



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Experimental and Theoretical Studies of the Thermodynamic Properties of Mixtures of Cyclopentanone and 1-Alkanols

Alireza Gholipour*, Razieh Sadat Neyband

Department of Chemistry, Faculty of Science, Lorestan University, Khorramabad 68151-44316, Lorestan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 09/Mar/2024

Revised: 04/May/2024

Accepted: 09/Jun/2024

Keywords:

Thermodynamics properties of Binary Mixtures, Cyclopentanone, 1-Alkanols, Ab initio, Excess Volume.

ABSTRACT

Since the thermodynamic properties of liquid mixtures provide valuable data for the accurate and proper design of industrial processes and provide a desirable perspective on understanding the nature of intermolecular interactions between materials, they are of particular importance. In this study, the density and viscosity of binary mixtures containing cyclopentanone + 1-propanol to 1-hexanol at different temperatures (293.15, 303.15, 313.15, and 323.15 K) were measured, and the excess molar volumes (V_m^E) of the mixtures were calculated using the density values. Negative V_m^E values were obtained for the cyclopentanone + 1-propanol and 1-butanol mixtures only at 293.15 K, and positive values for the cyclopentanone + 1-propanol to 1-hexanol solutions were obtained at all temperatures. Additionally, the viscosity deviations ($\Delta\eta$) for cyclopentanone + 1-propanol to 1-hexanol were negative at all temperatures. The results indicate that the molecular interactions in solutions containing short-chain alcohols are stronger, while the increase in the hydrocarbon chain length of the alcohol leads to a weakening of the intermolecular forces. Furthermore, computational studies were used to investigate the formation of hydrogen bonds and their strength based on the values of hydrogen bond interaction energy (E), structural characteristics of the hydrogen bond length (R(O...H)), NMR spectroscopic data (O-H), and the values of electron density at the critical point of the hydrogen bond (BCP). The experimental excess molar volumes were compared with the computational data in the gas phase. All computational results confirm the decrease in the strength of the hydrogen bond between cyclopentanone and 1-alkanols with the increase in the alkyl chain length.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.32408.2245>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)*Corresponding author: Assistant professor of physical chemistry. E-mail address: alir.gholipour@gmail.com

How to cite this article: Neyband, R. S., & Gholipour, A. (2024). Experimental and Theoretical studies of Thermodynamics Properties of Cyclopentanone+ 1-Alkanols mixtures. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 249-268. (in Persian)

مطالعات تجربی و تئوری خواص ترمودینامیکی مخلوط سیکلوپنتان و ۱-آلکانولها

علیرضا قلی پور*، راضیه سادات نی بند

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه لرستان، خرم آباد، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹	از آنجایی که خواص ترمودینامیکی مخلوط مایعات، داده‌های ارزنده‌ای را برای طراحی دقیق و درست فرآیندهای صنعتی فراهم کرده و نگرش مطلوبی در زمینه درک طبیعت برهم‌کنش‌های بین مولکولی مواد ایجاد می‌کنند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در این مطالعه، چگالی و ویسکوزیته مخلوط‌های دوتایی شامل سیکلوپنتان و ۱-پروپانول تا ۱-هگزانول در دماهای مختلف (۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلوین) اندازه‌گیری شده است و با بکارگیری مقادیر چگالی، حجم مولی فزونی (V_m^E) مخلوط‌ها محاسبه گردید. مقادیر منفی V_m^E برای مخلوط سیکلوپنتان و ۱-پروپانول و ۱-بوتانول فقط در دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین و مقادیر مثبت برای محلول سیکلوپنتان و ۱-پروپانول تا ۱-هگزانول در تمامی دماها به دست آمده است. همچنین، انحرافات ویسکوزیته ($\Delta\eta$) برای سیکلوپنتان و ۱-پروپانول تا ۱-هگزانول در تمام دماها منفی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که برهمکنش‌های مولکولی در محلول‌های حاوی الکل‌های کوتاه‌زنجیر قدرت بیشتری دارند، در حالی که افزایش طول زنجیر هیدروکربنی الکل باعث ضعیف شدن نیروهای بین مولکولی می‌شود. علاوه بر این، با استفاده از مطالعات محاسباتی از اساس ^۱ تشکیل پیوند هیدروژنی و قدرت آن بر اساس مقادیر انرژی برهمکنش هیدروژنی (ΔE)، ویژگی ساختاری طول پیوند هیدروژنی ($R(O...H)$)، داده‌های طیف سنجی NMR (δ_{O-H})، و مقادیر چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند هیدروژنی (PBCP) بررسی شده است و حجم مولی فزونی تجربی با داده‌های محاسباتی در فاز گاز مقایسه گردید. تمامی نتایج محاسباتی کاهش قدرت پیوند هیدروژنی بین سیکلوپنتان و ۱-آلکانولها را با افزایش طول زنجیر آلیلی تایید می‌کنند.
کلیمات کلیدی: خواص ترمودینامیکی مخلوط دوتایی، سیکلو پنتان، ۱-آلکانولها، مطالعات نظری از اساس، حجم فزونی.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.32408.2245>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

از نظر تجربی، توابع مولی فزونی یک ابزار مفید برای تحلیل ویژگی‌های ساختاری و دیگر ویژگی‌های (فیزیکی و شیمیایی) سیستم‌ها هستند. این ویژگی‌ها کاربردهای گسترده‌ای در چندین حوزه از علوم پایه و مهندسی دارند و همچنین برای سنجش و توسعه نظریه‌ها و مدل‌های جدید که قادر به توصیف رفتار مخلوط‌های مایع هستند، استفاده می‌شوند [۱-۴]. اندازه‌گیری‌های تجربی تعیین داده‌های ترمودینامیکی زمان‌بر است و ممکن است نیاز به صرف هزینه قابل توجهی داشته باشد و حتی بسیار بیشتر از هزینه مورد نیاز برای مطالعات محاسباتی باشد؛ بنابراین، روش‌های محاسباتی مختلف مانند روش‌های از اساس برای

تعیین ویژگی‌های ترمودینامیکی به کار گرفته شده‌اند. روش محاسباتی تعریف شده موفق به تخمین صحیح و درست مقادیر تجربی موجود می‌شود [۹-۵].

از دیدگاه کلی هدف این مطالعه، ایجاد راهبردی برای ترکیب تکنیک‌های تجربی و محاسباتی است. تحقیقات انجام شده در این مطالعه، به تکمیل و گسترش درک کلی از محاسبه حجم مولی اضافی مخلوط‌های دوتایی از طریق یکپارچه‌سازی روش‌های تجربی و محاسباتی کمک می‌کند. قابل توجه است که مقایسه مقادیر بدست آمده شده از روش‌های محاسباتی با داده‌های تجربی، شواهدی را فراهم کرد که نشان می‌دهد روش محاسباتی قادر است به دقت برهمکنش‌های بین مولکولی در مخلوط‌های دوتایی را پیش‌بینی کند. یک مرور جامع از منابع موجود در زمینه مطالعه ویژگی‌های ترمودینامیکی محلول‌های دوتایی حاوی ۱-آلکانول‌های در دسترس است [۱۰-۱۳].

مابع مورد بررسی سیکلوپنتان در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد، به عنوان مثال، در صنایع رنگسازی، پلاستیک‌سازی و تولید مواد شیمیایی، همچنین به عنوان حلال و ماده اولیه در سنتز ترکیبات شیمیایی بکار می‌رود. بعلاوه به علت خواص حل‌کنندگی خوب و قابلیت تبادل گرمایی، در صنعت رزین‌ها و پوشش‌های صنعتی نیز کاربرد دارد. لازم به ذکر است که استفاده از سیکلوپنتان در هر صنعت یا پروژه تحقیقاتی، نیاز به رعایت اصول ایمنی و استانداردهای صنعتی دارد. مطالعه و بررسی بر روی تحقیقات انجام شده در مورد ویژگی‌های ترمودینامیکی مخلوط‌های دوتایی حاوی سیکلوپنتان به عنوان یکی از اجزای مخلوط گردیده است [۱۴-۱۷]. ۱-آلکانول‌ها که با نام π -آلکانول‌ها نیز شناخته می‌شوند، الکل‌هایی هستند که حاوی یک گروه هیدروکسیل منفرد در یک زنجیره آلکیل هستند. آنها حلال‌های بسیار پر کاربردی هستند که در بسیاری از صنایع برای حل کردن طیف گسترده‌ای از ترکیبات قطبی و غیرقطبی استفاده می‌شوند. ۱-آلکانول‌ها با وزن مولکولی بالاتر در رنگ‌ها، پوشش‌ها و مواد پاک‌کننده رایج هستند. برخی از ۱-آلکانول‌ها را می‌توان به عنوان تقویت‌کننده اکتان، کاهش‌انشار گازهای گلخانه‌ای و عوامل اکسیژن‌رسان با سوخت ترکیب کرد. ۱-آلکانول‌های زنجیره کوتاه‌تر ترکیبات رایج در محصولات مراقبت شخصی از جمله عطرها، لوسیون‌ها و ضدعفونی‌کننده‌های دست هستند که به عنوان ضد میکروبی، تقویت‌کننده نفوذ پوست و عوامل خنک‌کننده عمل می‌کنند [۱۸-۱۹].

