



دانشکده شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی

(گرایش شیمی فیزیک)

عنوان:

مطالعه خواص حجمی و انتقالی سیستم دو جزئی و سه جزئی شامل
(۲-متیل تتراهیدروفوران + سیکلوپنتانون + کلروبنزن): حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست
از حالت ایده‌آل در دماهای مختلف و همبستگی نتایج با مدل‌های گوناگون

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخرانی

استاد مشاور:

پروفسور سعید عزیزیان

پژوهشگر:

مریم جعفری

آذر ۱۳۸۹



دانشکده شیمی

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

عنوان:

مطالعه خواص حجمی و انتقالی سیستم دو جزئی و سه جزئی شامل
(کلروبنزن + ۲-متیل تتراهیدروفوران + سیکلوپنتانون): حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست
از حالت ایده‌آل در دماهای مختلف و همبستگی نتایج با مدل‌های گوناگون

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

استاد مشاور:

پروفسور سعید عزیزیان

پژوهشگر:

مریم جعفری

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- دکتر حسین ایلوخانی (استاد راهنما) استاد شیمی فیزیک
- ۲- دکتر سعید عزیزیان (استاد مشاور) استاد شیمی فیزیک
- ۳- دکتر حسینعلی زارعی (استاد مدعو) دانشیار شیمی فیزیک
- ۴- دکتر جلال ارجمندی (استاد مدعو) استادیار شیمی فیزیک



دانشکده شیمی

جلسه ارزیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

مریم جعفری در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

تحت عنوان:

مطالعه خواص حجمی و انتقالی سیستم دو جزئی و سه جزئی شامل

(۲-متیل تتراهیدروفوران + سیکلوپنتانون + کلروبنزن): حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست

از حالت ایده‌آل در دماهای مختلف و همبستگی نتایج با مدل‌های گوناگون

به ارزش ۸ واحد در تاریخ ۱۳۸۹/۹/۱۰ در محل دانشکده شیمی

با حضور دانشجویان و هیأت داوران برگزار گردید و با نمره

و درجه ارزشیابی شد.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- دکتر حسین ایلوخانی (استاد راهنما) استاد شیمی فیزیک
- ۲- دکتر سعید عزیزیان (استاد مشاور) استاد شیمی فیزیک
- ۳- دکتر حسینعلی زارعی (استاد مدعو) دانشیار شیمی فیزیک
- ۴- دکتر جلال ارجمندی (استاد مدعو) استادیار شیمی فیزیک



دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان: مطالعه خواص حجمی و انتقالی سیستم دو جزئی و سه جزئی شامل (۲-متیل تتراهیدروفوران + سیکلوپنتانون + کلروبنزن): حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست از حالت ایده‌آل در دماهای مختلف و همبستگی نتایج با مدل‌های گوناگون.

نام نویسنده: مریم جعفری

نام استاد/اساتید راهنما: پروفسور حسین ایلوخوانی

نام استاد/اساتید مشاور: پروفسور سعید عزیزیان

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۸۸/۶/۲۲

تاریخ دفاع: ۸۹/۹/۱۰

تعداد صفحات: ۸۹

چکیده: در این پروژه به مطالعه و بررسی خواص ترمودینامیکی و انتقالی محلول‌های غیر الکترولیت دو جزئی: (۲-متیل تتراهیدروفوران + سیکلوپنتانون)، (کلروبنزن + ۲-متیل تتراهیدروفوران)، (کلروبنزن + سیکلوپنتانون) و سه جزئی: (کلروبنزن + ۲-متیل تتراهیدروفوران + سیکلوپنتانون) پرداخته شده است.

چگالی ρ ، ویسکوزیته η و ضریب شکست n_D ، مواد خالص و سیستم‌های دو جزئی و سه جزئی در سه دمای K (۳۱۸/۱۵، ۳۰۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵) و فشار محیطی اندازه‌گیری شد.

با در دست داشتن مقادیر چگالی، حجم مولی فزونی V^E ، حجم مولی جزئی فزونی \bar{V}_i^E ، حجم مولی جزئی در رقت بینهایت \bar{V}_i^0 ، ضریب انبساط گرمایی α ، ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی در دما و کسر مولی ثابت $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$ ، نیز تعیین شده‌اند. مشاهدات تجربی در این مورد نشان داد که مقادیر حجم مولی فزونی در سیستم‌های دو جزئی و سه جزئی دارای انحراف منفی بوده و این انحراف با افزایش دما افزایش پیدا میکند.

