



دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک

موضوع:

مطالعه برهمکنشهای بین مولکولی مخلوطهای دوتایی ۱و ۴- دی اکسان با
۳-آمینو-۱- پروپانول، ۳- متیل-۱- بوتانول، ۲- پروپانول و اتانول
با استفاده از دانسیته، ویسکوزیته، ضریب شکست و خواص اضافی

اساتید راهنما:

دکتر رستمی

دکتر عمرانی

نگارش:

مریم مختاری

بهمن ۱۳۸۸

شایسته است صمیمانه ترین مراتب تشکر و قدردانی خود را به حضور:

آقای دکتر رستمی و آقای دکتر عمرانی اساتید راهنمای عزیز و ارجمندم به پاس آموخته‌ایم از ایشان و

راهنمایی‌های ارزنده و بذل محبتشان در طول دوران تحصیل،

آقایان دکتر یگانگی و دکتر فرمانزاده اساتید مدعو جلسه دفاع،

آقای دکتر اسلامی نماینده تحصیلات تکمیلی،

از کلیه دوستانم که مرا مورد لطف و عنایت خویش قرار دادند و به من آرامش و صمیمیت هدیه دادند،

پرسنل محترم انتشارات، کتابخانه، انبار مواد شیمیایی، شیشه‌گری و مرکز کامپیوتر که از هرگونه همکاری دریغ

نورزیدند،

ابراز می‌دارم.

مریم مختاری

۱۳۸۸/۱۱/۱۹

چکیده

در این پروژه حجم‌های مولی اضافی، حجم‌های مولی جزئی اضافی، انحراف از ویسکوزیته، انحراف از ضریب شکست و انرژی گیبس اضافی برای مخلوط‌های دو جزئی ۳- آمینو -۱- پروپانول، ۳- متیل -۱- بوتانول، ۲- پروپانول و اتانول با ۱و۴- دی اکسان در دمای ۲۹۸/۱۵، ۳۰۳/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ درجه کلون در کسر مولی‌های مختلف محاسبه شده و مقادیر آنها با معادله ردلیچ-کیستر همبسته شدند. همچنین داده‌های ویسکوزیته نیز با معادله مک آلیستر تصحیح گردید.

از توابع محاسبه شده برای توصیف برهمکنش‌های بین مولکولی بین اجزاء استفاده شد. درصد خلوص مواد فوق با اندازه‌گیری دانسیته و ویسکوزیته و مقایسه آنها با منابع تأیید شد.

منحنی حجم مولی اضافی برای مخلوط دوتایی ۱و۴- دی اکسان با ۲- پروپانول از مثبت به منفی تغییر می‌کند و با افزایش ۲- پروپانول مقدار آن منفی می‌شود. در مخلوط‌های ۱و۴- دی اکسان با ۳- آمینو -۱- پروپانول، ۳- متیل -۱- بوتانول و اتانول حجم مولی اضافی مثبت می‌باشد. انحراف از ویسکوزیته و انرژی گیبس اضافی برای هر چهار مخلوط مخلوط منفی به دست آمده است.

واژه‌های کلیدی: معادله ردلیچ-کیستر، چند جمله‌ای مک آلیستر، حجم مولی اضافی، ۱و۴- دی

اکسان و مخلوط‌های دوتایی.

ABSTRACT

The excess molar volumes, excess partial molar volumes, viscosity deviations, deviation in refractive index and excess gibbs energy for binary mixtures 1,4-Dioxane with 3-Amino-1-propanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Propanol and Ethanol at temperatures of 298.15, 303.15 and 308.15 K were calculated at different mole fractions, and the results were correlated with redlich- kister equation. The viscosity data were also correlated with equaton of Mc Allister.

The calculated functions have been used to explain the intermolecular intraction between the mixing components.

Purity of above components was ascertainined by comparing measured densities and viscosities with corresponding literature values.

The excess molar volume curves for 1,4-Dioxane with 2-Propanol are sigmoidal and tend to change to negative values at higher mole fraction of 2-Propanol while its value were positive for binary components of 1,4- Dioxane with 3-Amino -1-propanol, 3-Methyl -1-butanol and Ethanol.

Viscosity deviations and excess gibbs energy for the four binary mixtures have been found to be negative.

