

## 2-6 Colligative properties

الخاصية الترابطية هي خاصية فيزيائية تعتمد على دقائق المذاب، حيث تعمل هذه الخاصية على تغيير أربعة خواص فيزيائية للمحلول وهي كالآتي:

- 1- The lowering of vapour pressure.
- 2- The elevation of boiling point.
- 3- The depression of freezing point.
- 4- Osmotic pressure.

تخفيض الضغط البخاري وبالمقابل زيادة درجة الغليان، تخفيض درجة الانجماد وتغيير الضغط الأزموزي الناجم من إضافة المذاب، هذا بالنسبة للمحاليل المركزة أما للمخففة منها فتعتمد على عدد دقائق المذاب الموجودة في المذيب.

ولغرض دراسة تأثير إضافة المذاب يجب الإشارة إلى أن المذيب يرمز له بالرمز A و المذاب بالرمز B، وكما يجب أن يتم اعتماد فرضيتان في هذا الموضوع:

A- أن المذاب غير متطاير بذلك لا يشترك بخاره مع بخار المذيب.

B- أن المذاب لا يذوب في المذيب الصلب، أي ينفصل كل منهما عند التجميد.

إنَّ مبدأ الخواص الترابطية ينبع من إنَّ إضافة المذاب الذي يعمل على تغيير الجهد الكيميائي للمذيب في الحالة السائلة، ولا يوجد له تأثير مباشر على الجهد الكيميائي لبخار المذيب أو المذيب الصلب. وكما موضح في الشكل (2-8) إنَّ السبب في التغيرات في تأثير المذاب على المذيب (الإختزال في الجهد الكيميائي) يعود إلى أنَّ التوازن بين السائل والبخار (Liquid-Vapour Equilibrium) يحدث في أعلى درجة حرارة، لذلك ترتفع درجة الغليان، بينما التوازن الحاصل بين الصلب-السائل (Solid-Liquid Equilibrium) عند أقل درجة حرارة ولهذا تقل درجة الانجماد.

الانخفاض في الجهد الكيميائي بعد إضافة المذاب إلى المذيب لا يعود إلى طاقة التداخل الجزيئي بين دقائق المذاب والمذيب، حيث لوحظ عدم التغير في المحتوى الحراري للمحلول ( $\Delta H$ ) حتى وإن كان المحلول هو محلول مثالي، أي إنَّ ( $\Delta H = \text{zero}$ )، بل يعود إلى التغير في الإنتروبي للمحلول ( $\Delta S$ ).

