

# بررسی اثر طول زنجیر آلکیلی و نوع آنیون بر روی ویژگی‌های ترموفیزیکی مایع‌های یونی با استفاده از دو نسخه از معادله‌های حالت SAFT

مریم درگاهی\*<sup>+</sup>، سیده لیلا موسوی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

**چکیده:** در این پژوهش رفتار فشار-حجم و برخی از ویژگی‌های ترموفیزیکی مرتبه دوم مانند ظرفیت گرمایی و سرعت صوت خانواده ای از مایع‌های یونی با پایه ایمیدازولیوم با استفاده از معادله‌های حالت SAFT محاسبه شد و اثر طول زنجیر آلکیلی و نوع آنیون بر روی این ویژگی‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. دو نسخه از معادله حالت SAFT برای محاسبه ویژگی‌های ترموفیزیکی مایع‌های یونی مورد استفاده قرار گرفت، یکی PC-SAFT و دیگری نسخه Heterosegmented SAFT که هر دو نسخه توانایی خوبی در پیش بینی انرژی آزاد هلمهولتز و ویژگی‌های ترموفیزیکی مرتبه اول مانند رفتار فشار-حجم از خود نشان دادند، طوری که میزان انحراف داده‌های محاسباتی به دست آمده از این معادله‌های حالت نسبت به داده‌های تجربی بین ۰.۵ تا ۵ درصد می باشد. اما در پیش بینی ویژگی‌های مرتبه دوم مانند ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و سرعت صوت در مقایسه با داده‌های تجربی عملکرد دقیق و مناسبی ندارند و به جز در موارد اندکی میزان خطا در مقایسه با داده‌های تجربی موجود بین ۱۰ تا ۶۰ درصد است. همچنین، این معادله‌ها روند تغییر در ویژگی‌های ترموفیزیکی مرتبه دوم بر اثر تغییر طول زنجیر آلکیلی یا نوع آنیون را به خوبی نشان نمی دهند.

**واژه‌های کلیدی:** مایع‌های یونی؛ ویژگی‌های ترموفیزیکی؛ معادله حالت؛ PC-SAFT؛ Heterosegmented SAFT.

**KEYWORDS:** Ionic liquids; Thermophysical properties; Equation of state; PC-SAFT; Heterosegmented SAFT.

## مقدمه

شناخته شوند. امروزه مایع‌های یونی به عنوان ترکیب‌های دوست‌دار محیط زیست جایگزین مناسبی برای ترکیب‌های آلی فرار هستند. این ترکیب‌ها شامل کاتیونی با ساختار آلی و تقارن پایین و آنیونی که آلی یا معدنی است، می باشد. به طور کلی تغییر آنیون و کاتیون در آن‌ها سبب می شود که مایع‌های یونی گوناگون با کاربردهای متفاوت به وجود آیند.

مایع‌های یونی به دلیل ویژگی‌های یگانه‌ای که دارند مورد توجه مهندسان و شیمیدان‌ها قرار گرفته‌اند. پایداری گرمایی بالا، رسانایی بالا، قرار داشتن در فاز مایع در دامنه گسترده‌ای از دما و فشار، ظرفیت حلالیت بالا، فشار بخار بسیار پایین و اشتعال ناپذیری سبب شده است که آن‌ها به عنوان حلال بسیار مناسب در شیمی سبز

+E-mail: dargahi@sci.ikiu.ac.ir

\*عهدہ دار مکاتبات

آن‌ها نتیجه‌های خوبی برای دانسیته مایع‌های یونی در دامنه گسترده‌ای از دما و فشار به‌دست آوردند، همچنین ویژگی‌های مرتبه دو مانند سرعت صوت، تراکم پذیری هم‌دما و ضریب انبساط دمایی هم‌فشار را در دامنه گسترده‌ای از دما و فشار مورد محاسبه و ارزیابی قرار داده و با داده‌های تجربی مقایسه نموده‌اند که نتیجه‌های بسیار خوب بوده است [۱۰]. جی و آدیدهارما نیز با استفاده از معادله حالت Heterosegmented SAFT حلالیت  $\text{CO}_2$  در مایع‌های یونی را به لحاظ ترمودینامیکی بررسی نموده‌اند. این مدل، حلالیت  $\text{CO}_2$  در مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم را در دماهای ۲۸۳ تا ۴۱۵ کلوین و تا فشار ۲۰۰ bar به خوبی پیش‌بینی می‌کند و اثر نوع آنیون و طول زنجیر آلکیل را بر روی حلالیت توصیف می‌نماید [۱۱]. صحرايي و همکاران با استفاده از معادله حالت GV-SAFT-MSA ضریب اسمزی مایع یونی [BMIM][BF<sub>4</sub>] و ضریب فعالیت محلول‌های الکترولیت را مورد محاسبه و ارزیابی قرار دادند و نتیجه گرفتند که معادله حالت مورد نظر نسبت به معادله‌های به‌کار رفته پیشین نتیجه‌های دقیق‌تری را ارائه می‌دهد [۱۲].

در این پژوهش ویژگی‌های ترموفیزیکی و رفتار فشار - حجم دسته‌ای از مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم با استفاده از دو نسخه معادله حالت Heterosegmented SAFT، PC-SAFT، محاسبه شده است و اثرهای طول زنجیر آلکیلی و نوع آنیون بر روی این ویژگی‌ها مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است.

### بخش نظری

#### PC-SAFT

گراس و سادوسکی [۱۴، ۱۳] با استفاده از یک سیال مرجع زنجیر سخت و به‌کارگیری نظریه اختلال بارکر و هندرسون که در آن سامانه مرجع زنجیر سخت به جای شکل کره سخت مولکول‌ها در نظر گرفته شده است، بر هم کنش‌های پراکنندگی جاذبه را به دقت لحاظ کردند. در مدل مولکولی مکانیک آماری، مولکول‌ها از سگمان‌های کروی ساخته شده‌اند که ممکن است شامل زنجیرهایی با بر هم کنش‌های دافعه و جاذبه باشد، در حقیقت این مدل برای مولکول‌های زنجیری به‌کار می‌رود و آن را مدل PC-SAFT می‌نامند.

بیش‌تر وقت‌ها به عنوان سامانه مرجع، یک سامانه کره سخت در نظر گرفته می‌شود که یک حجم مشخص و معین دارد و برهم‌کنشی غیر از برهم‌کنش از نوع دافعه ندارد. برای شروع،

طراحی فرایندهای صنعتی با ترکیب‌های جدید مانند مایع‌های یونی تنها زمانی امکان دارد که ویژگی‌های ترموفیزیکی این ترکیب‌ها به طور کامل شناخته شده باشد. یکی از بهترین، سریع‌ترین و به صرفه‌ترین راه‌های مطالعه ویژگی‌های ترموفیزیکی ترکیب‌ها، محاسبه این ویژگی‌ها با استفاده از معادله‌های حالت می‌باشد.

مدل‌های ترمودینامیکی بسیاری برای پیش‌بینی ویژگی‌های مایع‌های یونی پیشنهاد شده است. مدل‌های انرژی آزاد گیبس اضافی و معادله‌های حالت مکعبی که در آن مولکول مایع یونی به صورت یک گونه تک مولکولی در نظر گرفته می‌شود و یا مدل‌هایی که مایع یونی را به صورت کاتیون و آنیون به طور کامل مجزا در نظر می‌گیرند [۴ - ۱] مدل‌هایی که بر پایه نظریه آماری سیال تجمعی (SAFT) به تازگی پیشنهاد شده‌اند، مولکول مایع یونی را به‌صورت یک زوج یون خنثی با یک مجموعه پارامتر مدل‌سازی کرده‌اند [۳ - ۱].

