

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه:

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

عنوان:

مطالعه خواص فیزیکی - شیمیایی محلولهای دوجزئی و سهجزئی : حجم فزونی،
انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست از حالت ایدهآل دردمای K ۲۹۸/۱۵

استاد راهنما:

پروفسور مسین ایلوفانی

پژوهشگر:

پگاه پرن

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا همدان 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.

تقديم به پدرم

که سبیل امید است و خوش قلبی

مظهر تلاش است و ایستادگی

تقديم به او

که وجودش اطمینان است و حضورش آرامش

پدر تقديم به تو

که فرشته وار بالهات را فرش راه پیشرفت من نمودی

و در این روزگار یلدایی بهترین پشتیبان

من بودی

تقديم به مادرم

که گنجینه محبت است و فداکاری

آموزگار صداقت است و وفا

آفتاب پر مهر عطوفت است و ایثار

تقديم به او

که وسعت بیکرانه قلبش ساحل امن من

است

تقديم به او که در غوغای پر فراز و نشیب زندگی چگونه سبز
زیستن را به من آموخت.

تقديم به تو مادر

که بالندگیام از تو و برای توست شمع وجودم اگر توان
روشنایی دارد به عشق توست.

تقديم به نماد صبر و بردباري همسر

تقديم به او كه قلبش بسان درياست آن اقيانوس بيكران
خوبيها كه وجودش ساحل غريبانه قلبم را سيراب نمود آن
خورشيد بلند مهرباني و ايثار كه تمام موفقيتم مديون همت
والاي اوست.

تقديم به او كه با حضورش خلوت ملال آور اين عبور را به
فراموشي سپردم و همراهياش تصوير زيباي يك همراهي كم نظير
را در قلبم به يادگار گذاشت.

تقديم به شكوفه باغ زندگيم

پرهام نازنينم

تقديم به استاد راهنماي بزرگوارم

جناب آقاي پروفيسور ايلوخاني

که گوهر علم خویش را به تقوا و کمالات انساني آراسته است و با قامتي استوار بر قللههاي رفيع دانش و وارستگي ايستاده و وجود پر برکتشان محراب حرمت ارزشهاي والاي انساني است.

از زحمات بيشائبه ایشان که نماد برجستهاي در گلشن علم و معرفت ميباشند تشکر مينمايم که کولهبار تجربه و دريائي دانش خود را از من دريغ ننمودند و طی اين طريق بدون راهنمايي-هاي مشفقانه و حسن برخوردهاي ایشان ميسر نميشد و بيشک افتخار شاگردي ایشان بزرگترين سرمايه دوران تحصيل من مي باشد.

در اينجا وظيفه خود ميدانم از کليه اساتيد گرانقدرگروه شيمي که افتخار شاگردي ایشان را داشته و اندرزيهاي آنها چراغ روشن راهم بوده است قدرداني کنم اميد که پروردگار هماره ايامشان به عزت قرين و به توفيق توام فرمايد.

همچنين از دوستان ارجمندم در مقاطع دکترا و کارشناسي ارشد در آزمایشگاههاي تحقيقاتي شيمي فيزيک، شيمي تجزيه، شيمي آلي، شيمي معدني، و شيمي کاربردي که با شيم محبتشان عشق و اميد را در وجودم حيات بخشیده تشکر ميکنم. براي همه آنها از ايزد منان آرزوي روزهاي خوب و توفيق روز افزون تنها دارم .

