مدلسازي ترموديناميكي محلولهاي هيدروتروپ

فرزانه فيضي،ماندانا اكيا،سيروس قطبي
دانشگاه علم وصنعت ايران،دانشكده مهندسي شيمي

E-mail :feyzi@iust.ac.ir

چكيده

در اين تحقيق يك مدل جديد براي نشان دادن انرژي آزاد گيبس محلولهاي هيدروتروپ پيشنهاد شده است. اين مدل داراي پنج پارامتر قابل تنظيم است ،چهار پارامتر آن مربوط به نيروهاي با برد كوتاه است كه مدلسازي مربوط به اين قسمت با استفاده از مفهوم تركيبات موضعي انجام شده است و يك پارامتر آن مربوط به نيروهاي با برد بلند است كه مدلسازي اين قسمت با استفاده از معادله Pitzer-Debye-Huckel انجام شده است ،با اين تفاوت كه در اينجا اثر حل شونده مولكولي روي ثابت دي الكتريك در نظر گرفته شده است . نتايج بدست آمده از اين مدل بسيار خوب بوده است .

هيدروتروپ ؛برد كوتاه؛برد بلنذ؛ تركيبات موضعي

مقدمه

مدلسازي انرژي آزاد گيبس محلولهاي الكتروليت يكي از مباحث مهم ترموديناميك مهندسي شيمي است . هيدروتروپ ها معمولاً نمكهاي محلول در آب هستند كه قادرند حلاليت تركيبات آلي و غيرآلي را در آب بطور انتخابي بدون تشكيل امولسيون افزايش دهند[۲و۱] . مهمترين كاربرد هيدروتريها در زمينه جداسازي تركيباتي با نقطه جوش نزديك به هم مي باشد كه با روشهاي متداول، جداسازي آنها امكان پذير نيست .هيدروترويها در صنايع دارويي ،مواد پاك كننده و همچنين در واكنشهاي هتروژن استفاده مي شود.استفاده از هيدروتروپ ها به عنوان حلالهاي صنعتي به دليل غير قابل اشتعال بودن ،عدم تشكيل امولسيون وانتخاب پذيري بالا جالب است[۱۰-۳].

كارهاي عملي خيلي كمي قبل از سال ۱۹۸٦ در زمينه استفاده از محلولهاي هيدروتروپ در جداسازي گزارش شده است [۱۱].

از جمله كارهايي كه در زمينه مدلسازي اين محلولها انجام شده است مي‌توان به مدل **SCLC** در سال ۱۹۹۰اشاره كرد [۲].همچنين يك نوع مدل اجتماع براي محلولهاي هيدروتروپ بر اساس تجمع مولكولهاي هيدروتروپ-هيدروتروپ و هيدروتروپ حل شونده در سال ۱۹۹۹، بدست آمده است [۱۲].

در اين مقاله يك مدل ترموديناميكي براي محلولهاي هيدروتروپ بدست آمده است .انرژي آزاد گيبس به صورت مجموع دو بخش يكي نيروهاي با برد بلند و ديگري نيروهاي با برد كوتاه فرض شده است .مدلسازي نيروهاي با برد بلند در اين تحقيق بر اساس معادله Pitzer-Debye-Huckel انجام شده است[۱٤و۱۳] ،با اين تفاوت كه در اينجا ثابت دي الكتريك بصورت تابعي از كسر مولي حل شونده مولكولي در آب فرض شده است . مدلسازي نيروهاي با برد كوتاه بر اساس مفهوم تركيبات موضعي انجام شده است
[۱٦و۱۵].

تئوري

سيستم آزمايشي انتخاب شده يك سيستم سه جزئي شامل آب ،يك حل شونده مولكولي ويك هيدروتروپ مي باشد كه با استفاده از هيدروتروپ مي خواهيم حلاليت حل شونده مولكولي را در فاز آبي افزايش دهيم. در اينجا سيستم بصورت دو فاز ،فاز غني از آب و فاز غني از حل شونده در نظر گرفته شده است .حلاليت حل شونده در آب قبل از استفاده از هيدروتروپ بسيار ناچيز است . همچنين حلاليت هيدروتروپ در فاز حل شونده مولكولي بسيار نا چيز است . به دليل آنكه هيدروتروپها الكتروليتهاي قوي هستند فرض شده است كه كاملاً تفكيك مي شوند به اين دليل نياز به اطلاعات ثابت تفكيك تعادل نداريم [٢] .

