



جامعة الجزيرة الخاصة  
ALJAZEERA PRIVATE UNIVERSITY

# المحاصيل المثالية

قوانين راؤول

## 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 الحجم الجزيئية الجزيئية، أي لا يحدث تغيراً في حجم المحلول أو تغير حراري عند تحضيره.

دلت الدراسة التجريبية أن الضغط الجزئي لبخار مادة نحلة في محلول تتناسب طردياً مع تركيزها (الكسر المولي) في المحلول عند التوازن بين السائل والبخار فوق المحلول (سرعة التكاثف = 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 بكميات صغيرة جداً 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 الفرق بين القانونين:**

يصلح قانون راؤول للمحاليل ذات المكونات السائلة والمحاليل الحقيقية التي تقترب من السلوك المثالي

(بالتمديد 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 يقترب كسر المولي إلى الصفر أما المحل فيقترب

كسرة المولي إلى الواحد ويخضع بالتالي لقانون راؤول.

أي بشكل عام كل المحاليل التي يقترب كسر المولي للمادة المنحلة من الواحد فهي تخضع لقانون راؤول

أما المحاليل التي يتناهي كسر المولي للمادة المنحلة إلى الصفر فهي تخضع لقانون هنري.

## مسألة:

احسب تركيز غاز الكربون في لتر واحد من الماء عند درجة حرارة المخبر وضغط جوي نظامي علما بان ثابت هنري يساوي  $1.25 \times 10^6 \frac{mmHg}{mol}$ .

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

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

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

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

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

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

بعمق 40 متر يبلغ الضغط الكلي 6 جو وتكون انحلالية غاز الآزوت في الماء  $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol/Kg}$  أي

اكبر بتسعة مرات من انحلاليته عند سطح البحر. بارتفاع الغواص بشكل سريع يبدأ الآزوت 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 حلاً 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 والكزينيون 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.

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

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:

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

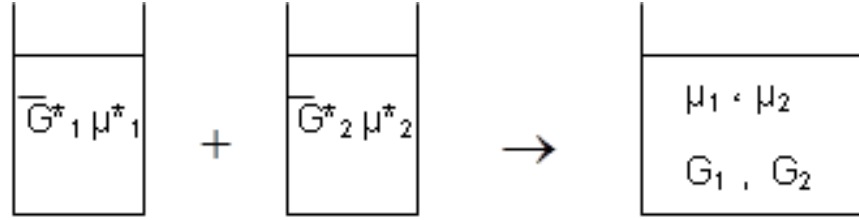
حيث  $\mu_i^*$  الكمون الكيميائي للمكون النقي من نوع i:

وعندما لا يكون الكسر المولي مساوي للواحد :

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

تغير التوابع الترموديناميكية عند تحضير المحاليل بدءاً من مكوناتها:

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:

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

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

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

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

**تغيرات تابع الأنترودية والانتالبية:**

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

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 الأنتروبية موجب  $\Delta S > 0$  أي تزداد الأنتروبية عند تحضير المحاليل بدءاً من مكوناتها.

يمكن تمثيل  $\Delta S_{mix}$  و  $\Delta G_{mix}$  بالعلاقة  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ . بدلالة أحد المكونين، نجد أن قيمة  $\Delta H_{mix}$  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 الأنتروبية نهايتها العظمى؟.

عندما يكون مشتق تابع الأنتروبية بالنسبة لأحد المكونين يساوي الصفر تكون الأنتروبية 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:

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

وفقاً لقانون دالتون، إن الضغط الكلي لمحلول يحتوي على عدة مكونات يساوي إلى مجموع الضغوط الجزئية

لجميع هذه المكونات.

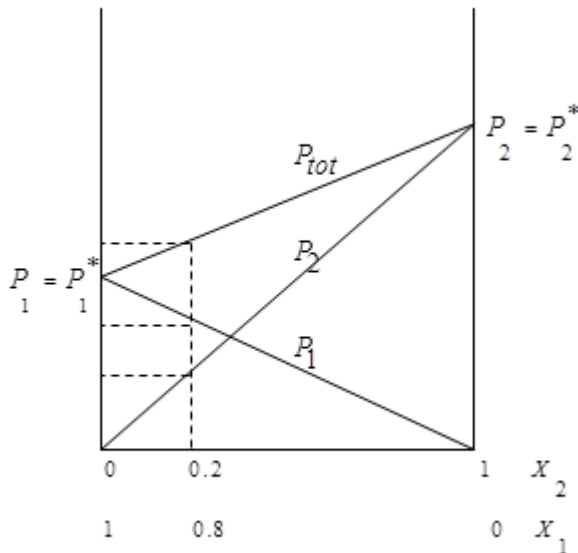
$$P_{tot} = P_1 + P_2 = X_1 P_1^* + X_2 P_2^*$$

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:



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 لهذا المكون في البخار ضرب الضغط الكلي للمزيج).

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

**مسألة:**

مزيج من البنزين والتولوين عند كسر مولي للتولوين في المحلول 0.6 يكون ضغطه الجزئي 139 ميلي متر زئبق و للبنزين 385 ميلي متر زئبق عند درجة حرارة ثابتة 60 مئوية. احسب الضغط الجزئي لكل منهما وضغط البخار الكلي فوق المحلول، وتكوينيهما في البخار.

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

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

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

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

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