

## مطالعه کشش سطحی و خواص سطحی مخلوطهای دوجزئی مایع غیر ایده‌آل

احمد باقری<sup>۱</sup>\* و کلثوم علیزاده<sup>۲</sup><sup>۱</sup>دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران  
<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۱/۱۹

تاریخ تصحیح: ۹۳/۰۲/۳۱

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۳/۱۷

## چکیده:

در این تحقیق، کشش سطحی و خواص سطحی مخلوطهای آب/کربوکسیلیک اسید ( $C_1-C_4$ ) در دماهای مختلف از 293.15 تا 323.15 کلوین مورد بررسی قرار گرفت. کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده‌آل سیستم‌های بالا با استفاده از مدل‌های تجربی و ترمودینامیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از مدل‌های ردلیچ-کیستر ( $RK$ )، لی و همکاران ( $LWW$ )، فو و همکاران ( $FLW$ ) و مایرز-اسکات ( $MS$ )، کشش سطحی و انحراف کشش سطحی از حالت ایده‌آل مورد برآزش قرار گرفت که معادله  $MS$  با کمترین انحراف استاندارد بهترین جواب را ارائه نمود. همچنین به منظور یافتن اطلاعاتی درباره فاز سطحی محلول دوتایی، کسر مولی اجزاء در سطح با استفاده از مدل لانگمویر توسعه یافته ( $EL$ ) محاسبه گردید. نتایج بدست آمده اطلاعاتی در مورد برهمکنش بین مولکولهای غیرمشابه در فاز سطح و توده محلول ارائه می‌کند.

واژگان کلیدی: کشش سطحی، همبستگی، لانگمویر، حلال‌گریزی

## ۱ - مقدمه:

علم سطح به مطالعه پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی که در سطح مشترک بین دو فاز رخ می‌دهد، می‌پردازد و شامل دو شاخه‌ی شیمی سطح و فیزیک سطح می‌باشد. علوم وابسته به سطح<sup>۱</sup> و شیمی سطح<sup>۲</sup> در دهه‌های گذشته به سرعت رشد کرده است. این قسمت از علم به طور ویژه در بخش‌هایی از قبیل کنترل زیست محیطی، تصفیه فاضلاب، نانو تکنولوژی، علوم دارویی و بیوتکنولوژی بسیار با اهمیت است [۱-۳].

کشش سطحی<sup>۳</sup> یکی از پارامترهای مهم در شیمی سطح می‌باشد و عبارت است از نیرویی که از مرز دو فاز عمود بر سطح به سمت توده مایع عمل می‌کند و تمایل به منقبض کردن و مینیمم کردن مساحت سطح دارد. از دیدگاه ابعادی نیرو به ازای واحد طول است و در سیستم SI واحد آن  $N.m^{-1}$  است ولی به علت کوچک شدن اعداد کشش سطحی واحد  $mN.m^{-1}$  رایج تر است. از جمله عوامل موثر برکشش سطحی می‌توان به دما، فشار و تأثیر افزودنی اشاره کرد [۱،۴].

روش‌های محاسباتی (تئوری) در تعیین کشش سطحی سیستم‌های یک جزئی، دو جزئی، سه جزئی و بالاتر قابل کاربرد هستند. اساس این روش‌ها نیمه تجربی یا کاملاً تئوری است. روش‌های محاسباتی به محقق این امکان را می‌دهد که بدون

\* نویسنده مسوول: استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان &amp; abagheri@profs.semnan.ac.ir &amp; bagheri.alm@gmail.com

<sup>۱</sup>Surface<sup>۲</sup>Surface chemistry<sup>۳</sup>Surface tension

ورود به آزمایشگاه با دانستن اطلاعات اولیه از مواد (مانند جرم مولکولی، نقاط بحرانی و...) کشش سطحی حالت خالص یا مخلوط مایع را پیش بینی کند. روش‌های محاسباتی که ما در این تحقیق برای تعیین کشش سطحی مخلوط دو جزئی استفاده کردیم روش همبسته کردن<sup>۱</sup> است در لغت همبسته کردن (Correlation) به معنی همبستگی، ارتباط و وابستگی دو چیز با هم است. این روش برای مخلوط‌های دو جزئی، سه جزئی و ... کاربرد دارد و کشش سطحی مخلوط را به ترکیب درصد (کسر مولی) اجزاء ارتباط می‌دهد. در حالت کلی در این روش یک معادله پایه‌ای داریم که در آن یک سری پارامترهای تنظیم پذیر<sup>۲</sup> وجود دارد و برای هر سیستم این پارامترها به دست می‌آید. در واقع در این روش یک برازش با شیوه‌های مختلف ریاضی برای تعیین پارامترها صورت می‌گیرد. در نهایت معادله حاصله با پارامترهای تنظیم پذیر مشخص شده فقط برای آن سیستم قابل کاربرد است.

## ۲- تئوری و روش‌ها:

در بخش زیر مهم‌ترین مدل‌های همبسته کردن که در این مقاله مورد استفاده قرار گرفت را بررسی می‌کنیم. وابستگی کشش سطحی مخلوط با کسر مولی اجزاء را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sum_{i=1}^n x_i \sigma_i^* \quad (1)$$

که در این رابطه  $\Delta\sigma$ ، انحراف کشش سطحی<sup>۳</sup> از حالت ایده آل،  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$ ام و  $\sigma_i^*$  کشش سطحی جزء  $i$ ام در حالت خالص است.

ردلیچ-کیستر (RK)<sup>۴</sup>، یک سری معادلات ارائه نمودند تا بتوانند در طراحی ستون‌های تقطیر و سایر تجهیزات جدا سازی مورد استفاده قرار گیرند. این معادلات در مطالعه خواص ترمودینامیکی (حجم فزونی، ضریب شکست، ویسکوزیته، انرژی آزاد گیبس، کشش سطحی و...) محلول‌های غیر الکترولیت بسیار کاربرد دارد و تا به حال در هزاران مقاله مورد استفاده قرار گرفته است. این رابطه بر پایه روش‌های ریاضی است و برای توابع فزونی سیستم‌های دو جزئی و سه جزئی قابل استفاده است [۲، ۵]:

$$\Delta\sigma = x_i x_j \sum_{p=0}^N A_p (z_{ij})^p \quad (2)$$

که در این روابط  $\Delta\sigma$  انحراف کشش سطحی سیستم‌های دو جزئی از حالت ایده آل است،  $z_{ij} = x_i - x_j$  و ضرایب  $A_p$  هم پارامترهای تنظیم پذیر هستند.

