

2- Solutions

يتناول هذا الفصل معرفة الجهد الكيميائي للمحلول من خلال تأثير المذاب على المحلول الذي يمتلك خواص ترموديناميكية 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 $\text{NaCl}(s)$ (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:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln p_A^* \quad (2-1)$$

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 الى 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:

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

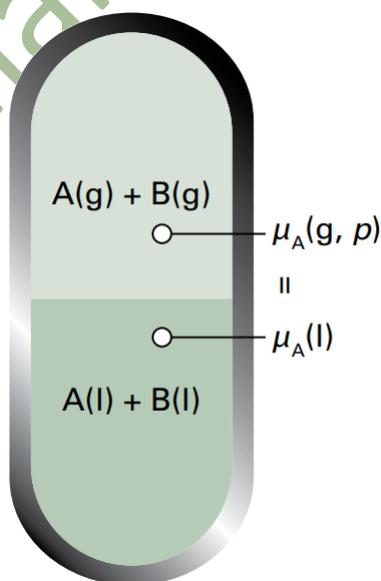


Figure 2:1: AT equilibrium, the chemical potential of gaseous form of a substance A is equal to the chemical potential of its condensed phase.

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 أن الضغط الكلي يسلك سلوكاً خطياً (طردياً) مع الكسر المولي لكل مكون.

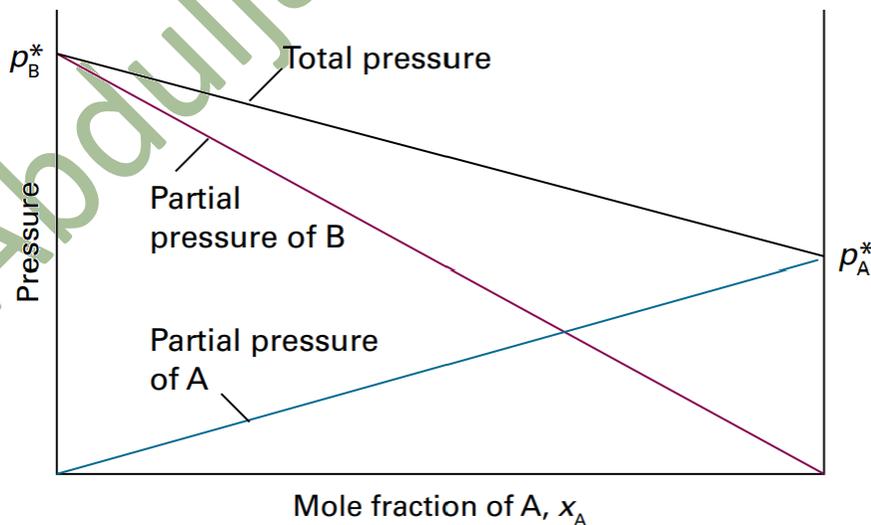


Figure 2: The partial vapour pressures of the two components of an ideal binary mixture are proportional to the mole fraction of the components.

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 إنَّ 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 فإنَّ الضغط البخاري الجزئي لكل مكون بعد المزج يمكن حسابه من معادلة رؤولت.

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

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

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

الضغط الكلي للمزيج يمكن الحصول عليه من مجموع الضغوط الجزئية وحسب علاقة دالتون التي تمَّ 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:

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

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

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

يمكن الاستنتاج من خلال النتيجة أعلاه أنَّ البنزين هو أكثر تبخراً (تطايراً) من التولوين. ويمكن متابعة هذه النتيجة من خلال الشكل (2-3)، حيث يمكن ملاحظة أنَّ 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:

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

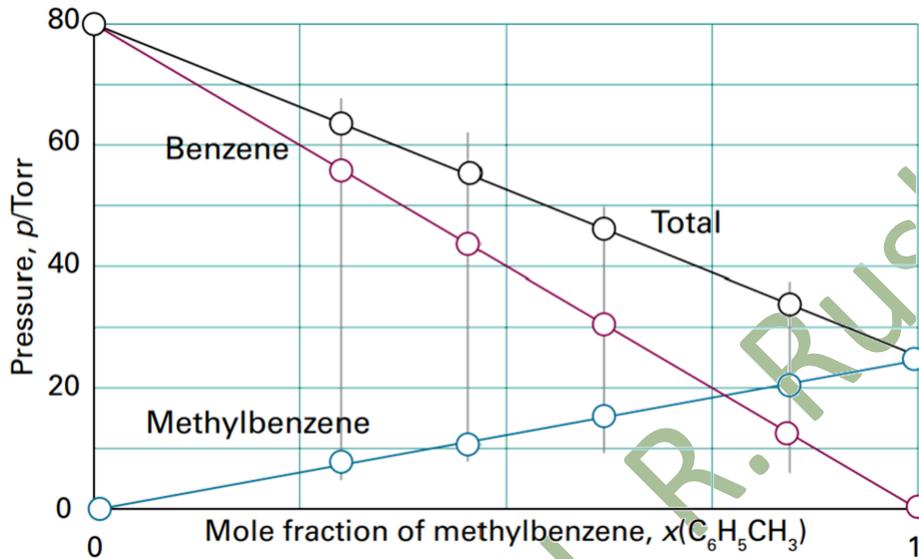


Figure 2:3: Two similar liquids, in this case benzene and methylbenzene (toluene) behave almost ideally

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 أكده هنري في قانونه، المعادلة (2-9).

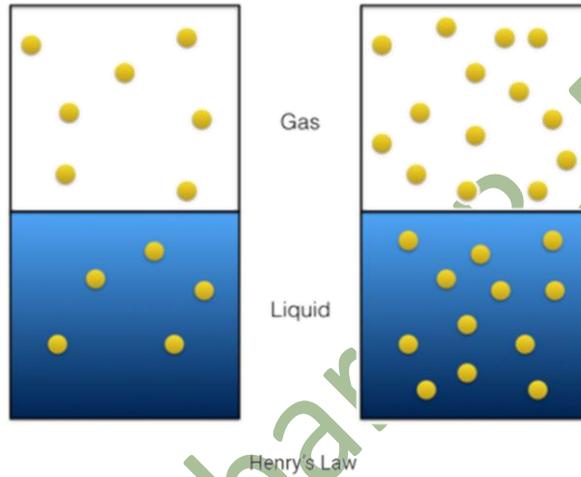


Figure 2:4: Illustrates the gas molecules (yellow particles) dissolved in the liquid and in equilibrium will the liquid particles.

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 أنَّ جزيئات المذيب عند التخفيف (المحلول) ستكون في بيئة مشابهة تماماً لبيئتها في السائل النقي. بالمقابل فإنَّ جزيئات المذاب سوف تكون محاطة بجزيئات المذيب وبذلك ستكون أي جزيئات المذاب في بيئة مختلفة عن بيئتها عندما تكون في الحالة النقية، بذلك فإنَّ المذيب سوف يحيد قليلاً عن المذيب النقي، في حين إنَّ المذاب يختلف تماماً عن المذاب النقي إلا إذا كان المذيب والمذاب متشابهين، وكما موضح بالشكل (2-5).

