

## بررسی عملکرد شبکه‌های عصبی در تخمین ضرایب دوم معادله حالت ویریا

کوروش اسفندیاری، کامیار موقرنژاد\*

بابل، دانشگاه صنعتی بابل، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار : movagharnjad@yahoo.com

### چکیده

شبکه‌های عصبی مصنوعی از جمله روش‌های جدید ریاضی بوده که به تازگی کاربرد فراوانی در مهندسی شیمی یافته است. این روش معمولاً در مواردی که دسترسی به اطلاعات خاص مقدور نباشد نتایج قابل قبولی به همراه دارد. در این مقاله دو نوع شبکه عصبی پرسپترون چند لایه و شبکه عصبی با تابع شعاعی در جهت پیش‌بینی و تخمین ضرایب دوم معادله حالت ویریا مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین عوامل مختلف ساختاری و روش‌های مختلف بهبود یادگیری و عمومیت شبکه‌های عصبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در پایان، رفتار این دو نوع شبکه از نظر دقت و سرعت در دستیابی به جواب نهایی با یکدیگر مقایسه و به نقاط قوت و ضعف هر یک پرداخته شده است. در این پژوهش از داده‌های تجربی متناسب با صد ماده هیدروکربنی مختلف در جهت پیش‌بینی ضرایب دوم معادله حالت ویریا و بررسی عملکرد شبکه‌های متفاوت استفاده شده است.

کلمات کلیدی: شبکه عصبی مصنوعی، MLP، RBF، ضریب دوم ویریا، هیدروکربن

### ۱- مقدمه

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B^* P + C^* P^2 + D^* P^3 + \dots \quad (2)$$

معادلات حالت متعددی برای نمایش رفتار (P-V-T) گازهای واقعی پیشنهاد شده است، اما بر پایه مشاهدات نظری صورت گرفته، یکی از معادلاتی که بیشترین رضایت بخشی را در تمام فشارها (بجز فشارهای بالا) حاصل نموده است، معادله حالت ویریا است. بسط ویریا به دو فرم تابعی از چگالی (عکس حجم مولی) و فشار در روابط (۱) و (۲) آمده است [۱ و ۲].

مستقیم با عکس‌العمل‌های بین مولکول‌ها رابطه دارند. از نظر فیزیکی برای هر یک از ضرایب ویریا تفسیر خاصی وجود دارد. برای مثال، ضریب دوم ویریا مربوط به انحراف گاز از حالت ایده آل به علت برهم کنش بین دو مولکول و ضریب سوم ویریا مربوط به انحراف گاز از حالت ایده آل بر اثر برهم کنش همزمان بین سه مولکول است و برای ضرایب بالاتر نیز تفاسیر مشابهی وجود

دارد. معادلات حالت متعددی برای نمایش رفتار (P-V-T) گازهای واقعی پیشنهاد شده است، اما بر پایه مشاهدات نظری صورت گرفته، یکی از معادلاتی که بیشترین رضایت بخشی را در تمام فشارها (بجز فشارهای بالا) حاصل نموده است، معادله حالت ویریا است. بسط ویریا به دو فرم تابعی از چگالی (عکس حجم مولی) و فشار در روابط (۱) و (۲) آمده است [۱ و ۲].

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \quad (1)$$

بالا، سهم تأثیر ضرایب سوم و ویریال به مراتب بیشتر خواهد شد و نمی‌توان از وابستگی این خواص به ضریب سوم و ویریال چشم پوشی کرد [۱].

## ۲- روش‌های تجربی و محاسباتی

از لحاظ تجربی، روش‌های محاسباتی متفاوتی برای به دست آوردن ضرایب و ویریال وجود دارد که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱].

- ۱- محاسبات (P-V-T) <sup>۱</sup>
- ۲- محاسبات سرعت صوت <sup>۲</sup>
- ۳- محاسبات ژول تامسون <sup>۳</sup>
- ۴- شاخص انکسار و محاسبات گذردهی نسبی <sup>۴</sup>
- ۵- محاسبات فشار بخار و آنتالپی تبخیر <sup>۵</sup>

خواص ترمودینامیکی گازها را به راحتی می‌توان به کمک اطلاعات مربوط به ضرایب و ویریال و وابستگی آن‌ها به دما محاسبه کرد. از جمله خواص ترمودینامیکی گازها که می‌توان به کمک ضرایب و ویریال به محاسبه آن‌ها پرداخت عبارتند از [۱]:

- انرژی درونی، آنتالپی و آنتروپی
- ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و فشار ثابت
- انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس
- نسبت فوگاسیته به فشار
- ضریب (ژول - تامسون)

یکی از عمده‌ترین کارها در جهت پیش‌بینی ضرایب دوم و ویریال ترکیبات خالص توسط پیتزر صورت پذیرفته است. پیتزر<sup>۶</sup> موفق به یافتن رابطه‌ای فراگیر به صورت  $B = f(\omega, T_r)$  شد (رابطه (۶))، که پیش‌بینی ضرایب دوم و ویریال را برای تمام ترکیبات قطبی و یا کمتر قطبی ممکن می‌ساخت [۴ و ۵].

$$B = \left( \frac{RT_C}{P_C} \right) \left[ 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} + \omega \left( 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \right) \right] \quad (6)$$

1. P-V-T Measurements
2. Speed of Sound Measurements
3. Joule-Thomson Measurements
4. Refractive Index and Relative Permittivity Measurements
5. Vapour Pressure and Enthalpy of Vaporization Measurements
6. Pitzer

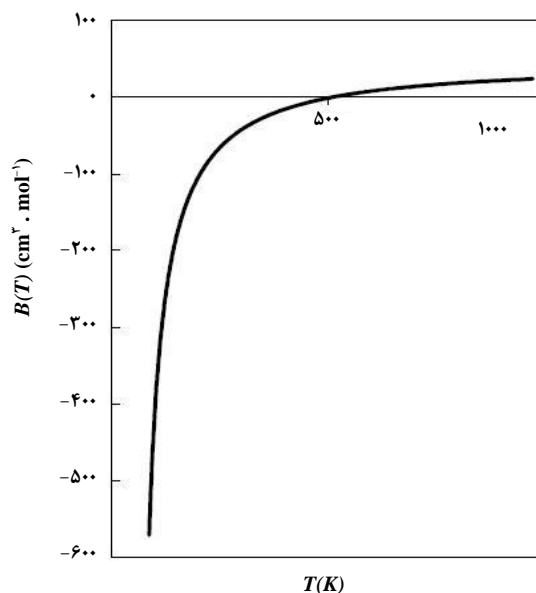
دارد [۳]. ضرایب دو سری نوشته شده در بالا به سادگی به کمک روابط زیر، قابل تبدیل به یکدیگر می‌باشند [۱ و ۲].

$$B = B^* RT \quad (3)$$

$$C = (B^{*2} + C^*) (RT)^2 \quad (4)$$

$$D = (B^{*3} + 3B^*C^* + D^*) (RT)^3 \quad (5)$$

رفتار عمومی متغیر B(T) با دما در شکل (۱) نمایش داده شده است. در دماهای پایین، B(T) مقادیر بزرگ و منفی و در دماهای بالا مقادیر کوچک مثبت را به خود اختصاص می‌دهد.



