Statistical Associationg Fluid Theory for Electrolyte Solutions

Gil-Villegas (1999,2001) 등은 그들이 제안했던 SAFT 계열의 상태방정식을 확장하여 전해질 용액에까지 적용할 수 있게 수정 하였다. 그들이 제안한 상태방정식은 기존의 SAFT 상태 방정식이 고려한 hard sphere 반발력, 분산력, 사슬의 형성 그리고 회합성 외에 이온들에 기인한 항을 추가하였다. 그리하여 Helmholtz 자유에너지는 다음의 다섯 가지 항으로 이루어진다.

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{M}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} + \frac{A^{ion}}{NkT}$$

여기서 그들이 사용한 단량체-단량체 상호작용력에 기인한 항은($\frac{A^M}{NkT}$) 다음과 같이 섭동이론에 의해 구해진다.

$$\frac{A^M}{NkT} = \frac{A^{HS}}{NkT} + \frac{A_1}{kT} + \frac{A_2}{(kT)^2}$$

$$A_1 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_1^{ij}$$

$$a_1^{ij} = -\rho \alpha_{ij}^{VDW} g_{ij}^{HS} [\sigma_{ij}; \zeta_3^{eff}]$$

$$\alpha_{ij}^{VDW} = 2\pi \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 (\lambda_{ij}^3 - 1)/3$$

여기서 $\varepsilon_{ij}, \lambda_{ij}, \alpha_{ij}^{VDW}, \zeta_3^{eff}$ 는 각각 square-well 인력 및 범위, i-j 인력을 위한 Van der Waals 인력 상수항 그리고 effective packing fraction 이다.

$$A_2 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_2^{ij}$$

$$a_2^{ij} = \frac{1}{2} K^{HS} \varepsilon_{ij} \rho \frac{\partial a_1^{ij}}{\partial \rho}$$

여기서 K^{HS} 는 Percus-Yevick 식에 의해 주어진 것처럼 hard sphere 혼합물들의 등온 압축성이다.

이온-이온 상호 작용력에 기인하는 Helmholtz 자유에너지항으로 다음과 같은 식들을 사용할 수 있다. 즉 DH, augmented DH, MSA-RPM 그리고 MSA-PM 으로부터 얻어진 결과를 사용할 수 있다.

Primitive model(PM)에서는 이온들간 상호 작용력은 Coulombic 과 non-Coulombic 상호작용력의 합으로 이루어진다.

$$u_{ij}(r) = \phi_{ij}(r) + \psi_{ij}(r)$$

$\phi_{ij}(r)$ 는 non-Coulombic 상호작용력으로 Hard Sphere potential 등을 사용할 수 있으며, $\psi_{ij}(r)$ 는 다음과 같다.

$$\psi_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{Dr} + \psi_{ij}^{CS}(r)$$

여기서 오른쪽의 처음 항은 두 이온들간의 직접적인(bare) Coulombic 상호작용력이, q_i 는 i 번째 이온의 전하이며 D 는 용매의 유전상수이다. 두번째 항 ($\psi_{ij}^{CS}(r)$) 은 상호작용하는 이온들 중의 각각을 둘러싸고 있는 같은 종류의 전하를 띈 이온들의 대한 고려항이다. $\Psi(r)$ 를 위한 표현은 거리 r_i 에서 i 번째 이온을 둘러싸고 있는 평균 정전기력을 고려함으로써 얻을 수 있다.

Debye-Huckel 이론은 같은 직경을 가진 이온들의 저밀도 유체가 고려 되었으며 $\psi_{ij}(r)$ 은 다음식으로부터 얻어진다.

$$\nabla_j^2 \Psi(r) = \frac{4\pi}{DkT} \sum_j q_j \rho_j \phi_{ij}(r) + \kappa^2 \Psi(r)$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_j q_j^2 \rho_j$$

κ^{-1} 는 Debye 길이이며 $\phi_{ij}(r)$ 가 hard sphere potential 일 경우에는 $\psi(r)$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Psi(r) = \frac{q_i}{Dr} \left[\frac{\exp[-\kappa(r-\sigma)]}{1+\kappa\sigma} \right]$$

이온간 인력은 Yukawa 상호 작용력일 경우 다음과 같다.

$$\psi_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{Dr}\left[\frac{\exp[-\kappa(r-\sigma)]}{1+\kappa\sigma}\right]$$

$$\psi^{CS}(r) = \frac{q_i q_j}{Dr}\left[\frac{\exp[-\kappa(r-\sigma)]}{1+\kappa\sigma} - 1\right]$$