پايه ترموديناميكي

انرژي آزاد گيبس يك محلول الكتروليت بصورت مجموع دو بخش نيروهاي با برد بلند و نيروهاي با برد كوتاه در نظر گرفته مي شود:

$$\frac{G^E}{RT}=\frac{G^{E,LR}}{RT}+\frac{G^{E,SR}}{RT} \qquad (١)$$

بالا نويس **LR**مربوط به نيروهاي با برد بلند است كه شامل برخوردهاي الكتروستاتيكي بين يونها مي شود و بالا نويس **SR** مربوط به نيروهاي با برد كوتاه است كه شامل نيروهاي برخورد بين مولكول-مولكول،مولكول-يون و همچنين برخورد هاي غير الكتروستاتيكي بين يونها مي شود[١٧].

مدلسازي نيروهاي با برد بلند

براي مدلسازي (نيروهاي برد بلند) از معادله **Pitzer-Debye- Huckel** استفاده شده است [١٩و١٨و١٥] :

(٢)

$$g^{ex,el}/RT=-\left(\Sigma n_k\right)\left(1000/M_s\right)^{1/2}\left(4A_\phi\, I_x/\rho\right)\ln\left(1+\rho I_x^{1/2}\right)$$

كه در اين روابط M_s جرم مولكولي حلال و ρ پارامتر نزديكترين دسترسي مي باشد و مقدار آن به نوع الكتروليت و همچنين جمله اي كه براي نشان دادن نيروهاي با بُردكوتاه استفاده مي شود ، بستگي دارد كه براي تعداد زيادي از نمكها مقدار اين پارامتر تقريباً برابر ١٤/٩ در نظر گرفته ميشود.

I_x قدرت يوني محلول براساس كسرمولي مي باشد و A_ϕ پارامتر دباي هوكل براساس ضريب اسمزي مي باشد .

$$I_X=1/2\sum X_i Z_i^2 \qquad (٣)$$

$$A_\phi=\frac{1}{3}\left(2\pi N_o\ d_w/1000\right)^{1/2}\left(e^2/DkT\right)^{3/2} \qquad (٤)$$

N_o عدد آووگادرو، $\mathbf{d_w}$ دانسيته آب برحسب gr/cm^3 ، **e** بار الكترون برحسب $(J.Cm)^{1/2}$، **k** ثابت بولتزمن بر حسب $J/{}^\circ K$ و **T** دما برحسب $^\circ K$ مي‌باشد.

در اين رابطه **D** ثابت دي‌الكتريك آب مي‌باشد. در اين معادله ما فرض كرده‌ايم كه حل شونده مولكولي روي ثابت دي الكتريك آب اثر مي‌گذارد و ما اين تأثير را بصورت رابطه زير تعريف كرده‌ايم :

$$D=78.3+a\,x_n \qquad (٥)$$

عدد ٧٨/٣ مربوط به ثابت دي‌الكتريك آب مي‌باشد، $\mathbf{x_n}$ كسر مولي حل شونده مولكولي و **a** يك ضريب است كه با تطبيق داده هاي آزمايشي بدست مي‌آيد .

حال براي بدست آوردن ضريب اكتيويته مربوط به حل شونده مولكولي، رابطه (٤)را در معادله (٢) مربوط به تعريف انرژي گيبس اضافي معادله پيتزر- دباي هوكل قرار داده و نسبت به تعداد مولهاي حل شونده مولكولي از آن مشتق مي‌گيريم.

پس از انجام مشتق گيري رابطه زير براي محاسبه ضريب اكتيويته حل شونده مولكولي بدست مي‌آيد:

(٦)

$$\ln\gamma_n^{el}=A.B.\left[-\frac{3}{2}\left(78.3+a\,x_n\right)^{-5/2}\cdot a\left(1-x_n\right).I_x^{1/2}-\frac{1}{2}\rho\left(\frac{I_x^{3/2}}{\left(1+\rho\, I_x^{1/2}\right)}\right)\times\left(78.3+a\,x_n\right)^{-3/2}\right]$$

A و **B** در معادله بالا بصورت زير تعريف شده اند :

$$A = \frac{1}{3}\left(\frac{2\pi N_o d_w}{1000}\right)^{1/2} \times \left(\frac{e^2}{kT}\right)^{3/2} \qquad (۷)$$

$$B = -\left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} . \frac{4}{\rho} \qquad (۸)$$

