



# جلسه دوازدهم

## ترمودینامیک محلول ها



تعریف محلولها : محلول سیستمی است تک فاز و هموژن 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  $X_A = 0.9$  و  $X_B = 0.1$

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 .

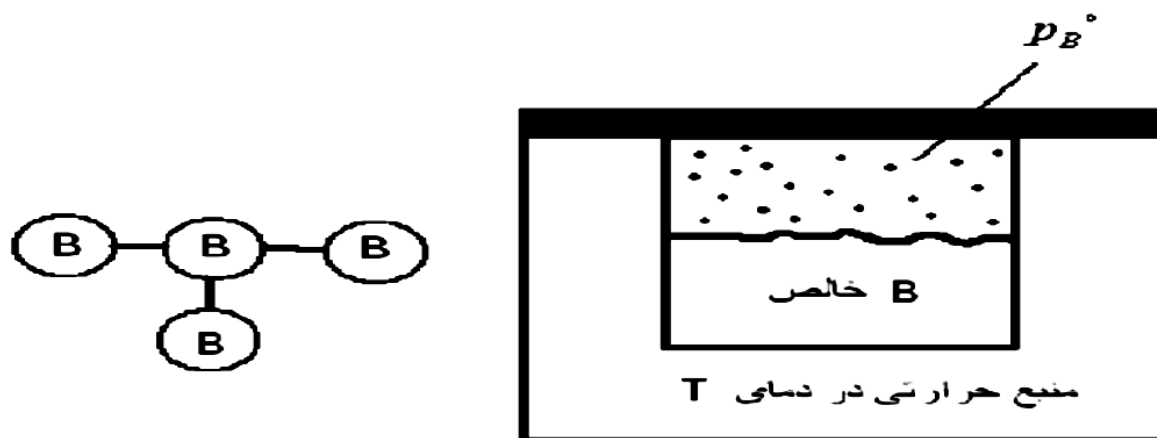
$$P_i = P_i^* X_i$$

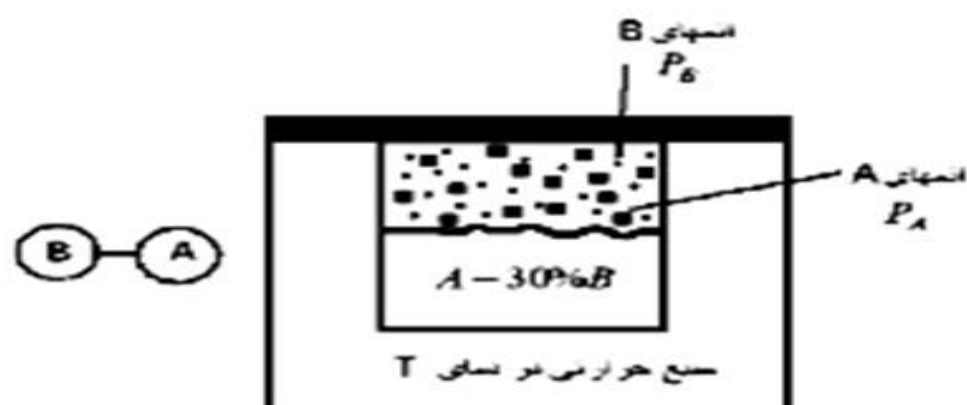
در جاییکه :

$P_i$  : 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  $P_A, P_B$  یکسان است؟ اگر نیست به چه دلالتی؟

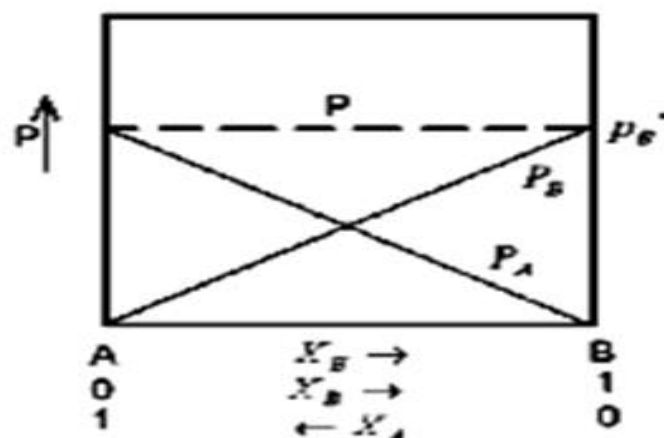
جواب:  $P_A, P_B$  برابر نیستند، بدلائل زیر:

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

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

در نتیجه  $P_A \neq P_A^*$  و در محلولهای ایده آل  $P_A = P_A^* X_A$

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



$$P = P_A + P_B$$

$$= P_A^s X_A + P_B^s X_B$$

$$= P_A^s (1 - X_B) + P_B^s X_B$$

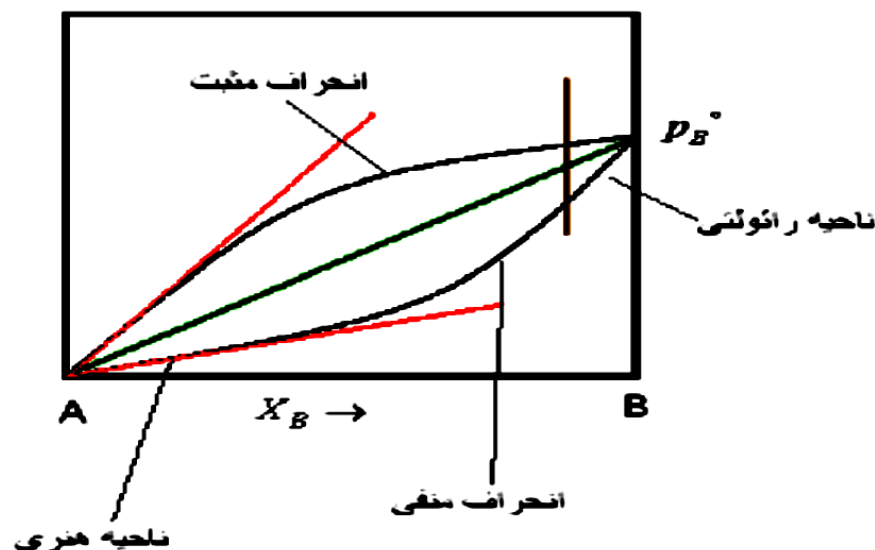
$$\Rightarrow P = P_A^s + (P_B^s - P_A^s) X_B$$



2- محلولهای غیر ایده ال : محلولهایی که اجزاء آن از قانون راولت 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

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

3- در ناحیه وسط :

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

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.

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

$$\gamma_B a_B = \gamma_B^0 X_B \quad \text{برای محلول های غیر ایده ال :} \quad \gamma_B : \text{ضریب اکتیویته}$$

بنابراین در دیاگرام خواهیم داشت:

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

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

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

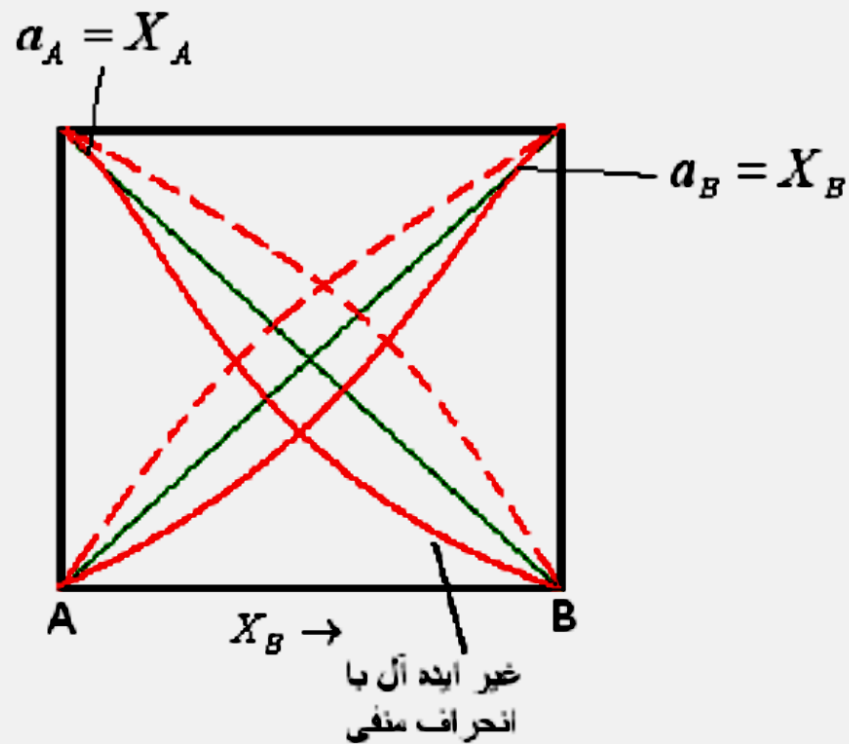


$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{P_B^0 X_B}{P_B^0} = X_B$$

در ناحیه راثولتی خواهیم داشت :

$$\gamma_B = 1$$

موارد فوق در دیاگرام زیر مشخص شده است.



