۸۷/۱/۱۰۳۰۷۴
۸۷/۱۰/۲۹

بسم الله الرحمن الرحیم

۱۰۷۸۷

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکـــده شیمی

پایان‌نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش شیمی کاربردی)

عنوان:

مطالعه حجم مولی فزونی و ویسکوزیته برای محلول‌های دوتایی غیرالکترولیت

پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر۲۵۰ و ۲،۱-آلکان دی‌ال‌ها

در دماهای مختلف

۱۳۸۷/۱۰/۱۲

استاد راهنما:

دکتر جلال بصیری پارسا

استاد مشاور:

دکتر حسینعلی زارعی

پژوهشگر:

مهدیه فرشباف حقرو

بهمن ۱۳۸۶

۱۰۷۸۶۱

همه‌ی امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد و در صورت استفاده از تمام یا بخشی از این پایان نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان نامه و نام دانشجو با ذکر ماخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ذکر شود. در غیر این صورت تحت پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکـــده شیمی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

عنوان:

مطالعه حجم مولی فزونی و ویسکوزیته برای محلول‌های دوتایی غیرالکترولیت پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر۲۵۰ و ۲،۱-آلکان دی‌ال‌ها در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر جلال بصیری پارسا

استاد مشاور:

دکتر حسینعلی زارعی

پژوهشگر:

مهدیه فرشباف حقرو

- استاد راهنما: **دکتر جلال بصیری پارسا** ..... استادیار شیمی فیزیک

۲- استاد مشاور: **دکتر حسینعلی زارعی** ..... دانشیار شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: **پروفسور حسین ایلوخانی** ..... استاد شیمی فیزیک

۴- استاد مدعو: **دکتر جواد صاین** ..... دانشیار مهندسی شیمی

۵- استاد مدعو: **دکتر امیر عباس رفعتی** ..... دانشیار شیمی فیزیک

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکـــده شیمی

جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد

خانم مهدیه فرشباف حقرو در رشته شیمی گرایش کاربردی

با عنوان:

مطالعه حجم مولی فزونی و ویسکوزیته برای محلول‌های دوتایی غیرالکترولیت

پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر۲۵۰ و ۲،۱-آلکان دی‌ال‌ها

در دماهای مختلف

به ارزش ۸ واحد در روز شنبه ۱۳۸۶/۱۱/۲۷ ساعت ۸/۳۰ در سالن آمفی تئاتر ۲ دانشکده شیمی و با حضور اعضای هیئت داوران زیر برگزار گردید و با نمره ۱۶،۳ و درجه عالی به تصویب رسید.

هیئت داوران:

۱- استاد راهنما: **دکتر جلال بصیری پارسا** ..... استادیار شیمی فیزیک

۲- استاد مشاور: **دکتر حسینعلی زارعی** ..... دانشیار شیمی فیزیک

۳- استاد مدعو: **پروفسور حسین ایلوخانی** ..... استاد شیمی فیزیک

۴- استاد مدعو: **دکتر جواد صاین** ..... دانشیار مهندسی شیمی

۵- استاد مدعو: **دکتر امیر عباس رفعتی** ..... دانشیار شیمی فیزیک

تقدیم به خواهرم بهاره

به خاطر وجود مهربانت

پروردگار جهانیان را سپاس که که بر دانش ما بیفزوید و روزنه‌ای از شگفتی‌های آفرینش خود برما پدیدار کرد. در ناامیدی‌ها امیدمان است و در سختیها دوست و یاورمان، باشد که بندگانی نیک اندیش باشیم.

مادر خوبم و پدر فداکارم آفتاب وجودتان روشنی بخش زندگی‌ام شد و آموزه‌هایتان هدایتگر راهم به خاطر مهربانی‌ها، تلاش‌ها، دلگرمی‌ها و تمام الطافی که زبان از بیان آنها قاصر است از شما سپاسگزارم و دو خواهرم مریم و بهاره که زندگی را در کنار شما شناختم صمیمانه دوستتان دارم و متشکرم. از همسرم به خاطر تمام پشتیبانی‌هایش سپاسگزارم.