فرمول كلي براي محاسبه ضرائب اكتيويته مربوط به حلال و آنيون و كاتيون، بوسيله مشتق گيري از رابطه انرژي گيبس اضافي محلول نسبت به n_i بدست مي‌آيد. اين رابطه در معادله زير آمده است :

(۹)

$$\ln\gamma_i^{el^*} = A.B.[-\frac{3}{2}\left(78.3 + a x_n\right)^{-5/2}. a.x_n . I_x + \frac{1}{2} z_i^2 \left(78.3 + a\, x_n\right)^{-3/2}. \ln\left(1+\rho I_x^{0.5}\right) + \rho.\left(78.3 + a\, x_n\right)^{-3/2} . \frac{\frac{1}{4} z_i^2 - \frac{1}{2} I_x^{3/2}}{\left(1+\rho\, I_x^{0.5}\right)}]$$

براي محاسبه ضريب اكتيويته حلال ،z_i در رابطه بالا بايد برابر صفر قرار داده شود.

مدلسازي نيروهاي با برد كوتاه

براي مدلسازي اين نيروها از مفهوم تركيبات موضعي استفاده شده است.از بين روشهاي مختلف براي بيان تركيبات موضعي در اينجا از مدل **NRTL** استفاده شده است.كار كردن با اين مدل ساده است و بر خلاف مدل هاي ديگر مانند مدل **UNIQUAC** نياز به اطلاعات كسرهاي سطحي و حجمي ندارد[۲۰] .

ما در سيستم محلولهاي هيدروتروپ چهار نوع شبكه مربوط به آنيون، كاتيون، حلال و حل شونده در نظر گرفته ايم. رابطه بين كسر مولي هاي موضعي بر اساس مدل **NRTL** به صورت زير است :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j}{x_k} G_{ji,ki} \qquad (۱۰)$$

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha\tau_{ji,ki}) \qquad (۱۱)$$

$$\tau_{ji,ki} = -(g_{ji} - g_{ki})/RT \qquad (۱۲)$$

g_{ji} و g_{ki} به ترتيب انرژي هاي برخورد بين جفتهاي **k-i** و **j-i** هستند اين انرژي ها متقارن هستند($g_{ij}=g_{ji}$) ، α فاكتور غير تصادفي بودن است كه در اين تحقيق برابر۰/۲ در نظر گرفته شده است. در شكل (۱) در صفحه ۸ اين شبكه‌ها نشان داده شده‌است. **c** مربوط به كاتيون، **a** مربوط به آنيون، **m** مربوط به مولكول حلال و **n** مربوط به حل شونده مولكولي مي باشد .

كسر مولي‌ها ي موضعي با استفاده از روابط موازنه جرم شبكه هاي موجود و استفاده از رابطه (۱۰) برحسب كسر مولي‌هاي كلي در مخلوط يعني x_a و x_c و x_m و x_n به صورت روابط زير بدست مي‌آيند :

(۱۳)

$$x_{im} = \frac{x_i G_{im,mm}}{x_a G_{am,mm} + x_c G_{cm,mm} + x_n G_{nm,mm} + x_m} \qquad i=a,c,n,m$$

(۱٤)

$$x_{in} = \frac{x_i G_{in,nn}}{x_a G_{an,nn} + x_c G_{cn,nn} + x_m G_{nn,nn} + x_n} \qquad i=a,c,n,m$$

(۱۵)

$$x_{ic} = \frac{x_i G_{ic,nc}}{x_m G_{mc,nc} + x_a G_{ac,nc} x_n} \qquad i=a,n,m$$

(۱٦)

$$x_{ia} = \frac{x_i G_{ia,na}}{x_m G_{ma,na} + x_c G_{ca,na} x_n} \qquad i=c,n,m$$

هدف ما محاسبه ضرائب اكتيويته مي‌باشد براي اين منظور مي‌بايست انرژي آزادگيبس بدست آيد. انرژي آزادگيبس براي آنيون و كاتيون و مولكول حلال و حل شونده براساس تركيبات موضعي به صورت زير تعريف مي‌شود :

$$g^{(a)} = z_a \left(x_{ma} g_{ma} + x_{ca} g_{ca} + x_{na} g_{na}\right) \qquad (۱۷)$$

$$g^{(c)} = z_c \left(x_{mc} g_{mc} + x_{ac} g_{ac} + x_{nc} g_{nc}\right) \qquad (۱۸)$$

