

دانشگاه پیام نور

مرکز سازی

پایان نامه جهت دریافت درجه ی کارشناسی ارشد در رشته شیمی فیزیک

عنوان پایان نامه:

**کاربرد LIR با ضرایب توسعه یافته برای محاسبه ی ضریب فشار حرارتی سیال چگال
 $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_4$**

نگارش:

حامد خلیلی ازنی

استاد راهنما

دکتر وحید معینی

استاد مشاور:

دکتر فریدون اشرفی

مرداد ۱۳۸۸

چکیده

پارامترهای جدید قاعده‌ی همدم‌های خطی که معادله‌ی حالت LIR معروف است، برای محاسبه‌ی ضریب فشار حرارتی سیالات چگال خالص به کار رفتند. در این پایان‌نامه از معادله‌ی حالت LIR برای محاسبه‌ی ضریب فشار حرارتی CH_4 , NH_3 , H_2O , CH_3OH استفاده شد و نشان داده شده است که وابستگی دمایی عرض از مبدأ و شیب با به کارگیری از قانون همدمای خطی، غیر خطی است. این مشکل منجر به تلاش ما برای به دست آوردن عبارتی برای ضریب فشار حرارتی به کمک شیب و عرض از مبدأ توسعه یافته با رسم نمودارهای درجه‌ی دوم و سوم A و B بر حسب $1/T$ شد. ضرایب فشار حرارتی محاسبه شده از این روش توافق خوبی با داده‌های تجربی هستند. نتایج، بالا بودن صحت این روش را به خوبی نشان می‌دهند.

فهرست مطالب

موضوع صفحه

فصل اول سیال چگال

معادله حالت	۴
سیال چگال	۵
معادلات سیال چگال	۶
معادله حالت LIR	۹
کاربرد معادله حالت LIR	۱۶
کاربرد های دیگر معادله حالت	۲۶
ضریب فشار حرارتی	۲۷
پیوند هیدروژنی	۳۰
سیال فوق بحرانی	۳۱

فصل دوم محاسبه ی ضریب فشار حرارتی سیالت چگال به کمک معادله حالت LIR

محاسبه ضریب فشار حرارتی به کار گیری معادله حالت LIR	۳۶
تعیین ضریب فشار حرارتی متانل	۳۷
تعیین ضریب فشار حرارتی متان	۴۱
تعیین ضریب فشار حرارتی آمونیاک	۴۳
تعیین ضریب فشار حرارتی آب	۴۵
عبارت ضریب فشار حرارتی بر اساس توسعه از درجه دوم	۴۷
محاسبه ضریب فشار حرارتی متانل بر اساس A و B توسعه یافته	۴۸
محاسبه ضریب فشار حرارتی متان بر اساس A و B توسعه یافته	۵۰
محاسبه ضریب فشار حرارتی آمونیاک بر اساس A و B توسعه یافته	۵۲
محاسبه ضریب فشار حرارتی آب بر اساس A و B توسعه یافته	۵۴
تصحیح مرتبه دوم ضریب فشار حرارتی	۵۶
تصحیح مرتبه دوم ضریب فشار حرارتی متانل بر اساس A و B توسعه یافته	۵۷
تصحیح مرتبه دوم ضریب فشار حرارتی متان بر اساس A و B توسعه یافته	۶۸

تصحیح مرتبه دوم ضریب فشار حرارتی آمونیاک بر اساس A و B توسعه یافته.....۷۳

تصحیح مرتبه دوم ضریب فشار حرارتی آب بر اساس A و B توسعه یافته.....۸۰

سوم: بحث و نتیجه گیری

بحث و نتیجه گیری.....۸۹

منابع.....۹۷

فهرست جداول

عنوان	صفحه
فصل اول	
۱-۱: عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله $\gamma = A + B(\rho/\rho_c)^\gamma = (Z-1)(V/V_c)^\gamma$ همراه با ضریب همبستگی R^γ ، محدوده ی فشار (ΔP) و درصد خطای دانسیته محاسبه شده.	۱۳
۲-۱: عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله $\gamma = A + B(\rho/\rho_c)^\gamma = (Z-1)(V/V_c)^\gamma$ همراه با ضریب همبستگی R^γ ، محدوده ی فشار (ΔP) و درصد خطای دانسیته محاسبه شده از LIR برای N_2 در دما های مختلف.....	۱۴
۳-۱: متوسط فاصله بین مولکولی در محدوده ای که LIR معتبر است و مقایسه آن با فاصله مربوط به مینیمم پتانسیل برهمکنش جفت، Γ_m	۱۵
۴-۱: محاسبه کشش سطحی، $\gamma(a)$ و $\gamma(b)$ به وسیله جایگزینی (σ, ρ, T) و رابطه کارن هان استارلینگ در رابطه ۱-۲۳ و ۱-۲۲.....	۲۰
۵-۱: مقایسه LIR و MLIR برای هیدرو کربن های اشباع.....	۲۵
۶-۱: خواص بحرانی، متان، متانل، آمونیاک، آب.....	۳۴

