

پیش‌بینی چگالی و ویژگی‌های فزونی مخلوط‌های دوتایی با استفاده از معادله حالت GMA اصلاح‌شده

ناهید فرضی*⁺

دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

نسرین سهرابی، میترا قدیری

گروه شیمی فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

چکیده: فرمول‌بندی ویژگی‌های سیال‌ها با متغیرهای تأثیرگذار بر آن‌ها، کاربر را در شرایط گوناگون حتی در زمانی که امکان تجربه آزمایشگاهی آن وجود ندارد، یاری می‌نماید. در این پژوهش برای توصیف رفتار مخلوط سیال‌ها از معادله حالت GMA اصلاح‌شده که براساس پتانسیل بین‌مولکولی متوسط (۹، ۶، ۳) است استفاده شد. کارایی معادله حالت برای چندین مخلوط دوتایی بررسی و وابستگی دمایی پارامترهای آن برای هر سیال در کسرهای مولی گوناگون تعیین شد. نشان داده شد که وابستگی پارامترهای معادله حالت به کسر مولی سیال از قاعده اختلاط مکعبی پیروی می‌کند. حجم فزونی، انرژی داخلی فزونی و انتالپی فزونی مخلوط‌های مورد مطالعه با استفاده از رابطه‌هایی که از معادله به‌دست آورده شد در دماها و کسرهای مولی گوناگون محاسبه و با نتیجه‌های موجود تجربی مقایسه شد. انطباق خوب مقدارهای پیش‌بینی‌شده با مقدارهای تجربی، بیانگر توانایی این معادله حالت در پیش‌بینی این‌گونه ویژگی‌ها می‌باشد. افزون بر این در نمودار هم‌دماهای انتالپی پیش‌بینی‌شده مخلوط سیال‌ها؛ اتانول - متیل‌سیکلوهگزان، سیکلوهگزان - نرمال هگزادکان، $HFC-134a-TEGDME$ و پروپان - ایزوبوتان نقاط تلاقی دیده شد که نشان‌دهنده وابستگی نداشتن تقریبی انتالپی و انرژی درونی فزونی به دما در این کسر مولی خاص بوده و به‌طور ضمنی نشان‌دهنده تغییرهای ظرفیت گرمایی اضافی بسیار اندک و حتی نزدیک صفر، برای این‌گونه مخلوط سیال‌ها در این کسر مولی می‌باشد. عبارتی برای کسر مولی نقطه تلاقی به‌دست آمد که داده‌های تجربی بیش‌تری برای آزمودن آن نیاز است.

واژه‌های کلیدی: مخلوط دوتایی؛ تابع‌های فزونی؛ معادله حالت؛ نیروهای بین‌مولکولی.

KEYWORDS: Binary mixture; Excess functions; Equation of state; Intermolecular potentials.

مقدمه

ویژگی‌های ترمودینامیکی هر دو نوع ماده خالص و مخلوط، به نیروهای بین‌مولکولی که بین مولکول‌های آن‌ها عمل می‌کند، مربوط می‌شود. درک ما از نیروهای بین‌مولکولی اصلاً کافی نیست

اندازه و نوع نیروهای بین‌مولکولی میان اجزای یک سامانه تعیین‌کننده ساختار و ویژگی‌های آن سامانه می‌باشد. گرچه نیروهای بین‌مولکولی در مخلوط پیچیده‌تر از ماده خالص می‌باشد،

*E-mail: nfarzi@sci.ui.ac.ir

*عقد دار مکاتبات

بنی اسدی و همکاران معادله حالت GMA را با پتانسیل (۹، ۶، ۳) اصلاح نمودند [۱۰]. این معادله حالت برای همه گستره مایع و گاز در چگالی‌ها و فشارهای بالا قابل کاربرد است. پارسا و همکاران نیز برای فلزهای مایع، هیدروکربن‌های کوتاه زنجیر، سیال‌های قطبی، غیرقطبی و سیال‌های با پیوندهای هیدروژنی معادله حالتی را براساس پتانسیل (۱۲، ۶، ۳) به دست آوردند [۱۱]. فرضی و حسینی نیز معادله حالت همانندی را با استفاده از پتانسیل (۱۲، ۹، ۳) برای سیال‌های مایع، گاز و فوق‌بحرانی ارائه دادند [۱۲]. تمام معادله‌های حالت ارائه‌شده با روش همانندی استخراج شده‌اند، اما به علت تفاوت پتانسیل‌های به کار گرفته‌شده، هر یک برای سامانه‌های متفاوتی قابل کاربرد هستند که این نشان‌دهنده اهمیت نیروهای بین‌مولکولی در سامانه‌های واقعی است.

در این پژوهش قصد داریم که اعتبار معادله حالت GMA اصلاح شده، که پس از این به صورت MGMA به آن اشاره خواهد شد را در تعیین چگالی و ویژگی‌های فزونی مخلوط‌های دوتایی که به شدت متأثر از نیروهای بین‌مولکولی می‌باشند را بررسی و ارتباط آن‌ها را با برهمکنش‌های بین‌مولکولی ارائه دهیم. به این منظور به طور انتخابی با در نظر گرفتن تنوع گونه، هفت مخلوط دوتایی که داده‌های تجربی فشار - حجم - دمای آن‌ها موجود بوده است، بررسی شده است [۱۳-۱۹]. در بخش‌های بعدی نخست معادله حالت معرفی و قابلیت کاربردش برای مخلوط‌های دوتایی اعتبارسنجی شده سپس چگالی سیال‌های خالص و مخلوط‌شان توسط معادله حالت تعیین می‌شود تا قدرت و توانایی پیش‌بینی معادله حالت تعیین شود. آنگاه کمیت‌های فزونی و رابطه‌های استخراج‌شده برای آن‌ها با استفاده از معادله حالت ارائه و سرانجام بحث و نتیجه‌گیری این پژوهش ارائه خواهد شد.

بخش نظری

معادله حالت GMA اصلاح‌شده (MGMA)

معادله حالت GMA اصلاح‌شده با استفاده از پتانسیل برهمکنش (۹، ۶، ۳) زیر به دست آمده است:

$$U(r) = \frac{N}{Z} \left(\frac{C_a(T)}{r^a} + \frac{C_e(T)}{r^e} + \frac{C_r(T)}{r^r} \right) \quad (1)$$

که در این رابطه N تعداد مولکول‌ها، $(i = ۳, ۶, ۹)$ C_i ضریب‌های وابسته به دمای تابع پتانسیل، Z تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌ها که مستقل از چگالی در نظر گرفته می‌شود و

و نتیجه‌های کمی به دست آمده تنها برای مدل‌های ایده‌ال و ساده‌ای از مواد واقعی است. بنابراین، در بیش‌تر موارد از دانش خود درباره نیروهای بین‌مولکولی فقط در شکل تقریبی آن می‌توانیم برای تفسیر و تعمیم داده‌های تجربی استفاده کنیم. بیش‌تر نیروهای بین‌مولکولی چیزی بیش از یک مینای کیفی، یا شاید نیمه‌کیفی برای درک رفتار سامانه‌ها در اختیار ما نمی‌گذارد، اما همین مینای محدود نیز می‌تواند برای درک و ارتباط نتیجه‌های تجربی مفید باشد.

روش‌های عام و درست برای محاسبه ویژگی‌های ترمودینامیکی سیال‌ها، در طراحی فرایندهای صنعتی بسیار ضروری است، و در این راستا معادله حالت ابزاری برای محاسبه دما، فشار و حجم در مهندسی فرایند و به ویژه در محاسبه‌های مربوط به تعادل‌های گاز - مایع مواد می‌باشند [۲، ۱]. تاکنون معادله‌های حالت بسیاری ارائه شده و هر ساله در مقاله‌ها و مراجع به تعداد آن‌ها افزوده می‌شود، ولی بیش‌تر آن‌ها به طور کامل و یا به‌طور جزئی تجربی هستند [۵ - ۳]. همه معادله‌های تجربی کم و بیش بر فرضیه‌هایی مبتنی هستند که اعتبار فراگیر ندارند. برای به دست آوردن نتیجه‌های قابل اعتماد در محاسبه ویژگی‌های سامانه‌های گوناگون استفاده از معادله‌هایی که پارامترهای آن مفهوم فیزیکی داشته و به طور مستقیم به نیروهای بین‌مولکولی ربط داشته باشند می‌تواند مفید باشد. معادله حالت ویربال، معادله حالتی است که پارامترهای آن با دانستن نیروهای بین‌مولکولی سامانه مربوطه، می‌تواند محاسبه شود [۶]. ولی همان‌گونه که بیان شد، دانش ما از نیروهای واقعی حاکم بر سامانه و حتی نوع آن‌ها کامل نیست و پارامترهای این معادله جز برای چند تابع پتانسیل ساده محاسبه نشده است. با این وجود در چند دهه اخیر معادله‌های حالتی برای سامانه‌های گوناگون با در نظر گرفتن پتانسیل‌های بین‌مولکولی گوناگون در سامانه‌ها با یاری گرفتن از ترمودینامیک آماری و کلاسیک استخراج شده‌اند که کارایی بسیار خوبی در بازه‌های دمایی و چگالی گزارش شده، دارند. برای نمونه، معادله حالت هم‌دمای خطی (LIR) برای سامانه‌های چگال و فوق‌بحرانی بر اساس مدل شبکه و پتانسیل لارد جونز (۱۲، ۶) توسط پارسا و میسن^(۱) داده شده است [۷]. معادله حالت GMA توسط گوهرشادی و همکاران با استفاده از پتانسیل بین‌مولکولی متوسط (۹، ۱۲)، با همان روشی که LIR استخراج شده بود، برای مایع‌های ارائه شد [۸]. قطعی و بهادری معادله حالتی را برای فلزهای مایع بر اساس پتانسیل (۶، ۳) ارائه دادند [۹].

(۱) Mason

(۱-x) متیل‌سیکلوهگزان، x تولوئن + (۱-x) پروپیوفنون، x دی‌اکسیدکربن + (۱-x) متانول، x [BMIM][PF₆]^(۱) + (۱-x) ایزوبوتان، x سیکلوهگزان + (۱-x) هگزادکان، x HFC-134a^(۲) + (۱-x) TEGDME^(۳) و x پروپان + (۱-x) ایزوبوتان که داده‌های

تجربی فشار - حجم - دمای آن‌ها در دسترس بود استفاده شد. برای بررسی توانایی معادله حالت MGMA در پیش‌بینی رفتار مخلوط‌های دوتایی ذکر شده، نخست برای هر مخلوط از کسر مولی صفر تا کسر مولی یک، مقادیرهای $(Z-1)v^3$ در دماها و چگالی‌های گوناگون داده شده در مراجع ۱۳ تا ۱۹ محاسبه و نمودار هم‌دماهای $(Z-1)v^3$ بر حسب چگالی، ρ ، رسم شد. نمودار به‌دست آمده با معادله (۳) با استفاده از بخش برازش نرم افزار سیگما پلات، برازش شد. شایان ذکر است که به لحاظ این‌که معادله حالت MGMA در هر دو گستره مایع و گاز قابل کاربرد است، همه گستره دمایی و فشاری گزارش شده در مراجع‌های [۱۳] تا [۱۹] برای سیال‌های یاد شده در برازش در نظر گرفته شده است. گستره دما و فشار به‌کار گرفته شده در این پژوهش در ستون دوم و سوم جدول ۱ آورده شده است. از برازش این نمودارها مقادیرهای پارامترهای معادله حالت MGMA در هر دما و کسر مولی برای مخلوط‌های مورد مطالعه به‌دست آورده شد. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب چنین هم‌دماهایی را برای مخلوط‌های تولوئن - پروپیوفنون و [BMIM][PF₆] - متانول نشان می‌دهد. قابل بیان است که برای تمام مخلوط‌ها مقدار ضریب تعیین^(۴) برازش، R^2 ، هم‌دماهای $(Z-1)v^3$ بر حسب چگالی، برابر عدد یک بوده و نشان‌دهنده برازش بسیار خوب داده‌های تجربی با این معادله حالت می‌باشد.

