



محاسبه ضرایب ویریال و فوگاسیته آب سنگین با استفاده معادلات حالت جدید تعمیم یافته

محسن نجفی^{۱*}، فهیمه جمالی^۲

۱. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران-ایران

۲. گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی: ۴۵۶۱۹۳۴۳۶۷، ابهر-ایران

*Email: mnajafi@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۲/۱۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۴/۲۱

چکیده

جای‌گزینی هیدروژن با دوتریم در مولکول‌های آب سبک و تشکیل آب سنگین باعث تغییر سطح انرژی پیوندهای مولکولی شده و از این‌رو منجر به خواص متفاوت فیزیکی، شیمیایی، هسته‌ای و بیولوژیکی می‌شود. از آن‌جاکه معادله حالت ابزار مهم و مناسبی برای بررسی رفتار ترموفیزیکی مواد و پیش‌بینی آن‌ها در شرایط مختلف به لحاظ فشار، دما و حجم است، بنابراین پژوهش حاضر بر آن است تا با توجه به اهمیت آب سنگین و نقش آن در پژوهش‌های مختلف به‌ویژه دانش هسته‌ای و کاربرد این ماده در پزشکی و صنعت، ضرایب فوگاسیته و ویریال این ماده را با استفاده از معادلات حالت جدید تعمیم‌یافته محاسبه نموده و با مقایسه نتایج به‌دست آمده با داده‌های تجربی، ارزیابی دقیقی از معادلات به کار رفته داشته باشد. معادلات تعمیم‌یافته در این کار عبارتند از تعمیم دادن معادلات مبتنی بر معادله حالت ردلیچ-وانگ (RK) و دیتریسی (D). بررسی‌ها نشان می‌دهد تعمیم‌یافتگی باعث بهبود یافتن نتایج ضریب دوم و ویریال در زیر دمای بحرانی شده است؛ این مسئله در معادله RK مؤثرتر بوده و نتایج بهتری در انطباق با داده‌های تجربی دارد. اما در مورد فوگاسیته، تعمیم‌یافتگی سبب بهبود نتایج در معادله D و انحراف بیش‌تر نتایج در مورد معادله RK شده است. نتایج نشان می‌دهد در زیر دمای بحرانی مدل‌های واندروالس و دیتریسی پیش‌بینی مناسبی از رفتار ضریب سوم و ویریال نشان نمی‌دهند و از این‌رو باید برای پیش‌بینی کمی و کیفی رفتار آن‌ها در بازه دمایی فوق از مدل‌های دیگری استفاده نمود.

کلیدواژه‌ها: آب سنگین، فوگاسیته، ضرایب ویریال، معادله ردلیچ-وانگ، معادله دیتریسی

Calculation of the Virial and Fugacity Coefficients of Heavy Water Using New Generalized Equation of State

M. Najafi^{*1}, F. Jamali²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran-Iran

2. Department of Chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 4561934367, Abhar - Iran

Research Article

Received 9.3.2021, Accepted 12.7.2021

Abstract

By replacing hydrogen with deuterium in water molecules, the energy level of molecular bonds changes which cause different physical, chemical, nuclear, and biological properties. Owing to that, the Equation of State (EOS) is an important and appropriate tool for studying the thermophysical behavior of materials and predicting them in different conditions in terms of pressure, temperature, and volume. Due to the importance of heavy water and its role in various researches, especially nuclear research and its application in medicine and industry, the present work aims to calculate the fugacity and virial coefficients of this material using the new generalized state equations and to compare the results obtained with experimental data to have an accurate evaluation of the equations used. The generalized equations in this research include the generalization of the equations based on the Redlich-Kwong equation (RK) and the Dietrici equation (D). The studies showed that generalization improves the results of the second virial coefficient below the critical temperature, which is more effective in the RK equation and leads to appropriate results according to the experimental data. However, in the case of fugacity, generalization improves the results in Equation D and further deviates the results in the RK equation. The results show that below the critical temperature, the van der Waals and Dietrici models do not offer a good prediction of the behavior of the third virial coefficient. Therefore, more other models should be used to predict their behavior quantitatively and qualitatively.

Keywords: Heavy water, Fugacity, Virial Coefficients, Redlich-Kwong equation, Dietrici equation



۱. مقدمه

آب معمولی از یک اتم اکسیژن و دو اتم هیدروژن (1H) و آب سنگین از یک اتم اکسیژن و دو اتم دوتریم (2H) و با نماد D_2O تشکیل شده است. در سال ۱۹۳۳، گیلبرت نیوتن لویس، شیمیدان و فیزیک‌دان آمریکایی، توانست برای اولین بار نمونه آب سنگین خالص را به وسیله عمل الکترولیز به وجود آورد. اکسید دوتریوم (آب سنگین) به طور طبیعی در آب‌های کره زمین به نسبت ۱ در ۷۰۰۰ یافت می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که محتوی اکسید دوتریم از ۰/۰۱۳۵٪ به ۰/۰۱۵۴٪ در آب‌های تازه و از ۰/۰۱۴۹٪ به ۰/۰۱۵۶٪ در آب‌های شور متغیر است [۱].

با توجه به جایگزینی هیدروژن با دوتریم در مولکول‌های آب، سطح انرژی پیوندهای مولکولی تغییر کرده و از این رو خواص متفاوت فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و هسته‌ای را موجب می‌شود. به عنوان نمونه، گرمای ویژه آب سنگین از آب سبک بیشتر است. آب سنگین در مقایسه با آب سبک دیرتر می‌جوشد و زودتر یخ می‌زند. همچنین ویسکوزیته آب سنگین به مراتب بیش از آب سبک است.

اولین کاربرد علمی از آب سنگین در سال ۱۹۳۴ توسط دو زیست‌شناس به نام هوسی و هافر صورت گرفت. آن‌ها از آب سنگین برای آزمایش ردیابی بیولوژیکی به منظور تخمین میزان بازدهی آب در بدن انسان استفاده کردند. پس از آن استفاده از آب سنگین در پژوهش‌های زیست‌شناسی و پزشکی گسترده‌ی بیشتری یافت [۲، ۳]. اما عمده‌ترین کاربرد آب سنگین در صنعت هسته‌ای و استفاده از این ماده به عنوان کندکننده و یا خنک‌کننده در راکتورهای اتمی تحقیقاتی و قدرت است [۴].