Keywords: Redlich-Kister equation, Mc Allister polynomial, Excess molar volume, 1,4- Dioxane.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه	
مخلوط‌های دوتایی	۱
فصل دوم : تئوری	
۱-۲- محلول‌های ایده آل	۶
۱-۱-۲- محاسبه تغییر برخی توابع در تشکیل محلول‌های ایده آل	۷
۲-۲- محلول غیرایده آل	۱۱
۱-۲-۲- محاسبه تغییر برخی توابع در تشکیل محلول غیرایده آل	۱۲
۳-۲- کمیت‌های مولی جزئی	۱۴
۴-۲- توابع اضافی	۱۸
۵-۲- روش‌های اندازه‌گیری حجم اضافی	۲۰
۶-۲- محاسبه حجم مولی اضافی	۲۱
۷-۲- ویسکوزیته	۲۲
۱-۷-۲- عوامل مؤثر بر ویسکوزیته	۲۷
۲-۷-۲- اندازه‌گیری ویسکوزیته	۲۸
۳-۷-۲- اندازه‌گیری انحراف ویسکوزیته دینامیکی	۳۰
۸-۲- ضریب شکست	۳۱
فصل سوم : بخش تجربی	
۱-۳- مواد مورد استفاده	۳۲
۲-۳- وسایل و تجهیزات	۳۳
۳-۳- اندازه‌گیری دانسیته مایعات	۳۳
۴-۳- محاسبه حجم مولی اضافی سیستم دو جزئی	۴۰
۵-۳- اندازه‌گیری ویسکوزیته	۴۴
۶-۳- محاسبه تغییرات ویسکوزیته	۴۶
۷-۳- معادله بررسی شده برای ویسکوزیته‌های مورد استفاده	۵۱
۸-۳- اندازه‌گیری ضریب شکست (n _D) مخلوط‌ها	۵۳
۹-۳- انرژی گیس اضافی	۵۸
۱۰-۳- محاسبه حجم‌های مولی جزئی و حجم‌های مولی جزئی اضافی	۶۳

فصل چهارم : بررسی نتایج

۸۱	۱-۴- حجم مولی اضافی
۸۷	۲-۴- بررسی تغییرات انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$) مخلوط‌ها
۹۴	۳-۴- انرژی گیبس اضافی
۹۷	۴-۴- انحراف از ضریب شکست
۱۰۳	فصل پنجم : نتیجه گیری کلی
۱۰۶	منابع و مراجع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۳-۱- مواد مصرف شده، نام شرکت سازنده و درجه خلوص مواد	۳۲
جدول ۳-۲- دانسیته ترکیبات خالص در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلوین در مقایسه با مراجع داده شده	۳۵
جدول ۳-۳- دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۳۶
جدول ۳-۴- دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) ۳-متیل-۱- بوتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۳۷
جدول ۳-۵- دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۳۸
جدول ۳-۶- دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۳۹
جدول ۳-۷- حجم مولی اضافی برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۰
جدول ۳-۸- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (V_m^E) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۱
جدول ۳-۹- حجم مولی اضافی برای سیستم دوتایی (۱) ۳-متیل-۱- بوتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۱
جدول ۳-۱۰- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (V_m^E) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-متیل-۱- بوتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۲
جدول ۳-۱۱- حجم مولی اضافی برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۲
جدول ۳-۱۲- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (V_m^E) برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۳
جدول ۳-۱۳- حجم مولی اضافی برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۳
جدول ۳-۱۴- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (V_m^E) برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۴
جدول ۳-۱۵- ویسکوزیته ترکیبات خالص در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلوین با توجه به مراجع داده شده	۴۶
جدول ۳-۱۶- ویسکوزیته مطلق (η) و انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۷
جدول ۳-۱۷- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۷
جدول ۳-۱۸- ویسکوزیته مطلق (η) و انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-متیل-۱- بوتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۸
جدول ۳-۱۹- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-متیل-۱- بوتانول با (۲) ۴-دی اکسان	۴۸

