

توصیف ترمودینامیکی مخلوط‌ها

۵-۱ کمیت‌های مولی جزئی

۵-۲ ترمودینامیک اختلاط

۵-۳ پتانسیل شیمیایی مایعات

خواص محلول‌ها

۵-۴ مخلوط‌های مایع

۵-۵ خواص کولیگاتیو

۵-۱I استفاده در بیولوژی: اسمز در

فیزیولوژی و بیوشیمی

نمودارهای فاز سیستم‌های

دوجزئی

۵-۶ نمودارهای فشار بخار

۵-۷ نمودارهای دما-ترکیب

۵-۸ نمودارهای فاز مایع-مایع

۵-۹ نمودارهای فاز مایع-جامد

۵-۱I استفاده در علم مواد:

بلورهای مایع

فعالیت‌ها

۵-۱۰ فعالیت حلال

۵-۱۱ فعالیت حل شونده

۵-۱۲ فعالیت محلول‌های مرتب

۵-۱۳ فعالیت یون‌ها در محلول

لیست کنترل معادله‌های کلیدی

اطلاعات اضافی ۵-۱: نظریه‌ی

دبای - هوکل محلول‌های یونی

پرش‌های تشریحی

تمرین‌ها

مسائل

## مخلوط‌های ساده

این فصل با بسط مفهوم پتانسیل شیمیایی شروع می‌شود تا نشان دهد که پتانسیل شیمیایی حالت خاصی از یک سری از خواص موسوم به کمیت‌های مولی جزئی می‌باشد. سپس نشان می‌دهد که چگونه با استفاده از پتانسیل شیمیایی یک ماده خواص فیزیکی مخلوط‌ها توصیف می‌شود. اصل کلیدی که باید به‌خاطر داشته باشید این است که پتانسیل شیمیایی هر ماده در تمام فازهای تعادلی یکسان است. خواهیم دید که چگونه با استفاده از مشاهدات تجربی معروف به قوانین رانول و هنری، می‌توان پتانسیل شیمیایی هر ماده را به کسر مولی آن ماده در مخلوط ربط داد. با داشتن این نتایج، می‌توان اثر حل‌شونده را روی خواص ویژه‌ای از یک محلول محاسبه کرد. این خواص شامل کاهش فشار بخار حلال، افزایش نقطه‌ی جوش آن، کاهش نقطه‌ی انجماد آن و منشأ فشار اسمز است. سپس خواهیم دید که چگونه نمودارهای فاز را رسم و تفسیر می‌کنیم. با استفاده از نمودار فاز، خواص محلول‌های دوتایی را در محدوده‌ی وسیعی از ترکیب خلاصه می‌کنیم. این فصل سیستم‌هایی را معرفی می‌کند که به‌تدریج پیچیده‌تر می‌گردند. در هر مورد خواهیم دید که چطور نمودار فاز شرایطی که فازهای مختلف سیستم پایدارند را به‌اختصار نشان می‌دهد. سرانجام مشاهده خواهیم کرد که چطور می‌توان پتانسیل شیمیایی یک ماده را در مخلوط واقعی برحسب خاصیتی موسوم به فعالیت مطرح کرد و چگونه می‌توان فعالیت را اندازه‌گیری کرد و بحثی هم راجع به چگونگی تعریف حالت‌های استاندارد حلال و حل‌شونده و چگونگی منظور نمودن برهمکنش‌های یون-یون در محلول‌های الکترولیت خواهیم داشت.

در شیمی با مخلوط‌ها سر و کار داریم، از جمله مخلوط‌هایی که با هم ترکیب می‌شوند. بنابراین لازم است مباحث قبلی را به موادی تعمیم دهیم که در هم می‌آمیزند. به عنوان اولین قدم در این فصل برای بررسی واکنش‌های شیمیایی (که در فصل بعد بررسی خواهند شد)، مخلوط‌هایی را بررسی می‌کنیم که با هم ترکیب نمی‌شوند. در این مرحله عمدتاً به بررسی مخلوط‌های دوتایی، که مخلوطی از دو جزء A و B هستند، می‌پردازیم. اغلب با به‌کارگیری رابطه‌ی  $x_A + x_B = 1$  معادلات ساده می‌شوند.

## توصیف ترمودینامیکی مخلوط‌ها

قبلاً ملاحظه کردیم که از فشار جزئی، که سهم یک جزء در فشار کل را مشخص می‌سازد، برای بررسی خواص مخلوط‌های گازی استفاده می‌شود. برای توصیف جامع‌تر ترمودینامیک مخلوط‌ها لازم است که خواص "جزئی" دیگری را معرفی کنیم.

## ۱-۵ کمیت‌های مولی جزئی

**نکات کلیدی (الف)** حجم مولی یک ماده، سهم آن ماده در حجم است موقعی که بخشی از محلول باشد. (ب) پتانسیل شیمیایی انرژی گیس مولی جزئی است و از طریق آن می‌توانیم انرژی گیس را به ترکیب مخلوط ربط دهیم. (ج) پتانسیل شیمیایی همچنین نشان می‌دهد که توابع ترمودینامیکی در شرایط مختلف چگونه تغییر می‌کند. (د) معادله گیس - دهم نشان می‌دهد که چگونه تغییر پتانسیل شیمیایی اجزای یک مخلوط به هم ربط دارد.

ساده‌ترین و ملموس‌ترین خاصیت مولی جزئی، "حجم مولی جزئی" است و آن سهم یک جزء از نمونه در حجم کل است.

## (الف) حجم مولی جزئی

حجم عظیمی از آب خالص را در نظر بگیرید. چنانچه یک مول  $H_2O$  دیگر به آن اضافه شود حجم آن  $18 \text{ cm}^3$  افزایش می‌یابد و می‌توان گزارش داد که حجم مولی آب خالص  $18 \text{ cm}^3$  است. اما اگر یک مول  $H_2O$  به حجم عظیمی از اتانول اضافه شود، حجم فقط  $14 \text{ cm}^3$  افزایش می‌یابد. علت افزایش متفاوت حجم در این دو مورد این است که حجمی که تعدادی از مولکول‌های آب اشغال می‌کنند به مولکول‌هایی بستگی دارد که آنها را در بر می‌گیرند. در مورد آخر، مولکول‌های اتانول بسیار زیادی وجود دارند، به طوری که هر مولکول آب را اتانول خالص احاطه می‌کند و فشردگی مولکول‌ها باعث می‌شود که مولکول‌های  $H_2O$  فقط به اندازه‌ی  $14 \text{ cm}^3$  حجم را افزایش دهند. کمیت  $14 \text{ cm}^3$  را حجم مولی جزئی آب در اتانول خالص می‌نامند. به طور کلی، حجم مولی جزئی ماده‌ی A در یک مخلوط به تغییر حجمی اطلاق می‌شود که بر اثر افزایش یک مول A به حجم عظیمی از مخلوط ایجاد می‌شود.

حجم مولی جزئی اجزای یک مخلوط با تغییر ترکیب شیمیایی مخلوط تغییر می‌کند، زیرا به‌ازای تغییر ترکیب سیستم از A خالص به B خالص، محیط برای هر نوع مولکولی تغییر می‌کند. این تغییر محیط مولکولی و تغییر ناشی از نیروهای بین مولکولی است که باعث تغییر خواص ترمودینامیکی مخلوط با تغییر ترکیب شیمیایی می‌شود. حجم‌های مولی جزئی آب و اتانول در  $25^\circ\text{C}$  در کل محدوده‌ی ترکیب در شکل ۱-۵ نشان داده شده‌اند.

حجم مولی جزئی،  $V_J$ ، ماده‌ی J در هر ترکیبی، به‌طور کلی چنین تعریف می‌شود:

## تعریف حجم مولی جزئی

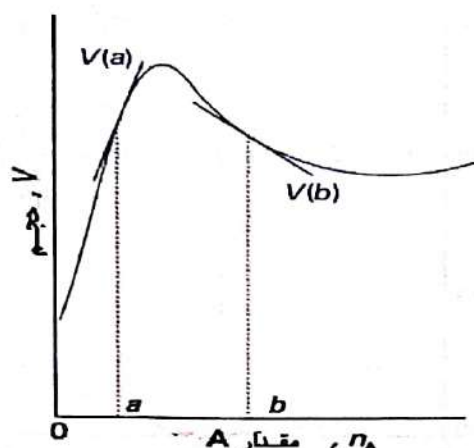
(۱-۵)

$$V_J = \left( \frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p, T, n'}$$

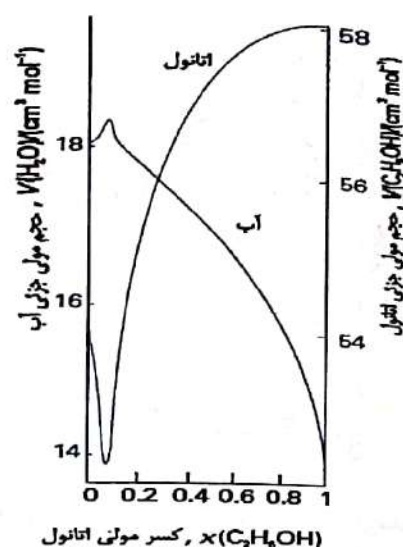
زیروند  $n'$  تأکید بر این دارد که مقدار تمام گونه‌های دیگر در مخلوط باید ثابت نگاه‌داشته شوند. حجم مولی جزئی، شیب منحنی حجم کل بر حسب تغییر مقدار ماده‌ی J است، مشروط بر آنکه فشار، دما و مقدار سایر اجزاء ثابت بمانند (شکل ۱-۵). همان‌طور که در مورد آب و اتانول مشاهده گردید، مقدار آن به ترکیب مخلوط بستگی دارد.

از تعریف ارائه شده در معادله‌ی ۱-۵ نتیجه می‌گیریم که با افزایش  $dn_A$  مول A و  $dn_B$  مول B به محلول، تغییر حجم کل مخلوط عبارت است از:





شکل ۲-۵ از شیب تغییرات حجم کل نسبت به ترکیب سیستم، حجم مولی جزئی یک ماده به دست می‌آید. همان‌طور که از شیب‌های متفاوت در نقاط  $a$  و  $b$  مشخص است، عموماً کمیت‌های مولی جزئی یا ترکیب تغییر می‌کنند. توجه کنید که حجم مولی جزئی در  $b$  منفی است؛ یعنی با افزایش  $A$ ، حجم کل نمونه کاهش می‌یابد.



شکل ۱-۵ حجم‌های مولی جزئی آب در اتانول در  $25^\circ\text{C}$  به مقیاس‌های متفاوت توجه داشته باشید. (آب در سمت چپ و اتانول در سمت راست.)

یک نکته‌ی عملی توصیه‌ی IUPAC این است که کمیت مولی جزئی به صورت  $\bar{X}$  نمایش داده شود، البته فقط در مواردی که احتمال اشتباه با کمیت  $X$  وجود داشته باشد. مثلاً حجم مولی جزئی  $\text{NaCl}$  در آب را می‌توان به صورت  $\bar{V}(\text{NaCl}, \text{aq})$  نوشت تا از حجم محلول،  $V(\text{NaCl}, \text{aq})$  متمایز گردد.

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p, T, n_B} dn_A + \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B \quad (2-5)$$

با افزایش مقدارهای  $A$  و  $B$ ، به شرط ثابت ماندن ترکیب نسبی مخلوط، حجم کل را می‌توانیم با انتگرال‌گیری به دست آوریم:

$$V = \int_0^{n_A} V_A dn_A + \int_0^{n_B} V_B dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B = V_A n_A + V_B n_B \quad (3-5)$$

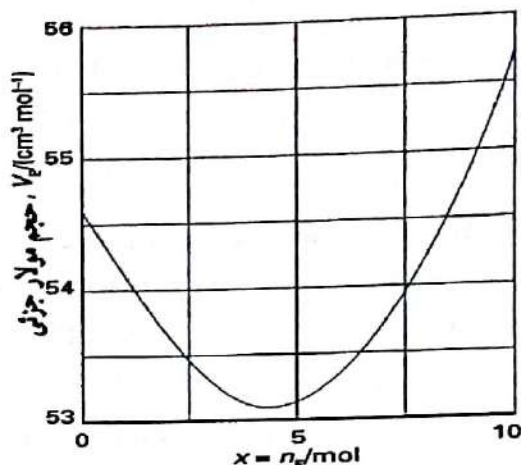
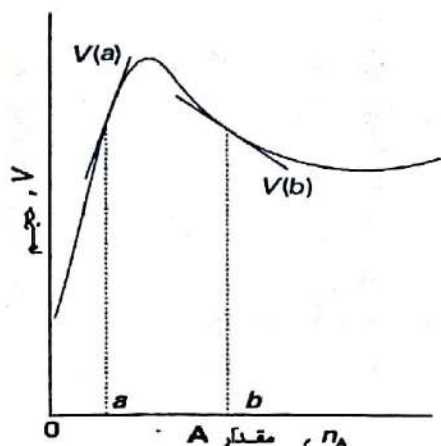
اگر چه با دو انتگرال مرتبط با هم مواجه هستیم (به‌خاطر حفظ ثابت ماندن ترکیب نسبی)، نتیجه‌ی نهایی معادله‌ی ۳-۵ صرف‌نظر از طریق نهی‌ی محلول صحیح است، چون  $V$  تابع حالت است.

حجم‌های مولی جزئی به چندین روش قابل اندازه‌گیری‌اند. در یکی از این روش‌ها وابستگی حجم به ترکیب اندازه‌گیری می‌شود و حجم مشاهده شده برحسب مقدار ماده با تابع مناسبی تطبیق داده می‌شود. پس از به دست آوردن این تابع، شیب آن در هر ترکیب مورد نظر تعیین می‌شود.

• یک مثال تشریحی کوتاه

حجم کل اندازه‌گیری شده مخلوط آب / اتانول حاوی  $1000 \text{ kg}$  آب در  $25^\circ\text{C}$  در چند جمله‌ای زیر تطبیق داده شده است

$$V = 1002.93 + 54.6664x - 0.36394x^2 + 0.028256x^3$$



شکل ۴-۵ پتانسیل شیمیایی یک ماده شیب انرژی گیبس کل محلول برحسب مقدار آن ماده است. به طور کلی، پتانسیل شیمیایی با ترکیب تغییر می‌کند، همان‌طور که برای دو مقدار  $a$  و  $b$  مشاهده می‌کنید. در این مورد، هر دو پتانسیل شیمیایی مثبت‌اند.

شکل ۵-۳ حجم مولی جزئی اتانول که با چند جمله‌ای مثال تشریحی ۱-۵ بیان شده است.

کنجکاوی با استفاده از داده‌های مثال تشریحی ۱-۵ مقدار  $b$  را در جایی تعیین کنید که  $V_E$  به می‌نیم می‌رسد.



که  $x = n_E / \text{mol}$  و مقدار  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  موجود است. حجم مولی جزئی اتانول،  $V_E$  را می‌توان چنین نوشت:

$$V_E = \left( \frac{\partial V}{\partial n_E} \right)_{p,T,n_w} = \left( \frac{\partial (V/\text{cm}^3)}{\partial (n_E/\text{mol})} \right)_{p,T,n_w} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p,T,n_w} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

بنابراین چون

$$\frac{dv}{dx} = 54.6664 - 2(0.36394)x + 3(0.28256)x^2$$

نتیجه می‌گیریم که

$$V_E/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 54.6664 - 0.72788x + 0.84768x^2$$

شکل ۵-۳ نمودار این تابع است.

خودآزمایی ۱-۵ در  $25^\circ\text{C}$  چگالی محلولی از اتانول / آب با ۵۰ درصد جرمی برابر با  $0.914 \text{ g cm}^{-3}$  است. اگر حجم مولی جزئی آب در این محلول  $17.4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  باشد، حجم مولی جزئی اتانول چقدر است؟

حجم مولی همیشه مثبت است، لیکن حجم مولی جزئی چنین نیست. به عنوان مثال حجم مولی جزئی حادی  $\text{MgSO}_4$  در آب (حجم مولی جزئی این نمک در حد غلظت صفر)  $-1.4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  است، یعنی بر اثر افزودن یک مول  $\text{MgSO}_4$  به حجم بزرگی از آب به کاهش حجم  $1.4 \text{ cm}^3$  منجر می‌شود. با هیدراته شدن یونها، ساختار باز آب تا حدی در هم فرو می‌ریزد و در نتیجه تراکم جزئی رخ می‌دهد.

(ب) انرژی گیبس مولی جزئی

مفهوم کمیت مولی جزئی را می‌توان به هر یک از توابع حالت مقداری تعمیم داد. موردی که قبلاً با آن مواجه بودیم ولی با نام متفاوت دیگری، انرژی گیبس مولی جزئی بود، که به پتانسیل شیمیایی معروف شد:



$$\mu_J = \left( \frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$

## تعریف پتانسیل شیمیایی

[۴-۵]

که پتانسیل شیمیایی شیب نمودار انرژی گیبس بر حسب مقدار ماده‌ی  $J$  است، وقتی که فشار و دما (و مقدار سایر مواد) ثابت نگاه داشته شوند (شکل ۴-۵). با همان استدلالی که به معادله‌ی ۳-۵ منجر شد، برای انرژی گیبس مخلوط دوتایی نتیجه می‌گیریم که،

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

(۵-۵)

که  $\mu_A$  و  $\mu_B$  پتانسیل شیمیایی اجزاء در ترکیب مخلوط‌اند. به عبارت دیگر، پتانسیل شیمیایی یک ماده در مخلوط، سهم آن ماده در انرژی گیبس کل مخلوط است. چون پتانسیل شیمیایی (به ترکیب، و فشار و دما) وابسته است، انرژی گیبس مخلوط با تغییر این متغیرها تغییر می‌کند، و برای سیستمی با اجزای  $A$ ،  $B$  و غیره معادله‌ی  $dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$  به صورت زیر در می‌آید:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

## معادله‌ی اساسی ترمودینامیک شیمیایی

(۶-۵)

این معادله‌ی اساسی ترمودینامیک شیمیایی است. کاربردها و نتایج حاصل از این معادله در این فصل و فصل بعدی خواهد آمد. معادله‌ی ۶-۵ در فشار و دمای ثابت تبدیل می‌شود به،

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

(۷-۵)

در بخش (۳-۵) ه) ملاحظه کردیم که تحت چنین شرایطی  $dG = dw_{add,max}$  است. لذا در دما و فشار ثابت،

$$dw_{add,max} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

(۸-۵)

این کار اضافی (غیر انبساطی) است که از تغییر ترکیب سیستم ناشی می‌شود. به عنوان مثال، واکنش شیمیایی در پیل الکتروشیمیایی طوری تنظیم می‌شود که در دو مکان متفاوت (دو الکترود) رخ دهد. کار الکتریکی پیل را می‌توان از تغییر ترکیب محصولاتی به دست آورد که از واکنش دهنده‌ها تولید می‌شوند.

## (ج) اهمیت بیشتر پتانسیل شیمیایی

اهمیت پتانسیل شیمیایی بیش از این است که صرفاً تغییر  $G$  با ترکیب را نشان می‌دهد. چون،  $G = U + pV - TS$  است، در نتیجه  $U = -pV + TS + G$  خواهد بود و تغییر بسیار کوچک  $U$  را در سیستمی که ترکیب آن تغییر می‌کند می‌توان چنین نوشت:

$$dU = -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG = -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\ = -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

این عبارت شکل عمومی معادله‌ی ۳-۴ (که  $dU = TdS - pdV$ ) است و برای سیستم‌هایی کاربرد دارد که ترکیب آنها ممکن است تغییر کند. در حجم و انتروپی ثابت نتیجه می‌گیریم که:

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

(۹-۵)

و از این رو،

$$\mu_J = \left( \frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S,V,n'}$$

(۱۰-۵)

بنابراین، پتانسیل شیمیایی فقط تغییرات  $G$  با ترکیب را نشان نمی‌دهد، بلکه تغییرات انرژی داخلی با ترکیب را هم نشان می‌دهد (اما تحت شرایط متفاوت). از همین روش به سادگی می‌توان نشان داد که

$$(الف) \quad \mu_J = \left( \frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S,p,n'} \quad (ب) \quad \mu_J = \left( \frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{V,T,n'}$$

(۱۱-۵)

بنابراین ملاحظه می‌کنیم که چطور  $\mu_J$  تغییرات تمام خواص ترمودینامیکی مقداری  $U$ ،  $H$ ،  $A$  و  $G$  را به ترکیب سیستم ربط می‌دهد. به خاطر همین ارتباط است که پتانسیل شیمیایی در شیمی چنین نقش کلیدی دارد.

## (د) معادله‌ی گیبس - دوه‌م

چون انرژی گیبس کل مخلوط از معادله‌ی ۵-۵ معین می‌شود و پتانسیل‌های شیمیایی به ترکیب سیستم بستگی دارند، موقعی که ترکیب سیستم به مقدار جزئی تغییر کند، تغییر  $G$  از این قرار است:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

در عین حال در دما و فشار ثابت، تغییر  $G$  از معادله‌ی ۷-۵ معین می‌شود. چون  $G$  تابع حالت است این دو معادله باید با هم برابر باشند، که در نتیجه در دما و فشار ثابت نتیجه می‌گیریم که،

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

(۵-۱۲ الف)

این معادله، مورد خاصی از معادله‌ی گیبس - دوه‌م است:

## معادله‌ی گیبس - دوه‌م

(۵-۱۲ ب)

$$\sum_I n_I d\mu_I = 0$$

اهمیت معادله‌ی گیبس - دوه‌م در این است که پتانسیل شیمیایی یک جزء در مخلوط نمی‌تواند مستقل از پتانسیل شیمیایی سایر اجزاء تغییر کند: این وابستگی در مخلوط دوتایی به نحوی است که اگر یکی از کمیت‌های مولی جزئی افزایش یابد، دیگری باید کاهش یابد:

$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

(۵-۱۳)

این نکته برای تمام کمیت‌های مولی جزئی صادق است. به عنوان مثال، در شکل ۵-۱ ملاحظه می‌کنید که در محدوده‌ای که حجم مولی جزئی آب افزایش می‌یابد، این کمیت برای اتانول کاهش می‌یابد. به علاوه، همان‌طور که از معادله‌ی ۵-۱۳ هویدا است و در شکل ۵-۱ هم مشاهده می‌شود، موقعی که نسبت  $n_A/n_B$  بزرگ باشد، یک تغییر کوچک در حجم مولی جزئی  $A$  به تغییر بسیار بزرگی در حجم مولی جزئی  $B$  منجر می‌شود. اگر این نسبت کوچک باشد عکس چنین رفتاری مشاهده می‌شود. در عمل می‌توان با استفاده از معادله‌ی گیبس - دوه‌م، از اندازه‌گیری حجم مولی جزئی یکی از اجزای مخلوط دوتایی، حجم مولی جزئی جزء دیگر را تعیین کرد.

## مثال ۵-۱ استفاده از معادله‌ی گیبس - دوه‌م

حجم مولی جزئی تجربی  $K_2SO_4$  از عبارت  $v_B = 32.280 + 18.216x^{1/2}$  معین می‌شود که  $v_B = V_{K_2SO_4} / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$  و  $x$  مقدار عددی مولالیتی  $K_2SO_4$  در  $298 \text{ K}$  است،  $(x = b/b^\theta)$ ، یک نکته‌ی کوتاه را ملاحظه کنید. با استفاده از معادله‌ی گیبس - دوه‌م، عبارتی برای حجم مولی جزئی آب در این محلول به دست آورید. حجم مولی آب خالص در  $298 \text{ K}$  برابر با  $18.079 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  است.

روش فرض کنید  $A$  حلال،  $H_2O$  و  $B$  حل‌شونده  $K_2SO_4$  را نشان دهد. معادله‌ی گیبس - دوه‌م برای حجم‌های مولی جزئی اجزای محلول دوتایی،  $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$  است. از این رابطه نتیجه می‌شود که  $dv_A = -(n_B/n_A) dv_B$  و  $v_A$  از انتگرال‌گیری زیر به دست می‌آید:

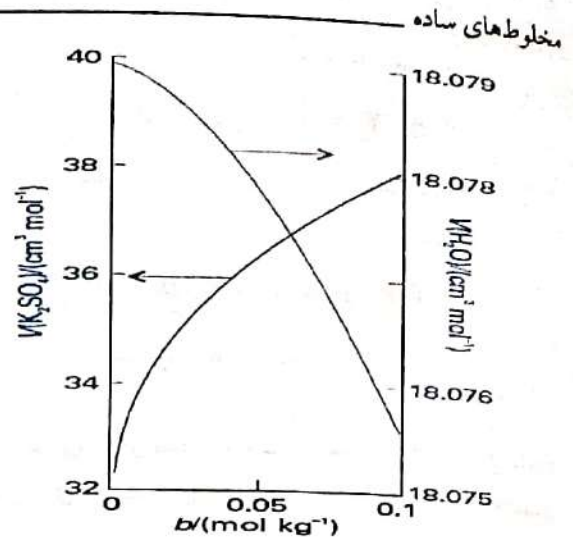
$$v_A = v_A^\bullet - \int_{v_B}^{v_B^\bullet} (n_B/n_A) dv_B$$

که  $v_A^\bullet = V_A / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$  مقدار عددی حجم مولی  $A$  خالص است. در اولین مرحله متغیر  $v_B$  را به  $x = b/b^\theta$  تغییر داده و از عبارت سمت راست بین  $x=0$  ( $B$  خالص) و مولالیتی مورد نظر انتگرال می‌گیریم.

جواب از اطلاعات داده شده در مثال و  $B = K_2SO_4$ ، نتیجه‌ی  $dv_B/dx = 9.108x^{-1/2}$  به دست می‌آید. بنابراین انتگرال مورد نظر عبارت است از:



یک نکته‌ی کوتاه  
غلظت مولی (به صورت محاوره‌ای، "مولاریته"  $[J]$ ، یا  $c_i$ ) مقدار حل‌شونده تقسیم بر حجم محلول و معمولاً برحسب مول بر دسی‌متر مکعب ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) بیان می‌شود. معمولاً می‌نویسیم،  $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ . واژه‌ی مولالیت،  $b$ ، مقدار حل‌شونده بر جرم حلال و معمولاً برحسب مول بر کیلوگرم حلال ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) بیان می‌شود. می‌نویسیم،  $b^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ .



شکل ۵-۵ حجم‌های مولی اجزای محلول آبکی پتاسیم سولفات.

$$v_A = v_A^* - \frac{1}{1000} \int_0^{b/b^\circ} \frac{n_B}{n_A} x^{-1/2} dx$$

نسبت مقادیر  $A(\text{H}_2\text{O})$  و  $B(\text{K}_2\text{SO}_4)$  با مولالیت‌های  $B$ ،  $b = n_B / (1 \text{ kg water})$  و  $n_A = (1 \text{ kg water}) / M_A$  به صورت زیر به هم ربط دارند که  $M_A$  جرم مولی آب است:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{(1 \text{ kg}) / M_A} = \frac{n_B M_A}{1 \text{ kg}} = b M_A = x b^\circ M_A$$

بنابراین

$$v_A = v_A^* - \frac{1}{1000} M_A b^\circ \int_0^{b/b^\circ} x^{1/2} dx = v_A^* - \frac{2}{3} (1/1000 M_A b^\circ) (b/b^\circ)^{3/2}$$

با جایگزینی داده‌ها (از جمله  $M_A = 18.015 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ ، جرم مولی آب)،

$$V_A / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 18.076 - 0.000464 (b/b^\circ)^{3/2}$$

حجم‌های مولی جزئی در شکل ۵-۵ نشان داده شده است.

خودآزمایی ۲-۵ محاسبه را برای نمک B تکرار کنید، اگر  $V_B / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 6.218 + 0.144b - 0.147b^2$  باشد.

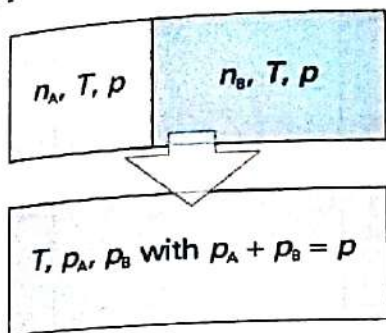
$$[V_A / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = 18.076 - 0.000464b^2 + 0.000859b^2]$$

## ۲-۵ ترمودینامیک اختلاط

نکات کلیدی (الف) انرژی گیس اختلاط از تفاوت انرژی‌های گیس قبل و بعد از امتزاج به دست می‌آید: این کمیت برای گاز کامل در فشار یکسان منفی است. (ب) انرژی اختلاط گازهای کامل با فشار یکسان مثبت می‌باشد و انتالپی آنها صفر است.

وابستگی انرژی گیس یک مخلوط به ترکیب سیستم از معادله‌ی ۵-۵ معین می‌شود و می‌دانیم که در دما و فشار ثابت تمایل انرژی گیس سیستم در جهت کم شدن است. این همان عامل ارتباطی است که در کاربرد ترمودینامیک در بحث مربوط به تغییرات خود به خودی ترکیب سیستم، مانند اختلاط دو ماده، بدان نیاز داریم. یک مثال ساده، فرآیند خود به خودی اختلاط دو گاز است، موقعی که در ظرفی وارد می‌شوند. چون چنین اختلاطی خود به خودی است، لذا  $G$  باید کاهش یابد. اکنون خواهیم دید که چطور این مباحث را به صورت کمی در می‌آوریم.

شکل ۵-۶ شمایی برای محاسبه‌ی توابع ترمودینامیکی  
اختلاط دو گاز کامل



(الف) انرژی گیس اختلاط گازهای کامل

فرض کنید مقدار دو گاز کامل در دو محفظه  $n_A$  و  $n_B$  باشد و هر دو گاز در دمای  $T$  و فشار  $p$  باشند (شکل ۵-۶). در این مرحله پتانسیل شیمیایی هر گاز همان پتانسیل شیمیایی گاز "خالص" است که با به کارگیری تعریف،  $\mu = G_m$ ، در معادله‌ی ۳-۶ به دست می‌آید:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

تغییر پتانسیل شیمیایی گاز کامل با فشار

(۵-۱۴ الف)

که  $\mu^\circ$  پتانسیل شیمیایی استاندارد، پتانسیل شیمیایی گاز خالص در فشار ۱ bar است. جهت سهولت نوشتاری ساده‌تر است که  $p$  را به عنوان نسبت فشار به  $p^\circ$  قبول کنیم، یعنی  $p/p^\circ$  را با خود  $p$  نشان دهیم، که در این صورت داریم:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p$$

(۵-۱۴ ب)

در معادلاتی که از این قرارداد استفاده می‌کنیم آنها را به صورت  $\{1\}$ ،  $\{2\}$ ، ... شماره گذاری می‌کنیم. بنابراین در استفاده از چنین معادلاتی به خاطر داشته باشید که  $p$  را با  $p/p^\circ$  جایگزین نمایید. در عمل از مقدار عددی  $p$  بر حسب بار استفاده می‌کنیم. بعد از اختلاط گازها، انرژی گیس کل سیستم با معادله‌ی ۵-۵ به صورت زیر داده می‌شود:

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln p) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln p)$$

(۵-۱۵ الف)

پس از اختلاط، فشارهای جزئی گازها  $p_A$  و  $p_B$  و  $p_A + p_B = p$  خواهد بود. بنابراین، تغییر انرژی گیس کل برابر است با

$$G_f = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln p_B)$$

(۵-۱۵ ب)

اختلاف  $G_f - G_i$ ، انرژی گیس اختلاط،  $\Delta_{\text{mix}} G$ ، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

(۵-۱۵ ج)

در اینجا می‌توانیم  $n$  را با  $x n$  جایگزین کنیم که  $n$  کل مول‌های A و B است. با استفاده از رابطه‌ی بین فشار جزئی و کسر مولی (بخش ۱-۲ ج)، برای هر جزء  $p_j / p = x_j$  را می‌نویسیم، تا نتیجه‌ی زیر حاصل شود:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

انرژی گیس اختلاط گازهای کامل

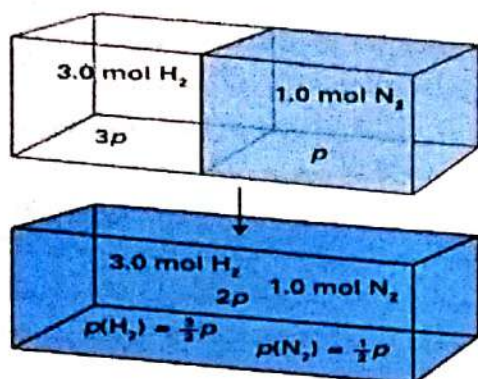
(۵-۱۶)

از آنجایی که کسرهای مولی هرگز نمی‌توانند بزرگتر از یک باشند، لگاریتم‌ها در این معادله منفی بوده و در نتیجه  $\Delta_{\text{mix}} G < 0$  است (شکل ۵-۷). از این نتیجه که  $\Delta_{\text{mix}} G$  منفی است استنباط می‌شود که گازهای کامل به هر نسبتی به طور خود به خودی با یکدیگر مخلوط می‌شوند. بنابراین، این معادله با یک دید منطقی امکان بررسی این فرآیند را به طور کمی امکان پذیر ساخت.

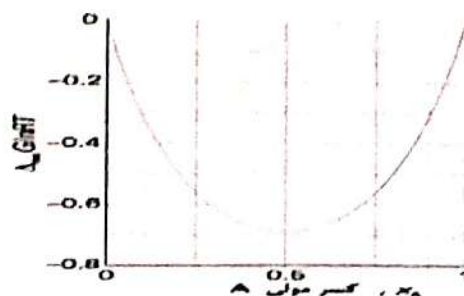
### مثال ۵-۲ محاسبه‌ی انرژی گیس اختلاط

ظرفی از دو بخش مساوی تشکیل شده است (شکل ۵-۸). یک بخش ۳/۰ مول  $H_2(g)$  در  $25^\circ C$  و بخش دیگر ۱/۰ مول  $N_2(g)$  در  $25^\circ C$  دارد. انرژی گیس اختلاط را محاسبه کنید موقعی که مانع بین دو بخش برداشته شود. رفتار گازها را کامل فرض کنید.





شکل ۵-۸ حالت‌های اولیه و نهایی با فشارهای اولیه متفاوت که برای محاسبه انرژی گیس اختلاط گازها در نظر گرفته شده‌اند.



شکل ۵-۷ انرژی گیس اختلاط دو گاز کامل و دو مایعی (در ادامه بحث خواهد شد) که محلول ایده‌آل تشکیل می‌دهند. چون انرژی گیس اختلاط در تمام ترکیب‌ها و دماها منفی است، گازهای کامل به هر نسبتی در هم مخلوط می‌شوند.

کنجکاو نمودارهای  $\Delta_{mix}G$  را بر حسب  $x_A$  در محدوده‌ی ۲۹۸ K تا ۵۰۰ K در دماهای مختلف رسم کنید. به ازای چه مقدار  $x_A$  مقدار  $\Delta_{mix}G$  به دما وابستگی بیشتری دارد؟



روش معادله‌ی ۵-۱۶ را نمی‌توان مستقیماً به کار برد، چون فشارهای اولیه دو گاز یکی نیست. بررسی را با محاسبه‌ی انرژی گیس اولیه با استفاده از پتانسیل شیمیایی شروع می‌کنیم. برای چنین کاری به فشار هر گاز نیاز داریم. فشار نیتروژن را به صورت  $p$  و فشار هیدروژن را به صورت ضریبی از  $p$  می‌نویسیم که ضریب آن از قوانین گازها به دست می‌آید. سپس انرژی گیس سیستم را بعد از برداشتن مانع حساب می‌کنیم. چون با برداشتن مانع حجم دو برابر می‌شود، فشارهای جزئی اولیه نصف می‌گردد. جواب فشار اولیه‌ی نیتروژن  $p$  و فشار اولیه‌ی هیدروژن  $2p$  است، لذا انرژی گیس اولیه عبارت است از:

$$G_i = (3.0 \text{ mol}) \left\{ \mu^\circ(\text{H}_2) + RT \ln 2p \right\} + (1.0 \text{ mol}) \left\{ \mu^\circ(\text{N}_2) + RT \ln p \right\}$$

موقعی که مانع برداشته شود و هر گاز دو برابر حجم قبلی خود را اشغال کند، فشار جزئی نیتروژن به  $1/2p$  و هیدروژن به  $2/2p$  کاهش می‌یابد، لذا انرژی گیس تغییر می‌کند، به

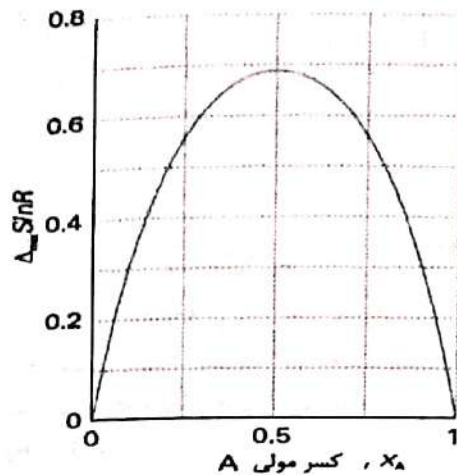
$$G_f = (3.0 \text{ mol}) \left\{ \mu^\circ(\text{H}_2) + RT \ln \frac{2}{2}p \right\} + (1.0 \text{ mol}) \left\{ \mu^\circ(\text{N}_2) + RT \ln \frac{1}{2}p \right\}$$

انرژی گیس اختلاط از تفاوت این دو مقدار به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G &= (3.0 \text{ mol})RT \ln \left( \frac{2/2p}{2p} \right) + (1.0 \text{ mol})RT \ln \left( \frac{1/2p}{p} \right) = -(3.0 \text{ mol})RT \ln 2 - (1.0 \text{ mol})RT \ln 2 \\ &= -(4.0 \text{ mol})RT \ln 2 = -6.9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

در این مثال، مقدار  $\Delta_{mix}G$  از جمع دو سهم به دست آمد: از خود اختلاط و از تغییر فشارهای اولیه به فشار نهایی کل  $2p$ . موقعی که  $3.0$  مول  $\text{H}_2(\text{g})$  با  $1.0$  مول  $\text{N}_2(\text{g})$  و تنظیم حجم دو ظرف برای رسیدن به فشار برابر مخلوط شوند، تغییر انرژی گیس اختلاط، مستقل از فشار اولیه و برابر با  $-5.6 \text{ kJ}$  است. چون در این مثال فشار تغییر کرده است، این اشتباه را مرتکب نشوید که خود به خودی بودن این فرآیند را ناشی از منفی بودن تغییر انرژی گیس تفسیر نمایید. دلالت  $\Delta G < 0$  بر خود به خودی بودن یک تغییر فقط در دما و فشار ثابت صحیح است.

خودآزمایی ۵-۳ فرض کنید  $2.0$  مول  $\text{H}_2$  در  $25^\circ\text{C}$  و  $2.0 \text{ atm}$  و  $2.0$  مول  $\text{N}_2$  در  $25^\circ\text{C}$  و  $3.0 \text{ atm}$  در حجم ثابت مخلوط می‌شوند،  $\Delta_{mix}G$  را حساب کنید. اگر فشارهای اولیه یکسان بودند، مقدار  $\Delta_{mix}G$  چقدر می‌شد؟  $[-9.7 \text{ kJ}, -9.5 \text{ kJ}]$



شکل ۵-۹ انتروپی اختلاط دو گاز کامل (به‌طوری که در متن بحث شد) و انتروپی اختلاط دو مایعی که محلول ایده‌آل تشکیل می‌دهند. این انتروپی در تمام ترکیب‌ها و دماها افزایش می‌یابد، لذا گازهای کامل به‌هر نسبتی با هم مخلوط می‌شوند. چون بر اثر اختلاط گازهای کامل، گرمایی با محیط مبادله نمی‌شود، انتروپی محیط تغییر نمی‌کند. بنابراین، این نمودار انتروپی کل سیستم به‌علاوه محیط را هم بر اثر اختلاط نشان می‌دهد.

(ب) سایر توابع اختلاط ترمودینامیکی

چون  $(\partial G / \partial T)_{p,n} = -S$  است، از معادله‌ی ۵-۱۶ برای مخلوط گازهای کامل با فشار یکسان، انتروپی اختلاط،  $\Delta_{\text{mix}} S$ ، به‌دست می‌آید:

$$\Delta_{\text{mix}} S = \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_{p,n_A,n_B} = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

انتروپی اختلاط گازهای کامل

(۵-۱۷)<sup>۰</sup>

چون  $\ln x < 0$  است، نتیجه می‌گیریم که برای هر ترکیبی از سیستم  $\Delta_{\text{mix}} S > 0$  است (شکل ۵-۹). برای مقدارهای مساوی گاز، به عنوان مثال،  $x_A = x_B = 1/2$ ، خواهیم داشت،  $\Delta_{\text{mix}} S = nR \ln 2$ ، که  $n$  مقدار کل مولکول‌های گاز است. این افزایش انتروپی همان است که از پخش شدن گاز در گاز دیگر و افزایش بی‌نظمی پیش‌بینی می‌شود.

انتالپی اختلاط هم‌دما-هم‌فشار (فشار ثابت)،  $\Delta_{\text{mix}} H$ ، یا تغییر انتالپی به‌سبب اختلاط دو گاز کامل را می‌توان از  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  حساب کرد. از معادلات ۵-۱۶ و ۵-۱۷ نتیجه می‌شود که

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

انتالپی اختلاط گازهای کامل

(۵-۱۸)<sup>۰</sup>

انتالپی اختلاط صفر است، همان‌طور که برای یک سیستم مخلوط گازی که بین مولکول‌های آن هیچ گونه برهمکنشی وجود ندارد پیش‌بینی می‌شود. نتیجه می‌گیریم که کل نیروی محرکه اختلاط از افزایش انتروپی سیستم ناشی می‌شود، زیرا که انتروپی محیط تغییر نمی‌کند.