(۱۹)

$$g^{(m)} = x_{am}\, g_{am} + x_{cm}\, g_{cm} + x_{nm}\, g_{nm} + x_{mm}\, g_{mm}$$

(۲۰)

$$g^{(n)} = x_{an}\, g_{an} + x_{cn}\, g_{cn} + x_{mn}\, g_{mn} + x_{nn}\, g_{nn}$$

انرژي گيبس اضافي مولي بوسيله جمع كردن كردن تغييرات انرژي گيبس باقيمانده مربوط به انتقال $\mathbf{x_m}$ مول حلال از حالت استاندارد به مركز شبكه در مخلوط، $\mathbf{x_n}$ مول از مولكول حل شونده از حالت استاندارد به مركز شبكه در مخلوط، $\mathbf{x_a}$ مول از آنيونها از حالت استاندارد به مركز شبكه در مخلوط و $\mathbf{x_c}$ مول از كاتيونها از حالت استاندارد به مركز شبكه در مخلوط، بدست مي‌آيد:

(۲۱)

$$\frac{g^{ex,lc}}{RT} = x_m \left(x_{am}\tau_{am} + x_{cm} + \tau_{cm} + x_{nm}\tau_{nm}\right) + x_n \left(x_{an}\,\tau_{an} + x_{cn}\tau_{cn} + x_{mm}\tau_{mn}\right) + x_a z_a \left(x_{ma}\tau_{ma,ca} + x_{na}\tau_{na,ca}\right) + x_c z_c \left(x_{mc}\tau_{mc,ac} + x_{nc}\tau_{nc,ac}\right)$$

مدلسازي جديد اين تحقيق

مدل تركيبات موضعي براي محلولهاي الكتروليت داراي دو فرض اساسي مي‌باشد

۱- براساس فرض اول يعني خنثي بودن از نظر بار الكتريكي، براي شبكه‌هايي كه مولكول در مركز آنها قرار دارد و روابط زير نوشته ميشوند[۱۸] :

$$x_{am}\, z_a = x_{cm}\, z_c \qquad (۲۲)$$

$$x_{an}\, z_a = x_{cn}\, z_c \qquad (۲۳)$$

با جايگزيني اين روابط در رابطه‌هاي مربوط به تعريف كسر مولي‌هاي موضعي تساوي‌هاي زير براي انرژي هاي آزاد گيبس نتيجه مي‌شود :

$$g_{am} = g_{cm} \qquad (۲٤)$$

$$g_{an} = g_{cn} \qquad (۲۵)$$

۲- فرض دوم اين است كه يونهاي هم نام نمي توانند در همسايگي يكديگر باشند بنابراين$x_{cc}=x_{aa}=0$ مي باشد.

فرض ما در اين تحقيق اين است كه انرژي‌هاي آزاد گيبس بين كاتيون و آنيون با مولكول حلال در مركز شبكه و انرژي‌هاي آزاد گيبس بين كاتيون و آنيون با مولكول حل شونده در مركز شبكه، با هم برابر است .

$$g_{am} = g_{cm} = g_{an} = g_{cn} \qquad (۲٦)$$

با توجه به رابطه بالا و متقارن بودن انرژي‌هاي برخورد مي‌توانيم روابط زير را براي برابري پارامترهاي τ نتيجه بگيريم :

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{na,ca} = \tau_{mc,ac} = \tau_{nc,ac} = \tau_1 \qquad (۲۷)$$

$$\tau_{am} = \tau_{cm} = \tau_2 \qquad (۲۸)$$

$$\tau_{an} = \tau_{cn} = \tau_3 \qquad (۲۹)$$

$$\tau_{nm} = \tau_4 \qquad (۳۰)$$

$$\tau_{mn} = \tau_5 \qquad (۳۱)$$

همانطور كه ديده مي‌شود اعمال اين فرضيات مدل را به يك مدل پنج پارامتري تبديل مي‌كند بايد توجه شود كه τ_5 مستقل نيست و رابطه آن براساس τ_4, τ_3, τ_2 به صورت زير بدست مي‌آيد :

$$\tau_5 = \tau_3 - \tau_2 + \tau_4 \qquad (۳۲)$$

توجه كنيد كه رابطه بالا به سادگي با قرار دادن تعاريف پارامترهاي τ بدست آمده است.

