



گروه شیمی کاربردی

بررسی ترمودینامیک محلول‌های مایعات یونی در حضور حل شونده‌های متفاوت

استاد راهنما:

دکتر ابوالفضل بضاعت پور

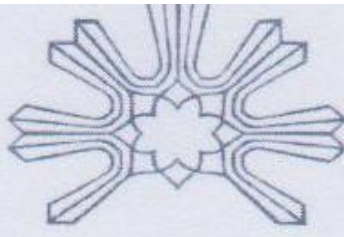
دکتر حمایت شکاری

توسط:

مریم خوش الحان راسته کناری

دانشگاه محقق اردبیلی

پاییز ۱۳۹۰



دانشکده علوم

بررسی ترمودینامیک محلول‌های مایعات یونی در حضور حل شونده‌های
متفاوت

توسط:

مریم خوش الحان راسته کناری

پایان نامه برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

از

دانشگاه محقق اردبیلی

اردبیل - ایران

زیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه:
اتید راهنما:

تر ابوالفضل بضاعت پور (استاد راهنما و رئیس کمیته)

کتر حمایت شکاری (استاد راهنما و رئیس کمیته)

تر داوود سیف زاده (داور داخلی)

تر محمد خدادادی مقدم (داور خارجی)

استادیا

دانشیار

استادیار

استادیار

تقدیم به:

مهدی موعود(عج) که حضورش را در لحظه لحظه زندگیم حس کردم

پدرم، دریای حکمت

او که نخستین سازنده ابعاد روحم بود

فرهیخته مردی که برای اولین بار فن انسان بودن، شرف، غرور، تواضع، صداقت، عفت روح، استواری
ایمان و استقلال دل را بی‌درنگ در کامم ریخت.

مادرم، خورشید محبت

او که نهال شکفتن را در خاک کالبدم آبیاری کرد

نازنین مادری که هنر خوب بودن، وفاداری، عشق، محبت، فروتنی، سادگی، صفا، صمیمیت و گذشت را
در نهادم دمید.

ومن پدرم را تعظیم می‌کنم و مادرم را تقدیس.

تقدیر و سپاس

سپاس بیکران پروردگار یکتا را که هستی‌ام بخشید و مرا به طریق علم و دانش رهنمون شد، به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرم نمود و خوشه‌چینی از خرمن دانش را روزیم ساخت. گذر از این راه و فایق آمدن برمشکلات و دشواری‌ها ممکن نبود، مگر به لطف و فداکاری و یاری و مهربانی آن‌ها که از عطای وجودشان بهره‌مند بوده‌ام.

از پدر و مادر مهربانم، اولین و برترین آموزگارانم، که تمامی سختیهای زندگی را به جان خریدند تا شاهد رشد و بالندگی فرزندانمان باشند و در این راه از هیچ کوششی فروگذاری نکردند صمیمانه قدردانی می‌کنم و بوسه بردستان پر مهرشان می‌زنم.

از برادر و خواهر عزیزم که وجودشان شادی بخش لحظات زندگی بود از صمیم قلب سپاسگزارم و جناب آقای رامیز اسفندیاری که در طی این دو سال همواره پشتیبان من بودند کمال تشکر را دارم.

انجام و به ثمر رسیدن این پایان‌نامه را مرهون زحمات بی‌شائبه و راهنمایی‌های خردمندانه اساتید ارجمندم، جناب آقایان دکتر حمایت شکاری و دکتر ابوالفضل بضاعت پور می‌باشم و برای این دو عزیز آرزوی سعادت روزافزون را از خدای منان خواستارم.

از دوستان عزیزم، خانم‌ها متین حبیبی، ماهرخ رضایی، الهام گلمغانی، سهیلا حمزه دوست، لیلا ابوالقاسمی، خدیجه رجائی، آمنه آذرنژاد، فروغ اسلامی، لیلا الله‌یاری، فاطمه جاهد، فاطمه رضالو، ربابه نعمتی، مریم کاشفی، نسرین مرسلی و برادران عزیزم آقایان کاظم پور، صادقی، الهامی و مهندس سعادت‌تی که مرا یاری کردند قدردانی می‌کنم.

از خواهران مهربانم و گرانقدرم عذرا تاجیک، سپیده لاهوتی و فرخنده قراغان آبادی که در طی این دو سال در کنار من بودند سپاسگزارم.

