

مطالعه برخی ویژگی‌های تعادلی و غیر تعادلی آدیپات‌های مایع با استفاده از الگوهای ترمودینامیکی

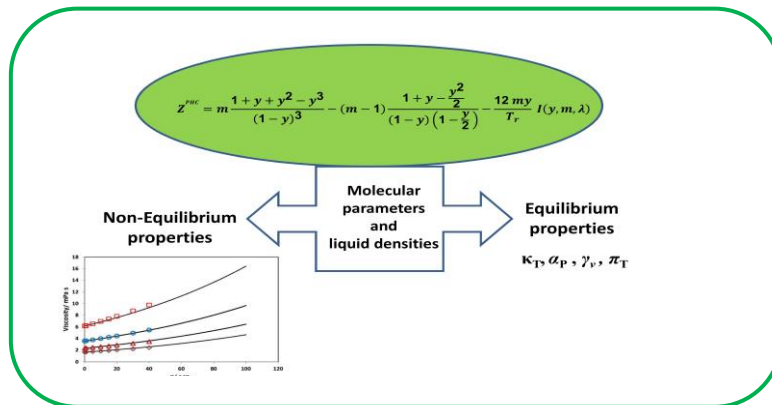
سید مصطفی حسینی*

بخش شیمی، دانشکده ی علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس

تاریخ دریافت: ۱۲ بهمن ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۸ اردیبهشت ۱۴۰۲

چکیده: مطالعه ویژگی‌های ترموفیزیکی تعادلی و غیرتعادلی آدیپات‌ها به دلیل کاربرد و ویژگی‌های منحصر به فردشان در صنایع و علوم اهمیت بسیاری دارد. در این پژوهش به پیش بینی ویژگی‌های ترموفیزیکی برخی آدیپات‌ها با استفاده از معادله حالت زنجیری کره سخت اختلال یافته توسط ترم جاذبه یوکاوا پرداخته شده است. معادله حالت به‌کار رفته با ۸۷۳ داده تجربی در محدوده دمایی ۲۹۳/۱۵ تا ۴۰۳/۱۵ کلوین و فشار ۰/۱ تا ۱۴۰ مگاپاسکال برای مقدارهای در دسترس در منابع ارزیابی شده است و میانگین مطلق انحراف نسبی (AAD) چگالی و ضریب تراکم‌پذیری هم‌دم‌به ترتیب ۰/۲۱ و ۸/۵۸ درصد محاسبه شده است. همچنین، ضریب‌های ترمودینامیکی از قبیل ضریب انبساط حرارتی، ضریب فشار حرارتی و فشار داخلی هم‌دم‌ها برای ۳۶۶ داده از آدیپات‌های خالص در محدوده دمایی ۲۹۳/۱۵ تا ۴۰۳/۱۵ کلوین و فشار ۰/۱ تا ۱۴۰ مگاپاسکال پیش بینی شدند، مقدار AAD ویژگی‌های گفته شده بترتیب ۱۴/۲۲، ۱۴/۶۰ و ۱۶/۳۴ درصد به‌دست آمدند. گرانشی آدیپات‌های خالص نیز با استفاده از الگوی کره سخت ناهموار زنجیری با ۱۱۴۷ داده تجربی بررسی شد که AAD گرانشی الگوی پیشنهادی از داده های تجربی در محدوده دمایی ۲۸۳/۱۵ تا ۳۷۳/۱۵ و محدوده فشار ۰/۱ تا ۶۵ مگاپاسکال، ۲/۳۹ درصد به‌دست آمد.

کلید واژه: آدیپات، ترموفیزیک، معادله حالت، گرانشی



بخار کم و در دسترس بودن اشاره کرد، البته از لحاظ تجاری، تأمین این ترکیب‌ها با هزینه نسبتاً کم صورت می‌پذیرد که عامل‌هایی چون در دسترس بودن و تأمین با هزینه کم، توجیه اقتصادی مناسبی در نظر مهندسين خواهد بود [۵-۱]. بدیهی است که کاربرد این ترکیب‌ها در صنعت مستلزم آگاهی از ویژگی‌های ترموفیزیکی مانند گرانشی و چگالی و ویژگی‌های مشتق شده از آنهاست. متأسفانه در حال حاضر ویژگی‌های ترموفیزیکی و داده‌های تجربی قابل اطمینان در منابع برای این سیال‌ها به‌صورت خیلی محدود در دسترس است به همین دلیل توسعه روش‌های پیش‌بینی کننده این ویژگی‌ها از جایگاه خاصی برخوردار است.

