

روایت دیگری از رابطه ساختار و رفتار

محمد شعیب زمانی، کارشناس ارشد شیمی کاربردی
 رضا طاهری، عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی
 - واحد تهران مرکزی

چکیده

کشش سطحی یکی از برجسته‌ترین خواص ترموفیزیکی است که در رفع مشکلات موجود در صنایع گوناگون اثر چشمگیری دارد. در این مقاله، ضمن پرداختن به این خاصیت، کشش سطحی ۱۰ آلکان خطی نرمال و وابستگی آن به دما و گستردگی زنجیره هیدروکربنی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

کلیدواژه‌ها: آلکان نرمال، کشش سطحی، نیروهای بین مولکولی

مقدمه

برای ثابت کردن وجود نیروهای بین مولکولی، توجه به وجود تنش در سطح یک مایع، نمونه‌ای مناسب است. از دیدگاه مولکولی در مرز میان فاز مایع و بخار یک ماده، فصل مشترکی وجود دارد که از آن می‌توان به عنوان فاز سوم با خواص میانگین مایع و بخار یاد کرد.

نیروی اعمال شده در واحد سطح را در سطح تماس میان فاز مایع و بخار یک ماده، کشش سطحی می‌نامند. از میان خواص ترموفیزیکی، کشش سطحی از بیشترین دامنه کاربرد برخوردار است. کشش سطحی را می‌توان نیروی چسبندگی‌ای به شمار آورد که در سطح مشترک دو فاز مایع و بخار وجود دارد و باعث می‌شود لایه بیرونی مایع به صورت

ورقه‌ای کشسان عمل کند.

از دیدگاه کیفی، پدیده یادشده را می‌توان چنین توصیف کرد که در سطح مایع، نیروهای نامتقارنی بر مولکول‌ها وارد می‌شود. در حالی که، این نیروها در توده مایع وضعیتی متقارن دارند و در نتیجه، برآیند آن‌ها صفر است. نتیجه کلی نامتقارن بودن نیروهای وارد بر مولکول‌های سطحی، کشیده شدن آن‌ها به درون فاز مایع است؛ یعنی، لایه سطحی به سمت درون مایع کشیده می‌شود و سیال تمایل دارد این سطح را به کمترین مقدار ممکن برساند.

اهمیت کشش سطحی را می‌توان در فرایندهای صنعتی همچون استخراج، تقطیر، جذب فیزیکی و شیمیایی، مشاهده کرد. از جمله کاربردهای این خاصیت نقش آن در صنایع رنگ، چسب و شوینده‌هاست.

معمولاً مقدار σ از مقدار آن در مایع‌های خالص - که σ بزرگی دارند - کمتر است.

عوامل مؤثر در مقدار کشش سطحی

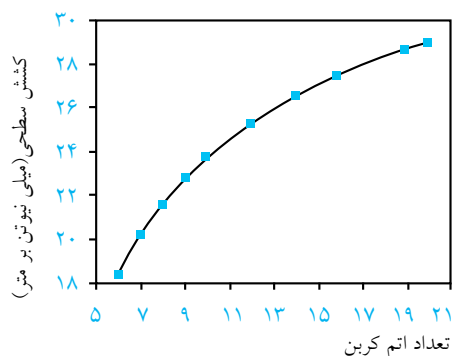
برای اندازه‌گیری کشش سطحی روش‌های گوناگونی وجود دارد که از آن جمله، بالارفتن مایع در لوله موئین و روش حلقه است. امروزه به کمک مدل‌سازی می‌توان مقدار کشش سطحی را به‌طور نظری برآورد کرد. جدیدترین مدل برای محاسبه این کمیت، مدل سهم گروهی حالت‌های متناظر^۱ نام دارد. هم‌اکنون در طراحی خطوط لوله انتقال نفت و گاز آگاهی از مقدار کشش سطحی هیدروکربن‌ها و تغییر آن در دماهای گوناگون ضروری است. جدول ۱ برای ۱۰ آلکان خطی نرمال خالص، وابستگی این کمیت را به دما نشان می‌دهد.

