

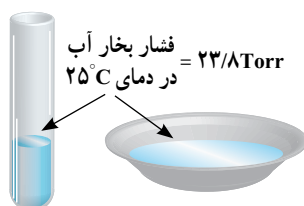
جدول ۱۵- فشار بخار چند مایع خالص در دمای ۲۵°C

نام مایع	فشار بخار در دمای ۲۵°C (atm)
دی اتیل اتر	۰/۷
برم	۰/۳
اتانول	۰/۰۸
آب	۰/۰۳

دمای جوش یک مایع برابر است با دمایی که فشار بخار تعادلی آن مایع با فشار اتمسفر برابر می‌شود.

نوع مایع و دما، دو عامل مؤثر بر فشار بخار آن است. گفتنی است که تغییر فشار بخار با دما طبق رابطه کلازیوس - کلاپرون^۱ خطی نیست.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{بخیر}}}{T\Delta V}$$



شکل ۱۵- سطح آب تأثیری در فشار بخار آب در دمای ثابت ندارد.

که در اینجا $\frac{dp}{dT}$ شیب نمودار فشار - دما، T دما و ΔV ، تغییر حجم ناشی از تغییر فاز است.

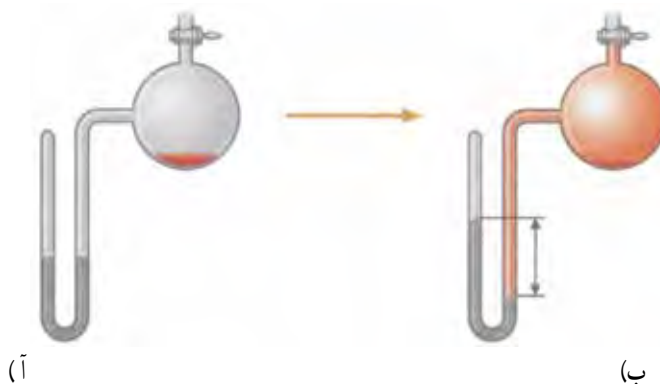
به خاطر بسیاری که سطح نمونه تأثیری بر فشار بخار آن ماده در دمای ثابت ندارد (شکل ۱۵).

روش اندازه‌گیری فشار بخار یک مایع در دمای

ثابت

برای اندازه‌گیری فشار بخار از یک سامانه بسته استفاده

می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، ابتدا فشار داخل حباب و فشارسنج برابر با فشار هوا و تقریباً یک اتمسفر است (شکل ۱۶-آ). پس از اضافه کردن ماده مورد نظر (درحالی که سامانه بسته است، با یک سرنگ نمونه را وارد آن می‌کنیم) به آرامی فشار درون سامانه افزایش می‌یابد (شکل ۱۶-ب).



شکل ۱۶- اندازه‌گیری فشار بخار استون در دمای ثابت

کاهش فشار بخار حلال به عنوان یک خاصیت کولیگاتیو

برای بررسی کاهش فشار بخار یک حلال فرّار، می‌توان از قانون راولول^۲ استفاده کرد. برای این کار باید محلول رقیق باشد و ذره‌های حل‌شونده برهم‌کنشی باهم نداشته باشند. در قانون راولول فشار بخار حلال در محلول برابر است با حاصل‌ضرب فشار بخار حلال خالص در کسر مولی حل‌شونده:

$$p_{\text{محلول}} = x_{\text{حل‌شونده}} p^{\circ}_{\text{حلال}}$$

اگر کسر مولی حلال را برحسب کسر مولی حل‌شونده، قرار دهیم می‌توان نوشت:

$$x_{\text{حلال}} + x_{\text{حل‌شونده}} = 1 \longrightarrow x_{\text{حلال}} = 1 - x_{\text{حل‌شونده}} \text{ و } x_{\text{حل‌شونده}} = 1 - x_{\text{حلال}}$$

$$p_{\text{محلول}} = (1 - x_{\text{حلال}}) p^{\circ}_{\text{حلال}} = p^{\circ}_{\text{حلال}} - x_{\text{حل‌شونده}} p^{\circ}_{\text{حلال}}$$