فصل دوم

۱-۲: عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله ی $(Z-1)(V/V_c)^2 = A + B(\rho/\rho_c)^2$ همراه با ضرایب همبستگی R^2 ، محاسبه شده از معادله LIR برای متانل در دما های مختلف.....	۳۹
۲-۲: عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله ی $(Z-1)(V/V_c)^2 = A + B(\rho/\rho_c)^2$ همراه با ضرایب همبستگی R^2 ، محدوده ی فشار (ΔP) محاسبه شده از معادله LIR برای متان در دما های مختلف.....	۴۱
۳-۲: عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله ی $(Z-1)(V/V_c)^2 = A + B(\rho/\rho_c)^2$ همراه با ضرایب همبستگی R^2 ، محدوده ی فشار (ΔP) محاسبه شده از معادله حالت LIR برای آمونیاک در دما های مختلف.....	۴۳
۴-۲: عرض از مبدأ (A) و شیب (B) معادله ی $(Z-1)(V/V_c)^2 = A + B(\rho/\rho_c)^2$ همراه با ضرایب همبستگی R^2 ، محدوده ی فشار (ΔP) محاسبه شده از معادله حالت LIR برای آب در دما های مختلف.....	۴۵

۵-۲. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و تجربی (exp) برای متانل در دمای ۲۲۰K ۵۹

۶-۲. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و تجربی (exp) برای متانل در دمای ۲۵۰ K ۶۰

۷-۲. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و تجربی (exp) برای متانل در دمای ۳۰۰K ۶۲

۸-۲. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و تجربی (exp) برای متانل در دمای ۴۰۰K ۶۴

۹-۲. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ برای متانل در دمای ۵۰۰K ۶۶

۱۰-۲. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و برای متان در دمای ۱۰۰K ۷۰

۱۱-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و برای متان در دمای ۱۴۰K ۷۱

۱۲-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و ضریب فشار حرارتی محاسبه شده به کمک معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و برای متان در دمای ۱۶۰K ۷۱

۱۳-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ و برای متان در دمای ۲۵۰K ۷۲

۱۴-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آمونیاک در دمای ۲۰۰K.....	۷۵
۱۵-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آمونیاک در دمای ۳۰۰K.....	۷۶
۱۶-۲. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آمونیاک در دمای ۵۰۰K.....	۷۷
۱۷-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آمونیاک در دمای ۵۵۰K.....	۷۸
۱۸-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آمونیاک در دمای ۶۰۰ K.....	۷۹
۱۹-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آب در دمای ۵۰۰K.....	۸۲
۲۰-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آب در دمای ۶۰۰K.....	۸۳
۲۱-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آب در دمای ۸۵۰K.....	۸۴
۲۲-۲. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(2)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(1)}$) و معادله حالت $LIR^{(1)}$ برای آب در دمای ۱۰۰۰K.....	۸۵

۲-۲۳. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ برای آب در دمای $۱۰۵۰K$ ۸۶

۲-۲۴. ضریب فشار حرارتی بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم ($LIR^{(۲)}$) و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم ($LIR^{(۱)}$) و معادله حالت $LIR^{(۰)}$ برای آب در دمای $۱۱۰۰K$ ۸۷