اورلاندو گارزن و همکاران، از معادله حالت SAFT-MSA برای محاسبه تعادل‌های مایع - بخار و داده‌های بحرانی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم استفاده کرده‌اند و نتیجه‌های به دست آمده تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی داشته است. چگالی پیش‌بینی شده در فشار استاندارد و نزدیک دمای اتاق نیز منطبق بر داده‌های تجربی می‌باشد [۵]. کوراس و همکاران، چگالی‌های تجربی در فشارهای بالا را برای مخلوط ۲، ۲، ۲ - تری فلئورواتانول و ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم تترافلئورو بورات اندازه گرفته و رفتار PVT و تعادل فاز را با استفاده از معادله حالت PC-SAFT مدل کرده و به‌وسیله چگالی، ضریب تراکم پذیری هم‌دما و ضریب انبساط هم‌فشار و حجم‌های مولی اضافی را محاسبه نموده‌اند. معادله حالت PC-SAFT نتیجه‌های خوبی برای فشاربخار این مخلوط ارائه می‌کند [۶]. جی و همکاران، معادله ePC-SAFT را برای مطالعه چگالی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم و بررسی حلالیت  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  در این مایع‌های یونی به‌کار برده‌اند [۸، ۷]. رحمتی رستمی و همکاران، ترمودینامیک انحلال  $\text{H}_2\text{S}$  در مایع‌های یونی را با استفاده از معادله‌های حالت PC-SAFT و SAFT-VR اصلاح شده مورد مطالعه و بررسی قرار داده و نتیجه‌های بسیار خوبی را در توافق با داده‌های تجربی به‌دست آورده‌اند [۹]. مقاری و همکاران، ویژگی‌های ترموفیزیکی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیوم را با استفاده از معادله حالت Heterosegmented SAFT-BACK به‌دست آورده‌اند،

تعریف می‌شود. در این نظریه فرض بر این است که یک مولکول دارای یک و یا تعداد بیشتری مکان تجمعی است و می‌تواند پیوندهای هیدروژنی تشکیل دهد. تجمع میان دو مکان تجمعی به‌وسیله دو پارامتر تجمعی توضیح داده می‌شود که عبارتند از انرژی تجمع ( $\epsilon^{A_i B_j} / K_B$ ) و حجم مؤثر برهمکنش‌های تجمعی ( $k^{A_i B_j}$ ). یک ترکیب تجمعی خالص به‌وسیله پنج پارامتر توضیح داده می‌شود. به جهت اینکه تعداد مکان‌های تجمعی یک مولکول و برهمکنش‌های مکان-مکان در ساختار سیال و رفتار فازی اثر چشمگیری دارند، بایستی به‌طور دقیق انتخاب شوند. بر همکنش‌های تجمعی عرضی قوی میان دو ترکیب تجمعی متفاوت با استفاده از قاعده‌های ترکیب تعیین می‌شود. در این حالت سامانه مرجع سیال کره سخت است و اختلال در اثر جاذبه چاه مربعی به‌وجود می‌آید، پارامترهای برهمکنش تجمعی عرضی قوی میان ترکیب‌های تجمعی با استفاده از قاعده‌های اختلاط و همانند پارامترهای ترکیب خالص توسط *وولیاچ* و *سندلر* پیشنهاد شده است [۲۳] و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j}) \quad (5)$$

$$k^{A_i B_j} = \sqrt{k^{A_i B_i} k^{A_j B_j}} \left( \frac{\frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}} \right)^2 \quad (6)$$

سهم‌های انرژی آزاد هلمهولتز محاسبه شده توسط معادله‌ی PC-SAFT در بخش پیوست آمده است.

### Heterosegmented SAFT

این مدل براساس نظریه SAFT اولیه پایه‌ریزی شده است و ابزاری قدرتمند و امید بخش برای الگو سازی ویژگی‌های ترمودینامیکی مخلوط مایع‌ها به حساب می‌آید. اصول آن با SAFT اولیه مرسوم متفاوت است. تغییرها در اندازه و برهمکنش‌های سگمان - سگمان از مولکول‌های زنجیری را با انواع گوناگون می‌تواند طراحی کند و به عبارتی دیگر با اصلاحاتی که بر روی SAFT اولیه صورت گرفته است، با این مدل می‌توان بر همکنش‌های سگمان‌های گوناگون مولکول‌های زنجیری را بررسی نمود. سامانه مرجع، سیال چاه مربعی است و اختلال از نوع اختلال بارکر و هندرسون می‌باشد.

بدون تأثیر انحراف موجود در یک سامانه واقعی برای سامانه مرجع در بررسی رفتار ترمودینامیکی اختلال، سامانه مرجع با برهمکنش‌های دافعه شرح داده می‌شود. برای توضیح و شرح سهم انرژی آزاد هلمهولتز پراکندگی با نظریه‌ی اختلال مرتبه ی دوم، زنجیره‌های سخت در نظر گرفته می‌شوند. سهم پراکندگی برای محاسبه اثرهای شکل غیرکروی سگمان‌ها در تعداد برهمکنش‌های درون مولکولی اصلاح شده است، بنابراین تابعی از تعداد سگمان می‌باشد ( $m$ )، در نتیجه انرژی آزاد هلمهولتز در مدل PC-SAFT به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$a^{res} = a^{hc} + m a^{disp} + a^{assoc} \quad (1)$$

چیمن و دامینیک جمله قطبی جاگ وچیمن را که در برگرنده‌ی برهمکنش‌های قطبی می‌باشد به معادله حالت PC-SAFT افزودند و معادله حالت به صورت زیر اصلاح شد [۱۵].

$$a^{res} = a^{hc} + m a^{disp} + a^{assoc} + a^{dipole} \quad (2)$$

سیال مرجع زنجیر سخت، شامل سگمان‌های کروی است که هیچ برهمکنش جذبی با هم ندارند و توسط دو پارامتر توضیح داده می‌شود، تعداد و قطر سگمان‌ها که به ترتیب با نماد های  $m$  و  $\sigma$  نشان داده می‌شوند. انرژی آزاد هلمهولتز سامانه مرجع به‌وسیله بیانی از چیمن [۱۶] با استفاده از نظریه اختلال ترمودینامیکی مرتبه اول ورتیم [۲۰-۱۷] توضیح داده می‌شود.

معادله PC-SAFT، برای تعیین سهم جاذبه پراکندگی در انرژی آزاد هلمهولتز سامانه، از نظریه اختلال بارکر و هندرسون که سامانه مرجع زنجیر سخت را به جای شکل کره سخت به کار برده [۲۱، ۲۲]، استفاده کرده است.

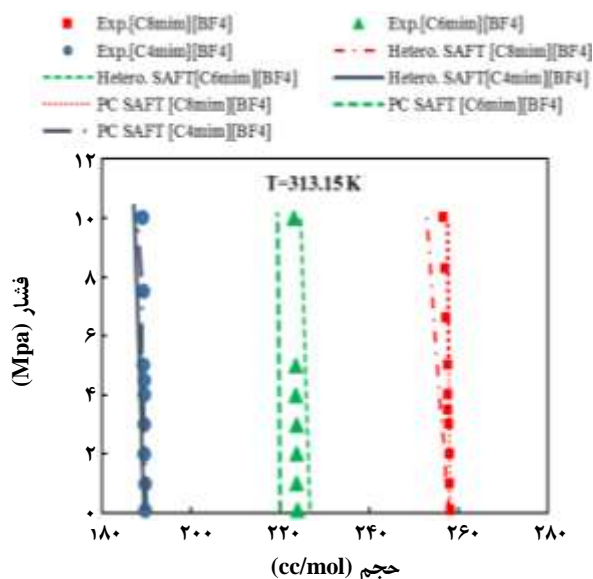
افزون بر تعداد سگمان‌ها ( $m$ ) و قطر سگمان‌ها ( $\sigma$ )، یک پارامتر جمع پذیر برای بررسی برهمکنش‌های سگمان - سگمان و انرژی پراکندگی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (3)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (4)$$

$k_{ij}$  پارامتری است که برای تصحیح انرژی پراکندگی در مخلوط بکار می‌رود.

سهم برهمکنش‌های تجمعی زنجیر کوتاه (پیوندهای هیدروژنی) به‌وسیله مدلی که توسط چیمن و همکاران بر پایه نظریه اختلال مرتبه اول ورتیم (TPT1) ارایه شده است،



شکل ۱- نمودارهای فشار بر حسب حجم در دمای ۳۱۳/۱۵ کلین برای مایعات یونی با آنیون  $\text{BF}_4^-$  با استفاده از معادلات حالت PC-SAFT و Heterosegmented-SAFT و مقایسه آنها با داده‌های تجربی [۳۱، ۳۰ و ۳۲].

$$c_p^{\text{id}} = \left( \sum_i N_i A_{c_{pi}} - 37.93 \right) + \left( \sum_i N_i B_{c_{pi}} + 0.210 \right) T + \left( \sum_i N_i C_{c_{pi}} - 3.91 \times 10^{-4} \right) T^2 + \left( \sum_i N_i D_{c_{pi}} - 3.06 \times 10^{-7} \right) T^3 \quad (11)$$

که پارامترهای موجود در این چند جمله‌ای در مرجع‌های [۳۳، ۱۰] تعریف شده‌اند.

شکل ۱، تغییرهای فشار نسبت به حجم را در دمای ثابت برای دسته‌ای از مایع‌های یونی با آنیون  $[\text{BF}_4]^-$  نشان می‌دهد. هر دو مدل Heterosegmented SAFT و PC-SAFT تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارند و میزان انحراف نسبی آنها در مقایسه با داده‌های تجربی موجود بسیار اندک و بین ۰/۵ تا بیش‌ترین ۲ درصد می‌باشد که در دماهای بالاتر که توافق بین داده‌های محاسباتی و تجربی کاهش می‌یابد، این اختلاف سرانجام به ۵ درصد می‌رسد. با افزایش طول زنجیره آلکیلی در کاتیون، حجم (در فشار و دمای ثابت) افزایش می‌یابد، زیرا کاتیون ایمیدازولیوم کاتیونی نامتقارن و حجیم است که با افزایش طول زنجیر، حجیم تر می‌شود و این باعث افزایش حجم مولی مایع یونی می‌شود.

