

۱-۱- مقدمه

مطالعه و انجام بسیاری از فرایندهای شیمیایی در آب یا حلالهای آلی صورت می گیرد. از معایب عمده استفاده از این حلالها، مصرف زیاد، فراریت، آتشگیر بودن و سمی بودن آنها می باشد و به همین دلیل برای محیط زیست زیان آور می باشند. علیرغم وسعت گستره کاربردی آنها در فرایندهای مختلف، جایگزینی آنها با ترکیبات مناسب تر و ایمن به لحاظ زیست محیطی همواره مورد توجه متخصصین بوده است. بطوریکه امروزه شاخه جدیدی از علم شیمی تحت عنوان شیمی پاک^۱ یا شیمی سبز بوجود آمده است که هدف آن طراحی فرایندهای جدید بدون استفاده از حلالهای مرسوم و یا شناسایی حلالهای جدیدی است که بر روی محیط زیست آثار تخریبی نداشته باشند. از دید علم شیمی پاک، حلال ایده آل بایستی فراریت پایین، پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، قابلیت استفاده آسان و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را داشته باشد. در سالهای اخیر موادی که بعنوان جایگزین برای حلالهای مرسوم و فرار پیشنهاد شده اند، شامل حلالهای پرفلورینه^۲، سیالات فوق بحرانی^۳، مایعات یونی و همچنین استفاده از آب می باشد. توسعه استفاده از این حلالها به موازات هم صورت می گیرند، زیرا این حلالها خواص مکمل هم را دارند. بعنوان مثال آب به عنوان فراوانترین و ارزانترین حلال با کمترین میزان سمیت، به آسانی در دسترس بوده و قابل بازیابی می باشد. اما به علت حلالیت پایین بسیاری از ترکیبات آلی در آن، فشار بخار بالای آن و عدم انجام بیشتر واکنشهای مهم و تخریب برخی از محصولات سبب شده است که استفاده از آن به عنوان حلال در فرایندها محدود گردد. استفاده از حلالهای پرفلورینه بعلاوه هزینه بالا، سمیت زیاد، داشتن حلالیت پایین نسبت به مواد اولیه، پایداری حرارتی پایین و آلودگی با محصول محدود می باشد. کاربرد

¹ Clean chemistry

² Perfluorinated

³ Super critical fluid

سیالات فوق بحرانی نیز به علت دامنه کم حلالیت مواد، طراحی پیچیده تر و مصرف بالای انرژی محدود شده است [۱].

علیرغم کاربرد روز افزون مایعات یونی به عنوان حلالهای پاک و جایگزین حلالهای آلی در فرایندهای سنتزی، الکتروشیمیایی، کاتالیزوری و جداسازی به علت عدم فراریت، خواص ترمودینامیکی مایعات یونی مانند خواص تعادلی بخار-مایع، خواص حجمی و خواص انتقالی که مربوط به جاری شدن سیالات می باشند مانند ویسکوزیته در حلالهای آلی و آب تا حدودی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. ولی به منظور کاربرد آنها برای جایگزینی با حلالهای آلی فرار و مضر در فرایندهای مختلف، توسعه کاربردهای ویژه آنها، طراحی و کنترل برخی فرایندها که شامل سیستمهای (آب + مایع یونی) هستند و درک برهمکنشهای مولکولی مایعات یونی و آب نیاز به مطالعات گسترده و سیستماتیک خواص ترمودینامیکی مایعات یونی وجود دارد.

۱-۲- معرفی مایعات یونی

مایعات یونی نمکهایی هستند که مانند نمکهایی با نقطه ذوب بالا در حالت مایع بطور کامل از یونها تشکیل شده اند، ولی هر دو جزء کاتیون و آنیون و یا حداقل یکی از این دو جزء (ترجیحاً کاتیون) از مواد آلی تشکیل شده اند و بنابراین تعریف، مشخصات و کاربردهایی متفاوت از نمکهایی با نقطه ذوب بالا دارند. یعنی هر چند مایعات یونی نیز مانند نمکهایی مذاب کلاسیک در حالت مایع تماماً از یون تشکیل شده اند و تا حدودی در بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی با مایعات یونی شباهت دارند ولی بطور کلی می توان گفت که [۲]: مایعات یونی در نقطه مقابل نمکهایی با نقطه ذوب بالا (نمکهایی معدنی) قرار دارند [۳]. چرا که نمکهایی معدنی معمولاً نقطه ذوب بالایی دارند مثلاً نقطه ذوب برای NaCl و LiCl بترتیب 801°C و 614°C است که سبب محدودیت های بسیاری در کاربرد این مواد بعنوان حلال و دیگر مصارف می شود که البته علاوه بر نقطه ذوب بالا

معایب دیگری از قبیل ویسکوزیته بالا و قابلیت خوردگی زیاد و ... نیز دارند، ولی مایعات یونی با توجه به ساختار ویژه خود نقطه ذوب بسیار پایین تری دارند [۵و۴]. بنا به قرار داد به نمکهایی که نقطه ذوب آنها کمتر از 100°C باشد مایعات یونی اطلاق می شود [۲]. البته گاهاً این محدوده دمایی را تا 150°C نیز گسترش می دهند و به نمکهایی که نقطه ذوب آنها کمتر از 150°C باشد مایعات یونی اطلاق می کنند [۵-۷]. البته به آن دسته از مایعات یونی که در دمای اطاق و یا کمتر مایع هستند، عنوان مایع یونی در دمای اطاق^۱ داده می شود که گاهاً نقطه ذوب این مواد تا 96°C نیز گسترش می یابد [۸]. با توجه به خصوصیات، کاربردها و گرایش به تجارت مایعات یونی، فرصتهای زیادی برای محققان جدید وجود دارد چرا که در پی اکتشافات مایعات یونی جدید مخصوصاً بعد از اکتشافات سال ۱۹۹۲ موج بزرگی در علم و تحقیق آغاز شد که اکنون نیز با ادامه اکتشافات مایعات یونی جدید و بررسی موارد کاربرد آنها ادامه داشته و خواهد داشت. افزایش تعداد مقالات منتشره در این زمینه بیانگر افزایش کاربرد و اهمیت این مواد است.