نام خانوادگی دانشجو: خوش الحان راسته کناری	نام: مریم
عنوان پایا نامه: بررسی ترمودینامیک محلول‌های مایعات یونی در حضور حل شونده‌های متفاوت	
استاد راهنمای اول: دکتر ابوالفضل بضاعت پور استاد راهنمای دوم: دکتر حمایت شکاری	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی فیزیک
دانشگاه: علوم	تاریخ فارغ التحصیلی: ۹۰/۸/۲۵
تعداد صفحه: ۱۵۶	
کلید واژه‌ها: مایعات یونی، دانسیته، هدایت الکتریکی، ویسکوزیته، برهمکنش حلال - حل شونده	
چکیده:	
<p>با توجه به خواص منحصر به فرد مایعات یونی مانند پایداری حرارتی و شیمیایی، فشار بخار پایین، نقطه ذوب نزدیک دمای اتاق، هدایت الکتریکی بالا و کاربرد مایعات یونی به عنوان حلال-های سبز در فرآیندهای مختلف از جمله استخراج، جداسازی، تغلیظ سازی، سنتز، کاتالیزوری، جذب سطحی نیاز به مطالعات ترمودینامیکی این ترکیبات در حضور حل شونده‌های گوناگون وجود دارد. اندازه‌گیری خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مایعات یونی مانند، خواص حجمی، ویسکومتری و هدایتی سبب روشن شدن بسیاری از خصوصیات و رفتارها در این مخلوط‌ها می‌شود. بنابراین در این پایان نامه به بررسی خواص ترمودینامیکی مایعات یونی در حضور حل شونده‌ها و حلال‌های متفاوت پرداخته شده است. دانسیته، ویسکوزیته و هدایت مولی مایعات یونی بر پایه ۱- آلکیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هالید مورد اندازه‌گیری قرار گرفته است. با استفاده از داده‌های اندازه‌گیری شده، حجم مولی جزئی استاندارد، ضرایب B ویسکوزیته، هدایت مولی و ثابت تجمع محاسبه شده است. این کمیت‌ها جهت تفسیر اثر طول زنجیر آلکیل مایعات یونی، اثر اندازه آنیون، اثر دما، نوع حل شونده و نوع حلال روی برهمکنش‌های مختلف حلال دوست و حلال گریز بین مایعات یونی و اجزای محلول استفاده شده است. نتایج حاصل از بررسی خواص ترمودینامیکی نشان می‌دهند که تاثیر حل شونده‌ها و حلال‌های مختلف روی رفتار مایعات یونی به دلیل تفاوت در ساختار و نوع برهمکنش‌های موجود در محلول متفاوت می‌باشد.</p>	

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

عنوان	صفحه
۱-۱ مایعات یونی	۲
۲-۱ ترمودینامیک محلول‌ها	۶
۳-۱ خواص ترمودینامیکی	۷
۴-۱ خواص انتقالی	۱۱
۵-۱ هدایت الکتریکی	۱۳
۶-۱ پیشینه مطالعات انجام شده در محلول‌های حاوی مایعات یونی	۱۵
۷-۱ هدف از این کار پژوهشی	۲۱

فصل دوم: مواد و روش تحقیق

۱-۲ مواد به کار برده شد	۲۳
۲-۲ تجهیزات بکار برده شده	۲۳
۳-۲ روش سنتز لیگاند شیف بازها	۲۳
۴-۲ سنتز کمپلکس‌های شیف باز چهار دندانه ای N_2O_2 و نادیل	۲۶
۵-۲ روش سنتز مایعات یونی	۲۷
۶-۲ اندازه گیری دانسیته	۳۰
۷-۲ اندازه گیری ویسکوزیته	۳۱
۸-۲ اندازه گیری هدایت الکتریکی	۳۲

فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳ خواص حجمی مایعات یونی	۳۶
۱-۱-۳ اثر غلظت	۳۶

۴۰	۲-۱-۳	اثر طول زنجیر آلکیل مایعات یونی
۴۲	۳-۱-۳	اثر اندازه آنیون مایعات یونی
۴۴	۴-۱-۳	اثر نوع حلال
۴۹	۵-۱-۳	اثر دما
۶۳	۶-۱-۳	اثر حل شونده‌های گوناگون
۶۷	۲-۳	بررسی خواص ویسکومتری مایعات یونی
۶۷	۱-۲-۳	بررسی اثر غلظت شیف باز BPIE
۷۱	۲-۲-۳	اثر طول زنجیر آلکیل مایعات یونی
۷۲	۳-۲-۳	اثر اندازه آنیون مایعات یونی
۷۳	۴-۲-۳	اثر دما
۷۵	۵-۲-۳	اثر نوع حلال
۷۷	۶-۲-۳	اثر حل شونده‌های گوناگون
۸۱	۳-۳	خواص هدایت الکتریکی مایعات یونی
۸۱	۱-۳-۳	اثر غلظت
۸۴	۲-۳-۳	اثر طول زنجیر آلکیل مایعات یونی
۸۵	۳-۳-۳	اثر دما
۸۷	۴-۳-۳	اثر نوع حلال
۸۹	۵-۳-۳	اثر حل شونده‌های گوناگون
۹۴	۴-۳	نتیجه‌گیری
۹۹	۵-۳	پیشنهادات
۱۰۰		منابع و ماخذ
۱۰۶		ضمائم