جا دارد از استاد راهنمای عزیزم دکتر بصیری پارسا که صبورانه مرا در این راه یاری کرد نهایت سپاس را داشته باشم.

از اساتید خوبم دکتر صاین، دکتر ایلوخانی، دکتر زارعی و دکتر رفعتی نهایت سپاس و تشکر را دارم.

لازم می‌دانم از دوستان خوبم در آزمایشگاه و خوابگاه خانم‌ها قاسمیان، رستمی، بشیری، حسین زاده، دلیری، دولتی، حائری فر، زمانی، عامریان، شفیعی، نیکپور، زارع، اشرفی، فرجی، اکبری، علیمرادیان، بهروزی و آقایان سلیمانی، یوسفوند، رضایی، خسروی، اجاقی، شکر اللهی، عسگری، رخشی، ترابی و دیگر دوستان تشکر کرده و برای همگی آرزوی سعادت و موفقیت داشته باشم.

به امید ایرانی آباد و سربلند

نام خانوادگی: فرشباف حقرو **نام:** مهدیه

عنوان پایان‌نامه: مطالعه حجم مولی فزونی و ویسکوزیته برای محلول‌های دوتایی غیرالکترولیت پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- آلکان دی‌ال‌ها در دماهای مختلف.

استاد راهنما: دکتر جلال بصیری پارسا

استاد مشاور: دکتر حسینعلی زارعی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** شیمی کاربردی

دانشگاه: بوعلی‌سینا همدان **دانشکده:** شیمی

تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۸۶/۱۱/۲۷ **تعداد صفحه:** ۱۱۹

کلید واژه‌ها: پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰، حجم مولی فزونی، انحراف ویسکوزیته، ۲،۱-آلکان دی‌ال

چکیده: در این تحقیق چگالی، ρ و ویسکوزیته، η خالص و مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ (PEGDME) و سری {۲،۱-پروپان دی‌ال، ۲،۱-بوتان دی‌ال، ۲،۱-پنتان دی‌ال، ۲،۱-هگزان دی‌ال} در دماهای K ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵K، ۳۱۳/۱۵K ، ۳۲۳/۱۵K و فشار اتمسفری و در محدوده کاملی از ترکیب مخلوط‌ها اندازه‌گیری شدند.

خلوص مواد خالص با اندازه‌گیری چگالی و ویسکوزیته‌ی آنها و مقایسه با مقادیر موجود در منابع تأیید گردید. حجم فزونی مولی، V_m^E و حجم مولی جزئی، $\bar{V}_i$ براساس چگالی به دست آمده در دمای مورد نظر محاسبه شده اند. نتایج حاصل نشان می‌دهند حجم مولی فزونی V_m^E در سیستم دو جزئی سری آلکان دی‌ال‌ها در تمام کسر مولی‌ها با افزایش طول زنجیربه سمت ناحیه مثبت متمایل می‌شود، همچنین افزایش دما باعث مثبت‌تر شدن V_m^E در تمامی دی‌ال‌ها گردیده. حجم مولی فزونی برای دی‌ال‌های با طول زنجیر کوچکتر در محدوده‌ی وسیع‌تری از کسر مولی PEGDME منفی است و با بزرگتر شدن دی‌ال و افزایش طول زنجیر به سمت ناحیه مثبت متمایل شده و در محدوده‌ی وسیعتری از کسر مولی PEGDME مثبت است. با استفاده از تغییرات V_m^E نسبت به دما ، ضریب انبساط حرارتی، α و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E محاسبه شدند.

