

الفصل الثاني

الخواص المجمعّة للمحاليل

مقدمة

- الخواص المجمعّة (Colligative properties) للمحاليل هي تلك الخواص التي تعتمد على عدد دقائق المذاب والمذيب ولا تعتمد على طبيعة المذاب.

- الأمثلة على تلك الخواص، هي:

- 1- الإنخفاض في الضغط البخاري.
- 2- الإرتفاع في نقطة الغليان.
- 3- الإنخفاض في نقطة التجمد.
- 4- الضغط الأسموزي للمحلول.

- الخواص الأخرى، مثل: اللون والرائحة و $[H^+]$ فإنها تعتمد على طبيعة المادة، ولذلك لا تعتبر خواص مجمعّة.

- ومعني ذلك، أنه عند إذابة 0.1 M من الجلوكوز أو 0.1 M من السكروز في نفس الكمية من الماء، فإنه يحدث نفس التغير في خواص المحلول الناتج، حيث ينخفض الضغط البخاري للماء، وترتفع درجة غليانه، وتنخفض درجة تجمده بنفس المقدار في الحالتين. أي إن: خواص السائل (المذيب) تعتمد فقط على تركيز المحلول ولا تعتمد على نوعية المادة المذابة.

- ويجب مراعاة، أنه في حالة ذوبان المواد الإليكتروليتيّة فإن التغير في الخواص سوف يعتمد على عدد الأيونات الموجودة في المحلول.

- وعلى سبيل المثال: عند إذابة 0.1 M من ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) في الماء، فإن التغير في الخواص المجمعّة سوف يكون ضعف ما يحدث في حالة مادة غير إلكتروليتيّة (جلوكوز أو سكروز، مثلاً) لها نفس التركيز. والسبب في ذلك يرجع إلي أن كل من أيوني (Na^+ , Cl^-) سوف يعمل على إحداث تغير في الخواص المجمعّة كجزيء مادة غير أيونيّة (غير إلكتروليتيّة).

- هذه الخواص المجمعّة تستحق إهتماماً جاداً لأنها تعطى طرق لتقييم وحساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة ولتقييم عدد من الكميات الثروموديناميكية الهامة.

الخواص المجمعّة للمحاليل

- وسوف نناقش فيما يلي الخواص المجمعّة الأربعة السابق ذكرها بشيء من التفصيل.

1- الإنخفاض في الضغط البخاري

- عند إذابة مادة غير متطايرة في مذيب نقي فإن الضغط البخاري للمحلول سوف يصبح أقل منه للمذيب النقي، وكلما زادت كمية المادة المذابة زاد الإنخفاض الحادث في الضغط البخار للمحلول.

- يمكن تطبيق قانون راؤولت في هذه الحالة، وفي المحاليل المخففة بصفة خاصة.
- بفرض أن الضغط البخاري للمذيب النقي هو P_A^0 وكسره الجزيئي هو X_A ، وأن الكسر الجزيئي للمادة المذابة هو X_B فإن الضغط البخاري للمحلول P يعطي بالعلاقة التالية:

$$P = X_A P_A^0 \quad (1-2)$$

وحيث أن مجموع الكسور الجزيئية يساوي الواحد الصحيح، فإن:

$$X_A + X_B = 1 \quad (2-2)$$

ومنها، فإن الكسر الجزيئي للمذيب يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$X_A = 1 - X_B \quad (3-2)$$

وبالتعويض عن قيمة X_A من معادلة (3-2) في معادلة (1-2)، نحصل علي:

$$P = (1 - X_B) P_A^0 \quad (4-2)$$

$$P = P^0 - X_B P_A^0 \quad (5-2)$$

$$P_A^0 - P = X_B P_A^0 \quad (6-2)$$

- والمقدار $(P_A^0 - P)$ يمثل الإنخفاض في الضغط البخاري للمذيب نتيجة إذابة مادة غير متطايرة فيه، ويرمز لذلك الإنخفاض في الضغط البخاري بالرمز ΔP . ويمكن التعبير عنه علي النحو التالي:

$$\Delta P = (P_A^0 - P) \quad (7-2)$$

ولكن:

$$\Delta P = X_B P_A^0 \quad (8-2)$$

وبالتعويض عن قيمة ΔP من معادلة (8-2) في معادلة (7-2)، نحصل علي:

$$\Delta P / P_A^0 = P_A^0 - P / P_A^0 = X_B \quad (9-2)$$

$$\Delta P / P_A^0 = P_A^0 - P / P_A^0 = X_B \quad (9-2)$$

- والقيمة $\Delta P / P_A^0$ تسمى الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري للسائل وتساوي الكسر الجزيئي للمادة المذابة.

- ومن ذلك، يتضح أن الإنخفاض في الضغط البخاري لمذيب نقي يعتمد فقط علي التركيز ولا يعتمد علي طبيعة المادة.

تعيين الوزن الجزيئي لمادة بقياس الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري - الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري يعبر عنه بالقيمة:

$$\Delta P / P_A^0 = X_B \quad (10-2)$$

والكسر الجزيئي للمذاب ($X_B = X_2$) يمكن أن يعبر عنه بالصورة التالية:

$$X_2 = n_2 / (n_1 + n_2) \quad (11-2)$$

حيث n_1 و n_2 هي أعداد جزيئات المذيب وأعداد جزيئات المذاب، علي الترتيب. ويمكن التعبير عن أعداد الجزيئات بدلالة الأوزان الجزيئية علي النحو التالي:

$$n_1 = w_1 / M_1 \quad , \quad n_2 = w_2 / M_2 \quad (12-2)$$

حيث:

W_1 هو وزن المذيب ، M_1 هو الوزن الجزيئي للمذيب
 W_2 هو وزن المادة المذابة ، M_2 هو الوزن الجزيئي للمذاب

وبالتعويض عن قيم n_1 و n_2 في معادلة (11-2)، نحصل علي:

$$X_2 = (w_2 / M_2) / (w_1 / M_1) + (W_2 / M_2) \quad (13-2)$$

- وفي حالة المحاليل المخففة جدا، فإنه يمكن اهمال المقدار w_2 / M_2 في المقام، لصغر قيمته، وتؤول المعادلة السابقة إلي الصورة التالية:

$$X_2 = (w_2 / M_2) / (w_1 / M_1) \quad (14-2)$$

وبالتعويض عن قيمة X_2 من المعادلة السابقة في المعادلة (10-2)، نحصل علي:

$$\Delta P / P_A^0 = (w_2 / M_1) / (w_1 / M_2) \quad (15-2)$$

- وهكذا، يتضح أنه يمكن تعيين الوزن الجزيئي لمادة مجهولة بمعلومية الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري للمذيب نتيجة إذابة كمية معلومة من المذاب.

- وبفرض أنه لدينا مذيبا (A) ومذابا (B) ، فإن الكسر الجزيئي للمذاب X_B يعطى بالعلاقة:

$$X_B = \frac{n_B}{m_A + n_B} \quad (16-2)$$

حيث أن: عدد مولات المذيب = n_A و عدد مولات المذاب = n_B
- ويمكن أن تأخذ العلاقة السابقة الصورة التالية:

$$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = \frac{n_B}{m_A + n_B} = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}} \quad (17-2)$$

حيث أن W_A ، M_B هي الوزن بالجرامات والوزن الجزيئي للمذيب بينما W_B ، M_B هي نفس الكميات للمذاب.

- وفي المحاليل المخففة تكون القيمة $\frac{W_B}{M_B}$ صغيرة بالمقارنة بالقيمة $\frac{W_A}{M_A}$ ، ويمكن أن تختصر المعادلة السابقة إلى الصورة التالية:

$$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A} \quad (18-2)$$

أو

$$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = \frac{W_B M_A}{W_A \cdot M_B} \quad (19-2)$$

مثال

إذا أذيبت 1.2gm من مادة صلبة غير متطايرة في 100gm من الأسيتون عند 22°C ، وكان الضغط البخاري لمحلول يساوى 183 mmHg. إحسب الوزن الجزيئي للمادة (الضغط البخاري للأسيتون هو (185 mmHg) عند 22°C .

