

# مروری بر آخرین پیشرفتها در تئوریهای مربوط به محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها و مایعات، ۲ - مقایسه

حمید مدرس

استادیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

خشایار بدیعی

دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

## چکیده:

نیاز شدید به محاسبه خواص PVT یا  $P\rho T$  این ضرورت را ایجاد می نماید که محدوده دقت، روشها و تئوریهای موجود مشخص گردیده و بررسی گردند. به همین منظور در این مقاله سعی شده که در سیستمهای ترمودینامیکی گاز و مایع با استفاده از مقایسه میان روشهای حل معادله ارنشتین-زرنیک و سپس تئوریهای اغتشاشی، معادله انتگرالی و تغییر پذیری و معادله ویربال با نتایج حاصل از تئوری دینامیک ملکولی، حل دقیق انتگرالها به وسیله روش مونت کارلو و نتایج تجربی محدوده کارائی هر یک از آنها مشخص و موارد استفاده آنها تعیین گردد.

## *A Review on the Latest Advancements in the Theories for Calculation of Thermodynamic Properties of Gases and Liquids. Part 2. Comparison*

H. Modarress, Ph.D.

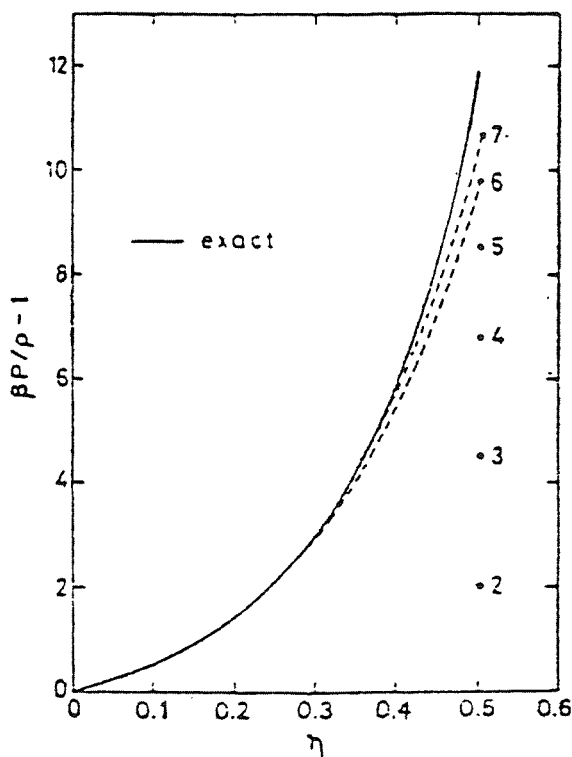
Assistant Professor at Chemical Engineering Department,  
Amirkabir University of Technology.

Kh. Badi'i

MS. Student of Chemical Engineering,  
Amirkabir University of Technology.

### Abstract:

Intensive need for "PVT or  $P\rho T$ " calculations arise the necessity to consider the present theories and determine their accuracy. In this paper, for thermodynamic systems of gas-Liquid, attempt is made to compare solutions of "Örnstein-Zernike Function", and "Perturbation", "Integral equation", and "Variational" theories, and "Virial equation" with the results obtained from "Molecular Dynamic theory" and exact integral equation by "Monte Carlo method". Then comparison is made with experimental results, the efficiency, and limitation of each methods in their applications are discussed.



شکل ۱- مقایسه نتایج حل دقیق با معادله ویریال حاصل از پتانسیل

کره سخت (۴، ۵، ۱۳، ۱۴، ۲۲، ۳۶)

$$(\eta = \frac{1}{6} \pi \rho \sigma^3) \quad (۲۲)$$

جملات بیشتری مورد نیاز می باشد (جدول ۱).

جدول (۱) - سهم چند جمله اول در بسط ویریال  $\frac{P}{\rho kT}$  برای آرگون در  $۲۵^\circ C$  (۳۶)

$P/\rho kT$	$P$ (atm)
$1 + B\rho + C\rho^2 + \dots$ باقیمانده	
$1 - 0.00064 + 0.00000 + \dots (+ 0.00000)$	۱
$1 - 0.00648 + 0.00040 + \dots (- 0.00007)$	۱۰
$1 - 0.06752 + 0.02127 + \dots (- 0.00036)$	۱۰۰
$1 - 0.38404 + 0.68788 + \dots (+ 0.37232)$	۱۰۰۰

با وجود دلایل فوق معادله ویریال هنوز بهترین روش جهت محاسبه دقیق خواص PVT گازها به خصوص در  $\frac{T}{T_c} < 0.8$  می باشد. (۱۹) برای مقادیر بالاتر از این دما به دلیل افزایش تعداد ضرایب ویریال مورد نیاز، استفاده از تئوریهای دیگر

در مقاله پیشین (۳۷) سه تئوری اغتشاشی، معادله انتگرالی و تغییرپذیری و روش حل آنها به وسیله معادله ارنشتین-زرنیک، جهت محاسبه خواص  $(P\rho T)PVT$  در سیستمهای ترمودینامیکی گاز و مایع، ارائه گردیده اند، که هر یک در محدوده خاصی از دما و فشار از کارائی و دقت بهتری نسبت به سایرین برخوردار می باشند.

هدفی که در این مقاله دنبال می گردد، مقایسه میان این سه تئوری و روشهای حل آنها با استفاده از روشهای حل دقیق تئوری دینامیک ملکولی و مونت کارلو و همچنین نتایج تجربی حاصل از انجام آزمایشات می باشد.

به همین منظور در مقاله حاضر، که در حقیقت می توان آنرا بحث و نتیجه گیری بر روی این سه تئوری محسوب داشت، ابتدا معادله ویریال مورد بررسی قرار گرفته، سپس روشهای حل معادله ارنشتین-زرنیک بررسی می گردند و در انتها با توجه به این مراحل، سه تئوری ارائه شده با یکدیگر مقایسه گردیده و در هر شرایطی مناسب ترین تئوری معرفی می گردد.

## ۲- بررسی معادله ویریال

برای این منظور معادله ویریال بر اساس پتانسیل کره سخت را در نظر می گیریم (برای معادلات مربوط به این ضرایب به ضمیمه مرجع (۳۷) رجوع شود) چنانچه از شکل (۱) مشخص می باشد، هر چه تعداد جملات معادله ویریال افزایش می یابد، بردقت آن نیز افزوده می شود، به طوری که برای درجات ۶ و ۷ این معادله (تا حدود  $\eta = 0.3$ ) جوابها کاملاً برابر با حل دقیق می باشند. در هر صورت چهار عامل سبب کاهش کاربرد این معادله می گردد، که عبارتند از: (۱۰، ۱۳، ۱۴، ۱۹، ۳۲، ۳۶)

الف- با افزایش درجه جملات، پیچیدگی محاسبات افزایش می یابد.