انحراف ویسکوزیته، و انرژی گیبس فعالسازی فزونی، G^{*E}، با استفاده از مقادیرویسکوزیته تعیین گردیدند. مقادیر $\Delta\eta$، در کل محدوده غلظتی در دماهای مختلف و در همه مخلوط‌های دوتایی منفی می‌باشد همچنین با افزایش طول زنجیر دی‌ال بر میزان انحراف ویسکوزیته افزوده می‌شود. مقادیر، V_m^E و $\Delta\eta$ برای سیستم‌های دو جزئی با معادله ردلیچ -کیستر برازش شدند و ضرایب معادلات و انحراف استاندارد برای هرکمیت محاسبه شدند. برای محاسبه‌ی مقادیر ویسکوزیته در سیستم‌های دوجزئی از معادلات نیمه تجربی و تجربی استفاده شده و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند انحراف استاندارد این مقادیر نیز به‌دست آمدند.

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

مقدمه.....

فصل اول : مقدمه و تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده

مقدمه ۲

۱-۱- محلول‌ها ۲

۱-۱-۱- محلولهای ایده‌ال و غیرایده‌ال ۳

۱-۱-۲- قانون اول ترمودینامیک ۵

۱-۱-۳- قانون دوم ترمودینامیک ۵

۱-۱-۴- کمیت‌های اختلاط ۸

۱-۱-۴-۱- تعیین کمیت‌های اختلاط ۱۰

۱-۱-۴-۲- محلول‌های غیر ایده‌آل ۱۱

۱-۱-۵- کمیت‌های مولی جزئی ۱۲

۱-۱-۶- توابع فزونی ۱۳

۱-۱-۷- محاسبه‌ی حجم مخلوط ایده‌آل V_{mix}^{ideal} و حجم مولی فزونی V_m^E ۱۴

۱-۱-۸- روشهای اندازه‌گیری حجم فزونی..... ۱۵

۱-۱-۹- معادله حجم فزونی ۱۶

۱-۱-۱۰- حجم مولی جزئی ۱۷

۱-۱-۱۱- ضریب انبساط حرارتی و ضریب انبساط حرارتی فزونی ۱۸

۱-۲- ویسکوزیته ۲۱

۱-۲-۱- واحدهای ویسکوزیته ۲۲

۱-۲-۲- تئوری ۲۳

۱-۲-۲-۱- تصحیح انرژی سینتیک ۲۵

۱-۲-۲-۲- تصحیحات نهایی ۲۷

۱-۲-۳- معادله ایرینگ ۲۸

۱-۲-۴- ویسکوزیته‌ی فزونی، انحراف ویسکوزیته و انرژی گیبس فعالسازی فزونی..... ۲۸

۱-۲-۴- پارامترهای فعال‌سازی ۳۰

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

۱-۲-۵- معادلات نیمه تجربی جهت تخمین ویسکوزیته‌ی مخلوطها ۳۱

۱-۳- مروری بر تحقیقات انجام شده ۳۳

فصل دوم: مواد دستگاهها و روشهای اندازه‌گیری

۲-۱- مواد شیمیایی ۳۸

۲-۱-۱- پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ ..... ۳۸

۲-۱-۲- ۱،۲- پروپان دی ال ۳۹

۲-۱-۳- ۱،۲- بوتان دی ال ۳۹

۲-۱-۴- ۱،۲- پنتاان دی ال ۴۰

۲-۱-۵- ۱،۲- هگزاان دی ال ۴۰

۲-۲- چگالی سنج AntonPaar مدل DMA 4500 ..... ۴۲

۲-۲-۱- اساس کار چگالی سنج AntonPaar ۴۲

۲-۲-۲- چگالی سنج AntonPaar ۴۲

۲-۲-۲-۱- تنظیم چگالی سنج ۴۳

۲-۲-۲-۲- کالیبراسیون چگالی سنج ۴۴

۲-۲-۲-۳- عمل وارسی دستگاه قبل از اندازه‌گیری ۴۴

۲-۲-۲-۴- روش کار با چگالی سنج ۴۴

۲-۳- ویسکومتر و اندازه‌گیری ویسکوزیته ۴۸

۲-۳-۱- انواع ویسکومتر ۴۸

۲-۳-۱-۱- ویسکومترهای لوله موئین ۴۹

۲-۳-۱-۲- ویسکومتر معلق ۴۹

۲-۳-۱-۳- ویسکومتر Ubbelohde ۵۰

۲-۳-۲- روش کار ویسکومتر ۵۰

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- حجم مولی فزونی مخلوط‌های دو جزئی ۵۳