با رسم چنین نمودارهایی برای همه کسرهای مولی در دماهای گوناگون، مقادیرهای پارامترهای معادله حالت MGMA یعنی $A(T)$ ، $B(T)$ و $C(T)$ ، برای هر ماده در دماها و کسرهای مولی گوناگون به‌دست آمد. با به دست آمدن پارامترهای معادله حالت در هر دما در یک کسر مولی خاص و برازش آن‌ها با معادله‌های (۴) تا (۶)، ثابت‌های معادله‌های وابستگی دمایی پارامترهای معادله حالت برای مخلوط‌های یاد شده در کسرهای مولی گوناگون به‌دست آورده شد. در جدول ۱، ثابت‌های وابستگی دمایی پارامترهای معادله حالت در کسرهای مولی گوناگون به همراه دامنه فشار و دمای کار شده، ضریب تعیین و

فاصله بین مولکولی است. جمله‌های دارای r^6 و r^9 به ترتیب سهم برهمکنش‌های پراکندگی و دافعه را در سامانه نشان می‌دهند و سهم برهمکنش‌های دور برد با جمله r^3 بیان شده است.

بنی‌اسدی و همکاران [۱۰] با نوآرایی رابطه (۱) بر حسب چگالی ($\sqrt{\alpha r^3}$) و در نظر گرفتن یک تابعیت خطی نسبت به دما برای ضریب‌های معادله (۱) و قراردادن رابطه به دست آمده در معادله ترمودینامیکی حالت زیر:

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial (U/N)}{\partial v} \right)_T \quad (2)$$

معادله حالت خود را به صورت زیر ارایه دادند:

$$(Z-1)v^3 = A(T) + \frac{B(T)}{\rho} + \frac{C(T)}{\rho^2} \quad (3)$$

که در آن $\rho = 1/v$ چگالی مولی می‌باشد. نشان داده شده است که این معادله حالت برای سامانه‌های مایع همگن و گاز همگن تا فشارهای بالا به‌خوبی قابل کاربرد است اما در ناحیه انتقال فاز مایع - گاز انحراف بیش‌تری نسبت به ناحیه‌های دیگر نشان می‌دهد. در این معادله حالت $A(T)$ ، $B(T)$ و $C(T)$ پارامترهای وابسته به دمای معادله حالت هستند که وابستگی دمایی آن‌ها با معادله‌های زیر داده شده است:

$$A(T) = A_0(T) + \frac{\gamma A_1(T)}{RT} + \frac{\gamma A_2(T) \ln T}{R} \quad (4)$$

$$B(T) = B_0(T) + \frac{\gamma B_1(T)}{RT} + \frac{\gamma B_2(T) \ln T}{R} \quad (5)$$

$$C(T) = C_0(T) + \frac{\gamma C_1(T)}{RT} + \frac{\gamma C_2(T) \ln T}{R} \quad (6)$$

که در این روابط A_i ، B_i و C_i ها ثابت‌های معادله‌های وابستگی دمایی پارامترهای معادله حالت MGMA می‌باشند.

بررسی کاربرد MGMA برای مخلوط سیال‌ها

از آنجا که در این پژوهش تعیین چگالی و تابع‌های فزونی مخلوط‌های دوتایی با استفاده از معادله حالت MGMA مورد نظر است ابتدا باید کارایی معادله حالت برای مخلوط‌های دوتایی مورد مطالعه، بررسی شود. در این کار از هفت مخلوط دوتایی؛ x اتانول +

(۱) 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

(۲) 1,1,1,2-tetrafluoroethane

(۳) Triethylene glycol dimethylether

(۴) Coefficient of determination

جدول ۱- ثابت‌های معادله وابستگی دمایی، A_i ، B_i و C_i ، پارامترهای معادله حالت MGMA در کسرهای مولی گوناگون برای مخلوط‌های داده‌شده.

مخلوط	دامنه فشار (MPa)	دامنه دما (K)	ثابت‌ها	i		۰	۱	۲	R ²	SEE
				x						
X اتانول + (1-X) سیکلوکسیان	۰٫۱ - ۴۰	- ۲۸۳٫۱۵ ۳۱۳٫۱۵	A _i	۰	۰	-۴۷٫۸۵۵۵	-۹۸۸۸٫۷۴۹۲	۲۹٫۳۱۳۰	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۴۰
			B _i			۵۴۴۸٫۷۹۲	۱۶۲۶۵۳٫۰۴۴۴	-۴۸۵٫۳۴۶۶	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۶۱۰
			C _i			-۳۲۶۹٫۴۱۲۶	-۶۶۴۸۲۹٫۴۵۰۳	۲۰۰۲٫۸۶۵۹	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۲۴۱۰
	۰٫۱ - ۴۰	- ۲۸۳٫۱۵ ۳۱۳٫۱۵	A _i	۰٫۲۵	۰	-۱۰٫۱۰۶۱	-۲۳۱۴٫۲۸۳۶	۶٫۱۳۲۳	۰٫۹۶۸۰	۰٫۰۰۵۰
			B _i			۱۹۸٫۶۷۹۱	۴۴۶۱۶٫۴۲۸۵	-۱۲۰٫۵۱۸۱	۰٫۹۶۸۰	۰٫۰۰۹۶۰
			C _i			-۹۶۶٫۲۵۸۱	-۲۱۱۹۱۱٫۷۱۵۷	۵۸۶٫۷۷۱۶	۰٫۸۸۰۰	۰٫۰۴۳۶۰
	۰٫۱ - ۴۰	- ۲۸۳٫۱۵ ۳۱۳٫۱۵	A _i	۰٫۵	۰	-۱۲٫۱۳۰۵	-۲۳۹٫۸۱۳۲	۷٫۵۰۰۲	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۰۸
			B _i			۲۶۸٫۵۸۹۰	۵۲۶۹۲٫۱۵۵۶	۱۶۵٫۹۴۸۳	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۱۷۰
			C _i			-۱۴۸۳٫۰۹۹۹	-۲۸۸۵۹۴٫۶۱۷	۹۱۶٫۳۲۱۹	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۹۴۰
	۰٫۱ - ۴۰	- ۲۸۳٫۱۵ ۳۱۳٫۱۵	A _i	۰٫۷۵	۰	۲٫۵۷۷۷	۳۶۸٫۷۶۶۰	-۱٫۶۴۰۱	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۱۰
			B _i			-۴۳٫۸۵۸۷	-۵۲۰۵٫۳۴۵۹	۲۸٫۳۶۰۱	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۲۳۰
			C _i			۱۳۰٫۳۰۰۷	۶۱۴۴٫۰۵۵۸	-۸۸٫۵۱۴۰	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۱۲۵۰
	۰٫۱ - ۴۰	- ۲۸۳٫۱۵ ۳۱۳٫۱۵	A _i	۱	۰	۲٫۱۷۸۹	۳۷۸٫۳۰۶۹	-۱٫۳۵۷۴	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۰۱
			B _i			-۷۵٫۷۵۲۵	-۱۳۱۸۵٫۳۸۹۴	۴۷٫۲۳۴۶	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۳۰
			C _i			۶۵۷٫۷۶۹۳	۱۱۵۱۸۹٫۴۶۷۵	-۴۱۰٫۲۷۹۰	۰٫۹۹۰۰	۰٫۰۰۲۳۰
X تولوئن + (1-X) پروپیلوفنون	۰٫۱ - ۱۴٫۲۹	- ۳۲۸٫۱۵ ۲۹۸٫۱۵	A _i	۰	۰	۴۱٫۱۹۳۶	۳۰۹۹۴٫۵۶۴۹	-۱۲٫۲۹۸۱	۰٫۹۱۶۶	۰٫۰۴۵۰
			B _i			-۲۰۲۸٫۷۷۳۲	-۷۳۵۵۴۳٫۲۶۲۰	۱۰۵۵٫۸۲۷۷	۰٫۹۱۶۶	۰٫۰۶۷۵۰
			C _i			۱۲۸۱۰٫۷۶۱۶	۳۷۵۹۶۹۲٫۸۶۲۸	-۷۱۷۰٫۸۰۵۳	۰٫۹۱۸۵	۰٫۰۲۴۷۸۳۰
	۰٫۱ - ۱۴٫۲۹	- ۳۲۸٫۱۵ ۲۹۸٫۱۵	A _i	۰٫۳۰۰۶	۰	۳۳٫۸۹۷۶	۱۵۲۴۶٫۳۳۷۱	-۱۵٫۷۳۵۷	۰٫۸۳۳۶	۰٫۰۲۵۴۰
			B _i			-۷۷۷٫۰۰۳۸	-۲۸۱۷۹۱٫۴۴۷۹	۳۹۷٫۵۰۸۵	۰٫۸۳۶۲	۰٫۰۰۰۴۰
			C _i			۴۲۹۹٫۶۰۲۲	۱۴۸۵۳۷۶٫۰۸۰۷	-۲۳۲۷٫۷۵۴۱	۰٫۸۴۰۰	۰٫۰۱۵۸۱۴
	۰٫۱ - ۱۴٫۲۹	- ۳۲۸٫۱۵ ۲۹۸٫۱۵	A _i	۰٫۶۰۰۴	۰	۳۷۵٫۸۷۶۹	۷۵۴۲۹٫۴۳۱۷	-۲۲۹٫۸۱۵۶	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۲۹۰
			B _i			-۶۵۴۲٫۰۲۹۹	-۱۳۱۲۴۰٫۷۱۲۵	۴۰۰۰٫۸۱۷۰	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۴۹۳۰
			C _i			۲۸۶۶۶٫۵۷۶۸	۵۷۴۸۹۹۶٫۰۸۸۳	-۱۷۵۳۵٫۲۵۲۱	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۸۲۰
	۰٫۱ - ۱۴٫۲۹	- ۳۲۸٫۱۵ ۲۹۸٫۱۵	A _i	۰٫۹۰۲۲	۰	۵۱۴٫۶۷۴۹	۱۰۱۴۲۱٫۹۰۲۶	-۳۱۵٫۸۳۶۹	۰٫۹۹۱۰	۰٫۰۰۱۶۰
			B _i			-۹۵۳۴٫۹۹۱۵	-۱۸۱۷۹٫۵۶۹۵۹۰	۵۸۵٫۱۶۹۴۲	۰٫۹۹۱۰	۰٫۰۰۲۹۰۰
			C _i			۴۴۳۲۵٫۹۱۸۴	۸۱۳۶۲۷٫۷۲۶۳	-۲۷۲۰۴٫۷۸۱۰	۰٫۹۹۱۰	۰٫۰۰۳۳۷۰
۰٫۱ - ۱۴٫۲۹	- ۳۲۸٫۱۵ ۲۹۸٫۱۵	A _i	۱	۰	۲۴۵٫۴۸۶۷	۴۸۴۰٫۱۴۷۸۲	-۱۵۰٫۵۵۱	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۱۰۱	
		B _i			-۴۶۱۱٫۷۶۶۳	-۹۰۹۰۳۹٫۹۴۸۶	۲۸۲۸٫۸۳۰۱	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۱۸۷۰	
		C _i			۲۱۶۰۱٫۴۸۴۷	۴۲۵۸۱۲۱٫۳۴۲۵	-۱۳۲۵۲٫۰۴۶۳	۰٫۹۸۰۰	۰٫۰۰۷۷۱۰	

جدول ۱- (ادامه)

