



۱۲۸۷۶۲



دانشگاه سینا
دانشکده شیمی

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

عنوان:
مطالعه خواص ترمودینامیکی
(حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل)
برای سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی شامل (۲- پیرولیدون +
۲،۱- پروپان دی‌آل + آب) در دمای K ۳۱۳/۱۵

استاد راهنما:
دکتر جلال بصیری پارسا

استاد مشاور:
دکتر جواد صاین

پژوهشگر:
محبوبه فرجی

۱۳۸۸/۱۰/۲۰

استاد مشاوران محترمین
دکتر جواد صاین

شهریور ۱۳۸۷

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.



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

عنوان:

مطالعه خواص ترمودینامیکی

(حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل)

برای سیستم‌های دوجزئی و سه جزئی شامل (۲- پیرولیدون

+ ۲،۱- پروپان دی‌آل + آب) در دمای $313/15\text{ K}$

استاد راهنما:

دکتر جلال بصیری پارسا

پژوهشگر:

محبوبه فرجی

کمیته ارزیابی پایان نامه:

استادیار شیمی فیزیک

دانشیار مهندسی شیمی

استاد شیمی فیزیک

دانشیار شیمی فیزیک

دانشیار شیمی فیزیک

۱- استاد راهنما: دکتر جلال بصیری پارسا

۲- استاد مشاور: دکتر جواد صاین

۳- استاد مدعو: پروفسور حسین ایلوختانی

۴- استاد مدعو: دکتر امیرعباس رفعتی

۵- استاد مدعو: دکتر سعید عزیزیان



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

جلسه ارزیابی پایان نامه کارشناسی ارشد
محبوبه فرجی در رشته شیمی (گرایش شیمی کاربردی)

تحت عنوان:

مطالعه خواص ترمودینامیکی

(حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل)

برای سیستم‌های دوجزئی و سه جزئی شامل (۲- پیرولیدون

+ ۱، ۲- پروپان دی‌آل + آب) در دمای $313/15\text{ K}$

به ارزش ۸ واحد در روز یکشنبه ۱۳۹۰/۰۶/۱۷ ساعت ۱۴ در محل سالن آمفی

تئاتر ۲ دانشکده شیمی با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با

نمره ۱۳/۱۱ درجه عالی به تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

استادیار شیمی فیزیک

۱- استاد راهنما: دکتر جلال بصیری پارسا

دانشیار مهندسی شیمی

۲- استاد مشاور: دکتر جواد صابین

استاد شیمی فیزیک

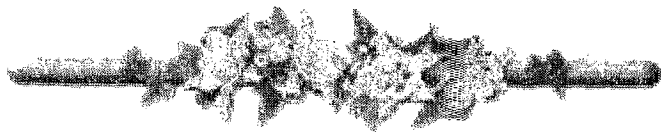
۳- استاد مدعو: پروفسور حسین ایلو خانی

دانشیار شیمی فیزیک

۴- استاد مدعو: دکتر امیرعباس رفعتی

دانشیار شیمی فیزیک

۵- استاد مدعو: دکتر سعید عزیزیان



پروردگارا:

به پیشگاه پاک و مقدس تقدیم می دارم، که بندگی فقط و فقط تورا سرود، آنچه داده ای، بیشتر از شایستگی من است، که چه در خور بخشندگی تو است. از پدر و مادر عزیزم به خاطر تمام محبت های بی دریغشان سپاسگزارم، هر آنچه که در زندگی دارم حاصل تلاش و مهربانی پیمان این دو عزیزترین است و از همراگان همیشگی محط های شادی و اندوهم خواهر و برادر عزیزم سپاسگزارم.

از دایه عزیز و همسر مهربانش به خاطر تمام محبت ایشان سینهات ممنونم. سلامتی و خوشبختی روز افزون ایشان را از خداوند بزرگ خواستارم. از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر بصیر سی پارسا به خاطر راهنمایی های ارزنده و سه صدرشان و زحمات فراوانی که برای من کشیدند و به خاطر هر آنچه که از ایشان یاد گرفته ام سینهات سپاسگزارم.

از استاد مشاور بزرگوارم، جناب آقای دکتر صیان به خاطر راهنمایی ها و محبت ایشان سپاسگزارم.

