



دانشکده‌ی شیمی

گروه شیمی فیزیک

عنوان:

پیش‌بینی خواص حجمی استرها با استفاده از معادله‌ی

حالت **MLIR** و روش سهم گروه

دانشجو: اعظم مرتضوی فر

استاد راهنما:

دکتر زهرا کلانتر

استاد مشاور:

دکتر حسین نیکوفرد

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان ۱۳۹۰

الهی:

در پیشگاه با عظمت تو سجده نیاز به جای می آورم و چشم امید به  
سوی تو دارم که هرگز به خود وا نگذاریم و همواره از لغزشها مصون  
داریم و نسبت به انسانهای دردمند، مهربان سازیم.

## تقدیم به :

پدرم: اسطوره تلاش و مقاومت

مادرم: سرچشمه زلال عشق و محبت

که رسم چگونه زیستن، محبت و انسانیت را به من آموختند و همیشه

مشوق و راهنمای من بوده اند.

## تقدیر:

از زحمات بی دریغ خانواده عزیزم که در طی دوران تحصیلی ام همواره مشوق و پشتیبان من بوده اند به خصوص خواهرانم محبوبه و الهه که در این مدت از هیچ کمکی دریغ نکردند کمال تشکر را دارم و آرزوی شادی و موفقیت برای یکایک آنها دارم.

از مساعدتهای صمیمانه تمام اساتیدی که تاکنون افتخار شاگردی در محضرشان را داشته ام به خصوص جناب آقای دکتر رئیسی و استاد راهنمای ارجمندم: سرکار خانم دکتر کلانتر تشکر نموده، همچنین از راهنمایی های صمیمانه استاد مشاور عزیزم: جناب آقای دکتر نیکوفرد تشکر و سپاسگذاری می نمایم.

همچنین از تمام دوستان عزیزم که حضورشان همیشه باعث دلگرمی ام بوده و سرکار خانم جعفری که همیشه با روی گشاده پاسخگوی همه مشکلاتمان بوده قدردان و سپاسگذارم.

## چکیده

هدف این پایان‌نامه، تعمیم معادله‌ی حالت قاعده‌ی همدمای خطی (LIR-EOS) به استرها با استفاده از روش سهم گروه‌ها می‌باشد. برای این منظور طبق مفهوم روش سهم گروه‌ها استرها، به صورت مخلوطی از گروه‌های سازنده‌شان در نظر گرفته شدند. سپس معادله‌ی حالت LIR به این ترکیبات تعمیم داده شد. همچنین وابستگی دمایی پارامترهای معادله‌ی حالت مشخص شد. در مرحله‌ی بعد سهم گروه‌های تشکیل دهنده‌ی این ترکیبات در پارامترهای معادله‌ی حالت تعیین گردید. برای این منظور، از سه ترکیب پایه‌ی پروپان، بوتان و سیکلو هگزان برای به دست آوردن سهم گروه‌های متیل و متیلن در پارامترهای معادله‌ی حالت استفاده شد. همچنین از ترکیب پایه‌ی اتیل پروپیونات برای به دست آوردن سهم گروه عاملی استری استفاده گردید. به این ترتیب با داشتن مقادیر سهم گروه‌ها در پارامترهای معادله‌ی حالت و تقریب متوسط هندسی و با توجه به وابستگی پارامترهای معادله‌ی حالت LIR به ترکیب سیستم می‌توان پارامترهای معادله‌ی حالت را برای هر استر دیگر در هر دمای معین تعیین نمود. سپس با استفاده از مقادیر محاسبه شده‌ی پارامترهای معادله‌ی حالت، می‌توان دانسیته‌ی استرها را بر حسب فشار در دمای مورد نظر پیش‌بینی نمود. طبق این روش متوسط خطای نسبی در پیش‌بینی دانسیته برای استرها کمتر از ۳٪ به دست آمد.

کلمات کلیدی: روش سهم گروه، استر و معادله‌ی حالت MLIR.

نتایج حاصل از این پایان نامه در دو دسته با عناوین:

**[1]- Modification of linear isotherm regularity equation of state (LIR) to long chain esters using group contribution.**

**[2]- Prediction of MLIR equation of state parameters for linear esters using group contribution method.**

در چهاردهمین سمینار شیمی فیزیک ایران در پردیس کیش دانشگاه تهران  
ارائه گردید.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: روش سهم گروه و کاربردهای آن</b>
۲	مقدمه
۳	۱-۱- پیش بینی نقطه‌ی ذوب
۳	۱-۱-۱- روش جوباک
۴	۲-۱-۱- پیش بینی نقطه‌ی ذوب ترکیبات تری گلیسرید
۵	۳-۱-۱- پیش بینی نقطه‌ی ذوب ترکیبات پراثرژی با فرمول عمومی $C_aH_bN_cO_d$
۷	۴-۱-۱- پیش بینی نقطه‌ی ذوب ترکیبات آلی
۸	۲-۱- پیش بینی آنتالپی تبخیر
۸	۱-۲-۱- روش اسودا
۹	۲-۲-۱- روش دالمازون
۱۰	۳-۱- پیش بینی ویسکوزیته
۱۰	۱-۳-۱- پیش بینی ویسکوزیته‌ی مایعات یونی (ILs)
۱۲	۲-۳-۱- پیش بینی ویسکوزیته‌ی مایعات آلی در دمای کاهش یافته‌ی کمتر از ۰/۷۵
۱۲	۴-۱- پیش بینی هدایت گرمایی
۱۴	۵-۱- پیش بینی حدود اشتعال پذیری
۱۴	۱-۵-۱- روش نوزدا برای حد بالاتر اشتعال پذیری
۱۵	۲-۵-۱- روش های-دندر برای حد بالاتر اشتعال پذیری
۱۶	۶-۱- کاربردهای دیگر روش سهم گروه‌ها
	<b>فصل دوم: نیروهای بین مولکولی و معادله‌ی حالت</b>
۱۸	۱-۲- حالت‌های فیزیکی ماده
۱۹	۲-۲- نیروهای بین مولکولی
۲۰	۳-۲- منابع اطلاعات در زمینه‌ی نیروهای بین مولکولی
۲۰	۱-۳-۲- روش‌های تئوری
۲۱	۲-۳-۲- روش‌های تجربی
۲۱	۴-۲- استخراج توابع پتانسیل بین مولکولی جفت با استفاده از داده‌های تجربی
۲۱	۱-۴-۲- روش آزمون و خطا
۲۳	۱-۴-۲- پتانسیل کره سخت
۲۳	۲-۱-۴-۲- پتانسیل لنارد-جونز ( $n-m$ )
۲۴	۳-۱-۴-۲- پتانسیل باکینگ‌هام
۲۴	۴-۱-۴-۲- پتانسیل استوک‌مایر



۲۵	۲-۴-۲- روش وارونگی
۲۵	۲-۵- معادلات حالت
۲۶	۲-۵-۱- معادلات حالت تجربی
۲۶	۲-۵-۱-۱- معادله‌ی دو پارامتری وان در والس
۲۷	۲-۵-۱-۲- معادله‌ی پینگ-رابینسون
۲۹	۲-۵-۱-۳- معادله‌ی ردلیچ-وانگ
۲۹	۲-۵-۱-۴- معادله‌ی بتی-بریجمن
۳۰	۲-۵-۱-۵- معادله‌ی حالت ویريال
۳۱	۲-۵-۱-۶- معادله‌ی تیت
۳۲	۲-۵-۱-۷- معادله‌ی مارناگان
۳۲	۲-۵-۲- معادلات حالت نظری یا نیمه تجربی
۳۳	۲-۵-۲-۱- قاعده‌ی همدمای خطی توسعه یافته
۳۳	۲-۵-۲-۲- قاعده‌ی هوانگ-اکانل
۳۴	۲-۵-۲-۳- معادله‌ی حالت عمومی برای سیال چگال
۳۴	۲-۵-۲-۴- قاعده‌ی همدمای خطی (LIR)
۳۷	۲-۵-۲-۵- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به ترکیبات آلی چگال

### فصل سوم: تعمیم معادله‌ی حالت به استرها با استفاده از روش سهم گروه‌ها

۴۵	مقدمه
۴۵	۳-۱- انحراف از رفتار خطی LIR برای استرها
۵۰	۳-۲- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به استرها با استفاده از روش سهم گروه
۶۹	۳-۳- پیش‌بینی پارامترهای $A_m$ و $B_m$ استرها با استفاده از روش سهم گروه‌ها
۶۹	۳-۳-۱- تعیین سهم گروه‌های کربنی در پارامترهای $A_m$ و $B_m$
۷۳	۳-۴- پیش‌بینی دانسیته‌ی استرها با استفاده از معادله‌ی MLIR و روش سهم گروه‌ها

### فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۹۵	بحث و نتیجه‌گیری
۹۹	آینده‌نگری
۱۰۰	منابع و مأخذ

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): ساختار یک ملکول تری گلیسیرید ۴
- شکل (۱-۲): طرح کلی تعیین تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی با استفاده از روش‌های گوناگون ۲۲
- شکل (۱-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل‌استات در همدماهای مختلف ۵۲
- شکل (۲-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای پروپیل‌استات در همدماهای مختلف ۵۳
- شکل (۳-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای بوتیل‌استات در همدماهای مختلف ۵۴
- شکل (۴-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای پنتیل‌استات در همدماهای مختلف ۵۵
- شکل (۵-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل پروپیونات در همدماهای مختلف ۵۶
- شکل (۶-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل بوتیرات در همدماهای مختلف ۵۷
- شکل (۷-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل پنتانوات در همدماهای مختلف ۵۸
- شکل (۸-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای دی‌اتیل‌آدیپات در همدماهای مختلف ۵۹
- شکل (۹-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای اتیل‌استات ۶۱
- شکل (۱۰-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای پروپیل‌استات ۶۲
- شکل (۱۱-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای بوتیل‌استات ۶۳
- شکل (۱۲-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای پنتیل‌استات ۶۴
- شکل (۱۳-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای اتیل پروپیونات ۶۵
- شکل (۱۴-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای اتیل بوتیرات ۶۶
- شکل (۱۵-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای اتیل پنتانوات ۶۷
- شکل (۱۶-۳): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای دی‌اتیل‌آدیپات ۶۸

## فهرست جداول

- جدول (۱-۲): مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  برای ترکیبات پایه‌ی پروپان،  $n$  - بوتان، سیکلوهگزان
- ۴۳ ۱، - پنتانول، ۲- پنتانول، ترشیو بوتانول، ۱- پنتانوئیک اسید، ۱- پنتیل آمین و ۲- آمینو بوتان  
جدول (۱-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل استات
- ۴۶ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۲-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای پروپیل استات
- ۴۶ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۳-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای بوتیل استات
- ۴۷ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۴-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای پنتیل استات
- ۴۷ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۵-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل پروپیونات
- ۴۸ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۶-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل بوتیرات
- ۴۸ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۷-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل پنتانوات
- ۴۹ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۸-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای دی اتیل آدیپات
- ۴۹ در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده  
جدول (۹-۳): مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  برای استرها
- ۶۰ جدول (۱۰-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها،  
با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل استات در دمای ۲۹۸/۱۵ K
- ۷۵ جدول (۱۱-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،  
با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل استات در دمای ۳۲۳/۱۵ K
- ۷۶ جدول (۱۲-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،  
با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل استات در دمای ۳۴۸/۱۵ K
- ۷۷ جدول (۱۳-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،  
با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای پروپیل استات در دمای ۲۹۸/۱۴ K
- ۷۸ جدول (۱۴-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،  
با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای پروپیل استات در دمای ۳۲۳/۱۵ K
- ۷۹ جدول (۱۵-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،

- ۸۰ با دانسیته تجربی  $\rho_{exp}$  برای پروپیل استات در دمای  $348/15\text{ K}$
- جدول (۱۶-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۱ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای بوتیل استات در دمای  $298/14\text{ K}$
- جدول (۱۷-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۲ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای بوتیل استات در دمای  $323/14\text{ K}$
- جدول (۱۸-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۳ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای بوتیل استات در دمای  $348/15\text{ K}$
- جدول (۱۹-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۴ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای پنتیل استات در دمای  $298/15\text{ K}$
- جدول (۲۰-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۵ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای پنتیل استات در دمای  $323/15\text{ K}$
- جدول (۲۱-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۶ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای پنتیل استات در دمای  $348/15\text{ K}$
- جدول (۲۲-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۷ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل بوتیرات در دمای  $298/14\text{ K}$
- جدول (۲۳-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۸ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل بوتیرات در دمای  $323/14\text{ K}$
- جدول (۲۴-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۸۹ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل پنتانوات در دمای  $348/15\text{ K}$
- جدول (۲۵-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۹۰ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل پنتانوات در دمای  $298/15\text{ K}$
- جدول (۲۶-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۹۱ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل پنتانوات در دمای  $323/15\text{ K}$
- جدول (۲۷-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۹۲ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای اتیل پنتانوات در دمای  $348/15\text{ K}$
- جدول (۲۸-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۹۳ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای دی اتیل آدیپات در دمای  $303/15\text{ K}$
- جدول (۲۹-۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها،
- ۹۳ با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$  برای دی اتیل آدیپات در دمای  $323/15\text{ K}$

## فصل اول

# روش سهم گروه و کاربردهای آن

## مقدمه:

در مطالعه‌ی سیستم‌های مختلف شیمیایی، بیوشیمیایی و طبیعی، دانستن خواص مختلف فیزیکی و شیمیایی مواد خالص 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 امکان‌پذیر نیست. به علاوه اندازه‌گیری‌های تجربی این خواص مشکل‌بوده و به صرف هزینه و وقت زیادی نیاز دارد. در این شرایط استفاده از معادله‌ی حالت (EOS) یا هر روش پیش‌بینی دیگر مثل توابع همبستگی می‌تواند برای پیش‌بینی کمیت‌های مورد نظر مطلوب باشد [۱]. با وجودی که معادلات حالت می‌توانند رفتار واقعی سیالات را پیش‌بینی کنند اما یکی از معایب آن‌ها وجود پارامترهای وابسته به نوع سیال در معادله است. به همین دلیل در طراحی‌های صنعتی حضور روش ساده و کارآمد برای پیش‌بینی خواص مواد از روی ساختار مولکولی آن‌ها ضروری است. یکی از معتبرترین و در عین-حال ساده‌ترین روش‌های پیش‌بینی ارائه شده در مراجع علمی روش سهم گروه‌ها می‌باشد که به طور گسترده‌ای در پیش‌بینی خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مواد به کار می‌رود [۲]. این روش به رابطه‌ی جمع‌پذیر گروه‌ها<sup>۱</sup> معروف است [۳]. مبنای ایجاد 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 جمع‌پذیر مولی<sup>۲</sup> آن‌ها مشخص شود. در مرحله 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 جمع‌پذیر مولی گروه‌های شیمیایی تشکیل‌دهنده‌ی ترکیب پیش‌بینی نمود [۴].

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. البته لازم به توضیح است که تعریف

---

<sup>1</sup> Group additivity relation

<sup>2</sup> Additive molar quantities

گروه‌های تشکیل‌دهنده‌ی هر ماده یک مقوله‌ی اختیاری است. بدیهی است همان طور که تمایز بین گروه‌ها بیشتر و بیشتر می‌شود صحت روش سهم گروه‌ها افزایش می‌یابد تا جایی که سرانجام هر ترکیب فقط شامل گروه‌های مربوط به خودش باشد. اما می‌توان با انتخاب صحیح گروه‌ها به روش سودمندی دست یافت که با وجود تعداد گروه‌های کم، صحت خواص پیش‌بینی شده قابل قبول باشد [۳].

در ادامه به بعضی از کاربردهای روش سهم گروه‌ها رادر پیش‌بینی خواص فیزیکی و ترمودینامیکی می‌پردازیم.

## ۱-۱- پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب

نقطه‌ی ذوب یکی از خواصی است که به طور گسترده در طراحی‌های مهندسی شیمی و آزمایش‌های شیمی استفاده می‌شود. اگر چه داده‌های تجربی زیادی برای نقطه‌ی ذوب ترکیبات مختلف وجود دارد اما ممکن است ناپایداری و عدم توانایی در خالص سازی کامل بعضی از این ترکیبات، این اندازه‌گیری‌ها را بی‌اثر بگذارد. لذا از روش‌های تخمینی برای پیش‌بینی این کمیت استفاده می‌شود. یکی از متداول‌ترین این روش‌ها، روش سهم گروه می‌باشد.

## ۱-۱-۱- روش جوباک<sup>۱</sup>:

این روش یکی از مشهورترین روش‌ها برای پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب می‌باشد که در سال ۱۹۸۷ توسط جوباک-رید<sup>۲</sup> توسط معادله‌ی زیر بیان شده است:

$$T_m = 122.5 + \sum N_i C_{mi} \quad (1-1)$$

---

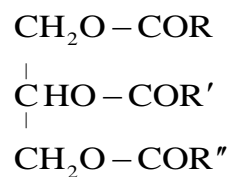
<sup>1</sup> Joback

<sup>2</sup> Joback-reid

که در آن  $N_i$  شمار گروه‌های نوع  $i$  و  $C_{mi}$  سهم گروه نقطه‌ی ذوب گروه  $i$  در مولکول است. در این روش سهم ۴۱ گروه آلی مختلف مشخص شده است و دمای ذوب برای ۳۸۸ ترکیب آلی با متوسط درصد خطای ۱۱/۲ درصد به دست آمده است [۵].

### ۱-۱-۲- پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب ترکیبات تری‌گلیسیرید:

تری‌گلیسیریدها اجزاء مهم تشکیل‌دهنده‌ی چربی‌های طبیعی و روغن‌های گیاهی هستند که از طریق یک واکنش استری شدن بین مولکول گلیسرول و سه اسید چرب به دست می‌آیند. دانستن نقطه‌ی ذوب این ترکیبات برای پیش‌گویی تعادلات فازی جامد-مایع<sup>۵</sup> (SLE) مخلوط این ترکیبات و یا تولید محصولاتی مانند شکلات‌ها که حاوی چربی هستند، اهمیت زیادی دارد. در سال ۱۹۹۹ یک روش سهم گروه برای پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب این ترکیبات که دارای ۱۰ تا ۱۲ اتم کربن در هر گروه آسیل هستند ارائه شده است. روش سهم گروه ارائه شده بر این مبناست که مولکول تری‌گلیسیرید دارای دو گروه آسیل انتهایی و یک گروه آسیل میانی می‌باشد (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱): ساختار یک مولکول تری‌گلیسیرید

در این روش معادله‌ی زیر برای نقطه‌ی ذوب تری‌گلیسیریدهای سیرشده بر مبنای مفهوم روش سهم گروه‌ها ارائه شده است:

$$T_m = K_{T,LLK} (\sum T_{ij}) \quad (2-1)$$

<sup>1</sup> Solid liquid equilibria



که. در آن زیر نویس I و K مربوط به گروه‌های آسیل انتهایی و زیرنویس J مربوط به گروه آسیل میانی است. همچنین  $T_{II}$  پارامتر برهم‌کنش گروه‌هاست که مقادیر آن‌ها برای تعدادی از گروه‌های سازنده‌ی تری‌گلیسیریدهای طبیعی در جدولی ارائه شده است.  $K_{T,DK}$  پارامتر طبقه‌بندی تری‌گلیسیریدهاست که مقدار آن برای چهار حالت III، IIII، IIII و IJK در جدولی گزارش شده است. با استفاده از این روش، نقطه‌ی ذوب ۱۹۸ تری‌گلیسیرید مختلف با متوسط خطای نسبی کمتر از ۴ درصد پیش‌بینی شده است [۶].

### ۱-۱-۳- پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب ترکیبات پیرانژی با فورمول عمومی



در سال ۲۰۰۶، محمد حسین کشاورز یک روش سهم گروه را برای ترکیبات آلی شامل نیتروآمین‌ها، استرهای نیترات، نمک‌های نیترات و ترکیبات نیترو آلیفاتیک ارائه داد. در این روش این ترکیبات پیرانژی باید حداقل دارای یکی از گروه‌های  $N-NO_2$ ،  $C-ONQ_2$  و  $C-NO_2$  باشند. معادله‌ی ارائه شده در این روش به شکل زیر است:

$$T_m(K) = 220.47 + 30.220C + 24.780d - 68.691C_{SFG} - 25.891n_{N-NO_2} \quad (3-1)$$

که در آن  $C_{SFG}$  سهم گروه‌های عاملی خاص،  $n_{N-NO_2}$  شمار گروه نیتروآمین و  $C$  و  $d$  به ترتیب تعداد اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در ترکیب می‌باشد. با این روش نقطه‌ی ذوب ۳۳ ترکیب با متوسط درصد خطای ۵/۴ درصد پیش‌بینی شده است [۷].

در سال ۲۰۰۷، محمد حسین کشاورز و حمیدرضا پور اعتدال روش سهم گروهی را برای دسته‌ای دیگر از ترکیبات آلی به کار بردند. این ترکیبات کربوسایکلک نیترو آروماتیک‌ها بودند که معادله‌ی کلی زیر برای پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب آن‌ها ارائه شده است:

$$T_m(k) = 282.96 - 2.7543b + 46.570C + 94.318C_{SFG} + 54.752C_{O,P} \quad (4-1)$$

که در این معادله  $b$  و  $C$  به ترتیب تعداد اتم‌های هیدروژن و نیتروژن در مولکول هستند و  $C_{SFG}$  سهم گروه عاملی خاصی است که مقادیر آن برای گروه‌های  $-OH$ ،  $-NH_2$ ،  $-COOH$ ،  $-CON-$ ،  $-COO-$  و  $N-NO_2$  ارائه شده است.  $C_{O,P}$  حضور ایزومرهای اورتو و پارا را در حلقه بنزن نشان می‌دهد که دارای مقادیر معینی است [۸].

از این روش برای پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب  $60$  ترکیب کربوسایکلیک نیترو آروماتیک استفاده شده است. از مقایسه‌ی نتایج حاصل از این روش با داده‌های تجربی و روش جوپاک-رید مشخص شد که این روش نسبت به روش جوپاک-رید متوسط درصد خطای کمتری (حدوداً  $5$  درصد) دارد. لازم به ذکر است که این روش فقط برای ترکیبات آروماتیکی قابل استفاده است که یک اتصال  $NO_2$  به حلقه‌ی آروماتیک یا پیوند دوگانه داشته باشد و حلقه‌ی آروماتیک هم تنها باید یک هترو اتم (نه بیشتر) داشته باشد. در سال  $2009$ ، همین گروه معادله‌ی جدیدی را برای پیش‌بینی ترکیبات نیترو آروماتیک شامل آرن‌های پلی‌نیترو و هتروآرن‌های پلی‌نیترو ارائه کردند:

$$T_m(K)/100 = 3.55 + 0.0333a - 0.0563b + 0.1457c + 0.9083ISSP - 0.6375DSSF \quad (5-1)$$

در این معادله که نسبت به معادلات (۱-۳) و (۱-۴) پارامترهای بیشتری دارد،  $a$ ،  $b$  و  $c$  به ترتیب تعداد اتم‌های کربن، هیدروژن و نیتروژن را نشان می‌دهد و  $ISSP$  و  $DSSF$  اثرات افزایشی و کاهش‌ی بعضی از پارامترهای ساختاری خاص را نشان می‌دهند که مقادیرشان با توجه به نوع و موقعیت گروه‌های مختلف نسبت به یکدیگر تعیین می‌شود. در این کار نقطه‌ی ذوب  $90$  ترکیب پلی‌نیتروآرن و پلی‌نیترو هتروآرن با دو روش محاسبه شده است. مقایسه نتایج نشان داد که نقطه‌ی ذوب ترکیبات کربوسایکلیک نیتروآروماتیک و یا حلقه‌های آروماتیکی هتروسیکلی با یک هترواتم در حلقه با استفاده از معادله‌ی (۱-۴) خطای کمتری را نسبت به معادله‌ی (۱-۵) نشان می‌دهند ولی ترکیباتی با بیش از یک هترواتم در حلقه و یا ترکیباتی که ساختارهای مولکولی پیچیده‌تر دارند با استفاده از معادله‌ی (۱-۵) خطای کمتری را نسبت به معادله‌ی (۱-۴) نشان می‌دهند [۹].

## ۱-۱-۴- پیش‌بینی نقطه‌ی ذوب ترکیبات آلی:

در سال ۲۰۰۹، وانگ کیانگ<sup>۶</sup> و همکارانش یک روش سهم گروه جدید برای ترکیبات آلی شامل کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، کلر، برم و گوگرد ارائه دادند. این ترکیبات شامل آلکان‌های خطی و غیرخطی، سیکلوآلکان‌ها، آلکن‌ها، ترکیبات آروماتیک، الکل‌ها، آلدئیدها و کتون‌ها، اسیدها، فنل‌ها و اتراکسیدها، استرها، کلروبروموآلکان‌ها، آمین‌ها، پیریدین‌ها، آلکان تیول‌ها و تیواترها هستند. در این روش فقط دانستن ساختار شیمیایی ترکیب لازم است و سهم گروه‌های مختلف در جداول ارائه شده است. معادلات ارائه شده برای محاسبه‌ی نقطه‌ی ذوب این ترکیبات عبارتند از:

$$T_m = T_{m0} + \sum_i A_i N_i + \sum_j A_j \tanh\left(\frac{N_j}{N}\right) + \sum_K A_K P_K + a_1 \exp(1/M_w) + a_2 \exp(1/N) \quad (۶-۱)$$

$$N = \sum_i N_i + \sum_j N_j \quad (۷-۱)$$

که در آن  $A_i$  و  $A_j$  سهم گروه‌های  $i$  و  $j$  که در جداول آمده است را مشخص می‌کند.  $N_i$  تعداد گروه‌هایی را مشخص می‌کند که اتم کربن در آن گروه اتم مرکزی است و  $N_j$  تعداد گروه‌هایی را مشخص می‌کند که در آن اتمی غیر از اتم کربن، اتم مرکزی است و  $N$  تعداد کل گروه‌های تشکیل دهنده‌ی مولکول است.  $P_K$ ، نشان‌دهنده‌ی فاکتور موقعیت، سهم اورتو و پارا، است و مقادیر  $a_1$ ،  $T_{m0}$  و  $a_2$ ، مقادیر ثابت هستند. وانگ کیانگ و همکارانش در این روش سهم گروه‌های  $i$  و  $j$  را برای ۹۵ گروه عاملی تعیین نمودند و سپس با استفاده از این روش نقطه‌ی ذوب ۷۳۰ ترکیب آلی را با متوسط درصد خطای ۶/۶۷ درصد گزارش کردند. لازم به ذکر است متوسط درصد خطاهای دمای ذوب برای همین ترکیبات به وسیله‌ی روش جوپاک ۱۲/۸۸ درصد گزارش شده است [۱۰].

<sup>۱</sup> Wang qiang

## ۱-۲- پیش‌بینی آنتالپی تبخیر:

در سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۸۴ چند روش سهم گروه برای پیش‌بینی آنتالپی تبخیر ترکیبات آلی شامل گروه‌های مختلف در دمای  $298/15\text{ K}$  ارائه شده است. در اینجا به چند روش سهم گروه که قادر به تخمین آنتالپی تبخیر در دامنه‌ی وسیعی از دما با خطای قابل قبولی هستند، اشاره خواهد شد.

