

2- Solutions

يتناول هذا الفصل معرفة الجهد الكيميائي للمحلول من خلال تأثير المذاب على المحلول الذي يمتلك خواص ثرموديناميكية معينة. وهذه الخواص تشمل خفض الضغط البخاري للمذيب، وبالمقابل زيادة درجة غليانه أو خفض درجة انجماده وكذلك معرفة الضغط الأزموزي لهذا المذيب. عليه من الممكن بناء نموذج من محلول له صفات مقارب في صفاتها من المحلول الحقيقي والذي ينحرف في صفاته عن المحلول المثالي.

المحلول: هو مزيج متجانس يتكون من مكونين (مادتين) أو أكثر، فالمكون الأول الذي يتواجد بكمية قليلة يسمى المذاب (Solute)، والمكون الثاني الذي يتواجد بكمية أكبر يسمى المذيب (Solvent) والذي يعمل على إذابة المذاب لتكوين المحلول. وهذه المكونات يمكن أن تكون متواجدة على هيئة أحد الأطوار الثلاثة الشائعة (الصلب، السائل، الغازي).

فعلى سبيل المثال محلول ملح الطعام يتكون من NaCl(s) (الطور الصلب) ويمثل هنا المذاب (الكمية الأقل)، حيث يذوب في الماء (الطور السائل) ويمثل هنا المذيب (الكمية الأكبر)، لتكوين محلول ملح الطعام. إذن المحلول (Solution) يتألف من [المذاب (Solute) + المذيب (Solvent)]. وتقسم المحاليل الى نوعين:

- 1- Ideal solution (follows Raoult's law).
- 2- Non ideal (real solution), deviates from Raoult's law.

2-1 Properties of ideal solution

لكي يكون المحلول (المزيج) مثالياً يجب أن يتصف بالصفات التالية:

- 1- المحتوى الحراري للمزيج يجب أن يساوي صفر ($\Delta_{\text{mix}}H = 0, @ \text{ constant } p \ \& \ T$)، أي لا يوجد انبعاث أو امتصاص للحرارة.
- 2- الحجم الكلي للمزيج يجب أن يساوي مجموع حجوم مكونات الخليط (المحلول)، ($\Delta_{\text{mix}}V = 0$).
- 3- التغير في الطاقة الحرة للمحلول المتكون تكون سالبة، ($\Delta_{\text{mix}}G = -ve$)، أي نقصان في الطاقة الحرة.
- 4- التغير في الانتروبي للخليط يكون موجب ($\Delta_{\text{mix}}S > 0$)، أي زيادة في عشوائية النظام.

2-2 Ideal solutions (Raoult's law)

لمناقشة خصائص التوازن لمزيج من السوائل، فإنَّه من الضروري معرفة التغير بالطاقة الحرة المصاحب لتركيبة السائل، والذي يستند على حقيقة أنَّ الجهد الكيميائي للمادة على شكل بخار في حالة التوازن تكون مساوية للجهد الكيميائي للمادة عندما تكون في الحالة السائلة.

يرمز للمادة عندما تكون نقية بالرمز (*)، فعلى سبيل المثال الجهد الكيميائي للمادة A النقية وفي الحالة السائلة يرمز لها بالشكل التالي $\mu_A^*(l)$ بذلك لإيجاد الجهد الكيميائي للمادة A في الحالة السائلة يمكن من خلال تطبيق المعادلة التالية:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln p_A^*$$

(2-1) Error! No text of specified style in document.-1)

من خلال المعادلة (2-1) يمكن ملاحظة أنَّ الحالة الغازية للمادة A تمت معاملتها كغاز مثالي. وكذلك يمكن ملاحظة أنَّ الجهد الكيميائي للمادة A في الحالة السائلة يساوي الجهد الكيميائي في الحالة الغازية عند التوازن. عند إضافة مادة أخرى إلى السائل، على سبيل المثال إضافة مذاب، فإنَّ الجهد الكيميائي للسائل سوف يتغير إلى μ_A وكذلك سوف يتغير الضغط البخاري إلى p_A . بالرغم من ذلك فإنَّ الجهد الكيميائي للمادة السائلة وبخارها تبقى في حالة توازن وكما موضح في الشكل (2-1) وبالتالي تكون المعادلة (2-1) بالشكل التالي:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln p_A \quad (2-2)$$

