

بررسی کشش سطحی و انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکل‌های بلند زنجیره در

دماهای مختلف

احمد باقری*، سید علیرضا میربخشی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۶/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۴/۲/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱۷

چکیده

در این تحقیق، خواص سطحی مخلوط‌های دو جزئی از الکل‌های (بوتانول، پنتانول و هگزانول) با مایع یونی (۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات) با استفاده از داده‌های کشش سطحی در محدوده دمایی ۲۹۸-۳۳۸ کلوین محاسبه شد. کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده‌آل سیستم‌های بالا در محدوده کسر مولی کامل اجزاء با استفاده از مدل‌های تجربی و ترمودینامیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از مدل‌های فو و همکاران (FLW)، لی و همکاران (LWW) و مایرز-اسکات (MS) کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده‌آل مورد برازش قرار گرفت میانگین خطای بدست آمده از مقایسه داده‌های تجربی با نتایج حاصل از مدل‌های تئوری برای ۱۵ سیستم دوتایی (۳ سیستم در ۵ دما) کمتر از ۳٪ است و مدل MS با میانگین کمترین انحراف استاندارد بهترین نتیجه را ارائه نمود. در بخش دیگری از کار با استفاده از ضرایب تنظیم پذیر مدل LWW انرژی برهمکنش بین الکل با مایع یونی (U_{12}) محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که مقدار U_{12} در یک دمای ثابت با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی الکل (از بوتانول تا هگزانول) کاهش می‌یابد یا بعبارت دیگر برهمکنش بین الکل و مایع یونی در الکل‌های بلند زنجیره ضعیف‌تر است. نتایج حاصله از این مطالعه اطلاعات مفیدی در مورد برهمکنش بین مولکول‌های غیرمشابه ارائه می‌کند که در فاز سطح و توده محلول وجود دارند.

واژگان کلیدی: کشش سطحی، همبستگی، مدل LWW، انرژی برهمکنش

۱- مقدمه

نیروی جاذبه مولکول‌های یک مایع را کنار هم نگه می‌دارد. برآیند نیروهای جاذبه وارد بر یک مولکول در توده مایع برابر صفر است اما نیروی وارد بر یک مولکول در سطح مایع صفر نیست برآیند این نیروها به سمت داخل است که اصطلاحاً به آن کشش سطحی^۲ می‌گویند. از دیدگاه ترمودینامیکی کشش سطحی مقدار انرژی است که طی فرآیند ایزوترمال و برگشت پذیر صرف می‌شود تا سطح مایع به اندازه واحد کاهش یابد [۱].

کشش سطحی مخلوط یک خاصیت فیزیکی مهم در فرآیند انتقال جرم از قبیل استخراج مایع-مایع، تقطیر، جذب سطحی گاز و ... است. مایعات یونی شامل ترکیباتی آلی هستند که تماماً از یون‌ها تشکیل شده‌اند. معمولاً این ترکیبات در دمای زیر

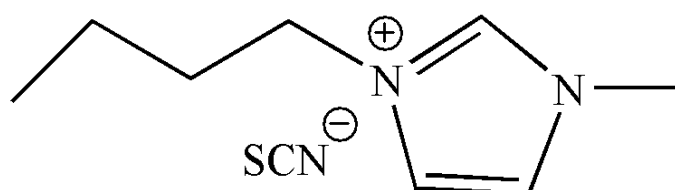
* نویسنده مسئول: استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان

bagheri.alm@gmail.com & abagheri@semnan.ac.ir

² Surface tension

۱۰۰ درجه سانتی گراد مایع هستند و مهمترین مزیت آنها این است که فشار بخار قابل ملاحظه ای ندارند به همین دلیل غیر فرار بوده و بعنوان حلال سبز معرفی می شوند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند [۲].

در این تحقیق کشش سطحی و خواص سطحی مخلوط مایع یونی با سه الکل آلیفاتیک (۱-پنتانول، ۱-پنتانول و ۱-هگزانول) در پنج دمای مختلف (۲۹۸-۳۳۸) کلون با گام دمایی ۱۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. داده های تجربی مورد نیاز از مقالات علمی گردآوری شده است [۳-۴]. مایع یونی مورد نظر در این تحقیق ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات بوده است که در شکل زیر مشاهده می کنید (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار مولکولی مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات

در بخش اول این مقاله، کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل سیستم های دو جزئی مورد مطالعه با استفاده از مدل های از قبیل فو و همکاران^۱ (FLW)، لی و همکاران^۲ (LWW) و مایرز-اسکات^۳ (MS) مورد برآزش قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که مدل MS کمترین انحراف استاندارد را نشان می دهد و نتایج حاصل از آن با داده های تجربی انطباق قابل قبولی دارند [۵-۷].

در یک ابتکار جدید در این مطالعه با استفاده از ضرایب تنظیم پذیر حاصل از مدل LWW انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکل محاسبه شد و در ادامه اثر دما و طول زنجیره آلکیلی الکل بر انرژی برهمکنش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تئوری:

در بخش زیر مهم ترین مدل های همبستگی بین کشش سطحی (یا انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل) با کسر مولی اجزاء در سیستم های دو جزئی که در این مقاله مورد استفاده قرار گرفت را بررسی می کنیم.

فو^۴ و همکاران (FLW) براساس معادله اصلاح شده هیلد براند اسکات^۵ و معادله ویلسون^۶ رابطه کلی زیر را برای محاسبه کشش سطحی ارائه نمودند [۵].

^۱Fu et al

^۲Li et al

^۳Myers -Scott

^۴Fu

^۵Hildebrand-Scott

^۶Wilson

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i \sigma_i^*}{\sum_{j=1}^n x_j f_{ij}}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j |\sigma_i^* - \sigma_j^*|}{\sum_{q=1}^n x_q f_{iq} \sum_{r=1}^n x_r f_{jr}}} \quad (1)$$

که در این رابطه σ ، کشش سطحی مخلوط، x_i کسر مولی جزء i ام و σ_i^* کشش سطحی جزء i ام در حالت خالص است. n حداکثر تعداد اجزاء سیستم است. برای سیستم های دو جزئی معادله بالا به صورت زیر کاهش می یابد، که f_{21} ، f_{12} پارامتر های تنظیم پذیر مدل هستند:

$$\sigma = \frac{x_1 \sigma_1^*}{x_1 + x_2 f_{12}} + \frac{x_2 \sigma_2^*}{x_2 + x_1 f_{21}} - \frac{x_1 x_2 |\sigma_1^* - \sigma_2^*|}{(x_1 + x_2 f_{12})(x_2 + x_1 f_{21})} \quad (2)$$

همچنین وابستگی کشش سطحی مخلوط با کسر مولی اجزاء را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^n x_i \sigma_i^* \quad (3)$$

که در این رابطه $\Delta\sigma$ ، انحراف کشش سطحی^۱ از حالت ایده آل، x_i کسر مولی جزء i ام و σ_i^* کشش سطحی جزء i ام در حالت خالص است.

