

معادله جدید حالت براساس تئوری اغتشاشی

محسن عدالت

دانشیار دانشکده فنی دانشگاه تهران

محمد جعفر عبدخدائی

فوق لیسانس دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

معادله حالت بر مبنای ضریب تراکم پذیری ملکولهای کروی سخت (hard sphere) با استفاده از رابطه کارناهان و استرلینگ (Carnahan and sterling) ارائه شده است. سپس براساس شرایطی که یک معادله حالت باید دارا باشد عبارت جاذبه یا ضریب تراکم پذیری نایدثال معادله حالت تعیین شده و با استفاده از ضریب دوم ویرال و ضریب عدم تقارن، شکل کلی معادله کامل شده است. در این معادله شرط ثابت نبودن ضریب تراکم پذیری در نقطه بحرانی که در دیگر معادلات حالت مشاهده نمی شود برقرار است. نتایج حاصل از این معادله در مقایسه با معادله های دیگر حالت، نظیر پینک رابینسون (Peng - Rabinson) سوآو - ردلیچ و کوانگ (Soave - Redlich - Kowang) و ردلیچ کوانگ (Redlich - Kowang) رضایت بخش تر است.

تاریخچه

(1976) Desantis نیز با توجه به مدل Clasius برای کره سخت و معادله حالت (1972) Soave - Redlich - Kwong معادله ای ارائه کرده است. (1977) Nagata - Yasuda با به کار بردن معادله ردلیچ کوانگ و مدل کارناهان استرلینگ برای کره سخت کار خود را بر روی بخار اشباع انجام داده اند. (1976) Nakamura - Breedveld - Prausnitz مدلی پیشنهاد کرده اند و برای چهارده ماده پارامترهای آن را به دست آورده اند. (1976) Ishiwaka - Chung - Lu نیز با در نظر گرفتن مدل بسیار ساده ای برای کره سخت معادله جدیدی عرضه داشته اند.

دسته بندی معادله های حالت

بررسی معادله های حالت، صور مختلفی دارد که نوع متداول آن بررسی تاریخی و روال تکاملی معادله ها و نحوه اصلاح شدن روابط قبلی است. نوع دیگر بررسی از دیدگاه علمی و طبقه بندی شده معادله هاست که به دلیل متنوع بودن انواع معادله ها و سری نبودن آنها این نوع دسته بندی ارائه می شود. معادله های حالت را می توان به سه گروه نظری، نیمه تجربی و تجربی تقسیم کرد. معادله های حالت نظری معادله هایی هستند که مبنای نظری دارند و ثابتهای آنها از طریق تجزیه و تحلیل نیروهای بین مولکولی به دست می آید. معادله های حالت

نظریه اغتشاشی را (1954) Zwanzig پایه گذاری کرده ولی عملاً (1967) Barker - Henderson به آن وجود واقعی داده و دنبال آن معادله های حالت متعددی ارائه شده است. به علت اینکه بررسی با دیدگاه آماری انجام گرفته طبیعتاً معادله های حالت ارائه شده نیز در همین قالب اند و با توجه به وجود پارامترهای مولکولی و آماری جنبه کاربردی نسبتاً ضعیفی دارند. سپس Carnahan & Starling (1972) شاخه جدیدی در تئوری اغتشاشی ایجاد کرده اند که در آن به دیدگاه کلاسیک ترمودینامیک توجه شده است. آنها با در نظر گرفتن فشار کل به صورت مجموع نیروهای ناشی از انرژی پتانسیل جاذبه و دافعه، معادله هایی برای نیروی دافعه در دو رابطه (1973) Vander Waals و Redlich - Kwong با توجه به ترمودینامیک آماری و در نظر گرفتن حالت کره سخت ارائه کرده اند. (1975) Beret & Prausnitz معادله ای سه پارامتری برای ساختمانهای مولکولی پیچیده پیشنهاد کرده اند که از کاربرد نسبتاً خوبی برخوردار است. این کار را (1977) Donohue & Prausnitz بدین صورت تکمیل کرده اند که پارامترهای معادله برای موادی است که عمدتاً تشکیل دهنده گازهای طبیعی اند و برای سیستمهای پیچیده با کامپیوتر بهینه شده اند.

الف - استفاده از نظریه حالت‌های متناظر

ب - استفاده از مشارکت گروهی

ج - استفاده از واکنش شیمیایی

د - استفاده از دیگر معادله‌های حالت نیمه تجربی

اعمال متد اغتشاشی نیز در معادله‌های حالت نیمه تجربی می‌تواند مستقیماً در فشار و یا ضریب تراکم پذیری صورت گیرد.

