

معادله‌ای نیمه تجربی برای تعیین کشش سطحی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیم

مریم بهادری*

گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

چکیده: در این پژوهش، با استفاده از استدلال‌ها و مدل‌های ترمودینامیکی مناسب یک معادله نیمه تجربی برای محاسبه کشش سطحی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم به دست آمد. در روش به کار رفته ابتدا، تابع پتانسیل استوک‌مایر برای توصیف برهم‌کنش بین ذرات انتخاب شد و از این تابع، یک رابطه ترمودینامیکی همدم استخراج شد. با استفاده از داده‌های تجربی pVT، پارامترهای معادله ترمودینامیکی و ثابت‌های تابع پتانسیل بدست آمد. از این ثابت‌ها برای تخمین فشار داخلی و تابع همبستگی جفتی سیستم‌های مورد مطالعه استفاده شد. سپس با استفاده از فشار درونی و اعمال برخی ادله و تقریب‌های ترمودینامیکی، کشش سطحی از معادله کرکوود و باف محاسبه شد. داده‌های pVT تجربی مایعات یونی، در محدوده دمایی وسیع، از منابع موجود استخراج شد. مقادیر کشش سطحی‌های محاسبه شده با این روش با مقادیر گزارش شده در سایر منابع مطابقت خوبی دارند و روند تغییرات آنها با دما نیز با روند داده‌های تجربی هماهنگ است.

واژگان کلیدی: مایعات یونی، تابع پتانسیل، فشار درونی، کشش سطحی.

mbahadori@iau.ir

ناشی می‌شود. مایعات یونی دارای درجه بالایی از ناهماهنگی ساختاری و پراکندگی بار هستند. این بی‌نظمی نتیجه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین یون‌ها است که بر رفتار و جهت‌گیری تک تک اتم‌های این ترکیبات تاثیر می‌گذارد. مایعات یونی فشار بخار پایینی دارند و تعیین دقیق نیروهای پیوستگی بین آنها دشوار است. کشش سطحی مایعات می‌تواند معیار مناسبی برای بررسی نیروهای پیوستگی بین مولکول‌های موجود در سطح باشد. در مایعات یونی به دلیل فقدان هماهنگی اجزا در سطح و در حجم، داده‌های کشش سطحی ابزار مؤثری برای مطالعه انواع جهت‌یابی مولکول‌ها در سطح هستند [۶ و ۷]. این تنوع جهت‌گیری ناشی از برهم‌کنش‌های بین ذرات است.

در سیالات قطبی، برهم‌کنش‌های مولکولی شامل دافعه، جاذبه بین

۱- مقدمه

مایعات یونی به دلیل بسیاری از خواص و کاربردهای منحصر به فرد، از سال ۱۹۸۰ توجه روزافزونی را به خود معطوف کرده‌اند [۱-۵]. در میان خواص ترمودینامیکی ویژه این ترکیبات، کشش سطحی آنها به دلایل مختلف بسیار حائز اهمیت است. کشش سطحی این سیالات در مقایسه با سیالات معمولی منشا مولکولی و رفتار متمایزی دارد.

خواص سطحی می‌توانند یکی از راه‌های مطالعه و درک ماهیت منحصر به فرد مایعات یونی باشند. ویژگی‌های سطحی مایعات از تاثیر متقابل انرژی پیوستگی و جهت‌گیری مولکول‌های سطح

گرفته می‌شود. فرض دیگر این است که تمام N ذره موجود به صورت جفت‌هایی مانند جفت اتم ۱ و ۲ با پتانسیل جفتی $u(r_{12})$ با هم برهم‌کنش دارند. معادله ۲ شکل ریاضی این فرضیات را نشان می‌دهد.

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i \geq j}^N u(r_{ij}) = \frac{N}{2} u(r_{12}) \quad (2)$$

پتانسیل جفتی $u(r_{ij})$ فقط به فاصله بین جفت ذره i و j بستگی دارد و ضریب $1/2$ برای اعمال محدودیت $i \geq j$ و به منظور جلوگیری نوشتن برهم‌کنش‌های تکراری وارد معادله می‌شود.

اگر در سیالات چگال تخمین درستی از تابع پتانسیل در دسترس باشد، با استفاده از معادله ترمودینامیکی فشار، معادله ۳ می‌توان فشار مکانیکی سیستم را تخمین زد.