با توجه به اهمیت آب سنگین و کاربردهای فراوان آن به ویژه در صنعت هسته‌ای، پژوهشگران مختلف پژوهش‌های گوناگونی را برای تعیین خواص فیزیکی، شیمیایی، هسته‌ای و بیولوژیکی این ماده انجام داده‌اند [۵-۱۱]. از آن‌جا که معادله حالت ابزار مهم و مناسبی برای بررسی رفتار ترموفیزیکی مواد و پیش‌بینی آن‌ها در شرایط مختلف به لحاظ فشار، دما و حجم است، در مورد آب سنگین نیز تاکنون معادلات حالت مختلفی به دست آمده و تلاش شده که خواص ترمودینامیکی آب سنگین توسط آن‌ها پیش‌بینی و مدل‌سازی شود. در سال ۱۹۸۲ هیل و همکارانش معادله حالت مرجعی را برای محاسبه خواص ترمودینامیکی آب سنگین ارائه دادند [۱۲]. دقت مناسب این معادله باعث گردید به عنوان یک معادله مرجع و استاندارد برای

محاسبه بسیاری از خواص ترمودینامیکی آب سنگین مطرح شود. دو سال بعد در ۱۹۸۴ کستین و همکارانش با ارائه یک معادله حالت جدید توانستند خواص ترموفیزیکی، به ویژه ضرایب انتقال آب سنگین، را با دقت بالایی تعیین نمایند [۱۳]. به همین ترتیب، جفری و آستین در ۱۹۹۹ [۱۴]، کایزلف و الی در ۲۰۰۳ [۱۵] و هریج و همکارانش در ۲۰۱۸ [۱۶] معادلات حالت دقیقی که قادر بودند بسیاری از خواص آب سنگین را پیش‌بینی و مدل‌سازی نمایند، ارائه داده‌اند.

در کارهای منتشر شده تاکنون، از معادلات حالت مبتنی بر مدل‌های واندروالس و دیترسی برای تعیین خواص ترمودینامیکی آب سنگین استفاده نشده است. همچنین برخی خواص ترمودینامیکی آب سنگین نظیر قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی و فوگاسيته توسط معادلات حالت به کار رفته محاسبه نشده و از این جهت معادلات استفاده شده مورد ارزیابی قرار نگرفته‌اند. در مقاله قبلی [۱۷]، قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی این ماده با استفاده از معادلات حالت مختلف بر اساس مدل‌های واندروالس و دیترسی به دست آمد و بررسی داده‌های به دست آمده از محاسبات و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی مشخص نمود که اگرچه معادلات حالت به کار رفته قاعده‌مندی‌های ترمودینامیکی آب سنگین را به‌طور کیفی و به‌خوبی پیش‌بینی می‌کنند، اما رفتار کمی آن‌ها متفاوت است. پژوهش حاضر بر آن است برای نخستین بار ضرایب فوگاسيته و ویريال این ماده را با استفاده از معادلات حالت جدید تعمیم‌یافته، مبتنی بر مدل‌های واندروالس و دیترسی، محاسبه نموده و با مقایسه نتایج به دست آمده با داده‌های تجربی ارزیابی دقیقی از معادلات به کار رفته داشته باشد. اهمیت مطالعه ضرایب فوگاسيته و ضرایب ویريال در آن است که این کمیت‌ها نه تنها میزان انحراف از حالت ایده‌آل را در گستره خوبی از دما و فشار نشان می‌دهند بلکه بسیاری از خواص ترمودینامیکی سیالات خالص و مخلوط را می‌توان با استفاده از آن‌ها پیش‌بینی و مدل‌سازی نمود. در حقیقت آن‌چه در این کار مدنظر است، پاسخ به این سوال است که آیا مدل‌های واندروالس و دیترسی و تعمیم آن‌ها مبتنی بر تغییر توان متغیر دما در آن‌ها می‌تواند خواص ترمودینامیکی آب سنگین را به‌طور کیفی و کمی مدل‌سازی و پیش‌بینی نماید.



۲. معادلات حالت تعمیم یافته

معادلات حالت نقش مهمی در مدل سازی و پیش بینی فرایندهای ترمودینامیکی دارند. عموماً سه قلمرو از معادلات حالت می توانند مطابق با مبانی آن ها در نظر گرفته شوند: نظری، تجربی و نیمه تجربی [۱۸، ۱۹]. به لحاظ تاریخی، توسعه معادلات حالت ابتدا به طور وسیع به صورت تجربی بوده است. با این حال، امروزه معادلات حالت به طور روز افزونی با استفاده از جستارهای نظری به ویژه مکانیک آماری و رویکردهای کوانتومی به دست می آیند.

در حال حاضر معادلات حالت نیمه تجربی از فراوان ترین معادلاتی هستند که در بررسی و مطالعه خواص ترموفیزیکی مواد مورد استفاده قرار می گیرند. در این زمینه، معادله حالت واندروالس (vdW) اولین معادله برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی بخار-مایع است. سپس معادله ردلیچ-وانگ که دقیق تر از معادله واندروالس بود پیشنهاد شد. پس از آن معادلات حالت سووا و پنگ-رابینسون که فشار بخار و چگالی مایع را دقیق تر پیش بینی می کردند، ارائه شدند. همه معادلات مذکور با تغییر برخی جملات در معادله واندروالس به دست آمده اند [۱۸-۲۵]. در معادله واندروالس که بعدها به صورت مدلی برای ارائه معادلات حالت دیگر و در عین حال دقیق تر گردید، رفتار ترمودینامیکی مواد ناشی از سهم نیروهای جاذبه و دافعه در فشار کل (P_t) است که به صورت رابطه (۱) ارائه می شود:

$$P_t = P_{rep} + P_{att} \quad (1)$$

که در آن P_{rep} سهم جمله دافعه و P_{att} سهم جمله جاذبه در فشار کل است. دقت معادله حالت در این مدل منوط به انتخاب دقیق تر جملات جاذبه و دافعه است [۱۸]. نوع دیگر از معادلات نیمه تجربی بر اساس مدل دیترسی بنا شده اند که در آن ها سهم نیروهای جاذبه به صورت نمایی و به صورت حاصل ضرب در سهم نیروهای دافعه در فشار کل تعریف می شوند [۲۶-۲۷].

