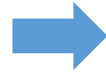


濃度依存表面積パラメータ(CDSAP)モデル (1)

quasi-chemical式を基にした活量係数式

quasi-chemical式では...

分子の表面積は相手の分子に寄らず一定



CDSAPモデルでは...

分子の表面積は相手の分子によって変わり、濃度に依存する

多成分系における成分*i*の分子表面積パラメータ q_i と活量係数 γ_i は次式で表される

$$q_i = q_i^\circ x_i + \sum_{j=1, j \neq i} q_{ji}^\infty x_j$$

$$\ln \gamma_i^{\text{CDSAP}} = \{q_i + (q_i^\circ - q_i)x_i\} \ln \frac{\theta_{ii}}{\theta_i} + \sum_{j=1, j \neq i} (q_{ij}^\infty - q_j)x_j \ln \frac{\theta_{jj}}{\theta_j}$$

繰り返し計算で求められる

$$\theta_i \theta_{ji} = \theta_j \theta_{ij} \quad \sum_j \theta_{ji} = 1$$

$$\frac{\theta_{ij} \theta_{ji}}{\theta_{ii} \theta_{jj}} = \tau_{ij} = \exp\left(\frac{-2u_{ij}}{kT}\right)$$

q_i : 表面積パラメータ

θ_{ij} : 局所表面積分率

τ_{ij} : 相互作用パラメータ

MDによりCDSAPモデルにおける仮定を検討

仮定

1. 無熱寄与項を無視する
2. 純物質の分子表面積パラメータ q° にUNIQUAC式のものを使う
3. 分子表面積パラメータ q はモル濃度 x の一次関数である

$$q_i = q_i^{\circ} x_i + \sum_{j=1, j \neq i} q_{ji}^{\infty} x_j$$

検討方法

- ・2成分系のレナードジョーンズ流体の気液平衡計算より無熱寄与項の検討を行う
- ・液相計算を行い分子表面積パラメーターの検討を行う

計算条件

アンサンブル: NVT

温度: 88.35K

温度制御: Noseの方法

セル体積: $41 \text{ \AA} \times 41 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$

周期境界条件

カットオフ距離: $6\sigma_{11} = 20.406 \text{ \AA}$

全ステップ数: 6000000 ~ 8000000ステップ

刻み時間: 2 fs

出力間隔: 250step

手順

1. ランダムに配置した液相と空の気相を張り合わせた
2. 平衡までに500000ステップ計算
3. セルをz軸方向に100分割し、粒子座標よりカラム中の粒子数を求めた
4. 粒子数のダイアグラムを作製し、気相・液相の組成・数密度を計算
5. 圧力は気相密度より求め、活量係数を計算
6. 求めた組成・数密度で液相を作製し、シミュレーションを行い配位数を計算

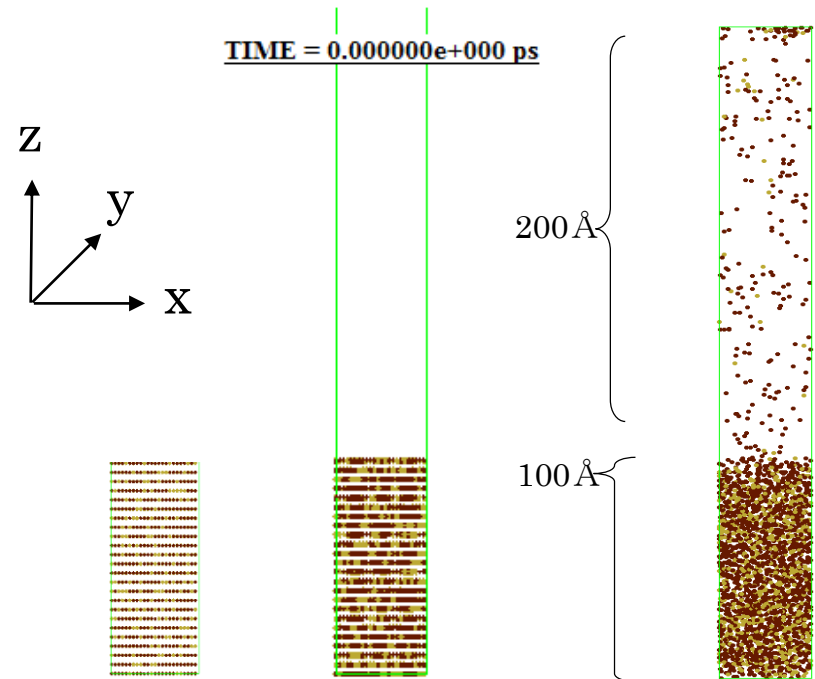


Fig. Snapshots of calculation of vapor-liquid equilibria for binary system.

