



۸۷/۱۱/۱۹۷۷  
۸۷/۱۰/۲۶



دانشگاه گیلان  
دانشکده شیمی

### پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی  
(گرایش شیمی فیزیک)

### عنوان:

مطالعه خواص ترمودینامیکی

(حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل)

برای سیستم های دوجزئی و سه جزئی

(۲-متیل-۲-بوتانول + تری کلرواتیلن + استونیتریل) در دمای

۲۹۸/۱۵ K

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

استاد مشاور:

دکتر جلال بصیری پارسا

پژوهشگر:

معصومه گیاه شناس بن بازاری

دی ۱۳۸۶

دانشگاه گیلان  
دانشکده شیمی

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۱۳

۱۰۷۷۳۱

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا همدان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان نامه در مجلات، کنفرانس ها و یا سخنرانی ها باید نام دانشگاه بوعلی سینا ( یا استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه ) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.





دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

تحت عنوان:

مطالعه خواص ترمودینامیکی

( حجم فزونی و انحراف از حالت ایده آل ویسکوزیته)

برای سیستم های دوجزئی و سه جزئی

(۲- متیل-۲- بوتانول + تری کلرواتیلن + استونیتریل)

در K ۲۹۸/۱۵

اساتید راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

استاد مشاور:

دکتر جلال بصیری پارسا

توسط:

معصومه گیاه شناس بن بازاری

کمیته ارزیابی پایان نامه:

استاد شیمی فیزیک

۱- استاد راهنما: پروفسور حسین ایلوخانی

استاد پار شیمی فیزیک

۲- استاد مشاور: دکتر جلال بصیری پارسا

دانشیار شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: دکتر حسینعلی زارعی

دانشیار شیمی فیزیک

۴- استاد مدعو: دکتر امیر عباس رفعتی

دانشیار شیمی فیزیک

۵- استاد مدعو: دکتر سعید عزیزبان



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

## جلسه ارزیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

معصومه گیاه شناس در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

### تحت عنوان:

مطالعه خواص ترمودینامیکی

(حجم فزونی و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل)

برای سیستم های دوجزئی و سه جزئی

(۲- متیل - ۲- بوتانول + تری کلرواتیلن + استونیتریل) در دمای

۲۹۸/۱۵ K

به ارزش ۸ واحد در روز یکشنبه ۸۶/۱۰/۲ ساعت ۱۴ در محل سالن آمفی تئاتر

(۲) دانشکده شیمی و با حضور دانشجویان و هیأت داوران برگزار گردید.

و با نمره ۱۸٫۱ درجه عالی به تصویب رسید.

### کمیته ارزیابی پایان نامه:

- |                     |  |
|---------------------|--|
| استاد شیمی فیزیک    | ۱- استاد راهنما: پروفسور حسین ایلوخانی |
| استادیار شیمی فیزیک | ۲- استاد مشاور: دکتر جلال بصیری پارسا  |
| دانشیار شیمی فیزیک  | ۳- استاد مدعو: دکتر حسینعلی زارعی      |
| دانشیار شیمی فیزیک  | ۴- استاد مدعو: دکتر امیرعباس رفعتی     |
| دانشیار شیمی فیزیک  | ۵- استاد مدعو: دکتر سعید عزیزیان       |

## تقدیر و تشکر

در پایان وظیفه خود می‌دانم از راهنمایی‌ها و نظرات عالمانه استاد فاضل و بزرگوار جناب پرفسور ایلوخوانی که همواره راهنمایی‌های ایشان چراغ راه اینجانب بوده و بی‌شک اگر همکاری و مساعدت ایشان نبود انجام این کار مقدور و میسر نمی‌بود صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم.

همینطور از زحمات استاد مشاور گرانقدرم جناب آقای دکتر بصیری پارسا را ارج می‌نهم که کوله‌بار تجربه و دریای دانش خود را مهربانانه از من دریغ ننمودند و من در دوره‌های کارشناسی و کارشناسی‌ارشد همواره از محضر درس و مشاوره‌های ارزنده ایشان بهره‌مند شده‌ام.

