



جلسه دوازدهم

ترمودینامیک محلول ها



تعریف محلولها : محلول سیستمی است تک فاز و هموزن که از 2 یا چند جزء حل شده در هم تشکیل شده .

معمولاً محلولها ترکیب شیمیایی متغیری داشته و به سه صورت جامد ، مذاب و گاز می باشد.
غیر از پارامترهای موثر بر سیستم های خالص (P,T) ترکیب شیمیایی هم پارامتری موثر است.
ترکیب شیمیایی شامل موارد زیر می باشد.

1- تعداد مولهای اجزاء سازنده سیستم : n_i

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots} \quad \text{2- کسر مولی}$$

$$wt\%_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots} \times 100 \quad \text{3- درصد وزنی اجزاء}$$

از بین 3 پارامتر فوقی بیشتر از مورد دوم (کسر مولی) استفاده می شود.



مثال (محلول A-10%B ، یعنی شامل 10 درصد مولی B است. در این محلول $X_A = 0.9$

$$X_B = 0.1 \text{ و}$$

محلولهای را می توان به دو گروه عمده تقسیم کرد.

1- محلولهای ایده ال 2- محلولهای غیر ایده ال

1- محلول ایده ال به محلولی گفته می شود که اجزاء آن از قانون راولت پیروی کنند .

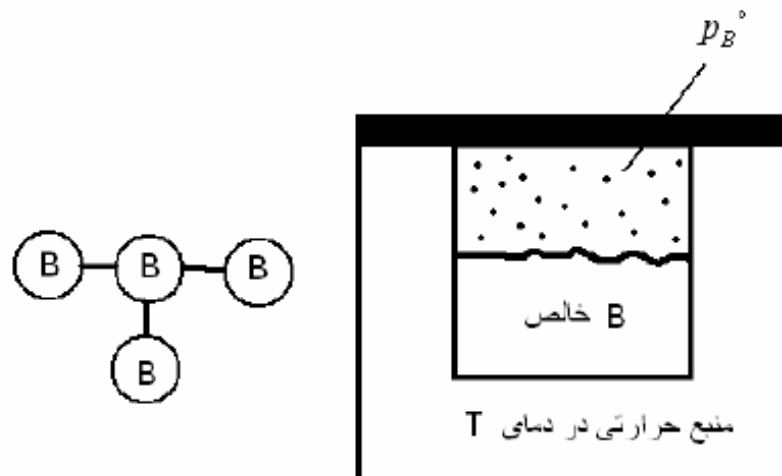
$$P_i = P_i^\circ X_i$$

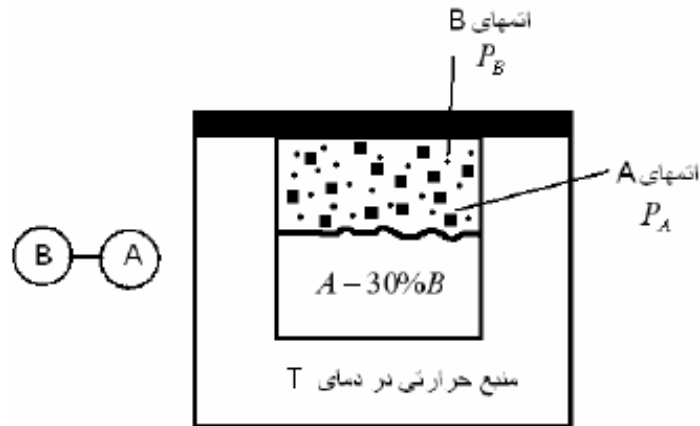
در جائیکه :

P_i : فشار بخار جزء i در محلول P_i° : فشار بخار جزء i در حالت خالص

X_i : ترکیب محلول

P_i° : در شکل زیر نشان داده شده است.





سوال : آیا P_B, P_B° یکسان است ؟ اگر نیست به چه دلتالی ؟

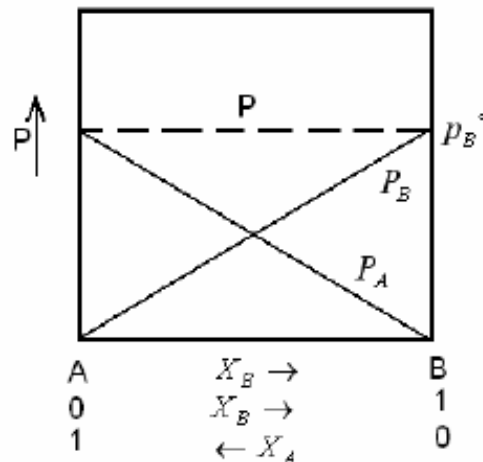
جواب : P_B, P_B° برابر نیستند ، بدلائل زیر :

1- در مورد آلیاژها کسری از اتم ها B است نه تمام اتم ها

2- بخاطر نیروهای بین اتمی - یعنی جاذبه بین اتم B-B یا B-A برابر نمی باشد .

در نتیجه $P_B \neq P_B^{\circ}$ و در محلولهای ایده ال $P_B = P_B^{\circ} \cdot X_B$

در محلولهای ایده ال تاثیر جاذبه بین اتمی ناچیز است. اتم ها به هم نزدیک است.



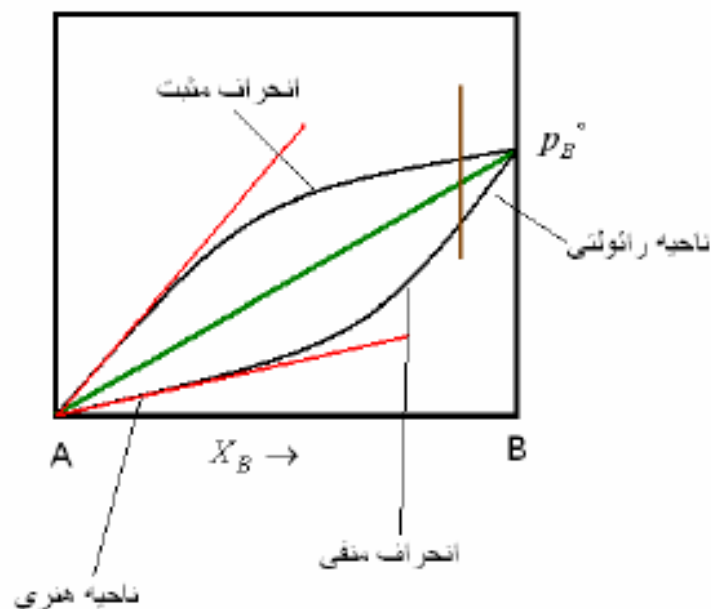
$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B \\ &= P_A^i X_A + P_B^i X_B \\ &= P_A^i (1 - X_B) + P_B^i X_B \\ \Rightarrow P &= P_A^i + (P_B^i - P_A^i) X_B \end{aligned}$$



2- محلولهای غیر ایده ال : محلولهایی که اجزاء آن از قانون انحراف نشان دهند، محلول غیر ایده ال است.