مخلوط $(1-x) + \text{BMIM}[\text{PF}_6] x$	۰/۱ - ۴۰	- ۳۹۸/۱۵ ۲۹۸/۱۵	A _i	۰	۰/۰۶۷۸	۸/۶۶۵۹	-۰/۰۴۲۵	۰/۹۹۷۵	۰/۰۰۰۰
			B _i		-۲/۹۹۳۶	-۳۷۶/۴۰۹۵	۱/۸۸۱۷۶	۰/۹۹۶۸	۰/۰۰۲۰
			C _i		۳۲/۳۶۲۱	۴۱۷۷/۴۰۷۶	-۲۰/۴۹۲۱	۰/۹۹۵۸	۰/۰۲۸۰
	۰/۱ - ۴۰	- ۳۹۸/۱۵ ۲۹۸/۱۵	A _i	۰/۲۶۲۴	-۱۹/۳۸۴۰	-۴۴۰/۱/۱۹۳۴	۱۱/۶۳۴۵	۰/۹۹۹۶	۰/۰۰۳۰
			B _i		۴۷۴/۶۷۵۱	۱۰۷۰۸۶/۶۴۳۷	-۲۸۴/۹۹۰۲	۰/۹۹۹۵	۰/۰۸۵۰
			C _i		-۲۸۹۷/۶۸۴۱	-۶۴۸۸۶۵/۶۳۲۴	۱۷۴۰/۶۸۲۶	۰/۹۹۹۴	۰/۵۵۵۰
	۰/۱ - ۴۰	- ۳۹۸/۱۵ ۲۹۸/۱۵	A _i	۰/۴۹۳۴	-۹۴/۱۰۰۱	-۲۸۸۶۷/۸۰۰۲	۵۶/۳۴۲۴	۰/۹۱۰۰	۰/۱۰۹۰
			B _i		۱۵۵۲/۵۰۵۰	۳۵۶۴۳۴/۸۶۵۷	-۹۲۹/۷۸۳۲	۰/۹۱۰۰	۰/۷۳۳۰
			C _i		-۶۳۸۷/۶۲۲۴	-۱۴۵۵۲۹۳/۸۳۳۱	۳۸۲۷/۴۷۷۴	۰/۹۱۰۰	۶/۸۹۶۰
	۰/۱ - ۴۰	- ۳۹۸/۱۵ ۲۹۸/۱۵	A _i	۰/۷۵۲۵	-۳۸۴/۲۱۷۶	-۹۲۵۶۳/۱۱۵۰	۲۲۸/۵۷۰۵	۰/۹۳۰۰	۰/۶۰۲۰
			B _i		۴۷۳۵/۶۹۳۱	۱۳۱۱۳۲۵۹۶/۰۰۱۹	-۲۸۱۸/۴۴۰۶	۰/۹۳۰۰	۷/۰۷۷۰
			C _i		-۱۴۵۵۱/۲۱۷۸	-۳۴۵۲۳۷۷/۷۴۰۱	۸۶۶۵/۶۹۵۸	۰/۹۳۰۰	۲۰/۸۰۴۰
	۰/۱ - ۴۰	- ۳۹۸/۱۵ ۲۹۸/۱۵	A _i	۱	۱۱۸۰/۲۲۸۱	۲۲۸۴/۹۴۸۳	-۷۲۱/۶۴۴۲	۰/۸۸۰۰	۲/۴۳۰۰
			B _i		-۱۰۸۲۱/۰۸۶۹	-۲۰۹۴۶۹۹/۵۹۰۸	۶۶۲۰/۱۶۹۳	۰/۸۸۰۰	۲/۸۸۵۰
			C _i		۲۴۹۳۴/۰۵۳۹	۴۸۳۹۰۹۱/۱۷۱۴	-۱۵۲۵۷/۸۴۹۲	۰/۸۸۰۰	۲/۸۶۰۰
X دی‌اکسید کربن + $(1-x)$ ایزوپنتان	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۰	-۲/۰۱۲۲	-۵۲۰/۴۱۷۹	۱/۲۰۶۵	۰/۹۸۰۰	۰/۰۰۳۰
			B _i		۴۶/۴۳۷۰	۱۱۷۶۳/۸۹۶۴	-۲۷/۷۴۸۵	۰/۹۸۰۰	۰/۰۶۲۰
			C _i		-۲۶۸/۳۲۸۸	-۶۵۹۲۹/۹۰۱۲	۱۶۰/۴۱۸۰	۰/۹۸۰۰	۰/۳۵۲۰
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۰/۲۴۸۲	۰/۰۵۲۸	-۵۱۰/۰۶۴۷	۰/۰۴۶۸	۰/۹۷۸۰	۰/۰۰۲۰
			B _i		-۰/۲۷۹۶	۱۴۰۹/۲۰۷۴	۰/۵۹۶۲	۰/۹۷۸۰	۰/۰۴۸۰
			C _i		-۳/۳۵۲۷	-۸۸۳۱/۰۴۷۰	۰/۵۹۶۳	۰/۹۷۸۰	۰/۲۹۴۰
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۰/۴۷۱۸	۰/۱۸۰۹	۱۵/۱۳۶۳	-۰/۱۱۳۹	۰/۹۹۶۰	۰/۰۰۰۳
			B _i		-۵/۷۳۶۰	-۶۰۱/۷۸۹۴	۳/۶۲۸۳	۰/۹۹۶۰	۰/۰۰۹۰
			C _i		۴۶/۸۹۹۱	۶۳۱۹/۵۱۹۷	-۲۹/۴۳۳۵	۰/۹۹۶۰	۰/۰۶۹۰
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۰/۷۵۰۶	-۰/۰۵۱۰	-۱۸/۱۵۷۷	۰/۰۲۹۴	۰/۹۹۹۰	۰/۰۰۰۱
			B _i		۲/۵۰۰۰	۷۷۷/۲۴۱۰	-۱/۴۴۸۰	۰/۹۹۸۰	۰/۰۰۴۰
			C _i		-۲۷/۶۶۸۴	-۷۶۵۹/۸۳۱۷	۱۶/۲۱۷۱	۰/۹۹۸۰	۰/۰۴۰۰
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۱	-۰/۰۱۰۰	-۴/۴۷۱۴	۰/۰۰۵۴	۰/۹۹۹۰	۰/۰۰۰۰
			B _i		۰/۷۹۵۱	۲۷۹/۹۴۰۳	-۰/۴۴۶۰	۰/۹۹۹۰	۰/۰۰۰۱
			C _i		-۱۳/۰۴۹۸	-۳۸۹۶/۲۹۶۷	۷/۵۰۳۴	۰/۹۹۹۰	۰/۰۰۱۰

جدول ۱- (ادامه)

TEGDME (1-x) + HFC - 134 a x	۱۰ - ۴۵	- ۳۲۳/۱۵ ۲۹۳/۱۵	A _i	.	-۴۹۸/۱۰۴۱	-۹۵۷۳۱/۳۴۷۴	۳۰۷/۲۱۶۳	۰/۹۸۴۵	۰/۳۷۵۰
			B _i		۵۵۴۹/۸۱۶۶	۱۰۶۶۴۷۹/۵۸۶۴	-۳۴۲۲/۷۶۳۸	۰/۹۸۵۶	۰/۱۴۱۰
			C _i		-۱۵۴۵۸/۲۸۲۳	-۲۹۶۹۵۳۹/۶۸۷۹	۹۵۳۳/۳۲۳۱	۰/۹۸۵۶	۰/۰۱۳۰
	۱۰ - ۴۵	- ۳۲۳/۱۵ ۲۹۳/۱۵	A _i	۰/۲۰۳	-۱۲۰/۲۱۶۰	-۲۳۱۷۷/۵۵۳۶	۷۴/۱۳۹۲	۰/۹۸۱۹	۰/۰۰۴۰
			B _i		۱۵۱۴/۸۱۶۳	۲۹۱۹۲۳/۴۵۷۱	-۹۳۴/۱۰۸۴	۰/۹۸۱۹	۰/۰۴۸۰
			C _i		-۴۷۷۰/۷۰۳۶	-۸۵۱۳۹۱/۰۳۵۸	۲۹۴۱/۶۷۳۵	۰/۹۸۱۳	۰/۱۴۹۰
	۱۰ - ۴۵	- ۳۲۳/۱۵ ۲۹۳/۱۵	A _i	۰/۳۵۱۷	-۰/۵۶۵۶	-۱۹۲/۲۱۶۴	۰/۳۳۸۳	۰/۷۱۴	۰/۰۰۳۰
			B _i		۸/۰۴۰۸	۲۵۹۳/۷۹۹۳	-۴/۷۵۶۲	۰/۶۷۶۰	۰/۰۴۲۰
			C _i		-۲۶/۹۳۵۹	-۸۰۷۹/۴۰۵۶	۱۵/۸۲۰۷	۰/۵۷۷۰	۰/۱۴۸۰
	۱۰ - ۴۵	- ۳۲۳/۱۵ ۲۹۳/۱۵	A _i	۰/۷۷۸۴	۰/۵۵۲۸	۸۲/۴۹۰۹۹	-۰/۳۴۹۲	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
			B _i		-۹/۶۸۲۰	-۱۳۹۹/۱۳۰۶	۶/۱۵۷۰	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۴
			C _i		۴۱/۹۸۰۴	۵۹۶۷/۹۴۲۲	-۲۶/۹۰۶۳	۱/۰۰۰۰	۰/۰۰۲۰
	۱۰ - ۴۵	- ۳۲۳/۱۵ ۲۹۳/۱۵	A _i	۱	۰/۱۵۲۵	۲۴/۲۲۲۸	-۰/۰۹۶۳	۰/۹۹۹۲	۰/۰۰۰۰
			B _i		-۳/۳۶۵	-۵۲۱/۵۹۳۰	۲/۱۳۸۸	۰/۹۹۹۳	۰/۰۰۰۲
			C _i		۱۸/۳۰۵۶	۲۸۲۴/۷۶۴۸	-۱۱/۷۵۰۱	۰/۹۹۹۲	۰/۰۰۱۰
X پروپان (1-x) + ایزوپنتان	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	.	-۲/۰۱۲۲	-۵۲۰/۴۱۷۹	۱/۲۰۶۵	۰/۹۸۰۰	۰/۰۰۲۷
			B _i		۴۶/۴۳۷۰	۱۱۷۶۳/۸۹۶۴	-۲۷/۷۴۸۵	۰/۹۸۰۰	۰/۰۶۲۳
			C _i		-۲۶۸/۳۲۸۸	-۶۵۹۲۹/۹۰۱۲	۱۶۰/۴۱۸۰	۰/۹۸۰۰	۰/۳۵۲۴
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۰/۲۶۷۵	-۲/۹۸۷۳	-۶۷۸/۷۱۴۶	۱/۸۱۰۷	۰/۹۹۹۶	۰/۰۰۱۴
			B _i		۷۱/۳۴۱۴	۱۶۰۳۶/۲۷۰۰	-۴۳/۱۶۵۲	۰/۹۹۹۵	۰/۰۳۵۴
			C _i		-۴۲۳/۸۷۰۸	-۹۳۷۳۰/۳۸۴۰	۲۵۶/۵۰۸۳	۰/۹۹۹۴	۰/۲۲۱۳
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۰/۵۰۵۲	-۱/۲۲۳۹	-۳۱۰/۶۷۸۰	۰/۷۳۴۶	۰/۹۹۹۰	۰/۰۰۰۶
			B _i		۳۰/۴۸۰۸	۷۵۸۱/۹۵۸۴	-۱۸/۲۳۹۳	۰/۹۹۸۰	۰/۰۱۴۸
			C _i		-۱۸۸/۴۶۷۲	-۴۵۴۵۳/۶۱۲۵	۱۱۲/۸۶۸۵	۰/۹۹۸۰	۰/۰۹۴۵
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۰/۷۴۶۸	۰/۹۶۲۵	۱۴۸/۰۳۳۱	-۰/۵۹۶۱	۰/۹۹۶۰	۰/۰۰۰۱
			B _i		-۲۴/۳۳۱۶	-۳۸۴۱/۴۷۰۴	۱۵/۱۱۷۰	۰/۹۹۶۰	۰/۰۰۲۶
			C _i		۱۵۵/۵۰۹۵	۲۵۷۷۸/۱۵۴۴	-۹۶/۵۰۷۱	۰/۹۹۶۰	۰/۰۱۰۳
	۱۰۰ - ۲۰۰	- ۴۰۰/۱۵ ۲۸۰/۱۵	A _i	۱	-۰/۰۱۶۲	-۳۲/۹۵۰۵	۰/۰۰۵۷	۰/۹۸۰۰	۰/۰۰۰۸
			B _i		۰/۱۶۱۲	۷۳۸/۹۱۷۱	۰/۰۴۶۸	۰/۹۸۰۰	۰/۰۲۱۳
			C _i		۱/۶۹۵۳	-۳۳۴۶/۶۵۳۴	-۱/۹۰۴۱	۰/۹۸۰۰	۰/۱۳۸۵

