

پیش بینی کشش سطحی و خواص سطحی مخلوطهای دوجزئی حاوی مایعات یونی با استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی و شبکه عصبی مصنوعی

احمد باقری*، میترا همتیان، سیده مریم سجادی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۰/۱۹

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۴/۱۰

چکیده

در این مقاله، کشش سطحی و خواص سطحی سیستم‌های دو جزئی حاوی الکل (متانول و اتانول) و مایع یونی (۱- بوتیل پیریدینیوم تترا فلئوئورو بورات (1-bptf)، ۱- بوتیل -۳- متیل پیریدینیوم تترا فلئوئورو بورات (1-b-3-mptf)، ۱- بوتیل -۴- متیل پیریدینیوم تترا فلئوئورو بورات (1-b-4-mptf)) با استفاده از مدل‌های تئوری و ترمودینامیکی در دماهای بین ۲۹۳/۱۵ تا ۳۲۳/۱۵ کلوین تعیین شدند. ابتدا مدل‌های ترمودینامیکی از قبیل مدل فو و همکاران (FLW) و مدل مایزر-اسکات (MS) همبستگی کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل با غلظت مورد بررسی قرار گرفت و در یک دیدگاه جدید با استفاده ضرایب حاصل از مدل FLW انرژی برهمکنش بین الکل با مایع یونی (U_{21}) محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد در اکثر موارد مقدار U_{21} در یک دمای ثابت و الکل ثابت (مانند متانول یا اتانول) با افزایش اندازه بخش کاتیونی مایع یونی افزایش می‌یابد. سپس استفاده از مدل شبکه عصبی مصنوعی (ANN) به عنوان یک مدل کاربردی برای پیش‌بینی کشش سطحی استفاده شد و نتایج با روش‌های ترمودینامیکی مورد مقایسه قرار گرفت که نتایج ANN بهترین توافق را با داده‌های تجربی داشت. میانگین خطای بدست آمده از مقایسه داده‌های تجربی با نتایج حاصل از سه مدل تئوری (ANN و FLW, MS) برای سیستم‌های دوتایی کمتر از ۳/۱۵٪ است. نتایج حاصله از این مطالعه اطلاعات مفیدی در مورد برهمکنش اجزاء در فاز سطح و توده محلول ارائه می‌کند.

واژگان کلیدی: کشش سطحی، MS، شبکه عصبی مصنوعی، FLW

۱- مقدمه

کشش سطحی پارامتری است که برای مایعات در حالت خالص و مخلوط تعریف می‌شود و علاوه بر سطح مایع به توده محلول هم وابسته است. در یک سیستم دو جزئی مایع غلظت اجزاء در فاز توده با غلظت آن در فاز سطحی (با ضخامت بسیار کم) متفاوت است و معمولاً جزئی با کشش سطحی کمتر تمایل به سطح مشترک محلول دارد. از دیدگاه کاربردی کشش سطحی مخلوط یک خاصیت فیزیکی مهم در فرایندهای انتقال جرم از قبیل استخراج مایع-مایع، تقطیر، جذب سطحی گاز و ... است [۱].

مایعات یونی^۱ شامل ترکیباتی آلی هستند که از یک کاتیون و یک آنیون بزرگ تشکیل شده اند. معمولاً این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد مایع هستند و مهمترین مزیت آنها این است که فشار بخار قابل ملاحظه ای ندارند به همین دلیل غیر فرار بوده و از آن بعنوان حلال سبز و دوستدار محیط زیست نام می برند [۲].

در این تحقیق کشش سطحی و خواص سطحی مخلوط مایع یونی ((1-pptf)، (1-bptf)، (1-b-3-mptf) و (1-b-4-mptf) با دو الکل (متانول و اتانول) بطور جداگانه در چهار دمای ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلون که در مقالات [۳-۴] گزارش شده است مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور یافتن ارتباط بین کشش سطحی و خواص آن از روش های آنالیزی بر مبنای مدل ترمودینامیکی شناخته شده FLW و MS و روش کمومتریکی شبکه عصبی مصنوعی^۲ (ANN) بدون در نظر گرفتن مدل استفاده شد. سپس قدرت پیش بینی مدل های به کار برده شده با یکدیگر مقایسه گردید. به علاوه در بخش دوم این مقاله از مدل ANN برای پیش بینی خواص کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل مخلوط استفاده شد [۵-۶].

۲- بخش تئوری

در آنالیز بر اساس مدل ترمودینامیکی FLW برای بررسی همبستگی^۳ بین کشش سطحی مخلوط با کسر مولی اجزاء و مدل MS برای بررسی همبستگی انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل با کسر مولی اجزاء بکار برده شد (در جدول ۱ مشاهده کنید)، جزئیات مربوط به این روابط در مقالات قبلی گزارش شده است [۷-۱۰]. همچنین وابستگی کشش سطحی مخلوط با کسر مولی اجزاء را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^n x_i \sigma_i^* \quad (1)$$

در رابطه بالا و مدل های مورد استفاده σ ، کشش سطحی مخلوط، $\Delta\sigma$ انحراف کشش سطحی مخلوط از حالت ایده آل، x_i کسر مولی جزء i ام، σ_i^* کشش سطحی جزء i ام در حالت خالص و n حداکثر تعداد اجزاء سیستم است. همچنین ضرایب تنظیم پذیر هر مدل در جدول ۱ مشخص شده است.

¹- Ionic liquid

²- Artificial Neural Network

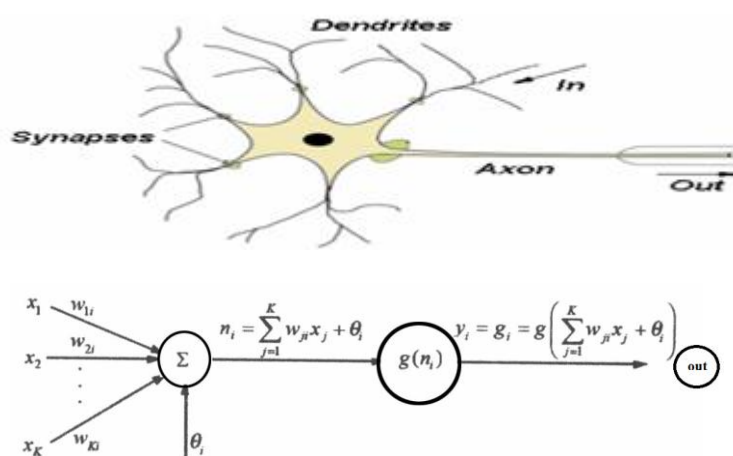
³- Correlation

جدول ۱. مدل‌های ترمودینامیکی مورد استفاده برای بررسی همبستگی بین کشش سطحی (انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل) و غلظت در مخلوطهای دو جزئی

مدل*	معادله	ضرایب تنظیم پذیر	مرجع
FLW	$\sigma = \frac{x_1\sigma_1^*}{x_1 + x_2f_{12}} + \frac{x_2\sigma_2^*}{x_2 + x_1f_{21}} - \frac{x_1x_2 \sigma_1^* - \sigma_2^* }{(x_1 + x_2f_{12})(x_2 + x_1f_{21})}$	f_{12} and f_{21}	[۷]
MS	$\Delta\sigma = x_i x_j \left(\frac{\sum_{p=0}^m B_p (x_i - x_j)^p}{1 + \sum_{l=1}^m C_l (x_i - x_j)^l} \right)$	B_0, B_1, \dots and C_1, C_2, \dots	[۸]

* جزئیات مدل‌ها در کارهای قبلی شرح داده شده است [۷-۸].