ب- برای توابع پتانسیل کامل تر و پیچیده تر از کره سخت محاسبه جملات بالا (و حتی جمله دوم) دشوار و گاهی ناممکن می باشد و پتانسیل کره سخت نیز صرفاً قادر به توجیه گازهای تک اتمی و غیرقطبی می باشد.

پ- معادله ویریال تنها برای گازها مناسب بوده و جوابهای حاصل از آن برای مایعات دارای خطای بسیاری می باشد.

ت- با بالا رفتن فشار، خطای آن نیز افزایش می یابد و

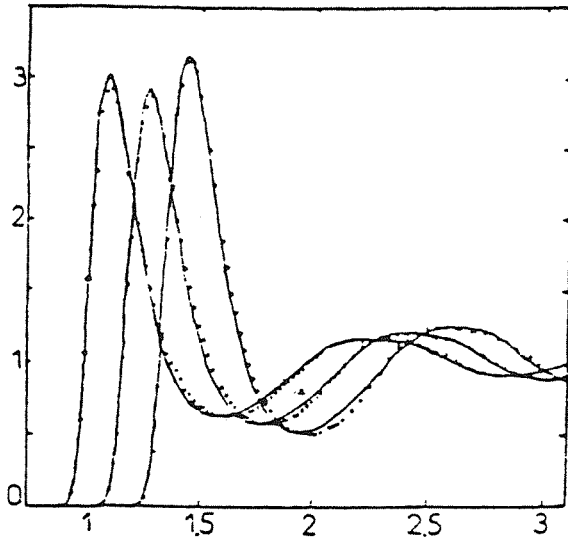
مناسب تر می باشد.

از میان تئوریهای موجود بسته به شرایط، یکی را می توان انتخاب و مورد استفاده قرار داد. چنانچه کامپیوتر قوی و زمان کافی در دسترس باشد، استفاده از تئوری دینامیک ملکولی و روش مونت کارلو (۱۷، ۱۵)، که از دقت بسیار بالایی برخوردار بوده و جوابهای حاصل از آنها خود ملاکی جهت بررسی تئوریهای دیگر می باشد (۲، ۳، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۱، ۱۶، ۱۸، ۲۳، ۲۴، ۳۵) پیشنهاد می گردند (در این مقاله تئوری MD و روش مونت کارلو، که یک روش حل انتگرال می باشد، مورد مطالعه قرار نگرفته اند).

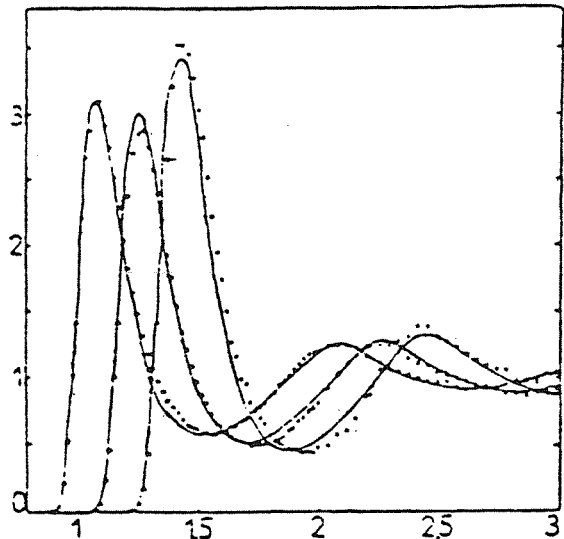
### ۳- بررسی روشهای حل معادله ارتشتین-زرنیک

پیش از آنکه به مطالعه تئوریهای دیگر بپردازیم بهتر است ابتدا روشهای مختلف حل معادله انتگرال و معادله OZ را که در تمامی تئوریا کاربرد دارند بررسی کنیم. اگر به منحنیهای (۲) الی (۴) توجه گردد، مشاهده می شود، که دقت و هماهنگی محاسبات برای مقادیر تابع توزیع شعاعی در یک مخلوط دو تایی در روش معادله بستار راجرز-یانگ به مراتب دقیقتر از دو روش پرکاس-بویک و زنجیر فوق شبکه ای بوده و به مقادیر حل دقیق ناشی از تئوری دینامیک ملکولی نزدیکتر می باشد. از طرفی محاسبه این روش به دلیل لزوم تعیین میزان پارامتر  $\alpha$  از دشواری بیشتری

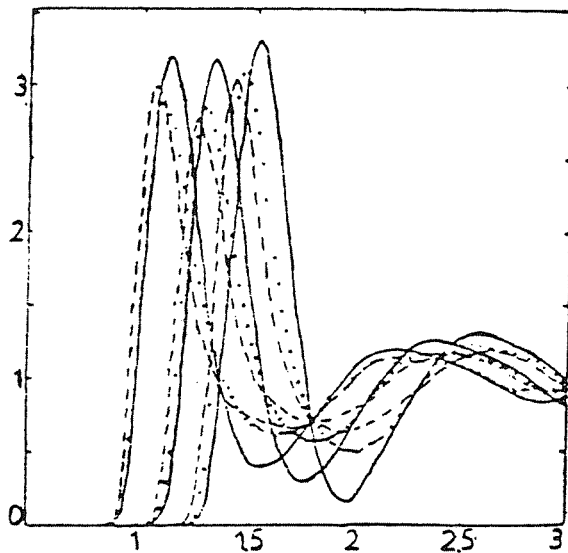
برخوردار است، به همین دلیل، در مواردی که امکانات محاسباتی گسترده ای وجود داشته باشد، روش RY بر دو روش دیگر برتری دارد، در غیر این صورت استفاده از آن دشوار است. جدول (۲) نیز خود دلیلی بر این مدعا می باشد. فشار محاسبه شده به وسیله روش RY از دقت به مراتب بیشتری نسبت به دو روش دیگر برخوردار است. (۷، ۱۶، ۳۱، ۳۷)



شکل ۳-  $g_{22}(x)$ ,  $g_{12}(x)$ ,  $g_{11}(x)$  نسبت به  $X = R/\sigma_1$  برای  $\Gamma = 0.635$  و  $x_1 = 0.5$  و  $T^* = 0.501$  منحنی پر: RY، نقاط: داده های دینامیک ملکولی. (۷)



