جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

مدل ترمودینامیکی اثر سورت(Soret) در مخلوط‌های هیدروکربوری

علیرضا کارگری، محسن عدالت*

***استاد گروه مهندسی شیمی – دانشکده فنی – دانشگاه تهران**

E-mail: moedalat@ut.ac.ir

چکیده:

نفوذ حرارتی برای مطالعه تغییرات ترکیب در مخازن نفتی و اثر آن بر روی جداسازی اجزا مخلوط مورد بررسی قرار گرفته‌است مدل جدیدی برای پیش‌بینی ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی(α) در مخلوطهای دوگانه ارائه و نتایج آن با نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل‌های دیگر مقایسه گردیده‌است. مدل مبتنی بر ترمودینامیک فرایندهای غیرتعادلی بوده و خواص تعادلی ظاهر شده در این مدل از معادله حالت PR محاسبه شده‌است. از این مدل برای تخمین ضرایب نفوذ حرارتی چندین مخلوط هیدروکربوری دو جزئی مانند C_1/C_3، C_1/C_4 و C_7/C_{12} تحت شرایط مختلف استفاده شده است. تطابق خوبی بین داده‌های تجربی و نتایج حاصل از این مدل وجود دارد.

کلمات کلیدی: اثر سورت (Soret)؛ نفوذ حرارتی؛ ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی

مقدمه

تئوری جنبشی گازها پیش بینی می‌کند هنگامیکه دو نوع مولکول دارای اندازه یکسان باشند مولکول با جرم سنگین‌تر در ناحیه سردتر متمرکز می‌شود و بطور مشابه چنانچه دو مولکول دارای جرم یکسان باشند، مولکول با اندازه بزرگتر در ناحیه سردتر متمرکز می‌گردد، در حالیکه در گازها عمدتا جرم مولکولی و اندازه مولکول‌ها تعیین کننده نفوذ حرارتی می‌باشند [۲و۱]، اما در مایعات بر هم کنش انرژیک(*Energetic Interaction*) و تا حدودی اندازه و شکل مولکول‌ها پارامترهای مهم می‌باشند[۵-۳]. **کریمرز** (*Kramers*)[۳] نظریه‌های زیر را در این مورد داده‌اند:

۱- در مخلوط مولکول‌های با نقطه جوش یکسان، مولکول‌های با حجم کمتر در ناحیه سردتر متمرکز میشود.

۲- در مخلوط مولکول‌های با نقطه جوش و حجم مولکولی مساوی، مولکول با سطح کمتر (اجزاء شاخه‌دار) در ناحیه سردتر متمرکز می‌شود.

۳- در مخلوط مولکول‌های با سطح یا حجم مولکولی مساوی، مولکول با نقطه جوش بیشتر به سمت ناحیه سردتر حرکت می‌کند.

۴- در مخلوط مولکول‌های با شاخه‌های یکسان، آن مولکول‌های با تعداد اتمهای کربن بیشتر به سمت ناحیه سردتر حرکت می‌کند.

۵- در مخلوط ایزوتوپ‌ها، ایزوتوپ سنگینتر به سمت ناحیه سرد حرکت می‌کند.

میزان تمایل جداشدن اجزاء مخلوط تحت گرادیان دما را نفوذ حرارتی یا اثر **سورت** (*Soret*) گویند. در این فرایند جداسازی در اثر گرادیان دما (علاوه بر گرادیان غلظت) اتفاق می‌افتد. ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی که

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

که در روابط فوق D ضریب نفوذ مولکولی، ρ دانسیته مخلوط، x_1 جز مولی جز ۱، D_T ضریب نفوذ حرارتی و T دمای مطلق است.