برای هر محلول غیر ایده ال چه انحراف منفی و چه انحراف مثبت شرایط زیر حاکم می باشد.

1- $X_B \rightarrow 0$. محلول از B رقیق است. این ناحیه ، ناحیه هنری است. و از قانون هنری $(P_B = K_B X_B)$ تبعیت می کند. در فرمول فوق K_B ثابت هنری می باشد که از یک محلول به محلول دیگر ممکن است مقدار آن فرق کند. در محلولهای رقیق از B ، B از قانون هنری تبعیت می کند.



2- $X_B \rightarrow 1$ ، محلول غلیظ از **B** ، این ناحیه ، ناحیه رائلتی هست و از قانون رائلتی

$$(P_B = P_B^\circ X_B) \text{ پیروی می کند.}$$

3- در ناحیه وسط :

فشار جزء **B** در ناحیه وسط از رابطه $P_B = \eta X_B$ پیروی می کند. در این فرمول η

ضریبی است تابع ترکیب شیمیایی یا X_B



اکتیویته :

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} \quad \text{اکتیویته پارامتری است که به صورت زیر تعریف می شود.}$$

در جایی که :

$$a_B : \text{اکتیویته B و } P_B : \text{فشار جزء B در محلول} \quad P_B^0 : \text{فشار جزء B به صورت}$$

خالص

اکتیویته برای محلولهای ایده ال و غیر ایده ال به صورت زیر تعریف می شود.

$$a_B = X_B \quad \text{برای محول های ایده ال :} \quad P_B = P_B^0 X_B$$

$$\gamma_B \cdot a_B = \gamma_B X_B \quad \text{برای محلول های غیر ایده ال :} \quad \text{ضریب اکتیویته}$$

بنابراین در دیاگرام خواهیم داشت:

$$1- \text{در خصوص انحراف منفی} \quad \gamma_B < 1$$

$$2- \text{در خصوص انحراف مثبت} \quad \gamma_B > 1$$

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{K_B X_B}{P_B^0} \Rightarrow a_B = \gamma_B^0 X_B \quad \text{در ناحیه هنری خواهیم داشت :}$$

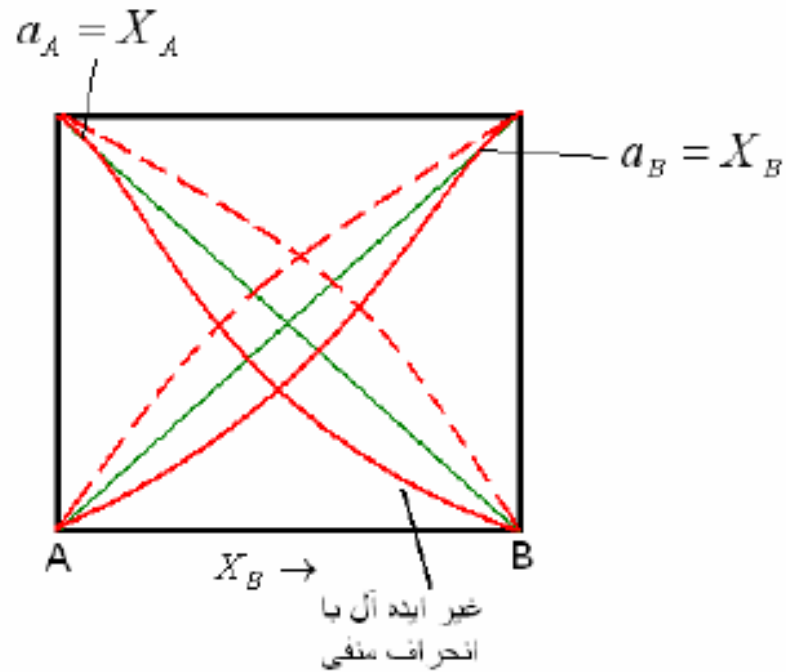


$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{P_B^0 X_B}{P_B^0} = X_B$$

در ناحیه رانولتی خواهیم داشت :

$$\gamma_B = 1$$

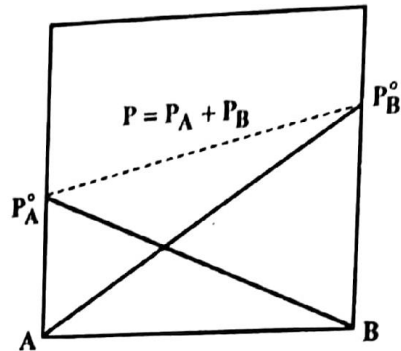
موارد فوق در دیاگرام زیر مشخص شده است.



قانون رانولت

برای هر محلولی اجزای آن از رابطه $P_i = X_i P_i^\circ$ پیروی کنند، به آن محلول، محلول ایده‌آل گفته می‌شود و به رابطه $P_i = X_i P_i^\circ$ قانون رانولت گفته می‌شود. قانون رانولت بیانگر این موضوع است که فشار بخار جزء A در یک محلول برابر با حاصل ضرب مول جزئی A در محلول و فشار بخار A خالص می‌باشد. در یک محلول ایده‌آل (رانولتی) دو جزئی A-B می‌توان نوشت: $P_A = X_A P_A^\circ$ و $P_B = X_B P_B^\circ$ ، دو جزء A و B وقتی محلول رانولتی را تشکیل می‌دهند که اولاً از نظر اندازه اتمی مشابه یکدیگر باشند و همچنین برای اتم A فرقی نکند که اتم مجاورش A باشد یا B به عبارت دیگر، جاذبه‌ی A-A و A-B تقریباً یکسان است. در این رابطه P_A° فشار بخار A خالص است و فقط تابع دما است.