شکل ۴- مانند شکل ۳ با این تفاوت که در آن  $\Gamma = 0.8635$  و  $x_1 = 0.75$  و  $T^* = 0.423$  (۷)

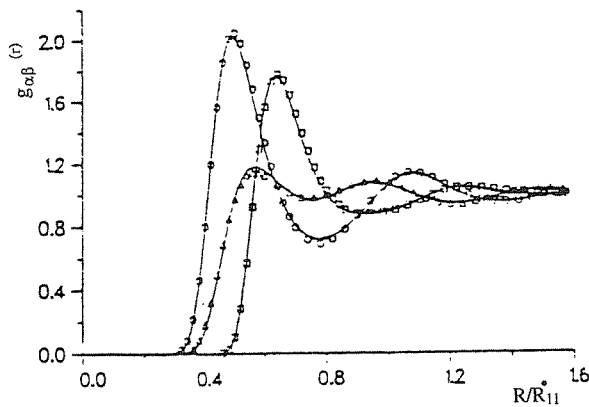


شکل ۲-  $g_{22}(x)$ ,  $g_{12}(x)$ ,  $g_{11}(x)$  نسبت به  $X = R/\sigma_1$  برای  $\Gamma = 0.635$  و  $x_1 = 0.5$  و  $T^* = 0.501$  ( $\Gamma = \rho^* T^* \cdot \frac{1}{4}$ ) منحنی پر: PY، منحنی خط چین: HNC، نقاط: داده های دینامیک ملکولی. (۷)

جدول (۲) - مقادیر فشار کاهش یافته  $P^* = \frac{\beta P}{\rho}$  و تراکم پذیری کاهش یافته معکوس  $(\chi_T^*)^{-1} = (\rho kT \chi_T)^{-1}$  نسبت به  $\alpha, \Gamma, a$  به دست آمده از معادلات بستار PY, HNC, RY و همچنین فشار کاهش یافته محاسبه شده از روش MD. (۷)

HNC			PY		RY		MD	
$P^*$	$(\chi_T^*)^{-1}$		$P^*$	$(\chi_T^*)^{-1}$	$\alpha'$	$P^*$	$(\chi_T^*)^{-1}$	$P^*$
0.260	4.176	8.06	3.75	10.31	0.382	3.92	9.18	
0.330	5.44	10.81	4.721	15.31	0.372	5.01	12.89	
0.381	7.04	14.266	5.90	22.67	0.369	6.39	17.83	
0.432	9.04	18.54	7.35	33.59	0.368	8.11	24.28	
0.482	11.53	23.8	9.12	49.88	0.368	10.245	32.63	
0.533	14.58	30.2	11.24	74.39	0.367	12.88	43.29	
0.584	18.29	37.93	13.79	111.67	0.367	16.11	56.74	
0.635	22.76	47.18	16.845	169.07	0.366	20.02	73.48	20.22

کاهش می یابد و این در حالی است که نتایج حاصل برای روش HNC به مراتب ضعیف تر عمل می کنند (جدول ۴).



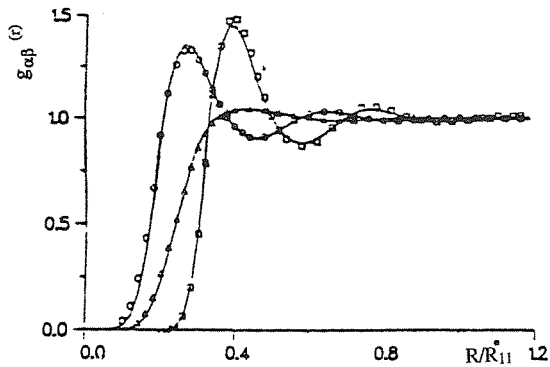
شکل (۵) - توابع توزیع جفت برای معادله انتگرالی HMSA (خط پر) در  $\rho = 0.2 \text{ \AA}^{-3}$  و  $T = 1000 \text{ K}$ ، مثلثها و مربعها به ترتیب، نمایش دهنده نتایج MC برای  $g_{22}$ ،  $g_{11}$ ،  $g_{12}$  می باشند. (۹)

روش دیگری که برای حل معادله OZ استفاده می گردد، روش MSA می باشد. لوسکو و همکارانش (۱) با توجه به معادله HMSA خواص PVT مخلوط دوتایی اتم هیدروژن (۱) و ملکول آن (۲) در دماهای بالا (۱۰۰۰ K، ۵۰۰۰ K و ۱۰۰۰۰ K) را مورد بررسی قرار دادند و نتایج حاصل را با روش معادله بستار HNC مطابقت نمودند که روش HMSA با  $\alpha$  متغیر از تطابق بیشتری، با تئوری MC، نسبت به روش HNC برخوردار می باشد (جدول ۳).

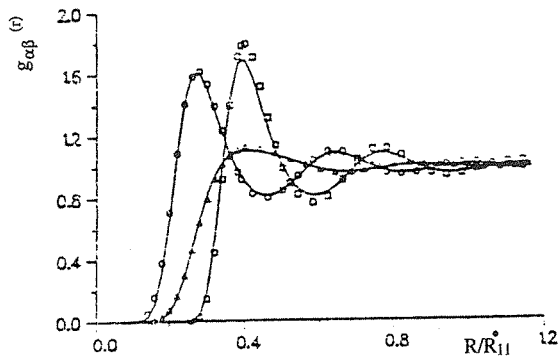
در اشکال (۵) الی (۷) مقادیر توابع توزیع جفت، برای روش حل انتگرالی با معادله HMSA در دماهای مختلف با مقادیر حاصل از روش مونت کارلو مقایسه گردیده اند. چنانچه دیده می شود، بجز در مورد  $g_{22}$  در دمای ۵۰۰ K و  $\rho = 1 \text{ \AA}^{-3}$  انحراف این داده ها از روش دقیق MC بسیار کوچک می باشد، و در مورد  $g_{22}$  نیز با بالا رفتن دما تا ۱۰۰۰۰ K (مطابق شکل ۷)، با وجود دانسیته بالای  $\rho = 1 \text{ \AA}^{-3}$ ، این خطا

جدول (۳) - نتایج HNC، HMSA، MC برای ضریب تراکم پذیری  $\frac{\beta P}{\rho}$  انرژی داخلی اضافی  $\frac{\beta U}{N}$  و تراکم پذیری همدم  $\alpha_c \chi$  پارامتر کلیدی به کار رفته در معادله (۳۷) (۳۷) می باشد. اعداد داخل پرانتز نشان دهنده مقادیر به دست آمده در  $T = 5000 \text{ K}$  با استفاده از دو پارامتر مستقل  $\alpha$  هستند. (۹)