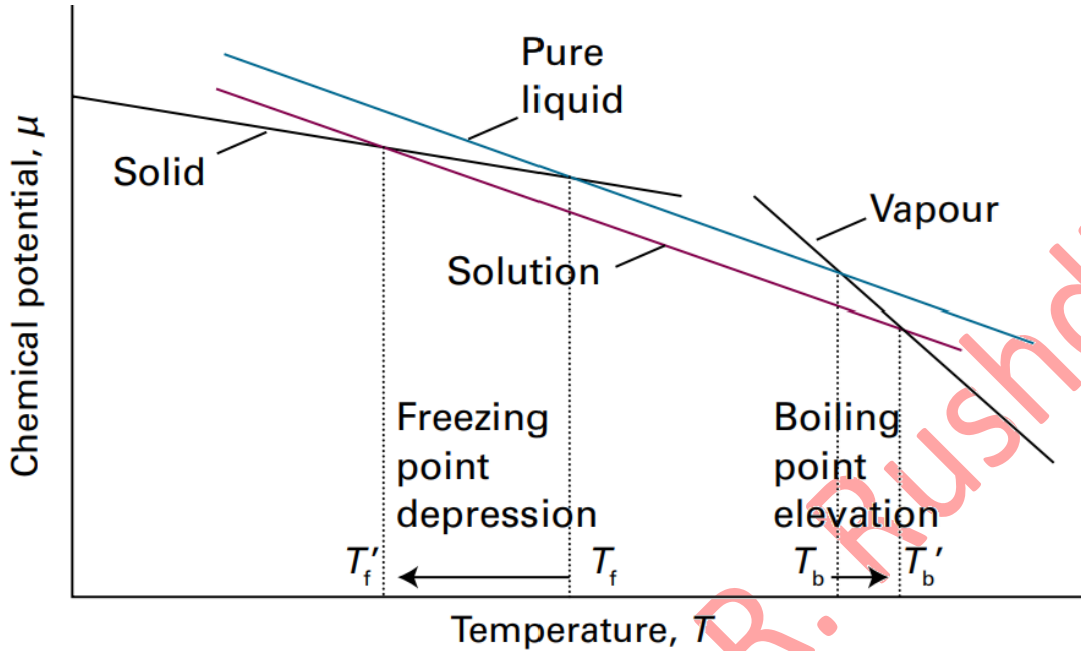


Figure 2-8: The chemical potential of the liquid solvent in a solution is lower than that of pure liquid. As a result, the temperature at which the chemical potential of the solvent is equal to that of the solid solvent (the freezing point) is lowered, and the temperature at which it is equal to the vapour (the boiling point) is raised. The lowering of the liquid's chemical potential has a greater effect on the freezing point than in the boiling point because of the angles at which the lines intersect.

وتفسير ذلك هو إنَّ إضافة المذاب إلى المذيب يعمل على الترابط معه مما يقلل من عشوائية النظام وبالنتيجة يقلل من ميول تحول السائل إلى بخار. هذا التقليل من الميول إلى تحول السائل إلى بخار يعمل على تقليل الضغط البخاري وبالتالي يرفع من درجة غليان السائل (Elevating boiling pint)، أي إنَّ العلاقة عكسية بين الضغط البخاري ودرجة الغليان للمذيب ( $p_{\text{vap}} \propto 1/T$ )، فكلما زادت درجة الغليان قل الضغط البخاري للمذيب. وبشكل مشابه فإنَّ زيادة عشوائية المحلول تعمل على تقليل ميوله للانجماد. نتيجةً لذلك يحصل انخفاض بدرجة الحرارة قبل الوصول إلى حالة التوازن بين الصلب والمحلول، وبالتالي يحصل انخفاض بدرجة الانجماد (Depression freezing point). من خلال الشكل (2-8) يمكن ملاحظة أنَّ الانخفاض بدرجة الانجماد هو أكثر من الزيادة في درجة الغليان، ويرجع السبب في ذلك إلى إنَّ الانخفاض في الجهد الكيميائي في حالة الانجماد يكون أكثر من الانخفاض في الجهد الكيميائي في حالة درجة الغليان.

مما ذكر أعلاه يمكن الآن التطرق إلى الخواص الترابطية للمحلول من أجل التعرف عليها بشكل أكثر وكما يلي.

### 2-6-1 The lowering of vapour pressure

الانخفاض في الضغط البخاري يحصل نتيجةً لإضافة مذاب (يرمز له بالرمز B) غير متطاير إلى مذيب متطاير (يرمز له بالرمز A) ويخضع لقانون راؤولت، بذلك فإنَّ الضغط البخاري الكلي يكون مساوياً إلى ضغط المذيب بعد إضافة المذاب، وحسب المعادلة التالية:

$$p_A = p_A^* \chi_A, \text{ Raoult's law (Ideal solution)}$$

يمكن أن نعبر عن المقدار  $\chi_A$  بالمقدار  $1 - \chi_B$ ، وفقاً إلى إنَّ مجموع الكسور المولية يساوي 1  $\chi_A + \chi_B = 1$  ثم نعوضه بمعادلة راؤولت وكالآتي:

$$p_A = p_A^* (1 - \chi_B) \quad (2-10)$$

وبفتح المعادلة (2-10) ثم إعادة ترتيبها نحصل على المعادلة التالية:

$$p_A^* \chi_B = p_A^* - p_A \quad (2-11)$$

ثم نعمل على ترتيب المعادلة (2-10) لتمثل معادلة إيجاد الكسر المولي للمذاب.

$$\chi_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} \quad (2-12)$$

يمثل المقدار  $p_A^* - p_A$  الفرق بين الضغط البخاري للمذيب قبل وبعد إضافة المذاب، وبالتالي يمثل الانخفاض بالضغط البخاري للمذيب بعد إضافة المذاب غير المتطاير. ويمكن أن تمثل المعادلة بالشكل التالي:

$$\chi_B = \frac{\Delta p}{p_A^*} \quad (2-13)$$

يمثل الطرف الأيمن من المعادلة الفرق النسبي للانخفاض بالضغط البخاري.

