

# کاربرد مدل‌های مکانیک آماری و مدل پیتزر در تخمین خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت آبی

غزال عظیمی<sup>\*</sup>، سیروس قطبی، وحید تقی‌خانی

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، تهران، ایران

gh.azimi@namvaran.com

## چکیده

مدل‌های GV-MSA، BMCSL-MSA و پیتزر (Pitzer) برای تخمین ضرایب فعالیت متوسط و منفرد یونی و محاسبه ضرایب اسمزی محلول‌های الکترولیت آبی متقارن و غیر متقارن مورد استفاده قرار گرفته است. مقادیر ضرایب اسمزی برای محلول‌های الکترولیت مستقیماً با استفاده از مقادیر ضرایب فعالیت متوسط یونی محاسبه شده توسط مدل‌های مذکور به دست آمده است. برای محاسبه ضرایب اسمزی محلول‌های الکترولیت، پارامتر تنظیم شونده جدیدی معرفی نشده است. نتایج مربوط به ضرایب فعالیت متوسط و منفرد یونی و همچنین ضرایب اسمزی تا غلظت اشباع محلول‌های الکترولیت توسط مدل GV-MSA به دست آمده است و با نتایج حاصل از مدل‌های BMCSL-MSA و پیتزر و همچنین در مورد ضرایب منفرد یونی، با مدل خشکبارچی-ورا مقایسه شده است.

**واژه‌های کلیدی:** محلول الکترولیت؛ کرات صلب؛ تخمین متوسط کروی؛ ضریب فعالیت؛ ضریب اسمزی

## مقدمه

محلول‌های الکترولیت نقش مهمی در فرایندهای مهندسی شیمی ایفا می‌نمایند. مطالعه رفتار فازی در طراحی فرایندهای صنعتی که در حضور الکترولیت‌ها انجام می‌پذیرد، از اهمیت خاصی برخوردار است. تا کنون کارهای زیادی در زمینه تخمین ضرایب فعالیت و اسمزی محلول‌های الکترولیت انجام شده است که در میان آن‌ها، مدل پیتزر در چند دهه اخیر بیش از سایر مدل‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۱ و ۲].

امروزه کاربرد مدل تخمین متوسط کروی (Mean Spherical Approximation) یا مدل MSA برای محلول‌های الکترولیت، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۳-۵]. ویزمن (Waisman) و لیبوویتز (Lebowitz) [۶]، روشی تحلیلی برای حل مدل MSA بر اساس تئوری

اغتشاش (Perturbation Theory) و تئوری معادلات انتگرالی (Integral Equation Theory) پیشنهاد شده توسط بارکر (Barker) و هندرسون (Henderson) [۷]، ارائه نموده‌اند. مدل MSA بر خلاف مدل دبی-هوکل (Debye-Huckel)، حجم اشغال شده توسط یون‌ها و همچنین اندرکنش‌های برد کوتاه علاوه بر اندرکنش‌های برد بلند را در نظر می‌گیرد و به همین دلیل قادر است خواص ترمودینامیکی الکترولیت‌ها تا غلظت‌های نزدیک به اشباع را پیش‌بینی نماید.

در مدل MSA، اثر حجم اشغال شده توسط یون‌ها به کمک معادله حالت کرات صلب، نشان داده می‌شود. بنابراین، به کار بردن یک معادله حالت مناسب برای مخلوط کرات

$$\frac{\mu_i^r}{kT} = \left( \frac{\mu_i^r}{kT} \right)^{hs} + \left( \frac{\mu_i^r}{kT} \right)^{elec} \quad (1)$$

سهم جمله مربوط به کرات صلب در پتانسیل شیمیایی کاهش یافته در مدل GV-MSA با استفاده از قانون اختلاط باریو و سولانا [۱۶]، توسط معادلات زیر، محاسبه می‌گردد:

$$Z_p = \frac{\beta P}{\rho} = 1 + B_2^* \xi + B_3^* \xi^2 + B_4^* \xi^3 + B_5^* \xi^4 + \frac{8.85 \xi^5}{1 - \xi} - \frac{0.62 \xi^7}{(1 - \xi)^2} + \frac{0.04 \xi^{10}}{(1 - \xi)^3} \quad (2)$$

$$Z_{mix} = 1 + (1 - \frac{3}{2} \eta)(Z_p - 1) \left( \frac{1 + 3Y_1}{4} \right) + \frac{3}{2} \eta (Z_p - 1) \left( \frac{Y_1 + Y_2}{2} \right) \quad (3)$$

در معادلات فوق،  $Z_p$  و  $Z_{mix}$  به ترتیب معرف فاکتور تراکم‌پذیری سیال محتوی کرات صلب خالص و مخلوط کرات صلب می‌باشد. پارامترهای زیر برای محاسبه معادلات فوق مورد استفاده قرار می‌گیرد:

$$\xi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j \rho_j \sigma_j^i, \xi = \xi_3 \quad i=0, 1, 2, 3 \quad (4)$$

$$\eta_i = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \xi_i, \eta = \eta_3 \quad (5)$$

$$Y_1 = \frac{\xi_1 \xi_2}{\xi_0 \xi} \quad (6)$$

$$Y_2 = \frac{\xi_2^3}{\xi_0 \xi^2} \quad (7)$$

صلب، قدم اول در تخمین دقیق خواص ترمودینامیکی توسط مدل MSA می‌باشد.