۱- مقدمه

دی استرهای آدیپیک اسید که به آدیپات‌ها معروفند به عنوان حلال سبز در دامنه وسیعی از کاربردها در صنایع شیمیایی استفاده می‌شوند، آدیپات‌ها می‌توانند به عنوان حلال‌های جدید جایگزین حلال‌های آلی با فرآریت و سمیت زیاد باشند. آدیپات به عنوان حلال نرم‌کننده‌ها، روان‌کننده‌ها، مایع‌های هیدرولیک دنده و روغن موتور خودرو، افزودنی‌های سوخت در صنعت کاربرد دارند. ازجمله ویژگی‌های بی‌نظیر این ترکیب‌ها در صنایع شیمیایی و کاربرد صنعتی می‌توان به سمیت کم، پایداری عالی، فشار

شامل ε و σ و m می‌باشند که به ترتیب بیانگر انرژی برهم-کنش بین هر واحد زنجیر سخت، قطر کره‌های سخت و تعداد کره‌های سخت در هر واحد زنجیر سخت هستند. در اینجا T_r و y به ترتیب بیانگر دمای کاهش یافته و کسر انباشتگی سیال زنجیر سخت می‌باشند که برحسب سنجه‌های مولکولی معادله حالت (ε و σ و m) به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$T_r = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$y = \frac{m \pi \rho}{6 \sigma^3} \quad (3)$$

در معادله (۱)، I یک ماهیت انتگرالی دارد که جزئیات حل آن به ازای λ معادل $1/8$ و همچنین، جزئیات بیشتر از نظریه معادله (۱) این معادله حالت، در فایل "اطلاعات تکمیلی" ارائه شده‌اند. معادله حالت مورد مطالعه دارای سنجه‌های مولکولی ε ، σ و m می‌باشد. برای بهینه‌سازی سنجه‌های معادله حالت PHC از داده‌های تجربی چگالی به همراه ضریب تراکم‌پذیری همدمای حاصل از معادله تیت استفاده شده است. همچنین برای اعتبارسنجی محاسبات، از روش متداول میانگین مطلق انحراف نسبی استفاده می‌شود. انحراف نسبی مطلق میانگین، به‌طور کلی میانگین‌گیری از مقدارهای قدرمطلق گرفته انحراف ساده می‌باشد که بیشتر برای سنجش درستی و اعتبار نتایج به‌کار می‌رود:

$$100 \times \frac{\text{تجربی} - \text{محاسباتی}}{\text{تجربی}} = \text{انحراف ساده} \quad (4)$$

میزان انحراف ساده بیانگر میزان اختلاف مقدارهای تجربی و محاسباتی می‌باشد؛ که هر چقدر این اختلاف کمتر باشد نتایج قابل استنادتر می‌باشد.

$$AAD = \sum_{i=1}^{NP} \left| \frac{Cal - Exp}{Exp} \right| \times \frac{100}{NP} \quad (5)$$

منظور از Cal مقدار محاسبه‌شده ویژگی مورد نظر حاصل از معادله حالت و منظور از Exp مقدار تجربی ویژگی مورد مطالعه می‌باشد (داده‌های تجربی را می‌توان از مقاله‌های معتبر استخراج کرد) و NP تعداد کل داده‌ها می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

در پژوهش حاضر، سنجه‌های برآزش معادله حالت در واقع همان سنجه‌های مولکولی (ε ، σ و m) هستند که برآزش آنها صرفاً تا محدوده فشار ۲۵ مگاپاسکال صورت پذیرفته است، همچنین برای تعیین سنجه‌های مولکولی معادله حالت، از داده‌های چگالی تجربی [۱۲-۱۷] و ضریب تراکم‌پذیری همدمای محاسبه‌شده از معادله تیت

تاکنون بررسی‌های بسیار محدودی بر روی روش‌های پیش‌بینی ویژگی‌های ترموفیزیکی آدیپات‌های مایع صورت گرفته است. اولینو و همکاران [۶] در سال ۲۰۱۵، یک الگوی همبستگی با قابلیت‌های پیش‌بینی را بر اساس الگوی کره سخت ناهموار برای دی‌الکیل آدیپات‌ها ارائه کردند. این طرح بر مبنای یک روش نیمه تجربی است که با استفاده از الگوی کره سخت ناهموار اصلاح‌شده گرانیوی را برای دی‌متیل آدیپات، DMA، دی‌پروپیل آدیپات، DPA و دی‌بوتیل آدیپات، DBA پیش‌بینی می‌کند که این الگوی کره سخت ناهموار قبلاً توسط آسپیل و همکاران [۷-۹] برای ویژگی‌های انتقالی آلکان‌های نرمال و بعدها برای ترکیب‌های آروماتیک توسعه داده شده بود.

در این مقاله از یک معادله حالت تحلیلی برای پیش‌بینی ویژگی‌های ترموفیزیکی آدیپات‌های مایع از قبیل چگالی، ضریب تراکم‌پذیری همدمای، ضریب انبساط حرارتی، ضریب فشار حرارتی، فشار داخلی همدمای، و گرانیوی بهره گرفته می‌شود. همچنین، در این مقاله جهت بررسی بیشتر دقت محاسبات، نتایج به‌دست آمده از الگوی پیشنهادی برای چگالی با چگالی محاسبه‌شده از معادله حالت دورن-پراز نیتز-کارناهان-استارلینگ [۱۰] (CS-DP) مقایسه می‌شوند. علاوه بر این، نتایج گرانیوی به‌دست آمده از الگوی پیشنهادی در این پژوهش با الگوی اولینو و همکاران [۶] مقایسه می‌شود.