الحل:

$$P_A^{\circ} = 185 \text{ mmHg}, P_A = 183 \text{ mmHg}, M_A = 58, M_B = ?, W_A = 100 \text{ gm}, W_B = 1.2 \text{ gm}.$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\frac{P_A^{\circ} - P_A}{P_A^{\circ}} = \frac{W_B \cdot M_A}{W_A M_B}$$

نحصل علي:

$$\frac{185 - 183}{185} = \frac{1.2 \times 58}{100 \times M_B}$$

$$M_B = \frac{1.2 \times 58 \times 185}{2 \times 100}$$

$$M_B = 74.20$$

مثال

- الضغط البخاري لرابع كلوريد الكربون CCl_4 هو 143 mmHg . فإذا أذيبت 0.5 gm من مادة صلبة غير متطايرة (عضوية) وزنها الجزيئي هو 65 في 100 ml من CCl_4 (كثافة رابع كلوريد الكربون هي 1.58 g/cc). احسب الضغط البخاري للمحلول.

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$P_A^{\circ} = 143 \text{ mmHg}, P_A = 183 \text{ mmHg}, M_A = 154 \text{ [for ccl}_4\text{]}, M_B = 65, W_A = 100 \text{ ml} \times 1.58 = 158, W_B = 0.5 \text{ gm}.$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\frac{P_A^{\circ} - P_A}{P_A^{\circ}} = \frac{W_B \cdot M_A}{W_A M_B}$$

نحصل علي

$$\frac{143 - P_A}{143} = \frac{0.5 \times 154}{158 \times 65}$$

$$P_A = 141.93 \text{ mmHg}$$

مثال

- إحسب الضغط البخارى للمذيب أعلى محلول يحتوى على 53.94g من المذاب (الوزن الجزيئى = 182.11) لكل 1000g من الماء عند 25°C. عند درجة الحرارة هذه يكون الضغط البخارى للماء هو 17.51 mmHg.

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$P_A^\circ = 17.51 \text{ mmHg}, P_A = 183 \text{ mmHg}, M_A = 18.016, \\ M_B = 182.11, W_A = 1000, W_B = 53.94 \text{ gm.}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$\frac{P_A^\circ - P_A}{P_A^\circ} = \frac{n_B}{m_A + n_B} = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}}$$

فإننا نحصل على:

$$\frac{17.51 - P_A}{17.51} = \frac{53.94/182.11}{\frac{1000}{18.016} + \frac{53.94}{182.11}}$$

$$P_A = 17.42 \text{ mmHg} = 0.00531 \text{ atm.}$$

2- الإرتفاع فى نقطة الغليان

- تعرف درجة غليان سائل بانها الدرجة التبي يصبح عندها الضغط البخاري للسائل مساويا للضغط الخارجي (عندما يكون الضغط الخارجي مساويا ضغط جوي واحد).

- ومن الطبيعي أنه إذا حدث انخفاض في الضغط البخاري لسائل ما نتيجة إذابة مادة غير متطايرة فيه فإنه يلزم درجة حرارة أعلى من درجة غليان السائل النقي حتي نصل بضغط بخار السائل إلي واحد (1) ضغط جوي.

- ويعرف الفرق بين درجة غليان السائل النقي ودرجة غليان المحلول بالارتفاع في درجة الغليان (ΔT_b) .

- وحيث أن هذه الخاصية من الخواص المجمعة، فإن ذلك يعني أن الارتفاع في درجة الغليان (ΔT_b) سوف يعتمد علي تركيز المحلول (المولالية = m)، أي إن:

$$\Delta T_b \propto m \quad (20-2)$$

$$\Delta T_b = K_b m \quad (21-2)$$

حيث يعرف K_b بـ "ثابت الغليان المولالي"، وتعتمد قيمة هذا الثابت علي نوع المذيب.

- ويمكن وضع العلاقة السابقة في الصورة التالية:

$$\Delta T_b / m = K_b \quad (22-2)$$

وحيث أن المولالية تعطي من العلاقة:

$$m = (W_2/W_1) \times (1000/M_2) \quad (23-2)$$

حيث أن W_1 هي وزن المذيب بالجرام
 W_2 هي وزن المذاب بالجرام
 M_2 هي الوزن الجزيئي للمذاب

- وبالتعويض عن قيمة m من المعادلة (19-2) في المعادلة (17-2)، نحصل علي المعادلة التالية:

$$\Delta T_b = K_b (W_2/W_1) \times (1000/M_2) \quad (24-2)$$

ومن المعادلة السابقة، يمكن تعيين الوزن الجزيئي للمذاب علي النحو التالي:

$$M_2 = K_b (W_2/W_1) \times (1000/\Delta T_b) \quad (25-2)$$

- وهكذا، يتضح أنه يمكن تعيين الوزن الجزيئي لمادة مجهولة بمعلومية الارتفاع في درجة غليان للمذيب نتيجة إذابة كمية معلومة من المذاب.

- نقاط الغليان العادية وثوابت الإرتفاع في نقطة الغليان لعدد من المذيبات
توضحه الجدول (2-1).

جدول (2-1): ثوابت الإرتفاع المولالي في نقطة الغليان عند ضغط 1 جو

نقطة الغليان (°C)	الثابت K_b	المذيب
100.0	0.51	Water
78.4	1.20	Ethyl alcohol
80.1	2.63	Benzene
34.6	2.11	Ethyl ether
61.3	3.77	Chloroform
56.5	1.73	Acetone
76.8	5.02	Carbon tetrachloride
64.7	0.83	Methyl alcohol

مثال

محلول يحتوي على 0.5126 gm من النفثالين (وزنها الجزيئي هو 128.17) تذوب في 50gm من رابع كلوريد الكربون لتعطي إرتفاعاً في نقطة الغليان قدره 0.402°C بينما محلولاً يحتوي على 0.6216 gm من مذاب مجهول في نفس كمية المذيب تذوب لتعطي محلولاً الإرتفاع في نقطة الغليان له هي 0.647°C .
إحسب الوزن الجزيئي للمذاب المجهول.

الحل

من المعطيات، نجد أن:

$$\Delta T_b = 0.402^\circ\text{C}, w_2 = 0.5126 \text{ gm}, M_2 = 128.17, w_1 = 50.0 \text{ gm}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في العلاقة التالية:

$$K_b = \Delta T_b M_2 w_1 / 1000 w_2$$

نحصل على:

$$K_b = \frac{0.402 \times 128.17 \times 50.0}{1000 \times 0.5126}$$

$$K_b = 5.03^\circ\text{C}/\text{mole}/1000 \text{ gm of solvent}$$

والآن تكون قيمة K_b هي $5.03^\circ\text{C}/\text{mole}$
1000 gm of solvent

$$W_2 = 0.6216 \text{ gm}$$

$$w_1 = 50.0 \text{ gm}$$

$$M_2 = ??$$

$$M_2 = \frac{1000 K_b w_1}{\Delta T_b \cdot w_2} = \frac{1000 \times 5.03 \times 0.612}{0.647 \times 50.0}$$

$$M_2 = 96.7$$

مثال

محلول يحتوى على 2.44gm من المذاب الذائب في 75gm من الماء ويغلى عند 100.413°C . احسب الوزن الجزيئى للمذاب علماً بأن $K_b = 0.52^\circ\text{C}$.

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$K_b = 0.52^\circ\text{C}, w_2 = 2.44\text{gm}, m = 128.17, w_1 = 75.0 \text{ gm}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في العلاقة التالية:

$$m = K_b \cdot \frac{W}{W \cdot \Delta T} \cdot 1000$$

فإننا نحصل على:

$$M_2 = \frac{0.52 \times 2.44 \times 1000}{75 \times 0.413} = 40.96$$

مثال

احسب الوزن الجزيئى لمادة يذاب منها 4.80gm في 240gm من الماء لتعطى محلولاً يغلى عند 0.65°C عند ضغط 1 جو، $K_b = 0.513$.

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$K_b = 0.513, w_2 = 4.80 \text{ gm}, M_2 = ??, w_1 = 240 \text{ gm}, \Delta T = 0.065^\circ\text{C}$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$M_2 = K_b \cdot w_2 \cdot 1000 / \Delta T \cdot w_1$$

فإننا نحصل علي:

$$M_2 = \frac{0.513 \times 4.8 \times 1000}{240 \times 0.065} = 157.9$$

تفسير حقيقة الإرتفاع في نقطة الغليان

- عندما ترتفع درجة حرارة سائل، فإن ضغطه البخارى يزداد، وعندما يتساوى ضغط بخار السائل مع الضغط الجوى يبدأ السائل في الغليان.

- وفي ضوء ذلك، يمكن تعريف نقطة غليان السائل على أنها درجة الحرارة التي عندها يتساوى الضغط البخارى للسائل مع الضغط الجوى المعتاد.

- وكما هو واضح في الشكل (2-1) فإن الضغط البخارى للمحلول يكون دائماً أقل من الضغط البخارى للمذيب النقى.