۳-۲- حجم مولی جزئی مخلوط‌های دو تایی ۶۷

۳-۳- ضریب انبساط حرارتی و ضریب انبساط حرارتی فزونی ۷۷

۳-۴- ویسکوزیته دینامیک مخلوط‌های دوتایی ۸۴

۳-۵- انحرافات ویسکوزیته و انرژی آزاد گیبس فعالسازی فزونی ۸۵

۳-۶- پارامترهای فعالسازی ΔG^*، ΔH^* و ΔS^* ۹۸

۳-۷- معادلات نیمه تجربی ویسکوزیته ۱۰۱

۳-۸- نتیجه گیری ۱۱۰

منابع ۱۱۲

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱- مقادیرچگالی، ویسکوزیته و ویسکوزیته سینماتیک مواد خالص ۴۱

جدول ۳-۱- چگالی ρ، و حجم مولی فزونی V_m^E، مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر و ۲،۱- آلکان دی‌ال‌ها (C_3 - C_6) در محدوده‌ی دمایی (۲۹۳/۱۵ – ۳۲۳/۱۵ K) ۵۷

جدول ۳-۲- ضرایب برازش حجم مولی فزونی حاصل، و انحراف استاندارد ها ۵۹

جدول ۳-۳- حجم‌های مولی جزئی $\overline{V}_1$ و $\overline{V}_2$، مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر و ۲،۱- آلکان دی‌ال‌ها (C_3 - C_6)، در محدوده‌ی دمایی (۲۹/۱۵-۳۲۳/۱۵ K) ۶۹

جدول ۳-۴- حجم‌های مولی جزئی در رقت بینهایت $\overline{V}_1^0$ و $\overline{V}_2^0$ در محدوده‌ی دمایی (۲۹۳/۱۵ K- ۳۲۳/۱۵) با استفاده از ضرایب معادله ردلیچ ـ کیستر ۷۱

جدول ۳-۵- ضریب انبساط حرارتی α، و ضریب انبساط حرارتی فزونی α^E برای مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و سری ۲،۱- آلکان دی‌ال‌ها (C_3-C_6) در محدوده‌ی دمایی (۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵) K ۷۸

جدول۳-۶- ویسکوزیته‌ی دینامیک، $\eta(mPas)$، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta(mPas)$، و انرژی گیبس فزونی فعال‌سازی جریان ویسکوز، $G^{*E}(J.mol^{-1})$ برای مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر و سری ۲،۱- آلکان دی‌ال‌ها(C_3-C_6) در محدوده‌ی دمایی K(۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵) ۸۷

جدول۳-۷- ضرایب ردلیچ-کیستر، A_k و انحراف استانداردها مربوط به انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$، و انرژی گیبس فعالسازی فزونی جریان ویسکوز ΔG^{*E} در دماهای ۲۹۳/۱۵ K-۳۲۳/۱۵ K ۸۹

جدول۳-۸- پارامترهای فعالسازی ΔG^*، ΔH^* و ΔS^*، برای مخلوط‌های دو جزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و سری ۲،۱- آلکان دی‌ال‌ها (C_3-C_6) در محدوده‌ی دمایی (۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵ K) ۹۹

جدول ۳-۹- ضریب‌های تنظیم معادله‌های (۱-۱۳۵) تا (۱-۱۴۱) و انحراف استانداردها جهت انحراف ویسکوزیته در مخلوط دو جزئی پلی‌اتیلن‌گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰+۲،۱- پروپان دی‌ال در محدوده‌ی دمایی (۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵K) ۱۰۲

