

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی

مدلسازی ترمودینامیکی محلولهای مخلوط حلال

تهیه کننده : آسیه عزیزی

پایان نامه کارشناسی ارشد

در رشته

مهندسی شیمی

استاد راهنما : خانم دکتر فرزانه فیضی

اسفند ۱۳۸۳

به تمام آنان که به من آموختند

و

به پدر و مادرم

که نگاهشان

صبور و مهربان

بدرقه راهم بوده است

و

به برادرم ، آزاده و شبیم عزیز

که همراه و مشوق من بوده اند.

چکیده

سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال در تعداد زیادی فرآیندهای صنعتی و نیز در محیط موجود می‌باشند. کاربرد این محلول‌ها در صنایع شیمیایی محدوده وسیعی از غلظت و شرایط را شامل می‌شود و بنابراین داشتن مدل‌های ترمودینامیک قابل قبول برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی سیستم‌های ذکر شده ضروری بوده و از موضوعات تحقیقاتی مهم می‌باشد.

در این تحقیق یک مدل ترمودینامیکی به منظور پیش‌بینی تاثیر نمک‌ها در فاز مایع روی رفتار تعادل فازی برای سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال ارائه شده است.

مدل در نظر گرفته شده برای مدلسازی سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال شامل سه بخش می‌باشد. بخش اول مربوط به نیروهای با برد بلند، بخش دوم مربوط به نیروهای با برد متوسط و بخش سوم مربوط به نیروهای با برد کوتاه است. مدلسازی نیروهای با برد بلند بر اساس تئوری بسط داده شده دبای هوکل انجام شده است. مدلسازی نیروهای با برد متوسط با استفاده از عبارتی بر حسب ضریب دوم ویریا بر اساس مول‌های حلال انجام شده است با این تفاوت که عبارتی بر حسب پارامتر حلالیت حلال‌ها با دو پارامتر قابل تنظیم به این ترم اضافه شد و پارامترها از طریق ایتیمم سازی، با هدف مینیمم کردن مجموع خطاهای فشار بخار و کسر مولی حلال‌ها در فاز بخار بدست آمده است. مدلسازی نیروهای با برد کوتاه بر اساس مدل اشتراک گروهی UNIFAC انجام شده است. مدل برای سه سری سیستم با حلال‌های مختلف استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان دهنده قابلیت پیش‌بینی مدل می‌باشد.

تقدیر و تشکر

ضمن سپاس و قدردانی از زحمات همه اساتید گرانقدر، از استاد ارجمند سرکار خانم دکتر فرزانه فیضی که همواره با راهنمایی‌های خود روشنگر مسیر اینجانب در تهیه این رساله بوده‌اند کمال سپاس و قدردانی را دارم.

همچنین از اساتید گرامی جناب آقای دکتر سیروس قطبی و سرکار خانم دکتر روشن ضمیر که قبول زحمت فرموده و داوری جلسه دفاعیه را بر عهده گرفته‌اند، کمال تشکر را دارم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول- تئوری محلول‌های الکترولیت
۲-۱-۱	مقدمه.....
۳-۲-۱	پتانسیل شیمیایی، اکتیویته و ضرایب اکتیویته.....
۶-۳-۱	قدرت یونی در محلول‌های الکترولیت.....
۷-۴-۱	خواص اضافی محلول‌های الکترولیت.....
۱۰-۵-۱	خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت.....
۱۱-۶-۱	نیروهای با برد بلند.....
۱۱-۶-۱	نیروهای الکترواستاتیک.....
۱۴-۷-۱	مدل‌های موجود برای نشان دادن نیروهای با برد بلند.....
۱۴-۱-۷-۱	قانون دبای هوکل.....
۱۴-۲-۷-۱	قانون حدی دبای هوکل.....
۱۶-۳-۷-۱	معادله دبای هوکل بسط داده شده.....
۱۷-۴-۷-۱	معادله Gunterlberg.....
۱۸-۵-۷-۱	تکنیک B.dot.....
۱۸-۶-۷-۱	معادله Davies.....
۱۹-۷-۷-۱	معادله Pitzer – Debye –Huckel.....
۲۰-۸-۱	نیروهای با برد کوتاه.....
۲۱-۱-۸-۱	نیروهای القایی.....
۲۲-۲-۸-۱	نیروهای بین مولکول‌های غیر قطبی.....
۲۲-۹-۱	مدل‌های موجود برای نشان دادن نیروهای با برد کوتاه.....
۲۳-۱-۹-۱	مدل‌های حالات متناظر.....
۲۳-۲-۹-۱	مدل‌های تنظیمی چند پارامتری.....

