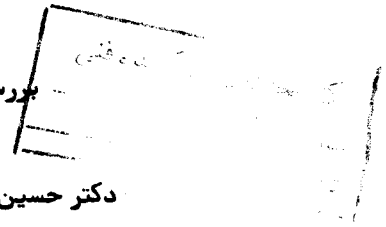


## بررسی میزان دقت معادله‌های حالت گازها



دکتر حسین پناهنده - نوید مستوفی - محمد خشایار خشکبارچی  
گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

### چکیده

در این مقاله میزان دقت ۱۰ معادله حالت به کمک داده‌های تجربی تعیین شده است. داده‌های تجربی (PVT) ۱۰ گاز در حالت بخار اشباع و گاز داغ بانتهای حاصل از هر معادله مقایسه شده و نواحی که دارای خطای کمتر از ۵٪ و (۱٪) و بیشتر از ۵٪ - (و ۱٪) بوده‌اند تعیین شده است. (خطا برحسب حجم مولی محاسبه شده) در بیشتر موارد مرز بین این دو ناحیه به وسیله رابطه  $p = aT^{11}$  بیان شده است که در آن  $a$  و  $n$  ثابتهایی هستند که بستگی به گاز و معادله حالت دارند. به این ترتیب برای هر گاز و معادله حالت، در صورتی که  $T$  و  $p$  معلوم باشند می‌توان تعیین کرد که آیا خطا کمتر از ۵٪ (یا ۱٪) است و یا بیشتر از آن. جدولها و نمودارهایی نیز برای مقایسه میزان دقت معادله‌ها در حالت‌های بخار اشباع و گاز داغ ارائه شده است.

### مقدمه

از هنگامی که وان دروالس در سال ۱۸۷۳، معادله حالت دو تاختی خود را ارائه داد تاکنون، معادله‌های حالت بسیاری پیشنهاد شده که کاربردهای زیادی در زمینه‌های مهندسی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها پیدا کرده‌اند. اگر یک معادله حالت دارای میزان دقت مورد نظر باشد می‌توان از آن به جای جدولها و نمودارهای تجربی در محاسبات ترمودینامیکی و کامپیوتری استفاده کرد. ولی تاکنون اطلاع زیادی در مورد ناحیه‌های که معادله‌های حالت میزان دقت بیشتری دارند در دست نیست.

از این رو تعیین این که در چه ناحیه‌ای می‌توان معادله حالت را به کاربرد بسیار مفید است و اهمیت خاصی دارد. در مقاله حاضر، روشی ارائه شده که به کمک آن به سادگی می‌توان ناحیه فشار-دمایی را که در آن معادله‌های حالت از دقت بیشتری برخوردارند تعیین کرد.

### معادله‌های حالت بررسی شده

معادله‌های بررسی شده در زیر آورده شده است. در بین آنها، معادله‌های گاز کامل، وان دروالس و کلازیوس ارزش تاریخی دارند و بقیه معادله‌ها از دقت زیاد و کاربرد فراوان برخوردارند.

الف) معادله حالت گاز کامل (Eq. 1) 
$$p = \frac{R \cdot T}{V}$$

### ب) معادله‌های حالت درجه سوم

هفت معادله حالت درجه سوم به صورت کلی زیر بررسی شده‌اند:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + eV + \delta}$$

مشخصات این معادله‌ها در جدول (۱) آورده شده‌اند.

پارامتر  $\alpha$  در معادله‌های SW, PR, SEK و PT تابع دماست و به صورت زیر بیان می‌شود  $\sqrt{\alpha} = 1 + m(1 - \sqrt{T_r})$

که در آن  $m$ ، تابع درجه دومی از ضریب بی‌مرکزی است:

$$m = q + r\omega + S\omega^2$$

مقادیر  $q$ ،  $r$  و  $s$  هر معادله در جدول (۲) داده شده‌اند.

در معادله SW نیز  $m$  تابعی از دماست.

$$m = m_0 + \frac{(5 T_r - 3 m_0 - 1)^2}{70} \quad T_r \ll 1$$

$$m = m_0 + \frac{(4 - 3 m_0)^2}{70} \quad T_r \gg 1$$

$m_0$ ، تابع درجه دومی از ضریب بی‌مرکزی است. (جدول (۲))

$\Omega_a$  و  $\Omega_b$  در معادله SW از رابطه‌های زیر محاسبه می‌شوند:

$$\Omega_a = \left[ 1 - z + (1 - \beta_c) z^2 \right]^3$$

$$\Omega_b = \beta_c \cdot z'$$

محاسبه شده‌اند.

در معادله PT، مقادیر m و z برای آب و آمونیاک مقادیری تجربی اند. (۱۲)

تحلیل معادلات

بادر نظر گرفتن یک معادله حالت و یک گاز، دو ناحیه زیر قابل تشخیص اند.

ناحیه I که در آن معادله دارای دقت مناسبی است.

ناحیه II که در آن معادله دقت مناسبی ندارد.

در معادله حاضر، نواحی I و II برای خطای حداکثر ۱٪ و ۵٪ مشخص شده‌اند. به کمک یک برنامه کامپیوتری، داده‌های PVT تجربی هر گاز در حالت‌های اشباع و داغ با نتایج حاصل از معادله‌های دیگر مقایسه شد و در هر نقطه خطای معادله با استفاده از رابطه زیر به دست آمده:

$$\text{error} = 100 \times \left| \frac{v_{\text{exp}} - v_{\text{calc}}}{v_{\text{exp}}} \right|$$

همچنین متوسط خطای مطلق برای هر معادله به کمک رابطه

زیر محاسبه شده است:

$$\text{ADD} = \frac{\sum(\text{error})}{N}$$

به این ترتیب نواحی I و II (برای حداکثر خطای ۵٪ و ۱٪)

برای همه گازها و معادله‌های بررسی شده تعیین شده‌اند.

شکلهای a-2 تا f-2، نتایج محاسبات بالا را

برای یکی از گازها (متان) با حداکثر خطای ۵٪ نشان می‌دهند.

در بیشتر موارد مرز بین دو ناحیه I و II را می‌توان

با رابطه  $p = aT^n$  به نام "معادله مرزی"، بیان کرد. در

این رابطه a، n ثابت‌هایی هستند که به معادله حالت و گاز

بستگی دارند، این مقادیر، در جدول‌های ۶-الف و ۶-ب

برای حداکثر خطای ۵٪ و در جدول‌های ۷-الف و ۷-ب برای

حداکثر خطای ۱٪ آورده شده‌اند. در هر دو مورد حداکثر

فشار و دمای بخار اشباع که معادله حالت به ازای آن مقادیر

دقت مناسب دارد در جدول‌های ۸-الف و ۸-ب آورده

شده‌اند.

کاربرد معادله مرزی

با توجه به اینکه خطای همه معادله‌ها با افزایش

دما و کاهش فشار، کاهش می‌یابد (بجز مواردی معدود) می‌توان

تعیین کرد که آیا معادله بررسی شده در نقطه مورد نظر

که در آن‌ها  $\beta_c$  از حل معادله زیر حاصل می‌شود:

$$(6\omega + 1)\beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0$$

$$\frac{1}{z'} = 3(1 + \beta_c \cdot \omega)$$

در معادله  $\Omega_{a,PT}$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Omega_a = 3z'^2 + 3(1 - 2z')\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3z'$$

و  $\Omega_b$ ، کوچکترین ریشه مثبت معادله زیر است:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3z')\Omega_b^2 + 3z'\Omega_b - z'^3 = 0$$

$z'$ ، تابع درجه دومی از ضریب بی‌مرکزی است (جدول (۲)).

