

الحق
الله
الرحمن

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



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

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

عنوان:

مطالعه چگالی و خواص فزونی سیستم‌های دوتایی و سه تایی شامل ۱,۲- پروپان دی‌ال +
 N -متیل فرمامید + N,N -دی‌متیل استامید در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

پژوهشگر:

سجاد اکبری گلرودباری

آذر ماه ۱۳۸۹



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

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

عنوان:

مطالعه چگالی و خواص فزونی سیستم‌های دوتایی و سه تایی شامل ۱,۲- پروپان دی‌ال +
 N -متیل فرمامید + N,N -دی متیل استامید در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

پژوهشگر:

سجاد اکبری گلرودباری

آذر ۱۳۸۹

کمیته ارزیابی پایان نامه:

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

۲- استاد مدعو: پروفسور حسین ایلوخانی..... استاد شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: دکتر فخری کرمانپور..... استادیار شیمی فیزیک



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی فیزیک

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای سجاد اکبری گلرودباری در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

با عنوان:

مطالعه چگالی و خواص فزونی سیستم‌های دوتایی و سه تایی شامل ۱,۲-پروپان دی‌ال +
 $N-N$ متیل فرمامید + N, N -دی متیل استامید در دماهای مختلف

به ارزش ۸ واحد در روز شنبه ۱۳۸۹/۹/۶ ساعت ۱۴ بعد از ظهر در سالن آمفی تئاتر ۲ دانشکده شیمی و
با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره و درجه به تصویب رسید.

هیأت داوران:

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

۲- استاد مدعو: پروفسور حسین ایلوخوانی..... استاد شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: دکتر فخری کرمانپور..... استادیار شیمی فیزیک



دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله / پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه چگالی و خواص فزونی سیستم‌های دوتایی و سه تایی شامل ۲,۱-پروپان دی‌ال + N -متیل فرمامید + N,N -دی‌متیل استامید در دماهای مختلف

نام نویسنده: سجاد اکبری گلرودباری

نام استاد: دکتر حسینعلی زارعی

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۱۳۸۹/۷/۲۰

تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۹/۶

تعداد صفحات: ۹۵

چکیده

در این مطالعه چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، ویسکوزیته، η ، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، و انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعالسازی، ΔG^{*E} ، سیستم سه تایی N,N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرمامید (۲) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) و سیستم‌های دوتایی آنها در گستره کاملی از ترکیب درصد در دماهای ۲۹۳/۱۵ K تا ۳۳۳/۱۵ K اندازه‌گیری و محاسبه شده است. ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، و تغییرات آنتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، نیز محاسبه شده است. حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته برای سیستم‌های دوتایی و سه تایی با معادله ردلیچ-کیستر و سیبولکا همبسته شده است. مقادیر حجم مولی فزونی در گستره کاملی از کسرهای مولی به جز در تعداد کمی از آنها برای همه مخلوط‌های دوتایی و سه تایی در تمام دماها منفی می‌باشد و با افزایش دما برای مخلوط‌های N,N -دی‌متیل استامید + N -متیل فرمامید و ۲,۱-پروپان دی‌ال کاهش یافته است در حالی که برای مخلوط N,N -دی‌متیل استامید + ۲,۱-پروپان دی‌ال با افزایش دما افزایش یافته است. مقادیر انحراف ویسکوزیته نیز در گستره کاملی از کسرهای مولی برای تمام مخلوط‌های دوتایی و سه تایی منفی شده و با افزایش دما کاهش یافته است. خلوص مواد به وسیله مقایسه مقادیر چگالی و ویسکوزیته اندازه‌گیری شده با مقادیر مراجع در دماهای مختلف تأیید شدند. دستگاه مورد استفاده در این کار چگالی‌سنج U شکل نوسانگر دیجیتالی Anton Paar (مدل DMA 4500)، با دقت $5 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ می‌باشد. هدف از این تحقیقات مطالعه برهمکنش‌های بین مولکولی، به ویژه پیوند هیدروژنی و اثر موقعیت گروه‌های OH و CH_3 در ترکیبات روی خواص فزونی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: چگالی، حجم مولی فزونی، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، ضریب انبساط حرارتی فزونی، ردلیچ-کیستر، سیبولکا