تعریف ترمودینامیکی

کشش سطحی انرژی اعمال‌شده یا کار انجام شده در واحد سطح است. این کمیت با σ نمایش داده می‌شود و واحد آن $\frac{N}{m}$ یا $\frac{J}{m^2}$ است و داریم: $1 \frac{erg}{cm^2} = 1 \frac{dyne}{cm} = 10^{-3} \frac{J}{m}$ مقدار σ در دمای اتاق برای بیشتر مایع‌های آلی و معدنی در حدود ۱۵ تا ۵۰ دین بر سانتی‌متر است. از آنجا که در آب، پیوندهای هیدروژنی نقش نیروهای بین‌مولکولی قوی‌ای را دارند، σ برای آب در دمای $20^\circ C$ ، $73 \frac{dyne}{cm}$ است. کشش سطحی فلزهای مایع مقدار بزرگی دارد؛ برای نمونه، کشش سطحی جیوه در دمای $20^\circ C$ ، $490 \frac{dyne}{cm}$ است. برای سطح مشترک مایع - مایع که هر مایع از دیگری اشباع شده،

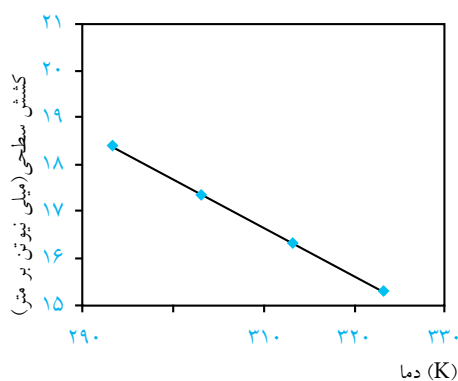
جدول ۱ تغییرات کشش سطحی ۱۰ آلکان خالص در ۴ دما

کشش سطحی	هیدروکربن	دما (کلوین)	ردیف	کشش سطحی	هیدروکربن	دما (کلوین)	ردیف
۲۵/۳۵	n - دودکان	۲۹۳/۱۵	۶	۱۸/۴۰	n - هگزان	۲۹۳/۱۵	۱
۲۴/۴۷		۳۰۳/۱۵		۱۷/۳۸		۳۰۳/۱۵	
۲۳/۵۷		۳۱۳/۱۵		۱۶/۳۶		۳۱۳/۱۵	
۲۲/۶۸		۳۲۳/۱۵		۱۵/۳۴		۳۲۳/۱۵	
۲۶/۵۶	n - تترا دکان	۲۹۳/۱۵	۷	۲۰/۱۴	n - هپتان	۲۹۳/۱۵	۲
۲۵/۶۸		۳۰۳/۱۵		۱۹/۱۷		۳۰۳/۱۵	
۲۴/۸۲		۳۱۳/۱۵		۱۸/۱۸		۳۱۳/۱۵	
۲۳/۹۵		۳۲۳/۱۵		۱۷/۲۰		۳۲۳/۱۵	
۲۷/۴۷	n - هگزا دکان	۲۹۳/۱۵	۸	۲۱/۶۲	n - اوکتان	۲۹۳/۱۵	۳
۲۶/۶۱		۳۰۳/۱۵		۲۰/۶۷		۳۰۳/۱۵	
۲۵/۷۶		۳۱۳/۱۵		۱۹/۷۱		۳۱۳/۱۵	
۲۴/۹۰		۳۲۳/۱۵		۱۸/۷۷		۳۲۳/۱۵	
۲۸/۵۹	n - نونادکان	۲۹۳/۱۵	۹	۲۲/۸۵	n - نونان	۲۹۳/۱۵	۴
۲۷/۷۵		۳۰۳/۱۵		۲۱/۹۲		۳۰۳/۱۵	
۲۶/۹۲		۳۱۳/۱۵		۲۰/۹۸		۳۱۳/۱۵	
۲۶/۰۷		۳۲۳/۱۵		۲۰/۰۵		۳۲۳/۱۵	
۲۸/۸۷	n - ایکوزان	۲۹۳/۱۵	۱۰	۲۳/۸۳	n - دکان	۲۹۳/۱۵	۵
۲۸/۰۳		۳۰۳/۱۵		۲۲/۹۱		۳۰۳/۱۵	
۲۷/۲۰		۳۱۳/۱۵		۲۱/۹۹		۳۱۳/۱۵	
۲۶/۳۷		۳۲۳/۱۵		۲۱/۰۷		۳۲۳/۱۵	