فهرست تصاویر

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): ساختار برخی از کاتیون‌ها و آنیون‌های مایعات یونی	۳
شکل (۲-۱): ساختار انواع برهمکنش‌ها	۹
شکل (۱-۲): روش سنتز لیگاند شیف باز BPIE	۲۴
شکل (۲-۲): روش سنتز لیگاند شیف باز BPIC	۲۴
شکل (۳-۲): روش سنتز لیگاند شیف باز Salen	۲۵
شکل (۴-۲): روش سنتز لیگاند شیف باز 3-OMe-Salen	۲۵
شکل (۵-۲): روش سنتز لیگاند شیف باز Salophen	۲۵
شکل (۶-۲): روش سنتز لیگاند شیف باز Salpr	۲۶
شکل (۷-۲): روش سنتز لیگاند شیف باز Salcn	۲۶
شکل (۸-۲): روش سنتز کمپلکس شیف باز VO(Salen)	۲۶
شکل (۹-۲): روش سنتز کمپلکس شیف باز VO(3-OMe-Salen)	۲۷
شکل (۱۰-۲): روش سنتز کمپلکس شیف باز VO(Saloph)	۲۷
شکل (۱۱-۲): دانسیومتر مدل DMA-4500M	۳۰
شکل (۱۲-۲): ویسکومتر نوع آبلوده	۳۲
شکل (۱۳-۲): هدایت سنج Metetohm (712)	۳۳
شکل (۱-۳): دانسیته سیستم ([HMIm]Cl + BPIE + CH ₃ CN) در دمای ۲۹۸/۱۵ K	۳۶
شکل (۲-۳): حجم مولی ظاهری [PnMIm]Br در حلال DMSO و در حضور شیف باز BPIE	۳۷
شکل (۳-۳): برهمکنش‌های بین Schiff base + Ionic Liquid + DMF	۳۹
شکل (۴-۳): حجم مولی ظاهری مایعات یونی براساس کاتیون‌های متفاوت در حلال DMA	۴۰
شکل (۵-۳): حجم مولی ظاهری مایعات یونی براساس آنیون‌های متفاوت در حلال DMF	۴۳
شکل (۶-۳): حجم مولی ظاهری [PnMIm]Br در حضور شیف باز BPIE در حلال‌های ناآبی	۴۵
شکل (۷-۳): طریقه برهمکنش کاتیون مایع یونی با حلال DMSO	۴۵
شکل (۸-۳): حجم مولی ظاهری سیستم ([HMIm]Cl + BPIC + C ₄ H ₁₀ O, C ₃ H ₈ O, C ₂ H ₆ O)	۴۸
شکل (۹-۳): حجم مولی ظاهری سیستم ([HMIm]Br + BPIE + DMF) در دماهای متفاوت	۴۹
شکل (۱۰-۳): حجم مولی ظاهری ([HMIm]Cl + BPIC + C ₄ H ₁₀ O) در دماهای مختلف	۵۷
شکل (۱۱-۳): حجم مولی ظاهری ([HMIm]Cl + VO(saloph) + DMF) در دماهای مختلف	۵۸
شکل (۱۲-۳): حجم مولی ظاهری ([HMIm]Cl + salen + DMF) در دماهای مختلف	۶۰

- شکل (۳-۱۳): حجم مولی ظاهری [HMIm]Cl در حلال آبی حاوی ساکاروز در دماهای مختلف. ۶۲
- شکل (۳-۱۴): حجم مولی ظاهری مایع یونی ([HMIm]Cl + DMF + Complex)..... ۶۴
- شکل (۳-۱۵): حجم مولی ظاهری [HMIm]Cl در حلال DMF حاوی Salcn, Salpr, Salen ۶۵
- شکل (۳-۱۶): حجم مولی ظاهری مایع یونی [HMIm]Cl در حلال‌های آبی حاوی ساکاریدها ۶۶
- شکل (۳-۱۷): ویسکوزیته مایع یونی [HMIm]Br در حلال CH₃CN در حضور شیف باز BPIE .. ۶۸
- شکل (۳-۱۸): ویسکوزیته مایعات یونی مختلف براساس کاتیون‌های متفاوت در حلال DMF ۷۱
- شکل (۳-۱۹): ویسکوزیته مایعات یونی براساس آنیون‌های متفاوت در حلال CH₃CN ۷۲
- شکل (۳-۲۰): ویسکوزیته مایع یونی [HMIm]Cl در حلال DMF ۷۳
- شکل (۳-۲۱): ویسکوزیته مایع یونی [HMIm]Br در حلال‌های آلی مختلف ۷۵
- شکل (۳-۲۲): ویسکوزیته ([HMIm]Cl + BPIC + C₄H₁₀O, C₃H₈O, C₂H₆O)..... ۷۶
- شکل (۳-۲۳): ویسکوزیته [HMIm]Cl در حلال DMF حاوی کمپلکس‌های شیف باز ۷۸
- شکل (۳-۲۴): ویسکوزیته [HMIm]Cl در حلال DMF در حضور salcn, salpr, salen ۷۹
- شکل (۳-۲۵): ویسکوزیته مایع یونی [HMIm]Cl در حلال آبی حاوی ساکاریدها ۸۰
- شکل (۳-۲۶): هدایت مولی مایع یونی [PnMIm]Br در محلول‌های ناآبی (CH₃CN + BPIE) ۸۲
- شکل (۳-۲۷): هدایت مولی مایعات یونی مختلف حاوی کاتیون‌های متفاوت (CH₃CN + BPIE) ۸۴
- شکل (۳-۲۸): هدایت مولی [HMIm]Br در حلال (DMSO + BPIE) در دماهای مختلف ۸۵
- شکل (۳-۲۹): هدایت مولی [HMIm]Br در حضور شیف باز BPIE در حلال‌های مختلف ۸۷
- شکل (۳-۳۰): هدایت مولی [HMIm]Cl در حضور شیف باز BPIC در حلال‌های الکلی ۸۸
- شکل (۳-۳۱): هدایت مولی [HMIm]Cl در حلال DMF حاوی لیگاندهای salcn, salpr, salen .. ۹۰
- شکل (۳-۳۲): هدایت مولی مایع یونی [HMIm]Cl در حلال آبی حاوی ساکاریدها ۹۱
- شکل (۳-۳۳): هدایت مولی مایع یونی [HMIm]Cl در حلال DMF حاوی کمپلکس‌های VO(salen): VO(3-OMe-salen), VO(saloph), ۹۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): مقایسه دانسیته ویسکوزیته و ضریب شکست حلال‌های خالص	۳۶
جدول (۱-۳): حجم مولی جزئی استاندارد، شیب تجربی مایعات یونی در حلال‌های ناآبی حاوی شیف باز BPIE	۳۸
جدول (۲-۳): پارامترهای برهمکنش حجمی بین مولکولی برای مایعات یونی	۴۰
جدول (۳-۳): حجم مولی جزئی استاندارد، شیب تجربی مایعات یونی در حلال DMA + BPIE	۴۱
جدول (۴-۳): پارامترهای برهمکنش حجمی بین مولکولی مایعات یونی در حلال DMA + BPIE	۴۲
جدول (۵-۳): حجم مولی جزئی استاندارد شیب تجربی مایعات یونی در حلال‌های (DMF + BPIE, CH ₃ CN, DMA)	۴۳
جدول (۶-۳): حجم مولی جزئی استاندارد، شیب تجربی [PnMim]Br در حلال‌های آلی	۴۶
جدول (۷-۳): پارامترهای برهمکنش حجمی بین مولکولی [PnMim]Br در حلال‌های مختلف	۴۷
جدول (۸-۳): حجم مولی جزئی استاندارد، شیب تجربی، انبساط پذیری مولی در رقت بی‌نهایت [HMIm]Cl در حلال‌های الکلی حاوی شیف باز BPIC	۴۸
جدول (۹-۳): مقادیر حجم مولی جزئی استاندارد شیب تجربی و انبساط پذیری مولی در رقت بی‌نهایت مایعات یونی در حلال‌های آلی حاوی شیف باز BPIE و در دماهای متفاوت	۵۰
جدول (۱۰-۳): حجم مولی جزئی استاندارد، شیب تجربی و انبساط پذیری مولی در رقت بی‌نهایت [HMIm]Cl در حلال DMF حاوی کمپلکس‌های شیف باز	۵۹
جدول (۱۱-۳): حجم مولی جزئی استاندارد، شیب تجربی و انبساط پذیری مولی در رقت بی‌نهایت [HMIm]Cl در حلال DMF در حضور لیگاندهای Salen, Salpr, Salcn	۶۱
جدول (۱۲-۳): مقادیر حجم مولی جزئی استاندارد شیب تجربی و انبساط پذیری مولی در رقت بی‌نهایت مایعات یونی [HMIm]Cl در حلال آبی حاوی ساکارید	۶۳
جدول (۱۳-۳): ضرایب <i>B</i> - ویسکوزیته و عدد حلال پوشی مایعات یونی در حلال‌های آلی	۶۹
جدول (۱۴-۳): ضرایب <i>B</i> - ویسکوزیته و عدد حلال پوشی مایعات یونی در دماهای متفاوت	۷۴
جدول (۱۵-۳): ضرایب <i>B</i> - ویسکوزیته و عدد حلال پوشی [HMIm]Cl در حلال‌های الکلی حاوی شیف باز BPIC	۷۷
جدول (۱۶-۳): ضرایب <i>B</i> - ویسکوزیته و عدد حلال پوشی [HMIm]Cl در حلال DMF حاوی VO(3-OMe-Salen), VO(Saloph), VO(Salen)	۷۸