MDによる活量係数の計算結果

MDより得られた組成より
次式から活量係数を求めた

$$\gamma_i = \frac{py_i}{x_i p_i^o}$$

系1. $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}, k_{12} = 0, \sigma_{22} = 2.699\text{\AA}$

系2. $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}, k_{12} = 0.1, \sigma_{22} = 2.699\text{\AA}$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{12}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

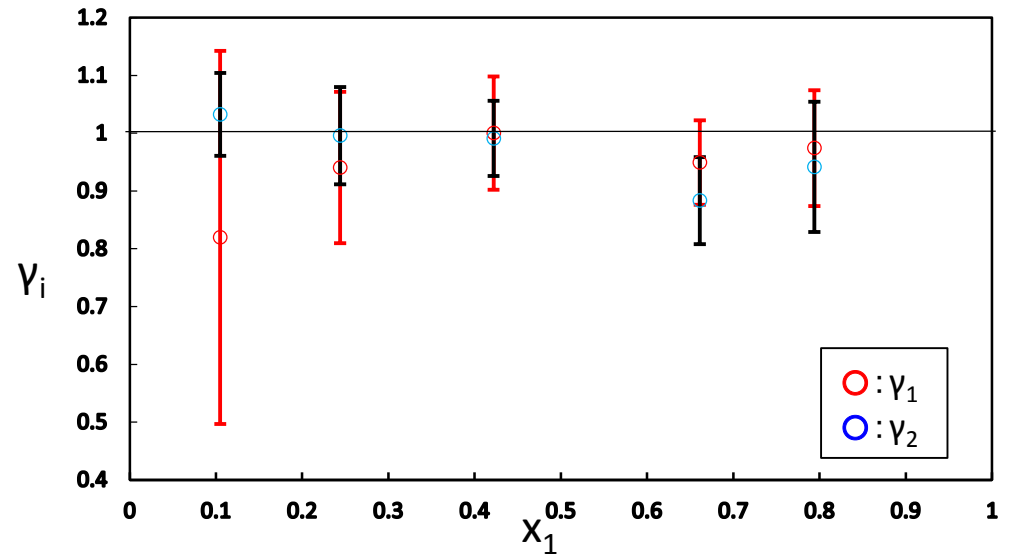


Fig.1 Calculated results of activity coefficients for system 1

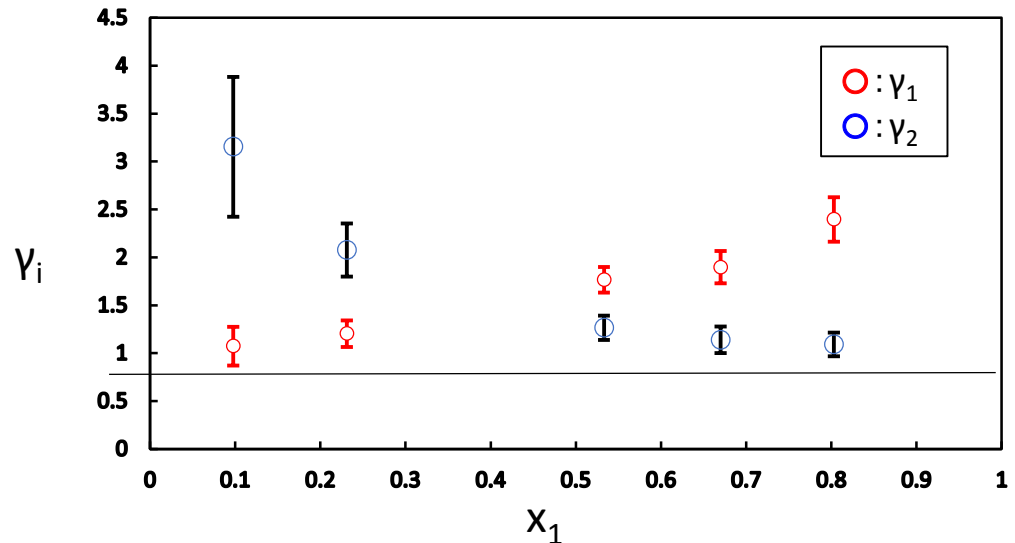


Fig.2 Calculated results of activity coefficients for system 2

結果

1. 無熱寄与項を無視する → Flory-Huggins式で表される
2. 純物質の分子表面積パラメータ q^0 にUNIQUAC式のものを使う
→ q は配位数の半分とする
3. 分子表面積パラメータ q はモル濃度 x の一次関数である