اگر رابطه بالا را مرتب کنیم:

$$p^{\circ}_{\text{حلال}} - p_{\text{محلول}} = x_{\text{حل‌شونده}} p^{\circ}_{\text{حلال}}$$

$$\Delta p = x_{\text{حل‌شونده}} p^{\circ}_{\text{حلال}} \text{ (کاهش فشار بخار)}$$

همان‌طور که رابطه بالا نشان می‌دهد، تغییر فشار بخار حلال به کسر مولی حل‌شونده بستگی دارد؛ ولی نباید فراموش کرد که فرض شد محلول رقیق است و از قانون راولول پیروی می‌کند.

پرسش

فشار بخار محلول آبی شامل ۹۹/۵ g شکر ($C_{12}H_{22}O_{11}$) و ۳۰۰ mL آب را در دمای $25^{\circ}C$ محاسبه کنید. فشار بخار آب در حالت خالص در دمای $25^{\circ}C$ برابر با ۲۳/۸ Torr و چگالی آب، ۱/۰۰۰ g/mL است.

پاسخ: ابتدا تعداد مول‌های شکر و آب را در محلول حساب می‌کنیم.

$$? \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11} = 99/5 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{1 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}}{342/30 \text{ g } C_{12}H_{22}O_{11}} = 0/29 \text{ mol } C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$? \text{ mol } H_2O = 300 \text{ mL } H_2O \times \frac{1/00 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18/02 \text{ g } H_2O} = 16/6 \text{ mol } H_2O$$

$$X_{\text{شکر}} = \frac{n_{\text{شکر}}}{n_{\text{شکر}} + n_{H_2O}} = \frac{0/29 \text{ mol}}{(16/6 + 0/29) \text{ mol}} = 0/017$$

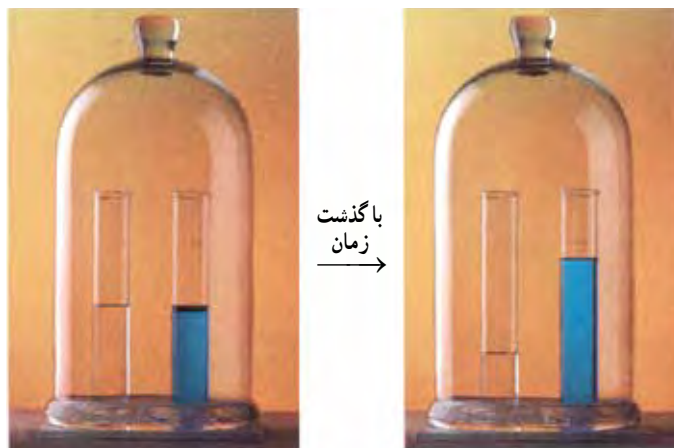
$$\Delta p = x_{\text{شکر}} p^{\circ}_{H_2O} = (0/017 \times 23/8) \text{ Torr} = 0/4 \text{ Torr}$$

$$p_{H_2O} - p^{\circ}_{H_2O} = 0/4 \text{ Torr} \rightarrow p_{H_2O} = 23/4 \text{ Torr}$$

فشار بخار (kPa)	دما ($^{\circ}C$)
0/6	0
0/8	3
0/9	5
1/1	8
1/2	10
1/4	12
1/6	14
1/8	16
2/1	18
2/3	20
2/5	21
2/6	22
2/8	23
3/0	24
3/2	25
3/4	26
3/6	27
3/8	28
4/0	29
4/2	30
4/8	32
5/6	35
7/4	40
12/3	50
19/9	60
31/2	70
47/3	80
70/1	90
101/3	100

آنتروپی حلال در محلول از حلال خالص کمتر است؛ بنابراین برای رسیدن به آنتروپی بیشتر در فاز بخار نسبت به حلال خالص، انرژی گرمایی بیشتری نیاز است.