در این پروژه همچنین انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعال شوندگی ΔG^{*E} ، و انحراف ضریب شکست Δn_D ، برای سیستم‌های دو جزئی و سه جزئی محاسبه شدند. نتایج نشان داد که مقادیر $\Delta\eta$ ، برای سیستم دو جزئی (۲-متیل تتراهیدروفوران + سیکلوپنتانون)، منفی است و در مورد سیستم دو جزئی (کلروبنزن + ۲-متیل تتراهیدروفوران)، انحراف مثبت از حالت ایده‌آل مشاهده شده اما در سیستم دو جزئی (کلروبنزن + سیکلوپنتانون)، انحراف ویسکوزیته از حالت ایده‌آل نشان دهنده یک تغییر علامت در منحنی از مثبت به منفی است. در هر سه سیستم مورد بررسی با افزایش دما میزان این انحراف از حالت ایده‌آل کاهش پیدا میکند. انحراف ضریب شکست Δn_D ، برای سیستم‌های دو جزئی و سه جزئی مثبت و با افزایش دما میزان این انحراف افزایش می‌یابد. مقادیر بدست آمده $\Delta\eta$ ، Δn_D و V^E برای سیستم‌های دو جزئی و سه جزئی به ترتیب با معادلات ردلیچ -کیستر و سیبولکا همبسته شده و ضرایب موجود در معادلات و همچنین انحراف استاندارد برای هر یک از سیستم‌ها محاسبه و گزارش شده‌اند. برای پیشگویی ویسکوزیته و ضریب شکست، برخی معادلات نیمه تجربی مورد استفاده قرار گرفته و با مقادیر تجربی مقایسه گردید.

واژه‌های کلیدی: حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته، انحراف ضریب شکست، ۲-متیل تتراهیدروفوران، سیکلوپنتانون، کلروبنزن

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه و تئوری	
مقدمه	۲
۱- تعریف محلول	۲
۱-۱- انواع محلول	۳
۱-۲- الگوی محلول ایده‌آل	۳
۱-۳- الگوی محلول حقیقی	۴
۲- بررسی پیوندهای مولکولی	۵
۳- ترمودینامیک محلولها	۸
۳-۱- معادلات اساسی ترمودینامیک	۸
۴- کمیت‌های اختلاط	۹
۴-۱- کمیت‌های اختلاط برای محلول ایده‌آل	۹
۴-۲- کمیت‌های اختلاط برای محلول حقیقی	۱۱
۵- کمیت‌های مولی جزئی	۱۲
۶- توابع فزونی	۱۳
۶-۱- پتانسیل شیمیایی فزونی	۱۴
۶-۲- انرژی آزاد گیبس مولی فزونی	۱۴
۶-۳- آنتروپی مولی فزونی	۱۴
۶-۴- آنتالپی مولی فزونی	۱۴
۶-۵- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت	۱۴
۶-۶- حجم مولی فزونی	۱۴
۶-۷- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی	۱۵
۷- حجم مولی فزونی و معادلات تئوری مربوطه	۱۵
۷-۱- اندازه‌گیری حجم مولی فزونی	۱۶
۷-۲- معادلات ریاضی در ارتباط با حجم مولی فزونی	۱۷
۷-۲-۱- معادله ردلیچ-کیستر	۱۷
۷-۲-۲- معادله سیبولکا	۱۷
۷-۳- محاسبه ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی	۱۸

۱۸	۸- ویسکوزیته	۱۸
۲۱	۸-۱- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای ویسکوزیته سیستم دو جزئی	۲۱
۲۲	۹- ضریب شکست و معادلات مربوط به آن	۲۲
۲۲	۹-۱- ضریب شکست مایعات	۲۲
۲۴	۹-۲- معادلات تئوری در ارتباط با ضریب شکست	۲۴
۲۵	۱۰- مروری بر تحقیقات انجام شده	۲۵