جدول ۱- (ادامه)

Xسیکلو هگزان + (۱-X) هگزادکان	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	.	-۱۶۳۳/۵۸۰۳	-۳۹۲۶۰۳/۶۷۱۶	۹۷۴/۵۸۸۶	۰/۸۹۰۰	۱/۲۴۰۰
			B _i		۱۱۱۹۶/۱۰۸۲	۲۶۸۰۰۷۳/۶۵۳۵	-۶۶۷۶/۶۶۳۳	۰/۸۸۰۰	۸/۳۳۲۰
			C _i		-۱۹۱۹۷/۱۸۸۸	-۴۵۶۷۳۲۸/۵۸۷۴	۱۱۴۴۸/۷۴۷۸	۰/۸۸۱۰	۱۳/۹۹۹۰
	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	-۰/۱	-۳۵۴/۵۸۸۵	-۱۰۰۱۸۰/۸۲۹۹	۲۰۸/۴۲۹۰۰	۰/۹۸۰۰	۰/۵۷۶۰
			B _i		۲۶۲۲/۷۷۹۷	۷۳۱۱۹۹/۷۰۹۸	-۱۵۳۹/۲۷۱۴	۰/۹۲۰۰	۴/۱۱۳۰
			C _i		-۴۸۷۱/۰۵۰۲	-۱۳۳۰۵۷۲/۶۸۴۰	۲۸۵۹/۷۳۷۷	۰/۹۲۰۰	۷/۳۴۲۰
	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	-۰/۳	-۹۳۰/۴۲۰۰	-۲۱۷۸۰۲/۹۲۰۸	۵۵۶/۸۱۱۲	۱/۰۰۰۰	۰/۶۷۸
			B _i		۷۸۸۸/۵۲۷۴	۱۸۴۱۸۳۹/۵۲۸۱	-۴۷۱۸/۹۰۲۰	۰/۸۲۰۰	۵/۷۹۷۰
			C _i		-۱۶۷۴۱/۰۹۵۶	-۳۸۹۲۰۱۰/۵۵۱۰	۱۰۰۱۴/۱۶۵۷	۰/۸۱۰۰	۱۲/۳۷۶۰
	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	-۰/۵	-۳۸۸/۷۶۶۶	-۹۱۶۹۵/۰۱۶۴	۲۳۲/۴۳۵۱	۰/۹۷۰۰	۰/۱۲۲۰
			B _i		۳۸۲۴/۸۵۴۸	۹۰۰۰۳۱/۰۳۸۸۹	-۲۲۸۵/۵۷۴۹	۰/۹۶۰۰	۱/۲۰۲۰
			C _i		-۹۴۱۵/۹۸۷۷	-۲۲۰۵۶۳۰/۲۰۰۳	۵۶۲۶/۲۳۷۰	۰/۹۶۵۶	۲/۹۶۵۰
	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	-۰/۷	-۷۱/۸۴۶۴	-۱۷۸۳۱/۱۰۸۸	۴۲/۸۴۳۶	۰/۹۶۰۰	۰/۰۴۱۰
			B _i		۸۶۱/۴۶۷۳	۲۱۲۹۵۳/۶۸۸۷	-۵۱۲/۹۶۴۶	۰/۹۶۰۰	۰/۴۸۲۰
			C _i		-۲۵۹۴/۸۶۷۱	-۶۳۵۲۶۶/۸۸۹۱	۱۵۴۴/۷۲۳۱	۰/۹۶۰۰	۱/۴۲۹۰
	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	-۰/۸	-۶۴/۵۴۷۴۴	-۱۵۶۲۱/۰۰۸۲	۳۸/۵۰۵۹	۰/۹۷۰۰	۰/۰۲۱۰
			B _i		۸۷۹/۷۰۵۵	۲۱۲۰۴۹/۸۰۷۵	-۵۲۴/۳۸۴۹	۰/۹۷۰۰	۰/۲۸۶۰
			C _i		-۳۰۰۳/۳۹۳۷	-۷۱۸۴۳۹/۹۷۹۹	۱۷۹۰/۳۲۲۲	۰/۹۷۶۰	۰/۹۶۴۰
	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	-۰/۹	-۲۵/۵۴۸۸	-۶۳۴۳/۷۸۹۸	۱۵/۲۱۲۰	۰/۸۰۰۰	۰/۰۳۶۰
			B _i		۴۰۵/۱۶۰۱	۹۹۸۸۱/۳۰۱۶	-۲۴۱/۰۲۲۷	۰/۷۹۰۰	۰/۵۵۸۰
			C _i		-۱۶۰۸/۳۱۳۰	-۳۹۱۷۶۶/۰۸۰۷	۹۵۶/۹۷۲۷	۰/۷۶۰۰	۲/۱۸۱۰
	۱۰-۶۲	-۴۱۳/۱۵ ۳۱۸/۱۵	A _i	۱	-۲۱/۸۰۹۰	-۵۲۷۴/۲۳۲۶	۱۲/۹۹۰۹	۰/۹۴۳۵	۰/۰۱۲۰
			B _i		۴۱۳/۳۳۱۸	۹۹۳۳۲/۱۷۱۷	-۲۴۶/۱۵۸۰	۰/۹۴۰۰	۰/۲۲۳۰
			C _i		-۱۹۴۸/۷۴۲۹	-۴۶۴۲۳۹/۹۸۱۳	۱۱۶۰/۹۶۷۴	۰/۹۳۹۰	۱/۰۰۵۰

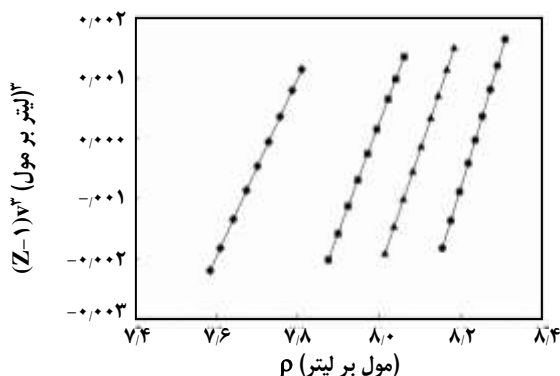
حالت MGMA با کسر مولی به صورت مکعبی تغییر می‌کنند. این رابطه می‌تواند به عنوان مثال برای پارامتر A به صورت زیر بیان شود:

$$A = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \quad (7)$$

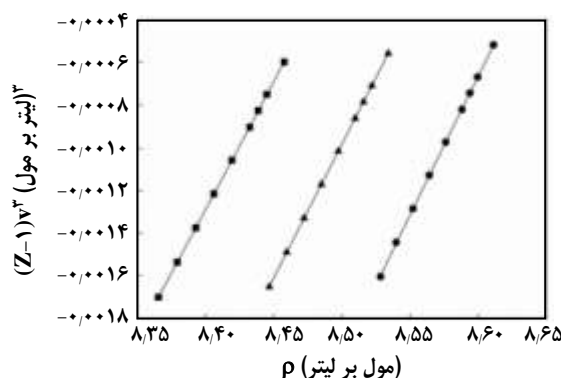
که در واقع شکل دیگری از قاعده اختلاط مکعبی [۲۰] زیراست:

خطای استاندارد تخمین^(۱) داده شده است. با اطلاعات این جدول، پارامترهای معادله حالت (به عبارتی خود معادله حالت) برای مواد مورد مطالعه در کسرهای مولی و دماهای گوناگون قابل محاسبه است. متأسفانه داده‌های تجربی در تعداد بیش‌تری از کسرهای مولی، برای مخلوط‌های کار شده موجود نبوده، اما با همین تعداد کسر مولی ارزیابی شده برای هر ماده، معلوم شد که هر سه پارامتر معادله

(1) Standard error of estimation (SEE)



شکل ۲- نمودار $(Z-1)^{1/3}$ بر حسب چگالی، ρ ، برای مخلوط $(1-x) + [BMIM][PF_6] x$ متانول در کسر مولی ۰٫۴۹۳۴۳ در دماهای ۲۹۸٫۱۵ K (●)، ۳۲۳٫۱۵ K (▲)، ۳۴۸٫۱۵ K (■) و ۳۹۸٫۱۵ K (◆).



شکل ۱- نمودار $(Z-1)^{1/3}$ بر حسب چگالی، ρ ، برای مخلوط x تولوئن + پروپیونون در کسر مولی ۰٫۶۰۰۴ در دماهای ۲۹۸٫۱۵ K (●) + ۳۰۸٫۱۵ K (▲) و ۳۱۸٫۱۵ K (■).

با معلوم بودن تابعیت دمایی و کسر مولی پارامترهای معادله حالت، چگالی مخلوط‌های دوتایی در دماها و کسرهای مولی گوناگون قابل پیش‌بینی است.

پیش‌بینی چگالی مخلوط‌های دوتایی با استفاده از معادله حالت MGMA

یکی از قابلیت‌های خوب یک معادله حالت صحیح، توانایی آن در پیش‌بینی چگالی سامانه‌های در دست بررسی می‌باشد. به این منظور با استفاده از نتیجه‌های برازش داده‌های تجربی با معادله حالت، چگالی مخلوط‌های دوتایی پیش‌بینی شد. در این راستا معادله حالت MGMA به صورت زیر نوآرایی شده:

$$A(T)\rho^6 + B(T)\rho^5 + C(T)\rho^4 + \rho - \frac{P}{RT} = 0 \quad (13)$$

و با جایگذاری مقادیر پارامترهای A ، B و C معادله حالت در معادله (۱۳) و حل آن بر حسب چگالی، مقدار چگالی در کسرهای مولی و دماهای گوناگون پیش‌بینی و با مقادیرهای تجربی مقایسه شد. متوسط درصد قدرمطلق انحراف چگالی محاسبه شده از مقدار تجربی با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{متوسط قدر مطلق انحراف چگالی} = \quad (14)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{cal}}|}{\rho_{\text{exp}}} \times 100$$

که در این رابطه ρ_{exp} و ρ_{cal} به ترتیب چگالی‌های تجربی و محاسباتی و N تعداد داده‌ها در یک دما و کسر مولی خاص می‌باشد.

$$A = \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k A_{ijk} = \quad (8)$$

$$x_1^3 A_{111} + 3x_1^2 x_2 A_{112} + 3x_1 x_2^2 A_{121} + x_2^3 A_{222}$$

که ثابت‌های روابط (۷) و (۸) به صورت زیر به یکدیگر مربوط می‌شوند:

$$A_{222} = a_0 \quad (9)$$

$$A_{121} = \frac{a_1 + 3a_0}{3} \quad (10)$$

$$A_{112} = \frac{a_2 + 2a_1 + 3a_0}{3} \quad (11)$$

$$A_{111} = a_3 + a_2 + a_1 + a_0 \quad (12)$$

قابل بیان است که رابطه‌های همانندی برای سایر پارامترهای معادله حالت MGMA نیز به دست آورده شده است. شکل‌های ۳ تا ۳، به ترتیب تابعیت مکعبی پارامترهای معادله حالت MGMA (A ، B و C)، به کسر مولی برای مخلوط سیکلوهاگزان - هگزاکان در دمای ۳۱۸٫۱۵ کلون را نشان می‌دهند. مقادیر ضریب تعیین (R^2) نشان‌دهنده برازش به نسبت خوب پارامترهای محاسبه شده با چند جمله‌ای درجه سه نسبت به کسر مولی است.