يمكن التعبير عن الكسر المولي  $\chi_B$  للمذاب بعدد المولات (الطرف الأيمن). ووفقاً لتعريف الكسر المولي فإنَّ:

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2-14)$$

وبما إنَّ كمية المذاب قليلة جداً  $n_A \gg n_B$ ، فإنَّ  $n_B$ ، تهمل من المقام وبالتالي تصبح المعادلة (2-14) كالآتي:

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_A} \quad (2-15)$$

نرجع إلى المعادلة (2-12) ونعوض عن الكسر المولي للمذاب بما يساويه فنحصل على:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} \quad (2-16)$$

من خلال عدد المولات يمكن الحصول على الوزن الجزيئي للمذاب، وبذلك يمكن ترتيب المعادلة بالشكل التالي:

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\frac{w_B}{Mw_B}}{\frac{w_A}{Mw_A}} \quad (2-17)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (2-17) نحصل على المعادلة التالية:

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{w_B}{Mw_B} \frac{Mw_A}{w_A} \quad (2-18)$$

من المعادلة (2-18) يمكن إيجاد الوزن الجزيئي للمذاب بعد معرفة الانخفاض بالضغط البخاري والعكس صحيح.

**Example 1:** The vapour pressure of pure water at 25 °C is 23.76 torr. The vapour pressure of a solution containing 5.40 g of a non-volatile substance in 90.0 g water is 23.32 torr. Calculate the molecular weight of solute.

**Solution:**  $p_A^* = 23.76$  torr,  $p_A = 23.32$  torr,  $w_A = 90.0$  g and  $w_B = 5.40$  g.

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{w_B}{Mw_B} \frac{Mw_A}{w_A} \quad (2-18)$$

$$\frac{23.76 \text{ torr} - 23.32 \text{ torr}}{23.76 \text{ torr}} = \frac{5.40 \text{ g}}{Mw_B} \frac{18 \text{ g mol}^{-1}}{90.0 \text{ g}}$$

$$0.01851 = \frac{1.08 \text{ g mol}^{-1}}{Mw_B}$$

$$Mw_B = \frac{0.234 \text{ g mol}^{-1}}{0.0267} = 58.35 \text{ g mol}^{-1}$$

## 2-6-2 The elevation of boiling point

إنَّ نوع التوازن الذي يحصل عند التطرق الى درجة الغليان هو التوازن بين بخار المذيب والمذيب في المحلول وعند ضغط مقداره 1 atm وكما موضح في الشكل (2-9). المعادلة الخاصة بهذا التوازن هي:

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln \chi_A^* \quad (2-19)$$

حيث إنَّ  $\mu_A^*(g)$  تمثل الجهد الكيميائي للبخار النقي وهنا يتم الحفاظ على الضغط بمقدار (1 atm)، ويمكن الملاحظة من العلاقة المذكورة في المعادلة (2-19) أنَّ درجة الغليان الاعتيادية (Normal boiling point) للمذيب تزداد بزيادة الكسر المولي للمذاب المضاف، وهذه الزيادة تحصل سواء أكان في المحلول المخفف أو غير المخفف.

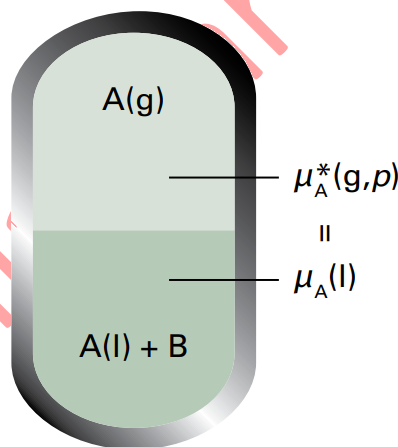


Figure 2-9: The equilibrium involved in the calculation of the elevation of boiling point A present as pure vapour in the mixture, A being the solvent and B a non-volatile solute.

### 2-6-1-1 Deriving an expression for the elevation of the boiling point

أَنَّ أول خطوة مهمة لإشتقاق العلاقة الخاصة بزيادة درجة الغليان هي كيفية الحفاظ على علاقة التساوي بين الجهد الكيميائي للمذيب في الطورين الغازي والسائل، وكما مشار إليه في المعادلة (2-19). حيث إنَّ الغرض من ذلك هو اختبار كيفية إنَّ الزيادة في درجة الحرارة تحافظ على علاقة المساواة بين الجهدين بعد إضافة المذاب الغير متطاير إلى المذيب، ولكي يتم العمل بذلك يجب اتباع الخطوات التالية:

**A-** ايجاد العلاقة بين الطاقة الحرة والكسر المولي للمذاب غير المتطاير. ويتم ذلك من خلال المعادلات التالية:  
بإعادة ترتيب المعادلة (2-19) نحصل على المعادلة (2-20).

$$\ln \chi_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} \quad (2-20)$$

عند التوازن فإن العلاقة بين الطاقة الحرة والجهد الكيميائي هي كالآتي (Chapter-1):

$$\mu = G \quad (2-11)$$

بالتعويض عن الجهد الكيميائي في المعادلة (2-11) بما يساويها من الطاقة الحرة نحصل على:

$$\ln \chi_A = \frac{G_A^*(g) - G_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap}G}{RT} \quad (2-21)$$

حيث يمثل  $\Delta_{vap}G$  الطاقة الحرة المولارية لعملية التبخر للمذيب النقي A.

**B-** كتابة المعادلة التي تمثل العلاقة بين التغير في الكسر المولي مع درجة الحرارة. ويتم ذلك من خلال أخذ العلاقة التفاضلية للمعادلة (2-21) نسبة إلى درجة الحرارة:

$$\frac{d \ln \chi_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta_{vap}G}{T}\right)}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (2-22)$$

كما ذكر في أعلاه يتطلب التغير بدرجة الحرارة الحفاظ على التوازن عند إضافة المذاب، وبذلك فإن التغير في الكسر المولي للمذيب يتم متابعته من خلال المعادلة التالية:

$$d \ln \chi_A = - \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} dT \quad (2-23)$$

**C-** ينت تكامل المعادلة (2-23)، وبذلك فإن حدود التكامل يجب معرفتها لكل من الكسر المولي ودرجة الحرارة، وكما في المعادلة التالية:

$$\int_0^{\ln \chi_A} d \ln \chi_A' = - \frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{vap}H}{T'^2} dT' \quad (2-24)$$

$T^*$  تمثل درجة الغليان للمذيب النقي A و  $\chi_A$  الكسر المولي للمذيب النقي وعند حصول التغير في درجة الحرارة فإن  $\chi_A$  تستبدل ب  $\chi_A'$  وكذلك تستبدل T ب  $T'$ . وبما إن مجموع الكسور المولية يساوي واحد أي إن

$$\chi_A + \chi_B = 1, \text{ or } \chi_A = 1 - \chi_B \quad (2-25)$$

من خلال المعادلة (2-25) نستبدل الكسر المولي للمذيب ( $\chi_A$ ) بالكسر المولي للمذاب ( $\chi_B$ ) وذلك وفق ما يعادها ( $1 - \chi_B$ ) وبذلك تصبح المعادلة (2-42) كالآتي:

$$\ln(1 - \chi_B) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T'^2} dT' \quad (2-26)$$

المعادلة (2-26) تمثل العلاقة بين الكسر المولي للمذاب مع التغير القليل بدرجة غليان المحلول، ومن الملاحظ هنا أن المحتوى الحراري البخاري قد وضع خارج التكامل حيث اعتبر ثابتاً بالرغم من التغير بدرجة الحرارة. وبعد تكامل المعادلة (2-26) نحصل على التالي:

$$\ln(1 - \chi_B) = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (2-27)$$

**D-** في هذه الخطوة يتم تقريب المقدار ( $1 - \chi_B$ ) عند التطرق إلى المحاليل المخففة. إنَّ السبب في هذا التقريب كون أن كمية المذاب المضافة قليلة جداً، أي إنَّ  $\chi_B \ll 1$  رياضياً  $[\ln(1 - \chi_B) \approx -\chi_B]$  وبذلك تصبح المعادلة (2-27) بالشكل التالي:

$$\chi_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (2-28)$$

وكما ذُكر في أعلاه فإنَّ التغير يكون بسيطاً في درجة الحرارة وبذلك تصبح ( $T \approx T^*$ )، بالتالي تصبح المعادلة (2-28) بالشكل التالي:

$$\chi_B = \frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{\Delta T_b}{T^{*2}} \right) \quad (2-29)$$

المعادلة (2-20) تؤكد على إنَّ العلاقة طردية بين الكسر المولي للمذاب والارتفاع بدرجة الغليان.

**E-** إعادة ترتيب المعادلة (2-29)، نحصل على المعادلة التالية:

$$\Delta T_b = K \chi_B, \text{ where } K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap}H} \text{ Elevation of } Bp \text{ (Ideal solution)} \quad (2-30)$$

المعادلة (2-30) تؤكد على إنَّ الارتفاع بدرجة الغليان هي خاصية ترابطية، وإنَّ قيمة  $\Delta T_b$  تعتمد على خواص المذيب، حيث إنَّ أعظم هذه التغيرات الحاصلة للمذيب تتمثل بارتفاع درجة الغليان.

بما إنَّه تم اعتبار أن المقدار  $\frac{\Delta_{vap}H}{T^*}$  ثابت، عليه تتناسب  $\Delta T_b \propto T^*$  وهي غير معتمدة على التغير بالمحتوى

الحراري البخاري  $\Delta_{vap}H$ .

بما إنَّ الكسر المولي للمذاب B قليل جداً، عليه فإنَّ الكسر المولي للمذاب يتناسب مع مولاليته والتي يرمز لها بالرمز  $b$ ، ( $b = \text{No. moles of solute/kg of solvent}$ ) وبالتالي تصبح المعادلة (2-30) بالشكل التالي:

$$\Delta T_b = K_b b, \text{ Boiling point elevation (Empirical relation)} \quad (2-31)$$

حيث تمثل  $K_b$  ثابت درجة الغليان التجريبي (الحقيقي) للمذيب. والجدول (2-3) يبين بعض من قيم الثوابت ( $K_b$ ) لدرجة الغليان والانجماد.

Table 2-3: Boiling point  $K_b$  and freezing point  $K_f$  for constants.

	$K_b/K \text{ kg mol}^{-1}$	$K_f/K \text{ kg mol}^{-1}$
Benzene	2.53	5.12
Camphor	-	40.00
Phenol	3.04	7.27
Water	0.51	1.86

ثابت درجة الغليان للماء هو ( $0.51 \text{ K kg mol}^{-1}$ )، عليه فإنَّ المذاب الذي يضاف إلى الماء بمولاليته مقدارها ( $0.10 \text{ mol kg}^{-1}$ )، يسبب في رفع درجة غليان الماء بمقدار  $0.051 \text{ K}$ ، وإنَّ ثابت درجة غليان البنزين هي أكبر من الماء وبمقدار  $2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$ ، عليه فإنَّه يسبب في رفع درجة غليان البنزين بمقدار  $0.25 \text{ K}$ .

### Homework 3

أحسب مقدار الارتفاع بدرجة غليان الفينول، باعتبار أنَّ مولالية المذاب المضاف هو ( $0.10 \text{ mol kg}^{-1}$ ).

### 2-6-3 The depression of freezing point

التوازن في هذا النوع يكون بين المذيب الصلب A و المحلول الحاوي على مذاب له كسر مولي مقداره ( $\chi_B$ )، عليه عند درجة الانجماد فإنَّ الجهد الكيميائي لطوري المذيب يكون مساوياً إلى:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln \chi_A^* \quad (2-32)$$

حيث  $\mu_A^*(s)$  تمثل الجهد الكيميائي للمذيب الصلب النقي.

إنَّ الملاحظ من المعادلة (2-32) الحالية والمعادلة (2-19) السابقة أنَّهما متشابهتان، والفرق بينهما هو إنَّ الأولى



تمثل قياس الجهد الكيميائي للصلب والمعادلة الثانية تمثل قياس الجهد الكيميائي للبخر، وكما موضح في الشكل (2-10)، بذلك يمكن اختصار المعادلات الخاصة باشتقاق معادلة الانخفاض بدرجة الانجماد بالمعادلة التالية:

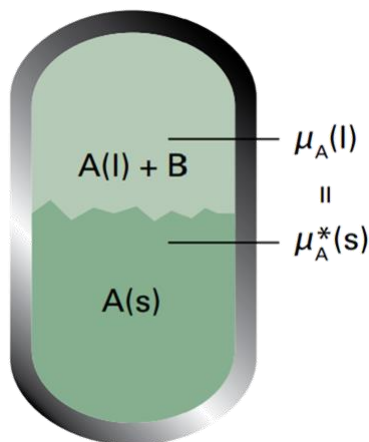


Figure 2-10: The equilibrium involved in the calculation of the lowering of freezing point is between A present as pure solid and A in the mixture, A being the solvent and B the solute that is insoluble in solid A.

$$\Delta T_f = K' \chi_B, \text{ where } K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus}H} \text{ Freezing point depression} \quad (2-33)$$

حيث  $T^*$  تمثل درجة الانجماد للمذيب السائل. أما  $\Delta T_f$  تمثل الانخفاض بدرجة الانجماد  $(T^* - T)$ ، وتمثل  $\Delta_{fus}H$  المحتوى الانجماد الحراري للمذيب. ومن الجدير بالذكر أن أعلى انخفاض بدرجة الانجماد تم الحصول عليها عملياً هي للمذيبات التي تمتلك محتوى انجماد  $\Delta_{fus}H$  واطيئ ودرجة انجماد عالية.

في المحاليل المخففة فإن الكسر المولي يتناسب طردياً مع مولالية المذاب  $b$  وبذلك نحصل على المعادلة التالية:

$$\Delta T_f = K_f b, \text{ Freezing point depression (Empirical relation)} \quad (2-34)$$

حيث تمثل  $K_f$  ثابت درجة الانجماد التجريبي. أما كيفية احتسابه، فالأخذ مثال الماء الذي له ثابت تجريبي مقداره  $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ ، عليه فإن المذاب المتواجد بمولالية مقدارها  $0.10 \text{ mol kg}^{-1}$ ، سيعمل على خفض درجة الانجماد بمقدار  $0.19 \text{ K}$ . أما الثابت التجريبي للكافور فهو أكثر بشكل كبير من الثابت التجريبي للماء، حيث مقداره  $40 \text{ K kg mol}^{-1}$ ، وبذلك فإن الانخفاض بدرجة الانجماد يكون بمقدار  $4.0 \text{ K}$ ، راجع الجدول (2-3).

#### Homework 4

أحسب مقدار الانخفاض بدرجة الانجماد للفينول والبنزين، مستخدماً الجدول (2-3) حيث أن مولالية المذاب المضاف هو  $(0.10 \text{ mol kg}^{-1})$ .

**Example 2:** If you were to make 0.800 m aqueous solution of glucose, what would be its boiling point and freezing point? ( $K_b = 0.51 \text{ }^\circ\text{C}/m$ , and  $K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C}/m$ ).

**Solution:**

$$\Delta T_b = K_b b \quad (2-31)$$

$$\Delta T_b = 0.51 \text{ }^\circ\text{C}/m \times 0.800 m = 0.41 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_b = 100.00 \text{ }^\circ\text{C} + 0.41 \text{ }^\circ\text{C} = 100.41 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = K_f b \quad (2-34)$$

$$\Delta T_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C} \times 0.800 m = 1.49 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_f = 0.00 \text{ }^\circ\text{C} - 1.49 \text{ }^\circ\text{C} = -1.49 \text{ }^\circ\text{C}$$

#### 2-6-4 Osmosis

كلمة أوزموزي (Osmosis) مشتقة من اللغة الاغريقية والتي تعني ضغط (Push)، والذي يعرّف بأنّه عملية العبور التلقائي للمذيب النقي الى المحلول من خلال غشاء شبه نفاذ والذي ينصب بين المذيب النقي والمحلول والذي يسمح بنفاذ المذيب النقي دون المذاب وكما موضح في الشكل التالي:

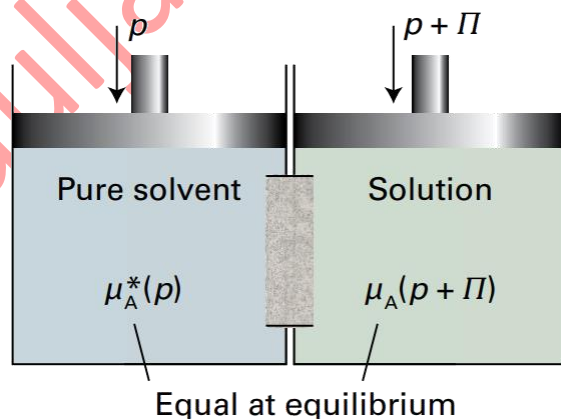


Figure 2-11: The equilibrium involved in the calculation of osmotic pressure,  $\Pi$ , is between pure solvent A at a pressure  $p$  on one side of the semipermeable membrane and A as a component of the mixture on the other side of the membrane, where the pressure is  $p + \Pi$

أما الضغط الأزموزي الذي يرمز له بالرمز ( $\Pi$ ) فيعرّف بأنه الضغط الذي يجب أن يطبق على المحلول لكي يعمل على عدم تدفق المذيب النقي الى المحلول، وكما موضح في الشكل (2-11).

من الأمثلة المهمة في حياتنا اليومية لفائدة الأزموزية هو انتقال السوائل الى داخل الخلايا عبر أغشيتها، غسل الكلى، تحديد الكتلة المولارية للجزيئات الكبيرة من خلال تقنية الأوزموميتري (Osmometry).

من الشكل (2-12) وهو يمثل نموذج مبسط لتمثيل الأزموزية والضغط الأزموزي، يمكن ملاحظة أن الضغط المعاكس ينشأ من عمود المحلول الذي ينتج عنده الأزموزية. يحصل التوازن عندما ضغط العمود يطابق أو يماثل الضغط الأزموزي. إن الخاصية الكاملة لهذا الترتيب، هو إن انتقال المذيب النقي إلى المحلول بذلك سوف يعمل على تخفيفه، عليه يصبح من الصعب جداً معالجة هذا الترتيب والذي فيه لا يوجد هنالك تدفق للسائل وفي نفس الوقت يبقى تركيز المحلول ثابتاً. المعالجة الثرموديناميكية للتناضح هو ملاحظة إنّه في حالة التوازن فإنّ الجهد الكيميائي للمذيب يجب أن يكون نفسه على جانبي الغشاء غير النفاذ (المذيب النقي والمحلول).

الجهد الكيميائي للمذيب سوف يقل بعد اضافة المذاب، ولكن جهده سوف يرجع إلى ما كان عليه (الجهد في الحالة النقية) بعد تسليط الضغط المعاكس، أنظر إلى جهة المحلول من الشكل (2-11).

هذا النوع من الخاصية الترابطية يستفاد منها في الحصول على تركيز مخفف للمحلول وكذلك فإنّ الضغط الاضافي المتولد يتناسب طردياً مع التركيز المولاري.

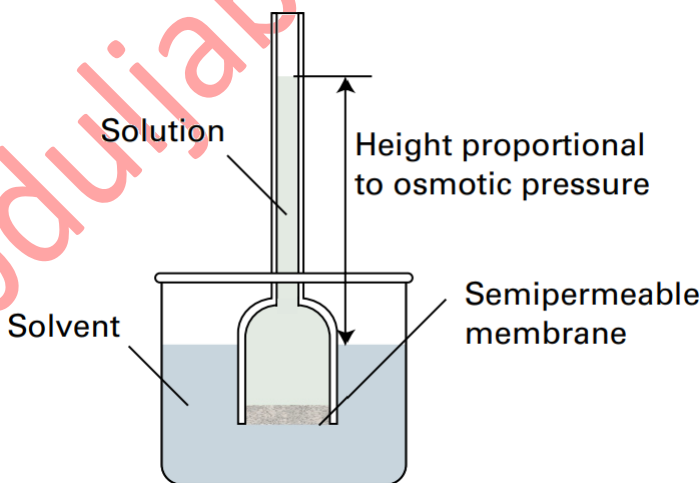


Figure 2-12: In a simple version of the osmotic pressure experiment, A is at equilibrium on each side of the membrane when enough has passed into the solution to cause a hydrostatic pressure difference.

### 2-6-3-1 Deriving a relation between the osmotic pressure and molar concentration of solute

الجهد الكيميائي للمذيب النقي (الجهة اليسرى،  $p$ )، كما في الشكل (2-11)، يرمز له بالرمز  $\mu_A^*(p)$ ، أما في جهة المحلول (الجهة اليمنى)، الشكل (2-11)، فإنَّ الجهد الكيميائي يكون مخفضاً نتيجةً لوجود المذاب فيه، وبذلك فإنَّ الكسر المولي للمذيب سيختزل من 1 إلى  $\chi_A$ . على الرغم من ذلك فإنَّ الجهد الكيميائي للمذيب A سوف يزداد نتيجةً لتسليط ضغط اضافي على المحلول ( $p + \Pi$ ).

لغرض عمل اشتقاق للمعادلة التي تمثل العلاقة بين الضغط الأوزموزي والتركيز المولاري، يجب القيام بعدة خطوات يفترض فيها أنَّ المحلول مخفف وبذلك  $\chi_B \ll 1$ ، وهذه الخطوات هي كالآتي:

**A-** كتابة معادلة تعبر عن الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول، وبذلك فإنَّ الجهد الكيميائي للمذيب A في كلا الجانبين يعبر عنه بالشكل التالي:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(\chi_A, p + \Pi) \quad (2-35)$$

يعبر عن الجهد الكيميائي لكلا الجانبين، الجانب الأول المذيب النقي، والجانب الثاني حيث يؤخذ بنظر الاعتبار تأثير المذاب على المذيب وبذلك تكون المعادلة بالشكل التالي:

$$\mu_A(\chi_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln \chi_A \quad (2-36)$$

وبجمع المعادلتين (2-35) والمعادلة (2-36) نحصل على المعادلة التالية:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln \chi_A \quad (2-37)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (2-37)، نحصل على التالي:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) - RT \ln \chi_A \quad (2-38)$$

**B-** هنا يتم معرفة تأثير الضغط على الجهد الكيميائي للمذيب، ذلك من خلال المعادلة التالية:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp \quad (2-39)$$

وعند التعويض بالجهد الكيميائي للمذيب يمكن كتابة المعادلة (2-39) بالشكل التالي:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p + \Pi} V_m dp \quad (2-40)$$

حيث  $V_m$  تمثل الحجم المولاري للمذيب النقي A.