معادله‌های حالت تجربی دو نوع عمده دارند:

دسته اول معادله‌هایی هستند که با استفاده از آنها می‌توان با کمک روابط ریاضی و معادله‌های ترمودینامیکی به تمامی خواص غیرافزودنی دست یافت و عنوان شمول خاصیتی (Generalized) دارند و دو حالت برایشان متصور است یا اینکه، در این نوع معادله‌ها، یک قالب کلی برای مواد مختلف در نظر گرفته می‌شود و فقط پارامترهایی نظیر خواص بحرانی و یا ضریب عدم تقارن در تعیین ضرایب دخالت می‌کند (همه شمول ماده‌ای) و دو گونه عمده حالات متناظر و مشارکت گروهی برایشان پیش می‌آید و یا اینکه در خود معادله ثوابتی وجود دارد که در جداولی ارائه می‌شود (غیر همه شمول ماده‌ای). دسته دوم معادله‌هایی هستند که با استفاده از آنها فقط می‌توان حجم مولی را پیش بینی کرد و عنوان غیر همه شمول خاصیتی دارند.

ضریب تراکم پذیری کره سخت Z_{hs}

از حل دقیق روابط براساس نظریه اغتشاشی با در نظر گرفتن فرم انرژی پتانسیل کره سخت معادله زیر برای ضریب تراکم پذیری به دست می‌آید.

$$Z_{hs} = 1 + 4y + 10y^2 + 18.365y^3 + 28.24y^4 + 39.5y^5 + 56.5y^6 + \dots \quad (1)$$

$$y = b / 4V \quad (2)$$

که در عین سادگی نسبی، انطباق بالائی با حل دقیق دارد به صورت زیر است:

نیمه تجربی معادله‌هایی هستند که اگر چه مبنای نظری دارند ولی ثابت‌های آنها از طریق تجربی تعیین شده و سپس برحسب خواص مواد به صورت یک رشته روابط عمومی درآمده‌اند و معادله‌های حالت تجربی به معادله‌هایی گفته می‌شود که اساساً بر مبنای تجربه به دست آمده و پایه نظری ندارند. معادله‌های حالت نظری را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

۱ - معادله‌های حالت ویریال

۲ - معادله‌های حالت اغتشاشی

در این دسته معادله‌های ویریال ضرایب معادله بر مبنای تجزیه و تحلیل نیروهای بین مولکولی به دست آمده‌اند و پایه تجربی ندارند.

به کارگیری نظریه اغتشاشی در معادله‌های حالت بر پایه‌ای از متد ریاضی تلفیق شده و با روابط ترمودینامیک آماری استوار است. بر طبق این نظریه خواص ترمودینامیکی سیستم با کمک تابع افراز می‌تواند به دست آید. این تابع با بکارگیری انتگرال پیگیربندی و تابع پراکندگی محوری قابل تعریف است. معادله‌های حالت نیمه تجربی به چهار گروه عمده تقسیم می‌شوند.

۱ - معادله‌های حالت ویریال

۲ - معادله‌های حالت درجه سه

۳ - معادله‌های حالت اغتشاشی

۴ - سایر موارد. ضرایب معادله ویریال با استفاده از

برازش منحنی داده‌های تجربی به دست می‌آید و به چهار طریق عمده قابل محاسبه است.

چنانکه دیده می‌شود این رابطه به صورت یک سری نامحدود است برای بیان آن به صورت یک رابطه متناهی، روابط گوناگونی ارائه شده که از جمله می‌توان رابطه واندروالس، Ishiwaka - Chung - Lu Gugenhiem و Percus - Yevick را نام برد. رابطه کارناهان - استرلینگ

$$Z_{hs} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (3)$$

و چنین بسط می یابد

$$Z_{hs} = 1 + 4y + 10y^2 + 18y^3 + 28y^4 + 40y^5 + 54y^6 + \dots \quad (4)$$

$$b = 0.332577477 V_c \quad (6)$$

هرگاه مقدار b را در رابطه ضریب تراکم پذیری در نقطه بحرانی قرار دهیم به روابط زیر می رسیم:

$$Z_c = 1.16399547 + 0.75042541 \frac{Bc}{V_c} \quad (7)$$

$$Z_c = 0.58199787 \left\{ 1 + (1 + 2.21546422 \frac{BcPc}{RTc})^{1/2} \right\} \quad (8)$$

معادله (۵) علاوه بر اینکه مزیت انحصاری ضریب تراکم پذیری نایکسان را در نقطه بحرانی برای مواد مختلف دارد شرایط زیر نیز در آن صادق است.

$$1) P = 0, PV = RT \quad (9)$$

$$2) \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T=T_c} = 0 \quad , \quad \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T=T_c} = 0 \quad (10)$$

$$3) \lim (Z - 1) V = B \quad (11)$$

که از میان اینها شرایط سوم از شرطهای انحصاری است. فرم چند جمله ای معادله (۵) به صورت زیر است.

$$\frac{64P}{RT} V^5 + \left(\frac{16Pb}{RT} - 64 \right) V^6 + \left(\frac{-36Pb^2}{RT} - 16 + 64B \right) V^3 + \left(\frac{11Pb^3}{RT + 48bB - 68b^2} \right) V^2 + \left(\frac{-b^4 p}{RT} + 9b^3 - 12 \right) V + Bb^2 = 0 \quad (12)$$

, Abbott (1973), Mc Glashan - Potteir (1962)

Tsonopoulos و ضریب دوم ویریا تجربی، به دست آورده با ضریب تراکم پذیری تجربی مقایسه کرده ایم و نهایتاً مدل Abbott را به دلیل سادگی آن و در عین حال کمتر بودن متوسط قدر مطلق خطا و واریانس برگزیده ایم.

