١٣١٤٩٧

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 و۲،۱- پروپان دی اُل) در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

نگارش:

زهرا شمشیری

۱۳۸۸/۱۱/۱۵

تاریخ اطلاعات و مدارک علمی ایران
ثبت ملاک

بهمن ۱۳۸۶

۱۳۱۴۹۷

همه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها باید نام دانشگاه بوعلی سینا (یا استاد یا اساتید راهنمای پایان‌نامه) 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 بوعلی سینا

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی‌فیزیک

عنوان:

مطالعه حجم فزونی و ویسکوزیته سیستم‌های دوتائی
و سه تایی (آب، اتانول و۲،۱- پروپان دی اُل) در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

نگارش:

زهرا شمشیری

کمیته ارزیابی پایان‌نامه :

۱- دکتر حسینعلی زارعی (استاد راهنما) .....دانشیار شیمی‌فیزیک

۲- پروفسور حسین ایلوخانی (استاد مدعو) ..... استاد شیمی‌فیزیک

۳- دکتر امیر عباس رفعتی (استاد مدعو) .....دانشیار شیمی‌فیزیک

۴- دکتر سعید عزیزیان (استاد مدعو)..... دانشیار شیمی‌فیزیک

دانشکده شیمی

جلسه ارزیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
زهرا شمشیری در رشته شیمی (گرایش شیمی‌فیزیک)

تحت عنوان:

مطالعه حجم فزونی و ویسکوزیته سیستم‌های دوتائی
و سه تایی (آب، اتانول و۲،۱- پروپان دی اُل) در دماهای مختلف

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

کمیته ارزیابی پایان‌نامه:

۱- دکتر حسینعلی زارعی (استاد راهنما) ..... دانشیار شیمی‌فیزیک

۲- پروفسور حسین ایلوخانی (استاد مدعو) ..... استاد شیمی‌فیزیک

۳- دکتر امیر عباس رفعتی (استاد مدعو) ..... دانشیار شیمی‌فیزیک

۴- دکتر سعید عزیزیان (استاد مدعو)..... دانشیار شیمی‌فیزیک

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 ایلوخانی، 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، امیدی، ابوالقاضی،...

و همچنین آقای رخشی کمال تشکر را دارم.

تقدیم به

پدر بزرگوار و مادر فداکارم

دو ستاره همیشه فروزان آسمان زندگیم

که در پرتو آفتاب وجودشان رشد یافتم و برگ برگ این دفتر ثمره تلاش های دلسوزانه آنهاست.

تقدیم به

یگانه 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 پایان‌نامه: مطالعه حجم فزونی و ویسکوزیته سیستم‌های دوتائی و سه‌تائی (آب، اتانول و۲،۱- پروپان دی اُل) در دماهای مختلف.

استاد راهنما: دکتر حسینعلی زارعی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** شیمی فیزیک

دانشگاه: بوعلی‌سینا همدان **دانشکده:** شیمی **تاریخ فارغ‌التحصیلی:** ۸۶/ ۱۱/ ۲۳

تعداد صفحه: ۷۱

واژه‌های کلیدی: چگالی، توابع فزوئی، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، ۲،۱- پروپان دی اُل، اتانول، آب.

چکیده:

هدف از این تحقیق بررسی بر هم‌کنش های بین مولکولی، خصوصاً بر هم‌کنش‌های هیدروژنی و اثردما بر روی خواص حجمی می‌باشد. دانسیته مخلوط مایع سه تائی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی ال) و مخلوط دوتائی (اتانول و ۲،۱- پروپان دی اُل) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵-۲۹۸/۱۵) 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 اندازه‌گیری شدند. حجم‌های مولی فزونی، V_m^E، ضریب انبساط گرمایی ، α، ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسرمولی ثابت، $((\partial H_m^E/\partial P)_{T,x})$، وحجم مولی جزئی فزونی، V_i^E، برای مخلوط دو جزئی (اتانول و۲،۱ - پروپان دی ال) و مخلوط سه جزئی (آب، اتانول و ۲،۱- پروپان دی اُل) با استفاده از داده‌های تجربی دانسیته محاسبه شدند. حجم‌های مولی فزونی، مخلوط دوجزئی (اتانول و۱، ۲- پروپان دی اُل) منفی است و با افزایش دما از K (۲۹۸/۱۵ تا ۳۰۸/۱۵) منفی‌تر می‌شود. حجم‌های مولی فزونی ، در کل محدوده کسر مولی برای سیستم سه جزئی (آب ، اتانول و ۲،۱- پروپان دی ال) در تمام محدوده دمایی منفی است. ویسکوزیته، η ، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، و انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی، ΔG^{*E}، برای مخلوط سه جزئی (آب ، اتانول و ۲،۱- پروپان دی اُل) 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. حجم‌های مولی فزونی برای مخلوط دو جزئی با معادله ردلیچ – کیستر همبسته شدند. حجم‌های مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته برای مخلوط سه جزئی با معادله های ردلیچ – کیستر و سیبولکا همبسته شدند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

مقدمه

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

مقدمه ۲

۱-۱- محلولهای ایده‌آل و غیر ایده‌آل ۲

۱-۲- کمیت‌های اختلاط ۳

۱-۲-۱- محلول ایده‌آل ۳

۱-۲-۲- محلول غیر ایده‌آل ۵

۱-۳- کمیت‌های مولی جزئی ۷

۱-۳-۱- حجم مولی جزئی ۸

۱-۳-۲- انرژی آزاد گیبس مولی جزئی ۸

۱-۳-۳- آنتروپی مولی جزئی ۹

۱-۳-۴- آنتالپی مولی جزئی ۹

۱-۴- توابع فزونی ۹

۱-۵- روش‌های اندازه‌گیری حجم فزونی ۱۰

۱- ۵-۱- روش مستقیم ۱۱

۱- ۵-۲- روش غیر مستقیم ۱۱

۱-۶- محاسبه V_{mix}^{ideal} و V^{E} ۱۲

۱-۷- معادله‌های هم بسته کننده حجم فزونی ۱۲

۱-۷-۱- معادله ردلیچ ـ کیستر ۱۳

۱-۷-۲- معادله سیبولکا ۱۴

۱-۸- محاسبه سایر خواص ترمودینامیکی ۱۶

عنوان | صفحه

۱-۸-۱- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی..... ۱۶

۱-۸-۲- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت..... ۱۷

۱-۸-۳- حجم مولی جزئی فزونی..... ۱۸

۱-۹- ویسکوزیته..... ۱۸

۱-۹-۱-محاسبه ویسکوزیته..... ۱۹

۱-۹-۲- معادله‌های انحراف ویسکوزیته..... ۲۰

۱-۱۰- انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی..... ۲۰

۱-۱۱- مروری بر تحقیقات انجام شده..... ۲۱

فصل دوم: مواد دستگاه‌ها و روش های اندازه گیری

۲-۱- مواد شیمیایی..... ۲۶

۲-۲- چگالی‌سنج Anton Paar..... ۲۷

۲-۲-۱- اساس کار چگالی‌سنج Anton Paar ۲۷

۲-۲-۲- چگالی‌سنج Anton Paar مدلDMA 4500..... ۳۸

۲-۲-۳- تنظیم چگالی‌سنج..... ۲۹

۲-۲-۴- کالیبراسیون چگالی‌سنج..... ۳۰

۲-۲-۵- چک کردن دستگاه قبل از هر اندازه‌گیری..... ۳۰

۲-۳- رفرکتومتر Abbe..... ۳۰

۲-۴- روش کار..... ۳۱

۲-۴-۱- خالص‌سازی مواد..... ۳۱

۲-۴-۲- تهیه نمونه..... ۳۱

۲-۴-۳- کار با دستگاه..... ۳۲

۲-۴-۳- شستشوی دستگاه..... ۳۳

۲-۵- اندازه‌گیری ویسکوزیته..... ۳۳

عنوان | صفحه

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم دو جزئی اتانول و۲،۱- پروپان دی اُل و سیستم سه جزئی آب، اتانول و۲،۱-پروپان دی اُل در محدوددمایی K (۳۰۸/۱۵-۲۹۸/۱۵) ۳۷

