اندازه گیری و تفسیر خواص حجمی سیستم سه جزئی (۱و۳- دی کلرو – ۲-پروپانول + ۱- هگزانول + دی اتیل مالونات) و سیستم های دو جزئی متناظر آن در دماهای مختلف و فشار متعارفی

حمیدرضا رفیعی*[۱]، فرشید فروزش[۲]

[۱] گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی،کرمانشاه، ایران

[۲] گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۸/۰۲ تاریخ تصحیح: ۹۶/۱۱/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۲۷

چکیده

با استفاده از اندازه گیری های چگالی، برخی خواص حجمی از قبیل: حجم مولی مازاد، حجم مولی جزئی، حجم مولی جزئی در رقت بی نهایت برای سیستم سه جزئی (۱و۳- دی کلرو – ۲-پروپانول + ۱- هگزانول + دی اتیل مالونات) و همچنین محلولهای دو جزئی متناظر آن در دماهای ۳۱۳/۱۵- ۲۹۳/۱۵ کلوین مورد بررسی قرار گرفته اند. جهت برازش داده های حجم مولی مازاد از معادله ی ردلیش – کیستر استفاده شده و با استفاده از پارامترهای به دست آمده از این معادله، حجم های مولی جزئی برای سیستم های مورد نظر محاسبه شدند. مقادیر حجم های مولی مازاد برای سیتم های سه تایی مورد نظر با استفاده از معادلات ناگاتا – تامورا، سیبولکا و سینگ برازش شدند. نتایج نشان داد تمامی مقادیر حجم های مولی مازاد در سیستم های دوتائی و سه تائی مورد مطالعه مثبت بود. بر اساس نتایج به دست آمده، انواع برهم کنش های محتمل موجود در سیستم های مورد مطالعه، مورد بحث قرار گرفتند.

کلمات کلیدی : چگالی، خواص حجمی، حجم مولی مازاد ، معادله ی ردلیش–کیستر.

۱- مقدمه

بررسی سیستماتیک ساختار های درونی مخلوط های فاز مایع که از برهمکنش های بین مولکولی نتیجه می شوند می توانند مطالعات را به سمت خواص ماکروسکوپی از قبیل چگالی و خواص مرتبط با آن (همانند حجم های مازاد) هدایت کنند[۱-۳]. این خواص جهت بالا بردن دانش ما درباره ی پدیده هایی که در مخلوط ها رخ می دهند بسیار مفید می باشند همچنین به ما اجازه ی توصیف آن پدیده ها را می دهد. در سال های اخیر جهت درک بهتر ماهیت برهم کنش هایی که در مخلوط های شامل الکل ها و استرها موجود هستند، مطالعاتی به صورت سیستماتیک بر روی آنها انجام شده است [۴-۸].

* **نویسنده مسئول**: استادیار شیمی فیزیک، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران rafieehr@yahoo.com

الکل ها، سیستم های متشکل از پیوندهای هیدروژنی می باشند که نقش بسیار مهمی را در فرایندهای شیمیایی، فیزیکی و بیوشیمیایی ایفا می کنند [۹]. به طور مثال، ۱و۳- دی کلرو – ۲-پروپانول جهت سنتز گلیسرول، تولید پلاستیک و همچنین در صنایع دارویی و غذایی مورد استفاده قرار میگیرد. همچنین ۱-هگزانول در پایه ی عطر و روغن فرموله شده استفاده می شود، همچنین از این ماده در فرمول نعناع خوراکی، انواع توت ها و طعم های مختلف میوه استفاده می شود.

استرها ترکیبات شیمیایی می باشند که از یک کربوکسیلیک اسید و یک الکل مشتق شده اند. مطالعه ی خواص ترموفیزیکی به منظور کاربرد گسترده ی آنها در انواع طعم دهنده ها، صنعت عطر سازی، ساخت اسانس مصنوعی ، لوازم آرایشی و صنایع دارویی روز به روز رو به فزونی می باشد. استرها همچنین به عنوان حلال های مهم در صنایع دارویی، رنگ سازی و پلاستیک به کار می روند[۱۰].

باجیک و همکارانش [۴] خواص حجمی و ویسکوزیته را برای سیستم های دو جزئی شامل اتیل بوتیرات و الکل مورد مطالعه قرار دادند. در مطالعه ی دیگری بهادر و همکاران [۵] اثر دما و غلظت را بر روی برهم کنش های موجود در سیستم های متانول + اتیل استات ، اتانول + متیل استات / اتیل استات با استفاده از مطالعات حجم های مولی ظاهری و تراکم پذیری مولی ظاهری، بررسی نمودند. همچنین کانزونیری و همکارانش [۶] خواص حجمی و ویسکوزیته را برای سیستم های دو جزئی و سه جزئی متشکل از متیل استات، اتیل استات و ۱- پروپانول در دماهای ۲۸۸/۱۵ ، ۲۹۸/۱۵ و ۳۱۸/۱۵ درجه ی کلوین اندازه گیری نموده اند. در کار تحقیقاتی دیگری، اسوال و همکارانش [۷] خواص حجمی و انتقالی مخلوط های سه جزئی شامل ۱- پروپانول + اتیل اتانوات + سیکلو هگزان / بنزن در دمای ۳۰۳/۱۵ درجه کلوین مطالعه و بررسی نمودند. نین و همکاران [۸] چگالی ، سرعت صوت و خواص مازاد را برای مخلوط های دو جزئی متیل آکریلات با ۱- بوتانول، ۲ – بوتانول، ۲- متیل-۱- پروپانول و ۲- متیل -۲- پروپانول در گستره ی دمایی ۳۱۸/۱۵-۲۸۸/۱۵ درجه ی کلوین اندازه گیری کردند.

داده های خواص حجمی برای مخلوط های دو جزئی و سه جزئی شامل ۱و۳- دی کلرو – ۲-پروپانول در منابع بسیار کمیاب می باشد، به همین منظور مطالعات ما بر روی سیستم های دو جزئی و سه جزئی متشکل از این ترکیب متمرکز شده است. در کارهای تحقیقاتی گذشته ی ما [۱۰و۹] ، خواص حجمی برای سیستم های (۱و۳- دی کلرو – ۲-پروپانول+ آلیل الکل + مایع یونی ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم اتیل سولفات) و (۱و۳- دی کلرو – ۲-پروپانول + اتیل استات ، وینیل استات و ترشیو بوتیل استات) در دماهای مختلف مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفتند. در ادامه کارهای پژوهشی ذکر شده در بالا، در کار تحقیقاتی کنونی، با استفاده از اندازه گیری های چگالی، حجم های مولی مازاد و کمیت های مشتق شده از آن را برای سیستم سه جزئی (۱و۳- دی کلرو – ۲-پروپانول + ۱- هگزانول + دی اتیل مالونات) و سیستم های دو جزئی متناظر آن محاسبه گردیده و نتایج حاصل از آن ها به طور مفصل مورد بحث قرار گرفته اند.

۲-بخش تجربی

۲-۱- مواد

کلیه ی مواد مصرفی در این کار پژوهشی از شرکت مرک آلمان خریداری شده اند. مشخصه ی مواد مصرفی در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱. مشخصه های مواد مصرفی

ترکیب	شماره ی CAS	شرکت سازنده	درصد خلوص	جرم مولی ($g \cdot mol^{-1}$)
۱و۳- دی کلرو – ۲- پروپانول	۹۶-۲۳-۱	مرک	٪۹۹ >	۱۲۸/۹۹
۱- هگزانول	۱۱۱-۲۷-۳	مرک	٪۹۹ >	۱۰۲/۱۸
دی اتیل مالونات	۱۰۵-۵۳-۵	مرک	٪۹۹ >	۱۶۰/۱۷

کلیه ی مواد بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه ها و روش های آزمایشگاهی

اندازه گیری چگالی محلول های مورد مطالعه با استفاده از یک دستگاه دانسیمتر لوله نوسانگر دیجیتالی انجام گرفت. این دستگاه ساخت کارخانه آنتون پار اتریش بوده و مدل آن DMA 4500 می باشد. دقت اندازه گیری چگالی توسط این دستگاه برابر $\pm ۳\times۱۰^{-۵}$ است. دما توسط خود دستگاه و با دقت بسیار بالای $\pm ۳\times۱۰^{-۳}$ کلوین به طور اتوماتیک کنترل می شود. این دستگاه چگالی محلول ها را بوسیله اندازه گیری الکترونیکی فرکانس یک سیستم نوسان کننده که در اینجا یک لولهٔ U شکل شیشه ای حاوی نمونه است، تعیین می کند. محلول ها به طریق وزنی تهیه شدند. در توزین از یک ترازوی دیجیتالی(Germany Sartorius, CP2 24S,) با دقت $\pm ۱\times۱۰^{-۴}$ گرم استفاده گردید. قبل از هر سری اندازه گیری، دستگاه مطابق دستور کار با استفاده از آب مقطر و هوای خشک کالیبره می گردید. در تمام آزمایشات از آب مقطر دو بار تقطیر و دیونیزه استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

مقادیر چگالی بدست آمده برای مواد خالص مورد استفاده در این کار پژوهشی و مقادیر گزارش شده در منابع علمی[۱،۱۱،۱۶]، در جدول ۲خلاصه شده اند. این جدول توافق بسیار خوب نتایج این کار را باسایر منابع نمایان می کند.

جدول ۲. مقادیر چگالی اندازه گیری شده برای ترکیبات خالص استفاده شده در این کار پژوهشی و مقادیر گزارش شده در منابع علمی

ترکیبات	T/K	ρ/(g.cm^{-3}) این کار پژوهشی	ρ/(g.cm^{-3}) منابع علمی
۱-هگزانول	۲۹۳/۱۵	81868/0	]۴81870 [۰/81875 [1], /0
	۲۹۸/۱۵	81513/0	81523 [12], /81513 [11], 0/81518 [1], 0/0]۴81512 [۰/81507 [13] , /0
	۳۰۳/۱۵	81153/0	81152 [2]۰/81159 [11], /0

	۳۰۸/۱۵	80791/0.	80800 [12], /80798 [11], 0/80793 [1], 0/0 80789 [2]/0
	۳۱۳/۱۵	80426/0	80425 [2]/80433 [11], 0/0
دی اتیل مالونات	۲۹۸/۱۵	۱/۰۴۸۸۴	0496 [14]/1
	۳۰۳/۱۵	04347/1	0442 [14]/04323[15], 1/1
	۳۰۸/۱۵	03811/1	0388 [14]/0387[16], 1/1

مقادیر چگالی برای مخلوط های دو جزئی (۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول + دی اتیل مالونات)، (۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول + ۱- هگزانول) و (دی اتیل مالونات + ۱- هگزانول) و همچنین سیستم سه جزئی آنها در گستره ی دمایی مورد مطالعه اندازه گیری شده است و داده های مربوطه در جداول ۵-۳ گزارش شده اند.

جدول ۳. مقادیر چگالی اندازه گیری شده (ρ) برای مخلوط دو جزئی (دی اتیل مالونات (x) + ۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول($1-x$)) در دماهای مختلف.

x	ρ /(g·cm^{-3})				
	T= 293/15 K	T= 298/15 K	T= 303/15 K	T= 308/15 K	T= 313/15 K
0/0000	1/36266	1/35674	1/35072	1/34471	1/33865
0/0510	1/33643	1/33060	1/32469	1/31876	1/31280
0/1009	1/31243	1/30665	1/30083	1/29498	1/28911
0/2006	1/26947	1/26381	1/25811	1/25239	1/24665
0/2991	1/23199	1/22640	1/22079	1/21517	1/20953
0/3994	1/19815	1/19264	1/18708	1/18153	1/17596
0/5010	1/16751	1/16203	1/15654	1/15110	1/14552
0/5993	1/14075	1/13535	1/12988	1/12441	1/11893
0/7007	1/11571	1/11030	1/10488	1/09945	1/09400
0/8006	1/09333	1/08794	1/08255	1/07714	1/07162
0/8997	1/07294	1/06760	1/06220	1/05682	1/05142
0/9480	1/06373	1/05841	1/05292	1/04754	1/04216
1/0000	1/05415	1/04884	1/04347	1/03811	1/03274

جدول ۴. مقادیر چگالی اندازه گیری شده (ρ) برای مخلوط دو جزئی (دی اتیل مالونات (x) + ۱- هگزانول($1-x$)) در دماهای مختلف.

x	ρ /(g·cm^{-3})				
	T= 293/15 K	T= 298/15 K	T= 303/15 K	T= 308/15 K	T= 313/15 K
0/0000	0/81868	0/81513	0/81153	0/80791	0/80426
0/0493	0/83159	0/82790	0/82417	0/82043	0/81665
0/0995	0/84467	0/84086	0/83701	0/83313	0/82923
0/2007	0/87062	0/86656	0/86246	0/85835	0/85421
0/2988	0/89513	0/89086	0/88654	0/88224	0/87789
0/4004	0/91987	0/91539	0/91089	0/90637	0/90183
0/4995	0/94339	0/93874	0/93406	0/92937	0/92466
0/6004	0/96671	0/96189	0/95705	0/95220	0/94733
0/6998	0/98911	0/98417	0/97919	0/97419	0/96918
0/7999	1/01121	1/00614	1/00102	0/99589	0/99075
0/8991	1/03260	1/02737	1/02212	1/01687	1/01160
0/9519	1/04389	1/03866	1/03336	1/02807	1/02277
1.0000	1/05415	1/04884	1/04347	1/03811	1/03274

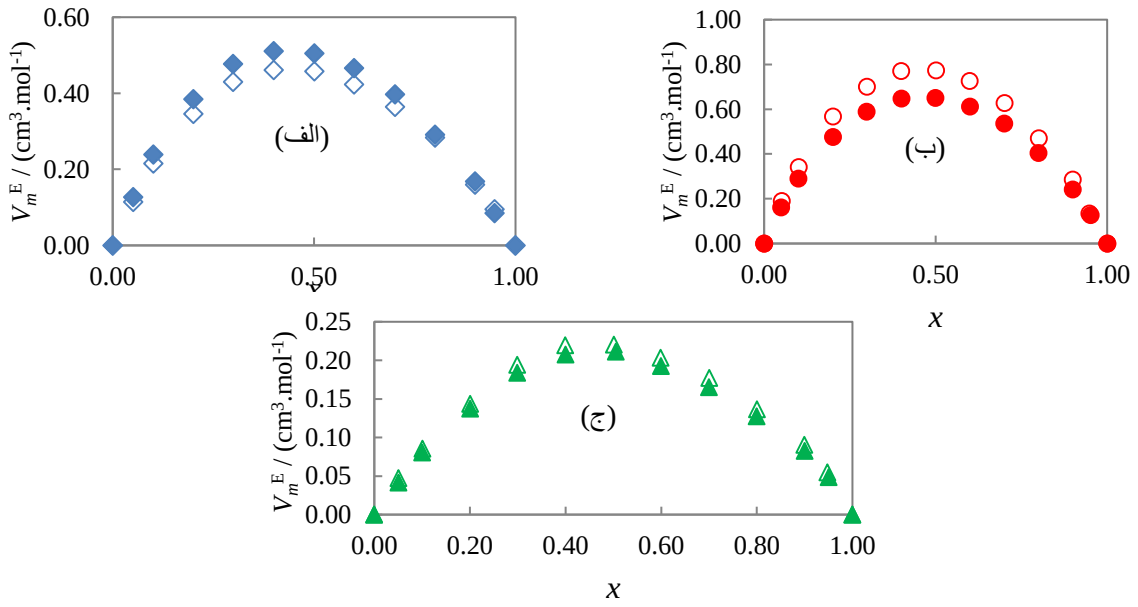
جدول ۵. مقادیر چگالی اندازه گیری شده (ρ) برای مخلوط دو جزئی (۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول (x) + ۱- هگزانول($1-x$)) در دماهای مختلف.

x	ρ /(g·cm^{-3})				
	T= 293/15 K	T= 298/15 K	T= 303/15 K	T= 308/15 K	T= 313/15 K
0/0000	0/81868	0/81513	0/81153	0/80791	0/80426
0/0505	0/83947	0/83582	0/83212	0/82840	0/82465
0/0999	0/86036	0/85662	0/85283	0/84902	0/84518
0/2006	0/90461	0/90068	0/89670	0/89269	0/88865
0/2987	0/94999	0/94584	0/94166	0/93745	0/93320
0/4002	0/99960	0/99524	0/99084	0/98640	0/98192
0/5055	1/05421	1/04962	1/04497	1/04030	1/03559
0/5996	1/10597	1/10115	1/09626	1/09135	1/08641
0/6998	1/16429	1/15921	1/15406	1/14889	1/14368
0/8000	1/22628	1/22094	1/21552	1/21006	1/20459
0/9001	1/29213	1/28650	1/28077	1/27505	1/26928
0/9503	1/32691	1/32112	1/31525	1/30939	1/30346
1/0000	1/36266	1/35674	1/35072	1/34471	1/33865

با استفاده از مقادیر اندازه گیری شده ی چگالی، حجم های مولی مازاد را برای سیستم های دو جزئی می توان به کمک معادله ی زیر به دست آورد:

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = \Sigma_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) x_i M_i \qquad (۱)$$

که ρ، ρ_i، x_i و M_i به ترتیب چگالی محلول، چگالی جزء i، کسر مولی جزء i و جرم مولی جزء i می باشند. در شکل ۱ مقادیر حجم های مولی مازاد محاسبه شده برای سیستم های دو جزئی مورد نظر در برابر کسر مولی اجزا در دماهای مختلف رسم شده است.



شکل۱. نمودار حجم های مولی مازاد برای مخلوطهای دو جزئی (الف):(دی اتیل مالونات (x) + ۱- هگزانول($1-x$)) در دماهای ◆, T = 293/15 K, ◇, T = 313/15 K، (ب): (دی اتیل مالونات (x) + ۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول($1-x$)) در دماهای ●, T = 293/15 K, , ○، 313/15 K و (ج): (۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول (x) + ۱- هگزانول($1-x$)) در دماهای ▲, T = 293/15 K, Δ, 313/15 K

همانطور که از شکل فوق پیداست، مقادیر حجم های مولی مازاد V_m^E برای کلیه ی سیستم های مورد مطالعه مثبت می باشند. این مقادیر برای سیستم های (دی اتیل مالونات + ۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول) و (۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول + ۱- هگزانول) با افزایش دما روند افزایشی دارند در حالی که برای سیستم (دی اتیل مالونات + ۱- هگزانول)، این مقادیر با افزایش دما کاهش می یابند. این پدیده ها را میتوان به صورت زیر توضیح داد:مقادیر مثبت حجم های مولی مازاد می تواند از سه عامل ناشی شود[۴]: ۱) در نتیجه ی گسستن پیوند های هیدروژنی در الکل و برهمکنش های فیزیکی دو قطبی – دو قطبی بین مولکول ها در اجزای خالص، ۲) در نتیجه ی غلبه ی پیوند های هیدروژنی بین مولکولی در الکل در حضور ترکیبات دیگر، ۳) ممانعت فضایی به دلیل وجود مولکول های نامشابه.گسستن پیوندهای هیدروژنی در الکل های شدیدا خود تجمع یا برهمکنش های دو قطبی – دو قطبی ضعیف بین مولکولهای استر وهمچنین ممانعت فضایی می توانند اثر غالب داشته باشند. برای مخلوط های دو جزئی (دی اتیل مالونات + ۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول) و (۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول + ۱- هگزانول) به دلیل ممانعت فضایی که به خاطر وجود دو اتم کلر در مولکول الکل مورد مطالعه می باشد، با افزایش دما قابلیت فشرده شدن و درهم رفتن اجزای مخلوط کاهش پیدا می کند همچنین پیوندهای هیدروژنی بین مولکول های الکل باقی مانده و نیز برهم کنش های دو قطبی – دو قطبی بین مولکول های الکل و استر تضعیف می شوند در نتیجه انبساط در حجم را مشاهده می کنیم. به طور کلی افزایش در حرکات مولکولی با افزایش دما منجر به کاهش برهمکنش بین مولکول های نا مشابه شده بنابراین با کاهش قابلیت تراکم اجزا منجر به مقادیر بزرگتر حجم های مازاد خواهد شد. در مورد مخلوط (دی اتیل مالونات + ۱- هگزانول)،ظاهرا با افزایش دما و افزایش انرژی جنبشی اجزاء، عامل فضایی نامناسب اهمیت کمتری پیدا کرده در نتیجه مقادیر حجم های مازاد به سمت مقادیر کوچکتر میل نموده اند.مقادیر حجم های مولی ظاهری برای سیستم های دو جزئی مورد مطالعه توسط معادله ی ردلیچ – کیستر [۱۷] برازش شدند:

$$V_m^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^{P} A_i (1-2x_1)^i \qquad (۲)$$

که ضرایب A_i برای V_m^E دارای وابستگی دمایی به صورت زیر می باشند: (مقادیر ضرایب این معادله در جدول ۶ آورده شده است)

$$A_i = a_i + b_i T + c_i T^2 \qquad i=1,2,3 \qquad (۳)$$

جدول ۶. تابعیت دمایی ضرایب معادله ی ۲ برای سیستم های دو جزئی مطالعه شده در دماهای مختلف.

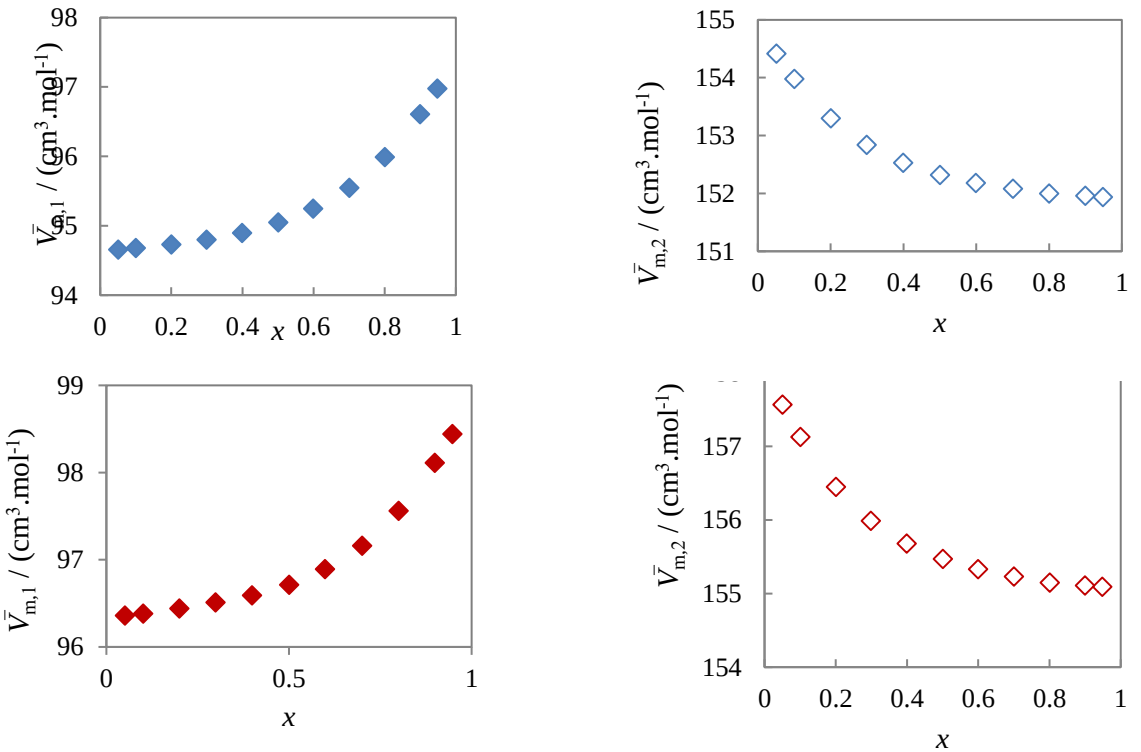
	A_0			A_1			A_2			A_3		
	a_0	b_0	c_0	a_1	b_1	c_1	a_2	b_2	c_2	a_3	b_3	c_3
دی اتیل مالونات + ۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول	2/24	0/0103	-	-0/214	-0/0212	0/000418	0/165	0/00561	-	-0/795	0/0545	-0/000801
دی اتیل مالونات + ۱- هگزانول	2/11	0/0244	-	-0/123	-0/0132	0/00131	0/524	-0/000586	-	-0/249	0/0142	-0/000241
۱و۳- دی کلرو-۲- پروپانول + ۱- هگزانول	0/788	0/00201	-	-0/0527	-0/00917	0/000186	0/0122	0/00266	-	0/689	-0/0246	0/000376

با استفاده از پارامترهای بدست آمده از معادله ی ۳ و همچنین مقادیر حجم های مولی برای اجزاء خالص ۱ و ۲، V_1^*, V_2^* در محلول، مقادیر حجم های مولی جزئی برای هر یک از اجزای تشکیل دهنده ی محلول را می توان توسط روابط زیر محاسبه نمود [۱۸]:

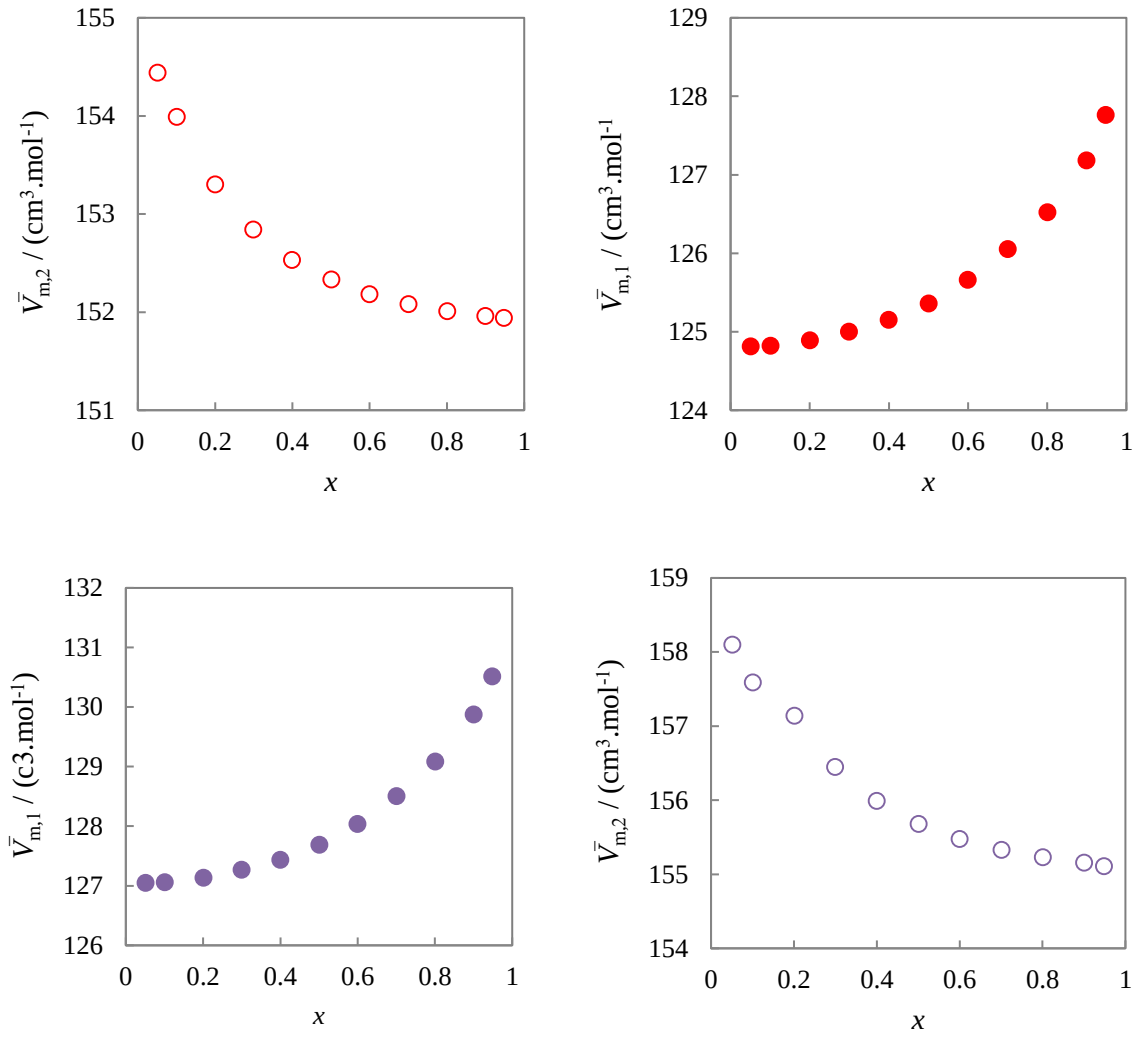
$$\bar{V}_{m,1} = V_1^* + (1-x_1)^2 \sum_{i=1}^{P} A_i (1-2x_1)^i - 2x_1(1-x_1)^2 \sum_{i=1}^{P} A_i i\,(1-2x_1)^{i-1} \quad (۴)$$

$$\bar{V}_{m,2} = V_2^* + x_1^2 \sum_{i=1}^{P} A_i (1-2x_1)^i + 2x_1^2 (1-x_1) \sum_{i=1}^{P} A_i\, i\,(1-2x_1)^{i-1} \quad (۵)$$

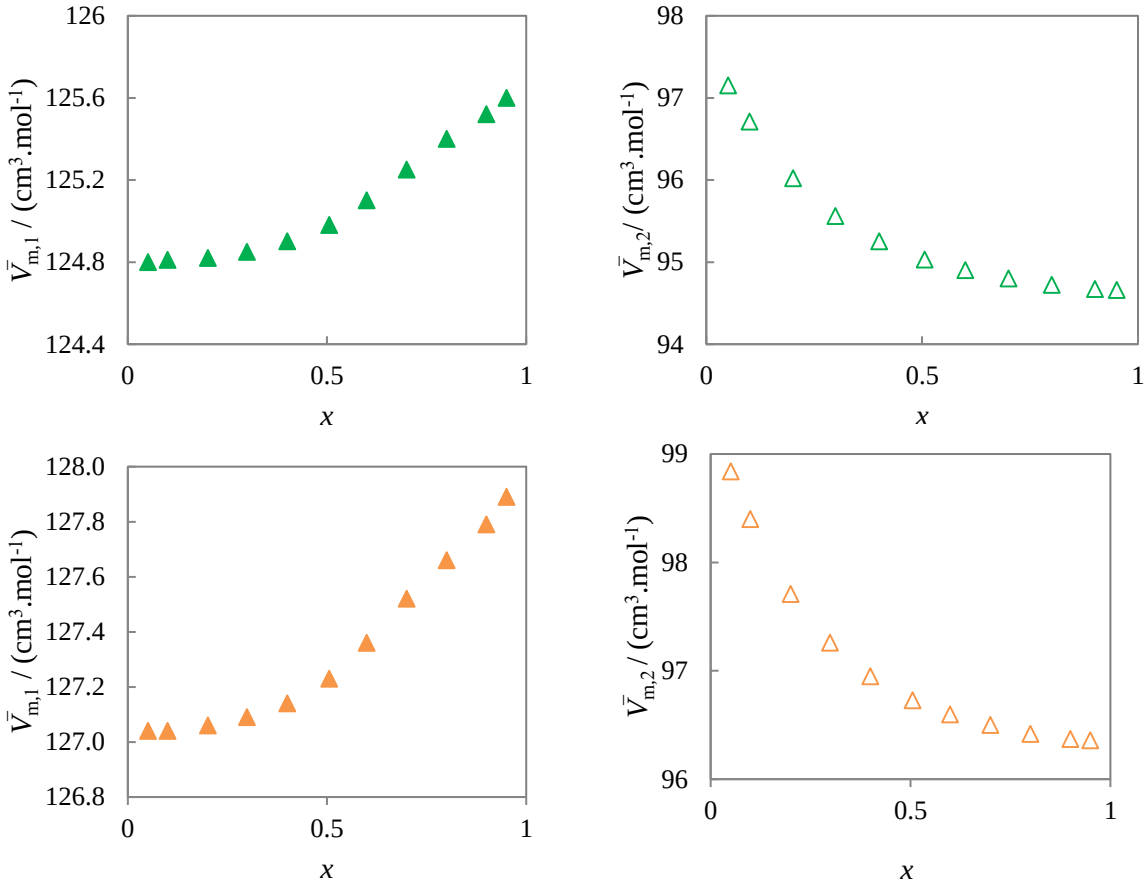
مقادیر $\bar{V}_{m,1}$و $\bar{V}_{m,2}$ برای سیستم های مورد مطالعه در شکلهای ۴-۲ رسم شده است.



شکل ۲. حجم های مولی جزئی $\bar{V}_{m,i}$ در مقابل کسر مولی برای محلول دو جزئی دی اتیل مالونات (x) + ۱و۳- دی کلرو – ۲- پروپانول (1-x) در دمای۲۹۳/۱۵ درجه ی کلوین. ◇, $\bar{V}_{m,2}$,◆, $\bar{V}_{m,1}$، در دمای ۳۱۳/۱۵ درجه ی کلوین. ◇, $\bar{V}_{m,2}$,◆,$\bar{V}_{m,1}$



شکل ۳. حجم های مولی جزئی $\bar{V}_{m,i}$ در مقابل کسر مولی برای محلول دو جزئی دی اتیل مالونات (x) + ۱- هگزانول (1-x) در دمای۲۹۳/۱۵ درجه ی کلوین. ○, $\bar{V}_{m,2}$ ●, $\bar{V}_{m,1}$، در دمای ۳۱۳/۱۵ درجه ی کلوین. ○, $\bar{V}_{m,2}$ ●,$\bar{V}_{m,1}$



شکل ۴. حجم های مولی جزئی $\bar{V}_{m,i}$ در مقابل کسر مولی برای محلول دو جزئی ۱و۳- دی کلرو – ۲- پروپانول (x) + ۱- هگزانول (1-x) در دمای۲۹۳/۱۵ درجه ی کلوین. ●,$\bar{V}_{m,1}$, ○, $\bar{V}_{m,2}$، در دمای ۳۱۳/۱۵ درجه ی کلوین. ●, $\bar{V}_{m,1}$, ○, $\bar{V}_{m,2}$

