بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
گرایش شیمی فیزیک

مطالعه برهمکنش‌های مولکولی در سیستم‌های دو جزیی (الکل-کتون)

از :

فاطمه رفیعی

استاد راهنما:

پروفسور علی قنادزاده گیلانی

بهمن 1392

تقدیم به پدرم

کوهی استوار و حامی خستگی ناپذیر من در تمام طول زندگی

تقدیم به مادرم

سنگ صبوری که باوجود پر مهرش الفبای زندگی را به من آموخت

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چراکه پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند.

تقدیم به همسرم

که با صبر بی مثال و محبت بی دریغش سایبان عشق و آرامش و تکیه گاه امن و آسایشم بود.

خدا را شکر می کنم که تنها با لطف او توانستم این مرحله از زندگی را با موفقیت پشت سر بگذارم.

با تشکر از خانواده عزیزم و همسرم که همواره مشوق و حامی من در تمام مراحل زندگی ام بوده اند.

از استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای پروفسور علی قنادزاده گیلانی که در طول این دوره از حمایت ها و راهنمایی های ارزشمندشان بهره مند بوده ام، تشکر و قدردانی ویژه می نمایم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر بهرام قلمی و دکتر حمید دژم پناه که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند، کمال تشکر را دارم. از خانم دکتر عابدینی نماینده محترم تحصیلات تکمیلی سپاسگذارم.

از کلیه دوستانی که در طول دوره کارشناسی ارشد از مساعدتشان بهره مند بوده ام سپاسگذارم.

عنوان **صفحه**

چکیده به فارسی.....ش

چکیده به انگلیسی.....ص

فصل اول : مقدمه و تئوری‌ها

1-1 مقدمه.....2

2-1 دی الکتریک‌ها.....5

1-2-1 خواص.....5

2-2-1 ثابت دی‌الکتریک.....6

3-2-1 قطبش دی‌الکتریک.....6

3-1 مکانیسم قطبش.....7

4-1 ممان‌های دوقطبی.....10

5-1 تئوری‌های دی‌الکتریک.....11

1-5-1 معادله‌های کلازیوس - موسوتی.....12

2-5-1 تئوری دبای درموردثابت دی‌الکتریک استاتیکی.....13

3-5-1 تئوری انساگر.....15

4-5-1 نظریه کرک وود.....16

5-5-1 نظریه فروهلیش.....18

6-1 برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی.....18

12-1 پیوند هیدروژنی بین‌مولکولی.....19

2-6-1 خودتجمعی.....19

7-1 روش‌های اندازه‌گیری ممان دوقطبی ومحاسبه فاکتور هم‌بستگی.....20

فصل دوم : عملیات تجربی

2-1 دستگاه‌ها.....25
2-1-1 دستگاه اندازه‌گیری ظرفیت الکتریکی.....25
2-1-2 مشخصات دستگاه ظرفیت الکتریکی.....25
2-1-3 سل اندازه‌گیری ظرفیت الکتریکی.....27
2-1-4 دستگاه اندازه‌گیری ضریب شکست.....29
2-1-5 دماسنج دیجیتال.....31
2-1-6 حمام آبی.....31
2-2 عملیات تجربی.....32
2-2-1 مواد آزمایشگاهی.....32
2-2-3 اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک محلول‌ها.....33

فصل سوم : نتایج تجربی

3-1 تعیین ممان دوقطبی مولکولی 36
3-1-1 تعیین ممان دوقطبی 2-بوتانون و الکل‌ها.....36
3-2 تعیین ممان دوقطبی موثر.....41
3-2-1 مخلوط دو جزیی(الکل + سیکلوهگزان) 43
3-2-2 مخلوط دو جزیی(2-بوتانون + 1و4-دی‌اکسان).....49
3-3 مخلوط‌های قطبی-قطبی(کتون + الکل).....51

فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

4 بحث و نتیجه‌گیری 72

4-1 مخلوط رقیق قطبی - غیرقطبی.....72

4-2مخلوط غلیظ قطبی - غیرقطبی.....73

4-3 مخلوط‌های قطبی - قطبی.....74

4-3-1 مخلوط 2- بوتانون در حلال‌های 1-هگزانول،2-اتیل -1-هگزانول و 1-اکتانول.....75

4-3-2 مخلوط 2-بوتانون در حلال‌های سیکلوهگزانول و بنزیل الکل 79

نتیجه‌گیری.....84

پیشنهاد برای کارهای آینده.....87

فصل پنجم : مراجع

مراجع.....88

عنوان **صفحه**

جدول 2-1 لیست مواد مورد بررسی.....33

جدول 2-2 خواص فیزیکی حلال غیرقطبی سیکلوهگزان و 1و4- دی‌اکسان در دمای 298/2 K 33

جدول 3-1 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، نمو الکتریکی(Δ)، ضریب شکست(n_{12})، محلول رقیق 2-بوتانون در 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2 K.....36

جدول 3-2 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، نموالکتریکی(Δ)، ضریب شکست(n_{12})، محلول رقیق 1-هگزانول در 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2K.....37

جدول 3-3 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، نموالکتریکی(Δ)، ضریب شکست(n_{12})، محلول رقیق 2-اتیل-1-هگزانول در 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2 K.....37

جدول 3-4 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، نموالکتریکی(Δ)، ضریب شکست(n_{12})، محلول رقیق 1-اکتانول در 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2K.....37

جدول 3-5 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، نموالکتریکی(Δ)، ضریب شکست(n_{12})، محلول رقیق سیکلوهگزانول در 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2 K.....38

جدول 3-6 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، نموالکتریکی(Δ)، ضریب شکست(n_{12})، محلول رقیق بنزیل الکل در 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2K.....38

جدول (3-7) نتایج ممان دوقطبی ترکیبات مورد مطالعه در 1و4-دی‌اکسان، دردمای 298/2 K.....41

جدول 3- 8 خواص فیزیکی الکل‌ها، 2-بوتانون و سیکلوهگزان و نتایج ثابت دی‌الکتریک(e) الکل‌ها ی موردنظر، 2-بوتانون وسیکلوهگزان درحالت خالص دردمای 298/2 K.....42

جدول 3-9 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، فاکتور اصلاح کرک وود(g) و ممان دوقطبی موثر(m_{eff})، مخلوط 1-هگزانول در سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....43

جدول 3-10 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، فاکتور اصلاح کرک وود(g) و ممان دوقطبی موثر(m_{eff})، مخلوط 2-اتیل-1-هگزانول درسیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....43

جدول 3-11 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، فاکتور اصلاح کرک وود(g) و ممان دوقطبی موثر(m_{eff})، مخلوط 1-اکتانول درسیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....44

جدول 3-12 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، فاکتور اصلاح کرک وود(g) و ممان دوقطبی موثر(m_{eff})، مخلوط سیکلوهگزانول در سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....44

جدول 3-13 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، فاکتور اصلاح کرک وود(g) و ممان دوقطبی موثر(m_{eff})، مخلوط بنزیل الکل درسیکلوهگزان در دمای 298/2 K..... 45

جدول 3-14 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، فاکتور اصلاح کرک وود(g) و ممان دوقطبی موثر(m_{eff})، مخلوط 2-بوتانون در 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2 K.....49

جدول 3-15 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، فاکتور اصلاح کرک وود(g) و ممان دوقطبی موثر(m_{eff})، مخلوط 2-بوتانون در سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....49

جدول 3-16 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود(g_{eff})، فاکتور تصحیح شده کرک‌وود(g_f)، فاکتور دی‌الکتریک بروگمان(f_B) و ثابت دی‌الکتریک اضافی(e^E) مخلوط 1-هگزانول در 2-بوتانون در دمای 298/2 K.....52

جدول 3-17 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود(g_{eff})، فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، فاکتور دی‌الکتریک بروگمان(f_B) و ثابت دی‌الکتریک اضافی(e^E) مخلوط 2-اتیل-1-هگزانول در2-بوتانون در دمای 298/2 K.....56