شکل ۱- نمودار ضریب دوم و ویریال بر حسب دما [۱]

در حالت کلی در یک گاز غیر ایده آل، احتمال برهم کنش بین دو مولکول، بیشتر از سه مولکول می‌باشد که البته این احتمال خود تابعی از دما و چگالی گاز است؛ به طوری که در دماهای بالا و چگالی‌های پایین (فشارهای کمتر از یک بار) برهم کنش دوتایی اهمیت خاصی می‌یابد. به همین جهت، ضریب دوم و ویریال که تابعی از برهم کنش‌های دوتایی می‌باشد، به‌عنوان مهم‌ترین ضریب از سری معادله و ویریال مورد بررسی قرار می‌گیرد. با وجود این، در فشارهای

$$B = \left( \frac{a}{1.987T} \right) \exp(b - KT) \quad T \leq 0.85 - 0.9T_{B0} \quad (11)$$

معادله (۱۱) می‌تواند برای مواد قطبی و ناقطبی به کمک دو پارامتر تجربی به کار رود.

### ۳- مقدمه‌ای بر شبکه‌های عصبی مصنوعی

شبکه‌های عصبی مصنوعی<sup>۳</sup> با الهام از فعالیت سیستم عصبی مغز انسان، می‌توانند با یادگیری از تجربیات خود و عمومیت دادن به آن‌ها، دانش خود را افزایش دهند. تحقیقات گسترده انجام شده در مورد شبکه‌های عصبی، توانایی بالای این دسته از روش‌های هوش مصنوعی را در دسته‌بندی و تشخیص الگو نشان داده است [۱۵].

#### ۳-۱- شبکه‌های عصبی پرسپترون چند لایه

شبکه‌های پرسپترون چند لایه<sup>۴</sup> (MLP) که به شبکه‌های چند لایه پیشخور نیز معروف هستند، یکی از مهم‌ترین ساختارهای شبکه‌های عصبی مصنوعی هستند که به طور معمول شامل مجموعه‌ای از واحدهای حسی (نرون‌های پایه) می‌باشند. این واحدها در سه زیر مجموعه لایه ورودی، یک یا چند لایه میانی پنهان و یک لایه خروجی دسته‌بندی شده‌اند. این شبکه از قانون یادگیری پس انتشار خطا<sup>۵</sup> برای آموزش شبکه استفاده می‌کند [۱۵ و ۸].

پس از آن، سونوپولوس<sup>۱</sup> [۶] با ایجاد تغییراتی در رابطه مطرح شده توسط پیتزر (رابطه (۶))، موفق به بهبود عملکرد رابطه پیتزر شد (رابطه (۷)). رابطه نهایی مطرح شده توسط سونوپولوس به صورت زیر است:

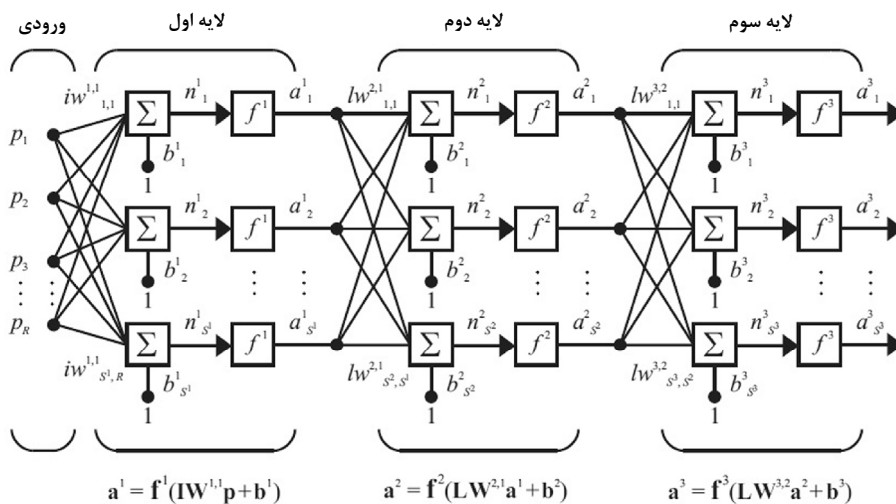
$$B = \left( \frac{RT_C}{P_C} \right) [B_0(T_r) + \omega B_1(T_r)] \quad (7)$$

$$B_0(T_r) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (8)$$

$$B_1(T_r) = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad (9)$$

جدیدترین روش در راستای پیش‌بینی ضرایب دوم و ویرال توسط وتر<sup>۲</sup> ارائه شده است (رابطه ۱۰). وتر نشان داد که این رابطه را می‌توان از معادله حالت هشت پارامتری به دست آورد و برای پیش‌بینی ضرایب ویرال مورد استفاده قرار داد [۷ و ۵].

$$B = \left( \frac{a}{1.987T} \right) \exp(b - KT) - \left( \frac{a}{1.987T_{B0}} \right) \exp(b - KT_{B0}) \quad (10)$$



شکل ۲- شبکه عصبی پرسپترون چند لایه [۸]

یادگیری رابطه خطی و ناخطی را بین ورودی‌ها و خروجی‌ها داشته باشد. از این تابع می‌توان برای تقریب زدن هر تابع با تعداد محدودی ناپیوستگی استفاده کرد [۹].

### ۳-۳ شبکه‌های عصبی با تابع شعاعی

یکی از قدرتمندترین شبکه‌های عصبی مورد استفاده در مسائل تخمین تابع، شبکه عصبی با تابع شعاعی<sup>۵</sup> (RBF) است که بر خلاف شبکه‌های MLP که دارای لایه‌های متوالی متعددی هستند، تنها از سه لایه ثابت تشکیل شده است. در این شبکه، لایه ورودی محل تزریق سیگنال‌های ورودی به شبکه، لایه میانی یا طبقه RBF شامل توابع RBF و لایه خروجی شامل ترکیبی خطی از کلیه خروجی‌های طبقه RBF می‌باشد [۱۵]. ساختمان یک شبکه با تابع شعاعی در شکل (۴) نشان داده شده است.

ورودی نرون‌های تابع شعاعی<sup>۶</sup> با ورودی نرون‌های شبکه‌های دیگر متفاوت است. در این شبکه ورودی تابع انتقال شعاعی بردار فاصله بین ورودی  $p$  و بردار وزن  $w$  که حاصل آن‌ها در بایاس  $b$  ضرب شده است می‌باشد. جعبه  $\|dist\|$  که در شکل (۵) نشان داده شده است، بردار ورودی  $p$  و یک سطر از ماتریس وزن‌های  $w$  را در هم ضرب نقطه‌ای می‌کند. تابع انتقال نرون شعاعی به صورت رابطه (۱۲) می‌باشد [۱۵].