- ۲۰-۱-۱-۲- معادله سیبولکا ۲۰
- ۲۰-۱-۱۲- انحراف استاندارد ۲۰
- ۲۱-۱-۱۳- مروری بر تحقیقات انجام شده در رابطه با مواد مورد مطالعه ۲۱

فصل دوم: مواد شیمیایی، دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری

- ۲۴-۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۴
- ۲۶-۲-۲- توزین مواد ۲۶
- ۲۷-۳-۲- دستگاه‌ها ۲۷
- ۲۷-۱-۳-۲- چگالی سنج ۲۷
- ۲۷-۱-۳-۲- اساس کار چگالی سنج ۲۷
- ۲۸-۲-۳-۲- خصوصیات چگالی سنج ۲۸
- ۲۹-۳-۱-۳-۲- نکات ایمنی در هنگام کار با چگالی سنج ۲۹
- ۳۰-۴-۱-۳-۲- تنظیم و کالیبراسیون چگالی سنج ۳۰
- ۳۱-۵-۱-۳-۲- روش کار ۳۱
- ۳۱-۴-۲- ویسکومتر ۳۱
- ۳۳-۱-۴-۲- روش اندازه‌گیری ویسکوزیته ۳۳

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- بخش اول: خواص ترمودینامیکی و انتقالی محلول‌های دوتایی N_1, N_2 -دی‌متیل استامید $N +$ -متیل
 فرم‌آمید، N, N -دی‌متیل استامید + ۱, ۲-پروپان دی‌ال و N -متیل فرم‌آمید + ۱, ۲-پروپان دی‌ال در محدوده
 دمایی $293/15\text{ K}$ تا $333/15\text{ K}$
- ۳۶-۱-۳- خواص ترمودینامیکی سیستم‌های دوتایی ۳۶
- ۳۶-۱-۱-۳- حجم مولی فزونی و حجم مولی جزئی فزونی سیستم‌های دوتایی ۳۶
- ۳-۱-۲- ضریب انبساط حرارتی فزونی و تغییرات آنتالپی مولی فزونی به فشار در دما و کسر مولی ثابت سیستم‌های
 دوتایی ۳۷
- ۳-۱-۳- انحراف ویسکوزیته و انرژی آزاد گیبس فزونی فعالسازی سیستم‌های دوتایی ۵۲

بخش دوم: خواص ترمودینامیکی و انتقالی محلول سه تایی N, N -دی متیل استامید + N -متیل فرم آمید +
۱,۲- پروپان دی ال در محدوده دمایی $293/15\text{ K}$ تا $333/15\text{ K}$

۳-۲- خواص ترمودینامیکی سیستم‌های سه جزئی..... ۶۴

۳-۲-۱- حجم مولی فزونی سیستم‌های سه جزئی..... ۶۴

۳-۲-۲- انحراف ویسکوزیته و انرژی آزاد گیبس فزونی فعالسازی سیستم‌های سه جزئی..... ۷۳

