



دانشگاه صنعتی شیراز

دانشکده علوم گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

**کاربرد معادله حالت تائو- میسون در مایعات یونی**

بوسیله

ساناز آمیغی

استاد راهنما

دکتر محمد مهدی پاپری

استاد مشاور

دکتر جلیل مقدسی

دی ماه ۱۳۸۹



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بسمه تعالی

## کاربرد معادله حالت تائو- میسون در مایعات یونی

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی

توسط

ساناز آمیغی

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

گروه شیمی دانشکده علوم پایه

دانشگاه صنعتی شیراز

ارزیابی پایان نامه توسط هیات داوران با درجه:

دکتر محمد مهدی پاپری دانشیار رشته شیمی-شیمی فیزیک (استاد راهنما)

دکتر جلیل مقدسی. استاد دانشگاه شیراز (استاد مشاور)

دکتر دلارا محمد آقایی استادیار دانشگاه صنعتی شیراز (داور)

دکتر عبدالرضا نکویی استادیار رشته شیمی-شیمی فیزیک (داور)

---

مدیر امور آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

---

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه صنعتی شیراز است.

## سپاسگزاری

سپاس بی دریغ خدای را که زبان ستایش گران از وصف کمالش عاجز و کائنات باتلاش هر قدر گران نتوانند کز عهده شکرش بدر آیند.

حال که این پایان نامه را به پایان رساندم بر خود لازم می دانم که از زحمات استاد عزیز و ارجمند خود جناب آقای دکتر پاپری که با صبر و متانت خود مرا تا پایان راهنمایی کردند تشکر نمایم.

همچنین از جناب آقای دکتر مقدسی و دکتر سلطانی راد که همیشه و همه جا مایه دلگرمی من بوده اند سپاسگزارم. در آخرین پایان نامه را به بزرگترین نعمتهای الهی که به من عطا شده، پدر و مادر و خواهر عزیزم که در این مسیر همواره مشوق و راهنمای من بوده اند و باعث شدند که ناامیدی هرگز مرا از پای در نیاورد، تقدیم می دارم.

## چکیده

کاربرد معادله حالت تائو- میسون در مایعات یونی

به وسیله:

ساناز آمیغی

در این پایان نامه تعیین خواص ترمودینامیکی مایعات یونی با به کار بردن معادله حالت تائو- میسون مورد مطالعه قرار می گیرد. مایعات یونی مورد مطالعه شامل سیستم‌هایی با کاتیون‌های ایمیدازولی، فسفونیومی، پیریدینیومی و پیرولیدیومی و برخی آنیون‌ها مانند تترافلوروبورات، بیس تری فلورورو متیل سولفونیل ایمید، هگزا فلورورو و فسفات و دیگر آنیون‌ها می باشد. این ترکیبات با استفاده از معادله حالت تائو- میسون در محدوده‌های دمایی و فشاری مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. اولین پارامتر مهم در این معادله ضریب دوم ویریا است، که در این مطالعات از دوفاکتور کاهش دهنده<sup>1</sup> آنتالپی تبخیر و دانسیته هر دو در دمای ۲۹۸ درجه کلوین محاسبه می شود. پارامترهای باقیمانده ( $b$  و  $\alpha$ ) از معادلات ساده دیگری بدست می آیند. نوآوری در این کار استفاده از دو ثابت آنتالپی تبخیر و دانسیته به جای فاکتورهای کاهش دهنده بکاربرده شده در معادله حالت اصلی تائو - میسون است. نتایج بدست آمده حاکی از توافق بسیار خوب با مقادیر تجربی می باشد.