از استاد عزیزم، جناب آقای دکتر عزیزیان به خاطر تمام راهنمایی ها و داوری در مورد پایان نامه ام بسیار متشکرم. از اساتید گرامی جناب آقای پروفور ایلیوحنانی و جناب آقای دکتر رفعتی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند، تشکر می نمایم. از جناب آقای پروفور نعمت الهی، پروفور زلفی گل و دکتر زارعی به خاطر زحمات ایشان در مقام اساتید سپاسگزارم. از سرکار خانم دکتر رستمی به خاطر تمام محبت ها و راهنمایی های ارزنده شان ممنونم. از جناب آقای ارجندی منول محترم تحصیلات تکمیلی که در جلسه حضور یافتند، سپاسگزارم.

و با سپاس از:

خانم ها فاطمه اشرفی، اکبری مخصوص، بهرزی، رنجبران، بشیری، قاسیان، محمدزاد، فلاح، امیدی، جهانی، سلامی، توده روستا، قاضی زاده، بهسون، قلی زاده، احمدی، خداوردیان، گیاه شناس، حمیر حیدری، محمدی، یکی، گلکی، حیدری، حجتی، راه پیا، محمدی بنزاد و دستکار.
آقایان: شکر الهی، عسکری، سلیمانی، زنونزبان، احسانی، عبدالملکی، سیری، حبیبی، اندریاری، آل سید ترابی، قربانی، علوی نیک و منصور.



تقدیم به پدرم

بزرگ استاد زندگیم، آنکه به من درس چگونگی زیستن آموخت. تکیه گاهی محکم، استوار روح
بلندی که همواره راهنمایی های حکیمانده اش زندگی را برایم پر معنا و موفقیت بار دست یاقینی

می سازد.

تقدیم به مادرم

که از سرمای مهربانش همواره آفتاب امید طلوع می کند و موفقیت خود را مهربون محبت های
بی دریغ و حیات های بی تکلف او می دانم، وجودی که زندگی با حضور او زیبا و خواستنی است.

تقدیم به خواهر و برادر عزیزم

نسیرین و محمد

که شوق و پشتیبان من بوده و هستند و دلشاد از شادیشان و دلگرم از دیدار وجودشان، هستم.

نام خانوادگی: فرجی		نام: محبوبه	
عنوان پایان نامه: مطالعه خواص ترمودینامیکی (حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل) برای سیستم‌های دوجزئی و سه‌جزئی شامل (۲-پیرولیدون + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل + آب) در دمای K ۳۱۳/۱۵.			
استاد راهنما: دکتر جلال بصیری پارسا		استاد مشاور: دکتر جواد صاین	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی	گرایش: شیمی کاربردی	
دانشگاه: بوعلی سینا همدان	دانشکده: شیمی		
تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۸۷/۶/۱۰	تعداد صفحه: ۸۱		
کلید واژه‌ها: حجم مولی فزونی، حجم مولی جزئی، ویسکوزیته، ۲،۱-پروپان‌دی‌آل، ۲-پیرولیدون، مخلوط‌های دوجزئی، ردلیج-کیستر، سیبولکا.			
<p>چکیده:</p> <p>در این تحقیق چگالی‌ها، ρ، و ویسکوزیته‌های، η، مخلوط‌های سه‌جزئی ۲-پیرولیدون + ۲،۱-پروپان-دی‌آل + آب و مخلوط‌های دوجزئی متناظرشان شامل (۲،۱-پروپان‌دی‌آل + آب)، (۲-پیرولیدون + آب) و (۲-پیرولیدون + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل) در محدوده کاسلی از ترکیب درصد و در دمای K ۳۱۳/۱۵ اندازه‌گیری شدند. از داده‌های بدست آمده، حجم‌های مولی فزونی، V_m^E، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$، و انرژی گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG^{*E}، محاسبه شدند. تمام مواد مورد استفاده، مواد مرکب با خلوص بالا (۹۹٪) می‌باشند که بدون خلوص‌سازی بیشتر استفاده شدند. درصد خلوص مواد خالص با اندازه‌گیری چگالی و ویسکوزیته آن‌ها و مقایسه با مقادیر موجود در منابع تأیید شدند. چگالی‌های مایعات خالص و مخلوط آن‌ها در دمای K ۳۱۳/۱۵ با چگالی‌سنج دیجیتال Anton Paar مدل DMA 4500 با دقت بیش از $10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ اندازه‌گیری شد. مقادیر حجم مولی فزونی، V_m^E، در سیستم دوجزئی (۲،۱-پروپان-دی‌آل + آب) و (۲-پیرولیدون + آب) در تمام کسر مولی‌ها منفی است، اما مقادیر V_m^E برای سیستم (۲-پیرولیدون + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل) مثبت است. در این تحقیق هم‌چنین چگالی و ویسکوزیته سیستم سه‌جزئی (۲-پیرولیدون + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل + آب) در دمای K ۳۱۳/۱۵ تعیین و از نتایج حاصل مقدار حجم مولی فزونی، V_{123}^E، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta_{123}$، و انرژی گیبس فزونی فعال‌سازی، ΔG_{123}^{*E}، محاسبه گردید. نتایج $\Delta\eta$، V_m^E و ΔG^{*E} برای مخلوط‌های دوجزئی با معادله ردلیج-کیستر و برای مخلوط سه‌جزئی با معادله سیبولکا برآزش شد. بعضی روابط تجربی و دیگر نیز برای پیش‌بینی حجم‌های مولی فزونی مخلوط سه‌جزئی از داده‌های مخلوط دوجزئی به کار رفته است. برای پیشگویی مقادیر ویسکوزیته برای سیستم‌های دوجزئی از معادلات قیسه‌تجربی و تجربی (نیسان و گرونبرگ، هایند، هریک و مک‌آلیستر) استفاده شد. در هر مورد مقادیر ویسکوزیته در تمام کسر مولی‌ها و انحراف استانداردها برای سیستم‌های مورد نظر محاسبه شد.</p>			