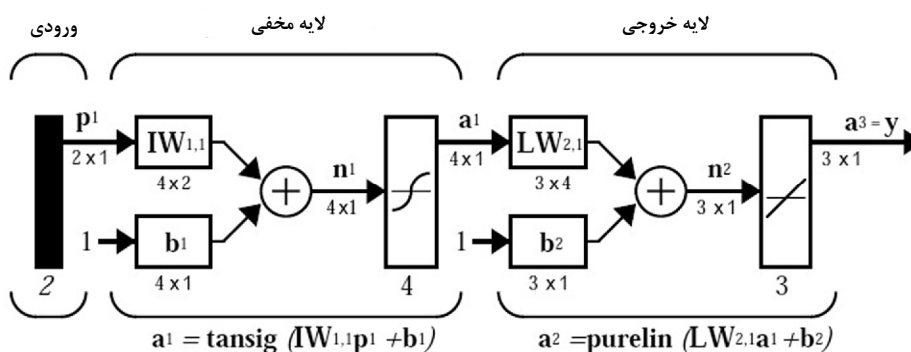
$$radbas(n) = e^{-n^2} \quad (12)$$

قانون پس انتشار خطا از دو مسیر اصلی تشکیل می‌شود. مسیر اول<sup>۱</sup> به مسیر رفت موسوم می‌باشد که در این مسیر، بردار ورودی به شبکه MLP اعمال می‌شود و تأثیراتش از طریق لایه‌های میانی به لایه‌های خروجی انتشار می‌یابد. بردار خروجی تشکیل یافته در لایه خروجی، پاسخ واقعی شبکه MLP را تشکیل می‌دهد. در این مسیر پارامترهای شبکه، ثابت و بدون تغییر در نظر گرفته می‌شوند. مسیر دوم به مسیر برگشت<sup>۲</sup> موسوم می‌باشد که در این مسیر، بر خلاف مسیر رفت، پارامترهای شبکه MLP تغییر و تنظیم می‌شوند [۱۶ و ۱۸].

بردار خطا برابر با اختلاف بین پاسخ مطلوب و پاسخ واقعی شبکه می‌باشد. مقدار خطا پس از محاسبه، در مسیر برگشت از لایه خروجی و از طریق لایه‌های شبکه در کل شبکه توزیع می‌گردد. از آنجایی که توزیع اخیر، در خلاف مسیر ارتباطات وزنی سیناپس‌ها صورت می‌پذیرد، کلمه پس انتشار خطا جهت توضیح اصلاح رفتاری شبکه انتخاب شده است. پارامترهای شبکه طوری تنظیم می‌شوند که پاسخ واقعی شبکه هر چه بیشتر، به سمت پاسخ مطلوب نزدیک‌تر شود [۱۵].

### ۳-۲ شبکه‌های پیشخور

شبکه‌های پیشخور<sup>۳</sup> نوع خاصی از شبکه‌های MLP هستند که اغلب از یک یا چند لایه مخفی از نرون‌های سیگموئید<sup>۴</sup> تشکیل شده‌اند و از یک لایه پایانی خطی استفاده می‌کنند. شبکه‌ای چند لایه از نرون‌ها با یک تابع انتقال ناخطی، به شبکه اجازه می‌دهد که توانایی

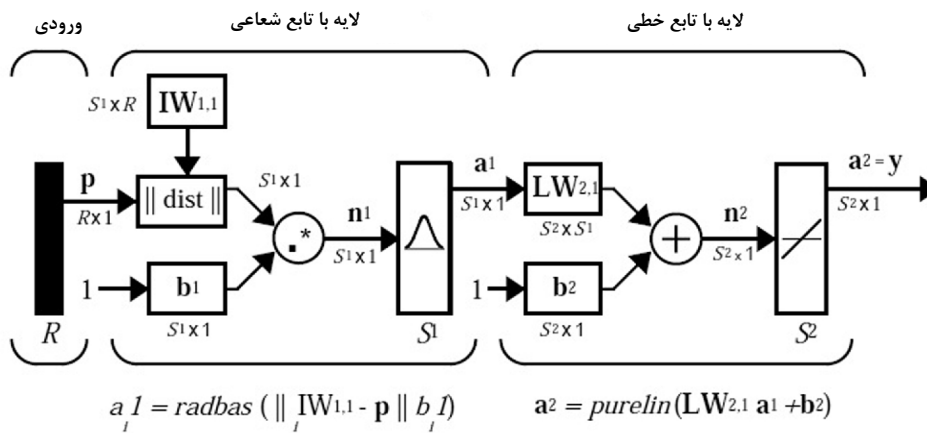


شکل ۳- شبکه‌های عصبی پیشخور [۸]

1. Forward Path  
4. Sigmoid

2. Backward Path  
5. Radial Basis Function

3. Feed Forward  
6. Radbas



شکل ۴- شبکه‌های عصبی با تابع شعاعی [۸]

ساختاری مواد هیدروکربنی وابسته بوده و پوشش مناسبی را در جهت بهبود دسته بندی و شناسایی مواد توسط شبکه عصبی فراهم می‌نماید. همچنین برای پوشش شبکه بر روی مجموعه دماهای مطلق که در آن‌ها ضرایب دوم ویریاال اندازه‌گیری شده‌اند، ۱۰ دما به نوعی که تمام بازه دمایی موجود را شامل شود، برای هر ماده به صورت تصادفی انتخاب شده‌اند.

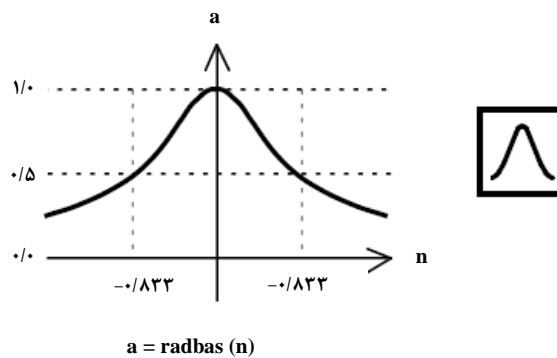
#### ۵- نحوه ارائه داده‌های یادگیری

نظر به اینکه یادگیری یک نگاشت مفروض از روی ارائه مجموعه داده‌های یادگیری (ورودی - خروجی) صورت می‌گیرد، می‌بایست در انتخاب و نحوه ارائه داده‌ها به شبکه عصبی (سیستم یادگیری) دقت نمود. از این رو ترتیب ارائه نمونه‌های یادگیری به شبکه بایستی به نحوی باشد که شبکه از امکان برابر برای آموختن همه نمونه‌های یادگیری برخوردار شود. به بیان دیگر، نمونه‌ها در هر سیکل یادگیری به طور تصادفی با امکان انتخاب برابر به شبکه اعمال شوند [۱۵]. برای ورود داده‌ها به سیستم می‌توان از سه روش متفاوت استفاده کرد که در ادامه به توضیح آن‌ها می‌پردازیم.

