



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش شیمی فیزیک

بررسی ترمودینامیکی سیستم های آبی شامل الکتروولیت و  
آمینو اسید بر اساس اندازه گیری های پتانسیو متری

از

سمانه میرزایی

استاد راهنما

دکتر بهرام قلمی چوهر

استادان مشاور

دکتر نصرت ا... محمودی

دکتر حمید دژم پناه

مرداد 90

**تقدیم به :**

## **سرمایه های زندگی ام**

### **پدر و مادر مهربانم**

که دعای خیرشان بدرقه راهم بود و صبر و تلاش در زندگی را به من آموختند.

**همسر مهربان و صبورم**

که با صبر و تشویق، خواستن را در من با توانستن دمساز کرد و یار و یاورم بود.

**ستایش مخصوص خداست که هستی او، اول است بی آن که آن را اول و ابتدایی باشد و آخر است بی آن که آن را آخر و انتهای باشد .**  
**" صحیفه سجادیه "**

سپاس و ستایش خداوند متعال را که توفیق به پایان رساندن این پایان نامه و شاگردی نزد اساتید مجرب دانشگاه گیلان را به من عطا فرمود.

تشکر از استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای دکتر بهرام قلمی، که راهنمایی ها و نکته سنجی های ارزنده ایشان در سراسر مسیر انجام این پایان نامه شامل حال من بود.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر نصرت ا... محمودی و جناب آقای دکتر حمید دژم پناه برای مشاوره ارزشمندشان کمال تشکر را دارم.

از داوران محترم جناب آقای دکتر علی قناد زاده و جناب آقای دکتر حسین روحی که داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند تشکر و قدر دانی می کنم.

از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر محمدی سپاسگزارم .

از تمامی دوستان و هم آزمایشگاهی هایم و همه کسانی که در انجام این تحقیق یاریم کردند تشکر می کنم.

از خانواده ام، به ویژه پدر و مادر مهربانم و همسر عزیزم که همیشه مشوق و پشتیبانم هستند تشکر می کنم.

سپاس بیکران از تمامی دوستانی که لحظاتی خوب و به یاد ماندنی را در کنارشان گذراندم.

خانمها: صیادی، نصیری، نیک پارسا، اوجانی، فیروزی، بینایی، اصغرزاده

آقایان: قیامی، سلیمانی، حسینی، آقاجانی

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده فارسی .....	ر
چکیده انگلیسی .....	ز
<b>فصل اول : مقدمه و تئوری</b> .....	1
1-1 مقدمه .....	2
2-1 توابع ترمودینامیکی اختلاط .....	4
3-1-3 محلول ها .....	5
1-3-1 محلول ایده آل .....	5
2-3-1 محلول های رقیق ایده آل .....	5
3-3-1 محلول های غیر ایده آل .....	6
4-1 توابع ترمودینامیکی اضافی .....	7
5-1 تعیین توابع ترمودینامیکی براساس مدل های مختلف .....	8
6-1 نظریه دبای - هوکل .....	10
1-6-1 اساس فیزیکی نظریه دبای - هوکل .....	10
2-6-1 قانون توسعه یافته دبای - هوکل .....	16
3-6-1 کاستی های نظریه دبای - هوکل .....	20
7-1 مدل برهمکنش یونی پیترز .....	20
1-7-1 مشخصه فیزیکی مدل .....	20
2-7-1 مدل پیترز برای الکترولیت خالص 1:1 و 2:2 .....	23

25	3.7-1 مدل پیتزر برای مخلوط الکترولیت ها
26	4.7-1 معادله ساده شده پیتزر
28	8-1 پیتزر - سیمونسون - کلگ
32	<b>فصل دوم : نتایج تجربی</b>
33	1.2 تجهیزات دستگاهی
33	1.1.2 میلی ولت متر
33	2.1.2 ترموستات
33	3.1.2 همزن مغناطیسی
33	4.1.2 ترازو
33	5.1.2 سرنگ هامیلتونی
34	6.1.2 الکترودها
34	1.6.1.2 الکترودها یون گزین پتاسیم
35	2.6.1.2 الکترودها نقره - نقره کلرید
35	3.6.1.2 الکترودها کالومل
35	2.2 مواد شیمیایی
36	3.2 تهیه محلول های الکترولیتی نمک پتاسیم کلرید و مخلوط حلال آب - پرولین
37	4.2 اندازه گیری های پتانسیومتری
37	1.4.2 اندازه گیری پتانسیل محلول های الکترولیتی نمک پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین
303/2 و 298/2	2.4.2 تعیین ضریب فعالیت میانگین الکترولیت حاوی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال های آب - پرولین در دماهای
40	کلوین
48	<b>فصل سوم : بحث و نتیجه گیری</b>
49	1-3 بررسی پاسخ الکترولیت های ساخته شده