در روش دوم آنالیزی از شبکه مصنوعی برای پیش‌بینی کشش سطحی اجزاء استفاده شد. یک شبکه عصبی مصنوعی (ANN) ایده‌ای است برای پردازش اطلاعات که از سیستم عصبی زیستی الهام گرفته شده و مانند مغز به پردازش اطلاعات می‌پردازد. در واقع ANN شبیه‌سازی شده مغز انسان است و از تعدادی نرون تشکیل شده است. اطلاعات از دندریت وارد و به نرون منتقل می‌شود نرون‌ها به هم متصل هستند گاهی اطلاعات از نرونی به نرون بعدی می‌رود و گاهی مستقیماً وارد خروجی می‌شود و در واقع اتصال نرون‌ها به همدیگر شبکه را تشکیل می‌دهد. (شکل ۱ نمای شماتیک از این فرایند را ارائه می‌دهد). در نمای شکل ۱، ورودی داده‌ها از طریق دندریت صورت می‌گیرد که معادل همان x_1, x_2, \dots, x_k می‌باشد و سیناپس معادل w است. یک شبکه عصبی از سه لایه نرون ورودی، پنهان و خروجی تشکیل شده است. در اینجا تعداد نرون‌های ورودی و خروجی یک می‌باشد که به ترتیب معادل کسر مولی تو میزان کشش سطحی و یا انحراف کشش سطحی از حالت ایده‌آل می‌باشد. تعداد نرون‌های لایه پنهان و همچنین تعداد لایه‌های در مرحله آموزش شبکه بهینه می‌گردد. در اینجا تعداد نرون‌های بهینه لایه پنهان ۲ به دست آمد [۱۱ و ۶-۵].

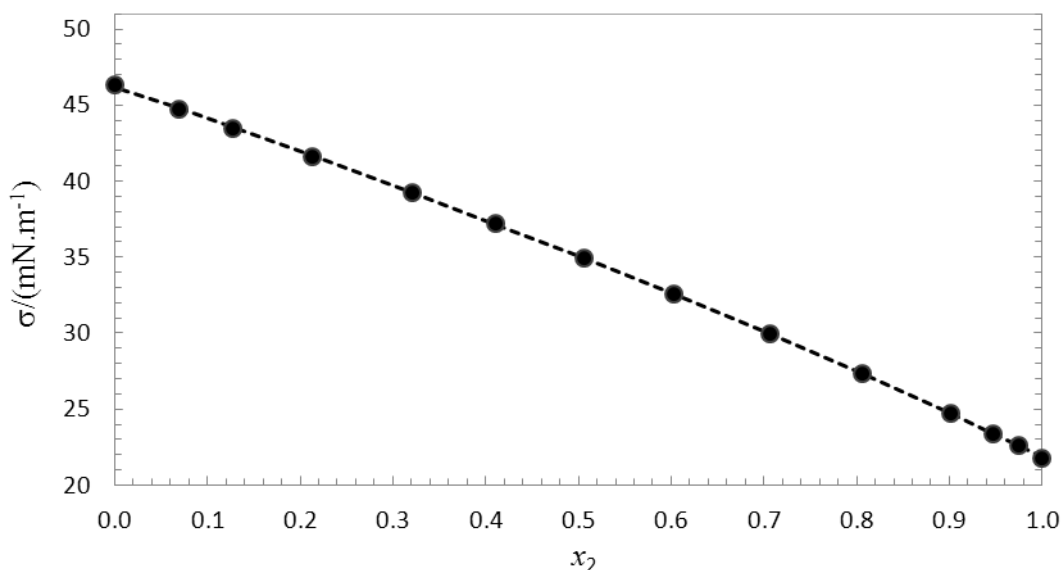


شکل ۱. نمای شماتیک از یک شبکه عصبی مصنوعی

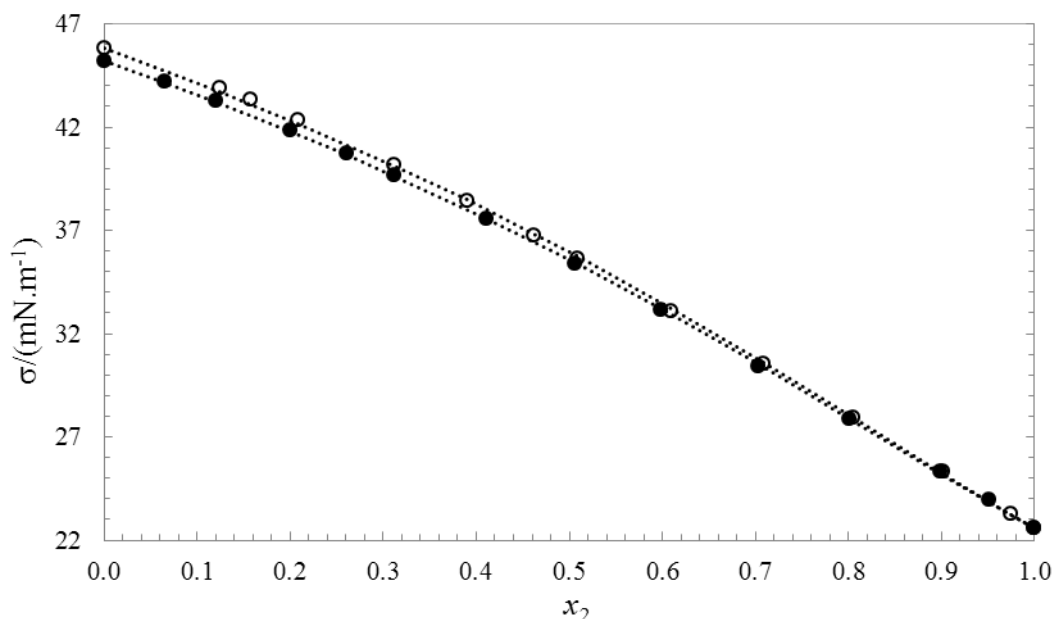
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقایسه کشش سطحی سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل در دماهای مختلف با مدل‌های FLW و ANN

نمودارهای (۱ و ۲) تغییرات کشش سطحی با افزایش کسر مولی متانول در سیستم مایع یونی(۱)/متانول(۲) در دمای ثابت نشان می دهد، در همه موارد افزایش الکل به سیستم های حاوی مایع یونی، کشش سطحی مخلوط را کاهش می دهد. علت این کاهش را میتوان اینطور توجیه کرد: کشش سطحی به نیروهای جاذبه بین مولکول ها در سطح بستگی دارد. منبع این نیرو از پیوند هیدروژنی، نیروهای دو قطبی- دو قطبی، نیروهای دو قطبی القایی بین مولکول ها است. در بررسی افزودن الکل به مایع یونی دو عامل کشش سطحی و پیوند هیدروژنی اهمیت دارند. زمانی که مقدار کمی از الکل به مایع یونی افزوده می شود، با توجه به اینکه کشش سطحی الکل از مایع یونی کمتر است؛ در نتیجه مولکول های الکل تمایلشان به سطح بیشتر است به سطح مهاجرت میکنند و در نتیجه کشش سطحی مخلوط شدیداً افت می کند. همچنین در این نمودارها توافق خوبی بین داده های تجربی و محاسباتی وجود دارد.