۲۴	۳-۹-۱- مدل‌های معادلات حالت
۲۵	۴-۹-۱- مدل‌های تابع حلال پوشی
۲۵	۵-۹-۱- مدل‌های تعادل حلال پوشی
۲۶	۶-۹-۱- تئوری هیدراسیون
۲۶	۷-۹-۱- مدل ترکیبات موضعی
۲۷	۱-۷-۹-۱- معادله Heil و Wilson
۲۸	۲-۷-۹-۱- معادله NRTL
۳۱	۳-۷-۹-۱- معادله UNIQUC
۳۲	۴-۷-۹-۱- معادله UNIFAC
۳۵	۱۰-۱- نیروهای با برد متوسط
۳۵	۱-۱۰-۱- مدلسازی براساس گروه‌های حلال
۳۷	۲-۱۰-۱- مدلسازی براساس مول‌های حلال

فصل دوم- مدلسازی ترمودینامیکی سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال

۴۰	۱-۲- مقدمه
۴۱	۲-۲- انتخاب سیستم
۴۲	۳-۲- مدلسازی سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال
۴۲	۱-۳-۲- مدلسازی نیروهای با برد بلند
۴۴	۲-۳-۲- مدلسازی نیروهای با برد متوسط
۴۵	۳-۳-۲- مدلسازی نیروهای با برد کوتاه
۴۵	۴-۲- روش محاسبات

فصل سوم- نتایج

۴۹	۱-۳- خلاصه نتایج مدلسازی
۵۲	۲-۳- استفاده از مدل برای سیستم اتانول(۱)-آب(۲)- کلرید مس(۳)
۵۶	۳-۳- نتیجه گیری

۵۸.....	پیوست یک- نتایج مدلسازی.....
۸۳.....	پیوست دو- بررسی آزمایشگاهی.....
۸۷.....	مراجع.....

فهرست جداول

عنوان	صفحه
فصل اول- مقدمه‌ای بر محلول‌های الکترولیت	
جدول ۱-۱- مقادیر p و q و ρ و α برای معادلات مختلف.....	۳۰
جدول ۱-۲- پارامترهای زیرگروه‌های معادله UNIFAC.....	۳۴
فصل دوم- مدلسازی سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال	
جدول ۱-۲- مدل‌های ارائه شده برای سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال‌ها.....	۴۱
جدول ۲-۲- پارامترهای a و b برای این سیستم‌های مختلف.....	۴۷
فصل سوم- نتایج	
جدول ۱-۳- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- نیترات سدیم (۳).....	۴۹
جدول ۲-۳- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- استات پتاسیم (۳).....	۴۹
جدول ۳-۳- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- کلرید استرنسیم (۳).....	۵۰
جدول ۴-۳- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- نیترات استرنسیم (۳).....	۵۰
جدول ۵-۳- نتایج سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید سدیم (۳).....	۵۰
جدول ۶-۳- نتایج سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید پتاسیم (۳).....	۵۱
جدول ۷-۳- نتایج سیستم ۲- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید لیتیم (۳).....	۵۱
جدول ۸-۳- نتایج سیستم ۲- پروپانول (۱)- آب (۲)- برمید لیتیم (۳).....	۵۱
جدول ۹-۳- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- کلرید مس (۳) با a و b صفر و اپتیمم.....	۵۲
جدول ۱۰-۳- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- کلرید مس (۳) با a و b صفر و اپتیمم.....	۵۲
جدول ۱۱-۳- خلاصه نتایج بدست آمده برای سیستم‌های مختلف با a و b صفر و اپتیمم.....	۵۷
پیوست یک-نتایج مدلسازی	
جدول ۱- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- نیترات سدیم (۳) با a و b صفر و اپتیمم.....	۶۰
جدول ۲- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- نیترات سدیم (۳) با a و b صفر و اپتیمم.....	۶۲
جدول ۳- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- استات پتاسیم (۳) با a و b صفر و اپتیمم.....	۶۴

