



پژوهش در آموزش شیمی

<http://chemedu.cfu.ac.ir>



طراحی آزمایش ساده و سبز برای آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱: سیستم تعادلی فازي دو جزئی جامد - مایع با نقطه اتکتیک ساده

زهرا احمد آبادی^{۱*}، مینا جامی الاحمدی^۲

^۱ گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده

عدم هدف این پژوهش ارائه‌ی طرحی جایگزین جهت آزمایش تعادلی فازي سیستم نفتالن-دی فنیل آمین و... در درس آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱ با رویکرد شیمی سبز است. در این روش پیشنهادی، از سیستم پالمتیک اسید- پنتا دکانوئیک اسید استفاده شده است. دیاگرام تعادل فازي این سیستم، یک نقطه اتکتیک ساده را نشان می‌دهد. سیستم پیشنهادی این پژوهش برخلاف سیستم‌های تعادلی فازي جامد - مایع متداول در آزمایشگاه‌های شیمی فیزیک ۱، نه تنها مشکلات زیست محیطی و مضرّ برای سلامت انسان را ندارد، بلکه موادّ پسماند آن در یک آزمایش گروهی می‌تواند به راحتی بازیافت شده و یا در آزمایش‌های دیگر به عنوان ماده‌ی اولیه مورد استفاده قرار گیرد. پس از بررسی نتایج، نقطه ذوب $66/4^{\circ}\text{C}$ برای پالمتیک اسید و $60/3^{\circ}\text{C}$ برای پنتا دکانوئیک اسید به دست آمد. سپس انطباق داده‌های حاصل از آزمایش با چند جمله‌ای‌های پیشنهادی نرم‌افزار Excel انجام گرفت و آنتالپی ذوب پالمتیک اسید، $60/58$ کیلوژول بر مول تعیین گردید. همچنین، نقطه‌ی اتکتیک در حدود دمای 57°C و کسر مولی $0/44$ برای پالمتیک اسید، مشاهده شد.

کلیدواژه‌ها: تعادل فازي، پالمتیک اسید، پنتادکانوئیک اسید (استتاریک اسید)، نقطه‌ی اتکتیک

* نویسنده مسئول: (z_ahmadabadi@yahoo.com)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۴/۱۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۱۹

مقدمه

یکی از ساده ترین روش های بررسی تغییر حالت های فیزیکی ایجاد شده در یک سیستم، مطالعه ای نمودارهای فازای آن است (اتکینز^۱، ۱۹۸۸ ص ۵۱۰). نمودارهای فازای، تعادل میان فازهای مختلف را در یک سیستم نشان می دهند و تعادل فازای، وضعیتی است که در آن گونه های شیمیایی یکسان، در فازهای متفاوت وجود دارند و پتانسیل شیمیایی گونه های مورد نظر در آن فازها یکسان می باشد (لواپن^۲، ۱۹۸۸، ص. ۴۷۱). نمودار فازای، اطلاعاتی مفید همچون پایدارترین حالت یک ماده در دمای معین، نقطه ذوب (انجماد)، نقطه جوش، مرزهای فازای، نقاط سه گانه، بحرانی، اتکتیک و ... را که هم در آزمایشگاه های تحقیقاتی و هم در صنعت اهمیت زیاد دارند، در اختیار قرار می دهد. یکی از انواع تعادل های فازای، تعادل در سیستم دوجزئی جامد- مایع است که ساده ترین حالت آن، وضعیتی است که دو ماده در حالت مایع، کاملاً در هم حل شده و در حالت جامد، کاملاً نامحلول باشند. این سیستم ها به علت بررسی متغیرهای ترمودینامیکی در عین سادگی اجرا و تحلیل، در اغلب آزمایشگاه های آموزشی شیمی فیزیک در سراسر جهان مطرح هستند (شومیکر^۳، ۱۹۹۶، ص. ۱۹۹؛ سمی^۴، ۱۹۹۷، ص. ۲۵۵؛ هالپن^۵، ۱۹۹۷، ص. ۳۲۲؛ ویلیامز^۶، ۱۹۹۶، ص. ۱۹۰). علاوه بر این، نمودارهای «دما- ترکیب»، این سیستم ها، در طراحی فرایندهای مهم صنعتی مانند تولید بلورها، آلیاژهای فلزی و نیمه هادی ها مورد استفاده قرار می گیرند (اتکینز^۱، ۱۹۸۸، ص. ۵۱۶). برخی از سیستم های دو جزئی که در حال حاضر در اغلب آزمایشگاه های آموزشی دانشگاه ها مورد بررسی قرار می گیرند، عبارتند از: نفتالن- تولوئن (قریب^۷، ۱۳۸۳، ص. ۲۷؛ ضیایی^۸، ۱۳۹۰، ص. ۱۷؛ جامی الاحمدی^۹، ۱۳۹۵، ص. ۲۷)، نفتالن- دی متیل آمین (شومیکر^۳، ۱۹۹۶، ص. ۲۰۲؛ دانیلز^۷، ۱۹۷۰، ص. ۳۲۵؛ حبیبی^۸، ۱۳۷۸، ص. ۳۱۲)، پارا دی کلرو بنزن- فنانترن، نفتالن- دی فنیل متان و فنول- نفتالن (گالوس^۸، ۲۰۰۱، ص. ۹۶۱؛ دانیلز^۷، ۱۹۷۰، ص. ۳۲۷). مشکل اساسی همه ای این سیستم ها ایجاد آلودگی زیست محیطی، اعم از آلودگی هوا و اثرات مخرب تنفسی و پوستی، خطرات سرطان زایی آنها (وریسک تری ای، داده های ایمنی مواد ۲۰۲۰^۹) و نیز آلودگی آب های زیرزمینی در نتیجه ی وارد شدن پسماند و دورریز این آزمایش ها به چاه های فاضلاب است. در این میان بسیار محتمل است که برخی از کارشناسان،