→ 体積分率の一次関数とし、次式で表す

$$q_i = q_i^0 \varphi_i + \sum_{j=1, j \neq i} q_{ji}^{\infty} \varphi_j$$

またCDSAP式は次式で表される

$$\ln \gamma_1^{\text{CDSAP}} = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{r} \right) + \{ q_1 + (q_1^0 - q_1) \varphi_1 \} \ln \frac{\theta_{11}}{\theta_1} + \frac{v_1^*}{v_2^*} (q_{12}^{\infty} - q_2) \varphi_2 \ln \frac{\theta_{22}}{\theta_2}$$

結果

$$\ln \gamma_1^{\text{CDSAP}} = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \{q_1 + (q_1^\circ - q_1)\varphi_1\} \ln \frac{\theta_{11}}{\theta_1} + \frac{v_1^*}{v_2^*} (q_{12}^\infty - q_2)\varphi_2 \ln \frac{\theta_{22}}{\theta_2}$$

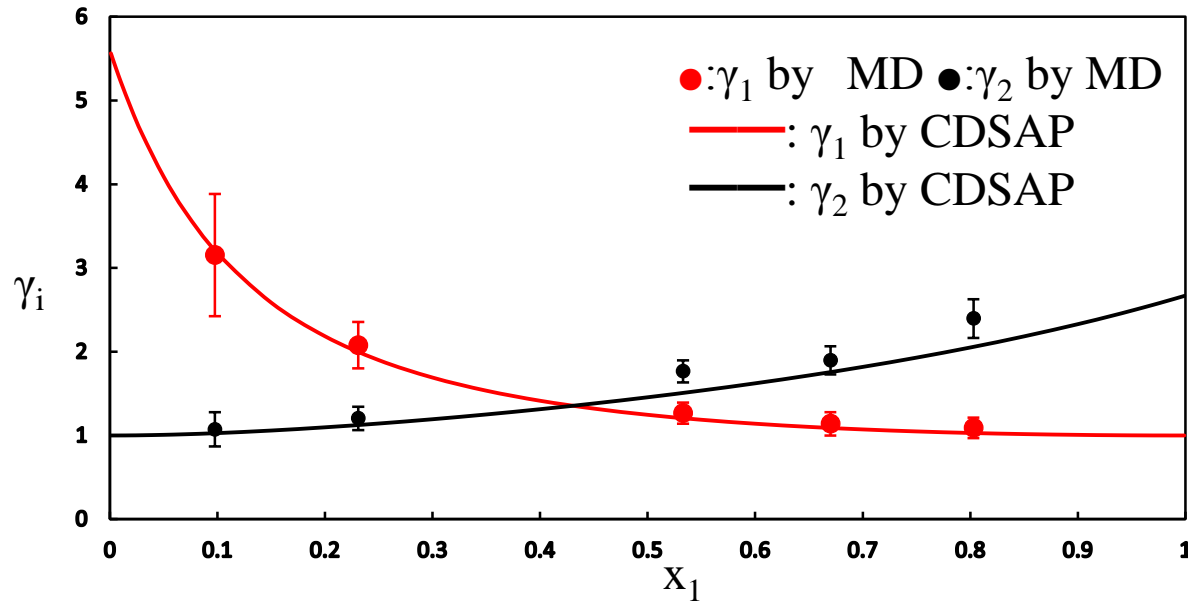


Fig.1 Calculated results of activity coefficients

→ MDの結果と比較して良好に一致した