

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
گرایش شیمی فیزیک

بررسی ترمودینامیکی مایع یونی 1- اتیل-3- متیل ایمیدازولیم کلراید و پتاسیم کلراید در مخلوط‌های
حلالی بر اساس اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری

از:

مریم شکفته گوهری

استاد راهنما:

دکتر بهرام قلمی چوهر



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی ترمودینامیکی مایع یونی ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیم کلراید و پتاسیم
کلراید در مخلوط‌های حلالی بر اساس اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری

از:

مریم شکفته گوهری

استاد راهنما:

دکتر بهرام قلمی چوبر

مهر ۱۳۹۱



صور تجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد

با تأییدات الهی و با استعانت از حضرت ولی عصر "عج"، دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مریم شکفته گوهری رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک تحت عنوان: " بررسی ترمودینامیکی مایع یونی ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیم کلراید و پتاسیم کلراید در مخلوط های حلالی بر اساس اندازه گیری های پتانسیومتری " به ارزش ۶ واحد، رأس ساعت ۹ روز سه شنبه مورخ ۹۱/۷/۱۱ در محل قالار شهید کریمی دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان تشکیل گردید.

هیأت داوران به شرح زیر که قبلاً پایان نامه ایشان را مطالعه نموده اند، پس از استماع دفاعیات و پرسشهای لازم در زمینه علمی و تحقیقاتی ایشان، نتیجه را به شرح زیر اعلام می دارند:

- پایان نامه نامبرده با نمره و با امتیاز عالی □، بسیار خوب □، خوب □، قابل قبول □ مورد تأیید قرار گرفت.
- پایان نامه در وضع فعلی با تصحیحات جزئی مورد قبول است و نامبرده نمره ۱۹/۸۰ (نوزده و هشتاد و هشتادم) و امتیاز عالی □، بسیار خوب □، خوب □، قابل قبول □ دریافت نمود.
- پایان نامه و پروژه به شکل فعلی، مورد تأیید قرار نگرفت و پیشنهاد شد که ...

امضا	تخصص	مرتبه دانشگاهی	اعضای هیأت داوران
	شیمی فیزیک	دانشیار	استاد(ان) راهنما: ۱- آقای دکتر بهرام قلمی
	شیمی فیزیک	استاد	استاد(ان) مشاور: ۱- آقای دکتر علی قنادزاده گیلانی
	شیمی فیزیک	استادیار	استادان یا محققان مدعو: ۲- آقای دکتر حمید دزم پناه
	شیمی کاربردی	استادیار	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر اسداله محمدی

سه نسخه اصل از صور تجلسه توسط نماینده تحصیلات تکمیلی تنظیم و به مدیر گروه تسلیم می شود.
یک نسخه در گروه آموزشی، یک نسخه در آموزش دانشکده و یک نسخه در اداره فارغ التحصیلان دانشگاه نگهداری خواهد شد.

تقدیم به پدر و مادر عزیزتر از جانم که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و

تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست.

ستایش مخصوص خدایی است که ذات ازلیش، اول در وجود و مبدأ آفرینش است بی آنکه آن ذات ازلی را اول و ابتدایی باشد و آخر در وجود است بی آنکه آن حقیقت ابدی را آخر و انتهایی باشد.

سپاس خدای را که هر چه دارم از اوست.

از خانواده‌ی خوبم، پدر و مادر و برادر و خواهر عزیزم، که با صبر و تشویق خواستن را در من با توانستن دمساز کردند و یار و یاورم بودند تشکر فراوان می‌نمایم.

از استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای دکتر قلمی که راهنمایی‌های ایشان چراغ راهم شد و روشنایی‌بخش مسیرم در انجام این پایان‌نامه بود بسیار تشکر می‌نمایم.

تشکر از اساتید شیمی فیزیک دانشگاه گیلان که استاد علم و ادب و اخلاق هستند و ساعات پربراری را در محضرشان سپری کردم به ویژه از جناب آقای پروفسور قنادزاده و جناب آقای دکتر دژم‌پناه که داوری پایان‌نامه‌ی بنده را به عهده گرفتند.

از نماینده‌ی محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر محمدی تشکر می‌نمایم.

سپاس از لطف‌های بی‌دریغ تمامی دوستانم که خاطرات خوبی از بودن با آنها در ذهنم نقش بسته است.

