

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیکرد قانونی قرار خواهد گرفت. درج آدرس‌های ذیل در کلیه مقالات خارجی و داخلی مستخرج از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها الزامی می‌باشد.

....., Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

مقالات خارجی

..... گروه دانشکده دانشگاه بوعلی سینا، همدان.

مقالات داخلی



دانشکده شیمی
گروه شیمی فیزیک

پایان نامه:

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

عنوان:

مطالعه و مدل کردن انتالپی، حجم فزونی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی
سیکلو هگزانول + آلکانول‌های (C₁-C₄) در دماهای مختلف

استاد راهنما:

دکتر حسینعلی زارعی

پژوهشگر:

الهه پروینی



دانشگاه بوعلی سینا

مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان:

مطالعه و مدل کردن انتالپی، حجم فزونی، ویسکوزیته و ضریب شکست سیستم‌های دوجزئی سیکلوهگزانول + آلکانول‌های (C₁-C₄) در دماهای مختلف

نام نویسنده: الهه پروینی

نام استاد/اساتید راهنما: دکتر حسینعلی زارعی

نام استاد/اساتید مشاور:

دانشکده: شیمی

گروه آموزشی: شیمی فیزیک

رشته تحصیلی: شیمی

گرایش تحصیلی: شیمی فیزیک

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: 88/7/19

تاریخ دفاع: 89/12/21

تعداد صفحات: 92

چکیده:

اختلاط مایعات آلی گوناگون نشان می‌دهد که رفتار این محلول‌ها ایده‌آل نیست. برای بیان انحراف از حالت ایده‌آل بسیاری از خواص، بویژه خواص فزونی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. خواص ترمودینامیکی مانند حجم مولی فزونی و انتالپی مولی فزونی در درک برهم‌کنش‌های مولکولی مفید هستند و برهم‌کنش‌های حلال-حلال، حلال-حل‌شونده و حل‌شونده-حل‌شونده را نشان می‌دهند. در این مطالعه، چگالی ρ ، حجم مولی فزونی V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی \bar{V}_i^E ، ویسکوزیته η ، انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$ و انحراف انرژی گیبس فعال‌سازی فزونی ΔG^E ، انحراف ضریب شکست Δn_D و انتالپی مولی فزونی H_m^E ، مخلوط‌های دوجزئی سیکلوهگزانول + آلکانول‌های (C₁-C₄) در تمام محدوده ترکیبات در دماهای 303/15 K تا 323/15 K اندازه‌گیری و محاسبه شده است. ضریب انبساط گرمایی فزونی α^E ، تغییرات انتالپی 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، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضریب شکست توسط معادله ردلیج-کیستر و همچنین انتالپی مولی فزونی توسط معادلات ردلیج-کیستر، Wilson و NRTL همبسته شده است. مقادیر حجم مولی فزونی برای مخلوط‌های سیکلوهگزانول + اتانول، 1-پروپانول، 2-پروپانول، 1-بوتانول و 2-بوتانول در تمام محدوده ترکیبات منفی بوده و با افزایش دما منفی‌تر شده است. برای مخلوط سیکلوهگزانول با متانول، حجم مولی فزونی S شکل بوده و با افزایش دما کاهش می‌یابد. مقادیر انحراف ویسکوزیته در تمام محدوده کسرهای مولی برای همه مخلوط‌های دوجزئی منفی است و با افزایش دما کاهش می‌یابد. مقادیر انحراف ضریب شکست در تمام محدوده کسرهای مولی برای همه مخلوط‌های دوجزئی در دمای 313/15K مثبت است و مقادیر انتالپی مولی فزونی در تمام محدوده کسرهای مولی، برای همه مخلوط‌های دوجزئی در دمای 300K مثبت می‌باشد. دستگاه‌های مورد استفاده در این کار چگالی سنج لوله U شکل نوسانی دیجیتالی Anton Paar (مدل DMA 4500) و ویسکومتر Ubbelohde و رفراکتومتر Abbe و کالریمتر محلول مدل Parr 1455 بوده است.

واژه‌های کلیدی: چگالی، حجم مولی فزونی، انتالپی مولی فزونی، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، انحراف ضریب شکست، معادله ردلیج-کیستر، معادله Wilson، معادله NRTL.