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p_{int} \quad (3)$$

در معادله فوق $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ را فشار گرمایی و p_{int} فشار داخلی است. فشار داخلی به صورت مشتق انرژی پتانسیل میانگین نسبت به حجم تعریف می‌شود. فشار گرمایی عدد بزرگی است. چرا که خواص مایعات چندان وابسته به فشار نیست و در حجم ثابت برای یک تغییر دمای کم تغییر فشار زیاد لازم است. پس کسر $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ مقدارش بزرگ است و در دما که ضرب می‌شود، مقدار آن چندین برابر فشار می‌شود. بنابراین در فشارهای پایین و متوسط طبق معادله ۳ باید مقدار فشار درونی هم چند برابر فشار باشد. در واقع فشار از تفاضل دو عدد بدست می‌آید، که هر کدام چند برابر خودش است. البته این تقریب در فشارهای خیلی زیاد کم‌رنگ‌تر می‌شود که در حیطه داده‌های ما نبوده است. اگر معادله ۱ با جایگذاری r با معادله $r = K_{cell} V^{1/3}$ بر حسب حجم نوشته شود (K_{cell} یک ثابت ساختاری وابسته به آرایش ذرات است.)، می‌توان با مشتق‌گیری از تابع پتانسیل نسبت به حجم، فشار داخلی را به صورت زیر بدست آورد.

$$p_{int} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -A' \rho^5 + B' \rho^3 + C' \rho^2 \quad (4)$$

A' ، B' و C' پارامترهای ثابت و وابسته به ساختار هستند و ρ چگالی مولی است. با اعمال معادله ۴ در معادله فشار ترمودینامیکی معادله ۳، یک معادله هم‌دما به صورت زیر بدست می‌آید:

دوقطبی دائمی و القایی، چهار قطبی و چند قطبی‌های بالاتر و نیروهای پراکندگی است. در ترکیبات یونی باید نیروهای برهم‌کنش کولنی را نیز در نظر گرفت. با گروه‌بندی مجموعه‌ای از برهم‌کنش‌های مشابه در یک عبارت ریاضی می‌توان مدل‌های پتانسیل ساده‌ای، برای توصیف سیستم‌های پیچیده، ارائه کرد. یکی از روش‌های بدست آوردن پارامترهای این مدل‌های ساده‌سازی شده، تطبیق داده‌های تجربی در معادلات حالت است. در سال ۱۹۴۱ استاک‌مایر تابع پتانسیل را برای توصیف برهم‌کنش‌های اصلی در سیستم‌های ترکیبات قطبی معرفی کرد [۸]. در این مدل حاصل جمع تابع پتانسیل لنارد-جونز، پتانسیل ناشی از برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و برهم‌کنش دوقطبی‌های القایی، برهم‌کنش بین ذرات را مدل‌سازی می‌کنند.

در این مقاله، داده‌های تجربی pVT مایعات یونی استفاده شده‌اند تا با استفاده از مدل پتانسیل استوک‌مایر و برخی استدلال‌های ترمودینامیکی، ابتدا فشار درونی این ترکیبات محاسبه شود و سپس با به کارگیری معادله کرک‌وود و باف [۹] معادله‌ای جدید برای پیش‌بینی کشش سطحی استخراج شود.

۲- تئوری

۲-۱- استخراج فشار درونی و معادله ترمودینامیکی

تابع پتانسیل استوک‌مایر از حاصل جمع تابع پتانسیل لنارد-جونز، پتانسیل ناشی از برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و برهم‌کنش دوقطبی‌های القایی، بدست آمده است (معادله ۱).

$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} - \frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

در این معادله $u(r_{ij})$ پتانسیل جفتی بین دو ذره i و j در فاصله r است، ϵ و σ پارامترهای مولکولی پتانسیل لنارد جونز، μ قدرت گشتاورهای دوقطبی دائمی و α قطبش‌پذیری متوسط ذرات است.

در سیالات چگال برای به کار بردن توابع پتانسیل جفتی برای توصیف برهم‌کنش بین مولکول‌ها، یک فرض بنیادین وجود دارد و آن، این است که با صرف نظر از تعاملات چند ذره‌ای برهم‌کنش بین هر ذره و نزدیک‌ترین همسایگانش، برهم‌کنش جفتی در نظر

$$g(\sigma, \rho, T) = \frac{1}{4\eta} \left[\frac{p_{int} + p}{\rho kT} - 1 \right] \quad (11)$$

کسر انباشتگی η ، به صورت $\frac{\pi\sigma^3\rho}{6}$ تعریف می‌شود. در این معادله σ قطر کره سخت است. همان طور که قبلاً اشاره شده در شرایط فشارهای متوسط $p < p_{int}$ است. پس در معادله بالا می‌توان از فشار صرف‌نظر کرد و معادله را به صورت معادله ۱۲ نوشت.

$$\gamma = -\frac{\pi\rho^2}{8} \int_0^\infty r_m^4 p_{int} \frac{1}{4\eta} \left[\frac{p_{int}}{\rho k_B T} - 1 \right] dv \quad (12)$$

روش استخراج معادله ۱۲ در کار قبلی ما [۱۱] ارائه شده است.