۳-۲-۳- بحث و نتیجه گیری..... ۸۲

منابع..... ۹۰

عنوان	فهرست جدول‌ها	صفحه
جدول ۱-۱- روابط و معادلات مهم ترمودینامیک	۹.....	۹
جدول ۱-۲- معادلات خواص فزونی و خواص مولی فزونی جزئی و ضریب فعالیت	۱۵.....	۱۵
جدول ۱-۲- مقادیر تجربی و مراجع چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η ، و ضریب انبساط حرارتی، α ، N,N -دی‌متیل استامید، N -متیل فرم‌آمید و ۱،۲-پروپان دی‌ال در دماهای مختلف	۲۶.....	۲۶
جدول ۲-۲- انواع ویسکومترهای Ubbelohde براساس عدد سایز و رنج ویسکوزیته سینماتیک	۳۴.....	۳۴
جدول ۱-۳- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دوتایی N,N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲)، در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۳۹.....	۳۹
جدول ۲-۳- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دوتایی N,N -دی‌متیل استامید (۱) + ۱،۲-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۴۱.....	۴۱
جدول ۳-۳- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دوتایی N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۱،۲-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۴۳.....	۴۳
جدول ۴-۳- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله ردلیچ-کیستر برای حجم مولی جزئی سیستم‌های دوتایی در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۴۵.....	۴۵
جدول ۵-۳- کسر مولی جزء i ، x_i ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η ، و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG^E ، برای سیستم دوتایی N,N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲) در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۵۴.....	۵۴
جدول ۶-۳- کسر مولی جزء i ، x_i ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η ، و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG^E ، برای سیستم دوتایی N,N -دی‌متیل استامید (۱) + ۱،۲-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۵۶.....	۵۶
جدول ۷-۳- کسر مولی جزء i ، x_i ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η ، و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG^E ، برای سیستم دوتایی N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۱،۲-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۵۸.....	۵۸
جدول ۸-۳- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله ردلیچ-کیستر برای انحراف ویسکوزیته سیستم‌های دوتایی در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۶۰.....	۶۰
جدول ۹-۳- کسر مولی جزء i ، x_i ، چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، و حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، برای سیستم سه‌تایی N,N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۱،۲-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای K (۳۳۳/۱۵-۲۹۳/۱۵) و فشار محیط	۶۵.....	۶۵

عنوان	فهرست جدول‌ها	صفحه
جدول ۳-۱۰- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله سیبولکا و ردلیچ-کیستر برای حجم مولی فزونی، V_m^E ، سیستم سه‌تایی در دماهای K (۲۹۳/۱۵-۳۳۳/۱۵) و فشار محیط.		۷۰
جدول ۳-۱۱- کسر مولی جزء i ، x_i ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η ، و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیس فزونی فعال‌سازی، $\Delta G^{\ddagger E}$ ، برای سیستم سه‌تایی N,N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۱، ۲-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای K (۲۹۳/۱۵-۳۳۳/۱۵) و فشار محیط.		۷۴
جدول ۳-۱۲- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله سیبولکا و ردلیچ-کیستر برای انحراف ویسکوزیته سیستم سه‌تایی در دماهای K (۲۹۳/۱۵-۳۳۳/۱۵) و فشار محیط.		۷۹

عنوان	فهرست شکل‌ها	صفحه
شکل ۱-۲-ویسکومتر Ubbelohde		۳۳
شکل ۱-۳- حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای سیستم دوتایی N_2N -دی‌متیل استامید (۱) N + -متیل فرم‌آمید (۲) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر می‌باشد.		۴۶
شکل ۲-۳- حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای سیستم دوتایی N_2N -دی‌متیل استامید (۱) + ۲،۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر می‌باشد.		۴۶
شکل ۳-۳- حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای سیستم دوتایی N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲،۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر می‌باشد.		۴۷
شکل ۴-۳- حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، برای سیستم دوتایی N_2N -دی‌متیل استامید (۱) N + -متیل فرم‌آمید (۲) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۱-۳) می‌باشد.		۴۷
شکل ۵-۳- حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، برای سیستم دوتایی N_2N -دی‌متیل استامید (۱) N + -متیل فرم‌آمید (۲) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۱-۳) می‌باشد.		۴۸
شکل ۶-۳- حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، برای سیستم دوتایی N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲،۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۱-۳) می‌باشد.		۴۸
شکل ۷-۳- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای سیستم دوتایی N_2N -دی‌متیل استامید (۱) N + -متیل فرم‌آمید (۲) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۲-۳) می‌باشد.		۴۹
شکل ۸-۳- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای سیستم دوتایی N_2N -دی‌متیل استامید (۱) + ۲،۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۲-۳) می‌باشد.		۴۹
شکل ۹-۳- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای سیستم دوتایی N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲،۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)، ۳۲۳/۱۵ K (◇)، ۳۳۳/۱۵ K (×) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۲-۳) می‌باشد.		۵۰
شکل ۱۰-۳- تغییرات آنالپی مولی فزونی به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دوتایی N_2N -دی‌متیل استامید (۱) N + -متیل فرم‌آمید (۲)، در دماهای ۲۹۳/۱۵ K (▲)، ۳۰۳/۱۵ K (∇)، ۳۱۳/۱۵ K (■)		