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۲-۱-۱- محلول
- ۴-۱-۱-۱- محلول ایده‌آل
- ۵-۱-۱-۲- محلول حقیقی
- ۶-۱-۱-۳- محلول رقیق ایده‌آل
- ۷-۲-۶-۱- ترمودینامیک
- ۸-۲-۱-۱- معادلات اساسی ترمودینامیک (معادلات گیبس)
- ۱۰-۳-۱- ترمودینامیک اختلاط
- ۱۰-۳-۱-۱- خواص ترمودینامیکی محلول ایده‌آل
- ۱۲-۳-۱-۲- خواص ترمودینامیکی محلولهای حقیقی
- ۱۴-۴-۱- کمیت‌های مولی جزئی
- ۱۵-۴-۱-۱- برخی از کمیت‌های مولی جزئی
- ۱۶-۵-۱- توابع فزونی (اضافی)
- ۱۶-۵-۱-۱- توابع فزونی در محلولهای حقیقی
- ۱۶-۵-۱-۱-۱- پتانسیل شیمیایی فزونی
- ۱۷-۵-۱-۲- انرژی آزاد گیبس فزونی
- ۱۷-۵-۱-۳- آنتروپی فزونی
- ۱۷-۵-۱-۴- آنتالپی فزونی
- ۱۷-۵-۱-۵-۱-۱- حجم فزونی
- ۱۷-۶-۱- محاسبه V^{Ideal} V^E
- ۱۸-۷-۱- حجم فزونی و معادلات تئوری مربوط به آن

- ۱۸ - ۱-۷-۱- اندازه‌گیری حجم فزونی
- ۲۱ - ۲-۷-۱- معادلات ریاضی در ارتباط با حجم فزونی
- ۲۱ - ۱-۲-۷-۱- معادله *Redlich - Kister*
- ۲۱ - ۲-۲-۷-۱- معادله *C ibulka*
- ۲۲ - ۳-۲-۷-۱- معادله *Radjkovic*
- ۲۲ - ۴-۲-۷-۱- معادله *Smith- TSOA*
- ۲۲ - ۵-۲-۷-۱- معادله *Jacob - Fitzner*
- ۲۳ - ۶-۲-۷-۱- معادله *Rastoji*
- ۲۳ - ۷-۲-۷-۱- معادله *Kohler*
- ۲۳ - ۸-۱- محاسبه انحراف استاندارد
- ۲۴ - ۹-۱- ویسکوزیته
- ۲۴ - ۱-۹-۱- عوامل مؤثر بر ویسکوزیته
- ۲۴ - ۲-۹-۱- روشهای اندازه‌گیری ویسکوزیته
- ۲۶ - ۳-۹-۱- معادلات تئوری در ارتباط با ویسکوزیته
- ۲۶ - ۱-۳-۹-۱- معادله بدون پارامتر *Kendall & Monroe*
- ۲۷ - ۲-۳-۹-۱- معادله *Hind*
- ۲۷ - ۳-۳-۹-۱- معادله *Mc Allister* برای سیستم دوجزئی
- ۲۷ - ۴-۳-۹-۱- معادله *Mc Allister* برای سیستمهای سه‌جزئی
- ۲۸ - ۱۰-۱- ضریبشکست
- ۲۸ - ۱-۱۰-۱- ضریبشکست مایعات
- ۲۹ - ۲-۱۰-۱- معادلات تئوری در ارتباط با ضریبشکست
- ۲۹ - ۱-۲-۱۰-۱- معادله *Lorentz - Lorenz* برای سیستمهای دوجزئی

۲۹ ۱-۲-۱۰-۲- معادله $Arago - Biot$ برای سیستمهای دوجزئی

۳۰ ۱-۱-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده

فصل دوم: مواد، دستگاهها و روشهای اندازهگیری

۳۴ ۱-۲-۱- مواد شیمیایی

۳۶ ۲-۲- خصوصیات مواد مورد آزمایش و کاربردهای صنعتی آنها

۳۹ ۲-۲-۱- N,N - دیمتیل استامید

۳۹ ۲-۲-۲- N,N - دی متیل بنزیل آمین

۴۰ ۲-۲-۳- دیکلرو متان

۴۱ ۳-۲- دستگاه های مورد استفاده

۴۱ ۱-۳-۲- اندازهگیری چگالی

۴۱ ۱-۳-۱- اندازهگیری چگالی با استفاده از چگالیسنج

۴۶ ۲-۳-۲- ویسکوزیته و اندازهگیری آن

۴۸ ۳-۳-۲- اندازهگیری ضریبشکست

فصل سوم: بحث و نتیجهگیری

۵۲ بخش اول: نتایج بررسی خواص ترمودینامیکی و انتقالی سیستمهای دوجزئی

۵۲ ۳-۱-۱- حجم فزونی مولی

۵۹ ۳-۱-۲- ویسکوزیتهدینامیک، ویسکوزیتهکینماتیک، و اندازهگیری میزان انحراف آن از حالت ایدهآل