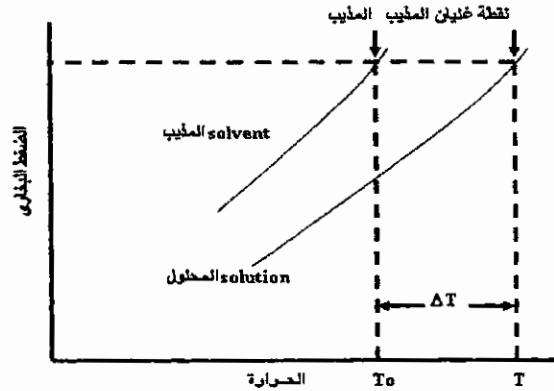
- المنحنى العلوى يوضح العلاقة بين الضغط البخارى ودرجة الحرارة للمذيب النقى، بينما يمثل المنحنى السفلى العلاقة بين الضغط البخارى- درجة الحرارة لمحلول مخفف معلوم التركيز.

- درجة الحرارة T_0 تعطي نقطة غليان المذيب النقى بينما T تشير إلى نقطة درجة غليان المحلول. P هو الضغط البخارى للمحلول عند درجة حرارة T_0 ، بينما P_0 هو الضغط البخارى للمحلول عند T بتطبيق معادلة كلاوزيوس- كلايرون على سائل - الضغط البخارى للمحلول نحصل على العلاقة التالية:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{L_v}{R} \left[\frac{T - T_0}{T T_0} \right] \quad (26-2)$$

- حيث أن L_v = الحرارة الكامنة المولارية لتبخير المذيب عند نقطة غليانه المعتادة T_0 .

$$T - T_0 = \Delta T \quad (\text{الإرتفاع في نقطة الغليان}) \quad (27-2)$$



شكل (2-1): منحنيات الضغط البخاري - درجة الحرارة

- يمكن كتابة العلاقة التالية:

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{L_v}{R} \left[\frac{\Delta T}{T_0^2} \right] \quad (28-2)$$

الطريقة العملية لتقدير الوزن الجزيئي باستخدام الإرتفاع في نقطة الغليان - نقطة الغليان الحقيقية لسائل هي درجة الحرارة التي عندها يكون السائل والبخار في حالة إتزان عند ضغط 1 جو.

- ويسمى الجهاز المستخدم لقياس نقطة الغليان إيبوليوميتر والجهاز صممه كل من "واشبيرن" و "ريد".

$$-X_2 = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2} \quad (29-2)$$

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}} \cdot X_2 \quad (30-2)$$

- وهي تعطي العلاقة بين الكسر الجزيئي للمذاب والإرتفاع في نقطة غليان المحلول. حيث أن:

$$\begin{array}{ll} \text{وزن المذيب} & w_1 \\ \text{وزن المذاب المضاف إلى المذيب} & w_2 \end{array}$$

M_2 الوزن الجزيئي للمذاب
 M_1 الوزن الجزيئي للمذاب

- ويعطى الكسر الجزيئي للمذاب X_2 بالعلاقة التالية:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (31-2)$$

للمحلول المخفف يكون:

$$n_2 \ll n_1$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1} = (w_2 / M_2) / (w_1 / M_1) = (w_2 / M_2) \times (1000 / w_1) \quad (32-2)$$

$$\Delta T_b = \frac{RT_o^2}{\Delta H_{vop}} \cdot \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{w_1} \quad (33-2)$$

أو

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{w_1} \quad (34-2)$$

حيث أن:

$$K_b = \frac{RT_o^2}{\Delta H_{vop}} \cdot \frac{M_2}{1000} \quad (35-2)$$

أو

$$\Delta T_b = 1000 K_b \cdot \frac{w_2}{M_2} \cdot \frac{1}{w_1} \quad (36-2)$$

أو

$$M_2 = \frac{1000 K_b \cdot w_2}{\Delta T_b \cdot w_1} \quad (37-2)$$

حيث أن:

w_2 وزن المذاب ، M_2 الوزن الجزيئي للمذاب

w_1 وزن المذيب ، K_b ثابت الإرتفاع في نقطة الغليان

- وإذا أجريت التجارب عند ثبوت الضغط بمعنى ($dp = 0$) نحصل على:

$$\left(\bar{S}_1^{(v)} - \bar{S}_1^{(\ell)}\right) dT = - \left[\frac{\partial \mu_1^{(\ell)}}{\partial X_1} \right]_{T,P} dX_1 \quad (38-2)$$

أو

$$(\Delta \bar{S}_{\text{vap}}) dT = - \left[\frac{\partial \mu_1^{(\ell)}}{\partial X_1} \right]_{T,P} dX_1 \quad (39-2)$$

3- الإنخفاض في نقطة التجمد

- الإنخفاض في نقطة التجمد يمكن أن تقاس أكثر سهولة وأكثر دقة من قياس الإرتفاع في نقطة الغليان.

- عند إذابة مادة غير متطايرة في مذيب نقي، فإن درجة تجمد المحلول سوف تنخفض عند درجة تجمد المذيب النقي، ويعرف ذلك بالإنخفاض في درجة التجمد (ΔT_f). ويعتمد هذا الإنخفاض على كمية المادة المذابة، حيث يزداد هذا الإنخفاض بزيادة كمية المادة المذابة. وحيث أن هذه الخاصية من الخواص المجمعة، فإن (ΔT_f) نعتد على التركيز (المولالية m)، أي إن:

$$\Delta T_f \propto m \quad (40-2)$$

$$\Delta T_f = K_f m \quad (41-2)$$

حيث يعرف ثابت التناسب K_f بـ "ثابت الإنخفاض المولالي".
- وبالتعويض عن قيمة m من المعادلة (19-2) في المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\Delta T_f = K_f (W_2/W_1) \times (1000/M_2) \quad (42-2)$$

ومن المعادلة السابقة، يمكن تعيين الوزن الجزيئي لمادة مجهولة (M_2) من العلاقة التالية:

$$M_2 = K_f (W_2/W_1) \times (1000/\Delta T_f) \quad (43-2)$$

والجدول (2-2) يوضح نقطة التجمد وثابت الإنخفاض المولالي في نقطة التجمد K_f لعدد من المذيبات

جدول (2-2) نقطة التجمد وثابت الإنخفاض المولالي في نقطة التجمد K_f لعدد من المذيبات

المذيب	نقطة التجمد	K_f
الماء	0.00	1.86
حمض الخليك	16.7	3.9
بنزين	5.5	5.12
كامفور	—	37.7
سيكلوهكسان	6.5	20.0
الفينول	42	7.27
نفتالين	—	37.7

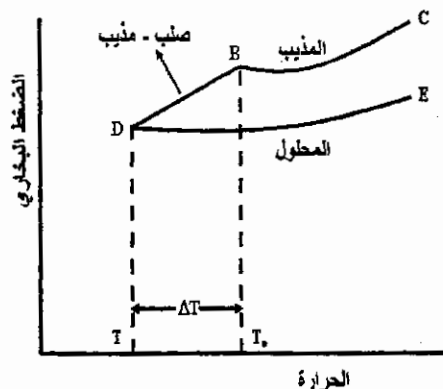
تفسير حقيقة الإنخفاض في نقطة التجمد

- نقطة التجمد هي درجة الحرارة التي عندها تكون للحالة الصلبة والسائلة للمادة نفس الضغط البخاري.

- منحنيات الضغط البخاري للمذيب في الحالة السائلة والصلبة يلتقيان عند النقطة B كما هو موضح في الشكل (2-2).

- عند درجة الحرارة T_0 والمقابلة للنقطة B تكون الحالة الصلبة والسائلة لهما نفس الضغط البخاري والتي تمثل نقطة تجمد المذيب.

- منحنى الضغط البخاري للمحلول تقع دائماً أسفل ذلك الخاص بالمذيب النقي. يتقاطع منحنى الضغط البخاري للمحلول مع نظيره الخاص بالحالة الصلبة عند النقطة D عند درجة حرارة منخفضة نسبياً وهي T . وبذلك فإن T تمثل نقطة تجمد المحلول.