خانم‌ها : صیادی، سیمایی، مسیب‌زاده، فریدون‌زاده، سلمان‌پور

آقایان : قیامی، هادوی، روشن

همتم بدرقه راه کن ای طایر قدس

که دراز است ره مقصد و من نوسفرم

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده فارسی	ص
چکیده انگلیسی	ض
فصل اول : مقدمه و تئوری	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ محلول ها	۴
۱-۲-۱ محلول های ایده آل	۴
۲-۲-۱ محلول های غیر ایده آل	۵
۳-۲-۱ محلول های الکترولیت	۵
۳-۱ توابع ترمودینامیکی اضافی	۷
۴-۱ مدل های مختلف برای تعیین توابع ترمودینامیکی اضافی	۷
۵-۱ روش های تجربی مختلف برای تعیین توابع ترمودینامیکی	۹
۶-۱ نظریه ی دبای- هوکل	۱۰
۱-۶-۱ معرفی نظریه ی دبای- هوکل	۱۰
۲-۶-۱ فرض های نظریه ی دبای- هوکل	۱۰
۳-۶-۱ اساس فیزیکی نظریه ی دبای- هوکل	۱۱
۴-۶-۱ قانون حدی دبای- هوکل	۱۵
۵-۶-۱ قانون توسعه یافته ی دبای- هوکل	۱۶
۶-۶-۱ برخی از کاستی های نظریه ی دبای- هوکل	۱۷
۷-۱ مدل برهمکنش یونی پیترز	۱۷

۱۷	-----	۱-۷-۱ مشخصه‌ی فیزیکی مدل پیتزر
۱۹	-----	۲-۷-۱ مدل پیتزر برای الکترولیت ۱:۱ و ظرفیت‌های بالاتر
۲۱	-----	۳-۷-۱ مزایا و کاستی‌های مدل پیتزر
۲۱	-----	۸-۱ مدل پیتزر-سیمونسون-کگل
۲۱	-----	۱-۸-۱ مشخصه‌ی فیزیکی مدل پیتزر-سیمونسون-کگل
۲۴	-----	۲-۸-۱ مدل پیتزر-سیمونسون-کگل برای الکترولیت MX در مخلوط حلال
۲۵	-----	۹-۱ مدل پیتزر-کگل-بریمبلکام
۲۷	-----	فصل دوم : نتایج تجربی
۲۸	-----	۱-۲ تجهیزات دستگاهی
۲۸	-----	۱-۱-۲ میلی‌ولت‌متر
۲۸	-----	۲-۱-۲ ترازو
۲۸	-----	۳-۱-۲ همزن مغناطیسی
۲۸	-----	۴-۱-۲ سرنگ هامیلتونی
۲۸	-----	۵-۱-۲ ترموستات
۲۸	-----	۶-۱-۲ الکترودها
۲۹	-----	۱-۶-۱-۲ الکترودهای یون‌گازین ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم
۳۰	-----	۲-۶-۱-۲ الکترودهای یون‌گازین پتاسیم
۳۱	-----	۳-۶-۱-۲ الکترودهای نقره- نقره کلرید
۳۱	-----	۴-۶-۱-۲ الکترودهای کالومل
۳۲	-----	۲-۲ مواد شیمیایی
۳۳	-----	۳-۲ تهیه‌ی محلول‌های الکترولیتی و مخلوط حلال

