

# بررسی ضریب فعالیت محلول‌های الکترولیتی و ضریب اسمزی مایع یونی [BMIM][BF<sub>4</sub>] با استفاده از معادله حالت GV-SAFT-MSA

وهاب صحرائی، سیروس قطبی\*<sup>+</sup>، وحید تقی خانی  
تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

خداداد نظری

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت

**چکیده:** در این پژوهش برای بررسی ضریب فعالیت محلول‌های الکترولیتی از معادله حالت "تئوری آماری سیال‌های تجمعی" یا "SAFT" استفاده شده است. در این معادله حالت برای در نظر گرفتن اثر حضور یون‌ها در محلول جمله MSA به معادله حالت اضافه شده است. معادله حالت SAFT دارای این ویژگی است که با استفاده از ترمودینامیک آماری و در نظر گرفتن کلیه نیروهای بین مولکولی مواد، قادر به پیش‌بینی ویژگی‌های ترمودینامیکی سیال‌های تجمعی نظیر آب است همچنین با اضافه کردن جمله MSA ویژگی‌های ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیتی را نمی‌توان توسط این معادله حالت بررسی نمود. در این کار از یک عبارت جدید برای سهم مربوط به سیال مرجع "کره - سخت" استفاده شده است. مدل ارایه شده دارای سه پارامتر تنظیم شونده می‌باشد. در این کار، ضریب فعالیت ۱۴ محلول الکترولیتی مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که این مدل به خوبی می‌تواند این کمیت را برازش کند. کاربرد مدل ارایه شده برای ضریب اسمزی محلول آبی مایع یونی (۱ - بوتیل متیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات) [BMIM][BF<sub>4</sub>] به عنوان یک نمک آلی نشان می‌دهد که این مدل نسبت به مدل پیترز بهتر می‌تواند این کمیت را برازش کرده، و برای دماهای گوناگون این کمیت را دقیق‌تر پیش‌بینی کند.

**واژه‌های کلیدی:** معادله حالت ، GV-SAFT-MSA ، محلول الکترولیتی ، ضریب فعالیت، مایع یونی.

**KEY WORDS:** Equation of State , GV- SAFT-MSA , Electrolyte solution , Activity coefficient , Ionic liquid.

## مقدمه

کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. آنچه که در روبه‌رو شدن با این سامانه‌ها مهم است، ارایه مدلی می‌باشد که بتواند رفتار ترمودینامیکی این سامانه‌ها را با دقت مناسبی بیان کند. محلول‌های الکترولیتی به دلیل وجود نیروهای برد بلند الکترواستاتیکی بین یون‌ها و

محلول‌های الکترولیتی در طبیعت و بسیاری از صنایع حضور دارند. این محلول‌ها به عنوان گروه ویژه‌ای از سامانه‌های مهندسی مطرح می‌باشند که در صنایع متفاوتی همچون سامانه‌های زیستی، تقطیر و استخراج، فرایند تشکیل هیدرات و ...

+E-mail: ghotbi@sharif.ir

\*عهده دار مکاتبات

رفتار فازی و نیز ویژگی‌های انتقالی سیال به شدت تأثیر می‌گذارد. علت این است که در یک سیال تجمعی<sup>(۱)</sup> نظیر آب، علاوه بر مولکول‌ها به صورت مونومری، خوشه‌هایی از مولکول‌های به هم پیوسته با عمر به نسبت طولانی (از مرتبه  $10^{-3}$  ps) نیز وجود دارد. از جمله‌ی این خوشه‌ها می‌توان به تجمع‌های ناشی از پیوند هیدروژنی اشاره کرد. از آنجا که ویژگی‌های خوشه‌ها مانند شکل، اندازه و انرژی با ویژگی‌های مولکول‌های مونومری به شدت متفاوت است در نتیجه ویژگی‌های سیال‌های تجمعی نسبت به سیال‌های غیرتجمعی نیز به شدت متفاوت می‌شود [۶]. به تازگی پیشرفت‌های چشمگیری در نظریه مولکولی برای سیال‌های تجمعی به وجود آمده که مدل‌های کاربردی با قدرت پیشگویی بالا ارائه می‌دهند. پایه این پیشرفت‌ها استفاده از روش‌های مکانیک آماری مانند نظریه اغتشاش است، که برهمکنش‌های بین سایت‌های تجمعی را به صورت رابطه‌های کمی به ویژگی‌های توده سیال ارتباط می‌دهد.

ورتهایم<sup>(۲)</sup> بر همین اساس، نظریه‌ی سیال‌های تجمعی را ارائه داد. ورتهایم نظریه‌اش را با بسط انرژی هلمهولتز به صورت انتگرال یک سری توابع توزیع مولکولی و پتانسیل تجمعی در نظر گرفت و با استدلال فیزیکی نشان داد که بسیاری از انتگرال‌ها در این سری دارای مقدار صفر است و می‌توان یک عبارت ساده‌تر برای بیان انرژی هلمهولتز به دست آورد. بر پایه نظریه اغتشاش مرتبه اول ورتهایم (TPT1)<sup>(۳)</sup>، چپمن<sup>(۴)</sup> معادله‌ای تحت عنوان "نظریه آماری سیال‌های تجمع‌پذیر" یا SAFT بر حسب انرژی آزاد هلمهولتز ارائه نمود که آثار ناشی از دافعه قطعه‌ها، اثر تشکیل زنجیر در نتیجه پیوند کوالانسی بین قطعه‌ها و اثر تجمع مولکولی را در نظر می‌گرفت [۶].