ارائه معادله حالت

با در نظر گرفتن میانی نظریه اغتشاشی در ترمودینامیک کلاسیک معادله حالتی به صورت زیر پیشنهاد می شود.

$$Z = Z_{hs} + \frac{B \cdot b}{V + b} \quad (5)$$

B ، ضریب دوم ویریا و b از پارامترهای معادله حالت است که با استفاده از شرایط اعمالی بر آن به دست خواهد آمد، فرم Z_{hs} نیز مدل ارائه شده در معادله (۳) انتخاب می شود. برای به دست آوردن b از دو شرط صفر بودن مشتق اول و دوم فشار نسبت به حجم در دمای ثابت در نقطه بحرانی استفاده می کنیم. با اعمال این شرایط و در نظر گرفتن $b = nV_c$ به رابطه ای از درجه پنجم برحسب n دست خواهیم یافت که پنج ریشه دارد و تنها ریشه بین صفر تا یک آن دارای توجیه منطقی است زیرا ریشه بزرگتر از یک، مستلزم منفی بودن نیروی دافعه است و ریشه منفی، با ارتباط منطقی بین گازهای ایدئال و گاز حقیقی تناقض خواهد داشت. طبیعی است که ریشه های موهومی قابل بررسی نخواهند بود بنابراین:

از پارامترهای اصلی معادله (۵) ضریب دوم ویریا (B) می باشد این ضریب علاوه بر اینکه برایش روابط متعددی پیشنهاد شده به صورت تجربی نیز قابل دسترسی است. جهت انتخاب مدلی برای B در فاز گاز، مقدار ضریب تراکم پذیری پروپان را برای صد و ده نقطه به ازای مقادیر به دست آمده از روابط (Pitzer - curle (1976)

شده است. حالت بدون بعد آن نیز به دو صورت استفاده از دما و فشار بحرانی و یا حجم بحرانی خواهد بود. ذکر این نکته ضروری است که حصول به رابطه‌ای واحد برای شبه ضریب دوم ویریا در صورتی امکان پذیر است که منحنیهای این ضریب برحسب ضریب عدم تقارن به ازای دماهای نقصانی گوناگون، دارای یک شکل کلی باشند. نهایتاً پس از طی مراحل بالا برای حالت بدون بعد شبه ضریب دوم ویریا برحسب حجم بحرانی می‌توان به رابطه زیر دست یافت.

$$\frac{B}{Vc} = B_0 = \omega B_1 \quad (16)$$

$$B_0 = 1.0010411 T_r^2 - 0.76548921 T_r - 1.4041924 \quad (17)$$

$$B_1 = -0.431511822 T_r^2 + 1.1993128 T_r - 0.84562418 \quad (18)$$

و اگر شبه ضریب دوم ویریا بدون بعد برحسب دما و فشار بحرانی در نظر باشد رابطه زیر به دست خواهد آمد.

$$\frac{B_{Pc}}{RTc} = B_0 + \omega B_1 \quad (19)$$

$$B_0 = 0.28539583 T_r^2 - 0.21628341 T_r + 0.4034711$$

$$B_1 = 0.1861900 T_r^2 + 0.36335068 T_r - 0.10625864 \quad (21)$$

برای دو حالت فوق این دو رابطه به صورت خطی در نظر گرفته شده‌اند. برای حالت با بعد شبه ضریب دوم ویریا، معادله به دو گونه تفکیک می‌شود. یک نوع آن مربوط به موادی با ضریب عدم تقارن کوچکتر از ۱۵ درصد و نوع دیگر که خود دارای دو حالت درجه یک و دو بوده و برای موادی با ضریب عدم تقارن بزرگتر از ۱۵ درصد می‌باشد که همگی، بعد سانتیمتر مکعب بر گرم مول دارند.

$$1) \omega < 0.15 \quad B = B_0 + \omega B_1 + \omega^2 B_2$$

فرم معادله B به صورت زیر است.