نعوض عن قيمة  $\mu_A^*(p + \Pi)$  من المعادلة (2-38) بالمعادلة (2-40) نحصل على المعادلة التالية:

$$\begin{aligned} \mu_A^*(p) - RT \ln \chi_A &= \mu_A^*(p) + \int_p^{p + \Pi} V_m dp \\ -RT \ln \chi_A &= \int_p^{p + \Pi} V_m dp \end{aligned} \quad (2-41)$$

**C-** هنا يتم افتراض أنه عند أخذ التكامل للمعادلة (2-41)، فإنَّ التغير في الضغط يكون صغير جداً، وأنَّ قيمة

الحجم المولاري للمذيب ثابتة. بذلك يمكن تبسيط الجزء الأيمن من المعادلة (2-41) على النحو التالي:

$$\int_p^{p + \Pi} V_m dp = V_m \int_p^{p + \Pi} dp = V_m \Pi$$

بذلك تصبح المعادلة (2-41) بالشكل التالي:

$$-RT \ln \chi_A = V_m \Pi \quad (2-42)$$

الطرف الأيسر من المعادلة يمكن استبدال  $\ln \chi_A$  بالمقدار  $\ln(1 - \chi_B)$ ، وإذا تم اعتبار أنَّ المحلول مخفف،

بالتالي يصبح المقدار  $\ln(1 - \chi_B) \approx -\chi_B$ . بالتعويض بالجزء الأيسر من المعادلة (2-42) نحصل على التالي:

$$-RT \ln \chi_A = -RT \ln(1 - \chi_B) \approx + RT \chi_B$$

بعد إعادة ترتيب الطرف الأيسر من المعادلة يتم تعويضه بالمعادلة (2-42)، فتصبح بالشكل التالي:

$$RT \chi_B = V_m \Pi \quad (2-43)$$

**D-** للمحاليل المخففة فإنَّ  $\chi_B \approx \frac{n_B}{n_A}$ ، وبذلك تصبح المعادلة (2-43) بالشكل التالي:

$$RT n_B \approx n_A V_m \Pi \quad (2-44)$$

بما إنَّ المقدار  $n_A V_m = V$ ، حيث  $V$  تمثل الحجم الكلي للمذيب، عليه تصبح المعادلة بالشكل التالي:

$$RT n_B = V \Pi \quad (2-45)$$

عند هذه المرحلة يمكن تبسيط المعادلة من خلال اعادة ترتيب المعادلة وتصبح كالآتي:

$$\Pi = RT[B], \text{Van't Hoff equation} \quad (2-46)$$

حيث تمثل [B] التركيز المولاري للمذاب B، والذي يحسب من خلال المقدار  $(n_B/V)$ ، وتسمى هذه المعادلة بمعادلة فانت هوف.

**Example:** When 2.35 g of a nonelectrolyte solute is dissolved in water to make 755 mL of solution at 22 °C, the solution exerts an osmotic pressure of 835 torr.

a) What is the molar concentration of the solution? b) How many moles of solute are in the solution? c) What is the molar mass of the solute? \_\_\_\_\_g/mol?

**Solution:**  $w_B = 2.35 \text{ g}$ ,  $V = 755 \text{ mL}$ ,  $p = 835 \text{ torr}$  = and  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C} + 273 = 295 \text{ K}$ .

1 atm = 760 torr, so 835 torr  $\approx$  1.10 atm.

نستخدم معادلة فانت هوف لحل السؤال أعلاه

$$\text{a) } \quad \Pi = RT[B], \text{Van't Hoff equation} \quad (2-47)$$

$$1.10 \text{ atm} = 0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} 295 \text{ K} [B]$$

$$[B] = 0.045 \text{ M}$$

$$\text{b) } \quad \text{No. of moles} = M \times V = 0.045 \frac{\text{n}}{\text{L}} \times 0.755 \text{ L} = 0.034 \text{ mol solute}$$

$$c) \quad \text{No. of moles} = \frac{wt}{\text{molar mass}}, \text{ molar mass} = \frac{2.35 \text{ g}}{0.034 \text{ mol}}$$

$$\text{molar mass} = \frac{2.35 \text{ g}}{0.034 \text{ mol}} = 69.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

**Homework 5:** 9 g of a nonelectrolyte solute was dissolved in enough water to produce a 500 mL solution. The Osmotic pressure was measured to be 1871.1 torr at 500 K. What is the molar mass of the solute?