جدول ۳-۲۰- ویسکوزیته مطلق (η) و انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱)۲- پروپانول با (۲) ۴و۱-	
دی اکسان ۴۹	
جدول ۳-۲۱- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱)۲- پروپانول با (۲) ۴و۱- دی	
اکسان ۴۹	
جدول ۳-۲۲- ویسکوزیته مطلق (η) و انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴و۱- دی	
اکسان ۵۰	
جدول ۳-۲۳- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد ($\Delta\eta$) برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴و۱- دی	
اکسان ۵۰	
جدول ۳-۲۴- ضرائب مک آلیستر برای مخلوطها در دماهای مختلف ۵۲	
جدول ۳-۲۵- ضریب شکست ترکیبات خالص در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلون در مقایسه با مراجع ۵۴	
جدول ۳-۲۶- ضریب شکست (n_D) و انحراف از ضریب شکست (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱-	
پروپانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان ۵۴	
جدول ۳-۲۷- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول	
با (۲) ۴و۱- دی اکسان ۵۵	
جدول ۳-۲۸- ضریب شکست (n_D) و انحراف از ضریب شکست (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱-	
بوتانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان ۵۵	
جدول ۳-۲۹- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول	
با (۲) ۴و۱- دی اکسان ۵۶	
جدول ۳-۳۰- ضریب شکست (n_D) و انحراف از ضریب شکست (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲)	
۴و۱- دی اکسان ۵۶	
جدول ۳-۳۱- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۴و۱-	
دی اکسان ۵۷	
جدول ۳-۳۲- ضریب شکست (n_D) و انحراف از ضریب شکست (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴و۱-	
دی اکسان ۵۷	
جدول ۳-۳۳- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (Δn_D) برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴و۱- دی	
اکسان ۵۸	
جدول ۳-۳۴- مقادیر (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان ۵۹	
جدول ۳-۳۵- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲)	
۴و۱- دی اکسان ۶۰	
جدول ۳-۳۶- مقادیر (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان ۶۰	
جدول ۳-۳۷- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول با	
(۲) ۴و۱- دی اکسان ۶۱	

جدول ۳-۳۸- مقادیر (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۱.....
جدول ۳-۳۹- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۲.....
جدول ۳-۴۰- مقادیر (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۲.....
جدول ۳-۴۱- ضرائب ردلیچ - کیستر و انحراف استاندارد (G^{*E}) برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۳.....
جدول ۳-۴۲- حجم مولی جزئی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۵.....
جدول ۳-۴۳- حجم مولی جزئی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۶.....
جدول ۳-۴۴- حجم مولی جزئی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۷.....
جدول ۳-۴۵- حجم مولی جزئی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۸.....
جدول ۳-۴۶- حجم مولی جزئی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۶۹.....
جدول ۳-۴۷- حجم مولی جزئی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۰.....
جدول ۳-۴۸- حجم مولی جزئی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۱.....
جدول ۳-۴۹- حجم مولی جزئی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۲.....
جدول ۳-۵۰- حجم مولی جزئی اضافی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۳.....
جدول ۳-۵۱- حجم مولی جزئی اضافی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۴.....
جدول ۳-۵۲- حجم مولی جزئی اضافی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۵.....
جدول ۳-۵۳- حجم مولی جزئی اضافی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۶.....
جدول ۳-۵۴- حجم مولی جزئی اضافی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۷.....
جدول ۳-۵۵- حجم مولی جزئی اضافی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۸.....
جدول ۳-۵۶- حجم مولی جزئی اضافی جزء اول برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۷۹.....
جدول ۳-۵۷- حجم مولی جزئی اضافی جزء دوم برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۱و۴- دی اکسان	۸۰.....

