





دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

مدل سازی ترمودینامیکی مخلوط های الکترولیتی مایع یونی 1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلراید و دی

سدیم هیدروژن فسفات با محلول آبی سدیم کلراید بر اساس اندازه گیری های پتانسیومتری

از:

پریا مسیب زاده شالکوهی

استاد راهنما:

دکتر بهرام قلمی چوبر

استاد مشاور:

دکتر نصرت ا... محمودی

شهریور 1391

تقدیم:

به پدر و مادر عزیزم، به خاطر هر آنچه که هستم و دارم...

- حمد و سپاس خداوند باری تعالی را که نعمت حیات، اختیار و آگاهی، به من ارزانی داشت.
- ((بدین آلت رای و جان و زبان ستود آفریننده را کی توان))
- از پدر و مادر مهربانم برای حمایت های بی دریغشان در سختی ها و آسانی ها و در موفقیت ها و ناکامی هایم بی نهایت متشکرم.
- از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر بهرام قلمی به پاس همه زحماتی که به خاطر این شاگرد کمترین متحمل شدند و به دلیل حمایت بی شائبه و کم نظیرشان و همچنین به خاطر همه درس هایی که در طول سالیان تحصیلم از ایشان آموختم، سپاسگزارم.
- از آقایان دکتر علی قنادزاده، دکتر حمید دژم پناه و دکتر حسین روحی اساتید محترم گروه شیمی فیزیک بسیار ممنون و سپاسگزارم. بی شک همه موفقیت هایم را مدیون و مرهون راهنمایی های سخاوتمندانه این عزیزان می دانم.
- قدردان زحمات، پشتیبانی و راهنمایی های بی دریغ جناب آقای دکتر نصرت الله محمودی هستم و خواهم بود.
- از دوستان و عزیزانی که در آزمایشگاههای تحقیقاتی آقایان دکتر زنجانی، دکتر رادمقدم و دکتر انصاری حضور دارند و خود این عزیزان به خاطر کمک ها و در اختیار گذاشتن تجهیزات مورد نیاز بنده بسیار متشکرم.
- از کارشناسان محترم آزمایشگاهها، خانم ها لطیفی، مرادی، هادیان، قدس خواه و آقای مهندس رجب زاده به خاطر آموزش الفبای کار در آزمایشگاه به بنده در دوره کارشناسی و کمک های ایشان در حین انجام پروژه بسیار سپاسگزارم.
- از خانم حسینی به پاس همدردی، مهربانی و صبوری بسیار در مقابل همه دانشجویان گروه شیمی ممنون و متشکرم.
- از خانم صیادی بی نهایت ممنونم، چرا که بسیاری از دانسته هایم را مدیون راهنمایی های ایشان می دانم.
- اگر دوستان خوب ثروت باشند، بی تردید من قارون زمانه ام. از دوستانم به ویژه مریم مهدی نژاد، مریم شکفته، معصومه فریدون زاده، ممتاز سلمانپور، لیا فرحناک و همه دانشجویان ورودی 84 شیمی محض و کاربردی و ورودی 88، 89 و 90 کلیه گرایش های کارشناسی ارشد شیمی، علی الخصوص دوستانم در آزمایشگاه دکتر قلمی و دکتر دژم- پناه به خاطر همه چیز ممنونم.
- از جناب آقای دکتر خورشیدی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع اینجانب حضور داشتند، متشکرم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
م.....	چکیده فارسی
ن.....	چکیده انگلیسی
1	فصل اول: مقدمه و تئوری
2.....	1-1 مقدمه
4.....	2-1 توابع ترمودینامیکی اختلاط
5.....	3-1 محلول های ایده آل و غیر ایده آل
7.....	4-1 توابع ترمودینامیکی اضافی
8.....	5-1 مدل های مختلف برای تعیین توابع ترمودینامیکی
9.....	6-1 نظریه دبای-هوکل
9.....	1-6-1 شواهدی برای رفتار غیر ایده آل محلول های الکترولیت
11.....	2-6-1 اساس فیزیکی نظریه دبای-هوکل
16.....	3-6-1 کاستی های نظریه دبای-هوکل
17.....	7-1 مدل برهمکنش یونی پیترز
17.....	1-7-1 اساس نظریه و شکل عمومی مدل پیترز
19.....	2-7-1 مدل پیترز برای مخلوط الکترولیت ها
21.....	8-1 انواع روش های تجربی برای اندازه گیری خواص ترمودینامیکی
22.....	1-8-1 روش پتانسیومتری
22.....	2-8-1 روش ایزوپستیک
24.....	3-8-1 روش رطوبت سنجی
25.....	4-8-1 اسمومتری فشار بخار