## قانون راولت

فشار بخار یک محلول ایده آل ، ( محلول ایده آل ، محلولی است که حلال و حل شده در آن تاثیر متقابلی بر هم نداشته باشند ، که در این صورت از قانون راول پیروی می کنند ) برابر مجموع حاصل ضرب فشار بخار هر جزء تشکیل دهنده آن ، در صورت خالص بدون ، در کسر مولی آن اجزاء است ، یعنی می توان نوشت :

$$P(T) = P_A \cdot X_A + P_B \cdot X_B + \dots$$

که در آن  $P_A$  و  $P_B$ ، فشار بخار حلال خالص و حل شده خالص و  $X_A$  و  $X_B$  کسر مولی آنها در محلول و  $P$  فشار بخار محلول است

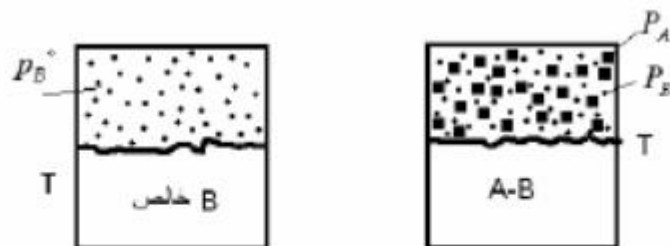


# قانون هنری

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

- (۱) 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 رانولت قرار می‌گیرد و گفته می‌شود که محلول دارای انحراف منفی است.
- (۲) 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.
- (۳) 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 :

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

$$\Rightarrow G_B - G_B^0 = RT \ln \frac{P_B}{P_B^0}$$

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

اختلاف انرژی آزاد یک مول B در دو فاز بخار :

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

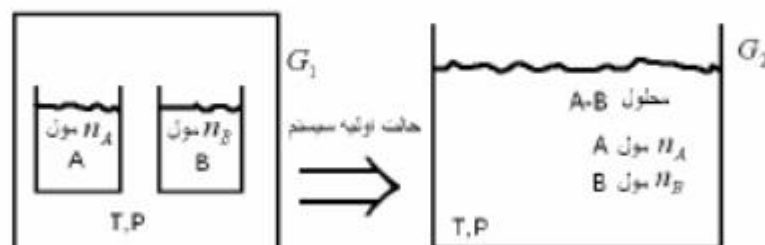
$$G_1 = n_A G_A^0 + n_B G_B^0 \quad , \quad G_2 = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B$$

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

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

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

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



# 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.

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

به عنوان مثال ( اگر  $Q$  باشد:  $G' = F(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$

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

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

ثابت  $T, P$  یا توجه به اینکه

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

$$\bar{Q}_i = \left( \frac{\partial Q'}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots} \quad (i \text{ مولار جزئی } Q)$$

بنابراین انرژی آزاد مولار جزئی  $\bar{G}_i$  ( پتانسیل شیمیایی ) به صورت زیر است :

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

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 گیبس دوم 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

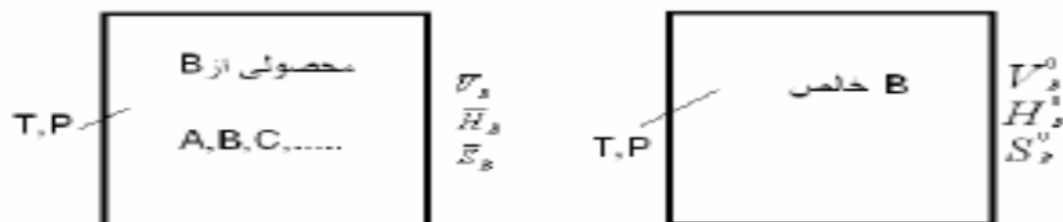
سوال : کمیت های ترمودینامیکی برای اجزاء یک محلول چگونه است و چه اختلافی با حالت خالص دارد؟