فصل دوم: مواد، دستگاهها و روشهای اندازهگیری

۲۹	۱- مواد شیمیایی	۲۹
۳۰	۱-۱- کاربردهای صنعتی مواد مورد آزمایش	۳۰
۳۰	۱-۱-۱- کلروبنزن	۳۰
۳۰	۱-۱-۲- متیل تتراهیدروفران	۳۰
۳۱	۱-۱-۳- سیکلوپنتانون	۳۱
۳۱	۲- چگالیسنج <i>Anton Paar</i> مدل <i>DMA 4500</i>	۳۱
۳۱	۲-۱- اساس کار چگالیسنج <i>Anton Paar</i>	۳۱
۳۲	۲-۲- نمایش نتایج در چگالیسنج <i>Anton Paar</i>	۳۲
۳۴	۲-۲-۱- تنظیم چگالیسنج	۳۴
۳۴	۲-۲-۲- کالیبراسیون چگالیسنج	۳۴
۳۵	۲-۲-۳- بررسی دستگاه قبل از اندازهگیری	۳۵
۳۵	۲-۲-۴- تهیه نمونه	۳۵
۳۵	۲-۲-۵- کار با دستگاه چگالیسنج	۳۵
۳۶	۳- ویسکومتر <i>Ubbelohde</i>	۳۶
۳۶	۳-۱- سل اندازهگیری	۳۶
۳۷	۳-۲- تانک برای نگه داری سل	۳۷
۳۷	۳-۳- ترموستات برای تثبیت دما	۳۷
۳۸	۳-۴- روش اندازهگیری	۳۸
۳۹	۴- رفرکتومتر <i>Abbe</i>	۳۹
۴۰	۴-۱- کالیبراسیون رفرکتومتر	۴۰

فصل سوم: محاسبات و نتایج

بخش اول: محاسبات و نتایج بدست آمده برای خواص مختلف سیستمهای دو جزئی در

۴۱	سه دمای K (۳۱۸/۱۵ و ۳۰۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵)
۴۲	۱-۱- حجم مولی فزونی V^E ، سیستمهای دو جزئی
۴۵	۲-۱- حجم مولی جزئی، \bar{V}_i و حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E
۴۶	۳-۱- ضریب انبساط گرمایی، α و ضریب انبساط گرمایی فزونی، α^E
۴۷	۴-۱- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت، $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$
۴۸	۵-۱- حجم مولی جزئی در رقت بینهایت، \bar{V}_i^0
۶۰	۶-۱- ویسکوزیته، η و محاسبه میزان انحراف از حالت ایدهآل، $\Delta\eta$
۶۳	۷-۱- محاسبه انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعالشوندگی از حالت ایدهآل، ΔG^{*E}
۷۱	۸-۱- ضریب شکست، n_D و محاسبه میزان انحراف از حالت ایدهآل، Δn_D
۷۸	۹-۱- بررسی اثر دما بر روی حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست از حالت ایدهآل
۷۹	بخش دوم: محاسبات و نتایج بدست آمده برای خواص مختلف سیستم سه جزئی در دمای K ۲۹۸/۱۵
۸۰	۱-۲- حجم مولی فزونی V^E ، سیستم سه جزئی
	۲-۲- ویسکوزیته η ، محاسبه میزان انحراف آن از حالت ایدهآل، $\Delta\eta$ و محاسبه انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعالشوندگی
۸۱	از حالت ایدهآل، ΔG^{*E} برای سیستم سه جزئی
۸۲	۳-۲- ضریب شکست، n_D و محاسبه میزان انحراف آن از حالت ایدهآل، Δn_D برای سیستم سه جزئی
۸۴	نتیجهگیری نهایی
۸۶	منابع مورد استفاده

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲ چگالی و ضریب شکست مواد خالص در $298/15\ K$	۲۹
جدول ۱-۳ چگالی ρ ، حجم مولی فزونی V^E ، حجم مولی جزئی فزونی \bar{V}^E ، ضریب انبساط گرمایی α ، ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$ برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده در دماهای مختلف	۴۹
جدول ۲-۳ ضرایب معادله (۱-۴۵) همراه با انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن حجمهای مولی فزونی برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده	۵۵
جدول ۳-۳ حجم های مولی 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 بررسی شده در دماهای مختلف	۵۵
جدول ۳-۴ چگالی ρ ، ویسکوزیته η ، انحراف ویسکوزیته از حالت ایدهآل $\Delta\eta$ و انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعال شونده از حالت ایدهآل ΔG^{*E} برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده در دماهای مختلف	۶۴
جدول ۳-۵ ضرایب معادله (۱-۴۵) همراه با انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن انحراف ویسکوزیته از حالت ایدهآل برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده	۶۶
جدول ۳-۶ انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعال شونده از حالت ایدهآل برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده در دماهای مختلف	۶۶
جدول ۳-۷ ضرایب معادلات نیمه تجربی برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده به همراه انحراف استانداردهای مربوط به هر یک از آنها در دمای $298/15\ K$	۶۷
جدول ۳-۸ ضریب شکست n_D و انحراف ضریب شکست از حالت ایدهآل Δn_D ، برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده در دماهای مختلف ...	۷۳
جدول ۳-۹ ضرایب معادله (۱-۴۵) همراه با انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن انحراف ضریب شکست از حالت ایدهآل برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده	۷۵
جدول ۳-۱۰ انحراف استانداردهای معادلات نیمه تجربی برای سیستمهای دو جزئی بررسی شده در دمای $298/15\ K$	۷۶
جدول ۳-۱۱ دانسیته ρ ، حجم مولی فزونی V^E ، ویسکوزیته η ، انحراف ویسکوزیته از حالت ایدهآل $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعال شونده از حالت ایدهآل ΔG^{*E} ، ضریب شکست n_D و انحراف ضریب شکست از حالت ایدهآل Δn_D ، برای سیستم سه جزئی (x_1) کلروبنزن + (x_2) ۲-متیل تتراهیدروفوران + (x_3) سیکلوپنتان در دمای $298/15\ K$	۸۳
جدول ۳-۱۲ ضرایب مربوط به معادله سیبولکا و انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته، انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعال شونده و انحراف ضریب شکست، از حالت ایدهآل برای سیستم سه جزئی بررسی شده در دمای $298/15\ K$	۸۴

