





دانشگاه آزاد اسلامی

واحد مرودشت

گروه شیمی

«پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد M.Sc.»

گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

معادله حالت برای فلزات قلیایی مذاب

استاد راهنما:

دکتر حسین اسلامی

استاد مشاور:

دکتر زهرا شرفی

نگارش :

فرزانه شیروانی

تیر ماه ۱۳۹۰

تقدیم به مولایم امام زمان (عج)

مظهر آرامش قلبهای منتظران

تقدیم به پدر عزیزم

که گرمای زندگی را به من بخشید

تقدیم به مادر مهربانم

که چگونه زیستن را به من آموخت

تقدیم به همسر عزیزم

که زیباترین بهانه زندگی ام است

## سپاس‌گزاری

اکنون که این رساله به پایان رسیده است برخورد واجب میدانم خدای را سپاس گزارم:

بار ال‌ها! در برابر نعمت‌های بزرگت سپاس‌گزاری من کوچک است و به این ترتیب من چگونه می‌توانم تو را سپاس‌گزاری کنم و همان سپاس‌گزاری من تازه احتیاج به سپاس‌گزاری دیگری دارد و هر گاه بگویم ستایش مخصوص تو است برای همین جمله لازم است دوباره بگویم ستایش مخصوص تو است.

در این دوران در تهیه این رساله راهنمایی و ارشاد اساتید باعث دلگرمی اینجانب و تحریر اصولی آن بوده است. پیش از همه از استاد ارجمندم جناب آقای پروف‌سور حسین اسلامی که در نوشتن این رساله نهایت همکاری را مبذول داشته‌اند کمال تشکر و قدردانی دارم. همچنین استاد مهربانم جناب آقای دکتر مهدوی‌نیا که همواره مرا مهربانم به خاطر راهنمایی‌ها پر بار خود بهره‌مند ساختند نهایت تشکر را دارم. از همسر عزیز و از نصایح و از دوست عزیزم مژگان کریمی که مرا در دلگرمی‌ها و راهنمایی‌های ارزشمندش کمال تشکر و قدردانی را دارم مشکلات یاری نمود کمال تشکر را دارم و از استاد مشاورم سرکار خانم دکتر شرفی نیز متشکرم.

فرزانه شیروانی

شهریور ماه ۱۳۹۰

## چکیده

### معادله حالت برای فلزات قلیایی مذاب

توسط:

### فرزانه شیروانی

از یک معادله حالت آنالیزی برای محاسبه (فشار-حجم-دما) فلزات قلیایی استفاده شده است. معادله حالت شامل یک جمله مرجع (کره سخت) و یک جمله جاذبه می باشد. عبارت کره سخت نسبت به فشار از فرمول کارناهان-استارلینگ بدست می آید و اثر نیروهای جاذبه در نتیجه اضافه کردن یک عبارت واندروالس در نظر گرفته می شود. نشان داده شده است که پارامترهای وابسته به دمای معادله حالت به صورت دو حالت همبستگی برای فلزات قابل بیان هستند. بنابراین تنها اطلاع از دو پارامتر مقیاسی (دمای بحرانی و حجم بحرانی) برای محاسبه خواص (فشار-حجم-دما) فلزات قلیایی مذاب کافی است. با استفاده از معادله حالت چگالی فلزات قلیایی مذاب در محدوده وسیعی از دما (از دماهای حدود دمای ذوب تا نزدیکی نقطه بحرانی) و همچنین گستره وسیعی از فشار (از فشار بخار تا فشارهایی حدود  $1000 \text{ atm}$ ) را شامل می شود.

# فهرست مطالب

## فصل اول

صفحه	عنوان
۱	۱-۱- فلزات قلیایی.....
۳	۱-۲- کاربرد فلزات قلیایی.....
۵	۱-۳- مروری بر معادلات حالت.....
۸	۱-۴- معادلات حالت برای مولکول های ساده.....
۹	۱-۵- اصلاحاتی در معادله حالت واندروالس.....
۹	۱-۵-۱- بهینه سازی جمله جاذبه.....
۱۶	۱-۵-۲- بهینه سازی جمله دافعه.....
۱۷	۱-۶- معادله حالت ISM.....
۲۵	۱-۷- مقایسه معادلات حالت.....
۲۵	۱-۷-۱- اثر متقابل بین معادلات حالت مختلف.....
۲۷	۱-۷-۲- مقایسه با تجربه.....
۲۷	۱-۷-۳- مقایسه با داده های شبیه سازی مولکولی.....

