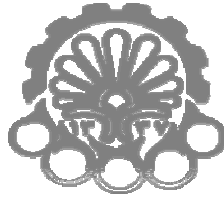


ستایش خداوندی را که برتر از آن است که با آفریدگانش همانند باشد و فراتر از گفتار واصفان است. برای اصحاب بصیرت آشکار است، به تدبیرهای شگفتی‌آورش و از اندیشه توهم‌کنندگان پنهان است، به جلال عزتش. عالم است بی‌آنکه علمی اندوخته باشد، یا بر علمش افزون شود یا علم خود از علم دیگری برگرفته باشد.

(خطبه ۲۰۴ نهج البلاغه)



دانشگاه صنعتی امیر کبیر (پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی -پیشرفته

بررسی خواص ترمودینامیکی سیالات از دیدگاه مولکولی با
تاکید بر سیالات تجمعی

نگارش:

مهناز دودانگه

استاد راهنما:

دکتر حمید مدرس

اسفندماه ۱۳۸۶



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

شماره:

تاریخ:

معاونت پژوهشی
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی ارشد و دکترا

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: مهناز دودانگه
شماره دانشجویی: ۸۴۱۲۲۰۰۷
دانشکده: مهندسی شیمی
رشته تحصیلی: مهندسی شیمی - پیشرفته
دانشجوی آزاد بورسیه معادل

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: دکتر حمید مدرس

عنوان به فارسی: بررسی خواص ترمودینامیکی سیالات از دیدگاه مولکولی با تاکید بر سیالات تجمعی

عنوان به انگلیسی: **Thermodynamic property studies of fluids with emphasis on association fluids by molecular theories**

نوع پروژه: کارشناسی ارشد / دکترا
کاربردی بنیادی توسعه‌ای نظری

تاریخ شروع: ۸۵/۶/۲۰
تاریخ خاتمه: ۸۶/۱۲/۱۹
تعداد واحد: ۶

سازمان تأمین کننده اعتبار:

واژه‌های کلیدی به فارسی: سیالات تجمعی، تعادل فازی بخار-مایع، پیوند هیدروژنی، معادله حالت تجمعی، آب

واژه‌های کلیدی به انگلیسی: **Association fluids, Vapor-Liquid equilibria, Hydrogen bonding, association equation of state, water**

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت‌های پژوهشی دانشگاه: تخصیص اعتبار به پروژه‌های بنیادی و حمایت از دانشجویان فعال در این زمینه.

استاد راهنما: دکتر حمید مدرس
دانشجو: مهناز دودانگه

امضاء استاد راهنما: تاریخ:

نسخه ۱: معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

تقدیم به آنان که همواره بهترین هستند:

پدر و مادر مهربانم

و تقدیم به برادر عزیز

و خواهران دلسوزم

تقدیر و تشکر

پس از حمد و سپاس الهی، بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌دریغ و راهنمایی‌های دلسوزانه استاد ارجمند جناب آقای دکتر مدرس و همچنین از همکاری صمیمانه جناب آقای دکتر محسن‌نیا سپاسگذاری نمایم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