۵-۳ پتانسیل شیمیایی مایعات

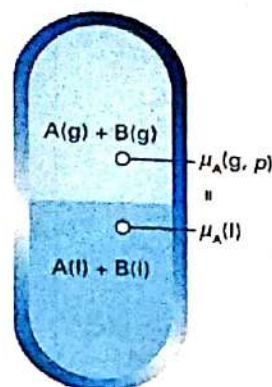
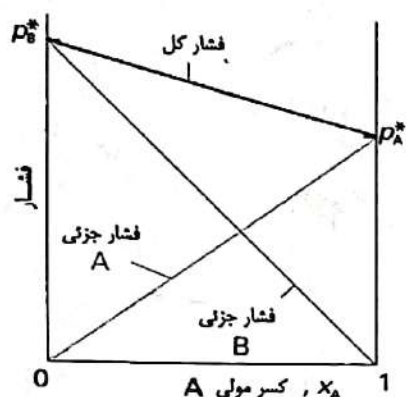
نکات کلیدی (الف) قانون رانول رابطه‌ای بین فشار بخار و کسر مولی یک ماده برقرار می‌کند. این قانون مبنای تعریف محلول ایده‌آل می‌باشد. (ب) قانون هنری رابطه‌ای بین فشار بخار حل شده و کسر مولی آن در محلول برقرار می‌سازد. (ج) این قانون مبنای تعریف محلول رقیق-ایده‌آل است

برای بحث در باره‌ی خواص تعادلی در مخلوط‌های مایع باید بدانیم که چگونه پتانسیل شیمیایی به ترکیب مایع بستگی دارد. برای محاسبه‌ی آن از این واقعیت استفاده می‌کنیم که در تعادل، پتانسیل شیمیایی هر ماده در بخار با پتانسیل شیمیایی همان ماده در مایع برابر است.

(الف) محلول ایده‌آل

از بالاوند\* برای مشخص کردن مواد خالص استفاده می‌کنیم، لذا پتانسیل شیمیایی A خالص را به‌صورت  $\mu_A^*$  و به‌صورت  $\mu_A^*(l)$





شکل ۱۱-۵ فشار بخار کل و دو فشار بخار جزئی محلول دوتایی ایده‌آل با کسر مولی اجزاء متناسب‌اند.

شکل ۱۰-۵ در تعادل پتانسیل شیمیایی ماده A در حالت گازی با پتانسیل شیمیایی آن در فاز چگال برابر است. اگر حل شونده‌ای هم وجود داشته باشد این تساوی برقرار خواهد بود. چون پتانسیل شیمیایی A در بخار به فشار بخار جزئی آن بستگی دارد، در نتیجه می‌توان پتانسیل شیمیایی A در مایع را به فشار بخار جزئی آن ربط داد.

برای تأکید بر آنکه A مایع است نمایش می‌دهیم. چون فشار بخار مایع خالص  $P_A^*$  است، از معادله‌ی ۱۴-۵ نتیجه می‌شود که پتانسیل شیمیایی A در بخار (اگر به صورت گاز کامل در نظر گرفته شود) به صورت  $\mu_A^g + RT \ln P_A^*$  است ( $P_A$  به مفهوم فشار نسبی  $P_A / P^0$  است). در تعادل این دو پتانسیل شیمیایی برابرند (شکل ۱۰-۵)، لذا می‌توانیم بنویسیم که،

$$\mu_A^* = \mu_A^g + RT \ln P_A^* \quad \text{(۱۹-۵ الف)}$$

اگر ماده‌ی دیگری، حل شونده، هم در مایع وجود داشته باشد، پتانسیل شیمیایی A در مایع به  $\mu_A$  و فشار بخار آن به  $P_A$  تغییر می‌کند. بخار و حلال باز هم در تعادل بوده، و می‌توان نوشت

$$\mu_A = \mu_A^g + RT \ln P_A \quad \text{(۱۹-۵ ب)}$$

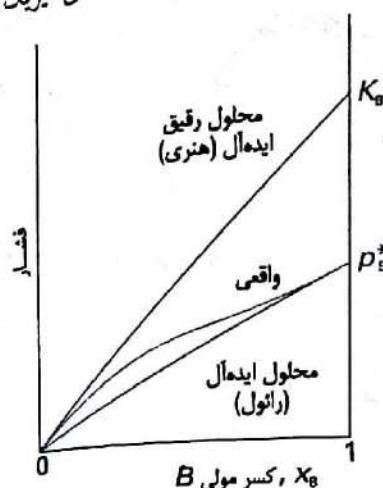
حال دو معادله را در هم ادغام نموده تا پتانسیل شیمیایی استاندارد گاز حذف شود. بدین منظور، معادله‌ی ۱۹-۵ (الف) را به صورت  $\mu_A^* = \mu_A^g - RT \ln P_A^*$  نوشته و در معادله‌ی ۱۹-۵ (ب) جایگزین نموده تا به رابطه زیر برسیم:

$$\mu_A = \mu_A^* - RT \ln P_A^* + RT \ln P_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{P_A}{P_A^*} \quad \text{(۲۰-۵)}$$

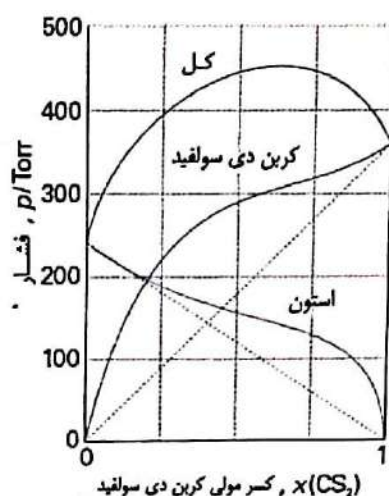
در آخرین مرحله از اطلاعات تجربی به دست آمده در مورد ارتباط بین فشارهای بخار و ترکیب مایع استفاده می‌کنیم. شیمیدان فرانسوی به نام راتول پس از یک سری بررسی‌های تجربی بر روی مخلوطی از مایعات با ساختارهای مولکولی مشابه (مانند بنزن و متیل بنزن) متوجه شد که نسبت فشار بخار هر جزء به فشار بخار مایع خالص آن،  $P_A / P_A^*$ ، با کسر مولی A در مخلوط مایع متناسب است. راتول رابطه‌ای به دست آورد که آن را قانون راتول می‌نامیم:

$$P_A = x_A P_A^* \quad \text{(۲۱-۵) قانون راتول}$$

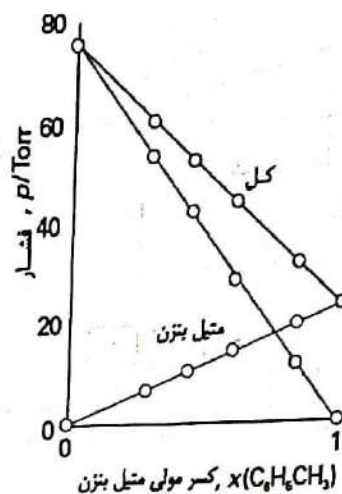
این قانون در شکل ۱۱-۵ تشریح شده است. بعضی از مخلوط‌ها به خوبی از قانون راتول تبعیت می‌کنند، خصوصاً موقعی که اجزاء ساختار مشابه داشته باشند (شکل ۱۲-۵). مخلوط‌هایی که در کل محدوده‌ی ترکیب، از A خالص تا B خالص، از این قانون تابعیت می‌کنند به محلول‌های ایده‌آل موسوم‌اند. معادلاتی را که فقط برای محلول‌های ایده‌آل معتبرند با بالاوند ° متمایز می‌سازیم، مانند معادله‌ی ۲۱-۵.



شکل ۵-۱۴ موقعی که یک جزء (حلال) تقریباً خالص است، فشار بخار آن با کسر مولی متناسب است و شیب آن برابر با  $p^*$  است (قانون راتول). وقتی که آن جزء مقدار کمتر باشد (حل شونده) فشار بخارش هنوز با کسر مولی متناسب است، ولی ضریب تناسب  $K_B$  (ثابت هنری) است.



شکل ۵-۱۳ انحراف‌های شدید از رفتار ایده‌آلی برای مایعات نامشابه کربن دی‌سولفید و استون. (در این مورد نشان داده شده است)



شکل ۵-۱۲ دو مایع مشابه، در این مورد بنزن و متیل‌بنزن (تولون)، رفتار تقریباً ایده‌آل دارند و وابستگی فشارهای بخار آنها به ترکیب شبیه محلول ایده‌آل است.

با استفاده از معادلات ۵-۲۰ و ۵-۲۱ برای محلول ایده‌آل داریم:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

پتانسیل شیمیایی اجزای یک محلول ایده‌آل

(۵-۲۲)<sup>۹</sup>

از این معادله می‌توان برای تعریف یک محلول ایده‌آل استفاده کرد، (این نتیجه‌ی قانون راتول نیست بلکه مبنای آن است). در واقع این معادله تعریف بهتری از معادله ۵-۲۱ برای محلول ایده‌آل است، زیرا در آن بخار یک گاز کامل فرض نمی‌شود. مبنای مولکولی قانون راتول به اثر حل‌شونده در انتروپی محلول مربوط می‌شود. این مولکول‌ها یک بی‌نظمی خاص و انتروپی متناظر با آن‌را دارند، بنابراین فشار بخار تعادل سیستم و محیط آن‌را برای رسیدن به انتروپی بیشتر نشان می‌دهد. در حضور حل‌شونده، محلول در مقایسه با حلال خالص بی‌نظمی بیشتری دارد، زیرا مطمئن نیستیم که یک مولکول انتخاب شده تصادفی حلال باشد. چون انتروپی محلول بیشتر از حلال خالص است، محلول برای تبخیر حلال برای رسیدن به انتروپی بیشتر دارای تمایل کمتری می‌گردد. در نتیجه فشار بخار حلال در محلول از فشار بخار حلال خالص کمتر است.

برخی از محلول‌ها تا حد زیادی از قانون راتول انحراف نشان می‌دهند (شکل ۵-۱۳). با وجود این، حتی در چنین مواردی، جزء فراوان‌تر (حلال) تابعیت بیشتری از این قانون می‌کند موقعی که این جزء به حالت خالص خود نزدیک شود. بنابراین این قانون برای حلال در محلول‌های رقیق تقریب مناسبی است.

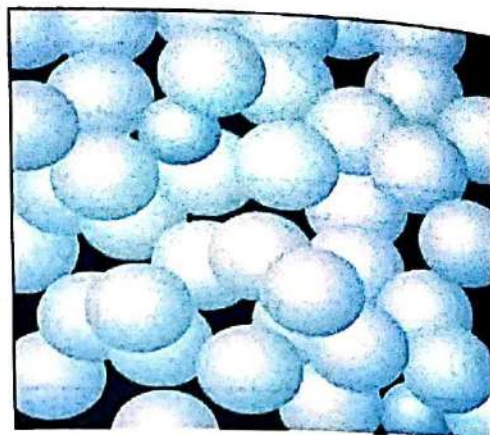
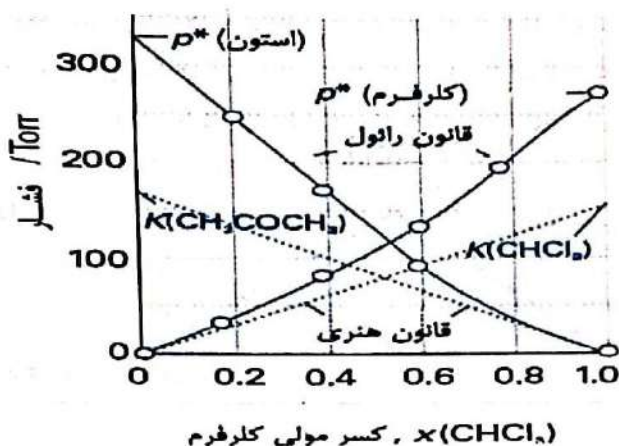
(ب) محلول‌های رقیق - ایده‌آل

در محلول ایده‌آل، حل‌شونده همانند حلال از قانون راتول تبعیت می‌کند با این وجود شیمی‌دان انگلیسی ویلیام هنری به‌طور تجربی کشف کرد که در محلول‌های حقیقی و در غلظت‌های کم، گرچه فشار بخار حل‌شونده با کسر مولی آن متناسب است ولی این ثابت تناسب با فشار بخار ماده‌ی خالص برابر نیست (شکل ۵-۱۴). قانون هنری عبارت است از:

$$p_B = x_B K_B$$

(۵-۲۳)





شکل ۱۵-۵ در محلول رقیق، مولکول‌های حلال (کرات بزرگتر) در محیطی قرار گرفته‌اند که با حالت حلال خالص تفاوت جزئی دارند. در حالی که، ذرات حل‌شونده در محیطی قرار دارند که با حالت حل‌شونده‌ی خالص کاملاً تفاوت دارد.

در این عبارت  $x_B$  کسر مولی حل‌شونده و  $K_B$  ثابت تجربی (با دیمانسیون فشار) است که به گونه‌ای تعیین می‌شود که منحنی فشار بخار  $B$  برحسب کسر مولی آن در نقطه‌ی  $x_B = 0$  مماس بر منحنی باشد. مخلوط‌هایی را که در آن حل‌شونده از قانون هنری و حلال از قانون راول تبعیت کنند محلول رقیق ایده‌آل می‌نامند. معادله‌هایی که از قانون هنری استخراج می‌شوند را نیز با بالاوند<sup>۵</sup> مشخص می‌کنیم. تفاوت رفتار حل‌شونده و حلال در غلظت‌های کم (که به ترتیب با قانون هنری و قانون راول مطرح می‌شوند) از این حقیقت ناشی می‌شود که در محلول رقیق مولکول‌های حلال در جوی قرار می‌گیرند که شباهت زیادی با مایع خالص دارد (شکل ۱۵-۵). برعکس، مولکول‌های حل‌شونده با مولکول‌های حلال احاطه شده‌اند، در نتیجه جو کاملاً متفاوتی را در مقایسه با حالت خالص خود احساس می‌کنند. بنابراین حلال مانند مایع خالص با تغییر جزئی رفتار می‌کند، در حالی که رفتار حل‌شونده با حالت خالص آن کاملاً متفاوت است، مگر در مواردی که مولکول‌های حلال و حل‌شونده بسیار شبیه باشند. در مورد اخیر، حل‌شونده هم از قانون راول تبعیت می‌کنند.

### مثال ۳-۵ بررسی اعتبار قوانین راول و هنری

فشار بخار هر یک از اجزای مخلوط پروپانون (استون،  $A$ ) و تری کلرومتان (کلروفرم،  $C$ ) در  $25^\circ C$  اندازه‌گیری شده‌است: نشان دهید که جزء زیادتر از قانون راول و جزء کمتر از قانون هنری تبعیت می‌کند. ثابت‌های هنری را به دست آورید.

$x_C$	۰	۰/۲۰	۰/۴۰	۰/۶۰	۰/۸۰	۱
$p_C/kPa$	۰	۴/۷	۱۱	۱۸/۹	۲۶/۷	۳۶/۲
$p_A/kPa$	۴۶/۳	۳۳/۳	۲۳/۳	۱۲/۳	۴/۹	۰

روش قانون‌های راول و هنری هر دو به نمودار فشار بخار جزئی برحسب کسر مولی مربوط‌اند. بنابراین فشارهای بخار جزئی را برحسب کسر مولی رسم کنید. در محدوده‌ای که آن جزء مقدارش زیادتر است (یعنی نقش حلال را دارد) از مقایسه‌ی داده‌ها با خط مستقیم،  $p_j = x_j p_j^*$ ، برای هر جزء قانون راول ارزیابی می‌شود. با یافتن خط راست  $p_j = x_j K_j$  به صورت خط مماس بر هر یک از فشارهای بخار جزئی در  $x$  های کوچک که آن جزء نقش حل‌شونده را دارد، قانون هنری ارزیابی می‌گردد.

جواب داده‌ها همراه با خطوط قانون رانول در شکل ۵-۱۶ رسم شده‌اند. از خطوط قانون هنری  $K = 23/2 \text{ kPa}$  برای پروپان و  $K = 22/0 \text{ kPa}$  برای تری کلرومتان به دست می‌آید. توجه کنید که چگونه داده‌ها حتی به‌ازای یک انحراف کوچک از  $x=1$  و  $x=0$  به‌ترتیب از قانون هنری و قانون رانول انحراف نشان می‌دهند. این انحراف‌ها را در بخش‌های ۵-۱۰ و ۵-۱۱ بررسی خواهیم کرد.

خودآزمایی ۵-۴ فشار بخار کلرومتان در مخلوط‌هایی با کسر مولی متفاوت در $25^\circ\text{C}$ به‌صورت زیر گزارش شده است:				
$x$	۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۹	۰٫۰۱۹	۰٫۰۲۴
$p/\text{kPa}$	۲۷٫۳	۴۸٫۴	۱۰۱	۱۲۶
$[\Delta\text{MPa}]$				

ثابت هنری آن را تخمین بزنید

در کاربردهای عملی، قانون هنری برحسب مولالیت،  $b$ ، حل‌شونده بیان می‌شود،  $p_B = b_B K_B$ . بعضی از داده‌های مربوط به قانون هنری در جدول ۵-۱ درج شده‌اند. همان‌طور که این داده‌ها کسر مولی حل‌شونده را به فشار بخار جزئی آن ربط می‌دهد، از آنها می‌توان برای محاسبه‌ی حلالیت گازها استفاده کرد. دانستن ثابت‌های هنری برای گازها در چربی‌ها و لیپیدها در مباحث مربوط به امور تنفسی مهم است، خصوصاً موقعی که فشار جزئی اکسیژن غیرعادی باشد، مثلاً در کوهنوردی و غواصی و همچنین در مباحث مربوط به عملکرد گازهای بیهوشی.

#### • یک مثال تشریحی کوتاه

جهت تخمین حلالیت مولار اکسیژن در آب  $25^\circ\text{C}$  اگر فشار جزئی اکسیژن جو در سطح دریا،  $21 \text{ kPa}$  باشد، می‌نویسیم:

$$b_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2}} = \frac{21 \text{ kPa}}{7.9 \times 10^4 \text{ kPa kg mol}^{-1}} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$$

مولالیت‌های محلول اشباع  $0.27 \text{ mmol kg}^{-1}$  است. جهت تبدیل این مقدار به غلظت مولار، فرض می‌کنیم که چگالی جرمی این محلول رقیق همان چگالی آب خالص در  $25^\circ\text{C}$  یا  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.99709 \text{ kg dm}^{-3}$  است. بنابراین غلظت مولاری اکسیژن برابر است با

$$[O_2] = b_{\text{O}_2} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.27 \text{ mmol kg}^{-1} \times 0.99709 \text{ kg dm}^{-3} = 0.27 \text{ mmol dm}^{-3} \quad \bullet$$

خودآزمایی ۵-۵ غلظت مولار نیتروژن را در آبی محاسبه کنید که در مجاورت هوا در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار دارد. فشارهای جزئی در مثال ۱-۳ محاسبه شده‌اند.

#### خواص محلول‌ها

ترمودینامیک اختلاط مایعات را در این بخش بررسی می‌کنیم. ابتدا مخلوط‌های ساده‌ای از مایعات را که تشکیل محلول ایده‌آل می‌دهند، بررسی می‌کنیم. بدین ترتیب نتایج ترمودینامیکی را به‌دست می‌آوریم که به بخش تصادفی مولکول‌های یک گونه در بین مولکول‌های گونه‌ی دیگری مربوط است. محاسبات این قسمت زمینه ساز بحث انحرافات محلول‌های حقیقی از رفتار ایده‌آلی است.

#### ۵-۴ مخلوط‌های مایع

نکات کلیدی (الف) انرژی گیس اختلاط دو مایع برای تشکیل محلول ایده‌آل همان‌طور محاسبه می‌گردد که برای گاز کامل انجام دادیم. انتالپی اختلاط صفر است و انرژی گیس فقط به انتروپی اختلاط مربوط می‌باشد. (ب) محلول مرتب محلولی است که انتروپی اختلاط آن با محلول ایده‌آل یکسان می‌باشد اما انتالپی آن غیر صفر است.

از ترمودینامیک می‌توان به خواص مخلوط‌های مایع پی‌برد، و از چند ایده‌ی ساده به یک جمع‌بندی کلی رسید.



جدول ۵-۱\* ثابت قانون هنری گازها در آب در دمای ۲۹۸ K

	$K / (\text{kPa kg mol}^{-1})$
$\text{CO}_2$	$3.01 \times 10^3$
$\text{H}_2$	$1.28 \times 10^5$
$\text{N}_2$	$1.56 \times 10^5$
$\text{O}_2$	$7.92 \times 10^4$

\* داده‌های بیشتری در بخش داده‌های انتهای کتاب آورده شده است.

## (الف) محلول‌های ایده‌آل

انرژی گیس اختلاط دو مایع برای تشکیل محلول ایده‌آل دقیقاً همان‌طور حساب می‌شود که برای اختلاط دو گاز قبلاً محاسبه کردیم (بخش ۵-۲). انرژی گیس کل قبل از اختلاط دو مایع عبارت است از:

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

(۲۴-۵ الف)

موقعی که مایعات با یکدیگر مخلوط می‌شوند، پتانسیل شیمیایی هر کدام از معادله‌ی ۵-۲۲ معین می‌شود و انرژی گیس کل از این قرار است:

$$G_f = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B)$$

(۲۴-۵ ب)

در نتیجه، انرژی گیس اختلاط عبارت است از تفاوت این دو معادله:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}$$

انرژی گیس اختلاط تشکیل محلول ایده‌آل

(۲۵-۵)

که  $n = n_A + n_B$  است. مانند مورد گازها، نتیجه می‌گیریم که انتروپی اختلاط دو مایع چنین است:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -nR \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}$$

انتروپی اختلاط تشکیل محلول ایده‌آل

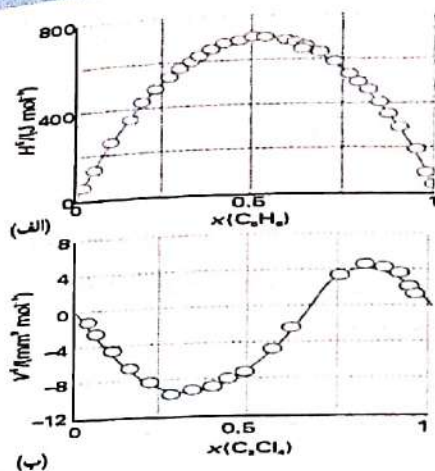
(۲۶-۵)

و چون  $\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S = 0$  است، انتالپی اختلاط ایده‌آل صفر است. حجم اختلاط ایده‌آل، تغییر در حجم به سبب اختلاط، نیز صفر است، چون از معادله‌ی ۳-۵۳  $(\partial G / \partial p)_T = V$  نتیجه می‌شود که  $\Delta_{\text{mix}} V = (\partial \Delta_{\text{mix}} G / \partial p)_T$  و چون  $\Delta_{\text{mix}} G$  در معادله‌ی ۵-۲۵ مستقل از فشار است، مشتق آن نسبت به فشار صفر است.

معادله‌ی ۵-۲۶ همان است که برای دو گاز به دست آمد و بنابراین تمام نتایج به دست آمده برای گازهای کامل در اینجا هم معتبر است: نیروی محرکه برای اختلاط، افزایش انتروپی سیستم به هنگام مخلوط شدن است و انتالپی اختلاط صفر است. دقت کنید که ایده‌آل بودن محلول مفهومی متفاوت از کامل بودن گاز دارد. در گازهای کامل، نیرویی بین ذرات وجود ندارد. در محلول‌های ایده‌آل، برهمکنش وجود دارند ولی متوسط آن برای نوع A-B در مخلوط با متوسط آن برای نوع‌های A-A و B-B در مایعات خالص برابر است. وابستگی انرژی گیس اختلاط به ترکیب به همان صورتی است که قبلاً در شکل ۷-۵ برای گازها نشان داده شد. همین موضوع هم برای انتروپی اختلاط واقعیت دارد، شکل ۹-۵.

محلول‌های واقعی از ذراتی تشکیل شده‌اند که در آن برهمکنش‌های A-A، A-B و B-B همگی متفاوتند. نه تنها به سبب اختلاط مایعات انتالپی تغییر می‌کند، بلکه یک تغییر انتروپی اضافی هم ممکن است ایجاد شود، زیرا ذرات هم‌نوع به جای این که در هم آمیخته شوند ممکن است حول یکدیگر جمع شوند و تشکیل خوشه دهند. اگر تغییر انتالپی مثبت و بزرگ باشد یا چنانچه تغییر انتروپی منفی و بسیار بزرگ باشد (به خاطر تجدید سازمان یافتن مولکول‌ها که منجر به مخلوط با نظم می‌شود)، در این صورت انرژی گیس اختلاط می‌تواند مثبت باشد، در این حالت تفکیک دو مایع به صورت خود به خودی انجام گرفته و دو مایع امتزاج ناپذیرند. ممکن است مایعات تا حدی امتزاج پذیر باشند، بدین مفهوم که فقط در محدوده‌ی خاصی از ترکیب امتزاج پذیر باشند.

یک نکته‌ی عملی بهتر است از واژه‌ی "گاز کامل به جای واژه‌ی متداول‌تر "گاز ایده‌آل" استفاده کنیم. در محلول ایده‌آل برهمکنش وجود دارد ولی بین گونه‌ها یکسان است. در گاز کامل، نه تنها برهمکنش‌ها یکسان، بلکه صفر است. به هر حال افراد کمی در تشخیص این تفاوت مهم مشکل دارند.



شکل ۱۷-۵ توابع اضافی تجربی در  $25^\circ\text{C}$  (الف)  $H^E$  برای بنزن-سیکلوپنتان. این نمودار نشان می‌دهد که چنین اختلاطی گرماگیر است (چون برای محلول ایده‌آل  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$  است). (ب) حجم اضافی،  $V^E$ ، برای تراکلرواتان - سیکلوپنتان. این نمودار نشان می‌دهد که در کسر مولی کم تراکلرواتان کاهش حجم و در کسر مولی زیاد افزایش حجم به وجود می‌آید (چون در محلول ایده‌آل  $\Delta_{\text{mix}} V = 0$  است).

### (ب) توابع اضافی و محلول‌های مرتب

خواص ترمودینامیکی محلول‌های حقیقی را می‌توان برحسب توابع اضافی،  $X^E$ ، مطرح کرد. یک تابع اضافی به صورت اختلاف بین خواص ترمودینامیکی مشاهده شده‌ی اختلاط و تابع مربوط به محلول ایده‌آل تعریف می‌شود. به عنوان مثال، انتروپی اضافی،  $S^E$ ، چنین تعریف می‌شود:

$$S^E = \Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}}$$

تعریف انتروپی اضافی

[۲۷-۵]

که  $\Delta_{\text{mix}} S^{\text{ideal}}$  در معادله‌ی ۲۶-۵ داده شده است. انتالپی و حجم اضافی هر دو با انتالپی و حجم مشاهده شده‌ی اختلاط برابرند، زیرا مقادیر مربوط به محلول ایده‌آل صفر است. دو نمونه از وابستگی توابع اضافی به ترکیب در شکل ۱۷-۵ نشان داده شده است. در شکل ۱۷-۵ (الف)، از مقادیر مثبت مشخص می‌شود که برهمکنش‌های A-B در مخلوط از برهمکنش‌های A-A و B-B در مایعات خالص (بنزن و سیکلوپنتان خالص) ضعیف‌ترند. شکل مقارن منحنی گویای این است که برهمکنش‌های A-A و B-B قدرت‌های مشابهی دارند. در شکل ۱۷-۵ (ب) وابستگی حجم اضافی،  $V^E$ ، به ترکیب مخلوط تراکلرواتان و سیکلوپنتان نشان داده شده است. در کسرهای مولی زیاد سیکلوپنتان، با اضافه کردن تراکلرواتان، محلول متراکم می‌شود، زیرا ساختار حلقوی سیکلوپنتان به انباشتگی ناقص مولکول‌ها منجر می‌گردد. اما با اضافه شدن مایع تراکلرواتان، مولکول‌ها در مخلوط به صورت فشرده‌تر قرار می‌گیرند. به طور مشابه، در کسرهای مولی زیاد تراکلرواتان، با اضافه شدن سیکلوپنتان محلول منبسط می‌شود، زیرا مولکول‌های تقریباً مسطح تراکلرواتان در مایع خالص به صورت فشرده قرار دارند که با اضافه شدن مولکول‌های حلقوی بزرگ سیکلوپنتان این فشردگی دچار اختلال می‌شود.

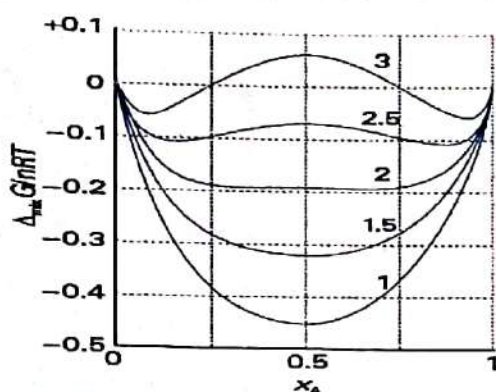
میزان انحراف توابع اضافی از صفر ملاکی برای میزان غیریاده‌آلی محلول است. در این ارتباط، یک سیستم الگوی مفید، محلول مرتب است که در آن  $H^E \neq 0$  ولی  $S^E = 0$  است. محلول مرتب را می‌توان چنین تصور کرد که در آن دو نوع ذره به طور تصادفی توزیع می‌شوند، مانند محلول ایده‌آل، اما انرژی برهمکنش متفاوتی دارند، می‌توان به این مبحث از لحاظ کمی بیشتر پرداخت، با این فرض که انتالپی اضافی به ترکیب وابسته است،

$$H^E = n\xi RT x_A x_B$$

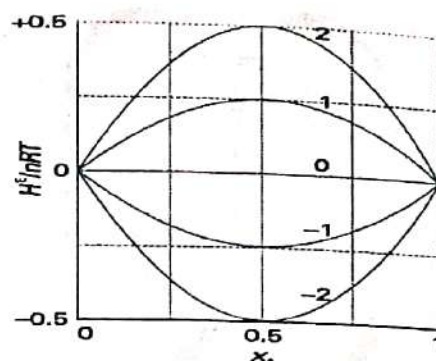
(۲۸-۵)

که  $\xi$  پارامتر بدون بعد و معیاری از انرژی برهمکنش AB نسبت به برهمکنش‌های AA و BB است. تابع معادله‌ی ۲۸-۵ در نمودار ۱۸-۵ رسم شده است، که شبیه نمودار تجربی شکل ۱۷-۵ است. اگر  $\xi < 0$  باشد، اختلاط گرمازا بوده و برهمکنش‌های حل‌شونده - حلال مساعدتر از برهمکنش‌های حلال - حلال و حل‌شونده - حل‌شونده است. اگر  $\xi > 0$  باشد، اختلاط گرماگیر است.





شکل ۵-۱۹ انرژی گیبس اختلاط به‌ازای مقادیر مختلف پارامتر  $\xi$



شکل ۵-۱۸ انتالپی اضافی بر اساس یک مدل که با  $\xi x_A x_B$  متناسب است، برای مقادیر مختلف  $\xi$  نشان داده شده است.

کنجکاوی با استفاده از نمودار بالا  $\xi$  را ثابت گرفته و دما را تغییر دهید. به‌ازای چه مقدار از  $x_A$ ، انتالپی اضافی بیشترین وابستگی را به دما نشان می‌دهد.

چون انتروپی اختلاط محلول مرتب و محلول ایده‌آل برابر است، انرژی گیبس اضافی برابر با انتالپی اضافی بوده و انرژی گیبس اختلاط برابر است با

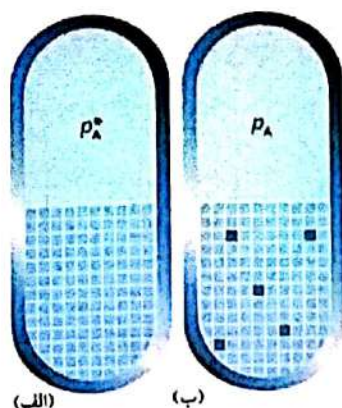
$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\} \quad (5-29)$$

شکل ۵-۱۹ نشان می‌دهد که چگونه  $\Delta_{\text{mix}} G$  با ترکیب به ازای  $\xi$  های مختلف تغییر می‌کند. ویژگی مهمی برای نمودار با  $\xi > 2$  مشاهده می‌شود و آن وجود دو می‌نیم است که با یک ماکزیمم جدا شده‌اند. مفهوم چنین مشاهده‌ای این است که اگر  $\xi > 2$  باشد، سینم به طور خود به خود به دو فاز با ترکیب‌های متناظر با دو می‌نیم جدا می‌شوند. چنین جداشدنی مربوط به کاهش انرژی گیبس است. این بحث را در بخش‌های ۵-۶ و ۵-۱۰ پی می‌گیریم.

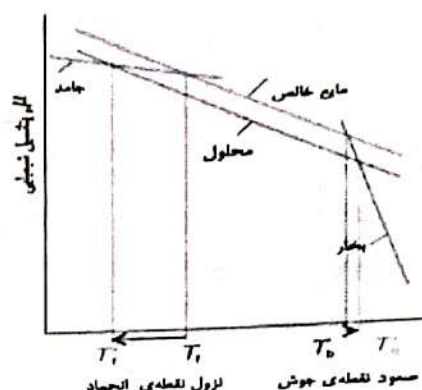
## ۵-۵ خواص کولیگاتیو

نکات کلیدی یک خاصیت کولیگاتیو فقط به تعداد ذرات موجود حل‌شونده بستگی دارد، نه به ماهیت آن ذرات. (الف) تمام خواص کولیگاتیو از کاهش پتانسیل شیمیایی مایع حلال بر اثر حضور حل‌شونده ناشی می‌شود. (ب) افزایش نقطه‌ی جوش با مولالیتی حل‌شونده متناسب است. (ج) کاهش نقطه‌ی انجماد هم با مولالیتی حل‌شونده متناسب است. (د) حل‌شونده‌هایی با نقطه‌ی ذوب بالا و انتالپی ذوب زیاد، حلالیت کمی در دماهای عادی دارند. (ه) رابطه‌ی فشار اسمز با غلظت مولی حل‌شونده را معادله‌ی وانت هوف تعیین می‌کند که روش حساسی برای تعیین جرم مولی می‌باشد.

خواصی که در این بخش بررسی می‌کنیم عبارتند از کاهش فشار بخار، افزایش نقطه‌ی جوش، کاهش نقطه‌ی انجماد و فشار اسمزی و همگی ناشی از حضور حل‌شونده است. در محلول‌های رقیق، تمام خواص مورد بحث فقط به تعداد ذرات حل‌شونده موجود بستگی داشته و به ماهیت آنها ربطی ندارد. بدین علت به چنین خواصی، خواص کولیگاتیو (به معنی "وابسته بودن به مجموعه") گویند. در مباحث بعدی، فرض می‌کنیم که حل‌شونده، غیر فرار است و لذا در بخار سهمی ندارد. همچنین فرض خواهیم کرد که حل‌شونده در حلال جامد حل نمی‌شود، یعنی بر اثر انجماد حلال خالص، جامد از محلول جدا می‌شود. فرض آخری مسئله را بسیار آسان می‌کند، و برای بسیاری از مخلوط‌ها صحیح است، اما با عملیات جبری بیشتری می‌توان آن را کنار گذاشت هر چند با در نظر گرفتن آن، نکته‌ی جدیدی حاصل نمی‌شود.



شکل ۵-۲۱ فشار بخار مایع خالص نشان دهنده‌ی توازن بین افزایش انتروپی ناشی از تبخیر و کاهش بی‌نظمی است که در محیط اتفاق می‌افتد (الف) در اینجا ساختار مایع با پلاک‌های مربعی نشان داده شده است. (ب) در حضور حل شونده (مربعات توپر) بی‌نظمی فاز متراکم بیش از مقدار آن برای مایع خالص است و تعادل کمتری برای دسترسی به فاز بخار بی‌نظم‌تر وجود دارد.



شکل ۵-۲۰ پتانسیل شیمیایی حلال در حضور حل شونده. دقت کنید که کاهش پتانسیل شیمیایی مایع اثر بیشتری بر نقطه‌ی انجماد دارد تا بر نقطه‌ی جوش، علت آن به زاویه‌هایی بر می‌گردد که خطوط یکدیگر را قطع می‌کنند

#### (الف) جنبه‌های مشترک خواص کولیگاتیو

منشأ تمام خواص کولیگاتیو کاهش پتانسیل شیمیایی حلال مایع است که به دلیل حضور حل شونده اتفاق می‌افتد. در محلول رقیق - ایده‌آل پتانسیل شیمیایی از  $\mu_A^*$  مربوط به حلال خالص به  $\mu_A^* + RT \ln x_A$  در حضور حل شونده کاهش می‌یابد (چون  $x_A < 1$  است،  $\ln x_A$  منفی است). حل شونده تأثیری بر پتانسیل شیمیایی بخار حلال و حلال جامد ندارد، چون حل شونده در این دو فاز وجود ندارد. همان‌طور که در شکل ۵-۲۰ نشان داده شده است، به‌خاطر کاهش پتانسیل شیمیایی حلال، تعادل مایع - بخار در دمای بالاتری اتفاق می‌افتد (نقطه‌ی جوش افزایش می‌یابد) و تعادل جامد - مایع در دمای پایین‌تری رخ می‌دهد (نقطه‌ی انجماد کاهش می‌یابد).

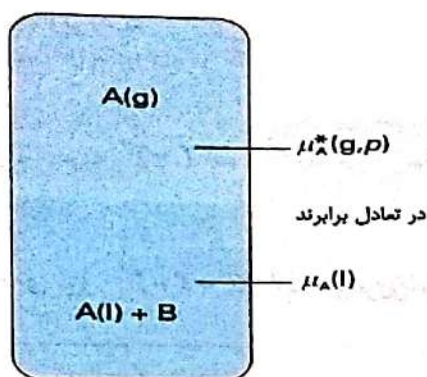
منشأ مولکولی کاهش پتانسیل شیمیایی به برهم‌کنش بین مولکول‌های حلال و حل شونده ربط ندارد، زیرا حتی در محلول‌های ایده‌آل (که انتالپی اختلاط صفر است) چنین کاهشی اتفاق می‌افتد. پس اگر چنین پدیده‌ای اثر انتالپی نیست باید اثر انتروپی باشد. فشار بخار حلال مایع خالص تعادل محلول به انتروپی بیشتر را نشان می‌دهد، که با تبخیر مایع و تبدیل آن به گاز نامنظم‌تر چنین افزایشی تحقق می‌یابد. به سبب حضور حل شونده، مایع حتی در محلول ایده‌آل هم دارای یک سهم اضافی انتروپی خواهد بود. چون انتروپی مایع در محلول از مقدار آن در مایع خالص بیشتر است، تمایل کمتری برای تشکیل بخار خواهد داشت (شکل ۵-۲۱). بنابراین، اثر حل شونده به صورت کاهش فشار بخار و در نتیجه افزایش نقطه‌ی جوش نمایان می‌شود. به‌طور مشابه، افزایش بی‌نظمی مولکولی در محلول با تمایل به انجماد مقابله می‌کند. در نتیجه، تعادل بین جامد و محلول در دمای پایین‌تری برقرار می‌شود. از این‌رو نقطه‌ی انجماد کاهش می‌یابد.

روشی که برای مبحث کمی در رابطه با افزایش نقطه‌ی جوش و کاهش نقطه‌ی انجماد به کار می‌بریم پیدا کردن دمایی است که در ۱ atm، در آن دما یک فاز (بخار یا جامد خالص) پتانسیل شیمیایی برابر با حلال در محلول داشته باشد. این دمای تعادلی جدید در ۱ atm، دمای تبدیل فاز است. از این‌رو این دما، نقطه‌ی جوش جدید یا نقطه‌ی انجماد جدید حلال به حساب می‌آید.

#### (ب) افزایش نقطه‌ی جوش

تعادل ناهمگن مورد نظر در جوش بین بخار حلال و حلال در محلول در ۱ atm است (شکل ۵-۲۲). حلال را با A و حل شونده را





شکل ۵-۲۲ در محاسبه‌ی صعود نقطه‌ی جوش، تعادل ناهمگن بین A در بخار خالص و A در محلول دخیل است. A حلال و B حل شونده است

با B نشان می‌دهیم. تعادل در دمایی برقرار می‌شود که،  
(۳۰-۵)°

(در تمام این بحث فشار ۱ atm است و صریحاً نوشته نخواهد شد). در دلیل بعدی نشان خواهیم داد که حضور حل شونده با کسر مولی  $x_B$  نقطه‌ی جوش نرمال را از  $T^*$  به  $T^* + \Delta T$  بالا می‌برد، به طوری که

$$\Delta T = K x_B \quad K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H} \quad (۳۱-۵)^\circ$$

دلیل ۵-۱ افزایش نقطه‌ی جوش یک حلال  
معادله‌ی ۳۰-۵ را می‌توان چنین بازآرایی کرد:

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} G}{RT}$$

که  $\Delta_{\text{vap}} G$  انرژی گیس تبخیر حلال خالص (A) و  $x_B$  کسر مولی حل شونده است. در ابتدا، باید رابطه‌ای بین تغییر در ترکیب و تغییر حاصله در دمای جوش پیدا کنیم. از دو طرف نسبت به دما دیفرانسیل گرفته و از معادله‌ی گیبس-هلمهولتز، معادله‌ی ۳-۵۵ ( $(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$ )، استفاده نموده تا عبارت سمت راست را به صورت زیر بنویسیم:

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d(\Delta_{\text{vap}} G/T)}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2}$$

هر دو طرف معادله را در  $dT$  ضرب نموده و از  $x_A = 1$ ، متناظر با  $\ln x_A = 0$  (به ازای  $T = T^*$ ، نقطه‌ی جوش A خالص) تا  $x_A$  (موقعی که نقطه‌ی جوش  $T$  است) انتگرال می‌گیریم:

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A = -\frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T^2} dT$$

از طرف چپ تا  $\ln x_A$ ، که برابر با  $\ln(1 - x_B)$  است انتگرال گرفته می‌شود. در طرف راست با فرض ثابت بودن انتالپی تبخیر در محدوده‌ی دمایی کوچک می‌توان آنرا از انتگرال خارج و بعد انتگرال‌گیری نمود. بنابراین، خواهیم داشت:

$$\ln(1 - x_B) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \int_{T^*}^T \frac{1}{T^2} dT$$

و بنابراین

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

حال می‌توان فرض کرد که مقدار حل شونده کم بوده به طوری که  $x_B \ll 1$  باشد. در این صورت می‌توان نوشت،  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$

و به نتیجه زیر رسید:

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

در نهایت، چون  $T \approx T^*$  است، نتیجه می گیریم که

$$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

در رابطه‌ی فوق  $\Delta T = T - T^*$  است. بنابراین معادله‌ی ۳۱-۵ به دست می آید.