۱-۲-۱- ساختار و ترکیب مایعات یونی

همانطور که اشاره شد مایعات یونی از دو جزء کاتیون و آنیون تشکیل شده اند که تمام مزایا و خصوصیات منحصر بفردشان مربوط به ساختار و ترکیب این دو جزء می باشد. می توان با انتخاب نوع آنیون و کاتیون، حلالهای متنوع و مخصوص برای یک فرایند خاص و با ویژگی معین طراحی کرد. پیش بینی می شود بیش از 10^{18} ترکیب کاتیون و آنیون وجود دارد که می توانند مایع یونی ایجاد کنند. مثلاً با انتخاب طول زنجیر گروه آلکیل متصل به کاتیون می توان مایعات یونی با نقاط ذوب متفاوت را تهیه کرد [۹و۱۰]. بنابراین واژه حلالهای طراح^۲ در برخی از منابع برای این مایعات ذکر شده است. بطور کلی در هر مایع یونی، یک یا هر دو یون سازنده آن حجیم می باشد و کاتیون

¹ Room temperature ionic liquid

² Solvent designer

آن از تقارن کمتری برخوردار است. این عوامل سبب کاهش انرژی شبکه بلوری این ترکیبات می گردد و در نتیجه نقطه ذوب آنها کاهش می یابد. از جمله خواص ویژه این ترکیبات عدم فراریت (فشاربخار ناچیز)، آتشگیر نبودن، قابلیت انحلال در بسیاری از ترکیبات آلی و معدنی، انجام واکنشهای غیر معمول در یک فاز، کئوردیناسیون ضعیف یونهای سازنده آن نسبت به حلالهای کئوردینه کننده در انجام واکنش مواد درگیر در واکنشها، تشکیل سیستم های دو فازی بعلت عدم حلالیت این مایعات با تعدادی از حلال ها، هدایت بالا و پنجره الکتروشیمیایی زیاد^۱، اثرات خوردنگی کم، پایداری حرارتی مناسب، سمیت پایین، ویسکوزیته پایین برای اختلاط با ترکیبات دیگر می باشد [۱۵-۱۱]. مهمترین ویژگی مایعات یونی، مایع بودن در دامنه وسیع دمایی و غیر فرار بودن آنها می باشد. هیچکدام از حلالهای مولکولی به اندازه مایعات یونی فشار بخار پایین ندارند. با توجه به اینکه در ساختار این مایعات، آنیونهای حجیم و بزرگ با درجه آزادی بالا در کنار کاتیونهای حجیم با عدم تقارن زیاد کنار هم قرار می گیرند، لذا سبب کاهش نقطه ذوب در آنها می گردد و از تبلور آنها جلوگیری می کند و ویسکوزیته پایین این مواد را سبب می گردد.

۱-۱-۲-۱- کاتیون

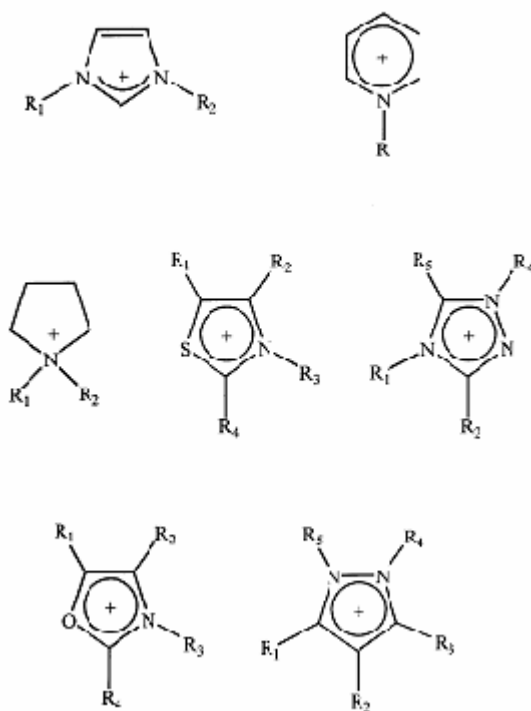
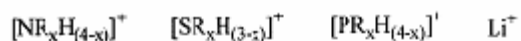
بی شک اصلی ترین دلیل پایین بودن نقطه ذوب مایعات یونی نسبت به نمکهای با نقطه ذوب بالا تفاوت در کاتیون آنها می باشد. عملاً در مایعات یونی از کاتیونهای بزرگ و نا متقارن که پخش بار بیشتری دارند، بیشتر استفاده می شود که در این راستا چهار کاتیون پیریدینیوم، ایمیدازولیوم، آمونیوم و فسفونیوم بیشتر مورد توجه قرار دارند بطوریکه معمولاً در ساختار و ترکیب مایعات یونی بیشتر از این چهار کاتیون استفاده می شود. کاتیون ایمیدازولیوم با توجه به استخلافهای روی آن

¹ Electrochemical window

میتواند کاتیونهای بیشماری را در برگیرد [۱۶ و ۱۷]. استخلافهای روی کاتیون ایمیدازولیوم بنا به محل اتصال آنها به دو نوع تقسیم بندی می شوند:

الف) استخلافهای روی نیتروژنها: که این استخلافها بطور مستقیم روی خواص مایعات یونی اثر دارند.

