



Semnan University

## Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

# Measurement and Calculation of Structural Parameters for Considering Interactions in Binary Mixtures Containing Butyl acetate and 1-Alkanol

Shekoofeh Pouladi, Mohammad Almasi\*<sup>ORCID</sup>

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science, Malayer University, Malayer 65174, Iran

## PAPER INFO

**Article history:**

Received: 18/Mar/2023

Revised: 17/June/2023

Accepted: 25/June/2023

**Keywords:**

Structural Parameters, Butyl Acetate, Alkyl Chain, 1-Alkanol.

## ABSTRACT

In this article, using the structural parameters called the concentration-concentration fluctuation factor in the long wavelength limit, the number-number factor in the long wavelength limit, the partial number-mole fraction structural factor, the mixed structural factor in the long wavelength limit and calculating the short order factor Chemical field, we have studied the structure and relative investigation of interactions in two-component solutions including butyl acetate and normal alcohols (1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol) at a temperature of 298.15 degrees. Using the experimental values of molar volume and compressibility coefficient of the mixtures, the mentioned structural parameters were calculated. The effect of increasing the length of the alcohol chain on the mentioned parameters was studied, and using the obtained results, a discussion was made about the regularization or disorder of the solutions. The experimental values of the additional molar volume for all the mentioned systems are positive and increase with the increase of the length of the alcohol chain. The analysis of the mentioned structural parameters for binary mixtures also led to similar results for the strength of bonds and the amount of disorder in them. In general, it can be concluded that the intermolecular bonds in binary systems containing butyl acetate and normal alcohols are weak, and the amount of disorder in these solutions is greater than the amount of disorder in ideal solutions, and this disorder increases with the increase in the length of the alcohol chain. The increase of these irregularities, which is caused by the weakening of the bonds in the solution, can be considered as a result of the spatial hindrance caused by the non-polar chain of alcohols. With the increase in the length of the chain, the amount of this spatial hindrance also increases.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.30118.2161>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)\* .Corresponding author: Associate Professor of Physical Chemistry. E-mail address: [m.almasi@malayeru.ac.ir](mailto:m.almasi@malayeru.ac.ir)

**How to cite this article:** Pouladi, S., & Almasi, M. (2024). Measurement and calculation of structural parameters to investigate interactions in binary mixtures including alcohols and butyl acetate. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 231-242. (in Persian)

## اندازه گیری و محاسبه پارامترهای ساختاری برای بررسی برهم کنش ها در محلول های

## دوجزئی شامل الکل ها و بوتیل استات

شکوفه پولادی، محمد الماسی\*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۲۷	در این مقاله با استفاده از پارامترهای ساختاری به نامهای فاکتور نوسان غلظتی-غلظتی در حد طول موج بلند، فاکتور عدد-عدد در حد طول موج بلند، فاکتور ساختاری جزئی عدد-کسر مولی، فاکتور ساختاری مخلوط در حد طول موج بلند و محاسبه فاکتور نظم کوتاه برد شیمیایی، به مطالعه ساختاری و بررسی نسبی برهمکنش ها در محلول های دوجزئی شامل بوتیل استات و الکل های نرمال (۱-هگزانول، ۱-هپتانول، ۱-اکتانول، ۱-نونانول، ۱-دکانول) دردمای ۲۹۸/۱۵ درجه پرداخته ایم. با استفاده از مقادیر تجربی حجم مولی وضریب تراکم پذیری مخلوطها، پارامترهای ساختاری یاد شده محاسبه شدند. اثر افزایش طول زنجیره الکلی بر روی پارامترهای یاد شده مورد مطالعه قرار گرفت و با استفاده از نتایج بدست آمده در مورد منظم شدن و یا بی نظمی محلول ها بحث و بررسی انجام شد. مقادیر تجربی حجم مولی فزونی برای تمامی سیستم های یاد شده مثبت است و با افزایش طول زنجیره الکلی زیادتیر می گردد. تجزیه و تحلیل پارامترهای ساختاری یاد شده برای محلول های دوجزئی نیز منجر به نتایج مشابهی برای قدرت پیوندها و میزان بی نظمی در آن ها گردید. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که پیوندهای بین مولکولی در سیستم های دوجزئی شامل بوتیل استات و الکل های نرمال ضعیف است و میزان بی نظمی در این محلول ها زیادتیر از میزان بی نظمی محلول های ایده آل می باشد، و این بی نظمی با افزایش طول زنجیره الکلی زیادتیر می گردد. ازدیاد این بی نظمی ها که ناشی از ضعیف تر شدن پیوندها در محلول است را می توان ناشی از ایجاد ممانعت فضایی ناشی از زنجیره غیرقطبی الکل ها دانست. با افزایش طول زنجیره میزان این ممانعت فضایی نیز افزایش می یابد.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۳/۲۷	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۴/۰۴	
<b>کلمات کلیدی:</b> پارامترهای ساختاری، بوتیل استات، زنجیره آلکلی، ۱-آلکانول ها، برهمکنش های بین مولکولی.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.30118.2161>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

