

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

چکیده..... ۱

### فصل اول: مقدمه

۱-۱. کشش سطحی..... ۳

۱-۱-۱. سطح مشترک جامد-گاز..... ۳

۱-۱-۲. سطح مشترک جامد-مایع..... ۴

۱-۱-۳. کشش سطحی در سیستم های سه جزئی..... ۴

۱-۲. برهم کنشهای جامد-آب..... ۵

۱-۳. توضیح کلی نم پذیری..... ۶

۱-۳-۱. ترمودینامیک نم پذیری..... ۷

۱-۳-۲. اندازه گیری رطوب نسبی بحرانی برای نم پذیری (DRH)..... ۸

۱-۳-۳. نم پذیری در سیستم های چند جزئی: پدیده کاهش نم پذیری..... ۹

۱-۳-۴. تاریخچه کاهش نم پذیری..... ۹

۱-۳-۵. تئوری کاهش نم پذیری..... ۱۰

۱-۳-۶. گستره کاهش نم پذیری..... ۱۰

۱-۳-۷. نتایج نم پذیری..... ۱۱

۱-۴. هدف..... ۱۱

### فصل دوم: مروری بر کارهای گذشته

۱-۲. کارهای انجام شده برای محاسبه کشش سطحی..... ۱۴

- ۱۵-۱-۱-۲. روش اختلاف انرژی.....
- ۱۶-۱-۲. روش انتگرال انرژی.....
- ۱۷-۱-۲. روش ناحیه تست.....
- ۱۷-۲. کارهای انجام شده برای محاسبه نم‌پذیری.....
- ۱۷-۲-۱. سینتیک نم‌پذیری.....
- ۱۹-۲-۲. دیاگرام‌های فاز و کاهش نم‌پذیری.....
- ۲۰-۲-۳. اثر دما روی نم‌پذیری و کاهش نم‌پذیری.....
- ۲۱-۲-۴. تاثیر نم‌پذیری روی پایداری شیمیایی.....
- ۲۲-۳. بررسی رطوبت‌گیری و تبخیر آمونیوم کلرید ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).....
- ۲۳-۳-۱. رشد رطوبت‌پذیری ذرات معلق نمک آمونیوم با اندازه  $100\text{nm}$ .....
- ۲۴-۳-۲. اثر RH و اندازه بر روی فاکتورهای رشد.....
- ۲۶-۳-۳. مکانیزم تبخیر ذرات معلق آمونیوم.....
- ۲۶-۳-۴. رابطه بین  $D_0$ ، RH و فاکتور رشد.....
- فصل سوم: دینامیک مولکولی**
- ۲۹-۳-۱. هدف دینامیک مولکولی.....
- ۳۰-۳-۲. شرایط مرزی متناوب.....
- ۳۲-۳-۳. انواع انسامل در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.....
- ۳۲-۳-۱. انسامل کانونیکال (NVT) یا انسامل دمای ثابت.....
- ۳۲-۳-۴. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی سیستم‌های نانو.....
- ۳۳-۳-۱. انسامل مناسب برای شبیه‌سازی سیستم‌های نانو.....
- ۳۴-۳-۵. نرم‌افزار DL-POLY.....

۳۵	.....Force Field معرفی ۱-۵-۳
۳۵	.....توابع پتانسیل بین مولکولی ۱-۱-۵-۳
۳۵	.....پتانسیل پیوند ۲-۱-۵-۳
۳۶	.....توابع پتانسیل بین مولکولی ۳-۱-۵-۳
۳۶	.....پتانسیلهای کوتاه برد (واندر والس) ۴-۱-۵-۳
۳۷	.....الگوریتم شبیه سازی ۲-۵-۳
۳۸	.....فایلهای ورودی DL-POLY-4 ۳-۵-۳
۳۹	.....فایل CONFIG ۱-۳-۵-۳
۴۲	.....فایل CONTROL ۲-۳-۵-۳
۴۵	.....فایل FIELD ۳-۳-۵-۳

