

## مطالعه تجربی برهمکنش های بین یک کتون و یک سری از الکل های نوع دوم با

## استفاده از روش کرک وود - باف

الهام شهبازی، محمد الماسی\*

گروه شیمی فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۵/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۵/۰۶

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۱۶

## چکیده

در این مقاله بر هم کنش بین متیل اتیل کتون و برخی الکل های نوع دوم (۲- پروپانول، ۲- بوتانول، ۲- پنتانول، ۲- هگزانول و ۲- هپتانول) با استفاده از روش تجربی و با به کار گیری انتگرال های کرک وود - باف در مطالعه ترمودینامیک محلول ها و پدیده انحلال ترجیحی مورد بررسی قرار گرفته است. برای سیستم های دو جزئی شامل متیل اتیل کتون با برخی الکل های نوع دوم، پارامترهای  $G_{ij}$ ،  $G_{ji}$ ،  $G_{ii}$ ،  $\delta_{ij}$  و  $\delta_{ji}$  در دمای  $298/15\text{ K}$  محاسبه گردید و این پارامترها بر اساس ساختار و نوع پیوند های تشکیل شده در محلول ها تفسیر گردید. نتایج بر اساس برهم کنش های مولکولی و اثر طول زنجیره کربنی الکل ها مورد بحث قرار گرفت سپس مخلوط های دو جزئی در قالب تئوری کرک وود - باف محلول ها بررسی شدند. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که برهم کنش ها در محلول نسبت به حالت خالص ضعیف تر می باشد و با افزایش طول زنجیره یک الکل این برهم کنش ها ضعیف تر می گردد زیرا با بلندتر شدن طول زنجیره، قسمت غیر قطبی مولکول به قسمت قطبی که در برگیرنده گروه هیدروکسیل است غلبه یافته و باعث کاهش برهم کنش ها می شود. نتایج بدست آمده از انتگرال های کرک وود - باف با استفاده از مقادیر تجربی حجم مولی فزونی تأیید گردید.

**کلمات کلیدی:** متیل اتیل کتون، الکل های نوع دوم، انتگرال های کرک وود - باف، برهم کنش های مولکولی.

## ۱- مقدمه

متیل اتیل کتون یک ماده آلی است که در گروه هیدروکربن های اکسیژن دار قرار می گیرد، حلالی قطبی بوده و سریع تبخیر می شود و دارای خواص ویژه ای مانند ویسکوزیته پایین و جرم حجمی پایینی است. الکل ها دارای کاربردهای فراوانی در صنعت (مخصوصاً به عنوان حلال هستند و مطالعه برهم کنش بین آنها و کتونها می تواند در صنعت جداسازی برای تفکیک این ترکیبات از همدیگر بسیار ارزشمند باشد، زیرا که اطلاعات مفیدی در مورد میزان و نوع برهم کنش های موجود در محلول ارائه می دهد. تئوری کرک وود - باف<sup>۱</sup> یکی از معتبرترین نظریه ها در زمینه محلولهاست و به طور کلی یک تئوری مکانیک آماری است که به طور مستقیم بین کمیت های ترمودینامیکی و ساختار محلول بدون در نظر گرفتن هیچ فرضی ارتباط برقرار می کند [۱]. در این تئوری از اطلاعاتی نظیر حجم های مولی فزونی، مقادیر تراکم پذیری هم دما و ضرایب فعالیت استفاده

m.almasi@malayeru.ac.ir

\* نویسنده مسئول: استادیار شیمی فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

<sup>۱</sup> Kirkwood - Buff Theory

شده است [ ۲ - ۴ ] . کمیت های کلیدی در این تئوری ، انتگرالهای کرک وود-باف هستند. این انتگرالها پل ارتباطی میان ساختار میکروسکوپی و خواص ترمودینامیکی ماکروسکوپی می باشند و نقش مهمی در شناسایی برهمکنشهای بین مولکولی ، تعیین ساختارهای مولکولی در مخلوطهای مایع ایفا می کنند [ ۵ و ۶ ] . این انتگرال ها توسط پارامترهای اصلی این تئوری یعنی  $G_{ii}$  ,  $G_{jj}$  ,  $G_{ij}$  (  $i$  و  $j$  اشاره به دو گونه موجود در مخلوط دارد) تعیین می شوند [ ۷ ] . این نظریه قدرتمند اطلاعاتی را در زمینه تمایل مولکولها برای دور شدن یا تجمع در کنار هم فراهم می کند . از دیگر پارامترهای قابل محاسبه در این تئوری ، انحلال ترجیحی است که میزان انحراف حلال ها از حالت ایده آل را نشان می دهد [ ۸ - ۱۰ ] . برتری این تئوری بر روشهای دیگری مانند تئوری محلول های مجتمع<sup>۱</sup> یا تئوری ERAS این است که همه پارامترهای استخراج شده از این تئوری دارای مفهوم فیزیکی هستند و بر اساس آنها می توان در مورد نوع و میزان برهم کنش های جدید ایجاد شده در محلول تفسیری ارائه داد. در واقع این اطلاعات می توانند به عنوان تاییدی بر مقادیر تجربی حجم مولی فزونی باشند. در حالی که در بقیه تئوری ها مانند محلول های مجتمع و ... پارامتر فیزیکی که بتوان آن را تفسیر کرد وجود ندارد، و این تئوری ها تنها می توانند از لحاظ عددی مقادیر حجم مولی فزونی یا دانسیته را پیش بینی کنند.

