

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش شیمی فیزیک

مطالعه ترمودینامیکی و مدل سازی الکترولیت های غلیظ در مخلوط
حلال بنیاساس اندازه گیری های پتانسیومتری

از:

سیده شادفر پورپناه

استاد راهنما:

دکتر بهرام قلمی چوبر

استادان مشاور:

دکتر علی قنادزاده گیلانی

دکتر جمشید محمدی روشنده

دی ۸۹

یارب به من قدرتی عطا فرما تا بتوانم شکر گزار زحمات و شکیبایی عزیزانم باشم و با این نوشته ذره ای از الطاف آنان را سپاس گویم.

تقدیم به سرمایه های زندگی ام

پدر و مادر عزیزم

که دعای خیرشان بدرقه ی راهم بود و صبر و تلاش را در زندگی به من آموختند.

همسر مهربان و صبورم

که با صبر و تشویق، خواستن را در من با توانستن دمساز کرد و یار و یاورم بود.

سپاس خداوندی را که سخنوران از ستودنش عاجزند و حسابگران از شمارش نعمتهای او ناتوان و تلاشگران از ادای حق او درمانده.

قدردانی ویژه نثار استاد گرانقدر و فرزانه ام جناب آقای دکتر بهرام قلمی
که شوق آموختن،

عشق به حرکت،

توان پیشرفت و

همت خدمت را به من هدیه کردند.

از خداوند متعال می خواهم به ایشان اجر فراوان، سلامتی و موفقیت روز افزون عنایت فرماید.

از اساتید مشاورم جناب آقای دکتر علی قنادزاده و دکتر جمشید محمدی بسیار متشکرم که در طول این دوره مرا بسیار راهنمایی کردند و همیشه مرا مورد لطف خود قرار دادند

از اساتید گرامی آقایان دکتر زنجانچی و دکتر دژم پناه که عهده دار داوری این پایان نامه بودند و در طول دوران تحصیل از راهنمایی های ارزشمند ایشان بهره مند بودم، کمال تشکر را دارم.

همچنین از اساتید گروه شیمی بخصوص جناب آقای دکتر محمودی که همیشه مرا مورد لطف خویش قرار دادند سپاسگزارم.

سپاس بیکران از تمامی دوستانی که لحظاتی خوب و به یاد ماندنی را در کنارشان گذراندم

خانمها: نصیری، صیادی، پارسایی، خیرخواه، بهزادی، ابراهیمیان، اسدی، امینی و دوستان دیگرم در خوابگاه شهید انصاری.

آقایان: محمدیان، کوثری، پسندیده و جمشیدی فرد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده فارسی	د
چکیده انگلیسی	ذ
فصل اول : مقدمه و تئوری	۱
۱-۱ - مقدمه	۲
۲-۱- توابع ترمودینامیکی اختلاط	۳
۳-۱- روابط بنیادی توابع اضافی	۶
۴-۱- تعیین توابع ترمودینامیکی بر اساس مدل های مختلف	۷
۵-۱- نظریه دبای-هوکل	۹
۱-۵-۱- قانون حدی دبای-هوکل	۱۰
۲-۵-۱- قانون توسعه یافته دبای - هوکل	۱۱
۳-۵-۱- کاستی های نظریه دبای-هوکل	۱۲
۶-۱- مدل برهم کنش یونی پیترز	۱۳
۱-۶-۱- اساس فیزیکی مدل	۱۳
۲-۶-۱- معادلات عمومی پیترز	۱۴
۳-۶-۱- مدل پیترز برای الکترولیت های خالص ۱:۱	۱۷
۴-۶-۱- مدل پیترز برای مخلوط الکترولیت ها	۱۹
۷-۱- مدل پیترز - سایمونسون - کلگک	۲۱
۱-۸-۱- مدل NRTL	۲۵
۲-۸-۱- مدل الکترولیتی NRF	۲۹