## ۱- مقدمه

بوتیل استات که یک ماده آلی است و در گروه هیدروکربن های اکسیژن دار قرار می گیرد، حلالی قطبی بوده و سریع تبخیر می شود و دارای خواص ویژه ای مانند ویسکوزیته و جرم حجمی پایینی است. الکل ها دارای کاربردهای فراوانی در صنعت (مخصوصاً) به عنوان حلال هستند و مطالعه برهمکنش بین آنها و کتون ها می تواند در صنعت جداسازی برای تفکیک این ترکیبات از همدیگر بسیار ارزشمند باشد، زیرا که اطلاعات مفیدی در مورد میزان نوع برهمکنش های موجود در محلول ارائه می دهد. در این روش با استفاده از یک سری پارامترهایی که ساختار محلول را توصیف می کنند،

به بررسی نسبی قدرت پیوندها و ساختارهای غالب در محلول پرداخته می شود. این پارامترها ابتدا برای دنیای میکروسکوپی تعریف شدند ولی با استفاده از معادل های ماکروسکوپی نیز محاسبه می شوند. مزیت آن ها هم این است که هم اطلاعات میکروسکوپی دارند و هم معادل ترمودینامیکی یا ماکروسکوپی دارا می باشند. یکی از پارامترهای اساسی و اولیه برای محاسبه کمیت های موجود در این پایان نامه محاسبه پارامتری به نام  $D$  می باشد. برای محاسبه کمیت  $D$  می بایست از تغییرات ضریب فعالیت محلول نسبت به کسر مولی یک جزء مشتق گرفت. برای به دست آوردن ضریب فعالیت محلول، راه های متفاوتی اعم از تجربی و تئوری وجود دارد. به دلیل نداشتن دستگاه ها یا روش های تجربی برای اندازه گیری ضریب فعالیت، در این مقاله از نرم افزار COSMO-RS برای به دست آوردن ضریب فعالیت محلول ها استفاده شده است. این نرم افزار با استفاده از محاسبات کوانتومی می تواند یک محلول دوجزئی ایجاد کرده و ضریب فعالیت آن را با دقت خوبی برای محلول های غیر ایده آل محاسبه کند. مقدار  $D$  برای محلول های ایده آل برابر با یک است و برای محلول هایی [۱] که انحراف مثبت از حالت ایده آل دارند کوچکتر از یک است. هرچه این عدد کوچکتر از یک باشد میزان انحراف مثبت محلول یاد شده از حالت ایده آل بیشتر است. اگر محلولی دارای مقادیر  $D$  کوچکتر باشد، یعنی در محلول یاد شده برهمکنش های ضعیفتری ایجاد شده است. با داشتن مقادیر  $D$  می توان یک کمیتی را برای محلول محاسبه کرد که به نوسان غلظتی-غلظتی در طول موج بلند<sup>۱</sup> معروف است. در واقع این کمیت اطلاعات را در مورد ساختار محلول در هر غلظت خاص ایجاد می کند [۴ - ۲]. مقدار  $D$  برای محلول هایی که انحراف منفی از حالت ایده آل دارند بزرگتر از یک است. هرچه این بزرگتر باشد میزان انحراف منفی از حالت ایده آل بیشتر است [۹ - ۵]. برتری این تئوری بر روش های دیگری مانند تئوری محلول های مجتمع<sup>۱</sup> یا تئوری ERAS این است که همه پارامترهای استخراج شده از این تئوری دارای مفهوم فیزیکی هستند و بر اساس آن ها می توان در مورد نوع و میزان برهمکنش های جدید ایجاد شده در محلول تفسیر ارائه داد. در واقع این اطلاعات می توانند به عنوان تاییدی بر مقادیر تجربی حجم مولی فزونی باشند. نقطه ضعف این پارامترها نیز در این است که یک سری از آنها فقط به طور نسبی در مورد میزان برهمکنش ها در محلول اطلاعاتی ارائه می دهند و به طور مطلق نمی توانند در مورد نوع و میزان برهمکنش ها در محلول اطلاعات خاصی ایجاد کنند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

مواد شیمیایی شامل بوتیل استات (۱- هگزانول، ۱- هپتانول، ۱- اوکتانول، ۱- نونانول و ۱- دکانول) همگی از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹ درصد خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. برای اندازه

<sup>۱</sup> Perturbed Chain Statistical Associated Fluid Theory

گیری دانسیته از یک ویسکومتر استابینگر مدل SVM ۳۰۰۰ استفاده شده است این دستگاه مقادیر دانسیته را تا ۴ رقم اعشار اندازه گیری می کند و با داشتن یک برنامه کامپیوتری پیچیده، دمای محلول ها را به صورت اتوماتیک از ۱۵ درجه تا ۸۰ درجه سانتی گراد تغییر می دهد. عدم قطعیت در اندازه گیری دانسیته  $5 \times 10^{-5}$  می باشد. نمونه ها در بطری های شیشه ای سیاه و درست قبل از تزریق به دستگاه آماده می شوند تا از تبخیر آن ها جلوگیری کرده واز صحیح بودن نسبت های کسر مولی اطمینان حاصل گردد. اندازه گیری کسر مولی با استفاده از یک ترازوی مدل (Mettler ۱۶۳ AE) (Switzerland) با دقت  $\pm 0.001/0$  و ماکزیمم توزین ۱۲۰ گرم انجام شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم های دو جزئی<sup>۱</sup>