حال از دیدگاه میکروسکوپی به بررسی علت کاهش فشار بخار می‌پردازیم. دانشمندان معتقدند که ذره‌های (مولکول‌ها یا یون‌ها) حل‌شونده غیرفزار می‌توانند به جای مولکول‌های حلال در لایه‌های سطحی حلال قرار گیرند؛ بنابراین تعداد مولکول‌های حلال که توانایی دارند از فاز مایع به فاز بخار وارد شوند، کاهش می‌یابد. بدین ترتیب هرچه تعداد مکان‌های اشغال‌شده توسط ذره‌های حل‌شونده در لایه‌های سطحی بیشتر باشد؛ به دیگر سخن هرچه تعداد ذره‌های حل‌شونده (غلظت) بیشتر شود، کاهش فشار بخار حلال چشمگیرتر خواهد شد.

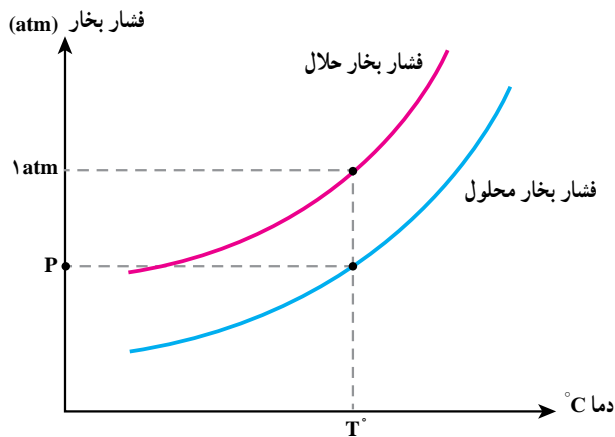


شکل ۱۷- کاهش فشار بخار محلول مس (II) سولفات در مقایسه با آب خالص

فشار بخار محلول مس (II) سولفات از آب خالص کمتر است. در نتیجه سرعت تبخیر آب در آب خالص بیشتر از محلول مس (II) سولفات است. از آنجا که سرعت میعان در هر دو ظرف (ظرف حاوی مس (II) سولفات و آب خالص) برابر است، پس از مدتی سطح آب خالص پایین‌تر می‌رود.

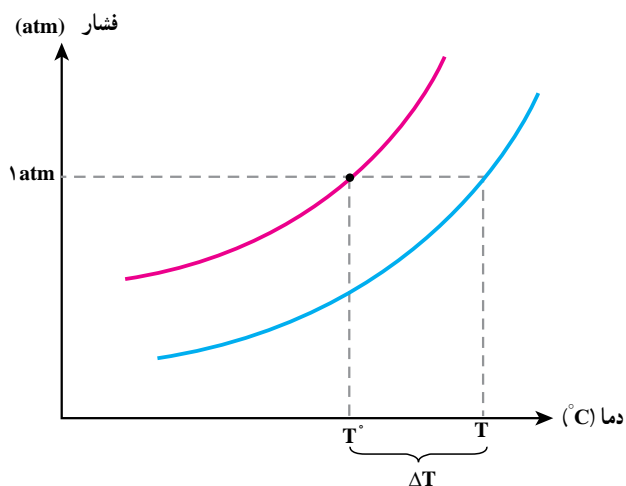
افزایش دمای شروع به جوش محلول

دیدید که با افزودن یک حل‌شونده غیرفزار به یک حلال و تشکیل یک محلول رقیق، با کاهش فشار بخار روبه‌رو خواهیم بود. اگر فشار بخار یک حلال در دمای T° برابر با 1 atm باشد، گویند این دما، دمای جوش نرمال آن حلال است (نمودار ۱۱).