عنوان	فهرست شکل‌ها	صفحه
می‌باشد. ۵۰.....	۳-۱۱- تغییرات آنتالپی مولی فزونی به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دوتایی N_1, N_2 -دی‌متیل استامید (۱) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای $293/15 \text{ K}$ (▲)، $303/15 \text{ K}$ (∇)، $313/15 \text{ K}$ (■) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۳-۴) می‌باشد. ۵۰.....	۳-۱۱
می‌باشد. ۵۱.....	۳-۱۲- تغییرات آنتالپی مولی فزونی به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای سیستم دوتایی N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای $293/15 \text{ K}$ (▲)، $303/15 \text{ K}$ (∇)، $313/15 \text{ K}$ (■) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (۳-۴) می‌باشد. ۵۱.....	۳-۱۲
۶۱.....	۳-۱۳- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای سیستم دوتایی N, N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲)، در دماهای $293/15 \text{ K}$ (▲)، $303/15 \text{ K}$ (∇)، $313/15 \text{ K}$ (■)، $323/15 \text{ K}$ (◇) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر می‌باشد. ۶۱.....	۳-۱۳
۶۲.....	۳-۱۴- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای سیستم دوتایی N, N -دی‌متیل استامید (۱) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای $293/15 \text{ K}$ (▲)، $303/15 \text{ K}$ (∇)، $313/15 \text{ K}$ (■)، $323/15 \text{ K}$ (◇) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر می‌باشد. ۶۲.....	۳-۱۴
۶۳.....	۳-۱۵- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای سیستم دوتایی N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دماهای $293/15 \text{ K}$ (▲)، $303/15 \text{ K}$ (∇)، $313/15 \text{ K}$ (■)، $323/15 \text{ K}$ (◇) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر می‌باشد. ۶۳.....	۳-۱۵
۷۱.....	۳-۱۶- نمودار سه بعدی حجم مولی فزونی آزمایشگاهی، V_m^E ، برای سیستم سه‌تایی N, N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دمای $293/15 \text{ K}$. منحنی سطح مقادیر محاسبه شده از معادله سیبولکا را نمایش می‌دهد. ۷۱.....	۳-۱۶
۷۲.....	۳-۱۷- منحنی سطح مقادیر حجم مولی فزونی محاسبه شده از معادله سیبولکا با حذف اثر دوتایی آن برای سیستم سه‌تایی N, N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دمای $293/15 \text{ K}$. ۷۲.....	۳-۱۷
۸۰.....	۳-۱۸- نمودار سه بعدی انحراف ویسکوزیته آزمایشگاهی، $\Delta\eta$ ، برای سیستم سه‌تایی N, N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دمای $293/15 \text{ K}$. منحنی سطح مقادیر محاسبه شده از معادله سیبولکا را نمایش می‌دهد. ۸۰.....	۳-۱۸
۸۱.....	۳-۱۹- منحنی سطح مقادیر انحراف ویسکوزیته محاسبه شده از معادله سیبولکا با حذف اثر دوتایی آن برای سیستم سه‌تایی N, N -دی‌متیل استامید (۱) + N -متیل فرم‌آمید (۲) + ۲,۱-پروپان دی‌ال (۳) در دمای $293/15 \text{ K}$. ۸۱.....	۳-۱۹