میزان خطای داده‌های محاسباتی نسبت به مقادیرهای تجربی به صورت زیر محاسبه شده است:

به طور کلی می‌توان گفت که این مدل برای تعیین فشار بخار و چگالی مایع‌های یونی، ضریب دوم ویریا، گرمای تبخیر، ظرفیت گرمایی و انحلال پذیری گاز کربن دی‌اکسید در مایع‌های یونی، برای بررسی آلکانهایی با وزن مولکولی بالا و پلی‌اولفین‌ها و تعیین نقاط ابری شدن در مخلوط‌هایی از هومو و هتروسگمان‌های گوناگون به کار می‌رود. سهم‌های گوناگون معادله حالت Heterosegmented-SAFT در ضمیمه معرفی شده‌اند.

## نتیجه‌ها و بحث

در این پژوهش با استفاده از معادله‌های حالت PC-SAFT و Heterosegmented SAFT، نمودارهای هم‌دمای فشار - حجم مایع‌های یونی محاسبه و رسم شده و با نتیجه‌های به دست آمده از داده‌های تجربی مورد مقایسه قرار گرفته است. برای محاسبه فشار در دماها و حجم‌های (چگالی‌های) گوناگون از رابطه ترمودینامیکی زیر استفاده شده است.

$$P = \rho^r \left( \frac{\partial A}{\partial \rho} \right)_T, \quad \rho = \frac{1}{v} \quad (7)$$

مایع‌های یونی که مورد مطالعه بوده‌اند عبارتند از:



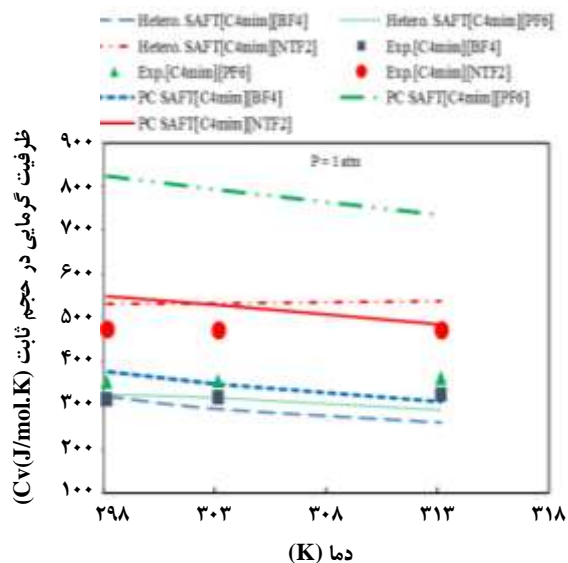
و اثرهای تغییر طول زنجیر آلکیلی و نوع آنیون بر روی رفتار فشار - حجم بررسی شد. علاوه بر این برخی از ویژگی‌های ترموفیزیکی مرتبه دو نیز محاسبه و مورد ارزیابی قرار گرفت که عبارتند از ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و سرعت صوت:

$$C_p = -T \left( \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right) = C_v + \frac{T}{\rho^r} \left( \frac{\partial \rho / \partial T}{\partial \rho / \partial \rho} \right)_T^2 \quad (8)$$

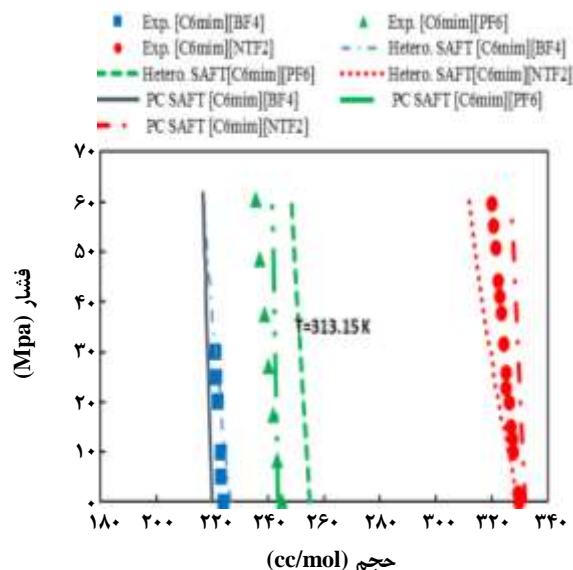
$$v_s = \left[ \left( \frac{\gamma}{Mw} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial \rho} \right)_T \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (10)$$

شایان ذکر است که ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل در حجم ثابت و در فشار ثابت برای همه مایع‌های یونی مورد مطالعه، محاسبه و در مقدارهای نهایی ظرفیت گرمایی‌ها لحاظ شده است. ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل در فشار ثابت تابعی است چند جمله‌ای از دما [۱۰]:



شکل ۳- نمودار ظرفیت گرمایی در حجم ثابت  $C_v$ ، برای خانواده  $[C_4mim][BF_4]$ ،  $[C_4mim][PF_6]$ ،  $[C_4mim][NTf_2]$  بر حسب دما با استفاده از معادله‌های حالت Heterosegmented-SAFT و PC-SAFT مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی [۳۵ - ۳۳].



شکل ۲- نمودارهای فشار بر حسب حجم در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین برای مایعات یونی با کاتیون  $[C_6mim]$  با استفاده از معادله‌های حالت Heterosegmented-SAFT و PC-SAFT و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی [۳۱ و ۳۳].

به دست آمده از مدل PC-SAFT بیشترین ظرفیت گرمایی در حجم ثابت در یک دمای معین برای  $[C_4mim][PF_6]$  می‌باشد، حال آن‌که داده‌های به دست آمده از مدل Heterosegmented SAFT درست عکس این روند را نشان می‌دهد. درحالی که برطبق داده‌های تجربی  $[C_4mim][NTf_2]$  چون حجم و جرم مولی بزرگتر دارد، در دماهای گوناگون، ظرفیت گرمایی بیشتری نسبت به دو مایع یونی دیگر دارد.

شکل ۴، نمودار  $C_p$  برای این خانواده را نسبت به دما در فشار ثابت نمایش می‌دهد. اینجا همچنین می‌توان دید که  $C_p$  محاسباتی برای  $[C_4mim][BF_4]$  در توافق بیشتری با داده‌های تجربی است. این توافق با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند.

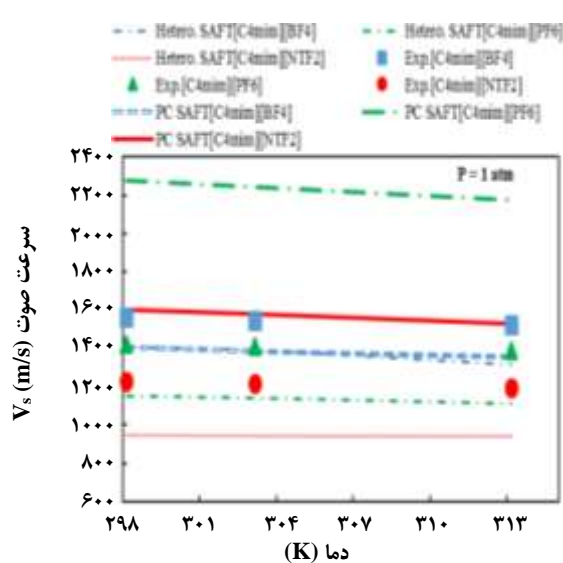
شکل ۵، سرعت صوت بر حسب دما در فشار ثابت برای خانواده  $[C_4mim][BF_4]$ ،  $[C_4mim][PF_6]$ ،  $[C_4mim][NTf_2]$  را نشان می‌دهد. مطابق این نمودار نتیجه‌های محاسبه‌ها با داده‌های تجربی توافق خوبی ندارند می‌توان نتیجه گرفت که معادله حالت Heterosegmented SAFT در پیش بینی سرعت صوت نیز همانند  $C_v$  و  $C_p$  نسبت به معادله حالت PC-SAFT نتیجه‌های بهتری می‌دهد. همچنین سرعت صوت محاسباتی  $V_s$  برای  $[C_4mim][PF_6]$  در مدل PC-SAFT بدتر از دو مایع یونی دیگر با آنیون‌های  $[BF_4]$  و  $[NTf_2]$  است.

مقدار تجربی - مقدار محاسباتی

$$\text{مقدار تجربی} = \frac{\text{مقدار محاسباتی}}{\text{مقدار تجربی}} \times 100 \quad (12)$$

شکل ۲، تغییر فشار نسبت به حجم را در دمای ثابت برای دسته‌ای از مایعات یونی با کاتیون  $[C_6mim]^+$  نشان می‌دهد و دو مدل PC-SAFT و Heterosegmented SAFT تطابق بسیار خوبی با داده‌های تجربی دارند. با تغییر نوع آنیون اثر اندازه آنیون بر روی حجم می‌توان دید که با افزایش حجم آنیون، حجم مایع یونی افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل اینکه کاتیون ایمیدازولیوم نامتقارن است، آنیونی که حجم بیشتری داشته باشد بهتر می‌تواند بار کاتیون را پخش کند و در نتیجه‌ی آن نیروهای جاذبه مولکولی افزایش می‌یابد و نیروهای الکتروستاتیک قوی‌تری بین آنیون و کاتیون برقرار می‌شود.

