (۳۹-۱)، مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای این

ترکیبات به شکل زیر محاسبه گردید:

$$\text{Propane} \begin{cases} A_m = -\frac{0.982}{323.15} + (6.057 \times 10^{-3}) = -2.433136 \times 10^{-3} \\ B_m = \frac{3.330 \times 10^{-4}}{323.15} + (4.677 \times 10^{-7}) = 1.498181 \times 10^{-6} \end{cases}$$

$$\text{n-Butane} \begin{cases} A_m = -\frac{0.911}{323.15} + (6.570 \times 10^{-4}) = -2.162124 \times 10^{-3} \\ B_m = \frac{2.830 \times 10^{-4}}{323.15} + (1.810 \times 10^{-7}) = 1.056754 \times 10^{-6} \end{cases}$$

$$\text{cyclohexane} \begin{cases} A_m = -\frac{0.532}{323.15} + (2.458 \times 10^{-4}) = -1.400494 \times 10^{-3} \\ B_m = \frac{1.006 \times 10^{-4}}{323.15} + (1.323 \times 10^{-7}) = 4.436105 \times 10^{-7} \end{cases}$$

ج) با حل دو معادله‌ی دو مجهولی به شکل زیر سهم گروه متیل،  $B_{11}$  و سهم گروه متیلن انتهایی،

$B_{22}$  در پارامتر  $B_m$  به دست آمد:

$$\begin{cases} (B_m)_{\text{Propane}} = 1.498181 = \left( \frac{2}{3} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{3} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \\ (B_m)_{\text{n-Butane}} = 1.056754 = \left( \frac{2}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{4} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} B_{11} = 2.611573 \times 10^{-6} / (L^4 \text{mol}^{-4}) \\ B_{22} = 1.935412 \times 10^{-7} / (L^4 \text{mol}^{-4}) \end{cases}$$

د) همچنین با حل دو معادله‌ی دو مجهولی به شکل زیر، سهم گروه متیل،  $A_{11}$  و سهم گروه متیلن

انتهایی،  $A_{22}$  در پارامترهای  $A_m$  به دست آمد:

$$\begin{cases} \left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{Propane}} = 1624.06011 = \left( \frac{2}{3} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \\ \left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{n-Butane}} = 2046.00503 = \left( \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{A_{11}}{B_{11}} = 926.186601 / (\text{mol}^2 L^{-2}) \\ \frac{A_{22}}{B_{22}} = 3603.87176 / (\text{mol}^{-2} L^{-2}) \end{cases}$$

ه) مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  سیکلوهگزان همان سهم متیلن میانی در  $A_m$  و  $B_m$ ، ( $A_{33}$  و  $B_{33}$ )، می باشد:

$$\begin{cases} \frac{A_m}{B_m} = \frac{A_{33}}{B_{33}} = 3157.035282 / \text{mol}^2 \text{L}^{-2} \\ B_m = 4.436105 \times 10^{-7} / \text{L}^4 \text{mol}^{-4} \end{cases}$$

و) با استفاده از مقادیر سهم گروه‌های کربنی محاسبه شده و با استفاده از معادلات (۳-۵) و (۳-۶)، مقادیر  $A_{99}$  و  $B_{99}$  در دمای مورد نظر محاسبه شد.

$$(B_m)_{\text{Pentylamine}} = 1.6352 \times 10^{-6} = \left( \frac{1}{5} \sqrt{2.611573 \times 10^{-6}} + \frac{2}{5} \sqrt{1.935412 \times 10^{-7}} + \frac{1}{5} \sqrt{4.436105 \times 10^{-7}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{99}} \right)^2$$

$$B_{99} = 1.044454 \times 10^{-5}$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{Pentylamine}} = 2099.094912 = \left( \frac{1}{5} \sqrt{926.186601} + \frac{2}{5} \sqrt{3603.87176} + \frac{1}{5} \sqrt{3157.035282} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{99}}{B_{99}}} \right)^2$$

$$A_{99} = 5.252895 \times 10^{-3}$$

با استفاده از مقادیر سهم گروه‌های متیل، متیلن انتهایی، متیلن میانی و  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  در این دما می‌توان مقدار  $A_m$  و  $B_m$  را برای سایر آلکیل آمین‌های نوع اول دارای گروه  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  در همین دما محاسبه نمود.

### ۳-۴- پیش‌بینی دانسیته‌ی آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از معادله‌ی

### MLIR و روش سهم گروه‌ها

برای پیش‌بینی دانسیته با استفاده از معادله‌ی حالت MLIR و روش سهم گروه‌ها، ابتدا باید سهم گروه‌های سازنده‌ی مولکول آلکیل آمین نوع اول در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را طبق دستورالعمل قسمت (۳-۳) برای هر دمای معین، محاسبه نمود. این کار برای سه آلکیل آمین نوع اول ۱- هگزیل آمین، ۱- هپتیل آمین و ۲- آمینواکتان در دماهای ۳۰۳/۱۵K، ۳۲۳/۱۵K و ۳۴۳/۱۵K انجام شد.

لازم به تذکر است که در این سه دما برای سه ترکیب پایه‌ی پروپان،  $n$ - بوتان و سیکلوپنتان، داده‌های تجربی وجود ندارد. بنابراین خود پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای این ترکیبات با استفاده از مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  موجود برای آن‌ها در جدول (۱-۱)، محاسبه شد. سپس به کمک روابط ارائه شده در قسمت (۶-۱) سهم گروه‌های کربنی متیل، متیلن انتهایی و متیلن میانی محاسبه گردید. پس از تعیین سهم گروه‌های سازنده‌ی سه آلکیل آمین انتخابی در پارامترهای معادله‌ی حالت MLIR، مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای این ترکیبات با استفاده از معادلات (۳-۹) و (۳-۱۰) در دماهای مورد نظر محاسبه گردید.