## فصل دوم

صفحه	عنوان
۲۹	۲-۱- مقدمه
۳۰	۲-۲- بررسی تئوری معادله حالت کره سخت اختلال یافته
۳۳	۲-۳- اندازه گیری پارامتر های وابسته به دما
۳۸	۲-۴- معادله حالت کره سخت اختلال یافته برای فلزات قلیایی مذاب

## فصل سوم

۴۱	۳-۱- بحث و نتیجه گیری
۷۷	منابع

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۱۱.....	جدول ۱-۵-۱- اصلاحاتی برای عبارت جاذبه معادله واندروالس
۱۶.....	جدول ۱-۵-۲- اصلاحاتی برای عبارت دافعه معادله واندروالس
۴۵.....	جدول شماره ۱ - ۳- نتایج محاسبه دانسیته فلزات قلیایی مذاب
۵۰.....	جدول شماره ۲ - ۳- مقایسه چگالی محاسباتی لیتیم مذاب با مقادیر تجربی
۵۵.....	جدول شماره ۳ - ۳- مقایسه چگالی محاسباتی سدیم مذاب با مقادیر تجربی
۶۰.....	جدول شماره ۴ - ۳- مقایسه چگالی محاسباتی پتاسیم مذاب با مقادیر تجربی
۶۶.....	جدول شماره ۵ - ۳- مقایسه چگالی محاسباتی روبیدیم مذاب با مقادیر تجربی
۷۲.....	جدول شماره ۶ - ۳- مقایسه چگالی محاسباتی سزیم مذاب با مقادیر تجربی



## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۲۶	شکل شماره ۱-۷-نمایش درختی معادله حالت های مختلف
۴۶	شکل شماره ۳-۱-مقایسه چگالی محاسباتی فلزات قلیایی مذاب
۴۶	شکل شماره ۳-۲-مقایسه چگالی محاسباتی فلزات قلیایی مذاب
۴۷	شکل شماره ۳-۳-مقایسه چگالی محاسباتی فلز لیتیم با مقادیر تجربی
۴۷	شکل شماره ۳-۴-مقایسه چگالی محاسباتی فلز سدیم با مقادیر تجربی
۴۸	شکل شماره ۳-۵-مقایسه چگالی محاسباتی فلز پتاسیم با مقادیر تجربی
۴۸	شکل شماره ۳-۶-مقایسه چگالی محاسباتی فلز روبیدیم با مقادیر تجربی
۴۹	شکل شماره ۳-۷-مقایسه چگالی محاسباتی فلز سزیم با مقادیر تجربی

# فصل اول

- فلزات قلیایی
- کاربرد فلزات قلیایی
- مروری بر معادلات حالت
- معادلات حالت برای مولکول های ساده
- اصلاحاتی در معادلات حالت واندروالس
- بهینه سازی جمله جاذبه
- بهینه سازی جمله دافعه
- معادله حالت ISM
- مقایسه معادلات حالت
- اثر متقابل بین معادلات حالت مختلف
- مقایسه با تجربه
- مقایسه با داده های شبیه سازی مولکولی

## ۱-۱- فلزات قلیایی

فلزات قلیایی<sup>۱</sup> به عناصر گروه اول جدول تناوبی گفته می‌شود که شامل فلزهای لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم می‌باشند. این عناصر به شدت با آب و هوا واکنش نشان می‌دهند و به همین علت آنها را در نفت یا پارافین نگهداری می‌کنند. در لایه ظرفیت الکترونی دارای آرایش الکترونی  $ns^1$  هستند، که  $n$  شماره دوره آن‌ها است. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی این فلزات به راحتی توسط آرایش الکترونی ساده آن‌ها قابل تفسیر می‌باشد. به دلیل ساختار الکترونی ساده، این فلزات تاکنون توسط روشهای تجربی متعددی [۴] مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. ترکیباتی از سدیم و پتاسیم از دوران باستان شناخته شده‌اند و هر دو، عناصری ضروری برای حیوانات می‌باشند. این عناصر مواد مهمی در تجارت و صنایع شیمیایی می‌باشند. سطح درخشان فلزات قلیایی در معرض هوا به علت اکسیداسیون کدر می‌شود. این عناصر به شدت واکنش پذیر هستند. واکنش پذیری آنها از بالا به پایین گروه یعنی از  $Li$  به  $Cs$  افزایش می‌یابد و از این لحاظ شبیه عناصر سایر گروهها هستند. این فلزات بدلیل واکنش پذیری زیاد بطور آزاد در طبیعت یافت نمی‌شوند و معمولاً بصورت ترکیب با سایر عناصر هستند. منبع اصلی سدیم، هالید یا  $NaCl$  است که بصورت محلول در آب دریا یا بصورت رسوب در بستر دریا یافت می‌شود [۵]. پتاسیم بصورت فراوان در اکثر معادن بصورت کانی سیلویت ( $KCl$ ) یافت می‌شود و همچنین از آب دریا هم استخراج می‌گردد. فلزات قلیایی از چند جهت با بقیه فلزات تفاوت دارند.