۳۳-۱-۳-۲	تهیه‌ی محلول‌های الکترولیتی ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید و مخلوط حلال آب- فرمامید-
۳۴-۲-۳-۲	تهیه‌ی محلول‌های الکترولیتی پتاسیم کلرید و مخلوط حلال آب- ۱- پروپانول
۳۵-۴-۲	اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری و تعیین ضریب فعالیت محلول‌های ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید -
۳۵-۱-۴-۲	اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری محلول‌های ۱- اتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید در مخلوط حلال آب- فرمامید
۳۵-۲-۴-۲	تعیین ضریب فعالیت میانگین محلول‌های الکترولیتی محلول‌های ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید در مخلوط حلال آب- فرمامید
۳۷-۵-۲	اندازه‌گیری پتانسیل و تعیین ضریب فعالیت محلول‌های پتاسیم کلرید
۴۲-۱-۵-۲	اندازه‌گیری پتانسیل محلول‌های پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- ۱- پروپانول
۴۲-۲-۵-۲	تعیین ضریب فعالیت میانگین محلول‌های الکترولیتی محلول‌های پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب- ۱- پروپانول
۴۳-۴۹	فصل سوم : بحث و نتیجه گیری
۵۰-۱-۳	بررسی پاسخ الکتروود یون گزین ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم-
۵۱-۲-۳	نتایج مدل سازی محلول‌های ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید در مخلوط حلالی آب- فرمامید با استفاده از مدل پیتزر
۵۳-۱-۲-۳	بحث روی پارامترهای تعیین شده‌ی مدل پیتزر برای محلول‌های ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید
۵۴-۲-۲-۳	تعیین کمیت‌های ترمودینامیکی محلول‌های ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید
۶۱-۳-۳	بررسی پاسخ الکتروود یون گزین پتاسیم
۶۲-۴-۳	نتایج مدل سازی محلول‌های پتاسیم کلرید در مخلوط حلالی آب- ۱- پروپانول با استفاده از مدل پیتزر و پیتزر- سیمونسون- کَلگ
۶۵-۱-۴-۳	بحث روی پارامترهای تعیین شده‌ی مدل پیتزر برای محلول‌های پتاسیم کلرید

۳-۴-۲ تعیین کمیت‌های ترمودینامیکی محلول‌های پتاسیم کلرید با استفاده از مدل‌های پیتزر و پیتزر-سیمونسون-کگل .	۶۶
۳-۵ مقایسه‌ی مدل‌های پیتزر و پیتزر-سیمونسون-کگل	۷۸
۳-۶ نتیجه‌گیری	۷۹
۳-۷ پیشنهاد برای کارهای آینده	۸۰
فهرست مراجع	۸۱

فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲ مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده	۳۲
جدول ۲-۲ مشخصات محلول های غلیظ تهیه شده از EMImCl در مخلوط حلالی آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲	۳۳
جدول ۳-۲ مشخصات محلول های غلیظ تهیه شده از KCl در مخلوط حلالی آب- ۱- پروپانول در دمای ۲۹۸/۲	۳۴
جدول ۴-۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه ی الکترولیتی EMImCl در حلال های آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلین و نسبت جرمی $(w\%) = 0$	۳۸
جدول ۵-۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه ی الکترولیتی EMImCl در حلال های آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلین و نسبت جرمی $(w\%) = 10$	۳۹
جدول ۶-۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه ی الکترولیتی EMImCl در حلال های آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلین و نسبت جرمی $(w\%) = 20$	۴۰
جدول ۷-۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه ی الکترولیتی EMImCl در حلال های آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلین و نسبت جرمی $(w\%) = 30$	۴۱
جدول ۸-۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه ی الکترولیتی EMImCl در حلال های آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلین و نسبت جرمی $(w\%) = 40$	۴۲
جدول ۹-۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه ی الکترولیتی KCl در حلال های آب- ۱- پروپانول در دمای ۲۹۸/۲ کلین و نسبت جرمی $(w\%) = 0$	۴۴
جدول ۱۰-۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه ی الکترولیتی KCl در حلال های آب- ۱- پروپانول در دمای ۲۹۸/۲ کلین و نسبت جرمی $(w\%) = 10$	۴۵

جدول ۲-۱۱ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه‌ی الکتrolیتی KCl در حلال‌های آب-۱ پروپانول در دمای

۲۹۸/۲ کلوین و نسبت جرمی $(w\%) = 20$ ----- ۴۶

جدول ۲-۱۲ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه‌ی الکتrolیتی KCl در حلال‌های آب-۱ پروپانول در دمای

۲۹۸/۲ کلوین و نسبت جرمی $(w\%) = 30$ ----- ۴۷

جدول ۲-۱۳ تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه‌ی الکتrolیتی KCl در حلال‌های آب-۱ پروپانول در دمای

۲۹۸/۲ کلوین و نسبت جرمی $(w\%) = 40$ ----- ۴۸

جدول ۳-۱ پارامترهای مدل پیتزر، ضرایب اسمزی دبای- هوکل (A_Φ) ، پتانسیل استاندارد E^0 و شیب الکتrod S برای

محلول‌های EMImCl ----- ۵۲

جدول ۳-۲ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT) ، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف

EMImCl در مخلوط حلال $(w\%) = 0$ در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۵۵

جدول ۳-۳ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT) ، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف

EMImCl در مخلوط حلال $(w\%) = 10$ در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۵۶

جدول ۳-۴ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT) ، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف

EMImCl در مخلوط حلال $(w\%) = 20$ در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۵۷

جدول ۳-۵ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT) ، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف

EMImCl در مخلوط حلال $(w\%) = 30$ در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۵۸

جدول ۳-۶ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT) ، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف

EMImCl در مخلوط حلال $(w\%) = 40$ در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۵۹

جدول ۳-۷ پارامترهای مدل پیتزر، ضرایب اسمزی دبای- هوکل (A_Φ) ، پتانسیل استاندارد E^0 و شیب الکتrod S برای

محلول‌های KCl در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۶۳

جدول ۳-۸ پارامترهای مدل پیتزر- سیمونسون- کگل برای محلول‌های KCl در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۶۴

- جدول ۳-۹ ضریب دبای- هوکل بر اساس کسر مولی (A_x) و نزدیکترین فاصله‌ی تقریبی یون‌های محلول (ρ) در درصدهای مختلف حلالی آب- ۱- پروپانول برای محلول‌های KCl در دمای ۲۹۸/۲ کلوین. ----- ۶۵
- جدول ۳-۱۰ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT)، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف KCl در مخلوط حلال = ۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۶۷
- جدول ۳-۱۱ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT)، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف KCl در مخلوط حلال = ۱۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۶۸
- جدول ۳-۱۲ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT)، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف KCl در مخلوط حلال = ۲۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۶۹
- جدول ۳-۱۳ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT)، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف KCl در مخلوط حلال = ۳۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۷۰
- جدول ۳-۱۴ مقادیر محاسبه شده‌ی (G^E/RT)، ضریب اسمزی (Φ) و فعالیت حلال (a_s) در قدرت یونی‌های مختلف KCl در مخلوط حلال = ۴۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۷۱
- جدول ۳-۱۵ مقادیر (G^E/RT) و ضریب فعالیت ($f_{\pm KCl}$) در قدرت یونی‌ها بر اساس مولالیته (I_{KCl}) و کسر مولی (I_x) و کسر مولی‌های (x_s) مختلف KCl با استفاده از مدل پیترز- سیمونسون- کنگ در مخلوط حلال = ۱۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۷۲
- جدول ۳-۱۶ مقادیر (G^E/RT) و ضریب فعالیت ($f_{\pm KCl}$) در قدرت یونی‌ها بر اساس مولالیته (I_{KCl}) و کسر مولی (I_x) و کسر مولی‌های (x_s) مختلف KCl با استفاده از مدل پیترز- سیمونسون- کنگ در مخلوط حلال = ۲۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۷۳
- جدول ۳-۱۷ مقادیر (G^E/RT) و ضریب فعالیت ($f_{\pm KCl}$) در قدرت یونی‌ها بر اساس مولالیته (I_{KCl}) و کسر مولی (I_x) و کسر مولی‌های (x_s) مختلف KCl با استفاده از مدل پیترز- سیمونسون- کنگ در مخلوط حلال = ۳۰ ($w\%$) در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۷۴

جدول ۱۸-۳ مقادیر (G^E/RT) و ضریب فعالیت $(f_{\pm KCl})$ در قدرت یونی‌ها بر اساس مولالیته (I_{KCl}) و کسر مولی (I_x) و کسر مولی‌های (x_s) مختلف KCl با استفاده از مدل پیترز-سیمونسون-کگل در مخلوط حلال $(W\%) = 40$ در دمای ۲۹۸/۲ کلوین ----- ۷۵