27	فصل دوم: عملیات و نتایج تجربی
28	1-2 تجهیزات دستگاهی
28	1-1-2 میلی ولت متر
28	2-1-2 ترموستات
28	3-1-2 همزن مغناطیسی
28	4-1-2 ترازو
28	5-1-2 سرنگک هامیلتونی
29	6-1-2 الکترودها
29	1-6-1-2 الکتروود یون گزین $[BMIm]^+$
30	2-6-1-2 الکتروود یون گزین سدیم
31	3-6-1-2 الکتروود نقره-نقره کلرید
31	4-6-1-2 الکتروود کالومل
32	2-2 مواد شیمیایی
32	3-2 تهیه محلول ها
32	1-3-2 تهیه محلول الکترولیتی مخلوط مایع یونی $[BMIm]Cl$ و سدیم کلرید در آب
33	2-3-2 تهیه محلول الکترولیتی مخلوط سدیم کلرید و دی سدیم هیدروژن فسفات در آب
33	4-2 اندازه گیری های پتانسیومتری
33	1-4-2 اندازه گیری EMF سامانه الکترولیت مخلوط $[BMIm]Cl$ و سدیم کلرید در آب
	2-4-2 تعیین ضریب فعالیت میانگین 1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلرید در سامانه الکترولیت مخلوط
34	$[BMIm]Cl$ و سدیم کلرید در آب
38	3-4-2 اندازه گیری EMF سامانه الکترولیت مخلوط سدیم کلرید و دی سدیم هیدروژن فسفات در آب
	4-4-2 تعیین ضریب فعالیت میانگین سدیم کلرید در سامانه الکترولیت مخلوط سدیم کلرید و دی سدیم هیدروژن

- فسفات در آب 38
- فصل سوم: بحث و نتیجه گیری**
- 42
- 1-3 نتایج مدل سازی سامانه الکترولیتی سه جزئی ($[BMIm]Cl+NaCl+H_2O$) در دمای 298/2 کلین 43
- 1-1-3 درجه بندی جفت الکترود IL-ISE و Ag-AgCl 43
- 2-1-3 تعیین ضرایب فعالیت متوسط $[BMIm]Cl$ در مخلوط ($[BMIm]Cl+NaCl+H_2O$) 44
- 3-1-3 بررسی ضرایب فعالیت $[BMIm]Cl$ با قاعده هارند 45
- 4-1-3 تعیین پارامترهای برهمکنش یونی اختلاط پیتر ($\theta_{[BMIm]Na}$ و $\psi_{[BMIm]NaCl}$) 47
- 5-1-3 محاسبه کمیت های ترمودینامیکی مخلوط سه جزئی ($[BMIm]Cl+NaCl+H_2O$) با استفاده از مدل برهمکنش یونی پیتر 50
- 1-5-1-3 محاسبه ضریب اسمزی حلال برای مخلوط ($[BMIm]Cl+NaCl+H_2O$) 50
- 2-5-1-3 محاسبه ضریب فعالیت NaCl برای مخلوط ($[BMIm]Cl+NaCl+H_2O$) 52
- 3-5-1-3 محاسبه انرژی آزاد گیبس اضافی و فعالیت حلال برای مخلوط ($[BMIm]Cl+NaCl+H_2O$) 54
- 2-3 نتایج مدل سازی سامانه الکترولیتی سه جزئی ($NaCl+Na_2HPO_4+H_2O$) در دمای 298/2 کلین 58
- 1-2-3 درجه بندی جفت الکترود Na-ISE و Ag-AgCl 58
- 2-2-3 تعیین ضرایب فعالیت متوسط NaCl تجربی در مخلوط ($NaCl+Na_2HPO_4+H_2O$) 58
- 3-2-3 بررسی ضرایب فعالیت NaCl با قاعده هارند 59
- 4-2-3 تعیین پارامترهای برهمکنش یونی اختلاط پیتر (θ_{ClHPO_4} و $\psi_{NaClHPO_4}$) 61
- 5-2-3 محاسبه کمیت های ترمودینامیکی مخلوط سه جزئی ($NaCl+Na_2HPO_4+H_2O$) با استفاده از مدل برهمکنش یونی پیتر 62
- 1-5-2-3 محاسبه ضریب اسمزی حلال برای مخلوط ($NaCl+Na_2HPO_4+H_2O$) 62
- 2-5-2-3 محاسبه ضریب فعالیت Na_2HPO_4 برای مخلوط ($NaCl+Na_2HPO_4+H_2O$) 64
- 3-5-2-3 تعیین انرژی آزاد گیبس اضافی و فعالیت حلال برای مخلوط ($NaCl+Na_2HPO_4+H_2O$) 66