فهرست و نام پارامترهای موجود در پایان نامه

ρ	چگالی
V_m^E	حجم مولی فزونی
$\Delta\eta$	انحراف ویسکوزیته
η	ویسکوزیته دینامیکی
α	ضریب انبساط حرارتی
α^E	ضریب انبساط حرارتی فزونی
$(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$	تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت
ΔG^E	انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال سازی
V_i^E	حجم مولی جزئی فزونی
$\left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i, p, T}$	تغییرات حجم مولی فزونی با کسر مولی i در دما، فشار و ترکیب درصد ثابت
φ_i	کسر حجمی ترکیب i
A_i	پارامتر قابل تنظیم
ΔS_{mix}	آنتروپی اختلاط
ΔH_{mix}	آنتالپی اختلاط
ΔV_{mix}	حجم اختلاط
ΔG_{mix}	انرژی گیبس اختلاط
ΔA_{mix}	انرژی آزاد هلمولتز اختلاط

مقدمه

در سال‌های اخیر تعداد مطالعات روی خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های سه‌تایی به علت کاربردهای صنعتی و علاقه تئوری در مطالعه طبیعت برهمکنش‌های مولکولی و پدیده پوشش^۱ در مخلوط‌های سه‌تایی افزایش پیدا کرده است. با مطالعه خواص ترمودینامیکی می‌توان میزان انحراف از حالت ایده‌آل، ساختار مولکولی، برهمکنش‌های بین مولکولی و همچنین صحت تئوری‌های مربوط به محلول‌ها را محک زد [۱].

سیستم‌های محلول چند جزئی شامل آمیدها سیستم‌های مایع مهمی برای مطالعه برهمکنش‌های مولکولی هستند. علاوه بر این سیستم مدل مناسب برای بررسی برهمکنش‌های پپتیدها و پروتئین‌ها در سیستم‌های زیستی هستند. یک فهم بنیادی رفتار DMA در مخلوط‌های دوتایی آن با حلال‌های قطبی یا غیر قطبی این است که از نظر صنعتی و فنی مهم هستند [۲]. محلول‌های آبی شامل آلکان دی‌ال‌ها به دلیل کاربردهای آنها در شاخه‌های صنعتی مختلف مانند وسایل تزئینی و آرایشی، دارویی، صنایع خودرو، و غیره مفید هستند. همچنین آلکان دی‌ال‌ها باعث یخ زدن آب در محلول‌های آبی می‌شوند و به عنوان ضد یخ در سیستم‌های حرارتی استفاده می‌شوند [۳].

خواص فیزیکی و ترمودینامیکی محلول‌ها در موارد زیر اهمیت بسیاری دارد:

تجهیزات فرآیندهای صنعتی با دقت بهتر طراحی و ساخته شود [۴].

برای تست کردن تئوری محلول‌ها، زیرا حساسیت و کارایی تئوری‌ها با بزرگی نیروهای بین

مولکولی و اثرات هندسی مولکول‌های ترکیبات فرق می‌کند [۵].

همچنین ویسکوزیته محلول‌ها به عنوان یک خصوصیت مهم در طراحی‌های پتروشیمی،

صنایع شیمیایی و نقل و انتقالات سیالات در صنایع می‌باشد [۶].

در این مطالعه حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، ویسکوزیته، η ، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، ضریب انبساط دمایی فزونی، α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت، $\left(\frac{\partial H_m^E}{\partial p}\right)_{T,x}$ ، و انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال سازی، ΔG^{*E} ، برای سیستم-

های

سه تایی N,N -دی متیل استامید + N -متیل فرمامید + ۲,۱-پروپان دی ال و دوتایی آنها در تمام ترکیب درصدها در دماهای K ۲۹۳/۱۵ تا K ۳۳۳/۱۵ اندازه گیری و محاسبه شده است.