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲- تغییرات توابع ترمودینامیکی در تشکیل یک مول محلول تتراکلرید کربن - متانول در $25^{\circ}C$	۱۴
شکل ۲-۲- مقطع لوله	۲۵
شکل ۳-۲- نمودار ویسکوزیته گوگرد مایع بر حسب دما در فشار ۱ atm	۲۸
شکل ۴-۲- ویسکومتر استوالد	۲۸
شکل ۱-۳- دستگاه دانسیتومتر DA-۵۰۰	۳۳
شکل ۲-۳- سرنگهای دانسیتومتر	۳۵
شکل ۳-۳- نمودار تغییرات دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) ۳-آمینو-۱- پروپانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان	۳۶
شکل ۴-۳- نمودار تغییرات دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) ۳- متیل-۱- بوتانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان	۳۷
شکل ۵-۳- نمودار تغییرات دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) ۲- پروپانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان	۳۸
شکل ۶-۳- نمودار تغییرات دانسیته برای سیستم دوتایی (۱) اتانول با (۲) ۴و۱- دی اکسان	۳۹
شکل ۷-۳- دستگاه شات _ گرا ته مدل AVS ۴۰۰	۴۴
شکل ۸-۳- دستگاه رفرکتومتر Carl Zeis	۵۳
شکل ۱-۴- نمودار تغییرات (V_m^E) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۳-آمینو-۱- پروپانول در دماهای	
مختلف	۸۲
شکل ۲-۴- نمودار تغییرات (V_m^E) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۳- متیل-۱- بوتانول در دماهای	
مختلف	۸۳
شکل ۳-۴- نمودار تغییرات (V_m^E) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با اتانول در دماهای مختلف	۸۳
شکل ۴-۴- نمودار تغییرات (V_m^E) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۲- پروپانول در دماهای مختلف	۸۴
شکل ۵-۴- نمودار تغییرات (V_m^E) برای مخلوط دوتایی الکلها و آمینو الکلها (۱) با ۴و۱- دی اکسان (۲) دمای ۲۹۸/۱۵	
درجه کلون	۸۶
شکل ۶-۴- نمودار تغییرات (η) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۳-آمینو-۱- پروپانول در دماهای مختلف	۸۷
شکل ۷-۴- نمودار تغییرات (η) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۳- متیل-۱- بوتانول در دماهای مختلف	۸۸
شکل ۸-۴- نمودار تغییرات (η) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با اتانول در دماهای مختلف	۸۸
شکل ۹-۴- نمودار تغییرات (η) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۲- پروپانول در دماهای مختلف	۸۹
شکل ۱۰-۴- نمودار تغییرات ($\Delta\eta$) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۳-آمینو-۱- پروپانول در دماهای	
مختلف	۹۱
شکل ۱۱-۴- نمودار تغییرات ($\Delta\eta$) برای مخلوط دوتایی ۴و۱- دی اکسان با ۳- متیل-۱- بوتانول در دماهای	
مختلف	۹۱

- شکل ۴-۱۲- نمودار تغییرات ($\Delta\eta$) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با اتانول در دماهای مختلف ۹۲
- شکل ۴-۱۳- نمودار تغییرات ($\Delta\eta$) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۲- پروپانول در دماهای مختلف ۹۲
- شکل ۴-۱۴- نمودار تغییرات ($\Delta\eta$) برای مخلوط دوتایی الکلها و آمینوالکلها (۱) با او ۴- دی اکسان (۲) در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلوین ۹۳
- شکل ۴-۱۵- نمودار تغییرات (G^{*E}) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۳- آمینو-۱- پروپانول در دماهای مختلف ۹۴
- شکل ۴-۱۶- نمودار تغییرات (G^{*E}) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۳- متیل-۱- بوتانول در دماهای مختلف ۹۵
- شکل ۴-۱۷- نمودار تغییرات (G^{*E}) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با اتانول در دماهای مختلف ۹۵
- شکل ۴-۱۸- نمودار تغییرات (G^{*E}) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۲- پروپانول در دماهای مختلف ۹۶
- شکل ۴-۱۹- نمودار تغییرات (G^{*E}) برای مخلوط دوتایی الکلها و آمینوالکلها (۱) با او ۴- دی اکسان (۲) در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلوین ۹۶
- شکل ۴-۲۰- نمودار تغییرات (n_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۳- آمینو-۱- پروپانول در دماهای مختلف ۹۸
- شکل ۴-۲۱- نمودار تغییرات (n_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۳- متیل-۱- بوتانول در دماهای مختلف ۹۸
- شکل ۴-۲۲- نمودار تغییرات (n_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۲- پروپانول در دماهای مختلف ۹۹
- شکل ۴-۲۳- نمودار تغییرات (n_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با اتانول در دماهای مختلف ۹۹
- شکل ۴-۲۴- نمودار تغییرات (Δn_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۳- آمینو-۱- پروپانول در دماهای مختلف ۱۰۰
- شکل ۴-۲۵- نمودار تغییرات (Δn_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۳- متیل-۱- بوتانول در دماهای مختلف ۱۰۱
- شکل ۴-۲۶- نمودار تغییرات (Δn_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با ۲- پروپانول در دماهای مختلف ۱۰۱
- شکل ۴-۲۷- نمودار تغییرات (Δn_D) برای مخلوط دوتایی او ۴- دی اکسان با اتانول در دماهای مختلف ۱۰۲
- شکل ۴-۲۸- نمودار تغییرات (Δn_D) برای مخلوط دوتایی الکلها و آمینوالکلها (۱) با او ۴- دی اکسان (۲) در دمای ۲۹۸/۱۵ درجه کلوین ۱۰۲

