



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

بررسی توانایی معادلات حالت در تعیین خواص ترموفیزیکی مایعات یونی و ارایه چند تابع همبستگی برای تعیین این خواص

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

فرشته زینعلی

استاد راهنما

دکتر بیژن نجفی

استاد مشاور

دکتر یوسف غائب

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	چکیده
۲.....	فصل اول: مایعات یونی
۲.....	مقدمه
۳.....	تاریخچه مختصری از مایعات یونی
۵.....	۳-۱ استفاده از معادله حالت
۶.....	۴-۱ توابع پتانسیل
۶.....	۱-۴-۱ پتانسیل لئارد جونز
۷.....	۲-۴-۱ پتانسیل برهم کنش جفت موثر
۸.....	الف - پتانسیل جفت موثر لئارد - جونز (۱۲،۶)
۸.....	ب - پتانسیل جفت موثر (۶،۳)
۹.....	ج - پتانسیل لئارد - جونز تعمیم یافته (۱۲،۶،۳)
۹.....	۵-۱ استخراج چند معادله حالت
۹.....	۱-۵-۱ استخراج معادله حالت LIR
۱۱.....	۲-۵-۱ استخراج معادله حالت MLIR
۱۱.....	۳-۵-۱ معادله EOS(II)
۱۱.....	۴-۵-۱ معادله EOS(III)
۱۲.....	۵-۵-۱ معادله حالت GMA
۱۳.....	۶-۱ ضریب فشار حرارتی
۱۳.....	۱-۶-۱ ضریب فشار حرارتی بر اساس LIR
۱۳.....	۲-۶-۱ ضریب فشار حرارتی بر اساس MLIR
۱۴.....	۳-۶-۱ محاسبه ضریب فشار حرارتی با استفاده از معادله EOS(III)
۱۴.....	۴-۶-۱ محاسبه ضریب فشار حرارتی با استفاده از معادله GMA
۱۵.....	۷-۱ ارایه چند تابع همبستگی برای مایعات یونی
۱۵.....	۱-۷-۱ تابع همبستگی CF-1
۱۶.....	۲-۷-۱ استخراج تابع همبستگی CF-2
۱۷.....	۳-۷-۱ استخراج تابع همبستگی CF-3 ضریب فشار حرارتی
۱۷.....	۴-۷-۱ تابع همبستگی جامع CF-4
۱۹.....	فصل دوم: عدم کارایی معادلات حالت و ارائه‌ی چند تابع همبستگی برای مایعات یونی
۱۹.....	۱-۲ استفاده از معادلات حالت
۱۹.....	۱-۱-۲ معادله‌ی حالت LIR

۲۱ MLIR ۲-۱-۲ معادله حالت
۲۲ EOS(III) ۳-۱-۲ معادله
۲۳ GMA ۴-۱-۲ معادله حالت
۲۴ ۲-۲ محاسبه‌ی حجم و فشار حرارتی مایعات یونی براساس چند تابع همبستگی
۲۴ ۱-۲-۲ تابع همبستگی CF-۱
۲۶ ۲-۲-۲ تابع همبستگی CF-۲
۲۹ ۳-۲-۲ تابع همبستگی CF-۳
۳۱ ۴-۲-۲ تابع همبستگی CF-۴
۳۵ ۳-۲ مقایسه توانایی معادلات حالت و تابع همبستگی CF-4
۳۸ فصل سوم: نتیجه گیری
۳۸ ۱-۳ کاربرد معادله‌های حالت در مایعات یونی
۳۹ ۲-۳ ارائه‌ی چند تابع همبستگی جهت مایعات یونی
۳۹ ۱-۲-۳ تابع همبستگی CF-1
۳۹ ۲-۲-۳ تابع همبستگی CF-۲
۴۰ ۳-۲-۳ تابع همبستگی CF-۳ ضریب فشارحرارتی
۴۰ ۴-۲-۳ تابع همبستگی جامع CF-۴ (pVT CF)
۴۱ آینده نگری
۴۲ ضمیمه‌ی ۱ مایعات یونی استفاده شده در این پایان نامه
۴۳ ضمیمه ی ۲: استفاده از معادلات حالت
۵۰ ضمیمه‌ی ۳: استفاده از توابع همبستگی
۶۳ منابع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۰	جدول ۱-۲ بررسی صحت معادله حالت LIR در تعیین Z برای مایعات یونی
۲۱	جدول ۲-۲ بررسی صحت معادله حالت MLIR در تعیین Z ، α ، β و فشار حرارتی برای مایعات یونی
۲۲	جدول ۳-۲ بررسی صحت معادله حالت EOS(III) در تعیین Z ، α ، β و فشار حرارتی برای مایعات یونی
۲۳	جدول ۴-۲ بررسی صحت معادله حالت GMA در تعیین Z ، α ، β و فشار حرارتی برای مایعات یونی
۲۴	جدول ۵-۲ بررسی صحت تابع همبستگی CF-1 در تعیین حجم مایعات یونی
۲۷	جدول ۶-۲ بررسی توانایی تابع همبستگی CF-2 در تعیین حجم مایعات یونی
۲۹	جدول ۷-۲ بررسی توانایی تابع همبستگی CF-3 در تعیین فشار حرارتی مایعات یونی
۳۲	جدول ۸-۲ بررسی توانایی تابع همبستگی CF-4 در تعیین حجم و فشار حرارتی مایعات یونی
۴۲	جدول ضمیمه ی ۱: نام و جرم مولی مایعات یونی

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) ساختار کاتون ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم.....	۴.....
شکل (۲-۱) نمودار پتانسیل لنارد جونز.....	۷.....
شکل (۱-۲) نمودار حجم بر حسب فشار برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله CF-1.....	۲۵.....
شکل (۲-۲) نمودار حجم بر حسب فشار برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله F-2.....	۲۸.....
شکل (۳-۲) نمودار ضریب فشار حرارتی بر حسب فشار برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله CF-3.....	۳۰.....
شکل (۴-۲) نمودار حجم بر حسب فشار برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله CF-4.....	۳۳.....
شکل (۵-۲) نمودار ضریب فشار حرارتی بر حسب فشار برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله CF-4.....	۳۴.....
شکل (۶-۲) در صد خطای حاصله از محاسبه ی ضریب تراکم پذیری با استفاده از چند معادله حالت و تابع همبستگی CF-4.....	۳۶.....
شکل (۷-۲) در صد خطای حاصله از محاسبه ی ضریب فشار حرارتی با استفاده از چند معادله حالت و تابع همبستگی CF-4.....	۳۷.....
شکل ضمیمه ۱- نمودار خطای نسبی Z بر حسب دما برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$ با استفاده از چند معادله حالت.....	۴۴.....
شکل ضمیمه ۲- نمودار خطای نسبی Z بر حسب دما برای $C_2mim(BF_4)$ و $C_8mim(NTf_2)$ با استفاده از چند معادله حالت.....	۴۵.....
شکل ضمیمه ۳- نمودار خطای نسبی Z بر حسب دما برای $emim(BF_4)$ و $hmim(BF_4)$ با استفاده از چند معادله حالت.....	۴۶.....
شکل ضمیمه ۴- نمودار خطای نسبی Z بر حسب دما برای $hmim(PF_6)$ و $omim(PF_6)$ با استفاده از چند معادله حالت.....	۴۷.....
شکل ضمیمه ۵- نمودار خطای نسبی TP بر حسب دما برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$ با استفاده از چند معادله حالت.....	۴۸.....
شکل ضمیمه ۶- نمودار خطای نسبی TP بر حسب دما برای $C_2mim(BF_4)$ و $C_8mim(NTf_2)$ با استفاده از چند معادله حالت.....	۴۹.....
شکل ضمیمه ۷- نمودار حجم بر حسب فشار برای $C_2mim(BF_4)$ و $C_8mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله CF-1.....	۵۱.....
شکل ضمیمه ۸- نمودار حجم بر حسب فشار برای $emim(BF_4)$ و $hmim(BF_4)$ با استفاده از معادله CF-1.....	۵۲.....
شکل ضمیمه ۹- نمودار حجم بر حسب فشار برای $hmim(PF_6)$ و $omim(PF_6)$ با استفاده از معادله CF-1.....	۵۳.....
شکل ضمیمه ۱۰- نمودار حجم بر حسب فشار برای $C_2mim(BF_4)$ و $C_8mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله CF-2.....	۵۴.....
شکل ضمیمه ۱۱- نمودار حجم بر حسب فشار برای $emim(BF_4)$ و $hmim(BF_4)$ با استفاده از معادله CF-2.....	۵۵.....
شکل ضمیمه ۱۲- نمودار حجم بر حسب فشار برای $hmim(PF_6)$ و $omim(PF_6)$ با استفاده از معادله CF-2.....	۵۶.....
شکل ضمیمه ۱۳- نمودار ضریب فشار حرارتی بر حسب فشار برای $C_2mim(BF_4)$ و $C_8mim(NTf_2)$ با استفاده از CF-3.....	۵۷.....
شکل ضمیمه ۱۴- نمودار حجم بر حسب فشار برای $C_2mim(BF_4)$ و $C_8mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله CF-4.....	۵۸.....
شکل ضمیمه ۱۵- نمودار ضریب فشار حرارتی بر حسب فشار برای $C_2mim(BF_4)$ و $C_8mim(NTf_2)$ با استفاده از معادله.....	۵۹.....
شکل ضمیمه ۱۶- نمودار $(Z-1)V^2$ بر حسب ρ^2 برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$
شکل ضمیمه ۱۷- نمودار $(2Z-1)V^3$ بر حسب ρ برای $C_2mim(NTf_2)$ و $C_7mim(NTf_2)$	۶۲.....