### ۱-۲-۱- روش اسوبدا<sup>۱</sup>:

این روش سهم گروه در سال ۱۹۹۵ توسط اسوبدا و همکارش برای پیش‌بینی آنتالپی تبخیر ترکیبات آلی و مشتقات آن‌ها ارائه شد. از این روش در سال‌های ۱۹۹۰ برای پیش‌بینی آنتالپی تبخیر تیول‌ها [۱۱] و الکل‌ها [۱۲] و در سال ۱۹۹۲ برای هیدروکربن‌های هالوژن‌دار شده [۱۳] استفاده شده بود که نتایج خوبی را به همراه داشت. لذا آن‌ها از همان روش برای پیش‌بینی آنتالپی تبخیر طیف وسیعی از ترکیبات آلی استفاده نمودند. معادله‌ی ارائه شده بر اساس وابستگی دمایی آنتالپی تبخیر است که به شکل زیر نشان داده می‌شود:

$$\Delta H = A(1 - T_r) \exp(-\alpha T_r) \quad (8-1)$$

که در آن  $\Delta H$  گرمای تبخیر و  $T_r$  دمای کاهش یافته است و  $A$  و  $\alpha$  پارامترهای مستقل از دما هستند که طبق روابط (۹-۱) و (۱۰-۱) بدست می‌آید.

$$A = \sum_j \nu_j p_j(A) \quad (9-1)$$

$$\alpha = \sum_j \nu_j p_j(\alpha) \quad (10-1)$$

که در آن  $\nu_j$  تعداد گروه  $j$  و  $p_j(A)$  سهم گروه  $j$  ذر پارامتر  $A$  و  $p_j(\alpha)$  سهم گروه  $j$  در پارامتر  $\alpha$  می‌باشد. در این روش مقادیر  $p_j(A)$  و  $p_j(\alpha)$  برای ۷۳ گروه آلی مختلف تعیین و در جداول ارائه شده است. از این روش برای محاسبه‌ی آنتالپی تبخیر ۳۰۷ ترکیب آلی مختلف در

<sup>1</sup> Svoboda

دماهای ۲۹۸ K و دمای جوش نرمال استفاده شده که مقدار متوسط درصد خطا در پیش‌بینی آنتالپی تبخیر در این دماها به ترتیب ۱/۴ درصد و ۱/۶ درصد گزارش شده است [۱۴]. در روش اسوبدا برای محاسبه‌ی آنتالپی تبخیر به دمای بحرانی نیاز است که برای به دست آوردن آن از روش‌های تخمینی متفاوتی استفاده شده است که همین موضوع باعث ایجاد خطای زیادی در محاسبات شده است.

## ۱-۲-۲- روش دالمازون<sup>۱</sup>

در سال ۲۰۰۶ برای رفع مشکل فوق، دالمازون و همکارانش روش جدیدی برای محاسبه دمای بحرانی و آنتالپی تبخیر ارائه دادند که در آن از سهم گروه مرتبه‌ی دو بنسون<sup>۲</sup> [۱۵] استفاده شده است. روش محاسبه‌ی دمای بحرانی:

$$T_c = 5.926A \times [0.5503 \ln B + 0.6B^2]^{-1} \quad (11-1)$$

که در آن:

$$A = \sum N_i A_i \quad (12-1)$$

$$B = \sum N_i B_i \quad (13-1)$$

روش محاسبه‌ی آنتالپی تبخیر:

$$\Delta H_{\text{vap}} = \alpha(1-T_r) \sqrt{\beta - \beta T_r + \beta T_r^2} \quad (14-1)$$

که در آن:

$$\alpha = \sum_i N_i \alpha_i \quad (15-1)$$

$$\beta = \sum_i N_i \beta_i \quad (16-1)$$

<sup>1</sup> Dalmazzone

<sup>2</sup> Benson

که مقادیر  $A_i$  و  $B_i$  برای ۷۲ و مقادیر  $\alpha_i$  و  $\beta_i$  برای ۷۶ گروه مختلف در جدول گزارش شده است. با این روش دمای بحرانی ۳۸۱ ترکیب آلی با خطای متوسط ۵/۶ درصد به دست آمده است که نسبت به روش‌های قبلی ارائه شده در مراجع خطای کمتری دارد. همچنین آنتالپی تبخیر در دمای ۲۹۸/۱۵ برای ۳۱۹ ماده‌ی مختلف به وسیله‌ی روش اسوبدا و این روش محاسبه گردید که مقدار خطاهای گزارش شده برای دو روش به ترتیب ۳/۵ درصد و ۱/۵ درصد بدست آمده است [۱۶]. نتایج حاصل برتری روش جدید را نسبت به روش اسوبدا نشان می‌دهد.

### ۱-۳- پیش‌بینی ویسکوزیته:

ویسکوزیته، کمیتی است که مقاومت در برابر جاری شدن یک سیال را مشخص می‌کند و با  $\eta$  نشان داده می‌شود. اطلاعات درباره‌ی ویسکوزیته‌ی سیالات و مخلوط آن‌ها کمک بزرگی به طراحی تجهیزات انتقال گرما، راکتورها، برج‌های سبک‌گیر<sup>۱</sup>، استخراج‌کننده‌های مایع-مایع، برج‌های تقطیر و سایر واحدها در صنایع شیمیایی می‌کند که در ادامه چند روش پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی مایعات با استفاده از روش سهم گروه‌ها شرح داده خواهد شد.

### ۱-۳-۱- پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی مایعات یونی (ILs):

مایعات یونی از ترکیب چندین کاتیون آلی و آنیون آلی یا غیرآلی حاصل می‌شود که ویسکوزیته‌ی این مایعات بستگی به نوع کاتیون و آنیون تشکیل دهنده‌ی آن‌ها دارند. در سال ۲۰۰۸ یک روش سهم گروه برای پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی مایعات یونی بیان شده است که فقط پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی مایعات با کاتیون‌های ایمیدازولیوم، پیریدینیوم، پیرولیدینیوم و آنیون‌های هگزا فلئوئورو فسفات  $(PF_6)^-$ ، تترا فلئوئورو بورات  $(BF_4)^-$ ، بیس (تری فلئوئورو متان سولفونیل) آمید  $(TF_2N)^-$ ، کلرید  $(Cl)^-$ ،

<sup>1</sup> Stripping columns

استات  $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ ، متیل سولفات  $(\text{MeSO}_4)^-$ ، اتیل سولفات  $(\text{EtSO}_4)^-$  و تری فلئورو-  
 متان سولفونات  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$  در دامنه‌ی دمایی  $293\text{--}393\text{ K}$  و ویسکوزیته‌ی  $4\text{--}21000\text{ cP}$  را شامل  
 می‌شود. معادله‌ی ارائه شده در این روش به شکل زیر است:

$$\ln \frac{\eta}{\rho M} = A + \frac{B}{T} \quad (17-1)$$

که در آن  $\eta$  ویسکوزیته بر حسب سانتی پواز (cP)،  $\rho$  دانسیته بر حسب  $\text{g/cm}^3$ ،  $M$  وزن مولکولی  
 بر حسب گرم و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین است.  $A$  و  $B$  پارامترهایی هستند که به وسیله‌ی  
 روش سهم گروه تعیین می‌گردند. در این روش سهم سه کاتیون، هشت آنیون و دو گروه متیل و  
 متیلن در پارامترهای  $A$  و  $B$  تعیین و در جدولی گزارش شده است. لازم به ذکر است که در این  
 روش، برای محاسبه‌ی دقیق‌تر ویسکوزیته، وابستگی دانسیته به دما و فشار نیز طبق معادله‌ی زیر  
 در نظر گرفته شده است:

$$\rho = \frac{M}{NV(a+bT+cP)} \quad (18-1)$$

در این معادله که در دامنه‌ی دمایی  $273\text{--}393\text{ K}$  و فشار  $0.1\text{--}100\text{ MPa}$  قابل استفاده است،  $\rho$   
 دانسیته بر حسب  $\text{kg/m}^3$ ،  $M$  وزن مولکولی بر حسب کیلوگرم،  $N$  ثابت آووگادرو،  $V$  حجم مولکولی بر  
 حسب  $\text{\AA}^3$ ،  $T$  دمای مطلق بر حسب کلوین و  $P$  فشار بر حسب MPa می‌باشد. همچنین مقادیر  $a$ ،  $b$   
 و  $c$  عبارتند از:

$$a = 0.18005 \pm 0.002$$

$$b = 6.652 \times 10^{-4} \pm 0.007 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$c = -5.919 \times 10^{-4} \pm 0.024 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$$

با این روش متوسط درصد خطا در محاسبه‌ی ویسکوزیته‌ی ۲۹ مایع یونی، ۷/۷ درصد گزارش شده  
 است [۱۷].

## ۱-۳-۲- پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی مایعات آلی در دمای کاهش یافته‌ی

کمتر از ۰/۷۵:

در سال ۲۰۰۲ با استفاده از مفهوم روش سهم گروه معادله‌ی (۱-۱۹) برای پیش‌بینی ویسکوزیته‌ی مایعات آلی در  $T_r < 0.75$  ارائه شده است:

$$\ln \eta = \sum_i N_i \left\{ a_i + b_i(T) + \frac{c_i}{T^2} + d_i \ln P_c \right\} \quad (1-19)$$

که در آن  $a_i$ ،  $b_i$ ،  $c_i$  و  $d_i$  سهم ثابت‌های گروه  $i$  در ویسکوزیته‌ی مایع بود که مقادیر آن‌ها برای ۹۱ گروه مختلف تعیین و در جدول ارائه شده است. با استفاده از این روش، ویسکوزیته برای ۴۸۲ مایع آلی در  $T_r < 0.75$  و فشار ۱ اتمسفر با متوسط درصد خطای ۴/۱۴ درصد به دست آمده است. این روش برای  $T_r < 0.75$  و همچنین ترکیبات پرشاخه و ترکیبات با ساختار پیچیده کارایی ندارد [۱۸].

## ۱-۴- پیش‌بینی هدایت گرمایی

هدایت گرمایی یک خاصیت انتقالی بسیار مهم است که برای اکثر محاسبات انتقال گرما توأم با جابجایی نیرو به آن نیاز می‌باشد. اما متأسفانه اندازه‌گیری این خاصیت به واسطه‌ی گسترش جریان‌های جابجایی و وجود افت‌های حرارتی طی مسیر آزمایش، بسیار مشکل است. بنابراین برای دستیابی به مقدار این کمیت، استفاده از روش‌های پیش‌بینی ضروری است. سه روش تجربی معروف برای پیش‌بینی هدایت گرمایی عبارتند از: روش رابینز و کینگری<sup>۱۱</sup> روش ساتو<sup>۱۲</sup> و روش میسنارد<sup>۱۳</sup> [۱۹].

<sup>1</sup> Robbins and Kingrea

<sup>2</sup> Sato

<sup>3</sup> Missenard



در سال ۱۹۸۷، دابرت و ناگوکار<sup>۱۴</sup> اولین روش سهم گروه را برای پیش‌بینی هدایت گرمایی مایعات ارائه دادند [۲۰]. متوسط خطای پیش‌بینی این روش از داده‌های تجربی موجود برای ۲۲۶ ترکیب برابر با ۵/۹ درصد به دست آمد. آن‌ها در روش خود از یک سهم گروه مرتبه‌ی دوم استفاده نمودند، که در آن از برهم‌کنش‌های نزدیکترین همسایه‌ها استفاده می‌شد. آن‌ها گروه مرتبه‌ی دوم را به صورت یک اتم چندوالانسی همراه با لیگاندهایش تعریف کردند که حداقل یکی از لیگاندها نیز باید چند والانسی باشد؛ مثل گروه  $C-(C)(H)_3$  و یا گروه  $C-(C)_2(H)_2$  (گروه  $C-(C)_2(H)_2$  نشان می‌دهد که یک اتم کربن مرکزی به دو اتم کربن دیگر و دو اتم هیدروژن متصل است) و پس از شناسایی و تفکیک گروه‌ها معادله‌ای را انتخاب کردند که بتواند هدایت گرمایی را به صورت تابعی از دما نشان دهد و سپس سهم گروه‌ها را در ثابت‌های معادله‌ی وابسته به دما تعیین نمودند. معمولاً در دامنه‌ی گسترده‌ای از دما از رابطه‌ی همبستگی رایدل<sup>۱۵</sup>، معادله‌ی (۱-۲۰)، برای پیش‌بینی هدایت گرمایی استفاده می‌شود [۲۱]:

$$k = A \left[ 1 + \frac{20}{3} (1 - T_r)^{2/3} \right] \quad (20-1)$$

که در آن  $k$  هدایت گرمایی مایع و  $T_r = T/T_c$  دمای کاهش‌یافته است. بنابراین آن‌ها از یک فرم اصلاح‌شده‌ی معادله‌ی رایدل استفاده کردند [۲۰]:

$$k = A + B(1 - T_r)^{2/3} \quad (21-1)$$

که ثابت‌های  $A$  و  $B$  این معادله با استفاده از تعداد زیادی داده‌های تجربی هدایت گرمایی مایع برای هر ترکیب به دست می‌آمد. مرحله‌ی بعد، تعیین سهم گروه‌های مشخص در ثابت‌های  $A$  و  $B$  معادله‌ی (۲۱-۱) بود. آن‌ها مقدار سهم هر گروه را از اختلاف در مقدار هدایت گرمایی دو ترکیبی تعیین کردند که تفاوت ساختار آن‌ها فقط در همین گروه ناشناخته بود و برای این منظور از یک نرم‌افزار<sup>۱۶</sup> موسوم به Min-pack-1 استفاده کردند [۲۲] تا سهم ۸۰ گروه عاملی مختلف را در ثابت‌های  $A$  و  $B$  تعیین کنند. مقادیر سهم گروه‌ها در  $A$  و  $B$  را در یک جدول ارائه شده است. استفاده از این روش، برای

<sup>4</sup> Nagvekar

<sup>1</sup> Reidel

<sup>2</sup> package

پیش‌بینی هدایت گرمایی مایعات بسیار ساده بوده و فقط به مقادیر مربوط به سهم گروه‌ها نیاز است. تنها پارامتر ورودی دیگر، دمای بحرانی است که اگر برای ماده‌ای موجود نبود می‌تواند با دقت خوبی از روش‌های سهم گروه پیش‌بینی شود [۲۳].

## ۱-۵- پیش‌بینی حدود اشتعال پذیری<sup>۱۷</sup>

حدود اشتعال‌پذیری یک پارامتر مهم است که در طراحی فرایندهای شیمیایی شامل مواد اشتعال‌پذیر، مورد توجه می‌باشد. حد بالاتر اشتعال‌پذیری<sup>۱۸</sup>، عبارتست از بالاترین غلظت یک ماده‌ی اشتعال‌پذیر در یک مخلوط گازی با هوا؛ به طوری که بتواند در حضور یک منبع افروزش<sup>۱۹</sup>، شعله را منتشر کند. حد پایین‌تر اشتعال‌پذیری<sup>۲۰</sup> به طور مشابه عبارتست از کمترین غلظتی که شعله را منتشر می‌کند. معمولاً این مقادیر به صورت کسر حجمی یا درصد حجمی جزء آتش‌گیر در K ۲۹۸ بیان می‌شود. اگر چه مقادیر تجربی این کمیت‌ها بیشترین صحت را دارند و معمولاً بر مقادیر تخمینی ارجحیت دارند اما، اندازه‌گیری آن‌ها بسیار گران قیمت است. از این‌رو باید سراغ روش‌های پیش‌بینی رفت و آن‌ها را تخمین زد. برای پیش‌بینی این کمیت‌ها از طریق روش سهم گروه‌ها چند روش وجود دارد که به طور اختصار به آن‌ها می‌پردازیم.

## ۱-۵-۱- روش نوزدا<sup>۲۱</sup> برای حد بالاتر اشتعال‌پذیری

نوزدا و همکارانش در سال ۱۹۷۹ معادله‌ی (۱-۲۲) را برای حد بالاتر اشتعال‌پذیری ارائه دادند:

$$\varphi^u = A \exp(-0.15\varepsilon^{1/2}) \quad (22-1)$$

---

<sup>1</sup> Flammability limit

<sup>2</sup> Upper flammability limits

<sup>3</sup> Ignition source

<sup>4</sup> Lower flammability limit

Nuzdha <sup>۲۱</sup>

در معادله‌ی (۲۲-۱)،  $\varepsilon$  انرژی تشکیل یک اسکلت کربنی است و از معادله‌ی (۲۳-۱) محاسبه می‌شود:

$$\varepsilon = 4.93(N_c - 1) + \Delta H_{\text{iso}} \quad (23-1)$$

که در آن جمله‌ی اول انرژی تشکیل یک آلکان خطی با  $n$  اتم کربن است و جمله‌ی دوم یک عبارت تصحیح‌کننده برای ترکیبات دارای شاخه‌های جانبی و پیوندهای چندگانه است.

$A$  در معادله‌ی (۲۲-۱) از روش سهم گروه‌ها و با به کارگیری معادله‌ی (۲۴-۱) محاسبه می‌شود:

$$A = \sum_i \Delta A_i \quad (24-1)$$

که در آن  $\Delta A_i$  سهم گروه  $i$  است. سپس آن‌ها با استفاده از داده‌های تجربی برای این کمیت، سهم گروه‌ها را تعیین و در جدولی ارائه نمودند. اما چون متوسط خطای روش آن‌ها ۷/۶ درصد حجمی بود، این روش چندان مورد توجه قرار نگرفت [۲۴].

## ۱-۵-۲- روش‌های ۲۲-دندر برای حد بالاتر اشتعال پذیری

های و دندر در سال ۱۹۸۷ سعی کردند یک روش سهم گروه جدیدی ارائه دهند که علاوه بر پیش‌بینی دقیق‌تر مقدار حد بالاتر اشتعال‌پذیری نسبت به روش نوزدا، بتواند با مشکل کمتر برای مواد بیشتری قابل استفاده باشد. معادله‌ی ارائه شده‌ی آن‌ها عبارت است از:

$$\varphi^u = \exp\left(3.817 - 0.2627N_c + 1.02 \times 10^{-2} + \sum_i h_i \psi_i\right) \quad (25-1)$$

که در آن  $h_i$  سهم گروه‌های مشخص در حد بالاتر اشتعال‌پذیری،  $N_c$  تعداد اتم کربن موجود در ترکیب و  $\psi_i$  کسر هم‌ی گروه‌های نوع  $i$  در مولکول می‌باشد.

$$\psi_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (26-1)$$

---

High ۲۲

Dener ۲۳

سپس آن‌ها با استفاده از داده‌های تجربی سهم گروه‌ها در حد بالاتر اشتعال‌پذیری،  $h_i$  را تعیین و در جدولی ارائه نمودند. این روش برای آلکان‌های خطی و غیرخطی، سیکلوآلکان‌ها و ترکیبات حاوی گروه‌های عاملی مختلف استفاده شد و مشخص گردید که روش آن‌ها دقیق‌تر از روش نوزدا بوده و کاربرد آن نیز بسیار آسان است. متوسط خطای روش آن‌ها ۴ درصد حجمی می‌باشد [۲۵].

## ۱-۶- کاربردهای دیگر روش سهم گروه‌ها

از روش سهم گروه‌ها می‌توان برای پیش‌بینی کشش سطحی مایعات آلی [۲۶]، فشار بخار مایعات [۲۷]، دانسیته‌ی انواع مایعات آلی [۲۸] و ضریب اکتیویته [۲۹] نیز استفاده کرد.

## فصل دوم

# نیروهای بین مولکولی و معادله‌ی حالت

## ۲-۱- حالت‌های فیزیکی ماده

ذرات تشکیل‌دهنده‌ی هر ماده (اتم - یون - مولکول) کم و بیش تاثیرات متقابل روی یکدیگر اعمال می‌کنند. انرژی جنبشی ذرات تمایل دارد مولکول‌ها را از یکدیگر دور نگه دارد ولی انرژی چسبندگی بین مولکولی آن‌ها را در کنار هم قرار می‌دهد. تعادل بین این دو نوع انرژی، حالت فیزیکی ماده را تعیین می‌کند. در گازها نیروهای بین مولکولی یا وجود ندارد (گاز ایده‌ال) یا ممکن است جزئی باشد (گاز حقیقی). بنابراین انرژی جنبشی مولکول‌ها همواره بر نیروهای چسبندگی غلبه می‌کند. در نتیجه مولکول‌های تشکیل‌دهنده‌ی گاز تمایل دارند بیشترین فاصله را از یکدیگر داشته باشند. این ویژگی گازها که حجم و شکل معینی ندارند بلکه حجم و شکل ظرفی را دارند که در آن قرار گرفته‌اند از غلبه انرژی جنبشی بر نیروهای بین مولکولی ناشی می‌شود.

با توجه به اینکه انرژی جنبشی ماده مستقیماً به دمای ماده ارتباط دارد با کاهش دما و در نتیجه کاهش انرژی جنبشی، از تحرک مولکول‌ها کاسته شده و به تماس بیشتر مولکول‌ها با هم منجر می‌شود، بنابراین نیروهای بین مولکولی افزایش می‌یابد.

با غلبه‌ی نیروهای چسبندگی بر انرژی جنبشی مولکول‌ها گاز به مایع تبدیل می‌شود. در حالت مایع نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی به حدی است که موجب می‌شود، مولکول‌ها در فاصله‌های بسیار کوتاهی در اطراف هم حرکت کنند. بنابراین، مایع در دمای معینی دارای حجم مشخصی است. ولی این نیروها آن قدر هم زیاد نیستند که مانع از حرکت مولکول‌ها نسبت به هم و لغزش آن‌ها بر روی یکدیگر گردد. مولکول‌ها دائماً به هم می‌چسبند و از هم جدا می‌شوند و یا به عبارتی خوشه‌های مولکولی دائماً تشکیل و از هم پاشیده می‌شوند لذا مایعات شکل معینی ندارند بلکه شکل ظرف را به خود می‌گیرند. معمولاً مولکول‌های مایع از بیست اتم یا کمتر تشکیل شده‌اند. مولکول‌هایی که بزرگتر هستند در اثر نیروهای جاذبه‌ی بین مولکولی زیاد به حالت جامد وجود دارند. نظم مولکولی در مایعات بینابین نظم حالت گازی و حالت جامد است. زیرا نیروهای بین مولکولی در مایعات نه مانند جامدات

آن قدر زیاد است که حجم و شکل معینی به ماده بدهد و نه شبیه به گازها است که ناچیز باشد و موجب گردد گاز، حجم و شکل مشخصی نداشته باشد. خواص مایعات از قبیل ویسکوزیته، کشش سطحی و فشار بخار به بزرگی و نوع نیروهای بین مولکولی و همچنین جرم، شکل و اندازه مولکولها بستگی دارد.

با کاهش بیشتر دما و کمتر شدن انرژی جنبشی مولکولها، ذرات در محل‌های خاصی قرار می‌گیرند و امکان لغزش ذرات بر روی یکدیگر از بین می‌رود و تنها حرکت مولکولها و اتمها، ارتعاش آنها در محدوده‌ی بسیار کوچکی حول محل اشغال خود و بدون جابجایی نسبت به هم می‌باشد. به همین دلیل جامدات حجم و شکل معینی دارند. بر حسب خواص فیزیکی و شیمیایی، جامدات به دو دسته‌ی کلی، جامدات بلوری و جامدات بی‌شکل تقسیم می‌شوند.

در جامدات بلوری اجزاء تشکیل دهنده با نظم خاصی در کنار هم قرار گرفته‌اند به طوری که دارای آرایش سه بعدی تکرارپذیری در شبکه بلوری هستند. اما در جامدات بی‌شکل هیچ گونه آرایش منظمی مشاهده نمی‌شود بلکه اجزاء تشکیل دهنده جامد به طور بی‌نظم و تصادفی توزیع شده‌اند. در جامد ممکن است حدود نود درصد فضای شبکه را خود ذرات اشغال کرده باشند. در مایع این عدد معمولاً بین ده تا بیست درصد کمتر است در حالیکه در گاز درصد فضایی که خود ذرات اشغال می‌کنند شدیداً به دما و فشار بستگی داشته و در مقایسه با مایعات و جامدات بسیار بسیار کمتر است [۳۰].

## ۲-۲- نیروهای بین مولکولی

نیروهای بین مولکولی در درک خواص دینامیکی و استاتیکی گازها، مایعات و جامدات از اهمیت اساسی برخوردار هستند. پیش‌بینی و تفسیر بسیاری از پدیده‌های دربرگیرنده‌ی اتمها و مولکولها به دانشی از نیروهای بین مولکولی وابسته است. این نیروها همچنین تعیین کننده‌ی خواص تعادلی و غیر تعادلی ماده هستند [۳۱]. این نیروها منشأ الکترومغناطیسی دارند؛ یعنی منبع برهم‌کنش آنها به علت

وجود ذرات باردار الکترون‌ها و پروتون‌هایی است که تشکیل دهنده‌ی اتم یا مولکول هستند. اندازه و جهت نیروی بین مولکول‌ها به فاصله‌ی بین مولکول‌ها و گاهی به جهت‌گیری نسبی آن‌ها بستگی دارند.

نیروهای بین مولکولی از نوع جاذبه یا دافعه هستند و معمولاً به دو دسته تقسیم می‌شوند: نیروهای کوتاه برد و نیروهای بلند برد. نیروهای کوتاه برد، وقتی مؤثر هستند که فاصله‌ی مراکز مولکول‌ها سه آنگستروم یا کمتر باشد؛ نیروهای بلند برد در فواصل دورتر اهمیت دارند [۳۲]. تعیین نیروهای بین مولکولی حتی بین ساده‌ترین مولکول‌ها بسیار مشکل است. اگر چه پتانسیل‌های زیادی در طول سال‌های متمادی برای مولکول‌های مختلف پیشنهاد شده است، فقط پتانسیل‌هایی که اخیراً با استفاده از روش‌های نوین به دست آمده‌اند از صحت کافی برخوردار هستند [۳۳].

## ۲-۳- منابع اطلاعات در زمینه‌ی نیروهای بین مولکولی

همان‌گونه که شکل (۲-۱) نشان می‌دهد دو روش اساسی برای به دست آوردن نیروهای بین مولکولی وجود دارد: روش‌های تئوری و اندازه‌گیری‌های تجربی خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی مواد که در ادامه به اختصار به شرح آن‌ها پرداخته خواهد شد [۳۴].

## ۲-۳-۱- روش‌های تئوری:

محاسبات تئوری برای به دست آوردن نیروهای بین مولکولی به سه بخش تقسیم می‌شوند:

محاسبات آغازین<sup>۲۴</sup> با استفاده از تقریب بورن-اپنهایمر، تئوری اختلال و روش‌های نیمه‌تجربی.

---

<sup>۲۴</sup>ab-initio calculation



## ۲-۳-۲- روش‌های تجربی:

خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی مشاهده‌پذیر یک ماده به انرژی پتانسیل بین مولکولی آن ماده ارتباط دارد [۳۱]. برخی از منابع تجربی برای به دست آوردن اطلاعات در زمینه‌ی توابع انرژی پتانسیل بین مولکولی عبارتند از: خواص انتقالی، پراکندگی پرتوهای مولکولی و روش‌های طیف‌سنجی.

## ۲-۴- استخراج توابع پتانسیل بین مولکولی جفت با استفاده از

### داده‌های تجربی:

دو روش برای استخراج تابع انرژی پتانسیل از اطلاعات تجربی وجود دارد؛ روش آزمون و خطا<sup>۲۵</sup> و روش وارونگی<sup>۲۶</sup>.