فصل اول: مقدمه

مخلوطهای دوتایی

وقتی دو مایع با هم مخلوط می‌شوند نتیجه تغییرات در خواص فیزیکی و ترمودینامیکی می‌تواند قابل توجه باشد مانند تغییرات درحجم، تغییرات در انرژی، تغییرات در جهت‌گیریهای مولکولی و ممانعت‌های فضایی. مخلوط ترکیبات مختلف بطور معمول مانند محلولهای ایده‌آل رفتار نمی‌کنند.

محلول ایده‌آل محلولی است که از قانون راولت^۱ و دالتون^۲ تبعیت می‌کند. وقتی که در محلولها برهمکنشهای نامشابه همتراز با برهمکنشهای مشابه می‌شوند به آن محلول ایده‌آل می‌گویند. انحراف از ایده‌آل بودن بوسیله متغیرهای ترمودینامیکی بویژه خواص اضافی بیان می‌شود.

مطالعه توابعی مثل حجم مولار اضافی، انحراف از ویسکوزیته، دانسیته، انحراف از ضریب شکست و انرژی آزاد گیبس اضافی مخلوطهای دوتایی برای بررسی ماهیت و استحکام برهمکنشهای مولکولی بین اجزا استفاده می‌شود.

^۱ Raoult

^۲ Dalton

در زمینه‌های صنعتی و شیمیایی مخلوط مایعات خالص نسبت به مایعات خالص از نظر کاربردی اهمیت بیشتری دارند زیرا با مطالعه خواص ترمودینامیکی اضافی مخلوطها، می‌توان اطلاعاتی راجع به روابط داخلی با استفاده از خواص ماکروسکوپی مخلوطها و برهمکنشهای میکروسکوپی بین مولکولهای مشابه و نامشابه می‌توان به دست آورد. در سالهای اخیر مطالعات زیادی در مورد خواص فیزیکی مخلوطهای دوتایی انجام شده است [۵-۱].

بعنوان مثال برهمکنشهای ماکرومولکولهای دارویی با پوشش میانی سرخرگ خون، مغز و مایعات درون و برون سلولی بسیار مهم می‌باشند. خواص ترمودینامیکی اضافی داروها پارامتر مهمی برای دانستن برهمکنشهای مولکولی در فاز مایع بوده و می‌توان به اثرات درمانی آنها پی برد [۶-۸].

سه عامل اصلی برای بررسی برهمکنشهای بین مولکولی توسط خواص ترمودینامیکی اضافی مخلوطها به شرح زیر است:

- ۱- برهمکنش فیزیکی: شامل نیروهای پراکندگی و برهمکنش ضعیف واندروالسی
- ۲- برهمکنش شیمیایی: شامل پیوندهای شیمیایی مثل انتقال الکترون و تشکیل پیوندهای هیدروژنی
- ۳- ساختاری: ناشی از اتصالات هندسی یک جز به جز دیگر که بعلت تغییرات درون شبکه‌ای ایجاد می‌شود.

در این تحقیق خواص ترمودینامیکی مخلوطهای دوتایی ۱ و ۴- دی اکسان با ۳- آمینو-۱- پروپانول، ۳- متیل-۱- بوتانول، ۲- پروپانول و اتانول مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

مطالعه خواص ترمودینامیکی مختلف که شامل آلکانولها و اترهای حلقوی می‌باشد به طراحی فرآیندهای صنعتی و دانستن برهمکنشهای درون مولکولی و برون مولکولی کمک می‌کند. کارهای متعددی روی خواص ترمودینامیکی مخلوطهای دوتایی که یکی از اجزای آن اتر حلقوی و دومین جزء آن ترکیب خنثی یا ماده‌ای با خود تجمعی بالا می‌باشد انجام شده است.

۴۱- دی اکسان در سنتز پلیمرها بکار می‌رود و حلال رزینهای طبیعی و سنتزی می‌باشد. ۴۱- دی اکسان حلال آپروتیک است که دو جفت الکترون غیر پیوندی روی هر دو اتم اکسیژن دارد. ممان دوقطبی ۴۱- دی اکسان صفر است.