The End Of 1st Lecture_Chapter_2

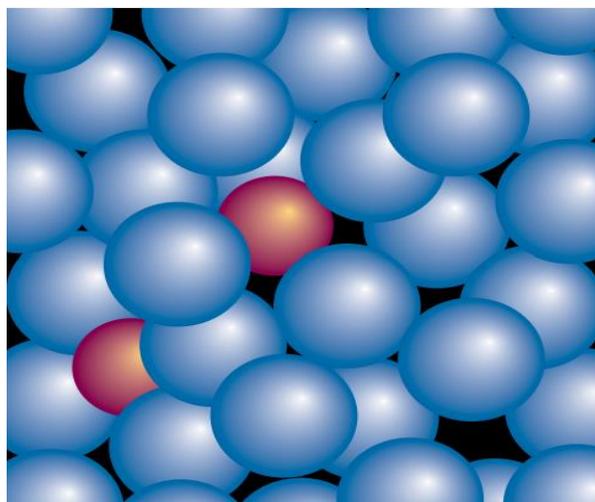


Figure 2:5: In a dilute solution, the solvent molecules (the blue spheres), and the solute particles (the red spheres)

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 إنَّ 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 ثابتته؟ **Homework 1**

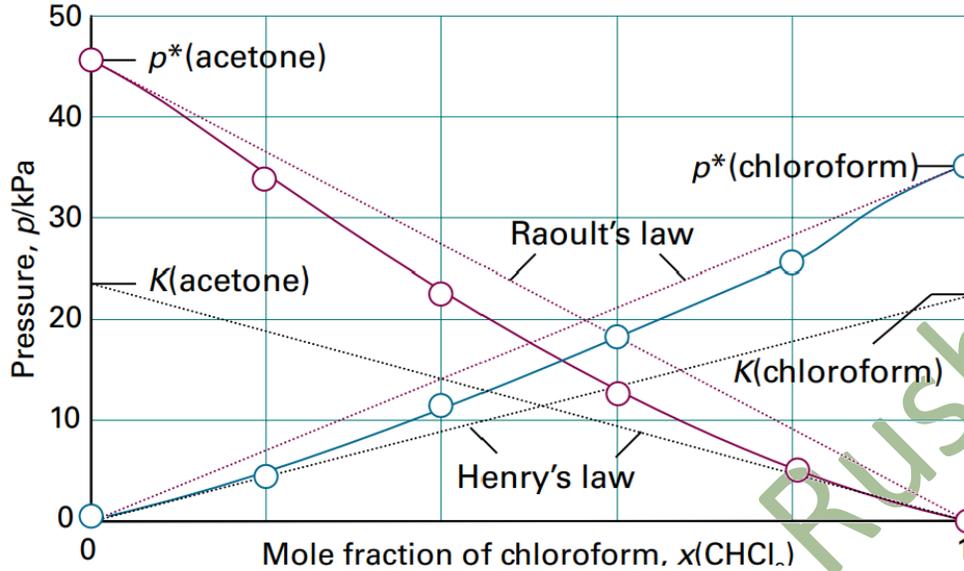


Figure 2:6: The experimental vapour pressure of a mixture of chloroform (trichloromethane) and acetone (propanone).

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، فتتحرف 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 فإن جزيئات المحلول بسبب قوى الترابط هذه سوف تتواجد في المحلول (Liquid phase) مما في الحالة البخارية (Vapour phase) وكما موضح بالشكل (2-7).

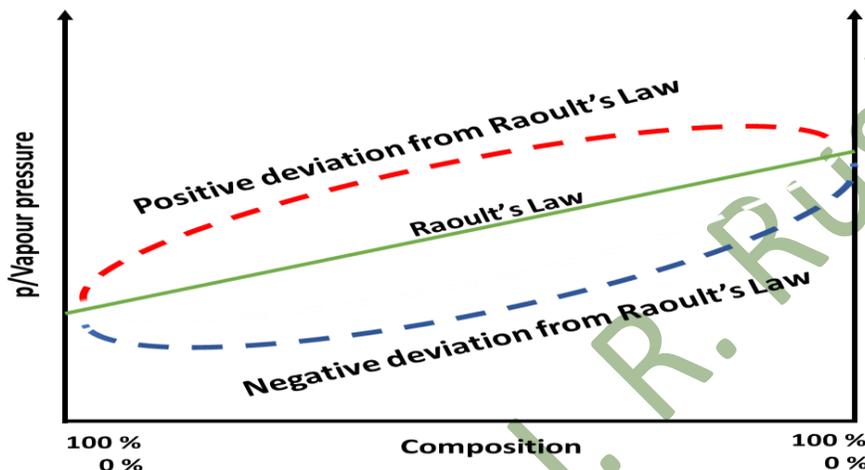


Figure 2:7: Illustrates the vapour pressure of ideal and, positive and negative deviations from Raoult's law.

أما في الحالة المثالية فإن 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 البنزين (غير قطبي)، حيث إن التآصر بين مادتين غير قطبيتين يكون ضعيفاً لكن هو أقوى من حالة الانحراف الموجب، والسبب في ذلك إن 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) أن 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 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 (ΔH) حتى وإن كان المحلول هو محلول مثالي، أي إنَّ ($\Delta H = \text{zero}$)، بل يعود إلى التغير في الإنتروبي للمحلول (ΔS).

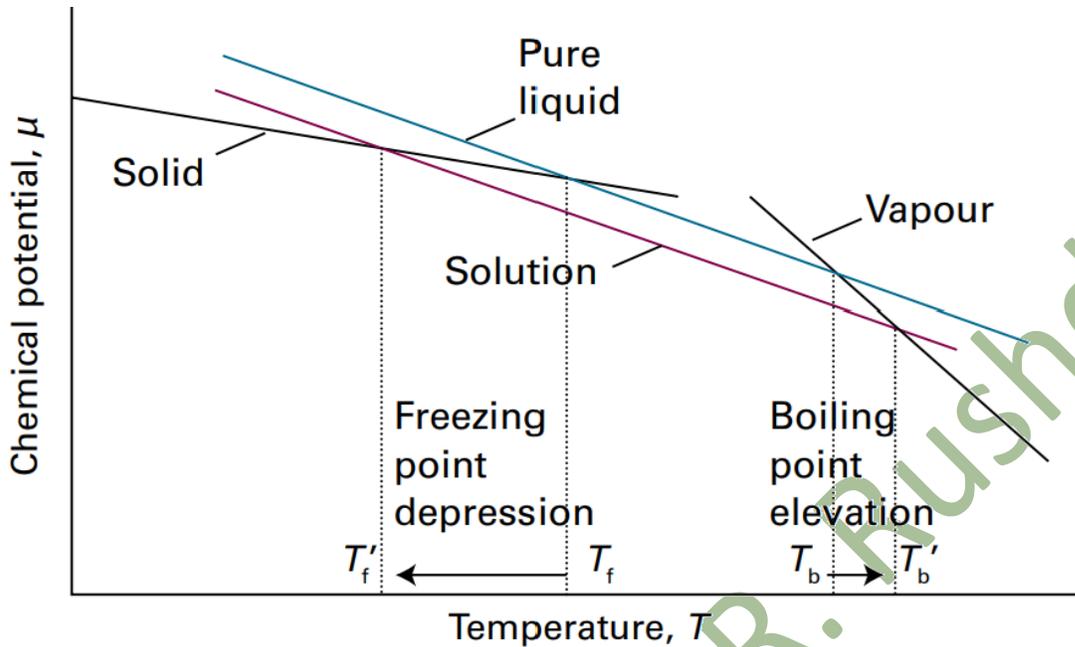


Figure 2:8: The chemical potential of the liquid solvent in a solution is lower than that of pure liquid. As a result, the temperature at which the chemical potential of the solvent is equal to that of the solid solvent (the freezing point) is lowered, and the temperature at which it is equal to the 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 اضافة 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 الى 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 الى 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 (ضغط المحلول)، وحسب المعادلة التالية:

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

يمكن أن نعبر عن المقدار χ_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 χ_B للمذاب بعدد المولات (الطرف الأيسر). ووفقاً لتعريف الكسر المولي فإنَّ:

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

وبما إنَّ كمية المذاب قليلة جداً $n_B \ll n_A$ ، 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:

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

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

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

تستخدم المعادلة (2-18) لإيجاد الكتلة المولية 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 molar mass of the solute.