۵-۱ اعداد را به دو قسمت داده‌های آموزشی و داده‌های آزمایش به نسبتی، برای مثال ۷۰ به ۳۰، تقسیم بندی می‌کنیم. در قسمت اول مدل به کمک داده‌های آموزشی، آموزش دیده و در قسمت بعد اعتبار آموزش صورت گرفته را به کمک داده‌های آزمایشی می‌سنجیم.

۵-۲ یکی از روش‌های بسیار موفق در طراحی شبکه‌های مصنوعی،

این تابع در شکل زیر نشان داده شده است.

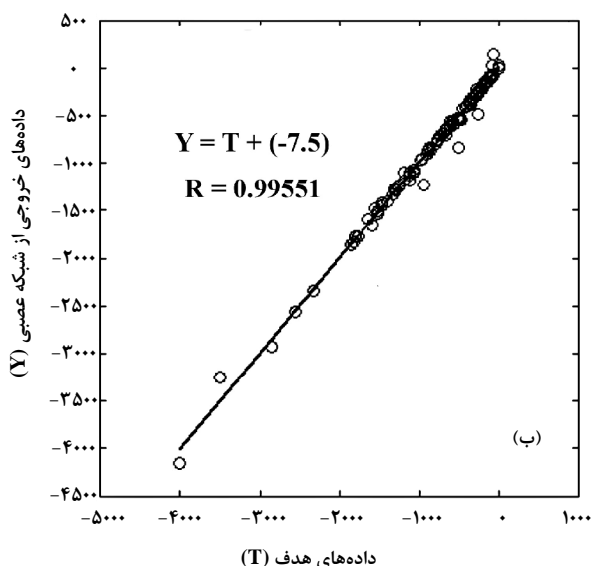
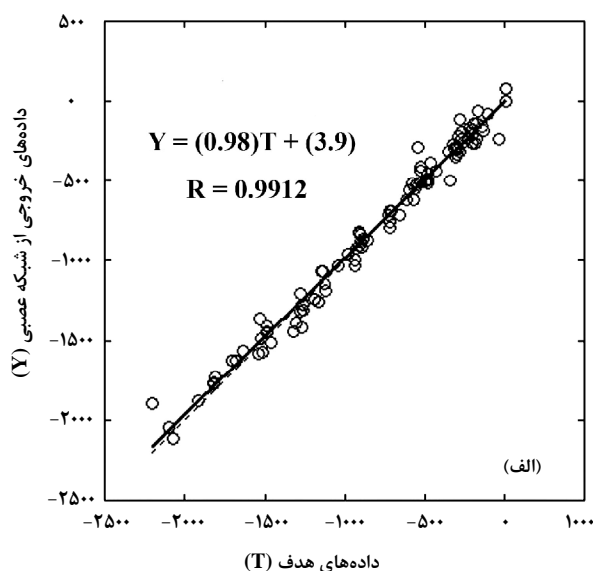


شکل ۵- تابع انتقال شعاعی [۸]

#### ۴- داده‌های مورد استفاده در آموزش شبکه

در این پژوهش ما از اطلاعات ترمودینامیکی ۱۰۰ ماده هیدروکربنی به همراه ضرایب دوم ویریاال آن‌ها در جهت تخمین ضرایب دوم ویریاال مواد هیدروکربنی مجهول استفاده نمودیم. بردار ورودی شبکه برای هر ماده، شامل داده‌های مربوط به جرم مولکولی، تعداد کربن، تعداد شاخه‌های کربنی و یا حلقوی بودن، چگالی، فشار و دمای بحرانی، دمای جوش نرمال، دمای مطلق [۱۲-۱۰] و ضریب بی مرکزی [۱۳] می‌باشد و از اطلاعات مربوط به ضرایب دوم ویریاال متناسب با دماهای مطلق [۱۲ و ۱۰] به عنوان بردار هدف شبکه استفاده شده است. این نکته قابل گفتن است که کمیت‌های انتخاب شده هر یک به نحوی به مشخصات و ویژگی‌های فیزیکی و

می‌باشد، اما اغلب بهتر است جزئیات عکس‌العمل شبکه با دقت بیشتری بررسی شود. تحلیل پس آموزشی<sup>۱</sup> به همین منظور طراحی شده است. در حقیقت این تحلیل، داده‌های خروجی شبکه و بردار هدف مورد نظر را به کمک خطی سازی به یکدیگر مرتبط می‌سازد. این تحلیل، دارای سه پارامتر شیب (m)، عرض از مبدأ (b) و ضریب همبستگی (r) بوده که به‌عنوان خروجی به برنامه بازگردانده می‌شوند (شکل (۶)). در بهترین حالت  $m=1$  و  $b=0$  و  $r \approx 1$  خواهد بود که نمایشگر آموزش مناسب شبکه می‌باشد [۱۶ و ۸].



شکل ۶- تحلیل پس آموزشی: (الف) شبکه عصبی MLP

(ب) شبکه عصبی RBF

6. Post-Training Analysis

جدا کردن بخشی از اطلاعات آموزشی به‌عنوان مجموعه دو بار چک<sup>۱</sup> می‌باشد. در این روش داده‌های آموزشی را به چند بخش دسته بندی کرده و در هر مرحله، یک بخش از مشاهدات را کنار گذاشته و به کمک باقی داده‌ها، مدل را ایجاد کرده و پس از آموزش شبکه از داده‌های کنار گذاشته شده، در جهت بررسی عملکرد شبکه استفاده می‌کنیم. پس از این مرحله، از بخش بعدی داده‌ها استفاده کرده و این روند را تا اتمام همه بخش‌بندی‌ها ادامه می‌دهیم. تفاوت روش اول و دوم در این است که در روش اول یک دوره آموزش و یک دوره آزمون داریم ولی در روش دوم این کار چندین بار صورت می‌گیرد و دقت هر مرحله بررسی می‌شود و سپس با محاسبه میانگین، دقت متوسط، محاسبه می‌گردد.

۳-۵ در این روش به طور مثال اگر ۱۰۰۰ سری داده داشته باشیم، یک سری را کنار گذاشته<sup>۲</sup> و با ۹۹۹ سری باقیمانده مدل را ساخته و سپس عملکرد شبکه را با آن یک سری کنار گذاشته شده می‌سنجیم. این کار تا پایان یافتن کلیه داده‌ها ادامه می‌یابد. در دو روش آخر، هر یک از مشاهدات، شانس این را دارند که به‌عنوان آزمون و آموزش‌دهنده<sup>۳</sup> مورد استفاده قرار گیرند.

#### ۶- پردازش مقدماتی داده‌ها

برای بهبود آموزش شبکه‌های عصبی، لازم است یک سری مراحل پیش پردازش<sup>۴</sup> معین بر روی داده‌های ورودی و هدف صورت پذیرد [۱۶ و ۸]. در این راستا از توابعی خاص بهره می‌گیریم که در ابتدا به کمک آن‌ها، داده‌های ورودی را به شکلی بهتر به شبکه معرفی کرده و سپس داده‌های هدف را برای آموزش بهتر شبکه تغییر حالت می‌دهیم. در این پژوهش، داده‌های ورودی و هدف در بازه (۱، -۱) نرمالیزه شده و پس از اتمام آموزش شبکه، داده‌های شبیه سازی شده، با روش معکوس<sup>۵</sup> از مقادیر نرمالیزه شده حاصل می‌شوند.