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲ ساختار مولکولی یونوفور استفاده شده در ساخت الکتروود یون گزین EMIm	۳۰
شکل ۲-۲ ساختار مولکولی یونوفور استفاده شده در ساخت الکتروود یون گزین پتاسیم	۳۱
شکل ۳-۲ ساختار مولکولی EMImCl	۳۲
شکل ۴-۲ ساختار الکتروود برای شیب گیری در مخلوط حلالی آب- فرمامید	۳۶
شکل ۵-۲ ساختار سل برای اندازه گیری پتانسیل الکتریکی محلول	۳۶
شکل ۶-۲ شمای ساده ای از سیستم دستگاهی استفاده شده در کار پتانسیومتری	۳۷
شکل ۱-۳ نمودار مربوط به نیروی الکتروموتوری الکتروود یون گزین EMIm و الکتروود نقره- نقره کلرید در درصد جرمی ۰ = (w%) مخلوط حلالی آب- فرمامید	۵۰
شکل ۲-۳ نمودار ضریب فعالیت میانگین EMImCl در مقابل قدرت یونی محلول در درصدهای مختلف حلالی آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلوین	۵۲
شکل ۳-۳ تغییرات β^0 و β^1 نسبت به عکس ثابت دی الکتریک مخلوط حلالی آب- فرمامید	۵۳
شکل ۴-۳ نمودار (G^E/RT) در مقابل قدرت یونی EMImCl در درصدهای مختلف حلالی آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلوین	۶۰
شکل ۵-۳ نمودار ضریب اسمزی (Φ) در مقابل قدرت یونی EMImCl در درصدهای مختلف حلالی آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلوین	۶۰
شکل ۶-۳ نمودار (a_s) در مقابل قدرت یونی EMImCl در درصدهای مختلف حلالی آب- فرمامید در دمای ۲۹۸/۲ کلوین	۶۱
شکل ۷-۳ نمودار مربوط به نیروی الکتروموتوری الکتروود یون گزین پتاسیم و الکتروود نقره- نقره کلرید در درصد جرمی ۰ = (w%) مخلوط حلالی آب- ۱- پروپانول	۶۲

- شکل ۳-۸ نمودار ضریب فعالیت میانگین KCl بدست آمده با مدل پیتزر در مقابل قدرت یونی محلول در درصد های مختلف حلالی آب-۱- پروپانول در دمای ۲۹۸/۲ کلوین .-----۶۳
- شکل ۳-۹ نمودار ضریب فعالیت میانگین KCl بدست آمده با مدل پیتزر- سیمونسون- کگل در مقابل قدرت یونی محلول در درصد های مختلف حلالی آب-۱- پروپانول در دمای ۲۹۸/۲ کلوین .-----۶۵
- شکل ۳-۱۰ تغییرات β^0 و β^1 نسبت به عکس ثابت دی الکتریک مخلوط حلالی آب-۱- پروپانول -----۶۶
- شکل ۳-۱۱ نمودار (G^E/RT) در مقابل قدرت یونی KCl در درصد های مختلف حلالی آب-۱- پروپانول با استفاده از مدل پیتزر در دمای ۲۹۸/۲ کلوین .-----۷۶
- شکل ۳-۱۲ نمودار ضریب اسمزی (Φ) در مقابل قدرت یونی KCl در درصد های مختلف حلالی آب-۱- پروپانول با استفاده از مدل پیتزر در دمای ۲۹۸/۲ کلوین -----۷۶
- شکل ۳-۱۳ نمودار فعالیت حلال (a_s) در مقابل قدرت یونی KCl در درصد های مختلف حلالی آب-۱- پروپانول با استفاده از مدل پیتزر در دمای ۲۹۸/۲ کلوین .-----۷۷
- شکل ۳-۱۴ نمودار (G^E/RT) در مقابل قدرت یونی کسر مولی KCl در درصد های مختلف حلالی آب-۱- پروپانول با استفاده از مدل پیتزر- سیمونسون- کگل در دمای ۲۹۸/۲ کلوین -----۷۷

چکیده

بررسی ترمودینامیکی مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلراید و پتاسیم کلراید در مخلوط های حلالی بر اساس اندازه گیری های پتانسیومتری
 مریم شکفته گوهری

در این کار برای اولین بار نتایج مربوط به تعیین خواص ترمودینامیکی سامانه‌ی (۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلراید + آب + فرمامید) با استفاده از روش پتانسیومتری، گزارش شده است. همچنین نتایج مربوط به تعیین خواص ترمودینامیکی سامانه‌ی (پتاسیم کلراید + آب + ۱- پروپانول) با استفاده از روش مشابه ارائه شده است. اندازه‌گیری‌های نیروی الکتروموتوری روی سل گالوانی از نوع

Ag | AgCl | EMImCl (m), Formamide (w%), H₂O (100-w%) | EMIm - ISE

در سامانه‌ی مخلوط حلالی مختلف شامل ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد کسر جرمی از فرمامید و سل گالوانی از نوع