### فصل چهارم: شبیه سازی دینامیک مولکولی جذب آب و هوا روی نانوذرات $\text{NH}_4\text{Cl}$

۵۱	.....ساختارهای اولیه ۱-۴
۵۴	.....جزئیات شبیه سازی ۲-۴
۵۴	.....ایجاد حفره در شبکه ۱-۲-۴
۵۴	.....توابع پتانسیل ۲-۲-۴
۵۵	.....توابع پتانسیل لنارد-جونز (LJ) ۱-۲-۲-۴
۵۵	.....توابع پتانسیل کولن ۲-۲-۲-۴
۵۷	.....تعیین انرژی جذب ۳-۲-۴
۶۹	.....نتیجه گیری ۳-۴
۷۱	.....فهرست منابع

## فهرست جداول

- جدول ۱-۲: افزایش قطر ذرات معلق  $\text{NH}_4\text{Cl}$  در شرایط RH مختلف..... ۲۵
- جدول ۱-۳: راهنمای فایل CONFIG (خط دوم، عدد اول)..... ۴۱
- جدول ۲-۳: راهنمای شرایط مرزی متناوب (خط دوم، عدد دوم)..... ۴۱
- جدول ۳-۳: راهنمای عدد سوم در دستور *traj* فایل CONTROL..... ۴۵
- جدول ۱-۴: تعداد ذرات آمونیوم کلرید و قطر متناظر برای آن..... ۵۲
- جدول ۲-۴: پارامترهای مربوط به پتانسیل لنارد-جونز (LJ)..... ۵۶
- جدول ۳-۴: محدوده‌ی رطوبت نسبی نم‌پذیری نانوذره‌ی آمونیوم کلرید در اندازه‌های مختلف..... ۶۳

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: پنج نوع برهم‌کنشهای آب-جامد..... ۶
- شکل ۲-۱: نمودار روند نم‌پذیری..... ۷
- شکل ۱-۲: دیاگرام فاز نشان‌دهنده فعالیت آب در اشباع برای یک سیستم فرضی اجزای نم‌پذیر  $A$  و  $B$ ..... ۱۸
- شکل ۲-۲: تاثیر دما بر فعالیت آب بالای محلولهای اشباع ساکارز، رانیتیدین  $HCL$  و یک مخلوط دوتایی..... ۲۰
- شکل ۳-۲: رشد نم‌پذیری ذرات  $NH_4Cl$  با اندازه  $100\text{nm}$  به صورت تابعی از  $RH$ ..... ۲۳
- شکل ۴-۲: نمودار فاکتور رشد بر حسب اندازه ذره اولیه ذرات..... ۲۴
- شکل ۵-۲: مکانیزم تبخیر ذرات معلق نمک آمونیوم..... ۲۶
- شکل ۶-۲: ارتباط بین فاکتور رشد،  $RH$  و  $D_0$  ذرات  $NH_4Cl$  در  $RH$  زیر نقطه نم‌پذیری..... ۲۷
- شکل ۱-۳: شبیه‌سازی به عنوان پلی بین میکروسکوپی و ماکروسکوپی و همچنین بین تئوری و تجربه..... ۳۰
- شکل ۲-۳: شرایط مرزی متناوب در دو بعد..... ۳۱
- شکل ۳-۳: فایل‌های ورودی (سمت چپ) و خروجی (سمت راست) DL-POLY-4..... ۳۹
- شکل ۴-۳: نمونه فایل CONFIG..... ۴۰
- شکل ۵-۳: نمونه فایل CONTROL..... ۴۳
- شکل ۶-۳: نمونه فایل FIELD..... ۴۶
- شکل ۱-۴: ساختار ارتورومبیک..... ۵۱
- شکل ۲-۴: نمایی از ساختار اولیه نانوذره  $NH_4Cl$ ..... ۵۳
- شکل ۳-۴: انرژی جذب بر حسب زمان شبیه‌سازی برای نانوذره  $NH_4Cl$  با قطر  $1/046$ ..... ۵۸
- شکل ۴-۴: انرژی جذب بر حسب زمان شبیه‌سازی برای نانوذره  $NH_4Cl$  با قطر  $1/069$ ..... ۵۹