70 3-3 نتیجه گیری

71 4-3 پیشنهاد برای کارهای آینده

72 **فهرست مراجع**

فهرست جدول ها

- جدول 2-1. مشخصات مواد شیمیایی که مورد استفاده قرار گرفته اند 32
- جدول 2-2. محلول های غلیظ تهیه شده از مخلوط [BMIm]Cl و سدیم کلرید. 32
- جدول 2-3. محلول های غلیظ تهیه شده از مخلوط سدیم کلرید و دی سدیم هیدروژن فسفات 33
- جدول 2-4. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت [BMIm]Cl در سامانه تک الکترولیتی ([BMIm]Cl+H₂O) برحسب قدرت یونی در دمای 298/2 کلوین 35
- جدول 2-5. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت [BMIm]Cl در سامانه مخلوط الکترولیت ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O) برحسب قدرت یونی با نسبت مولالیته ($r = m_1/m_2 = 0/2$) 35
- جدول 2-6. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت [BMIm]Cl در سامانه مخلوط الکترولیت ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O) برحسب قدرت یونی با نسبت مولالیته ($r = m_1/m_2 = 1$) 36
- جدول 2-7. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت [BMIm]Cl در سامانه مخلوط الکترولیت ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O) برحسب قدرت یونی با نسبت مولالیته ($r = m_1/m_2 = 2/5$) 36
- جدول 2-8. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت [BMIm]Cl در سامانه مخلوط الکترولیت ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O) برحسب قدرت یونی با نسبت مولالیته ($r = m_1/m_2 = 5$) 37
- جدول 2-9. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت سدیم کلرید در سامانه تک الکترولیتی (NaCl+H₂O) برحسب قدرت یونی در دمای 298/2 کلوین 39
- جدول 2-10. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت NaCl در سامانه مخلوط الکترولیت (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) برحسب قدرت یونی با نسبت مولالیته ($r = m_3/m_4 = 2/5$) 39

- 40 در دمای 298/2 کلوین
 جدول 2-11. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت NaCl در سامانه مخلوط الکترولیت
 (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) بر حسب قدرت یونی با نسبت مولالیته (r = m₃/m₄ = 5)
- 40 در دمای 298/2 کلوین
 جدول 2-12. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت NaCl در سامانه مخلوط الکترولیت
 (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) بر حسب قدرت یونی با نسبت مولالیته (r = m₃/m₄ = 7/5)
- 41 در دمای 298/2 کلوین
 جدول 2-13. تغییرات پتانسیل سل و ضریب فعالیت NaCl در سامانه مخلوط الکترولیت
 (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) بر حسب قدرت یونی با نسبت مولالیته (r = m₃/m₄ = 10)
- 41 در دمای 298/2 کلوین
 جدول 3-1. شیب پاسخ جفت الکتروود IL-ISE و Ag-AgCl و پتانسیل ظاهری سل برای نسبت های مولالیته مختلف
 جدول 3-2. مقادیر پارامترهای هارند برای سامانه ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O) در دمای 298/2 کلوین
 جدول 3-3. پارامترهای پیتزر برای محلول های تک الکترولیتی [BMIm]Cl و NaCl در 298/2 کلوین
 جدول 3-4. ضرایب فعالیت [BMIm]Cl محاسبه شده با مدل پیتزر با در نظر گرفتن $\theta = \psi = 0$ در محلول
 تک الکترولیتی و مخلوط الکترولیت ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O)
 جدول 3-5. پارامترهای برهمکنش یونی دو تایی θ و سه تایی ψ پیتزر در مخلوط الکترولیتی
 ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O)
 جدول 3-6. ضرایب اسمزی حلال (ϕ) برای محلول های تک الکترولیتی [BMIm]Cl و مخلوط الکترولیت
 ([BMIm]Cl+NaCl) در آب
 جدول 3-7. ضرایب فعالیت NaCl در مخلوط های الکترولیتی سه جزئی ([BMIm]Cl+NaCl+H₂O)
 در نسبت های مولالیته مشخص
 جدول 3-8. انرژی آزاد گیبس اضافی برای محلول تک الکترولیتی [BMIm]Cl و مخلوط الکترولیت