همچنین از اساتید بزرگوار گروه شیمی فیزیک، جناب آقایان دکتر رفعتی، دکتر زارعی، دکتر عزیزیان و سرکار خانم دکتر کرمانپور سپاسگزارم که در این گذر زحمات زیادی متحمل شدند و از راهنمایی‌های گرانبهای آنها همواره بهره‌مند شده‌ام و نیز از جناب آقای دکتر صاین و دکتر هاشمی، رؤسای محترم دانشکده شیمی بسیار سپاسگزارم.

و از اعضای کمیته داوران که زحمت قرائت و تصحیح پایان‌نامه و شرکت در جلسه دفاعیه را متحمل گردیدند، و سرکار خانم مساعد نماینده تحصیلات تکمیلی بسیار سپاسگزارم.

از دوستان خوبم خانم‌ها، پریسا رستمی، خاطره خانلرزاده، مینوش روحانی، شادی میرحیدری، زهرا شمشیری، مینا فلاح، نازنین هم‌نبرد، انسیه قاسمی بسیار سپاسگزارم و برای همه آنها از ایزد منان توفیق روز افزون خواستارم.

امید آنکه انجام این پژوهش هر چند ناچیز مقدمه‌ای باشد برای محققان فرزانه و پرتلاش و در آینده شاهد پژوهش‌های تازه در این زمینه باشیم.

تقدیم به آنان که برایم بهترین هستند:

تقدیم به پدر عزیزم

تکیه گاه بلند زندگی‌ام مظهر صبر و مهربانی

هرآنچه در زندگی دارم حاصل تلاش و مهر بی‌پایان‌اش می‌باشد

فداکاری و گذشت‌هایش همیشه در روح و جانم جاودان است.

تقدیم به روح مادر مهربانم

اله مهر و محبت که دریای عشق را همچون مرواریدی سپید در صدف

جانم کاشت

هر چه دارم بعد از خدا از دعای خیر اوست که همواره بدرقه راهم

بوده است.

تقدیم به برادرهای عزیزم

به پاس دل‌گرمی‌های بی‌دریغشان و صفا و صمیمیت بی‌پایانشان.

تقدیم به استاد عزیز و بزرگوارم

جناب آقای پرفسور ایلوخانی



نام خانوادگی: گیاه‌شناس بن‌بازاری		نام: معصومه	
عنوان پایان‌نامه: مطالعه خواص ترمودینامیکی (حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته از حالت ایده‌آل) برای سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی شامل (۲- متیل - ۲- بوتانول + تری‌کلرواتیلن + استونیتریل) در دمای ۲۹۸/۱۵ K.			
استاد راهنما: پروفسور حسین ایلوخرانی		استاد مشاور: دکتر جلال بصیری پارسا	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی	گرایش: شیمی فیزیک	
دانشگاه: بوعلی‌سینا همدان	دانشکده: شیمی		
تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۸۶/۱۰/۲		تعداد صفحه: ۷۶	
کلید واژه‌ها: حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته، ۲- متیل - ۲- بوتانول، تری‌کلرواتیلن، استونیتریل.			
<p><b>چکیده:</b></p> <p>در این تحقیق چگالی، <math>\rho</math>، و ویسکوزیته، <math>\eta</math>، ۲- متیل - ۲- بوتانول، تری‌کلرواتیلن و استونیتریل خالص و مخلوط دوجزئی و سه‌جزئی آنها در محدوده کاملی از ترکیب درصد اندازه‌گیری شد. درصد خلوص مواد با اندازه‌گیری چگالی و ویسکوزیته آنها و مقایسه با مقادیر موجود در منابع تأیید شدند. چگالی‌های مواد خالص و مخلوط‌های دوجزئی و سه‌جزئی آنها با استفاده از چگالی‌سنج Anton Paar مدل (DMA 4500) در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۸۱۵ kPa اندازه‌گیری شد. با در دست داشتن مقادیر چگالی، حجم فزونی مولی، <math>V_m^E</math>، به روش غیر مستقیم محاسبه گردید. مشاهدات تجربی در این مورد نشان داد که مقادیر حجم مولی فزونی، <math>V_m^E</math>، در سیستم دو جزئی ۲- متیل - ۲- بوتانول + تری‌کلرو-اتیلن در تمام کسر مولی‌ها مثبت و برای سیستم تری‌کلرواتیلن + استونیتریل منفی می‌باشد. برای سیستم ۲- متیل - ۲- بوتانول + استونیتریل در بخشی از نمودار تغییر علامت در <math>V_m^E</math> مشاهده می‌شود. در این سیستم مقادیر <math>V_m^E</math> در غلظت‌های پایین‌تر ۲- متیل - ۲- بوتانول مثبت و در غلظت‌های بالاتر منفی می‌باشد. در این تحقیق همچنین چگالی و ویسکوزیته سیستم سه جزئی ۲- متیل - ۲- بوتانول + تری‌کلرواتیلن + استونیتریل تعیین و از نتایج حاصل مقدار حجم‌مولی فزونی، <math>V_{123}^E</math>، انحراف ویسکوزیته، <math>\Delta\eta_{123}</math>، و انرژی گیبس فزونی فعالسازی، <math>G_{123}^{*E}</math>، محاسبه گردید. مقادیر <math>V_m^E</math> برای سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی با چند جمله‌ای‌های ردلیچ - کیستر و سیبولکا بر حسب کسر مولی برازش شد و ضرایب معادلات و انحراف استاندارد برای هر سیستم محاسبه شد. برای پیشگویی مقادیر ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی از معادلات نیمه تجربی و تجربی نیسان و گرونبرگ، هاینده، فرنکل، کندال - مونرو، هریک و مک‌آلیستر استفاده شد. در هر مورد مقادیر ویسکوزیته در تمام کسر مولی‌ها محاسبه و انحراف استانداردها برای سیستم‌های مورد نظر، مورد محاسبه قرار گرفت.</p>			