خواص ترمودینامیکی و شیمی فیزیکی مخلوطهای دوتایی آب و ۴۱- دی اکسان مورد بررسی قرار گرفته است. بررسیها نشان می‌دهد که مخلوط آب و ۴۱- دی اکسان قابلیت تشکیل کلاستر را دارد که روی خواص مخلوطهای دوتایی تاثیر گذار می‌باشد [۹ و ۱۰].

آلکانولها در صنعت به‌عنوان حلال برای روغن‌ها و نفت و در فرمولاسیون بنزین به‌عنوان افزایش دهنده توان اکتان یا افزودنی سوخت استفاده می‌شود. مولکولهای آلکانول قطبی هستند.

مطالعه مخلوطهای دوتایی شامل آلکانولها به‌عنوان یکی از اجزاء ساختار به دو دلیل قابل توجه است:

۱- خود تجمعی مولکولها

۲- تغییرات در اندازه و استحکام پیوند هیدروژنی در مخلوطها

مخلوطهایی که شامل آمینوآلکانولها هستند بخاطر زدودن ترکیبات اسیدی مانند CO_2 و H_2S از بخارات گازی شناخته شده هستند. آمینها بطور معمول در پالایشگاه نفت، در کارخانجات شیمیایی تولید مواد نفتی و کارخانجات تولید آمونیوم استفاده می‌شوند. آمینوآلکانولهای مهمی بصورت گسترده به بازار عرضه می‌شوند که در این مورد می‌توان به مونو اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین اشاره کرد.

استفاده از آمینهایی که ممانعت فضایی دارند بخاطر ظرفیت بالا و اهمیت برهمکنشهای بالا جذابیت بیشتری دارند.

برای مولکولهای آمینوآلکلها پیوندهای هیدروژنی متعددی پیشنهاد شده است. برای آمینوآلکلهای خالص

پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و برون مولکولی ممکن بصورت زیر است:



تحقیقاتی که بر روی مخلوطهای ۱و۴- دی اکسان و آمینوالکلها در سالهای گذشته انجام شد نشان داد که انرژی پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین مولکولهای ۱و۴- دی اکسان و الکل کمتر از الکل- الکل و الکل - آب می باشد [۱۴-۱۱].

معرفی تعدادی از کارهای انجام شده بر روی مخلوطهای دوتایی:

از جمله تحقیقات انجام شده بر روی خواص ترمودینامیکی، اندازه‌گیری دانسیته و خواص حجمی متیل ایزوبوتیل کتون با آلکانولهاست که در دماهای ۲۹۸/۱۵ ، ۳۰۳/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ درجه کلون انجام گردیده است [۱۵].

یکی دیگر از مطالعات انجام شده روی خواص ترمودینامیکی مخلوطهای دوتایی اندازه‌گیری دانسیته و ویسکوزیته مخلوط دوتایی استر و پلی اتر در دماهای مختلف است [۱۶]. همچنین برهمکنشهای مولکولی مخلوطهای دوتایی اکتانول با هگزان، اکتان و دکان با استفاده از ویسکوزیته و خواص حجمی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷].

بررسی خواص ترمودینامیکی مخلوط دوتایی ۱،۲- اتان دیول با نونانول در دماهای ۲۹۸/۱۵ تا ۳۱۳/۱۵ درجه کلون در سال ۲۰۰۹ در هلند گزارش شده است [۱۸].

مطالعه دانسیته و ویسکوزیته آلدهیدهای معطر با اتانول در سال ۲۰۰۵ نشان داد که نیروهای دافعه بین جفت الکترونهاي اتانول و آلدهید عامل تاثیر گذار بر برهمکنشهای بین مولکولی می‌باشد [۱۹].

در تحقیق انجام شده ابتدا مقادیر دانسیته، ویسکوزیته و ضریب شکست مخلوطهای دوتایی ۱و۴- دی اکسان و ۳- آمینو-۱- پروپانول، ۳- متیل-۱- بوتانول، ۲- پروپانول و اتانول در دماهای ۲۹۸ /۱۵ ، ۳۰۳/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ درجه کلون اندازه‌گیری گردید. سپس با استفاده از مقادیر تجربی دانسیته و ویسکوزیته مقادیر حجم مولار اضافی و انحراف در ویسکوزیته محاسبه شدند. همچنین مقادیر انرژی فعالسازی گیبس نیز محاسبه گردید.