گفتنی است آدیپات‌های مایع مورد مطالعه در این پژوهش شامل دی‌متیل آدیپات (DMA)، دی‌اتیل آدیپات (DEA)، دی‌پروپیل آدیپات (DPA)، دی‌بوتیل آدیپات (DBA)، دی‌ایزوپروپیل آدیپات (DIA) و بیس(۲-اتیل هگزیل) آدیپات (bis2EH) می‌باشند.

۲- معادله حالت زنجیر سخت اختلال‌یافته با ترم جاذبه یوکاوا

به‌طور کلی معادله حالت زنجیر سخت اختلال‌یافته با ترم جاذبه یوکاوا بر حسب ضریب تراکم‌پذیری به صورت زیر بیان می‌شود [۱۱]:

$$Z^{PHC} = \frac{P}{\rho K_B T} = m \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^2} - (m-1) \frac{1+y-\frac{y^4}{4}}{(1-y)(1-\frac{y}{4})} - \frac{12 my}{T_r} I(y, m, \lambda) \quad (1)$$

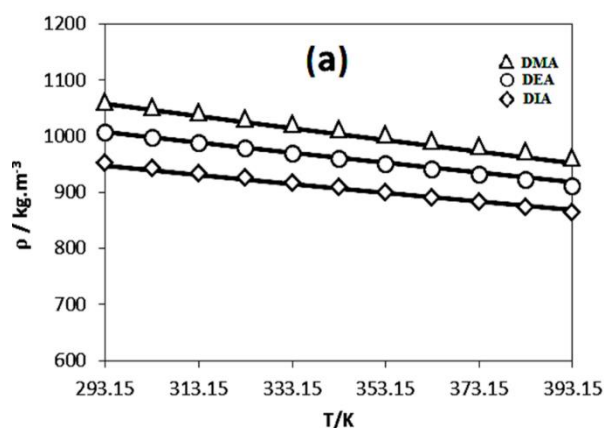
که P فشار، $k_B T$ انرژی حرارتی هر واحد زنجیری، Z^{PHC} ضریب تراکم‌پذیری سامانه مرجع زنجیر سخت را نشان می‌دهد که به‌واسطه Z^{pert} ، جاذبه با برد بلند یوکاوا مختل شده است. λ در معادله بالا بیانگر طول انتهایی شاخه جاذبه پتانسیل یوکاوا می‌باشد که می‌تواند طبق نظریه معادله حالت مورد مطالعه، در محدوده ۱ تا ۲ نانومتر تغییر کند. همچنین سنجه‌های مولکولی معادله حالت مورد مطالعه

به کاررفته برای استخراج مقدارهای تجربی در هر ردیف آورده شده است.

در ادامه برای نمایش تطابق مطلوب، داده‌های محاسبه شده از معادله حالت PHC نسبت به داده‌های تجربی، از نمایش نموداری بهره گرفته شده است. در شکل ۱ نمودار چگالی برحسب دما برای ۳ آدیپات خالص در فشار اتمسفری رسم شده است. در این شکل، خطوط بیانگر چگالی محاسبه شده از معادله حالت PHC می‌باشد و نشانگرها داده‌های چگالی تجربی است که از مقاله‌ها استخراج شده است [۱۶-۱۲]. همچنین در این تحقیق، جهت سنجش بیشتر میزان دقت معادله حالت PHC، چگالی آدیپات‌های مایع به دست آمده از معادله حالت PHC با نتایج به دست آمده از معادله حالت [۱۰] CS-DP مقایسه شده است. نتایج به دست آمده در جدول ۳ بصورت AAD از داده‌های تجربی گزارش شده است [۱۶-۱۲].

جدول ۲. چگالی‌های محاسبه شده آدیپات‌ها با استفاده از معادله حالت PHC نسبت به داده‌های تجربی

Adipate	ΔP (MPa)	ΔT (K)	تعداد نقاط	AAD (%)	مرجع
DMA	۰/۱۴-۰/۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۱۷۶	۲۸/۰	[۱۲]
	۰/۲۰-۰/۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۳۶	۲۵/۰	[۱۳]
DEA	۰/۱۴-۰/۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۱۸۰	۴۱/۰	[۱۴]
	۰/۲۰-۰/۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۴۰	۵۰/۰	[۱۵]
DPA	۰/۱۴-۰/۱	۲۹۳/۳۶۳-۱۵/۱۵	۱۱۹	۱۴/۰	[۱۶]
DIA	۰/۱۴-۰/۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۱۸۰	۲۱/۰	[۱۲]
DBA	۰/۶۸-۰/۱	۲۹۳/۳۷۳-۱۵/۱۵	۶۷	۰/۱۶	[۱۶]
Bis2EH	۰/۶۸-۰/۱	۲۹۳/۳۷۳-۱۵/۱۵	۶۶	۲۶/۰	[۱۶]
	۰/۱	۲۸۸/۳۶۷-۱۷/۶۵	۹	۸۰/۰	[۱۷]
بمطور کلی			۸۷۳	۲۱/۰	