¹ Atkins

² Levine

³ Shoemaker

⁴ Sime

⁵ Halpern

⁶ Williams

⁷ Daniels

⁸ Gallus

⁹ Verisk 3E, SAFETY DATA SHEET

به دلیل پیش‌گیری از اثرات نامطلوب این آزمایش‌ها، اقدام به حذف آن‌ها از برنامه درسی خود کنند و امکان تجزیه و تحلیل و کاربرد یادگیری تئوری این مباحث را در عمل دچار اختلال نمایند. در این راستا، سیستم فازی جامد - مایع پالمیتیک اسید - اولئیک اسید، پیشتر با رویکرد شیمی سبز جهت جایگزینی سیستم‌های فازی نظیر نفتالن- تولوئن و نفتالن-بنزن (دانیلز، ۱۹۷۰، ص. ۳۲۴) گزارش شده است (احمدآبادی، ۱۳۹۸، ص. ۳۵؛ جامی‌الاحمدی ۲۰۱۹، ص. ۳۳). در اواسط سال ۱۹۹۰ پائول آناستاس و جان وارنر^۱، ۱۲ اصل از شیمی سبز را معرفی کردند که در آن به بررسی چارچوبی کلی به منظور چگونگی جلوگیری از آلودگی‌ها در طی فرآیند تولید یک ماده شیمیایی پرداخته شده است (آناستاس و جان وارنر، ۱۹۹۸، ص. ۵).

اصول دوازده‌گانه شیمی سبز عبارت‌اند از:

۱. پیش‌گیری از تولید فرآورده های بیهوده
۲. اقتصاد اتم، افزایش بهره وری از اتم
۳. طراحی فرایندهای شیمیایی کم‌آسیب تر
۴. طراحی مواد و فرآورده های شیمیایی سالم تر
۵. افزایش بازده انرژی
۶. بهره‌گیری از حلال ها و شرایط واکنشی سالم تر
۷. بهره‌گیری از مواد اولیه‌ی نوشدنی
۸. پرهیز از مشتق‌های شیمیایی
۹. بهره‌گیری از کاتالیزگرها
۱۰. طراحی برای تخریب پذیر بودن محصولات
۱۱. تخمین زمان واقعی یک واکنش برای پیشگیری از آلودگی
۱۲. کاهش احتمالی رویدادهای ناگوار

لذا بررسی و تحقیق بیشتر در زمینه‌ی یافتن و انجام آزمایش با سیستم‌هایی که از نظر سلامتی و محیط زیستی ایمن و با اصول شیمی سبز مطابقت نیز داشته باشند؛ ضروری به نظر می‌رسد. هدف اصلی این پژوهش، معرفی سیستم تعادل فازی دوجزئی جامد - مایع، از دو ماده جامد در دمای اتاق است که از یک سو، نمودار فازی آن نقطه اتکتیک ساده‌ای داشته باشد و بتواند جهت درک و بحث دانشجویان مورد استفاده قرار گیرد (آزمایش سیستم فنول-نفتالن یا نفتالن-دی فنیل آمین چنین وضعیتی دارند و در دستور کارهای آزمایشگاهی مشاهده می‌شوند)؛ و از سوی دیگر، با معیارهای زیست محیطی منطبق باشد و همچنین تهیه و خرید مواد موجود در آن برای یک آزمایشگاه

¹ Paul Anastas, John C. Warner

آموزشی که به مقدار زیادی از موادّ جهت استفاده نیاز دارد، مقرون به صرفه بوده و گران تمام نشود و یا به سادگی قابل بازیافت باشد. با توجه به بررسی های متعددی که بر روی اسید های چرب راست زنجیر اشباع، به دلیل کاربرد در صنایع دارویی، روان کننده و... صورت گرفته (کاستا^۱، ۲۰۰۹، ص. ۳۰ و ۲۰۰۷، ص. ۱۳۰؛ ۲۰۱۱، ص. ۱۳۰؛ گلیهرمی^۲، ۲۰۱۴، ص. ۳۱۸۴۰؛ کازوهیرو^۳، ۲۰۱۶، ص. ۲۴) و اثرات مضرّ بر سلامت و محیط زیست از آنها گزارش نشده است؛ لذا، سیستم پالمیتیک اسید - پنتادکانوئیک اسید را در راستای اهداف آموزشی مرتبط با این مبحث درسی انتخاب و مطالعه کردیم.

روش پژوهش

پالمیتیک اسید ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14} \text{COOH})^4$ و پنتادکانوئیک اسید ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13} \text{COOH})^5$) با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک خریداری شد. این موادّ بدون خالص سازی بیشتر با کنترل نقطه ذوب تأیید گردید.

برای بررسی سیستم تعادلی دو جزئی پالمیتیک اسید- پنتادکانوئیک اسید، به ۱/۲۵ گرم پالمیتیک اسید، در یک لوله‌ی آزمایش پیرکس، افزایش‌هایی از پنتادکانوئیک اسید، مطابق جدول (۱) انجام شد و دمای مربوط به تشکیل بلور پس از هر بار افزایش ثبت گردید؛ جهت دستیابی به نتیجه بهتر، مجموعه لوله و دماسنج داخل آن، در یک حمام آب بر روی یک گرمکن و همزن برقی (شکل ۱)، تا حدود ۱۰ تا ۱۵ درجه بالاتر از نقطه ذوب پالمیتیک اسید حرارت داده شد. همچنین، برای جلوگیری از پایین آمدن سریع دما و افزایش دقت در تعیین نقطه تبلور، مجموعه لوله آزمایش و دماسنج، داخل یک لوله قطور محبوس گردید. در آزمایش دیگر، با هدف تعیین داده های سمت چپ نمودار، به ۱/۲۵ گرم پنتادکانوئیک اسید، طبق جدول (۲) پالمیتیک اسید افزوده شده و مطابق روش ذکر شده در فوق، دماهای ذوب هر بار پس از افزایش، اندازه‌گیری گردید. همه‌ی محاسبات در این مطالعه، با استفاده از نرم‌افزار Excel نسخه ۲۰۱۳ انجام شده و جهت رسم نمودارهای فازی نیز، از نرم افزار sigmaplot نسخه رایگان شماره ۱.۷، (سیستات^۶ ۲۰۲۰) استفاده شده است.

