

# شیمی عمومی ۲

فصل ۱۲: محلول ها

دکتر فرهی

محلول‌ها مخلوط‌های همگن هستند. محلول‌ها را اغلب بر اساس حالت فیزیکی آنها طبقه‌بندی می‌کنند.

## محلول‌های جامد، گازی و مایع

هوا متداول‌ترین محلول گازی است، برخی از آلیاژها محلول‌های جامدند، برنج جامد روی در مس است (همه آلیاژها محلول جامد نیستند). البته از دیدگاه شیمی‌دان‌ها، متداول‌ترین و مهم‌ترین محلول‌ها محلول‌های مایع هستند.

## ماهیت محلول‌ها:

معمولاً جزئی از یک محلول را که از لحاظ مقدار بیش از اجزای دیگر است، حلال و سایر اجزاء را حل شده می‌نامند. در توصیف محلول‌های گازی واژه‌های حلال و حل شونده اهمیت چندانی ندارد. محلول‌های گازی به هر نسبتی در هم حل می‌شوند. البته در مورد محلول‌های مایع اغلب مواد به میزان محدودی در حلال حل می‌شوند.

انحلال‌پذیری یک ماده در یک حلال ویژه و در دمای معین، بیشترین مقدار از آن ماده است که در مقدار معینی از آن حلال حل شود و سیستم پایداری به وجود آورد.

برای یک محلول معین، مقدار ماده حل شده در مقدار مشخصی از حلال را غلظت ماده حل شونده گویند.

**محلول‌های رقیق:** محلول‌هایی که غلظت ماده حل شده در آنها نسبتاً کم است.

**محلول‌های غلیظ:** محلول‌هایی که غلظت نسبتاً زیادی از ماده حل شده دارند.

اگر به مقداری از یک حلال مایع، مقدار زیادی ماده حل شونده اضافه کنیم، بین ماده حل شده و ماده حل شونده باقی مانده تعادل برقرار می شود.



**محلول اشباع:** در حالت تعادل، سرعت حل شدن ماده حل شونده خالص با سرعت خارج شدن ماده حل شده از محلول برابر است. به چنین محلولی، محلول اشباع شده یا سیر شده می گویند و غلظت آن برابر با انحلال پذیری ماده حل شونده است.

وجود چنین تعادل های پویا از طریق آزمایش نشان داده شده است. اگر بلورهای ریز یک ماده حل شونده جامد به محلول سیر شده ای از همان ماده اضافه شود، ملاحظه می شود که اندازه و شکل بلورها تغییر می کند، در صورتیکه غلظت محلول سیر شده تغییر نمی کند.

**محلول فوق اشباع:** غلظت ماده حل شده در یک محلول سیر نشده کمتر از غلظت آن در یک محلول سیر شده است. از سوی دیگر با استفاده از ماده حل شونده جامد می توان یک محلول فوق اشباع تهیه کرد که غلظت آن بالاتر از غلظت یک محلول سیر شده است. محلول فوق اشباع حالت نیم پایدار دارد و اگر مقدار بسیار کمی از ماده حل شونده که بیش از مقدار لازم برای اشباع در آوردن محلول است اضافه شود، رسوب می کند.

**فرایند انحلال:** مشابه در مشابه حل می شود. ترکیب قطبی در حلال قطبی، ترکیب غیرقطبی در حلال غیرقطبی حل می شود.

نیروهای بین مولکولی در ترکیبات کووالانسی:

**غیرقطبی:** از نوع نیروهای لاندن

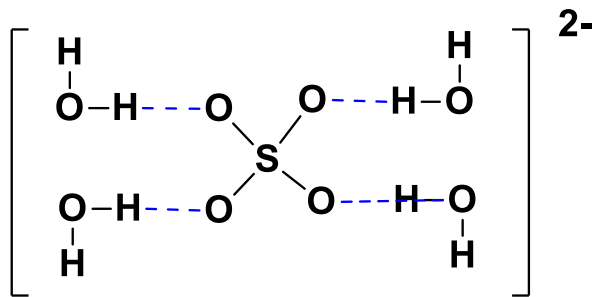
**قطبی:** نیروهای لاندن + نیروهای دوقطبی - دوقطبی + نیروی جاذبه پیوندهای هیدروژنی (در ترکیباتی که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی دارند)

پس بر این اساس،  $\text{CCl}_4$  در آب حل نمی شود؛ جاذبه بین مولکولی در آب بیشتر از آب و  $\text{CCl}_4$  است، پس مولکول های  $\text{CCl}_4$  از آب رانده شده و سیستم دوفازی می شود.

اما ید در  $\text{CCl}_4$  حل می شود، چون نیروهای بین مولکولی در ید و  $\text{CCl}_4$  تقریباً مانند هم است.

متانول و آب به هر نسبتی در هم حل می شوند. مایعات قطبی به ویژه آب می توانند حلال بسیاری از ترکیبات یونی باشند. یون های مواد حل شده به وسیله نیروهای الکتروستاتیک توسط مولکول های حلال جذب می شوند.

**یون های آب پوشیده:** یون های منفی در محلول آبی به وسیله جاذبه بین یون و اتم های هیدروژن مولکول آب آبپوشیده شده اند. در برخی موارد مانند یون سولفات این جاذبه ها ممکن است مربوط به یک یا چند پیوند هیدروژنی باشد.



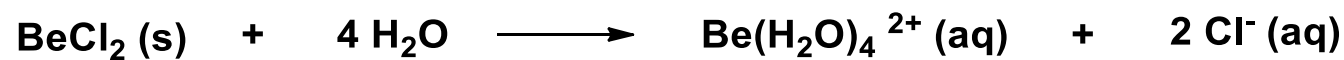
یون های مثبت به وسیله جاذبه یون و زوج الکترون های ناپیوندی اتم اکسیژن مربوط به مولکول های آب، آب پوشیده می شوند. این جاذبه ها قوی هستند. در بسیاری از موارد، هر کاتیون به وسیله تعداد معینی از مولکول های آب، آب پوشیده می شود.

### عوامل مؤثر بر تشکیل برهمکنش های قوی بین یون و مولکول های آب :

۱- یون های دارای بار الکتریکی زیاد، با نیروی بیشتری اتم های H یا O مولکول های آب را جذب می کنند.

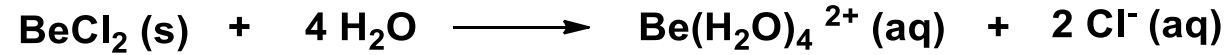
۲- یون های کوچک مؤثرتر از یون های بزرگند، زیرا چگالی بار الکتریکی در یون های کوچکتر بیشتر است.

برخی از ترکیبات کووالانسی فلزات هم در آب یون های آبپوشیده می دهند؛ مانند  $\text{BeCl}_2$ . علت: نسبت بالای بار یون  $\text{Be}^{2+}$  به اندازه یون که سبب تشکیل یونهای آبپوشیده پایدار می شود.



## آنتالپی آبپوشی:

تشکیل پیوند با آزاد شدن انرژی همراه است و شکستن یک پیوند همیشه انرژی می خواهد. انرژی آزاد شده طی یک فرآیند فرضی که در آن یونهای آب پوشیده از یون های گازی به وجود آمده باشند را آنتالپی آب پوشی آن یون ها می نامند.



