

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

١٤٣٥



دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده شیمی

پایان نامه :

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

عنوان:

مطالعه خواص فیزیکو - شیمیابی محلول های دو و سه جزئی  
(سیکلو هگزانون ،  $N,N$ -دی متیل استامید و  $N,N$ -دی اتیل آتانول آمین)  
شامل حجم فزونی ، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضریب شکست از حالت  
ایده ال به عنوان تابعی از دما.

استاد راهنما:

پروفسور حسین ایلوخانی

استاد مشاور:

دکتر امیر عباس رفعتی

پژوهشگر:

مهدی رخشی

۱۳۸۶ بهمن



دانشگاه بوعلی سینا

### دانشکده شیمی

### پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

#### تحت عنوان:

مطالعه خواص فیزیکو - شیمیایی محلول های دو و سه جزئی (سیکلو هگزانون ،  $N,N$ -دی متیل استامید و  $N,N$ -دی اتیل اتانول آمین) شامل حجم فزوونی ، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست از حالت ایده ال به عنوان تابعی از دما.

استاد راهنما:

**پروفسور حسین ایلوخانی**

استاد مشاور:

**دکتر امیر عباس رفعتی**

توسط:

**مهندی رخشی**

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- پروفسور حسین ایلوخانی (استاد راهنما) ..... استاد شیمی فیزیک
- ۲- دکتر امیر عباس رفعتی (استاد مشاور) ..... دانشیار شیمی فیزیک
- ۳- دکتر حسینعلی زارعی (استاد مدعو) ..... دانشیار شیمی فیزیک
- ۴- دکتر سعید عزیزیان (استاد مدعو) ..... دانشیار شیمی فیزیک
- ۵- دکتر جلال بصیری پارسا (استاد مدعو) ..... استاد بار شیمی فیزیک



دانشگاه بوعلی سینا

### دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

مهدى رخشى در رشته شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

تحت عنوان:

مطالعه خواص فیزیکو - شیمیایی محلول های دو و سه جزئی (سیکلو هگزانون ،  $N,N$ - دی متیل استاتامید و  $N,N$ - دی اتیل اتانول آمین) شامل حجم فزونی ، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست از حالت ایده ال به عنوان تابعی از دما.

به ارزش ۸ واحد در تاریخ ۱۳۸۶/۱۱/۲۷ ساعت ۲ بعaz ظهر در محل سالن آمفی تئاتر (۲) دانشکده علوم و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره ۱۸/۸ ادرجه عالی به تصویب رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه :

- ۱ - پروفسور حسین ایلوخانی (استاد راهنما) ..... استاد شیمی فیزیک
- ۲ - دکتر امیر عباس رفعتی (استاد مشاور) ..... دانشیار شیمی فیزیک
- ۳ - دکتر حسینعلی زارعی (استاد مدعو) ..... دانشیار شیمی فیزیک
- ۴ - دکتر سعید عزیزیان (استاد مدعو) ..... دانشیار شیمی فیزیک
- ۵ - دکتر جلال بصیری پارسا (استاد مدعو) ..... استادیار شیمی فیزیک

همه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی‌سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی‌سینا یا استاد راهنمای پایان‌نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تكمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

تقدیم به  
پدر و مادر عزیزم  
و همسر گرامی

از کلیه عزیزانی که در  
تنظیم و انجام این پروژه  
مرا همراهی فرمودند  
کمال تشکر را دارم