## ۲-۴-۱- روش آزمون و خطا:

در این روش مدل پتانسیلی با چند پارامتر تنظیم‌پذیر انتخاب می‌شود و این پارامترها آن قدر تغییر داده می‌شوند تا سازگاری بین داده‌های حاصل از این مدل پتانسیل با داده‌های تجربی متناظر حاصل گردد. روش آزمون و خطا دارای نقص‌های جدی زیر است:

۱- مقادیر بهینه‌ی پارامترهای مدل پتانسیل به گستره‌ی دمایی مورد مطالعه بستگی دارد.

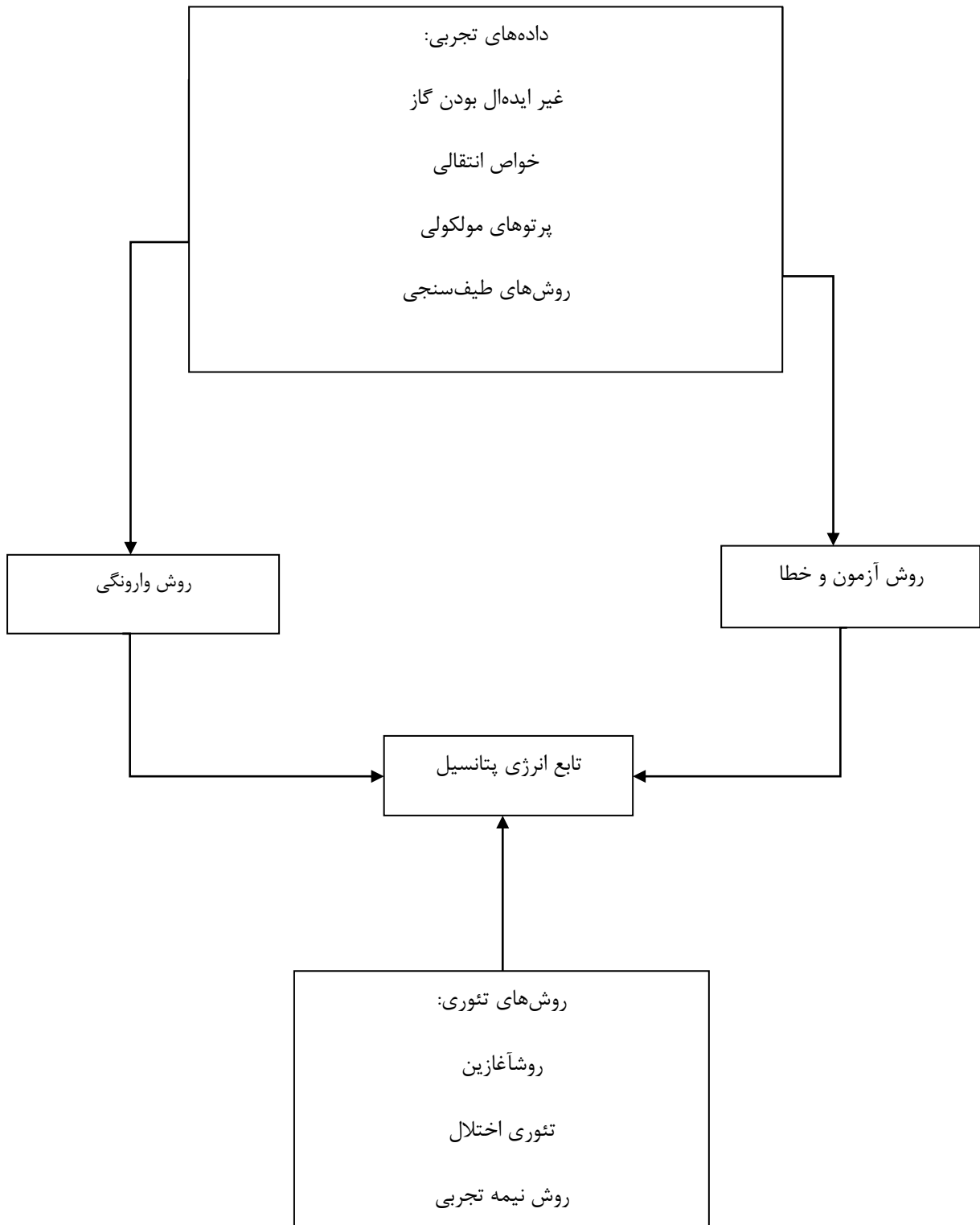
۲- مقدار بهینه‌ی پارامترهای پتانسیل بسته به نوع خاصیت فیزیکی تغییر می‌کند.

---

<sup>۲۵</sup>Fitting procedure

<sup>۲۶</sup>Inversion method

۳- حتی نوع مدل پتانسیل ممکن است با تغییر خاصیت فیزیکی و گستره‌ی دمایی تغییر کند.



شکل (۱-۲): طرح کلی تعیین تابع انرژی پتانسیل بین مولکولی با استفاده از روش‌های گوناگون

به هر حال علی‌رغم این معایب، روش آزمون و خطا امتیازاتی دارد. اول اینکه با استفاده از این روش می‌توان مدل‌های پتانسیل نامناسب را سریعاً کنار گذاشت. دوم اینکه، این روش می‌تواند روش مفیدی برای درون‌یابی داده‌های تجربی یک ترکیب خاص باشد.

در ادامه بعضی از توابع ساده‌ی پتانسیل که به عنوان مدل استفاده می‌شوند ذکر می‌شوند.

## ۲-۴-۱-۱- پتانسیل کره سخت<sup>۲۷</sup>:

در اولین و ساده‌ترین نمایش مدل پتانسیل بین مولکولی، مولکول به صورت کره‌ی سخت با قطر

$\sigma$  نشان داده می‌شود و انرژی پتانسیل بین مولکولی در این حالت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (1-2)$$

این پتانسیل یک پارامتر تنظیم پذیر  $\sigma$  دارد. اگر چه این مدل حقیقی نیست، با این وجود به دلیل سادگی آن در مسایل پیچیده از آن استفاده می‌شود.

## ۲-۴-۱-۲- پتانسیل لnard-جونز<sup>۲۸</sup>: $(n-m)$ :

شاید پرکاربردترین مدل پتانسیلی که برای محاسبات تئوری استفاده شده است پتانسیل لnard-جونز-

جونز  $(n-m)$  باشد که اغلب به عنوان پتانسیل  $n-6$  معروف است [۳۵]:

---

<sup>۲۷</sup>Hard-sphere

<sup>۲۸</sup>Lennard-jones potential

$$U(r) = \varepsilon \left\{ \frac{6}{n-6} \left[ \frac{r_m}{r} \right]^n - \frac{n}{n-6} \left[ \frac{r_m}{r} \right]^6 \right\} \quad (2-2)$$

این تابع دارای خصوصیات کلی یک انرژی پتانسیل بین مولکولی صحیح می باشد طوری که ناحیه ی برد کوتاه دافعه توسط کمینه ای در  $r_m$  با انرژی پتانسیل  $\varepsilon$  به ناحیه ی برد بلند جاذبه متصل است. اغلب  $n=12$  بوده و پتانسیل به صورت زیر نوشته می شود:

$$U(r) = \varepsilon \left\{ \left[ \frac{r_m}{r} \right]^{12} - 2 \left[ \frac{r_m}{r} \right]^6 \right\} \quad (3-2)$$

### ۲-۴-۱-۳- پتانسیل باکینگهام<sup>۲۹</sup>:

رابطه ی ریاضی این مدل پتانسیل به صورت زیر است [۳۶ و ۳۷]:

$$U(r) = \varepsilon \left\{ \frac{G}{a-G} e^{-(r/r_m)^{-1}} - \frac{a}{a-G} \left[ \frac{r_m}{r} \right]^G \right\} \quad (4-2)$$

در این مدل پتانسیل علاوه بر  $\varepsilon$  و  $r_m$ ، پارامتر تنظیم پذیر  $a$  نیز وجود دارد. اغلب به  $a$  مقادیر ۱۵-۱۲ نسبت داده می شود و فقط  $\varepsilon$  و  $r_m$  تغییر می کند.

### ۲-۴-۱-۴- پتانسیل استوک مایر<sup>۳۰</sup>:

در برهم کنش بین دو مولکول قطبی سهم اضافی الکترواستاتیکی در انرژی جاذبه ی برد بلند وجود دارد. این سهم اضافی در تابع مدل پتانسیل استوک مایر گنجانده شده است [۳۸]. معادله ی ریاضی این پتانسیل عبارتست از:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, Q) = 4 \varepsilon \left[ \left[ \frac{\sigma'}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma'}{r} \right]^6 \right] - \left( \frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \right) \xi(\theta_1, \theta_2, Q) \quad (5-2)$$

<sup>۲۹</sup>Buckingham potential

<sup>۳۰</sup>Stockmayer potential

که در آن  $\mu$ ، گشتاور دوقطبی بوده و  $\xi(\theta_1, \theta_2, Q)$ ، از طریق رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\xi(\theta_1, \theta_2, Q) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin Q \quad (۶-۲)$$

که در آن:

$\theta_1$  و  $\theta_2$ ، زوایای دو دوقطبی نسبت به خط متصل‌کننده‌ی مراکز جرم دو مولکول می‌باشد.  $\varepsilon$  و  $\sigma$  هم پارامترهای تنظیم‌پذیر هستند.

## ۲-۴-۲- روش وارونگی:

به دلیل ضعف روش‌های آزمون و خطای مرسوم در تعیین پتانسیل، جستجو برای یافتن روش‌های مستقیم‌تر تعیین پتانسیل از روی داده‌های تجربی مانند خواص انتقالی افزایش یافته است [۳۱]. در این روش تابع پتانسیل از روی داده‌های تجربی مانند خواص انتقالی به دست می‌آید به این صورت که این داده‌ها با یک مدل پتانسیل شامل چند پارامتر تنظیم‌پذیر تطبیق داده می‌شود.

## ۲-۵- معادلات حالت:

طراحی فرایندهای صنعتی و پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی مواد در گستره‌ی وسیعی از دما، فشار و غلظت به روش‌های معتبر و قابل اطمینان نیاز دارد. توسعه‌ی این روش‌ها با توجه به دامنه‌ی وسیع شرایط عملیاتی و نبود داده‌های آزمایشگاهی ضروری است. استفاده از معادله‌های حالت یکی از روش‌های متداول برای محاسبه‌ی خواص ترمودینامیکی مواد خالص و مخلوط‌ها می‌باشد. معادله‌ی حالت معادله‌ای است که حالت ماده را در شرایط فیزیکی مورد نظر بیان می‌کند. این معادله، رابطه‌ی ریاضی بین دو یا چند متغیر حالت همراه با ماده مثل دما و فشار و حجم را در محدوده‌ی وسیعی از دما و چگالی بیان می‌کند.

به طور کلی معادلات حالت به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. معادلات تجربی و معادلات حالت نظری یا نیمه‌تجربی.

## ۲-۵-۱- معادلات حالت تجربی

این معادلات که به طور تجربی به دست می‌آیند به طور عمده شامل تعداد زیادی پارامتر وابسته به نوع ماده می‌باشند. پارامترهای معادله‌ی حالت تجربی معنای فیزیکی کمی دارند، با این حال با داده‌های تجربی هماهنگی یافته‌اند. از این رو برای سیال مربوطه تحت شرایط مورد نظر با دقت بالایی عمل می‌کنند. محدودیت عمده‌ی این معادلات محدود بودن آن‌ها به یک یا حداکثر چند سیال است. از طرفی در خارج از محدوده‌ای که برای به دست آمدن این معادلات به کار رفته نتایج و پیش‌بینی‌های ضعیفی از این معادلات به دست می‌آید. از میان معادلات حالتی که به طور تجربی یا نیمه تجربی به دست آمده‌اند می‌توان از معادله حالت وان‌دروالس<sup>۳۱</sup>، دیترسی<sup>۳۲</sup>، برتوله<sup>۳۳</sup>، بندیکت-وب-روبین (BWR)<sup>۳۴</sup>، ردلیچ-وانگ<sup>۳۵</sup> (RK) و بتی-بریجمن<sup>۳۶</sup> نام برد. از بین معادلات حالت تجربی ارائه شده، معادله حالت BWR با هشت پارامتر تنظیم‌پذیر و معادله حالت RK با دو پارامتر تنظیم‌پذیر از لحاظ گستره‌ی دمایی و فشار و تنوع ترکیب‌ها موفق‌تر از همه هستند.

## ۲-۵-۱-۱- معادله‌ی دو پارامتری وان‌دروالس

---

<sup>۳۱</sup>Van der Waals

<sup>۳۲</sup>Dieterici

<sup>۳۳</sup>Bertoole

<sup>۳۴</sup>Benedict-Web-Rubin

<sup>۳۵</sup>Redlich-Kwong

<sup>۳۶</sup>Beattie-Bridgeman

وان دروالس یک سیستم گازی متشکل از مولکول‌های کروی سخت، در نظر گرفت و فرض کرد که بین مولکول‌ها نیروی جاذبه‌ی برد بلند و نیروی دافعه‌ی کرات سخت<sup>۳۷</sup> وجود دارد و برد نیروی جاذبه بیشتر از پویش آزاد متوسط مولکول‌هاست که این عامل، فشار داخلی<sup>۳۸</sup> منفی را ایجاد می‌کند. برای محاسبه‌ی مقدار فشار درونی وان دروالس از قضیه‌ی ویریال استفاده می‌شود که کلازیوس در سال ۱۸۷۰ از آن استفاده کرد [۳۹].

$$\left\langle \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum (x_i X_i + y_i Y_i + z_i Z_i) \right\rangle \quad (7-2)$$

که در آن  $v_i$  سرعت مولکولی  $i$  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

$$P_{\text{int}} = \frac{-n^2 a}{v^2} \quad (8-2)$$

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:

$$\left( P + \frac{n^2 a}{v^2} \right) (v - nb) = nRT \quad (9-2)$$

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 که در ادامه به طور مختصر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

---

<sup>۳۷</sup>Hard spheres

<sup>۳۸</sup>Internal pressure

## ۲-۵-۱-۲- معادله‌ی پینگ-رابینسون

پینگ و رابینسون با چند هدف معادله‌ی توسعه یافته‌ی دو پارامتری مکعبی<sup>۳۹</sup> خود را ارائه کردند:

۱- پارامترها باید بر حسب  $T_c$ ,  $p_c$  و  $\omega$  (فاکتور شکل<sup>۴۰</sup>) قابل توصیف باشند.

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 به کار 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 به صورت زیر است [۴۰]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (۱۰-۲)$$

که پارامتر  $a$  عبارتست از:

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r) \quad (۱۱-۲)$$

و کمیت‌های  $a(T_c)$  و  $\alpha(T_r)$  طبق روابط (۱۲-۲) و (۱۳-۲) به دست می‌آیند.

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (۱۲-۲)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (۱۳-۲)$$

<sup>۳۹</sup>Cubic

<sup>۴۰</sup>Acentric factor



پارامتر  $b$  نیز به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (14-2)$$

## ۲-۵-۱-۳- 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 [۴۱]:

$$\left(p + \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}\right)(v-b) = RT \quad (15-2)$$

ردلیچ ذکر می‌کند که معادله‌ی آنها هیچ اساس نظری نداشته و فقط اصلاح تجربی معادله‌ی

وان دروالس است. پارامترهای  $a$  و  $b$  در این معادله بر حسب  $p_c, T_c$  و  $R$  (ثابت عمومی گازها) طبق

روابط زیر به دست می‌آید:

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (16-2)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (17-2)$$

## ۲-۵-۱-۴- معادله‌ی بتی-بریجمن

این معادله در کارهای صنعتی برای ناحیه‌ی دانسیته‌های کم بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد.

این معادله‌ی حالت یکی از بهترین نمایش‌های تجربی داده‌های  $pVT$  برای گازها است که فشارهایی از

مرتبه‌ی ۳۸۰ اتمسفر را شامل می‌شود. این معادله حالت به صورت زیر است [۴۲]:

$$pv^2 = RT \left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) \left(v + B_0 - \frac{bB_0}{v}\right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right) \quad (18-2)$$

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

## ۲-۵-۱-۵- معادله‌ی حالت ویریا

معادلات تجربی و نیمه تجربی زیادی به عنوان معادله‌ی حالت گازهای حقیقی معرفی شده‌اند. اساسی‌ترین و دقیق‌ترین معادله‌ی حالت برای گازهای حقیقی و سیالات با دانسیته‌ی کم، معادله‌ی حالت ویریا است. معادله‌ی حالت ویریا اولین بار توسط تیسن<sup>۴۱</sup> در سال ۱۸۸۵ معرفی شد و سپس کامرلینگ اونس<sup>۴۲</sup> آنرا به صورت زیر ارائه نمود:

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots \quad (۱۹-۲)$$

این معادله در واقع انحراف از رفتار ایده‌آل را به صورت یک سری توانی نامحدود برحسب  $\rho$  بیان می‌کند که می‌توان آن را به یک سری توانی بر حسب فشار نیز تبدیل کرد. ضرایب  $B_2(T)$  و  $B_3(T)$  به ترتیب دومین، سومین و ..... ضرایب ویریا 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؟

همان طور 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 مرتبه‌ی بالاتر بیشتر می‌شود. همچنین در دانسیته‌های بسیار پایین جمله‌ی دوم سهم کوچکی دارد و سهم بقیه‌ی جملات عملاً صفر است و در واقع معادله‌ی (۱۹-۲)

---

<sup>۴۱</sup>Thisen

<sup>۴۲</sup>Kamerlingh Onnes

همان رابطه‌ی گاز ایده‌آل است. به این ترتیب برای همگرا شدن سری باید محدوده‌ی کارآیی معادله‌ی ویریا را مشخص کنیم. این معادله در صورتی کاربرد 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 ویریا کارآیی نداشته و جواب‌های قابل قبولی نخواهد داد [۴۳].

## ۲-۵-۱-۶- معادله‌ی تیت<sup>۴۳</sup>

بین سال‌های ۱۸۷۳ تا ۱۸۷۶ تیت 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 [۴۴]:

$$\frac{v_0 - v}{pv_0} = \frac{-A}{B + p} \quad (20-2)$$

که  $v_0$  حجم در فشار صفر و  $A$  و  $B$  پارامترهای وابسته به دما هستند. بعداً تامان<sup>۴۴</sup> معادله‌ی فوق را به شکل دیفرانسیلی ارائه داد:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{-A}{B + p} \quad (21-2)$$

که پس از انتگرال‌گیری به صورت زیر درمی‌آید:

$$v - v_0 = A \ln \left[ \frac{B}{B + p} \right] \quad (22-2)$$

که اغلب به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{v - v_0}{v_0} = C \log \left[ \frac{B}{B + p} \right] \quad (23-2)$$

---

<sup>۴۳</sup>Tait

<sup>۴۴</sup>Tammann

در سال ۱۹۷۶ هی‌وارد<sup>۴۵</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:

$$\frac{pv_0}{v-v_0} = \frac{B}{A} + \frac{p}{A} \quad (24-2)$$

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

## ۲-۵-۱-۷- معادله‌ی مارناگان<sup>۴۶</sup>

مارناگان معادله‌ی تیت را به صورت دیفرانسیلی زیر درآورد [۴۵]:

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_T = \left[ \frac{\partial \frac{1}{\kappa}}{\partial p} \right]_T = - \left[ \frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln \rho} \right]_T = C(T) \quad (25-2)$$

که در آن  $B$  ضریب کشیدگی<sup>۴۷</sup> است و چنین تعریف می‌شود:

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = -v \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right) \quad (26-2)$$

با انتگرال‌گیری از معادله‌ی (۲۵-۲) در دمای ثابت خواهیم داشت:

$$B = B_0 + B'_0 p \quad (27-2)$$

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 دانسیته‌ی بالاتر از دانسیته‌ی بویل، تا حدود ۱۰۰۰ مگا پاسکال صادق است.

<sup>۴۵</sup>Hiwaurd

<sup>۴۶</sup>Marnagan

<sup>۴۷</sup>Bulk modulus

## ۲-۵-۲- معادلات حالت نظری یا نیمه تجربی

معادلات حالتی که به طور نظری و بر مبنای مکانیک آماری به دست می‌آیند دارای تعداد کمی پارامتر وابسته به ماده می‌باشند اما پارامترهای این نوع معادلات دارای معنی فیزیکی هستند. بسته به نظریه‌ی به کار رفته در به دست آوردن این معادلات و محدودیت‌های آن این قبیل معادلات ممکن است در مقایسه با معادلات تجربی صحت کمتری داشته باشند. اما مزیت عمده‌ی آن‌ها کم بودن تعداد پارامترها است که کار کردن با این نوع معادلات را آسان می‌کند. از طرفی این معادلات روند خاصی را با صحت خوبی حتی در خارج از محدوده‌ی آزمایش نیز نتیجه می‌دهند.

به طور کلی یک معادله‌ی حالت خوب بایستی دارای شرایط زیر باشد:

- ۱- در محدوده‌ی وسیعی از دما و چگالی کاربرد داشته باشد.

- ۲- تا آنجا که ممکن است تعداد پارامترهای قابل تنظیم در آن کم باشد و از نظر فیزیکی دارای مفهوم باشد.

- ۳- برای طیف وسیعی از ترکیبات و مخلوط‌های آن‌ها کاربرد داشته باشد.

## ۲-۵-۲-۱- قاعده‌ی همدماهای خطی توسعه‌یافته<sup>۴۸</sup>

قاعده‌ی همدماهای خطی توسعه‌یافته، ELIR، قاعده‌ای است که توسط نجفی و پارسا در سال

۱۹۹۷ برای سیالات رقیق ارائه شد [۴۶]:

$$\frac{(Z-1)}{\rho} = \alpha_0 + \alpha_1\rho + \alpha_2\rho^2 + \alpha_3\rho^3 + \alpha_4\rho^4 \quad (2-28)$$

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

---

<sup>۴۸</sup>Extended linear isotherm regularity

## ۲-۵-۲-۲- قاعده‌ی هوانگ<sup>۴۹</sup>-اکانل<sup>۵۰</sup>

در سال ۱۹۸۷ هوانگ و اکانل متوجه شدند که وقتی معکوس ضریب تراکم‌پذیری کاهش یافته،

بر حسب حجم مولی برای همدم‌های مختلف رسم گردد، همگی از یک نقطه

می‌گذرند که این نقطه، به نقطه‌ی کشیدگی مشترک<sup>۵۱</sup> معروف است. این دو نفر وجود این نقطه همرسی مشترک را برای بیش از ۲۵۰ مایع مختلف به طور تجربی تأیید کردند [۴۷].

## ۲-۵-۳- معادله‌ی حالت عمومی برای سیال چگال

در سال ۱۹۹۴ پارسافر و میسون<sup>۵۲</sup>، یک معادله‌ی حالت عمومی برای جامدات متراکم به شکل زیر

ارائه دادند [۴۸]:

$$p\left(\frac{v}{v_0}\right)^2 = A_0 + A_1\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) + A_2\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \quad (29-2)$$

سپس این معادله به سیالات چگال تعمیم داده شد [۴۹]. طبق این معادله، عبارت  $pv^2$  بر حسب  $\rho$

یک تابع درجه‌ی دو است و ضرایب  $A_i$  تابعیت دمایی دارند که برای سیالات چگال این تابعیت دمایی

چنین تعریف می‌شود:

$$A_i(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 - d_i \ln T \quad i = 0, 1, 2 \quad (30-2)$$

در معادله‌ی (۳۰-۲) 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 وجود داشته باشد، قابل کاربرد است.

---

<sup>۴۹</sup>Haung

<sup>۵۰</sup>Oconnell

<sup>۵۱</sup>The common bulk modulus point

<sup>۵۲</sup>Mason

## ۲-۵-۲-۴- قاعده‌ی همدمای خطی<sup>۵۳</sup> (LIR)

تمام سیالات چگال از قاعده‌های تجربی متعددی پیروی می‌کنند. با توجه به اینکه رفتار یک سیستم به برهم‌کنش ذرات سازنده‌ی آن سیستم ربط دارد می‌توان نتیجه گرفت که یک پتانسیل برهم‌کنش عمومی بین ذرات سازنده در تمام سیستم‌های چگال وجود دارد. قاعده‌ی همدمای خطی LIR قاعده‌ای است که برای سیالات متراکم و فوق بحرانی به دست آمده و دارای مبنای نظری است. طبق این قاعده، کمیت  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  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 (۶-۱۲) به دست آمد [۵۰] و سپس بر اساس مدل ساده‌ی دیگری توسعه پیدا کرد [۵۱] و وابستگی دمایی پارامترهای شیب و عرض از مبدأ آن به دست آمد. ارائه‌ی این مدل، از رابطه‌ی ترمودینامیکی دقیق زیر شروع می‌شود:

$$P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (۲-۳۱)$$

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. در این مدل فرض می‌شود که هر مولکول فقط با نزدیکترین همسایگان خود برهم‌کنش دارد و انرژی پتانسیل کل، به صورت حاصل جمع این برهم‌کنش‌های جفت‌گونه 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

---

<sup>۵۳</sup>Linear isotherm regularity

پتانسیل جفتی به عنوان متوسط پتانسیل جفت مؤثر<sup>۵۴</sup> AEPP در نظر گرفته می‌شود [۵۲]. این پتانسیل جفت مؤثر 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 مؤثر برابر گرفت.

ج) از آنجایی که در سیال چگال، یک مولکول درست مانند یک سیال بسیار رقیق به طور یکنواخت و متقارن توسط سایر مولکول‌ها احاطه می‌شود، لذا شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت مؤثر مانند جفت مجزا به صورت لنارد-جونز در نظر گرفته می‌شود، اما برخلاف پارامترهای تابع پتانسیل مجزا، پارامترهای متوسط پتانسیل جفت مؤثر قطعاً به حالت ترمودینامیکی  $(\rho, T)$  سیستم وابسته است. با استفاده از متوسط پتانسیل جفت مؤثر لنارد-جونز (۶-۱۲) در انرژی پتانسیل پیکربندی مشتق‌گیری نسبت به حجم و سپس انجام چند عملیات ریاضی، نتیجه‌ی نهایی زیر حاصل می‌شود:

$$(Z-1)v^2 = \left[ A_0 - \frac{A'}{RT} \right] + \left[ B_0 + \frac{B'}{RT} \right] \rho^2 \quad (۳۲-۲)$$

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

$$A = A_0 - \frac{A'}{RT} \quad (۳۳-۲)$$

$$B = B_0 + \frac{B'}{RT} \quad (۳۴-۲)$$

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 به طور تجربی تأیید گردیده است.

<sup>۵۴</sup>Average effective pair potential



قاعده‌ی هم‌دمای LIR رفتار خطی فوق را در محدوده‌ی  $\rho > \rho_B$  و  $T < 2T_B$  برای سیالات چگال

قطبی و غیرقطبی پیش‌بینی می‌کند که  $\rho_B$  و  $T_B$  به ترتیب دانسیته و دمای بویل سیال می‌باشد.

معادله‌ی (۲-۳۲) در سال ۱۹۹۴ با استفاده از تقریب تک سیال و اندروالس به مخلوط سیالات چگال نیز تعمیم داده شد [۵۳]. بر اساس این تقریب، هر معادله‌ی حالتی که برای سیال خالص قابل استفاده باشد عیناً برای مخلوط سیالات نیز کارایی 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 بود، وابستگی پارامترهای LIR به ترکیب سیستم به صورت زیر تعیین گردید:

$$B_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (۲-۳۵)$$

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}}\right) \quad (۲-۳۶)$$

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  $ij$  باشد. سپس با استفاده از قاعده ترکیبی لورنتز-برتولت پارامترهای ناجور،  $B_{ij}$  و  $(A_{ij}/B_{ij})$  بر حسب پارامترهای جور به صورت زیر به دست آمد:

$$B_{ij} = \sqrt{B_{ii} B_{jj}} \quad (۲-۳۷)$$

$$\left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}}\right) = \sqrt{\left(\frac{A_{ii}}{B_{ii}}\right) \left(\frac{A_{jj}}{B_{jj}}\right)} \quad (۲-۳۸)$$

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 اینرو نسبت  $A/B$  که می‌تواند به صورت یک تابع درجه‌ی دوم از ترکیب سیستم فرض شود به جای پارامتر  $A$  در معادله‌ی (۲-۳۸) آمده است [۵۳].