---

<sup>۱</sup> -Alkali Metals

آنها نرم بوده و دارای نقطه ذوب و نقطه جوش پایین هستند. دانسیته پایینی دارند، بطوریکه دانسیته  $K$  و  $Na$  و  $Li$  از دانسیته آب پایین تر است. آنتالپی استاندارد ذوب و تبخیر کمی دارند [۶]. به علت داشتن فقط یک الکترون در لایه ظرفیت، معمولاً پیوندهای فلزی ضعیفی ایجاد می کنند. انرژی یونیزاسیون از بالا به پایین با افزایش عدد اتمی و افزایش تعداد لایه ها بعلاوه دور شدن الکترون ظرفیت از هسته کاهش می یابد. از بالا به پایین، به شدت واکنش با آب افزوده می شود.

فلزات قلیایی عامل کاهنده قوی هستند. پتانسیل الکتروود منفی آنها نشانگر میل شدید آنها برای از دست دادن الکترون در تبدیل به کاتیون در محلول است. آنها می توانند اکسیژن، کلر، آمونیاک و هیدروژن را احیا کنند. در اثر واکنش با اکسیژن هوا اکسید شده و تیره می شوند. بعلاوه واکنش با آب و تولید هیدروژن و هیدروکسید قلیایی نمی توان آنها را زیر آب نگهداری کرد. لیتیم ابتدا به صورت عنصری مجزا در آغاز قرن بیستم شناخته شده و تا ۴۰ سال پیش از نظر تجاری اهمیت زیادی نداشت. این عنصر در بین عناصر فلزی از همه سبک تر واز این نظر از آن ها متمایز است. سدیم ششمین عنصر فراوان روی زمین است و در بسیاری کانی ها یافت می شود. پتاسیم بعد از لیتیم سبک ترین فلز بوده و چگالی آن ۸۶٪ چگالی آب است دارای یک ایزوتوپ رادیو اکتیو می باشد یعنی  $^{40}K$  که با فروپاشی به ایزوتوپ آرگون  $^{40}Ar$  تبدیل می شود. نسبت این دو ایزوتوپ نشانگر عمر کانی حاوی پتاسیم است این شیوه عمر یابی به نام قدمت سنجی پتاسیم - آرگون شناخته می شود. روبیدیم از راه طیف نمایی شناخته شد. و نام آن به دو نوار سرخ برجسته در طیف آن اشاره میکند. به صورت طیفی مقدار ثابتی از ایزوتوپ رادیواکتیو خود  $^{87}Rb$  را در بر می گیرد. با فروپاشی به ایزوتوپ استرانسیم  $^{87}Sr$  تبدیل می شود [۷]. بررسی طیفی سزیم دو خط آبی روشن نزدیک به هم را نشان می دهد و به همین علت نام سزیم به معنای آبی آسمانی برای آن برگزیده می شود. بنابر تصور عام تنها فلز مایع حیوه است اما سزیم نیز که دمای ذوب آن فقط چند درجه از دمای اتاق بیشتر است در دست ذوب می شود.

فرانسیم در طبیعت به صورت محصول فروپاشی اکتینیم، البته در مقادیر اندک یافت می شود و پایدارترین ایزوتوپ آن  $^{223}\text{Fr}$  با نیمه عمر ۲۱ دقیقه می باشد [۸].