نام خانوادگی : رخشی	نام : مهدی
عنوان پایان نامه: مطالعه خواص فیزیکو - شیمیائی محلولهای دو و سه جزئی (سیکلو هگزانون، $N,N$ -دی متیل استامید و $N,N$ -دی اتیل اتانول آمین) شامل حجم فروزنی ، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست از حالت ایده ال به عنوان تابعی از دما.	
استاد راهنمای: پروفسور حسین ایلوخانی	
استاد مشاور: دکتر امیر عباس رفعتی	
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
دانشگاه : بوعالی سینا همدان	دانشگاه: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی : ۸۶/۱۱/۲۷	تعداد صفحه: ۸۱
کلید واژه‌ها: حجم مولی فروزنی، انحراف ویسکوزیته، انحراف ضریب شکست، $N,N$ -دی متیل استامید ، $N,N$ -دی اتیل اتانول آمین، ردیلچ-کیستر، سیبولکا.	
چکیده:	
چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست برای مخلوط دو جزئی و سه جزئی در دمای $K_{30.8/15}$ و $K_{15/15}$ و $K_{31.8}$ فشار اتمسفر در محدوده کاملی از ترکیب درصد اندازه گیری شد. حجم مولی فروزنی ، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضریب شکست از روی چگالی و ضریب شکست محاسبه شد. حجم مولی فروزنی، $V_m^E$ ، برای مخلوطهای دو جزئی سیکلو هگزانون + $N,N$ -دی متیل استامید و $N,N$ -دی متیل استامید + $N,N$ -دی اتیل اتانول آمین مثبت بوده و با افزایش دما زیاد تر می شود. حجم مولی فروزنی برای مخلوط سیکلو هگزانون + $N,N$ -دی اتیل اتانول آمین مثبت می شود و با ابتدا منفی می باشد و با اضافه شدن $N,N$ -دی اتیل اتانول آمین روند مثبت می شود و با افزایش دماز $(K_{31.8/15} - K_{29.8/15})$ افزایش میابد. حجم مولی فروزنی برای مخلوط سه جزئی سیکلو هگزانون + $N,N$ -دی متیل استامید و $N,N$ -دی اتیل اتانول آمین مثبت بوده و با افزایش دما افزایش میابد. انحراف ویسکوزیته $\Delta n_D$ ، برای مخلوطهای دو و سه جزئی منفی بوده و با افزایش دما افزایش میابد. کاهش میابد. انحراف ضریب شکست ، $\Delta n_D$ ، برای مخلوط دو جزئی منفی بوده و با افزایش دما افزایش میابد. مقادیر تجربی به وسیله معادله معادلات ردیلچ-کیستر برای مخلوط دو جزئی و سیبولکا برای مخلوط سه جزئی همبسته شدند ، همچنین ویسکوزیته دینامیک و کینماتیک برای مخلوطهای دو جزئی به وسیله معادلات تجربی-نیمه تجربی مک آلیستر، هایند و نیسان-گرنبرگ همبسته شدند.	

## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

مقدمه

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

.....	مقدمه
۲	۱- محلولهای ایدهال و غیرایدهال
۴	۲- ترمودینامیک محلولها
۶	۳-۱- معادلات اساسی ترمودینامیک
۶	۳-۲-۱- روابط ماسکول
۸	۳-۲-۱- معادلات اساسی ترمودینامیک برای سیستم‌های باز
۹	۳-۲-۱- توصیف ترمودینامیکی مخلوطها
۱۰	۳-۱- کمیت‌های مولی جزئی
۱۰	۳-۲-۱- خواص مولی جزئی محلولهای دوجزئی
۱۲	۳-۳-۱- ترمودینامیک اختلاط
۱۳	۳-۳-۱-۱- محلولهای ایدهال
۱۳	الف- انرژی گیبس اختلاط
۱۴	ب- آنتروپی اختلاط
۱۵	ج- آنتالپی اختلاط
۱۶	۵- حجم اختلاط
۱۶	۲-۳-۳-۱- محلول غیرایدهال
۱۷	الف- انرژی گیبس اختلاط
۱۷	ب- آنتروپی اختلاط
۱۷	ج- آنتالپی اختلاط
۱۷	۴-۳-۱- توابع فزونی
۱۷	۱-۴-۳-۱- پتانسیل شیمیایی فزونی
۱۷	۲-۴-۳-۱- انرژی آزاد گیبس فزونی
۱۷	۳-۴-۳-۱- آنتروپی فزونی
۱۸	۴-۴-۳-۱- آنتالپی فزونی
۱۸	۵-۴-۳-۱- حجم فزونی
۱۸	۴-۱- معادلات همبستگی
۱۹	۱-۴-۱- برای مخلوط‌های دوجزئی
۱۹	۱-۱-۴-۱-۱- معادله ردیچ-کیستر
۱۹	۲-۴-۱- برای مخلوط‌های سه‌جزئی

## فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

۱۹	۱-۲-۴-۱- معادله سیبولکا
۲۰	۱-۵- انحراف خاصیت ترمودینامیکی $Y$
۲۰	۶-۱- محاسبه انحراف استاندارد
۲۱	۷-۱- ویسکوزیته
۲۶	۱-۷-۱- عوامل موثر بر ویسکوزیته
۲۸	۱-۷-۲- اندازه گیری ویسکوزیته
۲۹	۱-۷-۳- اندازه گیری تغیرات ویسکوزیته دینامیکی
۳۰	۱-۷-۴- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای تصحیح ویسکوزیته محلول
۳۱	۱-۸- ضریب شکست و ضریب شکست مایعات
۳۲	۱-۸-۱- معادلات همبستگی نیمه تجربی برای ضریب شکست
۳۳	۱-۸-۱-۱- معادله لورنزو- لورتز
۳۴	۱-۸-۲-۱- معادله ارگو- بیوت
۳۴	۱-۹- مروری بر کارهای انجام شده

### فصل دوم : مواد، دستگاه‌ها، روش‌های اندازه‌گیری

۴۱	۲- مواد
۴۲	۲-۲- مواد مورد آزمایش و کاربردهای آنها
۴۲	۲-۲-۱- سیکلو هگزانون
۴۲	۲-۲-۲- $N,N$ - دی متیل استامید
۴۲	۲-۲-۳- $N,N$ - دی اتیل اتانول آمین
۴۳	۲-۳- دستگاه‌ها
۴۳	۲-۳-۱- چگالی سنج و اندازه گیری چگالی
۴۴	۲-۳-۲- تنظیم چگالی سنج
۴۴	۲-۳-۳-۱- کالیبراسیون چگالی سنج
۴۵	۲-۳-۳-۲- روش کار
۴۵	الف- چک کردن دستگاه قبل از اندازه گیری
۴۵	ب- تهیه محلول
۴۶	۲-۳-۲- نکاتی که هنگام کار با دستگاه باید مورد توجه قرار داد
۴۷	۲-۳-۳-۱- ویسکومتر و اندازه گیری ویسکوزیته
۴۷	۲-۳-۳-۲- اساس کار ویسکومتر
۴۸	۲-۳-۳-۲- روش کار
۴۹	۲-۳-۴-۱- اندازه گیری ضریب شکست
۵۱	۲-۳-۴-۲- روش کار

## فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

### فصل سوم : بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳-۱- حجم فزونی مولی مخلوط دو جزئی.....	۵۳
۱-۳-۱-۱- حجم مولی فزونی مخلوط سه جزئی.....	۵۹
۱-۳-۲- بحث و نتیجه گیری در مورد حجم مولی فزونی.....	۶۵
۱-۳-۲-۱- ویسکوزیته دینامیک مخلوط های دو جزئی.....	۶۹
۱-۳-۲-۲- ویسکوزیته دینامیک فزونی مخلوط سه جزئی.....	۴۶
۱-۳-۳- ضریب شکست مخلوط های دو جزئی.....	۷۵
۱-۳-۳-۱- ضریب شکست مخلوط سه جزئی .....	۷۸
۱-۳-۳-۲- بحث و نتیجه گیری خواص ترمودینامیکی مخلوط های دو جزئی و سه جزئی .....	۷۸

## فهرست جداول

عنوان ..... صفحه

جدول ۱-۲- چگالی و ضریب شکست مواد خالص در دمای  $K - 318/15$  ..... ۴۲ ..... ۲۹۸/۱۵

جدول ۱-۳- چگالی ،  $\rho$  ، حجم‌های فزونی مولی ،  $V_m^E$  ، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، ضریب شکست و انحراف ضریب شکست برای مخلوط دو جزئی { سیکلوهگزانون ( $x_1$ ) +  $N,N+$ -دی متیل استامید ( $x_2$ ) در دماهای  $K$  (۲۹۸/۱۵ - ۳۱۸/۱۵) . ..... ۵۵