---

<sup>1</sup> Scaling parameters

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
معادله حالت .....	۲۱
۱- معادله حالت .....	۳
۱-۱- تاریخچه .....	۳
۱-۱-۱ قانون بویل (۱۶۶۲) .....	۴۴
۱-۱-۲ قانون چارلز یا قانون چارلز - گیلوساک .....	۴
۱-۱-۳ قانون فشارهای جزئی دالتون (۱۸۰۱) .....	۴۴
۱-۱-۴ قانون گازهای ایده آل (۱۸۳۴) .....	۵۵
۱-۱-۵ معادله حالت واندروالس .....	۵۵
۲- معادلات حالت تجربی .....	۶
۱-۲-۱ معادله حالت بتی - بریجمن .....	۶۶
۲-۲-۱ معادله حالت رابین - وب - بندیکت .....	۷
۳-۲-۱ معادله حالت تیت .....	۷۷
۴-۲-۱ معادله حالت مورناگان .....	۸۸
۳-۱ معادلات حالت نیمه تجربی .....	۸۸
۱-۳-۱ معادله حالت واندروالس (معادله حالت درجه سه یا مکعبی) .....	۸۸
۲-۳-۱ معادله حالت ردلیخ - وانگ .....	۱۰۱۰
۳-۳-۱ معادله حالت سوآو - ردلیخ - وانگ .....	۱۱۱۱
۴-۳-۱ معادله حالت پینگ - رابینسون .....	۱۲
۵-۳-۱ معادله حالت الیوت - سورش - دانوهیو .....	۱۲۱۲
۶-۳-۱ معادله حالت فولر .....	۱۴

۱۵	۱-۴-۱ ضریب دوم ویربال و تصحیحات کوانتومی
۱۵۱۵	۲-۴-۱ روشهای پیدا کردن ضریب دوم ویربال
۱۶	۱-۲-۴-۱ استفاده از قانون حالات متناظر
۱۷	۲-۲-۴-۱ استفاده از پتانسیل های بین ملکولی برای تعیین مقادیر B <sub>۲</sub>
۱۸	۱-۵-۱ نقش نیروهای جاذبه و دافعه در ساختار سیال متراکم
۱۸۱۸	۲-۵-۱ نظریه اختلال
۲۰	۳-۵-۱ تئوری اختلال چندلر-ویکز-اندرسون
۲۱	۱-۶-۱ معادلات حالت از دیدگاه تئوری اختلال
۲۱	۲-۶-۱ معادله حالت کارناهان-استارلینگ
۲۱	۳-۶-۱ معادله حالت کارناهان-استارلینگ-ردلیخ-وانگ
۲۲	۴-۶-۱ نظریه سانگ-میسون
۲۵	۵-۶-۱ معادله حالت ایهم-سانگ-میسون
۲۶	۶-۶-۱ معادله حالت تائو-میسون
۲۸	۷-۱ معادلات حالت نظری
۲۹	۱-۷-۱ معادله حالت ویربال
۳۰	۲-۷-۱ معادله حالت فرانک-کریستوفرکوس
۳۱	۸-۱ قانون مساحت های مساوی ماکسول
۳۲	۹-۱ تئوری حالات متناظر
۳۳	<b>فصل دوم مایعات یونی</b>
۳۴	۱-۲ مایعات یونی
۳۵	۱-۱-۲ تاریخچه
۳۸	۲-۱-۲ مشخصات
۴۱	۳-۱-۲ گونه های مایعات یونی دمای اتاق (RTIL)
۴۲	۴-۱-۲ گونه های دمای پایین
۴۲	۲-۲ کاربردهای مایعات یونی
۴۲	۱-۲-۲ فرایند سلولزی