با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  محاسبه شده و معادله‌ی (۳-۱)، دانسیته‌ی این ترکیبات در محدوده‌ی وسیعی از فشار در این سه دما پیش‌بینی گردید که نتایج آن در جداول (۳-۷) تا (۳-۱۵) گزارش شده است. نتایج موجود در این جداول نشان می‌دهد دانسیته‌ی محاسبه شده برای این ترکیبات در محدوده‌ی وسیعی از فشار توافق خوبی با دانسیته‌ی تجربی دارد.

جدول ۳-۷- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هگزیل آمین در دمای ۳۰۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۷/۴۸۷	۷/۵۶۶	۱/۰۵۱
۱۰	۷/۵۵۹	۷/۶۲۸	۰/۹۰۵
۲۰	۷/۶۲۶	۷/۶۸۷	۰/۸۰۱
۳۰	۷/۶۸۶	۷/۷۴۳	۰/۷۳۵
۴۰	۷/۷۴۲	۷/۷۹۶	۰/۶۹۹
۵۰	۷/۷۹۴	۷/۸۴۶	۰/۶۶۹
۶۰	۷/۸۴۴	۷/۸۹۵	۰/۶۴۹
۷۰	۷/۸۹۰	۷/۹۴۱	۰/۶۴۳
۸۰	۷/۹۳۶	۷/۹۸۵	۰/۶۲۶
۹۰	۷/۹۷۸	۸/۰۲۸	۰/۶۲۷
۱۰۰	۸/۰۲۰	۸/۰۷۰	۰/۶۲۱
۱۱۰	۸/۰۵۹	۸/۱۱۰	۰/۶۲۳
۱۲۰	۸/۰۹۸	۸/۱۴۸	۰/۶۲۱
۱۳۰	۸/۱۳۵	۸/۱۸۶	۰/۶۲۹
۱۴۰	۸/۱۶۹	۸/۲۲۲	۰/۶۴۸

جدول ۳-۸- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هگزیل آمین در دمای ۳۲۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۷/۳۱۶	۷/۳۷۹	۰/۸۶۰
۱۰	۷/۳۹۵	۷/۴۴۹	۰/۷۳۰
۲۰	۷/۴۶۷	۷/۵۱۵	۰/۶۴۰
۳۰	۷/۵۳۵	۷/۵۷۷	۰/۵۶۴
۴۰	۷/۵۹۶	۷/۶۳۶	۰/۵۲۰
۵۰	۷/۶۵۲	۷/۶۹۱	۰/۵۰۲
۶۰	۷/۷۰۷	۷/۷۴۴	۰/۴۷۵
۷۰	۷/۷۵۷	۷/۷۹۴	۰/۴۶۹
۸۰	۷/۸۰۶	۷/۸۴۲	۰/۴۶۰
۹۰	۷/۸۵۰	۷/۸۸۸	۰/۴۷۸
۱۰۰	۷/۸۹۴	۷/۹۳۲	۰/۴۸۵
۱۱۰	۷/۹۳۸	۷/۹۷۵	۰/۴۷۲
۱۲۰	۷/۹۷۸	۸/۰۱۶	۰/۴۷۸
۱۳۰	۸/۰۱۷	۸/۰۵۶	۰/۴۹۲
۱۴۰	۸/۰۵۴	۸/۰۹۵	۰/۵۰۳

جدول ۳-۹- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هگزیل آمین در دمای ۳۴۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۷/۱۴۲	۷/۱۹۹	۰/۸۰۸
۱۰	۷/۲۳۴	۷/۲۷۹	۰/۶۳۰
۲۰	۷/۳۱۵	۷/۳۵۳	۰/۵۲۸
۳۰	۷/۳۹۰	۷/۴۲۲	۰/۴۳۶
۴۰	۷/۴۵۷	۷/۴۸۷	۰/۳۹۳
۵۰	۷/۵۲۱	۷/۵۴۷	۰/۳۵۳
۶۰	۷/۵۸۰	۷/۶۰۵	۰/۳۲۲
۷۰	۷/۶۳۴	۷/۶۵۹	۰/۳۳۲
۸۰	۷/۶۸۵	۷/۷۱۱	۰/۳۳۳
۹۰	۷/۷۳۴	۷/۷۶۰	۰/۳۴۴
۱۰۰	۷/۷۸۱	۷/۸۰۸	۰/۳۴۱
۱۱۰	۷/۸۲۵	۷/۸۵۳	۰/۳۶۴
۱۲۰	۷/۸۶۷	۷/۸۹۷	۰/۳۷۹
۱۳۰	۷/۹۰۹	۷/۹۳۹	۰/۳۸۶
۱۴۰	۷/۹۴۸	۷/۹۸۰	۰/۴۱۳

