

# مطالعه‌ی ویژگی‌های حجمی و روانه‌شناسی مخلوط دوتایی مایع یونی $[bmim]PF_6$ با ترکیب‌های آروماتیک

مجید موسوی\*، فاطمه زنگی

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

**چکیده:** بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی و روانه‌شناسی مخلوط‌های چند جزئی مایع‌های یونی در توسعه‌ی مدل‌های طراحی فرایند و کاربردهای صنعتی ضروری می‌باشد. به همین منظور در این پژوهش، چگالی و گرانشی مخلوط‌های دوتایی مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئورو فسفات ( $[bmim]PF_6$ ) با ترکیب‌های آروماتیک تولونن و پارازایلین بررسی و وابستگی این ویژگی‌ها به دما، نرخ برشی، کسر مولی و مخلوط مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که این مخلوط‌ها رفتار غیرنیوتنی متوسطی از خود نشان می‌دهند. همچنین، در این نمودارها دیده شد که با افزایش دما، گرانشی مخلوط کاهش می‌یابد، ولی با افزایش نرخ برشی در یک دمای ویژه، هم افزایش و هم کاهش در مقدار گرانشی رخ می‌دهد، یعنی رفتار رقیق‌شدن و ضخیم‌شدن برشی در هر دما قابل دیدن است. بررسی کمیت‌های ترمودینامیکی فعال‌سازی در دماها و نرخ‌های برشی گوناگون برای مخلوط‌های مایع یونی با تولونن و پارازایلین نشان می‌دهد که  $\Delta G^*$  و  $\Delta H^*$  این مخلوط‌ها دارای مقدارهای مثبت است در حالی که  $\Delta C_p^*$  آن‌ها منفی است. وجود این سد فعال‌سازی فرایند لغزش را در این مخلوط‌ها غیر خودبه‌خودی ساخته است. مخلوط‌های مورد مطالعه در بازه‌ی دمایی مورد بررسی در زمره مایع‌های شکننده هستند و رفتار غیرآرنیوسی از خود نشان می‌دهند. بر این اساس، وابستگی دمایی گرانشی در دماهای بیش‌تر از دمای انتقال ( $T > T_x$ ) توسط معادله‌های  $VFT$  Litovitz، Powerlaw و Ghatee et al. قابل توصیف است. بررسی وابستگی گرانشی به ترکیب در دماهای متفاوت نشان می‌دهد که با کاهش کسر مولی مایع یونی، در هر مخلوط، گرانشی کاهش می‌یابد و داده‌های تجربی با معادله‌ی مک آلیستر قابل برازش هستند.

**کلمات کلیدی:** مایع یونی؛ ترکیب آروماتیک؛ چگالی؛ گرانشی؛ ویژگی‌های ترمودینامیکی فعال‌سازی؛ مخلوط دو تایی؛ کمک حلال.

**KEYWORDS:** Ionic liquid; Aromatic compound; Density; Viscosity; Activation thermodynamic property; Binary mixture; Co-solvent.

## مقدمه

برخوردارند. متأسفانه استفاده از این ترکیبات در کنار ویژگی‌های خوب با محدودیت‌هایی روبروست. یکی از محدودیت‌های اصلی استفاده از

ویژگی‌های انتقالی و ترمودینامیکی مخلوط مایع‌های یونی مانند گرانشی و چگالی برای طراحی فرایندهای صنعتی از اهمیت زیادی

\*E-mail: m.mousavi@sci.ui.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

آروماتیکی بررسی خواهد شد. همچنین، ویژگی‌های حجمی این مخلوط‌ها مانند چگالی، کمیت‌های ترمودینامیکی فعال‌سازی<sup>۴</sup> مانند  $\Delta H^*$  (انتالپی فعال‌سازی)،  $\Delta G^*$  (انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی)،  $\Delta S^*$  (بی‌نظمی فعال‌سازی) و  $\Delta C_p^*$  (تغییر ظرفیت گرمایی فعال‌سازی)، در دماها و کسرهای مولی گوناگون، مورد مطالعه قرار خواهند گرفت.

### بخش تجربی

#### دستگاه‌ها

دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها، دانسیتومتر<sup>۵</sup> DMA HPM ساخت شرکت Anton Paar برای اندازه‌گیری چگالی در دماهای گوناگون و گرانشی سنج<sup>۶</sup> DV-II+Pro ساخت شرکت Brookfield برای اندازه‌گیری گرانشی، نرخ برشی و تنش برشی در دماهای گوناگون می‌باشد. این گرانشی سنج مجهز به ۵ نوع اسپیندل است که در این پژوهش از اسپیندل شماره ۳۴ استفاده شد که می‌تواند روند تغییر گرانشی را در بازه‌ی نرخ برشی ۱۲ تا  $58 \text{ s}^{-1}$  برای مخلوط‌های مورد مطالعه ثبت نماید. نبود قطعیت برای گرانشی، تنش برشی و نرخ برشی به ترتیب کم‌تر از  $1 \times 10^{-2} \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ،  $1 \times 10^{-2} \text{ mPa}$  و  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  می‌باشد. کنترل دقیق دما در اندازه‌گیری ویژگی‌های روانشناسی بسیار اساسی است. در این پژوهش، محفظه دارای نمونه به یک سیرکولاتور مدل (Julabo, F12- D) که دما را با دقت  $\pm 0.1 \text{ K}$  کنترل می‌کند، متصل شده است. برای اندازه‌گیری چگالی از دانسیتومتر DMA-HPM با نبود قطعیت  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  استفاده شد. به منظور کنترل دما نیز از حمام آب با دقت کنترل دمایی  $\pm 0.01 \text{ K}$  استفاده شد.

#### مواد شیمیایی

در این پژوهش، مایع یونی  $[\text{bmim}]\text{PF}_6$  از شرکت کیمیا اکسیر<sup>۷</sup> (Art number: ۱۰۰۲۰۴) و آروماتیک‌های تولوئن (Art number: ۱۰۸۳۲۵) و پارازایلین (Art number: ۱۰۹۷۹۹) از شرکت مرک<sup>۸</sup> آلمان تهیه شدند. ساختار شیمیایی این مایع‌ها در شکل ۱ آورده شده‌اند. ساختار مایع یونی توسط طیف‌سنجی NMR به صورت زیر بررسی شد (پیوست ۱):

مایع‌های یونی در فرایندهای صنعتی، گرانشی بالای این مایع‌ها بوده که مرحله‌هایی مانند پمپ کردن، مخلوط کردن و ... را با مشکل مواجه می‌کند. این در حالی است که ترکیب این مواد با حلال‌های کمکی به ویژه حلال‌های سبز مانند الکل‌ها، پلیمرهای مایع و ... به طور چشمگیری باعث کاهش گرانشی می‌شود و ویژگی‌های روانشناسی مایع‌های یونی را تغییر می‌دهد. بنابراین، مطالعه‌ی سامانه‌های دو جزئی تشکیل شده از مایع‌های یونی و ترکیب‌های آلی می‌تواند منجر به ارایه‌ی راهکارهایی برای چیره شدن به محدودیت‌های یاد شده شود. افزون بر بهبود ویژگی‌ها، استفاده از مایع‌های یونی مخلوط شده با کمک حلال‌های شیمیایی، یکی از راه‌های کم کردن استفاده از این مایع‌ها به دلیل هزینه‌ی تولید بالای آنهاست. از سویی، در سال‌های اخیر استفاده از مایع‌های یونی به عنوان استخراج‌کننده‌ی ترکیب‌های آروماتیک از مایع‌های نفتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. با توجه به لزوم استفاده از شیمی سبز نیاز به حضور حلال‌های جایگزینی که دارای بازده بالا بوده و دوست‌دار محیط زیست هستند، برای استخراج ترکیب‌های آروماتیک احساس می‌شود [۲]. رسیدن به کاربردهای نوین و بهینه برای مایع‌های یونی در صنعت نیاز به درک هر چه بهتر تأثیر شاخص‌های فیزیکی مانند دما بر ویژگی‌های انتقالی و ترمودینامیکی مایع‌های یونی مانند چگالی و گرانشی می‌باشد. تاکنون مطالعه‌های زیادی برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی این ترکیب‌ها از جمله چگالی، گرانشی، حجم مولی اضافی و ... انجام گرفته است [۱۱ - ۳]. در این پژوهش‌ها، مطالعه‌های اندکی به محلول‌های آروماتیک اختصاص داده شده است. برخی از مطالعه‌هایی که بر روی مخلوط مایع‌های یونی و حلال‌های آروماتیک انجام گرفته است در جدول ۱ آورده شده‌اند.

در این پژوهش، گرانشی مخلوط‌های دوتایی مایع یونی  $[\text{bmim}]\text{PF}_6$  با ترکیب‌های آروماتیک چون تولوئن<sup>۱</sup> و پارازایلین<sup>۲</sup> و همچنین وابستگی گرانشی این مخلوط‌ها به دما، نرخ برشی<sup>۳</sup> و کسر مولی مخلوط مطالعه خواهد شد و معادله‌های مناسب برای نمایش این وابستگی‌ها در دماها، کسرهای مولی و نرخ‌های برشی متفاوت ارایه خواهد شد. مایع‌های یونی در حالت خالص رفتار غیرنیوتنی متوسطی از خود نشان می‌دهند و وابستگی دمایی آن‌ها غیرآرنیوسی است. در این مطالعه، تغییر رفتار مایع یونی مورد مطالعه در حضور ترکیب‌های

(۱) Toluene

(۳) Shear rates

(۵) Densitometer

(۷) KimiaExir

(۲) p-Xylene

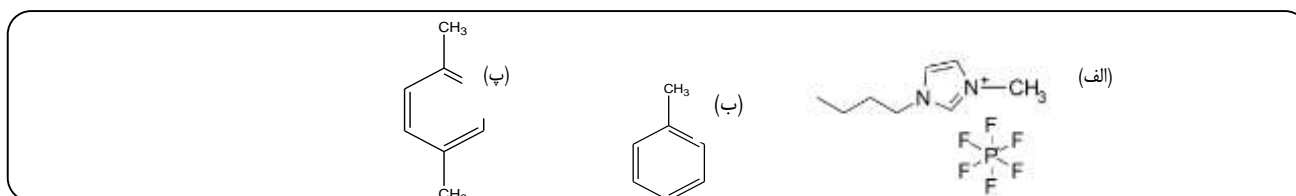
(۴) Activation thermodynamic parameters

(۶) Viscometer

(۸) KimiaExir

جدول ۱- تعدادی از پژوهش‌های انجام شده بر روی مخلوط مایع‌های یونی و حلال‌های آروماتیکی.

مرجع	سال	مورد مطالعه	کمک‌حلال	مایع یونی
[۳]	۲۰۰۷	چگالی و حجم مولی اضافی	بنزیل الکل و بنزالدهید	[bmim]PF <sub>6</sub>
[۴]	۲۰۰۷	چگالی	بنزن، استونیتریل و ۱-پروپانول	[bmim]PF <sub>6</sub> , [bmim]BF <sub>4</sub>
[۵]	۲۰۱۱	چگالی و گرانشی	بنزن	[bmim]PF <sub>6</sub>
[۶]	۲۰۱۴	چگالی، حلالیت و حجم مولی اضافی	بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، اورتوزایلن، پارازایلن، متازایلن	[EMim][NTf <sub>2</sub> ], [EMpy][NTf <sub>2</sub> ], [HMim][NTf <sub>2</sub> ]



همان‌گونه که دیده می‌شود در همه‌ی کسرهای مولی مورد بررسی با افزایش دما چگالی مخلوط کاهش می‌یابد که ناشی از افزایش حجم مخلوط‌ها در اثر افزایش دما است. بررسی وابستگی دمایی هر یک از این مخلوط‌ها در هر کسر مولی مشخص نشان می‌دهد که چگالی از یک معادله‌ی درجه اول نسبت به دما پیروی می‌کند. همچنین، وابستگی چگالی به کسر مولی این مخلوط‌ها در دماهای گوناگون در شکل ۳ نشان داده شده است. در هر یک از این مخلوط‌ها و در همه‌ی دماهای مورد بررسی، چگالی با کاهش کسر مولی ترکیب آروماتیک کاهش پیدا کرده است، که این نتیجه با توجه به افزوده شدن جزء دارای جرم مولکولی کمتر و چگالی کمتر به سامانه، روندی قابل انتظار و منطقی است. این کاهش چگالی را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که افزوده شدن جزء آروماتیک به مایع یونی خالص باعث کاهش یافتن جاذبه الکتروستاتیکی بین یون‌های موجود در مایع یونی شده و در نتیجه‌ی آن یون‌ها از هم فاصله بیشتری گرفته و حجم مخلوط افزایش پیدا می‌کند.