خصوصیات حجم سنجی سیستم های دو جزئی به دلیل وجود برهم کنش های حلال-حلال، حلال-حل شونده و حل شونده-حل شونده و وجود اثرات ساختاری با اهمیت هستند. در سیستم های دو جزئی با کوچکترین جایگزینی در اتصالات و گروه ها می توان شاهد تغییرات شگرف در برهم کنش های بین مولکولی و درون مولکولی بود و این تغییرات به نوبه خود سبب تغییرات در کمیت های فزونی از جمله حجم مولی فزونی خواهند شد. در این میان تأثیر دما و ترکیب درصد اجزاء بر روی داده های آزمایشگاهی و نتایج ترمودینامیکی حاصل قابل چشم پوشی نیست. پدیده هوموکتور دیناسیون موقعی به کار می رود که مولکولهای موجود در محلول تمایلی ندارند که با گونه های نامشابه برهم کنش کنند و بیشتر تمایل دارند با مولکولهای مشابه خود برهم کنش کنند. در این حالت پیوندهای تشکیل شده فقط بین گونه های مشابه است و مولکول های نامشابه تمایل به تشکیل پیوند جدید در محلول ندارند. این محلول ها دارای انحراف مثبت از حالت ایده آل هستند و برهم کنش های بین اجزای خالص در آنها قوی تر از اجزای محلول است. هتروکتور دیناسیون دقیقاً برعکس این پدیده است و در آن مولکول های موجود در محلول تمایل زیادی دارند که با گونه های نامشابه برهم کنش کنند. این محلول ها دارای انحراف منفی از حالت ایده آل هستند و برهم کنش های بین اجزای محلول در آن قوی تر از اجزای خالص است

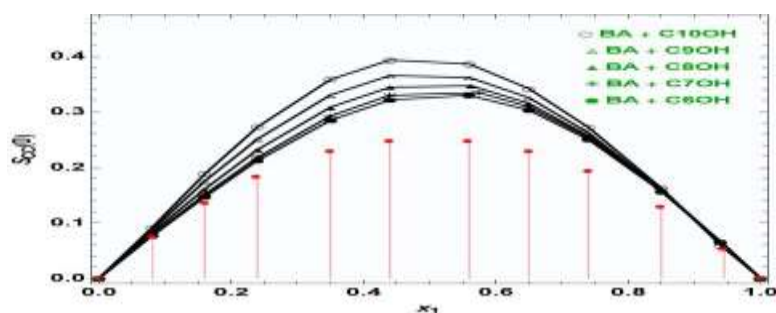
#### ۳-۱-۱- محاسبه فاکتور نوسان غلظتی - غلظتی در حد طول موج بلند

با داشتن مقادیر  $D$  میتوان یک کمیتی را برای محلول را محاسبه کرد، که به فاکتور نوسان غلظتی - غلظتی در حد طول موج بلند معروف است. این پارامتر با استفاده از فرمول زیر بدست می آید :

<sup>1</sup> Binary systems

$$S_{CC}(0) = N(\Delta x^2) = \frac{RT}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2}\right)_{p,t}} = \frac{x_1 x_2}{D} \quad (1)$$

در واقع این کمیت اطلاعات مفیدی را در مورد ساختار محلول در هر غلظت خاص ایجاد می‌کند. این پارامتر یک فاکتور مهم برای شناسایی ساختار و نحوه اتصال مولکول‌ها در سطح میکروسکوپی است و اطلاعاتی در مورد میزان به هم ریختگی یا نظم موجود در سیستم مورد نظر ارائه می‌دهد. در فرمول بالا  $R$  ثابت گازها،  $T$  دما و  $G$  انرژی آزاد گیبس است. شکل ساده شده این رابطه برابر با تقسیم حاصلضرب کسر مولی یک سیستم دوجزئی بر مقدار  $D$  است. برای محلول‌های ایده آل مقدار  $D$  برابر با یک می‌باشد و لذا مقدار فاکتور ساختار غلظتی برای این محلول برابر با حاصلضرب کسر مولی اجزای ۱ و ۲ در محلول می‌باشد. این حاصلضرب برای همه محلول‌های ایده آل معمولاً مقدار ثابتی است ولی با کسر مولی تغییر می‌کند. در شکل (۱) این مقدار با رنگ قرمز نشان داده شده است. اگر مقدار این عدد بزرگتر از صفر باشد نشان می‌دهد که محلول ما پایدار است و اجزای این محلول در همدیگر حل شده‌اند. تمامی محلول‌های واقعی دارای مقادیر فاکتور نوسان غلظتی - غلظتی در طول موج بلند بزرگتر از صفر هستند و مقادیر منفی نیز برای این پارامتر تعریف نشده می‌باشد. اگر مقدار این فاکتور کوچک تر از میزان آن برای محلول‌های ایده آل باشد، برهمکنش‌های مولکولی در آن قوی‌تر از حالت ایده آل بوده و این محلول منظم‌تر از حالت ایده آل است و در واقع انحراف منفی از حالت ایده آل دارد. عکس این مطلب نیز درست است. یعنی اگر مقدار این فاکتور بزرگ تر از مقدار ایده آل باشد یعنی به هم ریختگی آن از حالت ایده آل زیادتر است و نیروهای بین مولکولی در آن محلول ضعیف تر از حالت ایده آل است. به این نوع محلول اصطلاحاً انحراف مثبت از حالت ایده آل می‌گویند [۱۳ - ۱۰]. برای تمامی سیستم دوجزئی مطالعه شده شامل بوتیل استات + ۱-آلکانول‌ها، مقادیر فاکتور نوسان غلظتی - غلظتی در حد طول موج بلند بزرگتر از مقدار مربوط به محلول ایده آل می‌باشد که این رفتار نشان دهنده انحراف مثبت از حالت ایده آل است و در آنها برهمکنش‌های تشکیل شده در محلول ضعیف‌تر از حالت خالص است. با افزایش طول زنجیره الکلی مقدار این پارامتر نیز افزایش می‌یابد که حاکی از این واقعیت است که افزایش تعداد کربن زنجیره الکلی باعث انحراف بیشتر محلول‌ها از حالت ایده آل شده و زنجیره کربنی در تضعیف پیوندهای تشکیل شده بین مولکول‌های بوتیل استات و الکل نقش مهمی را دارا می‌باشد.



