



26 martie 2015, Biblioteca Academiei Române



EXPERIMENTE CU APLICARE POSIBILĂ LA SOLUȚII OMOGENE DE SOLIDE NANOSTRUCTURATE CU SOLVENȚI LICHIZI

Teodorescu Mariana

Departamentul de Termodinamica Chimică, Institutul de Chimie-Fizică "Ilie Murgulescu" al Academiei Române, Splaiul Independenței 202, 060021 București, România
E-mail: mateodorescu@icf.ro

INTRODUCERE:

In aceasta lucrare se prezintă exemple de date proprii de echilibru lichid-vapori, proprietăți termodinamice și termofizice în sisteme binare de lichide ionice (clorură, bromură și iodură de 1-butil-3-metilimidazolium) cu solvenți organici (1-butanol sau apă). Doua dintre lichidele ionice studiate sunt solide în condiții normale de presiune și temperatură. Dintre datele obținute se prezintă diagrame de faze lichid-vapori (presiune de vapori-temperatură-compoziție fază lichidă-compoziție fază de vapori), energii Gibbs de exces, călduri de amestecare sau entalpii de exces, densități și volume de exces, indici de refracție, tensiuni superficiale, permitivități dielectrice, precum și deviațiile acestora de la idealitate. Modelarea termodinamică a datelor obținute experimental se prezintă pentru a demonstra acuratețea lor. Pot fi efectuate aceleași tipuri de măsurători și pentru sisteme compuse din solide nanostructurate și solvenți lichizi cu aplicații practice în nanotehnologiile de vârf actuale?

EXPERIMENTE:

Datele de echilibru lichid-vapori s-au determinat prin metoda ebulliometrică, cele de călduri de amestecare prin calorimetrie de tip Calvet, indicii de refracție, densitățile și viteza sunetului prin refractometru digital, densimetru și viteza sunetului - metru, ambele de la Anton Paar, toate celelalte mărimi fiind derivate din indicii de refracție vs. compoziție și densitățile componentilor puri, prin reguli de amestecare $n_D-\rho$ general valabile. Aparatura experimentală folosită este de ultimă generație și este disponibilă în Laboratorul de Termodinamică Chimică de la Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu". Parte din rezultatele obținute au fost publicate [1] sau sunt acceptate [2,3] la diferite reviste de specialitate.

REZULTATE (Exemple):

Tabelul 1. Modelele, valorile parametrilor lor obținuți din corelarea datelor ELV și deviațiile standard ale mărimilor termodinamice măsurate

Amestecul	Modelul de corelare	A_0, A_{12}	A_1, A_{21}	$\sigma(x)$	$\sigma(P)$, kPa	$\sigma(T)$, K
[bmim]Cl + 1-butanol	Redlich-Kister	5.2975	0.1275	0.0005	0.007	0.10
[bmim]Br + 1-butanol	Wilson	5325.3	27250.1	-	0.095	-
[bmim]I + 1-butanol	Wilson	8589.5	-1632.7	0.0001	0.002	0.05

Tabelul 2. Parametrii Redlich-Kister și deviațiile standard ale compoziției și a indicilor de refracție de exces rezultate din corelarea datelor de indici de refracție la 298.15 K

Amestecul	A_0	A_1	A_2	$\sigma(x)$	$\sigma(n_D^E) \times 10^4$
[bmim]Cl + 1-butanol	0.0593	0.0194	0.0134	0.0010	1.7
[bmim]Br + 1-butanol	0.0864	0.0266	0.0120	0.0011	2.0
[bmim]I + 1-butanol	0.1254	0.0379	0.0150	0.0005	1.0

TEORIE:

Regula Lorentz-Lorenz: $\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \phi_1 \left(\frac{n_{D,1}^2 - 1}{n_{D,1}^2 + 2} \right) + \phi_2 \left(\frac{n_{D,2}^2 - 1}{n_{D,2}^2 + 2} \right)$

Permitivitatea dielectrică: $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ $\epsilon_r = n_D^2$

Tensiunea de suprafață: $\sigma = \left(\frac{\text{Parachor}}{V_m} \right)^4$

REFERINTE BIBLIOGRAFICE

- [1] Teodorescu M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014 53, 13522.
- [2] Teodorescu M. *Rev. Chim. (Bucharest)* 2015 66(4), xxx.
- [3] Teodorescu M., *J. Chem. Thermodyn.* 2015 accepted manuscript.