چکیده ۱

فصل اول: روشهای بررسی خواص ترمودینامیکی سیالات

۱-۱- مقدمه ۳

۱-۲- راههای مختلف بررسی خواص محلولها ۴

۱-۲-۱- تئوری محلولها ۴

۱-۲-۲- معادلات حالت ۵

۱-۲-۲-۱- معادلات حالت برای مولکولهای ساده ۷

۱-۲-۲-۱-۱- اصلاح ترم جاذبه ۷

۱-۲-۲-۱-۲- اصلاح ترم دافعه ۸

۱-۲-۲-۱-۳- ترکیب اصلاحات ترمهای جاذبه و دافعه ۱۰

۱-۲-۲-۲- معادلات حالت برای مولکولهای زنجیره‌ای ۱۰

۱-۲-۲-۲-۱- تئوری آشفتگی زنجیره سخت (PHCT) ۱۰

۱-۲-۲-۲-۲- معادله حالت زنجیره‌ای کره سخت ۱۲

۱-۲-۲-۴- مقایسه معادلات حالت ۱۲

۳-۱- قوانین اختلاط ۱۴

۳-۱-۱- قوانین اختلاط واندروالس ۱۵

عنوان صفحه

۱-۳-۲- قوانین اختلاط از مدل‌های انرژی گیس اضافی ۱۵

۱-۴- قوانین اتصال ۱۷

فصل دوم: بررسی تئوریهای مختلف تجمعی

۱-۲- پیشگفتار ۱۹

۲-۲- اهمیت و ضرورت بررسی سیستمهای تجمعی ۲۱

۲-۳- انواع مختلف تئوریهای تجمعی ۲۲

۲-۳-۱- تئوری شیمیایی ۲۲

۲-۳-۱-۱- روش هایدمن و پرازنیتز ۲۳

۲-۳-۱-۲- اصلاح معادلات حالت درجه سوم به کمک تئوری محلولهای همشکل ۲۷

۲-۳-۲- تئوری *AEOS* ۳۱

۲-۳-۲-۱- کارهای انجام شده بر روی تئوری *AEOS* ۳۱

۲-۳-۲-۲- انواع مدل‌های تجمعی ۳۳

۲-۳-۲-۲-۱- مدل مکا-کمپتر ۳۳

۲-۳-۲-۲-۲- مدل کرستمر-ویب ۳۴

۲-۳-۲-۲-۳- مدل تعادل دیمر-مونومر ۳۵

۲-۳-۲-۲-۴- دیگر مدل‌های ارائه شده ۳۷

۲-۳-۲-۳- اثر Cooperativity پیوند هیدروژنی ۳۹

۲-۳-۲-۴- روش آندرکو ۴۰

۲-۳-۳- تئوری سیال شبکه/شبه شیمیایی ۴۲

عنوان..... صفحه

۴۳ ۲-۳-۴- تئوری آشفتگی

۴۵ ۲-۳-۴-۱- تئوری آماری سیال تجمعی

۴۷ ۲-۳-۵- معادله حالت درجه سوم + تجمع (CPA)

۴۸ ۲-۴- روشهای مختلف تخمین پارامترهای معادله حالت

۴۸ ۲-۴-۱- تخمین کلی

۴۸ ۲-۴-۲- تخمین سه پارامتری

۴۹ ۲-۴-۳- روش همومورف

۴۹ ۲-۴-۴- بهینه سازی بر مبنای فشار بخار

۴۹ ۲-۴-۵- روش Twu و همکاران

۵۰ ۲-۵- سیستم آبی به عنوان سیستمی با حالت تجمعی قوی

فصل سوم: اصلاح یک معادله تجمعی

۵۵ ۳-۱- پیشگفتار

۵۶ ۳-۲- استفاده از تئوریهای مکانیک آماری در ارائه یک معادله حالت تجمعی

۵۸ ۳-۳- مخلوطهای تجمعی

۵۸ ۳-۳-۱- توسعه AEOS ارائه شده به مخلوطهای تجمعی

۶۰ ۳-۴- اصلاح معادله M_4 برای سیالات تجمعی به کمک تئوری محلولهای تجمعی همشکل

۶۲ ۳-۵- تعادلات فازی

۶۳ ۳-۵-۱- محاسبات flash دو فازی

۶۵ ۳-۵-۱-۱- تکنیک جانشینی متوالی

عنوان صفحه

۳-۵-۱-۳- روش نیوتن ۶۷

۳-۵-۱-۲- محاسبه ضریب فوگاسیته ۷۰

فصل چهارم: محاسبات و نتایج

۴-۱- پیشگفتار ۷۳

۴-۲- آنالیز رگرسیون غیرخطی Nelder-Mead ۷۴

۴-۳- محاسبات جزء خالص ۷۶

۴-۴- محاسبات مخلوطهای تجمعی ۸۵

۴-۴-۱- مخلوطهای دوتایی ۸۵

۴-۴-۲- مخلوط چهارتایی آب / متان / دی اکسید کربن / سولفید هیدروژن ۱۱۳

۴-۵- نتیجه گیری و پیشنهاد ۱۱۴

مراجع ۱۱۷

چکیده:

محاسبات مهندسی شیمی بر مبنای مدل‌های ترمودینامیکی ساده می‌باشد. این مدل‌ها ممکن است کاملاً تجربی، یا بر مبنای مدل‌های مولکولی ساده شده و یا نتیجه‌ای از توسعه ترمودینامیک مولکولی باشد. معادلات حالت بر مبنای مولکولی نه تنها یک مبنای ترمودینامیکی مفید برای پتانسیل‌های شیمیایی یا فوگاسیته‌ها فراهم می‌کنند که برای شبیه‌سازی تعادلات فازی مورد نیاز هستند، همچنین میزان و کیفیت اثرات ساختار مولکولی و برهمکنشها را روی خواص بالک و رفتار فازی بررسی می‌کنند. نمونه‌هایی از چنین اثراتی، سایز و شکل مولکولی (مانند طول زنجیره)، انرژی تجمعی و انرژی *mean field* (پراکندگی و القا) است که یک معادله حالت باید تمام این اثرات را دربرگیرد. مدل‌هایی که اثرات تجمعی را در بردارند به طور وسیعی برای تصحیح و پیش‌بینی رفتار فازی سیستم‌های بسیار غیرایده‌ال استفاده می‌شوند. چنین مدل‌هایی در اتصال با معادلات حالت و یا با روش ضریب اکتیویته معرفی می‌شوند.