이들의 결과로부터 얻어지는 Helmholtz 자유에너지는 다음과 같다.

$$\frac{A^{ion}}{NkT} = -\frac{\kappa^3}{12\pi}$$

이온간, 비이온간 상호작용력에 대한 보다 정확한 묘사를 통해 DH 이론이 확장되어진다. 확장된 결과들은 DH 이론에서 무시한 이온들의 크기를 고려하여 Poisson-Boltzman 식을 풀어 보다 정확한 정전기적 기여항에 대한 표현이다. 이러한 결과로 얻어진 반경분포함수와 Helmholtz 자유에너지는 다음과 같다.

$$g_{ij}(r) = 1 - \frac{q_i q_j}{DrkT}\left[\frac{\exp[-\kappa(r-\sigma)}{1+\kappa\sigma}\right]$$

$$\frac{A^{ion}}{NkT} = -\frac{1}{4\pi\sigma^3}\left[\ln(1+\kappa\sigma) - \kappa\sigma + \frac{\kappa^2\sigma^2}{2}\right]$$

또는

$$g_{ij}(r) = 1 - \frac{1}{kT} q_j \Psi(r) + \frac{1}{2(kT)^2}(q_j \Psi(r))^2$$

$$\frac{A^{ion}}{NkT} = -\frac{\kappa^2}{24\pi\sigma^3}\left[\ln(1+\kappa\sigma) + \frac{1}{1+\kappa\sigma}\right]$$

Debye-Huckel 에 대한 다른 접근 방법은 전하를 띈 입자들의 계를 위한 OZ 적분식을 푸는 것이다. 이 적분식은 MSA(Mean spherical approximation) Closure 를 사용하여 해석적 해를 구할 수 있다. 이때 양이온과 음이온의 크기가 같다는 조건(RPM, restricted primitive model)과 같은 크기로 제한하지 않는(PM, primitive model) 경우가 있다. 그리하여 MSA closure 를 사용하는 경우에 다음의 두 가지의 결과를 얻을 수 있다.

RPM-MSA 에서는

$$h_{ij}(r) = -1, \ for \qquad r < \sigma$$

$c_{ij}(r) = -\dfrac{q_i q_j}{DkTr}$ 의 조건을 사용하여

$$g_{ij}(\sigma) = g_{ij}^{HS}(\sigma) - \frac{q_i q_j}{DkT\sigma}(1-\tau^2)$$

$$\frac{A^{ion}}{NkT} = -\frac{3x^2 + 6x + 2 - 2(1+2x)^{3/2}}{12\pi\rho\sigma^3}$$

$$\tau = \frac{x^2 + x - x(1+2x)^{1/2}}{x^2}, \ x = \kappa\sigma$$

PM-MSA 에서는

$$\sigma_{ij} g_{ij}(\sigma_{ij}) = \frac{\sigma_{ij}}{1-\xi_3} + \frac{3}{2}\frac{\xi_2 \sigma_{ii}\sigma_{jj}}{2(1-\xi_3)^2} - \frac{Q_i Q_j}{DkT}$$

$$\frac{A^{ion}}{NkT} = -\frac{1}{\rho DkT}\left[\Gamma\sum_{i=1}^{n}\frac{\rho_i q_i^2}{1+\Gamma\sigma_{ii}} + \frac{\pi}{2\Delta}\Omega P_n^2\right] + \frac{\Gamma^2}{3\rho\pi}$$

$$\Gamma = \left(\frac{\pi}{DkT}\sum_{i=1}^{n}\rho_i Q_i^2\right)^{1/2}, \quad Q_i = \frac{q_i - (\pi/2\Delta)\sigma_{ii}^2 P_n}{1+\Gamma\sigma_{ii}}$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega}\sum_{i=1}^{n}\frac{\rho_i\sigma_{ii}q_i}{1+\Gamma\sigma_{ii}}, \quad \Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta}\sum_{i=1}^{n}\frac{\rho_i\sigma_{ii}^3}{1+\Gamma\sigma_{ii}}$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6}\sum_{i=1}^{n}\rho_i\sigma_{ii}^3, \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \xi_l = \sum_{i=1}^{n}\rho_i\sigma_{ii}^l$$

참고 : Gilindo et al. 1999, J. phys. Chem., 103,10272

Gil-Villegas et al. 2001, Mol Phys, 99,531