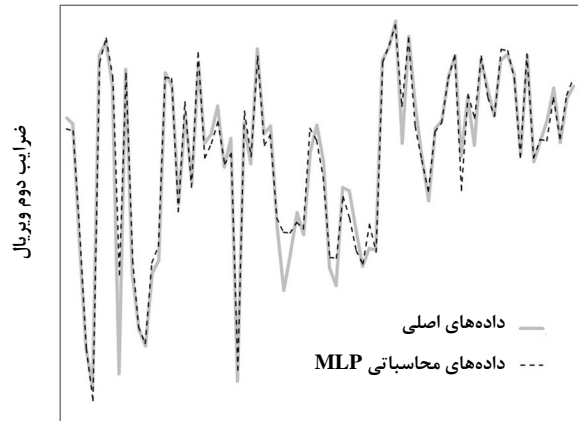
#### ۷- تحلیل پس آموزشی

کارایی شبکه آموزش دیده تا حدی با استفاده از خطاهای مجموعه‌های آموزشی، معتبر سازی و آزمایش، قابل اندازه گیری

1. Cross Validation
2. Leave-One-Out
3. Trainer
4. Data Preprocessing
5. Reverse

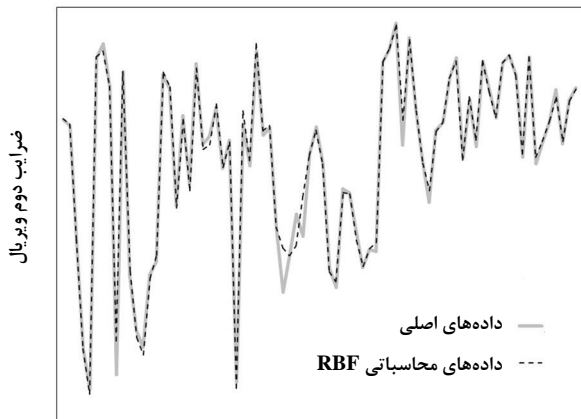
## ۸- بحث و نتیجه گیری

پس از آموزش دو شبکه عصبی به کار رفته در این پژوهش، فرایند آموزش به کمک داده‌های آزمون، مورد بررسی قرار گرفت و داده‌های هدف موجود با داده‌های هدف به دست آمده از آموزش شبکه مقایسه شد که مقایسه صورت پذیرفته در نمودارهای شکل (۷) و (۸) نمایش داده شده است.



شکل ۷- مقایسه داده‌های هدف و داده‌های

به دست آمده از شبکه MLP



شکل ۸- مقایسه داده‌های هدف و داده‌های

به دست آمده از شبکه RBF

۲. جهت بررسی عددی نحوه عملکرد شبکه و داده‌های به دست آمده از آن، در انتهای آموزش، مواد هیدروکربنی مورد استفاده، دسته بندی شده [۵] و در هر مرحله میزان انحراف نسبی متوسط<sup>۱</sup> (رابطه (۱۳)) محاسبه و با داده‌های به دست آمده از سه روش پیتزر، سونوپولوس و وتر مقایسه شده است (جدول (۱)) [۱۴].

$$ARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{B_i^{exp} - B_i^{cal}}{B_i^{exp}} \right| \quad (13)$$

۳. با توجه به داده‌های به دست آمده از جدول (۱) مشاهده می‌شود که عملکرد روش شبکه‌های عصبی و به خصوص شبکه عصبی با توابع شعاعی (RBF) به مراتب بهتر از روش‌های به کار برده شده دیگر می‌باشد.

۴. نمودارهای مربوط به تحلیل پس آموزشی (شکل (۶)) در حقیقت نمایشی از تعمیم شبکه بر داده‌ها می‌باشد و نشان می‌دهد که کارایی شبکه با وارد کردن داده‌های جدید تا چه اندازه مطلوب است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عملکرد هر دو شبکه از دقت خوبی برخوردار بوده و ضریب همبستگی داده‌های به دست آمده از آموزش شبکه با داده‌های تجربی ۰/۹۹ می‌باشد.

۵. شبکه‌های RBF، تقریب‌های ناخطی مکانی برای نگاشت (ورودی- خروجی) پیدا می‌کنند، در نتیجه سرعت یادگیری شبکه نسبت به شبکه پیشخور بیشتر خواهد بود. همچنین شبکه RBF نسبت به ترتیب ارائه ورودی‌ها، حساسیت کمتری دارد ولی برای به دست آوردن یک تابع هموار، ممکن است تعداد نرون‌های لایه مخفی آن بیشتر شود.

۶. شبکه‌های پیشخور از توابع سیگموئید به عنوان توابع انتقال استفاده می‌نمایند که این توابع می‌توانند بر روی محدوده گسترده‌ای از فضای ورودی عمل کنند. در مقابل نرون‌های تابع شعاعی تنها می‌توانند روی فضای محدودی عکس‌العمل نشان داده و در نتیجه برای گسترش این فضا به نرون‌های بیشتری نیاز خواهد بود. با وجود این، طراحی این شبکه‌ها نسبت به شبکه‌های پیشخور به زمان کمتر و در بعضی مواقع به تعداد نرون‌های کمتری نیازمند است.

۱. تعداد زیاد، تنوع بالا و گستره وسیع مواد اتخاذ شده در این پژوهش جامعه آماری مناسبی را جهت پیش‌بینی ضرایب دوم ویربال مواد مجهول فراهم می‌آورد و از این جهت شیوه‌ای مناسب برای محققین و پژوهشگران در آینده خواهد بود.

1. Average Relative Deviation (ARD)

۹. هرچند در آموزش شبکه در تحقیق صورت گرفته از مواد هیدروکربنی متفاوت و خواص نامشابه استفاده شده است، اما پیشنهاد می‌شود برای بهبود عملکرد شبکه و افزایش کارایی آن، در آموزش شبکه تا حد امکان از مواد هم خانواده و با خواص مشابه استفاده شود تا نتایج هرچه بیشتر به نتایج تجربی نزدیک شوند.

۱۰. از جمله معایب روش مورد استفاده در این تحقیق، نیاز به تعداد زیاد داده‌های اولیه برای آموزش شبکه می‌باشد که هرچه این تعداد داده‌های ورودی افزایش یابد، محدوده عملکرد شبکه وسیع‌تر و عملکرد آن دقیق‌تر خواهد شد. همچنین می‌بایست با مقدار دهی اولیه مناسب و تکرار عمل آموزش شبکه، از واگرا شدن آموزش شبکه جلوگیری به عمل آید.

۱۱. برای حصول نتایج نهایی مناسب‌تر، می‌توان پس از یافتن بهترین معماری شبکه، مرحله شبیه سازی شبکه را جهت یافتن ضریب ویرال ماده مجهول، چندین بار تکرار کرد و به این وسیله از صحت داده‌های به دست آمده اطمینان حاصل نمود.