شایان ذکر است به جهت وابستگی پارامترهای معادله حالت به ضریب‌های A_i ، B_i و C_i ، این ضریب‌ها افزون بر نوع ترکیب به کسر مولی نیز وابسته می‌باشند. گرچه به طور معمول از این ضریب‌ها در یک کسر مولی خاص استفاده می‌شود و نیازی به بررسی وابستگی ضمنی آن‌ها به کسر مولی نمی‌باشد.

جدول ۲ متوسط درصد قدرمطلق انحراف چگالی محاسبه‌شده از مقدار تجربی در دماها و چگالی‌های گوناگون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، میزان انحراف چگالی محاسبه‌شده از چگالی تجربی بسیار اندک بوده و بنابراین با اطمینان کامل می‌توان از این معادله حالت در پیش‌بینی کمیت‌های ترمودینامیکی مخلوط‌های مورد مطالعه که وابسته به دما، فشار و چگالی هستند، استفاده نمود.

محاسبه کمیت‌های فزونی برای مخلوط‌های دوتایی

ویژگی‌های ترمودینامیکی محلول مایع دو جزئی بیش‌تر بر حسب کمیت‌های فزونی بیان می‌شود [۲۱]. در واقع کمیت‌های فزونی، کمیت‌هایی هستند که انحراف سامانه‌ها را از حالت ایده‌آل نشان می‌دهند. توابع فزونی تجربی از این جهت مهم هستند که با استفاده از داده‌های آن‌ها می‌توان نظریه‌های گوناگون در مخلوط مایع‌ها را آزمود و به عنوان یک راهنما در فرمول‌بندی نظریه‌های جدید بکار گرفت. به عبارت دیگر تابع‌های فزونی راهی هستند برای تنظیم مدل به کار گرفته‌شده به طوری که با پدیده‌های طبیعی تطبیق داشته و مدل‌سازی به واقعیت نزدیک‌تر شود. یکی از روش‌های مرسوم در ترمودینامیک، پیش‌بینی ویژگی‌های تجربی (مانند چگالی، انتالپی و...) به وسیله معادله حالت و مقایسه آن با مقدارهای واقعی است. میزان درستی مقدارهای پیش‌بینی‌شده، معیاری از درستی و دقت معادله مربوطه است.

به همین منظور، در این پژوهش کمیت‌های فزونی چگالی، انرژی داخلی و انتالپی مخلوط‌های مورد مطالعه با استفاده از معادله حالت MGMA محاسبه و با مقدارهای تجربی آن‌ها مقایسه شده است.

حجم فزونی، V^E

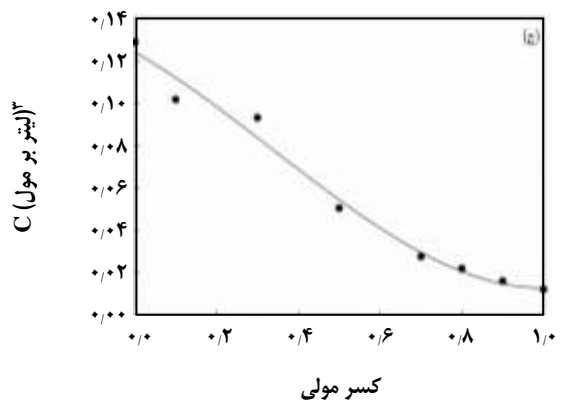
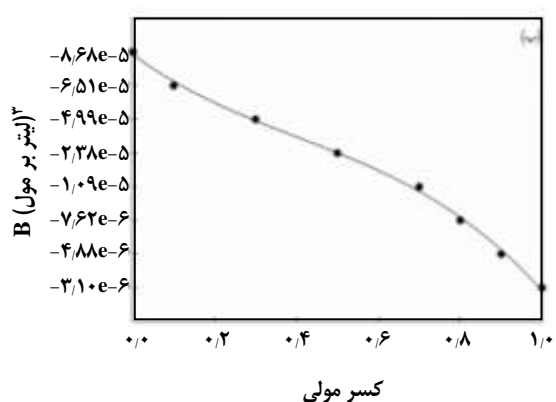
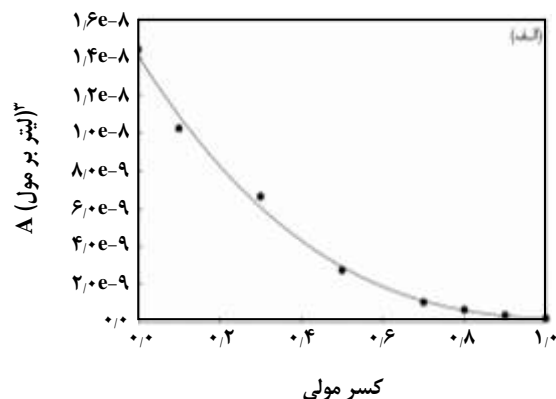
حجم فزونی، V^E ، به صورت انحراف حجم واقعی از مقدار ایده‌آل تعریف می‌شود:

$$V^E = V^{\text{real}} - V^{\text{ideal}} \quad (15)$$

که در یک فشار و دمای ثابت می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{\text{mix}}} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (16)$$

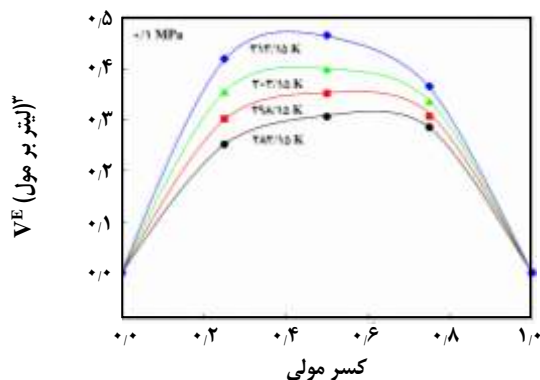
در این رابطه x_1 و x_2 کسرهای مولی گونه‌های ۱ و ۲ و M_1 و M_2 جرم مولی مربوط به آن‌ها است. ρ_{mix} چگالی مخلوط و ρ_1 و ρ_2 چگالی گونه‌های خالص ۱ و ۲ می‌باشد.



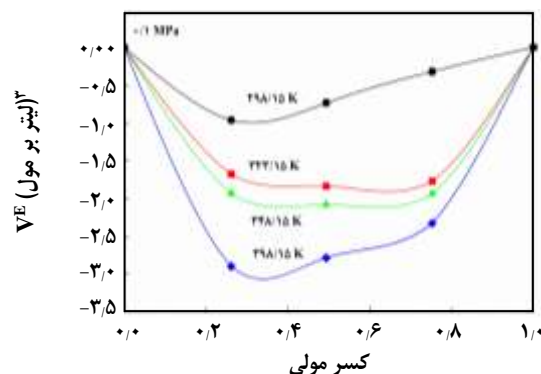
شکل ۳ - تابعیت مکعبی پارامترهای الف) A ($R^2=0.9954$)، ب) B ($R^2=0.9982$) و ج) C ($R^2=0.9832$) معادله حالت MGMA به کسر مولی برای مخلوط x سیکلوهگزان + $(1-x)$ هگزاکان. علامت (●) مقادیر پارامترهای معادله حالت در دمای ۳۱۸/۱۵ کلوین و خطوط، مقدار برازش‌شده با معادله درجه سه نسبت به کسر مولی را نشان می‌دهد.

جدول ۲- متوسط درصد قدر مطلق انحراف چگالی محاسبه شده از مقدار تجربی در دماها و کسرهای مولی گوناگون، برای مخلوط‌های دوتایی مطالعه شده.

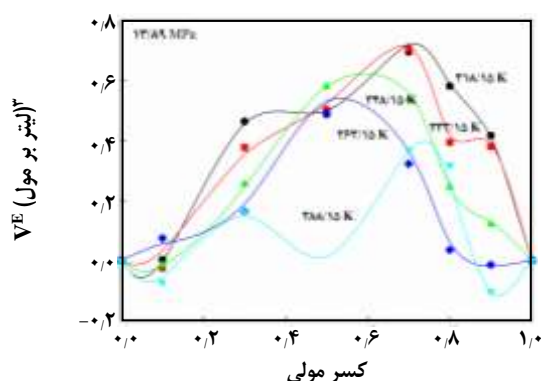
x اتانول + (1-x) متیل سیكلوهگزان					x تولوئن + (1-x) پروپوفنل				
دما x	۲۸۳/۱۵ K	۲۹۳/۱۵ K	۳۰۳/۱۵ K	۳۱۳/۱۵ K	دما x	۲۹۸/۱۵ K	۳۰۸/۱۵ K	۳۱۸/۱۵ K	۳۲۸/۱۵ K
۰	۰/۰۲۴۱	۰/۰۴۴۶	۰/۰۳۴۳	۰/۰۰۴۹	۰	۰/۰۱۸۹	۰/۰۰۲۲	۰/۰۱۱۷	۰/۰۰۷۳
۰/۲۵	۰/۰۵۳۷	۰/۰۰۳۹	۰/۰۲۴۴	۰/۰۴۱۱	۰/۳۰۰۶	۰/۰۱۹۵	۰/۰۱۹۵	۰/۰۲۹۰	۰/۰۱۳۸
۰/۵۰	۰/۰۳۳۷	۰/۱۱۸۳	۰/۰۸۴۸	۰/۱۱۲۳	۰/۶۰۰۴	۰/۰۱۸۷	۰/۰۴۰۵	۰/۰۱۱۷	۰/۰۱۰۲
۰/۷۵	۰/۰۰۶۸	۰/۱۵۸۲	۰/۱۴۵۰	۰/۲۵۳۱	۰/۹۰۲۰	۰/۰۳۶۷	۰/۰۶۴۲	۰/۰۳۵۶	۰/۰۱۵۷
۱	۰/۹۴۹۷	۰/۹۴۹۷	۰/۰۹۱۱	۰/۴۲۸۸	۱	۰/۰۶۴۴	۰/۰۶۴۴	۰/۰۴۶۹	۰/۰۲۶۳
x دی اکسید کربن + (1-x) ایزوبوتان					TEGDME (1-x) + HFC- ۱۳۴a x				
دما x	۲۸۰/۱۵ K	۳۲۰/۱۵ K	۳۶۰/۱۵ K	۴۰۰/۱۵ K	دما x	۲۹۳/۱۵ K	۳۰۳/۱۵ K	۳۱۳/۱۵ K	۳۲۳/۱۵ K
۰	۰/۰۳۳۲	۰/۰۸۸۳	۰/۱۱۵۱	۰/۱۱۵۱	۰	۰/۰۷۰۲	۰/۰۰۸۸	۰/۰۵۷۴	۰/۰۲۳۱
۰/۲۴۸۲	۰/۱۲۱۱	۰/۲۸۷۵	۰/۰۹۱۶	۰/۱۰۰۸	۰/۲۰۳۰	۰/۰۷۰۲	۰/۰۶۰۷	۰/۰۵۷۴	۰/۱۲۴۷
۰/۴۷۱۸	۰/۲۴۰۵	۰/۵۷۸۸	۰/۰۴۱۰	۰/۰۳۰۳	۰/۳۵۱۷	۰/۰۲۴۳	۰/۰۲۸۱	۰/۱۴۶۳	۰/۰۴۹۱
۰/۷۵۰۶	۰/۰۴۸۳	۰/۰۰۵۷	۰/۰۳۶۹	۰/۰۵۲۴	۰/۷۷۸۴	۰/۰۶۳۲	۰/۱۷۴۵	۰/۱۱۶۲	۰/۰۲۴۸
۱	۰/۰۷۶۵	۰/۰۱۲۴	۰/۱۷۰۹	۰/۱۸۱۳	۱	۰/۰۶۴۴	۰/۳۹۵۶	۰/۱۰۳۴	۰/۱۲۲۴
x [BMIM][PF ₆] متانول + (1-x)					x پروپان + (1-x) ایزوبوتان				
دما x	۲۹۸/۱۵ K	۳۲۳/۱۵ K	۳۴۸/۱۵ K	۳۹۳/۱۵ K	دما x	۲۰۸/۱۵ K	۳۲۰/۱۵ K	۳۶۰/۱۵ K	۴۰۰/۱۵ K
۰	۰/۰۰۱۸	۰/۰۰۱۸	۰/۰۳۵۲	۰/۰۳۵۲	۰	۰/۰۳۳۲	۰/۰۸۸۸	۰/۰۳۶۹	۰/۱۱۵۱
۰/۲۶۱۴۷	۰/۰۷۰۰	۰/۰۴۴۸	۰/۰۴۳۰	۰/۵۰۸۴	۰/۲۷۶۵	۰/۰۱۲۳	۰/۱۰۸۷	۰/۲۳۸۰	۰/۰۱۱۲
۰/۴۹۳۴۳	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۱۷	۰/۰۹۶۸	۰/۱۹۰۶	۰/۵۰۵۲	۰/۰۳۶۲	۰/۱۱۲۶	۰/۰۱۳۲	۰/۰۶۲۱
۰/۷۵۲۵۵	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۴۴	۰/۱۴۱۴	۰/۲۸۴۸	۰/۷۴۶۸	۰/۰۹۳۵	۰/۱۸۱۱	۰/۱۸۳۴	۰/۲۴۱۰
۱	۰/۰۰۴۸	۰/۰۷۴۳	۰/۱۶۱۲	۰/۰۰۱۶	۱	۰/۱۴۱۰	۰/۱۴۲۸	۰/۲۰۸۷	۰/۴۴۹۱
x سیكلوهگزان + (1-x) نرمال هگزادکان									
دما x	۳۱۸/۱۵ K	۳۴۸/۱۵ K	۳۸۸/۱۵ K	۴۱۳/۱۵ K	دما x	۳۱۸/۱۵ K	۳۴۸/۱۵ K	۳۸۸/۱۵ K	۴۱۳/۱۵ K
۰	۰/۰۰۹۷	۰/۰۲۲۹	۰/۰۲۲۹	۰/۰۱۸۱	۰/۷	۰/۰۰۵۴	۰/۰۰۶۵	۰/۰۱۰۵	۰/۰۱۲۸
۰/۱	۰/۰۰۶۲	۰/۰۰۸۶	۰/۰۰۷۷	۰/۰۱۵۶	۰/۸	۰/۰۰۵۶	۰/۰۰۵۰	۰/۰۱۳۳	۰/۰۱۲۷
۰/۳	۰/۰۰۷۶	۰/۰۰۶۶	۰/۰۰۹۳	۰/۰۱۱۱	۰/۹	۰/۰۰۵۷	۰/۰۰۷۳	۰/۰۱۱۱	۰/۰۲۰۴
۰/۵	۰/۰۰۵۴	۰/۰۰۹۷	۰/۰۱۵۶	۰/۰۱۱۱	۱	۰/۰۰۹۶	۰/۰۰۵۹	۰/۰۰۹۳	۰/۰۰۸۹