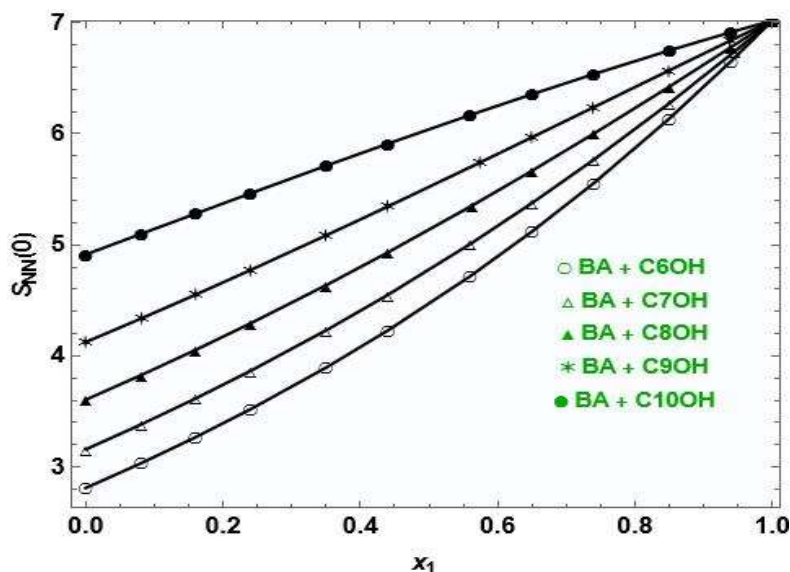
شکل (۱) - فاکتور نوسان غلظتی - غلظتی در طول موج بلند برای سیستم‌های دوجزئی بوتیل استات + ۱-آلکانول در دمای ۲۹۸/۱۵

## ۳-۱-۲ - محاسبه فاکتور عدد-عدد در حد طول موج بلند

فاکتور عدد-عدد در حد طول موج بلند که آنرا با  $S_{NN}(0)$  نیز نمایش می دهند حاوی اطلاعات مفیدی در مورد محلول است، که این پارامتر با استفاده از فرمول زیر بدست می آید :

$$S_{NN}(0) = \left(\frac{\Delta N^2}{N}\right) = \frac{RT^2 K_T}{V} - \zeta^2 \cdot S_{CC}(0) \quad (2)$$

برای همه محلول های دوجزئی در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین مقادیر عددی این فاکتور در شکل ۲ نمایش داده شده است. در رابطه فوق  $R$  ثابت گازها،  $T$  دما،  $K_T$  ضریب تراکم پذیری هم دما برای محلول و  $V$  حجم کل محلول می باشد.  $\zeta$  نیز نشانگر فاکتور رقت حجم مولی است. برای محاسبه مقادیر این فاکتور نیاز به مقادیر تجربی حجم محلول، حجم خالص و ضریب تراکم پذیری خالص می باشد. مقادیر این فاکتور در ابتدای محدوده کسرمولی متعلق به الکل های مختلف می باشد و با افزایش مقدار ماده اصلی، مقدار این فاکتور به عدد مورد نظر برای بوتیل استات میل کرده و در کسر مولی ۱ برای همه سیستم های دوجزئی یکسان می شود. مقادیر مختلف این فاکتور را به صورت نسبی برای محلول های مختلف با هم مقایسه می کنند [۱۷-۱۴]. هرچه مقدار این فاکتور برای یک سیستم دوجزئی بزرگ تر باشد نشان دهنده قوی تر بودن برهمکنش ها در آن محلول است. همانطور که در شکل پیداست با افزایش طول زنجیره الکلی، مقدار این فاکتور برای سیستم های دوجزئی کاهش می یابد و نشان دهنده این واقعیت است که برهمکنش ها در محلول با افزایش طول زنجیره ضعیف تر می گردد. بیشترین مقدار این فاکتور برای سیستم دوجزئی بوتیل استات + ۱-هگزانول است که بیشترین و قوی ترین برهمکنش ها نیز در این محلول رخ می دهد. کمترین مقدار این پارامتر برای سیستم دوجزئی بوتیل استات + ۱-دکانول است. ضعیف ترین برهمکنش ها بین اجزای نامشابه در محلول نیز متعلق به این سیستم دوجزئی می باشد. به طور کلی از مقادیر این فاکتور میتوان نتیجه گرفت در زنجیره کربنی الکل های نرمال، با افزایش طول زنجیره کربنی مقدار و قدرت برهمکنش ها کاهش می یابد و این زنجیره به عنوان یک عامل نامطلوب در جهت تشکیل پیوندهای قوی در محلول عمل می کند. بایستی این نکته را مد نظر داشت که این پارامتر فقط به طور نسبی در مورد قدرت برهمکنش ها صحبت می کند و در مورد اینکه برهمکنش ها در محلول نسبت به حالت خالص قوی تر ضعیف تر هستند اطلاعاتی ارایه نمی دهد. به عبارتی دیگر، نوع محلول واقعی که انحراف مثبت یا منفی از حالت ایده آل دارد را نمی توان از مقادیر این پارامتر سنجید، بلکه فقط می توان در مورد قدرت نسبی برهمکنش ها در محلول های مختلف اظهار نظر کرد.