نمودار ۱۱- نمایش فشار بخار یک حلال و یک محلول در دمای یکسان T°

نمودار نشان می‌دهد که در دمای T° فشار بخار محلول با حل شونده غیرفزار دیگر همان 1 atm نخواهد بود و کمتر از 1 atm است (کاهش فشار بخار محلول نسبت به حلال خالص). حال اگر بخواهیم فشار بخار به همان 1 atm باز گردد (فشار بخار که برابر با فشار محیط است)، باید دمای محلول را افزایش دهیم. در این صورت با افزایش نقطه شروع به جوش روبه‌رو می‌شویم (نمودار ۱۲).



نمودار ۱۲ - صعود نقطه شروع به جوش یک محلول در اثر وجود یک حل‌شونده غیرفزار

k_b , ثابت غلیان‌سنجی (جوش) و m غلظت مولال محلول است.

با توجه به نمودار می‌توان نوشت:

$$\Delta T_b = T - T^{\circ} \text{ (افزایش در نقطه شروع به جوش)}$$

از آنجا که افزایش نقطه شروع به جوش چنین محلولی، یک خاصیت کولیگاتیو است و به نوع حل‌شونده بستگی ندارد و تنها وابسته به تعداد ذره‌های حل‌شونده غیرفزار در محلول است، می‌توان نوشت:

$$\Delta T_b = k_b m \text{ (افزایش نقطه شروع به جوش)}$$

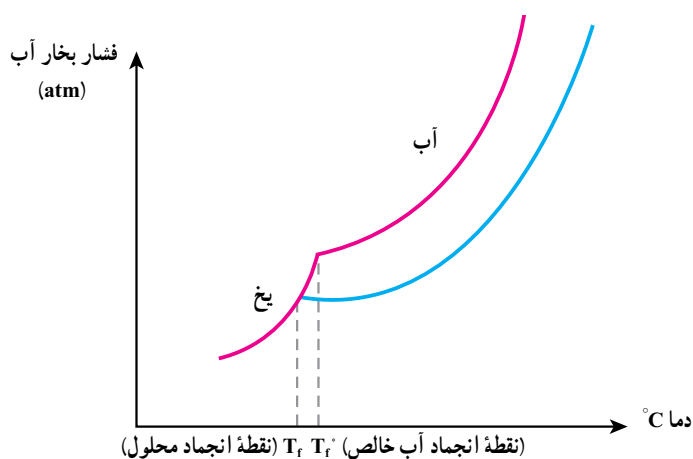
جدول ۱۷ - ثابت مولال افزایش نقطه شروع به جوش برخی حلال‌ها در فشار 1 atm

k_b ($^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$)	نقطه شروع به جوش ($^{\circ}\text{C}$)	حلال
۳/۰۷	۱۱۷/۹۰	استیک اسید
۲/۵۳	۸۰/۱۰	بنزن
۰/۵۱۲	۱۰۰/۰۰	آب

کاهش نقطه شروع به انجماد

نمودار ۱۳ به خوبی نشان می‌دهد که علت کاهش نقطه شروع به انجماد آب با اضافه کردن یک

مقدار مشخص از حل شونده غیر فرّار، همان کاهش فشار بخار محلول است.



نمودار ۱۳- نمایش نزول نقطه انجماد آب در اثر انحلال یک حل شونده غیر فرّار

T_f° و T_f به ترتیب نقطه انجماد آب خالص و محلول است. به طور کلی یخ زدن شامل انتقال حلال از یک حالت نامنظم به یک حالت منظم (جامد) است، برای این منظور انرژی باید از سامانه خارج شود.