¹ Costa

² Guilherme

³ Kazuhiro

⁴ Palmitic acid

⁵ Pentadecanoic acid

⁶ SYSTAT



شکل ۱- حمام آب به همراه لوله قطور حاوی پنتادکانوئیک اسید و پالمیتیک اسید

نتایج و بحث

فاز بخش همگنی از یک سیستم است که خواص فیزیکی و ترکیب شیمیایی ثابتی دارد (جامی الاحمدی، ۱۳۹۸). تغییر یا انتقال فاز، در واقع تبدیل خود به خود یک فاز به فاز دیگر می‌باشد؛ و می‌تواند به وسیله روش‌های تحلیل حرارتی مورد مطالعه قرار گیرد. بررسی ترمودینامیکی فازها بر این واقعیت استوار است که در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی یک گونه در کل نمونه (همه فازها) یکسان است. یک سیستم ساده تعادل مایع - جامد، شامل دو جزء سازنده a و b است که در حالت مایع به هر نسبتی در یکدیگر حل می‌شوند و در هنگام انجماد فقط جامدهای خالص متبلور می‌شوند. به علت ثابت بودن فشار، قانون فاز (قانون فازی گیبس^۱) برای این گونه سیستم‌ها به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$F = C - P + 1 \quad \text{معادله (۱)}$$

در معادله (۱)، C تعداد مواد سازنده سیستم و P تعداد فازهای موجود در حال تعادل ترمودینامیکی و F تعداد درجات آزادی می‌باشند. در نمودار این سیستم، یک ناحیه یک فازی مایع وجود دارد که در دماهای بالا ایجاد می‌شود و بقیه نواحی دوفازی هستند (جامی الاحمدی، ۱۳۹۸). جدول های (۱ و ۲) به ترتیب، مقادیر پنتادکانوئیک اسید اضافه شده به ۱/۲۵ گرم پالمیتیک اسید، و پالمیتیک اسید اضافه شده به ۱/۲۵ گرم پنتادکانوئیک اسید را نشان می‌دهند. در این دو جدول،

¹ Gibbs phase rule

دماهای مربوط به دوفازی شدن مخلوط‌ها و کسر مولی پالمیتیک اسید، نیز گزارش شده است. برای تعیین آنتالپی و نقطه ذوب، با استفاده از روابط ذیل از پتانسیل شیمیایی یک گونه در محلول، شروع کرده و با تغییرات و فرض‌های جزئی به معادله‌ای مناسب دست پیدا کردیم. معادله (۲) ارتباط پتانسیل شیمیایی گونه i با فعالیت این گونه، a_i ، را در محلول نشان می‌دهد:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad \text{معادله (۲)}$$

و می‌توان آن را به صورت معادله ۳ نیز بازنویسی کرد.

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{معادله (۳)}$$

در این رابطه، x_i کسر مولی و γ_i ضریب فعالیت گونه i بوده و μ_i^* پتانسیل شیمیایی i خالص است. از روابط فوق، می‌توان معادله‌ای را به صورت زیر (معادله ۴) برای محاسبه آنتالپی ذوب و نقطه ذوب یک گونه در مخلوط دوتایی رقیق استنتاج کرد:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{fus}(i)}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{معادله (۴)}$$

در معادله (۴)، T_f و $\Delta H_{fus}(i)$ به ترتیب، نقطه ذوب و آنتالپی ذوب گونه i را نشان می‌دهند. از معادله (۴)، جهت تعیین این مقادیر در مقاله حاضر استفاده شده است.

جدول ۱. مقدار پنتا دکانویک اسید اضافه شده به ۱/۲۵ گرم پالمیتیک اسید، دمای دوفازی شدن

مخلوط و کسر مولی پالمیتیک اسید		
کسر مولی پالمیتیک اسید	دما	پنتادکانویک اسید اضافه شده (گرم)
۰/۹۳۳	۶۴	۰/۱
۰/۸۷۴	۶۲	۰/۱
۰/۸۲۲	۶۱	۰/۱
۰/۷۳۵	۵۹	۰/۲
۰/۶۶۵	۵۸	۰/۲
۰/۵۸۱	۵۷/۵	۰/۳
۰/۴۸۰	۵۷	۰/۵

جدول ۲. مقدار پالمیتیک اسید اضافه شده به ۱/۲۵ گرم پنتادکانوئیک اسید، دمای دوفازی شدن

مخلوط و کسر مولی پالمیتیک اسید

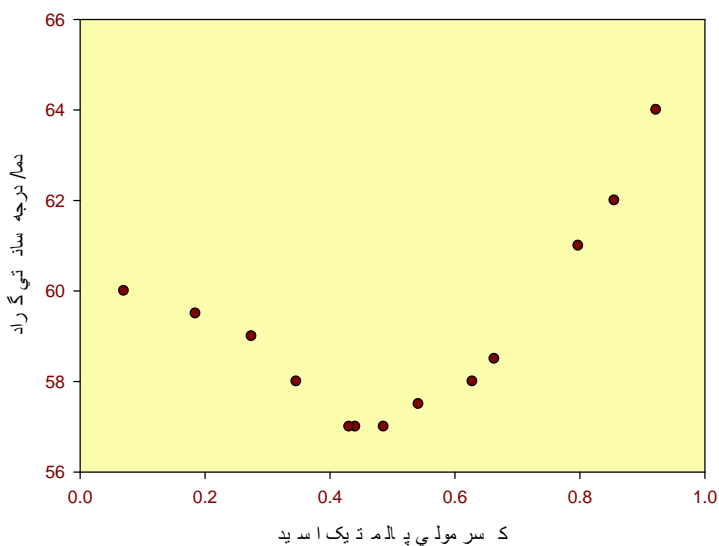
کسر مولی پالمیتیک اسید	دما	پالمیتیک اسید اضافه شده (گرم)
۰/۰۸۲	۶۰	۰/۱
۰/۲۱۰	۵۹	۰/۲
۰/۳۰۷	۵۸/۵	۰/۲
۰/۳۸۳	۵۸	۰/۲
۰/۴۷۰	۵۷	۰/۳
۰/۵۲۶	۵۷	۰/۲۵