فصل اول: مقدمه، تئوری و مروری بر کارهای گذشته

2	مقدمه
2	1-1-1- کمیت‌های مولی جزئی
3	1-2-1- کمیت‌های امتزاج
5	1-3-1- معادله گیبس-دوهم
6	1-4-1- محلول‌های ایده‌آل
6	1-5-1- محلول‌های رقیق ایده‌آل
7	1-6-1- محلول‌های غیر ایده‌آل
9	1-7-1- توابع فزونی
9	1-8-1- روش‌های اندازه‌گیری حجم فزونی
10	1-8-1-1- چگالی سنج
10	1-9-1- ویسکوزیته
12	1-10-1- ضریب شکست
12	1-11-1- کالریمتری
13	1-12-1- کمیت‌های محاسبه شده در این تحقیق
13	1-12-1-1- تعیین حجم مولی فزونی
13	1-12-1-2- تعیین حجم مولی جزئی
14	1-12-1-3- ضریب انبساط گرمایی
15	1-12-1-4- تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت
15	1-12-1-5- انحراف ویسکوزیته
15	1-12-1-6- انحراف ضریب شکست
15	1-12-1-7- انتالپی مولی فزونی
16	1-12-1-8- همبسته سازی داده‌ها
16	1-12-1-8-1- معادله ردلیچ-کیستر
17	1-12-1-8-2- معادله ویلسون
19	1-12-1-8-3- مدل دو مایع غیر تصادفی (NRTL)
21	1-12-1-8-4- انتالپی فزونی، H^E ، در مدل ضریب فعالیت

- 21 Wilson H_m^E مدل تابع 5-8-12-1
- 22 NRTL H_m^E مدل تابع 6-8-12-1
- 23 13-1- مروری بر تحقیقات انجام شده

فصل دوم: مواد، دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری

- 25 1-2- مواد
- 25 2-2- توزین مواد
- 26 3-2- تهیه نمونه
- 26 4-2- چگالی سنج
- 27 1-4-2- اساس کار چگالی سنج
- 27 2-4-2- معرفی چگالی سنج Anton Paar
- 28 3-4-2- کار با چگالی سنج
- 28 5-2- اندازه‌گیری ویسکوزیته
- 28 1-5-2- ویسکومتر
- 29 2-5-2- روش اندازه‌گیری ویسکوزیته
- 29 6-2- اندازه‌گیری ضریب شکست
- 30 7-2- کالریمتری
- 30 7-2-1- انواع کالریمترها
- 31 7-2-2- کالریمتر محلول Parr 1455
- 33 7-2-3- روش کار با کالریمتر
- 33 7-2-4- محاسبه تغییرات انرژی
- 34 7-2-5- استاندارد کردن کالریمتر

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- خواص ترمودینامیکی و انتقالی مخلوط‌های دو جزئی سیکلوهگزانونول + آلکانول‌های (C_1-C_4) در محدوده دمایی K
36 303/15 تا 323/15 K
- 36 1-3- خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های دوجزئی
- 36 1-1-3- حجم مولی فزونی و حجم مولی جزئی فزونی
- 37 2-1-3- ضریب انبساط گرمایی فزونی و تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت

59	3-1-3- انحراف ویسکوزیته و انحراف انرژی آزاد گیس فزونی فعال سازی مخلوطهای دوجزئی
72	3-1-4- انحراف ضریب شکست
75	3-2- انتالپی مولی فزونی
80	3-3- بحث و نتیجه گیری
88	منابع

- جدول 1-2: درصد خلوص، چگالی، ویسکوزیته، ضریب شکست و ضریب انبساط حرارتی مواد خالص در دماهای مختلف و فشار اتمسفر 26
- جدول 1-3- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + متانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 36
- جدول 2-3- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + اتانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 37
- جدول 3-3- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + 1-پروپانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 39
- جدول 4-3- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + 2-پروپانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 40
- جدول 5-3- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + 2-بوتانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 42
- جدول 6-3- چگالی، ρ ، حجم مولی فزونی، V_m^E ، حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، و ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + 1-بوتانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 43
- جدول 7-3- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله ردلیچ-کیستر برای حجم مولی فزونی مخلوط‌های دوجزئی در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 46
- جدول 8-3- کسر مولی جزء 1، x_1 ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG^{*E} ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + متانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 60
- جدول 9-3- کسر مولی جزء 1، x_1 ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG^{*E} ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + اتانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 61
- جدول 10-3- کسر مولی جزء 1، x_1 ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG^{*E} ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانون (1) + 1-پروپانول (2) در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط 62