فصل سوم

۳-۱. مقایسه ضریب فشار حرارتی در اتان و متانل ۹۱

۳-۲. مقایسه ضریب فشار حرارتی در متان و متانل ۹۱

۳-۳. مقایسه ضریب فشار حرارتی آب، آمونیاک و متانل ۹۴

۳-۴. مقایسه ضریب فشار حرارتی آمونیاک با متانل ۹۴

۳-۵. مقایسه ضریب فشار حرارتی آمونیاک و آب در شرایط فوق بحرانی ۹۶

فصل اول

- (۱-۱). رفتار خطی بر اساس معادله تیت برای الف) جامدات مختلف در دمای 298 K و ب) هیدرو کربور های مختلف در حالت مایع..... ۶
- ۱-۲. ضریب کشیدگی At به صورت تابعی از فشار برای همدماهای..... ۷
- ۱-۳. خط زینو برای شش سیال مختلف..... ۸
- ۱-۴. $(V/V_c)^2 (Z-1)$ بر حسب $(\rho/\rho_c)^2$ برای همدمای 150 K ابرسیال برای یافتن حد پایین دانسیته ی LIR..... ۱۱
- ۱-۵. استفاده از داده های تجربی ابر سیال At در 30°C برای یافتن حد دانسیته ی بالا برای معادله ی LIR..... ۱۲
- ۱-۶. رفتار تابع $(Z-1)V^2$ بر حسب ρ^2 بر اساس معادله ی حالت وان دروالس برای دماهای T/T_B ۱۳
- ۱-۷. همدماهای مختلف متان برای یافتن نقطه تراکم پذیری مشترک..... ۱۶
- ۱-۸. همدماهای دی متیل بوتان برای یافتن نقطه ی تراکم پذیری مشترک..... ۱۷
- ۱-۹. جستجو برای یافتن نقطه کشیدگی مشترک برای DMB..... ۱۸
- ۱-۱۰. ضریب کشیدگی آرگون به صورت تابعی از دما..... ۱۹
- ۱-۱۱. معکوس انبساط پذیری هم حجم بر حسب فشار با استفاده از داده های تجربی آرگون.... ۲۱
- ۱-۱۲. $(Z-1)V^2$ بر حسب ρ^2 برای همدماهای 298 K مخلوط دوتایی..... ۲۲
- ۱-۱۳. وابستگی درجه دوم پارامتر های $B(\square)$ و $A/B(\blacksquare)$ به ترکیب سیستم برای مخلوط دوتایی $Cx_1H_0Cl+(1-x)C_1H_1$ در $303/15\text{ K}$. مقادیر در ضریب ۲۰ ضرب شده اند..... ۲۳
- ۱-۱۴. انحراف داده های تجربی n -ایکوزان از رفتار خطی LIR..... ۲۶
- ۱-۱۵. مقادیر تجربی ضریب فشار حرارتی در مقابل چگالی برای سیال CO که با ضریب فشار حرارتی به دست آمده از طریق سرعت صوت در 200 K مقایسه شده است..... ۲۹
- ۱-۱۶. ضریب فشار حرارتی به عنوان تابعی از چگالی برای سیالات مختلف..... ۲۹
- ۱-۱۷. پیوند هیدروژنی در آب..... ۳۱

فصل دوم

- ۲-۱. نمودار $(V/V_c)^2(Z-1)$ بر حسب (ρ/ρ_c) برای همدمای ۲۰۰ ۳۸
- ۲-۲. تغییرات A بر حسب $1/T$ برای متانل ۴۰
- ۲-۳. تغییرات A بر حسب $1/T$ برای متان ۴۲
- ۲-۴. تغییرات A بر حسب $1/T$ برای آمونیاک ۴۴
- ۲-۵. تغییرات A بر حسب $1/T$ برای آب ۴۶
- ۲-۶. نمودار درجه دوم A بر حسب $1/T$ متانل ۴۸
- ۲-۷. نمودار درجه دوم B بر حسب $1/T$ متانل ۴۹
- ۲-۸. نمودار درجه دوم A بر حسب $1/T$ متان ۵۰
- ۲-۹. نمودار درجه دوم B بر حسب $1/T$ متان ۵۱
- ۲-۱۰. نمودار درجه دوم A بر حسب $1/T$ آمونیاک ۵۲
- ۲-۱۱. نمودار درجه دوم B بر حسب $1/T$ آمونیاک ۵۳
- ۲-۱۲. نمودار درجه دوم A بر حسب $1/T$ آب ۵۴
- ۲-۱۳. نمودار درجه دوم B بر حسب $1/T$ آب ۵۵
- ۲-۱۴. نمودار درجه سوم A بر حسب $1/T$ برای متانل ۵۷
- ۲-۱۵. نمودار درجه سوم B بر حسب $1/T$ برای متانل ۵۸
- ۲-۱۶. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم $(LIR^{(2)})$ و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم $LIR^{(1)}$ و معادله حالت $LIR^{(1)}$ ۶۱
- تجربی (exp) برای متانل در دمای ۲۵۰K ۶۱
- ۲-۱۷. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم $(LIR^{(2)})$ و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم $LIR^{(1)}$ و معادله حالت $LIR^{(1)}$ ۶۳
- تجربی (exp) برای متانل در دمای ۳۰۰K ۶۳
- ۲-۱۸. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم $(LIR^{(3)})$ و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم $LIR^{(2)}$ و معادله حالت $LIR^{(1)}$ ۶۵
- تجربی (exp) برای متانل در دمای ۴۰۰K ۶۵
- ۲-۱۹. ضریب فشار حرارتی محاسبه شده بر اساس A و B توسعه یافته از درجه سوم $(LIR^{(2)})$ و مقایسه آن بر اساس A و B توسعه یافته از درجه دوم $LIR^{(1)}$ و معادله حالت $LIR^{(1)}$ ۶۷
- تجربی (exp) برای متانل در دمای ۵۰۰K ۶۷