شکل ۳، نمودار ظرفیت گرمایی در حجم ثابت  $C_v$ ، برای خانواده  $[C_4mim][BF_4]$ ،  $[C_4mim][PF_6]$ ،  $[C_4mim][NTf_2]$  بر حسب دما را نشان می‌دهد.  $C_v$  محاسبه شده اختلاف چشمگیری با مقدارهای تجربی دارد. هرگاه حجم آنیون افزایش یابد به دلیل پخش بار بهتر کاتیون توسط آنیون در یک دمای معین ظرفیت گرمایی در حجم و فشار ثابت افزایش می‌یابد. بر طبق داده‌های محاسباتی

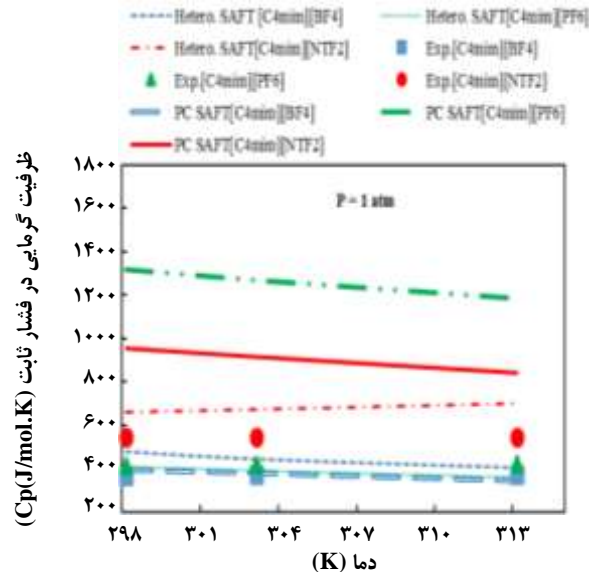


شکل ۵ - سرعت صوت بر حسب دما در فشار ثابت برای خانواده  $[C_4mim][BF_4]$ ،  $[C_4mim][PF_6]$ ،  $[C_4mim][NTf_2]$  با استفاده از معادله‌های حالت Heterosegmented-SAFT و PC-SAFT و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی [۳۳، ۳۷، ۳۸].

با داده‌های تجربی و بررسی خطای محاسبه شده این نتیجه به دست می‌آید که مدل‌های انتخاب شده به خوبی می‌توانند ویژگی‌های ترموفیزیکی مشتق مرتبه اول انرژی آزاد هلمهولتز، مانند چگالی، فشار و حجم را محاسبه و پیش بینی کنند، برای محاسبه‌ی ویژگی‌های ترموفیزیکی مشتق مرتبه دوم مثل ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت و سرعت صوت مایع‌های یونی مورد بررسی جز در چند مورد به ویژه، چندان مناسب نیست و بین داده‌های محاسباتی و تجربی اختلاف زیادی دیده می‌شود. شایان ذکر است که در مقایسه این دو مدل معادله حالت SAFT، مدل Heterosegmented SAFT در پیش‌بینی ویژگی‌های ترموفیزیکی مرتبه دو بسیار بهتر عمل می‌کند و نتیجه‌های آن از داده‌های تجربی فاصله کم‌تری دارد.

### قدردانی

برخود واجب می‌دانیم از جناب آقای دکتر علی مقاری که با راهنمایی‌ها و نظرهای ارزشمند و راهگشای خود ما را یاری رساندند، کمال تشکر را داشته باشیم. همچنین این پژوهش با حمایت دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) قزوین انجام شده است که جای تشکر و تقدیر دارد.



شکل ۶ - نمودار ظرفیت گرمایی در فشار ثابت  $C_p$ ، برای خانواده  $[C_4mim][BF_4]$ ،  $[C_4mim][PF_6]$ ،  $[C_4mim][NTf_2]$  بر حسب دما با استفاده از معادله‌های حالت Heterosegmented-SAFT و PC-SAFT و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی [۳۴ - ۳۶].

هرگاه حجم مولی و وزن مولکولی مایع یونی کوچکتر باشد سرعت صوت افزایش می‌یابد، انتظار داریم بیش‌ترین سرعت صوت را  $[C_4mim][BF_4]$  به دلیل دارا بودن کم‌ترین وزن مولکولی و حجم مولی داشته باشد. داده‌های محاسباتی همین روند را نشان می‌دهد.

### نتیجه گیری

در این کار توانایی معادله‌های حالت PC-SAFT و Heterosegmented-SAFT در پیش‌بینی ویژگی‌های ترموفیزیکی (PρT) مایع‌های یونی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات، با استفاده از پارامترهای مواد خالص که برای مایع‌های یونی با برازش روی داده‌های تجربی دانسیته به دست آمده، صورت گرفت و معادله‌های انرژی آزاد هلمهولتز برای خانواده‌ی مایع‌های یونی با پایه‌ی کاتیونی ایمیدازولیوم شامل:  $[C_nmim][TF_2N]$ ،  $[C_nmim][BF_4]$ ،  $[C_nmim][PF_6]$ ،  $n=4,6,8$  به دست آمد. تأثیر طول زنجیره‌ی آلکیلی و نوع آنیون بر روی ویژگی‌های ترموفیزیکی که توسط معادله‌های حالت SAFT محاسبه شده، مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه‌ها به صورت هم‌دما و هم‌فشار انجام شد. با مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از معادله‌های حالت

### پیوست

سهم‌های انرژی آزاد هلمهولتز محاسبه شده توسط معادله‌ی PC-SAFT

### سهم زنجیر سخت $a^{hc}$

$$\frac{a^{hc}}{k_B T} = m \frac{a^{hs}}{k_B T} - \sum x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}) \quad (پ ۱)$$

$x_i$  کسر مولی سگمان‌های ترکیب  $i$  و  $m_i$  تعداد سگمان‌های ترکیب  $i$  است که به‌وسیله‌ی معادله‌ی (ض ۲) تعیین می‌شود:

$$\bar{m} = \sum x_i m_i \quad (پ ۲)$$

$a^{hs}$  با استفاده از معادله‌ی (ض ۳) به صورت زیر محاسبه می‌شود [۲۳]:

$$a^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[ \frac{3\xi_1 \xi_r}{(1-\xi_r)} + \frac{\xi_r^2}{\xi_r (1-\xi_r)^2} + \left( \frac{\xi_r^2}{\xi_r} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_r) \right] \quad (پ ۳)$$

$g_{ii}^{hs}$  تابع توزیع شعاعی است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1-\xi_r)} + \left[ \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right] \frac{3\xi_1}{(1-\xi_r)^2} + \left[ \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right]^2 \frac{2\xi_r^2}{(1-\xi_r)^2} \quad (پ ۴)$$

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sqrt{x_i m_i d_i^n} \quad (پ ۵)$$

در معادله‌ی (ض ۵)  $\rho$  دانسیته‌ی مولی و  $d_i$  وابستگی دمایی قطر سگمان بر اساس رویکرد بارکر و هندرسون می‌باشد که می‌توان آن را بدین صورت تعریف کرد [۹]:

$$d_i = \sigma_i \left( 1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3\xi_i}{k_B T}\right) \right) \quad (پ ۶)$$

### سهم پراکندگی معادله $a^{disp}$

سهم انرژی آزاد پراکندگی با معادله‌ی (ض ۷) محاسبه می‌شود:

$$\frac{a^{disp}}{K_B T} = 2\pi \rho I_1(\eta, m) \overline{m^\nu \varepsilon \sigma^\nu} - \pi \rho \bar{m} C_1 I_\nu(\eta, m) \overline{m^\nu \varepsilon^\nu \sigma^\nu} \quad (پ ۷)$$

$C_1$  بیان‌کننده‌ی تراکم پذیری است و به صورت زیر تعریف

می‌شود:

$$C_1 = \left( 1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right) = \quad (پ ۸)$$

$$\left( 1 + \bar{m} \frac{\lambda \eta - 2\eta^\nu}{(1-\eta)^\nu} + (1-\bar{m}) \frac{2 \cdot \eta - 2\nu \eta^\nu + 12\eta^\nu - 2\eta^\nu}{[(1-\eta)(2-\eta)]^\nu} \right)^{-1}$$

$\overline{m^\nu \varepsilon^\nu \sigma^\nu}$  و  $\overline{m^\nu \varepsilon^\nu \sigma^\nu}$  با معادله‌های زیر محاسبه می‌شوند:

$$\overline{m^\nu \varepsilon \sigma^\nu} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^\nu \quad (پ ۹)$$

$$\overline{m^\nu \varepsilon^\nu \sigma^\nu} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^\nu \sigma_{ij}^\nu \quad (پ ۱۰)$$

عبارت‌های  $I_1(\eta, m)$  و  $I_2(\eta, m)$  در سهم پراکندگی به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (پ ۱۱)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^{\infty} b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (پ ۱۲)$$