از آنجایی که در استخراج معادله‌ی ۳۱-۵ به ماهیت حل‌شونده اشاره‌ای نشد و فقط کسر مولی آن مطرح است، افزایش نقطه‌ی جوش یک خاصیت کولیگاتیو محسوب می‌شود. مقدار  $\Delta T$  به خواص حلال بستگی دارد و بیشترین مقدار آن به حلال‌هایی مربوط است که نقطه‌ی جوش بالایی دارند<sup>۱</sup>. در کاربردهای عملی معادله‌ی ۳۱-۵ را در محلول‌های رقیق که کسر مولی B با مولالیتی آن،  $b$  متناسب است، چنین می‌نویسیم:

$$\Delta T = K_b b$$

افزایش نقطه‌ی جوش

(۳۲-۵)

که  $K_b$  ثابت نقطه‌ی جوش تجربی حلال است (جدول ۲-۵).

(ج) کاهش نقطه‌ی انجماد

تعادل ناهمگن مورد نظر در اینجا بین حلال جامد A و محلولی است که کسر مولی حل‌شونده در آن  $x_B$  است (شکل ۲۳-۵). در نقطه‌ی انجماد، پتانسیل شیمیایی A در دو فاز برابر است:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

(۳۳-۵)<sup>۲</sup>

تنها تفاوت موجود بین محاسبات فعلی و قبلی وجود پتانسیل شیمیایی جامد به جای پتانسیل شیمیایی بخار است، لذا می‌توانیم از معادله‌ی ۳۱-۵ به رابطه‌ی زیر برسیم:

$$\Delta T = K'_f x_B$$

$$K'_f = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H}$$

(۳۴-۵)<sup>۲</sup>

که  $\Delta T$  کاهش نقطه‌ی انجماد،  $T^* - T$  و  $\Delta_{\text{fus}} H$  انتالپی انجماد حلال است. مقادیر بزرگتر کاهش نقطه‌ی انجماد در حلال‌هایی مشاهده می‌شود که انتالپی انجماد کم و نقطه‌ی ذوب بالایی دارند. موقعی که محلول رقیق باشد، کسر مولی حل‌شونده با مولالیتی آن،  $b$ ، متناسب است و عموماً معادله‌ی اخیر چنین نوشته می‌شود:

$$\Delta T = K_f b$$

کاهش نقطه‌ی انجماد

(۳۵-۵)

که  $K_f$  ثابت نقطه‌ی انجماد تجربی است (جدول ۲-۵). با مشخص شدن ثابت انجماد سنجی حلال، می‌توان از کاهش نقطه‌ی انجماد جرم مولی حل‌شونده را از روشی تعیین کرد که به انجماد سنجی<sup>۲</sup> موسوم است. این روش از جنبه‌ی تاریخی هم مورد توجه است.

۱- بر اساس قانون تروتون (بخش ۳-۳)،  $\Delta_{\text{vap}} H / T^*$  یک ثابت است، بنابراین معادله‌ی ۳۱-۵ به شکل  $\Delta T \approx T^*$  بوده و مستقل از  $\Delta_{\text{vap}} H$  است.

۲- cryoscopy



یک نکته‌ی مختصر: بسط سری یک لگاریتم طبیعی به صورت  $\ln(1-x) = -x - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 + \dots$  است، مشروط بر آن‌که  $-1 < x < 1$  باشد. اگر  $x \ll 1$  باشد، جملاتی که دارای  $x$  با توان بیشتر از یک است بسیار کوچکتر از یک گردیده و  $\ln(1-x) \approx -x$  می‌گردد.

جدول ۵-۲ \* ثابت‌های نقطه‌ی انجماد و نقطه‌ی جوش

$K_b / (K \text{ kg mol}^{-1})$	$K_f / (K \text{ kg mol}^{-1})$	
۲,۵۳	۵,۱۲	بنزن
	۴۰	کافور
۳,۰۳	۷,۲۷	فنول
۰,۵۱	۱,۸۶	آب

\* داده‌های بیشتری در بخش داده‌های انتهای کتاب ارائه شده است.

## (د) حلالیت

گرچه حلالیت دقیقاً یک خاصیت کولیگاتیو نیست، (چون حلالیت با ماهیت حل‌شونده تغییر می‌کند) آن را می‌توان از روشی تخمین زد که قبلاً به کار بردیم. اگر حل‌شونده‌ی جامد با یک حلال در تماس باشد، انحلال تا اشباع شدن محلول ادامه پیدا می‌کند. اشباع شدن یک حالت تعادلی است، که حل‌شونده‌ی حل نشده با حل‌شونده حل شده در تعادل است. بنابراین، در یک محلول اشباع شده پتانسیل شیمیایی حل‌شونده‌ی جامد خالص  $\mu_B^*(s)$  با پتانسیل شیمیایی  $B$  در محلول،  $\mu_B$ ، برابر است (شکل ۵-۲۴). چون پتانسیل شیمیایی در مورد اخیر برابر است با  $\mu_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$ ، می‌توان نوشت:

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \quad (۳۶-۵)^\circ$$

این معادله با معادله‌ی اولیه در بخش قبلی یکی است، با این تفاوت که کمیت‌ها در این معادله به حل‌شونده‌ی  $B$  نه به حلال  $A$  مربوط‌اند. در دلیل زیر نشان می‌دهیم که

$$\ln x_B = \frac{\Delta_{fus} H}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{حلالیت ایده‌آل} \quad (۳۷-۵)^\circ$$

دلیل ۵-۲ حلالیت یک حل‌شونده‌ی ایده‌آل

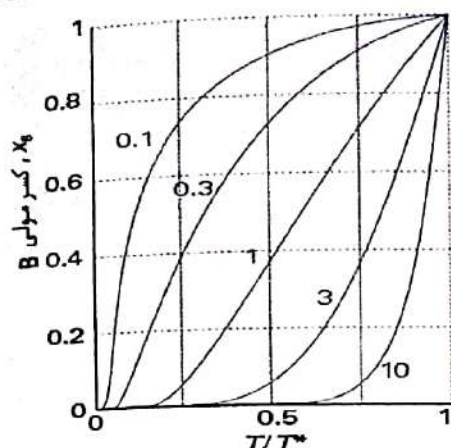
شروع کار مانند دلیل ۵-۱ است، ولی هدف متفاوت است. در این مورد، هدف یافتن کسر مولی  $B$  در محلولی است که در دمای  $T$  در حالت تعادل باشد. لذا به بازآرایی آخرین معادله می‌پردازیم:

$$\ln x_B = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{fus} G}{RT}$$

همانند دلیل ۵-۱، با دیفرانسیل گرفتن و استفاده از معادله‌ی گیبس-دوهم، تغییر در ترکیب  $d \ln x_B$  را به تغییر دما مرتبط می‌سازیم. سپس از دمای ذوب  $B$  (به‌ازای  $x_B = 1$  و  $\ln x_B = 0$ ) تا پایین‌ترین دمای مورد نظر (به‌ازای  $x_B$  بین ۰ و ۱) انتگرال می‌گیریم:

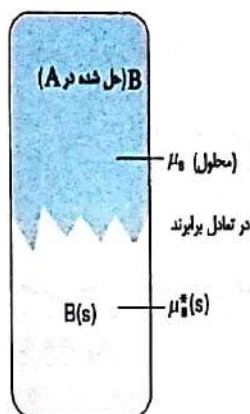
$$\int_0^{\ln x_B} d \ln x_B = \frac{1}{R} \int_{T_f}^T \frac{\Delta_{fus} H}{T^2} dT$$

اگر انتالپی ذوب  $B$  در محدوده‌ی دمایی مورد نظر ثابت فرض شود، از انتگرال بیرون آمده و معادله‌ی ۵-۳۷ به‌دست می‌آید. معادله‌ی

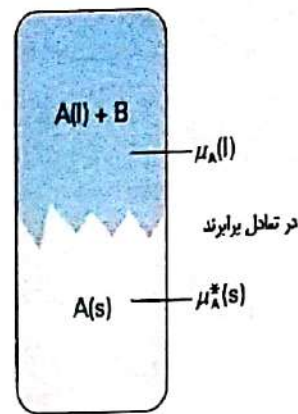


شکل ۵-۲۵ تغییر حلالیت (کسر مولی حل شونده در محلول اشباع) با دما ( $T^*$ ) دمای انجماد حل شونده است. روی هر منحنی مقدار  $\Delta_{\text{fus}} H / RT^*$  نوشته شده است.

کنجکاری رابطه‌ای برای ضریب دمایی حلالیت،  $dx_B / dT$  به دست آورده و برحسب تابعی از دما برای چند مقدار انتالپی ذوب رسم کنید.



شکل ۵-۲۴ در محاسبه‌ی حلالیت، تعادل ناهمگن بین جامد خالص B و B در محلول دخیل است.



شکل ۵-۲۳ در محاسبه‌ی نزول نقطه‌ی انجماد، تعادل ناهمگن بین A در جامد خالص و A در محلول دخیل است. A حلال و B حل شونده‌ای است که در جامد A نامحلول است.

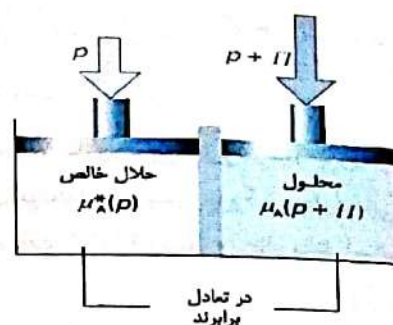
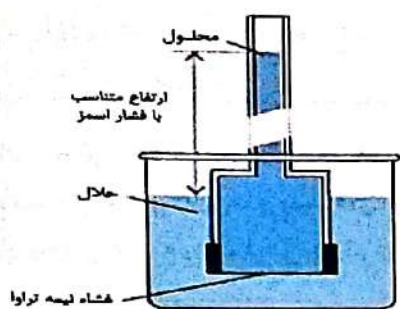
۵-۳۷ در شکل ۵-۲۵ رسم شده است. این معادله نشان می‌دهد اگر دما از نقطه‌ی ذوب B پایین‌تر رود، حلالیت آن به صورت نمایی با دما کاهش می‌یابد. در ضمن حل شونده‌هایی با نقطه‌ی ذوب بالا و انتالپی ذوب بزرگ در دماهای معمولی حلالیت کمی دارند. با وجود این، از معادله‌ی ۵-۳۷ نباید انتظار نتایج زیاد دقیق داشت، زیرا این معادله بر مبنای تقریب‌هایی، از جمله رفتار ایده‌آلی محلول، به دست آمده است که به طور جدی زیر سؤال هستند. یکی از جنبه‌های چنین تقریب‌هایی این است که این معادله نمی‌تواند این واقعیت را نشان دهد که حل شونده در حلال‌های مختلف حلالیت‌های متفاوتی دارد، زیرا هیچ خصوصیتی از حلال در این معادله ظاهر نشده است.

#### (ه) اسمز

پدیده‌ی اسمز (ریشه‌ی یونانی این واژه به معنی "فشار دادن" است) عبور خودبه‌خودی حلال خالص به محلولی است که با یک غشاء نیمه‌تراوا از حلال جدا شده باشد. غشاء نیمه‌تراوا غشایی است که نسبت به حلال تراوا ولی نسبت به حل شونده ناتراوا باشد (شکل ۵-۲۶). فشار اسمز  $\Pi$  فشاری است که باید بر محلول وارد شود تا جریان انتقال حلال متوقف شود. یکی از مهمترین موارد اسمز، انتقال سیالات از غشاهای سلول است. این انتقال مبنای روش اسمومتری هم هست، که در آن جرم مولی از اندازه‌گیری فشار اسمز تعیین می‌شود. از اسمومتری در تعیین جرم مولی ماکرومولکول‌ها استفاده‌ی زیادی می‌شود.

در شمای ساده‌ی شکل ۵-۲۷، فشار مخالف از بالای محلولی به وجود می‌آید که خود پدیده‌ی اسمز را ایجاد کرده است. تعادل موقعی برقرار می‌شود که فشار هیدروستاتیکی ستون محلول با فشار اسمزی برابر باشد. مشکل این شمای ساده مربوط به وارد شدن حلال در محلول و در نتیجه رقیق شدن آن است و لذا بررسی آن مشکل‌تر از شمایی است که در شکل ۵-۲۶ نشان داده شده، که در آن جریانی وجود ندارد و غلظت‌ها بدون تغییر باقی می‌مانند.





شکل ۵-۲۷ شمای ساده‌ای برای آزمایش فشار اسمز، A در طرفین غشاء موقعی به تعادل می‌رسد که حلال به اندازه‌ی کافی در محلول وارد شده باشد تا اختلاف فشار هیدروستاتیکی مناسبی ایجاد شود.

شکل ۵-۲۶ تعادل به کار گرفته شده در محاسبه‌ی فشار اسمزی  $\Pi$  بین حلال خالص A در فشار  $p$  در یک طرف غشاء نیمه‌تراوا و A به عنوان جزئی از محلول در طرف دیگر غشاء، که فشار آن برابر با  $p + \Pi$  است.

بررسی ترمودینامیکی اسمز بر اساس این واقعیت است که در تعادل، پتانسیل شیمیایی حلال باید در طرفین غشاء برابر باشد. پتانسیل شیمیایی حلال به خاطر حضور حل‌شونده کاهش یافته ولی با اعمال فشار به مقدار "خالص" خود بر می‌گردد. همان‌طور که در دلیل زیر نشان داده شده است از این برابری، فشار اسمز در محلول‌های رقیق از معادله‌ی وانت هوف معین می‌شود:

$$\Pi = [B]RT$$

$$^{\circ}(38-5) \quad \text{معادله‌ی وانت هوف}$$

که  $[B] = n_B / V$  غلظت مولی حل‌شونده است.

دلیل ۵-۳ معادله‌ی وانت هوف

پتانسیل شیمیایی در طرف حلال خالص، که فشار آن  $p$  است، برابر با  $\mu_A^*(p)$  است. پتانسیل شیمیایی حلال در طرف دیگر، به خاطر حضور حل‌شونده که کسر مولی حلال را از ۱ به  $x_A$  کاهش می‌دهد، کمتر است. با وجود این، چون محلول تحت فشار بیشتر  $p + \Pi$  قرار دارد، پتانسیل شیمیایی A افزایش می‌یابد. چون پتانسیل شیمیایی A دو طرف در حالت تعادل برابرند، می‌توان چنین نوشت:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi)$$

حضور حل‌شونده را به طریق زیر به حساب می‌آوریم:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A$$

در بخش ۳-۹ (معادله‌ی ۳-۵۷) دیدیم که چگونه اثر فشار را در پتانسیل شیمیایی به حساب آوریم:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

که  $V_m$  حجم مولی حلال خالص A است، از ادغام این سه معادله نتیجه می‌گیریم که،

$$-RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

این عبارت ما را قادر به محاسبه فشار اضافی مورد نیاز  $\Pi$  می‌سازد که باید بر محلول اعمال گردد تا پتانسیل شیمیایی حلال به مقدار "خالص" آن برسد و تعادل در دو طرف غشاء نیمه تراوا برقرار گردد. در محلول‌های رقیق،  $\ln x_A$  می‌تواند با  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$  جایگزین شود. همچنین فرض می‌کنیم محدوده‌ی فشار به قدری کوچک است که حجم مولی حلال ثابت می‌ماند. در این صورت،  $V_m$  را می‌توان از انتگرال بیرون آورد و چنین نوشت:

$$RTx_B = \Pi V_m$$

اگر محلول رقیق باشد،  $x_B \approx n_B / n_A$  است. به علاوه، چون برای کل حجم حلال،  $V$  داریم  $n_A V_m = V$ ، معادله‌ی اخیر به معادله‌ی ۳۸-۵ ساده می‌شود.

از آنجایی که اثر اسمز هم به راحتی قابل اندازه‌گیری و هم مقدار آن بزرگ است، متداول‌ترین کاربرد اسموتری اندازه‌گیری جرم مولی ماکرومولکول‌ها (پروتئین‌ها و پلیمرهای سنتز شده) است. چون از انحلال مولکول‌های بسیار بزرگ، محلول‌هایی ایجاد می‌شود که از رفتار ایده‌آلی دور هستند، فرض می‌شود که معادله‌ی وانت هوف صرفاً جمله‌ی اول یک بسط ویریال مانند است:

$$\Pi = [J]RT\{1 + B[J] + \dots\}$$

(۴۰-۵)

(حل‌شونده را با  $J$  نشان داده‌ایم تا با  $B$  دیگر این عبارت اشتباه نشود). جملات اضافی این عبارت اثرات غیر ایده‌آلی را به حساب می‌آورد. ثابت تجربی  $B$  را ضریب ویریال اسمزی می‌نامند.

#### مثال ۴-۵ استفاده از اسموتری در تعیین جرم مولی یک ماکرومولکول

فشار اسمزی محلول‌هایی از پلی(وینیل کلرید)، PVC، در سیکلو هگزانون در ۲۹۸ K در زیر داده شده است. فشار بر حسب ارتفاع ستون محلول (با چگالی جرمی  $\rho = 0.980 \text{ g cm}^{-3}$ ) در توازن با فشار اسمزی است. جرم مولی پلیمر را به دست آورید.

$c / (\text{g dm}^{-3})$	۱.۰۰	۲.۰۰	۴.۰۰	۷.۰۰	۹.۰۰
$h / \text{cm}$	۰.۲۸	۰.۷۱	۲.۰۱	۵.۱۰	۸.۰۰

روش فشار اسمزی در یک سری از غلظت‌های جرمی،  $c$ ، اندازه‌گیری می‌شود، سپس از رسم  $\Pi / c$  بر حسب  $c$  جرم مولی پلیمر به دست می‌آید. از معادله‌ی ۴۰-۵ با  $[J] = c / M$  استفاده می‌کنیم، که  $c$  غلظت جرمی پلیمر و  $M$  جرم مولی آن است. فشار اسمز با  $\Pi = \rho g h$  (مثال ۱-۱) و  $g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$  به فشار هیدروستاتیک ربط دارد. با چنین جایگزین‌هایی معادله‌ی ۴۰-۵ تبدیل می‌شود به،

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} \left( 1 + \frac{Bc}{M} + \dots \right) = \frac{RT}{\rho g M} + \left( \frac{RTB}{\rho g M^2} \right) c + \dots$$

بنابراین، برای یافتن  $M$ ، نمودار  $h/c$  را بر حسب  $c$  رسم می‌کنیم تا خط راستی با عرض از مبدأ  $RT / \rho g M$  در  $c = 0$  به دست آید. جواب از داده‌های این مثال، مقادیر زیر برای ترسیم معادله به دست می‌آید:

$c / (\text{g dm}^{-3})$	۱.۰۰	۲.۰۰	۴.۰۰	۷.۰۰	۹.۰۰
$(h/c) / (\text{cm g}^{-1} \text{ dm}^3)$	۰.۲۸	۰.۳۶	۰.۵۰۳	۰.۷۲۹	۰.۸۸۹

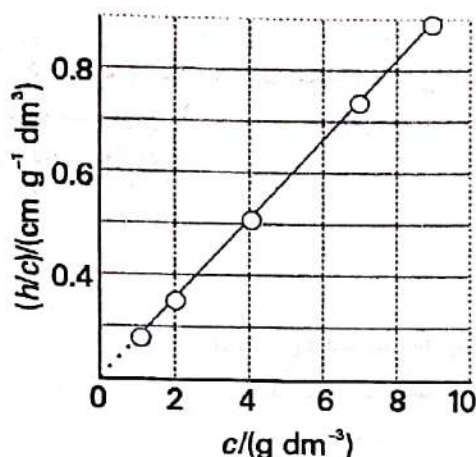
این نقاط در شکل ۲۸-۵ نشان داده شده‌اند. عرض از مبدأ ۰.۲۱ به دست می‌آید. بنابراین

$$M = \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0.21 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3} = \frac{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(980 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ ms}^{-2})} \times \frac{1}{2.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}} = 1.2 \times 10^5 \text{ kg mol}^{-1}$$

که از  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  استفاده شده است. اغلب جرم مولی ماکرومولکول‌ها بر حسب دالتون (Da)، با  $1 \text{ Da} = m_u$ ، گزارش می‌شوند. جرم مولی ماکرومولکول در این مثال حدود ۱۲۰ kDa است. اسموترهای مدرن فشار اسمز را بر حسب پاسکال می‌خوانند، بنابراین آنالیز داده‌ها ساده‌تر و می‌توان معادله‌ی ۴۰-۵ را مستقیماً به کار برد. چنانچه در فصل ۱۹ خواهیم دید، مقدار به دست آمده از اسموتری "جرم مولی عددی متوسط" است.

خودآزمایی ۵-۶ کاهش نقطه‌ی انجماد را برای غلیظ‌ترین محلول در مثال بالا حدس بزنید،  $K_f$  را حدود  $1.0 \text{ K} / (\text{mol kg}^{-1})$  فرض کنید.





شکل ۵-۲۸ نمودار به کار رفته در تعیین جرم مولی از روش اسموتری. جرم مولی از عرض از مبدأ در  $c=0$  به دست می‌آید.

کنجکاوای ضریب ویرال اسمزی  $B$  را با استفاده از این داده‌ها حساب کنید.



### استفاده در بیولوژی

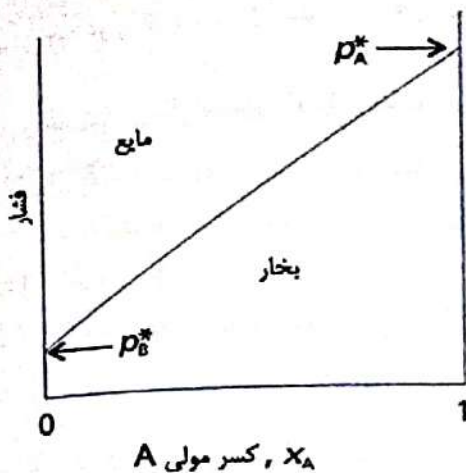
#### ۱-۵I اسمز در فیزیولوژی و بیوشیمی

اسمز به سلول‌های بیولوژیکی کمک می‌کند تا ساختار خود را حفظ کنند. غشاءهای سلول نیمه تراوا هستند و آب، مولکول‌های کوچک و یون‌های هیدراته شده از آنها عبور می‌کنند ولی پلیمرهای حیاتی سنتز شده داخل سلول از آنها عبور نمی‌کنند. تفاوت غلظت حل‌شونده در درون و بیرون سلول به فشار اسمز منجر می‌شود و آب با حمل مولکول‌های کوچک غذایی وارد محلول غلیظ‌تر درون سلول می‌شود. ورود آب سلول را متورم می‌دارد، برعکس بر اثر از دست دادن آب سلول کوچک می‌شود. این اثرات در داروهای مصرفی روزانه مهم است. برای سالم ماندن سلول‌های خون، محلول‌هایی که با جریان خون برای انتقال خون و تغذیه سیاهرگ‌ها تزریق می‌شوند باید با خون هم اسمز باشند، به این معنی که فشار اسمز آنها با فشار اسمز خون یکسان باشد. اگر محلول تزریق شده خیلی رقیق یا هیپوتونیک<sup>۱</sup> باشد، برای تساوی فشارهای اسمز لازم است جریان حلال وارد سلول شود. این پدیده باعث ترکیدن و مرگ سلول می‌شود که به آن همولیز گویند. اگر محلول تزریقی خیلی غلیظ یا هایپرتونیک<sup>۲</sup> باشد، برای تساوی فشارهای اسمز، حلال از سلول خارج شده و در نتیجه سلول کوچک و دچار مرگ می‌شود.

اسمز اساس دیالیز است. دیالیز روش متداولی است که برای مقاصد زیر به کار می‌رود: خارج ساختن ناخالصی‌ها از محلول‌های ماکرومولکول بیولوژیکی، مطالعه و بررسی اتصال مولکول‌های کوچک به ماکرومولکول‌ها، اتصال یک بازدارنده به یک آنزیم، یک آنتی بیوتیک به DNA و هر فعالیت تعاونی یا بازدارندگی توسط مولکول‌های کوچک که به مولکول‌ها بزرگ متصل می‌گردد. برای خالص سازی، محلولی از ماکرومولکول را که ناخالصی مانند یون‌ها یا مولکول‌های کوچک (مانند پروتئین‌های کوچک یا اسیدهای نوکلئیک) دارند در کیسه‌ای می‌ریزند که این کیسه به عنوان یک غشاء نیمه تراوا عمل می‌کند و سپس آن را در حلال قرار می‌دهند. مولکول‌های کوچک از کیسه عبور می‌کنند اما مولکول‌های بزرگ ماکرومولکول نمی‌توانند عبور کنند. در نتیجه مولکول‌های کوچک با خارج شدن از کیسه، ماکرومولکول‌ها را ترک می‌کنند. برای خالص سازی عملاً لازم است از چندین حلال استفاده شود تا بیشترین ناخالصی از کیسه دیالیز خارج شود.

#### نمودارهای فاز سیستم‌های دو جزئی

نمودار فاز سیستم یک جزئی را در فصل ۴ بررسی کردیم. به سبب اضافه شدن ترکیب سیستم به عنوان یک متغیر اضافی، نمودار فاز سیستم‌های دوتایی پیچیده‌تر است. با وجود این، چنین نمودارهایی برای بررسی نمودارهای فاز سیستم‌های ایده‌آل و حقیقی، که بر مبنای داده‌های تجربی بنا شده‌اند، بسیار مفید می‌باشد.



شکل ۵-۲۹ تغییر فشار بخار کل مخلوط دوتایی ایده‌آل برحسب کسر مولی A در مایع، موقعی که از قانون راول تابعیت می‌کند.

### ۵-۶ نمودارهای فشار بخار

نکات کلیدی با استفاده از قانون راول، فشار بخار سیستم دوتایی متشکل از دو مایع فرار محاسبه می‌شود. (الف) ترکیب بخار در تعادل با مخلوط دوتایی از قانون دالتون محاسبه می‌شود. (ب) ترکیب فازهای بخار و مایع در تعادل در انتهای خط اتصال قرار می‌گیرند. (ج) با استفاده از قانون اهرم، وفور نسبی هر فاز تعادلی محاسبه می‌شود.

فشار بخار جزئی اجزای محلول ایده‌آل دو مایع فرار، به ترکیب مخلوط مایع بر اساس قانون راول (بخش ۵-۳) ربط دارد:

$$p_A = x_A p_A^* \quad p_B = x_B p_B^* \quad (۴۱-۵)^\circ$$

که  $p_A^*$  فشار بخار A خالص و  $p_B^*$  فشار بخار B خالص است. فشار بخار کل  $p$  مخلوط برابر است با:

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \quad (۴۲-۵)^\circ$$

این معادله نشان می‌دهد که فشار بخار کل (در دمای ثابت) به‌طور خطی از  $p_B^*$  تا  $p_A^*$  تغییر می‌کند، وقتی که  $x_A$  از ۰ به ۱ تغییر کند (شکل ۵-۲۹).

#### (الف) ترکیب بخار

ترکیب فازهای مایع و بخاری که در تعادل‌اند ضرورتاً یکسان نیست و احساس کلی این است که بخار نسبت به جزء فرارتر غنی‌تر است. چنین انتظاری در زیر تأیید می‌شود. فشارهای جزئی از معادله ۱-۱۳ معین می‌شوند. از قانون دالتون نتیجه می‌گیریم که کسرهای مولی در بخار،  $y_A$  و  $y_B$ ، عبارتند از:

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B}{p} \quad (۴۳-۵)$$

برای محلول ایده‌آل، فشارهای جزئی و فشار کل با استفاده از معادله ۵-۴۱ برای  $p_i$  و معادله ۵-۴۲ برای فشار بخار کل  $p$  برحسب کسرهای مولی در مایع معین می‌شوند، که به نتیجه زیر منجر می‌شود،

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A} \quad y_B = 1 - y_A \quad (۴۴-۵)^\circ$$

در شکل ۵-۳۰ ترکیب بخار برحسب ترکیب فاز مایع برای مقادیر معینی از  $p_A^* / p_B^* > 1$  رسم شده است. ملاحظه کنید که در تمام موارد  $y_A > x_A$  است، یعنی بخار، در مقایسه با مایع، نسبت به جزء فرارتر غنی‌تر است. توجه کنید که اگر B غیر فرار باشد، به‌طوری که در دمای موردنظر  $p_B^* = 0$  باشد، در این صورت این جزء در بخار سهمی نخواهد داشت ( $y_B = 0$ ).



معادله‌ی ۴۲-۵ نشان می‌دهد که چگونه فشار بخار کل مخلوط با ترکیب مایع تغییر می‌کند. از آنجایی که می‌توانیم با استفاده از معادله‌ی ۴۴-۵ ترکیب مایع را به ترکیب بخار ربط دهیم، فشار بخار کل را هم می‌توان به ترکیب بخار مرتبط کرد:

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \quad (۴۵-۵)$$

این عبارت در شکل ۳۱-۵ رسم شده است.

#### (ب) تفسیر نمودارها

اگر فرآیند تقطیر مورد نظر باشد، هر دو ترکیب مایع و بخار مورد توجه بوده و منطقی است که دو نمودار ۲۹-۵ و ۳۱-۵ در یک نمودار ادغام شوند (شکل ۳۲-۵). نقطه‌ی  $a$  فشار بخار مخلوطی با ترکیب  $x_A$  را مشخص می‌کند. نقطه‌ی  $b$  ترکیب بخاری را نشان می‌دهد که در این فشار با مایع در تعادل است. تفسیر مناسب‌تری برای نمودار فاز می‌توان ارائه داد چنانچه محور افقی، ترکیب کلی سیستم،  $z_A$  را نشان دهد. اگر محور افقی نمودار فشار بخار را با  $z_A$  نشانه‌گذاری کنیم، سپس تمام نقاط بالاتر از منحنی بالایی، سیستم تحت فشاری را نشان می‌دهد که فقط فاز مایع دارد (فشار اعمال شده از فشار بخار بیشتر است). لذا  $z_A = x_A$  است، یعنی ترکیب کلی سیستم با ترکیب فاز مایع یکی است. اما نقاط واقع در زیر منحنی پایینی به فشارهای بسیار کمی مربوط‌اند که سیستم فقط فاز بخار دارد (فشار اعمال شده کمتر از فشار بخار است)، لذا  $z_A = y_A$  را داریم.

نقاط بین دو منحنی به سیستمی مربوط‌اند که دو فاز مایع و بخار حضور دارند. برای تفسیر چنین سیستمی، فرض کنید فشار مخلوطی با ترکیب کلی  $a$  در شکل ۳۳-۵ را کاهش می‌دهیم. با بیرون کشاندن پیستون می‌توان فشار را کم کرد (شکل ۳۴-۵). با چنین تغییری ترکیب کلی سیستم بدون تغییر می‌ماند، لذا سیستم بر روی خط عمودی پایین می‌آید که از  $a$  می‌گذرد. این خط عمودی را هم ترکیب (ایزوپلت) می‌نامند، که از کلمات یونانی به معنی "فراوانی یکسان" گرفته شده است. تا قبل از رسیدن به  $a_1$  (موقعی که فشار به  $p_1$  می‌رسد) نمونه فقط فاز مایع دارد. در  $a_1$  مایع با بخار به تعادل می‌رسد. همان‌طور که ملاحظه کردیم، ترکیب بخار با  $a_1'$  معین می‌شود. خط افقی که این دو نقطه را به هم وصل می‌کند، خط اتصال نام دارد. ترکیب مایع همان ترکیب اولیه است ( $a_1$  بر روی هم ترکیب  $a$  قرار دارد)، لذا می‌توان نتیجه گرفت که در چنین فشاری واقعاً بخار محسوسی وجود ندارد. با وجود این، مقدار بخار بسیار اندکی با ترکیب  $a_1'$  موجود است.

حال اثر کاهش فشار به مقدار  $p_2$  را در نظر می‌گیریم، یعنی سیستم را به فشاری می‌بریم که ترکیب کلی آن با نقطه‌ی  $a_2'$  مشخص شود. این نقطه زیر فشار بخار مایع اولیه است، لذا آنقدر تبخیر می‌شود تا فشار بخار مایع باقی‌مانده به  $p_2$  برسد. حال می‌دانیم که ترکیب چنین مایعی باید  $a_2$  باشد. به علاوه ترکیب بخار تعادلی با این مایع از نقطه‌ی  $a_2'$  واقع در انتهای دیگر خط اتصال معین می‌شود. اگر فشار به  $p_2$  کاهش یابد، تنظیم مجدد مشابهی در ترکیب فازها اتفاق می‌افتد و حالا ترکیب مایع و بخار به ترتیب با نقاط  $a_2$  و  $a_2'$  مشخص می‌شود. نقطه‌ی دوم مربوط به سیستمی است که ترکیب بخار با ترکیب کلی سیستم یکی است، لذا نتیجه می‌گیریم که مقدار مایع موجود عملاً صفر است. اما مقدار بسیار کم مایع باقی‌مانده دارای ترکیب  $a_2$  است. با کاهش بیشتر فشار، سیستم به نقطه‌ی  $a_3$  منتقل می‌شود. در این مرحله، فقط بخار وجود دارد و ترکیب آن با ترکیب کلی سیستم (ترکیب مایع اولیه) یکی است.

#### (ج) قاعده‌ی اهرم

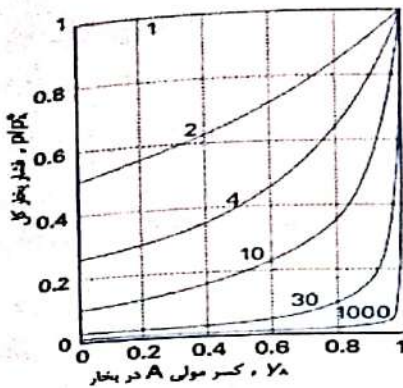
یک نقطه در منطقه‌ی دو فازی نمودار فاز نه فقط مشخص‌کننده‌ی کیفی حضور دو فاز است، بلکه مقادیر نسبی آنها را هم مشخص می‌کند. برای پیدا کردن مقادیر نسبی فازهای تعادلی  $\alpha$  و  $\beta$ ، فواصل  $l_\alpha$  و  $l_\beta$  را در راستای خط اتصال اندازه‌گیری می‌کنیم و سپس از قاعده‌ی اهرم استفاده می‌کنیم (شکل ۳۵-۵):

(۴۶-۵)

#### قاعده‌ی اهرم

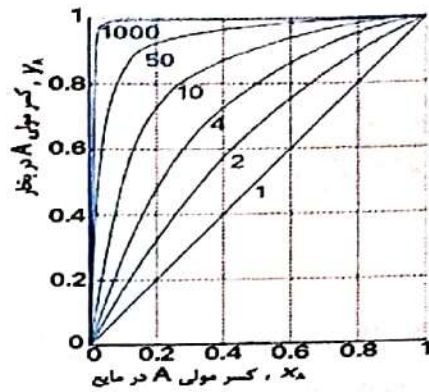
$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$

که  $n_\alpha$  مقدار فاز  $\alpha$  و  $n_\beta$  مقدار فاز  $\beta$  است. برای موردی که در شکل ۳۵-۵ تشریح شده، چون  $l_\beta = r l_\alpha$  است، مقدار فاز  $\alpha$  تقریباً دو برابر مقدار فاز  $\beta$  می‌باشد.



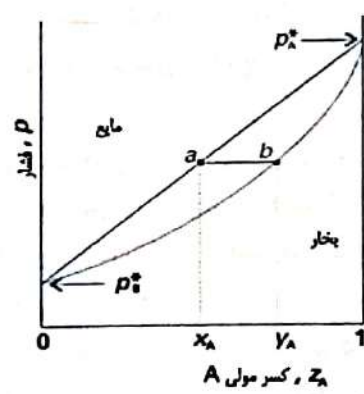
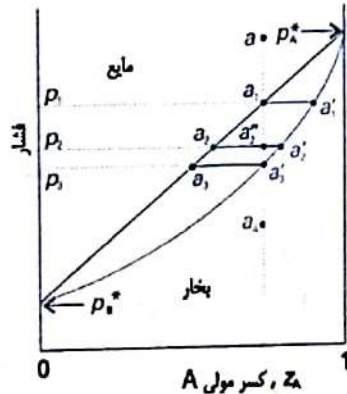
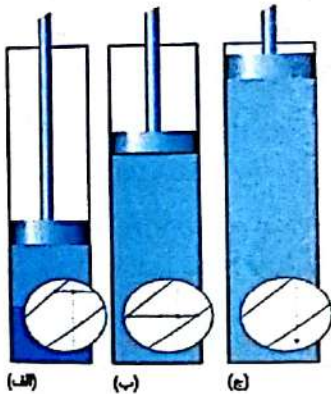
شکل ۳۱-۵ وابستگی فشار بخار سیستم مربوط به شکل ۳۰-۵ که برحسب کسر مولی A در بخار با استفاده از معادله ۴۵-۵ محاسبه و ترسیم شده است. مقدار  $p_A^*/p_B^*$  بر روی هر منحنی نوشته شده است.

کنجکاو برای بازسازی نتایج شکل ۳۱-۵، در ابتدا معادله ۴۵-۵ را بازآرایی کنید به طوری که  $p_A/p_A^*$  بر حسب تابعی از  $y_A$  و نسبت  $p_A^*/p_B^*$  بیان شود. سپس  $p_A/p_A^*$  را بر حسب  $y_A$  برای چند مقدار مختلف  $p_A^*/p_B^* > 1$  رسم کنید.



شکل ۳۰-۵ کسر مولی A در بخار یک محلول ایده آل دوتایی که برحسب کسر مولی آن در مایع نشان داده شده است. از معادله ۴۴-۵، مقادیر مختلفی از  $p_A^*/p_B^*$  (که بر روی هر منحنی نوشته شده) محاسبه شده است. A فراتر از B است. در تمام موارد، بخار نسبت به مایع از A غنی تر است.

کنجکاو برای بازسازی نتایج شکل ۳۰-۵، در ابتدا معادله ۴۴-۵ را برحسب تابعی از  $x_A$  و  $p_A^*/p_B^*$  بنویسید. سپس  $y_A$  را بر حسب  $x_A$  برای چند مقدار مختلف  $p_A^*/p_B^* > 1$  رسم کنید.

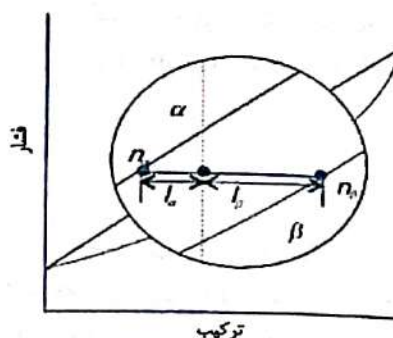
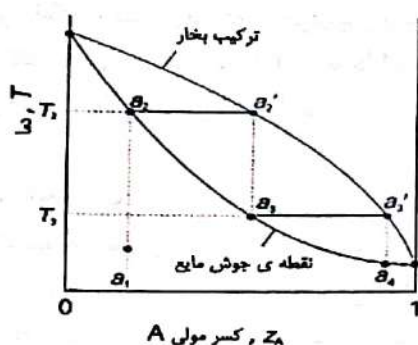


شکل ۳۴-۵ (الف) مایع در ظرف با بخار در تعادل است. از بخشی از نمودار فاز که بر روی شکل قرار داده شده، ترکیب و فراوانی فازها (از قاعده ای اهرم) مشخص شده است. (ب) موقعی که با بیرون کشاندن پستون فشار تغییر کند، با خط اتصال که در نمودار فاز نشان داده شده است، ترکیب فازها تنظیم می شود. (ج) موقعی که پستون به قدری بیرون کشیده شود که مایع تماماً تبخیر شود و فقط فاز بخار حضور داشته باشد، با بیرون کشیدن پستون فشار افت می کند و این نقطه در نمودار فاز به منطقه ای یک فازی انتقال می یابد.

شکل ۳۳-۵ نقاطی از نمودار فشار-ترکیب که در متن مطرح شده است. خط عمودی که از  $a$  می گذرد یک هم ترکیب، خطی با ترکیب ثابت برای کل سیستم، را نشان می دهد.

شکل ۳۲-۵ وابستگی فشار بخار کل محلول ایده آل به کسر مولی A در کل سیستم. هر نقطه بین دو منحنی به حالتی مربوط است که مایع و بخار هر دو وجود دارند. خارج از این محدوده، فقط یک فاز داریم. همان طور که در متن توضیح داده شده، کسر مولی A را با  $z_A$  نشان داده ایم.





شکل ۳۵-۵ نمودار دما - ترکیب برای محلول ایده‌آلی که در آن فرارتر از B است. از جوشاندن و متراکم کردن پی‌درپی مایعی با ترکیب اولیه  $a_1$ ، مایعی به‌دست می‌آید که همان جزء خالص A است. این فن جداسازی را تقطیر جزء جزء می‌نامند.

شکل ۳۵-۵ قاعده‌ی اهرم. از فواصل  $l_\beta$  و  $l_\alpha$  برای به‌دست آوردن نسبت مقادیر فازهای  $\alpha$  (مانند فاز بخار) و  $\beta$  (مثلاً فاز مایع) موجود در تعادل استفاده می‌شود. این قاعده از این نظر قاعده‌ی اهرم نامیده می‌شود که قاعده‌ی مشابهی بین جرم‌های دوطرف اهرم و فاصله‌ی آنها تا نقطه‌ی اتکاء وجود دارد (برای توازن  $m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$ ).