شکل ۱. نمودار چگالی برحسب دما برای سه آدیپات DMA و DEA و DIA در شرایط محیطی. نشانگرها مقدارهای تجربی و خطوط تیره بیانگر مقدارهای به دست آمده از معادله حالت PHC می‌باشند.

[۱۲, ۱۴ و ۱۶] استفاده شده است. مقدار سنجه‌های بهینه شده معادله حالت PHC در جدول ۱ گزارش شده‌اند که در آنجا m بیانگر تعداد کره‌های سخت در هر واحد (بخش) از سیال شبه زنجیری و σ قطر کره‌های سخت می‌باشد. نظم خاصی در محاسبه‌های برازش سنجه‌های مولکولی دیده می‌شود که این نظم با تحلیل داده‌های جدول ۱ قابل مشاهده است. به‌طور کلی می‌توان گفت هرچه طول استخلاف آلکیلی یک آدیپات بیشتر باشد، مقدار سنجه‌های مولکولی ϵ و σ هم نسبت به آدیپات‌های دیگر با استخلاف آلکیلی کوتاه‌تر، بیشتر می‌باشد.

جدول ۱. مقدار سنجه‌های بهینه شده معادله حالت PHC برای آدیپات‌های مورد مطالعه

آدیپات	M_w (g/mol)	ϵ/k_B (K)	σ (nm)	m
DMA	۹۱۲/۱۷۱	۶۵/۵۷۳	۰/۵۶۹۸۲	۱/۵۵۶۴
DEA	۵۴۸/۲۰۲	۳۲/۷۱۹	۰/۶۸۴۳۳	۱/۱۸۳۱
DPA	۳۰۴/۲۳۰	۷۲/۷۳۷	۰/۷۰۵۹۱	۱/۲۷۵۵
DIA	۳۵۴/۲۵۸	۲۰/۷۵۳	۰/۷۴۰۵۶	۱/۲۸۵۴
DBA	۳۵۸/۲۵۸	۵/۷۸۲	۰/۷۴۱۷۷	۱/۲۷۲
Bis2EH	۵۴۷/۳۷۰	۳۲/۹۶۳	۰/۸۵۹۵۶	۱/۲۸۶۲

فرمول کلی ضریب تراکم پذیری همدم، ضریب انبساط حرارتی، ضریب فشار حرارتی و فشار درونی به ترتیب به شرح زیر هستند:

$$\kappa_T = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (۶)$$

$$\alpha_P = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (۷)$$

$$\gamma_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \quad (۸)$$

$$P_{int} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \quad (۹)$$

بعد از تعیین سنجه‌های مولکولی معادله حالت PHC، مقدار چگالی برای هر آدیپات در محدوده وسیعی از دما و فشار محاسبه شده است. نتایج محاسبات به‌صورت AAD از مقدارهای چگالی محاسبه شده از معادله حالت PHC از داده‌های تجربی [۱۶-۱۲]، در جدول ۲ گزارش شده‌اند. در نهایت مشاهده‌ها نشان می‌دهد که AAD کل برای ۸۷۳ داده از آدیپات متفاوت، ۰/۲۱ درصد محاسبه شده است و این مقدار AAD نشان می‌دهد که مقدار محاسباتی همخوانی مطلوبی با مقدار تجربی دارد. گفتنی است که هر ردیف مربوط به محاسبات یک مرجع داده تجربی برای هر آدیپات به‌صورت مجزا می‌باشد. گاهی برای برخی آدیپات‌های یکسان، محاسبات از دو مرجع متفاوت انجام شده که مرجع

جدول ۳. مقایسه AAD چگالی آدیپات های خالص با استفاده از معادله حالت PHC با معادله حالت CS-DP [۱۰] نسبت به داده های تجربی

Adipate	ΔP (MPa)	ΔT (K)	تعداد نقاط	AAD (%) PHC EoS	AAD (%) CS-DP EoS [۱۸]	مرجع
DMA	۰/۱۴۰۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۱۷۶	۲۸/۰	۴۵/۴	[۱۲]
	۰/۲۰۰۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۳۶	۲۵/۰	۲۰/۸	[۱۳]
DEA	۰/۱۴۰۱	۲۹۳/۴۰۳-۱۵/۱۵	۱۸۰	۴۱/۰	۲۷/۳	[۱۴]
	۰/۲۰۰۱	۳۷۳/۱۵۰-۳۰۳/۱۵	۴۰	۵۰/۰	۷۶/۶	[۱۵]
DPA	۰/۶۵۰۱	۲۹۳/۳۶۳-۱۵/۱۵	۱۱۹	۱۴/۰	۴۸/۳	[۱۶]
DBA	۰/۶۸۰۱	۲۹۳/۳۷۳-۱۵/۱۵	۶۷	۱۶/۰	۱۶/۱	[۱۶]
بمطور کلی			۶۱۸	۲۱/۰	۵۵/۴	