- 2-3 نتایج مدل سازی محلول های الکترولیتی پتاسیم کلرید در حلال های آبی - آلی به روش پتانسیومتری ..... 49
- 1-2-3 بحث روی پارامتر های تعیین شده ..... 53
- 2-2-3 تعیین کمیت های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیس اضافی محلول ، ضریب اسمزی و فعالیت حلال ..... 55
- 3-3 مقایسه انرژی آزاد گیس اضافی در دماهای 298/2 و 303/2 کلوین با درصد جرمی 5/0% ..... 72
- 3-3 نتیجه گیری ..... 73
- 4-3 پیشنهاد برای کار های آینده ..... 74
- 5-3 فهرست مراجع ..... 75

## فهرست جدول ها

عنوان	صفحه
جدول 1-2 مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده .....	36
جدول 2-2 مشخصات محلول های غلیظ تهیه شده از پتاسیم کلرید با مخلوط حلال های آب - پرولین در 298/2K .....	36
جدول 3-2 مشخصات محلول های غلیظ تهیه شده از پتاسیم کلرید با مخلوط حلال های آب - پرولین در 303/2 K .....	37
جدول 4-2 تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در حلال آب در دمای 298/2K و با نسبت جرمی	
..... $w(%) = 0/0$	41
جدول 5-2 تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین در دمای 298/2K و	
نسبت جرمی 5/0 و 2/5 .....	42
جدول 6-2 تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین در دمای 298/2 K و	
نسبت جرمی 10/0 و 7/5 .....	43
جدول 7-2 تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین در دمای 298/2 K و	
نسبت جرمی 12/5 .....	44
جدول 8-2 تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در حلال آب در دمای 303/2 K و با نسبت	
جرمی 0/0 و 2/5 .....	45
جدول 9-2 تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در حلال آب K در دمای 303/2 و با نسبت جرمی	
..... $w(%) = 5/0$ و 7/5	46
جدول 10-2 تغییرات پتانسیل سل بر حسب غلظت سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در حلال آب K و در دمای 303/2 با نسبت جرمی	
..... $w(%) = 10/0$ و 12/5	47
جدول 1-3 مقایسه نتایج بدست آمده از الکترودهای ساخته شده با نتایج موجود در مرجع .....	49



- جدول 2-3 پارامترهای پیتزر، ضریب اسمزی دبای - هوکل، پتانسیل استاندارد ظاهری ( $E^0$ ) و شیب الکتروود (s) مربوط به سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال های آب - پرولین در دمای 298/2K ..... 51
- جدول 3-3 پارامترهای پیتزر، ضریب اسمزی دبای - هوکل، پتانسیل استاندارد ظاهری ( $E^0$ ) و شیب الکتروود (s) مربوط به سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال های آب - پرولین در دمای 303/2K ..... 51
- جدول 4-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در حلال آب (0/0%) در دمای 298/2K ..... 56
- جدول 5-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (2/5%) در دمای 298/2K ..... 57
- جدول 6-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (5/0%) در دمای 298/2K ..... 58
- جدول 7-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (7/5%) در دمای 298/2K ..... 59
- جدول 8-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (10/0%) در دمای 298/2K ..... 60
- جدول 9-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (12/5%) در دمای 298/2K ..... 61
- جدول 10-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در حلال آب (0/0%) در دمای 303/2 K ..... 62
- جدول 11-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (2/5%) در دمای 303/2K ..... 63

- جدول 12-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (5/0%) در دمای 303/2K ..... 64
- جدول 13-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (7/5%) در دمای 303/2K ..... 65
- جدول 14-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (10/0%) در دمای 303/2K ..... 66
- جدول 15-3 مقادیر محاسبه شده ( $G^E / RT$ )، ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) و فعالیت حلال ( $a_A$ ) در قدرت یونی های مختلف پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین (12/5%) در دمای 303/2K ..... 67
- جدول 16-3 پارامترهای پیتزر برای کسر جرمی 5/0% پرولین در مخلوط حلال ..... 72