- 55..... در آب ([BMIm]Cl+NaCl) در آب
- جدول 9-3. فعالیت حلال برای محلول تک الکترولیتی [BMIm]Cl و مخلوط الکترولیت ([BMIm]Cl+NaCl)
- 56..... در آب
- جدول 10-3. شیب پاسخ جفت الکتروود Na-ISE و Ag-AgCl و پتانسیل ظاهری سل برای نسبت های مولالیه مختلف
- 59.....
- جدول 11-3. مقادیر پارامترهای معادله هارند برای سامانه (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) در
- 60..... دمای 298/2 کلوین
- 61..... جدول 12-3. پارامترهای پیتزر برای محلول های تک الکترولیت NaCl و Na₂HPO₄ در 298/2 کلوین
- جدول 13-3. پارامترهای برهمکنش یونی دو تایی θ و سه تایی λ پیتزر در مخلوط الکترولیتی (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O).
- 61.....
- جدول 14-3. ضرایب اسمزی حلال (ϕ) برای محلول های تک الکترولیتی NaCl و مخلوط الکترولیت (NaCl+Na₂HPO₄) در آب
- 63.....
- جدول 15-3. ضرایب فعالیت Na₂HPO₄ در مخلوط های الکترولیتی سه جزئی (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O)
- 65..... در نسبت های مولالیه مشخص
- جدول 16-3. انرژی آزاد گیبس اضافی برای محلول تک الکترولیتی NaCl و مخلوط الکترولیت (NaCl+Na₂HPO₄) در آب
- 67.....
- جدول 17-3. فعالیت حلال برای محلول تک الکترولیتی NaCl و مخلوط الکترولیت (NaCl+Na₂HPO₄) در آب.....
- 68.....

فهرست شکل ها

- شکل 1-1 شمای دستگاه ایزویستیک 23
- شکل 2-1 شمای دستگاه هیگرومتر 24
- شکل 3-1 تغییرات نسبت رشد اندازه قطرات (K) به عنوان تابعی از فعالیت حلال (a_w) برای دو محلول مرجع NaCl و LiCl 25
- شکل 1-2 شمایی از تجهیزات اندازه گیری به روش پتانسیومتری شامل: رایانه، مولتی متر، سل دو جداره و همزن برقی 29
- شکل 2-2 ساختار $(4,4\text{-N,N\prime\text{-اتیلن بی فنیل) بیس (2-هیدروکسی -5-4-متیل فنیل آزو) بنزیدین ایمین}$ استفاده شده به عنوان یونوفور در تولید الکتروود یون گزین $[\text{BMIm}]^+$ 30
- شکل 3-2 ساختار $(4,4\text{-N,N\prime\text{-اتیلن بی فنیل) بیس (پیریدین -2-ایل ایمین)}$ استفاده شده به عنوان یونوفور در ساخت الکتروود یون گزین سدیم 31
- شکل 1-3 نمودار تغییرات EMF سل برای محلول تک الکترولیت $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ نسبت به $\log(\gamma_{\pm}^{\circ}[\text{BMIm}]\text{Cl})$ به منظور درجه بندی کردن جفت الکتروود IL-ISE و Ag-AgCl 43
- شکل 2-3 نمودار تغییرات ضریب فعالیت $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ در محلول تک الکترولیتی و مخلوط الکترولیت نسبت به قدرت یونی 44
- شکل 3-3 نمودار تغییرات ضریب فعالیت $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ با مولالیه NaCl 45
- شکل 4-3 منحنی $\frac{1}{m_{\text{Na}}} \Delta \ln \gamma_{\pm}[\text{BMIm}]\text{Cl}$ در مقابل $\frac{1}{2}(m_{[\text{BMIm}]} + m_{\text{Cl}})$ برای $r = 5$ 49
- شکل 5-3 نمودار تغییرات ضریب اسمزی برای محلول تک الکترولیتی و مخلوط الکترولیت $([\text{BMIm}]\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ نسبت به قدرت یونی 52
- شکل 6-3 نمودار تغییرات ضریب فعالیت NaCl در مخلوط الکترولیت $([\text{BMIm}]\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ نسبت به قدرت یونی 54
- شکل 7-3 نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس اضافی مخلوط $([\text{BMIm}]\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ نسبت به قدرت یونی 57
- شکل 8-3 نمودار تغییرات فعالیت حلال برای مخلوط $([\text{BMIm}]\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ نسبت به قدرت یونی 57

شکل 3-9 نمودار تغییرات EMF سل حاوی محلول تک الکترو لیتی NaCl در آب نسبت به لگاریتم قدرت یونی 58

شکل 3-10 نمودار تغییرات ضریب فعالیت NaCl در محلول تک الکترو لیتی و مخلوط الکترو لیت نسبت به قدرت یونی ... 59