<sup>1</sup>Correlation

<sup>2</sup>Adjustable parameter

<sup>3</sup>Surface tension deviation

<sup>4</sup>Redlich- Kister

مایرز<sup>۱</sup> و اسکات<sup>۲</sup> (MS) بر اساس معادله ردلیچ کیستر رابطه دیگری ارائه نمودند. از آنجائیکه نمودار تابع فزونی بر حسب کسر مولی شیب تیزی<sup>۳</sup> دارد، معادله چند جمله‌ای ردلیچ-کیستر به آهستگی همگرا<sup>۴</sup> می‌شود و در بعضی موارد ناکارآمد است. آنها این معادله را به شکل زیر اصلاح کردند [۶]:

$$\Delta\sigma = x_i x_j \left( \frac{\sum_{p=0}^m B_p (x_i - x_j)^p}{1 + \sum_{l=1}^m C_l (x_i - x_j)^l} \right) \quad (3)$$

که در این معادله  $B_p$  و  $C_1$  ضرایب تنظیم‌پذیر معادله هستند.

فو<sup>۵</sup> و همکاران (FLW) براساس معادله اصلاح شده هیلد براند اسکات<sup>۶</sup> و معادله ویلسون<sup>۷</sup> رابطه کلی زیر را برای محاسبه کشش سطحی ارائه نمودند [۷].

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \sigma_i^*}{\sum_{j=1}^n x_j f_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j |\sigma_i^* - \sigma_j^*|}{\sum_{q=1}^n x_q f_{iq} \sum_{r=1}^n x_r f_{jr}} \quad (4)$$

$n$  حداکثر تعداد اجزاء سیستم است. برای سیستم‌های دو جزئی معادله بالا به صورت زیر کاهش می‌یابد، که  $f_{12}$  و  $f_{21}$

پارامترهای تنظیم‌پذیر مدل هستند:

$$\sigma = \frac{x_1 \sigma_1^*}{x_1 + x_2 f_{12}} + \frac{x_2 \sigma_2^*}{x_2 + x_1 f_{21}} - \frac{x_1 x_2 |\sigma_1^* - \sigma_2^*|}{(x_1 + x_2 f_{12})(x_2 + x_1 f_{21})} \quad (5)$$

در سال ۱۹۸۹، کونورز<sup>۸</sup> و رایت<sup>۹</sup> یک رابطه ساده بین کشش سطحی مخلوط و غلظت یک جزء درسیستم دوتایی ارائه نمودند. این رابطه که اساساً فیزیکی دارد، ابتدا برای یک سیستم دوجزئی از ترکیبات آلی + آب بیان شد ولی بعداً برای سایر سیستم‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۸].

$$\sigma = \sigma_1^* - \left[ 1 + \frac{bx_1}{1 - ax_1} \right] x_2 (\sigma_1^* - \sigma_2^*) \quad (6)$$

<sup>1</sup> Myers

<sup>2</sup> Scott

<sup>3</sup> Sharply skewed

<sup>4</sup> Converge

<sup>5</sup> Fu

<sup>6</sup> Hildebrand-Scott

<sup>7</sup> Wilson

<sup>8</sup> Connors

<sup>9</sup> Wright

که در این رابطه  $\sigma_1^*$  و  $\sigma_2^*$  کشش سطحی اجزاء خالص و  $a$  و  $b$  پارامترهای تنظیم پذیر هستند. پارامتر  $a$  نشان دهنده قدرت پیوندی جزء آلی (در این کار اسید کربوکسیلیک) با سطح می باشد. فرض اساسی کونور و رایت در بدست آوردن این معادله این است که تعداد سایتهای پیوند شده جزء<sup>۲</sup> (گونه آلی) در سطح با تعداد مولکول های آب که در سطح وجود دارند، برابر است و بعضی از این سایت ها نیز خالی هستند. مقدار اشغال این جایگاه ها توسط یک ثابت تحت عنوان ثابت جایگاه پیوندی<sup>۱</sup> مشخص می شود:

$$K_2 = \frac{a}{1-a} \quad (7)$$

در سال 2000، لی<sup>۲</sup> و همکاران (LWW) یک مدل جدید برای کشش سطحی بر اساس تعریف ترمودینامیکی کشش سطحی پیشنهاد نمودند. آنها معادله ویلسون<sup>۳</sup> را برای انرژی آزاد گیبس فزونی<sup>۴</sup> بکار بردند و از آن یک معادله برای کشش سطحی مخلوط بدست آوردند:

$$\Delta\sigma = -RT \sum_i \frac{x_i}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \sum_j x_j \left( \frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial A} \right)_{T,P,X} \quad (8)$$

$$\Lambda_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij} - U_{ii}}{RT}\right), \quad \left( \frac{\partial \Lambda_{ij}}{\partial A} \right)_{T,P,X} = -\frac{\Lambda_{ij}}{RT} \left[ \frac{\partial (U_{ij} - U_{ii})}{\partial A} \right]_{T,P,X} \quad (9)$$

که در این روابط،  $U_{ij} - U_{ii}$  اختلاف انرژی برهمکنش بین جفت مولکول  $ij$  است و  $\left[ \frac{\partial (U_{ij} - U_{ii})}{\partial A} \right]_{T,P,X}$  نشان

دهنده تغییر انرژی با افزایش مساحت سطح است. لی و همکاران با فرض  $U_{ij} = \frac{U_{ii} + U_{jj}}{2}$  تعداد مجهولات را به دو پارامتر

یعنی  $U_{11} - U_{12}$  و  $\left[ \frac{\partial (U_{12} - U_{11})}{\partial A} \right]_{T,P,X}$  کاهش دادند. برای یک سیستم دو جزئی معادله (۸) بصورت زیر نوشته می

شود:

$$\sigma = x_1 \sigma_1^* + x_2 \sigma_2^* - \frac{x_1 x_2 RT}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \left( \frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A} \right) \left[ 1 - \frac{1}{\Lambda_{21}} \right] \quad (10)$$

در این رابطه  $\frac{\partial \Lambda_{21}}{\partial A}$  و  $\Lambda_{21}$  دو پارامتر تنظیم پذیر این مدل هستند [۹].