ضریب‌های  $a_i$  و  $b_i$  به طول زنجیر وابسته هستند و با معادله‌های زیر تعریف می‌شوند:

$$a_i(\bar{m}) = a_{oi} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{vi} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{vi} \quad (پ ۱۳)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{oi} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{vi} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{vi} \quad (پ ۱۴)$$

### سهم تجمع $a^{assoc}$

سهم انرژی آزاد هلمهولتز برای تجمع در معادله‌ی حالت PC-SAFT با معادله‌ی (ض ۱۵) محاسبه می‌شود:

$$\frac{a^{assoc}}{k_B T} = \sum_i x_i \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (پ ۱۵)$$

$X^{A_i}$  کسر مولی مولکول‌هایی از ترکیب  $i$  است که در مکان  $A$  پیوند ندارند و از رابطه‌ی زیر به‌دست می‌آید:

$$X^{A_i} = \left[ 1 + \rho \sum_j X_j \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (پ ۱۶)$$

کمیت  $\Delta^{A_i B_j}$ ، قدرت پیوند تجمع ترکیب‌های  $i$  و  $j$  را نشان می‌دهد و به صورت زیر بیان می‌شود:



جدول ۱- ثابت های جهانی که در معادله های (پ ۱۳) و (پ ۱۴) به کار رفته اند [۹].

i	$a_{0i}$	$a_{1i}$	$a_{2i}$	$b_{0i}$	$b_{1i}$	$b_{2i}$
۰	۰.۹۱۰۵۶۳۱۴۵	-۰.۳۰۸۴۰۱۶۹۱۸	-۰.۰۹۰۶۱۴۸۳۵۱	۰.۷۲۴۰۹۴۶۹۴۱	-۰.۵۷۵۵۴۹۸۰۷۵	۰.۰۹۷۶۸۸۳۱۱۶
۱	۰.۶۳۶۱۲۸۱۴۴۹	۰.۱۸۶۰۵۳۱۱۵۹	۰.۴۵۳۷۸۴۲۸۰۶	۲.۲۳۸۲۷۹۱۸۶۱	۰.۶۹۹۵۰۹۵۵۲۱	-۰.۲۵۵۷۵۷۴۹۸۲
۲	۲.۶۸۶۱۳۴۷۸۹۱	-۲.۵۰۳۰۰۴۷۲۵۹	۰.۵۹۶۲۷۰۰۷۲۸	-۴.۰۰۲۵۸۴۹۴۸۵	۳.۸۹۲۵۶۷۳۳۹۰	-۹.۱۵۵۸۵۶۱۵۳۰
۳	-۲۶.۵۴۷۳۶۲۴۹۱	۲۱.۴۱۹۷۹۳۶۲۹	-۱.۷۲۴۱۸۲۹۱۳۱	-۲۱.۰۰۳۵۷۶۸۱۵	-۱۷.۲۱۵۴۷۱۶۴۸	۲۰.۶۴۲۰۷۵۹۷۴
۴	۹۷.۵۹۲۰۸۷۸۴	-۶۵.۲۵۵۸۸۵۳۳۰	-۴.۱۳۰۲۱۱۲۵۳۱	-۲۶.۸۵۵۶۴۱۳۶۳	۱۹۲.۶۷۲۲۶۴۴۷	-۳۸.۸۰۴۴۳۰۰۵۲
۵	-۱۵۹.۵۹۱۵۴۰۸۷	۸۳.۳۱۸۶۸۰۴۸۱	۱۳.۷۷۶۶۳۱۸۷۰	۲۰.۶۵۵۱۳۳۸۴۱	-۱۶۱.۸۲۶۴۶۱۶۵	۹۳.۶۲۶۷۷۴۰۷۷
۶	۹۱.۲۹۷۷۷۴۰۸۴	-۳۳.۷۴۶۹۲۲۹۳۰	-۸.۶۷۲۸۴۷۰۳۶۸	-۳۵۵.۶۰۲۳۵۶۱۲	-۱۶۵.۲۰۷۶۹۳۴۶	-۲۹.۶۶۶۹۰۵۵۸۵

$$I_{rij} = \frac{1 - 0.3618\rho^* - 0.3205\rho^{*2} + 0.1078\rho^{*3}}{(1 - 0.5236\rho^*)^2} \quad (\text{پ } 22)$$

$$I_{rij} = \frac{1 + 0.62378\rho^* - 0.11658\rho^{*2}}{1 - 0.59056\rho^* - 0.20059\rho^{*2}} \quad (\text{پ } 23)$$

$\rho^*$  چگالی کاهش یافته است و عبارت است از:

$$\rho^* = \rho \sigma^r \quad (\text{پ } 24)$$

**شرح سهم های گوناگون معادله حالت Heterosegmented-SAFT**

مدل Heterosegmented -SAFT بر حسب انرژی آزاد هلمهولتز به این صورت تعریف می شود:

$$a^{res} = a^{hs} + a^{chain} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (\text{پ } 25)$$

**سهم گره ی سخت  $a^{hs}$**

در این مدل هرکدام از سگمانها به صورت گره ی سخت در نظر گرفته می شوند و فرض بر این است که هر سگمان مکان جمعی داشته باشد. برای مثال در مایع یونی سرکاتیون و آنیون و زنجیره ی آلکیلی متصل به کاتیون هرکدام به عنوان سگمان کروی مجزا در نظر گرفته می شوند [۲۶].

$$a^{hs} = \frac{6}{\rho_m N_{AV} \pi} \left[ \frac{-3\xi_r \xi_r \xi_r + 3\xi_r \xi_r \xi_r + (\xi_r)^3}{\xi_r (1 - \xi_r)^2 + 6\xi_r \xi_r (1 - \xi_r) + 9\xi_r^2} \right] - (\text{پ } 26)$$

$$\xi_r = \frac{(\xi_r)^3}{(\xi_r)^3} \ln(1 - \xi_r)$$

$$\xi_k = \frac{\pi}{6} N_{AV} \rho_m \sum_i x_i m_i \sum_\alpha x_\alpha (\sigma_\alpha)^k \quad (\text{پ } 27)$$

$k=0, 1, 2, 3$

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs} (d_{ij}) k^{A_i B_j} \sigma_{ij}^r \left[ \exp \left[ \frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{k_B T} \right] - 1 \right] \quad (\text{پ } 17)$$

**سهم قطبش پذیری - قطبیت  $a^{dipol}$**

$$\frac{a^{polar}}{RT} = \frac{a_r}{1 - \frac{a_r}{a_r}} \quad (\text{پ } 18)$$

$$\frac{a_r}{RT} = -\frac{2\pi}{9} \frac{2\pi}{(k_B T)^r} \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j x_{pi} x_{pj} \frac{\mu_i^{*r} \mu_j^{*r}}{d_{ij}^r} I_{rij} \quad (\text{پ } 19)$$

$$\frac{a_r}{RT} = \frac{5}{162} \frac{\rho^r \pi^r}{(k_B T)^r} \times \quad (\text{پ } 20)$$

$$\sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k m_i m_j m_k x_{pi} x_{pj} x_{pk} \frac{\mu_i^{*r} \mu_j^{*r} \mu_k^{*r}}{d_{ij}^r} I_{rijk}$$

$x_{pi}$  نشان دهنده ی کسری از سگمان های دوقطبی در ترکیب  $i$  می باشد و  $\mu^*$  ممان دوقطبی مؤثر ترکیب است که در زیر تعریف می شود.

$$\mu^* = \frac{\mu'}{\sqrt{4\pi \varepsilon_0 \mu \sigma^r}} \quad (\text{پ } 21)$$

$\varepsilon_0$  ثابت گذردهی الکتریکی خلأ بوده و برابر با  $8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$  است. برای در نظر گرفتن اثرهای نیروهای القایی، طبق پیشنهاد گوینز و کاراسکا [۲۴]، ممان دوقطبی  $\mu$ ، تابعی خطی از چگالی است.

$I_{rij}$  و  $I_{rijk}$  انتگرال هایی به ترتیب روی تابع های همبستگی دو ذره ای و سه ذره ای هستند و به صورت زیر تعریف می شوند [۲۵]:



جدول ۲- پارامترهای بهینه شده مدل PC-SAFT برای مایع‌های یونی خالص [۹].