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

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

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

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

$$M_B = \frac{1.08 \text{ g mol}^{-1}}{0.01851} = 58.35 \text{ g mol}^{-1}$$

The End Of 2nd Lecture_Chapter_2

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 (ترتفع) بزيادة الكسر المولي للمذاب المضاف، وهذه الزيادة تحصل سواء أكان في المحلول المخفف أو غير المخفف.

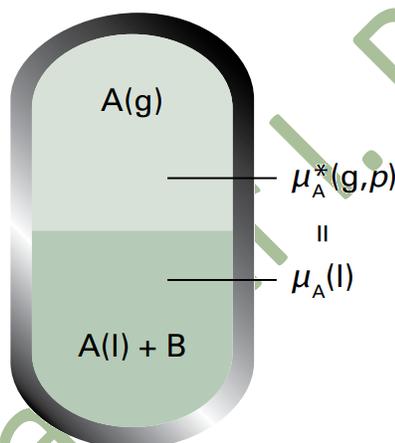


Figure Error! No text of specified style in document.:9: The equilibrium involved in the calculation of the elevation of boiling point A present as pure vapour in the mixture, A being the solvent and B a non-volatile solute.

2-6-2-1 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- إيجاد 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 فإنَّ العلاقة بين الطاقة الحرة والجهد الكيميائي هي كالآتي (2nd SEM_Chpt_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:

$$\frac{d \ln \chi_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d(\frac{\Delta_{vap}G}{T})_p}{dT} = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (\text{Revise 1st SEM_Chpt_4}) \quad (2-22)$$

كما ذكر في أعلاه يتطلب التغير بدرجة الحرارة للحفاظ على التوازن عند إضافة المذاب، وبذلك فإنَّ 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- يتم تكامل المعادلة (2-23)، وبذلك فإنَّ 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^* و T تمثل درجة الغليان للمذيب النقي A و تمثل χ_A الكسر المولي للمذيب النقي وعند حصول التغير في درجة

الحرارة فإنَّ χ_A تستبدل بـ χ_A' وكذلك تستبدل T بـ T' . وبما إنَّ مجموع الكسور المولية يساوي واحد أي إنَّ

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

من خلال المعادلة (2-25) نستبدل الكسر المولي للمذيب (χ_A) بالكسر المولي للمذاب (χ_B) وذلك وفق ما

يعادلها ($1 - \chi_B$) 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 أنَّ 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 أنَّ 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 الحاصل يكون بسيطاً في درجة الحرارة وبذلك تصبح $(T \approx T^*)$ ، ومن ثم 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:

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

المعادلة (2-30) تؤكد على إنَّ الارتفاع بدرجة الغليان هي خاصية ترابطية، وإنَّ قيمة ΔT_b تعتمد على خواص المذيب، حيث إنَّ أعظم هذه التغيرات الحاصلة للمذيب تتمثل بارتفاع درجة الغليان. بما إنَّه تم اعتبار أنَّ 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 مولالته والتي يرمز لها بالرمز b، (b = 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 Error! No text of specified style in document.-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 فإن المذاب الذي يضاف إلى الماء بمولاليته مقدارها (0.10 mol kg^{-1})، يسبب في رفع درجة غليان الماء بمقدار 0.051 K ، وإن ثابت درجة غليان البنزين هي أكبر من الماء وبمقدار $2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$ ، عليه فإنه يسبب في رفع درجة غليان البنزين بمقدار 0.25 K .

Homework 3

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

2-6-3 The depression of freezing point

التوازن في هذا النوع يكون بين المذيب الصلب A النقي و المحلول الحاوي على مذاب له كسر مولي مقداره (χ_B)، عليه عند درجة الانجماد فإن 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.

إن الملاحظ من المعادلة (2-19) الحالية والمعادلة (2-32) السابقة أنهما متشابهان، والفرق بينهما هو إن الأولى تمثل قياس الجهد الكيميائي للبخر والمعادلة الثانية تمثل قياس الجهد الكيميائي للصلب، وكما موضح في الشكل (2-10)، بذلك يمكن اختصار المعادلات الخاصة باشتقاق معادلة الانخفاض بدرجة الانجماد بالمعادلة التالية:

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

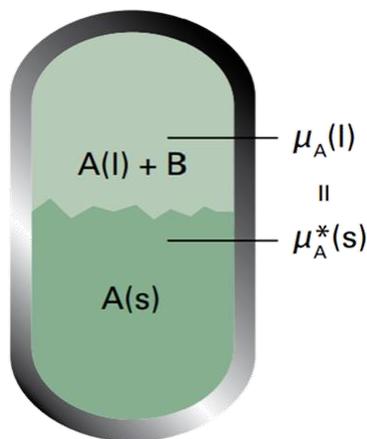


Figure Error! No text of specified style in document.:10: The equilibrium involved in the calculation of the lowering of freezing point is between A present as pure solid and A in the mixture, A being the solvent and B the solute that is insoluble in solid A.

حيث T^* تمثل درجة الانجماد للمذيب السائل (النقي). أما ΔT_f تمثل الانخفاض بدرجة الانجماد $(T^* - T)$ ، وتمثل $\Delta_{fus}H$ محتوى الانجماد الحراري للمذيب. ومن الجدير بالذكر أنّ أعلى انخفاض بدرجة الانجماد تم الحصول عليها عملياً هي للمذيبات التي تمتلك محتوى انجماد $\Delta_{fus}H$ واطيئ ودرجة انجماد عالية. في المحاليل المخففة فإنّ 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، فالنأخذ مثال الماء الذي له ثابت تجريبي مقداره $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ ، عليه فإنّ المذاب المتواجد بمولالية مقدارها 0.10 mol kg^{-1} ، سيعمل على خفض درجة الانجماد بمقدار 0.19 K . أما الثابت التجريبي للكافور فهو أكثر بشكل كبير من الثابت التجريبي للماء، حيث مقداره 40 K kg mol^{-1} ، وبذلك فإنّ الانخفاض بدرجة الانجماد يكون بمقدار 4.0 K ، راجع الجدول (2-3).