## ۲- بخش تجربی

### ۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شیمیایی شامل متیل اتیل کتون، ۲- پروپانول، ۲- بوتانول، ۲- پنتانول، ۲- هگزانول و ۲- هپتانول همگی از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹ درصد خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. برای اندازه گیری دانسیته از یک ویسکومتر استابینگر مدل SVM 3000 استفاده شده است این دستگاه مقادیر دانسیته را تا ۴ رقم اعشار اندازه گیری می کند و با داشتن یک برنامه کامپیوتری پیچیده، دمای محلول ها را به صورت اتوماتیک از ۱۵ درجه تا ۸۰ درجه سانتیگراد تغییر می دهد. عدم قطعیت در اندازه گیری دانسیته  $5 \times 10^{-5}$  می باشد. نمونه ها در بطری های شیشه ای سیاه و درست قبل از تزریق به دستگاه آماده می شوند تا از تبخیر آنها جلوگیری کرده و از صحیح بودن نسبت های کسر مولی اطمینان حاصل گردد. اندازه گیری کسر مولی با استفاده از یک ترازوی مدل (Mettler AE 163, Switzerland) با دقت ۴ رقم اعشار و ماکزیمم توزین ۱۲۰ گرم انجام شده است.

<sup>1</sup> Perturbed Chain Statistical Associated Fluid Theory

## ۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم های دو جزئی<sup>۱</sup>

خصوصیات حجم سنجی سیستم های دو جزئی به دلیل وجود برهمکنش های حلال-حلال، حلال-حل شونده و حل شونده-حل شونده و اثرات ساختاری جزء خواص پیچیده و با اهمیت هستند. در سیستم های دو جزئی با کوچکترین جایگزینی در اتصالات و گروه ها می توان شاهد تغییرات شگرف در برهمکنش های بین مولکولی، درون مولکولی بود و این تغییرات به نوبه خود سبب تغییرات در کمیت های فزونی از جمله حجم مولی فزونی خواهند شد. در این میان تأثیر دما و ترکیب درصد اجزاء بر روی داده های آزمایشگاهی و نتایج ترمودینامیکی حاصل قابل چشم پوشی نیست. در ادامه به برخی از مهم ترین خواص حجمی سیستم های دو جزئی مورد مطالعه در این مقاله، پرداخته می شود.

۳-۱-۱- حجم مولی فزونی<sup>۲</sup>

حجم مولی فزونی برای یک سیستم دو جزئی با استفاده از داده های تجربی مربوط به اجزای خالص و مخلوط از طریق رابطه زیر به دست می آید:

$$(1) \quad V_m^E = \left( \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \right) - \left( \frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right)$$

در این رابطه زیروند ۱ و ۲ اشاره به جزء خالص ۱ و ۲ در سیستم دو جزئی دارند.  $X$  کسر مولی،  $M$  جرم مولی و  $\rho$  دانسیته مخلوط است.

برای بیان میزان انحراف محلول از حالت ایده آل یکی از مناسب ترین توابع، حجم مولی فزونی است که می تواند نتایج قابل قبولی را در مورد ساختار، شکل، اندازه و نوع پیوندهای بین مولکولی موجود در محلول ایجاد کند از این رو اندازه گیری حجم مولی فزونی همواره مورد توجه پژوهشگران در عرصه ترمودینامیک محلول ها است. در حالت کلی، مقادیر حجم مولی فزونی در سیستم های دو جزئی یا بیشتر تحت تأثیر دو عامل هستند: عامل اول در نتیجه تغییر ماهیت برهمکنش های بین مولکولی در نتیجه اختلاط دو جزء در سیستم دو جزئی است و عامل دوم تغییر در حجم آزاد در نتیجه اثرات انباشتگی دو جزء مخلوط با اندازه متفاوت است. به عبارت دیگر برهمکنش منجر به مقادیر منفی ولی شکستن و گسیختگی منجر به مقادیر مثبت در حجم مولی فزونی می شود. اثرات انباشتگی نیز باعث منفی شدن مقادیر حجم مولی فزونی خواهند شد. پس می توان نتیجه گرفت که مثبت بودن یا منفی بودن حجم مولی فزونی در نتیجه رقابت میان عوامل متفاوت است.

شکسته شدن پیوندهایی نظیر هیدروژنی، دوقطبی-دوقطبی، یونی و اندروالسی بین مولکول های حلال-حلال و نیز حل شونده-حل شونده و بی نظمی که در اثر گسیختگی این پیوندها ایجاد می شود و نیز برقراری برهمکنش های جدید و نامطلوب بین

<sup>۱</sup>- Binary systems<sup>۲</sup>- Excess molar volume

مولکول های حلال-حل شونده عواملی هستند که سبب انحراف مثبت در حجم فزونی می شوند و در عوض تشکیل پیوندهای قوی و مطلوب بین مولکول های ناهمسان و جایگزینی مناسب اجزاء حلال و حل شونده به عنوان مثال قرارگرفتن مولکول های حل شونده در فضای خالی مولکول های حلال و نیز تشکیل کمپلکس های متراکم منجر به انحراف منفی در حجم مولی فزونی می شوند و مقدار نهایی این کمیت نتیجه برآیند این اثرات است که در جهت مخالف یکدیگر عمل می کنند .