در این مطالعه، حجم‌های مولی فزونی (V_m^E) برای مخلوط‌های دوتایی {سیکلوپنتان + ۱-پروپانول تا ۱-هگزانول} در فشار محیط و دمای ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلون اندازه‌گیری شد. همچنین با استفاده از تئوری تابع چگالی در سطح نظری $M05-2X/6-311++G^{**}$ حجم‌های مولی فزونی (V_i^E) مخلوط‌های مورد مطالعه محاسبه شدند. در این مطالعه، تلاش‌هایی برای بررسی تأثیر خودتجمعی ۱-آلکانول‌ها با افزایش طول زنجیر در هنگام مخلوط کردن با سیکلوپنتان انجام شده است. علاوه بر این، هدف این مطالعه، بررسی همبستگی بین مقادیر حاصل از روش‌های محاسباتی در فاز گاز با داده‌های تجربی می‌باشد. بررسی مقالات و متون علمی نشان می‌دهد که مقادیر تجربی برای این مخلوط‌ها تاکنون گزارش نشده است.

۲-بخش تجربی

۱-۲ مواد

در این تحقیق تمامی مواد خالص از منابع تجاری معتبر خریداری شدند و درجه خلوص، چگالی و منبع مواد شیمیایی در جدول ۱ گزارش شده‌اند. برای بررسی درجه خلوص اجزای خالص، چگالی و ضریب شکست در دمای ۲۹۸/۱۵ کلون اندازه‌گیری گردید که مقادیر در جدول ۲ به همراه مقادیر گزارش شده [۲۰، ۲۱ و ۳] ذکر شده‌اند و تطابق خوبی بین مقادیر تجربی و گزارش شده وجود دارد.

اندازه‌گیری‌های تجربی چگالی و ویسکوزیته برای سیکلوپنتانول خالص انجام شد، در حالی که داده‌های ۱-آلکانول از کار قبلی ما به دست آمد. خواص نمونه اجزای خالص در جدول ۱ موجود است. در جدول ۲، چگالی و ویسکوزیته سیکلوپنتانول با آنچه در مقالات علمی گزارش شده است مقایسه شده است [۲۰، ۲۱].

جدول ۱- درجه خلوص و منبع مواد شیمیایی خالص

Chemical Name	Source	CAS Number	Initial Mass Fraction Purity (As stated by the supplier)
Cyclopentanone	Merck	120-92-3	≥ 0.99
1-propanol	Merck	71-23-8	0.995
1-butanol	Merck	71-36-3	0.995
1-pentanol	Merck	71-41-0	0.995
1-hexanol	Merck	111-27-3	0.995

جدول ۲- داده‌های تجربی دانسیته (ρ) و ویسکوزیته (η) در دماهای متفاوت و فشار ۰/۱ MPa

Compound	T (K)	ρ (g.cm ⁻³)		η (mPa.s)	
		expt.	Lit.	expt.	Lit.
Cyclopentanone	293.15	0.9494	0.9493 [22], 0.94865 [23],	1.114	
	303.15	0.9395	0.9394 [24], 0.944107 [25]	0.994	0.998 [24], 0.999 [26],
	313.15	0.9291	0.9299[24], 0.9290 [26]	0.862	0.861[24], 0.865 [26]
	323.15	0.9187	0.92253	0.741	

عدم قطعیت با علامت u نشان داده می‌شود که برای دما $u(T) = 0.02$ K، چگالی $u(\rho) = 0.0005$ g.cm⁻³، عدم قطعیت نسبی برای ویسکوزیته $u_r(\eta) = 0.06$ و فشار $u_r(P) = 0.01$ می‌باشد.

۲-۲ دستگاه‌ها و روش‌های آزمایشگاهی

برای اندازه‌گیری چگالی و ویسکوزیته از دستگاه آنتون پار استابینجر ۳۰۰۰^۲ استفاده گردید و به دلیل وابستگی دمایی چگالی و ویسکوزیته، کنترل دقیق دما در اندازه‌گیری‌ها ضروری می‌باشد که برای اطمینان از یک ترمومتر دستی با دقت $\pm 2 \times 10^{-2}$ کلون بکار گرفته شد.

از دستگاه دانسیتومتر اس وی ام ۳۳۰۰۰-U-شکل با دقت بالا و قابلیت ارتعاش، برای اندازه‌گیری ویسکوزیته در یک دامنه دمایی گسترده استفاده شده است. قبل از هر اندازه‌گیری، وسایل با استفاده از آب تقطیر شده و بدون گاز و هوای خشک در فشار جو کالیبره شدند، قبل از پردازش واقعی نمونه، مواد شیمیایی گاززدایی گردیدند و همچنین نمونه‌های تازه تهیه شده در ظروف تاریک و در جو بی اثر نگهداری می‌شدند تا برای ارزیابی‌های بعدی چگالی و ویسکوزیته بدون تغییر باقی بمانند و برای جلوگیری از بخار شدن نمونه پس از تهیه، اقدامات لازم انجام شد.

ده ترکیب مختلف برای هر مخلوط تهیه گردید و پارامترهای فیزیکی مربوطه در ترکیب‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند. ترازوی مورد استفاده برای توزین ملتر ۱۶۳^۴ سوئیس دارای دقت ۰/۰۱ میلی‌گرم است. برای هر نمونه، سه تا پنج مجموعه اندازه‌گیری انجام گردید که غلظت مولی با یک عدم قطعیت $10^{-3} \times 1$ تعیین می‌شود. عدم قطعیت در اندازه‌گیری چگالی 10^{-4} گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد، در حالی که برای ویسکوزیته، عدم قطعیت نسبی ۰/۰۶ است.

۳-روش‌های محاسباتی

در ابتدا، ساختارهای هندسی مخلوط‌های {سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول} با استفاده از برنامه Gaussian 03 [۲۷] توسط تئوری تابعی چگالی M05-2X در ترکیب با مجموعه پایه $6-311++G^{**}$ بهینه‌سازی گردید و ساختارهای هندسی بهینه‌سازی شده در شکل ۱ نمایش داده شده است. همچنین این ساختارها به عنوان ساختارهای مرجع برای محاسبات فرکانس استفاده شدند. جهت تأیید ساختارها به عنوان نقاط ایستاده پایه، محاسبات فرکانس بر روی همه ساختارها در سطح تئوری $M05-2X/6-311++G^{**}$ انجام شده است [۲۸] و عدم وجود فرکانس منفی نشان دهنده حداقل یک نقطه ایستاده می‌باشد.



سیکلوپنتانول + ۱- هگزانول سیکلوپنتانول + ۱- پنتانول سیکلوپنتانول + ۱- بوتانول سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول

شکل ۱- ساختارهای بهینه شده مخلوط دیمرها سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول در سطح تئوری $M05-2X/6-311++G^{**}$

بررسی کمیت‌های ترمودینامیکی اطلاعاتی در رابطه با برهم‌کنش حلال - حل شونده می‌دهند و بدیهی است که خواص فیزیکی - شیمیایی مخلوط‌های چندجزئی به شدت متأثر از برهم‌کنش‌های بین مولکولی اجزای تشکیل دهنده آن‌ها است و در نتیجه نمی‌توان برخی خواص مخلوط‌ها را با استفاده از خواص مواد خالص به طور دقیق محاسبه یا پیش بینی کرد. یکی از کمیت‌ها برای ارزیابی قدرت برهم‌کنش هیدروژنی در مخلوط‌های مذکور بر اساس مقایسه مقادیر حجم مولی فزونی تجربی و تئوری بوده است. به طور کلی برهم‌کنش‌هایی که موجب تشکیل ساختار می‌شوند، منجر به منفی شدن مقادیر حجم مولی فزونی و برهم‌کنش‌هایی که موجب تخریب ساختار می‌شوند، منجر به مثبت شدن مقادیر حجم مولی فزونی می‌شوند. سهم اثر انباشتگی در مقادیر حجم مولی فزونی منفی است. سرانجام مقدار حجم مولی فزونی حاصل رقابت بین این اثرات است.