T(K)	$\rho(\text{\AA}^{-3})$	$\beta p/\rho$			$\beta U/N$			$\rho\chi/\beta$		$\alpha_c R_{11}^*$
		MC	HMSA	HNC	MC	HMSA	HNC	HMSA	HNC	
1000	0.06	3.123	3.110	3.217	0.675	0.664	0.726	0.152	0.168	1.0
	0.2	16.986	17.053	17.430	7.506	7.538	7.862	0.0232	0.028	2.5
5000	1.0	35.31	35.374	35.47	24.07	24.167	24.37	0.0129	0.0139	7
			(35.346)			(24.131)				
10000	0.2	3.212	3.214	3.242	1.309	1.307	1.335	0.165	0.1725	3.0
	0.4	6.465	6.470	6.525	3.490	3.487	3.558	0.0738	0.0790	4.2
	1.0	18.24	18.443	18.511	12.55	12.549	12.692	0.0252	0.0269	6.6



شکل (۷) - مشابه شکل (۵) اما برای  $T = 10000\text{ K}$  و  $\rho = 1\text{ A}^{-3}$  (۹)



شکل (۶) - مشابه شکل (۵) اما برای  $T = 5000\text{ K}$  و  $\rho = 1\text{ A}^{-3}$  (۹)

از آنها مشاهده می‌گردد. روش MSA نیز به دلیل سادگی بسیار و امکان حل جبری معادله OZ به وسیله آن، به تنهایی از ارزش بسیاری برخوردار است. (۳۲، ۳۱)

حال که روشهای گوناگون حل معادله OZ را مطالعه نمودیم بهتر است به مقایسه سه تئوری اغتشاشی، حل معادله انتگرالی و تغییرپذیری با یکدیگر بپردازیم.

۴ - بررسی تئوریهای اغتشاشی، حل معادله انتگرالی و تغییرپذیری چنانچه در جدول (۵) دیده می‌شود تئوری تغییرپذیری

جدول (۴) - مقایسه مقادیر  $g_{22}$  در  $T = 5000\text{ K}$  و  $\rho = 1\text{ A}^{-3}$  (۹)

روش محاسبه	HMSA		MC	$g_{22}$
	دو پارامتر مستقل	یک پارامتر مستقل		
HNA	۱٫۶۱۶	۱٫۷۲	۱٫۶۹	۱٫۷۹۵

دلایل فوق نشان از عدم کارایی روشهای PY و HNC نمی‌باشند، چه این روشها به دلیل ساختارشان، دارای سادگی محاسباتی زیادی بوده و در بسیاری از حالات از دقت کافی نیز برخوردار می‌باشند و به خصوص با اصلاحاتی که به وسیله تابع پل بر روی آنها انجام پذیرفته، بهبود نسبی در جوابهای حاصل

جدول (۵) - مقایسه خواص ترمودینامیکی سیال ندارد - جونز محاسبه شده به وسیله حل دقیق (EX)، تئوری اغتشاشی درجه اول (H) و تغییرپذیری (R).  $\frac{PV}{NKT}$  معادله حالت،  $U/NKT$  انرژی داخلی اضافی و  $A/NKT$  انرژی آزاد اضافی می‌باشند. (۱)

KT/E	$PV/NKT$				$U/NKT$			$A/NKT$		
	$\rho^0$	EX	R	H	EX	R	H	EX	R	H
100	0.2	1.22	1.22	1.22	0.036	0.034	0.037	-2.40	-2.41	-2.40
	0.4	1.51	1.50	1.51	0.085	0.081	0.087	-1.47	-1.48	-1.47
	0.5	1.68	1.67	1.68	0.115	0.111	0.118	-1.11	-1.13	-1.11
	0.666	2.00	2.01	2.02	0.175	0.173	0.181	-0.59	-0.61	-0.58
	1	2.95	2.96	2.97	0.261	0.276	0.267	0.39	0.38	0.39
	1.333	4.36	4.40	4.41	0.348	0.652	0.664	1.42	1.41	1.43
	1.4	4.76	4.76	4.77	0.734	0.729	0.740	1.65	1.64	1.66
	2	9.50	9.56	9.56	1.767	1.779	1.786	4.05	4.05	4.07
	2.222	12.10	12.26	12.23	2.346	2.385	2.388	5.18	5.19	5.21
	2.38	14.46	14.56	14.54	2.887	2.909	2.912	6.09	6.11	6.13
2.5	16.29	16.54	16.52	3.304	3.365	3.367	6.84	6.87	6.89	
20	0.2	1.27	1.26	1.27	-0.005	-0.011	0.004			
	0.4	1.67	1.65	1.68	0.009	0.001	0.025			
	0.5	1.93	1.92	1.95	0.026	0.018	0.045			
	0.666	2.51	2.51	2.54	0.063	0.074	1.104			
	1	4.46	4.49	4.50	0.348	0.343	0.374			
	1.333	8.00	8.09	8.08	0.942	0.958	0.984			
5	0.2	1.17	1.15	1.20	-0.202	-0.200	-0.139			
	0.5	1.82	1.82	1.87	-0.474	-0.488	-0.389			
	0.666	2.67	2.67	2.70	-0.584	-0.592	-0.492			
	1	6.34	6.49	6.45	-0.456	-0.448	-0.370			
	1.279	13.44	13.46	13.40	0.435	0.413	0.468			
2.74	0.2	0.99	0.96	1.05	-0.440	-0.410	-0.293	-2.65	-2.67	-2.55
	0.4	1.20	1.14	1.22	-0.855	-0.855	-0.686	-1.93	-1.97	-1.78
	0.7	2.59	2.57	2.56	-1.424	-1.454	-1.291	-0.98	-1.06	-0.85
	0.8	3.61	3.65	3.60	-1.562	-1.577	-1.428	-0.57	-0.65	-0.45
	0.9	5.14	5.21	5.11	-1.609	-1.622	-1.492	-0.06	-0.14	0.05
	1	7.37	7.37	7.23	-1.525	-1.559	-1.452	0.58	0.52	0.65
	1.1	10.17	10.30	10.15	-1.351	-1.352	-1.259	1.41	1.35	1.51

بوده و کمتر مورد توجه قرار گرفته است. (۳۲، ۱۹، ۹)