انرژی + حالت منظم حلال → حالت نامنظم حلال
(در حلال خالص) (در محلول)

از آنجا که یک محلول، آنتروپی بیشتری نسبت به یک حلال خالص دارد؛ بنابراین مقدار انرژی بیشتری باید از سامانه محتوی چنین محلولی نسبت به یک حلال خالص خارج شود. بنابراین در نقطه شروع به انجماد یک محلول نسبت به حلال خالص کاهش دما دیده می شود. همانند محاسبه افزایش نقطه شروع به جوش، می توان کاهش نقطه شروع به انجماد را با استفاده از معادله زیر به دست آورد.

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

$$\Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = -k_f m$$

در اینجا k_f ، ثابت مولال کاهش نقطه انجماد و m ، مولالیت محلول است.

جدول ۱۸- ثابت مولال کاهش نقطه انجماد (k_f) برخی حلال ها در ۱ atm

k_f ($^{\circ}\text{Ckgmol}^{-1}$)	نقطه انجماد ($^{\circ}\text{C}$)	حلال
۳/۹۰	۱۶/۶۰	استیک اسید
۴/۹۰	۵/۵۱	بنزن
۶/۸۰	۸۰/۲۰	نفتالن
۱/۸۶	۰/۰۰	آب

پاسخ «فکر کنید» صفحه ۹۵

۱- بدیهی است افزودن اتیلن گلیکول به آب، منجر به افزایش نقطه جوش محلول می شود، زیرا با وجود حل شونده غیرفزاری مانند اتیلن گلیکول، محلول موجود در رادیاتور خودرو در دمای بالاتر به جوش می آید.

۲- زیرا با تبخیر حلال در یک محلول و با گذشت زمان، غلظت محلول افزایش می یابد. با توجه به اینکه افزایش نقطه شروع به جوش در یک محلول با غلظت محلول رابطه مستقیم دارد، انتظار داریم نقطه شروع به جوش به طور تدریجی افزایش یابد.

پاسخ «فکر کنید» صفحه ۹۶

پاسخ (پ) است، زیرا در مقایسه حالت جامد و مایع یک ماده، حالت مایع آنتروپی بیشتری دارد. با افزودن NaCl به آب داده های ترمودینامیکی نشان می دهند که کاهش آنتروپی آب در اثر ایجاد جاذبه یون - دوقطبی قوی با یون های Na^+ و Cl^- ، کمتر از افزایش آنتروپی ناشی از فروپاشی بلور NaCl است؛ بنابراین آنتروپی محلول NaCl از آب خالص بیشتر است.

۲- از لحاظ مقداری (یخ \rightarrow آب) $\Delta S >$ (یخ \rightarrow محلول) ΔS ، ولی با توجه به اینکه ΔS در هر دو فرایند علامت منفی دارد پس: (یخ \rightarrow آب) $\Delta S <$ (یخ \rightarrow محلول) ΔS

۳- یخ زدن، انتقال حلال از یک حالت با آنتروپی بالاتر به یک حالت منظم تر با آنتروپی کمتر است (حالت جامد)؛ بنابراین باید از سامانه آب یا آب نمک انرژی گرفت. از آنجا که آنتروپی آب نمک بیشتر از آب است؛ بنابراین آب خالص با کاهش دما تمایل بیشتری به یخ زدن دارد.

پرسش (۱): نقطه جوش محلول 0.32m یُد در بنزن در فشار یک اتمسفر را محاسبه کنید. با توجه به جدول ۱۸ نقطه جوش حلال خالص بنزن در فشار 1atm برابر است با: 80.1°C ؛ حال با استفاده از $\Delta T_b = m k_b$ ، افزایش نقطه جوش محلول 0.32m ، یُد در بنزن را محاسبه می کنیم:

$$\Delta T_b = m k_b$$

$$\Delta T_b = 0.32\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 2/53^\circ\text{C}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0.81^\circ\text{C}$$

بنابراین نقطه شروع به جوش محلول 0.32m ، یُد در بنزن برابر خواهد بود با:

$$T_b = 80.1^\circ\text{C} + 0.81 = 80.91^\circ\text{C}$$

پرسش (۲): جرم مولی ماده حل شونده ای را به دست آورید که $1/00$ گرم از آن در $15/0$ استیک اسید حل شده و نقطه شروع به جوش محلول حاصل $120/17^\circ\text{C}$ است.