- جدول 3-11- کسر مولی جزء 1، x_1 ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال سازی، ΔG^{*E} ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + 2-پروپانول (2) در دماهای K (303/15) - 323/15 و فشار محیط..... 64
- جدول 3-12- کسر مولی جزء 1، x_1 ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال سازی، ΔG^{*E} ، برای سیستم دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + 1-بوتانول (2) در دماهای K (303/15) - 323/15 و فشار محیط..... 65
- جدول 3-13- کسر مولی جزء 1، x_1 ، چگالی، ρ ، ویسکوزیته، η و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف انرژی آزاد گیبس فزونی فعال سازی، ΔG^{*E} ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + 2-بوتانول (2) در دماهای K (303/15) - 323/15 و فشار محیط..... 66
- جدول 3-14- ضرایب تنظیم پذیر، B_{ij} ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله ردلیچ-کیستر برای انحراف ویسکوزیته مخلوطهای دوجزئی در دماهای K (303/15-323/15) و فشار محیط..... 68
- جدول 3-15- کسر مولی جزء 1، x_1 ، ضریب شکست n_D و انحراف ضریب شکست Δn_D برای مخلوطهای دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + آلکانولهای (C₁ - C₄) در دمای K (313/15) و فشار محیط..... 72
- جدول 3-16- ضرایب تنظیم پذیر، A_i ، و انحراف استاندارد، σ ، از معادله ردلیچ-کیستر برای انحراف ضریب شکست مخلوطهای دوجزئی در دماهای K (313/15) و فشار محیط..... 73
- جدول 3-17- کسر مولی جزء 1، x_1 و انتالپی مولی فزونی H_m^E برای مخلوطهای دوجزئی سیکلوهگزانول + آلکانول-های (C₁ - C₄) در دمای K (300) و فشار محیط..... 75
- جدول 3-18- ضرایب تنظیم پذیر، A_i ، و انحراف استاندارد، σ ، به دست آمده از معادله ردلیچ-کیستر برای انتالپی مولی فزونی مخلوطهای دوجزئی در دماهای K (300) و فشار محیط..... 78
- جدول 3-19- پارامترهای λ_{12} ، λ_{21} ، Δg_{21} ، Δg_{12} و $\alpha_{21} = \alpha_{12}$ به دست آمده از معادلات (1-90) و (1-96) برای همبسته کردن H_m^E مخلوطهای دوجزئی سیکلوهگزانول + آلکانولهای (C₁ - C₄) در دمای K 300 و فشار محیط..... 78

- شکل 1-1 قسمت ساده‌ای از فیلم مایع 11
- شکل 2-1 زوایای تابش و شکست 12
- شکل 3-1 دو نوع از شبکه‌ها یا بخش‌های مولکولی مایعات دوتایی 18
- شکل 1-2 شماتیک دستگاه کالریمتر 32
- شکل 2-2 روش گرافیکی برای تعیین افزایش دما در $0.63 R$ 33
- شکل 3-1 حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانول (1) + متانول (2)} در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و {سیکلوهگزانول (1) + اتانول (2)} در دماهای K 303/15 (◇)، K 313/15 (×)، K 323/15 (+) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 47
- شکل 3-2 حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانول (1) + 1-پروپانول (2)} در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و {سیکلوهگزانول (1) + 2-پروپانول (2)} در دماهای K 303/15 (◇)، K 313/15 (×)، K 323/15 (+) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 48
- شکل 3-3 حجم مولی فزونی، V_m^E ، برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانول (1) + 1-بوتانول (2)} در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و {سیکلوهگزانول (1) + 2-بوتانول (2)} در دماهای K 303/15 (◇)، K 313/15 (×)، K 323/15 (+) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 49
- شکل 4-3 حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + متانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (51-1) و (52-1) میباشد. 50
- شکل 5-3 حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + اتانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (51-1) و (52-1) میباشد. 50
- شکل 6-3 حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + 1-پروپانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (51-1) و (52-1) میباشد. 51
- شکل 7-3 حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + 2-پروپانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (51-1) و (52-1) میباشد. 51
- شکل 8-3 حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانول (1) + 1-بوتانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (51-1) و (52-1) میباشد. 52