برای اولین بار Dolezalek تئوری شیمیایی را ارائه داد. از آن زمان تا کنون تلاش‌های زیادی در جهت ارائه مدل‌ها و معادلات حالت دقیق‌تر و ساده‌تر جهت محاسبه تعادل فازی سیالات تجمعی انجام شده است. بدلیل اهمیت بررسی خواص ترمودینامیکی در صنایع پتروشیمی، نفت و گاز و همچنین به جهت اینکه خواص ترمودینامیکی مواد تجمعی بدلیل وجود نیروهای میان کنش قوی جاذبه (شیمیایی) بسیار متفاوت از مواد غیرتجمعی است، در این تحقیق سعی شده است پس از بررسی انواع تئوری‌های تجمعی، معادله تجمعی ارائه شده توسط دکتر محسن‌نیا و دکتر مدرس را برای محاسبه تعادل فازی تعداد بیشتری از سیالات تجمعی به کار برده و پارامترهای قابل تنظیم آنها را محاسبه نماییم. در نهایت با گسترش معادله به مخلوط سیالات تجمعی، محاسبات تعادل بخار-مایع را برای چندین مخلوط تجمعی انجام می‌دهیم. همچنین، معادله M_4 را به کمک تئوری محلول‌های همشکل اصلاح کرده و محاسبات تعادلی را برای اجزاء خالص انجام دادیم.

نتایج بدست آمده حاکی از دقت بالای این معادله در مقایسه با بسیاری از مدل‌های موجود می‌باشد. ویژگی مهم معادله معرفی شده، سادگی آن در مقایسه با مدل‌های تجمعی موجود، مثل تئوری آماری سیالات تجمعی، در عین دقت بالای محاسبات می‌باشد.

از جمله سیستم‌های مهم صنعتی که تجمع در آنها اهمیت دارد، آسفالتین، تشکیل هیدرات در صنایع گاز و همچنین سیستم‌های شامل کربوکسیلیک اسیدها می‌باشد، که پیشنهاد می‌شود از معادله حاضر جهت محاسبات تعادل فازی دوتایی و سه تایی این گونه سیستم‌ها استفاده شود.

کلید واژه: سیالات تجمعی، تعادل فازی بخار-مایع، پیوند هیدروژنی، معادله حالت تجمعی، آب.

فصل اول

بررسی خواص ترمودینامیکی

سیالات از دیدگاه مولکولی

۱-۱- مقدمه

خواص ترمودینامیکی هر ماده خالص توسط نیروهای درون مولکولی که بین مولکولهای ماده وجود دارد تعیین می‌گردد. به طور مشابه، خواص ترمودینامیکی مخلوط وابسته به نیروهای درون مولکولی که بین مولکولهای مخلوط وجود دارد می‌باشد. حالت مخلوط، بسیار پیچیده است، زیرا علاوه بر اینکه نیروهای بین مولکولهای مشابه مورد توجه قرار می‌گیرد، باید برهمکنش بین مولکولهای غیریکسان نیز مدنظر قرار گیرد. بنابراین، به جهت بررسی خواص مواد، شناخت ماهیت نیروهای درون مولکولی ضروری می‌باشد.

نیروهای درون مولکولی مختلفی وجود دارد، اما برای هدف مورد نظر تنها چند مورد مهم از آنها مورد توجه قرار می‌گیرد. این نیروها به صورت زیر طبقه بندی می‌شوند [۱]:

- نیروهای الکترواستاتیک بین یونها و بین دوقطبی، چهار قطبی و چندقطبی‌های دائمی
- نیروهای القایی بین یک دوقطبی دائمی (یا چهارقطبی) و یک دوقطبی القایی، که یک دوقطبی القا شده در یک مولکول با الکترونها با قابلیت قطبی شدن، می‌باشد.
- نیروهای جاذبه (نیروهای پراکندگی) و نیروهای دافعه بین مولکولهای غیرقطبی
- نیروهای ویژه (شیمیایی) که منجر به تجمع و حلال پوشی می‌شود. مثلاً، برای تشکیل پیوندهای شیمیایی ضعیف، پیوندهای هیدروژنی و کمپلکسهای انتقال بار^۱

علاوه بر نیروهای فیزیکی درون مولکولی (سه مورد اول)، نیروهای ویژه‌ای از جاذبه وجود دارد که منجر به تشکیل یک گونه مولکولی جدید می‌شود، چنین نیروهایی، نیروهای شیمیایی نامیده می‌شوند. در حقیقت نیروهای شیمیایی مبنای تشکیل علم شیمی می‌باشند. هم نیروهای فیزیکی و هم نیروهای شیمیایی نقش مهمی را در تعیین خواص محلولها بازی می‌کنند. در بیشتر حالات می‌توان از نیروهای شیمیایی صرف‌نظر کرد، و بنابراین منجر به محلولهای کاملاً فیزیکی می‌شود، اما در بعضی حالات انواع مختلفی از نیروهای شیمیایی در ترمودینامیک محلولها مهم است.

