

۱۷/۱/۱۰۲۰۴۹

۲۷/۱/۲۵

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۰۷۸۵۹



دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده شیمی

پایان نامه:

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

عنوان:

مطالعه حجم فزونی و ویسکوزیته سیستم‌های دوتائی
و سه تایی (آب، اتانول و ۱،۲- پروپان دی آل) در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

نگارش:

زهرا شمشیری

بهمن ۱۳۸۶

۱۳۸۷/۸/۱۳

۱۰۷۸۵۹

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا 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 ماخذ 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 شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعه حجم فزونی و ویسکوزیته سیستم‌های دوتائی
و سه تایی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

نگارش:

زهرا شمشیری

کمیته ارزیابی پایان نامه :

۱- دکتر حسینعلی زارعی (استاد راهنما) دانشیار شیمی فیزیک

۲- پروفسور حسین ایلوخانی (استاد مدعو) استاد شیمی فیزیک

۳- دکتر امیر عباس رفعتی (استاد مدعو) دانشیار شیمی فیزیک

۴- دکتر سعید عزیزیان (استاد مدعو) دانشیار شیمی فیزیک



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

جلسه ارزیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
زهره شمشیری در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

تحت عنوان:

مطالعه حجم فزونی و ویسکوزیته سیستم‌های دوتائی
و سه تایی (آب، اتانول و ۱،۲- پروپان دی آل) در دماهای مختلف

به ارزش ۸ واحد در روز سه شنبه ۱۳۸۶/۱۱/۲۳ ساعت ۱۰ صبح در سالن آمفی تئاتر ۲
دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و
با نمره ۱۸٫۹۰ و درجه عالی..... به تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- دکتر حسینعلی زارعی (استاد راهنما) دانشیار شیمی فیزیک

۲- پروفسور حسین ایلوخوانی (استاد مدعو) استاد شیمی فیزیک

۳- دکتر امیر عباس رفعتی (استاد مدعو) دانشیار شیمی فیزیک

۴- دکتر سعید عزیزیان (استاد مدعو) دانشیار شیمی فیزیک

تشکر و قدردانی

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر زارعی به خاطر راهنمایی‌های ارزنده ایشان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از اساتید بزرگوار آقایان پروفسور ایلوخوانی، دکتر رفعتی، و دکتر عزیزیان که زحمت داوری این پایان نامه را برعهده داشتند تشکر می‌نمایم.

از تمامی اساتید محترم گروه شیمی که از محضر این بزرگواران علم آموختم بسیار سپاسگزارم.

از همه دوستان خوبم خانم‌ها قاسمیان، رستمی، بشیری، بهروزی، شکری، میرحیدری، گیاهشناس، روحانی، فلاح، یعقوبی، مساحی، یونسی، امید، ابوالقاسی،...

و همچنین آقای رخی کمال تشکر را دارم.



تقدیم به

پدر بزرگوار و مادر فداکارم

دوستاره همیشه فروزان آسمان زندگیم

که در پرتو آفتاب وجودشان رشد یافتیم و برک برک این دقشمره تلاش های دلسوزانه آنهاست.

تقدیم به

یکانه همسفر زندگیم، همسر مهربانم، که همیشه حمایت و محبتش را بی دریغ، نثارم نمود.