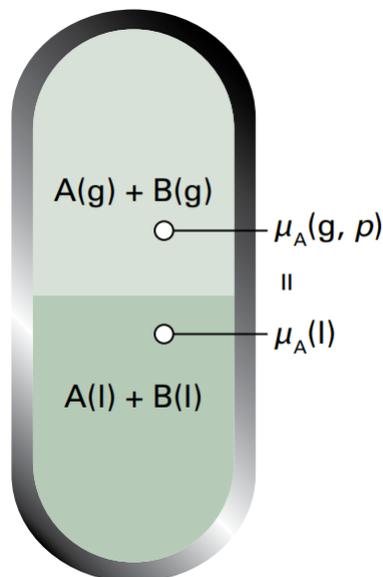


Figure 2:1: AT equilibrium, the chemical potential of gaseous form of a substance A is equal to the chemical potential of its condensed phase.

بإعادة ترتيب المعادلة (1-2) نحصل على المعادلة (2-3):

$$\mu_A^{\ominus}(g) = \mu_A^*(l) - RT \ln p_A^* \quad (2-3)$$

نعوض عن قيمة الجهد الكيميائي القياسي للغاز بالمعادلة (2-2) وكما في المعادلة التالية:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A \quad (2-4)$$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \quad (2-5)$$

عملياً استخدمت المعادلة أعلاه لإجراء عدة تجارب والنتائج التي تم الحصول عليها من هذه التجارب أكدت أن هنالك علاقة بين الضغط الجزئي البخاري للسائل وتركيبه. فعلى سبيل المثال المزيج المتكون من البنزين ومثيل البنزين. وجد فرانسيسوز راؤولت أن نسبة الضغوط البخارية الجزئية لكل مكون إلى الضغط البخاري الكلي عندما تتواجد كسائل نقي هي مساوية تقريباً إلى الكسر المولي للمادة النقية A في المزيج السائل، ومن خلال هذه الملحوظة توصل راؤولت إلى ما يسمى بقانون راؤولت وحسب المعادلة التالية:

$$p_A = \chi_A p_A^*, \text{ Raoult's law (Ideal solution)} \quad (2-6)$$

حيث تمثل p_A الضغط البخاري للمادة A غير النقية (المحلول)، أما χ_A فتمثل الكسر المولي للمادة A النقية. التطبيق العملي لهذه المعادلة يمكن توضيحه من خلال الشكل (2-2) ومن هذا الشكل يمكن ملاحظة أن الضغط

البخاري الجزئي للمكونين A و B النقيين المكونان للمحلول المثالي الثنائي، يتناسب طردياً مع الكسر المولي للمكونين، كذلك يمكن ملاحظة أنّ الضغط الكلي يسلك سلوكاً خطياً (طردياً) مع الكسر المولي لكل مكون.

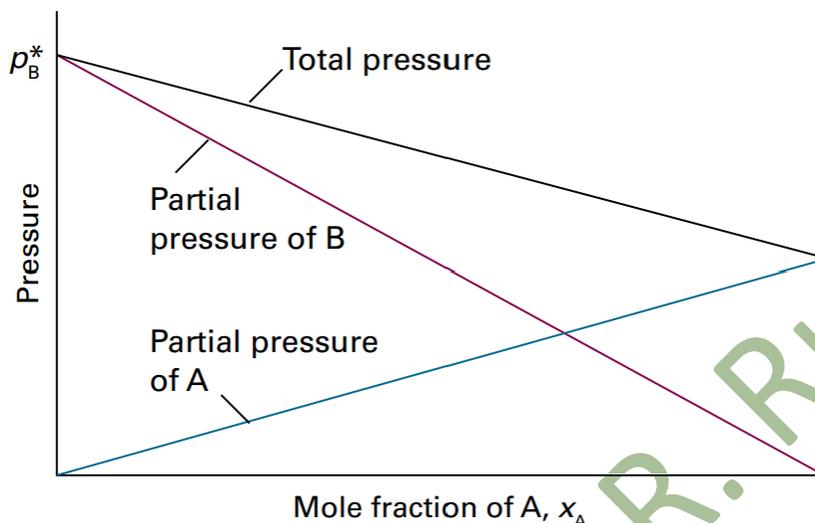


Figure 2: The partial vapour pressures of the two components of an ideal binary mixture are proportional to the mole fraction of the components.