- جدول ۴- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- استات پتاسیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۶۶
- جدول ۵- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- کلرید استرنسیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۶۸
- جدول ۶- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- کلرید استرنسیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۰
- جدول ۷- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- نیترات استرنسیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۲
- جدول ۸- نتایج سیستم اتانول (۱)- آب (۲)- نیترات استرنسیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۳
- جدول ۹- نتایج سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید سدیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۵
- جدول ۱۰- نتایج سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید سدیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۶
- جدول ۱۱- نتایج سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید پتاسیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۷
- جدول ۱۲- نتایج سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید پتاسیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۸
- جدول ۱۳- نتایج سیستم ۲- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید لیتیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۷۹
- جدول ۱۴- نتایج سیستم ۲- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید لیتیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۸۰
- جدول ۱۵- نتایج سیستم ۲- پروپانول (۱)- آب (۲)- برمید لیتیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۸۱
- جدول ۱۶- نتایج سیستم ۲- پروپانول (۱)- آب (۲)- برمید لیتیم (۳) با a و b صفر و ایتیمم.....۸۲

پیوست دو- بررسی آزمایشگاهی

- جدول ۱- بررسی حلالیت نمک در نتیجه افزودن الکل، سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید سدیم.....۸۴
- جدول ۲- بررسی حلالیت نمک در نتیجه افزودن الکل با ΔH_{fus} بهینه سیستم ۱- پروپانول (۱)- آب (۲)- کلرید سدیم.....۸۶

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
	پیوست دو- بررسی آزمایشگاهی
۸۴.....	شکل ۱- تغییر میزان حلالیت نمک بر اساس کسر مولی آب.....
۸۵.....	شکل ۲- تغییر میزان حلالیت نمک بر اساس کسر مولی الکل.....

فصل اول

تئوری محلول‌های الکترولیت

سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال در تعداد زیادی فرآیندهای صنعتی و نیز در محیط موجود می‌باشند. کاربرد این محلول‌ها در صنایع شیمیایی محدوده وسیعی از غلظت و شرایط (از شرایط محیطی تا شرایط فوق بحرانی) را شامل می‌شود.

طراحی و تغییر مقیاس عملیات واحد در فرآیندهای شیمیایی صنعتی نیازمند داشتن اطلاعات مربوط به رفتارهای فازی و شیمیایی سیالات فرآیند می‌باشد. به عنوان مثال، طراحی فرآیندهای جداسازی مانند تقطیر استخراجی با نمک، کریستالیزاسیون محلول‌ها و استخراج مایع-مایع نیازمند داشتن آگاهی از اثرات کیفی نمک‌ها روی رفتار فازها می‌باشد. زیرا حضور نمک‌ها در فاز مایع روی رفتار تعادل فازی سیستم اثر قابل توجهی دارد.

بنابراین داشتن مدل‌های ترمودینامیک قابل قبول برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی سیستم‌های ذکر شده ضروری بوده و از موضوعات تحقیقاتی مهم می‌باشد [۱، ۲ و ۳]. در این تحقیق یک مدل ترمودینامیکی جدید به منظور پیش بینی تاثیر نمک‌ها در فاز مایع روی رفتار تعادل فازی برای سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال ارائه شده است.

به منظور درک بهتر مفاهیم و مدل‌های ارائه شده برای سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال، تعاریفی مربوط به محلول‌های الکترولیت ارائه می‌شود. بطور کلی خواص ترمودینامیکی یک مخلوط بستگی به نیروهایی دارد که بین گونه‌های موجود در یک مخلوط برقرار است. سیستم‌های الکترولیت بوسیله حضور گونه‌های مولکولی و یونی مشخص می‌شوند. در این سیستم‌ها سه نوع برخورد، مولکول - مولکول، یون - یون و یون - مولکول ممکن است بوجود آید.