جدول 3-18 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، فاکتور دی‌الکتریک بروگمان(f_B) و ثابت دی‌الکتریک اضافی(e^E) مخلوط 1-اکتانول در 2- بوتانون در دمای K 298/2.....59

جدول 3-19 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود(g_{eff})، فاکتور تصحیح شده کرک‌وود(g_f)، فاکتور دی‌الکتریک بروگمان(f_B) و ثابت دی‌الکتریک اضافی(e^E) مخلوط سیکلوهگزانول در 2- بوتانون در دمای 298/2 K.....63

جدول 3-20 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، ضریب شکست(n_{12})، پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود(g_{eff})، فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، فاکتور دی‌الکتریک بروگمان(f_B) و ثابت دی‌الکتریک اضافی(e^E) مخلوط بنزیل الکل در 2- بوتانون در دمای 298/2 K.....66

جدول 4-1 ممان دوقطبی موثر 2-بوتانون و الکل‌ها در حالت خالص.....74

عنوان **صفحه**

شکل 1-1 قطبیدگی اتم درمیدان الکتریکی.....9
شکل 1-2 مولکول ممان دوقطبی دائمی ندارد.....10
شکل 2-1 دستگاه اندازه‌گیری ظرفیت الکتریکی.....27
شکل2-2 سل اندازه‌گیری ظرفیت الکتریکی.....29
شکل2-3 طرح سل اندازه‌گیری ظرفیت الکتریکی.....29
شکل 2-4 دستگاه اندازه‌گیری ضریب شکست.....30
شکل 2-5 دماسنج دیجیتال.....31
شکل 2-6 نمای کلی سیستم به‌همراه اتصال به حمام آبی.....32

عنوان.....صفحه

نمودار3-1 ثابت دی‌الکتریک(e_{12})، بر حسب کسر مولی (○) 1-هگزانول، (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در حلال 1و4-دی اکسان در دمای 298/2 K.....39

نمودار3-2 تغییرات نموالکتریکی(Δ)، بر حسب کسر مولی (○) 1-هگزانول، (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در حلال 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2 K.....39

نمودار3-3 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی(□) 2-بوتانون، (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول و (◇) 1-اکتانول در حلال 1و4-دی‌اکسان دردمای 298/2 K.....40

نمودار3-4 تغییرات نموالکتریکی(Δ)، بر حسب کسر مولی(□) 2-بوتانون، (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول و (◇) 1-اکتانول در حلال 1و4-دی‌اکسان در دمای 298/2 K.....40

نمودار3- 5 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول و (◇) 1-اکتانول درحلال سیکلوهگزان دردمای 298/2 K.....45

نمودار3- 6 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی (Δ) سیکلوهگزانول، (◇) بنزیل‌الکل درحلال سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....46

نمودار3-7 تغییرات ضریب شکست (n_{12}) ، بر حسب کسر مولی (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول و (◇) 1-اکتانول در حلال سیکلوهگزان دردمای 298/2 K.....46

نمودار3- 8 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در حلال سیکلوهگزان دردمای 298/2 K.....47

نمودار3- 9 تغییرات فاکتور کرک وود (g)، بر حسب کسر مولی (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول و (◇) 1-اکتانول در حلال سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....47

نمودار3-10 تغییرات فاکتور کرک وود (g)، بر حسب کسر مولی (Δ) سیکلوهگزانول، (◇) بنزیل‌الکل در حلال سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....48

نمودار3-11 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون درحلال (□) 1و4- دی‌اکسان و درحلال (○) سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....50

نمودار3-12 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون درحلال (□) 1و4- دی‌اکسان و درحلال (○) سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....50

نمودار3-13 تغییرات فاکتور کرک وود (g)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون درحلال(□) 1و4- دی‌اکسان و درحلال (○) سیکلوهگزان در دمای 298/2 K.....51

نمودار3-14 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (○) 1-هگزانول در دمای 298/2 K.....53