شکل (۲)، منحنی تغییرات دمای دوفازی شدن، بر حسب کسر مولی پالمیتیک اسید را نشان می‌دهد. منحنی سیستم دو جزئی فنول- نفتالن (شکل ۳)، که در برخی از آزمایشگاه‌های کشور انجام می‌گیرد، نیز جهت مقایسه ارائه شده است. از مقایسه‌ی دو منحنی نتیجه می‌شود که مفهوم کاهش نقطه ذوب بر اثر افزایش یک جامد به جامد دیگر و نیز پیدا کردن نقطه اتکتیک و نقطه ذوب دو جامد، از منحنی شکل (۲) نیز همانند منحنی شکل (۳) قابل بررسی است. البته، همان‌طور که از بررسی منحنی‌ها نیز مشاهده می‌شود، در آزمایش سیستم دوجزئی پالمیتیک اسید- پنتادکانوئیک اسید، نقطه ذوب اجزای خالص، با استفاده از برون یابی نمودار به دست می‌آید (اگرچه ممکن است این روش تعیین نقطه ذوب، نسبت به اندازه گیری مستقیم آن، خطای بیشتری در برداشته باشد، ولی می‌تواند از جهت آموزش مبحث کاهش نقطه ذوب جسم جامد با افزایش ناخالصی و یافتن نقطه ذوب ماده خالص با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی، مفید و ارزشمند باشد).

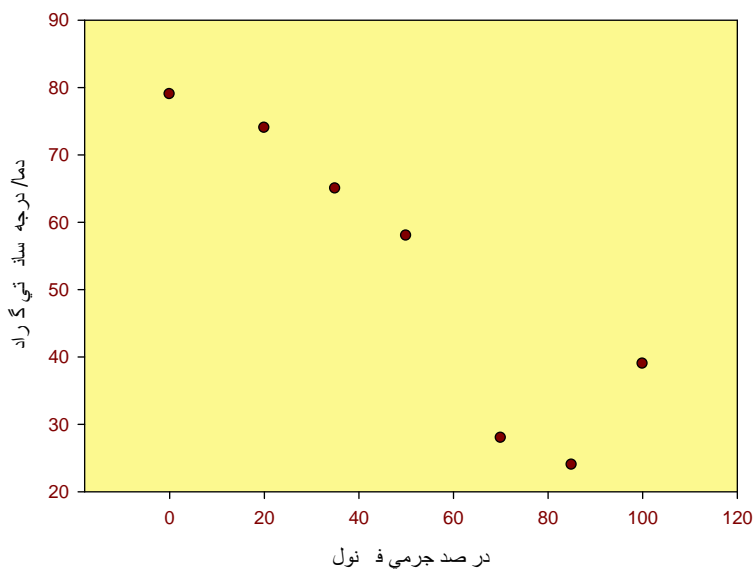
براساس پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر (کاستا، ۲۰۰۷، ص. ۳۰ و کاستا، ۲۰۱۱، ص. ۳۲۷۷، پوتونگ^۱، ۲۰۱۱، گلیهرمی، ۲۰۱۴، ص. ۳۱۸۴۰)، اغلب سیستم‌های دوجزئی شامل دو اسید چرب جامد، دارای یک نقطه اتکتیک ساده در حالت فازی جامد - جامد نبوده و نمودار فازی آن‌ها همانند نمودار شکل (۴) گزارش شده است (کازوهیرو، ۲۰۱۶، ص. ۲۴). از آنجایی که تاکنون گزارشی از سیستم دوجزئی پالمیتیک اسید- پنتادکانوئیک اسید در مراجع ارائه نشده است، لذا با مقایسه نمودار به دست آمده از مطالعه این سیستم دو جزئی (شکل (۲)) با منحنی یک سیستم گزارش شده دو

¹ Potong

جزئی از اسیدهای چرب سنگین (شکل (۴)) (کازوهیرو، ۲۰۱۶، ص. ۲۶)، می توان به سادگی به تشابه تعادل فازی جامد- مایع و نقطه اتکتیک آن پی برد.