به عنوان مثال (

$V_B^0$  : حجم یک مول B خالص       $\bar{V}_B$  : حجم یک مول B محلول در اجزاء دیگر

$H_B^0$  : انتالپی یک مول B خالص       $\bar{H}_B$  : انتالپی یک مول B محلول در اجزاء دیگر

$S_B^0$  : انتروپی یک مول B خالص       $\bar{S}_B$  : انتروپی یک مول B محلول در اجزاء دیگر



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

$$a_i = X_i$$

### تغییر انرژی آزاد انحلال یک محلول ایده‌آل

تغییر انرژی آزاد یک مول محلول ایده‌آل برابر است با:

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

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

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:

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

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

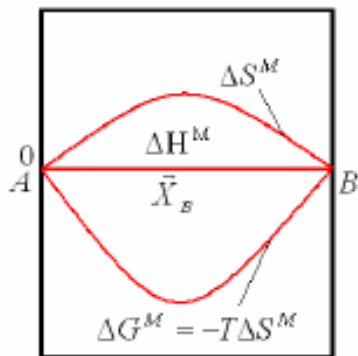
و با توجه به رابطه  $\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln a_i$  داریم:

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 ایده‌آل

مطابق رابطه گیبس - هلمهولتز برای یک مول جزء  $i$  در داخل محلول می‌توان 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 می‌توان 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 ایده‌آل  $a_i = X_i$  می‌باشد و ترکیب شیمیایی  $(X_i)$  تابع دما نمی‌باشد، بنابراین تغییرات آنتالپی مولار جزئی اجزاء و تغییرات آنتالپی مولار انحلال در یک محلول ایده‌آل برابر صفر است:

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

### تغییرات آنتروپی تشکیل محلول ایده‌آل

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 ایده‌آل (تغییرات آنتالپی مولار اجزاء در یک محلول ایده‌آل برابر صفر است) در این رابطه، می‌توان 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 ایده‌آل عبارتست از:

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

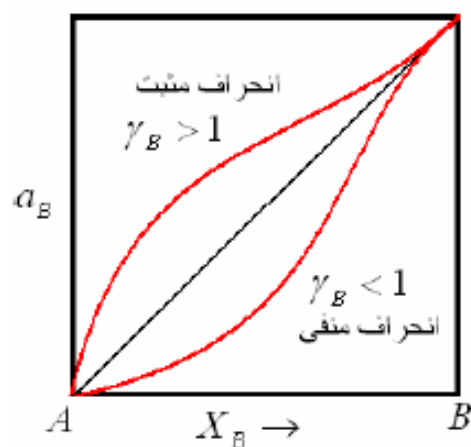


محلولهای غیر ایده ال :

$$a_i = \gamma_i X_i$$

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 کوچکتند ) 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  $\Delta G$  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.

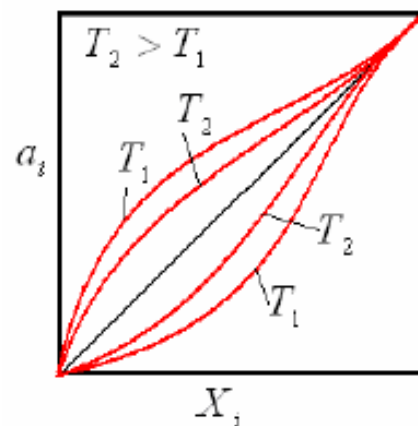
سمت راست رابطه مثبت است یعنی تغییرات  $\ln \gamma_i$  و  $T$  هم جهت است.

نمودار تغییرات اکتیویته برحسب  $X_i$  به صورت زیر می باشد.

در شکل مقابل خواهیم داشت.

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

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.

در این حالت :  $\gamma_i \rightarrow 1 \Leftarrow \downarrow \gamma_i \Leftarrow \downarrow \ln \gamma_i \Leftarrow \uparrow T$

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.

