



9198.



## بررسی انحلال پذیری گاز اکسیژن در آب دریاچه ارومیه

ندا ابراهیم پور

دانشکده علوم

گروه شیمی

تیر ماه ۸۶

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در گرایش شیمی فیزیک

۱۳۸۶ / ۱۰ / ۲

۱۰ / ۲

استاد راهنما :

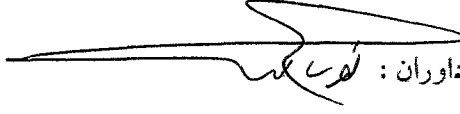
دکتر نصرت حیدری

کتابخانه اساتید ارشد ارومیه

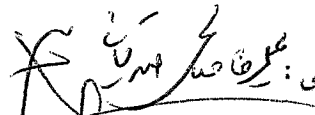
(حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ می باشد)


۹۲۹۸۰

پایان نامه ندرالبراهیمو - به تاریخ ۱۶/۴/۸۶ شماره ۵/۹۶۳۳ مورد پذیرش هیات محترم  
داوران با رتبه عالی و نمره ۱۹ قرار گرفت.

1- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: 

2- استاد مشاور:

3- داور خارجی: 

4- داور داخلی: 

5- نماینده تحصیلات تکمیلی:



تقدیم به:

پدر مهربانم

که در طول دوران تحصیل همواره در کنارم  
بوده است و

مادر عزیزم

که چشمان پر فروغش چراغ راهم

و تپش قلب مهربانش،

امید زندگی من

و الفبای کلامش،

شادی بخش لحظه لحظه زندگی من است.

## تقدیر و تشکر:

- استاد محترم جناب آقای دکتر نصرت حیدری که سر پرستی این پایان نامه را بعهدہ داشته اند .
- مدیر گروه محترم گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه ارومیه جناب آقای دکتر اکبری
- مسئولین و کارکنان محترم اداره محیط زیست استان آذربایجان غربی .
- همکار مهربان سرکار خانم مینا رودگر.
- اساتید محترم آقای دکتر هدایت راحمی و دکتر علیرضا صالحی که سمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند.
- آقای دکتر صمد علیپور نماینده تحصیلات تکمیلی.

# فهرست مطالب

صفحه

عنوان

## فصل اول

### مقدمه و بررسی تاریخی

۱	تاریخچه	۱-۱
۲	معادله Setschenow	۲-۱
۳	محاسبه ضریب شوری $k_s$	۳-۱
۴	محاسبه $k_y$	۱-۳-۱
۵	محاسبه $k_\beta$	۲-۳-۱
۶	محاسبه $k_\alpha$	۳-۳-۱
۱۰	معادله Pitzer	۴-۱

## فصل دوم

### بخش تجربی

۱۲	تهیه محلول ها	۲-۱
۱۳	اندازه گیری	۲-۲
۱۳	روش دستگاهی : استفاده از دستگاه DO متر	۱-۲-۲

## فصل سوم

### نتایج و بحث

- ۱-۳- محاسبه ضرایب برهمکنش برای معادله Pitzer ----- ۱۹
- ۲-۳- محاسبه حلالیت اکسیژن در محلول الکترولیت مخلوط ----- ۲۲
- ۳-۳- نتیجه گیری و تحقیقات آتی ----- ۲۴