سامانه	M <sub>w</sub> (g)	m	σ(Å)	ε/k (K)	ε <sup>HB</sup> /k (K)	K(10 <sup>3</sup> )	x <sub>p</sub>
[C <sub>6</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	۲۲۶٫۰۳	۵٫۶۷۷	۳٫۵۸۶	۲۱۷	۳۹۸۴	۳۴۵۰	۰٫۶۸۱۹
[C <sub>6</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	۲۵۴٫۰۷	۶٫۴۶۳	۴٫۰۱۱	۳۲۳	۲۲۵۰	۳۴۵۰	۰٫۶۳۵۴
[C <sub>8</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	۲۸۲٫۱۳	۷٫۳۲۱	۴٫۳۰۶	۳۸۸	۲۰۷۳	۳۴۵۰	۰٫۴۶۳۳
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	۲۸۴٫۱۸	۶٫۸۹۰	۳٫۳۶۷	۳۶۶	۱۶۱۴	۳۴۵۰	۰٫۲۵۹۵
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	۳۱۲٫۲۳	۷٫۲۳۱	۴٫۱۳۱	۴۲۳	۲۱۳۶	۳۴۵۰	۰٫۵۲۱۴
[C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	۳۴۰٫۲۹	۷٫۶۲۷	۴٫۴۱۱	۴۳۲	۲۱۳۱	۳۴۵۰	۰٫۴۲۲۱
[C <sub>4</sub> mim][NTF <sub>2</sub> ]	۴۱۹٫۳۷	۷٫۱۵۰	۴٫۰۵۸	۲۸۵	۲۶۱۱	۳۴۵۰	۰٫۶۸۴۶
[C <sub>6</sub> mim][NTF <sub>2</sub> ]	۴۴۷٫۴۲	۷٫۵۶۷	۴٫۱۵۳	۳۶۹	۲۲۵۸	۳۴۵۰	۰٫۳۹۰۹

$$u_{\alpha\beta} = u_{\beta\alpha} = \sqrt{u_{\alpha} u_{\beta}} = (1 - K_{\alpha\beta}) \quad (\text{پ ۳۳})$$

$$\lambda_{\alpha\beta} = \frac{1}{\gamma} (\lambda_{\alpha} + \lambda_{\beta}) \quad (\text{پ ۳۴})$$

تابع توزیع شعاعی برای مخلوط کرات سخت با استفاده از معادله کارناهان - استارلینگ محاسبه می‌شود.

$$g_{\alpha\beta}^{hs}(\sigma_{\alpha\beta}, \xi_{r,eff}) = \frac{1}{1 - \xi_{r,eff}} + \quad (\text{پ ۳۵})$$

$$\frac{3\sigma_{\alpha}\sigma_{\beta}}{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}} \frac{\xi_{r,eff}}{(1 - \xi_{r,eff})^2} + \gamma \left( \frac{\sigma_{\alpha}\sigma_{\beta}}{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}} \right)^2 \frac{\xi_{r,eff}^2}{(1 - \xi_{r,eff})^2}$$

در دامنه  $1/0 < \lambda_{\alpha\beta} \leq 2/5$ ، متغیر کاهش مؤثر،  $\xi_{r,eff}$ ، عبارت است از:

$$\xi_{r,eff}(\lambda_{\alpha\beta}, \xi_r) = \xi_r [1 - \delta(\lambda_{\alpha\beta}, \xi_r)] \quad (\text{پ ۳۶})$$

$$\delta(\lambda_{\alpha\beta}, \xi_r) = \lambda_{\alpha\beta}^{\delta, r, \gamma} (\lambda_{\alpha\beta} - 1) \quad (\text{پ ۳۷})$$

$$(1 - 0.597 \xi_r) \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \frac{\xi_r^{i-1}}{\lambda_{\alpha\beta}^{j-1}}$$

و  $C_{ij}$  ثابت‌های جهانی هستند که در جدول ۳ آمده‌اند و  $\xi_{r,eff}$  به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\xi_{r,eff} = \frac{\xi_r}{\xi_r} \xi_{r,eff} \quad (\text{پ ۳۸})$$

جمله  $a_2^{disp}$  در معادله (۳۵) شبیه جمله  $a_1^{disp}$  می‌باشد.

$N_{AV}$  عدد آووگادرو،  $\sigma_{\alpha}$  قطر سگمان  $\alpha$  است و  $X_{\alpha}$  کسر مولی سگمان  $\alpha$  است:

$$X_{\alpha} = \frac{n_{\alpha}}{n_{total}} \quad (\text{پ ۲۸})$$

#### سهم پراکندگی $a^{disp}$

سهم پراکندگی در انرژی هلمهولتز یک سامانه را می‌توان با کاربرد نظریه‌ی بارکر و هندرسون در سامانه کره‌ی سخت تعیین کرد. این سهم به صورت زیر بیان می‌شود.

$$a^{disp} = \frac{1}{k_B T} a_{\alpha}^{disp} + \frac{1}{(k_B T)^2} a_{\gamma}^{disp} + a^r \quad (\text{پ ۲۹})$$

$$a_{\gamma}^{disp} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha} X_{\beta} a_{\alpha, \beta}^{disp} \quad (\text{پ ۳۰})$$

$\alpha$  و  $\beta$  انواع سگمانها هستند و  $a_{\alpha, \beta}^{disp}$  جمله دو تایی مرتبه اول برای برهمکنش سگمانهاست:

$$a_{\alpha, \beta}^{disp} = -4 \left( \frac{\pi}{\epsilon} \sigma_{\alpha\beta}^r N_{AV} \rho_m \right) u_{\alpha\beta} (\lambda_{\alpha\beta}^r - 1) \quad (\text{پ ۳۱})$$

$g_{\alpha\beta}^{hs}(\sigma_{\alpha\beta}, \xi_{r,eff})$  در معادله بالا  $\sigma_{\alpha\beta}$  فاصله بین مراکز سگمانهای  $\alpha$  و  $\beta$  حین برخورد است،  $u_{\alpha\beta}$  عمق چاه پتانسیل چاه مربعی برای برهمکنش  $\beta$ - $\alpha$  و  $\lambda_{\alpha\beta}$  دامنه کاهش چاه پتانسیل برای برهمکنش  $\beta$ - $\alpha$  است.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\gamma} (\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}) \quad (\text{پ ۳۲})$$

جدول ۳- ثابت های جهانی C<sub>ij</sub> در معادله (پ ۳۷) [۲۶].

i/j	۱	۲	۳	۴	۵	۶
۱	-۰٫۱۰۳۴۸۴۱۲۴۳	۵٫۰۱۲۹۴۰۵۸۵	-۴۶٫۰۶۹۰۵۸۵۸	۲۷۱٫۲۲۶۹۷۰۷	-۶۴۵٫۵۱۵۰۳۷۹	۶۰۵٫۱۱۷۷۷۹۹
۲	۰٫۰۳۴۳۷۱۵۱۲۷۰	-۴۵٫۷۰۳۳۹۱۴۷	۳۹۱٫۸۴۴۳۹۱۲	-۲۲۹۶٫۲۶۵۳۰۱	۵۴۳۰٫۸۵۹۸۹۵	-۵۰۸۷٫۰۰۸۵۹۸
۳	۰٫۰۴۶۶۸۸۸۵۳۵۴	۱۶۱٫۸۳۷۰۶۳۵	-۱۲۶۷٫۴۷۳۷۴۵	۷۳۶۸٫۶۹۳۴۵۹	-۱۷۲۸۸٫۵۱۰۸۳	۱۶۲۱۷٫۳۰۵۱۵
۴	-۰٫۲۸۶۱۹۳۹۷۴۸۰	-۲۷۶٫۰۷۰۵۰۶۶	۱۹۰۳٫۰۲۰۴۵۲	-۱۰۹۱۲٫۰۴۲۷۷	۲۵۲۹۶٫۴۹۵۰۵۲	-۲۳۸۸۵٫۰۶۳۰۱
۵	۰٫۶۷۹۳۹۸۵۰۱۴۰	۲۲۴٫۷۳۳۷۱۸۶	-۱۲۵۶٫۱۶۳۴۴۱	۷۰۲۵٫۲۹۷۶۷۱	-۱۵۹۱۱٫۳۱۷۸۱	۱۵۳۳۶٫۶۹۰۵۲
۶	-۱٫۳۸۰۹۳۵۰۳۳	-۶۹٫۷۱۵۰۵۹۵۵	۲۴۲٫۴۶۲۵۵۹۳	-۱۲۸۲٫۲۳۶۲۸۳	۲۶۹۰٫۳۵۶۱۸۶	-۲۸۲۸٫۲۸۸۴۲۰

جدول ۴- ثابت های جهانی D<sub>mn</sub> در معادله (پ ۴۱) [۲۶].

n/m	۲	۳	۴	۵
۱	-۲٫۴۲۰۷۴۷	-۴٫۱۵۱۳۲۶	۲٫۵۰۱۳۲۶	-۰٫۴۶۲۵۷۴
۲	۹٫۹۵۵۸۹۷	-۱٫۵۲۰۳۶۹	.	.