برای این منظور ابتدا ΔT_b را محاسبه می کنیم. با توجه به جدول ۱۸ نقطه جوش حلال خالص استیک اسید برابر با $117/9^\circ\text{C}$ است؛ بنابراین می توان نوشت:

$$\Delta T_b = m k_b \rightarrow \Delta T_b = 120/17 - 117/9 = 2/27^\circ\text{C}$$

$$2/27^\circ\text{C} = m(3/07^\circ\text{C}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})) \Rightarrow m = \frac{2/27^\circ\text{C}}{3/07^\circ\text{C}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})} = 0/739\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$15/0\text{g حل شونده} = 15/0\text{g حلال} \times \left(\frac{1\text{kg}}{1000\text{g}}\right) \times \left(\frac{0/739\text{mol}}{1\text{kg}}\right)$$

$$= 1/11 \times 10^{-2}\text{mol}$$

از آنجا که $1/100$ g از حل شونده شامل $1/11 \times 10^{-2}$ mol از آن ماده است، پس می توان

نوشت:

$$\begin{aligned} \text{جرم مولی} &= \frac{\text{مقدار گرم حل شده}}{\text{تعداد مول های حل شده}} = \frac{1 \text{ g}}{1/11 \times 10^{-2} \text{ mol}} \\ &= \text{جرم مولی} = 90/1 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

پرسش (۳): نقطه انجماد حلال خالص اتیلن دی برمید، برابر با $9/8^\circ\text{C}$ است. نقطه شروع به انجماد محلول حاصل از انحلال $2/13$ g فروسن ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) با جرم مولی $184/04 \text{ g/mol}$ در $1/100$ g اتیلن دی برمید را محاسبه کنید (k_f برای اتیلن دی برمید برابر است با $11/8^\circ\text{C kg/mol}$)

$$\text{فروسن } \text{mol} = 2/13 \text{ g فروسن} \times \left(\frac{1 \text{ mol}}{184/04 \text{ g}}\right) = 1/14 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = \frac{1/14 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0/01 \text{ kg}} = 0/114 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = m k_f = (0/114 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) (11/8^\circ\text{C kg/mol}) = 1/35^\circ\text{C}$$

$$T_f = 9/8^\circ\text{C} - 1/35^\circ\text{C} = 8/45^\circ\text{C}$$

پرسش (۴): جرم مولی، حل شونده ای را به دست آورید که از انحلال $5/42$ g اتیلن دی برمید محلولی تهیه شده است که نقطه شروع به انجماد آن $6/34^\circ\text{C}$ و نقطه انجماد حلال خالص برابر با $9/8^\circ\text{C}$ است.

$$\Delta T_R = k_f m$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{k_f} \quad (k_f \text{ حلال اتیلن دی برمید برابر است با } 11/8^\circ\text{C/mol})$$

$$= \frac{(9/80 - 6/34)^\circ\text{C}}{11/8^\circ\text{C}/(\text{mol.kg}^{-1})} = 0/293 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\text{تعداد مول های حل شونده} = 5/42 \text{ g حلال} \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\right) \times \left(\frac{0/293}{1 \text{ kg}}\right)$$

$$= 1/59 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

از آنجا که $4/100$ g از حل شونده شامل $1/59 \times 10^{-3}$ mol از آن ماده است، پس می توان

نوشت:

$$\text{جرم مولی حل شونده} = \frac{\text{مقدار گرم حل شونده}}{\text{تعداد مول های حل شونده}} = 1/59 \times 10^{-3}$$

$$\Rightarrow \text{جرم مولی} = 220 \text{ g/mol}$$