

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

تعمیم معادله حالت LIR به سیالات آلی غیرخطی چگال با استفاده از روش سهم گروه

نگارنده: پریسا کیایی

استاد راهنما

دکتر زهرا کلانتر

شهریور ۱۴۰۰

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم اثر

محضر ارز شمنند در و مادر عزیزم

که در سختی مادر شواری های زندگی همواره یآوری دلوز و فداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده اند.

به همسر

که با محبت و حمایت بی دریغ در تمام طول مسیر همراه و همگام من بوده است.

به برادر

که همواره در دوران تحصیل متحمل زحمت بوده است.

به دوست و خواهر عزیزم

مرحومه دکتر شکلیا سجودی منظر امید که فرصت بیشتر برای بودن در کنارش را نداشته ایم.

شکر و قدردانی

سپاس خدای بزرگ را که مرا یاری رساند تا بتوانم این مقطع تحصیلی را به پایان رسانده و گامی در راستای اعتلای علم بردارم. از استاد راهنمای گرانقدرم سرکار خانم دکتر کلاسی که

وجودشان همیشه قوتی برای انجام کارهایم بوده است و بدون شک انجام این پایان نامه بدون کمک و راهنمایی های ارزنده ایشان امکان پذیر نبوده است، کمال تشکر دارم و

برایشان آرزوی سلامتی و موفقیت روز افزون را دارم.

با تشکر از تمامی اساتیدی که توفیق دانشجویی در محضرشان را داشتم.

از دوستان خوبم که مطالب زیادی را به من آموختند و به راهنان همیشگی من بوده اند و اوقات خوشی را در کنار هم سپری کرده ایم، تقدیر و تشکر دارم.
و در پایان از تمامی عزیزانی که در طول انجام این پروژه مرایای کرده اند کمال تشکر و قدردانی را ابراز می نمایم و برایشان آرزوی موفقیت و سربلندی می کنم.

تعهد نامه

اینجانب پریسا کیایی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تعمیم معادله حالت LIR به سیالات آلی غیرخطی چگال با استفاده از روش سهم گروه تحت راهنمایی دکتر زهرا کلانتر متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این کار، قاعده همدمای خطی، LIR، با استفاده از روش سهم گروه به سیالات آلی غیرخطی چگال تعمیم داده شد. برای این منظور، با معرفی دو گروه جدید کربن نوع سوم ($-\text{CH}-$) و کربن نوع چهارم ($-\text{C}-$) برای ترکیبات آلی غیرخطی، این ترکیبات به صورت مخلوط فرضی از گروه‌های متیل و متیلن، کربن نوع سوم و نوع چهارم و سایر گروه‌های عاملی سازنده‌شان در نظر گرفته شدند. سپس معادله حالت LIR به چنین مخلوطی تعمیم داده شد. درستی معادله حالت LIR اصلاح شده (MLIR) با ترسیم نمودارهای $(Z/n-1)v^2$ برحسب ρ^2 در هم‌دماهای مختلف با استفاده از داده‌های pVT تجربی برای ترکیبات آلی غیرخطی مورد بررسی قرار گرفت و خطی بودن این نمودارها تایید گردید ($R^2 \geq 0.9974$).

در مرحله بعد برای محاسبه سهم این دو گروه جدید؛ کربن نوع سوم و کربن نوع چهارم، در پارامترهای معادله حالت MLIR، دو ترکیب پایه جدید معرفی گردید: ۲-متیل پنتان برای سهم گروه کربن نوع سوم $-\text{CH}-$ و ۲و۴-تری متیل پنتان برای سهم گروه کربن نوع چهارم $-\text{C}-$. با استفاده از مقدار پارامترهای معادله حالت MLIR برای ترکیبات پایه قبلی و ۲ ترکیب پایه معرفی شده‌ی جدید، ابتدا سهم گروه‌های سازنده ۱۶ سیال آلی غیرخطی چگال مختلف در پارامترهای معادله حالت (A_m و B_m) در یک دمای معین محاسبه شد. سپس با محاسبه مقدار پارامترهای معادله حالت MLIR (A_m و B_m) برای این ترکیبات، دانسیته‌ی آن‌ها برحسب فشار در همان دما به کمک معادله حالت پیش بینی گردید.

کلمات کلیدی: قاعده‌ی همدمای خطی LIR، سیال آلی غیرخطی چگال، روش سهم گروه، دانسیته

فهرست مطالب

فصل اول-----	۱
۱-۱-سیال چگال-----	۲
۱-۱-۱-قاعده‌ی هم‌دمای خطی (LIR)-----	۲
۱-۱-۲-انحراف از رفتار خطی معادله‌ی حالت LIR برای سیالات آلی چگال بلندزنجیر-----	۴
۲-۱-روش سهم گروه-----	۵
۱-۲-۱-استفاده از روش سهم گروه در معادلات حالت-----	۶
۲-۲-۱-تعمیم معادله حالت LIR به ترکیبات آلی چگال بلند زنجیر با استفاده از روش سهم گروه-----	۶
۳-۲-۱-پیش‌بینی پارامترهای معادله حالت MLIR (A_m و B_m) برای ترکیبات آلی چگال با استفاده از روش سهم گروه-----	۱۰
۳-۱-پیشینه پژوهش-----	۱۳
۴-۱-هدف پژوهش-----	۱۴
فصل دوم-----	۱۵
۱-۲-تعمیم معادله حالت LIR به سیالات آلی غیرخطی چگال با استفاده از روش سهم گروه-----	۱۶
۲-۲-پیش‌بینی پارامترهای A_m و B_m ترکیبات آلی غیرخطی با استفاده از روش سهم گروه-----	۳۰
۱-۲-۲-تعیین سهم گروه کربن نوع سوم، $\left(\begin{array}{c} \\ -CH \\ \end{array} \right)$ و نوع چهارم $\left(\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} \right)$ در پارامترهای معادله حالت MLIR --	۳۰
۳-۲-پیش‌بینی دانسیته‌ی ترکیبات غیرخطی چگال با استفاده از معادله MLIR و روش سهم گروه-----	۳۵
فصل سوم-----	۴۵
۱-۳-بحث و نتیجه‌گیری-----	۴۶
۲-۳-آینده‌نگری-----	۴۸
منابع-----	۴۹

فهرست اشکال

- شکل (۱-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ایزوبوتان در همدماهای مختلف ----- ۱۸
- شکل (۲-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲-متیل بوتان در همدماهای مختلف ----- ۱۸
- شکل (۳-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲-متیل پنتان در همدماهای مختلف ----- ۱۹
- شکل (۴-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۳و۲-دی-متیل پنتان در همدماهای مختلف ----- ۱۹
- شکل (۵-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای متیل سیکلوپنتان در همدماهای مختلف ----- ۲۰
- شکل (۶-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای متیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف ----- ۲۰
- شکل (۷-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای اتیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف ----- ۲۱
- شکل (۸-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای سیس-۱و۲-دی-متیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف --- ۲۱
- شکل (۹-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای هپتیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف ----- ۲۲
- شکل (۱۰-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای نونادسیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف ----- ۲۲
- شکل (۱۱-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۴-متیل پنتان-۲-آن در همدماهای مختلف ----- ۲۳
- شکل (۱۲-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۳-متیل-۳-پنتانول در همدماهای مختلف ----- ۲۳
- شکل (۱۳-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۳-اتیل-۳-پنتانول در همدماهای مختلف ----- ۲۴
- شکل (۱۴-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲-متیل-۱-بوتانول در همدماهای مختلف ----- ۲۴
- شکل (۱۵-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۴و۲و۴-تری-متیل پنتان در همدماهای مختلف ----- ۲۵
- شکل (۱۶-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای بوتیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف ----- ۲۵
- شکل (۱۷-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲و۴و۴و۶و۸-هپتامتیل نونان در همدماهای مختلف ----- ۲۶
- شکل (۱۸-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای پنتادسیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف ----- ۲۶
- شکل (۱۹-۲) - نمودار A_m بر حسب $\frac{1}{T}$ برای ۲-متیل-۱-بوتانول، ۲-متیل بوتان، هپتیل سیکلوهگزان و ۴-متیل پنتان-۲-آن. ----- ۲۹

شکل (۲۰-۲) - نمودار B_m بر حسب $\frac{1}{T}$ برای ۲-متیل-۱-بوتانول، ۲-متیل بوتان، هپتیل سیکلو هگزان و ۴-متیل

پنتان-۲-آن. ----- ۲۹

شکل (۲۱-۲-الف) - فرمول ساختاری ۲-متیل پنتان ----- ۳۱

شکل (۲۱-۲-ب) - فرمول ساختاری ۲ و ۴-تری متیل پنتان ----- ۳۱

فهرست جداول

- جدول (۱-۱) - مقادیر $\frac{a_1}{R}$, a_2 و b_2 برای ترکیبات پایه پروپان، n-بوتان، سیکلوپنتان، ۱-پنتانول، ۲-پنتانول، ترشیو بوتانول، ۱-پنتانوئیک اسید، ۱-پنتیل آمین، ۲-آمینو بوتان و اتیل پروپیونات ----- ۹
- جدول (۱-۲) - نام ترکیبات مورد استفاده، دامنهی دما (ΔT) و دامنهی فشار (Δp)، تعداد گروههای تشکیل دهندهی آنها (n) و مرجع مورد استفاده برای هرکدام از آنها ----- ۱۷
- جدول (۲-۲) - مقادیر $\frac{a_1}{R}$, a_2 و b_2 برای ترکیبات آلی غیرخطی چگال ----- ۲۸
- جدول (۳-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای ایزوبوتان در دمای 280K ----- ۳۶
- جدول (۴-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها، با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای متیل سیکلوپنتان در دمای 293.15K ----- ۳۶
- جدول (۵-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها، با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای متیل سیکلوپنتان در دمای 293.15 K ----- ۳۷
- جدول (۶-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای ۲ و ۳-دی-متیل پنتان در دمای 293.15 K ----- ۳۸
- جدول (۷-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای ۲-متیل-۱-بوتانول در دمای 298.15 K ----- ۳۸
- جدول (۸-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای ۴-متیل پنتان-۲-ان در دمای 298.14 K ----- ۳۹
- جدول (۹-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای ۳-اتیل-۳-پنتانول در دمای 323.15 K ----- ۴۰
- جدول (۱۰-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای ۳-متیل-۳-پنتانول در دمای 323.15 K ----- ۴۰
- جدول (۱۱-۲) - مقایسهی دانسیتهی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروهها با دانسیتهی تجربی ρ_{exp} برای پنتا دسیل سیکلوپنتان در دمای 323.15 K ----- ۴۱

- جدول (۲-۱۲)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای
 نونا دسیل سیکلوهگزان در دمای 323.15 K ----- ۴۱
- جدول (۲-۱۳)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای
 هپتیل سیکلوهگزان در دمای 323.15 K ----- ۴۲
- جدول (۲-۱۴)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای
 اتیل سیکلوهگزان در دمای 327.1 K ----- ۴۲
- جدول (۲-۱۵)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای
 سیس-۱ و ۲-دی متیل سیکلوهگزان در دمای 325.2 K ----- ۴۲
- جدول (۲-۱۶)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای
 بوتیل سیکلوهگزان در دمای 323.15 K ----- ۴۳
- جدول (۲-۱۷)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای
 ۲ و ۲ و ۴ و ۶ و ۸ و ۸-هپتامتیل نونان در دمای 343.15 K ----- ۴۳
- جدول (۲-۱۸)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای
 ۲-متیل بوتان در دمای 259.9 K ----- ۴۴

فصل اول

۱-۱-سیال چگال

سیال به ماده‌ای اطلاق می‌گردد که تحت نیروی خارجی به طور پیوسته تغییر شکل می‌دهد. سیال چگال سیالی است که در آن توزیع ذرات در سیستم نه مانند حالت جامد، منظم و نه مانند حالت گاز به صورت کاملاً تصادفی است یعنی ذرات فقط یک نظم موضعی دارند. به همین دلیل بررسی مولکولی سیالات چگال پیچیده است.

در ترمودینامیک آماری خواص ماکروسکوپی سیستم با استفاده از خواص میکروسکوپی سیستم محاسبه می‌شود اما محاسبه خواص ماکروسکوپی سیستم‌های چگال با استفاده از خواص میکروسکوپی این سیالات کار دشواری است زیرا خواص سیالات به رفتار دسته جمعی ذرات سیستم مرتبط است. اما با وجود این پیچیدگی‌ها تمام سیالات چگال از یکسری قواعد مثل معادله تیت^۱، معادله مارناگان^۲، خط زینو^۳ و قاعده‌ی همدمای خطی (LIR)^۴ پیروی می‌کنند [۱]. با توجه به اینکه در این پایان نامه از قاعده‌ی همدمای خطی (LIR) استفاده شده است در ادامه توضیح مختصری راجع به آن ارائه می‌شود.

۱-۱-۱- قاعده‌ی همدمای خطی (LIR)

قاعده‌ی همدمای خطی که برای سیالات متراکم و فوق بحرانی به دست آمده است نشان می‌دهد که کمیت $(Z-1)v^2$ برحسب ρ^2 برای هر همدمای سیال چگال خطی است، که $\rho = \frac{1}{v}$ دانسیته‌ی مولی سیال است [۲].

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

برای استخراج معادله حالت LIR از معادله ترمودینامیکی دقیق زیر استفاده شده است.

¹ Tait

² Marnagan

³ Zeno

⁴ Linear isotherm regularity

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (2-1)$$

که جمله‌ی اول فشار گرمایی و جمله‌ی دوم فشار داخلی است که برای محاسبه فشار داخلی از تابع پتانسیل جفت موثر به صورت لنارد-جونز (۶،۱۲) استفاده شده است [۳].

براساس مدلی که برای استخراج معادله حالت به کار رفته است وابستگی دمایی پارامترهای معادله حالت LIR، A و B نیز به صورت زیر بدست آمده‌اند :

$$A = A_0 - \frac{A'}{RT} \quad (3-1)$$

$$B = B_0 + \frac{B'}{RT} \quad (4-1)$$

بررسی‌ها نشان می‌دهد که رفتار خطی معادله LIR در محدوده‌ی $\rho > \rho_B$ و $T < 2T_B$ برای سیالات چگال قطبی و غیرقطبی برقرار است که ρ_B و T_B به ترتیب دانسیته بویل و دمای بویل هستند.