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

.....	مقدمه
۲	مقدمه
۳	۱-۱- محلولهای ایده‌ال و غیرایده‌ال
۵	۲-۱- ترمودینامیک
۸	۳-۱- توصیف ترمودینامیکی مخلوط‌ها
۸	۱-۳-۱- ترمودینامیک اختلاط
۸	۱-۳-۱-۱- محلولهای ایده‌ال
۹	الف- محاسبه انرژی گیبس اختلاط
۱۰	ب- محاسبه آنترופی اختلاط
۱۱	ج- محاسبه آنتالپی اختلاط
۱۱	د- محاسبه حجم اختلاط
۱۲	۱-۳-۱-۲- محلول غیرایده‌ال
۱۴	الف- محاسبه انرژی گیبس اختلاط
۱۵	ب- محاسبه آنترופی اختلاط
۱۵	ج- محاسبه آنتالپی اختلاط
۱۵	د- محاسبه حجم اختلاط
۱۶	۲-۳-۱- توابع فزونی
۱۶	۱-۲-۳-۱- پتانسیل شیمیایی فزونی
۱۷	۲-۲-۳-۱- انرژی آزاد گیبس فزونی
۱۷	۳-۲-۳-۱- آنترופی فزونی
۱۷	۴-۲-۳-۱- آنتالپی فزونی
۱۷	۵-۲-۳-۱- حجم فزونی
۱۸	۴-۱- معادلات همبستگی
۱۸	۱-۴-۱- برای مخلوط‌های دوجزئی
۱۸	۱-۴-۱-۱- معادله ردلیج-کیستر

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱۹	۱-۴-۲- برای مخلوطهای سه جزئی	
۱۹	۱-۴-۲-۱- معادله سیبولکا	
۲۰	۱-۵- انحراف خاصیت ترمودینامیکی $Y$	
۲۰	۱-۶- محاسبه انحراف استاندارد	
۲۰	۱-۷- ویسکوزیته	
	۱-۷-۱- انحرافات ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، و انرژی گیبس فزونی فعالسازی محلول	
۲۲	ویسکوز $G^{TE}$	
۲۲	۱-۷-۲- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای ویسکوزیته مخلوط	
۲۳	۱-۷-۲-۱- برای مخلوط دوجزئی	