<sup>1</sup>Binding site constant

<sup>2</sup>Li

<sup>3</sup>Wilson

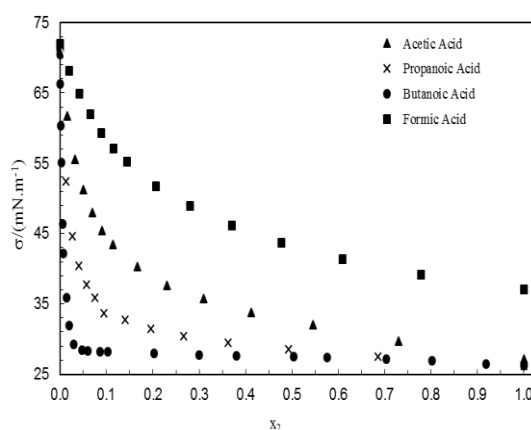
<sup>4</sup>Excess free energy of Gibbs

در این تحقیق ما از داده های تجربی گزارش شده در مقاله آلوارز و آمیگو استفاده کردیم [۳۰]. داده های تجربی مربوط به سیستم های دوجزئی آب با ۴ اسید آلیفاتیک کوتاه زنجیر (فرمیک اسید، استیک اسید، پروپانوئیک اسید و بوتانوئیک اسید) در دماهای بین 293.15 تا 323.15 کلوین (با محدوده ۵ کلوین) می باشد. در این کار با مدل های ذکر شده در بالا داده های تجربی مورد برآزش قرار گرفتند، اثر دما و طول زنجیره آلیلی اسید بر کشش سطحی مخلوط مورد بررسی قرار گرفت. در بخش دیگر از کار غلظت آب و اسید در فاز سطحی در کسر مولی مختلف فاز توده با استفاده از مدل لانگمویر بسط یافته<sup>۱</sup> محاسبه گردید.

### ۳- نتایج و بحث:

#### ۳-۱- مقایسه کشش سطحی سیستم های دو جزئی (آب/اسید):

نمودار (۱) تغییرات کشش سطحی با افزایش کسر مولی اسید را در ۴ سیستم در دمای 298.15 K نشان می دهد، در همه موارد افزایش اسید به سیستم های حاوی آب، کشش سطحی را کاهش می دهد.



نمودار ۱. تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی آب(۱)/اسید(۲) بر حسب  $x_2$  در دمای 298.15 K.

به طور کلی وقتی جزء دوم (اسید) به جزء اول (آب) افزوده می شود، باعث تغییر در ساختار و نیروهای بین ملکولی جزء اول می شود. به دنبال تغییر در توده محلول، خواص سطحی نیز تغییر می کند. بازتاب تغییر خواص سطحی در کشش سطحی مخلوط خود را نشان می دهد. در سیستم های دوتایی (آب/اسید)، بعد از افزایش اسید به سیستم میزان مهاجرت ملکول های اسید به سطح به بر همکنش های بین ملکولی در محلول وابسته است.

همانطور که گفته شد کشش سطحی به نیروهای جاذبه بین ملکول ها در سطح بستگی دارد. منبع این نیروی جاذبه از نیروهای دوقطبی- دوقطبی، نیروهای دو قطبی القایی و پیوند هیدروژنی است [۱۱،۱۲].

<sup>۱</sup>Extended Langmuir

در بررسی روند افزودن اسید به آب دو فاکتور کَشش سطحی و پیوند هیدروژنی اهمیت دارند. زمانی که مقدار کمی از اسید به آب افزوده می شود، با توجه به اینکه کَشش سطحی اسید از آب کمتر است؛ در نتیجه ملکول های اسید تمایل دارند که به سطح مهاجرت کنند و در نتیجه کَشش سطحی مخلوط شدیداً افت می کند. در بین دو فاکتور تعیین کننده کَشش سطحی مخلوط در غلظت پائین اسید فاکتور کَشش سطحی گونه خالص تعیین کننده تر است. به همین دلیل در نمودار مشاهده می شود که کَشش سطحی با شدت زیادی کم می شود. با اضافه کردن مقدار بیشتری از اسید تا حدی که به غلظت های میانی نزدیک شود، شیب نمودار ملایم تر می شود. ملایم شدن شیب نمودار را می توان اینگونه توضیح داد که با رسیدن اسید به غلظت های میانی تقریباً سایت های سطح از ملکول های اسید اشباع می شوند و در نتیجه بقیه ملکول های اسید افزوده شده به مخلوط به توده مخلوط می روند و با ملکول های آب پیوند هیدروژنی برقرار می کنند. در نتیجه به دلیل تشکیل این پیوند قوی بین ملکول های اسید و آب، تمایل مهاجرت ملکول های اسید به سطح کاهش پیدا می کند، به همین دلیل کَشش سطحی مخلوط تقریباً به مقدار ثابتی می رسد.

در بررسی روند افزایش طول زنجیری اسید، همانطور که در نمودار (۱) مشاهده می کنید از فرمیک اسید به بوتانوئیک اسید، با افزایش طول زنجیره ی اسید شیب نمودار تندتر می شود و نمودارها روند نزولی دارند و دلیل این روند را می توان به صورت زیر توضیح داد: کَشش سطحی اسید از آب کمتر است و به همین دلیل در غلظت های کم اسید ملکول های اسید به سطح مهاجرت می کنند. طبق یک اصل کلی، هر چقدر حجم آزاد ۱ بین ملکول ها در مایع بیشتر باشد، نیروی چسبندگی کمتر است و نتیجه کَشش سطحی کمتر است. یعنی کَشش سطحی به اندازه ملکول ها ارتباط مستقیم دارد و هر چقدر اندازه ملکول ها بزرگتر باشد چون فضای خالی بین ملکول ها بیشتر می شود روی کَشش سطحی اثر گذاشته و آن را کم می کند [۱۲].

همان طور که در بخش مقدمه توضیح داده شد، کونورز و رایت روابطی بین کَشش سطحی مخلوط و غلظت اجزاء در سیستم دوتایی ارائه کردند (روابط ۶ و ۷). همچنین معادله ی محاسبه ی ثابت جایگاه پیوندی نیز معرفی شد. در این تحقیق پارامترهای مربوط به معادلات نامبرده را برای سیستم های مورد مطالعه محاسبه کرده ایم که نتایج نهایی این محاسبات در جدول زیر آورده شده است. مقدار ثابت جایگاه پیوندی ( $K_2$ ) به طور مستقیم با گروه های آب گریز حل شونده (اسید) ارتباط دارد و هر چه  $K_2$  بزرگتر باشد یعنی آن جزء تمایل بیشتری دارد تا به سطح مهاجرت کند.