Homework 4

أحسب مقدار الانخفاض بدرجة الانجماد للفينول والبنزين، مستخدماً الجدول (2-3) حيث أنّ 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:

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

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

$$T_{\text{solution}} - T_{\text{solvent}}^* = 0.41 \text{ }^\circ\text{C} = T_{\text{solution}} = T_{\text{solvent}} + 0.41 \text{ }^\circ\text{C}$$

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

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

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

$$\Delta T_f = T_{\text{solution}} - T_{\text{solvent}}^* = -1.49 \text{ }^\circ\text{C} = T_{\text{solution}} - 0.00 \text{ }^\circ\text{C} = -1.49 \text{ }^\circ\text{C}$$

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

2-6-4 Osmosis

كلمة أوزموزي (Osmosis) مشتقة من اللغة الاغريقية والتي تعني ضغط (Push)، والذي يعرّف بأنه 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:

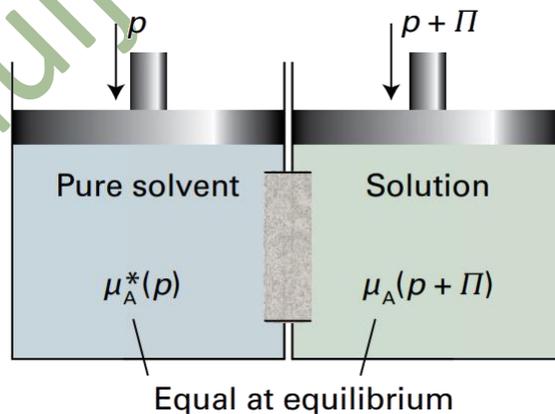


Figure Error! No text of specified style in document.:11: The equilibrium involved in the calculation of osmotic pressure, Π , is between pure solvent A at a pressure p on one side of the semipermeable membrane and A as a component of the mixture on the other side of the membrane, where the pressure is $p + \Pi$

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

من الأمثلة المهمة في حياتنا اليومية لفائدة الأزموزية هو انتقال السوائل إلى 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 الترموديناميكية 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.

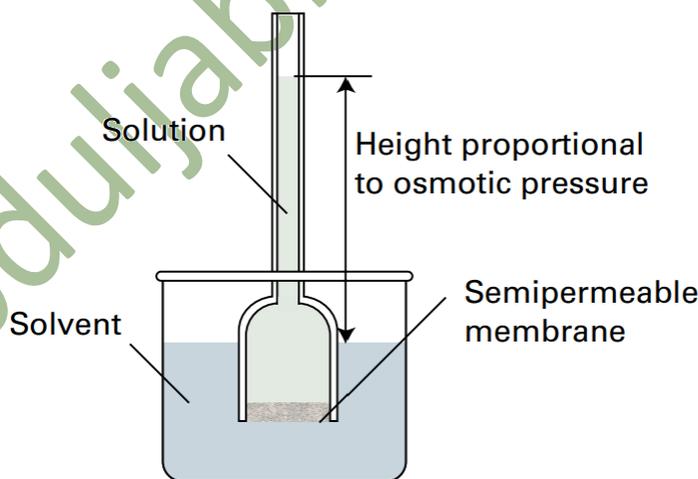


Figure Error! No text of specified style in document.:12: In a simple version of the osmotic pressure experiment, A is at equilibrium on each side of the membrane when enough has passed into the solution to cause a hydrostatic pressure difference.

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 χ_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، وذلك 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)، فإن التغير في الضغط يكون صغير جداً، وأن 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 أن المحلول مخفف، بالتالي يصبح المقدار $\chi_B \approx -\ln(1 - \chi_B)$. 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 فإن $\chi_B \approx \frac{n_B}{n_A}$ ، وبذلك تصبح المعادلة (2-43) بالشكل التالي:

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

بما إن 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 إعادة 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: $w_{tB} = 2.35 \text{ g}$, $V = 755 \text{ mL}$, $p = 835 \text{ torr} =$ and $T = 22 \text{ °C} + 273 = 295 \text{ K}$.

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

نستخدم معادلة فانت هوف لحل السؤال أعلاه

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

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

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

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

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

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

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?

2-7 Temperature-Composition diagram and interpretation (Ideal solutions-Raoult's law)

مخطط درجة الحرارة-التركيب في المحاليل المثالية تظهر حدود التوازن بين الأطوار تركيب الأطوار المتوازنة عند درجات حرارة مختلفة، وكذلك عند الضغط المعطى والذي اعتيادياً يكون مقداره 1 atm. نلاحظ من خلال الشكل (2-13) أن الطور السائل يقع في الجزء السفلي من مخطط الطور ويقع البخار في الجزء العلوي منه. ومن خلال هذا المخطط أيضاً يمكن ملاحظة التوازن الحاصل بين الطورين السائل/البخار، ويمكن أيضاً اختبار اعتماد درجة الحرارة (الغليان) على الضغط البخاري الذي عنده يصبح ضغط البخار مساوياً إلى الضغط الجوي أي مساوي إلى 1 atm.

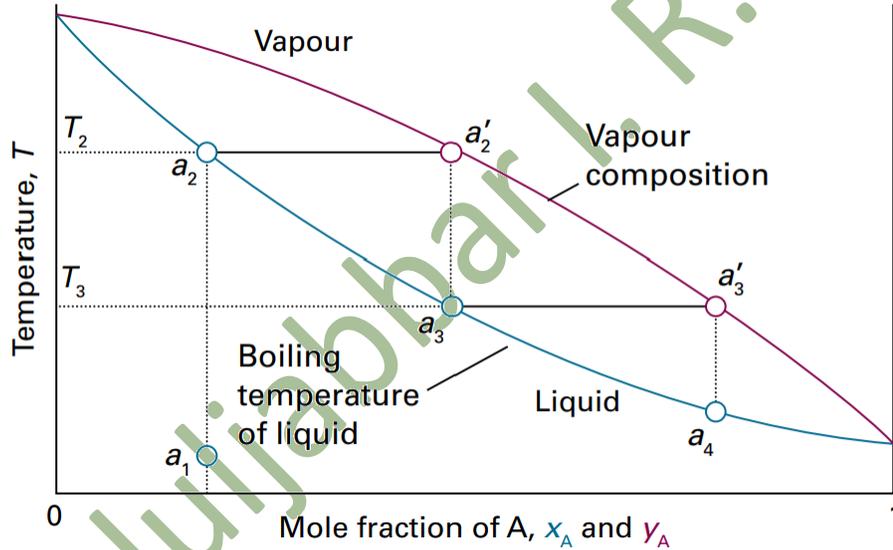


Figure 2:13 The temperature-composition diagram corresponding to an ideal mixture with the component A more volatile than component B.

تحت شرط أن الضغط الجوي هو 1 atm، فإن النقاط في منطقة التوازن السائل/البخار لكل سائل مكون نقي تمثل درجات الغليان العادية. الخط المسمى سائل (Liquid) يعرض درجات الغليان (وهي درجة الحرارة التي عندها يصبح الضغط البخاري الكلي مساوي إلى الضغط الجوي، $VP_{total} = 1 \text{ atm}$) للمزيج الذي يمتلك تراكيب مختلفة. أما الخط المسمى بخار (Vapour) فيمثل التراكيب المختلفة للبخار الذي يكون في توازن مع السائل عند كل درجة حرارة. أما الخط الذي يربط بين النقاط يسمى بخط الربط (tie line). عليه في المحاليل المثالية فإن البخار يكون

غنياً ببخار السائل الأكثر تطايراً، لذا فإن رسم المنحني يكون ضرورياً لإظهار المكون النقي الذي يمتلك ضغط بخاري أعلى وبالمقابل يمتلك درجة غليان أوطى، للتذكير $(VP \propto 1/Bp)$.