بزرگی آنتالپی آبپوشی به غلظت محلول نهایی بستگی دارد. اگر وضعیت خاصی بیان نشده باشد، فرض می شود که تغییر آنتالپی مربوط به فرآیندی است که در آن یون ها تا بالاترین حد ممکن آبپوشیده شده باشند. میزان بالای آبپوشی فقط در صورتی حاصل می شود که محلول بسیار رقیق باشد. مقادیر  $\Delta H$  مربوطه را آنتالپی آبپوشی در رقت بی نهایت می نامند. مقادیر آنتالپی آبپوشی نشاندهنده قدرت جاذبه بین یونها و مولکول های آب پوشاننده آنهاست. یک مقدار بزرگ و منفی بیانگر آبپوشی مؤثر یونهاست.

اغلب یونهای آبپوشیده در جامدات بلوری حاصل از تبخیر محلول های آبی نمک ها باقی می مانند، به این ترتیب:

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  شامل  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  و یون های  $\text{Cl}^-$  است.

$\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  شامل  $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  و یون های  $\text{Cl}^-$  است.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  شامل  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  و یون های  $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$  است.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  شامل  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  و یون های  $\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$  است.

## آنتالپی انحلال:

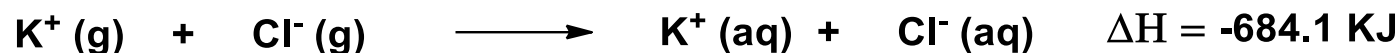
تغییر آنتالپی مربوط به فرآیندی که در آن یک ماده حل شونده در یک حلال حل می شود را آنتالپی انحلال نامند.

بزرگی آنتالپی انحلال (برحسب کیلوژول بر مول ماده حل شونده) همانند آنتالپی آبیوشی به غلظت محلول نهایی بستگی دارد. به جز مواردی که مشخص شده باشد، آنتالپی انحلال فقط برای تهیه محلول های با رقت بی نهایت به کار می رود. تغییر آنتالپی ( $\Delta H$ ) مربوط به تهیه یک محلول، نتیجه کلی انرژی لازم برای شکستن برخی پیوندها یا جاذبه های شیمیایی (ماده حل شونده-ماده حل شونده، حلال-حلال) و انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پیوندهای جدید (ماده حل شونده-حلال) است. مثلاً آنتالپی انحلال برای تهیه محلولی از KCl در آب را می توان مجموع دو تغییر آنتالپی دانست.

۱- انرژی لازم برای شکستن ساختار بلوری KCl و تشکیل فرم گازی آنها



۲- آنتالپی آبیوشی KCl که انرژی آزاد شده در اثر آبیوشی یونهای گازی است.

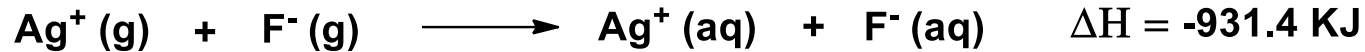
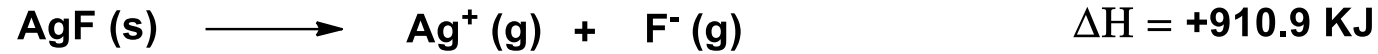


آنتالپی آبیوشی در واقع مجموع دو تغییر آنتالپی است: انرژی لازم برای شکستن پیوندهای هیدروژنی بین برخی مولکول های آب؛ و انرژی آزاد شده در اثر آبیوشی یونها به وسیله این مولکول ها.



در این مثال فرایند کلی گرماگیر است. آنتالپی انحلال مثبت است، زیرا انرژی لازم در مرحله اول بیشتر از انرژی آزاد شده در مرحله دوم است.

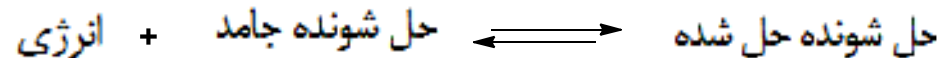
برخی از آنتالپی های انحلال منفی اند. زیرا انرژی بیشتری در اثر آبیوشی یونهای ماده حل شونده آزاد می شود (مرحله ۲) تا انرژی لازم برای شکستن ساختار بلوری (مرحله ۱).



عوامل به وجود آورنده مقدار بزرگ و مثبت برای مرحله اول (بار یونی زیاد و یون های کوچک) سبب به وجود آمدن مقدار بزرگ و منفی در مرحله دوم نیز می شوند. به این ترتیب قدر مطلق مقادیر به دست آمده در هر دو مرحله به یکدیگر نزدیکند و آنتالپی انحلال بسیار کوچکتر از هر یک از آنهاست. خطای نسبتاً کوچک در اندازه گیری انرژی شبکه یا آنتالپی آبیوشی می تواند منجر به خطای نسبتاً بزرگی در آنتالپی انحلال شود.

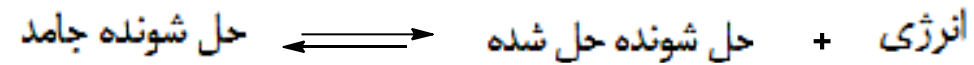
### اثر دما بر انحلال پذیری

اثر دما بر انحلال پذیری یک ترکیب به جذب گرما یا آزاد شدن گرما ضمن تهیه یک محلول سیر شده بستگی دارد. فرض کنید مقدار کوچکی از یک ماده حل شونده در یک محلول تقریباً سیر شده با جذب گرما حل شود. تعادل بین حل شونده جامد اضافی و حل شونده حل شده در محلول به صورت زیر است:



بررسی اثر دما طبق اصل لوشاتلیه: طبق این اصل اعمال هر نوع فشاری بر یک سیستم در حال تعادل موجب می شود که سیستم به نحوی عمل کند که با این فشار مقابله شود و حالت تعادل جدیدی برقرار شود. پس افزایش دما در تعادل فوق باعث حل شدن بیشتر ماده جامد می شود. بنابراین، در یک فرایند گرماگیر افزایش دما باعث افزایش حلالیت می شود.

اگر حل شدن یک ترکیب گرمازا باشد:



طبق اصل لوشاتلیه افزایش دما باعث می شود تا سیستم به سمت چپ میل کند و ماده حل شده رسوب می کند. پس اگر انحلال یک ماده فرایند گرمازایی باشد انحلال پذیری ماده حل شونده با افزایش دما کاهش می یابد. حل شدن  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  گرمازا است.

علاوه بر این، انحلال پذیری تمام گازها با افزایش دما کاهش می یابد. گرم کردن نوشابه سبب خارج شدن حباب های  $\text{CO}_2$  از محلول می شود.

تغییر انحلال پذیری نسبت به تغییر دما به مقدار آنتالپی انحلال بستگی دارد. انحلال پذیری موادی که آنتالپی انحلال آنها کم است با تغییر دما تغییر چندانی نمی کند.

### اثر فشار بر انحلال پذیری

تأثیر تغییر فشار بر انحلال پذیری مواد حل شونده جامد و مایع معمولاً کم است، ولی افزایش و کاهش فشار بر محلول هایی که یک گاز در آنها حل شده اثر قابل ملاحظه ای دارد.

طبق قانون هنری مقدار گازی که در مقدار معینی از یک مایع در دمای ثابت حل می شود با فشار جزئی گاز بالای محلول نسبت مستقیم دارد. البته قانون هنری فقط برای محلول های رقیق و فشارهای نسبتاً کم معتبر است.



## غلظت محلول ها

غلظت یک ماده حل شده در یک محلول را به شیوه های گوناگون می توان بیان نمود.