اختلاف مهم بین نیروهای فیزیکی و شیمیایی در حالت و ملاک اشباع آنها است. نیروهای شیمیایی اشباع هستند اما نیروهای فیزیکی اشباع نمی‌باشند. معمول‌ترین و عادی‌ترین اثر شیمیایی که در ترمودینامیک محلولها وجود دارد، در نتیجه پیوند هیدروژنی است [۱]. اختلاف مهم بین پیوند هیدروژنی

¹ Change - transfer

و پیوند کووالانسی نرمال در انرژی پیوند آنها است. قدرت پیوند اغلب پیوندهای هیدروژنی بین ۸ تا 40 kJ/mol است در حالیکه میزان آن برای پیوند کووالانسی ۲۰۰ تا 400 kJ/mol است. بنابراین پیوند هیدروژنی بسیار راحت تر شکسته می شود.

۲-۱- راههای مختلف بررسی خواص محلولها

یکی از شرایط برقراری تعادل، تساوی فوگاسیته هر جزء در تمام فازها است. برای بدست آوردن فوگاسیته محلولها دو راه وجود دارد، که یکی استفاده از تئوری محلولها و دیگری استفاده از معادله حالت مناسب سیستم مورد نظر می باشد. در اینجا، به جهت موارد استفاده فراوان از معادلات حالت، ابتدا مختصری در مورد تئوری محلولها و سپس بررسی تقریباً جامعی از معادلات حالتی که تاکنون ارائه شده است، آورده می شود.

۱-۲-۱- تئوری محلولها

جهت بررسی خواص محلولها، از تئوریهای مختلفی استفاده می شود. در حالیکه یک تئوری عمومی که در مورد تمام محلولهای مایع بکار رود وجود ندارد اما در عوض مدلها و تئوریهای زیادی وجود دارد که هر کدام برای نوع خاصی از محلولها صادق است. جهت بدست آوردن یک تئوری برای محلولهای مایع، اساساً دانستن نکاتی در مورد ساختار مایعات (نوع قرارگیری مولکولهای مایع در فضا)، و همچنین پی بردن به نیروهای بین مولکولی مشابه و غیر مشابه ضروری می باشد [۱].

مایعات حالتی بین گاز و کریستال هستند به همین دلیل دو حالت برای رسیدن به تئوری مایعات وجود دارد: اول آنکه مایع را مانند یک گاز با حالت غیرایده آلی زیاد و چگال در نظر می گیرند که در این صورت خواص مایعات توسط همان معادله حالت گاز بررسی می شود و معادله حالتی که برای مایعات خالص بکار می رود به آسانی به مخلوط مایعات قابل تعمیم است. حالت دوم این است که مایع را به صورت شبه جامد در نظر می گیرند. در این صورت مولکولها تنها قادر به ارتعاش هستند. مدلی که بر مبنای این فرض بدست می آید را مدل شبکه^۱ می نامند [۱].

ساده ترین تئوری محلولها، قانون رانولت است که بیان می کند که فشار جزئی هر جزء مساوی است با حاصل ضرب فشار بخار آن جزء در کسر مولی آن در فاز مایع. در فشارهای متوسط این رابطه ساده اغلب تقریب قابل قبولی را برای محلولهای مایعی که اجزاء آن از لحاظ شیمیایی ساده هستند، فراهم

¹ lattice model

می‌کند. اگرچه، قانون رائولت تنها وقتی واقعی است که اجزاء مخلوط یکسان باشند، و نقص آن در نمایش رفتار محلولهای واقعی در نتیجه اختلاف در سایز و شکل مولکولی و نیروهای درون مولکولی اجزاء خالص است.