عندما يكون الضغط البخاري أقل من 1 atm ($VP < 1 \text{ atm}$)، فهذا يعني أن المزيج يكون في الطور السائل تماماً (أسفل خط السائل أي أقل من درجة غليان المزيج السائل)، وأن x_A يمثل تركيب المزيج السائل (الشكل 2-13)، أما عندما يكون ($VP > 1 \text{ atm}$)، بمعنى آخر أعلى من درجة غليان المزيج السائل، فهذا يعني أن المزيج يكون في الطور البخاري تماماً وأن y_B يمثل تركيب البخار لكل المزيج (الشكل 2-13).

أما عندما تقع درجة الحرارة كنقطة على منحني السائل، عليه فإن هذا السائل يكون في حالة توازن مع بخاره (**phase boundary or the coexist curve**)، وإن تركيب البخار يمكن معرفته من خلال خط الربط الذي يربط بين منحي السائل ومنحي البخار (الشكل 2-13).

2-8 Distillation

لنفترض وفق ما ذكر أعلاه (الشكل 2-13) ماذا يحصل للسائل a ذو التركيب a_1 عند تسخينه؟ وجواب ذلك هو أن السائل سيغلي عندما يصل إلى درجة الحرارة T_2 ، ومن ثم يمتلك السائل التركيب a_2 (المماثل للتركيب a_1)، وسيمتلك البخار الذي سيظهر بتراكيز نزر (قليلة جداً) التركيب a'_2 . البخار يكون غنياً بالمكون A الأكثر تطايراً (أي المكون الذي له درجة غليان وإطنة). يمكن متابعة تركيب البخار عند درجة الغليان من النقطة a_2 وكذلك من خط الربط الذي يربط بين a_2 و a'_2 ، حيث يمكن قراءة درجة الغليان T_2 للسائل المزيج الأصلي. العملية التي ذكرت في أعلاه تسمى بالتقطير (**Distillation**)، ويقسم التقطير إلى نوعين وكما في الموضوع التالي.

2-8-A Simple and fractional distillation

يتم في التقطير البسيط (**Simple distillation**) سحب البخار وتكثيف البخار. حيث تستخدم هذه التقنية في فصل السوائل المتطايرة عن المذاب غير المتطاير أو الصلب. أما في التقطير التجزيئي (**Fractional distillation**) فيتم فصل السوائل المتطايرة حيث يتم تكرار دورة الغليان والتكثيف بشكل مكثف لحين الحصول على المكون النقي.

تعتمد كفاءة التقطير التجزيئي على عدد الصفائح النظرية، حيث كلما زاد عددها كلما زادت كفاءة هذا النوع من التقطير وكما موضح في الشكل التالي (2-14):

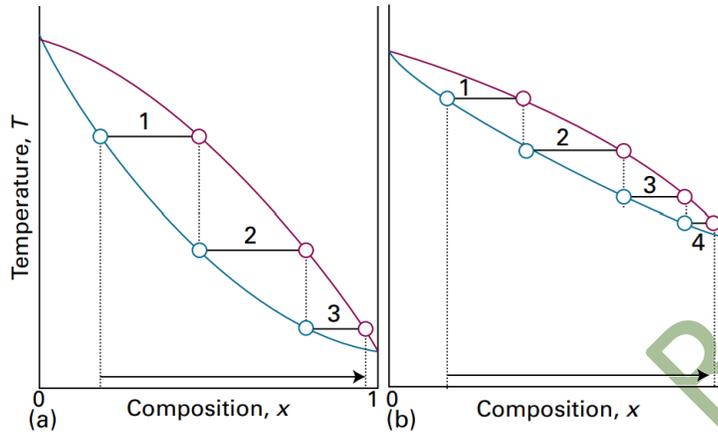


Figure 2-14 The number of theoretical plates is the number of steps needed to bring about a specified degree of separation of two components in a mixture. The two systems shown correspond to (a) 3, (b) 4 theoretical plates.

2-8-B Azeotropes

الشكل (2-14) يوضح مخطط درجة الحرارة-التركيب للمحاليل المثالية، أما الشكل (2-15) فيوضح مخطط درجة الحرارة-التركيب للمحاليل الغير المثالية (الحقيقية) و التي تنحرف انحرافاً سالباً عن قانون راؤولت. و التي فيها يكون الترابط بين المكون A و المكون B، (A-B) أقوى من الترابط بين جزيئي المكون النقي (A-A or B-B)، هذا الترابط يعمل على خفض الضغط البخاري للمحلول ويجعله تحت الضغط البخاري للمحلول المثالي، وبالمقابل يعمل على رفع درجة الغليان للمحلول غير المثالي نفسه وكما موضح في الشكل (2-15)، وفي هذا النوع من المحاليل فإن قيمة الطاقة الحرة لكبس تكون سالبة والتي تعني أن هذا النوع من المحاليل يكون أكثر استقراراً من المحاليل المثالية (أكثر امتزاجاً من المحاليل المثالية). أما التي تنحرف انحرافاً موجباً عن قانون راؤولت. حيث فيها يكون الترابط بين المكون A و المكون B (A-B) أضعف من الترابط بين جزيئي المكون النقي (A-A or B-B)، هذا الترابط يعمل على رفع الضغط البخاري للمحلول ويجعله فوق الضغط البخاري للمحلول المثالي، وبالمقابل يعمل على خفض درجة الغليان للمحلول غير المثالي نفسه وكما موضح في الشكل (2-16)، ففي هذا النوع من المحاليل فإن قيمة الطاقة الحرة لكبس تكون موجبة والتي تعني أن هذا النوع من المحاليل يكون أقل استقراراً من المحاليل المثالية (أقل امتزاجاً من المحاليل المثالية).

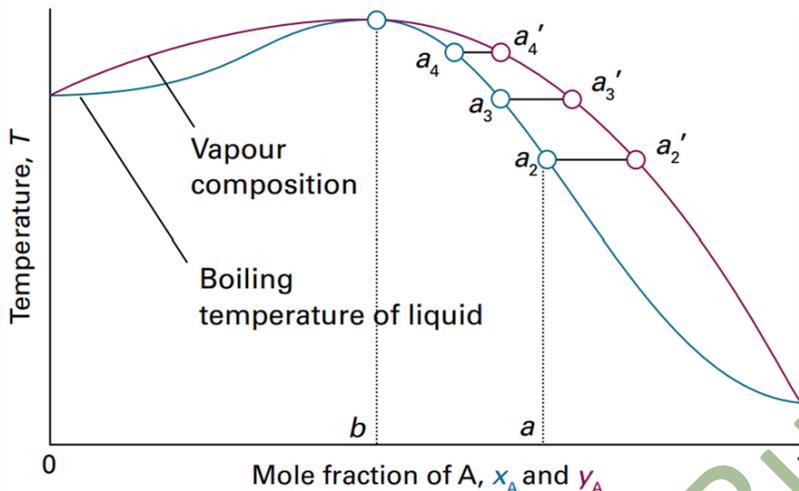


Figure 2:15: A high-boiling azeotrope. When the liquid of composition a is distilled, the composition of the remaining liquid changes towards b but no further.

