روشی جهت تخمین ضریب شکست مایعات یونی بر پایه های فسفونیوم و ایمیدازولیوم

ستاره شیخ
استادیار گروه شیمی ،دانشکده علوم ،دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز
Email: sheikh_set@yahoo.com

چکیده

خواص منحصر به فرد مایعات یونی باعث می گردد کاربردهای بسیاری در زمینه صنایع شیمیایی، داشته باشند. جهت تخمین ضریب شکست، که خاصیت ترموفیزیکی تاثیرگذاری برای این مایعات می باشد، کمیت های کاهش یافته جدید در این مطالعه معرفی شده اند و با استفاده از قانون حالات متناظر، همبستگی مطلوبی حاصل شده است. درصدهای خطا در دماهای مختلف، نشان دهنده توافق بسیار خوب بین نتایج تجربی و نتایج بدست آمده با استفاده از روش ارائه شده در این مطالعه می باشند. درصد میانگین خطای مطلق مربوط به داده های محاسباتی برای ضریب شکست مایعات یونی برابر با ۰/۴ ٪ می باشد.

کلمات کلیدی: کمیت کاهش یافته، قانون حالات متناظر، دما، ضریب شکست

۱. مقدمه

مایعات یونی عمدتا بر پایه کاتیون های آلی حجیم مانند ایمیدازولیوم هستند. ویژگی قابل توجه مایعات یونی، ظرفیت آنها برای تقویت و توسعه پیوندهای هیدروژنی است. از دیدگاه میکروسکوپی، ضریب شکست به ویژگی های الکتریکی و مغناطیسی محیط و دما و طول موج بستگی دارد. ضریب شکست می تواند نشان دهنده خلوص یک ماده باشد. ضریب شکست در حقیقت یک خاصیت فیزیکی بنیادی و پایه ای است که میتواند برای شناسایی یک ترکیب و تعیین خلوص آن به کار رود و بخصوص ضریب شکست برای ترکیبات آلی کاربردهای متنوعی در صنایع شیمیایی دارد. از طرف دیگر ضریب شکست، خواصی نظیر کشش سطحی، ثابت دی الکتریک، دماهای جوش و بحرانی و قطبش پذیری را در معادلات ترمودینامیکی به هم مرتبط می کند [۱] ضریب شکست یک ویژگی نوری قابل اندازه گیری و کاربردی است. تحقیق برروی خواص ترموفیزیکی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم و فسفونیوم، به منظور یافتن نظام در داده های مربوط به این مایعات یونی لازم است، زیرا با داشتن این اطلاعات منظم می توان واکنشهای شیمیایی و نیز فرآیندهایی که در صنایع شیمیایی مختلف با استفاده از این مایعات یونی انجام می شوند را با دقت مضاعفی طراحی کرد. از طرف دیگر با داشتن داده های مربوط به خواص ترموفیزیکی، می توان مقایسه بین مایعات یونی بر پایه های مختلف و نیز مقایسه با سایر مواد آلی را انجام داد و به عنوان نمونه برای جایگزینی حلالهای متداول و همچنین کاتالیزورهای فعلی انتخابهای بهتری داشت [۲] . مزایای متعددی برای مایعات یونی بر پایه فسفونیوم و ایمیدازلیوم گزارش شده است، اما برای استفاده بهینه از آنها در کاربردهای صنعتی، باید خواص ترموفیزیکی آنها مانند ضریب شکست را نیز اندازه گیری کرد و یا تخمین زد، زیرا دانستن مقادیراین خواص باعث

می گردد مواردی مانند تاثیر طول زنجیره آلکیل کاتیون، نوع آنیون و نیز تقارن ساختار مشخص گردند. به عبارتی برای طراحی فرآیندها در مقیاس صنعتی و تولید محصولات جدید با استفاده از مایعات یونی به دانستن خواص ترموفیزیکی آنها نیاز است و این خواص به دما وابسته هستند و ضریب شکست یکی از این خواص می باشد. با داشتن داده‌های مربوط به خواص ترموفیزیکی مانند ضریب شکست در دماهای مختلف می توان روشهای پیشگویی و مدل سازی ها را بهینه نمود و توسعه داد.

دراین تحقیق، هدف معرفی کمیت های کاهش یافته جدیدی است که با کارهای تحقیقاتی پیشین متفاوت باشند و این کمیت ها بتوانند به خوبی با یکدیگر همبستگی ایجادکرده و معادله ای را بسازند که علاوه بر داشتن ضریب همبستگی مناسب، بتواند ضریب شکست (n)، مایعات یونی بر پایه های ایمیدازولیوم و فسفونیوم را به خوبی محاسبه کند.