#### تجزیه و تحلیل داده‌های روانه‌شناسی<sup>۱</sup>

بررسی رفتار روانه‌شناسی مایع یونی [bmim]PF<sub>6</sub> در حضور کمک حلال‌های آروماتیکی تولوئن و پارازایلن

گرانشی یک سیال غیرنیوتنی از رابطه‌ی نیوتن پیروی نکرده و نمودار تنش برشی بر حسب نرخ برشی برای این سیال دارای عرض

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz): 0/16 (3H, t, J=0/04), 0/59 (2H, m), 1/15 (2H, m), 3/26 (3H,s), 3/54 (2H, t, J=0/04), 6/86 (1H, s), 6/92 (1H, s), 8/02 (1H, s)

ویژگی‌های مواد اولیه بیش از ۹۸ درصد بوده، اما برای اطمینان از نبود آب اضافی در مایع یونی، نخست به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۶۸ درجه‌ی سلسیوس، درون آون و سپس به مدت ۴۸ ساعت در حضور P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (به عنوان یک جاذب قوی رطوبت)، در خلأ قرار گرفت. سپس چگالی و گرانشی تولوئن و پارازایلن و مایع یونی خالص، در دماهای گوناگون اندازه‌گیری و نتیجه‌های به دست آمده با مراجع مقایسه شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری‌ها در جدول ۲ آورده شده است. مقایسه عددهای اندازه‌گیری شده با مقدارهای گزارش شده در مراجع، تطابق خوبی را نشان می‌دهند.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### تجزیه و تحلیل داده‌های چگالی

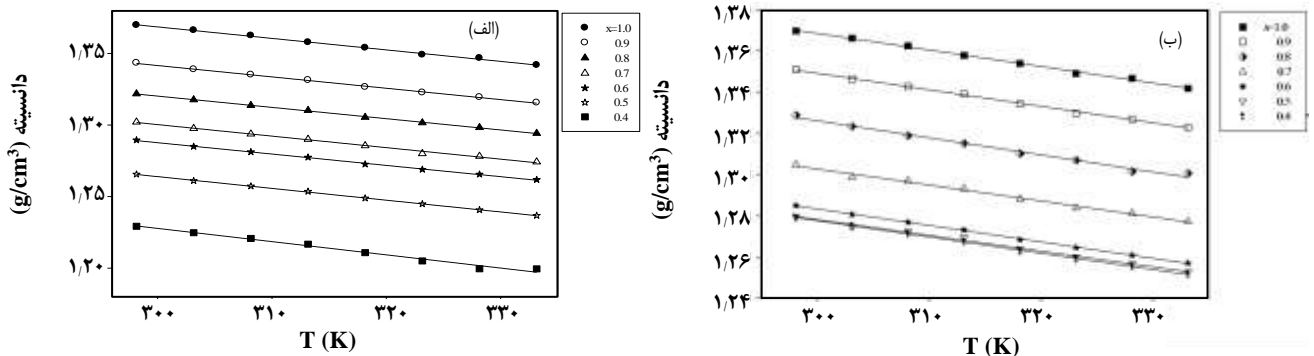
در این مطالعه با اندازه‌گیری چگالی مخلوط‌های مایع یونی [bmim]PF<sub>6</sub> با ترکیب‌های آروماتیک تولوئن و پارازایلن در دماها و کسرهای مولی گوناگون و رسم نمودارهای مربوطه، وابستگی چگالی این مخلوط‌ها به دو عامل دما و کسر مولی مورد ارزیابی قرار گرفت. در شکل ۲ وابستگی چگالی به دما در مخلوط‌هایی با کسرهای مولی گوناگون با تولوئن و پارازایلن نشان داده شده است.

(۱) Rheological data

جدول ۲- چگالی و گرانیروی [bmim]PF<sub>6</sub>، تولوئن و پارازایلین در حالت خالص به عنوان تابعی از دما.

K/دما	± ۱۰ <sup>-۵</sup> چگالی	(g/cm <sup>3</sup> )	± ۱۰ <sup>-۲</sup> گرانیروی	(mPa.s)
	تجربی	مراجع	تجربی	مراجع
[bmim]PF <sub>6</sub>				
۲۹۸/۱۵	۱/۳۶۹۸	۱/۳۶۷۵, ۱/۳۷۰۹	۲۸۶/۸	۲۶۹, ۲۸۱, ۲۷۳, ۲۸۲/۲
۳۰۳/۱۵	۱/۳۶۶۳	۱/۳۶۳۳, ۱/۳۶۶۶, ۱/۳۶۲۶	۲۰۸/۵	۱۹۹/۷, ۲۰۲, ۲۰۹/۲
۳۰۸/۱۵	۱/۳۶۲۶	۱/۳۵۹۲	۱۵۹	۱۵۳/۹, ۱۵۸/۴, ۱۵۹/۱
۳۱۳/۱۵	۱/۳۵۷۸	۱/۳۵۵۱, ۱/۳۵۷۹, ۱/۳۵۶۵	۱۲۶/۳	۱۱۹, ۱۲۰/۷, ۱۲۳/۴
۳۱۸/۱۵	۱/۳۵۴۰	۱/۳۵۱	۹۹/۳	۹۷/۷۸
۳۲۳/۱۵	۱/۳۴۹۰	۱/۳۴۶۹, ۱/۳۴۷۳	۷۸/۶	۷۴/۹, ۷۸/۷۷
پارازایلین				
۲۹۸/۱۵	۰/۸۶۲۹	۰/۸۵۶۷۰, ۰/۸۵۶۶۱	۰/۶۰۵۴	۰/۶۰۹
۳۰۳/۱۵	۰/۸۵۷۶	۰/۸۵۲۲۷, ۰/۸۵۲۳۵	۰/۵۸۴۳	
۳۰۸/۱۵	۰/۸۵۳۳	۰/۸۴۷۸۸	۰/۵۳۳۱	۰/۵۴۸
۳۱۳/۱۵	۰/۸۴۸۶	۰/۸۴۳۶۴	۰/۵۰۹۸	۰/۵۱۳
۳۱۸/۱۵	۰/۸۴۳۸		۰/۴۹۳۶	
۳۲۳/۱۵	۰/۸۳۹۰		۰/۴۶۶۲	
تولوئن				
۲۹۸/۱۵	۰/۸۶۲۹	۰/۸۶۲۲۰	۰/۵۵۵۷	۰/۵۵۴۲, ۰/۵۵۵۶
۳۰۳/۱۵	۰/۸۵۷۶	۰/۸۵۷۶	۰/۵۱۱۸	۰/۵۲۶, ۰/۵۱۷۱
۳۰۸/۱۵	۰/۸۵۳۳	۰/۸۵۳۰	۰/۴۹۸۰	۰/۴۹۶
۳۱۳/۱۵	۰/۸۴۸۶	۰/۸۴۸۴	۰/۴۵۳۳	۰/۴۷۰
۳۱۸/۱۵	۰/۸۴۳۸		۰/۴۲۸۸	
۳۲۳/۱۵	۰/۸۳۹۰	۰/۸۳۸۹	۰/۴۲۱۵	۰/۴۲۱۵

داده‌های مراجع از مراجع ۱۲-۲۶ گرفته شده است.



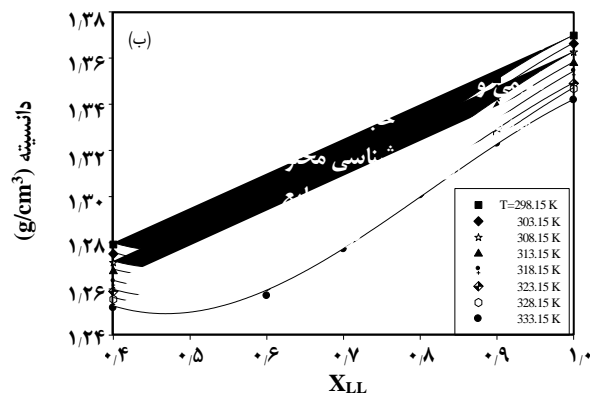
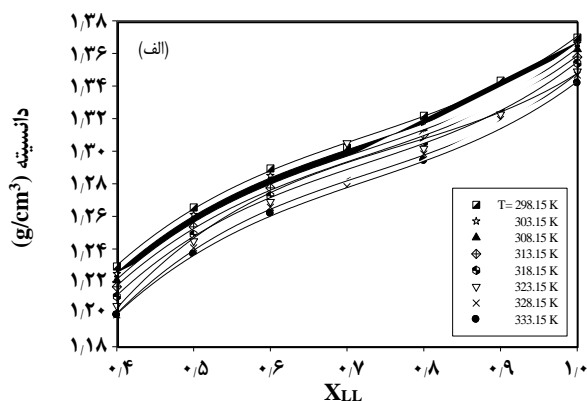
شکل ۲- نمودار وابستگی دمایی چگالی برای محلول‌های (x) [bmim]PF<sub>6</sub> و (الف) تولوئن و (ب) پارازایلین. خطوط نشان‌دهنده‌ی تطبیق داده‌های تجربی با معادله‌ی درجه‌ی اول هستند.

در این رابطه،  $\beta$  عرض از مبدأ نمودار خطی بوده و نشان‌دهنده‌ی تنش برشی در نرخ برشی صفر است که می‌توان آن را به عنوان تنش تسلیم<sup>۱</sup> سیال غیرنیوتنی در نظر گرفت. به بیان دیگر، تنش تسلیم نیروی خارجی مورد نیاز برای آغاز شارش یک سیال غیرنیوتنی است.

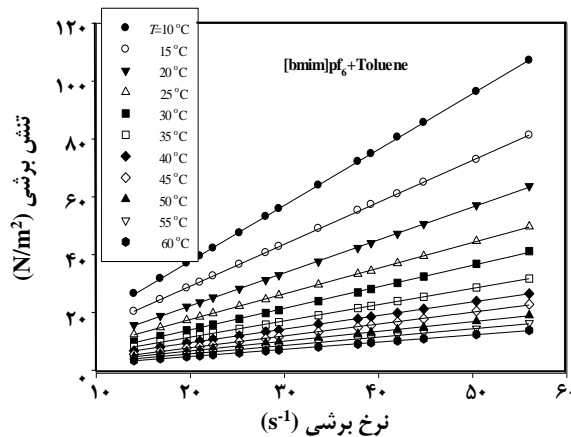
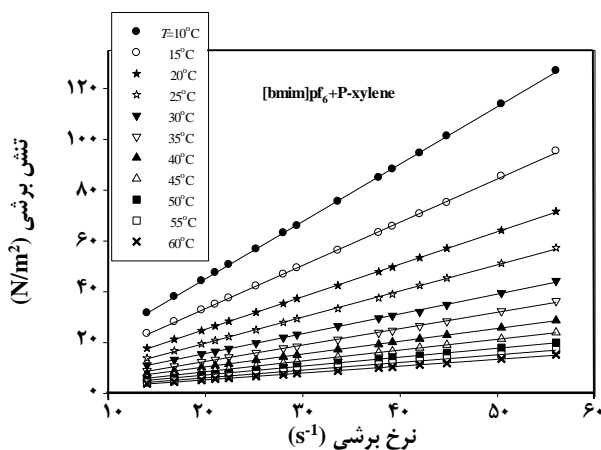
از مبدأ است (در یک سیال نیوتنی این عرض از مبدأ برابر صفر است) [۲۷]. در نتیجه، گرانیروی سیال‌های غیرنیوتنی با نرخ برشی تغییر می‌کند. رفتار سیال غیرنیوتنی با رابطه‌ی زیر نشان داده می‌شود:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}^0 + \beta \quad (1)$$

(1) Yield stress



شکل ۳- نمودار چگالی بر حسب کسر مولی برای محلول‌های  $[bmim]PF_6(x)$  و (الف) تولوئن و (ب) پارازایلن. خطوط نشان‌دهنده‌ی تطبیق داده‌های تجربی با معادله‌ی درجه‌ی سوم هستند.



شکل ۴- تنش برشی بر حسب نرخ برشی برای مخلوط مایع یونی و کمک حلال‌های آروماتیکی تولوئن و پارازایلن در دماهای مختلف.