شكل (2-2): منحنيات الضغط البخاري - درجة الحرارة

- الإنخفاض في نقطة التجمد ΔT تعطى بالعلاقة:

$$\Delta T = T_0 - T \quad (44-2)$$

أيضاً:

$$\Delta T \propto \frac{n}{N} \quad (45-2)$$

بمعنى أن الإنخفاض في نقطة التجمد تتناسب تناسباً طردياً مع عدد مولات المذاب الذائبة في كمية معينة من المذيب.
أنتروبي التبخير

$$\Delta \bar{S}_{\text{vap}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{T} \quad (46-2)$$

- في المحلول المثالي يعطى الجهد الكيميائي للمكون (1) أي μ_1 بالقيمة التالية:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln X \quad (47-2)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1} \right]_{T,P} = \frac{RT}{X_1} \quad (48-2)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{vap}} dT = - \frac{RT}{X_1} dX_1 \quad (49-2)$$

أو

$$\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{T} dT = - RT d \ln X_1 \quad (50-2)$$

أو

$$d \ln X_1 = - \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{RT^2} dT \quad (51-2)$$

وبتكامل العلاقة السابقة، نحصل على:

$$\int d \ln X_1 = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{RT^2} dT \quad (52-2)$$

أو

$$\ln X_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] = T_0 \quad (53-2)$$

الإرتفاع في نقطة الغليان:

$$\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}}{R} \frac{\Delta T_b}{T T_0} (\Delta T_b) = \quad (54-2)$$

للمحلول المخفف:

$$T \approx T_0, \quad \ln X_1 \approx \ln(1 - X_2) \quad (55-2)$$

$$\approx -X_2$$

$$\mu_1^{(\ell)} = \mu_1^{(v)}$$

$$d\mu_1^{(\ell)} = d\mu_1^{(v)}$$

وأيضاً:

$$\mu_1^{(\ell)} = f(T, P, X_1) \quad (56-2)$$

- بمعنى أن في الصنف السائل يعتمد الجهد الكيميائي على درجة الحرارة (T)، الضغط (P)، التركيب للمحلول (X_1). بينما في الضغط البخار يعتمد الجهد الكيميائي فقط على درجة الحرارة (T) والضغط (P)، بمعنى:

$$\mu_1^{(v)} = f(T, P) \quad (53-2)$$

- ويمكن كتابة المعادلات التالية بناءً على ما سبق:

$$d\mu_1^{(\ell)} = \left[\frac{\partial \mu_1^{(\ell)}}{\partial T} \right]_{P, X_1} dT + \left[\frac{\partial \mu_1^{(\ell)}}{\partial P} \right]_{T, X_1} dP + \left[\frac{\partial \mu_1^{(\ell)}}{\partial X_1} \right]_{T, P} dX_1$$

$$, \quad d\mu_1^{(v)} = \left[\frac{\partial \mu_1^{(v)}}{\partial T} \right]_P dT + \left[\frac{\partial \mu_1^{(v)}}{\partial P} \right]_T dP \quad (54-2)$$

الأنتروبى المولارية الجزيئية هنا

$$\left(\frac{\partial \mu_1^{(v)}}{\partial T} \right)_P = \bar{S}_1^{(v)} \quad (\text{partial molar entropy}) \quad (55-2)$$

الحجم المولارى الجزئى

$$\left[\frac{\partial \mu_1^{(v)}}{\partial P} \right]_T = \bar{V}_1^{(v)} \quad (\text{partial molar volume}) \quad (56-2)$$

يمكن كتابة المعادلة التالية:

$$d\mu_1^{(\ell)} = -\bar{S}_1^{(\ell)} dT + \bar{V}_1^{(\ell)} dP + \left[\frac{\partial \mu_1^{(\ell)}}{\partial X_1} \right]_{T,P}$$

$$d\mu_1^{(v)} = -\bar{S}_1^{(v)} dT + \bar{V}_1^{(v)} dP \quad (57-2)$$

- وعند مساواة المعادلتين السابقتين نحصل على:

$$\bar{S}_1^{(\ell)} dT + \bar{V}_1^{(\ell)} dP + \left[\frac{\partial \mu_1}{\partial X_1} \right]_{T,P} dX_1 = \bar{S}_1^{(v)} dT + \bar{V}_1^{(v)} dP \quad (58-2)$$

أو

$$(\bar{S}_1^{(v)} - \bar{S}_1^{(\ell)}) dT + (\bar{V}_1^{(\ell)} - \bar{V}_1^{(v)}) dP = - \left[\frac{\partial \mu_1^{(\ell)}}{\partial X_1} \right]_{T,P} dX_1 \quad (59-2)$$

$$K_b = \frac{RT_0^2}{L_v \cdot 1000} \quad (60-2)$$

$$R = 1.987 \text{ cal/}^\circ\text{k/mole}$$

$$T_0 = 273 + 100 = 373^\circ\text{k}$$

$$L_v = 540 \text{ cal}$$

$$K_b = \frac{1.987 \times 373 \times 373}{540 \times 1000} = 0.508^\circ\text{C} \quad (61-2)$$

4- الضغط الأسموزي للمحلول.

- الضغط الاسموزي أو الضغط التناضحي هو الحد الأدنى للضغط الذي يحتاج ليتم تطبيقه على السوائل لمنع دخول المياه عبر غشاء نصف نافذ. ويعرف أيضا كمقياس لميل المحلول لسحب المياه عن طريق التناضح.

- ظاهرة الضغط الاسموزي تنشأ من ميل المذيب النقي للتحرك عبر غشاء شبه نفاذة إلى المحلول الحاوي على المادة المذابة خلال غشاء غير منفذ للمادة الذائبة.

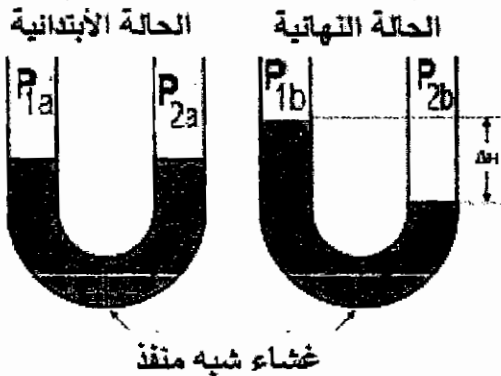
- هذه العملية هي ذات أهمية حيوية في علم الأحياء حيث غشاء الخلية هو انتقائي تجاه العديد من المواد المذابة الموجودة في الكائنات الحية.

- من أجل دراسة هذا التأثير، تخيل أنبوب على شكل U الأنجلزي مع كميات متساوية من الماء على كل جانب، ويفصل بينهما غشاء عند قاعدته التي هي غير منفذة، كما في الشكل (2-3)، حيث تمت إضافة السكر إلى الماء على جانب واحد. فإن تغيير ارتفاع الماء على كل جانب يتناسب مع الضغط من المحلول.

- الضغط الاسموزي يتسبب في ارتفاع الماء في المقصورة التي تحتوي على السكر في الارتفاع، بسبب حركة المياه النقية من المقصورة بدون سكر في حجرة تحتوي على الماء والسكر.

- هذه العملية سوف تتوقف بمجرد أن الضغوط في الماء والسكر في الماء نحو جانبي الغشاء تصبح على قدم المساواة.

- وعند الأتزان، يصبح معدل انتقال جزيئات الماء من أحدي الغرفتين إلي الأخرى متساوي، وتصل إلي قيمة ثابتة المقدار (ΔH)، ويسمى الفرق بين الغرفتين عند الأتزان بالضغط الأسموزي للمحلول، ويرمز له بالرمز (π).



الشكل (2-3): رسم يوضح في التناضح، يمر الماء عبر الغشاء إلى محلول السكر حتى حدوث توازن للضغط على الجهتين. (إلى اليسار: بداية التجربة، إلى اليمين: نهاية التجربة).

- يتناسب الضغط الأسموزي (π) لمحلول ما مع التركيز المولاري (M) للمادة المذابة:

$$\pi \propto M$$

$$\pi = K M \quad (62-2)$$

ويعتبر مقدار الثابت (K) دالة لدرجة الحرارة.

- وفي حالة المحاليل المخففة، فإن قيمة هذا الثابت تكون مساوية (RT)، حيث (R) هي الثابت العام للغازات، و (T) هي درجة الحرارة المطلقة.
- وعلى ذلك، نجد أن:

$$\pi = M R T \quad (63-2)$$

- ومن المعادلة السابقة، يتضح أنه يمكن تعيين الوزن الجزيئي لمادة بمعلومية الضغط الأسموزي (وبخاصة للمواد ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة).
- كما يمكن وضع المعادلة السابقة في الصورة التالية:

$$\pi = (n/v) R T$$

أو

$$\pi V = n R T \quad (64-2)$$

- والمعادلة في صورتها الأخيرة تعرف بـ "معادلة فانن هوف"، وهي تشبه معادلة الحالة للغاز المثالي.