جدول ۳-۱۰- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هپتیل آمین در دمای ۳۰۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۶۶۵	۶/۷۳۱	۰/۹۹۳
۱۰	۶/۷۲۷	۶/۷۸۳	۰/۸۳۹
۲۰	۶/۷۸۳	۶/۸۳۳	۰/۷۴۲
۳۰	۶/۸۳۳	۶/۸۸۰	۰/۶۸۷
۴۰	۶/۸۸۱	۶/۹۲۵	۰/۶۳۸
۵۰	۶/۹۲۶	۶/۹۶۸	۰/۵۹۹
۶۰	۶/۹۶۸	۷/۰۰۹	۰/۵۸۴
۷۰	۷/۰۰۹	۷/۰۴۸	۰/۵۵۹
۸۰	۷/۰۴۷	۷/۰۸۶	۰/۵۵۱
۹۰	۷/۰۸۳	۷/۱۲۲	۰/۵۴۹
۱۰۰	۷/۱۱۹	۷/۱۵۸	۰/۵۴۱
۱۱۰	۷/۱۵۲	۷/۱۹۲	۰/۵۵۴
۱۲۰	۷/۱۸۴	۷/۲۲۵	۰/۵۶۵
۱۳۰	۷/۲۱۷	۷/۲۵۷	۰/۵۶۲
۱۴۰	۷/۲۴۶	۷/۲۸۸	۰/۵۸۳

جدول ۳-۱۱- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ،

برای ۱- هپتیل آمین در دمای ۳۲۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۵۲۰	۶/۵۶۳	۰/۶۶۷
۱۰	۶/۵۸۸	۶/۶۲۲	۰/۵۲۳
۲۰	۶/۶۴۸	۶/۶۷۸	۰/۴۵۲
۳۰	۶/۷۰۴	۶/۷۳۰	۰/۳۸۵
۴۰	۶/۷۵۷	۶/۷۸۰	۰/۳۴۱
۵۰	۶/۸۰۵	۶/۸۲۷	۰/۳۱۳
۶۰	۶/۸۵۰	۶/۸۷۱	۰/۳۰۴
۷۰	۶/۸۹۳	۶/۹۱۴	۰/۳۰۴
۸۰	۶/۹۳۵	۶/۹۵۵	۰/۲۹۱
۹۰	۶/۹۷۴	۶/۹۹۴	۰/۲۹۳
۱۰۰	۷/۰۱۱	۷/۰۳۲	۰/۲۹۹
۱۱۰	۷/۰۴۹	۷/۰۶۹	۰/۲۸۶
۱۲۰	۷/۰۸۳	۷/۱۰۴	۰/۳۰۵
۱۳۰	۷/۱۱۷	۷/۱۳۸	۰/۳۰۸
۱۴۰	۷/۱۴۹	۷/۱۷۲	۰/۳۲۱



جدول ۳-۱۲- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۱- هپتیل آمین در دمای ۳۴۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۳۷۰	۶/۴۰۵	۰/۵۴۷
۱۰	۶/۴۵۰	۶/۴۷۲	۰/۳۴۸
۲۰	۶/۵۱۸	۶/۵۳۴	۰/۲۴۷
۳۰	۶/۵۸۰	۶/۵۹۲	۰/۱۸۹
۴۰	۶/۶۳۷	۶/۶۴۷	۰/۱۴۳
۵۰	۶/۶۹۰	۶/۶۹۸	۰/۱۱۷
۶۰	۶/۷۴۰	۶/۷۴۷	۰/۱۰۳
۷۰	۶/۷۸۶	۶/۷۹۳	۰/۱۰۵
۸۰	۶/۸۳۰	۶/۸۳۷	۰/۱۰۲
۹۰	۶/۸۷۲	۶/۸۸۰	۰/۱۰۹
۱۰۰	۶/۹۱۲	۶/۹۲۰	۰/۱۱۷
۱۱۰	۶/۹۵۰	۶/۹۵۹	۰/۱۴۰
۱۲۰	۶/۹۸۵	۶/۹۹۷	۰/۱۶۷
۱۳۰	۷/۰۲۱	۷/۰۳۳	۰/۱۷۶
۱۴۰	۷/۰۵۵	۷/۰۶۸	۰/۱۹۲

جدول ۳-۱۳- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۲- آمینوکتان در دمای ۳۰۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۵/۹۲۲	۶/۰۷۵	۲/۵۷۲
۱۰	۵/۹۷۹	۶/۱۲۱	۲/۳۷۲
۲۰	۶/۰۲۹	۶/۱۶۵	۲/۲۴۷
۳۰	۶/۰۷۶	۶/۲۰۷	۲/۱۵۳
۴۰	۶/۱۱۸	۶/۲۴۷	۲/۱۰۵
۵۰	۶/۱۵۹	۶/۲۴۷	۱/۴۲۴
۶۰	۶/۱۹۸	۶/۳۲۱	۱/۹۹۳
۷۰	۶/۲۳۴	۶/۳۵۶	۱/۹۶۰
۸۰	۶/۲۶۹	۶/۳۹۰	۱/۹۳۱
۹۰	۶/۳۰۲	۶/۴۲۳	۱/۹۰۹
۱۰۰	۶/۳۳۴	۶/۴۵۴	۱/۸۹۵
۱۱۰	۶/۳۶۴	۶/۴۸۵	۱/۸۹۰
۱۲۰	۶/۳۹۴	۶/۵۱۴	۱/۸۸۲
۱۳۰	۶/۴۲۲	۶/۵۴۳	۱/۸۷۴
۱۴۰	۶/۴۵۰	۶/۵۷۱	۱/۸۷۷

