

رسالة محمد

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 استادان 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

گروه شیمی فیزیک

پایان نامه:

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

عنوان:

مطالعه خواص فیزیکی - شیمیایی شامل حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست در محلول سه-

جزئی پروپیلن کربنات ، ۱- بوتانل و بوتیریک اسید دردمای K ۲۹۸/۱۵

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

پژوهشگر:

زهرا باجلان

بهمن ماه ۱۳۸۸



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

پایان نامه:

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

عنوان:

مطالعه خواص فیزیکی - شیمیایی شامل حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست در محلول سه جزئی پروپیلن کربنات، ۱- بوتانل و بوتیریک اسید
در دمای $298/15\text{ K}$

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

پژوهشگر:

زهرا باجلان

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: پروفسور حسین ایلوخانی..... استاد شیمی فیزیک

۲- استاد مدعو: دکتر حسینعلی زارعی..... دانشیار شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: دکتر جلال بصیری پارسا..... دانشیار شیمی فیزیک



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد
خانم زهرا باجلان در رشته شیمی (گرایش فیزیک)

عنوان:

مطالعه خواص فیزیکی - شیمیایی شامل حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست در محلول سه جزئی پروپیلن کربنات ، ۱- بوتانل و بوتیریک اسید در دمای K ۲۹۸/۱۵

به ارزش ۸ واحد در روز شنبه ۱۳۸۸/۱۱/۱۷ ساعت ۲ بعد ظهر در سالن آمفی تئاتر ۲ دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره و درجه به تصویب رسید.

هیأت داوران:

۱- استاد راهنما: پروفسور حسین ایلوختانی..... استاد شیمی فیزیک

۲- استاد مدعو: دکتر حسینعلی زارعی..... دانشیار شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: دکتر جلال بصیری پارسا..... دانشیار شیمی فیزیک

تقدیم به خورشید پرفروغ زندگی

مادر مهربانم که سمبل بردباری است و تلاش

مظهر امید است و آرامش

تقدیم به او که هر چه دارم از دعاهای خیر اوست

تقدیم به پدرم

که مظهر تلاش است و ایستادگی

آفتاب پر مهر عطوفت است و ایثار

و تقدیم به خواهران مهربانم

تقدیم به آنان که همواره پشتیبان من بوده و حضور پرشورشان باعث دلگرمی من در تمام مراحل زندگی است.

تقدیم به استاد راهنمای بزرگوارم

جناب آقای پروفیسور ایلوخوانی

که گوهر علم خویش را به تقوا و کمالات انسانی آراسته است و با قامتی استوار بر قله‌های رفیع دانش و وارستگی ایستاده و وجود پر برکتشان محراب حرمت ارزشهای والای انسانی است.

از زحمات بی‌شائبه ایشان که نماد برجسته‌ای در گلشن علم و معرفت می‌باشند تشکر می‌نمایم که کوله‌بار تجربه و دریای دانش خود را از من دریغ نمودند و طی این طریق بدون راهنمایی‌های مشفقانه و حسن برخورد‌های ایشان میسر نمی‌شد و بی‌شک افتخار شاگردی ایشان بزرگ‌ترین سرمایه دوران تحصیل من می‌باشد.

در اینجا وظیفه خود می‌دانم از کلیه اساتید گرانقدر گروه شیمی که افتخار شاگردی ایشان را داشته و اندرزهای آنها چراغ روشن راهم بوده است قدردانی کنم امید که پروردگار هماره ایامشان به عزت قرین و به توفیق توأم فرماید.

همچنین از دوستان ارجمندم در مقاطع دکترا و کارشناسی ارشد در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی فیزیک، شیمی تجزیه، شیمی آلی، شیمی معدنی، و شیمی کاربردی که با شمیم محبتشان عشق و امید را در وجودم حیات بخشیده تشکر می‌کنم. برای همه آنها از ایزد منان آرزوی روزهای خوب و توفیق روز افزون تمنا دارم.



دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه خواص فیزیکی - شیمیایی شامل حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست در محلول سه جزئی پروپیلن کربنات، ۱- بوتانل و بوتیریک اسید در دمای K ۲۹۸/۱۵

نام نویسنده: زهرا باجلان

استاد راهنما: پروفسور حسین ایلوخوانی

نام استاد مشاور:

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۱۳۸۷/۱۱/۱۳

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۱۱/۱۷

تعداد صفحات: ۷۵ صفحه

چکیده:

در این پروژه چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست بوتیریک اسید، پروپیلن کربنات، ۱- بوتانل و مخلوطهای دوتایی و سه تایی آنها در دامنه کاملی از ترکیب درصد این ترکیبات در دمای K ۲۹۸/۱۵ اندازه گیری شده است. خلوص هر یک از این ترکیبات به وسیله اندازه گیری چگالی و ضریب شکست این ترکیبات و مقایسه آنها با مقادیر گزارش شده در مراجع تعیین گردید. چگالی با دستگاه Anton paar مدل (DMA 4500) در دمای K ۲۹۸/۱۵ و فشار محیط اندازه گیری شد. حجم مولی فزونی با استفاده از مقادیر چگالی محاسبه شد. مشاهدات تجربی نشان داد که حجم مولی فزونی برای سیستمهای بوتیریک اسید + پروپیلن کربنات، بوتیریک اسید + ۱- بوتانل منفی و برای سیستم پروپیلن کربنات + ۱- بوتانل مثبت میباشد. در این پروژه چگالی، ویسکوزیته و ضرایب شکست مخلوط سه تایی بوتیریک اسید + پروپیلن کربنات + ۱- بوتانل تعیین و حجمهایی مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضرایب شکست با استفاده از نتایج تجربی محاسبه شد. مقادیر بدست آمده از سیستمهای دو و سه جزئی به ترتیب با معادلات ردلیچ - کیسترو سیبولکا برازش شدند. برای پیش- بینی مقادیر ویسکوزیته سیستمهای دو جزئی از معادله نیمه تجربی کندال استفاده شده است. در هر مورد انحراف استاندارد برای تمام ترکیب درصدها محاسبه شده است.

واژه‌های کلیدی: حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته، انحراف ضریب شکست، بوتیریک اسید، پروپیلن کربنات، ۱- بوتانل

فصل اول: مقدمه و تئوری

مقدمه و تئوری.....	۲
۱-۱- محلول ایده‌آل.....	۳
۲-۱- محلول غیرایده‌آل.....	۴
۳-۱- معادلات اساسی ترمودینامیک.....	۵
۴-۱- ترمودینامیک سیستم‌های چند جزئی همگن.....	۷
۵-۱- ترمودینامیک اختلاط.....	۷
۵-۱-۱- محلولهای ایده‌آل.....	۷
۵-۱-۲- محلولهای رقیق ایده‌آل.....	۱۱
۵-۱-۳- محلولهای غیر ایده‌آل.....	۱۲
۶-۱- کمیت‌های مولی جزئی.....	۱۵
۷-۱- توابع فزونی.....	۱۷
۷-۱-۱- حالت‌های مختلف توابع ترمودینامیکی فزونی.....	۱۷
۸-۱- حجم فزونی و معادلات تئوری مربوط به آن.....	۱۹
۸-۱-۱- اندازه‌گیری حجم فزونی.....	۱۹
۹-۱- معادلات همبستگی.....	۲۰
۹-۱-۱- معادله ردلیچ - کیستر.....	۲۱
۹-۱-۲- معادله سیبولکا.....	۲۱
۱۰-۱- محاسبه انحراف استاندارد.....	۲۲
۱۱-۱- ویسکوزیته.....	۲۳
۱۱-۱-۱- عوامل موثر بر ویسکوزیته.....	۲۴
۱۱-۱-۲- روش‌های اندازه‌گیری ویسکوزیته.....	۲۵
۱۱-۱-۳- معادلات تئوری در ارتباط با ویسکوزیته.....	۲۶