المحلول المكون من المكونين النقيين A و B والذي يخضع لقانون رؤولت يسمى بالمحلول المثالي. **مثال على ما** ذلك المزيج المكون من البنزين ومثيل بنزين والموضح في الشكل (2-3)، حيث إنّ الضغط البخاري للبنزين النقي عند درجة حرارة 20 °C هو 75 torr، والضغط البخاري لمثيل البنزين النقي هو 25 torr عند نفس درجة الحرارة. الكسر المولي لكل من البنزين النقي ومثيل البنزين (التولوين) النقي مساوي الى 0.5، عليه فإنّ الضغط البخاري الجزئي لكل مكون بعد المزج يمكن حسابه من معادلة رؤولت.

$$p_A = x_A p_A^* \quad (2-6)$$

$$p_{\text{benzene}} = \frac{1}{2} \times 75 \text{ torr} = 37.5 \text{ torr}$$

$$p_{\text{methylbenzene}} = \frac{1}{2} \times 25 \text{ torr} = 12.5 \text{ torr}$$

الضغط الكلي للمزيج يمكن الحصول عليه من مجموع الضغوط الجزئية وحسب علاقة دالتون التي تمّ ذكرها في فصل الغازات (1st SEM_Chpt_One) وحسب المعادلة التالية:

$$p_T = \sum p_i, \text{ Dalton' law} \quad (1-6)$$

$$p_T = p_{benzene} + p_{toluene} = 12.5 \text{ torr} + 37.5 \text{ torr} = 50.0 \text{ torr}$$

الضغطين الجزئيين 37.5 torr للبنزين و 12.5 torr لمثيل البنزين يمثلان الضغط البخاري لكل سائل بعد عملية المزج (غير النقي)، ومن هذين الضغطين يمكن الحصول على الكسر المولي للبخار وذلك من خلال المعادلة التالية:

$$X_{vap,benzene}, \text{ OR, } Y_{benzene} = \frac{p_A}{p_T} \quad (2-7)$$

$$X_{vap,benzene} = \frac{37.5 \text{ torr}}{50.0 \text{ torr}} = 0.75$$

$$X_{vap,toluene}, \text{ OR, } Y_{toluene} = \frac{12.5 \text{ torr}}{50.0 \text{ torr}} = 0.25$$

يمكن الاستنتاج من خلال النتيجة أعلاه أنّ البنزين هو أكثر تبخراً (تطائراً) من التولوين. ويمكن متابعة هذه النتيجة من خلال الشكل (2-3)، حيث يمكن ملاحظة أنّ البنزين والتولوين يسلكان سلوك المحلول المثالي من حيث التغير بالضغط البخاري مع التغير في تركيب المحلول.

المحلول المثالي يتبع المعادلة (2-5) و (2-6)، عند التعويض عن $\ln \frac{p_A}{p_A^*}$ بال χ_A نحصل على المعادلة التالية:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln \chi_A, \text{ Chemical potential for ideal solution} \quad (2-8)$$

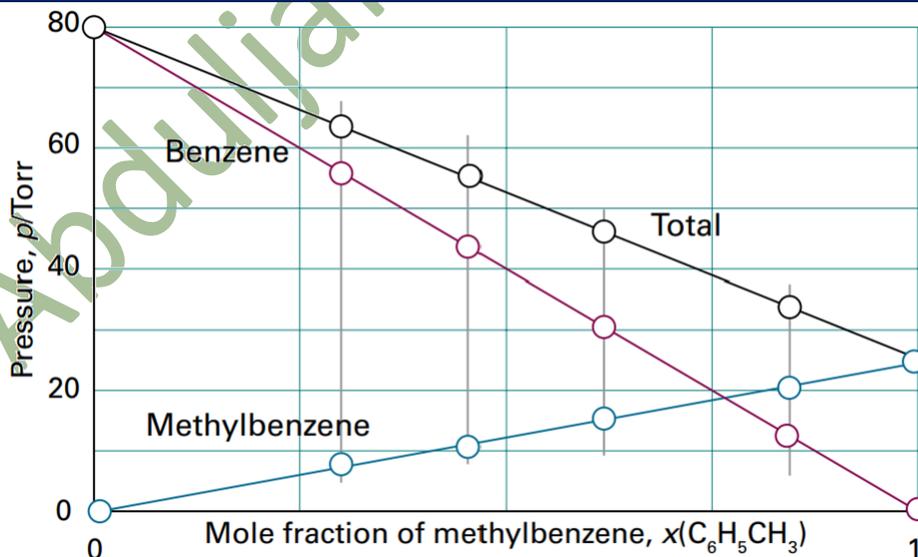


Figure 2:3: Two similar liquids, in this case benzene and methylbenzene (toluene) behave almost ideally