در نظریه اغتشاش، اندرکنش‌های مولکول‌ها را به صورت یک جمله دافعه و یک جمله مربوط به بخش جاذبه پتانسیل تقسیم می‌کنند. به منظور محاسبه سهم دافعه یک سیال مرجع تعریف می‌شود که در آن هیچ اندرکنش جاذبه‌ای وجود ندارد. هر جمله اغتشاش یک تصحیح است که منجر می‌شود مدل به صورت دقیق‌تر مخلوط واقعی را شبیه‌سازی کند. معادله حالت SAFT یک رابطه برای انرژی هلمهولتز باقیمانده<sup>(۵)</sup> سامانه به عنوان یک کمیت کلیدی ترمودینامیکی که سایر ویژگی‌های ترمودینامیکی سامانه را

در حالت‌های پیچیده‌تر بین یون‌ها و حلال، رفتاری به شدت غیرایده‌آل از خود نشان می‌دهند [۱]. دیدگاهی که به تازگی درباره‌ی محلول‌های الکترولیتی مطرح شده است، استفاده از معادله‌های حالت در بررسی این سامانه‌ها می‌باشد. به کارگیری معادله حالت برای بیان ویژگی‌های یک سیال، انتخاب طبیعی و اولیه است. نیاز اساسی برای محاسبه‌های تعادل فازی سیال، مدل کمی خوبی برای ویژگی‌های ترمودینامیکی در بازه‌ی گسترده‌ای از چگالی، از چگالی صفر (گاز ایده آل) تا چگالی فشرده متناظر با مایع تحت فشار است. همچنین معادله حالت باید بتواند سهم مربوط به برهمکنش‌های گوناگون سامانه مورد نظر را لحاظ کند.

در محلول‌های الکترولیتی سه نوع برهمکنش مهم وجود دارد: حلال - حلال، یون - یون و یون - حلال. ایده‌ای که به‌ویژه در دو دهه اخیر مطرح شده است [۵، ۳-۱]، استفاده از دو جمله برای معادله حالت است به گونه‌ای که یک جمله سهم نیروهای غیرالکترواستاتیکی را بیان کند و جمله دیگر اثرهای مربوط به برهمکنش یون‌ها را در نظر گیرد. آنچه که در چند سال اخیر رایج شده استفاده از معادله‌های حالت مبتنی بر مکانیک آماری برای بیان اثرهای غیرالکترواستاتیکی است. برای جمله الکترواستاتیکی نیز از نظریه اغتشاش<sup>(۱)</sup> و یا تقریب متوسط کروی (MSA) می‌توان استفاده کرد [۵]. در این پژوهش برای بررسی محلول‌های الکترولیتی از معادله حالت SAFT استفاده شده است. این معادله حالت دارای این ویژگی است که با استفاده از ترمودینامیک آماری و در نظر گرفتن کلیه نیروهای بین مولکولی مواد می‌تواند ویژگی‌های ترمودینامیکی مواد دارای پیوند هیدروژن مانند آب، پیش‌بینی کند [۴]. برای در نظر گرفتن اثر حضور الکترولیت جمله MSA به معادله حالت اضافه می‌شود. دسته جدیدی از نمک‌های آلی با عنوان مایع‌های یونی امروزه مورد توجه قرار گرفته است. این مواد به طور عموم از یک کاتیون زنجیری آلی و یک آنیون معدنی تشکیل شده‌اند. در این پژوهش از مدل ارائه شده برای بررسی ضریب اسمزی (۱- بوتیل متیل ایمیدازولیوم تترا فلوئورو بورات) [BF<sub>4</sub>][BIM] استفاده شده است. که نتیجه‌های به دست آمده نشان از توانایی این مدل در برازش و پیش‌بینی این کمیت دارد.

## بخش نظری

### مقدمه‌ای بر معادله حالت SAFT

وجود خاصیت تجمعی بین مولکول‌های سیال، بر روی

(۱) Perturbation theory

(۲) Associated fluid

(۳) Wertheim

(۴) Thermodynamic perturbation theory of first order

(۵) Chapman

(۶) Residual Helmholtz energy

دماست. در اینجا از معادله‌ای که کاترمن<sup>(۲)</sup> با استفاده از نظریه Barker-Henderson (1967) برای قطر مؤثر برش  $d$  (با تابعیت دمایی) ارائه داد استفاده می‌شود.

$$d = \sigma f\left(\frac{KT}{\epsilon}, m\right) = \quad (3)$$

$$\sigma \frac{1 + 0.2977KT/\epsilon}{1 + 0.33163KT/\epsilon + \left(0.010477 + 0.25337 \frac{m-1}{m}\right) (KT/\epsilon)^2}$$

در این معادله  $\epsilon$  انرژی برهمکنش لنارد - جونز،  $\sigma$  قطر برش و  $m$  تعداد برش‌های هر مولکول است.

معادله حالت دیگری که برای سیال کره - سخت استفاده می‌شود، معادله‌ای می‌باشد که توسط قطبی<sup>(۳)</sup> و ورا<sup>(۴)</sup> ارائه شد [۱۲]. این معادله را به اختصار  $GV$  می‌نامیم. بدین ترتیب دو عبارت برای معادله حالت SAFT به‌دست می‌آید. معادله حالت با استفاده از BMCSL را معادله حالت Original-SAFT-MSA و معادله حالت با استفاده از  $GV$  را  $GV$ -SAFT-MSA می‌نامیم.