فهرست شکلها و نمودارها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲ چگالی سنج Anton Paar مدل DMA 4500	۳۳
شکل ۲-۲ ویسکومتر Ubblohde	۳۷
شکل ۳-۲ رف رکتومتر Abbe	۳۹
شکل ۱-۳ حجم مولی فزونی V^E ، برای سیستم دو جزئی (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتان، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند.	۵۶
شکل ۲-۳ حجم مولی فزونی V^E ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ ۲-متیل تتراهیدروفوران، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند.	۵۶
شکل ۳-۳ حجم مولی فزونی V^E ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتان، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند.	۵۶
شکل ۴-۳ حجم مولی جزئی فزونی \bar{V}_1^E ، برای سیستمهای دو جزئی در دمای $298/15 K$ (⊙): ۲-متیل تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتان؛ (Δ): (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتان؛ (●): (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتان.	۵۷
شکل ۵-۳ حجم مولی جزئی فزونی \bar{V}_2^E ، برای سیستمهای دو جزئی در دمای $298/15 K$ (⊙): ۲-متیل تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتان؛ (Δ): (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتان؛ (●): (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتان.	۵۷
شکل ۶-۳ ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E ، برای سیستم دو جزئی (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتان، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■).	۵۸
شکل ۷-۳ تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دو جزئی (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتان، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■).	۵۸
شکل ۸-۳ ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ ۲-متیل تتراهیدروفوران، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■).	۵۸
شکل ۹-۳ تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ ۲-متیل تتراهیدروفوران، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■).	۵۸
شکل ۱۰-۳ ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتان، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■).	۵۸
شکل ۱۱-۳ تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتان، در دماهای $298/15 K$ (♦)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■).	۵۸

شکل ۳-۱۲ حجم مولی فزونی، V^E ، برای سیستمهای دو جزئی در دمای $298/15 K$ (◊)؛ (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + (I-x) سیکلوپنتانون؛ (Δ)؛ (x) کلروبنزن + (I-x) ۲-متیل تتراهیدروفوران؛ (●)؛ (x) کلروبنزن + (I-x) سیکلوپنتانون. ۵۹

شکل ۳-۱۳ ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E ، برای سیستمهای دو جزئی در دمای $298/15 K$ (◊)؛ (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + (I-x) سیکلوپنتانون؛ (Δ)؛ (x) کلروبنزن + (I-x) ۲-متیل تتراهیدروفوران؛ (●)؛ (x) کلروبنزن + (I-x) سیکلوپنتانون. ۵۹

شکل ۳-۱۴ تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم های دو جزئی در دمای $298/15 K$ (◊)؛ (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + (I-x) سیکلوپنتانون؛ (Δ)؛ (x) کلروبنزن + (I-x) ۲-متیل تتراهیدروفوران؛ (●)؛ (x) کلروبنزن + (I-x) سیکلوپنتانون. ۵۹

شکل ۳-۱۵ انحراف ویسکوزیته از حالت ایدهآل $\Delta\eta$ ، برای سیستم دو جزئی (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + (I-x) سیکلوپنتانون، در دماهای $298/15 K$ (◆)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند. ۶۸

شکل ۳-۱۶ انحراف ویسکوزیته از حالت ایدهآل $\Delta\eta$ ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + (I-x) ۲-متیل تتراهیدروفوران، در دماهای $298/15 K$ (◆)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند. ۶۸

شکل ۳-۱۷ انحراف ویسکوزیته از حالت ایدهآل $\Delta\eta$ ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + (I-x) سیکلوپنتانون، در دماهای $298/15 K$ (◆)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشد. ۶۸

شکل ۳-۱۸ انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعالشوندگی از حالت ایدهآل ΔG^{*E} ، برای سیستم دو جزئی (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + (I-x) سیکلوپنتانون، در دماهای $298/15 K$ (◆)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند. ۶۹

شکل ۳-۱۹ انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعالشوندگی از حالت ایدهآل ΔG^{*E} ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + (I-x) ۲-متیل تتراهیدروفوران، در دماهای $298/15 K$ (◆)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند. ۶۹

شکل ۳-۲۰ انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی فعالشوندگی از حالت ایدهآل ΔG^{*E} ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + (I-x) سیکلوپنتانون، در دماهای $298/15 K$ (◆)، $308/15 K$ (Δ) و $318/15 K$ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله ردلیچ-کیستر میباشند. ۶۹

شکل ۳-۲۲ انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فعالشوندگی از حالت ایده‌آل ΔG^{*E} ، برای سیستم‌های دو جزئی در دمای K ۲۹۸/۱۵ (●):
 ۲-متیل تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتانون؛ (▲): (x) کلروبنزن + $(I-x)$ ۲-متیل تتراهیدروفوران؛ (●): (x) کلروبنزن +
 $(I-x)$ سیکلوپنتانون. ۷۴

شکل ۳-۲۳ انحراف ضریب شکست از حالت ایده‌آل Δn_D ، برای سیستم‌های دو جزئی در دمای K ۲۹۸/۱۵ (●):
 تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتانون؛ (▲): (x) کلروبنزن + $(I-x)$ ۲-متیل تتراهیدروفوران؛ (●): (x) کلروبنزن +
 سیکلوپنتانون. ۷۶

شکل ۳-۲۴ انحراف ضریب شکست از حالت ایده‌آل Δn_D ، برای سیستم دو جزئی (x) ۲-متیل تتراهیدروفوران + $(I-x)$ سیکلوپنتانون، در
 دماهای K ۲۹۸/۱۵ (●)، K ۳۰۸/۱۵ (▲) و K ۳۱۸/۱۵ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از
 معادله ردلیج-کیستر میباشند. ۷۷

شکل ۳-۲۵ انحراف ضریب شکست از حالت ایده‌آل Δn_D ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ ۲-متیل تتراهیدروفوران، در
 دماهای K ۲۹۸/۱۵ (●)، K ۳۰۸/۱۵ (▲) و K ۳۱۸/۱۵ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از
 معادله ردلیج-کیستر میباشند. ۷۷

شکل ۳-۲۶ انحراف ضریب شکست از حالت ایده‌آل Δn_D ، برای سیستم دو جزئی (x) کلروبنزن + $(I-x)$ سیکلوپنتانون، در دماهای K
 K ۲۹۸/۱۵ (●)، K ۳۰۸/۱۵ (▲) و K ۳۱۸/۱۵ (■). نقاط، نشان دهنده مقادیر تجربی و خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده از معادله
 ردلیج-کیستر میباشند. ۷۷

فصل اول

مقدمه و تئوری

مقدمه

همه ساله طیف وسیعی از پژوهشگران مطالعات خود را بر روی پارامترهای ترمودینامیکی و انتقالی متمرکز می کنند. پر واضح است که مطالعه ساختمان و عملکرد ترکیبات مختلف و ارتباط میان آنها با استفاده از روشها و ابزارهای فیزیکی در قرن حاضر امکانات تازه‌ای در جهت تحلیل و شناخت زیر بنای مولکولی فرآیندهای شیمیایی فراهم آورده است. با مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی در محلولها میتوان میزان انحراف آنها از حالت ایده‌آل را بررسی نمود و این انحرافات را با در نظر گرفتن پدیده های تراکمی و نیروهای بین مولکولی مورد ارزیابی قرار داد و صحت تئوریهای مربوطه را محک زد.

بطور کلی رفتار محلولها و تغییر و انحراف پارامترهای مختلف آن حاصل برآیند نیروهای گسسته شده در حالت خالص اجزاء تشکیل دهنده محلولها و نیروهای جدید تشکیل شده بین مولکولهای حلال - حل شونده پس از انحلال است.

تئوری

۱- تعریف محلول

به طور کلی، محلول را می توان مخلوطی از دو یا چند جزء در نظر گرفت که در مقیاس مولکولی با یکدیگر مخلوط شده‌اند و فاز همگنی را ایجاد کرده‌اند. که این فاز می تواند در حالات فیزیکی مختلفی قرار گیرد. در این پروژه به بررسی محلولهای مایع در مایع غیر الکترولیت میپردازیم.

شرط اساسی تشکیل محلول آن است که هیچ گونه تغییر شیمیایی در مواد اولیه موجود در محلول ایجاد نشود، به عبارت دیگر مخلوط شدن مواد منجر به تشکیل ماده جدیدی نگردد.

۱ - ۴ - انواع محلول

محلولها از نظر نیروهای بین مولکولی بین ذرات حلال و حل شونده به دو دسته محلولهای ایده‌آل^۱ و حقیقی^۲ دسته بندی می شوند [۱ و ۲]. در محلول ایده‌آل نیروی جاذبه بین مولکولی بین ذرات حلال - حلال، حل شونده - حل شونده و حلال - حل شونده کاملاً یکسان میباشد، اما در یک محلول غیر ایده‌آل نیروهای جاذبه بین مولکولی یکسان نبوده که این عامل سبب ایجاد دو نوع انحراف مثبت و منفی از حالت ایده‌آل می گردد.

۱-۲- الگوی محلول ایده‌آل

محلول ایده‌آل محلولی است فرضی که در آن نیروی جاذبه بین ذرات حلال، ذرات حل شونده و حلال - حل شونده با یکدیگر برابر است. در نتیجه در صورت مخلوط شدن آنها هیچ گونه تغییری در حجم کلی مشاهده نمی شود، یعنی حجم مخلوط دقیقاً برابر است با حجم حلال بعلاوه حجم همه حل شوندهها و همچنین در آنتالپی نیز تغییری مشاهده نمیگردد. به بیان دیگر تصور مولکولی ما از محلول ایده‌آل، محلولی است که مولکولهای گوناگونی مختلف آن، چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن مولکولهای یک جزء بجای جزء دیگر در محلول، بدون تغییر ساختار فضایی محلول و بدون تغییر انرژی برهمکنشهای بین مولکولی اتفاق میافتد. محلولی را ایده‌آل گویند که فشار بخار هر یک از سازنده های آن به ازای کلیه کسر مولیها از قانون راولت تبعیت میکند. مدل محلول ایده‌آل نقطه مرجعی برای بحث مربوط به رفتار محلولهای حقیقی است [۱].

¹ Ideal Solutions

² Real Solutions

۳-۱- الگوی محلول حقیقی

مدل ساده‌های که رفتار این گونه محلولها را بیان میکند در سال ۱۸۹۵ بوسیله مارگولس^۱ توسط رابطه زیر بسط داده شد. اساس این مدل اختلاف جاذبه بین حلال - حل شونده باحلال - حلال بود که میتوان آن را به عنوان عامل انرژی در نظر گرفت.

$$P_i = P_i^0 x_i \exp(\alpha x_i^2) \quad (1-1)$$

α : پارامتری است که به دما بستگی دارد.

معادله (۱-۱) قانون راولت را به عنوان یک قانون حدی معرفی می کند و همچنین زمانیکه α به سمت صفر میل میکند، معادله بالا به معادله راولت ساده می شود:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} P_i = P_i^0 x_i \quad (2-1)$$

اگر نیروی جاذبه بین مولکولی میان حلال - حل شونده بیشتر از برهمکنش بین اجزای خالص باشد تمایل مولکولهای تشکیل دهنده برای فرار از محلول به صورت بخار کمتر میشود، در این حالت فشار بخار از مقدار پیش بینی شده توسط قانون راولت^۲ کمتر بوده و انحراف از حالت ایده‌آل بصورت منفی میباشد. بالعکس اگر نیروهای جاذبه بین مولکولهای نامشابه حلال - حل شونده کمتر از حالت خالص هر یک از آنها باشد، تمایل هر یک از مولکولهای حلال و حل شونده به آزاد شدن از فاز محلول به صورت بخار بیشتر شده فشار بخار از مقدار پیش بینی شده بالاتر میرود و انحراف در جهت مثبت میباشد [۳ و ۴]. انحراف مثبت یا منفی در محلولها برآیند گسیختگی پیوندهای اولیه در اجزاء خالص و ایجاد پیوندهایی جدید، بین مولکولهای نامشابه میباشد. در واقع این انحرافات متاثر از سه فاکتور فیزیکی، شیمیایی و ساختمانی است که شامل شکستن پیوندهای بین مولکولی از نوع دو قطبی - دو قطبی، هیدروژنی و لاندن است که محلول را به سمت انحراف مثبت متمایل میکنند. علاوه بر این عوامل، ممانعت فضایی ایجاد شده توسط برخی گروههای

¹ Margules

² Raoult's law

حجم و نیز تفاوت در شکل و اندازه اجزاء یک مخلوط نیز در میزان انحراف مثبت آن تاثیر چشمگیری دارد. از سوی دیگر ایجاد پیوندهای جدید بین مولکولهای حلال - حل شونده که میتواند از نوع هیدروژنی و یا دو قطبی - دو قطبی باشند، همچنین جهت گیریهای ساختمانی مناسب که در بعضی از 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. برای آنکه بتوانیم معیار درستی را برای مقایسه این نیروها داشته باشیم نخست باید از نوع نیروها و میزان جاذبه آنها اطلاعات درست و دقیقی داشته باشیم. در واقع زمانی که دو یا چند ماده در هم حل میشوند واحدهای ساختمانی (یونها - و مولکولها) از یکدیگر جدا شده و فضای بین آنها توسط مولکولهای حلال اشغال میشوند. به هنگام انحلال، انرژی باید به اندازه‌های باشد تا بر نیروهای بین مولکولی فائق آید. انرژی مورد نیاز را پیوندهای تشکیل شده جدید تأمین میکنند.

۲- بررسی پیوندهای مولکولی

در این قسمت به اختصار به انواع پیوندهای بین مولکولی اشاره میکنیم و در ادامه به انواع پیوندهای موجود در بین مواد مورد استفاده در این پروژه و همچنین تطبیق این نوع پیوندها با آزمایشات انجام شده میپردازیم.

در واقع مولکولهای حل شونده و یونها بصورت ذراتی منفرد در محلول وجود ندارند، بلکه حلال پوشیده میباشند. به هر ذره حل شده، یک توده از مولکولهای حلال توسط پیوندهایی متصل است. تشکیل همین پیوندهاست که انرژی لازم برای شکستن پیوندهایی که مولکولهای حل شونده و حلال خالص را به یکدیگر متصل نگاه میدارد، تأمین میکند. این واقعیت که گسستن صورت گرفته است، نشان میدهد که پیوندهای جدید جایگزین شدهاند. حال باید ببینیم که چه نوع پیوندهایی در هنگام انحلال مواد گسسته و چه پیوندهای جدیدی جایگزین میگردند [۵]. به

طور کلی تمامی پیوندهایی که بین مولکولها و یونها عمل میکنند، از نوع الکترواستاتیک هستند. این پیوندها عبارتند از:

الف) پیوندهای یون - یون:

جاذبه بین بارهای مخالف در یک کاتیون و یک آنیون می باشد .

ب) پیوندهای دو قطبی - دو قطبی:

جاذبه بین انتهای مثبت یک مولکول قطبی و انتهای منفی یک مولکول قطبی دیگر می باشد. پیوند هیدروژنی قویترین پیوند دو قطبی- دو قطبی است که در آن یک اتم هیدروژن بعنوان رابط بین اتم های الکترونگاتیو (F, O, N) عمل می کند. این اتم توسط پیوند کووالانسی به یکی از این اتم ها (دهنده پیوند هیدروژنی) متصل است و از سوی دیگر بوسیله جاذبه الکترواستاتیکی محض به مولکول دیگر (پذیرنده پیوند هیدروژنی) اتصال دارد.

ج) نیروهای واندرالس:

جاذبه بین دو انتها، با بار مخالف در دو قطبیهای القایی، لحظهای در مولکولهای مجاور میباشد. این نیروها بین تمامی مولکولها حتی مولکولهای غیر قطبی هم عمل می کنند.

د) پیوندهای یون - دو قطبی:

جاذبه بین یک یون مثبت با انتهای منفی از یک مولکول حلال قطبی و یا یک یون منفی با انتهای مثبت از یک مولکول حلال قطبی می باشد. علاوه بر این جاذبه های بین مولکولی که بین حلال و حل شونده وجود دارد گاهی با نوع دیگری از برهمکنش که ناشی از اثرات ساختمانی و شکل فضایی حلال و حل شونده است نیز روبرو هستیم. در این موارد که نسبت به حالات ذکر شده قبلی جامعیت کمتری دارند، جهت گیری و شکل فضایی یکی از اجزاء محلول به گونهای است که ما بین حفره های مولکولی بزرگ جزء دیگری قرار

میگیرد. در واقع یکی از اجزاء نقش قفس داشته و جزء دیگر را به صورت شبکه در حفره خود جای میدهد. در اینجا حلال بعنوان میزبان و حل شونده در نقش میهمان و یا برعکس عمل میکند. خصوصیات انحلال پذیری ترکیبات مختلف تحت تأثیر نیروهای فوق میباشد. در مورد حل شونده‌های غیر یونی به طور عمده این خاصیت به قطبیت آنها بستگی دارد و مخصوصاً به قابلیت آنها در تشکیل پیوند هیدروژنی وابسته است. حال آن دسته از ترکیباتی را که در مطالعات ترمودینامیکی در این پروژه از آنها استفاده شده است، مورد توجه قرار می دهیم.

مواد مورد استفاده در این پروژه شامل کلروبنزن، ۲-متیل تتراهیدروفوران و سیکلوپنتانول ترکیبات حلقوی هستند. این ترکیبات حلالهای بسیار مهمی میباشند که در سالهای اخیر شاهد توسعه و استفاده همگانی از آنها بودهایم. حلالهای با ثابت دیالکتریک بالا که اکثراً آروماتیک نیز هستند، مانند: ۲-متیل تتراهیدروفوران و کلروبنزن از این دسته میباشند. این حلالها بسیار قطبی بوده و ممان دوقطبی آنها چند برابر بزرگتر از ممان دوقطبی آب است. قطب منفی تمرکز یافته بر روی اکسیژن در ۲-متیل تتراهیدروفوران و کلر، در کلروبنزن در این ترکیبات از طریق زوج الکترونیهای غیر پیوندی، مراکز بار مثبت در حل شونده ها را به خوبی حلال پوشیده میکند.

ترکیب دیگر، سیکلوپنتانول، یک کتون حلقوی است که اجتماع خاصیت CO در گروه کتونی با حلقه آلکیلی خواص قابل تأملی را در آن ایجاد میکند.

۳- ترمودینامیک محلولها

بررسی خواص ترمودینامیکی محلولها به دلایل زیر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است:

الف) مطالعه خواص ترمودینامیکی محلولها به ویژه خواص فزونی، یک روش مناسب برای اثبات وجود ساختار و نیروهای بین مولکولی در سیستم های مایع است.

ب) از خواص ترمودینامیکی برای آزمودن نظریه‌های محلولها استفاده میشود .

ج) از خواص ترمودینامیکی حلالها، برای تفسیر و تحقق اثرات محیط بر روی واکنشهای شیمیایی و فرایندهای محلول استفاده میشود.

۱ ۴- معادلات اساسی ترمودینامیک

با ادغام قوانین اول و دوم ترمودینامیک میتوان معادلات اساسی ترمودینامیک را بدست آورد.

قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر است [۴]:

$$dU = dq + dw \quad (۲-۱)$$

چون U تابع حالت است، پس دیفرانسیل کامل داشته و مقدار آن مستقل از مسیر است.

برای همین تحول بر اساس قانون دوم ترمودینامیک داریم:

$$dq = TdS$$

بنابراین از ادغام قوانین اول و دوم ترمودینامیک خواهیم داشت:

$$dU = TdS - PdV \quad (۳-۱)$$

همچنین بر اساس تعریف آنتالپی داریم:

$$dH = TdS + VdP \quad (۴-۱)$$

و انرژی آزاد گیبس:

$$dG = VdP - SdT \quad (۵-۱)$$

همچنین برای انرژی آزاد هلمولتز:

$$dA = -PdV - SdT \quad (۶-۱)$$

چهار معادله (۳-۱)، (۴-۱)، (۵-۱) و (۶-۱) معادلات اساسی ترمودینامیک برای سیستم بسته میباشند. اما اگر سیستم باز باشد، افزایش یا کاهش یک ماده باعث تغییر در انرژی سیستم شده و در نتیجه انرژی در سیستم باز متناسب با dn است که به صورت $\mu_i dn_i$ نوشته می شود.

بنابراین معادلات اساسی در سیستم های باز به این صورت می باشند:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۷-۱)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۸-۱)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۹-۱)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (۱۰-۱)$$

از معادلات (۷-۱) تا (۱۰-۱) پتانسیل شیمیایی به صورت زیر استخراج می شود:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (۱۱-۱)$$

۴- کمیت های اختلاط

به طور کلی کمیت های اختلاط محلول را میتوان به صورت زیر تعریف کرد:

$$\Delta Y_{mix} = Y - Y^* \quad (۱۲-۱)$$

که Y کمیت ترمودینامیکی محلول، و Y^* حالت خالص آن را نشان میدهد. در بخش های بعدی این کمیتها را برای محلول های ایده آل و حقیقی به دست خواهیم آورد.

۴-۱- کمیت های اختلاط برای محلول ایده آل

محلول ایده آل را میتوان توسط پتانسیل شیمیایی مورد بررسی قرار داد. بر اساس تعریف

ترمودینامیکی محلول ایده آل در محدوده معینی از T و P در تمام غلظتها، پتانسیل شیمیایی

همه اجزاء سازنده آن از معادله زیر تبعیت میکند:

$$\mu_i = \mu_{i(T,P)}^* + RT \ln x_i \quad (۱۳-۱)$$