سخت‌کره هموار نیز هست. با این حال به دلیل ساختارهای بلند زنجیره‌ای که در سیالات مورد نظر ظاهر می‌شود. بهتر است عبارت مربوط با الگوی سخت‌کره هموار با الگوی زنجیری سخت‌کره هموار جایگزین شود. بنابراین پیش بینی ویژگی‌های سیالات، نیاز به روش پیچیده‌تری از نظریه زنجیر سخت اختلال‌یافته دارد. بنابراین الگوی زنجیری سخت‌کره ناهموار برای گرانشی می‌تواند به‌صورت زیر بیان شود [۲۳ و ۲۴]:

$$\eta_{RHSC}^* = C_{\eta} \eta_{SHSC-MET}^* \quad (11)$$

$$\eta_{RHSC}^* = \frac{\sigma^2}{F_{\eta} \sqrt{N_A^{-1} M_w \epsilon}} \eta_{SHSC-MET}^* \quad (12)$$

که k_B ثابت بولتزمن (J/K)، M_w وزن مولکولی ($g \text{ mol}^{-1}$)، N_A عدد آووگادرو (mol^{-1})، η گرانشی دینامیکی (Pa s) می‌باشد. σ سنجه مولکولی ϵ و σ که در معادله (۱۰) ظاهر می‌شوند به ترتیب قطر کره سخت (بر حسب آنگسترم) و انرژی پراکندگی (بر حسب ژول) می‌باشد که مقدارهای آنها از معادله حالت PHC گرفته شده است (جدول ۱). در معادله (۱۰)، گرانشی سیالات زنجیر کره سخت با سطوح هموار ($\eta_{SHSC-MET}^*$)، ارتباط نزدیکی با تراکم‌پذیری سیالات زنجیری کره سخت دارد که از نظریه انسکوگ [۲۰ و ۲۵] گرفته شده است:

$$\eta_{SHSC}^* = \frac{\tau_y}{m} \left[\left(\frac{1}{Z^{HSC-1}} + \lambda/0 + \gamma \epsilon / 10 (Z^{HSC} - 1) \right) \right] \quad (13)$$

که Z^{HSC} فاکتور تراکم‌پذیری سیالات زنجیری کره سخت می‌باشد که از نظریه چپو [۲۶] استخراج شده است:

$$Z^{HSC} = 1 + m^2 b \rho g(\sigma^+) - (m-1) \rho \left(\frac{\partial \ln g(\sigma^+)}{\partial \rho} \right) \quad (14)$$

که $g(\sigma^+)$ تابع توزیع شعاعی جفتی را نشان می‌دهد [۲۷]:

با بررسی نتایج حاصل از محاسبات در می‌یابیم که مقدار AAD با استفاده از معادله حالت PHC برای ۶۱۸ داده در محدوده دما ۲۹۳/۱۵ تا ۴۰۳/۱۵ کلوین و محدوده فشار ۰/۱ تا ۱۴۰ مگاپاسکال، ۰/۲۱ درصد محاسبه شده است. مقدار AAD برای همین تعداد داده بدون تغییر محدوده دما و فشار برای هر آدیپات، با استفاده از معادله حالت کره سخت اختلال یافته CS-DP، ۴/۵۵ درصد پیش‌بینی شده است، با انجام این مقایسه برتری و ارجحیت معادله حالت PHC نسبت به معادله حالت کره سخت CS-DP در محاسبه چگالی آدیپات‌ها کاملاً مشهود است.

نتایج محاسبات معادله حالت بر روی ضرایب ترمودینامیکی از قبیل ضریب تراکم‌پذیری همدم، ضریب انبساط حرارتی، ضریب فشار حرارتی و فشار درونی برای آدیپات‌های مورد مطالعه با داده های به‌دست آمده از معادله تیت [۱۲، ۱۴ و ۱۶] مقایسه شده‌اند که به‌صورت AAD در جدول‌های ۱-ب تا ۴-ب فایل "اطلاعات تکمیلی" گزارش شده‌اند. همان‌گونه که داده‌های این جدول‌ها نشان می‌دهند، معادله حالت به‌کار رفته توسط ۸۷۳ داده در محدوده دمای ۲۹۳/۱۵ تا ۴۰۳/۱۵ کلوین و فشار ۰/۱ تا ۱۴۰ مگاپاسکال، توانسته ضریب تراکم‌پذیری همدم را با AAD معادل ۸/۵۸ درصد محاسبه کند. همچنین، معادله حالت به-کار رفته توانسته دیگر ضریب‌های ترمودینامیکی مانند ضریب انبساط حرارتی، ضریب فشار حرارتی و فشار داخلی همدم را برای ۳۶۶ داده از آدیپات‌های خالص در محدوده دمایی ۲۹۳/۱۵ تا ۴۰۳/۱۵ کلوین و فشار ۰/۱ تا ۱۴۰ مگاپاسکال به ترتیب با AAD، معادل ۱۴/۲۲، ۱۴/۶۰ و ۱۶/۳۴ درصد پیش‌بینی کند.