ب) استخلافهای روی کربنها: که از بین این سه کربن نیز تنها کربن شماره ۲ است که با استخلافدار شدن بر روی خواص مایعات یونی تأثیر می گذارد و استخلافدار شدن دیگر کربنها تأثیر بسیار جزئی بر روی خواص مایعات یونی دارند، لذا به جز کربن شماره ۲ دیگر کربنها استخلافدار نمی شوند [۸].



شکل (۱-۱): ساختار برخی از کاتیونهای مایعات یونی

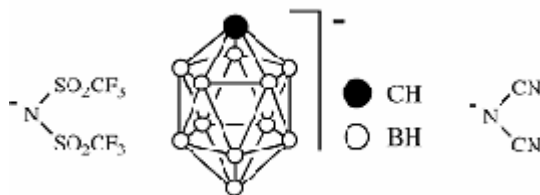
شاید در نگاه اول و در قیاس با نمکهای با نقطه ذوب بالا، آنیون تأثیر چندانی بر خواص مایعات یونی نداشته باشد ولی واقعیت چیزی غیر از این بوده و تأثیر و نقش آنیون در خواص و کاربرد مایعات یونی غیر قابل انکار است [۱۷].

آنیونها را در مایعات یونی به دو گروه عمده تقسیم بندی می کنند:

الف) آنیونهای چند هسته ای:

در این آنیونها چندین یون مختلف در تعادل هستند که بعضی از آنها چند هسته ای هستند. این آنیونها مربوط به نسل اول مایعات یونی هستند و از واکنش بین یک اسید لوئیس با یک مایع یونی حاوی یک آنیون ساده حاصل می شوند.

ب) آنیونهای تک هسته ای: این آنیونها معمولاً با واکنش تعویض آنیون حاصل می شوند که خود به سه گروه عمده تقسیم بندی می شوند: آنیونهای فلئوئوردار، آنیونهای بدون فلئوئور و آنیونهای غیر متعارف.



شکل (۱-۲): ساختار برخی از آنیونهای مایعات یونی

۱-۲-۱-۳- اهمیت ایمیدازولیوم

معمولاً اکثر مایعات یونی شامل آنیون معدنی و کاتیون آلی هستند که کاتیون آلی شامل اتم نیتروژن می باشد [۳]. در حالت کلی پایداری کاتیونهای آروماتیک بیشتر است چون نسبت به آمینها و فسفین های چهار تایی پایدارتر هستند و دلیل آنرا چنین توضیح داده اند:

ترتیب پایداری: کاتیون نوع ۴ < کاتیون نوع ۳ < کاتیون نوع ۲ < کاتیون نوع ۱

به بیان روشن تر در شرایطی که اکثر آمینهای چهار تایی تا 150°C پایدار هستند نمکهای چهار تایی ایمیدازولیوم تا $300-400^{\circ}\text{C}$ و حتی بیشتر پایدار هستند [۲]. لذا بیشتر مایعات یونی مایع در دمای اتاق که برای استخراج و سنتز و ... پیشنهاد می شوند بر پایه ایمیدازولیوم و پیریدینیوم بوده و پیوند هیدروژنی نیز تنها در این دو مورد مطرح است و در این دو کاتیون امکان عدم استقرار بار در کاتیون بیشتر است [۳]. ایمیدازولیوم نقطه ذوب پایین تری نسبت به پیریدینیوم دارد و ایمیدازولیوم پنجره الکتروشیمیایی وسیع دارد. همچنین هدایت ویژه ایمیدازولیوم در مقایسه با دیگر مایعات یونی بیشتر است و در واکنشهایی که مایعات یونی بعنوان حلال استفاده می شوند اکثراً مؤثرتر و حتی مفیدتر است.

۳-۱- پیشینه مطالعات ترمودینامیکی مخلوطهایی شامل مایعات یونی

۱-۳-۱- خواص حجمی

اندازه گیری دقیق خواص حجمی مایعات در حالت خالص یا مخلوط برای محاسبه خواص ترمودینامیکی، طراحی فرایندهای شامل این نوع حلالها و درک برهم کنش های موجود در این نوع سیستمها از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۲۴-۱۷]. تعیین این خواص در محلولهای الکترولیتی و غیرالکترولیتی برای درک میزان برهم کنشهای بین ذره ای از اهمیت بسیاری برخوردار است. با توجه به اینکه برخی از مایعات یونی در دمای معمولی به شکل مایع می باشند، می توان به عنوان یک الکترولیت تجمع یافته مذاب تلقی نمود و از این رو بررسی خواص حجمی آنها در حالت خالص یا مخلوط بسیاری از ویژگیهای آنها را روشن می سازد.

در مطالعه ای که توسط لیو و همکاران [۲۵] انجام شده است، دانسیته، ویسکوزیته، ضریب

شکست، کشش سطحی و هدایت ویژه محلولهای آبی $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ در کل ناحیه غلظتی در دمای

25°C اندازه گیری شده اند و تأثیر غلظت بر روی هر یک از کمیت های اندازه گیری شده بررسی شده است.

در مطالعه دیگری [۲۶] خواص صوتی و حجمی محلولهای آبی مایعات یونی [Im][Cl] و [Mim][Cl] و [Bmim][Cl] در دمای 25°C اندازه گیری شده است و با استفاده از این داده ها تراکم پذیری، حجم مولی جزئی، حجم مولی ظاهری و... محاسبه شده است.

در مطالعه ای [۲۷] دانسیته و حجم مولی مازاد سیستم های سه تایی آب، متانول و مایع یونی [EMIM][CH₃(OCH₂CH₂)₂OSO₃] در دماهای 30°C و 25°C اندازه گیری شده و داده های تجربی با مدل ردلیش - کیستر برازش شده اند.

گردس و همکاران [۲۸] در مطالعه ای ترمودینامیک و خواص حجمی محلولهای آبی [Bmim][Cl] و [Emim][Br] را بررسی کرده و نتایجی را در مورد برهم کنش های یون - حلال بدست آورده اند.