- شکل 3-9- حجم مولی جزئی فزونی، \bar{V}_i^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 2-بوتانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (51-1) و (52-1) میباشد. 52
- شکل 3-10- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + متانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (56-1) میباشد. 53
- شکل 3-11- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + اتانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (56-1) میباشد. 53
- شکل 3-12- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 1-پروپانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (56-1) میباشد. 54
- شکل 3-13- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 2-پروپانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (56-1) میباشد. 54
- شکل 3-14- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 1-بوتانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (56-1) میباشد. 55
- شکل 3-15- ضریب انبساط حرارتی فزونی، α^E ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 2-بوتانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (56-1) میباشد. 55
- شکل 3-16- تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + متانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (58-1) میباشد. 56
- شکل 3-17- تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + اتانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (58-1) میباشد. 56
- شکل 3-18- تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 1-پروپانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (58-1) میباشد. 57
- شکل 3-19- تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 2-پروپانول (2) در دماهای K 303/15 (▲)، K 313/15 (▽)، K 323/15 (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (58-1) میباشد. 57

- شکل 3-20- تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط-های دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 1-بوتانونول (2) در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (58-1) میباشد. 58
- شکل 3-21- تغییرات انتالپی مولی فزونی نسبت به فشار در دما و کسر مولی ثابت، $(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$ ، برای مخلوط دوجزئی سیکلوهگزانونول (1) + 2-بوتانونول (2) در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله (58-1) میباشد. 58
- شکل 3-22- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {سیکلوهگزانونول (1) + متانول (2)} در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 69
- شکل 3-23- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {سیکلوهگزانونول (1) + اتانول (2)} در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 69
- شکل 3-24- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {سیکلوهگزانونول (1) + پروپانول (2)} در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 70
- شکل 3-25- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {سیکلوهگزانونول (1) + 2-پروپانول (2)} در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 70
- شکل 3-26- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {سیکلوهگزانونول (1) + 1-بوتانونول (2)} در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 71
- شکل 3-27- انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط دوجزئی {سیکلوهگزانونول (1) + 2-بوتانونول (2)} در دماهای 303/15 K (▲)، 313/15 K (▽)، 323/15 K (■) و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 71
- شکل 3-28- انحراف ضریب شکست، Δn_D ، برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانونول + [متانول (▲)، اتانول (▽)، 1-پروپانول (■)، 2-پروپانول (◇)، 1-بوتانونول (×) و 2-بوتانونول (+)]} در دمای 313/15 K و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 74
- انتالپی مولی فزونی و همبسته کردن آن توسط معادلات ردلیچ-کیستر، Wilson، NRTL. 75
- شکل 3-29- انتالپی مولی فزونی، H_m^E ، برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانونول + [متانول (▲)، اتانول (▽)، 1-پروپانول (■)، 2-پروپانول (◇)، 1-بوتانونول (×) و 2-بوتانونول (+)]} در دمای 300 K و فشار محیط. خطوط نشاندهنده مقادیر محاسبه شده با معادله ردلیچ-کیستر میباشد. 79

فهرست و نام پارامترهای موجود در پایان نامه

پارامتر	نام پارامتر
ρ	چگالی
V_m^E	حجم مولی فزونی
H_m^E	انتالپی مولی فزونی
$\Delta\eta$	انحراف ویسکوزیته
η	ویسکوزیته دینامیک
Δn_D	انحراف ضریب شکست
α	ضریب انبساط حرارتی
α^E	ضریب انبساط حرارتی فزونی
$(\partial H_m^E / \partial P)_{T,x}$	تغییرات نتالپی مولی فزونی با فشار در دما و کسر مولی ثابت
ΔG^E	انحراف انرژی آزاد گیبس فعال سازی فزونی
\bar{V}_i^E	حجم مولی جزئی فزونی
x_i	کسر مولی ترکیب i
φ_i	کسر حجمی ترکیب i
A_i	پارامتر قابل تنظیم معادله ردلیچ-کیستر
B_{ij}	پارامتر قابل تنظیم معادله ردلیچ-کیستر وابسته به دما
λ_{ij}	پارامتر قابل تنظیم معادله Wilson
α_{ij}, g_{ij}	پارامترهای قابل تنظیم معادله NRTL