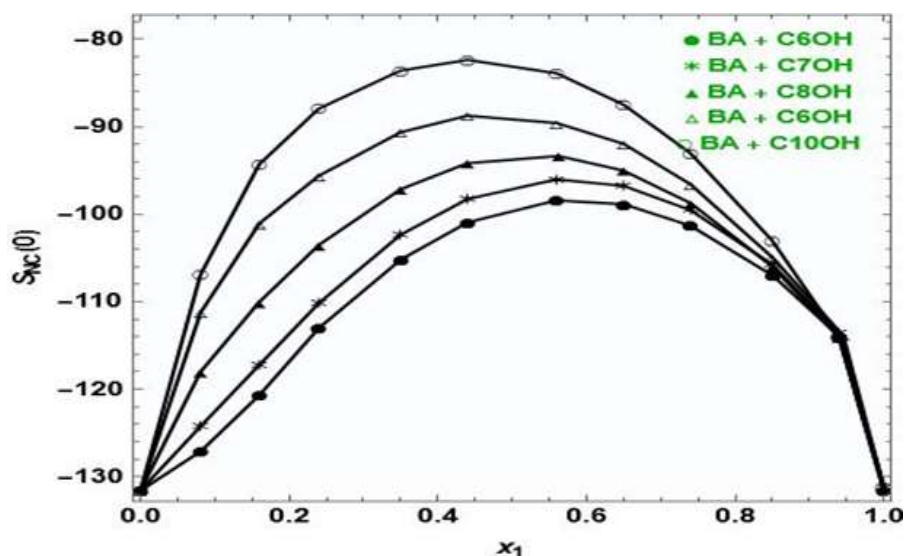
شکل (۳) - مقادیر فاکتور عدد-عدد در حد طول موج بلند برای سیستم‌های دوجزئی بوتیل استات + ۱-آلکانول‌ها در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه

### ۳-۱-۳- محاسبه فاکتور ساختاری جزئی عدد-کسر مولی

فاکتور ساختاری جزئی عدد-کسر مولی که آنرا  $S_{NC}(0)$  نمایش می‌دهند با استفاده از فرمول زیر بدست می‌آید:

$$S_{NC}(0) = (\Delta N \Delta X) = -\zeta S_{CC}(0) \quad (3)$$

این پارامتر نیز حاوی اطلاعات ساختاری در مورد محلول‌های مختلف است و مقدار آن نیز مانند فاکتور قبلی برای سیستم‌های مختلف به صورت نسبی است، یعنی باید مقادیر عددی این فاکتور را برای سیستم‌های مختلف با هم مقایسه کرد. نحوه تغییرات این پارامتر مشابه با تغییرات حجم مولی فزونی است و نمودار تغییرات این پارامتر به صورت منحنی می‌باشد. به طور معمول و مشابه با مقادیر حجم مولی فزونی، بیشترین مقدار تغییرات این تابع در محدوده ای از کسر مولی رخ می‌دهد که کسر مولی اجزای تشکیل دهنده محلول تقریباً با هم مساوی باشد. برای سیستمی که این پارامتر مقادیر منفی و بزرگ است، برهمکنش‌های قوی در محلول ایجاد می‌شود. مقادیر مثبت یا منفی کوچک از این فاکتور حاکی از برهمکنش‌ها و نیروهای بین مولکولی ضعیف است. برای تمامی سیستم‌های دوجزئی بوتیل استات + ۱-آلکانول‌ها مقدار این کمیت مثبت و نسبتاً بزرگ است که نشان می‌دهد برهمکنش‌های جدید تشکیل شده در محلول ضعیف تر از مقادیر حالت خالص می‌باشد. پدیده غالب در این محلول‌ها همان اختلاط تصادفی است و پدیده هوموکتوردیناسیون در این محلول‌ها رخ می‌دهد. با افزایش طول زنجیر کربنی الکلی، مقدار این پارامتر به مقادیر بزرگتر و مثبت تر تغییر یافته و برای سیستم دوجزئی بوتیل استات + ۱-دکانول به بیشترین مقدار می‌رسد. این رفتار نشان می‌دهد که مولکول‌های ۱-دکانول کمترین وضعیف‌ترین برهمکنش‌ها را در مقایسه با بقیه الکلی‌ها از خود در برابر مولکول‌های بوتیل استات نشان می‌دهند. با بررسی این فاکتور مشاهده شده است که با افزایش طول زنجیره الکلی از میزان و قدرت برهمکنش‌ها در محلول کاسته شده است و این زنجیره با ایجاد یک عامل ممانعت فضایی مانع از تشکیل شدن پیوندهای قوی شده است.