## ۲-۵-۲-۵- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به ترکیبات آلی چگال:

همان طور که در قسمت (۲-۵-۲-۴) شرح داده شد، در قاعده‌ی هم‌دمای خطی (LIR) که بر مبنای مفهوم پتانسیل جفت‌مؤثر استخراج شده است، شکل ریاضی تابع پتانسیل مانند جفت منزوی به صورت لنارد- جونز (۶-۱۲) در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه این تابع پتانسیل به طور کیفی برای ذرات متقارن کروی متناسب 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 [۵۴]. 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 [۵۵]. در سال ۲۰۰۹ کلانتر و جوادی این انحراف از رفتار خطی LIR را برای دسته‌ی جدیدی از ترکیبات آلی شامل آلکیل آمین‌ها نشان دادند [۵۶]. برای حل این مشکل از تلفیق معادله‌ی حالت LIR و روش سهم گروه‌ها استفاده شده است. برای این منظور هر یک از ترکیبات آلی مورد مطالعه طبق مفهوم سهم گروه‌ها به گروه‌های عاملی سازنده‌شان شکسته شده‌اند. 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 ( $-\text{C}(\text{OH})-$ )، گروه عاملی کربونیل در کتون‌ها (  $\text{C}=\text{O}$ )، گروه‌های عاملی کربوکسیل در اسیدهای آلی ( $-\text{COOH}$ ) و گروه‌های عاملی  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  و  $\text{CHNH}_2$ ، در آمین‌های نوع اول. سپس هر سیال آلی مورد مطالعه به صورت مخلوطی فرضی از گروه‌های تشکیل دهنده‌اش در نظر گرفته شده است. این تقریب اگر چه برای گروه‌های موجود در طول زنجیر (در یک مولکول) منطقی نیست اما برای سایر گروه‌های همسایه (در مولکول‌های مجاور) صحیح است. 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،

دانسیتته‌ی کل گروه‌ها در مخلوط فرضی  $n\rho$  خواهد بود که  $n$  تعداد گروه‌های عاملی موجود در مولکول می‌باشد. سپس طبق تقریب تک سیال وان‌دروالس، معادله‌ی LIR برای این مخلوط فرضی به کار گرفته شده است.

$$\left(\frac{p}{n\rho RT} - 1\right) / n^2 \rho^2 = A_m + B_m n^2 \rho^2 \Rightarrow \left(\frac{Z}{n} - 1\right) / \rho^2 = n^2 A_m + n^4 B_m \rho^2 \quad (39-2)$$

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

$$A_m = \frac{a_1}{RT} + a_2 \quad (40-2)$$

$$B_m = \frac{b_1}{RT} + b_2 \quad (41-2)$$

سپس با تعریف دو پارامتر  $A' = A_m n^2$  و  $B' = B_m n^4$  معادله‌ی (39-2) به فرم کلی زیر درآمده است که به آن قاعده‌ی همدمای خطی اصلاح‌شده<sup>۵۵</sup> (MLIR) گفته می‌شود:

$$\left(\frac{Z}{n} - 1\right) v^2 = A' + B' \rho^2 \quad (42-2)$$

خطی بودن نمودار  $(Z/n - 1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای هر همدمای از ترکیبات آلی چگال نام برده مورد بررسی و تأیید قرار گرفته است. همچنین مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای ترکیبات مورد مطالعه تعیین و در جدولی گزارش شده است [۵۵]. 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 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

<sup>۵۵</sup>Modified linear isotherm regularity

وابستگی پارامترهای حالت LIR به ترکیب سیستم در مخلوط به دست آمده بود [۵۳] با داشتن مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیبات پایه‌ی فوق و حل دو معادله‌ی دو مجهولی (۴۳-۲) و (۴۴-۲) سهم گروه‌های متیل و متیلن انتهایی در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  تعیین شده است.

$$\begin{cases} (B_m)_{\text{Propane}} = \left( \frac{2}{3} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{3} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \\ (B_m)_{n\text{-Butane}} = \left( \frac{2}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{4} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \end{cases} \quad (43-2)$$

$$\begin{cases} \left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{Propane}} = \left( \frac{2}{3} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \\ \left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{n\text{-Butane}} = \left( \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \end{cases} \quad (44-2)$$

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. این ترکیب فقط از یک نوع گروه عاملی تشکیل شده است، بنابراین 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.

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 (۴۵-۲) و (۴۶-۲) استفاده شده است.

$$(B_m)_{1\text{-pentanol}} = \left( \frac{1}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{44}} \right)^2 \quad (45-2)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentanol}} = \left( \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{44}}{B_{44}}} \right)^2 \quad (46-2)$$

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  $\text{-CH}_2\text{OH}$  در ۱-پنتانول می‌باشند.

به طور مشابه در الکل‌های نوع دوم سهم گروه عاملی  $\text{CHOH}$  در پارامترهای MLIR یعنی  $A_{55}$  و  $B_{55}$  با استفاده از  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب پایه‌ی ۲-پنتانول و حل معادلات (۴۷-۲) و (۴۸-۲) تعیین گردیده است.

$$(B_m)_{2\text{-pentanol}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{55}} \right)^2 \quad (47-2)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-pentanol}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{55}}{B_{55}}} \right)^2 \quad (48-2)$$

که کسر مولی گروه‌های متیل، متیلن انتهایی و  $-\text{CH}_2\text{OH}$  در ۲-پنتانول به ترتیب  $\frac{1}{5}$  و  $\frac{2}{5}$ ،  $\frac{2}{5}$  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 (۴۹-۲) و (۵۰-۲) به دست آمده است:

$$(B_m)_{t\text{-BuOH}} = \left( \frac{3}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{4} \sqrt{B_{66}} \right)^2 \quad (49-2)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{t\text{-BuOH}} = \left( \frac{3}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A_{66}}{B_{66}}} \right)^2 \quad (50-2)$$

که ضرایب  $\frac{1}{4}$  و  $\frac{3}{4}$  به ترتیب کسر مولی گروه‌های متیل و  $-\text{COH}$  در  $t\text{-BuOH}$  می‌باشند. در کتون‌ها، سهم گروه عاملی  $\text{C}=\text{O}$  در پارامترهای MLIR یعنی  $A_{77}$  و  $B_{77}$  با استفاده از مقادیر ترکیب پایه‌ی ۲-پنتانون و حل معادلات (۵۱-۲) و (۵۲-۲) به دست آمده است:

$$(B_m)_{2\text{-pentanone}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{77}} \right)^2 \quad (51-2)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-pentanone}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{77}}{B_{77}}} \right)^2 \quad (52-2)$$

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

در کربوکسیلیک اسیدها سهم گروه عاملی -COOH در پارامترهای MLIR یعنی  $A_{88}$  و  $B_{88}$  با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب پایه ۱-پنتانوئیک اسید و حل معادلات (۵۳-۲) و (۵۴-۲) به دست آمده است:

$$(B_m)_{1\text{-pentanoic acid}} = \left( \frac{1}{5}\sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{88}} \right)^2 \quad (53-2)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentanoic acid}} = \left( \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{88}}{B_{88}}} \right)^2 \quad (54-2)$$

که 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 -COOH در ۱-پنتانوئیک اسید است.

کلانتر و جوادی شکستن مولکولی آلکیل آمین‌های نوع اول به گروه‌های سازنده‌شان را از محل کربن-کربن انجام دادند و سه نوع گروه عاملی آمین نوع اول  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ،  $\text{>CHNH}_2$  و  $-\text{C}\text{NH}_2$  را برای این ترکیبات معرفی کرده‌اند. آن‌ها برای تعیین سهم گروه  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  یعنی  $A_{99}$  و  $B_{99}$  از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب ۱-پنتیل آمین و حل دو معادله (۵۵-۲) و (۵۶-۲) به شکل زیر استفاده کردند.

$$(B_m)_{1\text{-pentylamine}} = \left[ \frac{1}{5}\sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{99}} \right]^2 \quad (55-2)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentylamine}} = \left[ \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{99}}{B_{99}}} \right]^2 \quad (56-2)$$

که ضرایب  $\frac{1}{5}$ ،  $\frac{2}{5}$ ،  $\frac{1}{5}$  و  $\frac{1}{5}$  به ترتیب کسر مولی گروه‌های مختلف موجود در ۱-پنتیل آمین را نشان می‌دهد. همچنین برای تعیین سهم گروه  $\text{>CHNH}_2$  یعنی  $A_{1010}$  و  $B_{1010}$  از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ترکیب ۲-آمینوبوتان و حل معادلات (۵۷-۲) و (۵۸-۲) استفاده کردند.

$$(B_m)_{2\text{-Aminobutane}} = \left[ \frac{2}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{4} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{4} \sqrt{B_{1010}} \right]^2 \quad (57-2)$$

$$\left[ \frac{A_m}{B_m} \right]_{2\text{-Aminobutane}} = \left[ \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A_{1010}}{B_{1010}}} \right]^2 \quad (58-2)$$

که ضرایب  $\frac{1}{4}$ ،  $\frac{2}{4}$  و  $\frac{1}{4}$  کسر مولی گروه‌های متیل، متیلن انتهایی و  $\text{CHNH}_2$  می‌باشد. براساس روش ارائه شده با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  ده ترکیب پایه، سهم گروه‌های سازنده‌ی ترکیبات آلی چگال متنوعی شامل آلکان‌های خطی، الکل‌ها، کتون‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک و آمین‌های نوع اول در پارامترهای معادله‌ی حالت MLIR تعیین و سپس مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای سایر ترکیبات از این دسته محاسبه شده است. در مرحله‌ی بعدی با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$ ، دانسیته‌ی این ترکیبات بر حسب فشار با متوسط خطای نسبی کمتر از ۲/۵ درصد پیش‌بینی شده است. لازم به تذکر است که برای محاسبه  $A_m$  و  $B_m$  ده ترکیب پایه، مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$  و  $\frac{b_1}{R}$  در جدول (۱-۲) گزارش شده است تا بتوان به کمک این مقادیر و روابط (۲-۴۰) و (۲-۴۱) کمیت‌های  $A_m$  و  $B_m$  را در هر دمایی محاسبه نمود.

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

۲-پنتانول، ترشیو بوتانول، ۱-پنتانوئیک اسید، ۱-پنتیل‌آمین و ۲-آمینو بوتان

سیال	$\frac{b_1}{R} \times 10^4$ (L <sup>4</sup> mol <sup>-4</sup> K)	$b_2 \times 10^7$ (L <sup>4</sup> mol <sup>-4</sup> )	$\frac{a_1}{R}$ (L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> K)	$a_2 \times 10^4$ (L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )
پروپان	۳/۳۳۰	۴/۶۷۷	-۰/۹۸۲	۴/۰۵۷
$n$ -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	۲۱/۲۴
ترشیو بوتانول	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
۱-پنتیل‌آمین	۵/۰۷۵	۰/۴۷۸	-۱/۴۸۸	۱۱/۹۹۲
۲-آمینو بوتان	۶/۰۷۲	۱/۹۵۱	-۱/۲۵۳	۱۶/۰۴۲



## فصل سوم

تعمیم معادله‌ی حالت LIR به استرها

با استفاده از روش سهم گروه

## مقدمه

هدف از این فصل تعمیم معادله‌ی حالت LIR به استرها و تعیین پارامترهای معادله‌ی حالت LIR بر اساس روش سهم گروه‌ها برای این ترکیبات است. سپس چگونگی محاسبه‌ی دانسیته‌ی این مواد بر حسب 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 استرها:

همان‌طور که در قسمت (۲-۵-۲-۴) شرح داده شد در قاعده‌ی همدمای خطی LIR که بر مبنای مفهوم پتانسیل جفت مؤثر استخراج شده است، شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت مؤثر مانند جفت منزوی به صورت لنارد-جونز (۶-۱۲) در نظر گرفته شده است. با این تفاوت که پارامترهای این تابع در منطقه‌ی چگال ( $\rho_B$ ) که  $\rho_B$  دانسیته‌ی بویل است) بر خلاف پارامترهای تابع پتانسیل جفت منزوی، به حالت ترمودینامیکی سیستم وابسته می‌باشد. در بخش (۲-۵-۲-۵) نشان داده شد که چون این تابع پتانسیل به طور کیفی برای ذرات متقارن کروی مناسب است برای ذرات نامتقارنی مثل آلکان‌های خطی، الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، کتون‌ها، ۱-کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل آمین‌های نوع اول انحراف از رفتار خطی معادله‌ی LIR وجود دارد. چون مولکول استرها 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 استرهای مختلف، نمودار  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای همدماهای موجود برای این سیالات رسم گردید که نتایج این بررسی در جداول (۳-۱) تا (۳-۸) گزارش شده است. نتایج موجود در این جدول 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 معادله‌ی حالت می‌شود.

جدول (۱-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل استات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^y$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۵۷]	۰/۹۹۵۶	۸۹۴-۹۲۶/۳	۰/۱-۳۵	۲۹۸/۱۵
[۵۷]	۰/۹۹۱۳	۸۸۷/۶-۹۲۱/۲	۰/۱-۳۵	۳۰۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۹۹	۸۷۵/۲-۹۱۰/۹	۰/۱-۳۵	۳۱۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۷۵	۸۵۰/۴-۸۹۱/۴	۰/۱-۳۵	۳۳۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۹۵	۸۲۴/۳-۸۶۹/۶	۱-۳۵	۳۵۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۶۹۱	۷۹۸/۵-۸۵۰/۶	۱-۳۵	۳۷۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۵۸۳	۷۷۱-۸۳۲/۴	۱-۳۵	۳۹۳/۱۵

جدول (۲-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای پروپیل استات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^y$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۵۸]	۰/۹۹۸۱	۸۸۵/۱-۱۰۴۸/۴	۲/۵۴۷-۳۷۵/۹۰	۲۹۸/۱۴
[۵۸]	۰/۹۹۷۳	۸۶۸/۶-۱۰۴۰/۶	۲/۵۴۷-۳۷۷/۲۳	۳۱۳/۱۴
[۵۷]	۰/۹۹۶۵	۸۴۲/۵-۸۸۰/۱	۰/۱-۳۵	۳۳۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۹۴۲	۸۲۰-۸۶۲/۷	۰/۱-۳۵	۳۵۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۹۲۱	۷۹۵/۵-۸۳۳/۹	۱-۲۵	۳۷۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۹۰۷	۷۷۱/۸-۸۱۰/۷	۱-۲۵	۳۹۳/۱۵

جدول (۳-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)\rho^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای بوتیل استات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^y$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۵۸]	۰/۹۹۲۵	۸۷۸/۳-۱۰۳۶/۲	۲/۵۴۷-۳۸۵/۹۳	۲۹۸/۱۴
[۵۸]	۰/۹۹۱۱	۸۵۲/۸-۱۰۲۰/۴	۲/۵۴۷-۳۷۲/۰۹	۳۲۳/۱۴
[۵۷]	۰/۹۸۷۹	۸۳۹/۶-۸۷۳/۹	۰/۱-۳۵	۳۳۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۵۱	۸۱۹/۳-۸۵۸/۴	۰/۱-۳۵	۳۵۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۴۲	۷۹۵/۸-۸۲۱/۳	۰/۱-۲۰	۳۷۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۳۷	۷۷۵/۲-۸۰۴/۲	۰/۱-۲۰	۳۹۳/۱۵

جدول (۴-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)\rho^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای پنتیل استات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^y$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۵۷]	۰/۹۸۵۱	۸۷۱/۴-۸۹۷/۹	۰/۱-۳۵	۲۹۸/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۴۳	۸۵۶/۷-۸۸۵/۵	۰/۱-۳۵	۳۱۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۲۲	۸۳۷/۸-۸۷۰/۲	۰/۱-۳۵	۳۳۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۸۰۹	۸۱۸/۷-۸۵۵/۴	۰/۱-۳۵	۳۵۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۷۹۲	۷۹۵/۵-۸۳۲/۴	۰/۱-۳۵	۳۷۳/۱۵
[۵۷]	۰/۹۷۵۱	۷۷۷/۲-۸۲۲/۲	۰/۱-۳۵	۳۹۳/۱۵

جدول (۵-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل پروپیونات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^y$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۵۹]	۰/۹۸۶۵	۹۰۹/۲-۱۰۵۹/۱	۲/۵۴۷-۳۶۵/۳۰	۲۷۸/۱۵
[۵۹]	۰/۹۸۷۱	۸۸۶/۸-۱۰۴۹/۴	۲/۵۴۷-۳۷۰/۸۸	۲۹۸/۱۴
[۵۹]	۰/۹۷۶۲	۸۵۸/۴-۱۰۳۶/۸	۲/۵۴۷-۳۷۶/۱۵	۳۲۳/۱۴
[۵۹]	۰/۹۷۳۴	۸۴۰/۹-۱۰۲۷/۱	۲/۵۴۷-۳۶۹/۰۷	۳۳۸/۱۳
[۶۰]	۰/۹۸۲۲	۷۹۰/۹-۸۴۰/۶	۰/۱-۳۵	۳۷۳/۱۵
[۶۰]	۰/۹۸۳۵	۷۶۶/۴-۸۲۰/۹	۱-۳۵	۳۹۳/۱۵

جدول (۶-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل بوتیرات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^y$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۵۹]	۰/۹۷۳۱	۸۹۶/۷-۱۰۴۳/۵	۲/۵۴۷-۳۷۱/۴۴	۲۷۸/۱۵
[۵۹]	۰/۹۷۴۵	۸۷۶-۱۰۳۳/۵	۲/۵۴۷-۳۷۲/۹۶	۲۹۸/۱۴
[۵۹]	۰/۹۷۱۱	۸۴۹/۸-۱۰۲۱	۲/۵۴۷-۳۷۵/۱۸	۳۲۳/۱۴
[۵۹]	۰/۹۶۹۲	۸۳۳/۹-۱۰۱۴/۱	۲/۵۴۷-۳۷۸/۶۹	۳۳۸/۱۳
[۶۰]	۰/۹۸۴۲	۷۸۸/۵-۸۳۴	۰/۱-۳۵	۳۷۳/۱۵
[۶۰]	۰/۹۸۳۱	۷۶۵/۱-۸۱۶/۶	۰/۱-۳۵	۳۹۳/۱۵

جدول (۷-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای اتیل پنتانوات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^x$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۶۰]	۰/۹۷۷۵	۸۷۰/۷-۸۹۸/۱	۰/۱-۳۵	۲۹۸/۱۵
[۶۰]	۰/۹۷۶۲	۸۵۵-۸۸۴/۶	۰/۱-۳۵	۳۱۳/۱۵
[۶۰]	۰/۹۷۵۱	۸۳۳/۷-۸۶۷	۰/۱-۳۵	۳۳۳/۱۵
[۶۰]	۰/۹۷۳۵	۸۱۲/۲-۸۴۹/۱	۰/۱-۳۵	۳۵۳/۱۵
[۶۰]	۰/۹۷۲۲	۷۹۰/۷-۸۳۲/۳	۰/۱-۳۵	۳۷۳/۱۵
[۶۰]	۰/۹۷۴۷	۷۶۹-۸۱۴	۰/۱-۳۵	۳۹۳/۱۵

جدول (۸-۳): انحراف از رفتار خطی تابع  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای دی‌اتیل‌آدیپات در دماهای معین و محدوده‌های فشار و دانسیته‌ی داده شده

ref	$R^x$	$\Delta\rho/\text{kg m}^{-3}$	$\Delta p/\text{MPa}$	$T/\text{K}$
[۶۱]	۰/۹۷۳۲	۹۹۸/۸۴۲-۱۰۱۲/۵۲۳	۰/۱-۱۹/۷۹	۳۰۳/۱۵
[۶۱]	۰/۹۷۱۵	۹۸۱/۳۹۵-۹۹۵/۵۸۱	۰/۱-۱۹/۷۱	۳۲۳/۱۵
[۶۱]	۰/۹۶۹۱	۹۶۲/۶۲۲-۹۷۸/۹۳۲	۰/۱-۱۹/۷	۳۴۳/۱۵
[۶۱]	۰/۹۶۲۱	۹۴۳/۸۲۰-۹۶۲/۱۲۵	۰/۱-۱۹/۷۱	۳۶۳/۱۵

## ۳-۲- تعمیم معادله‌ی حالت LIR به استرها با استفاده از روش سهم

### گروه:

با توجه به اینکه در تعمیم معادله‌ی حالت LIR به سایر مولکول‌های عامل‌دار نظیر الکل‌ها، کتون‌ها، کربوکسیلیک‌ها و آمین‌ها با استفاده از روش سهم گروه‌ها، شکستن مولکول به گروه‌های سازنده‌اش از محل پیوندهای کربن-کربن انجام شده است، برای استرها نیز از همین نوع شکستن استفاده گردید. به این ترتیب هر سیال استر به صورت مخلوط فرضی از گروه‌های سازنده‌اش شامل گروه‌های کربنی  $-\text{CH}_3$ ،  $-\text{CH}_2-$ ،  $-\text{CH}$  و گروه‌های عاملی استری  $-\text{COO}-$  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 و اندروالسی دارد اما پتانسیل برهم‌کنش هر جفت از این گروه‌ها در چنین مخلوطی به صورت متوسط پتانسیل جفت مؤثر در نظر گرفته شد. اکنون طبق تقریب تک سیال و اندروالسی معادله‌ی حالت LIR برای این مخلوط فرضی کارایی خواهد داشت اما پارامترهای معادله‌ی حالت LIR به ترکیب سیستم (در اینجا تعداد 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 استر 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)،

$$A' = A_m n^2 \quad (2-3)$$

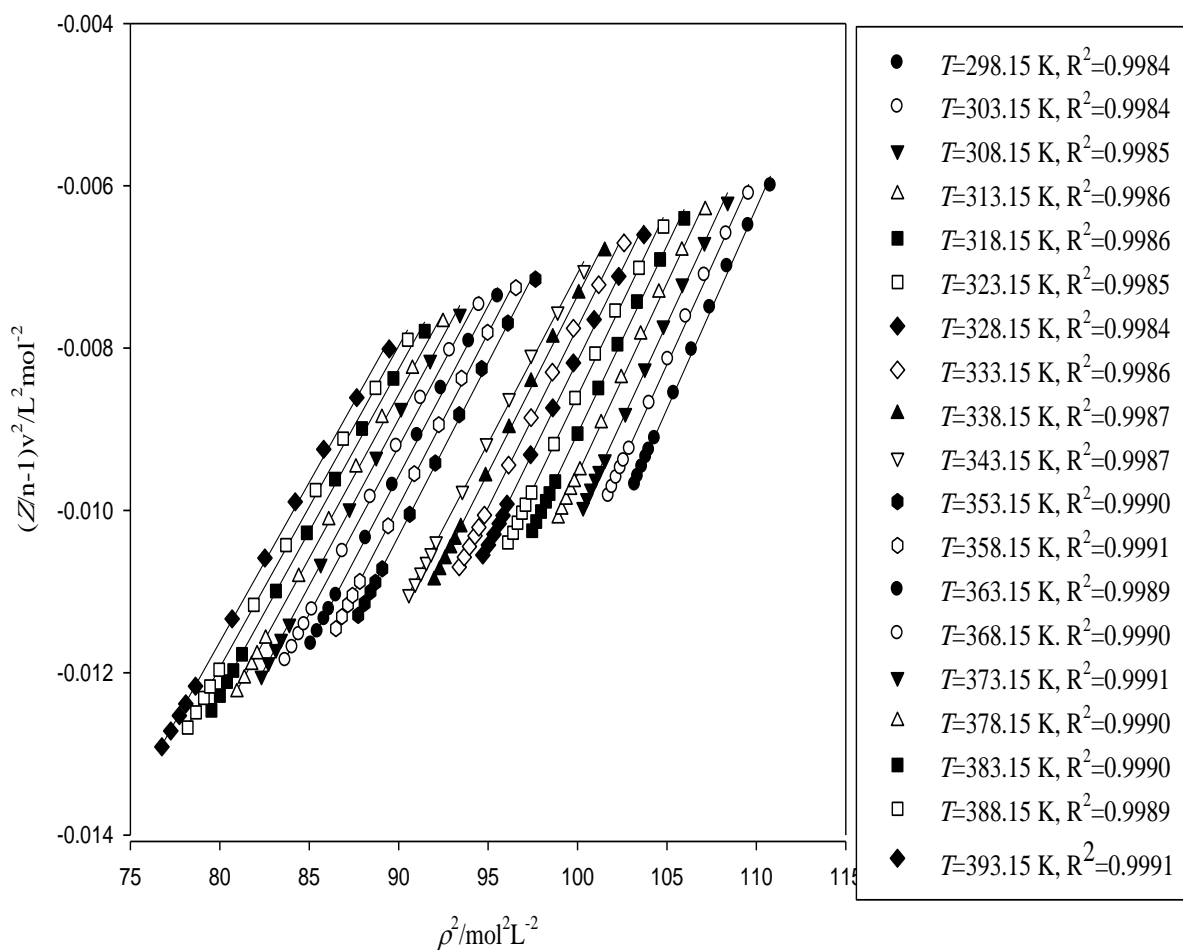
$$B' = B_m n^4 \quad (3-3)$$

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

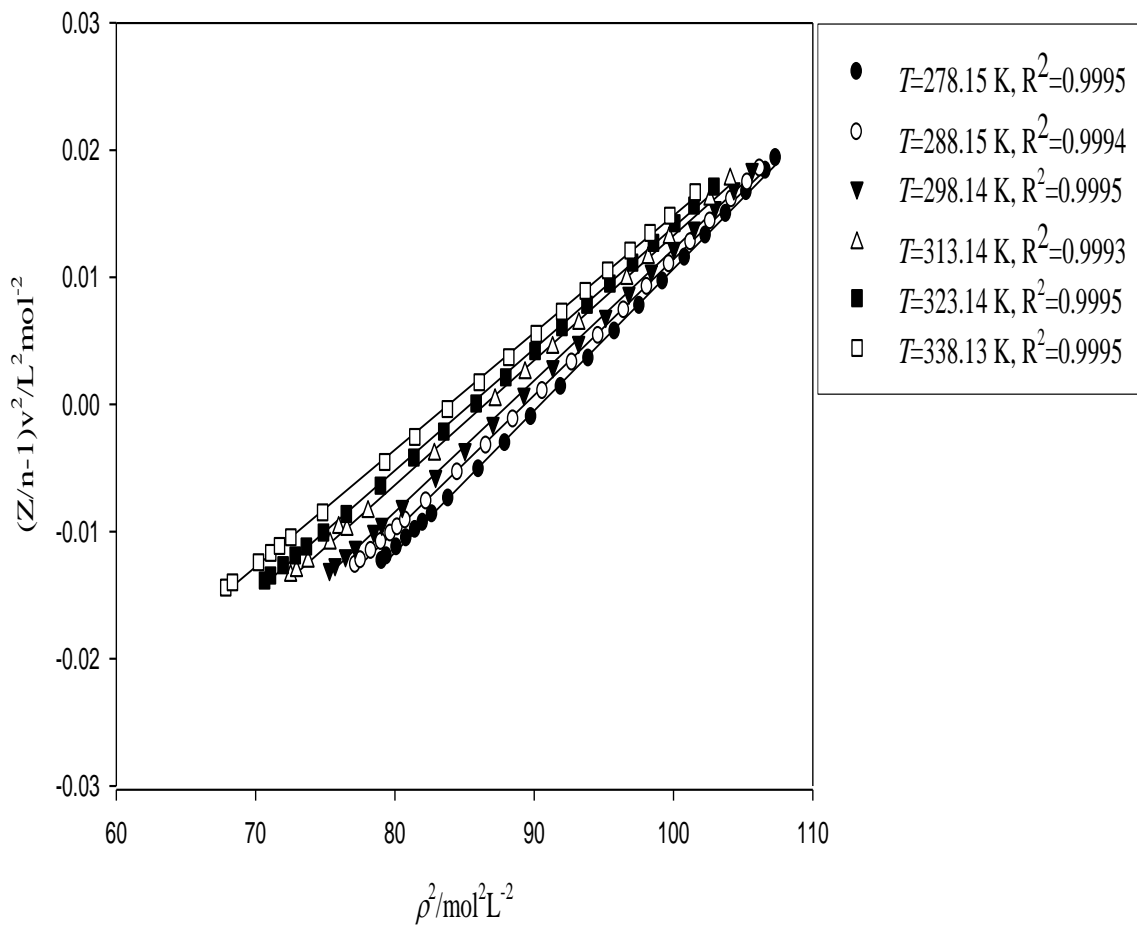
$$\left(\frac{Z}{n}-1\right)v^2 = A' + B'\rho^2 \quad (۴-۳)$$

طبق این معادله باید نمودار  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای هر همدمای سیال استر چگال، خطی باشد. برای بررسی صحت معادله‌ی (۴-۳) با استفاده از داده‌های  $pVT$  تجربی برای استرها شامل اتیل‌استات، پروپیل‌استات، بوتیل‌استات، پنتیل‌استات، اتیل‌پروپیونات، اتیل‌بوتیرات، اتیل‌پنتانوات و دی‌اتیل‌آدیپات نمودار  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای همدماهای مختلف موجود برای این ترکیبات رسم گردید. با توجه به شکل‌های (۱-۳) تا (۸-۳) می‌توان دید ضریب همبستگی برای تمام همدماهای موجود برای این سیالات بسیار نزدیک به یک است.