جدول ۳-۱۴- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ، برای ۲- آمینوکتان در دمای ۳۲۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۵/۷۹۹	۵/۹۴۸	۲/۵۷۱
۱۰	۵/۸۶۰	۵/۹۹۴	۲/۲۸۵
۲۰	۵/۹۱۶	۶/۰۳۸	۲/۰۶۲
۳۰	۵/۹۶۸	۶/۰۸۰	۱/۸۷۱
۴۰	۶/۰۱۶	۶/۱۲۰	۱/۷۲۹
۵۰	۶/۰۵۹	۶/۱۵۷	۱/۶۲۵
۶۰	۶/۱۰۲	۶/۱۹۴	۱/۵۰۹
۷۰	۶/۱۴۱	۶/۲۲۸	۱/۴۲۲
۸۰	۶/۱۷۸	۶/۲۶۲	۱/۳۵۳
۹۰	۶/۲۱۳	۶/۲۹۴	۱/۳۰۴
۱۰۰	۶/۲۴۷	۶/۳۲۵	۱/۲۵۰
۱۱۰	۶/۲۸۰	۶/۳۵۶	۱/۲۰۶
۱۲۰	۶/۳۱۱	۶/۳۸۵	۱/۱۷۲
۱۳۰	۶/۳۴۱	۶/۴۱۳	۱/۱۳۷
۱۴۰	۶/۳۶۹	۶/۴۴۱	۱/۱۲۷

جدول ۳-۱۵- مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی،  $\rho_{exp}$ ،  
برای ۲- آمینواکتان در دمای ۳۴۳/۱۵K

$p / \text{MPa}$	$\rho / \text{molL}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۵/۶۷۱	۵/۷۱۹	۰/۸۴۶
۱۰	۵/۷۴۰	۵/۷۷۱	۰/۵۲۹
۲۰	۵/۸۰۳	۵/۸۲۰	۰/۲۸۹
۳۰	۵/۸۶۰	۵/۸۶۶	۰/۰۹۶
۴۰	۵/۹۱۲	۵/۹۱۰	۰/۰۴۵
۵۰	۵/۹۶۰	۵/۹۵۱	۰/۱۵۷
۶۰	۶/۰۰۵	۵/۹۹۱	۰/۲۴۸
۷۰	۶/۰۴۸	۶/۰۲۸	۰/۳۲۹
۸۰	۶/۰۸۸	۶/۰۶۴	۰/۳۸۳
۹۰	۶/۱۲۶	۶/۰۹۹	۰/۴۳۶
۱۰۰	۶/۱۶۲	۶/۱۳۲	۰/۴۸۳
۱۱۰	۶/۱۹۵	۶/۱۶۴	۰/۵۰۰
۱۲۰	۶/۲۲۸	۶/۱۹۵	۰/۵۲۱
۱۳۰	۶/۲۶۰	۶/۲۲۵	۰/۵۴۷
۱۴۰	۶/۲۹۰	۶/۲۵۵	۰/۵۶۲

### ۳-۵- محدوده‌ی دمایی معادله‌ی حالت ارائه شده

اگر نمودارهای  $A_m$  بر حسب  $1/T$  و  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای پروپان و  $n$ -بوتان در یک محدوده‌ی دمایی وسیع رسم شوند مشاهده می‌شود که:

اولاً: در دمای  $T = T_c$  در نمودار هر دو ترکیب یک شکستگی وجود دارد.

ثانیاً: در دمای  $T > T_c$  دیگر روند خطی در نمودارهای این دو ترکیب مشاهده نمی‌شود.

از این رو روابط ارائه شده در دمای بالاتر از دمای بحرانی پروپان  $T_c = 369\text{K}$ ، کارایی لازم را نداشته و از دقت کافی برخوردار نیست.

## فصل چهارم

### بحث و نتیجه گیری

## بحث و نتیجه‌گیری

قاعده‌ی همدمای خطی LIR قاعده‌ای است که برای سیالات متراکم و فوق بحرانی به‌دست آمده و دارای مبنای نظری است. طبق این قاعده، کمیت  $(Z-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  برای هر همدمای سیال چگال، خطی است،  $\rho = 1/v$  دانسیته‌ی مولی می‌باشد. در این قاعده که بر مبنای مفهوم پتانسیل جفت موثر (AEPP) استخراج شده، برهم‌کنش‌های برد بلند یک جفت با سایر مولکول‌ها، که عمدتاً جاذبه‌ای می‌باشند و همچنین اثر محیط سیال بر روی توزیع بار الکتریکی مولکول‌ها هر دو به انرژی پتانسیل جفت منزوی اضافه شده است. با توجه به اینکه در سیال چگال، یک مولکول درست مانند سیال بسیار رقیق به‌طور یکنواخت و متقارن توسط سایر مولکول‌ها احاطه می‌شود، لذا شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت موثر مانند جفت منزوی، به‌صورت لنارد-جونز (۶،۱۲) در نظر گرفته شده است با این تفاوت که پارامترهای متوسط پتانسیل جفت موثر در منطقه چگال ( $\rho > \rho_B$ ) که  $\rho_B$  دانسیته بویل است) به دما وابسته می‌باشد. برای چنین مدل پتانسیلی، عمق چاه پتانسیل بیشتر از عمق چاه جفت منزوی مربوطه است و در ضمن تقریب جمع‌پذیر جفت‌گونه برای پتانسیل پیکربندی کل سیال دقیق است. اما چون این تابع پتانسیل به‌طور کیفی برای ذرات متقارن کروی مناسب است برای ذرات نامتقارنی مثل ترکیبات آلی دارای زنجیر طولانی انحراف از رفتار خطی معادله‌ی LIR بوجود می‌آید. این انحراف از رفتار خطی LIR قبلاً برای ترکیباتی مثل آلکان‌ها، الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، کتون‌ها و ۱- کربوکسیلیک اسیدها مورد بررسی و تأیید قرار گرفته است [۲۳ و ۲۴]. در این پایان‌نامه این موضوع را با استفاده از داده‌های تجربی برای آلکیل آمین‌های نوع اول شامل، ۱- پنتیل آمین، ۱- هگزیل آمین، ۱- هپتیل آمین، ۲- آمینوبوتان و ۲- آمینواکتان مورد بررسی و تأیید قرار دادیم (به جدول‌های ۳-۱ تا ۳-۵ مراجعه کنید). بنابراین هدف اولیه‌ی این پایان‌نامه، تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آلکیل آمین‌ها می‌باشد. برای این منظور از روش سهم گروه‌ها استفاده گردید. با توجه به اینکه در تعمیم معادله‌ی حالت LIR به سایر مولکول‌های عامل‌دار آلی مثل الکل‌ها، کتون‌ها و کربوکسیلیک اسیدها با استفاده از روش سهم گروه‌ها، شکستن مولکول به گروه‌های سازنده‌اش از محل پیوندهای