در چنین حالتی وقتی که فقط A یا B داشته باشیم فشار بخار A و B خالص را داریم؛ یعنی P_A° و P_B° . در نتیجه نمودار فشار محلول و فشارهای جزئی A و B بر حسب ترکیب شیمیایی به صورت شکل ۱ می‌باشد.



شکل ۱. فشار بخار اعمال شده به وسیله اجزای یک محلول دوتایی رانولتی.



قانون هنری

در صورتی که نیروی جاذبه بین اتم‌های A-B به صورت قابل ملاحظه‌ای از نیروی‌های A-A و B-B بزرگتر باشد، در یک محلول بسیار رقیق A در B (به طوری که بتوان فرض کرد که در اطراف اتم A در سطح محلول فقط اتم‌های B قرار دارد) هر یک از اتم‌های A در سطح محلول نسبت به اتم‌های A در سطح یک مایع خالص تحت جاذبه بیشتری قرار دارد و مشکل‌تر از سطح محلول خارج شده و وارد فاز بخار می‌شود و در نتیجه سرعت تبخیر A از سطح محلول نسبت به حالت خالص کاهش می‌یابد. در محلول‌های رانولتی و هنری فشار جزء i با کسر مولی متناسب است، در محلول رانولتی این ضریب تناسب برابر P_i° است، ولی در محلول‌های هنری این ضریب تناسب می‌تواند کوچکتر یا بزرگتر از P_i° باشد و آن را با $K_i P_i^\circ$ نشان می‌دهند:

$$P_i = K_i P_i^\circ X_i \quad \text{اگر در}$$

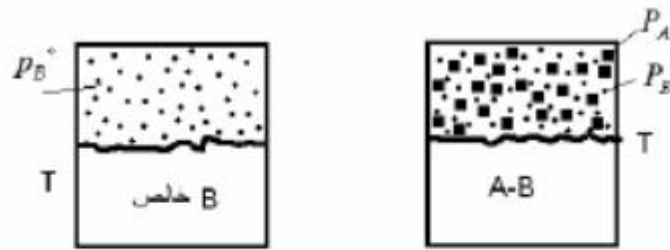


محلولی یکی از اجزاء آن از رابطه $P_i = K_i^* P_i^0 X_i$ پیروی کند به آن محلول هنری نسبت به جزء i می‌گویند. در چنین محلولی جزء دیگر از قانون راولت پیروی می‌کند.

در مورد جاذبه بین اتم‌های A-B سه حالت مختلف ممکن است بوجود آید:

- (1) اگر جاذبه بین اتم‌های A-A و اتم‌های B-B کمتر از جاذبه اتم‌های A-B باشد، A سخت‌تر تبخیر می‌شود و در نتیجه خط قانون هنری زیر خط راولت قرار می‌گیرد و گفته می‌شود که محلول دارای انحراف منفی است.
- (2) اگر جاذبه بین اتم‌های A-A و B-B بیشتر از اتم‌های A-B باشد اتم‌های A راحت‌تر وارد فاز بخار می‌شود و محلول دارای انحراف مثبت است.
- (3) اگر جاذبه بین اتم‌های A-A و B-B مساوی جاذبه اتم‌های A-B باشد، محلول بدون انحراف بوده و ایده‌آل است.





تغییر انرژی آزاد (G) در اثر انحلال :

$$G(P_2) - G(P_1) = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Rightarrow G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

سوال : انحلال روی G به چه میزان تاثیر می گذارد ؟

اختلاف انرژی آزاد یک مول B در دو فاز بخار :

سوال : اثر n_A مول A و n_B مول B را در هم حل نمائیم تغییر انرژی آزاد آن چقدر است ؟

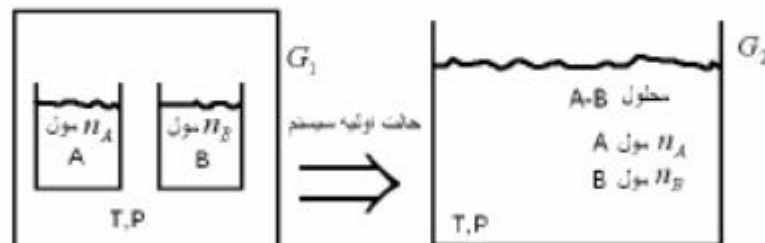
$$G_1 = n_A G_A^0 + n_B G_B^0 \quad \cdot \quad G_2 = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

$$G_2 - G_1 = n_A (RT \ln a_A) + n_B (RT \ln a_B)$$

$$\Rightarrow \Delta G^{mix} = RT (n_A \ln a_A + n_B \ln a_B)$$

با تقسیم طرفین بر $n_A + n_B$ برای یک مول از سیستم

$$\Delta G^{mix} = RT (X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$



ارتباط بین کمیت های مولار اجزا با کمیت مولار کل محلول - اثبات فرمول گیپس دوهم

فرض نمائید Q نشان دهنده یک کمیت ترمودینامیکی بوده و مقدار این کمیت برای محلول مورد نظر Q' باشد.

$$Q' = F(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

به عنوان مثال، اگر Q ، G باشد:

$$G' = F(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

$$\Rightarrow dQ' = \left(\frac{\partial Q'}{\partial T} \right)_{T, P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Q'}{\partial P} \right)_{T, P, n_i} dP + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_i} dn_2 + \dots$$

$$\Rightarrow dQ' = \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_i} dn_2 + \dots$$

\bar{Q}_i را به صورت زیر تعریف می کنیم.

$$\bar{Q}_i = \left(\frac{\partial Q'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

(Q مولار جزئی i)

بنابراین انرژی آزاد مولار جزئی i (پتانسیل شیمیایی) به صورت زیر است :