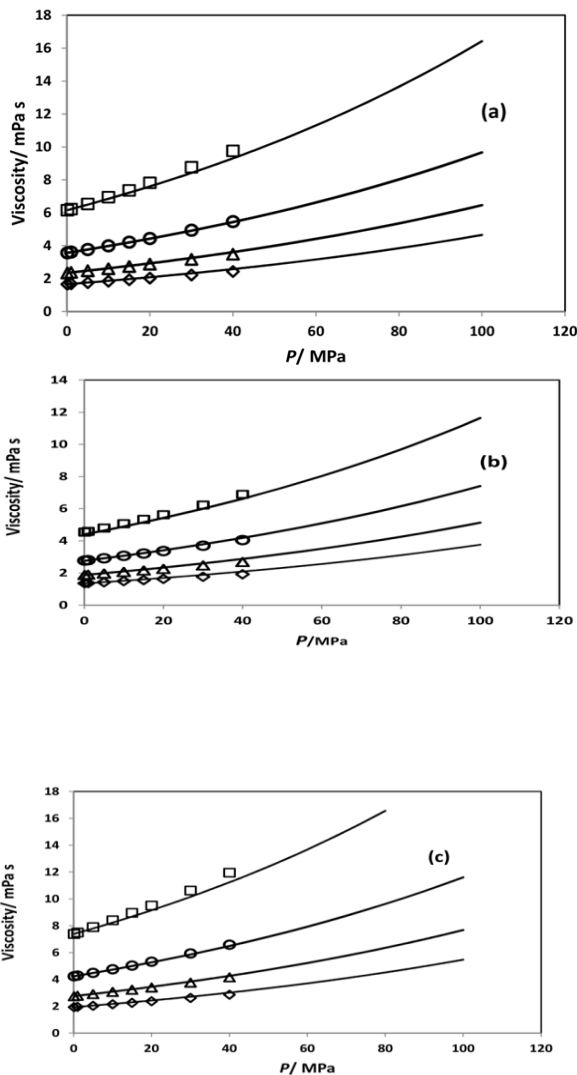
الگوی کره سخت ناهموار ابتدا توسط چاندلر [۱۹] مطرح شد که بر مبنای این الگوی پیشنهادی، گرانشی کاهش یافته η^* سیالات واقعی با سخت کره هموار به شرح زیر بیان می‌شود:

$$\eta_{RHS}^* = C_{\eta} \eta_{SHS}^* \quad (10)$$

که C_{η} سنجه جفتی یا فاکتور ناهمواری متناسب با کره سخت هموار می‌باشد [۲۰-۲۲] که بیانگر ویژگی‌های انتقالی

بررسی شود.

در پایان برای ارائه کلی نتایج، در جدول های " ۲- الف" تا "۷-الف" در فایل "اطلاعات تکمیلی"، داده های چگالی محاسبه شده از معادله حالت (معادله ۱) با داده های تجربی برای ۶ آدیپات مایع مورد مطالعه در دماها و فشارهای مختلف با یکدیگر مقایسه شده اند. همچنین در جدول های "۲-ج" تا "۵-ج" داده های گرانیوی محاسبه شده از معادله (۱۲) با داده های تجربی برای ۴ آدیپات مایع مورد مطالعه در همدماهای مختلف و محدوده وسیعی از فشار با یکدیگر مقایسه شده اند.



شکل ۲. نمودار گرانیوی بر حسب فشار برای آدیپات های خالص در ایزوترم های متفاوت شامل (a) DPA، (b) DEA، (c) DBA در چند ایزوترم ۲۸۳ کلون با نشانگر مربع، ۳۰۳ کلون با نشانگر دایره، ۳۲۳ با نشانگر مثلث و ۳۴۳ با نشانگر لوزی که این نشانگرها بیانگر مقادیر تجربی هستند [۲۸، ۲۹] و خطوط تیره مقادیر الگوی سازی شده حاصل از الگوی پیشنهادی هستند.