کربن-کربن انجام شده است، برای آلکیل آمین‌های نوع اول نیز از همین نوع شکستن استفاده گردید. آلکیل آمین‌های نوع اول می‌توانند به سه شکل ساختاری وجود داشته باشند، آلکیل آمین‌های نوع اولی که گروه عاملی  $\text{-NH}_2$  به کربن نوع اول متصل شده باشد مثل ۱- پنتیل آمین، آلکیل آمین‌های نوع اولی که گروه عاملی  $\text{-NH}_2$  به کربن نوع دوم متصل باشد مثل ۲- آمینوبوتان و آلکیل آمین‌های نوع اولی که گروه عاملی  $\text{-NH}_2$  به کربن نوع سوم متصل شده باشد مثل ۳- آمینو-۳- متیل هگزان. به این ترتیب، هر سیال آلکیل آمین نوع اول به صورت مخلوطی فرضی از گروه‌های سازنده‌اش شامل گروه‌های کربنی متیل، متیلن و گروه‌های عاملی آمین نوع اول شامل  $\text{-CH}_2\text{NH}_2$ ،  $\text{CHNH}_2$  و  $\text{-C}\begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \end{array}$  در نظر گرفته شد. با وجودی که در این مخلوط فرضی هر گروه سازنده با گروه یا گروه‌های مجاورش پیوند کووالانسی و با سایر گروه‌های دیگر برهم‌کنش وان‌دروالسی دارد اما پتانسیل برهم‌کنش هر جفت از این گروه‌ها در چنین مخلوطی به صورت متوسط پتانسیل جفت موثر در نظر گرفته شد. با این تفاوت که اینجا به واسطه‌ی حضور برهم‌کنش‌های قوی‌تر کووالانسی، عمق چاه پتانسیل بیشتر است. اکنون طبق تقریب تک سیال وان‌دروالس، معادله‌ی حالت LIR برای این مخلوط فرضی کارایی خواهد داشت اما پارامترهای معادله‌ی حالت LIR به ترکیب سیستم (در اینجا گروه‌های سازنده) وابسته خواهد بود. به این ترتیب اگر در دمای  $T$  و فشار  $p$ ، دانسیته‌ی مولی سیال  $\rho$  باشد، دانسیته‌ی کل گروه‌ها در مخلوط  $n\rho$  خواهد بود که  $n$  تعداد گروه‌های کربنی و عاملی موجود در مولکول آلکیل آمین است. در این صورت معادله‌ی حالت LIR به شکل زیر درمی‌آید:

$$\left(\frac{Z}{n}-1\right)v^2 = A_m n^2 + B_m n^4 \rho^2 \quad (1-4)$$

که در آن پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  پارامترهای معادله‌ی حالت LIR به ازای یک گروه سازنده می‌باشد. ابتدا با استفاده از داده‌های  $pVT$  تجربی برای سیالات آلکیل آمین‌های نوع اول چگال، صحت معادله‌ی (۱-۴) یعنی خطی بودن کمیت  $(Z/n-1)v^2$  برحسب  $\rho^2$  را برای هر همدمای این سیالات تأیید



شد و نشان داده شد با افزایش طول زنجیر در این ترکیبات رفتار خطی معادله حفظ می‌شود. سپس وابستگی دمایی پارامترهای معادله‌ی حالت (۴-۱) را به صورت زیر به دست آورده شد:

$$A_m = \frac{a_1}{RT} + a_2 \quad (۲-۴)$$

$$B_m = \frac{b_1}{RT} + b_2 \quad (۳-۴)$$

مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای آلکیل آمین‌های نوع اول در جدول (۳-۶) جمع آوری شده است. بنابراین می‌توان با استفاده از مقادیر مندرج در جدول (۳-۶) و روابط (۲-۴) و (۳-۴) پارامترهای معادله‌ی حالت، یعنی  $A_m$  و  $B_m$  را در هر دمایی برای سیال مورد نظر محاسبه کرد. سپس با استفاده از معادله‌ی (۴-۱) و مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  محاسبه شده، می‌توان دانسیته‌ی سیال مورد بررسی را بر حسب فشار در هر دمایی پیش‌بینی کرد.

در مرحله‌ی بعد، پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از روش سهم گروه‌ها پیش‌بینی شد. برای این منظور هر مولکول آلکیل آمین‌های نوع اول، به صورت مخلوطی از سه نوع گروه کربنی و گروه‌های عاملی آمین نوع اول در نظر گرفته شد، که نام و شماره‌ی آن‌ها در ادامه ذکر شده است.