گومز و همکاران [۲۹] ویسکوزیته مایعات یونی سری ۱-آکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید و سیستم های دوتایی آبی آنها را در کل ناحیه غلظتی، در محدوده دمایی $25-70^{\circ}\text{C}$ و فشار ۰/۱ مگا پاسکال اندازه گیری کرده و حجم مولی ظاهری را محاسبه کرده اند.

زعفرانی معطر و همکاران [۳۰] دانسیته، سرعت صوت، ضریب شکست و ویسکوزیته [BMIM][PF₆] را در حضور حلالهای آلی از جمله: تتراهیدرو فوران، متانول و استونیتریل اندازه گیری کرده و حجم مولی مازاد و تغییر ویسکوزیته را محاسبه کرده اند.

در یک مطالعه مختارانی و همکاران [۳۱] برخی خواص ترمودینامیکی [OMIM][BF₄] و [BMIM][ClO₄] خالص و سیستم دوتایی آنها را با اتانول بررسی کرده و حجم مولی مازاد بدست آمده را با مدل ردلیش - کیستر برازش کرده اند.

۱-۳-۲- خواص تعادلی بخار- مایع

ضرایب فعالیت در رقت بی نهایت یکی از خواص بسیار مهم برای بررسی برهم کنش های بین مولکولی در فرایندهای جداسازی، استخراج و خالص سازی می باشد. وانگ و همکاران [۳۲] ضرایب فعالیت در رقت بی نهایت مایعات یونی [EMIM][BTI], [BMIM][BTI], [MMIM][BTI] را با استفاده از مدل UNIFAC برازش کرده اند.

شکاری و همکاران [۳۳] ضرایب اسمزی، فعالیت، فشار بخار و انرژی گیس مازاد محلولهای آبی [PMIm]Br, [PnMIm]Br, [HMIm]Br را با استفاده از دستگاه فشار بخار اسمومتری اندازه گیری کرده و داده های تجربی را با مدل های MNRTL و پیتزر برازش کرده اند. همچنین تأثیر طول زنجیر آلکیل بر روی این خواص بررسی شده است.

در مطالعه دیگری که توسط شکاری و همکاران [۳۴] انجام شده، ضریب اسمزی، هدایت الکتریکی و ضریب شکست محلول آبی [PnMIm]Cl را با تکنیک فشار بخار اسمومتری در محدوده دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۲۵-۵۵ اندازه گیری کرده اند. از روی داده های بدست آمده ضریب فعالیت میانگین یونی، انرژی مازاد گیس و... را محاسبه کرده و با مدل های مختلفی برازش کرده اند.

گونزالس و همکاران [۳۵] ضریب اسمزی چهار مایع یونی را در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۶۰ و ۴۰ با روش اسمومتری اندازه گیری کرده اند. ضریب فعالیت متوسط یونی را محاسبه کرده و داده ها را با مدل پیتزر آرچر و MNRTL برازش نموده اند.

در مطالعه دیگری [۳۶] که توسط همان گروه فوق انجام گرفته، ضریب اسمزی محلولهای دوتایی BMimMSO_4 و MMimMSO_4 و الکلهای را در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰ اندازه گیری کرده و با مدل های موجود برازش کرده اند. با استفاده از پارامترهای بدست آمده ضریب فعالیت متوسط و انرژی مازاد گیس را محاسبه کرده اند.

همچنین شکاری و همکاران [۳۷] ضرایب اسمزی محلولهای آبی [BMIm]Cl و [BMIm]I با استفاده از دستگاه فشار بخار اسمومتری در دمای $25-55^{\circ}\text{C}$ اندازه گیری کرده و داده های تجربی را با مدل های MNRTL و پیتزر برازش کرده اند.

۱-۳-۳- خواص انتقالی

با توجه به اهمیت داده های ویسکوزیته در فرایند های جداسازی و استخراج، ویسکوزیته مایعات یونی در آب و سایر حلال های آلی و الکلهای اندازه گیری شده است. ولی در بیشتر مقالات فقط داده های خام گزارش شده است. برای درک برهم کنش های بین مولکولی نیاز به برازش داده های تجربی با مدل های مناسب می باشد. در برخی مقالات وابستگی دمایی و فشار ویسکوزیته بررسی شده است و در برخی دیگر وابستگی غلظتی آن نیز مورد بررسی قرار گرفته است. ولی داده های تجربی ضریب B ویسکوزیته برای مایعات یونی در منابع موجود نمی باشد.

کنت^۱ و همکارانش [۳۸] وابستگی دمایی و فشار ویسکوزیته ۱- متیل-۳- اکتیل ایمیدازولیوم هگزالوروفسفات و ۱- متیل-۳- اکتیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات را در دمای 80°C و 0°C در فشار تا 176 مگا پاسکال مورد بررسی قرار داده اند.

در مطالعه ای [۳۹] ویسکوزیته ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزالوروفسفات + CO_2 در محدوده دمایی $80-15^{\circ}\text{C}$ و فشار تا 20 مگاپاسکال اندازه گیری شده و با مدل مک آلیستر^۲ برازش شده اند.

در مطالعه ای دیگر [۴۰] دانسیته و ویسکوزیته ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم تترافلوروبورات را در حلالهایی مثل متیل فرمات، متیل استات، اتیل فرمات و استن در دمای 25°C

¹ Kenneth

² McAllister

اندازه گیری کرده و حجم مولی مازاد و تغییر ویسکوزیته را محاسبه کرده و با مدل ردلیش- کیستر برازش کرده اند.

در مطالعه دیگری [۴۱] تأثیر رطوبت نسبی هوا را بر روی ویسکوزیته، دانسیته، حجم مولی ظاهری و دیگر خواص ترمودینامیکی مایع یونی ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم اتیل سولفات بررسی شده است. براساس خواص فیزیکی اندازه گیری شده حجم مولی ظاهری و ... محاسبه و با مدل‌های موجود برازش شده است.