معادله حالت بوبلیک-منصوری-کارناهان-استارلینگ-لیلاند (Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland) یا BMCSL، برای مخلوط کرات صلب، یک معادله متداول است که به عنوان جمله مرجع مدل MSA برای تخمین ضرایب فعالیت و اسمزی محلول‌های الکترولیت مورد استفاده قرار گرفته است [۸-۱۰]. به منظور توسعه مدل‌های بر پایه تئوری MSA، تقی‌خانی و ورا [۱۱] (Vera)، مدل K-MSA را پیشنهاد نموده‌اند. در مدل اخیر، فرم تعمیم یافته معادله خشک‌بارچی و ورا [۱۲] که برای بسط معادله حالت ایشان [۱۳] به مخلوط کرات صلب پیشنهاد شده، به عنوان جمله مرجع در مدل MSA مورد استفاده قرار گرفته است.

قطبی و ورا [۱۴]، اخیراً دو معادله حالت برای کرات صلب پیشنهاد نموده‌اند. معادلات حالت جدید بر خلاف معادله BMCSL، حد فشردگی ذرات را در یک محدوده مشخص در نظر می‌گیرد. آن‌ها معادله حالت خود را با استفاده از قوانین اختلاط سانتوس (Santos) و همکاران [۱۵] و باریو و سولانا (Barrio, Solana) [۱۶] به مخلوط کرات صلب، بسط داده‌اند.

در کار اخیر، معادله حالت قطبی و ورا [۱۴] با قانون اختلاط باریو و سولانا [۱۶] همراه شده و به عنوان جمله مرجع مدل MSA برای تخمین ضرایب فعالیت متوسط و منفرد یونی و محاسبه ضرایب اسمزی محلول‌های الکترولیت آبی متقارن و غیرمتقارن مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر آن، مدل‌های BMCSL-MSA و پیترز نیز برای محاسبه ضرایب فعالیت و اسمزی الکترولیت‌ها استفاده شده و پارامترهای مربوط به این مدل‌ها ارائه شده است.

## تئوری

در مدل MSA، پتانسیل شیمیایی کاهش یافته یک یون در محلول الکترولیت به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$K_1 = \begin{bmatrix} -10.11\xi - 3.34\xi^2 - 1.28\xi^3 \\ -0.50\xi^4 - 0.17\xi^5 - 0.02\xi^6 \\ -0.006\xi^7 - 14.01\ln(1-\xi) \\ -\frac{0.98}{1-\xi} + \frac{0.02}{(1-\xi)^2} + 0.96 \end{bmatrix} \quad (15)$$

$$K_2 = \begin{bmatrix} 1.00 - 14.01\xi - 5.05\xi^2 - 2.23\xi^3 \\ -0.96\xi^4 - 0.40\xi^5 - 0.14\xi^6 \\ -0.02\xi^7 - 0.005\xi^8 - \frac{1.02}{1-\xi} \\ + \frac{0.02}{(1-\xi)^2} - 14.99\ln(1-\xi) \end{bmatrix} \quad (16)$$

برای محاسبه ضریب اسمزی محلول‌های الکترولیت، مستقیماً از مقادیر ضریب فعالیت متوسط یونی استفاده شده است. برای این منظور، معادله گیبس-دوهم (Gibbs-Duhem) به صورت زیر مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷]:

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m md \ln \gamma_{\pm} \quad (17)$$

جمله مربوط به قسمت الکترواستاتیک در مدل MSA، توسط لو (Lu) و همکاران [۱۷]، به صورت زیر ارائه شده است:

$$\left( \frac{\mu_i^r}{kT} \right)^{elec} = \frac{Z_i e^2}{DkT} \left( \frac{2\Gamma a_i}{\sigma_i \alpha^2} - \frac{Z_i}{\sigma_i} \right) - \frac{P_n \sigma_i}{4(1-\eta)} \left( \Gamma a_i + \frac{\pi}{12(1-\eta)} \alpha^2 P_n \sigma_i^2 \right) \quad (18)$$

$$\alpha^2 = \frac{4\pi e^2}{DkT} \quad (19)$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_{j=1}^N \frac{\rho_j \sigma_j Z_j}{1 + \Gamma \sigma_j} \quad (20)$$

پتانسیل شیمیایی کاهش یافته مخلوط کرات صلب با در نظر گرفتن حد فشردگی مناسب و با استفاده از معادلات (۲) و (۳)، به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\frac{\mu_i^r}{kT} = \begin{bmatrix} \frac{A^r}{NkT} + \frac{3M_{1,i}}{4} K_1 + \\ \frac{3}{2} \left( \frac{2M_{2,i} - M_{1,i}}{4} \right) K_2 + \\ \left( \frac{1+3Y_1}{4} \right) \left( \frac{\partial K_1}{\partial \rho_i} \right)_{T,V,\rho_{j \neq i}} + \\ \frac{3}{2} \left( \frac{2Y_2 - Y_1 - 1}{4} \right) \left( \frac{\partial K_2}{\partial \rho_i} \right)_{T,V,\rho_{j \neq i}} \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\frac{A^r}{NkT} = \left( \frac{1+3Y_1}{4} \right) K_1 + \frac{3}{2} \left( \frac{2Y_2 - Y_1 - 1}{4} \right) K_2 \quad (9)$$

$$M_{1,i} = Y_1 (R_2 + R_1 - R_3 - R_0)_i \quad (10)$$

$$M_{2,i} = Y_2 (3R_2 - R_0 - 2R_3)_i \quad (11)$$

$$R_{k,i} = \frac{\sigma_i^k}{\sum_j x_j \sigma_j^k} \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial K_1}{\partial \rho_i} \right)_{T,V,\rho_{j \neq i}} = R_{3,i} (Z_p - 1) \quad (13)$$