برای معادله حالت  $GV$  ضریب تراکم‌پذیری بدین صورت ارائه می‌شود:

$$Z^{hs} = \quad (4)$$

$$m \left( 2.9619\xi + 5.4831\xi^2 + 7.4564\xi^3 + \frac{8.4856\xi^4}{1-\xi} - \frac{2.88\xi^4}{1-\xi} \right)$$

برای تعمیم این معادله حالت برای مخلوط‌ها قطبی و ورا از قاعده اختلاط باریو<sup>(۵)</sup> و سولانا<sup>(۶)</sup> استفاده کردند [۱۲]:

$$Z = mZ^{hs} \left[ \frac{(1+3Y_1)}{4} + \frac{3(Y_2 - Y_1 - 1)\eta_r}{8} \right] \quad (5)$$

گروه‌های بی‌بعد  $Y_1$  و  $Y_2$  مستقل از دانسیته بوده و عبارتند از:

$$Y_1 = \frac{\xi_1 \xi_r}{\xi \cdot \xi_r}, \quad Y_2 = \frac{\xi_r^2}{\xi \cdot \xi_r^2} \quad (6)$$

$$\xi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} N_{av} \rho \sum_i m_i x_i d_i^k \quad k \in \{0, 1, 2, 3\} \quad \xi = \xi_r \quad (7)$$

با داشتن ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از معادله زیر می‌توان انرژی هلمهولتز باقی‌مانده را به‌دست آورد:

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \int_0^p \frac{z^{hs}(\rho)}{RT} d\rho = \int_0^\xi \frac{z^{hs}(\xi)}{RT} d\xi \quad (8)$$

می‌توان از آن به‌دست آورد، آرایه می‌کند. از آنجایی که سامانه مورد بررسی یک محلول الکترولیتی است، با پیروی از شکل اولیه SAFT، سهم انرژی هلمهولتز مربوط به برهمکنش‌های الکترواستاتیکی یون‌ها نیز به سامانه اضافه می‌شود. در این کار همان‌گونه که اشاره شد از رابطه "تقریب متوسط کروی" یا MSA استفاده می‌شود [۹]. نکته مهم در رابطه با معادله حالت SAFT این است که این روش یک نظریه‌ی فیزیکی دقیق برای سیال‌های تجمی ارائه می‌دهد که پارامترهای آن دارای مفهوم فیزیکی است. بدین ترتیب شکل کلی معادله انرژی به‌صورت زیر خواهد بود ( $a_{res}$  انرژی هلمهولتز باقیمانده بر مبنای مولی است):

$$a_{res} = a^{hs} + a^{disp} + a^{assoc} + a^{chain} + a^{MSA}$$

### نظریه معادله حالت SAFT

سامانه مورد بررسی یک محلول الکترولیت شامل نمک‌های فلزهای قلیایی و یا محلول آبی مایع یونی است. در این سامانه‌ها آنیون و کاتیون و آب وجود دارند. در این بخش رابطه‌های تحلیلی برای بیان سهم آثار ناشی از برهمکنش‌های گوناگون در انرژی هلمهولتز ارائه می‌شوند:

#### $a^{hs}$

این جمله بیانگر انرژی آزاد هلمهولتز یک مول از برش‌های کروی سیال "کره - سخت"<sup>(۱)</sup> است. داشتن یک معادله حالت دقیق برای سیال مخلوط کرات سخت به عنوان سیال مرجع نخستین گام ضروری برای توسعه یک نظریه اغتشاش برای بیان رفتار سیال‌های واقعی، کلئیدی و یا الکترولیتی است. در اینجا برای بیان سهم انرژی مربوط به سیال کره - سخت از دو معادله حالت استفاده می‌شود. نخست از معادله حالت ارائه شده توسط Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland یا به اختصار BMCSL برای مخلوط‌ها استفاده می‌شود [۴].

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \quad (1)$$

$$\frac{6}{\pi\rho} \left[ \frac{\eta_r^2 + 3\eta_1\eta_r\eta_r - 3\eta_1\eta_r\eta_r^2}{\eta_r(1-\eta_r)^2} - \left\{ \eta_r - \frac{\eta_r^2}{\eta_r^2} \right\} \ln(1-\eta_r) \right]$$

$$\eta_k = \frac{\pi}{6} N_{av} \rho \sum_i x_i m_i d_i^k \quad k \in \{0, 1, 2, 3\} \quad \eta = \eta_r \quad (2)$$

در معادله حالت SAFT هر برش با قطر  $\sigma$  و هر مولکول زنجیری با تعداد برش  $m$  مشخص می‌شود.  $\sigma$  قطر مستقل از

(۱) Hard-sphere

(۲) Cotterman

(۳) Ghotbi

(۴) Vera

(۵) Barrio

(۶) Solana

**a<sup>disp</sup>**

جمله ناشی از نیروهای پراکندگی بین ذره‌ها سهم مهمی در انرژی سامانه دارد. برای محاسبه این اثر از نتیجه‌های به دست آمده از برآزش داده‌های شبیه سازی مولکولی برای سیال لنارد - جونز استفاده می‌شود. عبارتی که بدین ترتیب توسط کاترمن و همکاران ارائه شده عبارت است از [۶]:

$$\frac{a^{disp}}{RT} = \frac{\epsilon_x}{KT} (a_{\cdot,1}^{disp} + \frac{a_{\cdot,r}^{disp}}{T_R}) \sum_i x_i m_i \quad (9)$$

$$a_{\cdot,1}^{disp} = \quad (10)$$

$$\xi_x (-1,5959 - 4,5424\xi_x - 2,1268\xi_x^2 + 10,285\xi_x^3)$$

$$a_{\cdot,r}^{disp} = \quad (11)$$

$$\xi_x (-1,9075 + 9,9724\xi_x - 22,216\xi_x^2 + 15,904\xi_x^3)$$

در این معادله  $T_R = \frac{KT}{\epsilon_x}$  دمای کاهش یافته و

$\xi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \rho d_x \sum_i x_i m_i$  دانسیته کاهش یافته می باشد.

در این معادله  $d_x$  از قاعده اختلاط نظری تک سیاله وندروالس به دست می‌آید.