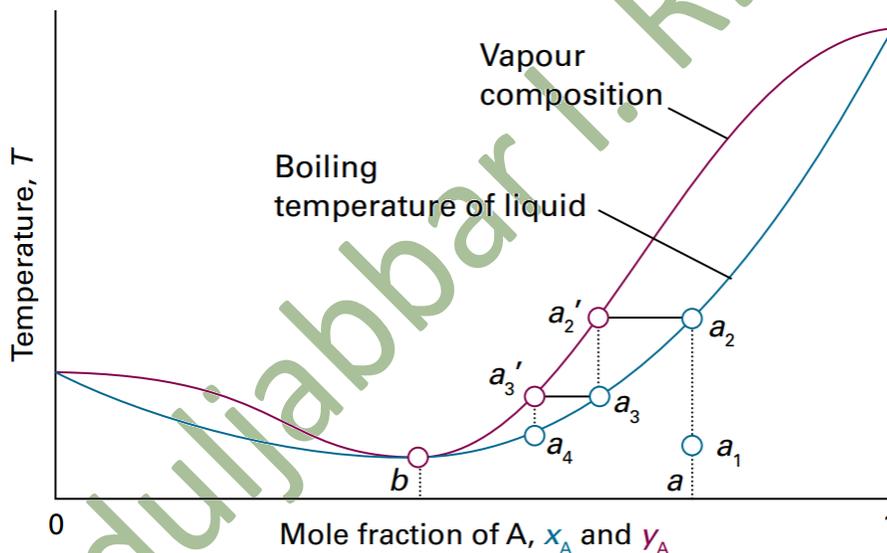


Figure 2:16 A low-boiling azeotrope. When the mixture at a is fractionally distilled, the vapour in equilibrium in the fractionating column moves towards b and then remains unchanged

وبعد فهم الفرق بين المزيج ذو درجة الغليان العالية كما في الشكل (2-15)، ودرجة الغليان الواطئة كما في الشكل (2-16)، الآن يمكن تعريف هذا النوع من المزيج والذي يسمى بالمزيج الإيزوتروبي على إنه المزيج السائل ذو درجة غليان ثابتة و الذي يمتلك نفس التركيب سواء في الطور السائل أو الطور البخاري بحيث لا يمكن فصلهما بالتقطير البسيط.

من الأمثلة على المزيغ الإيزوتروبي ذو درجة الغليان العليا، هو المحلول المتكون من مزج تري كلورو ميثان/بروبانول، والمزيغ المتكون من مزج حامض النتريك/الماء. لا تتغير درجة غليان عن 108.6°C بالنسبة للمزيغ الإيزوتروبي المتكون من حامض الهيدروكلوريك/الماء ($80\% \text{H}_2\text{O} + 20\% \text{HCl}$). أما الأمثلة على المزيغ الإيزوتروبي ذو درجة الغليان الدنيا، فهو المحلول المتكون من مزج دايوكسان/ماء، والمزيغ المتكون من مزج الإيثانول/الماء. لا تتغير درجة غليان الإيثانول عن 78°C عندما تكون نسبة كتلة الماء المضافة إلى الإيثانول 4%.

2-8-C Immiscible liquids (Steam distillation)

من الأمثلة على هذا النوع من السوائل هو مزيغ الأوكتان/الماء، عند التوازن فإنّ جزء صغير من المكون الأول يكون ممتزجاً مع المكون الثاني ويحصل نفس الشئ مع المكون الثاني حيث جزء صغير منه يكون ذائباً في المكون الأول. وكما موضح في الشكل (2-17, a)، لذلك كل سائل يكون مشبعاً بالسائل الآخر وبالنتيجة فإنّ الضغط البخاري يكون مساوي لمجموع الضغط البخاري لكل سائل نقي وحسب المعادلة التالية:

$$p_T = p_A^* + p_B^*$$

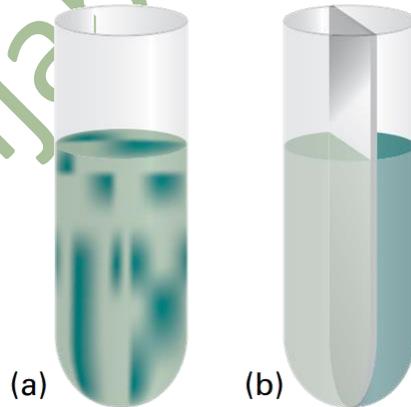


Figure 2-17: The distillation of (a) two immiscible liquids is quite different from (b) the joint distillation of the separated components, because in the former, boiling occurs when the sum of the partial pressures equals the external pressure.

عند رفع درجة الحرارة إلى القيمة التي يكون فيها الضغط الكلي مساوي إلى الضغط الجوي (1 atm)، سوف يبدأ المحلول بالغليان وتغادر المواد المذابة محلولها، على الرغم من ذلك فإنّ الغليان يعمل على تهيج المحلول بحيث يبقى كل مكون مختلط مع المكون الآخر، وكما موضح في الشكل (2-17, b).

هذا الاختلاط (التخفيف للمحلول) يسبب في غليان المحلول عند درجة حرارة أوطى من درجة غليان المكون النقي، والسبب في ذلك يعود إلى أنّ الغليان يبدأ عندما الضغط البخاري للمكونين يكون مساوياً للضغط الجوي (1 atm)، وليس عندما يصل الضغط البخاري لأحد المكونين إلى 1 atm. وفق هذا المبدأ بُني ما يسمى بالتقطير البخاري.

يستخدم التقطير البخاري في فصل المركبات العضوية الغير ذائبة في الماء عند درجات غليان أوطى من درجة غليانها الاعتيادية.

2-9 Liquid-liquid phase diagrams

مخطط الطور في هذا النوع من الانظمة يتكون من سائلين ممتزجين جزئياً، ويبقيان ممتزجين جزئياً حتى وإن تم تغيير درجة الحرارة. ومن الأمثلة على هذا النوع من الأنظمة هو المزيج المتكون من **الهكسان/نايتروبنزين**، وينطبق هذا المبدأ أيضاً على مخطط أنظمة سائل-بخار.

2-9-A Phase separation

لنفترض إضافة كمية قليلة من السائل B الى السائل الآخر A في نموذج ما عند درجة حرارة معينة T ، ففي هذه الحالة فإن السائل B سوف يذوب بشكل كامل في السائل A ويبقى هذا النظام الثنائي (A & B)، ذو طور واحد. لكن عند الاستمرار بإضافة السائل B سوف نحصل على مرحلة لا يذوب فيها السائل B بالسائل A وبذلك يتكون نظام ذو طورين اللذين يكونان في حالة توازن. أحد هذين الطورين هو السائل A (المكون الأكثر) مشبع بالسائل B، والطور الآخر هو السائل B (المكون الأقل) مشبع بالسائل A.