و

تقدیم به

خواهران و برادران بزرگوارم

نام خانوادگی: شمشیری			نام: زهرا		
عنوان پایان نامه: مطالعه حجم فزونی و ویسکوزیته سیستم‌های دوتائی و سه تائی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) در دماهای مختلف.					
استاد راهنما: دکتر حسینعلی زارعی					
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد		رشته: شیمی		گرایش: شیمی فیزیک	
دانشگاه: بوعلی سینا همدان		دانشکده: شیمی		تاریخ فارغ التحصیلی: ۸۶/۱۱/۲۳	
تعداد صفحه: ۷۱					
واژه‌های کلیدی: چگالی، توابع فزونی، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، ۲،۱- پروپان دی آل، اتانول، آب.					
چکیده:					
<p>هدف از این تحقیق بررسی بر هم کنش های بین مولکولی، خصوصاً بر هم کنش های هیدروژنی و اثر دما بر روی خواص حجمی می باشد. دانسیته مخلوط مایع سه تائی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) و مخلوط دوتائی (اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) در محدوده دمایی K (۲۹۸/۱۵-۳۰۸/۱۵) و تحت فشار (۸۱/۵ K Pa) به عنوان تابعی از کسر مولی با چگالی سنج Anton Paar مدل DMA 4500 دارای لوله مرتعش شونده اندازه گیری شدند. حجم های مولی فزونی، V_m^E، ضریب انبساط گرمایی، α، ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت، $((\partial H_m^E / \partial P)_{T,x})$، و حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E، برای مخلوط دو جزئی (اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) و مخلوط سه جزئی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) با استفاده از داده های تجربی دانسیته محاسبه شدند. حجم های مولی فزونی، مخلوط دو جزئی (اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) منفی است و با افزایش دما از K (۲۹۸/۱۵) تا K (۳۰۸/۱۵) منفی تر می شود. حجم های مولی فزونی، در کل محدوده کسر مولی برای سیستم سه جزئی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) در تمام محدوده دمایی منفی است. ویسکوزیته، η، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$، و انرژي گیبس اکتیواسیون فزونی، ΔG^*E، برای مخلوط سه جزئی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل) در دمای K (۳۰۳/۱۵) محاسبه شدند. داده های انحراف ویسکوزیته برای سیستم سه جزئی در کل محدوده کسر مولی در دمای K (۳۰۳/۱۵) منفی می باشد. حجم های مولی فزونی برای مخلوط دو جزئی با معادله ردلیچ - کیستر همبسته شدند. حجم های مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته برای مخلوط سه جزئی با معادله های ردلیچ - کیستر و سیبولکا همبسته شدند.</p>					

مقدمه

فصل اول: مقدمه، تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده

۲مقدمه
۲۱-۱- محلولهای ایده‌آل و غیر ایده‌آل
۳۲-۱- کمیت‌های اختلاط
۳۱-۲-۱- محلول ایده‌آل
۵۲-۲-۱- محلول غیر ایده‌آل
۷۳-۱- کمیت‌های مولی جزئی
۸۱-۳-۱- حجم مولی جزئی
۸۲-۳-۱- انرژی آزاد گیبس مولی جزئی
۹۳-۳-۱- آنتروپی مولی جزئی
۹۴-۳-۱- آنتالپی مولی جزئی
۹۴-۱- توابع فزونی
۱۰۵-۱- روش‌های اندازه‌گیری حجم فزونی
۱۱۱-۵-۱- روش مستقیم
۱۱۲-۵-۱- روش غیر مستقیم
۱۲۶-۱- محاسبه V^E و V_{mix}^{ideal}
۱۲۷-۱- معادله‌های هم بسته کننده حجم فزونی
۱۳۱-۷-۱- معادله ردلیچ - کیستر
۱۴۲-۷-۱- معادله سیبولکا
۱۶۸-۱- محاسبه سایر خواص ترمودینامیکی

۱-۸-۱- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی.....	۱۶
۲-۸-۱- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت.....	۱۷
۳-۸-۱- حجم مولی جزئی فزونی.....	۱۸
۹-۱- ویسکوزیته.....	۱۸
۱-۹-۱- محاسبه ویسکوزیته.....	۱۹
۲-۹-۱- معادله‌های انحراف ویسکوزیته.....	۲۰
۱۰-۱- انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی.....	۲۰
۱۱-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده.....	۲۱

