دراسة السلوك اللزوجي لمحاليل بدرجات حرارة مختلفة TBABr في بعض الكحولات

ولاء غازي محمود خضر دزه يى

قسم العلوم العامة ، كلية التربية الأساس ، جامعة صلاح الدين ، أربيل ، العراق

(**تاريخ الاستلام:** ٢٤ / ٢ / ٢٠٠٩ ---- **تاريخ القبول:** ٥ / ١ / ٢٠١٠)

الملخص

في هذا البحث تم أجراء القياس العملي لكل من اللزوجة والكثافة لمحاليل رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم (TBABr) في كحول الاميثانول والايثانول عند درجات الحرارة ٢٩٨,١٥ و ٣٠٣,١٥ و ٣٠٨,١٥ كلفن وفي كحولات ١- بروبانول، ١- بيوتانول ، ١- هكسانول عند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن. من قياسات اللزوجة عند درجات حرارة مختلفة تم حساب طاقة كبس الحرة (ΔG^*) للانسياب اللزج واستعمالها في تفسير قابلية ذوبان الملح في كل من الميثانول والايثانول .

1-المقدمة

تعد دراسة الخواص الفيزيوكيميائية والديناميكية الحرارية للمحاليل الالكتروليتية وغير الالكتروليتية مهمة جدا من الناحيتين الاكاديمية والصناعية حيث على النطاق الصناعي تعتبر املاح (TBABr) و(TBACl) من الاملاح التي تدخل في صناعة انواع الشحوم (GREASES) الخاصة والتي تتحمل درجات حرارة عالية اثناء الصيف ودرجات حرارة واطئة اثناء الشتاء [1] .

تعرف اللزوجة [2] بأنها المقاومة التي يبديها مائع لانسياب إحدى طبقاته فوق الأخرى حيث يبدي السائل مقاومة لجريانه وتتسارع قوة جريان أي سائل كلما ابتعد عن السطح. وتعد اللزوجة إحدى الطرائق المهمة التي بواسطتها يمكن دراسة سلوك المحاليل الالكترولية وغير الالكترولية [3]. إن قياسات اللزوجة تعطي فهما عن التداخلات الجزيئية بين (ايون – ايون) و (ايون – مذيب) للجزيئات الكارهة للماء والمحبة للماء، ومن أهم تلك التداخلات الأواصر الهيدروجينية، ومعقدات انتقال الشحنة والتوافق بين جزيئات المذيب والمذاب، والتوافق والاسكان بين جزيئات المذيب والمذاب وقوى فاندرفالز. ان تلك التداخلات جميعها تؤدي الى التغير في اللزوجة لذا فان :

$$F \alpha A \frac{du}{dx} = \eta A \frac{du}{dx} \quad \ldots\ldots\ldots (1.1)$$

حيث إن :

F = القوة المانعة أو قوة الاحتكاك و A= مساحة السطح الذي يربط بين الطبقات المتحركة من السائل و $\frac{du}{dx}$ = ميل السرعة و η = معامل اللزوجة أو اللزوجة الديناميكية وهو صفة مميزة لكل سائل.

وابسط طريقة لقياس اللزوجة تتم باستعمال أنبوبة المقياس الزجاجي ذي الأنبوبة الشعرية الذي بواسطته يمكن قياس زمن انسياب المائع ويتناسب زمن الانسياب مع لزوجة المائع إذ يمكن قياس معامل اللزوجة من قانون بوازلي [4](Poiseuille's Law)

$$\eta = p\pi r^4 t / 8LV \quad \ldots\ldots\ldots (2.1)$$

حيث إن:

P = الضغط الدافع للانسياب بين طرفي الأنبوبة الشعرية و r = نصف قطر الأنبوبة الشعرية و L = طول الأنبوبة الشعرية و V = حجم المحلول و t = زمن الانسياب. وبما أن الضغط يعرف بالمعادلة الآتية:

$$P = \rho h g \quad \ldots\ldots\ldots (3.1)$$

حيث :

ρ = كثافة السائل و h = ارتفاع السائل في الأنبوبة و g = التعجيل الأرضي. وبالتعويض عن ρ في المعادلة (2.1) نحصل على (4.1):

$$\eta = \pi r^4 t p h g / 8LV \quad \ldots\ldots\ldots (4.1)$$

وبما أن

$$hg\pi r^4 / 8LV = \text{ثابت} = C$$

لذلك تكون المعادلة (4.1) كما يأتي:

$$\eta = C\rho t \quad \ldots\ldots\ldots (5.1)$$

وهناك عدة مصطلحات للتعبير عن لزوجة المائع منها اللزوجة المطلقة (η) Absolute Viscosity المقاسة بالبواز Poise والمعرف (g cm^{-1} s^{-1}) المرتبطة مع اللزوجة الحركية (*v*) Kinematic Viscosity المقاسة بالستوك Stock والمعرف (cm^2 $.s^{-1}$) من خلال كثافة المحلول بالمعادلة :

$$\upsilon(Stock) = \eta(Poise) / \rho(g.cm^{-3}) \quad \ldots\ldots\ldots (6.1)$$