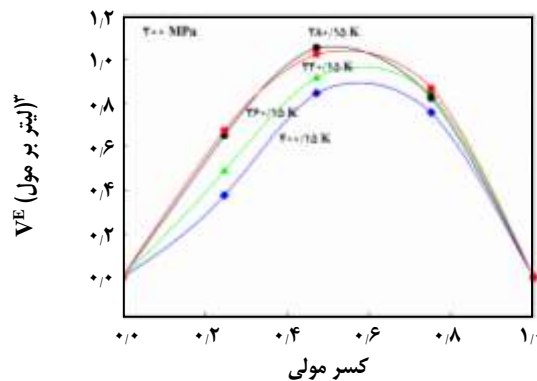
شکل ۶ - حجم فزونی تجربی (●، ■، ▲، ◆) و پیش‌بینی شده توسط MGMA (—) برای مخلوط x اتانول + (1-x) متیل سیکلوهاگزان در دماهای داده‌شده و فشار ۰٫۱ مگاپاسکال.



شکل ۴ - حجم فزونی تجربی (●، ■، ▲، ◆) و پیش‌بینی شده توسط MGMA (—) برای مخلوط x [BMIM][PF6] + (1-x) متانول در دماهای داده‌شده و فشار ۰٫۱ مگاپاسکال.



شکل ۷ - حجم فزونی تجربی (●، ■، ▲، ◆، ▼) و پیش‌بینی شده توسط MGMA (—) برای مخلوط x سیکلوهاگزان + (1-x) نرمال هگزادکان در دماهای داده‌شده و فشار ۱۳٫۸۹ مگاپاسکال.



شکل ۵ - حجم فزونی تجربی (●، ■، ▲، ◆) و پیش‌بینی شده توسط MGMA (—) برای مخلوط x دی‌اکسیدکربن + (1-x) ایزوبوتان در دماهای داده‌شده و فشار ۲٫۰ مگاپاسکال.

مورد مطالعه دارد. افزون بر این، با یک بررسی اجمالی بر روی شکل‌های ۴ تا ۱۰ معلوم می‌شود که مخلوط‌های [BMIM][PF₆] - متانول و HFC-134a - TEGDME انحراف منفی یا به عبارت دیگر جاذبه بیشتر بین سازنده‌ها در حالت مخلوط نسبت به حالت خالص نشان می‌دهند در حالی که مخلوط‌های دی‌اکسیدکربن - ایزوبوتان و اتانول - متیل سیکلوهاگزان انحراف مثبت (یا دافعه بیشتر در حالت مخلوط نسبت به خالص) دارند. حجم فزونی مخلوط‌های سیکلوهاگزان - نرمال هگزادکان، پروپان - ایزوبوتان و تولوئن - پروپیوفنل در دماها و کسر مولی‌های گوناگون رفتار متفاوتی را نشان می‌دهند که نشان دهنده نقش دما و کسر مولی در رفتار این گونه سیال‌ها می‌باشد.

با استفاده از چگالی‌های گونه‌های خالص و مخلوط تجربی مقدار حجم فزونی تجربی و با استفاده از چگالی‌های محاسبه‌شده توسط معادله حالت MGMA، مقدار حجم فزونی پیش‌بینی شده در دماها و کسرهای مولی گوناگون محاسبه و با یکدیگر مقایسه شدند. در شکل‌های ۴ تا ۱۰ مقدارهای حجم فزونی پیش‌بینی شده و تجربی برای مخلوط‌های مورد مطالعه در دماها و کسرهای مولی گوناگون، مقایسه شده است. در این شکل‌ها مقدارهای تجربی با علامت دایره و مقدارهای نظری با خط ممتد نشان داده شده است.

همان‌گونه که دیده می‌شود، حجم فزونی محاسبه‌شده به‌خوبی با نتیجه‌های تجربی تطابق دارد که این به نوعی نشان دهنده قدرت بالای این معادله حالت در پیش‌بینی چگالی مخلوط‌های

انرژی درونی فزونی، E^E ، و انتالیپی فزونی، H^E

انرژی درونی فزونی، E^E ، بر طبق تعریف، عبارت است از:

$$E^E = E^{\text{real}} - E^{\text{ideal}} \quad (17)$$

از آنجا که مقادیرهای انرژی‌های درونی فزونی تجربی وجود ندارد، تنها می‌توانیم که مقادیرهای آن‌ها را پیش‌بینی نماییم. و به علت این که معادله حالت به خوبی توانسته است که چگالی‌های تجربی را پیش‌بینی نماید، مطمئناً می‌تواند که مقادیرهای انرژی‌های داخلی فزونی را نیز با درستی خوبی پیش‌بینی نماید. زیرا انرژی‌های درونی از طریق مقادیرهای چگالی در دماها و فشارهای گوناگون با استفاده از معادله ترمودینامیکی حالت، قابل محاسبه می‌باشند. برای محاسبه انرژی‌های درونی فزونی نخست باید انرژی‌های درونی مربوط به مخلوط و گونه‌های خالص از طریق معادله حالت محاسبه شوند. بنابراین نخست به‌صورت زیر عبارت انرژی‌های داخلی با استفاده از معادله حالت (MGMA) محاسبه شد.

رابطه ترمودینامیکی که به طور معمول برای محاسبه انرژی داخلی مورد استفاده قرار می‌گیرد عبارت است از:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (18)$$

که در آن P فشار و $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ فشار داخلی می‌باشد.

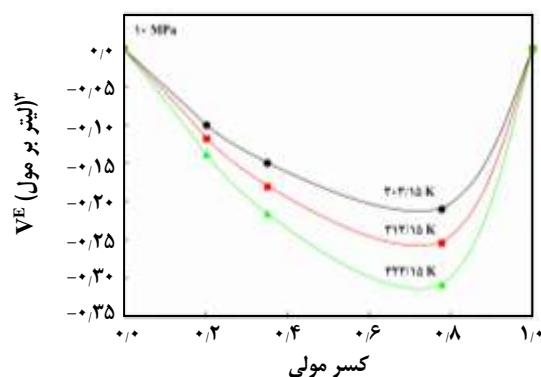
با استفاده معادله حالت می‌توان P و $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ را محاسبه و در رابطه (۱۸) جایگزین نمود. رابطه به دست آمده پس از ساده کردن به شکل زیر است.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = RT^2 \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \rho^r + \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V \rho^r + \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_V \rho^r \right] \quad (19)$$

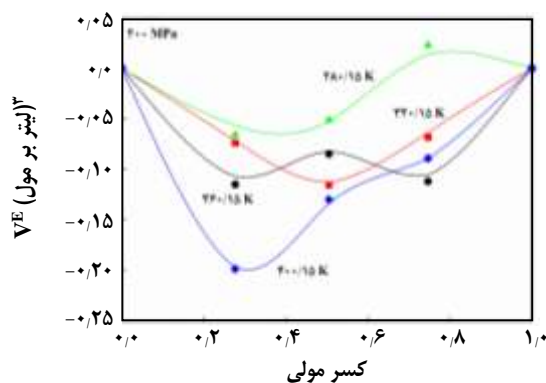
به‌طوری که انرژی داخلی با استفاده از معادله حالت MGMA و پس از انتگرال‌گیری از رابطه (۱۹) به صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$E = -RT^2 \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \frac{\rho^r}{\gamma} + \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V \frac{\rho^r}{\gamma} + \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_V \rho \right] + C \quad (20)$$

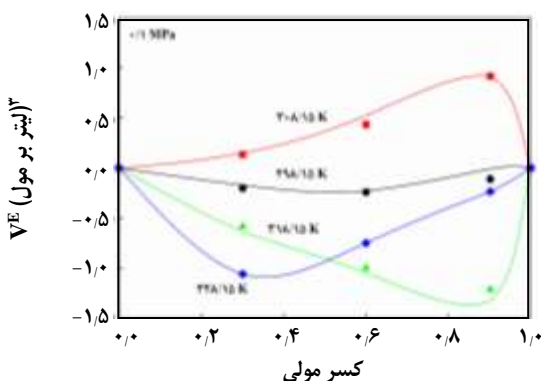
که G ثابت انتگرال‌گیری، از مقدار حدی معادله به‌دست می‌آید. از آنجا که در هنگامی که $P \rightarrow 0$ مقدار $E \rightarrow 0$ می‌شود، در نتیجه ثابت انتگرال‌گیری برابر صفر بوده و انرژی درونی گونه‌های خالص و مخلوط، در صورتی که پارامترهای معادله حالت



شکل ۸ - حجم فزونی تجربی (●، ■، ▲) و پیش‌بینی شده توسط MGMA (—) برای مخلوط $1,3,4a \ x + (1-x) \text{ TEGDME}$ در دماهای داده شده و فشار ۱۰ مگاپاسکال.