دلیل ۴-۵ قاعده‌ی اهرم

برای اثبات قاعده‌ی اهرم،  $n = n_\alpha + n_\beta$  را می‌نویسیم. مقدار کل A با  $n z_A$  برابر است. مقدار کل A از جمع مقدار آن در دو فاز حاصل می‌شود:

$$n z_A = n_\alpha x_A + n_\beta y_A$$

همچنین،

$$n z_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A$$

از تساوی این دو عبارت نتیجه می‌گیریم که،

$$n_\alpha (x_A - z_A) = n_\beta (z_A - y_A)$$

که با معادله‌ی ۴۶-۵ متناظر است.

• یک مثال تشریحی کوتاه

در نقطه‌ی  $p_1$  در شکل ۳۳-۵، نسبت  $l_{vap}/l_{liq}$  تقریباً برای این خط اتصال بی‌نهایت است، لذا  $n_{liq}/n_{vap}$  هم تقریباً بی‌نهایت است. از این رو بخار به مقدار ناچیزی وجود دارد. با کاهش فشار به  $p_r$ ، نسبت  $l_{vap}/l_{liq}$  حدود ۰/۵ می‌شود و لذا  $n_{liq}/n_{vap} \approx ۰/۵$  و مقدار مایع حدود ۰/۵ برابر مقدار بخار است. با کاهش فشار به  $p_r$ ، نمونه تقریباً به‌طور کامل به صورت گازی در می‌آید، چون  $l_{vap}/l_{liq} \approx ۰$  است، نتیجه می‌گیریم که فقط یک مقدار جزئی از مایع وجود دارد.

۷-۵ نمودارهای دما - ترکیب

نکات کلیدی (الف) با استفاده از نمودار فاز می‌توان فرآیند تقطیر جزء جزء را بحث نمود. (ب) بسته به قدرت نسبی نیروهای بین مولکولی، آزنوتروپ با نقطه‌ی جوش بالا یا پایین ممکن است تشکیل شود. (ج) فشار بخار سیستمی متشکل از مایعات امتزاج ناپذیر، از جمع فشار بخار مایعات خالص به‌دست می‌آید. (د) می‌توان با استفاده از نمودار فاز، تقطیر مایعات با امتزاج پذیری محدود را بررسی کرد.

برای بررسی تقطیر به نمودار فاز دما - ترکیب نیاز داریم و مرزهای چنین نموداری ترکیب فازهایی را نشان می‌دهد که در دماهای مختلف (و فشار معینی، معمولاً ۱ atm) در تعادل‌اند. یک نمونه از آن در شکل ۵-۳۶ نشان داده شده است. توجه کنید که در این مورد فاز مایع در قسمت پایین نمودار قرار دارد.

### (الف) تقطیر مخلوط‌ها

ملاحظه کنید که چه اتفاقی می‌افتد اگر مایعی با ترکیب  $a_1$  در شکل ۵-۳۶ را گرم کنیم. وقتی دما به  $T_1$  می‌رسد این مایع می‌جوشد، در این صورت ترکیب مایع  $a_2$  (که با  $a_1$  یکی است) و ترکیب بخار (که فقط به مقدار ناچیزی وجود دارد)  $a'_1$  است. بخار نسبت به جزء فرارتر A (جزئی با نقطه‌ی جوش پایین‌تر) غنی‌تر است. از محل قرار گرفتن نقطه‌ی  $a_2$  می‌توانیم ترکیب بخار را در نقطه‌ی جوش تعیین کنیم و از موقعیت خط اتصالی که  $a_2$  را به  $a'_1$  متصل می‌کند می‌توانیم دمای جوش ( $T_1$ ) مخلوط مایع اولیه را بخوانیم. در تقطیر ساده، بخار خارج و متراکم می‌شود. از این روش برای جداسازی مایع فرار از حل‌شونده‌ی غیر فرار یا جامد می‌توان استفاده نمود. در تقطیر جزء جزء، چرخه‌ی جوش و تراکم پی‌درپی تکرار می‌شود. از این روش برای جدا سازی مایعات فرار استفاده می‌شود. اکنون با بررسی تغییرات حاصله در هنگام گرم کردن مجدد اولین مایع متراکم شده با ترکیب  $a_2$ ، تغییرات را دنبال می‌کنیم. نمودار فاز نشان می‌دهد که این مخلوط در  $T_1$  می‌جوشد و بخاری با ترکیب  $a'_2$  می‌دهد که نسبت به جزء فرارتر غنی‌تر شده است. اگر بخار بیرون کشیده شود، اولین قطره‌ی مایع شده‌ی آن با ترکیب  $a_2$  است. می‌توان چرخه را آنقدر تکرار کرد که تقریباً A خالص به‌دست آید و B خالص در مایع باقی بماند.

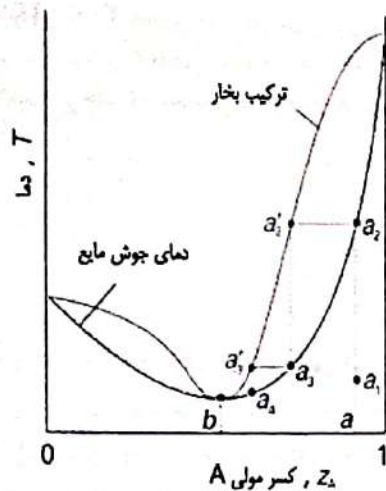
کارایی ستون تقطیر برحسب سینی‌های نظری مطرح می‌شود، که تعداد مراحل تبخیر و تراکمی است که برای رسیدن به مایعی با ترکیب مشخص از محلول مورد نظر لازم است. برای رسیدن به درجه‌ای از تفکیک که با خط نقطه چین در شکل ۵-۳۷ (الف) نشان داده شده است به ستونی با ۳ سینی نظری نیاز داریم. برای رسیدن به همین درجه‌ی تفکیک برای سیستم نشان داده شده در شکل ۵-۳۷ (ب)، که در آن فشار بخار جزئی اجزای محلول به‌هم نزدیک‌تر است، به ستونی با پنج سینی نظری نیاز داریم.

### (ب) آزنوتروپ‌ها

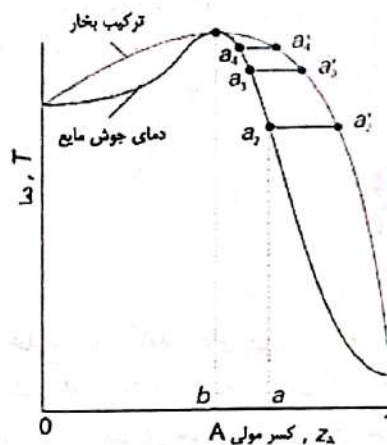
گرچه بسیاری از نمودارهای دما - ترکیب مایعات مشابه با حالت ایده‌آل نشان داده شده در شکل ۵-۳۶ هستند، لیکن در موارد مهمی با حالت ایده‌آل تفاوت‌های زیادی دارند. در نمودار فاز یک ماکزیمم مشاهده می‌شود (شکل ۵-۳۸) اگر برهمکنش‌های بین A و B، فشار بخار مخلوط را به کمتر از مقدار حالت ایده‌آلی کاهش دهد. در عمل برهمکنش‌های A-B مایع را پایدار می‌کند. در چنین مواردی، انرژی گیس اضافی،  $G^E$  (بخش ۵-۴) منفی است (در مقایسه با حالت ایده‌آل، تمایل بیشتری به اختلاط دارد). مخلوط‌های تری کلرومتان-پروپانول و نیتریک اسید - آب نمونه‌هایی از این مواردند. نمودار فازی که یک می‌نیمم نشان می‌دهد (شکل ۵-۳۹)، وضعیت ناپایدارتر بودن آن نسبت به محلول ایده‌آل را می‌رساند. در این صورت، برهمکنش‌های A-B نامساعدند. در چنین مخلوط‌هایی  $G^E$  مثبت است (کمتر از حالت ایده‌آل تمایل به اختلاط دارد). ممکن است سهم‌های ناشی از اثرات انتالپی و انتروپی هر دو وجود داشته باشند. مخلوط‌های دی‌اکسان - آب و اتانول - آب از این نوع‌اند.

انحراف‌ها از حالت ایده‌آلی همیشه آنقدر قوی نیست که به ایجاد ماکزیمم یا می‌نیمم در نمودار فاز منجر شود، ولی اگر چنین انحراف‌های قوی وجود داشته باشند، اثرات مهمی در تقطیر خواهند داشت. مایعی با ترکیب  $a$  را در سمت راست نقطه‌ی ماکزیمم شکل ۵-۳۸ در نظر بگیرید. بخار (در  $a'_1$ ) نسبت به محلول در حال جوش (در  $a_2$ ) از A غنی‌تر است. چنانچه بخار خارج (و در جای دیگر مایع شود)، سپس مایع باقی‌مانده ترکیبی پیدا می‌کند که نسبت به B غنی‌تر است، مانند نقطه‌ی  $a_2$ ، و بخار تعادلی با چنین مخلوطی ترکیب  $a'_2$  دارد. با خارج کردن بخار، ترکیب مایع در حال جوش به نقطه‌ای مانند  $a_2$  منتقل می‌شود، که بخار آن ترکیب  $a'_2$  دارد. بدین ترتیب، با ادامه‌ی تبخیر و خارج شدن A ترکیب مایع باقی‌مانده به سمت B جابه‌جا می‌شود. نقطه‌ی جوش مایع افزایش می‌یابد و بخار نسبت به B غنی‌تر می‌شود. موقعی که آنقدر A تبخیر شود که ترکیب مایع به نقطه‌ی  $b$  برسد، بخار با

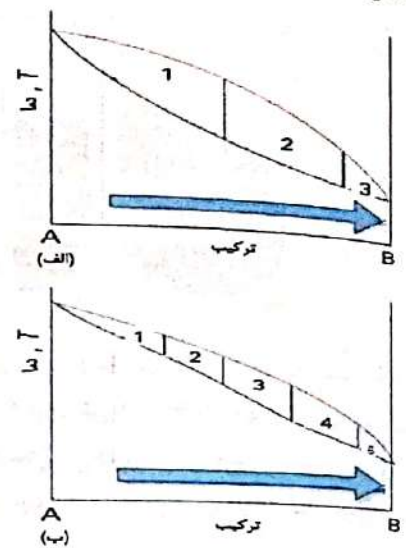




شکل ۳۹-۵ آزوتروپی با نقطه‌ای جوش پایین. موقعی که مخلوطی در  $a$  تقطیر جزء جزء می‌شود، بخار تعادلی در ستون تقطیر به طرف  $b$  جا به جا می‌شود و در نهایت در چنین ترکیبی بدون تغییر باقی می‌ماند.



شکل ۳۸-۵ آزوتروپی با نقطه‌ای جوش بالا. اگر مایعی با ترکیب  $a$  تقطیر شود، ترکیب مایع باقی‌مانده به سمت  $b$  تغییر می‌کند و در آنجا متوقف می‌شود.



شکل ۳۷-۵ تعداد سینی‌های نظری، تعداد مراحل است که برای رسیدن به درجه‌ای از تفکیک دو جزء مخلوط بدان نیاز داریم. سیستم‌های نشان داده شده دارای (الف) ۳ و (ب) ۵ سینی نظری‌اند.

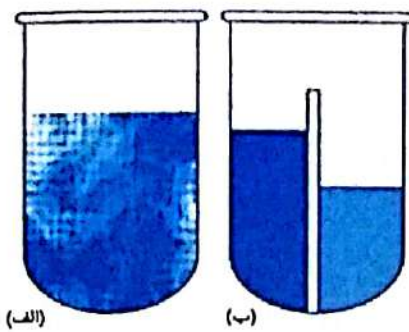
مایع ترکیب یکسانی دارد. اکنون تبخیر بدون تغییر دما اتفاق می‌افتد. گفته می‌شود که مخلوط تشکیل آزوتروپ داده است.<sup>۱</sup> موقعی که به ترکیب آزوتروپ می‌رسیم دو مایع را با تقطیر نمی‌توان از هم جدا کرد، زیرا بخار همان ترکیب مایع را دارد. یک نمونه از چنین آزوتروپی محلول هیدروکلریک اسید-آب است که آزوتروپ آن با ۸۰ درصد جرمی آب در دمای  $108.6^\circ\text{C}$  بدون تغییر ترکیب می‌جوشد.

سیستمی که در شکل ۳۹-۵ نشان داده شده است هم یک آزوتروپ است، ولی نوع آن متفاوت است. فرض کنید از مخلوطی با ترکیب  $a_1$  شروع کرده و تغییرات بخار را در ستون جداکننده‌ای (در واقع لوله شیشه‌ای عمودی که با حلقه‌های شیشه‌ای برای ایجاد سطح تماس بیشتر پر شده باشد) بررسی می‌کنیم. این مخلوط در  $a_1$  می‌جوشد تا تولید بخاری با ترکیب  $a'_1$  کند. این بخار در ستون به مایعی با همان ترکیب متراکم می‌شود (که با  $a_2$  نشان داده شده است). مایع با بخار خود در  $a'_2$  به تعادل می‌رسد و این بخار در ارتفاع بالاتری در لوله به مایعی با همین ترکیب متراکم می‌شود، که حالا با  $a_3$  مشخص شده است. بنابراین تقطیر جزء جزء، بخار را به سمت ترکیب آزوتروپ در  $b$  سوق می‌دهند و در آنجا متوقف می‌شود. بخار آزوتروپ از بالای ستون خارج می‌شود. یک نمونه از چنین سیستمی اتانول-آب است، موقعی که مقدار آب به ۴ درصد جرمی و دما به  $78^\circ\text{C}$  برسد، بدون تغییر می‌جوشد.

(ج) مایعات امتزاج ناپذیر

بالاخره تقطیر دو مایع امتزاج ناپذیر، مانند اکتان و آب، را بررسی می‌کنیم. در تعادل، مقدار ناچیزی از  $A$  در  $B$  و به‌طور مشابه مقدار ناچیزی از  $B$  در  $A$  حل شده است: هر مایع از جزء دیگری اشباع شده است (شکل ۴۰-۵ الف). در نتیجه، فشار بخار کل مخلوط به  $p = p_A + p_B$  نزدیک است. اگر دما به حدی بالا برده شود که فشار بخار کل با فشار جو برابر شود، جوش شروع و مواد حل‌شونده از محلول خارج می‌شوند. با وجود این، چنین جوشیدنی باعث آشفته‌گی شدید در مخلوط می‌شود، لذا هر جزء

۱- آزوتروپ از کلمات یونانی به معنی جوش بدون تغییر گرفته شده است.



شکل ۴۰-۵ تقطیر (الف) دو مایع امتزاج ناپذیر که می‌توان آن‌را به صورت (ب) تقطیر توأم دو جزء مجزا در نظر گرفت. جوش موقعی اتفاق می‌افتد که مجموع فشارهای جزئی با فشار خارجی برابر باشد.

به صورت اشباع در جزء دیگر باقی می‌ماند، و خارج شدن آنقدر ادامه می‌یابد تا محلول‌های بسیار رقیق در ظرف باقی بمانند. وجود چنین تماس ذاتی مهم است: دو مایع امتزاج ناپذیر که در ظرفی شبیه به شکل ۴۰-۵ (ب) گرم می‌شوند در دمای یکسان نمی‌جوشند. به دلیل حضور جزء دوم، "مخلوط" در دمایی پایین‌تر از نقطه‌ی جوش هر کدام از اجزای خالص می‌جوشد، زیرا جوش موقعی شروع می‌شود که فشار بخار کل به ۱ atm برسد، نه این‌که هر کدام از فشارهای بخار جداگانه به ۱ atm برسد. این ویژگی اساس تقطیر با بخار آب است که با استفاده از آن می‌توان آن دسته از مواد آلی حساس به گرما را در دمای پایین‌تر از نقطه‌ی جوش نرمال آنها تقطیر کرد. تنها نقطه ضعف این روش این است که ترکیب ماده‌ی تقطیر شده با فشار بخار اجزاء متناسب بوده و در محصول حاصل از تقطیر، روغن‌هایی با فراریت کم جزء کمتر را تشکیل می‌دهند.

#### ۸-۵ نمودارهای فاز مایع-مایع

**نکات کلیدی (الف)** موقعی که دما پایین‌تر از دمای بحرانی بالایی محلول یا بالاتر از دمای بحرانی پایینی محلول قرار گیرد، ممکن است مایعات با امتزاج پذیری محدود به فازهای مجزایی تفکیک شوند. این فرآیند را می‌توان برحسب الگوی محلول مرتب بررسی کرد. (ب) دمای بحرانی بالایی محلول بالاترین دمایی است که جدایی فاز اتفاق می‌افتد. دمای بحرانی پایینی محلول دمایی است که پایین‌تر از آن اجزاء به هر نسبتی امتزاج می‌یابند و بالاتر از آن دو فاز تشکیل می‌دهند. (ج) محلول تقطیر آزنوتروپی با نقطه‌ی جوش پایین بستگی دارد به این‌که دو مایع قبل از جوشیدن به طور کامل امتزاج یابند یا این‌که جوشیدن قبل از امتزاج پذیری کامل اتفاق بیفتد.

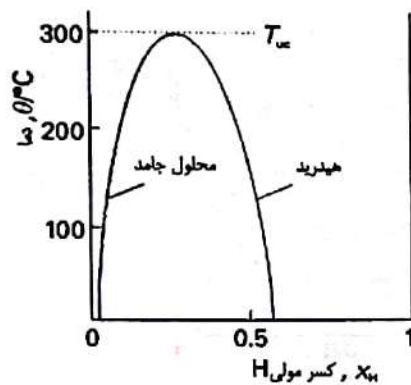
اکنون نمودار فاز دما-ترکیب دو مایع با امتزاج پذیری محدود را در نظر می‌گیریم که در هر دمایی به هر نسبتی با هم مخلوط نمی‌شوند. هگزان و نیتروبنزن یکی از این موارد است. همان تفسیری که برای نمودار مایع-بخار ارائه شد، در این مورد نیز به کار می‌رود.

#### (الف) جدایی فاز

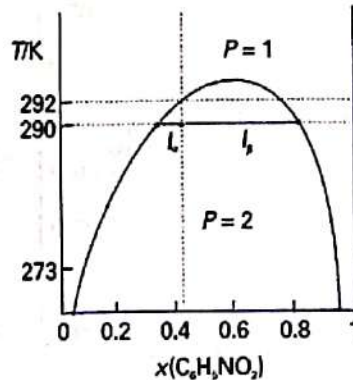
فرض کنید به نمونه‌ای از مایع A مقدار کمی از مایع B در دمای  $T'$  اضافه می‌کنیم. B در A به طور کامل حل می‌شود و سیستم دوتایی به صورت یک فاز باقی می‌ماند. با اضافه کردن مقدار بیشتری از B به مرحله‌ای می‌رسیم که از آن پس دیگر B در محلول حل نمی‌شود. اکنون نمونه دو فاز تعادلی دارد، فاز عمده A است که با B اشباع شده و فاز دیگر B است که با A اشباع شده است. در نمودار فاز دما-ترکیب نشان داده شده در شکل ۴۱-۵، ترکیب فاز اولی با  $a'$  و ترکیب فاز دومی را با  $a''$  نشان داده‌ایم. مقدار نسبی دو فاز از قاعده‌ی اهرم مشخص می‌شود. اگر B بیشتری اضافه شود، کمی از A را در خود حل می‌کند. ترکیب فازهای تعادلی  $a'$  و  $a''$  باقی می‌ماند. بالاخره به مرحله‌ای می‌رسیم که آنقدر B موجود است که تمام A را در خود حل می‌کند و سیستم به صورت یک فاز در می‌آید. افزایش بیشتر B موجب رقیق‌تر شدن محلول می‌شود، لذا سیستم از این پس به صورت یک فاز باقی می‌ماند.

ترکیب دو فاز تعادلی با تغییر دما تغییر می‌کند. در مورد هگزان و نیتروبنزن، افزایش دما باعث ازدیاد امتزاج پذیری می‌شود. بنابراین سیستم دو فاز محدودی محدودتری از ترکیب را در بر می‌گیرد، چون هر فاز تعادلی از جزء کمتر خود غنی‌تر می‌گردد؛ یعنی در

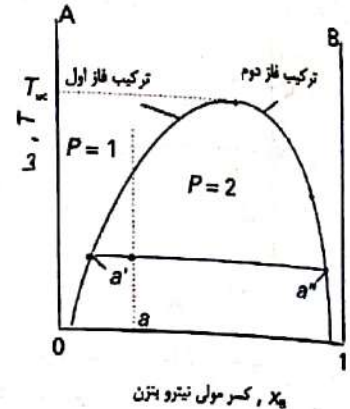




شکل ۴۳-۵ نمودار فاز پالادیم و پالادیم-هیدرید که در  $300^{\circ}\text{C}$  دمای بحرانی بالایی دارد.



شکل ۴۲-۵ بار دیگر نمودار دما-ترکیب برای هگزان و نیتروبنزن در  $1\text{ atm}$  نقاط و طول خطوط در متن بحث شده‌اند.



شکل ۴۱-۵ نمودار دما-ترکیب برای هگزان و نیتروبنزن در  $1\text{ atm}$  ناحیه‌ی زیر منحنی به دماها و ترکیب‌هایی مربوط است که دو مایع دو فاز تشکیل می‌دهند. دمای بحرانی بالایی،  $T_{uc}$  دمایی است که بالاتر از آن دو مایع به‌ر نسبتی امتزاج پذیرند.

فاز غنی نسبت به A، مقدار B بیشتر و در فاز غنی نسبت به B، مقدار A بیشتری حل می‌گردد. می‌توان با تکرار چنین مشاهداتی در دماهای مختلف، مرز ناحیه دو فازی، را ترسیم کرد.

#### مثال ۵-۵ تفسیر نمودار فاز مایع-مایع

نمونه‌ای از  $50\text{ g}$  هگزان ( $0.58\text{ mol C}_6\text{H}_{14}$ ) و  $50\text{ g}$  نیتروبنزن ( $0.41\text{ mol C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) در دمای  $290\text{ K}$  تهیه شده است. ترکیب فازها چیست و نسبت دو فاز چقدر است؟ نمونه را تا چه دمایی گرم کنیم تا فقط یک فاز وجود داشته باشد؟ روش ترکیب فازهای تعادلی از تقاطع مرز فازی با خط اتصال به دست می‌آید که از دما و ترکیب کلی سیستم می‌گذرد. نسبت مقادیر فازها از قاعده‌ی اهرم (معادله‌ی ۴۶-۵) معین می‌شود. از دنبال کردن هم‌ترکیب به سمت دمای بالاتر، دمایی را پیدا می‌کنیم که سیستم وارد منطقه‌ی یک فازی نمودار فاز می‌شود، این همان دمای امتزاج پذیری کامل است.

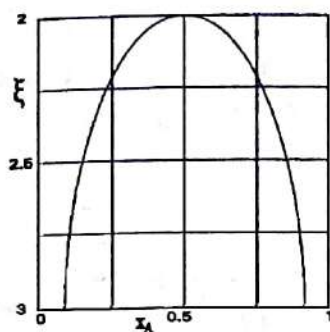
جواب هگزان را با H و نیتروبنزن را با N نشان می‌دهیم. به شکل ۴۲-۵ مراجعه کنید که شمای ساده‌ای از شکل ۴۱-۵ است. نقطه‌ی  $x_N = 0.41$  و  $T = 290\text{ K}$  در منطقه‌ی دو فازی نمودار فاز قرار دارد. خط اتصال افقی، مرز فازی را در  $x_N = 0.35$  و  $x_N = 0.83$  قطع می‌کند. لذا این نقاط ترکیب فازهای تعادلی را مشخص می‌کنند. با استفاده از قاعده‌ی اهرم، نسبت مقادیر دو فاز با نسبت فاصله‌ی  $l_\beta$  و  $l_\alpha$  برابر است.

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0.83 - 0.41}{0.41 - 0.35} = \frac{0.42}{0.06} = 7$$

یعنی فاز غنی نسبت به نیتروبنزن حدود ۷ بار بیشتر از فاز غنی نسبت به هگزان است. گرم کردن نمونه تا  $T = 292\text{ K}$  آن را به منطقه یک فازی منتقل می‌کند. چون نمودار فاز به‌طور تجربی رسم شده این نتایج بر مبنای فرض ایده‌آل بودن محلول نیست. اگر سیستم تحت فشار دیگری قرار گیرد باید این نتایج را تصحیح کرد.

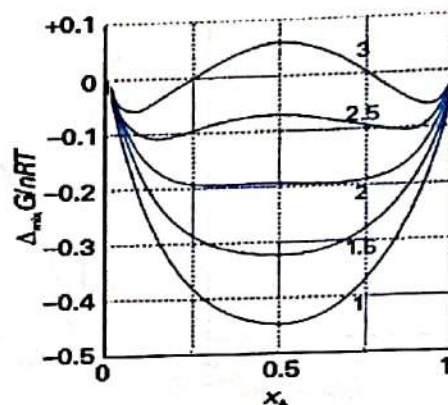
خودآزمایی ۷-۵ مسئله‌ی بالا را برای  $50\text{ g}$  هگزان و  $100\text{ g}$  نیتروبنزن در دمای  $273\text{ K}$  تکرار کنید.

$$[T = 294\text{ K}, x_N = 0.09 \text{ و } x_N = 0.95 \text{ به نسبت } 1:1.3]$$



شکل ۴۵-۵ موقعیت مرز فازی که بر اساس مدل پارامتر  $\xi$  معرفی شده در بخش ۴-۵ (الف) به دست آمده است.

کنجکاوی با استفاده از نرم افزارهای ریاضی، نمودار  $\xi$  را برحسب  $x_A$  با یکی از این دو روش رسم کنید: (الف) معادله با جواب غیر تحلیلی  $\ln\{x/(1-x)\} + \xi(1-2x) = 0$  را به صورت عددی حل کنید، یا (ب) جمله‌ی اول معادله با جواب غیر تحلیلی را برحسب جمله‌ی دوم رسم نموده و نقاط تقاطع را با تغییر  $\xi$  مشخص کنید.



شکل ۴۴-۵ تغییر دمایی انرژی گیس اختلاط سیستمی که در دمای کم امتزاج پذیری محدود دارد. سیستمی با ترکیبی که آنرا در ناحیه‌ی  $P=2$  قرار می‌دهد، دو فاز دارد که ترکیب هر فاز به یکی از می‌نیم‌های منحنی مربوط می‌شود. این شکل تکرار شکا ۱۹-۵ است.

کنجکاوی با استفاده از معادله‌ی ۲۹-۵، عبارتی برحسب  $\xi$  و  $x_A$  برای  $T_{min}$ ، دمایی که  $\Delta_{mix} G$  به می‌نیم می‌رسد، بنویسید. سپس  $T_{min}$  را برحسب  $x_A$  برای چند مقدار مختلف  $\xi$  رسم کنید. برای هر ماکزیمم یا می‌نیم که در نمودارها ظاهر می‌شود یک تفسیر فیزیکی ارائه دهید.



### (ب) دماهای بحرانی محلول

دمای بحرانی بالایی محلول (یا دمای همگون بالایی)،  $T_{uc}$ ، بالاترین دمایی است که در آن جدایی فاز اتفاق می‌افتد. دو جزء در دماهای بالاتر از دمای بحرانی بالایی به‌طور کامل امتزاج پذیرند. وجود چنین دمایی به این خاصیت مربوط می‌شود که حرکت گرمایی بالاتر بر انرژی پتانسیل غلبه کرده و موجب نزدیکی انواع مولکول‌ها به یکدیگر می‌گردد. یک نمونه مثال، سیستم نیتروبنزن-هگزان است که در شکل ۴۱-۵ نشان داده شده است. یک نمونه محلول جامد سیستم پالادیم-هیدروژن است، که تا  $300^\circ\text{C}$  دو فاز را نشان می‌دهد: یکی محلول جامد هیدروژن در پالادیم و دیگری پالادیم هیدرید، در دماهای بالاتر به یک فاز تبدیل می‌شود (شکل ۴۳-۵). تفسیر ترمودینامیکی دمای بحرانی بالایی محلول مربوط به تغییر انرژی گیس اختلاط با دما است. در بخش ۴-۵ ملاحظه کردیم که از یک معادله‌ی ساده محلول حقیقی می‌توان به انرژی گیس اختلاط مانند آنکه در شکل ۴۴-۵ نشان داده شده است رسید. اگر پارامتر  $\beta$  معادله‌ی ۲۸-۵ بزرگتر از ۲ باشد، انرژی گیس اختلاط دارای دو می‌نیم است. در نتیجه، به ازای  $\xi > 2$  می‌توان جدایی فاز را پیش‌بینی نمود. همین مدل نشان می‌دهد که ترکیب محلول در نقاط می‌نیم با یافتن شرایطی که  $\partial \Delta_{mix} G / \partial x = 0$  باشد، به دست می‌آید. با دستکاری ساده‌ای در معادله‌ی ۲۹-۵ می‌توان نشان داد که مجبور به حل معادله‌ی زیر هستیم:

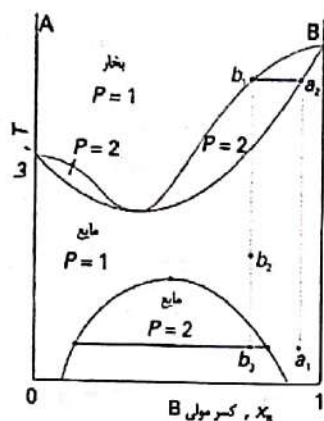
$$\ln \frac{x}{1-x} + \xi(1-2x) = 0 \quad (47-5)$$

جواب‌های این معادله در شکل ۴۵-۵ رسم شده است. ملاحظه می‌کنیم که با کاهش  $\xi$ ، که می‌توان آنرا با افزایش دما موقعی که نیروهای بین مولکولی ثابت باشند، تفسیر کرد، دو می‌نیم به سمت هم حرکت کرده و به ازای  $\xi = 2$  روی هم قرار می‌گیرند.

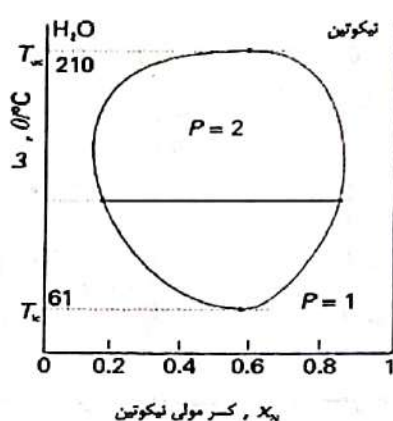
### یک نکته‌ی مختصر

معادله‌ی ۴۷-۵ نمونه‌ای از یک معادله با جواب غیر تحلیلی است، معادله‌ای که دارای جوابی نیست که بتوان با عبارت ریاضی آنرا بیان کرد. جواب‌های این قبیل معادلات با استفاده از نرم افزارهای ریاضی به صورت عددی به دست می‌آید. روش دیگر رسم جمله‌ی اول برحسب جمله‌ی دوم و تعیین نقطه‌ی تقاطع است، موقعی که  $\xi$  تغییر می‌کند.

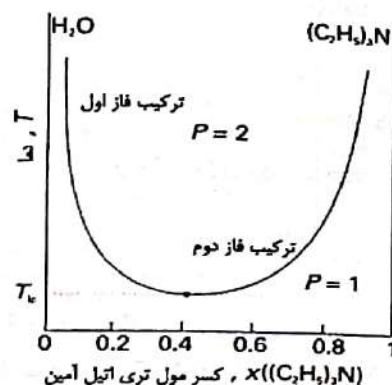




شکل ۴۸-۵ نمودار دما-ترکیب برای سیستم دوتایی که دمای بحرانی آن از نقطه‌ی جوش مخلوط با هر ترکیبی کمتر است. مخلوط آزنوتروپی با نقطه‌ی جوش پایینی تشکیل می‌دهد.



شکل ۴۷-۵ نمودار دما-ترکیب برای آب و نیکوتین، که دارای هر دو دمای بحرانی بالایی و پایینی است. به دماهای بالا برای این مایع (خصوصاً آب) توجه کنید: در این نمودار سیستم تحت فشار است.



شکل ۴۶-۵ نمودار دما-ترکیب برای آب و تری‌اتیل‌آمین. این سیستم در ۲۹۲ K یک دمای بحرانی پایینی را نشان می‌دهد. از نشانگرها برای تفسیر مرزها استفاده شده است.

بعضی از سیستم‌ها دارای دمای بحرانی پایینی محلول،  $T_{lc}$  هستند، دمایی که پایین‌تر از آن اجزاء به‌هر نسبتی در هم حل می‌شوند و بالاتر از آن دو فاز تشکیل می‌شود. یک مثال برای چنین موردی آب و تری‌اتیل‌آمین است (شکل ۴۶-۵). از آنجایی که در چنین مواردی در دماهای پایین کمپلکس ضعیفی تشکیل می‌شود، امتزاج پذیری بیشتر است. در دماهای بالا به‌علت شکسته شدن کمپلکس، امتزاج پذیری کاهش می‌یابد.

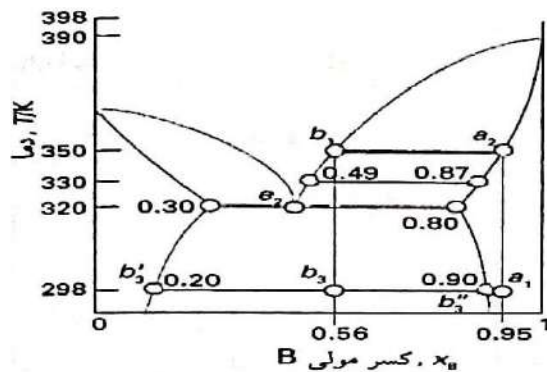
در بعضی از سیستم‌ها هر دو دمای بحرانی بالایی و دمای بحرانی پایینی مشاهده می‌شود. دلیل چنین رفتاری این است که حرکت گرمایی در دماهای بالا باعث شکستن کمپلکس‌های ضعیف گردیده و منجر به امتزاج پذیری محدود می‌شود. حرکت گرمایی در دماهای بالاتر باعث یکنواخت شدن مجدد سیستم می‌شود، درست مانند آنچه که در مایعاتی با امتزاج پذیری محدود معمولی اتفاق می‌افتد. معروف‌ترین مثال برای چنین مواردی نیکوتین و آب است که بین دماهای  $61^\circ\text{C}$  و  $210^\circ\text{C}$  امتزاج پذیری محدود دارد (شکل ۴۷-۵).

### (ج) تقطیر مایعات با امتزاج پذیری محدود

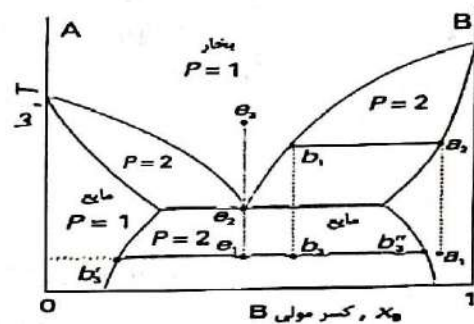
دو مایع با امتزاج پذیری محدود را در نظر بگیرید که آزنوتروپی با نقطه جوش پایین تشکیل می‌دهند. ترکیب این دو خاصیت کاملاً متداول است، چون هر دو خاصیت منعکس کننده تمایل دور شدن دو نوع مولکول از یکدیگر است. در مورد چنین سیستمی دو امکان وجود دارد: یکی آنکه دو مایع قبل از جوشیدن به‌طور کامل امتزاج‌پذیر شوند و دیگر آنکه جوشیدن قبل از امتزاج‌پذیری کامل اتفاق بیافتد.

نمودار فاز سیستم دو جزئی که قبل از جوشیدن به‌طور کامل امتزاج‌پذیر می‌شوند در شکل ۴۸-۵ نشان داده شده است. تقطیر مخلوطی با ترکیب  $a_1$  به بخاری با ترکیب  $b_1$  منجر می‌شود، که این بخار به سیستم یک فازی کاملاً امتزاج‌پذیری با ترکیب  $b_1$  مایع می‌شود. فقط اگر مایع تقطیر شده آنقدر سرد شود که به منطقه‌ی دو فازی، مانند  $b_1$ ، منتقل شود، دو فاز از هم جدا می‌شود. چنین مطلبی فقط برای اولین قطره تقطیر شده صادق است. اگر تقطیر ادامه پیدا کند ترکیب مایع باقی‌مانده تغییر خواهد کرد. اگر تمام نمونه تبخیر و سپس مایع شود، در نهایت مایع به همان ترکیب اولیه‌ی  $a_1$  برمی‌گردد.

امکان دیگر در شکل ۴۹-۵ نشان داده شده است که دمای بحرانی بالایی در آن مشاهده نمی‌شود. از تقطیر مایعی با ترکیب اولیه‌ی  $a_1$ ، محصولی با ترکیب  $b_1$  در منطقه‌ی دو فازی به‌دست می‌آید. ترکیب یکی از فازها  $b_1$  و ترکیب فاز دیگر  $b_1''$  است.



شکل ۵-۴۹ نقاط نمودار فاز شکل ۴۹-۵ که در مثال ۵-۶ بحث شده است.



شکل ۵-۴۹ نمودار دما-ترکیب سیستم دوتایی که جوشیدن قبل از امتزاج پذیری کامل دو مایع اتفاق می افتد

رفتار سیستمی با ترکیبی که با هم ترکیب  $e$  در شکل ۴۹-۵ نشان داده شده است جالب است. سیستم در نقطه‌ای  $e_1$  دو فاز تشکیل می‌دهد که این دو فاز تا نقطه جوش  $e_2$  باقی می‌ماند (گرچه ترکیب فازها با دما تغییر می‌کند). بخار متصاعد شده همان ترکیب مایع را دارد (مایع آزنوتروپ است). به طور مشابه، سرد نمودن بخاری با ترکیب  $e_3$ ، مایع دو فاز را با همین ترکیب کلی را می‌دهد. چنین مخلوطی مانند ماده‌ای خالص در دمای ثابتی تبخیر و متراکم می‌شود.

#### مثال ۵-۶ تفسیر یک نمودار فاز

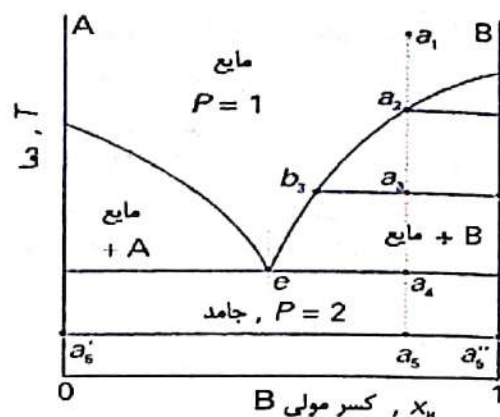
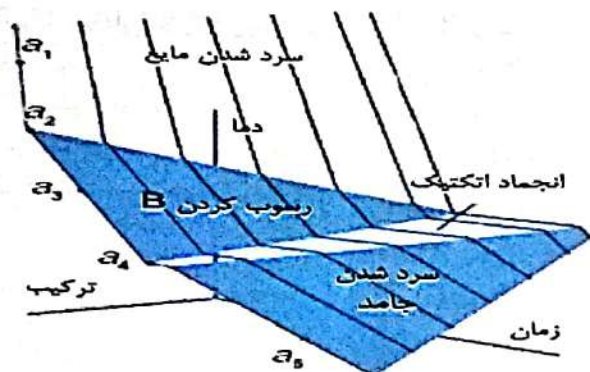
اگر مخلوطی با ترکیب  $(a_1)$   $x_B = 0.15$  در شکل ۵-۵ بجوشد و بخار آن متراکم شود، تغییراتی که اتفاق می‌افتد را شرح دهید. روش منطقه‌ای که این نقطه در آن قرار دارد تعداد فازها را مشخص می‌سازد. ترکیب فازها از محل برخورد خط اتصال افقی با مرزهای فاز تعیین می‌شود. مقدار نسبی فازها از قاعده‌ی اهرم مشخص می‌شود. جواب نقطه‌ی اولیه در منطقه‌ی یک فاز است. با گرم کردن در  $350\text{ K}$  می‌جوشد  $(a_2)$  و بخاری با ترکیب  $(b_1)$  با  $x_B = 0.56$  می‌دهد. مایع نسبت به  $B$  غنی‌تر می‌شود و آخرین قطره  $(B$  خالص) در  $390\text{ K}$  تبخیر می‌شود. بنابراین محدوده‌ی تبخیر مایع از  $350\text{ K}$  تا  $390\text{ K}$  است. اگر بخار اولیه بیرون کشیده شود، ترکیب سیستم  $x_B = 0.56$  است. اگر نمونه بسیار بزرگ باشد ترکیب بخار همین مقدار باقی خواهد ماند. اما برای یک نمونه‌ی محدود ترکیب بخار نسبت به  $B$  غنی‌تر می‌شود تا این که در نهایت به  $x_B = 0.15$  می‌رسد. سرد کردن محصول تقطیر به حرکت بر روی هم ترکیب  $x_B = 0.56$  به طرف پایین منجر می‌شود. برای مثال، در  $330\text{ K}$  ترکیب فاز مایع  $x_B = 0.87$  و فاز بخار  $x_B = 0.49$  است و نسبت دو فاز  $1:4.4$  است. نمونه در  $320\text{ K}$  سه فاز دارد: بخار و دو مایع. یکی از فازهای مایع ترکیب  $x_B = 0.30$  و دیگری ترکیب  $x_B = 0.80$  با نسبت  $1:0.92$  دارد. سیستم با سرد شدن بیشتر به منطقه‌ی دو فاز می‌شود. در  $298\text{ K}$  ترکیب فازها  $0.20$  و  $0.90$  و نسبت دو فاز  $1:0.94$  است. اگر محصول تقطیر بیشتر بجوشد، ترکیب کلی محصول نسبت به  $B$  غنی‌تر می‌شود. ترکیب فاز در تراکم آخرین قطره با ترکیب اولیه یکسان است.