صفحه	فهرست مطالب	عنوان
۲۶	۱۲-۱- ضریب شکست.....
۲۸	۱۳-۱- مروری بر کارهای انجام شده.....
فصل دوم: مواد، دستگاهها و روشهای اندازه گیری		
۳۱	۱-۲- مواد شیمیایی.....
۳۲	۲-۲- خواص مواد مورد استفاده در این پروژه.....
۳۲	۱-۲-۲- بوتیریک اسید.....
۳۲	۲-۲-۲- پروپیلن کربنات.....
۳۳	۱-۳-۲-۲- بوتانل.....
۳۳	۳-۲- دستگاههای مورد استفاده.....
۳۳	۴-۲- چگالی سنج <i>Anton Paar</i>
۳۴	۱-۴-۲- اساس کار چگالی سنج.....
۳۴	۲-۴-۲- نکاتی راجع به چگالی سنج.....
۳۶	۳-۴-۲- تنظیم چگالی سنج.....
۳۶	۴-۴-۲- بررسی دستگاه قبل از هر اندازه گیری.....
۳۷	۵-۲- اندازه گیری چگالی با استفاده از پیکنومتر.....
۳۷	۶-۲- رفرکتومتر.....
۳۹	۷-۲- ترازوی <i>Mettler</i> و کالیبراسیون آن.....
۳۹	۸-۲- ویسکومتر.....
۴۰	۹-۲- روش کار.....
۴۱	۱-۹-۲- خالص سازی مواد.....
۴۱	۲-۹-۲- تهیه نمونه.....
۴۲	۳-۹-۲- کار با دستگاه <i>Antoon Paar</i>

۴۲	۲-۹-۲- شستشوی دستگاه <i>Antoon Paar</i>
۴۳	۱-۱۰-۱- نکاتی راجع به ویسکوزیومتر
۴۳	۲-۱۰-۱- سل اندازه‌گیری
۴۴	۲-۱۰-۲- تانک برای نگهداری سل
۴۵	۲-۱۰-۳- ترموستات برای تنظیم دما
۵۲	۲-۱۰-۴- روش اندازه‌گیری ویسکوزیته

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۷	۱-۱-۱- حجم مولی فزونی مخلوط های دو جزئی
۵۲	۳-۱-۲- ضریب شکست مخلوط های دو جزئی
۵۷	۳-۱-۳- ویسکوزیته محلول های دو جزئی
۶۱	۳-۲-۱- حجم مولی فزونی مخلوط سه جزئی
۶۴	۳-۲-۲- ویسکوزیته دینامیک مخلوط سه جزئی
۶۶	۳-۲-۳- ضریب شکست مخلوط سه جزئی
۷۱	منابع

صفحه	فهرست شکل‌ها	عنوان
۳۵	شکل ۱-۲- چگالی سنج <i>Anton Paar</i> مدل <i>DMA 4500</i>
۳۷	شکل ۲-۲- پیکنومتر.....
۳۸	شکل ۳-۲- رفرآکتومتر.....
۴۰	شکل ۴-۲- شمایی از ویسکوزیتر <i>Abbelohde</i>
۵۰	شکل ۱-۳- حجمهای مولی فزونی برای مخلوطهای دو جزئی: (∇) بوتیریک اسید (x) + پروپیلن کربنات ($1-x$):.....
۵۵	شکل ۲-۳- شکل ۲-۳- انحراف ضریب شکست برای مخلوطهای دو جزئی: (∇) بوتیریک اسید (x) + پروپیلن کربنات ($1-x$)،.....
۵۹	شکل ۳-۳- حجمهای مولی فزونی برای مخلوطهای دو جزئی: (∇) ۱- بوتانل (x) + پروپیلن کربنات ($1-x$):.....