الف) گروه متیل، کربن شماره‌ی (۱)

ب) گروه متیلن انتهایی یعنی گروه متیلنی که فقط که از یک طرف به گروه  $\text{CH}_2$  دیگر متصل می‌باشد، کربن شماره‌ی (۲)

ج) گروه متیل میانی یعنی گروه متیلنی که از دو طرف به گروه  $\text{CH}_2$  دیگری متصل می‌باشد، کربن شماره‌ی (۳)

د) گروه عاملی  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، کربن شماره‌ی (۹) یا گروه عاملی  $>\text{CHNH}_2$  کربن شماره‌ی (۱۰)

بر اساس مفهوم روش سهم گروه‌ها، مقادیر سهم گروه‌های متیل، متیلن میانی و متیلن انتهایی در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  در این ترکیبات با مقادیر آن‌ها در آلکان‌های خطی یکسان در نظر گرفته شد.

بنابراین، برای تعیین سهم سه نوع گروه کربنی متیل، متیلن انتهایی و متیلن میانی در پارامترهای معادله‌ی حالت،  $A_m$  و  $B_m$ ، در هر دمای معین از سه ترکیب پایه‌ی پروپان،  $n$ - بوتان و سیکلوهگزان استفاده گردید (به بخش ۱-۶ مراجعه کنید). برای تعیین سهم دو گروه عاملی آمین نوع اول  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  و  $\text{CHNH}_2$  به ترتیب از دو ترکیب پایه‌ی ۱- پنتیل آمین و ۲- آمینوبوتان استفاده شد، به این صورت که با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای این ترکیبات پایه در دمای موردنظر، سهم گروه‌های کربنی در همان دما و تقریب متوسط هندسی سهم این گروه‌های عاملی آمینی را به دست آمد که چگونگی محاسبه‌ی این سهم‌ها به‌طور کامل در بخش (۳-۳-۱) ارائه شده است. با تعیین سهم سه گروه کربنی متیل، متیلن انتهایی و متیلن میانی و سهم گروه‌های عاملی آمین نوع اول ( $A_{99}$  و  $B_{99}$  برای گروه  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  و  $A_{1010}$  و  $B_{1010}$  برای گروه عاملی  $\text{CHNH}_2$ ) در پارامترهای معادله‌ی حالت در دمای مورد نظر و تقریب هندسی، پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را برای آلکیل آمین‌های نوع اول دیگر از معادلات (۴-۴) و (۵-۴) محاسبه شد:

$$(B_m)_{\text{Alkylamine}} = (x_1 \sqrt{B_{11}} + x_2 \sqrt{B_{22}} + x_3 \sqrt{B_{33}} + x_9 \sqrt{B_{99}} + x_{10} \sqrt{B_{1010}})^2 \quad (4-4)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{\text{Alkylamine}} = \left(x_1 \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + x_2 \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + x_3 \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + x_9 \sqrt{\frac{A_{99}}{B_{99}}} + x_{10} \sqrt{\frac{A_{1010}}{B_{1010}}}\right)^2 \quad (5-4)$$

که  $A_{11}$  و  $B_{11}$  سهم گروه متیل،  $A_{22}$  و  $B_{22}$  سهم گروه متیلن انتهایی و  $A_{33}$  و  $B_{33}$  سهم گروه متیلن میانی،  $A_{99}$  و  $B_{99}$  سهم گروه عاملی  $\text{CH}_2\text{NH}_2$  و  $A_{1010}$  و  $B_{1010}$  سهم گروه عاملی  $\text{CHNH}_2$  در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  معادله‌ی حالت، می‌باشند. همچنین در این روابط،  $x_i$  عبارتست از:

$$x_i = \frac{\text{number of group } i}{\text{total number of group } (n)} \quad (6-4)$$

محاسبات تعیین سهم گروه‌ها را در دماهای  $303/15 \text{ K}$ ،  $323/15 \text{ K}$  و  $343/15 \text{ K}$  انجام شد. با تعیین سهم سه گروه کربنی و دو گروه عاملی آمینی در این دماها و تقریب متوسط هندسی مقادیر  $A_m$  و

$B_m$  برای ۱- هگزیل آمین، ۱- هپتیل آمین و ۲- آمینواکتان محاسبه گردید. سپس با استفاده از پارامترهای محاسبه شده و معادله‌ی (۱-۴) دانسیته‌ی این ترکیبات بر حسب فشار پیش‌بینی شد که متوسط خطای نسبی کم‌تر از ۲٪ به دست آمد که نتایج آن در جدول (۳-۷) تا (۳-۱۵) موجود می‌باشد.

## آینده نگری

به نظر می‌رسد با توجه به کار انجام شده، می‌توان معادله‌ی حالت LIR را به آلکیل آمین‌های نوع اولی که گروه عاملی  $\text{NH}_2$  به کربن نوع سوم متصل باشد و همچنین آلکیل آمین‌های نوع دوم و سوم تعمیم داد.

همچنین می‌توان این روش را برای پیش‌بینی داده‌های  $pVT$  مخلوط آلکیل آمین‌ها با هم یا با دیگر ترکیبات آلی که قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، مانند آلکان‌ها، کتون‌ها، الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها، استفاده نمود.

## منابع و مأخذ

[1] Sienko, M. J. and Plane, R. A., (1961) “**Chemistry**”, Mc Graw-Hill, New York,.