$$P_t = P_{rep} e^{\frac{P_{att} V_m}{RT}} \quad (2)$$

اما آنچه در این کار پژوهشی حاضر مدنظر است، استفاده از نوعی خاص از معادلات است که می توان آن را معادله حالت

تعمیم یافته دانست. در این نوع از معادلات، توان متغیرهای دما و یا حجم در جملات جاذبه یا دافعه تغییر کرده و به عنوان یکی از پارامترهای ثابت معادله حالت در نظر گرفته می شود [۲۸]. در این کار، اعمال تغییرات تنها در جمله جاذبه معادله ردلیچ-وانگ (RK) و دیترسی (D) و صرفاً بر روی متغیر دما به صورت زیر خواهد بود.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^m V_m (V_m - b)} \quad (3)$$

که به ترتیب معادله حالت ردلیچ-وانگ غیر تعمیم یافته (RK) و تعمیم یافته (G-RK) هستند.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RV_m T}\right)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RV_m T^m}\right) \quad (4)$$

که به ترتیب معادله حالت دیترسی غیر تعمیم یافته (D) و تعمیم یافته (G-D) هستند.

حال با به کار بردن شرایط نقطه بحرانی یعنی

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 \quad (5)$$

می توان دمای بحرانی، فشار بحرانی، حجم بحرانی و ضریب تراکم پذیری مربوط به نقطه بحرانی را با توجه به پارامترهای معادله حالت یعنی a ، b و m به دست آورد. جدول ۱ عبارت های مربوطه را ارائه می کند. برای تعیین خواص ترمودینامیکی با استفاده از معادلات حالت، لازم است هر یک از پارامترهای ثابت معادله برحسب داده های بحرانی به دست آید. در این راستا، عبارت های تحلیلی ثابت های a ، b و m در معادلات حالت ردلیچ وانگ و دیترسی تعمیم یافته و غیر تعمیم یافته و مقایسه آن ها با یکدیگر در جدول ۲ ارائه شده است. در پژوهش حاضر، ضرایب ویرال و فوگاسیته آب سنگین با استفاده از معادلات حالت مندرج در جدول ۲ محاسبه شده و با مقایسه نتایج به دست آمده با داده های تجربی، ارزیابی مناسبی از آن ها صورت خواهد گرفت.



جدول ۱. داده‌های بحرانی بر اساس پارامترهای ثابت معادلات حالت

معادله حالت تعمیم‌یافته	T_c	P_c	$V_{m,c}$	Z_c
G-RK	$0.203 \left(\frac{a}{bR}\right)^{1/(m+1)}$	$0.298 \left(\frac{aR}{b}\right)^{1/3}$	$3.874b$	$\frac{0.115}{0.203^{1/(m+1)}}$
G-D	$\left(\frac{\gamma a}{\epsilon R b}\right)^{\frac{1}{m}}$	$\left(\frac{aR^{m-1}}{\epsilon \exp\left(\frac{\gamma}{m}\right)b^{m+1}}\right)^{\frac{1}{m}}$	γb	$\frac{\gamma}{\exp^{(\gamma)}}$

جدول ۲. عبارات‌های تحلیلی a و b و m در معادلات ردلیچ-وانگ (RK و G-RK) و دیترسی (D و G-D)

معادلات حالت	m	b	a
RK	0.5	$\frac{V_c}{3.847}$	$\frac{0.4278R T_c^{\gamma/\Delta}}{P_c}$
G-RK	$\frac{3}{2} \left[\frac{\ln P_c \frac{V_c}{\gamma} - \ln 0.298R}{\frac{\ln 0.203}{T_c}} \right] - 1$	$\frac{V_c}{3.847}$	$\frac{RV_c}{3.84} \left(\frac{T_c}{0.203}\right)^{m+1}$
D	1	$\frac{1}{2} V_c$	$\frac{0.5411R T_c^{\gamma}}{P_c}$
G-D	$\sqrt{\frac{\gamma}{\ln \frac{\gamma T_c R}{P_c V_c}}}$	$\frac{1}{2} V_c$	$\gamma R V_c T_c^m$

در این مقاله ضریب دوم و سوم ویریال آب سنگین با استفاده از معادلات حالت تعمیم‌یافته جدید محاسبه می‌شود. در این حالت، از طریق مشتق‌گیری Z نسبت به ρ در رابطه (۶) و سپس اعمال حالت $\rho = 0$ ، می‌توان به رابطه عمومی (۷) برای n امین ضریب ویریال دست یافت. رابطه (۷) یک رابطه عمومی برای به دست آوردن ضرایب ویریال با استفاده از هر نوع معادله حالت است.

$$B_n = \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{\partial^{n-1} Z}{\partial \rho^{n-1}} \right)_{\rho=0} \quad (7)$$

که در آن چگالی، ρ ($= PV_m / RT$) ضریب تراکم‌پذیری و B_n ضریب ویریال n ام معادله ویریال است. با استفاده از رابطه فوق، دومین و سومین ضریب ویریال به صورت زیر خواهد بود:

$$B_2 = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{\rho=0}, \quad B_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \rho^2} \right)_{\rho=0}, \quad B_2 \equiv B, \quad B_3 \equiv C \quad (8)$$

با داشتن معادله حالت (بر اساس Z یا P) و استفاده از رابطه (۸)، می‌توان عبارات تحلیلی ضریب دوم و سوم ویریال را برای هر نوع معادله حالت، از جمله معادلات تعمیم‌یافته و

۳. ضرایب ویریال و فوگاسیته

۱۰۳ ضرایب ویریال

معادله حالت ویریال (VEOS) قدیمی‌ترین ابزار نظری برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سیالات است.