فصل اول

مقدمه، تئوری و

مروری بر کارهای گذشته

مقدمه

اکثر پدیده‌های شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می‌شود. محلول یک مخلوط همگن است. به عبارت دیگر، سیستم یک فازی با بیش از یک جزء است. یک فاز می‌تواند جامد، مایع و یا گاز باشد [1]. اگر برای تشکیل محلول دو ماده با هم مخلوط شده باشند به آن محلول دوتایی و اگر سه ماده با هم مخلوط شده باشند به آن محلول سه‌تایی گفته می‌شود. به طور قراردادی، ماده‌ای که مقدار آن در محلول بیشتر است، حلال و مواد دیگر موجود در محلول، حل‌شونده نامیده می‌شوند [2].

بررسی خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های مایع چند جزئی از جهات زیر دارای اهمیت می‌باشد:

۱- از بررسی این خواص می‌توان نوع برهم‌کنش‌های مولکولی را درک کرد [۳].

۲- مطالعه دانسیته و ویسکوزیته سیالات و مخلوط‌های سیال برای بهبود و گسترش مدل‌های تئوری و جستجوی مدل‌هایی که توانایی همبسته کردن و بررسی ساختارهای مولکولی و خواص ماکروسکوپی مایع را دارند، مفید است [۴].

۳- خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های مایع چند جزئی برای طراحی فرآیندهای صنعتی مهم است [5].

۴- امروزه کاربرد اطلاعاتی که بر اساس ویسکوزیته مایعات خالص و مخلوط مایعات بدست می‌آید در مهندسی شیمی حائز اهمیت است [۶].

1-1-1- کمیت‌های مولی جزئی

هریک از خواص مقداری محلول بر حسب کمیت‌های مولی جزئی جزء i در محلول چنین تعریف

می‌شود:

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

کمیت‌های مولی جزئی از نسبت تغییرات بسیار کوچک دو کمیت مقداری به دست می‌آید و بدین

دلیل این کمیت‌ها شدتی هستند. dY عبارت است از:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{Y}_i dn_i \quad (2-1)$$

مقدار Y محلول چنین معین می‌شود:

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad \text{سیستم تک فازی و دما و فشار ثابت} \quad (3-1)$$

از معادله (3-1) استنباط می‌شود که \bar{Y}_i سهم جزء i در خاصیت مقداری Y محلول است. کمیت مولی جزئی \bar{Y}_i به T, P و کسرهای مولی بستگی دارد. به خاطر وجود نیروهای بین مولکولی \bar{Y}_i خاصیتی است که به کل محلول ربط دارد، و خاصیتی نیست که تنها به جزء i بستگی داشته باشد. کمیت‌های مولی جزئی همگی در T و P ، $n_{i \neq j}$ ثابت تعریف می‌شوند. در این معادلات Y می‌تواند انرژی داخلی U ، انتالپی H ، انتروپی S ، انرژی آزاد هلمهولتز A ، انرژی آزاد گیبس G و ظرفیت گرمایی C_p باشد [1].

2-1- کمیت‌های امتزاج¹

فرض کنید محلولی از مخلوط کردن n_1, n_2, \dots, n_r مول مواد 1 و 2 و ... و r در دما و فشار ثابت تهیه می‌شود. M_1^*, \dots, M_r^* کمیت مولی مربوط به مواد خالص M^* کل کمیت مربوط به اجزای خالص (مخلوط نشده) در T و P ثابت باشد داریم:

$$M^* = n_1 M_{m,1}^* + n_2 M_{m,2}^* + \dots + n_r M_{m,r}^* = \sum_i n_i M_{m,i}^* \quad (4-1)$$

مشاهده شده است که کمیت مربوط به محلول بعد از مخلوط شدن اجزاء، M ، عموماً با کمیت

مورد بررسی در حالت مخلوط نشده برابر نیست:

$$M \neq M^* \quad (5-1)$$

M به دما، فشار و تعداد مول اجزا بستگی دارد و در T, P, x_1, \dots, x_r ثابت M با n متناسب است:

$$M = nf(T, P, x_1, \dots, x_r) \quad (6-1)$$

معادله (2-1) در شرایط دما و فشار ثابت به این صورت است:

$$dM = \sum_i \bar{M}_i dn_i \quad (7-1)$$

با جایگذاری $dn_i = x_i dn$ ، برای x_i ثابت، رابطه (7-1) به این صورت در می‌آید:

$$dM = \sum_i x_i \bar{M}_i dn \quad (8-1)$$

در رابطه، (6-1) $n = \sum_i n_i$ و f تابعی از T و P کسرهای مولی است و دیفرانسیل آن به این