خودآزمایی ۵-۸ با شروع از نقطه‌ی  $x_B = 0.40$  و  $T = 298\text{ K}$ ، بحث قبلی را تکرار کنید.

#### ۵-۹ نمودارهای فاز مایع-جامد

نکات کلیدی (الف) خواص دما-ترکیب سیستم دوتایی با فازهای جامد و مایع در نمودار فاز خلاصه شده است. فاز مایع در ترکیب اتکتیک بدون هیچ تغییری در ترکیب آن منجمد می‌گردد. (ب) تعادل فازهای سیستم‌های دوتایی که اجزای آن با هم ترکیب می‌شوند در نمودار فاز نیز می‌تواند نشان داده شود. (ج) بعضی موارد ترکیب جامد پس از ذوب شدن باقی نمی‌ماند.





شکل ۵۲-۵ منحنی سرمایش سیستمی که در شکل ۵۱-۵ نشان داده شده است. سرعت سرمایش برای هم‌ترکیب  $a_4$  در  $a_4$  کند می‌شود، زیرا جامد B از محلول ته‌نشین می‌شود. در نقطه‌ی  $a_4$  که اتکتیک منجمد می‌شود یک مکث کامل داریم. برای هم‌ترکیب  $e$  این مکث طولانی‌ترین است. برای ترکیب‌های بعد از  $e$  (سیستم غنی نسبت به A)، مجدداً مکث کوتاه داریم. از منحنی‌های سرمایش برای رسم نمودار فاز استفاده می‌کنیم.

شکل ۵۱-۵ نمودار دما-ترکیب دو جامد تقریباً امتزاج‌ناپذیر که مایع آنها کاملاً امتزاج پذیرند. به تشابه این نمودار و شکل ۴۹-۵ توجه کنید. هم‌ترکیبی که از  $e$  می‌گذرد به ترکیب اتکتیک، مخلوطی با کمترین نقطه‌ی ذوب، مربوط است.

آگاهی از نمودارهای دما-ترکیب مخلوط‌های جامد منجر به طراحی فرآیندهای مهم صنعتی مانند نمایشگرهای بلورهای مایع و نیمه رساناها می‌گردد. در این بخش، سیستم‌هایی را در نظر می‌گیریم که هر دو فاز جامد و مایع در دمای کمتر از نقطه‌ی جوش آنها وجود دارد.

#### (الف) اتکتیک

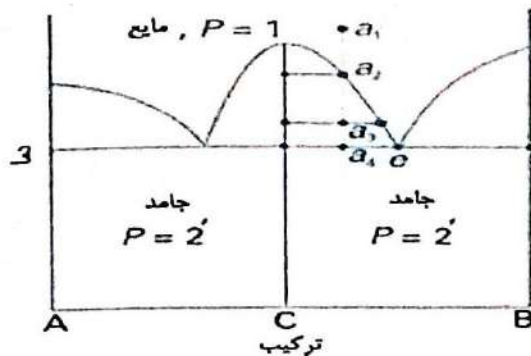
مایع دو جزئی با ترکیب  $a_1$  در شکل ۵۱-۵ را در نظر بگیرید. تغییراتی که ممکن است با سرد شدن سیستم اتفاق بیفتد:

۱.  $a_1 \rightarrow a_2$ . سیستم به منطقه‌ی دو فازی وارد می‌شود که با "مایع + B" مشخص شده است. جامد خالص B شروع به جدا شدن از محلول می‌کند و مایع باقی‌مانده نسبت به A غنی‌تر خواهد شد.
۲.  $a_2 \rightarrow a_3$ . جامد بیشتری تشکیل می‌شود. نسبت مقادیر جامد و مایع (که در تعادل‌اند) از قاعده‌ی اهرم تبعیت می‌کند. در این مرحله، مقدار دو فاز تقریباً برابرند. فاز مایع (که ترکیب آن از  $b_2$  معین می‌شود) نسبت به قبل، از A غنی‌تر شده، چون مقداری از B ته‌نشین شده است.
۳.  $a_3 \rightarrow a_4$ . در پایان این مرحله، مقدار مایع کمتر از مقدار آن در  $a_3$  است و ترکیب آن با  $e_4$  نشان داده شده است. حال مایع به سیستم دو فازی A خالص و B خالص منجمد می‌شود.

هم‌ترکیب  $e_4$  در شکل ۵۱-۵ به ترکیب اتکتیک مربوط است، مخلوطی با کمترین نقطه‌ی ذوب<sup>۱</sup>. مایعی با ترکیب اتکتیک در دمای خاصی منجمد می‌شود، بدون این‌که قبل از آن A و B جامد ته‌نشین شده باشد. جامدی با ترکیب اتکتیک بدون تغییر ترکیب در دمایی کمتر از دمای هر مخلوط دیگری ذوب می‌شود. اگر محلول‌هایی با ترکیب طرف راست  $e_4$  سرد شوند، B رسوب می‌کند و محلول با ترکیب چپ این نقطه، A رسوب می‌کند؛ فقط مخلوط اتکتیک (به جز A و B خالص) است که در دمای معینی منجمد می‌شود، بدون این‌که جزئی از محلول قبلاً جدا شده باشد.

یک اتکتیک مهم در صنعت، لحیم است که حدود ۶۷ درصد جرمی قلع و ۳۳ درصد جرمی سرب دارد و در  $183^\circ\text{C}$  ذوب می‌شود. اتکتیک تشکیل شده از ۲۳ درصد جرمی NaCl و ۷۷ درصد  $\text{H}_2\text{O}$  در  $-21.1^\circ\text{C}$  ذوب می‌شود. اگر نمک به‌طور هم‌دما به

۱- نام (eutectic) از واژه یونانی به معنی "آسان ذوب" گرفته شده است.



شکل ۵-۵۳ نمودار فاز برای سیستمی که A و B ترکیب می‌شوند تا ترکیب  $C = AB$  را به وجود آورند. این نمودار مانند دو نسخه از شکل ۵-۵۱ است که هر یک نصف نمودار را تشکیل می‌دهد. توجه کنید که C یک ترکیب واقعی است، نه اینکه صرفاً یک مخلوط هم مولار باشد.

یخ اضافه کنیم (مانند پاشیدن نمک بر روی جاده یخی)، در صورتی که دمای محیط بالای  $-21.1^{\circ}\text{C}$  باشد مخلوط ذوب می‌گردد (و به ترکیب اتکتیک می‌رسد). اگر نمک را به‌طور آدیاباتیک به یخ اضافه کنیم (برای مثال به یخ در فلاسک) یخ ذوب می‌شود. اما این ذوب شدن از بقیه مخلوط گرما جذب می‌کند. دمای سیستم کاهش می‌یابد و اگر نمک به اندازه‌ی کافی اضافه کنیم سرد شدن تا نزدیکی دمای اتکتیک ادامه پیدا می‌کند. اتکتیک در بسیاری از آلیاژهای دوتایی تشکیل می‌شود و از لحاظ ریز ساختاری در مواد جامد اهمیت فراوانی دارند. گرچه جامد اتکتیک یک سیستم دو فازی است، لیکن از مخلوط تقریباً همگنی از ریز بلورها ساخته شده است. دو فاز ریز بلور را می‌توان از فنون میکروسکوپی و ساختاری مانند پراش اشعه‌ی X تشخیص داد (فصل ۱۹ متن اصلی).

روش آنالیز گرمایی روش عملی مفیدی برای تعیین اتکتیک است. می‌توانیم با در نظر گرفتن سرعت سرد شدن هم‌ترکیب  $a_1$  در شکل ۵-۵۱، چگونگی استفاده از این روش را ملاحظه کنیم. مایع به‌طور یکنواخت سرد می‌شود (شکل ۵-۵۲) تا به نقطه‌ی  $a_2$  می‌رسد که ته‌نشین شدن B از محلول شروع می‌شود. بر اثر انجماد B و گرمازا بودن آن، سرعت سرد شدن کاهش می‌یابد. موقعی که مایع باقی‌مانده به ترکیب اتکتیک می‌رسد دما آنقدر ثابت می‌ماند تا تمام نمونه منجمد شود: این ناحیه دمای ثابت، مکث اتکتیک نام دارد. اگر مایع اولیه با ترکیب اتکتیک باشد، در این صورت مایع به‌طور یکنواخت تا رسیدن به دمای انجماد سرد می‌شود و برای انجماد تمام نمونه یک مکث طولانی اتفاق می‌افتد (مانند انجماد یک مایع خالص).

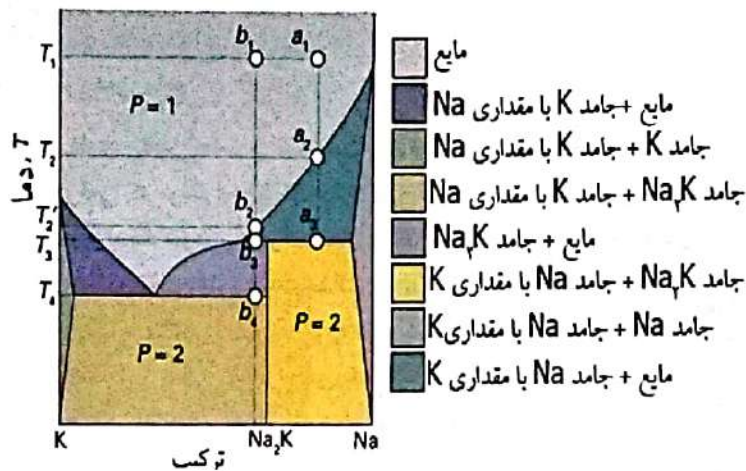
از بررسی منحنی‌های سرمایش ترکیبات مختلف می‌توان ساختار نمودار فاز را تعیین کرد. مرز جامد-مایع از نقاطی به‌دست می‌آید که سرعت سرمایش تغییر می‌کند. ترکیب و دمای اتکتیک از طولانی‌ترین مکث معین می‌شود.

#### (ب) سیستم‌های واکنش دهنده

بسیاری از مخلوط‌های دوتایی بر اثر واکنش، ترکیب‌هایی تولید می‌کنند. یکی از این موارد که از لحاظ تکنولوژی مهم است نیمه رساناهای گروه  $\text{III/V}$   $\text{I}_2/\text{I}_5$ ، مانند سیستم گالیوم آرسنید است که ترکیب GaAs را به‌وجود می‌آورد. اگر چه هر سه سازنده می‌توانند وجود داشته باشند، چون GaAs از واکنش  $\text{Ga} + \text{As} \rightleftharpoons \text{GaAs}$  ایجاد می‌شود، فقط دو جزء وجود دارد. برخی از این اصول را در سیستمی شرح خواهیم داد که در آن ترکیب C ایجاد می‌شود و مخلوط‌های اتکتیک با اجزای A و B تشکیل می‌شوند (شکل ۵-۵۳). سیستمی از مخلوط شدن A با مقدار زیادی B تهیه شده که شامل C و B ترکیب نشده است. این یک سیستم دوتایی از B و C است که فرض می‌کنیم تشکیل اتکتیک می‌دهد. تنها تفاوت آن با شکل ۵-۵۱ در این است که تمام نمودار باید فشرده شود، به‌طوری که سیستم بین B خالص و مخلوط هم‌مولار A و B ( $x_B = 0.5$ ) که در شکل ۵-۵۳ با C نشان داده شده است) قرار گیرد. تفسیر و اطلاعات حاصل از این نمودار با نمودار شکل ۵-۵۱ یکی است. جامدی که بر اثر سرد شدن هم‌ترکیب a از محلول خارج می‌شود C است. در دماهای پایین‌تر از  $a_2$ ، دو فاز جامد وجود دارد، یکی C و دیگری B. ترکیب خالص C به‌طور هم‌نهشت<sup>۱</sup> ذوب می‌گردد، یعنی، ترکیب مایع تولید شده مانند ترکیب جامد است.

<sup>۱</sup> - congruently





شکل ۵-۵۴ نمودار فاز یک سیستم واقعی (سدیم و پتاسیم) مانند موردی که در شکل ۵-۵۳ نشان داده شده است، اما با دو تفاوت: یکی این که ترکیب  $\text{Na}_2\text{K}$  به صورت  $A_2B$ ، نه  $AB$  شرح داده شده در آن شکل، است. دوم این که ترکیب فقط به صورت جامد، و نه به صورت مایع، وجود دارد. تغییر این ترکیب در نقطه‌ی ذوب خود یک نمونه از ذوب ناهم‌نهشت است

### (ج) ذوب ناهم‌نهشت

در بعضی از موارد ترکیب C به صورت مایع پایدار نیست. مثالی در این مورد آلایز  $\text{Na}_2\text{K}$  است که فقط به صورت جامد وجود دارد (شکل ۵-۵۴). این موارد را در نظر بگیرید که اگر مایعی با ترکیب  $a_1$  سرد شود چه اتفاقی می‌افتد:

۱.  $a_1 \rightarrow a_2$ . یک محلول جامد غنی از Na رسوب می‌کند و مایع باقی مانده نسبت به K غنی‌تر می‌شود.

۲. درست در زیر  $a_2 \rightarrow a_3$ . نمونه به طور کامل جامد است، و شامل محلول جامد غنی از Na و  $\text{Na}_2\text{K}$  جامد است.

حال هم‌ترکیبی را که از  $b_1$  می‌گذرد در نظر بگیرید:

۱.  $b_1 \rightarrow b_2$ . تغییر قابل مشاهده‌ای اتفاق نمی‌افتد تا این که به مرز فازی در  $b_2$  برسیم که Na شروع به ته‌نشین شدن می‌کند.

۲.  $b_2 \rightarrow b_3$ . محلول جامد غنی از Na رسوب می‌کند، اما در  $b_4$  طی واکنشی  $\text{Na}_2\text{K}$  تشکیل می‌شود: این ترکیب بر اثر نفوذ اتم‌های K در Na جامد تشکیل می‌شود.

۳.  $b_3 \rightarrow b_4$ . در  $b_4$  سه فاز در تعادل با همدیگرند: مایع، ترکیب  $\text{Na}_2\text{K}$  و یک محلول جامد غنی از سدیم. خط افقی نشان دهنده‌ی این تعادل سه فازی خط پریکتیک<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. در این مرحله، مخلوط مایع  $\text{Na/K}$  با کمی از جامد  $\text{Na}_2\text{K}$  در تعادل است، اما هنوز ترکیب مایع وجود ندارد.

۴.  $b_4 \rightarrow b_5$ . با ادامه سرمایش، مقدار ترکیب جامد افزایش می‌یابد تا در  $b_5$  مایع به ترکیب اتکتیک خود می‌رسد. سپس بر اثر انجماد، به یک جامد دو فازی شامل یک محلول جامد غنی از K و  $\text{Na}_2\text{K}$  جامد تبدیل می‌شود.

اگر جامد گرم شود وقایع معکوس اتفاق می‌افتد. از آنجایی که در هیچ مرحله‌ای  $\text{Na}_2\text{K}$  مایع به وجود نمی‌آید، این ترکیب ناپایدارتر از آن است که به صورت مایع وجود داشته باشد. چنین رفتار نمونه‌ای از ذوب ناهم‌نهشت<sup>۲</sup> است، که در آن ترکیب به اجزای سازنده خود ذوب می‌شود و هرگز یک فاز مایع تشکیل نمی‌دهد.

## استفاده در علم مواد

## ۲-۵ I بلورهای مایع

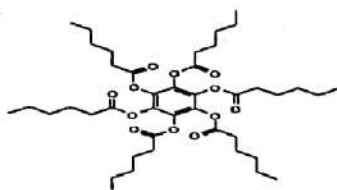
**فاز مزو**<sup>۱</sup> فازی بینابین جامد و مایع است. فازهای مزو در بیولوژی اهمیت زیادی دارند چون در لیپیدهای دو لایه‌ای و در مثانه روی می‌دهد. موقعی که مولکول‌ها شکل کاملاً غیر کروی دارند، مانند زنجیر طولانی و نازک (طرح ۱) و یا دیسک مانند (طرح ۲)، ممکن است فاز مزو ایجاد شود. با ذوب شدن جامد این مواد، بعضی از جنبه‌های نظم برد بلند جامد ممکن است حفظ شود و در نتیجه فاز جدید **بلور مایع** باشد. بلور مایع حداقل در یک جهت نظم برد بلند ناقص مایع-مانند در فضا دارد، اما نظم مکانی یا جهتی خود را حداقل در یک جهت دیگر دارد. **بلورهای مایع کالامیتیک**<sup>۲</sup> (از کلمه یونانی برای نی<sup>۳</sup> گرفته شده است) از مولکول‌های بلند و نازی ساخته شده‌اند، در حالی که **بلورهای مایع دیسکوتیک** از مولکول‌های دیسک مانند تشکیل شده‌اند. **بلورهای مایع ترموتروپیک**<sup>۴</sup> با تغییر دما به فاز بلور مایع تبدیل می‌شود. **بلور مایع لیوتروپیک**<sup>۵</sup> محلولی است که بر اثر تغییر ترکیب به فاز بلوری مایع تبدیل می‌شود. یک نوع نظم بلند برد ماندگار به **فاز سمکتیک**<sup>۶</sup> (از واژه یونانی صابونی<sup>۷</sup>) منجر می‌شود که در آن مولکول‌ها در لایه‌هایی صف آرایی می‌کنند (شکل ۵-۵۵ را ملاحظه کنید). بعضی از مواد و بعضی از بلورهای مایع سمکتیک در دماهای بالاتر فاقد ساختار لایه‌ای هستند، اما صف‌بندی موازی خود را حفظ می‌کنند. به چنین فاز مزویی، **فاز نماتیک**<sup>۸</sup> گویند (این کلمه از واژه یونانی برای رگه<sup>۹</sup> گرفته شده است که حاکی از نقص در ساختار فاز می‌باشد). در **فاز کلستریک**<sup>۱۰</sup> (از زبان یونانی برای کلمه جامد صفر<sup>۱۱</sup>) مولکول‌ها در صفحاتی قرار دارند که زاویه بین صفحات اندکی تغییر می‌کند، به عبارت دیگر، آنها ساختار حلزونی<sup>۱۲</sup> دارند که بلندی آن به دما بستگی دارد. در نتیجه بلورهای مایع کلستریک نور را پراکنده می‌کنند و رنگ آنها وابسته به دماست. مولکول‌های مسطحی مانند (طرح ۲) می‌توانند فازهای مزوی نماتیک و ستونی تشکیل دهند. در ساختار ستونی، حلقه‌های آروماتیک با فاصله بسیار کمی (کمتر از ۰/۵ nm) بر روی هم سوار می‌شوند. در شکل ۵-۵۶ نمودار فاز فشار-دما برای اکلیل سیانوبای فنیل<sup>۱۳</sup>، که در نمایشگرهای بلور مایع کاربرد زیادی دارد، نشان داده شده است.

خواص نوری بلورهای مایع نماتیک ناهمسانگردی<sup>۱۴</sup> است، به این معنی که به جهت نسبی مجموعه مولکولی نسبت به قطبش نور تابیده شده بستگی دارد. بلورهای مایع نماتیک به میدان الکتریکی هم عکس العمل خاصی نشان می‌دهند. این مجموعه خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد، مبنای استفاده از آنها در نمایشگرهای بلورهای مایع (LCD) است. در LCD نماتیک پیچ خورده بلور مایع بین دو سطح صاف به فاصله‌ی حدود ۱۰ μm قرار می‌گیرد. سطح داخلی هر صفحه با یک ماده شفاف رسانا مانند ایندیم-اکسید قلع پوشیده شده است. صفحات دارای سطحی می‌باشند که باعث می‌شود بلور مایع جهت‌گیری خاصی در سطح مشترک داشته باشند. این جهت‌گیری نوعاً ۹۰° نسبت به یکدیگر اما در ترتیب "پیچش کامل" زاویه‌ی ۲۷۰° دارند. کل مجموعه بین دو قطبیده قرار داده می‌شود. این قطبیده‌ها صافی‌های نوری هستند که نور را از یکی از صفحات با قطبش خاص عبور می‌دهند. نور تابیده شده از صافی بیرونی عبور کرده، سپس صفحه قطبش آن طوری چرخیده می‌شود که از نماتیک پیچ خورده عبور کند و بسته به قرار گرفتن قطبیده‌ی دوم از آن بگذرد (اگر قطبیده‌ی دوم درست تنظیم شده باشد). موقعی که در سل یک اختلاف پتانسیل اعمال می‌شود، نظم حلزونی از بین می‌رود و صفحه‌ی نور دیگر نخواهد چرخید و در نتیجه قطبیده‌ی دوم از عبور نور جلوگیری می‌کند.

با وجود اینکه مواد بلوری مایع بسیاری وجود دارد، اما برای داشتن فاز مزو با محدوده‌ی دمایی مناسب در عمل با مشکلاتی مواجه می‌شویم. برای رفع این مشکل می‌توان از مخلوط‌ها استفاده کرد. یک نمونه از چنین نمودارهای فازی در شکل ۵-۵۷ نشان داده شده

۱- mesophase	۲- calamitic	۳- reed	۴- thermotropic
۵- lyotropic	۶- smectic	۷- soapy	۸- nematic
۹- thread	۱۰- cholestric	۱۱- solid bile	۱۲- helical
۱۳- octylcyao biphenyl	۱۴- anisotropic		





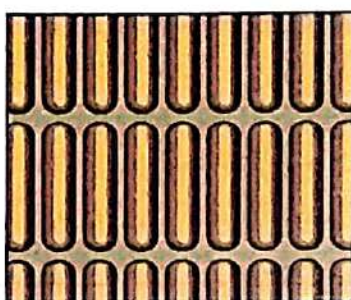
طرح ۲



طرح ۱



ج

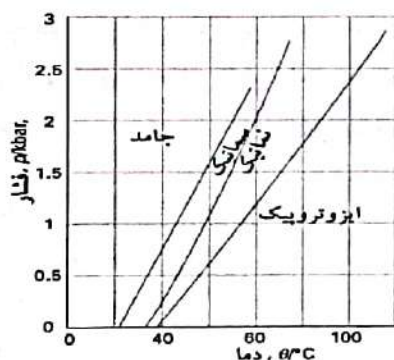


ب



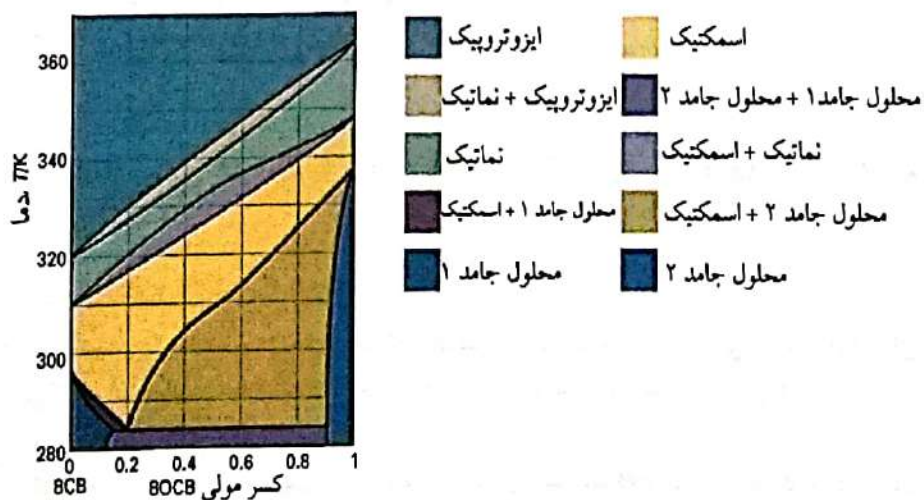
الف

شکل ۵۵-۵ ترتیب مولکول‌ها در (الف) فاز نماتیک، (ب) فاز سمکتیک و (ج) فاز کلستریک بلور مایع. در فاز کلستریک، انباشت لایه‌ها موجب آرایش حلزونی مولکول‌ها می‌شود.



شکل ۵۶-۵ نمودار فشار-دمای اکتیل سیانو (8CB). مأخذ:

R. Shashidhar and G. Venkatesh, *J. de Physique*, 40, C3 91979)



شکل ۵۷-۵ نمودار فاز سیستم دوتایی دو مایع بلوری، اکتیل سیانو بای فنیل (8CB) و اکسی سیانو بای فنیل (8OCB) در فشار ۱ atm. مأخذ:

P. Rushikesh, a. Matkar, and T. Kyua, *J. Chem. Phys.* 124, 224902 (2006)

است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، فاز مزو برای مخلوط در مقایسه با فاز هر یک از مواد بلوری مایع خالص، در محدوده‌ی دمایی وسیع‌تری وجود دارد.

### فعالیت‌ها

حال خواهیم دید که چطور می‌توان عبارت‌های به‌دست آمده در این فصل را طوری تنظیم کرد که انحراف‌ها از رفتار ایده‌آلی مشاهده شده در بحث نمودارهای فاز به‌حساب آورده شوند. در فصل ۳ (خصوصاً اطلاعات اضافی ۲-۳) ملاحظه کردیم که فوگاسیته را طوری معرفی کردیم که اثر تغییر ایده‌آلی گاز به‌حساب آید، بدون آنکه شکل کلی معادلات به‌هم بریزد. حالا در اینجا خواهیم دید که چطور با معرفی فعالیت می‌توان از عبارت‌های مربوط به محلول‌های ایده‌آل هم به‌صورت دست‌نخورده استفاده کرد. دانستن تعریف‌های مختلف حالت‌های استاندارد و فعالیت مهم است و در جدول ۳-۵ خلاصه‌وار آمده است. استفاده از آنها را به فصل‌های بعدی موکول کرده، جایی که خواهیم دید استفاده از آنها بسیار ساده‌تر از تعریف آنها است.

### ۱۰-۵ فعالیت حلال

نکته‌ی کلیدی فعالیت غلظت مؤثری است که شکل عبارت پتانسیل شیمیایی را حفظ می‌کند.

شکل کلی پتانسیل شیمیایی حلال حقیقی یا ایده‌آل با اصلاح معادله‌ی ۲۰-۵ (یعنی  $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln(p_A / p_A^*)$ ) که  $p_A^*$  نشان دهنده‌ی فشار بخار A خالص و  $p_A$  فشار بخار A در مخلوط است) به‌دست می‌آید. در محلول ایده‌آل، حلال در هر غلظتی از قانون رانول تبعیت می‌کند و می‌توان براساس معادله‌ی ۲۲-۵ بیان کرد  $(\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A)$ . اگر محلول از قانون رانول تبعیت نکند، شکل ریاضی آخرین معادله را می‌توان به‌صورت زیر حفظ کرد:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A \quad \text{تعریف فعالیت حلال} \quad (۴۸-۵)$$

$a_A$  فعالیت A است، که نوعی کسر مولی "مؤثر" را نشان می‌دهد، درست همان‌طور که فوگاسیته فشار مؤثر را نشان می‌دهد. چون معادله‌ی ۲۰-۵ برای هر دو محلول حقیقی و ایده‌آل صادق است (تنها تقریب استفاده از فشار به‌جای فوگاسیته است)، از مقایسه آن با معادله‌ی ۴۸-۵ می‌توان نتیجه گرفت که،

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} \quad \text{روش تعیین فعالیت حلال} \quad (۴۹-۵)$$

ملاحظه کنید که هیچ ابهامی برای تعیین فعالیت حلال وجود ندارد: به‌آسانی می‌توان از اندازه‌گیری فشار بخار و استفاده از معادله‌ی ۴۹-۵ آن را به‌دست آورد.

### • یک مثال تشریحی کوتاه

فشار بخار محلول  $0.0500 \text{ M KNO}_3(\text{aq})$  در  $100^\circ\text{C}$  برابر با  $99.95 \text{ kPa}$  است. لذا فعالیت آب در این محلول در چنین دمایی عبارت است از:

$$a_A = \frac{99.95 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.9862$$

از آنجایی که تمام حلال‌ها موقعی که غلظت حل‌شونده به صفر میل می‌کند از قانون رانول (یعنی  $p_A / p_A^* = x_A$ ) تابعیت بیشتری می‌کنند، لذا فعالیت حلال به کسر مولی آن نزدیک می‌شود، موقعی که  $x_A \rightarrow 1$ :

$$a_A \rightarrow x_A \quad \text{هنگامی که } x_A \rightarrow 1 \quad (۵۰-۵)$$

یک روش مناسب برای ارائه‌ی این همگرایی معرفی ضریب فعالیت،  $\gamma$  (گاما)، است که در هر دما و فشاری چنین تعریف می‌شود:



جدول ۳-۵ حالت‌های استاندارد

جزء	بر اساس	حالت استاندارد	فعالیت	حدود
جامد یا مایع		خالص	$a=1$	
حلال	رائول	حلال خالص	$a = p/p^*, a = \gamma x$	$x \rightarrow 1$ به ازای $\gamma \rightarrow 1$ (حلال خالص)
حل‌شونده	هنری	(۱) یک حالت فرضی حل‌شونده‌ی خالص	$a = p/K, a = \gamma x$	$x \rightarrow 0$ به ازای $\gamma \rightarrow 1$
		(۲) یک حالت فرضی از حل‌شونده در مولالیتی $b^\circ$	$a = \gamma b/b^\circ$	$b \rightarrow 0$ به ازای $\gamma \rightarrow 1$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad \text{در هر مورد}$$

$$\alpha_A = \gamma_A x_A \quad \text{و} \quad \gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{به ازای} \quad x_A \rightarrow 1$$

تعریف ضریب فعالیت حلال

(۵۱-۵)

بنابراین پتانسیل شیمیایی حلال از این قرار است:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

(۵۲-۵)

حالت استاندارد حلال، مایع خالص در ۱ bar، وقتی حاصل می‌شود که  $x_A = 1$  باشد.

## ۵-۱۱ فعالیت حل‌شونده

نکات کلیدی (الف) پتانسیل شیمیایی حل‌شونده در محلول رقیق ایده‌آل بر مبنای قانون هنری تعریف می‌شود. (ب) فعالیت حل‌شونده انحراف از رفتار قانون هنری را به حساب می‌آورد. (ج) روش دیگر برای تعریف فعالیت حل‌شونده بر مبنای مولالیتی حل‌شونده است. (د) حالت استاندارد بیولوژیکی گونه‌ها در محلول در  $\text{pH} = 7$  (و ۱ bar) تعریف می‌شود.

مشکل اساسی در تعریف ضریب فعالیت و حالت استاندارد حل‌شونده آن است که حل‌شونده در غلظت‌های کم به رفتار رقیق - ایده‌آل (قانون هنری) میل می‌کند، یعنی به ازای  $x_B \rightarrow 0$  نه  $x_B \rightarrow 1$  (که مربوط به حل‌شونده‌ی خالص است). نشان خواهیم داد که چه تعریفی برای حل‌شونده ارائه دهیم که به طور دقیق از قانون هنری تبعیت کند و چگونه انحرافات از این قانون را به حساب آوریم.

(الف) محلول‌های رقیق - ایده‌آل

حل‌شونده‌ی B که از قانون هنری تبعیت می‌کند فشار بخارش از  $p_B = K_B x_B$  معین می‌شود، که  $K_B$  یک ثابت تجربی است. در این صورت، پتانسیل شیمیایی B برابر است با،

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{p_B}{p_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} + RT \ln x_B \quad (53-5)^\circ$$

$K_B$  و  $p_B^*$  هر دو از ویژگی‌های ماده‌ی حل‌شونده‌اند، لذا می‌توان از ادغام جملات اول و دوم، حالت استاندارد جدیدی برای پتانسیل شیمیایی حل‌شونده معین کرد:

$$\mu_B^\circ = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B}{p_B^*} \quad (54-5)^\circ$$

پتانسیل شیمیایی یک حل شونده در محلول نزدیک به ایده آل با کسر مولی آن با رابطه زیر مرتبط است:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B \quad (55-5)$$

اگر محلول ایده آل باشد،  $K_B = p_B^*$  و معادله ۵-۵۴ به  $\mu_B^\circ = \mu_B^*$  تبدیل می شود و این همان است که پیش بینی می کردیم.

(ب) حل شونده ی حقیقی

حال انحراف از رفتار رقیق- ایده آل، قانون هنری، را در نظر می گیریم. برای حل شونده،  $a_B$  را به جای  $x_B$  در معادله ۵-۵۵ قرار می دهیم:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B \quad \text{تعریف فعالیت حل شونده} \quad (56-5)$$

در این مرحله حالت استاندارد بدون تغییر باقی می ماند و تمام انحرافها از حالت ایده آلی در فعالیت  $a_B$  مستتر است. مقدار فعالیت در هر غلظتی مانند فعالیت حلال به دست می آید، ولی به جای معادله ۵-۴۹ از معادله زیر استفاده می کنیم:

$$a_B = \frac{p_B}{K_B} \quad \text{روش تعیین فعالیت حل شونده} \quad (57-5)$$

مانند حلال، مناسب است که ضریب فعالیت را چنین تعریف کنیم:

$$a_B = \gamma_B x_B \quad \text{تعریف ضریب فعالیت حل شونده} \quad [58-5]$$

اکنون تمام انحرافها از رفتار ایده آلی در ضریب فعالیت  $\gamma_B$  مستتر است. چون هر حل شونده ای در حد غلظت صفر از قانون هنری پیروی می کند، نتیجه می گیریم که در هر دما و فشاری:

$$a_B \rightarrow x_B \quad \text{و} \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad \text{به ازای} \quad x_B \rightarrow 0 \quad (59-5)$$

انحراف حل شونده از حالت ایده آل در حد غلظت صفر محو می گردد.

#### مثال ۷-۵ اندازه گیری فعالیت

با استفاده از اطلاعات مثال ۵-۳، ضریب فعالیت کلروفرم در استون را در  $25^\circ\text{C}$  محاسبه کنید، اول آنرا به صورت حلال و بعد به صورت حل شونده در نظر بگیرید. به منظور یادآوری، داده ها در زیر تکرار می گردد:

$x_C$	۰	۰/۲۰	۰/۴۰	۰/۶۰	۰/۸۰	۱
$p_C/\text{kPa}$	۰	۴/۷	۱۱	۱۸/۹	۲۶/۷	۳۶/۴
$p_A/\text{kPa}$	۴۶/۳	۳۳/۳	۲۳/۳	۱۲/۳	۴/۸	۰

روش برای فعالیت کلروفرم به عنوان حلال (فعالیت بر اساس قانون راول) از  $a_C = p_C / p_C^*$  و  $\gamma_C = a_C / x_C$  استفاده کنید. برای فعالیت آن به عنوان حل شونده (فعالیت بر اساس قانون هنری) از  $a_C = p_C / K_C$  و  $\gamma_C = a_C / x_C$  استفاده کنید.

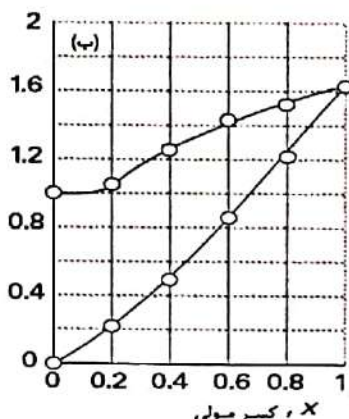
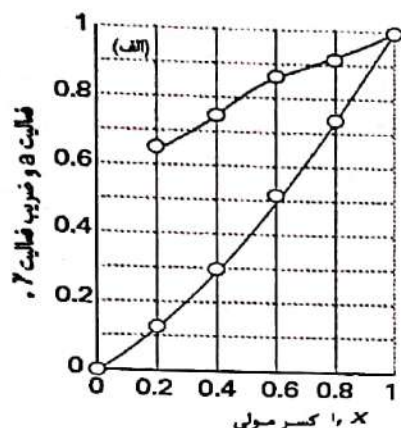
جواب چون  $p_C^* = 36.4 \text{ kPa}$  و  $K_C = 22.0 \text{ kPa}$  است می توان جدول زیر را ایجاد کرد. به عنوان مثال، در  $x_C = 0.20$  از قانون راول به دست می آوریم  $a_C = (4.7 \text{ kPa}) / (36.4 \text{ kPa}) = 0.13$  و  $\gamma_C = 0.13 / 0.20 = 0.65$ . به همین ترتیب در مورد قانون هنری،

$$a_C = (4.7 \text{ kPa}) / (22.0 \text{ kPa}) = 0.21 \quad \text{و} \quad \gamma_C = 0.21 / 0.20 = 1.05.$$

از قانون راول (که کلروفرم به عنوان حلال در نظر گرفته می شود):

$a_C$	۰	۰/۱۳	۰/۳۰	۰/۵۲	۰/۷۳	۱/۰۰
$\gamma_C$		۰/۶۵	۰/۷۵	۰/۸۷	۰/۹۱	۱/۰۰





شکل ۵-۵۸ تغییر فعالیت و ضریب فعالیت کلروفرم (تری‌کلرومتان) بر حسب کسر مولی کلروفرم بر اساس (الف) قانون راتول و (ب) قانون هنری.

از قانون هنری (که کلروفرم به عنوان حل‌شونده در نظر گرفته می‌شود):

$a_C$	۰	۰/۲۱	۰/۵۰	۰/۸۶	۱/۲۱	۱/۶۵
$\gamma_C$	۱	۱/۰۵	۱/۲۵	۱/۴۳	۱/۵۱	۱/۶۵

این مقادیر در شکل ۵-۵۸ رسم شده‌اند. دقت کنید که در مورد قانون راتول،  $\gamma_C \rightarrow 1$  هنگامی که  $x_C \rightarrow 1$  ولی در مورد قانون هنری  $\gamma \rightarrow 1$  هنگامی که  $x_C \rightarrow 0$ .

خودآزمایی ۵-۹ فعالیت و ضریب فعالیت استون را (به عنوان مثال، برای  $x_A = 0/۶۰$ ) بر اساس هر دو قرارداد محاسبه کنید.

$$[a_R = 0/۵۰, \gamma_R = 0/۸۲, a_H = 1/۰۰, \gamma_H = 1/۶۷]$$

### (ج) فعالیت بر حسب مولالیت

انتخاب یک حالت استاندارد اختیاری است، و می‌توان طوری انتخاب کنیم که برای هدف مورد نظر و ساختار سیستم بهترین همخوانی را داشته باشد. در شیمی، ترکیب مخلوط به جای کسر مولی بیشتر بر حسب مولالیت،  $b$ ، مطرح می‌شود. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln b_B \quad \{۶۰-۵\}$$

که  $\mu^\circ$  مقدار متفاوتی از مقدار استاندارد قبلی دارد. بر اساس این تعریف، پتانسیل شیمیایی حل‌شونده موقعی مقدار استاندارد خود،  $\mu^\circ$ ، را می‌یابد که مولالیت  $B$  برابر با  $b^\circ$  (یعنی در  $1 \text{ mol kg}^{-1}$ ) گردد. دقت کنید که به ازای  $b_B \rightarrow 0$ ، خواهیم داشت،  $\mu_B \rightarrow -\infty$ . این بدان معنی است که با رقیق شدن محلول، پایداری حل‌شونده افزایش می‌یابد. مفهوم عملی آن این است که خارج کردن آخرین ذرات حل‌شونده از محلول بسیار مشکل است.

اکنون، مانند قبل انحراف از حالت ایده‌آلی را با معرفی کمیت بدون بعد فعالیت  $a_B$  و ضریب فعالیت بدون بعد  $\gamma_B$  منظور می‌کنیم. در هر دما و فشاری،

$$\alpha_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\circ} \quad \text{که } \gamma_B \rightarrow 1 \text{ به ازای } b_B \rightarrow 0 \quad [۶۱-۵]$$

حالت استاندارد در آخرین مرحله بدون تغییر باقی می‌ماند و مانند قبل تمام انحراف‌ها از رفتار ایده‌آلی را در ضریب فعالیت  $\gamma_B$  منظور کردیم. بدین ترتیب، به عبارت کوتاه زیر برای پتانسیل شیمیایی ماده‌ی حل‌شونده‌ی حقیقی با هر مولالیت‌ای می‌رسیم:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (۶۲-۵)$$

## (د) حالت استاندارد بیولوژیکی

یک مورد مهم از مزایای انتخاب یک حالت استاندارد متناسب با شرایط سیستم در کاربردهای بیولوژیکی است. حالت استاندارد معمول یون هیدروژن (فعالیت واحد، که منجر به  $pH = 0$  می گردد)<sup>۱</sup> برای شرایط معمول بیولوژیکی مناسب نیست. بنابراین در بیوشیمی معمولاً از حالت استاندارد بیولوژیکی<sup>۲</sup> استفاده می شود که در آن  $pH = 7$  است (فعالیت برابر با  $10^{-7}$ ، محلول خنثی) و توابع ترمودینامیکی استاندارد مربوط به این قرارداد را با  $G^\oplus$ ،  $H^\oplus$ ،  $\mu^\oplus$  و  $S^\oplus$  (در بعضی از کتاب های درسی از  $X^0$  استفاده می شود) نمایش می دهیم.

برای به دست آوردن ارتباط بین مقادیر استاندارد بیولوژیکی و ترمودینامیکی پتانسیل شیمیایی یون هیدروژن، بر اساس معادله ۶۲-۵ خواهیم داشت:

$$\mu(H^+) = \mu^\ominus(H^+) + RT \ln a(H^+) = \mu^\ominus(H^+) - (RT \ln 10) \times pH$$

در نتیجه

$$\mu^\oplus(H^+) = \mu^\ominus(H^+) - \nu RT \ln 10 \quad \text{رابطه بین حالت استاندارد و حالت استاندارد بیولوژیکی} \quad (۶۳-۵)$$

چون در ۲۹۸ K داریم  $\nu RT \ln 10 = 39.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، دو مقدار استاندارد حدود  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  تفاوت دارند.

## ۱۲-۵ فعالیت ها در محلول های مرتب

نکته کلیدی معادلات مارگولس فعالیت اجزای محلول مرتب را به ترکیب آن ربط می دهد. از این معادلات، فشارهای بخار اجزای محلول مرتب به دست می آید.