۱- درصد وزنی: جرم ماده حل شده تقسیم بر جرم کل محلول  $\times 100$

۱۰٪ سدیم کلرید = ۱۰ g سدیم کلرید و ۹۰ g آب

نکته: در شیمی به ندرت از درصدهای حجمی استفاده می شود. ارقام ثبت شده بر حسب درصد را باید بر مبنای جرم تفسیر نمود مگر آنکه خلاف آن ذکر شود.

۲- کسر مولی ( $X$ ): کسر مولی یک جزء از محلول برابر است با نسبت تعداد مول های آن جزء بر تعداد کل مول های مواد موجود در محلول.

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

در رابطه فوق،  $X_A$ ، کسر مولی A،  $n_A$ ،  $n_B$  و  $n_C$  تعداد مول های A، B و C است. مجموع کسرهای مولی تمام اجزاء موجود در محلول باید یک باشد.

$$X_A + X_B + X_C + \dots = 1$$

مثال: در یک محلول گازی شامل 2.0 g هلیوم و 4.0 g اکسیژن کسر مولی He و O<sub>2</sub> را به دست آورید.

$$\text{mole He} = 2.0 \text{ g He} \frac{1 \text{ mole He}}{4.0 \text{ g He}} = 0.5 \text{ mole He} \quad X_{\text{He}} = \frac{0.5}{0.5 + 0.125} = 0.8$$

$$\text{mole O}_2 = 4.0 \text{ g O}_2 \frac{1 \text{ mole O}_2}{32.0 \text{ g O}_2} = 0.125 \text{ mole O}_2 \quad X_{\text{O}_2} = \frac{0.125}{0.5 + 0.125} = 0.2$$

۳- مولاریته (M): مولاریته یک محلول برابر است با تعداد مول های ماده حل شده در یک لیتر از محلول.

$$\text{مولاریته} = \frac{\text{تعداد مول های ماده حل شده}}{\text{حجم محلول بر حسب لیتر}}$$

مثال: الف) چند گرم اسید نیتریک غلیظ برای تهیه 25.0 mL محلول 2.0 M نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) لازم است؟ نیتریک اسید غلیظ حاوی ۷۰٪  $\text{HNO}_3$  است.

ب) اگر دانسیته اسید نیتریک غلیظ 1.42 g/mL باشد چه حجمی از آن لازم است؟  
(الف)

$$\text{وزن مولکولی } \text{HNO}_3 = 63 \text{ g/mol}$$

$$\text{g HNO}_3 \text{ (concentrated)} = 25 \text{ mL (solution)} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{2 \text{ mol HNO}_3}{1.0 \text{ L (solution)}} \times \frac{63.0 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} \times \frac{100 \text{ g (solution)}}{70 \text{ g HNO}_3} = 4.5$$

(ب)

$$v \text{ HNO}_3 = 4.5 \text{ g (solution)} \times \frac{1.0 \text{ mL}}{1.42 \text{ g}} = 3.17 \text{ mL}$$

$$\text{وزن مولکولی HCl} = 36.5 \text{ g/mol}$$

مثال: مولاریته محلول HCl غلیظ شامل ۳۷٪ جرمی HCl را با چگالی 1.18 g/mL حساب کنید.

$$\text{mol HCl} = 1000 \text{ mL (solution)} \times \frac{1.18 \text{ g (solution)}}{1.0 \text{ mL (solution)}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} \times \frac{37.0 \text{ g HCl}}{100 \text{ g (solution)}} = 12.0$$

۴- مولالیتة (m): مولالیتة یک محلول برابر است با تعداد مول های ماده حل شونده در یک کیلوگرم از حلال.

$$\text{مولالیتة} = \frac{\text{تعداد مولهای ماده حل شونده}}{\text{وزن حلال بر حسب کیلوگرم}}$$

یک محلول یک مولال (1.0 m) اوره با حل کردن 1.0 mol اوره (60.0 g/mol) در 100.0 g آب تهیه شده است.

مثال: مولالیتة یک محلول 12.5% گلوکز در آب را به دست آورید.

$$\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1000.0 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{12.5 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{87.5 \text{ g H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}{180.0 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 0.794$$

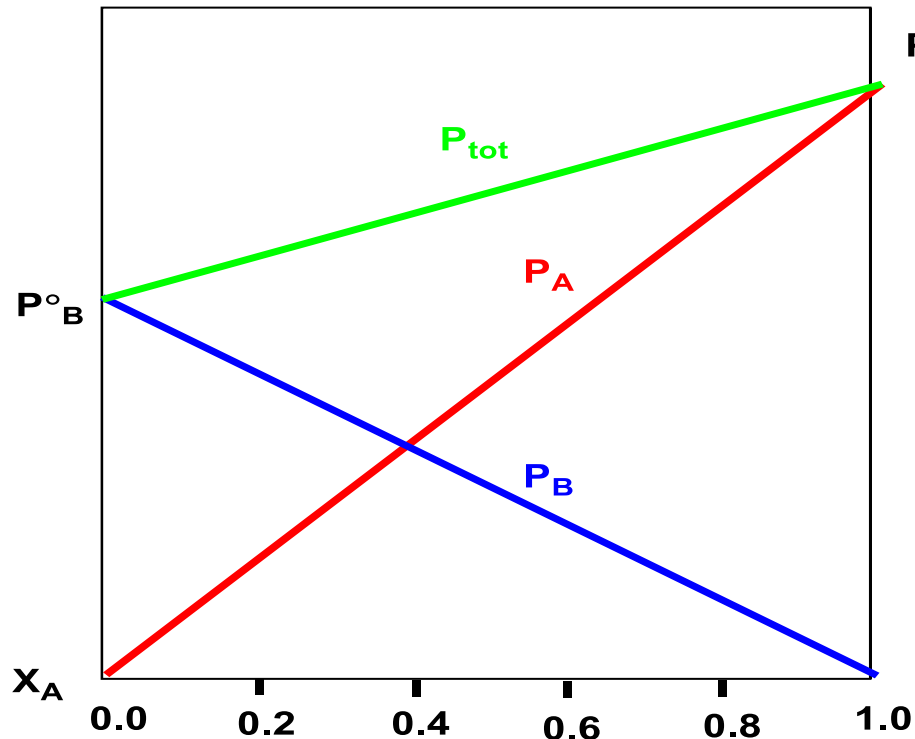
## فشار بخار محلول ها

محلولی شامل دو جزء A و B را در نظر بگیرید. فشار بخار محلول (P کل) برابر است با مجموع فشار بخار A ( $P_A$ ) و فشار بخار B ( $P_B$ ).

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B$$

فشارهای جزئی را می توان با استفاده از قانون راول به دست آورد، البته قانون راول در مورد محلول های ایده آل صدق می کند.

**محلول ایده آل:** محلولی که در آن نیروهای بین مولکولی A و B با نیروهای بین مولکولی A و A و نیروهای بین مولکولی B و B یکسان باشد.