$$\frac{B_{Pc}}{RTc} = B_0 + \omega B_1 \quad (13)$$

$$B_0 = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} \quad (14)$$

$$B_1 = 0.133 - 0.172/T_r^{4.2} \quad (15)$$

برای فاز مایع به دلیل اینکه ضریب دوم ویریا، مفهوم فیزیکی ندارد شبه ضریب دوم ویریا Pseud second virial تعریف کردیم. با مرور به فرم کلی رابطه ضریب دوم ویریا، مشخص می‌شود که این ضریب ارتباط خطی است و یا حداکثر، چند جمله‌ای از درجه دوم با ضریب عدم تقارن (ω) دارد و ضرایب آن تابعی از دمای نقصانی است. برای به دست آوردن ضرایب می‌بایست به ازای دماهای نقصانی یکسان و ω های مختلف که نشانگر مواد گوناگون است B را به دست آورد. سپس با عمل برازش منحنی، ضرایب را به ازای همان دمای نقصانی پیدا کرد و با تکرار این عمل و در نظر گرفتن دماهای نقصانی مختلف، مقادیر هر کدام از ضرایب را به ازای همان دمای نقصانی به دست آورد. نهایتاً با داشتن هر کدام از این مقادیر برحسب دمای نقصانی، دست یافتن به رابطه‌ای برای آنها امکان پذیر است. تکرار مراحل فوق برای رابطه‌ای جهت شبه ضریب دوم ویریا به دو صورت با بعد و بدون بعد متصور است. در صورت در نظر گرفتن حالت با بعد، طبیعی است که هر کدام از ثابتهای ضرایب به ازای همان بعد در نظر گرفته

(20)

ذکر این نکته ضروری است که در هر دو حالت بدون بعد، هر دو صورت درجه یک و درجه دو این ضریب برحسب ضریب عدم تقارن در نظر گرفته شده است و با عنایت به اهمیت ساده‌تر بودن رابطه خطی و حصول نتایج بهتری در مقایسه با حالت چند جمله‌ای درجه دوم در بعضی نقاط و اختلاف نه چندان زیاد آن در دیگر نقاط و با توجه به مقایسه مقدار ماکزیمم انحراف برحسب دمای نقصانی

(22)

$$B_0 = 97.954712 T_r^2 - 70.524612 T_r - 141.20026 \quad (23)$$

$$B_1 = 613016357 T_r^2 - 115.99202 T_r + 437.29178 \quad (24)$$

$$B_2 = -3335.3626 T_r^{-1} + 888.04348 \quad (25)$$

$$\text{II - A) } \omega > 0.15 \quad B = B_0 + \omega B_1 \quad (27)$$

$$B_0 = 366.34882 T_r^3 - 874.53032 T_r^2 + 674.01724 T_r - 179.87555 \quad (27)$$

$$B_1 = 935.69799 T_r^2 - 166.85418 T_r - 2232.911 \quad (28)$$

$$\text{II - B) } \omega > 0.15 \quad B = B_0 + \omega B_1 + \omega^2 B_2 \quad (29)$$

$$B_0 = 67.75332 T_r^2 - 48.367431 T_r - 108.96739 \quad (30)$$

$$B_1 = 4723.2622 T_r^3 - 11052.928 T_r^2 + 9179.1787 T_r - 3621.3203 \quad (31)$$

$$B_2 = -6454.389 T_r^3 - 16828.355 T_r^2 - 13112.435 T_r + 1453.823 \quad (32)$$

بحث و نتیجه گیری

حالت بدون بعد با کمک حجم بحرانی برگزیده می شود.

نتیجتاً از مجموع سیصد و بیست و هشت نقطه بررسی شده برای سیزده ماده، متوسط قدر مطلق خطا برای فاز گاز به ازای معادله های حالت PR، SRK و معادله (۵) به ترتیب برابر ۳/۵۸۴ درصد و ۲/۸۴ درصد و ۲/۲۲۵ درصد و برای فاز مایع نیز به ترتیب برابر ۱۴/۷۲۹ درصد، ۵/۴۸۳ درصد و ۱/۵۶۱ درصد است. این ارقام میزان دقت معادله را نشان می دهد.

در مرحله بعد برای بررسی کارایی معادله (۵) در پیش بینی خواص ترمودینامیکی، ضریب ژول تامسون را برگزیده و مقدار محاسباتی آن را برای پنج آلکان اول به دست آورده با مقادیر تجربی و محاسبه شده از معادله های حالت RK (ردلیچ - کوانگ) و SRK و PR مقایسه کرده مقادیر خطای به دست آمده در جدول (۲) نشان داده شده است. شکلها ۳ و ۴ درصد خطای محاسبه ضریب ژول تامسون را نشان می دهند. نتیجتاً مقدار متوسط قدر مطلق برای معادله حالت RK، ۱۴/۵۰۵ درصد، برای معادله حالت SRK، ۸/۹۱۹ درصد، برای معادله حالت PR، ۱۱/۰۳۵ درصد و برای معادلات حالت ارائه شده ۶/۴۹۰ درصد است و همان گونه که مشاهده می شود مقدار خطای معادله (۵) از دیگر معادله ها کمتر است.