۴۳	..... ۲-۲-۲ حمل گاز
۴۳	..... ۳-۲-۲ بهینه سازی گاز
۴۳	..... ۴-۲-۲ پردازش دوباره سوخت هسته ای (بازیافت)
۴۴	..... ۵-۲-۲ بازیافت مانده ها
۴۴	..... ۶-۲-۲ باتریها
۴۴	..... ۷-۲-۲ استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال برای واکنشهای پلیمر شدن
۴۵	..... ۳-۲ ایمنی:
۴۶	..... فصل سوم محاسبات و نتایج
۴۷	..... ۱-۳ بحث و نتیجه گیری
۵۰	..... ۱-۱-۳ میزان ارتباط اثر اندازه آنیون و کاتیون با دانسیته
۵۱	..... ۲-۱-۳ محاسبه میزان انحراف و میانگین انحراف (AAD):
۵۱	..... ۱-۲-۳ نتایج محاسبات دانسیته
۵۱	..... ۲-۲-۳ محاسبه دانسیته [Emim][NTF <sub>2</sub> ]
۵۲	..... ۳-۲-۳ محاسبه دانسیته [Hpmim][NTF <sub>2</sub> ]
۵۲	..... ۴-۲-۳ محاسبه دانسیته [Emim][BF <sub>4</sub> ]
۵۲	..... ۵-۲-۳ محاسبه دانسیته [Bmim][TCM]
۵۲	..... ۶-۲-۳ محاسبه دانسیته [Bmim][PF <sub>6</sub> ]
۵۳	..... ۷-۲-۳ محاسبه دانسیته [Bmim][BF <sub>4</sub> ]
۵۳	..... ۸-۲-۳ محاسبه دانسیته [Emim][EtSO <sub>4</sub> ]
۵۳	..... ۹-۲-۳ محاسبه دانسیته [Hmim][PF <sub>6</sub> ]
۵۳	..... ۱۰-۲-۳ محاسبه دانسیته [Emim][PF <sub>6</sub> ]
۵۴	..... ۱۱-۲-۳ محاسبه دانسیته [Hmim][BF <sub>4</sub> ]
۵۴	..... ۱۲-۲-۳ محاسبه دانسیته [Omim][PF <sub>6</sub> ]
۵۴	..... ۱۳-۲-۳ محاسبه دانسیته [Hmim][NTF <sub>2</sub> ]
۵۴	..... ۱۴-۲-۳ محاسبه دانسیته [Omim][BF <sub>4</sub> ]

۵۴	..... [Omim][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۱۵-۲-۳
۵۵	..... [Bmim][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۱۶-۲-۳
۵۵	..... [Bmim][TFO]	محاسبه دانسیته ۱۷-۲-۳
۵۵	..... [C <sub>3</sub> mim][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۱۸-۲-۳
۵۵	..... [C <sub>5</sub> mim][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۱۹-۲-۳
۵۶	..... [C <sub>3</sub> mpy][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۲۰-۲-۳
۵۶	..... [C <sub>2</sub> eim][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۲۱-۲-۳
۵۶	..... [C <sub>10</sub> mim][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۲۲-۲-۳
۵۶	..... [Phosphonium][NTF <sub>2</sub> ]	محاسبه دانسیته ۲۳-۲-۳

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۵۸	جدول (۱-۳) دانسیته و آنتالپی تبخیر مایعات یونی در ۲۹۸ کلوین
۵۹	جدول (۲-۳) دانسیته و آنتالپی تبخیر محاسبه شده بقیه مایعات یونی در ۲۹۸ کلوین
۶۰	جدول (۳-۳) پارامترهای <i>additive</i> برای محاسبه آنتالپی تبخیر مایعات یونی در ۲۹۸ کلوین
۶۱	جدول (۴-۳) اطلاعات مورد نیاز برای مایعات یونی
۶۳	جدول (۵-۳) ضرایب مورد نیاز برای بدست آوردن پارامتر $\lambda$
۶۷	جدول (۶-۳) میانگین انحرافات مقادیر محاسبه شده در دماها و فشارهای مختلف
۶۹	جدول (۷-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Emim][NTf_2]$
۷۰	جدول (۸-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Hpmim][NTF_2]$
۷۱	جدول (۹-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Emim][BF_4]$
۷۲	جدول (۱۰-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Bmim][TCM]$
۷۲	جدول (۱۱-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[N4111][NTF_2]$
۷۳	جدول (۱۲-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Bmim][PF_6]$
۷۴	جدول (۱۳-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Bmim][BF_4]$
۷۵	جدول (۱۴-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Emim][EtSO_4]$
۷۶	جدول (۱۵-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Hmim][PF_6]$
۷۸	جدول (۱۶-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Emim][PF_6]$
۷۹	جدول (۱۷-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Hmim][BF_4]$
۸۰	جدول (۱۸-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Omim][PF_6]$
۸۱	جدول (۱۹-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Hmim][NTF_2]$
۸۲	جدول (۲۰-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Omim][BF_4]$
۸۳	جدول (۲۱-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Omim][NTF_2]$
۸۴	جدول (۲۲-۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته $[Bmim][NTF_2]$