**a<sup>assoc</sup>**

برای بیان تغییر انرژی هلمهولتز در اثر تجمع بین مولکول‌ها در مخلوط از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{M_i}{2} \right] \quad (12)$$

معادله بالا از نتیجه‌های کار ورتهم می‌باشد. در این معادله  $M_i$  تعداد سایت‌های تجمعی مولکول جزء  $i$  است.  $X^{A_i}$  بیانگر کسری از مولکول‌های جزء  $i$  است که در پیوند تجمعی از سایت  $A$  شرکت نکرده است و از معادله زیر به دست می‌آید:

$$X^{A_i} = \frac{1}{1 + \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (13)$$

برای سامانه الکترولیتی که بررسی می‌شود سه جزء در محلول وجود دارد: آنیون، کاتیون و آب. که از میان این سه جز تنها مولکول آب می‌تواند پیوند هیدروژنی تشکیل دهد. برای این منظور چهار سایت تجمعی برای هر مولکول آب

تعریف می‌شود که دو تای آن مربوط به اکسیژن و دو تای آن مربوط به هیدروژن است. این دو نوع سایت که با  $A$  و  $B$  نمایش داده می‌شود از نظر تشکیل پیوند همانند هستند [۶].

برای کمیت  $X^A$  با بازآرایی معادله بالا داریم:

$$X^A = X^B = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8N_{av} \rho X_{H_2O} \Delta^{AB}}}{4N_{av} \rho X_{H_2O} \Delta^{AB}} \quad (14)$$

برای قدرت تجمع‌پذیری از معادله‌ای که توسط چاپمن به صورت زیر ساده شده است استفاده می‌شود:

$$d_{ij} = (d_{ii} + d_{jj}) / 2 \quad (15)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^r g_{ij} (d_{ij})^{seg} \kappa^{A_i B_j} \left[ \exp \left( \frac{\epsilon^{A_i B_j}}{KT} \right) - 1 \right]$$

تابع توزیع شعاعی برش برای سیال کره - سخت برای سیال خالص و مخلوط از معادله BMCSL به ترتیب عبارتند از:

$$g(d)^{seg} \approx g(d)^{hs} = \frac{2 - \eta}{2(2 - \eta)^r} \quad (16)$$

$$g_{ij} (d_{ij})^{seg} \approx g_{ij} (d_{ij})^{hs} = \frac{1}{1 - \eta_r} + \quad (17)$$

$$\frac{3d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \frac{\eta_r}{(1 - \eta_r)^r} + 2 \left[ \frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right]^r \frac{\eta_r}{(1 - \eta_r)^r}$$

تابع توزیع شعاعی برش برای سیال کره - سخت از معادله GV برای سیال خالص و مخلوط به ترتیب عبارت است از:

$$g(d)^{hs} = \frac{Z^{hs}}{4m\eta} = \quad (18)$$

$$1 + 1,85\xi + 2,52\xi^2 + 2,86\xi^3 + \frac{3\xi^4}{1 - \xi} - \frac{0,95\xi^5}{1 - \xi}$$

$$g_{ij} (d_{ij})^{hs} = g(d)^{hs} \left[ (1 - 1,5\eta_r) + 1,5\eta_r \frac{d_i d_j}{d_{ij}} \right] \quad (19)$$

**a<sup>chain</sup>**

برای در نظر گرفتن شکل غیر کروی مولکول‌ها با تعریف نقاط چسبندگی<sup>(۱)</sup> برای هر برش کره - سخت اثر مربوط به تشکیل زنجیر در نظر گرفته می‌شود. هر مولکول زنجیری از  $m$  برش تشکیل شده است:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln (g_{ii} (d_{ii})^{hs}) \quad (20)$$

(۱) Sticky point

$$\Gamma = \frac{\alpha}{\nu} \sqrt{\sum_j \rho_j z_j^2} \quad (28)$$

### نتیجه‌ها و بحث

اکنون از دو مدل ارائه شده در بخش قبل برای بررسی ضریب فعالیت ۱۴ محلول الکترولیتی شامل محلول‌های آبی  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ،  $\text{CsCl}$ ،  $\text{LiBr}$ ،  $\text{NaBr}$ ،  $\text{KBr}$ ،  $\text{NaI}$ ،  $\text{KI}$ ،  $\text{KOH}$ ،  $\text{LiOH}$ ،  $\text{NaOH}$ ،  $\text{LiCl}$ ،  $\text{NaCl}$ ،  $\text{KCl}$ ،  $\text{RbCl}$  و نیز ضریب اسمزی مایع یونی  $[BMIM][BF_4]$  استفاده می‌شود. هر نمک در آب به‌طور کامل تفکیک می‌شود به‌گونه‌ای که در محلول سه نوع ذره وجود خواهد داشت: آنیون، کاتیون و آب. هر ذره دارای سه پارامتر تنظیم شونده است که عبارتند از تعداد برش  $m$ ، انرژی برش  $\frac{\epsilon}{k}$  و قطر "کره - سخت" برش  $\sigma$ . برای مولکول آب به‌دلیل وجود پیوند هیدروژنی دو پارامتر انرژی تجمع  $\frac{\epsilon^{AB}}{k}$  و حجم تجمع  $\kappa^{AB}$  نیز اضافه می‌شوند.