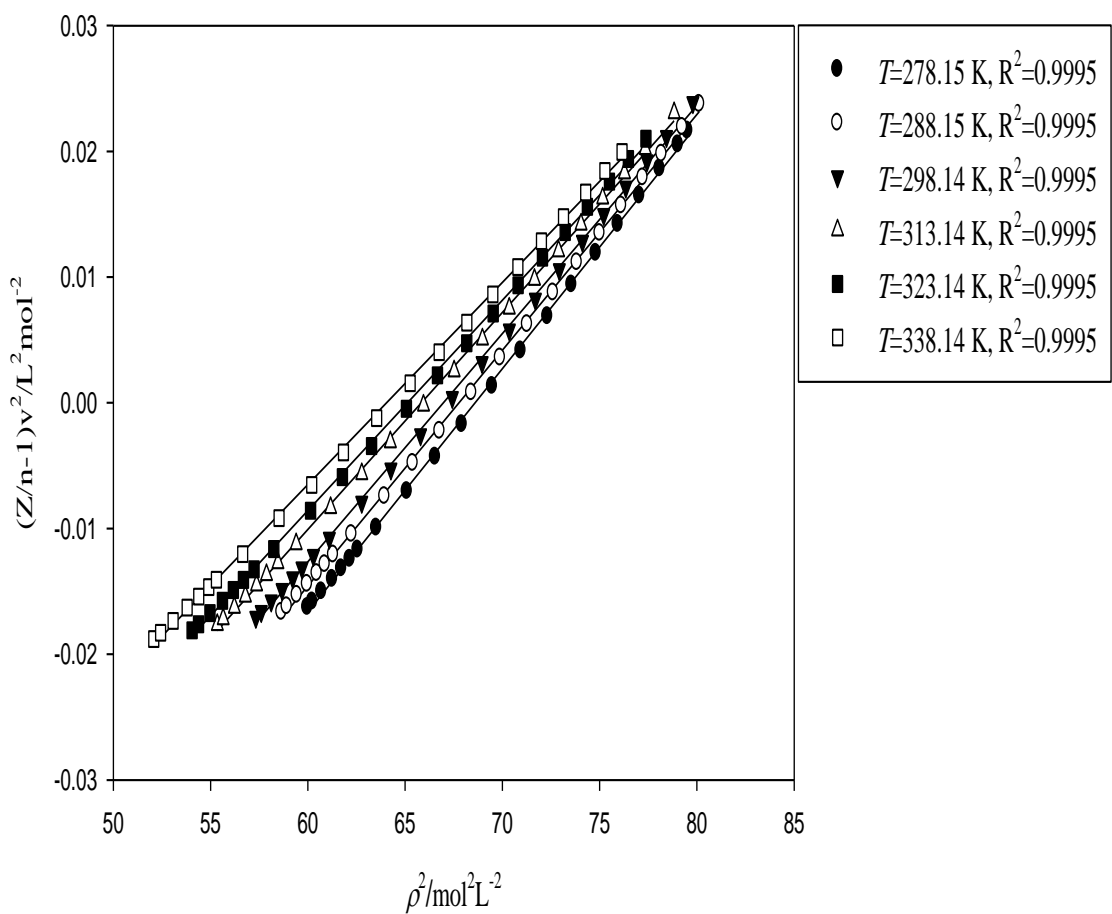




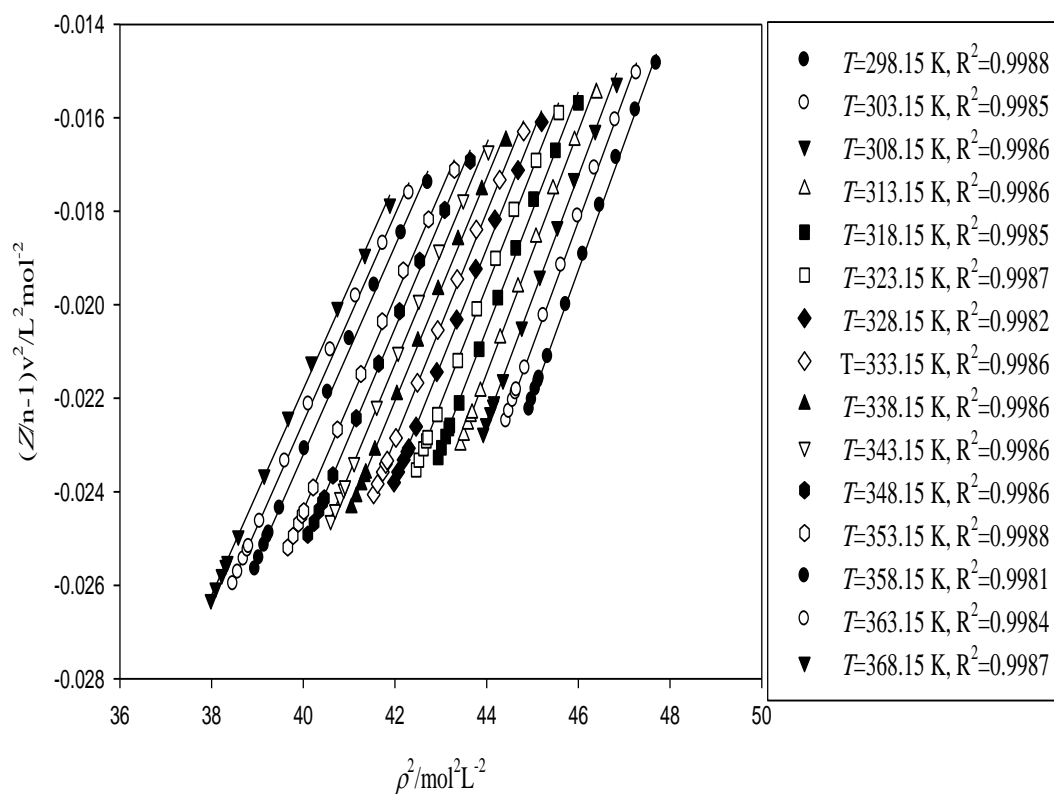
شکل (۱-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل‌استات در همدماهای مختلف



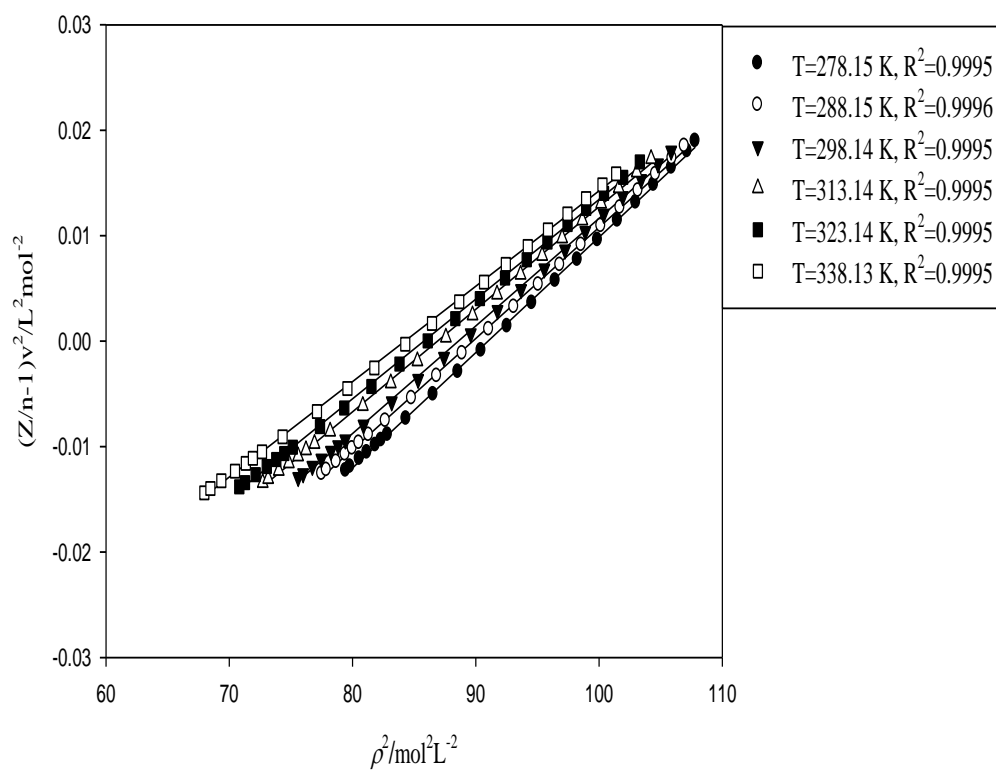
شکل (۳-۲): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای پروپیل استات در همدماهای مختلف



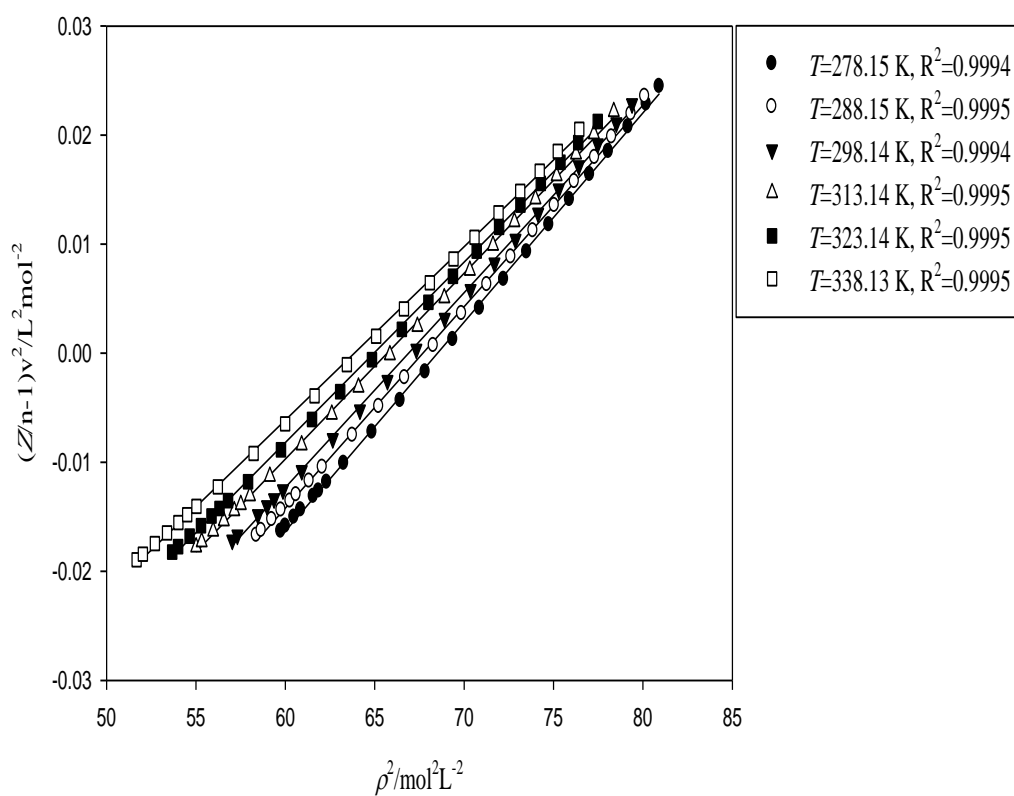
شکل (۳-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای بوتیل استات در همدماهای مختلف



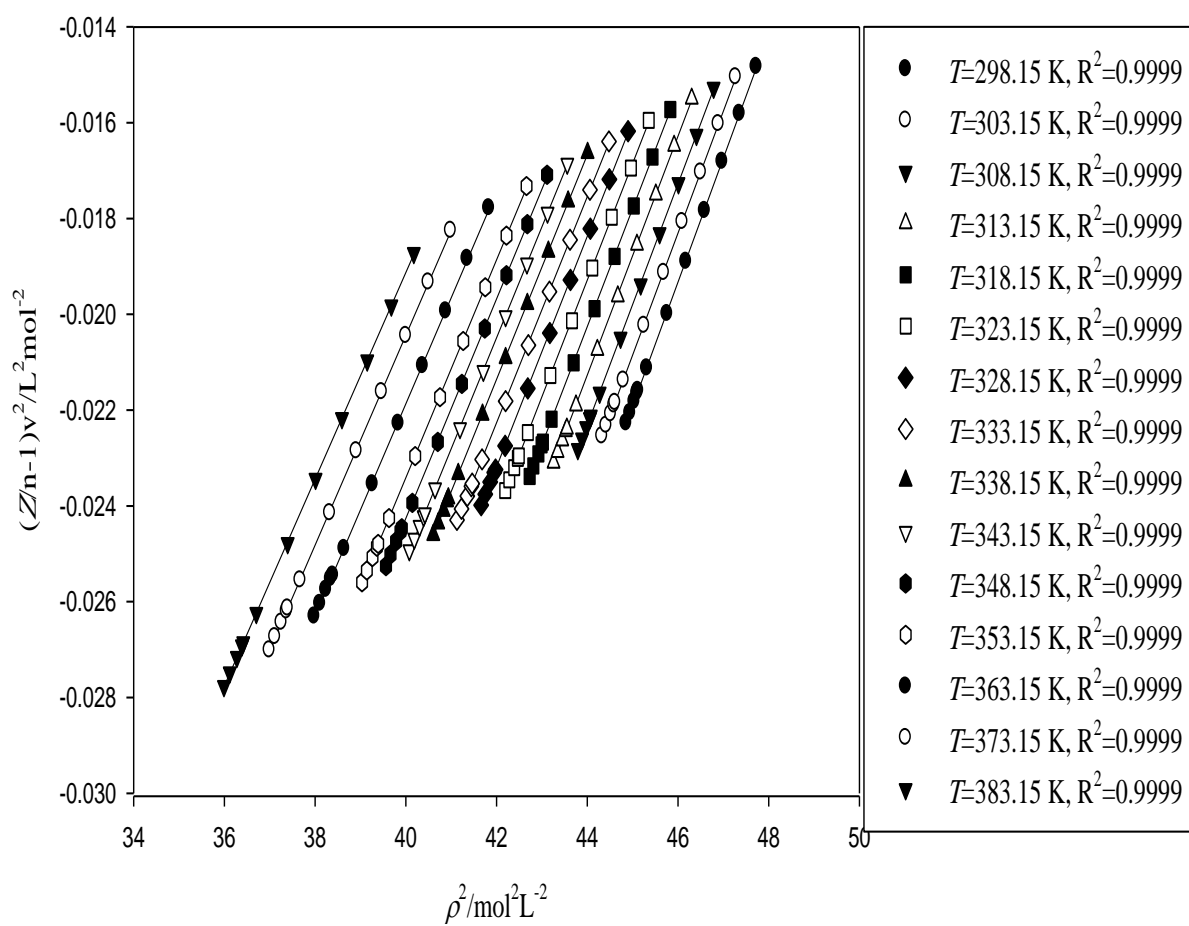
شکل (۳-۴): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای پنتیل‌استات در همدمای مختلف



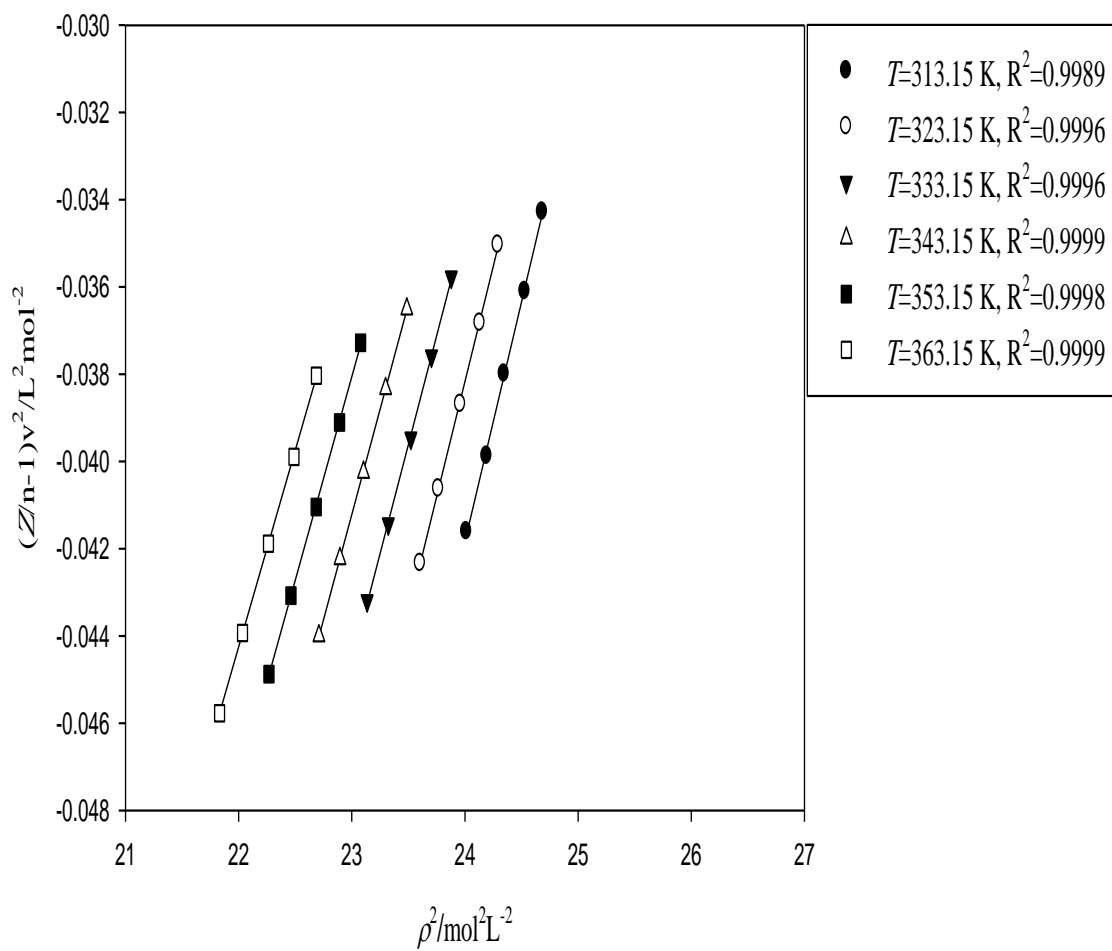
شکل (۵-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل پروپیونات در همدماهای مختلف



شکل (۳-۶): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل بوتیرات در همدماهای مختلف



شکل (۷-۳): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای اتیل پنتانوات در همدماهای مختلف



شکل (۳-۸): رفتار خطی معادله‌ی حالت MLIR برای دی‌اتیل‌آدیپات در همدماهای مختلف



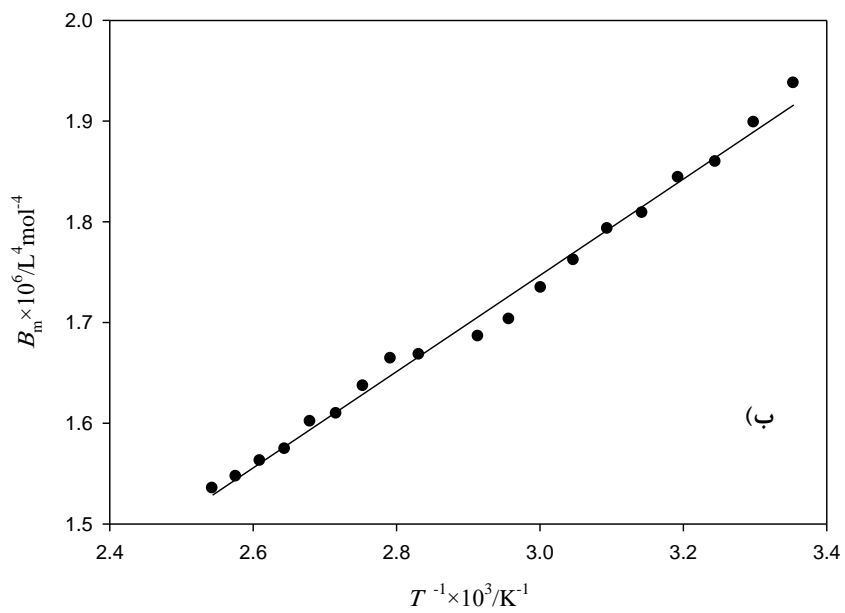
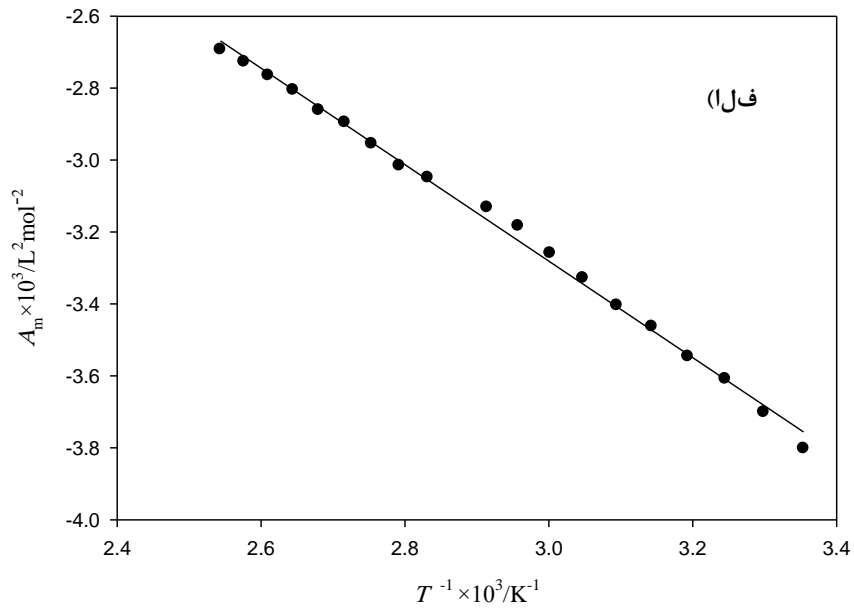
همچنین از ترسیم نمودار  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای هر همدمما از ترکیبات موردنظر شیب نمودار،  $B'$ ، و عرض از مبدأ،  $A'$ ، تعیین گردید. سپس با استفاده از مقادیر  $A'$  و  $B'$  و معادلات (۲-۳) و (۳-۳) پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای هر یک از همدمماهای سیال مورد نظر محاسبه شد. با توجه به اینکه وابستگی پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  به دما قبلاً طبق معادلات (۲-۴۰) و (۲-۴۱) 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 هر یک از سیالات تعیین گردید که نتایج آن در جدول (۳-۹) گزارش شده است. در شکل‌های (۳-۹) تا (۳-۱۶) نمودارهای  $A_m$  و  $B_m$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  برای هر یک از ترکیبات آمده است.