۳۰	۱-۲-۸-۱-مدل ترکیب موضعی برای محلول های پلیمر (مدل اصلاح شده NRF).....
۳۲	فصل دوم : نتایج تجربی
۳۳	۱-۲-تجهیزات دستگاهی.....
۳۳	۱-۱-۲- میلی ولت متر.....
۳۳	۲-۱-۲- ترموستات.....
۳۳	۳-۱-۲- همزن مغناطیسی.....
۳۳	۴-۱-۲- ترازو.....
۳۴	۵-۱-۲- سرنگ هامیلتونی.....
۳۴	۶-۱-۲- هدایت سنج.....
۳۴	۷-۱-۲- الکترودها.....
۳۴	۱-۷-۱-۲- الکتروود یون گزین پتاسیم.....
۳۵	۲-۷-۱-۲- الکتروود نقره - نقره کلرید.....
۳۵	۳-۷-۱-۲- الکتروود کالومل.....
۳۶	۲-۲- مواد شیمیایی.....
۳۶	۳-۲- تهیه محلول ها.....
۳۷	۱-۳-۲- تهیه محلول های الکترولیتی نمک پتاسیم کلرید و مخلوط حلال آب - فرم آمید.....
۳۷	۲-۳-۲- تهیه محلول های الکترولیتی نمک پتاسیم کلرید و مخلوط حلال آب - پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰.....
۳۸	۴-۲- اندازه گیری های پتانسیومتری.....
۳۸	۱-۴-۲- اندازه گیری پتانسیول محلول های الکترولیتی نمک پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - فرم آمید.....
۴۰	۲-۴-۲- اندازه گیری پتانسیل محلول های الکترولیتی نمک پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پلی اتیلن گلیکول.....
۴۱	۳-۴-۲- تعیین ضریب فعالیت میانگین الکترولیت حاوی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال های آب و فرم آمید.....
۴۱	۴-۴-۲- تعیین ضریب فعالیت میانگین الکترولیت حاوی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال های آب و پلی اتیلن گلیکول.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	۵۱
۱-۳- مقدمه	۵۲
۲-۳- نتایج مدل سازی محلول های الکترولیتی پتاسیم کلرید در حلال های آبی-آلی	۵۲
۱-۲-۳- بحث روی پارامترهای تعیین شده	۵۶
۲-۲-۳- تعیین کمیت های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس اضافی محلول و ضریب اسمزی حلال	۵۸
۳-۳- نتیجه گیری	۶۸
۴-۳- پیشنهاد برای کارهای آینده	۶۹
۵-۳- مراجع	۷۰

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۳۶	جدول ۱-۲- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده.....
۳۷	جدول ۲-۲- مشخصات محلول های غلیظ تهیه شده از کلرید با مخلوط حلال های آب- فرم آمید.....
۳۸	جدول ۳-۲- مشخصات محلول های غلیظ تهیه شده از کلرید با مخلوط حلال های آب- پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰... ..
۳۸
۴۳	جدول ۴-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در آب
۴۴	جدول ۵-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط آب-فرم آمید ۱۰٪.....
۴۵	جدول ۶-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط آب-فرم آمید ۲۰٪.....
۴۶	جدول ۷-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط آب-فرم آمید ۳۰٪.....
۴۷	جدول ۸-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط آب-فرم آمید ۴۰٪.....
۴۸	جدول ۹-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط آب-پلی اتیلن گلیکول ۵٪.....
۴۸
۴۹	جدول ۱۰-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط آب-پلی اتیلن گلیکول ۱۵.....
۴۹
۵۰	جدول ۱۱-۲- تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط آب-پلی اتیلن گلیکول ۲۵.....
۵۰
۵۳	جدول ۱-۳- پارامترهای پیتزر، ضریب اسمزی دبای - هوکل ، پتانسیل استاندارد ظاهری (E°) و شیب الکتروود (S) مربوط به سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال های آب - فرم آمید
۵۳
۵۴	جدول ۲-۳ پارامترهای پیتزر، ضریب اسمزی دبای - هوکل ، پتانسیل استاندارد ظاهری (E°) و شیب الکتروود (S) مربوط به سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال های آب - پلی اتیلن گلیکول
۵۴

جدول ۳-۳- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- فرم آمید (۰٪) ۵۹

جدول ۳-۴- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- فرم آمید (۳۰٪) ۶۰

جدول ۳-۵- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- فرم آمید (۲۰٪) ۶۱

جدول ۳-۶- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- فرم آمید (۳۰٪) ۶۲

جدول ۳-۷- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- فرم آمید (۴۰٪) ۶۳

جدول ۳-۸- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- پلی اتیلن گلیکول (۵٪) ۶۴