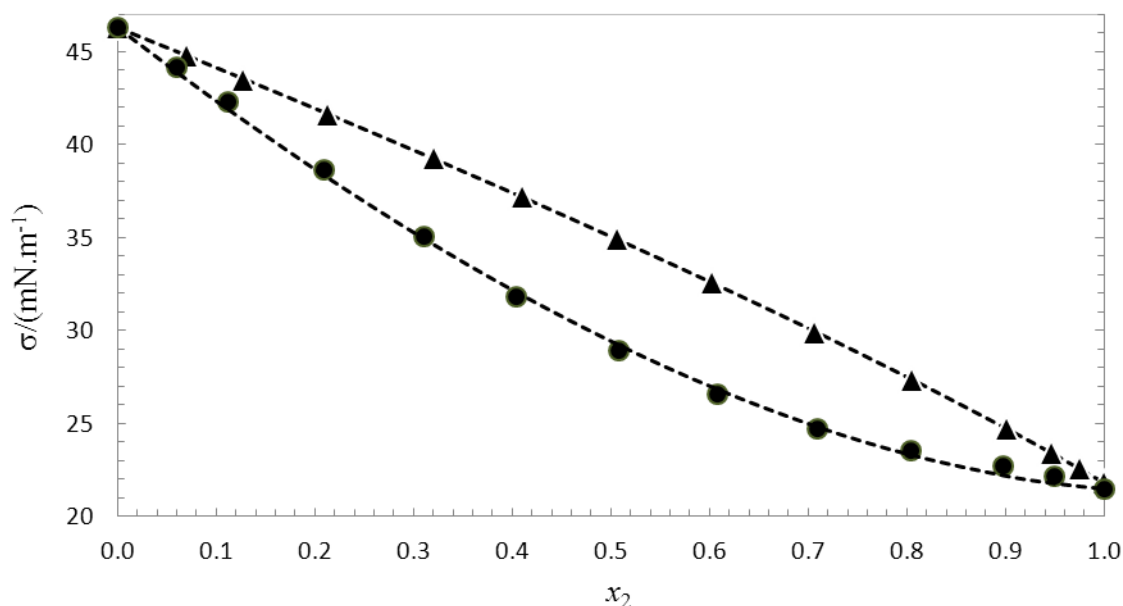
نمودار (۱): تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی ۱-بوتیل پیریدینیوم تترا فلوئورو بورات (۱)/متانول(۲) بر حسب x_2 در دمای ۳۰۳/۱۵ K
علائم معرف داده های تجربی در سیستم های مختلف و نمودار خط چین حاصل برازش داده ها با مدل ANN



نمودار (۲): تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/متانول (۲) بر حسب x_2 در دمای $293/15\text{ K}$ علائم معرف داده های تجربی در سیستم های مختلف و نمودار نقطه چین حاصل برازش داده ها با مدل FLW است: (●) ۱- بوتیل -۳- متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات و (○) ۱- بوتیل -۴- متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات.

نمودار (۳) بعنوان نمونه اثر تغییر نوع الکل از متانول به اتانول بر کشش سطحی مخلوط مایع یونی/الکل در دمای ثابت $303/15$ کلین نشان می دهد. با افزایش طول زنجیره آلکیلی الکل قطبیت الکل کاسته می شود و در غلظت های پایین الکل در مایع یونی تحمل مولکولهای با قطبیت کمتر (اتانول) در محیط یونی کاهش می یابد. در واقع برهمکنش دوقطبی-دوقطبی بین مولکولهای الکل-مایع یونی ضعیف تر می شود (در کسر مولی پایین الکل) و تعداد مولکولهای الکل بیشتری به فاز سطحی مهاجرت می کنند و کشش سطحی با شدت بیشتری کاهش می یابد (اتانول < متانول). همچنین در این نمودار مشاهده میکنید که داده های تجربی در سیستمهای مختلف با مدل FLW همبستگی خوبی دارند.

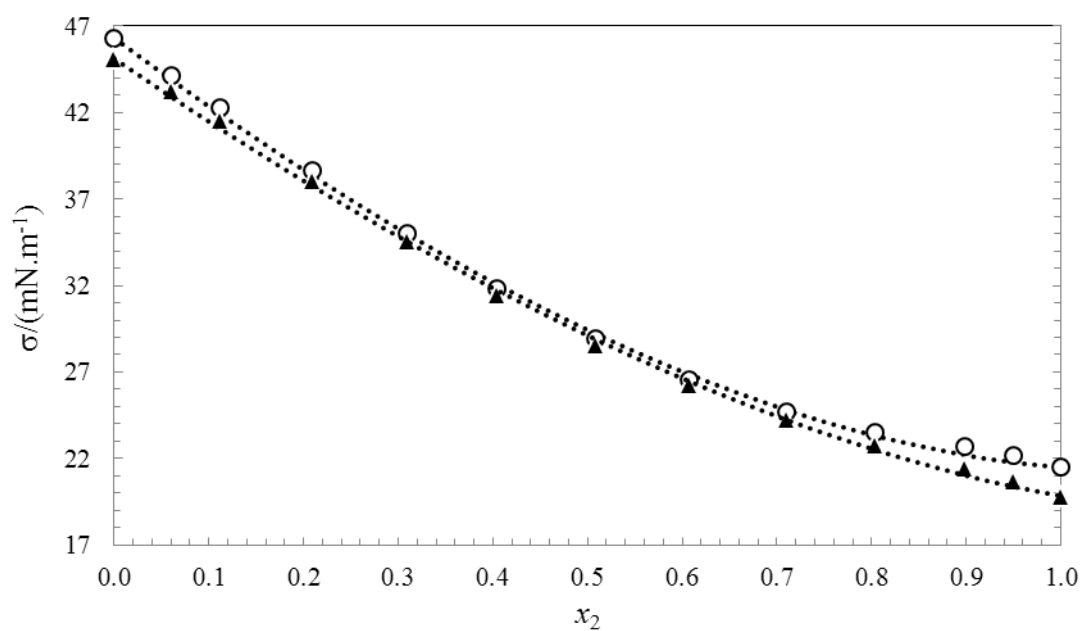
در سیستم مایع یونی (۱)/اتانول (۲) در نمودار (۳) در غلظت های میانی شیب نمودار ملایم تر می شود. ملایم شدن شیب نمودار را می توان اینگونه توضیح داد که با رسیدن الکل به غلظت های میانی تقریباً سطح از مولکولهای الکل اشباع می شوند و در نتیجه بقیه مولکول های الکل افزوده شده به ناچار به توده مخلوط می روند و با مولکولهای مایع یونی برهمکنش دوقطبی-دوقطبی برقرار می کنند. در نتیجه به دلیل این برهمکنش بین مولکول های آن دو، تمایل مهاجرت مولکول های الکل به سطح کاهش پیدا می کند، به همین دلیل کشش سطحی مخلوط تقریباً به مقدار ثابتی می رسد.