$$Z = 1 + \sum_{n=2} B_n \rho^{n-1} \quad (9)$$

که در آن چگالی، ρ ($= PV_m / RT$) ضریب تراکم‌پذیری و B_n ضرایب ویریال n ام معادله ویریال است. آنچه مهم است این است که معادله ویریال مبتنی بر رویکردهای مکانیک آماری بوده و ضرایب ویریال مربوط به برهم‌کنش‌های بین مولکولی می‌باشند. از این لحاظ، ضریب n ام ویریال به برهم‌کنش مولکول‌ها در خوشه‌های n مولکولی مربوط می‌شود. به عنوان مثال، دومین ضریب ویریال از برهم‌کنش دو مولکول در خوشه‌های دو مولکولی حاصل می‌شود. ضریب سوم ویریال نیز نتیجه برهم‌کنش مولکول‌ها در خوشه‌های سه مولکولی است. از این منظر، ضرایب ویریال پلی اساسی بین ویژگی‌های ماکروسکوپی و میکروسکوپی سیستم‌های ترمودینامیکی ایجاد می‌کنند و نشان‌دهنده رفتار غیرایده‌آل سیالات واقعی هستند. در این راستا، خواص ترموفیزیکی سیالات می‌تواند به راحتی با استفاده از معادله حالت ویریال محاسبه شود و از این رو، شناخت دقیق ضرایب ویریال از اهمیت بالایی برخوردار است [۲۹، ۳۰].



که در آن $Z (= PV_m / RT)$ ضریب تراکم‌پذیری است که می‌توان از معادله حالت به دست آورد. معادله فوق را می‌توان بر اساس Z به صورت زیر بازآرایی نمود:

$$\ln(\phi) = \frac{1}{RT} \int_{V_m=\infty}^{V_m} \left(\frac{RT}{V_m} - P \right) dV_m - \ln Z + (Z - 1) \quad (11)$$

با استفاده از معادلات حالت مندرج در روابط (۳) و (۴) در حالت تعمیم‌یافته و یا غیر تعمیم‌یافته، می‌توان انتگرال موجود در سمت راست رابطه (۱۱) را در بازه حجم مولی از $V_m = \infty$ تا V_m حل نمود. در حل انتگرال مذکور باید در نظر داشت که در $V_m = \infty$ به علت فقدان برهم‌کنش‌های بین مولکولی، سیال مورد مطالعه رفتار گاز ایده‌آل را داشته و بنابراین $PV_m^\infty / RT = 1$ است. همچنین از آن جاکه $b \gg V_m^\infty$ می‌باشد، بنابراین $\frac{V_m^\infty}{V_m^\infty - b} = 1$ است. در نهایت با حل انتگرال مذکور، می‌توان عبارات تحلیلی ضریب فوگاسیته را برای هر یک از معادلات حالت به دست آورد که نتایج آن برای معادلات تعمیم‌یافته و غیر تعمیم‌یافته دیتریسی و ردلیچ-وانگ در جدول ۴ ارائه شده است.

غیر تعمیم‌یافته دیتریسی و ردلیچ-وانگ به دست آورد. نتیجه محاسبات انجام شده در جدول ۳ گزارش شده است.

۲.۳ فوگاسیته

در ترمودینامیک شیمیایی، فوگاسیته یک گاز واقعی، یک فشار جزئی مؤثر است که در محاسبه دقیق ثابت تعادل شیمیایی، جایگزین فشار جزئی مکانیکی می‌شود. فشار واقعی گاز و فوگاسیته از طریق ضریب فوگاسیته بدون بعد به یکدیگر مربوط می‌شوند.

$$\frac{f}{p} = \phi \quad (9)$$

برای یک گاز ایده‌آل، فوگاسیته و فشار برابر هستند و از این رو $\phi = 1$. در دما و فشار یکسان، تفاوت بین انرژی‌های آزاد گیبس مولی یک گاز واقعی و گاز ایده‌آل مربوطه برابر است با $RT \ln \phi$. در این حالت می‌توان ضریب فوگاسیته را محاسبه نمود.

$$\ln \phi = \int_0^p \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp \quad (10)$$

جدول ۳. عبارات تحلیلی ضرایب دوم و سوم ویربال برای معادلات حالت به کار رفته

RK	G-RK	D	G-D	EOS
$b - \frac{a}{RT^{1/2}}$	$b - \frac{a}{RT^{m+1}}$	$b - \frac{a}{RT}$	$b - \frac{a}{RT^m}$	B
$b^\tau + \frac{ab}{RT^{1/2}}$	$b^\tau + \frac{ab}{RT^{m+1}}$	$b^\tau - \frac{ab}{RT} + \frac{a^\tau}{\sqrt{RT}^\tau}$	$b^\tau - \frac{ab}{RT^m} + \frac{a^\tau}{\sqrt{RT}^{\tau m}}$	C

جدول ۴. عبارات تحلیلی ضریب فوگاسیته براساس معادلات حالت به کار رفته

Ln(ϕ)	EOS
$-\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{RT^{1/2}b} \left(\ln\left(1 + \frac{b}{v}\right)\right) - \ln Z + (Z - 1)$	RK
$-\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{RT^{m+1}b} \left(\ln\left(1 + \frac{b}{v}\right)\right) - \ln Z + (Z - 1)$	G-RK
$-\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{RTb} \left(\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right) + \frac{a^\tau}{\sqrt{RT}^\tau b^\tau} \left(-\frac{b}{v}\right) - \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - \ln Z + (Z - 1)$	D
$-\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{RT^m b} \left(\ln\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right) + \frac{a^\tau}{\sqrt{RT}^{\tau m} b^\tau} \left(-\frac{b}{v}\right) - \ln\left(1 - \frac{b}{v}\right) - \ln Z + (Z - 1)$	G-D