جدول ۲-۳- چگالی ،  $\rho$  ، حجم‌های فزونی مولی ،  $V_m^E$  ، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، ضریب شکست و انحراف ضریب شکست برای مخلوط دو جزئی { سیکلوهگزانون ( $x_1$ ) +  $N,N+$ -دی اتیل اتانول آمین ( $x_2$ ) در دماهای  $K$  (۲۹۸/۱۵ - ۳۱۸/۱۵) ..... ۵۶

جدول ۳-۳- چگالی ،  $\rho$  ، حجم‌های فزونی مولی ،  $V_m^E$  ، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، ضریب شکست و انحراف ضریب شکست برای مخلوط دو جزئی {  $N,N-$  دی متیل استامید ( $x_1$ ) +  $N,N+$ -دی اتیل اتانول آمین ( $x_2$ ) } در دماهای  $K$  (۲۹۸/۱۵ - ۳۱۸/۱۵) ..... ۵۷

جدول ۴-۳- ضرایب معادله (۶۳-۱) و انحراف استانداردهای مربوط به برآش حجم‌های فزونی، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضریب شکست مخلوط‌های دو جزئی در دماهای  $K$  (۳۱۸/۱۵ - ۲۹۸/۱۵) ..... ۵۸

جدول ۵-۳- چگالی ،  $\rho$  ، حجم‌های فزونی مولی ،  $V_m^E$  ، ویسکوزیته، انحراف ویسکوزیته، ضریب شکست و انحراف ضریب شکست برای مخلوط سه‌جزئی { سیکلوهگزانون ( $x_1$ ) +  $N,N+$ -دی متیل استامید ( $x_2$ ) +  $N,N-$  دی اتیل اتانول آمین ( $x_3$ ) در دماهای  $K$  (۲۹۸/۱۵ - ۳۱۸/۱۵) ..... ۶۰

جدول ۶-۳- ضرایب معادله (۶۴-۱) و انحراف استانداردهای مربوط به برآش حجم‌های فزونی مولی، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضریب شکست برای مخلوط سه جزئی مورد بررسی با معادله سیبولکا. ..... ۶۴

جدول ۷-۳- پارامترهای مربوط به معادله نیمه‌تجربی (۹۰-۱) تا (۹۳-۱) برای ویسکوزیته و انحراف استاندارد آنها در  $K$  (۲۹۸/۱۵ - ۳۱۸/۱۵) ..... ۷۳

## فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه

---

۲۵.....	شکل ۱-۱- مقطع لوله
۲۷.....	شکل ۲-۱- ویسکوزیته گوگرد مایع بر حسب دما در atm
۲۸.....	شکل ۳-۱- ویسکومتر استوالد
۴۴.....	شکل ۱-۲- چگالی سنج Anton paar مدل DMA ۴۵۰۰
۴۹.....	شکل ۲-۲- ویسکومتر Ubbelohde
۵۰.....	شکل ۳-۲- دستگاه ضریب شکست DR-AI مدل Abbe
شکل ۳-۱- حجم فزونی مولی ( $V_m^E$ ) برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانون ( $x_1$ ) + $N,N+$ - دی- استامید ( $x_2$ ) ، سیکلوهگزانون ( $x_1$ ) - $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین ( $x_2$ ) ، $N,N+$ - دی متیل- استامید ( $x_1$ ) - $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین ( $x_2$ ) } در دمای K ۲۹۸/۱۵	
شکل ۳-۲- انحراف ویسکوزیته دینامیک، $\Delta\eta$ ، برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی متیل استامید)، (سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین)، $N,N+$ - دی متیل- استامید- $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین} در دمای K ۲۹۸/۱۵	
شکل ۳-۳- ویسکوزیته دینامیک برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی- متیل استامید)، (سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین)، $N,N+$ - دی متیل- استامید- $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین} در معادله تجربی نیمه تجربی نیسان و گرونبرگ.	
شکل ۳-۴- ویسکوزیته دینامیک برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی متیل- استامید)، (سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین)، $N,N+$ - دی متیل استامید+ $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین} در دمای K ۲۹۸/۱۵ بر حسب کسر مولی و مقایسه با معادله تجربی نیمه تجربی هایند	
شکل ۳-۵- ویسکوزیته برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی متیل- استامید)، (سیکلوهگزانون + $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین)، $N,N+$ - دی متیل استامید+ $N,N+$ - دی اتیل اتانول آمین} در دمای K ۲۹۸/۱۵ بر حسب کسر مولی و مقایسه با معادله تجربی نیمه تجربی مک آلیستر	

## فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه

شکل ۳-۶- انحراف ضریب شکست ،  $\Delta n_D$  ، برای مخلوط‌های دوجزئی {سیکلوهگزانون( $x_1$ )  
-  $N,N+$  دی‌متیل‌استامید( $x_2$ ) ، سیکلوهگزانون( $x_1$ ) -  $N,N+$  دی‌اتیل‌اتانول آمین( $x_2$ ) ،  
-  $N,N$  دی‌متیل‌استامید( $x_1$ ) - دی‌اتیل‌اتانول آمین( $x_2$ ) } در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۷۷

## مقدمه

بیشتر واکنشهای شیمیایی در محلول‌ها انجام می‌شوند پس در ابتدا می‌بایستی تعریف درستی از محلول داشته باشیم.

یک محلول مخلوطی از دو یا چند جسم شیمیایی می‌باشد که با هم یک فاز همگن را تشکیل می‌دهند. یک محلول می‌تواند به حالت گاز، مایع یا جامد باشد. به عنوان مثال، هوا یک محلول به حالت گاز می‌باشد. مخلوط آب و الكل یک محلول به حالت مایع است و آلیاژ مس و روی یک محلول جامد می‌باشد.

"غازها معمولاً" به هر نسبتی با هم مخلوط می‌شوند و یک مخلوط کاملاً همگن را تشکیل می‌دهند که به آن محلول نیز گفته می‌شود لازم به ذکر است که گازهایی که با هم محلول تشکیل می‌دهند نبایستی با هم واکنش دهند.

برخی مایعات مانند آب و الكل نیز به هر نسبتی در هم حل می‌شوند. در مقابل، انحلال پذیری برخی مایعات در هم محدود می‌باشد. مثال در این زمینه آب و بوتانول می‌باشد. برخی محلولهای به حالت مایع یا مذاب در جریان سرد شدن، محلولهای جامد را تشکیل می‌دهند. برای مثال، وقتی محلول مذاب نیترات سدیم و نیترات پتاسیم را سرد کنیم تا جامد شود، جامد حاصل به صورت یک محلول جامد است. به همین ترتیب از سرد کردن محلول مذاب نقره و طلا، محلول جامد آن دو که همان آلیاژ نقره و طلاست حاصل می‌شود. طلا و نقره به هر نسبت با هم محلول جامد تشکیل می‌دهند. به طور کلی، برای آنکه دو یا چند جسم شیمیایی بتوانند یک محلول جامد با انحلال پذیری نامحدود را تشکیل بدهند می‌بایستی که ابعاد ذرات (atom، مولکول، یون و ...) آنها به هم نزدیک باشد.

خواص ترمودینامیکی مخلوط مایعات به دلایل زیر دارای اهمیت می‌باشد:

۱- اطلاعات مهمی را برای طراحی فرایندهای صنعتی فراهم می‌کند.

۲- در بهتر برهمکنش‌های بین مولکولی موجود در مخلوط مایعات.