پ) معادله‌های حالت و بیرالی

دو معادله حالت و بیرالی (۱) BWR (۱۸) BWSR

به صورت کلی زیر بررسی شده‌اند:

$$p = \frac{RT}{V} + (BORT - AO - \frac{Co}{T^2} + \frac{Do}{T^3} - \frac{Eo}{T^4})/V^2 + (bRT - a - \frac{d}{T})/V$$

$$(a + \frac{d}{T})/V^6 + \frac{C}{T^2 V^3} - (1 + \gamma/V^2) \exp(-\gamma/V^2)$$

برای معادله BWR:  $D_o = E_o = d = 0$

ثابت‌های گامیده این معادله‌ها، توابع خطی از

ضریب بی‌مرکزی فرض شده‌اند: ((۲) و (۱۸))  $\pi = A + B \cdot \omega$

II، ثابت گامیده است. مورد استثنا  $E_o$  در

معادله BWSR است که تابع توانی از ضریب بی‌مرکزی

است.

$$\omega, \frac{E_o}{RTc^5} Vc = A + B \cdot \exp(-3.8\omega)$$

مقادیر A و B در جدول (۳) برای معادله BWR و در جدول

(۴) برای معادله BWSR آورده شده‌اند.

گازهای بررسی شده

گازهای بررسی شده در جدول (۵) آورده شده‌اند.

ذکر این نکته ضروری است که اگرچه ضریب m در

معادله‌های PR و SRK و همچنین روش محاسبه

ضرایب معادله BWSR، که برحسب تابعی از ضریب

بی‌مرکزی بیان می‌شوند، تنها برای گازهای غیر قطبی ارائه

شده‌اند ولی به دلیل نبودن داده‌های تجربی برای آب و

آمونیاک، مقادیر نامبرده به روشی مشابه گازهای غیر قطبی

حالت در هر دمایی دارای دقت لازم است. مثلا " معادله حالت وان دروالس در مورد  $CO_2$  دارای خطای کمتر از ۵% در فشارهای کمتر از ۱۰ MPa است.

۳- در مواردی که  $T < T_{min}$  باشد معادله حالت در هر فشاری فاقد دقت لازم است. مثلا " معادله حالت کامل در مورد  $H_2$  دارای خطای بیشتر از ۵% در دمای کمتر از ۸۰ K است.

۴- در مواردی که  $T > T_{max}$  باشد معادله حالت در هر فشاری دارای دقت لازم است. مثلا " معادله حالت گاز کامل در مورد  $CO_2$  دارای خطای کمتر از ۵% در دمای بیشتر از ۶۰۰ K است.

#### نتیجه

همان طور که گفته شد، در صورتی که در استفاده از معادله حالت مناسب، دقت کافی به عمل نیاید ممکن است خطای زیادی در محاسبات پدید آید.

بنابراین قبل از استفاده از معادله حالت برای یک گاز بخصوص، باید ناحیه‌های را که دارای دقت مناسب است شناخت. معادله مرزی می‌تواند جوابگوی این نیاز باشد. در اینجا این معادله به صورت  $p = a \cdot T^n$  معرفی شده است و این به دلیل سادگی شکل معادله و همچنین انطباق مناسب آن بر روی منحنی مرزی است. البته واضح است که می‌توان شکلهای دیگری برای بیان منحنی مرزی معرفی کرد.

هنگام استفاده از معادله‌های حالت ویریالی ثابتها را باید با دقت انتخاب کرد. در مورد معادله‌های BWR و BWRs به ترتیب، استفاده از ثابتهای برگزیده و ضریب بی‌مرکزی استارلینگ، نتایج قابل قبولی خواهند داشت. (۱۰) معادله‌های ویریالی علیرغم دقت مناسبشان شکل پیچیده و ثابتهای زیادی دارند و برای محاسبه، نسبت به معادله‌های درجه سوم وقت گیرترند. به طور کلی معادله‌های درجه سوم با توجه به دقت مناسب و سرعت محاسبه ترجیح داده می‌شوند.

در اینجا با رسم معادله‌های مرزی ۱% برای هر یک از گاز هادر مختصات لگاریتمی (شکلهای ۳-۱ تا ۳-۳) معادله‌های حالت بررسی شده را می‌توان با یکدیگر مقایسه کرد. بدیهی است که هر چه منحنی بالاتر قرار گرفته باشد معادله حالت، ناحیه دقت وسیعتری را شامل خواهد بود.

در جدول ۹ برای بخار اشباع، حداکثر فشار و دمای گامیده را که در کمتر از آن معادله‌های بررسی شده خطای کمتر

( $p=p_0, T=T_0$ ) دقیق است یا نه. با در نظر گرفتن  $P_1 = a \cdot T_0^n$  و  $T_1 = (p_0/a)^{1/n}$ ، فشار حاصل از معادله مرزی در دمای ثابت و  $T_1$ ، دمای حاصل از معادله مرزی در فشار ثابت است) و با توجه به شکل ۱ خواهیم داشت:

الف) اگر  $T_0 \gg T_1$  باشد آن گاه نقطه مورد بحث در ناحیه I واقع است و معادله حالت، دقت کافی دارد (نقطه ۱) و برعکس اگر  $T_0 < T_1$  باشد نقطه در ناحیه II واقع است و معادله حالت، دقت کافی ندارد. (نقطه ۲).

ب) اگر  $P_0 \ll P_1$  باشد آن گاه نقطه مورد بحث در ناحیه I واقع است و معادله حالت دارای دقت کافی است (نقطه ۳) و برعکس اگر  $P_0 > P_1$  باشد نقطه در ناحیه II واقع است و معادله حالت دقت کافی ندارد (نقطه ۴). باید دانست که معادله مرزی، دو ناحیه I و II را به طوری از هم جدا می‌کند که در یکی از آنها اکثر نقاط، دقت کافی دارند (ناحیه I).

ولی امکان دارد که تعداد محدودی از نقاط در این ناحیه فاقد دقت باشند و برعکس. بنابراین در پارامترهای معادله مرزی، یک مرز تقریبی (ونه دقیق) است.

#### طرز استفاده از جدولهای ۶ و ۷

پیش از استفاده از جدولهای ۶ و ۷ باید به نکات زیر توجه کرد:

الف) هنگام استفاده از ضریب  $a$ ، دما و فشار باید به ترتیب بر حسب کلوین  $K$  و پاسکال  $Pa$  به کار برده شوند. ب) علامت  $+$  ALL بیانگر این است که معادله حالت در تمام ناحیه مورد آزمایش دارای دقت مناسب بوده است.

پ) استفاده از ثابتهای  $a$  و  $n$  در خارج از ناحیه مورد آزمایش توصیه نمی‌شود.

ت) بعضی از معادله‌های مرزی، محدودیتهایی دارند که هنگام استفاده باید مورد توجه قرار گیرند.

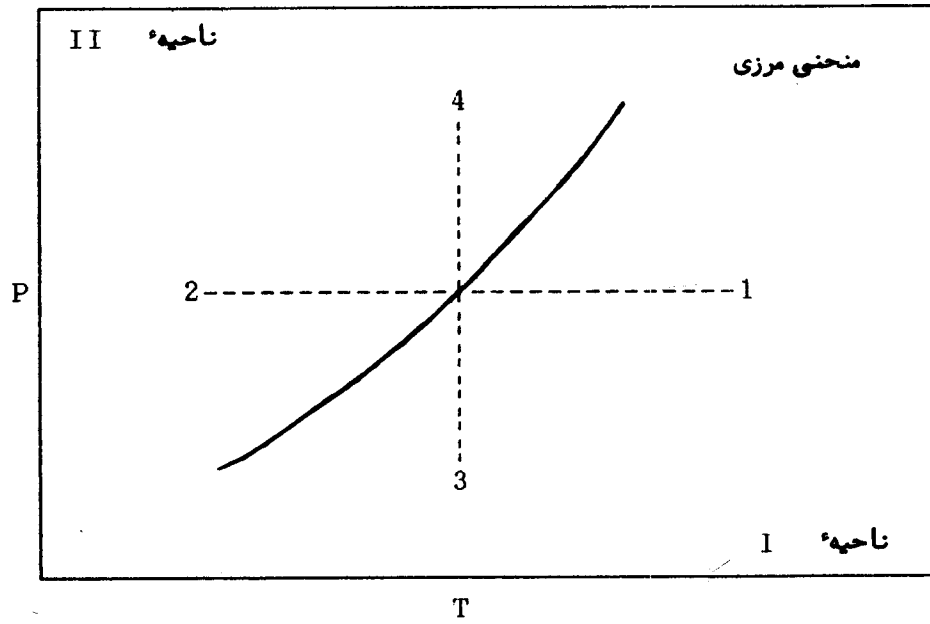
۱- در مواردی که  $p > p_{max}$  باشد معادله حالت در هر دمایی فاقد دقت لازم است. مثلا " معادله حالت وان دروالس در مورد  $CO_2$  دارای خطای بیشتر از ۵% در فشارهای بالاتر از ۱۲۰ MPa است.