صفحه	فهرست جدول‌ها	عنوان
۳۱	جدول ۱-۲- دانسیته، ویسکوزیته و ضریب شکست مواد خالص.....	
۴۸	جدول ۱-۳- چگالی، ρ (g.cm ⁻³)، حجم های مولی فزونی، V_m^E (cm ³ . mol ⁻¹)، برای مخلوطهای دوجزئی در دمای ۲۹۸/۱۵ k.....	
۴۹	جدول ۲-۳- ضرایب ردلیچ-کیستر، A_k ، برای مخلوطهای دو جزئی و انحراف استاندارد، $\sigma(V_m^E)$ ، مربوط به آنها در دمای ۲۹۸/۱۵ k.....	
۵۳	جدول ۳-۳- ضریب شکست، n_D ، و انحراف ضریب شکست، Δn_D ، برای مخلوطهای دو جزئی در دمای ۲۹۸/۱۵ k.....	
۵۴	جدول ۴-۳- ضرایب ردلیچ-کیستر، A_k ، برای مخلوطهای دوجزئی و انحراف استاندارد، $\sigma(\Delta n_D)$ ، مربوط به آنها و در دمای ۲۹۸/۱۵ k.....	
۵۷	جدول ۵-۳- ویسکوزیته، η ، و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوطهای دو جزئی در دمای ۲۹۸/۱۵ k.....	
۵۹	جدول ۶-۳- ضرایب ردلیچ-کیستر، A_k ، برای مخلوطهای دو جزئی و انحراف استاندارد، $\sigma(\Delta\eta)$ ، مربوط به آنها و در دمای ۲۹۸/۱۵ k.....	
۶۲	جدول ۷-۳- چگالی، ρ (g.cm ⁻³)، حجم مولی فزونی، V_m^E (cm ⁻³ mol ⁻¹)، مخلوط سه جزیی بوتیریک اسید(x_1) + پروپیلن کربنات(x_2) + ۱- بوتانل در دمای ۲۹۸/۱۵ k.....	
۶۵	جدول ۸-۳- ویسکوزیته دینامیک η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط سه جزیی بوتیریک - اسید + پروپیلن کربنات+۱- بوتانل.....	
۶۷	جدول ۹-۳- ضریب شکست و انحراف ضریب شکست برای مخلوط سه جزیی بوتیریک اسید + پروپیلن کربنات+۱- بوتانل.....	
۶۹	جدول ۱۰-۳- ضرایب سیبولکا برای سیستم سه جزیی.....	

فصل اول

مقدمه و تئوری



مقدمه و تئوری

بسیاری از فرآیندهای شیمیایی در محلول انجام می‌شوند. در واقع محلول را می‌توان مخلوطی از دو یا چند جزء در نظر گرفت که در مقیاس مولکولی با یکدیگر مخلوط شده و فاز همگنی را ایجاد کرده‌اند این فاز می‌تواند جامد، مایع و یا گاز باشد. در این پروژه ما تنها به بررسی محلول‌های مایع می‌پردازیم.

شرط اساسی تشکیل محلول آن است که هیچگونه تغییر شیمیایی در مواد اولیه موجود در محلول حاصل نشود. به عبارت دیگر مخلوط مواد منجر به تشکیل ماده جدیدی نگردد. اگر دو ماده برای تشکیل محلول با هم مخلوط شوند محلول دو جزئی، و اگر سه ماده محلول را تشکیل دهند محلول سه جزئی نامیده می‌شود. در محلول جزئی که به مقدار بیشتر وجود دارد حلال، و جزء یا اجزایی که به مقدار کمتر وجود دارد حل‌شونده نامیده می‌شود.

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

(۱) برهمکنش حلال - حلال

(۲) برهمکنش حل‌شونده - حل‌شونده

(۳) برهمکنش حلال - حل‌شونده

محلولها از نظر نیروی بین مولکولی بین ذرات حلال و حل‌شونده به دو دسته ایده‌آل و غیر ایده‌آل

دسته بندی می‌شوند [۱].

۱-۱- محلول ایده‌آل^۱

محلول ایده‌آل، محلولی فرضی است که در آن نیروی جاذبه بین ذرات حلال، ذرات حل‌شونده و ذرات حلال و حل‌شونده با یکدیگر برابر است. در نتیجه در صورت مخلوط شدن آنها، هیچ گونه تغییری در آنتالپی و حجم کلی مشاهده نمی‌شود، یعنی حجم مخلوط دقیقاً برابر با حجم حلال به علاوه حجم تمام حل‌شونده‌ها است.