عرض از مبدا و شیب نمودارهای خطی رسم شده برای هر مخلوط در هر دما، در جدول ۳ آورده شده است. مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای همه نمودارها نزدیک به ۰/۹۹۹۹ بوده که نشان می‌دهند، وابستگی تنش برشی به نرخ برشی خطی است، مقادیرهای کوچک عرض از مبدا نشانگر این است که این سیال‌ها رفتار غیرنیوتونی متوسطی (به ویژه در دماهای پایین) از خود نشان می‌دهند.

همچنین، نمودار تغییر گرانشی بر حسب نرخ برشی برای مخلوط‌های یاد شده در دماهای متفاوت رسم شد و نتیجه‌های آن در شکل ۵ آورده شده است و از روی این نتیجه‌ها رفتار غیرنیوتونی متوسط این سیال‌ها تأیید شد. بر اساس این نمودارها دیده می‌شود که برای مخلوط‌های مورد بررسی با تغییر نرخ برشی، گرانشی نیز تغییر خواهد کرد و در نتیجه تغییر گرانشی وابسته به نرخ برشی است.

سیال‌های غیرنیوتونی بر اساس رفتار شارش خود به دو دسته‌ی جریان‌های رقیق شدن برش<sup>۱</sup> و ضخیم شدن برش<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. زمانی که با افزایش نرخ برشی، گرانشی کاهش یابد، سیال رقیق برشی نامیده می‌شود. درحالی که در سیال ضخیم برشی، گرانشی با افزایش نرخ برشی افزایش می‌یابد. برای مخلوط‌های مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با تولوئن و پارازایلن در کسرهای مولی گوناگون و در دماهای متفاوت، نمودار تنش برشی بر حسب سرعت برشی رسم شد و نتیجه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است.

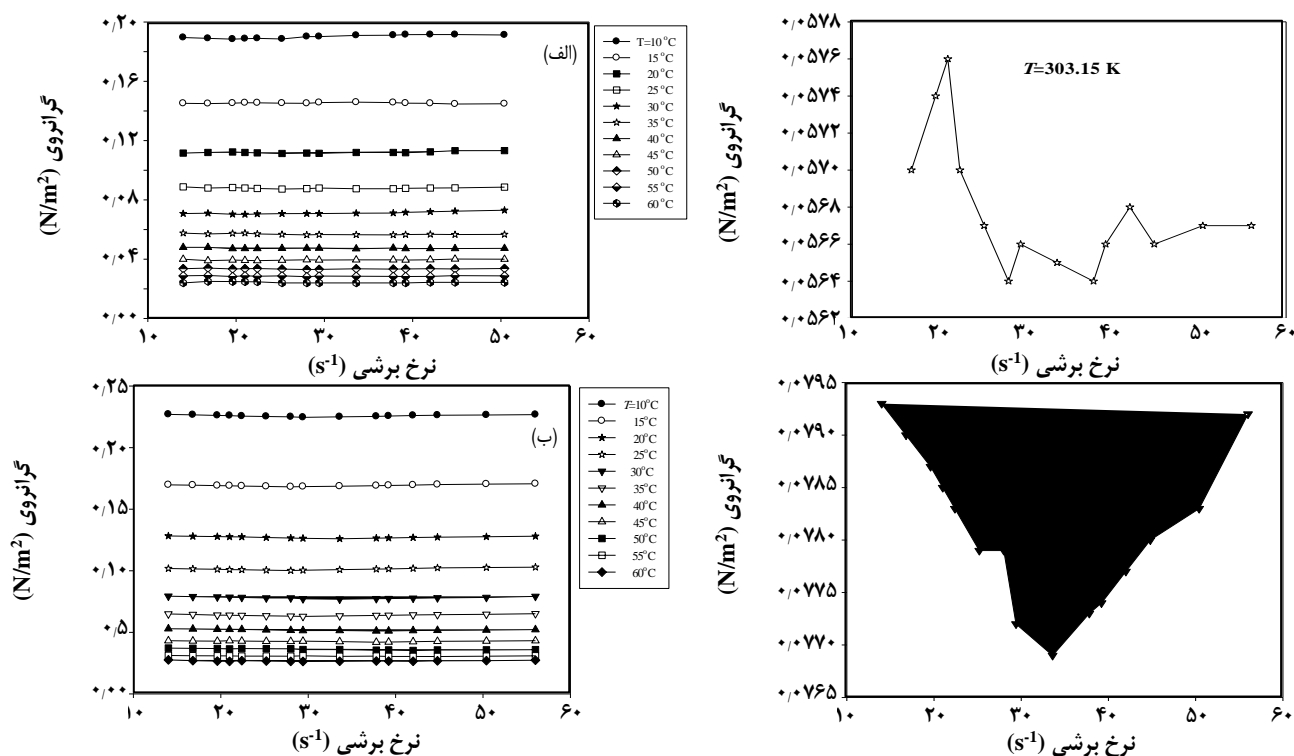
با استناد به این نمودارها می‌توان گفت که تنش برشی تابعی خطی از سرعت برشی است و دارای عرض از مبدا غیر صفر می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که این مخلوط‌ها رفتار غیرنیوتونی از خود نشان می‌دهند. مقادیر عددی داده‌های به دست آمده شامل

(۱) Shear-thinning

(۲) Shear-thickening

جدول ۳- مقادیر شیب و عرض از مبدأ خطهای رسم شده در نمودارهای تنش برشی بر حسب نرخ برشی مخلوطهای  $[bmim]PF_6$  با تولوئن و پارازایلن.

دما (کلوین)	$x=0/4$		$x=0/7$		دما (کلوین)	$x=0/4$		$x=0/7$	
	عرض از مبدأ	شیب	عرض از مبدأ	شیب		عرض از مبدأ	شیب	عرض از مبدأ	شیب
	تولوئن					پارازایلن			
۲۸۳/۱۵	۱/۳۳۳۳	-۰/۴۷۱۸	-۰/۸۵۵۸	۱/۹۳۱۱	۲۸۳/۱۵	-۰/۰۱۳۱	۱/۴۱۳۶	-۰/۹۸۳۰	۲/۲۶۰
۲۸۸/۱۵	۰/۲۳۱۹	-۰/۴۰۲۳	-۰/۰۳۱۲	۱/۴۵۲۴	۲۸۸/۱۵	-۰/۱۷۵۷	۱/۰۸۱۱	-۰/۶۶۴۰	۱/۷۰۲
۲۹۳/۱۵	-۰/۰۵۵۸	-۰/۳۴۴۱	-۰/۴۸۶۴	۱/۱۳۹۵	۲۹۳/۱۵	-۰/۶۶۹۰	-۰/۸۰۰۰	-۰/۳۶۵	۱/۲۸۱
۲۹۸/۱۵	-۰/۱۸۰۲	-۰/۲۸۸۳	-۰/۱۵۵۴	-۰/۸۸۶۸	۲۹۸/۱۵	-۰/۲۵۱۴	-۰/۶۵۷۳	-۰/۷۸۵	۱/۰۲۸
۳۰۳/۱۵	۰/۰۸۱۵	-۰/۲۳۵۳	-۰/۸۴۸۰	-۰/۷۴۲۹	۳۰۳/۱۵	-۰/۱۸۸۲	-۰/۵۳۴۴	-۰/۱۴۷۳	۰/۷۷۹
۳۰۸/۱۵	۰/۱۲۷۸	-۰/۲۰۰۳	-۰/۲۱۵۰	-۰/۵۶۲۰	۳۰۸/۱۵	-۰/۱۰۱۷	-۰/۴۳۷۸	-۰/۲۹۲	۰/۶۴۵
۳۱۳/۱۵	-۰/۱۹۳۱	-۰/۱۸۴۰	-۰/۱۵۵۲	-۰/۴۶۹۵	۳۱۳/۱۵	-۰/۱۶۴۴	-۰/۳۷۲۸	-۰/۳۸۱۱	-۰/۵۰۴
۳۱۸/۱۵	-۰/۰۱۴۳	-۰/۱۵۴۷	-۰/۴۱۴۱	۰/۴۱۰۳	۳۱۸/۱۵	-۰/۲۲۲۲	-۰/۲۹۶۶	۰/۰۳۷۶	۰/۴۲۶
۳۲۳/۱۵	-۰/۰۹۳۱	-۰/۱۳۸۷	-۰/۰۳۳۶	۰/۳۳۶۹	۳۲۳/۱۵	-۰/۲۷۰۲	-۰/۲۴۷۳	-۰/۰۲۵۷۰	۰/۳۵۰
۳۲۸/۱۵	-۰/۱۳۹۹	-۰/۱۲۵۷	-۰/۰۸۹۸	-۰/۲۸۸۷	۳۲۸/۱۵	-۰/۲۳۷۴	-۰/۲۱۲۶	۰/۱۱۹۰	۰/۳۰۲
۳۳۳/۱۵	-۰/۰۹۳۳	-۰/۱۰۹۲	-۰/۱۹۲۳	۰/۲۴۸۲	۳۳۳/۱۵	-۰/۲۳۴۷	-۰/۱۸۴۰	-۰/۰۴۵	۰/۲۶۹



شکل ۵- گرانروی بر حسب نرخ برشی در دماهای گوناگون برای مخلوطهای  $[bmim]PF_6$  ( $x=0/7$ ) و تولوئن و پارازایلن.

در یک دمای مشخص با کاهش کسر مولی مایع یونی، دامنه تغییرهای گرانروی کاهش یافته است و می‌توان استنتاج کرد که با کاهش کسر مولی مایع یونی، رفتار مخلوط به سمت سیال‌های نیوتونی تمایل پیدا خواهد کرد. به عنوان مثال، تغییرهای گرانروی در بازه‌ی نرخ برشی ۱۲ تا  $58 \text{ s}^{-1}$  برای مخلوط  $[bmim]PF_6$  با تولوئن

برای نمایش بهتر تغییرهای گرانروی بر حسب نرخ برشی در شکل ۵ نمودار رسم شده برای این مخلوطها در دمای  $303/15 \text{ K}$  به‌طور مجزا نشان داده شده‌است. روند تغییرات گرانروی در بازه نرخ برشی ۱۲ تا  $58 \text{ s}^{-1}$  برای مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با تولوئن و مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با پارازایلن نشان می‌دهد که در هر دو مخلوط و

$$-\frac{\Delta H^*}{RT^2} = \frac{d \ln \eta}{dT} \quad (3)$$

با استفاده از این رابطه می‌توان آنتالپی فعال‌سازی را از رابطه‌ی گرانشی با دما محاسبه کرد. شکل ۶ تغییر  $\ln \eta$  بر حسب  $T$  را در نرخ برشی ثابت  $56 \text{ S}^{-1}$  و در کسر مولی  $0/4$  نسبت به مایع یونی برای مخلوط‌های مایع یونی با تولوئن و مایع یونی با پارازایلین نشان می‌دهد. تغییر  $\ln \eta$  بر حسب دما با معادله‌ی درجه دوم قابل برازش است.

$$\ln \eta = a + bT + cT^2 \quad (4)$$

در این معادله،  $b, a, c$  و ثابت‌های چندجمله‌ای هستند. بنابراین، آنتالپی فعال‌سازی برای دماهای مختلف را می‌توان با رابطه‌ی زیر به‌دست آورد:

$$-\frac{\Delta H^*}{RT^2} = \frac{d \ln \eta}{dT} = b + 2cT \quad (5)$$

تغییر در ظرفیت حرارتی فعال‌سازی  $\Delta C_p^*$  انرژی آزاد فعال‌سازی  $\Delta G^*$  و آنتروپی فعال‌سازی  $\Delta S^*$  را می‌توان از معادله‌های زیر به‌دست آورد:

$$\Delta C_p^* = \frac{d\Delta H^*}{dT} = -2RT(b + 3cT) \quad (6)$$

$$\Delta G^* = RT \left\{ \ln \left( \frac{\eta V}{hN} \right) \right\} \quad (7)$$

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{T} \quad (8)$$

شکل ۷ نمودارهای به‌دست آمده برای کمیت‌های فعال‌سازی  $\Delta H^*$  (آنتالپی فعال‌سازی)،  $\Delta G^*$  (انرژی آزاد فعال‌سازی)،  $\Delta S^*$  (آنتروپی فعال‌سازی) و  $\Delta C_p^*$  (تغییر در ظرفیت گرمایی فعال‌سازی)) بر حسب دما، برای مخلوط مایع یونی با تولوئن با کسر مولی مشخص شده را نشان می‌دهد.  $\Delta H^*$  و  $\Delta G^*$  این مخلوط دارای مقادیر مثبت است در حالی که  $\Delta C_p^*$  آن‌ها منفی است (مقدار به‌دست آمده برای  $\Delta S^*$  نیز بیش‌تر مثبت و کوچک است). این کمیت‌ها بازتاب دهنده حالت‌های درونی سامانه هستند. تغییرها در کمیت‌های فعال‌سازی از شرایط تنشی القا شده ناشی می‌شود. مقادیر مثبت  $\Delta G^*$  نشان داده‌شده در شکل ۷ نشان می‌دهند که به‌وجود آمدن سد فعال‌سازی، همان‌گونه که انتظار می‌رود فرایند لغزش را غیر خود به خودی می‌نماید. نمودارهای همانندی نیز برای مخلوط‌های مایع یونی با پارازایلین به‌دست می‌آید.