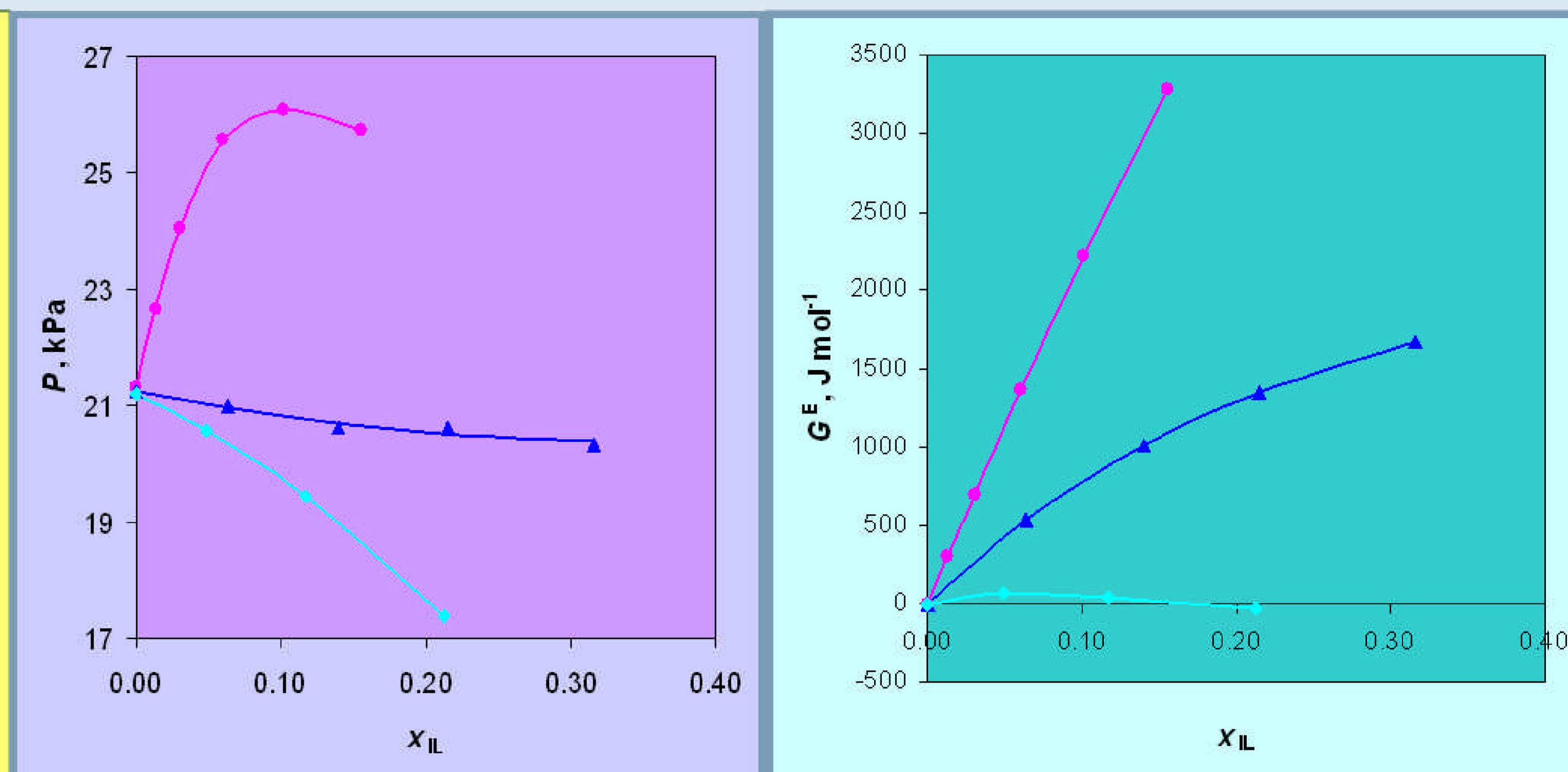


Figura 1. Curbele de fierbere (P,x) și energiile molare Gibbs de exces (G^E, x) la 343.15 K pentru sistemele de 1-butanol + [bmim]Cl (ciclame), + [bmim]Br (albastru) și + [bmim]I (turcoaz). Punctele sunt datele experimentale iar curbele sunt datele calculate cu modelele din Tabelul 1.