- [2] Ladd, M., (1994) “**Chemical Looking in Solid and Fluids**”, Mc Graw-Hill, New York,.
- [3] Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E., B., and Wakeham, W., A., (1987) “**Intermolecular Forces their Origin and Determination**”, Oxford University Press, New York,.
- [4] Mason, E. A., and Monchick, L., (1967) “**Methods for Determination of Intermolecular Forces**”, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 12, pp.12.
- [5] Reed, T. M., and Gubbins, K. E., (1971) “**Applied Statistical Mechanics**”, Mc Graw-Hill, New York,.
- [6] Margenau, h., and Stamper, J., (1967) “**Nonadditivity of Intermolecular Forces**”, *Adv. Quantom. Chem.*, Vol. 3, pp129.
- [7] Cyril, D., (1996) “**The Critical Point**”, Taylor & Francis,.
- [8] Bejan, A., (1988) “**Advanced Engineering Thermodynamics**”, John Wiley, New York,.
- [9] Peng, D. Y., and Robinson, D. B., (1976) *Ind. Eng. Fundam.*, Vol. 15, pp.59.
- [10] Reid, A. C., Prausnitz, J. M., and Sherwood, T. K., (1987) “**The Properties of Gases and Liquids**” Mc Graw-Hill, New York,.
- [11] Beattie, J. A., and bridgeman, O. C., (1927) *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 49, pp. 1665.
- [12] McQuarri, D. A., (1976) “**Statistical Mechanics**”, John Wiley, New York,.
- [13] Najafi, B., and Parsafar, G. A., (1997)“**Extension of Linear Isotherm Regularity to Lower density Ranges**”, *J. Sci. I. R. Iran.* Vol. 8, No. 4, pp. 236.
- [14] McDonald, R., (1969) “**Experimental and Analytical Equation of State**”, *J. Rev. Moden. Phys.* Vol. 41, No. 2, pp. 316.
- [15] Caswell, B., Song, Y., and Mason, E. A., (1991) *Int. J. Thermophys.*, Vol. 12, No. 5.
- [16] Huang, Y. H., O Connell, J. P.,( 1987) *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 37, pp. 75.
- [17] Parsafar, G. A., and Mason, E. A.,( 1994) *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 3049.
- [18] Parsafar, G. A., Farzi, N., and Najafi, B., (1997) “**A General Equation of State for Dense Fluids**”, *Int. J. Thermophys.*, Vol. 18, No. 5, pp.1198.
- [19] Parsafar, G. A. (1991) “**Derivation the Equation of State for Liquids and Extension of the Principle of Corresponding States**”, *J. Sci. I. R. Iran.*, Vol. 2, pp. 111.

- [20] Parsafar, G. A., and Mason, E. A. (1993) “**Linear Isotherms for Dense Fluids: A New Regularity**”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, pp. 9048.
- [21] Parsafar, G. A., Kermanpour, F., and Najafi, B. (1999) “**Prediction of the Temperature and Density Dependencies of the Parameters of the Average Effective Pair Potential Using only the LIR Equation of State**”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 103, pp. 7278.
- [22] Parsafar, G. A., and Mason, E. A. (1994) “**Linear isotherms for dense fluids: extension to mixtures**”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, pp. 1962-1967.
- [23] Parsafar, G. A., and Kalantar. Z. (2003) “**Extension of linear isotherm regularity to long chain alkanes**”, *Iran. J. Phys. Chem. Eng.*, Vol. 22, pp. 1-8.
- [24] Parsafar, G. A., and Kalantar. Z. (2005) “**Extension of linear isotherm regularity to long chain primary, secondary and tertiary alcohols, ketones and 1-carboxylic acids by group contribution method**”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 234, pp. 11-21.
- [25] Constantinou, L., and Gani, R. (1994) “**New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds**”, *AIChE J*, Vol. 40, No. 10, pp. 1697-1710.
- [26] Van Krevelen, D. W., and Hoftyzer, P. J. (1972) “**Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure**”, *Elsevier*, Amsterdam.
- [27] Tu, C. H., and Lay, Y. Y. (1990) “**A Group Contribution Method for the Prediction of Organic Liquid Density**”, *J. Chin. I. Ch. E.*, Vol. 21, No. 5, pp. 275-281.
- [28] Reid, A. C., Prausnitz, J. M., and Sherwood, T. K. (1987) “**The Properties of Gases and Liquids**” Mc Graw-Hill, New York,.
- [29] Kudchadker, A. P., Alani, G. H., Zowlinski, and B. J. (1968) “**The Critical Constant of Organic Substances**”, *Chem. Rev.* Vol. 68, pp. 659-735.
- [30] Mathews, J. F. (1972) “**The Critical Constant of Inorganic Substances**”, *Chem. Rev.* Vol. 72, pp. 71-100.
- [31] Marrer J., and Gani R. (2001) “**Group contribution method based estimation of pure compounds properties**” *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 183, pp. 183-208
- [32] Reid A. C., Prausnitz J. M., and Sherwood T. K. (1987) “**The Properties of Gases and Liquids**” *Mc Graw-Hill, New York.*
- [33] Fedors, R. F. (1982) “**A Relationship between Chemical Structure and the Critical Temperature**”, *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 16, pp. 149-151.