**جدول (۷) - مقادیر PV/nkT، U/nkT برای پتانسیل (Exp-۶) محاسبه شده به وسیله روش مونت کارلو (MC) و تئوری تغییرپذیری (R). (۱)**

$\rho^*$	PV/nkT		U/nkT	
	MC	R	MC	R
<b>kT/ε = 20</b>				
0.90	3.27	3.31	0.28	0.27
1.0	3.81	3.87	0.38	0.36
1.25	5.52	5.67	0.73	0.74
1.50	8.07	8.17	1.34	1.32
1.75	11.34	11.50	2.17	2.17
2.0	15.45	15.78	3.29	3.34
2.05	16.45	16.78	3.57	3.62
<b>kT/ε = 100</b>				
1.264	3.06	3.14	0.55	0.56
1.473	3.71	3.80	0.74	0.75
1.768	4.80	4.91	1.08	1.09
2.431	8.17	8.34	2.20	2.20
2.701	9.86	10.13	2.78	2.84
4.103	22.71	23.17	7.68	7.79

حال به مقایسه دو روش اغتشاشی و حل معادله انتگرالی که از کاربرد بیشتری برخوردار می باشند خواهیم پرداخت. در جدول (۸) مقادیر حاصل از روش محاسبه MC و تئوریهای MD، اغتشاشی و معادله انتگرالی با یکدیگر مقایسه گردیده اند. مقادیر موجود در این جدول نشان می دهد که تئوری اغتشاشی از توافق بسیار خوبی با حل های دقیق MC و MD برخوردار بوده و جوابهای آن در محدوده خطای این دو روش قرار می گیرد، در حالی که تئوری معادله انتگرالی دارای توافق خوبی با این دو حل نمی باشد.

**جدول (۸) - نتایج فشار کاهش یافته  $P^*$  حاصل از روشهای مونت کارلو (MC)، تئوری دینامیک ملکولی (MD)، تئوری اغتشاش (IP) و تئوری معادله انتگرالی (IE) در دمای کاهش یافته  $T^* = 1/35$  ( $\rho^* =$  دانسیته کاهش یافته). (۸)**

$\rho^*$	MC	MD	IP	IE
0.30	0.36 ± 0.03		0.359	0.402
0.35		0.32 ± 0.02	0.305	
0.40	0.25 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.277	0.389
0.45	0.33 ± 0.03	0.30 ± 0.02	0.254	
0.50		0.23 ± 0.03	0.335	0.501
0.55	0.44 ± 0.03	0.42 ± 0.02	0.444	
0.65	0.86 ± 0.05	0.82 ± 0.03	0.893	1.02

شکلهای (۸) الی (۱۰) رابطه فشار کاهش یافته را با دانسیته کاهش یافته در سه دمای کاهش یافته نشان می دهند. چنانکه دیده می شود، نتایج تئوری معادله انتگرالی در دماهای بالا با

تقریباً به دقت تئوری اغتشاشی درجه اول و حل دقیق MC در دماهای بالا و دانسیته های متوسط و بالا می باشد.

چنانچه به جدول (۶) توجه نمایید، مشاهده می گردد، که این تئوری از تطبیق خوبی با نتایج حاصل از تئوری اغتشاش و حل دقیق MC مگر در نزدیکی دانسیته بحرانی، برخوردار می باشد، و این در حالی است که، در این جدول دماها نسبتاً کم می باشد. چنانچه پیشتر در جدول (۵) دیدیم، در دانسیته و دماهای بالاتر نیز این روش از دقت خوبی برخوردار می باشد، در حالی که بعضی از روشهای تئوری اغتشاش مانند WCA (آندرسن - چاندلر - ویکس) (۲۳) و BH (بارکر - هندرسن) (۱) در این شرایط یا ضعیف عمل نموده و یا فاقد جواب می باشند.

**جدول (۶) - مقادیر PV/nkT برای پتانسیل لشارد - جونز (۳۶، ۳۴، ۱۴، ۱۳) محاسبه شده به وسیله روش مونت کارلو (MC) تئوری اغتشاشی WCA و BH و تئوری تغییرپذیری (R). (۱)**

kT/ε	$\rho^*$	MC	R	BH2	WCA
2.74	0.65	2.22	2.17	2.22	2.20
	0.75	3.05	3.06	3.10	3.05
	0.85	4.38	4.36	4.44	4.31
	0.95	6.15	6.20	6.40	6.10
1.35	0.10	0.72	0.75	0.74	0.73
	0.20	0.50	0.50	0.52	0.51
	0.30	0.35	0.27	0.38	0.35
	0.40	0.27	0.12	0.28	0.25
	0.50	0.30	0.14	0.27	0.27
	0.55	0.41	0.23	0.35	0.35
	0.65	0.80	0.70	0.74	0.77
	0.75	1.73	1.68	1.64	1.58
	0.85	3.37	3.39	3.38	3.30
0.95	6.32	6.08	6.32	(6.91)	
1.00	0.75	0.58	0.45	0.59	0.47
	0.85	2.27	2.33	2.25	2.23
	0.90	3.50	3.73	3.53	(3.57)
0.72	0.85	0.40	0.43	0.25	0.32

جدول (۷) نیز نتایج حاصل از تئوری تغییرپذیری را با محاسبات حاصل از روش MC در دانسیته ها و دماهای بالا، برای پتانسیل (Exp-۶) (۱۴، ۱۳) مقایسه می کند، که نشان دهنده دقت کافی این تئوری در این شرایط می باشد.

به هر صورت به دلیل آنکه روش دقیقی برای تعیین پارامترهای مورد نظر جهت بهبود و به حداقل رساندن اختلاف میان نتایج حاصل از این تئوری و مقادیر حقیقی تا کنون وضع نگردیده است، این روش از کارآیی کمتر نسبت به روش حل انتگرالی و اغتشاشی (به خصوص در دماهای پایین) برخوردار

تئوری اغتشاشی توافق خوبی دارد، در حالی که، در دماهای پایین تر به مرور این سازگاری کاسته می شود، که با توجه به توافق تئوری اغتشاش با حل‌های دقیق، تئوری معادله انتگرالی برای دماهای بالا مناسب می باشد. (۸)

چنانچه پیشتر نیز گفته شد، در فشارهای پایین و در حقیقت دانسیته های پایین ضریب دوم ویریا از دقت کافی جهت محاسبه خواص PVT برخوردار است. به همین دلیل از آن به عنوان حل دقیق در این فشارها استفاده نموده و دو تئوری را در دانسیته های پایین در دو دمای مختلف در جدول (۹) بررسی نموده ایم. چنانچه در این جدول مشاهده می گردد، در چنین شرایطی دقت معادله انتگرالی بسیار خوب است، و این در حالی است که تئوری اغتشاش از دقت کمتری برخوردار می باشد.