فصل دوم: مواد دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری

۱-۲- مواد شیمیایی.....	۲۶
۲-۲- چگالی سنج Anton Paar.....	۲۷
۱-۲-۲- اساس کار چگالی سنج Anton Paar.....	۲۷
۲-۲-۲- چگالی سنج Anton Paar مدل DMA 4500.....	۲۸
۳-۲-۲- تنظیم چگالی سنج.....	۲۹
۴-۲-۲- کالیبراسیون چگالی سنج.....	۳۰
۵-۲-۲- چک کردن دستگاه قبل از هر اندازه‌گیری.....	۳۰
۳-۲- رفرکتومتر Abbe.....	۳۰
۴-۲- روش کار.....	۳۱
۱-۴-۲- خالص‌سازی مواد.....	۳۱
۲-۴-۲- تهیه نمونه.....	۳۱
۳-۴-۲- کار با دستگاه.....	۳۲
۳-۴-۲- شستشوی دستگاه.....	۳۳
۵-۲- اندازه‌گیری ویسکوزیته.....	۳۳

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم دو جزئی اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل و سیستم سه جزئی	
آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل در محدوددمایی K (۲۹۸/۱۵-۳۰۸/۱۵).....	۳۷
بخش اول- بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم دو جزئی اتانول و ۲،۱- پروپان دی آل در	
محدود دمایی K (۲۹۸/۱۵ - ۳۰۸/۱۵).....	۳۸
۱-۳- حجم فزونی مولی.....	۳۹
۲-۳- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی.....	۳۹
۳-۳- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت.....	۳۹
۴-۳- حجم مولی جزئی فزونی.....	۳۹
۵-۳- بحث و نتیجه گیری.....	۴۷
بخش دوم - خواص ترمودینامیکی مخلوط سه جزئی آب + اتانول + ۲،۱- پروپان دی آل و	
مخلوط های دو جزئی آن در محدوده دمایی K (۲۹۸/۱۵ - ۳۰۸/۱۵).....	۴۹
۶-۳- حجم مولی فزونی.....	۵۰
۷-۳- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی.....	۵۰
۸-۳- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت.....	۵۰
۹-۳- حجم مولی جزئی فزونی.....	۵۱
۱۰-۳- ویسکوزیته.....	۵۱
۱۱-۳- انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی.....	۵۱
۱۲-۳- بحث و نتیجه گیری.....	۶۳
منابع.....	۶۷

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۲۷.....	جدول ۱-۲- درصد خلوص و دانسیته مواد خالص در دماهای مختلف و فشار اتمسفری (۸۱۵ hPa)
۴۰.....	جدول ۱-۳- دانسیته (ρ)، حجم مولی فزونی (V_m^E)، ضریب انبساط گرمایی (α)، و ضریب انبساط گرمایی فزونی (α^E)، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت $((\partial H_m^E / \partial p)_{T,x})$ ، و حجم مولی جزئی فزونی (V_i^E)، مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۲،۱- پروپان دی ال (x_3) در محدوده دمایی K (۲۹۸/۱۵ - ۳۰۸/۱۵).....
۴۶.....	جدول ۲-۳- ضرایب معادله (۱-۴۴) و انحراف استانداردهای مربوط به برازش حجم فزونی مولی در محدوده دمایی K (۲۹۸/۱۵ - ۳۰۸/۱۵).....
۵۲.....	جدول ۳-۳- دانسیته (ρ)، حجم فزونی مولی (V_m^E)، ضریب انبساط گرمایی (α)، ضریب انبساط گرمایی فزونی (α^E)، تغییرات آنتالپی فزونی مولی با فشار در دما و کسر مولی ثابت $((\partial H_m^E / \partial p)_{T,x})$ ، و حجم مولی جزئی فزونی (V_i^E)، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۲،۱- پروپان دی ال (x_3) در محدوده دمایی K (۲۹۸/۱۵ - ۳۰۸/۱۵).....
۵۵.....	جدول ۳-۴- ویسکوزیته (η)، انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$)، انرژی گیس اکتیواسیون فزونی (ΔG^{*E})، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۲،۱- پروپان دی ال (x_3) در دمای K ۳۰۳/۱۵.....
۶۲.....	جدول ۳-۵- ضرایب معادلات (۱-۴۶) و (۱-۴۹) و انحراف استاندارد های مربوط به برازش حجم های فزونی مولی برای مخلوط سه جزئی مورد بررسی با معادلات ردلیچ - کیستر و سیبولکا.....
۶۲.....	جدول ۳-۶- ضرایب معادلات (۱-۴۶) و (۱-۴۹) و انحراف استاندارد مربوط به برازش انحراف ویسکوزیته برای مخلوط سه جزئی مورد بررسی با معادلات ردلیچ - کیستر و سیبولکا.....