بخش اول- بررسی خواص ترمودینامیکی سیستم دو جزئی اتانول و ۲،۱- پروپان دی اُل در محدود دمایی K (۳۰۸/۱۵ – ۲۹۸/۱۵)..... ۳۸

۳-۱- حجم فزونی مولی..... ۳۹

۳-۲-ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی..... ۳۹

۳-۳- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشاردر دما و ترکیب درصد ثابت..... ۳۹

۳-۴- حجم مولی جزئی فزونی..... ۳۹

۳-۵- بحث و نتیجه گیری..... ۴۷

بخش دوم – خواص ترمودینامیکی مخلوط سه جزئی آب + اتانول +۲،۱- پروپان دی اُل و مخلوط های دو جزئی آن در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵- ۲۹۸/۱۵)..... ۴۹

۳-۶- حجم مولی فزونی..... ۵۰

۳-۷- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی..... ۵۰

۳-۸- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشاردر دما و ترکیب درصد ثابت ۵۰

۳-۹- حجم مولی جزئی فزونی..... ۵۱

۳-۱۰- ویسکوزیته..... ۵۱

۳-۱۱- انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی..... ۵۱

۳-۱۲- بحث و نتیجه گیری..... ۶۳

منابع..... ۶۷

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول۲-۱- درصد خلوص و دانسیته مواد خالص در دماهای مختلف و فشار اتمسفری (۸۱۵ hPa)..... ۲۷

جدول۳-۱- 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 وکسر 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) درمحدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵)..... ۴۰

جدول ۳-۲- ضرایب معادله (۱-۴۴) و انحراف استانداردهای مربوط به برازش حجم فزونی مولی در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵-۲۹۸/۱۵)..... ۴۶

جدول۳-۳- 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) درمحدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵)..... ۵۲

جدول۳-۴- ویسکوزیته(η)، انحراف ویسکوزیته ($\Delta\eta$)، انرژی گیبس اکتیواسیون فزونی (ΔG^{*E})، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول(x_2) + ۲،۱-پروپان دی اُل (x_3) در دمای K ۳۰۳/۱۵..... ۵۵

جدول۳-۵- ضرایب معادلات (۱-۴۶) و (۱-۴۹) و انحراف استاندارد های مربوط به برازش حجم‌های فزونی مولی برای مخلوط سه جزئی مورد بررسی با معادلات ردلیچ – کیستر و سیبولکا..... ۶۲

جدول۳-۶- 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..... ۶۲

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل (a)۳-۱- حجم مولی فزونی (V_m^E)، مخلوط دو جزئی اتانول(x_2) + ۲،۱- پروپان دی اُل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵- ۲۹۸/۱۵).....۴۱

شکل (b)۳-۱- ضریب انبساط گرمایی (α)، مخلوط دو جزئی اتانول(x_2) +۲،۱- پروپان دی اُل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵- ۲۹۸/۱۵).....۴۲

شکل (c)۳-۱- ضریب انبساط گرمایی فزونی(α^E)، مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۲،۱ - پروپان دی ال(x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵-۲۹۸/۱۵).....۴۳

شکل(d) ۳-۱- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشاردر دما وکسرمولی ثابت($(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$) مخلوط دو جزئی اتانول (x_2) + ۲،۱- پروپان دی اُل (x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵-۲۹۸/۱۵).....۴۴

شکل (e)۳ -۱- حجم فزونی مولی (V_i^E)، مخلوط دو جزئی اتانول(x_2) + ۲،۱- پروپان دی ال(x_3) در محدوده دمایی K (۳۰۸/۱۵- ۲۹۸/۱۵).....۴۵

شکل(a,b)۳-۲- حجم فزونی مولی(V_m^E)، مخلوط سه جزئی آب (x_1)+ اتانول(x_2)+ ۲،۱- پروپان دی ال(x_3) دردماهای K (۳۰۸/۱۵, ۲۹۸/۱۵).....۵۶