در سال ۱۹۹۴ معادله‌ی (۱-۱) با استفاده از تقریب تک سیال و اندروالس به مخلوط سیالات چگال تعمیم داده شده است [۴]. برطبق این تقریب هر معادله حالتی که برای سیالات خالص کارایی داشته باشد برای مخلوط سیالات نیز کاربرد دارد با این تفاوت که پارامترهای معادله حالت، وابسته به ترکیب سیستم نیز هستند. وابستگی پارامترهای LIR به ترکیب سیستم به صورت زیر مشخص می‌شود:

$$B_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (5-1)$$

$$\left(\frac{A}{B} \right)_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}} \right) \quad (6-1)$$

که در آن x_i و x_j کسرمولی گونه‌ی i و j گونه‌ی در مخلوط بوده و B_{ij} و $\left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}}\right)$ مقادیر پارامترهای مخلوط هستند که بر هم کنش های آن از نوع ij است. سپس پارامترهای ناجور، B_{ij} و $\left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}}\right)$ با استفاده از قاعده ترکیبی لورنتز- برتولت^۱ برحسب پارامترهای جور به صورت زیر به دست آمده‌اند [۴]:

$$B_{ij} = \sqrt{B_{ii}B_{jj}} \quad (Y-1)$$

$$\left(\frac{A_{ij}}{B_{ij}}\right) = \sqrt{\left(\frac{A_{ii}}{B_{ii}}\right)\left(\frac{A_{jj}}{B_{jj}}\right)} \quad (A-1)$$

۱-۱-۲- انحراف از رفتار خطی معادله‌ی حالت LIR برای سیالات آلی چگال بلندزنجیر

در قاعده‌ی همدمای خطی (LIR) متوسط پتانسیل جفت موثر برای استخراج معادله‌ی حالت بر مبنای پتانسیل لنارد-جونز (۶،۱۲) در نظر گرفته شده است که این پتانسیل برای ذرات متقارن و کروی مناسب است. به همین دلیل برای ترکیبات آلی با زنجیر طولانی که نامتقارن هستند انحراف از رفتار خطی معادله‌ی حالت LIR مشاهده شده است.

این مسئله اولین بار در سال ۲۰۰۲ برای آلکان‌های خطی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۵]. پس از آن در سال ۲۰۰۵ برای ترکیبات آلی دیگری مانند الکل‌های نوع اول، دوم و سوم، ۱-کربوکسیلیک اسیدها و کتون‌ها نیز این مطالعات انجام و انحراف از رفتار خطی معادله‌ی حالت LIR برای آنها نیز ثابت گردید [۶]. در سال ۲۰۰۹ این انحراف از رفتار خطی LIR برای دسته‌ی جدیدی از ترکیبات آلی شامل آلکیل آمین‌ها [۷] پس از آن در سال ۲۰۱۰ برای استرها [۸] نیز مشاهده شد.

کلانتر و پارسافر برای حل این مشکل از ترکیب معادله‌ی حالت LIR و روش سهم گروه استفاده کردند.

¹ Lorentz-Berthelot

۱-۲- روش سهم گروه

امروزه تعداد زیادی مواد شیمیایی در دنیای علم و تکنولوژی وجود دارد که دانستن خواص شیمیایی و فیزیکی این مواد و یا ترکیب آن‌ها در دامنه‌ی وسیعی از دما و فشار از اهمیت زیادی در صنعت برخوردار است. تهیه این اطلاعات همیشه از منابع علمی معتبر امکان پذیر نیست زیرا روش‌های اندازه‌گیری و آزمایشگاهی اغلب پرهزینه بوده و نیاز به صرف انرژی و وقت زیادی دارند. همچنین اندازه‌گیری برخی خواص در محیط آزمایشگاهی کار ساده و آسانی نیست. بنابراین پیدا کردن راهی که بتوان این خواص را براساس کمترین اطلاعات تجربی و یا در بهترین حالت بدون هیچ گونه ورودی تجربی پیش‌بینی کرد لازم و ضروری است. اگر این روش‌ها بتوانند خواص فیزیکی و شیمیایی مواد مختلف را به خوبی پیش‌بینی کنند می‌توانند جایگزین مناسبی برای روش‌های اندازه‌گیری علمی باشند [۹]. اگرچه خواص پیش‌بینی شده نمی‌توانند به اندازه‌ی داده‌های اندازه‌گیری شده دقیق باشند اما معمولاً از دقت خوبی برخوردارند. یکی از روش‌های کارآمد، ساده و معتبر برای پیش‌بینی خواص مختلف مواد از روی ساختار آن‌ها روش سهم گروه است [۱۰]. نظریه سهم گروه بیان می‌کند با وجود هزاران ترکیب شیمیایی در دنیای شیمی، تعداد گروه‌های اصلی تشکیل دهنده این ترکیبات بسیار کمتر هستند.

در این روش، خواص مواد شناخته شده به ساختار مولکولی مواد مرتبط شده و مقدار سهم گروه‌های مختلف در یک خاصیت معین، مشخص و جدول‌بندی می‌شود. سپس سهم گروه‌های شیمیایی تشکیل دهنده در مولکول‌های مختلف در یک خاصیت معین یکسان در نظر گرفته می‌شود. بنابراین خواص مواد جدید از افزودن مستقیم مقادیر سهم‌های تشکیل دهنده ترکیب موردنظر تخمین زده می‌شود [۱۱]. تعریف گروه‌های تشکیل دهنده ترکیبات اختیاری است و با تمایز بیشتر بین گروه‌های تشکیل دهنده می‌توان صحت روش سهم گروه را برای پیش‌بینی خواص مختلف افزایش داد.

از سال ۱۹۵۸ که بنسون^۱ و همکارانش برای اولین بار از روش سهم گروه و چگونگی دسته‌بندی گروه‌های مختلف برای تعیین خواص ترمودینامیکی استاندارد استفاده کردند تا به امروز از این روش در پیش‌بینی خواص مواد خالص و مخلوط‌های مختلفی استفاده شده است. از جمله خواص پیش‌بینی شده با استفاده از روش سهم گروه می‌توان به پیش‌بینی آنتالپی تبخیر در نقطه جوش نرمال [۱۲]، پیش‌بینی پارامترهای بحرانی [۱۳]، حدود اشتعال‌پذیری [۱۴]، فشار بخار مایعات [۱۵]، ظرفیت گرمایی مایعات یونی [۱۶ و ۱۷]، نقطه جوش نرمال [۱۸ و ۱۹] اشاره کرد.

۱-۲-۱- استفاده از روش سهم گروه در معادلات حالت

طی دهه‌های اخیر معادلات حالت به عنوان ابزاری مهم جهت پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی مواد خالص و ترکیبات مورد توجه قرار گرفتند. اما با ترکیب معادله حالت با روش سهم گروه می‌توان پارامترهای معادله حالت را فقط با استفاده از اطلاعات مربوط به تعداد کمی از گروه‌های سازنده مولکول به راحتی بدست آورد. این روش که موفقیت قابل ملاحظه‌ای در کاهش پارامترهای وابسته به نوع ماده در معادلات حالت دارد، در معادلات حالات مختلفی استفاده شده که می‌توان به معادله حالت LIR [۵] و معادله حالت GMA^۲ [۲۰] اشاره کرد.

۱-۲-۲- تعمیم معادله حالت LIR به ترکیبات آلی چگال بلند زنجیر با استفاده از روش سهم گروه

در مطالعات قبلی طبق مفهوم کلی سهم گروه، هریک از ترکیبات آلی مورد مطالعه به گروه‌های عاملی سازنده-شان شکسته شده‌اند. این گروه‌ها عبارتند از گروه متیل، گروه متیلن انتهایی (گروهی که فقط از یکطرف به گروه CH₂ دیگر وصل شده و یا به هیچ گروه CH₂ دیگری وصل نشده باشد)، گروه متیلن میانی (گروه متیلنی که از هر دو طرف به یک گروه CH₂ دیگر وصل باشد)، گروه عاملی الکل نوع اول CH₂OH، گروه عاملی الکل

¹ Benson

² Goharshadi-Morsali-Abbaspour equation of state (GMA-EoS)

نوع دوم CHOH >، گروه عاملی الکل نوع سوم COH -، گروه عاملی کربوکسیل در اسیدهای آلی COOH -

گروه عاملی کربونیل در کتونها C=O > و گروههای عاملی CHNH_2 > و CH_2NH_2 - در آمین های نوع

اول و گروه عاملی $\text{C}-\text{O}-$ در استرها.

سپس هر ترکیب مورد مطالعه به صورت مخلوطی فرضی از گروههای تشکیل دهنده اش در آمده است. بنابراین اگر در فشار P و دمای T ، دانسیته مولی سیال* ρ باشد دانسیته ی کل گروهها در مخلوط فرضی $n\rho$ بوده که n تعداد گروههای عاملی موجود در مولکول آلی مورد نظر است. سپس با استفاده از تقریب تک سیال و اندروالس، معادله ی LIR برای این مخلوط فرضی به کار برده شده است.

$$\left(\frac{P}{n\rho RT}-1\right)/n^2\rho^2=A_m+B_m n^2\rho^2\Rightarrow\left(\frac{Z}{n}-1\right)/\rho^2=n^2A_m+n^4B_m\rho^2 \quad (9-1)$$

که در این معادله A_m و B_m پارامترهای معادله به ازای یک گروه عاملی معرفی شده اند. وابستگی دمایی این پارامترهای A_m و B_m نیز به صورت زیر به دست آمده است:

$$A_m=\frac{a_1}{RT}+a_2 \quad (10-1)$$

$$B_m=\frac{b_1}{RT}+b_2 \quad (11-1)$$

پس از آن با تعریف دو پارامتر A' و B' به صورت $A'=A_m n^2$ و $B'=B_m n^4$ ، معادله ی (۹-۱) به صورت زیر درآمده که آن را قاعده ی همدمای خطی اصلاح شده (MLIR)^۱ می گویند.

$$\left(\frac{Z}{n}-1\right)v^2=A'+B'\rho^2 \quad (12-1)$$

* تعداد مول سیال در واحد حجم

¹ modified linear isotherm regularity

با استفاده از داده‌های pVT تجربی برای ترکیبات آلی مورد مطالعه، خطی بودن نمودار $(Z/n-1)v^2$ بر حسب ρ^2 برای هر همدم از ترکیبات آلی چگال نامبرده تایید شده است. پس از آن با ترسیم مقدار پارامترهای A_m و B_m برای همدم‌های مختلف سیال چگال بر حسب $1/T$ ، مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 ، $\frac{b_1}{R}$ و b_2 برای ترکیبات مورد بررسی مشخص و در جدول (۱-۱) گزارش شده است [۵-۸].

جدول (۱-۱) - مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 و b_2 برای ترکیبات پایه پروپان، n -بوتان، سیکلو هگزان، ۱-پنتانول، ۲-پنتانول، ترشیو

بوتانول، ۱-پنتانوئیک اسید، ۱-پنتیل آمین، ۲-آمینو بوتان و اتیل پروپیونات

سیال	$(b_1/R) \times 10^4$ ($L^4 \text{mol}^{-4} \text{K}$)	$b_2 \times 10^7$ ($L^4 \text{mol}^{-4}$)	a_1/R ($L^2 \text{mol}^{-2} \text{K}$)	$a_2 \times 10^4$ ($L^2 \text{mol}^{-2}$)
پروپان	3.330	4.677	-0.982	6.057
n -بوتان	2.830	1.810	-0.911	6.570
سیکلو هگزان	1.600	1.323	-0.532	0.245
۱-پنتانول	3.559	1.605	-1.139	4.759
۲-پنتانول	4.914	-3.473	-1.582	21.24
ترشیو بوتانول	3.285	5.264	-1.098	2.289
۲-پنتانول	3.549	-0.329	-1.207	10.624
۱-پنتانوئیک اسید	3.860	-0.0648	-1.191	8.180
۱-پنتیل آمین	5.075	0.478	-1.488	11.992
۲-آمینو بوتان	6.072	1.951	-1.253	16.042
اتیل پروپیونات	4.720	0.502	-1.457	12.661

۱-۲-۳- پیش‌بینی پارامترهای معادله حالت MLIR (B_m و A_m) برای ترکیبات آلی

چگال با استفاده از روش سهم گروه

در مطالعات قبلی برای آنکه بتوان بدون اطلاعات تجربی برای یک ماده پارامترهای معادله‌ی حالت MLIR را پیش‌بینی کرد از روش سهم گروه استفاده شده است. با داشتن مقادیر A_m و B_m ترکیبات پایه‌ی پروپان و n -بوتان و حل معادلات دو مجهولی (۱۳-۱) و (۱۴-۱) سهم گروه‌های متیل و متیلن انتهایی در پارامترهای A_m و B_m در هر دمای معینی مشخص شده است [۵].

$$\begin{aligned} (B_m)_{\text{propane}} &= \left(\frac{2}{3} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{3} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \\ (B_m)_{\text{n-butane}} &= \left(\frac{2}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{4} \sqrt{B_{22}} \right)^2 \end{aligned} \quad (13-1)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{propane}} &= \left(\frac{2}{3} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{n-butane}} &= \left(\frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 \end{aligned} \quad (14-1)$$

که در آن A_{11} و A_{22} و B_{11} و B_{22} به ترتیب سهم گروه‌های متیل و متیلن انتهایی در پارامترهای A_m و B_m است.

ترکیب پایه‌ی سیکلو هگزان برای تعیین سهم گروه متیلن میانی در پارامترهای A_m و B_m به کار رفته است. سیکلو هگزان از یک نوع گروه عاملی $-\text{CH}_2-$ تشکیل شده است، در نتیجه مقادیر A_m و B_m در سیکلو هگزان با A_{33} و B_{33} یا همان سهم گروه متیلن میانی یکسان است.

برای تعیین سهم گروه‌های عاملی الکل نوع اول، دوم و سوم، عامل کتون، عامل اسید کربوکسیلیک، عامل آمین نوع اول و عامل استری ترکیبات پایه‌ی زیر انتخاب شده اند و با حل معادلات تک مجهولی که زیر هر ترکیب پایه آمده است سهم این گروه ها در پارامترهای معادله حالت MLIR بدست آمده است.