جدول ۳-۱۰- ضریب‌های تنظیم معادله‌های (۱- ۱۳۵) تا (۱- ۱۴۱) و انحراف استانداردها جهت انحراف ویسکوزیته در مخلوط دو جزئی پلی اتیلن‌گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ + ۲،۱- بوتان دی‌ال در محدوده‌ی دمایی (۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵ K) ۱۰۳

جدول ۳-۱۱- ضریب‌های تنظیم معادله‌های (۱- ۱۳۵) تا (۱- ۱۴۱) و انحراف استانداردها جهت انحراف ویسکوزیته در مخلوط دو جزئی پلی اتیلن‌گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ + ۲،۱- پنتان دی‌ال در محدوده‌ی دمایی (۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵K) ۱۰۴

جدول ۳-۱۲- ضرایب تنظیم معادلات (۱- ۱۳۵) تا (۱- ۱۴۱) و انحراف استانداردها جهت انحراف ویسکوزیته در مخلوط دو جزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر۲۵۰+ ۲،۱- هگزان دی‌ال در محدوده دمایی (۲۹۳/۱۵-۳۲۳/۱۵ K) ۱۰۵

فهرست شکل‌ها

عنوان — صفحه

شکل ۱-۱- برش ساده از سیال ۲۱

شکل ۱-۲- المانی جهت اثبات قانون پویزوله ۲۳

شکل ۲-۱- چگالی سنج DMA 4500 مدل Anton Paar ۴۷

شکل ۲-۲- ویسکومتر Ubbelohde به شماره‌ی ASTM (D ۰۴-۴۴۶) ۵۱

شکل ۳-۱- حجم مولی فزونی V_m^E، برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پروپان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۰

شکل ۳-۲- حجم مولی فزونی V_m^E، برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- بوتان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۱

شکل ۳-۳- حجم مولی فزونی V_m^E، برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پنتان دی ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۲

شکل ۳-۴- حجم مولی فزونی V_m^E، برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- هگزان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۳

شکل ۳-۵- حجم مولی فزونی V_m^E، برای مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و {۲،۱- پروپان دی‌ال، ۲،۱- بوتان‌دی‌ال، ۲،۱- پنتان دی‌ال، ۲،۱- هگزان دی‌ال} در دمای ۳۱۳/۱۵ K ۶۵

شکل ۳-۶- تغییرات $\frac{V^E}{x_1(1-x_1)}$ نسبت به x_1 برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی –متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پروپان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۵

شکل ۳-۷- تغییرات $\frac{V^E}{x_1(1-x_1)}$ نسبت به x_1 برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- بوتان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۵

شکل ۳-۸- تغییرات $\frac{V^E}{x_1(1-x_1)}$ نسبت به x_1 برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پنتان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۶

شکل ۳-۹- تغییرات $\frac{V^E}{x_1(1-x_1)}$ نسبت به x_1 برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل

فهرست شکل‌ها

عنوان | صفحه

اتر ۲۵۰ و ۲،۱- هگزان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۶۶

شکل ۳-۱۰- حجم‌های مولی جزئی $\overline{V}_1$ و $\overline{V}_2$ مخلوط دوتایی، پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و

۲،۱- پروپان دی‌ال بر حسب x_1 در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۷۲

شکل ۳-۱۱- حجم‌های مولی جزئی $\overline{V}_1$ و $\overline{V}_2$ مخلوط دوتایی، پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و

۲،۱- بوتان دی‌ال بر حسب x_1 د ر دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۷۳

شکل ۳-۱۲- حجم‌های مولی جزئی $\overline{V}_1$ و $\overline{V}_2$ مخلوط دوتایی، پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و

۲،۱- پنتان دی‌ال بر حسب x_1 در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۷۴

شکل ۳-۱۳- حجم‌های مولی جزئی $\overline{V}_1$ و $\overline{V}_2$ مخلوط دوتایی، پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و