جدول (۳-۹): مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای استرها

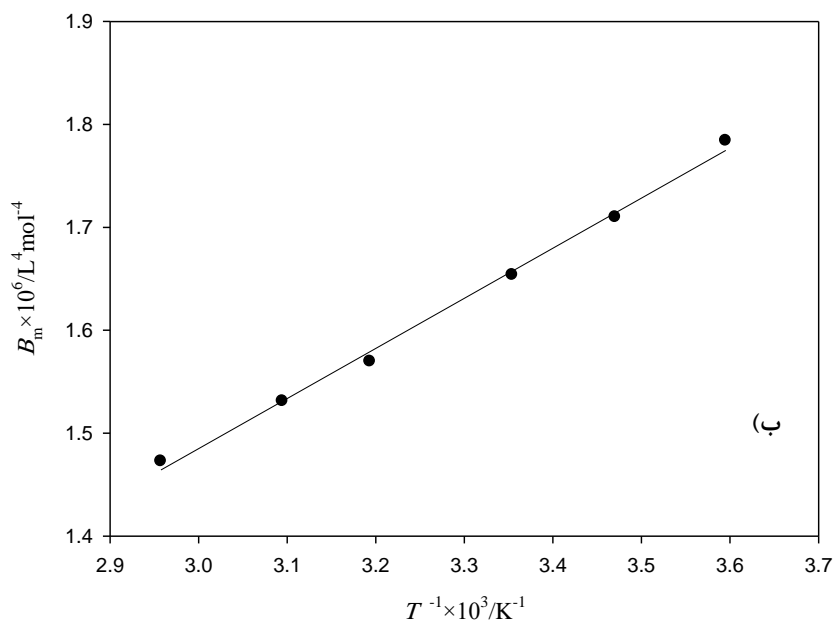
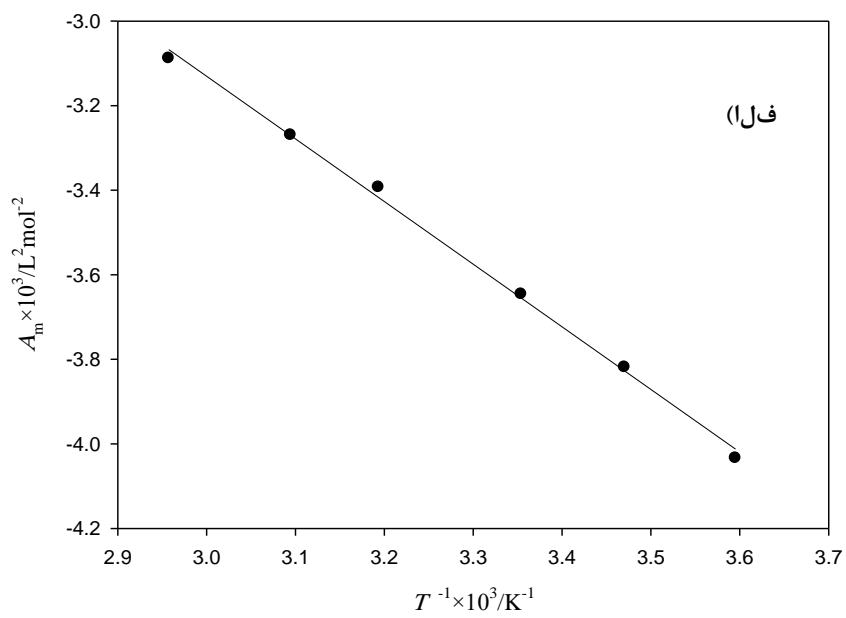
مولکول	$\frac{b_1}{R} \times 10^4$ ( $L^4 \text{mol}^{-4} \text{K}$ )	$b_2 \times 10^7$ ( $L^4 \text{mol}^{-4}$ )	$\frac{a_1}{R}$ ( $L^2 \text{mol}^{-2} \text{K}$ )	$a_2 \times 10^4$ ( $L^2 \text{mol}^{-2}$ )
اتیل استات	۴/۷۱۵	۳/۲۸۷	-۱/۳۲۲	۶/۹۲۴
پروپیل استات	۴/۸۶۹	۰/۲۴۲	-۱/۴۸۲	۱۳/۱۵۷
بوتیل استات	۴/۰۲۴	۰/۴۸۶	-۱/۳۱۱	۱۰/۲۳۹
پنتیل استات	۳/۴۷۸	-۰/۳۳۷	-۱/۱۱۸	۸/۰۹۹
اتیل پروپیونات	۴/۷۲۰	۰/۵۰۲	-۱/۴۵۷	۱۲/۶۶۱
اتیل بوتیرات	۳/۹۶۲	۰/۵۱۶	-۱/۳۹۹	۱۰/۳۴۳
اتیل پنتانوات	۲/۴۶۷	۲/۴۸۵	۰/۹۱۸	۲/۶۲۴
دی اتیل آدیپات	۴/۵۳۷	-۳/۵۲۵	-۱/۴۴۵	۱۵/۶۷۶

به این ترتیب با داشتن مقادیر پارامترهای  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  موجود در جدول (۳-۹) و با استفاده از معادلات (۲-۴۰) و (۲-۴۱) می‌توان پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را در هر دمایی برای سیال مربوط

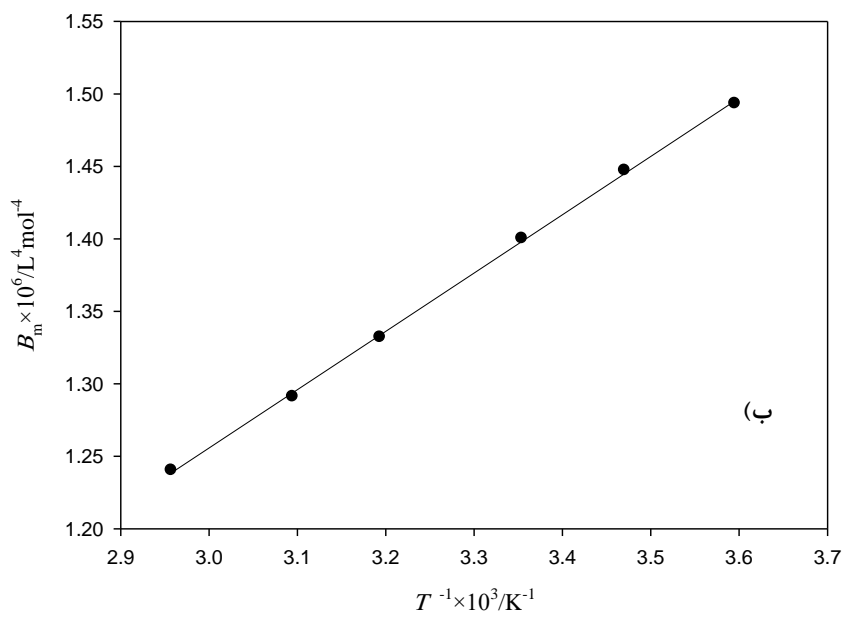
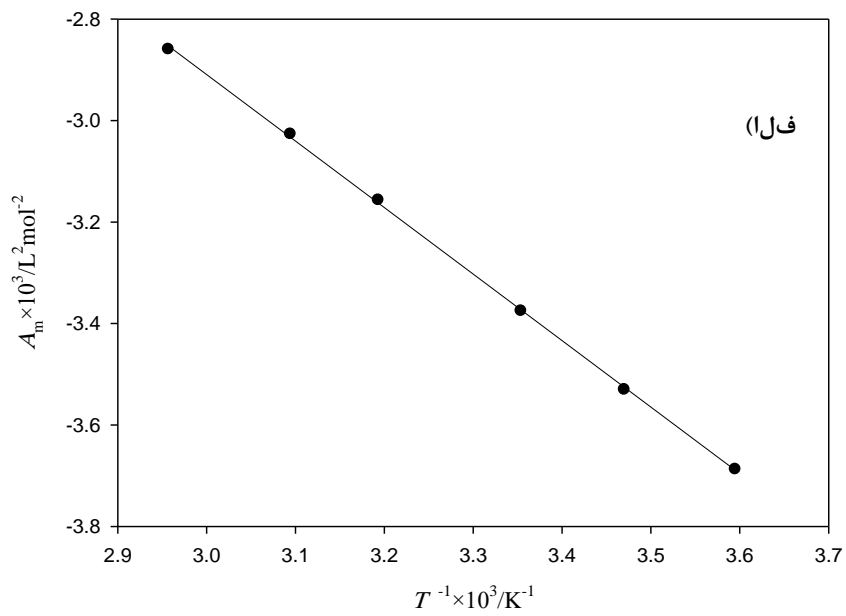
محاسبه کرد. سپس با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  محاسباتی و حل معادله‌ی (۳-۱) می‌توان دانسیته‌ی سیال مورد نظر را در هر فشاری در همان دما پیش‌بینی نمود.



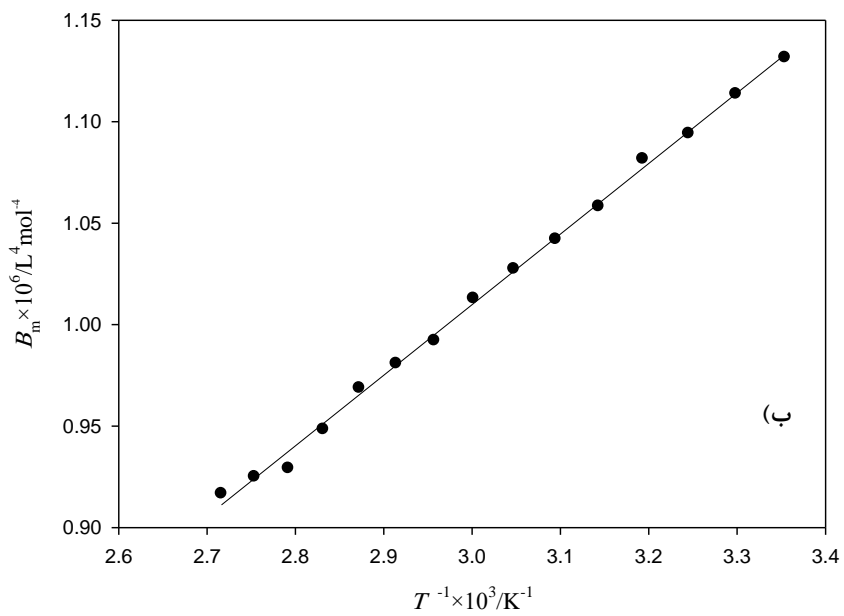
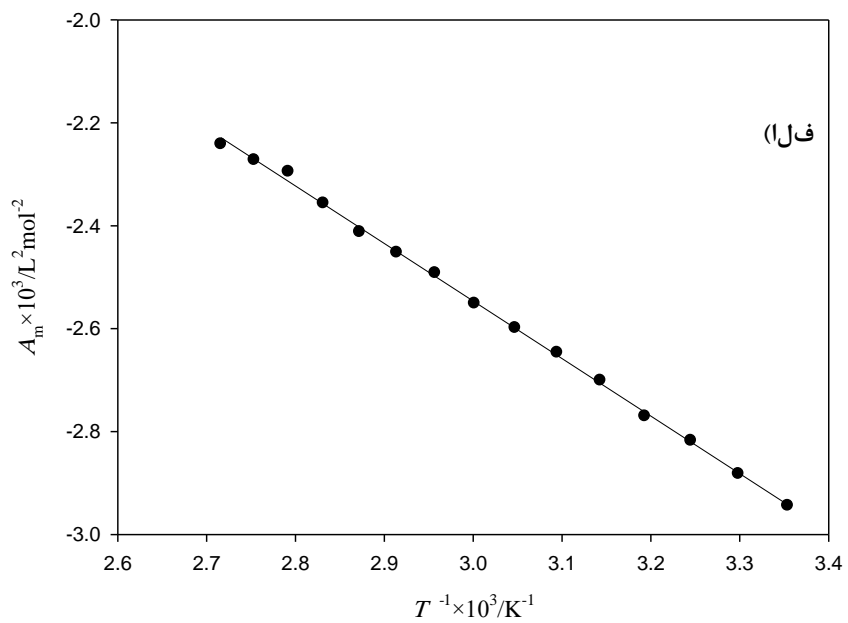
شکل (۳-۹): نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای اتیل استات



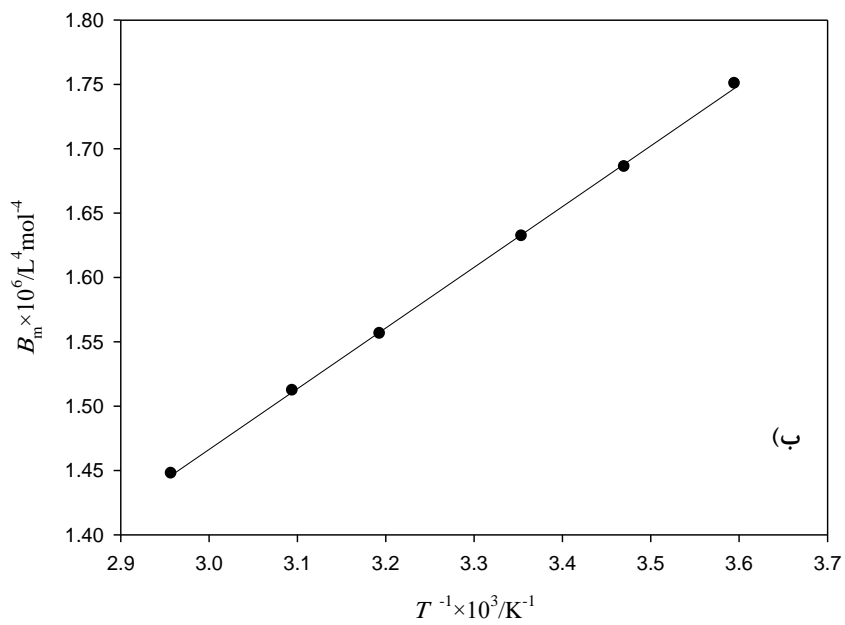
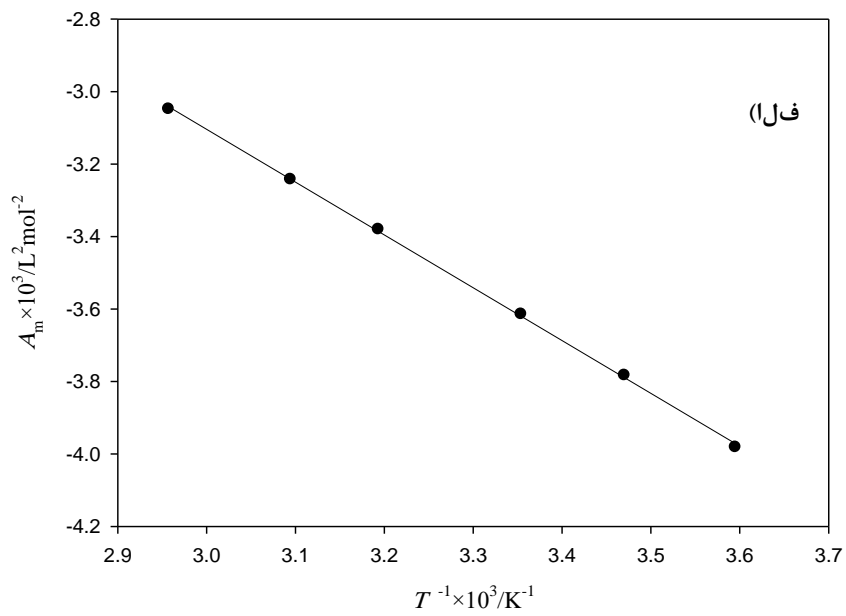
شکل (۳-۱۰): نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای پروپیل استات



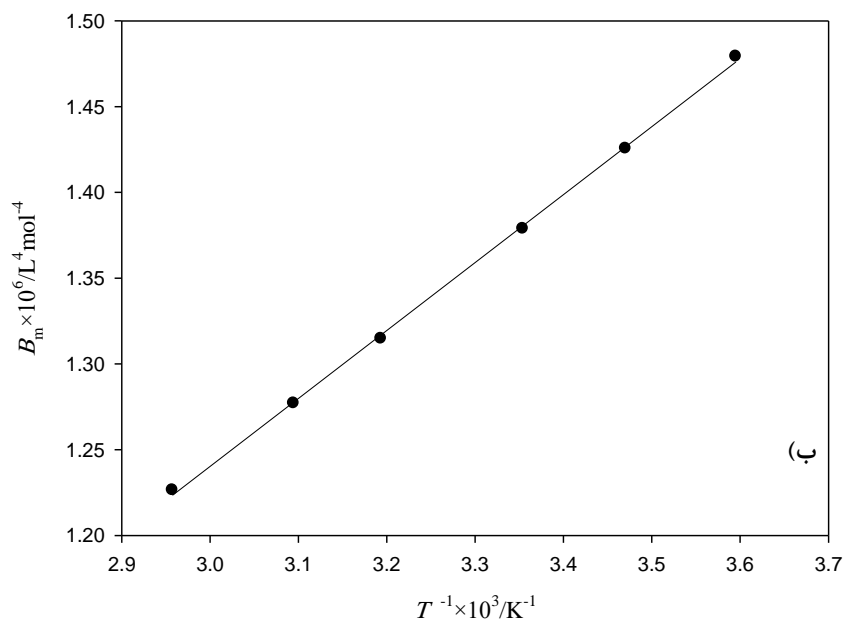
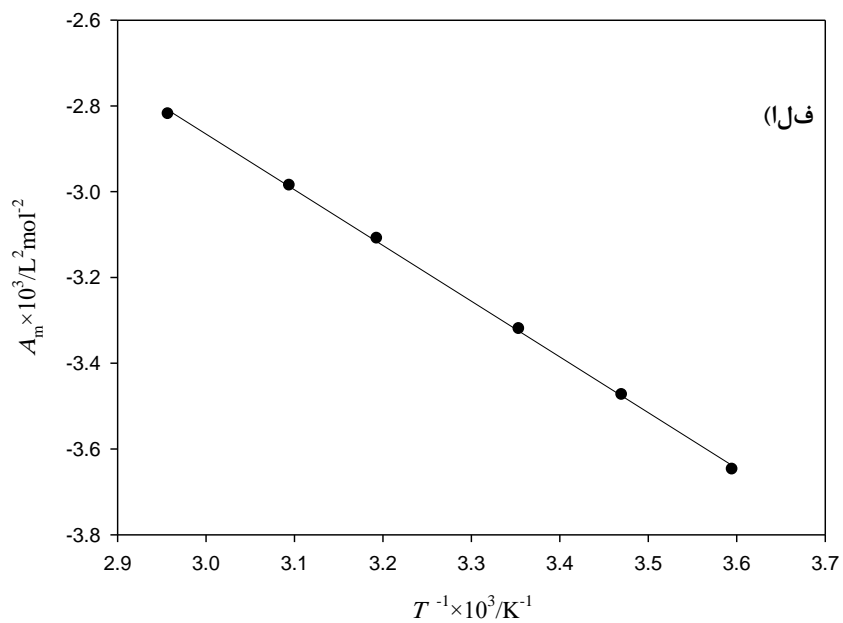
شکل (۳-۱۱): نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای بوتیل استات



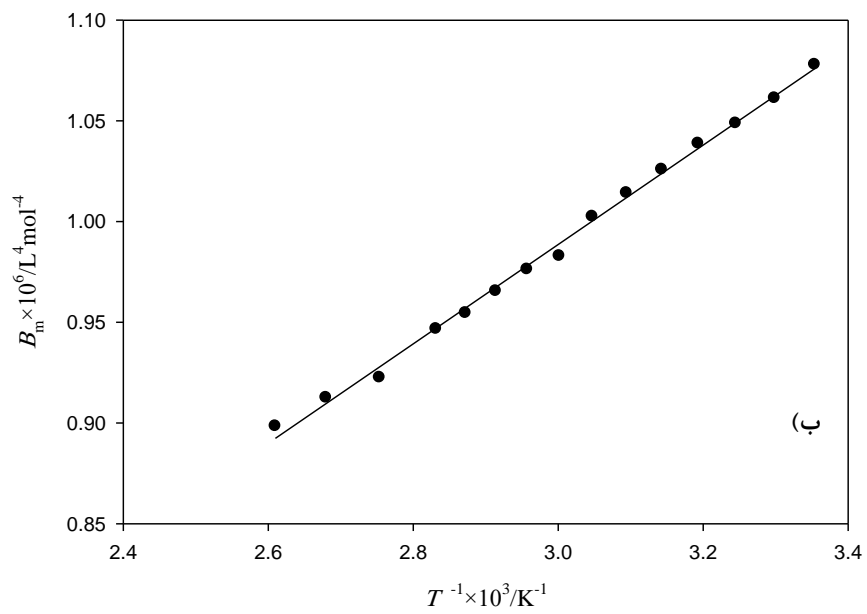
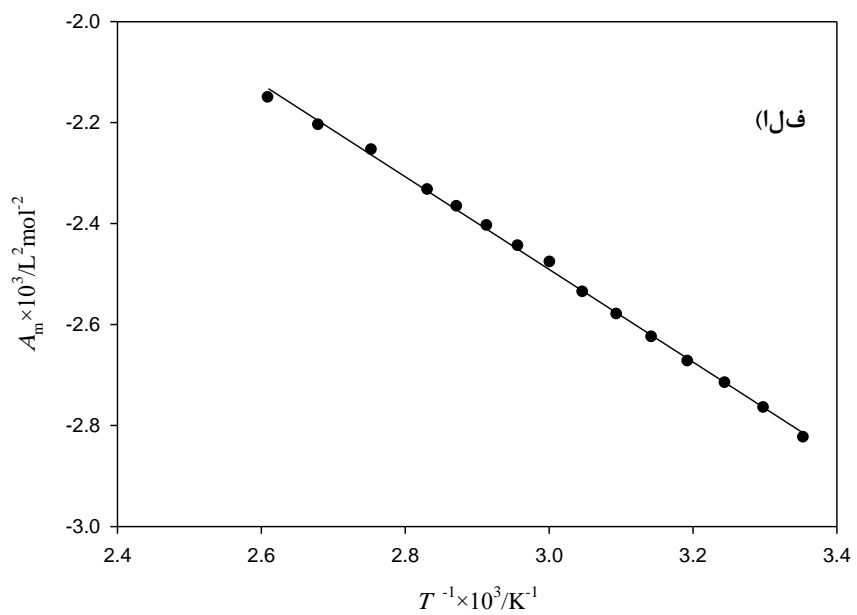
شکل (۳-۱۲): نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای پنتیل استات



شکل (۳-۱۳): نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای اتیل پروپیونات

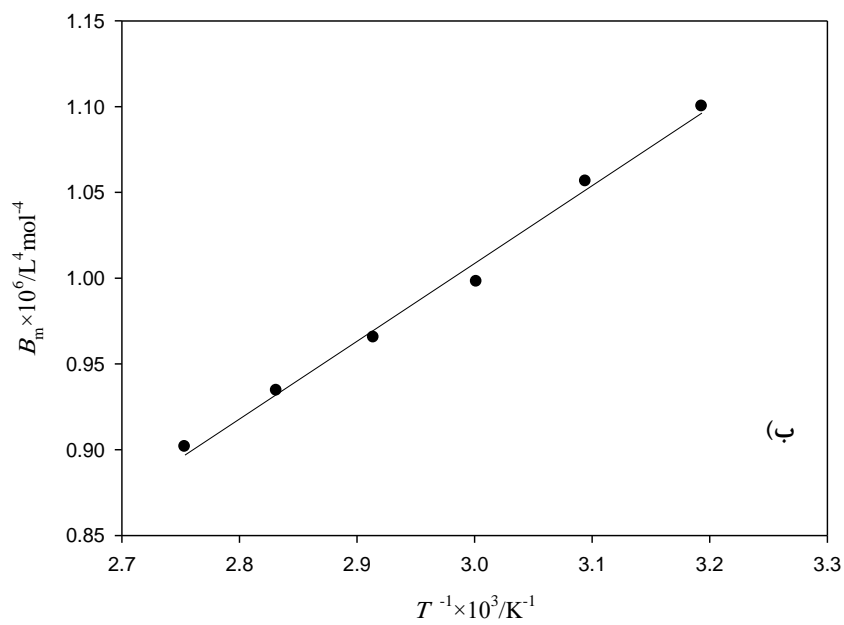
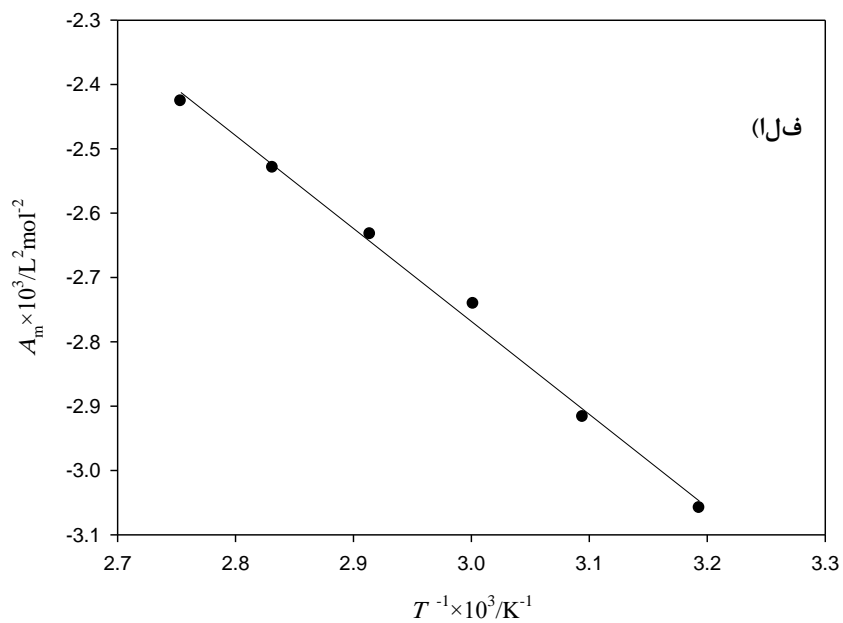


شکل (۳-۱۴): نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای اتیل بوتیرات



شکل (۳-۱۵): نمودارهای الف)  $A_m$  و ب)  $B_m$  برحسب  $1/T$  برای اتیل پنتانوات





شکل (۳-۱۶): نمودارهای الف ( $A_m$  و ب)  $B_m$  بر حسب  $1/T$  برای دی‌اتیل‌آدیپات

### ۳-۳- پیش‌بینی پارامترهای $A_m$ و $B_m$ استرها با استفاده از روش سهم

#### گروه‌ها:

همان‌طور که در قسمت قبل شرح داده شد، برای پیش‌بینی داده‌های  $pVT$  برای هر یک از استرها با استفاده از معادله‌ی حالت MLIR باید از مقادیر جدول (۳-۹) و معادلات (۳-۱)، (۲-۴۰) و (۲-۴۱) 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 اگر چه می‌توانند رفتار واقعی سیالات را پیش‌بینی کنند اما یکی از معایب آن‌ها وجود پارامترهای وابسته به نوع سیال است. 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 [۵۴]، الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، کتون‌ها، ۱-کربوکسیلیک اسیدها [۵۵] و آمین‌های نوع اول [۵۶] استفاده شده است.

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

با بررسی ساختاری مولکول استرها مشخص شده است که این ترکیبات دارای چهار نوع گروه کربنی هستند.

(الف) گروه متیل، کربن شماره‌ی (۱)

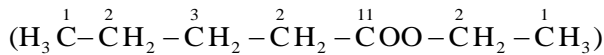
(ب) گروه‌های متیلن انتهایی که فقط از یک طرف به گروه  $-CH_2-$  دیگر متصل هستند، کربن

شماره‌ی (۲)

ج) گروه‌های متیلن میانی که از هر دو طرف به گروه  $-\text{CH}_2-$  دیگری متصل هستند، کربن شماره‌ی (۳)

د) گروه  $-\text{COO}-$ ، کربن شماره‌ی (۱۱)

به عنوان مثال این چهار نوع گروه کربنی در مولکول اتیل پنتانوات نشان داده شده است:



طبق دستور العمل بخش (۵-۲-۵-۲) برای تعیین سهم گروه‌های کربنی متیل، متیلن انتهایی و متیلن میانی در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  از سه ترکیب پایه‌ی پروپان، بوتان و سیکلوهگزان استفاده گردید. برای تعیین سهم گروه عاملی  $-\text{COO}-$  در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  از ترکیب پایه‌ی اتیل پروپیونات استفاده گردید که مراحل کار برای تعیین سهم این گروه در هر دمایی معین به ترتیب زیر می‌باشد:

الف) با استفاده از داده‌های تجربی برای اتیل پروپیونات و ترسیم نمودار  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  در دمایی مورد نظر پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای این ترکیب به دست آمد.

ب) سپس با استفاده از سهم سه نوع گروه کربنی در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  در دمایی مورد نظر و همچنین مقادیر پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای اتیل پروپیونات در همان دما و تقریب متوسط هندسی، از حل معادلات یک مجهولی (۵-۳) و (۶-۳)، مقدار سهم گروه عاملی  $-\text{COO}-$  در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  یعنی ( $A_{1111}$  و  $B_{1111}$ ) بدست آمد.

$$(B_m)_{\text{Ethylpropionat}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{1111}} \right)^2 \quad (5-3)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{Ethylpropionat}} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{1111}}{B_{1111}}} \right)^2 \quad (6-3)$$

که در این معادلات ضرایب  $\frac{2}{5}$ ،  $\frac{2}{5}$  و  $\frac{1}{5}$  به ترتیب کسر مولی گروه‌های متیل، متیلن انتهایی و  $-\text{COO}-$  در اتیل پروپیونات می‌باشد.