واللزوجة الحركية (*v*) نسبة معامل اللزوجة إلى كثافة السائل ويعرف معامل اللزوجة بأنه الممانعة التي يبديها مائع ما بالنسبة لانسياب طبقاته الواحدة فوق الأخرى، وبالتعويض عن (η) في المعادلة (5.1) تصبح المعادلة (6.1) على الصورة الآتية:

$$\upsilon = Ct \quad \ldots\ldots\ldots (7.1)$$

وترتبط اللزوجة بدرجة الحرارة حسب علاقة ارينوس [5]

$$\eta = Ae^{Ea/RT} \quad \ldots\ldots\ldots (8.1)$$

حيث إن:

Ea= طاقة التنشيط للانسياب اللزوجي و A= ثابت ارينوس و R = الثابت العام للغازات و T = درجة الحرارة بالكلفن.

وعند رسم ln η مقابل $1/T$ نحصل على خط مستقيم ميله طاقة التنشيط للانسياب اللزوجي.

اقترح Dole and Falkenhagen [6] معادلة رياضية لشرح السلوك اللزوجي للمحاليل الالكتروليتية كما يلي :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} 1 + A\sqrt{c} \quad \text{..... (9.1)}$$

حيث A تمثل قيمة ثابتة موجبة وتعد كعامل لخاصية المذيب مثل الشحنة الأيونية – حركة الايونات ودرجة الحرارة وهذه المعادلة قليلا ما تستعمل. بعد ذلك استطاع Jones- Dole[6] تطوير هذه المعادلة حيث تعطي العلاقة بين اللزوجة النسبية والتركيز المولاري :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{c} + Bc \quad \text{..... (10.1)}$$

و يمكن كتابة هذه المعادلة:

$$\frac{(\eta_{rel} - 1)}{\sqrt{c}} = A + B\sqrt{c} \quad \text{..... (11.1)}$$

حيث A , B يمثلان ثوابت هذه المعادلة. A يمثل التداخلات الالكتروستاتيكية لايونات المذيب مع بعضها البعض. و B تمثل التداخلات بين المذيب وايونات المذاب، إن الثابت B يمكن أن يكون ذا قيمة سالبة أو موجبة [7,8,9] معتمدا بذلك على نوعية الملح و المذيب و درجة الحرارة. لم يذكر في الأدبيات العلمية دراسة منتظمة للسلوك اللزوجي للمحاليل غير المائية لأملاح الامونيوم ما عدا الدراسة التي قام بها Kay [10] وجماعته حول محاليل رباعي الكيل هاليد الامونيوم في الميثانول وعن محاليل رباعي الكيل بروميد الامونيوم في الاسيتونتريل [3].

الهدف من الدراسة

نظرا للأهمية الصناعية للكحولات وأملاح رباعي الكيل (أريل) هاليد الامونيوم وخاصة رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم وكذلك أهميتها الأكاديمية تمت دراسة ما يأتي :

١- السلوك اللزوجي لمحاليل ملح رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم قي الكحولات المختلفة.

٢- طاقة التنشيط للانسياب لبيان مدى أو مقدار التوافقية بين الملح الذي يحتوي على مجموعة البيوتيل والكحول وقابلية الإذابة لكحولات الميثانول والايثانول .

2-الجزء العملي

2-1- المواد وطرائق العمل

استعملت في هذه الدراسة المواد المذكورة في الجدول (١) مع درجة نقاوتها والشركة المجهزة لها..

الجدول (١): المواد الكيميائية المستعملة في الدراسة مع درجة نقاوتها والشركة المجهزة لها.

المواد	درجة النقاوة	الشركة المجهزة
ميثانول (الكحول المثيلي) CH_3OH	> 99.8 mol %	Aldrich
ايثانول (الكحول الاثيلي) CH_3CH_2OH	> 99.8 mol %	Aldrich
١- بروبانول $CH_3CH_2CH_2OH$	>٩٩,٥mol %	Fluke, Puriss. P.a.
١- بيوتانول $CH_3(CH_2)_3OH$	99.8 mol %	Aldrich
١- هكسانول $CH_3(CH_2)_5OH$	> 99 mol %	Fluke, Puriss. P.a.
ملح رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4NBr$	> 99 mol %	Fluke, Puriss. P.a.