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴۱.....	شکل (a) ۱-۳- حجم مولی فزونی (V_m^E)، مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵).....
۴۲.....	شکل (b) ۱-۳- ضریب انبساط گرمایی (α)، مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵).....
۴۳.....	شکل (c) ۱-۳- ضریب انبساط گرمایی فزونی (α^E)، مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵).....
۴۴.....	شکل (d) ۱-۳- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت ($(\partial H_m^E / \partial p)_{T,x}$) مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵).....
۴۵.....	شکل (e) ۱-۳- حجم فزونی مولی (V_i^E)، مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵).....
۵۶.....	شکل (a,b) ۲-۳- حجم فزونی مولی (V_m^E)، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در دماهای K (۳۰۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵).....
۵۷.....	شکل (a,b) ۳-۳- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کس مولی ثابت ($(\partial H_m^E / \partial p)_{T,x}$)، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در دماهای K (۳۰۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵).....
۵۸.....	شکل (a,b) ۳-۳- حجم مولی فزونی آب (V_1^E) در مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در دماهای K (۳۰۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵).....
۵۹.....	شکل (a,b) ۳-۳- حجم مولی فزونی اتانول (V_2^E) در مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در دماهای K (۳۰۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵).....
۶۰.....	شکل (a,b) ۳-۳- حجم مولی فزونی پروپان دی آل (V_3^E)، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۱ - ۲، پروپان دی آل (x_3) در دماهای K (۳۰۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵).....

شکل ۳-۲- انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$)، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) +

۲۰۱- پروپان دی ال (x_3) در دمای ۳۰۳/۱۵ K..... ۶۱

بسیاری از فرایندهای شیمیایی در محلول‌ها انجام می‌شوند. به همین دلیل کاربرد ترمودینامیک شیمیایی در محلول‌ها دارای ارزش ویژه‌ای است. تعداد زیادی از محققین مطالعات زیادی را همه ساله در زمینه خواص ترمودینامیکی محلول‌ها انجام می‌دهند. چند مورد از دلایل حائز اهمیت بودن خواص ترمودینامیکی محلول‌ها در زیر ذکر شده است [۱، ۲]:

۱- یکی از مهمترین کاربردهای ترمودینامیک شیمیایی محلول‌ها این است که اطلاعات بسیاری در مورد برهم‌کنش‌های بین ملکولی و ساختمان مولکول ارائه می‌دهد.

۲- برای طراحی وسایل صنعتی با دقت و صحت بیشتر، ترمودینامیک شیمیایی محلول‌ها بسیار مفید می‌باشد.

۳- از خواص ترمودینامیکی محلول‌ها برای گسترش مدل‌ها و تئوری‌های ترمودینامیکی استفاده می‌شود.

۴- با استفاده از خواص ترمودینامیکی محلول‌ها می‌توان انحراف از حالت ایده‌آل محلول‌ها را بررسی نمود.

عنوان تحقیق بررسی خواص ترمودینامیکی یک محلول دو جزئی و یک محلول سه جزئی می‌باشد.