مقدمه.....

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

مقدمه.....	۲
۱-۱- محلول‌های ایده‌آل و غیرایده‌آل.....	۲
۲-۱- کمیت‌های مولی جزئی.....	۸
۳-۱- کمیت‌های اختلاط.....	۱۲
۱-۳-۱- محلول‌های ایده‌آل.....	۱۲
۲-۳-۱- محلول‌های غیرایده‌آل.....	۱۴
۴-۱- توابع فزونی محلول‌های غیرایده‌آل.....	۱۶
۱-۴-۱- پتانسیل شیمیایی فزونی μ^E	۱۶
۲-۴-۱- انرژی آزاد گیبس فزونی G^E	۱۶
۳-۴-۱- آنتروپی فزونی S^E	۱۷
۴-۴-۱- آنتالپی فزونی H^E	۱۷
۵-۴-۱- حجم فزونی V^E	۱۷
۵-۱- معادلات همبستگی.....	۱۸
۱-۵-۱- برای مخلوط‌های دوجزئی.....	۱۸
۱-۱-۵-۱- معادله ردلیچ-کیستر.....	۱۸
۲-۵-۱- برای مخلوط‌های سه‌جزئی.....	۱۸
۱-۲-۵-۱- معادله سیبولکا.....	۱۹
۲-۲-۵-۱- معادله ردلیچ-کیستر.....	۱۹
۳-۲-۵-۱- معادله کهلر.....	۱۹
۴-۲-۵-۱- معادله ژاکوب-فیتزجر.....	۲۰
۵-۲-۵-۱- معادله رادوجکویک و همکارانش.....	۲۰
۶-۱- انحراف خاصیت ترمودینامیکی (ΔY).....	۲۰
۷-۱- محاسبه انحراف استاندارد.....	۲۰
۸-۱- ویسکوزیته.....	۲۰

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۱-۸-۱- انحرافات ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، و انرژی گیبس فزونی فعال سازی	
مخلوط ویسکوز ΔG^{*E}	۲۱
۱-۸-۲- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای ویسکوزیته مخلوط.....	۲۲
۱-۸-۲-۱- برای مخلوط دوجزئی.....	۲۲
۱-۹- مروری بر تحقیقات انجام شده.....	۲۴
فصل دوم: مواد، دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری	
۱-۲- مواد.....	۲۸
۲-۲- کاربردهای صنعتی مواد مورد آزمایش.....	۲۸
الف- ۲،۱- پروپان دی‌آل.....	۲۸
ب- ۲- پیرو لیدون.....	۲۹
۳-۲- دستگاه‌ها.....	۲۹
۳-۲-۱- چگالی سنج و اندازه‌گیری چگالی.....	۳۰
۳-۲-۱-۱- خصوصیات و مزایا.....	۳۱
الف- تصحیح رنج کامل ویسکوزیته.....	۳۱
ب- هوسانگر مرجع داخلی.....	۳۱
ج- کنترل دمایی کار.....	۳۱
۳-۲-۱-۲- راحتی کاربرد.....	۳۲
الف- نرم‌افزار پیشرفته.....	۳۲
۳-۲-۱-۳- اندازه‌گیری‌های سریع و معتبر.....	۳۲
۳-۲-۱-۴- گزینش‌ها.....	۳۳
۳-۲-۱-۵- سیستم‌های اندازه‌گیری.....	۳۴
الف- اندازه‌گیری ترکیبی چگالی و ضریب شکست.....	۳۵
ب- اندازه‌گیری ترکیبی چگالی و ویسکوزیته.....	۳۵
۳-۲-۱-۶- تنظیم چگالی سنج.....	۳۶
۳-۲-۱-۷- روش کار.....	۳۷
الف- امتحان کردن دستگاه قبل از اندازه‌گیری.....	۳۷
ب- تهیه کسر مولی مورد نظر.....	۳۸