• ترکیب پایه ۱-پنتانول برای تعیین سهم گروه عاملی الکل نوع اول، CH_2OH ، $(A_{44}$ و $B_{44})$ [۶].

$$(B_m)_{1\text{-pentanol}} = \left(\frac{1}{5}\sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{44}} \right)^2 \quad (15-1)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentanol}} = \left(\frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{44}}{B_{44}}} \right)^2 \quad (16-1)$$

• ترکیب پایه ۲-پنتانول برای تعیین سهم گروه عاملی الکل نوع دوم، CHOH ، $(A_{55}$ و $B_{55})$ [۶].

$$(B_m)_{2\text{-pentanol}} = \left(\frac{2}{5}\sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{55}} \right)^2 \quad (17-1)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-pentanol}} = \left(\frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{55}}{B_{55}}} \right)^2 \quad (18-1)$$

• ترکیب پایه ترشیو بوتانول برای تعیین سهم گروه عاملی الکل نوع سوم، C(OH)_3 ، $(A_{66}$ و $B_{66})$ [۶].

$$(B_m)_{t\text{-BuOH}} = \left(\frac{3}{4}\sqrt{B_{11}} + \frac{1}{4}\sqrt{B_{66}} \right)^2 \quad (19-1)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{t\text{-BuOH}} = \left(\frac{3}{4}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{4}\sqrt{\frac{A_{66}}{B_{66}}} \right)^2 \quad (20-1)$$

• ترکیب پایه ۲-پنتانون برای تعیین سهم گروه عاملی کتون، $>\text{C=O}$ ، $(A_{77}$ و $B_{77})$ [۶].

$$(B_m)_{2\text{-pentanone}} = \left(\frac{2}{5}\sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5}\sqrt{B_{77}} \right)^2 \quad (21-1)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-pentanone}} = \left(\frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{77}}{B_{77}}} \right)^2 \quad (22-1)$$

- ترکیب پایه ۱-پنتانوئیک اسید برای تعیین سهم گروه عاملی کربوکسیلیک اسید، $-\text{COOH}$ ،

$$[۶] (B_{88} \text{ و } A_{88})$$

$$(B_m)_{1\text{-pentanoic acid}} = \left(\frac{1}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{88}} \right)^2 \quad (۲۳-۱)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentanoic acid}} = \left(\frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{88}}{B_{88}}} \right)^2 \quad (۲۴-۱)$$

- ترکیب پایه ۱-پنتیل آمین برای تعیین سهم گروه عاملی آمین نوع اول، $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ،

$$[۷] (B_{99} \text{ و } A_{99})$$

$$(B_m)_{1\text{-pentylamine}} = \left(\frac{1}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{99}} \right)^2 \quad (۲۵-۱)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentylamine}} = \left(\frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{99}}{B_{99}}} \right)^2 \quad (۲۶-۱)$$

- ترکیب پایه ۲-آمینو بوتان برای تعیین سهم گروه عاملی آمین نوع اول، CHNH_2 و A_{1010}

$$[۷] (B_{1010})$$

$$(B_m)_{2\text{-aminobutane}} = \left(\frac{2}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{4} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{4} \sqrt{B_{1010}} \right)^2 \quad (۲۷-۱)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-aminobutane}} = \left(\frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{A_{1010}}{B_{1010}}} \right)^2 \quad (۲۸-۱)$$



- ترکیب پایه اتیل پروپیونات برای تعیین سهم گروه عاملی استر، $-\text{C}-\text{O}-$ ، $(B_{1111} \text{ و } A_{1111})$ [۸]

$$(B_m)_{\text{ethylpropionate}} = \left(\frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{1111}} \right)^2 \quad (۲۹-۱)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{ethylpropionat} = \left(\frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{A_{1111}}{B_{1111}}}\right)^2 \quad (30-1)$$

لازم به ذکر است که در هر دمایی می‌توان با استفاده از مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 و $\frac{b_1}{R}$ ترکیبات پایه که در جدول (۱-۱) گزارش شده است استفاده کرد و مقادیر A_m و B_m ، ۱۱ ترکیب پایه را با استفاده از معادلات (۱-۱۰) و (۱-۱۱) محاسبه نمود. بعد سهم گروه‌های عاملی مورد نظر را طبق روش توضیح داده شده در بالا می‌توان استخراج کرد. پس از تعیین سهم گروه‌های عاملی تشکیل دهنده هر مولکول در پارامترهای معادله حالت MLIR در یک دمای معین، مقادیر A_m و B_m مولکول موردنظر در همان دما قابل محاسبه است. در نهایت با داشتن مقادیر A_m و B_m محاسباتی برای مولکول بدون داشتن داده تجربی می‌توان دانسیته‌ی مولکول موردنظر را برحسب فشار در همان دما با حل معادله‌ی (۱-۹) محاسبه کرد.

۱-۳- پیشینه پژوهش

قاعده‌ی همدمای خطی (LIR) به عنوان یکی از قواعدی که سیالات چگال از آن پیروی می‌کنند شناخته شده است. قاعده‌ی همدمای خطی (LIR) نشان می‌دهد که کمیت $(Z-1)v^2$ برحسب ρ^2 برای همدماهای مختلف سیال چگال خطی است [۲]. همانطور که در قسمت (۱-۱-۲) شرح داده شد، اولین بار در سال ۲۰۰۲ انحراف از رفتار خطی قاعده‌ی LIR برای دسته‌ای از ترکیبات آلی شامل آلکان‌های خطی مشاهده شده است [۵]. علت این انحراف آن است که پتانسیل استفاده شده برای استخراج معادله حالت، بر مبنای پتانسیل لنارد-جونز (۶،۱۲) در نظر گرفته شده است که این پتانسیل برای ذرات متقارن و کروی مناسب است [۳]. این انحراف از رفتار خطی برای الکل‌های نوع اول و دوم و سوم، کتون‌ها، ۱-کربوکسیلیک اسیدها [۶]، آمین‌های نوع اول [۷] و استرها نیز مشاهده شده است [۸]. سپس همانطور که در بخش ۱-۲-۲ شرح داده شد، با استفاده از مفهوم سهم گروه و تلفیق آن با معادله حالت LIR، معادله حالت LIR اصلاح شده (MLIR) ارائه شده است که برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیالات آلی چگال خطی و مخلوط‌های آن‌ها، کارایی بسیار خوبی

داشته است [۵-۸]. سپس طبق توضیحات بخش (۱-۲-۳)، سهم گروه‌های تشکیل دهنده ترکیبات مطالعه شده در پارامترهای معادله حالت شامل گروه‌های متیل، متیلن، گروه‌های عاملی الکل نوع اول، دوم و سوم، همچنین گروه عاملی کتونی، اسید کربوکسیلیک، آمین نوع اول و استر با استفاده از مفهوم روش سهم گروه تعیین شده است. به این ترتیب بدون داشتن اطلاعات pVT تجربی برای یک ترکیب، پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیالات آلی چگال خطی امکان‌پذیر گردیده است [۸-۵].

۴-۱- هدف پژوهش

با توجه به توضیحات ارائه شده در بخش‌های (۱-۲-۲) و (۱-۲-۳) مشخص شد که چگونه می‌توان با کمک روش سهم گروه معادله حالت LIR را به ترکیبات آلی چگال تعمیم داد. اما چون تاکنون فقط سهم کربن‌های نوع اول (متیل) و نوع دوم (متیلن انتهایی و میانی) در پارامترهای معادله حالت MLIR بدست آمده است لذا این معادله کارایی لازم را برای ترکیبات آلی غیر خطی دارای کربن‌های نوع سوم و نوع چهارم ندارد. به همین دلیل هدف این پایان نامه تعمیم معادله حالت LIR به ترکیبات آلی غیر خطی چگال و بعد از آن، تعیین سهم این کربن‌ها در پارامترهای معادله حالت MLIR با استفاده از روش سهم گروه است.

فصل دوم

۲-۱- تعمیم معادله حالت LIR به سیالات آلی غیرخطی چگال با استفاده از روش سهم

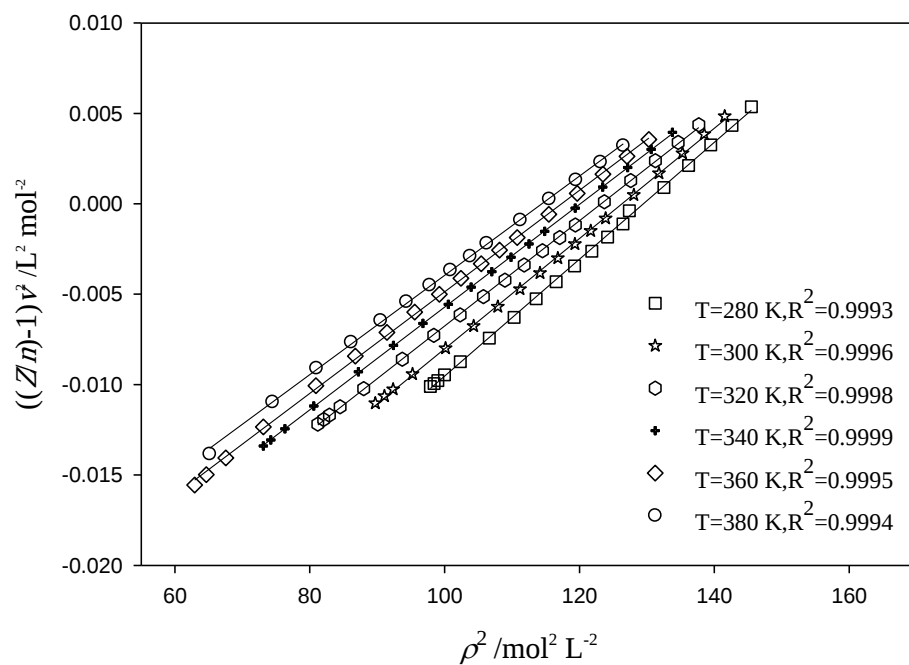
گروه

در تعمیم معادله حالت LIR به ترکیبات آلی غیرخطی چگال با استفاده از روش سهم گروه مشابه با ترکیبات آلی خطی مطالعه شده قبلی، شکستن مولکول به گروه‌های سازنده‌اش از محل پیوند کربن-کربن انجام گردید. با این تفاوت که علاوه بر گروه‌های عاملی قبلی معرفی شده، دو گروه عاملی کربن نوع سوم $\left(\begin{array}{c} | \\ -\text{CH} \\ | \end{array}\right)$ و نوع چهارم $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ نیز اضافه شد. سپس با استفاده از داده‌های pVT تجربی جمع آوری شده برای ترکیبات آلی غیر خطی چگال از مراجع علمی، صحت معادله‌ی MLIR، (۱-۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. نام ترکیبات مورد مطالعه، دامنه‌ی دما و فشار داده‌های تجربی جمع آوری شده، تعداد گروه‌های تشکیل دهنده‌ی آن و مرجع مورد استفاده برای هر ترکیب در جدول (۱-۲) گزارش شده است. برای این منظور نمودارهای $v^2/(Z/n-1)$ بر حسب ρ^2 برای هم‌دماهای مختلف ترکیبات موجود در جدول (۱-۲) رسم گردید که این نمودارها در شکل-های (۱-۲) تا (۱۸-۲) نشان داده شده‌اند. همانطور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود ضریب همبستگی برای تمام هم‌دماهای موجود برای ترکیبات مورد مطالعه بسیار نزدیک به یک بوده و نمودارها رفتار خطی معادله MLIR را برای این ترکیبات تایید می‌کنند.

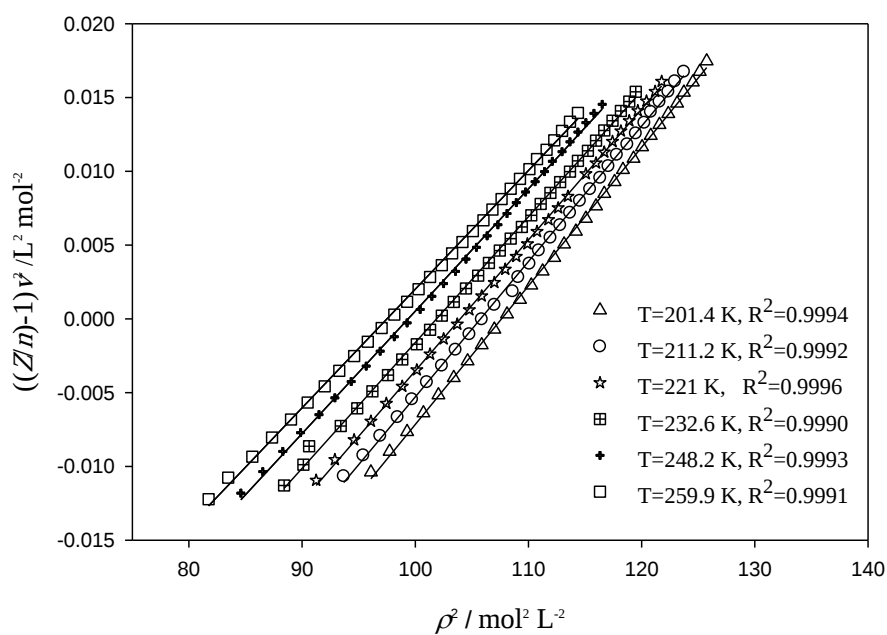
جدول (۱-۲) نام ترکیبات مورد استفاده، دامنه‌ی دما (ΔT) و دامنه‌ی فشار (Δp)، تعداد گروه‌های تشکیل دهنده‌ی

آن‌ها (n) و مرجع مورد استفاده برای هر کدام از آن‌ها

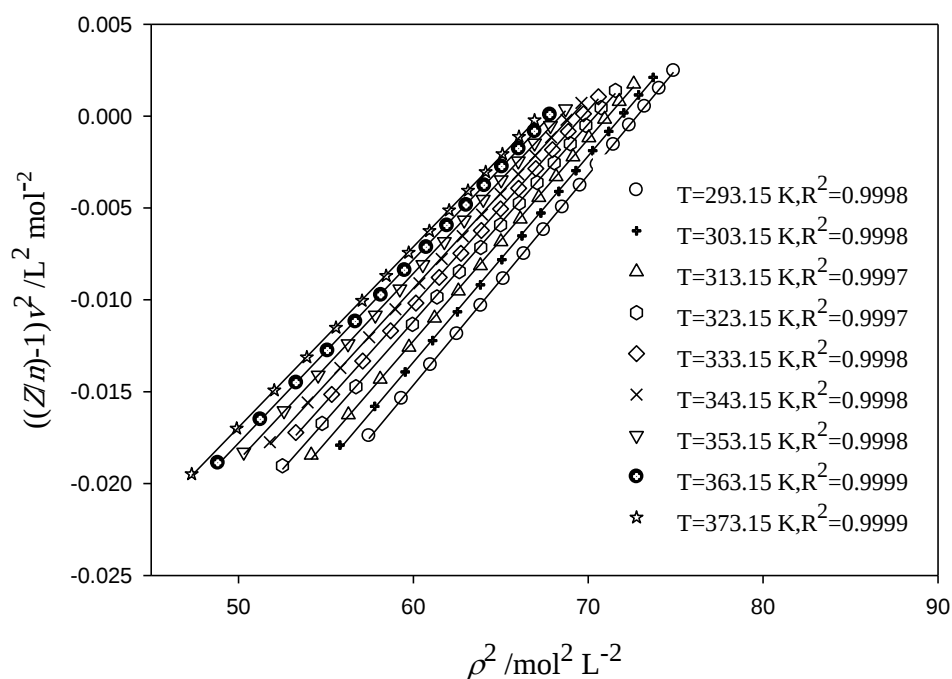
اسم ماده	n	Δp (MPa)	ΔT (K)	Ref.
ایزوبوتان	4	1-200	280-440	[۲۱]
۲-متیل بوتان	5	0.1-300	201.4-259.9	[۲۲]
۲-متیل پنتان	6	0.1-150	293.15-373.15	[۲۳]
۳ و ۳-دی متیل پنتان	7	0.1-150	293.15-373.15	[۲۳]
متیل سیکلوپنتان	6	0.1-19.99	283.15-333.15	[۲۴]
متیل سیکلو هگزان	7	0.1-20.75	283.15-333.15	[۲۴]
اتیل سیکلو هگزان	8	0.4-9.7	327.1-372.1	[۲۵]
سیس-۱ و ۲-دی متیل سیکلو هگزان	8	0.4-9.7	325.2-433.3	[۲۵]
هپتیل سیکلو هگزان	13	0.1-100	293.15-353.15	[۲۶]
پنتادسیل سیکلو هگزان	21	0.1-150	303.15-383.15	[۲۷]
نونادسیل سیکلو هگزان	25	0.1-150	323.15-383.15	[۲۸]
۴-متیل-پنتان-۲-ان	6	2.54-383.1	278.15-338.15	[۲۸]
۳-متیل-۳-پنتانول	6	0.1-100	303.15-363.15	[۲۹]
۳-اتیل-۳-پنتانول	7	0.1-100	303.15-363.15	[۲۹]
۲-متیل-۱-بوتانول	5	0.1-100	293.15-318.15	[۳۰]
۲ و ۲-تری متیل پنتان	8	0.1-50.25	197.93-348.16	[۳۱]
بوتیل سیکلو هگزان	10	0.1-150	293.15-373.15	[۳۲]
۲ و ۲ و ۴ و ۶ و ۸ و ۸-هپتامتیل نونان	16	0.1-100	293.15-353.15	[۳۳]