مایرز^۲ و اسکات^۳ (MS) بر اساس معادله ردلیچ کیستر^۴ رابطه دیگری ارائه نمودند. از آنجائیکه نمودار تابع فزونی بر حسب کسر مولی شیب تیزی^۵ دارد، معادله چند جمله ای ردلیچ کیستر به آهستگی همگرا^۶ می شود و در بعضی موارد ناکارآمد است. آنها این معادله را به شکل زیر اصلاح کردند [۷-۸]:

$$\Delta\sigma = x_i x_j \left(\frac{\sum_{p=0}^m B_p (x_i - x_j)^p}{1 + \sum_{l=1}^m C_l (x_i - x_j)^l} \right) \quad (4)$$

که در این معادله B_p و C_l ضرایب تنظیم پذیر معادله هستند.

¹ Surface tension deviation

² Myers

³ Scott

⁴ Redlich-Kister

⁵ Sharply skewed

⁶ Converge

در سال 2000، لی^۱ و همکاران (LWW) یک مدل جدید برای کشش سطحی بر اساس تعریف ترمودینامیکی کشش سطحی پیشنهاد نمودند. آنها معادله ویلسون را برای انرژی آزاد گیبس فزونی (g^E) بکار بردند و از g^E یک معادله برای کشش سطحی مخلوط بدست آوردند:

$$\Delta\sigma = -RT \sum_i \frac{x_i}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \sum_j x_j \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial A} \right)_{T,P,X} \quad (5)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{U_{ij}-U_{ii}}{RT}\right), \quad \left(\frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial A} \right)_{T,P,X} = -\frac{v_j}{v_i} \frac{\Lambda_{ij}}{RT} \left[\frac{\partial(U_{ij}-U_{ii})}{\partial A} \right]_{T,P,X} \quad (6)$$

که در این روابط، $U_{ij}-U_{ii}$ اختلاف انرژی برهمکنش بین جفت مولکول ij ، v_j و v_i به ترتیب حجم مولی خالص جزء i ام و j ام است و $\left[\frac{\partial(U_{ij}-U_{ii})}{\partial A} \right]_{T,P,X}$ نشان دهنده تغییر انرژی با افزایش مساحت سطح است. لی و همکاران با فرض

$$U_{ij} = \frac{U_{ii} + U_{jj}}{2} \quad \text{و} \quad \left[\frac{\partial(U_{12}-U_{11})}{\partial A} \right]_{T,P,X}$$

کاهش دادند. برای یک سیستم دو جزئی معادله (5) بصورت زیر نوشته می شود:

$$\Delta\sigma = -\frac{x_1 x_2 RT}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \left(\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A} \right) \left[1 - \frac{1}{\Lambda_{21}} \right] \quad (7)$$

در این رابطه Λ_{21} و $\left(\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A} \right)$ دو پارامتر تنظیم پذیر این مدل هستند [6، 9].

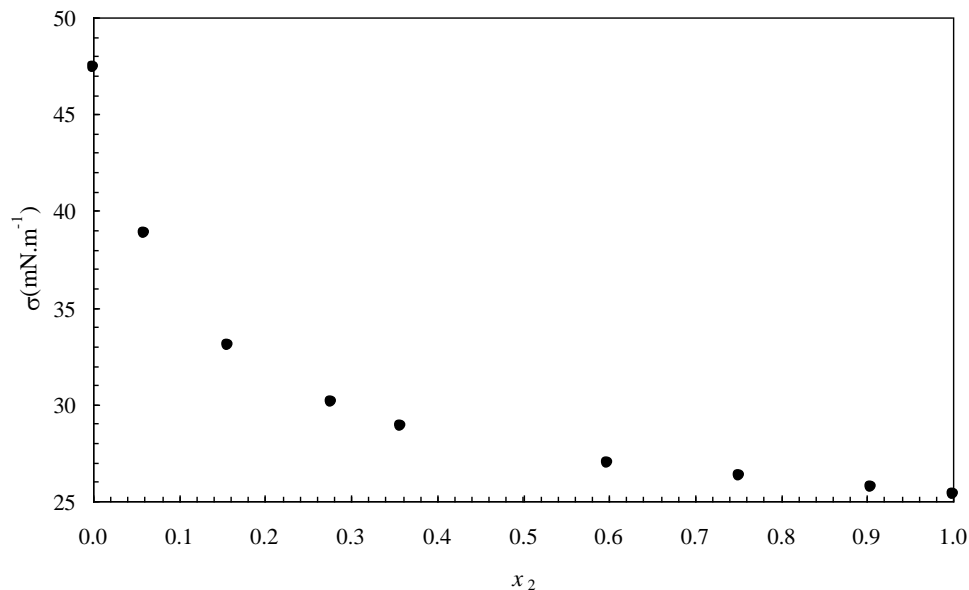
در ادامه به کاربرد این مدل ها و نتایج حاصله از آنها در بررسی کشش سطحی و خواص سطحی مخلوطهای دوجزیی مایع یونی ذکر شده با سه نوع الکل مورد نظر ۱-بوتانول، ۱-پنتانول و ۱-هگزانول در دمای مختلف می پردازیم.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- مقایسه کشش سطحی سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل در دماهای مختلف:

نمودار (۱) تغییرات کشش سطحی با افزایش کسر مولی الکل در سیستم مایع یونی (۱)/هگزانول (۲) در دمای 298 K بعنوان نمونه ای از سیستم های مورد مطالعه نشان می دهد، در همه موارد افزایش الکل به سیستم های حاوی مایع یونی، کشش سطحی را کاهش می دهد.