۶۵ ۳-۱-۳- اندازهگیری میزان انحرافضریبشکست Δn_D و رفراکسیون مولی از حالت ایدهآل، ΔR

۷۵ بخش دوم: نتایج بررسی خواص ترمودینامیکی و انتقالی سیستم سهجزئی

۷۵ ۳-۲-۱- حجم مولی مخلوط سهجزئی

۷۹ ۳-۲-۲- ویسکوزیته دینامیک، و انحراف ویسکوزیته دینامیک از حالت ایده آل برای مخلوط سه جزئی

۸۲ ۳-۲-۳- انحراف ضریب شکست و رفراکسیون مولی از حالت ایدهآل برای سیستم سه جزئی

۳-۲-۴- نتیجه‌گیری نهایی در مورد سیستمهای سه‌جزئی

۸۸

منابع مورد استفاده

۹۰

شکل (۱-۱) دیلاتومتر ۱۹

شکل (۲-۱) پیکنومتر ۲۰

شکل ۱-۲- چگالی سنج *Antonpaar* مدل (*DMA4500*) ۴۲

شکل (۲-۲) شمایی از سل ویسکوزیومتر ۴۷

شکل (۳-۲)-رفرکتومتر *Abbe* ۴۹

شکل (۱-۳) حجم فزونی مولی، V_m^E ، برای سیستم‌های دوجزئی در دمای $298/15\text{ K}$; (\blacklozenge) : N,N -دیمتیل استامید + N,N -دیمتیل بنزیل آمین; (\blacktriangle) : N,N - دیمتیل استامید + دیکلرو متان; $(*)$: N,N -دی-متیل بنزیل آمین + دیکلرو متان; خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده V_m^E هستند که از معادله *Redlich-Kister* حاصل شده‌اند ۵۸

شکل (۲-۳) انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل $\Delta\eta$ ، برای سیستم های دو جزئی در دمای $298/15\text{ K}$; (\blacklozenge) : N,N -دی-متیل استامید + N,N -دی-متیل بنزیل آمین; (\blacktriangle) : N,N -دی-متیل استامید + دیکلرو متان; $(*)$: N,N -دی-متیل بنزیل آمین + دیکلرو متان; خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده $\Delta\eta$ هستند که از معادله *Redlich-Kister* حاصل شده اند ۶۴

شکل (۳-۳) انحراف ضریب شکست از حالت ایده آل، برای سیستم های دوجزئی در دمای $298/15\text{ K}$; (\blacklozenge) - N,N دیمتیل استامید + N,N -دی-متیل بنزیل آمین; (\blacktriangle) : N,N -دی-متیل استامید + دیکلرو متان; $(*)$: N,N -دی-متیل بنزیل آمین + دیکلرو متان; خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده Δn_D هستند که از معادله *Redlich-Kister* حاصل شده‌اند ۷۱

شکل (۴-۳) انحراف رفرکسیون مولی از حالت ایده آل ΔR ، برای سیستم های دو جزئی در دمای $298/15\text{ K}$; (\blacklozenge) : N,N -دی-متیل استامید + N,N -دی-متیل بنزیل آمین; (\blacktriangle) : N,N -دی-متیل استامید + دیکلرو متان; $(*)$: N,N -دیمتیل بنزیل آمین + دیکلرو متان; خطوط بیانگر مقادیر محاسبه شده، ΔR هستند که از معادله *Redlich-Kister* حاصل شده‌اند ۷۲