استعملت الكحولات في الدراسة كما هي دون إجراء اية عملية تنقية لها. قبل إجراء القياسات المختبرية تم حفظ تلك المذيبات فوق مناخل منشطة نوع $4A^0$ المجهزة من قبل شركة (Union Carbide) قبل استعمالها والهدف من ذلك هو سحب الكميات القليلة من الماء التي ربما تكون في تلك المذيبات، ثم أجريت عملية الترشيح لكل مذيب قبل تحضير المحاليل الملحية. إن درجة نقاوة المذيبات ثبت صحتها بتحليل الغاز الكروموتوغرافي السائل ووجد بان درجة نقاوتها مطابقة لمواصفات المجهز. ولتبيان دقة القياس في الأجهزة المستعملة لقياس الكثافة واللزوجة تم قياس كثافة ولزوجة الكحولات المستعملة ووجد إنها مطابقة جدا لقيم اللزوجة والكثافة المنشورة في الأدبيات العلمية [11,12] كما مبين في الجدول (٢).

الجدول (٢): قيم الكثافة (ρ / g . cm^{-3}) واللزوجة المطلقة (η / cP) المقاسة عمليا لمذيبات الكحول النقية المستعملة في هذه الدراسة مع قيمها المنشورة في الأدبيات العلمية عند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن.

المذيب	ρ (g . cm^{-3})		η (cP)	
	Obs	Literature [11,12]	Obs	Literature [11,12]
ميثانول	٠,٧٨٦٢٧	٠,٧٨٦٣٧	٠,٥٥٣	٠,٥٥١٣
ايثانول	0.78491	0.78493	1.083	1.0826
١- بروبانول	٠,٧٩٩٤٥	٠,٧٩٩٦٠	١,٩٤٦	١,٩٤٣٠
١- بيوتانول	0.80581	0.80575	2.581	2.5710
١- هكسانول	0.81544	0.81534	4.595	4.5920

2-2- تحضير محاليل رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في الكحولات

تم تحضير محاليل مختلفة لملح رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في مذيبات الميثانول ، الايثانول، ١- بروبانول، ١- بيوتانول ، ١- هكسانول. تتراوح بين (٠,٠٠٤٢ – ٠,١٢٤٦) مول / لتر وتم وزن العينات المطلوبة لكل تركيز باستعمال ميزان حساس نوع Mettler بدقة ± ٠,١ ملي غرام ثم وضعت كل عينة من العينات في كأس زجاجي سعة ٥٠ مللتر وأضيف إليها نصف كمية المذيب المستعمل مع التحريك المستمر حتى يكتمل الذوبان بعدها ينقل المحلول الى قنينة حجميه سعة ٢٥ ملل ثم تضاف كمية المذيب المتبقي الى العلامة وتمت الإذابة بدرجة الحرارة الاعتيادية وعند اكتمال التحضير يترك المحلول لمدة ٢٤ ساعة قبل أجراء القياسات للتأكد من عدم وجود أي تعكير او ترسيب (للحصول على محلول ملحي متجانس).

2-3-قياس اللزوجة

في هذا البحث تم استعمال أنبوب اللزوجة ابل هود (Ubbelohod Viscometer). إن حجم السائل المنساب (Flow Volume) (3 cm ^{3}) لهذه الأنبوبة وطول الأنبوب الشعري (8 cm) وقطره يتراوح بين (٠,٣٦ – ٠,٦٣) (mm) . إن تصميم أنبوب اللزوجة ابل هود استعمل لتقليل تأثيرات الشد السطحي وتصحيحات الضغط.

4-2- قياس الكثافة

لقد استعمل في هذا البحث مقياس الكثافة الرقمي موديل ٦٠٢/ ٦٠ DMA لقياس كثافة المذيبات النقية والمحاليل الملحية لرباعي بيوتيل بروميد الامونيوم (TBABr). تعتمد قياسات الكثافة على الاختلاف في التردد الطبيعي Natural Frequency لأنبوب التردد Tube Oscillator المملوء بأنموذج من المذيب او المحلول الملحي المراد قياس كثافته مقاسا بالنسبة للهواء والماء. ان دقة قياسات الكثافة التي تم الحصول عليها بمقدار (2×10^{-5} gm cm $^{-3}$) .

3- النتائج والمناقشة

3-1- السلوك اللزوجي

تم قياس اللزوجة الحركية (Kinematic Viscosity) (v/ cSt) والكثافة (ρ / g . cm^{-3}) عمليا على مدى التراكيز المولارية ٠,٠٠٤٢ – ٠,١٢٤٦ مول/لتر باستعمال مقياس اللزوجة والكثافة لمحاليل رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في الميثانول والايثانول عند ثلاث درجات حرارة ٢٩٨,١٥ و ٣٠٣,١٥ و ٣٨٠,١٥ كلفن ومحاليل TBABr في كحولات١- بروبانول و ١- بيوتانول و ١- هكسانول عند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن. من قيم اللزوجة الحركية والكثافة تم حساب اللزوجة المطلقة (η / cP) (Absolute Viscosity) لجميع المحاليل والنتائج موضحة في الجداول (٣-٧). تبين الأشكال (١-٥) العلاقة بين اللزوجة المطلقة والتراكيز المولارية للمحاليل ويلاحظ وجود نقصان في اللزوجة المطلقة بزيادة درجة الحرارة. وقد لوحظ السلوك نفسه لمحاليل TBABr في كحولات ١- بروبانول و ١- بيوتانول و ١- هكسانول عند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن.

وكذلك فان الحيود الموجب للزوجة المطلقة في محاليل TBABr في الكحولات يعزى الى سبب أن ايونات البروميد Br^- وايونات رباعي بيوتيل الامونيوم ($(C_4H_9)_4N^+$) تقوي التاصر البيني للجزيئة وتقوية التركيب الضمني الموجود نتيجة للتأثيرات الجزيئية من خلال الأواصر الهيدروجينية بين هذه الكحولات نفسها مما يسبب زيادة في لزوجة هذه المحاليل و يجعلها تزداد خطيا لثبوتية التركيب المتكون بين ايون الملح والتركيب التآصر ضمنيا للكحولات. إن الزيادة في لزوجة المحاليل للتركيز الأخير عن التركيز الأول وعند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن يكون ٠,١٠ ، ٠,٢٠ ، ٠,٤٠ ، ٠,٣٨ ، ٠,٨ لكل من الميثانول، الايثانول، ١- بروبانول ، ١- بيوتانول ، ١- هكسانول على التوالي ونلاحظ زيادة كلما زاد طول السلسلة الهيدروكاربونية وهذا متوقع لان الكحولات بعد ١- بروبانول يكون تآصرها الضمني ضعيفا جدا مما يجعل إضافة الملح إليها يقويها بشكل تدريجي مؤديا الى زيادة في اللزوجة على مدى التراكيز المولارية كاملة.

الجدول (٣): قيم الكثافة (ρ / g . cm^{-3}) واللزوجة الحركية (ν / cSt) واللزوجة المطلقة (η / cP) للتراكيز المختلفة لرباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في مذيب الميثانول عند درجات حرارة مختلفة.

c (mol. L^{-1})	ρ (g . cm^{-3})	ν (cSt)	η (cP)
T= 298.15 K°			
0.0042	0.78875	1.399	1.103
0.0079	0.78932	1.409	1.113
0.0114	0.79128	1.415	1.120
0.0150	0.79219	1.423	1.127
0.0314	0.79275	1.458	1.156
0.0500	0.79277	1.494	1.184
0.0748	0.79552	1.531	1.218
0.0996	0.79700	1.565	1.247
0.1246	0.79964	1.599	1.279
T= 303.15 K°			
0.0042	0.78438	1.271	0.997
0.0079	0.78458	1.279	1.003
0.0114	0.78719	1.282	1.009
0.0150	0.78769	1.287	1.013
0.0314	0.78885	1.310	1.033
0.0500	0.79076	1.333	1.054
0.0748	0.79227	1.362	1.079
0.0996	0.79701	1.382	1.101
0.1246	0.79731	1.414	1.128
T= 308.15 K°			
0.0042	0.77849	1.158	0.902
0.0079	0.78095	1.161	0.907
0.0114	0.78256	1.164	0.911
0.0150	0.78300	1.169	0.916
0.0314	0.78483	1.189	0.933
0.0500	0.78641	1.208	0.950
0.0748	0.78836	1.232	0.971
0.0996	0.79310	1.250	0.991
0.1246	0.79361	1.275	1.012

c (mol. L^{-1})	ρ (g . cm^{-3})	ν (cSt)	η (cP)
T= 298.15 K°			
0.0042	0.78666	0.686	0.539
0.0107	0.78811	0.690	0.544
0.0149	0.78933	0.692	0.547
0.0228	0.79099	0.697	0.551
0.0285	0.79213	0.698	0.552
0.0444	0.79466	0.708	0.563
0.0808	0.79547	0.732	0.582
0.1246	0.79600	0.759	0.604
T= 303.15 K°			
0.0042	0.77864	0.693	0.531
0.0107	0.80056	0.703	0.535
0.0149	0.80519	0.700	0.537
0.0228	0.80970	0.702	0.541
0.0285	0.81016	0.704	0.544
0.0444	0.81275	0.710	0.553
0.0808	0.82121	0.718	0.572
0.1246	0.83890	0.739	0.589
T= 308.15 K°			
0.0042	0.76613	0.670	0.523
0.0107	0.76034	0.655	0.524
0.0149	0.76765	0.654	0.527
0.0228	0.77054	0.655	0.530
0.0285	0.77309	0.659	0.534
0.0444	0.77932	0.664	0.539
0.0808	0.79635	0.676	0.555
0.1246	0.79801	0.690	0.579

الجدول (٤): قيم الكثافة (ρ / g . cm^{-3}) واللزوجة الحركية (ν / cSt) واللزوجة المطلقة (η / cP) للتراكيز المختلفة لرباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في مذيب الايثانول عند درجات حرارة مختلفة.

الجدول (5): قيم الكثافة (ρ ($g \cdot cm^{-3}$) واللزوجة الحركية (ν (cSt واللزوجة المطلقة (η (cP للتراكيز المختلفة لرباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في مذيب ١- بروبانول عند درجة حرارة٢٩٨,١٥ كلفن.

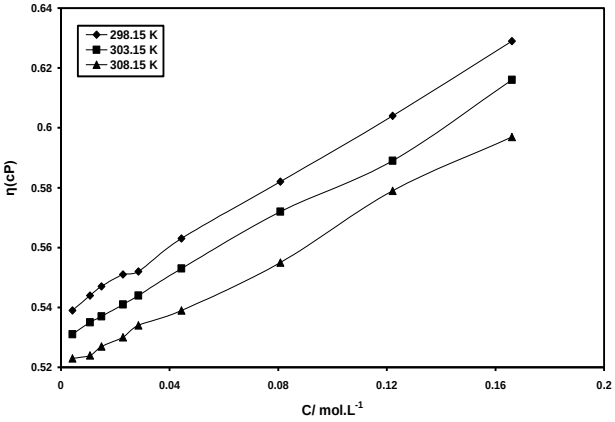
c ($mol. L^{-1}$)	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	ν (cSt)	η (cP)
0.0042	0.80205	2.491	1.998
0.0078	0.80243	2.514	2.018
0.0115	0.80318	2.534	2.035
0.0150	0.80326	2.555	2.053
0.0313	0.80433	2.627	2.113
0.0500	0.80506	2.696	2.170
0.0749	0.80893	2.767	2.238
0.0996	0.80958	2.834	2.294
0.1246	0.81147	2.904	2.356

الجدول (6): قيم الكثافة (ρ ($g \cdot cm^{-3}$) واللزوجة الحركية (ν (cSt واللزوجة المطلقة (η (cP للتراكيز المختلفة لرباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في مذيب ١- بيوتانول عند درجة حرارة٢٩٨,١٥ كلفن.

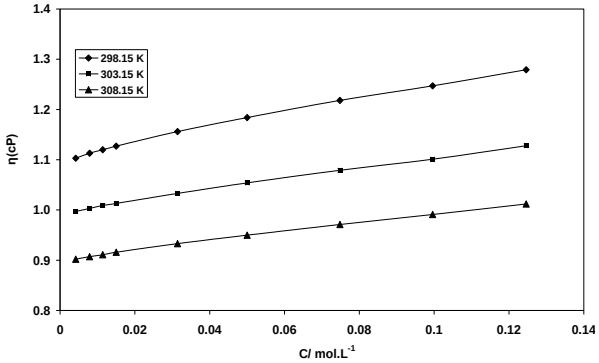
c ($mol. L^{-1}$)	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	ν (cSt)	η (cP)
0.0042	0.80596	3.226	2.599
0.0080	0.80620	3.235	2.608
0.0123	0.80631	3.249	2.620
0.0148	0.80640	3.261	2.629
0.0311	0.80649	3.319	2.677
0.0502	0.81009	3.374	2.733
0.0747	0.81372	3.449	2.807
0.0998	0.81491	3.537	2.883
0.1246	0.81525	3.613	2.945

الجدول (7): قيم الكثافة (ρ ($g \cdot cm^{-3}$) واللزوجة الحركية (ν (cSt واللزوجة المطلقة (η (cP للتراكيز المختلفة لرباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في مذيب ١- هكسانول عند درجة حرارة٢٩٨,١٥ كلفن.

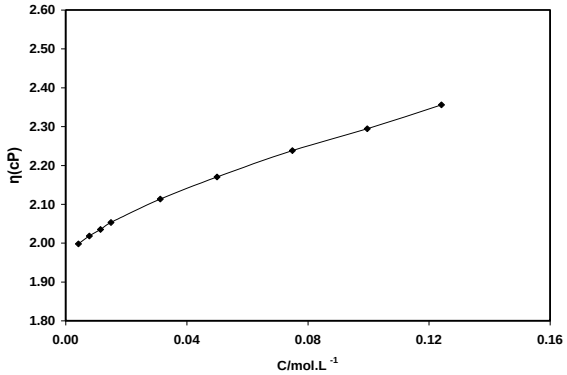
c ($mol. L^{-1}$)	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	ν (cSt)	η (cP)
0.0042	0.81566	5.712	4.659
0.0083	0.81568	5.753	4.693
0.0112	0.81579	5.777	4.713
0.0159	0.81590	5.821	4.749
0.0312	0.81608	5.963	4.866
0.0497	0.82012	6.096	4.999
0.0745	0.82309	6.297	5.183
0.0998	0.82323	6.491	5.344
0.1246	0.82508	6.671	5.504



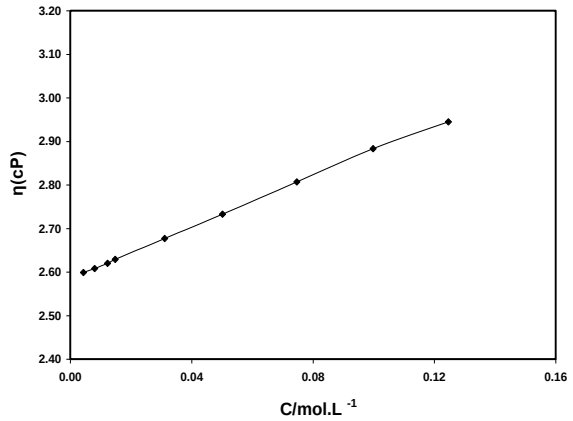
الشكل (١): تغيير اللزوجة المطلقة η كدالة للتركيز المولاري لمحلول (TBABr) في الميثانول عند درجات الحرارة المختلفة.



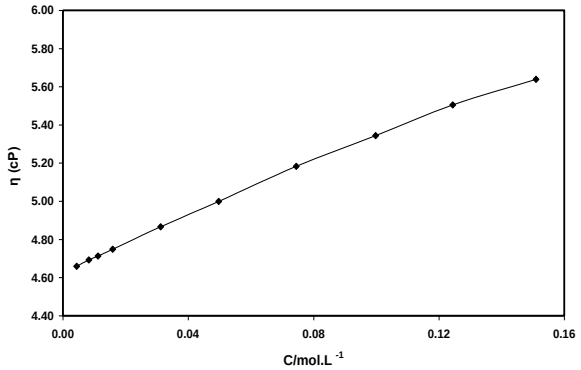
الشكل (٢): تغيير اللزوجة المطلقة η كدالة للتركيز المولاري لمحلول (TBABr) في الايثانول عند درجات الحرارة المختلفة.



الشكل(3): تغيير اللزوجة المطلقة η كدالة للتركيز المولاري لمحلول (TBABr) في ١- بروبانول عند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن.



الشكل(4): تغيير اللزوجة المطلقة η كدالة للتركيز المولاري لمحلول (TBABr) في ١- بيوتانول عند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن.



الشكل (5): تغيير اللزوجة المطلقة η كدالة للتركيز المولاري لمحلول (TBABr) في ١- هكسانول عند درجة حرارة ٢٩٨,١٥ كلفن.

الجدول (8): قيم ثوابت Jones – Dole A وB ومعامل الارتباط (r) لمحاليل TBABr في الكحولات عند درجات حرارة مختلفة.

المحلول	درجة الحرارة	A (mol. L $^{-1}$)$^{-1/2}$	B L.mol $^{-1}$	R
TBABr+ ميثانول	298.15	0.071	0.860	0.996
	303.15	0.052	0.862	0.995
	308.15	0.015	0.865	0.992
TBABr+ ايثانول	298.15	0.024	0.784	0.999
	303.15	0.014	0.750	0.999
	308.15	0.012	0.730	0.999
TBABr+١-بروبانول	298.15	0.036	0.654	0.997
TBABr+١- بيوتانول	298.15	0.030	1.043	0.996
TBABr+١-هكسانول	298.15	0.012	1.232	0.996

إن قيم A صغيرة جدا لذلك سوف تتركز المناقشة في هذا البحث على قيم الثابت B أو ما يسمى بمعامل اللزوجة B (B-Viscosity Coefficient) بما له من أهمية في معرفة ما يجري في المحلول من تأثيرات جزيئية بين ايونات المذاب وجزيئات المذيب.

من قيم B في الجدول رقم (8) نلاحظ في درجة حرارة K ٢٩٨,١٥ إن قيم B ازدادت في حالة البيوتانول والهكسانول عنها في الميثانول والايثانول وقد يكون سبب هذا حصول توافق بين طول السلسلة الهيدروكاربونية في الكحولات والسلسلة الهيدروكاربونية في TBABr مما يزيد من قوى فاندرفالز (Van der Waals forces) مكونة التراكيب العنقودية نفسها وبأكثر قوة مما عليه هذه التراكيب في حالة الميثانول والايثانول. ويفسر هذا السلوك قابلية الميثانول على تكوين أواصر هيدروجينية بينية حيث كلما ازداد طول السلسلة الهيدروكاربونية في الكحول قلت قابليته على تكوين الأواصر الهيدروجينية ومن المعلوم إن المذيبات التي لها القابلية على تكوين الأواصر الهيدروجينية تعمل تركيبا قفصيا حول ايونات $R_4 N^+$ وتتغطى السلسلة الهيدروكاربونية لهذه الايونات بهذا التركيب مكونة تركيبا عنقوديا يغطي هذه السلسلة وهذا التركيب يكون أكثر قوة كلما ازداد طول السلسلة الهيدروكاربونية في هذه الايونات ومن ثم تعمل السلسلة الالكيلية على إدخال درجة من اللانتظام على المذيب مما يوثر سلبا على قيم B .

٣-٢- تأثير درجة الحرارة على السلوك اللزوجي

تتناسب لزوجة السائل [١٣] تناسبا عكسيا مع درجة الحرارة. إن المذيبات أو السوائل تحوي فراغات (Voides) وتتحرك دائما جزيئات السائل او المذيب باتجاه تلك الفراغات وهذه العملية تساعد على جريان السائل لذلك يحتاج السائل او المذيب الى طاقة تنشيطية لتحريك تلك الجزيئات باتجاه الفراغات، فعند زيادة درجة الحرارة فان طاقة التنشيط (Activation Energy) يزداد معها جريان السائل وتقل لزوجته. وقد وضع Eyring [13] معادلته المشهورة التي تبين العلاقة بين لزوجة السائل او المذيب وبين درجة الحرارة وهي كما يأتي:

$$\eta = \frac{hN_A}{V} e^{\Delta G^{\#} / RT} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (١,٣)$$

وبأخذ اللوغاريتم لهذه المعادلة نحصل على :

$$\ln \eta = \ln \frac{hN_A}{V} + \frac{\Delta G^*}{RT} \quad \ldots\ldots\ldots (٢,٣)$$

حيث :

h = ثابت بلانك. ويساوي (6.62 x 10 $^{-34}$ J.s).

N_A = ثابت افوكادر (6.023 X 10 ^{23} mol $^{-1}$).

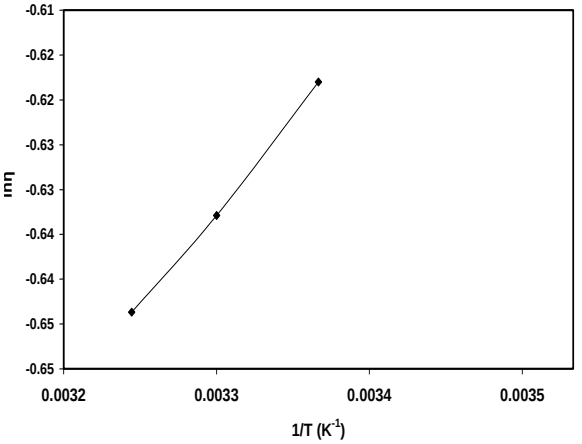
V = الحجم المولاري.

ΔG^*= طاقة التنشيط للانسياب اللزج.

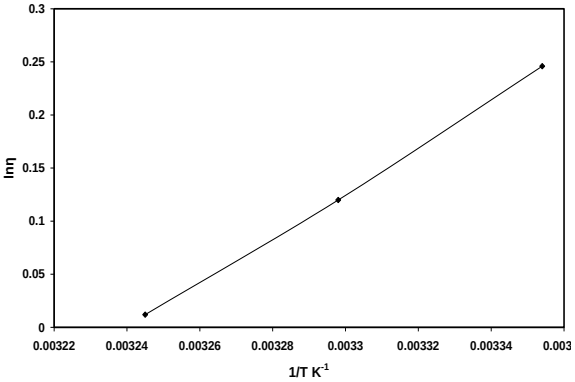
R = ثابت الغازات (8.314 J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$).

T = درجة الحرارة (بالكلفن).

ولحساب قيم طاقة التنشيط (ΔG^*) للتراكيز المدروسة للمحلول الكحولي لرباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في مذيبات الميثانول و الايثانول تم رسم العلاقة بين lnη و1/T للحصول على خط مستقيم يكون ميله (Slope) مساويا ($\Delta G^*/ R$) وكما موضح في الشكلين (٦)، (٧). ومن ميل الخط المستقيم تم حساب قيم (ΔG^*) لمحلولي(TBABr) في الميثانول وكانت القيمة التي تم الحصول عليها (١١٥جول/ مول)، أما قيمة (ΔG^*) لمحلولي(TBABr) في الايثانول فكانت (٨٥٤ جول/ مول). ويستدل من هذه القيم إن عملية الإذابة للملح تكون أكثر في الميثانول عنها في الايثانول.