بنابراین، فشاربخار یک محلول ایده آل را می توان از فشاربخار اجزاء خالص با به حساب آوردن نسبت اجزاء موجود در محلول به دست آورد. نمودار فشار کل و فشار جزئی محلول هایی که از قانون راول پیروی می کنند:

$$P_A = X_A P^o_A$$

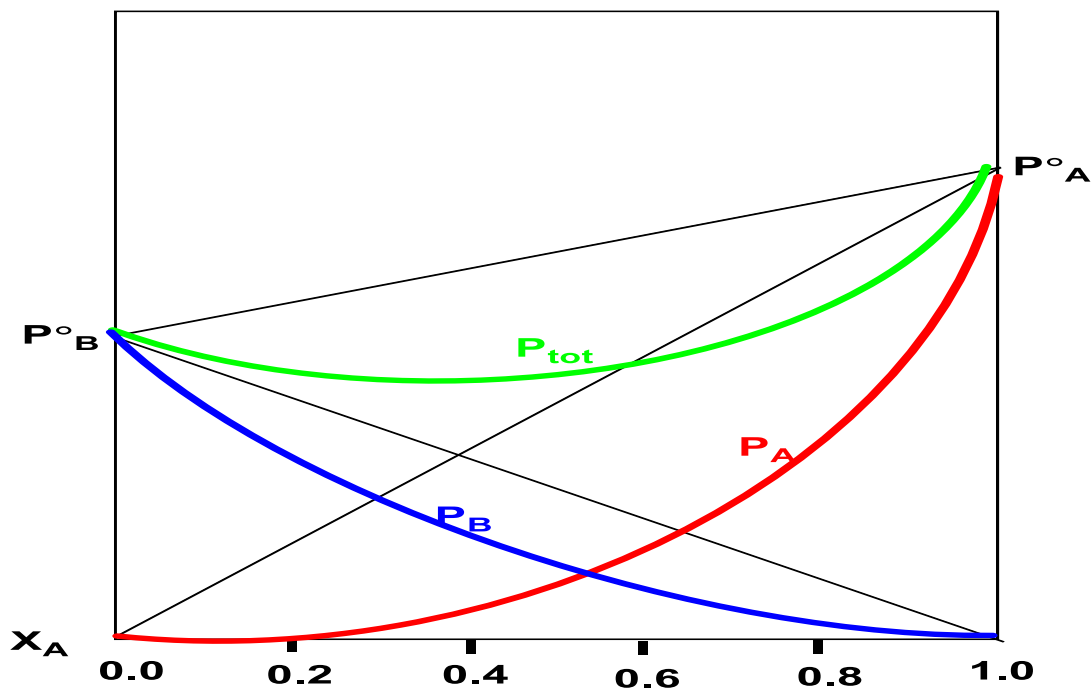
$$P_B = X_B P^o_B$$

$$P_{\text{tot}} = X_A P^o_A + X_B P^o_B$$

**انحراف از حالت ایده آل:** تعداد محلول های ایده آل کم است، در اغلب موارد نیروهای جاذبه بین مولکولی بین مولکولهای A و B با نیروهای بین مولکولی A و A و نیروهای بین مولکولی B و B تفاوت دارد. در نتیجه محلول های غیر ایده آل انحراف از قانون راول دیده می شود.

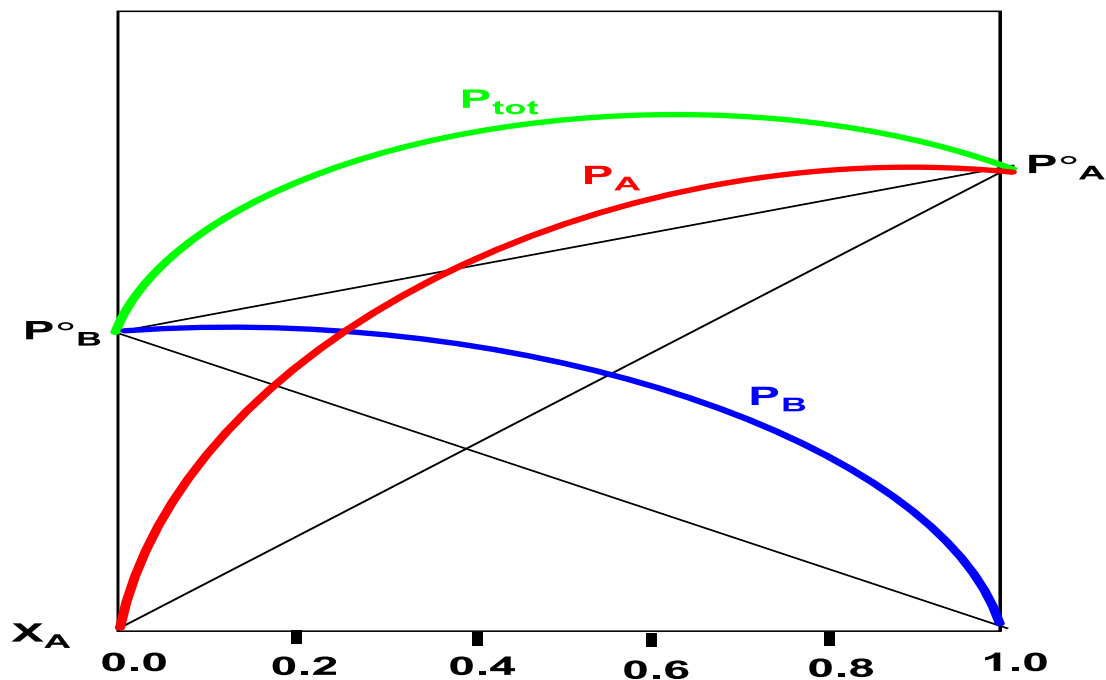
**انحراف های منفی:** فشار بخارهای جزئی A و B و فشار بخار کل پایین تر از مقدار پیش بینی شده است. این نوع انحراف زمانی دیده می شود که نیروهای بین مولکولی A و B قوی تر از نیروهای جاذبه بین دو مولکول A یا دو مولکول B باشند. در این حالت فرار مولکول های A یا B دشوارتر است و فشار بخار جزئی A بالاتر از مقدار پیش بینی شده است.

نمودار منحنی فشار بخارهای جزئی A و B و فشار بخار کل محلول هایی که نسبت به قانون راول انحراف منفی دارند



**انحراف های مثبت:** فشار بخارهای جزئی A و B و فشار بخار کل بالاتر از مقدار پیش بینی شده است. این نوع انحراف زمانی دیده می شود که نیروهای بین مولکولی A و B ضعیفتر از نیروهای جاذبه بین دو مولکول A یا دو مولکول B باشند. در این حالت فرار مولکول های A آسانتر است و فشار بخار جزئی A بالاتر از مقدار پیش بینی شده است.

نمودار منحنی فشار بخارهای جزئی A و B و فشار بخار کل محلول هایی که نسبت به قانون راول انحراف مثبت دارند



مثال: هپتان ( $C_7H_{16}$ ) و اکتان ( $C_8H_{18}$ ) محلول های ایده آل تشکیل می دهند. فشار بخار محلولی شامل 3.0 مول هپتان و 5.0 مول اکتان در  $40^\circ C$  چقدر است؟ فشار بخار هپتان در  $40^\circ C$ ، 0.121 atm و فشار بخار اکتان در همین دما 0.041 atm است.

$$X_{\text{Heptane}} = \frac{3.0}{3.0 + 5.0} = 0.375 \quad P_{\text{tot}} = X_{\text{Hept.}} P^\circ_{\text{Hept.}} + X_{\text{Oct.}} P^\circ_{\text{Oct.}}$$

$$X_{\text{Octane}} = \frac{5.0}{5.0 + 3.0} = 0.625 \quad P_{\text{tot}} = (0.375)(0.121 \text{ atm}) + (0.625)(0.041 \text{ atm}) = 0.071 \text{ atm}$$