۲. تئوری و پیشینه تحقیق

مطالعه متون شیمی نشان می دهد که داده های مربوط به خواص ترموفیزیکی مانند ضریب شکست در کل برای مایعات یونی در مقایسه با سایر خواص ترموفیزیکی کمتر گزارش شده اند. بنابراین یافتن روش های محاسباتی برای نظام دهی به داده ها و نیز پیشگویی داده های ضریب شکست در دماهای مختلف می تواند مورد بررسی قرار گیرد. یو و همکاران با استفاده از نظریه تابع چگالی ضریب شکست را برای پلیمرها بدست آوردند[۳].

کمار و سینگ[۴] مدلی برای محاسبه ضریب شکست مواد مختلف پیشنهاد کردند. در سال ۲۰۱۵ یک روش همبستگی جهت پیشگویی ضریب شکست الکل ها ارائه شد [۵]. دیاز رودریگز و همکاران با استفاده از مدل های آماری ضریب شکست مایعات یونی را تخمین زده اند [۶]. ستاری و همکاران [۷] با استفاده از مدل QSPR ، ضریب شکست مایعات یونی در دماهای مختلف پیشگویی کرده اند.

۳. مواد و روش

هشت مایع یونی در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته اند که عبارتند از : $[bmim][HSO4]$، $[dmim][MeSO4]$ ، $[bmim][PF_6]$، $[omim][Cl]$، $[P_{4442}][(C_2H_5O)_2PO_2]$، $[hmim][PF_6]$، $[Pi_{(444)1}][Tos]$، $[P_{4441}][CH_3SO_4]$ در اینجا کمیت های کاهش یافته ، T^* دمای کاهش یافته و n^* ضریب شکست کاهش یافته می باشند معرفی شده اند و برای ساختن همبستگی جهت تخمین ضریب شکست به کار رفته اند :

$$T^* = \frac{T}{1.013 \times T_{RT}} \qquad (۱)$$

$$n^* = \frac{n+n_{RT}}{1.013\times n_{RT}} \times T^* \qquad (۲)$$

در روابط فوق به ترتیب، T دمای مورد مطالعه برحسب کلوین ، n ضریب شکست مایع یونی در دمای T، T_{RT} دمای اتاق (۲۹۸/۱۵ کلوین) و n_{RT} ضریب شکست مایع یونی در دمای اتاق (۲۹۸/۱۵ کلوین) هستند.

۴. نتایج و بحث:

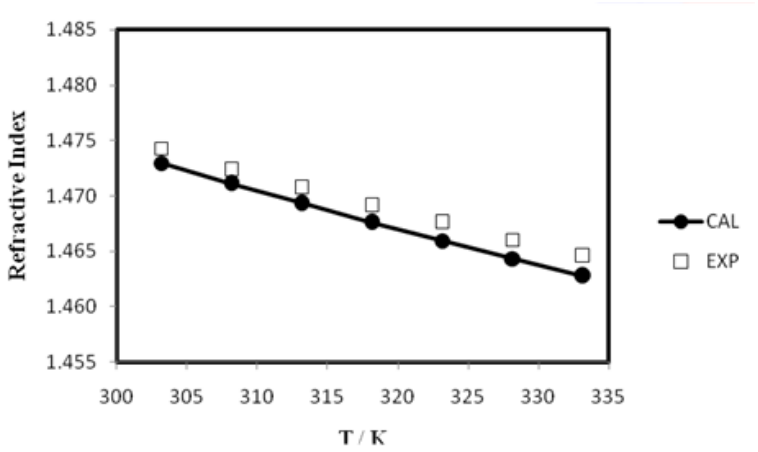
بهترین فیت برای کمیت های کاهش یافته فوق به صورت یک معادلات خطی بدست آورده شد که همان همبستگی موردنظر می باشند.

$$n^* = 1.897 \times T^* + 0.086 \qquad (۳)$$

داده های تجربی مربوط به ضریب شکست از منابع معتبر برداشته شده اند. [۹ و۸]دو مورد از نتایج به عنوان نمونه در جدول ۱ و نمودار ۱ آورده شده اند. تعداد کل داده های مورد بررسی ۵۶ عدد می باشند، (هر مایع یونی در ۷ دمای مختلف در گستره دمایی ۳۰۳/۱۵ تا ۳۳۳/۱۵ کلوین مورد بررسی قرار گرفته است.) و درصد میانگین خطای مطلق (AAD%) کل داده ها برابر با ۰/۴ ٪ است.