### ۳- تست قابلیت های پیشگوئی مدلهای شیمیائی.

حجم مولی جزئی ، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضریب شکست مخلوط به چند دلیل مورد

توجه قرار گرفته است:

#### ۱- تست تئوری های محلول ها

۲- تبدیل خواص ترمودینامیکی تعیین شده در فشار ثابت به شرایط مخلوط در حجم ثابت

۳- ویسکوزیته یک خاصیت انتخابی مهم برای طراحی فرایند هادر طراحی نفت ، پتروشیمی و صنایع دیگر شامل انتقال فاز ، اختلاط ، تصفیه و تغليظ می باشد. در اینجا ما سیستم های بسته هموزن را مورد بررسی قرار می دهیم. یک سیستم هموزن سیستمی است که خواص در تمام قسمت های آن یکنواخت باشد. فاز یک سیستم هموزن است و سیستم بسته سیستمی است که تبادل ماده با محیط وجود ندارد. در فصل اول محلولهای ایده ال و غیر ایده ال و ترمودینامیک انها مورد بررسی قرار می گیرد. در فصل دوم مواد به کار رفته ، آورده شده است. در فصل سوم خواص حجم فزونی ، انحراف ویسکوزیته و انحراف ضریب شکست مخلوط های دو جزئی و سه جزئی مورد بررسی قرار گرفته است.

# **فصل اول**

**مقدمہ و تئوری**

## مقدمه

اکثر پدیده‌های شیمیایی و بیوشیمیایی در محلول انجام می‌شود. محلول یک مخلوط همگن از دو یا تعداد بیشتری ماده می‌باشد. چون مقادیر نسبی از اجزاء تشکیل دهنده یک محلول می‌تواند بطور محدود تغییر کند بنابراین یک محلول، سیستمی از ترکیب درصدهای متغیر را تشکیل می‌دهد.

اگر دو ماده برای تشکیل محلول، مخلوط شوند، محلول دوجزئی نامیده می‌شود، اگر سه ماده محلول را تشکیل دهنده محلول سه‌جزئی نامیده می‌شود و غیره.

ماده‌ای که به مقدار بیشتر وجود دارد حلال و مواد دیگر محلول حل شونده نامیده می‌شوند. ماکریم مقدار حل شونده که می‌تواند در یک حلال در دما و فشار مشخص حل شود، حلایت نامیده می‌شود.

علت حلایت یک ماده در ماده دیگر مربوط به بسیاری از فاکتورهایی است که همه آنها براساس واقعیت‌های مشاهده شده تجربی می‌باشد.

مهم‌ترین علت حلایت مربوط به بر هم‌کنش‌هاست. ماده به اشکال مختلف وجود دارد. که به علت وجود بر هم‌کنش‌های جاذبه و دافعه می‌باشد. این بر هم‌کنش، بر هم‌کنش متجانس نامیده می‌شود.

وقتی که یک حل شونده به یک حلال اضافه می‌شود سه نوع بر هم‌کنش وجود دارد:

(i) بر هم‌کنش حل شونده - حل شونده

(ii) بر هم‌کنش حلال - حلال

(iii) بر هم‌کنش حلال - حل شونده

اگر بر هم‌کنش بین حل شونده و حلال بزرگتر از دو بر هم‌کنش دیگر (i) و (ii) باشد آنگاه حل شونده در حلال حل می‌شود.

برای مثال، آب و اتانول در تمام ترکیب درصدها و به هر نسبتی در یکدیگر کاملاً امتزاج پذیرند.

علت این است که برهم‌کنش  $H_2O \dots HOCH_2H_5$  قویتر از برهم‌کنش  $H_2O-H_2O$  یا  $C_2H_5OH-C_2H_5OH$  می‌باشد. برهم‌کنش‌های عمدۀ بین آب و اتانول، دو قطبی-دو قطبی و پیوند هیدروژنی می‌باشند موادی هم وجود دارد که برهم‌کنش حلال - حل شونده ضعیفتر از برهم‌کنش حلال - حلال یا حل شونده - حل شونده می‌باشد. اما هنوز دو ماده در هم حل می‌شوند. برای مثال، در سیستم تراکلرید کربن ( $CCl_4$ ) و کلروفرم ( $CHCl_3$ ) برهم‌کنش  $CHCl_3-CCl_4$  (دوقطبی-دوقطبی) ضعیفتر از برهم‌کنش  $CHCl_3-CHCl_3$  (دوقطبی-دوقطبی) می‌باشد اما دو ماده کاملاً امتحاج-پذیرند. علت دیگر حلایت براساس توابع ترمودینامیکی شرح داده می‌شود.