چون  $Z_p$  بر حسب جمله  $\xi$  محاسبه می‌شود، مشتق  $\left( \frac{\partial K_2}{\partial \rho_i} \right)_{T,V,\rho_{j \neq i}}$  به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\left( \frac{\partial K_2}{\partial \rho_i} \right)_{T,V,\rho_{j \neq i}} = R_{3,i} \xi (Z_p - 1) \quad (14)$$

جملات  $K_1$  و  $K_2$  در معادله (۸)، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\left(\frac{\mu_i^r}{kT}\right)^{elec} = \frac{Z_i e^2}{DkT} \left( \frac{2\Gamma a_i}{\sigma_i \alpha^2} - \frac{Z_i}{\sigma_i} \right) \quad (24)$$

نکنه قابل توجه اینکه معادلات GV-MSA و BMCSL-MSA در چارچوب مک میلان-مایر (McMillan-Mayer) یا MM به دست آمده‌اند که در آن دما، حجم و تعداد مول‌های حل شونده به عنوان پارامترهای مستقل فرض می‌شوند. پس تبدیل چارچوب ضریب فعالیت محاسبه شده توسط مدل MSA از MM به گیبس ضروری خواهد بود. در چارچوب گیبس دما، فشار و تعداد مول‌ها به عنوان پارامتر مستقل در نظر گرفته می‌شوند و پتانسیل شیمیایی استاندارد بر مبنای لوئیس-رنالد (Lewis-Randal) یا LR محاسبه می‌گردد. گرچه تبدیل ضرایب فعالیت یونی از مبنای MM به LR از نظر تئوری لازم است، نشان داده شده که این تبدیل اثر چندانی بر نتایج نخواهد داشت و می‌توان با تقریب بسیار خوبی از آن چشم‌پوشی نمود.

### کاربرد مدل جدید روی داده‌های تجربی

در کار اخیر، مدل‌های GV-MSA؛ BMCSL-MSA و پیتزر برای تخمین ضرایب فعالیت محلول‌های تک الکترولیتی متقارن و غیرمتقارن مورد استفاده قرار گرفته است. در هنگام محاسبه ضرایب فعالیت متوسط یونی، قطر آنیون ثابت و برابر قطر پائولینگ آن فرض شده است در حالی که قطر کاتیون با بسط توانی ساده زیر به غلظت الکترولیت وابسته است:

$$\sigma_+ = \sigma_{+0} + \sigma_{+1}c + \sigma_{+2}c^2 \quad (25)$$

در معادله فوق  $\sigma_+$  قطر آبیوشیده کاتیون و  $c$  معرف غلظت محلول الکترولیت بر مبنای مولاریته می‌باشد.  $\sigma_{+j}$  ( $j=0,1,2$ ) به عنوان پارامتر تنظیم شونده در نظر گرفته می‌شود. در هنگام محاسبه ضرایب فعالیت منفرد یونی، لازم است وابستگی قطر آنیون به غلظت محلول الکترولیت در نظر

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2(1-\eta)} \sum_{j=1}^N \frac{\rho_j \sigma_j^3}{1 + \Gamma \sigma_j} \quad (21)$$

$$a_i = \frac{\alpha^2 \left[ Z_i - \left( \frac{\pi}{2(1-\eta)} \right) \sigma_i^2 P_n \right]}{2\Gamma(1 + \Gamma \sigma_i)} \quad (22)$$

در معادلات فوق، علامت جمع، کل ذرات یونی را شامل می‌شود.  $\sigma_i$  معرف قطر هیدراته یون یا پارامتر اندازه برای یون  $i$ ؛  $Z_i$  تعداد بار  $e$  با الکتریکی الکترون؛  $T$  دمای مطلق؛  $k$  ثابت بولتزمان؛  $\rho$  دانسیته تعدادی و  $\Gamma$  معرف عکس طول پوششی (Inverse Shielding Length) می‌باشد که توسط معادله زیر محاسبه می‌گردد:

$$\Gamma = \frac{\alpha}{2} \left\{ \sum_{j=1}^N \rho_j \left[ \frac{Z_j - \left( \frac{\pi}{2(1-\eta)} \right) \sigma_j^2 P_n}{1 + \Gamma \sigma_j} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (23)$$

جمله فوق، معرف اندرکنش‌های الکترواستاتیکی برد بلند می‌باشد که مشابه عکس طول دبای است. جمله  $P_n$  که در معادله (۲۰) ارائه شده است، اندرکنش‌های برد کوتاه را نشان می‌دهد و محاسبات ریاضی مدل MSA را به شدت غیرخطی می‌نماید.

این امر موجب کاهش توانایی این مدل در به کارگیری آن برای کاربردهای مهندسی می‌شود. به همین دلیل، برای کاهش پیچیدگی‌های مدل و کاهش زمان محاسبات در کاربردهای مهندسی، لی (Lee) [۹] نشان داده است زمانی که نسبت قطر کاتیون به قطر آنیون به واحد نزدیک شود، یا طول جرام (Bjerrum Length)،  $Z_i Z_j e^2 / DkT$ ، مقدار بزرگی باشد، ترم  $P_n$  به صفر میل می‌کند. با این ساده‌سازی، جمله الکترواستاتیک در مدل MSA به صورت زیر خواهد بود:

گرفته شود. آپوشی ناچیز آنیون با رابطه زیر نمایش داده می‌شود:

$$\sigma_- = \sigma_{-0} + \sigma_{-1}c \quad (26)$$

در معادله فوق  $\sigma_{-j}$  ( $j=0,1$ ) پارامتر تنظیم شونده می‌باشد. مقادیر پارامترهای تنظیم شونده، با استفاده از مقادیر داده‌های تجربی مربوط به ضرایب فعالیت متوسط و منفرد یونی ارائه شده در مقالات [۲۰-۱۸] و با کمینه نمودن مجموع خطای متوسط نسبی (Average Absolute Relative Deviation یا AARD) محاسبه شده توسط مدل و ضرایب فعالیت ارائه شده در مقالات، به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$AARD(\%) = \frac{100}{NP} \sum_i^{NP} \frac{|\gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{calc}}|}{\gamma_i^{\text{exp}}} \quad (27)$$

در معادله فوق، NP معرف تعداد نقاط تجربی موجود می‌باشد.