¹ Li

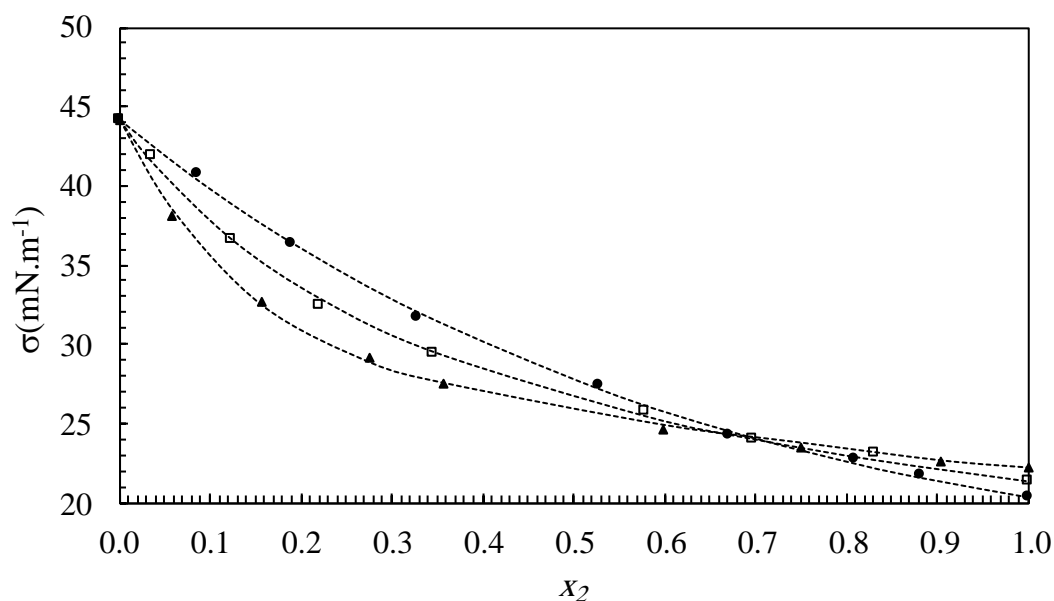


نمودار ۱: تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱) / هگزانول (۲) بر حسب x_2 در دمای ۲۹۸ K.

کشش سطحی به نیروهای جاذبه بین ملکول ها در سطح بستگی دارد. منبع این نیروی جاذبه از نیروهای دوقطبی - دوقطبی، نیروهای دوقطبی القایی و پیوند هیدروژنی است. در بررسی روند افزودن الکل به مایع یونی دو فاکتور کشش سطحی و پیوند هیدروژنی اهمیت دارند. زمانی که مقدار کمی از الکل به مایع یونی افزوده می شود، با توجه به اینکه کشش سطحی الکل از مایع یونی کمتر است؛ در نتیجه ملکول های الکل تمایل دارند که به سطح مهاجرت کنند و در نتیجه کشش سطحی مخلوط شدیداً افت می کند. در بین دو فاکتور تعیین کننده کشش سطحی مخلوط در غلظت پائین الکل فاکتور کشش سطحی گونه خالص تعیین کننده تر است (الکل). به همین دلیل در نمودار مشاهده می شود که کشش سطحی با شدت زیادی کم می شود. با اضافه کردن مقدار بیشتری از الکل تا حدی که به غلظت های میانی نزدیک شود، شیب نمودار ملایم تر می شود. ملایم شدن شیب نمودار را می توان اینگونه توضیح داد که با رسیدن الکل به غلظت های میانی تقریباً سایت های سطح از ملکولهای الکل اشباع می شوند و در نتیجه بقیه ملکول های الکل افزوده شده به توده مخلوط می روند و با ملکولهای مایع یونی پیوند (برهمکنش دوقطبی-دوقطبی) برقرار می کنند. در نتیجه به دلیل این برهمکنش بین ملکول های آن دو، تمایل مهاجرت ملکول های الکل به سطح کاهش پیدا می کند، به همین دلیل کشش سطحی مخلوط تقریباً به مقدار ثابتی می رسد.

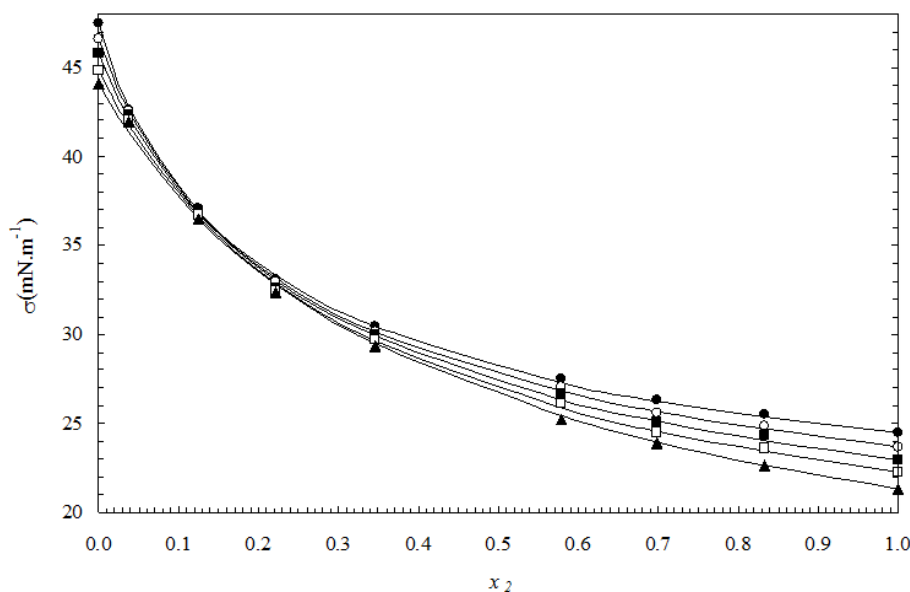
نمودار (۲) روند تغییرات کشش سطحی برای سه الکل مورد مطالعه (بوتانول، پنتانول و هگزانول) با مایع یونی در دمای ثابت ۳۰۸ K را نشان می دهد. با افزایش طول زنجیره آلکیلی الکل قطبیت الکل کاسته می شود و در غلظت های پایین الکل در مایع یونی تحمل مولکولهای الکل بلند زنجیره در محیط یونی کاهش می یابد یا بعبارت دیگر برهمکنش دوقطبی-دوقطبی

بین مولکولهای الکل-مایع یونی ضعیف تر می شود (در کسر مولی پایین الکل) و تعداد مولکولهای الکل بیشتری به فاز سطحی مهاجرت می کنند و کشش سطحی با شدت بیشتری کاهش می یابد (هگزانول < پنتانول < بوتانول). همچنین نمودار (۲) نشان می دهد که داده های تجربی در سیستم های مختلف با مدل FLW همبستگی خوبی دارند. همچنین نمودار (۳) بعنوان نمونه تاثیر دما بر کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/پنتانول (۲) و برازش داده های تجربی با مدل FLW را نشان می دهد.