۶۸.....	۲۰-۲. نمودار درجه سوم A بر حسب $1/T$ برای متان
۶۹.....	۲۱-۲. نمودار درجه سوم B بر حسب $1/T$ برای متان
۷۳.....	۲۲-۲. نمودار درجه سوم A بر حسب $1/T$ برای آمونیاک
۷۴.....	۲۳-۲. نمودار درجه سوم B بر حسب $1/T$ برای آمونیاک
۸۰.....	۲۴-۲. نمودار درجه سوم A بر حسب $1/T$ برای آب
۸۱.....	۲۵-۲. نمودار درجه سوم B بر حسب $1/T$ برای آب

فصل سوم

۸۹.....	۱-۳. وابستگی دمایی عرض از مبدأ به دست آمده از معادله حالت برای متانل
۹۲.....	۲-۳. نمودار TPC بر حسب P برای متانل و اتان دمای 200K
۹۳.....	۳-۳. نمودار TPC بر حسب P برای متانل و متان 250K
۹۵.....	۳-۳. نمودار $\text{TPC}/\rho R$ بر حسب ρ/ρ_c برای آب، آمونیاک و متانل در دما 500 کلوین

مقدمه

۱- عنوان پایان نامه:

کاربرد LIR با ضرایب توسعه یافته برای محاسبه ضریب فشار حرارتی سیال چگال، NH_3 , H_2O , CH_3OH , CH_4 ,

۲- تعریف مسأله و بیان سوال های اصلی تحقیق:

با استفاده از قاعده همدمای خطی با ضرایب توسعه یافته تا کنون ضریب فشار حرارتی برای سیال چگال مختلف و مخلوط ها انجام گرفته است. اما تا کنون برای ترکیباتی که دارای پیوند هیدروژنی هستند انجام نگرفته است. لذا در این پایان نامه ضریب فشار حرارتی به دست آمده از قاعده همدمای خطی را با ضرایب فشار حرارتی تجربی با هم مقایسه می کنیم و به سوالات زیر پاسخ می دهیم.

۱- ضریب فشار حرارتی بدست آمده از طریق LIR چقدر به ضریب فشار حرارتی بدست آمده به روش تجربی نزدیک است.

۲- میزان تاثیر پیوند هیدروژنی بر مقدار ضریب فشار حرارتی چگونه است؟

۳- آیا قدرت پیوند هیدروژنی بر مقدار پیوند هیدروژنی اثر گذار است؟

۳- سابقه و ضرورت انجام تحقیق:

ضریب فشار حرارتی برای سیال چگال مختلف و حتی برای مخلوط ها از طریق LIR محاسبه شده است، اما این کار برای موادی که پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند انجام نشده است و هم چنین میزان تاثیر پیوند هیدروژنی بر ضریب فشار حرارتی سیال چگال انجام نگرفته است.

۴- فرضیه ها:

۱- پیش بینی می شود ترکیباتی که دارای پیوند هیدروژنی هستند در مقایسه با ترکیباتی که فاقد پیوند هیدروژنی هستند ضریب فشار حرارتی آنها تفاوت داشته باشد.

۲- پیش بینی می شود قدرت پیوند هیدروژنی بر میزان ضریب فشار حرارتی محاسبه شده از طریق LIR تاثیر داشته باشد.

۵-هدف ها:

۱- بررسی کارآیی معادله LIR برای محاسبه ضریب فشار حرارتی در سیالات چگالی که دارای پیوند هیدروژنی هستند.