بنابراين مدل ما يك مدل چهار پارامتري مي‌باشد. كه انرژي آزاد گيبس اضافي متقارن سيستم، با جايگذاري پارامترهاي مربوطه در معادله (۲۱) به صورت زير بدست مي‌آيد:

(۳۳)

$$\frac{g^{ex,lc}}{RT} = \frac{x_m}{\left(x_a + x_c\right) G_2 + x_n G_4 + x_m} * \left(\left(x_a + x_c\right) G_2 \tau_2 + x_n G_4 \tau_4\right) + \frac{x_m}{\left(x_a + x_c\right) G_3 + x_m G_5 + x_m} * \left(\left(x_a + x_c\right) \tau_3 G_3 + x_m \tau_5 G_5\right) + \frac{x_a z_a \tau_1 \left(x_m + x_n\right)}{\left(x_m + x_c G_1 + x_m\right)} + \frac{x_c z_c \tau_1 \left(x_m + x_n\right)}{\left(x_m + x_a G_1 + x_n\right)}$$

معادله انرژي آزاد گيبس براي نيروهاي با برد بلند بايد نسبت به حالت استاندارد رقت بي نهايت براي يونها، نرماليزه شود. پس از نرماليزه كردن ،معادله نهايي براي انرژي گيبس اضافي نامتقارن سيستم به صورت زير بدست مي‌آيد :

(۳٤)

$$g^{ex^*,lc}/RT = \left(\frac{x_m}{(x_a+x_c)G_2+x_nG_4+x_m}\right)^* \left((x_a+x_c)G_2\tau_2+x_nG_4\tau_4\right)+ \left(\frac{x_m}{(x_a+x_c)G_3+x_mG_4+x_n}\right)^* \left((x_a+x_c)\tau_3G_3+x_m\tau_5G_5\right)+ \frac{x_az_a\tau_1(x_n+x_m)}{(x_m+x_cG_1+x_n)}+\frac{x_cz_c\tau_1(x_n+x_m)}{(x_m+x_aG_1+x_n)}- x_c\left(\frac{\left(\tau_2G_2x_m(x_nG_4+x_m)-G_2x_mx_n\tau_4G_4\right)}{(x_nG_4+x_m)^2}+ \frac{\left(\tau_3G_3x_n(x_mG_5+x_n)-G_3x_nx_m\tau_5G_5\right)}{(x_mG_5+x_n)^2}+\tau_1z_c\right)- x_a\left(\frac{\left(\tau_2G_2x_m(x_nG_4+x_m)-G_2x_mx_n\tau_4G_4\right)}{(x_nG_4+x_m)^2}+ \frac{\left(\tau_3G_3x_n(x_mG_5+x_n)-G_3x_nx_m\tau_5G_5\right)}{(x_mG_5+x_n)^2}+\tau_1z_a\right)$$

همانطوركه ديده مي‌شود اين معادله داراي چهار پارامتر $\tau_1,\tau_2,\tau_3,\tau_4$ مي‌باشد پارامتر τ_5 همانطور كه قبلاً گفته شد يك پارامتر وابسته است. G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 نيز مطابق رابطه (۱۱) با پارامترهاي τ ارتباط دارند.

با استفاده از رابطه نهايي بدست آمده براي انرژي گيبس سيستم، ضريب اكتيويته حل شونده بدست مي آيد كه در رابطه (۳۵) نشان داده شده است .

(۳۵)