- جدول (۱-۲) منابع و درصد خلوص ترکیبات خالص ۳۵
- جدول (۲-۲) دانسیته ، ویسکوزیته و ضریب شکست مواد خالص ۳۵
- جدول (۱-۳) چگالی ρ حجم های مولی فزونی V_m^E برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دیمتیل استامید +
N,N - دیمتیل بنزیل آمین) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۵۵
- جدول (۲-۳) چگالی ρ حجم های مولی فزونی V_m^E برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دی متیل استامید +
دیکلرومتان) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۵۶
- جدول (۳-۳) چگالی ρ حجم های مولی فزونی V_m^E برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دیمتیل بنزیل
آمین + دیکلرو متان) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۵۷
- جدول (۴-۳) ویسکوزیته دینامیک ، η ، ویسکوزیته کینماتیک ν و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل
 $\Delta\eta$ برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دی متیل استامید + N,N - دی متیل بنزیل آمین) در دمای
۲۹۸/۱۵K ۶۱
- جدول (۵-۳) ویسکوزیته دینامیک ، η ، ویسکوزیته کینماتیک ν و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل
 $\Delta\eta$ برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دی متیل استامید+ دیکلرو متان) در دمای ۲۹۸/۱۵K ۶۲
- جدول (۶-۳) ویسکوزیته دینامیک ، η ، ویسکوزیته کینماتیک ν و انحراف ویسکوزیته از حالت ایده آل
 $\Delta\eta$ برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دی متیل بنزیل آمین+دیکلرو متان) در دمای ۲۹۸/۱۵K ۶۳
- جدول (۷-۳) ضریب شکست n_D ، رفراکسیون مولی، R_m ، انحراف ضریب شکست از حالت ایده‌آل،
 Δn_D و انحراف رفراکسیون مولی از حالت ایده‌آل ، ΔR برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دیمتیل
استامید + N,N - دیمتیل بنزیل آمین) در دمای ۲۹۸/۱۵K ۶۸
- جدول (۸-۳) ضریب شکست ، n_D ، رفراکسیون مولی ، R_m ، انحراف ضریب شکست از حالت ایده -
آل، Δn_D و انحراف رفراکسیون مولی از حالت ایده‌آل ، ΔR برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دیمتیل
استامید+دیکلرومتان) (در دمای ۲۹۸/۱۵K ۷۶
- جدول (۹-۳) ضریب شکست ، n_D ، رفراکسیون مولی، R_m ، انحراف ضریب شکست از حالت ایده‌آل،
 Δn_D و انحراف رفراکسیون مولی از حالت ایده‌آل ، ΔR برای مخلوط دو جزئی (N,N) - دیمتیل بنزیل
آمین+ دیکلرومتان) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۷۰
- جدول (۱۰-۳) ضرایب ردلیچ-کیستر ، A_i ، برای مخلوطهای دو جزئی و انحراف استاندارد ، σ مربوط به
آنها ۷۳

جدول (۱۱-۳) چگالی ρ حجم فزونی مولی V_m^E در رابطه با مخلوط سه جزئی (N,N) - دیمتیل استامید
۲۹۸/۱۵ K در دمای + N,N - دیمتیل بنزیل آمین+دیكلرومتان) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۷۷

جدول (۱۲-۳) ویسکوزیته دینامیک η ، ویسکوزیته کینماتیک ν ، و انحراف ویسکوزیته $\Delta\eta$ از حالت ایده-
آل در رابطه با مخلوط سه جزئی (N,N) - دیمتیل استامید + N,N - دیمتیل بنزیل آمین+دی -
کلرومتان) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۸۰

جدول (۱۳-۳) ضریب شکست، n_D رفراکسیون مولی، R_m انحراف ضریب شکست Δn_D و انحراف -
رفراکسیون مولی ΔR از حالت ایده‌آل: در رابطه با مخلوط سه جزئی (N,N) - دیمتیل استامید + N,N -
دیمتیل بنزیل آمین+دیكلرومتان) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۸۳