در دیگر مطالعه ای [۴۲] خواص انتقالی و حجمی مایعات یونی $[bmim][MeSO_4]$ و $[emim][EtSO_4]$ بعنوان تابعی از دما مورد بررسی قرار گرفته است. داده ها با مدل VFT برازش شده و نتایج نشان می دهد که تمامی خواص مورد بررسی با افزایش دما کاهش می یابند.

۱-۴- ترمودینامیک محلول‌های الکترولیتی

الکترولیت ماده ای است که در محلول به صورت یونی تفکیک می شود و باعث هدایت الکتریکی محلول می شود. به علت وجود نیروهای قوی دور برد که بین یونها در محلول وجود دارد، محلول‌های الکترولیت شدیداً غیر ایده آل هستند و بنابراین در بررسی الکترولیتها استفاده از ضرایب فعالیت حتی در محلول‌های خیلی رقیق ضروری است. بررسی ترمودینامیکی محلول‌های حاوی الکترولیت در حلال‌های آبی از چند جنبه دارای اهمیت می باشد:

الف) بررسی برهم کنش های بین ذره ای (برهم کنش های یون - یون و یون - حلال) در محیط های آبی.

ب) بررسی کارایی مدل های ترمودینامیکی محلول‌های حاوی الکترولیت در محدوده غلظتی

وسیع.

ج) ارائه مجموعه ای از داده ها برای کاربردهای صنعتی و مهندسی.

محلولی که شامل یک حلال (جزء ۱) و یک نمک (جزء ۲) بوده و در آن نمک بطور کامل طبق

رابطه $C_{vc}A_{va} \rightarrow v_c C^{zc+} + v_a A^{za-}$ به یونهای تشکیل دهنده اش تفکیک می شود در نظر می گیریم.

در محلول تساوی زیر برقرار است: $Z_c v_c = Z_a v_a$ که در این رابطه Z_k, v_k بترتیب ضریب

استوکیومتری و بار یون k را نشان می دهد. برای هر جزء I (کاتیون، آنیون و حلال) کسر مولی x_I

توسط رابطه زیر به تعداد مول n مربوط می شود:

$$x_I = \frac{n_I}{n_I + \sum_{k=ion} n_k} \quad (1-1)$$

در محلولهای الکترولیت رابطه پتانسیل شیمیایی حلال (جزء ۱)، کاتیون (c) و آنیون (a) بصورت

زیر می باشد:

$$\mu_1(P, T, x_1) = \mu_1^0(P, T) + RT \ln(a_1) = \mu_1^0(P, T) + RT \ln(x_1 \gamma_1) \quad (2-1)$$

$$\mu_c(P, T, x_c) = \mu_c^0(P, T) + RT \ln(a_c) = \mu_c^0(P, T) + RT \ln(x_c \gamma_c) \quad (3-1)$$

$$\mu_a(P, T, x_a) = \mu_a^0(P, T) + RT \ln(a_a) = \mu_a^0(P, T) + RT \ln(x_a \gamma_a) \quad (4-1)$$

پتانسیل شیمیایی یونها را نمی توان جداگانه تعیین کرد. پتانسیل شیمیایی کلی نمک در محلول چنین

تعریف می شود:

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \quad (5-1)$$

که G انرژی گیبس محلول است. تعداد مولهای نمک را می توان بهسولت تغییر داد بطوریکه

تعداد مول حلال ثابت نگه داشته شود، لذا می توان μ_2 را بطور تجربی اندازه گیری کرد. پتانسیل

شیمیایی نمک توسط رابطه زیر به پتانسیل شیمیایی یونها مربوط می شود:

$$\mu_2 = v_c \mu_c + v_a \mu_a \quad (6-1)$$

با جایگزینی روابط (۳-۱) و (۴-۱) در رابطه اخیر داریم:

$$\mu_2 = v_c \mu_c + v_a \mu_a + RT \ln [(\gamma_c)^{v_c} (\gamma_a)^{v_a} (x_c)^{v_c} (x_a)^{v_a}] \quad (7-1)$$

با تعریفهای $\mu_2^0 = v_c \mu_c^0 + v_a \mu_a^0$ و $v = v_c + v_a$ ضریب فعالیت یونی متوسط $\gamma_{\pm} = [(\gamma_c)^{v_c} (\gamma_a)^{v_a}]^{\frac{1}{v}}$

و ضریب استوکیومتری متوسط $v_{\pm} = [(v_c)^{v_c} (v_a)^{v_a}]^{\frac{1}{v}}$ رابطه فوق بصورت زیر در می آید:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln [(\gamma_{\pm})^{v_{\pm}} (x_2)]^v \quad (8-1)$$

که در این رابطه x_2 کسر مولی نمک می باشد و از رابطه زیر حساب می شود:

$$x_2 = \frac{vn_2}{n_1 + vn_2} \quad (9-1)$$

فعالیت کلی حلال a_2 طوری تعریف می شود که $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ برقرار باشد. بنابراین

برای یک الکترولیت داریم:

$$a_2 = [(\gamma_{\pm})^{v_{\pm}} (x_2)]^v \quad (10-1)$$

که با در نظر گرفتن $x_{\pm} = [(x_c)^{v_c} (x_a)^{v_a}]^{\frac{1}{v}}$ ، $\mu_2 = v\mu_{\pm}$ و $\mu_2^0 = v\mu_{\pm}^0$ رابطه (7-1) بصورت زیر در می آید.

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln [(\gamma_{\pm})(x_{\pm})] \quad (11-1)$$

براساس این رابطه فعالیت متوسط $a_{\pm} = (\gamma_{\pm})(x_{\pm})$ بدست می آید.