نمودار3-15 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (○) 1 -هگزانول در دمای 298/2 K.....53

نمودار3-16 تغییرات پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (○) 1-هگزانول در دمای 298./2 K.....54

نمودار3-17 تغییرات فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (○) 1-هگزانول در دمای 298/2 K.....54

نمودار3-18 تغییرات فاکتور دی‌الکتریک بروگمان (f_B)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (○) 1-هگزانول در دمای K 298/2.....55

نمودار3-19 تغییرات ثابت دی‌الکتریک اضافی (e^E)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (○) 1-هگزانول در دمای K 298/2.....55

نمودار3-20 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول در دمای 298/2K.....56

نمودار3-21 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) 2-اتیل- 1- هگزانول در دمای K 298/2.....57

نمودار3-22 تغییرات پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) 2-اتیل- 1-هگزانول در دمای 298/2 K.....57

نمودار3- 23 تغییرات فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) 2-اتیل- 1-هگزانول در دمای 298/2 K.....58

نمودار3-24 تغییرات فاکتور دی‌الکتریک بروگمان (f_B)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) 2-اتیل- 1- هگزانول در دمای 298/2 K.....58

نمودار3-25 تغییرات ثابت دی‌الکتریک اضافی (e^E)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) 2-اتیل- 1- هگزانول در دمای 298/2 K.....59

نمودار3-26 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K 60

نمودار3-27 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K 60

نمودار3-28 تغییرات پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....61

نمودار3-29 تغییرات فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2K.....61

نمودار3-30 تغییرات فاکتور دی‌الکتریک بروگمان (f_B)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....62

نمودار3-31 تغییرات ثابت دی‌الکتریک اضافی (e^E)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2)در حلال (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....62

نمودار3-32 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) سیکلوهگزانول در دمای 298/2K.....63

نمودار3-33 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) سیکلوهگزانول در دمای 298/2 K 64

نمودار3-34 تغییرات پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) سیکلوهگزانول در دمای 298/2 K.....64

نمودار3-35 تغییرات فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) سیکلوهگزانول در دمای 298/2 K.....65

نمودار3-36 تغییرات فاکتور دی‌الکتریک بروگمان (f_B)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) سیکلوهگزانول در دمای 298/2 K.....65

نمودار3-37 تغییرات ثابت دی‌الکتریک اضافی (e^E)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (Δ) سیکلوهگزانول در دمای 298/2 K.....66

نمودار3-38 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K 67

نمودار3-39 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K 67

نمودار3-40 تغییرات پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....68

نمودار3- 41 تغییرات فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....68

نمودار3-42 تغییرات فاکتور دی‌الکتریک بروگمان (f_B)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....69

نمودار3-43 تغییرات ثابت دی‌الکتریک اضافی (e^E)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....69

نمودار4-1 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول و (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....75

نمودار4-2 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل-1-هگزانول و (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....76

نمودار4-3 تغییرات پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، برحسب کسر مولی 2-بوتانون(2) در حلال (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل-1- هگزانول و (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....76

نمودار4- 4 تغییرات فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل -1- هگزانول و (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....77

نمودار4-5 تغییرات فاکتور دی‌الکتریک بروگمان (f_B)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل -1- هگزانول و (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....78

نمودار4-6 تغییرات ثابت دی‌الکتریک اضافی (e^E)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (○) 1-هگزانول، (Δ) 2-اتیل - 1- هگزانول و (◇) 1-اکتانول در دمای 298/2 K.....78

نمودار4-7 تغییرات ثابت دی‌الکتریک (e_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل-الکل در دمای 298/2 K.....80

نمودار4-8 تغییرات ضریب شکست (n_{12})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....80

نمودار4-9 تغییرات پارامتر هم‌بستگی موثر کرک وود (g_{eff})، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....81

نمودار4-10 تغییرات فاکتور تصحیح شده کرک‌وود (g_f)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....82

نمودار4-11 تغییرات فاکتور دی‌الکتریک بروگمان (f_B)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون (2) در حلال‌های (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....83