در معادله ۱۲ و مدل ارائه شده برای استخراج آن، تمام پارامترها و کمیت‌های مورد نیاز برای تعیین کشش سطحی از داده‌های تجربی pVT و پارامترهای معادله γ قابل محاسبه است و درنهایت با حل انتگرال فوق، کشش سطحی در هر دما بدست می‌آید.

۳- نتایج و بحث

در بخش قبل، جزئیات استخراج یک عبارت جدید برای کشش سطحی مایعات یونی ارائه شد. در این قسمت کارایی معادله بدست آمده برای برخی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم بررسی می‌گردد. این ترکیبات که دارای کاتیون ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم و آنیون PF_6 ، BF_4 و Ntf_2 هستند. برای این مایعات یونی داده‌های pVT در دامنه وسیعی از دما گزارش شده است. نخستین مرحله این روش، استفاده از داده‌های pVT تجربی ۱۲ تا ۱۶ برای ایجاد معادله همدمای γ ، یعنی $(Z-1)V$ نسبت به V است. به منظور یافتن ثابت‌های وابسته به دما A ، B و C داده‌های تجربی در این معادله همدمای تطبیق داده می‌شود. در شکل ۱ نمونه‌ای از نمودار همدمای بدست آمده برای $[Emim]PF_6$ ، در تعدادی از دماهای مورد مطالعه، نشان داده شده است. در شکل نقاط داده‌های تجربی هستند و خطوط از تطبیق این داده‌ها در ایزوترم γ بدست آمده‌اند. روند این تطبیق برای تمام ترکیبات به همین شکل بود. ثابت‌های حاصل از فرآیند تطبیق برای مایعات یونی مورد مطالعه در جدول ۱ خلاصه شده است.

با توجه به معادله γ سه پارامتر وابسته به دمای A ، B و C باید با معکوس دما خطی تغییر کنند. مقادیر ضریب همبستگی خطی تغییرات این سه پارامتر با معکوس دما نیز در جدول ۱ فهرست

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p_{int} \\ = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + A' \rho^5 - B' \rho^3 - C' \rho^2 \quad (5)$$

$$(Z-1)V = \frac{A'}{RT} \rho^3 - \frac{B'}{RT} \rho - \frac{C'}{RT} + \frac{1}{\rho^2} \left[\frac{1}{\rho R} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho - 1 \right] \quad (6)$$

در این معادله Z ضریب تراکم پذیری است. آخرین جمله در معادله بالا از سهم فشار حرارتی در فشار کل ناشی می‌شود. این سهم در محدوده چگالی مورد مطالعه تقریباً ثابت است. بنابراین معادله ۶ را می‌توان به شکل معادله ۷ خلاصه‌تر کرد. عبارت حاصل یک معادله همدمای است.

$$(Z-1)V = A\rho^3 + B\rho + C \quad (7)$$

ضرایب A ، B و C ثابت‌های وابسته به دما هستند که به شکل معادله ۸ تعریف شده‌اند.

$$A = \frac{A'}{RT} \quad B = -\frac{B'}{RT} \quad C = C'' - \frac{C'}{RT} \quad (8)$$

همانطور که مشاهده می‌شود هر سه ثابت نسبت به معکوس دما خطی تغییر می‌کنند. شیب این تغییرات همان پارامترهای A' ، B' و C' معادله ۴ هستند.