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$



در این حالت dQ' برابر خواهد شد با : $dQ' = \bar{Q}_1 dn_1 + \bar{Q}_2 dn_2 + \dots$

$$(1) \Rightarrow dQ' = \bar{Q}_1 dn_1 + \bar{Q}_2 dn_2 + \dots \text{ داشتیم}$$

$$(2) \Rightarrow Q' = n_1 \bar{Q}_1 + n_2 \bar{Q}_2 + \dots \text{ از طرفی با توجه به تعریف}$$

$$dQ' = n_1 d\bar{Q}_1 + \bar{Q}_1 dn_1 + n_2 d\bar{Q}_2 + \bar{Q}_2 dn_2 + \dots$$

$$\Rightarrow n_1 d\bar{Q}_1 + n_2 d\bar{Q}_2 + \dots = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N n_i d\bar{Q}_i = 0 \text{ از مقایسه (1) و (2)}$$



ارتباط بین کمیت‌های مولار اجزاء (\bar{Q}_i) و کل محلول (Q)

حال ارتباط بین Q و \bar{Q}_i را در یک محلول دوتایی بررسی می‌کنیم. در یک محلول دوتایی می‌توان نوشت:

$$Q' = n_A \bar{Q}_A + n_B \bar{Q}_B \Rightarrow Q = \frac{Q'}{n_t} = X_A \bar{Q}_A + X_B \bar{Q}_B$$

$$dQ = X_A d\bar{Q}_A + \bar{Q}_A dX_A + X_B d\bar{Q}_B + \bar{Q}_B dX_B$$

اگر از این رابطه مشتق‌گیری کنیم می‌توان نوشت:

$$dQ = \bar{Q}_A dX_A + \bar{Q}_B dX_B$$

طبق رابطه گیس دهم مقدار $X_A d\bar{Q}_A + X_B d\bar{Q}_B$ برابر صفر می‌باشد، بنابراین:

$$dQ = \bar{Q}_A dX_A - \bar{Q}_B dX_A$$

و از طرفی در یک محلول دوتایی $X_A + X_B = 1$ و در نتیجه $dX_A = -dX_B$ بنابراین می‌توان نوشت:

$$\frac{dQ}{dX_A} = \bar{Q}_A - \bar{Q}_B$$

با تقسیم طرفین به dX_A ، داریم:

حال با جایگذاری این رابطه $Q = X_A \bar{Q}_A + X_B \bar{Q}_B$ می‌توان ارتباط Q کل محلول و Q اجزاء محلول را به صورت زیر نوشت:

$$\bar{Q}_A = Q + (1 - X_A) \frac{dQ}{dX_A}, \quad \bar{Q}_B = Q + (1 - X_B) \frac{dQ}{dX_B}$$



کمیت های مولار جزئی : Partial Molar Quantities

سوال : کمیت های ترمودینامیکی برای اجزاء یک محلول چگونه است و چه اختلافی با حالت خالص دارد؟

به عنوان مثال (

\bar{V}_B : حجم یک مول B محلول در اجزاء دیگر

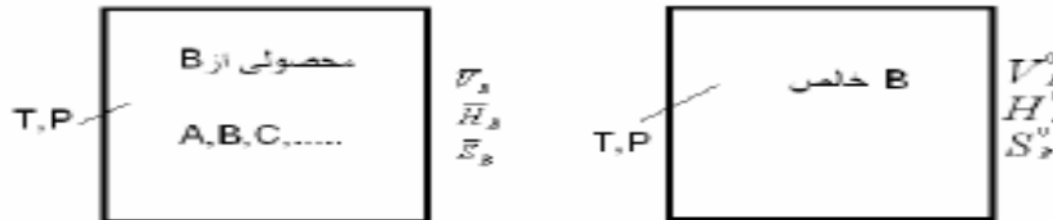
V_B^0 : حجم یک مول B خالص

\bar{H}_B : انتالی یک مول B محلول در اجزاء دیگر

H_B^0 : انتالی یک مول B خالص

\bar{S}_B : انتروپی یک مول B محلول در اجزاء دیگر

S_B^0 : انتروپی یک مول B خالص



خصوصیات محلول‌های ایده‌آل

محلول ایده‌آل، محلولی است که اجزای آن از قانون راولت پیروی می‌کنند، بنابراین در یک محلول ایده‌آل می‌توان نوشت:

$$a_i = X_i$$

$$\Delta G^M = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\Delta \bar{G}_A^M = RT \ln X_A, \quad \Delta \bar{G}_B^M = RT \ln X_B$$

تغییر انرژی آزاد انحلال یک محلول ایده‌آل

تغییر انرژی آزاد یک مول محلول ایده‌آل برابر است با:
و تغییر انرژی آزاد مولار اجزای آن عبارتند از:

تغییر حجم ناشی از انحلال در یک محلول ایده‌آل

همان‌طوری که در فصول قبل گفته شد، تغییر انرژی آزاد برابر است با $dG = VdP - SdT$ که اگر تغییرات انرژی آزاد در دما و ترکیب شیمیایی ثابت را

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp}} = \bar{V}_i$$

برای انحلال یک جزء در نظر بگیریم، می‌توان نوشت:

و همچنین برای جزء خالص i می‌توان نوشت $\left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp}} = V_i^\circ$ ، در نتیجه تغییر حجم در اثر انحلال برابر با اختلاف تغییرات انرژی آزاد در دما و

ترکیب شیمیایی ثابت برای انحلال یک جزء و تغییرات انرژی آزاد برای همان جزء در حالت خالص است، بنابراین می‌توان به صورت زیر عمل کرد:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp}} - \left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial P}\right)_{T, \text{Comp}} = \bar{V}_i - V_i^\circ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial P} (\bar{G}_i - G_i^\circ)_{T, \text{comp}} = \Delta \bar{V}_i^M$$

$$\frac{\partial}{\partial P} (RT \ln a_i)_{T, \text{Comp}} = \Delta \bar{V}_i^M$$

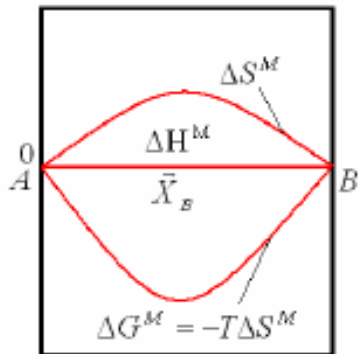
و با توجه به رابطه $\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln a_i$ داریم:

در یک محلول ایده‌آل $a_i = X_i$ و از آنجایی که X_i تابع فشار نمی‌باشد، بنابراین تغییر حجم جزء i در اثر انحلال در یک محلول ایده‌آل $\Delta \bar{V}_i^{M, \text{id}} = 0$

$$\Delta V^M = X_A \Delta \bar{V}_A^M + X_B \Delta \bar{V}_B^M$$

می‌باشد. برای یک محلول دوتایی A و B تغییرات حجم کل محلول برابر است با:

با توجه به اینکه تغییرات حجم مولار جزئی اجزاء در یک محلول ایده‌آل صفر است، بنابراین $\Delta V^{M, \text{id}} = 0$ است.