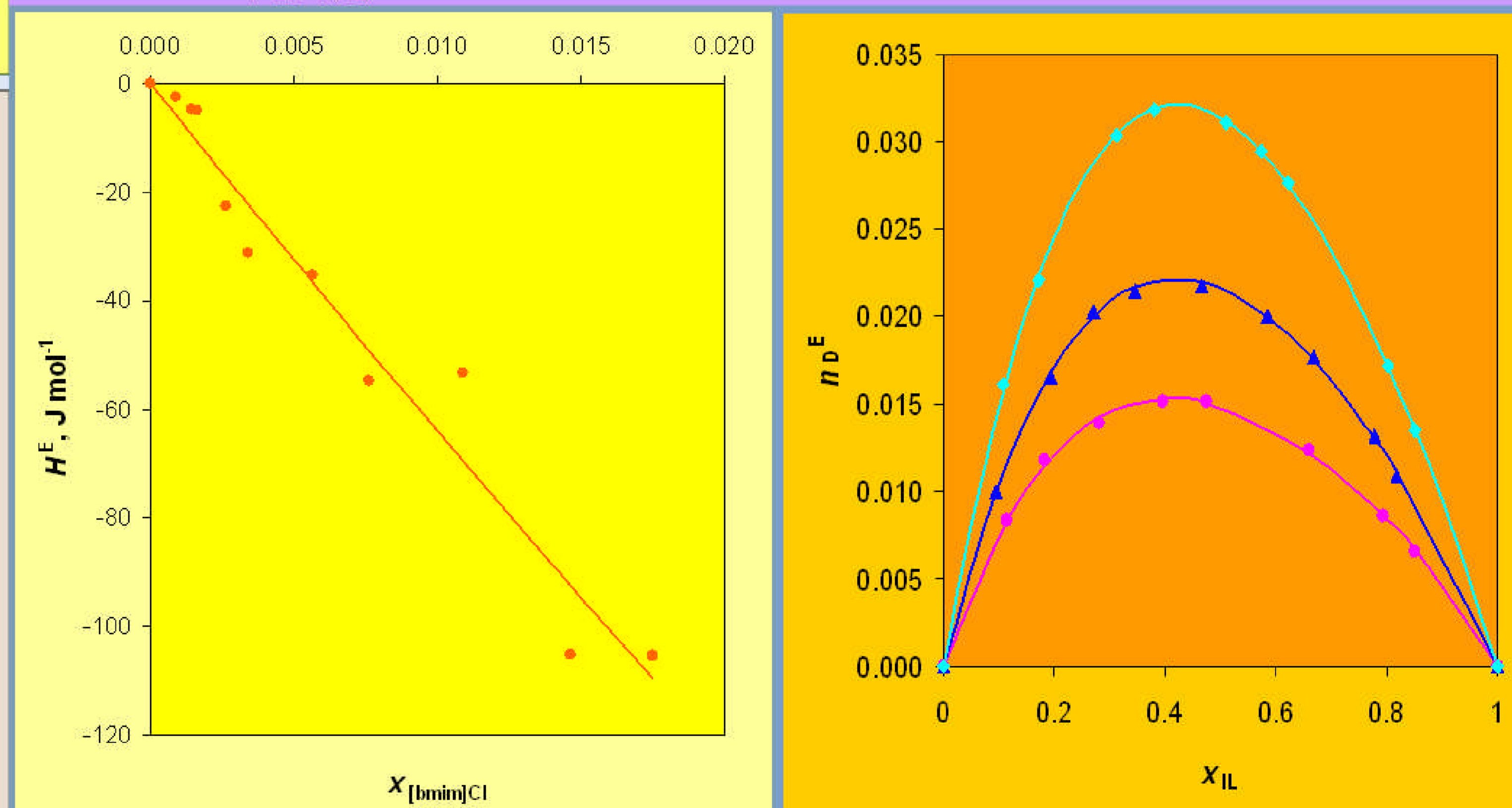


Figura 2. Căldura de amestecare sau entalpia molară de exces în sistemul [bmim]Cl + apă la 303.15 K. Punctele sunt datele experimentale iar curba este rezultatul corelării lor cu modelul Redlich-Kister cu 3 parametri.

Figura 3. Variația indicilor de refracție de exces la 298.15 K pentru sistemele de 1-butanol + [bmim]Cl (ciclame), + [bmim]Br (albastru) și + [bmim]I (turcoaz). Punctele sunt datele experimentale iar curbele sunt datele calculate cu modelul Redlich-Kister cu 3 parametri (Tabelul 2).