۴- بحث و نتیجه گیری

۴-۱ مقادیر چگالی و ویسکوزیته

مقادیر اندازه گیری شده چگالی و ویسکوزیته برای مخلوط دوتایی مورد بررسی در کسر مولی‌های مختلف در جدول ۳ نمایش داده شده است. همچنین مقادیر چگالی در دمای ۲۹۳/۱۵ و ۳۰۳/۱۵ کلوین با مقادیر چگالی گزارش شده در مقاله [۱۴] در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین باهم مقایسه گردیدند. با توجه به این مطلب که دمای داده‌های گزارش شده در حدواسط دمای داده‌های تجربی ما قرار دارد نمودار شکل ۲ نشان می‌دهد که داده‌های چگالی در دمای ۲۹۸/۱۵ به صورت میانگین بین دمای ۲۹۳/۱۵ و ۳۰۳/۱۵ کلوین قرار گرفته اند.

جدول ۳- داده‌های تجربی چگالی و ویسکوزیته مخلوط دوتایی سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول در دماهای مختلف و فشار ۰/۱ پاسکال

Cyclopentanone (1) + 1-Propanol (2)				
x_1	$\rho(g.cm^{-3})$			
	T(K)=293.15	T(K)=303.15	T(K)=313.15	T(K)=323.15
0	0.8036	0.7955	0.7873	0.7790
0.0816	0.8183	0.8090	0.8001	0.7914
0.1816	0.8354	0.8250	0.8156	0.8064
0.2519	0.8469	0.8360	0.8263	0.8168
0.3543	0.8630	0.8516	0.8415	0.8316
0.4528	0.8779	0.8661	0.8557	0.8456
0.5569	0.8929	0.8810	0.8703	0.8600
0.6528	0.9061	0.8943	0.8835	0.8731
0.7503	0.9190	0.9074	0.8967	0.8862
0.8536	0.9320	0.9209	0.9103	0.8998
0.9542	0.9441	0.9337	0.9233	0.9128
1	0.9494	0.9395	0.9291	0.9187
x_1	$\eta(mPa.s)$			
	T(K)=293.15	T(K)=303.15	T(K)=313.15	T(K)=323.15
0	2.23	1.72	1.35	1.10
0.0816	1.818	1.397	1.103	0.917
0.1816	1.51	1.189	0.947	0.800
0.2519	1.378	1.102	0.880	0.753
0.3543	1.257	1.025	0.824	0.711
0.4528	1.177	0.967	0.789	0.683
0.5569	1.117	0.926	0.762	0.665
0.6528	1.089	0.913	0.751	0.662

0.7503	1.08	0.913	0.758	0.668
0.8536	1.077	0.934	0.785	0.688
0.9542	1.094	0.968	0.830	0.719
1	1.114	0.994	0.862	0.741

Cyclopentanone (1) 1-Butanol (2)

x_1	$\rho(g.cm^{-3})$			
	T(K)=293.15	T(K)=303.15	T(K)=313.15	T(K)=323.15
0	0.8096	0.8020	0.7943	0.7862
0.0827	0.8212	0.8126	0.8044	0.7959
0.1823	0.8351	0.8256	0.8168	0.8079
0.2528	0.8449	0.8349	0.8258	0.8166
0.3552	0.8592	0.8486	0.8391	0.8295
0.4538	0.8730	0.8620	0.8522	0.8423
0.5542	0.8870	0.8758	0.8658	0.8556
0.6544	0.9010	0.8898	0.8796	0.8692
0.7517	0.9146	0.9036	0.8932	0.8827
0.8523	0.9287	0.9180	0.9076	0.8971
0.9509	0.9425	0.9323	0.9219	0.9115
1	0.9494	0.9395	0.9291	0.9187

η (mPa.s)

0	2.98	2.28	1.79	1.44
0.0827	2.447	1.826	1.437	1.176
0.1823	2.030	1.519	1.202	1.000
0.2528	1.834	1.381	1.092	0.917
0.3552	1.635	1.245	0.989	0.840
0.4538	1.486	1.136	0.915	0.784
0.5542	1.367	1.052	0.854	0.738
0.6544	1.273	0.998	0.809	0.704
0.7517	1.208	0.967	0.791	0.690
0.8523	1.154	0.965	0.802	0.696
0.9509	1.122	0.979	0.836	0.721
1	1.114	0.994	0.862	0.741

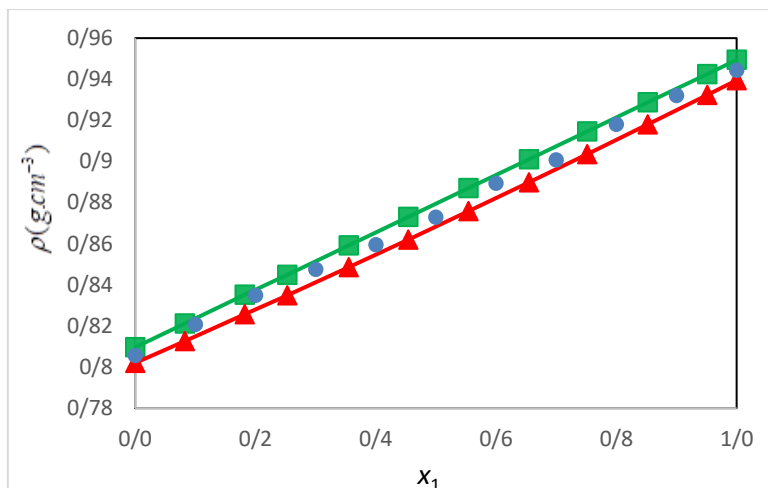
Cyclopentanone (1) + 1-Pentanol (2)

x_1	$\rho(g.cm^{-3})$			
	T(K)=293.15	T(K)=303.15	T(K)=313.15	T(K)=323.15
0	0.8145	0.8071	0.7996	0.7920
0.0841	0.8232	0.8153	0.8074	0.7995
0.1834	0.8341	0.8258	0.8174	0.8091
0.2537	0.8422	0.8336	0.8249	0.8163
0.3529	0.8541	0.8451	0.8361	0.8271
0.4557	0.8671	0.8577	0.8484	0.8391
0.5564	0.8805	0.8709	0.8613	0.8517
0.6526	0.8940	0.8843	0.8744	0.8645
0.7551	0.9092	0.8994	0.8893	0.8792
0.8528	0.9245	0.9147	0.9045	0.8943