جدول ۳-۹- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- پلی اتیلن گلیکول (۱۵٪) ۶۵

جدول ۳-۱۰- مقادیر محاسبه شده (G^E/RT) و ضریب اسمزی (ϕ) در مولالیت‌های مختلف پتاسیم کلرید برای سامانه

الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- پلی اتیلن گلیکول (۲۵٪) ۶۶

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- دو نوع سلول با توجه به تئوری دو مایعی اسکات در مخلوط دو جزئی.....	۲۹
شکل ۱-۲ ساختار مولکولی (EBSI) استفاده شده به عنوان یونوفور در ساخت الکتروود یون گزین پتاسیم.....	۳۵
شکل ۱-۳- نمودار ضریب فعالیت میانگین KCl در مقابل قدرت یونی سامانه مخلوط پتاسیم کلرید با درصدهای جرمی مختلف حلال آب - فرم آمید.....	۵۵
شکل ۲-۳- نمودار ضریب فعالیت میانگین KCl در مقابل قدرت یونی سامانه مخلوط پتاسیم کلرید با درصدهای جرمی مختلف حلال آب - پلی اتیلن گلیکول.....	۵۵
شکل ۳-۳- تغییرات β^0 و β^1 نسبت به عکس ثابت دی الکتریک حلال برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- فرم آمید.....	۵۷
شکل ۴-۳- تغییرات β^0 و β^1 نسبت به عکس ثابت دی الکتریک حلال برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- پلی اتیلن گلیکول.....	۵۷
شکل ۵-۳- نمودار تغییرات (G^E/RT) در مقابل مولالیه برای سامانه مخلوط پتاسیم کلرید با درصدهای جرمی مختلف حلال آب - فرم آمید.....	۶۷
شکل ۶-۳- نمودار تغییرات (G^E/RT) در مقابل مولالیه برای سامانه مخلوط پتاسیم کلرید با درصدهای جرمی مختلف حلال آب - پلی اتیلن گلیکول.....	۶۷

چکیده

مطالعه ترمودینامیکی و مدل سازی الکترولیت های غلیظ در مخلوط حلال پلساس اندازه گیری های پتانسیومتری
سیده شادفر پورپناه

در این تحقیق، نتایج مربوط به مطالعه ترمودینامیکی سامانه برای KCl + فرم آمید + آب با استفاده از روش های پتانسیومتری گزارش می شوند. در بخش اول، اندازه گیری های پتانسیومتری در سلول گالوانی از نوع: $Ag | AgCl | KCl (m), formamide (w \%), H_2O (1-w) \% | K-ISE$ شامل ۱۰،۰، ۲۰، ۳۰، و ۴۰ درصد کسر جرمی فرم آمید در محدوده قدرت یونی ۰/۰۰۱۰ تا ۳/۹۵۷۸ مولال در دمای ۲۹۸/۲ کلوین انجام گردید. در بخش دوم، اندازه گیری های نیروی الکتروموتوری در سلول گالوانی از نوع: $Ag | AgCl | KCl (m), poly ethylene glycol 4000 (w \%), H_2O (1-w) \% | K-ISE$ ، مختلف شامل ۱۵، ۵، ۰ و ۲۵ درصد کسر جرمی پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ در محدوده قدرت یونی ۰/۰۰۱۱ تا ۳/۹۵۷۹ مولال در دمای ۲۹۸/۲ کلوین انجام شد. مدل سازی این سامانه های سه جزئی بر اساس مدل برهمکنش یونی پیترز انجام شد. مقادیر منتج ضرایب فعالیت میانگین، ضرایب اسمزی، انرژی آزاد گیبس اضافی به علاوه پارامتر های برهمکنش یونی پیترز $\beta^{(0)}$ ، $\beta^{(1)}$ و C^{ϕ} برای هر سری از سامانه های تحت بررسی محاسبه شد

کلید واژه: ضرایب فعالیت؛ مدل پیترز؛ روش پتانسیومتری؛ فرم آمید؛ KCl؛ پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰

Abstract

Thermodynamic study and modeling of the concentrated electrolyte in mixed solvent based on EMF measurements**Seyedeh Shadfar Pourpanah**