<sup>1</sup>Free volume

جدول ۱. پارامتر های محاسباتی مدل کونورز و رایب برای مخلوط آب/اسید در دمای 298.15 K

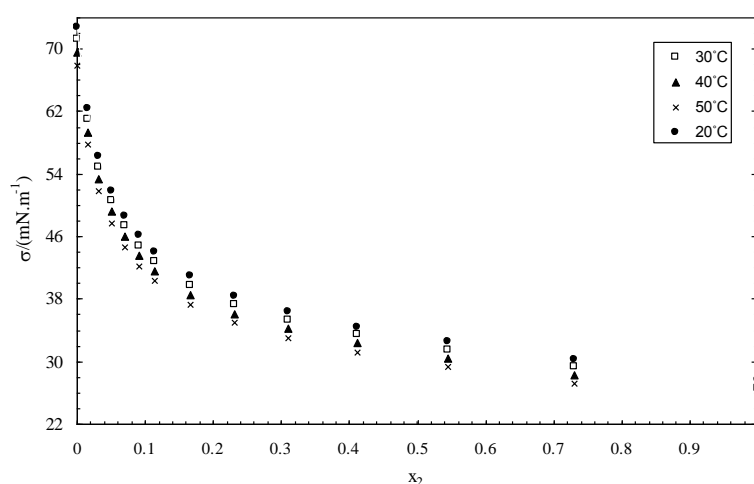
Acid	a	B	K <sub>2</sub>	Error (%)
Formic Acid	0.7512	0.8457	3.019	1.91
Acetic Acid	0.7913	0.9562	3.790	2.11
Propionic Acid	0.9096	0.9850	10.06	2.33
Butanoic Acid	0.9150	1.0067	10.78	2.38

جدول ۱ نشان می‌دهد که در محیط آبی از فرمیک اسید تا بوتانوئیک اسید مقدار K<sub>2</sub> افزایش می‌یابد که قابل انتظار

است و به همین دلیل بیشترین کاهش در کشش سطحی را در بوتانوئیک اسید داریم (حلالیت آن در آب محدود است).

### ۳-۲- بررسی اثر دما بر کشش سطحی در سیستم دو جزئی (آب/اسید):

در این بخش ۳ سیستم (آب/فرمیک اسید، آب/استیک اسید و آب/پروپانوئیک اسید) را از نظر تأثیر دما بر این سیستم‌ها بررسی می‌کنیم. به عنوان مثال نمودار ۲ تغییرات کشش سطحی را برای سیستم (آب/فرمیک اسید) در دماهای مختلف نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد که در همه‌ی این سیستم‌ها، افزایش دما باعث کاهش کشش سطحی مخلوط می‌شود.

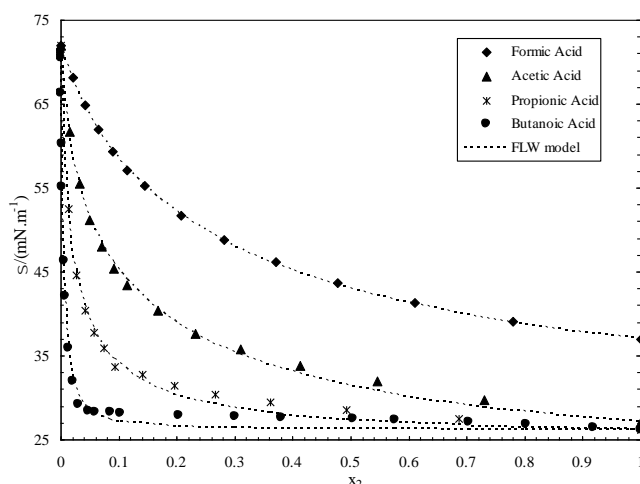


نمودار ۲. تغییرات کشش سطحی برای سیستم آب(۱)/فرمیک اسید(۲) در دماهای مختلف.

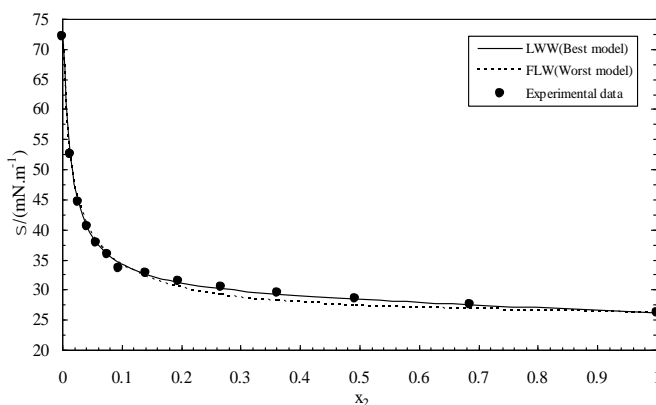
دلیل این کاهش را می‌توان اینگونه بیان کرد: وقتی دمای یک مایع افزایش می‌یابد، آشفتگی و جنبش بین ملکول‌ها و تمایل به تبخیر آن زیاد می‌شود. در نتیجه پیوند های هیدروژنی بین ملکول‌ها ضعیف‌تر می‌شود و کشیدگی ملکول‌های سطحی به سمت بالک محلول نیز کمتر شده و تقریباً می‌توان گفت همواره کشش سطحی کاهش می‌یابد. نمودار تغییرات کشش سطحی با دما برای آب خالص و سایر حلال‌ها و حتی برای مخلوط‌ها در یک کسر مولی خالص در محدوده‌ی دمایی کم (مثل 293.15 تا 323.15 کلوین) به صورت خطی تغییر می‌کند. ولی برای محدوده‌ی دمایی زیاد تقریباً به صورت منحنی است و از حالت خطی خارج می‌شود.

## ۳-۳- همبسته کردن کشش سطحی با کسر مولی اسید در سیستم های دو جزئی

در این بخش همبسته کردن کشش سطحی هر کدام از مخلوط های مورد مطالعه با کسر مولی با استفاده از مدل های FLW و LWW انجام شده است که در نمودارهای (۳) و (۴) ارائه شده است. از نرم افزار LABFIT برای همبسته کردن کشش سطحی مخلوط با کسر مولی اسید در سیستم های دو تایی استفاده کردیم. در نمودار (۳) از مدل FLW برای برازش داده های تجربی استفاده شده است و بدترین و بهترین نتیجه به ترتیب برای سیستم های (آب/ فرمیک اسید) و ( آب/ بوتانوئیک اسید) بدست آمد.



نمودار ۳. تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی آب(۱)/اسید(۲) بر حسب  $x_2$  و برازش داده های تجربی با مدل FLW در دمای 298.15 K



نمودار (۴): تغییرات کشش سطحی مخلوط دو جزئی آب(۱)/پروپانوئیک اسید(۲) بر حسب  $x_2$  و برازش داده های تجربی با بهترین و بدترین مدل محاسباتی در دمای 298.15 K.