همانطور که از رابطه ۱ مشخص است، محاسبه حجم مولی فزونی نیازمند داده های دانسیته تجربی اندازه گیری شده در تمام محدوده کسر مولی برای سیستم های دو جزئی متیل اتیل کتون + ۲- آلکانول ها (۲- پروپانول، ۲- بوتانول، ۲- پنتانول، ۲- هگزانول و ۲- هپتانول) در دمای  $298/15 K$  در فشار محیط می باشد. مقادیر مربوط به کسر مولی، دانسیته مخلوط ها و حجم مولی فزونی مخلوط های دو جزئی در دمای  $298/15 K$  در جدول ۱ ضمیمه آورده شده است. در این مقاله، منظور از جزء (۱) متیل اتیل کتون و جزء (۲) الکل مربوطه است. حجم مولی فزونی مشاهده شده، برآیند چندین اثر مختلف است. وجود برهم کنش های قوی بین گروه الکلی و گروه اکسیژنی موجود در کتون، منجر به تشکیل نیروهای جاذبه ای می شود و اثر منفی بر روی حجم مولی فزونی دارد. با افزایش طول زنجیره الکلی و بزرگ تر شدن الکلها، مقدار نیروهای واندروالسی نیز زیادتر می شود زیرا این نیروها تابعی از اندازه مولکول می باشند. این عامل نیز باعث منفی شدن حجم مولی فزونی می گردد. از طرفی با بزرگ تر شدن الکل ها، ممانعت فضایی ایجاد شده توسط گروه آلکیلی نیز زیادتر می شود و این عامل مانع از قرار گرفتن مولکول های نامشابه (به طور مناسب) در محلول و تشکیل پیوند های قوی می شود. این عامل باعث مثبت شدن حجم مولی فزونی می گردد. در همه محلول های یاد شده این سه اثر مشاهده می شود. محاسبه مقدار حجم مولی فزونی که برآیند این سه عامل است، نشان می دهد که اثر ممانعت فضایی بر دو اثر دیگر غالب است و باعث مثبت شدن حجم مولی فزونی گردیده است. با افزایش طول زنجیره الکلی، ممانعت فضایی نیز زیادتر می شود، لذا انتظار داریم حجم مولی فزونی نیز با افزایش طول زنجیره کربنی الکل ها، افزایش یابد. مقادیر حجم مولی فزونی در غلظت مساوی از متیل- اتیل کتون و ۲- آلکانول ها از ترتیب زیر پیروی می کند :

$$2\text{-هپتانول} < 2\text{-هگزانول} < 2\text{-پنتانول} < 2\text{-بوتانول} < 2\text{-پروپانول}$$

## ۲-۳- تئوری کرک وود-باف<sup>۱</sup>

در تئوری آماری کرک وود-باف، بررسی بر روی محلول ها توسط کمیت های اساسی  $G_{ij}$  صورت می پذیرد و از طریق انتگرال های  $G_{ij}$ ، انحلال ترجیحی قابل اندازه گیری است. در این مقاله، انتگرال های کرک وود-باف و انحلال ترجیحی

<sup>1</sup> Kirkwood- Buff Theory

برای مخلوط های دو جزئی شامل متیل اتیل کتون و ۲-آلکانول ها در دمای  $298/15K$  مورد مطالعه قرار گرفته است. در ادامه به بررسی جداگانه هر کدام از کمیت های محاسبه شده در این تئوری و تجزیه و تحلیل آنها پرداخته می شود.

### ۱-۲-۳- انتگرال های کرک وود-باف $G_{ij}, G_{jj}, G_{ii}$

معمولاً انتگرال های کرک وود - باف میزان تمایل مولکول های  $i$  را برای تجمع و یا دور شدن در اطراف یک مولکول مرکزی  $j$  نشان می دهند. انتگرال های کرک وود - باف را می توان از برخی از خواص ترمودینامیکی نظیر حجم های مولی جزئی، ضریب تراکم پذیری هم دما و انرژی گیبس فزونی و یا ضریب فعالیت در دمای ثابت بدست آورد. این پارامترها را می توان در روابط زیر مشاهده کرد:

$$G_{12} = G_{21} = RT\kappa_T - \frac{\bar{V}_{m,i}\bar{V}_{m,j}}{V_m D} \quad (2)$$

$$G_{ii} = G_{12} + \frac{1}{x_i} \left( \frac{\bar{V}_{m,j}}{D} - V_m \right) \quad (3)$$

در این روابط،  $R$  ثابت گازها،  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$ ،  $V_m$  حجم مولی مخلوط،  $T$  دمای مطلق،  $\kappa_T$  ضریب تراکم پذیری هم دما مخلوط،  $V_i$  حجم مولی جزئی جزء  $i$  است.