۴. نتایج و بحث

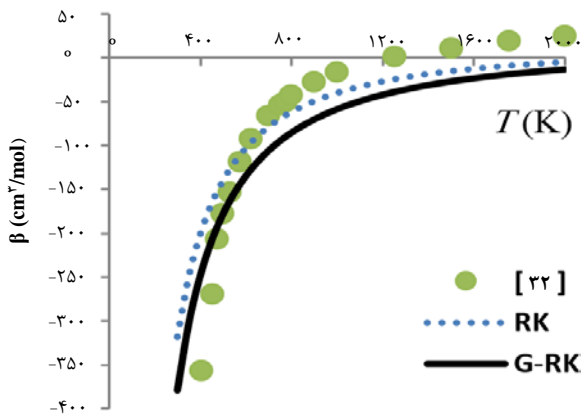
در این مقاله، ضرایب ویریال و فوگاسیته آب سنگین با استفاده از معادلات حالت محاسبه شده‌اند. در ابتدا باید پارامترهای ثابت معادلات به کار رفته را براساس داده‌های بحرانی آب سنگین به دست آورد. نتایج مربوطه در جدول ۵ گزارش شده‌اند. با توجه به معادلات جدول ۳ و استفاده از مقادیر محاسبه شده پارامترهای ثابت در جدول ۵، ضریب دوم ویریال آب سنگین با استفاده از معادلات حالت مختلف به دست آمد و با داده‌های تجربی مقایسه شد. داده‌های تجربی مربوط به برآزش و همبستگی ارایه شده توسط هیل و مک‌میلان در سال ۱۹۸۸ است که به علت دقت آن‌ها، توسط گاربروگلیو و همکارانش در سال ۲۰۱۸ به عنوان داده‌های پایه مدنظر قرار گرفت و داده‌ها در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ K دسته‌بندی شد [۳۲]. در پژوهش حاضر نیز نتایج پژوهشی با داده‌های ارایه شده در جدول مذکور مقایسه شده است. شکل‌های ۱ تا ۳ نتایج استفاده از معادلات حالت تعمیم‌یافته و غیر تعمیم‌یافته را برای محاسبه ضریب دوم ویریال و در مقایسه با داده‌های تجربی نشان می‌دهند.

با توجه به نمودارها می‌توان دریافت که معادلات حالت تعمیم‌یافته و غیر تعمیم‌یافته دیتریسی و ردلیچ-وانگ تغییرات ضریب دوم ویریال آب سنگین نسبت به دما را به طور کیفی می‌توانند به خوبی پیش‌بینی کنند. روشن است که بالاتر از دمای بویل (که در آن $(B(T_B)) = 0$)، هر دو منحنی تعمیم‌یافته و غیر تعمیم‌یافته برهم منطبق می‌شوند و ضریب سوم (m) در دماهای بالا تأثیر قابل توجهی در اصلاح معادلات حالت ندارد. همچنین مشاهده می‌شود در دماهای پایین‌تر از دمای بحرانی منحنی RK تعمیم‌یافته (G-RK) نسبت به D تعمیم‌یافته (G-D) انطباق بهتری بر داده‌های تجربی داشته و در دماهای بالا مدل‌های دیتریسی و واندروالسی نتایج یکسانی را ارایه می‌کنند. در محدوده دمایی فوق‌الذکر هر دو معادله رفتار کیفی خوبی نسبت به داده‌های تجربی پیش‌بینی می‌کنند اما به لحاظ کمی مناسب به نظر نمی‌رسند.

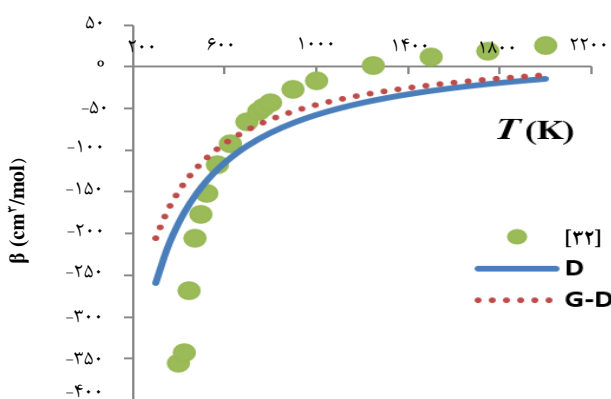
در شکل‌های ۴ تا ۶ تغییرات ضریب سوم ویریال کاهش یافته و بدون بعد $C_r = C/V_{m,c}$ را نسبت به دما با استفاده از معادلات مذکور و در مقایسه با داده‌های تجربی [۳۱] نشان می‌دهد.

جدول ۵. مقادیر محاسبه شده a ، b و m آب سنگین

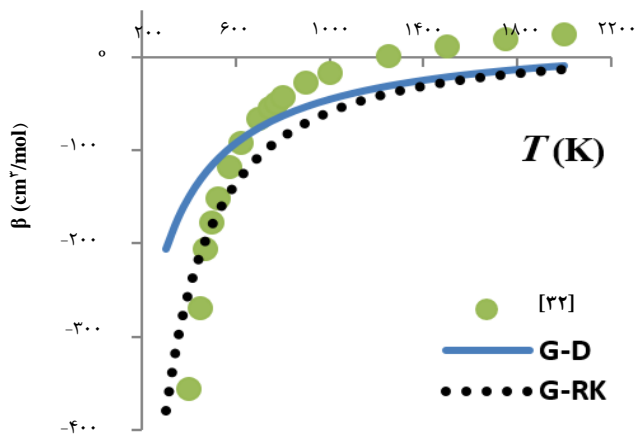
معادلات حالت	a	b	m
RK	۱۴۱۶۸۹۹۶۱٫۹	۱۴٫۶۰	۰٫۵
G-RK	۹۳۳۴۵۴۲۰٫۵	۱۴٫۶۰	۰٫۳۹۷
D	۷۰۶۲۶۳۲٫۷۶	۲۸٫۱	۱
G-D	۴۵۵۵۶۹۶٫۵۵	۲۸٫۱	۰٫۹۵۹



شکل ۱. ضریب دوم ویریال آب سنگین مبتنی بر معادلات ردلیچ-وانگ برحسب دما.



شکل ۲. ضریب دوم ویریال آب سنگین مبتنی بر معادلات دیتریسی برحسب دما.

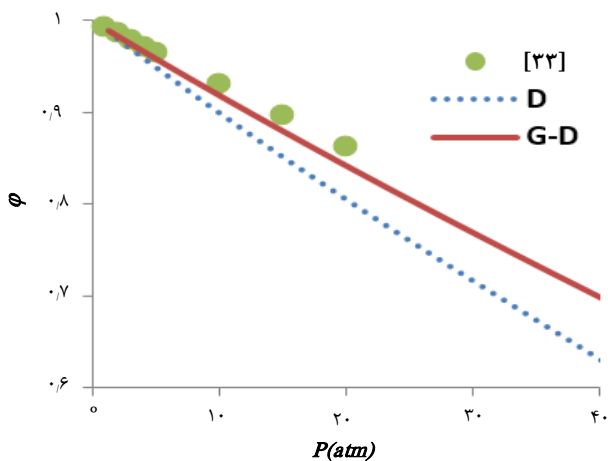


شکل ۳. ضریب دوم ویریال آب سنگین مبتنی بر معادلات ردلیچ-وانگ و دیتریسی تعمیم‌یافته برحسب دما.

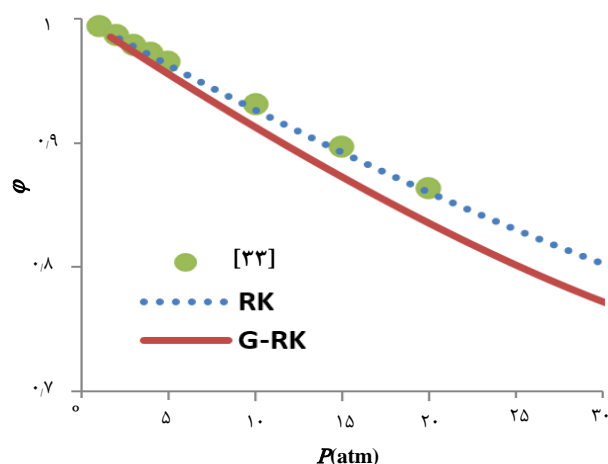


پیش‌بینی ضریب سوم ویریل در زیر دمای بحرانی نداشته و در این بازه دمایی باید از مدل‌های دیگری استفاده نمود. با این حال مشاهده می‌شود، منحنی RK غیرتعمیم‌یافته نسبت به RK تعمیم‌یافته (G-RK) رفتار کمی بهتری را در دماهای بالاتر از دمای بحرانی پیش‌بینی می‌کند. این رفتار در محدوده دمای مذکور در مورد مدل دیترسی، برعکس می‌باشد. در دماهای بالا، دو منحنی تعمیم‌یافته و غیرتعمیم‌یافته برهم منطبق می‌شوند و این نشان‌گر این است که همانند ضریب دوم ویریل، ضریب m در دماهای بالا تأثیر قابل توجهی بر نتایج نداشته است. مقایسه بین دو نمودار معادلات حالت تعمیم‌یافته نشان می‌دهد که G-RK تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد.

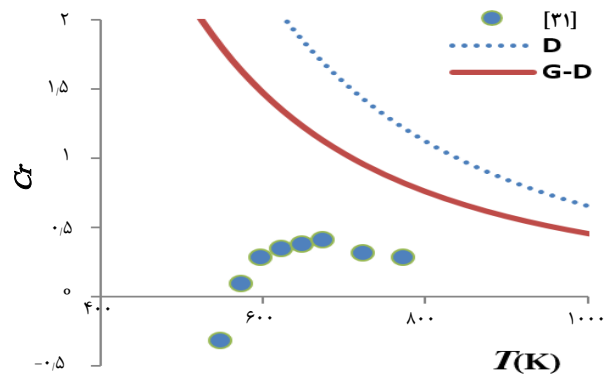
در شکل‌های ۷ تا ۹ ضریب فوگاسیته، که با استفاده از معادلات تعمیم‌یافته و غیرتعمیم‌یافته مذکور به دست آمده‌اند، نشان داده شده و با داده‌های تجربی مقایسه شده‌اند. داده‌های تجربی از NIST، که حاوی دقیق‌ترین داده‌های تجربی برای بسیاری از مولکول‌های پرکاربرد است اخذ شده‌اند [۲۳].



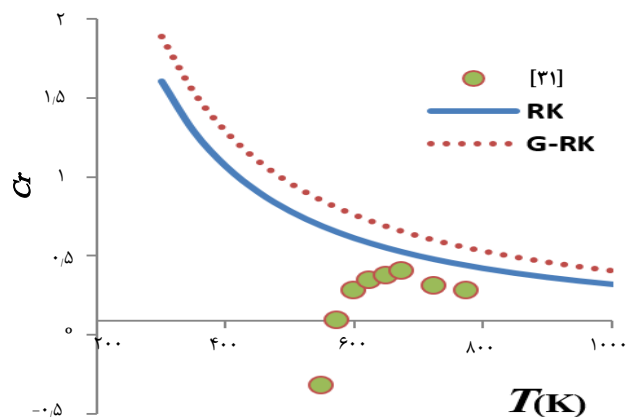
شکل ۷. ضریب فوگاسیته آب سنگین مبتنی بر معادلات دیترسی بر حسب فشار در دمای ۵۰۰ K.



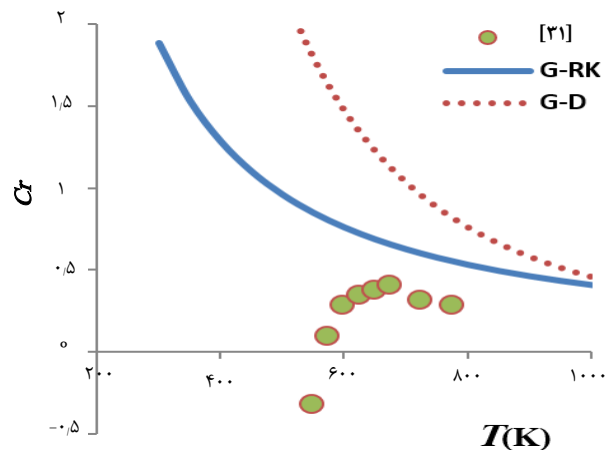
شکل ۸. ضریب فوگاسیته آب سنگین مبتنی بر معادلات ردلیچ-وانگ بر حسب فشار در دمای ۵۰۰ K.



شکل ۴. ضریب سوم ویریل کاهش یافته آب سنگین مبتنی بر معادلات دیترسی بر حسب دما.



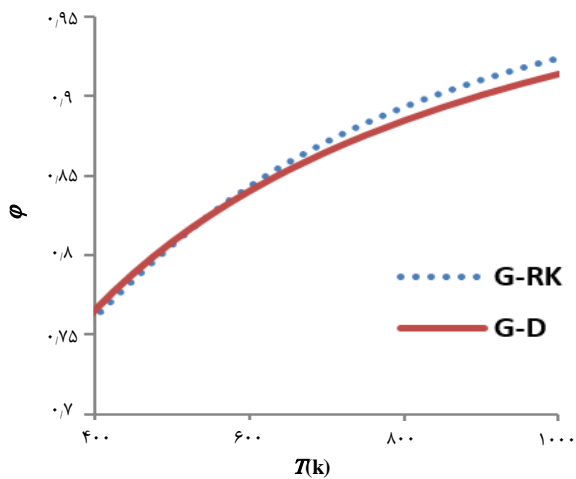
شکل ۵. ضریب سوم ویریل کاهش یافته آب سنگین مبتنی بر معادلات ردلیچ-وانگ بر حسب دما.



شکل ۶. ضریب سوم ویریل آب سنگین مبتنی بر معادلات ردلیچ-وانگ و دیترسی تعمیم‌یافته بر حسب دما.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، معادلات مطالعه شده در این کار پژوهشی رفتار کیفی خوبی را در دماهای پایین‌تر از دمای بحرانی ارائه نمی‌کنند. در حقیقت تمامی معادلات حالت مبتنی بر مدل‌های واندروالس و دیترسی رفتار کیفی مناسبی در





شکل ۱۰. ضریب فوگاسیته آب سنگین مبتنی بر معادلات ردلیچ-وانگ و دیتریسی تعمیم‌یافته برحسب دما.

۲) تعمیم‌یافتگی باعث بهبود نتایج ضریب دوم ویریال در زیر دمای بحرانی می‌شود. این مسئله در معادله RK مؤثرتر بوده و نتایج در انطباق بیش‌تری با داده‌های تجربی قرار دارند.

۳) در مورد ضریب سوم ویریال، نشان داده شد که مدل‌های واندروالس و دیتریسی نمی‌توانند این ضریب را در محدوده زیر دمای بحرانی به طور کمی و حتی کیفی پیش‌بینی کنند و از این‌رو در این خصوص به مدل‌های دیگری نیاز است. اما در بالاتر از دمای بحرانی، مشخص شد که تعمیم‌یافتگی باعث بهتر شدن نتایج در بالاتر از دمای بحرانی در معادله حالت D می‌شود. در مورد RK تأثیر آن باعث فاصله گرفتن از داده‌های تجربی شده است. اما به طور کلی فراتر از دمای بحرانی، نتایج RK بهتر از نتایج D در مقایسه با داده‌های تجربی است.

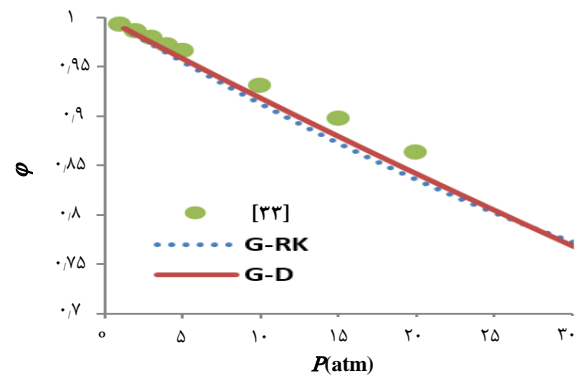
۴) در مورد فوگاسیته، تعمیم‌یافتگی باعث بهبود نتایج در معادله D و انحراف بیش‌تر نتایج در مورد معادله RK می‌شود؛ ولی در حالت کلی، $G-RK$ و $G-D$ تقریباً نتایج مشابهی ارائه می‌دهند.

۵) به طور کلی می‌توان گفت ورود ضریب m در معادلات و تأثیر آن در مورد دما، نتایج یکسانی را در معادلات حالت مختلف ارائه نمی‌کند. چرا که در برخی معادلات باعث کاهش انحراف و در برخی باعث افزایش انحراف آن‌ها از داده‌های تجربی می‌شود.

۶) مدل‌های واندروالس و دیتریسی معادلات مناسبی برای مدل‌سازی خواص ترمودینامیکی مواد در شرایط بحرانی نمی‌باشند. در شرایط بحرانی، باید از مدل‌های دقیق‌تری هم‌چون نظریه آماری سیالات تجمعی استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای و پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای برای حمایت از این کار تحقیقاتی قدردانی می‌نمایند.



شکل ۹. ضریب فوگاسیته آب سنگین مبتنی بر معادلات ردلیچ-وانگ و دیتریسی تعمیم‌یافته برحسب فشار در دمای 500 K .

روشن است که معادلات حالت به کار رفته رفتار کیفی و کمی بسیار مناسبی در مقایسه با داده‌های تجربی نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که با کاهش فشار، فوگاسیته در تمامی معادلات به حالت ایده‌آل ($\phi=1$) نزدیک می‌شود که همان رفتار سیستم‌های ترمودینامیکی هنگام افزایش دما، کاهش فشار و یا کاهش چگالی است که در آن سیستم‌ها به تدریج رفتاری ایده‌آل از خود نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی معادله حالت دیتریسی تعمیم‌یافته ($G-D$) رفتار کیفی و کمی مناسب‌تری نسبت به غیر تعمیم‌یافته در محدوده وسیعی از فشار دارد. در مورد معادله RK، اگرچه هر دو معادله تعمیم‌یافته و غیر تعمیم‌یافته تا فشار حدود 5 atm رفتار کمی یکسانی دارند، اما پس از آن متفاوت خواهند بود. با این وجود معادله حالت RK غیر تعمیم‌یافته به داده‌های تجربی نزدیکی بیش‌تری دارد. با توجه به نمودارهای مذکور مشخص است که دو منحنی $G-D$ و $G-RK$ تا فشار حدود 5 atm منجر به نتایج نسبتاً یکسانی خواهند شد، اما پس از آن نتایج به دست آمده از $G-D$ انطباق بهتری با داده‌های تجربی خواهد داشت. برای مقایسه دو مدل معادله حالت تعمیم‌یافته با یکدیگر، تغییرات ضریب فوگاسیته آب سنگین نسبت به دما در شکل ۱۰ ترسیم شده است. روشن است که در محدوده وسیعی از دما، معادلات حالت $G-D$ و $G-RK$ داده‌های کمی تقریباً یکسانی را ارائه می‌کنند.

۵. نتیجه‌گیری

با مرور جدول‌ها و شکل‌های ارائه شده، نتایج زیر از این کار تحقیقاتی حاصل می‌شود:

۱) همه معادلات حالت، چه در حالت تعمیم‌یافته و چه غیر تعمیم‌یافته، رفتار کیفی ضریب دوم ویریال را نسبت به دما به خوبی پیش‌بینی می‌کنند.

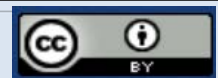


مراجع

- J.A. Ayres, C.A. Trilling, *Heavy water and organic fluids as neutron moderator and reflector materials*, *Nuclear Engineering and Design*, **14**, 363-389 (1971).
- N. Lifson, G. B. Gordon, R. McClintock, *Measurement of Total Carbon Dioxide Production by Mean of D₂O*, *J. Appl. Physiol.*, **7**, 704 (1955).
- D.A. Schoeller, E. van Santen, *Measurement of energy expenditure in humans by doubly labeled water method*, *J. Appl. Physiol.*, **53**, 955 (1982).
- International Nuclear Information System (INIS), *Heavy Water Reactors: Status and projected development*, *Technical Report Series*, IAEA, 1-160 (2002).
- N.G. Polikhronidi, et al, *Isochoric Heat Capacity Measurements for Heavy Water Near the Critical Point*, *International Journal of Thermophysics*, **23**, 745-770 (2002).
- J. M. H. Levelt Sengers, *Assessment of Critical Parameter Values for H₂O and D₂O*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 193(1985).
- L. A. Guildner, D. P. Johnson, F. E. Jones, *Vapor pressure of water at its triple point: highly accurate value*, *Science*, **191**, 1261 (1976).
- W.M. Jones, *The triple point temperature of tritium oxide*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6065 (1952).
- Robert L. Burwell, *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*, *Journal of Chemical Education*, **30**, 54 (1953)
- C. H. Collie, J. B. Hasted, D. M. Ritson, *The Dielectric Properties of Water and Heavy Water*, *Proceeding of the Physical Society*, **60**, 145 (1948).
- P. G. Hill, R. D. Chris MacMillan, *Saturation states of heavy water*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 3 (1980).
- P. G. Hill, R. D. MacMillan, V. Lee, *A fundamental equation of state for heavy water*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 1 (1982).
- J. Kestin, et al, *Thermophysical properties of fluid D₂O*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 601 (1984).
- C. A. Jeffery and P. H. Austin, *An analytical equation of state, developed for water*, *J. Chem. Phys.*, **110**, 484 (1999).
- S. B. Kiselev, J. F. Ely, *Parametric crossover model and physical limit of stability in supercooled water*, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5657 (2002).
- S. Herrig, et al, *A Reference Equation of State for Heavy Water*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **47**, 043102 (2018).
- M. Najafi, H.S. Kermanian, *On the study of thermodynamic regularities of heavy water using van der Waals and Dieterici models*, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **87**, 109-114 (2019).
- Y.S. Wei, R.J. Sadus, *Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria*, **46**, 169-196 (2000).
- A. Maghari, L. Hosseinzadeh-Shahri, *Evaluation of the performance of cubic equations of state in predicting the regularities in dense fluids*, *Fluid Phase Equilibria*, **206**, 287-311 (2003).
- J.S. Rowlinson, J. D.van der Waals, *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, Elsevier, *Amsterdam*, 170 (1988).
- O. Redlich, J.N.S. Kwong, *On the Thermodynamics of Solutions: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions*, *Chem. Rev.*, **233**, 171 (1949).
- N. F. Carnahan, K.E. Starling, *Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids*, *AIChE J*, **1184**, 171 (1972).
- M. M. Abbott, *Cubic Equation of State: An Interpretive Review*, *Equations of State in Engineering and Research*, *Adv. in Chemistry Ser.*, 182, K. C. Chao and R. L. Robinson eds., *American Chemical Society, Washington, DC*, (1979).
- D.Y. Peng, D.B. Robinson, *'A New Two-Constant Equation of State*, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, **59**, 171 (1976).
- G. Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 171 (1972).
- C. Dieterici, *Ann. Phys. Chem. Wiedemanns Ann.*, **685**, 1460 (1899).
- R.J. Sadus, *Equations of state for fluids: The Dieterici approach revisited*, *J. Chem. Phys.*, **115**, 1460 (2001).
- R. Balasubramanian, *A study on the generalization of equations of state for liquid and gases*, *Open Journal Modern Physics*, **1**, 34 (2014).
- L. Meng, Y-Y Duan, L. Lei, *Correlations for second and third virial coefficients of pure fluids* *Fluid Phase Equilibria*, **226**, 109 (2004).
- M.J. Assael, J.P.M. Trusler, T.F. Tsolakis, *An introduction to their Prediction Thermophysical Properties of Fluids*, *Imperial College Press, London, UK*, (1996).
- G.S. Kell, G.E. McLaurin, E. Whalley, *PVT Properties of Water. Virial Coefficients of D₂O in the Range 150°–500°C*, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2839 (1968).
- G. Garberoglio, et al, *Fully quantum calculation of the second and third virial coefficients of water and its isotopologues from ab initio potentials*, *Faraday Discussions*, **212**, 467 (2018).
- NIST Chemistry WebBook, www.nist.gov.

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

محسن نجفی، فهیمه جمالی (۱۴۰۱)، محاسبه ضرایب ویرال و فوگاسیته آب سنگین با استفاده معادلات حالت جدید تعمیم یافته، ۱۰۰، ۴۳-۵۱

DOR: 20.1001.1.17351871.1401.43.2.5.0

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1382.html