نمودار ۲: تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/الکل (۲) بر حسب x_2 در دمای 308 K . علائم معرف داده های تجربی در سیستم های مختلف و خطوط خط چین حاصل برازش داده ها با مدل FLW است: (●) مایع یونی (۱)/بوتانول (۲)، (□) مایع یونی (۱)/پنتانول (۲)، و (▲) مایع یونی (۱)/هگزانول (۲).

همانطوریکه از این نمودار مشاهده می شود با افزایش دما کشش سطحی مخلوط در هر غلظت کاهش می یابد دلیل این کاهش را می توان اینگونه بیان کرد: وقتی دمای یک مایع افزایش می یابد، آشفتگی و جنبش بین ملکول ها و تمایل به تبخیر آن زیاد می شود. در نتیجه پیوند های هیدروژنی بین ملکول ها ضعیف تر می شود و کشیدگی ملکول های سطحی به سمت توده محلول نیز کمتر شده و تقریباً می توان گفت همواره کشش سطحی کاهش می یابد. نمودار تغییرات کشش سطحی با دما برای آب خالص و سایر حلال ها و حتی برای مخلوط ها در محدوده ی دمایی کم (مثل 298 تا 338 کلوین) به صورت خطی تغییر می کند. ولی برای محدوده ی دمایی زیاد تقریباً به صورت منحنی است و از حالت خطی خارج می شود [۱۰].



نمودار ۳: تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱) پنتانول/یونی (۲) بر حسب x_2 در دماهای مختلف است، علائم معرف داده های تجربی در دماهای مختلف و خط توپر حاصل برازش داده ها با مدل FLW است: (●) ۲۹۸، (○) ۳۰۸، (■) ۳۱۸، (□) ۳۲۸ و (▲) ۳۳۸ کلوین.

جدول (۱) ضرایب تنظیم پذیر (f_{12} و f_{21}) و انحراف استاندارد (S) حاصل از مدل FLW را برای سیستم‌های مورد مطالعه در دماهای مختلف نشان می دهد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که هرچه طول زنجیره آلکیلی در سیستم دو جزئی مایع یونی/الکل افزایش می یابد خطای محاسباتی زیاد می شود و انحراف استاندارد بطور میانگین افزایش می یابد.

جدول ۱. ضرایب تنظیم پذیر (f_{12} و f_{21}) و انحراف استاندارد (S) حاصل از همبستگی (correlation) بین کشش سطحی و کسر مولی الکل در سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل با بکار بردن مدل FLW در دماهای مختلف.

T/K	Butanol/Ionic Liquid			Pentanol/Ionic Liquid			Hexanol/Ionic Liquid		
	f_{12}	$f_{21} \times 10^2$	$S/(mN.m^{-1})$	f_{12}	$f_{21} \times 10^2$	$S/(mN.m^{-1})$	f_{12}	$f_{21} \times 10^2$	$S/(mN.m^{-1})$
298	2.46	8.64	0.19	4.27	5.36	0.17	6.14	6.79	0.10
308	1.88	15.44	0.15	2.98	11.72	0.15	5.34	6.93	0.15
318	1.45	26.76	0.16	2.45	16.17	0.23	4.43	7.26	0.31
328	1.17	35.45	0.12	2.04	21.99	0.22	3.77	10.74	0.24
338	0.94	60.22	0.29	1.73	24.52	0.30	3.12	13.97	0.25

۳-۲- بررسی انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل در سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل با بکار بردن مدل

LWW و MS:

مقادیر انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل تجربی از طریق معادله (۳) بدست آمده است سپس مقادیر بدست آمده توسط

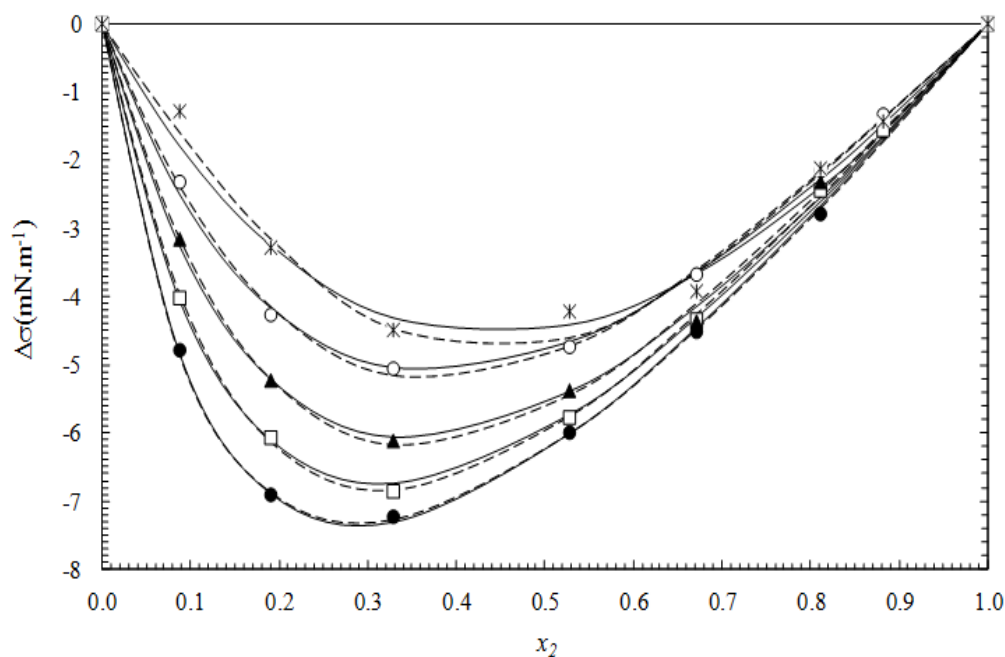
معادله (۴) که مربوط به مدل MS و معادله (۷) که مربوط به مدل LWW است مورد برازش قرار گرفته است. نمودارهای ۴

تا ۷ نتایج حاصل از مقادیر تجربی و محاسباتی را نشان می دهد که انطباق خوبی بر همدیگر دارند.