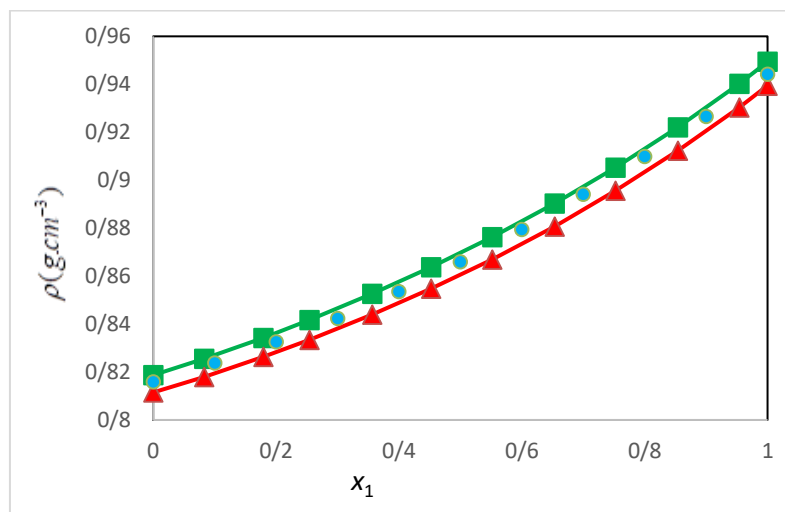
0.9539	0.9413	0.9314	0.9211	0.9108
1	0.9494	0.9395	0.9291	0.9187
η (mPa.s)				
0	4.03	3.04	2.33	1.81
0.0841	3.137	2.381	1.843	1.447
0.1834	2.514	1.927	1.508	1.199
0.2537	2.221	1.717	1.347	1.081
0.3529	1.925	1.509	1.190	0.967
0.4557	1.658	1.324	1.062	0.874
0.5564	1.449	1.181	0.956	0.798
0.6526	1.299	1.080	0.878	0.742
0.7551	1.184	1.011	0.831	0.711
0.8528	1.130	0.983	0.818	0.702
0.9539	1.103	0.979	0.835	0.718
1	1.114	0.994	0.862	0.741
Cyclopentanone (1) + 1-Heanol (2)				
ρ (g.cm ⁻³)				
x_1	T(K) =293.15	T(K) =303.15	T(K) =313.15	T(K) =323.15
0	0.8187	0.8115	0.8042	0.7968
0.0828	0.8255	0.8179	0.8103	0.8027
0.1793	0.8343	0.8263	0.8183	0.8103
0.2542	0.8417	0.8334	0.8252	0.8168
0.3564	0.8526	0.8440	0.8354	0.8266
0.4524	0.8637	0.8548	0.8459	0.8368
0.5518	0.8763	0.867	0.8578	0.8484
0.6533	0.8903	0.8807	0.8712	0.8616
0.7527	0.9053	0.8956	0.8858	0.8760
0.8539	0.9221	0.9123	0.9023	0.8922
0.9539	0.9403	0.9304	0.9201	0.9099
1	0.9494	0.9395	0.9291	0.9187
η (mPa.s)				
0	5.37	3.94	2.95	2.26
0.0828	4.305	3.099	2.304	1.774
0.1793	3.528	2.508	1.857	1.440
0.2542	3.112	2.206	1.625	1.269
0.3564	2.669	1.899	1.397	1.104
0.4524	2.298	1.647	1.226	0.980
0.5518	1.967	1.431	1.074	0.872
0.6533	1.679	1.249	0.944	0.780

0.7527	1.459	1.130	0.870	0.732
0.8539	1.282	1.042	0.829	0.704
0.9539	1.150	0.996	0.834	0.716
1	1.114	0.994	0.862	0.741

x_1 کسر مولی سیکلوپنتانول در مخلوط دوتایی می باشد، عدم قطعیت با علامت u نشان داده می شود که برای کسر مولی $u(x_1) = 0.001$ برای دما $u(T) = 0.02$ K، چگالی $u(\rho) = 0.0005 \text{ g.cm}^{-3}$ ، عدم قطعیت نسبی برای ویسکوزیته $u_r(\eta) = 0.06$ و فشار $u_r(P) = 0.01$ می باشد.



سیکلوپنتانول + ۱-بوتانول



سیکلوپنتانول + ۱-هگزانول

شکل ۲- مقایسه مقادیر چگالی در دمای ۲۹۳/۱۵ (■) و ۳۰۳/۱۵ (▲) کلوین با مقادیر گزارش شده در مقاله [۱۴] در دمای ۲۹۸/۱۵ (●) کلوین بر اساس کسر مولی برای دو سیستم سیکلوپنتانول + ۱-بوتانول و (۱-هگزانول). داده های تجربی این تحقیق به صورت نقطه و خط رسم شده اند و مقادیر گزارش شده به صورت نقطه می باشند.

۴-۲ داده های تجربی حجم مولی فزونی

در این کار تحقیقاتی حجم مولی فزونی برای سیالات دوتایی سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول بر اساس رابطه زیر محاسبه گردید.

$$V_m^E = V - \sum_i x_i V_i \quad (1)$$

در رابطه ۱، x_i کسر مولی، V_i حجم خالص و V حجم مخلوط می باشد و در جدول ۴، مقادیر حجم مولی فزونی V_m^E سیالات دوتایی مذکور گزارش شده اند. این مقادیر با استفاده از معادله ردلیچ-کیستر^۵ مذکور سازگار گردیدند [۲۹]، همچنین مقادیر پارامترهای قابل تنظیم A_k در جدول ۵ نمایش داده شده است.

$$V_m^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{k=0}^N A_k (1 - 2x_1)^k \quad (2)$$

برای محلول‌های مورد سنجش مقادیر V_m^E برای مخلوط‌های سیکلوپنتانون + ۱-پروپانول و ۱-بوتانول فقط در دمای ۲۹۳/۱۵ کلوین منفی است و در دماهای دیگر (۳۲۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۰۳/۱۵) مثبت محاسبه شده است. برای سیکلوپنتانون + ۱-پروپانول تا ۱-هگزانول در تمامی دماها مثبت است که با افزایش طول زنجیره الکانول‌ها مقادیر V_m^E افزایش می‌یابد. این امر نشانگر این است که حجم مولی فزونی به شدت تحت تأثیر اندازه زنجیره الکانول‌ها قرار دارد به گونه ای که بیشینه/کمینه مقادیر V_m^E برای مخلوط‌های (سیکلوپنتانون + ۱-هگزانول/پروپانول) مشاهده گردید. به طور شماتیک در شکل ۳ حجم مولی فزونی به عنوان یک تابعی از غلظت مولی نشان داده شده است، به طوری که با افزایش دما، مقادیر V_m^E برای همه مخلوط‌ها افزایش می‌یابد این مخلوط‌ها حاوی سیکلوپنتانون با یک گروه کربونیل (CO) و یک الکل با یک گروه هیدروکسیل (OH) هستند. مقادیر منفی V_m^E را می‌توان به تعاملات جذاب بین این گروه‌ها از طریق پیوند هیدروژنی نسبت داد که منجر به کاهش حجم می‌شود. با افزایش اندازه الکل، استحکام پیوند هیدروژنی بین سیکلوپنتانون و الکل ضعیف می‌شود و باعث می‌شود که حجم مولی اضافی به سمت مقادیر مثبت حرکت می‌کند. علاوه بر این، مانع فضایی ناشی از دافعه بین گروه‌های هیدروکربنی الکل‌ها و گروه کتونی سیکلوپنتانون، مقادیر V_m^E را افزایش می‌دهد. این اثر در تعداد کربن الکل بالاتر آشکارتر می‌شود. در نتیجه، مقادیر V_m^E برای مخلوط‌ها با افزایش تعداد کربن الکل از C₃ به C₆ و در نهایت تبدیل شدن مقادیر V_m^E به مثبت می‌شود.

جدول ۴- حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته سیکلوپنتانون و ۱-الکانول‌ها

Cyclopentanone (1) + 1-Propanol (2)				
$V_m^E (cm^3 \cdot mol^{-1})$				
x_1	T(K)=293.15	T(K)=303.15	T(K)=313.15	T(K)=323.15
0.0816	-0.075	0.021	0.07	0.092
0.1816	-0.134	0.046	0.121	0.171
0.2519	-0.159	0.055	0.142	0.207
0.3543	-0.18	0.061	0.165	0.247
0.4528	-0.195	0.067	0.178	0.26
0.5569	-0.191	0.063	0.181	0.261
0.6528	-0.173	0.057	0.165	0.235
0.7503	-0.146	0.051	0.129	0.19

0.8536	-0.096	0.038	0.086	0.126
0.9542	-0.035	0.019	0.028	0.047
$\Delta\eta$ (mPa.s)				
0.0816	-0.321	-0.264	-0.207	-0.154
0.1816	-0.517	-0.399	-0.314	-0.235
0.2519	-0.571	-0.435	-0.347	-0.257
0.3543	-0.578	-0.438	-0.353	-0.262
0.4528	-0.548	-0.424	-0.340	-0.254
0.5569	-0.491	-0.390	-0.316	-0.235
0.6528	-0.412	-0.333	-0.28	-0.204
0.7503	-0.313	-0.262	-0.226	-0.163
0.8536	-0.200	-0.166	-0.148	-0.106
0.9542	-0.071	-0.059	-0.054	-0.038