جدول (۳-۱۷): ضرایب <i>B</i> - ویسکوزیته و عدد حلال پوشی [HMIm]Cl در حلال آبی حاوی ساکاریدها	۷۹
جدول (۳-۱۸): ضرایب <i>B</i> - ویسکوزیته و عدد حلال پوشی [HMIm]Cl در حلال آبی حاوی ساکارید ۸۰	
جدول (۳-۱۹): مقادیر هدایت مولی در رقت بی نهایت، ثابت تجمع و پارامتر فاصله مایعات یونی در DMF, DMSO و CH ₃ CN در حضور شیف باز BPIE	۸۲
جدول (۳-۲۰): مقادیر هدایت مولی در رقت بی نهایت، ثابت تجمع و پارامتر فاصله [HMIm]Br در حلال DMSO و CH ₃ CN در حضور BPIE در دماهای متفاوت	۸۶
جدول (۳-۲۱): مقادیر هدایت مولی در رقت بی نهایت، ثابت تجمع و پارامتر فاصله [HMIm]Cl در الکل های حاوی شیف باز BPIC	۸۹
جدول (۳-۲۲): مقادیر هدایت مولی در رقت بی نهایت، ثابت تجمع و پارامتر فاصله [HMIm]Cl در حلال DMF در حضور Salen, Salpr, Salcn	۹۰
جدول (۳-۲۳): مقادیر هدایت مولی در رقت بی نهایت، ثابت تجمع و پارامتر فاصله [HMIm]Cl در حلال آبی حاوی ساکارید	۹۲
جدول (۳-۲۴): مقادیر هدایت مولی در رقت بی نهایت، ثابت تجمع و پارامتر فاصله [HMIm]Cl در محلول DMF حاوی کمپلکس های شیف باز	۹۳