صورت است:

$$dM = f(T, P, x_1, x_2, \dots, x_r) dn \quad (9-1)$$

با مقایسه dM بعد از تقسیم شدن بر dn در معادلات (8-1) و (9-1) ملاحظه می‌شود که:

$$f = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad \text{است. بنابراین معادله (6-1) برابر است با:}$$

$$M = nf = n \sum_i x_i \bar{M}_i = \sum_i n_i \bar{M}_i \quad (10-1)$$

تغییر کمیت مورد بررسی محلول در اثر مخلوط کردن اجزای خالص در T و P ثابت از تفاضل

معادلات مربوط به M (10-1) و M^* (4-1) بدست می‌آید:

$$\Delta_{mix} M = M - M^* = \sum_i n_i (\bar{M}_i - M_{m,i}^*) \quad (11-1)$$

با توجه به معادله (11-1) کمیت‌های امتزاج به این صورت خواهد بود:

$$\Delta_{mix} u = u - u^* = \sum_i n_i (\bar{u}_i - u_{m,i}^*) \quad (12-1)$$

$$\Delta_{mix} V = V - V^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_{m,i}^*) \quad (13-1)$$

$$\Delta_{mix} H = H - H^* = \sum_i n_i (\bar{H}_i - H_{m,i}^*) \quad (14-1)$$

$$\Delta_{mix} S = S - S^* = \sum_i n_i (\bar{S}_i - S_{m,i}^*) \quad (15-1)$$

$$\Delta_{mix} G = G - G^* = \sum_i n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^*) \quad (16-1)$$

تغییرات $\Delta_{mix} V$ ، $\Delta_{mix} u$ ، $\Delta_{mix} H$ ، $\Delta_{mix} C_p$ در اثر تشکیل مخلول، تماماً به خاطر تغییر بر هم کنش‌های بین مولکولی چه از لحاظ انرژی و چه ساختاری است. اما تغییرات S ، A ، G فقط به تغییر برهم‌کنش ربط ندارد بلکه به خاطر افزایش آنتروپی هم هست که در اثر مخلوط کردن مواد در T و P ثابت و افزایش حجمی که هر جز اشغال می‌کند، ایجاد می‌شود [1].

3-1- معادله گیبس-دوهم 1

برای یک مخلوط دوتایی و

$$Y = n_A \bar{Y}_A + n_B \bar{Y}_B$$

$$dY = \bar{Y}_A dn_A + \bar{Y}_B dn_B \quad \text{در } T \text{ و } P \text{ ثابت} \quad (17-1)$$

هنگامی که ترکیب سیستم به مقدار بینهایت کوچک تغییر می‌کند ممکن است انتظار داشته باشیم که Y یک سیستم دوتایی به صورت زیر تغییر نماید:

$$dY = \bar{Y}_A dn_A + \bar{Y}_B dn_B + n_A d\bar{Y}_A + n_B d\bar{Y}_B \quad (18-1)$$

چون Y یک تابع حالت است معادله (17-1) و (18-1) باید با یکدیگر برابر باشند و در نتیجه در دما و فشار ثابت خواهیم داشت:

$$n_A d\bar{Y}_A + n_B d\bar{Y}_B = 0 \quad (19-1)$$

که این معادله حالت خاصی از معادله گیبس-دوهم است:

$$\sum_j n_j d\bar{Y}_j = 0 \quad (20-1)$$

اهمیت معادله گیبس-دوهم در آن است که کمیت مولی جزئی یک جزء مخلوط نمی‌تواند مستقل از کمیت مولی جزئی اجزای دیگر تغییر کند. در یک مخلوط دوتایی اگر یک کمیت مولی جزئی افزایش یابد بایستی دیگری کاهش یابد [7].