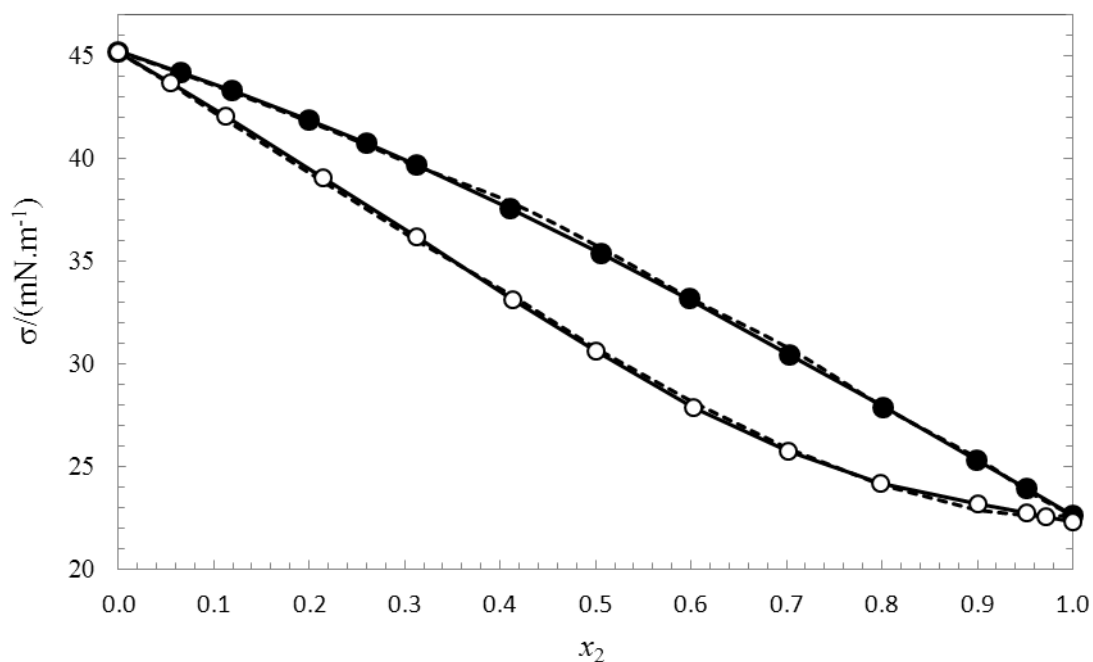
نمودار (۳): تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/الکل (۲) بر حسب x_2 در دمای $30.3/15\text{ K}$. علائم معرف داده های تجربی در سیستم های مختلف و نمودار خطچین حاصل برازش داده ها با مدل FLW است: (●) مایع یونی (۱)/اتانول (۲)، و (▲) مایع یونی (۱)/متانول (۲) (مایع یونی ۱- بوتیل پیریدینیوم تترا فلئوئورو بورات).

نمودار (۴) تاثیر دما بر کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/متانول (۲) را نشان می دهد. همانطوریکه از این نمودار مشاهده می شود با افزایش دما کشش سطحی مخلوط در هر غلظت کاهش می یابد دلیل این مساله را می توان اینگونه بیان کرد: وقتی دمای یک مایع افزایش می یابد، جنبش بین مولکول ها و تمایل به تبخیر آن زیاد میشود. در نتیجه پیوند های هیدروژنی بین مولکول ها ضعیف تر می شود و تمایل مولکول های بالک به سمت سطح بیشتر میشود. در ضمن باید گفت نمودار تغییرات کشش سطحی با دما در محدوده ی دمایی کم (مثل ۲۹۳ تا ۳۱۳ کلوین) به صورت خطی تغییر می کند. ولی برای محدوده ی دمایی زیاد تقریباً به صورت منحنی است و از حالت خطی خارج می شود [۱۲].

نمودار (۵) مقایسه پیش بینی کشش سطحی بین دو مدل FLW و ANN با داده های تجربی را برای یک سیستم ارائه می کند، همانطور که مشاهده می شود هر دو روش قدرت پیش بینی بالایی برای کشش سطحی را دارند و به علاوه نتایج حاصل از روش ANN توافق بهتری با داده های تجربی دارد که این به دلیل یافتن بهترین ارتباط غیرخطی بین داده های ورودی و خروجی در ANN می باشد.



نمودار (۴): تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱) اتانول (۲) بر حسب x_2 در دماهای مختلف است، علائم معرف داده های تجربی در دماهای مختلف و نمودار نقطه چین حاصل برازش داده ها با مدل FLW است: $30.3/15$ کلوین (○) و $33.3/15$ (▲) کلوین (مایع یونی: ۱- بوتیل پیریدینیوم تترا فلئوئورو بورات).



نمودار (۵): تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی ۱- بوتیل -۳- متیل پیریدینیوم تترا فلئوئورو بورات (۱) الکل (۲) بر حسب x_2 در دمای ثابت $29.3/15$ کلوین، علائم معرف داده های تجربی و نمودار خط چین و پیوسته به ترتیب حاصل برازش با مدل های FLW و ANN است. الکل: (●) متانول و (○) اتانول.

جدول (۲) ضرایب تنظیم پذیر (f_{12} و f_{21}) و انحراف استاندارد (S) حاصل از مدل FLW را برای سیستم‌های مورد مطالعه در دماهای مختلف نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که هرچه طول زنجیره آلکیلی در سیستم دو جزئی مایع یونی/الکل افزایش می‌یابد خطای محاسباتی زیاد می‌شود و انحراف استاندارد بطور میانگین افزایش می‌یابد.