نمودار4-12 تغییرات ثابت دی‌الکتریک اضافی (e^E)، بر حسب کسر مولی 2-بوتانون در حلال‌های (Δ) سیکلوهگزانول و (◇) بنزیل‌الکل در دمای 298/2 K.....83

مطالعه برهمکنش‌های مولکولی در سیستم‌های دو جزیی (الکل + کتون)

فاطمه رفیعی

در این تحقیق، داده‌های گذردهی نسبی مخلوط‌های دو جزیی شامل2-بوتانون و حلال‌های آلی برای غلظت‌های مختلف در دمای 298/2 کلوین اندازه‌گیری شدند. حلال‌های آلی انتخاب شده الکل‌های سنگین (1-هگزانول، سیکلوهگزانول، 2-اتیل-1-هگزانول، 1-اکتانول و بنزیل الکل) و مایعات غیرقطبی (1و4-دی اکسان و سیکلوهگزان) بودند. ممان دوقطبی مولکول‌های مورد مطالعه توسط روش گوگن هایم-دبای در دمای فوق تعیین شدند. تغییرات ممان دوقطبی‌های موثر و فاکتور هم‌بستگی برای این مواد با استفاده از معادله ی کرک وود -فروهلیش به‌دست آمدند.به منظور به‌دست آوردن اطلاعات باارزش در مورد برهم‌کنش‌های هتروژن (برهم‌کنش بین مولکول‌های نامشابه)، فاکتور اصلاح کرک وود، فاکتور بروگمن و ثابت دی‌الکتریک اضافی محاسبه شده‌اند. تعدادی از داده‌های تجربی با نتایج به‌دست آمده از محاسبات نظری مقایسه شدند و برای تفسیر برهم‌کنش‌های هموژن (برهم‌کنش بین مولکول‌های مشابه)، وهتروژن و اثرات ساختاری به‌کار رفتند.

کلید واژه‌ها: گذردهی نسبی، ممان دوقطبی، تجمع مولکولی، فاکتور کرک وود و مخلوط‌های دو تایی.

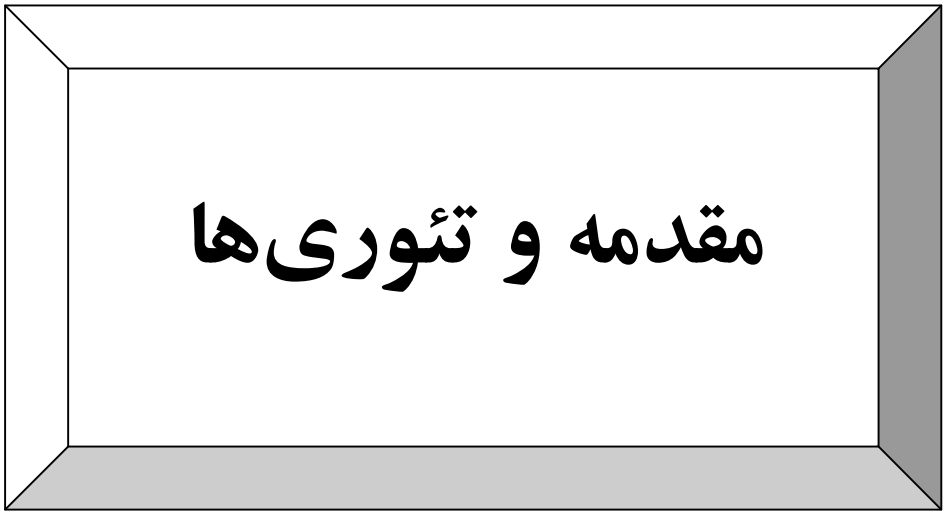
The study of molecular interactions in binary systems (Alcohols + Ketones)