شکل (۳) فاکتور ساختاری جزئی عدد-کسر مولی برای محلول های دوجزئی برحسب کسر مولی بوتیل استات دردمای ۲۹۸/۱۵ درجه

### ۳-۱-۴ - محاسبه فاکتور ساختاری مخلوط در حد طول موج بلند

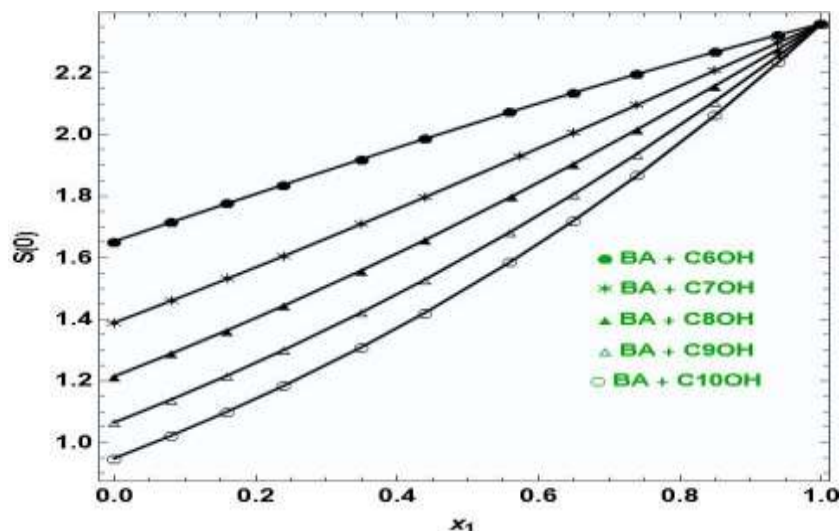
فاکتور ساختاری مخلوط در حد طول موج بلند که آن را با  $S(0)$  نیز نمایش می دهند، با استفاده از فرمول زیر بدست می آید:

$$S(0) = \frac{RTK_T}{V} = S_{NN}(0) - \frac{S_{NC}^2(0)}{S_{CC}(0)} \quad (4)$$

و می تواند به طور نسبی در مورد میزان و قدرت پیوندها در محلول اطلاعات مفیدی ارائه کند. این پارامتر رفتاری مشابه رفتار  $S_{NN}(0)$  دارد. مقادیر این نمودار در ابتدای کسر مولی برای الکل های مختلف متفاوت است ولی با افزایش کسر مولی و بوتیل استات زیاد شدن غلظت آن در محلول، به یک مقدار ثابت که مربوط به بوتیل استات است (در انتهای محدوده کسر مولی) میل می کند. نحوه تفسیر مقادیر عددی این پارامتر برعکس مقادیر  $S_{NN}(0)$  است یعنی مقادیر عددی این پارامتر به طور مستقیم با قدرت برهمکنش های بین مولکولی مرتبط است و هرچه برهمکنش ها قوی تر باشد، مقادیر عددی این پارامتر نیز زیادتر است. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بیشترین مقدار این پارامتر مربوط به محلول دوجزئی بوتیل استات +۱-هگزانول است که تایید می کند در این محلول قوی ترین و بیشترین برهمکنش های بین مولکولی رخ می دهد. برای بقیه سیستم های دوجزئی، با افزایش طول زنجیره الکلی از مقدار این پارامتر کاسته می شود که نشان از تشکیل برهمکنش های ضعیف تر در محلول است. با افزایش طول زنجیره الکلی از مقادیر این پارامتر کاسته شده و پیوندها نیز در محلول ضعیف تر می گردد. همانطور که قبلا هم گفتیم این پارامتر در مورد جهت گزینی و یا اختلاط تصادفی در محلول، غالب بودن اثر هوهوکنوردیناسیون و یا هتروکنوردیناسیون مطلب خاصی را بیان نمی کند و پدیده های گفته شده را نمی توان با این پارامتر محک زد. در بین سیستم های دوجزئی بوتیل استات +۱-آلکانول ها، کمترین مقدار  $S(0)$  برای سیستم دوجزئی بوتیل استات +۱-دکانول می باشد که حاکی از ضعیف ترین یا کمترین میزان برهمکنش بین مولکول های نامشابه در محلول است. افزایش



طول زنجیره الکلی با ایجاد یک عامل ممانعت فضایی مانع از تشکیل شدن پیوند های قوی می شود. در ضمن، کاهش قطبیت الکلی ها با افزایش طول زنجیره کربنی را نیز باید مورد نظر داشت که در این سیستم ها، برهمکنش های دو قطبی بین مولکول قطبی بوتیل استات و الکلی های بلند زنجیر با قطبیت کمتر دشوارتر است.



شکل (۴) مقادیر فاکتور ساختاری مخلوط در حد طول موج بلند برای بوتیل استات + ۱-آلکانول ها دردمای ۲۹۸/۱۵ درجه

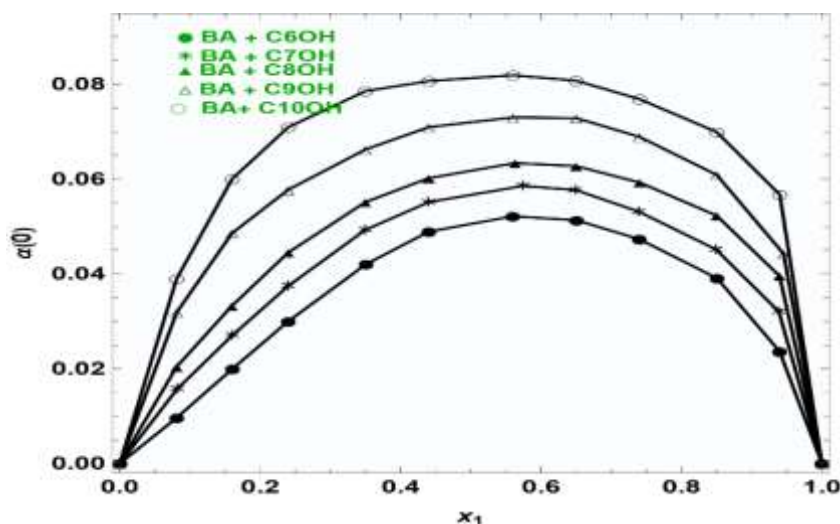
### ۳-۱-۵- محاسبه فاکتور نظم کوتاه برد شیمیایی