- شکل ۴-۵: انرژی جذب بر حسب زمان شبیه‌سازی برای نانوذره  $\text{NH}_4\text{Cl}$  با قطر ۲/۰۹۲..... ۶۰
- شکل ۴-۶: انرژی جذب بر حسب زمان شبیه‌سازی برای نانوذره  $\text{NH}_4\text{Cl}$  با قطر ۲/۶۱۵..... ۶۱
- شکل ۴-۷: انرژی جذب بر حسب زمان شبیه‌سازی برای نانوذره  $\text{NH}_4\text{Cl}$  با قطر ۳/۱۳۸..... ۶۲
- شکل ۴-۸: رطوبت نسبی نم‌پذیری بر حسب قطر ذره..... ۶۳
- شکل ۴-۹: انرژی آزاد ذرات کریستالی و محلول بر حسب تابعی از رطوبت نسبی..... ۶۵
- شکل ۴-۱۰: نمودار کشش سطحی بر حسب قطر ذره برای سیستم هوا- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ..... ۶۷
- شکل ۴-۱۱: نمودار کشش سطحی بر حسب قطر ذره برای سیستم آب- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ..... ۶۸
- شکل ۴-۱۲: روند نم‌پذیری یک نانوذره نمکی..... ۶۹



دانشگاه حکیم سبزواری

فرم چکیده‌ی پایان‌نامه‌ی دوره‌ی تحصیلات تکمیلی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

نام خانوادگی دانشجو: زیارتی	نام: اسماء	ش دانشجویی: ۹۱۱۳۹۵۱۰۴۶
-----------------------------	------------	------------------------

استاد راهنما: دکتر محسن عباسپور	استاد مشاور: دکتر سیروس سالمی
---------------------------------	-------------------------------

دانشکده: علوم پایه	رشته: شیمی	گرایش: شیمی-فیزیک
--------------------	------------	-------------------

مقطع: کارشناسی ارشد	تاریخ دفاع: ۹۳/۱۱/۲۰	تعداد صفحات: ۷۵
---------------------	----------------------	-----------------

عنوان پایان‌نامه: کشش سطحی در سیستم‌های نانو ذرات نمکی-آب-هوا با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

کلیدواژه‌ها: DRH، کشش سطحی، انرژی جذب، نانوذره  $NH_4Cl$ ، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

چکیده: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی روشی مناسب برای مدلسازی میکروسکوپی در مقیاس اتمی و مولکولی فراهم می‌کند. در این پایان‌نامه با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، کشش سطحی نانوذرات نمکی  $NH_4Cl$  محاسبه شده است. برای محاسبه کشش سطحی از روش جدیدی استفاده شده است. در این روش، با استفاده از انرژی جذب سیستم  $NH_4Cl$  در تماس با آب در قطره‌های مختلف نانوذره، می‌توان DRH را در RHهای مختلف به دست آورد. در واقع نپذیری زمانی اتفاق می‌افتد که به یکباره با افزایش رطوبت نسبی نمودار انرژی جذب بر حسب قطر نانوذره افزایش یابد. هنگامی که اندازه نانوذره کاهش می‌یابد، بخش بزرگتری از اتمها روی سطح خوشه قرار دارند. آنجا که اتمهای سطح در مقایسه با اتمهای توده دارای انرژی پیوند کمتری هستند، همچنین با کاهش تعداد ذرات انرژی پیوستگی کاهش می‌یابد و سبب ایجاد ساختار ناپایدارتری می‌شود. همچنین با کاهش قطر نانوذره، DRH افزایش می‌یابد. بنابراین با استفاده از وابستگی DRH و همچنین کشش سطحی به قطر ذره می‌توان نمودارهای کشش سطحی را رسم کرد.

امضای استاد راهنما



# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱. کشش سطحی<sup>۱</sup>

پدیده‌های سطحی و کشش سطحی بر اساس نیروهای کوتاه برد بین مولکولی توضیح داده می‌شوند. نیروهای کوتاه برد بین مولکولی که به خوبی شناخته شده هستند، همان نیروهایی هستند که باعث به وجود آمدن حالت مایع از حالت گاز می‌باشند. مولکولهایی که در توده<sup>۲</sup> مایع وجود دارند، به طور متوسط تحت تاثیر نیروهای کششی یکسانی در تمام جهات قرار دارند. اما مولکولهایی که در سطح مشترک مایع-گاز وجود دارند، تحت تاثیر نیروهای کششی نامتوازن قرار گرفته‌اند که نتیجه این نیروها، کشش مولکول به سمت داخل توده مایع است. بنابراین بسیاری از مولکولها که در سطح مایع وجود دارند، تمایل دارند که سطح را ترک کرده، به داخل کشیده شوند. به این دلیل، مایعات تمایل دارند شکلهایی به خود بگیرند که مساحت سطح آنها مینیمم باشد، چرا که در این صورت، بیشترین تعداد مولکولها در درون توده مایع و کمترین تعداد بر روی سطح قرار می‌گیرند و به همین جهت، قطرات کوچک به شکل کروی می‌باشند.