في مخطط درجة الحرارة-التركيب، شكل رقم (2-18)، نلاحظ أن تركيب المادة المتكونة متمثل بالرمز a والمتكون الآخر متمثل بالرمز a' . فعند إضافة B إلى المادة A سوف يتحرك التركيب a إلى يمين المخطط، وبذلك سوف يذوب A بشكل تدريجي في السائل المضاف B، ويبقى التركيب ذو الطورين في حالة توازن على طول المسافة بين a' و a . بعد ذلك فإنّ إضافة الزيادة من B إلى A تعمل على تحريك التركيب a الى جهة اليمين من المخطط إلى أن يتم في النهاية عبور الحد الفاصل بين الطورين ليصل الى منطقة الطور الواحد، حيث عند هذه المنطقة سوف تظهر الزيادة من B التي بإمكانها إذابة جميع المادة A وبالتالي يتحول النظام من ذي طورين الى نظام ذو الطور الواحد-one phase، أي إنّ B يعمل على تخفيف المحلول وإبقائه كطور واحد.

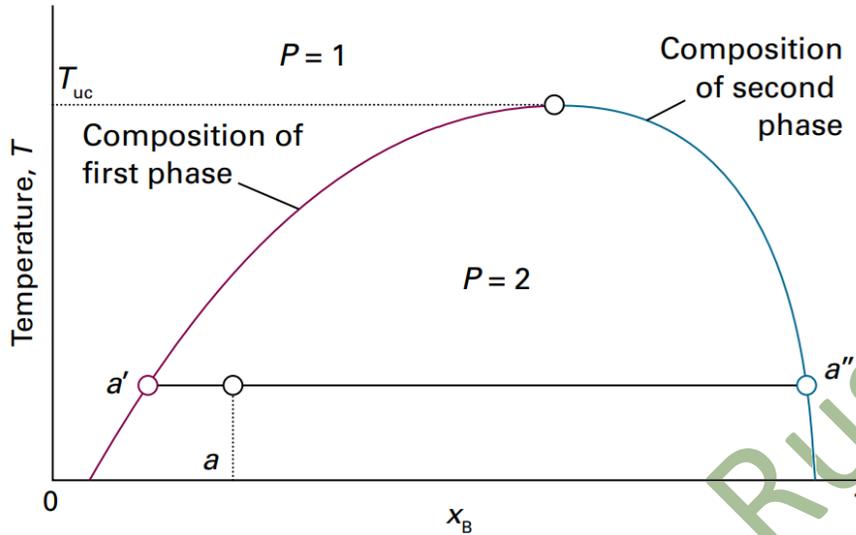


Figure 2:18: The temperature–composition diagram for a mixture of A and B. The region below the curve corresponds to the compositions and temperatures at which the liquids are partially miscible. The upper critical temperature, T_{uc} , is the temperature above which the two liquids are miscible in all proportions.

التركيب المتكون من طورين اللذين يكونان في حالة توازن يمكن تغييره من خلال تغيير درجة الحرارة، حيث إنّ رفع درجة الحرارة يعمل على زيادة الذوبانية بين A و B، وبالتالي فإنّ المنطقة التي تحتوي على الطورين المتوازنين تصبح ضيقة مع تغيير درجة الحرارة، والسبب أنّ كل مكون يكون ذائباً بالمكون الآخر بشكل أكثر مع زيادة درجة الحرارة. مثال ذلك المزيج المتكون من الهكسان/نايتروبنزين عند ضغط مقداره 1 atm وكما موضح في الشكل (2-19).

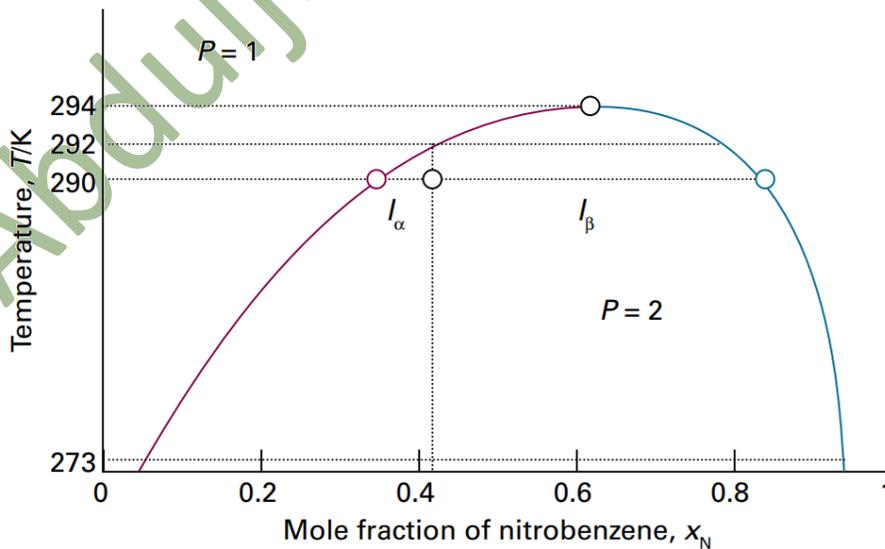


Figure 2:19: The temperature–composition diagram for hexane and nitrobenzene at 1 atm.

2-9-B Critical solution temperature

يوجد نوعين من درجات الحرارة الحرجة، وهي درجة الحرارة الحرجة العليا (Critical upper temperature) ويرمز لها بالرمز ويرمز لها بالرمز T_{uc} ، وهي أعلى درجة حرارة التي عندها يحصل الفصل بين طورين (أي يتحول النظام من ذي طورين إلى طور واحد).

درجة الحرارة الأعلى من درجة الحرارة الحرجة يكون الطوران في حالة امتزاج تام (طور واحد). حيث إن درجة الحرارة هذه تعمل على زيادة الحركة الحرارية لجزيئات المكونين وبالتالي مساعدة المكونين في أن يتجاوزا الجهد الكيميائي بينهما ويقتربان بشكل أكثر ليكونا الطور الواحد ومثال ذلك نظام **الهكسان/نايتروبنزين** عند ضغط مقداره 1 atm وكما موضح في أعلاه، الشكل (2-19).

بعض الأنظمة تظهر النوع الثاني من درجات الحرارة الحرجة وهي:

درجة الحرارة الحرجة السفلى (Critical lower temperature) ويرمز لها بالرمز T_{lc} . تحت هذه الدرجة الحرارية تصبح جميع المكونات ممتزجة مع بعضها (طور واحد)، أما فوق هذه الدرجة فتكون على شكل طورين. مثال على هذا النوع هو النظام المتكون من مزج **الماء/تراي إيثايل أمين** وكما موضح في الشكل (2-20).