تأثیر فشار :

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

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

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



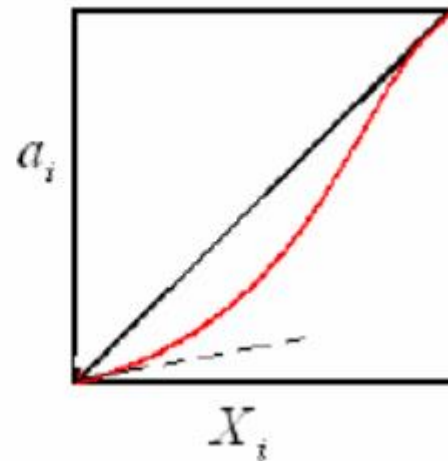
تأثیر ترکیب شیمیایی :

الف - انحراف منفی ضریب اکتیویته تابع ترکیب شیمیایی است.

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

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

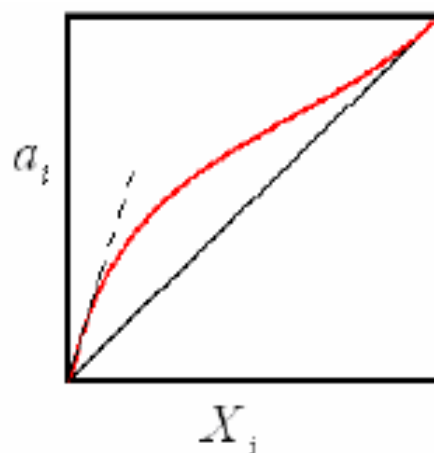
نکته : بین دو ناحیه فوق با افزایش  $X_i$  افزایش  $\gamma_i$  مشاهده می شود.



ب - انحراف مثبت      ضریب اکتیویته تابع ترکیب شیمیایی

$X_i \rightarrow 0$  در محدوده هنری ،  $\gamma_i = \gamma_i^0$

$X_i \rightarrow 1$  در محدوده راولتی  $\gamma_i = 1$



نکته : بین دو ناحیه فوق با افزایش  $X_i$  کاهش  $\gamma_i$  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  $\left( \sum X_i d\bar{Q}_i = 0 \right)$  اگر  $G = Q$  فرض ، برای محلول A - B خواهیم داشت .

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

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

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

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

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

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



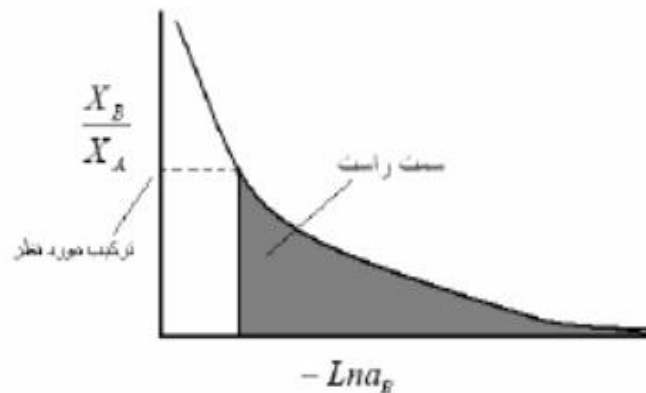
$$X_A d \ln a_A + X_B d \ln a_B = 0 \Rightarrow d \ln a_A = -\frac{X_B}{X_A} d \ln a_B$$

حالت کلی انتگرال گیری :

$$\Rightarrow \int_{X_B=1}^{X_B=X_A} d \ln a_A = - \int_{X_A=0}^{X_A=X_B} \frac{X_B}{X_A} d \ln a_B \Rightarrow \ln a_A \Big|_{X_B} - \ln a_A \Big|_{X_A=0} \Rightarrow \ln a_A \Big|_{X_B} - \int_{X_A=0}^{X_A=X_B} \frac{X_B}{X_A} d \ln a_B$$

اغلب 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.

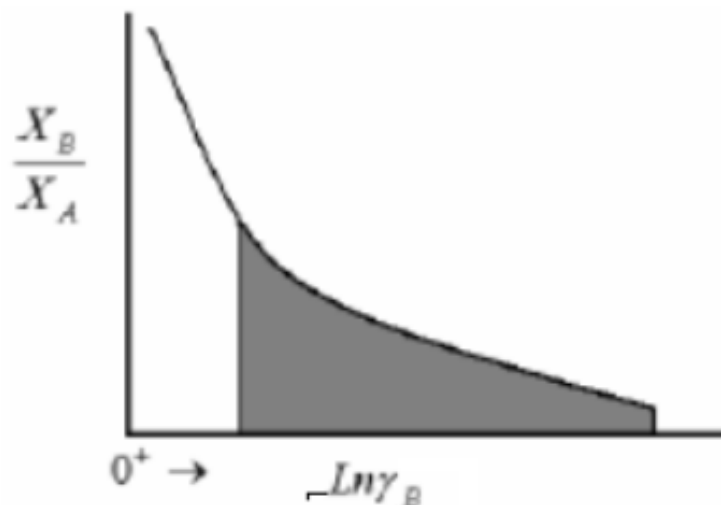
برای رفع این مشکل برحسب ضریب اکتیویته عمل می شود.