$$\ln\gamma_n^{lc^*} = \frac{\left((x_a+x_c)G_2G_4x_m(\tau_4-\tau_2)-\tau_4G_4x_m^2\right)}{\left((x_a+x_c)G_2+x_nG_4+x_m\right)^2}+ \frac{\left((x_a+x_c)\tau_3G_3+x_m\tau_5G_5\right)(x_a+x_c)G_3+x_mG_5)}{\left((x_a+x_c)G_3+x_mG_5+x_n\right)^2}+ \frac{\tau_1x_az_ax_c\ G_1}{(x_m+x_cG_1+x_n)^2}+\frac{\tau_1x_cz_cx_a\ G_1}{(x_m+x_aG_1+x_n)^2}- x_c\left(\frac{\left(-\tau_2G_2x_mG_4(x_nG_4+x_m)+G_2x_m\tau_4G_4(x_nG_4-x_m)\right)}{(x_nG_4+x_m)^3}+ \frac{\left(\tau_3G_3x_mG_5(x_mG_5+x_n)+G_3x_m\tau_5G_5(x_mG_5-x_n)\right)}{(x_mG_5+x_n)^3}\right)- x_a\left(\frac{\left(-\tau_2G_2x_mG_4(x_nG_4+x_m)+G_2x_m\tau_4G_4(x_nG_4-x_m)\right)}{(x_nG_4+x_m)^3}+ \frac{\left(\tau_3G_3x_mG_5(x_mG_5+x_n)-G_3x_m\tau_5G_5(x_mG_5-x_n)\right)}{(x_mG_5+x_n)^3}\right)$$

همين طور براي ساير اجزا شامل حلال، آنيون و كاتيون ضرايب اكتيويته بدست مي‌آيند .

براي محاسبه ضريب اكتيويته كلي هرجزء مي بايستي معادلات بدست آمده براي قسمت نيروهاي با برد كوتاه با معادلات بدست آمده براي قسمت نيروهاي با برد بلند جمع شود .معادلات بدست آمده براي محاسبه ضرائب اكتيويته حلال، حل شونده، آنيون وكاتيون داراي پنج پارامتر است كه شامل $a,\tau_4,\tau_3,\tau_2,\tau_1$ مي باشند اين پارامترها بوسيله تطبيق داده هاي آزمايشي بدست مي آيند.

برنامه نويسي و عمليات بهينه سازي براي بدست آوردن پارامترهاي اين مدل با استفاده از نرم افزار **MATLAB 6.1** با الگوريتم **Nelder-Mead** انجام شده است و مقادير پارامترها با استفاده از داده هاي آزمايشي ضرائب اكتيويته، بدست آمده است.

براي مقايسه ضرائب اكتيويته محاسبه شده بوسيله مدل جديد، با مقادير ضرائب اكتيويته آزمايشي ، از معيار انحراف استاندارد استفاده شده است كه بصورت زير تعريف مي شود:

$$\sigma_{\ln\gamma_n} = \left[\frac{\Sigma(\ln\gamma_{n,exp} - \ln\gamma_{n,cal})^2}{N}\right]^{0.5} \qquad (٣٦)$$

انديس **exp** مربوط به داده هاي آزمايشي است و انديس **cal** مربوط به نتايج محاسبه شده از اين مدل مي باشد **N** تعداد نقاط آزمايشي براي هر سيستم مي باشد[٢۴].

نتايج مدل

براي سادگي اعلام نتايج، هر سيستم با يك حرف مشخص شده است كه در بخش زير اين حروف معرفي شده اند.

A : اثر اسيد سيتريك روي حلاليت بوتيل استات در آب

B :اثر اوره روي حلاليت بوتيل استات در آب

C: اثر سديم پارا تولوئن سولفونات روي حلاليت پاراكلروبنزوئيك اسيد در آب

D: اثر سديم پارا تولوئن سولفونات روي حلاليت ارتوكلروبنزوئيك اسيد در آب

E: اثر سديم بوتيل مونوگليكول سولفات روي حلاليت پارا كلروبنزوئيك اسيد در آب

F: اثر سديم بوتيل مونوگليكول سولفات روي حلاليت ارتوكلروبنزوئيك اسيد در آب

درجدول (١) در صفحه ٧ نتايج انطباق پارامترهاي مدل بااستفاده از داده هاي آزمايشي مقالات [٢١] ،[٢٢] ،[٢٣] براي ضريب اكتيويته حل شونده در چند سيستم هيدروتروپ داده شده است .

محاسبه حلاليت

با استفاده از پارامترهاي محاسبه شده مدل ارائه شده مي‌توان حلاليت را محاسبه نمود .در جدول (٢) صفحه ٨ .نتايج مربوط به محاسبات حلاليت، براي سيستم هاي مختلف ارائه شده است.همانطور كه دراين جدول ديده مي شود، مقدار خطاها در محدوده قابل قبولي مي باشد.