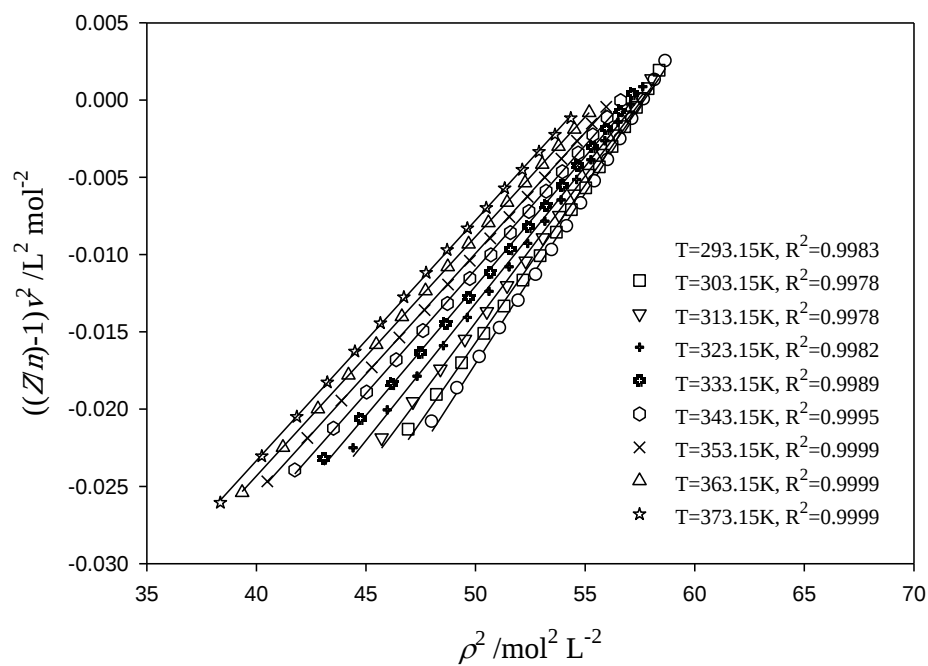
شکل (۱-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ایزوبوتان در همدماهای مختلف



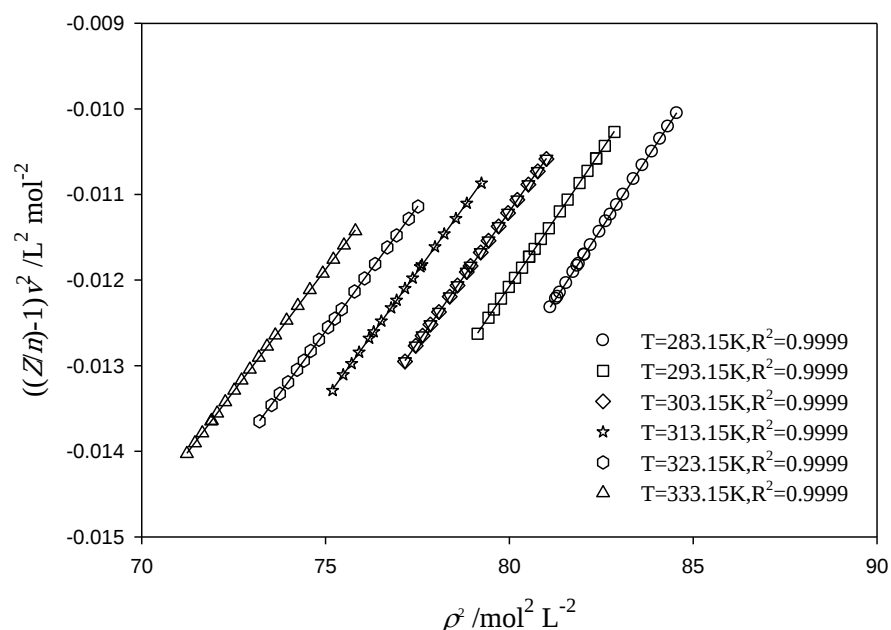
شکل (۲-۲) - بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲-متیل بوتان در همدماهای مختلف



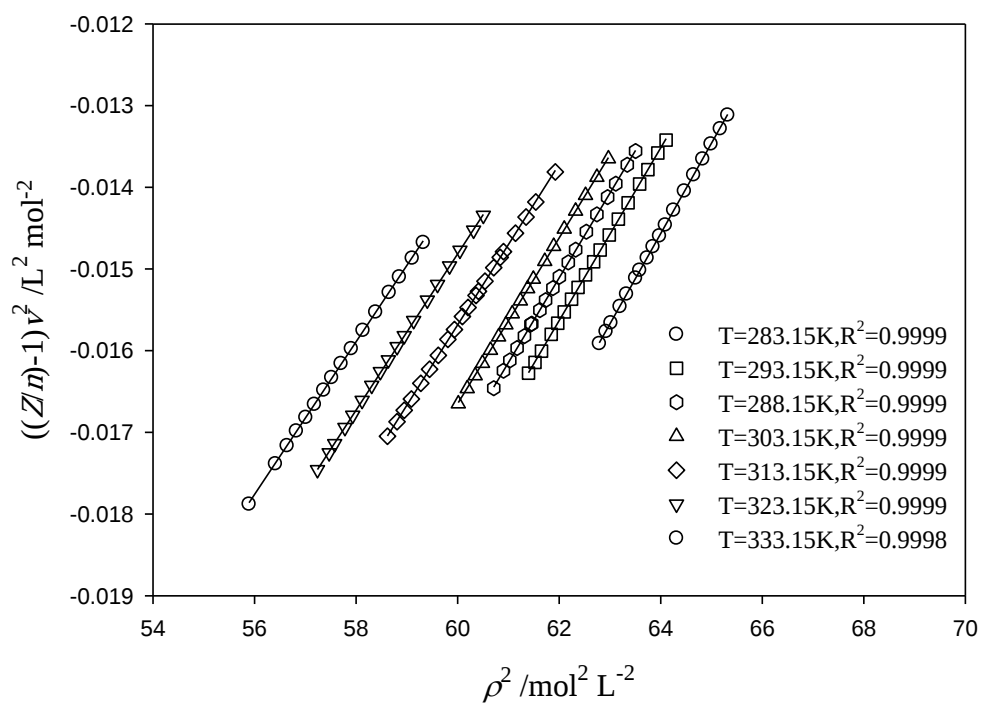
شکل (۳-۲)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲-متیل پنتان در همدماهای مختلف



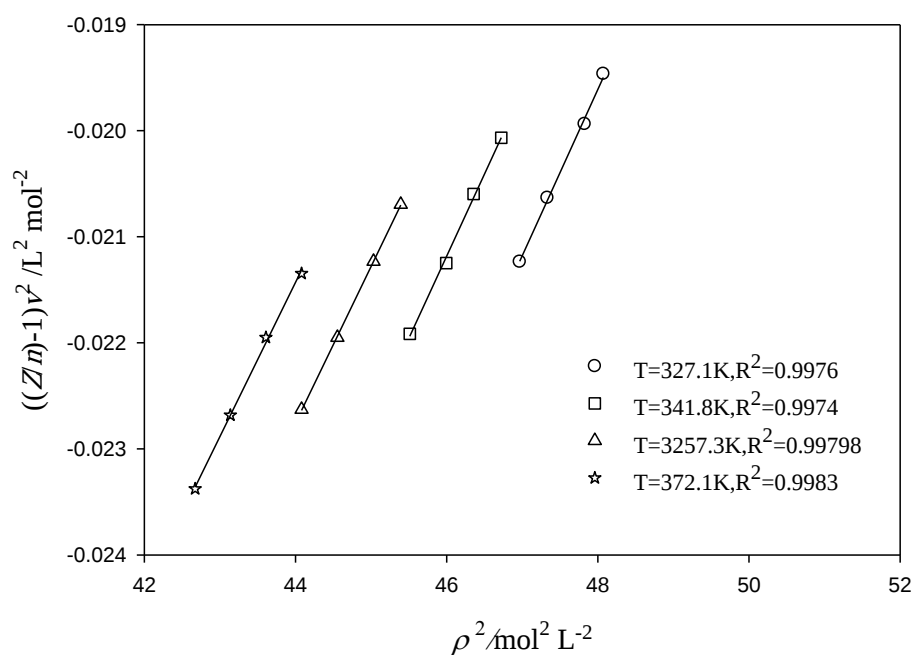
شکل (۴-۲)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲و ۳-دی متیل پنتان در همدماهای مختلف



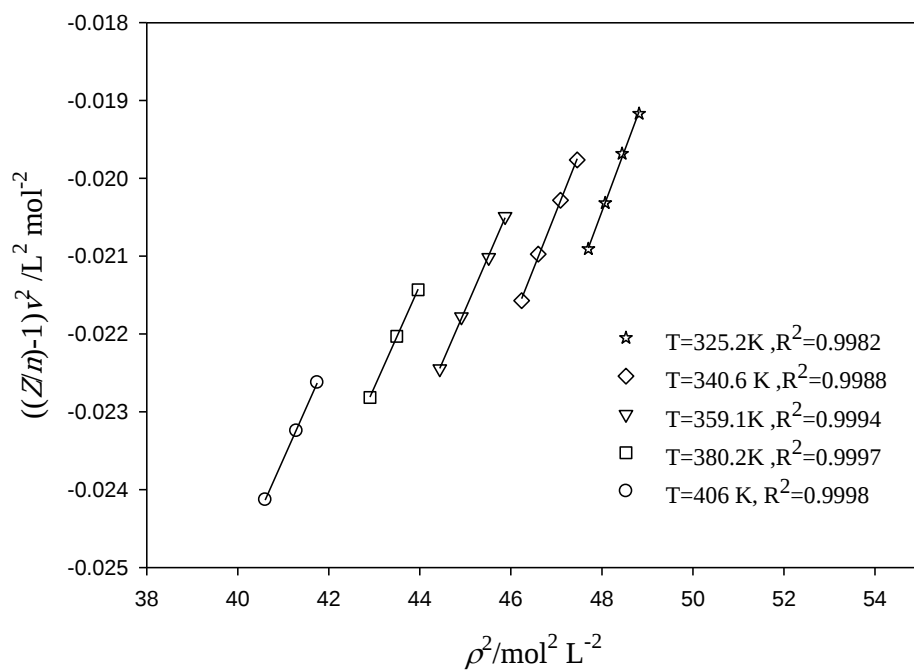
شکل (۲-۵)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای متیل سیکلوپنتان در همدماهای مختلف



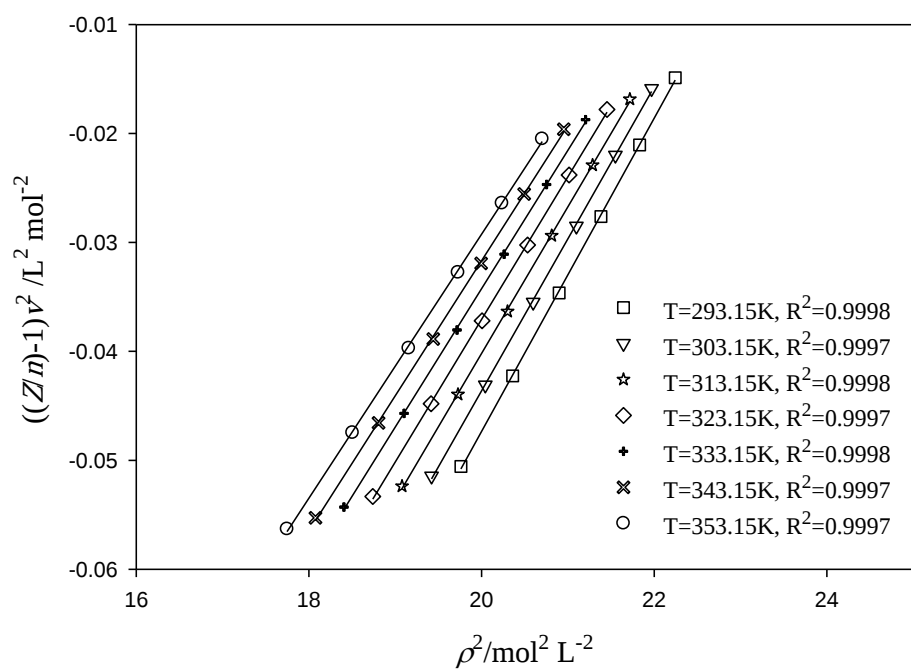
شکل (۲-۶)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای متیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف



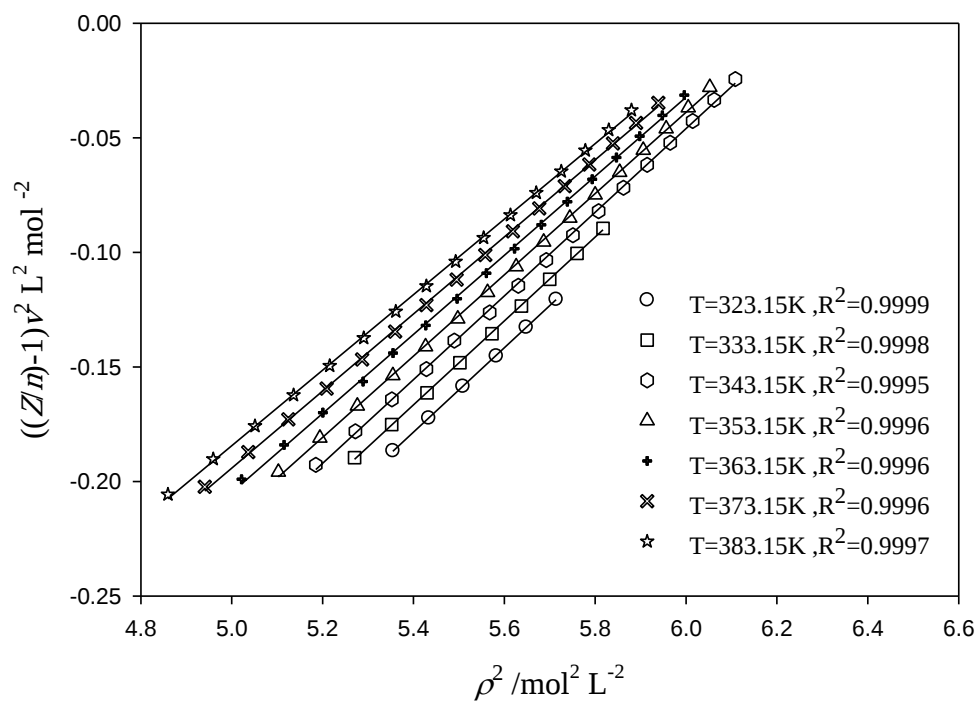
شکل (۲-۷)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای اتیل سیکلو هگزان در هم دماهای مختلف