لازم به تذکر است که اگر محاسبه‌ی سهم گروه‌های مختلف در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  در دماهایی مد نظر 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 (۲-۴۰) و (۲-۴۱) 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 استرها در پارامترهای MLIR و تقریب متوسط هندسی، می‌توان مقادیر پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را برای استرهای مختلف از معادلات (۳-۷) و (۳-۸) محاسبه نمود.

$$(B_m)_{\text{ester}} = \left( x_1 \sqrt{B_{11}} + x_2 \sqrt{B_{22}} + x_3 \sqrt{B_{33}} + x_{11} \sqrt{B_{1111}} \right)^2 \quad (۳-۷)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{ester}} = \left( x_1 \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + x_2 \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + x_3 \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + x_{11} \sqrt{\frac{A_{1111}}{B_{1111}}} \right) \quad (۳-۸)$$

که در آن:

$$x_i = \frac{\text{number of group } i}{\text{total number of group } (n)} \quad (۳-۹)$$

در ادامه به عنوان مثال یک نمونه از محاسبات برای تعیین سهم گروه عاملی -COO- در دمای ۲۹۸/۱۵ آورده شده است:

الف) از ترسیم نمودار  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  در دمای K ۲۹۸/۱۵ برای ترکیب پایه‌ی اتیل‌پروپیونات  $A'$ ، شیب نمودار و  $B'$ ، عرض از مبدأ تعیین شد. سپس با استفاده از معادلات (۳-۲) و (۳-۳) پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای ترکیب مورد نظر محاسبه گردید و نتایج زیر به دست آمد:

$$(B_m)_{\text{ethylpropionate}} = 1.6320 \times 10^{-6} (\text{L}^4 \text{mol}^{-4})$$

$$(A_m)_{\text{ethylpropionate}} = -3.6144 \times 10^{-3} (\text{L}^2 \text{mol}^{-2})$$

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 (۱-۲) و معادلات (۲-۴۰) و (۲-۴۱) مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای این

ترکیبات به شکل زیر محاسبه گردید:

$$\text{Propane} \begin{cases} A_m = -\frac{0.982}{298.15} + (4.057 \times 10^{-4}) = -2.8879 \times 10^{-3} \\ B_m = \frac{3.330 \times 10^{-4}}{298.15} + (4.677 \times 10^{-7}) = 1.5845 \times 10^{-6} \end{cases}$$

$$\text{n-Butane} \begin{cases} A_m = -\frac{0.911}{298.15} + (6.570 \times 10^{-4}) = -2.3985 \times 10^{-3} \\ B_m = \frac{2.830 \times 10^{-4}}{298.15} + (1.810 \times 10^{-7}) = 1.1301 \times 10^{-6} \end{cases}$$

$$\text{Cyclohexane} = \begin{cases} A_m = -\frac{0.532}{298.15} + (2.458 \times 10^{-4}) = -1.5385 \times 10^{-3} \\ B_m = \frac{1.006 \times 10^{-4}}{298.15} + (1.323 \times 10^{-7}) = 4.6971 \times 10^{-7} \end{cases}$$

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:

$$\begin{cases} (B_m)_{\text{Propane}} = 1.5845 = \left( \frac{2}{3} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{3} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \\ (B_m)_{\text{n-Butane}} = 1.1301 = \left( \frac{2}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{4} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} B_{11} = 2.7231 \times 10^{-6} / (\text{L}^4 \text{mol}^{-4}) \\ B_{22} = 0.2264 \times 10^{-6} / (\text{L}^4 \text{mol}^{-4}) \end{cases}$$

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:

$$\begin{cases} \left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{Propane}} = 1822.5938 = \left( \frac{2}{3} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \\ \left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{n-Butane}} = 2122.3785 = \left( \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{A_{11}}{B_{11}} = 1291.4679 / (\text{L}^4 \text{mol}^{-4}) \\ \frac{A_{22}}{B_{22}} = 3158.6086 / (\text{L}^4 \text{mol}^{-4}) \end{cases}$$

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

$$\begin{cases} \frac{A_m}{B_m} = \frac{A_{33}}{B_{33}} = 3275.4252 / \text{mol}^2\text{L}^{-2} \\ B_m = B_{33} = 4.6971 \times 10^{-7} / \text{L}^4\text{mol}^{-4} \end{cases}$$

و) با استفاده از مقادیر سهم گروه‌های کربنی محاسبه شده و با استفاده از معادلات (۳-۵) و (۳-۶)، مقادیر  $A_{1111}$  و  $B_{1111}$  در دمای مورد نظر محاسبه شد.

$$(B_m)_{\text{ethylpropionate}} = 1.6320 \times 10^{-6} = \left( \frac{2}{5} \sqrt{2.7231 \times 10^{-6}} + \frac{2}{5} \sqrt{0.2264 \times 10^{-6}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{1111}} \right)^2$$

$$B_{1111} = 4.5603 \times 10^{-6}$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{ethylpropionate}} = 2214.7058 = \left( \frac{2}{5} \sqrt{1291.4679} + \frac{2}{5} \sqrt{3158.6086} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{1111}}{B_{1111}}} \right)^2$$

$$A_{1111} = 11.8739 \times 10^{-3}$$

با استفاده از مقادیر سهم گروه‌های متیل، متیلن انتهایی، متیلن میانی و -COO- در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  در این دما می‌توان مقدار  $A_m$  و  $B_m$  را برای سایر استرها در همین دما محاسبه نمود.

### ۳-۴- پیش‌بینی دانسیته‌ی استرها 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 استر در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را طبق دستورالعمل قسمت (۳-۳) برای هر دمای معین، محاسبه نمود. این کار برای هفت استر شامل اتیل‌استات، پروپیل‌استات، بوتیل‌استات، پنتیل‌استات، اتیل‌بوتیرات، اتیل‌پنتانوات و دی‌اتیل‌آدیپات در دماهای K ۲۹۸/۱۵، K ۳۲۳/۱۵ و K ۳۴۸/۱۵ انجام شد. لازم به ذکر است که در این سه دما برای سه ترکیب پایه‌ی

پروپان،  $n$ -بوتان و سیکلوهگزان داده‌های تجربی وجود ندارد. بنابراین خود پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  برای این ترکیبات محاسباتی بوده و با استفاده از مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  موجود برای آن‌ها در جدول (۱-۲)، بدست آمده است. سپس به کمک روابط ارائه شده در قسمت (۵-۲-۵-۲) سهم گروه‌های کربنی متیل، متیلن انتهایی و متیلن میانی محاسبه گردید. پس از تعیین سهم گروه‌های سازنده‌ی هفت استر انتخابی در پارامترهای معادله‌ی حالت MLIR مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای این ترکیبات با استفاده از معادلات (۷-۳) و (۸-۳) در دماهای موردنظر محاسبه گردید.

با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  محاسبه شده و معادله‌ی (۱-۳)، دانسیته‌ی این ترکیبات در محدوده‌ی وسیعی از فشار در این سه دما پیش‌بینی گردید که نتایج آن در جداول (۱۰-۳) تا (۲۹-۳) 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 (۳-۱۰): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده،  $\rho_{cal}$ ، با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$ ،

برای اتیل‌استات در دمای ۲۹۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp <sup>57</sup>	cal <sup>56</sup>	
۰/۱	۱۰/۱۵۹	۹/۹۳۵	۲/۲۰۶
۱	۱۰/۱۶۷	۹/۹۴۶	۲/۱۷۴
۲	۱۰/۱۷۸	۹/۹۵۷	۲/۱۷۵
۳	۱۰/۱۹۰	۹/۹۶۸	۲/۱۷۶
۳/۸	۱۰/۱۹۸	۹/۹۷۷	۲/۱۶۴
۵	۱۰/۲۱۴	۹/۹۹۰	۲/۱۸۹
۱۰	۱۰/۲۶۶	۹/۰۴۰	۲/۲۰۰
۱۵	۱۰/۳۱۵	۱۰/۱۰۰	۲/۰۸۲
۲۰	۱۰/۳۶۴	۱۰/۱۵۰	۲/۰۶۱
۲۵	۱۰/۴۱۰	۱۰/۱۹۰	۲/۱۱۵
۳۰	۱۰/۴۶۷	۱۰/۲۴۰	۲/۱۶۹
۳۵	۱۰/۵۲۶	۱۰/۲۹۰	۲/۲۴۳

<sup>56</sup> calculated

<sup>57</sup> Experimental



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

برای اتیل استات در دمای ۳۲۳/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۹/۸۰۳	۹/۵۸۲	۲/۲۵۸
۱	۹/۸۱۸	۹/۵۹۵	۲/۲۷۳
۲	۹/۸۳۱	۹/۶۱۰	۲/۲۴۵
۳	۹/۸۴۳	۹/۶۲۴	۲/۲۲۷
۳/۸	۹/۸۵۳	۹/۶۳۵	۲/۲۱۶
۵	۹/۸۷۰	۹/۶۵۲	۲/۲۱۳
۱۰	۹/۹۳۴	۹/۷۲۰	۲/۱۵۵
۱۵	۹/۹۹۳	۹/۷۸۴	۲/۰۹۳
۲۰	۱۰/۰۴۹	۹/۸۴۵	۲/۰۲۹
۲۵	۱۰/۱۰۴	۹/۹۰۳	۱/۹۹۵
۳۰	۱۰/۱۷۰	۹/۹۵۸	۲/۰۸۹
۳۵	۱۰/۲۳۷	۱۰/۰۱۰	۲/۲۲۲

جدول (۳-۱۲): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای اتیل استات در دمای ۳۴۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۹/۴۲۵	۹/۷۰۸	۳/۰۰۳
۱	۹/۴۳۷	۹/۷۲۰	۲/۹۹۳
۲	۹/۴۵۸	۹/۷۳۴	۲/۹۱۹
۳	۹/۴۷۵	۹/۷۴۸	۲/۸۸۱
۳/۸	۹/۴۸۹	۹/۷۵۹	۲/۸۴۹
۵	۹/۵۰۹	۹/۷۷۵	۲/۷۹۶
۱۰	۹/۶۰۸	۹/۸۴۰	۲/۴۱۵
۱۵	۹/۶۷۹	۹/۹۰۲	۲/۲۹۸
۲۰	۹/۷۴۶	۹/۹۶۱	۲/۲۰۰
۲۵	۹/۸۱۲	۱۰/۰۲۰	۲/۱۱۵
۳۰	۹/۸۸۹	۱۰/۰۷۰	۱/۸۳۴
۳۵	۹/۹۶۶	۱۰/۱۲۰	۱/۵۴۶

جدول (۳-۱۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته تجربی  $\rho_{exp}$

برای پروپیل استات در دمای ۲۹۸/۱۴ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۲/۵۴۷	۸/۶۷۸	۸/۷۱۸	۰/۴۶۲
۴/۹۹۶	۸/۷۰۱	۸/۷۳۸	۰/۴۲۹
۹/۸۱۵	۸/۷۴۴	۸/۷۷۶	۰/۳۶۹
۱۴/۶۰۰	۸/۷۸۴	۸/۸۱۴	۰/۳۳۵
۲۳/۸۹۵	۸/۸۵۹	۸/۸۸۲	۰/۲۵۸
۲۸/۱۵۴	۸/۸۹۲	۸/۹۱۳	۰/۲۳۷
۳۹/۴۷۰	۸/۹۷۴	۸/۹۹۰	۰/۱۷۸
۵۹/۸۹۰	۹/۱۰۶	۹/۱۱۸	۰/۱۳۰
۷۹/۹۰۰	۹/۲۲۲	۹/۲۳۲	۰/۱۱۲
۱۰۰/۶۸۰	۹/۳۳۰	۹/۳۴۱	۰/۱۱۸
۱۲۵/۵۳۰	۹/۴۴۸	۹/۴۶۲	۰/۱۴۶
۱۵۰/۴۶۰	۹/۵۵۸	۹/۵۷۳	۰/۱۶۰
۱۷۴/۱۷۰	۹/۶۵۴	۹/۶۷۲	۰/۱۹۰
۲۰۰/۵۵۰	۹/۷۵۴	۹/۷۷۵	۰/۲۱۸
۲۲۵/۰۳۰	۹/۸۳۹	۹/۸۶۵	۰/۲۶۳
۲۴۹/۷۹۰	۹/۹۲۰	۹/۹۵۱	۰/۳۰۹
۲۷۶/۰۸۰	۱۰/۰۰۲	۱۰/۰۴۰	۰/۳۸۲
۳۰۰/۴۲۰	۱۰/۰۷۴	۱۰/۱۱۰	۰/۳۵۸
۳۲۶/۲۱۰	۱۰/۱۴۸	۱۰/۱۹۰	۰/۴۱۰
۳۵۰/۳۶۰	۱۰/۲۱۴	۱۰/۲۶۰	۰/۴۴۸
۳۷۵/۹۰۰	۱۰/۲۷۸	۱۰/۳۳۰	۰/۵۰۱

جدول (۳-۱۴): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته تجربی  $\rho_{exp}$

برای پروپیل استات در دمای ۳۲۳/۱۵ K

$\rho/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۲/۵۴۷	۸/۴۰۵	۸/۴۴۳	۰/۴۵۳
۴/۹۹۶	۸/۴۳۰	۸/۴۶۷	۰/۴۳۶
۱۰/۲۵۱	۸/۴۸۴	۸/۵۱۶	۰/۳۷۶
۱۵/۴۹۵	۸/۵۳۵	۸/۵۶۳	۰/۳۲۷
۲۰/۴۷۵	۸/۵۸۱	۸/۶۰۶	۰/۲۸۷
۲۸/۵۴۹	۸/۶۵۳	۸/۶۷۳	۰/۲۲۹
۴۰/۱۰۷۰	۸/۷۴۷	۸/۷۶۱	۰/۱۵۸
۵۹/۱۲۰	۸/۸۸۶	۸/۸۵۹	۰/۰۹۷
۷۹/۹۹۰	۹/۰۲۰	۹/۰۲۷	۰/۰۷۴
۱۰۰/۷۴۰	۹/۱۳۸	۹/۱۴۶	۰/۰۸۳
۱۲۵/۱۲۰	۹/۲۶۵	۹/۲۷۴	۰/۱۰۰
۱۴۹/۵۷۰	۹/۳۷۹	۹/۳۹۲	۰/۱۴۰
۱۷۵/۴۲۰	۹/۴۹۰	۹/۵۰۷	۰/۱۷۵
۲۰۰/۷۲۰	۹/۵۹۱	۹/۶۱۲	۰/۲۱۴
۲۲۵/۷۰۰	۹/۶۸۴	۹/۷۰۹	۰/۲۵۲
۲۵۰/۰۹۰	۹/۷۶۹	۹/۷۹۸	۰/۲۹۴
۲۷۵/۵۰۰	۹/۸۵۲	۹/۸۸۶	۰/۳۴۵
۳۰۰/۱۵۰	۹/۹۲۸	۹/۹۶۷	۰/۳۹۴
۳۲۵/۹۹۰	۱۰/۰۰۵	۱۰/۰۵۰	۰/۴۵۰
۳۴۹/۹۶۰	۱۰/۰۷۳	۱۰/۱۲۰	۰/۴۶۱
۳۷۶/۳۴۰	۱۰/۱۴۴	۱۰/۲۰۰	۰/۵۴۹

جدول (۳-۱۵): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته تجربی  $\rho_{exp}$

برای پروپیل استات در دمای ۳۴۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۸/۰۹۴	۸/۱۰۹	۰/۱۸۴
۱	۸/۱۰۶	۸/۱۲۰	۰/۱۷۴
۲	۸/۱۱۹	۸/۱۳۲	۰/۱۶۵
۳	۸/۱۳۲	۸/۱۴۴	۰/۱۴۳
۳/۳۰	۸/۱۳۶	۸/۱۴۸	۰/۱۴۴
۵	۸/۱۵۹	۸/۱۶۸	۰/۱۱۲
۱۰	۸/۲۱۹	۸/۲۲۵	۰/۰۷۷
۱۵	۸/۲۷۵	۸/۲۷۹	۰/۰۴۲
۲۰	۸/۳۲۸	۸/۳۳۱	۰/۰۳۱
۲۵	۸/۳۷۷	۸/۳۸۰	۰/۰۳۱
۳۰	۸/۴۳۷	۸/۴۲۷	۰/۱۲۱
۳۵	۸/۴۹۸	۸/۴۷۲	۰/۳۰۶

جدول (۳-۱۶): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای بوتیل استات در دمای ۲۹۸/۱۴ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۲/۵۴۷	۷/۵۷۱	۷/۶۶۰	۱/۱۶۸
۵/۰۰۰	۷/۵۹۰	۷/۶۷۶	۱/۱۳۵
۹/۶۱۷	۷/۶۲۳	۷/۷۰۵	۱/۰۶۲
۱۴/۷۸۸	۷/۶۶۰	۷/۷۳۶	۰/۹۹۳
۲۰/۰۹۵	۷/۶۹۶	۷/۷۶۸	۰/۹۳۸
۲۴/۸۹۵	۷/۷۲۶	۷/۷۹۶	۰/۸۹۹
۳۱/۰۲۰	۷/۷۶۵	۷/۸۳۰	۰/۸۴۲
۳۹/۸۱۰	۷/۸۱۷	۷/۸۷۸	۰/۷۸۲
۵۹/۴۰۰	۷/۹۲۳	۷/۹۷۷	۰/۶۸۶
۷۸/۹۶۰	۸/۰۱۷	۸/۰۶۷	۰/۶۲۵
۱۰۰/۵۲۰	۸/۱۱۱	۸/۱۶۰	۰/۵۹۷
۱۲۵/۶۰۰	۸/۲۱۱	۸/۲۶۰	۰/۵۹۳
۱۵۰/۷۷۰	۸/۳۰۴	۸/۳۵۲	۰/۵۷۵
۱۷۵/۵۲۰	۸/۳۸۸	۸/۴۳۷	۰/۵۸۲
۲۰۰/۳۹۰	۸/۴۶۷	۸/۵۱۷	۰/۵۸۸
۲۲۵/۰۳۰	۸/۵۴۰	۸/۵۹۳	۰/۶۲۱
۲۵۰/۰۱۰	۸/۶۰۹	۸/۶۶۵	۰/۶۴۹
۲۷۴/۲۴۰	۸/۶۷۲	۸/۷۳۱	۰/۶۷۶
۳۰۰/۰۶۰	۸/۷۳۷	۸/۷۹۹	۰/۷۰۳
۳۲۵/۸۶۰	۸/۸۰۰	۸/۸۶۴	۰/۷۳۱
۳۵۰/۴۰۰	۸/۸۵۶	۸/۹۲۳	۰/۷۵۱
۳۸۵/۹۳۰	۸/۹۳۳	۸/۰۰۵	۰/۸۰۷

جدول (۳-۱۷): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته تجربی  $\rho_{exp}$

برای بوتیل استات در دمای ۳۲۳/۱۴ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۲/۵۴۷	۷/۳۵۲	۷/۴۲۸	۱/۰۳۳
۵/۰۰۰	۷/۳۷۴	۷/۴۴۷	۰/۹۸۸
۹/۶۲۲	۷/۴۱۴	۷/۴۸۱	۰/۹۰۴
۱۴/۹۴۵	۷/۴۵۷	۷/۵۱۹	۰/۸۲۶
۱۹/۷۴۱	۷/۴۹۴	۷/۵۵۱	۰/۷۵۳
۲۴/۴۳۹	۷/۵۲۹	۷/۵۸۲	۰/۷۰۰
۲۹/۵	۷/۵۶۵	۷/۶۱۵	۰/۶۵۶
۳۹/۶۶	۷/۶۳۲	۷/۶۷۷	۰/۵۸۶
۶۰/۴۶	۷/۷۵۵	۷/۷۹۴	۰/۵۰۲
۸۰/۴۸	۷/۸۶۰	۷/۸۹۶	۰/۴۶۰
۱۰۰/۲۱	۷/۹۵۴	۷/۹۸۸	۰/۴۲۰
۱۲۵/۹۶	۸/۰۶۷	۸/۰۹۹	۰/۴۰۱
۱۵۰/۶۶	۸/۱۶۴	۸/۱۹۶	۰/۳۸۵
۱۷۵/۹۲	۸/۲۵۶	۸/۲۸۹	۰/۳۹۳
۲۰۰/۶۸۰	۸/۳۳۸	۸/۳۷۴	۰/۴۲۸
۲۲۵/۳۵	۸/۴۱۵	۸/۴۵۳	۰/۴۵۳
۲۵۰/۴۶	۸/۴۸۹	۸/۵۳۰	۰/۴۸۳
۲۷۵/۰۸۰	۸/۵۵۷	۸/۶۰۱	۰/۵۱۰
۲۹۹/۹۶۰	۸/۶۲۴	۸/۶۶۹	۰/۵۲۴
۳۲۵/۹۹۰	۸/۶۸۹	۸/۷۳۷	۰/۵۴۹
۳۴۹/۸۲۰	۸/۷۴۵	۸/۷۹۷	۰/۵۹۱
۳۷۲/۰۹۰	۸/۷۹۷	۸/۸۵۱	۰/۶۱۷

جدول (۳-۱۸): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای بوتیل استات در دمای ۳۴۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۷/۱۰۷	۷/۱۶۳	۰/۷۸۹
۱	۷/۱۱۵	۷/۱۷۱	۰/۷۸۰
۲	۷/۱۲۷	۷/۱۸۰	۰/۷۴۷
۳	۷/۱۳۷	۷/۱۸۹	۰/۷۲۸
۳/۱۰	۷/۱۳۸	۷/۱۹۰	۰/۷۲۹
۵	۷/۱۵۹	۷/۲۰۷	۰/۶۶۴
۱۰	۷/۲۰۸	۷/۲۵۱	۰/۶۰۰
۱۵	۷/۲۵۲	۷/۲۹۳	۰/۵۵۷
۲۰	۷/۲۹۵	۷/۳۳۳	۰/۵۲۳
۲۵	۷/۳۳۵	۷/۳۷۱	۰/۴۸۶
۳۰	۷/۳۸۴	۷/۴۰۸	۰/۳۱۸
۳۵	۷/۴۳۴	۷/۴۴۳	۰/۱۱۴



جدول (۳-۱۹): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای پنتیل‌استات در دمای  $298/15\text{ K}$

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۷۰۳	۶/۷۸۶	۱/۲۳۷
۱	۶/۷۰۷	۶/۷۹۱	۱/۲۵۳
۲	۶/۷۱۳	۶/۷۹۶	۱/۲۳۵
۲/۷	۶/۷۱۸	۶/۸۰۰	۱/۲۲۵
۳	۶/۷۱۹	۶/۸۰۲	۱/۲۳۲
۵	۶/۷۳۳	۶/۸۱۲	۱/۱۷۲
۱۰	۶/۷۶۲	۶/۸۳۹	۱/۱۳۴
۱۵	۶/۷۹۰	۶/۸۶۵	۱/۱۰۴
۲۰	۶/۸۱۷	۶/۸۹۰	۱/۰۷۲
۲۵	۶/۸۴۳	۶/۹۱۴	۱/۰۳۶
۳۰	۶/۸۷۴	۶/۹۳۸	۰/۹۳۳
۳۵	۶/۹۰۷	۶/۹۶۲	۰/۷۹۷

جدول (۳-۲۰): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای پنتیل استات در دمای ۳۲۳/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۵۱۶	۶/۵۸۲	۱/۰۱۰
۱	۶/۵۲۱	۶/۵۸۸	۱/۰۳۱
۲	۶/۵۲۸	۶/۵۹۴	۱/۰۰۴
۲/۷	۶/۵۳۳	۶/۵۹۹	۱/۰۰۹
۳	۶/۵۳۵	۶/۶۰۱	۱/۰۰۴
۵	۶/۵۵۱	۶/۶۱۳	۰/۹۳۸
۱۰	۶/۵۸۵	۶/۶۴۴	۰/۸۹۰
۱۵	۶/۶۱۷	۶/۶۷۴	۰/۸۶۲
۲۰	۶/۶۴۸	۶/۷۰۲	۰/۸۱۷
۲۵	۶/۶۷۸	۶/۷۳۰	۰/۷۸۳
۳۰	۶/۷۱۴	۶/۷۵۷	۰/۶۴۳
۳۵	۶/۷۵۱	۶/۷۸۳	۰/۴۷۷

جدول (۳-۲۱): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای پنتیل‌استات در دمای ۳۴۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۳۳۲	۶/۳۷۴	۰/۶۵۸
۱	۶/۳۴۳	۶/۳۸۱	۰/۵۹۸
۲	۶/۳۵۱	۶/۳۸۹	۰/۵۹۰
۲/۷	۶/۳۵۸	۶/۳۹۴	۰/۵۷۱
۳	۶/۳۶۱	۶/۳۹۶	۰/۵۵۴
۵	۶/۳۷۵	۶/۴۱۱	۰/۵۵۹
۱۰	۶/۴۱۵	۶/۴۴۷	۰/۴۹۳
۱۵	۶/۴۵۳	۶/۴۸۲	۰/۴۴۸
۲۰	۶/۴۸۸	۶/۵۱۵	۰/۴۰۹
۲۵	۶/۵۲۲	۶/۵۴۷	۰/۳۷۸
۳۰	۶/۵۶۴	۶/۵۷۸	۰/۳۱۶
۳۵	۶/۶۰۶	۶/۶۰۸	۰/۰۲۸

جدول (۳-۲۲): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای اتیل بوتیرات در دمای ۲۹۸/۱۴ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۲/۵۴۷	۷/۵۵۲	۷/۶۵۱	۱/۳۱۱
۴/۹۹۶	۷/۵۷۱	۷/۶۶۸	۱/۲۸۱
۱۵/۲۹۷	۷/۶۴۶	۷/۷۳۶	۱/۱۷۳
۲۰/۰۷۵	۷/۶۸۰	۷/۷۶۷	۱/۱۳۵
۲۰/۸۰۰	۷/۷۰۵	۷/۷۹۰	۱/۱۰۳
۲۸/۸۲۰	۷/۷۳۷	۷/۸۲۰	۱/۰۶۷
۳۹/۹۳۰	۷/۸۰۵	۷/۸۸۴	۱/۰۱۵
۵۹/۹۲۰	۷/۹۱۵	۷/۹۹۱	۰/۹۵۳
۷۹/۳۷۰	۸/۰۱۱	۸/۰۸۶	۰/۹۴۰
۱۰۰/۷۱۰	۸/۱۰۶	۸/۱۸۳	۰/۹۴۵
۱۲۴/۹۵۰	۸/۲۰۵	۸/۲۸۳	۰/۹۴۷
۱۵۰/۶۰۰	۸/۳۰۱	۸/۳۸۲	۰/۹۷۴
۱۷۵/۹۱۰	۸/۳۸۸	۸/۴۷۳	۱/۰۱۳
۲۰۰/۴۵۰	۸/۴۶۷	۸/۵۵۵	۱/۰۳۶
۲۲۳/۴۲۰	۸/۵۳۶	۸/۶۲۸	۱/۰۷۴
۲۴۹/۸۵۰	۸/۶۱۰	۸/۷۰۷	۱/۱۲۰
۲۷۵/۱۵۰	۸/۶۷۷	۸/۷۷۹	۱/۱۷۶
۳۰۰/۵۷۰	۸/۷۴۱	۸/۸۴۸	۱/۲۱۹
۳۲۵/۳۲۰	۸/۸۰۲	۸/۹۱۲	۱/۲۵۳
۳۵۰/۱۷۰	۸/۸۶۱	۸/۹۷۴	۱/۲۷۸
۳۷۲/۹۶۰	۸/۹۱۰	۹/۰۲۸	۱/۳۲۴