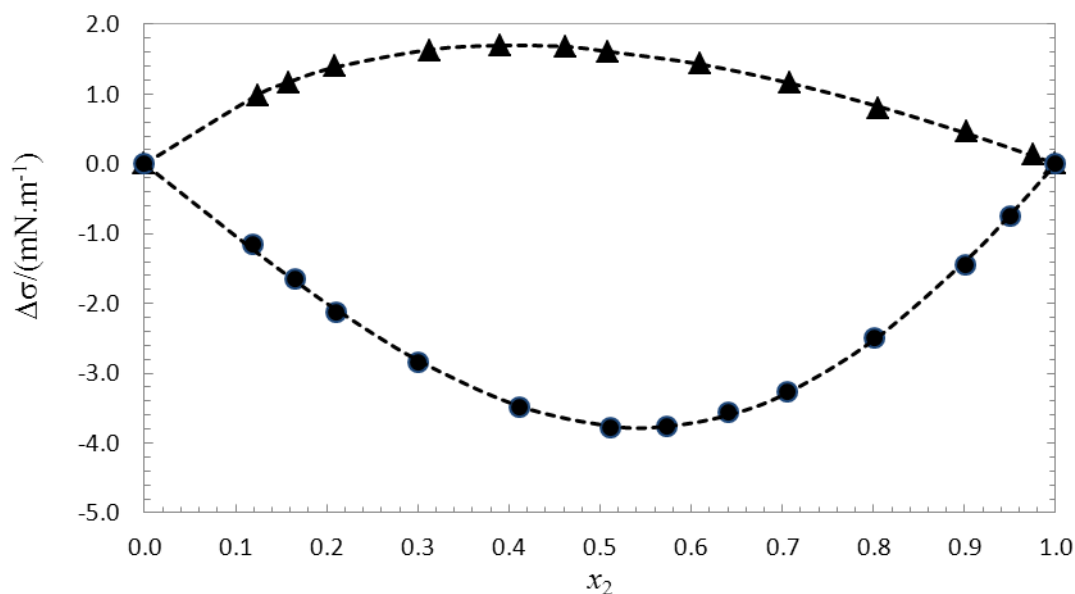
جدول (۲) ضرایب تنظیم پذیر (f_{12} و f_{21}) و انحراف استاندارد (S) حاصل از همبستگی (correlation) بین کشش سطحی و کسر مولی الکل در سیستم‌های دو جزئی مایع یونی/الکل با بکار بردن مدل FLW در دماهای مختلف.

	f_{12}	$f_{21} \times 10^2$	$S/(mN.m^{-1})$	f_{12}	$f_{21} \times 10^2$	$S/(mN.m^{-1})$	f_{12}	$f_{21} \times 10^2$	$S/(mN.m^{-1})$
T/K	Methanol/(1-b-3-mptf)			Ethanol/(1-b-3-mptf)			Methanol/(1-b-4-mptf)		
293	0.35	1.78	0.07	0.65	1.68	0.18	0.34	1.85	0.13
303	0.33	1.97	0.10	0.62	1.42	0.18	0.32	2.07	0.18
313	0.30	2.29	0.15	0.59	1.30	0.14	0.29	2.39	0.25
323	0.27	2.61	0.21	0.72	1.48	0.11	0.26	2.90	0.36
T/K	Ethanol/(1-b-4-mptf)			Methanol/(1-bptf)			Ethanol/(1-bptf)		
293	0.75	1.08	0.09	0.43	1.06	0.02	-	-	-
303	0.71	1.03	0.08	0.41	1.06	0.03	0.81	1.03	0.30
313	0.65	0.98	0.07	0.37	1.11	0.04	0.76	0.94	0.33
323	0.60	0.96	0.06	0.34	1.20	0.05	0.70	0.94	0.29

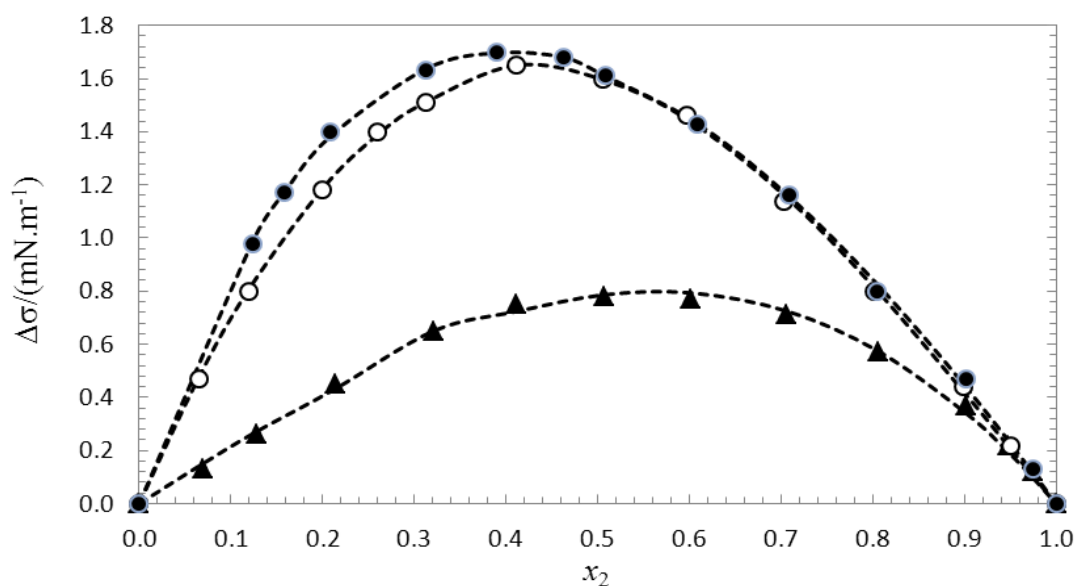
۳-۲- بررسی انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل ($\Delta\sigma$) در سیستم‌های دو جزئی مایع یونی/الکل با بکار بردن

مدل MS و ANN

مقادیر $\Delta\sigma$ بدست آمده برای سیستم‌های اتانول/مایع یونی منفی و برای سیستم‌های متانول/مایع یونی مثبت می‌باشد. منفی بودن مقادیر $\Delta\sigma$ در تمام کسر مولی‌ها نشان می‌دهد جزئی که در سطح غنی‌تر است مربوط به گونه‌ای است که کشش سطحی کمتری دارد که سیستم‌های مورد مطالعه ما اتانول است. عدم تقارن در منحنی‌های مخلوط الکل و مایع یونی بیان‌کننده‌ی این است که ترکیبات با برهمکنش‌های قوی به جای قرار گرفتن در سطح مایع در توده مایع قرار می‌گیرند (منظور مایع یونی) و انحراف منحنی‌ها را سبب می‌شوند. مقادیر مثبت $\Delta\sigma$ در سیستم‌های دو جزئی مشاهده می‌شود که جزئی با کشش سطحی کمتر (متانول) تمایل زیادی برای قرار گرفتن در روی سطح ندارند و برهمکنش مایع یونی با متانول به صورتی است که مولکول‌های متانول را به سمت سطح هدایت نمی‌کند و به نوعی غلظت اجزاء در روی فازهای سطحی و توده تقریباً یکسان است (نمودارهای ۶ و ۷ مقادیر $\Delta\sigma$ بدست آمده بصورت انتخابی برای بعضی از سیستم‌های مورد مطالعه و برازش آن را با مدل MS را نشان می‌دهد).