## ۲-۱ کاربرد فلزات قلیایی

فلزات قلیایی و آلیاژهای آنها در علوم و فناوری پیشرفته دارای کاربرد های زیاد می باشند. به عنوان مثال در انرژی هسته ای، الکترونیک نشری، پزشکی و دیگر زمینه ها. این فلزات به عنوان مواد کاربردی در رآکتورهای هسته ای انتخاب شده اند و برای عملکردهایی مانند گسیل دهنده یونی مناسب می باشند. به خاطر ساختار الکترونی ساده و اهمیت ویژه آنها در کاربردهای صنعتی، این فلزات به صورت گسترده به عنوان سیالات متداول برای تحقیقات استفاده می شوند. از آنها به عنوان انتقال دهنده حرارت و خنک کننده در نیروگاه های هسته ای استفاده می شود. رشد کاربرد تکنیکی این فلزات برای کاربردهای در دمای بالا (به دلیل ویژگی های فیزیکی- شیمیایی نظیر هدایت الکتریکی و حرارتی خیلی بالا، چگالی و گرانشی کوچک، دمای ذوب پایین، نقطه جوش بالا، دامنه وسیع دمایی که به صورت مایع می باشند و گرمای تبخیر زیاد) حائز اهمیت فراوان می باشند.

لیتیم کاربردهای گوناگونی یافته است، در آلیاژهایی که به سبکی وزن آن ها نیاز است به کار می رود (به عنوان مثال در قطعات هواپیما که وزن کم همراه با استحکام و سختی عوامل ضروری هستند استفاده می شود). این عنصر در صنعت شیشه، برای لعاب های شفاف سرامیک به کار می رود. همچنین در باتری ها به صورت روغن لیتیم یافت می شود [۹]. نمک لیتیم به عنوان داروی محرک در مغز انسان استفاده می شود که ممکن است برای رفع افسردگی مفید باشد. از اکسید لیتیم به عنوان نم کش استفاده می شود زیرا بلافاصله بخارهای آب را جذب می کند. اغلب لیتیم به مقادیر اندک در آب معدنی یافت می شود، آمادگی لیتیم برای اکسید شدن باعث می شود ماده احیا کننده مؤثری برای فرایند های خاص شیمیایی باشد. گسیل هسته ای صنایع هوایی در اواخر دهه ۶ شروع شد و از آن زمان لیتیم به عنوان خنک کننده در رآکتورهای هسته ای استفاده شد.

لیتیم از نظر وزنی سبک است و نقطه جوش بالایی دارد و سطح مقطع نوترون گیرندگی کوچکی دارد. با توسعه تجهیزات برای صنایع فضایی، پتاسیم، روبیدیم و سزیم کاربرد رو به رشدی پیدا کردند. برخی کاربردهای سدیم در ساخت شیشه باتری ها، به عنوان عنصری در چراغ های خیابان ها و در رآکتورهای هسته ای و پزشکی است. کلرید سدیم یک ماده معدنی ضروری برای بدن و کمبود آن موجب گرفتگی شدید عضلانی و مرگ می شود. هیدروکسید سدیم یک باز خورنده است که در تولید صابون و مواد پاک کننده استفاده می شود. از روبیدیم در چشم های الکترونیکی و انواع شیشه استفاده می کنند. سزیم در میان تمام عناصر جدول تناوبی بیشترین قلیائیت را داراست و به شدت با آب واکنش می دهد و از این لحاظ نمونه تمام عیار یک فلز قلیایی محسوب می شود [۱۰]. سزیم یکی از سه فلزی است که در دمای اتاق به صورت مایع می باشد، این عنصر بسیار فعال است در اثر تماس با پرتوهای نورانی مشتعل می شود و در تولید چشم های الکترونیکی کاربرد دارد. سزیم در ماشینهای یونی و مبدلهای گرما یونی که پتانسیل یونیزاسیون پایین آنها ارزشمند می باشد استفاده می شود. فلزات قلیایی در صنایعی که با فرآیندهایی با دمای بالا سروکار دارند به کار می روند چرا که کنترل دما به علت دامنه دمایی بالا که این فلزات در حالت مایع می باشند، به همراه فشار بخار پایین آنها و ویژگی انتقال حرارت خوبشان، آسان می شود. چرخه حرارتی و فرآیندهای شیمیایی را با استفاده از فلزات قلیایی می توان تا ۱۱۵۰ کلوین گرم یا تا دمای اتاق سرد کرد. الکترودهای مشتعل، به جای آب توسط فلزات قلیایی خنک می شوند. این کار به ویژه زمانی که امکان انفجار در اثر تماس آب با تیتانیوم وجود داشته باشد در اولویت می باشد. ویژگی های ترمودینامیکی این فلزات در حالت چگال آنها به صورت ویژه در سال های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. اگرچه خواص ترمودینامیکی این فلزات به صورت یک قاعده کلی به خوبی شناخته شده اند، ولی محدوده هایی از دما و فشار وجود دارند که داده های صحیحی تجربی برای آنها وجود ندارد. مشکلاتی که در اندازه گیری خصوصیات ترمودینامیکی این مواد وجود دارد به علت واکنش پذیری بالای آنها با ترکیباتی که در اتمسفر وجود دارد، مثل اکسیژن، بخار آب، نیتروژن و دی اکسید کربن می باشد. به دست آوردن نمونه های با خلوص بالا مشکل است و در هنگام آزمایش ممکن است به راحتی آلوده شوند.