۲- در مواردی که  $P \ll p_{min}$  باشد معادله

زیر نویسها:	از ۵٪ (یا ۱٪) دارند، آمده است.
o: کمیت مورد نظر	جدول ۱۰، مقایسه‌ای است بین معادله‌های حالت
c: کمیت بحرانی	به کمک متوسط خطای مطلق AAD
l: کمیت حاصل از معادله مرزی	اختصارهای به‌کاررفته برای معادله‌های حالت
r: کمیت کاهیده	Id: گاز ایده‌آل
calc: کمیت محاسبه شده	vdw: وان دروالس
exp: کمیت تجربی	Cl: کلایوس
	Rk: ردلیش - کوانگ
	SRK: سوآو - ردلیش - کوانگ
	PR: پنک - راهبسون
	SW: اشمیت - ونزل
	PT: پتل - تجا
	BWR: بندیکت - وب - روبین
	BWRS: بندیکت - وب - روبین - استارلینگ

## نشانه‌ها:

c, b, a: ثابتهای معادله‌های حالت درجه سوم.
$\gamma, \alpha, Eo, Do, Co, Bo, Ao, d, c, b, a$ : ثابتهای معادله‌های حالت BWRS, BWR
a: ثابت معادله مرزی
m: پارامتر در معادله‌های PT, SW, PR, SRK
mo: پارامتر در معادله SW
N: تعداد نقاط تجربی
n: توان دما در معادله مرزی
p: فشار
q, r, s: ضرایب تابع درجه دوم نسبت به ضریب مرکزی
R: ثابت عمومی گازها
T: دما
U, W: ضرایب معادله SW
V: حجم مولی
z': پارامتر در معادله‌های PT, SW
$\alpha$ : تابع دما در معادله‌های PT, SW, PR, SRK
$\beta_c$ : پارامتر در معادله SW
$\epsilon, \delta$ : پارامتر در شکل کلی معادله‌های حالت درجه سوم
$\pi$ : ثابت کاهیده در معادله‌های BWRS, BWR
w: ضریب بی‌مرکزی پمتر
$\Omega_a, \Omega_b$ : ثابتهای مورد نیاز معادله‌های PT, SW



شکل ۱ : تعیین دقت به کمک معادله مرزی

جدول ۱: مشخصات معادله‌های حالت درجه سوم بررسی شده

معادله	$aP_c/R^2T_c^2$	$bP_c/RT_c$	$\alpha$	$\delta$	$\epsilon$	ملاحظات	مرجع
vdW	27/64	1/8	1	0	0		
Cl	27/64	$Z_c-1/4$	$1/Tr$	$2 \cdot c$	$c^2$	$c=RT_c/8P_c-V_c$	
RK	0.4278	0.0867	$1/\sqrt{Tr}$	b	0		14
SRK	0.42447	0.08667	*	b	0		18
PR	0.45724	0.0778	*	$2 \cdot b$	$-b^2$		13
SW	$\Omega_a$	$\Omega_b$	*	$u \cdot b$	$w \cdot b^2$	$u=1+3 \cdot \omega, w=-3 \cdot \omega$	16
PT	$\Omega_a$	$\Omega_b$	*	$b+c$	$-b \cdot c$	$c=(1-3z')RT_c/P_c$	12

$$* \sqrt{\alpha}=1+m(1-\sqrt{Tr})$$

جدول ۲: ضرایب توابع درجه دوم نسبت به ضریب بی‌مرکزی  $q+rw+sw^2$

معادله	پارامتر	q	r	s
SRK	m	0.48	1.574	-0.176
PR	m	0.3764	1.5426	-0.26992
SW	$m_0$	0.465	1.347	-0.528
PT	m	0.452413	1.30982	-0.295937
	$z'$	0.329032	-0.076799	0.0211947

جدول ۳: ثابتهای کاهیده معادله BWR

ثابت‌های کاهیده		هیدروکربنها	غیرهیدروکربنها
$a.Pc^2/R.Tc^3$	A	-0.032626908	0.0065347998
	B	0.54684726	0.34829345
$A0.Pc/R^2.Tc^2$	A	1.1131242	0.31390533
	B	-4.4503013	-0.25774366
$b.Pc^2/R^2.Tc^2$	A	-0.029927970	0.018777340
	B	0.42060570	0.17069197
$B0.Pc/R^2.Tc^2$	A	0.77360640	0.12574497
	B	-3.4350777	-0.089456807
$c.Pc^2/R.Tc^5$	A	0.076608062	0.025883484
	B	-0.08360214	0.18070543
$C0.Pc/R^2.Tc^4$	A	0.23665420	0.15528039
	B	-0.28829665	0.16083607
$\alpha.a.Pc/R.Tc^5$	A	0.00013322287	0.000060214118
	B	-0.00017431974	0.00027002320
$\gamma.Pc^2/R^2.Tc^2$	A	0.066066640	0.056679976
	B	-0.12791626	0.0058800768

جدول ۴: ثابتهای کاهیده معادله BWRS

ثابت‌های کاهیده	A	B
$B0/Vc$	0.44369	0.115449
$A0/R.Tc.Vc$	1.28438	-0.920731
$C0/R.Tc^3.Vc$	0.356306	1.70871
$\gamma/Vc^2$	0.544979	-0.270896
$b/Vc^2$	0.528629	0.349261
$a/R.Tc.Vc^2$	0.484011	0.75413
$\alpha/Vc^3$	0.0705233	-0.044448
$C/R.Tc^3.Vc^2$	0.504087	1.32245
$D0/R.Tc^4.Vc$	0.0307452	0.179433
$d/R.Tc^2.Vc^2$	0.0732828	0.463492
$E0/R.Tc^5.Vc$	0.00645	-0.022143

جدول ۵ گازهای بررسی شده

گاز	داده‌های تجربی		[15] خواص فیزیکی			
	ناحیه PT	مرجع	Tc	Pc	Vc	$\omega$
H2	$P \leq 100 \text{ MPa}$ $T \leq 1000 \text{ K}$	9	33.2	12.8	65.0	-0.22
He	$P \leq 20 \text{ MPa}$ $T \leq 1273 \text{ K}$	8 21	5.19	2.24	57.3	-0.387
CH4	$P \leq 50 \text{ MPa}$ $T \leq 500 \text{ K}$	3	190.6	45.4	99.0	0.008
NH3	$P \leq 2 \text{ MPa}$ $T \leq 453 \text{ K}$	11	405.6	111.3	72.5	0.250
H2O	$P \leq 60 \text{ MPa}$ $T \leq 1573 \text{ K}$	7	647.3	217.6	56.0	0.344
N2	$P \leq 20 \text{ MPa}$ $T \leq 300 \text{ K}$	6	126.2	33.5	89.5	0.040
C2H6	$P \leq 50 \text{ MPa}$ $T \leq 700 \text{ K}$	5	305.4	48.2	148.	0.098
O2	$P \leq 20 \text{ MPa}$ $T \leq 300 \text{ K}$	23	154.6	49.8	73.4	0.021
CO2	$P \leq 50 \text{ MPa}$ $T \leq 1000 \text{ K}$	22	304.2	72.8	94.0	0.225
n-C4H10	$P \leq 50 \text{ MPa}$ $T \leq 700 \text{ K}$	4	425.2	37.5	255.	0.193

