

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته
شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

عنوان:

مطالعه و مدل کردن انتالپی، حجم فزونی و انحراف ویسکوزیته سیستم‌های
دوجزئی 2-بوتانول + 1-پروپانول ، 2-پروپانول ، 1، 2-پروپان دیول در
دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

استاد مشاور:

دکتر فخری کرمانپور

نگارش:

عبدالرضا معافی

کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه 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. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

....., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

مقالات خارجی

..... گروه، دانشکده دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مقالات داخلی

پاس خدایی را که اول و آخر وجود است

بی آنکه اولی بر او پیشگیرد و یا آخری پس از او باشد

خدایی که دست هر چشمی از دامن دیدارش کوتاه است

و فهم هر کبوتر تو صیقل کرمی از پرواز در آسمان و صفش عاجز

پاس می گویم او را که همه هستی ام از او است

پاس می دارم تمام آنچه را که ارزانیم کرد

از اساتد راهبهای ارجمندم جناب آقای دکتر زارعی، که همواره در طی انجام این پژوهش مرا یاری نمودند و راهبانی این پایان نامه را بر عهده داشتند و مساعدت های لازم را در جهت تدوین و تصحیح این پایان نامه مبذول داشته اند کمال تشکر و امتنان را دارم.

از اساتید بزرگوار جناب آقای پروفور ایلو خانی و جناب آقای پروفور عزیزیان که زحمات داوران را قبل فرمودند، قدر دانی می نمایم.

از دوستان و بهکلاسی های بسیار عزیز در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی فیزیک که خاطراتی شیرین و به یادماندنی را با آنان داشتم، آقایان اوستان، اکبری، شیری، فلاحی، حاجیان، افراز و خانم ها، پروینی، شیرینی، بهروزی، دولتی، نبی بند، نوشیان، سجایی، صف دار، خورشیدی نهایت سپاس را دارم.

از دوستان کرامت دارم آقایان حسن، حسین، توحید، دریا، مصیب، باقر، حامد، صادق، صابر، اسحاق، گللابی، میثاق، پروفور سرکلگی، وحید، جعفر، ابی، مظاهر، وحید بیات، علی بهرامی، مالسیر، بادادی، رئیس، مختار، و خانم ها شمشی، رمضان، سیاوشی، رحمانی، حسینی، درخشان پناه، سلیمی، گل میرزایی، که مرا مدیون هدیه و بهکاریشان نمودند تشکر می نمایم.

سپاس فراوان از

پدر بزرگوارم

که گرمای بودنش معنای تام صلابت را به من می آموزد

و

مادر دلسوز و صبورم

که کلمه به کلمه می این پایان نامه، تلاوی زیبای محبت های اوست

و

همسر مهربانم

که همواره در قلب من جای دارد.

برک سبزی تقدیم به پیشگاه به ساحت مقدس، یوسف گلشته زهرا (س)، حضرت بقیه الله الاعظم حجت

بن احسن العسکری (عج)



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

عنوان:

مطالعه و مدل کردن انتالپی، حجم فزونی و انحراف ویسکوزیته سیستم‌های
دوجزئی 2-بوتانول + 1-پروپانول ، 2-پروپانول ، 1، 2-پروپان دیول در
دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

استاد مشاور:

دکتر فخری کرمانپور

پژوهشگر:

عبدالرضا معافی

کمیته ارزیابی پایان نامه:

1- استاد راهنما: دکتر حسینعلی زارعی..... دانشیار شیمی فیزیک

2- استاد مدعو: دکتر حسین ایلوخانی..... استاد شیمی فیزیک

3- استاد مدعو: دکتر سعید عزیزیان..... استاد شیمی فیزیک

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

با عنوان:

مطالعه و مدل کردن انتالپی، حجم فزونی و انحراف ویسکوزیته سیستم های دوجزئی
2- بوتانول + 1- پروپانول ، 2- پروپانول ، 1، 2- پروپان دیول در دماهای مختلف

جلسه دفاع از پایان نامه آقای عبدالرضا معافی به ارزش شش واحد در
روز سه شنبه مورخ 90/9/29 ساعت 14 در محل آمفی تئاتر 1 دانشکده علوم در
حضور هیأت داوران برگزار گردید که پس از بررسی های لازم، پایان نامه نامبرده
با نمره به عدد به حروف و با درجه مورد ارزیابی
قرار گرفت.