برای به‌دست آوردن پارامترهای مربوط به آب از برازش داده‌های فشار بخار و دانسیته اشباع آب مایع استفاده می‌شود [۷]. در این پژوهش داده‌های تجربی در بازه دمایی 363.15-643.15K : T توسط مدل برازش شده‌اند. درصد خطای نسبی فشار اشباع و دانسیته مایع اشباع (AARD%)<sup>(۴)</sup> برای Original-SAFT و برای GV-SAFT در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

$$\text{AARD}(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(\text{Property})^{\text{cal}} - (\text{Property})^{\text{exp}}}{(\text{Property})^{\text{exp}}} \right| \quad (29)$$

آنیون و کاتیون هر کدام از یک برش تشکیل شده‌اند. قطر آنیون معادل قطر پائولینگ<sup>(۵)</sup> در نظر گرفته می‌شود [۱]، و برای انرژی پراکندگی  $\frac{\epsilon}{k}$  آنیون و کاتیون از معادله ارائه شده توسط استفن<sup>(۶)</sup> و ماورویانیس<sup>(۷)</sup> استفاده می‌شود:

$$\frac{\epsilon_{\text{ion}}}{k} (\text{K}) = 2.2789 \times 10^{-8} \frac{(\alpha_{\text{ion}}, \text{cm}^3)^{1.5} \sqrt{n_{\text{e,ion}}}}{(\sigma_{\text{ion}}, \text{cm})^6} \quad (29)$$

در معادله بالا  $\alpha$  قطبیت پذیری یون و  $n_e$  تعداد الکترون بر روی یون است. مقدارهای پارامترها برای یون‌های موجود در جدول ۲ آورده شده است [۱].

برای برش‌های همانند معادله تابع توزیع شعاعی برای معادله حالت BMCSL و GV به‌ترتیب بدین صورت ساده می‌شود:

$$g_{ii}(d_{ii})^{\text{seg}} \approx g_{ii}(d_{ii})^{\text{hs}} = \quad (21)$$

$$\frac{1}{1-\eta_r} + \frac{\nu d_{ii}}{2} \frac{\eta_r}{(1-\eta_r)^2} + \nu \left[ \frac{d_{ii}}{2} \right]^2 \frac{\eta_r^2}{(1-\eta_r)^3}$$

$$g_{ii}(d_{ii})^{\text{hs}} = g(d)^{\text{hs}} [(1-\nu)\delta\eta_r + \nu\delta\eta_r] \quad (22)$$

### a<sup>MSA</sup>

برای بیان سهم نیروهای الکترواستاتیک بین یون‌ها در محلول از نظریه MSA استفاده می‌شود [۹]. تقریب متوسط کروی از مهمترین رابطه‌های مربوط به "نظریه معادله انتگرالی"<sup>(۱)</sup> برای سامانه‌های الکترولیتی به‌شمار می‌رود. از ویژگی‌های مهم MSA این است، که نتیجه‌های به دست آمده از آن را برای یک سامانه دارای یون‌ها، کرات سخت و دو قطبی‌ها، می‌توان به‌صورت جبری حل کرد. بلوم<sup>(۲)</sup> و هویه<sup>(۳)</sup> معادله‌ای برای انرژی هلمهولتز ارائه دادند که در مبنای مولی بدین صورت خواهد بود [۹]:

$$\frac{a^{\text{MSA}}}{RT} = -\frac{e^{\nu}}{\rho DKT} \left[ \Gamma \sum_{\text{ions}} \frac{\rho_i z_i^2}{(1+\Gamma d_i)} + \frac{\pi}{2\Delta} \Omega P_n^{\nu} \right] + \frac{\Gamma^{\nu}}{3\pi\rho} \quad (23)$$

$$\Delta = 1 - \zeta_r \quad (24)$$

$$\Gamma^{\nu} = \frac{\alpha^{\nu}}{\nu} \sum_j \rho_j \left[ \frac{z_j - \frac{\pi}{2\Delta} d_j^{\nu} P_n^{\nu}}{1 + \Gamma d_j} \right]^{\nu} \quad (25)$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_j \frac{\rho_j d_j^{\nu}}{1 + \Gamma d_j} \quad (26)$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_j \frac{\rho_j d_j z_j}{1 + \Gamma d_j} \quad (27)$$

در رابطه‌های بالا  $\alpha^{\nu} = \frac{4\pi e^{\nu}}{DKT}$  و  $D$  ثابت دی الکتریک حلال (آب) است. پارامتر  $\Gamma$  همانند عکس طول پویش در معادله دبای - هوکل است. برای تعیین این پارامتر نیاز است که مجموعه معادله‌های بالا را بصورت همزمان حل کنیم. روش نیوتون - رافسون با استفاده از مقدار اولیه زیر بعد از چند تکرار (به‌طور معمول کمتر از ۱۰ تکرار) همگرا می‌شود:

(۱) Integral Equation Theory

(۲) Blum

(۳) Hoye

(۴) Average Absolute Relative Deviation

(۵) Pauling diameter

(۶) Stephen

(۷) Movroyannis

جدول ۱- مقادیر پارامترهای تنظیم شونده برای معادله‌های حالت.

	$\kappa^{AB}$	$\varepsilon^{AB}/k$	$\varepsilon/k$	$\sigma$ (cm)	m	P (%AARD)	$\rho_{liq}$ (%AARD)
Original-SAFT	۰٫۰۵۷۵	۲۱۳۴	۹۸	$۳٫۱۶ \times 10^{-۸}$	۰٫۷۸۹	۱٫۰۱۲	۲٫۱۱۴
GV-SAFT	۰٫۰۵۸۲	۲۱۳۷	۹۶	$۳٫۱۵ \times 10^{-۸}$	۰٫۷۹۲	۱٫۵۱	۲٫۵۲

جدول ۲- کمیت‌های لازم برای محاسبه انرژی یون [۱].