۲- مقایسه میزان قدرت پیوند هیدروژنی با استفاده از LIR

۶- چه کاربردی هایی از انجام تحقیق متصور است؟

محاسبه ضریب فشار حرارتی برای پیش بینی های لازم در طراحی های صنعتی از اهمیت فوق العاده برخوردار است.

۷- روش انجام تحقیق:

۱- جستجو و انتخاب منابع و مقاله های علمی مرتبط

۲- استخراج ضریب فشار حرارتی تجربی از منابع

۳- محاسبه ضریب فشار حرارتی سیالات چگال با استفاده از معادله همدمای خطی

۴-مقایسه نتایج حاصله با داده های تجربی

۸- روش و ابزار گردآوری اطلاعات:

۱- استفاده از مقالات موجود

۲- استفاده از مجلات علمی معتبر مانند رفرنس دیتا

۳- استفاده از اینترنت برای تهیه منابع و داده های لازم

۹- استفاده کنندگان از این پایان نامه:

موسسات علمی و آموزشی و صنایع

فصل اول

سیال چگال و

معادله حالت

معادله حالت و سیال چگال

در فصل اول ابتدا معادله حالت را معرفی و سپس معادلات حالت ارائه شده برای سیال چگال در طی سال های گذشته می پردازیم و در قسمت دوم به معرفی معادله حالت LIR و کاربرد آن می پردازیم.

۱-۱ معادله حالت^۱

معادله حالت عبارتی است که رابطه بین خواص ماکروسکوپی قابل اندازه گیری یک سیستم را مشخص می کند. برای حالت های فیزیکی یک ماده، معادله حالت به طور معمول متغیر های ترمودینامیکی^۲ مانند فشار (P)، دما (T)، حجم (V) و تعداد مولهای ماده (n) را به هم ربط می دهد. در واقع حالت فیزیکی نمونه ای از یک جسم، با خواص فیزیکی آن تعریف می شود. به عنوان مثال: حالت یک گاز خالص با مشخص کردن مقادیر حجم، دما، فشار و مقدار ماده تعیین می شود. اگر سیستم ناهمگن باشد، برای هر فاز معادله ی حالت خاص خودش را دارد.

حالت گازی اولین حالتی از ماده بود که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعات در ابتدا توسط رابرت بویل^۳ در اواخر قرن هفدهم انجام شد. از این مطالعات نتیجه گیری های تجربی متعددی به دست آمد که شامل: رابطه بین حجم و فشار (قانون بویل)، رابطه بین دما و حجم (قانون شارل^۴)، گاز ایده ال^۵، قانون حجم های جزیی آماگات، فشار جزیی^۶ (قانون دالتون) و قانون ترکیبی گازها^۷ و اصل آووگادرو (حجم های مساوی از گاز ها در شرایط یکسان فشار و دما شامل تعداد مولکول های مساوی هستند) بود [۱]. گازها بر خلاف مایعات و جامدات، دارای حجم و شکل مشخصی نیستند و با فشار و دما، تغییرات حجم آن ها قابل توجه است. رفتار گازهای حقیقی^۸ به مراتب پیچیده تر از رفتار گاز ایده ال است [۱ و ۲ و ۳].

۱ - equation of state

۲ -thermodynamical variable

۳-Rabert Boyle

۴-Charles law

۵-ideal gas

۶-Law of partial pressures

۷-combing-volumes principle

۸-real gas

۲-۱. سیال چگال

بررسی سیستم هایی که بین ذرات سازنده ی آن برهم کنشی وجود ندارد به طور نسبی ساده است. در ادامه سیالاتی بررسی می شوند که برهم کنش بین ذرات در آن ها اهمیت فراوانی دارد و بسیاری از خواص سیستم به این برهم کنش ها وابسته است. به این سیستم ها، سیال چگال^۱ گفته می شود. توزیع ذرات در این سیستم ها نه فقط مانند گازها رقیق به صورت تصادفی است و نه مانند جامدات، که مولکول ها در کل شبکه به صورت منظم توزیع شده اند. به عبارت دیگر در سیالات چگال نه بی نظمی های کامل (توزیع تصادفی^۲) و نظم سراسری (حالت بلور) وجود دارد. توزیع ذرات در چنین سیستم هایی از تابع همبستگی جفت^۳، یا تابع توزیع شعاعی^۴ که به طور تجربی از پراش اشعه ی X قابل حصول است، بررسی می شود.