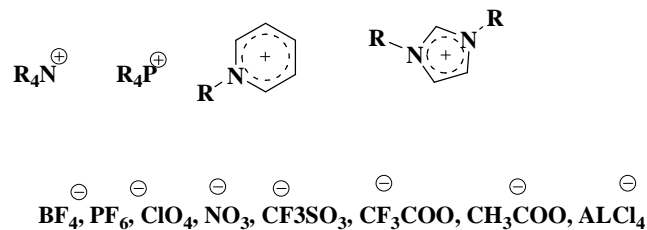
فصل اول

مقدمه

۱-۱ مایعات یونی

هر روزه رد پای علم شیمی در صنعت، پزشکی، داروسازی، کشاورزی، تجارت و غیره پررنگ‌تر می‌شود. با اطمینان می‌توان گفت که هیچ جنبه‌ای از زندگی بشر نیست که به نوعی با دانش شیمی در ارتباط نباشد. اما متأسفانه به موازات نقش موثری که صنایع شیمیایی در زندگی روزمره بشر ایفا می‌کنند اثرات زیان‌آوری نیز بر روی محیط زیست باقی می‌گذارند. از این رو حذف یا کاهش اثرات مضر ناشی از فرایندهای شیمیایی و کاهش انتشار مواد خطرناک از جمله اهداف شیمی‌دانان است. به این منظور در تلاشند که تا حد امکان خطر ذاتی مواد شیمیایی را کاهش دهند و یا موادی را جایگزین کنند که نقش آلوده‌کنندگی کمتری داشته و یا آنکه راحت‌تر بازیافت شوند. هر نوع فعالیتی در این زمینه شیمی سبز خوانده می‌شود. شیمی سبز عبارت است از طراحی، توسعه و بکارگیری فرایندها و واکنش‌های مناسب برای کاهش یا حذف مواردی که برای انسان یا محیط زیست خطرناک هستند.

مایعات یونی دسته جدیدی از ترکیبات شیمیایی هستند که با خواص و ویژگی‌های فوق‌العاده خود قادر به ایجاد محیط‌های شیمیایی سبز به منظور اجرای فرایندهای شیمیایی و جایگزینی مناسب برای حلال‌ها آلی و معدنی می‌باشند. این ترکیبات که بطور عمده شامل یک کاتیون آلی نامتقارن حجیم و یک آنیون آلی یا معدنی هستند، اگرچه ماهیت نمکی دارند ولی به علت عدم تقارن در ساختار مولکولی دارای نقطه ذوب پایینی هستند بطوریکه در شرایط محیطی به فرم مایع باقی می‌مانند. به همین دلیل این ترکیبات، مایعات یونی در دمای اتاق^۱ نامیده می‌شوند [۱ و ۲]. مرکز کاتیون شامل بار مثبت روی نیتروژن یا فسفر می‌باشد. البته مایعات یونی فراوانی سنتز شده‌اند که مرکز بار مثبت آنها آمونیوم، فسفونیوم، ایمیدازولیوم، سولفونیوم، تیاژونیوم و پیریدینیوم معرفی شده‌اند. باید دقت کرد که کاتیون به کار رفته در ساختار مایع یونی روی ویژگی‌های مایع یونی مانند: نقطه ذوب، ویسکوزیته، اختلاط پذیری با دیگر حلال‌ها موثر خواهد بود [۱]. مایعات یونی به صورت شبکه سه بعدی از کاتیون‌ها هستند که با نیروهایی مثل پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیک به هم متصل می‌شوند. ترکیب مناسب کاتیون و آنیون مایع یونی امکان طراحی مایع یونی مناسب جهت انجام واکنش شیمیایی ویژه را فراهم می‌کند. ساختار تعدادی از مایعات یونی در شکل (۱-۱) داده شده است.



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

تاریخچه مایعات یونی: اتیل آمونیوم نیترات [EtNH₃][NO₃] به عنوان اولین مایع یونی، در سال ۱۹۱۴ توسط والدن^۱ در آکادمی سن پترزبورگ سنتز شد. این مایع یونی از واکنش اتیل آمین و اسیدنیتریک غلیظ تشکیل شد. این ماده دارای دمای ذوب ۲۹۸ K می‌باشد [۳]. پس از آن در سال ۱۹۴۸ فرانک هورلی^۲ و تام ویر^۳ توانستند ماده‌ای با دمای ذوب پایین سنتز کنند که دارای یون‌های کلروآلومینات باشد. این یون‌ها به عنوان پوشش دهنده الکتریکی آلومینیوم در دماهای پایین استفاده شدند [۴]. آنها نمک‌های آلومینیوم کلرید را با نمک‌های آلی آلکیل پیریدینیوم کلرید حرارت دادند و دریافتند که این دو ماده به سرعت با هم واکنش می‌دهند و یک ماده بی رنگ و شفاف حاصل می‌کنند [۵]. ویکلی^۴ و همکارانش در سال ۱۹۸۰ یک سری مایعات یونی که بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم و آنیون کلروآلومینات سنتز شده بود را گزارش کردند، این مایعات یونی در برابر هوا و رطوبت ناپایدار بودند. پس از آن بیشتر بررسی‌ها بر روی سنتز مایعات یونی که در برابر هوا و رطوبت پایدار بودند، متمرکز گردید. این بررسی‌ها منجر به سنتز مایعات یونی بر پایه آنیون‌های هگزا فلوروفسفات، نیترات، سولفات و استات شد [۶]. در سال ۱۹۹۰، بررسی‌هایی برای استفاده از مایعات یونی به عنوان جایگزینی برای کاتالیزورهای فلزات واسطه انجام گرفت [۷]. در سال‌های اخیر با توجه به انواع متفاوت مایعات یونی سنتز شده، بستر مناسبی برای استفاده آن‌ها به عنوان حلال مناسب در زمینه‌های متفاوت فراهم آمده است.

روش‌های سنتز مایعات یونی: دو روش عمده برای تهیه مایعات یونی وجود دارد، در روش اول از واکنش بین نمک هالید با نمک‌های حاصل از نقره، فلزات قلیایی، یا آمونیوم به همراه آنیون مناسب، می‌توان مایع یونی تهیه کرد این روش جاننشینی^۵ نامیده می‌شود. در این روش اکثراً از هالید آمونیوم استفاده می‌شود، چون این ترکیب بطور تجاری قابل دسترس است. در غیر این صورت هالید آمونیوم را به آسانی

1- Walde
 2- Frank Hurley
 3- Tom
 4- Vilki
 5- Substitution

می‌توان از واکنش آلکیل هالید و آمین مورد نظر (واکنش آلکیلاسیون) تهیه کرد. هالیدهای ایمیدازولیوم و پیریدینیوم را نیز بطور مشابه می‌توان سنتز کرد.