جدول (۱۴-۳) ضرائب مربوط به معادله سیبولکاو انحراف استانداردهای مربوط به برازش حجم فزونی
مولی، V_m^E ، انحراف ویسکوزیته، $\Delta\eta$ ، انحراف ضریب شکست Δn_D ، و انحراف رفراکسیون مولی ΔR ، از
حالت ایده‌آل در رابطه با مخلوط سه جزئی (N,N) - دیمتیل استامید + N,N - دیمتیل بنزیل
آمین+دیكلرومتان) در دمای ۲۹۸/۱۵ K ۸۵

جدول (۱۵-۳) مقادیر حجم مولی فزونی V_m^E ، برای مخلوطهای سه جزئی و حجمهای مولی فزونی که از
طریق معادلات *Kohler, TSAO—Smith, Radjkovic, Cibulka* بدست می‌آیند ۸۶

نام خانوادگی: پرن نام: پگاه

عنوان پایان نامه:

مطالعه خواص فیزیکی - شیمیایی محلولهای دوجزئی و سهجزئی: $(N,N) -$ دیمتیل استامید + N,N - دیمتیل بنزیل آمین + دیکلرومتان) : حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته و ضریب شکست از حالت ایدهآل دردمای $298/15\text{ K}$.

استاد راهنما: پروفسور حسین ایلوخانی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی فیزیک دانشگاه: بوعلی

سینا

دانشکده : شیمی تاریخ فارغ التحصیلی :

تعداد صفحه: ۹۵

کلید واژه ها: حجم فزونی، انحراف ویسکوزیته، ضریب شکست، N,N - دیمتیل استامید،

N,N - دیمتیل بنزیل آمین، دیکلرومتان .

چکیده

بررسی و مطالعه محلولها از دیدگاه ترمودینامیکی، به منظور بررسی تئوریهای مایعات و برای فهم نیروهای بین ملکولی در این محلولها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند از اینرو در این پروژه به مطالعه و بررسی چگالی، ویسکوزیته و ضریب شکست برای سه سیستم دوجزئی شامل:

$(N,N) -$ دیمتیل استامید + N,N - دیمتیل بنزیل آمین (و $(N,N) -$ دیمتیل استامید + دیکلرومتان $(N,N) -$ دی-متیل بنزیل آمین + دیکلرومتان) و همچنین سیستم سهجزئی

$(N,N) -$ دیمتیل استامید + N,N - دیمتیل بنزیل آمین + دیکلرومتان) پرداخته شده است خلوص هر ماده از طریق اندازه‌گیری چگالی و ضریبشکست، آزمایش گردید مقادیر به دست آمده در توافق خوبی با مقادیر موجود در مقالات بودند. چگالی مواد خالص و مخلوطهای دوجزئی و سهجزئی آنها به وسیله دستگاه چگالی سنج Anton Paar مدل (DMA 4500) در دمای $298/15\text{ K}$ اندازه‌گیری شد با در دست داشتن مقادیر چگالی، حجمهای مولی فزونی محاسبه گردید مشاهدات تجربی در این مورد نشان داد که مقادیر حجم مولی فزونی در رابطه با سیستم $(N,N) -$ دیمتیل استامید + N,N - دیمتیل بنزیل آمین (به ازای همه کسر مولیها منفی و برای سیستم دوجزئی $(N,N) -$ دیمتیل استامید + دیکلرومتان) یک تغییر علامت در مقدار حجم مولی فزونی در ناحیه $x \approx 0/7$ و در مورد سیستم $(N,N) -$ دیمتیل بنزیل آمین + دیکلرومتان (یک تغییر علامت در مقدار حجم مولی فزونی در ناحیه $x \approx 0/6$ مشاهده می-گردد. مقادیر تجربی حجم مولی فزونی به وسیله معادلات ردلیچ - کیستر و سیبولکا بر حسب کسر مولی همبسته شدند و ضرایب موجود در معادلات و همچنین انحراف استانداردها برای هر سیستم محاسبه و گزارش گردید نتایج تجربی حجم مولی فزونی برای سیستم سهجزئی بوسیله معادلات $TSAO - Smith, Radjkovic, , Kohler$ همبسته