مشکل اصلی در بررسی تئوری آنها به علت تفاوت در طبیعت نیروهای بین مولکولی در حالت مایع و حالت گازی است که خود ناشی از برهم کنش های تجمعی حتی در حالت گازی است.

### ۳-۱- مروری بر معادلات حالت

معادله حالت<sup>۱</sup> فرمولی است که ارتباط بین خصوصیات قابل اندازه گیری یک سیستم را توصیف می کند. به عبارتی دیگر متغیرهای ترمودینامیکی فشار، دما، حجم و تعداد مول ها را به هم ربط می دهد. منظور از متغیر هر ویژگی قابل اندازه گیری یک ماده است مانند فشار، حجم، دما و یا مشخصاتی که می تواند محاسبه شود و یا استنتاج شود مانند انرژی داخلی. برای سیستم هایی که در حال تعادل ترمو دینامیکی هستند یک معادله برقرار است که به آن معادله حالت می گویند. این تعادل به مقدار متغیرهای ترمودینامیکی  $T, V, P$ ،  $(X_1, \dots, X_r)$  وابسته است که  $T$  دما،  $P$  فشار،  $V$  حجم مولی و  $x_r$  کسر مولی گونه  $r$  است [۱۱]. معادلات حالت نقش مهمی در صنعت ایفا می کنند و سهم وسیعی در مطالعه تعادلات فازی سیالات و مخلوطها دارند. معادله های حالت در طراحی مهندسی شیمی نقش گسترده ای دارند. مزیت استفاده از معادلات حالت کاربرد آنها در دامنه وسیعی از دما، فشار مخلوطها در ترکیبات گوناگون از گازهای سبک گرفته تا مایعات سنگین می باشد. بسیاری از معادلات حالتی که توسط مهندسين شیمی استفاده می شوند فاقد مفاهیم مولکولی می باشند در حالیکه فشار کلی یک مجموعه از مولکولها، ناشی از قسمت های دافعه و جاذبه نیروهای بین مولکولی است. بر همین اساس معادله حالت هایی طی سالهای گذشته طراحی شده اند که مولکولها را مطابق نظریه های اختلال در مکانیک آماری بصورت کره های سخت در نظر می گیرند که بین آنها فقط نیروهای دافعه و جاذبه حاکم است.

---

<sup>۱</sup> - Equation of State

معادلات حالت قادر به محاسبه تعادل مایع- بخار<sup>۱</sup>، مایع- مایع<sup>۲</sup> و تعادل فاز سیال فوق بحرانی می باشند. اکثر معادلات حالت ممکن است بر مبنای مفاهیم فیزیکی طراحی شده باشند مانند معادله حالت واندروالس [۱۲] یا فاقد هر گونه تفسیر فیزیکی باشند. امروزه در صنعت از معادله حالت هایی استفاده می شود که حاصل تصحیحاتی روی معادله واندر والس می باشند از جمله معادله حالت پینگ - رابینسون [۱۳] که به دلیل توانایی بالا در پیش بینی تعادلات بخار- مایع<sup>۳</sup> امروزه بسیار مورد توجه است .