Fatemeh Rafiee

In this research, relative permittivity data were obtained for the binary mixtures consisting of 2-butanone and organic solvents for various concentrations at T = 298.2 K. The chosen organic solvents were heavy alcohols (1-hexanol, cyclohexanol, 2-ethyl-1-hexanol, 1-octanol and benzyl alcohol), and nonpolar liquids (1,4-dioxane and cyclohexane). The molecular dipole moments were determined using Guggenheim–Debye method at above temperature. The variations of effective dipole moment and correlation factor, g, with the mole fraction in these materials were investigated using Kirkwood–Frohlich equation. In order to obtain valuable information about heterogeneous interaction (interaction between the unlike molecules), the Kirkwood correlation factor, the Bruggeman dielectric factor and the excess permittivity were calculated. Some experimental results are compared with those obtained from theoretical calculations and interpreted in terms of homo-interaction (interaction between the like molecules) and heterogeneous interaction and structural effects.

Keywords: Relative permittivity, Dipole moment, Molecular association, Kirkwood factor, Binary mixtures

فصل اول



1-1- مقدمه

ارتباط بین ثابت دی‌الکتریک[1] و خواص مولکول‌ها به‌طور فزاینده‌ای مورد مطالعه بوده است [1-4]. با اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک، دانسیته و ضریب شکست نور، محاسبه ممان دوقطبی مولکول امکان‌پذیر می‌شود و از آنجا می‌توان اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار هندسی مولکول‌ها، تجمع‌های مولکولی[2] و برهم‌کنش‌های دو قطبی- دو قطبی[3] به‌دست آورد [5-6].

اولین بار دبای[4] به وجود رابطه بین ثابت دی‌الکتریک و ممان دوقطبی پی برد. او توانست ممان دوقطبی یک مولکول را در حالت گازی محاسبه کند. در این بررسی‌ها قطبش‌پذیری الکترونی، القایی و جهت‌گیری مدنظر قرار گرفته بود [7]. بعد از دبای، گوگن‌هایم[5] روش دیگری برای بررسی ممان دوقطبی محلول‌های رقیق از مواد قطبی، در حلال غیرقطبی ارائه کرد که نیازمند اندازه‌گیری دقیق ضریب شکست بود. سپس انساگر[6] برای اولین بار رابطه بین ثابت دی‌الکتریک و ممان دوقطبی را برای محلول‌های غلیظ و مایعات قطبی خالص ارائه کرد. اگر چه معادله دبای به‌طور موفقیت‌آمیزی برای گازها و محلول‌های خیلی رقیق کاربرد داشت، اما برای مایعات خالص قطبی نتایج درستی ارائه نمی‌داد [8-9]. سرانجام در سال 1939، کرک‌وود[7] و پس از آن فروهلیش[8] معادلات کلی‌تری را در این زمینه بیان کردند که در آن برهم‌کنش‌های کوتاه‌برد بین مولکول‌های حالت مایع و قدرت قطبش‌پذیری مولکول‌ها در نظر گرفته شده بود. معادله کرک‌وود- فروهلیش فرم کامل‌تری از معادله انساگر است که فاکتور تجمع نیز در آن منظور شده. این فاکتور میزان تجمع مولکولی بین مولکول مرجع و نزدیک‌ترین مولکول همسایه را نشان می‌دهد [10-12]. از دیگر معادلات مطرح دی‌الکتریک و برهم‌کنش‌های دو قطبی در مخلوط‌های مایعات قطبی، معادله بروگمان[9] است. فاکتور دی‌الکتریک بروگمان[10] و پارامتر جاذبه در آن برای اندازه‌گیری برهم‌کنش‌های قطبی مفیدند [13-15]. اطلاعات مربوط به برهم‌کنش‌های ناهمگن از ثابت دی‌الکتریک اضافی[11] به‌دست می‌آید. مطالعات دی‌الکتریک محلول‌های دوتایی قطبی- قطبی اطلاعاتی درباره برهم‌کنش‌های بین مولکولی در مدل‌های همگن و ناهمگن و آرایش ساختار ممکن مولکول‌ها در اختیار قرار می‌دهد [16-18].