### فصل دوم : مواد، دستگاه‌ها، روش‌های اندازه‌گیری

۲۶	۱-۲- مواد	
۲۷	۲-۲- مواد مورد آزمایش	
۲۷	۲-۲-۱- استونیتریل	
۲۸	۲-۲-۲- تری کلرواتیلن	
۲۸	۲-۲-۲-۳- متیل-۲- بوتانول	
۲۹	۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده و روشهای اندازه‌گیری	
۲۹	۲-۳-۱- اندازه‌گیری چگالی	
۲۹	۲-۳-۱-۱- اندازه‌گیری چگالی با استفاده از پیکنومتر	
۳۱	۲-۳-۱-۲- اندازه‌گیری چگالی با استفاده از چگالی سنج	
۳۴	۲-۳-۱-۳- روش کار	
۳۴	الف- امتحان کردن دستگاه قبل از اندازه‌گیری	
۳۴	ب- تهیه کسر مولی مورد نظر	
۳۴	ج- تزریق نمونه	
۳۷	۲-۳-۳- ویسکومتر و اندازه‌گیری ویسکوزیته	
۳۷	۲-۳-۳-۱- روش کار	

## فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۰	بخش اول: خواص حجم فزونی مخلوطهای دوجزئی و سه جزئی
۴۱	۱-۳- حجم فزونی مولی مخلوط دو جزئی
۵۰	۱-۱-۳- حجم مولی فزونی مخلوهای سه جزئی
۵۳	بخش دوم: انحراف ویسکوزیته و انرژی آزاد گیبس، مخلوطهای دوجزئی و سه جزئی
۵۴	۲-۳- ویسکوزیته دینامیک و انرژی گیبس فزونی مخلوطهای دوجزئی
۶۹	۲-۲-۳- ویسکوزیته دینامیک و انرژی آزاد فزونی مخلوط سه جزئی
۷۲	منابع مورد استفاده

۳۰	شکل ۱-۲- پیکنومتر.....
۳۳	شکل ۲-۲- چگالی سنج Anton paar مدل DMA 4500.....
۳۹	شکل ۳-۲- ویسکومتر Ubblohde.....
	شکل ۱-۳- حجم‌های فزونی مولی برای مخلوط‌های دوجزئی در ۲۹۸/۱۵ K. خطوط نشان‌دهنده مقادیر
۴۶	محاسبه‌شده بر اساس معادله (۲-۳) و نقاط، نشان‌دهنده مقادیر تجربی می‌باشند.....
۴۷	شکل ۲-۳- تغییرات $\frac{V^E}{x(1-x)}$ نسبت به $x$ ، در دمای ۲۹۸/۱۵ K.....
۵۷	شکل ۳-۳- انحراف ویسکوزیته دینامیک برای مخلوط‌های دوجزئی در ۲۹۸/۱۵ K.....
۵۸	شکل ۴-۳- انرژی گیبس فعالسازی فزونی برای مخلوط‌های دوجزئی در ۲۹۸/۱۵ K.....
	شکل ۵-۳- ویسکوزیته برای مخلوط‌های دوجزئی بر حسب کسر مولی و مقایسه با معادله نیمه‌تجربی
۶۳	فرنکل در ۲۹۸/۱۵ K.....
	شکل ۶-۳- ویسکوزیته برای مخلوط‌های دوجزئی بر حسب کسر مولی و مقایسه با معادله نیمه‌تجربی نیسان
۶۴	و گرونبرگ در ۲۹۸/۱۵ K.....
	شکل ۷-۳- ویسکوزیته برای مخلوط‌های دوجزئی بر حسب کسر مولی و مقایسه با معادله نیمه‌تجربی مک
۶۵	آلیستر مدل Three body در ۲۹۸/۱۵ K.....
	شکل ۸-۳- ویسکوزیته برای مخلوط‌های دوجزئی بر حسب کسر مولی و مقایسه با معادله نیمه‌تجربی
۶۶	مک‌آلیستر مدل Four body در ۲۹۸/۱۵ K.....
	شکل ۹-۳- ویسکوزیته برای مخلوط‌های دوجزئی بر حسب کسر مولی و مقایسه با معادله نیمه‌تجربی
۶۷	هریک در ۲۹۸/۱۵ K.....