در دمای  $303/15 \text{ K}$  و در کسرهای مولی  $x_{IL} = 1/0$  (مایع یونی خالص)،  $x_{IL} = 0/4$  و  $x_{IL} = 0/7$  به ترتیب برابر  $2/2 \text{ mPa.s}$ ،  $1/2 \text{ mPa.s}$  و  $0/5 \text{ mPa.s}$  می‌باشد.

همچنین، در این نمودارها دیده می‌شود که با افزایش دما، گرانشی مخلوط کاهش می‌یابد، اما با افزایش نرخ برشی در یک دمای خاص، هم افزایش و هم کاهش در مقدار گرانشی به دست می‌آید. یعنی رفتار رقیق‌شدن و ضخیم‌شدن برشی در هر دما قابل دیدن است. دلیل این رفتار ناشی از تفاوت جهت‌گیری مولکول‌های مایع در اثر اعمال تنش است. در واقع گرانشی به هندسه (اندازه مولکول) در حالت زوج یون و انباشتگی آن‌ها و جهت‌گیری در حالت توده‌ی این مخلوط‌ها وابسته است.

### کمیت‌های فعال‌سازی<sup>۱</sup>

با استفاده از نتایج به دست آمده برای گرانشی مخلوط‌های مایع یونی با تولوئن و مایع یونی با پارازایلین، تحت تأثیر دما و نرخ برشی، ارتباط کمیت‌های فعال‌سازی از جمله مقادیر  $\Delta H^*$  (آنتالپی فعال‌سازی)،  $\Delta G^*$  (انرژی آزاد فعال‌سازی)،  $\Delta S^*$  (آنتروپی فعال‌سازی) و  $\Delta C_p^*$  (تغییر در ظرفیت گرمایی فعال‌سازی) برای این سیال‌ها قابل ارزیابی است. موخرجی<sup>۲</sup> و همکاران [۲۸] نشان دادند که کمیت‌های فعال‌سازی سیال‌ها را می‌توان با استفاده از روابط، تعیین کرد. با فرض این که انرژی فعال‌سازی گیبس ( $\Delta G^*$ ) برابر با انرژی فعال‌سازی ( $E_a$ ) باشد، رابطه‌ی گرانشی را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\eta = \left( \frac{hN}{V} \right) e^{\Delta H^*/RT} e^{-\Delta S^*/R} \quad (1)$$

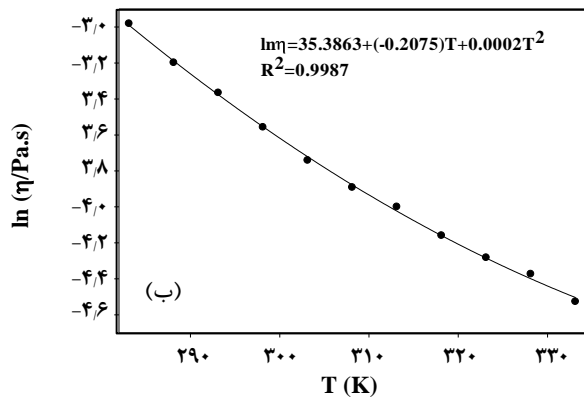
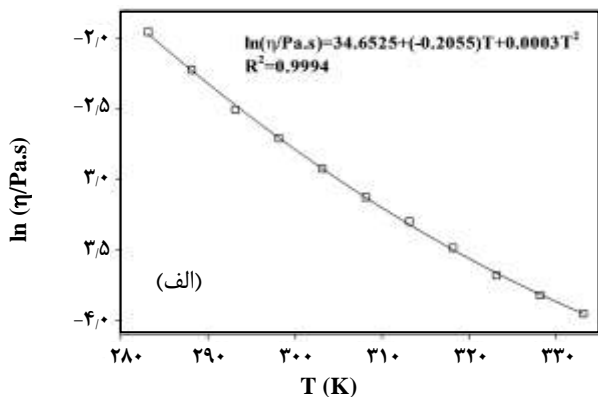
که در این رابطه،  $\Delta S^*$  آنتروپی فعال‌سازی،  $h$  ثابت پلانک،  $N$  عدد آووگادرو و  $V$  حجم مولی مایع می‌باشد. با لگاریتم گرفتن از رابطه به عبارت زیر می‌رسیم:

$$\ln \eta = \left( \frac{hN}{V} \right) e^{\Delta H^*/RT} e^{-\Delta S^*/R} \quad (2)$$

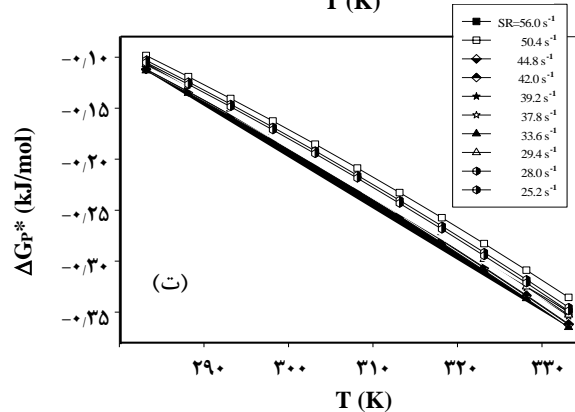
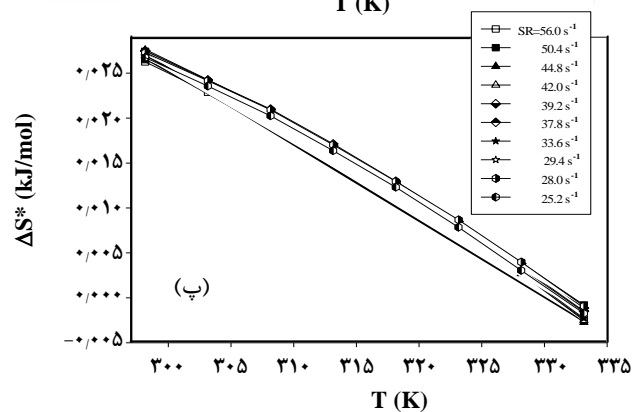
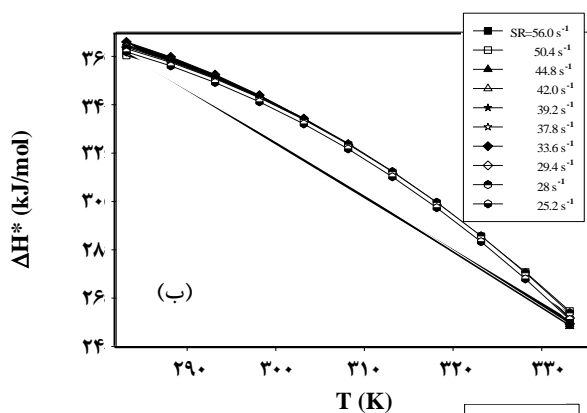
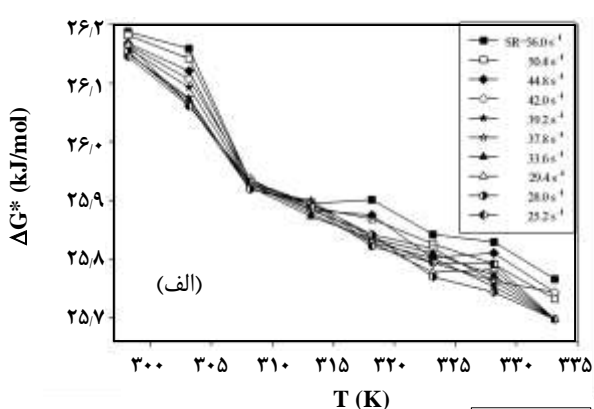
می‌توان فرض کرد که تغییر حجم در بازه‌ی دمایی مورد آزمایش (۲۸۳ تا ۳۳۳ کلین) قابل چشم‌پوشی است و حجم ثابت می‌ماند. بنابراین، در معادله‌ی (۲)، عبارت داخل کروشه مستقل از دما خواهد شد. با مشتق‌گیری از معادله بر حسب دما خواهیم داشت:

(1) Activation parameters

(2) Mukherjee



شکل ۶- نمودار  $\ln \eta$  بر حسب  $T$  در نرخ برشی ثابت  $56 \text{ (s}^{-1}\text{)}$  برای مخلوط‌های  $\{[\text{bmim}]\text{PF}_6 (x=0/4)\}$  و تولون و (ب) پارازایلن.

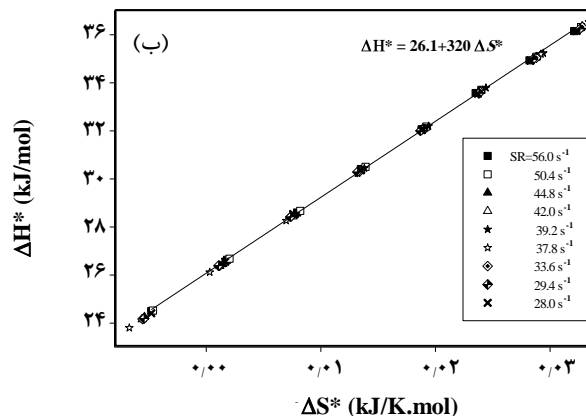
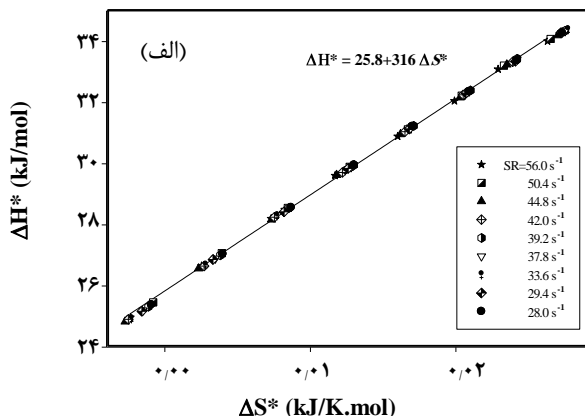


شکل ۷- کمیت‌های ترمودینامیکی فعال‌سازی در دماها و نرخ‌های برشی گوناگون برای مخلوط  $\{[\text{bmim}]\text{PF}_6 (x=0/7)\}$  و تولون. (الف)  $\Delta G^*$ ، (ب)  $\Delta H^*$ ، (پ)  $\Delta S^*$  و (ت)  $\Delta C_p^*$ .

مشاهده می‌شود که مقادیر  $\Delta C_p^*$  به‌دست آمده از معادله (۴) منفی هستند و با افزایش دما، کاهش می‌یابند. از آنجایی که  $\Delta H^*$  با افزایش دما کاهش می‌یابد، مقادیر  $\Delta C_p^*$  همگی منفی‌اند و برای هر دو مخلوط روندی کاهشی دارند. اندازه‌ی  $\Delta C_p^*$  مخلوط‌های متفاوت، مقادیر متفاوتی است، ولی روند نزولی تقریباً مستقل از نوع آن‌هاست. این مقادیر در سرعت‌های برشی گوناگون با شیب‌های کم و بیش متناظر و قابل مقایسه، بیش‌تر خطی هستند.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بزرگی سد فعال‌سازی هر مخلوط، در توافق با اندازه‌ی گرانیوی مخلوط می‌باشد که خود بازتابی از قدرت نیروهای بین مولکولی در هر مخلوط است. فرایند لغزش وابسته به میزان جذب گرما است، در نتیجه مقدار  $\Delta H^*$  مثبت است و همان‌گونه که انتظار می‌رود با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد. غالب مقادیر به‌دست آمده برای آنتروپی فعال‌سازی  $\Delta S^*$  مثبت می‌باشد و از این رو می‌توان گفت که  $\Delta G^* < \Delta H^*$ . همچنین،





شکل ۸ - نمودار  $\Delta H^*$  بر حسب  $\Delta S^*$  در نرخ‌های برشی متفاوت برای مخلوط‌های  $[bmim]PF_6$  ( $x=0.7$ ) و (الف) تولوئن و (ب) پارازایلین.