المعادلة (2-8) تستخدم للحصول على الجهد الكيميائي للمحلول المثالي باستخدام الكسر المولي للمكون A بدلاً من الضغط البخاري لنفس المكون، بالإضافة إلى إنَّ هذه المعادلة مفضلة الاستخدام بدلاً من المعادلة (2-6) كون أنَّ الأخيرة تفترض أنَّ سلوك الغاز هو السلوك المثالي.

2-3 Ideal diluted solutions (Henry's law)

مما ذكر أعلاه فإنَّ المحلول المثالي المركز (Solvent + Solute) هو الذي يخضع لقانون راؤولت، أما المحاليل المثالية المخففة فإنَّها تخضع لقانون هنري (Henry's law) والذي وجد من خلال إجراء التجارب أنَّه في المحاليل الحقيقية المخففة على الرغم من أنَّ الضغط البخاري للمذاب يتناسب طردياً مع كسره المولي وكما هو الحال في المحلول المثالي، إلا إنَّ ثابت التناسب لا يمثل الضغط البخاري للمكون النقي وحسب المعادلة التالية:

$$p_B = \chi_B K_B, \text{ Henry's law (Ideal - diluted solution)} \quad (2-9)$$

حيث χ_B يمثل الكسر المولي للمذاب، أما K_B فيمثل الثابت التجريبي (ثابت هنري)، ويتأثر هذا الثابت بعدة عوامل وهي كالآتي:

1- طبيعة المذيب.

2- درجة الحرارة.

3- الضغط البخاري للمذيب.

يستخدم قانون هنري في حساب الكسر المولي (التركيز) لجزيئات الغاز الذائبة في السائل وتزداد هذه الذوبانية بزيادة الضغط البخاري للسائل (يعود هذا الضغط إلى جزيئات الغاز المتواجدة فوق سطح السائل) وكما موضح في الشكل (2-4)، أي إنَّ هنالك علاقة طردية بين جزيئات الغاز الذائبة في السائل وضغطها البخاري وهو ما أكدته هنري في قانونه، المعادلة (2-9).

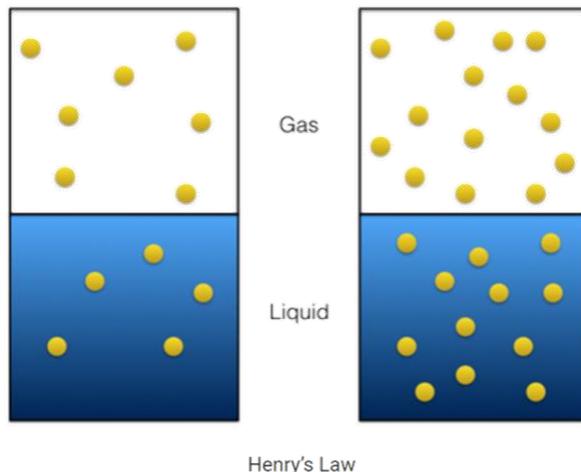


Figure 2:4: Illustrates the gas molecules (yellow particles) dissolved in the liquid and in equilibrium will the liquid particles.

تسمى الأمزجة التي يخضع فيها المذيب الذي يرمز له بالحرف A لقانون راؤولت، والمذاب الذي يخضع فيه لقانون هنري ويرمز له بالحرف B، بالمحاليل المثالية المخففة (Ideal-diluted solutions). الفرق في السلوك بين المذاب والمذيب في المحاليل المخففة (كما تم تأكيده من قبل هنري وراؤولت على التوالي) ينشأ من حقيقة أنّ جزيئات المذيب عند التخفيف (المحلول) ستكون في بيئة مشابه تماماً لبيئتها في السائل النقي. بالمقابل فإنّ جزيئات المذاب سوف تكون محاطة بجزيئات المذيب وبذلك ستكون أي جزيئات المذاب في بيئة مختلفة عن بيئتها عندما تكون في الحالة النقية، بذلك فإنّ المذيب سوف يحيد قليلاً عن المذيب النقي، في حين إنّ المذاب يختلف تماماً عن المذاب النقي إلا إذا كان المذيب والمذاب متشابهين، وكما موضح بالشكل (2-5).

The End Of 1st Lecture_Chapter_2

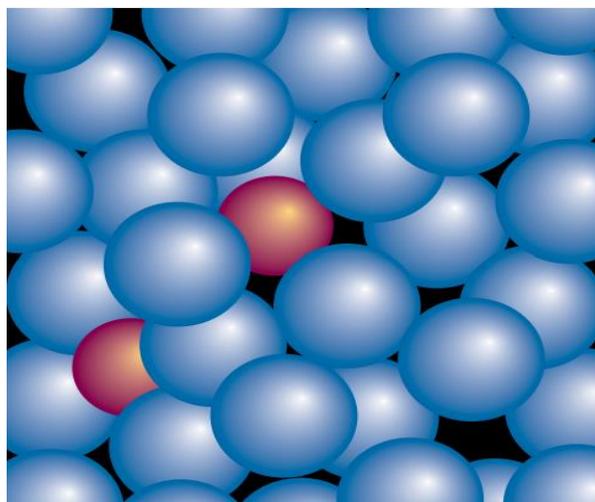


Figure 2:5: In a dilute solution, the solvent molecules (the blue spheres), and the solute particles (the red spheres)

2-4 Investigating the validity of Raoult's and Henry's laws

لغرض معرفة مدى صحة تطبيق قانوني راؤولت وهنري يمكن توضيحه من خلال المثال التالي. الجدول (2-1) يوضح قيم الضغط البخاري للمزيج المكون من البروبانون (الأسيتون، C) وتراي كلوروميثين (كلوروفورم، A)، حيث إن جميع هذه القياسات تمت عند درجة حرارة 35 °C.

Table 2-1: Shows the values of vapour pressure of the mixture of propanone (C), and Chloroform A.

X_C	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1
p_C/kPa	0	4.7	11	18.9	26.7	36.4
p_A/kPa	46.3	33.3	23.3	12.3	4.9	0

من المثال أعلاه يمكن أن نتعرف على سلوك المواد من خلال كمية الإضافة من المادة C، ففي التراكيز العالية تظهر القيم اقترابها من قانون راؤولت، أما في التراكيز الواطئة تظهر القيم اقترابها من قانون هنري، وكما موضح بالشكل

(2-6). يمكن باستخدام معادلة هنري الحصول على ثابته؟ **Homework 1**

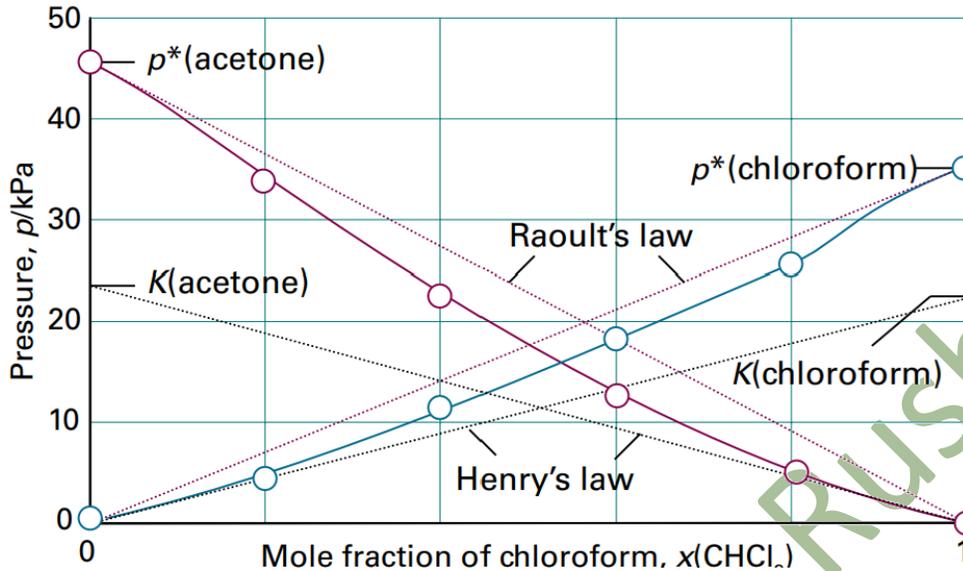


Figure 2:6: The experimental vapour pressure of a mixture of chloroform (trichloromethane) and acetone (propanone).