چکیده

در این پایان نامه در ابتدا نشان داده میشود که معادلات حالت LIR ، LIR اصلاح شده، EOS(III) و GMA قادر به پیش بینی خواص فیزیکی مایعات یونی نمیشوند و دلیل آن وابسته بودن تمام این معادلات حالت به پتانسیل لنارد-جونز می باشد که پتانسیل مناسبی برای مایعات یونی که متشکل از یک آنیون و کاتیون است نمی باشد. به عبارت دیگر نیروهای بین ملکولی غالب در مایعات یونی نیروهای الکترواستاتیکی می باشد نه از نوع لنارد-جونز. محاسبات انجام شده بر اساس این معادلات حالت بیانگر آنست که اختلاف بین مقادیر تجربی و محاسبه شده خصوصا در فشارهای آزمایشگاهی متداول (0.1 MPa) بسیار زیاد می باشد. بطور کلی این معادلات حالت در محاسبه خواص ترموفیزیکی مایعات یونی در نواحی با $Z \ll 1$ دارای خطای بسیار زیاد می باشد.

بر این اساس در این پایان نامه چهار تابع همبستگی استخراج گردیده که دو تابع همبستگی فقط قادر به پیش بینی دقیق حجم، تابع همبستگی سوم ضریب فشار حرارتی و بالاخره تابع همبستگی چهارم (CF-4) قادر به محاسبه دقیق حجم و ضریب فشار حرارتی مایعات یونی از فشارهای بسیار کم تا فشارهای بسیار زیاد است. از خصوصیات جالب تابع همبستگی CF-4 محاسبه‌ی هر دو کمیت حجم و ضریب فشار حرارتی است تا آنجایی که بررسی های ما نشان داده است بقیه‌ی توابع همبستگی موجود در منابع علمی فقط قادر به محاسبه‌ی یکی از این کمیت‌هاست. در این پایان نامه تابع همبستگی CF-4 برای محاسبه‌ی ضریب تراکم پذیری و فشار حرارتی توصیه می شود.

در این پایان نامه ضرایب توابع همبستگی ۵ مایع یونی بدست آمده و با مقادیر تجربی مقایسه گردیده است خطای حاصله در پیش بینی ضریب تراکم پذیری حدود ۰/۱ درصد و ضریب فشار حرارتی حدود ۰/۲ درصد است. با در دسترس بودن تعداد محدودی داده های دو کمیت فوق می توان توابع مشابهی برای سایر مایعات یونی بدست آورد که در کلیه‌ی محدوده‌ای که از داده‌های تجربی برای بدست آوردن تابع همبستگی استفاده شده است جوابهای دقیقی ارائه نماید.

واژه های کلیدی: معادله حالت ، فاکتور تراکم پذیری ، جفت پتانسیل موثر ، مایعات یونی، فشار حرارتی، تابع همبستگی PVT

فصل اول

مایعات یونی

۱-۱ مقدمه

مایعات یونی نوعی از نمک های آلی هستند که در محدوده‌ی بسیار وسیع دمایی (معمولاً از پایین تر از دمای اتاق تا دمای بالاتر از 400°C) به صورت مایع هستند. علاوه بر مایع بودن در محدوده‌ی وسیع دمایی، مایعات یونی توانایی انحلال هر دو دسته مواد قطبی و غیرقطبی را دارند و شاید مهم تر از همه اینکه این ترکیبات به خاطر جرم زیاد و بالا بودن نقطه ی جوش آنها فشار بخار ناچیزی داشته و بنابراین استفاده از آنها با تبخیر ناخواسته همراه نیست. با کشف مایعات یونی انقلابی سبز در دنیای شیمی اتفاق افتاد و مسیرهای مطلوب جدیدی برای انجام فرایندهای شیمیایی حاصل شدند [۱-۵]. مایعات یونی در دمای اتاق دسته ای از مواد یونی هستند که در بیش از یک دهه‌ی اخیر به عنوان جایگزین مناسب برای حلال های فرار و سمی آلی مورد توجه قرار گرفته اند [۲]. امروزه دامنه کاربردی مایعات یونی در دنیای شیمی بسیار وسیع و متنوع است. از مایعات یونی نه فقط به عنوان حلال سبز برای انجام واکنش های شیمیایی، بلکه به عنوان کاتالیست برای افزایش سرعت، گزینش پذیری و بالا بردن بازده واکنش های شیمیایی و بهینه کردن فرآیند ها جهت کاهش اثرات مخرب زیست محیطی استفاده می شود. از ویژگی های مهم مایعات یونی تنوع قابل توجه خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی می باشد. با انتخاب هدفمند نوع کاتیون و آنیون سازنده‌ی مایعات یونی، خواص فیزیکی و شیمیایی آنها در محدوده ای وسیع قابل تنظیم می باشد [۶ و ۷]. بنابراین می توان برای یک کاربرد ویژه مایع یونی مناسبی را طراحی و بهینه نمود. از این رو گستره‌ی خواص فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی بسیار وسیع تر از حلال های آلی می باشد. امروزه در صنایع شیمیایی حدود ۶۰۰ حلال مولکولی مورد استفاده قرار می گیرد، در حالی که تعداد مایعات یونی قابل طراحی تا 10^{18} تخمین زده می شود و دست کم تهیه یک میلیون مایع یونی ساده در آزمایشگاه دور از دسترس نیست [۷ و ۸]. علاوه بر فشار بخار پایین که مایعات یونی را به عنوان جایگزین های سبز مناسب به جای حلال

های فرار آلی مطرح نموده است؛ خواصی چون نقطه ذوب پایین، محدوده‌ی وسیع کارایی در فاز مایع (به طور نوعی از -40°C تا 250°C)، پایداری گرمایی زیاد [۹]، اشتعال ناپذیری، قابلیت انحلال گسترده‌ی وسیعی از مواد، هدایت یونی بالا [۱۰]، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل توجه و خصوصیات کاتالیستی ویژه به همراه قابلیت تنظیم پذیر بودن این خواص، باعث استفاده روزافزون از مایعات یونی در عرصه‌های مختلف تحقیقاتی و کاربردی شده است.