با جاگذاری روابط(۳) و (۴) در رابطه (۲) داریم:

$$J_1 = -\rho D\left[grad x_1 - \left(D_T / D\right) grad \ln T \right] \quad (۵)$$

که نسبت (D_T / D) ضریب **سورت** (Soret) نامیده می‌شود. چون D_T وابسته به ترکیب مخلوط می‌باشد، معادله فوق برحسب ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی که به شکل ذیل تعریف می‌گردد نوشته می‌شود:

$$\alpha = \frac{1}{x_1 x_2}\frac{D_T}{D} \quad (۶)$$

بنابراین داریم:

$$\vec{J}_1 = -\rho D\ [grad x_1 - \alpha\, x_1\ (1-x_1)\frac{grad T}{T}] \quad (۷)$$

هیز(*Haase*) بر اساس روش پدیده‌شناسی مدل ذیل را برای α ارائه نمود [۱۶و۱۴]:

$$\alpha = \frac{M_1\,(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^{\circ}) - M_2\,(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^{\circ})}{(M_1\, x_1 + M_2\, x_2)x_1\dfrac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} + \frac{\alpha^{\circ} RT}{x_1\dfrac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} \quad (۸)$$

که در فرمول فوق α° ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی در حالت استاندارد و در فشار صفر می‌باشد. $\bar{H}_1$ و $\bar{H}_2$ آنتالپی مولی جزئی اجزا ۱و۲، $\bar{H}_1^{\circ}$ و $\bar{H}_2^{\circ}$ آنتالپی مولی خالص اجزا ۱و۲ در فشار صفر و μ_1 پتانسیل شیمیایی جز ۱ می‌باشد. **کمپرز**(*Kempers*) با ماکزیمم قرار دادن تابع جداسازی دو محفظه ایده‌آل که بوسیله یک لوله موئینه به همدیگر متصل بودند عبارت ذیل را برای ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی ارائه نمود:

$$\alpha = \frac{\bar{V}_1\,\bar{H}_2 - \bar{V}_2\,\bar{H}_1}{(\bar{V}_1\, x_1 + \bar{V}_2\, x_2)x_1(\partial \mu_1 / \partial x_1)} \quad (۹)$$

که در فرمول فوق $\bar{H}_1$ و $\bar{H}_2$ آنتالپی مولی جزئی اجزاء ۱و۲ می‌باشند. این مدل نیز مبتنی بر روش پدیده‌شناختی است.

تحقیقات مختلف دیگری بر اساس روش تئوری جنبشی و با استفاده از ترمودینامیک غیربازگشتی انجام شده است [۲۱-۱۸و۱۷و۹و۸]. در این بررسی‌ها ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی برحسب گرمای انتقال ویژه اجزا مخلوط بیان می‌شود که گرمای انتقال ویژه از انرژی فعالساز حرکت مولکول بدست می‌آید. **مورتایمر** (*Mortimer*)[۲۲] مدلی برای اثر **سورت**(*Soret*) و اثر **دوفر** (*Dufour*) مبتنی بر تئوری حالت گذار ابتدائی ارائه نمود. کاربرد این مدل محدود به مخلوط‌های ایده‌آل و مولکول‌های با اندازه یکسان بود. رابطه α حاصله به مقدار ΔH_i (ΔH_i تغییرات آنتالپی مولی حالت استاندارد) و تغییرات آنتروپی بستگی دارد.

همچنین **تیکاسک** (*Tichacek*)، **کاماک** (*Kmack*) و **دریک‌ایمر**(*Drickamer*)[۲۰] عبارت ذیل را برای α براساس روش تئوری جنبشی ارائه دادند.

$$\alpha = \frac{\bar{V}_2\,\bar{V}_1}{(\bar{V}_1\, x_1 + \bar{V}_2\, x_2)x_1(\partial \mu_1 / \partial x_1)}\left[\frac{Q_1^*}{\bar{V}_1} - \frac{Q_2^*}{\bar{V}_2}\right] \quad (۱۰)$$

$\bar{V}_i$ حجم ویژه‌جز i، μ_1 پتانسیل شیمیایی جز ۱ و Q_i^* گرمای انتقال خالص جز i می‌باشد.

تیکاسک (*Tichacek*) و همکارانش نشان دادند Q_i^* قسمتی از انرژی فعالساز برای حرکت جز i است که بوسیله مولکولهای حرکت کننده انتقال یافته است.