$$g(\sigma^+) = \frac{1-y/2}{(1-y)^3} \quad (15)$$

y بیانگر کسر انباشتگی سیال زنجیر سخت می باشد که قبلا توسط معادله (۳) معرفی شده است. در معادله فوق، m تعداد سگمنت، ρ چگالی مولی می باشد که ρ و m از معادله حالت PHC پیش بینی شده اند که در بخش قبل نتایج به دست آمده از آن ارائه شده است. C_{η} ضریب ناهمواری، تابعی از فشار کاهش یافته به صورت زیر تعریف می شود [۲۳]:

$$P_r = \frac{P}{1/0 \text{ MPa}} \quad (16)$$

F_{η} ، تابعی از دمای کاهش یافته است که به شرح زیر می باشد [۲۳]:

$$F_{\eta} = (C_1 + C_2 T_r)^{-1/c_3} \quad (17)$$

در معادله بالا، ضریب های C_1 ، C_2 و C_3 حاصل برازش هستند. مقدار ثابت های الگوی کره سخت ناهموار زنجیری به همراه میزان AAD برازش از داده های تجربی [۲۸ و ۲۹] برای چند آدیپات مورد مطالعه در جدول ۴ ارائه شده اند.

محاسبات گرانیوی با استفاده از الگوی پیشنهادی در محدوده وسیعی از فشار صورت گرفت و نتایج آن در جدول ۱-ج فایل "اطلاعات تکمیلی" به صورت میزان AAD نسبت به داده های تجربی [۱۳، ۱۵ و ۲۸-۳۰] ارائه شده اند. در نهایت با به کارگیری مقدار های بهینه شده ضریب ها، مقدار گرانیوی در محدوده وسیع تری از فشار مورد بررسی قرار گرفت و مقدار AAD کل برای ۱۰۷۵ داده ۲/۸۴ درصد پیش بینی شد.

برای بررسی و تحلیل بهتر محاسبات و چگونگی رفتار گرانیوی نسبت به داده های تجربی از نمایش نموداری بهره گرفته شده است. شکل ۲ تغییرات گرانیوی بر حسب فشار را برای DPA و DEA و DBA در چند همدم در ۲۸۳ کلون با نشانگر مربع، ۳۰۳ کلون با نشانگر دایره، ۳۲۳ با نشانگر مثلث و ۳۴۳ با نشانگر لوزی نشان داده شده است که این نشانگرها بیانگر مقدار های تجربی هستند که از مراجع گرفته شده است [۲۸ و ۲۹] و خطوط تیره مقدار های الگوی سازی شده حاصل از الگوی RHSC هستند که تا طیف وسیع تری از فشار تا ۱۰۰ مگاپاسکال توسعه یافته است. به طور کلی شکل ۲، انطباق مطلوبی بین داده های تجربی و مقدار های حاصل از الگوی RHSC نشان می دهد. با توجه به این که، مقدار گرانیوی تجربی در مقاله ها از فشار ۰/۱ تا ۶۵ مگاپاسکال موجود است، پیش بینی به فشار های گسترده تری تعمیم داده شده تا رفتار مقدار های حاصل از گرانیوی الگوی RHSC در فشار ۱۰۰ مگاپاسکال نیز

جدول ۴. مقدار ثابت های الگویی کره سخت ناهموار زنجیری به همراه میزان AAD برازش برای چند آدیپات مورد مطالعه

Adipate	ΔT (K)	C1	C2	C3	تعداد نقاط	AAD (%)	مرجع
DMA	۲۹۳/۳۶۳-۱۷/۱۵	-۲۰/۸۳۶۳۱	۴۷/۲۵۶۳۹	۱/۲۸۸۶۴	۸	۰/۷۴	[۲۸]
DEA	۳۰۳/۳۵۳-۱۵/۱۵	-۶/۹۰۹۹۴	۲۲/۹۲۵۳۲	۰/۷۹۶۹۹	۶	۰/۵۵	[۲۸]
DPA	۲۸۳/۳۶۳-۱۵/۱۵	-۱۱/۵۱۹۶۲	۳۴/۹۱۳۶۸	۰/۹۵۸۲۹	۹	۰/۲۸	[۲۹]
DBA	۲۸۳/۳۶۳-۱۶/۱۵	-۹/۴۹۶۷۷	۳۰/۸۲۰۳۵	۰/۸۸۸۷۱	۹	۰/۳۵	[۲۹]
بمطور کلی					۳۲	۰/۴۸	

۴- نتیجه گیری

توسعه روش های نیمه نظری برای ویژگی های ترموفیزیکی حلال های تجاری مانند آدیپات های مایع اهمیت بسیاری دارد. پژوهش حاضر محاسبه چگالی و پیش بینی ویژگی های مشتق اول و گرانشی را با دقت نسبتاً خوبی نشان می دهد، این در حالی است که اکثر معادله های کلاسیک در پیش بینی ویژگی های مشتق اول در محدوده دما و فشار گسترده، مشکلاتی دارند و اغلب خطای این پیش بینی ها زیاد است. سنجه های معادله حالت PHC با استفاده از برازش همزمان چگالی و ضریب تراکم پذیر همدمای تعیین و سپس نتایج با معادله حالت CS-DP مقایسه شد که نتایج این محاسبات حاکی از برتری معادله حالت PHC در محاسبه چگالی آدیپات های مایع نسبت به معادله حالت CS-DP می باشد.

