

KESAN SALING TINDAKAN ANTARA MOLEKUL
TERHADAP KELIKATAN BAGI N-ALKIL KLORIDA
DAN CAMPURAN ALKOHOL DAN AMINA ALIFATIK

TEOH SOO BEE

Tesis yang diserahkan untuk memenuhi
keperluan bagi Izajah Sarjana Sains

Februari 1997

MIKROFIS
t226

PENGHARGAAN

Di sini, saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada penyelia saya Prof. Madya Seng Chye Eng dan Prof. Liew Kong Yong, yang telah banyak memberi nasihat dan cadangan serta membantu saya sepanjang projek penyelidikan ini.

Saya juga ingin mengucapkan terima kasih kepada Prof. Muhammad Idris HJ. Saleh, Dekan Pusat Pengajian Sains Kimia. Justeru itu, saya juga menghargai segala kemudahan yang telah diberikan oleh Pusat Pengajian Sains Kimia serta Institut Pengajian Siswazah untuk menyempurnakan projek ini.

JADUAL KANDUNGAN

MUKA SURAT JUDUL	i
PENGHARGAAN	ii
JADUAL KANDUNGAN	iii
SENARAI JADUAL	v
SENARAI LAMPIRAN	vii
SENARAI RAJAH	x
ABSTRAK	xii
ABSTRACT	xv
 Bab 1 PENGENALAN	 1
1.1 Sifat-sifat Fizik Bagi Cecair	3
1.1.1 Ketumpatan	3
1.1.2 Isipadu Molar	4
1.1.3 Pengembangan Termal	6
1.2 Proses Kadar Bagi Cecair	7
1.2.1 Kelikatan Cecair	8
1.2.2 Tenaga Pengaktifan	19
1.3 Perbincangan Ringkas Campuran Cecair	21
 Bab 2 EKSPERIMEN	 27
2.1 Bahan Kimia	27
2.1.1 Cecair Yang Digunakan Untuk Sistem Tulen	27
2.1.2 Cecair Yang Digunakan Untuk Sistem Campuran	27
2.2 Tatacara	28
2.2.1 Peralatan	28
2.2.2 Penyediaan Sampel Campuran	28
2.2.3 Penyukatan Ketumpatan	29
2.2.4 Penyukatan Kelikatan	30

2.3	Pengiraan	31
2.3.1	Sistem Tulen	31
2.3.1.1	Pengiraan Ketumpatan dan Isipadu Molar	31
2.3.1.2	Pengiraan Pengembangan Termal	32
2.3.1.3	Pengiraan Kelikatan dan Kebendaliran	33
2.3.2	Sistem Campuran	34
2.3.2.1	Pengiraan Isipadu Molar Lebihan	34
2.3.2.2	Pengiraan Kelikatan Dinamik Lebihan	35
Bab 3	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	37
3.1	Cecair Tulen – 1-Alkil Klorida	37
3.1.1	Ketumpatan	37
3.1.2	Isipadu Molar	42
3.1.3	Pengembangan Termal	52
3.1.4	Kelikatan	56
3.1.4.1	Tenaga Pengaktifan	56
3.1.4.2	Isipadu Intrinsik	64
3.1.4.3	Faktor B	70
3.1.4.4	Pengubahsuaian Persamaan Hildebrand	78
3.2	Cecair Campuran – Alkohol + Amina	82
3.2.1	Kerja Penyelidikan	82
3.2.2	Konsep Asas Cecair Berikatan Cecair	83
3.2.3	Sifat-sifat Lebihan	84
3.2.3.1	Isipadu Molar Lebihan, V_E	84
3.2.3.1a	Keputusan	84
3.2.3.1b	Perbincangan	92
3.2.3.2	Kelikatan Dinamik Lebihan, η_E	96
3.2.3.2a	Keputusan	96
3.2.3.2b	Perbincangan	99
	KESIMPULAN	107
	CADANGAN	108
	RUJUKAN	109
	LAMPIRAN	114
	KERTAS PENERBITAN	137

JADUAL 3.2.1.1a	Isipadu Molar Lebihan Bagi Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol
JADUAL 3.2.1.2a	Isipadu Molar Lebihan Bagi Campuran Heksanol Dengan Oktilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol
JADUAL 3.2.1.3a	Isipadu Molar Lebihan Bagi Campuran Oktanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Oktanol
JADUAL 3.2.2.1a	Kelikatan Lebihan Bagi Campuran Heksanol dan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol
JADUAL 3.2.2.2a	Kelikatan Lebihan Bagi Campuran Oktanol dan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Oktanol
JADUAL 3.2.2.3a	Kelikatan Lebihan Bagi Campuran Dodekanol dan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Dodekanol

SENARAI LAMPIRAN

LAMPIRAN 1	Masa Efluks Untuk 1-Alkil Klorida
LAMPIRAN 2	Masa Efluks Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol
LAMPIRAN 3	Masa Efluks Campuran Oktanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Oktanol Masa Efluks Campuran Dodekanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Dodekanol
LAMPIRAN 4	Jisim Untuk 1-Alkil Klorida
LAMPIRAN 5	Jisim Bagi Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol
LAMPIRAN 6	Jisim Bagi Campuran Heksanol Dengan Oktilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol Jisim Bagi Campuran Oktanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Oktanol Jisim Bagi Campuran Dodekanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Dodekanol
LAMPIRAN 7	Nilai Sifat-sifat Fizikal Bagi Air Tulen
LAMPIRAN 8	Jisim Molekul Relatif Bagi 1-Alkil Klorida
LAMPIRAN 9	Jisim(M), Ketumpatan(d), Isipadu Molar(V_m), Masa Efluks(t_0) dan Kelikatan (η) Bagi Heksanol dan Heksilamina
LAMPIRAN 10	Sifat-sifat Fizikal Bagi Oktanol, Dodekanol dan Oktilamina
LAMPIRAN 11	Ketumpatan Bagi Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol
LAMPIRAN 12	Ketumpatan Bagi Campuran Heksanol Dengan Oktilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol

LAMPIRAN 12	Ketumpatan Bagi Campuran Oktanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Oktanol
LAMPIRAN 13	Nilai Kelikatan Bagi Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Daripada Eksperimen Mengikut Pecahan Mol Heksanol
LAMPIRAN 14	Nilai Kelikatan Bagi Campuran Oktanol Dengan Heksilamina Daripada Eksperimen Mengikut Pecahan Mol Oktanol Nilai Kelikatan Bagi Campuran Dodekanol Dengan Heksilamina Daripada Eksperimen Mengikut Pecahan Mol Dodekanol
LAMPIRAN 15	Nilai Isipadu Molar Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Daripada Eksperimen Mengikut Pecahan Mol Heksanol
LAMPIRAN 16	Nilai Isipadu Molar Campuran Heksanol Dengan Oktilamina Daripada Eksperimen Mengikut Pecahan Mol Heksanol Nilai Isipadu Molar Campuran Oktanol Dengan Heksilamina Daripada Eksperimen Mengikut Pecahan Mol Oktanol
LAMPIRAN 17	Nilai Isipadu Molar Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Daripada Kiraan Mengikut Pecahan Mol Heksanol
LAMPIRAN 18	Nilai Isipadu Molar Campuran Heksanol Dengan Oktilamina Daripada Kiraan Mengikut Pecahan Mol Heksanol Nilai Isipadu Molar Campuran Oktanol Dengan Heksilamina Daripada Eksperimen Mengikut Pecahan Mol Oktanol
LAMPIRAN 19	Nilai-nilai Pemalar bersama Sisihan Piawai Bagi Persamaan (3.9) untuk Keluk Isipadu Molar Lebihan
LAMPIRAN 20	Nilai-nilai Pemalar bersama Sisihan Piawai Bagi Persamaan (3.9) untuk Keluk Kelikatan Lebihan
LAMPIRAN 21	Nilai-nilai Pemalar bersama Sisihan Piawai Bagi Persamaan (3.9) untuk Keluk Kelikatan Lebihan
LAMPIRAN 22	Nilai Kelikatan Kiraan Bagi Campuran Heksanol Dengan Heksilamina Mengikut Pecahan Mol Heksanol

**LAMPIRAN 23 Nilai Kelikatan Bagi Campuran Oktanol Dengan Heksilamina
Daripada Kiraan Mengikut Pecahan Mol Oktanol**

**Nilai Kelikatan Bagi Campuran Dodekanol Dengan
Heksilamina Daripada Kiraan Mengikut Pecahan Mol
Dodekanol**

SENARAI RAJAH

RAJAH 3.1.1a	Plot Ketumpatan Bagi 1-Alkil Klorida Melawan Suhu
RAJAH 3.1.2a	Plot Isipadu Molar Melawan Nombor Atom Karbon
RAJAH 3.1.2b	Plot $1/a$ dan $1/b$ Melawan Suhu
RAJAH 3.1.2c	Plot a dan b Melawan Suhu
RAJAH 3.1.3a	Plot Pekali Pengembangan Termal Melawan Suhu
RAJAH 3.1.4.1a	Plot $\ln \eta$ Melawan $1/T$
RAJAH 3.1.4.2a	Plot Kebendaliran Melawan Isipadu Molar
RAJAH 3.1.4.2b	Plot Isipadu Molar Intrinsik Melawan Nombor Atom Karbon
RAJAH 3.1.4.3a	Plot $\ln B$ Melawan $1/T$
RAJAH 3.1.4.4a	Kebendaliran Melawan Nombor Atom Karbon Dengan Nilai Kiraan Adalah Keluk Licin dan Nilai Eksperimen Adalah Titik
RAJAH 3.2.3.1a	Isipadu Molar Lebihan Melawan Pecahan Mol 1-Heksanol Bagi Campuran 1-Heksanol dengan 1-Heksilamina
RAJAH 3.2.3.1b	Isipadu Molar Lebihan Melawan Pecahan Mol 1-Heksanol Bagi Campuran 1-Heksanol dengan 1-Oktilamina
RAJAH 3.2.3.1c	Isipadu Molar Lebihan Melawan Pecahan Mol 1-Oktanol Bagi Campuran 1-Oktanol dengan 1-Heksilamina
RAJAH 3.2.3.1d	Isipadu Molar Lebihan Melawan Pecahan Mol 1-Alkohol Bagi Campuran 1-Heksilamina + 1-Heksanol, 1-Heksilamina + 1-Oktanol Pada Suhu 313 K
RAJAH 3.2.3.1e	Isipadu Molar Lebihan Melawan Pecahan Mol 1-Alkohol Bagi Campuran 1-Heksilamina + 1-Heksanol, 1-Heksilamina + 1-Oktanol Pada Suhu 353 K

- RAJAH 3.2.3.2a** Kelikatan Dinamik Lebihan Melawan Pecahan Mol
1-Heksanol Bagi Campuran 1-Heksanol dengan 1-Heksilamina
- RAJAH 3.2.3.2b** Kelikatan Dinamik Lebihan Melawan Pecahan Mol
1-Oktanol Bagi Campuran 1-Oktanol dengan 1-Heksilamina
- RAJAH 3.2.3.2c** Kelikatan Dinamik Lebihan Melawan Pecahan Mol
1-Dodekanol Bagi Campuran 1-Dodekanol dengan
1-Heksilamina
- RAJAH 3.2.3.2d** Kelikatan Dinamik Lebihan Melawan Pecahan Mol 1-Heksilamina
Bagi 1-Heksilamina + 1-Heksanol, 1-Heksilamina +1-Oktanol,
1-Heksilamina + 1-Dodekanol pada Suhu 303 K

ABSTRAK

Ketumpatan dan kelikatan bagi n-alkil klorida dari pentil klorida ke heksadesil klorida telah ditentukan daripada suhu 15 hingga 80 °C dengan selang suhu 5 °C. Ketumpatan didapati bertambah secara linear dengan suhu dan rantai panjang dengan pekali korelasi lebih baik daripada 0.9999. Pada suhu tetap, isipadu molar adalah berfungsi linear kepada bilangan unit metilena, n, dalam rantai karbon untuk siri homolog. Satu formula dengan empat pemalar yang menghubungkan isipadu molar dengan bilangan unit metilena dan suhu bagi n-alkil klorida telah dicadangkan :-

$$V = \frac{n}{(-3.6597 \times 10^{-5} T + 0.0715)} + \frac{1}{(-3.1600 \times 10^{-5} T + 0.0274)}$$

Persetujuan yang sangat baik diperolehi di antara nilai kiraan dan nilai sukatkan bagi isipadu molar. Persamaan ini juga meramalkan isipadu molar dengan tepat dan seterusnya ketumpatan bagi semua n-alkil klorida pada sebarang suhu di dalam julat suhu yang disukai.

Isipadu intrinsik bagi n-alkil klorida ditentukan dengan menentuluarkan keluk kebendaliran melawan isipadu molar kepada kebendaliran sifar. Plot logaritma kelikatan melawan salingan suhu mutlak hampir memberi satu garis lurus. Tenaga pengaktifan untuk pengaliran likat bagi n-alkil klorida didapati meningkat dengan bertambahnya panjang rantai karbon.

Berdasarkan persamaan Hildebrand, nilai B yang merupakan satu sukatan bagi keupayaan molekul untuk menyerap momentum gunaan secara luaran telah dikira bagi setiap n -alkil klorida. Kebendaliran, Φ , bagi n -alkil klorida didapati mematuhi persamaan Hildebrand yang telah diubahsuaikan :-

$$\Phi = D \left[\frac{(V - V_o)}{V_o} \right] e^{-\frac{E_B}{RT}}$$

di mana D adalah pemalar dan E_B adalah sebutan tenaga yang berhubungan dengan tenaga yang diperlukan untuk peruntukan penyekutuan molekul-molekul. Tenaga pengaktifan bagi pengaliran likat merupakan jumlah tenaga yang diperlukan untuk pengembangan isipadu kosong dan tenaga yang diperlukan untuk mengatasi saling tindakan di antara molekul. Tenaga ini telah dikira dan dibincangkan.