بسیاری از فرآیندهای شیمیایی تنها در حضور حلال امکان‌پذیر می‌باشد، انتخاب حلال مناسب و سازگار با محیط زیست یکی از مهمترین عوامل تأثیر گذار در انجام مطلوب فرآیندهای شیمیایی و از اصول اصلی شیمی سبز به شمار می‌رود. بیشتر حلال‌های آلی مورد استفاده در واکنش‌های شیمیایی (مثل بنزن، تولوئن، دی کلرومتان، تتراکلرید کربن، کلروفرم و استون) فرار، سمی، و آلاینده‌ی محیط زیست و اتمسفر هستند. سالیانه میلیون‌ها تن از حلال‌های آلی در پسماند‌های شیمیایی وارد شده و یا در طی واکنش‌های شیمیایی تبخیر شده و اثرات مخربی بر محیط زیست و اتمسفر بر جای می‌گذارند.

۱-۲ تاریخچه مختصری از مایعات یونی

در سال ۱۹۱۴ والدن^۱ سنتز مایع یونی اتیل آمونیم نیترات، $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$ ، با نقطه‌ی ذوب 12°C را با انجام واکنش بین اتیل آمین و اسید نیتریک غلیظ گزارش کرد [۱۱]. سپس در سال ۱۹۴۸ هارلی^۲ و ویر^۳ در اثر گرم کردن مخلوط ۱- اتیل پیریدینیم کلرید با آلومینیم کلرید نخستین مایع یونی بر پایه کلروآلومینات را ساختند [۱۲]. در دهه‌های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰، استرویوانگ^۴ و همکاران [۱۳-۱۴]، و همچنین هاسی^۵ و همکاران [۱۵] تحقیقات وسیعی بر روی مایعات یونی در دمای اتاق متشکل از کلرید‌های آلی و آلومینیم کلرید انجام دادند و اولین مقاله جامع مروری^۶ درباره مایعات یونی در دمای اتاق توسط هاسی در سال ۱۹۸۳ نوشته شد [۱۶]. در اواسط دهه‌ی ۱۹۸۰ استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال در سنتزهای آلی مورد توجه قرار گرفت [۱۷].

طبیعت نمگیر^۷ و جذب‌کننده رطوبت مایعات یونی بر پایه آلومینیم کلرید باعث تأخیر در پیشرفت این دسته از مایعات یونی در زمینه‌های کاربردی مختلف شد و سنتز آنها را نیز به دلیل کارکردن در محیط گاز بی‌اثر محدود نمود. بنابراین با گذشت زمان سنتز مایعات یونی پایدار در حضور هوا و رطوبت مورد توجه واقع شد. در سال ۱۹۹۲ ویلکس^۸ و زاوروتکو^۹ اولین مایعات یونی پایدار در مقابل هوا و رطوبت را بر پایه کاتیون ۱- اتیل -۳- متیل ایمیدازولیم، $[\text{emim}]^+$ ، همراه با آنیونهای هگزا فلئوئوروفسفات، $[\text{PF}_6]^-$ ، و تترا فلئوئورو بورات، $[\text{BF}_4]^-$ ، گزارش کردند [۱]. برای سنتز و نگه‌داری این مایعات یونی نیازی به وجود محیط اتمسفری یک گاز بی‌اثر نیست و معمولاً این دسته از

¹ Walden

² Hurley

³ Weir

⁴ Osteryoung

⁵ Hussey

⁶ Review

⁷ Hygroscopic

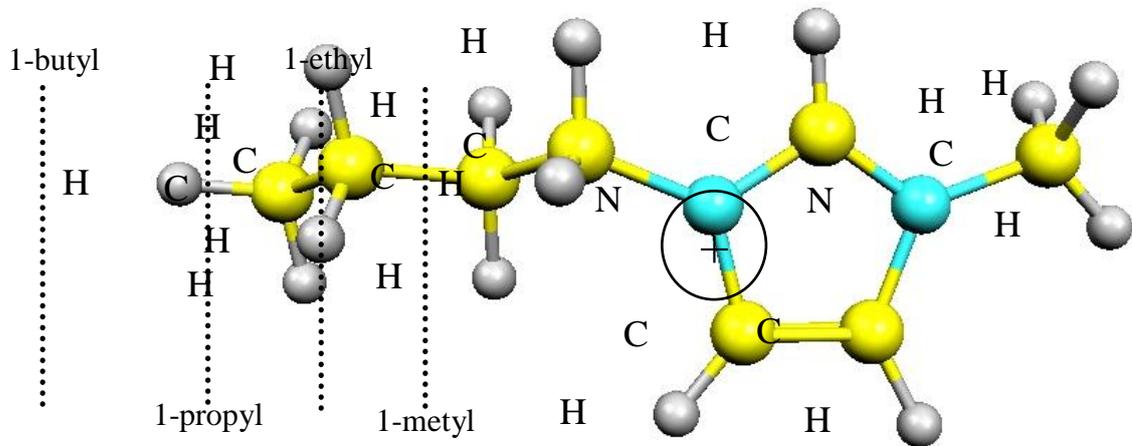
⁸ Wilkes

⁹ Zaworotko

مایعات یونی در برابر آب حساس نیستند؛ هر چند ممکن است که جذب رطوبت در زمان طولانی باعث تغییر در خواص فیزیکی یا شیمیایی آنها شود. بنابراین در گام بعدی مایعات یونی بر پایه آنیون‌هایی با خصلت آبرگریزی^۱ بالاتر مثل تری فلئورومتان سولفونات، $[CF_3SO_3]^-$ ، و بیس- (تری فلئورومتان سولفونیل) ایمید، $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ یا $[NTf_2]^-$ ، سنتز شدند [۱۸-۲۰]. در حال حاضر این مایعات یونی نه فقط به خاطر واکنش پذیری کم آنها با آب، بلکه به خاطر پایداری در دامنه‌ی وسیع پتانسیل الکتروشیمیایی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. از حدود سال ۲۰۰۵ تا به امروز نیز توجه زیادی به سنتز و مطالعه‌ی مایعات یونی بر پایه آمینواسیدها معطوف شده است [۲۱-۲۴]. حضور گونه آمینو اسیدی باعث تقویت طبیعت سبز و سازگاری بیشتر با محیط زنده در این دسته از مایعات یونی شده است. از طرفی خواص شیمیایی و فیزیکی این دسته از ترکیبات به طور چشمگیری تحت تأثیر نوع آمینو اسید انتخابی قرار می‌گیرد.

از مهمترین کاتیون‌های مایعات یونی می‌توان از سری کاتیون‌های ایمیدازولیوم، ۱-الکیل-۳-متیل-ایمیدازولیوم، $[C_nmim]$ ، را نام برد (شکل ۱-۱). از طرف دیگر آنیون بیس- (تری فلورو متیل سولفونیل) ایمید، $[NTf_2]^-$ ، به خاطر پایداری در مقابل رطوبت، هوا و دماهای بسیار بالا در سالهای اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

فرمول شیمیایی آنیون $[NTf_2]^-$ به صورت $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ است که بیس- (تری فلئورومتیل سولفونیل) ایمید، یا بیس- تریفنیل ایمید، نامیده می‌شود.