Tc : K , Pc : atm , Vc : cu cm/gmol



جدول ۶- الف : ثابتهای معادله مرزی  $P=aT^n$  برای حداکثر خطای ۵٪

گاز		H2	He	CH4	NH3	H2O	N2	C2H6	O2	CO2	n-C4H10
Id	a	2.0.+7	6.607.+4	1.423.-4	2.836.+0	3.066.-6	9.980.-2	4.264.-5	7.280.-3	2.096.-7	2.812.-5
	n	0.0	0.8917	4.1022	3.7063	4.2500	3.1622	4.0660	3.5897	4.9920	3.8458
	con	T≥80								P≤30 T≤600	
vdW	a	1.595.+4	1.403.+6	6.337.+0	6.98.-10	1.489.-1	2.604.+3	2.851.+4	4.811.+3	4.419.-1	5.0.+6
	n	1.3644	0.3982	2.6457	6.0675	2.7070	1.4623	0.9283	1.3878	2.6456	0.0
	con	P≤20					P≤10	P≤10	P≤10	10≤P≤30	
CI	a	1.057.+6		2.0.+7		9.758.+2	1.5.+7	1.65.-1		1.124.+2	4.952.+0
	n	0.6523	ALL +	0.0	ALL +	1.3900	0.0	3.0208	ALL +	1.8562	2.1166
	con	P≥20				10≤P≤25				P≤15	
RK	a			-		8.823.-6					3.02.+0
	n	ALL +	ALL +	ALL +	ALL +	4.4090	ALL +	ALL +	ALL +	ALL +	3.3882
	con										T≤600
SRK	a					6.225.+0			1.419.-1	1.258.-1	1.656.+1
	n	ALL +	ALL +	ALL +	ALL +	2.3238	ALL +	ALL +	3.3964	3.1250	2.0631
	con					P≥20					

+7

The notation 2.0.+7 signifies  $2.0 \times 10^7$

Conditioning parameters (con) : temperature (T), K  
pressure (P), MPa

جدول ۶-ب : ثابتهای معادله مرزی  $p=aT^n$  برای حداکثر خطای ۵ %

کاز معادله		H2	He	CH4	NH3	H2O	N2	C2H6	O2	CO2	n-C4H10
PR	a	2.215.+3		2.147.+2		7.758.+0		2.261.-2			
	n	1.6553	ALL +	2.0500	ALL +	2.3109	ALL +	3.4939	ALL +	ALL +	ALL +
	con										
SW	a	3.478.+6		8.862.+4		2.093.+1	4.0.+6	4.0.+6	4.0.+6	2.555.+3	
	n	0.5641	ALL +	0.7157	ALL +	1.9067	0.0	0.0	0.0	1.2112	see *
	con					12 ≤ P ≤ 20					
PT	a		9.567.+3	2.525.+1		2.55.-9					1.80.+3
	n	ALL +	1.1443	2.4258	ALL +	5.4167	ALL +	ALL +	ALL +	ALL +	1.5633
	con										
BWR	a	2.439.+6		2.0.+6		1.783.-4		4.0.+6		9.388.-1	
	n	0.5468	ALL +	0.0	ALL +	3.9129	ALL +	0.0	ALL +	2.7643	ALL +
	con									T ≤ 450	
BWRs	a	4.0.+7	1.356.+5			7.324.-7					
	n	0.0	0.7658	see **	ALL +	4.6723	ALL +	ALL +	ALL +	ALL +	ALL +
	con										

+3

The notation 2.215.+3 signifies 2.215\*10

Conditioning parameters (con) : temperature (T), K

pressure (P), MPa

\* : Unaccurate region is the square [ P ≥ 6 MPa , T ≥ 400 K ]

\*\* : Unaccurate region is the square [ P ≥ 40 MPa , T ≥ 350 K ]

جدول ۷- الف : ثابتهای معادله مرزی  $p=aT^n$  برای حداکثر خطای ۱ %

گاز معادله		H2	He	CH4	NH3	H2O	N2	C2H6	O2	CO2	n-C4H10
Id	a	5.7.+2	9.065.+2	7.613.-8	7.463.-5	1.244.-6	6.202.-7	1.926.-7	2.946.-3	1.939.-7	2.621.-5
	n	1.4224	1.3084	5.2151	3.6752	4.1729	5.1341	4.7096	3.4703	4.7389	3.6134
	con	$2 \leq P \leq 6$	$P \leq 2$		$P \leq 0.2$	$T \leq 1370$					
vdW	a	2.0.+6	2.0.+6	2.0.+6	3.77.-10	2.087.+1	1.0.+6	2.0.+6	2.0.+6	4.0.+6	1.0.+6
	n	0.0	0.0	0.0	5.9483	1.7849	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	con					$P \geq 5$					
CI	a	1.0.+7		3.34.-13		4.5.+6	6.0.+6	1.013.+5	8.0.+6	1.617.+2	2.074.-2
	n	0.0	ALL +	8.0290	ALL +	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5466	3.7131
	con	$T > 100$								$P \leq 3$	
RK	$\tilde{a}$	3.129.-1	1.191.+5	1.024.+2	8.68.-12	1.808.-1	6.0.+6	1.23.-12	1.902.-1	4.977.+5	1.0.+6
	n	2.9263	0.6662	1.9933	6.6771	2.4974	0.0	7.3491	3.3479	0.3640	0.0
	con	$P \leq 20$	$P \leq 10$	$T \leq 350$	$T \leq 375$			$P \leq 2$			
SRK	a	6.0.+7			9.33.-12	4.75.-15	4.0.+6	1.741.+0	2.281.-4	5.104.+2	3.0.+6
	n	0.0	ALL +	ALL +	6.6918	7.5535	0.0	2.5296	4.5265	1.5231	0.0
	con				$T \leq 375$	$P \leq 17.5$			$P \geq 1$	$P \geq 10$	

+2

The notation 5.7.+2 signifies  $5.7 \times 10$ Conditioning parameters (con) : temperature (T), K  
pressure (P), MPa

جدول ۷-ب ثابتهای معادله مرزی  $P=aT^n$  برای حداکثر خطای ۱٪

گاز / معادله	H2	He	CH4	NH3	H2O	N2	C2H6	O2	CO2	n-C4H10	
PR	a	6.413.+1	5.672.+0	2.154.+0	9.24.-15	2.290.-2	6.141.-1	2.625.-3	6.067.+2	1.750.-9	2.675.+2
	n	2.0411	2.2603	2.4377	7.9487	2.9024	2.7595	3.4115	1.5238	5.9317	1.2860
	con				$T \leq 350$	$4 \leq P \leq 25$ $T \leq 925$			$P \geq 2$		
SW	a	1.912.+3	1.728.+2	1.0.+6	5.27.-14	3.50.+6	2.0.+5	5.0.+5	1.0.+6	1.0.+6	1.0.+6
	n	1.5164	1.6678	0.0	7.6264	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	con	$P \leq 40$	$P \leq 5$								
PT	a	2.745.+2	2.0.+6	1.449.-2	1.48.-17	1.425.-6	2.245.+1	6.916.-4	1.641.+2	2.166.-8	3.352.-2
	n	2.0189	0.0	3.4066	9.1097	4.1522	2.4151	3.8047	2.0353	5.5028	2.9863
	con	$P \leq 80$ $T \leq 300$				$P \geq 4$ $T \leq 1370$	$P \leq 8$	$P \leq 40$		$T \leq 500$	
BWR	a	1.0.+5	8.435.+2	5.0.+5	1.337.-7	4.651.-3	3.475.+1	5.0.+5	8.082	1.340.+2	2.313.-7
	n	0.0	1.2617	0.0	5.0995	3.2211	2.3027	0.0	1.6457	1.8380	4.7675
	con		$P \leq 2$			$P \leq 50$ $T \leq 1073$					
BWRS	a	2.0.+6	1.430.+4	2.264.+1	1.803.-4	1.312.-7	8.147.+2	1.5.+7	1.0.+7	2.0.+7	see *
	n	0.0	0.8807	2.2910	3.7512	4.8285	1.7780	0.0	0.0	0.0	
	con			$P \leq 10$		$P \leq 35$	$P \leq 10$				

+1

The notation 6.413.+1 signifies  $6.413 \times 10$   
 Conditioning parameters (con) : temperature (T), K  
 pressure (P), MPa

\* : Unaccurate region is the square [  $P \geq 10$  ,  $T \geq 600$  ]

جدول ۸- الف : مرز دقت برای ناحیه اشباع (فشار KPa، دما K)