Anion	$\sigma(A)$	$\alpha(10^{-24} \text{ cm}^3)$	$n_c$	$\varepsilon/k$
Cl <sup>-</sup>	۳٫۶۲	۳٫۹۴	۱۸	۳۳۶
Br <sup>-</sup>	۳٫۹	۵٫۲۲	۳۶	۴۶۳٫۴
I <sup>-</sup>	۴٫۳۲	۷٫۸۱	۵۴	۵۶۲٫۳
OH <sup>-</sup>	۳٫۰۶	۱٫۸۳	۱۰	۲۱۷٫۳
Li <sup>+</sup>	۱٫۲۰	۰٫۰۲۸۵	۲	۵۱٫۹
Na <sup>+</sup>	۱٫۹۰	۰٫۱۵۸	۱۰	۹۶٫۲
K <sup>+</sup>	۲٫۶۶	۰٫۸۵	۱۸	۲۱۳٫۹
Rb <sup>+</sup>	۲٫۹۶	۱٫۴۱	۳۶	۳۴۰٫۴
Cs <sup>+</sup>	۳٫۳۸	۲٫۴۲	۵۴	۴۲۲٫۸
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	۲٫۹۶	۱٫۷۰۹	۱۰	۲۴۹٫۴
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	۴٫۵۰	۴٫۴۱	۷۰	۱۶۲٫۹

$$\frac{\mu_i^{\text{res}}}{RT} = \left[ \frac{\partial (a^{\text{res}}/RT)}{\partial \rho_i} \right]_{T, V, \rho_{j \neq i}} \quad (۳۳)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\rho}{\rho(x_i \rightarrow \cdot)} \frac{\mu_i^{\text{res}}(T, V, x_i) - \mu_i^{\text{res}}(T, V, x_i \rightarrow \cdot)}{RT} \quad (۳۴)$$

پتانسیل شیمیایی باقیمانده برای اجزای محلول به صورت تحلیلی از رابطه‌های بالا به دست می‌آید. سه پارامتر تنظیم شونده  $\sigma_0, \lambda_1, \lambda_2$  برای مدل وجود دارد. برای تعیین این پارامترها یک تابع هدف به صورت درصد اختلاف نسبی بین مقدار ضریب فعالیت تجربی و مقدار محاسبه شده از مدل یا (%AARD) تعریف می‌شود. با کمینه کردن این تابع هدف مقدار پارامترها به دست می‌آید.

$$\text{AARD}(\%) = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\gamma_{\pm}^{\text{expi}} - \gamma_{\pm}^{\text{cali}}}{\gamma_{\pm}^{\text{expi}}} \right| \quad (۳۵)$$

قطر کاتیون به دلیل حلال پوشی در آب تغییر می‌کند. در نتیجه قطر برش کاتیون به عنوان تابعی از غلظت الکترولیت در نظر گرفته می‌شود. برای بیان این تابعیت از معادله زیر استفاده می‌شود [۱۰]:

$$\sigma_{\text{Cation}} = \sigma_0 - \lambda_1 \frac{\sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}} - \lambda_2 m^2 \quad (۳۱)$$

در این معادله  $\sigma_0$  قطر حلال پوشی شده کاتیون در رقت بی‌نهایت است، که به همراه دو پارامتر  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  به عنوان پارامترهای تنظیم شونده مدل به کار می‌روند. بدین ترتیب مدل ارائه شده برای الکترولیت‌ها سه پارامتر تنظیم شونده دارد. از آنجا که بیشتر داده‌های تجربی مربوط به الکترولیت‌ها به صورت ضریب فعالیت متوسط یونی گزارش می‌شوند، از انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده، کمیت ترمودینامیکی ضریب فعالیت (بر مبنای مولالیت) مطابق روابط زیر به دست می‌آیند:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{\text{cation}} \gamma_{\text{anion}}} / (1 + 2 \times 18.02 \times m) \quad (۳۲)$$

جدول ۳- کمیت‌های تنظیم شونده هر الکترولیت.

الکترولیت	پارامترهای Original-SAFT-MSA			پارامترهای GV-SAFT-MSA			$m_{\max}$
	$\sigma_0 \times 10(\text{nm})$	$\lambda_1 \times 10(\text{nm})$	$\lambda_2 \times 10^3 (\text{nm mol}^{-2} \text{kg}^2)$	$\sigma_0 \times 10(\text{nm})$	$\lambda_1 \times 10(\text{nm})$	$\lambda_2 \times 10^3 (\text{nm mol}^{-2} \text{kg}^2)$	
LiCl	۳٫۱۸	۱٫۵۶	-۱٫۷۸	۳٫۲۸	۱٫۴۲	-۱٫۴۳	۶
NaCl	۲٫۹۶	۲٫۱۷	-۴٫۵۰	۳٫۰۲	۱٫۸۸	-۴٫۰۴	۶
KCl	۲٫۹۲	۱٫۳۳	-۵٫۲۸	۳٫۰۳	۱٫۰۷	-۴٫۱۸	۴٫۵
RbCl	۲٫۷۸	۰٫۳۸	-۲٫۶۸	۲٫۹۷	۰٫۲۵	-۱٫۱۶	۵
CsCl	۲٫۵۴	-۰٫۶۷	-۰٫۲۸	۲٫۸۹	-۰٫۵۲	-۰٫۸۸	۶
LiBr	۳٫۰۷	۱٫۰۰	0-۲٫۰۰	۳٫۲۰	۰٫۸۹	-۱٫۴۳	۶
NaBr	۲٫۹۹	۱٫۷۴	-۲٫۰۲	۳٫۱۰	۱٫۵۰	-۱٫۴۷	۴
KBr	۲٫۹۲	۰٫۹۲	-۱٫۹۸	۳٫۰۸	۰٫۷۳	-۰٫۹۷	۵٫۵
NaI	۳٫۱۱	۱٫۷۰	-۰٫۲۶	۳٫۲۳	۱٫۴۵	-۰٫۵۲	۳٫۵
KI	۳٫۱۹	۱٫۱۲	-۱٫۱۸	۳٫۳۷	۰٫۹۵	۱٫۹۱	۴٫۵
KOH	۲٫۹۷	۰٫۷۰	-۱٫۳۰	۳٫۱۰	۰٫۶۵	-۰٫۹۲	۶
LiOH	۰٫۴۱	-۰٫۰۷	۱٫۶۲	۰٫۴۴	-۰٫۲۶	۱٫۶۴	۴
NaOH	۳٫۱۶	۲٫۷۳	-۸٫۰۸	۳٫۱۹	۲٫۴۷	-۷٫۶۳	۶
NH4Cl	۳٫۰۸	۰٫۷۱	-۰٫۶۲	۳٫۲۴	۰٫۶۰	۰٫۱۵	۶

به دانسیته بار یون و میزان توانایی یون برای شکستن ساختار آب مربوط می شود [۸].