تئوری‌های زیادی برای شرح دادن خواص محلولها ارائه گردیده است که توضیح کامل آنها در مرجع [۱] آمده است. در تئوری محلولها غیر ایده‌الی از دو دیدگاه مختلف بررسی می‌شود. در ابتدا غیرایده‌الی را بصورت توابعی از نیروهای درون مولکولی فیزیکی در نظر می‌گرفتند و فرض می‌شد که تمام غیرایده‌الی محلول تنها در نتیجه برهمکنشهای فیزیکی است و اثرات شیمیایی وجود ندارد، به همین دلیل تئوری‌های حاصله را تئوری‌های فیزیکی می‌نامند. نمونه‌های از تئوری‌های فیزیکی عبارتند از تئوری ون لار، تئوری محلولهای منظم، تئوری‌های m -سیالی و روش دیگر بررسی و مطالعه خواص محلولها بر این مبنا استوار است که مولکولها در محلول مایع با یکدیگر واکنش داده و تشکیل گونه‌های شیمیایی جدید می‌دهند، بنابراین غیرایده‌الی محلول در نتیجه واکنشهای شیمیایی است. و همانطور که گفته شد شامل دو نوع واکنش تجمع و انحلال‌پذیری است.

تئوری شیمیایی محلولها، وجود گونه‌های مجزای شیمیایی در محلول را اصل قرار داده و فرض می‌شود که در تعادل شیمیایی باشند. در فرم اصلی تئوری فرض می‌شود که این مواد مجزای شیمیایی یک محلول ایده‌ال تشکیل می‌دهند. مطابق این فرض غیرایده‌الی مشاهده شده در محلول یک حالت صوری است زیرا محاسبات ترکیب درصد محلول به صورت صوری صورت گرفته است.

تئوری شیمیایی محلولها ابتدا توسط Dolezalek (۱۹۰۸) توسعه یافت. مزیت این تئوری این است که به سادگی هم انحرافات مثبت و هم انحرافات منفی از حالت ایده‌ال را برای مولکولهای هم سایز محاسبه می‌کند. بنابراین این تئوری برخلاف تئوری‌های قبلی برای مایعات قطبی و پیوند هیدروژنی به کار می‌رود.

Dolezalek فرض کرد که تنها عوامل شیمیایی در رفتار غیرایده‌الی محلولها موثر است و کسر مولی واقعی را معرفی کرد در حالیکه در تئوری فیزیکی کسر مولی واقعی همان کسر مولی ظاهری است. در حالت کلی هر دو تئوری فیزیکی و شیمیایی برای محاسبات به کار می‌رود.

۱-۲-۲- معادلات حالت

معادلات حالت بسیار زیادی وجود دارد که قادر به محاسبه تعادل فازهای انواع گوناگونی از سیالات می‌باشند. رنج وسیعی از معادلات حالت، از معادلات حالت درجه سوم برای مولکولهای ساده تا

معادلات بر مبنای تئوری برای مولکولهای زنجیره‌ای، موجود می‌باشد. توسعه معادلات حالت به میزان زیادی تجربی بوده است. هرچند، معادلات حالت زیادی وجود دارند که با استفاده از اطلاعات تئوری فرموله می‌شوند. بسیاری از این معادلات بر مبنای تئوری، قادر به فراهم کردن محاسبات واقعی بخصوص برای مولکولهای بزرگ هستند. گسترش معادله حالت بطور زیادی توسط اطلاعات جدید برای برهمکنشهای درون مولکولی و داده‌های شبیه‌سازی مولکولی، صورت می‌گیرد. مانع اصلی برای پیش‌بینی پدیده مخلوطها، شناخت برهمکنشهای بین مولکولی غیریکسان است.

ابتدا، معادلات حالت به طور اساسی برای اجزاء خالص استفاده می‌شدند. اولین باری که برای مخلوطها به کار گرفته شدند، برای مخلوطهای غیرقطبی (مثل معادله PR و SRK) و اجزاء کمی قطبی استفاده شدند. بعدها معادلات حالت به سرعت برای محاسبه تعادل فاز در مخلوطهای قطبی و غیرقطبی مورد استفاده قرار گرفتند. در استفاده از معادلات حالت برای محاسبه تعادل فاز مزایای زیادی وجود دارد. معادلات حالت می‌توانند به طور نمونه برای رنج وسیعی از دما و فشار استفاده شوند و همچنین برای مخلوطهای با اجزاء گوناگون، از گازهای سبک تا مایعات سنگین، برای محاسبات تعادل فاز سیالات فوق بحرانی و تعادلات مایع - مایع و بخار بدون هیچ گونه مشکلی استفاده می‌شوند.

پیشرفت در مکانیک آماری و افزایش توان کامپیوتری، توسعه معادلات حالتی را که بر مبنای اصول مولکولی می‌باشد و برای مخلوطها و سیالات واقعی صحیح است، امکان پذیر می‌سازد.