شکل(a,b) ۳-۳- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشا ر در دما و کس مولی ثابت ($(\partial H_m^E/\partial p)_{T,x}$))، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول(x_2) + ۲،۱-پروپان دی ال(x_3) در دماهای K (۳۰۸/۱۵, ۲۹۸/۱۵).....۵۷

شکل(a,b) ۳-۳- حجم مولی فزونی آب (V_1^E) در مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۲،۱- پروپان دی ال(x_3) دردماهای K (۳۰۸/۱۵, ۲۹۸/۱۵).....۵۸

شکل(a,b) ۳-۳- حجم مولی فزونی اتانول (V_2^E) در مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) + ۲،۱- پروپان دی ال(x_3) دردماهای K (۳۰۸/۱۵,۲۹۸/۵).....۵۹

شکل(a,b) ۳-۳- حجم مولی فزونی ۲،۱- پروپان دی اُل (V_3^E) ، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول(x_2) + ۲،۱- پروپان دی ال(x_3) در دماهای K (۳۰۸/۱۵,۲۹۸/۱۵).....۶۰

عنوان	صفحه

شکل ۳-۲- انحراف ویسکوزیته($\Delta\eta$)، مخلوط سه جزئی آب (x_1) + اتانول (x_2) +
۲،۱- پروپان دی ال(x_3) دردمای $303/15\ K$ ۶۱

مقدمه

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[۲،۱]:

۱- یکی از مهمترین کاربردهای ترمودینامیک شیمیایی محلول‌ها این است که اطلاعات بسیاری در مورد بر هم‌کنش‌های 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 می شود.

۴- بااستفاده از خواص ترمودینامیکی محلول‌ها می‌توان انحراف از حالت ایده ال محلول‌ها را بررسی نمود.

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

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.

دربخش 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 اُل 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 اُل در محدوده دمائی K (۲۹۸/۱۵ تا ۳۰۸/۱۵) بررسی و نمودارهای مربوطه رسم شده است. درادامه ویسکوزیته، η، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$، انرژی گیپس اکتیواسیون فزونی، ΔG^{*E}، برای سیستم سه جزئی آب + اتانول + ۲،۱- پروپان دی اُل 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. نتیجه‌گیری و دلایل در مورد هر قسمت بیان شده است.

فصل اول

مقدمه وتئوری

و مروری بر تحقیقات انجام شده

مقدمه

محلول یک مخلوط همگن است که این مخلوط یک سیستم یک فازی 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

ازنقطه 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 بر هم‌کنش 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]:

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^*} \qquad (۱-۱)$$

p_i فشار مخلوط، p_i^* فشار بخار مایع خالص و x_i کسرمولی 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 برهم‌کنش بین مولکولی A-B از نیروی برهم‌کنش 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 رائول دیده می‌شود. حالت دیگری که وجود دارد این است که نیروی برهم کنش بین مولکولی A-B از نیروی برهم‌کنش 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 رائول وجود دارد[۴].

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

۱-۲- 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 (۱-۲) به دست می‌آید که این معادله به عنوان تعریف ترمودینامیکی محلول ایده آل به کار می‌رود:

$$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT\ln x_i \qquad (۱-۲)$$

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

$$\Delta G_{mix} = G - G^* = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) \qquad (۱-۳)$$

$$\Delta G_{mix,m} = RT \sum_i x_i \ \ln x_i \qquad (۱-۴)$$

به دلیل اینکه $0 < x_i < 1$ است، $\ln x_i$ کوچکتر از صفرمی‌باشد 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:

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial p} \right)_{T,x} \qquad (۱-۵)$$

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

$$\Delta V_{mix} = 0$$

(۱-۶) محلول ایده آل در T و p 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:

$$\Delta S_{mix} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} \right)_{p,x} \qquad (۱-۷)$$

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

$$\Delta S_{mix,m} = -R \sum_i x_i \ln x_i \qquad (۱-۸)$$

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