- [34] Jalowka, J. W., and Daubert, T. E. (1986) “**Group Contribution Method to Predict Critical Temperature and Pressure of Hydrocarbons**”, *Ind. Eng. Process. Des. Dev.*, Vol. 25, pp. 139-143.
- [35] Daubert, T. E., and Bartakovits, R. (1989) “**Prediction of Critical Temperature and Pressure of Organic Compounds by Group Contribution**”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 25, pp. 638-643.
- [36] Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M., Haugen, G. R., O Neal, H. E., Rogers, A. S., Shaw, R., and Walsh, R. (1969) “**Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical Properties**” *Chem. Rev.* Vol. 69, pp. 279-324.
- [37] Peisheng, M., Jianing, W., and Ping, L. (1996) “**Improvement of Group Contribution Method for Estimation of Critical Parameters**”, *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, Vol. 1, No. 4, pp. 351-354.
- [38] Joback, K. G., and Reid, R. C. (1987) “**Estimation of Pure Component Properties from Group Contribution Method**”, *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 58, pp. 233-243.
- [39] Reid, A. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E. (1988) “**The Properties of Gases and Liquids**”, Mc Graw-Hill, Singapore, pp. 12-15.
- [40] Sanghvi Ritesh., and Yalkowsky Samuel H. (2006) “**Estimation of the Normal Boiling Point of Organic Compounds**” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 2856-2861.
- [41] Elbro. Helle S., Fredenslund. Aage., and Rasmussen. Peter. (1991) “**Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers**” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 12, pp. 2576-2582.
- [42] Tsibanogiannis N. Ioannis., Kalospiros S. Nikolaos., and Tassios P. Dimitrios. (1994) “**Extension of the GCVOL Method and Application to some Complex Compounds**” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 33, pp. 1641-1643.
- [43] Ihmels E. Christian., and Gmehling Jrgen. (2003) “**Extension and Revision of the Group Contribution Method GCVOL for the Prediction of Pure Compound Liquid Densities**” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, pp. 408-412
- [44] Elbro, H. S., Fredenslund, A., and Rasmussen, P. (1991) “**Group Contribution Method for the Prediction of Liquid Densities as a Function of Temperature for Solvents, Oligomers and Polymers**”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, pp. 2576-2582.
- [45] Girolami. Gregory. S. (1994) “**Method for Estimating the Densities and Molecular Volume of Liquids and Volumes**” *J. of Chemical Education*, 71, 11, pp. 962-964.



- [46] Sastri, S. R. S., and Rao, K. K. (1992) “**A New Group Contribution Method for Predicting Viscosity of Organic Liquids**”, *Chem. Eng. J.*, Vol. 50, No. 1, pp. 9-25.
- [47] Basarova, P., and Svoboda, V. (1992) “**Group Contribution Method for Heat of Vaporization of Halogenated Hydrocarbons**”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 71, pp. 225-235.
- [48] Chen, F. (1991) “**A Group Contribution Method for Estimating Heat of Vaporization at 298K**”, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 46, No. 4, pp. 1063-1068.
- [49] Svoboda, V., and Dockalova, P. (1990) “**Extension of the Group Contribution Method for the Heat of Vaporization**”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 54, pp. 293-299.
- [50] High, M. S., and Danner, R. P. (1987) “**Prediction of Upper Flammability limit by a Group Contribution Method**”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, pp. 1395-1399.
- [51] Ping, L., Peisheng, M., Shouzhi, Y., Zhigang, Z., and Linzi, C. (1995) “**Estimation of Vapor Pressures for Pure Substances with Corresponding State Group Contribution Method**”, *J. Chem. Ind. Eng. (Chinese Edition)*, Vol. 46, No. 3, pp. 332-337.
- [52] Zhibao, L., Shiquan, S., Meiren, S., and Jun, S. (1993) “**Prediction of the Surface Tension of Organic Liquid Mixtures by a Group Contribution Method**”, *J. Chem. Ind. Eng. (Chinese Edition)*, Vol. 44, No. 4, pp. 451-456.

## Abstract

The purpose of this work is to extend the LIR equation of state (EOS) to primary Alkylamines using group contribution method. In the LIR equation of state which has been derived basis on the concept of the effective pair potential, the mathematical form of the average effective pair potential (AEPP) function is considered to be the Lennard-Jones (12,6), the same as the isolated pair potential except, that the effective pair potential parameters in dense fluid ( $\rho > \rho_B$  where  $\rho_B$  is Boyle density) depend on temperature. Since this potential function is appropriate for the spherical-symmetrical molecules then nonsymmetric molecules, such as primary Alkylamines, show deviation from the linear behaviour of the LIR equation of state. However if we consider each primary Alkylamines as a mixture of their constituent groups, in which the interaction potential of each pair is assumes to be the AEPP, then according to the Van der Waals one fluid approximation, the LIR equation of state will be appropriate for such a mixture, but the new equation of state parameters depend on group composition in system. Therefore using the group contribution method for primary Alkylamines, the new equation of state was obtained as  $\left(\frac{Z}{n} - 1\right)v^2 = A_m n^2 + B_m n^4 \rho^2$  where  $A_m$  and  $B_m$  are the equation of state parameters per each carbonic group. First, using the experimental  $pvT$  data for primary Alkylamines was confirmed accuracy of new equation of state. Furthermore, the temperature dependencies of the parameters for the new equation of state as  $A_m = \frac{a_1}{RT} + a_2$  and  $B_m = \frac{b_1}{RT} + b_2$  where found to be in a good agreement with the experiment. Then, the contributions of the constituent groups were determined in the equation of state parameters. Three basic compounds, namely propane, *n*- butane and cyclohexane, are used to obtain the contribution of methyl and methylene groups in the EQS parameters and also other appropriate compounds are used to obtain the contribution of the functional groups, such as 1- pentylamine for contribution of  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ , 2-aminobutane for the contribution of  $>\text{CHNH}_2$  Having the contribution of all constituent groups in the equation of state parameters, along with the mean geometric approximation, the EOS parameters for primary Alkylamines were predicted. The calculated EOS parameters along with the modified EOS are then used to calculate the density of different compounds at different pressures and temperatures with the average percentage error less than 2% for different primary alkylamines.

**Key Words:** Linear isotherm regularity, Amines, Group contribution method, Density, Equation of state



**Shahrood University of Technology**  
**Faculty of Chemistry**

**Extension of LIR equation of state for Amines using  
group contribution method**

Faezeh Javadi

Supervisor:  
Dr. Zahra Kalantar

September 2010