شکل (۱-۱) اسکلت کلی ساختار کاتیون ۱-الکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم. در اینجا کاتیون ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم $[bmim]^+$ نشان داده شده است.

خواص ترموفیزیکی به خواصی گفته می‌شود که با دما تغییر کند و یکی از شاخه‌های مهم تحقیقات شیمی فیزیکی اندازه‌گیری و یا محاسبه این خواص می‌باشد. در ادامه به محاسبه دو کمیت مهم ترموفیزیکی (حجم و یا ضریب تراکم پذیری و ضریب فشار حرارتی) مایعات یونی پرداخته می‌شود. یکی از روشهای بررسی خواص ترموفیزیکی مایعات یونی استفاده از معادلات حالت است که در ادامه به بررسی معادلات حالت مایعات یونی پرداخته می‌شود.

^۱hydrophobic

۱-۳ استفاده از معادله حالت

معادله‌ی حالت در ترمودینامیک معادله‌ای است که بیان می‌کند چه رابطه‌ی ریاضی بین حجم، فشار، دما و تعداد مول‌های یک سیال وجود دارد. به عبارت دقیقتر، یک معادله حالت معادله‌ای ترمودینامیکی است که حالات مختلف ماده را در وضعیت‌های فیزیکی گوناگون توصیف می‌کند. یک سیال با اندازه‌گیری سه کمیت حجم، فشار و دمای گاز توصیف می‌شود، به این کمیت‌ها که به مشخصات کلی یا خواص قابل اندازه‌گیری شونده سیستم مربوط می‌شود کمیت‌های ماکروسکوپی یا متغیرهای ترمودینامیکی می‌گویند. از آنجا که معادله حالت ارتباط بین خواص ماکروسکوپی و تابع پتانسیل بین مولکولی یک سیستم را به خوبی بیان می‌کند با اندازه‌گیری خواص ماکروسکوپی، می‌توان به قوانین حاکم بر نیروهای بین مولکولی پی‌برد و با استناد به آن، معادله حالت را معرفی نمود [۲۸].

معادلات حالت به سه دسته معادلات حالت تجربی، نظری و نیمه تجربی دسته‌بندی می‌گردند:

الف- معادله حالت‌های تجربی:

این معادله‌ها برای تعداد محدودی از سیالات و در محدوده‌ای از شرایط ترمودینامیکی که پارامترهای معادله در آن تعریف شده‌اند صادق هستند و معمولاً دارای تعداد زیادی پارامتر می‌باشد که اکثر این پارامترها معمولاً مفهوم فیزیکی ندارند و از تطابق با داده‌های تجربی به دست آمده‌اند.

ب- معادله حالت‌های نظری:

این معادله‌ها از ترمودینامیک آماری بدست می‌آیند. مانند معادله‌ی حالت وان در والس که از نظریه‌ی اختلال در مکانیک آماری بدست می‌آید و پارامترهای آن دارای مفاهیم فیزیکی هستند. پارامترها در این معادله‌ها وابسته به نوع ماده‌اند.

ج- معادله حالت‌های نیمه تجربی:

از ترکیب معادله حالت‌های تجربی و نظری حاصل می‌شوند، هرچند این دسته بندی تا حد زیادی سلیقه‌ای می‌باشد، مثلاً معادله حالت ویریال می‌تواند یک معادله حالت تجربی منظور شود، مشروط بر آنکه به عنوان یک سری توانی بر حسب چگالی با ضرایبی که از انطباق با داده‌های تجربی حاصل شده در نظر گرفته شود، ولی اگر ضرایب آن از مکانیک آماری محاسبه شده باشد به عنوان یک معادله نظری محسوب می‌شود [۳].

هنگامی که گازها بسیار رقیق‌اند، معادله‌ی حالت آن‌ها ساده و مستقل از نوع گاز است؛ در این حالت گاز از معادله‌ی حالت گاز ایده آل پیروی می‌کند. اما معادله‌ی حالت یک سیستم در حالت کلی پیچیده است. برای سیالات معادله‌های حالت زیادی معرفی شده است که به عنوان مثال می‌توان قاعده همدمای خطی LIR EOS [۲۵] و همچنین معادله‌ی حالت EOS(III) که در سال ۲۰۰۹ توسط پارسا و همکاران ارائه شد را نامبرد [۲۶].

نظر به اینکه تاکنون معادلات حالت مختص مایعات یونی بدست نیامده است از معادلات حالت سیالات معمولی (غیر مایعات یونی) در محاسبه‌ی خواص ترموفیزیکی مایعات یونی استفاده می‌شود [۳۲]. از دیدگاه شیمی فیزیکی ذکر چند نکته در این مورد ضروری است:

۱- ارائه‌ی یک معادله‌ی حالت جهت مایعات یونی پیچیده تر از معادله‌ی حالت سیالات ساده‌ای مانند آرگون است. در مایعات یونی هر دو سهم جاذبه و دافعه نقش بازی می‌کنند و نمی‌توان سهم یکی را غالب بر دیگری دانست (مانند فلزات قلیایی در دماهای بالا که شاخه‌ی دافعه نقش اصلی را دارد). اگر مولکول‌های یک مایع یونی را در دماهای کم و متوسط بتوان بصورت خوشه (کلاستر) و در نتیجه یک مایع ساده در نظر گرفت، این وضعیت در دماهای بالا بخاطر افزایش تحرک مولکول‌ها از بین رفته و مایع شامل کاتیونها و آنیونها بوده و نمی‌توان آن را مانند یک سیال معمولی شامل یک نوع ماده در نظر گرفت.

۲- بررسی‌های ساختاری مایعات یونی نشان می‌دهد که حتی در دمای اتاق هم درجه یونی بودن این مایعات متفاوت بوده و بنابراین تابعیت آنها از معادله حالت بستگی به میزان یونی بودن آنها دارد. با بررسی فشار بخار از لحاظ تجربی و با محاسبات نظری می‌توان میزان یونی بودن را تشخیص داد و سپس قضاوت نمود که آیا می‌توان معادله حالت سیالات معمولی را برای آنها بکار برد یا نه.

۳- متاسفانه داده‌های تجربی *PVT* زیادی در مورد سیالات یونی وجود ندارد، گرچه می‌توان این داده‌ها را در محدوده‌ی دمایی وسیع بدست آورد ولی داده‌های موجود بیشتر در محدوده‌ی فشار اتمسفری است. در نتیجه ارزیابی صحت معادله‌ی حالت نمی‌تواند دقیق باشد. استفاده از داده‌های فشار بالا حاصل از شبیه‌سازی شاید بتواند یکی از راه حل‌ها باشد.

در سالهای ۲۰۰۰ به بعد از معادلات حالت سیالات معمولی (مانند آرگون) استفاده شده و خواص ترموفیزیکی مایعات یونی محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه و ادعا گردیده است که این معادلات قادر به محاسبه دقیق خواص مایعات یونی می‌باشد. یکی از اهداف این پایان‌نامه تعیین محدوده‌ی فشار و دمایی می‌باشد که می‌توان از این معادلات حالت استفاده نمود [۳۲].

نظر به اینکه معادلات حالت سیالات بر اساس توابع پتانسیل استخراج شده‌اند در ادامه به طور اختصار توابع پتانسیل معرفی می‌شود و سپس نشان داده می‌شود که چگونه با استفاده از این توابع می‌توان به معادله حالت سیال رسید.

۱-۴ توابع پتانسیل

بدلیل وابسته بودن معادله‌های حالت به توابع پتانسیل، در ادامه توضیح مختصری در مورد توابع پتانسیل و نیروهای بین مولکولی آورده می‌شود.