Ag | AgCl | KCl (m), 1- Propanol (w%), H₂O (100-w%) | K - ISE

در سامانه‌ی مخلوط حلالی شامل ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد کسر جرمی از ۱- پروپانول در دمای ۲۹۸/۲ کلون انجام شده است. مطالعه‌ی سامانه‌ی (۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلراید + آب + فرمامید) بر اساس مدل پیتزر و سامانه‌ی (پتاسیم کلراید + آب + ۱- پروپانول) بر اساس مدل پیتزر و پیتزر- سیمونسون- کنگ انجام شده است. مقادیر حاصل از ضرایب فعالیت میانگین، ضرایب اسمزی، فعالیت حلال و انرژی آزاد گیبس اضافی به همراه پارامترهای پیتزر و پیتزر- سیمونسون- کنگ گزارش شده است.

کلید واژه : مدل پیتزر، مدل پیتزر- سیمونسون- کنگ، پتانسیومتری، ضریب فعالیت، ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیم کلراید، پتاسیم کلراید

Abstract

Thermodynamic investigation of ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride and potassium chloride in mixed solvents based on potentiometric measurements.

Maryam Shekofteh-Ghohari

In this work for the first time, the results concerning the thermodynamic properties of (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride + water + formamide) system using the potentiometric method, have been reported. In addition, the results relating to the determination of thermodynamic properties of (potassium chloride + water + 1- propanol) system have been given using the same method. The electromotive force (EMF) measurements have been performed on the galvanic cells of type Ag | AgCl | EMImCl(m), Formamide (w%), H₂O (100-W%) | EMIm - ISE, in various mixed solvent system containing (0, 10, 20, 30 and 40) % mass fraction of formamide and Ag | AgCl | KCl(m), 1- Propanol (w%), H₂O (100-W%) | K – ISE in various mixed solvent systems containing (0, 10, 20, 30 and 40) % mass fraction of 1- propanol at T=298.2K. The study of system (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride + water + formamide) have been made based on the Pitzer model. Also the study of system (potassium chloride + water + 1- propanol) have been made based on the Pitzer and Pitzer-Simonson-Clegg models. The values of mean activity coefficients, osmotic coefficients, solvent activity and Gibbs free energy together with Pitzer and Pitzer-Simonson-Clegg parameters have been reported.

Keywords: Pitzer model, Pitzer-Simonson-Clegg model, potentiometric, activity coefficient, 1-ethyl3-methylimidazolium chloride, potassium chloride

۱- مقدمه

یکی از مهمترین انواع ترکیبات آلی مایعات یونی^۱ هستند که در حالت خالص، در دمای اتاق به صورت مایع می‌باشند و در پژوهش‌های علمی و صنعت بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. کاربردهای صنعتی آن شامل فرایندهای سلولزی [۲]، بازیابی سوخت هسته‌ای [۳]، باتریها، تولیدات زیستی و سل‌های خورشیدی [۴] می‌باشد. این گستره‌ی وسیع از کاربردها به علت ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد می‌باشد که از آن جمله می‌توان به فشار بخار جزئی [۵]، قدرت حلالیت بالا برای ترکیبات پلیمری، معدنی و آلی، ویسکوزیته مناسب [۶]، اشتعال ناپذیری [۷]، هدایت الکتریکی بالا [۸]، افزایشدهی مناسب در استخراج^۲ [۹]، پایداری حرارتی بالا [۱۰]، پایداری شیمیایی [۱۱]، بازیابی آسان [۱۲] برای استفاده‌ی مجدد اشاره نمود.

اخیرا پژوهش‌ها به سمت مطالعه‌ی مایعات یونی خالص یا مخلوط آنها رفته است، این مطالعات به طراحی، فهم و کنترل فرایندهای صنعتی کمک می‌کند [۱۳]. همچنین پژوهش‌هایی در زمینه‌ی استفاده از مایعات یونی به عنوان حلال در واکنش‌های شیمیایی، جداسازی و الکتروشیمی [۱۴، ۱۵]، واکنش‌های کاتالیزوری و نانو [۶] انجام شده است. اگرچه خواص ترمودینامیکی محلول‌های مایعات یونی از قبیل فشار بخار محلول، فعالیت و ضریب فعالیت در حلال‌های مختلف کمتر مورد توجه قرار گرفته است و اغلب کارهای انجام شده از طریق فشار اسمزی و حجم سنجی است و بر اساس روش‌های الکتروشیمیایی و الکترودهای یون‌گزين تا به حال در منابع علمی گزارش نشده است [۹] به هر حال در این پایان نامه برای اولین بار، نتایج مربوط به خواص ترمودینامیکی سیستم‌الکترولیت شامل مایع یونی با استفاده از روش پتانسیومتری گزارش شده است.