ضرایب تنظیم پذیر مدل های (LWW, RK, MS, FLW) و مقادیر انحراف استاندارد برای هر سیستم در دمای 298.15 کلون بعنوان نمونه در جدول ۲ آورده شده است. میانگین کمترین انحراف استاندارد برای روابط کشش سطحی برای سیستم (اسید استیک/آب و مدل LWW) و برای انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل مربوط به سیستم (اسید فرمیک/آب



و مدل MS) بدست آمده است. بدلیل داده های زیاد محاسباتی همانطوریکه گفته شد فقط در این جدول مقادیر ضرایب تنظیم پذیر هر مدل در دمای 298.15 کلونین برای هر یک از سیستمها بیان شد.

انحراف استاندارد (S) گزارش شده در جدول (۲) برای ۴ مدل مورد استفاده در هر سیستم از طریق رابطه زیر بدست آمده است:

$$S = \left[ \sum_{i=1}^M \frac{(Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}})^2}{M - P} \right]^{1/2} \quad (11)$$

در این رابطه Y نشان دهنده  $\sigma$  یا  $\Delta\sigma$  است، M و P به ترتیب نشان دهنده تعداد نقاط تجربی و تعداد پارامترهای تنظیم پذیر برای هر مدل می باشد.

جدول (۲): ضرایب تنظیم پذیر، انحراف استاندارد (S) و مدل های بکار رفته برای همبسته کردن کشش سطحی با کسر مولی اجزاء در مخلوط آب و اسید در دمای 298.15 K

System	Model	A	B	C	D, E, F	S
Formic Acid(1) / Water(2)	LWW(25°C) <sup>a</sup>	6.973	0.08421			0.125
	RK(25°C) <sup>b</sup>	-45.461	31.028	-12.712	25.759, -52.548	0.097
	MS(25°C) <sup>c</sup>	-45.069	0.709	-0.0470		0.077
	FLW(25°C) <sup>d</sup>	0.079	3.561			0.182
Acetic Acid(1) / Water(2)	LWW(25°C)	23.166	0.3462			0.095
	RK(25°C)	-63.929	40.075	-325.22	-120.67, 1092.01, 1413.653	0.648
	MS(25°C)	68.114	0.910	-0.007		0.086
Propionic Acid(1) / Water(2)	FLW(25°C)	0.024	4.745			0.687
	LWW(25°C)	66.176	1.137			0.326
	RK(25°C)	-87.458	-257.285	-1242.298	1629.65, 8390.21, 7016.42	2.240
Butanoic Acid(1) / Water(2)	MS(25°C)	-81.862	0.989	0.0193		0.288
	FLW(25°C)	0.0088	17.791			0.864
	LWW(25°C)	239.8	4.44			1.106
Butanoic Acid(1) / Water(2)	RK(25°C)	-105.8	0.59	350.9	469.8, -1097	1.074
	MS(25°C)	-84.96	1.096	0.1045		0.688
	FLW(25°C)	0.0072	90.41			0.820

<sup>a</sup>The values A, B correspond to  $(U_{12}-U_{11})/R$  (in K) and  $10^5 \times [\partial(U_{12}-U_{11})/\partial A]$  (in  $\text{K mol}^{-1} \text{m}^{-2}$ ), respectively.

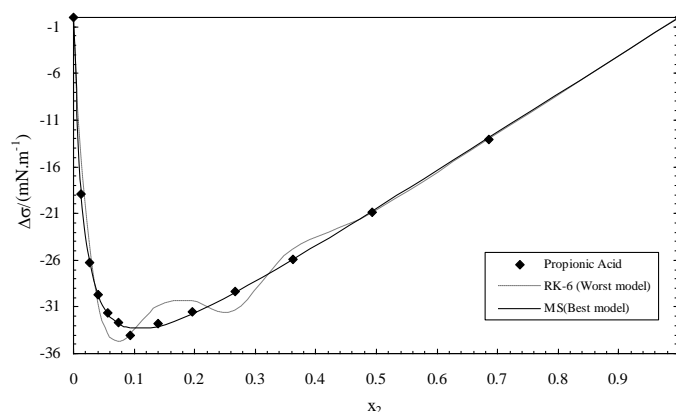
<sup>b</sup>The coefficients A, B, C, D and E correspond to  $A_0, A_1, A_2, A_3$  and ..., respectively.

<sup>c</sup>The coefficients A, B and C correspond to  $B_0, C_1$  and  $C_2$ , respectively.

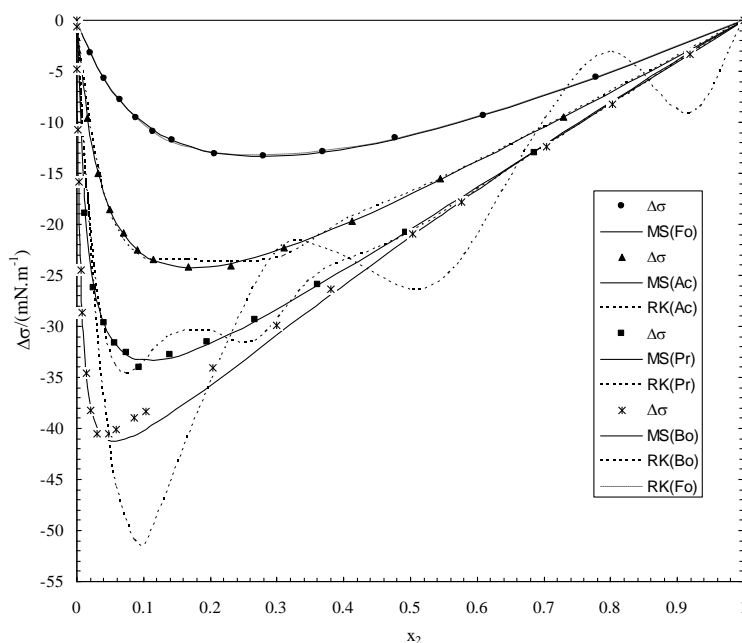
<sup>d</sup>The coefficients A and B correspond to  $f_{12}$  and  $f_{21}$ , respectively.

## ۳-۴- همبسته کردن انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل با کسر مولی اسید در سیستم های دو جزئی

در این کار از مدل های MS و RK برای همبسته کردن انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل با کسر مولی اسید استفاده شد. نمودارهای (۵) و (۶) مقایسه داده های تجربی و محاسباتی حاصل از این مدلها را نشان می دهند. این نمودارها نشان می دهند که با افزایش طول زنجیره آلکیلی اسید محلول انحراف بیشتری از رفتار ایده آل پیدا می کند و مقدار  $\Delta\sigma$  منفی تر شود.