سهام زنجیر a<sup>chain</sup>

سگمان های کروی مجزا در مدل Heterosegmented به خاطر داشتن مکان های تجمعی می توانند به هم متصل شوند و زنجیره های کوتاه و بلند را بوجود بیاورند. سهم زنجیر در معادله ی Heterosegmented-SAFT با استفاده از معادله ی زیر محاسبه می شود [۲۷]:

$$a^{chain} = \sum_i X_i (m_i - 1) \left[ \ln g_i^{sw}(\sigma_{\alpha\beta}) - \ln g_{\alpha,i}^{sw}(\sigma_{\alpha\beta}) \right] \quad (۴۳ \text{ پ})$$

$$\ln g_i^{sw}(\sigma_{\alpha\beta}) = \sum_{\beta \geq \alpha} B_{\alpha,\beta,i} \ln g_{\alpha\beta}^{sw}(\sigma_{\alpha\beta}) \quad (۴۴ \text{ پ})$$

$$g_{\alpha\beta}^{sw}(\sigma_{\alpha\beta}) = g_{\alpha\beta}^{hs}(\sigma_{\alpha\beta}) + \beta u_{\alpha\beta} g_{\alpha,\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}) \quad (۴۵ \text{ پ})$$

$$g_{\alpha\beta}^{hs}(\sigma_{\alpha\beta}) = \frac{1}{1 - \xi_r} + \frac{\tau \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta}}{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}} \frac{\xi_r}{(1 - \xi_r)^{\tau}} + \quad (۴۶ \text{ پ})$$

$$\left[ \frac{\sigma_{\alpha} \sigma_{\beta}}{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}} \right]^{\tau} \frac{(\xi_r)^{\tau}}{(1 - \xi_r)^{\tau}}$$

$$g_{\alpha,\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta}) = \frac{1}{\tau u_{\alpha\beta}} \times \left[ \frac{1}{\frac{\pi}{6} \alpha_{\alpha\beta}^{\tau} N_{AV} \sum_i X_i m_i} \frac{\partial a_{\alpha\beta}}{\partial \rho} - \quad (۴۷ \text{ پ}) \right.$$

$$\left. \frac{\lambda_{\alpha\beta}}{\tau \left( \frac{\pi}{6} \alpha_{\alpha\beta}^{\tau} N_{AV} \sum_i X_i m_i \right)} \frac{\partial \lambda_{\alpha\beta}}{\partial \rho} \right]$$

$$a_r^{disp} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha} X_{\beta} a_{r,\alpha\beta}^{disp} \quad (۳۹ \text{ پ})$$

$$a_{r,\alpha\beta}^{disp} = \frac{1}{\tau} u_{\alpha\beta} \rho_m \frac{\partial a_{\alpha\beta}^{disp}}{\partial \rho_m} \times \quad (۴۰ \text{ پ})$$

$$\left( \frac{\xi_r (1 - \xi_r)^{\tau}}{\xi_r (1 - \xi_r)^{\tau} + 6 \xi_r \xi_r (1 - \xi_r) + 9 \xi_r^{\tau}} \right)$$

$$a^t = \sum_{m=\tau}^{\infty} \sum_{n=1}^{\tau} D_{mn} \left( \frac{u}{K_B T} \right)^m \left( \frac{\xi_r}{\tau} \right)^n \quad (۴۱ \text{ پ})$$

که D<sub>mn</sub>ها ثابتهای جهانی هستند که در جدول ۴ آورده شده است و  $\tau$  چگالی کاهش یافته تنگ چین است و مقدار آن برابر است با  $\sqrt{2}\pi/6$ .

(u/K<sub>B</sub>T) نیز به این صورت تعریف شده است:

$$\frac{u}{K_B T} = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha} X_{\beta} \left( \frac{u}{K_B T} \right) v_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha} X_{\beta} v_{\alpha\beta}} \quad (۴۲ \text{ پ})$$

که  $v_{\alpha\beta} = \left[ \frac{(v_{\alpha})^{\frac{1}{\tau}} (v_{\beta})^{\frac{1}{\tau}}}{\tau} \right]^{\tau}$  و حجم مولی سگمان نیز با

$$v_{\alpha} = \frac{\pi}{6\tau} \sigma_{\alpha}^3 N_{AV} \text{ است: متناسب است}$$

جدول ۵ - پارامترهای کاتیون ایمیدازولیوم و آنیون‌های  $\text{PF}_6^-$  و  $\text{BF}_4^-$  و  $\text{TNF}_2^-$  [۲۸].

	$\text{imm}^+$	$\text{NTF}_2^-$	$\text{BF}_4^-$	$\text{PF}_6^-$
$v^{00}$	۲۲,۱۷۹۴	۷۸,۷۳۷۷	۲۲,۷۹۷۰	۳۴,۹۷۸۱
$\lambda$	۲,۳۰۸۹	۱,۶۳۷۳	۱,۱۰۱۴	۱,۱۰۷۱
$n_B$	۱,۲۹۲۲	.	.	.
$C_1^a(k)$	۱۰۰,۷۷۵۳۳	۱۰۴۸,۷۷۱۱	۳۵۲,۲۵۳۳	-۳۴۴,۵۹۶۰
$C_2$	-۸,۵۹۵۲۰۶	-۱,۸۸۲۷۶۲	-۰,۷۶۸۲۹۷	۴,۴۷۷۲۳۵
$C_3(k^{-1})$	۰,۰۲۶۰۹۴۰۲۸۶	-	-	-
$\varepsilon(k)$	۱۶۳۳,۷۴۴۲	۱۷۸۸,۸۸۸۹	۱۲۰۸,۱۷۱۱	۸۸۷۳,۴۷۹۰
$K10^4$	۲,۰۶۰۴۴۶	۲,۴۲۳۷۹۵	۵,۲۰۳۴۴۷	۵۲,۸۱۲۶۲۸

$\rho^*$  چگالی کاهش یافته است که با معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\rho^* = \frac{\xi}{\pi} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} X_{\alpha} X_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^r \quad (\text{پ ۵۳})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2} \\ \sigma_{\alpha} &= \left( \frac{\sqrt{2}}{N_{AV}} v^{00} \right)^{\frac{1}{r}} \\ \varepsilon^{A_{\alpha i} B_{\beta j}} &= \sqrt{\varepsilon^{A_{\alpha i}} \varepsilon^{B_{\beta j}}} \\ K^{A_{\alpha i} B_{\beta j}} &= \frac{1}{\sigma_{\alpha\beta}^r} \left[ \frac{\left( \sigma_{\alpha}^r K^{A_{\alpha i}} \right)^{\frac{1}{r}} + \left( \sigma_{\beta}^r K^{B_{\beta j}} \right)^{\frac{1}{r}}}{2} \right]^r \end{aligned} \right. \quad (\text{پ ۵۴})$$

$X_i$  کسر مولی ترکیب  $i$  و  $m_i$  تعداد سگمان ترکیب  $i$  می‌باشد.  $B_{\alpha,\beta,i}$  کسر پیوندی از نوع  $\alpha\beta$  در ترکیب  $i$  است و  $g_{\alpha\beta}^{sw}(\sigma_{\alpha\beta})$  تابع توزیع شعاعی چاه مربعی است، در زمانی که سگمان‌های  $\alpha$  و  $\beta$  به یکدیگر متصل شده اند.  $g_{0,i}^{sw}$  همان  $g^{sw}$  در چگالی صفر است. تابع توزیع شعاعی چاه مربعی به وسیله‌ی نظریه‌ی اختلال مرتبه‌ی اول بارکر و هندرسون تعیین شده است.

#### سهم تجمع $a^{assoc}$

زنجیره‌های تشکیل شده توسط سگمان‌های گروهی می‌توانند به یکدیگر متصل شوند و با هم تجمع داشته باشند. سهم تجمع در Heterosegmented-SAFT به صورت زیر بیان می‌شود [۲۸].

$$a^{assoc} = \sum_i X_i \sum_{\alpha} \left[ \sum_{A_{\alpha i}} \left( \ln X^{A_{\alpha i}} - \frac{X^{A_{\alpha i}}}{2} \right) + \frac{n(\Gamma_{\alpha i})}{2} \right] \quad (\text{پ ۴۸})$$

$$X^{A_{\alpha i}} = \frac{1}{1 + \rho_n \sum_j X_j \sum_{\beta} \sum_{B_{\beta j}} X_{\beta j}^B \Delta^{A_{\alpha i} B_{\beta j}}} \quad (\text{پ ۴۹})$$

$\rho_n$  چگالی عددی و  $\Delta^{A_{\alpha i} B_{\beta j}}$  قدرت تجمع میان مکان‌های  $A_{\alpha}$  در مولکول  $i$  و مکان  $B_{\beta}$  در مولکول  $j$  را نشان می‌دهد.

$$\Delta^{A_{\alpha i} B_{\beta j}} = F^{A_{\alpha i} B_{\beta j}} e^{\alpha(\rho) \left( \frac{u}{K_B T} \right)} g_{\alpha\beta}^{hs}(\sigma_{\alpha\beta}) \left( \sigma_{\alpha\beta}^r K^{A_{\alpha i} B_{\beta j}} \right) \quad (\text{پ ۵۰})$$

$$F^{A_{\alpha i} B_{\beta j}} = \exp \left( \frac{\varepsilon^{A_{\alpha i} B_{\beta j}}}{K_B T} \right) \quad (\text{پ ۵۱})$$

$$\alpha(\rho) = 1 + 0,1044\rho^* - 2,8469(\rho^*)^2 + 2,3787 \quad (\text{پ ۵۲})$$

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴,۵,۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶,۴,۲۷