به طور کلی بررسی مایعات و سیالات چگال در مقیاس مولکولی بسیار پیچیده است. به طوری که حتی معادله اساسی ویریا هم برای آن ها به طور عملی کاربرد ندارد. علت این پیچیدگی را می توان به دو عامل ربط داد:

یکی این که خواص سیالات چگال به طور عمده به رفتار دسته جمعی مولکول ها مربوط است تا به خواص مولکول های منفرد (در حالی که در سیستم های رقیق عکس این مطلب صادق است). دوم این که تقریب هایی مانند تقریب جمع پذیر جفت گونه^۵ برای انرژی و برهم کنش سیالات چگال اصلاً مناسب نیست. زیرا حضور مولکول های دیگر در نزدیکی مولکول مورد نظر خواص الکتریکی آن مولکول به طور شدید تحت تاثیر قرار می دهد.

سیالات چگال مانند مایعات دو ویژگی اساسی دارند:

۱- این که نیرو های دافعه بین مولکولی نقش اصلی را در ساختار سیال به عهده دارند. برای مثال وجود چنین دافعه هایی باعث می شود تراکم به سختی انجام شود.

۲- به نظر می رسد یک برهمکنش مؤثر یکسانی بین جفت های تشکیل دهنده سیستم حاکم باشد به طوری که تمام این سیستم ها قواعد یکسانی تبعیت کنند. با استفاده از چنین ویژگی هایی می توان معادله حالت سیال چگال را به دست آورد.

معادله ویریا برای سیال چگال کارایی ندارد. این معادله وقتی قابل استفاده است که سری همگرا باشد و بتوان خوشه های تکی، دوتایی ... را مستقل تصور کرد تا ضرایب ویریا مربوط مشخص شود. در سیستم های چگال یافتن خوشه های تکی و دوتایی ... ذره های مستقل قابل تصور

۱-dense fluid

۲-random distribution

۳-pair correlation function

۴-radial distribution function

۵-pair wise additivity approximation

نیست، بلکه هر مولکول همواره با تعدادی حدود ده مولکول به طور پیوسته بر هم کنش دارد. پس لازم است مدل و نظریه دیگری برای سیستم های چگال در نظر گرفته شود [۴].

۳-۱. معادلات سیال چگال

۱-۳-۱. معادله تیت^۱

این معادله براساس مشاهدات تجربی تیت بر روی آب دریای شمال در سال ۱۸۸۸ میلادی پیشنهاد شد:

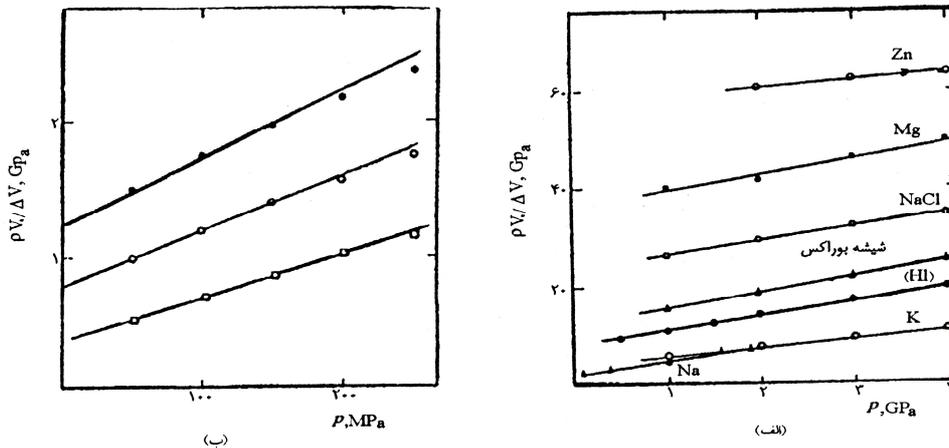
$$\frac{V_0 - V}{PV_0} = \frac{A}{B + P} \quad (1-1)$$

که V_0 حجم در فشار صفر و A و B پارامتر های وابسته به دما هستند.

اگر معادله تیت معکوس شود یک عبارت خطی بر حسب فشار به دست می آید. معکوس معادله تیت چنین است:

$$\frac{pV_0}{V - V_0} = \frac{B}{A} + \frac{p}{A} \quad (2-1)$$

یک نمونه از نمایش نموداری معادله (۲-۱) در شکل (۱-۱) برای جامدات و مایعات مختلف نشان داده شده است.