از آنجائیکه ضرایب فعالیت تجربی ارائه شده در مقالات بر مبنای مولالیت می‌باشد و ضرایب فعالیت محاسبه شده توسط مدل MSA در مبنای مولالیت است، لازم است تبدیل میان این دو مبنا انجام شود. رابطه زیر برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته است:

$$\ln \gamma_i^c = \ln \gamma_i^m + \ln \frac{m_i d_0}{c_i} \quad (28)$$

در معادله (۲۸)  $d_0$  دانسیته حلال (آب) و  $m$  و  $c$  معرف مبنای مولالیت و مولالیت می‌باشد.  $d_0$  مولالیت یون‌ها در محلول الکترولیت می‌باشد. برای محاسبه ضرایب اسمزی محلول‌های الکترولیت، مقادیر ضرایب فعالیت متوسط یونی محاسبه شده توسط مدل، به

طور مستقیم مورد استفاده قرار گرفته است. ضریب اسمزی معرف خواص حلال در محلول الکترولیت است و می‌تواند مستقیماً با استفاده از روش ایزوپستیک (Isopiestic) به طور آزمایشگاهی محاسبه شود. برای به دست آوردن ضرایب اسمزی با استفاده از ضرایب فعالیت، بایستی انتگرال موجود در معادله (۱۷) حل شود.

در انتها، برای محاسبه تابع توزیع شعاعی یون‌ها با استفاده از معادله حالت قطبی و ورا معادلات زیر مورد استفاده قرار می‌گیرند:

$$g_{ij}(\sigma_{ij}) = g_p \left[ \left(1 - \frac{3}{2}\eta\right) + \frac{3}{2}\eta_2 \frac{\sigma_i \sigma_j}{\sigma_{ij}} \right] \quad (29)$$

$$\frac{e^2 X_i X_j}{DkT}$$

$$g_p = \frac{Z_p - 1}{4\eta} \quad (30)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (31)$$

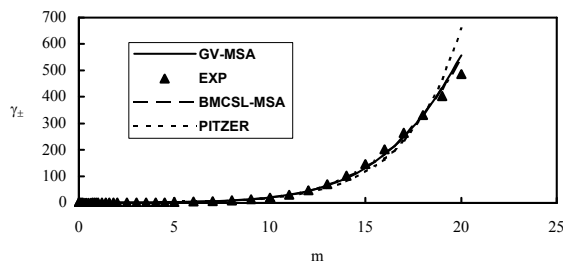
$$X_i = \frac{Z_i - \pi / 2\Delta \sigma_i^2 P_n}{1 + \Gamma \sigma_i} \quad (32)$$

### بحث و بررسی نتایج

شکل (۱)، ضریب فعالیت متوسط یونی محاسبه شده توسط مدل GV-MSA برای محلول آبی نمک‌های KBr، NaCl و  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  برحسب مولالیت را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، این مدل به خوبی ضرایب فعالیت این الکترولیت‌ها را تا غلظت اشباع پیش‌بینی می‌کند.

جدول (۱)، پارامترهای تنظیم شده معادله (۲۵) را برای تعدادی از محلول‌های الکترولیت آبی متقارن و غیر متقارن ارائه می‌نماید. همچنین درصد خطای متوسط نسبی مدل

BMCSL-MSA تاغلظت اشباع تخمین مناسبی از ضریب فعالیت را نشان می‌دهند، در حالیکه مدل پیتزر در غلظت‌های نزدیک اشباع نمک از داده‌های تجربی انحراف پیدا می‌کند.



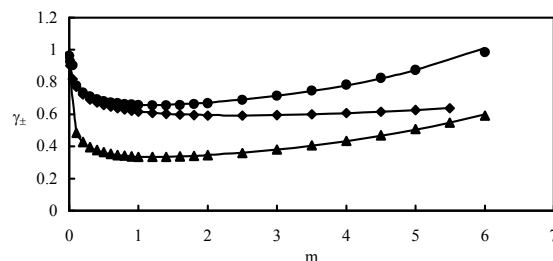
شکل (۲) ضریب فعالیت متوسط LiBr.

پارامترهای معادلات (۲۵) و (۲۶) برای مدل GV-MSA، به منظور محاسبه ضرایب فعالیت منفرد یونی در محلول‌های الکترولیت، در جدول (۳) ارائه شده است. در این جدول (صفحه ۱۲) خطای ناشی از مدل GV-MSA با خطای مدل‌های BMCSL-MSA و مدل خشکبارچی و ورا [۲۱] در مقایسه با داده‌های تجربی ارائه شده است.