مثال:

محلول محضر بإذابة 96.0 gm من مذاب عديم التفكك في 5.25 mol من الطولوين ضغطه البخاري عند 60°C يساوي 0.161 atm. بحسب الوزن الجزيئي للمذاب علما بأن الضغط البخاري للطولوين النقي هو 0.184 atm. عند 60°C .

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$P_A^\circ = 0.184 \text{ atm.}, P = 0.161 \text{ atm.}, n_1 = 5.25$$

بالتعويض عن القيم السابقة في المعادلة التالية:

$$P_A^\circ - P / P^\circ = X_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$$

فإننا نحصل علي:

$$0.184 - 0.161 / 0.184 = n_2 / (5.25 + n_2)$$

$$0.125 = n_2 / 5.25 + n_2$$

$$0.125 \times 5.25 + 0.125 n_2 = n_2$$

$$0.125 \times 5.25 + 0.125 n_2 = 0.875 n_2$$

$$n_2 = 0.75 \text{ mol.}$$

ولكن:

$$n_2 = W_2 / M_2$$

$$M_2 = W_2 / n_2$$

$$M_2 = 96 / 0.75 = 128 \text{ gm}$$

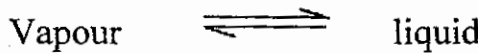
الإشتقاق الترموديناميكي للعلاقة بين الوزن الجزيئي والإرتفاع في نقطة الغليان:

- العلاقة بين الإرتفاع في نقطة الغليان والكسر الجزيئي للمذاب يمكن إشتقاقها من المعلومات الترموديناميكية مع الأخذ في الإعتبار الشروط التالية:

- إذا كان المحلول مثالياً.

- إذا كان المحلول مخففاً لدرجة أن $X_2 \ll 1$

- عند درجة الحرارة والضغط المعطاة يوجد إتران بين صنفى البخار والسائل للمذيب وهكذا..



- وعند الإتران يكون الجهد الكيميائي للمذيب في الوسط السائل مساوياً للجهد الكيميائي للمذيب في الصنف البخارى. أى أن:

$$\ln \frac{P_0}{P} = - \ln \frac{P}{P_0} = - \ln \left[1 - \frac{P_0 - P}{P_0} \right] = - \left[- \frac{P_0 - P}{P_0} \right] \quad (65-2)$$

$$= \frac{P_0 - P}{P} (\ln (1 - X)) = -X \quad (\text{عندما تكون } x \text{ صغيرة}) \quad (66-2)$$

وعليه، نحصل علي:

$$\therefore \frac{P_0 - P}{P} = \frac{L_v}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} \quad (67-2)$$

- تبعاً لقانون راؤولت الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري $\frac{P_0 - P}{P_0}$ في المحلول المخفف يساوي الكسر الجزيئي للمذاب.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{N + n} = \frac{n}{N} \quad (68-2)$$

أو

$$\frac{n}{N} = \frac{L_v}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_0^2} \quad (69-2)$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_v} \cdot \frac{n}{N} \quad (70-2)$$

$$= \frac{RT_0^2}{L_v} \cdot \frac{w/m}{W/M} \quad (71-2)$$

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_v} \cdot \frac{wM}{Wm} \left(\frac{L_v}{M} = L_v \right) \text{ (هي الحرارة الكامنة للتبخير لكل جرام)}$$

- إذا أذيب 1 مول من المذاب $\left(\frac{w}{m} = L \right)$ في 1000gm من المذيب (W=1000):

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{L_v \cdot 1000} = K_b \quad (72-2)$$

حيث أن K_b = ثابت الإرتفاع الجزيئي للمذيب، وهي عبارة عن الإرتفاع في نقطة الغليان التي تنتج نظرياً بإذابة واحد مول من أى مذاب في 1000gm من المذيب.

المحاليل غير المثالية والدوال الزائدة

- الدوال الزائدة هي دوال ديناميكية حرارية وقياس الحيود عن المثالية. هذه الدوال تعطى معلومات وافية عن التداخل بين الجزيئات في المخاليط السائلة.

- الدوال الترموديناميكية الزائدة X^E هي عبارة عن الفرق في القيم في خاصية ترموديناميكية معينة في المحلول الحقيقي والقيمة في المحلول المثالي عند الخلط.

$$X^E = X_{\text{solution}} - X_{\text{ideal}} \quad (73-2)$$

وعليه يكون الزيادة في الأنتروبي S^E على سبيل المثال تتحدد بالعلاقة التالية:

$$S^E = S_{\text{solution}} - S_{\text{ideal}} \quad (74-2)$$

- وبالتالي الزيادة في الحجم (V^E) والزيادة في الأنثالبى (H^E) يمكن كتابتها كل منهما كما يلي:

$$V^E = V_{\text{solution}} - V_{\text{ideal}} \quad (75-2)$$

$$H^E = H_{\text{solution}} - H_{\text{ideal}} \quad (76-2)$$

- لقد وجدنا في الجزء الأخير أن الضغط البخارى للمذيب في المحلول يقل عن الضغط البخارى للمذيب النقي. ووجدنا في قانون راؤولت أن الإنخفاض في الضغط البخارى يعتمد على تركيز المذاب ولا يعتمد على طبيعته.

$$m_{\pm} = m (\gamma_+^{\nu+} \gamma_-^{\nu-})^{1/\nu} \quad (77-2)$$

- ومن المعادلات السابقة، نحصل على العلاقة التالية:

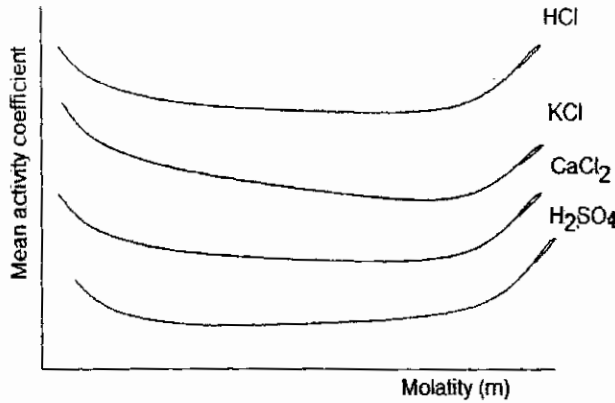
$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (78-2)$$

- وهكذا تكون طريقة تحديد الفعالية ومعامل الفعالية للألكتروليت تشبه ما يحدث في المحلول. والفرق الوحيد هو أنه في حالة الإلكتروليتات نستخدم متوسط الفعالية ومتوسط الفعالية بدلاً من الفعالية ومعامل الفعالية.

- يتضح أنه في المحاليل ذات التركيزات المنخفضة جداً تقترب متوسط معامل الفعالية γ_{\pm} من الوحدة لجميع أنواع الإلكتروليتات. وبزيادة تركيز الإلكتروليت يحدث حيود كبير عن المثالية.

- وعند تخفيف لا نهائى ($m \rightarrow 0$) فإن متوسط معامل الفعالية يقترب من الوحدة.

- ويوضح الشكل (2-3) معامل الفعالية والمولالية لعدد من الإلكتروليتات



الشكل (2-3): العلاقة بين متوسط معامل الفعالية والمولالية لعدد من الإلكتروليتات

كيفية حساب معامل الفعالية بطريقة عملية

- هناك العديد من التجارب المتاحة لتقدير معامل الفعالية للإلكتروليتات في المحاليل. وهذه الطرق تعتمد على الظروف التي فيها عدم مثالية المحلول الأيوني تؤثر على القيم المقاسة.