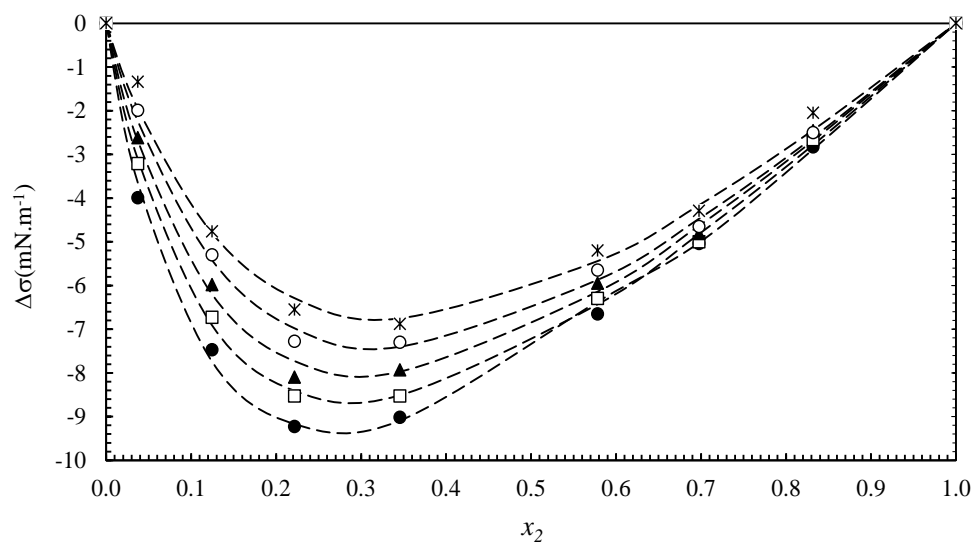
نمودارهای ۴ تا ۶ نشان می دهد مقادیر $\Delta\sigma$ به دست آمده برای سیستم های مورد مطالعه دارای مقادیر غیر صفر(منفی)

است و سیستم ها دارای شرایط غیرایده آل هستند. انحراف از حالت ایده آل وقتی ایجاد می شود که غلظت اجزاء در فاز توده و

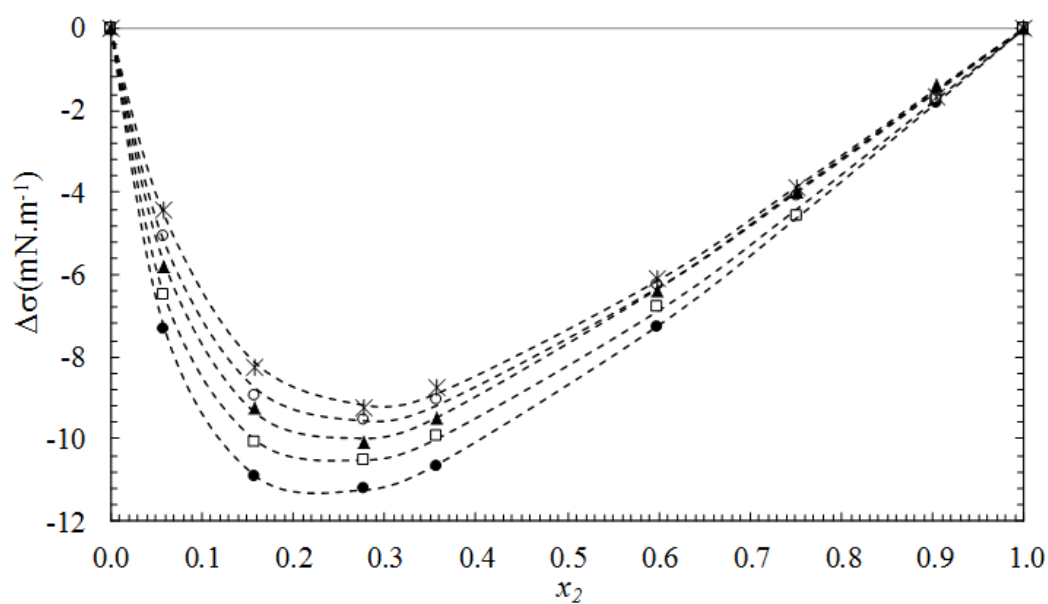
سطح متفاوت باشد یا به عبارت دیگر تمایل مهاجرت اجزاء به سطح یا توده با هم برابر نباشد.



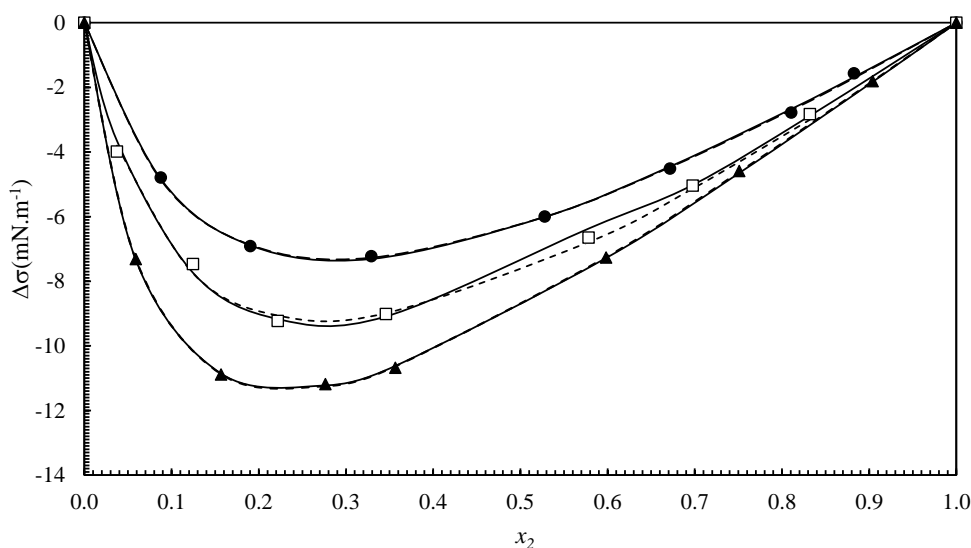
نمودار ۴: تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱) بوتانول (۲) بر حسب x_2 در دماهای مختلف. علائم معرف داده های تجربی در دماهای مختلف و خط توپر حاصل برازش داده ها با مدل LWW و خط چین حاصل از برازش داده ها با مدل MS است: (●) ۲۹۸، (□) ۳۰۸، (▲) ۳۱۸، (○) ۳۲۸ و (◊) ۳۳۸ کلوین.



