

المحلول المثالي وقانون راؤول

هو المحلول الذي تكون فيه محصلة القوى المتبادلة المؤثرة على كل من الجزيئات المكونة له معدومة (لا توجد روابط بين جزيئات المحل والمنحل)، وتتماثل في الحجوم الجزيئية الجزيئية، أي لا يحدث تغيراً في حجم المحلول أو تغير حراري عند تحضيره.

دللت الدراسة التجريبية أن الضغط الجزئي لبخار مكون i في محلول يتناسب طردياً مع التركيز (الكسر المولي) للمكون في المحلول، وعند التوازن بين السائل والبخار فوق المحلول (سرعة التكاثر = سرعة التبخر) ويُدعى هذا بقانون راؤول من أجل المحاليل المثالية.

$$P_i \propto X_i$$

وثابت التناسب هو ضغط بخار المكون النقي عند درجة الحرارة التي يوجد فيها المحلول.

$$P_i = X_i P_i^*$$

ووجد العالم هنري أن الضغط الجزئي لغاز منحل يتناسب طردياً مع الكسر الجزيئي لهذا المكون في المحلول.

$$P_i \propto X_i$$

$$P_i = X_i K_i$$

حيث K_i ثابت يتبع فقط الضغط ودرجة الحرارة ولا يتبع التكوين.

ما هو الفرق بين القانونين:

يصلح قانون راؤول للمحاليل ذات المكونات السائلة والمحاليل الحقيقية التي تقترب من السلوك المثالي (بالتحديد الشديد)، حيث تحاط جزيئات المادة المنحلة بعدد من جزيئات المحل وبالتالي تكون محصلة القوى المؤثرة على الجزيئات متماثلة ومعدومة.

أما قانون هنري فهو صالح للمادة المنحلة عندما يتناهي كسرهما المولي إلى الصفر أما المحل فيقترب كسره المولي إلى الواحد ويخضع بالتالي لقانون راؤول.

أي بشكل عام كل المحاليل التي يقترب كسرهما المولي من الواحد فهي تخضع لقانون راؤول أما المحاليل التي يتناهي كسرهما المولي إلى الصفر فهي تخضع لقانون هنري.

مسألة:

احسب تركيز غاز الكربون في لتر واحد من الماء عند درجة حرارة المخبر وضغط جوي

$$\text{نظامي علما بان ثابت هنري يساوي } 1.25 \times 10^6 \frac{\text{mmHg}}{\text{mol}}$$

$$P_B = X_B K_B \Rightarrow K_B = \frac{P_B}{X_B} = \frac{P_B}{\frac{n_B}{n_A + n_B}} = \frac{P_B}{n_B} \times (n_A + n_B)$$

$$\Rightarrow K_B = \frac{P_B (n_B + 1000/18)}{n_B}$$

ونظرا إلى أن تركيز غاز الكربون صغير جدا $[CO_2] = n_B$ امام $\frac{1000}{18}$ اذا يمكن ان تهمل:

$$\Rightarrow K_B = \frac{P_B (1000/18)}{n_B} \Rightarrow n_B = \frac{760 \times 1000}{18 \times 1.25 \times 10^6} = 3.3 \times 10^{-2} M$$

يلاحظ انحلال غاز الأوكسجين اكبر بمرتين من انحلال غاز الأزوت في الماء ويزدادا هذا الانحلال بوجود الهيموغلوبين او الميوغلوبين.

يعاني الغواصون عند الصعود السريع من الأعماق الكبيرة إلى سطح البحر بانسداد الأوعية الدموية بفقاعات الغاز (تعبيرا لقانون هنري وتبينانا لتناقص الغاز بانخفاض الضغط الجزئي).

بعمق ٤٠ متر يبلغ الضغط الكلي ٦ جو وتكون انحلالية غاز الأزوت $3.7 \times 10^{-3} mol/kg.H_2O$ أي اكبر بتسعة مرات من انحلالته عند سطح البحر. فبارتفاع الغواص بشكل سريع يبدأ الأزوت بانطلاق بسرعة في الدم بشكل فقاعات مما يؤدي في أحسن الأحوال إلى الدوار وفي أسوء الحالات إلى الموت.

إن انحلالية الغازات لها صلة وثيقة بالتخدير في الفيزيولوجيا الطبيعية التي لم تلاقي حلا بعد. فقد وضع الكثير من النظريات والتفسيرات المتضاربة للآلية التي تتم بها هذه العملية. فالكثير من الغازات تسبب التخدير تحت ضغوط عالية مثل غاز الكربتون والكزيننيون الخاملين.

تعزو فرضية إفيرتون بسبب انحلال الغاز في الجزء الدهني من أغشية الخلية العصبية مما يؤدي إلى إعاقة الناقلية العصبية.

الكمون الكيميائي لجملة ثنائية المكون غير متجانسة:

من أجل جملة غير متجانسة (محلول- بخار) في حالة التوازن يكون الكمون الكيميائي للبخار مساوي للكمون الكيميائي للمحلول.

$$\mu_i (\text{بخار}) = \mu_i (\text{محلول})$$

بفرض أن البخار يسلك سلوك غاز كامل: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i^* + RT \ln X_i$$

وعندما يكون الكسر المولي مساوي للواحد من أجل المكون النقي:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i^* = \mu_i^*$$

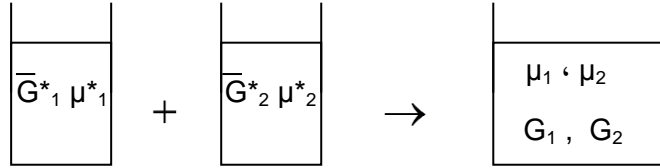
حيث μ_i^* الكمون الكيميائي للمكون النقي من نوع i :

وعندما لا يكون الكسر المولي مساوي للواحد:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln X_i$$

تغير التوابع الترموديناميكية عند تحضير المحاليل بدءاً من مكوناتها:

