



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 چگالی و ویسکوزیته سیستم های دوجزئی و سه جزئی ۱- بوتانول، اتیلن
گلیکول مونو بوتیل اتر و ۲,۱ دی کلرو اتان در دماهای
(۲۹۸/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ و ۳۱۸/۱۵K)

استاد راهنما:

دکتر حسین ایلوخانی

استاد مشاور:

دکتر فخری کرمانپور

پژوهشگر:

نرگس اخلاقی

۸ مهر ۱۳۹۱

کد رهگیری: ۱۰۱۵۱۲۴

فرم مشخصات پایان نامه

عنوان: مطالعه چگالی و ویسکوزیته سیستم های دوجزئی و سه جزئی ۱-بوتانول، اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر و ۲،۱ دی کلرو اتان در دماهای (۲۹۸/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ و ۳۱۸/۱۵K)

نام نویسنده: نرگس اخلاقی

نام استاد/اساتید راهنما: دکتر حسین ایلوخانی

نام استاد/اساتید مشاور: دکتر فخری کرمانپور

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی فیزیک

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۸۹/۸/۳۰

تاریخ دفاع: ۹۱/۷/۸

تعداد صفحات: ۶۹

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

Thesis Information

Title: Study of density and viscosity of binary and ternary mixtures of 1-butanol, ethylene glycol monobutyl ether and 1,2-dichloro ethane at (298.15, 308.15, 318.15) K

Author: Narges Akhlaghi

Supervisor(s): Dr. H. Iloukhani

Advisor(s): Dr. Fakhri Kermanpour

Faculty: Chemistry

Department: Physical Chemistry

Subject: Master of Science Thesis

Field: Physical Chemistry

Degree: Master of Science

Approval Date: 20/11/2010

Defence Date: 29/9/2012

Number of Pages: 69



دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه چگالی و ویسکوزیته سیستم های دوجزئی و سه جزئی ۱- بوتانول، اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر و ۲،۱ دی کلرو اتان در دماهای K(۳۱۸/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵)

نام نویسنده: نرگس اخلاقی

نام استاد/اساتید راهنما: دکتر حسین ایلوخانی

نام استاد/اساتید مشاور: دکتر فخری کرمانپور

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

دانشکده : شیمی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی

تعداد صفحات: ۶۹ صفحه

تاریخ دفاع: ۹۱/۷/۸

تاریخ تصویب: ۸۹/۸/۳۰

چکیده:

در این تحقیق چگالی ρ و ویسکوزیته η ، ۱- بوتانول، اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر و ۲- دی کلرواتان خالص و مخلوط دو جزئی و سه جزئی آن ها در دمای K (۳۱۸/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵) و فشار محیط در محدوده کاملی از ترکیب درصد اندازه گیری شد. خلوص مواد خالص با اندازه گیری چگالی و ویسکوزیته آنها و مقایسه بامقادیر موجود در منابع تأیید شدند. از اطلاعات به دست آمده، چگالی برای مواد خالص و محلول های دو جزئی در دماهای K(۳۱۸/۱۵ و ۳۰۸/۱۵ و ۲۹۸/۱۵) و فشار محیط، \bar{V}_i^E و \bar{V}_m^E تعیین گردید. $\Delta\eta$ ، ΔG^{*E} و α^E محاسبه شدند. مشاهدات تجربی نشان داد که مقادیر V_m^E برای هر سه سیستم دو جزئی (۱- بوتانول+ اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر) و (۱- بوتانول+ ۲- دی کلرو اتان) و (اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر) در تمام کسر مولی ها مثبت می باشد. توسط روش برون یابی \bar{V}_1^0 تعیین شد. این پارامتر از نقطه نظر تئوری جالب توجه است زیرا در رقت بی نهایت تنها برهم کنش حلال- حل شونده وجود دارد. در این پایان نامه هم چنین چگالی و ویسکوزیته سیستم سه جزئی (۱- بوتانول+ اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر+ ۲- دی کلرو اتان) تعیین و از نتایج تجربی حاصل مقدار $\Delta\eta$ و ΔG^{*E} محاسبه گردید. این مقادیر برای سیستم های دو جزئی و سه جزئی به ترتیب با چند جمله ای های ردلیچ-کیستر و سیبولکا بر حسب کسر مولی برآزش شد و ضرایب معادلات و انحراف ایتاندارد برای هر سیستم محاسبه شد. برای پیشگویی مقادیر η ویسکوزیته برای سیستم های دوجزئی از معادلات نیمه تجربی نیسان و گرونبرگ، هریک، کتی و چادوری و مک آلیستر نیز استفاده شد. در هر مورد مقادیر برای سیستم های مورد نظر مورد محاسبه قرار گرفت.

واژه های کلیدی: چگالی، حجم مولی فزونی، انتالپی مولی فزونی، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، معادله ردلیچ-کیستر، معادله سیبولکا.

صفحه	عنوان
------	-------

فصل اول : مقدمه، تئوری و مروری بر کارهای گذشته

۲.....	مقدمه و تئوری.....
۳.....	۱-۱-انواع محلول ها.....
۴.....	۲-۱- معادلات اساسی ترمودینامیک.....
۵.....	۳-۱- ترمودینامیک سیستم‌های چند جزئی همگن.....
۶.....	۱-۳-۱- خواص ترمودینامیکی محلول‌های ایده ال.....
۸.....	۲-۳-۱- خواص ترمودینامیکی محلول‌های رقیق ایده ال.....
۸.....	۳-۳-۱- خواص ترمودینامیکی محلول‌های حقیقی.....
۱۰.....	۴-۱- کمیت‌های مولی جزئی.....
۱۱.....	۵-۱- کمیت‌های امتزاج.....
۱۲.....	۶-۱- معادله گیبس دوهم.....
۱۳.....	۷-۱- توابع فزونی.....
۱۴.....	۸-۱- روش‌های اندازه گیری حجم فزونی.....
۱۴.....	۹-۱- آنتالپی مولی فزونی و آنتالپی مولی جزء فزونی.....
۱۵.....	۱۰-۱- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت.....
۱۷.....	۱۴-۱- معادلات همبستگی.....
۱۸.....	۱-۱۴-۱- معادلات همبستگی برای مخلوط‌های دو جزئی.....

عنوان	فهرست مطالب	صفحه
-------	-------------	------

۱۴-۱-۱- معادله ردلیچ-کیستر	۱۸
۱۴-۱-۲- معادلات همبستگی برای مخلوط‌های سه جزئی	۱۸
۱۴-۱-۲- معادله سیبولکا	۱۹
۱۵-۱- انحراف خاصیت ترمودینامیکی	۱۹
۱۶-۱- محاسبه انحراف استاندارد	۱۹
۱۷-۱- ویسکوزیته و معادلات مربوط به آن	۱۹
۱۸-۱- انحرافات ویسکوزیته	۲۱
۱۹-۱- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای ویسکوزیته مخلوط دو جزئی	۲۱
۲۰-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده	۲۳

فصل دوم : مواد، دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری

۱-۲- مواد	۲۶
۱-۱-۱-۲- بوتانول	۲۶
۲-۱-۲- اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر	۲۶
۱-۲-۳-۱- دی کلرو اتان	۲۶
۲-۲- توزین مواد	۲۹
۳-۲- تهیه نمونه	۲۹
۴-۲- چگالی سنج	۲۹

عنوان	فهرست مطالب	صفحه
۲-۴-۱-اساس کار چگالی سنج	۳۰
۲-۴-۲- معرفی چگالی سنج Anton Parr	۳۰
۲-۴-۳- کار با چگالی سنج	۳۱
۲-۵-۵- اندازه گیری ویسکوزیته	۳۲
۲-۵-۱- ویسکومتر	۳۲
۲-۵-۲- روش اندازه گیری ویسکوزیته	۳۲
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری		
۳-۱- حجم مولی فزونی سیستم دو جزئی	۳۳
۳-۲- محاسبه حجم مولی جزئی	۳۴
۳-۳- حجم مولی جزئی در رقت بی نهایت	۴۴
۳-۴- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی	۴۹
۳-۵- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت	۵۱
۳-۶- ویسکوزیته و اندازه گیری میزان انحراف ویسکوزیته از حالت ایده ال	۵۲
۳-۷- اندازه گیری انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی	۵۴
۳-۸- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای ویسکوزیته مخلوط دو جزئی	۵۶
۳-۹- بحث و نتیجه گیری حجم مولی فزونی، ویسکوزیته و انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی سیستم	۵۹
های دو جزئی	۵۹
۳-۱۰- اثر دما بر روی سیستم های مورد مطالعه	۶۱
۳-۱۱- نتیجه گیری	۶۱

عنوان	فهرست مطالب	صفحه
-------	-------------	------

۱۲-۳- حجم مولی فزونی سیستم سه جزئی..... ۷۱

۱۳-۳- ویسکوزیته و انحراف انرژی گیبس فزونی فعال سازی سیستم سه جزئی..... ۷۱

۱۴-۳- بحث و نتیجه گیری خواص حجمی و ویسکوزیته سیستم سه جزئی..... ۷۵

منابع..... ۷۶

عنوان	فهرست جداول	صفحه
-------	-------------	------

جدول ۱-۲: درصد خلوص، چگالی و ویسکوزیته مواد خالص.....	۲۸
جدول ۱-۳ چگالی و ویسکوزیته سیستم دو جزئی در دماهای متفاوت.....	۳۷
جدول ۲-۳- حجم مولی فزونی V_m^E ، حجم مولی فزونی جزئی \bar{V}^E ، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$ ، و انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ΔG^{*E} ، ضریب انبساط گرمایی α ، تغییرات انتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$ برای در دماهای متفاوت سیستم های دو جزئی.....	۴۵
جدول ۳-۳- ضرایب معادله ردلیچ-کیستر همراه با انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن حجم مولی فزونی و تغییرات ویسکوزیته، تغییرات انتالپی و تغییرات انرژی آزاد گیبس برای سیستم های دو جزئی بررسی شده در دماهای متفاوت.....	۵۳
جدول ۳-۴- حجم های مول جزئی حلال در رقت بینهایت حل شونده، \bar{V}_1^0 و حل شونده در رقت بینهایت حلال، \bar{V}_2^0 برای سیستمهای دو جزئی مورد نظر در محدوده دمایی $298/15K$ تا $318/15K$	۵۷
جدول ۳-۵- ضرایب معادلات نیسان و گرونبرگ، کتی و چادوری، هایند، هریک و مک آلیستر برای سیستم های دو جزئی بررسی شده.....	۶۵
جدول ۳-۶- چگالی ρ ، ویسکوزیته η ، حجم مولی فزونی V_m^E ، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$ و انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ΔG^{*E} ، سیستم سه جزوی (x_1) - بوتانول+ (x_2) اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر+ (x_3) و ۱-۲-دی کلرو اتان در دمای $298/15K$	۷۲
جدول ۳-۷- ضرایب سیبولکا برای مخلوط سه جزئی و انحراف استانداردهای مربوطه برای حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته و انحراف انرژی آزاد گیبس مولی در $298/15K$	۷۴

عنوان	فهرست شکل ها	صفحه
-------	--------------	------

شکل ۱-۲- ترازوی دیجیتالی Mettler مدل AB204N	۲۹
شکل ۲-۲- چگالی سنج Anton Parr مدل DMA 4500	۳۰
شکل ۳-۲- ترموستات مدل MultiTempIII و ویسکومتر لوله موینه Ubbelohde با اندازه لوله موینه	۳۲
شکل ۱-۳- حجم مولی فزونی برای سیستم های دو جزئی ا-بوتانول+اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر در دماهای مختلف:	۴۱
شکل ۲-۳- حجم مولی فزونی برای سیستم های دو جزئی ا-بوتانول + ۱و۲-دی کلرو اتان در دماهای مختلف:	۴۲
شکل ۳-۳- حجم مولی فزونی برای سیستم های دو جزئی اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر + ۱و۲-دی کلرو اتان در دماهای مختلف:	۴۲
شکل ۴-۳- حجم مولی جزئی \bar{V}_1^E و \bar{V}_2^E برای سیستم های دو جزئی ا-بوتانول+اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر در دماهای مختلف:	۴۳
شکل ۵-۳- حجم مولی جزئی \bar{V}_1^E و \bar{V}_2^E برای سیستم های دو جزئی ا-بوتانول+۱و۲-دی کلرو اتان در دماهای مختلف:	۴۳
شکل ۶-۳- حجم مولی جزئی \bar{V}_1^E و \bar{V}_2^E برای سیستم های دو جزئی اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر + ۱و۲-دی کلرو اتان در دماهای مختلف:	۴۴
شکل ۷-۳- ضریب انبساط گرمایی فزونی برای سیستم های دو جزئی ا-بوتانول + اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر در دماهای مختلف:	۵۸
شکل ۸-۳- ضریب انبساط گرمایی فزونی برای سیستم های دو جزئی ا-بوتانول+اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر در دماهای مختلف:	۵۸

عنوان	فهرست شکل ها	صفحه
-------	--------------	------

شکل ۳-۹- ضریب انبساط گرمایی فزونی برای سیستم های دو جزئی اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر + ۱و۲-	دی کلرو اتان در دماهای مختلف.....	۵۸
شکل ۳-۱۰- تغییرات آنتالپی مولی فزونی برای سیستم های دو جزئی ۱-بوتانول+اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر	در دماهای مختلف.....	۵۹
شکل ۳-۱۱- تغییرات آنتالپی مولی فزونی برای سیستم های دو جزئی ۱-بوتانول+۱و۲-دی کلرو اتان در	دماهای مختلف.....	۵۹
شکل ۳-۱۲- تغییرات آنتالپی مولی فزونی برای سیستم های دو جزئی اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر+۱و۲-	دی کلرو اتان در دماهای مختلف.....	۶۰
شکل ۳-۱۳- انحراف ویسکوزیته برای سیستم های دو جزئی ۱-بوتانول اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر در	دماهای مختلف.....	۶۱
شکل ۳-۱۴- انحراف ویسکوزیته برای سیستم های دو جزئی ۱-بوتانول ۱و۲-دی کلرو اتان در دماهای	مختلف.....	۶۲
شکل ۳-۱۵- انحراف ویسکوزیته برای سیستم های دو جزئی اتیلن گلیکول مونو بوتیل اتر+۱و۲-دی کلرو	اتان در دماهای مختلف.....	۶۲
شکل ۳-۱۶- انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ΔG^{*E} برای سیستم های دو جزئی ۱-بوتانول + اتیلن	گلیکول مونو بوتیل اتر در دماهای مختلف.....	۶۳
شکل ۳-۱۷- انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ΔG^{*E} برای سیستم های دو جزئی ۱-بوتانول + ۱و۲-	دی کلرو اتان در دماهای مختلف.....	۶۴
شکل ۳-۱۸- انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ΔG^{*E} برای سیستم های دو جزئی اتیلن گلیکول مونو	بوتیل اتر + ۱و۲-دی کلرو اتان در دماهای مختلف.....	۶۴

فصل اول

مقدمه، تئوری و مروری بر کارهای

گذشته

مقدمه و تئوری:

از آنجا که ترمودینامیک محلول‌ها یکی از مباحثی است که نگرش پژوهشگران را به خود معطوف نموده است، همه ساله طیف وسیعی از محققین، مطالعات خود را بر روی پارامترهای ترمودینامیکی انجام می‌دهند. این پارامترها که مستقیماً به وسیله حواس انسانی قابل درک است و از طریق اندازه‌گیری چگالی، ویسکوزیته و غیره به دست می‌آیند، منجر به کشف ناشناخته‌های گوناگون در رابطه با تئوریهای پیچیده محلول‌ها شده است.

محلول‌ها را معمولاً بر حسب حالت فیزیکی آن‌ها طبقه‌بندی می‌کنند، بسیاری از فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می‌شود. محلول‌های گازی، محلول‌های مایع و محلول‌های جامد را می‌توان تهیه کرد. محلول‌های مایع متداولترین محلول‌هاست و بیشترین کاربرد را توسط شیمیدان‌ها در بررسی شیمیایی دارند. در محلول‌های مایع اغلب مناسب است که یک جزء (موسوم به حلال) از سایر اجزاء (موسوم به حل‌شونده‌ها) متمایز شود که معمولاً کسر مولی حلال بیشتر از کسر مولی هریک از حل‌شونده‌هاست [۱]

تعریف محلول:

محلول یک مخلوط همگن از دو یا تعداد بیشتری از اجزاء ماده است. از آنجا که مقادیر نسبی اجزاء تشکیل‌دهنده یک محلول می‌تواند به طور محدود تغییر کند، بنابراین یک محلول، سیستمی از ترکیب درصدی متغیر را تشکیل می‌دهد.

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 جزئی نامیده می‌شود.

در محلول جزئی که به مقدار بیشتر وجود دارد حلال، و جزء یا اجزایی که به مقدار کمتر وجود دارد حل شونده نامیده می شود. ماکزیمم مقدار حل شونده که می تواند در یک حلال در دما و فشار مشخص حل شود، حلالیت نامیده میشود. حلالیت یک ماده در ماده دیگر به عوامل متعددی ربط دارد که همه آنها بر اساس آزمایشات تجربی است. مهم ترین این عوامل مربوط به برهم کنش هاست. وقتی که یک حل شونده به یک حلال اضافه می شود سه نوع برهمکنش وجود دارد:

الف) برهمکنش حل شونده-حل شونده

ب) برهمکنش حلال-حلال

ج) برهمکنش حلال-حل شونده

۱-۱- انواع محلول ها

محلول ها از نظر ترمودینامیکی به دودسته محلول های ایده آل^۱ و حقیقی^۲ تقسیم می کنند. محلول ایده آل محلولی است که مولکول های گونه های مختلف آن چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن گونه های یک جزء به جای جزء دیگر در محلول، بدون تغییر ساختار فضایی محلول و بدون انرژی برهمکنش بین مولکولی در محلول اتفاق می افتد. محلول دوتایی A و B را در نظر بگیرید، برای جلوگیری از تغییر ساختار فضایی در اثر مخلوط شدن A و B لازم است که مولکول های A از لحاظ شکل و اندازه با مولکول های B یکسان باشند. برای اینکه انرژی برهم کنش بین مولکولی در اثر مخلوط شدن تغییر نکند لازم است انرژی جفت های A-A, B-B, A-B یکسان باشد. در این صورت محلول از قانون راولت به صورت زیر تبعیت میکند:

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

p_i فشار مخلوط و p_i^* فشار بخار مایع و x_i کسر مولی جزء i ام در مخلوط می باشد.

¹ ideal

² real

در یک محلول حقیقی که اکثر محلول‌ها را در بر می‌گیرد، در اثر مخلوط شدن ساختار فضایی محلول و انرژی بر هم کنش بین مولکولی در محلول تغییر می‌کند. اگر نیروی برهم‌کنش بین مولکولی A-B از نیروی برهم‌کنش بین مولکولی A-A, B-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 B, A می‌باشد. در این حالت انحراف منفی از قانون راولت دیده می‌شود. اما در صورتی که نیروی برهم‌کنش بین مولکولی A-B از نیروی برهم‌کنش A-A و B-B کمتر باشد، تمایل مولکول‌های A و B به فرار از محلول بیشتر می‌شود. در نتیجه فشار بخار محلول AB بیشتر از فشار بخار مایعات خالص A و B می‌شود و انحراف مثبت از قانون راولت وجود دارد. [۲]

۱-۲- معادلات اساسی ترمودینامیک

به طور کلی ماده را از دو دیدگاه می‌توان مورد بررسی قرار داد. از دیدگاه ماکروسکوپی، ماده توسط کمیت‌های ملموس حواس انسانی توصیف می‌شود و از دیدگاه میکروسکوپی، ساختمان اتمی و مولکولی ماده مورد نظر می‌باشد. ترمودینامیک در واقع علم خواص ماکروسکوپی ماده است و یکی از دقیق‌ترین شاخه‌های شیمی فیزیک است که به کمک آن می‌توان پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی را توجیه نمود. در واقع ترمودینامیک ابزار بسیار کارآمدی است که به کمک آن می‌توان سیستم‌های پیچیده را تجزیه و تحلیل نمود. اصولاً هر مطالعه فیزیکی و شیمیایی نیز نتیجه عمل یک نیروی خنثی نشده است. این نیرو به نوبه خود از حرکت، انتقال و یا تبدیل انرژی حاصل می‌شود.

لذا پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی نتیجه عمل و یا تغییر و تبدیل انرژی هستند. ترمودینامیک مبحثی است که در آن تبدلات، تغییرات و فعل و انفعالات انرژی و ماده مورد مطالعه قرار می‌گیرند. کلیه مباحث این علم استنتاج‌های منطقی از سه قانون است که ترمودینامیک بر پایه آن‌ها بنا شده است. اعتبار کلی ترمودینامیک نیز منوط به اعتبار این قوانین و استدلال‌های متکی بر آن‌ها است.

قانون اول ترمودینامیک که همان اصل بقای انرژی است به صورت زیر می‌باشد:

$$dU = dQ + dW \quad (۲-۱)$$

به بیان قانون اول، هر گاه 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.

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 تحقق یک فرایند اظهار نظر و پیش بینی نمود. این قانون بدین صورت بیان می شود:

$$dQ = TdS \quad (3-1)$$

ادغام قانون اول و دوم ترمودینامیک چهار معادله اساس ترمودینامیک که به معادلات گیبس معروفاند استخراج می شود

$$dU = TdS - PdV \quad (4-1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (5-1)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (6-1)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (7-1)$$

البته این معادلات برای سیستم‌های بسته صحیح می باشد. 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 dn_i نیز می باشد. [۳] در این صورت معادلات گیبس به صورت زیر در می آید:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8-1)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (9-1)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10-1)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (11-1)$$

۳-۱—ترمودینامیک سیستم‌های چند جزئی همگن

بررسی محلول‌ها از دیدگاه ترمودینامیکی به منظور درک موارد زیر بسیار مهم است:

۱- کاربرد تئوری‌های مایعات به منظور پیشگویی خواص مخلوط‌هایی که دارای ماهیت مشابهی

هستند.

۲- طراحی تجهیزات صنعتی با دقت و صحت بیشتر.

۳- محک تئوری‌های رایج و سنجش محدوده صحت آن‌ها به دلیل اختلاف در مقدار و اهمیت

نیروهای درون مولکولی و هندسه مولکول‌های ترکیب شونده و نیز بهبود بخشیدن به این تئوری‌ها از

اینرو اطلاعاتی که در این زمینه به دست می‌آید نگرش جامع و منطقی در مورد طبیعت نیروهای بین

مولکولی به ما می‌دهد و نیز کاربردهای زیادی در توسعه تئوری‌های آماری دارد.

۱-۳-۱- خواص ترمودینامیکی محلول‌های ایده آل

برای آنکه به تعریف ترمودینامیکی جامع، برای محلول‌های ایده آل برسیم از پتانسیل شیمیایی که

یک خاصیت ترمودینامیکی بسیار مهم برای محلول‌هاست کمک می‌گیریم و معادله زیر را به عنوان

تعریف ترمودینامیکی محلول ایده آل می‌پذیریم.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i \quad (12-1)$$

که $\mu_i(T, P)$ پتانسیل شیمیایی ماده‌ی خالص i در دمای T و فشار واحد است. تمام کمیت‌های امتزاج

را می‌توان به آسانی از پتانسیل شیمیایی به دست آورد.

برای تغییر انرژی آزاد گیبس اختلاط محلول ایده آل در T, P ثابت، می‌توان معادله زیر را نوشت:

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (13-1)$$

به دلیل اینکه $0 < x_i < 1$ است، در نتیجه انرژی گیبس اختلاط برای یک فرایند خودبخودی در دما

و فشار ثابت، منفی خواهد بود که با واقعیت تطابق دارد.

حجم سیستم هم با توجه به رابطه (۱۴-۱)، به صورت زیر بیان می‌شود:

(۱۴-۱)

$$V_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial G_i^*}{\partial P} \right)_T = V_i^*$$

بنابراین باتوجه به معادلات بالا تغییر حجم سیستم ایده ال برابر صفر خواهد شد.

$$\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad (15-1)$$

همان طور که از تعریف محلول ایده ال نیز انتظار داریم، تشکیل محلول ایده ال از اجزاء خالص آن

در T, P ثابت با هیچ گونه تغییر حجمی همراه نیست.

آنتروپی سیستم نیز با استفاده از معادلات زیر به دست می آید:

$$- \left[\frac{\partial G_i}{\partial T} \right]_P = S_i \quad (16-1)$$

هم چنین تغییر آنتروپی سیستم به صورت زیر بیان می شود:

$$\Delta S_{\text{mix},m} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (17-1)$$

با توجه به معادله بالا تغییر آنتروپی سیستم مثبت خواهد شد.

تغییر آنتروپی برای محلول ایده ال در دما و فشار ثابت به صورت زیر به دست می آید:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} + T \Delta S_{\text{mix}} \quad (18-1)$$

در نتیجه معادله (۱۳-۱) و (۱۸-۱):

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (19-1)$$

تغییر آنتالپی صفربدین معنی است که تشکیل محلول ایده ال در دما و فشار ثابت با هیچ گونه تبادل گرما همراه نیست.

تغییر انرژی داخلی محلول ایده ال نیز از رابطه زیر به دست می آید: [۵ و ۴]

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta U_{\text{mix}} + P\Delta V_{\text{mix}} \quad (20-1)$$

در نتیجه معادله (۱۵-۱) و (۱۹-۱):

$$\Delta U_{\text{mix}} = 0 \quad (21-1)$$

۱-۳-۲- خواص ترمودینامیکی محلول‌های رقیق ایده‌ال

محلول رقیق ایده‌آل^۱ 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.

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

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + f_i(T, P) \quad (22-1) \text{ حل‌شونده در محلول رقیق ایده‌آل}$$

$$\mu_A = \mu_A^*(T) + RT \ln x_A \quad (23-1) \text{ حلال در محلول رقیق ایده‌آل}$$

R ثابت گازها می‌باشد،

۱-۳-۳- خواص ترمودینامیکی محلول‌های حقیقی

رفتار اجزای محلول غیرایده‌آل را برحسب انحراف آنها از رفتار ایده‌آل یا رقیق ایده‌آل تعریف می‌کنند. برای اینکه مقایسه بین محلول غیرایده‌آل با محلول ایده‌آل آسان باشد، پتانسیل‌های شیمیایی محلول غیرایده‌آل μ_i ، را به صورتی بسیار شبیه با پتانسیل‌های شیمیایی محلول ایده‌آل داده شده در معادله $\mu_i^{\text{id}} = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ تعریف می‌کنند. μ_i^0 حالت استاندارد پتانسیل شیمیایی برای هر یک از اجزای محلول غیرایده‌آل می‌باشد. بر این اساس فعالیت^۲ ماده i ، a_i ، را برای هر محلول غیرالکترولیت (ایده‌آل یا غیرایده‌آل) چنین تعریف می‌کنیم:

$$a_i = \exp [(\mu_i - \mu_i^0)/RT] \quad (24-1)$$

با لگاریتم گرفتن از دو طرف معادله فوق، آن را بر حسب μ_i مرتب می‌کنیم:

^۱ Ideal dilute solution

^۲ Activity

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (25-1)$$

به دلیل شباهت زیاد معادله (۲۶-۱) با معادله (۲۴-۱)، پتانسیل‌های شیمیایی اجزای محلول غیر ایده‌آل با محلول‌های ایده‌آل و رقیق ایده‌آل به آسانی قابل مقایسه است. تفاوت بین پتانسیل شیمیایی محلول واقعی μ_i و پتانسیل شیمیایی محلول ایده‌آل μ_i^{id} ، از این قرار است:

$$\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln(a_i/x_i) \quad (26-1)$$

بنابراین نسبت a_i/x_i میزان انحراف از رفتار ایده‌آلی را مشخص می‌سازد. بر این اساس ضریب فعالیت^۱ γ_i گونه i را به صورت $\gamma_i = a_i/x_i$ تعریف می‌کنیم، به طوری که:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (27-1)$$

می‌توان تصور کرد که فعالیت a_i از تصحیح کسر مولی x_i برای رفتار غیر ایده‌آلی به دست می‌آید. ضرایب فعالیت محلول‌های ایده‌آل یا رقیق ایده‌آل برابر با یک است. بر مبنای معادلات (۲۵-۱) و (۱-۲۷)، پتانسیل‌های شیمیایی در محلول‌های غیرایده‌آل و غیرالکترولیت چنین به دست می‌آیند:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i x_i \quad (28-1)$$

ضریب فعالیت γ_i ملاکی بر ای میزان انحراف رفتار ماده‌آم از رفتار محلول ایده‌آل یا رقیق ایده‌آل است. آنجا که فعالیت یک جزء سازنده همواره با نزدیک شدن x_i به یک با کسر مولی آن متناظر است ملاحظه می‌کنیم که:

اگر انحرافات مثبت قانون راولت وجود داشته باشد γ_i بزرگتر از یک و اگر انحرافات منفی باشند γ_i کوچکتر از یک است.

^۱ Activity coefficient

کمیت‌های ترمودینامیکی اختلاط محلول حقیقی نیز از روابط زیر به دست می‌آید:

$$\Delta G_{\text{mix}} = G - G^* = \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) \quad (29-1)$$

$$\Delta V_{\text{mix}} = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_i^*) \quad (30-1)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\sum_i n_i (\bar{S}_i - S_i^*) \quad (31-1)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} + T \Delta S_{\text{mix}} \quad (32-1)$$

۴-۱- کمیت‌های مولی جزئی

کمیت‌های شدتی محلول در درجه حرارت و فشار ثابت، تابع ترکیب محلول می‌باشند. به همین دلیل در بحث مربوط به خواص محلول‌ها دیگر نمی‌توان از کمیت‌های مولی خالص استفاده کرد و از کمیت‌های مولی جزئی استفاده می‌شود. هر یک از خواص مقداری محلول را بر حسب کمیت‌های مولی جزئی می‌توان بیان کرد. اگر Y یکی از خواص مقداری محلول باشد، کمیت مولی جزئی جزء i در محلول چنین تعریف می‌شود:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (33-1)$$

کمیت‌های مولی جزئی از نسبت تغییرات بسیار کوچک دو کمیت مقداری به دست می‌آید و بدین دلیل این کمیت‌ها شدتی هستند. اگر Y تابعی از T و P و n_i باشد آنگاه عبارت است از:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (34-1)$$

در دما و فشار ثابت مقدار Y محلول چنین معین می‌شود:

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad (35-1)$$

از معادله (۳۴-۱) استنباط می‌شود که \bar{Y}_i سهم جزء i در خاصیت مقداری Y محلول است. کمیت مولی جزئی \bar{Y}_i به T و P و کسرهای مولی بستگی دارد. به خاطر وجود نیروهای بین مولکولی \bar{Y}_i خاصیتی