

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.

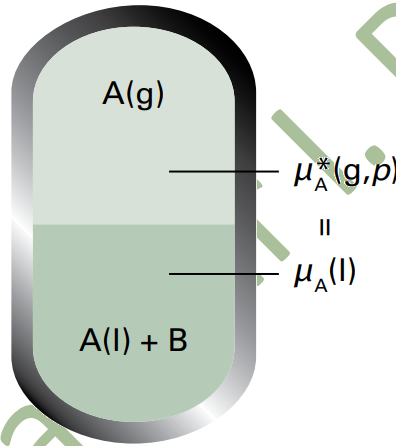


Figure 2:9: The equilibrium involved in the calculation of the elevation of boiling point A present as pure vapour in the mixture, A being the solvent and B a non-volatile solute.

2-6-2-1 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- 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 (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 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- يتم 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^* و T تمثل درجة الغليان للمذيب النقي A و تمثل χ_A الكسر المولي للمذيب النقي وعند حصول التغير في درجة الحرارة فإن χ_A تستبدل ب χ_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 (χ_A) بالكسر المولي للمذاب (χ_B) وذلك وفق ما يعادلها ($1 - \chi_B$) وبذلك تصبح المعادلة (2-42) كالآتي:

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

Chpt_two_Solutions

PhysChem For 2nd Y_UGS_2nd SEM

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:

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

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 مولاليته 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 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 فإنّ المذاب الذي يضاف إلى الماء بمولاليه مقدارها (0.10 mol kg^{-1})، يسبب في رفع درجة غليان الماء بمقدار 0.051 K ، وإنّ ثابت درجة غليان البنزين هي أكبر من الماء وبمقدار $2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$ ، عليه فإنّه يسبب في رفع درجة غليان البنزين بمقدار 0.25 K .

Homework 3

أحسب مقدار الارتفاع بدرجة غليان الفينول، باعتبار أنّ 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 فإنّ 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.

إنّ الملاحظ من المعادلة (2-19) الحالية والمعادلة (2-32) السابقة أنّهما متشابهان، والفرق بينهما هو إنّ الأولى تمثل قياس الجهد الكيميائي للبخار 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:

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

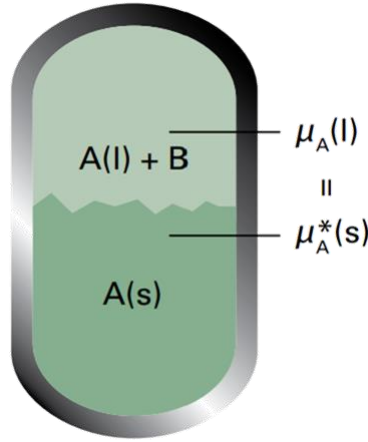


Figure2 :10: The equilibrium involved in the calculation of the lowering of freezing point is between A present as pure solid and A in the mixture, A being the solvent and B the solute that is insoluble in solid A.

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:

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

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

$$\Delta T_b = T_b^{\text{Solution}} - T_b^{\text{pure solvent}} \Rightarrow T_b^{\text{Solution}} = T_b^{\text{pure solvent}} + \Delta T_b$$

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

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

$$\Delta T_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1} \times 0.800 \text{ mol kg}^{-1} = 1.49 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = T_f^{\text{pure solvent}} - T_f^{\text{Solution}} \Rightarrow T_f^{\text{Solution}} = T_f^{\text{pure solvent}} - \Delta T_f$$

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

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:

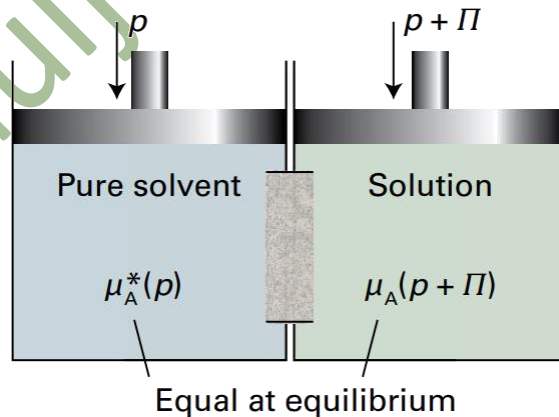


Figure 2:11: The equilibrium involved in the calculation of osmotic pressure, Π , is between pure solvent A at a pressure p on one side of the semipermeable membrane and A as a component of the mixture on the other side of the membrane, where the pressure is $p + \Pi$

Chpt_two_Solutions

PhysChem For 2nd Y_UGS_2nd_SEM

أما الضغط الأزموزي الذي يرمز له بالرمز (Π) 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 الأوزوميتري (**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. إنَّ الخاصية الكاملة لهذا الترتيب، هو إنَّ 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 إنَّه في حالة التوازن فإنَّ 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 فإنَّ الضغط الاضافي المتولد يتناسب طردياً مع التركيز المولاري.

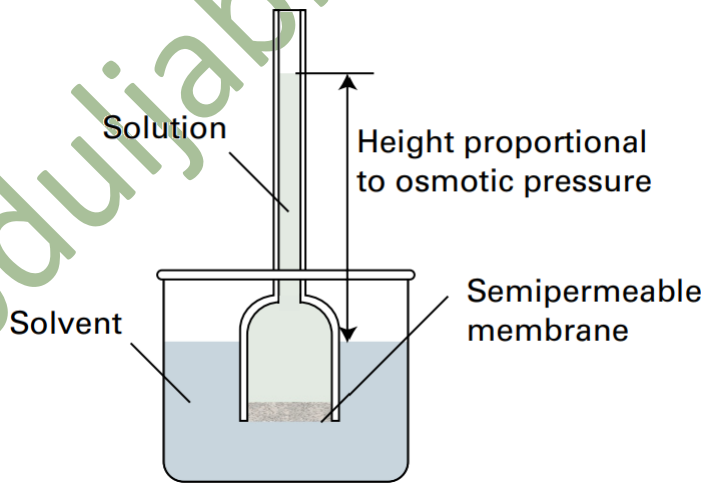


Figure 2.12: In a simple version of the osmotic pressure experiment, A is at equilibrium on each side of the membrane when enough has passed into the solution to cause a hydrostatic pressure difference.

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 منخفضاً 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:

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

Chpt_two_Solutions

PhysChem For 2nd Y_UGS_2nd_SEM

حيث تمثل [B] التركيز المولاري للمذاب B، والذي يحسب من خلال المقدار (n_B/V) ، وتسمى هذه المعادلة بمعادلة فان ت 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: $w_{tB} = 2.35 \text{ g}$, $V = 755 \text{ mL}$, $p = 835 \text{ torr} = 1.10 \text{ atm}$ and $T = 22 \text{ °C} + 273 = 295 \text{ K}$.

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

نستخدم معادلة فان ت هوف لحل السؤال أعلاه

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

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

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

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

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

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

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?

The End Of 3rd Lecture Chapter 2