در سال ۱۹۹۲ اولین مایع یونی جدید $[EMIm]BF_4$ با روش جانشینی از واکنش $[EMIm]I$ با $AgBF_4$ در متانول تهیه شد. به جای نمک $AgBF_4$ که نقطه ذوب $12^\circ C$ دارد، می‌توان از $[NH_4][BF_4]$ در استون استفاده کرد که خیلی مقرون به صرفه است. از واکنش $[EMIm]Cl$ با HPF_4 نیز می‌توان $[EMIm]PF_4$ را به روش جانشینی سنتز کرد. روش جانشینی روش مناسبی برای تهیه مایعات یونی پایدار در هوا و رطوبت می‌باشد.

دومین روش برای سنتز مایعات یونی واکنش خنثی سازی اسید و باز است. واکنش آمین با اسید نیتریک در محلول‌های آبی بهترین روش برای سنتز نمک‌های نیترات منوالکیل آمونیوم می‌باشد. در این روش آب مازاد مایعات یونی را می‌توان در خلاء حذف کرد. برای حذف کامل آب مایع یونی حاصل را دوباره در تتراهیدروفوران یا استون نیتریل حل کرده و به مدت ۲۴ ساعت برای حذف ناخالصی‌ها از کربن فعال استفاده می‌شود. در انتها حلال آلی را در خلاء تبخیر کرده و مایع یونی حاصل می‌شود. در حال حاضر روش‌های دیگری برای سنتز مایعات یونی بدون استفاده از حلال وجود دارد.

ویژگی های مایعات یونی:

هدایت یونی: مایعات یونی ترکیباتی هستند که از یکسری آنیون و کاتیون تشکیل شده‌اند. در نتیجه این ترکیبات دارای هدایت یونی بالاتری نسبت به حلال‌های متداول آلی می‌باشند [۸ و ۹]. تعداد بار یون‌ها یکی از عوامل مهمی است که بر هدایت یونی اثر گذار است. علاوه بر تعداد بار، عواملی همچون تحرک یون هم بر هدایت یونی موثر است. هرچه اندازه یون بزرگتر باشد، تحرک یونی کمتر می‌شود. تشکیل زوج یون و انباشتگی یونی نیز باعث کاهش هدایت یونی می‌شود. هدایت یونی با ویسکوزیته رابطه عکس دارد، یعنی با افزایش ویسکوزیته میزان هدایت یونی کاهش می‌یابد. بالا رفتن دما یک افزایش در هدایت یونی را نشان می‌دهد، که از کم شدن ویسکوزیته ناشی می‌شود. افزایش رقت مایع یونی سبب افزایش هدایت می‌شود، زیرا برای یون‌ها امکان تشکیل زوج یون وجود ندارد و در واقع مولکول‌های حلال سبب تفکیک یون‌ها شده‌اند.

ویسکوزیته: ویسکوزیته مایعات یونی در دمای اتاق از 10 mPa s تا 500 متغیر می‌باشد. افزایش طول زنجیر آلکیل مایعات یونی منجر به افزایش نیروی واندروالسی بین کاتیون‌های مایعات یونی شده و مقدار انرژی بیشتری برای حرکت یون‌ها لازم می‌شود، در نتیجه ویسکوزیته افزایش می‌یابد. به طور کلی مایعات یونی در مقایسه با حلال‌های مولکولی متداول دارای ویسکوزیته بالاتری می‌باشند، که این ویژگی از برهمکنش‌های که میان یون‌های مایع یونی رخ می‌دهد ناشی می‌شوند. ویسکوزیته مایعات یونی با

نیروهای واندروالسی و پیوند هیدروژنی ارتباط دارد. از طرف دیگر، توانایی آنیون برای تشکیل پیوند هیدروژنی در افزایش ویسکوزیته نقش مهمی دارد. هر چه گروه آنیون مایعات یونی کوچکتر باشد، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بیشتر می‌شود [۱۰ و ۱۱].

نقطه ذوب: در تعریف کلی که از مایعات یونی ارائه می‌شود، آنها به عنوان نمک‌هایی با نقطه ذوب نزدیک دمای اتاق معرفی می‌شوند. اندازه کاتیون‌ها و آنیون‌هایی که در ساختار مایعات یونی شرکت دارند، نقش مهمی در تعیین نقطه ذوب این ترکیبات ایفا می‌کنند. وجود کاتیون‌های نامتقارن و حجیم آلی یا معدنی، باعث عدم تشکیل شبکه منظم در ساختار مایعات یونی می‌گردد [۱۲]. مایعات یونی که دارای آنیون هالیدی هستند نقطه ذوب بیشتری نسبت به آنیون‌های حجیم‌تر دارند.

فشاربخار: فشار بخار پایین مایعات یونی، عامل اصلی جایگزینی مایعات یونی در بسیاری از واکنش‌ها به جای حلال‌های متداول آلی گشته است. مهمترین علت معرفی مایعات یونی به عنوان حلال سبز، فشار بخار پایین آنها است. مایعات یونی ترکیباتی هستند که از یون ساخته شده‌اند، پس نیروی بین یونی قوی وجود دارد که ذرات را بسیار محکم در کنار هم نگه داشته و برای غلبه بر آن به نیروی زیادی نیاز است [۱۳]. ایرل^۱ و همکارانش روی غیر فرار بودن مایعات یونی تحقیق کردند. نتایج حاصل نشان داد که برخی از مایعات یونی قادرند تبخیر شده و دوباره متراکم شوند. تحقیقاتی که روی فشار بخار و گرمای تبخیر [BMIm][Tf₂N] انجام شده، اثبات کرده است که غیر فرار بودن مایعات یونی در مورد همه آنها صدق نمی‌کند.