4-1- محلول‌های ایده‌آل

تصور مولکولی ما از یک محلول ایده‌آل (مایع یا جامد) محلولی است که مولکول‌های گونه‌های مختلف چنان به هم شباهت دارند که جایگزین کردن مولکول‌های یک جزء به جای جزء دیگر در محلول بدون تغییر ساختار فضایی محلول¹ و بدون تغییر انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در محلول اتفاق می‌افتد.

حالت استاندارد برای هر جزء محلول ایده‌آل مانند جزء i ، مایع خالص i در دمای T و فشار P محلول تعریف می‌شود. برای محلول‌های جامد از جامد خالص برای حالت استاندارد استفاده می‌کنیم. بنابراین $\mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P)$ است، که مانند همه موارد بالاوند « $^\circ$ » به معنی استاندارد و علامت ستاره به مفهوم ماده خالص است. تعریف محلول ایده‌آل از این قرار است:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad \text{محلول ایده‌آل} \quad (21-1)$$

$$\mu_i^\circ = \mu_i^*(T, P) \quad \text{محلول ایده‌آل} \quad (22-1)$$

که μ_i پتانسیل شیمیایی جزء i با کسر مولی x_i در محلول ایده‌آل در دمای T و فشار P است و μ_i^* پتانسیل i خالص در دما و فشار محلول است.

5-1- محلول‌های رقیق ایده‌آل

محلول ایده‌آل وقتی اتفاق می‌افتد که مولکول‌های گونه‌های مختلف بسیار به هم شباهت داشته باشند. یک حالت حدی این است که کسر مولی حلال به سمت یک میل کند، به طوری که غلظت حل شده بسیار کم باشد. چنین محلولی به محلول رقیق ایده‌آلی² (یا محلول رقیق ایده‌آل³) موسوم است. به علت رقت زیاد حل شونده، مولکول‌های حل شونده در محلول رقیق ایده‌آل اساساً فقط با مولکول‌های حلال برهم‌کنش دارند [1].

¹-Solution's spatial structure

²-Ideally dilute solution

³-Ideal dilute solution

محلول رقیق ایده‌آل چنان رقیق است که مولکول‌های حل‌شونده اساساً فقط با مولکول‌های

حلال برهم‌کنش دارند. در محلول رقیق ایده‌آل پتانسیل شیمیایی حل‌شونده از

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (23-1)$$

که فقط در رقت بسیار کم (که x_i بسیار کمتر از یک است) و پتانسیل شیمیایی حلال از

$$\mu_A = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A \quad (24-1)$$

که در محدوده کوچکی از غلظت به طوری که x_A نزدیک به یک صادق هستند، به دست می‌آیند.

با این وجود، شیمیدان انگلیسی ویلیام هنری به‌طور تجربی دریافت که برای محلول‌های

حقیقی در غلظت‌های پایین، اگر چه فشار بخار حل‌شونده متناسب با کسر مولی آن است اما بر-

عکس قانون راول، ضریب تناسب قانون هنری با فشار بخار گونه خالص برابر نیست. این تفاوت از

آنجا ناشی می‌شود که بر عکس محلول ایده‌آل که i در محیطی مشابه با ماده خالص قرار دارد، در

محلول رقیق ایده‌آل i در محیطی قرار دارد که با حل‌شونده i خالص تفاوت دارد. قانون هنری¹ عبارت

است از:

$$P_i = K_i x_i \quad (25-1)$$

K_i یک ثابت تجربی (بعد فشار) است و طوری انتخاب می‌شود که منحنی فشار بخار i بر حسب

کسر مولی آن $x_i = 0$ مماس بر منحنی تجربی باشد. در قانون هنری می‌توان به جای کسر مولی از

مولالیته و مولاریته استفاده کرد [1].

6-1- محلول‌های غیر ایده‌آل

محلول غیر ایده‌آل محلولی تعریف می‌شود که نه ایده‌آل و نه رقیق ایده‌آل باشد. رفتار اجزای

محلول غیرایده‌آل را بر حسب انحراف آنها از رفتار ایده‌آل یا رقیق ایده‌آل تعریف می‌کنند. برای اینکه

مقایسه بین بین محلول غیرایده‌آل با محلول ایده‌آل آسان باشد، پتانسیل‌های شیمیایی محلول

غیرایده‌آل، μ_i ، را به صورتی بسیار شبیه با پتانسیل‌های شیمیایی محلول ایده‌آل داده شده در معادله

¹- Henry's law