نمودار ۵. منحنی انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل بر حسب  $x_2$  در مخلوط آب/(۱) اسید(۲) و برازش داده های تجربی با بهترین و بدترین مدل در دمای 308.15 K



نمودار ۶. مقایسه انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل بر حسب کسر مولی در سیستم های دو جزئی، و برازش داده های تجربی با بهترین و بدترین مدل در دمای 298.15 K

هرگاه مقدار  $\Delta\sigma$  در مخلوطی برابر صفر باشد یعنی آن محلول در حالت ایده آل به سر می برد یا به عبارت دیگر غلظت اجزاء مخلوط در فاز توده و فاز سطح تفاوتی ندارد و تقریباً یکنواخت است یا بعبارت دیگر تمایل به مهاجرت اجزاء به سطح یا

بالک با هم برابر است. انحراف از حالت ایده آل وقتی ایجاد می شود که این تعادل غلظتی در فاز توده و سطح تغییر کند. هرچه اختلاف کشش سطحی دو جزء با هم بیشتر باشد، یا به عبارت دیگر تفاوت ساختاری اجزاء تشکیل دهنده زیادتر باشد انحراف از حالت ایده آل نیز بیشتر می شود. مقادیر  $\Delta\sigma$  در تمامی کسر مولی ها منفی بوده، که این نشان می دهد جزئی که در سطح غنی تر است مربوط به گونه ای است که کشش سطحی کمتری دارد که در این سیستم ها اسید است. عدم تقارن در این منحنی ها نشان می دهد که نقطه مینیمم این سیستم ها به سمتی حرکت می کند که در سطح غنی تر است. به همین دلیل است که این منحنی به سمت غلظت کمتر (اسید) انحراف پیدا می کنند. از طرف دیگر هرچه اختلاف کشش سطحی بین گونه های خالص بیشتر باشد مقادیر  $\Delta\sigma$  منفی تر می شود که در واقع به علت برهم کنش ویژه اجزا در سطح است و مخلوط غیر ایده آل تر است. در نقطه مینیمم، سطح از جزء دوم (اسید) اشباع شده است. پس از نقطه مینیمم اضافه آن اسیدها به بالک مخلوط می رود. با رفتن اسیدها به بالک مخلوط عدم توازن بین اسید و آب در مخلوط جبران می شود و در نتیجه انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل کم می شود. لذا نمودار با افزایش کسر مولی اسید به سمت بالا (یعنی صفر) می رود.

همانطور که پیشتر بیان شد، کشش سطحی سیستم های مورد مطالعه در کسر مولی های مختلف با استفاده از مدل های FLW و LWW و انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل این سیستمها به مدل های RK و MS مورد برازش قرار گرفتند. در بین ۲ مدل اول، مدل LWW کمترین انحراف استاندارد و بهترین نتیجه را ارائه نمود که علت آنرا می توان اینگونه بیان کرد: یکی از مزایای مدل LWW این است که ساختار این مدل چند جمله ای است که از نظر ریاضی می تواند همزمان هم جملات نمایی و هم جملات غیرنمایی را پوشش دهد. همچنین مدل LWW به دلیل وارد کردن دمای تجربی در معادله اش انطباق بهتری با داده های تجربی برقرار می کند.

بین مدل های بکار رفته برای محاسبه انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل، مدل MS دارای کمترین انحراف استاندارد است. مدل MS یک مدل انعطاف پذیر است به طوریکه می توان گفت که این مدل به نوعی مدل RK را نیز شامل می شود و برای سیستم های با غیرایده آلی بالا مثل آب/اسید یا آب/الکل به خوبی با داده های تجربی مطابقت دارد. اما در جاهایی که اختلاف کشش سطحی اجزاء خیلی کم باشد یا به عبارت دیگر هرچه انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل مخلوط کمتر باشد مدل RK پاسخ بهتری می دهد.

### ۳-۵- محاسبه ی کسر مولی اجزاء در سطح با استفاده از مدل لانگمویر بسط یافته (EL)

در مخلوط های غیر ایده آل غلظت اجزاء در فازهای سطح و توده محلول متفاوت است برای اندازه گیری غلظت اجزاء در فاز سطحی تئوریهای کمی ارائه شده است. جدیدترین مدل ارائه شده در این زمینه مدل لانگمویر بسط یافته<sup>۱</sup> می باشد که

<sup>۱</sup>Extended Langmuir

می‌تواند غلظت اجزاء در سطح  $(x_1^s, x_2^s)$  را محاسبه کند، که در این تحقیق ما از این روش استفاده کردیم. در سال ۲۰۰۱ آمیگو<sup>۱</sup> و همکارانش با تصحیح ایزوترم لانگمویر، معادله‌ای برای ارتباط بین کشش سطحی مخلوط و برهمکنش بین مولکولی در توده ارائه نمودند. با توجه به اینکه جزئیات چگونگی بدست آمدن روابط مدل لانگمویر بسط یافته در منابع مختلف آورده شده است، به منظور جلوگیری از تکرار آن، روابط نهایی و روش کاربرد آن در این تحقیق اکتفا شده است [۱۳-۱۶]:

$$\pi = \frac{\pi^0 \beta [\beta + \alpha (\phi_1 / \phi_2)]}{[\beta + (\phi_1 / \phi_2)]^2} \quad (12)$$

در این رابطه  $\phi_1$  و  $\phi_2$  کسر حجمی گونه‌ها در مخلوط است و  $\pi^0$  اختلاف کشش سطحی اجزاء خالص است ( $\sigma_1 > \sigma_2$ ):

$$\pi^0 = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (13)$$

جزء ۱ جزئی با کشش سطحی بیشتر (آب) و جزء ۲ جزئی با کشش سطحی کمتر (اسید) است.