می‌توان معادلات حالت بسیار مفیدی را با اتصال مدل‌های مختلف برهمکنش درون مولکولی جاذبه و دافعه بدست آورد. پایداری و استحکام تئوری وار بخش دافعه درون مولکولی، مفهومی از دافعه کرات سخت¹ است، در حالیکه برهمکنشهای جاذبه بطور معمول با استفاده از روشهای تجربی یا نیمه تجربی مدل می‌شوند. پلیمرها و مولکولهای زنجیره‌ای شکل بزرگ می‌توانند بطور موفقی با استفاده از یک مدل زنجیره‌ای کرات سخت² بررسی شوند. معمولاً معادلات حالت ابتدا برای مواد خالص توسعه می‌یابند. سپس قوانین اختلاط برای توسعه معادله حالت به مخلوطها، بکار گرفته می‌شوند.

معادلات حالت به طور وسیعی برای بررسی و ارتباط تعادلات فاز استفاده می‌شوند به طوریکه محاسبات معمولاً به تعادل مایع - بخار و مایع - مایع محدود می‌شود. همچنین سیالات با اتصالات زنجیره‌ای و تجمعی، رنج وسیعی از سیالات را تحت پوشش قرار می‌دهند، به همین دلیل بدست آوردن معادله حالتی مناسب برای این سیالات، جهت کاربردهای مهندسی شیمی، مفید خواهد بود.

¹ hard sphere repulsion

² hard sphere chain model

بطور کلی جهت بررسی آسانتر، معادلات حالتی که تاکنون ارائه شده است را به صورت زیر طبقه‌بندی می‌کنند:

۱. معادلات حالت برای مولکولهای ساده
۲. معادلات حالت برای مولکولهای زنجیره‌ای
۳. معادلات حالت برای سیالات تجمعی

۱-۲-۲-۱- معادلات حالت برای مولکولهای ساده

معادله حالت واندروالس که در سال ۱۸۷۳ پیشنهاد شده است، اولین معادله حالتی است که قادر به نمایش تعادل مایع - بخار می‌باشد [۲-۳].

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} \quad (1-1)$$

پارامتر a میزانی از نیروهای جاذبه بین مولکولها می‌باشد و پارامتر b هم‌حجمی اتفاق افتاده توسط مولکولها است (اگر مولکولها توسط کرات سخت با قطر σ نشان داده شوند داریم $b = 2\pi\sigma^3 N/3$). پارامترهای a و b از خواص بحرانی سیالات بدست می‌آیند. معادله حالت واندروالس می‌تواند به عنوان یک ترم "جاذبه + کرات سخت (دافعه)" به ترتیب متشکل از قسمت برهمکنشهای جاذبه و دافعه درون مولکولی، مورد توجه قرار گیرد.

معادله حالت واندروالس، بررسی کیفی از فازهای مایع - بخار و تغییر فاز را ارائه می‌دهد، اما این معادله به ندرت برای محاسبات تعادلات فازی و خواص ناحیه بحرانی دارای صحت کافی می‌باشد. بعدها معادلات دیگری با صحت بیشتری نسبت به معادله واندروالس بوجود آمد که بسیاری از آنها حالت اصلاح شده‌ای از معادله حالت اولیه واندروالس می‌باشند.

۱-۲-۲-۱-۱- اصلاح ترم جاذبه

اصلاحات زیادی برای ترم جاذبه پیشنهاد شده است. شاید مهمترین مدل برای اصلاح معادله حالت واندروالس، معادله ردلیش کوانگ (۱۹۴۹) باشد. این معادله ترم کرات سخت معادله واندروالس را با افزودن یک ترم جاذبه وابسته به دما، حفظ می‌کند [۲].

موفقیت معادله $R.K^1$ محرکی برای اصلاح و بهبودهای تجربی بیشتر بود. به طوریکه بعدها معادله SRK^2 [۴] و PR^3 با اصلاحاتی بر روی پارامتر جاذبه معادله RK ارائه شد.

معادلات $P.R$ و SRK بطور وسیعی در صنعت استفاده می‌شوند. مزایای این معادلات این است که به دقت و به راحتی رابطه بین دما، فشار و ترکیب درصد را در سیستمهای دوتایی و چندتایی نشان می‌دهند. این معادلات تنها به خواص بحرانی و ضریب بی‌مرکزی برای پارامترهای عمومی شده نیاز دارند. زمان محاسبات کمی مورد نیاز است و نتایج تعادل فازی خوبی بدست می‌آید. هرچند، موفقیت این اصلاحات انجام شده محدود به تخمین فشار بخار است.

بسیاری از اصلاحات تجربی، سبب افزایش پارامترهای قابل تنظیم می‌شود. یکی از معایب معادلات سه پارامتری و یا بیشتر این است که پارامترهای اضافی باید از داده‌های جزء خالص اضافی بدست آیند. وقتی اینگونه معادلات به مخلوطها توسعه می‌یابند، تقریباً همواره به یک (یا بیشتر) قانون اختلاط اضافی نیاز است.