شکل ۹ - حجم فزونی تجربی (●، ■، ▲، ◆) و پیش‌بینی شده توسط MGMA (—) برای مخلوط x پروپان + $(1-x)$ ایزوبوتان در دماهای داده شده و فشار ۲۰ مگاپاسکال.



شکل ۱۰ - حجم فزونی تجربی (●، ■، ▲، ◆) و پیش‌بینی شده توسط MGMA (—) برای مخلوط x تولوئن + $(1-x)$ پروپیوفنل در دماهای داده شده و فشار ۰/۱ مگاپاسکال.

مخلوط‌های مورد مطالعه فقط انتالپی‌های فزونی در شکل‌های ۱۱ تا ۱۷ نشان داده شده است.

با توجه به اینکه انتالپی فزونی برابر با انتالپی اختلاط می‌باشد، یعنی

$$H^E = \Delta H_{mix} \quad (28)$$

بنابراین، شکل‌های ۱۱ تا ۱۷ در واقع گویای تغییرهای انتالپی اختلاط با کسر مولی و دما نیز هست.

همان‌گونه که از شکل ۱۱ قابل دیدن است، معادله حالت پیش‌بینی می‌کند که اختلاط مخلوط [BMIM][PF₆] - متانول در دماهای پایین‌تر گرماگیر بوده و با افزایش دما به یک فرایند گرمازا تبدیل خواهد شد که به عبارت دیگر به اختلاط بهتر دو گونه در دماهای بالا اشاره دارد. این در حالی است که برای مخلوط کربن دی‌اکسید - ایزوبوتان (شکل ۱۲) روندی برعکس دیده می‌شود، یعنی در دماهای پایین فرایند اختلاط منفی و با افزایش دما مثبت می‌شود. یعنی دما باعث برخورد و دافعه بیشتر بین سازنده‌های مخلوط سیال شده است. در شکل ۱۱ و ۱۲ تأثیر دما بر روی انتالپی اختلاط در کسرهای مولی گوناگون یکسان می‌باشد. یعنی همواره افزایش و یا کاهش انتالپی اختلاط را در همه کسرهای مولی گوناگون داریم. اما در مخلوط تولوئن - پروپیوفنل (شکل ۱۷) تأثیر دما در کسرهای مولی گوناگون، متفاوت است.

در مورد مخلوط‌های اتانول - متیل‌سیکلوهگزان، سیکلوهگزان - نرمال‌هگزادکان، HFC-۱۳۴a-TEGME و پروپان - ایزوبوتان، وجود یک نقطه برخورد مشترک در منحنی‌های انتالپی فزونی (و حتی در انرژی‌های داخلی فزونی) آن‌ها باعث شده است که مخلوط سیال رفتار متفاوتی در پیش و پس از کسر مولی مربوط به آن نقطه مشترک از خود نشان دهند. وجود این نقطه مشترک در شکل‌های ۱۳، ۱۴، ۱۵ و ۱۶ بیانگر این است که در این کسرهای مولی خاص، انتالپی اختلاط مستقل از دما می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که معادله حالت پیش‌بینی می‌کند در کسر مولی مربوط به نقطه‌های تقاطع، تغییر ظرفیت گرمایی اختلاط مربوطه برابر صفر است. البته شایان ذکر است که معادله حالت این پیش‌بینی را با توجه به داده‌های فشار - دما - حجم تجربی در کسرهای مولی و دماهای گوناگون می‌کند، و اگر داده‌های تجربی در کسرهای مولی بیش‌تری ارایه شده بودند این نتیجه‌گیری با قطعیت بیش‌تری قابل اعلام بود. با این وجود بر اساس روابط مربوط به انتالپی فزونی و شرایط نقطه مشترک هم‌دماهای منحنی‌های انتالپی فزونی، یعنی:

مربوط به هر گونه جایگزین شود، از رابطه زیر قابل محاسبه می‌باشد.

$$E = -RT^2 \left[\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \frac{\rho^2}{3} + \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V \frac{\rho^2}{2} + \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_V \rho \right] \quad (21)$$

این رابطه می‌تواند برای سیال مخلوط و خالص به کار گرفته شود. مقدارهای مشتق‌های جزئی درون رابطه (۲۱)، با استفاده از رابطه‌های وابستگی دمائی پارامترهای معادله محاسبه می‌شوند. بنابراین هنگامی که از روابط وابستگی دمایی (معادله‌های (۴) تا (۶)) نسبت به T مشتق گرفته شود، به دست می‌آید:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \frac{2}{RT^2} (A_1 + A_2 T) \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V = \frac{2}{RT^2} (B_1 + B_2 T) \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_V = \frac{2}{RT^2} (C_1 + C_2 T) \quad (24)$$

با جایگزینی روابط (۲۲) تا (۲۴) در رابطه (۲۱)، رابطه انرژی درونی به صورت تابعی از دما و چگالی به شکل زیر به دست می‌آید.

$$E = -2 \left[(A_1 + A_2 T) \frac{\rho^2}{3} + (B_1 + B_2 T) \frac{\rho^2}{2} + (C_1 + C_2 T) \rho \right] \quad (25)$$

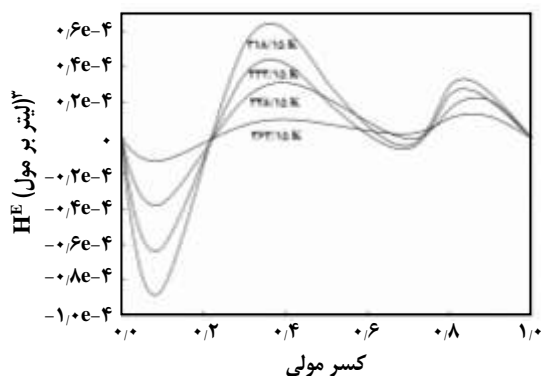
با استفاده از این رابطه برای انرژی درونی گونه‌های خالص و مخلوط و به‌کارگیری آن‌ها در رابطه (۱۷)، انرژی فزونی، E^E ، به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$E^E = E_{mix} - xE_1 - (1-x)E_2 \quad (26)$$

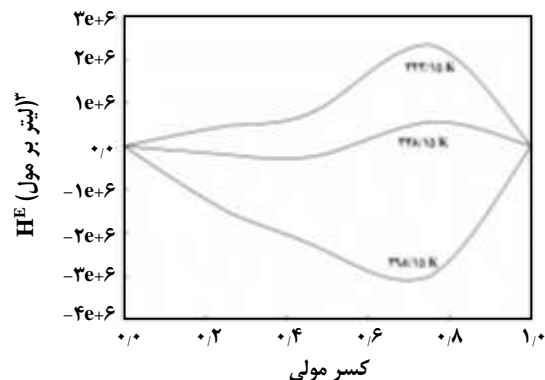
که در آن x کسر مولی، E_{mix} انرژی درونی مخلوط، E_1 انرژی درونی گونه ۱ و E_2 انرژی درونی گونه ۲ می‌باشد. از آنجا که انتالپی‌های فزونی به انرژی‌های درونی فزونی به وسیله رابطه زیر به یکدیگر مربوط می‌شوند:

$$H^E = E^E + PV^E \quad (27)$$

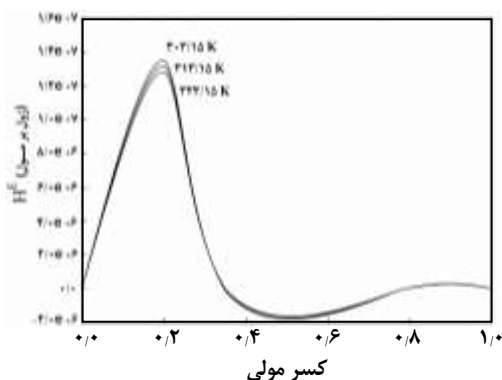
می‌توان انتالپی‌های فزونی را نیز از طریق انرژی درونی فزونی و حجم فزونی محاسبه نمود. به علت این که اختلاف انتالپی‌های فزونی با انرژی‌های فزونی در دماهای گوناگون به اندازه جمله PV^E می‌باشد که از نظر مقدار بسیار کوچک‌تر از جمله E^E است، بنابراین رفتار انرژی درونی فزونی همانند رفتار انتالپی فزونی در دماها و کسرهای مولی گوناگون می‌باشد. در نتیجه برای



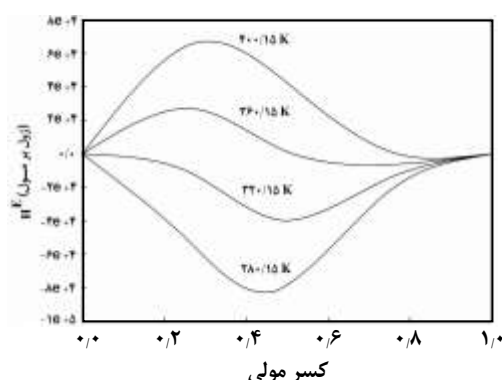
شکل ۱۴ - انتالپی فزونی پیش‌بینی شده توسط MGMA برای مخلوط x سیکلوهگزان + (1-x) نرمال هگزادکان در دماهای داده شده و فشار ۱۳/۸۹ مگاپاسکال.



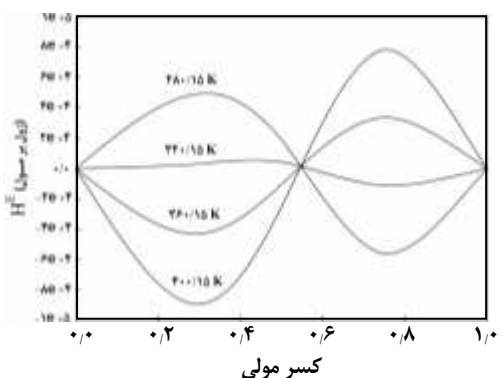
شکل ۱۱ - انتالپی فزونی پیش‌بینی شده توسط MGMA برای مخلوط x [BMIM][PF6] + (1-x) متانول در دماهای داده شده و فشار ۰/۱ مگاپاسکال..



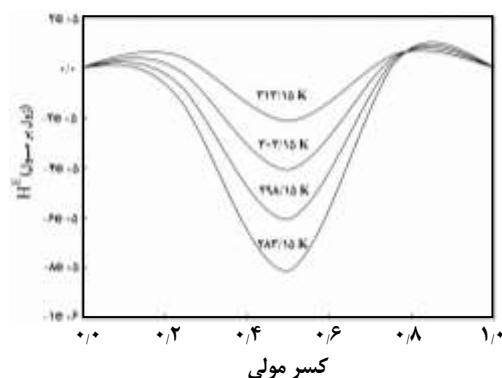
شکل ۱۵ - انتالپی فزونی پیش‌بینی شده توسط MGMA برای مخلوط x HFC-۱۳۴a + (1-x) TEGDME در دماهای داده شده و فشار ۱۰ مگاپاسکال.



شکل ۱۲ - انتالپی فزونی پیش‌بینی شده توسط MGMA برای مخلوط x دی‌اکسیدکربن + (1-x) ایزوبوتان در دماهای داده شده و فشار ۲۰۰ مگاپاسکال.



شکل ۱۶ - انتالپی فزونی پیش‌بینی شده توسط MGMA برای مخلوط x پروپان + (1-x) ایزوبوتان در دماهای داده شده و فشار ۲۰۰ مگاپاسکال.



شکل ۱۳ - انتالپی فزونی پیش‌بینی شده توسط MGMA برای مخلوط x اتانول + (1-x) متیل‌سیکلوگزان در دماهای داده شده و فشار ۰/۱ مگاپاسکال.