- هناك طريقتان عامتان لتقدير معامل الفعالية إحداهما تعتمد على الذوبانية والثانية تعتمد على قياسات القوة الدافعة الكهربائية E.m.f. حيث أن a_+ هي فعالية الكاتيون وأن a_- هي فعالية الأنيون. فعالية كل أيون هي عبارة عن حاصل ضرب معامل فعاليته في التركيز وبالتالي نكتب المعادلات التالية:

$$a_+ = \gamma_+ m_+ \quad , \quad a_- = \gamma_- m_-$$

أو

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \quad , \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-}$$

- حيث أن m ، γ هي المولالية ومعامل الفعالية على الترتيب. متوسط معامل الفعالية γ_{\pm} للإلكتروليت يعطى بالعلاقات التالية:

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v} \quad (79-2)$$

أو

$$\gamma_{\pm} = \left[\frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}} \right]^{1/\nu} \quad (80-2)$$

- فإذا كانت m هي مولالية الإلكتروليت نكتب:

$$m_+ = m \gamma_+ \quad , \quad m_- = m \gamma_-$$

- بالتعويض عن قيم m_+ ، m_- ، يمكن كتابة المعادلة السابقة في الصورة:

$$\gamma_{\pm} = \left[\frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{(m \gamma_+)^{\nu_+} (m \gamma_-)^{\nu_-}} \right]^{1/\nu} \quad (81-2)$$

أو

$$\gamma_{\pm} = \left[\frac{a_{\pm}}{m (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}} \right] \quad (82-2)$$

متوسط المولالية للإلكتروليت

من الضروري أن تتضمن المعادلات معاملات الفعالية المناسبة حيث أن المحاليل ذات التركيزات العالية لا تسلك سلوكاً مثالياً وهكذا. نكتب المعادلات التالية:

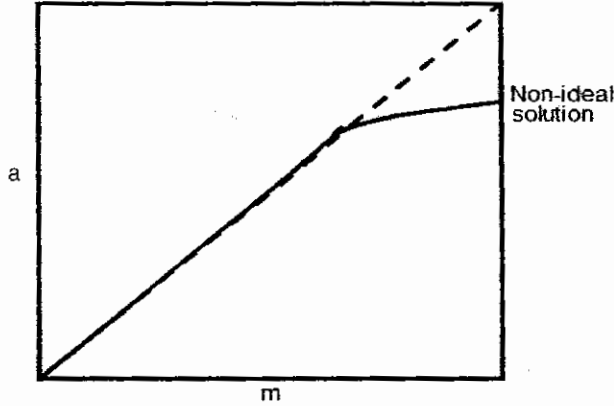
$$\mu = \mu_x^{\circ} + RT \ln x \gamma_x = \mu_k^{\circ} + RT \ln a_x \quad (83-2)$$

$$\mu = \mu_c^{\circ} + RT \ln c \gamma_c = \mu_c^{\circ} + RT \ln a_c \quad (84-2)$$

$$\mu = \mu_m^{\circ} + RT \ln m \gamma_m = \mu_m^{\circ} + RT \ln a_m \quad (85-2)$$

حيث أن a ترمز إلى الفعالية.

- والتغير في الفعالية كدالة لمولالية المحلول غير المثالي يوضحه الشكل (2-4).



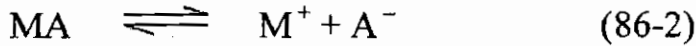
الشكل (2-4): التغير في الفعالية للمذاب (a) كدالة لمولالية المحلول (m)

متوسط معاملات الفعالية

- الخواص الترموديناميكية يعبر عنها بمعلومية معامل الفعالية ومن الضروري حينئذ استخدام نظرية ديبياي - هيكل للحصول على متوسط معامل الفعالية كما هو الحال في الحصول على الأيونات المنفردة.

- في الحالات العادية يكون لدينا نظاماً يتكون من مركبتين وذلك بدو بانية المذاب في المذيب بينما في حالة الإلكتروليتات يكون لدينا نظاماً مكوناً من ثلاث مكونات وذلك بإذابة الإلكتروليت في المذيب. ويعبر عن التركيز باستخدام فكرة الفعالية.

- وحيث أنه لا يمكن فصل الكاتيون عن الأنيون فإن فعالية الإلكتروليت يعبر عنها بمعلومية فعالية الأيونين معاً. تحلل الملح التالي يأخذ الصورة التالية:



- العدد الكلي للأيونات ينتج بواحد جزئ من الإلكتروليت وهي تمثل التالي:

$$v_+ + v_- = v \quad (87-2)$$

- متوسط الفعالية a_{\pm} للإلكتروليت يعطى بالعلاقة التالية:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} \quad (88-2)$$

الجدول رقم (2-3) يوضح حساب فعالية الماء في محاليل من اليوريا والماء.

جدول رقم (2-3): فعالية المياه في محلول من اليوريا في الماء عند 273°k

معامل فعالية الماء γ_1	فعالية الماء a_1	الضغط البخارى للماء P_1 (atm)	الكسر الجزيئى للماء X_1	مولارية اليوريا M_2
1.000	1.000	6.025×10^{-3}	1.000	0
1.045	0.985	5.933×10^{-3}	0.943	1
1.165	0.970	0.846×10^{-3}	0.833	2
1.169	0.942	5.672×10^{-3}	0.806	4
1.242	0.913	5.501×10^{-3}	0.735	6
1.371	0.857	5.163×10^{-3}	0.625	10

أنماط معامل الفعالية

- المعادلات السابقة تصف بوضوح سلوك المذابات السائلة ولكن للمذابات الصلبة خصوصا الإلكتروليتات نحصل على معادلات محورة مناسبة. يمكن كتابة المعادلات التالية:

$$\mu = \mu_x^0 + RT \ln x \quad (89-2)$$

أو

$$\mu = \mu_c^0 + RT \ln c \quad (90-2)$$

أو

$$\mu = \mu_m^0 + RT \ln m \quad (91-2)$$

حيث أن x هي الكسر الجزيئى للمذاب، c هي تركيز المحلول بالمول/لتر وأن m هي مولالية المحلول أى (moles/100g) من المذيب.

(1) قانون راؤولت

- يقال عن المحلول أنه مثالى إذا كان الضغط البخارى الجزئى (P_A) للمذيب يتناسب مع الكسر الجزيئى له في المحلول (X_A) وعليه فإنه في المحلول الثنائى للسوائل الضغط البخارى P_A للمذيب يعطى بالقيمة التالية:

$$P_A \propto X_A$$

أو

$$P_A = P_A^0 X_A \quad (92-2)$$

حيث أن P_A^0 هو الضغط البخارى للمذيب النقى. وحيث أن $X_A + X_B = 1$ ، فإن المعادلة السابقة تكتب فى الصورة التالية:

$$P_A = P_A^0 (1 - X_B) \quad (93-2)$$

أو

$$\frac{P_A}{P_A^0} = 1 - X_B$$

أو

$$1 - \frac{P_A}{P_A^0} = X_B$$

أو

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = X_B \quad (94-2)$$

حيث أن X_B هو الكسر الجزيئى للمذاب، وعليه فإن ذوبان المذاب فى المذيب يخفض الضغط البخارى للمذيب السائل الذى يذوب فيه.
- المعادلة (91-2) تعنى أن "الإنخفاض النسبى للضغط البخارى للمحلول تساوى الكسر الجزيئى للمذاب الموجود فى المحلول". هذه المقولة تسمى قانون راؤولت.
- الإنخفاض فى الضغط البخارى تعتبر خاصية تجمعية حيث أنها تعتمد على عدد مولات المذاب الذائبة فى المذيب.

(2) الطاقة المولارية الجزيئية (\bar{E})

الطاقة المولارية الجزيئية للمادة هى الزيادة المتناهية فى الصغر فى الطاقة للنظام عند إضافة عدد متناهى فى الصغر من المولات منها عند ثبوت الحرارة والضغط وعلى إعتبار أن عدد مولات المكون الثانى ثابتة.

$$\bar{E}_1 = \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad \text{للمكون (1)} \quad (95-2)$$

$$\bar{E}_2 = \left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \quad \text{للمكون (2)} \quad (96-2)$$

(3) الإنتالبي المولارى الجزئى (\bar{H})

- الإنتالبي المولارى الجزئى هو الزيادة المتناهية فى الصغر فى الإنتالبي للمادة بإضافة عدد متناهى فى الصغر من المولات للمادة عند ثبوت الحرارة والضغط مع إعتبار أن عدد مولات المكون الثانى ثابتة.

$$\bar{H}_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad \text{للمكون (1)} \quad (97-2)$$

$$\bar{H}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \quad \text{للمكون (2)} \quad (98-2)$$

(4) الأنتروپى المولارى الجزئى (\bar{S}):

الأنتروبي المولارى الجزئى للمكون هو الزيادة المتناهية فى الصغر فى الأنتروپى للنظام عند إضافة كميات متناهية فى الصغر من عدد المولات لتلك المادة عند ثبوت الضغط والحرارة وعدد مولات المكون الثانى ثابتة.

$$\bar{S}_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad \text{للمكون (1)} \quad (99-2)$$

$$\bar{S}_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \quad \text{للمكون (2)} \quad (100-2)$$

(5) الطاقة الحرة المولارية الجزئية (\bar{G}) والجهد الكيمائى (μ)

- المقطعين الأخيرين فى كل تعبير من التعبيرات السابقة تمثل الكميات المولارية الجزئية وعليه فإن:

الطاقة المولارية الجزئية (\bar{E})

$$\bar{E}_1 = \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = \bar{E}_2$$

الإنتالبي المولارى الجزئى (\bar{H})

$$\bar{H}_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}, \quad \bar{H}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$$

الأنتروبى المولارى الجزئى

$$\bar{S}_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}, \quad \bar{S}_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$$

الطاقة الحرة المولارية الجزئية

$$\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = \bar{G}_2$$

تعريف الكميات المولارية الجزئية

(I) الحجم المولارى الجزئى

- الحجم المولارى الجزئى هو عبارة عن الزيادة الصغيرة المتناهية فى الصغر فى الحجم للنظام بإضافة عدد متناهى فى الصغر من المولات للمادة عند حرارة ثابتة وضغط ثابت وتكون عدد مولات المكون الآخر ثابتة.