از آنجایی که سهم تراکم پذیری هم دما مخلوط در انتگرال های کرک وود - باف تقریباً ناچیز است، بنابراین تراکم پذیری های هم دما مخلوط را می توان از روی مقادیر خالص اجزاء توسط رابطه خطی زیر بدست آورد:

$$\kappa_T = \kappa_{T,1}^0 \varphi_1 + \kappa_{T,2}^0 \varphi_2 \quad (4)$$

که  $\kappa_{T,i}^0$  فاکتور تراکم پذیری هم دما اجزاء خالص و  $\varphi_i$  کسر حجمی گونه  $i$  می باشد که از طریق فرمول زیر قابل محاسبه است:

$$\varphi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_{i=1}^2 x_i V_i} \quad (5)$$

خاصیت مورد نیاز بعدی برای محاسبه انتگرال های کرک وود - باف مشتق دوم انرژی گیبس فزونی و یا مشتق اول ضریب فعالیت نسبت به ترکیب نسبی است که در تعریف تابع  $D$  در این انتگرال ها وارد می شود:

$$D = 1 + x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{T,P} \quad (6)$$

داده های انرژی گیبس فزونی و یا ضریب فعالیت می بایست دارای صحت بالایی باشند زیرا عدم قطعیت در آن ها به طور مستقیم باعث ایجاد خطای آشکار در مقادیر  $D$  و در نتیجه انتگرال های کرک وود- باف خواهد شد. در این مقاله از داده های ضریب

فعالیت و مشتق اول آن نسبت به کسر مولی گونه  $i$  برای به دست آوردن مقادیر پارامتر  $D$  استفاده شده است. برای به دست آوردن پارامتر  $D$  اینگونه عمل می کنیم. ابتدا سیستم دوجزئی خود را انتخاب کرده و بر اساس ساختار مواد تشکیل دهنده سیستم ها، آنها را به اجزای تشکیل دهنده ساده تر تقسیم می کنیم. هر کدام از این اجزا در تئوری یونیفک<sup>۱</sup> [۳] دارای مقدار عددی مشخصی هستند. با جمع کردن این مقادیر به یک عدد واحد برای هر کدام از ترکیب ها می رسم. سپس برهم کنش بین اجزای سیستم را در نظر می گیریم. این برهم کنش ها نیز به صورت عددی خود را نشان می دهند. در پایان با جمع مجموع بر هم کنش ها برای سیستم های دوجزئی، مقدار ضریب فعالیت برای این سیستم به دست می آید. در مرحله بعد این مقادیر با بهترین معادله فیت می شود و سپس با مشتق گیری از این معادله، با استفاده از رابطه ۶، مقدار  $D$  به دست می آید. با در دست داشتن این کمیت، می توان تمامی پارامترهای موجود در تئوری کرک وود - باف را محاسبه کرد. با جایگذاری  $D$  در معادلات ۲ و ۳ و داشتن مقادیر تجربی حجم مولی جزئی و ضریب تراکم پذیری همدما، مقادیر  $G_{ij}$  به دست می آیند و با داشتن این مقادیر و استفاده از معادلات ۷ و ۸ مقادیر ضرایب انحلال ترجیحی محاسبه می شود. مقادیر عددی پارامتر  $D$  در جدول ۲ ضمیمه گزارش گردیده است.

پارامترهای ترمودینامیکی مورد نیاز نظیر حجم مولی، ضریب تراکم پذیری هم دما و ضریب انبساط دمایی برای متیل اتیل-کتون و الکل ها در دمای  $298/15K$  که برای محاسبه انتگرال های کرک وود - باف مورد نیاز است به طور تجربی اندازه گیری شده و در جدول ۳ ضمیمه ارائه شده است.

### ۲-۲-۳- ضرایب خطی انحلال ترجیحی<sup>۲</sup>

از جمله کمیت های دیگری که در این بخش مورد محاسبه و تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند، ضرایب خطی انحلال ترجیحی نام دارند. این پارامترها برای بررسی میزان بزرگی ماده حل شونده و همچنین میزان انحراف حلال ها از حالت ایده آل می توانند مفید واقع شوند و توسط روابط ریاضی زیر بدست می آیند:

$$\delta_{ij} = x_i x_j (G_{ij} - G_{jj}) \quad (7)$$

$$\delta_{ii} = x_i x_j (G_{ii} - G_{ij}) \quad (8)$$

یکی از فواید اصلی محاسبه این کمیت ها در بحث انحلال ترجیحی این است که تعریفشان مستقل از حجم همبستگی است. و لذا نسبت به سایر کمیت های مربوط به این دسته، ساده تر بدست می آیند.