جدول (۳-۲۳): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای اتیل بوتیرات در دمای ۳۲۳/۱۴ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۲/۵۴۷	۷/۳۲۶	۷/۳۴۶	۰/۲۷۱
۴/۹۹۶	۷/۳۴۸	۷/۳۶۹	۰/۲۸۲
۹/۸۹۹	۷/۳۹۲	۷/۴۱۲	۰/۲۶۸
۱۵/۰۵۰	۷/۴۳۵	۷/۴۵۵	۰/۲۶۸
۲۰/۰۳۵	۷/۴۷۵	۷/۴۹۵	۰/۲۷۲
۲۳/۹۷۰	۷/۵۰۵	۷/۵۲۶	۰/۲۸۵
۲۸/۲۲۰	۷/۵۳۶	۷/۵۵۸	۰/۲۸۷
۳۸/۹۶۰	۷/۶۱۰	۷/۶۳۴	۰/۳۱۳
۵۸/۶۰۰	۷/۷۳۰	۷/۷۶۱	۰/۳۹۸
۷۹/۱۴۰	۷/۸۴۱	۷/۸۷۹	۰/۴۷۸
۹۹/۵۵۰	۷/۹۴۱	۷/۹۸۶	۰/۵۶۳
۱۲۴/۷۳۰	۸/۰۵۲	۸/۱۰۶	۰/۶۶۵
۱۵۰/۴۷۰	۸/۱۵۶	۸/۲۱۷	۰/۷۴۹
۱۷۵/۰۲۰	۸/۲۴۶	۸/۳۱۵	۰/۸۳۴
۱۹۹/۸۱۰	۸/۳۲۹	۸/۴۰۸	۰/۹۴۹
۲۲۵/۱۳۰	۸/۴۰۸	۸/۴۹۶	۱/۰۴۰
۲۵۰/۱۵۰	۸/۴۸۳	۸/۵۷۸	۱/۱۲۲
۲۷۴/۷۲۰	۸/۵۵۲	۸/۶۵۴	۱/۱۸۹
۲۹۹/۵۲۰	۸/۶۱۹	۸/۷۲۷	۱/۲۵۳
۳۲۴/۵۰۰	۸/۶۸۲	۸/۷۹۷	۱/۳۱۹
۳۴۸/۵۲۰	۸/۷۴۰	۸/۸۶۱	۱/۳۸۸
۳۷۵/۱۸۰	۸/۸۰۲	۸/۹۳۰	۱/۴۵۶

جدول (۳-۲۴): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای اتیل بوتیرات در دمای ۳۴۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۷/۰۶۱	۶/۹۰۹	۲/۱۵۵
۱	۷/۰۷۱	۶/۹۱۹	۲/۱۵۷
۲	۷/۰۸۳	۶/۹۳۱	۲/۱۴۳
۳	۷/۰۹۴	۶/۹۴۲	۲/۱۴۲
۳/۱	۷/۰۹۵	۶/۹۴۳	۲/۱۴۰
۵	۷/۱۱۳	۶/۹۶۵	۲/۰۸۰
۱۰	۷/۱۶۳	۷/۰۱۹	۲/۰۰۹
۱۵	۷/۲۰۹	۷/۰۶۹	۱/۹۳۷
۲۰	۷/۲۵۱	۷/۱۱۷	۱/۸۴۶
۲۵	۷/۲۹۳	۷/۱۶۲	۱/۷۹۸
۳۰	۷/۳۴۳	۷/۲۰۶	۱/۸۶۷
۳۵	۷/۳۹۴	۷/۲۴۷	۱/۹۸۸

جدول (۳-۲۵): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای اتیل پنتانوات در دمای ۲۹۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۶۹۸	۶/۷۷۵	۱/۱۵۴
۱	۶/۷۰۴	۶/۷۸۱	۱/۱۵۱
۲	۶/۷۱۱	۶/۷۸۷	۱/۱۳۶
۲/۷۸	۶/۷۱۵	۶/۷۹۱	۱/۱۲۶
۳	۶/۷۱۷	۶/۷۹۲	۱/۱۱۸
۵	۶/۷۳۱	۶/۸۰۴	۱/۰۷۶
۱۰	۶/۷۶۵	۶/۸۳۳	۱/۰۱۱
۱۵	۶/۷۹۵	۶/۸۶۰	۰/۹۵۱
۲۰	۶/۸۲۵	۶/۸۸۷	۰/۹۰۳
۲۵	۶/۸۵۴	۶/۹۱۳	۰/۸۶۳
۳۰	۶/۸۸۱	۶/۹۳۸	۰/۸۲۰
۳۵	۶/۹۰۸	۶/۹۶۳	۰/۷۸۹

جدول (۳-۲۶): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای اتیل پنتانوات در دمای ۳۲۳/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۴۹۵	۶/۵۷۶	۱/۲۴۱
۱	۶/۵۰۲	۶/۵۸۲	۱/۲۲۶
۲	۶/۵۱۱	۶/۵۸۸	۱/۱۸۶
۲/۷۸	۶/۵۱۷	۶/۵۹۳	۱/۱۶۷
۳	۶/۵۱۸	۶/۵۹۵	۱/۱۷۴
۵	۶/۵۳۴	۶/۶۰۸	۱/۱۳۵
۱۰	۶/۵۷۱	۶/۶۴۰	۱/۰۴۲
۱۵	۶/۶۰۸	۶/۶۷۱	۰/۹۵۸
۲۰	۶/۶۴۱	۶/۷۰۰	۰/۸۸۰
۲۵	۶/۶۷۴	۶/۷۲۹	۰/۸۲۶
۳۰	۶/۷۰۵	۶/۷۵۷	۰/۷۷۰
۳۵	۶/۷۳۵	۶/۷۸۴	۰/۷۳۳



جدول (۳-۲۷): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای اتیل پنتانوات در دمای ۳۴۸/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۶/۲۹۰	۶/۱۹۰	۱/۵۹۰
۱	۶/۲۹۸	۶/۱۹۸	۱/۵۸۳
۲	۶/۳۰۸	۶/۲۰۷	۱/۵۹۶
۲/۷۸	۶/۳۱۵	۶/۲۱۴	۱/۶۰۵
۳	۶/۳۱۸	۶/۲۱۶	۱/۶۱۰
۵	۶/۳۳۶	۶/۲۳۴	۱/۶۱۲
۱۰	۶/۳۸۰	۶/۲۷۷	۱/۶۱۴
۱۵	۶/۴۲۱	۶/۳۱۸	۱/۶۱۲
۲۰	۶/۴۶۱	۶/۳۵۶	۱/۶۲۲
۲۵	۶/۴۹۸	۶/۳۹۳	۱/۶۱۱
۳۰	۶/۵۳۳	۶/۴۲۹	۱/۵۹۳
۳۵	۶/۵۶۶	۶/۴۶۳	۱/۵۷۱

جدول (۳-۲۸): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای دی‌اتیل‌آدیپات در دمای ۳۰۳/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۴/۹۴۵	۵/۰۳۲	۱/۷۶۴
۴/۵۲	۴/۹۵۹	۵/۰۴۶	۱/۷۴۵
۹/۶۱	۴/۹۷۶	۵/۰۶۱	۱/۶۹۹
۴/۷۰	۴/۹۹۳	۵/۰۷۶	۱/۶۶۹
۱۹/۷۹	۵/۰۱۲	۵/۰۹۱	۱/۵۶۶

جدول (۳-۲۹): مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده  $\rho_{cal}$  با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی  $\rho_{exp}$

برای دی‌اتیل‌آدیپات در دمای ۳۲۳/۱۵ K

$p/\text{MPa}$	$\rho/\text{mol L}^{-1}$		$\frac{ \rho_{cal} - \rho_{exp} }{\rho_{exp}} \times 100$
	exp	cal	
۰/۱	۴/۸۵۸	۴/۸۰۱	۱/۱۸۱
۴/۵۲۰	۴/۸۷۵	۴/۸۱۸	۱/۱۶۶
۹/۶۰۰	۴/۸۹۵	۴/۸۳۷	۱/۱۸۰
۱۴/۶۹۰	۴/۹۱۲	۴/۸۵۵	۱/۱۶۵
۱۹/۷۱۰	۴/۹۲۹	۴/۸۷۲	۱/۱۴۹

## فصل چہارم

### بحث و نتیجہ گیری

## بحث و نتیجه‌گیری

قاعده‌ی همدمای خطی LIR قاعده‌ای است که برای سیالات متراکم و فوق بحرانی به دست آمده و دارای مبنای نظری است. طبق این قاعده، کمیت  $(Z-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  برای هر همدمای سیال چگال، خطی است که  $\rho=1/v$  دانسیته‌ی مولی می‌باشد. در این قاعده که بر مبنای مفهوم پتانسیل جفت مؤثر (AEPP) استخراج شده، بر هم‌کنش‌های 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 به طور یکنواخت و متقارن توسط سایر مولکول‌ها احاطه می‌شود، لذا شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت مؤثر مانند جفت منزوی، به صورت لنارد-جونز (۶-۱۲) در نظر گرفته شده است با این تفاوت که پارامترهای متوسط پتانسیل جفت مؤثر در منطقه‌ی چگال ( $\rho > \rho_B$ ) که  $\rho_B$  دانسیته‌ی 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 جفت گونه برای پتانسیل پیکربندی کل سیال دقیق است. اما چون این تابع پتانسیل به طور کیفی برای ذرات متقارن کروی مناسب است برای ذرات نامتقارنی مثل ترکیبات آلی دارای زنجیر طولانی انحراف از رفتار خطی معادله‌ی LIR به وجود می‌آید. این انحراف از رفتار خطی LIR قبلاً برای ترکیباتی مثل آلکان‌ها [۵۴]، الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، کتون‌ها، ۱-کربوکسیلیک اسیدها [۵۵] و آلکیل آمین‌های نوع اول [۵۶] مورد بررسی و تأیید قرار گرفته است. در این پایان‌نامه این موضوع را با استفاده از داده‌های تجربی برای استرها شامل: اتیل استات، پروپیل استات، بوتیل استات، پنتیل استات، اتیل پروپیونات، اتیل بوتیرات، اتیل پنتانوات و دی‌اتیل آدیپات مورد بررسی و تأیید قرار دادیم (به جدول‌های (۳-۱) تا (۳-۸) مراجعه کنید) بنابراین هدف اولیه‌ی این پایان‌نامه، تعمیم معادله‌ی حالت LIR به استرها می‌باشد.

برای این منظور از روش سهم گروه‌ها استفاده گردید. با توجه به این که در تعمیم معادله‌ی حالت LIR به سایر مولکول‌های عامل‌دار آلی مثل الکل‌ها، کتون‌ها، کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل آمین‌های نوع اول با استفاده از روش سهم گروه‌ها، شکستن مولکول به گروه‌های سازنده‌اش از محل پیوندهای کربن-کربن انجام شده است، برای استرها نیز از همین نوع شکستن استفاده گردید. به این ترتیب هر سیال استر به صورت مخلوط فرضی از گروه‌های سازنده‌اش شامل گروه‌های کربنی متیل، متیلن و گروه عاملی استری (COO-) 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 برهم کنش واندروالسی دارد اما پتانسیل برهم کنش هر جفت از این گروه‌ها در چنین مخلوطی به صورت متوسط پتانسیل جفت مؤثر در نظر گرفته شد. با این تفاوت که اینجا به واسطه‌ی حضور برهم کنش‌ها برای این مخلوط 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 استر است. در این صورت معادله‌ی حالت LIR به شکل زیر درمی‌آید:

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

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 استر چگال صحت معادله‌ی (1-4) یعنی خطی بودن کمیت  $(Z/n-1)v^2$  بر حسب  $\rho^2$  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 (1-4) به صورت زیر به دست آمد:

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

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

مقادیر  $\frac{a_1}{R}$ ،  $a_2$ ،  $\frac{b_1}{R}$  و  $b_2$  برای استرها در جدول (۹-۳) جمع آوری شده است.

بنابراین می‌توان با استفاده از مقادیر مندرج در جدول (۹-۳) 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 (۱-۴) 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  $B_m$  استرها با استفاده از روش سهم گروه‌ها پیش‌بینی شد. برای این منظور هر مولکول استر، به صورت مخلوطی از سه نوع گروه کربنی و گروه‌های عاملی استری 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 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  $-\text{COO}-$ ، کربن شماره‌ی (۱۱)

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 دمایی معین از سه ترکیب پایه‌ی پروپان،  $n$ - بوتان و سیکلوهگزان استفاده گردید (به بخش ۲-۵-۲-۵ مراجعه کنید) برای تعیین سهم گروه عاملی استر  $-\text{COO}-$  از

ترکیب پایه‌ی اتیل پروپیونات استفاده شد، به این صورت که با استفاده از مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای این ترکیبات پایه در دمای مورد نظر، سهم گروه‌های کربنی در همان دما و تقریب متوسط هندسی سهم این گروه‌های عاملی استری به دست آمد که چگونگی محاسبه‌ی این سهم‌ها به طور 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 استری ( $A_{1111}$  و  $B_{1111}$ ) در پارامترهای معادله‌ی حالت در دمای مورد نظر و تقریب هندسی، پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  را برای استرهای دیگر از معادلات (۴-۴) و (۵-۴) محاسبه شد:

$$(B_m)_{\text{ester}} = (x_1 \sqrt{B_{11}} + x_2 \sqrt{B_{22}} + x_3 \sqrt{B_{33}} + x_{11} \sqrt{B_{1111}})^2 \quad (۴-۴)$$

$$\left( \frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{ester}} = \left( x_1 \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + x_2 \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + x_3 \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + x_{11} \sqrt{\frac{A_{1111}}{B_{1111}}} \right)^2 \quad (۵-۴)$$

که  $A_{11}$  و  $B_{11}$  سهم گروه متیل،  $A_{22}$  و  $B_{22}$  سهم گروه متیلن انتهایی،  $A_{33}$  و  $B_{33}$  سهم گروه متیلن میانی و  $A_{1111}$  و  $B_{1111}$  سهم گروه عاملی -COO- در پارامترهای  $A_m$  و  $B_m$  معادله‌ی حالت می‌باشند. همچنین در این روابط  $x_i$  عبارتست از:

$$x_i = \frac{\text{number of group } i}{\text{total number of group } (n)} \quad (۶-۴)$$

محاسبات تعیین سهم گروه‌ها در دماهای ۲۹۸/۱۵، ۳۲۳/۱۵ و ۳۴۸/۱۵ کلون انجام شد. با تعیین سهم سه گروه کربنی و یک گروه عاملی استری در این دماها و تقریب متوسط هندسی مقادیر  $A_m$  و  $B_m$  برای اتیل‌استات، پروپیل‌استات، بوتیل‌استات، پنتیل‌استات، اتیل‌بوتیرات، اتیل‌پنتانوات و دی‌اتیل‌آدیپات محاسبه گردید. سپس با استفاده از پارامترهای محاسبه شده و معادله‌ی (۴-۱) دانسیته‌ی این ترکیبات بر حسب فشار پیش‌بینی شد که متوسط خطای نسبی کمتر از ۳ درصد به دست آمد که نتایج آن در جدول (۳-۱۰) تا (۳-۲۹) موجود می‌باشد.

**آینده‌نگری:**

به نظر می‌رسد با توجه به این کار بتوان معادله‌ی حالت جدید را برای مخلوط استرها با هم و یا با دیگر ترکیبات آلی که قبلاً مورد مطالعه قرار گرفته‌اند مانند آلکان‌ها، الکل‌ها، کتون‌ها، کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل آمین‌ها به کار برد و بدین ترتیب به پیش‌بینی داده‌های  $pVT$  آن‌ها پرداخت. با توجه به این که این روش تاکنون برای گروه‌های زیادی از ترکیبات آلی چگال کارایی خوبی داشته می‌تواند برای پیش‌بینی خواص حجمی سایر ترکیبات آلی که مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند نیز به کار رود.



# منابع و مأخذ

**References:**

- [1] Blas F.J. (2000) "Excess Thermodynamic Properties of Chainlike Mixtures" **J. Phys. Chem. B.**, **104**, pp 9239.
- [2] Constantinou L. and Gani R. (1994) "New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds" *AIChE J.*, **40**, 10, pp 1697.
- [3] Van Krevelen D. W. and Hoftyzer P. J. (1972) "Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure", Elsevier., Amsterdam.
- [4] Tu C. H. and Lay Y. Y. (1990) "A Group Contribution Method for the Prediction of Organic Liquid Density" **J. Chin. I. Ch. E.**, **21**, 5, pp 275.
- [5] Joback K.G., Reid (1987) "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions" **Chem. Eng. Commun.**, **57**, pp 233.
- [6] Claus K. Zeberg-Mikkelsen, Erling H. Stenby, (1999) "Predicting the Melting Points and the Anthalpies of Fusion of Saturated Triglycerides by a Group Contribution Method" **Fluid phase Equilibr.**, **162**, pp 7.
- [7] Keshavarz M.H. (2006) "Approximate Prediction of Melting Point of Nitramines, Nitrate Esters, Nitrate Salts and Nitroaliphatics Energetic Compounds" **J Hazard mater.**, **A138**, pp 448.
- [8] Keshavarz M. H., Pouretedal, H. R. (2007) "New Approach for Predicting Melting Point of Carbocyclic Nitroaromatic Compounds" **J Hazard mater.**, **148**, pp 592.
- [9] Keshavarz M. H. (2009) "New Method for Predicting Melting Points of Polynitro Arene and Polynitro Heteroarene Compounds" **J Hazard mater.**, **171**, pp 786.
- [10] qiang W., peisheng M. and shifeng N. (2009) "Position Group Contribution Method for Estimation of Melting Point of Organic Compounds" **Chinese J Chem Eng.**, **17**, 3, pp 468.
- [11] Svoboda V. and Dockalova P. (1990a) "Calculation of the Thermodynamic Functions of Vaporization Thiols" **Chem. Prum.**, **40**, 65, pp 251-254 (in Czech).
- [12] Svoboda V. and Dockalova P. (1990b) "Group Contributions Method for Calculation of the Thermodynamic Functions of Vaporization Alcohols" **Chem. Prum.**, **40**, 65, pp 401-404 (in Czech).
- [13] Basarova P. and Svoboda, V. (1992) "Group Contribution Method for Heats of Vaporization of Halogenated Hydrocarbons" **Fluid Phase Equilibr.**, **71**, pp 225.
- [14] Basarova P. and Svoboda V. (1995) "Prediction of the Enthalpy of Vaporization by The Group Contribution Method" **Fluid Phase Equilibr.**, **105**, pp27.

- [15] Benson S. W. (1976) “**Thermochemical Kinetics**” second ed., John Wiley and Sons, New York.
- [16] Dalmazzone D., Salmon, A., Guella s. (2006) “A Second Order Group Contribution Method for the Prediction of Critical Temperatures and Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds” **Fluid phase Equibr.**, **242**, pp 29.
- [17] Gardas R. L., Coutinho A.P. (2008) “A Group Contribution Method for Viscosity Estimation of Ionic Liquids” **Fluid phase Equibr.**, **266**, pp195.
- [18] Hsu H.C., Sheu Y.W., Tu C.H. (2002) “Viscosity Estimation at Low Temperatures ( $T_r < 0.75$ ) for Organic Liquids from Group Contributions” **Chem Eng J.**, **88**, pp 27.
- [19] Reid A. C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. (1987) “**The properties Of Gases And Liquids**” Mc Graw-Hill, New York.
- [20] Nagvekar M., Daubert T. E. (1987) “A Group Contribution Method for Liquid Thermal Conductivity” **Ind. Eng. Chem. Res.**, **26**, pp 1362.
- [21] Reidel L. (1987) **Chem. Eng. Commun.**, **58**, pp 233.
- [22] More J. J., Garbow B. S., Hillstrom K. E. (1980) “**User Guide for Min-pac-1**” Argonne national laboratory : Argonne, IL.
- [23] Constantinou L., Gani R. (1994) “New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds” **AIChE J.**, **40**, **10**, pp 1697.
- [24] Nuzdha L., Glinkin M. A., Rafales-Lamarka E. E., Tyupalo N. F. (1979) **Soviet.Chem. Ind.**, **11**, pp 230.
- [25] High M. S., Danner R. P. (1987) “Prediction of Upper Flammability Limit by A Group Contribution Method” **Ind. Eng. Chem. Res.**, **26**, pp 1395.
- [26] Zhibao L., Shiquan S., Meiren S., Jun S. (1993) “Prediction of the Surface Tension of Organic Liquid Mixtures by a Group Contribution Method” **J. Chem. Ind. Eng. (Chinese Edition)**, **44**, **4**, pp 451.
- [27] Ping L., Peisheng M., Shouzhi Y., Zhigang Z., Linzi C. (1995) “Estimation of Vapor Pressures for Pure Substances with Corresponding State Group Contribution Method” **J. Chem. Ind. Eng. (Chinese Edition)**, **46**, **3**, pp 332.
- [28] Elbro H. S., Fredenslund A., 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.**, **30**, pp 2576.
- [29] Gmehling J. (1986) “Group Contribution Methods for the Estimation of Activity Coefficients” **Fluid Phase Equibr.**, **30**, pp 119.

[۳۰] پارسافر غ.م.، باقرزاده م.و تفضلی م (۱۳۸۴) "شیمی عمومی یک با نگرش مولکولی" چاپ دوم، دفتر نشر معانی،

تهران، ص ۲۹۳

[31] Buck U. (1991) "**Intermolecular Forces**", Springer-Verling Berlin Co., Heidelberg, Berlin.

[32] "**Columbia Encyclopedia**", (2000) 6<sup>th</sup> . ed., Columbia University Press, Columbia.

[33] Ruben D. P. and, Zeng X. C. (2000) "Basis Set Effects on the Intermolecular Interaction of the CF<sub>4</sub>-CF<sub>4</sub> System"**J. Mol. Struct. (Theochem).**,**503**, pp **213**.

[34] Ho T. S. and Rabitz H. (1993) "Inversion of Experimental Data to Extract Intermolecular and Intramolecular Potentials", **J. Phys. Chem., Vol 97**, pp **13447**.

[35] Lennard-Jones J. E. (1824) **Prac. Roy. Soc.**, **106**, pp **441**.

[36] Buckingham R. A. (1938) "Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon" **Proc. Roy. Soc.**, **168**, pp **264**.

[37] Mason E. A. and Rice W.E. (1956) "The Intermolecular Potentials for some Simple Nonpolar Molecules" **Chem. Phys.**, **22**, pp **843**.

[38] Stockmayer W.H. (1941) "Second Virial Coefficients of Polar Gases"**Chem. Phys.**, **9**, pp **398**.

[39] Cyril D., (1996) "**The Critical Point**", Taylor & Francis.

[4۰] Peng D. Y., Robinson D. B. (1976) "A New two Constant Equation of State"**Ind. Eng. Fundam.**, **15**, pp **59**.

[41] Reid A. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K. (1987) "**The Properties of Gases and Liquids**" Mc Graw-Hill, New York.

[42] Beattie, J. A., bridgeman, O. C. (1927) "A New Equation of State for Fluids. Application to Gaseous Ethyl Ether and Carbon Dioxide" **J. Am. Chem. Soc.**, **49**, pp **1665**.

[43] McQuarri D. A. (1976) "**Statistical Mechanics**" John Wiley, New York.

[44] McDonald R. (1969) "Experimental and Analytical Equation of State" **J. Rev. Moden. Phys.**, **41**, **2**, pp **316**.

[45] Caswell B., Song Y., Mason E. A. (1991) "Compressibility of Liquids: Theoretical Basis for a Century of Empiricism"**Int. J. Thermophys.**, **12**, **5**.

[46] Najafi B., Parsafar G. A.(1997) "Extension of Linear Isotherm Regularity to Lower Density Ranges" **J. Sci. I. R. Iran.**, **8**, **4**, pp **236**.

[47] Huang Y. H., O Connell J. P.(1987) "Corresponding States Correlation for the Volumetric Properties of Compressed Liquids and Liquid Mixtures"**Fluid Phase Equilibr.**, **37**, pp 75.

[48] Parsafar G. A., Mason E. A. (1994) "Universal Equation of State for Compressed Solids" **Phys. Rev. B.**, **49**, pp 3049.

[49] Parsafar G. A., Farzi N., Najafi B. (1997) "A General Equation of State for Dense Fluids" **Int. J. Thermophys.**, **18**, **5**, pp 1198.

[50] Parsafar G. A.(1991) "Derivation the Equation of State for Liquids and Extension of the Principle of Corresponding States" **J. Sci. I. R. Iran.**, **2**, pp 111.

[51] Parsafar G. A., Mason E. A.,(1993) "Linear Isotherms for Dense Fluids:a New Regularity" **J. Phys. Chem.**, **97**, pp 9048.

[52] Parsafar G. A., Kermanpour F., 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. Phy. Vhem.**,**103**, pp 7278.

[53] Parsafar G. A., Mason E. A.(1994) "Linear Isotherms for Dense Fluids: Extension to Mixtures" **J. Phys. Chem.**, **98**, pp 1962.

[54] Parsafar G. A., And Kalantar Z. (2003) "Extension of Linear Isotherm Regularity to Long Chain Alkanes" **Iran. J. Phy. Chem. Eng.**, **22**, PP 1.

[55] 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 Phse Equilibr.**, **234**, PP 11.

[۵۶] جوادی ف، (۱۳۸۹)، پایان نامه ارشد: "تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آمین‌ها با استفاده از روش سهم گروه‌ها" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[57] Gardas R. L., et al, (2007) " $p_vT$  Property Measurements for some Aliphatic Esters from (298 to 393) K and up to 35 MPA" **J. Chem. Eng. Data.**, **52**, pp 737.

[58] Malhotra R. (1996) " $p_vT$  Property Measurements for the Liquids Propyl Acetate, Butyl Acetate, and 1-Methylethyl Acetate from (278 to 338) K and (0.1 to 380) MPa" **J. Chem. Eng. Data.**, **41**, pp 1371.

[59] Molhotra, R. (1996) " $p_vT$  Property Measurements for the Liquids Eethyl Propionate and Ethyl Butyrate from (278 to 338) K and (0.1 to 380) MPa" **Chem. Eng. Data.**, **41**, pp 1366.

[60] Costa H. F., et al (2009) “ $p$  $v$  $T$  Property Measurements for Ethyl Propionate, Ethyl Butyrate, and Ethyl Pentanoate from (298 to 393) K and up to 35 MPa” **J. Chem. Eng. Data.**, **54**, pp 256.

[61] Meng X., et al, (2008) “Density and Viscosity Measurements of Diethyl Adipate from (303 to 373) K and up to 20 MPa” **J. Chem. Eng. Data**, **53**, pp 1474.

## **Abstract**

The purpose of this work is to extend the linear isotherm regularity equation of state (LIR-EOS) to esters using group contribution method. According to the concept of group contribution method, esters considered as a mixture of their constituent groups. Then LIR equation of state is being extended to this mixture. Furthermore the temperature dependency of equation of state parameters were determined. In the next step, the contribution of constituent groups were determined for the parameters of this EOS. To do so three basic compounds, namely propan, n-butane and cyclohexane, were used to obtain the contribution of methyl and methylene groups in the EOS parameters. Also the ethyl propionate was used to obtain the contribution of ester functional group. Hence, having the group contributions in the equation of state parameters and the mean geometric approximation, according to the dependency of equation of state parameters to the composition of system, we may calculate the EOS parameters for other esters in each temperatures. Then using the calculated values of equation of state parameters, we may predict the density of each esters at different pressures and temperatures. Average percentage error in density prediction of esters were found to be lower than 3%.

Key words: MLIR equation of state, ester and group contribution method.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of physics**

**Master of Science Thesis**

**Prediction of volumetric properties of esters  
using MLIR equation of state and  
group contribution method**

**Azam Mortazavifar**

Supervisor:

**Dr.Zahra Kalantar**

Advisor:

**Dr. H. Nikoofard**

**September 2011**