پایداری حرارتی و شیمیایی: مایعات یونی دارای پایداری حرارتی خوبی در یک رنج وسیع دمایی می‌باشند. عامل اصلی در پایداری مایعات یونی، ساختار شیمیایی یون‌های تشکیل دهنده آنها و وجود پیوند کوالانسی می‌باشد. بعضی مایعات یونی در دمای شعله هم پایدار هستند. پایداری شیمیایی برخی مایعات یونی در حضور گاز اکسیژن خالص در فشار بالا نشان داد که هرچه طول زنجیر آلکیل مایعات یونی بیشتر شود تمایل آنها برای واکنش با اکسیژن بیشتر می‌شود. در واقع ضعیف‌تر شدن پیوند کوالانسی، پایداری آنها را کاهش می‌دهد [۱۴].

کشش سطحی: کشش سطحی مایعات یونی کمتر از آب ولی بیشتر از الکل‌هایی مانند: متانول، اتانول و بوتانول می‌باشد، با افزایش طول زنجیر کاتیون و آنیون مایعات یونی کشش سطحی آنها کاهش می‌یابد.

بطور کلی کشش سطحی برای [MMIm][MSO₄] برابر $56/7 \text{ N m}^{-1}$ و برای [EMIm][MSO₄] برابر با $52/62 \text{ N m}^{-1}$ و برای [BMIm][MSO₄] برابر $41/42 \text{ N m}^{-1}$ می‌باشد [۱۵-۱۷].

چگالی: دانسیته مایعات یونی بین 1 g cm^{-3} تا $1/6$ متغیر می‌باشد که نسبت به آب بیشتر است. دانسیته مایع یونی [PrMIm]Br در دمای $298/15 \text{ K}$ برابر با $1/31984 \text{ g cm}^{-3}$ و برای مایع یونی [HMIm]Br

در همین دما، برابر با $1/22756 \text{ g cm}^{-3}$ است. در واقع با افزایش طول زنجیر آلکیل مایعات یونی، دانسیته کاهش می‌یابد. مایعات یونی از یکسری یون تشکیل شده‌اند، هر چه برهمکنش بین یونها بیشتر شود میزان حجم آزاد درون آنها کمتر شده و چگالی افزایش می‌یابد [۱۹ و ۱۸].

۱-۲ ترمودینامیک محلول‌ها

بسیاری از ترکیباتی که با آنها سر و کار داریم به صورت مخلوط می‌باشند و کمتر جسمی را می‌توان به حالت خالص پیدا کرد. البته در اکثر موارد به دلیل همگن بودن اجزای مخلوط، به آنها محلول گفته می‌شود. جزئی از محلول که نسبت به بقیه اجزا بیشترین مقدار را از لحاظ کمی دارا باشد حلال و به دیگر اجزا حل‌شونده گفته می‌شود. در مخلوط‌ها حجم کل مخلوط با مجموع حجم‌های تک تک اجزا متفاوت می‌باشد، بنابراین از حجم مولی جزئی برای بیان خواص ترمودینامیکی آنها استفاده می‌شود. خواص مولی جزئی محلول‌های رقیق اطلاعات با ارزشی درباره برهمکنش بین مولکولی حل‌شونده - حل‌شونده و حلال - حل‌شونده فراهم می‌کند.

کمیت‌های مولی جزئی: در مباحث مربوط به محلول‌ها، به دلیل وجود دو یا چند جزء در محلول از کمیت‌های مولی جزئی به جای کمیت‌های مولی استفاده می‌شود.

اگر Y یکی از خواص مقداری محلول باشد، کمیت مولی جزئی i به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1-1)$$

کمیت‌های مولی جزئی از نسبت تغییرات بسیار کوچک دو کمیت مقداری بدست می‌آید و در نتیجه کمیت مولی جزئی یک کمیت شدتی است. رابطه کمیت‌های مقداری و کمیت مولی جزئی در دما، فشار و کسر مولی ثابت به صورت زیر بیان می‌شود [۲۰]:

$$dY = \left(\frac{dY}{dT} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{dY}{dP} \right)_{T, n_j} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (2-1)$$

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad (3-1)$$

حجم مولی جزئی: ساده‌ترین خاصیت مولی جزئی حجم مولی جزئی است که سهم یک جزء سازنده مخلوط در حجم کل نمونه است. به طور کلی حجم مولی جزئی ماده i در یک مخلوط از تغییر حجم به ازای افزودن یک مول از ماده i به حجم بزرگی از محلول است. حجم‌های مولی جزئی اجزاء یک مخلوط با ترکیب^۱ تغییر می‌کنند. زیرا وقتی که ترکیب از i خالص به j خالص تغییر پیدا کند، محیط هر

نوع مولکول نیز تغییر خواهد کرد. این تغییر محیط مولکول و در نتیجه آن تغییر نیروهای عمل کننده بین مولکولهاست که باعث تغییر خواص ترمودینامیکی یک مخلوط در نتیجه تغییر ترکیب آن می شود. حجم مولی جزئی \bar{V}_i ماده i در ترکیب کلی به صورت زیر تعریف می شود:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4-1)$$

n_j بر این دلالت دارد که مقادیر تمام مواد دیگر موجود در مخلوط ثابت است. حجم مولی جزئی، شیب نمودار حجم کل بر حسب مقدار ماده i است (یعنی مقدار ماده i تغییر داده می شود) وقتی که فشار، دما و مقدار اجزای دیگر ثابت نگه داشته شوند.