بحث ارائه شده در مورد محلول های مرتب در بخش ۴-۵ دید بهتری در باره منشأ انحراف از قانون راول و ارتباط آن به ضرایب فعالیت می دهد. نقطه ی شروع رابطه ی انرژی گیبس اختلاط محلول مرتب است (معادله ۵-۲۹). در دلیل زیر نشان می دهیم که با استفاده از ضرایب فعالیت به شکل زیر معادله ۵-۲۹ تأیید می شود:

$$\ln \gamma_A = \xi x_B^\dagger \quad \ln \gamma_B = \xi x_A^\dagger \quad \text{معادلات مارگولس} \quad (۶۴-۵)$$

این روابط معادلات مارگولس نامیده می شوند.

## دلیل ۵-۵ معادلات مارگولس

انرژی گیبس اختلاط محلول غیر ایده آل عبارت است از

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \{x_A \ln a_A + x_B \ln a_B\}$$

این عبارت از معادله ۵-۱۶ با جایگزینی فعالیت به جای کسر مولی به دست می آید. چنانچه هر کدام از فعالیت ها با  $\gamma x$  جایگزین گردد، عبارت فوق به صورت زیر نوشته می شود:

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B\}$$

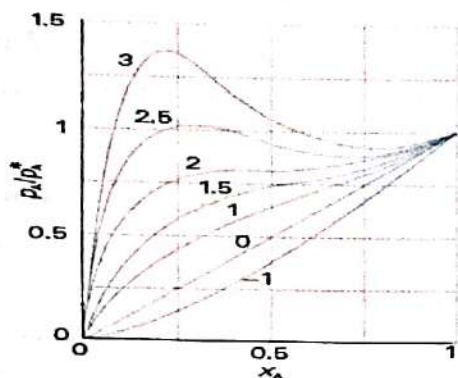
حال دو عبارت معادله ۵-۶۴ را در معادله ی فوق وارد نموده و با استفاده از  $x_A + x_B = 1$ ، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B^\dagger + \xi x_B x_A^\dagger\} = nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B (x_A + x_B)\} \\ &= nRT \{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \xi x_A x_B\} \end{aligned}$$

این همان معادله ۵-۲۹ است. دقت کنید که در هر صورت ضرایب فعالیت در محلول های رقیق دارای رفتار صحیحی هستند،  $\gamma_A \rightarrow 1$  هنگامی که  $x_B \rightarrow 0$  و  $\gamma_B \rightarrow 1$  هنگامی که  $x_A \rightarrow 0$ .

۱- از شیمی مقدماتی به یاد آورید که  $pH = -\log a(H_3O^+)$





شکل ۵-۵۹ فشار بخار مخلوطی بر اساس مدلی که انتالپی اضافی با  $\gamma_A RT x_A x_B$  متناسب است. برای محلول ایده‌آل  $\gamma = 1$  بوده و نمودار به یک خط راست تبدیل می‌شود که مطابق با قانون راول است. مقادیر مثبت  $\gamma$  فشار بخارهایی بیشتر از حالت ایده‌آل می‌دهد. مقادیر منفی  $\gamma$  فشار بخارهایی کمتر از حالت ایده‌آل می‌دهد.

کنجکای نمودار  $P_A/P_A^*$  را برحسب  $x_A$  با  $\gamma = 2.5$  و استفاده از معادله ۵-۶۶ و سپس معادله ۵-۶۷ رسم کنید. بالاتر از چه مقداری از  $x_A$  مقادیر داده شده  $P_A/P_A^*$  با این معادلات بیشتر از ۱۰ درصد تفاوت دارند؟



در اینجا از معادله مارگولس استفاده نموده تا ضریب فعالیت A را به صورت زیر بنویسیم:

$$a_A = \gamma_A x_A = x_A e^{\int_0^{x_A} \frac{\gamma_A}{x_A} dx_A} = x_A e^{\int_0^{1-x_A} \frac{\gamma_B}{1-x_B} dx_B} \quad (۶۵-۵)$$

و برای ضریب فعالیت B هم رابطه‌ی مشابهی وجود دارد. فعالیت A، نسبت فشار بخار A در محلول به فشار بخار A خالص است (معادله ۵-۴۹)، بنابراین می‌توان نوشت،

$$P_A = \left\{ x_A e^{\int_0^{1-x_A} \frac{\gamma_B}{1-x_B} dx_B} \right\} P_A^* \quad (۶۶-۵)$$

این تابع در شکل ۵-۵۹ رسم شده است. چنانچه مشاهده می‌شود خط راست نمودار مربوط به محلول ایده‌آل با  $\gamma = 1$  است، که همان قانون راول است (در واقع، به‌ازای  $\gamma = 1$ ، معادله ۵-۶۶ به  $P_A = x_A P_A^*$  تبدیل می‌شود که همان قانون راول است). اگر  $\gamma$  مثبت باشد، (اختلاط گرماگیر: بر همکنش‌های ناخواسته حل‌شونده-حلال) منجر به فشار بخار بیشتر از حالت ایده‌آل می‌گردد. اگر  $\gamma$  منفی باشد، (اختلاط گرمازا: بر همکنش‌های مطلوب حل‌شونده-حلال) منجر به فشار بخار کمتر از حالت ایده‌آل می‌گردد. تمام نمودارها به‌ازای  $x_A \rightarrow 1$ ، به خط راست نزدیک شده و بر خط مستقیم قانون راول منطبق می‌گردند و تابع نمایی معادله ۵-۶۶ به ۱ نزدیک می‌گردد. اگر  $x_A \ll 1$  باشد، معادله ۵-۶۶ به

$$P_A = x_A e^{\int_0^{1-x_A} \frac{\gamma_B}{1-x_B} dx_B} P_A^* \quad (۶۷-۵)$$

تبدیل می‌شود. این رابطه شکل قانون هنری را پیدا می‌کند اگر K را با  $e^{\int_0^{1-x_A} \frac{\gamma_B}{1-x_B} dx_B} P_A^*$  تعریف کنیم که برای هر سیستم حل‌شونده-حلال متفاوت است.

### ۵-۱۳ فعالیت یونها در محلول

نکات کلیدی (الف) ضرایب فعالیت متوسط، انحرافات از ایده‌آل بودن را به‌طور مساوی بین کاتیونها و آنیونها تقسیم می‌کند. (ب) نظریه‌ی دبای-هوکل انحرافات از ایده‌آل بودن را به برهمکنش‌های کولنی بین یون و جو یونی که آنرا احاطه نموده است، ربط می‌دهد. (ج) با در نظر گرفتن دو ثابت تجربی اضافی، قانون حدی دبای-هوکل بسط داده می‌شود.

برهمکنش بین یونها آنقدر قوی است که تقریب جایگزینی فعالیت با مولالیه فقط در مورد محلول‌های بسیار رقیق (محلول‌هایی با غلظت یونی کل کمتر از  $1 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) صادق است و در کارهای دقیق باید از خود فعالیت استفاده کرد. نیاز زیادی احساس می‌شود که به فعالیت یونها در محلول توجه خاصی داشته باشیم، خصوصاً در شروع بحث پدیده‌های الکتروشیمیایی.

### (الف) ضرایب فعالیت متوسط

اگر پتانسیل شیمیایی کاتیون یک ظرفیتی  $M^+$  با  $\mu_+$  و آنیون یک ظرفیتی  $X^-$  با  $\mu_-$  نشان داده شود، انرژی گیبس مولی کل یونها در محلولی که از لحاظ الکتریکی خنثی است از مجموع این کمیت‌های مولی جزئی به دست می‌آید. انرژی گیبس مولی محلول ایده‌آل عبارت است از،

$$G_m^{\text{ideal}} = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}}$$

(۶۸-۵)°

به هر حال، برای محلول حقیقی شامل  $M^+$  و  $X^-$  با مولالیتی یکسان،

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = G_m^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_- \quad (۶۹-۵)$$

تمام انحرافات از ایده آل بودن در آخرین جمله مستتر است.

یک روش تجربی وجود ندارد که حاصل ضرب  $\gamma_+ \gamma_-$  را طوری تفکیک کند که قسمتی از آن به کاتیون‌ها و قسمت دیگر به آنیون‌ها نسبت داده شود. بهترین کار تجربی که می‌توان انجام داد این است که سهم انحراف از ایده آل بودن را به‌طور مساوی به هر دو یون نسبت داد. بنابراین، برای یک الکترولیت ۱،۱ ضریب فعالیت متوسط را با متوسط هندسی تمام ضرایب معرفی می‌کنیم:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad (۷۰-۵)$$

و پتانسیل شیمیایی هر یون را به‌صورت زیر بیان می‌کنیم:

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad \mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (۷۱-۵)$$

مجموع این دو پتانسیل شیمیایی مانند قبل، معادله‌ی ۵-۶۹، است ولی سهم هر دو یون در رفتار غیرایده‌آلی به‌نحو یکسان تقسیم شده است.

این روش را می‌توان برای ترکیب  $M_p X_q$  تعمیم داد که از حل کردن هر واحد فرمولی آن محلولی از  $p$  کاتیون و  $q$  آنیون ایجاد می‌شود. انرژی گیبس مولی کل یون‌ها برابر با مجموع انرژی‌های گیبس مولی جزئی آنهاست:

$$G_m = p\mu_+ + q\mu_- = G_m^{\text{ideal}} + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \quad (۷۲-۵)$$

اگر ضریب فعالیت متوسط به‌صورت کلی زیر تعریف شود

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s} \quad s = p + q \quad (۷۳-۵)$$

ضریب فعالیت متوسط

و پتانسیل شیمیایی هر یون را به‌صورت زیر بنویسیم،

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm} \quad (۷۴-۵)$$

به معادله‌ی ۵-۷۲ برای  $G_m$  می‌رسیم، چنانچه بنویسیم  $G = p\mu_+ + q\mu_-$ . اکنون هر دو یون سهم برابری در رفتار غیرایده‌آلی دارند.

#### یک نکته‌ی کوتاه

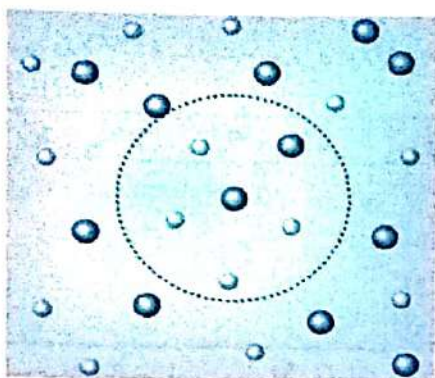
متوسط هندسی  $x^p$  و  $y^q$  برابر با  $(x^p y^q)^{1/(p+q)}$  است. به‌عنوان مثال متوسط هندسی  $x^2$  و  $y^{-3}$  برابر است با  $(x^2 y^{-3})^{-1/5}$ .

#### (ب) قانون حدی دبای - هوکل

برد بلند و قدرت برهمکنش کولنی بین یون‌ها عامل اصلی دور شدن محلول‌های یونی از حالت ایده‌آل بوده و بر تمام عوامل دیگر دخیل در رفتار غیر ایده‌آلی غالب است. این نکته اساس نظریه‌ی دبای - هوکل برای محلول‌های یونی است، که آن را پتر دبای و اریک هوکل در سال ۱۹۲۳ ارائه دادند. در این جا توجه کیفی نظریه و نتایج اصلی آن ارائه می‌شود. این محاسبه مثال جالبی است از این که چگونه می‌توان یک مسئله‌ی به‌ظاهر حل نشدنی را فرمول‌بندی و سپس با یک نگرش فیزیکی آن را حل کرد. این محاسبه در **اطلاعات اضافی ۵-۱** به‌طور خلاصه آورده شده است.

یون‌ها با بارهای مخالف یکدیگر را جذب می‌کنند. در نتیجه آنیون‌های بیشتری در نزدیکی کاتیون‌ها یافت می‌شوند و بالعکس (شکل ۵-۶۰). کل محلول از نظر الکتریکی خنثی است. اما در نزدیکی هر یون، یون‌های مخالف اضافی (یون‌هایی با بارمخالف) وجود دارند. در هر محدوده‌ی زمانی به‌طور متوسط یون‌های مخالف بیشتری در کنار یک یون قرار می‌گیرند. این ابر کروی که در آن تعداد یون‌ها با بار مخالف با بار یون مرکزی بیشتر است و بار خالص آنها با بار یون مرکزی برابر است ولی علامت مخالف دارد را جو یونی می‌نامند. انرژی و بنابراین پتانسیل شیمیایی هر یون مرکزی در نتیجه برهمکنش الکتروستاتیکی با جو یونی خود کاهش می‌یابد. این کاهش انرژی به‌صورت اختلاف بین انرژی گیبس مولی  $G_m$  و مقدار ایده‌آل  $G_m^{\text{ideal}}$  حل‌شونده ظاهر می‌شود و با  $RT \ln \gamma_{\pm}$





شکل ۵-۶ شمایی که نظریه‌ی دبای-هوکل بر اساس آن پی‌ریزی شده است. آنیون‌ها تمایل دارند در اطراف کاتیون‌ها و کاتیون‌ها در اطراف آنیون‌ها قرار گیرند (یکی از این ناحیه‌های موضعی خوشه مانند با دایره نشان داده شده است). یون‌ها دائماً در حرکت بوده و این شکل متوسط زمانی حرکت آنها است. در محلولی که این نظریه برای آن به کار می‌رود، غلظت کمتر از آن است که در شکل نشان داده شده است.

مشخص می‌شود. علت استفاده‌ی شیمی‌دان‌ها از محلول‌های الکترولیت رقیق برای رسوب یون‌ها تا حدی به پایداری یون‌ها در حضور جو یونی آنها مربوط است، چون این پایداری در محلول‌های رقیق اهمیت کمتری دارد. این مدل به این نتیجه منجر می‌شود که در غلظت‌های بسیار کم ضریب فعالیت را می‌توان از قانون حدی دبای-هوکل محاسبه نمود،

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}$$

قانون حدی دبای - هوکل

(۷۵-۵)

که در  $25^{\circ}\text{C}$  برای محلول آبکی  $A = 0.509$  و  $I$  قدرت یونی بدون بعد محلول است:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i / b^{\circ})$$

تعریف قدرت یونی

[۷۶-۵]

در این عبارت  $z_i$  عدد بار یون  $i$  (مثبت برای کاتیون‌ها و منفی برای آنیون‌ها) و  $b_i$  مولالیتی آن است. چنانچه خواهیم دید از قدرت یونی در بحث محلول‌های یونی استفاده زیادی می‌شود. این جمع بر روی تمام یون‌های موجود در محلول گرفته می‌شود. موقعی که محلول دارای دو نوع یون با مولالیت‌های  $b_+$  و  $b_-$  باشد،

$$I = \frac{1}{2} (b_+ z_+^2 + b_- z_-^2) / b^{\circ}$$

(۷۷-۵)

در قدرت یونی تأکید بر روی بار یون‌ها است زیرا عدد بارها به صورت توان دوم ظاهر می‌شوند. در جدول ۴-۵ رابطه‌ی قدرت یونی با مولالیت به شکلی که به آسانی از آن بتوان استفاده کرد خلاصه شده است.

#### • یک مثال تشریحی کوتاه

ضریب فعالیت متوسط محلول  $\text{KCl(aq)}$   $5.0 \text{ mmol kg}^{-1}$  در  $25^{\circ}\text{C}$  به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$I = \frac{1}{2} (b_+ + b_-) / b^{\circ} = b / b^{\circ}$$

که  $b$  مولالیت محلول (و  $b_+ = b_- = b$ ) است. بنابراین از معادله‌ی ۷۵-۵ خواهیم داشت،

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \times (5.0 \times 10^{-3})^{1/2} = -0.036$$

از این رو  $\gamma_{\pm} = 0.92$  است. مقدار تجربی  $0.927$  است. ■

خودآزمایی ۵-۱۰ قدرت یونی و ضریب فعالیت متوسط محلول  $\text{CaCl}_2(\text{aq})$   $1.0 \text{ mmol kg}^{-1}$  را در  $25^{\circ}\text{C}$  محاسبه کنید.  
[ $3.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,  $0.880$ ]

جدول ۵-۵\* ضرایب فعالیت متوسط در آب در ۲۹۸ K

$b/b^\circ$	KCl	CaCl <sub>2</sub>
۰.۰۰۱	۰.۹۶۶	۰.۸۸۸
۰.۰۱	۰.۹۰۲	۰.۷۳۲
۰.۱	۰.۷۷۰	۰.۵۲۴
۱.۰	۰.۶۰۷	۰.۷۲۵

\* داده‌های بیشتری در بخش داده‌ها موجود است.

جدول ۴-۵\* قدرت یونی و مولالیه،

$$I = kb/b^\circ$$

k	X <sup>-</sup>	X <sup>2-</sup>	X <sup>3-</sup>	X <sup>4-</sup>
M <sup>+</sup>	۱	۳	۶	۱۰
M <sup>2+</sup>	۳	۴	۱۵	۱۲
M <sup>3+</sup>	۶	۱۵	۹	۴۲
M <sup>4+</sup>	۱۰	۱۲	۴۲	۱۶

\* به عنوان مثال، قدرت یونی  $M_2X_3$  با مولالیه  $b$  که یون‌های  $M^{2+}$  و  $X^{3-}$  را در محلول تولید می‌کند برابر با  $۱۵b/b^\circ$  است.

واژه‌ی "قانون حدی" برای معادله‌ی ۷۵-۵ به کار می‌رود چون ضرایب فعالیت محلول‌های یونی در مولالیه‌های متوسط ممکن است با مقادیری که از این عبارت به دست می‌آید تفاوت داشته باشد. با وجود این پیش‌بینی می‌شود که تمام محلول‌ها به ازای  $b \rightarrow 0$  از این قانون پیروی کنند. بعضی از مقادیر تجربی ضرایب فعالیت نمک‌ها با ظرفیت‌های مختلف در جدول ۵-۵ درج شده است. بعضی از این مقادیر نیز برحسب  $I^{1/2}$  در شکل ۶۱-۵ رسم شده و با خطوط مستقیمی که از معادله‌ی ۷۵-۵ به دست می‌آید مقایسه شده است. توافق در مولالیه‌های بسیار کم (کمتر از حدود  $1 \text{ mmol kg}^{-1}$  بسته به نوع بار) شایان توجه است، و مدرک قانع کننده‌ای در تأیید این مدل است. به هر حال انحراف از منحنی‌های نظری در غلظت‌های بالاتر زیاد است و نشان می‌دهد که تقریب‌های به کار رفته فقط در غلظت‌های بسیار کم معتبر است.

(ج) قانون دبای - هوکل توسعه یافته

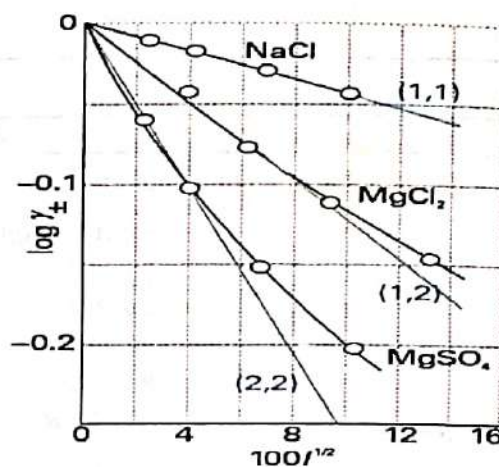
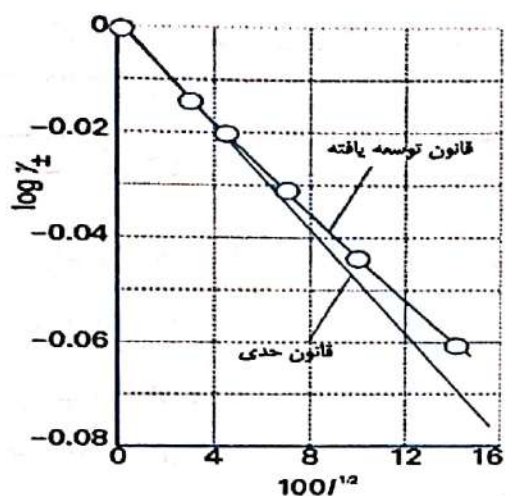
موقعی که قدرت یونی محلول بیش از حد صحت قانون حدی باشد، ضریب فعالیت را می‌توان از قانون دبای - هوکل توسعه یافته<sup>۱</sup> حدس زد:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + CI \quad \text{قانون دبای - هوکل توسعه یافته} \quad (۷۸-۵)$$

که  $B$  و  $C$  ثابت‌های بدون بعد هستند. اگر چه  $B$  را می‌توان به عنوان نزدیکترین فاصله‌ی بین دو یون در نظر گرفت ولی بهتر است به صورت یک پارامتر تنظیم پذیر در نظر گرفته شود (مانند  $C$ ). منحنی که بدین طریق رسم شود در شکل ۶۲-۵ نشان داده شده است. گر چه معادله‌ی ۷۸-۵ برای ضریب فعالیت محلول‌هایی با رقت متوسط (تا حدود  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ ) صحیح است، با وجود این اعتبار این معادله در حوالی  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  بسیار ضعیف است.

در نظریه‌های جدید، ضرایب فعالیت حل‌شونده‌های یونی به طور غیرمستقیم محاسبه می‌شود. ابتدا نظریه‌ای برای وابستگی ضریب فعالیت حلال به غلظت حل‌شونده ارائه و سپس با معادله‌ی گیس - دوهم (معادله‌ی ۱۲-۵) ضریب فعالیت حل‌شونده حدس زده می‌شود. نتایج حاصله برای محلول‌هایی با مولالیه‌های بزرگتر از  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  تا حد معقولی صحیح و در بحث محلول‌هایی از نمک‌های مخلوط شده مانند آب دریا با ارزش است.





شکل ۵-۶۱ محک تجربی قانون حدی دبای-هوکل. گرچه انحرافات زیادی در قدرت‌های یونی متوسط به‌خوبی مشهود است، شیب‌های حدی در  $I \rightarrow 0$  در توافقی خوبی با این نظریه است، بنابراین می‌توان از این قانون برای برون‌یابی داده‌ها به مولالیه‌های بسیار کم استفاده کرد.

شکل ۵-۶۲ قانون دبای-هوکل توسعه یافته در محدوده‌ی مولالیه وسیع‌تری با تجربه سازگار است (همان‌طور که در اینجا برای یک الکترولیت یک به یک نشان داده شده است). ولی در مولالیه‌های زیادتر ناموفق است.



کنجکاوای نمودار  $\log \gamma_{\pm}$  بر حسب  $I^{1/2}$  با  $B = 1.50$  و  $C = 0$  را برای نشان دادن داده‌های تجربی یک الکترولیت ۱:۱ رسم کنید. در چه محدوده‌ای از قدرت یونی، ضریب فعالیت پیش‌بینی شده از قانون حدی، دارای خطای کمتر از ده درصد از قانون توسعه یافته است؟

# لیست کنترل معادله‌های کلیدی

نکته	معادله	خاصیت
$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$	$\mu = (\partial G / \partial n_j)_{p,T,n'}$	پتانسیل شیمیایی
	$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$	معادله‌ی اساسی ترمودینامیک شیمیایی
	$\sum_j n_j d\mu_j = 0$	معادله‌ی گیبس - دهم
گاز کامل	$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p/p^\circ)$	پتانسیل شیمیایی یک گاز
گازهای کامل و محلول‌های ایده‌آل	$\Delta_{\text{mix}} G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	خواص ترمودینامیکی امتزاج
	$\Delta_{\text{mix}} S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$	
	$\Delta_{\text{mix}} H = 0$	
قانون راول	$p_A = x_A p_A^*$	
صحيح برای محلول‌های ایده‌آل، قانون حدی در $x_A \rightarrow 1$		
قانون هنری	$p_B = x_B K_B$	
صحيح برای محلول‌های رقیق-ایده‌آل، قانون حدی در $x_B \rightarrow 0$		
صحيح در $[B] \rightarrow 0$	$\Pi = [B] RT$	معادله‌ی وانت هوف
		فعالیت حلال
$x_A \rightarrow 1$ به‌ازای $a_A \rightarrow x_A$	$a_A = p_A / P_A^*$	پتانسیل شیمیایی
شکل کلی برای گونه‌ی J	$\mu_J = \mu_J^\circ + RT \ln a_J$	تبدیل به حالت استاندارد بیولوژیکی
	$\mu^\oplus(\text{H}^+) = \mu^\circ(\text{H}^+) - \nu RT \ln 10$	ضریب فعالیت متوسط
	$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$	قدرت یونی
تعریف	$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 (b_i / b^\circ)$	قانون حدی دبای - هوکل
معتبر در $I \rightarrow 0$	$\log \gamma_{\pm} = - z_+ z_-  A I^{1/2}$	معادله‌ی مارگولس
مدل محلول مرتب	$\ln \gamma_J = \xi x_J^2$	
	$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$	قانون اهرم

← برای چارت روابط بین معادلات اساسی به بخش نقشه‌های راه بخش منابع مراجعه کنید.



## اطلاعات اضافی

اطلاعات اضافی ۵-۱ نظریه‌ی دبای-هوکل محلول‌های یونی

محلولی را در نظر بگیرید که در آن تمام یون‌ها موقعیت واقعی خودشان را داشته ولی برهمکنش‌های کولنی آنها حذف شده باشد. اختلاف انرژی گیس مولی بین محلول ایده‌آل و حقیقی برابر با  $w_e$  است و آن کار الکتریکی لازم برای باردار کردن سیستم در این موقعیت است. بنابراین برای نمک  $MpXq$  خواهیم داشت،

$$w_e = \overbrace{(p\mu_+ + q\mu_-)}^{G_m} - \overbrace{(p\mu_+^{\text{ideal}} + q\mu_-^{\text{ideal}})}^{G_m^{\text{ideal}}} = p(\mu_+ - \mu_+^{\text{ideal}}) + q(\mu_- - \mu_-^{\text{ideal}})$$

با استفاده از معادله‌ی ۵-۷۱ می‌توان نوشت

$$\mu_+ - \mu_+^{\text{ideal}} = \mu_- - \mu_-^{\text{ideal}} = RT \ln \gamma_{\pm}$$

و نتیجه می‌گیریم که

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{w_e}{sRT} \quad s = p + q \quad (۵-۸۰)$$

از این معادله چنین بر می‌آید که در ابتدا باید توزیع نهایی یون‌ها را پیدا کرده و سپس کار لازم برای باردار کردن آنها را در آن توزیع به‌دست آوریم.

پتانسیل کولنی در فاصله‌ی  $r$  از یک یون منفرد با بار  $z_i e$  در محیطی با گذردگی  $\epsilon^1$  برابر است با:

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} \quad Z_i = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \quad (۵-۸۱)$$

این رابطه نشان می‌دهد که جو یونی باعث زوال سریع‌تر پتانسیل با فاصله می‌شود. این اثر حفاظتی پدیده‌ی آشنایی در الکتروستاتیک است، و اثر آن را با جایگزینی پتانسیل کولنی با پتانسیل حفاظت شده<sup>۲</sup> منظور می‌کنیم، و از این‌رو می‌نویسیم:

$$\phi_i = \frac{Z_i}{r} e^{-r/r_D} \quad \text{پتانسیل کولنی حفاظت شده} \quad (۵-۸۲)$$

که  $r_D$  موسوم به طول دبای<sup>۳</sup> است. موقعی که  $r_D$  بزرگ باشد، پتانسیل حفاظت شده عملاً پتانسیل حفاظت نشده است. اگر  $r_D$  کوچک باشد، پتانسیل حفاظت شده حتی در فاصله‌های بسیار کم نیز بسیار کوچکتر از پتانسیل حفاظت نشده است (شکل ۵-۶۳). برای محاسبه  $r_D$  باید بدانیم که چگونه چگالی بار جو یونی،  $\rho_i$  (یعنی بار ناحیه کوچکی بخش بر حجم آن ناحیه) با دور شدن از یون تغییر می‌کند. در این مرحله از نتیجه‌ی استاندارد دیگری از الکتروستاتیک استفاده می‌شود که چگالی بار و پتانسیل با معادله‌ی پواسون<sup>۴</sup> به هم ربط دارند.

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad \text{معادله‌ی پواسون} \quad (۵-۸۳ \text{ الف})$$

که  $\nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$  لاپلاسیان<sup>۵</sup> نامیده شده است. چون فقط جو یونی کروی را در نظر می‌گیریم، از شکل ساده‌ی این معادله استفاده می‌شود که در آن چگالی بار فقط با فاصله از یون مرکزی تغییر می‌کند:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\phi_i}{dr} \right) = -\frac{\rho_i}{\epsilon} \quad (۵-۸۳ \text{ ب})$$

با جایگزینی عبارت پتانسیل حفاظت شده، معادله‌ی ۵-۸۲، نتیجه می‌گیریم که:

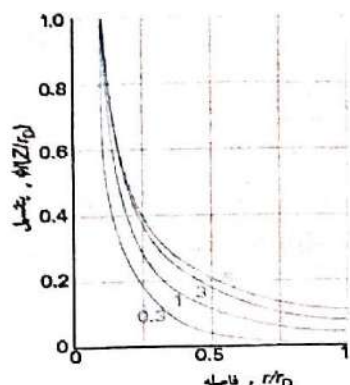
۱- permittivity

۲- shielded Coulomb potential

۳- Debye length

۴- Poisson's equation

۵- Laplacian



شکل ۵-۶۳ تغییر پتانسیل کولنی حفاظت شده با فاصله به ازای مقادیر مختلف طول دبابی،  $r_D / a$ . هرچه طول دبابی کوچکتر باشد، کاهش پتانسیل به سمت صفر شدیدتر می شود. برای هر حالتی،  $a$  یک واحد طول اختیاری است. کنجکاوای رابطه ای برای اختلاف بین پتانسیل حفاظت نشده و حفاظت شده در  $r_D$  بنویسید. سپس نمودار این عبارت را بر حسب  $r_D$  رسم نموده و یک تفسیر فیزیکی برای شکل نمودار ارائه دهید.

(۸۴-۵)

$$r_D^i = -\epsilon \frac{\phi_1}{\rho_i}$$

برای حل این معادله باید  $\rho_i$  به  $\phi_1$  ربط داده شود.

برای مرحله ی بعدی بدین واقعیت توجه می کنیم که انرژی یک یون به نزدیکی آن به یون مرکزی بستگی دارد و با استفاده از توزیع بولتزمن (بخش مباحث بنیادی ۵-F الف) احتمال یافتن یک یون در هر فاصله ای به دست می آید. انرژی یک یون با بار  $z_j e$  در فاصله ای که پتانسیل  $\phi_1$  از یون مرکزی  $i$  بر آن اثر می کند، نسبت به موقعی که این یون از این پتانسیل دور بوده و داخل محلول قرار دارد، برابر با حاصل ضرب بار در این پتانسیل است:

(۸۵-۵)

$$E = z_j e \phi_1$$

بنابراین، براساس توزیع بولتزمن، نسبت غلظت مولی  $c_j$  یون های واقع در فاصله  $r$  به یون های واقع در داخل محلول  $c_j^0$  که انرژی صفر دارند برابر است با

(۸۶-۵)

$$\frac{c_j}{c_j^0} = e^{-E/kT}$$

چگالی بار،  $\rho_i$ ، در فاصله  $r$  از یون  $i$  حاصل ضرب غلظت مولی هر نوع یون در بار مولی آن،  $z_i e N_A$ ، است. کمیت  $e N_A$  مقدار بار یک مول الکترون است که در الکتریسته کاربرد وسیعی دارد و ثابت فاراده،  $F = 96485 \text{ kC mol}^{-1}$  نامیده می شود، نتیجه می گیریم که

(۸۷-۵)

$$\rho_i = c_+ z_+ F + c_- z_- F = c_+^0 z_+ F e^{-z_+ e \phi_1 / kT} + c_-^0 z_- F e^{-z_- e \phi_1 / kT}$$

در این مرحله عبارت فوق را باید ساده کنیم تا جملات نمایی نامطلوب حذف شوند. چون انرژی برهمکنش الکتروستاتیک متوسط در مقایسه با  $kT$  کوچک است، می توان از  $e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 - \dots$  استفاده نمود و تمام جملات با توان بالاتر از  $x$  را حذف نمود و معادله ی ۸۷-۵ را به صورت زیر نوشت:

$$\rho_i = c_+^0 z_+ F \left( 1 - \frac{z_+ e \phi_1}{kT} + \dots \right) + c_-^0 z_- F \left( 1 - \frac{z_- e \phi_1}{kT} + \dots \right) = (c_+^0 z_+ + c_-^0 z_-) F - (c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2) F \frac{e \phi_1}{kT}$$

با جایگزینی  $e$  با  $F/N_A$  و  $N_A k$  با  $R$  به عبارت زیر می رسیم:

(۸۸-۵)

$$\rho_i = (c_+^0 z_+ + c_-^0 z_-) F - (c_+^0 z_+^2 + c_-^0 z_-^2) \frac{F^2 \phi_1}{kT} + \dots$$

جمله ی اول این بسط صفر است زیرا این قسمت مربوط به چگالی بار در محلول یکنواخت بوده و محلول از نظر الکتریکی خنثی است. جملات نوشته نشده آنقدر کوچک اند که اثری در محاسبه ندارند. تنها جمله باقی مانده را بر حسب قدرت یونی، معادله ی ۷۶-۵ می نویسیم. با توجه به این که در محلول های رقیق مورد نظر ما غلظت مولی و مولالیه اختلاف جزئی داشته و می توان از  $c \approx b\rho$ ، که  $\rho$  چگالی جرمی حلال است، استفاده کرد:



$$c_+^0 z_+^{\gamma} + c_-^0 z_-^{\gamma} = (b_+^0 z_+^{\gamma} + b_-^0 z_-^{\gamma}) \rho = \gamma I b^0 \rho$$

(۸۹-۵)

با این تقریب‌ها، معادله‌ی ۸۸-۵ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\rho_i = -\frac{\gamma \rho F^{\gamma} I b^0 \phi_i}{RT}$$

(۹۰-۵)

حال از حل معادله‌ی ۸۴-۵ برای  $r_D$ :

$$r_D = \left( \frac{\epsilon RT}{\gamma \rho F^{\gamma} I b^0} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

طول دبای

(۹۱-۵)

برای محاسبه‌ی ضریب فعالیت، باید کار الکتریکی لازم برای باردار کردن یون مرکزی، موقعی که با جو خود احاطه شده باشد، را به دست آوریم. بدین منظور نیاز به دانستن پتانسیلی داریم که جو یونی به خود یون وارد می‌سازد. این پتانسیل که با  $\phi_{\text{atmos}}$  نشان داده می‌شود، اختلاف پتانسیل کل داده شده با معادله‌ی ۸۲-۵ و پتانسیل مربوط به یون مرکزی است:

$$\phi_{\text{atmos}} = \phi - \phi_{\text{central ion}} = Z_i \left( \frac{e^{-r/r_D}}{r} - \frac{1}{r} \right) \quad (\text{الف } ۹۲-۵)$$

پتانسیل در یون مرکزی (در  $r=0$ ) با حدگیری از این رابطه هنگامی که  $r \rightarrow 0$  به دست می‌آید و برابر است با

$$\phi_{\text{atmos}}(0) = \frac{Z_i}{r_D} \quad (\text{ب } ۹۲-۵)$$

این عبارت نشان می‌دهد که پتانسیل جو یونی، معادل پتانسیلی است که از یک بار منفرد ناشی می‌شود که با بار یون مرکزی برابر ولی علامت مخالف دارد و در فاصله  $r_D$  از آن یون قرار گرفته است. اگر بار یون مرکزی  $Q$  می‌بود و نه  $z_i e$ ، پتانسیل مربوط به جو آن یون برابر می‌شد با:

$$\phi_{\text{atmos}}(0) = -\frac{Q}{4\pi \epsilon r_D} \quad (\text{ج } ۹۲-۵)$$

کار لازم برای اضافه کردن بار  $dQ$  به ناحیه‌ای که پتانسیل الکتریکی آن  $\phi_{\text{atmos}}(0)$  است برابر است با:

$$dw_e = \phi_{\text{atmos}}(0) dQ \quad (\text{د } ۹۳-۵)$$

بنابراین، کل کار برای باردار کردن کامل یک مول یون برابر است با:

$$w_e = N_A \int_0^{z_i e} \phi_{\text{atmos}}(0) dQ = -\frac{N_A}{4\pi \epsilon r_D} \int_0^{z_i e} Q dQ = -\frac{N_A z_i^2 e^2}{8\pi \epsilon r_D} = -\frac{z_i^2 F^2}{8\pi \epsilon N_A r_D} \quad (\text{هـ } ۹۴-۵)$$

که در آخرین مرحله از  $F = N_A e$  استفاده شده است. از معادله‌ی ۸۰-۵ نتیجه می‌شود که ضریب فعالیت متوسط یون برابر است با

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{p w_{e,+} + q w_{e,-}}{sRT} = -\frac{(p z_+^{\gamma} + q z_-^{\gamma}) F^2}{8\pi \epsilon s N_A RT r_D} \quad (\text{الف } ۹۵-۵)$$

به هر حال شرط خنثی بودن الکتریکی ایجاب می‌کند که  $p z_+ + q z_- = 0$  باشد.

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| F^2}{8\pi \epsilon N_A RT r_D} \quad (\text{ب } ۹۵-۵)$$

(در این مرحله،  $p z_+ + q z_- = 0$  را در  $p$  و هم چنین به طور جداگانه در  $q$  ضرب نموده، دو عبارت را با هم جمع نموده و نتیجه حاصل را با استفاده از  $p + q = s$  و  $z_+ z_- = -|z_+ z_-|$  باز آرایشی می‌کنیم.) با قرار دادن  $r_D$  در عبارت معادله‌ی ۹۱-۵:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| F^2}{4\pi \epsilon N_A R T} \left( \frac{\rho b^0}{\epsilon R T} \right)^{\frac{1}{2}} = -|z_+ z_-| \left\{ \frac{F^2}{4\pi N_A} \left( \frac{\rho b^0}{\epsilon^2 R^2 T^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} I^{\frac{1}{2}} \quad (5-96 \text{ الف})$$

در رابطه‌ی فوق جملات به‌طوری گروه‌بندی شده است که شروع این عبارت شبیه به معادله‌ی ۵-۷۵ است. در واقع، با تبدیل به لگاریتم طبیعی (با استفاده از  $\ln x = \ln 10 \times \log x$ ) به‌دست می‌آید:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \left\{ \frac{F^2}{4\pi N_A \ln 10} \left( \frac{\rho b^0}{\epsilon^2 R^2 T^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} I^{\frac{1}{2}} \quad (5-96 \text{ ب})$$

که همان معادله‌ی ۵-۷۵ است  $(\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}})$  با

$$A = \frac{F^2}{4\pi N_A \ln 10} \left( \frac{\rho b^0}{\epsilon^2 R^2 T^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-97)$$

### پرسش‌های تشریحی

- ۱-۵ شرط ترمودینامیکی تعادل محلول-بخار را بیان و توجیه کنید.
- ۲-۵ قانون رانول چگونه اصلاح می‌گردد تا از آن فشار بخار محلول حقیقی حاصل گردد؟
- ۳-۵ منشأ خواص کولیگاتیو را بیان کنید.
- ۴-۵ منظور از محلول مرتب چیست؟
- ۵-۵ منشأ خواص کولیگاتیو را شرح دهید.
- ۶-۵ کدام فاکتورها تعداد سینی‌های نظری را برای رسیدن به درجه مطلوب جداسازی در تقطیر جزء جزء تعیین می‌کند؟
- ۷-۵ برای سیستم‌های زیر نمودارهای فاز را رسم کنید. به نواحی و تقاطع‌ها در نمودارها برچسب بزنید. مشخص کنید چه موادی (احتمالاً ترکیب یا آزنوتروپ) وجود دارند و آیا آنها به‌صورت جامد، مایع یا گاز هستند. (الف) نمودار جامد-مایع دو جزئی، دما-ترکیب، که ترکیب تشکیل شده AB به‌صورت هم‌نهشت ذوب می‌گردد. انحلال جامد-جامد جزئی است. (ب) نمودار جامد-مایع دو جزئی دما-ترکیب، که ترکیب تشکیل شده AB<sub>۲</sub> به‌صورت ناهم‌نهشت ذوب می‌گردد. انحلال جامد-جامد جزئی است. (ج) نمودار مایع-بخار دو جزئی دما-ترکیب، با تشکیل آزنوتروپی در  $x_B = 0.333$  که به‌طور کامل امتزاج پذیر است.

### تمرین‌ها

- ۱-۵ (الف) حجم‌های مولی جزئی استون (پروپانون) و کلروفرم (تری‌کلرومتان) در محلولی که کسر مولی کلروفرم در آن ۰.۴۶۹۳ است به‌ترتیب برابر با  $74.166 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  و  $80.235 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  هستند. حجم محلولی با جرم  $1.000 \text{ kg}$  چقدر است؟
- ۱-۵ (ب) حجم‌های مولی مایعات A و B در محلولی که کسر مولی A در آن ۰.۳۷۱۳ است به‌ترتیب برابر با  $188.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  و  $176.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  هستند. جرم‌های مولی A و B به‌ترتیب  $241.1 \text{ g mol}^{-1}$  و  $198.2 \text{ g mol}^{-1}$  هستند. حجم محلولی با جرم  $1.000 \text{ kg}$  چقدر است؟
- ۲-۵ (الف) در  $25^\circ \text{C}$ ، چگالی محلولی از اتانول - آب با ۵۰ درصد جرمی برابر با  $0.9142 \text{ g cm}^{-3}$  است. اگر حجم مولی جزئی آب در محلول  $17.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  باشد، حجم مولی جزئی اتانول را محاسبه کنید.



۲-۵ (ب) در  $20^\circ\text{C}$ ، چگالی محلولی از اتانول - آب با ۲۰ درصد جرمی برابر با  $968.7\text{ kg m}^{-3}$  است. اگر حجم مولی جزئی اتانول در محلول  $52.7\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  باشد، حجم مولی جزئی آب را محاسبه کنید.