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل 1-2 ساختار مولکولی (EPD) استفاده شده به عنوان یونوفور در ساخت الکتروود یون گزین پتاسیم .....	35
شکل 2-2 ساختار الکتروود برای شیب گیری در مخلوط حلالی آب - پتاسیم کلرید	38.....
شکل 2-3 ساختار سل برای اندازه گیری یتانسیل	38.....
الکتریکی.....	38.....
شکل 4-2 شمای ساده ای از سیستم دستگاهی استفاده شده .....	39
شکل 1-3 نمودار مربوط به نیروی الکتروموتوری الکتروود یون گزین پتاسیم و الکتروود نقره - نقره کلرید در دمای $298/2\text{ K}$ ...	50.
شکل 2-3 نمودار لگاریتم ضریب فعالیت میانگین $\text{KCl}$ در مقابل قدرت یونی سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصدهای جرمی مختلف حلال آب - پرولین در دمای $298/2\text{ K}$ .....	52
شکل 3-3 نمودار لگاریتم ضریب فعالیت میانگین $\text{KCl}$ در مقابل قدرت یونی سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصدهای جرمی مختلف حلال آب - پرولین در دمای $303/2\text{ K}$ .....	52
شکل 4-3 تغییرات $\beta^0$ و $\beta^1$ نسبت به عکس ثابت دی الکتریک حلال برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین در دمای $298/2\text{ K}$ .....	54
شکل 5-3 تغییرات $\beta^0$ و $\beta^1$ نسبت به عکس ثابت دی الکتریک حلال برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در مخلوط حلال آب - پرولین در دمای $298/2\text{ K}$ .....	54
شکل 6-3 نمودار تغییرات $G^E / RT$ در مقابل قدرت یونی برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصدهای جرمی مختلف حلال آب - پرولین در در دمای $298/2\text{ K}$ .....	68

- شکل 7-3 نمودار تغییرات  $G^E / RT$  در مقابل قدرت یونی برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصد های جرمی مختلف حلال آب - پرولین در در دمای 303/2K ..... 68
- شکل 8-3 نمودار تغییرات ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) در مقابل قدرت یونی برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصد های جرمی مختلف حلال آب - پرولین در دمای 298/2K ..... 69
- شکل 9-3 نمودار تغییرات ضریب اسمزی حلال ( $\phi$ ) در مقابل قدرت یونی برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصد های جرمی مختلف حلال آب - پرولین در دمای 303/2 K ..... 70
- شکل 10-3 نمودار تغییرات فعالیت حلال (a) در مقابل قدرت یونی برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصد های جرمی مختلف حلال آب - پرولین در دمای 298/2K ..... 70
- شکل 11-3 نمودار تغییرات فعالیت حلال (a) در مقابل قدرت یونی برای سامانه الکترولیتی پتاسیم کلرید در درصد های جرمی مختلف حلال آب - پرولین در دمای 298/2K ..... 71
- شکل 12-3 انرژی آزاد گیبس اضافی (KCl + پرولین + آب) در کسر جرمی % 5/0 پرولین در دماهای 298/2 و 303/2 کلون ..... 72

## چکیده

بررسی ترمودینامیکی سیستم های آبی شامل الکترولیت و آمینو اسید بر اساس اندازه گیری های پتانسیو  
متری  
سمانه میرزایی

در این کار نتایج مربوط به خواص ترمودینامیکی سیستم (پتاسیم کلرید + آب + پرولین) با استفاده از روش پتانسیومتری گزارش می شود. اندازه گیری های نیروی الکتروموتوری روی سلول گالوانی از نوع :

$Ag | AgCl | KCl (m), proline (w \%), H_2O (1-w) \% | K-ISE$

در سیستم مخلوط حلالی مختلف شامل 0/0، 2/5، 5/0، 7/5، 10/0 و 12/5 درصد کسر جرمی از پرولین در محدوده قدرت یونی 0/0010 تا  $3/9578 \text{ mol.kg}^{-1}$  در دماهای 298/2 و 303/2 انجام شدند. مدل سازی این سیستم سه تایی بر اساس مدل برهمکنش یونی پیتزر انجام شد. مقادیر حاصل از ضرایب فعالیت میانگین، ضرایب اسمزی فعالیت حلال و انرژی آزاد گیبس اضافی به همراه پارامترهای برهمکنش یونی پیتزر ( $\beta^{(0)}$ ،  $\beta^{(1)}$  و  $C^f$ ) برای سری های سیستم مورد بررسی گزارش می شوند. نتایج نشان می دهد،  $\beta^{(0)}$  که برهمکنش های کلی دو تایی را مشخص می کند و هم  $\beta^{(1)}$  که برهمکنش های بین یون های با بار مخالف را نشان می دهد با عکس ثابت دی الکترونیک به طور خطی تغییر می کند.

**کلید واژه :** ضریب فعالیت، مدل پیتزر، روش پتانسیومتری، پرولین، KCl

**Abstract**

**Thermodynamic investigation of aqueous system containing electrolyte and amino acid based on potentiometric measurements**  
**Samaneh mirzaie**

In this work, the results relating to the thermodynamic properties of ( KCl + proline + water ) system, using the potentiometric method, have been reported. The electromotive force (EMF) measurements were performed on the galvanic cell of the type: Ag | AgCl | KCl (m), proline (w %), H<sub>2</sub>O (1-w) % | K-ISE, in various mixed solvent system containing 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 and 12.5 % mass fraction of proline over ionic strength ranging from 0.0010 to 3.9578 mol.kg<sup>-1</sup> at T= (298.2 and 303.2) K. The modeling of this ternary system was made based on the Pitzer ion-interaction model. The resulting values of the mean activity coefficients, the osmotic coefficients, the solvent activity and the excess Gibbs free energy together with Pitzer ion-interaction parameters (  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$  and  $C^f$  ) for the series under investigated system are reported. The results show, both  $\beta^{(0)}$  which can be identified with the total binary ionic interactions and  $\beta^{(1)}$  which can be identified with the interactions between unlike-charged ions change linearly with  $1/\epsilon$ .

**Keywords:** Activity coefficients; Pitzer model; Potentiometric method; proline; KCl

فصل اول

مقدمه و تئوری

## 1-1 مقدمه

در سال های اخیر پژوهش های بسیار زیادی در زمینه اندازه گیری خواص ترمودینامیکی<sup>1</sup> الکترولیت ها در مخلوط حلال های آبی - آلی به خاطر اهمیت آن ها در شیمی [1]، طراحی فرایندهای مهندسی شیمی و پتروشیمی [2]، هواشناسی [3]، زمین شناسی [4]، ساخت ابر رساناها [5] و فرایندهایی هم چون نمک زدایی از آب دریا [6] انجام شده است. بعلاوه اغلب سیستم های زیستی شامل حل شونده های یونی مانند  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  (مؤثر بر ضربان قلب) و  $\text{HCO}_3^-$  (تنظیم کننده pH خون) و غیره هستند که نقش حیاتی در فعالیت های متابولیکی گوناگون ایفا می کنند [7و8]. همچنین مطالعه خواص انتقالی محلول های الکترولیت می تواند یک تکنیک با ارزش برای پی بردن به نوع برهمکنش های اجزای الکترولیت ها در مخلوط باشد [9].

در کار قبلی قلمی و همکاران، سامانه الکترولیتی نمک 1:1 KCl در مخلوط حلالی گلوکز + آب و سامانه  $\text{NiCl}_2$  در مخلوط حلالی گلوکز + آب با استفاده از سلول گالوانی و به کمک الکترودهای یون گزین بر پایه غشاهای پلیمری بررسی شد. نتایج نشان داد که کاهش انرژی آزاد گیبس اضافی محلول با افزایش قدرت یونی، بیانگر افزایش رفتار غیر آیده آلی محلول نسبت به افزایش قدرت یونی است و در یک قدرت یونی ثابت، با افزایش درصد جزء آلی، انرژی آزاد گیبس اضافی کاهش می یابد و این بیانگر انحراف از رفتار آیده آل، با افزایش درصد جزء آلی می باشد. همین روند در ضریب اسمزی و فعالیت حلال نیز منعکس شده است [10و11].

محلول های الکترولیت، اثرات زیادی روی ساختار و خواص پروتئین ها دارند. پیچیدگی ساختار پروتئین ها در محلول باعث می شود که مطالعه مستقیم پروتئین ها مشکل باشد. بنابراین بررسی رفتار ترکیبات مدل پروتئین ها مانند آمیدها و واحدهای سازنده آمینواسیدها می تواند جالب توجه باشد [12]. فرم آمید یکی از ترکیبات مدل پروتئین هاست که در تحقیق بعدی قلمی و همکاران، سیستم شامل مخلوط الکترولیت KCl + فرم آمید + آب مورد مطالعه قرار گرفت [13]. در این پایان نامه مخلوط الکترولیت KCl + آب + پرولین با درصد های مختلف 2/5، 5/0، 10/0، 7/5 و 12/5 در دماهای 298/2 و 303/2 کلونین مورد مطالعه قرار می گیرد.

<sup>1</sup>. Thermodynamic properties



شیمی آمینواسیدها موضوع قابل بررسی در طی سال های گذشته است، زیرا فهم فرایندهای بیولوژیکی مهم هستند. آمینو اسیدها به عنوان ترکیبی برای بیشتر مولکول های کمپلکس مانند پروتئین ها لحاظ می شود. پادتن پروتئین بوسیله آمینواسیدها ساخته می شود که حذف ویروس و باکتری را در بدن انسان بر عهده دارد. آمینو اسید ها ترکیبات خنثی در ارگانسیم هستند.

مطالعه نشان می دهد که سطح پیرامون آمینواسیدها به نشانه های بیماری روانی هم مربوط می شوند و نقش مهمی را در انتقال سیستم عصبی مرکزی بازی می کنند. پرولین نیز اثر شفا بخشی روی فشار خون بالا دارد [14]. پتاسیم یکی از مهمترین الکترولیت های موجود در بدن است که باعث بهبود عملکرد کلیه ها، غدد فوق کلیوی، قلب، سلول های عصبی و عضلانی و نیز باعث حفظ تعادل آبی و اسیدی بدن می شود. بدن انسان به این ماده ی معدنی نیاز دارد زیرا:

1- به عنوان یک جزء متعادل کننده ی pH بدن مطرح است.

2- برای ایجاد تعادل نرمال و طبیعی آب در بدن نیاز است.

3- برای رشد طبیعی عضلات لازم است.

4- برای عملکرد سالم مغز و سیستم عصبی مطرح است.

5- به تنظیم فشار خون کمک می کند [15].

بسیاری از فرایندهای شیمیایی در حالت محلول انجام می شود. خواص ترمودینامیکی محلول به خواص اجزای تشکیل دهنده آن بستگی دارد و بررسی ترمودینامیکی لازم برای مطالعه ارتباط خواص محلول به خواص اجزای تشکیل دهنده، با استفاده از توابع ترمودینامیکی اختلاط<sup>1</sup> امکان پذیر می باشد [16]. در این کار نتایج مربوط به خواص ترمودینامیکی سیستم (پتاسیم کلرید + آب + پرولین) با استفاده از روش پتانسیومتری گزارش شده است. اندازه گیری های نیروی الکتروموتوری روی سلول گالوانی از نوع

Ag | AgCl | KCl (m), proline (w %), H<sub>2</sub>O (1-w) % | K-ISE در سیستم مخلوط حلالی مختلف شامل 0/0.

2/5، 5/0، 7/5، 10/0 و 12/5% کسر جرمی از پرولین در محدوده قدرت یونی 1.1 تا 3/9578 mol kg<sup>-1</sup> در دماهای 2/

298 و 303/2 کلون انجام شدند. مدل سازی این سیستم سه تایی بر اساس مدل برهمکنش یونی پیتزر انجام شد.

## 2-1 توابع ترمودینامیکی اختلاط

اختلاف بین خواص مخلوط و خواص خالص با تابع ترمودینامیکی اختلاط  $\Delta B_{mix}$  بیان می شود

$$\Delta B_{mix} = B(T, p, n_1, \dots, n_n) - \sum_{i=1}^n n_i \bar{B}_i(T, P) \quad (1-1)$$

B نشان دهنده یک تابع ترمودینامیکی برای مخلوط، نظیر انرژی آزاد گیبس، انتالپی، انتروپی و ... و  $\bar{B}_i$  کمیت خالص آن تابع

ترمودینامیکی برای جزء i ام است.