معمولاً حالت استاندارد حلال طبق قانون رانول انتخاب می شود و عبارتست از حلال کاملاً

خالص در حالی که حالت استاندارد حل شونده طبق قانون هنری انتخاب می شود و عبارتست از

یک محلول رقیق ایده آل فرضی که در آن رابطه $\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^0 + RT \ln x_{\pm}$ برقرار باشد که در آن $x_{\pm} = 1$

می باشد. نکته ای که در اینجا باید توجه شود اینست که حالت استاندارد حل شونده، محلول بی

نهایت رقیق نیست. در واقع برای محلولهای واقعی داریم:

$$x_1 \rightarrow 1 \quad \Rightarrow \quad \gamma_1 = 1$$

$$x_{\pm} \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma_{\pm} \rightarrow 1$$

همانطوریکه قبلاً نیز اشاره شد، محلولهای الکترولیت را بصورت سیستمی متشکل از ذرات بارداری که برهم کنش‌هایی از نوع برهم کنش معمولی در مخلوط‌های غیر الکترولیت (کوتاه برد^۱) و برهم کنش‌های کولنی (دور برد) دارند، در نظر می‌گیریم. برهم کنش‌های کوتاه برد مابین یون‌های کاملاً تفکیک شده و دیگر اجزای مخلوط وجود دارد و برهم کنش‌های دور برد مابین یون‌ها وجود دارد. همچنین برهم کنش‌های ویژه ای بین یونها و مولکول‌های حلال وجود دارد که باعث تغییر ساختار حلال در نقاط نزدیک به یونها می‌گردد. بدلیل برهم کنش‌های الکترواستاتیک دور بردی که بین یونها وجود دارد، محلولهای الکترولیت حتی در غلظتهای بسیار پایین هم از حالت ایده آل انحرافات قابل توجهی دارند.

ضریب فعالیت گونه‌ها در یک سیستم چند جزئی توسط رابطه گیبس - دوهم به همدیگر مربوط می‌شوند. در محلولهای الکترولیت بعلت وجود یونها و تعریف ضریب فعالیت متوسط یونی بعنوان ضریب فعالیت گونه حل شده، پیچیدگی‌هایی پیش می‌آید. بهمین دلیل در اینجا رابطه گیبس - دوهم را برای محلولهای الکترولیت ارائه می‌دهیم. اگر شکل عمومی رابطه گیبس - دوهم را برای یک محلول الکترولیت متشکل از یک حلال و یک نمک حل شده که کاملاً تفکیک می‌شود بسط می‌دهیم و رابطه زیر بدست می‌آید [۴۳].

$$x_1 d \ln(\gamma_1) + x_e d \ln(\gamma_{\pm}) = 0 \quad (12-1)$$

که در آن x_e عبارتست از کسر مولی کلی نمک ($x_e = x_c + x_a$) از نوآرایی رابطه فوق به رابطه ای می‌رسیم که ما را قادر می‌سازد تا ضریب فعالیت یک گونه را با استفاده از داده‌های مربوط به ضریب فعالیت گونه دیگر پیش‌بینی کنیم.

¹ Short range

$$\ln(\gamma_{\pm}) = -\int_0^m \frac{x_1}{x_e} d \ln(\gamma_1) \quad (13-1)$$

$$\ln(\gamma_1) = -\int_0^m \frac{x_e}{x_1} d \ln(\gamma_{\pm}) \quad (14-1)$$

این دو رابطه بترتیب نشاندهنده محاسبه ضریب فعالیت متوسط یونی با استفاده از ضریب فعالیت حلال و برعکس می باشد. اهمیت ضریب فعالیت حلال و ضریب فعالیت متوسط یونی در ترمودینامیک کاربردی محلولهای الکترولیت در ارتباط با انرژی مازاد محلول می باشد. ضریب فعالیت گونه i در محلول، عبارتست از انرژی گیبس مازاد مولی جزئی آن. به این ترتیب می توان با اندازه گیری ضریب فعالیت گونه ها، انرژی گیبس مازاد محلول را محاسبه نمود:

$$\left[\frac{\partial(G^{ex}/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} = \ln \gamma_i \quad (15-1)$$

$$G^{ex} = RT \sum_i n_i \ln(\gamma_i) \quad (16-1)$$

در این رابطه، G^{ex} و n_i به ترتیب انرژی گیبس مازاد کل محلول و تعداد مول های گونه i است. اهمیت انرژی گیبس مازاد نیز در ارتباط آن با کمیت های دیگر نهفته است. چنانچه با معلوم بودن انرژی مازاد گیبس می توان کمیت های مازاد دیگر را پیش بینی نمود. به عنوان مثال حجم مازاد بصورت مشتق انرژی گیبس مازاد نسبت به فشار در دما و ترکیب ثابت تعریف می شود:

$$V^{ex} = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial P} \right)_{T,n} \quad (17-1)$$

بنابراین هرگاه بتوانیم انرژی گیبس مازاد محلول را بصورت تابعی از فشار تعیین کنیم، می توانیم حجم مازاد را محاسبه و سپس با استفاده از رابطه زیر دانسیته محلول را پیش بینی نماییم.

$$d = \frac{1 + mM_2}{V_1^0 + mV_{\phi}^0 + V^{ex}} \quad (18-1)$$

که در رابطه فوق M_2 ، V_1^0 و V_ϕ^0 بترتیب عبارتند از: جرم مولی نمک ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)، حجم یک کیلوگرم حلال خالص (m^3) و حجم مولی جزئی نمک یا حجم مولی ظاهری در رقت بی نهایت (m^3) [۴۳].