Cyclopentanone (1) + 1-Butanol (2)

x_1	V_m^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)			
	T(K)=293.15	T(K)=303.15	T(K)=313.15	T(K)=323.15
0.0827	-0.042	0.050	0.086	0.114
0.1823	-0.075	0.092	0.167	0.219
0.2528	-0.088	0.115	0.203	0.272
0.3552	-0.104	0.134	0.237	0.324
0.4538	-0.113	0.139	0.245	0.339
0.5542	-0.107	0.137	0.233	0.333
0.6544	-0.095	0.121	0.207	0.301
0.7517	-0.076	0.094	0.170	0.248
0.8523	-0.051	0.062	0.107	0.158
0.9509	-0.017	0.023	0.038	0.051
$\Delta\eta$ (mPa.s)				
0.0827	-0.379	-0.348	-0.276	-0.206
0.1823	-0.61	-0.527	-0.419	-0.313
0.2528	-0.674	-0.574	-0.463	-0.346
0.3552	-0.682	-0.578	-0.471	-0.352
0.4538	-0.647	-0.560	-0.454	-0.339
0.5542	-0.579	-0.515	-0.422	-0.315
0.6544	-0.486	-0.440	-0.374	-0.279
0.7517	-0.369	-0.346	-0.301	-0.225
0.8523	-0.236	-0.219	-0.197	-0.148
0.9509	-0.084	-0.078	-0.072	-0.054

Cyclopentanone (1) + 1-Pentanol (2)

x_1	V_m^E ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)			
	T(K)=293.15	T(K)=303.15	T(K)=313.15	T(K)=323.15
0.0841	0.095	0.141	0.172	0.192
0.1834	0.170	0.241	0.309	0.354
0.2537	0.205	0.295	0.378	0.441
0.3529	0.242	0.352	0.440	0.522
0.4557	0.259	0.384	0.473	0.558
0.5564	0.259	0.375	0.462	0.547
0.6526	0.240	0.335	0.420	0.504
0.7551	0.198	0.269	0.336	0.403
0.8528	0.140	0.179	0.218	0.256
0.9539	0.055	0.071	0.080	0.088
$\Delta\eta$ (mPa.s)				
0.0841	-0.648	-0.487	-0.364	-0.273

0.1834	-0.981	-0.738	-0.553	-0.415
0.2537	-1.069	-0.804	-0.611	-0.458
0.3529	-1.076	-0.809	-0.622	-0.466
0.4557	-1.043	-0.784	-0.599	-0.449
0.5564	-0.959	-0.721	-0.557	-0.417
0.6526	-0.828	-0.625	-0.494	-0.370
0.7551	-0.644	-0.484	-0.391	-0.292
0.8528	-0.413	-0.312	-0.26	-0.196
0.9539	-0.145	-0.109	-0.095	-0.072

Cyclopentanone (1) + 1-Hexanol (2)

x_1	$V_m^E (cm^3.mol^{-1})$			
	T(K) = 293.15	T(K) = 303.15	T(K) = 313.15	T(K) = 323.15
0.0828	0.158	0.199	0.222	0.231
0.1793	0.277	0.349	0.402	0.443
0.2542	0.339	0.430	0.487	0.562
0.3564	0.392	0.491	0.566	0.661
0.4524	0.417	0.522	0.599	0.698
0.5518	0.402	0.520	0.595	0.692
0.6533	0.363	0.476	0.544	0.621
0.7527	0.297	0.380	0.437	0.493
0.8539	0.196	0.247	0.278	0.319
0.9539	0.074	0.094	0.107	0.110

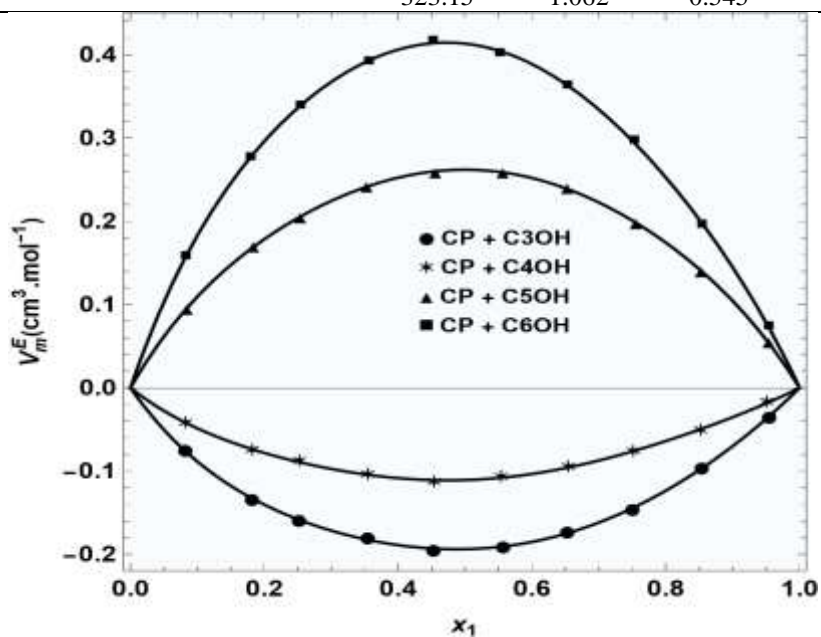
 $\Delta\eta$ (mPa.s)

0.0828	-0.713	-0.597	-0.473	-0.360
0.1793	-1.079	-0.904	-0.719	-0.548
0.2542	-1.176	-0.985	-0.794	-0.605
0.3564	-1.184	-0.991	-0.809	-0.615
0.4524	-1.147	-0.960	-0.779	-0.593
0.5518	-1.055	-0.883	-0.724	-0.550
0.6533	-0.911	-0.766	-0.642	-0.488
0.7527	-0.708	-0.593	-0.508	-0.385
0.8539	-0.454	-0.382	-0.338	-0.259
0.9539	-0.16	-0.134	-0.124	-0.095

جدول ۵- پارامترهای معادله ردلیچ-کیستر A_k و انحراف استاندارد σ مخلوط دوتایی سیکلوپنتانون + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول

		T (K)	A_0	A_1	A_2	σ
		303.15	-0.348	-0.128	-0.053	0.001
		313.15	-0.261	-0.142	-0.061	0.002
		323.15	-0.144	-0.118	-0.042	0.004
	$\Delta\eta$ (mPa.s)	293.15	-1.218	-0.315	-0.315	0.01
		303.15	-1.113	-0.218	-0.262	0.01
		313.15	-1.014	-0.194	-0.206	0.01
		323.15	-0.608	-0.142	-0.112	0.008
Cyclopentanone(1) + 1-Butanol (2)	$V_m^E (cm^3.mol^{-1})$	293.15	-0.183	-0.214	-0.074	0.001
		303.15	-0.137	-0.164	-0.212	0.002
		313.15	-0.112	-0.117	-0.283	0.003
		323.15	-0.076	-0.103	-0.301	0.005
	$\Delta\eta$ (mPa.s)	293.15	-1.318	-0.364	-0.654	0.01
		303.15	-1.282	-0.216	-0.552	0.01
		313.15	-1.199	-0.124	-0.373	0.01
		323.15	-0.085	-0.091	-0.186	0.008

	T (K)	A_0	A_1	A_2	σ	
Cyclopentanone(1) + 1-Pentanol (2)	293.15	0.318	0.137	0.086	0.002	
	303.15	0.364	0.121	0.083	0.002	
	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	313.15	0.451	0.106	0.064	0.004
		323.15	0.563	0.094	0.032	0.005
	$\Delta\eta$ (mPa.s)	293.15	-1.521	-1.118	-0.321	0.01
		303.15	-1.349	-1.065	-0.362	0.01
		313.15	-1.261	-0.824	-0.095	0.01
		323.15	-1.146	-0.671	-0.790	0.009
		293.15	0.673	0.271	0.125	0.002
		303.15	0.536	0.199	0.241	0.003
Cyclopentanone(1) + 1-Hexanol (2)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	313.15	0.279	0.136	0.318	0.003
		323.15	0.481	0.015	0.452	0.006
	$\Delta\eta$ (mPa.s)	293.15	-1.615	-1.331	-0.609	0.01
		303.15	-1.218	-1.182	-0.548	0.01
		313.15	-1.116	-1.001	-0.323	0.01
		323.15	-1.062	-0.545	-0.244	0.01



شکل ۳- نمودار حجم مولی فزونی V_m^E مخلوط دوتایی سیکلوپنتانون + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول در دمای ۲۹۳،۱۵ کلوین و نمودار (—) همبستگی داده ها با معادله ردلیچ-کیستر است.