این پایان‌نامه شامل سه فصل می‌باشد:

در فصل اول این پایان‌نامه به مطالعه ترمودینامیک محلول‌های ایده‌آل و غیر ایده‌آل و تئوری‌های توابع فزونی پرداخته شده، سپس مطالب مربوط به ویسکوزیته، همچنین انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی آورده شده است. در ادامه فصل اول معادله‌های همبسته کننده ردلیچ - کیتسر و سیبولکا مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل دوم، به مواد به کار رفته، دستگاه‌های مورد استفاده و روش‌های اندازه‌گیری اشاره شده است.

در بخش اول فصل سوم، حجم مولی فزونی، V_m^E ، ضریب انبساط گرمایی، α ، ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت، $(\partial H_m^E / \partial p)_{T,x}$ ، و حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، برای مخلوط دو جزئی اتانول + ۲،۱- پروپان دی آل در محدوده دمائی K (۲۹۸/۱۵-۳۰۸/۱۵) مورد بررسی قرار گرفته است و مقادیر حجم مولی فزونی، V_m^E ، با معادله ردلیچ-کیستر همبسته شده است. در بخش دوم فصل سوم حجم مولی فزونی، V_m^E ، ضریب انبساط گرمایی، α ، ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت، $(\partial H_m^E / \partial p)_{T,x}$ ، و حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، مخلوط سه جزئی آب + اتانول + ۲،۱- پروپان دی آل در محدوده دمائی K (۲۹۸/۱۵ تا ۳۰۸/۱۵) بررسی و نمودارهای مربوطه رسم شده است. در ادامه ویسکوزیته، η ، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی، ΔG^{*E} ، برای سیستم سه جزئی آب + اتانول + ۲،۱- پروپان دی آل بررسی شده و نمودارهای مربوط رسم شده است. در انتها مقادیر حجم مولی فزونی، V_m^E و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، با استفاده از معادله ردلیچ-کیستر و سیبولکا همبسته شده است. نتیجه گیری و دلایل در مورد هر قسمت بیان شده است.

فصل اول

مقدمه و تئوری

و مروری بر تحقیقات انجام شده

مقدمه

محلول یک مخلوط همگن است که این مخلوط یک سیستم یک فازي با بیش از یک جزء است. این فاز می‌تواند جامد، مایع، یا گاز باشد. معمولاً ماده‌ای که در محلول به مقدار بیشتر وجود دارد حلال و جزء دیگر را حل شونده می‌نامند. محلول‌ها از نظر ترمودینامیکی به دو گروه کلی محلول‌ها شامل محلول‌های ایده‌آل^۱ و غیرایده‌آل^۲ دسته‌بندی می‌شوند [۳]:

۱-۱- محلول‌های ایده‌آل و غیر ایده‌آل

از نقطه نظر مولکولی محلول ایده‌آل محلولی است که شباهت بین مولکول‌های گونه‌های مختلف تاحدی است که با جایگزین کردن یک جزء به جای جزء دیگر در محلول ساختار فضائی آن و انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در محلول تغییر نمی‌کند. به عبارت دیگر وقتی که اجزاء از نظر ساختمانی مشابه باشند و متوسط برهم‌کنش A-B در مخلوط با متوسط برهم‌کنش A-A و B-B در مایعات خالص یکسان باشد. بیشترین شباهت بین ایزوتوپها وجود دارد. حتی محلول‌های ایزوتوپها هم انحراف جزئی از محلول ایده‌آل نشان می‌دهند [۴].

رائولت^۳ شیمیدان فرانسوی پس از یک سری آزمایش بر روی مخلوط‌هایی از مایعات شبیه به هم به این نتیجه پی برد که نسبت فشار بخار جزئی هر ترکیب با فشار بخار آن به صورت یک مایع خالص، p_i / p_i^* ، تقریباً برابر با کسر مولی جزء i در مخلوط مایع است. قانون رائولت به صورت زیر تعریف می‌شود [۵]:

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^*} \quad (1-1)$$

p_i فشار مخلوط، p_i^* فشار بخار مایع خالص و x_i کسر مولی جزء i ، در مخلوط می‌باشد.

1. Ideal Solution

2. Non Ideal Solution

3. Raoult

محلول‌های غیرایده‌آل از ذراتی تشکیل یافته‌اند که در آنها اثرات متقابل از نوع A-B، A-A و B-B متفاوت است. در محلول غیر ایده‌آل در اثر مخلوط شدن، ساختار فضایی محلول و انرژی برهم کنش بین مولکولی در محلول تغییر می‌کند. اگر نیروی برهم کنش بین مولکولی A-B از نیروی برهم کنش بین مولکولی A-A و A-B بیشتر باشد تمایل مولکول‌های A و B به فرار از محلول به صورت بخار کم می‌شود یعنی فشار بخار محلول AB کمتر از فشار بخار مایعات خالص A و B می‌باشد در این حالت انحراف منفی از قانون راول دیده می‌شود. حالت دیگری که وجود دارد این است که نیروی برهم کنش بین مولکولی A-B از نیروی برهم کنش بین مولکولی A-A و A-B کمتر باشد یعنی تمایل مولکول‌های A و B به فرار از محلول بیشتر می‌شود و فشار بخار محلول AB از فشار بخار مایعات خالص A و B بیشتر می‌شود در صورت وجود چنین شرایطی انحراف مثبت از قانون راول وجود دارد [۴].

محلول ایده‌آل حالت استاندارد برای مقایسه محلول‌های حقیقی ارائه می‌دهد. اکثر محلول‌ها در واقع غیر ایده‌آل می‌باشند [۶].

۲-۱- کمیت‌های اختلاط

۱-۲-۱- محلول‌های ایده‌آل

پتانسیل شیمیایی، μ_i ، نقش کلیدی در ترمودینامیک شیمیایی دارد به دلیل اینکه تمام خواص ترمودینامیکی محلول‌ها را می‌توان با استفاده از پتانسیل شیمیایی به دست آورد. پتانسیل شیمیایی اجزاء یک محلول ایده‌آل با استفاده از رابطه (۲-۱) به دست می‌آید که این معادله به عنوان تعریف ترمودینامیکی محلول ایده‌آل به کار می‌رود:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \quad (2-1)$$

μ_i^* ، پتانسیل شیمیایی ماده خالص i در دمای T و فشار p محلول است. تمام کمیت‌های اختلاط را به آسانی می‌توان از رابطه (۲-۱) به دست آورد. انرژی گیبس اختلاط محلول ایده‌آل در دما و فشار ثابت به صورت معادله زیر می‌باشد:

$$\Delta G_{mix} = G - G^* = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) \quad (3-1)$$

$$\Delta G_{mix,m} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (4-1)$$

به دلیل اینکه $0 < x_i < 1$ است، $\ln x_i$ کوچکتر از صفر می‌باشد و در نتیجه انرژی گیبس اختلاط برای یک فرایند خودبخودی در دما و فشار ثابت، منفی خواهد بود. تغییر حجم سیستم به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (5-1)$$

چون ΔG_{mix} ، محلول ایده‌آل به فشار p بستگی ندارد بنابراین:

$$\Delta V_{mix} = 0 \quad (6-1) \text{ محلول ایده آل در } T \text{ و } p \text{ ثابت}$$

همانطور که از تعریف مولکولی انتظار داریم تشکیل محلول ایده‌آل از اجزاء خالص آن در دما و فشار ثابت با هیچ‌گونه تغییر حجمی همراه نیست. تغییرات آنتروپی محلول ایده‌آل از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta S_{mix} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (7-1)$$

با مشتق گیری نسبت به دما از رابطه (۴-۱) ملاحظه می‌شود که:

$$\Delta S_{mix,m} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (8-1)$$

طبق رابطه بالا تغییر آنتروپی سیستم محلول ایده‌آل در دما و فشار ثابت مثبت خواهد شد.