محلول رقیقی را در نظر بگیرید که از یک ماده حل شونده (که با B مشخص می شود) غیر فرار ( $P^\circ_B$ ) و تفکیک نشدنی در محلول تهیه شده است. فشار بخار محلول فقط از مولکول های حلال ناشی می شود. چنین محلول هایی معمولاً از قانون راول پیروی می کنند.

$$P_{\text{tot}} = X_A P^\circ_A + X_B P^\circ_B \quad P^\circ_B = 0 \implies P_{\text{tot}} = X_A P^\circ_A$$

$$X_A + X_B = 1 \implies X_A = 1 - X_B$$

یعنی فشار بخار این محلول به اندازه  $X_B P^\circ_A$  کاهش یافته است. در چنین محلولی

$$P_{\text{tot}} = (1 - X_B) P^\circ_A \implies P_{\text{tot}} = P^\circ_A - X_B P^\circ_A$$

میل مولکول های A برای فرار از محلول کاهش یافته است

مثال: با فرض ایده آل بودن محلول، فشار بخار محلول 1.0 m یک ماده حل شونده غیر فرار و تفکیک نشدنی در آب را در  $50^\circ C$  پیدا کنید. فشار بخار آب در  $50^\circ C$  برابر 0.122 atm است.

$$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000.0}{18.0} = 55.6$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O} + 1} = \frac{55.6}{56.6} = 0.982$$

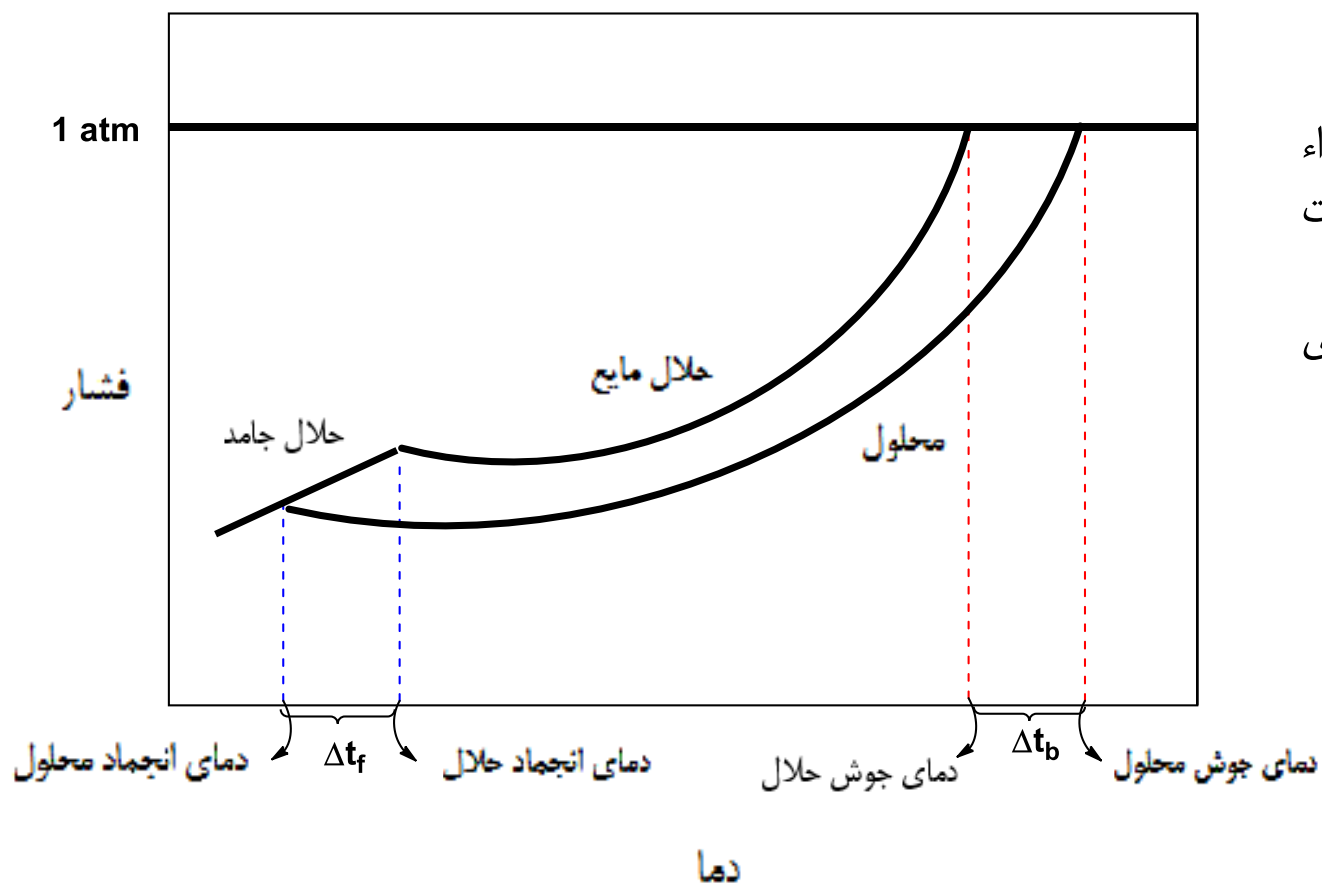
$$P_{\text{tot}} = X_{\text{H}_2\text{O}} P^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{tot}} = (0.982)(0.122 \text{ atm}) = 0.120 \text{ atm}$$

## دمای جوش و انجماد محلول ها

کاهش فشار بخار محلول های تهیه شده از مواد حل شونده غیرفرار بر دمای جوش و دمای انجماد این محلول ها اثر می گذارد. دمای جوش یک مایع دمایی است که در آن فشار بخار مایع برابر با فشار جو می شود. دمای جوش اندازه گیری شده در فشار 1 atm را دمای جوش نرمال می گویند.

افزودن یک حل شونده غیرفرار در محلول باعث کاهش فشار بخار محلول می شود. بنابراین، برای رسانیدن فشار بخار محلول به 1 atm باید دما را افزایش دهیم. در نتیجه دمای جوش یک محلول شامل حل شونده مولکولی غیرفرار بالاتر از دمای جوش حلال خالص است. این اثر به وسیله منحنی های فشاربخار رسم شده در زیر نمایش داده شده است.



بنابراین، فشاربخار یک محلول ایده آل را می توان از فشاربخار اجزاء خالص با به حساب آوردن نسبت اجزاء موجود در محلول به دست آورد.