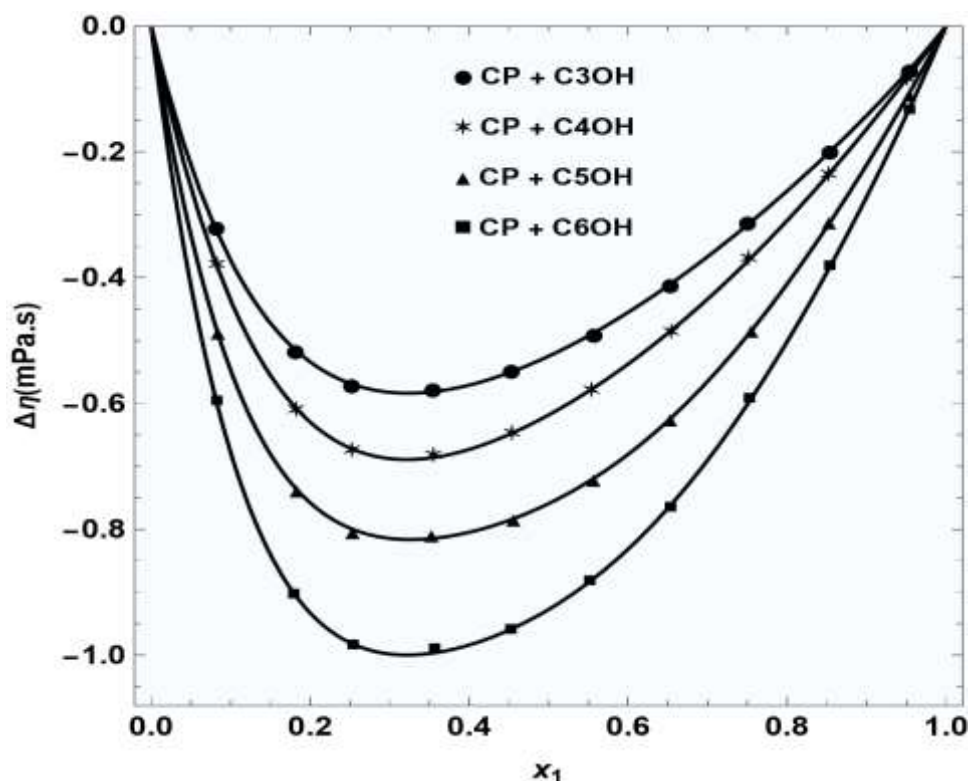
۳-۴ ویسکوزیته دینامیکی

برای سیالات دوتایی مورد مطالعه، انحراف در ویسکوزیته از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\Delta\eta = \eta - x_1\eta_1 - x_2\eta_2 \quad (3)$$

در معادله بالا η ویسکوزیته محلول و η_i ویسکوزیته ترکیب خالص می باشند. همان گونه که در جدول ۴ مشاهده می شود برای سیالات دوتایی سیکلوپنتانون + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول، اختلال در ویسکوزیته در تمام محدوده غلظت و در همه دماهای ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ کلوین منفی است. انحراف منفی در ویسکوزیته تابعی از دو عامل مهم برهمکنش بین مولکول ها و غلظت مولکول ها می باشد. هنگام مخلوط کردن دو ماده با مقادیر ویسکوزیته متفاوت (سیکلو پنتانون و الکل ها)، محلول بدست آمده دارای ویسکوزیته ای در حدود بینابین ویسکوزیته دو ماده خالص می گردد که این فرایند منجر به رقیق تر شدن و انحراف منفی ویسکوزیته می شود. با افزایش طول زنجیر الکلی چون برهمکنش ها در محلول نیز ضعیف می گردد لذا محلول یادشده روان تر شده و مقادیر منفی انحراف ویسکوزیته زیاد می شود.

برای تمامی مخلوط های دوتایی مورد بررسی، ویسکوزیته با افزایش طول زنجیره آلکیلی الکل ها افزایش می یابد، که این موضوع اساساً به برهمکنش های ضعیف تر در مخلوط هایی با الکل های بلند زنجیر برمی گردد. نتایج بدست آمده با استفاده از معادله چند جمله ای ردلیچ-کیستر سازگار شده اند و پارامترهای برهمکنش و انحراف معیار در جدول ۴ و ۵ نشان داده شده اند.



شکل ۴- نمودار انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$ ترکیبات دوتایی سیکلوپنتانون + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول در دمای ۲۹۳،۱۵ کلوین و (—) همبستگی داده ها با معادله ردلیچ-کیستر.

۴-۴- نتایج محاسباتی

برای تعیین قدرت برهمکنش هیدروژنی در مخلوط دوتایی سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول، انرژی برهمکنش بین سیکلوپنتانول و ۱-آلکانولها را در سطح نظری $M05-2X/6-311++G^{**}$ محاسبه شده است. این روش امکان تجزیه و تحلیل جامعی از نظر انرژی را فراهم می‌کند و نتایج قابل اعتمادی را ارائه می‌دهد (جدول ۶ را ببینید). انرژی برهمکنش (ΔE) ترکیب‌های دوتایی با استفاده از معادله زیر تعیین می‌شود:

$$\Delta E = E(\text{cyclopentanone} + 1\text{-alkanols}) - [E(\text{cyclopentanone}) + E(1 - \text{alkanols})] \quad (4)$$

تغییرات انرژی در ترکیب‌های دوتایی سیکلوپنتانول + ۱- آلکانولها یک الگوی واضح را نشان می‌دهد، به طوری که بیشترین مقدار انرژی برهمکنش در ترکیب سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول و کمترین مقدار انرژی در ترکیب سیکلوپنتانول + ۱- هگزانول مشاهده می‌شود. این مطالعه شواهد قوی ارائه می‌دهد که ویژگی‌های ساختاری، مانند طول زنجیره آلکیل در ترکیبات آلکانولها، بر انرژی برهمکنش هیدروژنی تأثیر قابل توجهی دارند. به طور خاص، این مطالعه نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره آلکیل در سیستم‌های مخلوط دوتایی سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول تا ۱- هگزانول، قدرت برهمکنش هیدروژنی و ΔE کاهش می‌یابد. به طور قابل توجه، سیستم دوتایی سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول نسبت به سایر سیستم‌ها دارای یک برهمکنش هیدروژنی قوی‌تر است. همان گونه که در قبل ذکر شد، حضور گروه‌های آلکیل باعث ممانعت فضایی شده است که منجر به ناپایداری برهمکنش بین مخلوط سیکلوپنتانول و ۱-آلکانول می‌شود. تغییرات در قدرت برهمکنش هیدروژنی در مخلوط دوتایی مورد تحلیل قرار گرفته‌اند و الگوهای مشخصی را نشان می‌دهند: ۱- پروپانول < ۱- بوتانول < ۱- پنتانول < ۱- هگزانول.

در ادامه بررسی‌هایی بر روی پارامترهای ساختاری برهمکنش هیدروژنی انجام گردید، داده‌های مربوط به طول پیوند هیدروژنی ($R(O...H)$) بین دو مولکول سیکلوپنتانول و ۱-آلکانولها مورد سنجش قرار گرفته و در جدول ۶ ارائه شده است. طول پیوند به عنوان یک معیار استاندارد برای ارزیابی قدرت برهمکنش‌های هیدروژنی محسوب می‌شود به گونه‌ای که با افزایش قدرت پیوند هیدروژنی، طول برهمکنش هیدروژنی کاهش می‌یابد.

همان طور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود الگوی تغییرات طول پیوند هیدروژنی با الگوی تغییرات انرژی برهمکنش هیدروژنی سازگار است، به طوری که بیشترین انرژی برهمکنش هیدروژنی متناظر با کوتاه‌ترین طول پیوند هیدروژنی است، ترکیب سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول بیشترین انرژی برهمکنش هیدروژنی و کمترین طول برهمکنش هیدروژنی را نشان می‌دهد.

الگوی تغییرات طول پیوند هیدروژنی در مخلوط دوتایی به شرح زیر است:

۱- پروپانول > ۱- بوتانول > ۱- پنتانول > ۱- هگزانول. هم نتایج تجربی و هم نتایج محاسباتی، حضور برهمکنش‌های هیدروژنی

بین مولکولها را نشان می‌دهند.

همچنین برهمکنش هیدروژنی بین سیکلوپنتانون و ۱-آلکانولها از طریق تحلیل داده های طیف سنجی NMR در سطح نظری M05-2X/6-311++G** با استفاده از جابجایی شیمیایی پروتون OH در گیر در پیوند هیدروژنی (δ_{O-H}) مشخص شده است.

همان گونه که قبلاً ذکر شد، افزایش طول زنجیره آلکیلی در ترکیبات ۱-آلکانول باعث کاهش قدرت برهمکنش هیدروژنی در مخلوط دوتایی و افزایش پوشیدگی اتم هیدروژن δ_{O-H} می شود. تأثیر طول زنجیره آلکیل در مونومرهای ۱-آلکانول بر پارامتر δ_{O-H} مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در جدول ۶ ارائه شده است.