با توجه به مزایای ثابت نبودن ضریب تراکم پذیری در نقطه بحرانی مواد مختلف در معادله های (۷) و

جهت نشان دادن موفقیت معادله جدید، حجم مولی چندین ماده از آلکانها و آلکنهای پیش بینی شده را با دو معادله مورد استفاده متداول (P.R and SRK) مقایسه می کنیم. بدین منظور از آلکنهای C₁ تا C₁₀ و از آلکنهای C₂ تا C₄ را در محدوده اشباع برای دو فاز مایع و گاز مورد بررسی قرار می دهیم و رابطه حجم از درجه پنجم را با استفاده از متد Bairstow حل می کنیم. بزرگترین ریشه را به حجم فاز گاز اختصاص می دهیم و سپس با مقایسه با مقادیر تجربی، درصد خطا را از رابطه زیر به دست می آوریم.

$$100 \times \frac{\text{مقدار تجربی} - \text{مقدار محاسبه شده}}{\text{مقدار تجربی}} = \text{درصد خطا}$$

برای مقایسه نتایج معادله (۵) با دیگر معادله های متداول، مقدار حجم را از معادله های سوآو - ردلیچ - کوانگ (SRK) و (Peng Rubinson (1976) - PR) به دست می آوریم و مقدار خطا را محاسبه می کنیم. برای فاز مایع نیز مقدار حجم مولی را به ازای صور مختلف شبه ضریب دوم و ویریال و نیز دو معادله SRK و PR به دست می آوریم. این مقادیر در جدول (۱) نشان داده شده اند. شکلهای ۱ و ۲ بیانگر مقایسه درصد خطای ناشی از حالت های مختلف با معادله حالت (۵) است. نهایتاً از بین حالت های مختلف شبه ضریب دوم و ویریال فاز مایع با توجه به نتایج مشخص شده،

که معادله‌های حالت بر مبنای نظریه اغتشاشی در ترمودینامیک کلاسیک نیز می‌تواند به عنوان دسته‌ای از کاربردی‌ترین و موفقترین معادله‌های حالت ارائه شده به شمار آید.

(۸) و نیز صادق بودن شرط اضافی در مورد ضریب دوم ویریا در معادله (۱۱)، و همچنین دارا بودن ثوابت کمتر در معادله (۵) و با مرور به مقایسه متوسط خطا برای مواد گوناگون در داده‌های حجم و فشار و دما برای دو فاز مایع و گاز و ضریب ژول تامسون می‌توان به این نتیجه دست یافت

MATERIAL	1st order		2nd order		B/V _c		BP _c /RT _c		SRK		PR		N _{tot}
	E	N	E	N	E	N	E	N	E	N	E	N	
MANTHANE	1.168	0	1.168	0	1.516	0	6.191	5	5.131	1	7.738	1	30
ETHANE	8.365	9	8.365	9	1.746	0	2.457	0	12.529	2	7.317	2	28
PROPANE	1.205	0	1.674	0	1.602	1	5.761	4	13.695	1	5.707	1	32
N-BUTANE	4.690	3	12.694	11	1.435	0	8.108	2	15.565	3	3.833	2	23
N-PENTANE	7.535	1	4.696	5	1.255	0	1.633	0	14.762	4	4.421	1	31
N-HEXANE	11.212	1	4.670	1	1.216	0	2.261	1	19.156	5	3.305	6	32
N-HEPTANE	5.549	1	2.448	0	0.799	1	1.188	1	16.975	1	3.498	1	17
N-OCTANE	3.029	0	4.418	1	2.421	1	3.591	2	19.432	6	5.256	4	16
N-NONANE	1.645	3	5.543	2	1.302	2	2.113	3	18.694	8	5.374	5	16
N-DECANE	1.565	3	8.487	4	1.852	0	1.321	4	23.051	8	6.387	9	19
ETHYLENE	6.702	1	6.702	1	1.1.916	0	3.939	0	7.84	1	8.127	0	22
PROPYLENE	1.695	1	1.695	1	1.853	0	5.356	0	10.939	1	4.626	1	27
1-BUTENE	3.611	1	4.189	3	1.373	0	7.167	4	12.499	2	5.090	1	27
AVE/TOT	4.469	24	5.132	38	1.561	5	3.923	26	14.729	43	5.483	34	326

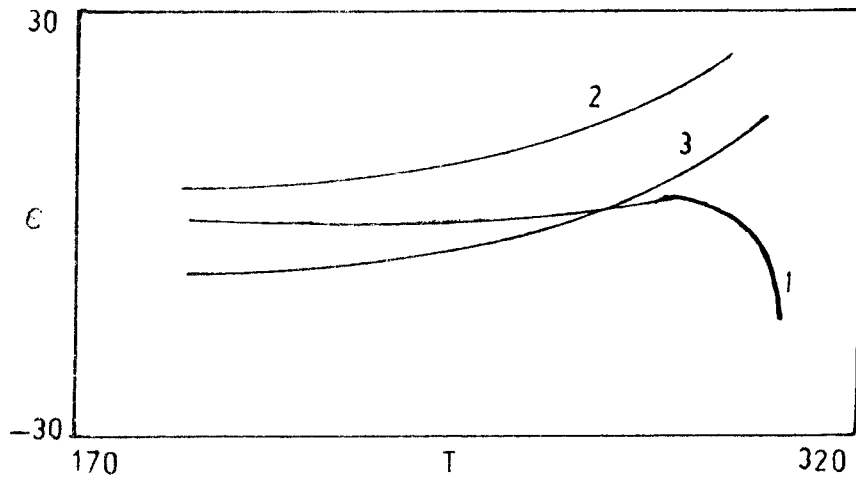
LOUD PHASE

E: AVERAGE ABSOLUTE ERROR%

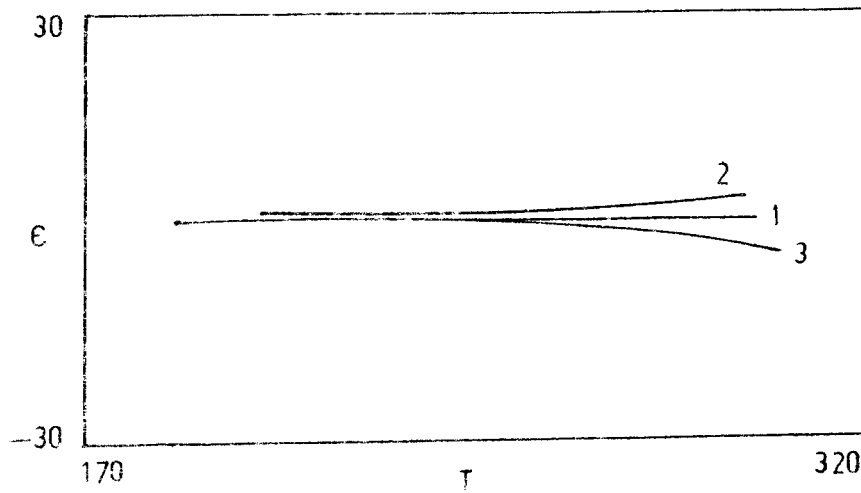
N: NUMBER OF POINTS DIDNOT CONVERGED

N_{tot}: NUMBER OF TOTAL POINIS

۱- جدول ۱ مقادیر متوسط خطای محاسبه حجم مولی مواد مختلف به دست آمده از معادله‌های حالت ارائه شده SRK و PR، برای فاز مایع



۱- الف - درصد خطای حجم مولی فاز مایع به ازای معادله‌های حالت ارائه شده SRK و PR برای اتان



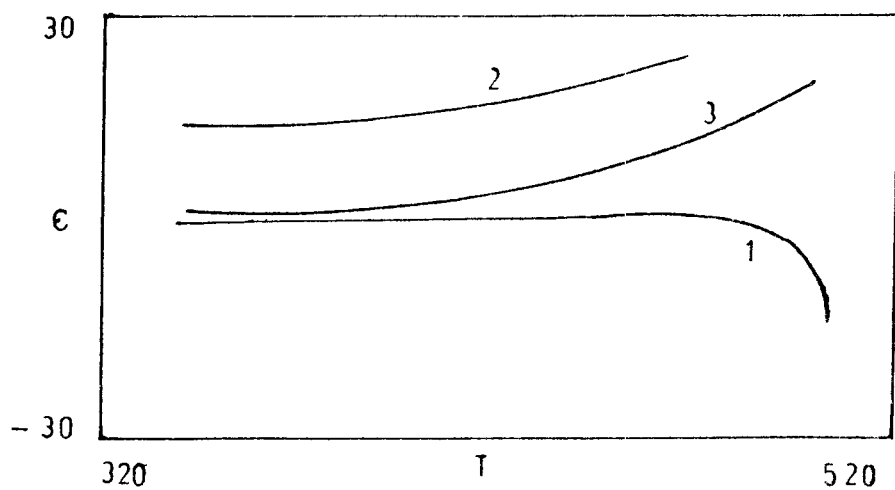
۱- ب - درصد خطای حجم مولی فاز گاز به ازای معادله‌های حالت ارائه شده SRK و PR برای اتان

ETHANE

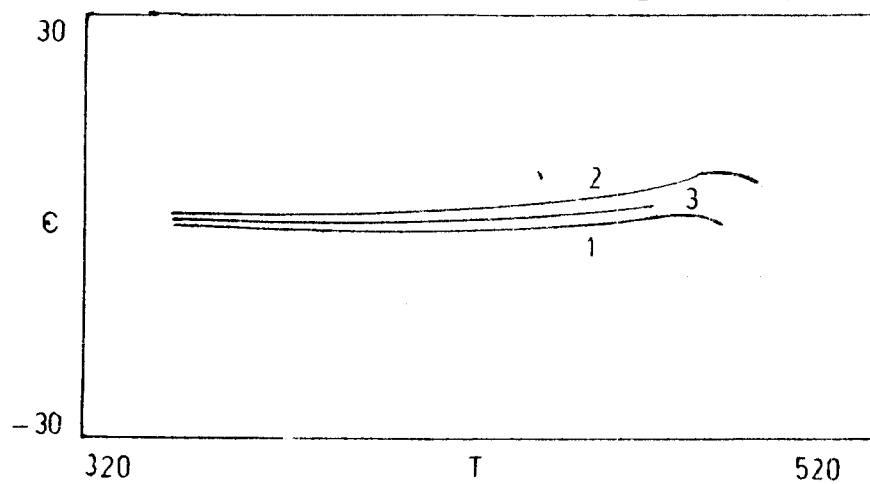
1: NEW E.O.S.

2: SRK

3: PR



۲- الف - درصد خطای حجم مولی فاز مایع به ازای معادله‌های حالت ارائه شده SRK و PR برای هگزان

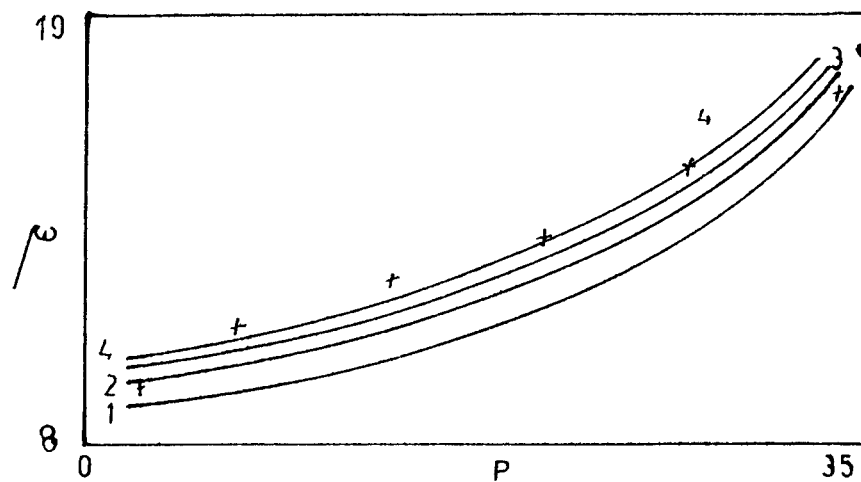


۲- ب - درصد خطای حجم مولی فاز گاز به ازای معادله‌های حالت ارائه شده SRK و PR برای هگزان

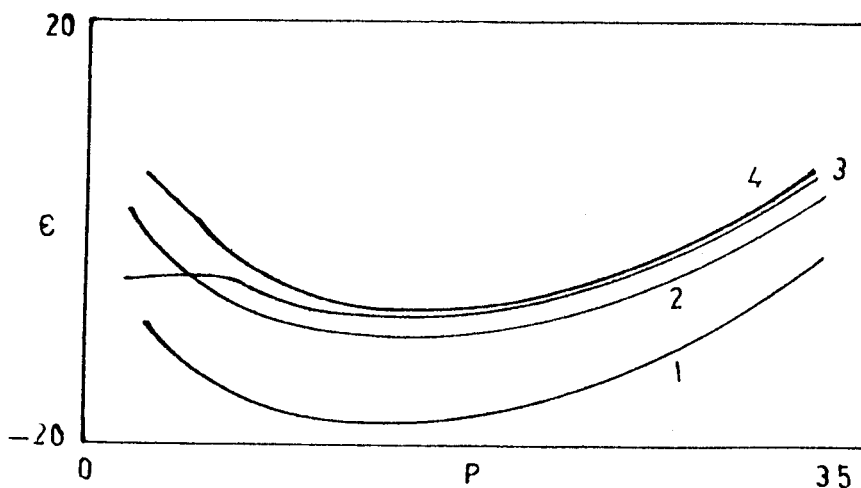
1 : Equation (5)

2 : SRK

3 : PR



۳- الف - ضریب ژول تامسون به ازای معادله‌های حالت ارائه شده، RK و SRK و PR برای پروپان



۳- ب - درصد خطای ضریب ژول تامسون - به ازای معادله‌های ارائه شده RK و SRK و PR برای پروپان

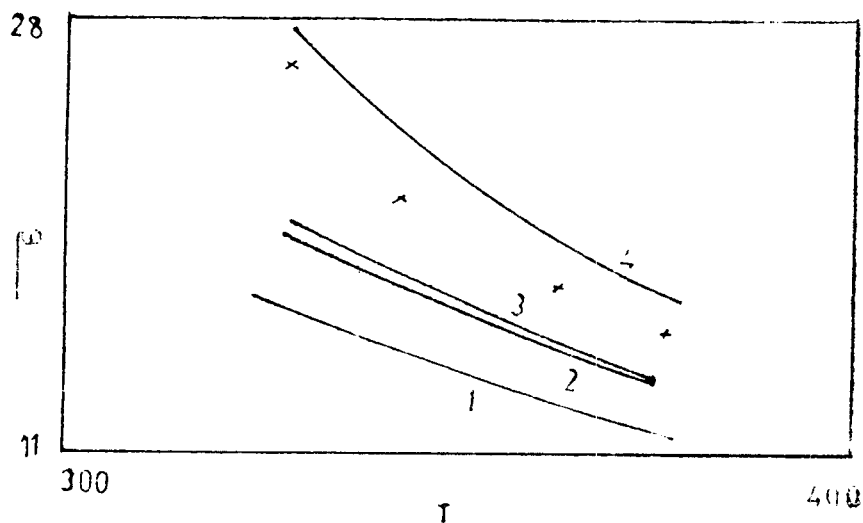
1: PK E.O.S.O T = 360.93 K

2: SRK

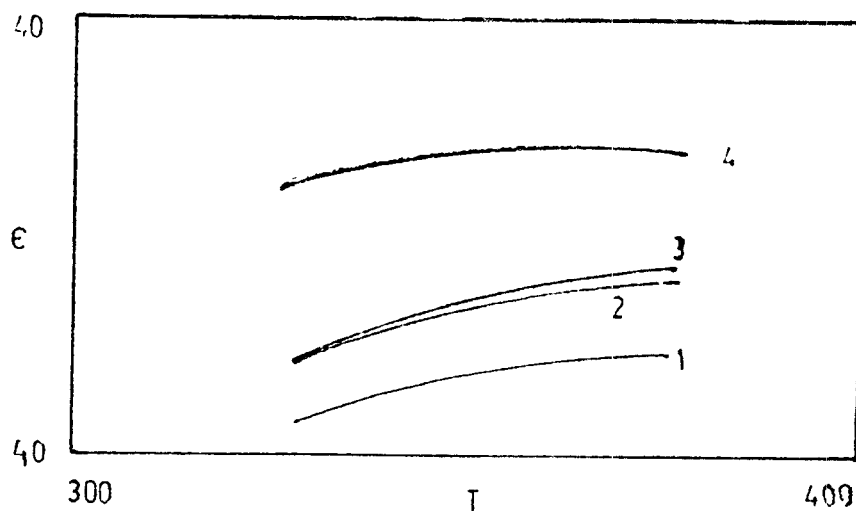
3: PR

4: NEW

+ : EXP



۴- الف - ضریب ژول تامسون به ازای معادله‌های حالت ارائه شده RK و SRK و PR برای پنتان



۴- ب - درصد خطای ضریب ژول تامسون به ازای معادله‌های حالت ارائه شده RK و SRK و PR برای پنتان

1: PK E.O.S.O $P = 0.138 \text{ MPa}$

2: SRK

3: PR

4: NEW

+ : EXP

MATERIAL	RK-ERRCR%	SRK-ERROR%	PR-ERROR%	Eqn (5) ERROR%	Ntot
METHANE	2.903	3.213	12.180	5.739	12
ETHANE	3.438	2.107	6.108	2.407	22
PROPANE	14.340	1.961	7.043	5.951	23
N-BUTANE	20.779	12.135	11.606	11.109	15
N-PENTANE	31.056	19.117	18.239	7.245	10
AVERAGE-ERROR	14.505	8.919	11.035	6.490	33

۲- جدول ۲- مقادیر متوسط خطا برای ضریب ژول - تامسون مواد مختلف به دست آمده از معادله‌های حالت SRK, PR, ارائه شده

N_{tot} = Number of total points

فهرست منابع :

- 1 - Abbot , M. A.I.ch.E.J. 19, (1973)
- 2 - Barker , J.A. and Henderson , D.J. Chem. Phys 47, 2856, 1967
- 3 - Beret , S. Prausnitz , J.M. A.I.ch.E.J. 21 , (1975)
- 4 - Camahan, N.F. and starling , K.E. J. chem phys , 51, 1972
- 5 - De santis , R.F. Gironi and L. Marrelli, Ind . Eng . Chem Fundamen /15/183 - 189 /1976
- 6 - Donohue , M.D. and Prausnitz , J.M. A.I.ch.E.J. 24, (1978)
- 7 - Gugenheim ,E.A. MOI phys 9,43, 199, 1965
- 8 - Ishiwaka , T,et al , chem. Eng .Sci, 31 .(1976)
- 9 - Mc Glashan , M.L. and potter D.J. Roy Soc (London) ,A 267 , 478 (1962)
- 10 - Nagata,I; and S. Yasuda , J. Chem. Eng - Japan 10 / 1977
- 11 - Nakamural , Ind . Eng. chem. Process Des. Dev. 15, 1976
- 12 - Pitzer, K.S., and Curle, R.F.J.A.C.S. , 79, 2369 , (1976)
- 13 - peng ,D.Y. and Rubinson D.B. Ind chem. Eng. Fund. 15,1, (1976)
- 14 - Percus , J.K.and Yevick G.J. chem. Rev . 110, (1958)
- 15 - Prerry , H.R. and Green D.W. " Perry's chemical Engineer's Handbook" 5th ed. Mc Graw - Hill, (1984)
- 16 - Prausnitz ,J.M. Molecular thermodynamics of fluid phase Equilibria, prentice Hall ,(1986)
- 17 - Redlich , O.J. and Kwong, N.S. chem. Rev 44 , 1949
- 18 - Soave - Redlich - Kwong, chem. Eng. science 27, 1972
- 19 - Soave , G. chem Eng Sci 39, (1984)
- 20 - Tsouopoulos ,C. A.I. Ch.E.J. 20 (1974)
- 21 - Walas , S, " Phase Equilibrai in chemical Engineering" Boston, Butterworth (1985)
- 22 - Zwanzig R.W. J. chem. Phys. 22 . 1420 , 1954.