۲-۲- کشش سطحی

معادله کرک‌وود و باف برای محاسبه مستقیم کشش سطحی سیالات از تابع توزیع شعاعی ارائه شده است [۹].

$$\gamma = \frac{\pi\rho^2}{8} \int_0^\infty r^4 \frac{du(r)}{dr} g(r) dr \quad (9)$$

در این معادله $u(r)$ و $g(r)$ تابع پتانسیل جفتی و تابع توزیع شعاعی هستند. با توجه به نسبت مستقیم فاصله بین مولکولی با حجم سیستم، معادله بالا را می‌توان به صورت معادله ۱۰ نوشت.

$$\gamma = \frac{\pi\rho^2}{8} \int_0^\infty r^4 \frac{du(v)}{dv} g(\rho, \sigma, T) dv \quad (10)$$

در معادله ۱۰ مشتق انرژی پتانسیل نسبت به حجم، فشار درونی و $g(\rho, \sigma, T)$ تابع همبستگی جفتی وابسته به دما و چگالی است. فشار یک سیستم مایع را می‌توان به صورت مجموع فشار داخلی و فشار کره سخت تخمین زد [۱۰]. با این تقریب $g(\rho, \sigma, T)$ را می‌توان از معادله ۱۱ را بدست آورد.

جدول ۲ پارامترهای A، B و C برای مایعات یونی مورد مطالعه

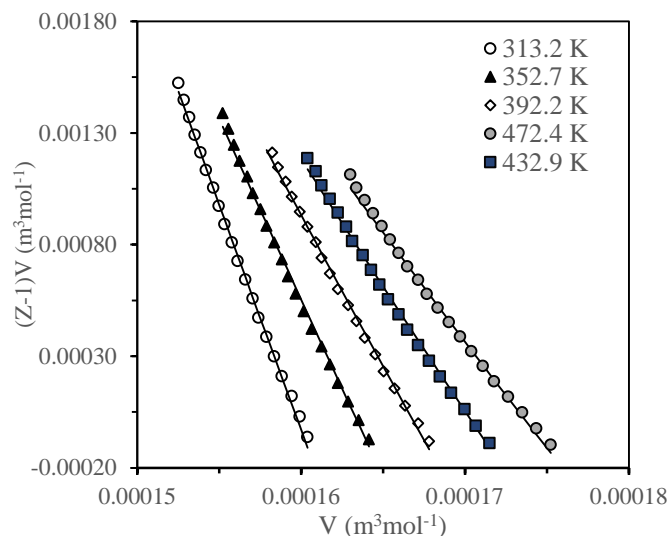
IL	$\rho[2]$ (Kg/m ³)	$V_C[18]$ (cm ³ /mol)	$\sigma \times 10^{10}$ (m)	η
[Emim][BF ₄]	1284.4	557.8	6.64	0.616
[Bmim][BF ₄]	1202.9	672.0	7.07	0.609
[Hmim][BF ₄]	1148.5	786.2	7.45	0.605
[Omim][BF ₄]	1104.4	900.4	7.79	0.600
[Emim][Ntf ₂]	1519.7	1214.0	8.61	0.803
[Bmim][Ntf ₂]	1440.8	1328.2	8.87	0.777
[Hmim][Ntf ₂]	1375.5	1442.4	9.11	0.755
[Omim][Ntf ₂]	1323.4	1556.6	9.35	0.738
[Emim][PF ₆]	1422.0	665.3	7.04	0.629
[Bmim][PF ₆]	1367.9	779.5	7.42	0.639
[Hmim][PF ₆]	1297.0	893.7	7.77	0.632
[Omim][PF ₆]	1240.8	1007.9	8.09	0.626

در مدل به کار رفته در این پژوهش علاوه بر بر فشار درونی، کسر انباشتگی ($\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \rho$) نیز باید محاسبه شود. برای تعیین قطر کره سخت، σ برای مایعات یونی، از معادله ($\rho_C^{*LJ} = \rho_C \sigma^3$) استفاده می شود [۱۷]. مقدار ρ_C^{*LJ} یعنی چگالی بحرانی کاهش یافته سیالات لنارد-جونز، ۰/۳۱۶ گزارش شده است [۱۷]. ρ_C نیز چگالی بحرانی تجربی است [۱۸]. جدول ۳ مقادیر گزارش شده چگالی بحرانی و مقادیر محاسبه شده σ و η را نشان می دهد. اکنون تابع همبستگی جفتی را می توان با استفاده از معادله ۱۱ محاسبه کرد.