۳-۵ (الف) در  $300\text{ K}$ ، فشار بخار جزئی  $\text{HCl}$  (یعنی فشار جزئی بخار  $\text{HCl}$ ) در مایع  $\text{GeCl}_4$  عبارت است از:

$x_{\text{HCl}}$	۰.۰۰۵	۰.۰۱۲	۰.۰۱۹
$p_{\text{HCl}}/\text{kPa}$	۳۲.۰	۷۶.۹	۱۲۱.۸

نشان دهید که این محلول در این محدوده‌ی کسر مولی، از قانون هنری پیروی می‌کند و ثابت هنری آن را در  $300\text{ K}$  محاسبه کنید.

۳-۵ (ب) در  $310\text{ K}$ ، فشار بخار جزئی ماده‌ی B که در A حل شده است، از این قرار است:

$x_B$	۰.۰۱	۰.۰۱۵	۰.۰۲۰
$p_B/\text{kPa}$	۸۲.۰	۱۲۲.۰	۱۶۶.۱

نشان دهید که در این محدوده‌ی کسر مولی، محلول از قانون هنری پیروی می‌کند و ثابت هنری آن را در  $310\text{ K}$  محاسبه کنید.

۴-۵ (الف) فشار بخار جزئی  $\text{HCl}$  را در بالای محلولی از آن در ژرمانیم تتراکلرید با مولالیتی  $0.10\text{ mol kg}^{-1}$  تخمین بزنید. از داده‌های تمرین ۳-۵ (الف) استفاده کنید.

۴-۵ (ب) فشار بخار جزئی B را در بالای محلولی از A تخمین بزنید که در تمرین ۳-۵ (ب) داده شده و مولالیتی B برابر با  $0.25\text{ mol kg}^{-1}$  باشد. جرم مولی A برابر با  $74.1\text{ g mol}^{-1}$  است.

۵-۵ (الف) فشار بخار بنزن در  $60.6^\circ\text{C}$  برابر با  $53.3\text{ kPa}$  است. اما در اثر انحلال  $19.0\text{ g}$  از یک ترکیب آلی غیر فرار در  $500\text{ g}$  بنزن، فشار بخار آن به  $51.5\text{ kPa}$  کاهش می‌یابد. جرم مولی این ترکیب آلی را حساب کنید.

۵-۵ (ب) فشار بخار ۲- پروپانول در  $338.8^\circ\text{C}$  برابر با  $50.70\text{ kPa}$  است. اما بر اثر انحلال  $8.69\text{ g}$  از یک ترکیب آلی غیر فرار در  $250\text{ g}$  از آن، فشار بخار ۲- پروپانول به  $49.62\text{ kPa}$  کاهش می‌یابد. جرم مولی این ترکیب آلی را حساب کنید.

۶-۵ (الف) اضافه کردن  $100\text{ g}$  از ترکیبی به  $750\text{ g}$  از  $\text{CCl}_4$  نقطه‌ی انجماد حلال را  $10.5\text{ K}$  پایین می‌آورد. جرم مولی این ترکیب را محاسبه کنید.

۶-۵ (ب) اضافه کردن  $500\text{ g}$  از ترکیبی به  $250\text{ g}$  نفتالین، نقطه‌ی انجماد حلال را  $0.780\text{ K}$  پایین می‌آورد. جرم مولی این ترکیب را محاسبه کنید.

۷-۵ (الف) فشار اسمزی یک محلول آبیکی در  $300\text{ K}$  برابر با  $120\text{ kPa}$  است. نقطه‌ی انجماد محلول را حساب کنید.

۷-۵ (ب) فشار اسمزی یک محلول آبیکی در  $288\text{ K}$  برابر با  $99.0\text{ kPa}$  است. نقطه‌ی انجماد محلول را حساب کنید.

۸-۵ (الف) محفظه‌ای به حجم  $5.0\text{ dm}^3$  را در نظر بگیرید که به دو قسمت مساوی تقسیم شده باشد. در طرف چپ گاز  $\text{N}_2$  در  $1.0\text{ atm}$  و  $25^\circ\text{C}$  و در طرف راست گاز  $\text{H}_2$  در همین دما و فشار قرار دارد. موقعی که صفحه‌ی جدا کننده برداشته شود، تغییرات انتروپی و انرژی گیبس اختلاط را محاسبه کنید. گازها را کامل فرض کنید.

۸-۵ (ب) محفظه‌ای به حجم  $250\text{ cm}^3$  را در نظر بگیرید که به دو قسمت مساوی تقسیم شده باشد. در طرف چپ آرگون در  $100\text{ kPa}$  و  $0^\circ\text{C}$  و در طرف راست نئون در همین دما و فشار قرار دارد. موقعی که صفحه‌ی جدا کننده برداشته شود، تغییرات انتروپی و انرژی گیبس اختلاط را محاسبه کنید. گازها را کامل فرض کنید.

۹-۵ (الف) هوا مخلوط گازی است که ترکیب آن در مثال ۱-۳ معین شده است. موقعی که هوا از گازهای خالص (و کامل) خود تهیه گردد، انتروپی اختلاط آن را حساب کنید.

۹-۵ (ب) موقعی که یک مول  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (هگزان) با یک مول  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  (هپتان) در  $298\text{ K}$  مخلوط شود، انرژی گیبس، انتروپی و انتالپی اختلاط را حساب کنید. محلول را ایده‌آل فرض کنید.

۱۰-۵ (الف) هگزان و هپتان با چه نسبتی (الف) برحسب کسر مولی، (ب) برحسب جرم باید با همدیگر مخلوط شوند، تا بیشترین انتروپی اختلاط حاصل شود؟

## شیمی فیزیک

۱۰-۵ (ب) بنزن و اتیل بنزن با چه نسبتی (الف) برحسب کسر مولی، (ب) برحسب جرم باید با همدیگر مخلوط شوند، تا بیشترین انتروپی اختلاط حاصل شود؟

۱۱-۵ (الف) با استفاده از قانون هنری و داده‌های جدول ۱-۵، حلالیت (برحسب مولالیت)  $\text{CO}_2$  را در آب در  $25^\circ\text{C}$  محاسبه کنید، اگر فشار جزئی آن (الف)  $0.10\text{ atm}$  و (ب)  $1.00\text{ atm}$  باشد.

۱۱-۵ (ب) کسرهای مولی نیتروژن و اکسیژن هوا در دمای اتاق و در سطح دریا تقریباً  $0.78$  و  $0.21$  هستند. مولالیت آنها را در  $25^\circ\text{C}$  در یک ظرف آب با در باز محاسبه کنید.

۱۲-۵ (الف) یک دستگاه تولید کربنات برای استفاده‌ی خانگی موجود است. این دستگاه دی اکسید کربن را با فشار  $5.0\text{ atm}$  تولید می‌کند. غلظت مولی آب سودای تولید شده با این دستگاه را تخمین بزنید.

۱۲-۵ (ب) فشار دستگاهی که در تمرین قبلی ذکر شد، بعد از چند هفته استفاده به  $2.0\text{ atm}$  افت کرده است. غلظت مولی آب سودای تولید شده با این دستگاه را اکنون تخمین بزنید.

۱۳-۵ (الف) انتالپی ذوب آنتراسن  $28.8\text{ kJ mol}^{-1}$  و نقطه‌ی ذوب آن  $217^\circ\text{C}$  است. حلالیت ایده‌آل آن را در بنزن در  $25^\circ\text{C}$  حساب کنید.

۱۳-۵ (ب) حلالیت ایده‌آل سرب در بیسموت را در  $280^\circ\text{C}$  تخمین بزنید. نقطه‌ی ذوب سرب  $327^\circ\text{C}$  و انتالپی انجماد آن  $5.2\text{ kJ mol}^{-1}$  است.

۱۴-۵ (الف) فشار اسمزی محلول‌های پلی‌استایرن در تولوئن در  $25^\circ\text{C}$  اندازه‌گیری شده و این فشار برحسب ارتفاع حلالی با چگالی  $1.04\text{ g cm}^{-3}$  داده شده است:

		۶/۶۱۳	۹/۵۲۱	۱۲/۶۰۲
$c/(\text{g dm}^{-3})$	۲/۴۲			
		۱/۹۱۰	۲/۷۵۰	۳/۶۰۰
$h/\text{cm}$	۰/۵۹۲			

جرم مولی پلیمر را محاسبه کنید.

۱۴-۵ (ب) جرم مولی آنزیمی از حل نمودن آن در آب و اندازه‌گیری فشار اسمزی در  $20^\circ\text{C}$  و برون‌یابی داده‌ها به غلظت صفر تعیین شده است. داده‌ها عبارتند از:

		۴/۶۱۸	۵/۱۱۲	۶/۷۲۲
$c/(\text{mg cm}^{-3})$	۳/۲۲۱			
		۸/۲۳۸	۹/۱۱۹	۱۱/۹۹۰
$h/\text{cm}$	۵/۷۴۶			

جرم مولی آنزیم را محاسبه کنید.

۱۵-۵ (الف) مواد A و B مایعات فرار با  $p_A^* = 300\text{ Torr}$ ،  $p_B^* = 250\text{ Torr}$  و  $K_B = 200\text{ Torr}$  هستند (غلظت برحسب کسر مولی است). موقعی که  $x_A = 0.9$ ،  $b_B = 2.22\text{ mol kg}^{-1}$ ،  $p_A = 250\text{ Torr}$  و  $p_B = 250\text{ Torr}$  باشد، فعالیت و ضریب فعالیت A و B را محاسبه کنید. از کسر مولی و بر مبنای قانون رانول برای A و بر مبنای قانون هنری (هم با کسر مولی و هم با مولالیت) برای B استفاده کنید.

۱۵-۵ (ب) با استفاده از  $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 0.02308\text{ atm}$  و  $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.02239\text{ atm}$  برای محلولی که در آن  $0.122\text{ kg}$  حل شونده‌ی غیرفرار ( $M = 241\text{ g mol}^{-1}$ ) در  $0.920\text{ kg}$  آب در  $293\text{ K}$  حل شده است، فعالیت و ضریب فعالیت آب را محاسبه کنید.

۱۶-۵ (الف) محلول رقیقی از برم در کربن تتراکلرید رفتار محلول رقیق ایده‌آل دارد. فشاربخار  $\text{CCl}_4$  خالص در  $298\text{ K}$  برابر با  $23.75\text{ Torr}$  است. اگر غلظت  $\text{Br}_2$  برحسب کسر مولی بیان شود، ثابت هنری آن  $122.36\text{ Torr}$  است. فشار بخار هر جزء، فشار کل و ترکیب فاز بخار را حساب کنید، در صورتی که کسر مولی  $\text{Br}_2$  برابر با  $0.50$  باشد. فرض کنید در چنین غلظتی محلول رفتار رقیق - ایده‌آل دارد.



۱۶-۵ (ب) محلول بنزن و تولوئن تا حد زیادی به ایده‌آل نزدیک است. نقطه‌ی ذوب بنزن خالص  $8.1^{\circ}\text{C}$  است. پتانسیل شیمیایی بنزن با  $x_{\text{benzen}} = 0.30$  را نسبت به بنزن خالص در نقطه‌ی جوش آن محاسبه کنید. اگر ضریب فعالیت بنزن در محلول به جای  $1.00$  برابر با  $0.93$  می‌بود، فشار بخار آن چقدر می‌شد؟

۱۷-۵ (الف) از اندازه‌گیری تعادل بین فازهای مایع و بخار محلول استون (A) - متانول (M) در  $57.2^{\circ}\text{C}$  و  $1.00\text{ atm}$  مشخص شده است که  $x_A = 0.400$  و  $y_A = 0.516$  است. فعالیت و ضریب فعالیت هر دو جزء را در این محلول بر مبنای قانون راتول حساب کنید. فشار بخار مواد خالص در این دما،  $p_A^* = 105\text{ kPa}$  و  $p_M^* = 73.5\text{ kPa}$  است.  $x_A$  کسر مولی در مایع و  $y_A$  کسر مولی در بخار هستند.

۱۷-۵ (ب) با اندازه‌گیری تعادل بین فازهای مایع و بخار محلولی در  $3.0^{\circ}\text{C}$  و  $1.00\text{ atm}$  مشخص شده که  $x_A = 0.220$  و  $y_A = 0.314$  است. فعالیت و ضریب فعالیت هر دو جزء را در این محلول بر مبنای قانون راتول حساب کنید. فشار بخار مواد خالص در این دما،  $p_A^* = 73.7\text{ kPa}$  و  $p_B^* = 92.1\text{ kPa}$  هستند.  $x_A$  کسر مولی در مایع و  $y_A$  کسر مولی در بخار را نشان می‌دهد.

۱۸-۵ (الف) قدرت یونی محلولی را که در آن غلظت  $\text{KCl(aq)}$  برابر با  $0.10\text{ mol kg}^{-1}$  و غلظت  $\text{CuSO}_4\text{(aq)}$  برابر با  $0.20\text{ mol kg}^{-1}$  باشد محاسبه کنید.

۱۸-۵ (ب) قدرت یونی محلولی را که در آن غلظت  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{(aq)}]$  برابر با  $0.040\text{ mol kg}^{-1}$  غلظت  $\text{KCl(aq)}$  برابر با  $0.30\text{ mol kg}^{-1}$  و غلظت  $\text{NaBr(aq)}$  برابر با  $0.050\text{ mol kg}^{-1}$  باشد محاسبه کنید.

۱۹-۵ (الف) جرم  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  و همین‌طور به‌طور جداگانه (ب)  $\text{NaCl}$  را که به محلول  $0.150\text{ mol kg}^{-1}$  از محلول  $\text{KNO}_3\text{(aq)}$  حاوی  $500\text{ g}$  حلال باید اضافه شود تا قدرت یونی آن به  $0.250$  برسد محاسبه کنید.

۱۹-۵ (ب) جرم  $\text{KNO}_3$  (الف) و همین‌طور به‌طور جداگانه (ب)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  را که به محلول  $0.110\text{ mol kg}^{-1}$  از محلول  $\text{KNO}_3\text{(aq)}$  شامل  $500\text{ g}$  حلال باید اضافه شود تا قدرت یونی آن به  $1.00$  برسد محاسبه کنید.

۲۰-۵ (الف) ضریب فعالیت یونی متوسط و فعالیت محلول  $\text{CaCl}_2$  را در محلولی با غلظت  $0.10\text{ mol kg}^{-1}\text{ CaCl}_2\text{(aq)}$  و  $0.30\text{ mol kg}^{-1}\text{ NaF(aq)}$  حدس بزنید.

۲۰-۵ (ب) ضریب فعالیت یونی متوسط و فعالیت محلول  $\text{NaCl}$  را در محلولی با غلظت  $0.20\text{ mol kg}^{-1}\text{ NaCl(aq)}$  و  $0.25\text{ mol kg}^{-1}\text{ Ca}(\text{NO}_3)_2\text{(aq)}$  حدس بزنید.

۲۱-۵ (الف) ضرایب فعالیت متوسط  $\text{HBr}$  در سه محلول رقیق آبکی در  $25^{\circ}\text{C}$  برابر با  $0.930$  (در  $0.050\text{ mol kg}^{-1}$ )،  $0.907$  (در  $0.100\text{ mol kg}^{-1}$ ) و  $0.879$  (در  $0.200\text{ mol kg}^{-1}$ ) است. مقدار  $B$  قانون دبی - هوکل توسعه یافته را حدس بزنید.  $C=0$  فرض شود.

۲۱-۵ (ب) ضریب فعالیت متوسط  $\text{KCl}$  در سه محلول رقیق آبکی در  $25^{\circ}\text{C}$  برابر با  $0.927$  (در  $0.050\text{ mol kg}^{-1}$ )،  $0.902$  (در  $0.100\text{ mol kg}^{-1}$ ) و  $0.886$  (در  $0.200\text{ mol kg}^{-1}$ ) است. مقدار  $B$  قانون دبی - هوکل توسعه یافته را حدس بزنید.  $C=0$  فرض شود.

۲۲-۵ (الف) در  $90^{\circ}\text{C}$ ، فشار بخار متیل بنزن  $53.3\text{ kPa}$  و فشار بخار ۱، ۲ دی‌متیل بنزن  $20.0\text{ kPa}$  است. ترکیب مخلوط مایع چقدر باشد که در  $90^{\circ}\text{C}$  و فشار  $0.50\text{ atm}$  بجوشد؟ ترکیب بخار تولید شده چقدر است؟

۲۲-۵ (ب) در  $90^{\circ}\text{C}$ ، فشار بخار ۱، ۲-دی‌متیل بنزن  $20.0\text{ kPa}$  و فشار بخار ۳، ۱-دی‌متیل بنزن  $18\text{ kPa}$  است. ترکیب مخلوط مایع چقدر باشد که در  $90^{\circ}\text{C}$  و فشار  $19\text{ kPa}$  بجوشد؟ ترکیب بخار تولید شده چقدر است؟

۲۳-۵ (الف) فشار بخار مایع خالص A در  $300\text{ K}$  برابر با  $76.7\text{ kPa}$  و مایع خالص B برابر با  $52.7\text{ kPa}$  است. این دو مایع تشکیل مخلوط مایع و گاز ایده‌آل می‌دهند. مخلوط تعادلی را در نظر بگیرید که کسر مولی A در بخار  $0.350$  باشد. فشار بخار کل و ترکیب مایع را محاسبه کنید.

۲۳-۵ (ب) فشار بخار مایع خالص A در ۲۹۳ K برابر با ۶۸/۸ kPa و مایع خالص B برابر با ۸۲/۱ kPa است. این دو مایع تشکیل مخلوط مایع و گاز ایده‌آل می‌دهند. مخلوط تعادلی را در نظر بگیرید که کسر مولی A در بخار ۰/۶۱۲ باشد. فشار بخار کل و ترکیب مایع را محاسبه کنید.

۲۴-۵ (الف) مشخص شده است که نقطه‌ی جوش محلول دوتایی A و B با  $x_A = ۰/۶۵۸۹$  برابر با ۸۸°C است. در این دما، فشارهای بخار A و B به ترتیب ۱۲۷/۶ kPa و ۵۰/۶۰ kPa هستند. (الف) آیا محلول ایده‌آل است؟ (ب) ترکیب بخار اولیه‌ی بالای محلول چقدر است؟

۲۴-۵ (ب) مشخص شده است که نقطه‌ی جوش محلول دوتایی A و B با  $x_A = ۰/۴۲۱۷$  برابر با ۹۶°C است. در این دما، فشارهای بخار A و B به ترتیب ۱۱۰/۱ kPa و ۷۶/۵ kPa هستند. (الف) آیا محلول ایده‌آل است؟ (ب) ترکیب بخار اولیه‌ی بالای محلول چقدر است؟

۲۵-۵ (الف) دی‌برمواتن ( $p_{DE}^* = ۲۲/۸ \text{ kPa}$ , DE) در دمای ۳۵۸ K و دی‌برموپروپن ( $p_{DP}^* = ۱۷/۱ \text{ kPa}$ , DP) در دمای ۳۵۸ K محلول تقریباً ایده‌آلی تشکیل می‌دهند. اگر  $z_{DE} = ۰/۶۰$  باشد، (الف)  $p_{total}$  چقدر است، اگر سیستم تماماً مایع باشد؟ (ب) ترکیب بخار چقدر است، اگر سیستم هنوز تقریباً کاملاً مایع باشد؟

۲۵-۵ (ب) بنزن و تولوئن محلول تقریباً ایده‌آل تشکیل می‌دهند. محلولی را با تعداد مول‌های مساوی از بنزن و تولوئن در نظر بگیرید. در ۲۰°C، فشارهای بخار بنزن و تولوئن به ترتیب ۹/۱ kPa و ۲/۹ kPa هستند. محلول بر اثر کاهش فشار خارجی به زیر فشار بخار می‌جوشد. محاسبه کنید: (الف) فشار را در شروع جوش، (ب) ترکیب هر جزء را در بخار و (ج) فشار بخار، موقعی که فقط چند قطره مایع باقی‌مانده باشد. فرض کنید سرعت تبخیر به قدری کم است که دما در ۲۰°C ثابت می‌ماند.

۲۶-۵ (الف) داده‌های دما - ترکیب زیر برای مخلوط اکتان (O) و متیل بنزن (M) در ۱/۰۰ atm به دست آمده است، که  $x$  کسر مولی در مایع و  $y$  کسر مولی در بخار تعادلی است.

$\theta/^\circ\text{C}$	۱۱۰/۹	۱۱۲/۰	۱۱۴/۰	۱۱۵/۸	۱۱۷/۳	۱۱۹/۰	۱۲۱/۱	۱۲۳/۰
$x_M$	۰/۹۰۸	۰/۷۹۵	۰/۶۱۵	۰/۵۲۷	۰/۴۰۸	۰/۳۰۰	۰/۲۰۳	۰/۰۹۷
$y_M$	۰/۹۲۳	۰/۸۳۶	۰/۶۹۸	۰/۶۲۴	۰/۵۲۷	۰/۴۱۰	۰/۲۹۷	۰/۱۶۴

نقطه‌های جوش M و O به ترتیب ۱۱۰/۶°C و ۱۲۵/۶°C است. نمودار دما - ترکیب مخلوط را رسم کنید. ترکیب بخار تعادلی با ترکیب (الف)  $x_M = ۰/۲۵۰$  و (ب)  $x_O = ۰/۲۵۰$  چقدر است؟

۲۶-۵ (ب) داده‌های دما - ترکیب زیر برای مخلوط دو مایع A و B در ۱/۰۰ atm به دست آمده‌اند، که  $x$  کسر مولی در مایع و  $y$  کسر مولی در بخار تعادلی است.

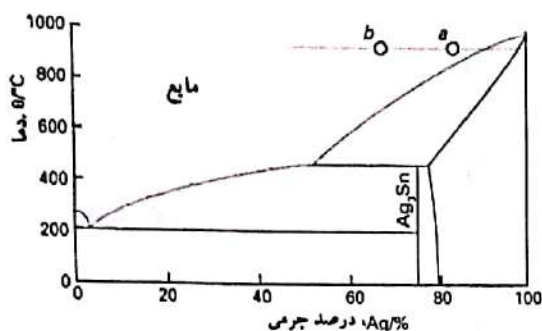
$\theta/^\circ\text{C}$	۱۲۵	۱۳۰	۱۳۵	۱۴۰	۱۴۵	۱۵۰
$x_A$	۰/۹۱	۰/۶۵	۰/۴۵	۰/۳۰	۰/۱۸	۰/۰۹۸
$y_A$	۰/۹۹	۰/۹۱	۰/۷۷	۰/۶۱	۰/۴۵	۰/۲۵

نقطه‌های جوش A و B به ترتیب ۱۲۴°C و ۱۵۵°C است. نمودار دما-ترکیب مخلوط را رسم کنید. ترکیب بخار تعادلی با ترکیب (الف)  $x_A = ۰/۵۰$  و (ب)  $x_B = ۰/۳۳$  چقدر است؟

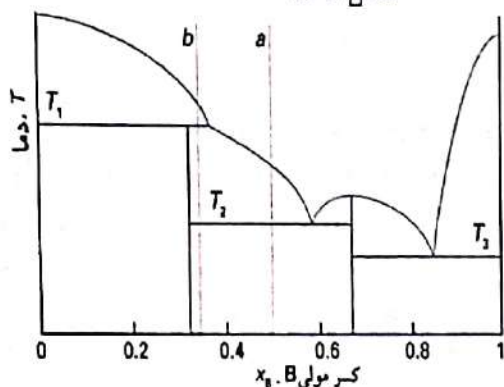
۲۷-۵ (الف) متیل اتیل اتر (A) و دی‌بران،  $B_2H_6$  (B) ترکیبی می‌دهند که به‌طور نا هم‌نهشت در ۱۳۳ K ذوب می‌شود. این سیستم دو اتکتیک دارد: یکی در ۲۵ درصد مولی B و ۱۲۳ K و دیگری در ۹۰ درصد مولی B و ۱۰۴ K. نقاط ذوب A و B به ترتیب ۱۳۱ K و ۱۱۰ K هستند. نمودار فاز را برای این سیستم رسم کنید. از انحلال جامد - جامد صرف‌نظر کنید.

۲۷-۵ (ب) نمودار فاز سیستم  $NH_3/N_2H_4$  را رسم کنید با توجه به این‌که ترکیبی با یکدیگر نمی‌دهند.  $NH_3$  در ۷۸°C و  $N_2H_4$  در ۲°C + منجمد می‌شود و یک اتکتیک با کسر مولی  $N_2H_4$  برابر با ۰/۰۷ می‌دهد. اتکتیک در ۸۰°C - ذوب می‌شود.

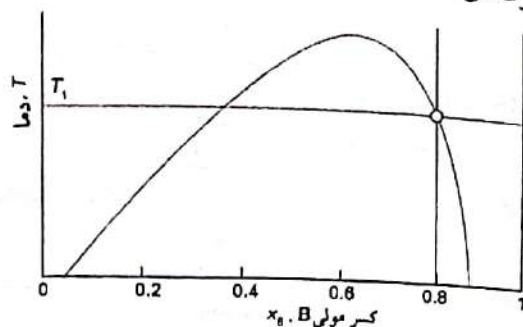




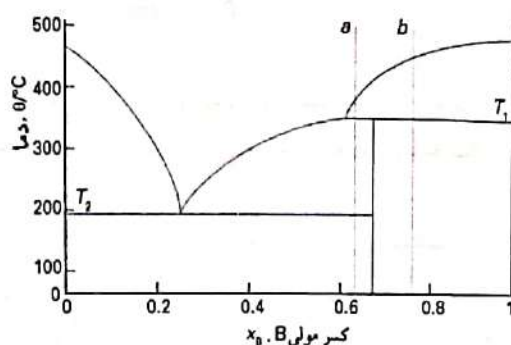
شکل ۶۵-۵



شکل ۶۶-۵



شکل ۶۴-۵



شکل ۶۷-۵

۲۸-۵ (الف) در شکل ۶۴-۵ نمودار فاز دو مایع نشان داده شده است که انحلال پذیری محدود دارند، مثلاً برای آب (A) و متیل-۱-پروپانول (B). موقعی که مخلوطی با ترکیب  $x_B = 0.8$  را گرم می‌کنید، مشاهدات خود را بیان کنید. در هر مرحله تعداد، ترکیب و مقادیر نسبی فازها را مشخص کنید.

۲۸-۵ (ب) نمودار فاز نقره و قلع در شکل ۶۵-۵ نشان داده شده است. حالت‌های فیزیکی و شیمیایی مناطق مختلف را مشخص کنید. اگر مایعاتی با ترکیب  $a$  و  $b$  را تا  $200^\circ\text{K}$  سرد کنیم چه مشاهده خواهیم کرد؟

۲۹-۵ (الف) در نمودار فاز شکل ۶۶-۵ ویژگی مشخص کننده ذوب نا هم‌نهشت را نشان دهید. ترکیب مخلوط اتکتیک چیست و در چه دمایی ذوب می‌شود؟

۲۹-۵ (ب) در نمودار فاز شکل ۶۷-۵ ویژگی مشخص کننده ذوب نا هم‌نهشت را نشان دهید. ترکیب مخلوط اتکتیک چیست و در چه دمایی ذوب می‌شود؟

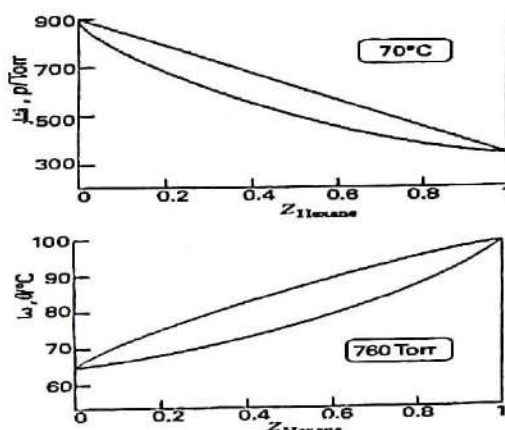
۳۰-۵ (الف) منحنی‌های سرمایش را برای هم‌ترکیب‌های  $a$  و  $b$  در شکل ۶۶-۵ رسم کنید.

۳۰-۵ (ب) منحنی‌های سرمایش را برای هم‌ترکیب‌های  $a$  و  $b$  در شکل ۶۷-۵ رسم کنید.

۳۱-۵ (الف) موارد زیر را با استفاده از شکل ۶۵-۵ مشخص کنید (الف) حلالیت Ag در Sn در  $800^\circ\text{C}$ ، (ب) حلالیت  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  در Ag در  $460^\circ\text{C}$ ، (ج) حلالیت  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  در Ag در  $300^\circ\text{C}$ .

۳۱-۵ (ب) موارد زیر را با استفاده از شکل ۶۶-۵ مشخص کنید (الف) حلالیت B در A در  $390^\circ\text{C}$ ، (ب) حلالیت  $\text{AB}_2$  در B در  $300^\circ\text{C}$ .

۳۲-۵ (الف) نمودار فاز تجربی محلول تقریباً ایده‌آلی از هگزان و هپتان در شکل ۶۸-۵ نشان داده شده است. (الف) فازهای موجود در هر ناحیه را مشخص کنید. (ب) برای محلولی که از هر یک از مواد هگزان و هپتان  $1\text{ mol}$  دارد، فشار بخار را در  $70^\circ\text{C}$  محاسبه کنید، موقعی که فشار خارجی به قدری کم شود که تبخیر شروع شود. (ج) موقعی که در  $70^\circ\text{C}$  فقط یک قطره مایع باقی مانده باشد.



شکل ۵-۶۸

فشار بخار محلول چقدر است؟ (د) از روی شکل‌ها، کسر مولی هگزان را در فازهای مایع و بخار در قسمت (ب) تخمین بزنید. (و) کسرهای مولی در حالت (ج) چقدراند؟ (ه) در  $۸۵^{\circ}\text{C}$  و  $۷۶۰\text{ Torr}$ ، مقدار مواد در فازهای مایع و بخار چقدراند، موقعی که  $z_{\text{heptane}} = ۰/۴۰$  باشد؟

۳۲-۵ (ب) اورانیم تترافلورید و زیرکونیم تترافلورید به ترتیب در  $۱۰۳۵^{\circ}\text{C}$  و  $۹۱۲^{\circ}\text{C}$  ذوب می‌شوند. این دو ماده سری پیوسته‌ای از محلول‌های جامد را تشکیل می‌دهند با کمترین نقطه‌ی ذوب  $۷۶۵^{\circ}\text{C}$  و ترکیب  $x(\text{ZrF}_4) = ۰/۷۷$  در  $۹۰۰^{\circ}\text{C}$  محلول مایعی با ترکیب  $x(\text{ZrF}_4) = ۰/۲۸$  با محلول جامدی با ترکیب  $x(\text{ZrF}_4) = ۰/۱۴$  در تعادل قرار می‌گیرد. در  $۸۵۰^{\circ}\text{C}$  دو ترکیب به ترتیب  $۰/۸۷$  و  $۰/۹۰$  می‌باشد. نمودار فاز این سیستم را رسم کنید و مشخص سازید که اگر مایعی با ترکیب  $x(\text{ZrF}_4) = ۰/۴۰$  به آرامی از  $۹۰۰^{\circ}\text{C}$  تا  $۵۰۰^{\circ}\text{C}$  سرد شود چه مشاهده خواهد شد؟

۳۳-۵ (الف) متان (نقطه‌ی ذوب  $۹۱\text{ K}$ ) و تترافلورومتان (نقطه‌ی ذوب  $۸۹\text{ K}$ ) محلول جامدی تشکیل نمی‌دهند و در حالت مایع تا حدی در یکدیگر حل می‌شوند. دمای بحرانی بالایی این سیستم مایع  $۹۴\text{ K}$  در  $x(\text{CF}_4) = ۰/۴۲$  و دمای اتکتیک  $۸۴\text{ K}$  در  $x(\text{CF}_4) = ۰/۸۸$  است. فازی که در  $۸۶\text{ K}$  با محلول مایع غنی نسبت به تترافلورومتان در تعادل است از متان جامد به محلول مایع غنی نسبت به متان تغییر می‌کند. دو مایعی که در این دما در تعادل اند دارای ترکیب  $x(\text{CF}_4) = ۰/۱۰$  و  $x(\text{CF}_4) = ۰/۸۰$  هستند. نمودار فاز این سیستم را رسم کنید.

۳۳-۵ (ب) موقعی که مخلوط مایعی متشکل از  $۴/۰\text{ mol}$   $\text{B}_2\text{H}_6$  (با نقطه‌ی ذوب  $۱۳۱\text{ K}$ ) و  $۱/۰\text{ mol}$   $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (نقطه‌ی ذوب  $۱۳۵\text{ K}$ ) از دمای  $۱۴۰\text{ K}$  تا  $۹۰\text{ K}$  سرد شود، چه تغییر فازهایی اتفاق می‌افتد؟ این مواد ترکیب  $(\text{CH}_3)_2\text{OB}_2\text{H}_6$  را می‌سازد که در  $۱۳۳\text{ K}$  ذوب هم‌نهشت دارد. سیستم در  $x(\text{B}_2\text{H}_6) = ۰/۲۵$  و دمای  $۱۲۳\text{ K}$  و  $x(\text{B}_2\text{H}_6) = ۰/۹۰$  و دمای  $۱۰۴\text{ K}$  دو نقطه‌ی اتکتیک دارد.

۳۴-۵ (الف) با مراجعه به اطلاعات تمرین ۳۳-۵ (الف)، منحنی‌های سرمایش را برای مخلوط‌های مایعی رسم کنید که  $x(\text{CF}_4)$  در آنها برابر با (الف)  $۰/۱۰$ ، (ب)  $۰/۳۰$ ، (ج)  $۰/۵۰$ ، (د)  $۰/۸۰$  و (ه)  $۰/۹۵$  باشد.

۳۴-۵ (ب) با مراجعه به اطلاعات تمرین ۳۳-۵ (ب)، منحنی‌های سرمایش را برای مخلوط‌های مایعی رسم کنید که در آنها  $x(\text{B}_2\text{H}_6)$  برابر با (الف)  $۰/۱۰$ ، (ب)  $۰/۳۰$ ، (ج)  $۰/۵۰$ ، (د)  $۰/۸۰$  و (ه)  $۰/۹۵$  باشد.

۳۵-۵ (الف) هگزان و پرفلورو هگزان در زیر دمای  $۲۲/۷۰^{\circ}\text{C}$  امتزاج پذیری محدود دارند. غلظت بحرانی در دمای بحرانی بالایی  $x = ۰/۳۵۵$  است، که کسر مولی  $\text{C}_6\text{F}_{14}$  است. دو محلول تعادلی در  $۲۲/۰^{\circ}\text{C}$ ، ترکیب  $x = ۰/۲۴$  و  $x = ۰/۴۸$  و در  $۲۱/۵^{\circ}\text{C}$  کسر مولی‌های  $۰/۲۲$  و  $۰/۵۱$  را دارند. نمودار فاز را رسم کنید. اگر پرفلورو هگزان به مقدار معینی از هگزان در (الف)  $۲۳^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $۲۲^{\circ}\text{C}$  اضافه شود، تغییر فازها را شرح دهید.



۳۵-۵ (ب) دو مایع A و B در زیر دمای  $52.4^{\circ}\text{C}$  امتزاج پذیری محدود دارند. غلظت بحرانی در دمای بحرانی بالا  $x = 0.459$  است، که  $x$  کسر مولی A است. دو محلول تعادلی در  $44^{\circ}\text{C}$ ، ترکیب  $x = 0.22$  و  $x = 0.60$  و در  $42.5^{\circ}\text{C}$  کسر مولی‌های  $0.24$  و  $0.48$  را دارند. نمودار فاز را رسم کنید. اگر B به مقدار معینی از A در  $48^{\circ}\text{C}$  (الف) و  $52.4^{\circ}\text{C}$  (ب) اضافه شود، تغییر فازها را شرح دهید.

مسائل<sup>۱</sup>

## مسائل عددی

۱-۵ در جدول زیر کسر مولی متیل بنزن (A) در مخلوط‌های گاز و مایع که در دمای  $303.15\text{K}$  و فشار کل  $p$  با بوتانول در تعادل است، معین شده است. بخار را گاز کامل فرض کرده و فشارهای جزئی دو جزء را محاسبه و آنها را برحسب کسر مولی در مخلوط مایع رسم کنید. ثابت هنری هر دو جزء را به دست آورید.

$x_A$	۰	۰.۰۸۹۸	۰.۲۴۷۶	۰.۳۵۷۷	۰.۵۱۹۴	۰.۶۰۳۶	۰.۷۱۸۸	۰.۸۰۱۹	۰.۹۱۰۵	۱
$y_A$	۰	۰.۰۴۱۰	۰.۱۱۵۴	۰.۱۷۶۲	۰.۳۷۷۲	۰.۳۳۹۳	۰.۴۴۵۰	۰.۵۴۳۵	۰.۷۲۸۴	۱
$p/\text{kPa}$	۳۶.۰۶۶	۳۴.۱۲۱	۳۰.۹۰۰	۲۸.۶۲۶	۲۵.۱۳۹	۲۳.۴۰۲	۲۰.۶۹۸۴	۱۸.۵۹۲	۱۵.۴۹۶	۱۲.۲۹۵

۲-۵ حجم یک محلول آبکی از NaCl در  $25^{\circ}\text{C}$  در یک سری از مولالیت‌ها،  $b$ ، اندازه‌گیری شده است. مشاهده شده است که حجم محلول از عبارت  $V = 100.3 + 16.62x + 1.77x^2 + 0.12x^3$   $\text{cm}^3$  تابعیت می‌کند، که  $v = V/\text{cm}^3$  است و  $V$  حجم محلولی است که از  $1000\text{kg}$  آب تشکیل شده و  $x = b/b^{\circ}$  است. حجم مولی اجزاء را برای محلولی با مولالیت  $0.100\text{mol kg}^{-1}$  محاسبه کنید.

۳-۵ در  $18^{\circ}\text{C}$ ، حجم کل  $V$  محلولی از  $\text{MgSO}_4$  و  $1000\text{kg}$  آب از عبارت  $v = 100.1/21 + 34.69(x - 0.070)^2$  معین می‌شود، که  $v = V/\text{cm}^3$  و  $x = b/b^{\circ}$  است. حجم مولی جزئی نمک و حلال محلولی را محاسبه کنید که مولالیت آن  $0.050\text{mol kg}^{-1}$  است.

۴-۵ چگالی محلول‌های آبی سولفات مس (II) در  $20^{\circ}\text{C}$  در زیر گزارش شده است. حجم مولی جزئی  $\text{CuSO}_4$  را در محدوده‌ی مشخص شده تعیین و ترسیم کنید.  $m(\text{CuSO}_4)$  جرم  $\text{CuSO}_4$  حل شده را در  $100\text{g}$  محلول نشان می‌دهد.

$m(\text{CuSO}_4)/\text{g}$	۵	۱۰	۱۵	۲۰
$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	۱.۰۵۱	۱.۱۰۷	۱.۱۶۷	۱.۲۳۰

۵-۵ به چه نسبتی اتانول و آب باید مخلوط شوند تا  $100\text{cm}^3$  محلول با  $50$  درصد جرمی اتانول حاصل شود؟ با افزایش  $100\text{cm}^3$  اتانول به چنین مخلوطی، چه تغییر حجمی ایجاد می‌شود؟ (از داده‌های شکل ۱-۵ استفاده کنید.)

۶-۵ پتاسیم فلورید در استیک اسید گلاسیال بسیار محلول است و محلول‌های تهیه شده دارای خواص غیر معمول است. در کوششی برای فهم این خواص، داده‌های کاهش نقطه‌ی انجماد با محلولی با غلظت مشخص به دست آمد و سپس این محلول چندین بار رقیق گردید. داده‌های زیر به دست آمده است:

$b/(\text{mol kg}^{-1})$	۰.۰۱۵	۰.۰۳۷	۰.۰۷۷	۰.۲۹۵	۰.۶۰۲
$\Delta T/\text{K}$	۰.۱۱۵	۰.۲۹۵	۰.۴۷۰	۱.۳۸۱	۲.۶۷

جرم مولی ظاهری حل‌شونده را محاسبه نموده و تفسیری ارائه کنید. از  $\Delta_{\text{fus}}H = 11.4\text{kJ mol}^{-1}$  و  $T_f^* = 290\text{K}$  استفاده کنید.  
۷-۵ در مطالعاتی در مورد خواص محلول آبکی  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  کاهش نقطه‌ی انجماد  $0.0703\text{K}$  برای محلول آبکی با مولالیت  $9.6\text{mmol kg}^{-1}$  به دست آمده است. تعداد ظاهری یون‌ها بر واحد فرمولی چقدر است؟

<sup>۱</sup>- مسائلی که با نشانه‌ی  $\pm$  مشخص شده‌اند توسط Marshall Cady و Carmen Giunta، Charles Trapp گردآوری شده است.

۲- J. Emsley, *J. Chem. Soc. A*, 2702 (1971)

۳- A. Apelblat, D. Azoulay, and A. Sahar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, 1618, (1973)

۸-۵ فشار بخار محلول‌هایی از یدواتان (I) و اتیل استات (A) در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  در جدول زیر درج شده است. ضریب فعالیت هر دو جزء را (الف) بر مبنای قانون راول و (ب) بر مبنای قانون هنری به دست آورید. I را حل‌شونده در نظر بگیرید.