نمودار ۵: تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱) پنتانول (۲) بر حسب x_2 در دماهای مختلف. علائم معرف داده های تجربی در دماهای مختلف و خط توپر حاصل برازش داده ها با مدل LWW است: (●) ۲۹۸، (□) ۳۰۸، (▲) ۳۱۸، (○) ۳۲۸ و (*) ۳۳۸ کلوین.



نمودار ۶: تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱) هگزانول (۲) بر حسب x_2 در دماهای مختلف. علائم معرف داده های تجربی در دماهای مختلف و خط توپر حاصل برازش داده ها با مدل MS است: (●) ۲۹۸، (□) ۳۰۸، (▲) ۳۱۸، (○) ۳۲۸ و (*) ۳۳۸ کلوین.



نمودار ۷: تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/الکل (۲) بر حسب x_2 در دمای ۲۹۸K. علائم معرف داده های تجربی در سیستم های مختلف و خط توپر حاصل برازش داده ها با مدل LWW و خط چین حاصل از برازش داده ها با مدل MS است: (●) مایع یونی/بوتانول، (□) مایع یونی/پنتانول، (▲) مایع یونی/هگزانول.

مقادیر $\Delta\sigma$ به دست آمده برای سیستم های مورد مطالعه در تمامی دماها منفی می باشد. منفی بودن مقادیر $\Delta\sigma$ در تمام کسر مولی ها نشان می دهد جزئی که در سطح غنی تر است مربوط به گونه ای است که کشش سطحی کمتری دارد که در این سیستم ها الکل است. عدم تقارن در منحنی های مخلوط الکل و مایع یونی بیان کننده ی این است که ترکیبات با برهمکنش های قوی به جای قرار گرفتن در سطح بخار-مایع در توده مایع قرار می گیرند (منظور مایع یونی) و انحراف منحنی ها به سمتی متمایل می شود که غنی از این ترکیب است و به همین دلیل به سمت غلظت کمتر الکل (یا بیشتر مایع یونی) انحراف پیدا می کنند.

همچنین نمودارهای ۴ تا ۶ نشان می دهند که در یک سیستم با افزایش دما انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل کاهش می یابد (مقادیر $\Delta\sigma$ مثبت تر می شود). این پدیده را می توان به این صورت توجیه کرد که با افزایش دما جنب و جوش مولکول ها زیادتر می شود و به نوعی فاز سطحی با توده در ارتباط بیشتری با هم قرار می گیرند و همگن تر می شوند و اختلاف غلظتی بین اجزاء در این دو فاز کمتر و محلول ایده آل تر می شود.

نمودار (۷) انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل در یک دما برای سیستم های مختلف را نشان می دهد. با افزایش طول زنجیره آلکیلی الکل در سیستم مایع یونی/الکل انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل افزایش می یابد یا به عبارت دیگر هرچقدر تفاوت ساختاری اجزا تشکیل دهنده مخلوط زیادتر می شود انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل بیشتر و مقادیر $\Delta\sigma$ منفی تر می شوند.

در نمودارهای ۴ تا ۷ برازش داده های تجربی را با مدل MS و مدل LWW را مشاهده می کنید در اکثر موارد نتایج مدل MS دقیق تر از مدل LWW است این نشان می دهد علی رغم اینکه مدل MS یک معادله صرفاً ریاضی است ولی برای داده های انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل بسیار انعطاف پذیر است و برای سیستم های با غیرایده آلی بالا به خوبی با داده های تجربی مطابقت دارد، اما در جاهایی که اختلاف کشش سطحی اجزاء خیلی کم باشد یا به عبارتی انحراف کشش سطحی مخلوط از حالت ایده آل کمتر باشد پاسخ خوبی نمی دهد. جداول ۲ و ۳ ضرایب تنظیم پذیر و انحراف استاندارد حاصل از مدل های MS و LWW را برای سیستم های مورد مطالعه در دماهای مختلف نشان می دهد. در بخش بعدی کار نتایج حاصل از مدل LWW به تفصیل شرح می دهیم.

جدول ۲) ضرایب تنظیم پذیر و انحراف استاندارد (S) حاصل از همبستگی (correlation) بین انحراف کشش سطحی و کسر مولی الکل در سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل با بکار بردن مدل MS در دماهای مختلف.

Systems	Parameters	T/K				
		298	308	318	328	338
Butanol/Ionic Liquid	B_0	-25.04	-23.98	-22.56	-19.52	-18.80
	C_1	0.6925	0.6872	0.5971	0.5261	0.3140
	C_2	-0.0255	0.0749	0.0971	0.1352	0.300
	$S/(mN.m^{-1})$	0.072	0.063	0.137	0.077	0.259
Pentanol/Ionic Liquid	B_0	-30.85	-29.34	-27.95	-26.55	-24.81
	C_1	0.7032	0.7192	0.7299	0.6730	0.7390
	C_2	-0.0675	0.0066	-0.0763	0.0793	0.2427
	$S/(mN.m^{-1})$	0.245	0.173	0.251	0.266	0.312
Hexanol/Ionic Liquid	B_0	-35.20	-33.35	-31.15	-30.73	-29.91
	C_1	0.8416	0.8233	0.8899	0.8343	0.8752
	C_2	0.0121	0.0127	0.111	0.0804	0.1287
	$S/(mN.m^{-1})$	0.033	0.097	0.0759	0.143	0.128

۳-۳- محاسبه انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکل با استفاده از ضرایب مدل LWW:

یکی از مزایای مدل LWW این است که مدل ترمودینامیکی چند جمله ای است که از نظر ریاضی می تواند همزمان همه جملات نمایی و همه جملات غیرنمایی را پوشش دهد. همچنین مدل LWW به دلیل وارد کردن دمای تجربی در معادله اش انطباق خوبی با داده های تجربی برقرار میکند. در یک رویکرد جدید برای اولین بار تأثیر دما را بر روی ضرایب حاصل از مدل

LWW بررسی و سپس از این ضرایب تغییرات انرژی برهمکنش اجزاء و تأثیر طول زنجیره آلکیلی بر انرژی برهمکنش مورد مطالعه قرار گرفته است [۹، ۱۱].