جدول ۳. مقادیر گزارش شده چگالی استاندارد [۲] و چگالی بحرانی [۱۸] و مقادیر محاسبه شده σ و η

IL	$A' \times 10^{10}$ ($\frac{j m^{12}}{K mol^5}$)	$B' \times 10^2$ ($\frac{j m^6}{K mol^3}$)	C' ($\frac{j m^3}{K mol^2}$)
[Emim][BF ₄]	-1.040	3.076	-181.1
[Bmim][BF ₄]	-1.011	2.280	-103.1
[Hmim][BF ₄]	-1.112	4.663	-217.5
[Omim][BF ₄]	-1.767	8.599	-353.3
[Emim][Ntf ₂]	-1.794	2.102	-99.23
[Bmim][Ntf ₂]	-2.994	14.39	-514.7
[Hmim][Ntf ₂]	-2.947	8.240	-283.1
[Omim][Ntf ₂]	-1.496	1.174	-370.7
[Emim][PF ₆]	-1.523	3.442	-181.3
[Bmim][PF ₆]	-0.9604	2.802	-141.8
[Hmim][PF ₆]	-1.169	6.165	-267.4
[Omim][PF ₆]	-1.847	6.247	-247.9

وقتی در معادله ۱۱، مقدار r_m^4 را با عبارت $V^{4/3}$ جایگزین کنیم، عبارت اصلی در محاسبه کشش سطحی یعنی $\left[\frac{P_{int}}{\rho k_B T} - 1 \right]$ به صورت تابعی از دما یا حجم مولی و با استفاده از پارامترهای گزارش شده، قابل محاسبه می شود. تغییرات این عبارت نسبت به حجم مولی در شکل ۲ نشان داده شده است. برای هر مایع یونی، می توان این عبارت را در تابعی



شکل ۱. نمودار (Z-1)V نسبت به V برای [Emim]PF₆ و تطبیق آن در معادله (Y) در چند دما. نقاط داده های تجربی و خطوط حاصل از تطبیق ایزوترم (Y) هستند.

جدول ۱. محدوده تغییرات پارامترهای A، B و C (معادله (Y)) برای هر مایع یونی در دامنه دما. اعداد درون کروشه ضریب همبستگی خطی نمودار هر پارامتر نسبت به معکوس دما است.

IL	دامنه دما (K)	$A \times 10^{14}$ ($\frac{m^{12}}{mol^4}$)	$B \times 10^6$ ($\frac{m^6}{mol^2}$)	$C \times 10^2$ ($\frac{m^3}{mol}$)
[Emim][BF ₄]	313.2 472.4	2.56-1.24 [0.998]	7.98-4.00 [0.998]	4.48-2.11 [0.997]
[Bmim][BF ₄]	283.15 53.15	4.51-3.67 [0.995]	11.0-9.42 [0.997]	5.23-4.26 [0.997]
[Hmim][BF ₄]	313.3 472.5	5.67-4.18 [0.995]	14.5-8.6 [0.999]	6.00-3.24 [0.998]
[Omim][BF ₄]	293.15 393.15	4.27-3.04 [0.999]	19-13 [0.997]	7.23-4.77 [0.998]
[Emim][Ntf ₂]	293.15 393.15	3.23-1.35 [0.999]	14.1-11.9 [0.997]	5.33-4.29 [0.997]
[Bmim][Ntf ₂]	298.15 328.2	4.06-2.94 [0.999]	22.3-16.9 [0.999]	7.50-5.58 [0.999]
[Hmim][Ntf ₂]	293.15 338.15	4.52-2.93 [0.999]	30-25.5 [0.998]	9.14-7.59 [0.998]
[Omim][Ntf ₂]	293.15 393.15	4.97-3.36 [0.995]	38-26 [0.997]	10.5-6.74 [0.997]
[Emim][PF ₆]	352.7 472.4	3.96-2.67 [0.999]	9.01-6.09 [0.998]	4.34-2.81 [0.998]
[Bmim][PF ₆]	312.9 472.3	4.08-2.80 [0.998]	12.4-8.70 [0.999]	5.48-3.61 [0.998]
[Hmim][PF ₆]	312.8 472.3	4.09-2.58 [0.999]	16.5-8.50 [0.999]	6.53-3.07 [0.999]
[Omim][PF ₆]	293.15 393.15	4.93-3.02 [0.998]	21.0-14.6 [0.998]	7.45-4.91 [0.999]

شده است. تمامی مقادیر به یک نزدیک هستند و رفتار کاملاً خطی را نشان می دهد. این خطی بودن مهر تأییدی بر کارایی معادله همدمای معادله ۷ است. از شیب خطوط حاصل به ترتیب A، B و C بدست می آید که در جدول ۲ نشان داده شده اند. این پارامترها برای محاسبه فشار درونی از معادله ۴ استفاده می شوند.