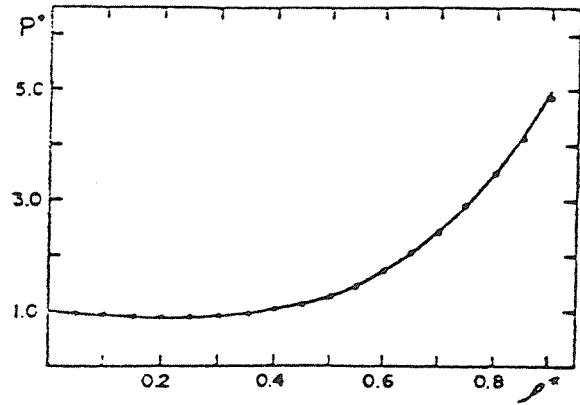
جدول (۹) - نتایج فشار کاهش یافته  $P^*$  حاصل از ضرایب ویریا (V)، تئوری اغتشاش (IP) و تئوری معادله انتگرالی (IE) در دانسیته های کم. (۸)

$T^*$	$\rho^*$	$\nu$	IP	IE
1.40	0.001	0.997121	0.99738	0.997121
1.40	0.010	0.971437	0.9739	0.971436
1.40	0.100	0.7393	0.758	0.7398
1.60	0.001	0.9977992	0.99794	0.9977992
1.60	0.010	0.978198	0.9796	0.978195
1.60	0.100	0.8041	0.814	0.8048
2.00	0.001	0.998687	0.99873	0.9986874
2.00	0.010	0.987048	0.9874	0.987048
2.00	0.100	0.6888	0.692	0.6884
2.40	0.001	0.999240	0.99925	0.9992402
2.40	0.010	0.992557	0.9926	0.992557
2.40	0.100	0.5420	0.543	0.5425

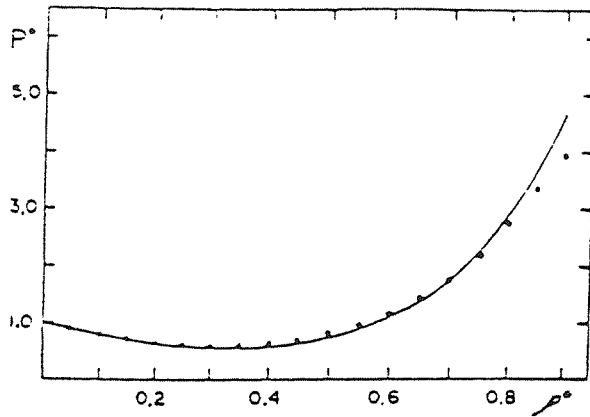
با توجه به مباحث بالا، تئوری معادله انتگرالی در دانسیته های پایین ( $\rho^* \leq 0.1$ ) و تئوری اغتشاشی در دانسیته های متوسط و بالا ( $\rho^* > 0.1$ )، جهت محاسبه معادله حالت مناسب می باشند. (۸)

پیش از به پایان رساندن مقاله لازم است که به نمونه ای از محاسبات انجام پذیرفته به وسیله تئوری اغتشاش و دقت جوابهای حاصل از آن اشاره نمود.

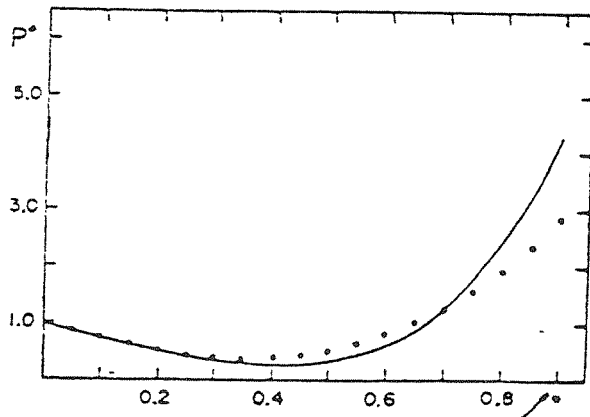
در شکل (۱۱) منحنیهای تعادل مایع- بخار پروپان، که با توجه به تئوری اغتشاش محاسبه گردیده اند، را مشاهده می نمایید. تطابق کامل این منحنیها با مقادیر تجربی (خط پر) به خوبی مشخص می باشد. در شکل (۱۲) منحنی فشار بخار برای این تئوری رسم گردیده، که در دماهای بالا و میانه از تطابق خوبی با مقادیر تجربی برخوردار است، ولی همانگونه که انتظار می رفت دقت آن در دماهای پایین کاهش می یابد.



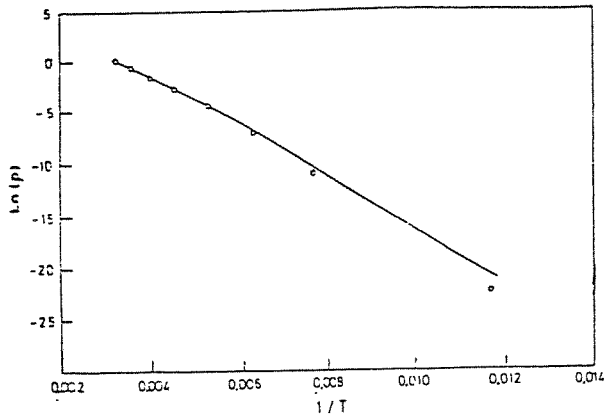
شکل (۸) - منحنی فشار ( $P^*$ ) نسبت به دانسیته ( $\rho^*$ ) در دمای  $T^* = 2/20$  (۸)  
منحنی پر: نتایج تئوری اغتشاشی، نقاط: نتایج تئوری معادله انتگرالی.