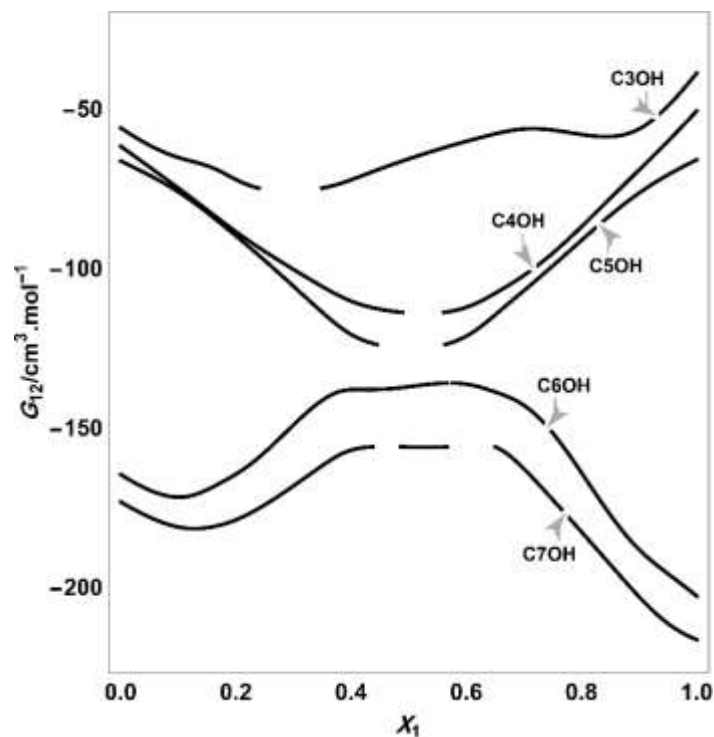
<sup>1</sup> UNIFAC Theory

<sup>2</sup> Linear Solvation Coefficients

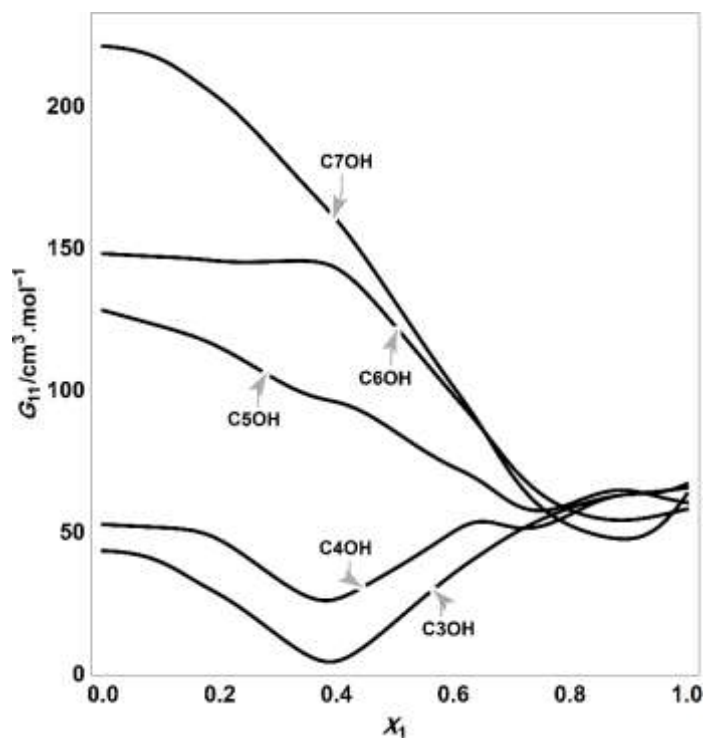
در یک مخلوط دو جزئی با اجزاء ۱ و ۲ و کسرهای مولی  $x_1$  و  $x_2$ ، چهار ترکیب داخلی در نظر گرفته می شود: کسرهای مولی داخلی اجزاء ۱ و ۲ نزدیک یک مولکول مرکزی ۱ ( $x_{11}$  و  $x_{21}$ ) و کسرهای مولی داخلی اجزاء ۱ و ۲ نزدیک یک مولکول مرکزی ۲ ( $x_{12}$  و  $x_{22}$ ).

نتایج نمودار ۱ نشان می دهد که مقادیر  $G_{12}$  (تمایل متیل اتیل کتون در اطراف مولکول الکل مرکزی) برای همه سیستم های دو جزئی مطالعه شده منفی است و بیانگر این است که مولکول های متیل اتیل کتون تمایل ندارند در کنار مولکول های الکل باشند در نتیجه پیوند تشکیل شده سست و برهمکنش ایجاد شده بین اتم های هیدروژن گروه های  $-CH_2$  مولکول های متیل اتیل کتون و اتم اکسیژن گروه  $-OH$  مولکول های الکل ( $C-H \dots O-H$ ) ضعیف خواهد بود. جایگزینی مولکول ۲- پروپانول با الکل دیگری منجر به کاهش  $G_{12}$  می شود که به واسطه شکل گیری برهم کنش متیل اتیل کتون - الکل ضعیف تر جدید ایجاد شده است و این امر مربوط به اثر ممانعت فضایی ناشی از وجود گروه های آلکیل بزرگ ۲ - آلکانول ها است که موجب می شود مولکول های الکل با زنجیره بلند به اندازه کافی نتوانند به متیل اتیل کتون نزدیک شوند و این اثر منجر به حجم های مولی اضافی مثبت می شود. در واقع با افزایش طول زنجیره الکل ها، قسمت غیر قطبی مولکول به قسمت قطبی که در بر گیرنده گروه هیدروکسیل است غلبه یافته و باعث کاهش برهم کنش ها می شود بنابراین قوی ترین برهم کنش میان متیل اتیل کتون و ۲- پروپانول دیده می شود. مقایسه  $G_{12}$  در مخلوط های متفاوت نشان می دهد که این کمیت برای سیستم دو جزئی شامل متیل اتیل کتون و ۲- پروپانول از همه بزرگتر می باشد و با افزایش طول زنجیره الکی کاهش می یابد:

نمودار ۲ نشان می دهد که مقادیر  $G_{11}$  (تمایل متیل اتیل کتون در اطراف مولکول متیل اتیل کتون مرکزی) برای همه سیستم های دو جزئی مثبت است و بیانگر این است که مولکول های متیل اتیل کتون بیشتر تمایل به برهم کنش با خود دارند در نتیجه پیوند تشکیل شده بین اجزای مشابه محکم می باشد. مقایسه پیک های  $G_{11}$  برای مخلوط های دو جزئی نشان می دهد مقدار این پیک برای سیستم دو جزئی متیل اتیل کتون و ۲- هپتانول از همه بیشتر است.



نمودار ۱ - مقایسه مقادیر  $G_{12}$  بر حسب کسر مولی متیل اتیل کتون برای هر پنج سیستم دوجزئی در دمای  $298/15\text{ K}$



نمودار ۲ - مقایسه مقادیر  $G_{11}$  بر حسب کسر مولی متیل اتیل کتون برای هر پنج سیستم دو جزئی در دمای  $298/15\text{ K}$

مقادیر  $G_{22}$  (تمایل الکل در اطراف مولکول الکل مرکزی) برای همه ی سیستم های دو جزئی مثبت است و نشان می دهد که مولکول های الکل بیشتر تمایل به برهم کنش با خود دارند در نتیجه پیوند تشکیل شده بین اجزای مشابه محکم و برهم

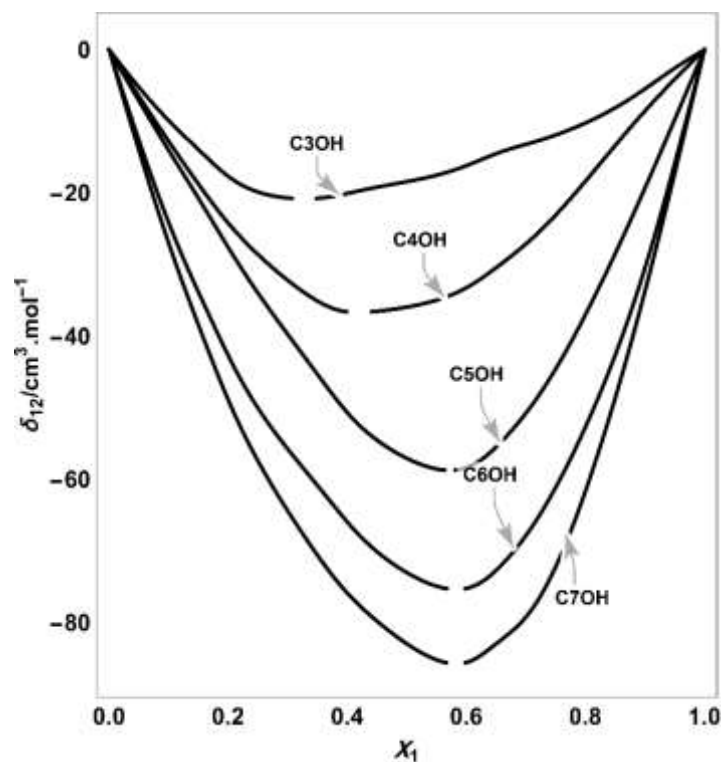


کنش ایجاد شده قوی خواهد بود و این برهم کنش مطلوب می باشد. مقایسه پیک های  $G_{22}$  برای مخلوط های دو جزئی نشان می دهد این کمیت برای سیستم دوجزئی شامل متیل اتیل کتون و ۲- هپتانول از همه بیشتر است.

مقادیر عددی  $G_{11}$ ،  $G_{12}$ ،  $G_{22}$  بر حسب کسر مولی متیل اتیل کتون برای تمامی سیستم های دو جزئی مطالعه شده در دمای  $298/15 K$  در جدول ۴ ضمیمه به طور کامل ارائه شده است.