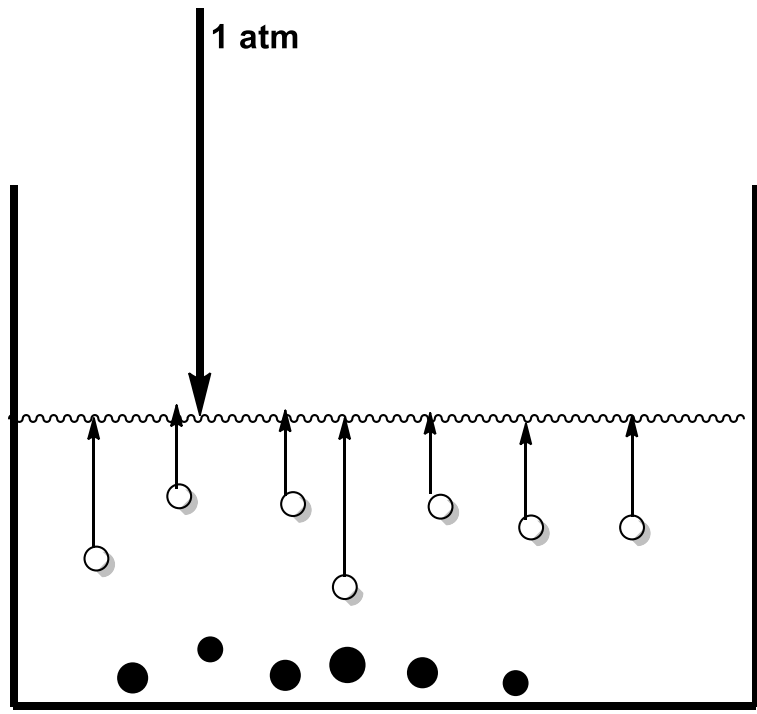
نمودار فشار کل و فشارجزئی محلول هایی که از قانون راول پیروی می کنند:

$$\Delta t_b = m k_b$$

$$\Delta t_b = \text{افزایش دمای جوش}$$

$$m = \text{مولالیتة محلول}$$

$$k_b = \text{ثابت افزایش دمای جوش مولی حلال}$$



$$P_A = 1 \text{ atm} \implies T = \text{B.p.}$$

$$\text{if } P_B^\circ = 0; \quad P_{\text{tot.}} = P_A$$

$P_A$



در دمای انجماد، فشار بخار جامد و مایع برابرند؛ همانگونه که در منحنی قبل نشان داده شده است. وجود یک جامد غیر فرار در محلول باعث می شود که فشار بخار محلول در دمای پایین تری با منحنی فشار بخار حلال جامد تلاقی کند. بنابراین، دمای انجماد محلول پایین تر از دمای انجماد حلال خالص است. کاهش دمای انجماد، مانند افزایش دمای جوش، به غلظت محلول و حلال انتخاب شده بستگی دارد. کاهش دمای انجماد  $\Delta t_f$  را می توان از مولالیتة آن محلول و ثابت مربوط به حلال  $k_f$  محاسبه کرد.

$$\Delta t_f = m k_f$$

مثال: دمای جوش و دمای انجماد محلول تهیه شده از حل کردن 2.4 g بی فنیل ( $C_{12}H_{10}$ ) در 75.0 g بنزن چقدر است؟ وزن مولکولی بی فنیل ۱۵۴ است.

$$\text{mol Biphenyl} = 1000.0 \text{ g Benzene} \times \frac{2.4 \text{ g Biphenyl}}{75.0 \text{ g Benzene}} \times \frac{1.0 \text{ mol Biphenyl}}{154.0 \text{ g Biphenyl}} = 0.208$$

دمای جوش بنزن =  $80.1^\circ\text{C}$   
دمای انجماد بنزن =  $5.5^\circ\text{C}$

$$\Delta t_b = m k_b = 0.208 \text{ m} \times 2.53^\circ\text{C/m} = +0.526^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_f = m k_f = 0.208 \text{ m} \times (-5.12^\circ\text{C/m}) = -1.06^\circ\text{C}$$

$$\text{B.p. of Solution} = 80.1^\circ\text{C} + (+0.5^\circ\text{C}) = 80.6^\circ\text{C}$$

$$\text{F.p. of Solution} = 5.5^\circ\text{C} + (-1.06^\circ\text{C}) = 4.4^\circ\text{C}$$

مثال: دمای جوش محلول تهیه شده با حل کردن 0.3 g از یک حل شونده غیرفرار مجهول در 30.0 g کربن تتراکلرید  $0.392^\circ\text{C}$  بالاتر از  $\text{CCl}_4$  خالص است. وزن مولکولی حل شونده را به دست آورید.

$$\Delta t_b = m k_b$$

$$0.392 = m (+5.02^\circ\text{C/m})$$

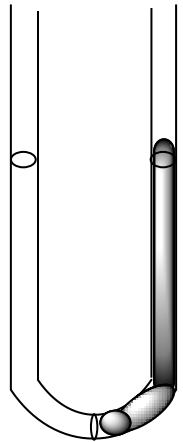
$$m = 0.0781 \text{ m}$$

$$\text{mol Unknown} = 1000.0 \text{ g CCl}_4 \times \frac{0.3 \text{ g Unknown}}{30.0 \text{ g CCl}_4} \times \frac{1.0 \text{ mol Unknown}}{M \text{ g Unknown}} = 0.0781 \implies M = 128.0 \text{ g}$$

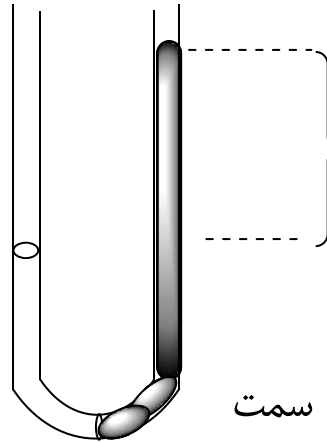
## اسمز

بعضی از خواص محلول‌ها اساساً به غلظت ذرات حل شده بستگی دارند، نه به ماهیت این ذرات. این خواص را خواص کولیگاتیو می‌نامند. برای محلول‌های شامل مواد حل شده غیرفرار، این خواص عبارتند از کاهش فشار بخار، کاهش دمای انجماد، افزایش دمای جوش و فشار اسمزی.

یک طرف لوله U شکل محلولی که دارای ساکارز است وجود دارد، و طرف دیگر غشاء آب خالص وجود دارد. از این غشاء تنها مولکول‌های آب عبور می‌کنند و مولکول‌های قند نمی‌توانند عبور کنند. در ابتدا، مقدار مایع در دو سمت لوله به یک ارتفاع است، مولکول‌های آب می‌توانند از غشاء بگذرند و در بین دو بخش رفت و آمد کنند، چون تعداد مولکول‌های آب در واحد حجم در سمت چپ بیشتر از سمت راست است. در نتیجه سرعت عبور آب از سمت چپ به سمت راست آن بیشتر از سرعت در جهت مخالف است.



غشاء نیمه تراوا



متناسب با فشار اسمزی

بدین ترتیب، تعداد مولکول‌های آب در سمت راست افزایش می‌یابد و محلول قند رقیق‌تر می‌شود و ارتفاع محلول در بازوی راست لوله U شکل افزایش می‌یابد. این فرایند را اسمز می‌نامند. تفاوت ارتفاع سطح دو مایع در دو بازوی لوله U شکل فشار اسمزی را به دست می‌دهد.

از سوی دیگر افزایش فشار هیدروستاتیکی در سمت راست مولکول‌های آب را از سمت راست به سمت چپ می‌راند و در نهایت سرعت عبور به چپ برابر با سرعت عبور به راست می‌شود. به این ترتیب حالت نهایی، حالت تعادلی است که در آن سرعت عبور مولکول‌های آب از غشاء در دو جهت برابر است.

اگر فشاری بالاتر از فشار تعادلی در بازوی راست بر محلول وارد شود، مولکول‌های آب در جهتی خلاف جهت معمولی به حرکت در می‌آیند. این فرآیند به اسمز معکوس مشهور است و برای تهیه آب شیرین استفاده می‌شود.

در سال ۱۸۸۷ یاکوبس وانت هوف رابطه زیر را کشف کرد:

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = (n/V)RT$$

$$\pi = MRT$$

$\pi$  = Osmose presure

$R = 0.08206 \text{ Litr.atm/K.mol}$

$T = ^\circ\text{C} + 273$

$n$  = no. of the moles of the solute     $M$  = molarity

مثال: فشار اسمزی خون در دمای معمولی بدن  $37.0^\circ\text{C}$  را پیدا کنید در صورتی که محلول  $0.296 \text{ M}$  از مواد حل شده غیرقابل یونش باشد.

$$\pi = MRT$$

$$= 0.296 (\text{mol/Litr}) \times 0.0821 (\text{Litr.atm/K.mol}) \times 310.0 \text{ K} = 0.208$$

مثال: محلولی شامل  $30.0 \text{ g}$  پروتئین در یک لیتر است. فشار اسمزی محلول در  $25.0^\circ\text{C}$ ،  $0.0167 \text{ atm}$  است. وزن مولکولی تقریبی پروتئین را به دست آورید.

$$\pi = (n/V)RT$$

$$0.0167 = (n/1.0 \text{ Litr}) \times 0.0821 (\text{Litr.atm/K.mol}) \times 298.0 \text{ K} \implies n = 6.83 \times 10^{-4}$$

$$M = g / n \implies M = 30.0 / (6.83 \times 10^{-4}) = 43900$$

## تقطیر

چنانچه محلولی از یک حل شونده غیرفرار تشکیل شده باشد با یک تقطیر ساده اجزاء تشکیل دهنده محلول را می توان از هم جدا کرد. در این روش محلول را می جوشانیم تا حلال فرار بخار شود و از ماده حل شونده جدا گردد. بخار حلال با سرد شدن به مایع تبدیل می شود. ماده حل شونده پس مانده ای است که پس از تقطیر باقی می ماند.

اجزاء تشکیل دهنده محلولی که شامل دو جزء فرار است که از قانون راول پیروی می کند می توان با تقطیر جزء به جزء جدا کرد. براساس قانون راول، فشار بخار محلول، برابر با مجموع فشار بخار اجزاء سازده آن است.

$$P_{\text{tot}} = X_A P^{\circ}_A + X_B P^{\circ}_B$$

محلول دو جزئی در نظر بگیرید که در آن کسر مولی A، 0.75 و کسر مولی B، 0.25 باشد؛  $P^{\circ}_A = 1.2 \text{ atm}$  و  $P^{\circ}_B = 0.4 \text{ atm}$ ، فشار بخار کل برابر است با:

$$P_{\text{tot}} = X_A P^{\circ}_A + X_B P^{\circ}_B$$

$$P_{\text{tot}} = (0.75)(1.2) + (0.25)(0.4) \\ = 0.9 + 0.1 = 1.0 \text{ atm}$$

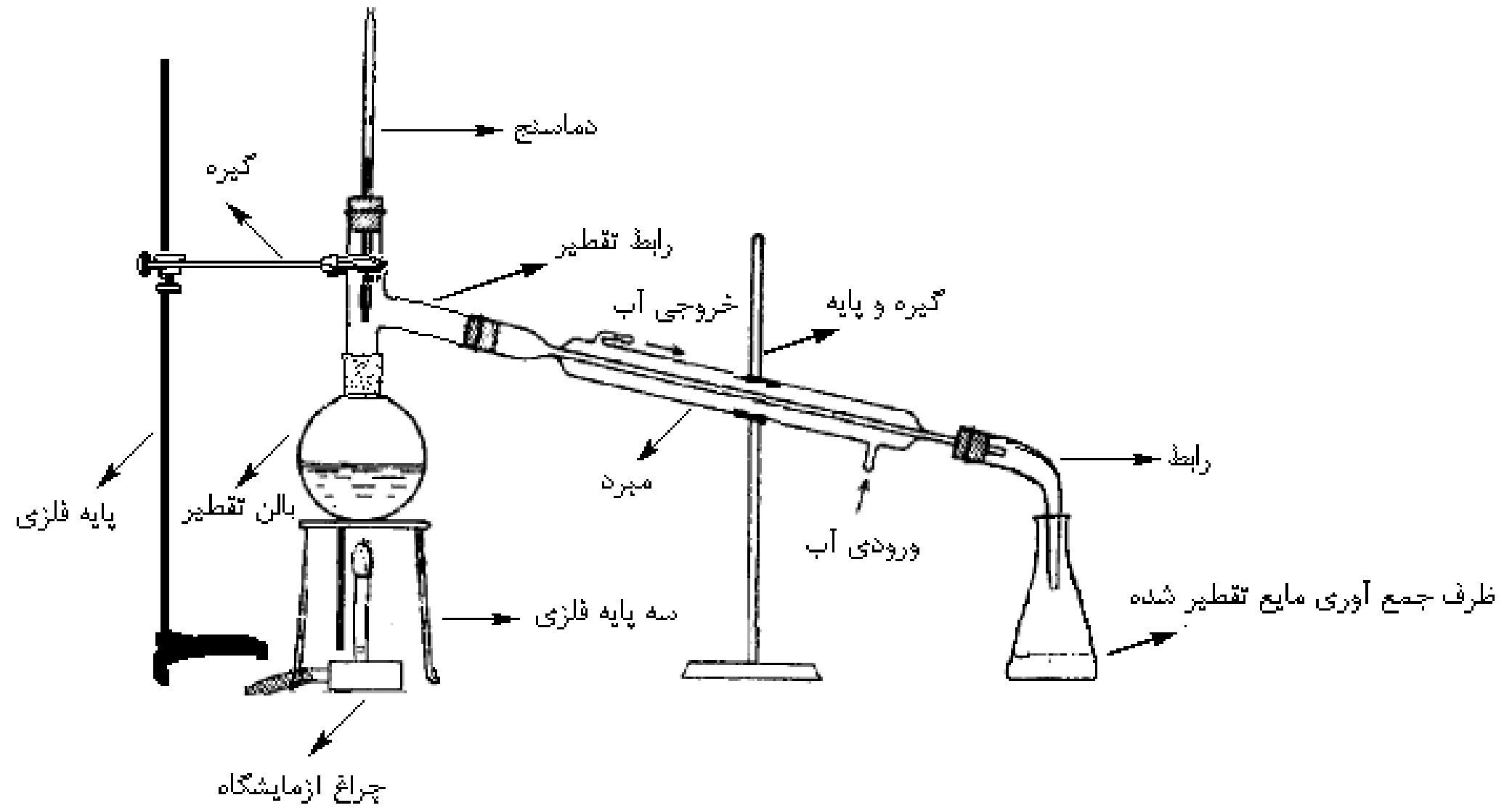
$$X_A = \frac{P_A}{P_{\text{tot}}}$$

$$X_A = \frac{0.9}{1.0} = 0.9$$

$$X_B = \frac{P_B}{P_{\text{tot}}}$$

$$X_B = \frac{0.1}{1.0} = 0.1$$

محلولی که در آن  $X_A = 0.75$  است با محلولی که در آن  $X_{A(\text{vapor})} = 0.9$  است در حال تعادل است. بخار محلول ایده آل معمولاً از ماده فرار غنی تر است. در تقطیر محلول A و B بخاری که خارج می شود و متراکم می گردد از A غنی تر است تا مایع بر جای مانده در ظرف تقطیر. با ادامه تقطیر ترکیب درصد اجزاء بخار و مایع در ظرف تغییر می کند و این نتیجه گیری در هر زمان معینی درست است. با سرد شدن مایعی که از سرد شدن بخار حاصل می شود و تقطیر مجدد آن و تکرار پی در پی این کار، سرانجام می توان اجزاء تشکیل دهنده مخلوط اصلی را جدا نمود.