فهرست جداول

صفحه

عنوان

۲۷.....	جدول ۱-۲- چگالی و ضریب شکست مواد خالص (۲۹۸/۱۵ K).....
۴۴.....	جدول ۱-۳- چگالی، $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )، حجم‌های فزونی مولی، $V_m^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )، برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای ۲۹۸/۱۵ K.....
۴۵.....	جدول ۲-۳- ضرایب ردلیج- کیستر، $A_k$ ، در معادله (۲-۳) برای مخلوط‌های دوجزئی و ضرایب سیبولکا در معادله (۱۴-۳) برای مخلوط سه‌جزئی و انحراف استاندارد، $\sigma(V_m^E)$ ، مربوط به آنها در معادله (۳-۳) و در ۲۹۸/۱۵ K.....
۵۲.....	جدول ۳-۳- چگالی، $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )، حجم مولی فزونی، $V_m^E$ ، مخلوط سه‌جزئی ۲-متیل-۲-بوتانول + تری کلرواتیلن + استونیتریل در دمای ۲۹۸/۱۵ K.....
۵۶.....	جدول ۴-۳- چگالی، $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )، ویسکوزیته دینامیک، $\eta$ (mPa s)، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ (mPa s)، و انرژی گیبس فزونی فعالسازی جریان ویسکوز، $\Delta G^{*E}$ (J mol <sup>-1</sup> ) برای مخلوط‌های دوجزئی در ۲۹۸/۱۵ K.....
۶۲.....	جدول ۵-۳- ضرایب ردلیج- کیستر، و انحراف استاندارد برای انحرافات ویسکوزیته، $\Delta\eta$ (mPa s)، و انرژی گیبس فعالسازی جریان ویسکوز، $G^{*E}$ (J mol <sup>-1</sup> )، برای مخلوط‌های دوجزئی در ۲۹۸/۱۵ K.....
۶۸.....	جدول ۶-۳- ضرایب مربوط به معادله نیمه‌تجربی مک آلیستر Three body و Four body و انحراف استاندارد آنها در ۲۹۸/۱۵ K.....
۶۸.....	جدول ۷-۳- ضرایب مربوط به معادله نیمه‌تجربی نیسان، فرنکل، هریک، هایند و کندال و انحراف- استاندارد آنها در ۲۹۸/۱۵ K.....
۷۰.....	جدول ۸-۳- چگالی، $\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )، ویسکوزیته دینامیک، $\eta$ (mPa s)، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ (mPa s)، و انرژی گیبس فزونی فعالسازی جریان ویسکوز، $\Delta G^{*E}$ (J mol <sup>-1</sup> )، برای مخلوط سه‌جزئی ۲-متیل-۲-بوتانول + تری کلرواتیلن + استونیتریل در ۲۹۸/۱۵ K.....

## مقدمه

از آنجا که امروزه اهمیت پژوهش‌های پایه‌ای بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است، در اختیار بودن داده‌های بنیادی جهت پیشبرد اهداف پژوهشی دارای اهمیت ویژه است و با توجه به این که اکثر پدیده‌های شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می‌شود، ترمودینامیک محلول‌ها یکی از مباحثی است که مطالعات پژوهشگران را به خود معطوف کرده است.

پارامترهای ترمودینامیک، از طریق اندازه‌گیری چگالی، ویسکوزیته، ضریب شکست و... بدست می‌آید. دلایل اهمیت خواص ترمودینامیکی مخلوط مایعات:

(۱) داده‌های مهم و عمده‌ای برای طراحی فرآیندهای صنعتی

(۲) محکی جهت پیش‌بینی قابلیت مدل‌های شیمیایی

(۳) درک بهتر از برهم‌کنش‌های مولکولی موجود در مخلوط مایعات ارائه می‌دهد.

طراحی مناسب جهت فرآیندهای سنتزی، و جداسازی مواد شیمیایی، به داده‌های معتبر از رفتار فاز، و خواص ترمودینامیک فزونی مخلوط مایعات چندجزئی نیاز دارد. اندازه‌گیری تجربی از همه این خواص مستلزم صرف وقت و هزینه‌های سنگین می‌باشد. بنابراین، خواص مخلوط‌های چندجزئی اغلب از طریق داده‌های مخلوط‌های دوجزئی و سه‌جزئی برآورد می‌شود.