شکل (۳) ضریب فعالیت یون‌های منفرد برای نمک KBr در آب را بر حسب مولالیت نشان می‌دهد. در این شکل خطوط ممتد بیانگر ضریب فعالیت منفرد یونی و همچنین ضریب فعالیت متوسط یونی محاسبه شده توسط مدل GV-MSA و خط‌چین بیانگر مقادیر محاسبه شده توسط مدل BMCSL-MSA می‌باشد. همانطور که در شکل مشخص است، هر دو مدل مذکور ضریب فعالیت آنیون در محلول را به خوبی پیش‌بینی می‌نمایند، اما در مورد کاتیون مدل BMCSL-MSA تخمین مناسبی از ضریب فعالیت در مقایسه با داده‌های تجربی نشان نمی‌دهد.

نتایج به دست آمده برای ضریب اسمزی محلول‌های الکترولیت در جدول (۴) ارائه شده است. در این جدول (صفحه ۱۲) درصد خطای مدل‌های GV-MSA، BMCSL-MSA و پیتزر برای مقایسه آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مدل‌های بر پایه MSA نسبت به مدل پیتزر خطای کمتری نشان می‌دهد. همچنین در برخی

GV-MSA در مقایسه با مدل‌های BMCSL-MSA و پیتزر در این جدول (صفحه ۱۰) ارائه شده است.



شکل (۱) ضریب فعالیت متوسط یونی محلول آبی NaCl، KBr و  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  بر حسب مولالیت. (●) داده‌های تجربی NaCl؛ (▲)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  و (◆) KBr. مدل GV-MSA.

نتایج حاصل از دو مدل GV-MSA و BMCSL-MSA برای ضرایب فعالیت متوسط یونی با ثابت فرض نمودن قطر آنیون و استفاده از یک سری توانی برای نشان دادن وابستگی قطر کاتیون به غلظت محلول الکترولیت بر اساس معادله (۲۵) بدست آمده است. برای مقایسه مدل‌های به کار رفته در کار اخیر، روش یکسانی برای تنظیم پارامترهای این مدل‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. پارامترهای مربوط به مدل BMCSL-MSA و مدل پیتزر در جدول (۲) (صفحه ۱۱) ارائه شده است. نکته قابل توجه این که مدل GV-MSA در غلظت‌های بالا برای الکترولیت‌ها نسبت به مدل پیتزر جواب‌های بهتری نسبت به داده‌های تجربی ارائه می‌نماید. خطای حاصل از دو مدل GV-MSA و BMCSL-MSA نسبتاً مشابه می‌باشد. برتری مدل GV-MSA به مدل دیگر، در نظر گرفتن حد فشردگی ذرات است. اندازه کاتیون آبیوشیده با افزایش غلظت محلول الکترولیت، کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش غلظت، تعداد مولکول‌های آب احاطه کننده کاتیون کاهش می‌یابد و این امر موجب کاهش قطر کاتیون آبیوشیده می‌گردد.

شکل (۲) ضرایب فعالیت متوسط یونی محلول LiBr محاسبه شده توسط مدل GV-MSA در مقایسه با دو مدل BMCSL-MSA و پیتزر را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، مدل‌های GV-MSA و

گرفته شده؛ در حالی که برای محاسبه ضرایب فعالیت منفرد یونی، قطر آنیون نیز وابسته به غلظت محلول الکترولیت در نظر گرفته شده است.

برای به دست آوردن پارامتر اندازه یون‌ها، ضرایب فعالیت محاسبه شده توسط مدل GV-MSA با مقادیر تجربی این ضرایب که در مقالات ارائه شده، مقایسه شده است.

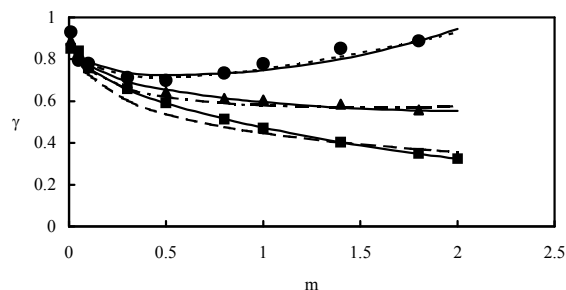
برای رسیدن به میزان صحت جواب‌های حاصل از مدل جدید، نتایج حاصل از مدل GV-MSA با دو مدل BMCSL-MSA و پیتزر مقایسه شده است. به منظور مقایسه صحیح میان این سه مدل، داده‌های تجربی استفاده شده و روش تنظیم پارامترها برای تمام مدل‌ها یکسان انتخاب شده است.

نتایج به دست آمده از مدل‌های وابسته به تئوری MSA نشان می‌دهد که کاتیون در محلول آبی الکترولیت آبپوشی می‌گردد و تعداد مولکول‌های آب حول یون مذکور، وابسته به اندازه یون و نوع آنیون مقابل آن می‌باشد. از بررسی نتایج حاصل مشخص می‌شود که اندازه کاتیون با افزایش غلظت محلول الکترولیت کاهش می‌یابد.

ضریب اسمزی نیز با استفاده از مقادیر ضرایب فعالیت متوسط یونی الکترولیت‌ها و با استفاده از رابطه گیبس-دوهم محاسبه شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که مدل GV-MSA می‌تواند ضرایب فعالیت و اسمزی محلول‌های الکترولیت را با دقت خوبی پیش‌بینی نماید.

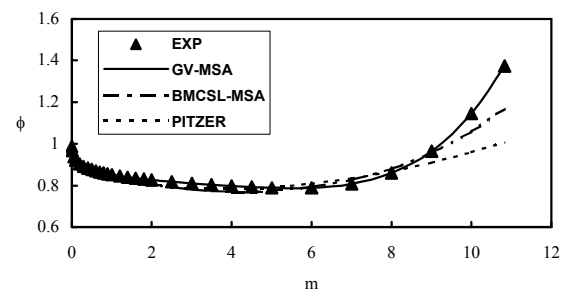
همچنین تابع توزیع شعاعی یون‌ها که توسط مدل GV-MSA محاسبه شده است و بیانگر نحوه توزیع یون‌ها حول یک شعاع مشخص می‌باشد، در تمام محدوده غلظتی مثبت به دست آمده است.

از موارد مدل GV-MSA نسبت به مدل BMCSL-MSA جواب‌های بهتری ارائه می‌نماید.



شکل (۳) ضریب فعالیت محلول KBr بر حسب مولالیت. (■) داده‌های تجربی K<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup> (●), KBr (▲).

شکل (۴) نتایج حاصل از محاسبه ضریب اسمزی محلول آبی نمک NaNO<sub>3</sub> را توسط مدل‌های GV-MSA، BMCSL-MSA و مدل پیتزر نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، مدل GV-MSA نسبت به دو مدل دیگر، به خصوص در غلظت‌های نزدیک به اشباع، جواب‌های بهتری در مقایسه با داده‌های تجربی ارائه می‌کند.



شکل (۴) ضریب اسمزی NaNO<sub>3</sub>.

### نتیجه‌گیری

مدل GV-MSA برای تخمین ضرایب فعالیت متوسط و منفرد یونی محلول‌های الکترولیت متقارن و غیرمتقارن و همچنین محاسبه ضریب اسمزی این گونه محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. برای انجام محاسبات مربوطه، اندازه کاتیون با استفاده از یک سری توانی ساده وابسته به غلظت فرض شده است. در هنگام محاسبه ضرایب فعالیت متوسط یونی، اندازه آنیون ثابت و برابر قطر پائولینگ آن در نظر

4. Corti H.R., "Prediction of Activity Coefficients in Aqueous Electrolyte Mixtures Using the Mean Spherical Approximation" J. Phys. Chem. 91, 686 (1987).
5. Krienke H., and Barthel J., "MSA Models of Ion Association in Electrolyte Solutions" Z. Phys. Chemie., 204, 71 (1998).
6. Waisman E., and Lebowitz J.L., "Exact Solution of an Integral Equation for the Structure of a Primitive Model of Electrolytes" J. Phys. Chem., 52, 4307 (1970).
7. Barker J.A., and Henderson D., "Perturbation Theory and Equation of State for Fluid. II. A Successful Theory of Fluids" J. Chem. Phys., 47, 4714 (1967).
8. Simonin J.P., "Real Ionic Solutions in the Mean Spherical Approximation. 2. Pure Strong Electrolytes up to very High Concentrations and Mixtures, in the Primitive Model" J. Phys. Chem., 101, 4313 (1997).
9. Lee L.L., "The Solution of the MSA for Asymmetrical Hard Ions: The Effects of the Coupling Parameter  $P_n$  on the Shielding Parameter and the Structure of the Electrolyte Solutions" J. Chem., Phys., 78, 5270 (1983).
10. Gering K.L., Lee L.L., Landis L.H., and Savidge J.L., "A Molecular Approach to Electrolyte Solutions" Fluid Phase Equilib., 48, 111 (1989).
11. Taghikhani V., and Vera J.H., "Correlation of Activity Coefficients in Electrolyte Solutions Using a Kelvin Hard Sphere-Mean Spherical Approximation (K-MSA) Model" Ind. Eng. Chem. Res., 39, 759 (2000).
12. Khoshkbarchi M.K., and Vera J.H., "A Generalized Mixing Rule for Hard-Sphere Equations of State of Percus-Yevick type" Fluid Phase Equilib., 142, 131-149, 379 (1998).
13. Khoshkbarchi M.K., and Vera J.H., "A Simplified Hard-Sphere Equation of State Meeting the High and Low-Density Limits" Fluid Phase Equilib., 130, 189 (1997).
14. Ghotbi C., and Vera J.H., "Performance of Three Mixing Rules Using Different Equations of State for Hard-Spheres" Fluid Phase Equilib., 187-188, 321 (2001).

## فهرست علائم

انرژی آزاد هلمهولتز	A
ضریب ویریا کاهش یافته $\ln \gamma$	$B_n^*$
مولاریته	c
دانسیته	d
ضریب دی الکتریک	D
بار الکتریکی مینا	e
ثابت بولتزمن	k
مولالیته	m
عدد آووگادرو	$N_A$
تعداد یونها	N
تعداد نقاط تجربی	NP
ثابت جهانی گازها	R
دمای مطلق	T
بار یون، فاکتور تراکم پذیری	Z
ضریب فعالیت	$\gamma$
عکس طول پوششی	$\Gamma$
کسر فشردگی	$\xi$
پتانسیل شیمیایی	$\mu$
دانسیته تعدادی	$\rho$
پارامتر اندازه یون	$\sigma$
ضریب اسمزی	$\phi$

## منابع و مراجع

1. Xu G.W.; Zhang C.F., Qin S.J., Gao W.H., and Liu H.B., "Gas-Liquid Equilibrium in a CO<sub>2</sub>-MDEA-H<sub>2</sub>O System and the Effect of Piperazine on It" Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1473 (1998).
2. Lopes A., Farelo F., and Ferra M.I.A., "Activity Coefficients of Sodium Chloride in Water-Ethanol Mixtures: A Comparative Study of Pitzer and Pitzer-Simonson Models" J. of Solution Chemistry, 30, 757 (2001).
3. Copeman T.W., and Stein F.P., "An Explicit Non-Equal Diameter MSA Model for Electrolytes," Fluid Phase Equilib., 30, 237 (1986).



- in Water at 25°C" J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 1047 (1972).
19. Zemaitis J.F. Jr, Clark D.M., Rafal M., and Scrivner N.C., "Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics DIPPER, AIChE Publications" New York, (1986).
  20. Robinson R.A., and Stokes R.H. "Electrolyte Solutions" 2nd Edition, Butterworths, London, (1959).
  21. Khoshkbarchi M.K., and Vera J.H., "Measurement and Correlation of Ion Activity in Aqueous Single Electrolyte Solutions" AIChE, 42, 249 (1996).
  15. Santos A., and Bravo Y.S., Lopez de Haro M., "Equation of State of a Multicomponent d-Dimensional Hard-Sphere Fluid" Mol. Phys., 96, 1 (1999).
  16. Barrio C., and Solana J.R., "A New Analytical Equation of State for Additive Hard Sphere Fluid Mixtures" Mol. Phys., 97, 797 (1999).
  17. Lu J.F., Yu Y.X., and Li Y.G., "Modification and Application of the Mean Spherical Approximation Method" Fluid Phase Equilib., 85, 81 (1993).
  18. Hamer W.J., and Wu Y.C., "Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes

جدول (۱) پارامترهای مدل GV-MSA و میانگین خطای نسبی این مدل در مقایسه با مدل های BMCSL-MSA و پیتزر برای الکترولیت های متقارن و غیرمتقارن تا غلظت اشباع.

Electrolyte	GV-MSA Parameters				AARD (%)		
	$\sigma_{+0}$ (Å)	$\sigma_{+1}$ (Å.mol <sup>-1</sup> .L)	$\sigma_{+2}$ (Å.mol <sup>-2</sup> .L <sup>2</sup> )	$m_{max}$	GV-MSA	BMCSL-MSA	Pitzer
LiCl	4.119	0.001	-0.006	19.2	1.82	1.99	4.73
LiBr	4.289	0.107	-0.013	20.0	3.28	3.18	7.17
LiI	5.501	-0.699	0.187	3.0	0.62	0.62	0.56
NaCl	3.561	-0.294	0.040	6.0	0.95	0.95	0.53
NaBr	3.738	-0.116	0.019	9.0	0.74	0.76	0.40
NaI	3.766	0.084	0.001	12.0	1.14	1.15	0.67
NaNO <sub>3</sub>	3.857	-0.659	0.096	11.0	1.80	1.79	2.60
KCl	3.062	-0.371	0.053	5.0	0.19	0.18	0.04
KBr	3.186	-0.283	0.047	5.5	0.23	0.23	0.05
KI	3.270	-0.189	0.037	4.5	0.20	0.20	0.05
KOH	4.064	-0.019	-0.003	20.0	0.52	0.53	1.98
KClO <sub>3</sub>	2.298	-2.590	0.979	0.7	0.24	0.24	0.30
KBrO <sub>3</sub>	2.745	-1.809	-0.877	0.5	0.21	0.23	0.25
RbCl	2.941	-0.074	0.031	7.8	0.21	0.21	0.16
RbBr	2.903	0.086	0.058	5.0	0.14	0.13	0.14
CsBr	2.360	0.216	0.072	5.0	0.68	0.68	0.78
CsI	2.030	0.345	-0.001	6.0	0.71	0.74	0.78
HCl	4.542	-0.095	-0.001	20.0	1.08	1.09	1.72
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.781	-0.848	0.194	3.0	0.85	0.85	0.38
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.101	-1.363	0.366	4.0	1.22	1.22	0.39
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.166	-2.074	1.069	0.7	0.50	1.83	1.94
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.704	-1.799	0.841	1.8	0.23	0.23	0.31
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.030	-1.576	0.841	1.8	1.02	1.02	1.03
MgCl <sub>2</sub>	5.992	-0.077	-0.013	5.0	0.89	0.89	0.43
MgBr <sub>2</sub>	6.664	-0.037	-0.012	5.0	0.60	0.61	0.26
CaCl <sub>2</sub>	5.496	0.049	-0.026	6.0	1.41	1.44	1.22
CaBr <sub>2</sub>	6.159	0.045	0.060	6.0	0.71	0.83	0.89
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.965	-0.306	0.057	6.0	0.37	0.37	1.26
BaCl <sub>2</sub>	5.435	-0.451	0.178	1.8	0.20	0.19	0.27
BaBr <sub>2</sub>	5.476	0.695	-0.056	2.0	1.89	1.88	1.20

جدول (۲) پارامترهای مدل BMCSL-MSA و پیتزر برای الکترولیت‌های متقارن و غیرمتقارن.

Electrolyte	Pitzer parameters			BMCSL-MSA parameters			$m_{\max}$
	$\beta_{MX}^{(0)}$	$\beta_{MX}^{(1)}$	$C_{MX}^{\phi}$	$\sigma_{+0}$ (Å)	$\sigma_{+1}$ (Å mol <sup>-1</sup> L)	$\sigma_{+2}$ (Å mol <sup>-2</sup> L <sup>2</sup> )	
LiCl	0.1987	0.0577	-0.0036	4.100	0.007	-0.006	19.2
LiBr	0.2219	0.0171	-0.0015	4.240	0.124	-0.014	20.0
LiI	0.1621	0.5747	0.0160	5.503	-0.706	0.189	3.0
NaCl	0.0757	0.2747	0.0014	3.547	-0.276	0.036	6.0
NaBr	0.1013	0.2673	-0.0002	3.769	-0.141	0.023	9.0
NaI	0.1277	0.2961	-0.0002	3.772	0.078	0.003	12.0
NaNO <sub>3</sub>	-0.0105	0.2452	0.0036	3.857	-0.659	0.096	11.0
KCl	0.0461	0.2216	-0.0003	3.061	-0.371	0.053	5.0
KBr	0.0550	0.2353	-0.0014	3.196	-0.297	0.050	5.5
KI	0.0732	0.2655	-0.0040	3.268	-0.188	0.037	4.5
KOH	0.1668	0.1076	-0.0021	4.061	-0.018	-0.003	20.0
KClO <sub>3</sub>	-0.1076	0.2724	0.0081	2.286	-2.534	0.925	0.7
KBrO <sub>3</sub>	-0.0992	0.2146	-0.0398	2.635	-1.208	-1.664	0.5
RbCl	0.0450	0.1505	-0.0013	2.937	-0.070	0.031	7.8
RbBr	0.0391	0.1594	-0.0014	2.903	-0.087	0.058	5.0
CsBr	0.0249	0.0553	0.0006	2.360	0.215	0.072	5.0
CsI	0.0208	0.0587	-0.0027	2.112	0.299	0.011	6.0
HCl	0.2027	0.1682	-0.0037	4.527	-0.091	-0.001	20.0
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1377	0.6594	-0.0061	4.781	-0.848	0.194	3.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0149	0.5551	0.0054	4.101	-1.363	0.366	4.0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1529	0.0292	-0.0819	4.161	-2.050	1.042	0.7
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0645	0.5066	-0.0039	4.681	-1.731	0.769	1.8
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0941	0.5112	-0.0088	5.050	-1.649	0.899	1.8
MgCl <sub>2</sub>	0.3462	1.1446	0.0058	5.983	-0.070	-0.013	5.0
MgBr <sub>2</sub>	0.4234	1.2582	0.0045	6.665	-0.048	-0.009	5.0
CaCl <sub>2</sub>	0.3129	1.0479	-0.0001	5.519	0.027	-0.022	6.0
CaBr <sub>2</sub>	0.3396	1.2975	0.0102	6.196	0.007	0.048	6.0
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1635	1.0838	-0.0065	5.964	-0.315	0.058	6.0
BaCl <sub>2</sub>	0.2633	0.8968	-0.0215	5.418	-0.404	0.146	1.8
BaBr <sub>2</sub>	0.3129	1.0492	-0.0003	5.447	0.723	-0.065	2.0

جدول (۳) پارامترهای مدل GV-MSA برای محاسبه ضریب فعالیت یون‌های منفرد و درصد خطای این مدل در مقایسه با مدل‌های BMCSL-MSA و خشکبارچی-ورا.

Electrolyte	Ions	GV-MSA Parameters			AARD%		
		$\sigma_0$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	GV-MSA	BMCSL-MSA	Khoshkbarchi & Vera Eq.
LiCl	Li <sup>+</sup>	6.733	-0.606	0.075	0.33	0.34	1.00
	Cl <sup>-</sup>	0.804	0.085	-	0.62	0.62	0.80
NaCl	Na <sup>+</sup>	5.962	-0.723	0.082	2.45	2.40	9.00
	Cl <sup>-</sup>	1.088	0.229	-	1.05	0.94	3.40
NaBr	Na <sup>+</sup>	5.129	-0.182	0.024	1.68	1.68	7.70
	Br <sup>-</sup>	2.136	0.083	-	1.40	1.42	4.30
KCl	K <sup>+</sup>	2.278	-0.358	0.149	1.28	1.33	1.00
	Cl <sup>-</sup>	4.468	-0.306	-	0.38	0.43	1.00
KBr	K <sup>+</sup>	2.602	-2.161	0.495	1.17	6.08	1.00
	Br <sup>-</sup>	4.913	0.308	-	2.71	2.02	2.00
MgCl <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup>	9.493	-1.364	0.216	4.42	4.46	5.00
	Cl <sup>-</sup>	0.498	0.341	-	0.62	0.63	1.40
CaCl <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	8.375	-0.761	0.114	4.37	5.60	4.00
	Cl <sup>-</sup>	0.997	0.176	-	1.14	1.35	1.70
BaCl <sub>2</sub>	Ba <sup>2+</sup>	6.956	0.678	-0.423	3.28	3.29	2.00
	Cl <sup>-</sup>	1.704	-0.243	-	0.65	0.64	1.00

جدول (۴) درصد خطای مدل‌های GV-MSA، BMCSL-MSA و پیتزر برای محاسبه ضریب اسمزی در مقایسه با داده‌های تجربی.

Electrolyte	m <sub>max</sub>	AARD(%)		
		GV-MSA	BMCSL-MSA	Pitzer
LiCl	19.2	1.73	1.72	2.77
LiBr	20.0	1.85	1.87	3.03
NaCl	6.0	1.82	1.79	1.96
NaNO <sub>3</sub>	11.0	2.62	4.09	3.88
KBr	5.5	1.94	1.96	4.66
KCl	5.0	2.07	2.07	2.12
KOH	20.0	1.49	1.49	1.61
RbCl	7.8	2.15	2.14	2.12
CsBr	5.0	2.48	2.48	2.40
HCl	20.0	1.29	1.33	1.38
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0	4.77	4.77	6.06
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0	5.27	5.27	7.46
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.8	6.33	6.30	6.97
MgCl <sub>2</sub>	5.0	3.37	3.39	3.83
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.0	4.10	4.11	4.85
BaCl <sub>2</sub>	1.8	5.02	5.03	5.26