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad \text{للمكون (1)} \quad (101-2)$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \quad \text{للمكون الثانى (2)} \quad (102-2)$$

(II) الخواص الديناميكية الحرارية للمحاليل:

- للنظام الذى يشمل على تراكيب مختلفة مثل النظام الغازى أو محاليل السوائل المحتوية على مكونين أو أكثر فإن الخواص الديناميكية الحرارية، مثل: الطاقة، والإنتالبي، والأنتروبى، والطاقة الحرة ودالة الشغل تعتمد على الحرارة، والضغط، كما أنها تعتمد على التركيب أى عدد المولات من النظام وعليه فللنظام الثنائى تكون العلاقة:

$$Y = f(T, P, n_1, n_2) \quad (103-2)$$

حيث أن Y أحد الخواص الترموديناميكية.
 - وللتغيير اللانهائي في الصفر في المتغيرات T، P، n₁، n₂. فإن التغيير الناتج في المعامل الترموديناميكي Y يعطى كالتالى:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (104-2)$$

هنا الكميات $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2}$ ، $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1}$ هي كميات المولر الجزئية

للمكونات (1) ، (2) على الترتيب.

- المعامل Y ربما يكون (V) الحجم، (E) الطاقة، (H) الإنثالبي، (S) الأنتروبي، (G) الطاقة الحرة. وعليه عند التعويض عن المعامل Y فنحصل على القيم التالية:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (105-2)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (106-2)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (107-2)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (108-2)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (109-2)$$

مثال:

- عندما يذوب 0.36g من مادة في 25.5g من البنزين فتتخفض نقطة تجمد البنزين بالمقدار 0.42°C. إحسب الوزن الجزيئي للمذاب. ثابت الإنخفاض المولالي للبنزين هو 5.15°C.

الحل:

بإستخدام العلاقة التالية:

$$M = \frac{1000K_f W_2}{\Delta T_f W_1}$$

وحيث أن:

$$K_f = 5.15^\circ\text{C}, \quad W_1 = 25.5 \text{ gm}, \quad W_2 = 0.36 \text{ gm}, \\ \Delta T_f = 0.42^\circ\text{C}, \quad M = ??$$

بالتعويض في العلاقة السابقة نجد أن :

$$M = \frac{1000 \times 5.15 \times 0.36}{0.42 \times 25.5} = 173.1$$

(iv) الإشتقاق الترموديناميكي لأنتروبي الخلط

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln X_i \quad (110-2)$$

حيث:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (111-2)$$

$$\therefore \Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (112-2)$$

أو

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T \Delta S_{\text{mix}} \quad [\text{since } \Delta H_{\text{mix}} = 0]$$

وأيضا حيث

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B \quad (113-2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{T} \quad (114-2)$$

$$= \frac{-RT(\sum n_i \ln X_i)}{T}$$

أو

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum n_i \ln X_i \quad (115-2)$$

حيث أن X_i هي الكسر الجزيئي يقل دائماً عن الواحد. فإن ΔS_{mix} تكون قيمتها موجبة.

$$\left[\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{T} \right]_P = n_A R \ln X_A + n_B R \ln X_B \quad (116-2)$$

أو

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = 0 \quad (117-2)$$

أيضاً وحيث أن:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{T \left[\frac{\partial (\Delta G_{\text{mix}})}{\partial T} \right]_P - \Delta G_{\text{mix}}}{T^2}$$

$$\Delta G = \Delta H = -T\Delta S$$

لذا، نجد أن:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta G_{\text{mix}} - \Delta H_{\text{mix}} - \Delta G_{\text{mix}}}{T^2}$$

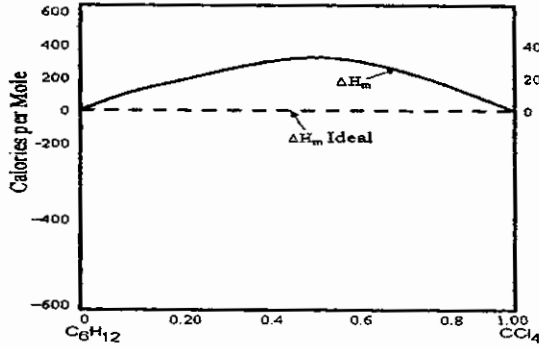
وحيث أن الطرف الأيسر من المعادلة يساوى صفراً يمكن أن تكتب العلاقة:

$$-\frac{\Delta H_{\text{mix}}}{T^2} = 0$$

أو

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (118-2)$$

وهذا يعني أن، المحلول المثالي يتكون بدون إمتصاص أو إنطلاق حرارة.
- الشكل (2-5) يوضح قيم حرارة الخلط عند مختلف التركيبات لنظام رابع كلوريد الكربون - السيكلو هسكان.



شكل (2-5): حرارة خلط لنظام رابع كلوريد الكرون - السيكلو هكسان عند 38°C

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mix}} &= n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B \\ &= RT [n_A \ln X_A + n_B \ln X_B]\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum n_i \ln X_i \quad (119-2)$$

(ii) **إشتقاق حجم الخلط:** $\Delta V_{\text{mix}} = 0$

- باستخدام العلاقات الترموديناميكية:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (120-2)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right)_T = -\Delta V \quad (121-2)$$

بعملية الخلط:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{mix}})}{\partial T}\right]_P = -\Delta S_{\text{mix}} \quad (122-2)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{mix}})}{\partial P}\right]_T = -\Delta V_{\text{mix}} \quad (123-2)$$

المعادلة (123-2) لا تحتوي على أى مقطع للضغط وعليه فإن معادلتها التفاضلية تكون صفراً، بمعنى أن:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{mix}})}{\partial P} \right]_T = 0$$

ويمكن كتابتها كالتالى:

$$-\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad (124-2)$$

- وعليه إذا خلط سائلان أو أكثر معاً بجميع النسب لتعطي محلولاً مثالياً لا يوجد هناك أى تغير فى الحجم.

(iii) الإشتقاق الترموديناميكى لحرارة الخلط

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (125-2)$$

حيث أن

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT [n_A \ln X_A + n_B \ln X_B] \quad (126-2)$$

تعطى الطاقة الحرة للمحلول بالعلاقة التالية:

$$G = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B \quad (127-2)$$

حيث أن \bar{G}_A ، \bar{G}_B هي الطاقات الحرة المولارية الجزئية أو الجهد الكيميائى للمكون A ، B بالترتيب.

- إذا كانت G_A^0 ، G_B^0 هي الطاقات الحرة لكل مول للمكونات النقية A ، B التغير فى الطاقة الحرة للنظام عند الخلط ΔG_{mix} يعطى بالقيمة التالية:

ΔG_{mix} = Free energy of solution – sum of free energies of pure constituents.

$$\begin{aligned} &= G - (n_A G_A^0 + n_B G_B^0) \\ &= (n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B) - (n_A G_A^0 + n_B G_B^0) \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A (\bar{G}_A - G_A^0) + n_B (\bar{G}_B - G_B^0) \quad (128-2)$$

وحيث أن الجهد الكيميائي للمادة هي:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (129-2)$$

- حيث أن a هي الفعالية، μ^0 هي الجهد الكيميائي عند الحالة القياسية. ويمكن الوصول إلى العلاقات التالية:

$$\bar{G}_A = G_A^0 + RT \ln a_A \quad (130-2)$$

$$\bar{G}_A - G_A^0 = RT \ln a_A \quad (131-2)$$

وبالمثل:

$$\bar{G}_B - G_B^0 = RT \ln a_B \quad (132-2)$$

- إذا كان المحلول مثاليا، فإن:

$$a_i = X_i$$

$$\bar{G}_A - G_A^0 = RT \ln X_A \quad (133-2)$$

$$\bar{G}_B - G_B^0 = RT \ln X_B \quad (134-2)$$



(القوة الدافعة الكهربائية)

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0.0591 \log \frac{a_{\text{H}^+} + a_{\text{Cl}^-} - a_{\text{Ag}} \text{ (at 188k)}}{f_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{AgCl}}} \quad (135-2)$$

حيث أن f هي الفيوجاسيتي (الإنقلاب)

- والمعادلة السابقة تختصر إلى:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - 0.0591 \log a_{\text{H}^+} + a_{\text{Cl}^-} \quad (136-2)$$

- حيث أن فعاليات صلب الفضة وكلوريد الفضة تساوى الوحدة وإنفلات غاز الهيدروجين عند ضغط 1 atm هي أيضاً الوحدة.
نعلم أن :

$$a_{H^+} a_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2 m_{\pm}^2$$

أو

$$a_{H^+} a_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2 m^2$$

- حيث أن a_{H^+} هي فعالية أيون الهيدروجين، a_{Cl^-} هي فعالية أيون الكلوريد، v_+ هي متوسط معامل الفعالية، m هي المولاليتي، لحمض HCl تكون $m_{\pm} = m$.

- القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f.) للخلية يمكن أن يعبر عنها كالتالى :

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - 0.0591 \log (\gamma_{\pm} m)^2$$

أو

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - 0.1182 \log m - 0.1182 \log \gamma_{\pm}$$

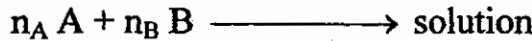
- وهكذا فإن γ_{\pm} يمكن حسابها بقياس ε ، عند تركيز m ، القيمة ε° معروفة وهي تساوى 0.223V .

الديناميكا الحرارية للمحاليل المثالية:

(i) الإشتقاق الترموديناميكى للطاقة الحرة للخلط:

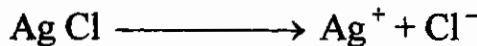
$$\Delta G_{mix} = RT \sum_{ni} \ln X_i \quad (137-2)$$

نفترض أن المحلول يتكون من خلط n_A مول من سائل A ، n_B مول من سائل B.



(أ) تقدير معامل الفعالية من طريقة الذوبانية:

معاملات الفعالية للأملاح الشحيحة الذوبان مثل كلوريد الفضة تقدر بهذه الطريقة. عندما يذوب كلوريد الفضة فى الماء يعطى أيونات الفضة الموجبة وأيونات الكلوريد السالبة هكذا:



- ثابت الإتزان الترموديناميكى K' ويسمى أيضاً حاصل الإذابة ويعطى بالعلاقة التالية:

$$K' = \frac{a_+ a_-}{a_s} \quad (138-2)$$

وحيث أن a_s عديم التغير فى الوسط الصلب النقى. فإننا نكتب ثابت حاصل الإذابة كما يلى:

$$K_{sp} = a_{Ag} \cdot a_{Cl}$$

$$= a_+ a_- = \gamma_+ \gamma_- C_+ C_-$$

حيث C هو التركيز المولارى.

- وتكون ذوبانية كلوريد الفضة ببساطة كما يلى: $C_s = C_+ = C_-$ ، ويعطى حاصل الإذابة بالعلاقة:

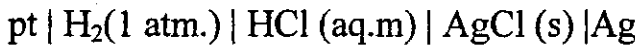
$$K_{sp} = \gamma_{\pm}^2 C_s^2$$

حيث أن:

$$\gamma_{\pm} = \frac{K_{sp}^{1/2}}{C_s} \quad (139-2)$$

- المعادلة (139-2) تعطى معامل الفعالية بمعلومية التركيزات المولارية. عند تركيز صفر أو عند تخفيف ما لا نهاية تقترب معامل الفعالية γ_{\pm} من الوحدة. وبالتالي عندما يقترب التركيز من الصفر تقترب C_s من $K_{sp}^{1/2}$

(ب) تقدير معامل الفعالية من قياسات القوة الدافعة الكهربية.
تعتبر قياسات القوة الدافعة الكهربية إحدى الطرق المناسبة لتقدير معاملات الفعالية للأيونات. يمكن تفسير هذه الطريقة بالإستعانة بالمثال التالى:
للخلية الآتية:



ومن التفاعل الكلى للخلية، نحصل على المعادلة:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (140-2)$$

- وحيث أن الكسر الجزيئى X_i يحل محله الفعالية a_i ، وبمقارنة المعادلتين (139)، (140) نرى أنه فى المحاليل المثالية تكون معامل الفعالية γ_i هو الوحدة.

- وعلى العموم يكون الفرق بين الوحدة والقيمة الفعلية لمعامل الفعالية (a-γ) في المحلول هو مقياس للبعد عن السلوك المثالي.
- لمحلول يشتمل على نظام من المذيب يأخذ الرمز (1) والمذاب الذي يأخذ الرمز (2). فتكون الجهود الكيميائية هي:

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln X_1 \gamma_1 \quad (141-2)$$

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ} + RT \ln X_2 \gamma_2 \quad (142-2)$$

- ومن المعروف أن المحلول يسلك سلوكاً مثالياً كلما زاد للتخفيف وعليه فإن γ_2 تقترب من الوحدة كلما إقتربت γ_2 من الصفر، كما أن γ_1 تقترب من الوحدة حينما تصل X_1 إلى الوحدة أيضاً. لذا فإنه من المناسب الوصول بالمقاطع كما يلي:

$$\begin{array}{l} \gamma_1 \longrightarrow 1 \text{ as } X_1 \longrightarrow 1 \\ \gamma_2 \longrightarrow 1 \text{ as } X_2 \longrightarrow 0 \end{array}$$

- حيث أن γ_1 ، X_1 تصير إلى الوحدة عند تخفيف للا نهائي، أى عند المذيب النقي فإنه نصل من المعادلة (2-138) إلى أن الجهد الكيميائي للمحلول النقي يصل إلى μ_i° وبالتالي تكون قيمتها ثابتة عند درجة الحرارة والضغط المعينين.

- وهناك خصائص أخرى للمحاليل المثالية تتضمن عدم التغير في الحجم، وأنه لا يوجد إنطلاق أو إمتصاص للحرارة عند خلط المكونين. وعليه، فإن المحلول المثالي تنطبق عليه الشروط التالية:

- ينطبق عليه قانون راؤولت
- التغير في حجم الخلط يساوى صفر ($\Delta V_{\text{mix}} = 0$)
- حرارة الخلط تساوى صفر ($\Delta H_{\text{mix}} = 0$)

أسئلة عامة متنوعة

- 1- ما هو المقصود بكميات المولار الجزئية ؟
- 2- اشرح مختلف الطرق للتعبير عن التركيز؟
- 3- ما هو المقصود بما يلي:
- (i) الكسر الجزيئي (ii) المولارية (iii) المولالية (iv) الفورمالية (v) الجزء من المليون.
- 4- أكتب عن الخصائص الديناميكية الحرارية للمحاليل.
- 5- ما هو المقصود بقانون راؤولت ؟
- 6- ما هي خصائص المحاليل المثالية ؟
- 7- اشرح الديناميكا الحرارية للمحاليل المثالية؟
- 8- أكتب (إشتق) ثرموديناميكا العلاقة التالية : $\Delta G_{mix} = RT \sum_{Ni} \ln X_i$ للمحاليل المثالية حيث أن الرموز لها معناها المعروف.
- 9- اشتق ثرموديناميكيا ما يلي:
- للمحاليل المثالية: $\Delta V_{mix} = 0$
- $\Delta H_{mix} = 0$
- 10- على الأساس الديناميكا الحرارية وضح أن قيمة ΔS_{mix} للمحلول المثالي دائماً لها قيمة موجبة.
- 11- أكتب ما تعرفه عن الفعالية ومعامل الفعالية؟
- 12- اشرح الطرق المختلفة لتقدير معامل الفعالية؟
- 13- على أساس الإرتفاع في نقطة الغليان، اشرح طريقة تقدير الوزن الجزيئي للمادة الغير متطايرة؟
- 14- وضح الإشتقاق الثرموديناميكى للعلاقة بين الوزن الجزيئي والإرتفاع في نقطة الغليان؟
- 15- على أساس العلاقة بين الضغط البخارى ودرجة الحرارة وضح ظاهرة الإنخفاض في نقطة التجمد نتيجة إضافة مادة صلبة غير متطايرة إلى المذيب. ثم اشتق ثرموديناميكيا العلاقة بين الوزن الجزيئي للمذاب والإنخفاض في نقطة التجمد للمحلول؟
- 16- اشرح طريقة عملية لتقدير الوزن الجزيئي لمذاب غير متطاير باستخدام خاصية الإنخفاض في نقطة التجمد؟
- 17- ما هو الأسموزية والضغط الأسموزى. اشرح الطرق المختلفة لتقدير الضغط الأسموزى؟