نمودار ۱ روند تغییرات کشش سطحی با افزایش طول زنجیر هیدروکربن‌ها در دمای ۲۹۳/۱۵K

بنا به نمودار ۲، کشش سطحی هر آلکان با افزایش دما روبه‌کاهش می‌گذارد؛ زیرا بالا رفتن دما با افزایش انرژی و بی‌نظمی مولکول‌ها همراه است که تمایل به تبخیر را افزایش می‌دهد. در نتیجه، برهم‌کنش بین مولکول‌ها ضعیف‌تر شده، کشیدگی مولکول‌های سطحی به سمت درون مایع کمتر می‌شود.



نمودار ۲ روند تغییرات کشش سطحی با افزایش دما در محدوده ۲۰-۵۰°C

نتیجه‌گیری

کشش سطحی به‌عنوان کمیتی ترموفیزیکی در صنایع مهمی همچون صنعت نفت و داروسازی کاربردهای گسترده دارد و فرایندهای استخراج، تقطیر، جذب فیزیکی و شیمیایی و... مورد استفاده قرار می‌گیرد. آگاهی از عوامل مؤثر در تغییر این کمیت، استفاده مؤثرتر از آن را در صنایع در پی دارد.

کشش سطحی را می‌توان نیروی چسبندگی ای به‌شمار آورد که در سطح مشترک دوفاز مایع و بخار وجود دارد و باعث می‌شود لایهٔ بیرونی مایع به‌صورت ورقه‌ای کشان عمل کند



تمایل به مارپیچی شدن پیکربندی، با افزایش طول زنجیرهٔ آلکان‌ها بیشتر هم می‌شود

اکنون به تغییرات کشش سطحی برحسب تعداد کربن‌های آلکان خطی نرمال در دمایی مشخص توجه می‌کنیم. بنا به نمودار ۱، با افزایش طول زنجیرهٔ آلکان، کشش سطحی نیز زیاد می‌شود. در حالت کلی، گسترده‌تر بودن زنجیره موجب افزایش تمایل مولکول‌ها به قرار گرفتن در سطح مایع می‌شود. به‌علت وجود چرخش داخلی پیوند C-C، مولکول‌های آلکان‌های نرمال تمایل دارند به حالت مارپیچ درآیند و این تمایل به مارپیچی شدن پیکربندی، با افزایش طول زنجیرهٔ آلکان‌ها بیشتر هم می‌شود. از آنجا که آلکان‌های نرمال کوتاه زنجیر، بیشتر پیکربندی ترانس را به‌خود می‌گیرند، هرچه تشابه مولکول‌های زنجیر، بیشتر باشد ساختار مارپیچی بزرگ‌تری به‌دست می‌آید.

1. corresponding state group contribution. CSGC

۱. لوان، ایرا؛ ترمودینامیک محلول‌ها و سیستم شیمیایی، ترجمهٔ غلامعباس پارسا و غلامرضا اسلامپور، انتشارات فاطمی، جلد ۱، ۱۳۸۹.

2. Poling, B. E.; Parusnitz, J.M. The Properties of Gases and Liquids, 5th ed. Mc Grow Hill.