افزایش قدرت برهمکنش هیدروژنی در مخلوط دوتایی، منجر به کاهش مقدار پوشیدگی اتم هیدروژن δ_{O-H} می شود. بنابراین، کمترین مقدار پوشیدگی δ_{O-H} برای ترکیب سیکلوپنتانون + ۱-پروپانول محاسبه شده است. در ترکیب سیکلوپنتانون + ۱-هگزانول بیشترین مقدار پوشیدگی δ_{O-H} که متناظر با کمترین انرژی برهمکنش هیدروژنی است، محاسبه شده گردید.

نرم افزار AIM تحلیلی روشن و قابل قبول برای ارزیابی قدرت برهمکنش هیدروژنی با بکارگیری مقادیر چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند را ارائه می دهد، که به عنوان عامل موثر در ضعف یا تقویت پیوند هیدروژنی بین مولکولی شناسایی شده است. برای ارزیابی قدرت برهمکنش هیدروژنی بین مولکولی در ترکیب مورد بررسی، محاسبات DFT و تحلیل QTAIM در سطح نظری M05-2X/6-311++G** بر روی ساختارهای بهینه شده انجام گردید و مقادیر چگالی الکترونی در نقطه بحرانی پیوند (ρ_{BCP}) در جدول ۶ ارائه شده است. ρ_{BCP} به طور مستقیم با بزرگی برهمکنش هیدروژنی مرتبط است، به عبارت دیگر، برهمکنش هیدروژنی قوی تر با بیشترین مقدار ρ_{BCP} همراه می باشد.

که بر اساس داده های موجود در جدول ۶، بزرگترین مقدار ρ_{BCP} در ترکیب سیکلوپنتانون + ۱-پروپانول مشاهده می شود، این الگو با قوی ترین برهمکنش هیدروژنی در این ترکیب سازگار است. این ادعا توسط داده های انرژی برهمکنش نیز تأیید می شود که نشان می دهد ترکیب سیکلوپنتانون + ۱-پروپانول دارای قوی ترین برهمکنش هیدروژنی است (جدول ۶ را ببینید).

از دیدگاه دیگر، کمترین مقدار ρ_{BCP} در ترکیب سیکلوپنتانون + ۱-هگزانول بر اساس داده های موجود در جدول ۶ مشاهده می شود که نشان دهنده یک برهمکنش هیدروژنی ضعیفتر نسبت به سایر ترکیبات است. علاوه بر این، داده های انرژی این الگو را تأیید می کند و تأثیرات جانبی طول زنجیره آلکیل در آلکانولها می تواند قدرت برهمکنش هیدروژنی را تغییر دهد.

در کل، تغییرات مشاهده شده در ρ_{BCP} در تمام مخلوط های دوتایی با انرژی برهمکنش هیدروژنی و پارامترهای ساختاری سازگار است. به عنوان یک نتیجه، همه نتایج محاسباتی الگوی ترتیب قدرت برهمکنش هیدروژنی را تأیید می کنند.

حجم فزونی (V^E) که تغییرات حجم یک محلول از مایع خالص به مخلوط را نشان می دهد، بینش های ارزشمندی درباره ویژگی های این مخلوطها ارائه می دهد. میزان انحراف از رفتار ایده آل در مخلوطهای مایع به صورت کمی از طریق توابع فزونی

بیان می‌شود و حجم فزونی به ویژه ناشی از سه عامل مشارکت کننده است: (الف) تعاملات بین مولکول‌های نامشابه، (ب) تغییرات در حجم آزاد و (ج) تغییرات در فشار داخلی و حجم کاهش یافته.

V^E برای مخلوط‌های دوتایی سیکلوپنتانول + ۱-آلکانول در فاز گازی با استفاده از تئوری تابع چگالی در سطح نظری -M05 $G^{*+}2X/6-311$ محاسبه شده است که به صورت زیر قابل محاسبه هستند:

$$V^E = V_{\text{cyclopentanone} + 1\text{-alkanols}} - (V_{\text{cyclopentanone}} + V_{1\text{-Alkanols}}) \quad (5)$$

حجم مولی فزونی منفی برای همه مخلوط‌های سیکلوپنتانول + ۱- پروپانول و ۱- بوتانول و مقادیر مثبت برای ۱-پنتانول و ۱- هگزانول در این مطالعه گزارش شده است (جدول ۶ را ببینید)، با کاهش طول زنجیره آلکانول‌ها، حجم مولی فزونی به سمت منفی شدن تمایل پیدا می‌کند.

در فرآیند مخلوط کردن، خود تجمعی ۱-آلکانول‌ها و سیکلوپنتانول منجر به یک سهم مثبت در V^E می‌شود. علاوه بر این، تشکیل برهمکنش جدید هیدروژنی -O...H- بین این ترکیبات باعث منفی شدن V^E می‌گردد، بدین گونه، مقادیر واقعی V^E توسط تعادل بین این اثرات مثبت و منفی تعیین می‌شوند.

چندین عامل بر حجم فزونی مشاهده شده در این سیستم‌ها تأثیر می‌گذارند. این عوامل شامل جداسازی خود-تجمعی سیکلوپنتانول و ۱-آلکانول‌ها، تجمع آلکانول‌ها در فضای بین مولکولی سیکلوپنتانول و برهمکنش‌های هیدروژنی بین مولکول‌های نامشابه است. در حالی که عامل اول منجر به افزایش حجم فزونی می‌شود، دو عامل دیگر منجر به کاهش آن می‌گردند. قرار گرفتن آلکانول‌ها در فضای بین مولکولی سیکلوپنتانول، که به آن اثر انباشتگی معروف است، بر V^E تأثیر منفی دارد. بر اساس داده‌های موجود حجم‌های فزونی، می‌توان نتیجه گرفت که عامل غالب در این سیستم‌ها، تجمع بین مولکولی است. جدول ۶ به وضوح روندهای مشابه بین حجم‌های مولی اضافی سیکلوپنتانول + ۱-آلکانول‌ها با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد.

بزرگی مقادیر حجم مولی فزونی حاصل از محاسبات تئوری، با مقادیر تجربی تفاوت‌هایی نشان می‌دهند که دو نکته مهم باید در نظر گرفته شود. اولاً، کاهش حجم مولی فزونی با طول زنجیره الکل برای هر دو سیستم تجربی و محاسباتی سازگار است و یک همبستگی میان دو مجموعه از داده‌ها وجود دارد. دوماً، محاسبات تئوری در فاز گاز انجام شده است که ممکن است باعث شود تفاوت‌هایی در مقادیر حجم مولی فزونی محاسبه شده نسبت به فاز حلال آزمایشگاهی ایجاد شود.

جدول ۶- پارامترهای محاسبه شده مخلوط‌های دوتایی سیکلوپنتانول + ۱-آلکانول انرژی برهمکنش هیدروژنی (in kcal mol^{-1})، طول پیوند هیدروژنی (in \AA°)، پوشیدگی اتم هیدروژن، دانسیته الکترونی پیوند $\text{O}\cdots\text{H}-\rho_{\text{BCP}}$ (in e/a^3)، حجم مولی فزونی (cm^3/mol) در سطح نظری M05-2X/6-311++G**

compounds	ΔE	R(O...H)	$\delta_{\text{O-H}}$	ρ_{BCP}	V^E
2-Propanol	-6.624	1.745	25.357	0.0225	-0.633
2-Butanol	-6.477	1.762	25.383	0.0218	-0.341
2-Pentanol	-6.321	1.773	25.403	0.0217	+0.569
2-Hexanol	-6.210	1.775	25.432	0.0216	+0.756

۵- نتیجه گیری

خواص ترموفیزیکی هر ماده، مستقیماً به ماهیت مولکول‌های آن بستگی دارد. بنابراین بررسی جامع و دقیق خواص ترموفیزیکی سیالات برای درک کامل رفتار مولکول‌ها لازم و ضروری به نظر می‌رسد. برهم‌کنش‌های بین مولکولی را می‌توان از طریق انحراف خواص ترموفیزیکی مانند حجم فزونی از حالت ایده‌آل بررسی نمود. نوع و میزان انحراف یک خاصیت ترموفیزیکی نسبت به حالت ایده‌آل، وابسته به نوع و مقدار برهم‌کنش بین مولکول‌های نامشابه و هم‌چنین دما و فشار می‌باشد. علی‌رغم وجود دستگاه‌های پیشرفته امروزی، اندازه‌گیری‌های تجربی خواص فزونی با افزایش هر جزء به مخلوط دوجزئی صرف وقت و هزینه زیادی را می‌طلبد، لذا پژوهشگران برای رفع این مشکل به روش‌های تئوری پیش‌بینی روی آورده‌اند. بهبود و گسترش روش‌های تئوری و جستجوی روش‌های که توانایی پیش‌بینی دقیق ساختارهای مولکولی و خواص ماکروسکوپی مایع را دارند، بسیار مفید است. در این پروژه به مطالعه حجم فزونی برای سیستم‌های دوجزئی سیکلوپنتانول + ۱-آلکانول در سطح نظری M05-2X/6-311++G** محاسبه شدند. توافق خوبی بین داده‌های تئوری و تجربی مشاهده گردید که این توافق تاییدی بر روش‌های تئوری می‌باشد.