شدند. در این پروژه علاوه بر حجم مولی فزونی، ویسکوزیته دینامیک و کینماتیک، انحراف ویسکوزیته، ضریب شکست، انحراف ضریب شکست، رفراکسیون مولی، انحراف رفراکسیون مولی، برای سیستمهای دوجزئی و سهجزئی فوق به صورت تجربی اندازهگیری و محاسبه گردید و با چند جملههای ردلیچ - کیستر و سیبولکا بر حسب کسر مولی همبسته شدند. نتایج نشان میدهد که انحراف ویسکوزیته، برای تمامی سیستمها و به ازای همه کسر مولیها منفی، و مقادیر انحراف ضریب شکست برای تمامی سیستمها و به ازای همه کسر مولیها مثبت میباشد اما مقادیر انحراف رفراکسیون مولی برای سیستم دو جزئی (N,N) - دی متیل استامید (N,N) + دی متیل بنزیل آمین) منفی، ولی برای سیستمهای دو جزئی (N,N) - دی متیل استامید + دیکلرومتان) و (N,N) - دیمتیل بنزیل آمین + دیکلرومتان) یک تغییر علامت در مقدار انحراف رفراکسیون مولی مشاهده میشود.

هدف اصلی از انجام این پروژه بررسی برهمکنشهای بینمولولی، مخصوصاً برهمکنشهای دوقطبی - دوقطبی، و همچنین بررسی اثر ممانعت فضایی در آمیدها و آمینهای دو استخلافی میباشد، همچنین نتایج نشان می - دهد که برهمکنشهای ویژه بین ملکولها، نمی تواند تنها فاکتور مؤثر برای ویسکوزیته مخلوط مایعات باشد بلکه اندازه و شکل ملکولها نیز مؤثر میباشد.

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱-محلول^۱

اکثر پدیده‌های شیمیایی و بیوشیمیایی در محیط محلول انجام میگیرند. محلول یک مخلوط همگن است مخلوطی از دو یا چند جزء که در مقیاس ملکولی با یکدیگر مخلوط شده و فاز همگنی را ایجاد کرده‌اند که این فاز میتواند، بخار، مایع و جامد باشد. البته شرط اساسی تشکیل محلول آن است که هیچگونه تغییر شیمیایی در مواد اولیه موجود در محلول حاصل نگردد، یعنی حالت اصلی تشکیل دهنده‌های محلول دستخوش تغییر نگردد یا به عبارت دیگر مخلوط مواد منجر به تشکیل ماده جدیدی نشود. اگر دو ماده برای تشکیل محلول با هم مخلوط شوند محلول دوجزئی نامیده میشود و اگر سه ماده تشکیل محلول بدهند محلول سهجزئی نامیده میشود.

در محلولهای مایع اغلب مناسب است که یک جزء (موسوم به حلال) را از سایر اجزا (موسوم به حل شونده‌ها) متمایز ساخت. بنابراین در یک محلول جزئی را که به مقدار بیشتر وجود دارد حلال و جزئی که به مقدار کمتر وجود دارد حلشونده مینامند البته حلال و حلشونده میتوانند تغییر نقش دهند حلال به مایعاتی گفته میشود که توانایی حل مایعات دیگر، گازها، و جامدات را دارند بدون اینکه تغییری در ماهیتشان ایجاد گردد .

محلولها از نظر نیروهای بینمملکولی بین ذرات حلال و حلشونده به دو دسته ایده‌آل و حقیقی دسته - بندی میشوند به طوریکه در محلول ایده‌آل نیروهای بین ملکولی بین ذرات حلال، حلشونده - حلال، و حلشونده، کاملاً برابر است در این صورت محلول از قانون راولت $x_i = P_i/P_i^0$ تبعیت میکند. ولی در محلولهایی که نیروهای بین ذرات حلال، حلشونده - حلال، و حلشونده، غیر یکسان باشد محلول حقیقی نامیده میشود که این غیر یکسانی میتواند منجر به ایجاد دو نوع انحراف مثبت و منفی از حالت ایده‌آل گردد. لازم به ذکر است که در همه محلولها انحراف مثبت و منفی مشاهده میگردد و حالت ایده‌آل یک حالت فرضی میباشد [۱]. در این پروژه تنها بررسی محلولهای مایع مدنظر قرار گرفته شده است.