۱-۴-۱- ضریب اسمزی و اهمیت آن در محلول های الکترولیت

ضریب اسمزی ϕ ، بصورت زیر تعریف می شود:

$$\phi = -\frac{\ln(a_1)}{vmM_1} \quad (19-1)$$

این کمیت از طریق اندازه گیریهای فشار بخار تعیین شده و از جمله مفیدترین داده های ورودی مورد نیاز مهندسين طراح می باشد. دلیل این اهمیت را می توان ارتباط آن با فعالیت حلال دانست که منجر به ارتباط آن با فشار بخار محلول می شود. این ارتباط را می توان به شکل زیر بیان نمود:

$$\phi = -\frac{1}{vmM_1} \left[\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) + (p - p^*)\left(\frac{B - V^*}{RT}\right) \right] \quad (20-1)$$

در این رابطه p ، p^* ، V^* و B بترتیب فشار بخار محلول (Pa)، فشار بخار حلال خالص (Pa)، حجم مولی حلال خالص (m^3) و ضریب دوم ویریا حلال (m^3) می باشند [۴۳-۴۶]. دلیل اهمیت ضریب اسمزی را نسبت به فعالیت حلال می توان حساسیت شدید آن به مولالیتة محلول دانست. عبارت دیگر به ازای یک تغییر یکسان در مولالیتة، تغییر در ضریب اسمزی بسیار بزرگتر از تغییر متناظر در فعالیت حلال در محلولهای رقیق الکترولیت است. ضریب فعالیت حلال ممکن است بسیار نزدیک به یک باشد، در حالی که ضریب اسمزی انحراف قابل ملاحظه ای از یک دارد و محلول از رفتار رقیق ایده آل انحراف قابل توجهی دارد.

¹ Osmotic Coefficient

جروم^۱ معادله گیبس - دوهم را به شکلی نوشت که ضریب اسمزی و ضریب فعالیت متوسط

یونی را به هم ارتباط دهد:

$$d(m\phi) = md(\ln(\gamma_{\pm})) \quad (21-1)$$

انتگرال گیری از این معادله منجر به رابطه زیر می شود:

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m md \ln(\gamma_{\pm}) \quad (22-1)$$

در نهایت ارتباط انرژی گیبس مازاد محلول با ضریب اسمزی و ضریب فعالیت متوسط یونی بدست

می آید که محاسبه انرژی مازاد محلول را از طریق اندازه گیریهای فشار بخار مقدور می سازد [۴۷].

$$\frac{G^{ex}}{n_e} = vRT[Ln(\gamma_{\pm}) - (\phi - 1)] \quad (23-1)$$

که در آن G^{ex} انرژی گیبس مازاد کل محلول و n_e تعداد مولهای الکتروولیت حل شده است.

۱-۴-۲- مدل برهم کنش یونی پیتزر

در سال ۱۹۷۳ پیتزر [۴۷] مدل بسط ویریا را که براساس برهم کنشهای الکترواستاتیک و

اثرات برخوردی کره های سخت بنا شده و در واقع توسعه نظریه دبی-هوکل می باشد، ارائه نمود.

در مدل فوق با استفاده از مکانیک آماری پیشرفته (پتانسیل های بین یونی نیروی متوسط) و توابع

همبستگی زوج (توابع توزیع شعاعی)، ضریب اسمزی محلول به صورت بسط ویریا از مولالیت بیان

شده است.

برای یک الکتروولیت MX با بار یونی Z_X, Z_M و تعداد یون های مثبت و منفی به ترتیب v_X, v_M

می باشند و $|Z_M|v_M = |Z_X|v_X$ و $v = v_M + v_X$ می باشد. بنابراین برای انرژی گیبس کل داریم:

$$G^{ex} = n_i v_M RT(1 - \phi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (24-1)$$

¹ Bjerrum

γ_{\pm} ضریب فعالیت متوسط یونی، ϕ ضریب اسمزی، T دمای مطلق، R ثابت عمومی گازها و n_i تعداد مولهای محلول می باشد و رابطه (۲۴-۱) را می توان به شکل زیر نوشت:

$$G^{ex} = n_1 G_1^{ex} + n_2 G_2^{ex} \quad (25-1)$$

n_1 و n_2 به ترتیب تعداد مول های حلال و حل شونده می باشند و از طرفی داریم:

$$G_1^{ex} = (vn_2 / n_1)RT(1 - \phi) \quad (26-1)$$

$$\frac{G^{ex}}{n_i RT} = -(4I \frac{A_\phi}{b}) \ln(1 + b\sqrt{I}) + m^2 (2v_M v_X) [B_{MX} + m(v_M v_X) C_{MX}^\phi] \quad (27-1)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \left[\frac{2[1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}))]}{\alpha_1^2 I} \right]$$

با مشتق گیری از معادله اخیر نسبت به n_i به معادله ضریب اسمزی زیر می رسیم:

$$\begin{aligned} \phi - 1 = -|Z_M Z_X| A_\phi \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \right) + m \frac{2v_M v_X}{v} (\beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I})) \\ + m^2 \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} C_{MX}^\phi \end{aligned} \quad (28-1)$$

بطور مشابه با مشتق گیری از معادله (۲۸-۱) نسبت به تعداد مول های حل شونده معادله ضریب فعالیت به دست می آید.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} = -|Z_M Z_X| A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] + m \frac{2v_M v_X}{v} \left[2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2}{\alpha_1^2 I} \beta_{MX}^{(1)} \times \right. \\ \left. \left[1 - \left(1 + \alpha_1 \sqrt{I} - \frac{\alpha_1^2}{2} \right) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \right] \right] + \frac{3}{2} m^2 \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} C_{MX}^\phi \end{aligned} \quad (29-1)$$

در این معادلات A_ϕ ثابت دبی-هوکل برای ضریب اسمزی در مقیاس مولالیت، b پارامتر

قابل تنظیم و I قدرت یونی است. مقدار A_ϕ از رابطه زیر بدست می آید:

$$A_\phi = \frac{1}{3} \sqrt{2\pi N_A d_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (30-1)$$