برای خود به خودی بودن یک فرآیند ( $\Delta G < 0$ )، تغییرات آنتالپی ( $\Delta H$ ) باید منفی و تغییر آنتروپی ( $\Delta S$ ) مثبت باشد. بدین معنی که علت حقیقی انحلال یک ماده در ماده دیگر، تمایل به مینیمم انرژی و ماکریتم آنتروپی می‌باشد.

در فرآیندهای گرمایشی ( $\Delta H > 0$ ) تغییرات آنتروپی باید چنان مثبت باشد که  $\Delta G$  منفی شود. این در مواردی اتفاق می‌افتد که بعلت افزایش بی‌نظمی در محلول، مواد بطور کامل امتحاج-پذیرند. برای مثال، فرآیند انحلال آمونیوم کلرید ( $NH_4Cl$ ) در آب گرمایشی است و بی‌نظمی در آن افزایش می‌یابد. در این مورد، بی‌نظمی در حالت محلول در مقایسه با بلورهای خالص  $NH_4Cl$  بیشتر است. در فرآیندهایی که تغییر آنتروپی منفی است، فرآیند به حدی گرمایش است که خود به خودی انجام می‌شود.

امروزه با انجام آزمایش‌هایی بر روی خواص ترمودینامیکی محلول‌های غیر الکترولیت و به دست آوردن کمیت‌هایی همچون چگالی، حجم مولی فزونی و محاسبه مشتق‌های وابسته به آن و ویسکوزیته، توانسته-اند به اطلاعاتی دسترسی پیدا کنند که در موارد زیر از آنها می‌توان بهره جست:

- (۱) اطلاعات لازم برای طراحی‌های مهندسی و عملکردهای مربوط به آن

۲) امتحان تئوری‌های مولکولی و یا مدل‌های محلول‌ها برای گسترش فهم درباره برهمکنش‌های

مولکولی بین ترکیب‌ها<sup>[۱]</sup>

۳) برای تبدیل خواص ترمودینامیکی که در فشار ثابت معین شده‌اند به شرایط اختلاط در حجم

ثابت

۴) تعیین ضریب دوم ویریال

۵) برای هدف‌های سودمند دیگر، مثل تعیین مواد موجود در ترکیب‌های مختلف با استفاده از اندازه-

گیری چگالی<sup>[۲]</sup>

در اینجا ما به بررسی سه محلول غیرالکترولیت دو جزئی و یک محلول غیرالکترولیت سه جزئی می‌پردازیم

که در هر محلول ماده‌ای که به مقدار بیشتر وجود دارد، حل و جزء دیگر حل شونده می‌باشد.

### ۱-۱- محلولهای ایده‌آل و غیرایده‌آل

محلول ایده‌آل، محلولی است که تمایل به فرار هر جزء متناسب با کسر مولی آن جزء در محلول می‌باشد. تمایل به فرار مولکولها از سطح مایع، فشار بخار آن مایع می‌باشد.

$$\left\{ \begin{array}{ccc} p_i & \alpha & x_i \\ p_i = & p_i^* & x_i \end{array} \right. \quad \text{قانون رائول}$$

بنابراین یک محلول ایده‌آل، محلولی است که هر جزء آن از قانون رائول<sup>۱</sup> تبعیت می‌کند. در محلول ایده‌آل، مولکولهای سازنده چنان بهم شباهت دارند که می‌توان مولکولهای یک گونه را با گونه دیگر کنش مولکولی تغییر کند. محلول جایگزین کرد بدون اینکه ساختار فضایی محلول و انرژی‌های برهم را در نظر می‌گیریم. برای جلوگیری از تغییر ساختار فضایی مایع در اثر مخلوط شدن C و B دوجزئی از

<sup>۱</sup>- Raoult's Law