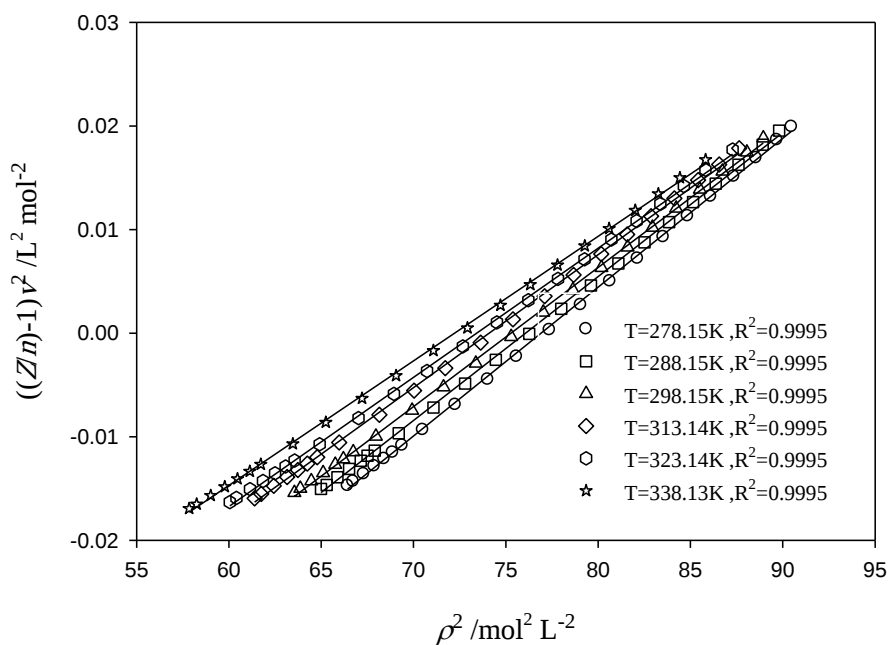
شکل (۲-۸)- بررسی رفتار خطی معادله MLIR برای سیس-۲و۱-دی متیل سیکلو هگزان در هم دماهای مختلف



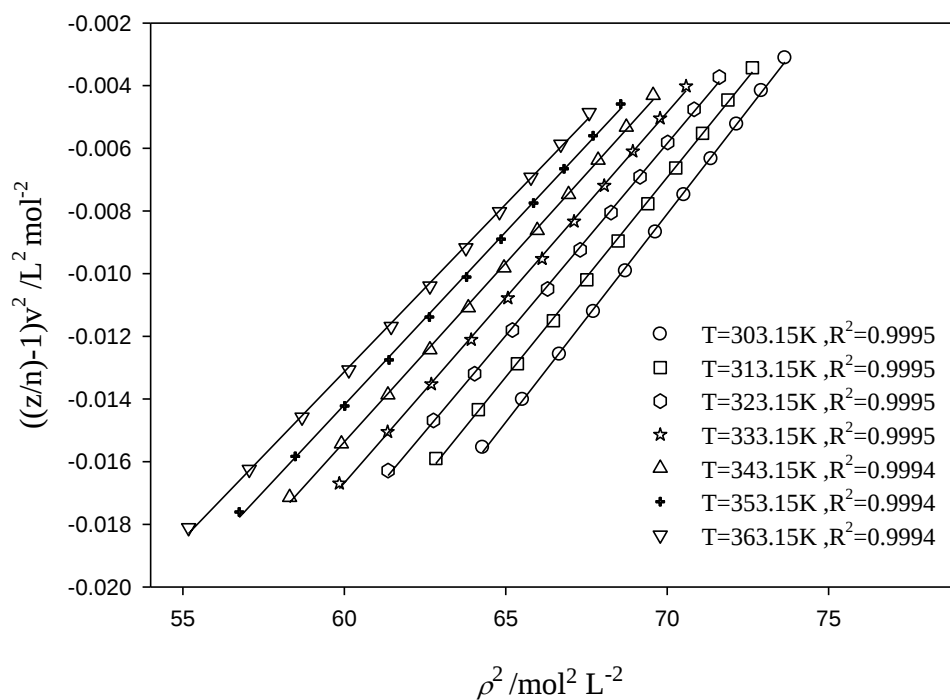
شکل (۹-۲)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای هپتیل سیکلوهگزان در همدمهای مختلف



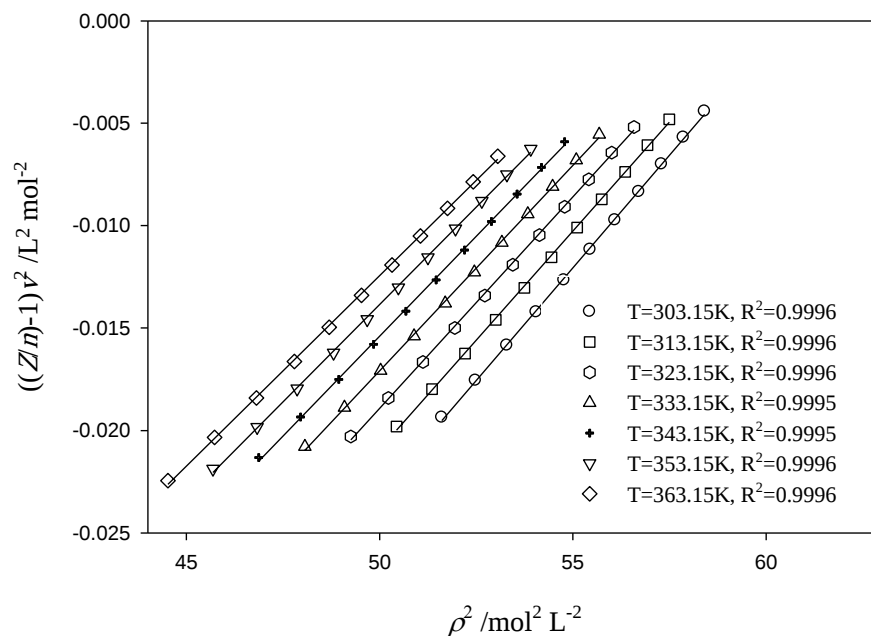
شکل (۱۰-۲)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای نونادسیل سیکلوهگزان در همدمهای مختلف



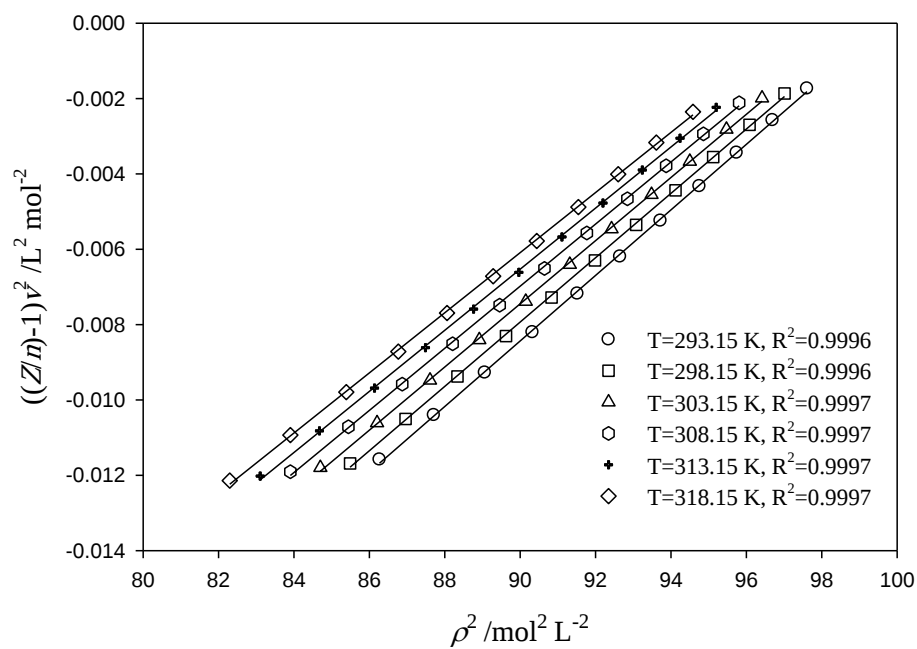
شکل (۱۱-۲)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۴-متیل-پنتان-۲-ان در همدماهای مختلف



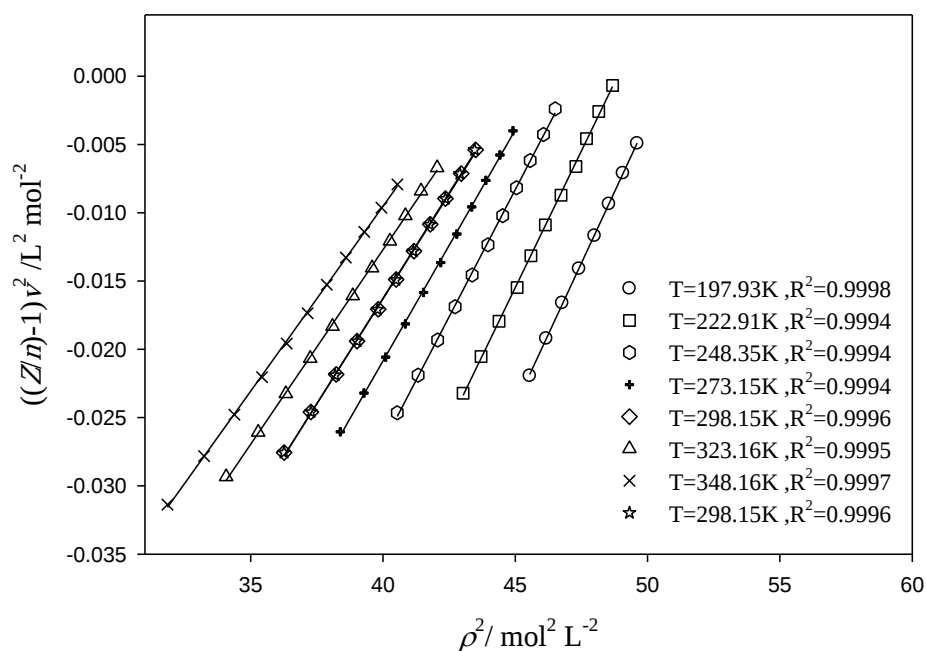
شکل (۱۲-۲)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۳-متیل-پنتانول در همدماهای مختلف



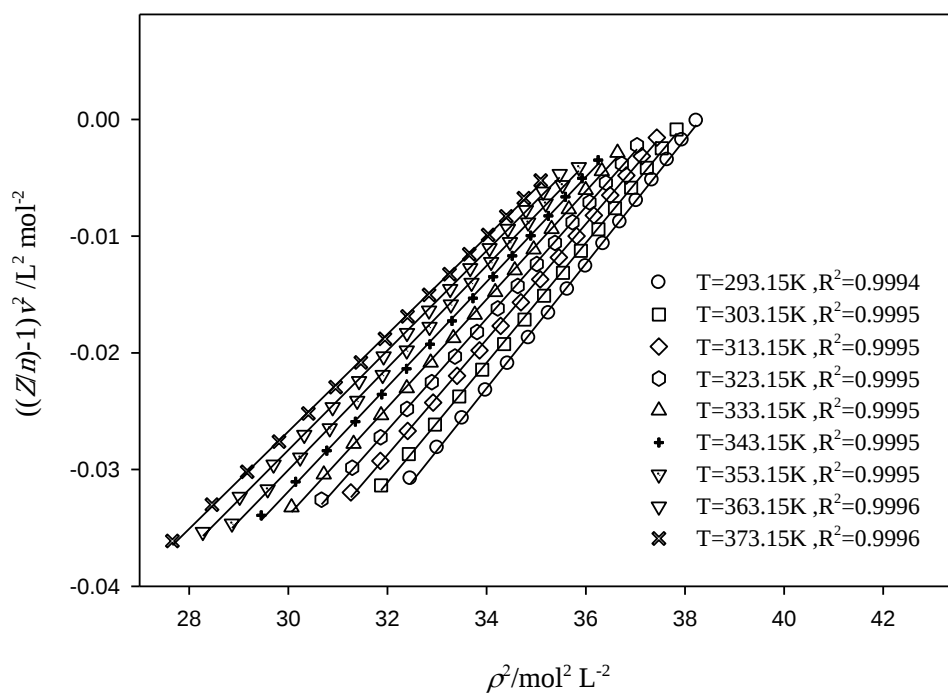
شکل (۲-۱۳)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۳-اتیل-۳-پنتانول در همدماهای مختلف



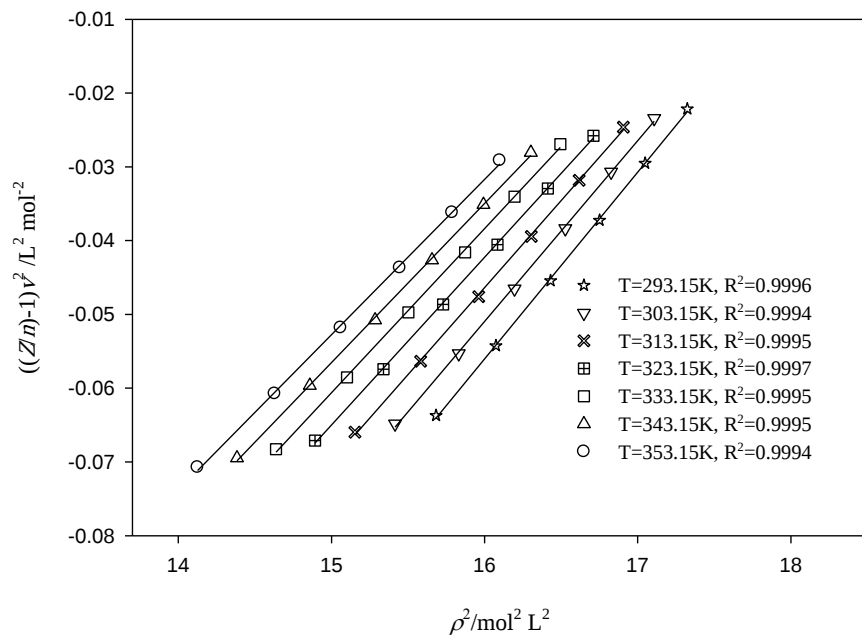
شکل (۲-۱۴)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲-متیل-۱-بوتانول در همدماهای مختلف



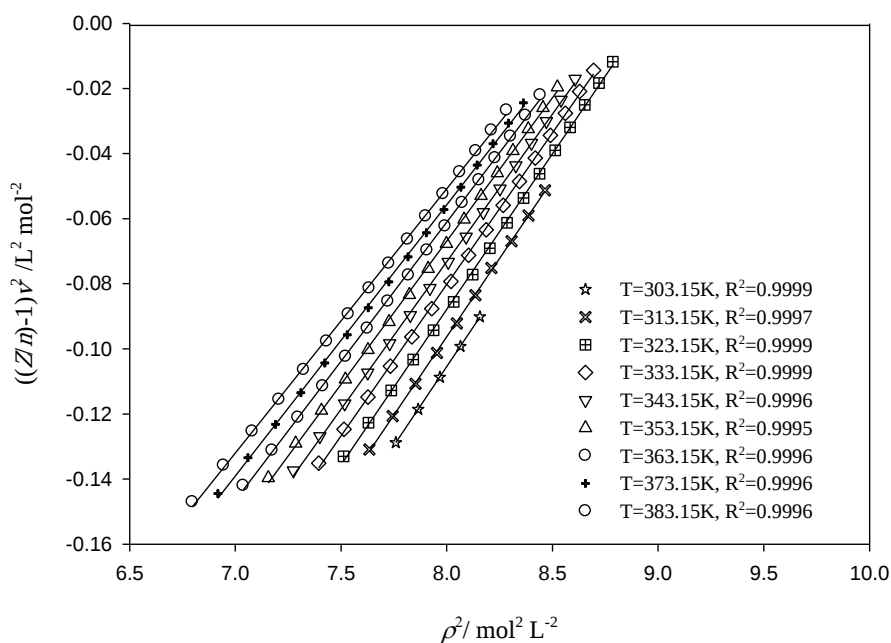
شکل (۲-۱۵)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲ و ۴-تری متیل پنتان در همدماهای مختلف



شکل (۲-۱۶)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای بوتیل سیکلو هگزان در همدماهای مختلف



شکل (۲-۱۷)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای ۲ و ۴ و ۶ و ۸ و ۱۰-هیپتامتیل نونان در همدماهای مختلف



شکل (۲-۱۸)- بررسی رفتار خطی معادله حالت MLIR برای پنتادسیل سیکلوهگزان در همدماهای مختلف

پس از رسم نمودار $v^2(Z/n-1)$ بر حسب ρ^2 برای هم‌دماهای مختلف ترکیبات مورد مطالعه، در هر هم‌دما از این ترکیبات مقادیر شیب نمودار، B' و عرض از مبدا A' تعیین و با استفاده از معادلات (۱۰-۱) و (۱۱-۱) مقادیر A_m و B_m برای هریک از آن‌ها محاسبه شدند.