این فاکتور نیز حاوی اطلاعات مهمی در مورد نوع و میزان برهمکنش های موجود در محلول دوجزئی است و به صورت زیر محاسبه می شود.

$$\alpha' = \frac{S_1}{ZS_{CC}(0) - S_1} = \frac{S_{CC}(0) - S_{CC}^{ideal}(0)}{ZS(0) - S_1} \quad (5)$$

یکی از مزایای این فاکتور این است که نه تنها می توان از مقادیر آن به صورت نسبی در مورد میزان و قدرت برهمکنش ها در یک سیستم دوجزئی صحبت کرد، بلکه می توان از علامت مثبت یا منفی آن هم برای تشخیص نوع برهمکنش های غالب در یک محلول استفاده کرد. در واقع این فاکتور هم به صورت نسبی و هم به صورت مطلق قابل استفاده است. برای مقادیر منفی این فاکتور، برهمکنش ها در محلول قوی تر از حالت خالص است، اثرات جهت گزینی بر پدیده اختلاط تصادفی برتری دارد و هتروکئوردیناسیون پدیده غالب در محلول می باشد. برای مقادیر مثبت این فاکتور، برهمکنش ها در محلول ضعیف تر از حالت خالص است، اثرات اختلاط تصادفی بر پدیده جهت گزینی برتری دارد و هوموکئوردیناسیون پدیده غالب در محلول می باشد، همانطور که انتظار می رود مقدار این فاکتور برای یک محلول ایده آل برابر صفر است چون برهمکنش های در محلول و حالت خالص باهم برابر است. هرچه مقدار منفی این فاکتور بیشتر باشد نشانگر قوی تر بودن پیوند های تشکیل شده در محلول است. در سیستم های دو جزئی شامل بوتیل استات + ۱-آلکانول ها، مقدار این پارامتر برای تمامی سیستم ها مثبت است که حاکی از ضعیف بودن برهمکنش ها در محلول نسبت حالت خالص می باشد. مقادیر عددی مثبت این فاکتور برای سیستم دو جزئی بوتیل

استات +۱-دکانول از همه سیستم ها بیشتر است که نشان می دهد ماکزیمم انحراف مثبت از حالت ایده آل در این سیستم دو جزئی رخ می دهد و ضعیف ترین برهمکنش بین مولکول های بوتیل استات و الکل در این محلول رخ می دهد. بررسی این نمودار نشان می دهد با افزایش تعداد زنجیره کربنی الکل از میزان و قدرت برهمکنش های ایجاد شده در بین مولکول های نامشابه کاسته میشود. زنجیره کربنی الکل نقش تضعیف کننده پیوندها را دارد و این کار را با تولید ممانعت فضایی و افزایش خاصیت غیر قطبی الکل مربوطه انجام می دهد. پارامتر نظم کوتاه برد شیمیایی شامل آن دسته از برهمکنش هایی می شود که ناشی از تشکیل پیوند شیمیایی قوی در محلول است و اگر سیستمی این رفتار را از خود نشان دهد، مقدار این پارامتر منفی می شود. در سیستم های دوجزئی مطالعه شده، هرچند که امکان تشکیل پیوند هیدروژنی (که جزو پیوندهای شیمیایی تشکیل شده در محلول است) ولی وجود زنجیره هیدروکربنی غیرقطبی در الکل ها مانع از تشکیل پیوندهای قوی در محلول می شود و مقدار این پارامتر نیز برای تمامی سیستم ها مثبت گشته است که واقعیت بالا را تایید می کند. مقادیر عددی این فاکتور برای تمامی سیستم های مطالعه شده در شکل ۵ نمایش داده شده است.



شکل (۵) مقادیر فاکتور نظم کوتاه برد شیمیایی برای محلول های دوجزئی برحسب کسر مولی بوتیل استات دردمای ۲۹۸,۱۵

#### ۴ - نتیجه گیری

هدف ما در این مطالعه این است که با استفاده از یک سری پارامترهای ساختاری مانند (فاکتور نوسان غلظتی-غلظتی در طول موج بلند، فاکتور عدد-عدد در حد طول موج بلند، فاکتور ساختاری جزئی عدد-کسر مولی، فاکتور ساختاری مخلوط در حد طول موج بلند، فاکتور نظم کوتاه برد شیمیایی) بتوانیم در مورد برهمکنش های احتمالی بین بوتیل استات و یک سری از الکل های نرمال کوتاه زنجیر اطلاعاتی را ارائه کنیم. از میان پنج سیستم مطالعه شده در این مقاله، نتایج بدست آمده از پارامترهای ساختاری نشان می دهد در محلول بوتیل استات + ۱-دکانول، مولکول های بوتیل استات کمترین تمایل را برای برهمکنش و تشکیل پیوند با مولکول های ۱-دکانول از خود نشان می دهند. در واقع، در این محلول دوجزئی، هرچند اجزای تشکیل دهنده