- جدول (۳-۲۳) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته [Bmim][TFO] ..... ۸۵
- جدول (۳-۲۴) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته [C<sub>3</sub>mim][NTF<sub>2</sub>] ..... ۸۶
- جدول (۳-۲۵) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته [C<sub>5</sub>mim][NTF<sub>2</sub>] ..... ۸۷
- جدول (۳-۲۶) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته [C<sub>3</sub>mpy][NTF<sub>2</sub>] ..... ۸۸
- جدول (۳-۲۷) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته [C<sub>2</sub>eim][NTF<sub>2</sub>] ..... ۸۹
- جدول (۳-۲۸) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته [C<sub>10</sub>mim][NTF<sub>2</sub>] ..... ۹۰
- جدول (۳-۲۹) میزان انحراف برخی از مقادیر محاسبه شده دانسیته [Phosphonium][NTF<sub>2</sub>] ..... ۹۱

## فهرست شکل‌ها و نمودارها

صفحه	عنوان
۹۲	نمودار (۱-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [EMIM][NTf <sub>2</sub> ]
۹۳	نمودار (۲-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Hpmim][NTf <sub>2</sub> ]
۹۴	نمودار (۳-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Omim][NTf <sub>2</sub> ]
۹۵	نمودار (۴-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Emim][BF <sub>4</sub> ]
۹۶	نمودار (۵-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Bmim][PF <sub>6</sub> ]
۹۷	نمودار (۶-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Bmim][BF <sub>4</sub> ]
۹۸	نمودار (۷-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Bmim][NTf <sub>2</sub> ]
۹۹	نمودار (۸-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Emim][ETSO <sub>4</sub> ]
۱۰۰	نمودار (۹-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Emim][PF <sub>6</sub> ]
۱۰۱	نمودار (۱۰-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Hmim][PF <sub>6</sub> ]
۱۰۲	نمودار (۱۱-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Hmim][BF <sub>4</sub> ]
۱۰۳	نمودار (۱۲-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Omim][PF <sub>6</sub> ]
۱۰۴	نمودار (۱۳-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Hmim][NTf <sub>2</sub> ]
۱۰۵	نمودار (۱۴-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Omim][BF <sub>4</sub> ]
۱۰۶	نمودار (۱۵-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [Bmim][TFO]
۱۰۷	نمودار (۱۶-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [C <sub>3</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]
۱۰۸	نمودار (۱۷-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [C <sub>5</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]
۱۰۹	نمودار (۱۸-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [C <sub>3</sub> mpy][NTf <sub>2</sub> ]
۱۱۰	نمودار (۱۹-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [C <sub>10</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]
۱۱۱	نمودار (۲۰-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته برای [Phosphonium][NTf <sub>2</sub> ]
۱۱۲	نمودار (۲۱-۳) میزان انحراف مقادیر محاسبه شده دانسیته از مقادیر تجربی برای [C <sub>2</sub> eim][NTf <sub>2</sub> ]

## مقدمه

در فیزیک و ترمودینامیک معادله حالت، یک رابطه ریاضی بین متغیرهای حالت است. به طور اختصاصی - تر، یک معادله حالت، معادله ای ترمودینامیکی است که حالت ماده را تحت شرایط فیزیکی داده شده توصیف می کند. معادله حالت یک معادله اساسی است که بین دویا چندتابع حالت مربوط به یک ماده (مانند دما، فشار، حجم یا انرژی درونی) یک رابطه ریاضی وار ایجاد می کند.

معادلات حالت در توصیف خواص سیالات، مخلوط های مایعات و جامدات سودمند می باشند. برجسته-ترین کاربرد یک معادله حالت پیش بینی حالت گازها و مایعات است. یکی از ساده ترین معادلات حالت برای این هدف قانون گازهای ایده آل است که تقریباً برای گازها در فشارهای پایین و متوسط صحیح می باشد ولی این قانون در فشارهای بالاتر و دماهای پایین تر موفق عمل نمی کند و ناصحیح است و بخصوص در هنگام تراکم گاز به مایع ناموفق است. بنابراین تابحال تعداد زیادی از معادلات حالت برای گازها و مایعات پیشنهاد شده است. در حال حاضر هیچ معادله حالتی وجود ندارد که دقیقاً خواص مواد را تحت همه شرایط پیش بینی کند.