سپس از تطبیق داده‌های تجربی pVT در معادله ترمودینامیکی ثابت‌های معادله یعنی مقادیر ثابت‌های A، B و C به صورت تابعی از دما بدست می‌آیند. این ثابت‌ها برای هر مایع یونی با معکوس دمای مطلق به صورت خطی تغییر می‌کنند. با توجه به مدل به کار رفته انتظار می‌رود از شیب معادلات خطی بتوان دو کمیت فشار درونی و و تابع همبستگی جفتی را تخمین زد.

از آنجایی که با توجه به فرآیند تطبیق داده‌ها، برای یک مجموعه مشخص از داده‌های تجربی، مجموعه‌های متعددی از ثابت‌های A، B و C را می‌توان بدست آورد و هر مجموعه از این پارامترها مقادیر متمایز برای فشار درونی و تابع همبستگی جفتی پیش‌بینی می‌کنند. بنابراین، مقادیر فشار درونی و تابع همبستگی بدست آمده از این روش منحصر به فرد و قابل استناد نیستند.

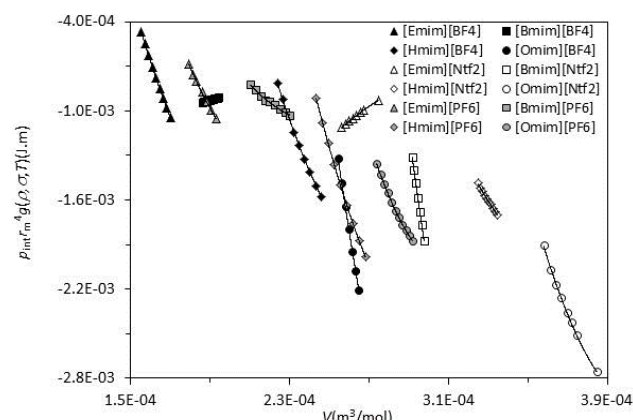
در مرحله آخر، این تنوع و نقصان با استفاده از ثابت انتگرال پوشش داده می‌شود. ثابت انتگرال از کشش سطحی گزارش شده در یک دمای مشخص و با هماهنگی با هر مجموعه از داده‌های مراحل جدول ۴. مقایسه کشش‌های سطحی حاصل با برخی داده‌های تجربی

مایع یونی	کشش سطحی (mN/m) و دامنه دمایی در این کار (K)	مقادیر گزارش شده در منابع
[Emim][BF ₄]	43.8-36.4 (313.2-472.4)	54.6-53.9 (293-298) [19] 48.3-46.4 (283-363) [23] 44.8-41.6 (293-341) [3]
[Bmim][BF ₄]	45.4-41.6 (283.15-353.15)	43.6-38.2 (298-393) [21] 39.7-37.9 (314-344) [24]
[Hmim][BF ₄]	38.8-32 (313.3-472.5)	39.2-34.3 (298-393) [21] 36.8-32.7 (298-338) [25]
[Omim][BF ₄]	32.1-29.5 (293.15-353.15)	34.2-30.2 (288-343) [3] 30.7-26.0 (298-393) [21] 30.6-29 (313-343) [24]
[Emim][Ntf ₂]	41.5-36.1 (293.15-393.15)	36.9-34.6 (293-343) [20] 34.7-32.8 (302-338) [24] 37.1-33.2 (283-352) [26]
[Bmim][Ntf ₂]	33-31.6 (298.15-328.2)	33.6-30.9 (293-343) [3] 31.5-29.6 (303-338) [24] 33.5-30.4 (284-348) [26]
[Hmim][Ntf ₂]	36-33.8 (293.15-338.15)	32.3-29.6 (293-343) [20] 30.6-28.6 (304-338) [24] 32.3-28.9 (283-351) [26]
[Omim][Ntf ₂]	29.5-25.4 (293.15-393.15)	29.9-29.5 (293-298) [19] 31.9-28.9 (293-343) [20] 29.2-19.2 (313-513) [27]
[Emim][PF ₆]	45.3-39.0 (352.7-472.4)	-----
[Bmim][PF ₆]	46.6-38.7 (312.8-472.3)	44.1-41.1 (293-343) [3] 47.5-40.8 (298-393) [21] 44.7-42.3 (313-343) [24] 39.0-35.2 (293-353) [3]
[Hmim][PF ₆]	38.1-31.2 (312.9-472.3)	43.4-38.8 (298-393) [21] 37.4-35.1 (299-338) [24]
[Omim][PF ₆]	33.9-30.4 (293.15-393.15)	36.5 (298) [22]