در فصل اول این پایان نامه به مطالعه اصول اساسی ترمودینامیک، مباحث ترمودینامیک محلول ها، خواص و توابع فزونی و اختلاط پرداخته شده است. در ادامه معادله ردلیچ-کیستر و سیبولکا مورد استفاده برای بدست آوردن کمیت های ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفته است. در پایان نیز کارهای انجام گرفته در گذشته مورد بررسی قرار می گیرد.

در فصل دوم توضیحاتی در مورد مواد بکار رفته، دستگاه ها و روش های استقاده شده برای اندازه گیری داده شده است.

در فصل سوم حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، V_i^E ، ضریب انبساط دمایی فزونی، α^E ، تغییرات آنتالپی مولی فزونی با فشار در دما و ترکیب درصد ثابت، $\left(\frac{\partial H_m^E}{\partial p}\right)_{T,x}$ ، ویسکوزیته، η ، و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال سازی، ΔG^{*E} ، برای سیستم های محلول سه تایی آمیدها و ۲,۱-پروپان دی ال و دوتایی آنها در دماهای K ۲۹۳/۱۵ تا K ۳۳۳/۱۵ و فشار محیط آورده شده است و داده های تجربی با معادلات ردلیچ-کیستر و سیبولکا همبسته شده است و نتایج مورد ارزیابی قرار گرفته است.

فصل اول

تئوری و مروری بر کارهای
گذشته

۱-۱- محلول ها

اکثر پدیده‌های شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول‌ها انجام می‌شود. محلول یک مخلوط همگن است، به عبارت دیگر سیستم یک فازی که در آن بیش از یک سازنده موجود می‌باشد، این فاز می‌تواند بخار، مایع و یا جامد باشد. البته محلول‌های مایع، متداول‌ترین محلول‌ها هستند و بیشترین کاربرد را در زمینه‌های مختلف مثل صنعت و در بررسی‌های شیمیایی دارند [۷].

همان‌طور که رفتار گازها براساس انحراف شان از حالت گاز ایده‌آل که در شرایط حدی (چگالی کم به طوری که برهم‌کنش‌های بین مولکولی ناچیز است) صادق است، مورد بحث قرار می‌گیرد، رفتار محلول‌های مایع نیز براساس انحراف آنها از دو مدل بررسی می‌شود. این دو مدل عبارتند از: (الف) محلول ایده‌آل، محلولی است که اختلاف خواص اجزای سازنده آن ناچیز است، (ب) محلول رقیق ایده‌آل که در حد بسیار رقیق وجود دارد. محلول‌ها را از نظر ترمودینامیکی به دو دسته محلول‌های ایده‌آل و غیرایده‌آل تقسیم می‌کنند [۸].

۱-۱-۱- محلول‌های ایده‌آل و غیر ایده‌آل

در فاز متراکم (جامد یا مایع) مولکول‌ها چنان به هم نزدیک‌اند که هرگز منطقی نیست فرض کنیم برهم‌کنش بین مولکولی وجود ندارد (مانند فاز گازی). محلول ایده‌آل محلولی است که در آن مولکول‌های گونه‌های مختلف چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن مولکول‌های یک جزء به جای جزء دیگر در محلول بدون تغییر در ساختار فضای محلول و بدون تغییر انرژی برهم‌کنش بین مولکولی اتفاق می‌افتد. مدل محلول ایده‌آل نقطه مرجعی برای بحث مربوط به رفتار محلول‌های واقعی است. انحراف‌ها از رفتار ایده‌آل به تفاوت نیروهای بین مولکولی و تفاوت شکل و اندازه مولکول‌ها مربوط هستند.

تعریف مولکولی که برای محلول ایده‌آل در بالا ارائه شده از لحاظ ترمودینامیکی قابل قبول

نیست، در ترمودینامیک با خواص ماکروسکوپی سروکار داریم و لذا داده‌های ΔG_{mix} را بررسی

می‌کنیم.