شکل هندسی کره به گونه ای است که مقدار نسبت سطح به حجم آن نسبت به اشکال هندسی دیگر حداقل است. به هر حال، رسیدن به شکل هندسی خاص به دلیل تمایل مایعات برای دستیابی به کمترین مساحت سطح است [۱].

## ۱-۱-۱. سطح مشترک<sup>۳</sup> جامد-گاز

وقتی که یک گاز یا بخار با یک سطح جامد تمیز برخورد می‌کند، بعضی از مولکولهای آن به سطح می‌چسبند تا ایجاد یک لایه جذب شده نمایند. در این صورت، معمولاً به جامد، ماده جاذب، به گاز یا بخاری که به سطح می‌چسبند، جذب شونده و به گازی که باقیمانده است، جذب نشده گویند. ممکن است جذب یک گاز در توده جامد یا بدنه جامد اتفاق افتد (جذب توده) و چون به صورت تجربی نمی‌توان مرزی بین جذب توده و جذب

<sup>1</sup> Surface tension

<sup>2</sup> Bulk

<sup>3</sup> Interface

سطحی تعیین کرد، معمولاً از عبارت **sorption** برای توصیف کلی پدیده جذبی گاز بوسیله جامد استفاده می‌شود. هر جامدی قادر است مقدار مشخصی از گاز را جذب کند.

پیشرفت جذب در حالت تعادل به دما، فشار گاز و مساحت سطح موثر جامد بستگی دارد. بنابراین، بهترین جاذبها آنهایی هستند که دارای خلل و فرج بالایی باشند، مانند ذغال فعال و سیلیکاژل ۱۰۰۰ که دارای مساحت سطحی بالایی بوده و به  $1 \text{ cm}^2/\text{g}$  نیز می‌رسد. در دمای داده شده، ارتباط بین مقدار گاز جذب شده در حالت تعادل و فشار گاز را ایزوترم جذب<sup>۱</sup> گویند. پدیده جذب در واقع، نیروهای جاذبه غیر تعادلی را که در یک سطح وجود دارند، کاهش می‌دهد و به عبارت دیگر، انرژی آزاد سطحی کاهش می‌یابد.

### ۱-۱-۲. سطح مشترک جامد-مایع

میزان جابجایی یک سیال نسبت به سطح توسط سیال دیگر را فرآیند ترکنندگی (**wetting**) گویند. بنابراین فرآیند ترکنندگی دارای سه فاز می‌باشد که حداقل دوتای از آنها باید سیال باشند. برای مثال، حالات خاصی که معمولاً اتفاق می‌افتد، یک گاز (هوا) بوسیله یک مایع در سطح یک جامد جایگزین می‌شود. یک عامل ترکننده (عامل فعال کننده سطح) ماده ای است که این اثر را سرعت می‌بخشد. به طور کلی سه نوع ترکنندگی را می‌توان معرفی کرد:

- ترکنندگی گسترشی
- ترکنندگی چسبنده
- ترکنندگی غوطه‌وری [۲]

### ۱-۱-۳. کشش سطحی در سیستم های سه جزئی

سطح مشترک بین آب و هوا و اجزای موجود در فضای اتمسفری شامل  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، نقش مهمی را در شیمی اتمسفری بازی می‌کنند [۳]. انرژی چنین سطوح مشترکی نقش مهمی را در فشردگی آب و برهم کنش های فاز محلول با سطوح دیگر بازی می‌کنند [۴]. اگرچه اندازه‌گیری‌های کشش سطحی مایع (در تماس با هوا و یا حتی خلا) امکان پذیر است، به علت عدم شکل پذیری نسبی جامد، هیچ روش تجربی برای اندازه گیری مستقیم کشش سطحی جامدات در تماس با بخار یا مایع وجود ندارد [۵]. بنابراین مقادیر کشش سطحی برای جامدات باید به صورت غیر مستقیم با استفاده از مدل‌های تئوری استخراج شده از اندازه‌گیری‌های پدیده‌های سطحی

<sup>1</sup> Adsorption isotherm

مرتبط به دست آیند. علاوه بر این چنین اندازه‌گیری‌هایی که شامل جنبش انحلال‌پذیری و سرعت کریستالی شدن هستند، دارای عدم اطمینان تجربی زیادی می‌باشند [۶].