گاز	معادله	H2		He		CH4		NH3		H2O	
		5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%
Id	T	13.95	0.0	0.0	0.0	115.	95.	259.15	0.0	428.63	294.23
	P	7.2	0.0	0.0	0.0	132.5	19.8	246.51	0.0	550.0	2.5
vdW	T	13.95	13.95	4.7	4.5	170.	95.	259.15	0.0	468.22	294.23
	P	7.2	7.2	153.7	129.9	2381.	19.8	246.51	0.0	1400.0	2.5
CI	T	22.	0.0	0.0	0.0	150.	95.	323.15	251.15	643.04	609.9
	P	158.5	0.0	0.0	0.0	1041.	19.8	2032.6	173.93	21000.	14000.
RK	T	33.2	33.18	2.4	0.0	180.	165.	303.15	227.15	497.14	294.23
	P	1297.	1318.	8.34	0.0	3286.	1939.	1166.5	51.55	2500.	2.5
SRK	T	28.	13.95	4.8	4.4	180.	165.	323.15	231.15	537.14	448.06
	P	577.	7.2	167.	119.	3286.	1939.	2032.6	64.42	5000.	1000.
PR	T	32.	13.95	4.6	3.9	190.	180.	323.15	233.15	576.55	448.06
	P	257.9	7.2	141.6	73.53	4520.	3286.	2032.6	71.77	9000.	1000.
SW	T	33.2	13.95	4.6	0.0	190.	165.	323.15	231.15	548.21	448.06
	P	1297.	7.2	141.6	0.0	4520.	1939.	2032.6	64.42	10000.	1000.
PT	T	32.	28.	3.9	2.5	180.	175.	323.15	233.15	646.19	634.69
	P	1107.	577.	73.53	10.21	3286.	2781.	2032.6	71.77	22000.	19000.
BWR	T	24.	20.	5.2	0.0	105.	90.7	323.15	253.15	638.96	448.06
	P	257.9	90.1	227.5	0.0	56.5	11.7	2032.6	190.22	20000.	1000.
BWRS	T	13.95	13.95	2.2	0.0	190.6	190.6	313.15	237.15	523.55	448.06
	P	7.2	7.2	5.33	0.0	4600.2	4600.2	1554.3	88.54	4000.	1000.

جدول ۸- ب : مرزدقت برای ناحیه اشباع (فشار KPa، دما K)

کاز / اصالحه	Id	N2		C2H6		O2		CO2		n-C4H10	
		5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%
vdW	T	77.35	63.14	190.	150.	90.	70.	0.0	0.0	270.	230.
	P	101.33	12.553	134.7	9.672	99.43	6.23	0.0	0.0	91.55	14.11
C1	T	95.	70.	230.	170.	100.	80.	0.0	0.0	300.	230.
	P	541.1	38.58	700.4	42.9	543.39	30.06	0.0	0.0	591.79	14.11
RF	T	95.	70.	210.	170.	120.	90.	280.	235.	350.	290.
	P	541.1	38.58	334.	42.9	1021.5	99.43	4160.	1075.	945.73	187.65
SPK	T	126.2	120.	280.	200.	154.6	120.	275.	0.0	410.	400.
	P	3394.4	2513.5	2806.	217.4	5046.	1021.5	3659.	0.0	2954.	2492.
PR	T	125.	100.	290.	290.	150	130.	300.	290.	390.	340.
	P	3207.9	779.	3514.	3514.	4219.	1747.8	6710.	5315.	2090.	753.54
SW	T	126.1	125.	290.	270.	150.	140.	304.2	300.	420.	410.
	P	3400.	3207.9	3514.	2210.	4219.	2786.6	7376.5	6710.	3456.	2954.
PT	T	125.	125.	305.4	305.4	154.6	154.6	300.	290.	420.	420.
	P	3207.9	3207.9	4883.9	4883.9	5046.	5046.	6710.	5315.	3486.	3486.
BWR	T	110.	70.	200.	160.	130.	80.	290.	275.	370.	330.
	P	1467.3	38.58	217.4	21.46	1747.8	30.06	5315.	3659.	1435.	591.79
BWRS	T	126.2	126.2	305.4	305.4	154.6	154.6	304.2	304.2	425.2	425.2
	P	3394.4	3394.4	4883.9	4883.9	5046.	5046.	7376.5	7376.5	3799.7	3799.7

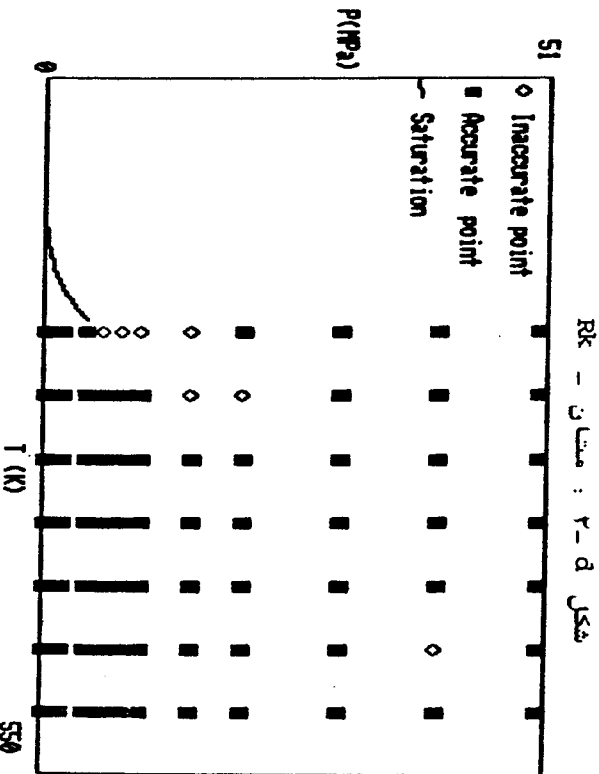
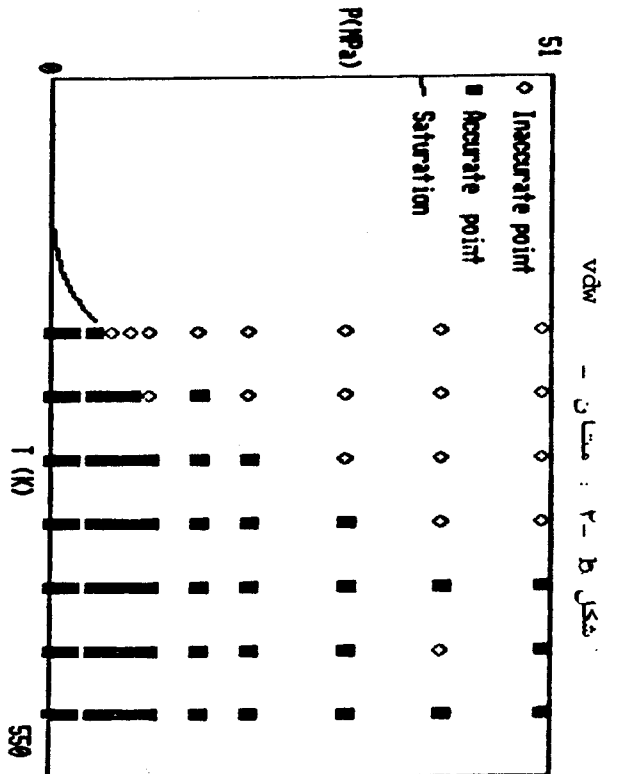
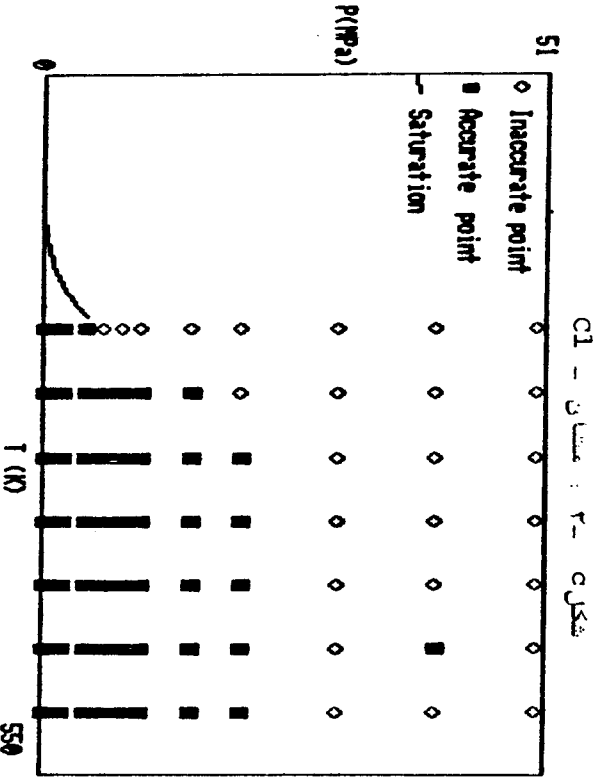
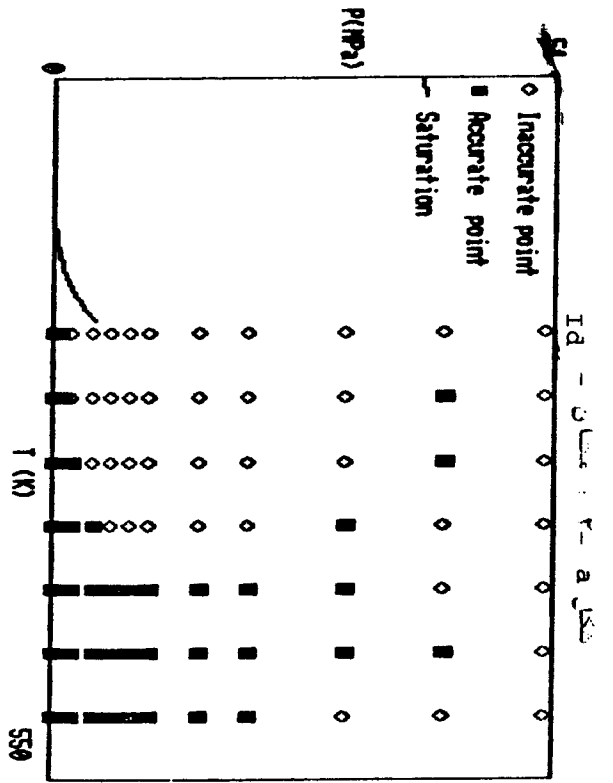
جدول ۹. میانگین حداکثر مرز دقت کاهشده برای ناحیه اشباع

معادله \		خطا	
		5%	1%
Id	Tr	0.48	0.28
	Pr	0.018	0.0015
vdW	Tr	0.69	0.44
	Pr	0.226	0.061
Cl	Tr	0.71	0.52
	Pr	0.283	0.089
RK	Tr	0.87	0.62
	Pr	0.582	0.307
SRK	Tr	0.91	0.66
	Pr	0.608	0.235

معادله \		خطا	
		5%	1%
PR	Tr	0.95	0.69
	Pr	0.696	0.331
SW	Tr	0.96	0.73
	Pr	0.836	0.412
PT	Tr	0.96	0.87
	Pr	0.851	0.655
BWR	Tr	0.83	0.57
	Pr	0.449	0.081
BWRS	Tr	0.84	0.77
	Pr	0.635	0.606

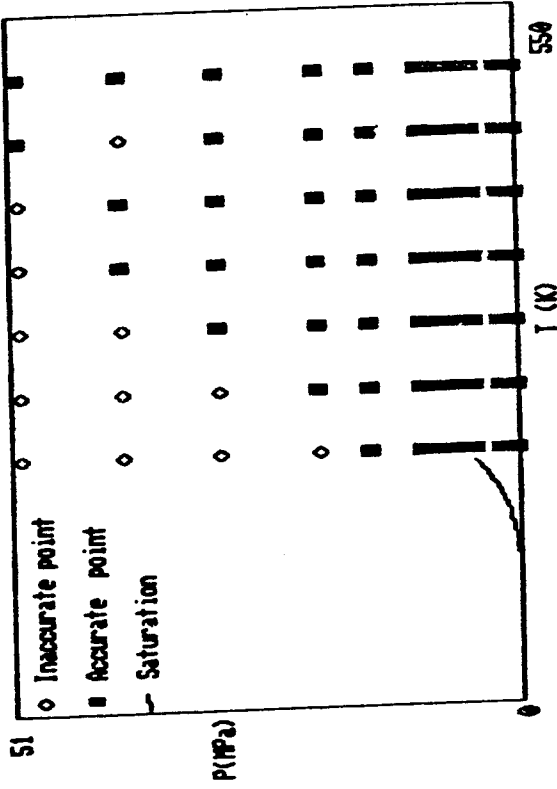
جدول ۱۰. میانگین خطای مطلق (AAD) گازهای بررسی شده.

گاز \ معادله	H2	He	CH4	NH3	H2O	N2	C2H6	O2	CO2	n-C4H10	میانگین
Id	14.49	14.42	16.76	5.28	8.46	12.21	16.21	13.91	10.43	23.88	13.61
vdW	17.22	4.04	5.10	2.37	5.53	3.66	7.17	2.90	3.94	17.94	7.02
Cl	7.05	10.29	6.68	0.71	3.62	15.27	49.36	1.75	4.04	14.98	11.38
RK	3.70	19.60	1.46	1.58	2.64	1.17	1.70	0.75	2.12	4.57	3.38
SRK	2.05	2.71	1.42	1.42	2.56	1.51	1.48	1.97	1.74	4.89	2.18
PR	7.83	3.07	2.19	1.06	1.95	1.87	2.01	1.39	0.90	2.00	2.43
SW	2.75	4.04	4.97	1.12	3.95	5.27	5.68	3.53	6.03	4.48	4.18
PT	2.07	7.80	5.90	0.95	1.79	1.16	1.00	0.66	0.70	2.43	2.45
BWR	7.19	10.20	27.59	0.91	1.77	1.36	12.94	1.52	1.32	4.15	6.90
BWRS	7.38	11.18	2.51	1.46	2.25	10.12	6.98	3.58	0.77	1.43	4.77

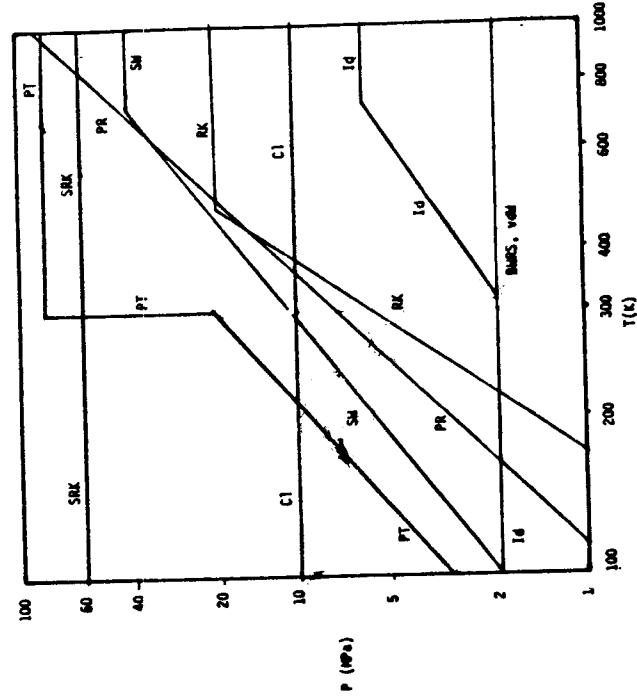
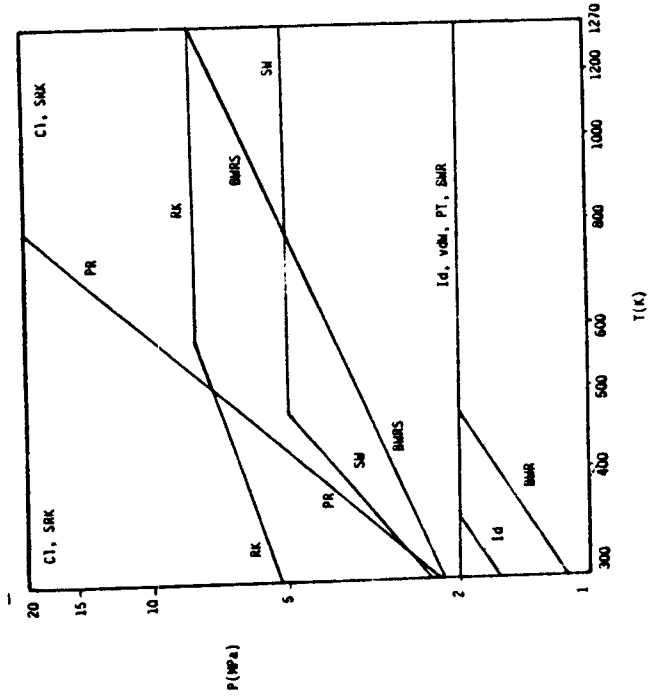
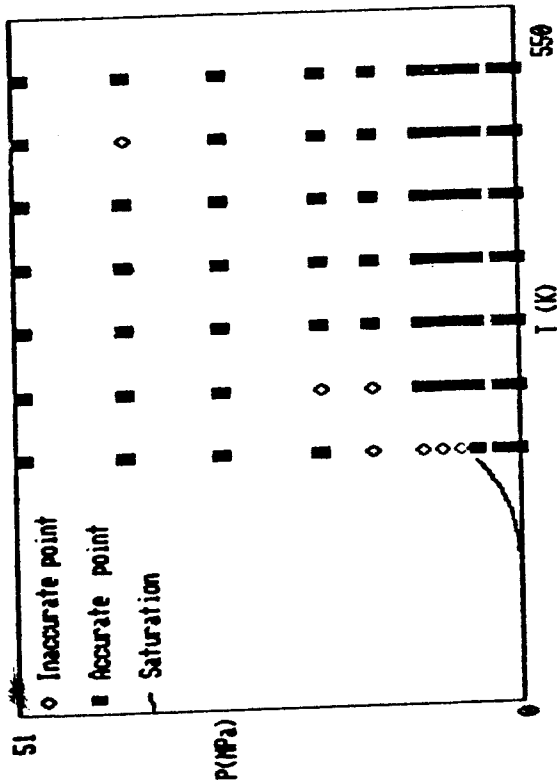




شکل f - ۲ - مشان : PR

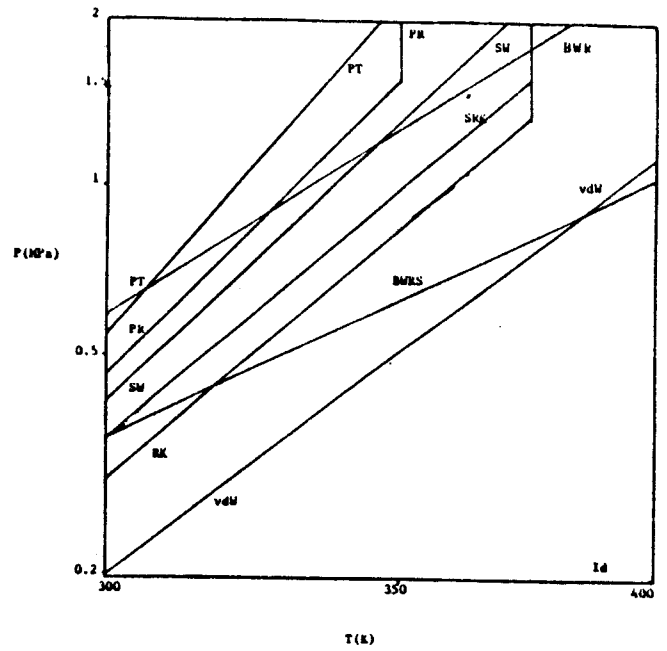
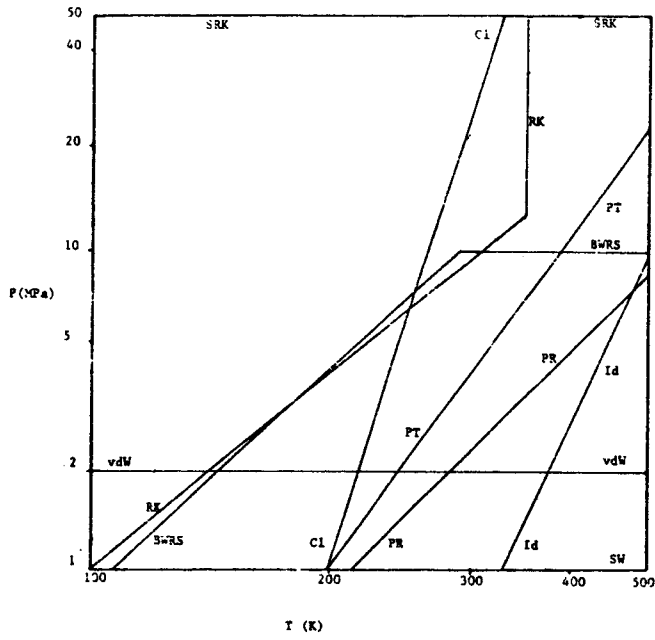


شکل e - ۲ - مشان : SRK



نمودار معادله های مرزی (با ۱٪ خطا) برای He

نمودار معادله های مرزی (با ۱٪ خطا) برای H<sub>2</sub>

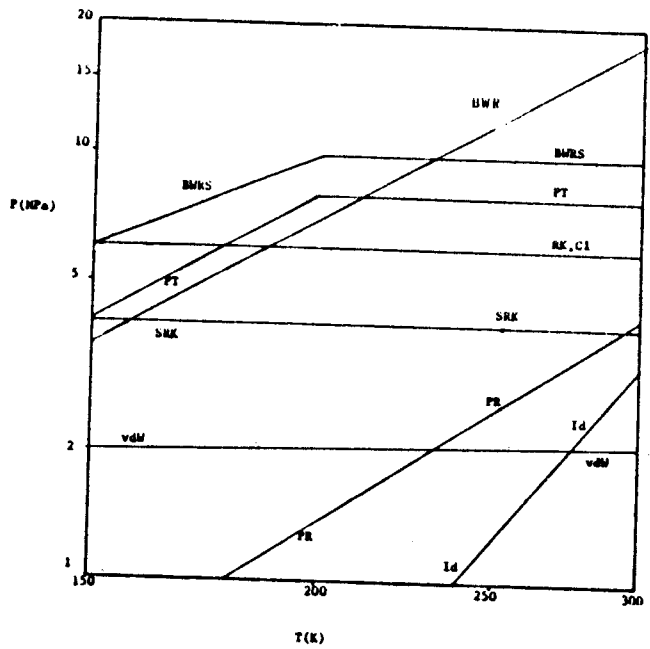
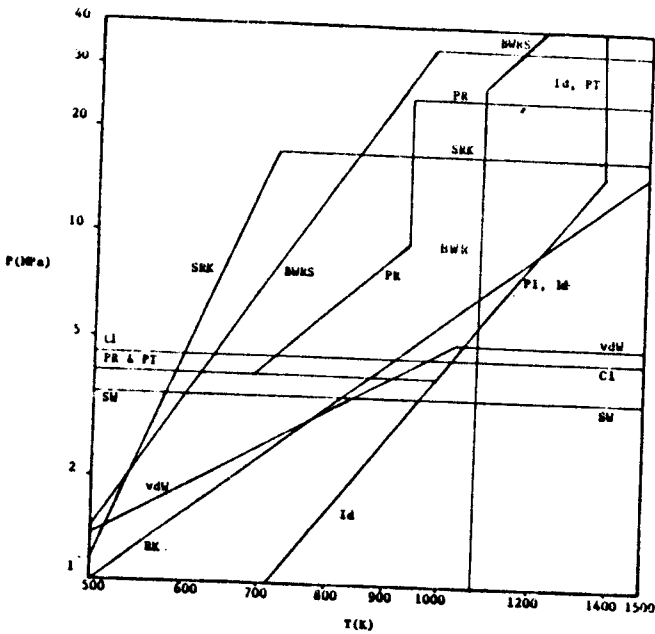