1- Dielectric constant
2- Molecular association
3- Dipole-dipole interaction
4- Debye
5- Guggenheim
6- Onsager
7- Kirkwood
8- Frohlich
9- Bruggeman equation
10-The Bruggeman factor
11- Excess permitivity

در سال 1971 لواین[1] و همکاران خواص دی‌الکتریکی متیل اتیل کتون- متانول را بررسی کردند [19]. درسال 2000 اگلسیز[2] و همکارانش گذردهی‌های نسبی و ضرایب شکست مخلوط‌های 1- هگزان، 1- پنتانول، 1- هگزانول و 1- هپتانول را در دمای 298/2 کلوین اندازه گیری کرده و توسط مدل‌های مختلف تصحیح کردند [20]. در سال 2004 فاراند[3] و همکارانش در مورد مخلوط (2- بوتانول + 2- بوتانون) کار کردند. آنها دانسیته این مخلوط‌ها را در دماهای 10- تا 80 درجه سلسیوس اندازه‌گیری کردند. داده‌های تجربی به‌وسیله تعدادی از مدل‌ها تصحیح شدند و با داده‌های مرجع مقایسه شدند که از مقادیر دانسیته اندازه‌گیری شده در محاسبه ثابت دی‌الکتریک این پروژه استفاده شد [21]. در سال 2007 پارتیپان[4] و تناپان[5] برهم‌کنش‌های مولکولی و ساختار آنیزول با 2- اتیل – 1- هگزانول و دسیل الکل را مطالعه کردند. رفتار دی‌الکتریکی آنیزول با الکل‌های فوق در دماهای مختلف بررسی شد. برهم‌کنش بین مولکول‌های مشابه با پارامتر تصحیح کرک وود توضیح داده شد و برهم‌کنش بین مولکول‌های نامشابه به‌وسیله پارامتر دی‌الکتریکی اضافی و پارامتر بروگمن توضیح داده شد [22]. در سال 2011 قنادزاده و همکاران، بر روی سیستم (2- بوتانول + 2-بوتانون) و (سیکلوهگزان + 2- بوتانون) کار کردند و داده‌های دی‌الکتریک تجربی ارزشمندی را برای این مخلوط‌ها در دماهای(318/2 و302/2 و298/2) کلوین گزارش دادند [23]. در سال 2012 سوداکه[6] و همکارانش سیستم دوتایی آلیل کلرید- 2-بوتانون را با استفاده از زمان بازتاب نور مطالعه کردند [24]. در سال 2013 رامانا[7] و همکارانش ثابت دی‌الکتریک و ثابت دی‌الکتریک اضافی مخلوط‌های مایع دوتایی قطبی + غیرقطبی تولوئن با الکل‌ها را در دماهای 303و 313و 323 مطالعه کردند. برای پیش‌بینی داده‌های دی‌الکتریک مخلوط‌های دوتایی قطبی-غیرقطبی از پنج قانون استفاده شد و نتایج نشان می‌دهد که پیش‌بینی‌های پنج قانون ترکیب شده رضایت‌بخش هستند [25].

متیل‌اتیل‌کتون (MEK) یا 2- بوتانون یک ترکیب پایدار با نقطه جوش پایین و مایعی اشتعال پذیر و بیرنگ و حلالی قوی است. 2-بوتانون خواص ویژه‌ای دارد چرا که محلول آن ویسکوزیته پایینی داشته و دارای جرم حجمی پایینی است که سبب می‌شود حجم زیادی از پوشش‌های رقیق‌کننده را در واحد وزن نسبت به حلال‌های سنگین‌تر تولید کند. همین‌طور می‌تواند بدون از دست دادن خواص خود با هیدروکربن‌ها اختلاط پیدا کند ونیز به‌عنوان ماده ای حدواسط برای تهیه کاتالیست‌ها، معطرکننده‌ها و به‌عنوان عامل جداسازی برای تولیدات پلی‌استر تقویت شده قسمت‌های پشم شیشه برای ماشین‌ها، کشتی‌ها، وسایل نقلیه و تانک‌های

1- Levine
2- Iglesias
3- Faranda
4- Parthipan
5- Thenappan
6- Sudake
7- Ramana