

- فرض می‌کنیم در دمای T_1 ظرفی حاوی مایع A داریم. اگر در این ظرف مقداری مایع B با دمای T_2 بریزیم، یکی از سه حالت زیر روی خواهد داد:

A-A, B-B, A-B

در این صورت اگر

1. $A-B$ انرژی پیوند \gg $B-B$ یا $A-A$ انرژی پیوند \rightarrow

حلالیت ضعیف خواهد بود و تمایل به پدیده خوشه ای شدن clustering روی خواهد داد.

2. $A-B$ انرژی پیوند $=$ $B-B$ یا $A-A$ انرژی پیوند \rightarrow

این حالت ایده آل حلالیت دو مایع در هم است.

3. $A-B$ انرژی پیوند \ll $B-B$ یا $A-A$ انرژی پیوند \rightarrow

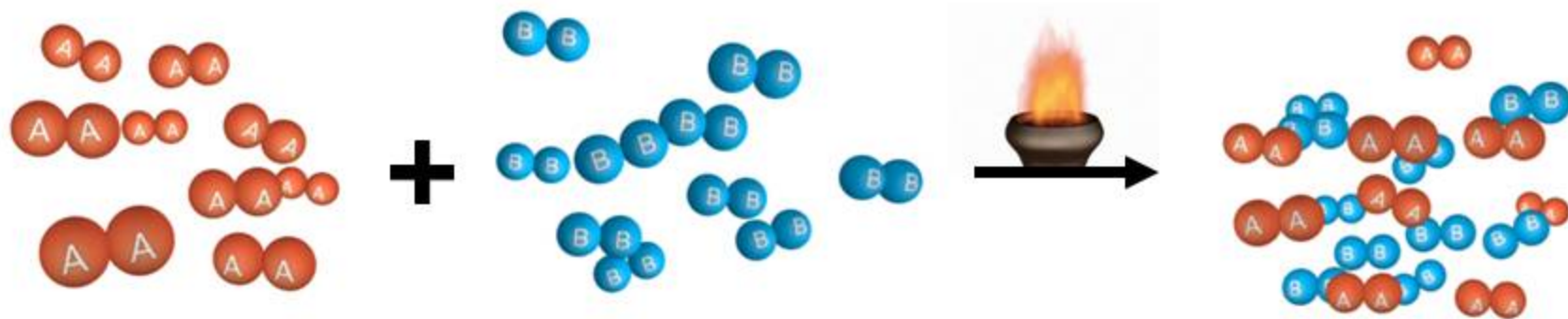
تمایل به تشکیل محلول منظم ordering خواهیم داشت.



بررسی حالات مختلف ملالیت

حالت اول (عدم حلالت):

در این حالت نه اتمهای A و نه اتمهای B تمایلی به شکستن پیوند های خود ندارند و لذا برای تشکیل محلول، باید با صرف انرژی (مانند هم زدن یا گرم کردن مخلوط) پیوند های قدیم را شکسته و پیوند های جدیدی در سطح انرژی بالاتر به صورت A-B بوجود آورد.



بدترین شکل این حلالت زمانی است که علی رغم انرژی زیاد، هیچ کدام از اتمهای A یا B با هم تشکیل پیوند نداده باشند.

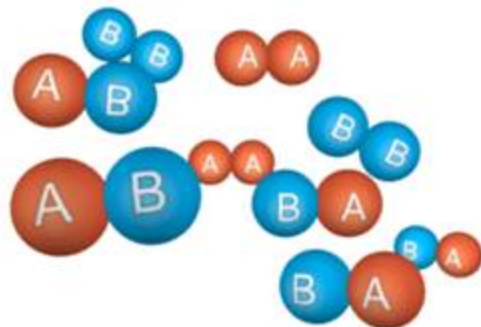
در شرایط آدیباتیک T کاهش می یابد.



بررسی حالات مختلف ملالیت

حالت دوم (محلول ایده آل):

انرژی پیوند میان A و B و A, A و B, A و B تفاوتی ندارد. برای A یا B ترجیحی از نظر کنار هم قرار گرفتن یا قرار نگرفتن وجود ندارد. هیچگونه افزایش یا کاهش دمایی نیز نخواهیم داشت.



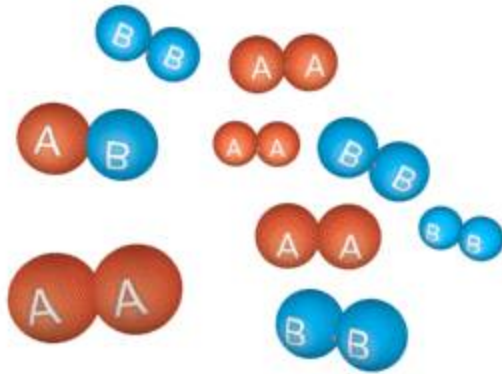
حد نهایی این حالت زمانی است که بین اتمهای A و B نتوانیم تفاوتی قائل شویم. البته در طبیعت هیچگاه محلول صد در صد ایده آل نداریم و هر آنچه است، محلولهای نزدیک به ایده آل است.



بررسی حالات مختلف ملالیت

حالت سوم (محلول منظم):

اتمهای A و B تمایل زیادی برای تشکیل پیوند با یکدیگر دارند و پیوند های ضعیف تر همنام شکسته و پیوند های قویتر نا همنام تشکیل می گردد.



در شرایط آدیباتیک T افزایش می یابد.

در حالت نهایی (extrem) هیچکدام از پیوندهای A-A یا B-B را نخواهیم داشت و فقط A-B مشاهده خواهیم کرد.



در گذشته دیده بودیم که:

اگر ΔG° واکنش }
منفی باشد ← تمایل به انجام دارد و واکنش تمایل دارد در
جهت چپ به راست پیش رود.
صفر باشد ← بی تفاوت است.
مثبت باشد ← تمایل به انجام دارد و واکنش تمایل دارد در
جهت راست به چپ پیش رود.

اما

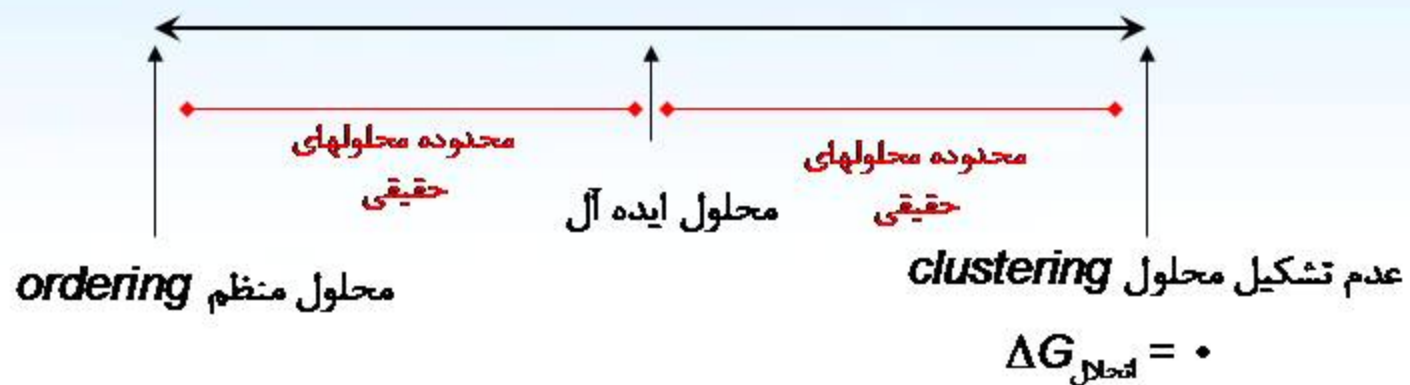
اگر ΔG واکنش }
منفی باشد ← واکنش به صورت خود به خود در جهت چپ به
راست انجام می شود.
صفر باشد ← به تعادل رسیده ایم.
مثبت باشد ← واکنش به صورت خود به خود در جهت راست به
چپ انجام می شود.

در واکنش های انحلال، ΔG یا منفی و یا صفر است و ΔG مثبت بی معنی است.

اما چرا؟؟؟؟؟؟؟؟



- اگر ΔG مثبت باشد، یعنی انحلال تبدیل می شود به همان مخلوط جدا از هم A و B و این از تعریف محلولها خارج است.



انواع مخلوطها

- فرض می کنیم در ظروف متعددی محلول $A-B$ را با درصد های متفاوت در اختیار داریم.



- فشار بخار جزیی A و B را در سطح مخلوطها اندازه گیری می کنیم:

X_A	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0
P_A	P_A^0	P_{A1}	P_{A2}	P_{A3}	P_{A4}	P_{A5}	P_{A6}	P_{A7}	P_{A8}	P_{A9}	0
P_B	0	P_{B9}	P_{B8}	P_{B7}	P_{B6}	P_{B5}	P_{B4}	P_{B3}	P_{B2}	P_{B1}	P_B^0

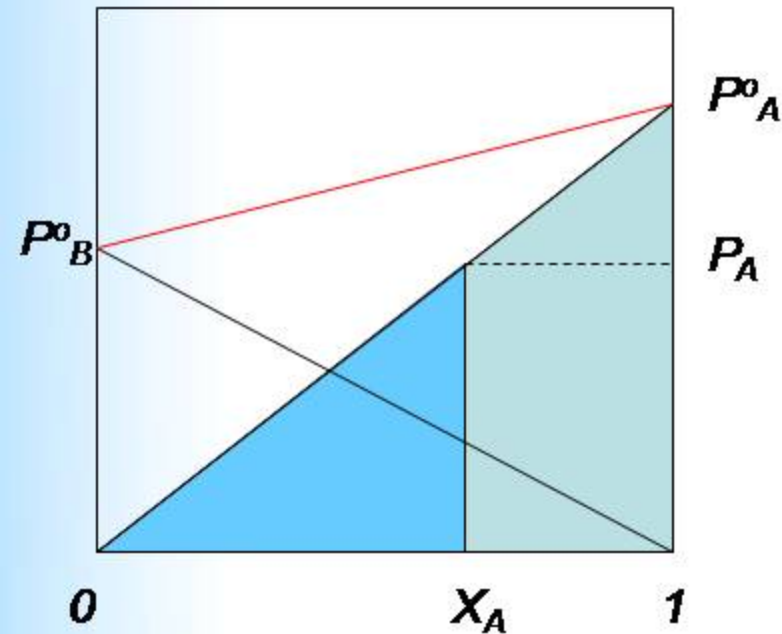


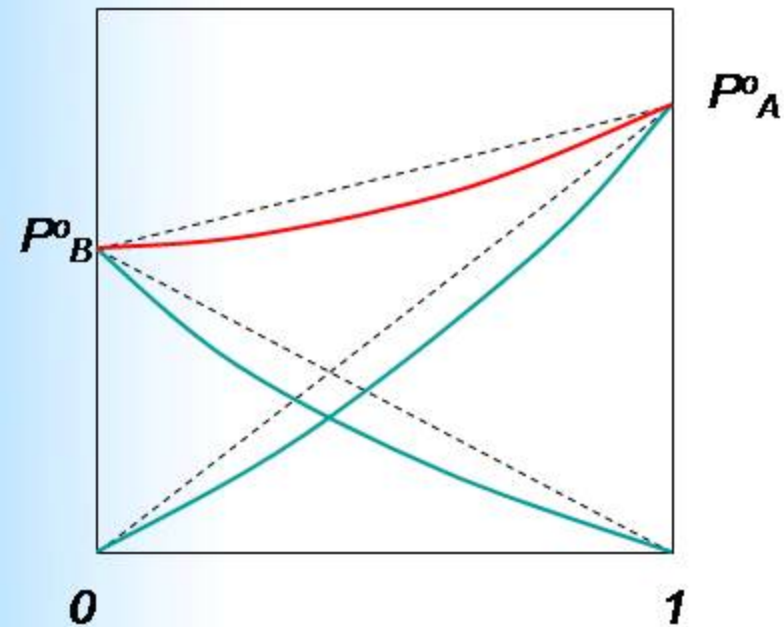
اطلاعات حاصل از جدول را در شکل روبرو رسم کرده ایم:

با استفاده از تشابه مثلثها داریم:

$$\frac{X_A}{1} = \frac{P_A}{P_A^{\circ}} \rightarrow P_A = X_A \cdot P_A^{\circ}$$

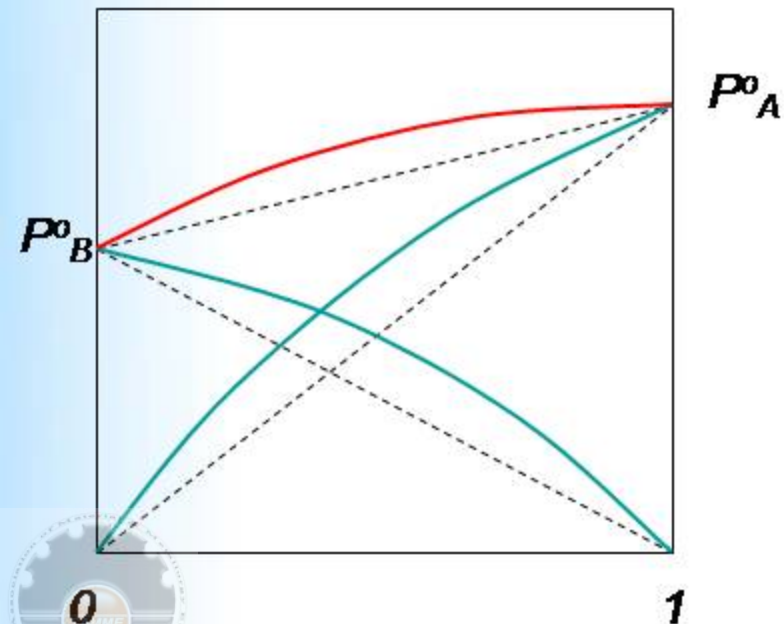
به چنین محلولی که رابطه جزء مولی و فشار جزئی در آن، یک رابطه خطی باشد، محلول ایده آل یا راولتی گویند.





اگر با رسم اطلاعات جدول به نمودار روبرو برسیم، انحراف منفی از محلولهای ایده آل و قانون راولت داریم.

در چنین حالتی پیوند های **غیر همنام** قویتر است.



در صورتیکه با رسم اطلاعات جدول به شکل روبرو برسیم، نشاندهنده آن است که اجزای محلول تمایلی به تشکیل پیوند ندارند و پیوند های **همنام** قویتر است.

در این حالت انحراف مثبت از قانون راولت داریم.



قانون راولت و قانون هنری

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ}$$

اکتیویته یک عدد مثبت است که مطابق روبرو تعریف می شود:

برای عناصر خالص $a_i=1$ و در زمان عدم وجود ماده $a_i=0$.

اگر اطلاعات حاصل از جدول را به اکتیویته تبدیل و آنرا بر حسب جزء مولی رسم کنیم، به شکل روبرو می رسیم:

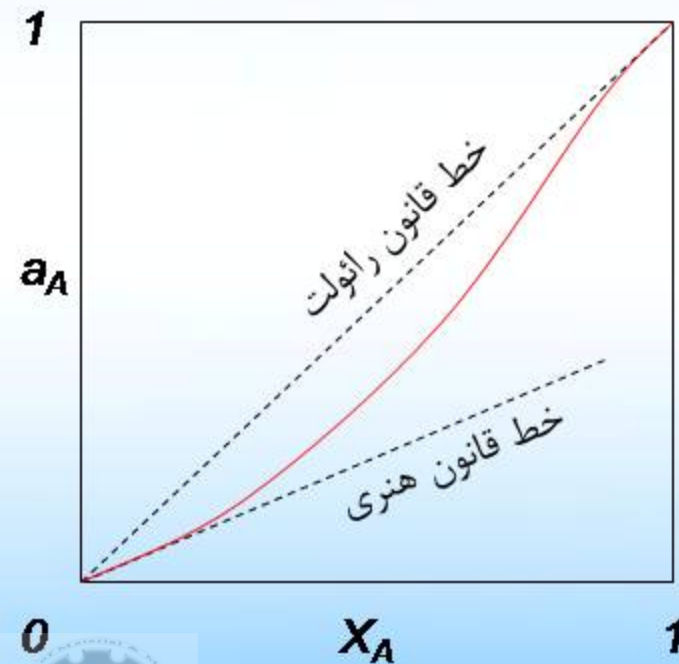
با تعریف اکتیویته، صورت جدیدی از قانون راولت

$$a_A = X_A$$

در تمام محلولها در غلظت های کم، اکتیویته با جزء مولی تشکیل یک رابطه خطی می دهد که از آن با قانون هنری

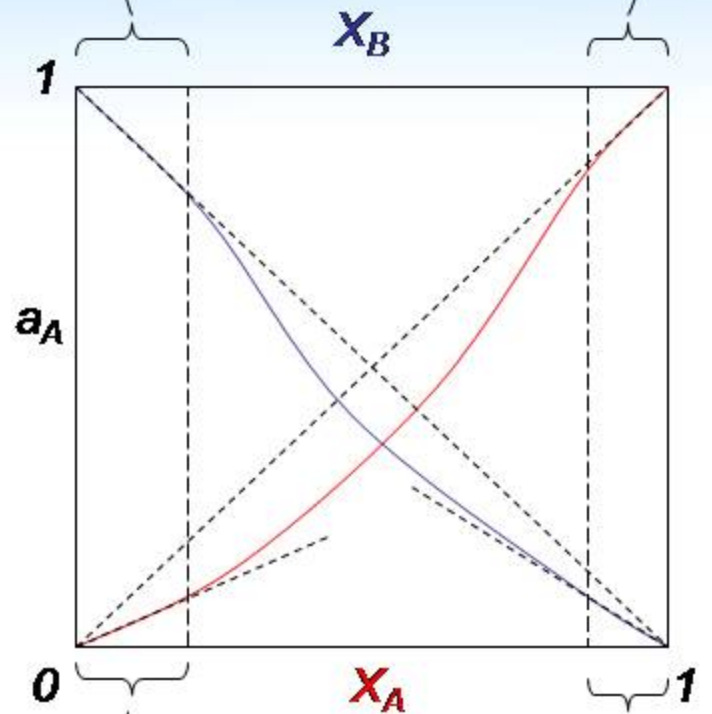
$$a_A = k \cdot X_A$$

همچنین تمام محلولها در غلظت های بالا، از قانون راولت تبعیت می کنند.



محدوده تبعیت
جزء B از قانون
رائولت

محدوده تبعیت
جزء B از قانون
هنری



در یک محلول، هر کجا جزء A از قانون
هنری تبعیت کند، جزء B از قانون
رائولت پیروی می کند و بالعکس.

محدوده تبعیت
جزء A از قانون
هنری

محدوده تبعیت
جزء A از قانون
رائولت



رابطه گیبس-دوهم

یک کمیت فراگیر را می توان بر حسب متغیر های سیستم (دما، فشار، ترکیب شیمیایی و ...) به صورت زیر تعریف کرد:

$$Q' = Q'(T, P, n_i, n_j, n_k, \dots) \quad \text{با مشتق گیری در } T, P \text{ ثابت:}$$

$$dQ' = \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, n_k, \dots} dn_i + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i, n_k, \dots} dn_j + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_i, n_j, \dots} dn_k + \dots$$

پیشتر می دانستیم که:

$$dQ' = \bar{Q}_i dn_i + \bar{Q}_j dn_j + \bar{Q}_k dn_k + \dots \quad \text{رابطه (۱)}$$

اما،

$$Q' = n_i \bar{Q}_i + n_j \bar{Q}_j + n_k \bar{Q}_k + \dots$$

با مشتق گیری خواهیم داشت:

$$dQ' = n_i d\bar{Q}_i + n_j d\bar{Q}_j + n_k d\bar{Q}_k + \dots + \bar{Q}_i dn_i + \bar{Q}_j dn_j + \bar{Q}_k dn_k + \dots \quad \text{رابطه (۲)}$$

لذا از مقایسه (۱) و (۲)

$$n_i d\bar{Q}_i + n_j d\bar{Q}_j + n_k d\bar{Q}_k + \dots = 0 \implies \sum_i n_i d\bar{Q}_i = 0$$

$$\sum_i X_i d\bar{Q}_i = 0$$

و در حالت کلی:



الرژی آزاد تشکیل یک مخلول

$$G' = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

$$G = X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B \quad \star$$

$$dG = X_A d\bar{G}_A + X_B d\bar{G}_B + \bar{G}_A dX_A + \bar{G}_B dX_B \Rightarrow dG = \bar{G}_A dX_A + \bar{G}_B dX_B$$

(با استفاده از رابطه گیبس - دوهم) = 0

$$\left. \begin{array}{l} X_A + X_B = 1 \\ dX_A + dX_B = 0 \\ dX_A = -dX_B \end{array} \right\} \rightarrow \frac{dG}{dX_A} = \bar{G}_A - \bar{G}_B \Rightarrow X_B \frac{dG}{dX_A} = X_B \bar{G}_A - X_B \bar{G}_B \quad \star\star$$

$$\star\star \& \star\star \Rightarrow G + X_B \frac{dG}{dX_A} = \bar{G}_A (X_A + X_B) \Rightarrow$$

$$\bar{G}_A = G + X_B \frac{dG}{dX_A}$$

$$\bar{G}_B = G + X_A \frac{dG}{dX_B}$$



تغییرات انرژی آزاد تشکیل یک مملول

$$\Delta G_B = G_i(\text{in solution}) - G_i(\text{pure}) = RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ} = RT \ln a_i$$

تغییرات انرژی آزاد انحلال در اثر افزایش یک جزء به آن.

$$\text{انرژی آزاد قبل از انحلال} = n_A G_A^\circ + n_B G_B^\circ$$

$$\text{انرژی آزاد بعد از انحلال} = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

$$\begin{aligned} \Delta G'^M &= (n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B) - (n_A G_A^\circ + n_B G_B^\circ) \\ &= n_A (\bar{G}_A - G_A^\circ) + n_B (\bar{G}_B - G_B^\circ) \end{aligned}$$

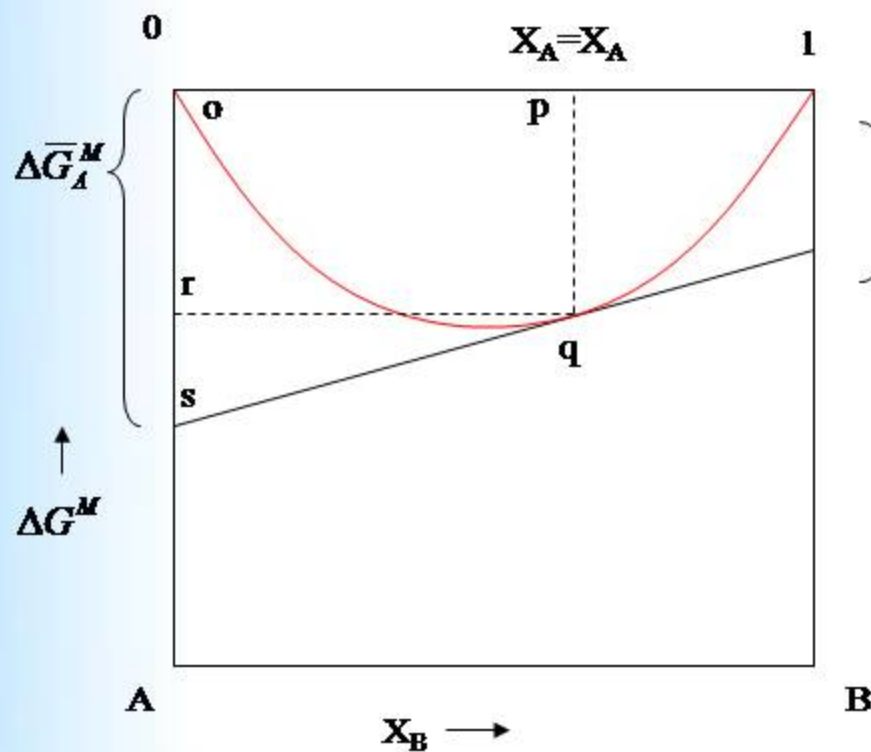


$$\Delta G'^M = n_A \Delta \bar{G}_A^M + n_B \Delta \bar{G}_B^M \Rightarrow \Delta G^M = X_A \Delta \bar{G}_A^M + X_B \Delta \bar{G}_B^M$$

$$\Delta G'^M = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B) \Rightarrow \Delta G^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

از آنجا که $1 > a_i > 0$ لذا همواره $\Delta G^M \leq 0$

با استفاده از این روابط می توان با دانستن اطلاعات انرژی آزاد انحلال کل محلول میتوان اطلاعات هر جزء را بدست آورد.



$$\Delta \bar{G}_A^M = \Delta G^M + X_B \frac{d\Delta G^M}{dX_A}$$

$$\Delta \bar{G}_B^M = \Delta G^M + X_A \frac{d\Delta G^M}{dX_B}$$

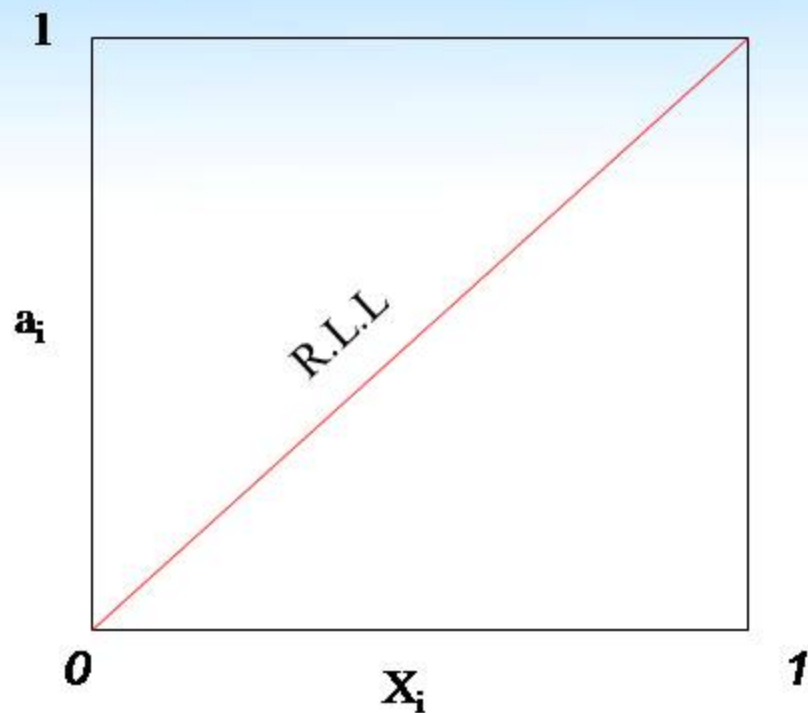
$$\Delta G^M = pq, \quad X_B = rq$$

$$\frac{d\Delta G^M}{dX_A} = \text{شیب منحنی در ترکیب } X_A = \frac{rs}{rq}$$

$$\Delta \bar{G}_A^M = pq + rq \frac{rs}{rq} = pq + rs = or + rs = os$$



خصوصیات محلولهای ایده آل



خصوصیت اول: اکتیویته با جزء مولی برابر است.

در محلولهای ایده آل همواره رابطه زیر برقرار است:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = \frac{X_i P_i^0}{P_i^0} = X_i$$

لذا

$$\begin{aligned} \Delta G^M &= RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \\ &= \underline{RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)} \end{aligned}$$



فصوصیات مخلولهای ایده آل

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp.}} = \bar{V}_i, \quad \left(\frac{\partial G_i^{\circ}}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp.}} = V_i^{\circ}$$

خصوصیت دوم: تغییرات حجمی صفر است.

در مخلولهای ایده آل، همواره با مخلوط کردن حجم V_1 و V_2 محلول حاصل حجمی برابر $V_1 + V_2$ خواهد داشت.

$$\left(\frac{\partial(\bar{G}_i - G_i^{\circ})}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp.}} = \bar{V}_i - V_i^{\circ}$$

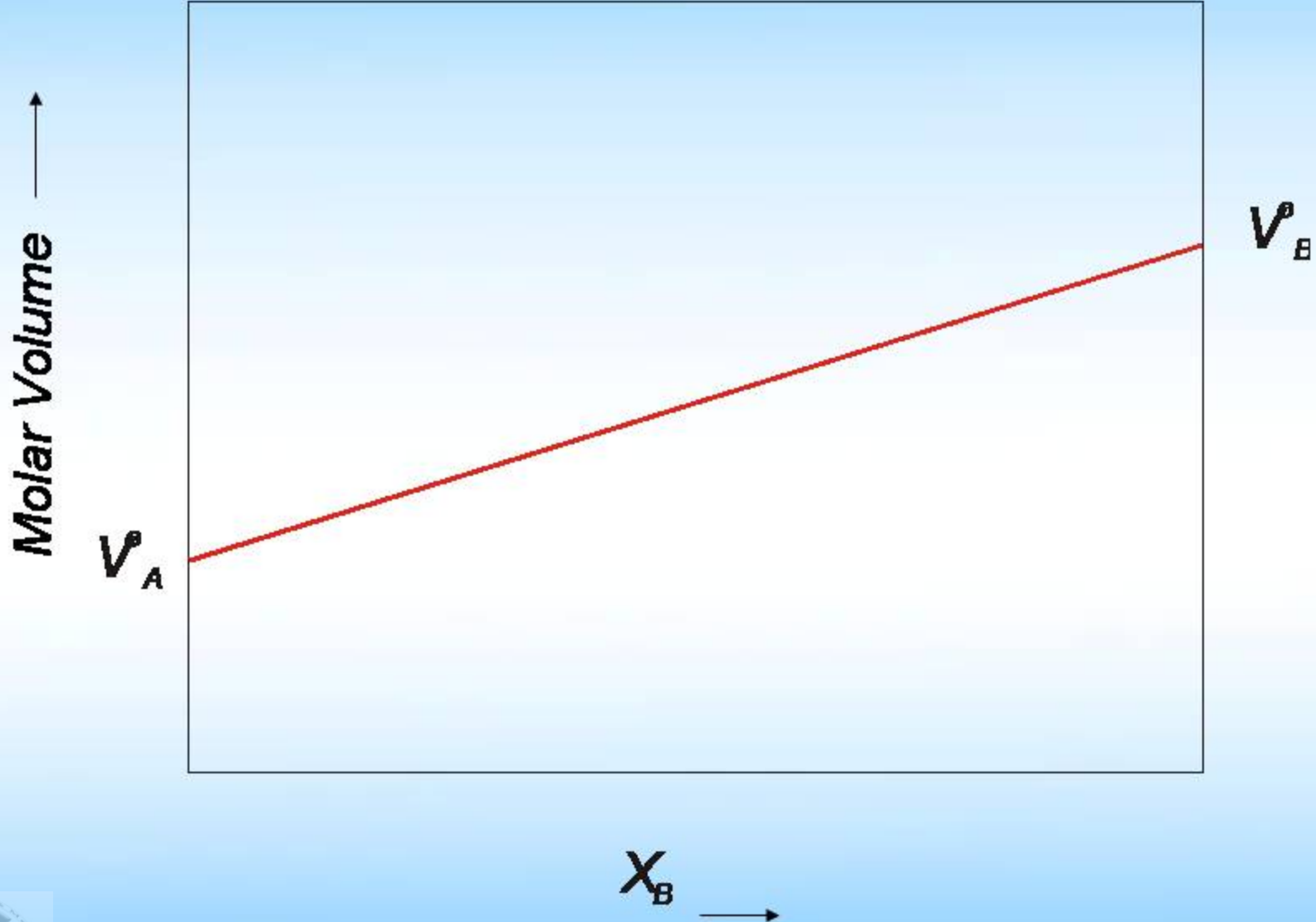
$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_i^M}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp.}} = \left(\frac{\partial RT \ln X_i}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp.}} = \Delta \bar{V}_i^{M, id} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta V^{M} &= (n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B) - (n_A V_A^{\circ} + n_B V_B^{\circ}) \\ &= n_A (\bar{V}_A - V_A^{\circ}) + n_B (\bar{V}_B - V_B^{\circ}) \\ &= n_A \Delta \bar{V}_A^M + n_B \Delta \bar{V}_B^M \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \bar{V}_A = V_A^{\circ} \quad \text{and} \quad \bar{V}_B = V_B^{\circ}$$

$$\Delta V^{M, id} = 0$$





خصوصیات مخلوط‌های ایده آل

خصوصیت سوم: تغییرات آنتالپی تشکیل برابر صفر است.

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{\partial(G_i/T)}{\partial T} \right]_{P,comp} &= -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \\ \left[\frac{\partial(G_i^\circ/T)}{\partial T} \right]_{P,comp} &= -\frac{H_i^\circ}{T^2} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \left[\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_i - G_i^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P,comp} = -\frac{(\bar{H}_i - H_i^\circ)}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial(R \ln X_i)}{\partial T} \right]_{P,comp} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} = 0$$

$$\Delta \bar{H}_i^{M,id} = \bar{H}_i - H_i^\circ = 0 \longrightarrow \bar{H}_i = H_i^\circ$$



خصوصیات محلولهای ایده آل

خصوصیت چهارم: تغییرات آنتروپی.

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,comp} = -S \quad \left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} \right)_{P,comp} = -\Delta S^M$$

$$\Delta G^{M,id} = RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta S^{M,id} = - \left(\frac{\partial \Delta G^{M,id}}{\partial T} \right)_{P,comp} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta S^M = \Delta S_{Therm.} + \Delta S_{Conf.} = \Delta S_{Conf.}$$

در محلولهای ایده آل، چون ترجیحی برای محل قرار گرفتن اتمها وجود ندارد، لذا آنتروپی حرارتی صفر است.



$$\Delta S'_{\text{conf}} = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! \times N_B!}$$

$$= k [\ln (N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B!]$$

$$\begin{aligned} \Delta S'_{\text{conf}} &= k [(N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) - (N_A + N_B) \\ &\quad - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B] \\ &= k \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{(N_A + N_B)} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{(N_A + N_B)} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) = \frac{n_A}{n_A + n_B} = X_A$$

$$\frac{N_B}{N_A + N_B} = X_B$$



N_A particles of A = $\frac{N_A}{@}$ moles of A = n_A moles of A

N_B particles of B = $\frac{N_B}{@}$ moles of B = n_B moles of B

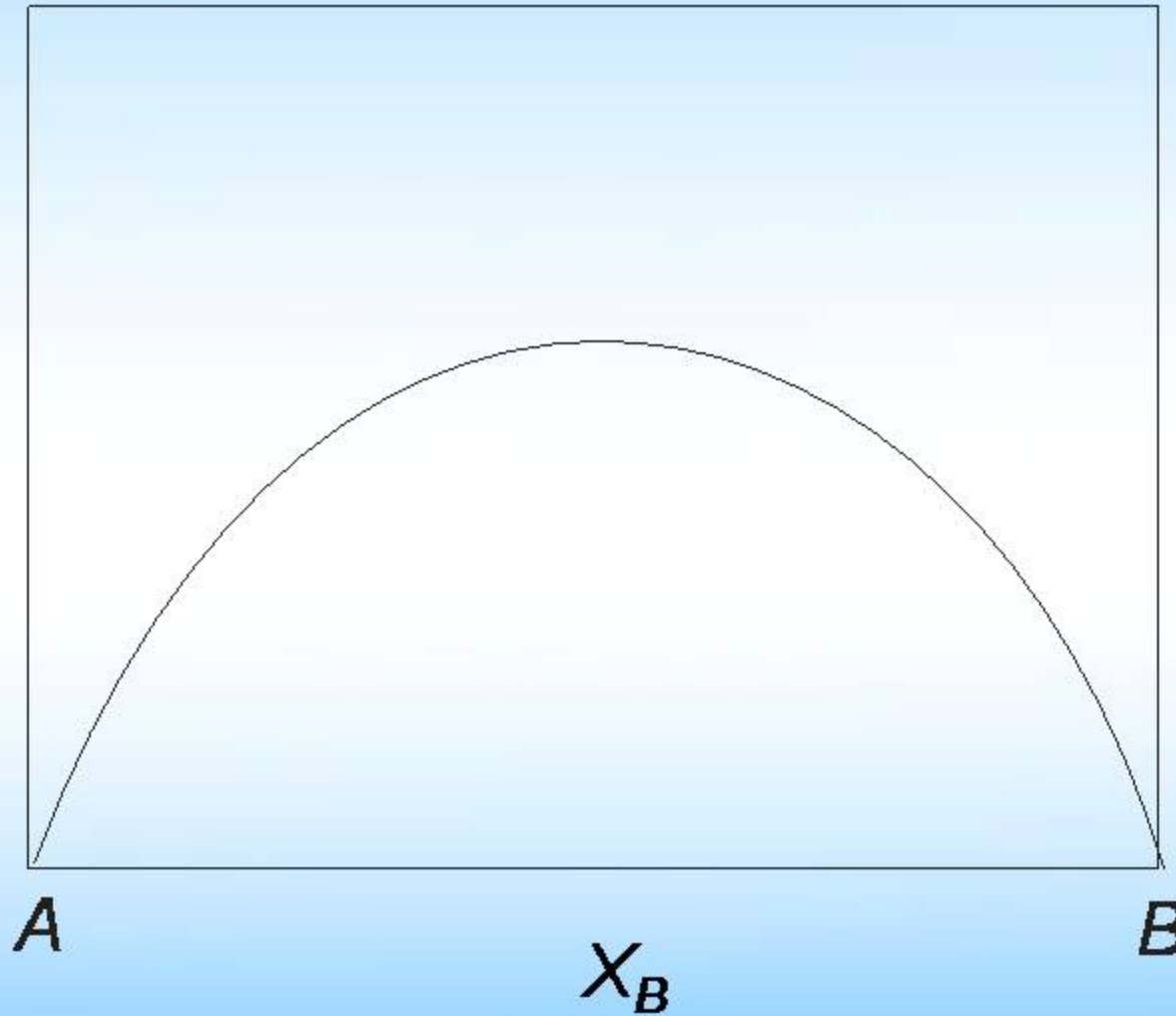
$$\Delta S'_{\text{conf}} = -k @ (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

$$\Delta S'_{\text{conf}} = -R (n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$



$\Delta S^{M, id}$, Joules/degree



مملولهای غیر ایده آل

ضریب اکتیویته:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$

ضریب اکتیویته : $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ مملولهای ایده آل} \\ 0 < \gamma_i < 1 \text{ or } \gamma_i > 1 \end{array} \right.$

$$\frac{\partial(\Delta\bar{G}_i^M/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta\bar{H}_i^M}{T^2}$$

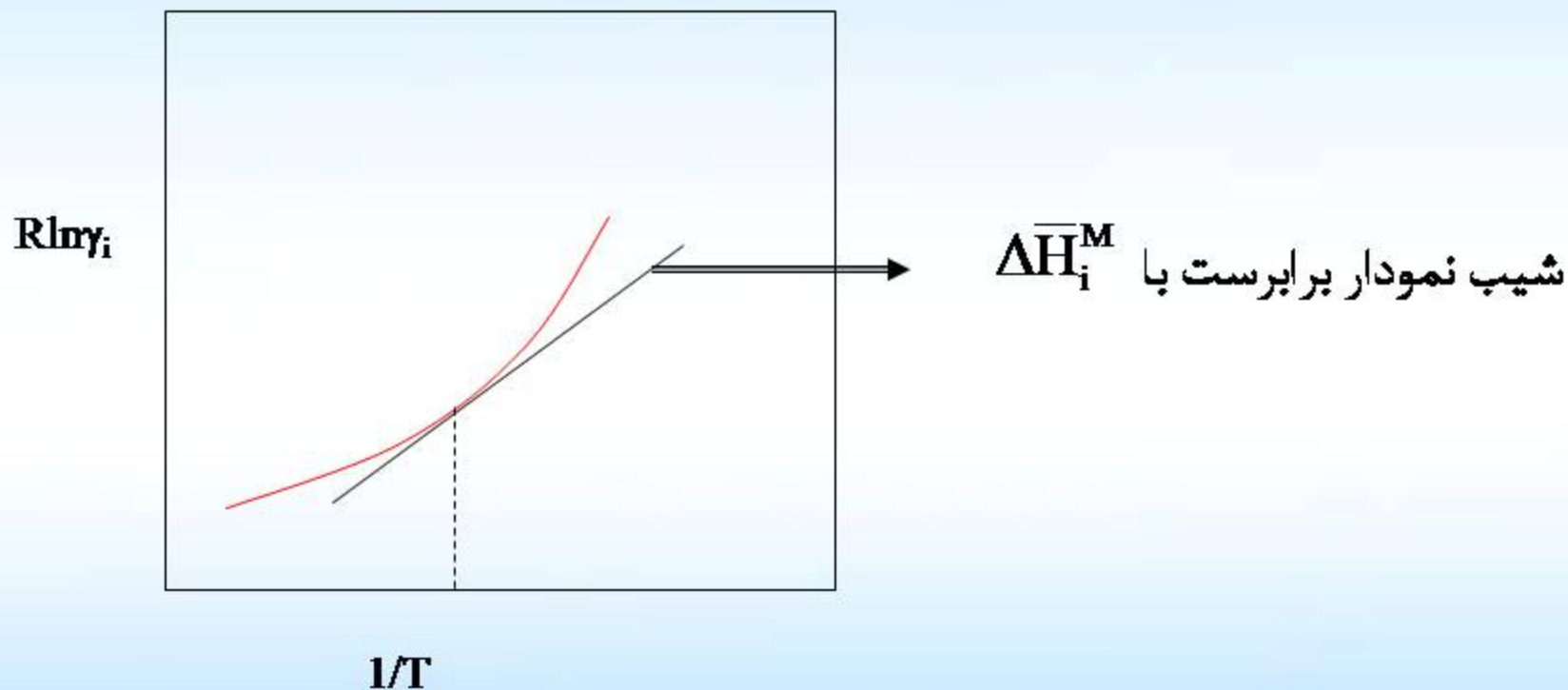
$$\Delta\bar{G}_i^M = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$$

$$\frac{\partial(\Delta\bar{G}_i^M/T)}{\partial T} = \frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial T} = -\frac{\Delta\bar{H}_i^M}{T^2} \quad \frac{d(1/T)}{dT} = -\frac{dT}{T^2}$$

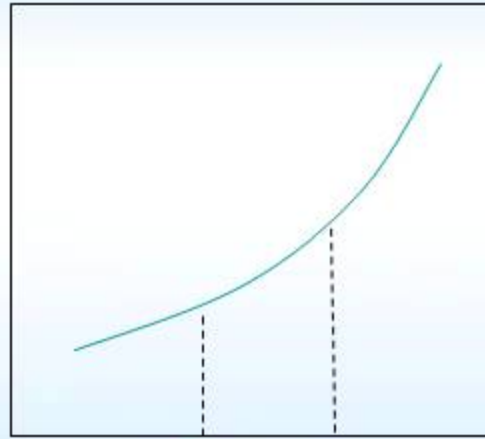
$$\frac{\partial(R \ln \gamma_i)}{\partial(1/T)} = \Delta\bar{H}_i^M$$



بدست آوردن آنتالپی انحلال از راه تجربی کاری مشکل است اما با استفاده از ضریب اکتیویته در هر دما می توان آنتالپی انحلال را محاسبه کرد.

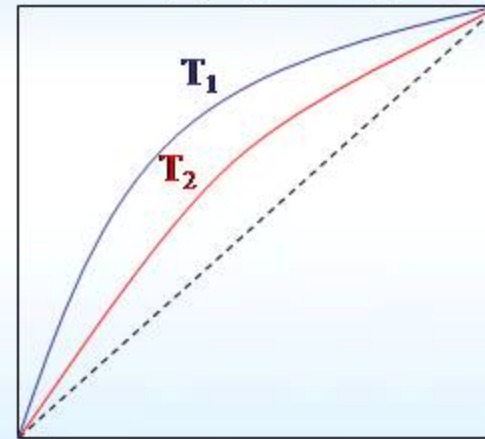


اگر $\Delta \bar{H}_i^M > 0$ با افزایش درجه حرارت، $1/T$ کاهش یافته و لذا $R \ln \gamma_i$ نیز کاهش می یابد و لذا ضریب اکتیویته نیز کاهش می یابد.



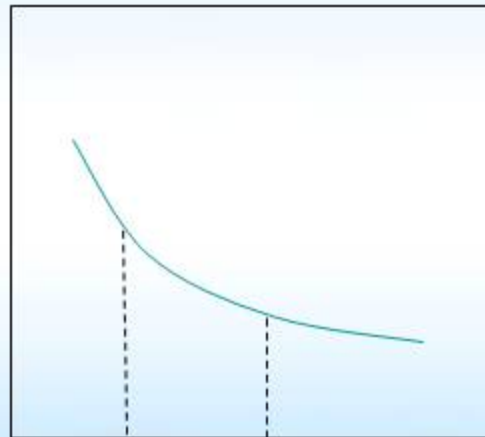
$1/T$ T_2 T_1

a_i



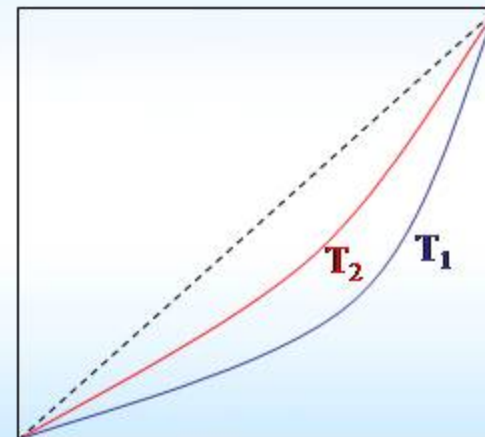
X_i

اگر $\Delta \bar{H}_i^M < 0$ با افزایش درجه حرارت، $1/T$ کاهش یافته و ضریب اکتیویته افزایش می یابد.



T_2 T_1 $1/T$

a_i

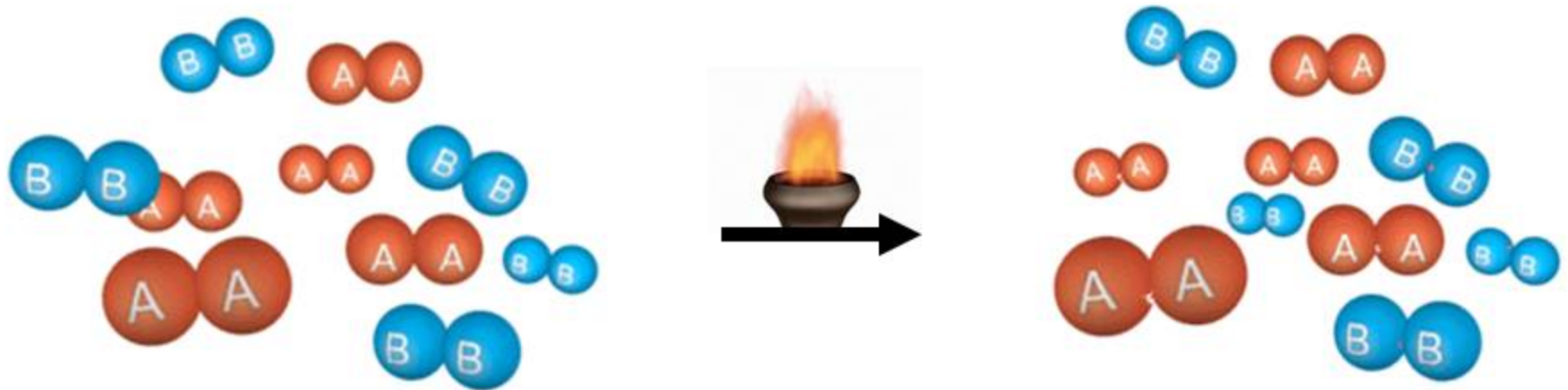


X_i



در هر دو حالت مشاهده می شود که با افزایش درجه حرارت به خط راثولت و حالت ایده آل نزدیک تر می شویم.

توجیه فیزیکی: با افزایش دما و بالا رفتن سطح انرژی، ارتعاش اتمها بیشتر شده و بیشتر با هم مخلوط می شوند و طبق تعریف به حالت ایده آل نزدیک تر می شوند.



کاربرد رابطه گیبس دوم

با استفاده از این رابطه و با داشتن اکتیویته یک جزء واکنش، اکتیویته جزء دوم به سادگی قابل محاسبه است:

$$X_A d\Delta\bar{G}_A^M + X_B d\Delta\bar{G}_B^M = 0$$

$$X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0$$

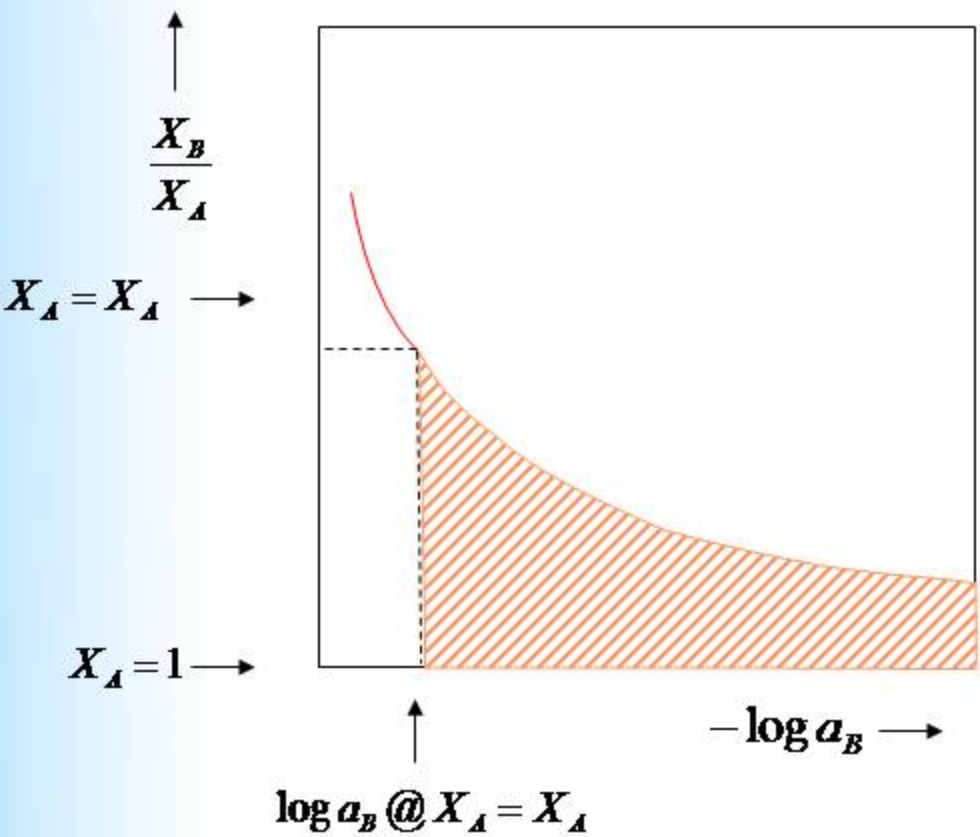
$$d \log a_A = -\frac{X_B}{X_A} d \log a_B$$

$$\log a_A @ X_A = -\int_{\log a_B @ X_A=1}^{\log a_B @ X_A=X_A} (X_B/X_A) d \log a_B$$

حال با استفاده از این اطلاعات، نمودار رسم می کنیم:



در این نمودار دو مجانب وجود دارد:

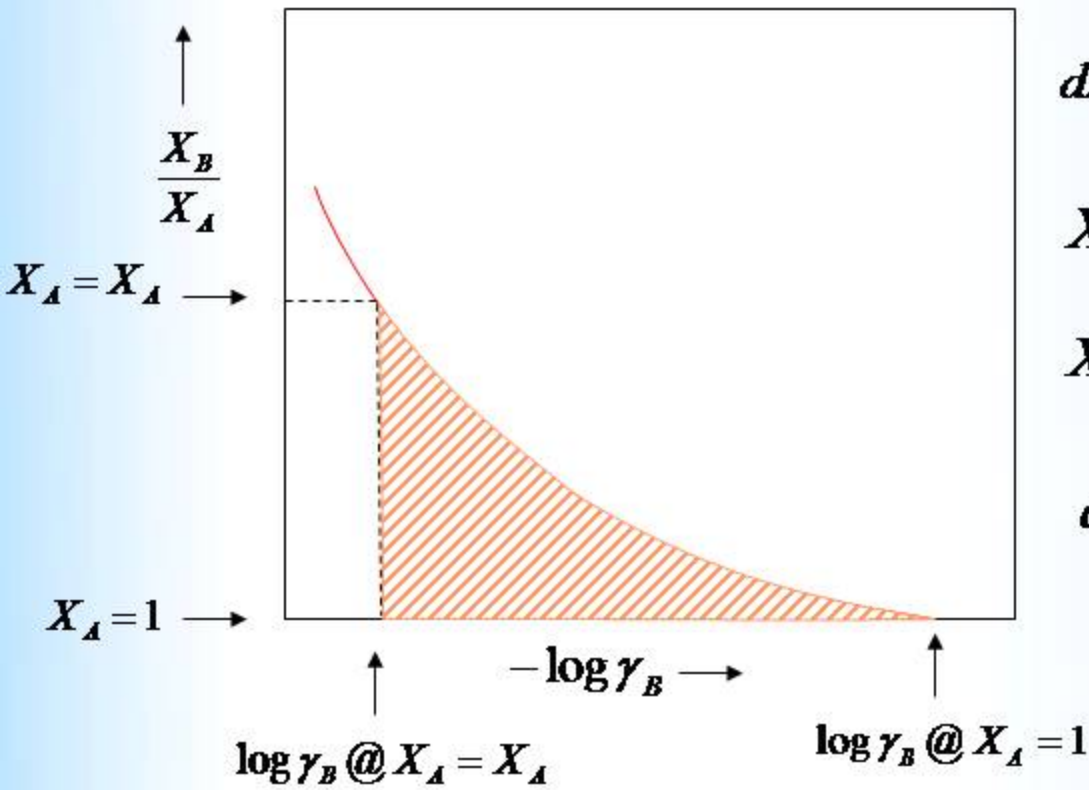


1. $\left. \begin{array}{l} X_B \rightarrow 1 \\ a_B \rightarrow 1 \\ \log a_B \rightarrow 0 \end{array} \right\} X_B/X_A \rightarrow \infty$
2. $\left. \begin{array}{l} X_B \rightarrow 0 \\ a_B \rightarrow 0 \end{array} \right\} \log a_B \rightarrow -\infty$

مشکل مجانب اول را می توان با تعیین صحیح نقطه شروع بر طرف ساخت.

برای محاسبه انتگرال و از بین بردن مجانب دوم از این طریق عمل می شود:





$$dX_A + dX_B = 0 \implies X_A \frac{dX_A}{X_A} + X_B \frac{dX_B}{X_B} = 0$$

$$X_A d \log X_A + X_B d \log X_B = 0$$

$$X_A d \log \gamma_A + X_B d \log \gamma_B = 0$$

$$d \log \gamma_A = -\frac{X_B}{X_A} d \log \gamma_B$$

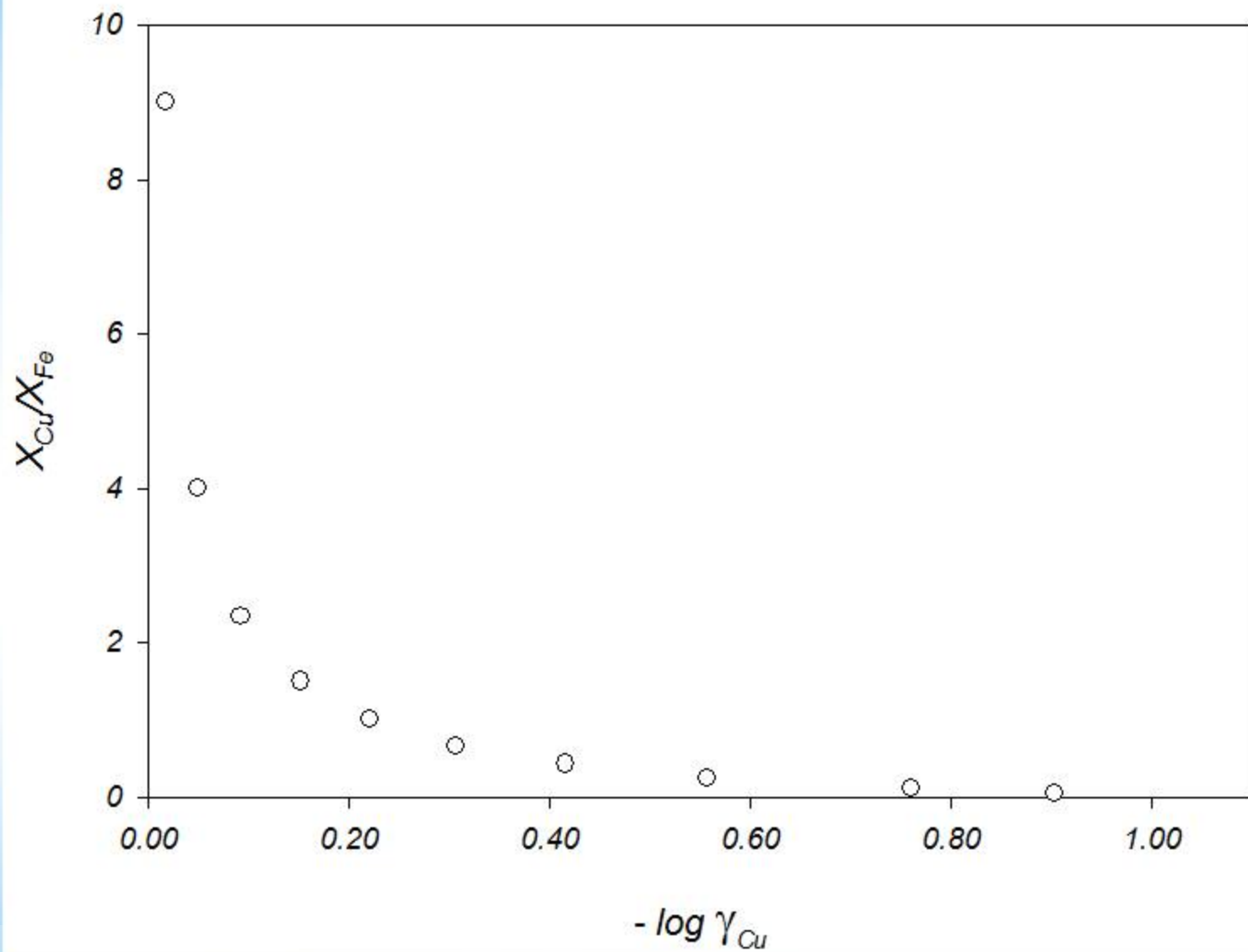
$$\log \gamma_A \text{ at } X_A = -\int_{\log \gamma_B @ X_A = 1}^{\log \gamma_B @ X_A = X_A} \left(\frac{X_B}{X_A} \right) d \log \gamma_B$$

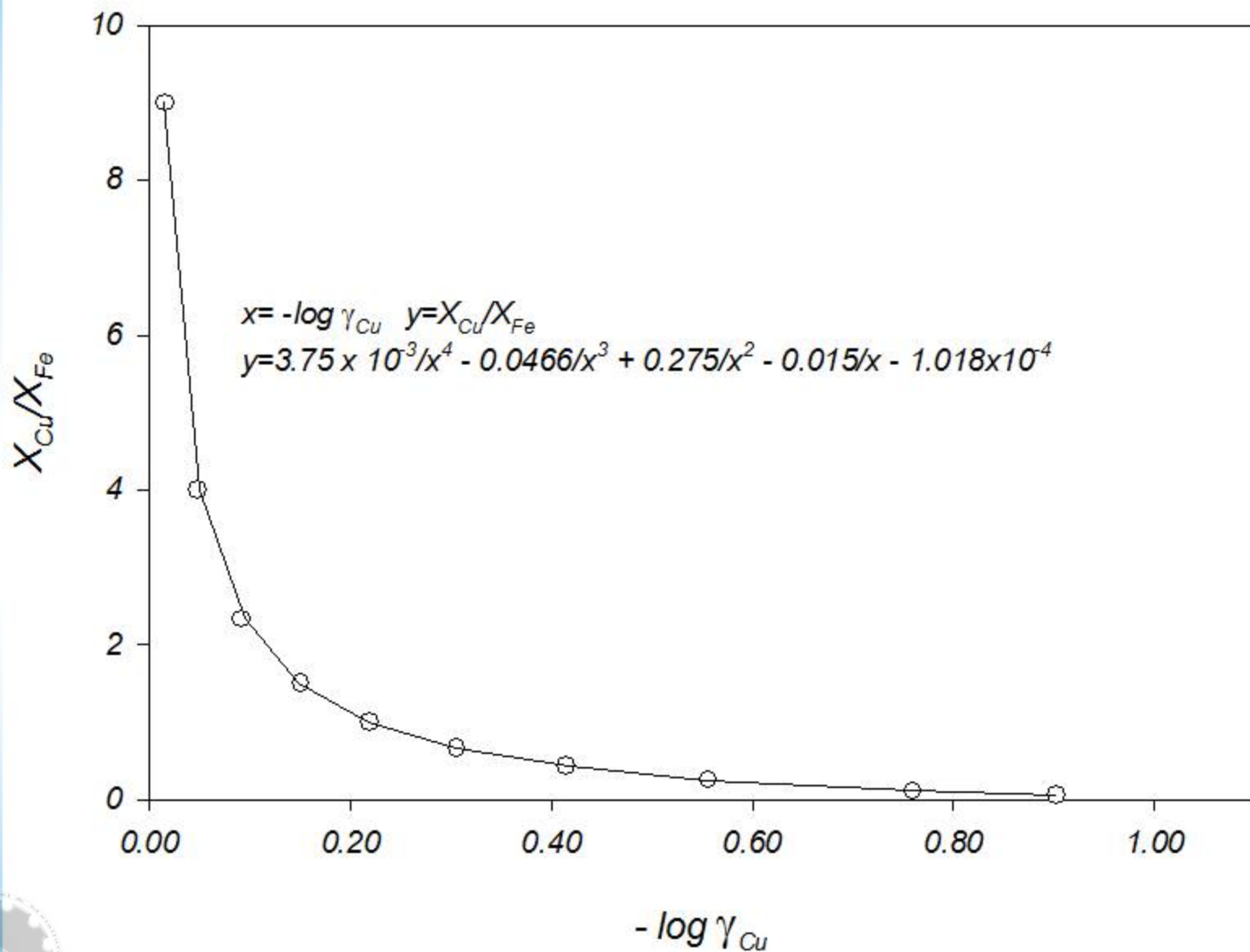


مثال - اکتیویته مس در سیستم مس-آهن در ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد اندازه گیری شده است. مطلوبست محاسبه اکتیویته آهن.

X_{Cu}	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05
a_{Cu}	1.0	0.935	0.895	0.865	0.85	0.83	0.81	0.780	0.720	0.575	0.40
$Log \gamma_{Cu}$											
X_{Cu}/X_{Fe}											







$$x = \text{col}(1)$$

$$y = \text{col}(2)$$

$$\text{col}(3) = \log(y/x)$$

$$\text{col}(4) = x/(1-x)$$

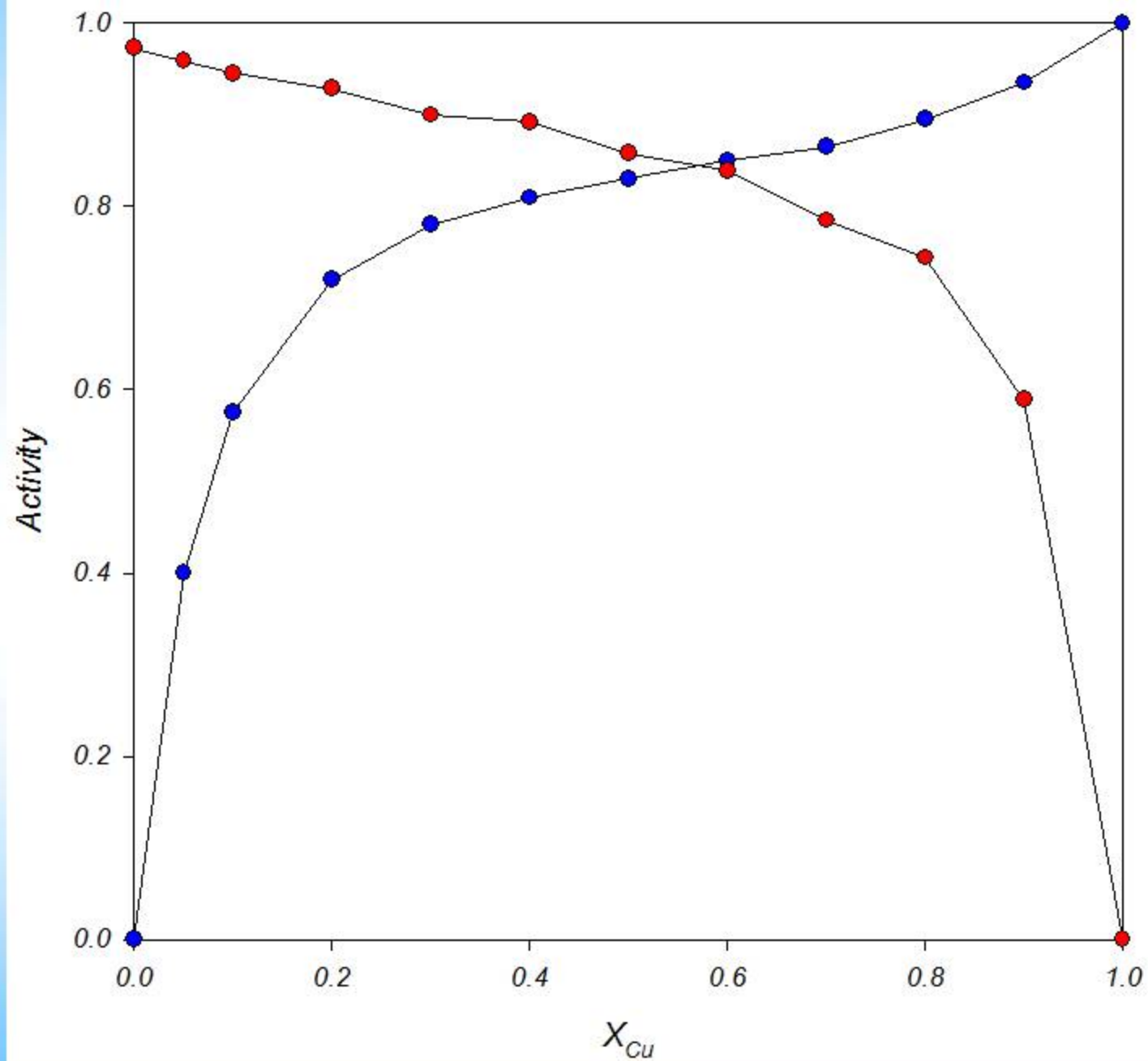
$$t = \text{col}(3)$$

$$u = .9031$$

$$s = -.00125*(t^{-3}-u^{-3}) + 0.0233*(t^{-2}-u^{-2}) - .2754*(t^{-1}-u^{-1}) + 0.015*(\ln(t)-\ln(u)) - 0.0001018*(t-u)$$

$$\text{col}(8) = 10^s$$





تابع آلفا α

راه دیگر حذف مجانب در منحنی قبل استفاده از تابع آلفا است:

$$\alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1 - X_i)^2}$$

با توجه به اینکه هرگاه $X_i \rightarrow 1$ در نتیجه $\gamma_i \rightarrow 1$ لذا هیچگاه حد نخواهد داشت.

$$\alpha_A = \frac{\ln \gamma_A}{X_B^2}$$

$$\alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{X_A^2}$$

$$\ln \gamma_B = \alpha_B X_A^2$$

$$\ln \gamma_A = \alpha_A X_B^2$$

اگر دیفرانسیل بگیریم:



$$d \ln \gamma_B = 2 \alpha_B X_A dX_A + X_A^2 d\alpha_B$$

$$d \log \gamma_A = -\frac{X_B}{X_A} d \log \gamma_B$$

اگر آنها در رابطه ذیل قرار دهیم:

$$\begin{aligned} d \ln \gamma_A &= -\frac{X_B}{X_A} 2 \alpha_B X_A dX_A - \frac{X_B}{X_A} X_A^2 d\alpha_B \\ &= -2X_B \alpha_B dX_A - X_B X_A d\alpha_B \end{aligned}$$

با انتگرال گیری خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_A = -\int_{X_A=1}^{X_A} 2 \alpha_B X_B dX_A - \int_{\alpha_B \text{ at } X_A=1}^{\alpha_B \text{ at } X_A} X_A X_B d\alpha_B$$

انتگرال دوم را میتوان ساده کرد:

$$\int d(x, y) = \int y dx + \int x dy$$

$$\int X_B X_A d\alpha_B = \int d(X_B X_A \alpha_B) - \int \alpha_B d(X_A X_B)$$



$$\begin{aligned}
\ln \gamma_A &= - \int 2X_B \alpha_B dX_A - \int d(X_B X_A \alpha_B) + \int \alpha_B d(X_B X_A) \\
&= - \int 2X_B \alpha_B dX_A - X_B X_A \alpha_B + \int \alpha_B X_B dX_A + \int \alpha_B X_A dX_B \\
&= - \int 2X_B \alpha_B dX_A - X_B X_A \alpha_B + \int \alpha_B X_B dX_A - \int \alpha_B X_A dX_A \\
&= X_B X_A \alpha_B - \int (2X_B - X_B + X_A) \alpha_B dX_A = -X_A X_B \alpha_B - \int_{X_A=1}^{X_A=X_A} \alpha_B dX_A
\end{aligned}$$

$$\ln \gamma_A = -X_A X_B \alpha_B - \int_{X_A=1}^{X_A=X_A} \alpha_B dX_A$$

بنابراین با ترسیم اطلاعات مربوط به α_B بر حسب X_A میتوان ضریب اکتیویته A را بدست آورد.



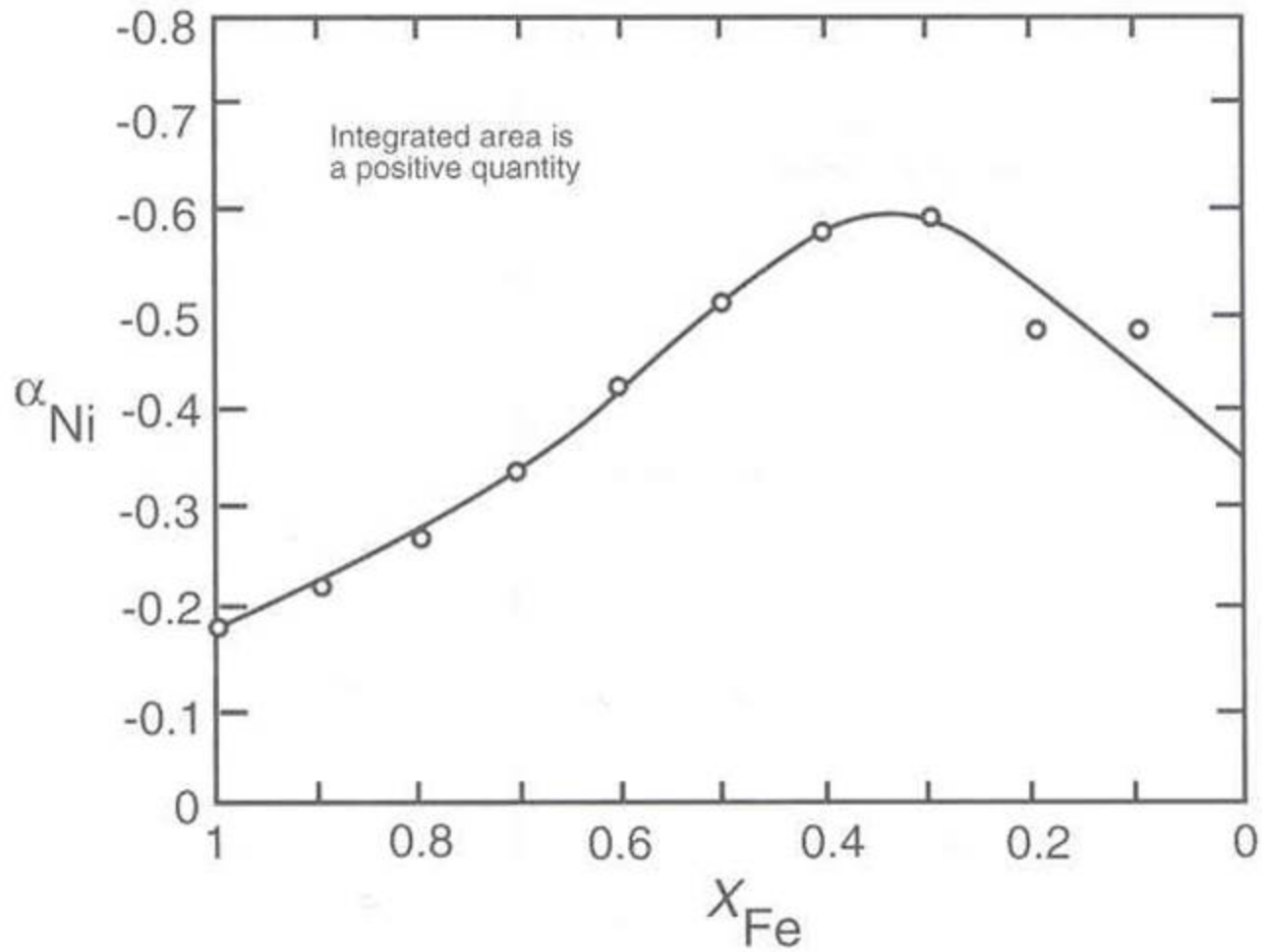


Figure 9.16 The variation of α_{Ni} with composition in the system iron-nickel.



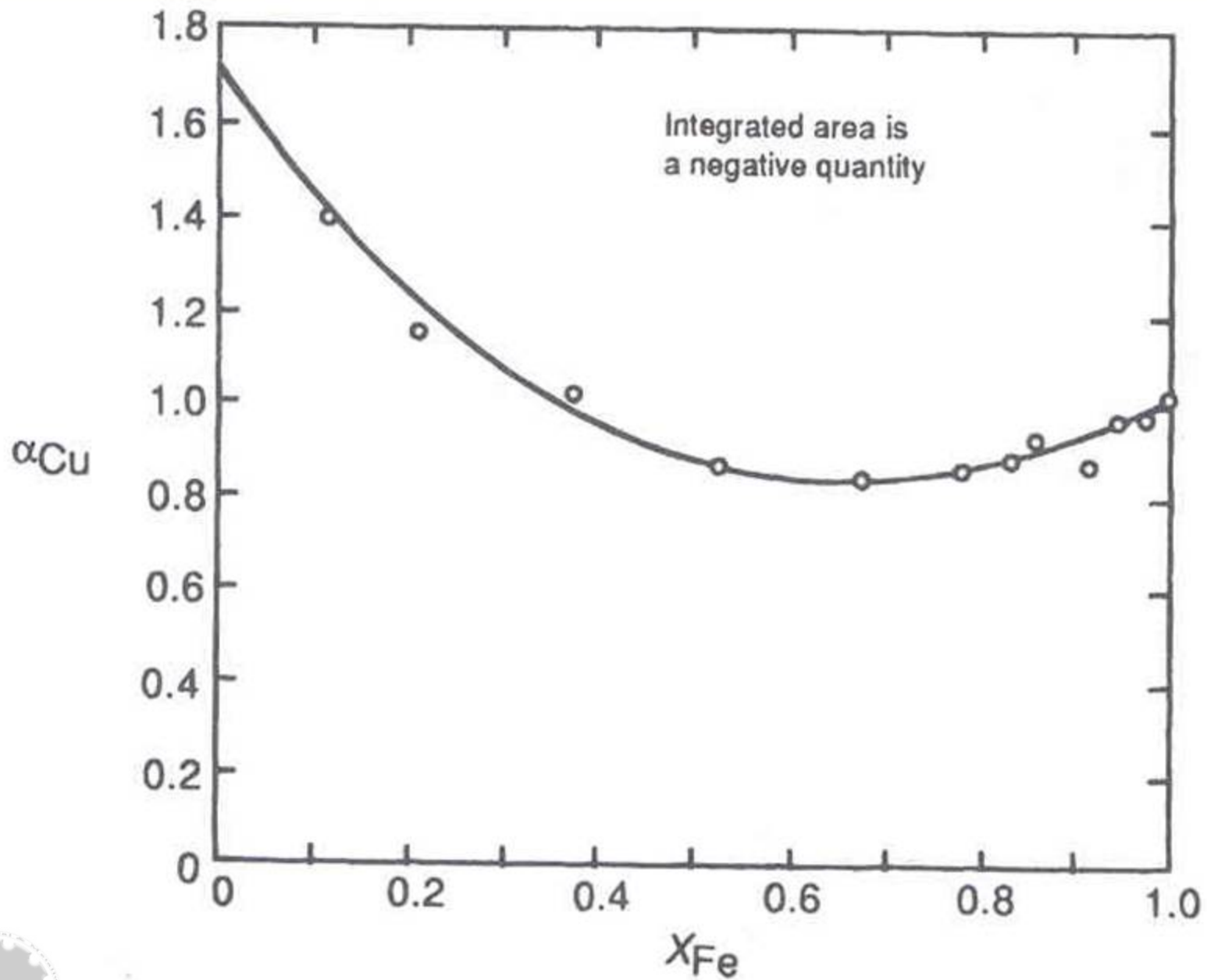


Figure 9.17 The variation of α_{Cu} with composition in the system iron-copper.



رابطه بین قانون هنری و قانون راولت

اگر در یک محلول جزء B از قانون هنری تبعیت کند؛

$$a_B = k_B X_B$$

$$\log a_B = \log k_B + \log X_B$$

$$d \log a_B = d \log X_B$$

$$\begin{aligned} d \ln a_A &= -\frac{X_B}{X_A} d \ln X_B = -\frac{X_B}{X_A} \frac{d X_B}{X_B} = -\frac{d X_B}{X_A} \\ &= \frac{d X_A}{X_A} = d \ln X_A \end{aligned}$$

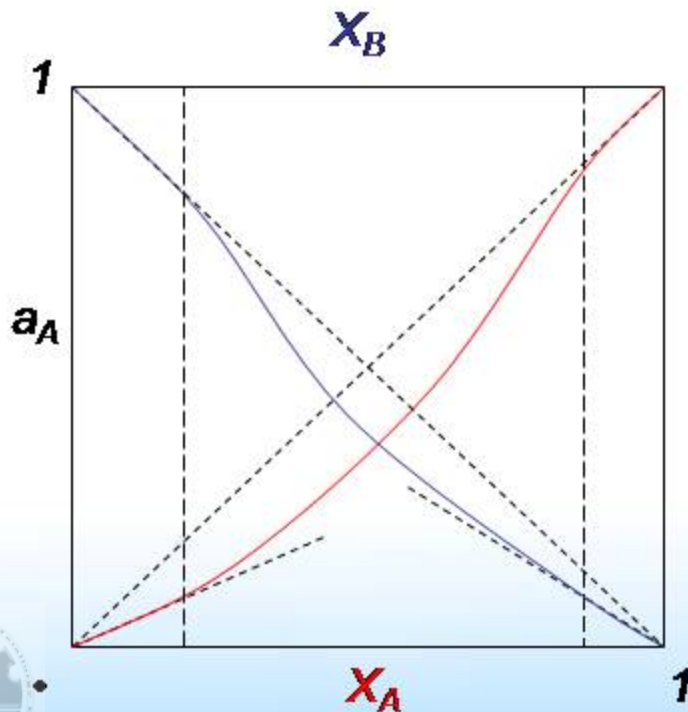


$$\ln a_A = \ln X_A + \ln \text{constant}$$

$$a_A = \text{constant} X_A$$

در تمام محدوده ای که جزء B از قانون هنری تبعیت میکند این رابطه صادق است. لذا در $X_B = 0$ نیز این رابطه صدق میکند. لذا:

$$X_A = 1 \quad a_A = 1$$



مملولهای با قاعده

محلول های با قاعده از لحاظ رفتار شبیه محلولهای ایده آل هستند.

$$\Delta H^{M,Reg} \neq 0, \Delta S^{M,reg} = \Delta S^{M,id}$$

آنتالپی انحلال در محلولهای با قاعده عددی بین -1000 و 1000 است.

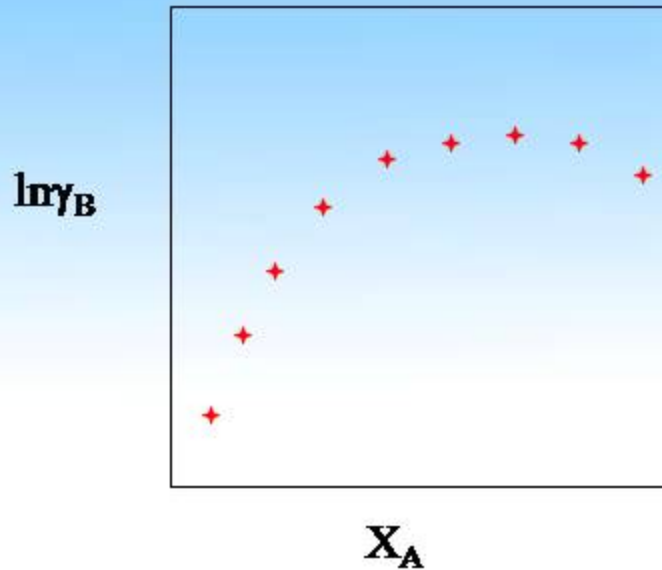
آنتروپی انحلال در محلولهای با قاعده نیز مانند محلولهای ایده آل بخاطر طرز جایگیری اتمها در کنار هم است، لذا آنتالپی انحلال می تواند هر عددی باشد.

برای ترکیب های مختلف شیمیایی یک محلول، a_A و a_B و از روی آنها γ_A و γ_B را بدست آورده و در جدولی یادداشت می کنیم.

X_A	a_A	a_B	γ_A	γ_B
0
.
.
1



نقاط حاصل را در نمودار رسم می کنیم.



بر نقاط نمودار، یک منحنی برازش می کنیم:

$$\ln \gamma_B = \beta_1 X_A + \frac{1}{2} \beta_2 X_A^2 + \frac{1}{2} \beta_3 X_A^3 + \dots$$

$$\ln \gamma_A = \alpha_1 X_B + \frac{1}{2} \alpha_2 X_B^2 + \frac{1}{2} \alpha_3 X_B^3 + \dots$$

$$X_A d \ln \gamma_A = -X_B d \ln \gamma_B$$

اگر منحنی بر نقاط نمودار بطور صحیح برازش شود و تا جمله دوم برای ما کافی بود، با استفاده از رابطه گیبس - دوهم به نتایج زیر می رسیم:

$$\alpha_1 = \beta_1 = 0$$

$$\alpha_2 = \beta_2$$



لذا روابط زیر استخراج می شود:

$$\left. \begin{array}{l} RT \ln \gamma_B = \alpha' X_A^2 \\ RT \ln \gamma_A = \alpha' X_B^2 \end{array} \right\} \longrightarrow \alpha_A = \alpha_B = \alpha = \frac{\ln \gamma_A}{(1 - X_A)^2} = \frac{\ln \gamma_B}{(1 - X_B)^2}$$

اگر محلول با قاعده باشد در تمام محدوده ترکیب شیمیایی که با قاعده است، روابط بالا صادق است.



توابع اضافی

در محلولهای با قاعده داشتیم:

$$\Delta \bar{H}_i^M \neq 0 \text{ and } \Delta \bar{S}_i^M = \Delta \bar{S}_i^{M,id} = -R \ln X_i$$

می توان برای تمام محلولها گفت:

$$\Delta G^M = \Delta G^{M,id} + G^{XS}$$

$$G = G^{id} + G^{XS}$$

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M \xrightarrow{\Delta H^{M,id}=0} \Delta G^{M,id} = -T \Delta S^{M,id}$$

لذا:

$$G^{XS} = \Delta G^M - \Delta G^{M,id} = \Delta H^M - T(\Delta S^M - \Delta S^{M,id})$$

$$G^{XS} = \Delta H^{M,reg}$$

در محلولهای با قاعده:



$$\begin{aligned}\Delta G^M &= RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \\ &= \underbrace{RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}_{\Delta G^{M, id}} + \underbrace{RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)}_{G^{XS}}\end{aligned}$$

$$G^{XS} = RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)$$

$$\left. \begin{aligned}\ln \gamma_B &= \alpha X_A^2 \\ \ln \gamma_A &= \alpha X_B^2\end{aligned}\right\} \longrightarrow G^{XS} = RT\alpha X_A X_B$$

در محلولهای با قاعده $\longrightarrow G^{XS} = \alpha' X_A X_B = \Omega X_A X_B$



در محلولهای با قاعده، آنتالپی انحلال مقدار ثابتی است:

$$\left(\frac{\partial G^{XS}}{\partial T} \right)_{P,comp} = -S^{XS}$$

$$\bar{G}_A^{XS} = RT_1 \ln \gamma_{A(T_1)} = RT_2 \ln \gamma_{A(T_2)} = \alpha' X_B^2$$

$$\frac{\ln \gamma_A @ T_2}{\ln \gamma_A @ T_1} = \frac{T_1}{T_2}$$