مایع‌های یونی به‌عنوان نمک‌هایی شناخته می‌شوند که در دمای اتاق مایع می‌باشند. این مواد از یک کاتیون آلی نامتقارن و یک آنیون کوچک و متقارن تشکیل شده‌اند. برای محلول آبی مایع یونی  $[BF_4][BMIM]$  داده‌های مربوط به ضریب اسمزی در دماهای  $۵۵^\circ\text{C}$ ،  $۴۵^\circ\text{C}$ ،  $۳۵^\circ\text{C}$ ،  $۲۵^\circ\text{C}$  گزارش شده است [۱۳]. از آنجا که مدل ارایه شده ضریب فعالیت الکترولیت را به‌دست می‌دهد، برای به‌دست آوردن ضریب اسمزی از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$\phi_{IL} = 1 + \frac{1}{m_{IL}} \int_0^{m_{IL}} m_{IL} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}^m}{\partial m_{IL}} \right) dm_{IL} = \quad (35)$$

$$1 + \int_0^{m_{IL}} m_{IL} d \ln \gamma_{\pm}^m$$

مایع‌های یونی در آب کاملاً تفکیک شده و تولید یک آنیون و یک کاتیون آلی می‌کنند. پارامترهای مربوط به آنیون  $BF_4^-$

در این معادله exp مربوط به داده تجربی و cal مربوط به مقدار حساب شده از مدل است.  $N_p$  نیز تعداد نقاط تجربی است. برای انجام بهینه‌سازی مقادیرهای تجربی ضریب فعالیت در دمای  $۲۵^\circ\text{C}$  از مرجع [۸] استفاده می‌شود.

جدول ۳ مقادیرهای پارامترهای بهینه شده برای هر الکترولیت نشان می‌دهد. جدول ۴ مقدار خطای به دست آمده از استفاده از مدل پیشنهادی را نشان می‌دهد.

در شکل ۱ چگونگی تغییر اندازه قطر کاتیون‌های حلال‌پوشی شده در حضور آنیون کلر بر حسب غلظت رسم شده‌اند. همان‌گونه که انتظار می‌رفت قطر به‌دست آمده برای یون پتاسیم از یون سدیم برای تمام غلظت‌ها بزرگ‌تر است. همچنین دیده می‌شود که با افزایش غلظت نمک اندازه کاتیون حلال‌پوشی شده کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده این است که با افزایش غلظت نمک تعداد کمتری مولکول آب باقی می‌ماند که بتواند جهت‌گیری مناسب را دور کاتیون داشته باشد. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود میزان تغییرهای اندازه قطر کاتیون کوچکتر با تغییر غلظت از کاتیون بزرگتر بیشتر است، علت این پدیده

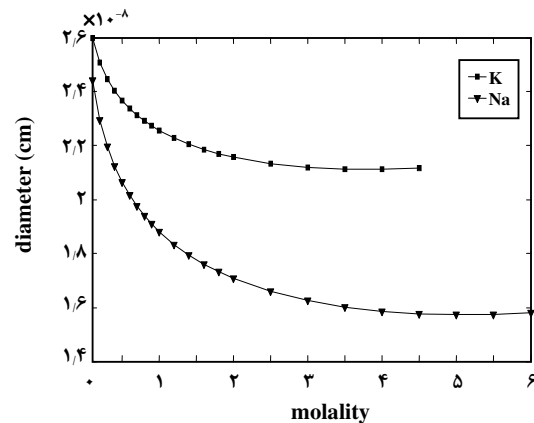
جدول ۴- مقدار خطای معادله حالت برای محلول‌های الکترولیت.

الکترولیت	m <sub>max</sub>	ضریب فعالیت (AARD%)	
		GV-SAFT-MSA	Original-SAFT-MSA
LiCl	۶	۰٫۲۳۵۲	۰٫۲۴۰۸
NaCl	۶	۰٫۲۱۵۶	۰٫۱۸۳۴
KCl	۴/۵	۰٫۱۵۰۵	۰٫۱۴۰۸
RbCl	۵	۰٫۱۱۲۴	۰٫۱۵۷۴
CsCl	۶	۰٫۱۳۰۹	۰٫۱۶۷۶
LiBr	۶	۰٫۴۷۳۷	۰٫۴۹۴۹
NaBr	۴	۰٫۰۸۸۵	۰٫۰۹۵۵
KBr	۵/۵	۰٫۱۱۹۰	۰٫۱۵۷۶
NaI	۳/۵	۰٫۲۲۸۷	۰٫۲۳۰۱
KI	۴/۵	۰٫۰۵۲۸	۰٫۰۵۱۱
KOH	۶	۰٫۲۲۸۹	۰٫۲۱۷۰
LiOH	۴	۰٫۳۸۱۵	۰٫۳۹۵۷
NaOH	۶	۰٫۵۵۱۱	۰٫۵۵۹۷
NH <sub>4</sub> Cl	۶	۰٫۱۵۹۱	۰٫۱۹۶۴
مقدار کل میانگین خطا		۰٫۲۲۳۴	۰٫۲۳۴۹

به دلیل ناچیز بودن گزارش نمی‌شوند، در این قسمت از پارامترهای بوتیل بنزن استفاده می‌شود. این پارامترها شامل m (تعداد برش‌ها) و  $\frac{\epsilon}{k}$  (انرژی پراکندگی برش) می‌باشد. از آنجا که کاتیون در آب مورد حلالپوشی واقع می‌شود، برای قطر کاتیون از معادله (۳۱) استفاده می‌شود.

$$m_{\text{cation}} = ۳٫۷۷ \quad , \quad \frac{\epsilon_{\text{cation}}}{k} = ۲۸۴ \quad (۳۷)$$

در این قسمت برای نتیجه‌های به دست آمده از برازش مدل GV-SAFT-MSA با نتیجه‌های به دست آمده از معادله پیتزر با هم مقایسه می‌شود [۷]. بدین ترتیب که با استفاده از داده‌های ضریب اسمزی گزارش شده در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد پارامترهای تنظیم شونده تعیین می‌شود و سپس با استفاده از آنها ضریب اسمزی را در دماهای ۳۵ و ۴۵ و ۵۵ درجه به دست می‌آیند. خطای به دست آمده از دو مدل در جدول ۵ گزارش شده است.