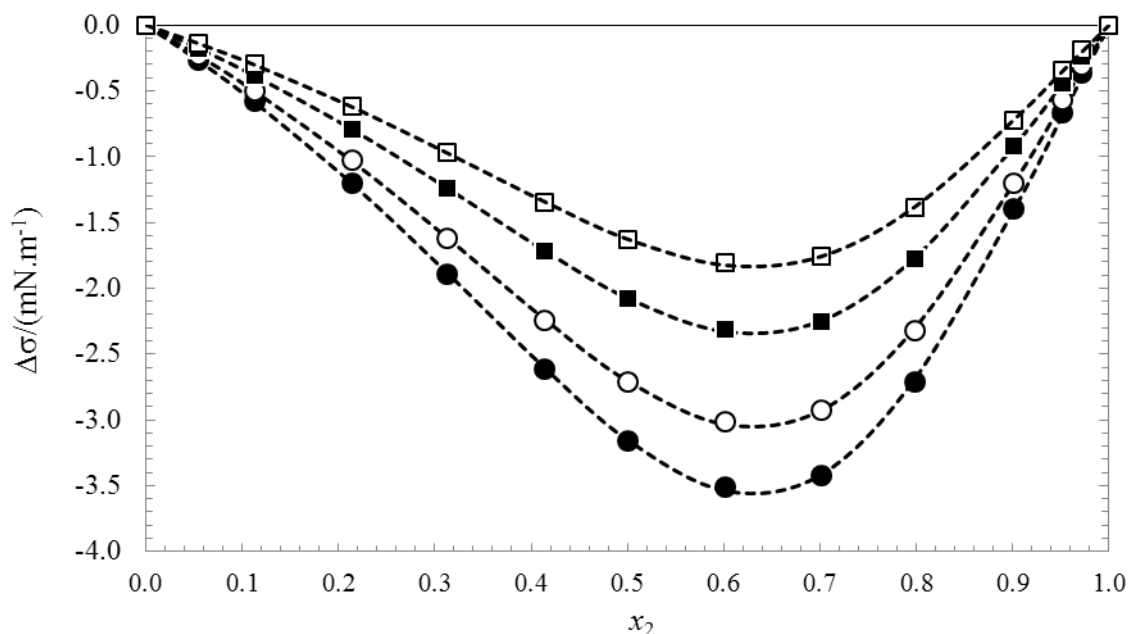
نمودار (۶): تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/الکل (۲) بر حسب x_2 در دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین. علائم معرف داده های تجربی در سیستم های مختلف و نمودار خطچین حاصل برازش داده ها با مدل MS است: (●) مایع یونی (۱)/اتانول (۲) و (▲) مایع یونی (۱)/متانول (۲). (مایع یونی: ۱-بوتیل-۴-متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات)



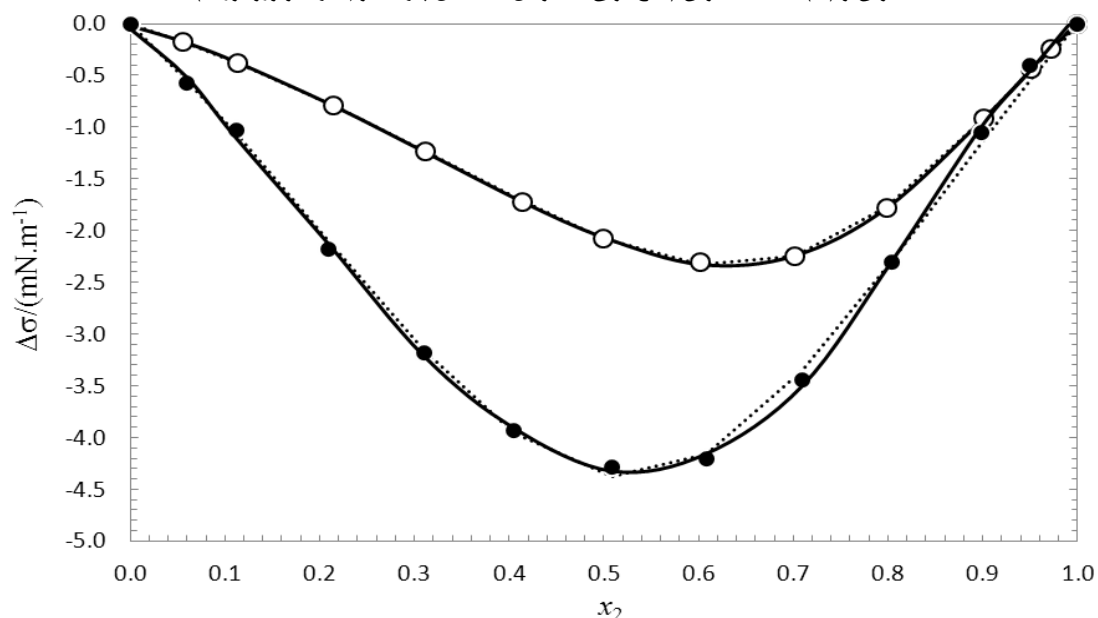
نمودار (۷): تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/متانول (۲) بر حسب x_2 در دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین علائم معرف داده های تجربی در سیستم های مختلف و نمودار خطچین حاصل برازش داده ها با مدل MS است: (▲) ۱-بوتیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات، (○) ۱-بوتیل-۳-متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات و (●) ۱-بوتیل-۴-متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات.

نمودار ۸ نشان می دهد که در یک سیستم با افزایش دما انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل کاهش می یابد (مقادیر $\Delta\sigma$ مثبت تر می شود). این پدیده را می توان به این صورت توجیه کرد که با افزایش دما جنب و جوش مولکول ها زیادتر می شود و

به نوعی فاز سطحی با توده در ارتباط بیشتری با هم قرار می گیرند و فازهای سطحی و توده همگن تر می شوند و اختلاف غلظتی بین اجزاء در این دو فاز کمتر و محلول ایده آل تر می شود (یعنی $\Delta\sigma$ به صفر نزدیکتر می شود).



نمودار (۸): تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/اتانول (۲) بر حسب x_2 در دماهای مختلف است، علائم معرف داده های تجربی در دماهای مختلف و نمودار خط چین حاصل برازش داده ها با مدل MS است (●) ۲۹۳/۱۵ کلوین، (○) ۳۰۲/۱۵ کلوین، (■) ۳۱۳/۱۵ کلوین و (□) ۳۲۳/۱۵ کلوین (مایع یونی: ۱- بوتیل-۳- متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات)



نمودار (۹): تغییرات انحراف کشش سطحی مخلوط دو جزئی مایع یونی (۱)/اتانول (۲) بر حسب x_2 در دمای ۳۱۳/۱۵ کلوین است، علائم معرف داده های تجربی در دماهای مختلف و خط توپر حاصل برازش داده ها با مدل ANN و MS است (●): ۱- بوتیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات) و (○): ۱- بوتیل-۳- متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات.

جدول ۳) ضرایب تنظیم پذیر و انحراف استاندارد (S) حاصل از همبستگی ($correlation$) بین انحراف کشش سطحی و کسر مولی الکل در سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل با بکار بردن مدل MS در دماهای مختلف.