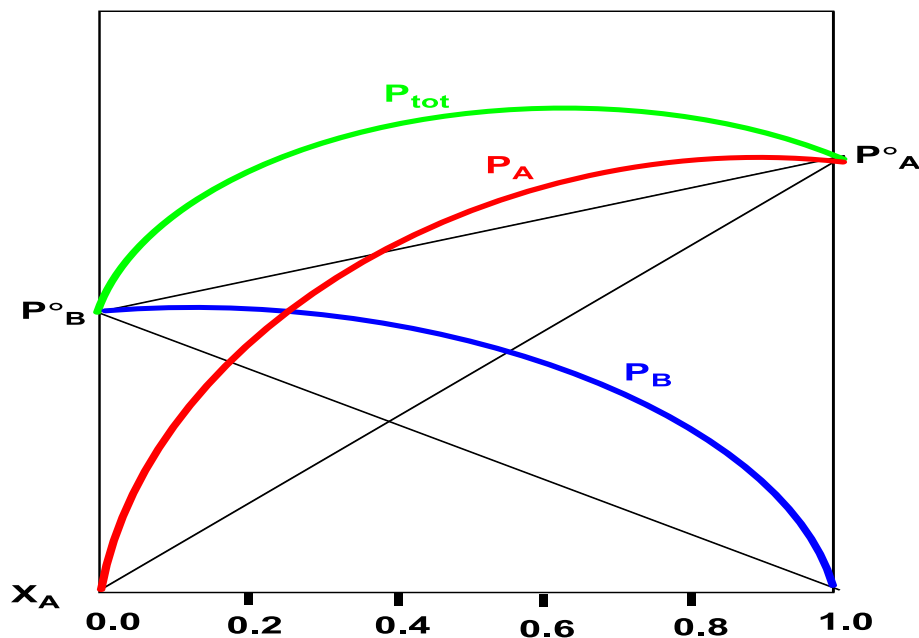
در مورد سیستم هایی که از قانون راول پیروی نمی کنند، وضع تا حدی متفاوت است. انحراف مثبت از قانون راول ممکن است منجر به ماکزیممی در منحنی فشار بخار کل شود. این ماکزیمم به محلولی با ترکیب درصد مشخص مربوط است که فشار بخار آن بالاتر از هر یک از اجزاء خالص است. چنین محلولی را همجوش با دمای کمینه می نامند و در دمای پایین تری نسبت به هر یک از اجزاء دیگر می جوشد.

مثلاً آب و اتانول یک همجوش تشکیل می دهند که شامل ۴٪ آب و دمای جوش نرمال  $78.17\text{ }^{\circ}\text{C}$  است.

دمای جوش اتانول =  $78.3\text{ }^{\circ}\text{C}$       دمای جوش آب =  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

دمای جوش همجوش آب (4%) و اتانول (96%) =  $78.17\text{ }^{\circ}\text{C}$

### همجوش (آزوتروپ) با دمای جوش کمینه



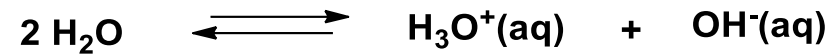
اگر سیستم نسبت به قانون راول انحراف منفی نشان دهد در آن صورت کمینه ای (مینیممی) در منحنی  $P_{tot}$  خواهد داشت. محلولی که غلظت مربوط به این نقطه کمینه را داشته باشد فشار بخار آن در هر دمایی کمتر از هر یک از اجزاء خالص خواهد بود. چنین محلولی در دمای بالاتری نسبت به اجزاء خالص می جوشد و همجوش با دمای جوش بیشینه نامیده می شود.  $\text{HCl}$  و آب چنین همجوشی را به وجود می آورند که شامل 20.22%  $\text{HCl}$  و دمای جوش  $108.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  است.

دمای جوش  $\text{HCl}$  =  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$       دمای جوش آب =  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

دمای جوش همجوش آب (79.78%) و  $\text{HCl}$  (20.22%) =  $108.6\text{ }^{\circ}\text{C}$

## محلول های الکترولیت

اگر یک محلول آبی حاوی یون هایی باشد، جریان الکتروسیته را هدایت خواهد کرد. آب خالص، به میزان بسیار کمی یونیزه است و رسانای ضعیفی است.



**محلول الکترولیت:** اگر ماده حل شده در یک محلول آبی رسانای بهتری از آب خالص باشد، آن را الکترولیت گویند. یک الکترولیت به طور کامل یا جزئی در آب یونیزه می شود.

**محلول غیرالکترولیت:** مواد حل شونده کووالانسی که در محلول به صورت مولکولی وجود دارند و کمکی به رسانایی حلال نمی کنند غیرالکترولیت نام دارند، مانند ساکارز.

الکترولیت ها را به دو گروه میتوان تقسیم کرد:

۱- **الکترولیت های قوی:** در آب به طور کامل یونی هستند.

۲- **الکترولیت های ضعیف:** مواد کووالانسی قطبی که در آب به طور جزئی تفکیک می شوند. رسانایی یک محلول 1.0 m الکترولیت ضعیف کمتر از رسانایی محلول 1.0 m الکترولیت قوی است.

خواص کولیگاتیو محلول های دارای الکترولیت قوی و ضعیف با هم فرق دارند، چون خواص کولیگاتیو تنها به تعداد ذرات بستگی دارد، نه ماهیت آنها. پس انتظار می رود که کاهش دمای انجماد محلول NaCl (1.0 m) دو برابر یک غیرالکترولیت مثل ساکارز باشد و کاهش دمای انجماد  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1.0 m) سه برابر کاهش دمای انجماد ساکارز (1.0 m) باشد.

افزایش دمای جوش محلول های الکترولیت هم نسبتاً بالاتر از افزایش دمای جوش محلول های غیر الکترولیت است.

## جاذبه های بین یونی در محلول

**ضریب وانٹ هوف i:** نسبت میزان اندازه گیری شده یک خاصیت کولیگاتیو برای یک ماده حل شده در یک محلول به مقدار پیش بینی شده برای یک ماده حل شونده تفکیک ناپذیر.

$$i = \frac{\Delta t_f}{mk_f} \quad \Delta t_f = imk_f$$

به عنوان مثال، برای کاهش دمای انجماد:

هنگامی که یک ماده حل شونده تفکیک گردد باید مولالیته محلول را برای محاسبات مربوط به خواص کولیگاتیو اصلاح کرد. ضریب  $i$  همین کار را می کند.

برای مواد حل شونده غیر الکترولیت: ( $i = 1$ )؛ ترکیبات کووالانسی، مانند ساکارز، اوره، گلیسرول و ...

برای الکترولیت های قوی: ( $i \sim n$ )؛ اسیدها و بازهای قوی و نمک هایی که در آب به طور کامل تفکیک می شوند، مانند NaCl، KOH، و ...

الکترولیت های ضعیف: ( $1 < i < n$ )؛ اسیدها و بازهای ضعیف و نمک های کم محلول در آب، مانند استیک اسید، آمونیاک،  $HgCl_2$ ، ...

ضریب وانٹ هوف برای محاسبه کاهش دمای ذوب، افزایش دمای جوش و فشار اسمزی محلول های الکترولیت به کار می روند.

$$\Delta t_f = imk_f$$

$$\Delta t_b = imk_b$$

$$\pi = iMRT$$