۷. از آنجا که روش شبکه عصبی تنها با توجه به داده‌های ورودی، خروجی لازم را ایجاد می‌کند و حساسیت آنچنانی به ساختار مولکولی ندارد در برخورد با مواد هیدروکربنی قطبی و یا با قطبیت کم نیز در قیاس با روش‌های معرفی شده دیگر، عملکرد به مراتب بهتری از خود نشان می‌دهد (مخصوصاً در مواردی که قطبیت مواد افزایش می‌یابد).

۸. به‌طور کلی روش پیتزر و سونوپولوس، خروجی‌های مشابهی را از خود نمایش داده و روش وتری متناسب با نوع ماده، عملکرد متفاوتی نسبت به این دو روش دارد. برای مثال در هیدروکربن‌های پارافینی، هر سه روش دارای عملکردی یکسان، در گروه الکل‌ها و فنول‌ها عملکرد روش‌های پیتزر و سونوپولوس به مراتب بهتر از روش وتری و در استرها، اترها، آلدهیدها و نیتریل‌ها عملکرد ضعیف‌تری از این دو روش مشاهده شده است. با وجود این همان‌طور که مشاهده می‌شود، روش شبکه‌های عصبی، عملکردی مناسب‌تر و نزدیک‌تر به واقعیت را در کلیه گروه‌های هیدروکربنی از خود نشان داده است.

جدول ۱- دسته‌بندی مواد هیدروکربنی، داده‌های محاسبه شده در هر روش و انحراف نسبی متوسط در هر گروه

داده‌های محاسبه شده					عنوان	گونه هیدروکربنی
وتر	سونوپولوس	پیتزر	شبکه عصبی طراحی شده			
			MLP	RBF		
۱۳/۲۰	۱/۳۰	۲/۸۹	۱۰/۹۹	۴/۰۳	متان	آرالتان‌ها
۰/۹۸	۲/۰۵	۳/۴۲	۱۰/۲۷	۸/۴۶	اتان	
۱/۶۰	۰/۳۵	۱/۳۲	۵/۸۳	۴/۲۰	پروپان	
۱۳/۷۰	۱/۰۴	۴/۸۰	۸/۵۶	۱۵/۹۱	بوتان	
۱۹/۴۷	۲۶/۳۰	۲۲/۶۱	۳۵/۴۰	۳۲/۸۱	پنتان	
۵/۲۸	۵/۳۴	۷/۰۵	۱۳/۱۳	۰/۵۱	هگزان	
۱۳/۰۳	۳/۷۶	۴/۸۷	۳/۰۵	۰/۳۱	هپتان	
۰/۱۸	۰/۵۲	۱/۰۵	۵/۵۱	۰/۶۶	اکتان	
۰/۰۳	۵/۱۵	۵/۲۹	۸/۷۳	۰/۰۳	ایزو بوتان	
۵/۳۵	۲/۰۲	۱/۶۰	۶/۸۸	۹/۵۴	ایزو پنتان	
۰/۹۷	۲/۶۹	۳/۲۰	۶/۰۰	۰/۹۱	ایزو هگزان	
۲/۵۱	۱/۷۷	۱/۹۲	۱۵/۹۸	۰/۶۳	نئو پنتان	
۲/۹۴	۱/۹۱	۳/۶۵	۸/۹۵	۲/۱۳	نئو هگزان	

جدول ۱- دسته‌بندی مواد هیدروکربنی، داده‌های محاسبه شده در هر روش و انحراف نسبی متوسط در هر گروه (ادامه)

وتر	داده‌های محاسبه شده				عنوان	گونه هیدروکربنی
	سونوپولوس	پیترز	شبکه عصبی طراحی شده			
			MLP	RBF		
۳/۷۸	۶/۸۳	۳/۸۹	۳/۲۹	۰/۷۳	۳-۲ دی متیل بوتان	بارافین‌ها
۱/۰۳	۱/۰۶	۲/۷۳	۱/۲۱	۱/۲۸	۳- متیل پنتان	
۵/۶۰	۴/۸۶	۵/۵۲	۹/۵۲	۵/۱۳	انحراف نسبی متوسط	
۸/۱۷	۰/۸۴	۲/۴۹	۱۱/۱۶	۱/۱۸	۳-۱ بوتادی‌ان	ترکیبات ناقصی و یا با قطبیت کم
۹/۱۰	۱/۳۶	۱/۱۳	۰/۷۹	۴/۷۸	۱- بوتن	
۱۲/۱۵	۰/۹۴	۱/۳۸	۳/۶۸	۱/۴۳	۱- هگزن	
۱۱/۰۵	۱/۲۵	۲/۰۹	۳/۴۵	۱/۳۹	۱- اکتن	
۶/۱۳	۰/۳۱	۱/۳۰	۶/۷	۱/۶۴	۱- پنتن	
۲/۴۷	۱/۰۱	۲/۱۲	۶/۱۰	۲/۰۳	اتن	
۲۷/۷۷	۲۹/۵۳	۲۸/۵۸	۰/۵۵	۰/۳۸	اتین	
۵۲/۰۸	۴۸/۲۹	۴۹/۲۸	۳/۹۹	۸/۸۳	نیترئو متان (قطبیت زیاد)	
۱۸/۲۵	۰/۱۵	۲/۴۲	۱۸/۹۱	۲۵/۰۴	پروپن	
۲/۸۴	۱/۱۰	۱/۴۱	۳/۳۹	۲/۱۱	۱- پروپین	
۴/۰۸	۸/۱۵	۴/۳۹	۷/۶۶	۱/۶۰	۲- بوتین	
۱۸/۷۰	۰/۰۵	۲/۳۲	۲۱/۷۶	۲/۸۴	۲- متیل پروپن	
۳۷/۸۷	۴۳/۱۹	۴۳/۶۹	۱۳/۰۹	۲/۲۰	تترا متیل سیلان	
۱/۸۸	۸/۴۲	۷/۸۶	۵/۷۵	۲/۰۵	۲-۱ دی متیل بنزن	
۳/۴۸	۷/۴۵	۸/۵۹	۰/۷۶	۲/۳۶	۴-۱ دی متیل بنزن	
۲/۵۳	۰/۱۶	۰/۹۱	۴/۲۶	۱/۷۱	۱-فلوئورو-۴- متیل بنزن	
۷/۳۲	۱/۸۴	۱/۰۹	۶/۷۵	۱/۲۲	بنزن	
۱۶/۱۴	۱۰/۱۷	۹/۶۶	۴/۱۶	۱/۲۳	سیکلو هگزان	
۲/۹۹	۱/۷۳	۰/۰۷	۱۳/۱۱	۲/۱۶	سیکلو پروپان	
۴/۱۸	۳/۳۷	۲/۷۴	۵/۸۸	۲/۷۵	اتیل بنزن	
۸/۲۸	۱/۹۵	۱/۰۶	۹/۰۴	۴/۹۲	فلوئورو بنزن	
۳۳/۷۱	۱۶/۶۷	۳/۳۱	۱۸/۹۳	۳۷/۴۵	اکتا فلوئورو سیکلو بوتان	
۱۸/۷۶	۴/۶۳	۳/۵۳	۲۸/۲۹	۹/۶۶	تترا دکا فلوئورو هگزان	
۱/۵۴	۱/۷۳	۰/۶۹	۱۳/۵۸	۴/۲۸	تولوئن	
۲/۷۲	۷/۶۷	۸/۳۵	۰/۸۰	۲/۲۱	۳-۱ دی متیل بنزن	
۱۲/۳۸	۴/۶۴	۲/۹۸	۰/۳۹	۰/۰۴	۱- هپتن	
۱۲/۵۶	۷/۹۴	۷/۴۴	۸/۱۸	۴/۹۰	انحراف نسبی متوسط	
۳۹/۱۶	۱۹/۵۵	۲۱/۳۴	۱۸/۴۲	۴/۷۹	۱- بوتانول	الکل‌ها و فنول‌ها
۲۲/۳۴	۶/۷۰	۸/۴۸	۱۲/۴۲	۴/۱۳	۱- پروپانول	
۲۲/۱۱	۶/۴۱	۸/۳۷	۷/۷۰	۷/۵۸	۲- پروپانول	
۴۴/۲۵	۱۶/۵۵	۱۶/۴۷	۲۳/۶۷	۱۱/۱۳	اتانول	
۳۳/۱۶	۲۷/۷۵	۲۸/۱۴	۲/۹۰	۳/۹۵	متانول	
۳۱/۶۹	۵/۸۶	۱۰/۰۹	۳/۰۵	۱/۶۱	متوکسی بنزن	
۷۴/۹۹	۱۱/۳۱	۹/۸۹	۲/۰۵	۰/۸۸	فنول	
۲۳/۵۵	۱۶/۹۷	۱۹/۱۳	۱۳/۰۱	۱/۲۷	۲-متیل-۱- پروپانول	
۳۶/۴۱	۱۳/۸۸	۱۵/۲۳	۱۰/۴	۴/۴۱	انحراف نسبی متوسط	