توسط برخی معادله‌ها، از جمله معادله‌های Powerlaw (مبتنی بر نظریه‌ی جفت‌شدگی)<sup>(۴)</sup> [۲۹]، [۳۰]، Litovitz، Vogel-Fulcher- Tammann (VFT) [۳۱]، و قطعی و همکاران [۳۲]، توصیف کرد. معادله‌ی Powerlaw مبتنی بر نظریه‌ی جفت‌شدگی با رابطه‌ی زیر نشان داده می‌شود:

$$\eta = \eta_0 \left( \frac{T - T_x}{T_x} \right)^{-\gamma} \quad (۹)$$

که در اینجا،  $\eta_0$ ،  $T_x$  و  $\gamma$  کمیت‌های وابسته به نوع ماده هستند که مقدار  $\gamma$  عددی بین ۲ تا ۴ می‌باشد. معادله‌های Litovitz و VFT طبق روابط زیر داده می‌شوند:

$$\eta = A e^{B/RT^3} \quad (۱۰)$$

$$\eta = A' e^{B'/(T-T_0)} \quad (۱۱)$$

که در اینجا  $A$ ،  $B$ ،  $A'$ ،  $T_0$  و کمیت‌های تطبیق (برازش) هستند و کمیت  $B'$  به انرژی فعال‌سازی آزاد مرتبط است. به تازگی، براساس مفهوم سیالیت (یعنی  $1/\eta$ ) قطعی و همکاران نشان دادند که گرانیوی مایعات یونی را می‌توان به وسیله معادله خطی زیر توصیف کرد:

$$\left( \frac{1}{\eta} \right)^\phi = a + bT \quad (۱۲)$$

که  $\phi$  یک مشخصه‌ی نمایی و  $a$  و  $b$  مشخصه‌های ثابت سیال هستند (برای مایع‌های یونی  $\phi=0.3$  می‌باشد). نمودارهای وابستگی

نمودار تعادل بین  $\Delta H^*$  و  $\Delta S^*$  در مخلوط‌های مایع یونی با تولوئن و مایع یونی با پارازایلین با کسر مولی مشخص و در سرعت‌های برشی متفاوت، در شکل ۸ نشان داده شده است. بین این دو کمیت رابطه‌ای خطی حاکم بوده و در نتیجه در دمای خاصی یکدیگر را جبران می‌کنند. این امر سبب به تعادل رسیدن فرایند لغزش لایه‌های مایع می‌شوند به گونه‌ای که در دمای جبران<sup>۱</sup> این لایه‌ها با سرعت یکسانی حرکت می‌کنند. این دما برای مخلوط مایع یونی با تولوئن و پارازایلین به ترتیب ۳۱۶ و ۳۲۰ کلین به دست آمده است.

### وابستگی گرانروی به دما

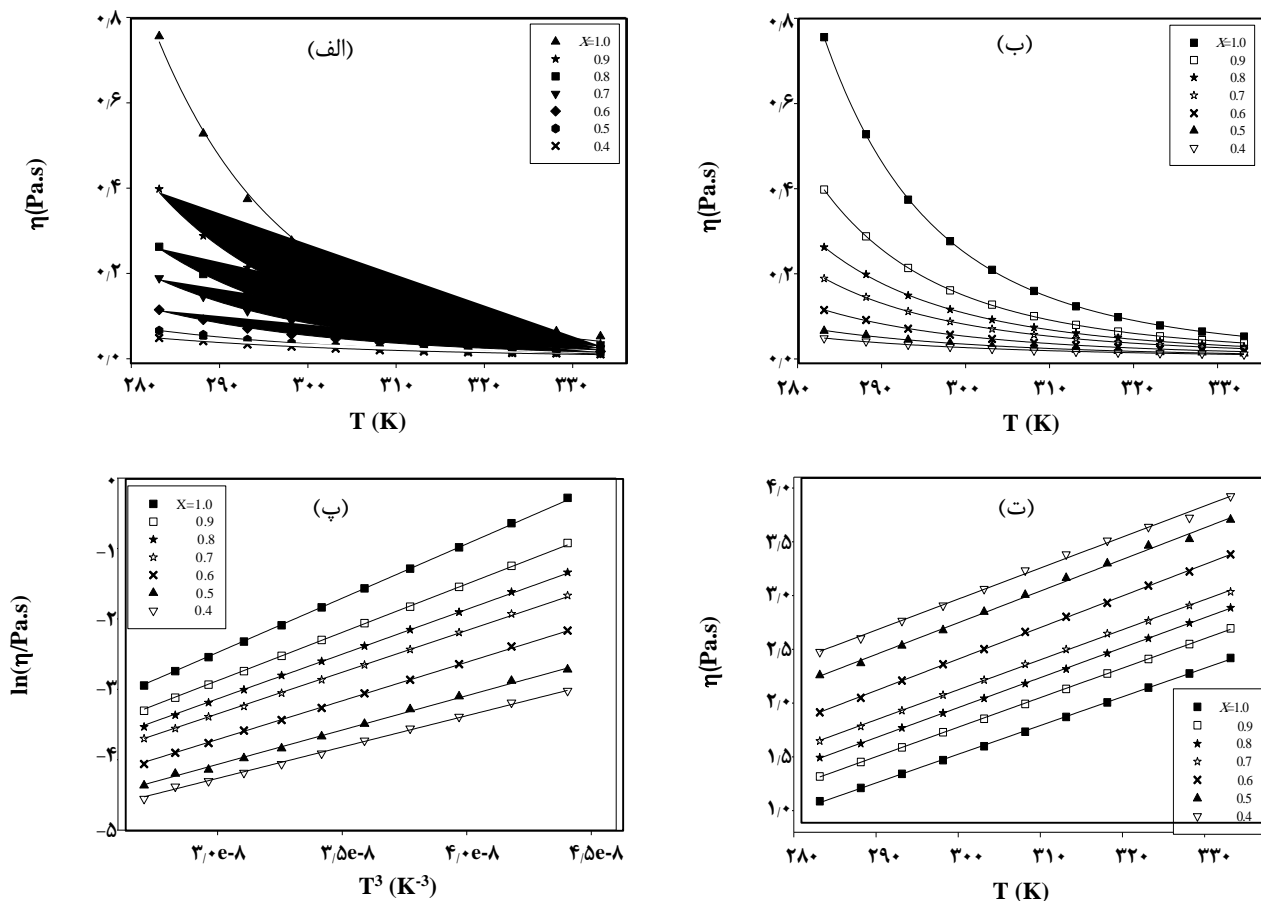
براساس وابستگی دمایی گرانروی، مایع‌ها به دو دسته قوی یا شکننده<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. زمانی که گرانروی یک مایع از قانون آرنیوس (بین  $\ln \eta$  و  $1/T$  رابطه‌ی خطی برقرار باشد) پیروی کند، به عنوان یک مایع قوی در نظر گرفته می‌شود اما یک مایع شکننده رفتار به طور کامل غیر آرنیوسی دارد. بیش تر مطالعه‌های صورت گرفته نشان داده‌اند که معادله‌ی آرنیوس در مورد مایع‌های یونی صدق نمی‌کند (به این معنی که نمودار  $\log \eta$  بر حسب  $1/T$  خطی نیست) و مایع‌های یونی در حد متوسط تا زیادی شکننده (دارای رفتار غیر آرنیوسی) هستند. با کاهش دمای یک مایع شکننده، وابستگی دمایی گرانروی به تدریج همانند مایع‌های قوی (آرنیوسی) می‌شود. دمایی که این تغییر رفتار در آن رخ می‌دهد را دمای انتقال شکننده به قوی (FS)<sup>۳</sup> می‌نامند و با  $T_x$  نمایش می‌دهند. وابستگی دمایی گرانروی مایع‌های یونی در دماهای بیش تر از دمای انتقال FS ( $T > T_x$ ) را می‌توان

(۱) Compensation temperature

(۲) Fragile

(۳) Fragile to Strong (FS)

(۴) Coupling theory



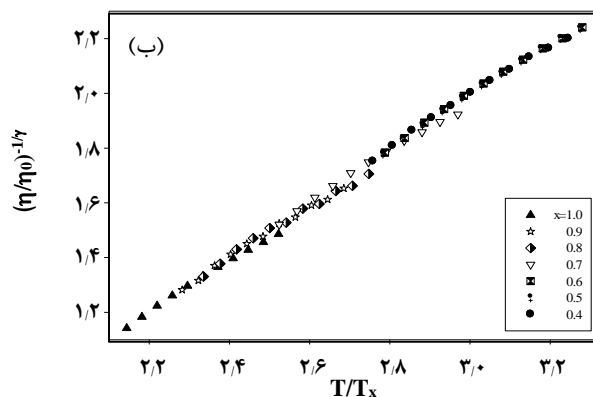
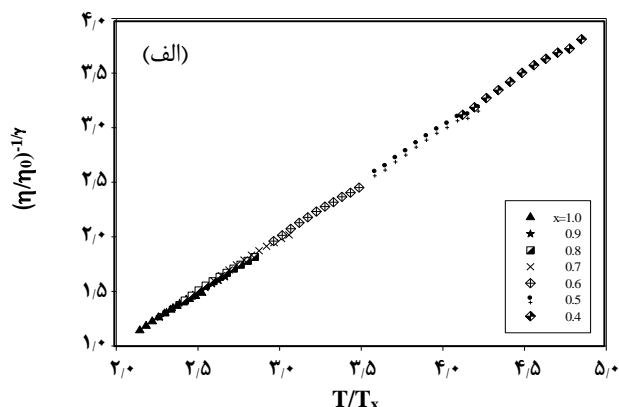
شکل ۹- نمودار برازش داده‌های حاصل از وابستگی گرانیوی مخلوط  $[bmim]PF_6(x)$  و تولونن با استفاده از معادله‌های Power law (الف)، VFT (ب)، Litovitz (پ) و (ت) قطعی.

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که برای مخلوط‌های مورد مطالعه نمودار گرانیوی کاهش یافته نسبت به دمای کاهش یافته از یک روند خاص پیروی کرده و گرانیوی این مخلوط‌ها از اصل حالت‌های متناظر در رفتار گرانیوی مایع‌های مورد مطالعه،

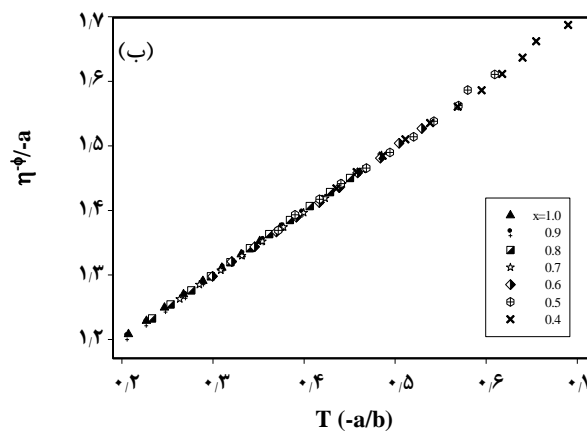
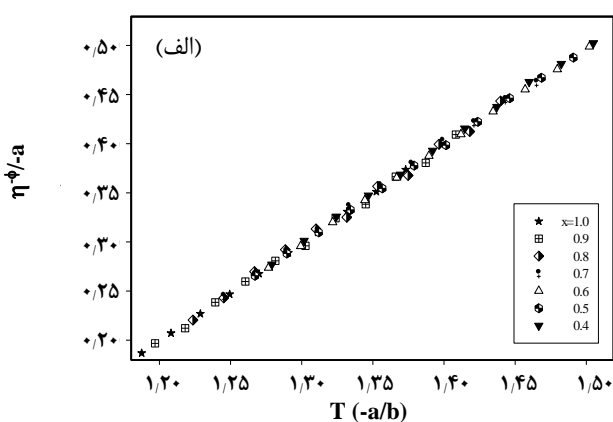
#### وابستگی گرانیوی به ترکیب مخلوط