تغییر در انرژی آزاد گیبس تشکیل محلول به پتانسیل شیمیایی اجزای تشکیل دهنده وابسته است:

$$\Delta G_{mix} = G - G^0 = \sum_{i=1}^r n_i (\mu_i - \mu_i^0) \quad (2-1)$$

$n_i$  تعداد مولهای جزء i ام است با مشخص شدن  $\Delta G_{mix}$  روابط زیر قابل حصول است [17 و 18].

$$\Delta V_{mix} = \left( \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial p} \right)_{T, n} \quad (3-1)$$

$$\Delta S_{mix} = - \left( \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_{p, n_1, \dots, n_r} \quad (4-1)$$

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix} = -T^2 \left[ n_1 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_1^E}{T} \right)_{p, n_2} + n_2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_2^E}{T} \right)_{p, n_1} \right] \quad (5-1)$$

### 3-1-3 محلول ها

اکثر پدیده های شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می شود. محلول یک مخلوط همگن است، سیستم یک فازی با بیش از یک جز می باشد. همانطور که رفتار گازها بر اساس انحراف آن ها از یک مدل ساده (گاز ایده آل) در شرایط حدی (دانسیته کم به طوری که برهمکنش های بین مولکولی ناچیز است) صادق است، رفتار محلول های مایع نیز بر حسب انحراف آنها از رفتار ایده آل مورد بررسی قرار می گیرد که عبارتند از:

#### 1-3-1 محلول ایده آل

محلول ایده آل (مایع یا جامد) محلولی است که مولکول های گونه های مختلف چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن مولکول های یک جز به جای جز دیگر در محلول بدون تغییر ساختار فضایی محلول و بدون تغییر انرژی برهمکنش بین مولکولی در محلول اتفاق می افتد [19] و از قانون راول پیروی می کند. برای این محلول ها شکل کلی پتانسیل شیمیایی برای دو جز محلول به صورت زیر است:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (6-1)$$

$x_i$  کسر مولی دو جز محلول است [16].

#### 1-3-2 محلول های رقیق ایده آل

محلول ایده آل وقتی اتفاق می افتد که مولکول های گونه های مختلف بسیار به هم شباهت داشته باشند. یک حالت حدی این است که کسر مولی حلال به سمت یک میل می کند، به طوری که غلظت حل شونده بسیار کم باشد. چنین محلولی به محلول رقیق ایده آلی<sup>1</sup> (یا محلول رقیق ایده آل<sup>2</sup>) موسوم است. به علت رقت زیاد حل شونده، مولکول های حل شونده در محلول رقیق ایده آل اساساً فقط با مولکول های حلال برهمکنش دارند.

در محلول های الکترولیت به علت نیروهای بین یونی قوی، برهمکنش های حل شده - حل شده حتی در رقت های بسیار کم مهم است. از این رو مدل محلول رقیق ایده آل برای محلول های الکترولیت مناسب نیست. همچنین هر الکترولیت چند یون در محلول

<sup>1</sup>. Ideally dilute solution

<sup>2</sup>. Ideal dilute solution

ایجاد می کند و لذا حتی در حد رقت بینهایت شکل پتانسیل شیمیایی یک الکترولیت با یک غیر الکترولیت تفاوت دارد. برای این محلول ها شکل کلی پتانسیل شیمیایی به صورت زیر است [19].

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T, P) \quad (7-1) \quad \text{حل شونده در محلول رقیق ایده آل}$$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad (8-1) \quad \text{حلال در محلول رقیق ایده آل}$$

R ثابت گاز،  $f_i(T, P)$  تابعی از P و T می باشد،  $x_A$  و  $x_i$  کسرهای مولی حل شونده i و A در محلول است.

### 3-3-1 محلول های غیر ایده آل

محلول غیر ایده آل، محلولی تعریف می شود که نه ایده آل و نه رقیق ایده آل باشد. رفتار اجزای محلول غیر ایده آل بر حسب انحراف آنها از رفتار ایده آل یا رفتار رقیق ایده آل سنجیده می شود. به عبارت دیگر، هنگامی که تابعیت محلول از قانون راتول منحرف می شود، محلول رفتار غیر ایده آل پیدا می کند [19]. برای محلول های غیر ایده آل شکل ریاضی معادله (6-1) به صورت زیر است.

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln a_i \quad (9-1)$$

$a_i$  فعالیت جز آم بوده و با غلظت متناسب است. ضریب این تناسب، ضریب فعالیت ( $\gamma_i$ ) نامیده می شود.

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (10-1)$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln (\gamma_A X_A) = \mu_A^*(l) + RT \ln m_{i1} + RT \ln \gamma_A \quad (11-1)$$

مزیت معرفی ضریب فعالیت این است که تمام انحرافات از حالت ایده آل در جمله  $RT \ln \gamma_A$  مستتر بوده و بررسی رفتار غیرایده آل بودن در این جمله خلاصه می شود.