۱-۲-۲-۱-۲- اصلاح ترم دافعه

روش دیگر برای اصلاح معادله واندروالس اصلاح ترم دافعه یک سیال کروی سخت می‌باشد. شاید بتوان گفت نوعی که بطور وسیع برای ترم کرات سخت معادله حالت واندروالس استفاده می‌شود، معادله پیشنهاد شده توسط کارناهان و استارلینگ [۶] می‌باشد. فرم معادله کارناهان - استارلینگ به صورت زیر است:

$$Z^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (2-1)$$

$\eta = b/4v$ است. برای بهبود صحت معادله واندروالس، کارناهان و استارلینگ [۸] معادله (۲-۱) را برای ترم قدیمی $v/(v-b)$ در معادله (۱-۱) جایگزین کردند و معادله حالت زیر حاصل شد (CSVDW):

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{RTv} \quad (3-1)$$

¹ Redlich – Kowng

² Soave – Redlich – Kowng

³ Peng-Robinson

a و b با استفاده از خواص بحرانی بدست می آید ($a=0.4963R^2T_c^2/P_c$, $b=0.18727RT_c/P_c$).

چون استفاده از ترم دافعه کارناهان - استارلینگ همراه با ترم جاذبه معادلات حالت کلاسیک منجر به معادلات حالت درجه پنج می شود که استفاده از آنها به دلیل عدم وجود معیار مناسب برای تعبیر ریشه های معادله و حجم محاسباتی بالا بسیار دشوار است، تلاشهای زیادی صورت گرفته است تا ترم دافعه کارناهان - استارلینگ با استفاده از روابط ساده تری تقریب زده شود به نحوی که معادله نهایی درجه سوم باشد. در این راستا محسن نیا و همکارانش [۷] معادله حالت دو پارامتری درجه سومی ارائه دادند که از نوع کره سخت اغتشاش یافته است و آن را MMM نامیدند. محاسبات آنها نشان می دهد که این معادله در زمینه های مختلف بر معادله RK و PR ارجح است. فرم کلی MMM به صورت زیر است:

$$Z = \frac{v+1.3191b}{v-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(v+2.6382b)} \quad (۴-۱)$$

که پارامتر جاذبه a و پارامتر حجمی b با روابط زیر تعریف می شوند:

$$a = a_c \alpha(T_r, \omega) \quad , \quad b = b_c \beta(T_r, \omega) \quad (۵-۱)$$

$$a_c = 0.47312 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (۶-۱)$$

$$b_c = 0.04616 \frac{RT_c}{P_c} \quad (۷-۱)$$

و α و β به صورت توابعی از T_r و ω با معادلات زیر معین می شوند:

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (۸-۱)$$

$$\beta(T_r, \omega) = [1 + n_1(1 - T_r^{0.5}) + n_2(1 - T_r^{0.75})]^2 \quad (۹-۱)$$

$$m = 0.32 + 0.64\omega \quad (۱۰-۱)$$

$$n_1 = 3.270572 - 6.4127\omega + 10.6821\omega^2 \quad (۱۱-۱)$$

$$n_2 = -1.72192 + 3.85288\omega - 7.202286\omega^2 \quad (۱۲-۱)$$

۱-۲-۲-۱-۳- ترکیب اصلاحات ترمهای جاذبه و دافعه

معادلات حالت دیگری با اصلاح ترمهای جاذبه و دافعه و یا با اتصال یک مدل کره سخت صحیح با یک توزیع جاذبه تجربی با تابعیت دمایی معین ایجاد می‌شود. کارناهان و استارلینگ [۸] ترم جاذبه $R.K$ را با ترم دافعه خود متصل کردند ($CSRK$):

$$Z = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{a}{RT^{1.5}(v + b)} \quad (13-1)$$

تا کنون معادلات بسیاری از این طریق بوجود آمده است که نتایج قابل قبولی را نیز ارائه داده‌اند، مانند معادلات CF ، $BACK$ ، HF^1 و.... و تلاش برای ایجاد بهبود بیشتر بر روی معادلات حالت موجود همچنان ادامه دارد.