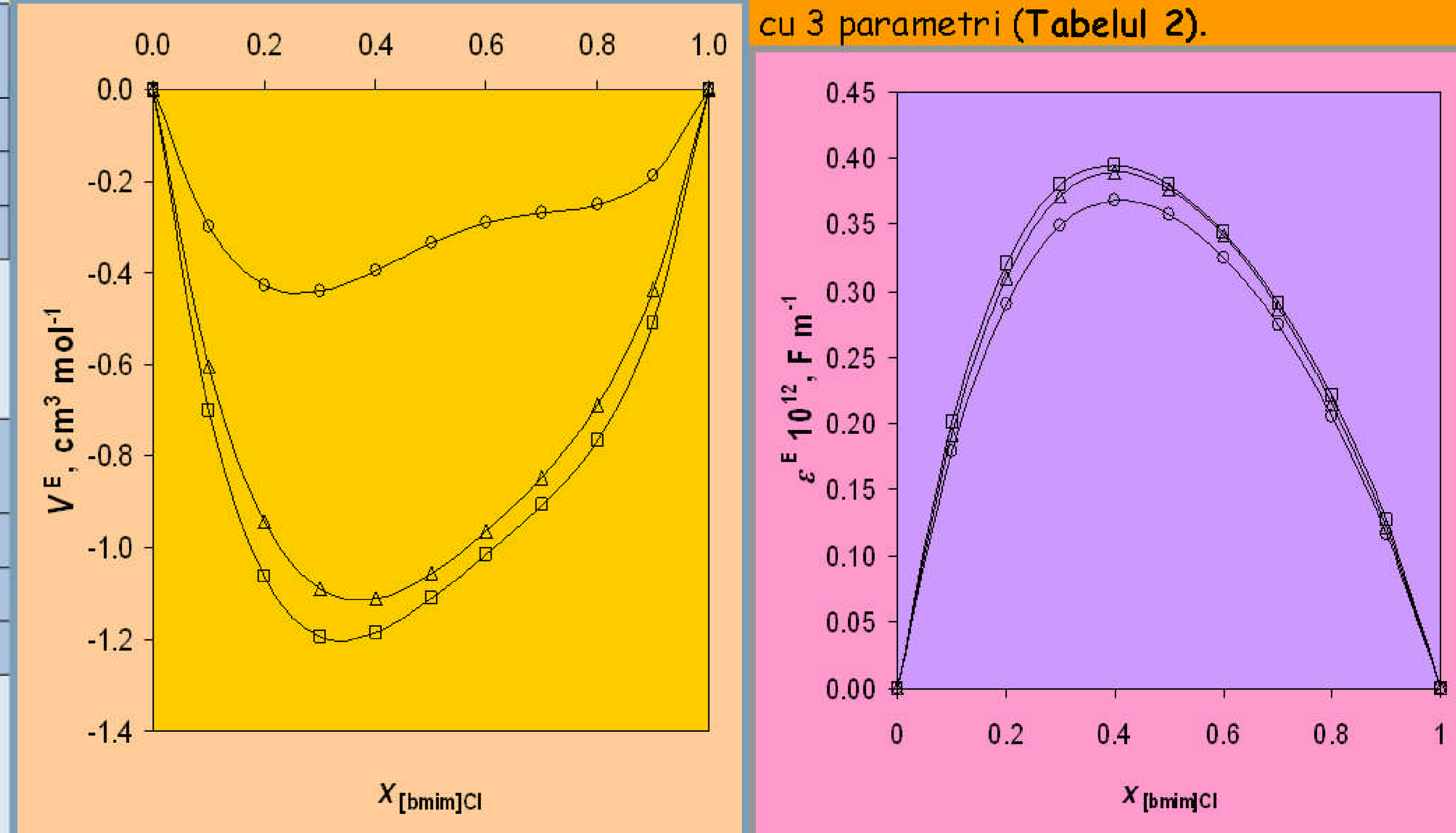


Figura 4. Variația volumelor molare de exces și a permitivităților dielectrice (la frecvență optică) de exces pentru sistemul [bmim]Cl + 1-butanol la 298.15 K (cercurile), 308.15 K (triunghiurile) și 318.15 K (patratele) calculate pe baza indicilor de refracție ai amestecurilor și a densităților componentilor puri.

CONCLUZIE: Aceleași tipuri de mărimi precise (date ELV, G^E , coeficienți de activitate, H^E , indici de refracție, densități, volume molare de exces, tensiuni de suprafață și permitivități dielectrice) pot fi determinate și pentru sisteme compuse din solide nanostructurate și solvenți lichizi.