آنها انرژی فعالساز انتقالی را به ویسکوزیته مخلوط مرتبط ساختند و آنتالپی انتقال را از طریق اندازه‌گیری ویسکوزیته و با استفاده از مدل ویسکوزیته **ارینگ** (*Eyring*) بدست آوردند، بدلیل آنکه آنتالپی فعالساز جزئی اجزاء را در مخلوط نمی‌توان محاسبه کرد از آنتالپی فعالساز خالص اجزا استفاده کردند. **شاکلا**(*Shukla*) و **فیروزآبادی**(*Firoozabadi*)[۲۳] نیز با استفاده از ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی عبارت ذیل را برای ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی ارائه نمودند:

جهت تهیه فایل WORD این مقاله به سایت DaneshResan.com مراجعه نمایید و عنوان مقاله را جستجو کنید
بیش از ۲ میلیون مقاله فارسی در این سایت موجود میباشد

$$\alpha=\left[\frac{\left(\bar{U}_1/\tau_1-\bar{U}_2/\tau_2\right)}{x_1\left(\partial\mu_1/\partial x_1\right)_{T,P}}\right]+\left[\frac{\left(\bar{V}_2-\bar{V}_1\right)\left(x_1\bar{U}_1/\tau_1+x_2\bar{U}_2/\tau_2\right)}{\left(x_1\bar{V}_1+x_2\bar{V}_2\right)x_1\left(\partial\mu_1/\partial x_1\right)_{T,P}}\right] \quad (۱۱)$$

که در فرمول فوق $\bar{U}_i$ انرژی داخلی مولی جز i و τ_i نسبت انرژی تبخیر به انرژی جریان ویسکوز می‌باشد. به دلیل آنکه در میان مدل‌های ارائه شده، مدل **هیز**(*Haase*) و مدل **شاکلا** (*Shukla*) برای مخلوط‌های هیدروکربوری جواب‌های بهتری می‌دهند، نتایج مدل ارائه شده با نتایج این مدل‌ها مقایسه شده‌است.

روش جدید محاسبه ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی

قاعده بکار رفته در این مقاله در ذیل شرح داده شده است، نقطه شروع ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی [۲۵و۲۴] می‌باشد.

با استفاده از ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی معادله ذیل برای فلاکس جرمی جز i بدست می‌آید:

$$J_i=F_k^m-F_n^m-(\bar{V}_k^m-\bar{V}_n^m)gradP-\sum_{j=1}^{n-1}\left\{\frac{\partial(\mu_k^m-\mu_n^m)}{\partial c_j}gradc_j\right\}-(\overset{*}{Q}{}_k^m-\overset{*}{Q}{}_n^m)\frac{gradT}{T} \quad (۱۲)$$

که در فرمول فوق μ_i پتانسیل شیمیایی جز i، $\bar{V}_i$ حجم جزئی مولی جز i و $\overset{*}{Q}{}_i^m$ گرمای حمل شده بوسیله واحد جرم جز i در دمای ثابت (ایزوترمال) می‌باشد که گرمای انتقال نامیده می‌شود. F_i^mنیروی خارجی وارد بر واحد جرم جز i، n و k اجزا مخلوط و c_j غلظت جرمی جز j می‌باشد. اگر فرض نماییم هیچ نیروی خارجی بر اجزاء وارد نمی‌شود و فشار را یکنواخت در نظر بگیریم در این صورت معادله (۱۲) در حالت ایستا(*Stationary*) به شکل ذیل در خواهد آمد($J_i=0$):

$$\sum_{j=1}^{n-1}\left\{\frac{\partial(\mu_k^m-\mu_n^m)}{\partial c_j}gradc_j\right\}+(\overset{*}{Q}{}_k^m-\overset{*}{Q}{}_n^m)\frac{gradT}{T}=0 \quad (۱۳)$$