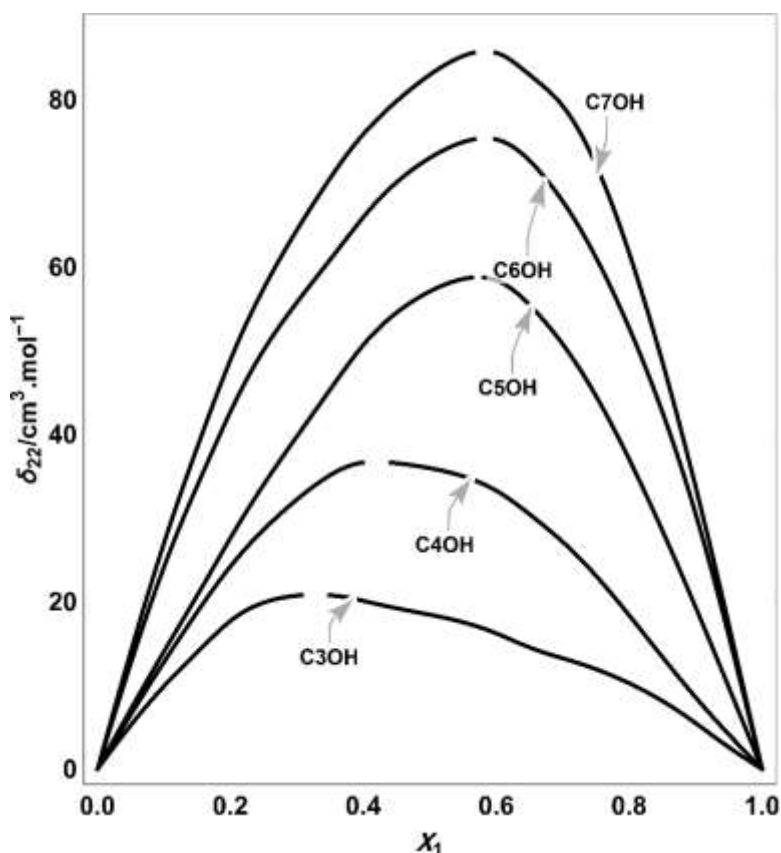
مقادیر  $\delta_{12}$  ( انحلال ترجیحی مولکول های الکل در محیط متیل اتیل کتون ) برای همه ی سیستم های دوجزئی منفی است. منفی بودن این کمیت نشان می دهد که به طور نسبی مولکول های الکل تمایل به انحلال در محیط متیل اتیل کتون ندارند. مقایسه مقادیر پیک این کمیت برای هر پنج سیستم دو جزئی نشان می دهد که انحلال ترجیحی مولکول های ۲- پروپانول در محیط متیل اتیل کتون بیشتر از سایر الکل ها است، به عبارت دیگر می توان گفت افزایش طول زنجیره الکل سبب کاهش انحلال ترجیحی الکل ها در محیط متیل اتیل کتون می شود.

نتایج نمودار ۳ نشان می دهد که مقادیر  $\delta_{12}$  ( انحلال ترجیحی مولکول های متیل اتیل کتون در محیط الکل ) برای همه ی سیستم های دو جزئی منفی است. منفی بودن این کمیت بیانگر این است که به طور نسبی مولکول های متیل اتیل کتون تمایل به انحلال در محیط الکل ندارند. مقایسه مقادیر  $\delta_{12}$  برای مخلوط های دوجزئی نشان می دهد که افزایش طول زنجیره الکل باعث کاهش انحلال ترجیحی متیل اتیل کتون در محیط الکل می شود و برهم کنش های بین مولکول های نامتشابه کاهش می یابد.



نمودار ۳-  $\delta_{12}$  برای مخلوط های متیل اتیل کتون (۱) + ۲- آلکانول (۲) در مجاورت مولکول های الکل در دمای  $298/15 K$

مقادیر  $\delta_{11}$  (انحلال ترجیحی مولکول های متیل اتیل کتون در محیط متیل اتیل کتون مرکزی) برای همه سیستم های دوجزئی مثبت است. مثبت بودن این کمیت نشان می دهد که مولکول های متیل اتیل کتون تمایل دارند با همدیگر واکنش داده و در محیط همدیگر حل شوند. این تمایل برای سیستم دوجزئی متیل اتیل کتون و ۲- هپتانول از همه بیشتر است. نتایج نمودار ۴ نشان می دهد که مقادیر  $\delta_{22}$  (انحلال ترجیحی مولکول های الکل در محیط الکل مرکزی) برای همه ی سیستم های دو جزئی مثبت است. مثبت بودن این کمیت بیانگر این است که مولکول های الکل تمایل دارند با تشکیل پیوند هیدروژنی در یکدیگر حل شوند. مقایسه مقادیر  $\delta_{22}$  در مخلوط های دو جزئی نشان می دهد این کمیت برای سیستم متیل اتیل کتون و ۲- پروپانول از همه کمتر است و با افزایش طول زنجیره الکل، مقادیر  $\delta_{22}$  افزایش می یابد.