۲،۱- هگزان دی‌ال بر حسب x_1 در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۷۵

شکل۳-۱۴- حجم‌های مولی جزئی $\overline{V}_1$ و $\overline{V}_2$ ، برای مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی

متیل اتر ۲۵۰ و {۲،۱- پروپان دی‌ال، ۲،۱- بوتان دی‌ال، ۲،۱- پنتان دی‌ال، ۲،۱- هگزان دی‌ال}

در دمای ۳۰۳/۱۵ K ۷۶

شکل۳-۱۵- ضریب انبساط حرارتی مخلوط دوجزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱-

پروپان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۰

شکل ۳-۱۶- ضریب انبساط حرارتی مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و۲،۱-

بوتان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۰

شکل ۳-۱۷- ضریب انبساط حرارتی مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و۲،۱-

پنتان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۱

شکل ۳-۱۸- ضریب انبساط حرارتی مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و۲،۱-

هگزان دی‌ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۱

شکل ۳-۱۹- ضریب انبساط حرارتی فزونی مخلوط دو جزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و

۲،۱- پروپان دی ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۲

شکل ۳-۲۰- ضریب انبساط حرارتی فزونی مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و

۲،۱- بوتان دی ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۲

فهرست شکل‌ها

عنوان | صفحه

شکل۳-۲۱- ضریب انبساط حرارتی فزونی مخلوط دوجزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پنتان دی ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۳

شکل ۳-۲۲- ضریب انبساط حرارتی فزونی مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- هگزان دی ال در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۸۳

شکل ۳-۲۳- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پروپان دی‌ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۹۰

شکل۳-۲۴- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- بوتان دی‌ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۹۱

شکل۳-۲۵- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پنتان دی‌ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۹۲

شکل۳-۲۶- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- هگزان دی ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳/۱۵ K ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۹۳

شکل۳-۲۷- انحراف ویسکوزیته دینامیک $\Delta\eta / mPa.s$ ،برای مخلوطهای دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و {۲،۱- پروپان دی‌ال، ۲،۱- بوتان دی‌ال، ۲،۱- پنتان دی‌ال، ۲،۱- هگزان دی‌ال} در دمای ۳۱۳/۱۵ K ۹۴

شکل۳-۲۸- انرژی گیبس فعالسازی فزونی برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پروپان دی ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K، ۳۲۳/۱۵ K ۹۵

شکل ۳-۲۹- انرژی گیبس فعالسازی فزونی برای مخلوط دو جزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- بوتان دی ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K،

فهرست شکل‌ها

عنوان | صفحه

۳۱۳/۱۵K، ۳۲۳/۱۵ K ۹۵

شکل۳-۳۰- انرژی گیبس فعالسازی فزونی برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پنتان دی ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳/۱۵K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۹۶

شکل۳-۳۱- انرژی گیبس فعالسازی فزونی برای مخلوط دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- هگزان دی‌ال بر حسب کسر مولی x_1، در دماهای ۲۹۳/۱۵ K، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K، ۳۲۳/۱۵ K ۹۶

شکل ۳-۳۲- انرژی گیبس فعالسازی فزونی، برای مخلوط‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و {۲،۱- پروپان دی‌ال، ۲،۱- بوتان دی‌ال، ۲،۱- پنتان دی‌ال، ۲،۱- هگزان دی‌ال} در دمای ۳۱۳/۱۵ K ۹۷

شکل۳-۳۳- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پروپان دی‌ال بر حسب کسر مولی x_1 و مقایسه با معادلات نیمه تجربی (—) در دماهای K ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۱۰۶

شکل۳-۳۴- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- بوتان دی ال بر حسب کسر مولی x_1 و مقایسه با معادلات نیمه تجربی (—) در دماهای K ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۱۰۷

شکل۳-۳۵- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- پنتان دی‌ال بر حسب کسر مولی x_1 و مقایسه با معادلات نیمه تجربی (—) در دماهای K ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۱۰۸