## مراجع

- [1] Lei Z., Zhang J., Li Q., Chen B., UNIFAC Model for Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**: 2697 – 2704 (2009).
- [2] Pereiro A.B., Rodriguez A., Ternary LLE of the Azeotrope(ethyl acetate + 2-propanol) with Different Ionic Liquids at T = 298.15, *J. Chem. Thermodynamics.* **39**: 1608-1613 (2007).
- [3] Pereiro A.B., Rodriguez A., Phase Equilibria of the Azeotropic Mixture Hexane + Ethyl Acetate with Ionic Liquids at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* **53**: 1360-1366 (2008).
- [4] Domanska U., Paduszynski K., Phase Equilibria Study in Binary Systems (Tetra-n-butylphosphonium Tosylate Ionic Liquid + 1-Alcohol, or Benzene, or n-Alkylbenzene), *J. Phys. Chem. B.* **112**: 11054-11059 (2008).
- [5] Guzman O., Eloy Romos Lara J., Fernando del Rio, Liquid-Vapor Equilibria of Ionic Liquids from a SAFT Equation of State with Explicit Electrostatic Free Energy Contributions, *J. phys. Chem. B.* **119**: 5864-5872 (2015).
- [6] Moises R. Curras, Javier Vijande, Manuel M. Pineiro, Luis Lugo, Josefa Salgado, and Josefa Garcia, Behavior of the Environmentally Compatible Absorbent 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate with 2,2,2-trifluoroethanol: Experimental Densities at High Pressures and Modeling of PVT and Phase Equilibria Behavior with PC-SAFT EoS, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**: 4065-4076 (2011).
- [7] Xiaoyan Ji, christoph Held, Gabriele Sadowski,, Modeling Imidazolium-Based ionic Liquids with ePC-SAFT, *Fluid Phase Equilib.* **335**: 64-73 (2012).
- [8] Xiaoyan Ji, christoph Held, Modeling the Density of Ionic Liquids with ePC-SAFT, *Fluid Phase Equilib.* **410**: 9-22 (2016).
- [9] Rahmati M., Behzadi B., Ghotbi C., Thermodynamic Modeling of Hydrogen Sulfide Solubility in Ionic Liquids Using Modified SAFT – VR and PC-SAFT Equations of State, *Fluid Phase Equilib.* **309**: 179 – 189 (2011).
- [10] Maghari A., ZiaMajidi F., Pashaei E., Thermophysical Properties of Alkyl-Imidazolium Based Ionic Liquids Through the Heterosegmented SAFT-BACK Equation of State, *Journal of Molecular Liquids* **191**:59-67 (2014).
- [11] Xiaoyan, Ji., Adidharma, H., Thermodynamic Modeling of CO2 Solubility in Ionic Liquid with Heterosegmented Statistical Associating Fluid theory., *Fluid Phase Equilib.* **293**: 141-150 (2010).
- [۱۲] صحرايي، وهاب؛ قطبي، سيروس؛ تقی‌خانی، وحید؛ نظری، خداداد؛ بررسی ضریب فعالیت محلول‌های الکترولیتی و ضریب اسمزی مایع یونی [BMIM][BF4] با استفاده از معادله حالت GV- SAFT-MSA، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۱: ۴۵ تا ۵۴ (۱۳۹۱).
- [13] Gross J., Sadowski G., Perturbed-chain SAFT: An Equation of State Based on Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40(4)**: 1244-1260 (2001).

- [14] Gross J., Sadowski G., [Application of Perturbed-Chain SAFT .Equation of State to Association Systems.](#) *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**: 5510-5515 (2002).
- [15] Dominik A., Chapman W.G., [Modeling of Polar System with the Perturbed – Chain SAFT Equation of State. Investigation of the Performance of Two Polar Term,](#) *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**: 6928-6938 (2005).
- [16] Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E., [Phase Equilibria of Associating Fluids. Chain Molecules with Multiple Bonding Sites,](#) *Mol. Phys.***65**: 1057-1079 (1988).
- [17] Wertheim M.S., [Fluids with Highly Directional Attractive Forces. 1. Statistical thermodynamics.,](#) *J. Stat. Phys.* **35**: 19-34 (1984).
- [18] Wertheim M.S., [Fluids with Highly Directional Attractive forces. 2. Thermodynamic Perturbation- Theory and Integral Equations,](#) *J. Stat. Phys.* **35**:35-47 (1984).
- [19] Wertheim M.S., [Fluids with Highly Directional Attractive Forces.3.Multiple Attraction Sites.,](#) *J. Stat. Phys.* **42**: 459-476 (1986).
- [20] Wertheim M.S., [Fluids with Highly Directional Attractive Forces.4. Equilibrium Polymerization.,](#) *J. Stat. Phys.* **42** :477-492 (1986).
- [21] Barker J.A., Henderson D., [Perturbation Theory and Equation of State for Fluid. II. A Successful Theory of Liquids.,](#) *J. Chem. Phys.***47**: 4714 (1967).
- [22] Barker J.A., Henderson D., [Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. I. The Square-Well Potential.,](#) *J. Chem. Phys.***47**:2856 (1967).
- [23] Wolbach J.P.; Sandler S.I., [Using Molecular Calculations to Describe the Phase Behavior of Cross Associating Mixtures.,](#) *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**: 2917-2928 (1998).
- [24] Gross J., Sadowski G., [Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems,](#) *Ind. Eng. Chem. Res.,* **41**: 5510-5515 (2002).
- [25] Kraska T., Gubbins K.E., [Phase Equilibria Calculations with a Modified SAFT Equation of state. 1. Pure Alkanes, Alkanols, and Water.,](#) *Ind. Eng. Chem. Res.,* **35**: 4727-4737 (1996).
- [26] Wang T., Peng C., Liu H., Hu Y., [Equation of State for the Vapour-Liquid Equilibria of Binary System Containing Imidazolium-Based Ionic Liquids.,](#) *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**: 4323-4329 (2007).
- [27] Adidharma H., Radosz M., [Prototype of an Engineering Equation of State for Heterosegmented Polymers.,](#) *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**:4453-4462 (1998).
- [28] Adidharma H., Radosz M., [Square-well SAFT Equation of State for Homopolymeric and Heteropolymeric Fluids ,](#) *Fluid Phase Equilib.,* **158**: 165–174 (1999)
- [29] Xiaoyan Ji., Adidharma H., [Thermodynamic modeling of ionic liquids density with heterosegmented statistical associating fluid theory.,](#) *Chem. Eng. SC.* **64**: 1985-1992 (2009).

- [30] De Azevedo R.G., Esperanca J.M.S.S., Najdanovic-Visak V., Visak Z.P., Pires P.F., Guedes H.J.R., da Ponte M.N., Rebelo L.P.N., [Thermophysical and Thermodynamic Properties of 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-butyl-3-imidazolium Hexafluorophosphate over an Extended Pressure Range](#), *J. Chem. Eng. Data*, **50**: 997-1008 (2005).
- [31] Taguchi R., Machida H., Sato Y., Richard L., Smith Jr., [High-Pressure Densities of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphates and 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborates at Temperatures from \(313 .1 to 473\) K and at Pressures up to 200 MP](#), *J. Chem. Eng. Data* **54**: 22–27 (2009).
- [32] Gardas R.L., Freire M.G., Carvalho P.J., Marrucho I.M., Fonseca I.M.A., Ferreira A.G.M., Coutinho J.A.P., [High- Pressure Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium – Based ionic Liquids](#), *J. Chem. Eng. Data*, **52**: 80-88 (2007).
- [33] De Azevedo R.G., Esperanca J.M.S.S., Szydlowski J., Visak Z.P., Pires P.F., Guedes H.J.R., Rebelo L.P.N., [Thermophysical and Thermodynamic Properties of Ionic Liquids over an Extended Pressure Rang : \[bmim\]\[NTF2\] and \[Hmim\]\[NTF2\]](#) , *J. Chem. Thermodyn.*, **37**: 888-899 (2005).
- [34] Waliszewski D., Stepniak I., Piekarski H., Lewandowski A., [Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Heats of Solution in Molecular Liquids](#), *Thermochim. Acta*, **433**: 149-152 (2005).
- [35] Kabo G.J., Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo A.G., Shymanovich M.P., Magee J.W., [Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Condensed State.](#), *J. Chem. Eng. Data*. **49**: 453-461 (2004).
- [36] Ge R., Hardacre C., Jacquemin J., Nancarrow P., Rooney D.W., [Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction](#), *J. Chem. Eng. Data*. **53**: 2148-2153 (2008).
- [37] Pereiro A.B., Legido J.L., Rodriguez A., [Physical Properties of Ionic Liquids Based on 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Cation and Hexafluorophosphate as Anion and Temperature Dependence.](#), *J. Chem. Thermodyn.* **39**:1168-1175 (2007).
- [38] Kumar A., [Estimates of Internal Pressure and Molar Refraction of Imidazolium Based Ionic Liquids as a Function of Temperature](#), *J. Solution Chem.* **37**:203-214 (2008).