In this research, the results relating to the thermodynamic study for the KCl + formamide + water and KCl + polyethylene glycol 4000 + water systems using the potentiometric method are reported. In the first section, the potentiometric measurements was performed on the galvanic cell of the type: Ag | AgCl | KCl (m), formamide (w %), H₂O (1-w) % | K-ISE, in various mixed solvent systems containing 0, 10, 20, 30, and 40 % mass fraction of formamide over ionic strength ranging from 0.0010 to 3.9578 kgmol⁻¹ at 298.2K. In the second section, the electromotive force measurements was made on the galvanic cell of the type: Ag | AgCl | KCl (m), poly ethylene glycol 4000 (w %), H₂O (1-w) % | K-ISE, in various mixed solvent systems containing 0, 5, 15, 25 % mass fraction of poly ethylene glycol 4000 over ionic strength ranging from 0.0011 to 3.9579 kg mol⁻¹ at 298.2 K. The modeling of these ternary systems was made based on the Pitzer ion-interaction model. The resulting values of the mean activity coefficients, the osmotic coefficients and the excess Gibbs free energy together with Pitzer ion-interaction parameters ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^ϕ) for the series under investigated systems were obtained.

Key words: Activity coefficients; Pitzer model, Potentiometric method; formamide; KCl poly ethylene glycol 4000

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

الکترولیتها در زمینه های بسیاری مانند : شیمی [۲ و ۱]، طراحی فرآیندهای مهندسی شیمی و پتروشیمی [۳]، هواشناسی [۴]، زمین شناسی [۵]، ساخت ابررساناها [۶]، فرآیندهایی هم چون نمک زدایی از آب دریا [۷] و زیست شناسی [۱] حائز اهمیت می باشند. بسیاری از یونهای الکترولیتی مانند سدیم (Na^+)، پتاسیم (K^+)، کلسیم (Ca^{2+})، منیزیم (Mg^{2+})، کلرید (Cl^-)، فسفات (PO_4^{3-}) و هیدروژن کربنات (HCO_3^-) نقش مهمی در بدن به ویژه در عملکرد سیستم های اعصاب و ماهیچه ای ایفا می کنند. در بدن بافت عضلات ماهیچه ای و اعصاب حرکتی^۱ شامل بافت الکتریکی می باشند که بوسیله فعالیت الکترولیت ها بین سیال برون سلولی یا سیال درون شبکه ای و سیال درون سلولی فعالیت می کنند [۱ و ۸ و ۹]. برای مثال، انقباض ماهیچه ها به حضور کلسیم (Ca^{2+})، سدیم (Na^+) و پتاسیم (K^+) بستگی دارد [۱]. مضاف بر این حفظ شیب اسمزی^۲ الکترولیت ها در آب میان بافتی درون و بیرون سلول ها، تنظیم کننده مقدار آب بدن، pH خون است. همچنین در بین سامانه های الکترولیتی گونه ای از آنها که دارای ترکیبات آلی - معدنی می باشد، اهمیت خاصی در فرآیندهای متابولیکی بدن انسان دارند و بررسی این سامانه ها ارتباط بین ترکیبات آلی با نمکهای معدنی و تاثیر آنها را بر یکدیگر برجسته تر می نمایند. بسیاری از فرآیندهای شیمیایی در حالت محلول انجام میشوند [۹]. محلول ها می توانند رفتار ایده آل یا غیر ایده آل داشته باشند، محلول های ایده آل از دیدگاه مولکولی، محلولی است که مولکولهای اجزای تشکیل دهنده آن، چنان به هم شباهت دارند که جایگزینی مولکول های یک جزء به جای جزء دیگر در محلول تغییری در ساختار فضایی محلول و انرژی بین مولکولی آن ایجاد نمی کند [۷-۱۰]. در کار قبلی استاد

¹ Neurons

² Osmotic slope

راهنما و همکاران سامانه الکترولیتی نمک ۱:۱ KCl در مخلوط حلالی گلوکز + آب [۱۱] و سامانه NiCl_2 در مخلوط حلالی گلوکز + آب مورد بررسی قرار گرفتند . محلول های الکترولیت ، اثرات زیادی روی ساختار و خواص پروتئین ها دارند . پیچیدگی ساختار پروتئین ها در محلول باعث می شود که مطالعه مستقیم پروتئین ها مشکل باشد . بنابراین بررسی رفتار ترکیبات مدل پروتئین ها مانند آمیدها می تواند خیلی جالب باشد [۱۲ و ۱۳]. فرم آمید یکی از ترکیبات م دل پروتئین هاست که در این تحقیق مخلوط الکترولیت شامل KCl ، فرم آمید و آب مورد بررسی قرار می گیرد . همچنین در این تحقیق سیستم KCl در مخلوط آب + پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ مورد مطالعه قرار می گیرد چون داده های ترمودینامیکی برای این سیستم می تواند در جداسازی مخلوط های نمک - پلیمر مورد استفاده قرار گیرد .