شکل۳-۳۶- انحراف ویسکوزیته دینامیک مخلوط دوجزئی پلی‌اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر ۲۵۰ و ۲،۱- هگزان دی‌ال بر حسب کسر مولی x_1 و مقایسه با معادلات نیمه تجربی (—) در دماهای K ۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵ K، ۳۱۳/۱۵ K و ۳۲۳/۱۵ K ۱۰۹

مقدمه

از آنجایی که اکثر فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی در محلولها انجام می‌شوند، همه ساله تحقیقات زیادی بر روی محلول‌ها انجام می‌شود بنابراین مطالعه خواص ترمودینامیکی و فیزیکی محلول‌ها اهمیت قابل ملاحظه‌ای دارد که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- بدست آوردن تئوری محلول‌ها به منظور پیش بینی خواص مخلوط‌ها در شرایط مشابه.

۲- طراحی راکتورها و تجهیزات صنعتی با دقت بیشتر.

۳- تست و ارتقاء تئوری‌های موجود در مورد محلول‌ها به علت اینکه این تئوری‌ها به بزرگی نیروهای بین مولکولی و هندسه‌ی مولکول‌های ترکیبات بستگی دارند.

خواص ترمودینامیکی فزونی برای درک میزان انحراف مخلوط مایعات حقیقی از حالت ایده‌آل مورد مطالعه قرار می‌گیرند. در حالت کلی دو نوع انحراف از حالت حقیقی دیده می‌شود:

۱- خواص اختلاطی: به تفاوت بین خواص مخلوط حقیقی و ترکیبات خالص تشکیل دهنده آن در شرایط مشابه گفته می‌شود.

۲- خواص فزونی: به اختلاف بین مقادیر خاصیت مربوط به مخلوط حقیقی و حالت ایده‌ال مخلوط در شرایط مشابه مرتبط می‌شود.

مطالعه‌ی رفتارهای ترمودینامیکی نظیر حجم مولی فزونی، V_m^E و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ برای سیستم‌های دو جزئی پلی اتیلن گلیکول دی متیل اتر ۲۵۰ و {۲،۱-پروپان‌دی‌ال، ۲،۱-بوتان‌دی‌ال، ۱،۲-پنتان‌دی‌ال و۱،۲-هگزان‌دی‌ال} در دماهای(۲۹۳/۱۵، ۳۰۳/۱۵، ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵) کلوین با استفاده از مقادیر اندازه گیری شده‌ی دانسیته و ویسکوزیته به منظور درک برهمکنش‌های بین مواد مورد نظر موضوع اصلی این پایان نامه می‌باشد. همچنین ویسکوزیته‌ی مایعات نقش مهمی را دربسیاری از

فرایندهای صنعتی ایفاء می‌کند، محققان به دنبال یافتن مایعاتی با ویسکوزیته‌ی مشخص و وابستگی کم به دما می‌باشند.

در فصل اول به مطالعه‌ی تئوری و ترمودینامیک محلول‌های ایده‌ال و غیر ایده‌ال، معادلات اساسی شیمی فیزیک، کمیتهای اختلاط، معادله ردلیچ-کیستر، توضیح ویسکوزیته و واحدهای مربوط به آن و همچنین اثبات قانون پویزله اشاره شده است. از طرف دیگر به معادلات مربوط به محاسبه‌ی حجم فزونی، حجم مولی جزئی، ضریب انبساط دمایی و مقادیر فزونی آن، انرژی گیبس فعالسازی فزونی و دیگر پارامترهای فعالسازی، معادلات تجربی و نیمه تجربی جهت محاسبه مقادیر ویسکوزیته پرداخته‌ایم.

فصل دوم به به توضیح مواد بکار رفته روش ساخت محلول‌ها وهمچنین طرز کار دستگاههای اندازه-گیری دانسیته و ویسکوزیته می‌پردازد.

