

# فصل هفتم

تئوری ها و مدل های محلول ها

## 1.7 تئوری ون لار:

- ون لار مخلوطی از دو مایع را در نظر گرفت: مول از مایع (1) و مول از مایع (2) فرض کرد. که دو مایع در درجه حرارت و فشار ثابت به طوری مخلوط می شوند که:

- (1) هیچ گونه تغییر حجمی وجود ندارد

- (2) آنترپی اختلاط متناظر با آنترپی اختلاط محلول ایده آل داده می شود:

$$V^E = \Delta V - \Delta V^{id} = \Delta V = 0$$

$$S^E = \Delta S - \Delta S^{id} = (S - \sum x_i S_i) - R \sum x_i \ln x_i$$

(3) از معادله حالت و اندروالس استفاده می کند.

$$g^E - h^E - TS^E = u^E + pV^E - TS^E = u^E$$

$$g^E = u^E$$

$$u^E = \Delta u = u - \sum x_i u_i$$

$$g^E = \Delta u^I + \Delta u^{II} + \Delta u^{III}$$

- مرحله اول: دو مایع خالص به صورت هم دما تا حالت گاز ایده آل تبخیر می شود که تغییر انرژی مربوط به این فرایند از معادله ترمودینامیکی محاسبه می شود.

$$du = -pdV + Tds$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad , \quad p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{R}{V - b}\right) = \frac{a}{V^2}$$

• برای جزء (1)

$$\Delta u_1^I = \int_V^\infty \frac{a}{V^2} dV = \left. \frac{-a}{V} \right]_{V_1}^\infty = \frac{a_1}{V_1} \rightarrow$$

• برای جزء (2)

$$\Delta u_2^I = \frac{a_2}{V_2} \rightarrow \Delta u^I = \sum x_i \Delta u_i^I$$

• بر طبق تئوری واندروالس، حجم مولی یک مایع که زیر دمای بحرانی اش می باشد، می تواند با عدد ثابتی مثل  $b$  جایگذاری شود. بر طبق این فرض:

$$\Delta u_1^I = \frac{a_1}{V_1} = \frac{a_1}{b_1}, \Delta u_2^I = \frac{a_2}{V_2} = \frac{a_2}{b_2}$$

$$\Delta u^I = \sum x_i \Delta u_i^I = \frac{x_1 a_1}{b_1} + \frac{x_2 a_2}{b_2}$$

- مرحله دوم: اختلاط هم دمای گازها در فشار بسیار پایین یعنی گاز ایده آل هیچ گونه تغییری را در انرژی به همراه ندارد بنابراین:

$$\Delta u^{II} = 0$$

- مرحله سوم: اکنون مخلوط گاز ایده آل به صورت هم دما متراکم شده و در فشار اولیه آن، به مایع تبدیل می شود. ون لار فرض کرد که باز هم خواص حجمی مخلوط را با معادله واندروالس داده می شود.



• و ثابتهای  $a$  و  $b$  مخلوط لازم است بر حسب ثابت های  $a$  و  $b$  اجزای خالص بیان شود:

$$\begin{cases} a_{mix} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \\ b_{mix} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \end{cases}$$

• رابطه از این فرض تبعیت می کند که فقط بر هم کنش های بین دو مولکول مهم است و رابطه بر این فرض می باشد که هیچ گونه تغییر حجمی در اثر اختلاط دو مایع وجود ندارد.

$$\Delta u^{III} = \int_{\infty}^{V_{mix}} \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a_{mix}}{b_{mix}}$$

$$g^E = u^E = \frac{x_1 a_1}{b_1} + \frac{x_2 a_2}{b_2} - \frac{a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + 2a_{12} x_1 x_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2}$$

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[ 1 + \frac{A'}{B'} \cdot \frac{x_1}{x_2} \right]^2}, \quad \ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[ 1 + \frac{B'}{A'} \cdot \frac{x_2}{x_1} \right]^2}$$

$$\begin{cases} A' = \frac{b_1}{R T} \left[ \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \\ B' = \frac{b_2}{R T} \left[ \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \end{cases}$$

## ● نظریه اسکاچارد - هیلد براند:

- هیلد براند و اسکاچارد دریافتند که اگر نظریه ون لار از محدودیت های معادله واندروالس رها شود، این نظریه به میزان خیلی زیادی می تواند اصلاح شود که این کار را با تعریف پارامتر C انجام دادند:

$$(*)C = \delta^2 = \frac{\Delta u^v}{v^L}$$

- مرحله ای اساسی که از سوی هیئت براند و اسکاچارد انجام شد عمومیت دادن معادله به مخلوط مایع دوتایی و نوشتن آن در واحد مول مخلوط بود:

$$= \frac{C_{11}v_1^2x_1^2 + 2C_{12}v_1v_2x_1x_2 + C_{22}v_2^2x_2^2}{x_1v_1 + x_2v_2}$$

- برای ساده سازی از نمادهای و به عنوان کسرهای حجمی اجزاء (1) و (2) به صورت زیر تعریف می شوند:

$$\Phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad , \quad \Phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2}$$

در نتیجه رابطه به صورت زیر بدست می آید:

$$u^E = (C_{11} + C_{22} + 2C_{12})\Phi_1\Phi_2(x_1\nu_1 + x_2\nu_2) ,$$

$$\begin{cases} C_{12} = (C_{11} \cdot C_{22})^{1/2} \\ L_{12} = 0 \end{cases}$$

$$g^E = u^E = (x_1\nu_1 + x_2\nu_2)\Phi_1\Phi_2[\delta_1 - \delta_2]^2$$

$$\delta_1 = C_{11}^{1/2} = \left[ \frac{\Delta u^v}{v} \right]_1^{1/2}, \quad \delta_2 = C_{22}^{1/2} = \left[ \frac{\Delta u^v}{v} \right]_2^{1/2}$$

$$(*) \begin{cases} RTLn \gamma_1 = v_1 \Phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \\ RTLn \gamma_2 = v_2 \Phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \end{cases}$$



• نظریه محلولهای منظم را به مخلوط هایی شامل اجزاء قطبی نیز می توان بسط داد. در ساختن این بسط ها، چگالی انرژی چسبندگی، به صورت جداگانه به نیروهای غیرقطبی و نیروهای قطبی تقسیم می شود:

$$\left( \frac{\Delta u^v}{v} \right)_{\text{کل}} = \left( \frac{\Delta u^v}{v} \right)_{\text{غیرقطبی}} + \left( \frac{\Delta u^v}{v} \right)_{\text{قطبی}}$$

$$\delta_1^2 = \tau_1^2 + \lambda_1^2 \quad , \quad \delta_2^2 = \tau_2^2 + \lambda_2^2$$

$$L_{12} \delta_{12} = \left( \tau_1^2 + \lambda_1^2 \right)^{1/2} \left( \tau_2^2 + \lambda_2^2 \right)^{1/2} - \left( \lambda_1 \lambda_2 + \tau_1 \tau_2 + \tau_{12} \right)$$

معادلات محلول منظم برای محلولهایی که بیش از دو جزء دارند تعمیم می یابد. برای حالت چندجزئی روابط زیر را خواهیم داشت:

$$\Phi_j = \frac{x_j v_j}{\sum_i x_i v_i} :$$

$$C_{ij} = \sqrt{C_{ii} \cdot C_{jj}}$$

$$\begin{cases} RT \ln \gamma_j = v_j (\delta_j - \bar{\delta})^2 \\ \bar{\delta} = \sum_i \Phi_i \delta_i \end{cases}$$

- پارامتر متوسطی از کسر حجمی - پارامترهای حلالیت تمامی اجزاء محلول است در حالتی که باشد داریم که:

$$C_{12} = (1 - L_{12}) (C_{11} C_{22})^{1/2}$$

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = \frac{v_1 \Phi_2^2}{RT} \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2L_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \\ \ln \gamma_2 = \frac{v_2 \Phi_1^2}{RT} \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2L_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \end{cases}$$

## • 4.7 نظریه شبکه:

- تعداد مولکولها از نوع  $N_i = (1)$
- تعداد نزدیکترین همسایه های مولکول  $(1)$  اطراف مولکول  $(2)$   $N_{12} =$
- تعداد نزدیکترین همسایه های مولکول  $(2)$  اطراف مولکول  $(2)$   $N_{22} =$
- تعداد نزدیکترین همسایه ها  $Z =$

$$ZN_1 = 2N_{11} + N_{12}$$

$$ZN_2 = 2N_{22} + N_{12}$$

• کل انرژی پتانسیل شبکه:

$$u_t = N_{11}\Gamma_{11} + N_{22}\Gamma_{22} + N_{12}\Gamma_{12}$$

• انرژی مبادله شده در اثر اختلاط:

$$w = Z \left[ \Gamma_{12} - \frac{1}{2} (\Gamma_{11} \Gamma_{22}) \right]$$

$$Q = \Sigma g (N_1, N_2, N_2) \exp \left( -\frac{u_t}{KT} \right)$$

- آرایش تصادفی:
- فرض می کنیم مخلوطی از (1) و (2) داریم که کاملاً تصادفی باشد یعنی مخلوطی که تمامی آرایش های مولکولی ممکن در شبکه آن احتمال برابر دارند.