تغییرات آنتالپی ناشی از انحلال در یک محلول ایده آل

مطابق رابطه گیبس - هلمهولتز برای یک مول جزء i در داخل محلول می توان نوشت: $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right)_{P, \text{Comp}} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$ و برای یک مول جزء خالص i ،

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_i^\circ}{T} \right)_{P, \text{Comp}} = \frac{-H_i^\circ}{T^2}$$

بنابراین از تفاضل این دو رابطه می توان نوشت:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}_i - G_i^\circ}{T} \right)_{P, \text{Comp}} = -\frac{(\bar{H}_i - H_i^\circ)}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} (R \ln a_i)_{P, \text{Comp}} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2}$$

و با توجه به اینکه در محلول ایده آل $a_i = X_i$ می باشد و ترکیب شیمیایی (X_i) تابع دما نمی باشد، بنابراین تغییرات آنتالپی مولار جزئی اجزاء و تغییرات آنتالپی مولار انحلال در یک محلول ایده آل برابر صفر است:

$$\Delta \bar{H}_i^{M, \text{id}} = 0, \Delta H^{M, \text{id}} = 0$$

تغییرات آنتروپی تشکیل محلول ایده آل

طبق تعریف انرژی آزاد گیبس $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ، انرژی آزاد مولار جزئی i برابر است با:

$$\Delta \bar{G}_i^M = \Delta \bar{H}_i^M - T\Delta \bar{S}_i^M$$

و با جایگذاری مقادیر $\Delta \bar{H}_i^M$ و $\Delta \bar{G}_i^M$ برای یک محلول ایده آل (تغییرات آنتالپی مولار اجزاء در یک محلول ایده آل برابر صفر است) در این رابطه، می توان نوشت:

$$RT \ln X_i = 0 - T\Delta \bar{S}_i^M \Rightarrow \Delta \bar{S}_i^M = -R \ln X_i$$

و همچنین تغییر آنتروپی کل انحلال (بسط رابطه بالا برای دو جزء A و B) در یک محلول ایده آل عبارتست از:

$$\Delta S^M = -R[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

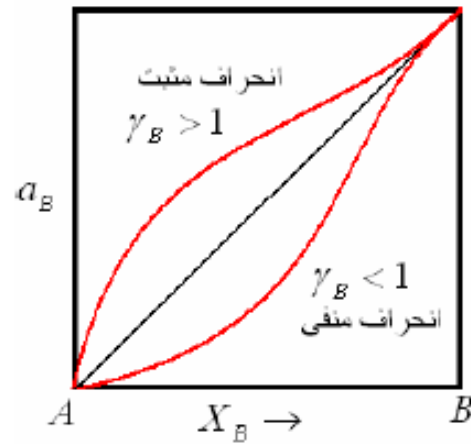


محلولهای غیر ایده ال :

$$a_i = \gamma_i X_i$$

در محلولهای غیر ایده ال اجزاء از قانون راولت انحراف نشان می دهند.

$$\gamma_i \neq 1 \begin{cases} \gamma_i < 1 \text{ انحراف منفی} \\ \gamma_i > 1 \text{ انحراف مثبت} \end{cases}$$



ضریب اکتیویته تعیین کننده نوع انحراف و میزان انحراف است.

مثال (دو محلول زیر را در نظر گرفته بیان کنید کدام یک انحراف کمتری از حالت ایده ال دارند ؟

الف - $A-30\%B$ $\gamma_B = 0.3$

ب - $A'-30\%B'$ $\gamma_B = 0.8$

پاسخ - هر دو انحراف منفی دارند (چون از یک کوچکترند) دومی انحراف کمتری دارد (چون به یک نزدیکتر است)

تاثیر پارامترهای مختلف بر ضریب اکتیویته :

درجه حرارت ، فشار و ترکیب شیمیایی بر ضریب اکتیویته موثرند.

تاثیر دما :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{معادله گیبس هلمهولتز}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta \bar{G}_i^M}{T} \right)_{p,c} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2}$$

از طرفی رابطه زیر را برای ΔG بدست آورده ایم.

$$\Delta \bar{G}_i^M = RT \ln a_i = RT \ln(\gamma_i X_i) = RT \ln \gamma_i + RT \ln X_i$$

$$R \frac{\partial}{\partial T} (\ln \gamma_i)_{p,c} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,c} = -\frac{\Delta \bar{H}_i^M}{RT^2}$$



در مورد محلولهای انحراف منفی $\Delta \overline{H}_i^M < 0$ است.

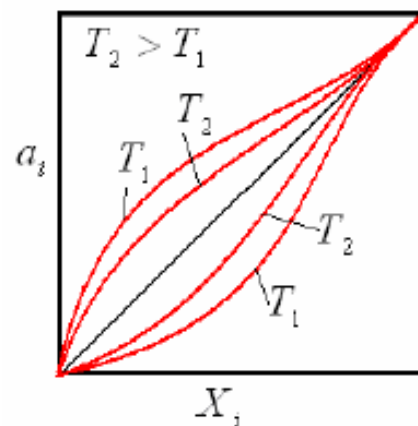
سمت راست رابطه مثبت است یعنی تغییرات $\ln \gamma_i$ و T هم جهت است.

نمودار تغییرات اکتیویته برحسب X_i به صورت زیر می باشد.

در شکل مقابل خواهیم داشت.

$$\gamma_i \rightarrow 1 \Leftarrow \ln \gamma_i \Leftarrow \uparrow T$$

در این حالت $(\gamma_i \rightarrow 1)$ انحراف کم شده و رفتار محلول به سمت ایده ال میل می کند.



در مورد محلولهای انحراف مثبت $\Delta \overline{H}_i^M > 0$ است.