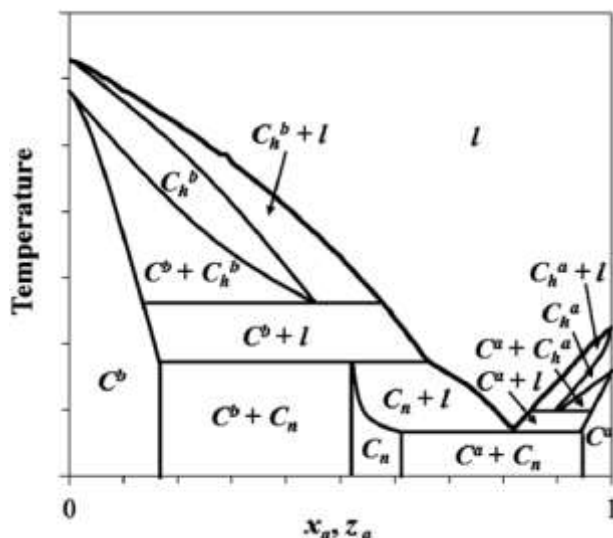


شکل ۲- منحنی دما بر حسب کسر مولی پالمیتیک اسید



شکل ۳- منحنی دما بر حسب درصد جرمی فنول

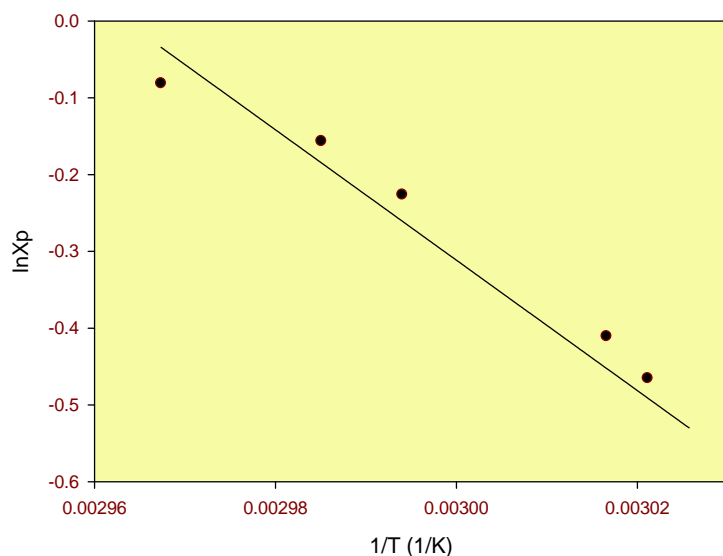
مقایسه منحنی تعادل فازي بدست آمده از این پژوهش در شکل (۲) با منحنی سیستم تعادلی مایع - جامد فنول- نفتالن در شکل (۳)، نشان می‌دهد که سیستم پیشنهادی ما - سیستم دوجزئی پالمیتیک اسید- پنتادکانوییک اسید- به خوبی می‌تواند به عنوان جایگزینی با رویکرد شیمی سبز برای سیستم فنول - نفتالن (و همچنین نفتالن - دی فنیل آمین و ...) متداول در آزمایشگاه‌های شیمی فیزیک ۱ جهت پوشش این مباحث آموزشی، استفاده گردد.



شکل ۴. منحنی فازي مشاهده شده برای سیستم دوتایی بیشتر اسیدهای چرب جامد، C^b و C^a محلول- های جامد غنی از یکی از اجزا در مخلوط a یا b هستند. C_n فاز جامد تشکیل شده از واکنش پریکتیک است و C_h^b, C_h^a فازهای جامد تشکیل شده پس از واکنش متاتکتیک می‌باشند (کازوهیرو، ۲۰۱۶، ص. ۲۶)

از انطباق نقاط به دست آمده در منحنی شکل (۲) با چند جمله‌ای‌های ارائه شده در نرم افزار Excel، نقطه ذوب پالمیتیک اسید و پنتادکانوییک اسید به ترتیب، $۶۶/۴$ و $۶۰/۳$ درجه سانتی گراد به دست می‌آید که در مقایسه با مقادیر واقعی ($۶۲/۹$ و ۵۴ درجه سانتی گراد)، به ترتیب دارای $۵/۵$ و $۱۱/۵$ درصد خطا می‌باشد. البته لازم به ذکر است که نقطه ذوب پنتادکانوییک اسید خالصی که آزمایش را با آن انجام دادیم، بین $۵۸-۵۶$ درجه سانتی گراد بود که با در نظر گرفتن میانگین این دو عدد، میزان خطا به $۵/۶$ درصد تقلیل می‌یابد. در این آزمایش، نقطه اتکتیک در حدود دمای ۵۷ °C و کسر مولی $۰/۴۴$ برای پالمیتیک اسید به دست آمد. نمودار شکل (۵)، به ترتیب، از رسم لگاریتم

طبیعی کسر مولی پالمیتیک اسید و پنتادکانوئیک اسید بر حسب معکوس دما به دست آمده است. شیب خط به دست آمده در شکل (۵)، با استفاده از معادله گیبس-هلمهولتز، آنتالپی ذوب $60/58$ کیلوژول بر مول را برای پالمیتیک اسید به دست می‌دهد که این مقدار نسبت به مقدار واقعی ($53/7$ کیلوژول بر مول) $12/8$ درصد خطا دارد. این مقدار خطا با توجه به روش ساده به کار رفته در این آزمایش، مقدار قابل قبولی است.



شکل ۵- نمودار لگاریتم طبیعی کسر مولی پالمیتیک اسید بر حسب عکس دما

از ویژگی‌های این طرح جایگزین، می‌توان به بازیافت مواد پسماند این آزمایش اشاره کرد، با توجه به اختلاف قابل ملاحظه نقطه ذوب (حدود 9°C) پالمیتیک اسید و پنتادکانوئیک اسید (دستمایه داده‌های فیزیکی و شیمیایی^۱، ۲۰۱۹، ص. ۷۵۱ و ۷۶۰)، در آزمایشگاه شیمی آلی برای مبحث تبلور نوبتی، امکان جداسازی و خالص سازی آن‌ها وجود دارد و مواد اولیه آن قابل بازیافت می‌باشند؛ همچنین می‌توان بدون خالص سازی، از این مواد، برای آزمایش صابونی شدن در آزمایشگاه شیمی آلی استفاده کرد، که با اصل اول و دوم شیمی سبز (پیش‌گیری از تولید فرآورده‌های بیهوده و اقتصاد اتم، افزایش بهره‌وری از اتم) می‌تواند مطابقت داشته باشد (آناستاس و جان وارنر، ۱۹۹۸، ص. ۵).

¹ CRC Handbook of Chemistry and Physics

جدول ۳ - قیمت مواد مصرفی در آزمایش پیشنهادی با سیستم نفتالن- فنول یا دی فنیل آمین

نام ماده	واحد	قیمت (تومان)
دی فنیل آمین (آرنیکو ۲۰۱۹)	۱ کیلوگرم	۱۴۵۰۰۰
استتاریک اسید (صنایع شیمیایی شمیران ۲۰۱۹)	۱ کیلوگرم (تجارتی دارویی)	۸۰۰۰۰
پنتادکانوئیک اسید (شرکت واکرم ۲۰۱۹)	۱ کیلوگرم (مرک)	۱۷۵۰۰۰
فنول (شرکت طب شهر ۲۰۱۹)	۱ کیلوگرم (مرک)	۱۴۶۰۰۰
نفتالین (صنایع شیمیایی شمیران ۲۰۱۹)	۱ کیلوگرم	۲۰۴۰۰۰
پالمیتیک اسید (آرنیکو ۲۰۱۹)	۱ کیلوگرم	~۲۸۰۰۰۰

از طرفی، مقایسه قیمت مواد مصرفی (جدول ۳) آزمایش طراحی شده با سیستم پالمیتیک اسید - پنتادکانوئیک اسید با آزمایش سیستم نفتالن - دی فنیل آمین یا فنول - نفتالن، نشان می‌دهد که جایگزینی این مواد موجب افزایش قیمت چندانی در مواد مصرفی یک آزمایشگاه آموزشی نمی‌شود. در این آزمایش امکان استفاده از استتاریک اسید به جای پنتادکانوئیک اسید نیز وجود دارد که به مراتب با قیمت پایین تر در دسترس است و این ماده با خلوص تجارتي / دارویی می‌تواند در این آزمایش به کار رود. در جدول ۴ به مقایسه اثرات نامطلوب ترکیبات مورد استفاده در دستور کارهای آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱ در آزمایش های بررسی سیستم های فازی پرداخته شده است. مقادیر گزارش شده LD₅₀^۱ نشان دهنده کمترین سمیت مربوط به سیستم های دوتایی از اسیدهای چرب پیشنهاد شده در این تحقیق است. اثرات بالقوه سراطان زایی، نامطلوب از نظر محیط زیستی، کشندگی و یا احتمال مواجهه با خطر در سایر سیستم های دوجزئی مطابق داده های جدول ۴ نسبت به این سیستم پیشنهادی قابل مشاهده است (ورسک تری ای، داده های ایمنی مواد ۲۰۲۰). این مشخصه سیستم پیشنهادی با اصول سوم، چهارم و دوازدهم شیمی سبز طراحی فرایند های شیمیایی کم آسیب تر، طراحی مواد و فرآورده های شیمیایی سالم تر و کاهش احتمالی رویدادهای ناگوار مطابقت دارد (آناستاس و جان وارنر، ۱۹۹۸، ص. ۵).

مقدار سمی که می‌تواند ۵۰٪ حیوانات مورد آزمایش را بکشد.^۱

جدول ۴- مقایسه اثرات نامطلوب ترکیبات در سیستم های تعادل فازی در دستور کارهای آزمایشگاهی با

سیستم پیشنهاد شده فعلی^۱

سیستم تعادلی فازی	LD ₅₀ Oral Rat(mg/kg)	اثرات مخرب بر محیط زیست	اثرات سرطان زایی	خطر مرگ، آتش گیری، خوردگی
نفتالن (سیستم نفتالن-دی متیل آمین)	۶۰۸	*	*	*
دی متیل آمین(سیستم نفتالن-دی متیل آمین)	۹۲۰۰	-	-	*
دی فنیل متان (سیستم نفتالن-دی فنیل متان)	۲۲۵۰	*	-	-
فنل (سیستم فنول- نفتالن)	۳۱۷	-	*	*
پارا دی کلرو بنزن (سیستم پارا دی کلرو بنزن- فنانترن)	۵۰۰	*	*	-
فنانترن(سیستم پارا دی کلرو بنزن- فنانترن)	۱۸۰۰	-	-	-
پالمتیک اسید (سیستم پالمتیک اسید - پنتادکانوئیک اسید)	>۱۰۰۰۰	-	-	-
پنتادکانوئیک اسید(سیستم پالمتیک اسید - پنتادکانوئیک اسید)	گزارش نشده	-	-	-
استئاریک اسید(سیستم پالمتیک اسید - استئاریک اسید)	>۴۶۰۰	آزبان	-	-

^۱ از مرجع (وریسک تری ای، داده های ایمنی مواد، ۲۰۲۰)

نتیجه گیری

استفاده از سیستم تعادلی فاز جامد - مایع ، شامل پالمتیک اسید- پنتادکانوئیک اسید جهت آزمایشگاه های آموزشی شیمی فیزیک دوره ی کارشناسی ، جایگزین مناسبی می باشد برای سیستم های نفتالن - تولوئن، نفتالن - فنانترن، نفتالن- دی فنیل آمین یا نفتالن- فنول، دو جامد که تعادل فازی در حالت جامد - مایع آنها دارای یک نقطه اتکتیک ساده هستند. در این جایگزینی مزایای ذیل قابل توجه است:

۱- استفاده از این روش موجب حفظ سلامت کارشناسان آموزشی آزمایشگاه می شود که به طور پیوسته، هر نیمسال تحصیلی با این مواد سر و کار دارند - به دلیل احتمال خصلت سرطان زایی

فنول یا دی فنیل آمین (وریسک تری ای، داده‌های ایمنی مواد ۲۰۲۰) - و همچنین مشکلات زیست محیطی مرتبط با استفاده از نفتالن و فنانترن برطرف می‌شود.

۲- امکان تجزیه این اسیدهای چرب در محیط زیست توسط باکتری‌ها، به دلیل ساختار خطی آنها وجود دارد. این ویژگی، چنان چه پسماند این آزمایشگاه به فاضلاب نفوذ کند، اهمیت می‌یابد. همچنین، بوی بد و آلودگی هوای آزمایشگاه در اثر کار با این روش جایگزین ایجاد نمی‌شود. از طرفی در آزمایشگاه‌های آموزشی در مجموع این مواد قابل بازیافت توسط تبلور نوبتی یا قابل استفاده به عنوان یک ماده اولیه برای آزمایش‌های دیگر نظیر واکنش صابونی شدن در شیمی آلی است.

۳- سهولت به کارگیری این مواد در این آزمایش بدون نیاز به ایجاد دماهای بالا، مزیت دیگر این جایگزینی است، زیرا هر دو اسید چرب دارای نقطه ذوب زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد هستند و آزمایش با آن‌ها براحتی با حمام آب قابل انجام است.

۴- مزیت دیگر این روش، تشابه سیستم دو جزئی حاصل از این دو اسید چرب با توجه به ساختار همسان آنها (تنها اختلاف یک اتم کربن)، با یک سیستم ساده همانند نفتالن-تولون یا نفتالن-فنول می‌باشد که برون‌یابی نقطه ذوب هر دو اسید چرب از روی نمودار فازی آنها را به‌سادگی امکان‌پذیر نموده و اهداف آموزشی مورد نظر را تأمین می‌کند. و در ضمن دارای یک نقطه اتکتیک ساده و قابل رسم مانند سیستم‌های فنول-نفتالن و... است.

۵- محققان، طرح مباحث میان رشته‌ای را به عنوان عاملی در جذاب کردن برنامه درسی معرفی کرده اند (خورسندی، ۱۳۸۸، ص. ۸۳)؛ لذا به نظر می‌رسد که با به کارگیری اسیدهای چرب و ایجاد همبستگی شیمی زیستی با درس شیمی فیزیک از طریق آشنا کردن فراگیران با ترکیبات طبیعی زیستی، در این آزمایش، ممکن است علاقه مندی آنها به درس افزوده گردد.

بر اساس این روش، دستورکار پیشنهادی برای جایگزینی این سیستم به جای سیستم نفتالن-فنول یا نفتالن - دی فنیل آمین طراحی شده است:

دستورکار آزمایش یک سیستم تعادل فازی دوجزئی جامد - مایع دارای نقطه اتکتیک ساده

۱/۲۵ گرم پالمیتیک اسید را در یک لوله آزمایش خشک و تمیز بریزید. دماسنجی درون لوله قرار داده و آن را در یک حمام آب گرم قرار دهید. مطابق جدول زیر مقادیری از پنتادکانوئیک اسید وزن کرده و به ترتیب به لوله اضافه کنید. محتوی لوله را تا دمای حدود ۷۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دهید تا مخلوط شفاف و یک فازی شود. سپس آن را از حمام بیرون آورده و در یک لوله‌ی آزمایش

قطر قرار دهید تا دمای آن به تدریج کاهش یابد. در حین سرد کردن، لوله آزمایش را در معرض نور قرار دهید و دمای تشکیل اولین ذرات جامد را ملاحظه و یادداشت کنید.

شماره مرحله	۱	۲	۳	۴	۵	۶
جرم پنتادکانوئیک اسید اضافه شده به ۱/۲۵ گرم پالمیتیک اسید (گرم)	۰/۱	۰/۲	۰/۲	۰/۲	۰/۳	۰/۵

در لوله آزمایش دیگری، ۱/۲۵ گرم پنتادکانوئیک اسید ریخته و مراحل فوق را با افزایش پالمیتیک اسید طبق جدول زیر تکرار کنید.

شماره مرحله	۱	۲	۳	۴	۵
جرم پالمیتیک اسید اضافه شده به ۱/۲۵ گرم پنتادکانوئیک اسید (گرم)	۰/۱	۰/۲	۰/۲	۰/۲	۰/۳

محاسبات:

۱- با محاسبه مول هریک از دو اسید، کسر مولی پالمیتیک اسید را در هریک از اندازه‌گیری‌ها مشخص کنید.

۲- منحنی دما بر حسب کسر مولی پالمیتیک اسید را رسم کنید.

۳- منحنی رسم شده را با منحنی حالت ایده‌آل مقایسه کرده و در مورد انحراف از حالت ایده‌آل بحث کنید.

۴- مختصات نقطه اتکتیک را مشخص کرده درباره ویژگی این نقطه بحث کنید.

۵- مقدار ΔH_{fus} را با توجه به معادله گیبس-هلمهولتز، به دست آورید. $\frac{\partial \ln X_2}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{fus}}{RT^2}$

۶- مقدار ΔH_{fus} مشاهده شده و ΔH_{fus} واقعی پالمیتیک اسید را با یکدیگر مقایسه کنید. میزان خطای نسبی و مطلق را گزارش کنید.

منابع

آرنیکو (۱۳۹۸). <http://www.eranico.com/fa/chemical>. بازبینی شده: ۲۰۱۹/۳۰/۶.

۱۰۵ ... ۱ طراحی آزمایش ساده و سبز برای آزمایشگاه شیمی فیزیک

احمدآبادی زهرا، جامی‌الاحمدی مینا (۱۳۹۸). طراحی یک آزمایش سبز برای آزمایشگاه شیمی فیزیک - سیستم ساده تعادل فازی دو جزئی جامد - مایع. پژوهش در آموزش شیمی، ۱ (۲)، ۳۵-۵۰.

جامی‌الاحمدی، مینا (۱۳۹۵). دستور کار آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱، مشهد: دانشگاه فرهنگیان مشهد.

جامی‌الاحمدی، مینا (۱۳۹۸). جزوه آموزشی ترمودینامیک، مشهد: انتشارات آموزشکده فنی - حرفه‌ای الزهرا.

<https://lms6.tvu.ac.ir/course/modedit.php?update=95240&return=0>
&sr=0 بازبینی شده: ۲۰۲۰/۰۲/۴.

حبیبی، زهره، کنوز، الهه و همکاران (۱۳۷۸). روش‌های عملی آزمایشگاه‌های شیمی (بخش آزمایش‌های شیمی فیزیک ۱) چاپ اول. تهران: نشر شهر آب.

خوردسندی طاسکوه، علی (۱۳۸۸). تنوع گونه شناختی در آموزش و پژوهش میان رشته‌ای، فصلنامه مطالعات میان رشته‌ای در علوم انسانی، ۱ (۴)، ۸۳-۵۷.

شرکت طب شهر، www.azmiran.com، بازبینی شده: ۲۰۱۹/۳۰/۶.

شرکت واکرمن <http://www.bakhshilab.com> بازبینی شده: ۲۰۱۹/۳۰/۶.

صنایع شیمیایی شمیران (فروشگاه تخصصی) (۱۳۹۸). <http://shimiran.com/shop>. بازبینی شده: ۲۰۱۹/۳۰/۶.

ضیایی، طهماسبی (۱۳۹۰). دستور کار آزمایشگاه شیمی فیزیک ۱. مشهد: دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی.

قریب، فرخ و شهین، کوثری امین (۱۳۸۳). آزمایشگاه شیمی فیزیک. تهران: مرکز چاپ و انتشارات دانشگاه شهید بهشتی.

Anastas, P. T. & Warner, J. C. (1998). *Principles of green chemistry. Green chemistry: Theory and practice*. New York: Oxford University Press.

Atkins, P. and de Paula, J. (2006). *Physical chemistry, Eighth Edition*. Oxford: oxford university press.

- Costa, M.C, Rolemberg, M.P, Meirelles, A.J.A, Coutinho, J.A.P, Krähenbühl, M.A. (2009). The solid–liquid phase diagrams of binary mixtures of even saturated fatty acids differing by six carbon atoms, *Thermochimica Acta*, 496, 30–37.
- Costa, M.C, Boros, L.A.D, Souza, J.A, Rolemberg, M.P, Krähenbühl, M.A, Meirelles, A.J.A. (2011). Solid–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing Fatty Acids and Triacylglycerols, *J. Chem. Eng. Data*, 56, (8) 3277–3284.
- Costa, M.C; Rolemberg, M.P; Boros, L.A.D; Krähenbühl, M.A; Oliveira, M.G.de; Meirelles, A.J.A; (2007) Solid–Liquid Equilibrium of Binary Fatty Acid Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 52 ,130–36.
- Daniels F., Williams J. W, Bender P., R. A. Alberty, C. D. Cornwell and Harriman, J.E. (1970). *Experimental Physical Chemistry, 7th edition*. New York :McGraw-Hill.
- Gallus, J., Lin Q., Zumbühl A., Friess S. D., Hartmann R., and Meister E. C.,(2001). Physical Chemistry Laboratory, *Journal of Chemical Education, Swiss Federal Institute of Technology*, 78, 961- 964.
- Guilherme J. Maximo, Mariana C. Costa, Joˆao A. P. Coutinho, and Antonio J. A. Meirelles, (2014). Trends and demands in the solid–liquid equilibrium of lipidic mixtures, *J. Royal society of chemistry, RSC Adv.*, 4, 31840-31850.
- Halpern, A. M.(1997) *Experimental Physical Chemistry: A Laboratory Textbook, 2nd ed.* New Jersey: Prentice Hall.
- Jamialahmadi M, Ahmadabadi Z.(2109). Investigation of Two Component Phase Diagrams of Oleic Acid- Palmitic Acid and Pentadecanoic Acid - Palmitic Acid Systems, Simple Green Experiments for Under Graduation Physical Chemistry Laboratory, *Journal of Laboratory Chemical Education*, 7(2) 33-37.
- Kazuhiro Tamura, K; Kasuga, T; Nakagawa, T.(2016). Phase behavior and solid–liquid equilibria of aliphatic and aromatic carboxylic acid mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 420, 24–29.
- Levine, I. N.(1988). *Physical Chemistry, 6rd edition*. New York :McGraw-Hill.

Potong, W; Sookkumnerd, T; Rattanaphanee, P. (2011). Analysis of Phase Transformation of Pure Fatty acids and Its Mixtures by Differential Scanning Calorimetry, TIChE International Conference ,November 10 – 11, at Hatyai, Songkhla THAILAND.

Rumble. J.(Editor-in-Chief) (2019). *CRC Handbook of Chemistry and Physics 100th Edition*. New York :CRC Press.

Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W.(1996). *Experiments in Physical Chemistry, 6th ed*. New York :McGraw-Hill.

Sime, R. J.(1990). *Physical Chemistry: Methods, Techniques, and Experiments*. Philadelphia: Saunders.

SYSTAT (2020). sigmaplot trial v1.7.
<https://systatsoftware.com/products/sigmaplot/>, retired Apr 2020

Verisk 3E (2020). FREE SDS SEARCH, Version 1.4.17.0,
<https://www.msds.com/>, Retrieved Aper 21, 2020.



Simple and Green Experimental Design for Physical Chemistry Lab: Two-Part Solid-Phase Equilibrium System with Simple Eutectic Point

Zahra Ahmadabadi ^{1*}, Mina Jami Alahmadi ²

^{1,2} Department of Science, Farhangian University, Tehran, Iran

Abstract

The purpose of this study is to provide an alternative design for the phase equilibrium experiment of naphthalene-diphenyl amine system, etc. in the Physical Chemistry Laboratory course with a green chemistry approach. In this proposed method, palmitic acid-pentadecanoic acid system has been used. The phase equilibrium diagram of this system shows a simple eutectic point. The proposed system, unlike solid-phase equilibrium systems - common liquid in physical chemistry lab, not only does not have environmental problems and is not harmful to human health, but its waste materials can be easily recycled. After reviewing the results, the melting point of 66.4 °C for palmitic acid and 60.3 °C for pentadecanoic acid was obtained. Then, the adaptation of the experimental data was performed with the proposed polynomials of Excel software and the enthalpy of melting of palmitic acid was determined as 60.85 kJ per mole. Also, the eutectic point was observed around 57 °C and molar fraction 0.44 for palmitic acid.

Keywords: Phase equilibrium, Palmitic acid, Pentadecanoic acid (Stearic acid), Eutectic point

*Corresponding Author: (✉ z_ahmadabadi@yahoo.com)