باتوجه به وابستگی پارامترهای A_m و B_m به دما طبق معادلات (۱۰-۱) و (۱۱-۱) با رسم نمودارهای A_m و

B_m بر حسب $1/T$ مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 و $\frac{b_1}{R}$ برای هریک از سیالات تعیین گردید که نتایج آن در جدول

(۲-۲) گزارش شده است. همچنین نمودار A_m و B_m بر حسب $1/T$ برای بعضی از ترکیبات مورد مطالعه در

شکل‌های (۱۹-۲) و (۲۰-۲) نشان داده شده است. با داشتن مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 و $\frac{b_1}{R}$ و b_2 موجود در جدول

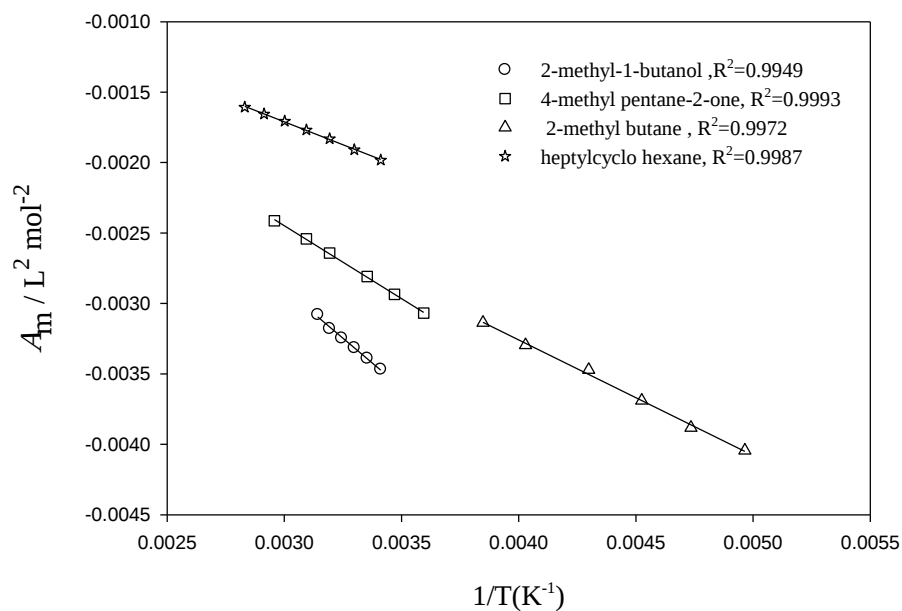
(۲-۲) و با استفاده از معادلات (۱۰-۱) و (۱۱-۱) می‌توان پارامترهای A_m و B_m را در هر دمایی برای سیالات

موجود در این جدول محاسبه کرد سپس با استفاده از مقادیر A_m و B_m محاسباتی و حل معادله (۹-۱)

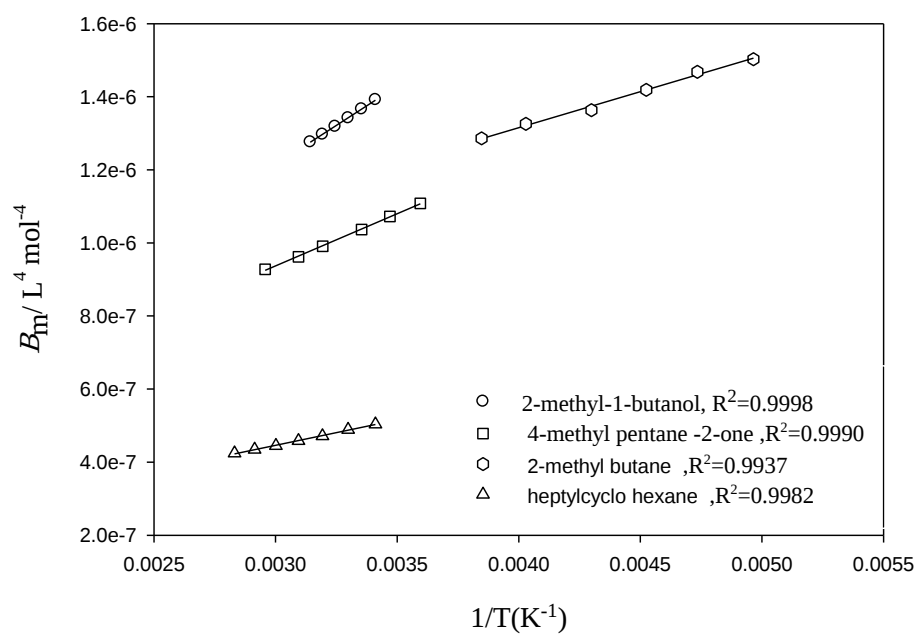
دانشیته‌ی سیال موردنظر را بر حسب فشار در همان دما پیش‌بینی کرد.

جدول (۲-۲) - مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 ، $\frac{b_1}{R}$ و b_2 برای ترکیبات آلی غیرخطی چگال

مولکول	$(b_1/R) \times 10^4$ ($L^4 mol^{-4} K$)	$b_2 \times 10^7$ ($L^4 mol^{-4}$)	a_1/R ($L^2 mol^{-2} K$)	$a_2 \times 10^4$ ($L^2 mol^{-2}$)
ایزوبوتان	1.963	5.439	-0.6793	-1.533
۲-متیل بوتان	1.972	5.263	-0.8202	0.2252
۲-متیل پنتان	1.718	2.984	-0.6575	-0.7021
۲ و ۳-دی-متیل پنتان	3.818	-4.190	-1.1362	13.932
متیل سیکلوپنتان	1.301	0.4647	-0.5919	2.726
متیل سیكلوهگزان	1.345	-1.798	-0.5838	3.344
اتیل سیکلوگهزان	0.817	1.345	-0.4198	-2.024
سیس-۱ و ۲-دی-متیل سیکلوگهزان	1.074	0.4418	-0.4808	0.0982
هپتیل سیکلوگهزان	1.384	0.3059	-0.6526	2.474
پنتادسیل سیکلوگهزان	1.238	1.0	-0.6181	0.0751
نونادسیل سیکلوگهزان	1.090	1.408	-0.5683	-1.410
۴-متیل-پنتان-۲-ان	2.859	0.7950	-1.033	6.527
۳-متیل-۳-پنتانول	3.709	-2.001	-1.219	12.217
۳-اتیل-۳-پنتانول	1.024	-5.075	-0.4191	-10.587
۲-متیل-۱-بوتانول	4.302	-0.769	-1.407	13.287
۲ و ۴ و ۶ و ۸-تری-متیل پنتان	1.762	1.654	-0.7082	1.805
بوتیل سیکلوگهزان	1.5982	-1.4146	-0.7159	4.1237
۲ و ۴ و ۶ و ۸-هپتامتیل نونان	1.1735	-0.1362	-0.6298	3.5136



شکل (۱۹-۲) - نمودار A_m بر حسب $\frac{1}{T}$ برای ۲-متیل-۱-بوتانول، ۲-متیل بوتان، هپتیل سیکلو هگزان و ۴-متیل پنتان-۲-ان.



شکل (۲۰-۲) - نمودار B_m بر حسب $\frac{1}{T}$ برای ۲-متیل-۱-بوتانول، ۲-متیل بوتان، هپتیل سیکلو هگزان و ۴-متیل پنتان-۲-ان.

۲-۲- پیش‌بینی پارامترهای A_m و B_m ترکیبات آلی غیرخطی با استفاده از روش سهم

گروه

در بخش (۱-۲) شرح داده شد که با استفاده از مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 ، $\frac{b_1}{R}$ و b_2 برای ترکیبات مورد مطالعه و معادلات (۱۰-۱) و (۱۱-۱) می‌توان A_m و B_m را برای این مواد در یک دمای معین محاسبه و سپس به پیش‌بینی دانسیته برحسب فشار در آن دما پرداخت. این بدان معناست که اگر برای ترکیب آلی غیرخطی چگال جدیدی، داده pVT تجربی وجود نداشته باشد مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 ، $\frac{b_1}{R}$ و b_2 وجود ندارد در نتیجه نمی‌توان پارامترهای معادله حالت MLIR را برای چنین ترکیبی محاسبه نمود و این معادله کارایی خود را در پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی چنین ترکیبی از دست می‌دهد. البته لازم به ذکر است که در همه‌ی معادلات حالت، پارامترهای معادله حالت وابسته به نوع ماده است و این مشکل خاص این معادله حالت نیست.

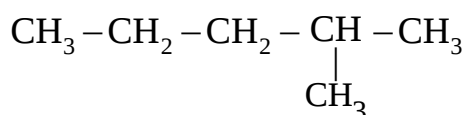
همانطور که در بخش (۳-۲-۱) شرح داده شد راه حل این مشکل استفاده از روش سهم گروه برای پیش‌بینی پارامترهای معادله حالت با حداقل اطلاعات لازم است. از این روش قبلاً برای پیش‌بینی پارامترهای معادله حالت MLIR برای سایر گروه‌های تشکیل دهنده‌ی ترکیبات آلی چگال بلند زنجیر استفاده شده است [۵-۸].

۲-۲-۱- تعیین سهم گروه کربن نوع سوم، $\left(\begin{array}{c} | \\ -CH \\ | \end{array} \right)$ و نوع چهارم $\left(\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \end{array} \right)$ در پارامترهای

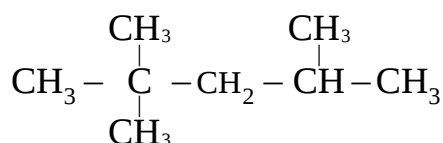
معادله حالت MLIR

پس از بررسی ترکیبات مختلف موجود در جدول (۱-۲)، در نهایت ترکیب ۲-متیل‌پنتان به عنوان ترکیب پایه برای تعیین سهم گروه کربنی نوع سوم $\left(\begin{array}{c} | \\ -CH \\ | \end{array} \right)$ و هم چنین ترکیب ۲ و ۴-تری‌متیل‌پنتان به عنوان ترکیب

پایه برای تعیین سهم گروه کربنی نوع چهارم $(-\overset{|}{C}-)$ انتخاب گردید. فرمول ساختاری این ترکیبات در شکل‌های زیر نشان داده شده است.



(الف)



(ب)

شکل (۲-۲۱) - فرمول ساختاری (الف) ۲-متیل پنتان و (ب) ۲ و ۲و ۴-تری متیل پنتان

همانطور که در شکل (۲-۲۱ الف) می بینید، ۲-متیل پنتان سه گروه کربنی متیل، دو گروه کربنی متیلن انتهایی و یک گروه کربنی نوع سوم $(-\overset{|}{\text{CH}}-)$ دارد. هم چنین در شکل (۲-۲۱ ب) ۲ و ۲و ۴-تری متیل پنتان از چهار گروه کربنی تشکیل شده است که شامل متیل، متیلن انتهایی و یک گروه کربنی نوع سوم $(-\overset{|}{\text{CH}}-)$ و یک گروه کربنی نوع چهارم $(-\overset{|}{\text{C}}-)$ می باشد. با استفاده از مقادیر A_m و B_m ۲-متیل پنتان در هر دمای معین و محاسبه سهم گروه‌های کربنی متیل و متیلن انتهایی طبق معادلات (۱-۱۳) و (۱-۱۴) در همان دما، می توان سهم گروه کربنی نوع سوم $(-\overset{|}{\text{CH}}-)$ ، در پارامترهای A_m و B_m را از حل معادلات (۲-۱) و (۲-۲) در دمای مورد نظر بدست آورد.

$$(B_m)_{2\text{-methylpentane}} = \left(\frac{3}{6} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{6} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{6} \sqrt{B_{CH}} \right)^2 \quad (۱-۲)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{2\text{-methylpentane}} = \left(\frac{3}{6}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{6}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{6}\sqrt{\frac{A_{CH}}{B_{CH}}}\right)^2 \quad (2-2)$$

برای بدست آوردن سهم کربن نوع چهارم (-C-) در پارامترهای معادله حالت MLIR با استفاده از مقادیر A_m و B_m ترکیب ۲ و ۲ و ۴-تری متیل پنتان در دمای معین، مشابه روش بالا عمل می شود. برای این منظور، ابتدا باید سهم گروه های متیل، متیلن انتهایی و کربن نوع سوم در پارامترهای معادله حالت در دمای مورد نظر با حل معادلات مربوطه، استخراج گردد. سپس با جایگذاری سهم های بدست آمده در معادلات (۲-۳) و (۴-۲) و حل این معادلات تک مجهولی، می توان سهم کربن نوع چهارم (-C-) را در پارامترهای A_m و B_m بدست آورد.

$$(B_m)_{2,2,4\text{-trimethylpentane}} = \left(\frac{5}{8}\sqrt{B_{11}} + \frac{1}{8}\sqrt{B_{22}} + \frac{1}{8}\sqrt{B_{CH}} + \frac{1}{8}\sqrt{B_{-C-}}\right)^2 \quad (3-2)$$

$$\left(\frac{A_m}{B_m}\right)_{2,2,4\text{-trimethylpentane}} = \left(\frac{5}{8}\sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{A_{CH}}{B_{CH}}} + \frac{1}{8}\sqrt{\frac{A_{-C-}}{B_{-C-}}}\right)^2 \quad (4-2)$$

لازم به تذکر است که مقادیر A_m و B_m ترکیبات پایه را می توان به راحتی با استفاده از مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 ، $\frac{b_1}{R}$ و b_2 موجود در جداول (۱-۱) و (۲-۲) برای این ترکیبات در هر دمایی بدست آورد و با حل معادلات مربوطه، سهم گروه های عاملی مختلف را در پارامترهای A_m و B_m محاسبه نمود.

بطور مثال در ادامه روش محاسبه A_m و B_m ترکیبات ۲-متیل-۱-بوتانول و ۴-متیل پنتان-۲-ان در دمای ۲۹۸/۱۵ K آمده است.