^۱.Solution

به منظور تشخیص انحراف مثبت یا منفی در محلولها، باید ابتدا پیوندهای بین ملکولی، مورد

بررسی قرار گیرد که در اینجا به مهمترین این پیوندها اشاره میکنیم:

الف) پیوندهای یون - یون: جاذبه بین بارهای مخالف در یک کاتیون و یک آنیون میباشد.

ب) دوقطبی - دوقطبی: جاذبه بین انتهای مثبت یک ملکول قطبی و انتهای منفی یک ملکول قطبی دیگر

میباشد. پیوند هیدروژنی قویترین پیوند دوقطبی - دوقطبی است که در آن یک اتم هیدروژن به عنوان

رابط بین اتمهای الکترونگاتیو (F, O, N) عمل میکند. این اتم توسط پیوند کووالانسی به یکی از این اتمها

(دهنده پیوند هیدروژنی) متصل است و از سوی دیگر به وسیله جاذبه الکترواستاتیکی محض به ملکول دیگر

(پذیرنده پیوند هیدروژنی) اتصال دارد. قدرت یک پیوند هیدروژنی خاص بستگی به طبیعت دهنده و

پذیرنده پیوند هیدروژنی دارد، هر چه دهنده اسیدیتر باشد بار مثبت هیدروژن بیشتر بوده پیوند قویتری

تشکیل میگردد، همچنین هر چقدر پذیرنده باز قویتری باشد، میزان در دسترس بودن الکترونها آن

بیشتر بوده و همین امر پیوند هیدروژنی ایجاد شده را قویتر میکند.

ج) نیروهای واندروالس: جاذبه بین دو انتهای با بار مخالف دو قطبیهای القایی، لحظهای در ملکولهای

مجاور میباشد، این نیروها بین تمامی ملکولها حتی ملکولهای غیرقطبی هم عمل میکنند.

د) پیوندهای یون - دوقطبی: جاذبه بین یک یون مثبت با انتهای منفی از یک ملکول حلال قطبی و یا یک

یون منفی با انتهای مثبت از یک ملکول حلال قطبی میباشد.

علاوه بر اینجاذبههای بین ملکولهای حلال و حلشونده، گاهی با نوع دیگری از برهمکنش، که ناشی

از اثرات ساختمانی و شکل فضایی حلال و حلشونده است نیز رو برو هستیم که در اینجا جهتگیری و

شکل فضایی یکی از اجزای محلول به گونهای است که در بین حفرههای ملکولی بزرگ جزء دیگری قرار

میگیرد. در واقع یکی از اجزا نقش قفس داشته و جزء دیگر را به صورت شبکه در حفره خود جای میدهد.

خصوصیات انحلال پذیری ترکیبات مختلف تحت تاثیر نیروهای فوق میباشد در مورد حلشوندههای غیر -

یونی به طور عمده این خاصیت به قطبیت آنها بستگی دارد و مخصوصاً، به قابلیت آنها در تشکیل پیوند هیدروژنی وابسته است [۲،۳].

۱-۱-۱-۱- محلول ایده‌آل

محلول ایده‌آل محلولی است فرضی که در آن نیروی جاذبه بین ذرات حلال، ذرات حل شونده، و حلال - حل شونده با یکدیگر برابر است در نتیجه در صورت اختلاط هیچگونه تغییری در حجم کلی مشاهده نمی‌شود، یعنی حجم مخلوط کاملاً برابر با مجموع حجم حلال و همه حلشونده‌ها است.

