دانشکده شیمی

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی

(گرایش شیمی فیزیک)

عنوان :

مطالعه چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی و سه جزئی تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و سیکلوهگزانون در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15)

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

استاد مشاور:

پروفسور امیرعباس رفعتی

پژوهشگر:

زهرا روحی

بهمن ماه 1389

دانشگاه بوعلی سینا
مدیریت تحصیلات تکمیلی

کد رهگیری: ۲۰۳۴۶۴۷

فرم مشخصات پایان‌نامه

عنوان: مطالعه چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی و سه جزئی تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و سیکلوهگزانون در دماهای K(۳۱۸/۱۵ و ۳۰۸/۱۵, ۲۹۸/۱۵).

نام نویسنده: زهرا روحی
نام استاد/اساتید راهنما: پروفسور حسین ایلوخانی
نام استاد/اساتید مشاور: پروفسور امیرعباس رفعتی

دانشکده : شیمی
گروه آموزشی: شیمی فیزیک
رشته تحصیلی: شیمی فیزیک
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد
تاریخ تصویب: ۸۸/۶/۲۲
تاریخ دفاع: ۸۹/۱۱/۲۳
تعداد صفحات: ۹۳
واژه‌های کلیدی: حجم مولی فزونی، ویسکوزیته، ضریب شکست، تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر،سیکلوهگزانون

Thesis Information

Title: Study of density, viscosity and refractive index of binary and ternary mixtures of tetrachloroethylene, ethylene glycol monobutyl ether and cyclohexanone at (298.15, 308.15, 318.15) K.

Author: Zahra Roohi
Supervisor(s): Prof. H. Iloukhani
Advisor(s): Prof. A.A. Rafati

Faculty: Chemistry
Department: Physical Chemistry
Subject: Chemistry
Field: Physical Chemistry
Degree: Master of Science
Approval Date: 13/9/2009
Defence Date: 12/2/2011
Number of Pages: 93
Key Words: : Excess molar volume, Viscosities, Refractive indices, Tetrachloroethylene, Ethylene glycol monobutyl ether, Cyclohexanone.

دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و سیکلوهگزانون در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15)

نام نویسنده: زهرا روحی

نام استاد/اساتید راهنما: پروفسور حسین ایلوخانی

نام استاد/اساتید مشاور: پروفسور امیر عباس رفعتی

دانشکده : شیمی	**گروه آموزشی: شیمی فیزیک**	
رشته تحصیلی: شیمی	**گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک**	**مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد**
تاریخ تصویب: 88/6/22	**تاریخ دفاع: 89/11/23**	**تعداد صفحات: 93**

چکیده:

در این تحقیق چگالی ρ، ویسکوزیته η و ضریب شکست n_D، تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و سیکلوهگزانون خالص و مخلوط دوجزئی و سه‌جزئی آن‌ها در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15) و فشار محیط در محدوده کاملی از ترکیب درصد اندازه‌گیری شد. خلوص مواد خالص با اندازه‌گیری چگالی و ویسکوزیته و ضریب شکست آن‌ها و مقایسه با مقادیر موجود در منابع تایید شدند. از اطلاعات به دست آمده، چگالی برای مواد خالص و محلول‌های دوجزئی در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15) و فشار محیط، V_m^E، $\overline{V}_i$ و $\overline{V}_i^E$ تعیین گردید. V_m^E، $\Delta\eta$، Δn_D، ΔG^{*E}، α^E و $\left(\partial H^E/\partial P\right)_{T,x}$ محاسبه شدند. مشاهدات تجربی نشان داد که مقادیر V_m^E، برای هر سه سیستم دوجزئی (تتراکلرواتیلن + اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر) و (اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + سیکلوهگزانون) و (سیکلوهگزانون + تتراکلرواتیلن) در تمام کسر مولی‌ها مثبت می‌باشد. توسط روش برون‌یابی $\overline{V}_i^0$، تعیین شد. این پارامتر از نقطه نظر تئوری جالب توجه است زیرا در رقت بی‌نهایت تنها برهم‌کنش حلال – حل‌شونده وجود دارد. در این پایان‌نامه هم‌چنین چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم سه‌جزئی (تتراکلرواتیلن + اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + سیکلوهگزانون) تعیین و از نتایج تجربی حاصل مقدار V_m^E، $\Delta\eta$، Δn_D و ΔG^{*E} محاسبه گردید. این مقادیر برای سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی به ترتیب با چندجمله‌ای‌های ردلیچ – کیستر و سیبولکا برحسب کسر مولی برازش شد و ضرایب معادلات و انحراف استاندارد برای هر سیستم محاسبه شد. برای پیشگویی مقادیر ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی از معادلات نیمه‌تجربی نیسان و گرونبرگ، هریک، کتی و چادوری و مک‌آلیستر نیز استفاده شد. هم‌چنین برای پیشگویی مقادیر ضریب شکست برای سیستم‌های دوجزئی از معادلات نیمه‌تجربی آراگو- بیوت، لورنتز - لورنز، ایکمن، وینر، گلادستون- دل و نیوتن استفاده شد. در هر مورد مقادیر و انحراف استانداردها برای سیستم‌های مورد نظر مورد محاسبه قرارگرفت.