به بیان دیگر تصور مولکولی ما از محلول ایده‌آل محلولی است که مولکولهای گونه‌های مختلف آن چنان به هم شباهت دارند که با جایگزین کردن مولکولهای یک جزء به جای جزء دیگر در محلول، در صورتی که تغییر ساختار فضایی در محلول صورت نگیرد تغییر انرژی برهمکنش در محلول نخواهیم داشت. یک شیمیدان فرانسوی به نام راولت^۲ پس از بررسی‌های تجربی بر روی مخلوط‌هایی از مایعات با ساختمان‌های مولکولی شبیه به هم متوجه شد که نسبت $\left(\frac{P_A}{P_A^*}\right)$ با کسر مولی جزء A در مایع برابر است در این صورت قانون راولت به این شکل نوشته می‌شود:

$$P_A = x_A P_A^* \quad (1-1)$$

P_A ، فشار بخار مخلوط، P_A^* ، فشار بخار مایع خالص و x_A کسر مولی جزء A در مخلوط می-

باشند. محلول‌هایی که از قانون راولت پیروی می‌کنند محلول ایده‌آل نامیده می‌شوند [۲].

^۱. Ideal Solution

^۲. Raoult

۱-۲- محلول غیرایده‌آل^۱

برخی محلول‌ها از قانون رائولت انحراف زیادی نشان می‌دهند. در محلول‌های غیرایده‌آل در اثر اختلاط هم ساختار فضایی و هم انرژی برهمکنش بین مولکولی در محلول تغییر می‌کند و محلول غیرایده‌آل از حالت ایده‌آل انحراف پیدا می‌کنند که این انحراف می‌تواند مثبت یا منفی باشد. در انحراف منفی، نیروی جاذبه بین مولکولی میان حلال - حل‌شونده بیشتر از برهمکنش بین اجزاء خالص می‌باشد و تمایل مولکول‌های تشکیل‌دهنده برای فرار از محلول به فاز بخار کمتر می‌شود در این حالت فشار بخار از مقدار پیش‌بینی شده توسط قانون رائولت کمتر بوده و انحراف از حالت ایده‌آل به صورت منفی می‌باشد.

در انحراف مثبت، نیروی جاذبه بین مولکول‌های نامشابه حلال - حل‌شونده کمتر از حالت خالص هر یک از آنها می‌باشد تمایل هریک از مولکول‌های حلال و حل‌شونده به خارج شدن از فاز مایع به فاز بخار بیشتر شده و فشار بخار از مقدار پیش‌بینی شده بالاتر می‌رود و انحراف در جهت مثبت می‌باشد. انحراف از حالت ایده‌آل متأثر از سه فاکتور فیزیکی، شیمیایی و ساختمانی است که شامل شکستن پیوندهای بین مولکولی از نوع دوقطبی - دوقطبی، هیدروژنی و لاندن و غیره است که محلول را به سمت انحراف مثبت متمایل می‌کنند و از سوی دیگر ایجاد پیوندهای جدید بین مولکولی حلال - حل‌شونده که می‌تواند از نوع هیدروژنی و یا دوقطبی - دوقطبی باشد. همچنین جهت‌گیری‌های 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 این عوامل، ممانعت فضایی ایجاد شده توسط برخی گروه‌های حجیم نیز در میزان انحراف مثبت آن تأثیر چشمگیری دارد [۳].

^۱. *Non Ideal Solution*

۱-۳- معادلات اساسی ترمودینامیک

بطور کلی ماده را از دو دیدگاه ماکروسکوپی و میکروسکوپی می توان مورد بررسی قرار داد. از دیدگاه ماکروسکوپی ماده توسط کمیت‌های ملموس حواس انسانی توصیف می‌شود و از دیدگاه میکروسکوپی ساختمان اتمی و مولکولی ماده موردنظر می‌باشد.

ترمودینامیک در واقع علم خواص ماکروسکوپی ماده است و یکی از دقیق‌ترین شاخه‌های شیمی فیزیک است که به کمک آن می‌توان سیستم‌های پیچیده را تجزیه و تحلیل کرد و مبحثی است که در آن تبادلات، تغییرات و فعل و انفعالات ماده و انرژی مورد مطالعه قرار می‌گیرند. کلیه مباحث این علم استنتاج‌های منطقی از چهار قانون است که ترمودینامیک بر پایه آنها بنا شده است. قانون اول ترمودینامیک که همان اصل بقای انرژی است بصورت زیر بیان می‌شود:

$$dU = dQ + dW \quad (۲-۱)$$

به بیان قانون اول، هرگاه سیستمی با محیط اطرافش کار و گرما مبادله نماید، تغییر انرژی داخلی سیستم در اثر این مبادلات برابر با جمع جبری کار و گرمای مبادله شده است. کار انبساطی برای یک تحول برگشت‌پذیر در یک سیستم بسته از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$dW = - PdV \quad (۳-۱)$$