برخورد‌های یون - یون بوسیله نیروهای الکتروستاتیکی بین یون‌ها تعیین می‌شوند. این نیروها به طور معکوس با مربع فاصله متناسب بوده، بنابراین نسبت به سایر نیروهای بین مولکولی قویتر می‌باشند و جزء نیروهای با برد بلند (*Long Rang Forces*) هستند.

انواع مختلفی از نیروهای برخوردی بین مولکول - مولکول وجود دارد، این نیروها ممکن است نیروهای الکتروستاتیکی بین دو قطبی‌های دائمی یا نیروهای القایی بین دو قطبی‌های دائمی و دو قطبی‌های القا شده یا نیروی پراکنش (dispersion) بین مولکولهای غیرقطبی و یا غیره باشد [۴]. همه این نیروها جزء نیروهای با برد کوتاه هستند. همچنین نیروهای برخوردی یون - مولکول نیز جزء نیروهای با برد کوتاه (Short Rang Forces) هستند [۵].

در مدلسازی سیستم‌های الکترولیت مخلوط حلال، ترم جدیدی تحت عنوان نیروهای با برد متوسط (Medium Rang Forces) نیز در نظر گرفته می‌شود. این ترم برخی برهم کنشهای یون-مولکول را که در ترم نیروهای با برد کوتاه قرار نمی‌گیرد، شامل می‌شود.

در این فصل ابتدا پتانسیل شیمیایی، اکتیویته، ضرایب اکتیویته و مفهوم قدرت یونی در محلول‌های الکترولیت توضیح داده شده، سپس خواص اضافی محلول‌های الکترولیت، نیروهای برد بلند و مدل‌های ترمودینامیکی برای نشان دادن این نیروها در محلول‌های الکترولیت، نیروهای با برد کوتاه و مدل‌هایی که در این قسمت می‌تواند مورد استفاده واقع شوند و در نهایت نیروهای برد متوسط شرح داده می‌شوند.

۲-۱- پتانسیل شیمیایی، اکتیویته و ضرایب اکتیویته

برای تعریف پتانسیل شیمیایی روابط مختلفی وجود دارد. این تعاریف در معادله (۱-۱) داده شده است.

$$\mu_A = \left(\frac{\partial U}{\partial n_a} \right)_{s,v,n'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_a} \right)_{s,p,n'} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_a} \right)_{T,v,n'} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T,p,n'} \quad (1-1)$$

U و H و A و G به ترتیب انرژی درونی، آنتالپی، انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس می‌باشند و n' سایر گونه‌ها بجز a را شامل می‌شود.

معمولاً دمای c 25° و فشار یک اتمسفر به عنوان حالت استاندارد برای انرژی درونی و آنتالپی در نظر گرفته می‌شود که تحت این شرایط مقدار این کمیات صفر می‌باشد.

در مورد انرژی آزاد هلمهولتز و گیبس حالت استاندارد دمای K 0 در نظر گرفته می‌شود که در این حالت آنتروپی برابر صفر در نظر گرفته شده است. تفاوت این روابط در انتخاب حالت استاندارد می‌باشد.

اختلاف بین پتانسیل شیمیایی در دو حالت برای یک محلول ایده‌آل به وسیله رابطه (۱) - (۲) داده می‌شود.

$$\mu_i - \mu'_i = RT \ln \frac{p_i}{p'_i} = RT \ln \frac{x_i}{x'_i} \quad (2-1)$$

زیرنویس i ، جزء i ام است و p و x به ترتیب فشار بخار و کسر مولی می‌باشند. اگر یکی از اجزا خالص باشد $x'_i = 1$ و $p'_i = p_i^\circ$ و $\mu'_i = \mu_i^\circ$ می‌باشد. پس خواهیم داشت:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (3-1)$$

که نسبت فشار بخار جزء i مساوی با کسر مولی جزء i می‌باشد. برای محلول‌های واقعی یا غیر ایده‌آل رابطه (۱-۳) بر اساس تعریف فوگاسیته به صورت رابطه (۱-۴) نوشته می‌شود.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (4-1)$$