Ketumpatan dan kelikatan bagi campuran 1-heksilamina / 1-heksanol, 1-heksilamina / 1-oktanol, 1-heksilamina / 1-dodekanol dan 1-oktilamina / 1-heksanol dengan pecahan mol berubah dari 0 ke 1 pada selang 0.1 telah disukat pada suhu di antara 20 ke 80 °C dengan selang suhu 10 °C. Isipadu molar lebihan, V_E , dan kelikatan lebihan, η_E , telah dikira dari ketumpatan dan kelikatan bagi komponen tulen dan campurannya.

Nilai bagi isipadu molar lebihan dan kelikatan lebihan didapati adalah negatif bagi semua campuran dalam seluruh julat komposisi. Nilai negatif isipadu molar lebihan bagi ketiga-tiga campuran meningkat dengan peningkatan dalam suhu dan menurun dengan bertambahnya panjang rantai. Manakala, nilai negatif kelikatan lebihan bagi ketiga-tiga campuran meningkat dengan penurunan

dalam suhu dan meningkat dengan bertambahnya panjang rantai. Nilai isipadu molar lebihan dan kelikatan lebihan masing-masing adalah dalam julat di antara 0 - -1.4 cm³ mol⁻¹ dan 0 — -3 cp. Isipadu molar lebihan melawan komposisi dan kelikatan lebihan melawan komposisi telah diplotkan pada suhu dari 20 ke 80 °C. Semua keluk adalah hampir simetri. Perubahan ini dibincangkan dari segi pemutusan ikatan hidrogen dalam komponen tulen, penempatan amina dalam ruang alkohol dan kemungkinan pembentukan ikatan hidrogen di antara molekul yang berbeza.

ABSTRACT

Effects of Intermolecular Interaction on Viscosities of n-Alkyl Chlorides and Mixtures of Aliphatic Alcohols and Amines

The densities and viscosities of n-alkyl chlorides from pentyl chloride to hexadecyl chloride were determined at temperatures between 15 - 80 °C at 5 °C intervals. The densities increase linearly with temperature and chainlength and their correlation coefficients were better than 0.9999. At constant temperature, the molar volume was a linear function of the number of methylene unit, n, in the chain for the homologous series. A four constants equation correlating the molar volume with the number of methylene units and temperature of the n-alkyl chlorides was formulated :-

$$V = \frac{n}{(-3.6597 \times 10^{-5} T + 0.0715)} + \frac{1}{(-3.1600 \times 10^{-5} T + 0.0274)}$$

Excellent agreements between the calculated and measured values of molar volume were obtained. This formula accurately predicted the molar volume and hence the density for all the n-alkyl chlorides at any temperature within the range.

The intrinsic volumes of the n-alkyl chlorides were determined by extrapolation of the plot of fluidity against molar volume to zero fluidity. Plots of the logarithm of viscosity versus reciprocal absolute temperature were almost linear. The energies of activation for viscous flow for the n-alkyl chlorides were calculated and found to increase with increase in chainlength.

Based upon the Hildebrand's equation, the B values which represent a measure of the ability of the molecules to absorb externally applied momentum, were calculated for each of the n-alkyl chlorides. The fluidities, Φ , of the n-alkyl chlorides were found to obey the modified form of Hildebrand's equation :-

$$\Phi = D \left[\frac{(V - V_o)}{V_o} \right] e^{-\frac{E_B}{RT}}$$

where D is a constant and E_B is an energy term corresponding to the energy required for disrupting the association of the molecules. The activation energy for viscous flow consists of the sum of the energy required for the expansion of the void volume and the energy related to overcome intermolecular interactions. These energies were calculated and discussed.

Densities and viscosities of the binary mixtures of 1-hexylamine / 1-hexanol, 1-hexylamine / 1-octanol, 1-hexylamine / 1-dodecanol and 1-octylamine / 1-hexanol with mole fractions varying from 0 to 1 at 0.1 intervals were determined at temperatures between 20 to 80 °C at 10 °C intervals. The excess molar volumes, V_E , and excess viscosities, η_E , were calculated from the densities and viscosities of pure components and their mixtures.

The excess molar volumes and excess viscosities values were found to be negative over the whole range of composition in all the mixtures. It was found that negative values of excess molar volumes for the three mixtures increase with increase in temperature and decrease with increase in chainlength. Whereas, negative values of excess viscosities for the three mixtures increase with decrease

in temperature and decrease with decrease in chainlength. The values of excess molar volumes and excess viscosities are within the range between 0 – -1.4 cm³ mol⁻¹ and 0 – -3 cp respectively. Excess molar volumes versus composition and excess viscosities versus composition were plotted at temperature from 20 to 80 °C. All curves are almost symmetrical. The changes were discussed in terms of the break up of hydrogen bonds in the pure components, interstitial accommodation of amine in alcohol aggregates, and possible hydrogen bond interaction between unlike molecules.

BAB 1

PENGENALAN

Pengetahuan mengenai ketumpatan dan sifat-sifat pengangkutan, seperti kelikatan dan pembauran, bagi sesuatu cecair biasanya diperlukan untuk merekabentuk teknologi baru dan juga kerja penyelidikan. Walaupun nilai-nilai tersebut boleh didapati daripada jadual-jadual yang tersedia, tetapi biasanya tidak dapat semua data yang diperlukan untuk merekabentuk suatu proses teknologi baru. Ini adalah kerana nilai-nilai yang tercatat dalam jadual adalah pada keadaan yang berbeza daripada proses yang dijalankan. Oleh itu perlulah untuk menyisip nilai-nilai tersebut.

Tambahan pula, pada biasanya nilai bagi sifat-sifat fizik hanya disenaraikan untuk komponen cecair tulen. Malahan nilai-nilai tersebut adalah diperlukan untuk campuran cecair. Biasanya kita menganggarkan nilai bagi campuran daripada nilai bagi komponen tulen. Penganggaran ini merupakan kerja yang susah. Walaupun kita boleh menganggarkan nilai-nilai tersebut, adalah lebih baik untuk mempersembahkan suatu pengukuran dan penentuan yang sepadan dengan data eksperimen. Tetapi cara ini tidak praktis kerana penentuan nilai sifat-sifat fizik yang digunakan untuk merekabentuk satu proses teknologi memerlukan alat radas yang mahal. Oleh itu adalah penting untuk mendapat pengetahuan bagi pentafsiran dan pengiraan nilai sifat-sifat fizik

secara teori, iaitu pengetahuan struktur molekul, panjang molekul, kelenturannya dan sifat kumpulan berfungsi dan sebagainya. Malangnya pengiraan itu melibatkan matematik yang rumit. Maka, kerja penyelidikan diperlukan untuk mengumpulkan data-data eksperimen bagi menerbitkan suatu formula separuh empiris.

Dalam memperkembangkan mekanik statistik untuk mengkaji keadaan cecair, terdapat dua pendekatan yang utama. Satu pendekatan adalah secara matematik yang melibatkan pengiraan matematik yang rumit. Satu lagi pendekatan adalah dengan cara model. Model cecair dipostulatkan dan dibentuk ke dalam persamaan matematik, dari mana sifat-sifat cecair dianalisis. Suatu model cecair yang diterima mesti memberi teori termodinamik secara kuantitatif dan juga memberi sifat-sifat pengangkutan cecair.

Sebelum membincangkan sifat-sifat fizik bagi cecair, adalah perlu untuk mengulangkaji konsep dan takrifan asas tentang teori cecair.

Jisim cecair yang menempati sesuatu isipadu adalah bergantung kepada suhu dan tekanannya, dan bukan isipadu bekasnya. Ini adalah kerana cecair tidak mempunyai bentuk yang tertentu. Mobiliti cecair menunjukkan molekul cecair boleh bergerak dengan mudahnya. Akan tetapi, molekul cecair mesti mengatasi daya tarikan dan tolakan julat pendek. Pergerakan ini juga bergantung kepada saiz molekul dan juga ruang kosong di antara molekul yang tidak diisi.

1.1 SIFAT-SIFAT FIZIK BAGI CECAIR

1.1.1 Ketumpatan

Bauer [1] telah membincangkan kaedah penentuan dan penggunaan ketumpatan. Ketumpatan bagi cecair organik adalah berkadar terus dengan suhu dalam suatu julat suhu yang tertentu. Perhubungan ini boleh ditunjukkan secara matematik seperti berikut :-

$$d = kT + m \quad (1.1)$$

di mana d adalah ketumpatan, k dan m adalah pemalar, dan T adalah suhu. Ketumpatan bagi beberapa siri homolog alifatik telah dilaporkan pada pelbagai suhu [2-5]. Bagi sebatian alifatik dalam siri homolog, ketumpatan pada suhu tetap boleh berhubung secara linear dengan bilangan karbon dalam rantai tersebut. Ini adalah kerana sumbangan kumpulan metilena kepada isipadu molar adalah lebih kurang tetap. Pada lingkungan suhu yang meluas, variasi dalam ketumpatan dengan suhu mungkin dapat ditunjukkan dalam bentuk persamaan polinomial [6] atau persamaan Francis [7-8].

n-Alkil klorida telah dipilih sebagai cecair untuk penyelidikan ini. Oleh kerana *n*-alkil klorida merupakan pelarut organik dan juga bahan kimia tindak balas yang penting dalam industri, seperti dalam pempolimeran PVC, dalam sintesis bahan organik untuk komersil dan sebagainya, satu jadual

ketumpatan n-alkil klorida pada julat suhu yang luas perlulah disediakan. Satu persamaan empiris bagi ketumpatan juga diterbitkan.

Bagi sistem campuran cecair, nilai ketumpatan bagi campuran digunakan dalam pengiraan isipadu molar lebihan campuran, V_E . Daripada nilai V_E , dapatlah menganalisis sifat-sifat molekul dalam cecair. Campuran n-alkohol dan n-alkilamina digunakan dalam kerja penyelidikan ini. Tujuannya adalah untuk menganalisis komponen yang berikatan hidrogen kuat dalam alkohol dan yang berikatan hidrogen lemah dalam amina.

1.1.2 Isipadu Molar

Ramai penyelidik telah menunjukkan bahawa perhubungan isipadu molar, iaitu sifat yang berkaitan dengan ketumpatan, merupakan suatu fungsi linear kepada bilangan atom karbon dalam rantai [9-15]. Bagi sebatian alifatik dalam siri homolog, ketumpatan pada sesuatu suhu tertentu boleh dihubungkan secara linear dengan bilangan atom karbon dalam rantai. Ini adalah kerana ketumpatan berkadar songsang dengan isipadu molar. Dengan itu, dapatlah ditulis dalam bentuk formula seperti berikut :-

$$V = an + b \quad (1.2)$$

di mana V adalah isipadu molar, n adalah nombor unit metilena dalam rantai, a adalah pemalar yang berhubung dengan penambahan kumpulan metilena dan b adalah pemalar yang berhubung dengan dua kumpulan di hujung molekul.

Seperti dalam kertas kerja yang telah diterbitkan [3-5], nilai a dan b dihubungkan dengan suhu seperti berikut :-

$$\frac{1}{a} = eT + p \quad (1.3)$$

dan

$$\frac{1}{b} = fT + q \quad (1.4)$$

untuk menerbit satu persamaan empiris dengan empat pemalar :-

$$V = \frac{n}{(eT + p)} + \frac{1}{(fT + q)} \quad (1.5)$$

di mana e, f, p, q adalah pemalar. Dengan persamaan yang diterbitkan, dapatlah mengira isipadu molar pada suatu julat suhu tertentu.

Apabila dua cecair tulen dicampur, daya saling tindakan di antara molekul-molekul mungkin berubah. Jika cecair itu bersekutu melalui ikatan hidrogen, ikatan itu mungkin dipecah dan ikatan baru dibentuk. Geometri

penyusunan bagi molekul komponen juga mungkin berubah. Jadi, isipadu molar lebihan bagi campuran cecair juga dianalisiskan untuk mengkaji sifat-sifat molekul dalam campuran.

1.1.3 Pengembangan Termal

Jika P dan T dipilih sebagai pembolehubah bebas, isipadu molar bagi suatu kuantiti sebatian tulen adalah berfungsi kepada tekanan, P, dan suhu, T:-

$$V_m = f(P, T) \quad (1.6)$$

Jika P ditetapkan, perubahan V dan T dikenali sebagai pengembangan termal. Pekali pengembangan termal ditunjukkan seperti berikut :-

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \right) \times \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.7)$$

Untuk cecair, nilai pekali pengembangan termal adalah dalam julat $10^{-3.5}$ ke 10^{-3} K^{-1} . Pekali pengembangan termal bagi cecair memberikan konsep pengembangan cecair terhadap suhu. Daripada itu kita dapat mengkaji sifat cecair apabila suhu berubah.

Dreisbach [16] telah menunjukkan kaedah untuk mengira ketumpatan dan pekali pengembangan termal pada sebarang suhu di antara 0 dan 40 °C. Dreisbach dan Spenser [17] juga menunjukkan bahawa ketumpatan cecair mungkin dikira daripada jisim molekul dan takat didih pada sebarang tekanan.

1.2 PROSES KADAR BAGI CECAIR

Teori kadar tindak balas yang dicadangkan oleh Arrhenius telah menunjukkan bahawa kadar adalah bergantung kepada suhu dan melibatkan keseimbangan antara molekul pada keadaan asas dan pada keadaan aktif. Persamaan Arrhenius juga menggambarkan bagaimana molekul mengatasi tenaga batasan supaya suatu tindak balas berlaku. Maka perubahan kadar spesifik k yang bergantung kepada suhu, T dan tenaga, E yang perlu diatasi ditunjukkan oleh persamaan berikut [18] :-

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (1.8)$$

Kelikatan boleh dianggap sebagai kadar tindak balas kerana pengaliran likat berlaku jika bendalir dapat mengatasi daya antara molekul yang kuat. Maka kita boleh menggunakan konsep Arrhenius dalam penentuan kelikatan cecair.

1.2.1 Kelikatan Cecair

Kelikatan merupakan satu penyukatan tentang rintangan dalaman bendalir yang menentang sebarang perubahan dinamik dalam gerakan bendalir tersebut [19]. Ini bermaksud jika satu daya herotan dikenakan ke atas mana-mana bahagian suatu bendalir yang dibatasi oleh sempadan-sempadan tertentu, maka bendalir akan bergerak. Satu kecerunan halaju akan didapati. Halaju maksimumnya ialah pada titik di mana daya itu dikenakan. Pergerakan bendalir ini dikenali sebagai pengaliran likat.

Pelbagai persamaan empiris dan teori telah dicadangkan dan diperkembangkan untuk menentukan perubahan kelikatan yang bergantung kepada perubahan suhu. Kebanyakan pembentukan persamaan tersebut adalah berdasarkan bentuk persamaan Arrhenius. Persamaan itu menunjukkan perhubungan linear di antara logaritma kelikatan, $\ln \eta$ dan salingan suhu seperti yang ditunjukkan [19] :-

$$\ln \eta = \ln A + \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (1.9)$$

di mana A adalah pemalar, R , pemalar gas, T , suhu mutlak dan E , tenaga pengaktifan untuk pengaliran likat. Akan tetapi hanya bagi cecair yang menjauhi takat leburnya yang berkelikatan rendah mematuhi persamaan tersebut. Persamaan itu gagal untuk menerangkan kelikatan yang bergantung kepada suhu

bagi cecair yang mendekati takat leburnya, cecair yang berkelikatan tinggi, cecair yang bersekutuan dengan kuat dan juga cecair yang terlampau sejuk.

Pengaliran likat yang akan dibincangkan adalah berdasarkan konsep pergerakan 'kekosongan' atau 'lubang' yang terdapat dalam cecair oleh Eyring [18]. Eyring menyatakan bahawa pergerakan lubang adalah akibat daripada molekul jirannya mengisi lubang tersebut. Secara keseluruhannya lapisan molekul menggelongsor antara satu sama lain. Inilah yang memberi satu gambaran pengaliran. Masalahnya adalah bagaimana menentukan satu lapisan molekul boleh menggelongsor dengan lapisan jirannya dengan tenaga pengaktifan yang minimum bagi setiap proses individu. Sebahagian besar daripada tenaga pengaktifan disumbangkan untuk persediaan lubang yang membenarkan pengaliran. Satu model bagi pengaliran likat yang popular dicadangkan oleh Eyring bersama sekerjanya [20], yang menghasilkan satu persamaan bentuk Arrhenius. Eyring telah menunjukkan kelikatan cecair seperti berikut :-

$$\eta = \frac{Nh}{V} e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (1.10)$$

di mana N adalah nombor Avogadro, h, pemalar Planck, V, isipadu dan $\Delta S^\ddagger$, perubahan entropi bagi unit mengalir pada keadaan aktif yang menghubungkan kelikatan dengan komposisi, oleh itu merupakan satu nilai malar. $\Delta H^\ddagger$ adalah

perubahan entalpi bagi unit mengalir yang menghubungkan kelikatan dengan suhu.

Akan tetapi, persamaan (1.10) tidak mempertimbangkan lubang yang diperlukan untuk pengaliran. Beliau mendapati bahawa untuk menggelongsor satu lapisan daripada kedudukan keseimbangan ke kedudukan lain pada lapisan yang sama, satu lubang atau kawasan lapang diperlukan. Penghasilan lubang ini memerlukan tenaga untuk menolak balik molekul lain. Pelompatan molekul yang bergerak daripada satu kedudukan keseimbangan kepada kedudukan lain dipertimbangkan sebagai satu pelintasan sistem melalui satu keupayaan tenaga terpendam. Maka, satu lubang yang mempunyai saiz satu molekul mesti tersedia supaya unit pengaliran itu boleh bergerak [21]. Peruntukan tenaga untuk menghasilkan lubang adalah menurut hukum diameter garis lurus.

Menurut hukum itu, ketumpatan cecair dan wapnya adalah berfungsi linear dan berkurangan dengan pertambahan suhu. Tenaga pengewapan bagi satu molekul adalah setengah daripada tenaga ikatan yang mengikat molekul itu dengan molekul-molekul lain. Maka, untuk memindahkan satu molekul daripada keadaan cecair ke wapnya dan meninggalkan satu lubang, semua ikatan molekul itu dengan molekul lain perlu dipecahkan. Oleh itu, tenaga yang diperlukan untuk menghasilkan satu lubang untuk pengaliran adalah sama dengan tenaga untuk mengewapkan satu molekul, ΔH_{vap} , dan nilai ini adalah sama dengan setengah daripada tenaga ikatan. Untuk memindahkan

molekul ke lubang yang tersedia, satu per empat daripada tenaga pengewapan, ΔH_{vap} , diperlukan. Daripada fenomena satu unit bergerak yang tersebut, dapatlah mengkaji sistem cecair (dari segi ikatan atau penyusunan molekul dalam cecair) secara mendalam dengan membentuk satu model kelikatan.

Di samping itu, menurut Hukum Caillettet-Mathius [20], pengembangan cecair adalah berdasarkan penghasilan lubang ke dalam sistem. Pernyataan ini menentang fenomena yang mengatakan bahawa pengembangan cecair adalah bergantung kepada penambahan getaran kekisi silang pada suhu sehingga kekisi silang itu roboh, dan pengaliran akan berlaku. Sebenarnya pengembangan cecair bagi pengaliran yang dinyatakan oleh hukum tersebut hanya memberi sumbangan yang amat kecil sahaja.

Pengembangan cecair, iaitu penghasilan lubang dalam cecair, meningkatkan kebendaliran, Φ , iaitu salingan bagi kelikatan. Secara matematik

$$\Phi = \frac{1}{\eta} \quad (1.11)$$

Memandang kepada perhubungan antara kebendaliran dengan bilangan lubang, kelikatan adalah satu proses kadar. Jumlah tenaga pengaktifan bagi pengaliran likat terkandung dua bahagian, iaitu tenaga yang diperlukan untuk membentuk lubang dan untuk molekul dipindahkan ke dalam lubang.

Batschinski [22] menumpukan perhatian ke atas perhubungan kelikatan dengan ketumpatan bagi cecair tidak bersekutu. Beliau [23]

menerbitkan satu kertas mengenai fenomena pengangkutan molekul dalam cecair, yang menunjukkan perhubungan di antara lubang dalam cecair dengan kelikatan secara empiris. Beliau menunjukkan bahawa kelikatan bagi kebanyakan cecair tidak bergantung kepada suhu pada isipadu tetap. Ini bermaksud kelikatan bukan satu fungsi langsung kepada suhu tetapi ia berhubung rapat dengan isipadu purata per molekul. Isipadu bebas, V_f , diberi dengan persamaan berikut :-

$$V_f = V - V_i \quad (1.12)$$

di mana V adalah isipadu purata per molekul dalam cecair dan V_i adalah isipadu van der Waals bagi molekul tersebut. Isipadu bebas ini dikenali sebagai lubang oleh Eyring. Maka, $(V - V_i)$ adalah pengukuran bilangan lubang yang terbentuk dalam cecair. Oleh itu kelikatan adalah fungsi kepada perbezaan antara isipadu spesifik cecair itu, V_i , dengan satu pemalar, ω , yang menyerupai pemalar b dalam persamaan van der Waals. Hubungan ini diterbitkan oleh Batschinski [23]

$$\eta = c / (V_i - \omega) \quad (1.13)$$

di mana c adalah pemalar. Beliau mendapati bahawa bagi cecair tidak bersekatu, satu perhubungan linear diperolehi bagi plot Φ melawan V_i .

Kepentingan peranan isipadu bebas dalam pengangkutan molekul dalam cecair juga dititikberatkan oleh Frenkel [24], Eyring dengan sekerjanya [20-21] dan Fox dengan Flory [25-28]. Terdapat tiga fakta yang menunjukkan bahawa bilangan lubang (yang diukur sebagai isipadu spesifik oleh Batschinski) berhubungan dengan kelikatan [29]. Yang pertama, menurut hukum diameter linear oleh Cailletet dan Mathius [20], pengembangan cecair adalah akibat daripada pembentukan lubang dan berkadar dengan kebendaliran. Yang kedua, bagi satu sistem yang dikenakan tekanan dan suhu berbeza-beza tetapi menetapkan isipadu cecair, didapati bahawa kelikatan adalah tetap. Yang ketiga adalah dengan meneliti sifat kelikatan pada takat lebur. Bagi sebatian mudah, cecair mengembang dengan menghasilkan bilangan lubang tertentu dalam cecair. Ini bermaksud bahawa sebatian mudah akan mempunyai kelikatan yang sama pada takat lebur. Ini telah dibuktikan secara eksperimen dengan kelikatan bernilai 0.02 poise pada takat lebur untuk semua cecair mudah [29].

Kenyataan ini hanyalah benar bagi cecair mudah van der Waals dengan isipadu spesifik yang besar. Tetapi bagi cecair yang bersekatu atau pada isipadu spesifik yang kecil, kelikatan berubah dengan suhu walaupun isipadu ditetapkan [30].

Satu lagi pendekatan bagi cecair yang berdasarkan konsep isipadu bebas diperkembangkan dalam persamaan empiris oleh Doolittle [31-32], yang memberi data kelikatan dengan tepatnya pada kawasan bukan-Arrhenius :-

$$\text{Log } \eta = A' + B' (V_l / V_f) \quad (1.14)$$

di mana V_i adalah isipadu spesifik terhad bagi cecair pada suhu rendah, A' dan B' adalah pemalar dan V_f , isipadu bebas. Persamaan ini telah diselidikan secara teori oleh Cohen dan Turnbull [33], dan Kumar [34] dengan mempertimbangkan secara ringkas tentang pergerakan molekul dalam cecair.

Cohen dan Turnbull [33] mengubahsuaikan model di atas dengan menganggarkan bahawa bagi cecair sfera keras, pembauran berlaku apabila satu ruang kosong yang lebih besar daripada suatu nilai minimum terbentuk dalam cecair, molekul akan melompat ke ruang tersebut. Pekali pembauran ialah :-

$$D = g a^* u \exp (- \gamma V_i / V_f) \quad (1.15)$$

di mana g adalah faktor geometri, a^* , diameter molekul, u , kadar pengaliran, γ , faktor pembetulan, V_i , isipadu speksifik, dan V_f , isipadu bebas. Untuk mengaplikasikan model ini ke dalam cecair ringkas, Cohen dan Turnbull menganggap isipadu bebas, V_f , adalah bersamaan dengan pekali pengembangan termal, α , dari suatu suhu rujukan, T_o , kepada suhu eksperimen, T , pada tekanan tetap [33]. Perhubungan ini ditunjukkan secara matematik seperti berikut :-

$$V_f = \alpha V_i (T - T_o) \quad (1.16)$$

di mana V_i adalah isipadu spesifik purata. Maka isipadu bebas ini, V_f , mewakili perbezaan di antara isipadu spesifik cecair, V_i , dengan isipadu fasa pepejal bentuk kaca, V_s :-

$$V_f = V_i - V_s \quad (1.17)$$

Dengan menggunakan persamaan Stokes-Einstein [35], yang menghubungkan kelikatan kepada pekali pembauran, model Cohen dan Turnbull diperolehi seperti berikut :-

$$\ln \left(\frac{\eta}{T^{1/2}} \right) = A' + \left[\frac{B'}{V - V_0} \right] \quad (1.18)$$

di mana V_0 adalah isipadu intrinsik, A' dan B' adalah pemalar.

Ketumpatan bagi kebanyakan cecair didapati secara eksperimen adalah berubah secara linear dengan suhu pada kawasan yang jauh daripada takat leburnya. Matheson dan sekerjanya [36] menghubungkan fenomena ini dengan persamaan isipadu bebas oleh Doolittle untuk menerbitkan persamaan berikut:-

$$\log \eta = A'' + \left[\frac{B''}{(T - T_0)} \right] \quad (1.19)$$

di mana A'' dan B'' adalah pemalar, T , suhu mutlak, T_0 , suhu peralihan tertib kedua termodinamik suhu. T_0 merupakan suhu rujukan bagi semua proses pengangkutan molekul dalam cecair. Bagi cecair bentuk kaca di bawah suhu T_0 , molekul-molekul cecair disusun dengan rapatnya dengan susunan secara rawak dan bukan disusun dalam pepejal kekisi silang. Cecair berbentuk kaca mempunyai sifat-sifat yang menghampiri sifat-sifat dalam keadaan pepejal, iaitu pekali pengembangan dan ketertampatan seperti dalam keadaan pepejal. Penerbitan persamaan (1.19) ini menganggapkan bahawa isipadu spesifik terhadap, V_i , bergantung kepada suhu. Bagi suhu yang melebihi T_0 , pengembangan cecair berlaku yang disebabkan oleh pembentukan isipadu bebas. Cecair pada suhu yang melebihi T_0 , mempunyai pekali pengembangan dan ketertampatan yang lebih besar daripada cecair pada suhu yang di bawah T_0 . Isipadu bebas yang terdapat dalam cecair dikenali sebagai ruang kosong itu membenarkan pergerakan molekul. Persamaan (1.19) menunjukkan kelikatan cecair bergantung kepada suhu dalam kawasan bukan-Arrhenius.

Hildebrand [37-40] telah mengubahsuaikan persamaan kelikatan bagi cecair yang tidak bersekatu yang diterbitkan oleh Batschinski [23]. Hildebrand menyatakan bahawa kebendaliran merupakan satu fungsi linear bagi nisbah isipadu antara molekul kepada isipadu intrinsik, V_0 , iaitu isipadu di mana molekul-molekul cecair adalah terlalu terhimpit sehingga menghalang swa-pembauran dan pengaliran likat tetapi masih mengekalkan putaran bebasnya. Maka persamaan berikut diberi :-

$$\Phi = B \left[\frac{(V - V_o)}{V_o} \right] \quad (1.20)$$

di mana V adalah isipadu molar cecair dan V_o adalah isipadu intrinsik, B , pemalar yang mengukur setakat mana momentum luaran yang menghasilkan aliran likat diserap oleh molekul-molekul cecair yang diakibatkan oleh jisim, kelenturan, kelembikan dan inersia putaran molekul-molekul [40]. Persamaan ini diperkenalkan sebagai persamaan Hildebrand.

Plot Φ melawan V memberi garis lurus bagi suatu julat suhu yang agak luas. Nilai V_o didapati daripada pintasan plot pada $\Phi = 0$ dan kecerunan plot memberi nilai B / V_o . Hildebrand dan Lamoreaux [38] memberi nilai B dan V_o bagi sebilangan cecair dan menunjukkan bahawa persamaan untuk cecair propana pada tekanan setinggi 544 atm, juga memberi garis lurus walaupun suhu menghampiri suhu genting. Untuk alkana berantai lurus, nilai B berkadar songsang dengan bilangan atom karbon dalam rantai.

Akan tetapi hanya cecair mudah mematuhi persamaan Hildebrand. Eicher dan Zwolinski [41] berdasarkan analisis kaedah kuasdua terkecil menunjukkan bahawa persamaan Hildebrand tidak memberi data eksperimen yang memuaskan bagi empat cecair, iaitu n-heksana, n-dekana, n-heptadekana, dan 1-propanol dalam suatu julat suhu tertentu. Ini adalah kerana terdapat pertambahan tenaga takat lebur bagi cecair itu. Pertambahan tenaga pengaktifan mungkin disebabkan oleh perkembangan darjah susunan tertentu dalam cecair

yang dikenali sebagai tenaga pengaktifan struktur. Penyimpangan tersebut berlaku pada kawasan kelikatan tinggi terutama bagi molekul-molekul yang tidak simetri di mana molekul tidak bergerak dengan bebasnya. Kelikatan juga didapati bukan sahaja fungsi isipadu cecair, tetapi ia berkurang dengan pertambahan suhu pada isipadu tetap.

. Nilai B dalam persamaan Hildebrand adalah suatu pengukuran kemampuan molekul menyerap momentum luar dan berfungsi terhadap suhu. Maka, nilai B boleh dihubungkan dengan bentuk persamaan Arrhenius :-

$$\ln B = D - \frac{E_B}{RT} \quad (1.21)$$

di mana E_B merupakan tenaga pengaktifan yang berhubungan dengan saling tindakan antara molekul dan yang diperlukan untuk pengaliran likat. D adalah pemalar yang dianggap bergantung kepada jisim molekul, bentuk dan kelenturannya. Untuk menghubungkan kebendaliran dengan isipadu dan juga suhu yang memberi konsep tenaga, Liew et al [42] telah mengubahsuaikan persamaan Hildebrand dengan menggantikan persamaan (1.21) ke persamaan (1.20) untuk mendapat persamaan seperti berikut :-

$$\Phi = D \left[\frac{(V - V_o)}{V_o} \right] e^{-\frac{E_B}{RT}} \quad (1.22)$$

di mana V adalah isipadu molar, V_o , isipadu intrinsik.

1.2.2 Tenaga Pengaktifan

Kelikatan dipengaruhi oleh struktur molekul. Banyak usaha telah dibuat untuk menerbitkan satu teori kinetik am untuk cecair berdasarkan kepada kelikatan pada sesuatu suhu. Pekali tekanan boleh dinyatakan sebagai fungsi pembolehubah seperti daya antara molekul dan darjah pemutaran bebas molekul-molekul di dalam sesuatu cecair [18]. Mengikut teori ruang bebas, tenaga pengaktifan untuk pengaliran likat adalah diperlukan untuk mewujudkan lubang dalam cecair. Lubang itu mesti dibentuk sebelum sesuatu molekul mengambil bahagian dalam pengaliran. Selepas lubang itu terbentuk, untuk suatu bendalir mengalir, tenaga pengaktifan pengaliran likat juga diperlukan supaya molekul-molekul boleh lompat ke lubang yang tersedia, dengan itu lapisan bendalir akan menggelongsor dan menghasilkan pengaliran. Perhubungan yang paling popular adalah berdasarkan konsep Arrhenius seperti yang ditunjukkan dengan persamaan (1.9). Persamaan ini menunjukkan perhubungan linear di antara logaritma kelikatan, $\ln \eta$, dengan tenaga pengaktifan pengaliran likat, E , seperti yang ditunjukkan di bawah :-

$$\ln \eta = \ln A + \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (1.9)$$

E itu adalah tenaga minimum yang diperlukan untuk mengatasi daya tarikan antara molekul yang menghalang pengaliran.

Tetapi konsep tenaga pengaktifan bagi pengaliran likat dinafikan oleh Hildebrand dan Lamoreaux [38] yang menyatakan bahawa peranan suhu hanyalah untuk menentukan magnitud bagi ($V - V_0$). Hildebrand dan Alder [40] pula mengatakan bahawa lintasan bebas putara bagi molekul-molekul dalam cecair mudah adalah pendek berbanding dengan diameternya. Oleh itu pembauran yang berlaku adalah melalui penyesaran kecil dan bukan oleh pelompatan melalui halangan yang memerlukan tenaga pengaktifan. Akan tetapi, kenyataan ini hanya benar untuk cecair mudah dan yang tidak bersekatu.

Bagi cecair yang rumit, bersekatu atau berkutub, daya antara molekul mungkin wujud dalam cecair tersebut kerana sesuatu molekul dwikutub cenderung untuk menjajarkan molekul yang lain kepada susunan yang lebih disukai. Dalam bendalir, orientasi penarikan adalah lebih dicenderung dari segi tenaga dan ia adalah sedikit lebih besar dari orientasi penolakan. Jadi daya penarikan adalah lebih penting berbanding dengan daya penolakan [41].

Maka bagi cecair bersekatu, pengaliran likat memang melibatkan tenaga. Telah dibincangkan bahawa tenaga pengaktifan pengaliran likat diperlukan untuk membentuk lubang dalam cecair dan membolehkan molekul-molekul lompat ke lubang tersebut. Tenaga yang diperlukan untuk membentuk lubang dalam cecair juga dikenali sebagai tenaga pengembangan. Tenaga pengembangan ini berhubung dengan angkubah ($V - V_0$) dalam persamaan Hildebrand (ditunjukkan dengan persamaan (1.20)). Tenaga yang diperlukan untuk membolehkan molekul-molekul lompat ke lubang yang tersedia dikenali

sebagai tenaga pengaktifan yang berhubungan dengan saling tindakan antara molekul. Tenaga itu adalah berhubungan dengan pemalar B dalam persamaan Hildebrand. Perhubungan itu ditunjukkan dalam persamaan (1.21).

1.3 PERBINCANGAN RINGKAS CAMPURAN CECAIR

Kelikatan campuran cecair kerap diperhatikan dalam kertas penyelidikan, sama ada dari segi praktis untuk menganggarkan kelikatan campuran daripada sifat-sifat komponen tulen, atau dari segi teori untuk mengkaji kelakuan molekul dalam cecair. Penyimpangan sifat-sifat termodinamik campuran cecair daripada campuran unggul, seperti pengurangan atau pertambahan kelikatan selepas mencampur, telah menarik minat ahli sains, kerana pengetahuan tentang sifat-sifat termodinamik sistem campuran cecair adalah berguna dalam aplikasi praktis seperti dalam bidang cat, varnis, ink dalam industri, kromatografi dan pempolimeran dalam sintesis dan sebagainya. Sifat-sifat keseimbangan dan termodinamik campuran cecair juga diperlukan untuk merekabentuk alat-alatan atau pelengkapan yang diperlukan dalam makmal.

Untuk memperkembangkan suatu teori menyeluruh bagi sifat-sifat termodinamik sistem campuran bagi cecair bersekutu atau tidak bersekutu, ia memerlukan analisis yang mendalam dan melibatkan persamaan teori yang rumit. Maka biasanya kerja analisis ini dilakukan secara eksperimen dengan membandingkan sifat-sifat termodinamik campuran cecair dengan sifat-sifat

termodinamik komponen tulen. Sebagai contoh, kelikatan dinamik campuran cecair dibandingkan dengan kelikatan dinamik campuran unggul yang dikira daripada kelikatan komponen tulen. Untuk membezakan kesan campuran cecair daripada kesan suhu dan tekanan, perbandingan tersebut dibandingkan pada suhu dan tekanan tetap. Penyelesaian masalah perbandingan di antara sistem campuran cecair dengan cecair tulen memerlukan pengetahuan sifat termodinamik terhadap komposisi campuran. Keluk sifat termodinamik-komposisi bukanlah suatu fungsi mudah, ia melibatkan nilai maksimum, minimum atau kedua-duanya.

Sifat termodinamik lebihan bagi sistem campuran cecair adalah diakibatkan oleh perubahan tenaga dalam semasa mencampurkan cecair tulen [43-48]. Ini bermaksud campuran cecair sebenar bukanlah campuran unggul. Oleh itu terdapatnya penyimpangan sifat termodinamik bagi campuran cecair sebenar daripada sifat termodinamik campuran unggul. Sebagai contoh, bagi isipadu molar lebihan, V_E , jika nilai V_E positif, ini menunjukkan bahawa saling tindakan di antara dua komponen yang dicampur adalah lebih lemah daripada campuran unggul. Manakala, V_E negatif menunjukkan bahawa saling tindakan dalam campuran cecair adalah lebih kuat daripada campuran unggul [43-44]. Terdapat tiga faktor menyumbangkan kepada isipadu molar lebihan [45-46]. Faktor pertama, pemutusan ikatan atau daya saling tindakan di antara molekul yang sama dalam komponen tulen yang bersekutu akan menyumbangkan pengembangan isipadu. Faktor kedua, pemuatan geometri antara komponen-

komponen yang dicampur yang lebih berkesan dan tersusun akan menyumbangkan pengecutan isipadu. Faktor ketiga, pembentukan ikatan atau daya saling tindakan di antara molekul berbeza dalam satu campuran juga akan mengakibatkan pengecutan isipadu. Bagi kelikatan dinamik lebihan, η_E , jika nilai η_E positif, ini adalah diakibatkan oleh penambahan tenaga selepas mencampur. Oleh itu campuran cecair sebenar adalah lebih likat daripada campuran unggul. Jika nilai η_E negatif, ini menunjukkan campuran cecair kehilangan tenaga selepas mencampur. Oleh itu, campuran cecair sebenar adalah kurang likat daripada campuran unggul [47]. Terdapat dua faktor menyumbangkan kepada kelikatan dinamik lebihan [48]. Faktor pertama, peningkatan kebendaliran dalam sistem campuran adalah diakibatkan oleh pemecahan daya saling tindakan dalam cecair tulen. Faktor kedua adalah terdapatnya perubahan isipadu bebas bagi campuran cecair.

Isipadu molar lebihan dan kelikatan dinamik lebihan bagi campuran nitrobenzena dengan beberapa bes aromatik, iaitu anilina, n-metilanilina dan m-kloroanilina telah dikaji pada 30 °C [43]. Amina adalah cecair bersekutu melalui ikatan hidrogen. Apabila nitrobenzena ditambah ke dalam amina, pemutusan ikatan hidrogen antara molekul amina yang berlaku akan menyebabkan isipadu mengembang. Saling tindakan di antara molekul tak sama, sama ada dengan pembentukan ikatan hidrogen antara molekul tak sama, atau daya saling tindakan dwikutub, atau terdapatnya pemindahan cas pada kompleks, juga menyebabkan isipadu mengecut. Ketiga-tiga sistem campuran

yang dikaji itu [43] memberi nilai isipadu molar lebihan, V_E positif. Nilai V_E positif itu menunjukkan bahawa saling tindakan antara molekul dalam campuran cecair sebenar adalah lebih lemah daripada campuran unggul. Saling tindakan antara molekul dalam campuran nitrobenzena dengan bes aromatik adalah berdasarkan pemindahan cas jenis π - π [49]. Nilai kelikatan dinamik lebihan, η_E bagi ketiga-tiga sistem campuran nitrobenzena dengan bes aromatik yang dikaji itu memberi penyimpangan negatif. Penyumbangan η_E negatif juga menunjukkan bahawa saling tindakan antara molekul dalam campuran cecair itu adalah lebih lemah daripada campuran unggul.

Saling tindakan antara molekul bagi kumpulan klorida dengan kumpulan hidroksi, iaitu $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{O}$ dalam sistem campuran alkohol dengan 1,2-dikloroetana juga dikaji [45]. Nilai isipadu molar lebihan yang diperolehi adalah positif bagi sistem campuran tersebut. Selepas 1,2-dikloroetana dicampurkan ke dalam alkohol, pemecahan ikatan hidrogen dalam cecair alkohol berlaku dan molekul-molekul campuran disusun semula. Pembentukan saling tindakan antara molekul 1,2-dikloroetana dengan alkohol jenis $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{O}$ berlaku. Pemecahan ikatan hidrogen dalam cecair alkohol akan menyebabkan isipadu campuran mengembang dan pembentukan saling tindakan antara molekul 1,2-dikloroetana dengan alkohol jenis $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{O}$ akan menyebabkan isipadu mengecut. Nilai V_E merupakan pengimbangan dua faktor tersebut. Maka nilai V_E positif bagi sistem campuran alkohol dengan 1,2-dikloroetana menunjukkan