همچنین این مقاله نشان داد که نتایج برای گرانشی مایع های مورد مطالعه از الگویی RHSC برای فشار های بالا پیش بینی کننده هستند. علاوه بر این، دقت مقدار های حاصل از معادله RHSC پیشنهادی با معادله RHS که قبلاً توسط برخی محققین ارائه شده است قابل مقایسه است.

سپاسگزاری

نویسنده مسئول از تلاش های گروه تحقیقاتی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شیراز در به ثمر رسیدن پژوهش حاضر تقدیر می نماید.

پیوست

فایل پیوست (Eletronic Supporting Information (ESI)) جهت اطلاعات تکمیلی به صورت برخط قرار داده می شود.

*عده دار مکاتبات

نشانی: ایران، هرمزگان، بندرعباس، دانشگاه هرمزگان، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی، تلفن: ۰۷۶۳۳۷۱۱۰۱۰
پیام نگار: ۰۷۶۳۳۷۱۱۰۱۰

مراجع

- [3] R. W. Berg, A. D. Otero, *Vib. Spectrosc.* **42**, 222 (2006).
- [4] A. M. Silva, M. A. Morales, E. M. Baggio-Saitovitch, E. Jordao, M. A. Fraga, *Appl. Catal. A: Gen.* **353**, 101 (2009).
- [5] N. Miyamoto, H. Ogawa, K. Obata, C. Ging-Hoing, *JSAE Rev.* **19**, 154 (1998).
- [6] H. M. Avelino, J. C. Diogo, F. J. Caetano, J. M. Fareleira, *J. Chem. Eng. Data* **60**, 3696 (2015).
- [7] M. Assael, J. Dymond, M. Papadaki, P. Patterson, *Int. J. Thermophys.* **13**, 269 (1992).
- [8] M. Assael, J. Dymond, P. Patterson, *Int. J. Thermophys.* **13**, 895 (1992).
- [9] M. Assael, J. Dymond, V. Tselekidou, *Int. J. Thermophys.* **11**, 863 (1990).
- [10] R. Dohrn, J. M. Prausnitz, *Fluid. Phase. Equilib.* **61**, 53 (1990).
- [11] X.-Y. Wang, Y. Chiew, *J. Chem. Phys.* **115**, 4376 (2001).
- [12] M. a. J. Comuñas, J.-P. Bazile, L. Lugo, A. Baylaucq, J. Fernández, C. Boned, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 3697 (2010).
- [13] J. C. Diogo, F. J. Caetano, J. M. Fareleira, *Fluid Phase Equilib.* **367**, 85 (2014).
- [14] M. J. Comuñas, J.-P. Bazile, A. Baylaucq, C. Boned, *J. Chem. Eng. Data* **53**, 986 (2008).
- [15] X. Meng, P. Zheng, J. Wu, Z. Liu, *J. Chem. Eng. Data* **53**, 1474 (2008).
- [16] J. C. Diogo, H. M. Avelino, F. J. Caetano, J. M. Fareleira, *Fluid Phase Equilib.* **374**, 9 (2014).
- [17] L. De Lorenzi, M. Fermeiglia, G. Torriano, *J. Chem. Eng. Data* **43**, 183 (1998).
- [18] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1228 (2007).
- [19] D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **62**, 1358 (1975).
- [20] J. Dymond, *Physica B+C.* **144**, 267 (1987).
- [21] J. Dymond, *Chem. Soc. Rev.* **14**, 317 (1985).
- [22] J. Dymond, B. Alder, *J. Chem. Phys.* **45**, 2061 (1966).
- [23] S. M. Hosseini, M. Pierantozzi, J. Moghadasi, *Fuel.* **235**, 1083 (2019).
- [24] S. M. Hosseini, M. M. Alavianmehr, J. Moghadasi, *Fluid. Phase. Equilib.* **458**, 186 (2018).
- [25] J. H. Dymond, *Physica B+C.* **144**, 267 (1987).
- [26] Y. C. Chiew, *Mol. Phys.* **70**, 129 (1990).
- [27] N. F. Carnahan, K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
- [1] D. Balafas, K. Shaw, F. Whitfield, *Food Chem.* **65**, 279 (1999).
- [2] Y. Ren, Z. Huang, H. Miao, D. Jiang, K. Zeng, B. Liu, X. Wang, *Energy. Fuels.* **21**, 1474 (2007).

-
- [28] Z. Zhang, X. Meng, K. Zhang, J. Wu, *Int. J. Thermophys.* **40**, 1 (2019).
- [29] Z. Zhang, X. Meng, K. Zhang, J. Wu, *Int. J. Thermophys.* **41**, 75 (2020).
- [30] J. C. Diogo, H. M. Avelino, F. J. Caetano, J. M. Fareleira, *Fluid. Phase. Equilib.* **395**, 26 (2015).