برای این منظور ابتدا با استفاده از مقادیر $\frac{a_1}{R}$ ، a_2 ، $\frac{b_1}{R}$ و b_2 ترکیبات پایه پروپان و n -بوتان، و معادلات (۱۰-۱) و (۱۱-۱) مقادیر A_m و B_m این ترکیبات در دمای ۲۹۸/۱۵ K محاسبه می شود. سپس سهم

گروه‌های متیل و متیلن انتهایی در دمای ۲۹۸/۱۵ K در پارامتر B_m با حل دو معادله و دو مجهول به صورت زیر بدست می‌آید.

$$\begin{aligned} (B_m)_{\text{propane}} = 1.5837 \times 10^{-6} &= \left(\frac{2}{3} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{3} \sqrt{B_{22}} \right)^2 & \Rightarrow B_{11} = 2.7195 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \\ (B_m)_{\text{n-butane}} = 1.13018 \times 10^{-6} &= \left(\frac{2}{4} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{4} \sqrt{B_{22}} \right)^2 & \Rightarrow B_{22} = 0.2276 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \end{aligned}$$

هم‌چنین سهم گروه متیل و متیلن انتهایی در پارامتر A_m از حل دو معادله‌ی دو مجهولی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\begin{aligned} \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{propane}} = 1697.2 &= \left(\frac{2}{3} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 & \Rightarrow A_{11} = 2.275 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{n-butane}} = 2122.2 &= \left(\frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{4} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} \right)^2 & \Rightarrow A_{22} = 0.886 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

سهم گروه متیلن میانی در دمای ۲۹۸/۱۵ K :

$$\begin{aligned} (B_m)_{\text{cyclohexane}} = 0.468 \times 10^{-6} &= \left(\frac{6}{6} \sqrt{B_{33}} \right)^2 & \Rightarrow B_{33} = 0.467 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{cyclohexane}} = 3769.23 &= \left(\sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} \right)^2 & \Rightarrow A_{33} = 1.7631 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

سهم گروه کربن نوع سوم (-CH-) در دمای ۲۹۸/۱۵ K در پارامترهای A_m و B_m :

$$\begin{aligned} (B_m)_{\text{2-methylpentane}} &= \left(\frac{3}{6} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{6} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{6} \sqrt{B_{\text{CH}}} \right)^2 & \Rightarrow B_{\text{CH}} = 0.0845 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{\text{2-methylpentane}} &= \left(\frac{3}{6} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{6} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{A_{\text{CH}}}{B_{\text{CH}}}} \right)^2 & \Rightarrow A_{\text{CH}} = 0.7535 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

سهام گروه CH_2OH در دمای $298/15\text{ K}$ در پارامترهای A_m و B_m :

$$\begin{aligned} (B_m)_{1\text{-pentanol}} &= \left(\frac{1}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{33}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{44}} \right)^2 & B_{44} &= 6.4617 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{1\text{-pentanol}} &= \left(\frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{33}}{B_{33}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{44}}{B_{44}}} \right)^2 & A_{44} &= 657.88 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

محاسبه سهام کتون در دمای $298/15\text{ K}$ در پارامترهای A_m و B_m :

$$\begin{aligned} (B_m)_{2\text{-pentanone}} &= \left(\frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{2}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{77}} \right)^2 & \Rightarrow & B_{77} = 0.848 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-pentanone}} &= \left(\frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{77}}{B_{77}}} \right)^2 & \Rightarrow & A_{77} = 624.57 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

تا اینجا سهام گروه‌های سازنده‌ی دو مولکول ۲-متیل-۱-بوتانول و ۴-متیلپنتان-۲-ان در پارامترهای A_m و

B_m در دمای $298/15\text{ K}$ محاسبه شد. اکنون می‌توان مقدار A_m و B_m این دو ترکیب را در دمای $298/15\text{ K}$

محاسبه نمود.

محاسبه A_m و B_m ۲-متیل-۱-بوتانول با استفاده از سهام گروه‌های سازنده این مولکول در دمای $298/15\text{ K}$:

$$\begin{aligned} (B_m)_{2\text{-methyl-1-butanol}} &= \left(\frac{2}{5} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{\text{CH}}} + \frac{1}{5} \sqrt{B_{44}} \right)^2 & \Rightarrow & B_m = 1.451 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{2\text{-methyl-1-butanol}} &= \left(\frac{2}{5} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{\text{CH}}}{B_{\text{CH}}}} + \frac{1}{5} \sqrt{\frac{A_{44}}{B_{44}}} \right)^2 & \Rightarrow & A_m = 3.531 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

محاسبه A_m و B_m ۴-متیلپنتان-۲-ان با استفاده از سهام گروه‌های سازنده این مولکول در دمای $298/15\text{ K}$:

$$\begin{aligned} (B_m)_{4\text{-methylpentane-2-one}} &= \left(\frac{3}{6} \sqrt{B_{11}} + \frac{1}{6} \sqrt{B_{22}} + \frac{1}{6} \sqrt{B_{\text{CH}}} + \frac{1}{6} \sqrt{B_{77}} \right)^2 & \Rightarrow & B_m = 1.090 \times 10^{-6} \text{ L}^4 \text{ mol}^{-4} \\ \left(\frac{A_m}{B_m} \right)_{4\text{-methylpentane-2-one}} &= \left(\frac{3}{6} \sqrt{\frac{A_{11}}{B_{11}}} + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{A_{22}}{B_{22}}} + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{A_{\text{CH}}}{B_{\text{CH}}}} + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{A_{77}}{B_{77}}} \right)^2 & \Rightarrow & A_m = 3.052 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

۲-۳- پیش‌بینی دانسیته‌ی ترکیبات غیر خطی چگال با استفاده از معادله MLIR و روش

سهم گروه

برای پیش‌بینی دانسیته با استفاده از معادله حالت MLIR و روش سهم گروه ابتدا سهم گروه‌های سازنده هر مولکول در پارامترهای A_m و B_m طبق دستورالعمل بخش‌های (۱-۲-۱) و (۱-۲-۲) برای هر دمای معین محاسبه می‌شود. این کار برای ترکیبات موجود در جدول (۱-۲) در دماهای مشخص انجام شد. پس از تعیین سهم گروه‌های سازنده این ترکیبات در پارامترهای معادله‌ی حالت MLIR، مقادیر A_m و B_m برای این ترکیبات در دماهای مورد نظر محاسبه گردید. در نهایت، با استفاده از مقادیر A_m و B_m محاسبه شده، دانسیته‌ی این ترکیبات بر حسب فشار در دمای مورد نظر از طریق حل معادله‌ی (۱-۹) پیش‌بینی گردید که نتایج این محاسبات در جداول (۲-۳) تا (۲-۱۸) گزارش شده است. این نتایج نشان می‌دهد که دانسیته‌ی محاسبه شده برای ترکیبات در محدوده‌ی وسیعی از فشار با دانسیته‌ی تجربی توافق عالی دارد.

جدول (۳-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای ایزوبوتان در دمای 280 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
200	701.06	694.53	-0.9309
180	694.06	687.55	-0.9366
160	686.38	680.00	-0.9289
140	678.21	672.44	-0.8495
120	669.09	663.73	-0.8010
100	656.00	655.01	-0.1505
90	653.57	649.78	-0.5796
80	647.64	644.55	-0.4770
70	641.52	639.32	-0.3429
60	634.74	633.50	-0.1941
50	627.41	627.11	-0.0471
40	619.36	620.72	0.2198
30	610.42	613.74	0.5451
20	600.12	604.44	0.7212
10	587.88	593.40	0.9399
1	574.99	582.36	1.2822

جدول (۴-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای متیل‌سیکلوهگزان در دمای 293.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.101	769.30	759.78	-1.2366
1.773	770.90	762.14	-1.1359
3.074	772.10	763.91	-1.0607
4.826	773.70	766.16	-0.9734
5.836	774.60	767.54	-0.9110
6.783	775.40	768.72	-0.8613
7.793	776.30	769.99	-0.8118
8.833	777.30	771.27	-0.7752
9.808	778.10	772.45	-0.7258
11.031	779.20	773.92	-0.6769
12.351	780.30	775.49	-0.6156
13.719	781.50	777.06	-0.5671
15.287	782.90	778.83	-0.5192
16.533	783.90	780.30	-0.4582
17.967	785.10	781.87	-0.4103
19.068	786.10	783.05	-0.3871

جدول (۲-۵) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها، با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای متیل‌سیکلوپنتان در دمای 293.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.101	748.70	735.57	-1.7529
1.547	750.10	738.10	-1.5997
2.303	750.80	739.27	-1.5345
3.325	751.70	740.96	-1.4285
4.412	752.70	742.64	-1.3358
5.266	753.50	743.90	-1.2730
6.225	754.40	745.33	-1.2011
7.281	755.30	746.93	-1.1071
8.029	756.00	748.03	-1.0540
9.017	756.80	749.37	-0.9806
10.041	757.50	750.80	-0.9225
11.717	759.20	753.16	-0.7948
12.903	760.20	754.76	-0.7150
14.560	761.70	756.95	-0.6232
15.804	762.70	758.55	-0.5438
17.099	763.80	760.15	-0.4777
18.381	764.90	761.75	-0.4118
19.840	766.10	763.51	-0.3371

جدول (۶-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای ۳-دی-

متیل‌پنتان در دمای 293.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	694.30	679.35	-2.1524
10	702.60	686.37	-2.3100
20	709.90	692.58	-2.4394
30	716.40	698.39	-2.5134
40	722.30	704.40	-2.4774
50	727.80	709.41	-2.5260
60	732.80	714.42	-2.5074
70	737.50	719.63	-2.4222
80	741.90	724.44	-2.3526
90	746.10	728.45	-2.3651
100	750.10	733.46	-2.2178
110	753.90	737.47	-2.1791
120	757.50	741.48	-2.1149
130	761.100	744.48	-2.1700
140	764.30	748.49	-2.0680
150	767.50	752.50	-1.9541

جدول (۷-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای

۲-متیل-۱-بوتانول در دمای 298.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	815.02	809.19	-0.7143
10	822.01	815.36	-0.8079
20	828.49	821.53	-0.8390
30	834.50	826.82	-0.9193
40	840.12	832.99	-0.8477
50	845.42	838.28	-0.8437
60	850.43	842.69	-0.9096
70	855.19	847.98	-0.8426
80	859.72	852.39	-0.8525
90	864.06	856.79	-0.8404
100	868.22	861.20	-0.8079

جدول (۸-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای

۴- متیل پنتان-۲-آن در دمای 298.14 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
2.547	798.48	807.48	1.1277
4.996	800.49	809.09	1.0743
9.509	804.21	805.78	0.1959
14.600	808.21	811.99	0.4684
19.955	812.25	815.10	0.3510
23.620	814.91	818.40	0.4290
28.400	818.26	820.51	0.2749
39.600	825.72	829.42	0.4477
59.450	837.54	839.64	0.2508
78.810	847.70	848.85	0.1357
100.140	857.93	858.17	0.0274
125.600	869.07	868.58	-0.0565
150.540	879.05	878.00	-0.1200
175.040	888.17	886.61	-0.1756
200.580	896.87	895.12	-0.1951
225.020	904.72	902.74	-0.2194
249.820	912.24	910.15	-0.2231
274.970	919.24	917.26	-0.2154
300.460	926.19	924.17	-0.2180
325.970	932.81	930.78	-0.2173
353.880	939.86	937.69	-0.2301
374.780	944.65	942.70	-0.2064

جدول (۹-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای

۳- اتیل-۳-پنتانول در دمای 323.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	825.27	814.82	-1.2660
10	832.75	822.37	-1.2458
20	839.64	829.69	-1.1843
30	845.99	836.66	-1.1018
40	851.90	842.47	-1.1059
50	857.44	848.63	-1.0266
60	862.66	845.33	-0.9654
70	867.61	859.90	-0.8875
80	872.31	865.02	-0.8354
90	876.79	870.36	-0.7324
100	881.09	875.016	-0.6894

جدول (۱۰-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای

۳- متیل-۳-پنتانول در دمای 323.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	800.35	788.78	-1.4452
10	809.44	796.95	-1.5422
20	817.64	804.10	-1.6548
30	825.08	811.26	-1.6748
40	831.92	817.39	-1.7463
50	838.26	824.54	-1.6362
60	844.17	828.93	-1.8044
70	849.73	834.76	-1.7616
80	854.97	839.87	-1.7661
90	859.94	844.97	-1.7398
100	864.67	850.08	-1.6865

جدول (۱۱-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای پنتادسیل سیکلوهگزان در دمای 323.15 K

p / MPa	$\rho / \text{mol L}^{-1}$		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	807.46	815.74	1.0264
10	813.75	817.80	0.4989
20	819.49	819.87	0.0466
30	824.94	821.93	-0.3644
40	830.03	823.99	-0.7269
50	834.99	826.05	-1.0697
60	839.60	827.82	-1.4023
70	843.80	829.59	-1.6836
80	847.98	831.65	-1.9251
90	851.99	833.42	-2.1792
100	855.84	835.19	-2.4127
110	859.55	836.95	-2.6283
120	863.14	838.72	-2.8285
130	866.61	840.49	-3.0136
140	869.97	842.26	-3.1850
150	873.24	843.73	-3.3789

جدول (۱۲-۲) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای نونادسیل سیکلوهگزان در دمای 323.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	811.52	801.94	-1.1803
10	817.48	803.65	-1.6909
20	823.12	805.71	-2.1144
30	828.57	807.43	-2.5511
40	833.45	809.14	-2.9159
50	838.30	810.86	-3.2729

جدول (۲-۱۳) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای هپتیل

سیکلوهگزان در دمای 323.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	789.40	798.14	1.1079
20	803.50	805.07	0.1960
40	815.60	811.63	-0.4856
60	826.30	817.83	-1.0239
80	835.90	823.67	-1.4625
100	844.60	829.14	-1.8298

جدول (۲-۱۴) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای

اتیل سیکلوهگزان در دمای 327.1 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.4	0.769	0.764	-0.5431
3.5	0.772	0.768	-0.4209
7	0.776	0.773	-0.3847
9.7	0.778	0.776	-0.2369

جدول (۲-۱۵) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای

سیس-۱ و ۲-دی متیل سیکلوهگزان در دمای 325.2 K

p / MPa	$\rho / \text{mol L}^{-1}$		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.4	0.775	0.769	-0.676
3.5	0.778	0.773	-0.626
7	0.781	0.776	-0.548
9.7	0.784	0.779	-0.585

جدول (۲-۱۶) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای بوتیل‌سیکلوهگزان در دمای 323.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	776.80	757.07	-2.5394
10	784.60	765.51	-2.4322
20	791.79	773.96	-2.2519
30	798.38	780.99	-2.1774
40	804.49	787.32	-2.1332
50	810.19	794.22	-1.9707
60	815.55	799.85	-1.9248
70	820.61	804.91	-1.9122
80	825.41	810.54	-1.8007
90	829.97	816.17	-1.6620
100	834.33	821.38	-1.5518
110	838.50	826.02	-1.4876
120	842.50	830.24	-1.4542
130	846.35	834.46	-1.4037
140	850.06	838.69	-1.3374
150	853.64	842.77	-1.2731

جدول (۲-۱۷) - مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای ۲،۲ و ۴ و ۶ و ۸ و ۸-هپتامتیل‌نونان در دمای 343.15 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	858.76	837.82	-2.4386
20	872.86	855.94	-1.9391
40	885.26	871.79	-1.5221
60	895.96	883.11	-1.4345
80	905.96	894.43	-1.2291
100	914.26	903.49	-1.1782