قانون دوم ترمودینامیک حاصل جمع بندی تعداد زیادی مشاهدات تجربی است. کاربرد قانون دوم تعیین ضوابط و معیارهایی است که با کمک آنها می‌توان در مورد امکان تحقیق یک فرآیند اظهار نظر و پیش‌بینی نمود. این قانون اینگونه بیان می‌شود:

$$dq = TdS \quad (۴-۱)$$

قانون سوم ترمودینامیک یک اصل تجربی است که بر مبنای مشاهدات و تجربیات زیادی استوار شده است. مطالعات در زمینه خواص مواد و تغییرات آنتروپی در درجه حرارت‌های بسیار کم،

منجر به بیان قانون سوم ترمودینامیک گردید. یک اصل بسیار مهم از این مشاهدات این بود که، دمای صفر مطلق غیر قابل دسترسی است و آنتروپی مواد بلوری کامل در صفر مطلق برابر با صفر است [۴]. از ادغام قانون اول و دوم ترمودینامیک چهار معادله اساسی ترمودینامیک که به معادلات گیبس معروفند استخراج می‌شود.

$$dU = TdS - PdV \quad (۵-۱)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (۶-۱)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (۷-۱)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (۸-۱)$$

البته این معادلات برای سیستم‌های بسته صحیح می‌باشد. اگر سیستم باز باشد افزایش و یا کاهش یک ماده باعث تغییر در انرژی سیستم شده و در نتیجه تغییر انرژی در سیستم باز متناسب با dn_i نیز می‌باشد. معادلات گیبس در سیستم باز به صورت زیر می‌باشد:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۹-۱)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۱۰-۱)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۱۱-۱)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۱۲-۱)$$

توابع U, H, G, A تابع حالت بوده و دارای دیفرانسیل کامل هستند با مشتق‌گیری جزئی از این روابط خواهیم داشت [۵،۴،۱]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (۱۳-۱)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (۱۴-۱)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (۱۵-۱)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (۱۶-۱)$$

۴-۱- اهمیت بررسی ترمودینامیک سیستم های چند جزئی همگن

بررسی محلول ها از دیدگاه ترمودینامیکی به منظور درک و تفهیم موارد زیر بسیار مهم و قابل توجه است:

۱- یافتن کاربرد تئوری های مایعات به منظور پیشگویی خواص مخلوط هایی که دارای ماهیت مشابهی هستند.

۲- طراحی تجهیزات صنعتی با دقت و صحت بیشتر.

۳- تست تئوری های مایعات و سنجش محدوده صحت آنها به دلیل اختلاف در مقدار و اهمیت نیروهای درون مولکولی و هندسه مولکول های ترکیب شونده و نیز بهبود بخشیدن این تئوری ها. اطلاعاتی که در این زمینه بدست می آید نگرش جامع و منطقی در مورد طبیعت نیروهای بین مولکولی به ما می دهند و نیز کاربردهای زیادی در توسعه تئوری های آماری دارد [۶].

۵-۱- ترمودینامیک اختلاط

ترمودینامیک اختلاط مایعات را در سه بخش ترمودینامیک اختلاط محلول های ایده آل و ترمودینامیک اختلاط محلول های رقیق ایده آل و ترمودینامیک محلول های غیر ایده آل بررسی می -کنیم.

۱-۵-۱- محلول های ایده آل

الف - محاسبه انرژی آزاد گیبس اختلاط

قبل از اختلاط انرژی آزاد گیبس برابر است با

$$G_{initial} = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* + \dots = \sum n_i \mu_i^* \quad (17-1)$$

μ_i^* ، پتانسیل شیمیایی جزء خالص می باشد.

انرژی آزاد گیبس پس از اختلاط برابر است با