۱-۲-توابع ترمودینامیکی اختلاط^۱

محلول های غیر ایده آل یا حقیقی ، از ذراتی تشکیل یافته اند که در بین آنها برهم کنش های متفاوتی وجود دارد . خواص ترمودینامیکی^۲ محلول به خواص اجزای آن بستگی دارد و بررسی ترمودینامیکی لازم ب رای مطالعه ارتباط خواص محلول به خواص اجزای تشکیل دهنده، با استفاده از توابع ترمودینامیکی اختلاط امکان پذیر می باشد. اختلاف بین خواص مخلوط و خواص خالص با تابع ترمودینامیکی اختلاط ΔB_{mix} بیان می شود:

$$\Delta B_{\text{mix}} = B - \sum_{j=1}^n x_j B_j \quad (1-1)$$

برای محلول های ایده آل نیز داریم :

$$\Delta B_{\text{mix}}^{\text{id}} = B^{\text{id}} - \sum_{j=1}^n x_j B_j \quad (2-1)$$

¹ Mixing thermodynamic functions

² Thermodynamic properties

که B نشان دهنده یک تابع ترمودینامیکی برای مخلوط، از قبیل انرژی آزاد گیبس، انتالپی^۱، انتروبی^۲ و ... می باشد .

و B_i کمیت خالص آن تابع ترمودینامیکی برای جزء j ام است .

تابع اختلاط برای انرژی آزاد گیبس اختلاط (ΔG) از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\Delta G_{\text{mix}} = G - \sum_j x_j G_j^0 = \sum_i (G_i - G_i^0) \quad (3-1)$$

در رابطه (۳-۱)، G انرژی آزاد گیبس محلول، G_i و G⁰ نیز به ترتیب انرژی آزاد گیبس مولی (پتانسیل شیمیایی) جزء j ام در حالت محلول و خالص می باشند.

با داشتن ΔG و به کمک مشتق گیری می توان سایر کمیت های اختلاط مانند ΔH و ΔS و ΔV را بدست آورد

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} + T \Delta S_{\text{mix}} \quad (4-1)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial T} \right)_{P, n_j} \quad (5-1)$$

$$\Delta V_{\text{mix}} = \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial P} \right)_{T, n_j} \quad (6-1)$$

رابطه (۳-۱) می تواند بصورت زیر نیز نوشته شود [۱۰]

$$\Delta G_{\text{mix}} = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0) = n_s (\mu_s - \mu_s^0) + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (7-1)$$

¹ Enthalpy

² Entropy

محلول های ایده آل از قانون راولول^۱ پیروی می کند و شکل کلی پتانسیل شیمیایی^۲ برای محلول های ایده آل بصورت زیر می باشد:

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln X_s \quad (۸-۱)$$

که s نشان دهنده حلال می باشد. در حالی که محلول های غیر ایده آل از قانون راولول انحراف نشان داده و شکل ریاضی معادله (۸-۱) بصورت زیر می باشد:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (۹-۱)$$

a_i فعالیت جزء i ام بوده و با غلظت متناسب است. ضریب این تناسب، ضریب فعالیت^۳ (γ_i) نامیده می شود

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (۱۰-۱)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i X_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i \quad (۱۱-۱)$$

تمام انحرافات از حالت ایده آل مربوط به جمله آخر معادله (۱۱-۱) می باشد که بررسی رفتار غیر ایده آل بودن در این جمله خلاصه می شود. در حالت استاندارد فعالیت حلال خالص برابر واحد است، اما در محلول های خیلی رقیق ضریب فعالیت حلال نزدیک به یک می باشد. بنابراین برای گزارش کردن خواص محلول بر حسب ضریب فعالیت نیاز به تعداد زیادی ارقام اعشاری دارد. برای حل این مشکل و ساده سازی محاسبات، ضریب اسمزی^۴ (ϕ) بصورت زیر تعریف می شود.