چنانچه پارامترهای جرمی را به مولی تبدیل نماییم، در این صورت باید تغییر متغیرهای ذیل را انجام دهیم:

$$c_j=\frac{\rho_j}{\rho}=\frac{x_jM_j}{\bar{M}} \quad (۱۴)$$

$$\frac{\partial\mu_k^m}{\partial c_j}=\frac{M}{M_jM_k}\left(\frac{\partial\mu_k}{\partial x_j}\right) \quad (۱۵)$$

$$\frac{\partial\mu_k^m}{\partial c_j}=\frac{M}{M_jM_k}\left(\frac{\partial\mu_k}{\partial x_j}\right) \quad (۱۶)$$

به همین صورت برای $gradc_j$ داریم:

$$gradc_j=\frac{M_i}{M}gradx_j \quad (۱۷)$$

با قرار دادن روابط فوق در معادله (۱۳) معادله ذیل که بر مبنای مولی است حاصل می‌شود:

$$\sum_{j=1}^{n-1}\left\{\frac{1}{M_k}\left(\frac{\partial\mu_k}{\partial x_j}\right)-\frac{1}{M_n}\left(\frac{\partial\mu_n}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{i\neq j}}\right\}gradx_j+\left(\frac{Q_k^*}{M_k}-\frac{Q_n^*}{M_n}\right)=0 \quad (۱۸)$$

معادله (۱۸) برای یک سیستم دو جزئی بصورت ذیل درمی‌آید:

$$\left[\frac{1}{M_1}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)-\frac{1}{M_2}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)\right]gradx_1+\left(\frac{Q_1^*}{M_1}-\frac{Q_2^*}{M_2}\right)=0 \quad (۱۹)$$

از طرفی طبق معادله (۷) در شرایط ایستا داریم:

$$gradx_1=\alpha x_1(1-x_1)\frac{gradT}{T} \quad (۲۰)$$

رابطه (۲۰) را در معادله(۱۹) قرار می‌دهیم:

$$\left[M_2\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)-M_1\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\right)\right]\alpha x_1(1-x_1)\frac{gradT}{T}=-\left(M_2\,Q_1^*-M_1\,Q_2^*\right)$$

(۲۱)

از طرفی رابطه گیبس-دوهم برای ترکیب دو جزئی عبارتست از:

$$x_1\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}=-x_2\frac{\partial\mu_2}{\partial x_1}\qquad \text{(گیبس-دوهم)}\qquad (۲۲)$$

با جایگذاری رابطه گیبس-دوهم (۲۲) در رابطه (۲۱) رابطه ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی حاصل می‌شود:

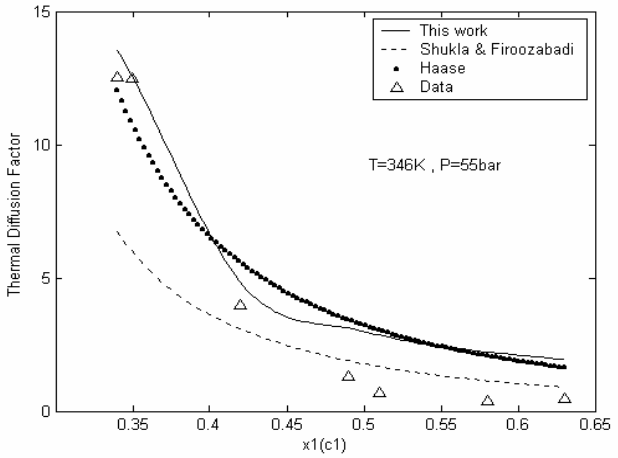
$$\alpha=\frac{\left(M_1\,Q_2^*-M_2\,Q_1^*\right)}{Mx_1\dfrac{\partial\mu_1}{\partial x_1}}\qquad (۲۳)$$