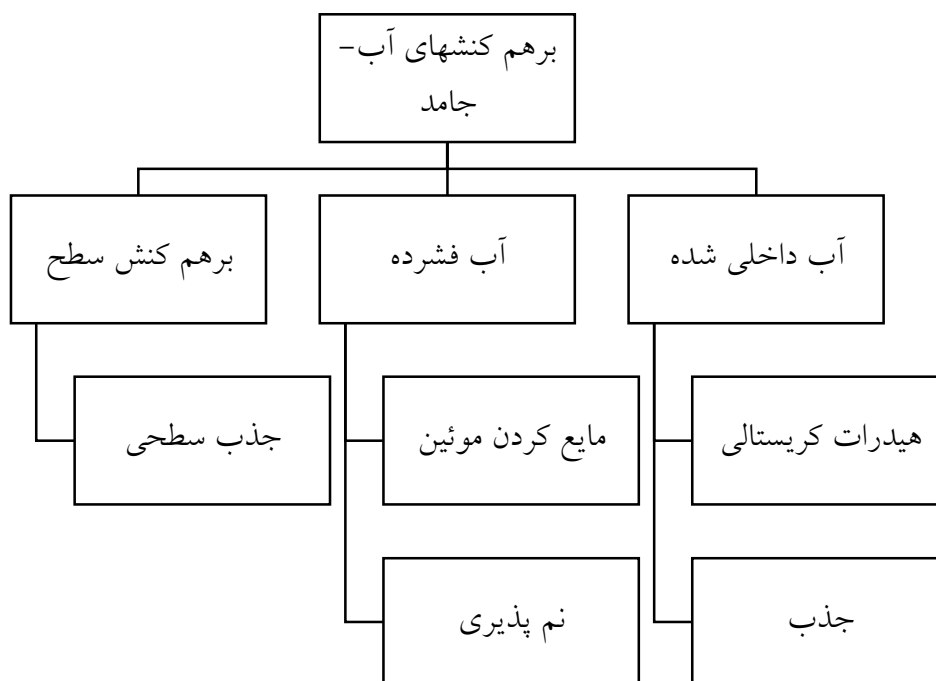
تکنیک‌های شبیه‌سازی مولکولی روش مناسبی را برای مطالعه مستقیم سطح مشترک بین دو سیال یا بین یک سیال و یک سطح جامد مجاور آن فراهم می‌کنند [۷]. روش‌های محاسباتی با استفاده از تکنیک دینامیک مولکولی<sup>۱</sup> (MD) و مونت کارلو<sup>۲</sup> (MC) بر روی مطالعه اثر تعداد ذرات، برهم‌کنش‌های مولکولی و جزئیات شبیه‌سازی برای تعیین کشش سطحی متمرکز شده‌اند. کشش سطحی‌های محاسبه شده با استفاده از پتانسیل‌های ایده آل شده، هندسه سیستم و تصحیحات برهم‌کنش‌های بلندبرد گوناگون مطابقت خوبی با نتایج تئوری نشان می‌دهند [۸].