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۳۸	ج- تزریق نمونه.....
۳۹	۲-۳-۲- ویسکومتر و اندازہ گیری ویسکوزیته
۴۰	۲-۳-۲-۱- روش کار.....
	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۴۲	۱-۳- برآزش چگالی.....
۴۴	۲-۳- حجم مولی فزونی.....
۴۹	۳-۲-۱- محاسبه حجم صولی جزئی.....
۵۴	۳-۲-۲- حجم مولی فزونی مخلوطهای سه جزئی.....
۵۹	۳-۳- ویسکوزیته دینامیک و انرژی گیبس فزونی فعال سازی مخلوطهای دو جزئی.....
۷۴	۳-۴- ویسکوزیته دینامیک و انرژی گیبس فزونی فعال سازی مخلوط سه جزئی.....
	۳-۵- بحث و نتیجه گیری خواص ترمودینامیکی مخلوطهای دو جزئی و سه جزئی (۲- پیرو لیدون
۷۶	، ۱-۲- پروپان دی آل و آب) در دمای $K 313/15$
۷۸	منابع.....

فهرست جداول

۱۱

صفحه

عنوان

- جدول ۱-۲- چگالی و ویسکوزیته موصله خالص (۳۱۳/۱۵ K)..... ۲۸
- جدول ۱-۳- ضرایب معادله (۱-۳)، برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای ۳۱۳/۱۵ K..... ۴۲
- جدول ۲-۳- چگالی، ρ (g.cm⁻³) = حجم‌های مولی فزونی، V_m^E (cm³.mol⁻¹)، برای مخلوط-های دوجزئی در دمای ۳۱۳/۱۵ K..... ۴۶
- جدول ۳-۳- ضرایب ردلیچ- کیستر، A_k ، در معادله (۳-۳) برای مخلوط‌های دوجزئی و انحراف استاندارد، $\sigma(V_m^E)$ ، مربوط به آن‌ها در معادله (۴-۳) در ۳۱۳/۱۵ K..... ۴۷
- جدول ۴-۳- حجم‌های مولی جزئی \bar{V}_i (cm³.mol⁻¹) و حجم‌های مولی جزئی فزونی \bar{V}_i^E (cm³.mol⁻¹) برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای ۳۱۳/۱۵ K..... ۵۰
- جدول ۵-۳- حجم‌های مولی فزونی جزئی x جزء ۱ در رقت بی‌نهایت در (۱-x) جزء ۲، $\bar{V}_1^{E,0}$ و جزء ۲ در رقت بی‌نهایت در جزء ۱، $\bar{V}_2^{E,0}$ ، در معادلات (۱۰-۳) و (۱۱-۳) در دمای ۳۱۳/۱۵ K..... ۵۳
- جدول ۶-۳- چگالی، ρ (g.cm⁻³)، حجم مولی فزونی، V_m^E (cm³.mol⁻¹)، مخلوط سه‌جزئی ۲-۲- پیرولیدون (x_۱) + ۲،۱- پروپان دی‌آل (x_۲) + آب (x_۳) در دمای ۳۱۳/۱۵ K..... ۵۵
- جدول ۷-۳- حجم مولی فزونی (V_{123}^E) تجربی و پیش‌بینی شده برای مخلوط سه‌جزئی ۲-۲- پیرولیدون (x_۱) + ۲،۱- پروپان دی‌آل (x_۲) + آب (x_۳) در دمای ۳۱۳/۱۵ K..... ۵۷
- جدول ۸-۳- پارامترهای قابل تنظیم، B_0 ، B_1 و B_2 در معادله سیبولکا و انحراف استاندارد برای مخلوط سه‌جزئی ۲- پیرولیدون (x_۱) + ۲،۱- پروپان دی‌آل (x_۲) + آب (x_۳) در دمای ۳۱۳/۱۵ K..... ۵۸
- جدول ۹-۳- چگالی، ρ (g.cm⁻³)، ویسکوزیته دینامیک، η (mPa.s)، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ (mPa.s) و انرژی گیبس فزونی فعال‌سازی جریان ویسکوز، ΔG^{*E} (J.mol⁻¹) برای مخلوط‌های دوجزئی در ۳۱۳/۱۵ K..... ۶۲
- جدول ۱۰-۳- ضرایب ردلیچ- کیستر، A_k ، در معادله (۴۴-۱) و انحراف استاندارد، در معادله (۱-۵۲) مربوط به انحرافات ویسکوزیته، $\Delta\eta$ (mPa.s)، ویسکوزیته فزونی، η^E (mPa.s) و انرژی گیبس فعال‌سازی جریان ویسکوز، ΔG^{*E} (J.mol⁻¹) در ۳۱۳/۱۵ K..... ۶۶
- جدول ۱۱-۳- پارامترهای مربوط به معادله نیمه‌تجربی (۵۶-۱) تا (۶۰-۱) برای ویسکوزیته و انحراف استاندارد آن‌ها در ۳۱۳/۱۵ K..... ۷۲
- جدول ۱۲-۳- چگالی، ρ (g.cm⁻³)، ویسکوزیته دینامیک، η (mPa.s)، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ (mPa.s) و انرژی گیبس فزونی فعال‌سازی جریان ویسکوز، ΔG^{*E} (J.mol⁻¹)، برای مخلوط سه‌جزئی ۲- پیرولیدون + ۱ + ۲- پروپان دی‌آل + آب در ۳۱۳/۱۵ K..... ۷۵