|       |   |     |     |     |     |   |
|-------|---|-----|-----|-----|-----|---|
| $X_B$ | 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 می نماییم.



وقتی  $X_B \rightarrow 0$  در منطقه هنری قرار خواهیم گرفت. که در این منطقه  $\gamma_B$  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.

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

همان طور 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 هیچ کدام از خواص دیگر جسم حل‌شونده در کاهش فشار بخار دخالتی ندارد.



$$\ln(a_A) = \frac{\bar{G}_g - \bar{G}_L}{RT} = \frac{\Delta G_{\text{vap}}}{RT}$$

جدا A

$$\ln a_A = \ln x_A$$

جدا،  $\bar{G}_g$  و  $\bar{G}_L$  من  $\bar{G}_B$

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

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

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

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

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

$$x_B \ll 1 \Rightarrow$$

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

$$T - T^* = \Delta T$$

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

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

مقدار  $x_B$  را در  $T^*$  محاسبه می‌کنیم

$$\Delta T = k m$$

↓  
مقدار  $k$

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

↓  
مقدار  $k$



**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 مولالیت‌ی ذرات حل‌شونده را به صورت زیر به دست آورد.

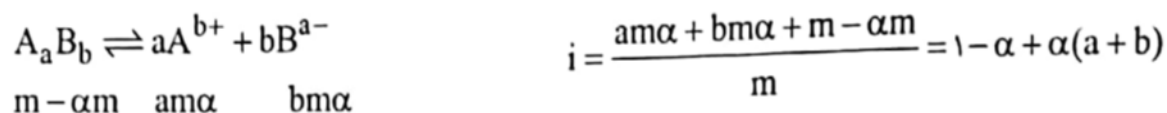
$$\Delta T_{bp} = iK_{bp}m \quad (2-13)$$

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

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

$m$  مولالیت‌ی 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)  $\text{CaCl}_2$  (۲)  $\text{NaCl}$  (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 وانهوف می‌باشد. ضریب وانهوف مشخص‌کننده میزان تعداد ذرات تولیدشده توسط یونیزاسیون یک الکترولیت است. اتانول و اتیلن گلیکول غیرالکترولیت بوده و محلول یک صدم نرمال آن‌ها بدون تغییر باقی می‌ماند. اما  $\text{NaCl}$ ،  $\text{CaCl}_2$  الکترولیت می‌باشند و به طور کامل تفکیک می‌گردند.  $\text{NaCl}$  در اثر تفکیک، دو یون و  $\text{CaCl}_2$  سه یون تولید می‌کند. بنابراین محلول یک صدم نرمال آن‌ها به ترتیب ۲ و ۳ برابر

می‌شود. بنابراین صعود نقطه جوش برای  $\text{CaCl}_2$  از همه بیشتر است.

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

۷ مجموع ضرایب استوکیومتری در یک نمک است. مثلاً در  $\text{NaCl}$ ،  $v=2$  و در  $\text{CaCl}_2$ ،  $v=3$  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  $\Pi$  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.



ضمار اسمزی یک محلول آبکی در  $MK$  برابر ۹۹ کیلو

پاسکال است. نقطه انجماد محلول را محاسبه کنید

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

$$\Pi = M R T \quad \text{در آب}$$

↓  
مولاریته

$$M = \frac{\Pi}{RT} = \frac{99 \times 10^3}{8.314 \times 273} = 41.34 = \frac{\text{تعداد مول ها}}{\sum_{i=1}^n n_i} = 0.41 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

$$\Delta T = m K_f$$

$m$  مولالیتیه تعداد مول های حل شده در ۱ کیلو حلال

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

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

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

نقطه انجماد

$$T = -0.76$$