ارائه معادله حالت نه تنها از جهت فرایندهای صنعتی ، بلکه از دیدگاه علمی نیز مورد توجه محققان می - باشد. زیرا از طریق آن می توان به پارامترهای میکروسکوپی هم پی برد. در صورتی که یک معادله حالت بتواند خواص ماکروسکوپی را به خوبی پیش بینی کند می توان از آن برای بدست آوردن اطلاعات میکروسکوپی مانند شکل پتانسیل موجود در سیستم استفاده کرد. در حقیقت یک معادله حالت، یک رابطه ریاضی بین خواص فشار ، حجم و درجه حرارت یک ماده خالص و یا مخلوط توسط روابط تجربی و یا نیمه نظری به وجود می - آورد.

در این مطالعه برخی از خواص ترمودینامیکی مایعات یونی را با استفاده از معادله حالت تائو- میسون بدست خواهیم آورد.

قابلیت های منحصر به فرد مایعات یونی مانند فشار بخار ناچیز، پایداری حرارتی خوب و قابلیت حل گونه های قطبی، این ترکیبات را جایگزین مناسبی برای حلال های آلی کرده و به همین دلیل مورد توجه دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفته اند.

## فصل اول

### معادله حالت

## ۱-۱ تاریخچه

معادله حالت مهمترین ابزار در مهندسی شیمی، جهت مطالعه، تخمین و طراحی تبدلات فازی سیالات و مخلوطهای آنهاست. یک معادله حالت دقیق که شکل تحلیلی رفتار  $P-V-T$  استو اغلب برای استفاده در محاسبات مطلوب و مورد نیاز است را در شکل کلی می‌توان به صورت زیر نشان داد:

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

بر اساس آزمایش های زیادی که بر روی گازها انجام شده مشخص گردیده است که فشار، حجم، دما و مقدار گاز در فشارهای پایین چنین با رابطه زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$PV = nRT \quad (2-1)$$

که  $R^1$ ، ثابت عمومی گازها، برای تمام گازها یکسان است. این معادله بنام معادله حالت گاز کامل ساده ترین معادله حالت می باشد. بیشتر گازها در دما و فشار اتاق (۱ اتمسفر و ۲۵ درجه سانتیگراد) از معادله حالت گاز کامل پیروی می کنند. تمام گازها با کاهش فشار به طور فزاینده ای از این معادله تبعیت می کنند. ولی چون معادله حالت گاز کامل تنها در محدوده کوچکی از دما و فشار یک گاز قابل استفاده است، به همین منظور برای توصیف سیالات در محدوده های وسیعتر معادلات حالت تجربی و نیمه تجربی که نتایج بهتری دارند پیشنهاد و ارائه شدند.

معادلات حالت متفاوت و متعددی پیشنهاد و ارائه شده اند. اغلب آنها تا چگالی های کمتر از چگالی نقطه بحرانی دقت دارند. هر چند معدودی از آنها تقریباً تا ۲/۵ برابر چگالی بحرانی، دقت قابل قبولی را دارا می باشند.

---

<sup>1</sup> - universal gas constant



### ۱-۱-۱ قانون بویل<sup>۱</sup> (۱۶۶۲)

قانون بویل شاید اولین شکل برای یک معادله حالت بوده باشد. در سال ۱۶۶۲، رابرت بویل یک سری آزمایشات با یک لوله J شکل انجام داد. او مقداری جیوه به لوله اضافه کرده و مقداری هوا در آنجا بدام انداخت و انتهای لوله را بست. سپس حجم گاز را به طور دقیق هنگامی که جیوه بیشتری اضافه می شد اندازه گیری کرد. فشار گاز می تواند به وسیله اختلاف بین سطح جیوه در انتهای کوچک لوله و قسمت دیگر که باز است تعیین شود. در طی این آزمایش ها، بویل ملاحظه کرد که حجم گاز به طور معکوس با فشار تغییر می کند. در فرم ریاضی وار، می توان نوشت:

$$PV = const. \quad (3-1)$$

رابطه بالا به ماریوت<sup>۲</sup> نسبت داده شده است و اغلب به قانون ماریوت نیز معروف است. ولی کار ماریوت تا سال ۱۶۷۶ چاپ نشد.