ردیف	نام و نام خانوادگی	سمت	مرتبه علمی	امضاء
1	دکتر حسینعلی زارعی	استاد راهنما	دانشیار	
2	دکتر فخری کرمانپور	استاد مشاور	استادیار	
3	دکتر حسین ایلوخوانی	داور داخلی	استاد	
4	دکتر سعید عزیزیان	داور داخلی	استاد	
5	دکتر طیبه مدرکیان	★ مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده	استاد	



دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات رساله / پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه و مدل کردن انتالپی، حجم فزونی و انحراف ویسکوزیته سیستم‌های دوجزئی 2- بوتانول + 1- پروپانول، 2- پروپانول، 2،1- پروپان دیول در دماهای مختلف

نام نویسنده: عبدالرضا معافی

نام استاد/اساتید راهنما: دکتر حسینعلی زارعی

نام استاد/اساتید مشاور: دکتر فخری کرمانپور

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: 89/7/17

تاریخ دفاع: 90/9/29

تعداد صفحات: 85

چکیده:

داده‌های ترمودینامیکی مخلوط‌های دوتایی مایعات اهمیت زیادی درک طبیعت برهمکنش‌های بین‌مولکولی دارد. در این مطالعه، چگالی ρ ، حجم مولی فزونی V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی \bar{V}_i^E ، ویسکوزیته η ، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$ ، مخلوط‌های دو جزئی 2- بوتانول + 1- پروپانول، 2- پروپانول، 2،1- پروپان دیول در تمام محدوده ترکیبات در دماهای 293/15 K تا 333/15 K اندازه‌گیری و محاسبه شده است. ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E نیز محاسبه شده است. انتالپی مولی فزونی H_m^E و انتالپی مولی جزئی فزونی \bar{H}_i^E برای سیستم‌های فوق در دمای 298.15K اندازه‌گیری و محاسبه شده است. مقادیر حجم مولی فزونی برای مخلوط‌های 2- بوتانول + 1- پروپانول، 2- پروپانول در تمام محدوده ترکیبات منفی بوده و با افزایش دما منفی‌تر شده است. برای مخلوط 2- بوتانول + 2- پروپان دیول حجم مولی فزونی S شکل بوده و با افزایش دما کاهش می‌یابد. مقادیر انحراف ویسکوزیته در تمام محدوده کسرهای مولی برای مخلوط 2- بوتانول + 2- پروپان دیول منفی است و با افزایش دما افزایش می‌یابد. برای مخلوط‌های دو جزئی 2- بوتانول + 1- پروپانول، 2- پروپانول مقادیر انحراف ویسکوزیته روند نامنظمی دارد زیرا از نایقینی در اندازه‌گیری کمتر می‌باشد. مقادیر انتالپی مولی فزونی در تمام محدوده کسرهای مولی، برای مخلوط 2- بوتانول + 2- پروپان- دیول در دمای 298/15 K مثبت و برای مخلوط‌های دو جزئی 2- بوتانول + 1- پروپانول، 2- پروپانول منفی می‌باشد. دستگاه‌های مورد استفاده در این کار چگالی سنج لوله U شکل نوسانی دیجیتال Anton Parr (مدل DMA 4500) و ویسکومتر Ubbelohde و کالریمتر محلول مدل Parr 1455 بوده است. حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته توسط معادله ردلیچ-کیستر و همچنین انتالپی مولی فزونی توسط معادلات ردلیچ-کیستر، Wilson و NRTL همبسته شده است.

واژه‌های کلیدی: چگالی، حجم مولی فزونی، انتالپی مولی فزونی، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، معادله ردلیچ-کیستر، معادله Wilson، معادله NRTL.

16	1-11-2- تعیین حجم مولی جزئی فزونی
17	1-11-3- ضریب انبساط گرمایی
18	1-11-4- انحراف ویسکوزیته
18	1-11-5- انتالپی مولی فزونی
19	1-11-6- همبسته سازی داده‌ها
19	1-11-6-1- معادله ردلیچ - کیستر
20	1-11-6-2- معادله ویلسون
22	1-11-6-3- مدل دو مایع غیر تصادفی (NRTL)
24	1-11-6-4- انتالپی فزونی، H^E در مدل ضریب فعالیت
25	1-11-6-5- تابع H_m^E مدل Wilson
25	1-11-6-6- تابع H_m^E مدل NRTL
26	1-12-1- مروری بر تحقیقات انجام شده

فصل دوم : مواد، دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری

28	2-1- مواد
30	2-2- توزین مواد
30	2-3- تهیه نمونه
30	2-4- چگالی سنج

30	1-4-2- اساس کار چگالی سنج
31	2-4-2- معرفی چگالی سنج Anton Parr
31	3-4-2- کار با چگالی سنج
32	5-2- اندازه گیری ویسکوزیته
32	1-5-2- ویسکومتر
33	2-5-2- روش اندازه گیری ویسکوزیته
33	6-2- کالریمتری
33	1-6-2- کالریمتر محلول Parr 1455
35	2-6-2- روش کار با کالریمتر
35	3-6-2- محاسبه تغییرات انرژی
36	4-6-2- استاندارد کردن کالریمتر

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

39	1-3- خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های دوجزئی الکل‌ها
40	2-3- انتقالی مولی فزونی و همبسته کردن آن توسط معادلات ردلیچ-کیستر، Wilson و NRTL ...
	3-3- خواص ترمودینامیکی و انتقالی مخلوط‌های دو جزئی 2-بوتانول + (1-پروپانول، 2-پروپانول و
44	1و2-پروپان دیول محدوده دمایی K 293/15 تا K 333/15
44	3-3-1- حجم مولی فزونی و حجم مولی جزئی فزونی
44	3-3-2- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی

45	3-3-3- ویسکوزیته و انحراف ویسکوزیته
45	3-3-4- بررسی سیستم دوتایی 2-بوتانول + 1-پروپانول
56	3-3-5- بررسی سیستم دوتایی 2-بوتانول + 2-پروپانول
66	3-3-6- بررسی سیستم دوتایی 2-بوتانول + 1و2-پروپان دیول
78	3-4- نتیجه گیری کلی
80	منابع

- جدول 2-1: درصد خلوص، چگالی و ویسکوزیته و ضریب انبساط گرمایی موادخالص در دماهای مختلف و فشار اتمسفر 29
- جدول 3-1- کسر مولی جزء 1، x_1 و انتالپی مولی فزونی H_m^E و انتالپی مولی جزئی فزونی، \bar{H}_i^E برای مخلوطهای دوجزئی 2-بوتانول + 1-پروپانول، 2-پروپانول و 1 و 2-پروپانول دیول در دمای K (298/15) و فشار محیط. 41
- جدول 3-2- ضرایب تنظیم پذیر، A_i و انحراف استاندارد، σ ، به دست آمده از معادله ردلیچ-کیستر برای انتالپی مولی فزونی مخلوطهای دوجزئی در دمای K (298/15) و فشار محیط 43
- جدول 3-3- پارامترهای λ_{12} ، λ_{21} ، Δg_{12} و Δg_{12} و $\alpha_{21} = \alpha_{12}$ به دست آمده از معادلات (1-83) و (1-88) برای همبسته کردن H_m^E مخلوطهای دوجزئی در دمای K (298/15) و فشار محیط 43
- جدول 3-4- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E و ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی 2-بوتانول (1) + 1-پروپانول (2) در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 46
- جدول 3-5- کسر مولی جزء 1، x_1 ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1-پروپانول (2)} در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 51
- جدول 3-6- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E و ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی 2-بوتانول (1) + 2-پروپانول (2) در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 57
- جدول 3-7- کسر مولی جزء 1، x_1 ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 2-پروپانول (2)} در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 62

جدول 3-8- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، و ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی 2-بوتانول (1) + 1و2-پروپان دیول (2) در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 67

جدول 3-9- کسر مولی جزء 1، x_1 ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1و2-پروپان دیول (2)} در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 72

جدول 3-10- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله ردلیچ-کیستر برای حجم مولی فزونی مخلوط‌های دوجزئی در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 77

جدول 3-11- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله ردلیچ-کیستر برای انحراف ویسکوزیته مخلوط‌های دوجزئی در دماهای K (293/15-333/15) و فشار محیط 77

- شکل 1-1 سیالی که بین دو صفحه‌ی مسطح جریان دارد. 11
- شکل 1-2 دو نوع از شبکه‌ها یا بخش‌های مولکولی مایعات دوتایی 20
- شکل 1-2-1 شماتیک دستگاه کالریمتر 34
- شکل 2-2 روش گرافیکی برای تعیین افزایش دما در $0.63 R$ 36
- شکل 1-3-1 انتالپی مولی فزونی، H_m^E ، برای مخلوط‌های دوجزئی {2-بوتانول + 1-پروپانول (\blacktriangle)}. 2- 42
- پروپانول (∇)، 1 و 2-پروپان دیول (\blacksquare) 42
- شکل 2-3-2 حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1-پروپانول (2)} 48
- شکل 3-3-3 حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1-پروپانول (2)} 49
- شکل 3-4-3 ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1-پروپانول (2)} 50
- شکل 3-5-3 ویسکوزیته، η ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1-پروپانول (2)} 53
- شکل 3-6-3 انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1-پروپانول (2)} 54
- شکل 3-7-3 حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 2-پروپانول (2)} 59
- شکل 3-8-3 حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 2-پروپانول (2)} .. 60
- شکل 3-9-3 ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 2-پروپانول (2)} 61
- شکل 3-10-3 ویسکوزیته، η ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 2-پروپانول (2)} 64