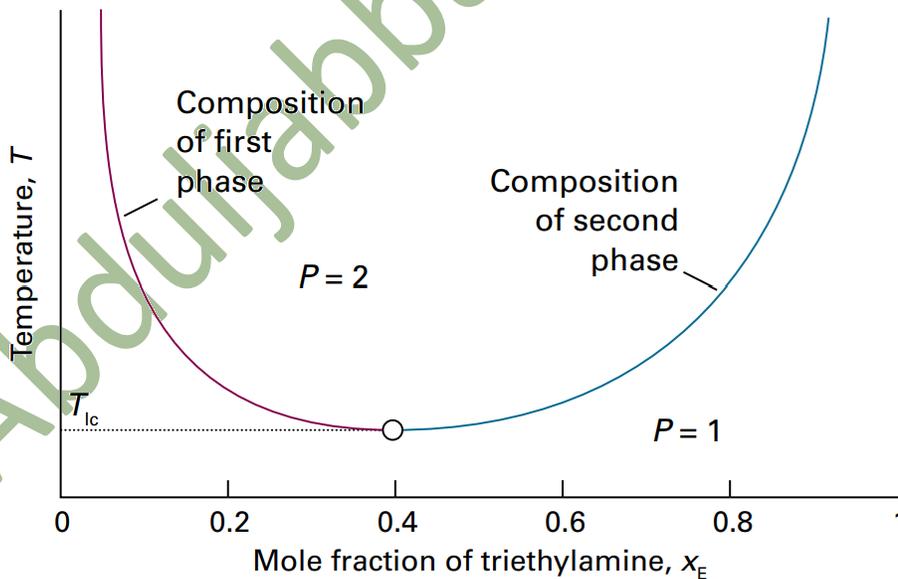


Figure Error! No text of specified style in document.:20: The temperature–composition diagram for water and triethylamine. This system shows a lower critical solution temperature at 292 K.

2-9-C The distillation of partially miscible liquids

لنفترض أن لدينا سائلين ممتزجين امتزاجاً جزئياً ويكونان مزيجاً آيزوتروبياً ذو درجة غليان واطئة (انحراف موجب). هذا النوع من الارتباط جداً شائع بسبب أن خصائصهما تعكس مدى ميول هذين المكونين لتجنب أحدهما الآخر. ونتيجة لذلك هنالك احتماليتين لهذا النوع من الامتزاج:

الاحتمال الأول وهو أن السائلين يكونان ممتزجين تماماً قبل الوصول إلى الغليان.

الاحتمال الثاني وهو أن الغليان يحدث قبل أن يكتمل امتزاج السائلين، وكما موضح في الشكل (2-21).

الشكل (2-21) يبين مخطط الطور لمكونين يصحان ممتزجين تماماً قبل الوصول إلى مرحلة غليانها. التقطير للمزيج ذو التركيب a_1 يقود إلى البخار ذو التركيب b_1 ، والذي سوف يتكثف تماماً إلى الطور الواحد الممتزج تماماً ذو التركيب b_2 . يحدث الانفصال في الطور عندما يبرد التقطير إلى المرحلة التي يحصل فيها انفصال طورين في منطقة السائل، على سبيل المثال التركيب عند النقطة b_3 . الفصل أعلاه يحصل للاحتمال الأول من عملية التقطير. إذا استمرت العملية أي تكثيف وتبخير للنموذج فإن التركيب سيعود إلى a_1 .

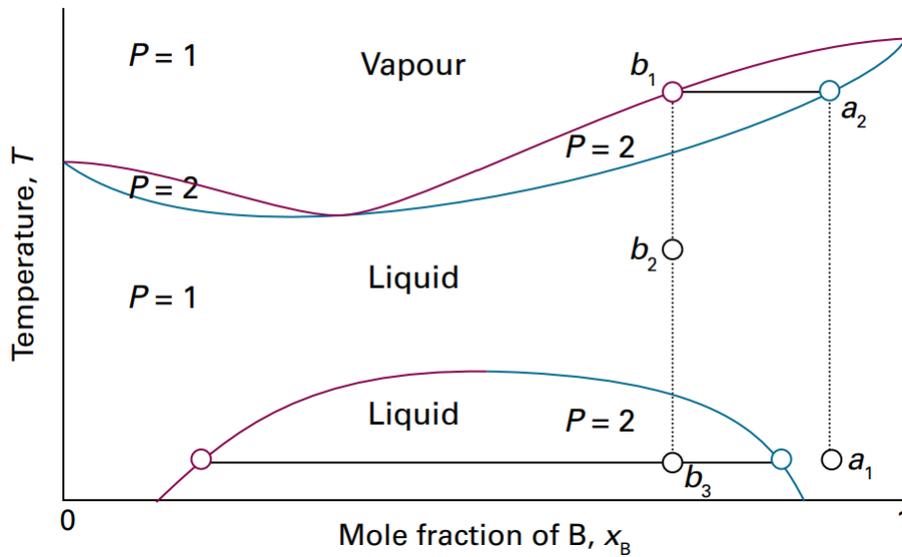


Figure Error! No text of specified style in document.:21: The temperature–composition diagram for a binary system in which the upper critical solution temperature is less than the boiling point at all compositions. The mixture forms a low-boiling azeotrope.

الشكل (2-22)، يوضح الاحتمال الثاني من عملية التقطير وفيها لا يوجد درجة غليان عليا للمحلول، ونحصل على التقطير من السائل الذي يبدأ بالتركيب a_1 الذي يمتلك التركيب b_3 أي مزيج له طورين؛ الطور الأول له تركيب b_3' ، والطور الآخر له تركيب b_3'' .

يمكن ملاحظة أنّ النظام يكون ثنائي الطور عند التركيب e_1 حيث يكون الطورين هنا ثابتين إلى حد درجة الغليان e_2 . الطور البخاري لهذا المزيج يمتلك نفس التركيب لطوره السائل (الطور السائل يمتلك المزيج الأيزوتروبي). بشكل مماثل فإنّ تكثيف البخار عند التركيب e_3 يعطي طورين سائليين يمتلكان بشكل عام نفس التركيب. عند درجة حرارية ثابتة يتبخّر المزيج ويتكثف كمادة أحادية التكوين.

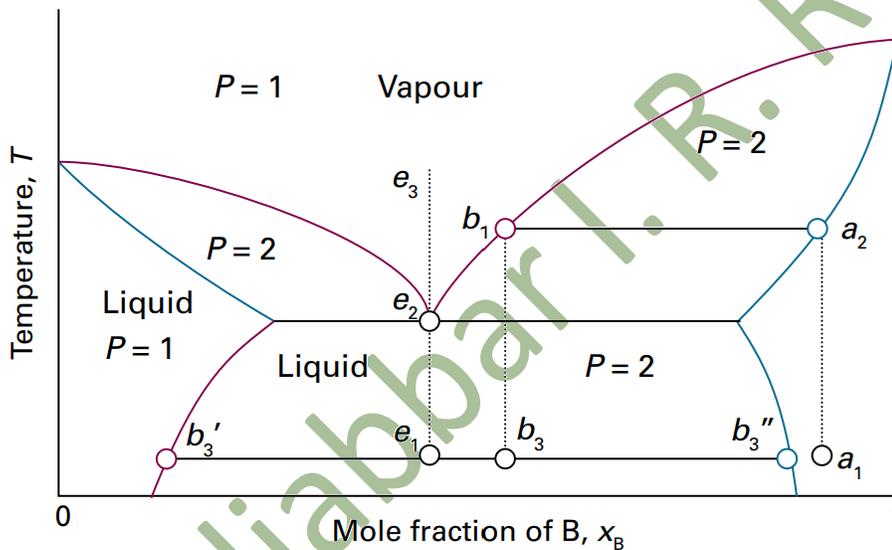


Figure 2:22: The temperature–composition diagram for a binary system in which boiling occurs before the two liquids are fully miscible.

The End Of 4th Lecture & The End of Chapter 2