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (1-1)$$

براساس تعریف مولکولی، واضح است که تشکیل محلول ایده‌آل با هیچ گونه تغییر حجم و

انرژی همراه نیست: $\Delta_{mix} U = 0$ و $\Delta_{mix} V = 0$ ، بنابراین

$$\Delta_{mix} H = \Delta_{mix} U + P \Delta_{mix} V = 0 \text{ است.}$$

محلولی غیرایده‌آل است که نه ایده‌آل و نه رقیق ایده‌آل باشد و رفتار آن را برحسب انحراف از

رفتار ایده‌آل یا رقیق ایده‌آل بیان می‌شود [۸].

۱-۱-۱-۱-۱-۱ محلول‌های ایده‌آل

براساس تعریف ترمودینامیکی محلولی ایده‌آل است که پتانسیل شیمیایی تمام اجزای آن در

تمام غلظت‌ها و برای محدوده‌ای از دما از معادله زیر پیروی کند:

$$\mu_i = \mu_{i(T,P)}^* + RT \ln x_i \quad (2-1)$$

$$x_i = \frac{P_i}{P_i^*} \quad (3-1)$$

در این معادله، $\mu_{i(T,P)}^*$ ، پتانسیل شیمیایی ماده خالص در دما و فشار محلول است. فشار بخار از

قانون راول^۱ پیروی می‌کند که P_i فشار جزئی ماده i در بخار است که در دمای T با محلول مایع

در تعادل است، x_i کسر مولی در محلول ایده‌آل و P_i^* فشار بخار مایع خالص در همان دمای محلول

است.

منشاء قانون راول را می‌توان از نقطه نظر مولکولی بهتر درک کرد. برای این منظور سرعت

ورود به و خروج از مایع را در نظر می‌گیریم. این قانون این واقعیت را منعکس می‌سازد که حضور جز

^۱. Raoult's Law

دوم سرعت خروج ماده i را از مایع کاهش می‌دهد اما مانعی برای سرعت برگشت آن ایجاد نمی‌کند [۹].

محلولی را ایده‌آل در نظر می‌گیریم که فشار کل آن از قانون راولی پیروی کند.

$$P = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \quad (۴-۱)$$

که x_i کسر مولی جزء i و P_i^* فشار بخار جزء خالص i است.

تغییرات S ، A و G فقط به تغییر برهمکنش‌ها ربط ندارد، بلکه به دلیل افزایش آنتروپی نیز می‌باشد. یعنی حتی اگر برهمکنش‌ها در محلول و مواد خالص یکسان باشد، $\Delta_{mix} S$ و $\Delta_{mix} G$ باز هم مقدار غیر صفر دارند. از آنجایی که احساس می‌شود محلول بی‌نظم‌تر از اجزای خالص خود است، ممکن است به نظر برسد که همیشه در T و P ثابت مثبت باشد. این واقعیت دارد که سهم افزایش حجم برای هر جزء در $\Delta_{mix} S$ مثبت است، اما سهم مربوط به تغییر برهمکنش‌های بین مولکولی می‌تواند مثبت یا منفی باشد [۱۰].

با توجه به رابطه (۱-۱)، چون همواره $\langle x_i \rangle < 1$ است، در نتیجه $\ln x_i < 0$ و $\Delta_{mix} G < 0$ است که برای یک فرآیند خودبخودی برگشت‌ناپذیر در T و P ثابت واقعیت دارد.

۱-۱-۱-۲- محلول‌های غیر ایده‌آل

پتانسیل شیمیایی محلول غیرایده‌آل به صورت زیر می‌باشد:

$$\mu_i(l) = \mu_i^\circ(l) + RT \ln \alpha_i \quad (۵-۱)$$

که α_i فعالیت^۱ جزء i می‌باشد. می‌توان گفت فعالیت، α_i ، ملاکی برای پتانسیل شیمیایی، μ_i ، در محلول است و با افزایش μ_i ، α_i افزایش می‌یابد و همانند پتانسیل شیمیایی، فعالیت معیاری برای میزان فرار از محلول است [۱۱].

با توجه به اینکه:

۱. Activity