خواص فزونی مخلوط‌ها مربوط به تفاوت در شکل، اندازه مولکول و برهم‌کنش اجزا می‌باشد. حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته، جهت محک‌تئوریهای محلول‌ها، تعیین ضریب دوم ویریال، و ویسکوزیته یک خاصیت انتخابی مهم جهت طراحی فرآیند درنفت خام، پتروشیمی و صنایع شیمیایی دیگر مستلزم انتقال، اختلاط، تصفیه و تبادل حرارتی و تغلیظ می‌باشد.

با مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی در محلول می‌توان میزان انحراف آنها از حالت ایده‌آل را بررسی کرد و این انحرافات را با در نظر گرفتن پدیده‌های تراکمی و نیروهای بین مولکولی مورد ارزیابی قرار داد و صحت تئوریها را محک زد، و همچنین تجربیات ناشی از رفتار مواد مختلف و تأثیر آنها بر روی رفتار

ترمودینامیکی محلولها با غلظت‌های مختلف می‌توان قوانینی را استخراج نمود، و از این قوانین برای پیشگویی رفتار سایر محلول‌ها، مدل‌ها و تئوریهای موجود را بهبود بخشید. همچنین با اطلاع از رفتار فاز و خواص ترمودینامیکی محلول سیالات می‌توان پیشرفت چشمگیری در زمینه صنعت داشته، وسایل و تجهیزات صنعتی را با دقت و صحت بیشتری طراحی کرد.



# فصل اول:

مقدمه و تئوری

## مقدمه

فازی را که در آن بیش از یک سازنده موجود باشد، محلول می‌نامیم. این فاز ممکن است بخار، مایع و یا جامد باشد. البته شرط اساسی تشکیل محلول این است که اجزاء محلول با یکدیگر واکنش ندهند و یا عبارت دیگر حالت اصلی تشکیل دهنده‌های محلول دستخوش تغییر نگردد، و در همه قسمت‌های محلول خواص فیزیکی و شیمیایی یکسان باشد. اگر دو ماده برای تشکیل محلول، مخلوط شوند، محلول دوجزئی نامیده می‌شود. اگر سه ماده محلول را تشکیل دهند محلول سه‌جزئی نامیده می‌شود و غیره. جزء با غلظت کمتر را حل شونده و جزء با غلظت بیشتر را حلال در نظر می‌گیرند، در این پروژة حلال را جزء با فراریت کمتر در نظر گرفته‌ایم.

ماکزیمم مقدار حل شونده که می‌تواند در یک حلال در دما و فشار مشخص حل شود، حلالیت نامیده می‌شود. مهم‌ترین علت حلالیت مربوط به برهم‌کنش‌هاست.

وقتی که یک حل شونده به یک حلال اضافه می‌شود سه نوع برهم‌کنش وجود دارد:

(۱) برهم‌کنش حلال - حلال، (۲) برهم‌کنش حل شونده - حل شونده، (۳) برهم‌کنش حلال - حل شونده.

در هر فرآیند انحلال، تغییرات انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) باید منفی باشد. چون:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1-1)$$

شرط لازم برای خود به خودی بودن یک فرآیند:

تغییرات انرژی آزاد ( $\Delta G < 0$ ) باشد، در این رابطه لازم است، تغییرات آنتالپی و آنتروپی ( $\Delta H$  و  $\Delta S$ ) طوری تغییر کنند تا شرط  $\Delta G < 0$  را حاصل نماید.

در فرآیندهای گرماگیر ( $\Delta H > 0$ ) تغییرات آنتروپی باید چنان مثبت باشد که  $\Delta G$  منفی شود. این در مواردی اتفاق می‌افتد که بعلت افزایش بی‌نظمی در محلول، مواد بطور کامل امتزاج پذیرند.

برای مثال، فرآیند انحلال آمونیوم کلرید ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) در آب گرماگیر است و بی‌نظمی در آن افزایش می‌یابد ( $\Delta S > 0$ ).

دو گروه کلی محلولها شامل محلولهای ایده‌آل<sup>۱</sup> و غیرایده‌آل<sup>۲</sup> از نظر نیروهای بین مولکولی بین ذرات حلال و ذرات حل‌شونده دسته‌بندی می‌شوند. در محلولهای ایده‌آل نیروهای بین مولکولی بین ذرات حل‌شونده - حل‌شونده، حلال - حل‌شونده و حلال - حلال با یکدیگر برابر است. محلولهایی که نیروهای بین ذرات حل‌شونده - حل‌شونده، حلال - حل‌شونده و حلال - حلال با یکدیگر متفاوت است، محلول غیرایده‌آل نامیده می‌شود [۲۰۱].