همه این داده‌های مربوط به توابع اضافی توسط معادله ردلیچ - کیستر^۱ تصحیح و به هم مرتبط گردیدند. سپس با کمک این توابع و رسم منحنیهای آن برحسب کسر مولی آلکانولها به مطالعه نوع برهمکنشهای بین مولکولی پرداختیم.

^۱ Redlich - Kister

فصل دوم

تئوری

۲-۱- محلولهای ایده آل^۱

یک تعریف برای محلول ایده‌آل بر مبنای برهمکنشهای بین مولکولی می باشد. برای این n دوتایی که از دو جسم شیمیایی A و B به دست می‌آید را در نظر می‌گیریم. مولکولهای A در حالت خالص، با هم برهمکنشهایی دارند. این برهمکنشها با یک مقدار انرژی پتانسیل متناظر می باشد که این مقدار انرژی پتانسیل را با E_{A-A} نشان می‌دهیم. به همین ترتیب، انرژی پتانسیل ناشی از برهمکنشهای یک مولکول B با یک مولکول B دیگر در حالت خالص را هم با E_{B-B} نشان می‌دهیم. در محلول، برهمکنشهای مولکولها با هم ممکن است از نوع A با A ، A با B و B با B باشد. برهمکنشهای از نوع A با A و B با B را به طور تقریباً با حالت خالص هر یک از آنها یکی می‌گیریم و انرژی پتانسیل ناشی از برهمکنشهای یک مولکول A با یک مولکول B را هم با E_{A-B} نشان می‌دهیم.

حال با توجه به نکات گفته شده، یک محلول ایده‌آل محلولی است که در آن E_{A-B} تقریباً متوسط

E_{A-A} و E_{B-B} باشد یعنی برای آن داشته باشیم :

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) \quad (1-2)$$

در یک محلول کاملاً ایده‌آل بایستی به طور دقیق داشته باشیم :

$$E_{A-B} = E_{A-A} = E_{B-B} \quad (2-2)$$

به طور کلی موادی با هم محلول ایده‌آل تشکیل می‌دهند که ساختار شیمیایی تقریباً یکسانی داشته باشند. هر-

1- ideal solution

اندازه این ساختار به هم نزدیکتر باشد محلول به دست آمده به حالت ایده‌آل نزدیکتر می‌باشد. مخلوط دو یا چند ایزوتوپ یک عنصر، یک محلول کاملاً ایده‌آل می‌باشد. همچنین مخلوط دو یا چند گاز کامل نیز یک محلول کاملاً ایده‌آل می‌باشد. در گاز کامل چه در حالت خالص و چه در حالت مخلوط، هیچ‌گونه برهمکنشی بین مولکولها برقرار نیست، لذا می‌توانیم بنویسیم [۲۰]:

$$E_{A-B} = E_{B-B} = E_{A-A} \quad (-2)$$

۳)

۲-۱-۱- محاسبه تغییر برخی توابع در تشکیل محلول‌های ایده‌آل

۱- محاسبه تغییر تابع گیبس

n_A مول از گاز A در فشار P و دمای T با n_B مول از گاز B در فشار P و دمای T مخلوط می‌شوند. در جریان مخلوط شدن این دو گاز، انرژی پتانسیل بر همکنشهای بین مولکولی تغییر نمی‌کند چون رفتار هر یک از گازها در حالت خالص و در حالت مخلوط ایده‌آل، یکسان است و آنها هیچ برهمکنشی چه در حالت خالص و چه در حالت مخلوط با هم ندارند.

از این رو فرآیند تشکیل مخلوط، تنها با یک انبساط برای هر یک از گازهای A و B همراه است و فشار هریک از گازهای A و B پیش از مخلوط شدن، P و پس از مخلوط شدن برابر P_A ، P_B می‌باشد به طوریکه، $P_A + P_B = P$ یعنی فشار کل گازها در مخلوط با فشار هر یک از گازها در پیش از مخلوط شدن مساوی می‌باشد. دلیل این امر آن است که حجم مخلوط دو گاز را برابر مجموع حجم گاز A و حجم گاز B پیش از اختلاط گرفته‌ایم.

بر اساس قانون دالتون در مورد مخلوط گازها می‌توان نوشت :