$$\left( N_{12} = N_{12}^* \right)$$

$$N_{12} = \frac{ZN_1N_2}{N_1 + N_2}, \quad Q = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \cdot e^{-\left(\frac{WN_1N_2}{N_1 + N_2}\right)}$$

$$\frac{\Delta A_{\text{اختلاط}}}{KT} = N_1 \text{Ln} \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \text{Ln} \frac{N_2}{N_1 + N_2} + \frac{w}{KT} \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}$$

$$\frac{\Delta a_{\text{اختلاط}}}{RT} = x_1 \text{Ln} x_1 + x_2 \text{Ln} x_2 + \frac{w}{KT} x_1 x_2$$

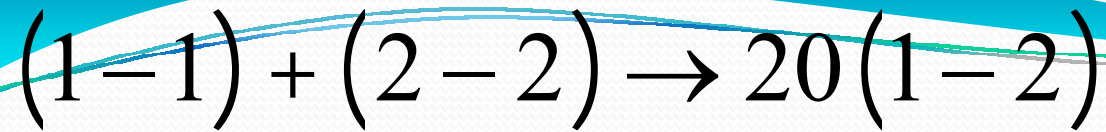


برای ، یعنی آرایش تصادفی، محلولی ایده آل داریم، بنابراین انرژی مولی  
فزونی هلمولتز برابر است با:

$$\frac{a^E}{RT} = \frac{w}{KT} x_1 x_2$$

## • آرایش غیر تصادفی:

- برای مخلوط هایی که لزوماً تصادفی نیستند، از فرض ساده کننده ای به نام تقریب شبه شیمیایی استفاده می کند. برای مخلوطی که کاملاً تصادفی داشتیم که بود.
- اما در حالتی که باشد داریم که و اگر انتظار داریم که باشد.
- واکنش روبه رو را در نظر می گیریم. (اگر انحلال مولکولها در داخل شبکه را به صورت یک واکنش شیمیایی در نظر بگیریم.)



• ثابت تعادل شیمیایی K:

$$K = \frac{(N_{12})^2}{N_1 N_2}$$

تغییر انرژی مولی واکنش است و فرض می کنیم که  $N_1$  مستقل از درجه حرارت است:

$$\frac{\Delta u}{R} = \frac{2W}{KZ}$$

با انتگرال گیری از داریم که :

$$\left( \frac{\partial L_n K}{\partial 1/T} \right)_V = -\frac{\Delta u}{R} (*)$$

$$K = Ce \times p \left( -\frac{2w}{ZKT} \right)$$

• با معرفی پارامتر ، پارامتر به صورت زیر تعریف می شود:

$$\beta = \left[ 1 + 4x_1x_2(\eta^2 - 1) \right]^{1/2}$$

• در نتیجه ارتباط بین و به صورت زیر بیان می شود:

$$N_{12} = N_{12}^* \left( \frac{2}{\beta + 1} \right) = \frac{ZN_1N_2}{N_1 + N_2} \left( \frac{2}{\beta + 1} \right)$$

که برای حالت تصادفی که بود مقدار نیز برابر یک می باشد.

$$W > 0 \rightarrow \eta^2 > 1 \rightarrow \beta > 1 \rightarrow N_2 < N_{12}^*$$

$$W < 0 \rightarrow \eta^2 < 1 \rightarrow \beta < 1 \rightarrow N_2 > N_{12}^*$$

$$\frac{W}{KT} \simeq -\infty \rightarrow \eta^2 \simeq 0 \rightarrow \beta \simeq 0 \rightarrow N_{12} = 0 \rightarrow$$

$$\frac{W}{KT} \simeq -\infty \rightarrow \eta^2 \simeq 0 \rightarrow \beta \simeq 0 \rightarrow N_{12} = N_{12}^* \rightarrow$$

## آرایش تصادفی برقرار است

$$W \rightarrow 0 \Rightarrow N_{12}^* = N_{12} \rightarrow$$

انرژی اضافی هلمولتز:

$$\frac{a^E}{RT} = \frac{Z}{2} \left[ x_1 L_n \frac{\beta - 1 + 2x_1}{x_1 (\beta + 1)} + x_2 L_n \frac{\beta - 1 + 2x_2}{x_2 (\beta + 1)} \right]$$