Systems	Parameters	T/K			
		293	303	313	323
Methanol/1-bptf	B_0	3.13	4.07	5.82	6.63
	C_1	8.90	11.99	28.35	110.42
	C_2	2.30	3.57	-0.98	30.27
	C_3	2.57	2.62	4.80	15.38
	$S/(mN.m^{-1})$	0.02	0.03	0.28	0.06
Ethanol/1-bptf	B_0		-19.36	-17.46	-14.97
	C_1		-0.19	-0.17	-0.19
	C_2		0.63	0.82	0.84
	$S/(mN.m^{-1})$		0.07	0.08	0.07
Methanol/1-b-3-mptf	B_0	6.41	7.58	9.40	10.46
	C_1, C_2	25.86, -13.32	32.25, -16.50	-14.36, 7.01	111.38, 206.83
	C_3, C_4	4.35, -0.74	4.56, -0.79	-1.22, 0.50	9.73, -18.13
	$S/(mN.m^{-1})$	0.01	0.02	0.01	0.21
	B_0	-12.61	-10.81	-8.30	-6.50
Ethanol/1-b-3-mptf	C_1	-0.88	-0.88	-0.88	-0.88
	C_2	0.79	0.79	0.79	0.79
	$S/(mN.m^{-1})$	0.02	0.01	0.01	0.01
	B_0	6.46	7.96	9.36	11.69
Methanol/1-b-4-mptf	C_1, C_2	215.21, -5.9	301.84, -5.68	342.73, -11.04	406.85, -9.97
	C_3, C_4	33.38, 11.81	39.09, 14.05	36.38, 12.65	34.64, 12.29
	$S/(mN.m^{-1})$	0.02	0.02	0.02	0.03
	B_0	-14.96	-12.65	-10.28	-7.91
	C_1	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21
Ethanol/1-b-4-mptf	C_2	0.20	0.20	0.20	0.20
	$S/(mN.m^{-1})$	0.04	0.03	0.03	0.02

نمودار ۹ مقایسه برازش داده های تجربی (مربوط به انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل) را با دو مدل MS و ANN نشان می دهد، تطابق داده های تجربی با این دو مدل بسیار رضایت بخش است ولی در اکثر موارد نتایج مدل ANN دقیق تر از مدل MS است. این نشان می دهد علی رغم اینکه مدل MS یک معادله بسیار انعطاف پذیر است ولی برای سیستم های که انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل آنها بالا است (با غیرایده آلی زیاد) به خوبی با داده های تجربی مطابقت دارد، اما در مواردی که انحراف کشش سطحی مخلوط از حالت ایده آل کمتر باشد پاسخ خوبی نمی دهد. جدول ۳) ضرایب تنظیم پذیر و انحراف استاندارد حاصل از مدل MS را برای سیستم های مورد مطالعه در دماهای مختلف نشان می دهد. در بخش بعدی کار نتایج حاصل از ضرایب مدل FLW به تفصیل شرح می دهیم.

۳-۳- محاسبه انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکلی با استفاده از ضرایب حاصله از مدل FLW

مدل فو^۱ و همکاران یا FLW براساس معادله اصلاح شده هیلد براند اسکات^۲ و معادله ویلسون می باشد و ضرایب تنظیم پذیر f_{12} و f_{21} حاصل از این مدل مفهوم فیزیکی دارند و با استفاده از آن می توان انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکلی را در شرایط مختلف محاسبه نمود و اثر دما و ساختار ماده را بر انرژی برهمکنش بین گونه ها را بررسی نمود این دو ضریب را می توان بصورت زیر بیان کرد [۷]:

$$f_{12} = \frac{A_2}{A_1} \exp \left[-\frac{(U_{12} - U_{11})}{RT} \right] \quad (۲)$$

$$f_{21} = \frac{A_1}{A_2} \exp \left[-\frac{(U_{21} - U_{22})}{RT} \right] \quad (۳)$$

رابطه (۲) و (۳) بالا مربوط به ضرایب تنظیم پذیر مدل FLW (جدول ۲) را می توان بصورت زیر نوآرایی نمود:

$$(U_{12} - U_{11}) = -RT \ln \frac{A_1}{A_2} \cdot f_{12} \quad (۴)$$

$$(U_{21} - U_{22}) = -RT \ln \frac{A_2}{A_1} \cdot f_{21} \quad (۵)$$

مساحت سطح مقطع^۳ (A_i) مولکول های جزء ۱ (مایع یونی) و مولکولهای جزء ۲ (متانول و اتانول) از روش پاکوت^۴ قابل محاسبه است [۱۳]:

$$A_i = \left(\frac{M_i}{\rho_i} \right)^{2/3} N_A^{1/3} \quad (۵)$$

که در این رابطه M_i ، ρ_i و N_A به ترتیب جرم مولکولی، دانسیته اجزاء در هر دما و عدد آووگادرو هستند. بعد از تعیین مساحت سطح اجزاء انرژی برهمکنش بین گونه ها را می توان محاسبه کرد (جدول ۴).

نتایج حاصله در جدول (۴) برای مقادیر $U_{ij} - U_{ii}$ در هر سیستم مورد مطالعه دارای روند مشخصی است ولی هر چند دارای پیچیدگی های هم با تغییر نوع مایع یونی در مخلوط است.

¹ -Fu et al.

² -Hildebrand-Scott

³ - The cross sectional area

⁴ - Paquette

جدول (۴) مقادیر انرژی برهمکنش حاصله از ضرایب تنظیم پذیر مدل FLW در سیستم های دو جزئی مایع یونی/الکل در دماهای مختلف(الکل در همه موارد جزء ۲ و مایع یونی جزء ۱ است).

systems	parameters	T/K			
		293	303	313	323
methanol/1-bptf	$(U_{12}-U_{11})/(\text{J.mol}^{-1})$	-393.34	-254.81	-42.68	241.70
	$(U_{21}-U_{22})/(\text{J.mol}^{-1})$	2313.58	2384.20	2324.14	2170.84
ethanol/1-bptf	$(U_{12}-U_{11})/(\text{J.mol}^{-1})$	-	-1380.04	-1262.69	-
	$(U_{21}-U_{22})/(\text{J.mol}^{-1})$	-	1847.59	2114.99	1058.18
methanol/1-b-3-mptf	$(U_{12}-U_{11})/(\text{J.mol}^{-1})$	-43.93	150.69	424.14	890.73
	$(U_{21}-U_{22})/(\text{J.mol}^{-1})$	1190.62	958.63	595.21	245.95
ethanol/1-b-3-mptf	$(U_{12}-U_{11})/(\text{J.mol}^{-1})$	-946.46	-871.02	-724.15	-
	$(U_{21}-U_{22})/(\text{J.mol}^{-1})$	739.75	1173.47	1432.94	1295.02
methanol/1-b-4-mptf	$(U_{12}-U_{11})/(\text{J.mol}^{-1})$	5.74	207.23	468.93	808.58
	$(U_{21}-U_{22})/(\text{J.mol}^{-1})$	1088.71	836.35	479.92	-38.15
ethanol/1-b-4-mptf	$(U_{12}-U_{11})/(\text{J.mol}^{-1})$	-1305.78	-1181.41	-1010.22	-795.89
	$(U_{21}-U_{22})/(\text{J.mol}^{-1})$	1819.12	1989.74	2161.06	2288.76