شکل 3-11 نمودار تغییرات ضریب فعالیت NaCl با مولالیت Na_2HPO_4 60

شکل 3-12 نمودار تغییرات ضریب اسمزی برای محلول تک الکترو لیتی و مخلوط الکترو لیت

64 (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) نسبت به قدرت یونی

شکل 3-13 نمودار تغییرات ضریب فعالیت Na_2HPO_4 در مخلوط الکترو لیت (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O)

نسبت به قدرت یونی 66

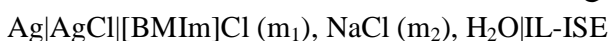
شکل 3-14 نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس اضافی مخلوط (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) نسبت به قدرت یونی 69

شکل 3-15 نمودار تغییرات فعالیت حلال برای مخلوط (NaCl+Na₂HPO₄+H₂O) نسبت به قدرت یونی. 69

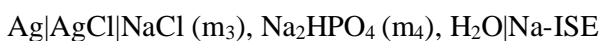
چکیده فارسی:

مدل سازی ترمودینامیکی مخلوط های الکترولیتی مایع یونی 1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلراید و دی سدیم هیدروژن فسفات با محلول آبی سدیم کلراید بر اساس اندازه گیری های پتانسیومتری پریا مسیب زاده شالکوهی

این تحقیق شامل دو بخش است، در بخش اول بررسی ترمودینامیکی سامانه مخلوط الکترولیت سه جزئی (1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلراید + سدیم کلراید + آب) در سل گالوانی از نوع:



در محدوده قدرت یونی از 0/0025 تا 2 مولال برای سری های مختلف با نسبت های مولالیه نمک (5، 2/5، 1، 0/2) $(r = m_{[\text{BMIm}]\text{Cl}}/m_{\text{NaCl}} =$ و تک الکترولیت مایع یونی ([BMIm]Cl) در دمای 298/2 کلون انجام شد. در بخش دیگر از این کار، اندازه گیری های پتانسیومتری برای سامانه سه جزئی (سدیم کلراید + دی سدیم هیدروژن فسفات + آب) در سل گالوانی از نوع:



در محدوده قدرت یونی از 0/0130 تا 4 مولال و برای چندین سری با نسبت های مولالیه مشخص (10، 7/5، 5، 2/5) $(r = m_{\text{NaCl}}/m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ و تک الکترولیت NaCl در دمای 298/2 کلون انجام گرفت. از مدل برهمکنش یونی پیتزر برای همبستگی نتایج تجربی و محاسبه ضرایب فعالیت برای سامانه های تحت بررسی، استفاده شد. پارامترهای برهمکنش اختلاط پیتزر برای سامانه های الکترولیتی مخلوط ارزیابی گردید. این پارامترهای بدست آمده $(\theta_{[\text{BMIm}]\text{Na}} = 0.3236$ ، $\psi_{[\text{BMIm}]\text{NaCl}} = -0.1338$ و $\theta_{\text{ClHPO}_4} = 0.2433$ ، $\psi_{\text{NaClHPO}_4} = -0.0971$) برای محاسبه ضرایب فعالیت گونه ها، ضرایب اسمزی، فعالیت حلال و انرژی های آزاد گیبس اضافی برای هر سری از سامانه های الکترولیتی مخلوط مورد مطالعه، مورد استفاده قرار گرفتند.

کلیدواژه: بررسی ترمودینامیکی، سامانه الکترولیتی مخلوط سه جزئی، اندازه گیری های پتانسیومتری، مدل برهمکنش یونی پیتزر

Abstract:**Thermodynamic modeling of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid and disodium hydrogen phosphate mixed electrolytes with sodium chloride aqueous solution based on potentiometric method****Parya Mossayyebzadeh Shalkoohi**

This research contains two sections, in the first section, thermodynamic study of the ternary mixed electrolyte (1-butyl-3-methylimidazolium chloride + sodium chloride + water) system was performed on the galvanic cell of the type:

Ag|AgCl|[BMIm]Cl (m_1), NaCl (m_2), H₂O|IL-ISE

over total ionic strengths from 0.0025 to 2 mol kg⁻¹ for various series of salt molal ratios ($r = m_{[\text{BMIm}]\text{Cl}} = m_{\text{NaCl}} = 0.2, 1, 2.5, 5$) and [BMIm]Cl single electrolyte solution at T=298.2 K. In the other section of this work, the potentiometric measurements were performed for the ternary (sodium chloride + disodium hydrogen phosphate + water) system on the galvanic cell of the type:

Ag|AgCl|NaCl (m_3), Na₂HPO₄ (m_4), H₂O|Na-ISE

in the ionic strength range from 0.0130 to 4 mol kg⁻¹ for several of series of salt molal ratios ($r = m_{\text{NaCl}}/m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 2.5, 5, 7.5, 10$) and NaCl single electrolyte at T=298.2 K. The Pitzer ion-interaction model was used for the experimental results correlation and calculation of activity coefficients for under investigation systems. The Pitzer mixing interaction parameters have been evaluated for mixed electrolyte systems. This got parameters ($\theta_{[\text{BMIm}]\text{Na}} = 0.3236$, $\psi_{[\text{BMIm}]\text{NaCl}} = -0.1338$ and $\theta_{\text{ClHPO}_4} = 0.2433$, $\psi_{\text{NaClHPO}_4} = -0.0971$) were used to calculate the values of the mean activity coefficients of the species, the osmotic coefficients, the solvent activity and excess Gibbs free energies for the whole series of the studied mixed electrolyte systems.

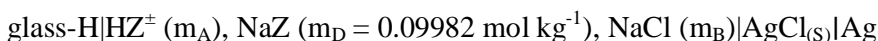
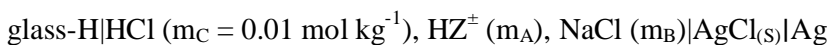
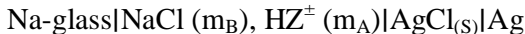
Keywords: Thermodynamic Study, Ternary Mixed Electrolyte, Potentiometric Measurements, Pitzer Ion-Interaction Model

1-1 مقدمه

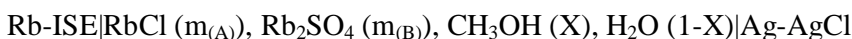
در سال های اخیر بررسی خواص ترمودینامیکی محلول های آبی الکترولیت بسیار مورد توجه بوده است، زیرا این محلول ها در رشته های مختلف از قبیل: شیمی [1]، زیست شناسی [2]، طراحی فرایندهای مهندسی [3-5]، نمک زدایی از آب دریا [6] و همچنین هواشناسی [7 و 8] از اهمیت بسیاری برخوردارند. ضرایب فعالیت و اسمزی بیشتر محلول های تک الکترولیتی در دمای اتاق اندازه گیری شده است، اما برای مخلوط الکترولیت ها داده های تجربی کمتری در دست می باشد. در سال 1988 میلادی استسو¹ و همکارانش [9] مقادیر ضریب فعالیت تری کلرواستیک اسید (HTCA) را در غلظت های مختلف اسید، با مطالعه مخلوط های آبی آن با HCl تعیین کردند. این مقادیر از طریق فیت کردن اندازه گیری های EMF سل از نوع:



با معادلات پیتزر به دست آمدند. آن ها همچنین سامانه مخلوط NaCl+NaTCA را برای تعیین پارامتر اختلاط $\theta_{\text{Cl-TCA}}$ مورد بررسی قرار دادند. در سال 1999 مریدا² و همکارانش [10] از مقادیر EMF سل های گالوانی از نوع:



ضرایب فعالیت را برای NaCl و اسید آمینه در غلظت های نسبی مختلف دو ترکیب در محدوده قدرت یونی از 0/1 تا 4/0 مولال و در دمای 298/15 کلونین تعیین کردند. در سال 2004 ژانگ³ و همکارانش [11] نیروی الکتروموتوری سل از نوع:



را با $X = 10\%$ برای سامانه چهار جزئی (RbCl+Rb₂SO₄+CH₃OH+H₂O) در دمای 298/15 کلونین و در محدوده

قدرت یونی از 0/0050 تا 2/5000 مولال اندازه گیری کردند. در سال 2005 دیهیمی و همکارانش [12] ضرایب فعالیت NH₄Cl

را در مخلوط های الکترولیت سه جزئی (NH₄Cl+LiCl+H₂O) در محدوده ی غلظتی از 0/01 تا 3/00 مولال و در نسبت های

مولالیته مشخص (r = m₁/m₂ = 25, 50, 75, 100) به روش پتانسیومتری اندازه گیری کردند. در سال 2009 قلمی و همکارانش

[13] ضریب فعالیت NiCl₂ را برای سامانه الکترولیتی سه جزئی (NiCl₂+NiSO₄+H₂O) به روش پتانسیومتری و برای دمای

¹ Miguel. A. Estes

² Luis Fernández-Mérida

³ Zhang-Jun

298/15 کلونین تعیین کردند. اندازه گیری‌ها در سل گالوانی بدون اتصال مایع از نوع:



برای قدرت یونی‌های از 0/0035 تا 6/0000 مولال انجام گرفت. در همان سال مان¹ و همکارانش [14] نتایج بررسی سامانه الکترولیتی مخلوط سه جزئی ($\text{CsCl}+\text{CaCl}_2+\text{H}_2\text{O}$) را گزارش کردند و ضرایب فعالیت این سامانه آبی مخلوط را با اندازه-گیری نیروی الکتروموتوری سل:



در دمای 298/15 کلونین برای محدوده قدرت یونی از 0/01 تا 1/50 مولال تعیین کردند. در سال 2010 قلمی و همکارانش [15] اندازه گیری‌های پتانسیومتری سامانه سه جزئی ($\text{KCl}+\text{KNO}_3+\text{H}_2\text{O}$) را در سل گالوانی از نوع:



در محدوده قدرت یونی از 0/001 تا 3/000 برای سری‌های مختلف از نسبت مولالیته نمک (r) انجام دادند. در سال 2011 قلمی [16] خواص ترمودینامیکی سامانه الکترولیتی مخلوط سه جزئی ($\text{NaCl}+\text{NiCl}_2+\text{H}_2\text{O}$) را به کمک روش پتانسیومتری ارزیابی کرد. اندازه گیری‌های پتانسیومتری در سل گالوانی بدون اتصال مایع از نوع:



در محدوده قدرت یونی از 0/001 تا 4/000 مولال انجام شد. سرانجام در سال 2012 قلمی و همکارانش [17] خواص ترمودینامیکی سامانه الکترولیتی چهار جزئی ($\text{NaCl}+\text{NaNO}_3+\text{HCONH}_2+\text{H}_2\text{O}$) را با استفاده از روش پتانسیومتری گزارش کردند. مدل‌سازی سامانه موردنظر براساس مدل برهمکنش یونی پیتزر انجام گرفت.

اخیراً بررسی‌های زیادی برای اندازه گیری فعالیت، فشار بخار، ضریب اسمزی، ضریب فعالیت، آنتالپی انحلال، ضریب شکست، هدایت، ویسکوزیته و سایر خواص مخلوط آبی مایعات یونی² به روش‌های مختلف نظیر اسومتری فشار بخار، ایزویستیک³ صورت گرفته است. در بخشی از این تحقیق ضرایب فعالیت مایع یونی 1-بوتیل-3-متیل ایمیدازولیوم کلرید ($[\text{BMIm}]\text{Cl}$) در مخلوط سه جزئی (مایع یونی + سدیم کلرید + آب) برای اولین بار به روش پتانسیومتری اندازه گیری شد. یکی از مهم ترین نمک-های آلی مایعات یونی می‌باشند، که در دمای اتاق و یا نزدیک به آن و در حالت خالص به صورت مایع وجود دارند.

¹ Man-Cheng Hu

² Ionic liquids

³ Isopiestic

مایعات یونی از کاتیون‌های نامتقارن و حجیم آلی و آنیون‌های معدنی که در مقایسه با کاتیون‌ها کوچک هستند، تشکیل شده اند. این ترکیبات کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی دارند. از فواید بیشمار آنها می‌توان به نقطه ذوب پایین (کمتر از 373 کلونین)، گستره وسیع مایع بودن، ویسکوزیته مناسب، پایداری حرارتی، توانایی انحلال ترکیبات گوناگون و از همه مهم تر داشتن فشار بخار ناچیز اشاره کرد. مایعات یونی به عنوان جایگزین سبز و ملایم برای حلال‌های آلی فرار معمول هستند و کاربرد آنها در زمینه‌های کاتالیزی، واکنش‌های شیمیایی، جداسازی‌ها، الکتروشیمی و علم نانو به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است [18-26].

نمک‌های سدیم و پتاسیم هیدروژن یا دی هیدروژن فسفات برای تهیه بافرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، از اینرو مطالعه خواص ترمودینامیکی آنها بسیار مفید خواهد بود [27-29]. در بخش دیگر این تحقیق سامانه مخلوط الکترولیت سه جزئی (سدیم کلرید + دی سدیم هیدروژن فسفات + آب) بررسی شد.

1-2- توابع ترمودینامیکی اختلاط¹

خواص ترمودینامیکی هر محلول به خواص اجزای تشکیل‌دهنده آن بستگی دارد، می‌توان این رابطه را با توابع ترمودینامیکی اختلاط به نمایش گذاشت. کلیه کمیت‌های اختلاط را در دما و فشار ثابت می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$\Delta B_{\text{mix}} = B - B^* \quad (1-1)$$

B خواص محلول و B^* خواص اجزای مخلوط نشده در همان T و P محلول است. B می‌تواند انرژی آزاد گیبس، انتالپی، انترپی و یا حجم باشد.