نتيجه گيري

مدلهايي كه براي محاسبه ضريب اكتيويته موجود است تنها براي محاسبه ضريب اكتيويته يك يا چند الكتروليت در حلال مي باشد و در مورد محاسبه ضريب اكتيويته جزءحل شده مولي مدلي وجود ندارد .در اين تحقيق يك مدل جديد بر اساس مفاهيم تركيبات موضعي براي اين گونه محلولها بدست آمده است .

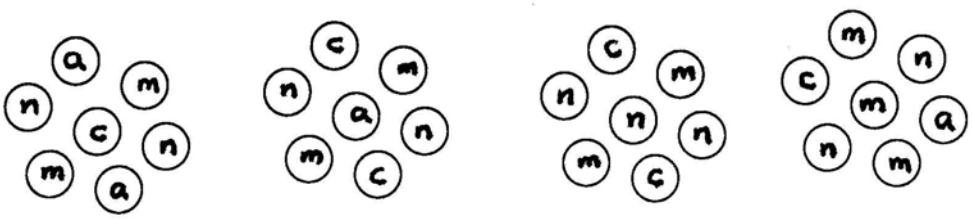
همانطور كه در بخش نتايج ملاحظه شد پارامترهاي اين مدل بر اساس اطلاعات آزمايشي بدست آمد و براساس اين پارامترها،ضريب اكتيويته حل شونده محاسبه شد و نتايج مطلوبي بدست آمد .در قسمت بعد حلاليت حل شونده ها در آب با استفاده از اين مدل جديد محاسبه شد كه نتايج اين محاسبات نيز بسيار خوب است .

جدول ۱- نتايج فيت كردن پارامترهاي مدل براي ضريب اكتيويته حل شونده در چند سيستم هيدروتروپ با دماهاي مختلف . از داده هاي آزمايشي مقالات [۲۱] ،[۲۲] ،[۲۳] استفاده شده است .

SYSTEM	T	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	a	N	σ
A	303	13.799	-14.14	-14.64	0.2782	-11.88	19	0.07
	313	7.92	-15.19	-15.58	0.271	-10.83	19	0.07
	323	8.177	-15.97	-16.24	0.258	-12.22	19	0.08
	333	7.47	-16.08	-16.47	0.258	-8.58	19	0.05
B	303	8.16	-15.03	-15.26	0.268	-11.16	19	0.1
	313	10.57	-15.56	-15.8	0.252	-11.54	19	0.08
	323	9.16	-16.28	-16.52	0.253	-10.87	19	0.11
	333	10.62	-16.46	-16.63	0.248	-11.44	19	0.1
C	303	15.62	-12.13	-12.27	0.151	-16.5	16	0.07
	313	15.23	-12.15	-11.97	0.068	-13.6	16	0.07
	323	10.68	-12.7	-12.99	0.0151	-20.2	16	0.08
D	303	7.04	-11.21	-11.02	-0.028	-14.4	16	0.02
	313	6.94	-11.51	-11.29	0.0255	-13.86	16	0.02
	323	7.85	-12.88	-12.98	0.215	-16.08	16	0.04
E	303	8.99	-14.73	-16.08	0.2508	-23.01	17	0.15
	313	13.94	-15.28	-16.4	0.2548	-29	17	0.13
	323	7.5026	-14.57	-15.79	0.232	-17.46	17	0.06
F	303	9.96	-13.39	-13.21	0.1	-14.106	17	0.04
	313	11.612	-14.02	-14.23	0.183	-14.74	17	0.05
	323	11.48	-14.33	-14.52	0.2058	-16.007	17	0.04

جدول (۲) : محاسبه خطاي حلاليت براي سيستمهاي مختلف .

System	T (K)	error(%)
A	303	5.1865
	313	5.523
	323	6.799
	333	5.43
B	303	8.38
	313	6.27
	323	7.52
	333	7.81
C	303	4.21
	313	4.52
	323	7.08
D	303	3.15
	313	1.62
	323	2.47
E	303	7.64
	313	9.17
	323	4.017
F	303	4.47
	313	4.8
	323	3.3
average(error)=5.46		



شكل ۱- شبكه‌هاي موجود براي مولكولهاي آنيون، كاتيون ،حلال و حل شونده

مراجع

[1] Neuberg,C.,Biochem.Z.,76,107,1916.

[2] Gaikar, V.G., P.V. Phatak ., " Selective Solubilizatim of Isomers in hydrotropes Soutions : o/p- Chlornbenzoic Acids and o-/p – Nitroanalines. 34(3),pp.439-459,1999.