الشكل (٦): تغير قيمة lnη كدالة لمقلوب درجة الحرارة لمحلول (TBABr) في الميثانول.



شكل(7): تغير قيمة lnη كدالة لمقلوب درجة الحرارة لمحلول (TBABr) في الايثانول.

4- الاستنتاجات

من دراسة السلوك اللزوجي لمحاليل رباعي بيوتيل بروميد الامونيوم في كحول الميثانول والايثانول عند درجات حرارة ٢٩٨,١٥ ، ٣٠٣,١٥ ، ٣٠٨,١٥ كلفن وفي كحولات ١- بروبانول و ١- بيوتانول و ١- هكسانول عند درجة ٢٩٨,١٥ كلفن نستنتج ما يأتي :

١- تزداد اللزوجة المطلقة مع زيادة التراكيز المولارية للمحلول وتشذ ايجابيا عن المثالية لمحاليل الملح في الميثانول والبروبانول لان هذه الكحولات لها القابلية على تكوين أواصر هيدروجينية بينما تزداد بشكل نسبي لمحاليل الملح في البيوتانول والهكسانول.

٢- يمكن تطبيق معادلة Jones – Dole على هذه المحاليل وحساب معامل اللزوجة B واستعماله في تفسير التأثيرات المتبادلة الجزيئية بين الملح والكحولات.

٣- تتأثر محاليل الملح في الميثانول والايثانول والبروبانول بالأواصر الهيدروجينية التي تكونها هذه الكحولات مكونة تركيبا تجميعيا عنقوديا حول الايون الموجب $(C_4 H_9)_4 N^+$ بينما تتأثر محاليل الملح في البيوتانول والهكسانول من خلال التوافقية والاصطفاف حول السلسلة الهيدروكاربونية لايون الملح $(C_4 H_9)_4 N^+$.

٤- من قياسات اللزوجة عند درجات حرارة مختلفة يمكن حساب طاقة كبس الحرة للانسياب اللزج واستعمالها في تفسير قابلية الذوبان للملح في كل من الميثانول والايثانول.

References

1- R.A.Robinson and R.H.Stoke, "Electrolyte Solutions" 2nd ed., McGraw-Hill, London (1959).
2- T. Erdoy-Gruz, "Transport and Phenomena in Aqueous Solution", Adan-Hilger, London ., 290 (1974).
3- P.S. Nikam and A.B.Swart, Bull. Chem. Soc., Jpn., 2055 (1988).
4- P.W. Atkins "Physical Chemistry" 7th edition, Oxford University press, Oxford. ,228 (2002).
5- R.J. Silbey and R.A. Alberty, "Physical Chemistry" Wiley, New York, 117 (2001).
6- G. Jones and M. Dole, J. Amer, Chem. Soc., 15, 2905 (1929).
7- R.M. Diamond, J.Phys. Chem., 67, 2513 (1963).
8- M.K. Mustafa, D.H. Al-Amiedy and S.A. Isa, Iraqi, J. Chem., 18, 32 (1993).
9- C.M. Criss and M.J. Mastroianni, J.Phys. Chem., 75, 2532 (1971).
10- R.L. Kay, T-Vitucio, and D.F. Evans, J. Phys. Chem., 70, 2336 (1966)
11- J.A. Riddick and W.B. Bunger. And T.K.Sakano, Techniques of Chemistry, Vol II. Organic Solvents, Wiley, New York (1986).
12- A.M. Awwad International Data Series, Series A. Selected Data on Mixtures. Vol 4, 281 (1988).
13- F.J.Millero, Chem. Rev., 71, 147 (1971).

Study of viscosity behavior for some alcoholic solutions of TBABr at in different temperatures

Wala Gazy Mahmood

Department of General Science, College of Basic Education, University of Salahaddin – Erbil, Iraq.

(**Received:** 24 / 2 / 2009 ---- **Accepted:** 5 / 1 / 2010)

Abstract:

In this research, the experimental measurements of viscosity and density for tetra butyl ammonium bromide (TBABr) solutions, in methanol and ethanol at (298.15, 303.15 and 308.15) K^0 , and for TBABr solution in 1-propanol , 1- Butanol and 1- hexanol at 298.15 K^0 had been carried out. From the results obtained, the Gibbs free energy was calculated and used for the interpretation of solubility for TBABr in methanol and ethanol alcohols.