(ادامه) جدول ۱- دسته‌بندی مواد هیدروکربنی، داده‌های محاسبه شده در هر روش و انحراف نسبی متوسط در هر گروه

وتر	داده‌های محاسبه شده				عنوان	گونه هیدروکربنی
	سونوپولوس	پیتزر	شبکه عصبی طراحی شده			
			MLP	RBF		
۱۰/۲۸	۲/۲۴	۰/۷۳	۵/۱۹	۳/۲۸	دی اتیل اتر	اترها، آلدهیدها، نیتریل‌ها
۲۰/۹۰	۲۶/۳۷	۲۵/۱۷	۱۲/۳۷	۱۴/۱۷	دی متیل اتر	
۹/۱۵	۳۸/۴۷	۳۹/۱۴	۱۰/۷۵	۰/۶۱	استالدهید	
۱۹/۲۷	۵۰/۸۶	۵۰/۰۲	۱/۰۰	۳/۸۲	استونیتریل	
۱۴/۹۰	۲۹/۳۵	۲۳/۷۷	۷/۳۳	۵/۴۷	انحراف نسبی متوسط	
۲۶/۶۰	۱۹/۰۵	۲۰/۵۳	۲۸/۰۴	۲۸/۵۰	متیل آمین	آمین‌ها
۱/۲۰	۸/۱۳	۶/۸۶	۸/۵۳	۲/۵۵	دی متیل آمین	
۶/۹۱	۱۳/۹۳	۱۲/۸۲	۱۰/۶۲	۴/۳۳	اتیل آمین	
۵/۶۱	۵/۲۳	۵/۲۰	۴/۲۷	۰/۸۰	دی اتیل آمین	
۱۰/۰۸	۱۱/۵۸	۱۱/۳۵	۱۲/۸۶	۹/۰۴	انحراف نسبی متوسط	
۷۴/۴۳	۷۷/۴۰	۷۷/۰۶	۸/۹۰	۰/۲۵	پیریدین	ترکیبات حاوی به همراه نیتروژن
۲۲/۶۳	۲۰/۶۹	۲۲/۷۷	۲۱/۶۶	۱۶/۵۹	پیرول	
۳/۸۱	۰/۰۷	۰/۳۸	۴/۸۱	۱۶/۴۲	۲- متیل پیریدین	
۱۳/۳۰	۷/۱۱	۶/۹۲	۲/۶۹	۱۸/۵۴	۴- متیل پیریدین	
۲۸/۵۴	۲۶/۳۱	۲۶/۷۸	۹/۵۱	۱۰/۴۵	انحراف نسبی متوسط	
۵/۴۷	۱۲/۹۵	۱۳/۷۶	۱۰/۵۰	۲/۰۹	اتیل استات	استرها
۱۱/۳۹	۴/۸۰	۳/۷۹	۱۱/۰۲	۰/۰۰۱	اتیل فرمات	
۴/۵۲	۸/۱۷	۶/۵۶	۱۴/۹۷	۲/۸۲	متیل استات	
۳/۵۶	۱۸/۰۰	۱۷/۴۴	۱۸/۴۵	۱/۰۲	متیل فرمات	
۳/۶۰	۱۲/۲۶	۱۲/۷۶	۴/۱۹	۱/۲۵	متیل پروپونات	
۷/۱۶	۲/۱۳	۰/۹۶	۵/۲۸	۲/۲۰	پروپیل فرمات	
۵/۹۵	۹/۷۱	۹/۲۱	۱۰/۷۳	۱/۵۶	انحراف نسبی متوسط	
۱۶/۱۱	۸/۰۳	۶/۹۶	۱۶/۰۹	۰/۵۴	استون	کتون‌ها
۶/۵۴	۱۶/۳۹	۱۵/۸۴	۱۰/۵۶	۴/۸۳	۲- بوتانول	
۹۰/۸۱	۹۰/۷۱	۹۱/۰۸	۰/۹۴	۰/۴۳	۲- پنتانول	
۳۷/۸۲	۳۸/۳۷	۳۸/۹۶	۹/۱۹	۱/۹۳	انحراف نسبی متوسط	

جدول ۱- دسته‌بندی مواد هیدروکربنی، داده‌های محاسبه شده در هر روش و انحراف نسبی متوسط در هر گروه (ادامه)