Homework 2: The vapour pressure of chloromethane at various mole fractions in a mixture at 25°C was found to be as follows: Calculate the Henry's constant.

X	0.005	0.009	0.019	0.024
p/kPa	27.3	48.4	101	126

2-5 Positive and negative deviation from Raoult's law

لا تسلك جميع المحاليل سلوكاً مثالياً بحيث تتفق مع قانون راؤولت، بل إن الكثير من هذه المحاليل يسلك سلوكاً منحرفاً موجباً أو سالباً عن قانون راؤولت والسبب في ذلك يرجع إلى قوى التداخل الحاصلة بين جزيئات المادتين الممزوجتين، حيث كلما ضعفت قوى التجاذب بينهما، أظهرت هذه المحاليل سلوكاً موجباً والتي فيها تكون قيم الضغط البخاري للمحلول أعلى من الضغط البخاري للمحلول المثالي ($p_{\text{Sol}} > p_{\text{Ideal}}$) وكما في الشكل 2-7، حيث تظهر قيمها أعلى من القيم المحسوبة من خلال قانون راؤولت، فتنحرف في سلوكها عن قانون راؤولت ومثال ذلك المحلول المتكون من مزج الميثانول (قطبي) مع الهكسان (غير قطبي). في هكذا محلول فإن قوى التجاذب بين جزيئات الميثانول والهكسان تكون ضعيفة، بذلك سوف تزداد قيم الضغط البخاري للمحلول عن الضغط البخاري للمحلول المثالي (أنظر إلى الجدول 2-2).

أما إذا كانت قوى التجاذب بين جزيئات المادتين المكونتين للمحلول قوية فإن الضغط البخاري لهذا المحلول

سيكون أقل من الضغط البخاري للمحلول المثالي ($p_{\text{Sol}} < p_{\text{Ideal}}$) وكما في الشكل 2-7، فتنحرف في سلوكها انحرافاً سالباً عن قانون راؤولت ومثال ذلك المحلول المتكون من مزج الميثانول (قطبي) مع الماء (قطبي)، حيث تكون قوى التجاذب بينهما عالية بسبب تكوين أواصر قوية، عليه فإنّ جزيئات المحلول بسبب قوى الترابط هذه سوف تتواجد في المحلول (Liquid phase) مما في الحالة البخارية (Vapour phase) وكما موضح بالشكل (2-7).

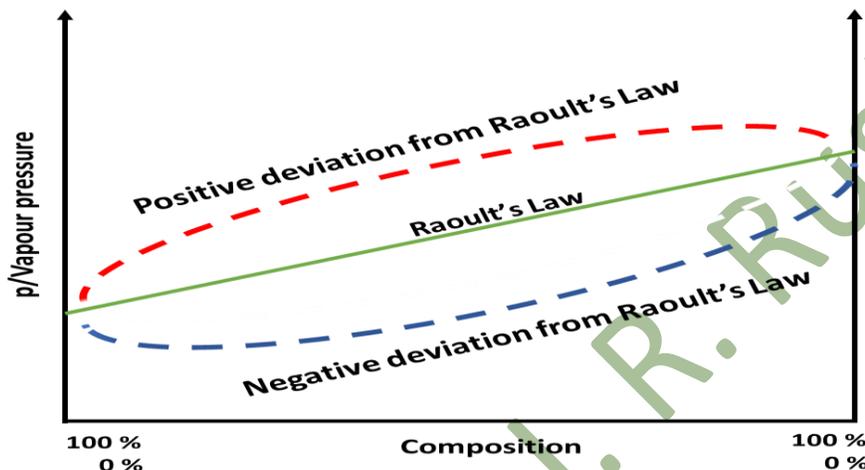


Figure 2:7: Illustrates the vapour pressure of ideal and, positive and negative deviations from Raoult's law.