محاسبه U_{12} یا U_{21} (انرژی برهمکنش بین مایع یونی-الکل) با استفاده از نتایج جدول (۴) در صورتی امکان پذیر است که مقادیر U_{11} (انرژی برهمکنش مایع یونی-مایع یونی) یا مقادیر U_{22} (انرژی برهمکنش الکل-الکل) را در اختیار داشته باشیم ولی متأسفانه تا بحال مقادیر U_{11} گزارش نشده است اما مقادیر U_{22} محاسبه و گزارش شده است [۱۴]. بر این اساس مقادیر انرژی برهمکنش مایع یونی-الکل (U_{21}) محاسبه شد و نتایج زیر حاصل شد. مقادیر انرژی برهمکنش با بزرگتر شدن بخش کاتیونی مایع یونی افزایش می یابد و همچنین در یک ترکیب ایزومر با تغییر مکان استخلاف مقدار انرژی برهمکنش نیز تغییر می کند. در مورد مقایسه بین 1-b-3-mptf و 1-b-4-mptf به دلیل موقعیت قرار گرفتن متیل(گروه الکترون دهنده) در دو موقعیت متفاوت پارا و متا و همین طور ممانعت فضایی بیشتر موقعیت متا نسبت به پارا (و بر هم کنش بیشتر بین اجزا در

مخلوط در این حالت) انرژی بر هم کنش در 1-b-3-mptf (متا) نسبت به 1-b-4-mptf (پارا) بیشتر است. مهمترین عوامل برهمکنش بین مایعات یونی و الکل برهمکنش الکتروستاتیک و نیروی واندروالسی است [۴ و ۱۲].

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، کشش سطحی و خواص سطحی مخلوط های دو جزئی از الکل های (متانول و اتانول) با ۳ مایع یونی مختلف در محدوده دماهای ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلون مورد بررسی قرار گرفت. مهمترین نتایج بدست آمده عبارتند از:

(۱) در یک سیستم الکل/مایع یونی انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل ($\Delta\sigma$) با دما سیستم رابطه عکس با هم دارند. یعنی با افزایش دما انحراف کشش سطحی کاهش می یابد به عبارت دیگر مقادیر $\Delta\sigma$ مثبت تر می شود. این پدیده را می توان به این صورت توجیه کرد که با افزایش دما جنب و جوش مولکول ها زیادت تر می شود و به نوعی فاز سطحی با توده در ارتباط بیشتری با هم قرار می گیرند و همگن تر می شوند و اختلاف غلظتی بین اجزاء در این دو فاز کمتر و محلول ایده آل تر می شود.

(۲) نتایج نشان می دهد که در یک سیستم الکل/مایع یونی، بین اندازه بخش کاتیونی مایع یونی و انحراف کشش سطحی رابطه مستقیم وجود دارد. هرچقدر طول زنجیره آلکیلی الکل افزایش می یابد انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل در مخلوط الکل/مایع یونی زیادت تر می شود یا به عبارت دیگر مهاجرت مولکول های الکل به فاز سطحی با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی زیادت تر می شود.

(۳) داده های کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل با سه مدل FLW، MS و مدل شبکه عصبی مصنوعی (ANN) مورد برآزش قرار گرفت و نتایج هر سه مدل رضایت بخش بوده است. نتایج نشان می دهد که محاسبات حاصل از مدل ANN نسبت به دو مدل دیگر تطابق بهتری با داده های تجربی دارد، چون در این روش معادله مشخصی برای ایجاد ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته در نظر گرفته نمی شود و در فرایند بهینه سازی شبکه، ارتباط غیرخطی صحیح بین متغیرهای مستقل و وابسته به دست می آید که این ارتباط منجر به کمترین خطای پیش بینی می شود.

(۴) با استفاده از ضرایب تنظیم پذیر مدل FLW مقادیر انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکل محاسبه شد نتایج حاصله نشان می دهد که مقدار U_{21} در یک دمای ثابت و حلال ثابت (متانول یا اتانول) با دو مایع یونی مختلف با بزرگتر شدن بخش کاتیونی مایع یونی افزایش می یابد. همچنین در مورد انرژی برهمکنش بین ۱- بوتیل -۴- متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات و ۱- بوتیل -۳- متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات با حلال مختلف میتوان گفت احتمالاً به دلیل موقعیت مختلف متیل در دو

ساختار و در نتیجه برهم کنش بیشتر بین اجزاء، انرژی برهم کنش موقعیت متا (۱-بوتیل-۳-متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات) نسبت به موقعیت پارا (۱-بوتیل-۴-متیل پیریدینیوم تترا فلئورو بورات) بیشتر میباشد. نتایج حاصله از این مطالعه اطلاعات مفیدی در مورد برهمکنش بین مولکولهای غیرمشابه ارائه میکند که در فاز سطح و توده محلول وجود دارند.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] A. Bagheri, A. Abolhasani, A. R. Moghadasi, A. A. Nazari-Moghaddam, S. A. Alavi, *J. Chem. Thermodyn.*, **63** (2013) 108.
- [2] N. Ren, Y. Gong, Y. Lu, H. Meng, C. Li, *J. Chem. Eng. Data.* **59** (2014) 189.
- [3] P. Cea, I. Gascon, C. Lafuentee, *J. Chem. Thermodynamics* **78** (2014) 234.
- [4] M. Garcia-Mardones, V. Perez-Gregorio, H. Guerrero, I. Bandres, C. Lafuente, *J. Chem. Thermodyn.* **42** (2010) 1500.
- [5] J. Wang, H. Dua, H. Liu, X. Yao, Z. Hu, B. Fan, *Talanta* **73** (2007) 147.
- [6] K. Movagharnejad, F. Zareei, B. Mehdizadeh, S. Salahi, M. S. Lashkenari, *Petroleum Science and Technology*, **33** (2015) 1008.
- [7] J. Fu, B. Li, Z. Wang, *Chem. Eng. Sci.*, **41** (1986) 2673.
- [8] D. B. Myers, R. L. Scott, *Ind. Eng. Chem.*, **55** (1963) 43.
- [۹] احمد باقری، سید علیرضا میربخشی. بررسی کشش سطحی و انرژی برهمکنش بین مایع یونی و الکل‌های بلند زنجیره در دماهای مختلف، *مجله شیمی کاربردی*، دوره: ۱۰، شماره: ۳۵، شماره صفحات: ۸۴-۶۹.
- [۱۰] احمد باقری، کلثوم علیزاده. مطالعه کشش سطحی و خواص سطحی مخلوطهای دوجزئی مایع غیر ایده‌آل، *مجله شیمی کاربردی*، دوره: ۹، شماره: ۳۰، شماره صفحات: ۵۸-۴۳.
- [11] A. Khazaei, H. Parhizgar, M. R. Deghani, *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, **3** (2014) 47.
- [12] A. Bagheri, K. Alizadeh, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **467** (2015) 78.
- [13] L. J. Paquette, M.S. thesis, Laurentian University, Canada, 1982.
- [14] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall PTR, Third Ed., 1999.