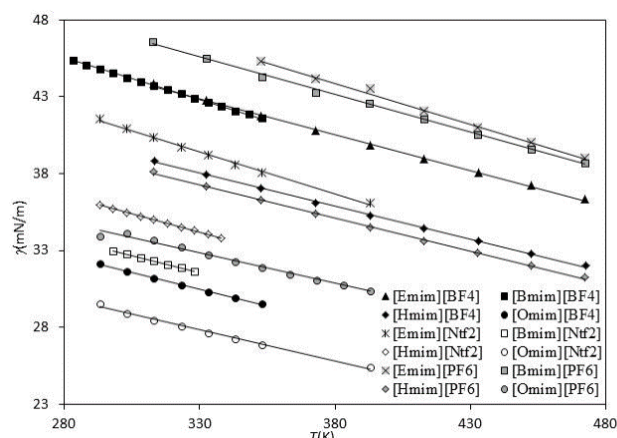
مرتبه دوم از حجم مولی تطبیق داد. با جایگذاری این تابع مرتبه برای ترکیب [Emim][PF₆] هیچ کشش سطحی در دمای اتاق گزارش نشده است چرا که نقطه ذوب نسبتاً بالایی دارد. برای این ترکیب، ثابت انتگرال با توجه به داده‌های کشش سطحی ترکیبات مشابه تخمین زده شد.

شکل ۳ کشش سطحی محاسبه شده را به صورت تابعی از دما نشان می‌دهد. روند تغییرات کشش‌های سطحی حاصله مانند داده‌های گزارش شده در سایر مقاله‌ها است. مقایسه نتایج بدست آمده با برخی داده‌های تجربی [۱۹-۲۷]، در جدول ۴، موفقیت مدل و روش به کار برده شده در این مقاله را تایید می‌کند. با این روش کشش سطحی با دقتی قابل قبول در محدوده دمایی وسیعی قابل محاسبه است.

به طور کلی در روش پیشنهاد شده در این مقاله، ابتدا از معادله پتانسیل، یک معادله ترمودینامیکی (معادله ۶) استخراج شده است.



شکل ۲. نمایش تابع $\frac{1}{4n} \left[\frac{P_{int}}{\rho_k T} - 1 \right]$ بدست آمده برای مایعات یونی مورد مطالعه به صورت تابعی از حجم مولی



شکل ۳. مقادیر کشش سطحی بدست آمده از معادله (۱۱) برای مایعات یونی در بازه‌ای از دما

3. M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 621 (2007)
4. L. G. Sanchez, J. R. Espel, F. Onink, G. W. Meindersma, A. B. Haan, *J. Chem. Eng. Data* 54, 2803 (2009)
5. A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, *Molecules*, 25, 5207 (2020)
6. C.S. Santos, S. Baldelli, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2136 (2010)
7. V. Lockett, R. Sedev, S. Harmer, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 13816 (2010)
8. W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 9(5), 398 (1941)
9. J.G. Kirkwood, F.P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 19, 774 (1951)
10. S. Ravi, M. Kalidoss, J. Amoros, *Fluid Phase Equilib.*, 178, 33-44 (2001)
11. M. Bahadori, Z. Akbari, *Phys. and Chem. of Liq.*, 54, 454 (2015)
12. H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith, *Fluid Phase Equilib.*, 264(1), 147 (2008)
13. R. Taguchi, H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith *J. Chem. Eng. Data*, 54, 22 (2009)
14. Y.A. Sanmamed, D. Gonzalez-Salgado, J. Troncoso, L. Romani, A. Baylaucq, C. Boned, *J. Chem. Thermodyn.*, 42(4), 553 (2010)
15. R.G. De Azevedo, J.M.S.S. Esperança, J. Szydłowski, Z.P. Visak, P.F. Pires, H.J.R. Guedes, L.P.N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.*, 37, 888 (2005)

قبل بدست می‌آید. در واقع ثابت انتگرال، مقادیر کشش سطحی بدست آمده در سایر دماها را را برای هر مجموعه از پارامترهای پیشین بهینه می‌کند و هرگونه عدم دقت قبلی در مراحل قبلی در آن پوشیده می‌شود.