[3] Gaikar , V.G,and M.M.Sharma ., "Extractive Seperation with Hydro tropes".,Solvent Extra.Ion.Exch.,4,839-846,1986.

[4] Agarwal,M.,V.G.Gaikar.,"Extractive Seperation Using Hydro tropes".,Sep.Technol.,2,79-83,1992.

[5] Mahapatra,A.,V.G.Gaikar.,M.M.Sharma., "New Strategies in Extractive Distillation :Use of Aqueous Solution of Hydro tropes and Organic Acids".,Sep.Sci.Technol.,23,429-431,1989.

[6] Reynaud-Lacroze,P.O.,N.S.Tavare., "Seperation of 2-Naphtol Hydrotropy and Precipitation".,Ind.Eng.Chem.Res.,32,685-691,1993.

[7] Phatak.P.V and V.G.Gaikar., "Solubilities of o-and p-Chlorobenzaic Acids in Hydrotrope Solutions" J.Chem.Eng . Data ., 38,217-220,1993.

[8] Geetha,K.K.,N.S.Tavare.,V.G.Gaikar., "Seperation of O-and P-Chlorobenzenes through Hydrotropy".,Chem.Eng.Commun.,102,211-224,1991.

[9] Colonia,E.J.,N.S.Tavare., "Seperation of Eutectics through Hydrotropy .Proceeding of the 1994 IChemE Research Event.,University College London".,IchemE:Rugby,pp 749-751,1994.

[10] Colonia,E.J.,P.O.Raynaud-Lacroze.,N.S.Tavare., "Seperation of Isomers :Hydrotropy and Precipitation in Industrial Crystallization Warsaw,Rojkowski,Z.H.,Ed.,Druk:Zaklad Poligraficzny Wlodarski".,Warszawa,153-159,1993.

[11] Gaikar , V.G,and M.M.Sharma ., "Seperation With hydrotropes," Sep.Technol ., 3,2,1993.

[12] Ananth , M.S.and S.Ramachrandran., "Self- Consistent Local Composition Model for Electrolyte Solution ", AICHE J ,36,370-386,1990.

[13] Pitzer , K.S.,and J.J.Kim., "Thermodynamics of Electrolytes.I.V.,Activity and Osmotic Coefficient for Mixed Electrolytes" .,J.Am , Chem.Soc., 96,5701,1974.

[14] Pitzer , K.S.,"Electrolytes From Dilute Solutions to Fused Salts " ., J.Am.Chem.Soc., 102:9,2902,1980.

[15] Renon ,H.,and J.M.Prausnitz. " Local Composition Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", AICHE J.,14,135,1968.

[16] Wilson , G.M., "Vapor- Liqurd Equilbrium XI.A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing ", J.Am.Chem.Soc.,86,127,1964.

[17] Prausnitiz , J.M.,Molecalar Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria ., Prentice Hall.,1999.

[18] Chen ,C.C.,H.Britt,J.E Boston , and L.B.Evans., "Locol Composition Model For Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems" ., AICHE J., 28,588,1982.

[19] Chen , C.C.and L.B.Evans , " A Local Composition Model for the Exess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Stsems ",AICHE J,32,444,1986.

[20] Renon , H. and J.M.Prausnitz , " Derivation of the Three- Parameter Wilson Equation for the Excess Gibbs Energy of Liquid Mixtures ", ALCHE J,15,785,1969.

[21] Nagendra , N.G.,M.K.Dharmendira . and N.Sathyamurthy., "Effect of hydrotropes on solubility ond Mass – Transfer Coefficient of Butyl Acetate"., J.Chem Eng . Data ., 43,695-699,1998.

[22] Dharmendira , M.K.,N.G.Nagendra., "Effect of Hydrotropes on Solubility and Mass Transfer Coefficient of Metyl Salicylate ," .J.Chem.Eng.Data ,45,419-423,2000.

[23] Pantience , C.H., Ch-h.Ho. and K.A.Kraus ., " Solubility of Toluene in Aqueous Sodium Alkylbenzenesulfonate Solutions," J.Chem . Eng . Data , 24(2), 115 , 1975.

[24] Narayanan ,K.V., M.S. Ananth., " A modified Self – Consistent Locol-Composition Model For The Thermodynamic Properties of Single and Mixed Electrolytes"., Fluid Phase Equilib ., 114 , 89-121,1996.