وتر	داده‌های محاسبه شده				عنوان	گونه هیدروکربنی
	سونوپولوس	پیتزر	شبکه عصبی طراحی شده			
			MLP	RBF		
۱۳/۸۴	۳/۶۷	۱/۵۲	۳/۳۰	۱/۵۲	پنتا فلئورو اتان	هیدروکربن‌های غیر حلقوی با اتم‌های فلئور، کروم، برم و ید
۲/۲۳	۶/۷۱	۶/۰۰	۱/۹۱	۲/۲۹	تترا فلئورو اتان	
۱۰/۳۵	۶/۲۱	۵/۹۴	۱۱/۵۷	۰/۱۱	تری فلئورو اتان	
۱۱/۳۲	۳/۷۴	۵/۵۳	۲۰/۲۷	۱/۶۹	دی کلرو-۱- فلئورو اتان	
۲۸/۸۵	۱۵/۲۰	۱۶/۲۷	۲۹/۶۱	۰/۴۷	دی فلئورو اتان	
۶/۰۲	۰/۲۹	۰/۲۰	۱۱/۹۹	۴/۰۷	دی فلئورو اتن	
۸/۷۸	۲/۹۱	۲/۸۳	۱۵/۱۲	۱۱/۴۴	دی کلرو-۲،۲،۱،۱- تترا فلئورو اتان	
۴/۱۵	۲/۱۹	۰/۹۲	۰/۷۴	۰/۶۷	دی کلرو-۱،۱- فلئورو اتان	
۵/۵۴	۳/۸۷	۵/۶۹	۰/۰۳	۰/۶۶	دی کلرو اتان	
۱۴/۸۸	۱۹/۶۶	۲۰/۰۸	۱۱/۸۴	۱/۶۴	۱- کلرو بوتان	
۱۲/۸۱	۵/۹۸	۷/۶۲	۴/۶۴	۱/۱۹	۱- کلرو پروپان	
۲۰/۳۰	۲۴/۷۱	۲۳/۴۷	۲/۳۱	۰/۷۵	برمو متان	
۱۴/۱۴	۳/۷۷	۴/۵۳	۹/۳۶	۰/۶۴	برمو تری فلئورو متان	
۱/۹۴	۰/۵۰	۰/۹۷	۵/۱۲	۱/۱۱	کلرو دی فلئورو متان	
۶/۱۳	۲/۶۶	۴/۳۵	۱۴/۰۸	۲/۶۳	کلرو اتان	
۰/۶۹	۲۱/۱۹	۱۴/۸۶	۱۲/۵۲	۱۰/۹۶	کلرو متان	
۸/۲۹	۱/۳۲	۰/۷۸	۰/۳۹	۱۰/۰۲	کلرو تری فلئورو متان	
۱۱/۹۱	۴/۶۲	۴/۶۱	۲۲/۱۹	۵/۶۲	دی کلرو دی فلئورو متان	
۸/۴۵	۶/۰۵	۷/۵۸	۲۲/۱۸	۱/۵۴	دی کلرو متان	
۱۷/۵۳	۶/۸۲	۸/۴۱	۱۰/۹۰	۳/۸۳	دی فلئورو متان	
۱۳/۶۵	۱۳/۰۴	۱۲/۱۸	۴/۱۰	۲/۷۰	فلئورو متان	
۲۲/۶۲	۹/۳۵	۸/۵۵	۲/۵۷	۴/۳۷	هگزا فلئورو اتان	
۵/۵۲	۱۰/۱۴	۹/۷۳	۵/۲۸	۶/۵۵	تترا کلرو متان	
۸۷/۰۴	۸۴/۰۹	۸۴/۴۴	۳۰/۶۳	۲۱/۱۴	تترا فلئورو متان	
۴/۸۷	۵/۵۳	۷/۱۴	۳/۰۰	۲/۷۲	تری کلرو فلئورو متان	
۰/۵۹	۱/۴۷	۱/۲۵	۱/۳۷	۲/۳۸	تری کلرو متان	
۱۲/۲۷	۵/۵۶	۷/۴۰	۳/۰۵	۱/۹۳	تری کلرو-۲،۲،۱- تری فلئورو اتان	
۱۲/۵۵	۱۲/۱۴	۱۱/۹۰	۳/۰۰	۰/۷۸	یدو متان	
۳۳/۴۰	۵۰/۳۰	۳۹/۴۶	۲۵/۷۴	۱/۴۶	دی کلرو فلئورو متان	
۱۳/۹۲	۱۱/۵۰	۱۱/۲۴	۹/۹۹	۳/۶۸	انحراف نسبی متوسط	

- [5] Vetere A., "An improved method to predict the second virial coefficients of pure compounds", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 164, pp. 49-59, (1999).
- [6] Tsonopoulos C., "An empirical correlation of second virial coefficients", *AIChE Journal*, Vol. 20, pp. 263-272, (1974).
- [7] Vetere A., "An improved method to predict second cross virial coefficients", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 230, pp. 15-20, (2005).
- [8] Beale M.H., Demuth H.B., "Neural Network Toolbox™", Math Works Inc., (2010).
- [9] Moghadassi A., Nikkholgh M., Parvizian F., Hosseini S., "Estimation of thermophysical properties of dimethyl ether as a commercial refrigerant based on artificial neural networks", *Expert Systems with Applications*, Vol. 37, pp. 7755-7761, (2010).
- [10] Perry R.H., Green D.W., "Perry's chemical engineers' handbook", New York: McGraw-Hill, (2008).
- [11] Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P., "Properties of Gases and Liquids", 5 ed. New York: McGraw-Hill, Chap. 6, (2004).
- [12] Lide D.R., "CRC handbook of chemistry and physics", 88 ed.: CRC PRESS LLC, Sec. 3-4, (2007).
- [13] Dusan K.G., "Acentric factor estimation from the corresponding states principle", *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 71, (2006).
- [14] Safamirzaei M., Modarress H., Mohsen-Nia M., "Modeling and predicting the Henry's law constants of methyl ketones in aqueous sodium sulfate solutions with artificial neural network", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 266, pp. 187-194, (2008).

- [۱۵] منہاج محمدباقر، «مبانی شبکه‌های عصبی (هوش محاسباتی)»، جلد اول، چاپ اول، انتشارات دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران، صفحات ۴۹۷-۶۹۴، (۱۳۷۹).
- [۱۶] کیا مصطفی، «شبکه‌های عصبی در MATLAB»، نشر کیان رایانه سبز، صفحات ۱۱۲-۱۱۸، (۱۳۸۷).

## ۹- فهرست علائم

انحراف نسبی متوسط	ARD
ضریب دوم ویریال	B
ضریب سوم ویریال	C
ضریب چهارم ویریال	D
فشار	P
فشار بحرانی	P <sub>C</sub>
ثابت جهانی گازها	R
دمای مطلق	T
دمای بحرانی	T <sub>C</sub>
دمای کاهش یافته	T <sub>r</sub>
دمای بویل	T <sub>B</sub>
حجم مولی	V <sub>m</sub>
ضریب بی‌مرکزی	Ω

## مراجع

- [1] Dymond J., Marsh K., Wilhoit R., Wong K., "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Vol. A. New York: Springer, (2002).
- [2] Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., "Introduction to chemical engineering thermodynamics", 7 ed. New York: McGraw-Hill, p. 70-73, (2004).
- [3] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., Gomes De Azevedo E., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3 ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, p. 126-174, (1999).
- [4] Pitzer K.S., Curl Jr. R., "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient<sup>1</sup>", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 79, pp. 2369-2370, (1957).