فصل سوم به بررسی حجم مولی فزونی و خواص وابسته به آن مربوط است که شامل مقادیر اندازه-گیری شده برای دانسیته و موارد محاسباتی حجم مولی فزونی، حجم مولی جزئی، ضریب انبساط دمایی، ضریب انبساط دمایی فزونی و نیز پارامترهای حاصل از برازش این نقاط در معادله‌ی ردلیچ- کیستر می-گردد. همچنین در فصل سوم به بررسی ویسکوزیته و خواص وابسته به آن می‌پردازیم که شامل مقایر اندازه‌گیری شده‌ی ویسکوزیته و مقادیر محاسباتی انحراف ویسکوزیته، انرژی فعالسازی فزونی گیبس و دیگر پارامترهای فعالسازی است که کلیه این مقادیر با معادله‌ی ردلیچ- کیستر برازش شده و ضرایب حاصل در جداول مربوطه ارائه شده‌اند. در پایان این فصل از معادلات تجربی و نیمه تجربی { معادله‌ی تک پارامتری گرونبرگ-نیسان، معادله‌ی هایند، معادله‌ی کاتی، معادله‌ی دو پارامتری مک آلیستر، معادله‌ی تک پارامتری هریک، معادله‌ی کندال و معادله‌ی فرنکل } برای محاسبه ویسکوزیته استفاده شده است. که با توجه به انحرافات استانداردها و نمودارهای ترسیمی حاصل بهترین معادلات را انتخاب می‌کنیم.

فصل اول

مقدمه، تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده

مقدمه

ترمودینامیک علم ماکروسکوپی است که ارتباط‌های خواص تعادلی یک سیستم و تغییرات آن را در خلال فرایندها مطالعه می‌کند. به طور کلی شیمی فیزیک چهارچوبی را برای کلیه‌ی شاخه‌های شیمی ارائه می‌کند. واژه‌ی ترمودینامیک (از کلمات یونانی گرما و توان) مطالعه گرما، کار، انرژی و تغییرات در حالت‌های سیستم توسط آنها است. در مفهوم وسیع‌تر، ترمودینامیک روابط میان خواص ماکروسکوپی سیستم را مطالعه می‌کند. خاصیت کلیدی در ترمودینامیک دما است و گاهی ترمودینامیک به عنوان مطالعه‌ی رابطه دما با خواص ماکروسکوپی ماده تعریف می‌شود.

بخش ماکروسکوپی از جهان که مورد مطالعه‌ی ترمودینامیکی قرار می‌گیرد سیستم ترمودینامیکی نامیده می‌شود. بخش‌هایی از جهان که بتوانند با سیستم برهم‌کنش داشته باشند، محیط نامیده می‌شوند. خواص ترمودینامیکی به دو نوع مقداری و شدتی تقسیم می‌شوند، یک خاصیت ترمودینامیکی مقداری عبارت از خاصیتی است که مقدار آن معادل جمع مقادیر مربوط به قسمت‌های مختلف سیستم باشد. به عنوان مثال جرم و حجم خاصیت‌های مقداری‌اند. خواصی را که به مقدار ماده در یک سیستم وابسته نباشد شدتی می‌نامند. چگالی و فشار نمونه‌هایی از خواص شدتی هستند. اگر خواص ماکروسکوپی شدتی در تمام سیستم ثابت باشد، سیستم همگن است. اگر سیستمی همگن نباشد، آن سیستم شامل قسمت‌های همگن خواهد بود. هر قسمت همگن یک سیستم را یک فاز گویند[۱].

۱-۱- محلول‌ها

بسیاری از فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می‌شوند بنابراین کاربرد ترمودینامیک شیمیایی در محلول‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد. محلول مخلوط همگنی است که از یک فاز تشکیل شده و محتوی اجزای مختلفی می‌باشد. در محلول جزئی که به مقدار بیشتری وجود دارد حلال و جزئی که به مقدار کمتر وجود دارد، حل‌شونده نام دارد که البته حلال و حل‌شونده می‌توانند