١. تابع جيبس



يكون تابع جيبس الكلي قبل المزج:

$$G_{قبل} = n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^*$$

يكون تابع جيبس الكلي بعد المزج:

$$G_{بعد} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$$

إذا تغير تابع جيبس:

$$G_{بعد} - G_{قبل} = \Delta G_{mix} = (n_1\mu_1 + n_2\mu_2) - (n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^*)$$

ومن تعريف الكمون الكيميائي للمحلول المثالي:

$$\Delta G_{mix} = [n_1(\mu_1^* + RT \ln X_1) + n_2(\mu_2^* + RT \ln X_2)] - (n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^*)$$

$$\Rightarrow \Delta G_{mix} = n_1 RT \ln X_1 + n_2 RT \ln X_2$$

$$\Rightarrow \Delta G_{mix} = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2)$$

نقسم طرفي العلاقة على المجموع الكلي على عدد المولات في المزيج:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{n_{tot}} = RT \left(\frac{n_1}{n_{tot}} \ln X_1 + \frac{n_2}{n_{tot}} \ln X_2 \right)$$

$$\frac{\Delta G_{mix}}{n_{tot}} = RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

$$\Rightarrow \Delta G_{mix} = n_{tot} \times RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

$$\Delta G_{mix} = n_{tot} \times RT \sum_i (X_i \ln X_i)$$

٢. تغيرات تابع الأنترودية والإنثالبية:

نعلم أن $\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S$ ومن أجل مزيج نكتب: $\left(\frac{\delta \Delta G_{mix}}{\delta T}\right)_P = -\Delta S_{mix}$

إذا من مشتق علاقة جيبس بدلالة درجة الحرارة نكتب:

$$\left(\frac{\Delta G_{mix}}{\delta T}\right)_P = n_{tot} R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) = -\Delta S_{mix}$$

$$\Delta S_{mix} = -n_{tot} R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

بما أن قيمة الكسر الجزيئي أصغر من الواحد إذا تكون قيمة اللغارتيم سالب وبالتالي يكون تغير الأنترودية موجب $\Delta S > 0$ أي تزداد الأنترودية عند تحضير المحاليل بدءاً من مكوناتها.

يمكن تمثيل ΔS_{mix} و ΔG_{mix} بالعلاقة $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ بدلالة أحد المكونين، نجد أن قيمة ΔH_{mix} تساوي الصفر:

$$n_{tot} RT (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) = \Delta H_{mix} - T(-n_{tot} R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2))$$

$$\Rightarrow \Delta H_{mix} = 0$$

أي لا تغير في الانتالبية.

سؤال: عند أي قيمة للمكونين تبلغ الأنترودية نهايتها العظمى؟

عندما يكون مشتق تابع الأنترودية بالنسبة لأحد المكونين يساوي الصفر تكون الأنترودية بحالتها العظمى.

$$\frac{\delta \Delta S_{mix}}{\delta X_2} = 0 \text{ نشتق بدلالة الكسر المولي للمكون الثاني على سبيل المثال:}$$

$$\Delta S_{mix} = -n_{tot} R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

$$\Delta S_{mix} = -n_{tot} R [(1 - X_2) \ln(1 - X_2) + X_2 \ln X_2]$$

$$\frac{\delta \Delta S_{mix}}{\delta X_2} = -n_{tot} R \left[-\ln(1 - X_2) - \frac{1}{1 - X_2} (1 - X_2) + \ln X_2 + \frac{X_2}{X_2} \right] = 0$$

$$= n_{tot} R \left[\ln \frac{X_2}{1 - X_2} \right]$$

$$= \ln X_2 = \ln(1 - X_2)$$

$$\Rightarrow X_2 = 1 - X_2$$

$$\Rightarrow X_2 = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow X_1 = \frac{1}{2}$$

ضغط البخار لمحلول ثنائي التكوين:

يخضع المكونين لقانون راؤول وبالتالي فإن الضغط الجزئي للمكونين يعطيا بالعلاقة:

$$P_1 = X_1 \cdot P_1^* \quad P_2 = X_2 \cdot P_2^*$$

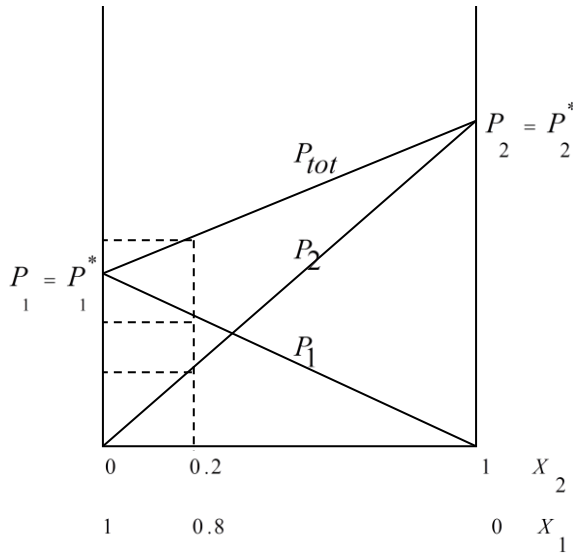
وفقا لقانون دالتون، إن الضغط الكلي لمحلول يحتوي على عدة مكونات يساوي إلى مجموع الضغوط الجزئية لجميع هذه المكونات.

$$P_{tot} = P_1 + P_2 = X_1 P_1^* + X_2 P_2^*$$

نكتب العلاقة بدلالة الكسر المولي للمكون الثاني على سبيل المثال:

$$P_{tot} = (1 - X_2) \cdot P_1^* + X_2 \cdot P_2^*$$

$$P_{tot} = P_1^* + X_2 (P_2^* - P_1^*)$$



يمكن تمثيل الضغط الجزئي لكلا المكونين والضغط الكلي بيانياً على الشكل التالي:

$$X_1 = 0 \Rightarrow P_1 = 0$$

$$X_1 = 1 \Rightarrow P_1 = P_1^*$$

$$X_2 = 0 \Rightarrow P_2 = 0$$

$$X_2 = 1 \Rightarrow P_2 = P_2^*$$

يفيد المخطط البياني عند وجود تكوين معين يمكن معرفة الضغط الجزئي لهذا المكون وللمكون الثاني وللضغط الكلي للمزيج وذلك بإنشاء عمود يشير إلى هذه القيم عند نقاط التقاطع.

يمكن تمثيل الضغط الكلي بدلالة تكوين البخار. حيث نعتبر البخار غاز مثالي يخضع لقانون دالتون. (الضغط الجزئي لمكون يساوي الكسر المولي للمكون في البخار ضرب الضغط الكلي للمزيج).

$$P_i = X'_i \cdot P_{tot} \Rightarrow X'_i = \frac{P_i}{P_{tot}}$$

نستفيد من هذه العلاقة لحساب الكسر المولي للمكون في طور البخار مثل X'_2 :

$$X'_2 = \frac{P_2}{P_{tot}} = \frac{P_2^* \cdot X_2}{P_1^* \cdot X_1 + P_2^* \cdot X_2} = \frac{P_2^* \cdot X_2}{P_1^* + X_2 (P_2^* - P_1^*)}$$

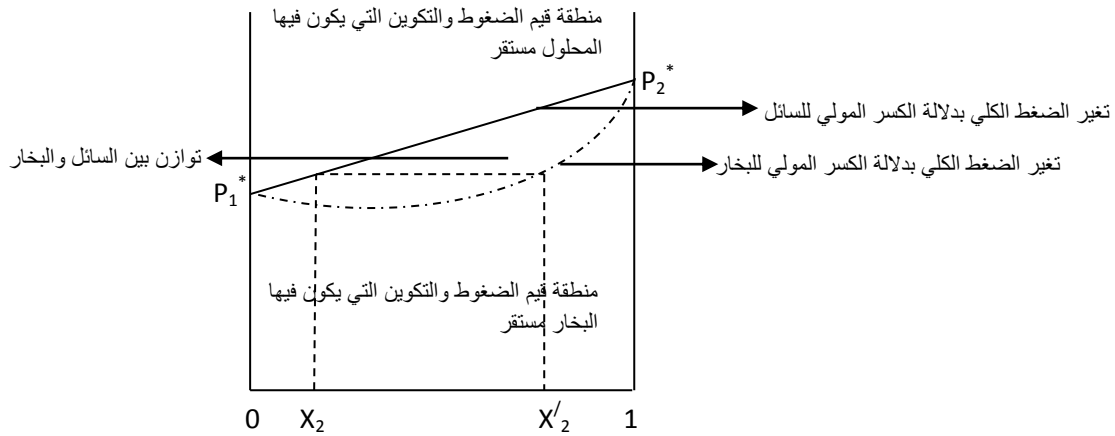
أو يمكن ان نكتب العلاقة بالشكل:

$$\frac{X'_2}{X_2} = \frac{P_2^*}{P_1^* \cdot X_1 + P_2^* \cdot X_2} = \frac{1}{\left(\frac{P_1^*}{P_2^*}\right)X_1 + X_2}$$

تُعد هذه العلاقة المفتاح لعمليات التقطير.

عندما يكون ضغط بخار المكون الثاني اكبر من الأول، فإن مقام الكسر اصغر من الواحد أي ان الكسر اكبر من الواحد أي ان تكوين البخار من المكون الثاني اكبر منه في المحلول.

يمكن أن نحسب من أجل كل قيمة لـ X_2 في طور المحلول قيمة لـ X'_2 في طور الغاز كما في الشكل:



نلاحظ من الشكل أن $X_2 < X'_2$ أي أن بخار هذا المحلول أغنى من المحلول بالمكون الثاني وهو المكون الأكثر تطايراً لأن $P_2^* > P_1^*$ بالتالي فإن نقطة الغليان للمكون الثاني أخفض من نقطة الغليان للمكون الأول. وبشكل عام يكون البخار غنيا بالمكون الأكثر تطايراً وينطبق ذلك على كل المزائج السوائل سواء أكانت مثالية ام غير مثالية.

نعلم أن قانون راؤول محقق من أجل كامل التكوين للمحاليل المثالية. عند التمديد الشديد للمحلول سوف يقترب المحلول من السلوك المثالية وسيخضع المحل لقانون راؤول (النسبة الأكبر) والمنحل لقانون هنري (النسبة الأقل).

نلاحظ من أجل معظم المحاليل ابتعاداً عن السلوك المثالي، إما أن يكون موجباً أو سالباً عن قانون راؤول.

مسألة:

مزيج من البنزن والتولوين عند كسر مولي للتولوين ٠.٦ يكون ضغطه الجزئي ١٣٩ ميلي متر زئبق و للبنزين ٣٨٥ و ميلي متر زئبق عند درجة حرارة ثابتة ٦٠ مئوية. احسب الضغط الجزئي لكل منهما وضغط البخار الكلي فوق المحلول، وتكوينيهما في البخار.

$$P = 0.4 \times 385 = 154 \text{ mmHg} \text{ للبنزين}$$

$$P = 0.6 \times 139 = 83.4 \text{ mmHg} \text{ للتولوين}$$

$$P_{tot} = 154 + 83.4 = 237.4 \text{ mmHg}$$

$$X'_{\text{تولوين}} = \frac{83.4}{237.4} = 0.351$$

$$X'_{\text{بنزن}} = 1 - 0.351 = 0.65$$

المحاليل غير المثالية:

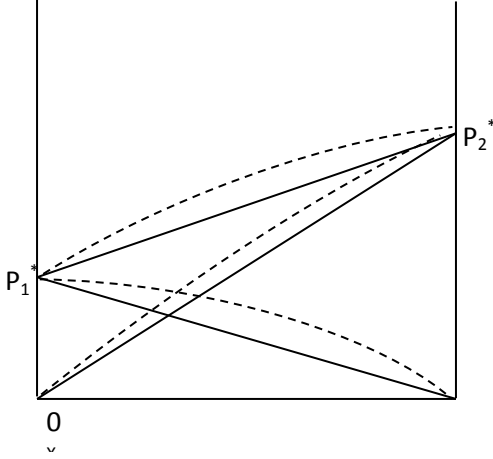
تنتج من الانحلال التام للسوائل المضافة مع بعضها البعض وينتج عنها خواص مختلفة عن حالتها النقية من حيث الحجم والانتالبية ونلاحظ نوعين من الانحراف عن قانون راؤول:

الابتعاد الموجب عن قانون راؤول لمحلول حقيقي:

١ - ماص للحرارة.

٢ - الحجم الناتج اكبر من حجمي السائلين قبل المزج.

٣ - ضغط البخار الكلي اكبر من ضغط المحلول المثالي مما يمليه قانون راؤول.

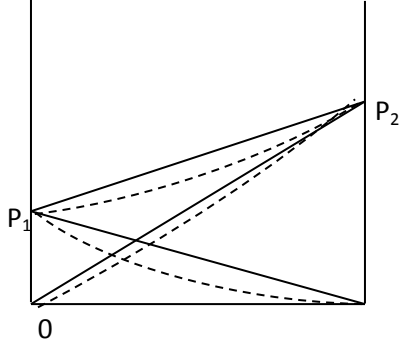


مزيج من الأستون وكبريتيد الكربون او الكحول والبنزين حيث أن الكحول محل قطبي يربط بين جزيئاته بروابط هيدروجينية والبنزين محل غير قطبي. تدل التجربة على أن الضغوط الجزئية والضغط الكلي أعلى من الضغوط التي يملها قانون راؤول في حالة

المحلول المثالي ويكون هذا الابتعاد موجباً كما في الشكل حيث يُظهر أن P_{tot} التجريبي له نهاية عظمى:

في هذه الجملة، ترتبط جزيئات الكحول بروابط هيدروجينية، وهنا قد تقع جزيئه بنزين بين جزيئين من الكحول مما يضعف ارتباطهما بعضهما البعض، وبالتالي سيميل الكحول للهروب من طور المحلول إلى طور البخار، وكذلك سوف تُطرد جزيئات البنزين إلى طور البخار بسبب قوى التجاذب بين جزيئات الكحول. نلاحظ أن عملية المزج هذه تصاحبها تغييراً في حجم المحلول حيث يكون أكبر من الحجم المحسوب نظرياً بسبب وجود قوى تنافر بين جزيئات المحلول.

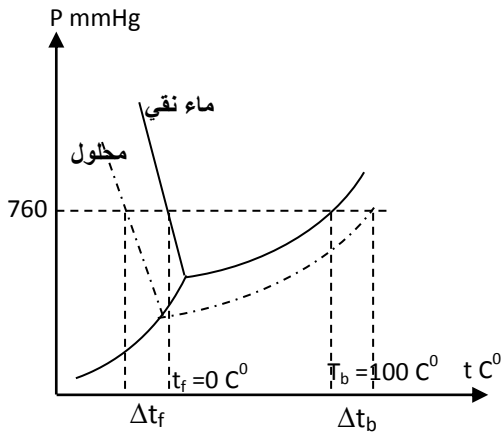
الابتعاد السائب عن قانون راؤول لمحلول حقيقي:



- ١ - ناشر للحرارة.
- ٢ - الحجم الناتج أصغر من حجمي السائلين قبل المزج.
- ٣ - ضغط البخار الكلي أصغر من ضغط المحلول المثالي مما يمليه قانون راؤول.

تتشكل في المحلول روابط مؤقتة. ففي هذه الحالة لا تميل مكونات المحلول للهروب إلى طور البخار لذلك يكون الضغط الجزئي للبخار أقل من الضغط الذي يمليه قانون راؤول لمحلول مثالي وكذلك الضغط الكلي. مثال مزيج من الأسيتون والكلوروفورم حيث نلاحظ تناقصاً في حجم المحلول.

الصفات التجميعية للمحاليل:



عند إضافة مادة منحلة غير طيارة إلى محل سيؤدي ذلك إلى انخفاض ضغط بخار المحلول كون المادة الطيارة لا تسهم بنشوء ضغط إضافي فوق المحلول إذا بتقريب معين نقول أن ضغط الكلي للبخار فوق المحلول يساوي إلى الضغط الجزئي للمحل.

إن انخفاض ضغط بخار المحلول يؤدي إلى انخفاض درجة التجمد Δt_f وارتفاع درجة الغليان Δt_b وتشكل الضغط الحلوي، نسمي هذه الصفات بالصفات التجميعية بغض النظر

عن طبيعة المادة المنحلة. إن هذه الصفات تستخدم لإيجاد الأوزان الجزيئية لمادة منحلة مجهولة الوزن الجزيئي.

قيمة ΔP_1 للمحل:

$$\Delta P = P_1^* - P_1$$

المحل يخضع لقانون راؤول:

$$\begin{aligned}\Delta P &= P_1^* - P_1^* X_1 \\ \Delta P &= P_1^* (1 - X_1) \\ \Delta P &= P_1^* X_2 \\ \frac{\Delta P}{P_1^*} &= X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \\ &= \frac{W_2}{M_2} \\ \frac{\Delta P}{P_1^*} &= \frac{\frac{W_2}{M_2}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}} = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2 + W_2 M_1}\end{aligned}$$

إذا كانت n_2 صغيرة جداً إذا:

$$\frac{\Delta P}{P_1^*} = \frac{W_2}{M_2} \frac{M_1}{W_1}$$

وإذا كانت كمية المحل ١٠٠٠ غرام:

$$\frac{\Delta P}{P_1^*} = \frac{m_2 M_1}{1000} = X_2$$

حيث m_2 التركيز المولي الوزني للمادة المنحلة (المولالية).

مسألة:

احسب مقدار انخفاض ضغط البخار المشبع لمحلول مائي للجليسرين عند الدرجة ٢٠ مئوية إذا علمت أن ضغط البخار المشبع للمحل النقي عند نفس الدرجة يساوي ١٧.٣٥٣ ميلي متر زئبق وأن المحلول قد حضر بإذابة ٥٥.٢ غرام من الجليسرين في ٥٤٠ غرام من الماء. علماً بأن الوزن الجزيئي للجليسرين يساوي ٩٢ غرام.

طريقة أولى: باستخدام العلاقة:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta P}{P_1^*} &= \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2 + W_2 M_1} \\ \Rightarrow \Delta P &= P_1^* \times \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2 + W_2 M_1} \\ \Delta P &= 17.353 \times \frac{55.2 \times 18}{540 \times 92 + 55.2 \times 18} = 0.3402 \text{ mmHg}\end{aligned}$$

طريقة ثانية:

لنحسب عدد غرامات الغليسرين المنحلة في ١٠٠٠ غرام من الماء ثم عدد مولاته

$$\frac{55.2 \times 1000}{540} = 102.22 \text{ g}$$

$$\frac{102.22}{92} = 1.11$$

$$\frac{1.11}{1.11 + \frac{1000}{18}} = 0.0196 \quad \text{الكسر المولي للغليسرين:}$$

$$\Delta P = P_1^* X_2 = 17.353 \times 0.0196 \approx 0.3402 \text{ mmHg}$$

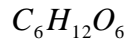
مسألة:

عند حل ٦٣.٠٨ غرام من السكر في ٢٠٠ غرام من الماء نجد ضغط بخار الماء قد انخفض من ١٧.٣٥٣ إلى ١٧.٢٢٦ ميلي متر زئبق عند الدرجة ٢٠ مئوية. احسب الوزن الجزيئي للسكر؟

$$\frac{\Delta P}{P_1^*} = \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2 + W_2 M_1}$$

$$\frac{17.535 - 17.226}{17.535} = \frac{36.08 \times 18}{200 M_2 + 36.08 \times 18}$$

$$\Rightarrow M_2 = 181$$



$$M = 180.157$$

مادة السكر هي الجلوكوز

انخفاض درجة التجمد ΔT_f :

تنخفض درجة التجمد إذا أضفنا مادة كهربيائية غير طيارة منحلة في محلول بسبب انخفاض ضغط بخار المحلول. يتوطد التوازن بين المحلول في الطور الصلب وفي طوره السائل ويكون شرط التوازن حيث يكون الكمون الكيميائي متساوي بين الطورين في الجملة المتوازنة:

$$\mu_{1(s)} = \mu_{2(\text{محلول})}$$

بفرض أن المحلول مثالي فيكون:

$$\mu_{1(s)} = \mu_1^* + RT \ln X_1$$

حيث X_1 الكسر المولي للمحل:

$$\mu_{1(s)} - \mu_1^* = RT \ln X_1$$

$$RT \ln X_1 = -\Delta G_f$$

$$R \ln X_1 = -\frac{\Delta G_f}{T}$$

نشتق طرفي العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبات الضغط:

$$\frac{\delta\left(\frac{\Delta G_f}{T}\right)_p}{\delta T} = -\frac{\Delta H_f}{T^2}$$

$$\frac{\Delta H_f}{T^2} = R \frac{d \ln X_1}{dT}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln X_1}{dT} = \frac{\Delta H_f}{RT^2}$$

بتكامل طرفي العلاقة:

$$\int_{X_1}^1 d \ln X_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \int_T^{T_f} \frac{dT}{T^2}$$

$$-\ln X_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right)$$

$$-\ln X_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T_f - T}{T \cdot T_f}\right)$$

$$-\ln X_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{\Delta T_f}{T_f^2}\right)$$

حيث أن $T \approx T_f$.

بما أن $X_1 = 1 - X_2$ بالتالي:

$$-\ln(1 - X_2) = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{\Delta T_f}{T_f^2}\right)$$

إن قيمة X_2 صغيرة يمكن نشرها وفق السلسلة التالية ونهمل الحدود العليا:

$$-\ln(1 - X_2) = -X_2 + \frac{X_2^2}{2} - \frac{X_2^3}{3} + \frac{X_2^4}{4} + \dots \approx -X_2$$

$$X_2 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{\Delta T_f}{T_f^2}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta T_f = \frac{RT_f^2 \cdot X_2}{\Delta H_f}$$

وبما أن :

$$\frac{m_2 M_1}{1000} = X_2$$

$$\Rightarrow \Delta T_f = \frac{RT_f^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_f} \cdot m_2$$

$$\Rightarrow \Delta T_f = K_f \cdot m_2$$

نسمي هذا الثابت بثابت انخفاض الجزئي الوزني لدرجة التجمد. نستخدم هذه العلاقة لإيجاد الوزن الجزئي لمادة منحلّة مجهولة.

ارتفاع درجة الغليان ΔT_b :

ترتفع درجة الغليان عند إضافة مادة كهربيّة غير طيارة منحلّة في محلول بسبب انخفاض ضغط بخار المحلول. يتوطد التوازن بين المحلول في طوره البخاري وفي طوره السائل ويكون شرط التوازن حيث يكون الكمون الكيميائي متساوي بين الطورين في الجملة المتوازنة:

$$\mu_{1(g)} = \mu_{2(\text{محلول})}$$

$$\mu_{1(g)} = \mu_1^* + RT \ln X_1$$

حيث X_1 الكسر المولي للمحل:

$$\mu_{1(g)} - \mu_1^* = RT \ln X_1$$

$$RT \ln X_1 = \Delta G_V$$

$$R \ln X_1 = \frac{\Delta G_V}{T}$$

نشتق طرفي العلاقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبات الضغط:

$$\frac{\delta \left(\frac{\Delta G_V}{T} \right)_P}{\delta T} = R \frac{d \ln X_1}{dT}$$

$$-\frac{\Delta H_V}{T^2} = R \frac{d \ln X_1}{dT}$$

بتكامل طرفي العلاقة:

$$\int_{X_1}^1 d \ln X_1 = -\frac{\Delta H_f}{R} \int_T^{T_b} \frac{dT}{T^2}$$

$$-\ln X_1 = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$-\ln X_1 = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_b - T}{T \cdot T_b} \right)$$

$$\ln X_1 = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{\Delta T_b}{T_b^2} \right)$$

حيث أن $T_b \approx T$.

بما أن $X_1 = 1 - X_2$ بالتالي:

$$\ln(1 - X_2) = \frac{\Delta H_b}{R} \left(\frac{\Delta T_b}{T_b^2} \right)$$

إن قيمة X_2 صغيرة يمكن نشرها وفق السلسلة التالية ونهمل الحدود العليا:

$$-\ln(1 - X_2) = -X_2 + \frac{X_2^2}{2} - \frac{X_2^3}{3} + \frac{X_2^4}{4} + \dots \approx -X_2$$

$$X_2 = \frac{\Delta H_b}{R} \left(\frac{\Delta T_b}{T_b^2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta T_b = \frac{RT_b^2 \cdot X_2}{\Delta H_v}$$

وبما أن :

$$\frac{m_2 M_1}{1000} = X_2$$

$$\Rightarrow \Delta T_b = \frac{RT_b^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_v} \cdot m_2$$

$$\Rightarrow \Delta T_b = K_b \cdot m_2$$

نسمي هذا الثابت بثابت ارتفاع الجزئي الوزني لدرجة الغليان. نستخدم هذه العلاقة لإيجاد الوزن الجزئي لمادة منحلة مجهولة.

ملاحظة :

إذا كان المحلول ممدداً جداً أي أن $n_1 \gg n_2$ فإن علاقة الكسر الجزئي للمادة المنحلة تصبح على

الشكل

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$X_2 = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1}} \Rightarrow X_2 = \frac{g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot M_2} \quad (1)$$

ولدينا سابقاً علاقة الكسر الجزيئي الوزني للمادة المنحلة عدد مولاتها m_2 في 1000 g من المحل:

$$X_2 = \frac{m_2}{\frac{10^3}{M_1} + m_2}$$

$$X_2 = \frac{m_2 \cdot M_1}{10^3} \quad (2)$$

بالمساواة بين علاقتي (1), (2) نجد:

$$\frac{M_1 \cdot g_2}{M_2 \cdot g_1} = \frac{M_1 \cdot m_2}{10^3}$$

$$\frac{g_2}{M_2 \cdot g_1} = \frac{m_2}{10^3} \Rightarrow m_2 = \frac{10^3 \cdot g_2}{M_2 \cdot g_1}$$

نعوض بقانون $\Delta T_f, \Delta T_p$ فنجد:

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{10^3 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2}$$

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{10^3 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2}$$

مسائل:

١- محلول سكري يحوي 8.55 g من سكر القصب $C_{12}H_{22}O_4$ في 100 g من الماء. أحسب مقدار

انخفاض تجمد المحل إذا علمت بأن ثابت انخفاض الجزئي الوزني لدرجة التجمد يساوي

$$.1.86 \text{ C}^\circ / m$$

كل 100 g محل يحتوي 8.55 g سكر

كل 1000 g محل يحتوي X g سكر

$$\Rightarrow X = \frac{1000 \times 8.55}{100} = 85.5 \text{ g}$$

$$m = \frac{85.5}{342} = 0.25 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \Delta T_f = K_f \cdot m = 1.86 \times 0.25 = 0.465 \text{ C}^0$$

طريقة ثانية:

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{10^3 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2} \text{ باستخدام العلاقة السابقة:}$$

$$\Delta T_b = 1.86 \times \frac{10^3 \times 8.55}{100 \times 342} = 0.465 \text{ C}^0$$

٢- يحتوي محلول على 15.36 g نفتالين $C_{10}H_8$ في 300 g من البنزن. أحسب درجة غليان المحلول إذا علمت أن درجة غليان البنزن النقي 80.1 C^0 ثابت ارتفاع الجزئي الوزني لدرجة الغليان $2.64 \text{ C}^0 / m$.

لنجد أولاً عدد غرامات النفتالين الموجودة 1000 g من البنزن:

كل 300 g محل يحتوي 15.36 g نفتالين

كل 1000 g محل يحتوي x g نفتالين

$$\Rightarrow x = \frac{1000 \times 15.36}{300} = 51.2 \text{ g}$$

$$m = \frac{51.2}{128} = 0.4 \text{ mol}$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot m = 2.64 \times 0.4 = 1.056 \text{ C}^0$$

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = t_b - t_b^0$$

$$\Rightarrow t_b = \Delta T_b + t_b^0 = 1.056 + 80.1 = 81.156 \text{ C}^0$$

طريقة ثانية: باستخدام العلاقة السابقة $\Delta T_b = K_b \times \frac{10^3 \times g_2}{g_1 \times M_2}$ لإيجاد مقدار ارتفاع درجة

الغليان.

٣- إذا أذنا 3.5g من مادة عضوية ذات وزن جزيئي 180.24 في 250 ml بنزن ذو كثافة 0.879 g/ml فما هي نقطة تجمد هذا المحلول مع العلم أن ثابت الانخفاض الجزيئي الوزني لدرجة التجمد $4.9C^0/m$ وأن درجة تجمد البنزن النقي $5.51C^0$.

وزن البنزن المستخدم وفقاً لحجمه وكثافته $0.879 \times 250 = 219.75 \text{ g}$

كل 219.75g محل يحتوي 3.5g نفتالين

كل 1000g محل يحتوي xg نفتالين

$$\Rightarrow x = \frac{1000 \times 3.5}{219.75} = 15.927 \text{ g}$$

$$m = \frac{15.927}{180.24} = 0.0884 \text{ mol}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m = 4.9 \times 0.0884 = 0.433 C^0$$

$$\Delta T_f = T_f - T_f^0$$

$$\Rightarrow t_f^0 = t_f - \Delta T_b = 5.51 - 0.433 = 5.08 C^0$$

طريقة ثانية:

باستخدام العلاقة السابقة: $\Delta T_f = K_f \times \frac{10^3 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2}$ لإيجاد مقدار الانخفاض في درجة التجمد.

حل المسائل التالية:

(١) عند حل 1.38g من الغليسرين في 100g من الماء تنخفض نقطة تجمده بمقدار $0.279C^0$

فإذا كان ثابت انخفاض الجزيئي الوزني لدرجة تجمد للماء $1.86C^0/m$. أوجد الوزن الجزيئي للغليسرين.

الجواب: 92

٢) يحتوي محلول على 3.24 g من مادة غير كهربيية وغير متطايرة في 200 g من الماء. أحسب الوزن الجزيئي للمادة المنحلة إذا علمت بأن درجة غليان المحلول $100.13C^0$ عند ضغط واحد جو وأن ثابت ارتفاع الجزئي الوزني لدرجة الغليان يساوي $0.513C^0 / m$ ؟

الجواب: تقريباً 64

٣) أخذنا 5.53 g من مركب له أبسط صيغة C_3H_3O وأذبنا هذه الكمية في 250 g من البنزن وكانت درجة تجمده أخفض من درجة تجمد البنزن النقي بمقدار $1.02C^0$ المطلوب تحديد الوزن الجزيئي للمركب وكتابة الصيغة الجزيئية له، مع العلم أن ثابت انخفاض الجزئي الوزني لدرجة التجمد 5.12 ؟

الجواب: (III) $C_6H_6O_2$

٤) يحتوي محلول مائي على كمية من مادة منحلة تركيزها $1 mol/l$ وكثافة المحلول $1.015 g/cm^3$ ووزنها الجزيئي 92. أحسب درجة غليان المحلول إذا علمت أن ثابت ارتفاع الجزئي الوزني لدرجة الغليان 0.513 .
الجواب: $100.556 CH^0$

٥) أحسب ضغط البخار المشبع عند الدرجة $100C^0$ لمحلول مائي من الغليسرين خُضر بحل 50 g منه في 250 g من الماء إذا علمت أن ضغط بخار الماء عند الدرجة $25C^0$ يساوي $24 m.m.Hg$ وحرارة تبخره تساوي تقريباً $10.186 K.cal / mol.K^0$ ؟

الجواب: $731.38 m.m.Hg$

٦) مُزج 20 g من CH_3OH مع 30 g من C_2H_5OH و 50 g من CCl_4 . أوجد الضغط الجزئي لكل مكون في المزيج والضغط الكلي عند الدرجة $25C^0$ وعند الدرجة $50C^0$ ، إذا علمت أنه عند الدرجة $25C^0$ يكون ضغط بخار CH_3OH مساوي إلى $141 mmHg$ وحرارة تبخره $8.430 Kcal / mol.K^0$ ويكون ضغط بخار C_2H_5OH مساوي إلى $65 m.m.Hg$ وحرارة تبخره $9.22 KCal / mol.K^0$. وضغط بخار CCl_4 مساوي إلى $115 m.m.Hg$ وحرارة تبخره $7.17 KCal / mol.K^0$.

٧) أذبنا كمية من مادة البولة H_2NCONH_2 إلى 100 g من الماء فوجد أن المحلول الناتج يغلي عند الدرجة 100.26°C فإذا علمت أن ثابت ارتفاع الجزئي الوزني لدرجة غليان الماء 0.52 ، أحسب كتلة البولة المنحلة.
الجواب: 3.0 g

٨) أذبنا كمية من مادة عضوية ذات وزن جزيئي 180.24 g في 250 ml من البنزن ذو كثافة 0.879 g/ml ووجد أن هذا المحلول يتجمد عند الدرجة 5.08°C . فإذا علمت أن ثابت الانخفاض الجزئي الوزني لدرجة تجمد البنزن 4.9 وأن درجة تجمد البنزن النقي 5.51°C . أحسب كتلة المادة المنحلة.

الجواب: 3.47 g

٩) إذا حُل 0.25 mol من مادة غير كهربيية في 350 g من مذيب حيث أن ثابت انخفاض الجزئي الوزني للمذيب تساوي 3.1 المطلوب حساب قيمة انخفاض نقطة تجمد المحلول.

الجواب: 2.21°C

٤. حالة إذابة مادة كهربيية:

إن إذابة مادة كهربيية مثل كلوريد الصوديوم فإن كل مول واحد سوف ينتج عن تشرده مولان من الشوارد أو الجسيمات وبالتالي يجب مضاعفة التركيز الجزئي الوزني كما هو في حالة كلوريد الصوديوم، وإذا كان الملح المنحل كلوريد الكالسيوم فإن كل مول واحد سوف ينتج عن تشرده ثلاثة مولات من الشوارد وبالتالي يجب أن نضرب التركيز الوزني بثلاثة.

أي أن ارتفاع درجة الغليان أو انخفاض درجة التجمد ستكون الضعف في حالة كلوريد الصوديوم إذا ما قارناها بحالة إذابة جزيء سكر واحد وستكون ثلاثة أضعاف في حالة كلوريد الكالسيوم إذا ما قارناها بحالة إذابة جزيء سكر واحد.

مسألة:

ما هي درجة غليان محلول حُضر بإذابة غرام واحد من NaCl في 75 g من H_2O مع العلم أن ثابت الارتفاع الجزئي الوزني لدرجة غليان الماء 0.52 ؟

$$n = \frac{1}{58.45} = 0.01711\text{ mol}$$

عدد مولات NaCl في 75 g من الماء تساوي 0.01711 mol

$$.m = \frac{0.01711 \times 1000}{75} = 0.2281 \text{ من الماء في } 1000 \text{ g NaCl في عدد مولات}$$

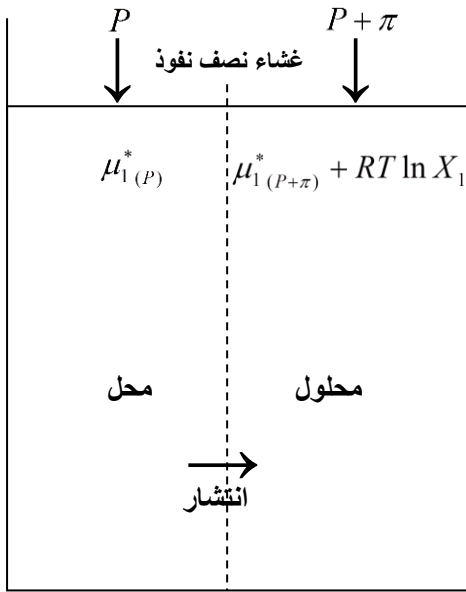
وبالتالي: عدد مولات $NaCl$ في 1000 g من الماء 0.2281 .
كل مول من كلوريد الصوديوم سينتج عنه مولين من الشوارد السالبة والموجبة إذاً التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة هي:

$$2 \times 0.2281 = 0.4562 \text{ m}$$

$$\Delta t_b = k_b m = 0.52 \times 0.4562 = 0.2372 \text{ C}^\circ$$

$$\Rightarrow 100 + 0.2372 = 100.2372 \text{ C}^\circ$$

ظاهرة الحلول والضغط الحلوي:



يفصل الغشاء نصف نفوذ بين شوارد المحلول وشوارد المحل. يسمح الغشاء فقط بمرور شوارد المحل لصغر حجمها.

تنتقل جزيئات المحل إلى المحلول وتمدده، تدعى هذه الظاهرة بظاهرة الحلول ويستمر هذا الانتشار حتى يتوسط التوازن بين طرفي الغشاء حيث تتساوى التراكيز بين طرفيه.

ويسمى الضغط اللازم تطبيقه فوق سطح المحلول لإيقاف انتشار جزيئات المحل، بالضغط الحلوي. وبالتالي الضغط الحلوي ليس بالضغط الذي يبديه المحلول بل الضغط الواجب تطبيقه على سطح المحلول لوقف انتشار جزيئات المحل (أو هو الضغط الميكانيكي الواجب تطبيقه على المحلول لمنع انتشار جزيئات المحل عبر المحلول).

بفرض $\mu_{1(P)}^*$ الكمون الكيميائي للمحل النقي. ويكون الكمون الكيميائي للمحل في المحلول $\mu_{1(P)}$ وبفرض أنه مثالي:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln X_1$$

μ_1^* للمحل النقي و μ_1 للمحل في المحلول.

هنا يتبع الكمون الكيميائي كلا من الضغط الحلوي والضغط الجوي ودرجة الحرارة ولا يتبع التكوين، إذا μ_1^* يتبع P, T و μ_1 يتبع $P + \pi, T$ وإذا اعتبرنا أن الغشاء ناقل للحرارة إذا ستكون درجة الحرارة واحدة على جانبي الغشاء .

إن إضافة مادة منحلة إلى محل فإن الكمون الكيميائي للمحل النقي سينخفض في المحلول، وعند تطبيق الضغط الحلوي π بذلك تحاول زيادة الكمون الكيميائي ليتوسط التوازن. إن ظاهرة الحلول هي ظاهرة تلقائية بسبب الانتشار التلقائي من الكمون الأعلى إلى الكمون الأخفض.

عند التوازن وذلك بتطبيق الضغط الحلوي π تكون عدد الجزيئات الداخلة تساوي عدد الجزيئات الخارجة وبالتالي يتساوى الكمون الكيميائي للمحل في المحلول النقي.

$$\text{محل في المحلول } \mu_1^* = \mu_1 \text{ محل}$$

$$\mu_{1(P)}^* = \mu_{1(P+\pi)}^* + RT \ln X_1 \quad \text{شرط التوازن:}$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{ومن علاقة جيبس:}$$

$$\begin{aligned} dG &= VdP \\ d\bar{G} &= d\mu \end{aligned} \quad \text{درجة الحرارة ثابتة:}$$

$$\Rightarrow d\mu = V_m dP \quad \text{حجم مول واحد من المحل:}$$

$$\int_{\mu_{1P}^*}^{\mu_{1P+\pi}^*} d\mu = V_m \int_P^{P+\pi} dP$$

$$\mu_{1(P+\pi)}^* - \mu_{1(P)}^* = V_m (P + \pi - P)$$

$$\mu_{1(P+\pi)}^* - \mu_{1(P)}^* = \pi \cdot V_m$$

$$\Rightarrow \mu_{1(P)}^* - \mu_{1(P+\pi)}^* = -\pi \cdot V_m$$

$$\Rightarrow -\pi \cdot V_m = RT \ln X_1$$

$$\pi \cdot V_m = -RT \ln(1 - X_2)$$

$$\pi \cdot V_m = RT X_2 \quad (*)$$

$$\Rightarrow \pi = \frac{RT X_2}{V_m}$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\pi = \frac{RT \cdot n_2}{n_1 \cdot V_m}$$

$$nV_m = V$$

$$\pi = \frac{RT \cdot n_2}{V}$$

$$C_2 = \frac{n_2}{V}$$

$$\pi = RT \cdot C_2$$

الحجم الكلي للمحلول

يمكن تفسير ظاهرة الحلول بالاعتماد على ضغط بخار المحل النقي حيث يكون ضغطه أكبر من ضغط بخار المحل في المحلول $P_1^* > P$.

وعلى اعتبار أن المحلول مثالي سيخضع ضغط بخاره إلى قانون راؤول:

$$P_1 = P_1^* X_1 \Rightarrow X_1 = \frac{P_1}{P_1^*}$$

$$-RT \ln X_1 = \pi \cdot V_m$$

$$-RT \ln \frac{P_1}{P_1^*} = \pi \cdot V_m$$

$$RT \ln \frac{P_1^*}{P_1} = \pi \cdot V_m$$

ماذا يحصل لو طبقنا ضغطاً أعلى من الضغط الحلوي؟ سيحدث انتشار بالجهة المعاكسة ويسمى بالحلول العكسي أو الضغط الأسموزي ، ويستخدم لإزالة الملوحة من مياه البحر أو لتنقية المياه عموماً.