که M جرم مولکولی متوسط مخلوط، M_i جرم مولکولی‌جز i، μ_i پتانسیل شیمیایی جز i و Q_i^*گرمای انتقالی واحد مول جز i در غیاب گرادیان دما می‌باشد. گرمای انتقال را می‌توان به گرمایی که اجزا بوسیله جریان خود حمل می‌کنند(آنتالپی) و انرژی بازگشت‌ناپذیر بوجود آمده از حرکت اجزا (ویسکوزیته) مرتبط ساخت. بنابراین رابطه (۲۳) به شکل ذیل در خواهد آمد:

$$\alpha=\frac{M_2\,\bar{V}_1+M_1\,\bar{V}_2}{4M\;x_1\dfrac{\partial\mu_1}{\partial x_1}}\left(\frac{\bar{H}_1}{\bar{V}_1}-\frac{\bar{H}_2}{\bar{V}_2}\right)\qquad (۲۴)$$

نتایج و بحث

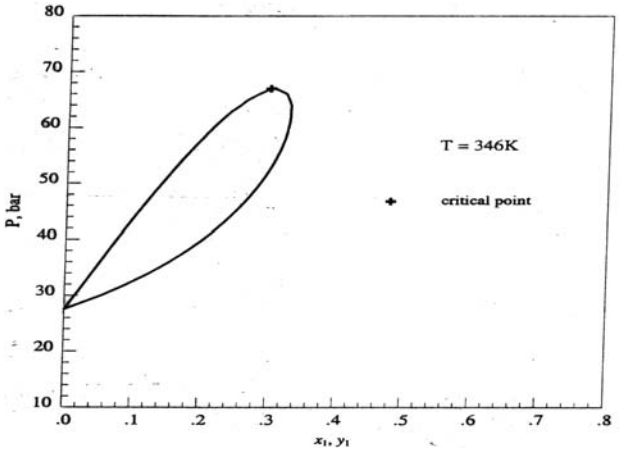
شکل ۱ مقایسه بین نتایج حاصل از تئوری و داده‌های تجربی[۲۶] را برای مخلوط C_1 وC_3 در دمای۳۹۴K وفشار P=۵۵ bar بر حسب تابعی از جز مولی نشان می‌دهد. مقایسه بین داده‌های تجربی و نتایج حاصل از مدل‌های مختلف نشان می‌دهد که این مدل و مدل **هیز** (*Hasse*) در نزدیک ناحیه بحرانی نتایج بهتری می‌دهد مخصوصا در نقطه $x_1=0/35$ این مدل نتیجه بسیار جالبی می‌دهد اما جوابهای مدل **شاکلا** (*Shukla*) در این ناحیه چندان مناسب نیست ومقادیر خیلی کوچکتری نسبت به داده‌های تجربی پیش‌بینی می‌کند مدل **شاکلا** (



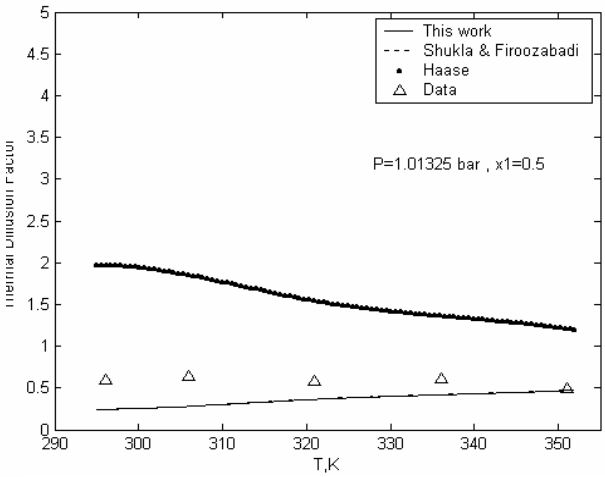
شکل۱- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط C_1/C_3 در $P=55\,bar$،$T=346\,K$.

Shukla) به ازا ۰/۴۲ <x۱ تطابق بیشتری با داده‌های تجربی دارد در این ناحیه نتایج حاصل از این مدل ومدل **هیز** (*Hasse*) تقریبا یکسان می‌باشند.

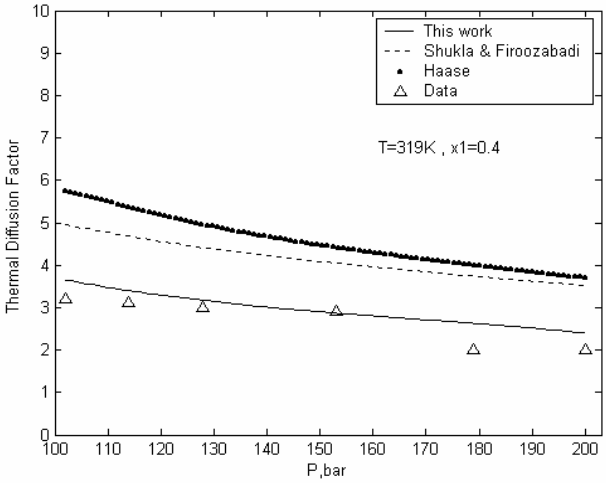
با وجود آنکه نتایج حاصل از اکثرمدل‌ها در نواحی نزدیک



شکل ۲- دیاگرام فازی مایع/بخار C_1/C_3 در دمای $T=346\,K$



شکل ۳- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط C_7/C_{12} در x_1=۰/۵ ، P=۱/۰۱۳۲۵ bar



شکل ۴- مقایسه بین نتایج تئوری و داده‌های تجربی برای مخلوط C_1/C_4 در x_1=۰/۴ ، T=۳۱۹K

نقطه بحرانی اختلاف زیادی با داده‌های تجربی دارند اما نتایج حاصل از این مدل و مدل **هیز**(*Hasse*) در این ناحیه تطابق خوبی با داده‌های تجربی مخلوط C_1/C_3 دارند. به منظور آنکه مشخص شود این مخلوط چه موقع در ناحیه بحرانی قرار دارد دیاگرم فازی مایع / بخار برای مخلوط C_1/C_3 در شکل ۲ رسم شده‌است. همانطوری که از شکل ۲ مشخص است نقطه x_1=۰/۳۴ در محدوده فشاری P=۵۵-۷۵bar نزدیک نقطه بحرانی مخلوط می‌باشد. درشکل۳ نتایج حاصل از تئوری وداده‌های تجربی[۲۷] برای مخلوط C_7/C_{12} با همدیگر مقایسه شده‌اند در این شکل ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی بر حسب دما در شرایط $P=$۱/۰۱۳۲۵ $bar, x_1=$۰/۵ رسم شده‌است. همانطور که در شکل ملاحظه می‌شود ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی محاسبه شده از این مدل و مدل **شاکلا** (*Shukla*) به طور یکنواخت با دما افزایش پیدا می‌کند نتایج حاصل از این مدل و مدل **شاکلا** (*Shukla*) کاملا منطبق بر همدیگر می‌باشند و تا حدودی با داده‌های تجربی تطابق دارند. نتایج مدل **هیز**(*Hasse*) چندان مناسب نیست و اختلاف نسبتا زیادی با داده‌های تجربی دارد.

اشکال ۷-۴ مقایسه بین نتایج مدل‌های مختلف با داده‌های تجربی[۲۸] را برای مخلوط C_1/C_4 به ترتیب در شرایط

الف- $T=$۳۱۹K ، $x_1=$۰/۴

ب- $T=$۳۱۹K ، $x_1=$۰/۴۹

پ- $T=$۳۹۴K ، $x_1=$۰/۴

ت- $T=$۳۷۴K ، $x_1=$۰/۴

نشان می‌دهند. در تمام این حالات این مدل جوابهای بهتری نسبت به مدل‌های دیگر می‌دهد و تطابق خیلی خوبی با داده‌های تجربی دارد. بین نتایج تجربی ونتایج حاصل از مدل **هیز** (*Haase*) اختلاف زیادی وجود دارد نتایج این مدل به طور کیفی با داده‌های تجربی تطابق دارد. به دلیل آنکه در تمام این شرایط مخلوط C_1/C_4 خیلی دور از ناحیه بحرانی می‌باشد نتایج حاصل از تئوری و داده‌های تجربی کاملا به هم نزدیک می‌باشند. دیاگرم فازی مایع / بخار برای مخلوط C_1/C_4 در شکل ۸ رسم شده‌است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از ترمودینامیک فرایندهای غیربازگشتی برای مخلوط‌های دوتایی هیدروکربورها، ضریب سینماتیک نفوذ حرارتی محاسبه گردیده‌است. محاسبه ضریب سینماتیک

مراجع

[۱]N.B, Vergaftik,Table on the Thermophysical Properties of liquids and Gases; Hemisphere: Washington, DC ,1975.

[۲] O. Ecenarro; J.A. Madariaga; J. Navarro; C.M. Santamaria; J.A. Carrion, J.M. Saviron; *J.Phys.Condens.*Matter **2**, 2289, 1990.

[۳] H. Kramers; J. Boreder, J.Anal. Chim. Acta **2**, 687,1948.

[۴] J. M. Kincaid; E. G. D. Cohen; M. Lopez de Haro, *J. Chem.Phys.* **86**, 963, 1987.

[۵] J.C. Legros, P. Geomre, J. K.Platten, *Phys.Rev*.A **32**, 1903, 1985.

[۶] A. L. Jones and E. C. Milberger, Ind. Eng. Chem. **45**, 2689 (1953).

[۷] M. Riley; A. Firoozabadi; *AIChE J.* ***44****, 253,1988.*

[۸] T. Holt; E. Linderberg; S. Ratkje, *SPE.* 11761, 1983.

[۹] P. Belery; F.V. da Silva, Third North Sea Chalk Research Symposium, Copenhagen, Denmark, June 11-12, 1990.

[۱۰] R. G. Mortimer; H. Eyring, *proc.Natl. Acad. Sci., U.SA.* ***77****, 4, 1980.*

[۱۱] A. G. Guy, *Int. J. Thermophs.* ***7****, 563,1986.*

[۱۲] R. J. Bearman; J. G. Kirkwood; M. Fixman, *Adv. Chem. Phs.* ***1****, 1,1988.*

[۱۳] W. M. Rutherford, *AIChE J.* ***9****, 841, 1963*.

[۱۴] R. Z. Haase, *Phys. Chem.* ***196****, 219, 1950.*

[۱۵] L. J. T. M. Kempers, *J. Chem. Phys.* ***90****, 6541, 1988.*

[۱۶] R. Haase , *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* ***76****, 256, 1972.*

[۱۷] W. M. Rutherford, *AICh J.* ***9****, 841, 1963.*

[۱۸] W. M. Rutherford; H. G . Drickamer, *J. Chem. Phys.* ***22****, 1157, 1954.*

[۱۹] E. L. Dougherty, Jr.; H. G. Drickamer. *J. Phys. Chem.* ***59****, 443,1955*.

[۲۰] L. J. Tichacek; W.S. Kmack; H.G. Drickamer, *J.phys.Chem.* ***60****,660, 1956*.

[۲۱] S. Whitaker; R.L. Pigford, *Ind. Eng.Chem.* ***50****,1026, 1958.*

[۲۲] R. G. Mortimer; H. Eyring, *proc.Natl. Acad. Sci., U.SA.* ***77****, 1728,1980.*

[۲۳] K.Shukla; A.Firoozabadi, *Ind.Eng.Res.* ***37*** *,3331,1998.*

[۲۴] J.Prigogine, “Etude Thermo. De Processes Irrev., ″ Dumond,Paris.1947.

[۲۵] S. R. de Groot, ″Thermodynamics of Irreversible Processes,″Interscience Publishers, New York,N.Y.,1950.

[۲۶] R . Haase; H.-W. Borgmann; K.H. Ducker; W.-P.Z. Lee, *Naturforsch*., *Teil A* ***26****, 1224, 1971*.

[۲۷] D. J. Trevoy; H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* ***17****, 1120,1949.*

[۲۸] W. M. Rutherford, and J. G. Roof, *J. Phys. Chem.* ***63****, 1506, 1959.*