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۱- انحرافات منفی از قانون راتول (خطوط ناپیوسته رفتار ایده‌آل را نشان می‌دهد)..... ۵
- شکل ۱-۲- انحرافات مثبت از قانون راتول (خطوط ناپیوسته رفتار ایده‌آل را نشان می‌دهد)..... ۶
- شکل ۱-۳- حجم‌های مولی جزئی آب و اتانول در 25°C . به مقیاس‌های مختلف (آب در سمت چپ و اتانول در سمت راست) توجه کنید..... ۱۰
- شکل ۱-۴- حجم‌های مولی فزونی برای مخلوط دوجزئی: ۲،۱- پروپان دی‌آل (X) + آب در $313/15\text{ K}$ ، آزمایشگاهی و (Δ) مقاله [۲۲]..... ۲۵
- شکل ۱-۵- انحراف ویسکوزیته دینامیک برای مخلوط دوجزئی: ۲،۱- پروپان دی‌آل (X) + آب در $313/15\text{ K}$ ، آزمایشگاهی و (Δ) مقاله [۲۲]..... ۲۵
- شکل ۱-۲- چگالی سنج Anton paar مدل DMA 4500..... ۳۰
- شکل ۲-۲- ویسکومتر Ubbelohde..... ۳۹
- شکل ۱-۳- تغییر چگالی، ρ ، با کسر مولی برای مخلوط‌های دوجزئی: (□) ۲،۱- پروپان دی‌آل (X) + آب، (▲) ۲- پیرولیدون (X) + آب، (■) ۲- پیرولیدون (X) + ۲،۱- پروپان دی‌آل در $313/15\text{ K}$. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده بر اساس معادله (۱-۳) و نقاط، نشان‌دهنده مقادیر تجربی می‌باشند..... ۴۳
- شکل ۲-۳- حجم‌های مولی فزونی برای مخلوط‌های دوجزئی: (□) ۲،۱- پروپان دی‌آل (X) + آب، (▲) ۲- پیرولیدون (X) + آب، (■) ۲- پیرولیدون (X) + ۲،۱- پروپان دی‌آل در $313/15\text{ K}$. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه شده بر اساس معادله (۳-۳) و نقاط، نشان‌دهنده مقادیر تجربی می‌باشند..... ۴۷
- شکل ۳-۳- تغییرات $\frac{V^E}{x(1-x)}$ نسبت به x : (□) ۲،۱- پروپان دی‌آل (X) + آب (۱ - X)، (■) ۲- پیرولیدون (X) + آب (۱ - X)، (▲) ۲- پیرولیدون (X) + ۲،۱- پروپان دی‌آل (۱ - X) بر حسب x در $313/15\text{ K}$ ۴۸
- شکل ۴-۳- حجم‌های مولی جزئی \bar{V}_1^E و \bar{V}_2^E (■) مخلوط‌های دوتایی، (a) ۲،۱- پروپان دی‌آل (X) + آب (۱ - X)، (b) ۲- پیرولیدون (X) + آب (۱ - X)، (c) ۲- پیرولیدون (X) + ۲،۱- پروپان دی‌آل (۱ - X) بر حسب x در $313/15\text{ K}$ ۵۱
- شکل ۵-۳- حجم‌های مولی فزونی جزئی \bar{V}_1^E و \bar{V}_2^E مخلوط‌های دوتایی، (□) ۲،۱- پروپان دی‌آل (X) + آب (۱ - X)، (■) ۲- پیرولیدون (X) + آب (۱ - X)، (▲) ۲- پیرولیدون (X) + ۲،۱- پروپان دی‌آل (۱ - X) بر حسب x در $313/15\text{ K}$ ۵۲