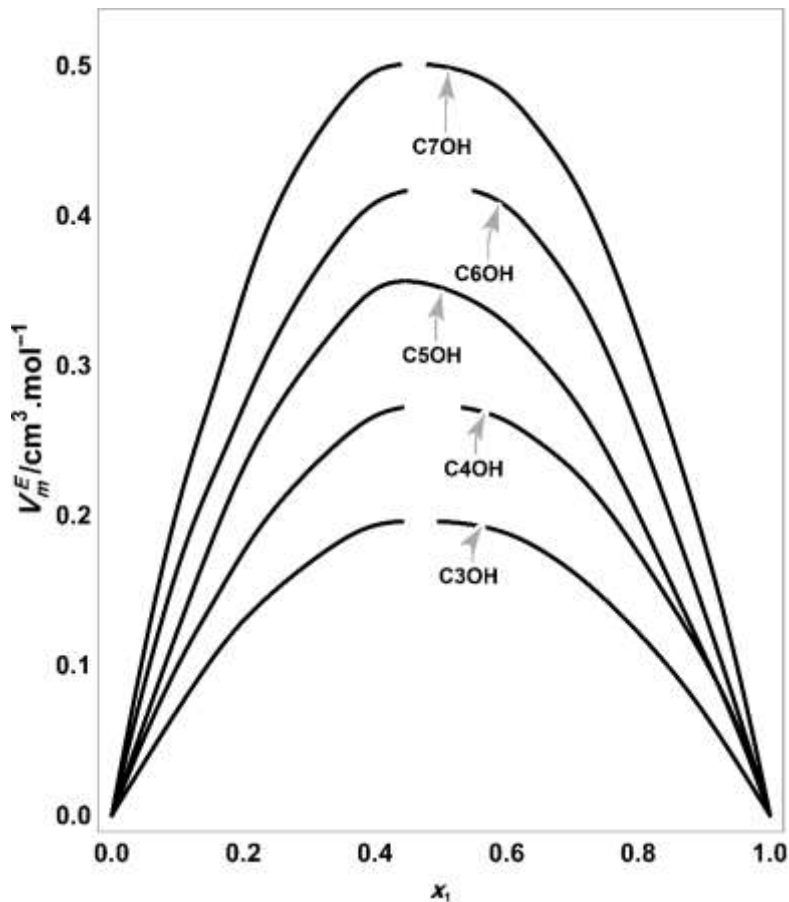


نمودار ۴- $\delta_{22}$  برای مخلوط های متیل اتیل کتون (۱) -۲+ آلکانول (۲) در مجاورت مولکول های الکل در دمای  $298/15\text{ K}$

مقادیر  $\delta_{11}$ ،  $\delta_{12}$ ،  $\delta_{21}$ ،  $\delta_{22}$  بر حسب کسر مولی متیل اتیل کتون برای هر پنج سیستم دو جزئی مورد مطالعه در دمای  $298/15\text{ K}$  در جدول ۵ ضمیمه آورده شده است.

برای تأیید نتایج حاصل از انتگرال های کرک وود - باف و انحلال ترجیحی مقادیر حجم مولی فزونی برای سیستم های دوجزئی مورد مطالعه در دمای  $298/15\text{ K}$  محاسبه گردید و نمودار ۵ نشان می دهد که با افزایش طول زنجیره الکلی، مقادیر حجم مولی فزونی افزایش می یابد و برهم کنش های مولکولی بین مولکول های متیل اتیل کتون و ۲-آلکانول ها ضعیف تر می

شود. به طور کلی نتایج حاصل از مقادیر تجربی حجم مولی فزونی با انتگرال های کرک وود - باف و انحلال ترجیحی همخوانی دارد و نتایج آن ها را تأیید می کند.



نمودار ۵- حجم مولی فزونی برای سیستم های دو جزئی متیل اتیل کتون (۱)+۲-آلکانول (۲) در دمای  $298/15\text{ K}$

#### ۴- نتیجه گیری

مخلوط های دو جزئی شامل متیل اتیل کتون و ۲-آلکانول ها در قالب تئوری کرک وود- باف مورد بررسی قرار گرفتند و به طور کلی از پارامترهای  $G_{11}$ ،  $G_{12}$ ،  $G_{22}$ ،  $\delta_{11}$ ،  $\delta_{12}$ ،  $\delta_{22}$  و  $\delta_{11}$  می توان نتیجه گرفت که برهم کنش ها در حالت خالص قوی تر و مطلوب تر از محلول می باشند و با افزایش طول زنجیره یک الکلی، این برهم کنش ها ضعیف تر می شوند. در مخلوط متیل اتیل کتون با ۲-آلکانول ها دو اثر متفاوت می توان پیش بینی کرد:

- ۱- برهم کنش بین گروه  $-OH$  ۲-آلکانول با اکسیژن متیل اتیل کتون که منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی می شود
- ۲- ممانعت فضایی ناشی از وجود گروه های آلکیل بزرگ ۲-آلکانول ها که موجب می شود مولکول های الکل با زنجیره بلند به اندازه کافی نتوانند به متیل اتیل کتون نزدیک شوند که این اثر حجم محلول را افزایش می دهد. از دو اثر نام برده شده، ممانعت فضایی موثرتر است و منجر به حجم های مولی اضافی مثبت می شود. اثر ممانعت فضایی با افزایش تعداد

کربن زنجیر آلکیل ۲- آلکانول ها تشدید می شود . بنابراین با افزایش طول زنجیر ۲- آلکانول ها حجم های مولی اضافی افزایش می یابد .

## ۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ملایر از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## ۶- مراجع

- [1] J. D. Pandey, R. Verma, *Chem. Phys.* **270** (2001) 429.
- [2] A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 4884.
- [3] J. Gmehling, J. Lohmann, A. Jakob, J. Li and R. Joh, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4876.
- [4] M. Almasi, *Thermochim. Acta.* **554** (2013) 25.
- [5] E. Matteoli, *J. Phys. Chem. B.* **101** (1997) 9800.
- [6] S. Heydarian, M. Almasi, Z. Saadati, *J. Mol. Liq.* **275** (2019) 122.
- [7] A. K. Nain, *J. Solution. Chem.* **37** (2008) 1541.
- [8] Y. Marcus, *J. Chem. Soc.* **86** (1990) 2215.
- [9] D. R. Delgado, M. A. Pena, F. Martines, *Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm.* **42** (2013) 298.
- [10] M. Almasi, *Fluid Phase Equilib.* **489** (2019) 1.