$$\phi = \frac{-1000}{M_s \sum_i m_i} \ln a_s \quad (۱۲-۱)$$

a_s فعالیت حلال، M جرم مولی حلال و m مولالیتة حل شونده جزء i ام می باشد

¹ Raoult's Law

² Chemical potential

³ Activity coefficient

⁴ Osmotic coefficient

مقدار ϕ برای محلول های رقیق واحد است و انحراف آن از مقدار واحد، میزان انحراف فعالیت حلال را نشان میدهد

برای بیان رابطه ضریب اسمزی (ϕ) و ضریب فعالیت (γ_i) با انرژی گیس می توان نوشت [۸ و ۹ و ۱۴]

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum n_i [-\phi + \ln \gamma_i m_i] \quad (13-1)$$

۱-۳- روابط بنیادی توابع اضافی^۱

خاصیت ترمودینامیکی اضافی^۲، B^E مساوی اختلاف بین خاصیت واقعی B و خاصیت یک محلول ایده آل در P, T و X

یکسان است. در اینجا B نمایانگر خواص مقداری V, U, H, C_p, S, A, G است بنابراین خواص اضافی مولی بصورت

زیر تعریف می شوند

$$\bar{B}^E = \bar{B} - \bar{B}^{\text{id}} \quad (14-1)$$

بطور مشابه انرژی آزاد گیس اضافی مخلوط بصورت زیر تعریف می شود [۱۵ و ۱۶]

$$G^E = G(T, P, X) - G^{\text{id}}(T, P, X) \quad (15-1)$$

توابع اضافی از کمیت های اختلاط ایجاد می شوند، بنابراین برای یک مخلوط داریم [۱۵]

$$G^E = \Delta G_{\text{mix}} - \Delta G_{\text{mix}}^{\text{id}} \quad (16-1)$$

برای محلول ایده آل $\phi = \gamma_i = 1$ است لذا

$$G^E = RT \sum n_i [1 - \phi + \ln \gamma_i] \quad (17-1)$$

¹ Fundamental Relations of Excess functions

² Thermodynamic properties Excess

اگر W جرم حلال بر حسب کیلوگرم باشد، داریم

$$\frac{G^E}{W_s RT} = \sum m_i (1 - \phi + \ln \gamma_i) \quad (18-1)$$

با مشتق گیری از رابطه (18-1) می توان $\gamma_i \phi$ را بدست آورد

$$\phi - 1 = \frac{-1}{RT \sum m_i} \left(\frac{\partial G^E}{\partial W_s} \right) \quad (19-1)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial \left(\frac{G^E}{W_s RT} \right)}{\partial m_i} \quad (20-1)$$

۱-۴- تعیین توابع ترمودینامیکی بر اساس مدل های مختلف

انرژی آزاد گیبس اضافی (G^E) بسیار سودمند است، زیرا خلاصه ترین روش جمع آوری اطلاعات را درباره محلول حقیقی ارائه

می دهد. برای محلول های غیرالکترولیت و همچنین برای محلول های الکترولیت روابط ریاضی متنوعی برای بیان G^E بصورت تابعی از دما، فشار و غلظت توسعه یافته اند.

برخی مدل ها، نظریه ها و معادلات ارائه شده در این زمینه عبارتند از:

الف- برای محلول های غیر الکترولیت

۱-مدل وان لار^۱

۲-مدل مارگولس^۲

^۱Van Laar

^۲ Margules

- ۳- معادله فلوری-هیوگینس^۱
- ۴- نظریه ویلسون^۲
- ۵- نظریه^۳ NRTL و ...
- ب- برای محلول های الکترولیت
- ۱- نظریه دبای - هوکل^۴
- ۲- معادله گوگنهایم^۵
- ۳- مدل پیترز^۶
- ۴- مدل MSA^۷
- ۵- مدل ترکیب موضعی چن^۸
- ۶- مدل NRTL-NRF^۹
- ۷- مدل پیترز - سایمونسون^{۱۰}
- ۸- مدل پیترز - کلگک^{۱۱} و ...