شکل ۱- روند تغییر قطر حلال پوشی شده پتاسیم و سدیم نسبت به غلظت.

در جدول ۲ گزارش شده است. کاتیون BMIM<sup>+</sup> (۱- بوتیل متیل ایمیدازولیوم) دارای یک دنباله بوتیل و یک حلقه باردار ایمیدازولیوم است. از آنجا که داده‌های فشار بخار مایع‌های یونی



جدول ۵ - درصد خطای نسبی ضریب اسمزی با استفاده از دو مدل.

دما (°C)	ضریب اسمزی [BMIM][BF <sub>4</sub> ]	
	Pitzer(AARD%)	GV-SAFT-MSA(AARD%)
۲۵	۲,۵۹	۲,۴۲
۳۵	۲,۴۱	۲,۲۶
۴۵	۲,۶۶	۲,۴۷
۵۵	۳,۱۵	۲,۹۷

### نتیجه گیری

GV-SAFT-MSA برابر ۰,۲۲۳۴ درصد می‌باشد که نشان می‌دهد دقت معادله حالت جدید ارایه شده اندکی بیشتر است. در ادامه از معادله GV-SAFT-MSA برای برازش ضریب اسمزی مایع یونی [BMIM][BF<sub>4</sub>] در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد استفاده شد. همان‌گونه که در جدول ۵ دیده می‌شود، مدل GV-SAFT-MSA بهتر از مدل پیتزر ضریب اسمزی مایع یونی را برازش کرده و در دماهای بالاتر با دقت بیشتری ضریب اسمزی را پیش بینی می‌کند.

در این پژوهش با جایگذاری معادله حالت GV به عنوان سیال مرجع در معادله حالت SAFT اولیه، عبارت جدیدی به دست آمد سپس با اضافه کردن سهم الکترواستاتیک MSA یک معادله برای برازش ضریب فعالیت محلول‌های الکترولیتی به دست آمد که GV-SAFT-MSA نامیده شد. به کارگیری معادله حالت جدید برای محلول‌های الکترولیتی متقارن نشان می‌دهد که این مدل قدرت برازش را اندکی نسبت به Original-SAFT-MSA بهبود می‌بخشد. درصد خطای نسبی میانگین برای الکترولیت‌های گوناگون توسط مدل Original-SAFT-MSA برابر ۰,۲۳۴۹ درصد و برای مدل

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰,۲,۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱,۲,۲۲

### مراجع

- [1] Liu Z.P., Wang W., Li Y.G., An Equation of State for Electrolyte Solutions by a Combination of Low-Density Expansion of Non-Primitive Mean Spherical Approximation and Statistical Associating Fluid Theory, *Fluid Phase Equilib.*, **227**, p. 147 (2005).
- [2] Anderko A., Wang P., Rafal M., Electrolyte Solutions: From Thermodynamic and Transport Property Models to the Simulation of Industrial Processes, *Fluid Phase Equilibria.*, **194-197**, p. 123 (2002).
- [3] Liu W-B., Li Y-G., Lu J-F., A New Equation of State for Real Aqueous Ionic Fluids Based on Electrolyte Perturbation Theory, Mean Spherical Approximation and Statistical Associating Fluid Theory, *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**, p. 595 (1999).
- [4] Muller E.A., Gubbins K.E., Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, p. 2193 (2001).
- [5] Herzoga S., Grossb J., Arlt W., Equation of State for Aqueous Electrolyte Systems Based on the Semirestricted Non-Primitive Mean Spherical Approximation, *Fluid Phase Equilibria*, **297**, p. 23 (2010).
- [6] Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M., New Reference Equation of State for Associating Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p. 1709 (1990).

- [7] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., De Azevedo E.G., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, (1999).
- [8] Robinson R.A., Stokes R.H., "Electrolyte Solutions", 2nd ed., Butterworths, London, (1959).
- [9] Blum L., Hoyer J.S., Mean Spherical Model for Asymmetric Electrolytes, 2. Thermodynamic Properties and the Pair Correlation Function, *J. Phys. Chem.*, **81**, p. 1311 (1977).
- [10] Salimi. H.R., Taghikhani V., Ghotbi C., Application of the GV-MSA Model to the Electrolyte Solutions Containing Mixed Salts and Mixed Solvents, *Fluid Phase Equilibria*, **231**, p. 67 (2005).
- [11] Ghotbi C., Azimi G., Taghikhani V., Juan H. Vera, On the Correlation of the Activity Coefficients in Aqueous Electrolyte Solutions Using the K-MSA Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, p. 1279 (2003).
- [12] Ghotbi C., Vera H.J., Performance of Three Mixing Rules Using Different Equations of State for Hard-Spheres, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **79**, p. 678 (2001).
- [13] Shekaari H., Sedigheh Naz S. Mousavi, Measurement and Modeling of Osmotic Coefficients of Aqueous Solution of Ionic Liquids Using Vapor Pressure Osmometry Method, *Fluid Phase Equilibria*, **279**, p. 73 (2009).