شکل (۱-۱). رفتار خطی بر اساس معادله تیت برای الف) جامدات مختلف در دمای ۲۹۸ K (ب) هیدرو کربور های مختلف در حالت مایع: (■) n - هگزان در ۳۷۳ K، (O) n - هپتان در ۳۰۹ K و (●) مزیتیلن در ۲۹۸ K.

۱-۳-۲. معادله مارناگان^۱

مارناگان معادله تیت را به صورت دیفرانسیلی چنین پیشنهاد کرد:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T = C(T) \quad (3-1)$$

که B ضریب کشیدگی است و چنین تعریف می شود:

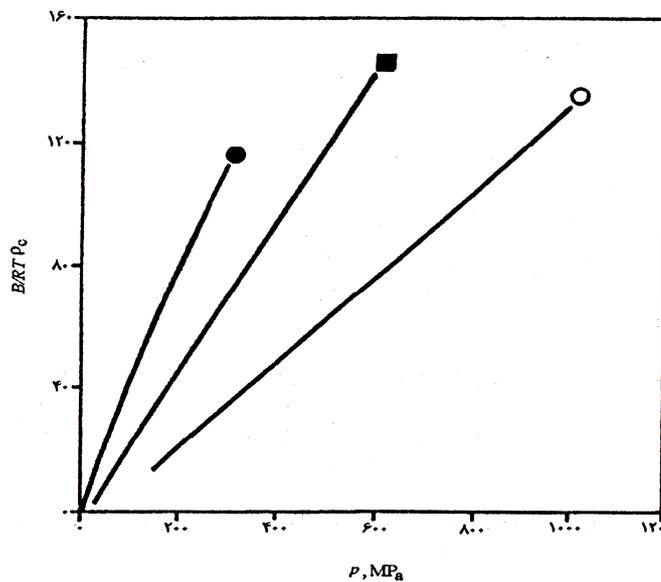
$$B = \frac{1}{K_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (4-1)$$

اگر از معادله (۴-۱) در دمای ثابت انتگرال بگیریم، نتیجه می گیریم که:

$$B = B_0 + B'_0 p \quad (5-1)$$

که در آن B_0 ضریب کشیدگی^۲ و B'_0 مشتق آن نسبت به فشار در $P=0$ است.

معادله ی (۵-۱)، معادله مارناگان یا تیت مارناگان موسوم است. این معادله رفتار خطی ضریب کشیدگی همدمای مختلف سیال چگال بر حسب فشار را توضیح می دهد چنین رفتار خطی هم برای مایعات و هم برای جامدات مشاهده می شود. در سال های اخیر مشاهده شده است که سیال های چگال فوق بحرانی نیز در محدوده ی بزرگی از فشار چنین رفتاری را نشان می دهند. یک نمونه از چنین رفتاری در شکل ۱-۲ برای همدمای زیر بحرانی Ar در ۱۵۰ K و فوق بحرانی در ۲۰۰ K و ۳۰۸ K نشان داده است.



شکل ۱-۲. ضریب کشیدگی Ar به صورت تابعی از فشار برای همدمای

۱۵۰ K (●)، ۲۰۰ K (□) و ۳۰۸ K (○).

۱-Murnaghan

۲-bulk modulus point

چون ضریب کشیدگی در محدوده فشار بسیار وسیع بر حسب P از معادله (۵-۱) تبعیت نمی‌کند و تا حدی رفتار غیر خطی نشان می‌دهد، معادله ی اصلاح شده ای برای محدوده های فشار وسیع چنین پیشنهاد شده است:

$$B = B_0 + B'_0 P + 1/2 B''_0 P^2 + \dots \quad (6-1)$$

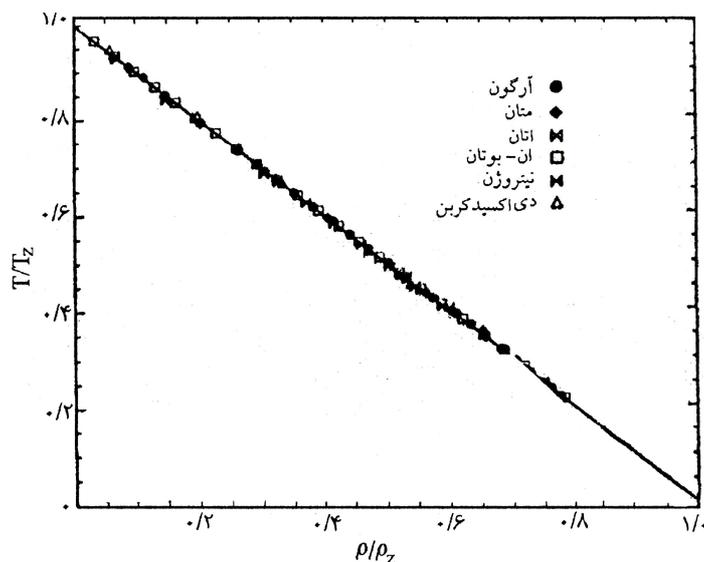
که B'_0 و B''_0 مشتقات اول و دوم ضریب کشیدگی نسبت به فشار هستند، که مقدار آنها به دما و نوع ماده بستگی دارد [۴].

۳-۳-۱. خط زینو^۱

قاعده ی خط زینو از سال های بسیار قبل تحت نام های مختلف به طور تجربی مشاهده و گزارش شده است. اگر T بر حسب ρ برای مقادیر مختلف $Z = PV/nRT$ یک سیال رسم شود فقط برای $Z=1$ رفتار کاملاً خطی مشاهده می‌شود که به خط زینو معروف است. یک نمونه از چنین نموداری برای شش سیال مختلف و به ازای $Z=1$ در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. معادله خط زینو عبارت است از:

$$\frac{T}{T_z} + \frac{\rho}{\rho_z} = 1 \quad (7-1)$$

که پارامترهای T_z و ρ_z محل تقاطع منحنی بر حسب ρ به ازای $Z=1$ به ترتیب با محورهای دما و دانسیته است که مقدار های آن ها را باید به طور تجربی تعیین کرد.



شکل ۱-۳. خط زینو برای شش سیال مختلف.

۱-۳-۴. قاعده بندی هوانگ^۱ و اکانل^۲

بر اساس این قاعده ضریب کشیدگی کاهش یافته همدماهای مختلف یک سیال بر حسب دانسیته (یا حجم) همگی از یک نقطه می گذرند که این نقطه به نقطه ی ضریب کشیدگی مشترک معروف است. هوانگ و اکانل وجود این نقطه را برای بیش از ۲۵۰ مایع مختلف به طور تجربی تأیید کردند.

در سال های اخیر از مباحث مکانیک آماری، معادله حالتی برای سیالات به دست آمده است که به معادله حالت، ایم - سانگ - میسن^۳ مرسوم است. این معادله حالت که برای چگالی کمتر $\rho_c/4$ از کارایی دارد از این قرار است:

$$Z = 1 + \frac{\alpha\rho}{1 - \lambda b\rho} - \frac{(\alpha - B_2)\rho}{1 + \delta b\rho} \quad (1-8)$$

که B_2 ضریب دوم ویریال و α پارامتر وابسته به دما، مقیاسی برای نرمی نیرو های دافعه است که با سهم نیرو های دافعه در B_2 برابر است و بالاخره پارامتر وابسته به دما b مشابه حجم ممنوعه واندروالس است و چنین معین می شود:

$$b = \frac{d(\alpha T)}{dT} \quad (1-9)$$

ثابت های λ و δ به نوع سیال بستگی دارند [۴].

بوشهری و همکارانش [۶] با استفاده از معادله (۱-۹) وجود نقطه کشیدگی را بررسی کردند. آن ها نشان دادند که اگر چه معادله (۱-۹) نمی تواند وجود چنین نقطه ای را به طور تحلیلی پیش بینی کند، اما محاسبات عددی آن ها این نقطه را پیش بینی می کند.

۱-۴. معادله حالت LIR

تمام سیالات چگال از قواعد تجربی متعددی پیروی می کنند. با توجه به این که رفتار یک سیال به برهم کنش سازنده سیستم مربوط است، می توان نتیجه گرفت که یک پتانسیل برهم کنش عام بین ذرات سازنده در تمام سیستم های چگال وجود دارد. در واقع انتظار می رود که برهم کنش مؤثر جفت ها در تمام سیالات چگال از یک قانون مندی کلی تبعیت کنند، زیرا چنین قانونمندی کلی، منجر به پیروی سیالات چگال از قوانین عام ذکر شده می شوند. در این صورت باید تابع عامی را برای پتانسیل برهم کنش مؤثر پیدا کنیم [۴].

۱-Huang

۲-O Connell

۳-Ihm-Song-Mason equation of state