معادلات حالت بسیاری وجود دارند که به صورتهای مختلفی نوشته می شوند. برای یک سیستم ممکن است معادله حالت به صورت زیر نوشته شود:

$$F(T, P, V, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (1-3-1)$$

و یا اینکه معادله حالت بر حسب هر متغییری به صورت زیر بیان می شود:

$$V=V(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (1-3-2)$$

یا

$$P=P(T, V, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (1-3-3)$$

---

<sup>۱</sup> - Liquid- Vapour

<sup>۲</sup> - Liquid- Liquid

<sup>۳</sup> - Vapour-Liquid



در یک سیستم تک جزئی معادله های فوق تبدیل به معادله زیر می شود:

$$F(T, P, V_m) = 0 \quad (1-3-4)$$

معادله (1-3-4) یک سطح در فضای  $PVT$  را توصیف می کند. این سطح در فضای سه بعدی دما، فشار و حجم مولی یک نمودار مربوط به معادله حالت را نشان می دهد.

تعبیر تحلیلی دقیق برای معادله حالت یک سیستم واقعی در جملات توابع شناخته شده وجود ندارند. بنابراین در این معادلات تخمین ها برای فازهای گازی و بخار کاملاً رضایتبخش است. البته واضح است که موارد استثنا هم وجود دارد. معادله حالت و خواص انتقالی گازها و مایعات به نیروهای بین مولکولی بستگی دارند.

تئوری های مکانیک آماری وابسته به نیروهای درون مولکولی برای گازهای رقیق گسترش بسیاری یافته و برای گازهای تحت فشار نیز تا حدی کاربرد دارند. در واقع با اندازه گیری خواص ماکروسکوپی، قانون نیروی بین مولکولها قابل ارزیابی می باشد. علاوه بر این با تعیین قانون نیروی بین مولکولی امکان محاسبه معادله حالت یا خواص انتقالی هم امکانپذیر است [ ۱۴ ].

معادله حالت واندروالس [۱۲] اولین معادله برای پیش بینی تعادل مایع - بخار بود. کلازیوس<sup>۱</sup> [۱۵] حجم را در عبارت جاذبه واندروالس جایگزین کرد و یک معادله حالت سه پارامتری را به وجود آورد. سپس برتوله<sup>۲</sup> [۱۶] معادله ای با پارامتر جاذبه وابسته به دما معرفی کرد. دیتریچی<sup>۳</sup> [۱۷] و  $Beattie-Bridgeman$  [۱۸] معادله حالت برتوله را توسعه دادند و سپس معادله حالت ویرپال که معادله کامل تری بود توسعه پیدا کرد .

---

<sup>۱</sup> - Clasius  
<sup>۲</sup> - Berthelot  
<sup>۳</sup> - Dieterici  
<sup>۴</sup> - Beattie-Bridgeman

بعد ها معادله ردلیچ وانگ<sup>۱</sup> [۱۹] دقت معادله حالت واندروالس<sup>۲</sup> را با معرفی وابستگی دمایی عبارت جاذبه توسعه داد. اخیراً معادلات حالت جدیدی برای گازها، مایعات و سیالات با دقت بیشتری ارائه شده اند. یکی از این معادلات، معادله سانگ<sup>۳</sup> و میسن<sup>۴</sup> [۲۰] است که برای سیالات مولکولی به کار می رود. سپس میسن و تاو<sup>۵</sup> معادله ای را برای محاسبه پارامترهای مستقل از دما ارائه دادند که به معادله ایسم<sup>۶</sup> معروف است [۲۱].

کارناهان و استارلینگ<sup>۷</sup> [۲۲] و گوگنهایم<sup>۸</sup> [۲۳] و بابلیک<sup>۹</sup> [۲۴] برای بدست آوردن بیان دقیق دافعه جسم سخت، سخت، عبارت دافعه معادله حالت واندروالس را اصلاح کردند. همچنین تاکنون معادلات حالت کاربردی براساس برهمکنش های بین مولکولی جاذبه و دافعه ارائه شده اند. برهمکنش های جاذبه با استفاده از روش تجربی یا شبه تجربی مدل سازی می شوند ولی بر همکنش های دافعه مربوط به کره سخت هستند. در زیر به بحث مختصری راجع به معادلات حالت و توسعه تاریخی آنها می پردازیم.