### ۱-۱-۲ قانون چارلز یا قانون چارلز-گیلوساک<sup>۳</sup>

در سال ۱۷۸۷ فیزیکدان فرانسوی چارلز متوجه شد که اکسیژن، هیدروژن، کربن دی اکسید و هوا در  $80^\circ K$  می توانند به یک اندازه منبسط گردند سپس در سال ۱۸۰۲، گیلوساک نتایج آزمایشات مشابهی که نشان دهنده رابطه ای بین حجم و دما بود را منتشر کرد:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (4-1)$$

### ۱-۱-۳ قانون فشارهای جزئی دالتون<sup>۴</sup> (۱۸۰۱)

براساس قانون فشارهای جزئی دالتون، فشار یک مخلوط گازی برابر است با مجموع فشارهای جزئی همه گازهای تشکیل دهنده به تنهایی است. به بیان ریاضی می توان نوشت:

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + \dots + P_n = P_{tot} = \sum_{i=1}^n P_i \quad (5-1)$$

<sup>1</sup> Boyle

<sup>2</sup> Edme Mariotte

<sup>3</sup> Charles and Gay-Lussac

<sup>4</sup> Dalton

### ۱-۱-۴ قانون گازهای ایده آل<sup>۱</sup> (۱۸۳۴)

کلاپیرون<sup>۲</sup> در سال ۱۸۳۴، قوانین چارلز و بویل را با هم ترکیب کرد و اولین عبارت را برای قانون گازهای ایده آل ارائه داد. ابتدا قانون به صورت  $PV_m = R(T_c + ۲۶۷)$  (با دمای بیان شده در درجه سلسیوس) فرمول بندی شد که  $R$  ثابت عمومی گازها و  $V_m$  حجم مولی آنها می باشد. ولی کارهای بعدی آشکار ساخت که عدد موجود در رابطه باید نزدیک به  $۲۷۳/۲$  باشد و سپس مقیاس سلسیوس با  $۲۷۳/۱۵K = C^\circ$  تعریف شد:

$$PV_m = R(T_c + 273.15) \quad (۶-۱)$$

### ۱-۱-۵ معادله حالت واندروالس

در سال ۱۸۷۳ واندروالس<sup>۳</sup>، اولین معادله حالت را معرفی کرد که با فرض یک حجم متناهی اشغال شده به وسیله ملکول های سازنده به دست آمده بود. فرمول جدید او در مطالعه معادلات حالت انقلابی ایجاد کرد و سپس به وسیله معادله حالت ردلیخ-وانگ<sup>۴</sup> و اصلاحات سوآو<sup>۵</sup> روی معادله این دونفر ادامه پیدا کرد. معادلات حالت را می توان به سه گروه تقسیم بندی کرد:

۱- تجربی (empirical)

۲- نیمه تجربی (Semiempirical)

۳- نظری (Theoretical)

اغلب معادلات نیمه تجربی هستند و ضرایبی در آنها گنجانده شده که از طریق اطلاعات تجربی به دست می آیند.