شکل (۹) - مشابه شکل (۸)، اما در دمای  $T^* = 1/60$  (۸)



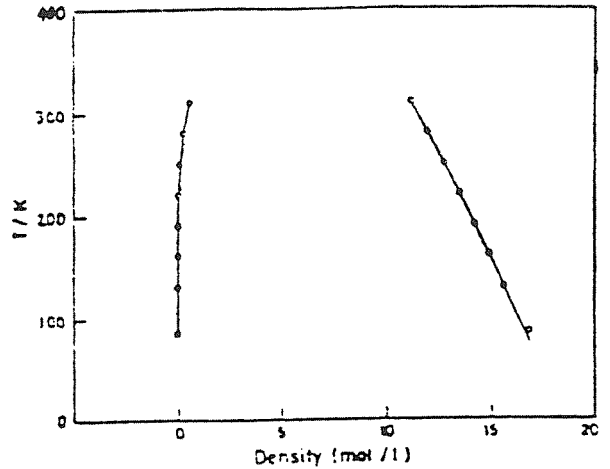
شکل (۱۰) - مشابه شکل (۸)، اما در دمای  $T^* = 1/35$  (۸)



شکل (۱۴) - لگاریتم طبیعی فشار بخار پروپان (MPa) نسبت به معکوس دما (K). نقاط: نتایج تجربی، خط پر: نتایج حاصل از تئوری اغتشاش درجه دوم. (۱۹)

جدول (۱۱) - پارامترهای تابع پتانسیل مدل کپها را (۱۴) برای پروپان. (۱۹)

	$\lambda/\text{degrees}$	$L^*$	$\sigma/A$	$\epsilon/k$
MD	109.5	0.4123	3.6095	398.5
PT1	109.5	0.4123	3.5587	427.
PT2	109.5	0.460	3.4757	438.2



شکل (۱۱) - تعادل مایع - بخار پروپان.

خط پر: نتایج تجربی

نقاط: نتایج حاصل از تئوری اغتشاش درجه دوم. (۱۹)

جدول (۱۰) نیز تعادل مایع - بخار محاسبه شده به وسیله تئوری اغتشاش و مقادیر تجربی آن را به نمایش می گذارد. در این جدول همچنین نتایج مربوط به انتالی تبخیر  $H_{lv}$  ذکر گردیده اند. چنانچه مشاهده می شود، خطا از ۸٪ در کمترین دما تا ۲٪ در بالاترین تجاوز نمی کند. PT1 و PT2 در این جدول نشان دهنده تئوری اغتشاش درجه دوم با پارامترهای تابع پتانسیل متفاوت می باشد. این پارامترها برای تابع پتانسیل مدل کپها را، که به منظور محاسبه منحنیهای (۱۱) و (۱۲) و جدول (۱۰) به کاررفته اند، را می توان در جدول (۱۱) مشاهده نمود.

جدول (۱۰) - تعادل مایع - بخار پروپان. exp: نتایج تجربی، PT1 و PT2: تئوری اغتشاش درجه دوم با استفاده از پارامترهای موجود در جدول (۱۱). (۱۹)

Vapor pressures				Dew densities			
$T/(K)$	$p^{*g}/(MPa)$	$p^{*l1}/(MPa)$	$p^{*l2}/(MPa)$	$T/(K)$	$\rho^{*g}/(\text{mol}/l)$	$\rho^{*l1}/(\text{mol}/l)$	$\rho^{*l2}/(\text{mol}/l)$
35.47	$1.69 \times 10^{-4}$	$9.27 \times 10^{-10}$	$9.15 \times 10^{-10}$	35.47	$2.38 \times 10^{-10}$	$1.30 \times 10^{-4}$	$1.29 \times 10^{-4}$
130.	$1.75 \times 10^{-3}$	$3.25 \times 10^{-5}$	$3.27 \times 10^{-5}$	130.	$1.62 \times 10^{-5}$	$3.01 \times 10^{-3}$	$3.03 \times 10^{-3}$
160.	$8.47 \times 10^{-4}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$	160.	$6.37 \times 10^{-4}$	$8.48 \times 10^{-4}$	$8.59 \times 10^{-4}$
190.	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^{-2}$	190.	$6.70 \times 10^{-3}$	$7.36 \times 10^{-3}$	$7.44 \times 10^{-3}$
220.	$6.05 \times 10^{-2}$	$5.98 \times 10^{-2}$	$6.10 \times 10^{-2}$	220.	$3.39 \times 10^{-2}$	$3.35 \times 10^{-2}$	$3.42 \times 10^{-2}$
250.	0.218	0.189	0.206	250.	0.112	$9.11 \times 10^{-2}$	0.105
280.	0.582	0.516	0.529	280.	0.289	0.249	0.256
310.	1.27	1.10	0.914	310.	0.635	0.525	0.355

Orthobaric densities				Enthalpy of vaporization			
$T/(K)$	$\rho^{*g}/(\text{mol}/l)$	$\rho^{*l1}/(\text{mol}/l)$	$\rho^{*l2}/(\text{mol}/l)$	$T/(K)$	$H_{*g}^{*g}/(\text{KJ}/\text{mol})$	$H_{*g}^{*l1}/(\text{KJ}/\text{mol})$	$H_{*g}^{*l2}/(\text{KJ}/\text{mol})$
35.47	16.63	16.86	16.97	110	24.17	22.26	22.32
130.	15.60	15.62	15.68	130	22.96	21.16	21.21
160.	14.91	14.86	14.92	160	21.70	20.15	20.23
190.	14.20	14.14	14.19	190	20.52	19.19	19.26
220.	13.46	13.43	13.46	220	19.26	18.18	18.23
250.	12.66	12.70	12.71	250	17.82	17.06	17.05
280.	11.77	11.94	11.93	280	16.07	15.70	15.65
310.	10.72	11.13	11.03	310	13.76	14.06	13.95



A = انرژی آزاد هلمهولتز

G(T), C(T), B(T) = ضرایب دوم الی هفتم ویربال به ترتیب

g(R) = تابع توزیع شعاعی، تابع توزیع جفت و یا تابع همبستگی جفت

H<sub>0</sub> = انتالپی تبخیرk = ثابت بولتزمن =  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K

n, N = تعداد ذرات

P = فشار

R = فاصله دو ذره

T = دما

U = انرژی داخلی

V = حجم

x = جزء مولی

L = طول هر یک از بازوهای ملکول پروپان

 $\alpha$  = پارامتر موجود در معادله (۳۷) $\eta$  = دانسیته کاهش یافته $\epsilon$  = چاه پتانسیل در مدل‌های کیهان را، لنارد جونز و ... $\rho$  = دانسیته $\lambda$  = زاویه میان دو بازوی ملکول پروپان $\sigma$  = قطر کره سخت $\chi_T$  = تراکم پذیری همدم