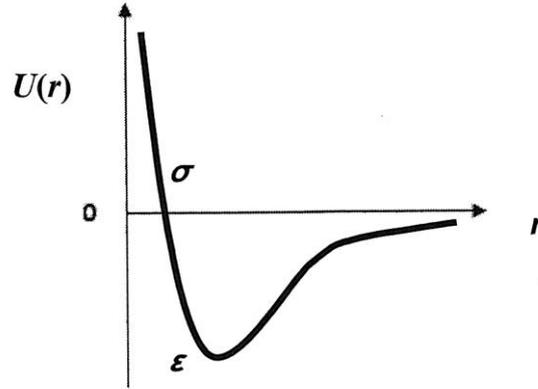
نیروهای بین مولکولی

افرادی که در زمینه نیروهای بین مولکولی کار می‌کنند، ابتدا یک فرم پتانسیل بین مولکولی معرفی می‌کنند، به طوری که این فرم هم تابع فاصله بین دو مولکول و هم تابع جهت‌گیری دو مولکول باشد. سپس از این فرم پتانسیلی، برای استخراج خواص ماکروسکوپی ماده‌ی تشکیل شده از این مولکول‌ها استفاده می‌کنند و خواص به‌دست آمده را با خواص تجربی مقایسه می‌کنند. اگر بین مقادیر به‌دست آمده از تابع پتانسیل و مقادیر تجربی برای یک خاصیت فیزیکی سازگاری وجود داشت، این سازگاری می‌تواند تأییدی بر صحت تابع پتانسیل باشد. از متداول‌ترین فرم‌های پتانسیلی می‌توان پتانسیل لnard-جونز و پتانسیل برهم‌کنش جفت موثر^۱ را نام برد [۲۷].

۱-۴-۱ پتانسیل لnard جونز

پتانسیل لnard-جونز یک پتانسیل تقریبی برای توصیف برهم‌کنش میان دو ذره (اتم یا مولکول) است که در فاصله‌های دور نیروهای جذبی و در فاصله‌های نزدیک نیروهای دافعه دارند. نیروهای جذبی معمولاً نیروهای واندروالسی و نیروهای دافعه نیروهای رانش ناشی از هم‌پوشانی ابر الکترونی دو ذره است (نیروهای پائولی که از اصل طرد پائولی می‌آید).

^۱effective pair potential



شکل ۱-۲ نمودار پتانسیل لنارد جونز

رابطه ی ریاضی این پتانسیل به شکل زیر است :

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-1)$$

در این رابطه ϵ نشان گر عمق چاه پتانسیل است و σ فاصله ای است که در آن پتانسیل صفر می شود. این پارامترها را معمولاً با برازش داده های آزمایشگاهی تعیین می کنند یا از محاسبات دقیق شیمی کوانتومی به دست می آورند. پتانسیل فوق را پتانسیل لنارد-جونز (۶، ۱۲) می نامند. پتانسیل لنارد جونز به خاطر سادگی اش اغلب برای مدل سازی خواص گازها و مولکول ها به کار می رود و تقریب خوبی به ویژه برای گازهای نجیب است. این پتانسیل برای بر هم کنش های بین دو مولکول تا حدی جوابگو بوده ولی برای سیستم های چگال به خاطر تعدد بر هم کنش های بین مولکولی دارای کارایی موثر نیست و به این دلیل مفهوم پتانسیل برهم کنش جفت موثر معرفی شده است [۲۸].

۱-۴-۲ پتانسیل برهم کنش جفت موثر

در اغلب بررسی های مکانیک آماری ، فرض می شود که نیروی بین یک جفت مولکول تحت تاثیر حضور مولکول های مجاور و محیط اطراف قرار نمی گیرند، اما این موضوع یک تقریب و یک دیدگاه واقعی نیست . در سیستم های واقعی هیچ دو ذره ای را نمی توان یافت که فقط نسبت به یکدیگر و بصورت منزوی اثر گذار باشند و تحت تاثیر سایر ذرات در محیط اطراف قرار نگیرند. در واقع میدان ناشی از ذراتی که در محیط اطراف و همسایگی یک مولکول قرار دارند بر روی توزیع ابر الکترونی آن مولکول تاثیر گذاشته و باعث قطبش و تغییر آرایش ابر الکترونی می شوند. همین عوامل باعث می شود پتانسیل بین دو ذره در محیط واقعی با پتانسیل دو ذره منزوی تفاوت چشمگیری داشته باشد و به این ترتیب پتانسیل جدیدی موسوم به پتانسیل برهم کنش جفت موثر معرفی می شود.

انرژی پتانسیل پیکربندی^۱ سیستم با استفاده از این پتانسیل برهم کنش جفت موثر و جمع آن برای تمام نزدیک ترین همسایه‌ها محاسبه می‌شود. با یک تقریب خوب می‌توان شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت موثر در سیال چگال را با شکل ریاضی تابع پتانسیل جفت منزوی مشابه فرض کرد. [۲۸]

الف - پتانسیل جفت موثر لنارد - جونز (۱۲،۶)

سیالات چگال بر خلاف پیچیدگی آن‌ها در سطح مولکولی از قاعده بندی‌های متعددی پیروی می‌کنند. این قاعده بندی‌ها این باور را ایجاد می‌کند که بتوان یک تابع پتانسیل کامل و جامع برای آن‌ها معرفی کرد که توانایی توجیه و پیش‌بینی بسیاری از خواص ترمودینامیکی را با دقت بالایی داشته باشد.

مشخص شده است که سیالات چگالی که ذرات آن‌ها به شکل کروی ساده و بدون چگالی بار نایکنواخت (غیر یونی و غیر فلزی) می‌باشند، پتانسیل برهم کنش جفت موثر آنها بصورت $\left(\frac{C_{12}}{\bar{r}^{12}} - \frac{C_6}{\bar{r}^6}\right)$ و انرژی پیکربندی کل به طور کیفی از تابع زیر پیروی می‌کند [۲۵].

$$U = \frac{N}{2} Z(\rho) \left(\frac{C_{12}}{\bar{r}^{12}} - \frac{C_6}{\bar{r}^6} \right) \quad (۲-۱)$$

$Z(\rho)$ تعداد متوسط نزدیک‌ترین همسایه‌ها (معمولاً متناسب با ρ گرفته می‌شود)، \bar{r} فاصله‌ی متوسط بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها و C_6 و C_{12} اعداد ثابتی هستند. به هر حال در بعضی از انواع سیال‌های چگال پتانسیل لنارد - جونز (۱۲،۶) کاربرد خود را از دست می‌دهد.

ب - پتانسیل جفت موثر (۶،۳)

در بعضی از انواع سیال‌ها که ذرات آن‌ها بصورت یونی یا فلزی می‌باشند (به ویژه مایع سزیم) و همچنین در محدوده ای از چگالی که انتقال فاز فلز- نافلز رخ می‌دهد خواص ترمودینامیکی و معادله حالت منتج از پتانسیل لنارد - جونز (۱۲،۶) برای آن‌ها کاربرد ندارد و پیش‌بینی‌های دقیقی ارائه نمی‌دهد. در حقیقت در این سیال‌ها برهم کنش‌های کولنی قابل توجهی بروز می‌کند که باعث یک برهم کنش جاذبه بلند برد می‌شود [۳۰].

در واقع این برهم کنش بلند برد در فاصله‌های نسبتاً دورتری هم سهم مهمی دارد که باید به حساب آورده شود. انرژی الکتروستاتیک برهم کنش دو مولکول که چگالی الکترونی نامتقارنی بر روی آن‌ها توزیع شده، از نوع برهم کنش بین گشتاورهای دو قطبی دو مولکول است که با \bar{r}^{-3} متناسب می‌باشد بطوری که سهم این برهم‌کنش‌ها در انرژی، منفی است [۳۰].