### فهرست جداول و نمودارها

- جداول ۱ و ۲: غلظت اکسیژن حل شده در محلول نمکهای NaCl و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بر حسب mg/litr ----- ۲۶
- جداول ۳ و ۴: غلظت اکسیژن حل شده در محلول نمکهای MgCl<sub>2</sub> و Mg SO<sub>4</sub> بر حسب mg/litr ----- ۲۶
- جدول ۵: غلظت اکسیژن حل شده در محلول دوتایی مخلوط نمکهای Mg SO<sub>4</sub> و MgCl<sub>2</sub> بر حسب mg/litr ----- ۲۷
- در ۲۵ درجه سانتیگراد ----- ۲۷
- جدول ۶: غلظت اکسیژن حل شده در محلول دوتایی مخلوط نمکهای NaCl و MgCl<sub>2</sub> بر حسب mg/litr در ----- ۲۷
- در ۲۵ درجه سانتیگراد ----- ۲۷
- جدول ۷: غلظت اکسیژن حل شده در محلول دوتایی مخلوط نمکهای NaCl و Mg SO<sub>4</sub> بر حسب mg/litr ----- ۲۸
- در ۲۵ درجه سانتیگراد ----- ۲۸

جدول ۸: غلظت اکسیژن حل شده در محلول دوتایی مخلوط نمکهای  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{MgCl}_2$  بر حسب

۲۸ ----- mg/litr در ۲۵ درجه سانتیگراد

جدول ۹: غلظت اکسیژن حل شده در محلول دوتایی مخلوط نمکهای  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{Mg SO}_4$  بر حسب

۲۹ ----- mg/litr در ۲۵ درجه سانتیگراد

جدول ۱۰: غلظت اکسیژن حل شده در محلول دوتایی مخلوط نمکهای  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{NaCl}$  بر حسب

۲۹ ----- mg/litr در ۲۵ درجه سانتیگراد

جدول ۱۱: ضرایب تجربی بدست آمده برای معادله (۴۱) در ۲۵ درجه سانتیگراد

۳۰ ----- جدول ۱۲: ضرایب شوری برای نمکهای مورد مطالعه در ۲۵ درجه سانتیگراد

۳۱ ----- جدول ۱۳: مقادیر یونی ضرایب Pitzer برای اکسیژن در ۲۵ درجه سانتیگراد

### نمودار

نمودار ۱:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته برای محلول  $\text{NaCl}$  در ۲۵ درجه سانتیگراد

۳۳ ----- نمودار ۲:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته برای محلول  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در ۲۵ درجه سانتیگراد

۳۴ ----- نمودار ۳:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته برای محلول  $\text{Mg SO}_4$  در ۲۵ درجه سانتیگراد

۳۵ ----- نمودار ۴:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته برای محلول  $\text{MgCl}_2$  در ۲۵ درجه سانتیگراد

۳۶ ----- نمودار ۵:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته کل  $m_T = m_1 + m_2$  برای محلول دوتایی  $(\text{NaCl} + \text{MgSO}_4)$  در ۲۵

درجه سانتیگراد ----- ۳۷

نمودار ۶:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته کل  $m_T = m_1 + m_2$  برای محلول دوتایی  $(\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4)$  در ۲۵

درجه سانتیگراد ----- ۳۸

نمودار ۷:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته کل  $m_T = m_1 + m_2$  برای محلول دوتایی  $(\text{NaCl} + \text{MgCl}_2)$  در ۲۵ درجه

سانتیگراد ----- ۳۹

نمودار ۸:  $\ln[\text{O}_2]$  بر حسب مولالیتته کل  $m_T = m_1 + m_2$  برای محلول دوتایی  $(\text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2)$  در ۲۵

درجه سانتیگراد ----- ۴۰



نمودار ۹:  $\ln[O_2]$  بر حسب مولالیت کل  $m_T = m_1 + m_2$  برای محلول دوتایی (  $MgSO_4 + Na_2SO_4$  ) در ۲۵

درجه سانتیگراد----- ۴۱

نمودار ۱۰:  $\ln[O_2]$  بر حسب مولالیت کل  $m_T = m_1 + m_2$  برای محلول دوتایی (  $MgSO_4 + Na_2SO_4$  ) در

۲۵ درجه سانتیگراد----- ۴۲

### مراجع و منابع

فهرست منابع----- ۴۴

## چکیده

فرایند انحلال گازها در محلولها و الکترولیتها یکی از مهمترین مراحل در پروسه های صنعتی و شیمیایی و زیست محیطی و حتی پزشکی می باشد.