به منظور بررسی وابستگی گرانیوی به ترکیب، گرانیوی در دماها و کسرهای مولی گوناگون نسبت به مایع یونی برای هر دو محلول مورد مطالعه اندازه‌گیری شد. روند تغییر گرانیوی با ترکیب در دماهای گوناگون و برای هر محلول در سرعت برشی ثابت در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با کاهش کسر مولی مایع یونی، در هر مخلوط مورد آزمایش، گرانیوی مخلوط‌ها کاهش می‌یابد. از آنجایی که تولونن و پارازایلین هر دو فاقد توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی هستند، افزوده شدن آن‌ها به مایع یونی، افزون بر کاهش گرانیوی مخلوط به دلیل گرانیوی پایین

دمایی گرانیوی مایع یونی با تولونن با استفاده از معادلات Power law، VFT، Litovitz و قطعی در شکل ۹ نشان داده شده است. نمودارهای همانندی نیز برای مخلوط‌های مایع یونی با پارازایلین به دست می‌آید. اصل حالت‌های متناظر در رفتار گرانیوی مایع‌های مورد مطالعه، با اعمال دمای متقاطع به عنوان یک کمیت حالت متناظر، دیده می‌شود. رفتار عمومی گرانیوی را می‌توان در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ دید. این نمودارها مبتنی بر معادله‌ی power law و معادله‌ی قطعی می‌باشند. اولین رفتار عمومی که نمودار تغییر  $(\eta/\eta_0)^{(-1/\gamma)}$  در برابر  $T/T_x$  را نشان می‌دهد، برای مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با تولونن و مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با پارازایلین در شکل ۱۰ آمده است. این نمودار یک منحنی تک شاخه است و نشان می‌دهد که این مخلوط‌ها از اصل حالت‌های متناظر تبعیت می‌کنند. دومین رفتار عمومی، بر اساس معادله‌ی قطعی بوده که در آن  $(\eta^{-\theta}/-a)$  بر حسب  $T/(-a/b)$  رسم می‌شود (شکل ۱۱).



شکل ۱۰- رفتار عمومی گرانروی طبق معادله‌ی power law برای محلول‌های  $[bmim]PF_6(x)$  با (الف) تولوئن و (ب) پارازایلین.



شکل ۱۱- رفتار عمومی گرانروی طبق معادله‌ی قطعی برای محلول‌های  $[bmim]PF_6(x)$  با (الف) تولوئن و (ب) پارازایلین.

یک سیستم در نظر گرفت. مدل مک‌آلیستر بر پایه‌ی نظریه آیرینگ<sup>۲</sup> در مورد سرعت‌های مطلق واکنش برای مدل کردن گرانروی مخلوط‌های دو جزئی طراحی شده است [۳۴]، و به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$\ln \eta = x_1^3 \ln \eta_1 + x_2^3 \ln \eta_2 + 3x_1^2 x_2 \ln \eta_{12} + 3x_1 x_2^2 \ln \eta_{21} \quad (13)$$

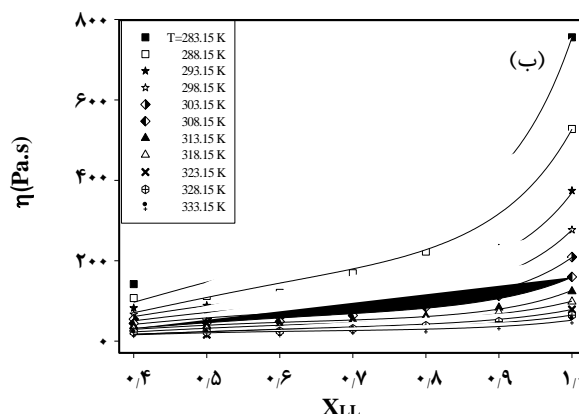
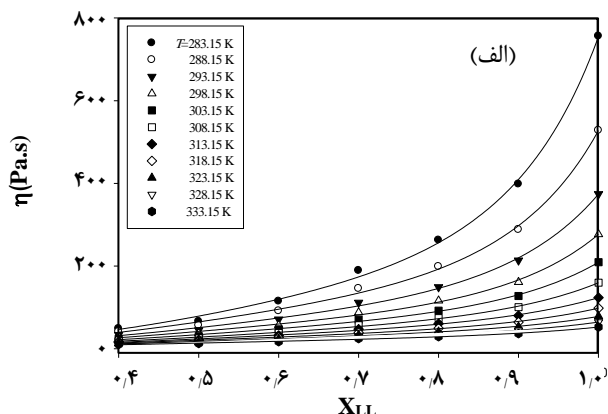
$$\ln \left( x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right) + 3x_1^2 x_2 \ln \left( \frac{2 + M_2/M_1}{3} \right) + 3x_1 x_2^2 \ln \left( \frac{1 + 2M_2/M_1}{3} \right) + x_2^3 \ln \frac{M_2}{M_1}$$

در این معادله،  $M_i$  و  $\eta_i$  به ترتیب جرم مولکولی و گرانروی جزء خالص  $i$  هستند. کمیت‌های برهم‌کنش  $\eta_{12}$  و  $\eta_{21}$  نیز از تطبیق داده‌های تجربی با این معادله به دست می‌آیند. کمیت‌های  $\eta_{12}$  و  $\eta_{21}$  و ضریب

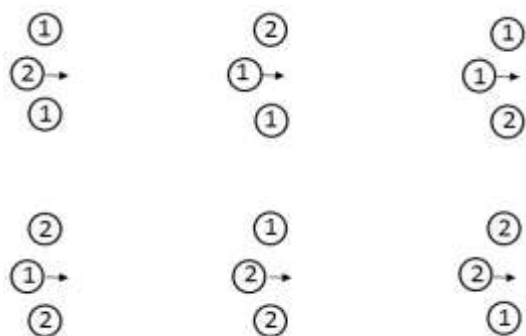
این افزودنی‌ها با برهم زدن (قطع و شکستن) پیوندها و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین مولکول‌ها و اجزاء مایع یونی کاهش بیشتری بر گرانروی اعمال می‌کنند، این اثر در آغاز افزایش تولوئن و پارازایلین بسیار بیشتر به چشم می‌آید و روند کاهش شدیدتر است و به تدریج با افزوده شدن افزودنی (کاهش کسر مولی مایع یونی) روند کاهش گرانروی کندتر می‌شود. در دماهای بالاتر به دلیل این‌که برهم‌کنش اولیه بین مولکول‌های مایع یونی در اثر دما ضعیف‌تر شده‌است، اثر افزودن تولوئن و پارازایلین در کاهش گرانروی از شدت کمتری برخوردار است. در شکل ۱۲ خط‌های رسم شده از برازش داده‌های تجربی با معادله‌ی مک‌آلیستر<sup>۱</sup> [۳۳]، به دست آمده است. این معادله برای نشان دادن ارتباط وابستگی گرانروی به ترکیب در مخلوط‌های دوجزئی بسیار کارآمد است. این معادله شامل دو کمیت برهم‌کنشی قابل تنظیم  $\eta_{12}$  و  $\eta_{21}$  است. این مدل را می‌توان پلی برای ارتباط بین حرکت اجزاء (جابجایی) و ویژگی‌های ترمودینامیکی

(۱) McAllister

(۲) Eyring's theory of absolute reaction rates



شکل ۱۲- نمودار گرانیروی بر حسب کسر مولی مایع یونی در دماهای گوناگون برای مخلوط‌های  $[bmim]PF_6(x)$  با تولوئن و پارازایلن. خط‌ها نشان‌دهنده‌ی تطبیق داده‌های تجربی با معادله‌ی مک‌آلیستر (معادله‌ی (۱۳)) هستند.



شکل ۱۳- انواع مواجهه‌های مولکول‌های حلال و حل‌شونده در یک مخلوط دوتایی (مدل سه- پیکری) [۳۳].

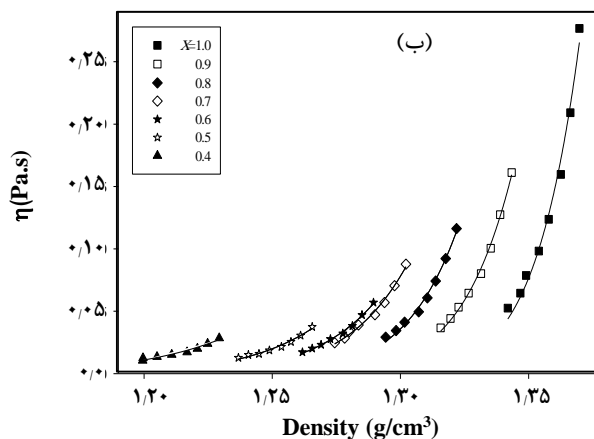
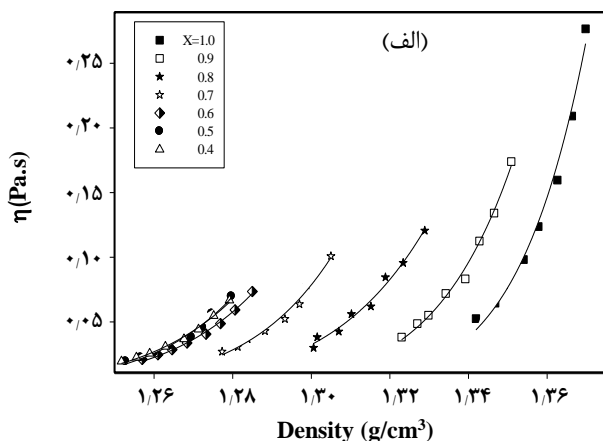
بنابراین، با استفاده از نسبت حجم‌های مولی مایع یونی، تولوئن و پارازایلن و با فرض کروی بودن مولکول‌ها، نسبت شعاع‌ها را در دماهای گوناگون به دست آوردیم (جدول ۵). عددهای جدول ۵ نشان می‌دهند که نسبت شعاع‌های مایع یونی، تولوئن و پارازایلن کمتر از ۱/۵ بوده، بنابراین معادله‌ی مک‌آلیستر برای دو مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با تولوئن و پارازایلن قابل کاربرد خواهد بود. در این مدل کمیت‌های  $\eta_{21}$  و  $\eta_{12}$  مربوط به دو نوع برهم‌کنش میان مولکول‌ها در هر یک از مخلوط‌های مورد مطالعه می‌باشند. اولین برهم‌کنش مربوط به حالتی است که دو مولکول مایع یونی (۱) و یک مولکول آروماتیک (۲) وجود دارد، که می‌توان این احتمالات از نحوه‌ی مواجهه و رویارویی را در نظر گرفت: ۱-۲-۱، ۱-۲-۲ و ۲-۱-۱. در حالت دوم برهم‌کنش دو مولکول آروماتیک (۲) با یک مولکول مایع یونی (۱) مدنظر است. یعنی رویارویی به حالت‌های ۲-۱-۲، ۲-۲-۱ یا ۲-۱-۲ می‌باشد. در این میان تنها مواجهه‌های ۲-۱-۲ و ۱-۲-۱ دارای اهمیت هستند. زیرا

جدول ۴- کمیت‌های برهم‌کنش  $\eta_{12}$  و  $\eta_{21}$  و ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای مخلوط‌های  $[bmim]PF_6(x)$  با تولوئن و پارازایلن.

دما (کلوین)	$\eta_{12}$	$\eta_{21}$	$R^2$
		تولوئن	
۰/۵۱۴۶	۴۰/۵۰۹۰	۱۰۹/۱۴۰۴	۰/۹۹۷۵
۰/۵۱۶۵	۳۵/۹۳۱۷	۷۸/۶۸۴۲	۰/۹۹۷۵
۰/۵۱۷۷	۳۱/۳۶۱۴	۵۸/۶۴۳۰	۰/۹۹۷۴
۰/۵۱۸۷	۲۷/۵۹۳۹	۴۶/۶۴۸۵	۰/۹۹۶۸
۰/۵۲۰۲	۲۲/۷۲۰۳	۴۲/۰۰۸۴	۰/۹۹۶۸
۰/۵۲۱۲	۲۰/۷۷۲۱	۳۲/۹۱۸۱	۰/۹۹۴۹
		پارازایلن	
۰/۵۱۴۶	۳۲/۵۵۲۴	۵۴۸/۸۸۱۱	۰/۹۸۲۰
۰/۵۱۶۵	۲۶/۴۰۵۹	۴۳۲/۶۲۴۷	۰/۹۷۸۸
۰/۵۱۷۷	۳۰/۴۲۵۶	۲۲۳/۹۲۸۳	۰/۹۶۶۹
۰/۵۱۸۷	۱۸/۳۵۴۶	۲۷۶/۲۴۰۹	۰/۹۷۷۲
۰/۵۲۰۲	۲۱/۰۷۷۰	۱۵۱/۲۳۷۰	۰/۹۶۰۱
۰/۵۲۱۲	۱۷/۷۶۹۶	۸۷/۳۱۶۶	۰/۹۳۸۱

تعیین ( $R^2$ ) در دماهای گوناگون برای دو مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با تولوئن و مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با پارازایلن در جدول ۴ آورده شده‌اند.