مدل های مختلف ارائه شده این امکان را فراهم می آورند که بتوان به طور نظری انرژی آزاد گیس اضافی را بر حسب یک سری پارامترهای تنظیم پذیری ویژه^{۱۲} بدست آورد [۱۷]. سپس با تعیین تجربی ضریب فعالیت میانگین (۷) یا ضریب اسمزی (۸) در آزمایشگاه به کمک روش های متداولی هم چون فشاربخار ایزوپیستیک^{۱۳} [۱۸ و ۱۹]، رطوبت سنجی^{۱۴} [۲۰ و ۲۱]، و روش های پتانسیومتری [۲۲ و ۲۳] آن پارامترها را تخمین زده و سرانجام مقدار^E Γ و سایر پارامترهای ترمودینامیکی را محاسبه نمود.

از بین روش های ذکر شده، روش پتانسیومتری با بکارگیری الکترودهای یون گزین در مقایسه با دیگر روش ها دارای سادگی، دقت و سرعت بالا در جمع آوری داده های تجربی می باشد. در بین مدل های ارائه شده نیز، مدل برهم کشش یونی پیترز یکی از

¹Flory-Huggins

²Wilson

³Non random two liquid

⁴Debye-Huckel

⁵Guggenheim

⁶Pitzer

⁷Mean Spherical Approximation

⁸Chen Local composition model

⁹Non random two Liquid – Non random factor

¹⁰Pitzer - Simonson

¹¹Pitzer - Clegg

¹²Specific adjustable parameters

¹³Isopiestic vapor pressure

¹⁴Hygrometry

معروف ترین ، مفیدترین و پرکاربردترین مدل ها برای بررسی خواص ترمودینامیکی محلول های الکترولیت می باشد ، از جمله مزیت های این مدل آن است که پارامترهای برهم کنش بین یون ها در الکترولیت خالص عیناً برای مخلوط نیز استفاده می شود و هم چنین این مدل برای گستره غلظتی رقیق تا نزدیک به اشباع قابل استفاده می باشد [۲۴]. در این تحقیق داده ها به کمک روش پتانسیومتری جمع آوری و از مدل پیترز برای تفسیر داده های تجربی استفاده شد. اما قبل از بحث روی مدل پیترز، مدل دبای-هوکل که پایه ای برای این مدل است ، مورد بررسی قرار می گیرد.

۱-۵- نظریه دبای-هوکل:

در سال ۱۹۲۳ دبای و هوکل تئوری ساده ای را برای رفتار محلول های الکترولیت در محدوده غلظت های بسیار کم ارائه کردند که ناهنجاریهایی که شیمی فیزیکدانها را نگران کرده بود برطرف کرد و به پیشرفت بسیار بزرگی در زمینه رفتار نیمه تجربی و نیمه تئوری الکترولیت های رقیق در غلظت های محدود دست یافت [۲۷-۲۵ و ۱۰].

اساس مدل دبای- هوکل در مورد یک الکترولیت قوی در محلول ، بدین شرح است که تفکیک یونی الکترولیت در محلول کامل است و هر یون در محلول به وسیله یون های ناهمنام احاطه شده است . تعداد و ترکیب یون های واقع در اطراف یک یون مشخص ، به دلیل جنبش های گرمایی ثابت نیست و پیوسته در حال تغییر است.

علاوه بر آن هر یون خود به دلیل همین جنبشهای گرمایی ، در مکان ثابتی در محلول مستقر نیست و همراه یون های اطراف خود که به آنها اتمسفر یا فضای یونی یون مورد نظر می گویند در محلول در حال جا به جا شدن است.

هر یون مرکزی به حساب می آید و در مرکز فضایی از یون های مخالف قرار دارد به عنوان جزئی از اتمسفر یونی یک یون مرکزی دیگر نیز به حساب می آید . از این رو ، یون ها از این نظر از موقعیت یکسانی برخوردار هستند . مطابق این مدل هر یون تحت تاثیر دائمی اتمسفر یونی اطراف خود قرار دارد و نسبت به آن برهمکنش نشان می دهد . این برهمکنش باعث می شود که محلول رفتار ایده آل نداشته باشد . انرژی حاصل از برهمکنش یون های مرکزی با اتمسفر یونی اطراف خود موجب پیدایش

انرژی گیبس اضافی ، G^E ، در محلول الکترولیت می شود. حال اگر راهی برای محاسبه G^E پیدا شود . از روی آن به آسانی می

توان ضریب فعالیت یون ها را حساب کرد