قطعی و بهادری پتانسیل جفت موثر (۶،۳) را بصورت $\left(\frac{C_6}{\bar{r}^6} - \frac{C_3}{\bar{r}^3}\right)$ گزارش دادند و انرژی پیکربندی کل را در سال ۲۰۰۱ معرفی کردند که بسیاری از خواص سیستم‌های چگال یونی و فلزی را که در آن‌ها جاذبه بلند برد نقش پررنگی دارد به خوبی پیش‌بینی می‌کند و بصورت رابطه زیر نوشته می‌شود. (C_3 و C_6 اعداد ثابتی هستند).

$$U = \frac{N}{2} Z(\rho) \left(\frac{C_6}{\bar{r}^6} - \frac{C_3}{\bar{r}^3} \right) \quad (۳-۱)$$

^۱configurational

ج - پتانسیل لنارد - جونز تعمیم یافته (۳،۶،۱۲)

پیشنهاد حداقل دو تابع پتانسیل جفت موثر برای سیستم های مختلف دلالت بر این دارد که توابع معرفی شده عمومیت ندارد. به ویژه معلوم شده است که سیال و جامد ساده ای مثل نئون و مواد دیگر در محدوده وسیعی از چگالی از هیچکدام از این پتانسیل ها پیروی نمی کند و این تابع پتانسیل رفتار معادله حالت را پیش بینی نمی کند. در یک سیال واقعی بر هم کنش دوقطبی - دو قطبی اعم از دوقطبی دائمی و القائی و همچنین بر هم کنش های واندروالسی و سایر بر هم کنش ها حضور دارد، بطوریکه در سیال های مختلف سهم هر کدام متفاوت است. مثلاً در آرگون سهم بر هم کنش های دو قطبی القائی ناچیز و سهم واندروالسی پررنگ تر می شود و یا در سیالی مثل مونوکسید کربن سهم بر هم کنش های دو قطبی چشمگیرتر می شود.

پارساfer و همکاران در سال ۲۰۰۹ از بررسی هایی که بر روی داده های تجربی و شبیه سازی انجام دادند، پتانسیل لنارد جونز تعمیم یافته (۳،۶،۱۲) را به عنوان یک تابع پتانسیل جفت موثر عام بصورت $\left(\frac{C_{12}(T)}{\bar{r}^{12}} + \frac{C_6(T)}{\bar{r}^6} + \frac{C_3(T)}{\bar{r}^3}\right)$ و انرژی پیکربندی کل را بصورت زیر معرفی کردند [۲۶].

$$U = \frac{N}{2} Z \left(\frac{C_{12}(T)}{\bar{r}^{12}} + \frac{C_6(T)}{\bar{r}^6} + \frac{C_3(T)}{\bar{r}^3} \right) \quad (۴-۱)$$

همانگونه که قبلاً گفته شد، بر اساس شناسایی قواعد حاکم بر سیالات چگال می توان به معادله حالت هایی رسید، که یکی از آن ها قاعده همدمای خطی موسوم به LIR است [۲۵] که در ادامه به استخراج این معادله حالت پرداخته می شود.

۱-۵-۱ استخراج چند معادله حالت

در ادامه به استخراج چند معادله حالت متداول می پردازیم:

۱-۵-۱-۱ استخراج معادله حالت LIR

بر اساس ترمودینامیک کلاسیک، ارتباط دقیق فشار و فشار داخلی سیستم به قرار زیر است:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (۵-۱)$$

که $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho$ فشار حرارتی و $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ فشار داخلی نامیده می شود. به عنوان مثال، برای سیالی که از معادله حالت وان دروالس تابعیت کند، فشار حرارتی $RT / (V_m - b)$ و فشار داخلی a / V_m^2 است. فشار حرارتی را می توان به دو سهم ایده آل RT / V_m و سهم غیر ایده آل $RT / (V_m - b)$ تقسیم نمود. در این معادله حالت فشار داخلی از مشتق انرژی پتانسیل پیکربندی متوسط نسبت به حجم به دست می آید. انرژی پتانسیل متوسط با در نظر گرفتن مجموع سهم های نزدیک ترین همسایه ها به صورت زیر به دست می آید و توان های معکوس دافعه و جاذبه در این متوسط انرژی پتانسیل مؤثرند.

$$U = \frac{N}{2} Z(\rho) \left(\frac{C_n}{\bar{r}^n} - \frac{C_m}{\bar{r}^m} \right) \quad (۶-۱)$$

در این جا U معرف انرژی پتانسیل N مولکول است. $Z(\rho)$ متوسط تعداد نزدیک ترین همسایه ها است که با چگالی مایعات متناسب است. C_n, C_m پارامتر های ثابت و \bar{r} فاصله متوسط بین نزدیکترین همسایه ها است. با فرض $Z(\rho)$ متناسب با ρ و $V \approx \bar{r}^3$ خواهیم داشت:

$$\frac{U}{N} = \frac{K_n}{V^{n/3+1}} - \frac{K_m}{V^{m/3+1}} \quad (7-1)$$

K_n و K_m پارامترهایی ثابت اند.

بعد از مشتق گیری از این روابط، می توان فشار داخلی را به صورت زیر به دست آورد:

$$p_{\text{int}} = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \approx \left[\frac{\partial(U/N)}{\partial V} \right]_T = A_1 \rho^{m/3+2} - B_1 \rho^{n/3+2} \quad (8-1)$$

A_1 و B_1 پارامترهای ثابت اند.

با استفاده از رابطه های قبلی رابطه ی زیر به سادگی به دست می آید:

$$(Z-1)V^2 = \frac{-A_1}{RT} \rho^{m/3-1} + \frac{B_1}{RT} \rho^{n/3-1} + \frac{1}{\rho^2} \left[\frac{1}{\rho R} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right] \quad (9-1)$$

در رابطه (۹-۱)، آخرین جمله مربوط به سهم غیر ایده آلی فشار حرارتی است. مشاهدات تجربی نشان می دهد که بهترین نتایج بین داده های محاسباتی و تجربی با انتخاب $m=3$ و $n=9$ حاصل می شود. با این انتخاب و نشان دادن آخرین جمله با ثابت A_2 ، معادله (۱۰-۱) موسوم به معادله حالت LIR به دست می آید (در مقاله اصلی LIR نامیده شده است). این معادله حالت برای چگالی های بالاتر از چگالی بویل $\rho_B = 1/8 \rho_c$ و دمای کمتر از دو برابر دمای بویل $T_B = 2.7 T_c - 2.5 T_c$ کاربرد دارد. نتیجه آخری را می توان به صورت معادله ی زیر گزارش داد [۲۵].

$$(Z-1)V_m^2 = A + B\rho^2 \quad (10-1)$$

در معادله بالا، Z فاکتور تراکم پذیری، $Z = pV/RT$ ، است.

صحت معادله حالت LIR برای مایع های قطبی، غیر قطبی و مایع های با پیوند هیدروژنی براساس داده های تجربی اثبات شده است. اما برای ترکیب های آلی طولانی زنجیر و مولکول های غیر کروی و سیالات ساده ای مانند نئون در محدوده زیاد چگالی انحراف قابل توجهی نشان می دهد.