## ۲-۱. برهم‌کنش‌های جامد-آب

ویژگی‌های منحصر به فرد مولکول‌های آب آنها را قادر می‌سازد تا در حالت‌های مختلفی با جامدات برهم‌کنش داشته باشند. این ویژگی‌ها شامل اندازه کوچک است ( $\sim 29 \text{ \AA}^3$ ) که باعث می‌شود مولکول‌های آب یک فیلتر رسوخ‌کننده در فضا باشند که این به توانایی تشکیل شبکه‌های پیوند هیدروژنی گسترده مولکول‌های آب مربوط می‌شود که نتیجه مستقیمی از توانایی این مولکول‌ها در عمل کردن به عنوان پذیرنده و دهنده پیوند هیدروژنی است. پنج مکانیزم کلی برهم‌کنش آب-جامد وجود دارد. این پنج مکانیزم شامل جذب بر روی صفحه ذره جامد، مایع کردن موئین، نم‌پذیری، تشکیل هیدرات کریستالی و جذب بخار در توده جامدات بی‌شکل هستند (شکل ۱-۱). از پنج نوع برهم‌کنش توصیف شده در بالا، جذب و نم‌پذیری در مواد بی‌شکل احتمالاً بیشترین تاثیر را روی عملکرد تولید مواد غذایی دارند. گزارش‌های زیادی در زمینه جذب آب در مواد بی‌شکل و اثرات ناشی از آن در علوم غذایی وجود دارد، اما با وجود تعداد زیاد عناصر غذایی که تحت تاثیر نم‌پذیری قرار می‌گیرند، اطلاعات درباره‌ی این پدیده در حوزه علوم غذایی محدود است.

<sup>1</sup> Molecular dynamics

<sup>2</sup> Monte carlo



شکل ۱-۱: پنج نوع برهم کنشهای آب-جامد

### ۳-۱. توضیح کلی نم پذیری<sup>۱</sup>

تأثیر رطوبت بر روی پایداری فیزیکی و شیمیایی سیستم‌های غذایی به علت تأثیرات مهمی که بر روی قابلیت تولید، کیفیت و مدت زمان نگهداری دارد، بسیار مورد توجه است. برهم کنش‌های بین مواد پودری و آب می‌تواند منجر به یک سری از تأثیرات زیان‌آوری شود که شامل انباشتگی و فشرده شدن پودر و ناپایداری‌های شیمیایی آن است که باعث کاهش و از بین رفتن ترکیبات فعال آن می‌شود. یک نوع از برهم کنش آب-جامد که اهمیت زیادی برای ترکیبات کریستالی با قابلیت حل‌شوندگی بالا دارد، پدیده نم‌پذیری است. یک ماده کریستالی وقتی گفته می‌شود نم‌پذیر شده است که رطوبت نسبی<sup>۲</sup> (RH) محیط به یک مقدار آستانه برسد [۹]. نم‌پذیری یک تبدیل فاز مرحله اول جامد به یک محلول اشباع است که در یک رطوبت نسبی مشخص که وابسته به ویژگی‌های جامد و دما است شروع می‌شود. در هنگام رسیدن به RH مورد نظر محلول از نظر ترمودینامیکی در فاز مناسب است و انحلال آغاز می‌شود. در کمتر از این مقدار RH جامد کریستالی محصور شده به وسیله بخار آب آماده نم‌پذیری است. این RH مخصوص، رطوبت نسبی نم‌پذیری (DRH) نامیده می‌شود و RH آن بالاتر

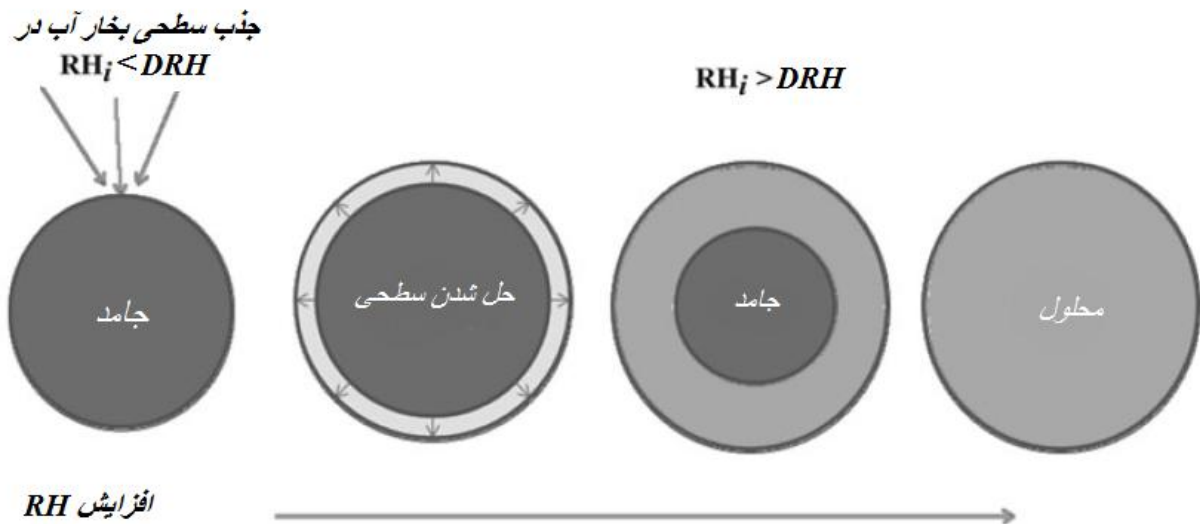
<sup>1</sup> Deliquescence

<sup>2</sup> Relative humidity

از محلول اشباع جامد است. تفاوت در مقدار DRH برای مواد مختلف ناشی از تفاوت در انحلال پذیری آنها است. ترکیبات دارای انحلال پذیری بالاتر مقادیر DRH بالاتری دارند. علاوه بر این اگر انحلال پذیری با دما افزایش پیدا کند DRH در دماهای بالاتر کاهش می یابد. جامدات کریستالی نم پذیر شده معمولاً انحلال پذیری مولی بالایی دارند.

### ۱-۳-۱. ترمودینامیک نم پذیری

نمودار روند نم پذیری در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. هنگامی که RH محیط زیر DRH است آب در طول مکانیزم جذب با جامد برهم کنش می کند. جامدات نم دار شده اثر کولیگاتیو<sup>۱</sup> بزرگی دارند و انحلال پذیری بالای آنها در آب منجر به کاهش قابل توجهی در فشار بخار آب محلول اشباع در مقایسه با فشار بخار آب خالص می شود و این باعث می شود تا آب در رطوبت نسبی کمتری مایع شود [۱۰]. با در نظر گرفتن فرمول های زیر می توان این اثر را مشاهده کرد. پتانسیل شیمیایی،  $\mu$ ، آب مایع خالص در تعادل با بخار آن به صورت زیر بیان می شود.



شکل ۱-۲: نمودار روند نم پذیری.

<sup>1</sup> Colligative

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p_0 \quad 1-1$$

که  $p_0$  فشار بخار،  $\mu_0$  پتانسیل شیمیایی استاندارد،  $R$  ثابت گاز و  $T$  دما می‌باشند. برای یک محلول اشباع در دمای یکسان که فشار بخار  $P_s$  کمتر از  $P_0$  و پتانسیل شیمیایی  $\mu_s$  دارد، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین آب در محلول و آب خالص به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\mu_s - \mu = RT \ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) \quad 2-1$$

آب در محلول اشباع فعالیت ترمودینامیکی پایین‌تری نسبت به آب خالص دارد. بنابراین نیروی کمک‌کننده‌ای برای فشردگی آب در هنگامی که فشار بخار از  $P_s$  تجاوز می‌کند، وجود دارد. به عبارت دیگر هنگامی که رطوبت نسبی اطراف از DRH تجاوز می‌کند، فشردگی بخار آب بر روی فیلم، فشار بخار فیلم را به فشار بخار آب اطراف افزایش می‌دهد و انحلال بیشتر جامد تا هنگامی که اشباع اتفاق بیفتد، ادامه می‌یابد، که باعث کاهش فشار بخار به DRH می‌شود. بنابراین فشردگی و انحلال به طور متناوب انجام می‌شوند تا هنگامی که تمام جامد حل شود. تعادل با محیط هنگامی برقرار می‌شود که انحلال کامل شود و رقیق شدگی محلول تا حدودی اتفاق بیافتد [۱۱].