جدول (۲-۱۸)-مقایسه‌ی دانسیته‌ی محاسبه شده ρ_{Cal} با استفاده از روش سهم گروه‌ها با دانسیته‌ی تجربی ρ_{exp} برای ۲-متیل بوتان در دمای 259.9 K

p / MPa	ρ / kgm^{-3}		$\frac{\rho_{cal} - \rho_{exp}}{\rho_{exp}} \times 100$
	Exp	Cal	
0.1	652.31	661.62	1.4271
10	659.19	668.83	1.4630
20	667.55	676.77	1.3811
30	674.30	683.27	1.3289
40	680.73	689.29	1.3157
50	686.34	695.60	1.3501
60	692.04	701.23	1.3285
70	696.86	706.57	1.3935
80	701.75	711.62	1.4066
90	706.21	716.38	1.4404
100	710.73	721.00	1.4454
110	714.79	725.11	1.4439
120	718.90	729.44	1.4660
130	722.54	733.77	1.5546
140	726.21	738.10	1.6370
150	729.92	741.71	1.6146
160	733.13	745.31	1.6616
170	736.37	748.92	1.7043
180	739.64	752.53	1.7427
190	742.94	756.14	1.7768
200	745.71	759.02	1.7857
210	748.50	762.63	1.8882
220	751.31	765.21	1.8910
230	754.14	768.40	1.8909
240	757.00	771.29	1.8880
250	759.30	774.18	1.9595
260	762.19	777.06	1.9511
270	764.52	779.95	2.0178
280	766.87	782.83	2.0821
290	769.23	785.72	2.1442
300	771.60	787.88	2.1104

فصل سوم

۳-۱- بحث و نتیجه گیری

طبق قاعده‌ی همدمای خطی LIR برای سیالات متراکم و فوق بحرانی، کمیت $v^2(Z-1)$ برحسب ρ^2 برای هر همدمای سیال چگال خطی است. اما قبلاً مشخص شده بود که این معادله حالت برای سیالات آلی چگال بلند زنجیر کارایی نداشته و انحراف از رفتار خطی معادله مشاهده می‌شود [۵-۸]. سپس با استفاده از مفهوم روش سهم گروه، معادله حالت LIR به دسته وسیعی از ترکیبات آلی چگال خطی تعمیم داده شد. برای این منظور با توجه به مفهوم سهم گروه این ترکیبات به صورت مخلوط فرضی از گروه‌های تشکیل دهنده هر ترکیب در نظر گرفته شده بودند. سپس تعمیم معادله حالت LIR به چنین مخلوط فرضی، معادله حالت MLIR نام گرفت [۵-۸].

در این پایان نامه با معرفی دو گروه جدید کربن نوع سوم (CH) و کربن نوع چهارم (C) معادله حالت MLIR با موفقیت به ترکیبات آلی غیر خطی چگال تعمیم داده شد. بر طبق این معادله حالت باید نمودار $v^2(Z/n-1)$ برحسب ρ^2 و همدمای سیال چگال، خطی باشد. با استفاده از داده های تجربی برای ترکیبات آلی غیرخطی چگال، رفتار خطی معادله ی MLIR تایید شد و مشخص گردید که این خطی بودن حتی با افزایش طول زنجیر و مقدار شاخه ها در هر دمایی حفظ می شود. برای بدست آوردن سهم کربن نوع سوم (CH) و کربن نوع چهارم (C) در پارامترهای معادله حالت MLIR دو ترکیب پایه ۲-متیلپنتان و ۲و۲و۴-تری متیل پنتان معرفی گردید. سهم گروه های عاملی دیگر شامل گروه های متیل، متیلن انتهایی، متیلن میانی، گروه های عاملی الکل نوع اول، دوم و سوم و گروه کتونی با استفاده از ترکیبات پایه ای که قبلاً معرفی شده بودند بدست آمدند. سپس با استفاده از سهم گروه های عاملی ترکیبات آلی غیرخطی چگال مورد مطالعه در این پایان نامه مقادیر پارامترهای A_m و B_m برای این ترکیبات در دمای مورد نظر محاسبه گردید و از آنها برای پیش بینی دانسیته استفاده شد. محاسبات نشان داد که معادله حالت MLIR می تواند با استفاده از مقادیر

محاسباتی A_m و B_m برای ترکیبات غیرخطی چگال به خوبی و با توافق عالی دانسیته را برحسب فشار پیش‌بینی کند.

بنابراین با معرفی دو ترکیب پایه‌ی جدید در این پایان نامه به همراه ۱۱ ترکیب پایه معرفی شده قبلی می‌توان بدون داشتن هیچ اطلاعات تجربی راجع به دسته‌های زیادی از ترکیبات آلی، به پیش‌بینی دانسیته برحسب فشار در دمای معین پرداخت. به عبارت دیگر محاسبه سهم کربن نوع سوم و چهارم برای ترکیبات آلی غیر خطی چگال در پارامترهای معادله حالت، دامنهی کارایی این معادله را برای ترکیبات آلی افزایش داده است.

۳-۲- آینده نگری

۱- استفاده از این روش برای دسته‌های دیگر از ترکیبات آلی مثل ترکیبات آروماتیک و ترکیبات آلی

هالوژن‌دار

۲- پیش‌بینی سایر خواص ترمودینامیکی مثل ضریب انبساط پذیری هم‌فشار، ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما، ضریب

فشارحرارتی، ظرفیت گرمایی برای ترکیبات آلی غیرخطی چگال.

۳- تعمیم این روش به مخلوط ترکیبات آلی خطی و غیرخطی چگال.

منابع

- [۱] غلامعباس پارسافر، (۱۳۹۳) "ترمودینامیک آماری" چاپ سوم، مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان.
- [۲] Parsafar G. A, Mason E. A. (1993) "Linear Isotherms for Dense Fluids :A New Regularity" *J.Phys. Chem.*, Vol. **97**, p. 9048.
- [۳] Parsafar G. A, Kermanpour F ,and Najafi B. (1999) "Prediction of the Temperature and Density Dependencies of the Parameters of the Average Effective Pair Potential Using Only the LIR Equation of State" *J. Phys. Chem. B.*, Vol. **103**, p. 7278.
- [۴] Parsafar G. A, Mason E. A. (1994) "Linear Isotherms for Dense Fluids: Extention to Mixtures" *J. Phys. Chem.*, Vol. **98**, p. 1962.
- [۵] Parsafar G. A , Kalantar Z. (2003) "Extention of Linear Isotherm Regularity to Long Chain Alkanes" *Iran. J. Phy. Chem. Eng.*, Vol. **22**, p 1.
- [۶] Parsafar G. A, Kalantar Z. (2005) "Extension of Linear Isotherm Regularity to Long Chain Primary, secondary and Tertiary Alcohols, Ketones and 1-Carboxylic Aacids by Group Contribution Method" *Fluid Phase Equilibr.*, Vol. **234**, p. 11.
- [۷] جوادی ف، (۱۳۸۹)، پایان نامه ارشد: "تعمیم معادله‌ی حالت LIR به آمین‌ها با استفاده از روش سهم گروه‌ها"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۸] مرتضوی فر الف، (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "پیش‌بینی خواص حجمی استرها با استفاده از معادله‌ی حالت MLIR و روش سهم گروه"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [۹] Moosavi M. (2010) "Extension of GMA Equation of State to Long-Chain Alkanes Using Group Contribution Method" *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. **49**, p. 6662.
- [۱۰] Constantinou L, Gani R. (1994) "New group contribution method for estimating properties of pure compounds" *AIChE J.*, Vol. **40**, No. 10, p. 1697.
- [۱۱] Tu C. H, Lay Y. Y. (1990) "A Group Contributions Method for the Prediction of Organic Liquid Density" *J. Chin. I. Ch. E.*, Vol. **21**, No. 5 , p. 275.
- [۱۲] Abdi S, Movagharnejad K, and Ghasemitabar H. (2018) " Estimation of the Enthalpy of Vaporization at Normal Boiling Temperature of Organic Compounds by a New Group Contribution Method" *Fluid Phase Equilibria.*, Vol. **473**, p. 166-174.
- [۱۳] Nannoolal Y, Rarey J, Ramjugernath D. (2007) " Estimation of pure component properties Part 2. Estimation of critical property data by group contribution" *Fluid Phase Equilibria.*, Vol. **252**, No. 1, p. 1–27.
- [۱۴] High M. S, Danner R. P. (1987) " Prediction of Upper Flammability Limit by A Group Contribution Method" *Ind.Eng.Chem.Res.*, Vol. **26**, No.7, p.1395.

- [١٥] Ping L, Peisheng M, Shouzhi Y, Zhigang Z, Linzi C. (1994) “A New corresponding State Group Contribution method(CSGC) for Estimating Vapor pressure of Pure Compounds” *Fluid Phase Equilibria.*, Vol. **101**, p. 101-119.
- [١٦] Ramesh L. G, Joa~o A. P. C. (2008) “ A Group Contribution Method for Heat Capacity Estimation of Ionic Liquids” *Ind.Eng.Chem.Res.*, Vol. **47**, p. 5751-5757.
- [١٧] Sattari M, Gharagheizi F, Kashkouli P, Mohammadi A.H .Ramjugernath D. (2014) “ Development of A Group Contribution Method for the Estimation of Heat Capacities of Ionic Liquids” *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. **115**, p. 1863-1882.
- [١٨] Nannoolal Y, Rarey J, Ramjugernath D , Cordes W. (2004) “Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions” *Fluid Phase Equilibria .*, Vol. **226**, p. 45-63.
- [١٩] Joback K. G, and Reid R. C. (1987) “ Estimation of Pure Component Properties from Group Contribution Method” *Chem. Eng. Commun .*, Vol. **57**, No. 1-6, p. 233-243.
- [٢٠] Moosavi M. (2010) “Extension of GMA Equation of State to Long-Chain Alkanes Using Group Contribution Method” *Ind. Eng. Chem. Res .*, Vol. **49**, p. 6662–6669.
- [٢١] Miyamoto H, Uematsu M. (2006) “Measurements of (p,q,T) Properties for Isobutane in the Temperature Range from 280 K to 440 K at Pressures Up to 200 Mpa” *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. **38** , p.360–366.
- [٢٢] Walter T, Bardelmeier U, and Wurflinger A. (1992) “ Ultrasonic Studies of Rotational Isomerism and P, V, T Data of 2-Methylbutane at Elevated Pressures” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. **96** , No.5 , p. 717-721.
- [٢٣] Plantier F, Daridon J. L. (2005) “Speed of Sound of 2-Methylpentane, 2,3-Dimethylpentane, and 2,2,4-Trimethylpentane from (293.15 to 373.15) K and up to 150 Mpa” *J. Chem. Eng. Data .*, Vol. **50**, p. 2077-2081.
- [٢٤] Takagi T, Sakura T. (2002) “Speed of sound in liquid cyclic alkanes at temperatures between (283 and 343) K and pressures up to 20 Mpa” *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. **34**, p.1943–1957.
- [٢٥] Voss S. F. Sloan E. D. (1989) “Thermal Conductivity and Heat Capacity of Synthetic Fuel Components” *J. Thermophysics.*, Vol. **10**, No 5, p. 1029.
- [٢٦] Baylaucq A, Ze´berg-Mikkelsen C. K, Dauge´ P, and Boned C. (2002) “Dynamic Viscosity and Density of Heptylbenzene and Heptylcyclohexane up to 100 Mpa” *J. Chem. Eng. Data .*, Vol. **47**, p. 997-1002.
- [٢٧] Dutour S, Carrier H, Daridon J.L. (2003) “Compressibilities of liquid pentadecylcyclohexane and nonadecylcyclohexane from high pressure speed of sound and density measurements” *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. **35**, p. 1613–1622.

- [٢٨] Malhotra R, Woolf a. L. A. (1996) "Volumetric measurements of liquid pentan-2-one, hexan-2-one, and 4-methylpentan-2-one at temperatures from 278.15 K to 338.13 K and pressures in the range from 0.1 Mpa to 386 MPa" *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. **28**, p. 1411–1421.
- [٢٩] González-Salgado D, Troncoso J, Plantier F, Daridon J. L, Bessie`res D. (2006) "Study of the volumetric properties of weakly associated alcohols by means of high-pressure speed of sound measurements" *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. **38**, p. 893-899.
- [٣٠] Dzida M. (2010) "Study of the Effects of Temperature and Pressure on the Thermodynamic and Acoustic Properties of 2-Methyl-1-butanol at Temperatures from 293 K to 318 K and Pressures up to 100 MPa" *Int. J. Thermophys.*, Vol. **31**, p. 55–69.
- [٣١] Pa`dua A. A. H, Fareleira J. M. N. A, and Calado J. C. G. (1996) "Density and Viscosity Measurements of 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa" *J. Chem. Eng. Data.*, Vol. **41**, No 6, p. 1488-1494.
- [٣٢] Daridon J.L, Plantier F, Lagourette B. (2003) "Speed of Sound and Some Thermodynamic Properties of Liquid Methylcyclopentane and Butylcyclohexane in a Wide Range of Pressure" *Int. J. Thermophys.*, Vol. **24**, No. 3, p. 639-649.
- [٣٣] Barrouhou M, Zebérg-Mikkelsen C.K, Baylaucq A, Boned C. (2003) "High-Pressure Viscosity and Density Measurements for the Asymmetric Binary System cis-Decalin +2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonane" *Int. J. Thermophys.*, Vol. **24**, No. 4, p. 937-952.

Abstract

In this work, the linear isotherm regularity, LIR, was extended to dense nonlinear organic fluids using the group contribution method. For this purpose, by introducing two new groups namely, tertiary carbon atom ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}$) and quaternary carbon atom ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$) for nonlinear organic compounds, each of these compounds have been assumed as a hypothetical mixture of methyl and methylene groups, tertiary and quaternary carbon atoms and the other constituent functional groups. Then, the LIR equation of state (EOS) has been extended to such a hypothetical mixture. The accuracy of the modified LIR equation of state (MLIR) was investigated by plotting of $(Z/n-1)v^2$ versus ρ^2 for different isotherms of nonlinear organic compounds using experimental pVT data and their linearity were confirmed ($R^2 \geq 0.9974$).

In the next step, to obtain the contribution of these two new groups; tertiary carbon atom and quaternary carbon atom, in the parameters of the MLIR equation of state, two new basic compounds were introduced: 2-methylpentane for the contribution of tertiary carbon atom ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}$) and 2,2,4-trimethylpentane for the contribution of quaternary carbon atom ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$). Using the values of MLIR equation of state parameters for the previous and 2 newly basic compounds, the contribution of the constituent groups for 16 different nonlinear dense organic fluids in the parameters of MLIR equation of state at any given temperature was calculated. Then, by calculating the value of MLIR equation of state parameters for these compounds along with the EoS, their density was predicted in terms of pressure at the given temperatures.

keywords: linear isothermal regularity, organic nonlinear dense fluids, group contribution method, density.



Faculty of Chemistry
M.Sc. Thesis in Physical Chemistry

Extention of LIR Equation of State for Organic Nonlinear Dense Fluids by Using Group Contribution Method

By: Parisa kiaie

Supervisor:
Dr. Zahra kalantar

October 2021