واژه‌های کلیدی: حجم مولی فزونی، ویسکوزیته، ضریب شکست، تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر، ردلیچ - کیستر، سیبولکا.

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.

دانشکده شیمی

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی

(گرایش شیمی فیزیک)

تحت عنوان :

مطالعه چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی و سه جزئی تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و سیکلوهگزانون در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15)

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

استاد مشاور:

پروفسور امیرعباس رفعتی

پژوهشگر:

زهرا روحی

بهمن ماه 1389

دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و سیکلوهگزانون در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15)

نام نویسنده: زهرا روحی

نام استاد/اساتید راهنما: پروفسور حسین ایلوخانی

نام استاد/اساتید مشاور: پروفسور امیر عباس رفعتی

دانشکده : شیمی	**گروه آموزشی: شیمی فیزیک**	
رشته تحصیلی: شیمی	**گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک**	**مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد**
تاریخ تصویب: 88/6/22	**تاریخ دفاع: 89/11/23**	**تعداد صفحات: 93**

چکیده:

در این تحقیق چگالی ρ، ویسکوزیته η و ضریب شکست n_D، تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر و سیکلوهگزانون خالص و مخلوط دوجزئی و سه‌جزئی آن‌ها در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15) و فشار محیط در محدوده کاملی از ترکیب درصد اندازه‌گیری شد. خلوص مواد خالص با اندازه‌گیری چگالی و ویسکوزیته و ضریب شکست آن‌ها و مقایسه با مقادیر موجود در منابع تایید شدند. از اطلاعات به دست آمده، چگالی برای مواد خالص و محلول‌های دوجزئی در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15) و فشار محیط، V_m^E، $\overline{V}_i$ و $\overline{V}_i^E$ تعیین گردید. $\Delta\eta$، V_m^E، Δn_D، ΔG^{*E}، α^E و $\left(\partial H^E/\partial P\right)_{T,x}$ محاسبه شدند. مشاهدات تجربی نشان داد که مقادیر V_m^E، برای هر سه سیستم دوجزئی (تتراکلرواتیلن + اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر) و (اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + سیکلوهگزانون) و (سیکلوهگزانون + تتراکلرواتیلن) در تمام کسر مولی‌ها مثبت می‌باشد. توسط روش برون‌یابی $\overline{V}_i^0$، تعیین شد. این پارامتر از نقطه نظر تئوری جالب توجه است زیرا در رقت بی‌نهایت تنها برهم‌کنش حلال – حل‌شونده وجود دارد. در این پایان‌نامه هم‌چنین چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم سه‌جزئی (تتراکلرواتیلن + اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + سیکلوهگزانون) تعیین و از نتایج تجربی حاصل مقدار V_m^E، $\Delta\eta$، Δn_D و ΔG^{*E} محاسبه گردید. این مقادیر برای سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی به ترتیب با چندجمله‌ای‌های ردلیچ – کیستر و سیبولکا برحسب کسر مولی برازش شد و ضرایب معادلات و انحراف استاندارد برای هر سیستم محاسبه شد. برای پیشگویی مقادیر ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی از معادلات نیمه‌تجربی نیسان و گرونبرگ، هریک، کتی و چادوری و مک‌آلیستر نیز استفاده شد. هم‌چنین برای پیشگویی مقادیر ضریب شکست برای سیستم‌های دوجزئی از معادلات نیمه‌تجربی آراگو- بیوت، لورنتز - لورنز، ایکمن، وینر، گلادستون- دل و نیوتن استفاده شد. در هر مورد مقادیر و انحراف استانداردها برای سیستم‌های مورد نظر مورد محاسبه قرارگرفت.

واژه‌های کلیدی: حجم مولی فزونی، ویسکوزیته، ضریب شکست، تتراکلرواتیلن، اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر، ردلیچ - کیستر، سیبولکا.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه، تئوری و مروری بر کارهای گذشته

مقدمه و تئوری..... 2

1-1- انواع محلول‌ها..... 3

2-1- معادلات اساسی ترمودینامیک..... 4

3-1- ترمودینامیک سیستم‌های چندجزئی همگن..... 5

1-3-1- خواص ترمودینامیکی محلول‌های ایده‌آل..... 6

2-3-1- خواص ترمودینامیکی محلول‌های رقیق ایده‌آل..... 7

3-3-1- خواص ترمودینامیکی محلول‌های حقیقی..... 8

4-1- کمیت‌های مولی جزئی..... 9

5-1- توابع فزونی..... 11

1-5-1- آنتروپی مولی فزونی و آنتروپی مولی جزئی فزونی..... 12

2-5-1- حجم مولی فزونی و حجم مولی جزئی فزونی..... 12

1-2-5-1- محاسبه حجم مولی جزئی..... 13

3-5-1- حجم مولی فزونی و معادلات تئوری مربوط به آن..... 14

1-3-5-1- اندازه‌گیری حجم مولی فزونی..... 14

4-5-1- آنتالپی مولی فزونی و آنتالپی مولی جزئی فزونی..... 15

5-5-1- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت..... 15

6-5-1- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی..... 16

6-1- معادلات همبستگی..... 16

1-6-1- معادلات همبستگی برای مخلوط‌های دوجزئی..... 17

1-1-6-1- معادله ردلیچ-کیستر..... 17

2-6-1- معادلات همبستگی برای مخلوط‌های سه‌جزئی..... 17

عنوان	صفحه

1-2-6-1- معادله سیبولکا 18

1-7- انحراف خاصیت ترمودینامیکی (ΔY) 18

1-8- محاسبه انحراف استاندارد 18

1-9- ویسکوزیته و معادلات مربوط به آن 19

1-9-1- ویسکوزیته مایعات 19

1-10- انواع ویسکوزیته 19

1-10-1- عوامل موثر بر ویسکوزیته 20

1-10-2- روش‌های اندازه‌گیری ویسکوزیته 21

1-10-3- انحراف ویسکوزیته $(\Delta\eta)$ 23

1-10-4- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای ویسکوزیته مخلوط دوجزئی 23

1-11- ضریب شکست 25

1-11-1- معادلات تئوری در ارتباط با ضریب شکست 25

1-1-11-1- معادله لورنتز- لورنز برای سیستم‌های دوجزئی 25

1-11-1-2- معادله آراگو- بیوت برای سیستم‌های دوجزئی 26

1-12- مروری بر تحقیقات انجام شده 27

فصل دوم: مواد، دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری

2-1- مواد 32

2-2- کاربردهای صنعتی مواد مورد آزمایش 32

2-2-1- تتراکلرواتیلن (C_2CL_4) 32

2-2-2- اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر$(C_6H_{13}O_2)$ 33

2-2-3- سیکلوهگزانون$(C_6H_{10}O)$ 33

2-3- چگالی‌سنج و اندازه‌گیری چگالی 33

2-3-1- روش کار 34

عنوان	صفحه

2-3-2- تنظیم چگالی‌سنج.....35

2-3-3- کالیبراسیون چگالی‌سنج.....35

2-3-4- بررسی کردن دستگاه قبل از اندازه‌گیری.....35

2-4- ویسکومتر و اندازه‌گیری ویسکوزیته.....35

2-4-1- سل اندازه‌گیری.....36

2-4-2- تانک برای نگهداری سل.....36

2-4-3- ترموستات برای تثبیت دما.....36

2-4-4- روش کار.....37

2-5- رفرکتومتر Abbe و اندازه‌گیری ضریب شکست.....38

2-5-1- روش کار.....39

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

بخش اول: بررسی حجم مولی فزونی، ویسکوزیته و ضریب شکست مخلوط‌های دوجزئی در دماهای K (298/15, 308/15 و 318/15)

3-1- حجم مولی فزونی سیستم دوجزئی.....42

3-2- محاسبه حجم مولی جزئی.....43

3-3- حجم مولی جزئی در رقت بینهایت.....59

3-4- ضریب انبساط گرمایی و ضریب انبساط گرمایی فزونی.....62

3-5- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت.....67

3-6- ویسکوزیته و اندازه‌گیری میزان انحراف ویسکوزیته از حالت ایده‌آل، $\Delta\eta$ 68

3-7- اندازه‌گیری انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ، ΔG^{*E}.....70

عنوان	صفحه

3-8- اندازه‌گیری میزان انحراف ضریب شکست Δn_D ، از حالت ایده‌آل 74

3-9- بحث و نتیجه‌گیری حجم مولی فزونی، ویسکوزیته، انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی و انحراف ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی..... 77

3-10- اثر دما بر روی سیستم‌های مورد مطالعه..... 80

3-11- نتیجه‌گیری..... 81

بخش دوم: بررسی خواص ترمودینامیکی مخلوط سه‌جزئی در دماهای K (318/15 و 308/15 ,298/15)

3-12- حجم مولی فزونی سیستم سه‌جزئی..... 83

3-13- ویسکوزیته و انحراف انرژی گیبس فزونی فعال‌سازی سیستم سه‌جزئی..... 83

3-14- ضریب شکست سیستم سه‌جزئی..... 84

3-15- بحث و نتیجه‌گیری خواص حجمی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم سه‌جزئی..... 87

منابع مورد استفاده..... 89

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل 1-1- ویسکومتر استوالد..... 22

شکل 1-2- حجم مولی فزونی برای سیستم دوجزئی (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن در دماهای: ◆، 298/15 K (پروژه)؛ ▵، 303/15 K (رائو)..... 27

شکل 1-3- حجم مولی فزونی برای سیستم دوجزئی (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K (پروژه) ؛ ▵، 303/15 K (نگوین)..... 28

شکل 1-4- حجم مولی فزونی برای سیستم دوجزئی (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دمای: ◆، 298/15 K (پروژه) ؛ ▵، 298/15 K (پال)..... 28

شکل 1-5- انحراف ویسکوزیته برای سیستم دوجزئی: (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K (پروژه) ؛ ▵، 313/15 K (ونکاته ژولو)..... 29

شکل 2-1- چگالی‌سنج Anton Paar مدل DMA 4500..... 34

شکل 2-2- ویسکومتر Ubbelohde..... 38

شکل 2-3- رفرکتومتر Abbe..... 39

شکل 3-1- حجم مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▵، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 49

شکل 3-2- حجم مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + ($1-x$) سیکلوهگزانون در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▵، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 49

شکل 3-3- حجم مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▵، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 50

شکل 3-4- حجم مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی: (◆) (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر، (▵) (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن، (■) (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + ($1-x$) سیکلوهگزانون در دمای 298/15K..... 50

عنوان	صفحه

شکل3-5- حجم‌های مولی جزئی $\overline{V_1}$ و $\overline{V_2}$ سیستم‌های دوجزئی (♦) (x) تتراکلرواتیلن ($1-x$) + اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر، (■) (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن،(▲) (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + ($1-x$) سیکلوهگزانون در دمای 298/15 K 51

شکل 3-6- ضریب انبساط گرمایی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دماهای مختلف: ♦، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K 64

شکل 3-7- ضریب انبساط گرمایی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + ($1-x$) سیکلوهگزانون در دماهای مختلف: ♦، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K 64

شکل 3-8- ضریب انبساط گرمایی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن در دماهای مختلف: ♦،298/15K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K 64

شکل 3-9- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت برای سیستم‌های دوجزئی (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دماهای مختلف: ♦، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K 65

شکل 3-10- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت برای سیستم‌های دوجزئی (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + ($1-x$) سیکلوهگزانون در دماهای مختلف: ♦، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K 65

شکل 3-11- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت برای سیستم‌های دوجزئی (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن در دماهای: ♦، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K 63

شکل 3-12- ضریب انبساط گرمایی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی: (♦) (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر،(▲) (x) سیکلوهگزانون+ ($1-x$) تتراکلرواتیلن، (■) (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + ($1-x$) سیکلوهگزانون در دمای 298/15K 66

شکل 3-13- تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت برای سیستم‌های دوجزئی: (♦) (x) تتراکلرواتیلن + ($1-x$) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر،(▲) (x) سیکلوهگزانون + ($1-x$) تتراکلرواتیلن، (■) (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + ($1-x$) سیکلوهگزانون در دمای 298/15 K 66

عنوان	صفحه

شکل 3-14- انحراف ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی: (x) تتراکلرواتیلن + (1-x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 69

شکل 3-15- انحراف ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی: (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + (1-x) سیکلوهگزانون در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 69

شکل 3-16- انحراف ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی: (x) سیکلوهگزانون + (1-x) تتراکلرواتیلن در دماهای مختلف: ◆، 298/15K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 69

شکل 3-17- انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی: (x) تتراکلرواتیلن + (1-x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 71

شکل 3-18- انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی: (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + (1-x) سیکلوهگزانون در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 71

شکل 3-19- انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی: (x) سیکلوهگزانون + (1-x) تتراکلرواتیلن در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 71

شکل 3-20- انحراف ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی: (◆) (x) تتراکلرواتیلن + (1-x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر، (▲) (x) سیکلوهگزانون + (1-x) تتراکلرواتیلن، (■) (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + (1-x) سیکلوهگزانون در دمای 298/15 K..... 72

شکل 3-21- انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی برای سیستم‌های دوجزئی: (◆) (x) تتراکلرواتیلن (1-x) + اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر، (▲) (x) سیکلوهگزانون + (1-x) تتراکلرواتیلن، (■) (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + (1-x) سیکلوهگزانون در دمای 298/15 K..... 72

شکل 3-22- انحراف ضریب شکست، برای سیستم‌های دوجزئی: (x) تتراکلرواتیلن + (1-x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 75

شکل 3-23- انحراف ضریب شکست، برای سیستم‌های دوجزئی: (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + (1-x) سیکلوهگزانون در دماهای مختلف: ◆، 298/15 K; ▲، 308/15 K; ■، 318/15 K..... 75

عنوان	صفحه

شکل 3-24- انحراف ضریب شکست، برای سیستم‌های دوجزئی: (x) سیکلوهگزانون+ (1-x) تتراکلرواتیلن در دماهای مختلف: ◆، 298/15K; ∆، 308/15 K; ■، 318/15 K.....75

شکل 3-25- انحراف ضریب شکست، برای سیستم‌های دوجزئی: (◆) (x) تتراکلرواتیلن + (1-x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر، (∆) (x) سیکلوهگزانون + (1-x) تتراکلرواتیلن، (■) (x) اتیلن گلیکول مونوبوتیل اتر + (1-x) سیکلوهگزانون در دمای 298/15 K.....76

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول 2-1- چگالی ρ، ضریب شکست n_D و ویسکوزیته η مواد خالص در دمای 298/15 K 32

جدول3-1- چگالی ρ، ویسکوزیته دینامیک η و ضریب شکست n_D، سیستم‌های دوجزئی در دماهای متفاوت 44

جدول 3-2- حجم مولی فزونی V_m^E، حجم مولی فزونی جزئی $\overline{V}^E$، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$، انحراف ضریب شکست Δn_D، و انرژی آزاد گیبس مولی فزون ΔG^{*E}، ضریب انبساط گرمایی α، ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت $\left(\partial H^E/\partial P\right)_{T,x}$، برای سیستم‌های دوجزئی در دماهای متفاوت 52

جدول 3-3- حجم‌های مول جزئی حلال در رقت بینهایت حل‌شونده، $\overline{V}_1^0$ و حل‌شونده در رقت بینهایت حلال، $\overline{V}_2^0$ برای سیستم‌های دوجزئی مورد نظر در دماهای متفاوت 60

جدول3-4- ضرایب معادله ردلیچ - کیستر همراه با انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن حجم مولی جزیی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست، برای سیستم‌های دوجزئی بررسی شده در دماهای متفاوت 60

جدول3-5- انحراف استانداردهای مربوط به همبسته کردن، انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی، برای سیستم‌های دوجزئی بررسی شده در دماهای متفاوت 62

جدول 3-6- ضرایب معادلات نیسان و گرونبرگ، کتی و چادوری، هریک و مک‌آلیستر برای سیستم‌های دوجزئی بررسی شده و انحراف استانداردهای مربوط به هر یک از آن‌ها دردمای 298/15 K 73

جدول 3-7- ضرایب معادلات آراگو- بیوت، گلادستون-دل، لورنتز-لورنز، ایکمن، وینر و نیوتن برای سیستمهای دوجزئی بررسی شده و انحراف استانداردهای مربوط به هر یک از آن‌ها در دمای 298/15 K 76

عنوان **صفحه**

جدول 3-8- چگالی ρ، ویسکوزیته η، ضریب شکست n_D، حجم مولی فزونی V_m^E، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$، انحراف ضریب شکست Δn_D، و انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ΔG^{*E}، سیستم سه‌جزئی (x_1) تتـراکلرواتـیلن + (x_2) اتیلن گلیکول مونـوبوتیـل اتر + (x_3) سیگلوهگـزانون در دمای 298/15 K 85

جدول 3-9- ضرایب سیبولکا برای مخلوط سه‌جزئی و انحراف استانداردهای مربوطه σ، برای حجم مولی فزونی V_m^E، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$، انحراف ضریب شکست Δn_D و انحراف انرژی آزاد گیبس مولی فزونی ΔG^{*E} در دمای 298/15 K 86

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 مستقیما به وسیله حواس انسانی قابل درک است و از طریق اندازه‌گیری چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست و غیره به دست می‌آیند، منجر به کشف ناشناخته‌های گوناگون در رابطه با تئوریهای پیچیده محلول‌ها شده.

محلول‌ها را معمولا بر حسب حالت فیزیکی آن‌ها طبقه‌بندی می‌کنند، بسیاری از 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[1]. محلول‌های گازی، محلول‌های مایع و محلول‌های جامد را می‌توان تهیه کرد. محلول‌های مایع متداول‌ترین محلول‌هاست و بیشترین کاربرد را توسط شیمیدان‌ها در بررسی‌های شیمیایی دارند. در محلول‌های مایع اغلب مناسب است که یک جزء (موسوم به حلال) از سایر اجزاء (موسوم به حل‌شونده‌ها) متمایز شود که معمولا کسر مولی حلال بیشتر از کسر مولی هر یک از حل‌شونده‌هاست.

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 درصدهای 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.

در محلول، جزئی که به مقدار بیشتری وجود دارد حلال، و جزئی که به مقدار کمتر وجود دارد حل‌شونده نام دارد. ماکزیمم مقدار حل‌شونده که می‌تواند 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. مهم‌ترین این عوامل مربوط به برهم‌کنش‌هاست. وقتی که یک حل‌شونده به یک حلال اضافه می‌شود سه نوع برهم‌کنش وجود دارد: الف) برهم‌کنش حل‌شونده- حل‌شونده ب) برهم‌کنش حلال- حلال ج) برهم‌کنش حلال- حل‌شونده.

1-1- انواع محلول‌ها

محلول‌ها را از نظر ترمودینامیکی به دو دسته محلول‌های ایده‌آل[1] و حقیقی[2] تقسیم می‌کنند. محلول ایده‌آل محلولی است که مولکول‌های گونه‌های مختلف آن چنان به هم شباهت دارند که جایگزین‌کردن گونه‌های یک جزء به جای جزء دیگر در محلول، بدون تغییر ساختار فضایی محلول و بدون تغییر انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در محلول اتفاق می‌افتد. 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 مولکول‌های A از لحاظ شکل و اندازه با مولکول‌های B یکسان باشند. برای اینکه انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در اثر مخلوط شدن تغییر نکند، لازم است انرژی جفت‌های A-A ، B-B و A-B یکسان باشد. در این صورت محلول از قانون رائولت[3] به صورت زیر تبعیت می‌کند:

$$p_i = x_i p_i^* \qquad (1\text{-}1)$$

p_i فشار مخلوط، p_i^* فشار بخار مایع و x_i کسر مولی جزء iام در مخلوط می‌باشد.

در یک محلول حقیقی که اکثر محلول‌ها را در بر می‌گیرد، در اثر مخلوط شدن ساختار فضایی محلول و انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در محلول تغییر می‌کند. اگر نیروی برهم‌کنش بین مولکولی A-B از نیروی برهم‌کنش بین مولکولی A-A و 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 A و B می‌باشد. در این حالت انحراف منفی از قانون رائولت دیده می‌شود. اما در

[1] Ideal solutions

[2] Real solutions

[3] Raoult’s law

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 رائولت وجود دارد[2].

2-1- 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 در هر مطالعه فیزیکی و شیمیایی موضوع مورد مطالعه تغییرات یک سیستم است. هر تغییر فیزیکی و یا 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 تبادلات، 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:

$$dU = dQ + dW \qquad (2\text{-}1)$$

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.