أما في الحالة المثالية فإنّ الضغط البخاري للمحلول يكون مساوياً للضغط البخاري المحسوب من خلال قانون راؤولت ($p_{\text{Sol}} = p_{\text{Ideal}}$)، وبالتالي لا يظهر انحرافاً عن قانون راؤولت ومثال ذلك المحلول المكون من مزج الهكسان (غير قطبي) مع البنثان (غير قطبي)، حيث إنّ التآصر بين مادتين غير قطبيتين يكون ضعيفاً لكن هو أقوى من حالة الانحراف الموجب، والسبب في ذلك إنّ قطبية المحلول أو أحد مكوناته تعمل على تغيير قوى الترابط بين مكوني المحلول مما تسبب في تفضيل المكون القطبي في أن يكون في الطور السائل أكثر من الطور الغازي.

نلاحظ من الجدول (2-2) أنّ قيم المحتوى الحراري (ΔH) عندما تكون موجبة أو سالبة فهو دليل على انحراف ذلك المحلول عن المحلول المثالي والذي يخضع في قيمه الى قانون راؤولت حيث ($\Delta H = \text{Zero}$).

Table 2-2: Shows the difference between ideal and, positive and negative deviations from Raoult's law.

Deviations	Pressure	$\Delta H_{\text{solution}}$	Examples
Positive	$p_{\text{sol.}} > p_{\text{Ideal}}$	Endo. (+)	CH_3OH & C_6H_{14}
Ideal	$p_{\text{sol.}} = p_{\text{Ideal}}$	Zero	C_6H_{14} & C_5H_{12}
Negative	$p_{\text{sol.}} < p_{\text{Ideal}}$	Exo. (-)	CH_3OH & H_2O

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

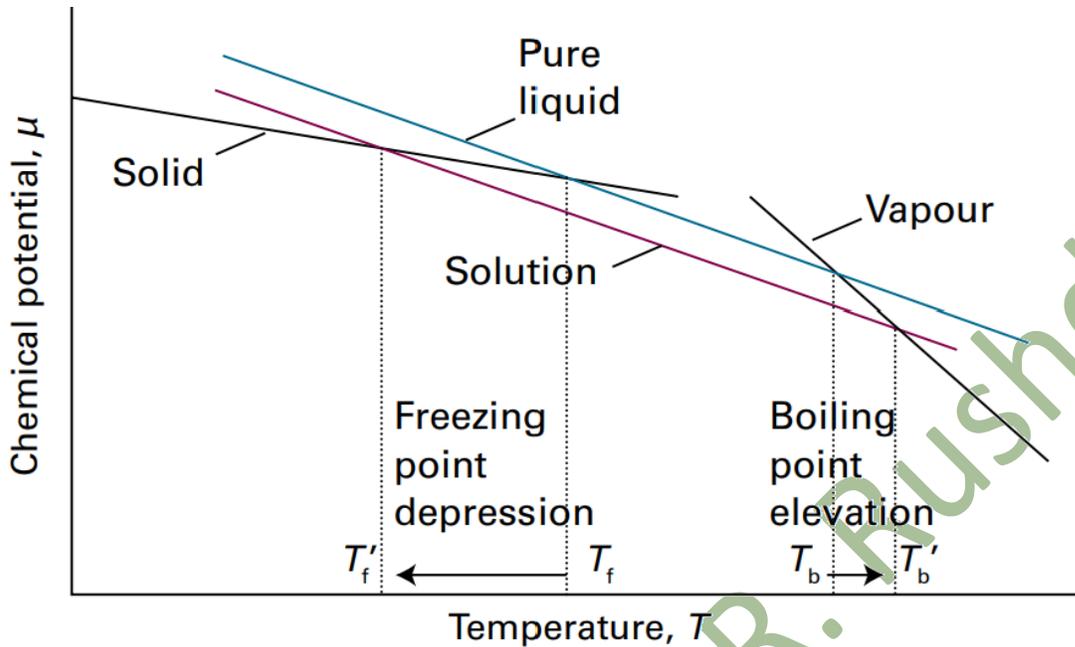


Figure 2:8: The chemical potential of the liquid solvent in a solution is lower than that of pure liquid. As a result, the temperature at which the chemical potential of the solvent is equal to that of the solid solvent (the freezing point) is lowered, and the temperature at which it is equal to the 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 البخار. هذا التقليل من الميول في تحول السائل إلى بخار يعمل على تقليل الضغط البخاري وبالتالي يرفع من درجة غليان السائل (Elevating boiling point)، 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.