### ۱-۱- محلولهای ایده‌آل و غیرایده‌آل

محلول ایده‌آل، محلولی فرضی است که در آن نیروی جاذبه بین ذرات حلال، ذرات حل‌شونده و حلال - حل‌شونده با یکدیگر برابر است. در نتیجه در صورت مخلوط شدن آنها، هیچ‌گونه تغییری در حجم کلی مشاهده نمی‌شود، یعنی حجم مخلوط دقیقاً برابر است با حجم حلال بعلاوه حجم تمام حل‌شونده‌ها و همچنین تغییری در آنتالپی مشاهده نمی‌شود. به بیان دیگر تصور مولکولی ما از محلول ایده‌آل، محلولی است که مولکول‌های گونه‌های مختلف آن چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن مولکول‌های یک جزء به جای جزء دیگر در محلول، بدون تغییر ساختار فضایی محلول و بدون تغییر انرژی بر هم‌کنش‌های بین مولکولی اتفاق افتد.

بنابراین محلولی را ایده‌آل گویند، که فشار بخار هر یک از سازنده‌های آن به ازای کلیه کسر مولی‌ها از قانون راولت<sup>۳</sup> تبعیت کند.

1 - ideal

2 - non-ideal

3 -Raoult's Law

$$\begin{cases} P_i & \alpha & x_i \\ P_i & = & P_i^* & x_i \end{cases} \text{ قانون رانولت}$$

محلول‌هایی که رفتار ایده‌آل ندارند، محلول غیر ایده‌آل نامیده می‌شود. در یک محلول غیرایده‌آل نیروهای جاذبه بین مولکولی یکسان نبوده، و می‌تواند منجر به ایجاد دو نوع انحراف مثبت و منفی از حالت ایده‌آل گردد. انحراف مثبت و منفی در محلول‌ها برآیند گسیختگی پیوندهای اولیه در اجزای خالص و ایجاد پیوندهای جدید بین مولکولهای نامشابه می‌باشد.

در انحراف منفی، نیروی جاذبه بین مولکولی میان حلال - حل شونده بیشتر از نیروی جاذبه بین مولکولی بین اجزاء خالص می‌باشد و تمایل مولکول‌های تشکیل دهنده برای فرار از محلول بصورت بخار کمتر می‌شود در این حالت فشار بخار از مقدار پیش‌بینی شده توسط قانون رانولت کمتر بوده و انحراف از حالت ایده‌آل به صورت منفی می‌باشد.

در انحراف مثبت، نیروی جاذبه بین مولکولهای نامشابه حلال - حل شونده کمتر از حالت خالص هر یک از آنها می‌باشد و تمایل هر یک از مولکولهای حلال و حل شونده به خارج شدن از فاز محلول بصورت بخار بیشتر شده و فشار بخار از مقدار پیش‌بینی شده بالاتر می‌رود و انحراف در جهت مثبت می‌باشد [۳-۴].

انحراف مثبت و منفی از حالت ایده‌آل متأثر از سه فاکتور فیزیکی، شیمیایی و ساختمانی است و شامل شکستن پیوندهای بین مولکولی از نوع دو قطبی - دو قطبی، هیدروژنی و لاندن است که محلول را به سمت انحراف مثبت متمایل می‌کنند. از سوی دیگر ایجاد پیوندهای جدید بین مولکولی حلال - حل شونده که می‌تواند از نوع هیدروژنی و یا دو قطبی - دو قطبی باشد، همچنین جهت‌گیرهای ساختمانی مناسب که در بعضی مولکولها سبب قرار گرفتن یک جزء در فضای آزاد بین مولکولی جزء دیگر می‌گردد و نیز تشکیل برخی کمپلکس‌ها عواملی هستند که انحراف منفی محلول را سبب می‌شوند. علاوه بر عوامل فوق، ممانعت فضایی که توسط برخی گروههای حجیم و نیز تفاوت در شکل و اندازه اجزاء یک مخلوط نیز در میزان انحراف مثبت تأثیر چشمگیری دارد.