\* = کاهش یافته

c = کمیت بحرانی

- "A High-Density Fluid-Perturbation Theory Based on an Inverse 12th-Power Hard-Sphere Reference System."; M. Ross. J. Chem. Phys.; 71(4), 1567 (1979).
- "A Local Thermodynamic Criterion for the Reference Hypernetted Chain Equation."; F. Lado; Phys. Lett.; 89A(4), 196(1982).
- "A New Perturbation Expansion for Fluids of Nonspherical Molecules."; K.C. Mo, & K.E. Gubbins; J. Chem. Phys.; 63(4), 1490(1975).
- "Free Energy of an Assembly of Nonspherical Molecules with a Hard Core."; A. Bellemans; Phys. Rev. Lett.; 21, 527(1968).
- "Hard Convex Body Equation of State."; T. Boublík; J. Chem. Phys.; 63, 4084(1975).
- "High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gases."; R.W. Zwanzig; J. Chem. Phys.; 22(8), 1420(1954).
- "How Reliable are Integral Equations for the Pair Structure of Binary Fluid Mixtures?"; J.P. Hansen, & G. Zerah; Phys. Lett.; 108A(5,6), 277(1985).
- "Integral Equation and Perturbation Method for Equations of State for a Low Temperature Lennard-Jones Gas."; D. D. Carley J. Chem. Phys.; 67(11), 4812(1977).
- "Integral Equation Theory Applied to a Binary Mixture under Extreme Conditions of Density and Temperature."; D. Levesque, J.J. Weis, & G. Chabrier; J. Chem. Phys.; 94(4), 3096(1991).
- "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics." J.M. Smith, & H.C. Van Ness; Third Edition, 1975.
- "Molecular Dynamics Calculation of the Equation of State of Liquid Propane."; S. Toxvaerd; J. Chem. Phys.; 91(6), 3716(1989).
- "Molecular Schrodinger Equation. VIII. A New Method for the Evaluation of Multidimensional Integrals."; H. Conroy; J. Chem. Phys.; 47, 5307(1967).
- "Molecular Theory of Gases and Liquids."; J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, & R.B. Bird; Fourth Printing, April, 1967.
- "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria."; J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, & E. G. de Azevedo; Second Edition, 1985.
- "Monte Carlo and Perturbation Calculations for the Square Well Fluid: Dependence on the Square Well Range."; Y. Rosenfeld, & R. Thieberger; J. Chem. Phys.; 63(5), 1875(1975).
- "New Thermodynamically Consistent, Integral Equation for Simple Fluids."; F.J. Rogers, & D.A. Young; Phys. Rev. A; 30(2), 999(1984).
- "Numerical Mathematics and Computing."; W. Cheney, & D. Kincaid; Second Edition, 1985.
- "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids The Square-Well Potential."; J. A. Barker, & D. Henderson; J. Chem. Phys.; 47(8),

- 2856(1967).
19. "Perturbation Theory of Angular Molecules Interacting through the Kihara Potential."; C. Vega, & S. Lago; J. Chem. Phys.; 94(1), 310(1991).
  20. "Quantum Corrections to the Equation of State of a Fluid with Square-Well Plus Hard-Core Potential."; N. Singh, & S.K. Sinha; J. Chem. Phys.; 69(6), 2709(1978).
  21. "Quantum Corrections to the Second Virial Coefficient of a Gas Using Hard Sphere Basis Functions."; B. P. Singh, & S.K. Sinha; J. Chem. Phys.; 67(1), 164(1977).
  22. "Radial Distribution Functions and the Equation of State of a Fluid Composed of Rigid Spherical Molecules."; J.G. Kirkwood, E.K. Mann, & B.J. Alder; J. Chem. Phys.; 18(8), 1040(1950).
  23. "Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids."; J.D. Weeks, D. Chandler, & H.C. Andersen; J. Chem. Phys.; 54(12), 5237(1971).
  24. "Simple Perturbation Method for Convex-Molecule Fluids." T. Boublik; J. Chem. Phys.; 87(3), 1751(1987).
  25. "Solution of the Percus-Yevick Equation for Hard Spherocylinders. I. The Entire Pair Correlation Function."; S. Lago, & P. Sevilla; J. Chem. Phys.; 89(7), 4349(1988).
  26. "Solutions of the Reference-Hypernetted-Chain Equation With Minimized Free Energy."; F. Lado, S.M. Foiles, & N.W. Ashcroft; Phys. Rev. A; 28(4), 2374(1983).
  27. "Square-Well Chains: Bulk Equation of State Using Perturbation Theory and Monte Carlo Simulation."; A. Yethirag, & C.K. Hall; J. Chem. Phys.; 95(3), 1999(1991).
  28. "The Solution of the Hypernetted-Chain and Percus-Yevick Approximations for Fluids of Hard Spherocylinders."; A. Perera, & C.N. Patey; J. Chem. Phys.; 89(9), 5861(1988).
  29. "Theoretical Equations of State for a High Temperature Lennard-Jones Gas."; D.D. Carley; J. Chem. Phys.; 63(5), 1818(1975).
  30. "Theory of Intermolecular Pair Correlations for Molecular Liquids. Applications to the Liquids Carbon Tetra-Chloride, Carbon Disulfide, Carbon Diselenide, & Benzene."; L.J. Lowden, & D. Chandler; J. Chem. Phys.; 61, 5228(1974).
  31. "Theory of Simple Classical Fluids: Universality in the Short-Range Structure."; Y. Rosenfeld, & N.W. Ashcroft; Phys. Rev. A; 20(3), 1208(1979).
  32. "Theory of Simple Liquids."; J.P. Hansen, & I.R. McDonald Second Edition, 1986.
  33. "Vapor-Liquid Equilibrium from a Perturbation Theory for Linear Molecule Fluids."; P. Padilla, & S. Lago; Fluid Phase Equil.; 48, 53(1989).
  34. "Variational Approach to Melting II."; G.A. Mansoori, & F.B. Canfield; J. Chem. Phys.; 51(11), 4967(1969).
  35. "Variational Approach to the Equilibrium Thermodynamic Properties of Simple Liquids. I." ; G.A. Mansoori, & F.B. Canfield; J. Chem. Phys.; 51(11), 4958(1969).
۳۶. "ترمودینامیک آماری"; نوشته: ا.مک کواری، ۱۹۷۳ میلادی، ترجمه: غلامعباس رجبعلی، ۱۳۶۷ شمسی
۳۷. "مروری بر آخرین پیشرفته‌ها در تئوری‌های مربوط به محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها و مایعات، ۱- اصول."؛ دکتر حمید مدرس و خشایار بدیعی. مجله امیرکبیر، سال ششم، شماره ۲۱، پائیز و زمستان ۱۳۷۱، صفحات ۷۹-۸۸.