تصور ملکولی ما از یک محلول ایده‌آل، محلولی است که ملکولهای گونه‌های مختلف آن به قدری به هم شباهت دارند که جایگزین کردن ملکولهای یک جزء به جای جزء دیگر، هیچگونه تغییری در انرژی برهمکنشهای بین ملکولی محلول و همچنین ساختار فضایی محلول به وجود نمی‌آورد. به عنوان مثال اگر محلول دو تایی از C و B را در نظر بگیریم برای جلوگیری از تغییر ساختار فضایی مایع در اثر اختلاط، لازم است ملکولهای B از لحاظ اندازه و شکل با ملکولهای C اساساً یکسان باشد و همچنین برای اینکه انرژی‌های برهمکنشهای بین ملکولی در اثر امتزاج تغییر نکند لازم است انرژی برهمکنش هر کدام از جفت‌های C-C، B-C و B-B اساساً یکسان باشد در نهایت محلولی را ایده‌آل مینامند که فشار بخار هر یک از گونه‌های سازنده آن به ازاء کلیه کسر مولیها از قانونی که توسط یک شیمیدان فرانسوی بنام راولت ارائه شد تبعیت کند.

$$P_i = x_i P_i^0 \quad (1-1)$$

راولت پس از یکسری بررسیهای تجربی بر روی مخلوطی از مایعات با ساختار ملکولی مشابه، متوجه شد که نسبت فشار بخار هر جزء به فشار بخار مایع خالص آن P_i/P_i^0 با کسر مولی x_i ، در مخلوط مایع متناسب است مخلوطهایی که در کل محدوده ترکیب از این قانون تبعیت میکنند به محلولهای ایده‌آل موسومند. در محلول ایده‌آل حلشونده همانند حلال از قانون راولت تبعیت میکند [۱].

۱-۱-۲- محلول حقیقی

محلوهایی که از قانون رانولت انحراف زیادی را نشان میدهند، رفتار ایده‌آل ندارند و به محلولهای حقیقی موسومند در محلولهای حقیقی در اثر اختلاط هم ساختار فضایی و هم انرژی برهمکنشهای بین ملکولی در محلول تغییر میکند دریک محلول حقیقی نیروی جاذبه بین ملکولی یکسان نبوده و میتواند منجر به ایجاد دو نوع انحراف مثبت و منفی از حالت ایده‌آل گردد.

انحراف مثبت و منفی در محلول بر آیند گسیختگی پیوندهای اولیه در اجزای خالص و ایجاد پیوندهای جدید بین ملکولهای نامشابه میباشد.

انحراف مثبت: در این حالت در اثر اختلاط فشار بخار محلول از حالت ایده‌آل بیشتر خواهد بود که علت آن به خاطر ایناست که نیروی جاذبه بین ملکولهای نامشابه حلشونده - حلال کمتر از حالت خالص هر یک از آنها میباشد. در نتیجه تمایل هر یک از ملکولهای حلشونده و حلال به خارج شدن از فاز مایع به صورت بخار بیشتر شده، و فشار بخار از مقدار پیشبینی شده توسط قانون رانولت بالاتر میرود و انحراف در جهت مثبت میباشد، و فشار بخار محلول از فشار بخار مجموع هر یک از اجزا بیشتر است.

انحراف منفی: در این حالت در اثر اختلاط فشار بخار محلول از حالت ایده‌آل کمتر خواهد بود که علت آن به خاطر ایناست که نیروی جاذبه بین ملکولهای حلشونده - حلال بیشتر از برهمکنش بین اجزا خالص میباشد و تمایل هر یک از ملکولهای تشکیل دهنده به خارج شدن از فاز مایع به صورت بخار کمتر شده، و در این حالت فشار بخار از مقدار پیشبینی شده توسط قانون رانولت کمتر بوده، و انحراف از حالت ایده‌آل به صورت منفی میباشد. و فشار بخار محلول از فشار بخار مجموع مایعات خالص کمتر است [۴].

یک شیمیدان انگلیسی بهنام ویلیام هنری بهطور تجربی کشف کرد که در محلولهای رقیق ایده آل، فشار بخار حلشونده با کسر مولی آن متناسب است ولی ضریب زاویه با فشار بخار ماده خالص برابر نیست.

قانون هنری عبارتست از: