

الله الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

بررسی خواص ترمودینامیکی ارتعاشی واکنش تشکیل HCl

نگارنده: عاطفه حسام

اساتید راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

دکتر محسن سرگلزایی

بهمن ۱۳۹۸

تقدیم به خانواده مهربانم

که تا این مرحله از زندگی همواره بستری محکم و پشتوانه ای قوی در مسیر پیشرفت ما یم بوده اند، باشد که مدارج ترقی این عضو از خانواده از سویی باعث سر بلندی و عزت آنها گردد.

تشکر و قدردانی از خداوند متعال به خاطر توفیق کسب علم و معرفت از پدر و مادر عزیزم به

خاطر همه فداکاری ها و از خودگذشتگی ها و از اساتید راهنما که اقدر جناب آقای دکتر نیکو فرد و دکتر

سرکلزایی که در مراحل تحقیق و پژوهش و نگارش

بمراه با صبر و حوصله مرا همراهی نمودند. از تمامی معلمین، دبیران و اساتید بزرگوارم که در مکتب

ایشان از آغاز تا امروز علم و اخلاق آموخته ام، کمال تشکر و امتنان را دارم.

با سپاس از تمامی دوستانم که دوره ای شیرین و خاطره انگیز را با آنان سپری کردم و عزیزانی که

در دوران حضور در این دانشگاه افتخار آشنایی با آنها را داشتم، خانم پریسا کفایی، حکیمه رضی، مینا

ثابت قدم، فاطمه کردنژاد، سهیلا صیوند و... موفقیت این عزیزان آرزوی ما است.

تعمدنامه

اینجانب **عاطفه حسام** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی فیزیک** دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی خواص ترمودینامیکی ارتعاشی واکنش تشکیل HCl** تحت راهنمایی حسین نیکو فرد و دکتر محسن سرگلزایی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در تحقیق حاضر، خواص ترمودینامیکی واکنش تشکیل هیدروژن کلرید از گاز کلر و گاز هیدروژن با استفاده از مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده مانینگ - روزن و با استفاده از روابط ترمودینامیکی مشخصی که بین اجزای یک ترکیب گازی برقرار است، در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه شده است. خواص ترمودینامیکی محاسبه شده از مدل پتانسیل اصلاح شده مانینگ - روزن با نتایج تجربی قابل دسترس، محاسبات مدل نوسانگر هماهنگ و مدل های انرژی پتانسیل تیت و روزن - مورس در گستره دمایی مورد مطالعه مقایسه شده است. نتایج به دست آمده از محاسبه آنتالپی، آنتروپی، انرژی درونی، انرژی آزاد گیبس، انرژی آزاد هلمهولتز گازهای هیدروژن، کلر و هیدروژن کلرید نشان داد که مدل پتانسیل به کار رفته قادر است به خوبی رفتار خواص ترمودینامیکی گازهای دواتمی را پیش بینی کند. همچنین بررسی نتایج به دست آمده برای واکنش تشکیل هیدروژن کلرید و مقایسه آن با مقادیر تجربی قابل دسترس نشان داد که مدل ارائه شده از توافق خوبی با مقادیر تجربی برخوردار است. اهمیت این مدل برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی در این است که فقط به مقادیر تجربی سه پارامتر طیف سنجی مولکولی شامل انرژی تفکیک، طول پیوند تعادل و فرکانس ارتعاشی تعادلی نیاز دارد. همچنین می توان از نتایج مدل ارائه شده برای بهبود داده های ترموشیمی محاسبات کوانتومی مبتنی بر مدل نوسانگر هماهنگ استفاده کرد.

کلمات کلیدی: پتانسیل مانینگ-روزن، آنتالپی تشکیل، هیدروژن کلرید، خواص ترمودینامیکی و مدل نوسانگر هماهنگ.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز کلر در آلودگی محیط زیست
نهمین سمینار شیمی و محیط زیست ایران ۱۳۹۸، دانشگاه اراک، اراک، شهریور ۱۳۹۸.

فهرست مطالب

ر	فهرست جداول
ز	فهرست اشکال
۱	فصل ۱: مبانی نظری
۲	۱-۱ ترمودینامیک کلاسیک
۳	۲-۱ خواص ترمودینامیکی
۳	۱-۲-۱ انرژی درونی
۴	۲-۲-۱ آنتالپی
۵	۳-۲-۱ آنتروپی
۷	۴-۲-۱ انرژی آزاد گیبس
۸	۵-۲-۱ انرژی آزاد هلمولتز
۹	۳-۱ ترمودینامیک مولکولی
۹	۱-۳-۱ تابع تقسیم مولکولی
۱۳	۲-۳-۱ خواص ترمودینامیکی گاز دواتمی
۱۶	۴-۱ گاز کلر
۲۱	۵-۱ مروری بر تحقیقات گذشته
۲۳	۶-۱ هدف از تحقیق

فصل ۲: روش محاسبات

۲۵

۲-۱ روش محاسبه تابع تقسیم مولکولی ۲۶

۲-۲ روش محاسبه انرژی درونی ۲۸

۲-۳ روش محاسبه آنتالپی ۲۹

۲-۴ روش محاسبه آنتروپی ۳۰

۳۳

فصل ۳: بحث و نتیجه گیری

۳-۱ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن ۳۴

۳-۱-۱ محاسبه آنتالپی گاز هیدروژن ۳۴

۳-۱-۲ محاسبه آنتروپی گاز هیدروژن ۳۶

۳-۱-۳ محاسبه انرژی درونی گاز هیدروژن ۳۹

۳-۱-۴ انرژی آزاد گیبس گاز هیدروژن ۴۱

۳-۱-۵ محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن ۴۲

۳-۲ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز کلر ۴۳

۳-۳ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن کلرید ۴۸

۳-۴ محاسبه خواص ترمودینامیکی واکنش تشکیل هیدروژن کلرید ۵۴

۳-۵ نتیجه گیری: ۶۲

۳-۶ آینده نگری: ۶۳

۶۴

پیوست

۶۸

مراجع

فهرست جداول

- جدول ۱-۱. مشخصات گاز هیدروژن ۲۰
- جدول ۲-۱. مشخصات گاز کلر [۳۵] ۲۰
- جدول ۳-۱. مشخصات گاز هیدروژن کلرید [۳۶] ۲۰
- جدول ۱-۲. مقادیر تجربی ثابت های مولکولی برای مولکول های HCl و H₂Cl₂ ۲۸
- جدول ۱-۳. مقایسه مقادیر آنتالپی کل محاسبه شده از مدل پتانسیل DMR برای گاز هیدروژن با مقادیر تجربی بر حسب دما ۳۶
- جدول ۲-۳. مقادیر آنتروپی محاسبه شده در مدل های DMR و HO و مقادیر تجربی در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ K ۳۸
- جدول ۳-۳. تغییرات انرژی درونی کاهش یافته گاز هیدروژن با دما مدل پتانسیل بر اساس DMR و مدل HO با مقادیر تجربی ۴۰
- جدول ۴-۳. پارامترهای مربوط به انرژی آزاد گیبس بر حسب دما بر اساس مدل DMR و مقادیر تجربی ۴۱
- جدول ۵-۳. تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن بر حسب دما بر اساس مدل DRM و مقادیر تجربی ۴۲
- جدول ۶-۳. تغییرات آنتالپی ارتعاشی گاز کلر بر حسب دما بر اساس مدل های DMR و HO ۴۳
- جدول ۷-۳. تغییرات آنتالپی گاز کلر بر حسب دما بر اساس مدل های DMR و HO ۴۴
- جدول ۸-۳. مقایسه مقادیر آنتروپی محاسبه شده از مدل های پتانسیل DMR و HO گاز هیدروژن کلرید ۵۰
- جدول ۹-۳. مقایسه مقادیر انرژی درونی محاسبه شده گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما از مدل های پتانسیل DMR و HO ۵۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۳. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR ۳۴
- شکل ۲-۳. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل‌های HO مدل DMR ۳۵
- شکل ۳-۳. دیاگرام تغییرات آنتروپی ارتعاشی نسبی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل‌های DMR و DRM ۳۷
- شکل ۴-۳. دیاگرام تغییرات آنتروپی نسبی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR و مقادیر تجربی ۳۸
- شکل ۵-۳. دیاگرام تغییرات سهم ارتعاشی انرژی درونی گاز هیدروژن بر حسب دما از مدل‌های DMR، DRM و HO ۳۹
- شکل ۶-۳. دیاگرام تغییرات انرژی درونی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR و داده تجربی ۴۰
- شکل ۷-۳. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن بر حسب دما بر اساس مدل DRM با مقادیر تجربی ۴۲
- شکل ۸-۳. دیاگرام تغییرات آنتروپی گاز کلر بر حسب دما براساس مدل‌های DMR، DRM و HO ۴۵
- شکل ۹-۳. دیاگرام تغییرات انرژی درونی گاز کلر بر حسب دما و براساس مدل‌های HO و DMR ۴۶
- شکل ۱۰-۳. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد گیبس گاز کلر بر حسب دما براساس مدل‌های DMR و HO ۴۷
- شکل ۱۱-۳. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد گاز کلر بر حسب دما براساس مدل‌های DMR و HO ۴۷
- شکل ۱۲-۳. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی نسبی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های HO، DMR و مدل Tit ۴۸
- شکل ۱۳-۳. دیاگرام تغییرات آنتالپی نسبی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های HO، DMR و مدل Tit ۴۹
- شکل ۱۴-۳. دیاگرام تغییرات آنتروپی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های DMR، DRM و HO ۵۰

- شکل ۳-۱۵. دیاگرام تغییرات آنتروپی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های DMR و HO ۵۱
- شکل ۳-۱۶. دیاگرام تغییرات انرژی درونی ارتعاشی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های DMR و HO ۵۲
- شکل ۳-۱۷. دیاگرام تغییرات انرژی گیبس گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR و HO ۵۳
- شکل ۳-۱۸. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR و HO ۵۴
- شکل ۳-۱۹. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی نسبی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۵۵
- شکل ۳-۲۰. دیاگرام تغییرات آنتالپی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۵۵
- شکل ۳-۲۱. دیاگرام تغییرات آنتروپی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۵۶
- شکل ۳-۲۲. دیاگرام تغییرات آنتروپی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۵۷
- شکل ۳-۲۳. دیاگرام تغییرات انرژی درونی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۵۸
- شکل ۳-۲۴. دیاگرام تغییرات انرژی درونی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۵۹
- شکل ۳-۲۵. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۶۰
- شکل ۳-۲۶. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR ۶۱

فصل ۱: مبانی نظری

۱-۱ ترمودینامیک کلاسیک^۱

ترمودینامیک کلاسیک را می‌توان اساساً به عنوان یک دگرگونی در علم ترمودینامیک در اوایل دهه ۱۸۰۰ دانست. ترمودینامیک کلاسیکی از اصل مربوط به رابرت بویل^۲ در سال ۱۶۶۲ پیروی می‌کند این اصل بیان می‌کند که فشار یک مقدار معین گاز، به طور معمول با حجم آن در دمای ثابت تغییر می‌کند. همان گونه که از کلمه ماکروسکوپی^۳ استنباط می‌شود اثرات کلی و قابل توجه تعداد زیادی از مولکول‌ها را مورد توجه قرار می‌دهد که اثرات آن‌ها را می‌توان با حواس درک کرد و با ابزار اندازه‌گیری، اندازه‌گیری نمود. به عنوان مثال زمانی که ما فشار وارد جداره‌های ظرف حاوی گازی را اندازه می‌گیریم، در واقع ما فشار حاصل از تغییر اندازه حرکت مولکول‌ها را در نتیجه برخورد آن‌ها با جداره در نظر می‌گیریم. در این کار ما مولکول‌ها را به طور منفرد در نظر نمی‌گیریم بلکه متوسط زمانی نیروی وارد بر یک سطح مشخص را در نظر می‌گیریم، که می‌توان آن را با فشارسنج اندازه‌گیری کرد. در واقع از دیدگاه ماکروسکوپی ما همواره با حجم‌هایی سرو کار داریم که در مقایسه با ابعاد مولکولی بسیار بزرگ هستند و لذا سیستم دارای تعداد بسیار زیادی مولکول می‌باشد. در این جا ما رفتار مولکول‌ها را تک تک و به صورت منفرد در نظر نمی‌گیریم بلکه آن‌ها را بدون توجه به عملکرد تک تک مولکول‌ها، پیوسته در نظر می‌گیریم. مفهوم پیوستگی تنها یک فرض است که در صورت افزایش مسیر پویا آزاد مولکول‌ها تا حد ابعاد ظرف، اعتبار خود را از دست می‌دهد [۱].

اولین و دومین قانون‌های ترمودینامیک که به طور همزمان در دهه ۱۸۵۰ پدید آمدند، جز

ترمودینامیک کلاسیکی هستند [۲].

قانون اول راه پایستگی انرژی را به دنیای ترمودینامیک می‌گشاید. قانون دوم به ما کمک می‌کند به

مفهوم آنتروپی و برگشت‌پذیری فرآیندها بپردازیم [۳].

^۱ Classical Thermodynamics

^۲ Robert Boyle

^۳ Macroscopic

۱-۲ خواص ترمودینامیکی

خواص ترمودینامیکی به دو صورت مقداری و شدتی تقسیم می شوند: خواصی که مقدار آن به مقدار ماده بستگی دارد مانند جرم، حجم، ظرفیت گرمایی و..... خواص مقداری می گویند، خواصی که مقدار آن به مقدار ماده بستگی ندارد مانند چگالی، دما، فشار و..... خواص شدتی می گویند.

برای محاسبه خواص ترمودینامیکی گازها دو روش اصلی وجود دارد:

۱- استفاده از روش های آزمایشگاهی ۲- استفاده از مدل های انرژی پتانسیل^۱

روش آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی از دقت بالایی برخوردار است اما تعدادی از خواص ترمودینامیکی مانند: آنتروپی^۲، آنتالپی^۳، انرژی داخلی^۴ قابل اندازه گیری نبوده و بنابراین با استفاده از روش های آزمایشگاهی نمی توان آنها را محاسبه نمود همچنین هزینه بالا و دشوار، نصب و تجهیز وسایل برای آزمایش از دیگر عوامل برای محدود بودن استفاده از روش های آزمایشگاهی برای محاسبه خواص ترمودینامیکی می باشند [۴].

با استفاده از مدل های انرژی پتانسیل می توان تمام خواص ترمودینامیکی گازها را با دقت قابل قبول و با صرف هزینه ناچیز محاسبه نمود [۴]. در این پایان نامه برخی از خواص ترمودینامیکی محاسبه می شوند که عبارت اند از:

۱-۲-۱ انرژی درونی

در ترمودینامیک به انرژی کل سیستم انرژی داخلی یا درونی، U می گویند که بیانگر مجموع کلیه انرژی های جنبشی^۵ و پتانسیل ذره های سازنده یک سیستم است [۵]. با توجه به تعریف، انرژی درونی یک کمیت مقداری است، موقع انجام یک فرآیند یا یک تغییر حالت، انرژی درونی سیستم ممکن

^۱ Potential Energy Models

^۲ entropy

^۳ Enthalpy

^۴ Internal energy

^۵ Kinetic energy

است تغییر کند که تغییرات آن با ΔU نشان داده می شود و برابر تفاضل انرژی درونی حالت نهایی (یا ثانویه) از انرژی درونی حالت آغازی (یا اولیه) است [۳].

$$\Delta U = U_{\text{نهایی}} - U_{\text{آغازی}} \quad (1-1)$$

در صورتیکه فرآیند همراه با کاهش انرژی درونی سیستم باشد، مجموع انرژی های جنبشی و پتانسیل ذرات سازنده سیستم کاهش یافته و بنابر اصل پایستگی انرژی بایستی این انرژی به محیط اطراف آزاد شده باشد و برعکس زمانی که فرآیند با افزایش انرژی درونی سیستم همراه است، مجموع انرژیهای جنبشی و پتانسیل ذرات سازنده سیستم افزایش یافته و بنابر اصل پایستگی انرژی بایستی این انرژی از محیط اطراف تامین شده باشد. بنابراین در یک فرآیند با تغییر انرژی درونی کمتر از صفر، سیستم به محیط اطراف انرژی می دهد، در حالیکه در یک فرآیند با تغییر انرژی درونی بیشتر از صفر سیستم از محیط اطراف انرژی می گیرد.

انرژی درونی تابع حالت است، بدین مفهوم که مقدار آن فقط به حالت فعلی بستگی دارد، صرف نظر از این که چگونه به این حالت آورده شده است. به عبارت دیگر، تابعی از خواصی است که حالت فعلی سیستم را مشخص می کنند. با تغییر هریک از متغیرهای حالت (مانند فشار) انرژی درونی تغییر می کند.

انرژی درونی، کار و گرما همگی دارای واحد ژول^۱ هستند [۵]:

$$1J = kg \ m^2 \ s^{-2}$$

۱-۲-۲-۱ آنتالپی

اگر سیستم تحت فشار ثابت تغییر حجم دهد، تغییر انرژی داخلی آن با انرژی مبادله شده به صورت گرما برابر نخواهد بود، در حقیقت مقداری از انرژی داده شده به صورت گرما به کار تبدیل می شود و

^۱ Jules

صرف عقب راندن محیط می‌شود، با وجود این گرمای داده شده در فشار ثابت با تغییر خاصیت ترمودینامیکی دیگری از سیستم، یعنی آنتالپی برابر است [۵].

یکی از مهمترین خواص ترمودینامیکی گازهای تحت مطالعه آنتالپی است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۶]:

$$H = U + PV \equiv U + nRT \quad (۲-۱)$$

که در آن n تعداد مول، P فشار و V حجم می‌باشد. چون U, P و V توابع حالت اند، H نیز تابع حالت است. از آنجائیکه هم انرژی درونی و هم حاصلضرب حجم و فشار (PV) از جنس انرژی هستند، آنتالپی هم از جنس انرژی است که تغییرات آنتالپی با ΔH نشان داده می‌شود و برابر تفاضل آنتالپی حالت نهایی (یا ثانویه) و آنتالپی حالت آغازی (یا اولیه) است [۳].

$$\Delta H = H_{\text{نهایی}} - H_{\text{آغازی}} \quad (۳-۱)$$

۱-۲-۳ آنتروپی

قانون اول ترمودینامیک به معرفی انرژی درونی، U منجر شد. انرژی درونی یک تابع حالت است که بر مبنای آن مجاز بودن یک تغییر ارزیابی می‌شود: فقط تغییراتی مجاز است که انرژی درونی کل سیستم منزوی ثابت بماند. قانون دوم ترمودینامیک که ملاک خودبه‌خودی بودن یک تغییر را تعیین می‌کند با تابع حالت دیگری بیان می‌شود این تابع حالت آنتروپی است و با S نشان داده می‌شود. بر مبنای آنتروپی پیش‌بینی می‌شود که آیا رسیدن از یک حالت به حالت دیگر با یک تغییر خود به خودی امکان پذیر است یا نه! در قانون اول با استفاده از انرژی درونی تغییرات مجاز مشخص می‌شود، از قانون دوم با استفاده از آنتروپی تغییرات خود به خودی از بین تغییرات مجاز مشخص می‌شود.

قانون دوم ترمودینامیک برحسب آنتروپی چنین بیان می‌شود:

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0 \text{ می‌یابد: } \Delta S_{\text{tot}} > 0$$

که S_{tot} مجموع آنروپی سیستم و محیط است. فرآیندهای ترمودینامیکی برگشت‌ناپذیر (مانند سرد شدن تا دمای محیط و انبساط آزاد گازها) فرآیندهای خود به خودی هستند که با افزایش آنروپی کل همراه‌اند. از آنروپی به عنوان معیاری برای بی‌نظمی سیستم ترمودینامیکی استفاده می‌شود. هر چه درجه بی‌نظمی بالاتر باشد، آنروپی بیشتر است.

تعریف ترمودینامیکی آنروپی براساس رابطه زیر است:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (۴-۱)$$

این عبارت برای یک تغییر قابل اندازه‌گیری بین دو حالت اولیه، i و ثانویه، f ، به صورت زیر انتگرال گیری می‌شود، به عبارتی تغییر آنروپی طی رفتن از حالت ۱ به حالت ۲ از معادله (۴-۱) پیروی می‌کند [۶]:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \quad (۵-۱)$$

برای محاسبه‌ی تفاوت آنروپی بین دو حالت یک سیستم، یک مسیر برگشت پذیر را بین دو حالت پیدا کرده و پس از تقسیم گرمای منتقل شده در هر مرحله به دمایی که گرما طی آن منتقل شده است بین دو حالت انتگرال گیری می‌شود.

طبق معادله (۵-۱) اگر انرژی منتقل شده به صورت گرما بر حسب ژول و دما بر حسب کلون باشد واحد آنروپی، ژول بر کلون است. آنروپی یک خاصیت مقداری است [۵].

یک خاصیت کلی فرآیندهای طبیعی این است که، تمایل دارند تا به سمت افزایش آنروپی یا به عبارت دیگر بی‌نظمی بیشتر، هدایت شوند. این تمایل به آن دلیل رخ می‌دهد که برای بخش‌های یک سیستم تعداد چیدمان‌های نامنظم بسیار بیشتر از تعداد چیدمان‌های منظم است. اگر چه آنروپی یک سیستم می‌تواند کاهش یابد اما این کار تنها با افزایش آنروپی یک سیستم مرتبط یا محیط، به همان اندازه یا مقداری بیشتر ممکن است.

مثلاً هنگامی که یک یخچال هوای درون خودش را سرد می کند، آنتروپی هوای داخل کاهش می یابد، اما گرمایی که توسط یخچال آزاد شده است، آنتروپی هوای بیرون را به میزان بیش تری (نسبت به آنتروپی کاهش یافته هوای درون یخچال) افزایش می دهد. کل جهان یک سیستم مستقل است که آنتروپی آن دائماً در حال افزایش است. به همین دلیل دانشمندان معتقدند که ممکن است جهان به حالتی از حداکثر آنتروپی برسد که در آن حالت همه ی مواد دارای گرمای یکنواخت باشند.

۱-۲-۴ انرژی آزاد گیبس^۱

به انرژی قابل استفاده به منظور تولید کار بدست آمده از یک واکنش، انرژی آزاد گیبس گفته می شود. در حقیقت اگر آنتالپی یک سیستم برابر با H ، دما T و آنتروپی آن برابر با S باشند، در این صورت انرژی آزاد گیبس برای سیستم مذکور را می توان مطابق با رابطه زیر بدست آورد.

$$G = H - TS \equiv U + PV - TS \quad (۶-۱)$$

در سیستم بسته ای که در تعادل مکانیکی و گرمایی و تنها قادر به انجام کار $P-V$ است [۶]، برای تغییر مادی در دما و فشار ثابت داریم:

$$d(H - TS) \leq 0 \quad \text{دما و فشار ثابت} \quad (۷-۱)$$

بدین ترتیب در طول تغییرات مادی در دما و فشار ثابت، تابع حالت $H - TS$ به طور پیوسته کاهش می یابد تا تعادل حاصل شود. در سیستم بسته ای که فقط کار $P-V$ انجام می دهد، معیار برای تعادل مادی در دما و فشار ثابت، مینیمم شدن تابع حالت $H - TS$ سیستم است. این تابع حالت، انرژی گیبس یا تابع گیبس نامیده و برابر با معادله (۹-۱) است.

انرژی که عوامل موثر بر آن آنتروپی و آنتالپی و البته دما است. این مفهوم که تحت عنوان انرژی آزاد گیبس شناخته می شود، تعیین کننده نحوه پیشرفت یک فرآیند خودبه خودی^۲ است. واحد آن در

^۱ Gibbs free energy

^۲ Spontaneous process

سیستم جهانی مقیاس‌ها ژول یا کالری می‌باشد H آنتالپی سیستم در مقیاس ژول، T دمای سیستم در مقیاس کلوین و S انتروپی سیستم در مقیاس ژول بر کلوین می‌باشد [۳].

۱-۲-۵ انرژی آزاد هلمولتز^۱

انرژی آزاد هلمولتز میزان کار مفید قابل دستیابی در فرایندهایی با دمای ثابت و سیستم ترمودینامیکی بسته است. در چنین فرایندی که دما ثابت می‌ماند مقدار منفی اختلاف انرژی هلمهولتز بین حالت ابتدایی و حالت نهایی فرایند برابر بیشینه مقدار کار مفید قابل دستیابی است. این کمیت برای نخستین بار توسط دانشمند آلمانی هرمان فون هلمهولتز^۲ بدست آمد. به توصیه آیوپاک^۳ در نوشتارهای علمی این کمیت با حرف A نشان داده می‌شود که ابتدای کلمه آلمانی *Arbeit* می‌باشد هر چند در برخی متون علمی آن را با حرف F نمایش می‌دهند. این کمیت گاهی با عنوان انرژی آزاد هلمهولتز یا به طور ساده انرژی آزاد خوانده می‌شود. در علم شیمی از آن برای میزان پتانسیل ترمودینامیکی استفاده می‌شود [۵].

معلوم شده است که A مهم‌تر از آن است که فقط ملاکی برای خودبه‌خودی بودن فرآیندها تلقی شود. تغییر انرژی هلمهولتز برابر ماگزیمم کار یک فرآیند است:

$$dw_{\max} = dA \quad (۸-۱)$$

در نتیجه A را بعضی مواقع تابع کار ماگزیمم یا تابع کار می‌نامند [۵] و با نماد A نشان داده شده است [۳]:

$$A = U - TS \quad (۹-۱)$$

که واحد آن در سیستم جهانی مقیاس‌ها ژول یا کالری می‌باشد U انرژی درونی سیستم در مقیاس ژول، T دمای سیستم در مقیاس کلوین و S انتروپی سیستم در مقیاس ژول بر کلوین می‌باشد [۳].

^۱ Helmholtz Free Energy

^۲ Herman von Helmholtz

^۳ Iopac

۳-۱ ترمودینامیک مولکولی^۱

با توسعه نظریه‌های اتمی و مولکولی در اواخر دهه ۱۸۰۰ و اوایل دهه ۱۹۰۰ به ترمودینامیک یک تعبیر مولکولی داده شده است. به این تعبیر از علم ترمودینامیک، ترمودینامیک آماری گفته می‌شود، که می‌تواند بین خصوصیات ماکروسکوپی^۲ و میکروسکوپی^۳ ارتباط برقرار کند [۲].

در ترمودینامیک آماری، بر اساس نظریه‌های آمار و احتمال، مقادیر متوسط را برای همه ذرات سیستم در نظر می‌گیریم. این عمل معمولاً در ارتباط با مدلی از اتم مورد نظر انجام می‌شود. در این روش همه خصوصیات ماکروسکوپی مانند دما، فشار، حجم، انرژی، آنتروپی و غیره از خصوصیات مربوط به ذرات سازنده‌ی در حال حرکت و برهم‌کنش‌های بین آن‌ها (شامل پدیده‌های کوانتومی) به دست می‌آید. این علم بسیار موفق بوده و به طور معمول مورد استفاده می‌باشد [۱].

۱-۳-۱ تابع تقسیم مولکولی^۴

محاسبه خواص ترمودینامیکی^۵ گاز ایده آل منوط به داشتن تابع تقسیم N مولکولی Q است. اما براساس معادله‌ی (۱۰-۱) اگر بتوانیم تابع تقسیم مولکولی q را محاسبه کنیم، محاسبه‌ی Q ساده است. با تقریب نسبتاً خوبی می‌توان انرژی یک مولکول را به صورت جمع انرژی‌های الکترونی، انتقالی، چرخشی و ارتعاشی نوشت:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (10-1)$$

$$\epsilon_i = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{elec} \quad (11-1)$$

که ϵ_{elec} ، ϵ_{vib} و ϵ_{rot} به ترتیب انرژی انتقالی، انرژی چرخشی، انرژی ارتعاشی و انرژی الکترونی مولکول و ϵ_i انرژی کل مولکول در حالت i ام است. همچنین می‌توان نتیجه گرفت:

^۱ Molecular Thermodynamics

^۲ Macroscopic

^۳ Microscopic

^۴ Molecular division function

^۵ Thermodynamic Properties

$$q = q_{elec} * q_{trans} * q_{rot} * q_{vib} \quad (12-1)$$

که q_{elec} ، q_{trans} ، q_{rot} و q_{vib} را به ترتیب تابع تقسیم ارتعاشی، چرخشی، انتقالی و الکترونی می‌نامند [۷].

تابع تقسیم مولکولی گاز ایده آل دو اتمی^۱ شامل درجات آزادی^۲ انتقالی، الکترونی، چرخشی و ارتعاشی است.

محاسبه تابع تقسیم انتقالی^۳ هیچ تفاوتی با مولکول تک اتمی ندارد، فقط باید به جای جرم یک مولکول، جرم کل دو مولکول را در نظر گرفت. بنابراین اگر m_1 و m_2 جرم اتم‌های تشکیل دهنده مولکول باشد تابع تقسیم انتقالی چنین به دست می‌آید:

$$q_{trans} = \left[\frac{2\pi(m_1+m_2)kT}{h^2} \right]^{3/2} V \quad (13-1)$$

مانند مولکول‌های تک اتمی فاصله ی ترازهای الکترونی از یکدیگر معمولاً آنقدر زیاد است که فقط لازم است جمله اول را منظور کنیم (جملات بعدی عملاً صفر است). در مورد اتم‌ها به حالت پایه الکترونی انرژی صفر نسبت داده و انرژی سایر سطوح نسبت به آن سنجیده می‌شود. در مورد مولکول‌های دو اتمی به آن حالتی انرژی صفر نسبت داده می‌شود که اتم‌های مولکول در حالت پایه کاملاً از یکدیگر مجزا و در حال سکون باشند. بنابراین تابع تقسیم الکترونی^۴ را می‌توان چنین نوشت:

$$q_{elec} = g_{0e} e^{D_e/kT} + g_{1e} e^{-\epsilon_2/kT} \quad (14-1)$$

که g_{0e} و g_{1e} به ترتیب چندگانگی حالت پایه و اولین حالت برانگیخته است.

برای منظور کردن سهم چرخش و ارتعاش مولکول‌های دو اتمی در تابع تقسیم از تقریب نوسانگر هماهنگ^۵، چرخنده صلب استفاده می‌کنیم. براساس این تقریب ارتعاش و چرخش مولکول مستقل از هم عمل می‌کنند و در این صورت چنین نوشته می‌شود:

^۱ Ideal diatom gas

^۲ Degrees of freedom

^۳ Transitional partition function

^۴ Electroni partition function

^۵ Harmonious oscillator

$$\epsilon_{rot,vib} = \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} \quad (15-1)$$

اگر این نتیجه را در تابع تقسیم قرار دهیم، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$q_{rot,vib} = q_{rot} q_{vib} \quad (16-1)$$

بنابراین اکنون باید تابع تقسیم ارتعاشی و چرخشی^۱ را به طور مستقل محاسبه کنیم.

معادله ی شرودینگر را می‌توان برای یک چرخنده صلب حل کرد و ترازهای انرژی مجاز آن را به

دست آورد:

$$\epsilon_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad J=0,1,2,\dots \quad (17-1)$$

که J عدد کوانتومی چرخشی و I گشتاور اینرسی مولکول است. گشتاور اینرسی برای یک مولکول

دو اتمی چنین تعریف می‌شود:

$$I = \mu r^2 \quad (18-1)$$

که r طول پیوند و μ جرم کاهش یافته مولکول است. رابطه ی جرم کاهش یافته با جرم اتم‌های

تشکیل دهنده ی مولکول دواتمی چنین است:

$$\mu = \frac{(m_1 * m_2)}{m_1 + m_2} \quad (19-1)$$

که m_1 و m_2 جرم اتم‌های سازنده مولکول اند [۷].

تابع تقسیم چرخشی نیز چنین به دست می‌آید:

$$q^{\text{rot}} = \frac{T}{\sigma \theta_r} \quad (20-1)$$

برای یک مولکول دو اتمی ناجور هسته مقدار σ برابر با $\sigma = 1$ و برای جور هسته مقدار σ برابر $\sigma = 2$

است [۸] و θ_r را دمای مشخصه چرخش مولکول می‌نامند و برابر:

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad (21-1)$$

^۱ Vibrational and rotational partition function

که در آن h ثابت پلانک و k ثابت بولتزمن است.

حرکت ارتعاشی یک مولکول را می‌توان تقریباً به صورت یک نوسانگر هماهنگ در نظر گرفت. معادله شرودینگر برای یک نوسانگر هماهنگ به طور دقیق حل شده است. ترازهای مجاز ارتعاشی از رابطه زیر معین می‌شود:

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (22-1)$$

n عدد کوانتومی ارتعاشی و ν فرکانس نوسانگر است که چنین تعریف می‌شود:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (23-1)$$

براساس معادله (۱۸-۱) مولکولها حتی در حالت پایه ($n = 0$) هنوز دارای حرکت ارتعاشی هستند و انرژی یک مولکول در حالت پایه برابر با $\left(\frac{1}{2}h\nu\right)$ است [۹]. به چنین انرژی، انرژی نقطه صفر گویند. براساس معادله (۱۸-۱) فاصله ترازهای ارتعاشی متوالی همگی برابر با $h\nu$ است. تابع تقسیم ارتعاشی مولکول چنین محاسبه می‌شود:

$$q^{\text{vib}} = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \quad (24-1)$$

که θ_v دمای مشخصه ارتعاش مولکول است.

تابع تقسیم انتقالی، الکترونی، چرخشی و ارتعاشی به ترتیب توسط معادلات (۱۴-۱)، (۲۰-۱) و (۱-۱) (۲۴) داده شده است. به طور کلی می‌توان تابع تقسیم مولکولی را برای مولکولهای دواتمی به صورت زیر نوشت [۷]:

$$q = g_{0e} e^{\frac{D_e}{kT}} \times \left[\frac{2\pi(m_1+m_2)kT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} V \times \frac{T}{\sigma\theta_r} \times \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \quad (25-1)$$

با استفاده از معادله (۲۵-۱) و معادله (۵-۱) می‌توان تمام توابع ترمودینامیکی را به دست آورد.

تابع تقسیم به دلیل اینکه می‌توان از روی آن خواص مولکولها را بدست آورد اهمیت دارد [۷] که در بخش بعدی به آن می‌پردازیم.

۱-۳-۲ خواص ترمودینامیکی گاز دواتمی

معادلات زیر برای محاسبه انرژی مطلق داخلی U استفاده می‌شود [۹].

$$U_{0K} = U^{elec} + U^{zpe} \quad (26-1)$$

U_{0K} : انرژی صفر کلوین (انرژی درونی یا داخلی در صفر کلوین)

U^{elec} یا E^{elec} : انرژی الکترونی

U^{zpe} : انرژی نقطه صفر^۱ مولکول در صفر کلوین (تصحیح انرژی الکترونیکی)

U_T : انرژی در دمای T

U^{trans} , U^{rot} و U^{vib} تصحیح انرژی درونی به ترتیب شامل انرژی انتقالی و چرخشی و ارتعاشی در دمای خاص است.

$$U_T = U_{0K} + (U^{trans} + U^{rot} + U^{vib})_T \quad (27-1)$$

در نتیجه U_T برابر است با:

$$U_T = U^{elec} + U^{zpe} + \left\{ \frac{3}{2} RT + RT + R \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{h\nu}{k} \right) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \right] \right\} \quad (28-1)$$

در دمای صفر کلوین چون فقط سهم ارتعاشی وجود دارد بنابراین از معادله (۳-۱) نتیجه می‌شود:

$$H_0 = U_0 \quad \text{در } T = 0 \quad (29-1)$$

$$H_T = U_T + RT \quad \text{در } T = T \quad (30-1)$$

از معادله (۸-۱) می‌توان نوشت:

$$H_T = U_0 + U^{trans} + U^{rot} + U^{vib} + RT \quad (31-1)$$

$$H_{corr} = U^{trans} + U^{rot} + U^{vib} + RT \quad (32-1)$$

$$H_T = U_{0K} + H_{corr} \quad (33-1)$$

^۱ Zero point energy

به این ترتیب و بر اساس معادله (۳۳-۱) آنتالپی مطلق را می‌توان پیش‌بینی کرد.

آنتروپی را می‌توان مستقیماً از خروجی برنامه‌های گوسین^۱ به دست آورد. معادلات مورد استفاده

برای محاسبه آنتروپی مطلق مولکول به شرح زیر است [۱۰ و ۱۱]:

$$S = S^{\text{rot}} + S^{\text{trans}} + S^{\text{vib}} \quad (۳۴-۱)$$

که در آن S^{trans} ، S^{trans} و S^{vib} به ترتیب آنتروپی انتقالی، چرخشی و ارتعاشی هستند که می‌توان از

معادلات زیر محاسبه کرد:

$$S^{\text{trans}} = R \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2 \pi (m_1 + m_2) k T}{h^2} \right) + \ln \frac{k T}{P} + \frac{5}{2} \right] \quad (۳۵-۱)$$

$$S^{\text{rot}} = R \left[\ln \frac{\pi^2}{\sigma_r} + \frac{1}{2} \ln \frac{T^3}{\left(\frac{h^2}{8 \pi^2 I_x k} \right) \left(\frac{h^2}{8 \pi^2 I_y k} \right) \left(\frac{h^2}{8 \pi^2 I_z k} \right)} + \frac{3}{2} \right] \quad (۳۶-۱)$$

$$S^{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} - \ln \left\{ \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right\} \right] \quad (۳۷-۱)$$

در دمای صفر کلون چون فقط سهم ارتعاشی وجود دارد بنابراین از معادله (۲۷-۱) انرژی گیبس و

انرژی آزاد برابر:

$$G_0 = U_0 \quad \text{در } T = 0 \quad (۳۸-۱)$$

$$G_T = H_T - TS \quad \text{در } T = T \quad (۳۹-۱)$$

از معادله (۴۰-۱) می‌توان به دو روش انرژی گیبس مطلق را محاسبه کرد.

روش اول:

$$G_T = H_0 + H_{\text{corr}} - TS \quad (۴۰-۱)$$

$$G_{\text{corr}} = H_{\text{corr}} - TS \quad (۴۱-۱)$$

$$G_T = U_{0K} + G_{\text{corr}} \quad (۴۲-۱)$$

روش دوم:

^۱ Gossin

$$G_T = G_{0K} + G_{corr} \quad (43-1)$$

که براساس معادله (۳۹-۱)، G_T برابر است با:

$$G_T = U_{0K} + G_{corr} \quad (44-1)$$

در هر دو روش معادله (۴۴-۱) به دست می‌آید و انرژی گیبس مطلق را می‌توان پیش بینی کرد. به همین ترتیب انرژی آزاد هم به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$A_T = U_T - TS \quad (45-1)$$

$$A_0 = U_0 \quad \text{در } T = 0 \quad (46-1)$$

$$A_T = U_T - TS \quad \text{در } T = T \quad (47-1)$$

از معادله (۴۵-۱) می‌توان به دو روش انرژی آزاد مطلق را محاسبه کرد.

روش اول:

$$A_T = U_0 + U_{corr} - TS \quad (48-1)$$

$$A_{corr} = U_{corr} - TS \quad (49-1)$$

$$A_T = U_{0K} + A_{corr} \quad (50-1)$$

روش دوم:

$$A_T = A_{0K} + A_{corr} \quad (51-1)$$

از معادله (۴۷-۱) انرژی آزاد برابر است با:

$$A_T = U_{0K} + A_{corr} \quad (52-1)$$

با استفاده از یکی از دو روش، انرژی آزاد هلمولتز مطلق را نیز می‌توان محاسبه کرد [۹].

۱-۴ گاز کلر^۱

کلر عنصر شیمیایی با عدد اتمی ۱۷ از خانواده هالوژن هاست [۱۲]، در دما و فشار استاندارد دو اتم کلر تشکیل مولکول دواتمی کلر را می‌دهند کلر در فرم عنصری خود (Cl_2) تحت شرایط استاندارد، اکسیدکننده قوی است که برای سفید سازی پارچه‌ها و به عنوان ضد عفونی‌کننده رایج در استخرهای شنا برای تمیزی و بهداشت آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، گاز کلر برای از بین بردن باکتری و سایر میکروبهایی موجود در ذخائر آب آشامیدنی نیز بکار می‌رود امروزه حتی به ذخائر کوچک آب همواره کلر اضافه می‌شود یک گام ضروری در ارائه آب آشامیدنی سالم و حفاظت از سلامت عمومی است. کلر به عنوان یکی از رایج ترین مواد ضد عفونی کننده در جهان محسوب می شود همچنین در تولید محصولات کاغذی، مواد ضد عفونی کننده، رنگدانه‌ها، مواد غذایی، حشره کش‌ها، رنگ‌ها، فراورده‌های نفتی، پلاستیک، دارو، منسوجات، حلالها و محصولات مصرفی بسیار زیاد دیگری کاربرد دارد گاز کلر دو و نیم مرتبه از هوا سنگین تر، دارای بوی بسیار بد و خفه کننده و بسیار سمی است. کلر به عنوان بخشی از نمکهای طعام و ترکیبات دیگر به مقدار زیادی در طبیعت و لزوماً در بیشتر جانداران وجود دارد. گاهی در اتمسفر فوقانی ترکیبات کلرداری مانند کلروفلوئوروکربن وجود دارند که در تخریب لایه اوزون موثرند. گاز کلر اگر خشک باشد در دمای کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد بر روی آهن و برنج تاثیر زیادی ندارد، بنابراین جهت نگهداری و انتقال آن از مخازن و لوله های فولادی و اتصالات فشار قوی برنجی استفاده می‌شود. اما در صورتی که گاز مرطوب باشد به شدت بر آهن و اکثر فلزات اثر کرده، خوردگی به وجود می‌آورد و باعث پوسیدگی و سوراخ شدن مخازن و خطوط لوله می‌گردد [۱۳]. کلر در استخراج طلا نیز کاربرد دارد، اکتانول توانایی استخراج طلا از محلول‌های کلریدی را با کارایی مناسب دارد. با به‌کارگیری روش استخراج حلالی توسط حلال اکتانول، ناخالصی‌هایی نظیر مس، سلنیوم، نیکل، آهن و نقره به میزان قابل ملاحظه‌ای از طلا

^۱ Chlorine Gas

جدا شدند. برای تعیین مکانیزم واکنش استخراج طلا از محلول کلریدی توسط اکتانول از روش تحلیل شیب‌ها استفاده شده است [۱۴].

کلر و ترکیبات آن پرمصرف‌ترین ماده جهت گندزدایی آب شرب است این ماده از اوایل سال ۱۹۰۰ میلادی به منظور گندزدایی آب آشامیدنی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۵]. ضدعفونی کردن آب آشامیدنی یکی از مهمترین دستاوردهای زمانه ما در حمایت از بهداشت عمومی است، اهمیت ضد عفونی کردن آب آشامیدنی را نمی توان دست کم گرفت استفاده از کلر در تصفیه آب و به عنوان ضد عفونی کننده رتبه ۴۶ در لیست صدها پیشرفت برتر هزاره قرار گرفته است. ارزش واقعی ضد عفونی برای اولین بار از اوایل سال ۱۸۹۳ آشکار شد، هنگامی که دو پژوهشگر بهداشت عمومی، میلز^۱ و رینکه^۲، پس از مطالعه تعداد زیادی از جوامع، متوجه شدند که وقتی یک منبع آب آلوده با یک منبع آب تصفیه شده جایگزین می شود، سلامت عمومی جامعه به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۱۶]. استفاده از کلر برای از بین بردن پاتوژنهای^۳ میکروبیولوژیکی^۴، برای محافظت مردم در برابر شیوع بیماری ناشی از آب ضروری است. کلر و سایر ضد عفونی کننده ها، انواع فرآورده‌های جانبی شیمیایی را تولید می‌کنند. تخمین زده می‌شود خطر ابتلا به پاتوژنهای میکروبی در آب آشامیدنی چندین مرتبه بزرگتر از میزان خطرات ناشی از محصولات جانبی کلر زنی باشد هیچ تلاشی برای کنترل این فرآورده های فرعی نباید کیفیت میکروبیولوژیکی آب آشامیدنی را به خطر اندازد [۱۷]. هزینه سیستم‌های ضد عفونی کلر به تولید کننده‌ها، ظرفیت گیاه و خصوصیات فاضلاب ضد عفونی بستگی دارد، اثربخشی کلر زنی به دوز، میزان کلر فاضلاب پسماند، کلر باقیمانده، میزان زمانی که فاضلاب در تماس با کلر، تعداد کلسیم مدفوع در فاضلاب و سایر خصوصیات که در فاضلاب است بستگی دارد [۱۸]. رایج ترین فرآیند شیمیایی در تصفیه آب، کلر زنی و هوادهی ازون است در حالی

^۱ Mills

^۲ Rinke

^۳ Pathogens

^۴ Microbiological

که اکسیداسیون^۱ ازون آغاز شده با انرژی بسیار زیاد همراه است، کلرزی یک فناوری بسیار مقرون به صرفه و قابل اطمینان است و کلرزی گازی روشی مناسب‌تر برای ضد عفونی است، به جز خطر تشکیل ترکیبات کلر دار سمی مانند تری هالومتان ها و کلرین ها، که سرطان زا شناخته شده‌اند [۱۹].

استفاده از کلر کمک می‌کند تا به طور قابل توجهی از بیماری‌های آبرسانی مانند بیماری های وبا، تیفو^۲ و دیزنتری^۳ در کشورهای توسعه یافته کاسته شود همچنین باکتری‌های لجن قالب‌ها و جلبک‌هایی که معمولاً در مناطق تامین آب، دیواره‌های آب و مخازن ذخیره سازی رشد می‌کنند را از بین می‌برد، کلر یک ضد عفونی کننده کم هزینه مناسب و همه کاره برای هر اندازه سیستم آب است. یکی از محصولات کلر که از واکنش با گاز هیدروژن تهیه می‌شود گاز هیدروژن کلرید^۴ است [۲۰]. واکنش تشکیل هیدروژن کلرید از کلر و هیدروژن برابر است با:



این گازها اغلب در احتراق و گاز زدایی از سوخته‌های جامد مانند زغال سنگ، زیست توده، و زباله‌های جامد شهری وجود دارد [۲۱ و ۲۲]. مقدار کلر یا برم در بعضی از انواع ذغال سنگ و زیست توده بیش از ۱٪ است [۲۳]. هیدروژن فراوانترین عنصر در جهان است [۲۴]، به طوری که ۷۵٪ جرم مواد طبیعی از این عنصر ساخته شده و بیش از ۹۰٪ اتم‌های تشکیل دهنده آنها اتم‌های هیدروژن است. هیدروژن توسط تعدادی فرآیند مانند فرآیندهای حرارتی [۲۵]، فرآیندهای الکتروشیمیایی [۲۶]، فرآیندهای فوتوشیمیایی [۲۷]، فرآیندهای فوتوکاتالیستی [۲۸] یا فرآیندهای عکس الکتروشیمیایی [۲۹] فرآیندهای حرارتی که برای تولید هیدروژن از نظر حرارتی درگیر هستند [۳۰]، به عنوان مثال واکنشهای شیمیایی که هیدروژن را از هیدروکربن ها یا آب

^۱ oxidation

^۲ Typhoon

^۳ Dysentery

^۴ Hydrogen chloride

آزاد می کنند تولید می شود. هیدروژن، یک منبع انرژی تجدید پذیر و تمیز، یک سوخت مهم و اولیه مواد برای صنایع شیمیایی است [۳۰].

یکی از مزایای هیدروژن، به عنوان حامل انرژی است که می تواند طیف گسترده ای از منابع اولیه انرژی و فن آوری های مختلف را تولید کند. برای استفاده در موتورهای احتراق و وسایل نقلیه الکتریکی سلولی سوخت، اهمیت بالقوه هیدروژن به عنوان یک راه حل برای مشکلات زیست محیطی و حمل و نقل آینده کاربرد دارد [۳۱].

هیدروژن کلرید که از واکنش گاز کلر و هیدروژن به دست می آید تا حد زیادی در آب حل می شود و با رطوبت هوا واکنش داده و تولید بخار می کند. یکی از راه های آسان استفاده از گاز هیدروژن کلرید حل کردن آن در آب است که تشکیل هیدروکلریک اسید می دهد. اسید هیدروکلریک (HCl) رایج ترین اسید، به عنوان یک محرک موثر برای افزایش تولید هیدروکربن در مخازن کربنات استفاده می - شود [۳۲ و ۳۳].

در دمای اتاق ، کلرید هیدروژن یک گاز بی رنگ تا کمی زرد، خورنده و غیر قابل اشتعال است که از هوا سنگین تر است و بوی تحریک کننده ای دارد. در معرض هوا، کلرید هیدروژن بخارهای خورنده سفید متراکم ایجاد می کند. کلرید هیدروژن را می توان از آتشفشان ها آزاد کرد. کلرید هیدروژن کاربردهای بسیاری دارد، از جمله تمیز کردن، ترشی فلزات آبکاری شده، برنزه کردن چرم و پالایش و تولید محصولات متنوع. کلرید هیدروژن در هنگام سوزاندن بسیاری از پلاستیک ها می تواند تشکیل شود. در تماس با آب، اسید هیدروکلریک را تشکیل می دهد. کلرید هیدروژن و اسید هیدروکلریک هر دو خورنده هستند. گاز هیدروژن کلرید در لیزرهای رادیواکتیو زنونی می تواند طول موج هایی متغیر با شرایط عملیاتی متفاوت تولید کند [۳۴].

گاز هیدروژن کلرید در هوا غیر قابل اشتعال است و در دما و فشار معمولی به صورت گاز وجود دارد.

گاز HCl تحت فشار در کپسول های فلزی ذخیره می شود.

برخی از مشخصات فیزیکی گازهای هیدروژن، کلر و هیدروژن کلرید که در این پایان نامه استفاده

شده‌اند در جدول ۱-۱ تا ۳-۱ خلاصه شده است.

جدول ۱-۱. مشخصات گاز هیدروژن

نام، نماد، عدد اتمی	هیدروژن، H، 1
جرم اتمی ^۱	1 g. mol ⁻¹
ویژگی‌های فیزیکی	
نقطه جوش ^۲	-252.87 °C
نقطه ذوب ^۳	-259.16 °C

جدول ۲-۱. مشخصات گاز کلر [۳۵]

نام، نماد، عدد اتمی	کلر، Cl، 17
جرم اتمی	35.453 g. mol ⁻¹
ویژگی‌های فیزیکی	
نقطه جوش	-34.6 °C
نقطه ذوب	-101 °C

جدول ۳-۱. مشخصات گاز هیدروژن کلرید [۳۶]

نام، نماد	هیدروژن کلرید HCl
جرم اتمی	36.46 g. mol ⁻¹
ویژگی‌های فیزیکی	
نقطه جوش	-85.05 °C
نقطه ذوب	-114.22 °C

^۱ Atomic Mass

^۲ Boiling point

^۳ melting point

۵-۱ مروری بر تحقیقات گذشته

در سال‌های اخیر محققین زیادی تلاش کرده اند تا با ارائه یک مدل انرژی پتانسیل مناسب خواص ترمودینامیکی مولکول‌های دواتمی را بدست آورند. خواص ترمودینامیکی مولکول‌های دواتمی براساس محاسبات مکانیک کوانتومی بر پایه مدل پتانسیل نوسانگر هماهنگ قابل دستیابی است که با مقایسه تجربی آنها فاصله زیادی دارند. با به کار بردن مدل‌های پتانسیل حقیقی نظیر مدل‌های مورس^۱، تیت^۲، مانینگ^۳، روزن^۴ و داده‌های محاسبه شده به مقادیر تجربی نزدیک تر شده اند. اخیرا استفاده از مدل‌های توسعه یافته و ترکیبی منجر به دستیابی نتایج دقیق تری شده‌اند که در ادامه به چند مورد آن اشاره می‌کنیم.

در سال ۲۰۱۷ میلادی وانگ^۵ و همکارانش با بررسی نتایج به دست آمده از محاسبه آنتروپی مولکول دواتمی BBr با استفاده مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده مانینگ - روزن در گستره دمایی ۰ تا ۶۰۰۰ کلوین و مقایسه آن با نتایج تجربی بیان کردند خاصیت به دست آمده برای گاز BBr توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند آنتروپی را پیش-بینی کند [۳۷]. در سال ۲۰۱۷ میلادی جیا^۶ و همکاران با بررسی نتایج به دست آمده از محاسبه سهم ارتعاشی انرژی درونی، آنتروپی، انرژی آزاد، گرمای ویژه و تابع تقسیم از مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده مانینگ - روزن برای مولکول دواتمی Li₂ در گستره دمایی ۰ تا ۴۰۰ کلوین و مقایسه نتایج با نتایج تجربی نشان دادند خواص به دست آمده برای گاز لیتیوم توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند خواص ترمودینامیکی را پیش بینی کند [۳۸].

^۱Morse

^۲Tizet

^۳Maning

^۴Rosen

^۵Wang

^۶Jia

در سال ۲۰۱۷ میلادی سونگ^۱ و همکاران با بررسی نتایج به دست آمده از محاسبه سهم ارتعاشی انرژی درونی، آنتروپی، انرژی آزاد، گرمای ویژه و تابع تقسیم از مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده روزن - موریس برای مولکول دو اتمی سدیم در گستره دمایی ۰ تا ۱۲۰۰۰۰ کلوین و مقایسه نتایج با نتایج تجربی نشان دادند خواص به دست آمده برای گاز سدیم توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند خواص ترمودینامیکی را پیش بینی کند [۳۹].

در سال ۲۰۱۷ میلادی جیا و همکارانش با بررسی نتایج به دست آمده از محاسبه تابع تقسیم استفاده مدل انرژی پتانسیل توسعه یافته تیت برای مولکول دو اتمی CO در گستره دمایی ۰ تا ۶۰۰۰ کلوین با مقایسه مدل‌های مختلف و نتایج تجربی بیان کردند که تابع تقسیم برای گاز مونوکسیدکربن توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند تابع تقسیم را پیش بینی کند [۴۰].

در سال ۲۰۱۸ میلادی ژانگ^۲ و همکارانش با بررسی نتایج به دست آمده از محاسبه آنتالپی با استفاده مدل انرژی پتانسیل تیت برای برخی مولکولهای دو اتمی در گستره دمایی ۰ تا ۶۰۰۰ کلوین و با مقایسه نتایج تجربی بیان کردند که آنتالپی برای برخی مولکولهای دو اتمی توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند آنتالپی را پیش بینی کند [۴۱].

در سال ۲۰۱۸ میلادی تانگ^۳ و همکارانش نتایج به دست آمده از محاسبه آنتالپی را با استفاده مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده روزن - موریس برای مولکول دو اتمی فسفر در گستره دمایی ۰ تا ۶۰۰۰ کلوین و با مقایسه نتایج تجربی بیان کردند که آنتالپی برای مولکول دو اتمی فسفر توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند آنتالپی را پیش بینی کند [۴۲].

در سال ۲۰۱۸ میلادی جیا و همکارانش نتایج به دست آمده از محاسبه آنتروپی را با استفاده مدل

^۱ Song

^۲ Zhang

^۳ Tong

انرژی پتانسیل تیت برای شش مولکول CO و DF ، HF ، BBr ، NO ، HCl در گستره دمایی ۰ تا ۶۰۰۰ کلوین و با مقایسه نتایج تجربی بیان کردند که آنتروپی برای این شش مولکول توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند آنتروپی را پیش بینی کند [۴۳].

در سال ۲۰۱۸ میلادی جیا و همکارانش نتایج به دست آمده از محاسبه آنتروپی و انرژی آزاد گیبس دو مولکول دو اتمی نیتروژن و اکسیژن را با استفاده مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده روزن - مورس در گستره دمایی ۰ تا ۶۰۰۰ کلوین و با مقایسه نتایج تجربی بیان کردند که آنتروپی و انرژی آزاد گیبس برای این دو مولکول توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند آنتروپی و انرژی آزاد گیبس را پیش بینی کند [۴۴].

در سال ۲۰۱۹ میلادی ژانگ، وانگ^۱ و همکاران نتایج به دست آمده از محاسبه انرژی آزاد گیبس را از مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده مانینگ - روزن برای سه مولکول HCl ، Br_2 و Cl_2 مورد بررسی قرار دادند و مقادیر انرژی آزاد گیبس این سه مولکول را در گستره دمایی ۰ تا ۶۰۰۰ کلوین محاسبه و با مقایسه نتایج تجربی بیان کردند که انرژی آزاد گیبس برای این سه مولکول توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی دارد و مدل مورد استفاده توسط آنها به خوبی می‌تواند انرژی آزاد گیبس را پیش بینی کند [۴۵].

۱-۶ هدف از تحقیق

با توجه به بیشینه تحقیق ارائه شده هدف ما از این مطالعه عبارت از به کار گیری مدل انرژی پتانسیل اصلاح شده مانینگ - روزن برای حرکت ارتعاشی مولکولهای Cl_2 ، H_2 و HCl برای آن که خواص ترمودینامیکی آنها را در گستره وسیعی از دما محاسبه نماییم.

برای این هدف، سهم الکترونی خواص ترمودینامیکی با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی بر پایه روش نظریه تابعی چگالی محاسبه گردید. سهم دمایی خواص ترمودینامیکی مربوط به واکنش تشکیل گاز HCl شامل انرژی درونی، آنتروپی، آنتالپی، انرژی آزاد گیبس، انرژی آزاد هلمهولتز در

^۱ Wang

گستره ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه گردید. در نهایت، مقادیر محاسبه شده با نتایج حاصل از مدل پتانسیل نوسانگر هماهنگ و همچنین مقادیر تجربی قابل دسترس مقایسه شده‌اند.

فصل ۲: روش محاسبات

۲-۱ روش محاسبه تابع تقسیم مولکولی

در این فصل چگونگی محاسبه خواص ترمودینامیکی ارتعاشی و کل آنتالپی، آنتروپی، انرژی درونی، انرژی گیبس و انرژی آزاد واکنش تشکیل HCl شرح داده می‌شود. ما در این کار از نرم افزار Maple برای کد نویسی سهم انتقالی، چرخشی و ارتعاشی هر یک از خواص و همچنین برای رسم نمودار از نرم افزار Sigma plot استفاده کردیم.

یکی از مهمترین مدل‌های استفاده شده برای محاسبه خواص ترمودینامیکی، مدل انرژی پتانسیل مانینگ-روزن (MR) است که به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$U_{MR}(r) = D_e \left(1 - \frac{e^{\frac{r_e}{b}} - 1}{\frac{r}{e^b} - 1}\right)^2 \rightarrow U_{DMR}(r) = D_e \left(1 - \frac{e^{\alpha r_e} - 1}{e^{\alpha r} - 1}\right)^2 \quad (1-2)$$

که U_{DMR} شکل توسعه یافته مدل انرژی پتانسیل مانینگ-روزن است.

در این معادله r فاصله بین هسته ای، r_e طول پیوند تعادلی، D_e انرژی تفکیک و α دامنه تعادل که پارامتر قابل تنظیم است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha = \pi c \omega_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}} + \frac{1}{r_e} W\left(-\pi c \omega_e r_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}} e^{-\pi c \omega_e r_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e}}}\right) \quad (2-2)$$

که در آن c نشان دهنده سرعت نور، ω_e فرکانس زاویه ای مولکول، μ جرم کاهش یافته مولکول و

W همان تابع Lambert W است، که برابر است با [۴۹]: $Lambert W(x) e^{Lambert W(x)} = x$

تابع تقسیم نقطه شروع برای استخراج داده های ترمودینامیکی است. در این مطالعه برای محاسبه تابع تقسیم ارتعاشی از معادله تابع تقسیم ارتعاشی DMR استفاده شده است که به صورت زیر ارائه می‌شود.

$$Q^{vib} = \frac{1}{2} e^{-\frac{D_e}{kT}} \left[e^{\frac{\lambda c_1^2}{kT}} - e^{\frac{\lambda c_2^2}{kT}} + \sqrt{\frac{\pi k \lambda}{\lambda}} \left(\operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_1}{kT}} \right) - \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_2}{kT}} \right) \right) \right] \quad (3-2)$$

$$-e^{-\frac{2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_1) \right) + e^{-\frac{2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_2) \right)$$

در معادله (۳-۲) k ، ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است و همچنین:

$$c_1 = \frac{a}{b} - \frac{b}{2} \quad (4-2)$$

$$\lambda = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} \quad (5-2)$$

$$c_2 = \frac{a}{v_{max} + 1 + b} - \frac{v_{max} + 1 + b}{2} \quad (6-2)$$

$$a = \frac{\mu D_e}{\hbar^2 \alpha^2} \quad (7-2)$$

$$b = \frac{1}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{8 \mu D_e (e^{\alpha r_e} + q)^2}{\hbar^2 \alpha^2 q^2}} \right] \quad (8-2)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (9-2)$$

$$v_{max} = \left[-\frac{1}{\hbar \alpha q} \sqrt{2\mu D_e (e^{2\alpha r_e} - q^2)} - \frac{1}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 + \frac{8 \mu D_e (e^{\alpha r_e} + q)^2}{\hbar^2 \alpha^2 q^2}} \right] \right] \quad (10-2)$$

$$q = \left[\frac{\alpha}{\pi \omega_e} \sqrt{\frac{D_e}{2\mu}} - 1 \right] e^{\alpha r_e} \quad (11-2)$$

$$\alpha = 2\pi \omega_e \sqrt{\frac{2\mu}{D_e} - \frac{32\pi^4 c^2 \mu^2 r_e^3 \alpha_e \omega_e}{3\hbar^2}} - \frac{1}{r_e} \quad (12-2)$$

$$\mu = \frac{(m_1 * m_2)}{m_1 + m_2} \quad (13-2)$$

$$\operatorname{erfi}(z) = \int_0^z e^{t^2} dt \quad (14-2)$$

در معادلات بالا h ثابت پلانک، v_{max} بزرگترین عدد کوانتومی ارتعاشی برای بیان متوسط پارامترهای

q و α توسط عبارت های (۱۱-۲) و (۱۲-۲) داده شده است، معادله (۱۴-۲) تابع خطای معمول، با

علامت erfi ، تعریف شده است. مقادیر ω_e ، r_e و D_e برای سه مولکول شرکت کننده در واکنش در

جدول (۱-۲) آورده شده است.

جدول ۱-۲. مقادیر تجربی ثابت های مولکولی برای مولکول های

H₂, Cl₂ و HCl

<i>Molecule</i>	D_e (cm^{-1})	r_e (\AA)	ω_e (cm^{-1})	<i>Ref</i>
H ₂	38219	0.74	4400.39	[46]
Cl ₂	20276.48	1.93	559.75	[47]
HCl	37243	1.27	2990.87	[48]

سهام انتقالی و چرخشی تابع تقسیم مولکولی نیز از طریق معادلات (۱۵-۲) و (۱۶-۲) قابل محاسبه است.

$$Q^{trans} = \left[\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right]^{3/2} V \quad (15-2)$$

$$Q^{rot} = \frac{T}{\sigma\theta_r} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 \right) \quad (16-2)$$

با داشتن سه سهم ارتعاش، انتقال و چرخش تابع تقسیم مولکولی، می توان تابع تقسیم مولکولی کل را برای هر مولکولی محاسبه کرد.

$$Q = Q^{vib} + Q^{trans} + Q^{rot} \quad (17-2)$$

طبق معادله (۱۷-۲)، تابع تقسیم مولکولی کل از مجموع سه سهم ارتعاش، انتقال و چرخش به دست می آید.

۲-۲ روش محاسبه انرژی درونی

همچنین برای محاسبه انرژی درونی ارتعاشی از معادله انرژی درونی ارتعاشی DMR استفاده شده است که به صورت زیر ارائه می شود.

$$U_{vib} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad (18-2)$$

$$U_{vib} = -\left[e^{\frac{\lambda c_1^2}{kT}} - e^{\frac{\lambda c_2^2}{kT}} + \sqrt{\frac{\pi k \lambda}{\lambda}} \left(\operatorname{erfi}\left(\sqrt{\frac{\lambda c_1}{kT}}\right) - \operatorname{erfi}\left(\sqrt{\frac{\lambda c_2}{kT}}\right) \right) - e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi}\left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}}(2a + c_1)\right) + e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi}\left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}}(2a + c_2)\right) \right]^{-1} * \left[-(D_e - \lambda c_1^2) e^{\beta \lambda c_1^2} + (D_e - \lambda c_2^2) e^{\beta \lambda c_2^2} - \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \left(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}} + \frac{1}{2\beta^2} \right) * \left(\operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_1) - \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_2) \right) - \left(e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} (2a + c_1)) + e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} (2a + c_2)) \right) + \frac{c_1}{\beta} e^{\beta \lambda c_1^2} - \frac{c_2}{\beta} e^{\beta \lambda c_2^2} + \frac{2a\sqrt{\pi \lambda}}{\sqrt{\beta}} e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} (2a + c_1)) - \frac{\sqrt{(2a+c_1)}}{\beta} e^{\beta \lambda c_1} - \frac{2a\sqrt{\pi \lambda}}{\sqrt{\beta}} e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} (2a + c_2)) - \frac{\sqrt{(2a+c_2)}}{\beta} e^{\beta \lambda c_2} \right]$$

در معادله (۳۳-۲) β برابر با $\frac{1}{kT}$ است و سهم انتقالی و چرخشی انرژی درونی برابر است با:

انرژی درونی انتقالی:

$$U^{trans} = \frac{3}{2} nRT \quad (19-2)$$

انرژی درونی چرخشی:

$$U^{rot} = nRT \frac{315T^3 - 210\theta_r^2 T - 80\theta_r^3}{315T^3 + 105\theta_r^2 + 210\theta_r^2 + 40\theta_r^3} \quad (20-2)$$

$$U = U^{rot} + U^{trans} + U^{vib} \quad (21-2)$$

طبق معادله (۲۱-۲)، انرژی درونی کل از مجموع سه سهم ارتعاش، انتقال و چرخش به دست می-

آید.

۳-۲ روش محاسبه آنتالپی

برای محاسبه آنتالپی ارتعاشی نیز از معادله آنتالپی ارتعاشی DMR استفاده شده است که به

صورت زیر ارائه می شود.

$$H = kT^2 \left(kTV \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \left(kTV \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (22-2)$$

$$Hv = \frac{R}{k} \left\{ D_e \left[e^{\frac{\lambda c_1^2}{kT}} - e^{\frac{\lambda c_2^2}{kT}} + \sqrt{\frac{\pi kT}{\lambda}} \left(\operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_1}{kT}} \right) - \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_2}{kT}} \right) - e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_1) \right) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_2) \right) \right] - \lambda c_1^2 e^{\frac{\lambda c_1^2}{kT}} + \lambda c_2^2 e^{\frac{\lambda c_2^2}{kT}} + \frac{kT}{2} \sqrt{\frac{\pi k\lambda}{\lambda}} \left[\operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_1}{kT}} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_2}{kT}} \right) e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} - \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_1) \right) + e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_2) \right) \right] + \right. \\ \left. \frac{\lambda}{kT^2} \sqrt{\frac{\pi k\lambda}{\lambda}} \left[-\sqrt{\frac{kT}{\pi \lambda}} c_1 e^{\frac{\lambda c_1^2}{kT}} - \sqrt{\frac{kT}{\pi \lambda}} c_2 e^{\frac{\lambda c_2^2}{kT}} - 2ae^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_1) \right) + \sqrt{\frac{kT(2a+c_1)}{\pi \lambda}} e^{\frac{-c_1^2}{kT}} + \right. \right. \\ \left. \left. 2ae^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_2) \right) + \sqrt{\frac{kT(2a+c_2)}{\pi \lambda}} e^{\frac{-c_2^2}{kT}} \right] \right\} * \left[e^{\frac{\lambda c_1^2}{kT}} - e^{\frac{\lambda c_2^2}{kT}} + \sqrt{\frac{\pi k\lambda}{\lambda}} \left(\operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_1}{kT}} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda c_2}{kT}} \right) - e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_1) \right) + e^{\frac{-2\lambda a}{kT}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\lambda}{kT}} (2a + c_2) \right) \right) \right]^{-1}$$

در معادله (22-2) R ثابت جهانی گازهاست. مقدار آنتالپی که توسط اندازه گیری های آزمایشگاهی

تعیین می شود مجموعه ای از آنتالپی های انتقالی، چرخشی و ارتعاشی است بنابراین:

آنتالپی انتقالی:

$$H^{\text{trans}} = \frac{5}{2} nRT \quad (23-2)$$

آنتالپی چرخشی:

$$H^{\text{rot}} = nRT \frac{315T^3 - 210\theta_r^2 T - 80\theta_r^3}{315T^3 + 1050\theta_r + 210\theta_r^2 + 40\theta_r^3} \quad (24-2)$$

$$H = H^{\text{rot}} + H^{\text{trans}} + H^{\text{vib}} \quad (25-2)$$

طبق معادله (25-2)، آنتالپی کل از مجموع سه سهم ارتعاش، انتقال و چرخش به دست می آید.

۲-۴ روش محاسبه آنتروپی

برای محاسبه آنتروپی ارتعاشی از معادله آنتروپی ارتعاشی DMR استفاده شده است که به صورت

زیر ارائه می شود.

$$S = k \ln Q + kT \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = k \ln Q - k\beta \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad (26-2)$$

$$\begin{aligned} &= k \ln \left(\frac{1}{2} e^{-\beta D_e} (e^{\beta \lambda c_1^2} - e^{\beta \lambda c_2^2}) + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{1}{\sqrt{\beta}} (\operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_1) - \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_2)) - \right. \\ &(e^{-2\beta \gamma a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_1)}) + (e^{-2\beta \gamma a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_2)}))) - k\beta [e^{\beta \lambda c_1^2} - \\ &e^{\beta \lambda c_2^2} + \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{1}{\sqrt{\beta}} (\operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_1) - \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_2)) - (e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_1)}) + \\ &(e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_2)})))]^{-1} * [-(D_e - \lambda c_1^2) e^{\beta \lambda c_1^2} + (D_e - \lambda c_2^2) e^{\beta \lambda c_2^2} - \\ &\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \left(\frac{D_e}{\sqrt{\beta}} + \frac{1}{2\beta^2} \right) * (\operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_1) - \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda} c_2)) - (e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_1)}) + \\ &(e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_2)}))) + \frac{c_1}{\beta} e^{\beta \lambda c_1^2} \frac{c_2}{\beta} e^{\beta \lambda c_2^2} + \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}}{\sqrt{\beta}} e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi} \\ &(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_1)}) - \frac{\sqrt{(2a+c_1)}}{\beta} e^{\beta \lambda c_1} - \frac{2a\sqrt{\pi\lambda}}{\sqrt{\beta}} e^{-2\beta \lambda a} \operatorname{erfi}(\sqrt{\beta \lambda (2a + c_2)}) - \\ &\left. \frac{\sqrt{(2a+c_2)}}{\beta} e^{\beta \lambda c_2} \right] \end{aligned}$$

آنتروپی انتقالی:

$$S^{\text{trans}} = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{\left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} kT}{P} \right) \right] \quad (27-2)$$

آنتروپی چرخشی:

$$S^{\text{rot}} = Nk \left[1 + \ln \left(\frac{T}{\sigma \theta_r} \right) \right] \quad (28-2)$$

آنتروپی کل برابر:

$$S = S^{\text{rot}} + S^{\text{trans}} + S^{\text{vib}} \quad (29-2)$$

همان طور که از معادله (29-2) مشاهده می‌شود آنتروپی کل از مجموع سه سهم چرخشی، انتقالی و ارتعاشی حاصل می‌شود.

انرژی آزاد گیبس را با استفاده معادله (1-39) و انرژی آزاد هلمهولتز را با استفاده معادله (1-45) که

در فصل اول آورده شده است و همان طور که توضیح داده شده، انرژی آزاد گیبس از آنتالپی و آنتروپی و انرژی آزاد هلمهولتز از روی انرژی درونی و آنتروپی کل به دست آمده و البته دما قابل محاسبه است.

در پایان بعد از محاسبه هر یک از خواص ترمودینامیکی سه مولکول مورد مطالعه، با استفاده از واکنش (۵۴-۱) آنتالپی، آنتروپی، انرژی درونی، انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز تشکیل هیدروژن کلرید را می‌توان پیش بینی کرد.

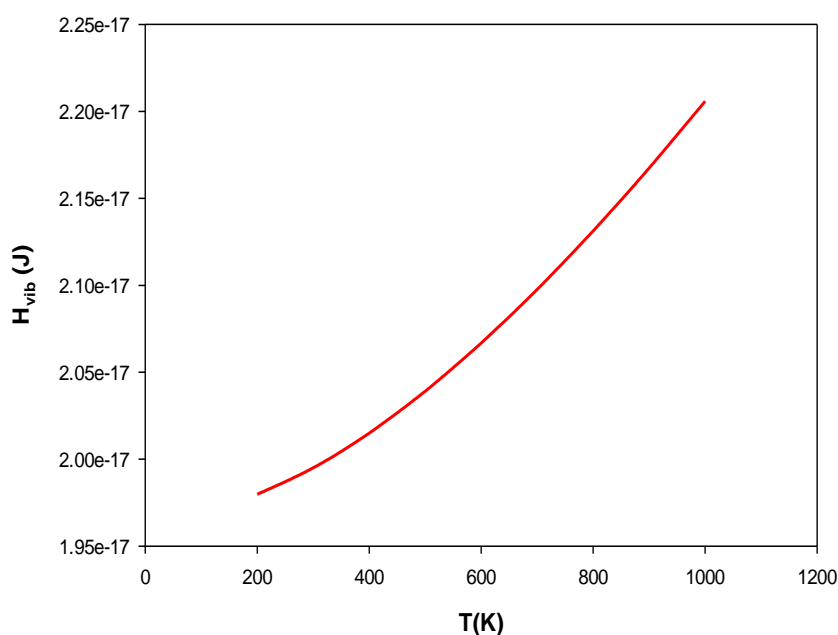
فصل ۳: بحث و نتیجه گیری

۳-۱ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن

با توجه به آنچه در فصل قبل اشاره شد محاسبه خواص ترمودینامیکی مولکول‌های دواتمی منوط به داشتن یک تابع پتانسیل دقیق برای حرکت ارتعاشی آن‌هاست. در این بخش، خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین با استفاده از مدل پتانسیل ارتعاشی توسعه یافته مانینگ - روزن (عبارت ۲-۱) محاسبه گردید.

۳-۱-۱ محاسبه آنتالپی گاز هیدروژن

در شکل ۳-۱ منحنی تغییرات سهم ارتعاشی آنتالپی گاز هیدروژن در گستره دمایی ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ کلوین نشان داده شده است.

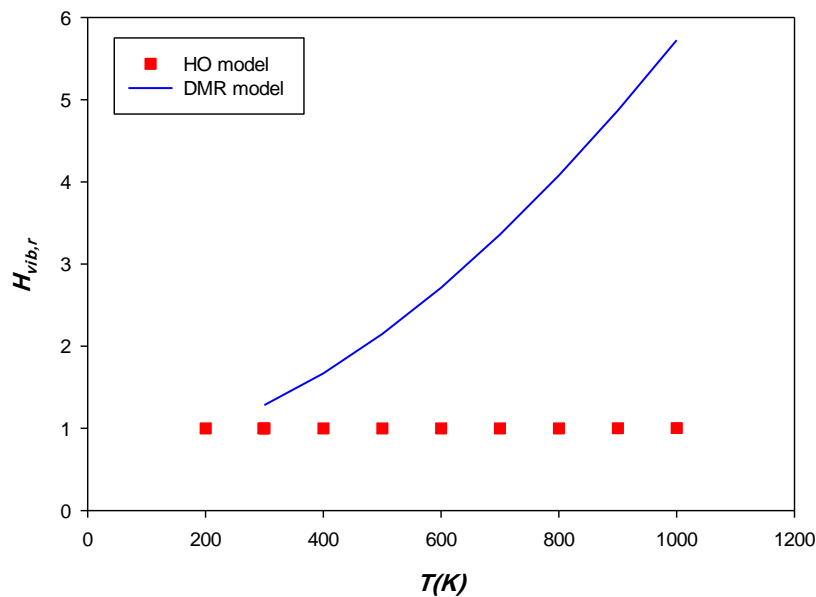


شکل ۳-۱. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR

همان طور که از شکل ۳-۱ مشاهده می شود مقادیر آنتالپی ارتعاشی گاز هیدروژن با دما به صورت غیرخطی افزایش می یابد که رفتار مشاهده شده مطابق انتظار می باشد. همچنین ، مقادیر به دست آمده از مدل پتانسیل DMR با مقادیر حاصل از مدل پتانسیل ارتعاشی نوسانگر هماهنگ HO (که از

محاسبات مکانیک کوانتومی به دست آمده اند) در شکل ۳-۲ مقایسه شده‌اند. جهت سهولت، مقادیر آنتالپی ارتعاشی به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده‌ها نسبت به آنتالپی دمای

$$200 \text{ کلوین سنجیده شده اند } (H_{vib,r} = \frac{H_{vib,T}}{H_{vib,200}}).$$



شکل ۳-۲. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل‌های HO مدل DMR

همان‌طور که از شکل ۳-۲ مشاهده می‌شود نتایج حاصل از مدل مانینگ - روزن به خوبی وابستگی دمایی آنتالپی ارتعاشی گاز هیدروژن را نشان می‌دهد در صورتی که تغییرات دمایی نتایج حاصل از مدل نوسانگر هماهنگ قابل ملاحظه نمی‌باشد. بنابراین می‌توان از نتایج مدل پتانسیل DMR برای اصلاح کمیت‌های ترمودینامیکی محاسبه شده از روش‌های مکانیک کوانتومی استفاده کرد.

آنتالپی کل گاز هیدروژن (معادله ۲-۲۵) در گستره دمایی مطالعه شده با مقادیر تجربی قابل دسترس [۵۰]، در جدول (۳-۱) مقایسه شده است. برای ارزیابی مقادیر محاسبه شده، انحراف مطلق داده‌ها

که به صورت $AD = |H_{cal} - H_{exp}|$ می‌باشد در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۱-۳. مقایسه مقادیر آنتالپی کل محاسبه شده از مدل پتانسیل DMR برای گاز هیدروژن با مقادیر تجربی بر حسب دما

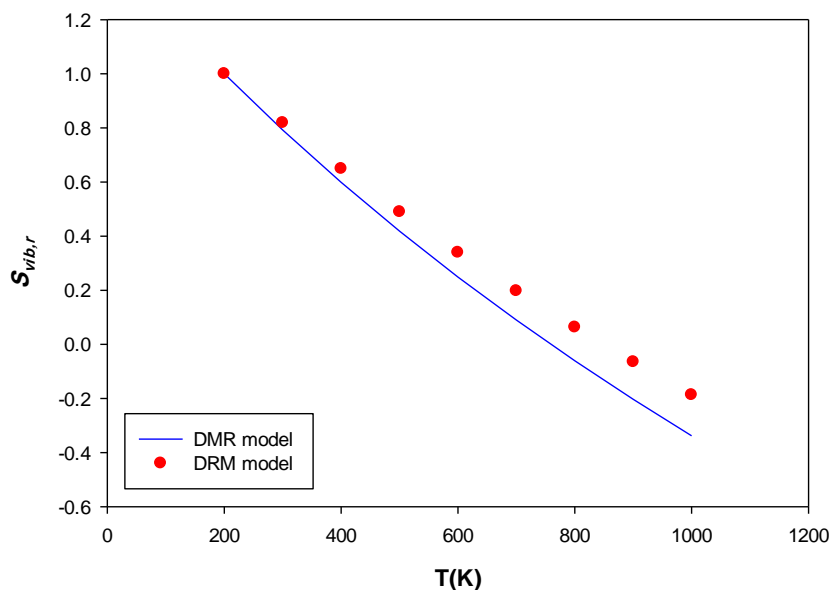
T(K)	$H_{DMR}(kJ.mol^{-1})$	$H_{exp}(kJ.mol^{-1})[\pm 0.1]$	AD
200	5.57	5.69	0.12
300	8.48	8.51	0.03
400	11.39	11.4	0.01
500	14.3	14.31	0.01
600	17.21	17.22	0.01
700	20.12	20.13	0.01
800	23.03	23.04	0.01
900	25.94	25.95	0.00
1000	28.85	28.85	0.00

همان طور که از جدول ۱-۳ مشاهده می شود هر دو مقدار محاسباتی و تجربی با افزایش دما افزایش می یابند همچنین اعداد تجربی و محاسباتی از توافق خوبی با هم برخوردارند. نتایج به دست آمده در جدول ۱-۳ به صورت دیاگرام در پیوست نیز آورده شده است. براساس جدول ۱-۳، مقادیر انحراف محاسبه شده نشان می دهد که تفاوت بسیار کمی بین مقادیر تجربی و محاسباتی وجود دارد و نتایج از توافق بسیار خوبی برخوردارند همچنین با افزایش دما این تفاوت کمتر شده و در نزدیکی دمای ۱۰۰۰ کلوین نتایج دو روش بر هم منطبق می شوند.

۳-۱-۲ محاسبه آنتروپی گاز هیدروژن

با به کار گیری مدل انرژی پتانسیل DMR، سهم ارتعاشی آنتروپی گاز هیدروژن در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه گردید و نتایج حاصل از آن با نتایج حاصل از مدل پتانسیل توسعه یافته روزن-مورس (DRM) در شکل ۳-۳ مقایسه شده است. جهت سهولت درنمایش، نتایج مقادیر

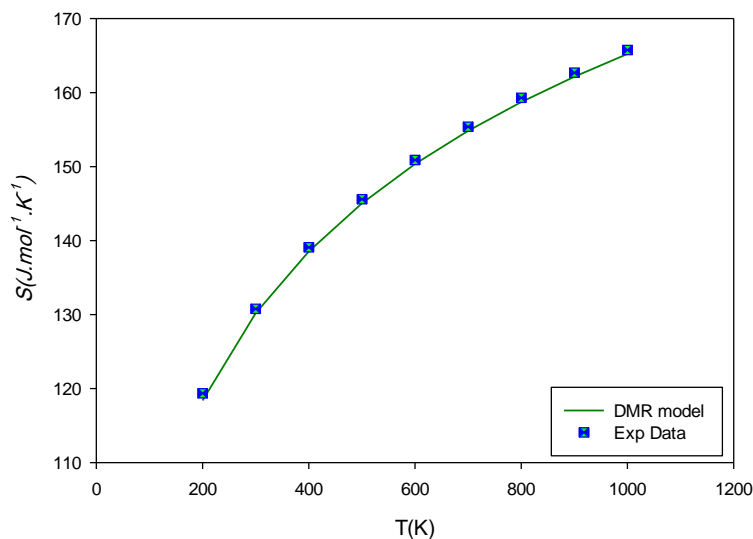
$$S_{vib,r} = \frac{S_{vib,T}}{S_{vib,200}} \text{ آنتروپی به صورت نسبی نسبت به دما ۲۰۰ کلوین سنجیده شده است}$$



شکل ۳-۳. دیاگرام تغییرات آنتروپی ارتعاشی نسبی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل‌های DRM و DMR

همان طور که از شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود آنتروپی ارتعاشی نسبی محاسبه شده از مدل *DMR* گاز هیدروژن با مدل *DRM* مقایسه شده است هر دو مدل از نتایج مشابهی برخوردارند و آنتروپی ارتعاشی نسبی با افزایش دما کاهش می‌یابد. خروجی مدل نوسانگر هماهنگ نمی‌تواند آنتروپی ارتعاشی را با دقت زیاد نشان دهد به همین دلیل از مقایسه آنتروپی ارتعاشی مدل نوسانگر هماهنگ با مدل محاسباتی برای مولکول هیدروژن صرف نظر کردیم.

در شکل ۳-۴ مقادیر آنتروپی کل که شامل مجموع سه سهم، چرخشی، انتقالی و ارتعاشی است با داده‌های تجربی برای مولکول هیدروژن در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین مقایسه شده است.



شکل ۳-۴. دیاگرام تغییرات آنترופی نسبی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR و مقادیر تجربی

همان طور که از نتایج شکل ۳-۴ مشخص است هم برای نتایج محاسباتی و هم تجربی، آنترופی گاز هیدروژن با دما، افزایش یافته و داده‌ها بسیار بهم نزدیک هستند که این نتیجه دور از انتظار نیست زیرا سهم آنترופی ارتعاشی در مقابل سهم انتقالی و چرخشی آن بسیار کوچک است.

در جدول ۳-۲ نتایج عددی حاصل از مدل‌های *DMR* و *HO* و همچنین داده‌های تجربی [۵۰]، جهت مقایسه دقیق‌تر آورده شده است.

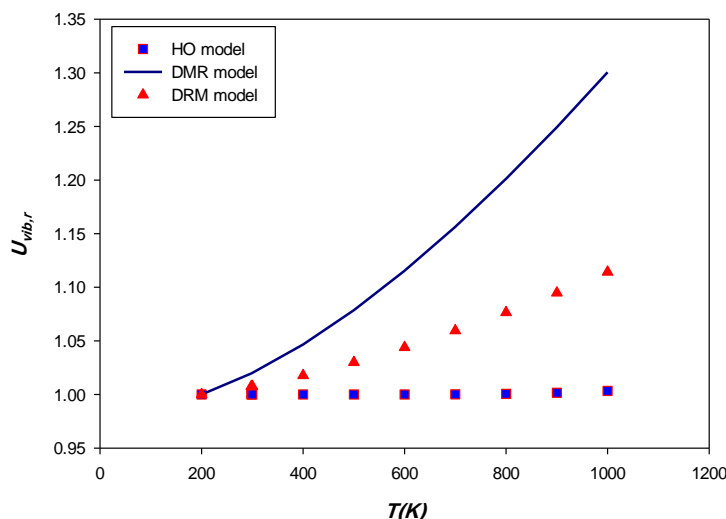
جدول ۳-۲. مقادیر آنترופی محاسبه شده در مدل‌های *DMR* و *HO* و مقادیر تجربی در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ K

T(K)	S_{DMR} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	S_{HO} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	S_{exp} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)[۵۰]
200	118.38	118.52	119.36
300	130.18	130.30	130.77
400	138.55	138.67	139.10
500	145.04	145.12	145.59
600	150.35	150.46	150.89
700	154.84	154.95	155.38
800	158.72	158.85	159.29
900	162.15	162.26	162.69
1000	165.21	165.40	165.75

همانند شکل ۳-۴، نتایج حاصل از جدول ۳-۲ نیز نشان می‌دهد با افزایش دما اختلاف مقادیر محاسبه شده براساس مدل‌های ارتعاشی متفاوت کمتر شده است که یکی از دلایل آن کاهش سهم آنتروپی ارتعاشی در مقایسه با سهم انتقالی و چرخشی می‌باشد.

۳-۱-۳ محاسبه انرژی درونی گاز هیدروژن

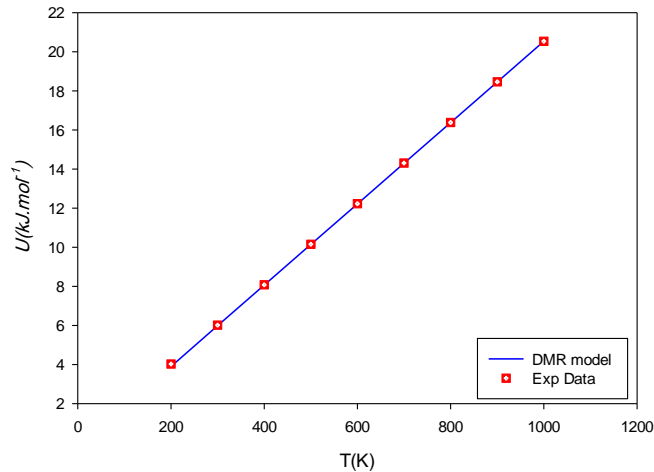
با به کار گیری مدل انرژی پتانسیل DMR ، برای سهم ارتعاشی در انرژی درونی گاز هیدروژن در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه گردید و جهت سهولت در نمایش نتایج مقادیر انرژی درونی به صورت نسبی نسبت به دما ۲۰۰ کلوین سنجیده شده است ($U_{vib,r} = \frac{U_{vib,T}}{U_{vib,200}}$) و با نتایج حاصل از مدل‌های DRM و HO در شکل ۳-۵ مقایسه شده است.



شکل ۳-۵. دیاگرام تغییرات سهم ارتعاشی انرژی درونی گاز هیدروژن بر حسب دما از مدل‌های DRM ، DMR و HO

همان طور که از شکل ۳-۵ مشاهده می‌شود مطابق انتظار انرژی درونی ارتعاشی محاسبه شده از مدل DMR و مدل DRM گاز هیدروژن با افزایش دما افزایش می‌یابد در صورتی که مدل نوسانگر هماهنگ نمی‌تواند تغییرات دمایی را به خوبی نشان دهد و انرژی درونی ارتعاشی در این مدل برای مولکول هیدروژن با افزایش دما تغییری نداشته است.

در شکل ۳-۶ نیز تغییرات انرژی درونی گاز هیدروژن محاسبه شده از مدل DMR با مقادیر تجربی در گستره دمایی ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ کلوین مقایسه شده است.



شکل ۳-۶. دیاگرام تغییرات انرژی درونی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR و داده تجربی

همانطور که از شکل ۳-۶ مشاهده می‌کنیم انرژی درونی با افزایش دما، افزایش می‌یابد. این افزایش از یک رابطه خطی پیروی می‌کند که این رفتار مشاهده شده نیز قابل انتظار است، چون با افزایش دما جنبش بین مولکول‌ها بیشتر می‌شود در نتیجه انرژی درونی مولکول هم افزایش می‌یابد. در جدول ۳-۳ انرژی درونی محاسبه شده گاز هیدروژن از مدل پتانسیل DMR و مدل نوسانگر هماهنگ با مقادیر تجربی [۵۰]، مقایسه شده است.

جدول ۳-۳. تغییرات انرژی درونی کاهش یافته گاز هیدروژن با دما مدل پتانسیل بر اساس DMR و مدل HO با مقادیر تجربی

T(K)	U_{DMR} (kJ.mol ⁻¹)	U_{HO} (kJ.mol ⁻¹)	U_{exp} (kJ.mol ⁻¹)[۵۰]
200	0	0	0
300	2.08	2.07	1.99
400	4.16	4.15	4.05
500	6.24	6.23	6.13
600	8.32	8.31	8.21
700	10.4	10.39	10.29
800	12.48	12.48	12.36
900	14.56	14.58	14.44
1000	16.64	16.7	16.51

از جدول ۳-۳ مشاهده می‌شود که در هر دو مدل انرژی درونی گاز هیدروژن با دما افزایش یافته است، این روند افزایش انرژی درونی با دما توافق خوبی با مقادیر تجربی [۵۰] دارد، به دلیل این که با افزایش دما حرکت جنبشی، چرخشی و ارتعاشی مولکول‌ها افزایش می‌یابد در نتیجه انرژی درونی آن‌ها هم افزایش می‌یابد.

۳-۱-۴ انرژی آزاد گیبس گاز هیدروژن

براساس آنچه در فصل اول بیان شد از معادله (۱-۳۹) انرژی آزاد گیبس گاز هیدروژن در گستره دمایی ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ کلوین بر اساس مدل DMR محاسبه شد و نتایج حاصل با داده های تجربی [۵۰] در جدول ۳-۴ مقایسه شده است.

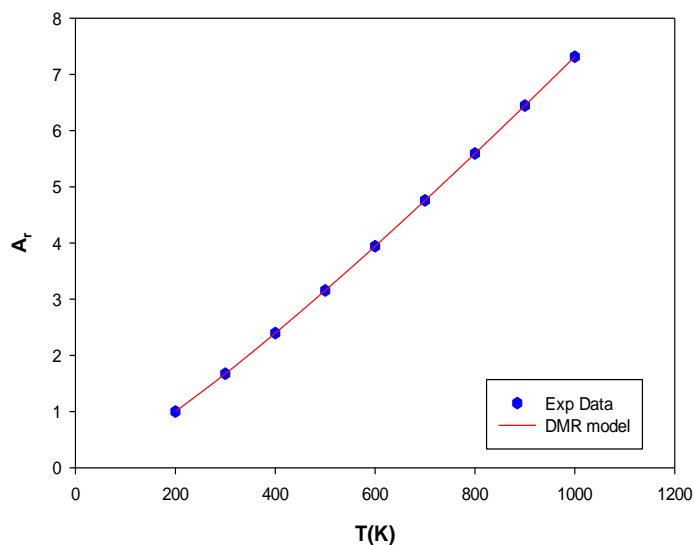
جدول ۳-۴. پارامترهای مربوط به انرژی آزاد گیبس بر حسب دما بر اساس مدل DMR و مقادیر تجربی

T(K)	$G_{DMR}(kJ.mol^{-1})$	$G_{exp}(kJ.mol^{-1}) [50]$	AD
200	-18.11	-18.18	0.07
300	-30.57	-30.49	0.08
400	-44.03	-44.11	0.08
500	-58.22	-58.48	0.26
600	-73.00	-73.31	0.31
700	-88.26	-88.63	0.37
800	-103.94	-104.37	0.43
900	-120	-120.47	0.47
1000	-136.36	-136.89	0.53

همان طور که از جدول ۳-۴ مشاهده می‌شود انرژی آزاد گیبس گاز هیدروژن با افزایش دما کاهش یافته و منفی‌تر شده است. در دماهای پایین اختلاف نتایج نظری و تجربی ناچیز و هرچه دما بیشتر شده اختلاف آنها نیز بیشتر شده است. نتایج به دست آمده در جدول ۳-۱ به صورت دیاگرام در پیوست نیز آورده شده است.

۳-۱-۵ محاسبه انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن

انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن نیز براساس معادله (۱-۴۵) در گستره دمایی ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ کلوین با استفاده از مدل DMR محاسبه شد و نتایج حاصل با داده‌های تجربی [۵۰] در شکل ۳-۸ مقایسه شده است.



شکل ۳-۷. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن بر حسب دما بر اساس مدل DMR با مقادیر تجربی

همان طور که از شکل ۳-۷ مشاهده می شود انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن با افزایش دما افزایش پیدا کرده است. همچنین میزان اختلاف نتایج نظری و تجربی گاز هیدروژن در جدول ۳-۵ مشاهده می شود.

جدول ۳-۵. تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن بر حسب دما بر اساس مدل DRM و مقادیر

تجربی

T(K)	A_{DMR} (kJ. mol ⁻¹)	A_{exp} (kJ. mol ⁻¹) [۵۰]	AD
200	-19.77	-19.85	0.07
300	-33.07	-33.22	0.14
400	-47.36	-47.56	0.20
500	-62.38	-62.64	0.26
600	-77.99	-78.30	0.31

700	-94.09	-94.45	0.36
800	-110.60	-111.04	0.44
900	-127.48	-127.96	0.47
1000	-144.68	-145.21	0.53

بر اساس جدول ۳-۵، مقادیر انحراف محاسبه شده نشان می‌دهد که تفاوت بسیار کمی بین مقادیر تجربی و محاسباتی وجود دارد نتایج از توافق بسیار خوبی برخوردارند و این نشان دهنده صحت مدل استفاده شده است.

۳-۲ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز کلر

در این قسمت همانند گاز هیدروژن خواص ترمودینامیکی گاز کلر با استفاده از مدل انرژی پتانسیل توسعه یافته مانینگ - روزن در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه شده است.

در جدول ۳-۶ پارامتر تغییرات آنتالپی نسبی گاز کلر در گستره دمایی ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ کلوین آورده شده است.

جدول ۳-۶. تغییرات آنتالپی ارتعاشی گاز کلر بر حسب دما بر اساس مدل‌های HO و DMR

$T(K)$	$H_{vib,r}$ DMR model	$H_{vib,r}$ HO model
200	1.00	1.00
298	1.12	1.13
300	1.13	1.13
400	1.30	1.29
500	1.51	1.46
600	1.73	1.64
700	1.96	1.83
800	2.19	2.02
900	2.43	2.22
1000	2.68	2.42

مقادیر آنتالپی ارتعاشی گاز کلر همانند گاز هیدروژن با دما افزایش می‌یابد که رفتار مشاهده شده مطابق

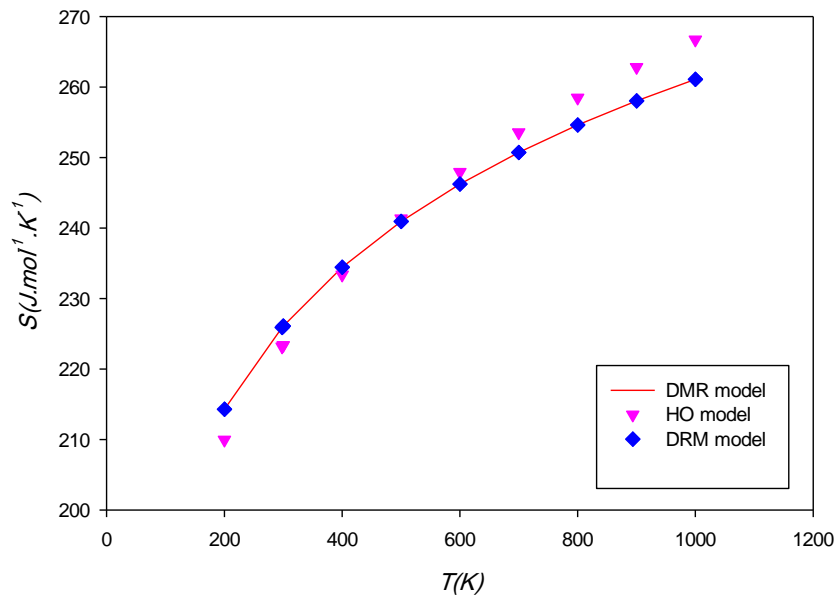
انتظار می باشد. همچنین، مقادیر به دست آمده از مدل پتانسیل DMR با مقادیر حاصل از مدل پتانسیل ارتعاشی نوسانگر هماهنگ در جدول ۳-۶ مقایسه شده‌اند. جهت سهولت، مقادیر آنتالپی به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده ها نسبت به آنتالپی دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده اند. برخلاف مولکول هیدروژن که مدل نوسانگر هماهنگ تغییرات دمایی را به خوبی نشان نداد و با دما تغییری نداشت، مدل نوسانگر هماهنگ برای گاز کلر که مولکول بزرگتری نسبت به گاز هیدروژن است تغییرات دمایی را به خوبی نشان می‌دهد. براساس معادله (۲-۲۵) آنتالپی مطلق گاز کلر در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه گردید. برای بررسی مقادیر محاسبه شده از مدل پتانسیل DMR آنتالپی گاز کلر با مدل نوسانگر هماهنگ در جدول ۳-۷ مقایسه شده است.

جدول ۳-۷. تغییرات آنتالپی گاز کلر بر حسب دما بر اساس مدل‌های HO و DMR

T(K)	H _{DMR} (kJ.mol ⁻¹)	H _{HO} (kJ.mol ⁻¹)	AD
200	5.82	7.40	1.58
298	8.67	9.85	1.17
300	8.73	9.89	1.16
400	11.64	12.55	0.91
500	14.55	15.29	0.74
600	17.46	18.08	0.62
700	20.37	20.90	0.54
800	23.28	23.75	0.47
900	26.18	26.61	0.42
1000	29.09	29.48	0.38

همان طور که از جدول ۳-۷ مشاهده می‌شود مقادیر به دست آمده هر دو مدل با دما افزایش یافته و در دماهای بالاتر اختلاف داده‌های دو مدل کمتر شده است. برای ارزیابی مقادیر محاسبه شده و مدل HO، انحراف مطلق داده ها در ستون چهارم جدول محاسبه شده است.

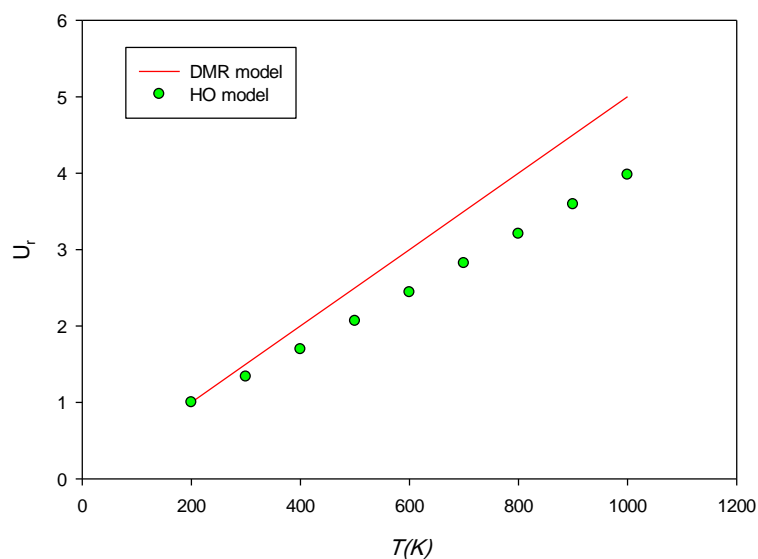
در شکل ۳-۸ آنتروپی مطلق گاز کلر در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین از مدل پتانسیل DMR محاسبه گردید نتایج حاصل با مدل نوسانگر هماهنگ و مدل DRM مقایسه شده است.



شکل ۸-۳. دیاگرام تغییرات آنتروپی گاز کلر برحسب دما براساس مدل‌های DMR، DRM و HO

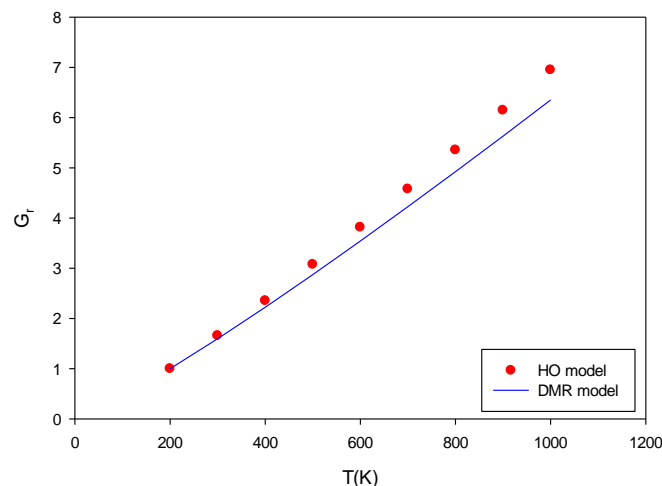
همان طور که از نتایج شکل ۸-۳ مشخص است آنتروپی گاز کلر با افزایش دما افزایش می‌یابد مقایسه نتایج حاصل از مدل DMR، DRM و همچنین مدل HO نشان از اختلاف بسیار کم داده‌ها دارد، در دمای ۲۹۸ کلوین مقدار تجربی آنتروپی گاز کلر برابر ۲۲۳ ژول بر مول کلوین [۵۰] است که به مقدار حاصل از مدل DMR در همین دما بسیار نزدیک است.

در شکل ۹-۳ تغییرات انرژی درونی گاز کلر محاسبه شده از مدل DMR با نتایج حاصل از مدل نوسانگر هماهنگ و مدل DRM در گستره دمایی ۲۰۰ الی ۱۰۰۰ کلوین به صورت نسبی مقایسه شده است.



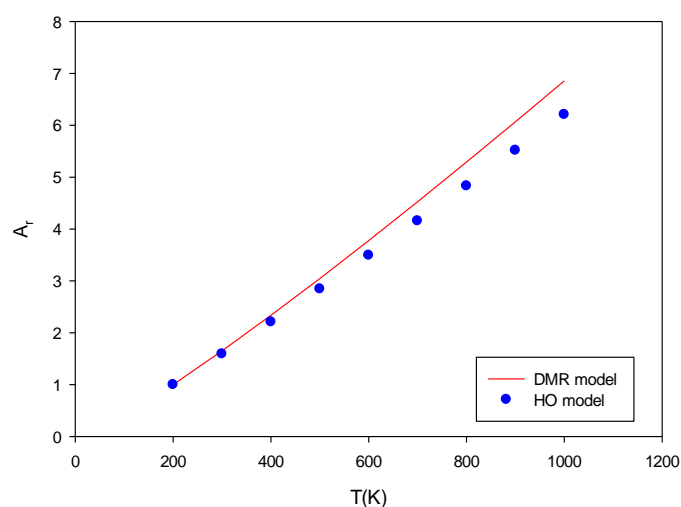
شکل ۳-۹. دیاگرام تغییرات انرژی درونی گاز کلر بر حسب دما و براساس مدل‌های HO و DMR

همانطور که از شکل ۳-۹ مشاهده می‌شود انرژی درونی گاز کلر با افزایش دما، افزایش می‌یابد. این افزایش از یک رابطه خطی پیروی می‌کند که این رفتار مشاهده شده نیز قابل انتظار است چون با افزایش دما حرکت و جنبش مولکول‌ها زیاد می‌شود. لازم به ذکر است با به کار گیری مدل انرژی پتانسیل DMR برای آنالپی و آنتروپی، با استفاده از معادله (۱-۳۹) انرژی آزاد گیبس گاز کلر در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه گردید و نتایج حاصل با مدل نوسانگر و مدل DRM در شکل ۳-۱۰ مقایسه شده است. جهت سهولت درنمایش نتایج مقادیر انرژی آزاد گیبس به صورت نسبی، نسبت به دما ۲۰۰ کلوین سنجیده شده است.



شکل ۳-۱۰. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد گیبس گاز کلر بر حسب دما براساس مدل‌های HO و DMR

همان طور که از شکل ۳-۱۰ مشاهده می‌شود انرژی آزاد گیبس نسبی گاز کلر با افزایش دما از ۲۰۰ به ۱۰۰۰ کلوین افزایش یافته و به سمت پایدار شدن پیش رفته است. همان طور که از نتایج انرژی آزاد گیبس گاز هیدروژن مشاهده کردیم هرچقدر انرژی آزاد گیبس منفی‌تر باشد پایدارتر است. انرژی آزاد هلمهولتز گاز کلر نیز براساس معادله (۱-۴۵) محاسبه شد و نتایج حاصل با داده‌های مدل‌های نوسانگر هماهنگ و DMR در شکل ۳-۱۱ مقایسه شده است.



شکل ۳-۱۱. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد گاز کلر بر حسب دما براساس مدل‌های HO و DMR

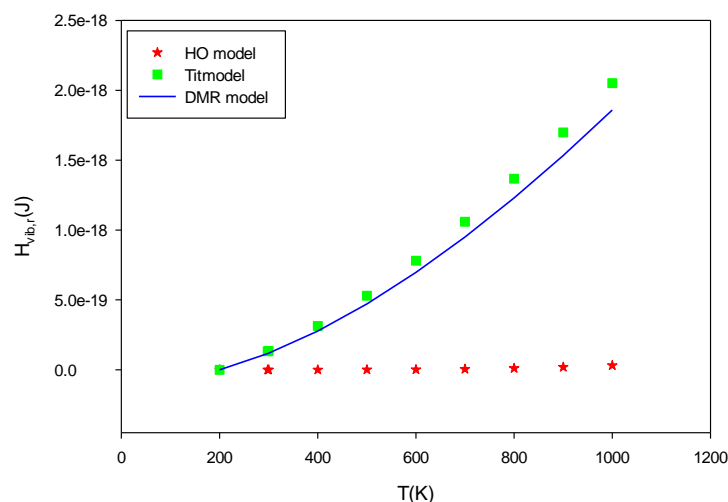
انرژی آزاد هلمهولتز نسبی گاز کلر در دو مدل همان طور که از شکل ۳-۱۱ مشاهده می شود با دما افزایش پیدا کرده است زیرا انرژی آزاد هلمهولتز نیز نسبی است و اختلاف نتایج در دماهای پایین بسیار کم است.

۳-۳ محاسبه خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن کلرید

خواص ترمودینامیکی گاز هیدروژن کلر همانند گاز هیدروژن و کلر با استفاده از مدل انرژی پتانسیل توسعه یافته مانینگ - روزن در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه شده است.

در شکل ۳-۱۲ مقادیر آنتالپی ارتعاشی گاز هیدروژن کلرید از مدل *DMR* با مدل *DRM* و مدل *HO* مقایسه شده است.

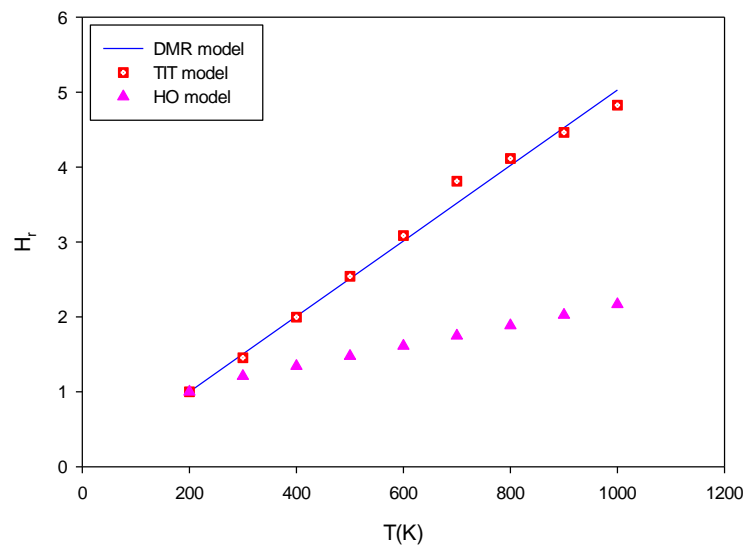
جهت سهولت، مقادیر آنتالپی ارتعاشی به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده ها نسبت به آنتالپی ارتعاشی دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده اند ($H_{vib,r} = H_{vib,T} - H_{vib,200}$).



شکل ۳-۱۲. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی نسبی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل های *DMR*، *HO* و مدل *Tit*

همان طور که از شکل ۳-۱۲ مشاهده می شود مطابق انتظار آنتالپی ارتعاشی محاسبه شده از مدل *DMR* و مدل *Tit* گاز هیدروژن کلرید مانند آنتالپی ارتعاشی محاسبه شده گاز هیدروژن و گاز کلر با

دما افزایش می‌یابد همچنین مدل نوسانگر هماهنگ نمی‌تواند تغییرات دمایی را به خوبی نشان دهد و آنتالپی ارتعاشی در این مدل برای مولکول هیدروژن با افزایش دما تغییری نداشته است. آنتالپی مطلق محاسبه شده از مدل DMR گاز هیدروژن کلرید با مدل HO در جدول ۳-۸ مقایسه شده است.

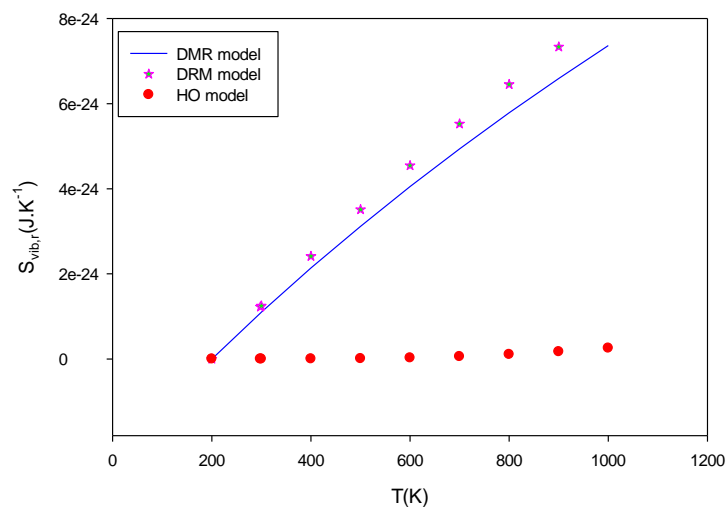


شکل ۳-۱۳. دیاگرام تغییرات آنتالپی نسبی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های HO، DMR و مدل Tit

براساس شکل ۳-۱۳ همانند دو گاز قبل، آنتالپی گاز هیدروژن کلرید در هر سه مدل با افزایش دما افزایش یافته است همان طور که از شکل ۳-۱۳ مشاهده می‌شود اختلاف نتایج دو مدل DMR و مدل Tit بسیار کم و نتایج بر هم منطبق شده اند.

در شکل ۳-۱۴ آنتروپی ارتعاشی گاز هیدروژن کلرید مانند آنتروپی ارتعاشی گاز هیدروژن و گاز کلر از مدل DMR در گستره دمایی مورد مطالعه محاسبه شده است جهت سهولت در نمایش نتایج مقادیر

آنتالپی به صورت نسبی نسبت به دما ۲۰۰ کلوین سنجیده شده است ($S_{vib,r} = S_{vib,T} - S_{vib,200}$).



شکل ۳-۱۴. دیاگرام تغییرات آنتروپی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های DMR، DRM و HO

همان طور که از شکل ۳-۱۴ مشاهده می شود مطابق انتظار آنتروپی ارتعاشی محاسبه شده از مدل DMR و مدل DRM گاز هیدروژن کلرید با افزایش دما افزایش می‌یابد در صورتی که مدل نوسانگر هماهنگ نمی‌تواند تغییرات دمایی را به خوبی نشان دهد و آنتروپی ارتعاشی در این مدل برای مولکول هیدروژن کلرید با افزایش دما تغییری نداشته است.

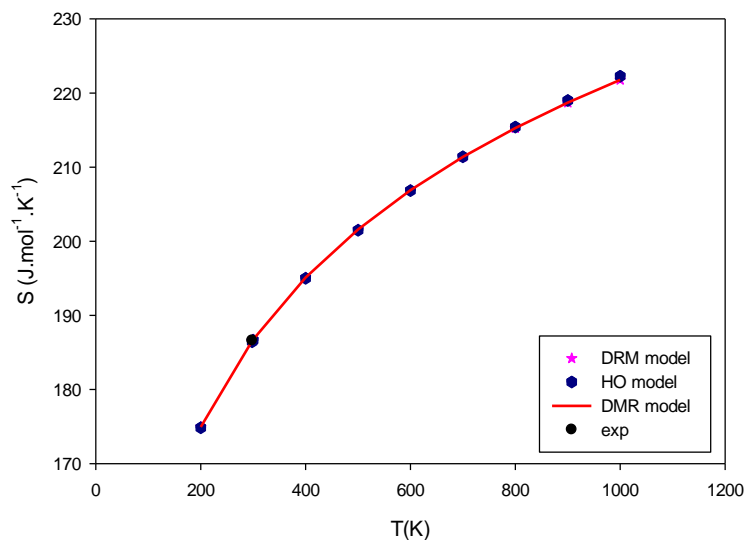
در جدول ۳-۹ آنتروپی مطلق گاز هیدروژن کلرید محاسبه شده از مدل پتانسیل DMR با مدل HO و مقادیر تجربی قابل دسترس مقایسه شده است.

جدول ۳-۸. مقایسه مقادیر آنتروپی محاسبه شده از مدل‌های پتانسیل DMR و HO گاز هیدروژن کلرید

T(K)	S_{HO} (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	S_{DMR} (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
200	174.83	174.94
298	186.44	186.54
300	186.62	186.74
400	194.98	195.11
500	201.48	201.60
600	206.83	206.91
700	211.39	211.39
800	215.40	215.28
900	218.99	218.71
1000	222.25	221.77

همان طور که از جدول ۳-۸ مشاهده می‌شود آنتروپی گاز هیدروژن کلرید مانند آنتروپی گاز هیدروژن و گاز کلر با دما افزایش یافته است و اختلاف مدل‌های پتانسیل *DMR* و *HO* گاز هیدروژن کلرید در دمای ۲۹۸ با مقدار تجربی ($186/60 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) اختلاف ناچیزی دارد که این اختلاف کم نشان دهنده صحت مدل استفاده شده است.

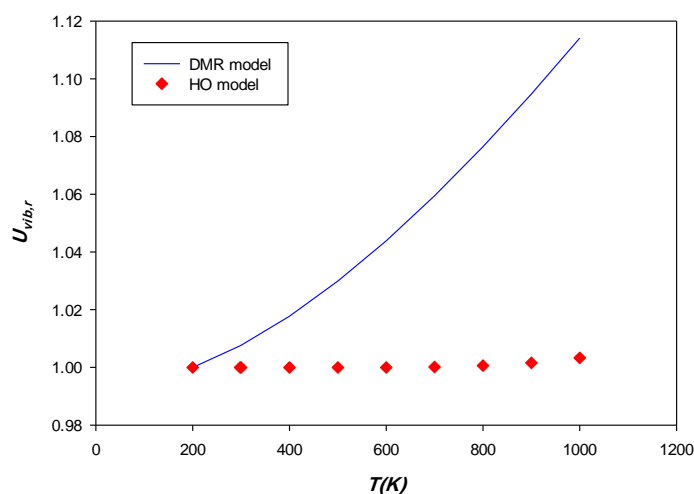
در شکل ۳-۱۵ آنتروپی کل هیدروژن کلرید در گستره دمایی مورد مطالعه نشان داده شده از مدل *DMR* محاسبه شده و با دو مدل *DRM* و *HO* و مقدار تجربی مقایسه شده است.



شکل ۳-۱۵. دیاگرام تغییرات آنتروپی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های *HO* و *DMR*

آنتروپی گاز هیدروژن کلرید است براساس شکل ۳-۱۵، نشان می‌دهد در هر سه مدل با دما آنتروپی افزایش یافته است همان طور که مشاهده می‌شود اختلاف نتایج بسیار کم و سه روش بر هم منطبق شده اند. همچنین مقدار آنتروپی تجربی گاز هیدروژن کلرید در دمای ۲۹۸ کلوین توافق خوبی با آنتروپی گاز هیدروژن کلرید دمای ۲۹۸ کلوین سه مدل محاسبه شده دارد که این موضوع نشان دهنده صحت مدل ارائه شده در محاسبه آنتروپی می‌باشد.

در شکل ۳-۱۶ انرژی درونی ارتعاشی گاز هیدروژن کلرید در گستره دمایی مورد مطالعه از مدل *DMR* محاسبه شده و با مدل *HO* به صورت نسبی مقایسه شده است.



شکل ۳-۱۶. دیاگرام تغییرات انرژی درونی ارتعاشی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل‌های DMR

و HO

همان طور که از شکل ۳-۱۶ مشاهده می‌شود مطابق انتظار انرژی درونی ارتعاشی محاسبه شده از مدل DMR گاز هیدروژن کلرید با افزایش دما افزایش می‌یابد در صورتی که مدل نوسانگر هماهنگ نمی‌تواند تغییرات دمایی را به خوبی نشان دهد و انرژی درونی ارتعاشی در این مدل برای مولکول هیدروژن کلرید با افزایش دما تغییری نشان نداده است.

در جدول ۳-۹ تغییرات انرژی درونی ارتعاشی گاز هیدروژن کلرید از مدل DMR با مدل HO مقایسه شده است. جهت سهولت، مقادیر انرژی درونی ارتعاشی به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده‌ها نسبت به انرژی درونی دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده‌اند.

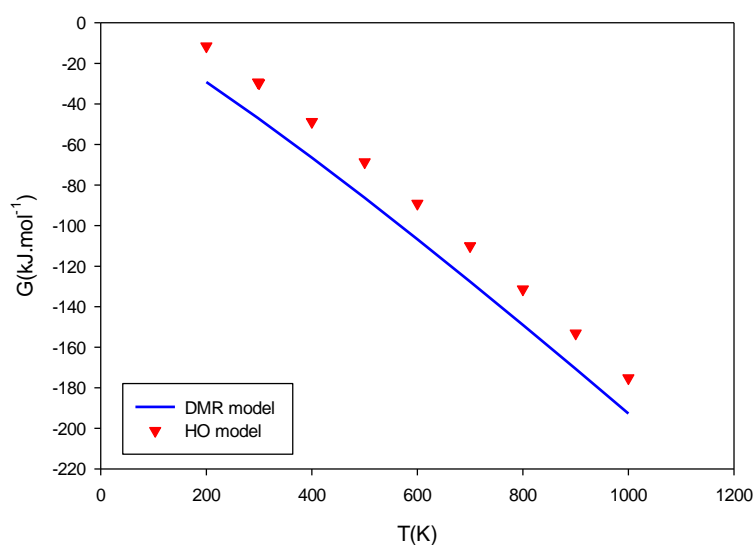
جدول ۳-۹. مقایسه مقادیر انرژی درونی محاسبه شده گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما از مدل‌های

پتانسیل DMR و HO

T(K)	U_{HO}	U_{DMR}
200	1.00	1.00
300	1.10	1.51
400	1.19	2.01
500	1.29	2.52
600	1.38	3.02
700	1.48	3.53
800	1.58	4.03
900	1.68	4.54
1000	1.79	5.04

همان طور که از جدول ۳-۹ مشاهده می‌شود مقادیر انرژی درونی گاز هیدروژن کلرید در دو مدل با دما افزایش یافته جهت سهولت، مقادیر انرژی درونی به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده‌ها نسبت به آنتالپی دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده‌اند.

با به کار گیری مدل انرژی پتانسیل DMR برای آنتالپی و آنتروپی، با استفاده از معادله (۱-۳۹) انرژی آزاد گیبس گاز کلر در گستره دمای ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه گردید و نتایج حاصل با مدل نوسانگر و مدل DRM در شکل ۳-۱۷ مقایسه شده است مقادیر انرژی آزاد گیبس گاز هیدروژن کلرید هر دو مدل با دما به صورت خطی کاهش یافته است.

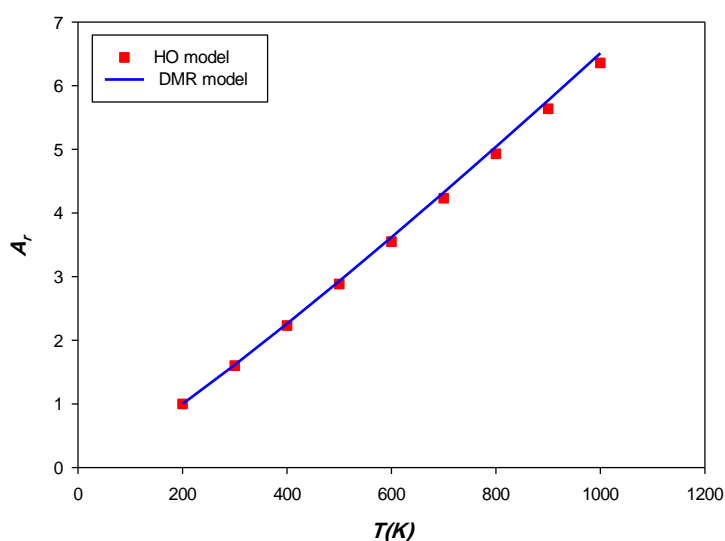


شکل ۳-۱۷. دیاگرام تغییرات انرژی گیبس گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما بر اساس مدل DMR و HO

همان طور که از شکل ۳-۱۷ مشاهده می‌شود انرژی گیبس گاز هیدروژن کلرید با دما افزایش یافته و منفی‌تر شده است. نتایج انرژی گیبس دو مدل اختلاف زیادی با هم ندارند و روند در هر دو مدل یکی است و نشان از کاهش انرژی گیبس با دما دارد.

با استفاده از مدل انرژی پتانسیل DMR برای انرژی درونی و آنتروپی، انرژی آزاد هلمهولتز گاز کلر نیز

براساس معادله (۱-۴۵) در گستره دمایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ کلوین محاسبه گردید و نتایج حاصل با داده-های مدل نوسانگر هماهنگ در شکل ۳-۱۷ مقایسه شده است. جهت سهولت، مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن کلرید به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده ها نسبت به انرژی آزاد هلمهولتز دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده اند.



شکل ۳-۱۸. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل HO و DMR

همان طور که از شکل ۳-۱۸ مشاهده می شود مقادیر انرژی آزاد هلمهولتز نسبی گاز هیدروژن کلرید هر دو مدل با دما افزایش یافته است و اختلاف بین دو مدل بسیار کم و نتایج بر هم منطبق شدند.

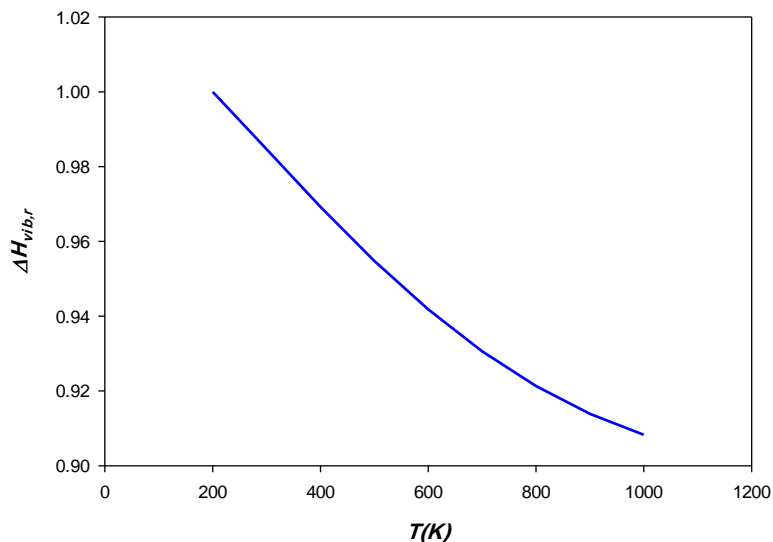
۳-۴ محاسبه خواص ترمودینامیکی واکنش تشکیل هیدروژن کلرید

با استفاده از مدل مانینگ-روزن

با توجه به خواص ترمودینامیکی به دست آمده از مدل انرژی پتانسیل DMR برای سه مولکول هیدروژن، کلر و هیدروژن کلرید می توان خواص ترمودینامیکی ارتعاشی و کل واکنش تشکیل هیدروژن کلرید را به دست آورد.

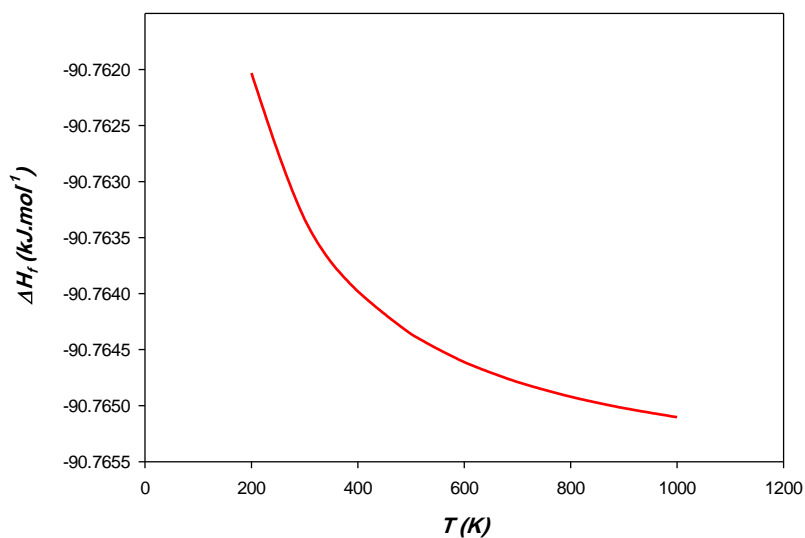
در شکل ۳-۱۹ آنتالپی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید با استفاده از مدل انرژی پتانسیل DMR نشان داده

شده است. جهت سهولت، سهم ارتعاشی مقادیر آنتالپی تشکیل به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده ها نسبت به آنتالپی ارتعاشی تشکیل دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده اند.



شکل ۳-۱۹. دیاگرام تغییرات آنتالپی ارتعاشی نسبی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

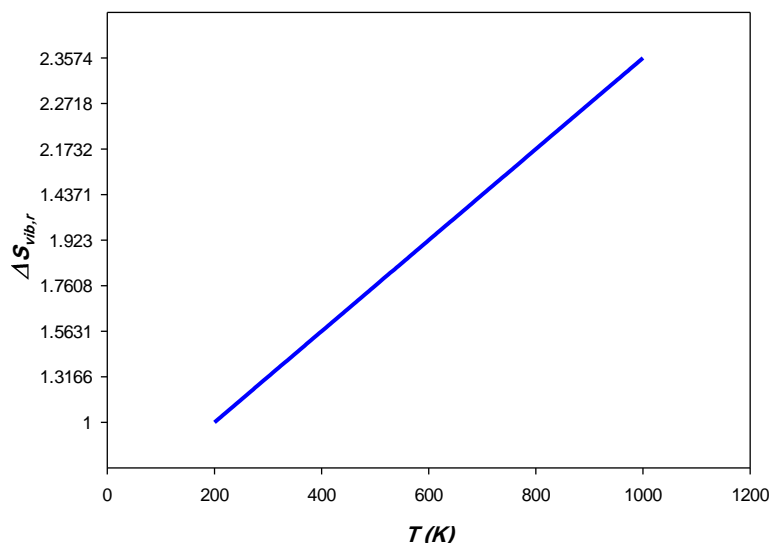
براساس شکل ۳-۱۹ آنتالپی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید با دما کاهش می‌یابد و در دماهای بالا به مقدار ثابت رسیده است. در شکل ۳-۲۰ آنتالپی تشکیل هیدروژن کلرید با استفاده از مدل انرژی پتانسیل DMR نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۰. دیاگرام تغییرات آنتالپی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

براساس شکل ۳-۲۰ آنتالپی تشکیل هیدروژن کلرید منفی است و با افزایش دما مقدار آن (کاهش)، منفی تر می‌شود. مقدار تجربی آنتالپی استاندارد تشکیل گاز کلرید هیدروژن از گازهای هیدروژن و کلر در شرایط استاندارد با آزاد شدن ۹۲/۳۰- کیلو ژول بر مول انرژی همراه است [۲۰] و از مدل DMR در همین شرایط ۹۰/۷۶- کیلوژول بر مول انرژی آزاد می‌کند که علاوه بر توافق مقادیر محاسبه شده و تجربی، نشان از دقت مدل پتانسیل DMR برای محاسبه خواص ترمودینامیکی واکنش تشکیل HCl می‌باشد.

در شکل ۳-۲۱ آنتروپی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید با استفاده از مدل انرژی پتانسیل DMR نشان داده شده است. جهت سهولت، سهم ارتعاشی مقادیر آنتروپی تشکیل به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده‌ها نسبت به آنتروپی ارتعاشی تشکیل دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده‌اند.



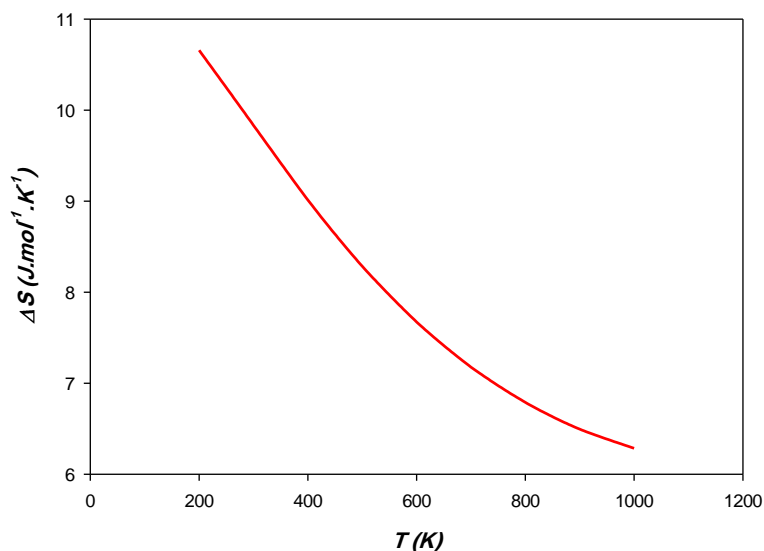
شکل ۳-۲۱. دیاگرام تغییرات آنتروپی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

شکل ۳-۲۱ مقادیر گزارش شده آنتروپی ارتعاشی تشکیل گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که همبستگی بسیار خوبی بین آنتروپی ارتعاشی تشکیل گاز هیدروژن کلرید و دما برقرار است (میزان همبستگی، $r^2 = 1$). معادله منحنی ۳-۲۱ در زیر آورده شده است.

$$\Delta S_{vib,r} = 0.01 * T - 2 \quad (۱-۳)$$

همان طور که از شکل ۳-۲۱ مشاهده می‌شود آنتروپی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید با افزایش دما به صورت خطی افزایش یافته است.

در شکل ۳-۲۲ آنتروپی تشکیل هیدروژن کلرید با استفاده از مدل انرژی پتانسیل DMR نشان داده شده است.

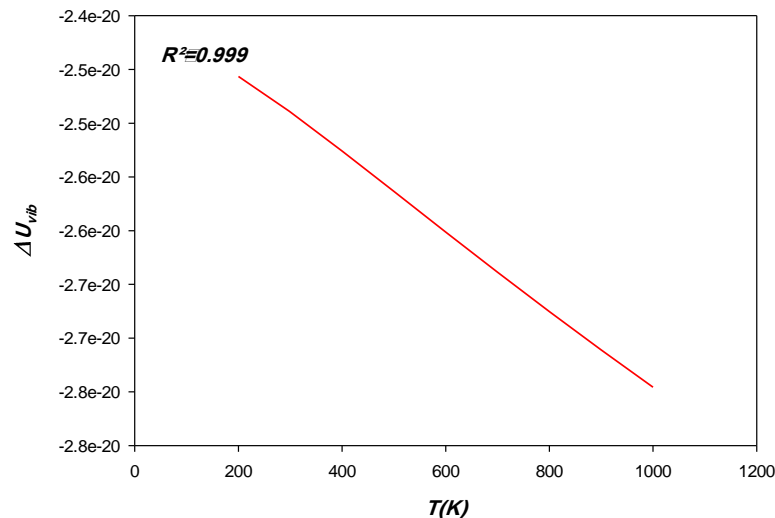


شکل ۳-۲۲. دیاگرام تغییرات آنتروپی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

شکل ۳-۲۲ مقادیر گزارش شده انرژی درونی ارتعاشی تشکیل گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که همبستگی خوبی بین انرژی درونی ارتعاشی تشکیل گاز هیدروژن کلرید و دما برقرار است (میزان همبستگی $r^2 = 0.960$).

همان طور که از شکل ۳-۲۲ مشاهده می‌شود آنتروپی تشکیل هیدروژن کلرید با دما کاهش می‌یابد و با افزایش دما مقدار آن کاهش می‌یابد مقدار تجربی و اندازه‌گیری شده آنتروپی تشکیل گاز کلرید هیدروژن از گازهای هیدروژن و کلر در شرایط استاندارد با ۹/۹۹ ژول بر مول کلورین انرژی همراه است [۲۰] و از مدل DMR در همین شرایط ۹/۸۱ ژول برمول کلورین است که علاوه بر توافق مقادیر محاسبه شده و تجربی، نشان از دقت مدل پتانسیل DMR برای محاسبه خواص ترمودینامیکی واکنش تشکیل HCl می‌باشد.

انرژی درونی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید از دو گاز هیدروژن و کلر براساس مدل پتانسیل DMR در گستره دمایی مورد مطالعه در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است.

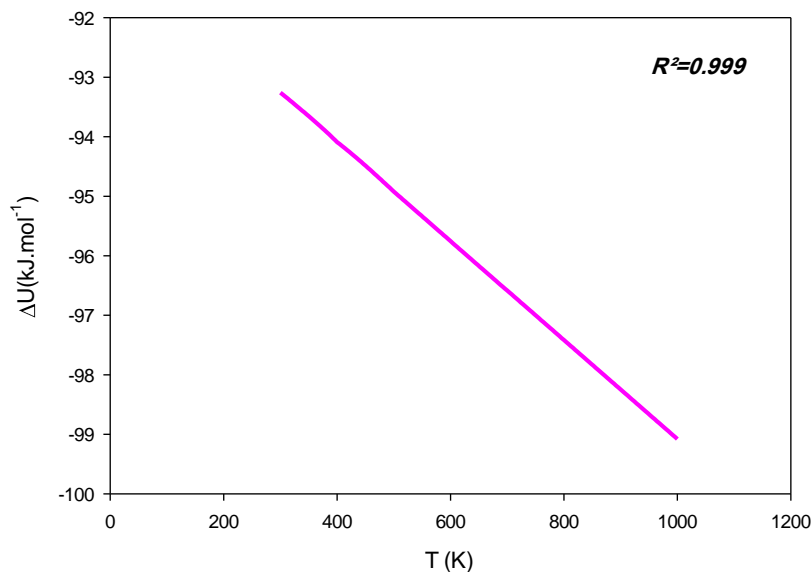


شکل ۳-۲۳. دیاگرام تغییرات انرژی درونی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

شکل ۳-۲۳ مقادیر گزارش شده انرژی درونی ارتعاشی تشکیل گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که همبستگی بسیار خوبی بین انرژی درونی ارتعاشی تشکیل گاز هیدروژن کلرید و دما برقرار است (میزان همبستگی $r^2 = 0.999$). معادله منحنی ۳-۲۳ در زیر آورده شده است.

$$\Delta U_{vib} = -3.66 \times 10^{-34} \times T - 2.3808 \times 10^{-20} \quad (3-2)$$

همان طور که از شکل ۳-۲۳ مشاهده می‌شود انرژی درونی ارتعاشی تشکیل هیدروژن کلرید با دما افزایش می‌یابد جهت سهولت، سهم ارتعاشی مقادیر انرژی درونی تشکیل به صورت نسبی نشان داده شده است به عبارت دیگر داده‌ها نسبت به انرژی درونی ارتعاشی تشکیل دمای ۲۰۰ کلوین سنجیده شده‌اند. بر همین اساس انرژی درونی تشکیل هیدروژن کلرید از دو گاز هیدروژن و کلر براساس مدل پتانسیل DMR در گستره دمایی مورد مطالعه در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است.



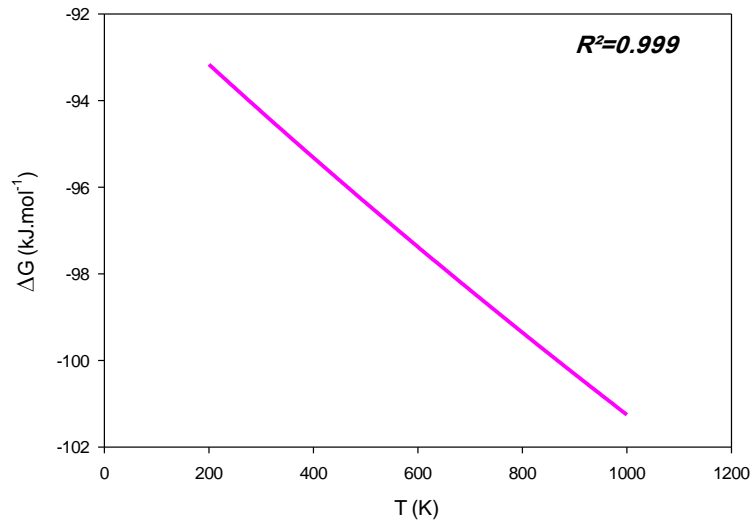
شکل ۳-۲۴. دیاگرام تغییرات انرژی درونی تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

شکل ۳-۲۴ مقادیر گزارش شده انرژی درونی تشکیل گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که همبستگی بسیار خوبی بین انرژی درونی تشکیل گاز هیدروژن کلرید و دما برقرار است (میزان همبستگی، $r^2 = 0.999$). معادله منحنی ۳-۲۴ در زیر آورده شده است.

$$\Delta U = -0.0083 \times T - 90.76 \quad (3-3)$$

در شکل ۳-۲۴ تغییرات انرژی درونی واکنش تشکیل هیدروژن کلرید در فاز گازی رسم شده است همان طور که نتایج نمودار فوق نشان می‌دهد انرژی درونی تشکیل گاز کلرید هیدروژن از گازهای هیدروژن و کلر در شرایط استاندارد با آزاد شدن ۹۴/۷۷- کیلو ژول بر مول انرژی همراه است و از مدل DMR در همین شرایط ۹۳/۲۰- کیلوژول بر مول انرژی آزاد می‌کند.

انرژی گیبس تشکیل هیدروژن کلرید از دو گاز هیدروژن و کلر براس مدل پتانسیل DMR در گستره دمایی مورد مطالعه به دست آمد و نتایج آن در شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است.



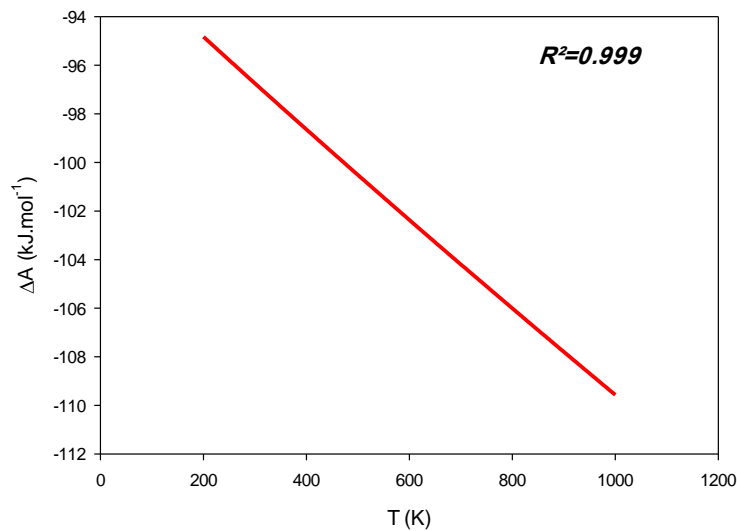
شکل ۳-۲۵. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

شکل ۳-۲۵ مقادیر گزارش شده انرژی آزاد گیبس تشکیل گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که همبستگی بسیار خوبی بین انرژی آزاد گیبس تشکیل گاز هیدروژن کلرید و دما برقرار است (میزان همبستگی $r^2 = 0.999$). معادله منحنی ۳-۲۵ در زیر آورده شده است.

$$\Delta G = -0.010 \times T - 91.24 \quad (3-4)$$

همان طور که از شکل ۳-۲۵ مشاهده می‌شود انرژی آزاد گیبس تشکیل هیدروژن کلرید با دما افزایش می‌یابد. انرژی آزاد گیبس تشکیل گاز کلرید هیدروژن از گازهای هیدروژن و کلر در شرایط استاندارد با آزاد شدن ۹۵/۱۳ کیلو ژول بر مول انرژی همراه است و از مدل DMR در همین شرایط ۹۳/۶۱ کیلوژول بر مول انرژی آزاد می‌کند که علامت منفی انرژی آزاد گیبس تشکیل هیدروژن کلرید نشان دهنده خودبه خودی بودن واکنش تشکیل هیدروژن کلرید است.

انرژی آزاد تشکیل هیدروژن کلرید از دو گاز هیدروژن و کلر براس مدل پتانسیل DMR در گستره دمایی مورد مطالعه به دست آمد و نتایج آن در شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۶. دیاگرام تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز تشکیل هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل DMR

شکل ۳-۲۶ مقادیر گزارش شده انرژی آزاد هلمهولتز تشکیل گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که همبستگی بسیار خوبی بین انرژی آزاد تشکیل گاز هیدروژن کلرید و دما برقرار است (میزان همبستگی $r^2 = 0.999$). معادله منحنی ۳-۲۶ در زیر آورده شده است.

$$\Delta A = -0.018 \times T - 91.24 \quad (3-5)$$

همان طور که از شکل ۳-۲۶ مشاهده می‌شود انرژی آزاد هلمهولتز تشکیل هیدروژن کلرید با دما افزایش می‌یابد. انرژی آزاد تشکیل گاز کلرید هیدروژن از گازهای هیدروژن و کلر در شرایط استاندارد با آزاد هلمهولتز شدن ۹۷/۷۵- کیلو ژول بر مول انرژی همراه است و از مدل DMR در همین شرایط ۹۶/۱۰- کیلوژول بر مول انرژی آزاد می‌کند.

۳-۵ نتیجه گیری:

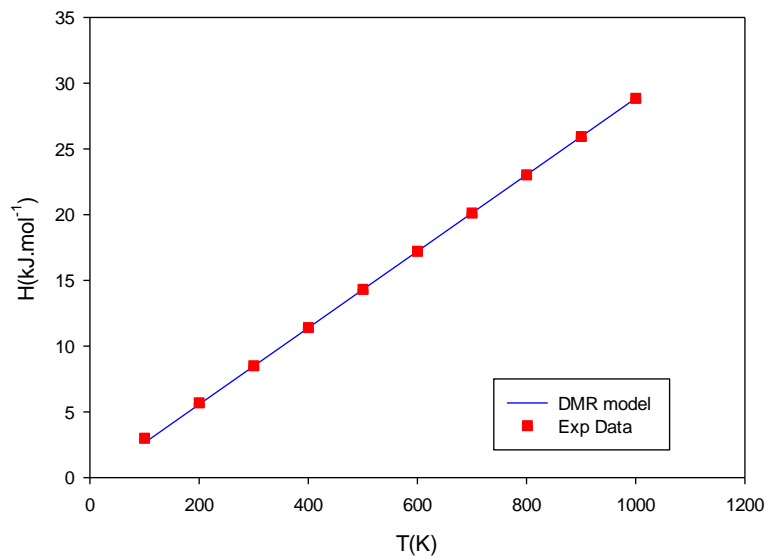
در این پایان نامه از یک روش ساده برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی از جمله آنتالپی، آنتروپی، انرژی درونی، انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز مولکول‌های دو اتمی در حالت گازی استفاده شده است. برای این منظور از مدل انرژی پتانسیل توسعه یافته مانینگ-روزن برای محاسبه سهم ارتعاشی آنتالپی، آنتروپی، انرژی درونی، انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز گازهای هیدروژن، کلر و هیدروژن کلرید استفاده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مدل فوق به خوبی قادر است رفتار خواص ترمودینامیکی مولکول‌های دواتمی را برحسب دما نشان دهد. بعد از محاسبه هر یک از خواص ترمودینامیکی سه مولکول مورد مطالعه، با استفاده از واکنش (۱-۵۴) آنتالپی، آنتروپی، انرژی درونی، انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز تشکیل هیدروژن کلرید به دست آمد. همچنین مقایسه نتایج به دست آمده برای آنتالپی نشان می‌دهد که مدل استفاده شده به خوبی می‌تواند روند کاهشی، پایدارتر شدن آنتالپی را نشان دهد. و مقایسه آنتروپی، انرژی درونی، انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز با مقادیر تجربی قابل دسترس نشان می‌دهد که مدل پتانسیل استفاده شده به خوبی می‌تواند مقادیر هریک را پیش بینی کند.

یکی از مزایای مدل ارائه شده در این پایان نامه برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی در این است که فقط به مقادیر تجربی سه پارامتر طیف سنجی مولکولی شامل انرژی تفکیک، طول پیوند تعادل و فرکانس ارتعاشی تعادلی نیاز دارد. همچنین می‌توان از نتایج مدل ارائه شده برای بهبود داده‌های ترموشیمی محاسبات کوانتومی مبتنی بر مدل نوسانگر هماهنگ استفاده کرد.

۳-۶ آینده نگری:

۱. استفاده از منحنی‌های برون‌یابی خواص محاسبه شده برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی در سایر گستره‌های دمایی.
۲. مقایسه نتایج به دست آمده با سایر مدل‌های ترمودینامیکی دیگر.
۳. بهره‌گیری از مدل ارائه شده DMR برای محاسبه خواص ترمودینامیکی سایر مولکول‌های دو اتمی دیگر.
۴. امکان محاسبه خواص ترمودینامیکی سایر واکنش‌های شیمیایی مبتنی بر مولکول‌های دو اتمی

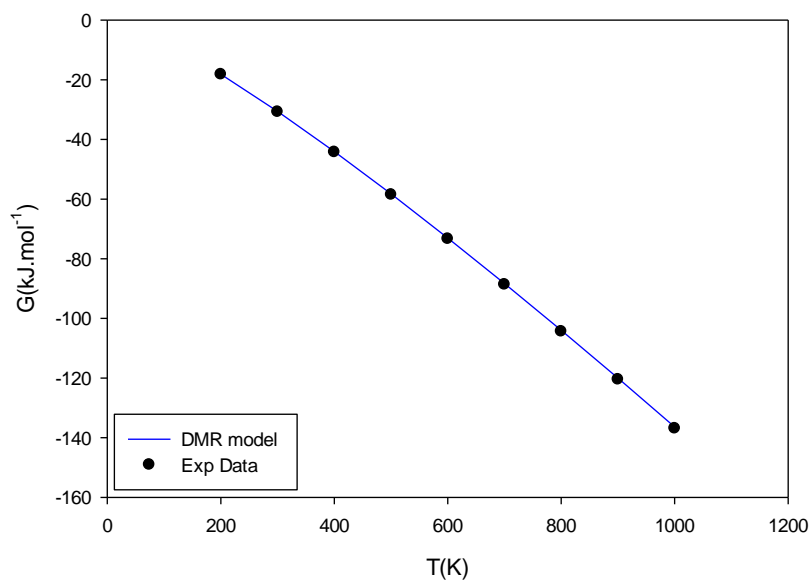
سوست



شکل (پ ۱). دیاگرام تغییرات آنتالپی گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR و مقادیر تجربی

جدول (پ ۱). تغییرات آنتروپی گاز هیدروژن براساس مدل DMR و DRM

T(K)	$S_{v,DMR}(J. K^{-1})$	$S_{v,DRM}(J. K^{-1})$
200	-6.59×10^{-24}	-6.89×10^{-24}
300	-5.22×10^{-24}	-5.64×10^{-24}
400	-3.95×10^{-24}	-4.48×10^{-24}
500	-2.76×10^{-24}	-3.38×10^{-24}
600	-1.64×10^{-24}	-2.34×10^{-24}
700	-5.91×10^{-25}	-1.36×10^{-24}
800	4.00×10^{-25}	-4.36×10^{-25}
900	1.34×10^{-24}	4.46×10^{-25}
1000	2.23×10^{-24}	1.29×10^{-24}



شکل (پ ۲). دیاگرام تغییرات انرژی گیبس گاز هیدروژن بر حسب دما براساس مدل DMR و مقادیر تجربی

جدول (پ ۲) تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز گاز هیدروژن براساس مدل DMR و مقدار تجربی

T(K)	A_{DMR} (kJ.mol ⁻¹)	A_{exp} [۵۰] (kJ.mol ⁻¹)
200	4.31	4.02
300	6.5	6.01
400	8.74	8.08
500	11.01	10.15
600	13.32	12.23
700	15.66	14.31
800	18.03	16.39
900	20.42	18.46
1000	22.85	20.54

جدول (پ۳). تغییرات انرژی درونی گاز کلر براس مدل DMR و HO

T(K)	U_{DMR} (kJ.mol ⁻¹)	U_{HO} (kJ.mol ⁻¹)
200	4.15	7.4
300	6.23	9.89
400	8.31	12.54
500	10.39	15.28
600	12.47	18.07
700	14.55	20.89
800	16.63	23.73
900	18.71	26.58
1000	20.78	29.45

جدول (پ۴). تغییرات آنتالپی گاز هیدروژن کلرید بر حسب دما براساس مدل های HO, DMR و مدل Tit

T(K)	H_{DMR} (kJ.mol ⁻¹)	H_{TIT} (kJ.mol ⁻¹)	H_{HO} (kJ.mol ⁻¹)
200	5.78	6.61	21.8
300	8.69	9.62	26.37
400	14.6	13.2	29.28
500	15.51	16.8	32.2
600	17.42	20.4	35.13
700	20.33	25.2	38.09
800	23.24	27.2	41.09
900	26.15	29.5	44.15
1000	29.06	31.9	47.25

جدول (پ ۵). مقایسه مقادیر انرژی درونی ارتعاشی گاز هیدروژن کلرید محاسبه شده بر حسب دما از مدل -

های پتانسیل DMR و HO

T(K)	U_{DMR} (kJ.mol ⁻¹)	U_{HO} (kJ.mol ⁻¹)
200	4.33×10^{-20}	4.43×10^{-20}
300	4.36×10^{-20}	4.43×10^{-20}
400	4.40×10^{-20}	4.43×10^{-20}
500	4.45×10^{-20}	4.43×10^{-20}
600	4.52×10^{-20}	4.43×10^{-20}
700	4.58×10^{-20}	4.43×10^{-20}
800	4.66×10^{-20}	4.43×10^{-20}
900	4.74×10^{-20}	4.44×10^{-20}
1000	4.82×10^{-20}	4.45×10^{-20}

جدول (پ ۶). مقایسه مقادیر انرژی آزاد گاز هیدروژن کلرید محاسبه شده بر حسب دما از مدل های پتانسیل

HO و DMR

T(K)	A_{HO} (kJ.mol ⁻¹)	A_{DMR} (kJ.mol ⁻¹)
200	-34.94	-30.87
300	-55.96	-49.83
400	-77.97	-69.77
500	-100.71	-90.45
600	-124.07	-111.72
700	-147.94	-133.47
800	-172.28	-155.64
900	-197.05	-178.17
1000	-222.22	-201.03

مراج

- [۱] حسینی، ف. (۱۳۸۸)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "تاثیر برهمکنش مولکولی در خواص ترابری شاره‌ها"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج.
- [2] Reif, F. (1998). "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" MeCraw-Hill, New York, 164-167 .
- [۳] لواین، ا. (۱۳۸۳) "شیمی فیزیک" جلد اول، اسلام پور، غ. پارسا، غ. چاپ پنجم، موسس فرهنگی فاطمی، تهران، ص ۶۷-۱۵۴.
- [۴] جعفری، م. (۱۳۹۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "محاسبه از اساس جذب گاز سمی Cl_2 بر روی نانوتیوپ های کربنی و نانوتیوپ های کربنی عامل دار"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم.
- [۵] اتکینز، پ. پائولو، ج. (۲۰۰۶) "شیمی فیزیک: ترمودینامیک" جلد اول، پارسا، غ. نجفی ب، چاپ سوم، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ص ۴۰-۱۲۸
- [۶] سیرز، ف. سالیجنر، گ. (۱۳۷۴) "ترمودینامیک، نظریه جنبشی و ترمودینامیک آماری" هادیزاده، م. توتونچی صراف، غ. چاپ دوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ص ۲۲۴
- [۷] پارسا، غ. (۱۳۷۶)، "ترمودینامیک آماری: مبانی و کاربردها" چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ص ۲۸-۶۲
- [۸] مک کواری، د. (۱۳۹۴) "ترمودینامیک آماری" چاپ سوم، رجبعلی غ، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ص ۱۱۸-۱۵۵
- [9] Li, X. W., Shibata, E., & Nakamura, T. (2003). "Thermodynamic properties of

polybrominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins calculated by density functional theory". Mater. Trans., **44(12)**, 2441-2451.

[10] McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (1999). "Molecular thermodynamics".

[11] Earley, C. W. (1993). "Use of effective core potentials for ab initio calculations on molecular siloxanes and silicates". Comput. chem, **14(2)**, 216-225.

[12] Alkan, M., Oktay, M., Kocakerim, M. M., & Çopur, M. (2005). "Solubility of chlorine in aqueous hydrochloric acid solutions". J. Hazard. Mater., **119(1-3)**, 13-18.

[۱۳] جعفری، م ح، (۱۳۹۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "محاسبه از اساس جذب گاز سمی Cl₂ بر روی نانوتیوپ های کربنی و نانوتیوپ های کربنی عامل دار"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم.

[۱۴] صادقی، ن، کشاورز، الف، (۱۳۹۳)، "تصفیه طلا از محلول لیچینگ کلریدی لجن آندی مس با استفاده از حلال آلی اکتانول - کروزن"، جلد ۳۴، شماره ۲، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی، دانشگاه صنعتی اصفهان، صفحات ۷۱-۷۸.

[15] Hall, E. L., & Dietrich, A. M. (2000). "A brief history of drinking water". Opflow, **26(6)**, 46-49.

[16] Nozaic, D. J. (2004). "Chlorine: Is it really so bad and what are the alternatives?". Water Sa, **30(5)**, 18-24.

[17] Galal-Gorchev, H. (1996). "Chlorine in water disinfection". Pure Appl. Chem., **68(9)**, 1731-1735

[18] Bergan, T. (1974), "Chlorine disinfection," Tids. Den. Nor. Laeg, **94, 15, 1010**.

[19] Jonnalagadda, S. B., Srinivasu, N., & Brijesh, P. (2014). "Water treatment and industrial bleaching: Scope of chlorine dioxide". J. Environ Research and Devel, **8(4)**, 956.

[20] Rossini, F. D. (1932). "Heat of Formation of Hydrogen Chloride and some Related Thermodynamic Data". J. Res. Natl. Bur. Stand. (US), **9**, 679-702.

[21] Wang, Y., Zhao, J., Wei, X., & Li, S. (2017). "Effect of HCl on NO Formation during CO/NH₃ Combustion in an Entrained Flow Reactor at 1023–1223 K". Energy & Fuels, **31(3)**, 3281-3287.

[22] Wei, X., Wang, Y., Liu, D., & Sheng, H. (2009). "Influence of HCl on CO and NO

emissions in combustion”. *Fuel*, **88(10)**, 1998-2003.

[23] Vassilev, S. V., Eskenazy, G. M., & Vassileva, C. G. (2000). “Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal”. *Fuel*, **79(8)**, 903-921.

[24] Balat, M. (2008) “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **33, 15**, 4013–4029.

[25] Funk, J. E. (2001). “Thermochemical hydrogen production: past and present”. *Int. J. Hydrog. Energy*, **26(3)**, 185-190.

[26] Kaneko, H., Gokon, N., Hasegawa, N., & Tamaura, Y. (2005). “Solar thermochemical process for hydrogen production using ferrites”. *Energy*, **30(11)**, 2171-2178.

[27] Levchenko, A. V., Dobrovolsky, Y. A., Bukun, N. G., Leonova, L. S., Zyubina, T. S., Neudachina, V. S., ... & Shtanov, V. I. (2007). “Chemical and electrochemical processes in low-temperature superionic hydrogen sulfide sensors”. *Russ. J. Electrochem*, **43(5)**, 552-560.

[28] Amao, Y., Tomonou, Y., & Okura, I. (2003). “Highly efficient photochemical hydrogen production system using zinc porphyrin and hydrogenase in CTAB micellar system”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **79(1)**, 103-111.

[29] Nada, A. A., Barakat, M. H., Hamed, H. A., Mohamed, N. R., & Veziroglu, T. N. (2005). “Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts”. *Int. J. Hydrog. Energy*, **30(7)**, 687-691.

[30] Sediroglu, V., Eroglu, I., Yücel, M., Türker, L., & Gündüz, U. (1999). “The biocatalytic effect of *Halobacterium halobium* on photoelectrochemical hydrogen production”. *Prog. Ind. Microbiol*, **70(1-3)**, 115-124

[31] Balat, M. (2008). “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems”. *Int. J. Hydrog. Energy*, **33(15)**, 4013-4029.

[32] Zakaria, A. S., & Nasr-El-Din, H. A. (2016). “A novel polymer-assisted emulsified-acid system improves the efficiency of carbonate matrix acidizing”. *SPE. J*, **21(03)**, 1-061.

[33] Liu, N., & Liu, M. (2016).” Simulation and analysis of wormhole propagation by VES acid in carbonate acidizing”. *J.Petrol. Sci .Eng*, **138**, 57-65.

[34] Tagirov, B. R., Zotov, A. V., & Akinfiev, N. N. (1997). “Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500° C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic

- properties of $\text{HCl}^\circ(\text{aq})$ ". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61(20)**, 4267-4280.
- [35] Saroha, A. K. (2006). "Safe handling of chlorine". *Chem. Health. Safet*, **13(2)**, 5-11.
- [36] https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrochloric_acid
- [37] Wang, J. F., Peng, X. L., Zhang, L. H., Wang, C. W., & Jia, C. S. (2017). "Entropy of gaseous boron monobromide". *Chem. Phys. Lett.*, **686**, 131-133.
- [38] Jia, C. S., Zhang, L. H., & Wang, C. W. (2017). "Thermodynamic properties for the lithium dimer". *Chem. Phys. Lett.*, **667**, 211-215.
- [39] Song, X. Q., Wang, C. W., & Jia, C. S. (2017). "Thermodynamic properties for the sodium dimer". *Chem. Phys. Lett.*, **673**, 50-55.
- [40] Jia, C. S., Wang, C. W., Zhang, L. H., Peng, X. L., Zeng, R., & You, X. T. (2017). "Partition function of improved Tietz oscillators". *Chem. Phys. Lett.*, **676**, 150-153.
- [41] Jiang, R., Jia, C. S., Wang, Y. Q., Peng, X. L., & Zhang, L. H. (2019). "Prediction of enthalpy for the gases CO, HCl, and BF". *Chem. Phys. Lett.*, **715**, 186-189.
- [42] Song, X. Q., Wang, C. W., & Jia, C. S. (2017). "Thermodynamic properties for the sodium dimer". *Chem. Phys. Lett.*, **673**, 50-55.
- [43] Jia, C. S., Wang, C. W., Zhang, L. H., Peng, X. L., Tang, H. M., Liu, J. Y., ... & Zeng, R. (2018). "Predictions of entropy for diatomic molecules and gaseous substances". *Chem. Phys. Lett.*, **692**, 57-60.
- [44] Jia et al., C. S. (2019) "Prediction of entropy and Gibbs free energy for nitrogen," *Chem. Eng. Sci.*, **202**, 70-74.
- [45] Jiang, R., Jia, C. S., Wang, Y. Q., Peng, X. L., & Zhang, L. H. (2019). "Prediction of Gibbs free energy for the gases Cl_2 , Br_2 , and HCl". *Chem. Phys. Lett.*, **726**, 83-86
- [46] Steele, D., Lippincott, E. R., & Vanderslice, J. T. (1962). "Comparative study of empirical internuclear potential functions". *Rev. Mod. Phys.*, **34(2)**, 239
- [47] Douglas, A. E., & Hoy, A. R. (1975). "The Resonance Fluorescence Spectrum of Cl_2 in the Vacuum Ultraviolet". *Can. J. Phys.*, **53(19)**, 1965-1975.
- [48] Hajigeorgiou, P. G. (2010). "An extended Lennard-Jones potential energy function for diatomic molecules: Application to ground electronic states". *J. Mol. Spectrosc.*, **263(1)**, 101-110
- [49] Corless, R. M., Gonnet, G. H., Hare, D. E., Jeffrey, D. J., & Knuth, D. E. (1996). "On the LambertW function". *J. Adv. App. Comput. Math*, **5(1)**, 329-359.

[50] Hemmes, H., Driessen, A., & Griessen, R. (1986). "Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000K". J. Phys. C: Solid State Phys, **19(19)**, 3571.

Abstract

In the present study, the thermodynamic properties of the formation reaction of hydrogen chloride from chlorine gas were calculated and hydrogen gas using the modified Manning-Rosen potential energy model and by using the specific thermodynamic relationships that exist between the components of a gas compound. In a temperature range of 200 to 1000 K. The thermodynamic properties calculated from the modified Manning-Rosen potential model were compared with the available experimental results, the coordinate oscillator model calculations, and the Tietz and Rosen-Morse potential energy models in the studied temperature range. The obtained results enthalpy, entropy, internal energy, Gibbs and Helmholtz free energy of gases of hydrogen, chlorine and hydrogen chloride showed that the used potential model is able to predict the thermodynamic properties of diatomic gases favorably. Also, the results obtained for the formation reaction of hydrogen chloride in comparison with the available experimental values showed that the proposed model is in a good agreement with the experimental values. The importance of this model for predicting thermodynamic properties is that it requires only three molecular spectroscopy parameters including dissociation energy, equilibrium bond length, and equilibrium vibrational frequency. The results of the proposed model can also be used to improve the thermochemical data of the quantum computations based on the harmonic oscillator model.

Keywords: Manning -Rosen potential, Formation enthalpy, Hydrogen chloride, Thermodynamic properties, Harmonic oscillator model.



Shahrood University of
Technology

chemistry college
Master of Science in Chemistry

Investigation of vibrational thermodynamic properties of HCl formation reaction

By: Atefeh Hesam

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

Dr. Mohsen Sargolzai

February 2020