حجم مولی ظاهری: حجم مولی ظاهری، کمیتی است که برای بررسی و مطالعه خواص حجمی یک حل شونده غیر فرار و جامد در محلولها استفاده می شود. حجم مولی ظاهری، حجمی از محلول شامل n_2 مول حل شونده منهای n_1 مول از حلال موجود در محلول است که براساس رابطه زیر محاسبه می گردد [۲۱].

$$V_f = \frac{V - n_1 V_1^*}{n_2} \quad (5-1)$$

V , V_1^* به ترتیب حجمهای مولی حلال و محلول می باشند. حجم مولی ظاهری حل شونده وابسته به دانسیته محلول و غلظت حل شونده است که از رابطه زیر محاسبه می شود

$$V_f = \frac{M}{d_0} - \frac{1000(d - d_0)}{d_0 dm} \quad (6-1)$$

که در آن M (g mol^{-1}) جرم مولی، m (mol kg^{-1}) مولالیتته حل شونده، d (g cm^{-3}) و d_0 (g cm^{-3}) ترتیب دانسیته محلول و حلال خالص می باشد.

۳-۱ خواص ترمودینامیکی

بررسی خواص حجمی (دانسیته، حجم مولی، جزئی و مازاد) حل شوندهها در محلولهای متفاوت، اطلاعات با ارزشی درباره ساختار و برهمکنش درون مولکولی بین حلال و مولکولهای حل شونده با اندازه، شکل و طبیعت شیمیایی متفاوت در اختیار قرار می دهد. بنابراین با اندازه گیری دانسیته محلولهای تحت مطالعه حجم مولی ظاهری و حجم مولی جزئی استاندارد بدست می آید. مهمترین کاربرد خواص حجمی (دانسیته و حجم مولی ظاهری حل شونده) در محاسبه اثرات فشار روی ضرایب فعالیت میانگین،

ضرایب اسمزی، حلالیت مواد می‌باشد. حجم مولی ظاهری حل‌شونده وابسته به دانسیته محلول و غلظت حل‌شونده است که از رابطه (۱-۶) محاسبه می‌شود.

حجم مولی جزئی استاندارد: عبارت است از مقدار حدی حجم مولی جزئی یا حجم مولی ظاهری که غلظت حل‌شونده به صفر می‌رسد. در واقع یون‌ها و مولکول‌های حل‌شونده فقط به وسیله مولکول‌های حلال احاطه شده‌اند و از یون‌های حل‌شونده دیگر بی‌نهایت فاصله دارند. در رقت بی‌نهایت، برهمکنش حل‌شونده - حل‌شونده ناچیز است. پس حجم مولی جزئی استاندارد یک معیار مناسب برای بیان برهمکنش‌های میان مولکول‌ها و یون‌های حل‌شونده و حلال می‌باشد.

حجم مولی جزئی استاندارد از دو قسمت حجم ذاتی^۱ و حجم حلال‌پوشی^۲ تشکیل شده است [۲۲ و ۲۳]. حجم ذاتی ثابت است و برای هر حل‌شونده‌ای مقدار ویژه‌ای دارد. حجم ذاتی به جرم مولی حل‌شونده وابسته می‌باشد و هر چه جرم مولی بیشتر باشد مقدار حجم ذاتی بیشتر می‌شود. حجم حلال - پوشی برای یک حل‌شونده در حلال‌های مختلف دارای مقادیر متفاوتی است و مقدار آن به برهمکنش‌های حلال - حل‌شونده بستگی دارد.

در صورتی که حل‌شونده در ناحیه رقیق باشد، ارتباط بین غلظت و حجم مولی ظاهری V_f در دما و فشار ثابت از معادله خطی زیر محاسبه می‌شود:

$$V_f = V_f^0 + S_n \cdot m \quad (7-1)$$

در این رابطه V_f^0 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) حجم مولی جزئی استاندارد، k_v شیب تجربی نشان‌دهنده برهمکنش حل‌شونده - حل‌شونده می‌باشد و به عنوان ضریب برهمکنش حجمی شناخته می‌شود و m مولالیت حل‌شونده است [۲۴]. با کمک داده‌های مربوط به حجم مولی ظاهری و حجم مولی جزئی استاندارد حل‌شونده، می‌توان برهمکنش‌های حلال - حل‌شونده و خواص هیدراتاسیون را بررسی کرد.

حجم مولی جزئی استاندارد انتقالی^۳: حجم مولی جزئی استاندارد انتقالی از تفاضل حجم مولی جزئی استاندارد محلول و حلال حاصل می‌شود [۲۵].

$$\Delta_{tr} V_f^0 = V_f^0 (\text{محلول}) - V_f^0 (\text{حلال}) \quad (8-1)$$

برهمکنش‌هایی که در محلول رخ می‌دهد سبب تغییر حجم محلول می‌شود. مقادیری که از رابطه بالا بدست می‌آیند نشان‌دهنده برهمکنش‌های موجود در محلول می‌باشد. با توجه به مدل همپوشانی کرات^۴

1- Intrinsic volume
2- Solvation volume
3- Standard partial molar volume of transfer
4- Cosphere Overlap Model