مدل LWW بر طبق معادله (۷) دارای دو پارامتر تنظیم‌پذیر است که عبارتند از

پارامتر اول:

$$A = \Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{U_{21} - U_{22}}{RT}\right),$$

با استفاده از پارامتر اول می‌توان مقدار تفاوت انرژی برهمکنش اجزاء را به صورت زیر محاسبه کرد:

$$(U_{12} - U_{11}) = RT \ln\left(\frac{v_2}{v_1} \Lambda_{21}\right) \quad (۸)$$

پارامتر دوم:

$$B = \left(\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A}\right)_{T,P,X} = \frac{\Lambda_{21}}{RT} \left[\frac{\partial(-(U_{21} - U_{22}))}{\partial A}\right]_{T,P,X}$$

با استفاده از پارامتر دوم می‌توان مقدار تغییرات انرژی برهمکنش اجزاء به ازای واحد سطح مایع را به صورت زیر محاسبه کرد که بیانگر انحراف کشش سطحی از حالت ایده‌آل است:

$$\left[\frac{\partial(U_{12} - U_{11})}{\partial A}\right]_{T,P,X} = \frac{RT}{\Lambda_{21}} \left(\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A}\right)_{T,P,X} \quad (۹)$$

ضرایب تنظیم‌پذیر و مقادیر انرژی برهمکنش حاصله از برازش بین انحراف کشش سطحی از حالت ایده‌آل و غلظت الکترولیت در سیستم‌های دو جزئی مایع یونی/الکترولیت با بکار بردن مدل LWW را در جدول (۳) مشاهده می‌کنید. مقادیر جدول (۳) نشان می‌دهد که در یک دمای ثابت با افزایش طول زنجیره آلکیلی الکترولیت مقادیر قدر مطلق پارامتر اول و دوم (A, B) کاهش و در یک سیستم خاص با افزایش دما مقادیر قدر مطلق پارامتر اول و دوم (A, B) افزایش می‌یابد.

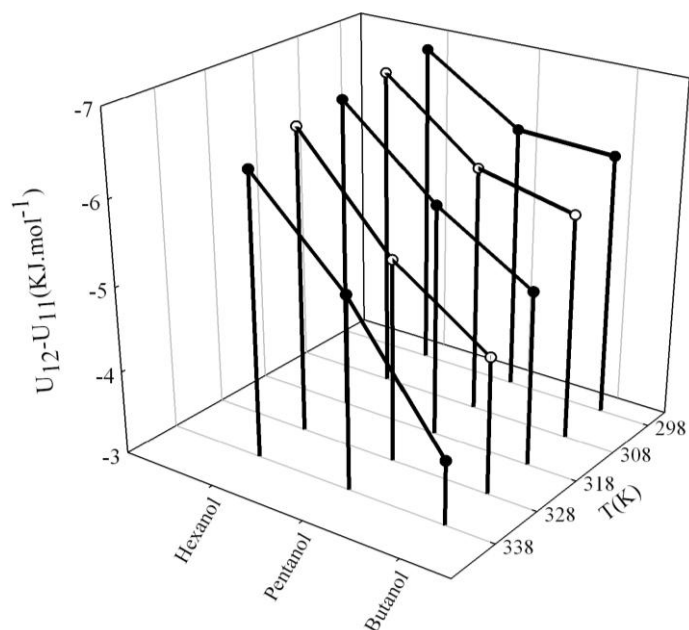
پارامتر C در جدول ۳ یعنی $(U_{12} - U_{11})$ اختلاف انرژی برهمکنش بین الکترولیت-مایع یونی (U_{12}) با انرژی برهمکنش بین مایع یونی-مایع یونی (U_{11}) را نشان می‌دهد. در همه موارد این مقدار منفی است که بیان می‌کند انرژی برهمکنش بین الکترولیت-مایع یونی کمتر از انرژی برهمکنش بین مایع یونی-مایع یونی است که با توجه به برهمکنش‌های یونی در مایعات یونی قابل انتظار است. در یک دمای ثابت با افزایش طول زنجیره آلکیلی الکترولیت (از بوتانول تا هگزانول) برهمکنش دوقطبی-دوقطبی بین الکترولیت و مایع یونی ضعیف‌تر می‌شود (یعنی U_{12}) و با توجه به ثابت بودن مقدار U_{11} در هر سیستم مقدار $U_{12} - U_{11}$ منفی‌تر می‌شود (لطفاً نمودار ۸ را ببینید) [۱۱-۱۳].

همچنین در یک سیستم (بعنوان مثال مایع یونی/بوتانول) با افزایش دما مقدار $U_{12}-U_{11}$ افزایش می یابد (مثبت تر می شود). با افزایش دما همواره برهمکنش بین گونه ها ضعیف تر می شود ولی با توجه به مولکول بزرگتر مایع یونی برهمکنش مایع یونی - مایع یونی به نظر بیشتر تحت تاثیر دما قرار می گیرد و مقدار U_{11} بیشتر کاهش می یابد (لطفاً نمودار ۹ را ببینید).

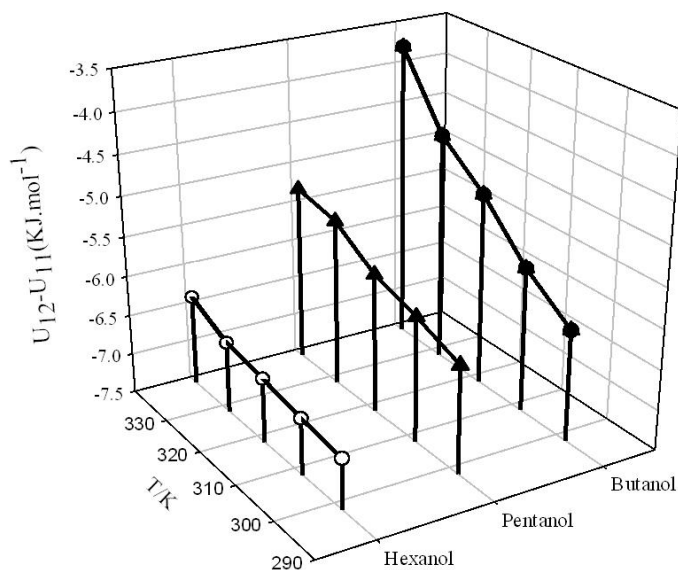
جدول ۳. ضرایب تنظیم پذیر و مقادیر انرژی برهمکنش حاصله از همبستگی (correlation) بین انحراف کشش سطحی و کسر مولی الکل در سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل با بکار بردن مدل LWW در دماهای مختلف.

systems	parameters	T/K				
		298	308	318	328	338
Butanol(2)/Ionic Liquid(1)	A^a	17.019	21.694	29.140	36.268	61.569
	$B^b/(m^{-2})$	-12.15	-15.70	-22.40	-27.26	-82.59
	$C^c/(kJ.mol^{-1})$	-6.108	-5.681	-5.074	-4.624	-3.263
	$D^d/(mJ.m^{-2}.mol^{-1})$	-17.69	-18.510	-20.328	-20.495	-37.699
Pentanol(2)/ Ionic Liquid(1)	A^a	14.11	16.63	19.0944	23.167	25.454
	$B^b/(m^{-2})$	-11.68	-13.33	-14.81	-17.98	-18.60
	$C^c/(kJ.mol^{-1})$	-6.159	-5.937	-5.755	-5.398	-5.285
	$D^d/(mJ.m^{-2}.mol^{-1})$	-20.508	-20.525	-20.532	-21.172	-21.517
Hexanol(2)/ Ionic Liquid(1)	A^a	9.19	10.318	11.048	12.91	15.05
	$B^b/(m^{-2})$	-7.91	-8.21	-8.54	-9.48	-10.92
	$C^c/(kJ.mol^{-1})$	-6.869	-6.794	-6.690	-6.604	-6.363
	$D^d/(mJ.m^{-2}.mol^{-1})$	-21.194	-20.539	-19.635	-20.034	-20.372

$$^a \Lambda_{21} \times 10^2 \quad ^b \left(\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A} \right)_{T,P,X} \times 10^7 \quad ^c (U_{12}-U_{11}) \quad ^d \left(\frac{\partial (U_{12}-U_{11})}{\partial A} \right)_{T,P,X}$$



نمودار ۸: نمودار سه بعدی تغییرات $U_{12}-U_{11}$ در سیستم های مختلف حاوی مایع یونی (۱)الکل(۲) (اثر طول زنجیره الکل).



نمودار ۹: نمودار سه بعدی تغییرات $U_{12}-U_{11}$ در سیستم های مختلف حاوی مایع یونی (۱)الکل(۲) (اثر دما).

۴- نتیجه گیری:

در این تحقیق، کشش سطحی و خواص سطحی مخلوط های دو جزئی از الکل های (بوتانول، پنتانول و هگزانول) با مایع یونی (۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تیوسیانات) در محدوده دمایی ۲۹۸-۳۳۸ کلوین مورد بررسی قرار گرفت. مهمترین نتایج بدست آمده عبارتند از:

- (۱) در بررسی سیستم های دو جزئی با روش همبسته کردن، در مخلوط هایی که انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل بسیار زیاد است مدل مایرز-اسکات (MS) نسبت به مدل های دیگر نتایج بهتری ارائه می دهد.
- (۲) در یک سیستم الکل/مایع یونی با افزایش دما انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل کاهش می یابد (مقادیر $\Delta\sigma$ مثبت تر می شود). این پدیده را می توان به این صورت توجیه کرد که با افزایش دما جنب و جوش مولکول ها زیادتر می شود و به نوعی فاز سطحی با توده در ارتباط بیشتری با هم قرار می گیرند و همگن تر می شوند و اختلاف غلظتی بین اجزاء در این دو فاز کمتر و محلول ایده آل تر می شود.
- (۳) نتایج نشان می دهد که هرچقدر طول زنجیره آلکیلی الکل افزایش می یابد انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل در مخلوط الکل/مایع یونی زیادتر می شود یا به عبارت دیگر مهاجرت مولکول های الکل به فاز سطحی با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی زیادتر می شود.
- (۴) با استفاده از ضرایب تنظیم پذیر مدل LWW مقادیر انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکل محاسبه شد نتایج حاصله نشان می دهد که با افزایش طول زنجیره آلکیلی الکل مقدار انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکل کاهش می یابد و این نتیجه تمایل بیشتر مولکولهای الکل بلند زنجیره به سطح راتوجیه می کند. از طرف دیگر افزایش دما انرژی برهمکنش بین مایع یونی-مایع یونی را بیشتر از مایع یونی-الکل تحت تاثیر قرار می دهد.

۵- مراجع:

- [1] S. Ebnesajjad, 2015, Adhesives Technology Handbook (Third Edition), Chapter 2, Pages 19–34.
- [2] S. Keskin, D. Kayrak, U. Akman, O. Hortacsu., *J. Supercritical Fluids*, **43** (2007) 150.
- [3] U. Domanska, M. Krolikowska, *J. Colloid Interface Sci.*, **15** (2010) 661.
- [4] U. Domanska, A. Pobudkowska, M. Rogalski, *J. Colloid Interface Sci.*, **322** (2008) 342.
- [5] J. Fu, B. Li, Z. Wang, *Chem. Eng. Sci.*, **41** (1986) 2673.
- [6] C. Li, W Wang, Z. Wang, *Fluid Phase Equilibrium*, **175** (2000) 185.
- [7] D. B. Myers, R. L. Scott, *Ind. Eng. Chem.*, **55** (1963) 43.
- [8] O. J. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 341.
- [9] A. Bagheri, Z. Moradian, *J. Chem. Thermodyn.*, **78** (2014) 16.
- [10] H. Y. Erbil, 2006. "Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces". Blackwell Publishing, Oxford.
- [11] A. Bagheri, K. Alizadeh, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **467** (2015) 78.
- [12] A. Bagheri, A. A. Rafati, A. Adeli Tajani, A. R. Afraz Borujeni, A. Hajian, *J Solution Chem.*, **42** (2013) 207.
- [13] A. Bagheri, K. Alizadeh, *Journal of Applied Chemistry*, **9** (2014) 43.