μ_i° پتانسیل شیمیایی در حالتی می‌باشد که اکتیویته برابر واحد است و a_i اکتیویته جزء i می‌باشد و بصورت $a = x\gamma^{(x)}$ تعریف می‌شود که منظور از $\gamma^{(x)}$ ضریب اکتیویته بر مبنای کسر مولی می‌باشد. ضریب اکتیویته ممکن است بر مبنای غلظت مولار یا مولالیته نیز تعریف شود که در معادلات (5-1) تا (7-1) رابطه بین این سه ضریب اکتیویته نشان داده شده است.

$$\gamma^{(x)} = \gamma^{(c)}(d - 0.001 M_2 c_2 + 0.001 M_s c_2 v) / d_s \quad (5-1)$$

$$\gamma^{(x)} = \gamma^{(m)}(1 + 0.001 v m \cdot M_s) \quad (6-1)$$

$$c\gamma^{(c)} = d_s m \gamma^{(m)} \quad (7-1)$$

d دانسیته محلول و d_s دانسیته حلال، M_s جرم مولکولی حلال، M_2 و C_2 به ترتیب جرم مولکولی و غلظت حل شونده و v تعداد یون‌هایی است که از تفکیک یک مولکول حل شونده ایجاد شده است.

برای محلول‌های الکترولیت که شامل v^+ کاتیون و v^- آنیون هستند اکتیویته به صورت

رابطه (8-1) تعریف می‌شود.

$$a_{\text{solute}} = a_2 = (a_+^{v+}) (a_-^{v-}) = a_{\pm}^v \quad (8-1)$$

a_+ و a_- اکتیویته‌های مربوط به هر یون و $v = v_+ + v_-$ می‌باشد. اکتیویته‌های مربوط به هر

یون به صورت جدا قابل اندازه‌گیری نیست، بنابراین برای یک محلول الکترولیت پتانسیل شیمیایی

برحسب اکتیویته متوسط a_{\pm} مربوط به یک حل شونده به وسیله رابطه (9-1) بدست می‌آید.

$$\mu = \mu^\circ + \nu RT \ln a_{\pm} \quad (9-1)$$

اگر در مقیاس مولالیتته کار کنیم، تعاریف $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$ و $a_2 = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^\nu$ را داریم که در اینجا m_{\pm} و γ_{\pm} به ترتیب مولالیتته متوسط و ضریب اکتیویته متوسط می‌باشند و a_2 اکتیویته مربوط به حل شونده است.

پتانسیل شیمیایی وقتی که اکتیویته محلول برابر واحد باشد، برابر μ_i° خواهد بود و به مقیاس غلظت وابسته نیست. ضریب اکتیویته متوسط به صورت رابطه (۱۰-۱) تعریف می‌شود.

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \quad (10-1)$$

γ_+ و γ_- ضرایب اکتیویته هر یون به صورت جدا می‌باشند. غلظت متوسط یونی نیز به صورت رابطه (۱۱-۱) تعریف می‌شود [۶].

$$m_{\pm} = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right) m \quad (11-1)$$

۳-۱- قدرت یونی در محلول‌های الکترولیت

در یک غلظت ثابت از الکترولیت‌ها، الکترولیت‌هایی که شامل تعداد یون‌های بیشتری هستند نسبت به الکترولیت‌هایی که شامل ذرات یونی کمتر هستند، اثر قویتری روی ضرایب اکتیویته دارند. برای بیان این تاثیر از مفهوم قدرت یونی محلول استفاده می‌شود.

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 m_i \quad (12-1)$$

در رابطه (۱۲-۱) z_i بار یون i و m_i غلظت برحسب مولالیته می‌باشد. این حاصل جمع روی تمام گونه‌های یونی در محلول بسته می‌شود. واحد قدرت یونی در رابطه مذکور mol. kg^{-1} می‌باشد.

قدرت یونی یک محلول ممکن است مطابق روابط (۱۳-۱) و (۱۴-۱) براساس کسر مولی یا غلظت مولار نیز تعریف شود [۷].

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (13-1)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum x_i z_i^2 \quad (14-1)$$

۴-۱- خواص اضافی محلول‌های الکترولیت

توابع اضافی، خواص ترمودینامیکی محلول‌ها در حالت اضافی نسبت به محلول ایده آل در همان دما و فشار و ترکیبات می‌باشد.

یک محلول الکترولیت که کاملاً تفکیک شده است و شامل m مول نمک MX در یک

کیلوگرم حلال S است در نظر بگیرید، تعداد مول‌های حلال $n_s = \frac{1000}{M_s}$ است که M_s جرم

مولکولی حلال است. در فشار و دمای ثابت کل انرژی گیبس اضافی محلول به صورت رابطه (۱۵-۱) بدست می‌آید.

$$G_{\text{Solution}} = n_{MX} \mu_{MX} + n_s \mu_s \quad (15-1)$$

که پتانسیل شیمیایی حلال به وسیله رابطه (۴-۱) و پتانسیل شیمیایی حل شونده به وسیله رابطه (۱۶-۱) بدست می آید.

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^{\otimes} + \nu RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}^{(m)}) = \mu_{MX}^{\otimes} + \nu R.T. \ln(a_{\pm}^{(m)}) \quad (16-1)$$

μ_{MX}^{\otimes} پتانسیل شیمیایی یون M در یک محلول ایده آل، جایی که مولالیت یون M برابر یک است می باشد و به صورت رابطه (۱۷-۱) تعریف می شود.

$$\mu_{MX}^{\otimes} = \nu_+ \mu_{M^+}^{\otimes} + \nu_- \mu_{X^-}^{\otimes} \quad (17-1)$$

با جایگزینی معادله (۴-۱) و (۱۶-۱) در معادله (۱۵-۱)، رابطه (۱۸-۱) بدست می آید.

$$G_{\text{Solution}} = n_{MX} \mu_{MX}^{\otimes} + \nu n_{MX} RT \left\{ \ln \gamma_{\pm}^{(m)} + \ln \left[m \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{\nu} \right] \right\} + n_s \left(\mu_s^{\circ} - RT \frac{\nu m M_s}{1000} \right) \quad (18-1)$$

برای یک محلول ایده آل $\gamma_{\pm}^{(m)} = \phi = 1$ بوده و انرژی گیبس به صورت رابطه (۱۹-۱) نوشته می شود.

$$G_{\text{idealsolut ion}}^* = n_{MX} \mu_{MX}^{\otimes} + \nu n_{MX} RT \left\{ \ln \left[m \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{\nu} \right] \right\} + n_s \left(\mu_A^{\circ} - RT \frac{\nu m M_s}{1000} \right) \quad (19-1)$$

انرژی گیبس کلی نامتقارن محلولی که شامل m مول از یک نمک در یک کیلوگرم حلال است به صورت رابطه (۲۰-۱) بدست می آید.

$$\nu n_{MX} RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} + n_s RT \nu m \frac{M_s}{1000} (1 - \phi) = G^{E*} = G_{\text{solution}} - G_{\text{ideal solution}}^* =$$

$$\nu n_{MX} RT (\ln \gamma_{\pm}^{(m)} + 1 - \phi) \quad (20-1)$$

ضرایب اکتیویته حلال و حل شونده با استفاده از مشتق گیری از رابطه بالا به ترتیب نسبت به n_s و n_{MX} بدست می آید.

$$\left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_s} \right)_{P,T,n_x} = \bar{g}_s^E = \frac{\nu m M_s}{1000} RT (1 - \phi) \quad (21-1)$$

$$\left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{MX}} \right)_{P,T,n_s} = \bar{g}_{MX}^E = \nu RT \ln \gamma_{\pm}^{(m)} \quad (22-1)$$

معادلات (۲۱-۱) و (۲۲-۱) می توانند به صورت زیر بازنویسی شوند.

$$\phi - 1 = \frac{1000}{\nu m RT M_s} \left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_s} \right)_{T,P,n_{MX}} \quad (23-1)$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = \frac{1}{\nu RT} \left(\frac{\partial G^{E*}}{\partial n_{MX}} \right)_{T,P,n_s} \quad (24-1)$$

ν تعداد کل یون های حاصل شده از تفکیک نمک می باشد [۴].