$x_I$	۰	۰/۰۵۷۹	۰/۱۰۹۵	۰/۱۹۱۸	۰/۲۳۵۳	۰/۳۷۱۸
$p_I/\text{kPa}$	۰	۳/۷۳	۷/۰۳	۱۱/۷	۱۴/۰۵	۲۰/۷۲
$p_A/\text{kPa}$	۳۷/۳۸	۳۵/۴۸	۳۳/۶۴	۳۰/۸۵	۲۹/۴۴	۲۵/۰۵

$x_I$	۰/۵۴۷۸	۰/۶۳۴۹	۰/۸۲۵۳	۰/۹۰۹۳	۱/۰۰۰۰
$p_I/\text{kPa}$	۲۸/۴۴	۳۱/۸۸	۳۹/۵۸	۴۳/۰۰	۴۷/۱۲
$p_A/\text{kPa}$	۱۹/۲۳	۱۶/۳۹	۸/۸۸	۵/۰۹	۰

۹-۵ از داده‌های زیر برای رسم فشار بخار مخلوط بنزن (B) و استیک اسید (A) استفاده کنید و نمودار فشار بخار - ترکیب مخلوط را در  $50^{\circ}\text{C}$  رسم کنید. سپس نشان دهید که قوانین راول و هنری در نواحی خاصی صادق هستند. فعالیت و ضریب فعالیت اجزاء را بر اساس قانون راول به دست آورده و سپس B را حل‌شونده گرفته و فعالیت و ضریب فعالیت آن را بر اساس قانون هنری به دست آورید. در پایان انرژی گیس مخلوط را در محدوده‌ی داده‌های داده شده به دست آورید.

$x_A$	۰/۰۱۶۰	۰/۰۴۳۹	۰/۰۸۳۵	۰/۱۱۳۸	۰/۱۷۱۴	۰/۲۹۷۳
$p_A/\text{kPa}$	۰/۴۸۴	۰/۹۶۷	۱/۵۳۵	۱/۸۹	۲/۴۵	۳/۳۱
$p_B/\text{kPa}$	۳۵/۰۵	۳۴/۲۹	۳۳/۲۸	۳۲/۶۴	۳۰/۹۰	۲۸/۱۶

$x_A$	۰/۳۶۹۶	۰/۵۸۳۴	۰/۶۶۰۴	۰/۸۴۳۷	۰/۹۹۳۱
$p_A/\text{kPa}$	۳/۸۳	۴/۸۴	۵/۳۶	۶/۷۶	۷/۲۹
$p_B/\text{kPa}$	۲۶/۰۸	۲۰/۴۲	۱۸/۰۱	۱۰/۰	۰/۴۷

۱۰-۵ امین ابجوی و همکارانش مخلوط‌هایی از سیکلو هگزان و الکان‌هایی با طول زنجیرهای متفاوتی را بررسی کردند<sup>۱</sup> در بین داده‌های آنها، مقادیر زیر برای چگالی مخلوط سیکلو هگزان و پنتادکن به صورت تابعی از کسر مولی سیکلو هگزان ( $x_C$ ) در  $298/15\text{K}$  داده شده است:

$x_C$	۰/۶۹۶۵	۰/۷۹۸۸	۰/۹۰۰۴
$\rho/(\text{gcm}^{-3})$	۰/۷۶۶۱	۰/۷۶۷۴	۰/۷۶۹۷

حجم مولی جزئی هر جزء را در مخلوطی حساب کنید که کسر مولی سیکلو هگزان در آن  $0/7988$  باشد.

۱۱-۵<sup>۲</sup> کوملی و فرانسیسکونی مخلوط‌هایی از پروپانونیک اسید را با مایعات آلی متفاوتی در  $313/15\text{K}$  بررسی کرده<sup>۲</sup> و حجم اضافی را برای پروپانونیک اسید و اکسان به صورت  $V^E = x_1 x_2 \{a_1 + a_2(x_1 - x_2)\}$  گزارش داده اند، که  $x_1$  کسر مولی پروپانونیک اسید،  $x_2$  کسر مولی اکسان،  $a_1 = -2/4697\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  و  $a_2 = 0/0608\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$  است. چگالی پروپانونیک اسید در این دما  $0/97174\text{gcm}^{-3}$  و چگالی اکسان  $0/86398\text{gcm}^{-3}$  است. (الف) برای حجم مولی جزئی هر یک از اجزاء عبارتی به دست آورید. (ب) حجم مولی جزئی هر یک از اجزاء را در مخلوطی با تعداد مول یکسان محاسبه کنید.

۱۲-۵<sup>۳</sup> فرانسیسکونی و همکارانش تعادل مایع - بخار تری کلرومتان و ۱، ۲ اپوکسی بوتان را در چندین دما بررسی کردند<sup>۳</sup>. در بین

<sup>۱</sup>-T.M. Aminabhavi, et al, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 526 (1996)

<sup>۲</sup>- F.Comelli and R. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 101 (1996)

<sup>۳</sup>- R Francesconi, B. Lunelli, and F. Comelli, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 310(1996)



داده‌های آنها کسر مولی‌های زیر برای تری‌کلرومتان در فاز مایع ( $x_T$ ) و در فاز بخار ( $y_T$ ) در  $298/15\text{ K}$  برحسب تابعی از فشار گزارش شده است:

$p/\text{kPa}$	۲۳/۴۰	۲۱/۷۵	۲۰/۲۵	۱۸/۷۵	۱۸/۱۵	۲۰/۲۵	۲۲/۵۰	۲۶/۳۰
$x$	۰	۰/۱۲۹	۰/۲۲۸	۰/۳۵۳	۰/۵۱۱	۰/۷۰۰	۰/۸۱۰	۱
$y$	۰	۰/۰۶۵	۰/۱۴۵	۰/۲۸۵	۰/۵۳۵	۰/۸۰۵	۰/۹۱۵	۱

ضرایب فعالیت هر دو جزء را بر مبنای قانون راتول محاسبه کنید.

۱۳-۵ چن و لی<sup>۱</sup> تعادل مایع-بخار سیکلوپنتانول را با چندین گاز در فشارهای بالا بررسی کرده‌اند. مقادیر زیر از بین داده‌های آنها برای کسر مولی سیکلوپنتانول در فاز بخار ( $y$ ) و فاز مایع ( $x$ ) در  $393/15\text{ K}$  به صورت تابعی از فشار گزارش شده است:

$p/\text{bar}$	۱۰/۰	۲۰/۰	۳۰/۰	۴۰/۰	۶۰/۰	۸۰/۰
$y_{\text{cyc}}$	۰/۰۲۶۷	۰/۰۱۴۹	۰/۰۱۱۲	۰/۰۰۹۴۷	۰/۰۰۸۳۵	۰/۰۰۹۲۱
$x_{\text{cyc}}$	۰/۹۷۴۱	۰/۹۴۶۴	۰/۹۲۰۴	۰/۸۹۲	۰/۸۳۶	۰/۷۷۳

ثابت هنری  $\text{CO}_2$  را در سیکلوپنتانول تعیین و سپس ضریب فعالیت  $\text{CO}_2$  را محاسبه کنید.

۱۴-۵ از معادله‌ی ۵-۳۷ مشخص می‌شود که حلالیت برحسب دما یک تابع نمایی است. داده‌های جدول زیر حلالیت،  $S$ ، کلیم استات در آب را برحسب دما معین می‌کند:

$\theta/^\circ\text{C}$	۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰
$S/(\text{mol dm}^{-3})$	۳۶/۴	۳۴/۹	۳۳/۷	۳۲/۷	۳۱/۷

تعیین کنید که تا چه حدی چنین داده‌هایی با تابع نمایی  $S = S_0 e^{\tau/T}$  مطابقت دارد و از آن مقادیر  $S_0$  و  $\tau$  را به دست آورید. این ثابت‌ها را برحسب خواص حل‌شونده مطرح کنید.

۱۵-۵ انرژی گیبس اضافی محلول متیل سیکلوپنتان (MCH) و تتراهایدروفوران (THF) در  $303/15\text{ K}$  از عبارت:

$$G^E = RTx(1-x)\left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x} - 1 \right) + 0.1077(2x-1) + 0.191(2x-1)^2 \right\}$$

تبعیت می‌کند، که  $x$  کسر مولی متیل سیکلوپنتان است. انرژی گیبس اختلاط را برای حالتی حساب کنید که  $1/100\text{ mol}$  از MCH با  $2/100\text{ mol}$  از THF مخلوط شوند.

۱۶-۵ ضرایب فعالیت متوسط محلول‌های آبی  $\text{NaCl}$  در  $25^\circ\text{C}$  در زیر داده شده است. نشان دهید که این داده‌ها از قانون حدی دبی-هوکل تابعیت نموده و با استفاده از بسط قانون دبی-هوکل به انطباق بهتری می‌توان رسید.

$b/(\text{mmol kg}^{-1})$	۱/۰	۲/۰	۵/۰	۱۰/۰	۲۰/۰
$\gamma_{\pm}$	۰/۹۶۴۹	۰/۹۵۱۹	۰/۹۲۷۵	۰/۹۰۲۴	۰/۸۷۱۲

۱۷-۵ ۱- بوتانول و کلروبنزن یک آزنوتروپ با نقطه‌ی جوش پایین تشکیل می‌دهند. کسر مولی ۱- بوتانول در فازهای مایع ( $x$ ) و بخار ( $y$ ) در  $1/100\text{ atm}$  و دماهای جوش مختلفی گزارش شده است<sup>۲</sup>:

$T/\text{K}$	۳۹۶/۵۷	۳۹۳/۹۴	۳۹۱/۶۰	۳۹۰/۱۵	۳۸۹/۰۳	۳۸۸/۶۶	۳۸۸/۵۷
$x$	۰/۱۰۶۵	۰/۱۷۰۰	۰/۲۶۴۶	۰/۳۶۸۷	۰/۵۰۱۷	۰/۶۰۹۱	۰/۷۱۷۱
$y$	۰/۲۸۵۹	۰/۳۶۹۱	۰/۴۵۰۵	۰/۵۱۳۸	۰/۵۸۴۰	۰/۶۴۰۹	۰/۷۰۷۰

۱- J.-T. Chen and M.-J. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 339 (1996)

۲- H. Artigas, C. Lafuente, P. Cea, F. M. Royo, and J. S. Urieta, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 132 (1997)

کلروبنزن خالص در  $404/86\text{ K}$  می جوشد. (الف) بخش غنی نسبت به کلروبنزن نمودار فاز را با به کارگیری داده های بالا رسم کنید. (ب) دمایی را تخمین بزنید که محلولی با کسر مولی ۱- بوتانول برابر با  $0/300$  شروع به جوش کند. (ج) ترکیب و نسبت دو فاز را برای محلولی از ۱- بوتانول با کسر مولی  $0/300$  مشخص کنید که تا دمای  $293/14\text{ K}$  گرم شده است.

۱۸-۵  $\pm$  آن و همکارانش 'منحنی تعادلی مایع-مایع'  $N$ ،  $N$  دی متیل استامید و هپتان را بررسی کردند. کسر مولی  $N$ ،  $N$  دی متیل استامید در منطقه دو فازی برای فاز بالایی ( $x_1$ ) و فاز پایینی ( $x_2$ ) بر حسب دما عبارت است از:

$T/\text{K}$	۳۰۹/۸۲	۳۰۹/۴۲	۳۰۹/۰۳	۳۰۸/۰۱	۳۰۶/۶۹	۳۰۴/۵۵	۳۰۱/۸۰	۲۹۹/۱۰	۲۹۶/۰۰	۲۹۴/۵۳
$x_1$	۰/۴۷۳	۰/۴۰۰	۰/۳۷۱	۰/۳۲۶	۰/۲۹۳	۰/۲۵۵	۰/۲۱۸	۰/۱۹۳	۰/۱۶۸	۰/۱۵۷
$x_2$	۰/۵۲۹	۰/۶۰۱	۰/۶۲۵	۰/۶۵۷	۰/۶۹۰	۰/۷۲۴	۰/۷۵۸	۰/۷۸۳	۰/۸۰۴	۰/۸۱۴

(الف) نمودار فاز را رسم کنید. (ب) نسبت و ترکیب دو فازی را مشخص کنید که از امتزاج  $0/750\text{ mol}$  از  $N$ ،  $N$  دی متیل استامید با  $0/250\text{ mol}$  هپتان در  $296/0\text{ K}$  به وجود می آید. مخلوط تا چه دمایی باید گرم شود تا یک فازی شود؟  
۱۹-۵  $\pm$  داده های زیر برای ترکیب تعادلی مایع-بخار مخلوط نیتروژن و اکسیژن در  $100\text{ kPa}$  به دست آمده است:

$T/\text{K}$	۷۷/۳	۷۸	۸۰	۸۲	۸۴	۸۶	۸۸	۹۰/۲
$x(\text{O}_2)$	۰	۱۰	۳۴	۵۴	۷۰	۸۲	۹۲	۱۰۰
$y(\text{O}_2)$	۰	۲	۱۱	۲۲	۳۵	۵۲	۷۳	۱۰۰
$p^*(\text{O}_2)/\text{Torr}$	۱۵۴	۱۷۱	۲۲۵	۲۹۴	۳۷۷	۴۷۹	۶۰۱	۷۶۰

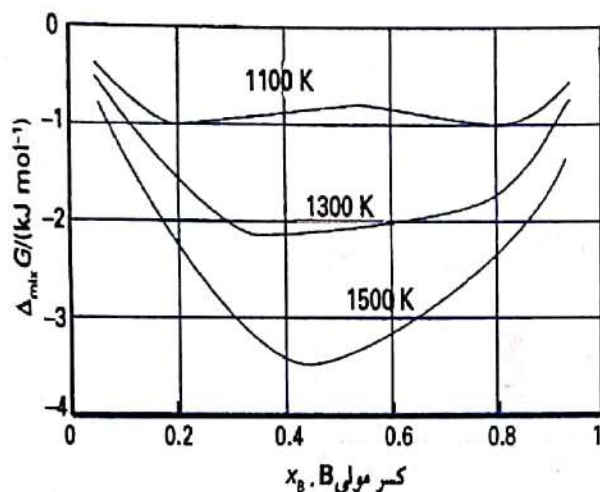
این داده ها را بر روی نمودار دما-ترکیب رسم کنید و با محاسبه ی ضریب فعالیت  $\text{O}_2$  برای هر ترکیب، مشخص کنید که تا چه حد ضرایب محاسبه شده با پیش بینی های محلول ایده آل مطابقت دارد.

۲۰-۵ فسفر و گوگرد یک سری ترکیب های دوتایی می دهند. ترکیبات  $\text{P}_2\text{S}_4$ ،  $\text{P}_2\text{S}_5$  و  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  همگی به طور هم نهشت ذوب می شوند. با فرض این که فقط همین سه ترکیب دوتایی از این دو فلز تشکیل شوند، (الف) نمودار فاز  $P/S$  را رسم کنید. مواد موجود در هر ناحیه و فازها را بر روی آن مشخص کنید. محور افقی را با  $x_S$  مشخص کنید. مقادیر عددی  $x_S$  را برای سه ترکیب تعیین کنید. نقطه ی ذوب فسفر  $44^\circ\text{C}$  و گوگرد خالص  $119^\circ\text{C}$  است. (ب) منحنی سرمایش را برای مخلوطی با ترکیب  $x_S = 0/28$  رسم کنید. فرض کنید اکتیک در  $x_S = 0/2$  اتفاق می افتد و حلالیت جامد - جامد ناچیز است.

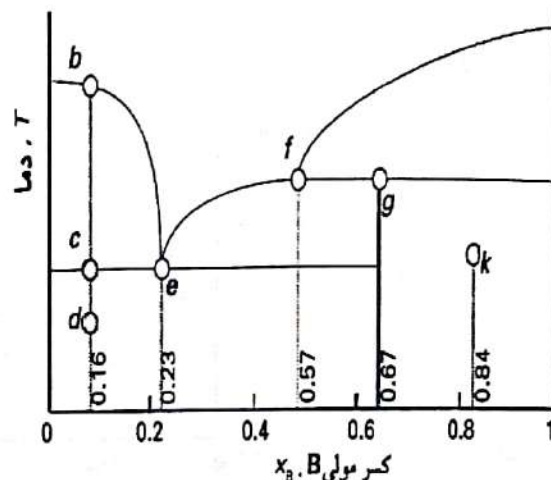
۲۱-۵ در جدول زیر دماهای شکست و مکث برای منحنی های سرمایش فلزات  $A$  و  $B$  معین شده اند. نمودار فاز سازگار با چنین داده هایی را رسم کنید. نواحی مختلف نمودار، فازها و مواد را بر روی آن بنویسید. فرمول ترکیب های احتمالی را معین کنید.

$100x_B$	$\theta_{\text{break}}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{halt},1}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{halt},2}/^\circ\text{C}$	$100x_B$	$\theta_{\text{break}}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{halt},1}/^\circ\text{C}$	$\theta_{\text{halt},2}/^\circ\text{C}$
۰		۱۱۰۰		۱۰/۰	۱۰۶۰	۷۰۰	
۲۰/۰	۱۰۰۰	۷۰۰		۳۰/۰	۹۴۰	۷۰۰	۴۰۰
۴۰/۰	۸۵۰	۷۰۰	۴۰۰	۵۰/۰	۷۵۰	۷۰۰	۴۰۰
۶۰/۰	۶۷۰	۴۰۰		۷۰/۰	۵۵۰	۴۰۰	
۸۰/۰		۴۰۰		۹۰/۰	۴۵۰	۴۰۰	
۱۰۰/۰		۵۰۰					





شکل ۷۰-۵



شکل ۷۹-۵

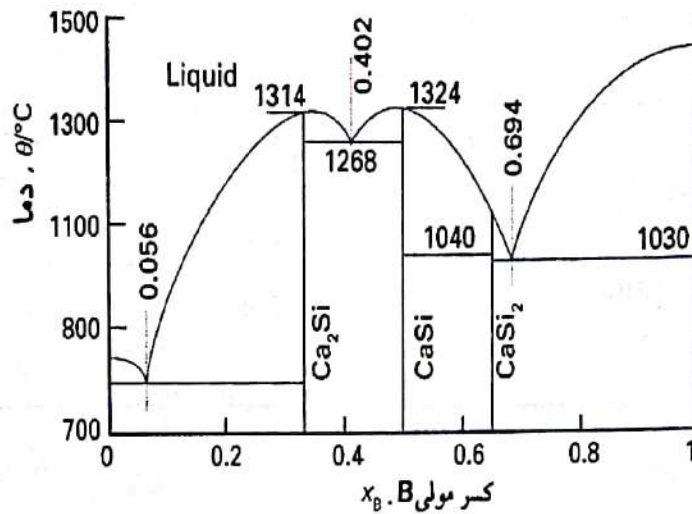
۲۲-۵ نمودار فاز نشان داده شده در شکل ۷۹-۵ را در نظر بگیرید که به تعادل جامد - مایع مربوط است. در تمام مناطق، گونه‌های شیمیایی موجود و فازهای آنها را بنویسید. تعداد گونه‌ها و فازهای موجود را در نقاط  $b, c, d, e, f, g$  و  $k$  مشخص کنید. منحنی سرمایش را برای مخلوط‌هایی با ترکیب  $x_B$  برابر با ۰/۱۶، ۰/۲۳، ۰/۵۷، ۰/۶۷ و ۰/۸۴ رسم کنید.

۲۳-۵ با استفاده از داده‌های زیر، نمودار فاز  $Mg/Cu$  را رسم کنید:  $\theta_f(Cu) = 1085^\circ C$ ،  $\theta_f(Mg) = 648^\circ C$  و  $\theta_f(MgCu_2) = 800^\circ C$  و  $\theta_f(Mg_2Cu) = 580^\circ C$  است. درصد جرمی  $Mg$  در اتکتیک‌ها و نقاط ذوب آنها ۱۰ درصد (۶۹۰°C)، ۳۳ درصد (۵۶۰°C) و ۶۵ درصد (۳۸۰°C) است. نمونه‌ای از آلیاژ  $Mg/Cu$  که ۲۵ درصد جرمی  $Mg$  دارد را در یک جو خنثی در یونته‌ای تا دمای  $800^\circ C$  گرم می‌کنیم. توضیح دهید که اگر این آلیاژ را تا دمای اتاق به آرامی سرد کنیم، چه مشاهده خواهیم کرد. ترکیب و نسبت فراوانی فازها را مشخص و منحنی سرمایش را هم رسم کنید.

۲۴-۵ شکل ۷۰-۵ نمودار  $\Delta_{mix} G(x_{Pb}, T)$  مخلوطی از مس و سرب را نشان می‌دهد. (الف) از این نمودار چه اطلاعاتی در مورد امتزاج پذیری مس و سرب و تشکیل خود به خودی محلول می‌توان به دست آورد؟ وردایی (F) در (i)  $1500 K$  و (ii)  $1100 K$  چقدر است؟ (ب) فرض کنید در دمای  $1500 K$  مخلوطی با ترکیب (i)  $x_{Pb} = 0/1$  و (ii)  $x_{Pb} = 0/7$  به آرامی تا  $1100 K$  سرد می‌گردد. ترکیب تعادلی مخلوط تعادلی چیست؟ تخمینی از مقدار نسبی هر فاز به دست آورید. (ج) در  $1100 K$  حلالیت (i) سرب در مس، (ii) مس در سرب چقدر است؟

۲۵-۵ نمودار ترکیب-دمای سیستم دوتایی  $Ca/Si$  در شکل ۷۱-۵ نشان داده شده است. (الف) اتکتیک‌ها، ترکیب‌هایی با ذوب هم‌نهشت و ترکیب‌هایی با ذوب نا هم‌نهشت را مشخص کنید. (ب) اگر یک ترکیب مذاب با ترکیب ۲۰ درصد اتمی از سیلیسیم در دمای  $1500^\circ C$  تا  $1000^\circ C$  سرد شود، چه فازهایی (و با چه ترکیب فازی) در تعادل خواهند بود؟ مقدار نسبی هر فاز را حدس بزنید. (ج) اگر ترکیب مذابی با ترکیب ۸۰ درصد اتمی  $Si$  تا  $1030^\circ C$  سرد گردد، فازهای تعادلی مشاهده شده را شرح دهید. چه فازهایی و با چه نسبت نسبی در تعادل خواهند بود اگر دما (i) کمی بیشتر از  $1030^\circ C$ ، (ii) کمی کمتر از  $1030^\circ C$  باشد؟ نمودار در صد مولی هر دو  $CaSi_2(s)$  و  $Si(s)$  بر حسب درصد مولی مذابی که در  $1030^\circ C$  منجمد شده است را رسم کنید.

۲۶-۵ آهن (II) کلرید (نقطه‌ی ذوب  $677^\circ C$ ) و پتاسیم کلرید (نقطه‌ی ذوب  $776^\circ C$ ) در دماهای بالا ترکیب‌های  $KFeCl_4$  و  $K_2FeCl_6$  تشکیل می‌دهند.  $KFeCl_4$  به طور هم‌نهشت در  $399^\circ C$  و  $K_2FeCl_6$  به طور نا هم‌نهشت در  $380^\circ C$  ذوب می‌شوند. اتکتیک‌ها با ترکیب  $x = 0/38$  (نقطه‌ی ذوب  $351^\circ C$ ) و  $x = 0/54$  (نقطه‌ی ذوب  $393^\circ C$ ) تشکیل می‌شوند، که  $x$  کسر مولی  $FeCl_2$  است. منحنی حلالیت  $KCl$ ، منحنی  $K_2FeCl_6$  را در  $x = 0/34$  قطع می‌کند. نمودار فاز را رسم کنید. فازهای تعادلی را مشخص کنید، موقعی که مخلوطی با ترکیب  $x = 0/36$  از  $400^\circ C$  تا  $300^\circ C$  سرد می‌شود.



شکل ۷۱-۵

## مسائل نظری

- ۲۷-۵ انرژی گیس اضافی یک مخلوط دوتایی به صورت  $gRTx(1-x)$  است، که  $g$  یک ثابت و  $x$  کسر مولی حل‌شونده‌ی A است. عبارتی برای پتانسیل شیمیایی A در مخلوط به دست آورید و وابستگی آن را به ترکیب سیستم مشخص کنید.
- ۲۸-۵ معادله‌ی گیس - دوه‌م - مارگوس را از معادله‌ی گیس - دوه‌م، استخراج کنید:

$$\left(\frac{\partial \ln f_A}{\partial \ln x_A}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial \ln f_B}{\partial \ln x_B}\right)_{p,T}$$

که  $f$  فوگاسیته است. با استفاده از این رابطه نشان دهید که چگونه فوگاسیته می‌تواند با فشار جایگزین شود و اگر قانون رانول برای یکی از اجزای مخلوط به کار رود، برای جزء دیگر هم قانون هنری باید به کار رود.

- ۲۹-۵ با استفاده از معادله‌ی گیس - دوه‌م نشان دهید که حجم مولی جزئی (یا هر خاصیت مولی جزئی دیگر) برای جزء B می‌تواند به دست آید، مشروط به اینکه حجم مولی جزئی A (یا هر خاصیت دیگری) برای تمام ترکیب‌ها تا ترکیب مورد نظر معلوم باشد. این کار را با اثبات رابطه زیر انجام دهید:

$$V_B = V_B^* - \int_{V_A^*}^{V_A} \frac{x_A}{1-x_A} dV_A$$

از داده‌های زیر (که مربوط به دمای ۲۹۸ K است) استفاده نموده و انتگرال را به طور نموداری حل نموده تا حجم مولی جزئی استون در  $x = 0.500$  به دست آید.

$x(\text{CHCl}_3)$	۰	۰.۱۹۴	۰.۳۸۵	۰.۵۵۹	۰.۷۸۸	۰.۸۸۹	۱.۰۰۰
$V_m / (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	۷۳.۹۹	۷۵.۲۹	۷۶.۵۰	۷۷.۵۵	۷۹.۰۸	۷۹.۸۲	۸۰.۶۷

- ۳۰-۵ از معادله‌ی گیس - هلمهولتز استفاده کنید و رابطه‌ای برای  $d \ln x_A$  بر حسب  $dT$  به دست آورید. از  $d \ln x_A$  در محدوده‌ی  $x_A = 0$  تا مقدار مورد نظر انتگرال بگیرید و در سمت راست از دمای تبدیل مایع خالص A تا مقدار مربوط به محلول انتگرال بگیرید. نشان دهید چنانچه انتالی تبدیل ثابت باشد، معادلات ۳۱-۵ و ۳۴-۵ به دست می‌آیند.

- ۳۱-۵ ضریب اسمزی  $\phi$ ، به صورت  $\phi = -(x_A/x_B) \ln a_A$  تعریف می‌شود. با نوشتن  $r = x_B/x_A$  و استفاده از معادله‌ی گیس - دوه‌م نشان دهید که می‌توان فعالیت B را از فعالیت A در محدوده‌ای از ترکیب و استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه



کرد:

$$\ln\left(\frac{a_B}{r}\right) = \phi - \phi(0) + \int_0^r \left(\frac{\phi-1}{r}\right) dr$$

۳۲-۵ نشان دهید که فشار اسمزی محلول حقیقی از  $\Pi V = -RT \ln a_A$  معین می‌شود. محاسبات را ادامه دهید و نشان دهید تا زمانی که غلظت محلول کم است، این عبارت به صورت  $\Pi V = \phi RT[B]$  در می‌آید و از این رو، ضریب اسمزی  $\phi$  (تعریف شده در مسئله ۳۱-۵) را می‌توان از اسموتری تعیین کرد.

۳۳-۵ نشان دهید که کاهش نقطه‌ی انجماد یک محلول حقیقی با جرم مولی حلال  $M$  و با فعالیت  $a_A$  از رابطه‌ی زیر:

$$\frac{d \ln a_A}{d(\Delta T)} = -\frac{M}{K_f}$$

تابعیت می‌کند: از معادله‌ی گیبس - دهم استفاده نموده و نشان دهید که

$$\frac{d \ln a_B}{d(\Delta T)} = -\frac{1}{b_B K_f}$$

که  $a_B$  فعالیت حل‌شونده و  $b_B$  مولالیتی آن است. از قانون حدی دبی-هوکل استفاده نموده تا نشان دهید که ضریب اسمزی  $\phi$  در مسئله ۳۱-۵ از  $\phi = 1 - \frac{1}{3} A' I$  با  $A' = 2.303 A$  و  $I = b/b^0$  معین می‌شود.

#### کاربردها: در بیولوژی و علم مواد

۳۴-۵ کار انتقال اکسیژن را هموگلوبین قرمز خون انجام می‌دهد و  $1.34 \text{ cm}^3$  اکسیژن به هر گرم آن متصل می‌شود. به‌طور معمول غلظت هموگلوبین در خون  $150 \text{ g dm}^{-3}$  است. هموگلوبین داخل شش‌ها حدود ۹۷ درصد و در مویرگ‌ها تا حدود ۷۵ درصد با اکسیژن اشباع شده است. چه حجمی اکسیژن با  $100 \text{ cm}^3$  خون از داخل شش‌ها به داخل مویرگ‌ها منتقل می‌گردد؟

۳۵-۵ جهت محاسبه‌ی حلالیت،  $c$ ، یک گاز در یک حلال راحت‌تر است که از رابطه‌ی  $c = Kp$  استفاده کنیم که  $K$  ثابت هنری است. استنشاق هوا در فشارهای بالا، مانند غواصی، باعث افزایش غلظت نیتروژن حل‌شده می‌شود. ثابت قانون هنری حل شدن نیتروژن  $(\text{atm})^{-1} \text{ g H}_2\text{O}$   $0.018 \text{ g}$  است. چه جرمی از نیتروژن در  $100 \text{ g}$  گرم آب اشباع شده با هوا در دمای  $20^\circ\text{C}$  و فشار  $4 \text{ atm}$  حل می‌شود؟ جواب خود را با نیتروژن حل شده در  $100 \text{ g}$  گرم آب اشباع شده با هوا در فشار  $1 \text{ atm}$  مقایسه کنید. (هوا دارای  $78.08\%$  درصد مولی  $\text{N}_2$  است). اگر حلالیت نیتروژن در نسوج چربی‌دار چهار برابر بیشتر از آب باشد، با افزایش فشار از  $1 \text{ atm}$  به  $4 \text{ atm}$  غلظت نیتروژن در نسوج چربی‌دار چقدر افزایش می‌یابد؟

۳۶-۵ در استفاده  $1-5 \text{ I}$  ملاحظه شد که می‌توان با استفاده از دیالیز اتصال مولکول‌های کوچک به درشت مولکول‌ها را مطالعه کرد، مانند اتصال یک بازدارنده به آنزیم، یک آنتی‌بیوتیک به DNA و هر کمک کنندگی یا بازدارندگی مولکول‌های کوچک متصل به مولکول‌های بزرگ. برای ملاحظه‌ی این که چگونه چنین پدیده‌ای امکان‌پذیر است، فرض کنید که غلظت مولی درشت مولکول  $M$  در داخل کیسه دیالیز  $[M]$  و کل غلظت مولکول‌های کوچک  $A$  برابر با  $[A]_{\text{in}}$  باشد. این غلظت کل، مجموع غلظت  $A$  آزاد و  $A$  متصل شده است، که آنها را به ترتیب با  $[A]_{\text{free}}$  و  $[A]_{\text{bound}}$  نشان می‌دهیم. بنابراین، در تعادل  $\mu_{A,\text{free}} = \mu_{A,\text{out}}$  که از آن  $[A]_{\text{free}} = [A]_{\text{out}}$  نتیجه می‌شود، به شرط آن که ضریب فعالیت  $A$  در دو محلول برابر باشد. بنابراین با اندازه‌گیری غلظت  $A$  در محلول بیرونی کیسه، می‌توان غلظت  $A$  متصل نشده در محلول درشت مولکول را و از  $[A]_{\text{in}} - [A]_{\text{free}} = [A]_{\text{in}} - [A]_{\text{out}}$  غلظت  $A$  متصل شده را به دست آورد. اکنون به نتایج کمی آزمایش مورد بحث می‌پردازیم. (الف) متوسط تعداد مولکول  $A$  متصل شده به مولکول  $M$ ، یا  $\nu$ ، چنین معین می‌شود:

$$\nu = \frac{[A]_{\text{bound}}}{[M]} = \frac{[A]_{\text{in}} - [A]_{\text{out}}}{[M]}$$

مولکول‌های متصل شده و نشده  $A$  در تعادل اند،  $M + A \rightleftharpoons MA$  از شیمی عمومی به‌خاطر آوری که ثابت تعادل،  $K$  را می‌توان چنین نوشت:

$$K = \frac{[MA]}{[M]_{\text{free}} [A]_{\text{free}}}$$

حال نشان دهید که

$$K = \frac{v}{(1-v)[A]_{\text{out}}}$$

(ب) اگر  $N$  محل اتصال یکسان و مستقل بر روی هر درشت مولکول وجود داشته باشد، هر درشت مولکول مانند  $N$  درشت مولکول کوچکتر مستقل عمل می‌کند و با همان مقدار  $K$  برای هر مکان. در نتیجه متوسط تعداد مولکول‌های  $A$  برای هر مکان  $v/N$  می‌باشد. نشان دهید که برای چنین موردی، معادله‌ی اسکاچارد<sup>۱</sup> را می‌توان چنین نوشت:

$$\frac{v}{[A]_{\text{out}}} = KN - Kv$$

(ج) برای استفاده از معادله‌ی اسکاچارد، انتقال اتیدیم‌برمید<sup>۲</sup> (EB) به قطعه‌ی کوچکی از DNA را در نظر بگیرید که به فرآیند بین لایه‌ای<sup>۳</sup> موسوم است که طی آن کاتیون آروماتیک اتیدیم بین دو واحد DNA مجاور قرار می‌گیرد. یک آزمایش دیالیزی تعادلی برای بررسی اتصال اتیدیم‌برمید (EB) به یک قسمت کوتاه DNA انجام شده است. یک محلول آبیکی DNA با غلظت  $1.0 \mu\text{mol dm}^{-3}$  با مقدار زیادی از EB دیالیز می‌گردد. داده‌های زیر برای غلظت کل EB، به‌دست آمده است:

$[EB]/(\mu\text{mol dm}^{-3})$

طرف بدون DNA	۰/۰۴۲	۰/۰۹۲	۰/۲۰۴	۰/۵۲۶	۱/۱۵۰
طرف با DNA	۰/۲۹۲	۰/۵۹۰	۱/۲۰۴	۲/۵۳۱	۴/۱۵۰

از این داده‌ها یک نمودار اسکاچارد رسم کنید و ثابت تعادل ذاتی،  $K$ ، و تعداد کل محل‌های اتصال یک مولکول DNA را تعیین کنید. آیا مدل محل‌های اتصال مساوی و مستقل برای این اتصال عملی است؟

۳۷-۵ شکل معادله‌ی اسکاچارد داده شده در مسئله ۵-۳۶ را فقط برای درشت مولکول‌هایی با محل‌های اتصال مساوی و مستقل می‌توان به‌کار برد. برای محل‌های اتصال متفاوت و مستقل، معادله‌ی اسکاچارد از این قرار است:

$$\frac{v}{[A]_{\text{out}}} = \sum_i \frac{N_i K_i}{1 + K_i [A]_{\text{out}}}$$

نمودار  $v/[A]$  را برای موارد زیر رسم کنید. (الف) چهار محل اتصال مستقل روی مولکول آنزیم وجود دارد و ثابت اتصال،  $K = 1.0 \times 10^7$  است. (ب) در مجموع شش محل اتصال روی پلیمر وجود دارد. چهار تا از این محل‌ها یکسان و دارای ثابت اتصال  $1 \times 10^5$  هستند. ثابت اتصال دو محل دیگر  $2 \times 10^6$  است.

۳۸-۵ افزایش کمی نمک مانند  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  به محلول دارای یک پروتئین باردار باعث افزایش حلالیت پروتئین در آب می‌گردد. این اثر به اثر داخل‌سازی به‌وسیله نمک<sup>۴</sup> معروف است. در مقابل، افزایش مقدار زیاد نمک تا حدی باعث کم شدن حلالیت پروتئین می‌گردد که پروتئین از محلول رسوب می‌کند. این عمل به‌خارج‌سازی به‌وسیله نمک<sup>۵</sup> موسوم است و بیوشیمیست‌ها از آن برای جداسازی و خالص‌سازی پروتئین‌ها استفاده می‌کنند. تعادل  $\text{PX}_v(\text{s}) \rightleftharpoons \text{P}^{v+}(\text{aq}) + v\text{X}^{-}(\text{aq})$  را در نظر بگیرید، که  $\text{P}^{v+}$  یک پروتئین چند کاتیونی با بار  $+v$  و  $\text{X}^{-}$  آنیون مخالف آن است. از اصل لوشاتلیه و اصول فیزیکی نظریه‌ی دبای - هوکل استفاده نموده

۱- Scatchard equation  
۲- salting-in

۲- Ethidium bromide  
۵- salting-out

۳- intercalation



و یک تفسیر فیزیکی برای این دو اثر ارائه دهید.

۵-۳۹ ± دانشمندان علوم پلیمر داده‌های خود را بیشتر با واحدهای غیر معمول گزارش می‌دهند. به عنوان مثال، در تعیین جرم مولی پلیمرهای محلول از روش اسمومتری، فشار اسمز معمولاً بر حسب گرم بر سانتی متر مربع ( $\text{g cm}^{-2}$ ) و غلظت بر حسب گرم بر سانتی متر مکعب ( $\text{g cm}^{-3}$ ) گزارش می‌شود. (الف) بر اساس این انتخاب، واحد  $R$  در معادله‌ی وانت هوف چه خواهد بود؟ (ب) داده‌های جدول زیر در مورد وابستگی فشار اسمز پلی ایزوبوتن در کلرفرم به غلظت در  $25^\circ\text{C}$  از گزارش لئونارد و همکارش گرفته شده است.<sup>۱</sup> از این داده‌ها استفاده نموده و با رسم  $\Pi/c$  بر حسب  $c$ ، جرم مولی پلی ایزوبوتن را تعیین کنید. (ج) حلال‌های تترا<sup>۲</sup> حلال‌هایی هستند که دومین ضریب اسمز آنها صفر است، برای حلال‌های "ضعیف"<sup>۳</sup> نمودار خطی و برای حلال‌های خوب<sup>۴</sup> نمودار غیر خطی است. بر اساس نموداری که به دست آورده‌اید، کلرو بنزن به عنوان حلال پلی ایزوبوتن جزء کدام یک از این دو طبقه‌بندی می‌گنجد؟ نتیجه‌گیری خود را بر حسب ساختار مولکولی پلیمر و حلال تفسیر کنید. (د) دومین و سومین ضریب ویرال اسمزی را با انطباق نمودار با شکل ویرال معادله‌ی فشار اسمز تعیین کنید. (ه) به‌طور تجربی، بسط ویرال به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Pi/c = \frac{RT}{M}(1 + B'c + gB''c^2 + \dots)$$

و در حلال‌های "خوب" پارامتر  $g$  حدود  $0.25$  است. با صرف نظر نمودن از جملات بعد از توان دوم، معادله‌ای برای  $(\Pi/c)^2$  به دست آورده و آنرا بر حسب  $c$  رسم کنید. دومین و سومین ضریب ویرال را از این نمودار تعیین نموده و با مقادیر به دست آمده از نمودار اولی مقایسه کنید. آیا این منحنی مقدار  $g$  فرض شده را تایید می‌کند؟

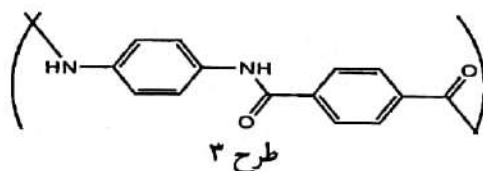
$10^{-1}(\Pi/c)/(\text{g cm}^{-2}/\text{g cm}^{-3})$	۲/۶	۲/۹	۳/۶	۴/۳	۶/۴	۱۲/۴
$c/(\text{g cm}^{-3})$	۰/۰۰۵۰	۰/۰۱۰	۰/۰۲۰	۰/۰۳۳	۰/۰۵۷	۰/۱۰
$10^{-2}(\Pi/c)/(\text{g cm}^{-2}/\text{g cm}^{-3})$	۱۹/۰	۳۱/۰	۳۸/۰	۵۲	۶۳	
$c/(\text{g cm}^{-3})$	۰/۱۴۵	۰/۱۹۵	۰/۲۴۵	۰/۲۷	۰/۲۹	

۵-۴۰ ± ساتو، ایریش و مارک برای فشار اسمز پلی کلروپرن ( $\rho = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$ ) در تولوئن ( $\rho = 0.858 \text{ g cm}^{-3}$ ) در دمای  $30^\circ\text{C}$  داده‌های جدول زیر را گزارش داده‌اند.<sup>۵</sup> جرم مولی پلی کلروپرن و دومین ضریب ویرال اسمزی آنرا تعیین کنید.

$c/(\text{mg cm}^{-3})$	۱/۳۳	۲/۱۰	۴/۵۲	۷/۱۸	۹/۸۷
$(\Pi)/(\text{Nm}^{-2})$	۳۰	۵۱	۱۳۲	۲۴۶	۳۹۰

۵-۴۱ ماده p-آزوکسیانیزول تشکیل بلور مایع می‌دهد.  $5.0 \text{ g}$  از این جامد در یک لوله آزمایش قرار می‌گیرد، و پس از خلأ در لوله بسته می‌گردد. از قاعده‌ی فاز استفاده نموده و ثابت کنید که این جامد در دمای معینی ذوب گردیده و فاز بلور مایع در یک دمای مشخص به فاز مایع معمولی تبدیل می‌شود.

۵-۴۲ تعدادی از پلیمرها تشکیل بلورهای مایع فاز مزو با خواص فیزیکی غیر معمول می‌دهند. به عنوان مثال، بلور مایع کولار<sup>۶</sup> (طرح ۳) به قدری مقاوم است که از آن به عنوان ماده ساخت جلیقه‌های ضد گلوله و مقاوم تا دماهای  $600 \text{ K}$  استفاده می‌شود. کدام یک از برهمکنش‌های مولکولی در تشکیل، پایداری گرمایی و مقاومت مکانیکی بلور مایع مزو فاز کولار دخیل است؟



۱- J. Leonard and H. Daoust, *J. Polymer Sci.* **57**, 53 (1962).

۲- theta solvents

۳- poor solvents

۴- good solvents

۵- K. Sato, F.R. Eirich, and J.E. Mark, *J. Polymer Sci., Phys.* **14**, 619 (1976)

۶- Kevlar