شکل 3-11- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 2-پروپانول (2)} .. 65

شکل 3-12- حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای مخلوطهای دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1و2-پروپان دیول

{(2)} 69

شکل 3-13- حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1و2-پروپان دیول

{(2)} 70

شکل 3-14- ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1و2-پروپان

دیول {(2)} 71

شکل 3-15- ویسکوزیته، η ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1و2-پروپان دیول (2)} 74

شکل 3-16- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {2-بوتانول (1) + 1و2-پروپان دیول

{(2)} 75

فصل اول

مقدمه، تئوری و مروری بر کارهای گذشته

مقدمه

اکثر فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می‌شود. محلول یک مخلوط همگن است. به عبارت دیگر، سیستم یک فازی با بیش از یک جزء است. یک فاز می‌تواند جامد، مایع و یا گاز باشد. به طور قراردادی، ماده‌ای که مقدار آن در محلول بیشتر است، حلال و مواد دیگر موجود در محلول، حل‌شونده نامیده می‌شوند [1]. خواص حجمی مخلوط‌های دوتایی مایع به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند زیرا این خواص به درک انواع مختلف برهمکنش‌های موجود در محلول کمک می‌کنند. میزان انحراف محلول‌ها از حالت ایده‌آل را می‌توان از طریق توابع فزونی بیان کرد [2].

بررسی خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های مایع چند جزئی از جهات زیر دارای اهمیت می‌باشد:

1- از بررسی این خواص می‌توان تغییرات ساختاری مولکول‌های تشکیل‌دهنده مخلوط و نوع برهمکنش‌های مولکولی را درک کرد.

2- مطالعه دانسیته و ویسکوزیته سیالات و مخلوط‌های سیال برای بهبود و گسترش مدل‌های تئوری و جستجوی مدل‌هایی که توانایی همبسته کردن و بررسی ساختارهای مولکولی و خواص ماکروسکوپی مایع را دارند، مفید است.

3- خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های مایع چند جزئی برای طراحی فرآیندهای صنعتی و شیمیایی مهم است [3].

1-1-1- محلول‌های ایده‌آل

تصور مولکولی ما از یک محلول ایده‌آل (مایع یا جامد) محلولی است که مولکول‌های گونه‌های مختلف چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن مولکول‌های یک جزء به جای جزء دیگر در محلول بدون تغییر ساختار فضایی محلول¹ و بدون تغییر انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در محلول

¹ Solution's Spatial Structure

اتفاق می‌افتد. مدل محلول ایده‌آل نقطه‌ی مرجعی برای بحث مربوط به رفتار محلول‌های واقعی است. انحراف‌ها از رفتار ایده‌آلی به تفاوت نیروهای بین مولکولی مولکول‌های مشابه و غیرمشابه و تفاوت شکل و اندازه‌ی مولکول‌های تشکیل‌دهنده محلول مربوط هستند.

محلولی ایده‌آل است که پتانسیل شیمیایی تمام اجزای آن در تمام غلظت‌ها و برای محدوده‌ای از T و P از معادله زیر پیروی کند:

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

که $\mu_i^*(T, P)$ پتانسیل شیمیایی ماده‌ی خالص i در دمای T و فشار P محلول است و از آن برای حالت استاندارد استفاده می‌کنیم [1]

$$\mu_i^0(T, P) = \mu_i^*(T, P) \quad (2-1)$$

1-2- محلول‌های رقیق ایده‌آل

محلول رقیق ایده‌آل¹ محلولی است که کسر مولی حلال به سمت یک میل کند، به طوری که غلظت حل شده بسیار کم باشد. به علت رقت زیاد حل‌شونده، مولکول‌های حل‌شونده در محلول رقیق ایده‌آل اساساً فقط با مولکول‌های حلال برهمکنش دارند [1].

در محلول رقیق ایده‌آل پتانسیل شیمیایی اجزای محلول از روابط زیر بدست می‌آید:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + f_i(T, P) \quad \text{حل‌شونده در محلول رقیق ایده‌آل} \quad (3-1)$$

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \quad \text{حلال در محلول رقیق ایده‌آل} \quad (4-1)$$

R ثابت گازها می‌باشد، $f_i(T, P)$ برخی از توابع T و P و $\mu_A^*(T, P)$ پتانسیل شیمیایی حلال در

T و P محلول می‌باشد.

¹ Ideal dilute solution