نمودار معادله های مرزی (با ۱٪ خطا) برای  $CH_4$

شکل ۳-۲

نمودار معادله های مرزی (با ۱٪ خطا) برای  $NH_3$

شکل ۳-۴

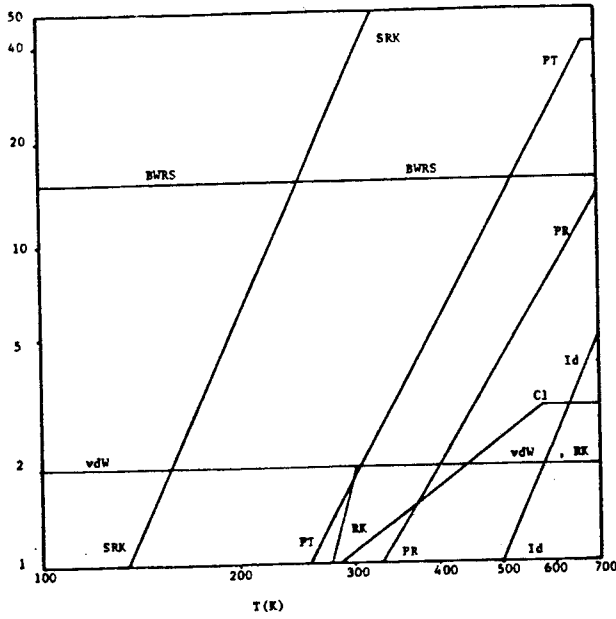


نمودار معادله های مرزی (با ۱٪ خطا) برای  $H_2O$

شکل ۳-۵

نمودار معادله های مرزی (با ۱٪ خطا) برای  $N_2$

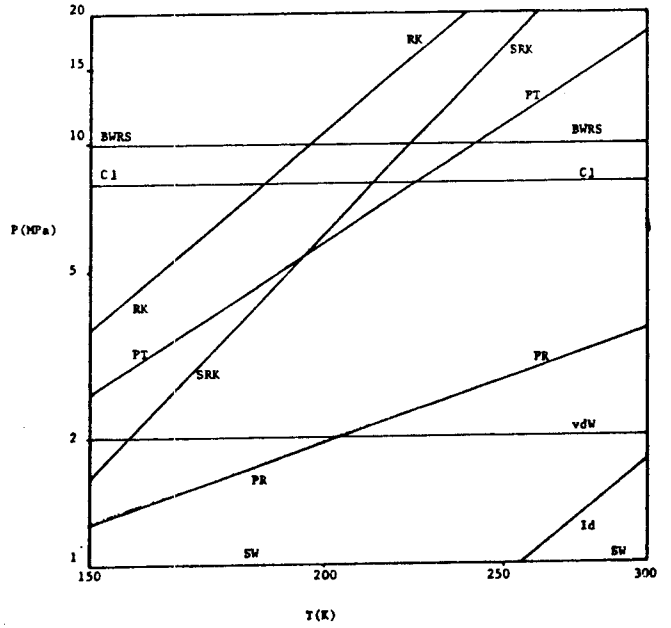
شکل ۳-۶



نمودار معادله‌های مرزی (با ۱٪ خطا) برای

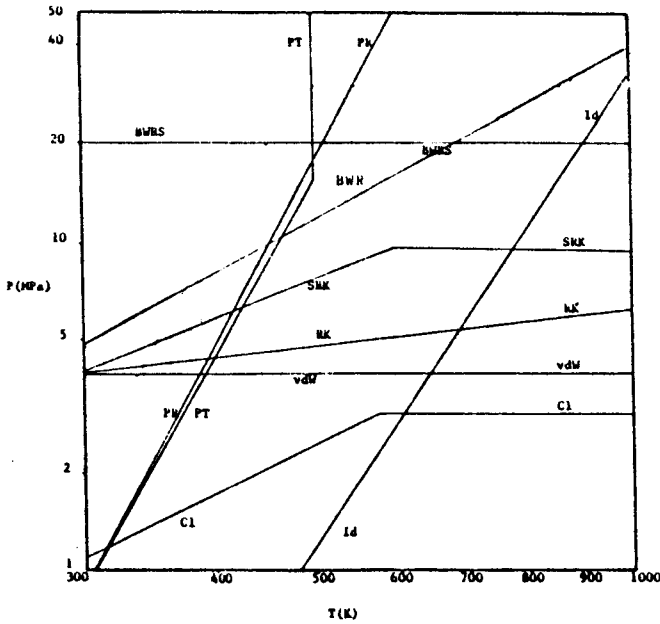


شکل ۳-۹



نمودار معادله‌های مرزی (با ۱٪ خطا) برای  $O_2$

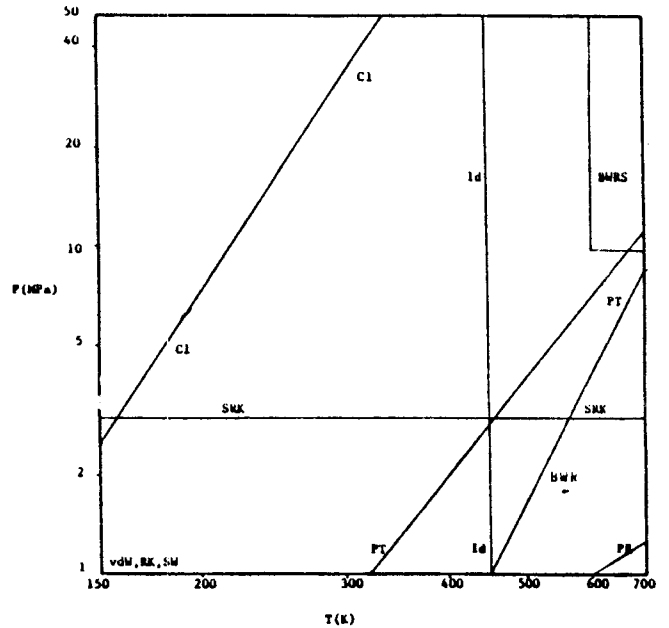
شکل ۳-۱۰



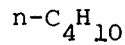
نمودار معادله‌های مرزی (با ۱٪ خطا) برای



شکل ۳-۱۱



نمودار معادله‌های مرزی (با ۱٪ خطا) برای



شکل ۳-۱۲

## فهرست منابع

- 1- Benedict ,M.,G.B. Webb and L.C.J Rubin , Chem . Phys., 8, 334 (1940)
- 2- Cooper , H,W. and J.C Goldfrank, Hydrocarbon processing, 46,141 (1967)
- 3- Goodwin ,R.D., NBS Tech. Note 653 and 654 (1974)
- 4- Goodwin ,R,D,, NBSIR 79 ,1621(1979)
- 5- Goodwin ,R.D., H.M. Roder and G.C. stray,NBS Tech. Note 684(1976)
- 6- Jacobson, R.T. and R.B. Stewart, J. phys. and chem . Ref . Data ,2,757 (1973)
- 7- Keenan, J.G., F.G Keyes , P.G. Hill and J.C. Moore, Steam Tables, New York, John Wiley and Sons (1969)
- 8- McCarty ,R.D., NBS Tech. Note 631 (1972)
- 9-McCarty,R.D., Hord and H.M. Roder, NBC Monogr. 168 (1981)
- 10- McFee, Z.B., K.H. Muller and J. Lielmezs, Thermochimica Acta,54,9(1982)
- 11- NBS Circular No. 142
- 12- Patel, N.C. and A.S. Teja, Chem. Eng. Sci., 37, 463(1982)
- 13- Peng, D.Y. and D.B. Robinson,Ind. Eng. Chem. Fundam.,15,59(1976)
- 14- Redlich, O. and J.N.S. Kwong,Chem. Rev., 44,233(1949)
- 15- Reid, R.C., J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New york,3rd ed. (1977)
- 16- Schmidt, G. and H. Wenzel, Chem. Eng. Sci., 35, 1503(1980)
- 17- Soave, G., Chem. Eng. Sci., 27,1197 (1972)
- 18- Starling, K.E., Fluid Thermodynamics Properties of Light Petroleum Systems, Gulf Pub., Huston (1973).
- 19- Tseiderberg, Popov, et al, Atomizadt, Moscow (1969).
- 20- Vukalowich and Altunin , Atomizadt Moscow(1965)
- 21- Weber, L,A., J. Res. NBS,74A 93 (1970)