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل ۳-۶- حجم مولی فزونی (V_m^E) برای مخلوط سه‌جزئی ۲-پیرولیدون (x₁) + ۲،۱-پروپان-دی‌آل (x₂) + آب (x₃) در دمای K ۳۱۳/۱۵ ۵۸
- شکل ۳-۷- انحراف ویسکوزیته دینامیک برای مخلوط‌های دوجزئی: (□) ۲،۱-پروپان‌دی‌آل (x) + آب، (▲) ۲-پیرولیدون (x) + آب، (■) ۲-پیرولیدون (x) + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل در K ۳۱۳/۱۵. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه‌شده بر اساس معادله (۱-۴۴) و نقاط، نشان‌دهنده مقادیر تجربی می‌باشند ۶۳
- شکل ۳-۸- ویسکوزیته دینامیک فزونی برای مخلوط‌های دوجزئی: (□) ۲،۱-پروپان‌دی‌آل (x) + آب، (▲) ۲-پیرولیدون (x) + آب، (■) ۲-پیرولیدون (x) + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل در K ۳۱۳/۱۵. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه‌شده بر اساس معادله (۱-۴۴) و نقاط، نشان‌دهنده مقادیر تجربی می‌باشند ۶۴
- شکل ۳-۹- انرژی گیبس فعال‌سازی فزونی برای مخلوط‌های دوجزئی: (□) ۲،۱-پروپان‌دی‌آل (x) + آب، (▲) ۲-پیرولیدون (x) + آب، (■) ۲-پیرولیدون (x) + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل در K ۳۱۳/۱۵. خطوط نشان‌دهنده مقادیر محاسبه‌شده بر اساس معادله (۱-۴۴) و نقاط، نشان‌دهنده مقادیر تجربی می‌باشند ۶۵
- شکل ۳-۱۰- مقادیر ویسکوزیته دینامیک، η ، برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای K ۳۱۳/۱۵ (□) ۲،۱-پروپان‌دی‌آل (x) + آب، (▲) ۲-پیرولیدون (x) + آب، (■) ۲-پیرولیدون (x) + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل. خطوط، بیانگر مقادیر محاسبه شده، η ، هستند که از معادله هاینده حاصل شده‌اند ۶۷
- شکل ۳-۱۱- مقادیر ویسکوزیته دینامیک، η ، برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای K ۳۱۳/۱۵ (□) ۲،۱-پروپان‌دی‌آل (x) + آب، (▲) ۲-پیرولیدون (x) + آب، (■) ۲-پیرولیدون (x) + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل. خطوط، بیانگر مقادیر محاسبه شده، η ، هستند که از معادله نیسان و گرونبرگ حاصل شده‌اند ۶۸
- شکل ۳-۱۲- مقادیر ویسکوزیته کینماتیک، ν ، برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای K ۳۱۳/۱۵ (□) ۲،۱-پروپان‌دی‌آل (x) + آب، (▲) ۲-پیرولیدون (x) + آب، (■) ۲-پیرولیدون (x) + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل. خطوط، بیانگر مقادیر محاسبه شده، ν ، هستند که از معادله دو پارامتری هریک حاصل شده‌اند ۶۹
- شکل ۳-۱۳- مقادیر ویسکوزیته کینماتیک، ν ، برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای K ۳۱۳/۱۵ (□) (x) ۲،۱-پروپان‌دی‌آل + آب، (▲) ۲-پیرولیدون (x) + آب، (■) ۲-پیرولیدون (x) + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل. خطوط، بیانگر مقادیر محاسبه شده، ν ، هستند که از معادله مک‌آلیستر (three-body interaction) حاصل شده‌اند ۷۰