---

<sup>۱</sup> ideal gas law

<sup>۲</sup> Émile Clapeyron

<sup>۳</sup> Van der Waals

<sup>۴</sup> Redlich –Kwong (RK)

<sup>۵</sup> Soave

## ۲-۱ معادلات حالت تجربی

این معادلات عموماً شامل تعداد زیادی از پارامترهای ویژه هستند. این پارامترها عمومیت و معنای فیزیکی کمتری دارند اما با این حال با داده های تجربی مطابقت دارند. این معادلات به طور نوعی برای یک سیال به خصوص یا گروه کوچکی از سیالات طراحی شده اند. و برای سیال مورد نظر خود تحت شرایط مربوطه با دقت بالایی عمل می کنند. در ادامه تعدادی از این معادلات را بررسی می کنیم :

### ۱-۲-۱ معادله حالت بتی - بریجمن<sup>۱</sup>

یکی از معروفترین معادله های حالت تجربی معادله بتی - بریجمن است که در سال ۱۹۲۸ ارائه شد [۱]. این معادله، معادله ای صریح برای فشار با پنج مقدار ثابت است که با روش ترسیم داده های تجربی برای هر ماده به دست می آید. این معادله به شکل زیر می باشد:

$$P = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2}(V+B) - \frac{A}{V^2} \quad (7-1)$$

که در آن:

$$A = A_0(1 - a/V) \quad (8-1)$$

$$B = B_0(1 - b/V) \quad (9-1)$$

$$\varepsilon = (c/VT^3) \quad (10-1)$$

برای استفاده در روابط ترمودینامیکی ، بازنویسی معادله به شکل زیر مرسوم است:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4}, \quad (11-1)$$

$$\beta = B_0RT - A_0 - cRT/T^2, \quad (12-1)$$

$$\gamma = -B_0bRT + A_0a - B_0cR/T^2, \quad (13-1)$$

$$\delta = B_0bcR/T^2 \quad (14-1)$$

مقادیر پنج ثابت  $a, B_0, b, c$  برای گازهای مختلف ثابت فرض شده اند که در جداول مربوطه گزارش شده اند [۱]. معادله فوق برای چگالی های کمتر از چگالی بحرانی از دقت کافی برخوردار است.

<sup>1</sup> Beattie-Bridgeman

### ۱-۲-۲ معادله حالت رایبن-وب-بندیکت<sup>۱</sup>

این معادله حالت که برای چگالی های بیشتر مناسب است در سال ۱۹۴۰ ارائه شد [۲]. این معادله دارای ۸ پارامتر تجربی است و اصولاً بسط معادله (۱-۱۱) می باشد که عبارات مربوط به چگالی زیاد در آن وارد شده است:

$$Z = 1 + \left( \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 / T^2}{RTV} \right) + \left( \frac{bRT}{RTV^2} \right) + \frac{\alpha a}{RTV^5} + \left( \frac{c}{RT^3 V^2} \right) \left( 1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp \left( \frac{-\gamma}{V^2} \right) \quad (15-1)$$

که در اینجا  $\gamma, \alpha, c, b, a, C_0, B_0, A_0$  هشت پارامتر معادله هستند و  $Z$  فاکتور تراکم پذیری<sup>۲</sup> است. این معادله برای پیشگویی خواص ترمودینامیکی هیدروکربن ها و مخلوط آنها مورد استفاده قرار گرفته اند [۳] و در ناحیه بحرانی و فوق بحرانی<sup>۳</sup> نیز به کار می رود.

### ۱-۲-۳ معادله حالت تیت<sup>۴</sup>

حدود یک قرن پیش، بین سالهای ۱۸۷۳ تا ۱۸۷۶ میلادی تیت، [۴] ریاضیدان و فیزیکدان اسکاتلندی در طی تحقیقات تجربی بر روی تراکم پذیری شیشه، جیوه و آب دریا معادله ای را به صورت زیر ارائه داد:

$$\frac{V_0 - V}{PV_0} = \frac{A}{B + P} \quad (16-1)$$

که  $V_0$  حجم در فشار صفر و  $A$  و  $B$  پارامترهای وابسته به دما هستند. بعدها تامان<sup>۵</sup>، [۴] معادله (۱-۱۶) را به شکل دیفرانسیلی ارائه کرد:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{A}{B + P} \quad (17-1)$$

که پس از انتگرال گیری به شکل زیر درمی آید:

$$V - V_0 = A \ln \left( \frac{B}{B + p} \right) \quad (18-1)$$

<sup>1</sup> Rubin-Benedict-Webb

<sup>2</sup> compressibility factor

<sup>3</sup> - supercritical

<sup>4</sup> Tait

<sup>5</sup> Tammann