بر اساس مدل مک‌آلیستر [۲۸]، چنانچه نسبت شعاع دو مولکول متفاوت، کمتر از ۱/۵ باشد برای توصیف برهم‌کنش‌های بین مولکولی آن‌ها مدل سه‌پیکری مناسب خواهد بود (شکل ۱۳).



شکل ۱۴- نمودار گرانشی بر حسب چگالی برای محلول‌های دوتایی  $[bmim]PF_6(x)$  با (الف) تولوئن و (ب) پارازایلن. خط‌های نشان‌دهنده‌ی برازش داده‌های تجربی با معادله‌ی دولیتل هستند. در هر ترکیب خاص، داده‌های گرانشی و چگالی در محدوده‌ی دمایی ۲۸۳/۱۵ تا ۳۳۳/۱۵ کلونین برای رسم نمودار استفاده شده‌اند.

پارازایلن، میزان برهم‌کنش بیش‌تری با مولکول قطبی مایع یونی مورد انتظار است و بنابراین در دما و نسبت اجزای یکسان  $\eta_{12}$  برای مخلوط دارای تولوئن مقدار بالاتری نسبت به مخلوط دارای پارازایلن دارد. افزون بر این دیده شد که با افزایش دما، میزان  $\eta_{12}$  و  $\eta_{21}$  به طور معمول روند کاهشی دارند که ناشی از سست شدن برهم‌کنش‌های بین اجزاء در دماهای بالاتر است.

#### وابستگی داده‌های گرانشی و چگالی با استفاده از معادله‌ی دولیتل<sup>۱</sup>

تغییر گرانشی در برابر چگالی برای مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با تولوئن و مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با پارازایلن در شکل ۱۴ نشان داده شده‌است. خط‌ها در این شکل برازش داده‌ها با معادله‌ی دولیتل (معادله‌ی (۱۴)) را نشان می‌دهند [۳۵].

$$\eta = a \exp\left(\frac{b}{1-c\rho}\right) \quad (14)$$

که  $a$ ،  $b$  و  $c$  ثابت‌های این معادله هستند.

با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده دیده می‌شود که در هر دو مخلوط مایع یونی  $[bmim]PF_6$  با تولوئن و  $[bmim]PF_6$  با پارازایلن داده‌های گرانشی و چگالی به خوبی با معادله‌ی دولیتل برازش می‌شوند و این نشان می‌دهد که این معادله به خوبی در مورد این مخلوط‌ها قابل کاربرد است. هم‌چنین، نمودارها نشان می‌دهند که با کاهش کسر مولی مایع یونی، تغییرات گرانشی در برابر چگالی به تدریج ناچیز می‌شود.

(۱) Doolittle equation

جدول ۵ - نسبت‌های حجمی و شعاعی حلال‌های آروماتیکی تولوئن و پارازایلن به مایع یونی  $[bmim]PF_6$ .

دما (کلونین)	نسبت حجم آروماتیک به مایع یونی	نسبت شعاع آروماتیک به مایع یونی
<b>تولوئن</b>		
۲۹۸/۱۵	۰/۵۱۴۶	۰/۸۰۱۴
۳۰۳/۱۵	۰/۵۱۶۵	۰/۸۰۲۳
۳۰۸/۱۵	۰/۵۱۷۷	۰/۸۰۳۰
۳۱۳/۱۵	۰/۵۱۸۷	۰/۸۰۳۵
۳۱۸/۱۵	۰/۵۲۰۲	۰/۸۰۴۲
۳۲۳/۱۵	۰/۵۲۱۲	۰/۸۰۴۸
<b>پارازایلن</b>		
۲۹۸/۱۵	۰/۵۹۷۰	۰/۸۴۲۰
۳۰۳/۱۵	۰/۵۹۸۸	۰/۸۴۲۹
۳۰۸/۱۵	۰/۵۹۹۵	۰/۸۴۳۲
۳۱۳/۱۵	۰/۶۰۱۱	۰/۸۴۳۹
۳۱۸/۱۵	۰/۶۰۲۷	۰/۸۴۴۷
۳۲۳/۱۵	۰/۵۹۵۵	۰/۸۴۱۳

در دیگر موردها تعداد برهم‌کنش‌های همانند و غیر همانند برابر است. برهم‌کنش ۱-۲-۱ به این معنی است که یک مولکول آروماتیک توسط دو مولکول مایع یونی احاطه شده است. با توجه به قطبیت بیش‌تر تولوئن نسبت به

## نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت مخلوط‌سازی مایع‌های یونی از جنبه‌ی اقتصادی و تغییر گرانشی و گسترش دامنه‌ی کاربرد این مایع‌ها و همچنین توانایی بالقوه این مایع‌ها در استخراج و خالص‌سازی ترکیب‌های آروماتیک، ویژگی‌های حجمی و روانه‌شناسی مخلوط‌های دوتایی مایع یونی ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلئوئورو فسفات ([bmim]PF<sub>6</sub>) با ترکیب‌های آروماتیک تولوئن و پارازایلن و وابستگی این ویژگی‌ها به دما، کسر مولی و نرخ برشی مخلوط مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، با اندازه‌گیری چگالی مخلوط در دماها و کسرهای مولی مختلف و رسم نمودارهای مربوطه، وابستگی چگالی این مخلوط‌ها به دو عامل دما و کسر مولی مورد ارزیابی قرار گرفت و دیده شد که در همه کسرهای مولی مورد بررسی با افزایش دما چگالی مخلوط کاهش می‌یابد که ناشی از افزایش حجم مخلوط‌ها در اثر افزایش دما است. بررسی وابستگی دمایی هر یک از این مخلوط‌ها در هر کسر مولی نشان می‌دهد که چگالی از یک معادله‌ی درجه اول نسبت به دما پیروی می‌کند. همچنین، وابستگی چگالی به کسر مولی نشان می‌دهد که در هر یک از مخلوط‌های مورد مطالعه چگالی با افزایش کسر مولی مایع یونی افزایش می‌یابد. نمودار تنش برشی بر حسب نرخ برشی، به‌منظور ارزیابی وابستگی گرانشی به نرخ برشی رسم شد. مقدارهای ضریب تعیین (R<sup>2</sup>) برای همه نمودارها نزدیک به ۰/۹۹۹۹ بود که نشان می‌دهند، وابستگی تنش برشی به نرخ برشی خطی است، مقدارهای کوچک عرض از مبدأ نشانگر این است که این سیال‌ها رفتار غیرنیوتنی متوسطی (به ویژه در دماهای پایین) از خود نشان می‌دهند. همچنین، مشخص شد که در هر دو مخلوط و در یک دمای مشخص با کاهش کسر مولی نسبت به مایع یونی، دامنه تغییرهای گرانشی کاهش یافته است، یعنی با کاهش کسر مولی مایع یونی، رفتار مخلوط به سمت سیال‌های نیوتونی تمایل پیدا خواهد کرد. همچنین، در این نمودارها دیده می‌شود که با افزایش دما، گرانشی مخلوط کاهش می‌یابد، اما با افزایش نرخ برشی در یک دمای خاص، هم افزایش و هم کاهش در مقدار گرانشی ایجاد می‌شود، یعنی رفتار رقیق‌شدن و ضخیم‌شدن برشی در هر دما قابل دیدن است.

با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده برای گرانشی این مخلوط‌ها تحت تأثیر دما و نرخ برشی و با استفاده از رابطه‌ی مورخری و همکاران، ارتباط کمیت‌های فعال‌سازی از جمله مقدارهای  $\Delta H^*$  (آنتالپی فعال‌سازی)،  $\Delta G^*$  (انرژی آزاد فعال‌سازی)،  $\Delta S^*$  (آنتروپی

فعال‌سازی) و  $\Delta C_p^*$  (تغییر در ظرفیت گرمایی فعال‌سازی) برای این سیال‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.  $\Delta H^*$  و  $\Delta G^*$  این مخلوط‌ها دارای مقدارهای مثبت است در حالی که  $\Delta C_p^*$  آن‌ها منفی است (مقدار به‌دست آمده برای  $\Delta S^*$  نیز بیش‌تر مقدارهای کوچک مثبت است). نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بزرگی سد فعال‌سازی هر مخلوط، در توافق با اندازه‌ی گرانشی مخلوط می‌باشد که بازتابی از قدرت نیروهای بین مولکولی در هر مخلوط است. فرایند لغزش وابسته به میزان جذب گرما است در نتیجه مقدار  $\Delta H^*$  مثبت است و طبق انتظار با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد. نمودارهای جبران بین  $\Delta H^*$  و  $\Delta S^*$  در مخلوط‌هایی با کسر مولی مشخص و در سرعت‌های برشی متفاوت، یک رابطه‌ی خطی بین این دو کمیت را نشان می‌دهد، بدین معنی که در دمای خاصی یکدیگر را جبران می‌کنند و سبب به تعادل رسیدن فرایند لغزش لایه‌های مایع می‌شوند به گونه‌ای که می‌توان گفت در دمای جبران این لایه‌ها با سرعت یکسانی حرکت می‌کنند. در بررسی وابستگی دمایی گرانشی در این مخلوط‌ها، نمودار  $\log \eta$  برحسب  $1/T$  انحراف از حالت خطی را نشان می‌دهد، یعنی این سیالات در محدوده‌ی دمایی مورد بررسی جزء مایع‌ها شکننده هستند و رفتار غیرآنیوسوی از خود نشان می‌دهند. وابستگی دمایی گرانشی مخلوط‌های مورد بررسی در دماهای بیش‌تر از دمای انتقال مایع شکننده به قوی (دمای FS) ( $T > T_x$ ) توسط معادله‌های Powerlaw، Vogel-Fulcher-Tammann Litovitz و Ghatee et al. و با استناد به کمیت‌های تطبیق برازش شدند. بررسی وابستگی گرانشی به ترکیب در دماهای متفاوت نشان می‌دهد که با کاهش کسر مولی مایع یونی در هر مخلوط، گرانشی کاهش و این وابستگی به ترکیب به خوبی با معادله‌ی مک‌آلیستر قابل برازش است. به‌دلیل قطبیت بالاتر تولوئن نسبت به پارازایلن، برهمکنش تولوئن با مایع یونی بیش‌تر است. همچنین، دیده شد که با افزایش دما، میزان برهمکنش‌ها روند کاهشی دارند، چون برهم‌کنش بین اجزاء در دماهای بالاتر ضعیف‌تر می‌شود. تغییر گرانشی در برابر چگالی برای مخلوط‌های مایع یونی با تولوئن و پارازایلن نشان می‌دهد که با کاهش کسر مولی مایع یونی، تغییر گرانشی در برابر چگالی به تدریج ناچیز می‌شود. همچنین، دیده شد که داده‌های گرانشی و چگالی به خوبی با معادله‌ی دولیتل برازش می‌شوند و این معادله در مورد این مخلوط‌ها قابل کاربرد است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳

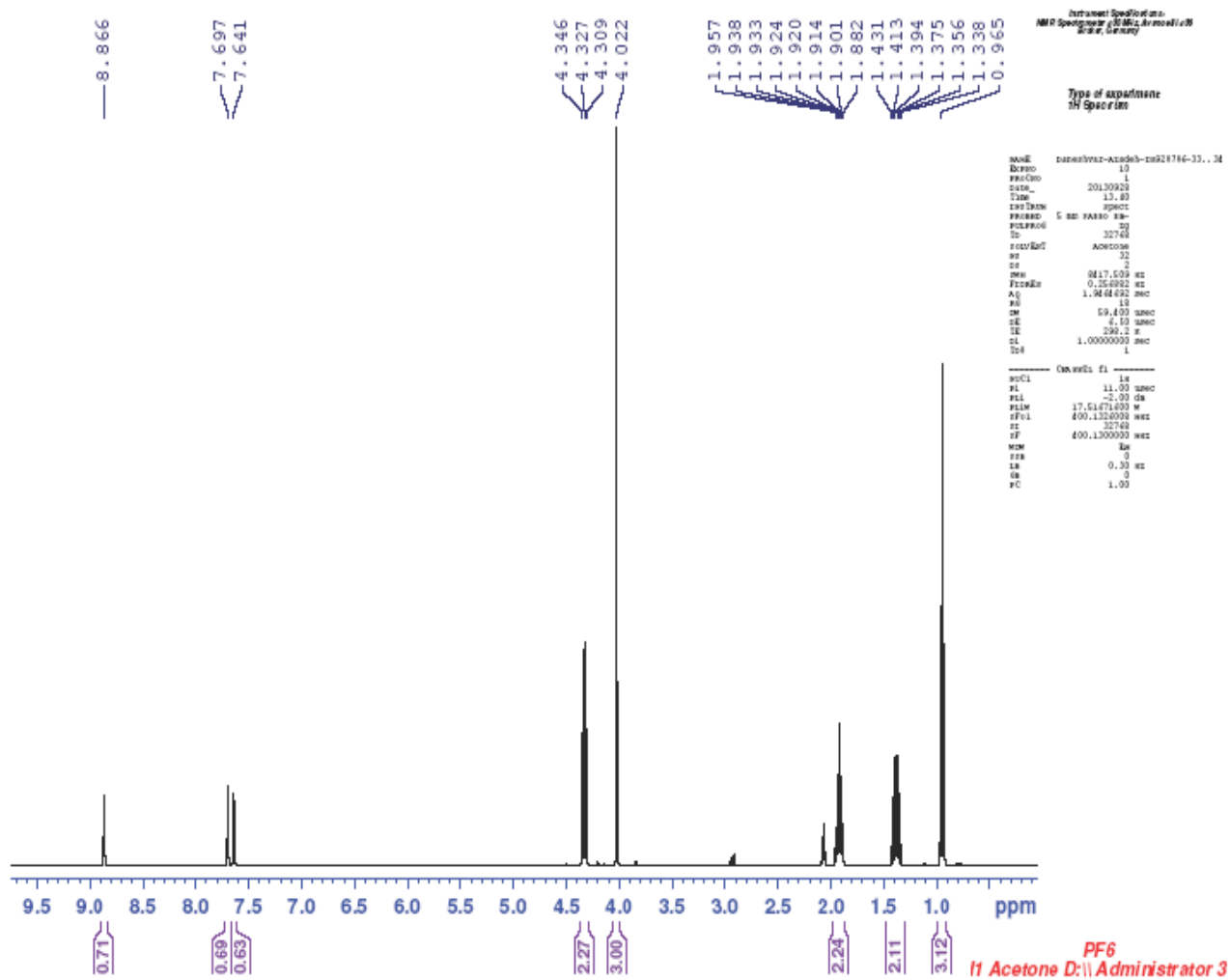
مراجع

- [1] Fortunato G.G., Mancini P.M., Bravo M.V., Adam C.G., [New Solvents Designed on the Basis of the Molecular-Microscopic Properties of Binary Mixtures of the Type \(Protic Molecular Solvent+ 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Based Ionic Liquid\)](#), *J. Phys. Chem. B*, **114**: 11804-11819 (2010).
- [2] Wang, W.; Gou, Z.; Zhu, S., [Liquid-Liquid Equilibria for Aromatics Extraction Systems with Tetraethylene Glycol](#), *J. Chem. Eng. Data* **43**: 81-83 (1998).
- [۳] اتابکی، فریبرز؛ یوسفی، محمدحسن؛ آل کرم، ایمان، بررسی و بهبود رسانایی پلی (۳،۴-اتیلن دی اکسی تیوفن): پلی(استایرن سولفونیک اسید) (PEDOT:PSS) با افزودن نانوذرات نقره و مایع یونی ۲-متیل ایمیدازولیوم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۵: ۳۹ تا ۴۸ (۱۳۹۵).
- [۴] صحرايي، وهاب؛ قطبي، سيروس؛ متقي خاني، وحيد؛ نظري، خداداد، بررسی ضریب فعالیت محلول‌های الکترولیتی و ضریب اسمزی مایع یونی [BMIM][BF<sub>4</sub>] با استفاده از معادله حالت SAFT-MSA GV، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۱: ۴۵ تا ۵۴ (۱۳۹۱).
- [5] Huo Y., Xia S., Ma P., [Densities of Ionic Liquids, 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate And 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, with Benzene, Acetonitrile, and 1-Propanol at T=\(293.15 to 343.15\) K](#), *J. Chem. Eng. Data*, **52**: 2077-2082 (2007).
- [6] Del Popolo M., Mullan C., Holbrey J., Hardacre C., Ballone P., [Ion Association in \[bmim\]\[PF6\]/naphthalene Mixtures: An Experimental and Computational Study](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 7032-7041 (2008).
- [7] Zhong Y., Wang H., Diao K., [Densities and Excess Volumes of Binary Mixtures of the Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with Aromatic Compound at T=\(298.15 to 313.15\) K](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **39**: 291-296 (2007).
- [8] González E., Requejo P., Maia F., Domínguez Á., Macedo E., [Solubility, density and Excess Molar Volume of Binary Mixtures of Aromatic Compounds and Common Ionic Liquids at T= 283.15 K and Atmospheric Pressure](#), *Phys. Chem. Liq.*, **53**: 419-428 (2015).
- [9] Daneshvar A., Moosavi M., [A Study of the Transport Properties of \[Bmim\]BF<sub>4</sub> and PEG mixtures Using Diffusion-Ordered NMR and UV-Visible Spectroscopy Techniques](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**: 6517-6529 (2016).
- [10] Moosavi M., Daneshvar A., [Synergistic Effects and Specific Molecular Interactions in the Binary Mixtures of \[bmim\]\[BF<sub>4</sub>\] and poly \(ethylene glycol\)s](#), *J. Mol. Liq.*, **225**: 810-821 (2017).
- [11] Zhang T., Hu J., Tang S., [Densities and Surface Tensions of Ionic Liquids/Sulfuric Acid Binary Mixtures](#), *Chin. J. Chem. Eng.* In press (<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.02.001>) (2018).
- [12] Tomida D., Kumagai A., Qiao K., Yokoyama C., [Viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate+ CO<sub>2</sub> Mixture](#), *J. Chem. Eng. Data* **52**: 1638-1640 (2007).

- [13] Fan W., Zhou Q., Sun J., Zhang S., [Density, Excess Molar Volume, and Viscosity for the Methyl Methacrylate+ 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid Binary System at Atmospheric Pressure](#), *J. Chem. Eng. Data*, **54**: 2307-2311 (2009).
- [14] Olivier-Bourbigou H., Magna L., [Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **182**: 419-437 (2002).
- [15] Baker S.N., Baker G.A., Kane M.A., Bright F.V., [The Cybotactic Region Surrounding Fluorescent Probes Dissolved In 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate: Effects of Temperature and Added Carbon Dioxide](#), *J. Phys. Chem. B*, **105**: 9663-9668 (2001).
- [16] Harris K. R., Woolf, L.A., Kanakubo M., [Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate](#), *J. Chem. Eng. Data*, **50**: 1777-1782 (2005).
- [17] Shim T., Lee M.H., Kim D., Ouchi Y., [Comparison of Photophysical Properties of the Hemicyanine Dyes in Ionic and Nonionic Solvents](#), *J. Phys. Chem. B*, **112**:1906-1912 (2008).
- [18] Qi M., Wu G., Li Q., Luo Y.,  [\$\gamma\$ -Radiation Effect on Ionic Liquid \[bmim\]\[BF<sub>4</sub>\]](#), *Radiat. Phys. Chem.*, **77**: 877-883 (2008).
- [19] Bhatia S.C., Rani R., Bhatia R., [Viscosities, Densities, Speeds of Sound and Refractive Indices of Binary Mixtures of o-xylene, m-xylene, p-xylene, Ethylbenzene and Mesitylene with 1-Decanol at 298.15 and 308.15 K](#), *J. Mol. Liq.*, **159**: 132-141 (2011).
- [20] Yang T., Xia S., Song S., Fu X., Ma P., [Densities and Viscosities of N-formylmorpholine \(NFM\)+ p-xylene,+ o-xylene,+ m-xylene at Different Temperatures and Atmospheric Pressure](#), *J. Chem. Eng. Data* **52**: 2062-2066 (2007).
- [21] Ramachandran, D.; Rambabu, K.; Krishnan, K. M.; Venkateswarlu, P.; Raman, G. K., [Volume of Mixing, Speed of Sound, and Viscosity of Butyl Acetate with Xylenes at 303.15 K](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **40**: 815-817 (1995).
- [22] Al-Kandary J.A., Al-Jimaz A.S., Abdul-Latif A.-H.M., [Viscosities, Densities, and Speeds of Sound of Binary Mixtures of Benzene, Toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, and Mesitylene with Anisole at \(288.15, 293.15, 298.15, and 303.15\) K](#), *J. Chem. Eng. Data* **51**: 2074-2082 (2006).
- [23] Jiang Q., Gao G.-H., Yu Y.-X., Qin, Y., [Solubility of Sodium Dimethyl Isophthalate-5-Sulfonate In Water and in Water+ Methanol Containing Sodium Sulfate](#), *J. Chem. Eng. Data.*, **45**: 292-294 (2000).
- [24] Nikam P.S., Kharat S.J., [Density and Viscosity Studies of Binary Mixtures of N, N-Dimethylformamide with Toluene and Methyl Benzoate at \(298.15, 303.15, 308.15, and 313.15\) K](#), *J. Chem. Eng. Data*, **50**: 455-459 (2005).
- [25] Paek J., Kang B., Kim S.; Hyun J., [Effective Thermal Conductivity and Permeability of Aluminum Foam Materials](#), *Int. J. Thermophys.* **21**: 453-464 (2000).



- [26] Kashiwagi H., Makita T., [Viscosity of Twelve Hydrocarbon Liquids in the Temperature Range 298–348 K at Pressures up to 110 MPa](#), *Int. J. Thermophys.* **3**: 289-305 (1982).
- [27] Moosavi M., Daneshvar A., [Investigation of the Rheological properties of Two Imidazolium-Based Ionic Liquids](#), *J. Mol. Liq.* **190**: 59-67 (2014).
- [28] Mukherjee I., Manna K., Dinda G., Ghosh S., Moulik S.P., [Shear-and Temperature-Dependent Viscosity Behavior of Two Phosphonium-Based Ionic Liquids and Surfactant Triton X-100 and Their Biocidal Activities](#), *J. Chem. Eng. Data* ,**57**: 1376-1386 (2012).
- [29] Gotze W., Sjogren L., [Relaxation Processes in Supercooled Liquids](#), *Rep. Prog. Phys.* **55**: 241 (1992).
- [30] Ghatee M.H., Zare M., Moosavi F., Zolghadr A.R., [Temperature-Dependent Density and Viscosity of the Ionic Liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium Iodides: Experiment and Molecular Dynamics Simulation](#), *J. Chem. Eng. Data* ,**55**: 3084-3088 (2010).
- [31] Jacquemin J., Husson P., Padua A.A., Majer V., [Density and Viscosity of Several Pure and Water-Saturated Ionic Liquids](#), *Green Chem.*, **8**: 172-180 (2006).
- [32] Ghatee M.H., Zare M., [Power-Law Behavior in the Viscosity of Ionic Liquids: Existing a Similarity in the Power Law and a New Proposed Viscosity Equation](#), *Fluid Phase Equilib.* **311**: 76-82 (2011).
- [33] McAllister R., [The Viscosity of Liquid Mixtures](#), *AIChE J.* **6**: 427-431 (1960).
- [34] Bosse D., Bart H.-J., [Viscosity Calculations on the Basis of Eyring's Absolute Reaction Rate Theory and COSMOSPACE](#), *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**: 8428-8435 (2005).
- [35] Ol'khovik O.Y., Baranov V., [Study of the Rheological Properties of Polymer Melts Under Hydrostatic Pressure](#), *Polymer Sci. USSR* **25**: 2470-2477 (1983).



پیوست ۱. ساختار مایع یونی با استفاده از طیف سنجی NMR که به صورت زیر است:

[Bmim]PF<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz): 0/16 (3H, t, J=0/04), 0/59 (2H, m), 1/15 (2H, m), 3/26 (3H,s), 3/54 (2H, t, J=0/04), 6/86 (1H, s), 6/92 (1H, s), 8/02 (1H, s).