### ۱-۳-۲. اندازه‌گیری رطوبت نسبی بحرانی برای نم‌پذیری (DRH)

نم‌پذیری (تبدیل جامد به محلول) را می‌توان با هر روشی که به تبدیل فاز حساس باشد اندازه‌گیری کرد. روشهای تعیین DRH یک ماده به دو صورت ممکن است عمل کنند. حالت اول، با پودر شروع کنند و تغییر در ویژگی‌ها با افزایش RH را اندازه‌گیری کنند و یا حالت دوم، ویژگی‌های یک محلول اشباع ماده را در تعادل با بخار آب اندازه بگیرند. روشهایی که از پودر استفاده می‌کنند معمولاً جذب رطوبت وزنی را به کار می‌برند و دو نوع اندازه‌گیری را ممکن است استفاده کنند: نرخ بالاروی رطوبت در رطوبت نسبی ثابت بالای DRH تعیین شده، و سپس با نرخ بالاروی رطوبت صفر برون‌یابی می‌شود [۱۲ و ۱۳]. و یا اینکه اندازه‌گیری پیوسته‌ای از بالاروی وزن با افزایش RH در محیط کنترل شده از نظر دما و رطوبت نسبی منجر به همدمایی جذب بخار می‌شود.

در هنگام در نظر گرفتن روند رطوبت‌پذیری فرض بر این است که ذرات جامد به وسیله یک محلول اشباع در DRH محصور شده‌اند [۱۱]. بنا به تعریف  $a_w = \frac{RH}{100}$  است. بنابراین می‌توان از  $a_w$ ، اندازه‌گیری محلول اشباع، برای پیش‌بینی DRH استفاده کرد. معمولاً فعالیت آب ( $a_w$ ) در محلول با فرض تعادل با فضای بالای محلول اندازه‌گیری می‌شود. سپس اندازه‌گیری نقطه شبنم بخار آب در فضای بالا منجر به  $a_w$  در محلول می‌شود [۱۴].

برای استفاده از اندازه‌گیری‌های  $a_w$ ، می‌توان محلول‌های اشباع عناصر تست را با مخلوط کردن تقریباً ۴ گرم عنصر جامد با مقادیر کمی از آب مقطر آماده کرد و سپس با اجازه دادن به اینکه محلول تست به تعادل برسد تا اینکه از اشباع با فاز جامد اطمینان حاصل شود و  $a_w$  به دست آید [۱۵]. اندازه‌گیری‌های  $a_w$  می‌توانند در طول زمان ثابت و رسم شوند تا اطمینان حاصل شود که به تعادل رسیده‌اند. این نکته اهمیت دارد که پیش از ثبت  $a_w$  به تعادل رسیده باشد و همچنین اجتناب از اضافه کردن مقدار بسیار زیاد آب که باعث رقیق کردن سیستم می‌شود. اگرچه تعداد زیادی از مدل‌های پیش‌بینی  $a_w$  برای رقیق کردن محلول‌های تک و چند جزئی وجود دارد [۱۶]، کاربرد آن‌ها برای نم‌پذیری مخلوط‌های جامد-اشباع با برهم‌کنش‌های زیاد بین مواد حل شده ممکن است محدود باشد.

### ۳-۳-۱. نم‌پذیری در سیستم‌های چند جزئی: پدیده کاهش نم‌پذیری<sup>۱</sup>

هنگامی که دو یا چند پودر نم‌پذیر شده در تماس فیزیکی هستند، RH که نم‌پذیری در آن اتفاق می‌افتد کمتر از RH هر کدام از اجزا است.

### ۴-۳-۱. تاریخچه بررسی نم‌پذیری

کاهش نم‌پذیری پدیده‌ای است که برای اولین بار در کودهای شیمیایی ساخته شده از مخلوط‌های نمک‌های غیر آلی گزارش شد [۱۷] و همچنین به طور گسترده‌ای در ذرات معلق اتمسفری [۱۸] و اخیراً در سیستم‌های دارویی و غذایی مشاهده شده است. کاهش نم‌پذیری نخستین بار توسط آدامز و مرز<sup>۲</sup> گزارش شد [۱۷] که فشار بخارهای بالای محلول‌های اشباع کودهای شیمیایی در  $30^{\circ}\text{C}$  را اندازه‌گیری کرده‌اند. آن‌ها نشان داده‌اند که یک مخلوط از کودهای شیمیایی در حالت کلی فشار بخار کمتری در تعادل نسبت به فشار بخار بالای یک محلول اشباع یک کود تنها دارد، مگر اینکه یک واکنش شیمیایی اتفاق افتاده باشد و منجر به تشکیل یک نمک مضاعف شده باشد که فشار بخار تعادل بالاتری دارد [۱۷].

<sup>1</sup> Deliquescence lowering

<sup>2</sup> Adams and Merz