سمت راست رابطه منفی بوده و تغییرات $\ln \gamma_i$ و T خلاف جهت یکدیگر است.

$$\gamma_i \rightarrow 1 \Leftarrow \ln \gamma_i \Leftarrow \downarrow T$$

در این حالت: $(\gamma_i \rightarrow 1)$ نیز انحراف کم شده و رفتار محلول به سمت ایده ال میل می کند.

به طور کلی افزایش دما باعث کاهش انحراف می گردد.

تأثير فشار :

$$dG = VdP - SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_i^M}{\partial P} \right)_{T,C} = \Delta \bar{V}_i^M \quad \text{i در مورد انحلال}$$

$$\Delta \bar{G}_i^M = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,C} = \frac{\Delta \bar{V}_i^M}{RT}$$



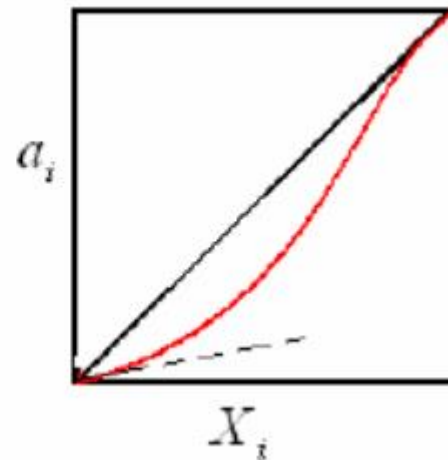
تأثیر ترکیب شیمیایی :

الف - انحراف منفی ضریب اکتیویته تابع ترکیب شیمیایی است.

$$\gamma_i = \gamma_i^0 \quad \text{در محدوده هنری} \quad X_i \rightarrow 0$$

$$\gamma_i = 1 \quad \text{در محدوده رانولتی} \quad X_i \rightarrow 1$$

نکته : بین دو ناحیه فوق با افزایش X_i افزایش γ_i مشاهده می شود.

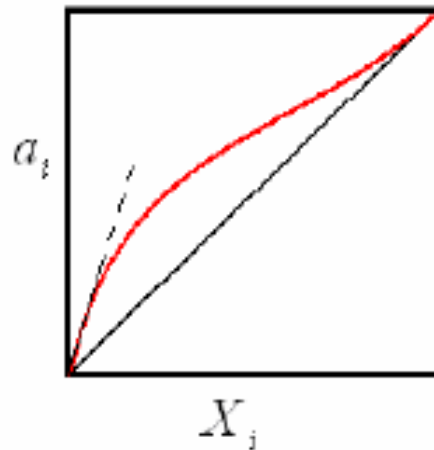


ضریب اکتیویته تابع ترکیب شیمیایی

ب - انحراف مثبت

$$\gamma_i = \gamma_i^0 \quad \text{در محدوده هنری ، } X_i \rightarrow 0$$

$$\gamma_i = 1 \quad \text{در محدوده رانولتی } X_i \rightarrow 1$$



نکته : بین دو ناحیه فوق با افزایش X_i کاهش γ_i مشاهده می شود.

ارتباط بین اکتیویته و ضریب اکتیویته اجزاء یک محلول :

به عنوان مثال : محلول دو جزئی A - B را در نظر بگیرید.

معادله گیبس دوم $(\sum X_i d\bar{Q}_i = 0)$ اگر $G = Q$ فرض ، برای محلول A - B خواهیم

داست .

$$X_A d\bar{G}_A + X_B d\bar{G}_B = 0 \Rightarrow X_A d(\bar{G}_A - G_A^0) + X_B d(\bar{G}_B - G_B^0) = 0$$

$$\Rightarrow X_A d(RT \ln a_A) + X_B d(RT \ln a_B) = 0$$

$$\Rightarrow \text{ارتباط بین اکتیویته ها} \quad X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0 \Rightarrow (1)$$

$$\text{از طرفی داشتیم} \quad X_A + X_B = 1 \Rightarrow dX_A + dX_B = 0$$

$$\Rightarrow X_A \frac{dX_A}{X_A} + X_B \frac{dX_B}{X_B} = 0 \Rightarrow X_A d \ln X_A + X_B d \ln X_B = 0 \Rightarrow (2)$$

$$X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0$$



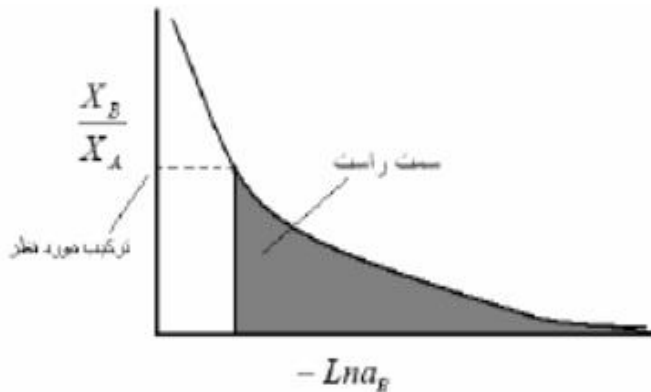
$$X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0 \Rightarrow d \ln a_A = -\frac{X_B}{X_A} d \ln a_B$$

حالت کلی انتگرال گیری :

$$\Rightarrow \int_{X_B=0}^{X_B=X_A} d \ln a_A = - \int_{X_B=0}^{X_B=X_A} \frac{X_B}{X_A} d \ln a_B \Rightarrow \ln a_A \Big|_{X_B=0}^{X_B=X_A} = - \ln a_B \Big|_{X_B=0}^{X_B=X_A} \Rightarrow \ln a_A \Big|_{X_B=0}^{X_B=X_A} = - \int_{X_B=0}^{X_B=X_A} \frac{X_B}{X_A} d \ln a_B$$

انطب محاسبه انتگرال سمت راست گرافیکی بوده، برابر سطح زیر منحنی $\left(\frac{X_B}{X_A} - \ln a_B\right)$

می باشد.



با توجه به اینکه وقتی $X_B = 0$ در نتیجه $a_B = 0$ و لذا در این حالت $-\ln a_B \rightarrow \infty$ بنابراین

سطح زیر منحنی به دقت قابل محاسبه نمی باشد.

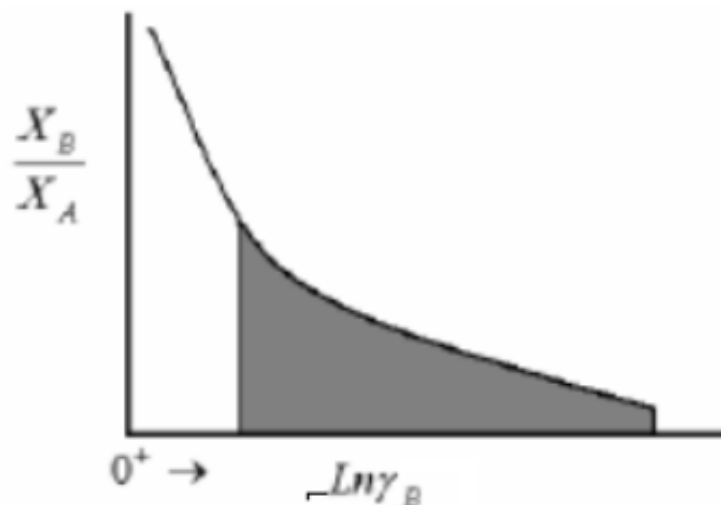
برای رفع این مشکل برحسب ضریب اکتیویته عمل می شود.

X_B	0	0.1	0.2	---	---	1
a_B	0	---	---	---	---	1

$$X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0$$

$$\Rightarrow d \ln \gamma_A = -\frac{X_B}{X_A} d \ln \gamma_B \Rightarrow \ln \gamma_A \Big|_{X_B} = -\int_{X_B}^{\infty} \frac{X_B}{X_A} d \ln \gamma_B$$

بنابراین مشابه نمودار فوق دوباره رسم می‌نمائیم.



وقتی $X_B \rightarrow 0$ در منطقه هنری قرار خواهیم گرفت. که در این منطقه γ_B مقدار ثابتی دارد.

$$X_B \rightarrow 0 \Leftrightarrow \gamma_B \rightarrow \gamma_B^{\circ}$$

خواص کولگاتیو محلول‌ها

برخی از خواص محلول‌ها مانند: کاهش فشار بخار، افزایش دمای جوش، کاهش دمای ذوب و فشار اسمزی محلول‌ها به تعداد ذرات غیر فرار حل‌شونده در مقدار معلومی از حلال بستگی دارند، به این خواص کولگاتیو می‌گویند.

کاهش فشار بخار: کاهش فشار بخار حلال در نتیجه وارد شدن یک حل‌شونده‌ی غیر فرار به آن اتفاق می‌افتد و مستقیماً به کمک قانون راول قابل بررسی است.

قانون راول معمولاً بر حسب جزء مولی حلال بیان می‌شود. (رابطه ۲-۱۰). اگر $x_A = 1 - x_B$ را در رابطه (۲-۱۰) جایگزین کنیم، بستگی فشار بخار حلال به جزء مولی جسم حل‌شونده به صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$P_A^\circ - P_A = x_B P_A^\circ \quad \text{یا} \quad P_A = (1 - x_B) P_A^\circ \quad (2-12)$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود برای محلول‌های ایده‌آل کاهش فشار بخار یک حلال به علت وجود یک جسم حل‌شونده‌ی غیر فرار فقط به جزء مولی جسم حل‌شونده بستگی دارد و هیچ‌کدام از خواص دیگر جسم حل‌شونده در کاهش فشار بخار دخالتی ندارد.



$$\ln(a_A) = \frac{\bar{G}_A - \bar{G}_A^L}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT}$$

جدا A

$$\ln a_A = \ln x_A$$

جدا، \bar{G}_A ، \bar{G}_A^L ، ΔG_{vap} جدا B

$$\ln x_A = \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT}$$

فرضاً \rightarrow

$$\frac{\partial(\frac{\Delta G_{\text{vap}}}{T})}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T^2}$$

$$\ln x_A = \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT} = \frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{T^2} dT$$

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$x_B \ll 1 \Rightarrow$$

$$-x_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$\text{و } T - T^* = \Delta T$$

$$x_B = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \frac{\Delta T}{T^*}$$

$$x_B = \frac{m}{n}$$

ملاحظات: n عدد الجزيئات، m عدد الجزيئات الممتصة

$$\Delta T = k m$$

↓
معامل التناسب

$$k = \frac{RT^*}{n \Delta H_{\text{vap}}}$$

↓
معامل التناسب



افزایش دمای جوش: تغییر نقطه‌ی جوش به علت افزودن کمی جسم حل‌شونده‌ی غیر فرار به یک حلال را می‌توان به کمک انرژی آزاد گیبس مطالعه کرد. به علت وجود تعادل بین فاز مایع و بخار، انرژی آزاد مولی حلال در حالت محلول و حالت بخار در دما و فشار یکسان برابر است. با استفاده از این موضوع می‌توان رابطه‌ی تغییر دمای جوش محلول با مولالیته‌ی ذرات حل‌شونده را به صورت زیر به دست آورد.

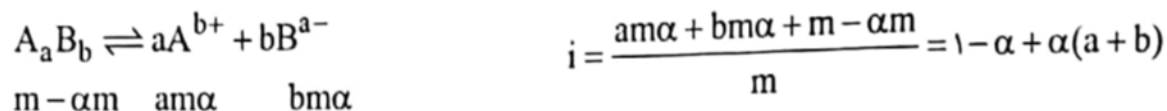
$$\Delta T_{bp} = iK_{bp}m \quad (2-13)$$

در این رابطه K_{bp} ثابت افزایش دمای جوش یا ثابت ابولیوسکوپي است که به نوع حلال بستگی دارد و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید که n تعداد مول‌های ۱۰۰۰ گرم حلال و ΔH_{vap} آنتالپی تبخیر است.

$$K_{bp} = \frac{RT_{bp}^2}{n\Delta H_{vap}} \quad (2-14)$$

m مولالیته‌ی ذرات حل‌شونده است و i ثابت وانتهوف که تعداد ذرات حاصل از حل شدن یک واحد از حل‌شونده است. (مثال برای محلول شکر $i=1$ ، محلول سدیم کلرید $i=2$ و محلول کلسیم کلرید $i=3$ خواهد بود)

برای الکترولیت A_aB_b که به صورت زیر تفکیک می‌شود:



اگر v تعداد کل یون‌های حاصل از تفکیک کامل یک مولکول باشد، با جایگذاری v در رابطه فوق خواهیم داشت:

$$v = a + b \quad i = 1 - \alpha + \alpha v \Rightarrow i = 1 - \alpha(1 - v) \Rightarrow \alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$



محلول یکصدم نرمال کدام یک از ترکیبات زیر باعث بیشترین صعود نقطه جوش آب می‌شود؟

- (۱) CaCl_2 (۲) NaCl (۳) اتانول گلیکول (۴) اتانول

✓ پاسخ: گزینه «۱» صعود نقطه جوش که یکی از خواص کولیگاتیو می‌باشد، دارای رابطه $\Delta T_b = K_b i m_B$ است. (K_b) ثابت غلیان‌سنجی، (m) مولاریته و (i) ضریب وانتهوف می‌باشد. ضریب وانتهوف مشخص‌کننده میزان تعداد ذرات تولیدشده توسط یونیزاسیون یک الکترولیت است. اتانول و اتیلن‌گلیکول غیرالکترولیت بوده و محلول یک صدم نرمال آن‌ها بدون تغییر باقی می‌ماند. اما NaCl ، CaCl_2 الکترولیت می‌باشند و به طور کامل تفکیک می‌گردند. NaCl در اثر تفکیک، دو یون و CaCl_2 سه یون تولید می‌کند. بنابراین محلول یک صدم نرمال آن‌ها به ترتیب ۲ و ۳ برابر

می‌شود. بنابراین صعود نقطه جوش برای CaCl_2 از همه بیشتر است.

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} \longrightarrow i-1 = v-1 \Rightarrow i = v$$

v مجموع ضرایب استوکیومتری در یک نمک است. مثلاً در NaCl ، $v = 2$ و در CaCl_2 ، $v = 3$ می‌باشد.



کاهش دمای انجماد: کاهش دمای انجماد نیز به تعداد ذرات حل‌شونده بستگی دارد و می‌توان آن را از برابری انرژی آزاد مولی حلال در محلول و حالت جامد به صورت زیر به دست آورد.

$$\Delta T_{fp} = -iK_{fp}m \quad (2-15)$$

در این رابطه K_{fp} ثابت نزول نقطه‌ی انجماد است و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$K_{fp} = \frac{RT_{fp}^2}{n\Delta H_{fus}} \quad (2-16)$$

مقدار محاسبه شده‌ی K_{fp} برای آب $1/۸۶$ می‌باشد.



فشار اسمزی: هنگامی که یک محلول توسط یک غشای نیم تراوا از حلال جدا شود غشایی که نسبت به حلال تراوا و نسبت به حل شونده ناتراوا است، حلال از میان غشاء به داخل محلول جریان می یابد زیرا در آنجا پتانسیل شیمیایی حلال کمتر است. به این فرایند اسمز می گویند. جریان حلال را می توان با اعمال یک فشار خارجی متوقف کرد. اختلاف فشار در دو طرف غشاء که باعث جلوگیری از جریان خود به خودی حلال می شود را فشار اسمزی می گویند.

مشخص کننده جریان فشار اعمال شده



جدار نیمه تراوا

حلال A در مخزن حلال خالص تحت تاثیر فشار یا دما یا افزایش مقدار جسم حل شونده قرار ندارد. در نتیجه :

$$d(G_A) = 0 \quad \text{در حلال خالص:} \quad (2-17)$$

اما حلال موجود در مخزن محلول، تحت تاثیر فشار و افزایش مقدار ماده حل شونده قرار می گیرد. تغییرات انرژی آزاد در اثر تغییر x_A با فرض ایده آل بودن سیستم، با $RTd(\ln x_A)$ برابر است و تغییر انرژی آزاد به علت تغییر فشار، مساوی $\bar{V}_A dP$ است که در آن \bar{V}_A حجم مولی جزء A است. بنابراین برای حلال موجود در مخزن محلول داریم:

$$d\bar{G}_A = \bar{V}_A dP + RT \ln x_A \quad (2-18)$$

برای حفظ تعادل تغییر در \bar{G}_A باید صفر باشد خواهیم داشت :

$$\bar{V}_A dP = -RT \ln x_A \quad (2-19)$$



اگر فرض کنیم \bar{V}_A ثابت و برابر حجم مولی حلال خالص V_A باشد، با انتگرال گیری از معادله فوق از $x_A = 1$ در فشار P_{init} تا x_A در فشار P_{final} خواهیم داشت:

$$V_A(P_{final} - P_{init}) = -RT \ln x_A \quad (2-20)$$

اختلاف فشار اولیه و پایانی همان فشار اسمزی Π است و چون $x_A = 1 - x_B$ اگر $x_B \ll 1$ باشد رابطه فوق به صورت زیر نوشته می شود.

$$V_A \Pi = RT x_B \quad (2-21)$$

اگر معادله فوق را در n_A (که تقریباً برابر $n_A + n_B$ است) ضرب کنیم معادله جالبی به دست می آید.

$$n_A V_A \Pi = RT n_A x_B \approx n_B RT$$

اگر به جای $n_A V_A$ حجم محلول را قرار دهیم خواهیم داشت:

$$\Pi V = n_B RT \Rightarrow \Pi = MRT \quad (2-22)$$

که M مولاریته محلول است.



ضخا را سزى يك كلول آبكه در ۱ مك برابر ۹۹ كيلو

پاسال است . نقطه انجماد كلول را محاسبه كنيد

$$K_f = 1.86 \text{ (K kg mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Pi = M R T \quad \text{در آب}$$

مولاريت

$$M = \frac{\Pi}{RT} = \frac{99 \times 10^3}{1.86 \times 1000} = 53.22 = \frac{\text{تعداد مول ها}}{\sum_{i=1}^n n_i} = 0.41 \text{ mol/lit}$$

$$\Delta T = m K_f$$

m مولاليت تعداد مول هاى حل شده در ۱ كلول

$$m = \frac{0.41 \text{ mol}}{\text{kg}}$$

$$1 \frac{\text{kg}}{\text{lit}} = \text{چگالى آب}$$

$$\Delta T = 0.41 \times 1.86 = 0.76 \text{ كلوسى}$$

نقطه انجماد

$$T = -0.76$$