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۱۴- مقادیر ویسکوزیته کینماتیک، ν ، برای مخلوط‌های دوجزئی در دمای $313/15\text{ K}$
- (□) $2,1\text{-X}$ پروپان‌دی‌آل + آب، (▲) 2-X پیرولیدون + آب، (■) 2-X پیرولیدون + آب، (○) $2,1\text{-X}$ پروپان‌دی‌آل + آب. خطوط، بیانگر مقادیر محاسبه شده، ν ، هستند که از معادله مک‌آلیستر (four body interaction) حاصل شده‌اند. ۷۱

مقدمه

اکثر پدیده‌های شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می‌شود [۱]. بنابراین کاربرد ترمودینامیک شیمیایی در محلول‌ها دارای ارزش ویژه‌ای می‌باشد. در سال‌های اخیر، اندازه‌گیری‌های خواص ترمودینامیکی و انتقالی به اندازه کافی در فهم طبیعت سیستم‌های مولکولی و رفتار فیزیکی شیمیایی مخلوط‌های مایع به کار برده شده است [۲]. دانش کامل خواص ترمودینامیکی و انتقالی سیستم‌های چندجزئی در بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند طراحی وسایل صنعتی، انتقال گرما، انتقال جرم، جریان سیال و غیره ضروری است [۳]. خواص مخلوط‌های مایع از دو جنبه تئوری و تجربی قابل توجه است: در بسیاری از مسائل مهندسی داده‌های کمی چگالی و ویسکوزیته مخلوط‌های مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین، این خواص برای محاسبه خواص فزونی و فهم بهتر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی به کار می‌روند [۴]. این خواص برای بررسی مدل‌های مختلف و تئوری‌های ترمودینامیکی نیز مفید می‌باشند [۵].

در این پروژه خواص ترمودینامیکی مخلوط سه‌جزئی (۲-پیرولیدون + ۲،۱-پروپان‌دی‌آل + آب) و مخلوط‌های دوجزئی وابسته به آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

سیستم‌های چندحلالی شامل آمیدها سیستم‌های جالب توجهی برای مطالعه برهم‌کنش‌های مولکولی هستند، چرا که آمیدها از جمله حلال‌های متداولی هستند که در واکنش‌های شیمیایی و در بسیاری از فرایندهای صنعتی به کار می‌روند. علاوه بر این آمیدها مدل‌های مناسبی برای مطالعه برهم‌کنش‌های پپتید و پروتئین در سیستم‌های بیولوژیکی می‌باشند. درحالی‌که آلکان‌دی‌آل‌ها مانند ۲،۱-پروپان‌دی‌آل از طریق پیوند هیدروژنی بین و درون مولکولی خودتجمعی می‌یابند [۶]. آب نسبت به حلال‌های دیگر به علت نیروهای بین‌مولکولی قوی که یک شبکه سه‌بعدی بزرگ از پیوندهای هیدروژنی ایجاد می‌کند، خواص مشخصی را نشان می‌دهد. پیوند هیدروژنی در آب شدیداً وجود دارد و علت آن اندازه کوچک مولکول آب و تفکیک قابل توجه بار (مانند دوقطبی زیاد) و نسبت ۱:۱ محل‌های دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی است [۷].

در فصل اول این پایان‌نامه به مطالعه ترمودینامیک محلول‌های ایده‌آل و غیرایده‌آل پرداخته شده، در ادامه این فصل معادله‌های برازش حجم مولی فزونی و انحراف ویسکوزیته مخلوط‌های دو-جزئی و سه‌جزئی مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل دوم مواد به کار رفته، دستگاه‌های مورد استفاده و روش‌های اندازه‌گیری آورده شده است. در فصل سوم، حجم مولی فزونی، V_m^E و انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ سیستم سه‌جزئی (۲-پیرولیدون + ۱-۲-پروپان‌دی‌آل + آب) و سیستم‌های دوجزئی وابسته به آن در دمای ۳۱۳/۱۵ K مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج V_m^E ، $\Delta\eta$ و ΔG^{*E} برای مخلوط‌های دوجزئی با معادله ردلیچ-کیستر و برای مخلوط سه‌جزئی با معادله سیبولکا برازش و ضرایب معادلات و انحراف استاندارد برای هر سیستم محاسبه شده است. چندین معادله تجربی دیگر نیز برای پیش‌بینی حجم‌های مولی فزونی مخلوط سه‌جزئی به کار رفته است.

نتایج این کار در Journal of Molecular Liquids به چاپ رسیده است.