این معادله حالت تحت عنوان LIR با استفاده از پتانسیل لنارد جونز در سال ۱۹۹۳ برای سیال های چگال فوق بحرانی و زیر بحرانی معرفی شد که به صورت معادله (۱۰-۱) می باشد [۲۵]. وابستگی دمایی A و B بصورت زیر تعریف می شود که A_1 و B_1 به ترتیب مربوط به برهم کنش های جاذبه ای و دافعه ای پتانسیل موثر بوده و A_2 به فشار حرارتی غیرایده آل نسبت داده می شود. محدوده کارایی این معادله حالت از دمای نقطه سه گانه تا دو برابر دمای بویل (T_B) و از دانسیته بویل به بالا می باشد.

$$A = A_2 - A_1 / RT \quad (11-1)$$

$$B = B_2 + B_1 / RT \quad (12-1)$$

ذکر این نکته ضروری است که در شکل اولیه ی این معادله توسط پارسافر و همکاران (۲۵)، B بصورت B_1/RT گزارش گردیده است که در این پایان نامه بخاطر نتایج بهتر جهت مایعات یونی بصورت فوق اصلاح گردید.

۱-۵-۲ استخراج معادله حالت MLIR

در سال ۲۰۰۸ معینی و همکاران براساس معادله حالت LIR رابطه ای برای محاسبه فشار حرارتی بدست آوردند. آنها نشان دادند که فشار حرارتی محاسبه شده با فرمول LIR برای مایعات و خصوصاً سیالات ابر بحرانی نتایج بسیار غیر دقیق ارائه می دهد. بعنوان مثال برای C_6H_6 مایع خطا حدود ۲۰ درصد و C_6H_6 ابر بحرانی حدود ۴۰ درصد است. آنها این خطای فاحش را خطی فرض نمودن ضرایب A و B در معادله LIR دانسته و با معرفی A و B به صورت زیر:

$$A = A_1 + \frac{A_2}{T} + \frac{A_3}{T^2} + \frac{A_4}{T^3} \quad (۱۳-۱)$$

$$B = B_1 + \frac{B_2}{T} + \frac{B_3}{T^2} + \frac{B_4}{T^3} \quad (۱۴-۱)$$

به رابطه ای (که در بخش ۱-۶-۲ ارائه می شود) برای محاسبه فشار حرارتی رسیدند [۳۱]. خطای حاصله در محاسبه فشار حرارتی تا اندازه ای کاهش یافت. بعنوان مثال برای C_6H_6 مایع خطا حدود ۲ درصد و C_6H_6 ابر بحرانی حدود ۵ درصد است. بنابراین این معادله نسبت به معادله حالت LIR قادر به محاسبه دقیقتر فشار حرارتی است.

در سالهای ۲۰۰۱ و ۲۰۰۹ به ترتیب دو معادله EOS(II) و EOS(III) ارائه شدند که در ادامه به آنها خواهیم پرداخت.

۱-۵-۳ معادله EOS(II)

پیش از این گفته شد که پتانسیل برهم کنش جفت لنارد-جونز با دافعه و با پایداری ساختار ارتباط دارد. پایداری ساختار برای مایع های نرمال با مدل کره سخت به خوبی قابل محاسبه است، اما برای فلزهای مایع و چند پیوندی ها انحراف قابل توجهی نشان می دهد. مطالعه هایی که روی این انحراف ها انجام شده است حاکی از این مطلب هستند که اثر زوج پتانسیل روی فلزها با برهم کنش های وان دروالسی متفاوت است.

با توجه به موارد فوق، قطعی و بهادری یک معادله حالت جدید (که در این پایان نامه آن را EOS(II) می نامیم) بر اساس پتانسیل جفت موثر (۶،۳) برای فلزهای مایع ارائه دادند (روند استخراج مانند LIR است):

$$(Z-1)V^2 = c + d/\rho \quad c = c_2 + c_1/T \quad d = d_1/T \quad (۱۵-۱)$$

c_1 و d_1 به ترتیب مربوط به جاذبه و دافعه ی پتانسیل موثر است و c_2 نیز فشار حرارتی غیر ایده آل است. قطعی و بهادری نشان دادند که EOS(II) یک معادله ی حالت دقیق برای سزیم مایع در تمام محدوده چگالی است. اخیراً نشان داده شده است که این معادله برای چند فلز و جامدهای یونی دیگر هم کاربرد دارد. [۳۰]

۱-۵-۴ معادله EOS(III)

مواردی وجود دارد که هیچ کدام از معادله های LIR و EOS(II) برای آن ها به خوبی کار نمی کنند (خصوصاً اگر محدوده چگالی زیاد باشد). به همین علت پارسافر و همکاران در سال ۲۰۰۹ معادله حالت جدیدی ارائه دادند که آن را EOS(III) نامیدند. آنها یک پتانسیل جفت موثر پیشنهاد نمودند که کل انرژی ساختاری N ذره با رابطه ی زیر داده می شود [۲۶].

$$U = \frac{N}{2} Z \left(\frac{C_{12}(T)}{\bar{r}^{12}} + \frac{C_6(T)}{\bar{r}^6} + \frac{C_3(T)}{\bar{r}^3} \right) \quad (16-1)$$

بر اساس پتانسیل لnard جونز تعمیم یافته (۱۲،۶،۳) و با روشی مشابه استخراج معادله LIR معادله EOS(III) با شکل نهایی زیر معرفی گردید:

$$(Z-1)V^2 = e + \frac{f-1}{\rho} + g\rho^2 \quad (17-1)$$

$$f = f_0 + f_1 T + \frac{f-1}{T} + f_2 \ln T \quad (18-1 \text{ الف})$$

$$e = e_0 + e_1 T + \frac{e-1}{T} + e_2 \ln T \quad (18-1 \text{ ب})$$

$$g = g_0 + g_1 T + \frac{g-1}{T} + g_2 \ln T \quad (18-1 \text{ ج})$$

که ثابتهای معادلات (۱۸-۱ الف تا ج) مستقل از دما ولی وابسته به نوع ماده است. این معادله برای همه انواع سیالهای قطبی، غیر قطبی، دارای پیوند هیدروژنی، فلزهای مایع و ترکیبهای هیدروکربنی طولانی زنجیر صادق است و از نظر دما و چگالی نیز محدودیتی ندارد. به علاوه، رفتار جامدهای فلزی، کووالانسی و یونی به خوبی با این معادله قابل توجیه است و برای چگالیهای بالاتر از ρ_c به خوبی جوابگو است [۲۶].

۱-۵-۵ معادله حالت GMA

در سال ۲۰۰۵ گوهرشادی، مرسلی و عباسپور یک معادله حالت موسوم به GMA برای مایعات بصورت زیر ارائه دادند [۳۲].

$$(2Z-1)V_m^3 = A(T) + B(T)\rho \quad (19-1)$$

که وابستگی دمایی $A(T)$ و $B(T)$ بصورت زیر گزارش گردید

$$A(T) = A_0 - \frac{2A_1}{RT} + \frac{2A_2 \ln T}{R} \quad (20-1)$$

$$B(T) = B_0 - \frac{2B_1}{RT} + \frac{2B_2 \ln T}{R} \quad (21-1)$$

که A_0 ، A_1 ، A_2 ، B_0 و B_1 و B_2 برای هر سیال مقدار ثابتی است. حال به توانایی چهار معادله حالت فوق در محاسبه ضریب تراکم پذیری و ضریب فشار حرارتی می پردازیم و نشان می دهیم که چگونه از معادلات حالت می توان این دو کمیت را محاسبه کرد. در فصل ۲ با استفاده از این روابط بدست

آمده این دو کمیت محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه می‌گردد. ضریب تراکم پذیری، $Z = pV/nRT$ ، کمیت مهمی در صناعی است که با سیالات مختلف کار می‌کنند و اطلاع دقیق آن در شرایط مختلف جهت اطلاع از فشار وارده به سیستم و حجم مورد نیاز سیال ضروری است. کمیت مهم ترمودینامیکی دیگر ضریب فشار حرارتی است که در ادامه به بررسی آن خواهیم پرداخت.