$\pi$  فشار سطحی مخلوط است که عبارت است از میزان کشش سطحی حلال (جزئی با کشش سطحی در این مطالعه آب)

به محض افزودن حل شونده جزء ۲ (در این مطالعه اسید)، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\pi = \sigma_1 - \sigma \quad (14)$$

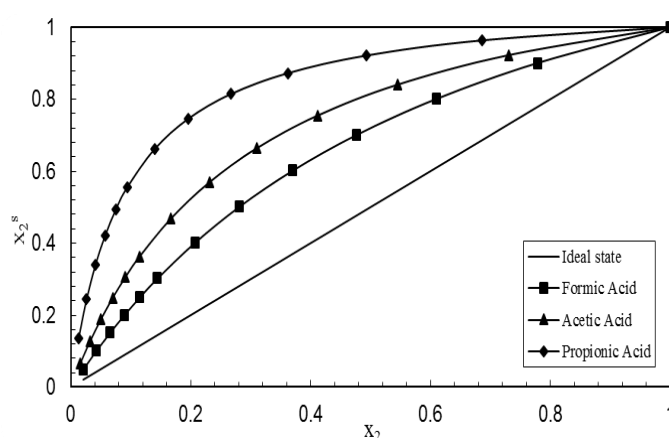
$\alpha$  و  $\beta$  پارامترهای تنظیم پذیر مدل هستند که جداگانه به تعریف آنها می‌پردازیم:  $\alpha$  پارامتر تنظیم پذیری است که تحت تاثیر برهمکنش بین گونه‌های ۱ و ۲ است. در حالتی که این برهمکنش سبب تغییرات بسیار کم (ناچیز) در ساختار و نیروی چسبندگی هنگام مخلوط کردن شود  $\alpha = 1$  است.  $\beta$  پارامتر تنظیم پذیر دیگری است که نشان دهنده روابط بین ترکیب سطح و توده مخلوط است و مقدار حلال‌گریزی<sup>۲</sup> را برای مهاجرت به سطح بیان می‌کند.

نمودار (۷) تغییرات  $x_2^s$  (حاصل از مدل EL) بر حسب  $x_2$  را برای سیستم‌های مورد مطالعه در دمای 293.15 K نشان می‌دهد. با استفاده از این نمودار می‌توان اثر طول زنجیره هیدروکربنی اسید را در مهاجرت ملکولهای اسید بر سطح محلول بررسی کرد. این نمودار نشان می‌دهد که با افزایش طول زنجیره هیدروکربنی اسید (از  $C_1$  به  $C_3$ )، میزان مهاجرت اسید به سطح افزایش می‌یابد. سیستمی که به حالت ایده‌آل نزدیکتر باشد، کمترین مهاجرت به سطح را نیز دارد. همچنین نمودار (۸) نشان می‌دهد که با افزایش کسر مولی اسید ( $x_2$ )، اختلاف بین کسر مولی آن جزء در سطح و توده محلول ( $x_2^s - x_2$ ) تا

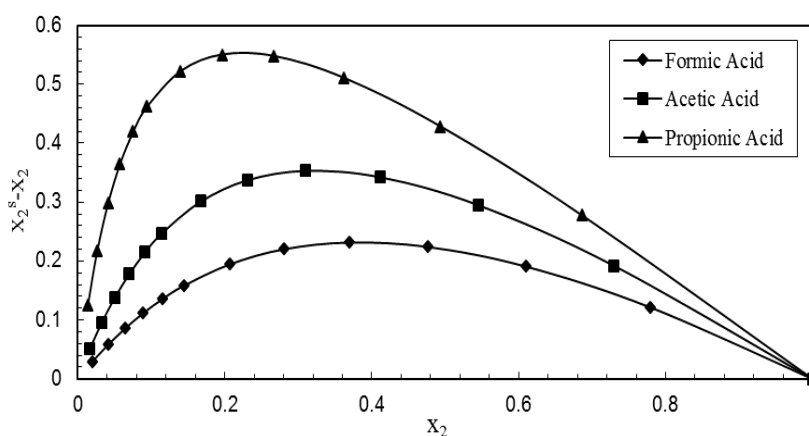
<sup>1</sup>Amigo  
<sup>2</sup>Lyphobisity

رسیدن به یک نقطه ماکزیمم افزایش می‌یابد و بعد از این نقطه با افزایش کسر مولی اسید ( $x_2$ ) مقدار این اختلاف به صفر میرسد (حالت ایده آل).

نمودار (۹) روند تغییرات  $x_2^s - x_2$  بر حسب  $x_2$  را برای سیستم های آب/اسید فرمیک در کمترین و بیشترین دماهای مورد بررسی نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رفت  $x_2^s - x_2$  مربوط به دمای بالاتر، مقدارش کمتر است. زیرا وقتی که دما افزایش می‌یابد جنبش و برخورد ملکول هایی که در سطح قرار دارند نیز بیشتر می‌شود و در نتیجه تعداد ملکول هایی که بر اثر جنبش به توده می‌روند بیشتر خواهد شد و نهایتاً کسر مولی در سطح کاهش می‌یابد.



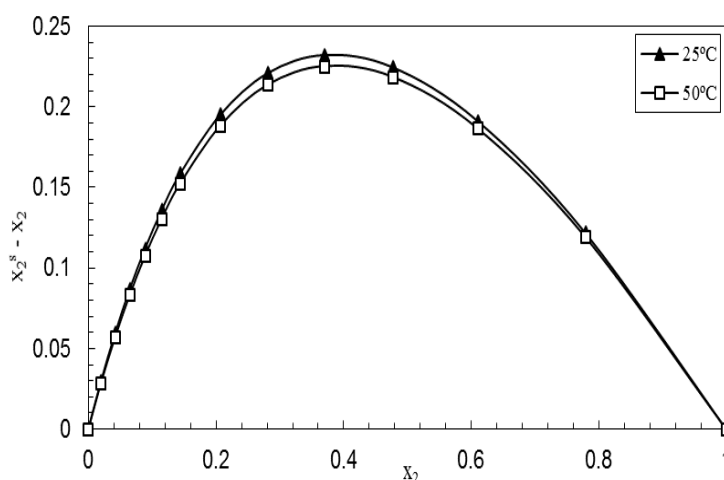
نمودار ۷. تغییرات کسر مولی در سطح بر حسب کسر مولی اسید،  $x_2$ ، در سیستم دو جزئی آب(۱)/اسید(۲) در دمای 298.15 K



نمودار (۸): تغییرات  $x_2^s - x_2$  بر حسب،  $x_2$ ، در سیستمهای دو جزئی آب(۱)/اسید(۲) در دمای 298.15 K.

به عنوان نمونه، جدول (۳) مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$  بدست آمده برای سیستم های مورد مطالعه در دمای 313.15 K را نشان می‌دهد.

در مخلوط آب/اسید با توجه به مقادیری که برای  $\alpha$  بدست آمده است می‌توانیم به رابطه بین  $\alpha$  و اندازه ملکولها پی ببریم. در سیستم‌های آب/فرمیک اسید و آب/استیک اسید میزان ( $\alpha \approx 1$ ) است. اگر مقدار  $\alpha$  به یک نزدیک باشد، نشان دهنده این است که تفاوت ساختاری بین دو گونه بسیار کم است و برهمکنشهای انرژی بین این دو سبب تغییرات ناچیزی در ساختار و نیروی چسبندگی (کشش سطحی) در طول مخلوط شدن می‌شود و انحراف از حالت ایده آل کشش سطحی وابسته به حلال‌گریزی فرمیک اسید و استیک اسید است. مخلوط آب/ پروپانویک اسید میزان  $\alpha$  افزایش می‌یابد که نشان دهنده این است که تفاوت ساختاری بین اجزاء زیادتر شده است. در واقع هرچه طول زنجیره اسید بیشتر شود در نتیجه ملکولها غیر مشابه‌تر و غیر همشکل‌تر باشند برهمکنشهای قوی‌تری بوجود می‌آید.



نمودار (۹): تغییرات  $X_2^s - X_2$  برحسب  $X_2$ ، در سیستم‌های دوجزئی آب(۱)/اسید فرمیک(۲) در دماهای مختلف.

جدول ۳. مقادیر  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\pi_0$  برای سیستم‌های دوجزئی آب/اسید در دمای 313.15 K

Acid	$\alpha$	$\beta$	$\pi_0$
Formic Acid	1.0006	2.5445	34.13
Acetic Acid	0.9960	4.4199	43.88
propionic Acid	1.0074	12.0106	44.83

مقادیر  $\beta$  نشان دهنده رابطه بین ترکیب سطح و توده مخلوط است و کسر مولی اجزاء در بین سطح و توده را تعیین می‌کند. در صورتی که مقدار  $\beta$  بر واحد نزدیک باشد ( $\beta \approx 1$ ) غلظت اجزاء در توده و سطح به هم نزدیکتر است و حلالیت بهتر حل شونده را نشان می‌دهد. در این مطالعه با افزایش طول زنجیره اسید میزان  $\beta$  نیز افزایش یافته است که این نشان می‌دهد مقدار حلال‌گریزی اسید در آب افزایش یافته است و در نتیجه انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل هم زیادتر شده است.

## ۴- نتیجه گیری:

مهمترین نتایج حاصل از این تحقیق عبارتند از:

- (۱) در بررسی سیستم های دو جزئی با روش همبسته کردن، در مخلوط هایی که کشش سطحی، انحراف شدید از حالت ایده آل دارد (مانند آب/اسید) مدل مایرز- اسکات (MS) نتایج خوبی ارائه می دهد.
- (۲) طول زنجیره در مخلوط آب/اسید همواره عامل تعیین کننده در مقدار انحراف کشش سطحی از حالت ایده آل نیست، بلکه اختلاف کشش سطحی اجزاء خالص و ساختار اسید فاکتور تأثیر گذارتری است.
- (۳) مقدار  $\alpha$  برای فرمیک اسید/آب و استیک اسید/آب تقریباً برابر با یک می باشد، این بدان معنی است که تفاوت ساختاری بین دو گونه بسیار کم است، یعنی ساختار دو گونه بسیار به هم شبیه است.
- (۴) در بررسی تغییرات کسر مولی اسید در سطح ( $x_2^s - x_2$ ) بر حسب کسر مولی در توده، در سیستم آب/اسید به این نتیجه می رسیم که با افزایش کسر مولی اسید در محلول، کسر مولی اسید در سطح نیز افزایش می یابد.
- (۵) به منظور بررسی اثر طول زنجیره اسید، نمودارهای  $x_2^s - x_2$  بر حسب  $x_2$  مورد بررسی قرار گرفت. نمودارها نشان می دهند که با افزایش کسر مولی جزئی با کشش سطحی کمتر، کسر مولی آن جزء در سطح و توده محلول اختلاف بیشتری می یابد تا اینکه نمودار به مقدار ماکزیمم می رسد. همچنین نتایج نشان می دهد که با افزایش طول زنجیره اسید میزان مهاجرت مولکول های اسید به سطح افزایش می یابد.

## ۵- مراجع:

- [1] H. Y. Erbil, 2006. "Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces". Blackwell Publishing, Oxford.
- ۲- علیزاده، کلثوم، مطالعه کشش سطحی و خواص سطحی مخلوطهای دو جزئی مایع غیرایده آل، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز، ۱۳۹۱.
- [3] G. Vazquez, M. Sanchez Sanjurjo and B. M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data.* **42** (1997) 975.
- [4] J. Israelachvili, 1991. "Intermolecular and surface forces" (2nd edn), Academic Press, London.
- [5] O. J. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 341.
- [6] D. B. Myers and R. L. Scott, *Ind. Eng. Chem.* **55** (1963) 43.
- [7] J. Fu, B. Li and Z. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **41** (1986) 2673.
- [8] K. A. Connors and J. L. Wright, *Anal. Chem.* **61** (1989) 194.
- [9] C. Li, W. Wang and Z. Wang, *Fluid Phase Equilibrium*, **175** (2000) 185.
- [10] K. Granados, J. Gracia-Fadrique, A. Amigo and R. Bravo, *J. Chem. Eng. Data.* **51** (2006) 1356.
- ۱۱- قاسمیان انسیه، مطالعه تئوری و تجربی کشش سطحی محلول های دوتائی آلی و بررسی اثر افزایش الکترولیت در فرآیند در تجمع مایع یونی ۱- هگزیل ۳- متیل ایمیدازولیوم کلراید در محیط آبی، پایان نامه دکتری، دانشکده شیمی دانشگاه بوعلی سینا، ۱۳۸۸.

- 
- [12] K Holmberg, B Jonsson, B Kronberg, B Lindman, 2002. "Surfactants and polymers in aqueous solution". John Wiley and Sons.
- [13] A. Pineiro, P. Brocos, A. Amigo, J. G. Fadrique and M. G. Lemus, *Langmuir*, **17** (2001) 4261.
- [14]. A. Bagheri and A. H. Amiri-Majed, *J. Chem. Thermodyn.* **51** (2012) 45.
- [15] A. Bagheri, A. Abolhasani, A. R. Moghadasi, A. A. Nazari-Moghaddam and S. A. Alavi, *J. Chem. Thermodyn.* **63** (2013) 108.
- [16] A. Bagheri, A. A. Rafati, A. Adeli Tajani, A. R. Afraz Borujeni and A. Hajian, *J Solution Chem.* **42** (2013) 2071.