۴- نتیجه گیری

تابع پتانسیل استوک‌مایر در عبارت‌هایش برهم‌کنش‌های قطبی را شامل کرده است. در این مقاله یک معادله ترمودینامیکی هم‌دما از تابع پتانسیل استوک‌مایر استخراج شد و با به‌کارگیری ثابت‌های معادله حاصل، فشار درونی و تابع همبستگی جفتی طی یک مدل‌سازی تخمین زده شد. از این کمیت‌های ترمودینامیکی و با استفاده از معادله کریک‌وود باف، معادله‌ای برای کشش سطحی بدست آمد و کشش سطحی مایعات یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم در دامنه وسیعی از دما محاسبه شد. در این مدل‌سازی، برای محاسبه کشش سطحی در یک محدوده دمایی وسیع، فقط داده‌های pVT و کشش سطحی گزارش شده در یک دمای خاص مورد نیاز است. روند تغییر کشش سطحی‌های به دست آمده و مقادیر آنها با داده‌های تجربی بسیار هم‌خوانی دارد. پیش‌بینی دقیق کشش سطحی با استفاده از از داده‌های اولیه‌ای از چند کمیت ترمودینامیکی، که به سهولت در دسترس بودند، از مزیت‌های روش به کار رفته است. همانگونه که در کارهای پیشین برای پتانسیل شیکه کاذب انجام شده است [۲۸ و ۲۹]، این روش مدل‌سازی با هر تابع پتانسیل مناسبی و استفاده از قواعد اختلاط می‌تواند به سیستم‌های دوتایی و چندتایی مایعات یونی و محلول‌های این ترکیبات با حلال‌های قطبی، تعمیم داده شود.

مراجع

1. K.N. Marsh, J.A. Boxall, R Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib*, 219, (1), 93 (2004)
2. M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A. Coutinho, J.N. Lopes, L.P. Rebelo, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 829 (2012)

27. F. Arjmand, H. Aghaie, M. Bahadori, K. Zare, *J. of Mol. Liq.* 277, 80 (2019)
28. F. Arjmand, H. Aghaie, M. Bahadori, K. Zare, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol.* 41(10), 3390 (2022).
16. R.L. Gardas, M.G. Freire, P.J. Carvalho, I. M. Marrucho, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1881 (2007)
17. J.J. Potoff, A. Z. Panagiotopoulos, *J. Chem Phys.*, 109, 10914 (1998)
- J.O. Valderrama, P.A. Robles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1338 (2007)
18. C. Kolbeck, J. Lehmann, K.R.J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A.P. Froba, F. Maier, H.P. Steinruck, *J. Phys. Chem. B*, 114, 17025 (2010)
19. P. J. Carvalho, M. G. Freire, Marrucho I. M., A. J. Queimada, J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 1346 (2008)
20. M.H. Ghatee, A.R. Zolghadr, *Fluid Phase Equilib*, 263, 168 (2008)
21. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 3, 156 (2001)
22. M. Shamsipur, A. Akbari, M. Beigi, M. Teymouri, S.M J. Pourmortazavi, *Mol. Liq.*, 157, 43 (2010)
23. L.P.N. Rebelo, J.N.C. Lopes, J.M.S.S. Esperanc, E. Filipe, *J. Phys. Chem. B*, 109, 6040 (2005)
24. A. Muhammad, M.I.A. Mutalib, C.D. Wilfred, T. Murugesan, A. Shafeeq, *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 1433–1438 (2008)
25. J. Klomfar, M. Souckova, J. Patek, *J. Chem. Thermodyn.*, 42, 323 (2010)
26. M. Tariq, A. P. Serro, J.L. Mata, B. Saramago, J.M.S.S. Esperanc, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, *Fluid Phase Equilib.*, 294, 131 (2010)



A semi-empirical equation for determining the surface tension of imidazolium-based ionic liquids

Maryam Bahadori*

Department of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, 7371113119, Iran

Abstract: In this research, using appropriate thermodynamic arguments and models, a semi-empirical equation was obtained to calculate the surface tension of imidazolium-based ionic liquids. In the first method used, the Stockmayer potential model was chosen to describe the interaction between particles, and an isothermal thermodynamic equation was extracted from this equation. Using the experimental data of pVT, the parameters of the thermodynamic equation and potential function were obtained. These parameters were used to estimate the internal pressure and pair correlation function of the studied systems. Then, using the internal pressure and applying some thermodynamic arguments and approximations, the surface tension was calculated from the Kirkwood and Buff equation. Experimental pVT data of ionic liquids, in a wide temperature range, were extracted from available sources. The values of surface tension calculated by this method are in good agreement with the reported values, and the trend of their changes with temperature is also consistent with the trend of experimental data.

Keywords: Ionic liquids, Potential model, Internal pressure, Surface tension.