تخمین حجم فزونی جزئی با مجموعه پایه مناسب امکان تفسیر مناسب داده‌های تجربی این کمیت را به ما می‌دهد. به طور کلی روش‌های محاسباتی دقیق از اساس مسیر را برای همبستگی داده‌های تجربی و تئوری هموارتر می‌کند. در حقیقت روش‌های تجربی و محاسباتی دقیق برای شناسایی رفتار مخلوط‌هایی دوتایی معمولاً ضروری می‌باشند.

۶- فهرست منابع و ماخذ

- [1] Rowlinson, J.S., Swinton, F.L. (1982). Liquids and Liquid Mixtures, third ed., Butterworth Scientific, London,
- [2] Pouladi, S., Almasi, M. (2024). Measurement and calculation of structural parameters to investigate interactions in binary mixtures including alcohols and butyl acetate, *Applied Chemistry Today*, 19 (70), 231-242.
- [3] Shahbazi, E., Almasi, M. (2020). Experimental and theoretical study of interactions between a ketone and a series of 2-alkanol using Kirkwood-Buff method, *Applied Chemistry Today*, 15(55), 25-36.

- [4] Jabbari, M., Feizi, S. (2018). Experimental solubility measurement and determination of preferential solvation of quercetin as a natural antioxidant agent in binary mixtures of water and 2-propanol by Kirkwood-Buff method, *Applied Chemistry Today*, 13(46), 67-80.
- [5] Neyband, R. S., & Zarei, H. (2015). A combined experimental and computational investigation of excess molar enthalpies of (nitrobenzene + alkanol) mixtures, *J. Chem. Thermodynamics.*, 80, 119–123.
- [6] Neyband, R. S., Yousefi, A., & Zarei, H. (2015). Experimental and Computational Thermodynamic Properties of (Benzyl Alcohol + Alkanols) Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 60(8), 2291–2300.
- [7] Elhami, S. (2016). Modification and Characterization of Nanoclay and Its Using for the Removal of Cr(VI): Optimization, Isotherm, Kinetic and Real Sample Studies, *Applied Chemistry Today*, 11(41), 59-66.
- [8] Almasi, M., Neyband, R.S. (2024). Probing Thermodynamic Behavior and Hydrogen Bonding Strength in Mixtures of Propiophenone and 1 Alkanol: A Comparative Experimental and DFT Study, *J Chem Eng Data*, 69(3), 775-784.
- [9] Sedigheh Abedanzadeh, Mahsa Khaghani Azar, Davaeil, B. (2023). Synthesis and characterization of cyclometalated Pd(II) complex bearing tyrosine: Experimental and theoretical study of interaction with biomacromolecules, *Applied Chemistry Today*, 18 (68), 217-234.
- [10] Karlapudi, S., Govinda, V., Koralkar, N., Kumar, K. S., Bahadur, I. (2023), Intra- and Inter-molecular Interactions between 1-Alkanol and Benzonitrile: Computational and Thermodynamic Study, *J. Chem. Eng. Data*, 68(11), 2752–2766.
- [11] Neyband, R. S., Almasi, M., (2024), Integrated exploration of intermolecular interactions in 3-methyl-1-butanol and C5-C8 1-alkanol mixtures via density functional theory and experimental approaches, *J. Mol. Liq.* 401, 124604.
- [12] Atilhan, M., & Aparicio, S. (2016), Properties of Dialkylcarbonate + 1-Alkanol Mixtures at the Vacuum Interface, *Phys. Chem. C*, 120(51), 29126–29134.
- [13] Gonzalez, J. A., de la Fuente, I.G., Cobos, J. C., Tristán, C. A., & Sanz, L. F. (2015), Orientational Effects and Random Mixing in 1-Alkanol + Nitrile Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54(1), 550–559.
- [14] Ghanadzadeh Gilani, A., & Ramezani, S. (2018), Permittivities, Refractive Indices, Densities, and Excess Properties for Binary Systems Containing 1-Alkanols and Cyclopentanone, *J. Chem. Eng. Data*, 63(8), 2888–2903.
- [15] Jiang, Y., Wei, Y., Li, Y., Qi, W., & Li, X. (2021), Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the Binary System of Adiponitrile and Cyclopentanone at 5 and 10 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 66(6), 2531–2537.
- [16] Gupta, H., Malik, S., Sharma, D., & Sharma, V. K. (2020), Excess molar volumes and excess isentropic Compressibilities of ternary [Bmim][BF4]-[Emim][BF4]-Cyclopentanone or cyclohexanone mixtures at various temperatures $t = (293.15–308.15)$ K, *Chemical Data Collections*, 28, 100449.
- [17] Ciocirlan, O., Teodorescu, M., Dragoescu, D., Iulian, O., & Barhala, A. (2010), Densities and Excess Molar Volumes of the Binary Mixtures of Cyclopentanone with Chloroalkanes at $T = (288.15, 298.15, 308.15, \text{ and } 318.15)$ K, *J. Chem. Eng. Data*, 55(9), 3891–3895.
- [18] Jimenez, E., Casas, H., Segade, L., Franjo, C. (2000), Surface Tensions, Refractive Indexes and Excess Molar Volumes of Hexane + 1-Alkanol Mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 45, 862–866.
- [19] Venkatramana, L., Sreenivasulu, K., Sivakumar, K., Reddy, K. D. (2014), Thermodynamic Properties of Binary Mixtures Containing 1-Alkanols. *J. Therm. Anal. Calorim.* 115, 1829–1834.

- [20] Almasi, M., & Monjezi, P. (2016), Studies on thermodynamic and transport properties of binary mixtures containing alcohols and aniline, *J. Chem. Eng. Data*, 61, 2510–2515.
- [21] Almasi, M., Hernandez, A., & Khazaei, F. (2023), Study of Nonideality Behavior of p-Methylacetophenone and 1-Alkanol Mixtures from Measurement and Modeling of Density and Viscosity, *J. Chem. Eng. Data*, 68, 1067–1076.
- [22] Sharma, V. K., Kataria, J., & Bhagour, S. (2014), Thermodynamic investigations of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and cycloalkanone mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118, 431–447.
- [23] Riddick, J., Bunger, W., Sakano, T. (1986), Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, 4th ed.; *John Wiley & Sons: New York*, Vol. II.
- [24] Rathnam, M. V., Sayed, R. T., Bhanushali, K. R., & Kumar, M. S. S. (2012), Density and Viscosity of Binary Mixtures of n-Butyl Acetate with Ketones at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 57, 1721–1727.
- [25] Bermudez-Salguero, C., Gracia-Fadrique, J. (2011), Densities, Refractive Indices, Speeds of Sound, and Surface Tensions for Dilute Aqueous Solutions of 2-Methyl-1-propanol, Cyclopentanone, Cyclohexanone, Cyclohexanol, and Ethyl Acetoacetate at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 3823–3829.
- [26] V. Rathnam, M., Mohite, S., S. Kumar. M. (2010), Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures of Diethyl Oxalate with Some Ketones at (303.15, 308.15, and 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 5946–5952.
- [27] Frisch, M.J. et al., (2003), Gaussian 03, Revision B02, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA.
- [28] Zhao, Y., Schultz, N. E., & Truhlar, D.G. (2006), Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions, *J. Chem. Theory Comput.*, 2(2), 364–382.
- [29] Redlich, O. J., Kister, A. T. (1948). Thermodynamic of nonelectrolyte solutions: algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.* 40 (2), 345–348.