محلول در همدیگر حل می شوند ولی برهمکنش ها در محلول عملا بین مولکول های الکل و بوتیل استات با مولکول های مشابه خود است و برهمکنش خاصی بین مولکول های نامشابه دیده نمی شود. مقادیر حجم مولی فزونی برای این سیستم دوجزئی مثبت بوده و از مقادیر حجم مولی فزونی برای همه سیستم های قبلی زیادتر می باشد. هرچند که از لحاظ تئوری امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول های ۱-دکانول و بوتیل استات وجود دارد اما زنجیره طولانی هیدروکربنی با ایجاد ممانعت فضایی باعث جلوگیری از تشکیل این پیوند می شود. با استفاده از نتایج محاسبات پارامترهای ساختاری می توان گفت که قوی ترین میزان اختلاط تصادفی در این محلول انجام میشود. مقادیر حجم مولی فزونی نیز برای این سیستم دوجزئی دارای بیشترین مقدار در بین پنج سیستم مطالعه شده است. پدیده غالب این سیستم نیز مانند چهار سیستم قبلی، هوموکنوردیناسیون می باشد.

## ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ملایر از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## ۶- مراجع

- [1] Almasi, M. (2018). Investigation of Molecular Interactions in Binary Mixtures of *n*-Butyl Acetate and (C<sub>6</sub> – C<sub>10</sub>) 1-Alkanol: PC-SAFT Model, *J. Chem. Eng. Data* 63 (10), 3881-3888.
- [2] Almasi, M. (2013). Densities and viscosities of binary mixtures of ethylmethylketone and 2-alkanols; application of the ERAS model and cubic EOS, *Thermochim. Acta.* 554(3),25-31.
- [3] Almasi, M. (2021). Thermodynamic and transport properties of binary mixtures containing *N*-Ethylethanamine and (C<sub>5</sub> – C<sub>9</sub>) 1-Alkanol: PC-SAFT model, *Phys. Chem. Liq.* 134 (11) 51-58.
- [4] Ben-Naim, A. (1977). Inversion of the Kirkwood–Buff theory of solutions: Application to the water–ethanol system, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4884-4889.
- [5] Gmehling, J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., & Joh, R. (1998). A modified UNIFAC model. 3. Revision and extension, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (5) 4876-4881.
- [6] Almasi, M. (2019). Study of molecular interactions and preferential solvation in binary mixtures of cyclohexane and (C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>) 1-alkanol by Kirkwood-Buff integrals, *Fluid Phase Equilib.* 489 (11) 1-7.
- [7] Pikkarainen, L. (1983). Densities and viscosities of binary mixtures of N,N-dimethylacetamide with aliphatic alcohols, *J. Chem.Eng. Data.*28 (3) 344-347.
- [8] Nain, A. K. (2008). Inversion of the Kirkwood–Buff Theory of Solutions: Application to Tetrahydrofuran + Aromatic Hydrocarbon Binary Liquid Mixtures, *J. Solution. Chem.* 37 (9) 1541-1559.
- [9] Heydarian, S., Almasi, M., & Saadati, Z. (2019). Calculation of Kirkwood-Buff integrals for binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate ionic liquid and alcohols at 298.15 K, *J. Mol. Liq.* 275 (3) 122-125.

- [10] Marcus, Y. (1990). Preferential solvation in mixed solvents. Part Binary mixtures of water and organic solvents, *J. Chem. Soc.* 86 (1) 2215-2224.
- [11] Heintz, A., & Papaioannou, D. (1998). Excess enthalpies of alcohol amine mixtures. Experimental results and theoretical description using the ERAS-model, *Thermochim. Acta* 69 (2) 69-76.
- [12] Ciocirlan, O., Teodorescu, M., Dragoescu, D., Iulian, O., & Barhala, A. (2010) Densities and Excess Molar Volumes of the Binary Mixtures of Cyclohexanone with Chloroalkanes at Temperatures between (288.15 and 318.15) K, *J. Chem.Eng. Data* 55(2) 968-973.
- [13] Moftakhar, M., & Almasi, M. (2017). Studies on physicochemical behavior of binary mixtures containing propanal and Alkan-2-ol, *J. Chem. Thermodyn.* 113(2) 315-320.
- [14] M. Almasi, (2015) Temperature dependence and chain length effect on density and viscosity of binary mixtures of nitrobenzene and 2-alcohols, *J. Mol. Liq.* 20, 43-46.
- [15] Shahbazi, E., & Almasi, M. (2019) experimental study of interactions between a ketone and a series of type II alcohols using the Kirkwood-Buff method. *The Journal of Applied Chemistry* 15, 25-36.
- [16] Moradi, A., & Bagheri, A. (2022) study of the interaction of two-component mixture containing biosurfactant sodium chelate and anionic surfactant sodium dodecyl sulfate using conductometric technique. *The Journal of Applied Chemistry* 16, 175-190.
- [17] Nilofar Faraji, N., Bagheri, A., & Arab, E. (2020) Interaction and micellar behavior of aqueous mixtures of surface-active ionic liquid and cationic surfactant: experimental and theoretical studies, *The Journal of Applied Chemistry* 14, 43-54.