#### ۴-۱ معادلات حالت برای مولکول های ساده

معادله حالت واندروالس در سال ۱۸۷۳ معرفی شد [۱۲]. این معادله اولین معادله ای بود که توانایی توجیه همزمان تعادل بخار - مایع را داشت و به صورت زیر بیان می شود:

$$Z = \frac{V_m}{(V_m - b)} - \frac{a}{RV_m T} \quad (۱-۴-۵)$$

<sup>۱</sup> - Redlich-kwong

<sup>۲</sup> - van der Waals

<sup>۳</sup> - Song

<sup>۴</sup> - Mason

<sup>۵</sup> - Tao

<sup>۶</sup> - ISM

<sup>۷</sup> - Starling, Carnahan

<sup>۸</sup> - Guggenheim

<sup>۹</sup> - Boublik

در این معادله  $Z$  فاکتور تراکم پذیری  $\left(Z = \frac{PV}{RT}\right)$ ، فشار،  $P$ ، دما،  $T$ ، حجم  $V$  و ثابت جهانی گازها است. پارامتر  $a$  معرف میزان جاذبه بین مولکوها و پارامتر  $b$  معیاری از اندازه مولکولها می باشد. پارامترهای تنظیم کننده  $a$ ،  $b$  از اعمال شرایط نقطه بحرانی بدست می آیند. اگر مولکول به صورت کره های سخت در نظر گرفته شوند، با داشتن قطر  $\sigma$ ،  $b = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3$  خواهد بود. معادله حالت واندروالس را می توان به عنوان معادله کره سخت (دافعه) بعلاوه جاذبه که از بر همکنش های بین مولکولی جاذبه و دافعه حاصل می شوند، در نظر گرفت. این معادله می تواند انتقالات فازی در فازهای مایع و بخار را توجیه کند، اما اغلب صحت کافی برای خواص بحرانی و محاسبات تعادلات فازی را ندارد [۲۵].

فاکتور تراکم پذیری بحرانی که به وسیله معادله (۵-۴-۱) برای تمامی سیالات پیش بینی شده برابر با ۰.۳۷۵ است، در حالیکه مقادیر واقعی برای هیدروکربن های مختلف از ۰/۲۴ تا ۰/۲۹ در حال تغییر است. معادله حالت واندروالس توسط افراد زیادی تصحیح و به معادلات حالت دقیق تری تبدیل شده است.

## ۵-۱۱ اصلاحاتی در معادله حالت واندروالس

### ۱-۵-۱ - بهینه سازی ترم جاذبه

تاکنون بهینه سازی های زیادی در مورد ترم جاذبه پیشنهاد شده اند. بندیکت و همکارانش [۲۶] یک معادله حالت چند پارامتری را که تحت نام بندیکت-وب-رابین ( $BWR$ ) شناخته می شود معرفی کردند:

$$Z = \gamma + \left( \frac{B \cdot RT - A \cdot \frac{C}{T^\gamma}}{RTV} \right) + \left( \frac{bRT - a}{RTV^\gamma} \right) + \quad (1-5-6)$$

$$\frac{\alpha a}{RTV^\sigma} + \left( \frac{C}{RT^\gamma V^\gamma} \right) \left( 1 + \frac{\gamma}{V^\gamma} \right) \exp\left(\frac{-\gamma}{V^\gamma}\right)$$

<sup>۱</sup> - Compressibility Factor

که در اینجا  $\gamma$  و  $\alpha$  و  $c$  و  $b$  و  $a$  و  $C$ . و  $B$ . و  $A$ . هشت پارامتر قابل تنظیم می باشند.

معادله حالت چند پارامتری  $BWR$  می تواند خواص  $PVT$  ترکیبات را بخوبی توجیه کند و توانایی کار در ناحیه فوق بحرانی را دارد.

اما این معادله دارای سه عیب کلی به شرح زیر است:

۱- پارامترها باید برای هر ترکیب، بطور جداگانه با استفاده از داده های تجربی  $PVT$  و نقاط تعادلی مایع - بخار<sup>۱</sup> ( $VLE$ ) محاسبه شوند.

۲- تعداد پارامترهای موجود در این معادله بسیارند، بنابراین در به کار بردن آن برای سایر ترکیبات مشکل خواهیم داشت.

۳- نتایج این معادله پیچیده است و به زمان طولانی برای انجام محاسبات نیاز است.

امروزه به دلیل پیشرفت های محاسباتی، عیب سوم تا حد قابل توجهی قابل برطرف شدن است اما عیوب اول و دوم همچنان باقی است.

---

<sup>۱</sup> - Vapour-Liquid-Equilibria