فصل اول

مقدمه، تئوری و مروری بر تحقیقات گذشته

مقدمه

محلول‌ها، مخلوط‌هایی همگن هستند. محلول‌ها را معمولاً بر حسب حالت فیزیکی آن‌ها طبقه‌بندی می‌کنند: محلول‌های گازی، محلول‌های مایع و محلول‌های جامد. محلول‌های مایع متداول‌ترین محلول‌ها هستند و بیشترین کاربرد را در بررسی‌های شیمیایی دارند. در یک محلول، معمولاً جزئی که از لحاظ کمیت بیشترین مقدار را دارد، حلال و سایر اجزا را مواد حل شده (حل شونده) می‌گوییم. انحلال‌پذیری یک ماده در یک حلال مخصوص و در دمای معین، بیشترین مقداری از آن ماده است که در مقدار معینی از آن حلال حل می‌شود و یک سیستم پایدار به وجود می‌آورد. محلول‌ها را از نظر ترمودینامیکی به دو دسته محلول‌های ایده‌آل و غیرایده‌آل تقسیم می‌کنند [۱،۸].

۱-۱- محلول‌های ایده‌آل^۱ و غیرایده‌آل^۲

مفهوم محلول ایده‌آل در ترمودینامیک شیمیایی و کاربردهایش، مانند خواص کولیگاتیو^۳، مفهومی اساسی است. تصور مولکولی ما از یک محلول ایده‌آل 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 محلول^۴ و بدون تغییر انرژی برهم‌کنش بین مولکولی در محلول اتفاق می‌افتد [۱].

به طور قراردادی، برای مخلوط ایده‌آل مولکول‌های A و B ، برهم‌کنش‌های بین گونه‌های نا-مشابه (U_{AB}) باید برابر میانگین برهم‌کنش‌های U_{AA} و U_{BB} باشند. یعنی: $2U_{AB} = U_{AA} + U_{BB}$ و برهم‌کنش‌های بیشتر باید صفر باشند (یا حداقل غیرقابل تشخیص باشند). اگر نیروهای مولکولی بین AA ، AB و BB مشابه باشند، یعنی: $U_{AB} = U_{AA} = U_{BB}$ ، آن‌گاه محلول به طور اتوماتیک ایده‌آل خواهد بود [۹].

¹ . ideal

² . non-ideal

³ . colligative

⁴ . solution's spatial structure

اگر مولکول‌ها از نظر شیمیایی تقریباً یکسان باشند، مانند ۱-بوتانول و ۲-بوتانول، آن‌گاه محلول ایده‌آل است. وقتی انرژی‌های برهم‌کنشی بین A و B مشابه هستند، در صورت اختلاط مواد، تغییر کلی انرژی (آنتالپی) وجود ندارد. طبیعت متفاوت‌تر A و B ، انحراف از حالت ایده‌آل را شدیدتر می‌کند.

یک مخلوط ایده‌آل مخلوطی است که ضرایب اکتیویته آن (که میزان انحراف از ایده‌آل بودن را نشان می‌دهد) برابر یک است.

زمانی که آنتالپی مخلوط (محلول) صفر است، تغییر انرژی آزاد گیبس مخلوط‌شدن، منحصرأ با آنتروپی اختلاط تعیین می‌شود. بدین ترتیب انرژی آزاد گیبس اختلاط:

$$\Delta G_{m,mix} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (1-1)$$

یا برای یک محلول دوجزئی:

$$\Delta G_{m,mix} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2-1)$$

که زیروند m به مولار اشاره دارد، یعنی تغییر انرژی آزاد گیبس به ازای هر مول محلول، و x_i کسر مولی جزء i است.

توجه کنید که این انرژی آزاد اختلاط همیشه منفی است (از آنجایی که x_i مثبت و $\ln x_i$ منفی است)؛ یعنی: محلول‌های ایده‌آل همیشه به طور کامل قابل اختلاط‌اند. معادله بالا را می‌توان در جملات پتانسیل‌های شیمیایی اجزاء منفرد بیان کرد:

$$\Delta G_{m,mix} = \sum_i x_i \Delta \mu_{i,mix} \quad (3-1)$$

که $\Delta \mu_{i,mix} = RT \ln x_i$ تغییر پتانسیل شیمیایی جزء i در مخلوط است.

اگر پتانسیل شیمیایی مایع خالص با μ_i^* نشان داده شود، آن‌گاه پتانسیل شیمیایی i در محلول ایده‌آل عبارت است از:

$$\mu_i = \mu_i^* + \Delta \mu_{i,mix} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (4-1)$$