۱-۶ ضریب فشار حرارتی

ضریب فشار حرارتی (TP) بیان‌کننده سرعت تغییرات فشار با دما در حجم ثابت است.

$$TP = (\partial p / \partial T)_\rho \quad (22-1)$$

این ضریب هم در بررسی پدیده‌های تعادلی و هم غیرتعادلی کاربرد دارد اما داده‌های زیادی در دانسیته و دماهای مختلف در دست نیست. هرچند در سال‌های اخیر معادلاتی برای این کمیت ارائه شده ولی استفاده از آنها به دلیل پیچیده بودن فرآیندی وقت‌گیر و در بعضی موارد با خطای زیادی همراه است [۲۹].

۱-۶-۱ ضریب فشار حرارتی بر اساس LIR

با شروع از رابطه فشار بر اساس معادله حالت LIR،

$$p = \rho RT + A_2 \rho^3 RT - A_1 \rho^3 + B_2 RT \rho^5 + B_1 \rho^5 \quad (23-1)$$

و مشتق‌گیری از فشار بر حسب T در چگالی ثابت به رابطه زیر برای فشار حرارتی می‌توان رسید:

$$TP = (\partial p / \partial T)_\rho = R\rho + A_2 R \rho^3 + B_2 \rho^5 R \quad (24-1)$$

با توجه به معادله‌ی فوق معادله‌ی حالت LIR قادر به نشان دادن وابستگی فشار حرارتی به دما نیست. زیرا ثابت‌های بکار رفته در معادله فوق مستقل از دماست.

۱-۶-۲ ضریب فشار حرارتی بر اساس MLIR

معینی و همکاران به رابطه زیر برای محاسبه فشار حرارتی رسیدند [۳۱].

$$TP = (\partial p / \partial T)_\rho = R\rho + A_1 R \rho^3 - \frac{A_3 \rho^3 R}{T^2} - \frac{2A_4 \rho^3 R}{T^3} + B_1 \rho^5 R - \frac{B_3 \rho^5 R}{T^2} - \frac{2B_4 \rho^5 R}{T^3} \quad (25-1)$$

همان طور که قبلاً اشاره شد این معادله حالت ضریب فشار حرارتی را دقیقتر از LIR محاسبه نموده و قادر به نشان دادن وابستگی این کمیت به فشار و دما نیز می باشد. در بخش ۲-۱-۲ توانایی این معادله در محاسبه‌ی این کمیت بررسی می گردد.

۳-۶-۱ محاسبه ضریب فشار حرارتی با استفاده از معادله EOS(III):

معادله EOS(III) (معادله ۱۷-۱) پس از نوآرایی بصورت زیر نوشته می شود:

$$p = RT(\rho + e\rho^3 + 2f_{-1}\rho^2 + g\rho^5) \quad (26-1)$$

در این رابطه e و f_{-1} پارامترهای وابسته به دما هستند که وابستگی دمایی آنها در بخش ۱-۵-۴ آورده شده است با مشتق گیری از این روابط نسبت به دما فشار حرارتی بدست می آید، چنانچه قبلاً" متذکر گردید وابستگی دمایی ضرایب معادله برای گازها و مایعات یونی از معادله‌ی (۱۸-۱ الف تا ج) استفاده می گردد.

$$TP = R[\rho + e\rho^3 + f_{-1}\rho^2 + g\rho^5] + RT[e'\rho^3 + f'_{-1}\rho^2 + g'\rho^5] \quad (27-1)$$

که e' ، f'_{-1} و g' بترتیب مشتق دمایی e ، f_{-1} و g می باشد.

در بخش ۲-۱-۳ توانایی این معادله در محاسبه‌ی این کمیت بررسی می گردد.

۴-۶-۱ محاسبه ضریب فشار حرارتی با استفاده از معادله حالت GMA

ضریب فشار حرارتی براساس معادله حالت GMA از رابطه‌ی زیر بدست می آید:

$$TP = \frac{\rho R}{2} + \frac{A_0 \rho^4 R}{2} + A_2 \rho^4 (\ln T + 1) + \frac{B_0 \rho^5 R}{2} + B_2 \rho^5 (\ln T + 1) \quad (28-1)$$

در بخش ۲-۱-۴ توانایی این معادله در محاسبه‌ی این کمیت بررسی می گردد.

بطور کلی برای تعیین خواص ترموفیزیکی سیالات دو روش کلی وجود دارد، استفاده از معادله حالت و دیگری توابع همبستگی PVT. چنانچه در بخش ۱-۳ اشاره گردید و در فصل ۲ نیز نشان داده می شود استفاده از معادله حالت هر چند برای بسیاری از سیالات متداول مانند آرگون جواب‌های دقیقی می دهد ولی برای سیالات پیچیده مانند سیالات یونی از دقت بالایی برخوردار نیست و دلیل عمده‌ی آن نیاز به اطلاعات جامعی در مورد برهمکنش‌های مولکولی است. روش دیگر استفاده از توابع همبستگی PVT می باشد که فقط نیاز به تعداد محدودی داده‌های تجربی دارد [۲۴]. در مواردی که چنین داده‌هایی در محدوده خاصی در دسترس باشد می توان توابع همبستگی دقیقی ارائه نمود که در آن محدوده جوابهای دقیقی ارائه دهد.

حال به استخراج چهار تابع همبستگی برای مایعات یونی پرداخته و در فصل ۲ نشان می دهیم که این توابع دو کمیت ضریب تراکم پذیری و ضریب فشار حرارتی را دقیقتر از معادلات حالت در محدوده‌ی وسیعی (که داده‌های PVT وجود داشته باشد) محاسبه می کند.

۱-۷ ارائه چند تابع همبستگی برای مایعات یونی

در این پایان نامه نشان داده می شود که با ارائه چند تابع همبستگی می توان داده های PVT و کمیت مهمی مانند ضریب فشار حرارتی را با دقت بالایی پیش بینی نمود.

۱-۷-۱ تابع همبستگی CF-1

با نوشتن تغییرات حجم بصورت زیر:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (29-1)$$

و با جایگزینی ضریب انبساط پذیری هم فشار:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (30-1)$$

و ضریب انبساط پذیری هم دما

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (31-1)$$

خواهیم داشت:

$$dV = \alpha V dT + \beta V dp \quad (32-1)$$

و در نتیجه

$$V = V_0 \exp(x + \alpha T + \beta P) \quad (33-1)$$

که V_0 یک ثابت و $x = -(\alpha T_0 + \beta P_0)$ می باشد.

با بسط معادله ی فوق بر حسب سری تیلور :

$$V = V_0 (a' + b'T + c'P) \quad (34-1)$$

که V_0 حجم مولکولی سیال در دمای مرجع (T_0) بر حسب $\text{m}^3 \text{molecule}^{-1}$ و فشار مرجع (P_0) است، $a' = 1 + x$ ، $b' = \alpha$ و $c' = \beta$. با استفاده از معادله ی فوق خواهیم داشت:

$$\rho = \frac{W}{NV_0 (a' + b'T + c'P)} \quad (35-1)$$

که N عدد آووگادرو و W وزن مولی است. حال می توان V را بصورت زیر نوشت [۲۴]:

$$V = \frac{NV_0 (a' + b'T + c'P)}{W} \quad (36-1)$$

پس از مشتق گیری از رابطه فوق بر حسب P و T خواهیم داشت :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{NV_0}{W} c'$$