جدول ۱ - درصد میانگین خطای مطلق (AAD%) مربوط به ضریب شکست محاسباتی مایعات یونی در گستره دمایی تعیین شده

Ionic Liquid	T(K)	AAD٪
[bmim][HSO4]	303.15-333.15	0.56
[dmim][MeSO4]	303.15-333.15	0.37
[bmim][PF_6]	303.15-333.15	0.31
[omim][Cl]	303.15-333.15	0.33
[P_{4442}][$(C_2H_5O)_2PO_2$]	303.15-333.15	0.32
[hmim][PF_6]	303.15-333.15	0.35
[$Pi_{(444)1}$][Tos]	303.15-333.15	0.52
[P_{4441}][CH_3SO_4]	303.15-333.15	0.41



نمودار ۱ - مقایسه مقادیرضریب شکست محاسباتی برای مایع یونی[P_{4441}][CH_3SO_4] با مقادیر تجربی آن در دماهای مختلف

در این تحقیق ضریب شکست مایعات یونی بر پایه های فسفونیوم و ایمیدازولیوم در دماهای مختلف با استفاده از قانون حالات متناظر و ایجاد همبستگی بین مختصات کاهش یافته جدید که در این تحقیق ارائه شدند، با دقت مطلوب و درصد میانگین خطاهای مطلق ۰/۴ ٪ محاسبه شدند. نظر به این که سایر محققینی که در این مطالعه به تحقیقات تنها برخی از آنها اشاره شد، در روابط پیشنهادی خود از چند پارامتر مختلف استفاده کرده و در تعدادی از موارد، روابط پیچیده ریاضی معرفی شده اند. در حالیکه در این تحقیق فقط پارامترهای ساده و محدود به کار رفته اند و نتایج بسیار رضایت بخش و مطلوبی حاصل شدند. مشخص است که دادهای مربوط به کمیتهای مورد بررسی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین با دقت وصحت بسیار زیاد در مراجع و متون شیمی موجود و در دسترس هستند، حال آنکه داده هایی که در ارتباط با دمای بحرانی هستند الزاما از دقت و صحت زیادی برخوردار نیستند و مضاف بر اینکه برای تعدادی از مایعات یونی، داده های بحرانی بصورت غیر آزمایشگاهی و از طریق محاسباتی تخمین زده می شوند. روش معرفی شده در این تحقیق جهت استفاده در صنایع شیمیایی می تواند مفید واقع شود. جستجو برای یافتن روش های ذیگر تئوری و ارائه معادلات جدید جهت تعیین سایر کمیتهای ترمو فیزیکی مایعات یونی و نیز سایر مواد آلی پشنهاد می گردد.

۵. مراجع

[1] Gharagheizi F. et al, A chemical structure-based model for the estimation of refractive indices of organic compounds, Fluid Phase Equilibria, Vol. 384, 2014, pp. 1-13.

[2] Andreev I. A. et al, Protic Ionic Liquid as Reagent, Catalyst, and Solvent: 1-Methylimidazolium Thiocyanate, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 60, 2021, pp. 7927 – 7934.

[3] Yu X. et al, Prediction of Refractive Index of Vinyl Polymers by Using Density Functional Theory, Journal of Computational Chemistry Vol. 28, 2007, pp. 2336–2341.

[4] Kumar V., Singh J.K., Model for calculating the refractive index of different materials, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 48, 2010, pp. 571-574.

[5] Cano-Gómez J. J. et al, A new correlation for the prediction of refractive index and liquid densities of 1-alcohols, Fluid Phase Equilibria, Vol. 387, 2015, pp. 117-120.

[6] Díaz-Rodríguez P. et al, Estimation of the refractive indices of imidazolium-based ionic liquids using their polarisability values, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol.16, 2014, pp.128-134.

[7] Sattari M. et al, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Prediction of refractive indices of ionic liquids – A quantitative structure-property relationship based model, Vol. 52, 2015, pp. 165-180.

[8] Bhattacharjee A. et al, Thermophysical properties of phosphonium-based ionic liquids, Fluid Phase Equilibria, Vol. 400 ,2015, pp. 103–113.

[9] AlTuwaim M.S. et al, Temperature Dependence of Physicochemical Properties of Imidazolium-, Pyroldinium-, and Phosphonium-Based Ionic Liquids, Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 59, 2014, pp. 1955-1963.