همچنین می توانیم حجم های مولی جزئی در رقت بی نهایت $\bar{V}^{\infty}_{m,i}$ و حجم های مولی جزئی در رقت بی نهایت مازاد $\bar{V}^{E\infty}_{m,i}$ را با استفاده از روابط زیر محاسبه کنیم:

$$(\bar{V}^{\infty}_{m,1} = V^{*}_{1} + \Sigma^{j}_{i=0} A_i \qquad (۶$$

$$\bar{V}^{\infty}_{m,2} = V^{*}_{2} + \Sigma^{j}_{i=0} A_i(-1)^i \qquad (۷$$

$$\bar{V}^{E\infty}_{m,i} = \bar{V}^{\infty}_{m,i} - V^{*}_{i} \qquad (۸$$

A_i ها ضرایب معادله ی ردلیش – کیستر هستند و مقادیر V^{*}_{i} حجم مولی خاص جزء i را در مخلوط مورد نظر نشان می دهد. مقادیر محاسبه شده در این قسمت در جدول پیوست ۱ خلاصه شده است. همچنین مقادیر حجم های مولی مازاد برای سیستم سه جزئی (۱و۳- دی کلرو – ۲- پروپانول + ۱ – هگزانول + دی اتیل مالونات) نیز محاسبه گردید و داده های بدست آمده ی آن درجدول پیوست ۲ گزارش شده است.با توجه به نتایج بدست آمده در می یابیم که حجم های مولی مازاد برای سیستم سه جزئی مورد نظر در کل گستره ی غلظتی و دماهای مورد مطالعه دارای مقادیر مثبت بوده که با افزایش دما افزایش می یابند.

مثبت بودن این مقادیر نشان دهنده ی آن است که همانند سیستم های دو جزئی مورد مطالعه در این مقاله، اثرات ممانعت فضایی به دلیل وجود مولکول های نامشابه در سیستم های سه جزئی متناظر کاملا غالب می باشد، همچنین این اثرات با افزایش دما تشدید خواهد شد و همانطور که از جدول پیوست ۱ پیداست، مقادیر حجم های مولی مازاد برای سیستم های سه جزئی مورد نظر با افزایش دما به سمت مقادیر بزرگتر میل پیدا میکنند.

مقادیر حجم های مولی مازاد بدست آمده برای سیستم سه تایی فوق با استفاده از معادلات ناگاتا – تامورا [۱۹] ، سینگ [۲۰] و سیبولکا [۲۱] برازش شدند. فرم کلی این معادلات در زیر آمده است:

معادله ی ناگاتا – تامورا [۱۹] :

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E + x_1x_2x_3\Delta_{123} \quad (۹$$

که V_{ij}^E سهم دو جزئی برای هر مخلوط دو جزئی ij و $x_1x_2x_3\Delta_{123}$ سهم سه جزئی می باشد که توسط رابطه ی زیر برازش می شود:

$$\Delta_{123} = B_0+B_1x_1+B_2x_2+B_3x_1^2+B_4x_2^2 \quad (۱۰$$

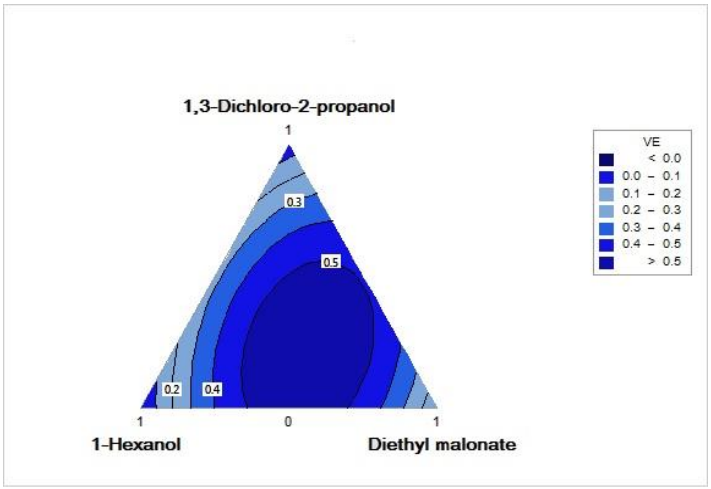
معادله ی سینگ [۲۰] :

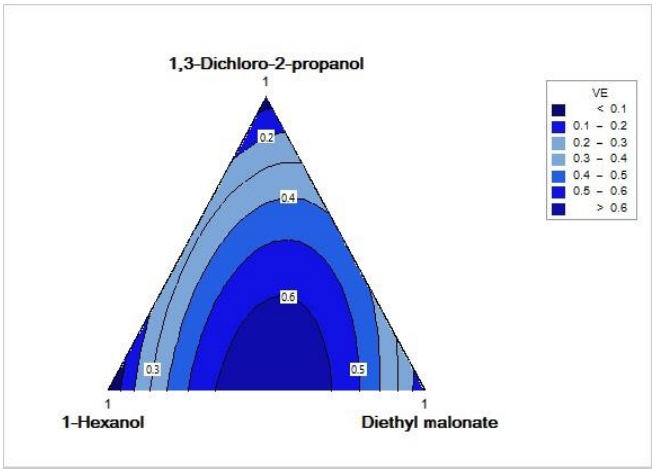
$$V_{123}^E = (V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E) + (x_1x_2x_3B_0) + B_1x_1(x_2 - x_3) + B_2x_1^2(x_2 - x_3)^2 \quad (۱۱$$

معادله ی سیبولکا [۲۱] :

$$V_{123}^E = (V_{12}^E + V_{13}^E + V_{23}^E) + x_1x_2x_3(B_0 + B_1x_1 + B_2x_2) \quad (12$$

نتایج برازش داده های حجم مولی مازاد برای سیستم سه جزئی مورد مطالعه توسط معادلات فوق در جدول پیوست۳ خلاصه شده است. همانطور که این جدول نشان می دهد معادله ی سیبولکا دارای بهترین عملکرد است. در نتیجه با استفاده از پارامتر های به دست آمده از این معادله می توان در کسرهای مولی دلخواه، مقادیر حجم های مولی مازاد را برای مخلوط سه جزئی مورد نظر پیش بینی نمود. همچنین نمودار خطوط همتراز(ایزولاین)برای حجم های مازاد محاسبه شده توسط معادله ی سیبولکا در دماهای ۲۹۳/۱۵ و ۳۱۳/۱۵ درجه ی کلوین برای سیستم سه جزئی مورد نظر در شکل ۵ رسم شده است.





(الف) T = 293/15 K

(ب) T = 313/15 K

شکل ۷. نمودار خطوط همتراز(ایزولاین) برای حجم های مولی مازاد V_m^E که توسط معادله ی سیبولکا برای سیستم سه جزئی (۱و۳- دی کلرو – ۲- پروپانول + ۱ – هگزانول + دی اتیل مالونات) بدست آمده است. الف) در دمای ۲۹۳/۱۵ درجه کلوین و ب) در دمای ۳۱۳/۱۵ درجه کلوین.

۴- نتیجه گیری

مقادیر چگالی برای سیستم سه جزئی (۱و۳- دی کلرو – ۲- پروپانول + ۱ – هگزانول + دی اتیل مالونات) و مخلوط های دو جزئی متناظر آن در دماهای ۲۹۳/۱۵ الی ۳۱۳/۱۵ درجه ی کلوین اندازه گیری شد. با استفاده از این مقادیر ، حجم های مولی مازاد برای سیستم های مورد نظر محاسبه گردیدند. نتایج نشان دادند که این مقادیر برای کلیه ی سیستم های مورد مطالعه با افزایش غلظت اجزا، افزایش می یابند. از معادله ی ردلیش – کیستر جهت برازش داده های حجم های مازاد برای سیستم های دو جزئی مورد مطالعه استفاده گردید. همچنین از معادلات سیبولکا، سینگ و ناگاتا – تامورا جهت برازش حجم های مازاد بدست آمده برای سیستم سه جزئی مورد نظر استفاده شد. نتایج نشان دادند که معادله ی سیبولکا بهترین عملکرد را در بین معادلات به کار رفته دارد. با به کارگیری پارامترهای بدست آمده ی معادله ی ردلیش – کیستر، حجم های مولی جزئی برای هر جز در محلول محاسبه گردید.

۵- مراجع

[1] O. Mokate, W. A. A. Ddamba, *J. Sol. Chem*. **37** (2008) 331.

[۲] شکاری، حمایت; زعفرانی معطر، محمدتقی; غفاری، فریبا، مجله شیمی کاربردی، **شماره ۴۶** (۱۳۹۵) ص ۱۲۳.

[۳] شمخالی امیر ناصر، کوزه گر آذری فرهاد، مجله شیمی کاربردی، **شماره ۴۴** (۱۳۹۶) ص ۹۷.

[4] D. M. Bajic, E. M. Zivkovic, S. S. Serbanovic, M. L. Kijevcanin, *J. Chem. Eng. Data*. **59** (2014) 3677.

[5] I. Bahadur, N. Deenadayalu, D. Ramjugernath, *Thermochim. Acta*. **577** (2014) 87.

[6] S. Canzonieri, A. Camacho, R. Tabarrozzi, M. Postigo, L. Mussari, Phys. Chem. Liq. **50** (2012) 530.

[7] S. L. Oswal, N. Y. Ghaelb, R. L. Gardas, *Thermchim. Acta*. **484** (2009) 11.

[8] A. K. Nain, T. Srivastava, J. D. Pandey, S. Gopal, *J. Mol. Liq*. **149** (2009) 9.

[9] E. Zorebski, B. Lubowiecka, *J. Chem. Thermodyn.* **41** (2009) 197.

[10] Sh. Yaw-Wen, Tu. Chein-Hsiun, *J. Chem. Eng. Data.* **50** (2005) 1706.

[11] H. R. Rafiee, F. Frouzesh, *Thermochim. Acta*. **611** (2015) 36.

[12] H. R. Rafiee, S. Sadeghi, *Thermochim. Acta*. **633** (2016)149.

[13] M. Chorazewski, M. Dzida, E. Zorebski, M. Zorebski, *J. Chem. Thermodyn*. **58** (2013) 389.

[14] M. M. Pineiro, J. Garcia, B. E. de Cominges, J. Vijande, J. L. Valencia, J. L. Legido, *Fluid. Phase. Equilib.* **245** (2006) 32.

[15] E. Rilo, S. Freire, L. Segade, O. Cabeza, C. Franjo, E. Jimenez, *J. chem. Thermodyn*. **35** (2003) 839.

[16] J. G. Baragi, M. I. Aralaguppi, T. M. Aminabhavi, M. Y. Kariduraganavar, Sh. S. Kulkarni, *J. Chem. Eng. Data*. **50** (2005) 917.

[17] O. Redlich, A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem*. **40** (1948) 345.

[18] Y. Gu, J. Wu, *J. Mol. Liq*. **137** (2008) 165.

[19] I. Nagata, K. Tamura, *J. Chem. Thermodyn*. **22** (1990) 279.

[20] P. Singh, R. Nigam, S. Sharma, S. Aggarwal, *Fluid Phase. Equilib*. **18** (1984) 333.

[21] I. Cibulka, *Collect. Czech. Commun*. **47** (1982) 1414.