درین میان گاز اکسیژن با توجه به نقش حیاتی آن در زیست جانداران و فرایندهای ارگانیکی از اهمیت بالایی برخوردار است.

مطالعات زیادی در مورد پدیده انحلال این گاز در محلول های گوناگون صورت گرفته است که نتایج آنها منجر به قبول معادله Stschenow در باره انحلال گازها در محلولها شده است.

در این معادله اولین مرحله در محاسبات بدست آوردن ضریب فعالیت گاز در محلول مورد نظر میباشد. هدف ما در این تحقیق بدست آوردن یک معادله قابل استناد برای بررسی میزان حلالیت گاز اکسیژن در آب دریاچه ارومیه میباشد.

بنابراین از معادله پیترز استفاده کردیم برای بدست آوردن میزان ضریب حلالیت این گاز در آب دریاچه. این معادله به ما این امکان را می دهد که با استفاده از داده هایی که به راحتی قابل اندازه گیری اند به ضریب فعالیت دست یابیم و از این رو ما محلولهایی با ترکیبهای ساده شده و مشابه آب دریاچه تهیه کرده و با جایگذاری نتایج آن در معادله پیترز توانستیم ضریب مورد نظر را بدست آوریم.

با جایگزینی این نتایج در معادله پیترز میزان اکسیژن حل شده در آب دریاچه را محاسبه کرده و آن را با میزان تجربی مقایسه کردیم و خطای ۳٪ مابین این دو مقدار صحت و دقت محاسبات را به آسانی نشان می دهد.

از این روش میتوان برای محاسبه میزان حلالیت سایر گازهای مشابه مانند نیتروژن و هیدروژن در سیستم مورد نظر استفاده کرد و اثرات این پدیده را در فرایند های شیمیایی و رفتار محیط زیستی این سیستم اکولوژیکی به طور مستند توجیه و پیش بینی کرد.

# فصل اول

## ۱- مقدمه

### ۱-۱- تاریخچه:

بسیاری از فرایندها که مرتبط بازمینه های زیست محیطی، صنعت و آزمایشات شیمیایی و حتی در زمینه پزشکی میباشند توأم با پدیده انحلال گازها در مایعات می باشند.

حلالیت گازها از زمانهای طولانی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است و در این میان گاز اکسیژن با خواص فیزیکی:

Melting point	= 54.36 k
Boiling point (1.1o13bar)	= 90.18 k
Critical temperature	= 154.8 k
Critical pressure	= 50.3 bar
Critical volume	= 0.078 dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Density at 273.15k	= 1.42898 g dm <sup>-3</sup>
Relative molecular mass	= 31.999

به علت نقش مؤثر آن در فرآیندهای ارگانیکی، از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

در مورد روش ها و تکنیکهای عملی اندازه گیری گازها منجمله گاز اکسیژن مقالات متعددی منتشر شده است. [۷-۱]

مطالعات زیادی در زمینه حلالیت اکسیژن در آب دریا [۸-۹] و شورابه ها [۱۰] و در مخلوط الکترولیتها [۱۱]

صورت گرفته است. غلظت اکسیژن و سیکل آن در آب دریاها نشانگر چگونگی عمل فتولیز و فعالیتهای ارگانیکی میباشد.

تمرکز تحقیقات به منظور اندازه گیری اکسیژن در ابتدا معطوف به آبهای خالص یا در آبهای با یک نوع حل شونده در آن

بود.

ضریب حلالیت گازها در محلولهای آبی نمکها (الکترولیتها) و نیز رفتارهای ترمودینامیکی آنها تابعی از دما و فشار و نوع الکترولیت میباشد.

۱-۲- معادله Setchenow:

(12) Setchenow معادله ای را در این رابطه بیان داشت که به صورت کلی:

$$S = S^0 e^{-k_s \cdot C} \quad (1)$$

$$\ln \frac{S^0}{S} = k_s \cdot C$$

بیان میگردد.

در این رابطه:

$S^0$ : حلالیت گاز در آب خالص

$S$ : حلالیت گاز در محلول

$k_s$ : مقداری ثابت که تابع نمک میباشد و در مورد آب دریاچه ارومیه بیانگر ضریب شوری میباشد

$C$ : غلظت نمک بر حسب مولالیت است که با  $m$  نیز بیان میگردد.

تعیین حلالیت گاز بسیار دشوار میباشد و میتواند با خطای بسیار بالا همراه باشد.

در مورد حلالیت گاز اکسیژن معادله Setchenow به صورت زیر تعریف می شود:

$$\ln \frac{[O_2]^*}{[O_2]} = \ln \gamma_{(O_2)} = k_s m \quad (2)$$

طبق معادله فوق نسبت حلالیت اکسیژن در آب خالص  $[O_2]^0$  بر حسب  $(\mu\text{mol}/\text{kg})$  به حلالیت اکسیژن در

محلول،  $(O_2)$  بر حسب  $(\mu\text{mol}/\text{kg})$  برابر است با ضریب فعالیت در مولالیت مورد نظر و  $k_s$  بیانگر ضریب شوری

میباشد.

اولین مرحله در بدست آوردن میزان اکسیژن محلول تعیین ضریب شوری است که با توجه به معادله مقابل، داریم:

$$k_s = k_\gamma + k_\beta + k_\alpha \quad (3)$$

این معادله در سال ۲۰۰۰ و توسط Millero<sup>(۱۳)</sup> ارائه شد این معادله بر اساس Scale particle theory می‌باشد. Scale Particle theory برای بدست آوردن و محاسبه Salt effects به کار می‌رود. که لازمه آن پارامترهای مولکولی قابل دست‌یابی هستند.

با مقایسه میزان  $k_s$  محاسبه شده و تجربی امکان بررسی کاربردی بودن این تئوری برای پیش‌بینی Salt effect به وجود می‌آید.

### ۱-۳- محاسبه ضریب شوری $k_s$ :

معادلات ارائه شده توسط Pieroty<sup>(۱۴)</sup> و W.L. Masterton<sup>(۱۵)</sup> به صورت مقابلند:

$$k_s = -\left(\frac{d \log s}{d(c)}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (۴)$$

$$-\log s = \frac{g_1^{-h}}{2.3kt} + \frac{g_1^{-s}}{2.3kT} + \log kt \sum_{j=1}^4 \rho_j \quad (۵)$$

$g^{-h}$ : تغییرات انرژی آزاد غیر الکترولیت زمانی فعالیت به اندازه کافی بزرگ است تا بتواند ملکول غیر قطبی را در محلول شکل دهد و تثبیت کنند.

$g^{-s}$ : تغییرات انرژی آزاد زمانی که غیر الکترولیت در حفره محلول قرار می‌گیرد.

$\rho_g$ : میزان دانستیه  $\left(\frac{\text{particles}}{ml}\right)$  ذرات محلول است.

پارامتر وزیروند ۱ ← غیر الکترولیت و ۲ ← حلال (آب) و ۳ ← کاتیون

و ۴ ← آنیون ( $Cl^-$ ,  $I^-$  etc) را نشان می‌دهند که در معادلات بعدی با آنها آشنا خواهیم شد.

با ترکیب معادلات (۴ و ۵) معادله (۶) بدست می‌آید:

$$k_s = \left[\frac{d(g_1^{-n} / 2.3kt)}{d(c)}\right]_{c \rightarrow 0} + \left[\frac{d(g_1^{-s} / 2.3kT)}{d(c)}\right]_{c \rightarrow 0} + \left[\frac{s \log \sum \rho_j}{d(c)}\right]_{c \rightarrow 0} \quad (۶)$$

معادله (۶) به صورت معادله (۷) خلاصه می شود.

$$k_s = k_\alpha + k_\beta + k_\gamma \quad (۷)$$

$k_\alpha, k_\beta, k_\gamma$  بیانگر ضرایب شوری در معادله (۶) می باشند.

$k_\alpha$  تحت تأثیر انرژی آزاد تشکیل حفره،  $k_\beta$  تحت تأثیر انرژی برهمکنش میان غیر الکترولیت و محیط اطراف و یونها و

$k_\gamma$  ضریب تصحیح مولال به مولار می باشد.

معادلات بدست آمده برای این سه فاکتور در الکترولیت ۱:۱ به قرار زیر است:

$$۱-۳-۱: \text{محاسبه } k_\gamma$$

$$\sum \rho_j = \rho_2 + \rho_3 + \rho_4$$

(۸)

For a 1:1 electrolyte  $\rightarrow \rho_3 = \rho_4 = Nc/1000$

N: عدد آورگادرو

با احتساب  $\phi$  به عنوان حجم مولال ظاهری نمک برای 1ml محلول، تغییرات  $\rho$  بر حسب غلظت توسط رابطه (۹)

تعیین می شود

$$\Delta \rho_z = \frac{Nd_2}{M_2} \left[ 1 - \frac{c\phi}{1000} \right]$$

(۹)

$$\sum \rho_j = \frac{Nd_2}{M_2} \left[ 1 + \frac{2CM_2}{1000d_2} - \frac{c\phi}{1000} \right] \quad (۱۰)$$

$d_2$ : دانسیته آب خالص (0.997 g/ml)

$M_2$ : وزن مولکولی آب (18.02 g/ml)

$\phi$ : حجم مولال ظاهری نمک در محلول

در غلظتهای رقیق وقتی  $C \rightarrow 0$  :

$$\ln \sum \rho_j = \ln \frac{Nd_2}{M_2} + \frac{2cM_2}{1000d_2} - \frac{c\phi}{1000} \quad (11)$$

با صرف نظر کردن از تغییرات بسیار کوچک  $\phi$  بر حسب  $C$ ،  $k_\gamma$ :

$$k_\gamma = \left[ \frac{d \log \sum \rho_j}{dc} \right]_{c \rightarrow 0} = \frac{2M_2}{2300d_2} - \frac{\phi_0}{2300} = 0.016 - 4.34 \times 10^{-4} \phi_0 \quad (12)$$

می باشد.

$\phi_0$ : حجم مولای ظاهری نمک در غلظتهای بی نهایت کم است.

۱-۳-۲: محاسبه  $k_\beta$ :

$$\frac{g_1^{-s}}{2.3kt} = \frac{-32\pi}{9(2.3T)} \sum_{j=1}^4 \frac{\rho_j \epsilon_{1j} \sigma_{1j}^3}{k} - \frac{4\pi\rho_2 \mu_2^2 \alpha_1}{3(2.3kt) \alpha_{12}^3} \quad (13)$$

$$\frac{g_1^{-s}}{2.3kt} = \frac{-32\pi}{9(2.3t)} \left[ \frac{\rho_3 \epsilon_B \sigma_{13}^3}{k} + \frac{P_4 \epsilon_{14} \sigma_{14}^3}{k} \right] - \frac{4\pi\rho_2}{3(2.3T)} \left[ \frac{8 \epsilon_{12} \sigma_{12}^3}{k} + \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{K \alpha_{12}} \right] \quad (14)$$

ij

$\epsilon, \sigma$ : پارامترهای پتانسیلهای مخلوط

$\mu_2$ : گشتار دو قطبی آب

$\alpha_1$ : پلاریزه پذیری الکترولیت

با جایگذاری  $\rho_2, \rho_3, \rho_4$  از معادلات ۸ و ۷ و با احتساب  $C \rightarrow 0$  و قرار دادن مقادیر ثابت

( $T = 298K, \mu_2 = 1084 \times 15^{-18}$ ) معادله به صورت زیر تبدیل می شود:

$$k_{\beta} = \left[ \frac{d(\bar{g}_1^s / 2.3kt)}{dc} \right]_{c \rightarrow 0} = -9.80 \times 10^{18} \left[ \frac{\epsilon_{13} \sigma_{13}^3}{K} + \frac{\epsilon_{14} \sigma_{14}^3}{k} \right] + 5.43 \times 10^{17} \frac{\phi_0 \epsilon_{12} \sigma_{12}^3}{k} + 5.00 \times 10^{-3} \frac{\phi_0 \alpha_1}{12^3} \quad (15)$$

: محاسبه  $k_{\alpha}$  : ۳-۳-۱

انرژی آزاد تشکیل حفره بر طبق Scaled particle theory به صورت زیر تعریف میشود:

$$\frac{\bar{g}_1^h}{2.3kT} = -\log(1 - \tau^3) + A \quad (16)$$

$$A = \frac{3\tau_2\sigma_1}{2.3(1-\tau_3)} \left[ 1 + \frac{\tau_1\sigma_1}{\tau_2} + \frac{3\tau_2\sigma_1}{2(1-\tau_3)} \right] \quad (17)$$

$$\tau_n = \frac{\pi}{6} \sum_1^4 \rho_j \sigma_j^n \quad (18)$$

$$\tau_1 = \frac{\pi}{6} \left[ \frac{Nd_2}{M_2} \left( 1 - \frac{c\phi}{1000} \right) \sigma_2 + \frac{Nc}{1000} (\sigma_3 + \sigma_4) \right] = 4.80 \times 10^{14} + c [3.15 \times 10^{20} (\sigma_3 + \sigma_4) - 4.80 \times 10^{14} \phi] \quad (19)$$

$$\tau_2 = \frac{\pi}{6} \left[ \frac{Nd_2}{M_2} \left( 1 - \frac{c\phi}{1000} \right) \sigma_2^2 + \frac{Nc}{1000} (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) \right] = 1.32 \times 10^7 + c [3.15 \times 10^{20} (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) - 1.32 \times 10^4 \phi] \quad (20)$$

$$\tau_3 = \frac{\pi}{6} \left[ \frac{Nd_2}{M_2} \left( 1 - \frac{c\phi}{1000} \right) \sigma_2^3 + \frac{Nc}{1000} (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) \right] = 0.363 + c [3.15 \times 10^{20} (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 3.63 \times 10^{-4} \phi] \quad (21)$$



عبارت  $(1-\tau_3)$  به صورت مقابل تعریف می شود:

$$1-\tau_3 = 0.637[1 - c\{4.95 \times 10^{20}(\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 5.69 \times 10^{-4} \phi\}] \quad (22)$$

و در رقت بینهایت یعنی زمانی که  $C \rightarrow 0$ :

$$\ln(1-\tau_3) = \ln 0.637 - c[4.95 \times 10^{20}(\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 5.69 \times 10^{-4} \phi_0] \quad (23)$$

$$\log(1-\tau_3) = \log 0.637 - c[2.15 \times 10^{20}(\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 2.47 \times 10^{-4} \phi_0] \quad (24)$$

برای محاسبه پارامتر A باید عبارات (25 و 26) را در غلظت  $C \rightarrow 0$  بدست آوریم:

$$\tau_1/\tau_2 = 3.64 \times 10^7 + c[2.39 \times 10^{13}(\sigma_3 + \sigma_4) - 8.69 \times 10^{20}(\sigma_3^2 + \sigma_4^2)] \quad (25)$$

$$\frac{\tau_2}{1-\tau_3} = 2.07 \times 10^7 + c[4.95 \times 10^{20}(\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 1.03 \times 10^{28}(\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 3.25 \times 10^4 \phi_0] \quad (26)$$

با جایگزاری نتایج خواهیم داشت:

$$\left[ 1 + \frac{\tau_1 \sigma_1}{\tau_2} + \frac{3\tau_2 \sigma_1}{2(1-\tau_2)} \right] = 1 + 6.74 \times 10^7 \sigma_1 + c \sigma_1$$

$$[2.39 \times 10^{13}(\sigma_3 + \sigma_4) - 1.27 \times 10^{20}(\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 1.54 \times 10^{28}(\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 4.88 \times 10^4 \phi_0]$$

(27)

$$A = 2.70 \times 10^7 \sigma_1 + 1.82 \times 10^{15} \sigma_1^2 + c \sigma_1 \\ + [6.45 \times 10^{20} (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 1.34 \times 10^{28} (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 4.23 \times 10^4 \phi_0] \\ c \sigma_1^2 [6.45 \times 10^{20} (\sigma_3 + \sigma_4) + 4.01 \times 10^{28} (\sigma_3^2 + \sigma_4^2) + 1.32 \times 10^{36} (\sigma_3^3 + \sigma_4^3) - 4.17 \times 10^{12} \phi_0]$$

(۲۸)

با در دست داشتن A به راحتی می توان کمیت  $k_\alpha$  را محاسبه کرد:

$$k_\alpha = \left[ \frac{d(\bar{g}_1^h / 2.3kT)}{dc} \right]_{c \rightarrow 0} = \left[ \frac{-d \log(1 - \tau_3)}{dc} + \frac{dA}{dc} \right] \quad (۲۹)$$

$k_\alpha$ : در تمام موارد از یک مقدار مثبت برخوردار است و مفهوم فیزیکی آن این است که: در معادله (۵) تغییرات انرژی آزاد حفره سازی از مقدار بزرگی برخوردار است با افزایش غلظت نمک و در نتیجه ایجاد حفره در یک محلول بازی هالید خیلی مشکل تر از آب معمولی است.

$k_\beta$ : از مقادیر منفی برخوردار است و این بدان مفهوم است که غیر الکترولیت نیروی جاذبه خاصی را زمانی که مولکولهای آب اطراف حفره با یونهای الکائی هالید جا به جای می شوند تجربه می کند،  $k_\gamma$ : نیز مقدار بسیار کوچکی است در بسیاری از موارد می توان از آن صرف نظر کرد.

مقدار  $k_s$  را می توان با ترکیب این ۳ پارامتر بدست آورد و مقدار آن همانطور که ملاحظه شد تحت تأثیر برهمکنشهای مغناطیسی موجود در پارامترهای  $k_\beta$  و  $k_\alpha$  است.

برای مولکولهای کوچکی مثل  $H_2$  نیروهای جاذبه در محلول ضعیفند و اثرات  $k_\beta$  منفی بسیار جزئی می باشد: در نتیجه از  $k_s$  مقداری مثبت برخوردار شده در نتیجه پدیده Salting out رخ می دهد.

با افزایش اندازه مولکول غیر الکترولیت مقادیر  $k_\beta$  و  $k_\alpha$  هر دو افزایش می یابد و در این حالت پیش بینی تغییرات  $k_s$  پیچیده تر می گردد.

برای مولکولهای بزرگ غیر الکترولیت که از نیروهای بین مولکولی قویتری برخوردارند  $k_s$  پیش بینی شده ممکن است منفی باشد و پدیده Salting in رخ خواهد داد.

مزیت Scaled particle theory این است که متغیرهای مورد نیاز برای محاسبه  $k_s$  در دسترس می باشد. این روش محاسباتی برای مولکولهایی با اندازه متوسط و کوچک در مقایسه با مقادیر تجربی خطای محاسباتی بسیار کم را بدست می دهد اما در مورد مولکولهای بزرگتر الکترولیت، ضعیف عمل کرده و نتایج قابل قبول نیست.

نقص دیگر این تئوری صحت آن فقط در مورد الکترولیتهای ۱:۱ است. در مورد سایر انواع الکترولیتها خطای محاسباتی بالایی مشاهده می شود که نمی توان از این روش برای محاسبات مخلوط الکترولیتها استفاده کرد.

Pawlikowski<sup>(۱۶)</sup> در سال ۱۹۸۳ از یک معادله شبه تجربی برای محاسبه ضریب شوری تعدادی از غیر الکترولیتهای محلول نمکی استفاده کرده براساس تئوری اختلال قرار دارد.

را بطة پیشنهادی وی :

$$k_s = a + b\varepsilon/k \quad (۳۰)$$

می باشد.

در این رابطه:

$a, b$ : پارامترهای وابسته به دما هستند که برای الکترولیتهای خاص و منفرد کاربرد دارند و تحت تأثیر نمکند نه گاز.

$\varepsilon$ : پارامتر برهمکنش انرژی لئارد جونز برای گاز می باشد.

$k$ : ثابت بولتزمن

این رابطه خطی برای گازهایی در محلولهای حاوی یک نوع الکترولیت کاربرد دارد.

روشهای احتمالی و کاملتری برای محاسبه  $k_s$  در مخلوطی از الکترولیتهای گوناگون در صورت وجود برای ما ناشناخته است.

در سال Gordon<sup>(۱۷)</sup> (1967)، حلالیت نفتالین را در تعدادی از نمکهای دریایی مورد بررسی قرار داد و با استفاده از

نتایج بدست آمده، به طور تجربی توانست  $k_s$  را برای مخلوطی از الکترولیتها محاسبه کند.

$$\log \gamma_i = k_s m_i = \sum N_i k_i m_T \quad (۳۱)$$

$$m_T = \sum m_i \quad (۳۲)$$

$m_T$ : مولالیت کل

$N_i$ : کسر مولی نمک در محلول

و بدین ترتیب:

$$k_g = \sum N_i k_i \quad (33)$$

نتایج بدست آمده از این معادله با نتایج تجربی بدست آمده از تطابق خوبی برخوردارند.

#### ۱-۴- معادله پیتزر:

در سال ۱۹۹۰ Clegg<sup>(۱۸)</sup> و همکارش در باره کاربرد معادله Pitzer و فرموله کردن آن بر پایه رابطه Setscheniw مطالعات فراوانی انجام دادند و نتیجه گرفتند که معادله Pitzer برای محاسبه حلالیت‌ها در محلولهای چند ترکیبی و به صورت مخلوط می‌تواند کاربرد داشته باشد.

این معادله میتواند فعالیت حل شونده های یونی و غیر یونی را در محلول ها توصیف کند.

مدل Pitzer در ابتدا برای تعیین ضرایب فعالیت یونهای نمکهایی مانند  $\text{NaCl}$  و  $\text{MgSO}_4$  در محلول آبی بکار میرفت. [۱۹ و ۲۰ و ۲۱] که بعدها به عنوان یک مدل مشخص و قابل قبول برای محاسبه فعالیتهای یونهای گوناگون در محلول الکترولیتها به کار گرفته شد. [۲۲-۲۶]

برای حل شونده‌های خنثی کم محلول این معادله به صورت معادله (۳۴)

تعریف می‌شود:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_n = & 2 \sum_n \lambda_{Nn} m_n + 2 \sum_c \lambda_{Nc} m_c + 2 \sum_a \lambda_{Na} m_a + 3 \sum_n \mu_{Nm} m_n^2 + 6 \sum_n \sum_{n'} m_a m_a \cdot \mu_{Nm'} \\ & + 6 \sum_n m_N \mu_{NNn} + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \mu_{Nnc} + 6 \sum_n \sum_a m_a m_n \mu_{Nna} + 6 \sum_c \sum_a m_c m_a \xi_{Nca} \\ & + \sum \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \eta_{Ncc'} + \sum \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \eta_{N'aa'} \end{aligned}$$

در رابطه (۳۴):

$N$ : حل شونده خنثی ( $\text{O}_2$ )

$c$ : کاتیون