انرژی آزاد گیبس اختلاط تابع کلیدی اختلاط است. انرژی گیبس محلول (G) از معادله $G = \sum_i n_i \bar{G}_i$ به دست می‌آید، که در آن \bar{G}_i همان کمیت مولی جزئی است و انرژی گیبس اجزای مخلوط نشده (G^*) نیز از رابطه $G^* = \sum_i n_i G_{m,i}^*$ محاسبه می‌شود. $G_{m,i}^*$ انرژی گیبس مولی ماده خالص i است. بنابراین:

$$\Delta G_{\text{mix}} = G - G^* = \sum_i n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^*) \quad \text{در } T \text{ و } P \text{ ثابت} \quad (2-1)$$

¹ Mixing thermodynamic functions

همانطور که می توان \bar{V}_i و \bar{S}_i را از دیفرانسیل های جزئی \bar{G}_i محاسبه کرد، ΔV_{mix} و ΔS_{mix} را نیز می توان از مشتقات جزئی ΔG_{mix} به دست آورد.

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \frac{\partial}{\partial P} \sum_i n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^*) = \sum_i n_i \left[\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} - \left(\frac{\partial G_{m,i}^*}{\partial P} \right)_T \right] \quad (3-1)$$

به همین شکل برای ΔS_{mix} خواهیم داشت:

$$\Delta S_{mix} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_{P, n_j} \quad (4-1)$$

ΔH_{mix} نیز از رابطه (5-1) قابل محاسبه است.

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix} \quad (5-1)$$

از آنجا که $\mu_i = \bar{G}_i$ و $\mu_i^* = G_{m,i}^*$ است، می توان ΔG_{mix} را به صورت تابعی از پتانسیل های شیمیایی نوشت [30].

$$\Delta G_{mix} = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) \quad (6-1)$$

3-1 محلول های ایده آل و غیر ایده آل

در مخلوط گاز ایده آل برهمکنش بین مولکولی وجود ندارد. در فاز متراکم (جامد یا مایع) مولکول ها به قدری به هم نزدیکند که نمی توان برهمکنش های بین مولکولی را در آنها صفر در نظر گرفت. از نقطه نظر مولکولی یک محلول ایده آل (جامد یا مایع) محلولی است که در آن مولکول های گونه های مختلف، بسیار به یکدیگر شبیه هستند، از اینرو جایگزین شدن مولکول های یک جزء به جای دیگر هیچ تغییری در ساختار فضایی و انرژی برهمکنش بین مولکولی آن محلول ایجاد نمی کند. از آنجا که تمامی خواص ترمودینامیکی از پتانسیل های شیمیایی (μ_i) قابل ارزیابی اند، μ_i ها نقش کلیدی در خواص ترمودینامیکی دارند. برای یک محلول مایع یا جامد ایده آل و یا رقیق ایده آل غیر الکترولیت، پتانسیل شیمیایی هر جزء چنین تعیین می شود:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (7-1)$$

μ_i^0 پتانسیل شیمیایی برای حالت استاندارد مناسب است.

محلول های حقیقی (غیرایده آل) رفتار ایده آل ندارند، رفتار این نوع محلول ها را بر حسب انحراف آن ها از رفتار ایده آل یا رقیق ایده آل تعریف می کنند. برای محلول غیرایده آل شکل رابطه (7-1) تغییر می کند.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (8-1)$$

a_i فعالیت گونه i ام است، نسبت $\frac{a_i}{m_i}$ میزان انحراف از رفتار ایده آل را نشان می دهد. بر این اساس ضریب فعالیت گونه i ام (γ_i) با رابطه زیر تعریف می شود:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (9-1)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i m_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (10-1)$$

انحراف از حالت ایده آل در جمله $RT \ln \gamma_i$ معادله (10-1) خلاصه شده است [30].

برهمکنش هایی که باعث افزایش رفتار غیرایده آلی محلول می شوند، عبارتند از:

الف - برهمکنش های حل شونده - حل شونده (برهمکنش های یون - یون)

1- برهمکنش های بلندبرد کولمبی (الکترواستاتیک)

2- برهمکنش های یون - دوقطبی القایی

3- جاذبه کوتاه برد

4- دافعه کوتاه برد

5- کرات سخت

ب - برهمکنش های حل شونده - حلال (یون - حلال)

1- برهمکنش های یون - دوقطبی

2- برهمکنش های یون - دوقطبی القایی و ...

ج - برهمکنش های حلال - حلال

1- برهمکنش های جاذبه ای

2- برهمکنش های دافعه ای

در هر سه مورد از برهمکنش های ذکر شده در بالا هر چه میزان حل شونده ها در محلول افزایش پیدا کند، برهمکنش ها به گونه -

ای تغییر می کنند که انحراف از حالت ایده آل بیشتر شود [31].