که در آن N_A عدد آووگادرو، d_0 دانسیته حلال خالص بر حسب kg.m^{-3} ، e بار الکتریکی الکترون، ϵ_0 گذردهی الکتریکی خلاء، ϵ ثابت دی الکتریک حلال می باشند و بقیه کمیت ها کمیت های معمول فیزیکی هستند. در محلولهای آبی الکترولیت ها α_1 و b مقادیر ثابتی هستند که برای نمک ها با استوکیومتری مختلف مقادیر مختلفی بخود می گیرند. برای معادلات سه پارامتری $\alpha_1 = 2\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ و پارامتر b برای محلولهای آبی مقدار $1.2\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ و نا آبی مقدار $3.2\text{kg}^{1/2}.\text{mol}^{-1/2}$ را بخود می گیرد [۴۷]. این مدل بطور وسیعی برای محلولهای آبی بکار برده شده و برای محلول نمک های مختلف در چندین حلال نا آبی بکار رفته است [۴۹-۴۴].

عبارت اول در معادلات (۱-۲۸) و (۱-۲۹) از بر هم کنشهای الکترواستاتیکی دور برد بوجود آمده اند. پارامترهای $\beta_{MX}^{(0)}$ و $\beta_{MX}^{(1)}$ برای هر نمک به ضریب دوم و ویریال مربوط می باشد که برای گونه های مختلف بر هم کنشهای کوتاه برد ما بین M و X (زوج یون) و نیروهای غیرمستقیم ناشی از حلال در نظر گرفته شده اند. پارامتر C_{MX}^ϕ به ضریب سوم و ویریال مربوط می باشد که برای بر هم کنشهای سه تایی یون در نظر گرفته شده است و فقط در غلظت های بالا مهم می باشد [۴۷].

برای مخلوط دو الکترولیت (MX-NX) با یک آنیون مشترک ضریب اسمزی مدل پیترز

بصورت زیر بیان می شود:

$$\phi - 1 = z^2 f^\phi + m \left\{ (1-y)B_{MX}^\phi + yB_{NX}^\phi + y(1-y)(\theta_{MN} + I\theta'_{MN}) \right\} + m^2 \left\{ (1-y)C_{MX}^\phi + yC_{NX}^\phi + y(1-y)\psi_{MNX} \right\} \quad (۳۱-۱)$$

در این رابطه ψ کسر قدرت یونی، θ_{MN} پارامتر دوتایی مخلوط شامل یونهای مختلف با بار

یکسان و ψ_{MNX} پارامتر سه تایی مخلوط برای دو یون مختلف با بار یکسان و یون سوم با بار مخالف

می باشند. ضریب دوم و ویریال B^ϕ برای الکترولیت زیر نویس شده بصورت زیر تعریف می شود:

$$B^\phi = \beta^{(0)} + \beta^{(1)} \exp(-2\sqrt{I}) \quad (۳۲-۱)$$

در روابط (۳۱-۱) و (۳۲-۱)، $\beta^{(0)}$ ، $\beta^{(0)}$ و C^ϕ پارامترهای برهم کنش دوتایی می باشند که از برازش داده های ضریب اسمزی محلول آبی هر یک از الکترولیت های موجود در مخلوط بدست می آید. برای ضرایب فعالیت الکترولیت ها در مخلوط مدل پیترز بصورت زیر بیان می شود:

$$\ln \gamma_{MX} = \ln \gamma_{MX}^* + y\Delta\phi^* + ym\{\theta_{MN} + m(1-y/2)\nu_{MNX}\} \quad (۳۳-۱)$$

در رابطه فوق کمیت های با بالا نویس * نشان دهنده اجزاء خالص در مولالیته یکسان با مولالیته کل مخلوط می باشد که بصورت زیر تعریف می شود:

$$\Delta\phi^* = m\{\beta_{NX}^0 - \beta_{MX}^0 + \exp(-2I^{1/2})(\beta_{NX}^1 - \beta_{MX}^1) + m^2(C_{NX} - C_{MX})\} \quad (۳۴-۱)$$

و برای الکترولیت NX رابطه مشابهی بصورت زیر بیان می شود:

$$\ln \gamma_{NX} = \ln \gamma_{NX}^* + (1-y)\Delta\phi^* + (1-y)m\{\theta_{MN} + m(1+y/2)\nu_{MNX}\} \quad (۳۵-۱)$$

۱-۴-۳- مدل برهم کنش یونی پیترز اصلاح شده

به علت کارایی بهتر مدل پیترز اصلاح شده نسبت به مدل پیترز اصلی، در غلظت های بالاتر از ۶ مولال، اغلب از این مدل استفاده می شود [۵۰ و ۵۱]. فرم کلی مدل پیترز اصلاح شده برای سیستم های دوتایی الکترولیت ها بصورت زیر می باشد:

$$\phi - 1 = \frac{-A^\phi I^{1/2} |Z_M Z_X|}{(1 + b_{MX} I^{1/2})} + 2 \left(\frac{\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m B_{MX} + \frac{4(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} |Z_M Z_X|^{1/2} m^2 C_{MX} \quad (۳۶-۱)$$

b_{MX} ، B_{MX} و C_{MX} پارامترهای این معادله می باشند که از برازش داده های ضرایب اسمزی بدست می آیند. برای ضرایب فعالیت نیز مدل پیترز اصلاح شده به صورت رابطه زیر بیان می شود:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + b_{MX} I^{1/2}} + \frac{2}{b_{MX}} \ln(1 + b_{MX} I^{1/2}) \right] |Z_M Z_X| + 4 \left(\frac{\nu_M \nu_X}{\nu} \right) m B_{MX} + \frac{6(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} |Z_M Z_X|^{1/2} m^2 C_{MX} \quad (۳۷-۱)$$