در سالهای اخیر اندازه‌گیری و پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی الکترولیت‌ها در مخلوط حلال‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است و این به علت اهمیت کاربرد آنها در زمینه‌هایی چون شیمی [۱۶، ۱۷]، طراحی فرایندهای مهندسی شیمی و پتروشیمی [۱۸]، هواشناسی [۱۹]، زمین‌شناسی [۲۰]، ساخت ابررساناها [۲۱]، نمک زدایی از آب دریا [۲۲]، بیوشیمی، شیمی محیط زیست و اقیانوس شناسی [۲۳] است.

^۱ Ionic Liquid (IL)

^۲ Salting-Out

با توجه به مواردی که ذکر شد بدیهی است مطالعه خواص ترمودینامیکی الکترولیت‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از این رو قلمی و همکاران به مطالعه‌ی این خواص پرداخته‌اند. از جمله کارهای قبلی قلمی و همکاران می‌توان به بررسی سامانه‌ی الکترولیتی نمک ۱:۱ KCl در مخلوط حلال گلوکز و آب و سامانه‌ی NiCl_2 در مخلوط حلال گلوکز و آب با استفاده از سل گالوانی و به کمک الکترودهای یون گزین بر پایه‌ی غشاهای پلیمری اشاره کرد که در این بررسی‌ها، خواص ترمودینامیکی ضرایب اسمزی و انرژی آزاد گیبس اضافی تعیین شد. [۲۴،۲۵].

شیمی آمینواسیدها موضوع قابل بررسی طی سالهای گذشته است زیرا فهم فرایندهای بیولوژیکی مهم هستند، بنابراین بررسی رفتار ترکیبات مدل پروتئین‌ها مانند آمیدها و اجزاء سازنده آمینواسیدها می‌تواند جالب توجه باشد [۲۷،۲۶]. پرولین^۱ که یکی از انواع آمینواسیدهاست در کار دیگری از قلمی و همکاران در سیستم الکترولیتی پتاسیم کلرید + آب + پرولین در درصدهای وزنی ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰ و ۱۲/۵ از پرولین مورد بررسی قرار گرفت و ضرایب فعالیت متوسط، ضرایب اسمزی و انرژی آزاد گیبس اضافی با استفاده از مدل ترمودینامیکی پیتزر^۲ تعیین شد [۲۸].

پتاسیم که یکی از مهمترین الکترولیت‌های بدن است در تحقیق دیگری از قلمی و همکاران در سامانه‌ی الکترولیتی پتاسیم کلرید + فرمامید + آب مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ترمودینامیکی این سامانه با استفاده از مدل پیتزر و نظریه‌ی توسعه یافته‌ی دبای-هوکل^۳ انجام گرفت و ضرایب فعالیت متوسط، ضرایب اسمزی و انرژی آزاد گیبس اضافی به همراه پارامترهای دو مدل تعیین شد [۲۹].

در بیشتر پژوهش‌ها، خواص ترمودینامیکی مخلوط الکترولیت‌ها در محلول آبی با روش اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری بررسی شده است، اما در مخلوط حلال‌های آبی و حلال آلی کمتر مورد توجه قرار گرفته است [۳۰،۳۱]. در تحقیق بعدی قلمی و همکاران خواص ترمودینامیکی سیستم مخلوط الکترولیت در مخلوط حلال (سدیم کلرید + سدیم نیترات + فرمامید + آب) در نسبت‌های مختلف مولالیت‌ی سدیم کلرید به سدیم نیترات بررسی شد و پارامترهای مخلوط مدل پیتزر تعیین گردید و با توجه به پارامترهای مدل، ضرایب فعالیت متوسط سدیم نیترات، ضرایب اسمزی، فعالیت حلال و انرژی آزاد گیبس اضافی محاسبه گردید [۳۲].

¹ Proline

² Pitzer

³ Extended Debye-Huckel