تعیین شد. همچنین نشان داده شد که معادله حالت می‌تواند چگالی مخلوط‌های مورد مطالعه را با درستی خوبی در کسرهای مولی و دماهای گوناگون پیش‌بینی نماید. معلوم شد که وابستگی پارامترهای معادله حالت به کسر مولی سیال از قاعده اختلاط مکعبی پیروی می‌کند.

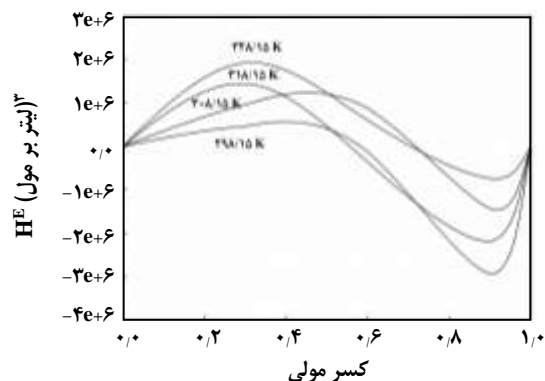
همچنین معادله حالت در پیش‌بینی ویژگی‌های فزونی مخلوط سیال‌های به‌کار گرفته شد. روابطی برای حجم فزونی، انرژی درونی فزونی و انتالپی فزونی با استفاده از معادله حالت استخراج شد. با استفاده از این رابطه‌ها و مقادیرهای ثابت‌های معادله‌ها وابستگی دمایی که برای مخلوط‌های مورد مطالعه به‌دست آورده شده بودند، حجم فزونی، انرژی درونی فزونی و انتالپی فزونی آن‌ها در دماها و کسرهای مولی گوناگون محاسبه شد. حجم فزونی پیش‌بینی‌شده با نتیجه‌های موجود تجربی مقایسه شد. انطباق خوب مقادیرهای پیش‌بینی‌شده با مقادیرهای تجربی، بیانگر توانایی معادله حالت MGMA در پیش‌بینی این‌گونه ویژگی‌ها می‌باشد.

افزون بر این در نمودار هم‌دمای انتالپی و انرژی درونی فزونی پیش‌بینی‌شده مخلوط سیال‌ها؛ اتانول - متیل‌سیکلوهگزان، سیکلوهگزان - نرمال هگزادکان، HFC-۱۳۴a-TEGME و پروپان - ایزوبوتان نقطه‌های تلاقی دیده شد که نشان‌دهنده وابستگی نداشتن (یا وابستگی بسیار کم) انتالپی و انرژی درونی فزونی به دما در این کسر مولی خاص بوده و به‌طور ضمنی نشان‌دهنده تغییرهای ظرفیت گرمایی برابر صفر برای این‌گونه مخلوط سیال‌ها می‌باشد. عبارتی برای کسر مولی نقطه تلاقی به‌دست آمد که به علت نبود داده‌های تجربی کافی امکان آزمودن آن وجود نداشت.

بنابراین به‌طور کلی می‌توان با اطمینان به نسبت خوبی از معادله حالت MGMA در پیش‌بینی ویژگی‌های مخلوط سیال‌ها استفاده نمود و در شرایطی که قادر به آزمودن سامانه‌ها در آزمایشگاه نباشیم، شرایط مورد نظر را با این معادله حالت شبیه‌سازی کنیم.

فهرست نمادها

$U(r)$	پتانسیل برهمکنش
N	تعداد مولکول‌ها
r	فاصله بین مولکولی
$C_i(r)$ ($i=۳ و ۶ و ۹$)	ضریب‌های وابسته به دمای تابع پتانسیل
V	حجم سامانه



شکل ۱۷ - انتالپی فزونی پیش‌بینی‌شده توسط MGMA برای مخلوط x تولوئن + $(1-x)$ پروپیوفنل در دماهای داده‌شده و فشار ۰/۱ مگاپاسکال.

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_x = 0 \quad (29)$$

می‌توان با مشتق‌گیری از رابطه انتالپی فزونی به این نتیجه رسید که در نقطه مشترک چنین معادله‌ای صادق می‌باشد:

$$x = \frac{(A_r)_{mix} \rho_{mix}^v - (A_r)_r \rho_r^v}{(A_r)_1 \rho_1^v - (A_r)_r \rho_r^v} \quad (30)$$

که در این رابطه x کسر مولی نقطه تلاقی و ρ_{mix} و ρ_1 و ρ_2 به ترتیب چگالی‌های گونه‌های خالص ۱، ۲ و مخلوط می‌باشد. گرچه باید ذکر شود که به علت نداشتن اطلاعات کافی در مورد چگالی تجربی مخلوط در کسر مولی مربوط به نقطه تلاقی امکان آزمودن این رابطه وجود ندارد.

نتیجه‌گیری

به دلیل اهمیت معادله‌های حالت در طراحی سامانه‌ها، معادله حالت اصلاح‌شده GMA، که بر اساس متوسط پتانسیل برهمکنش بین سازنده‌های سیال می‌باشد، برای بررسی رفتار مخلوط سیال‌ها شامل الکل‌ها، هیدروکربن‌ها، سردکننده‌ها، مایع‌های یونی مورد استفاده قرار گرفت تا قابلیت به‌کارگیری آن به عنوان یک ابزار در هنگامی که داده‌های تجربی موجود نیست بررسی شود. نخست نشان داده شد که مخلوط‌های مورد مطالعه در دماها و کسرهای مولی گوناگون، به خوبی از معادله حالت MGMA پیروی می‌کنند. سپس وابستگی دمایی پارامترهای معادله حالت بررسی و برای هر سیال در کسرهای مولی گوناگون ثابت‌های معادله‌های وابستگی دمایی

a_i ($i=0, 1, 2, 3$)	ضریب‌های معادله درجه سه	P	فشار
M_i ($i=1, 2$)	جرم مولی گونه i ام	T	دما
A_{ijk} ($i, j, k=1, 2$)	ثابت‌های قاعده اختلاط مکعبی	R	ثابت جهانی گازها
V^E	حجم فزونی	Z	فاکتور تراکم‌پذیری
E^E	انرژی داخلی فزونی	A(T)	پارامتر وابسته به دمای معادله حالت MGMA
H^E	انتالپی فزونی	B(T)	پارامتر وابسته به دمای معادله حالت MGMA
x_i	کسر مولی گونه i ام	C(T)	پارامتر وابسته به دمای معادله حالت MGMA
E^{real}	انرژی داخلی سامانه واقعی	A_i ($i=0, 1, 2$)	ثابت‌های معادله وابستگی دمایی پارامتر A(T)
E^{ideal}	انرژی داخلی سامانه ایده‌ال	B_i ($i=0, 1, 2$)	ثابت‌های معادله وابستگی دمایی پارامتر B(T)
E_{mix}	انرژی داخلی مخلوط	C_i ($i=0, 1, 2$)	ثابت‌های معادله وابستگی دمایی پارامتر C(T)
E_i ($i=1, 2$)	انرژی داخلی گونه i ام	ρ	چگالی
ΔH_{mix}	تغییر انتالپی اختلاط	ρ_{cal}	چگالی محاسبه‌شده
		ρ_{exp}	چگالی تجربی
		ρ_{mix}	چگالی مخلوط
		ρ_i ($i=1, 2$)	چگالی گونه i ام

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶، ۴، ۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶، ۹، ۲۷

مراجع

- [۱] قنبری، محمد جواد؛ مرادی، غلامرضا؛ مدل سازی ترمودینامیکی تعادل فازي هیدرات گازهای تبریدی با استفاده از معادله حالت VRSV2، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۵: ۱۲۵ تا ۱۳۲ (۱۳۹۵).
- [۲] حسینی، سید حمید؛ ایزد پناه، امیر عباس؛ مدل سازی ترمودینامیکی حلالیت کربن دی اکسید در محلول آبی متیل دی اتانول آمین با استفاده از معادله حالت مکعبی به اضافه تجمعی (CPA)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۴: ۴۵ تا ۵۷ (۱۳۹۴).
- [3] Peng D.-Y., Robinson D.B., A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**(1): 59-64 (1976).
- [4] Beret S., Prausnitz J., Perturbed Hard-Chain theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules, *AIChE J.*, **21**(6): 1123-1132 (1975).
- [5] Gross J., Sadowski G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(4): 1244-1260 (2001).
- [6] Riddell Jr R., Uhlenbeck G., On the Theory of the Virial Development of the Equation of State of Monoatomic Gases, *J. Chem. Phys.*, **21**(11): 2056-2064 (1953).
- [7] Parsafar G., Mason E., Linear Isotherms for Dense Fluids: A New Regularity, *J. Chem. Phys.*, **97**(35): 9048-9053 (1993).
- [8] Goharshadi E.K., Morsali A., Abbaspour M., New Regularities and an Equation of State for Liquids, *Fluid Phase Equilib*, **230**(1): 170-175 (2005).

- [9] Ghatee M., Bahadori M., [New Thermodynamic Regularity for Cesium over the Whole Liquid Range](#), *J. Phys. Chem. B.*, **105**(45): 11256-11263 (2001).
- [10] Baniasadi M., Baniasadi M., Ghader S., [New Isotherm Regularity and an Equation of State for Gases and Liquids](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **18**(1): 474-482 (2012).
- [11] Parsafar G., Spohr H., Patey G., [An Accurate Equation of State for Fluids and Solids](#), *J. Phys. Chem. B.*, **113** (35): 11977-11987 (2009).
- [12] Farzi N., Hosseini P., [A New Equation of State for Gaseous, Liquid, and Supercritical Fluids](#), *FLUID Phase Equilib*, 40959-71 (2016).
- [13] Zéberg-Mikkelsen C.K., Lugo L., Fernández J., [Density Measurements under Pressure for the Binary System \(ethanol+ methylcyclohexane\)](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **37**(12): 1294-1304 (2005).
- [14] Morávková L., Wagner Z., Linek J., [\(P, V_m, T\) Measurements of \(toluene+ propiophenone\) at Temperatures from 298.15 K to 328.15 K and at Pressures up to 40 MPa](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **37**(7): 658-666 (2005).
- [15] Abdulagatov I., Tekin A., Safarov J., Shahverdiyev A., Hassel E., [High-Pressure Densities and Derived Volumetric Properties \(Excess, Apparent and Partial Molar Volumes\) of Binary Mixtures of Methanol+\[BMIM\]\[PF₆\]](#), *J. Solution Chem.*, **37**(6): 801-833 (2008).
- [16] Sugiyama T., Orita S., Miyamoto H., [\(p, ρ, T, x\) Properties for CO₂/Isobutane Binary Mixtures at T=\(280 to 440\) K and \(3 to 200\) MPa](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **43**(12): 1851-1856 (2011).
- [17] Amorim J.A., Chiavone-Filho O., Paredes M.L., Rajagopal K., [High-Pressure Density Measurements for the Binary System Cyclohexane+ n-hexadecane in the Temperature Range of \(318.15 to 413.15\) K](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **52**(2): 613-618 (2007).
- [18] Comuñas M., Fernández J., Baylaucq A., Canet X., Boned C., [\(P, ρ, T, x\) Measurements for HFC-134a + triethylene Glycol Dimethylether System](#), *Fluid Phase Equilib.*, **199**(1): 185-195 (2002).
- [19] Miyamoto H., Shigetoyo K., Uematsu M., [The \(p, ρ, T, x\) Properties for {x propane+ \(1-x\) isobutane} with x=\(1.0000, 0.2765, 0.5052, and 0.7468\) in the Temperature Range from \(280 to 440\) K at Pressures from \(1 to 200\) MPa](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **39**(11): 1423-1431 (2007).
- [20] Zabaloy M.S., [Cubic Mixing Rules](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(15): 5063-5079 (2008).
- [21] Prigogine I., Bellemans A., Mathot V., [The Molecular Theory of Solutions](#): North-Holland Amsterdam; (1957).