۱-۲-۲-۱-۲- معادلات حالت برای مولکولهای زنجیره‌ای

۱-۲-۲-۱-۲-۱- تئوری آشفته‌گی زنجیره سخت $(PHCT)^2$

Prigogine (۱۹۵۷) تئوری را برای شرح خواص مولکولهای زنجیره‌ای معرفی کرد که بر مبنای این منطقی است که بعضی حرکات چرخشی و نوسانی وابسته به چگالی است و بنابراین بر معادله حالت و دیگر خواص ساختاری اثر می‌کند [۱]. بر مبنای ایده Prigogine، فلوری (۱۹۶۵) تئوری ساده‌ای را برای رفتار پلیمرها پیشنهاد داد. کار فلوری مشابه تئوری Prigogine است بجز عبارات استفاده شده برای محاسبه برهمکنشهای درون مولکولی که از مفهوم حجم آزاد^۳ بجای تئوری شبکه^۴ گرفته می‌شوند [۱]. محدودیتهای هردو تئوری این است که آنها تنها می‌توانند در چگالیهای بالا استفاده شوند و محدود به محاسبه خواص فاز مایع می‌باشند. این تئوری‌ها به طور کیفی در چگالیهای کم نتایج نادرستی می‌دهند، زیرا اینها در چگالی صفر به قانون گاز ایده‌ال نمی‌رسند.

بر مبنای $PHCT$ برای مولکولهای کوچک (معتبر در تمام چگالیها) و تئوری Prigogine برای مولکولهای زنجیره‌ای (تنها در محدوده چگالیهای مایع معتبر است)، برت و پرازنیتز [۹] معادله حالت $PHCT$ را به عنوان اولین معادله حالتی که بطور وسیع بر مبنای نگاه مولکولی برای سیالات شامل مولکولهای خیلی بزرگ به خوبی مولکولهای کوچک می‌باشد توسعه دادند. معادله حالت $PHCT$ برای

¹ Heiling – Franck

² Perturbed hard chain theory

³ Free – Volume

⁴ Lattice theory

خواص فاز مایع و همچنین فاز گاز معتبر است. این معادله از دو جنبه مهم با معادلات فلوری و Prigogine تفاوت دارد. اولاً، افزایش کاربرد $PHCT$ در رنج وسیعی از چگالی و دما، ثانیاً عبارات بسیار دقیق در معادله $PHCT$ ، نقصهای مهم در تئوری‌های فلوری و Prigogine را با اتصال حد گاز ایده‌ال در چگالیهای پایین تصحیح می‌کند.

در حالت کلی معادله $PHCT$ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$Z = Z(\text{hard chain}) - \frac{a}{RT\tilde{v}} \quad (14-1)$$

فرم معادله حالت $PHCT$ عبارت است از [۱]:

$$Z = 1 + c \frac{4(\tau/\tilde{v}) - 2(\tau/\tilde{v})^2}{(1 - \tau/\tilde{v})^3} + (\varepsilon q/kTV)(rv^\circ) \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left(\frac{mA_{nm}}{\tilde{v}^{m-1}} \right) \left(\frac{1}{\tilde{T}^{n-1}} \right) \quad (15-1)$$

که c ، $1/3$ تعداد درجات آزادی درونی است، εq انرژی ویژه بر واحد مولکول و k ثابت بولتزمن است و $\tilde{v} = V/nrv^\circ$. ترمهای A_{mn} ثابتهای بدون بعد هستند و مستقل از ماهیت مولکول می‌باشد. n و m اندیسهایی برای نما در سری تیلور در یک حجم کاهشی معکوس است.

معادله حالت $PHCT$ برای رنج وسیعی از سیالات قابل کاربرد است. این معادله در محاسبه خواص سیالات، موفق است و می‌تواند خواص اغلب مخلوطهای عادی موجود در پالایش نفت خام و فرایندهای گاز طبیعی را وقتی که اجزاء از لحاظ سایز، شکل یا انرژی پتانسیل بسیار متفاوت باشند، محاسبه کند. اما محدودیت عملی در پیچیدگی محاسبات آن وجود دارد، که بدلیل استفاده از ترم آزاد کارناهان - استارلینگ و سریهای توانی آلدرا می‌باشند. در نتیجه، محاسبات بخصوص برای مخلوطها، نیاز به زمان زیادی دارد. با اثبات توانایی معادله $PHCT$ در محاسبه خواص، اصلاحاتی برای این تئوری با هدف ساده‌سازی معادله حالت پیشنهاد شده است.

Gmehling و همکارانش [۱۰] تئوری $PHCT$ را به سیالات قطبی و مخلوطهای شامل یک یا تعداد بیشتری از اجزاء، گسترش دادند. برهمکنشهای قوی قطبی-قطبی توسط یک ثابت تعادل شیمیایی برای تشکیل دیمرها، در نظر گرفته می‌شوند. این تئوری در تعادل فشار بالا، حالتی که اساساً تئوریهای زیادی برای بررسی وجود ندارد، بکار گرفته می‌شود.