

معادلات اساسی گیبس

$$\left. \begin{array}{l} 1) dU = TdS - PdV \\ 2) dH = TdS + VdP \\ 3) dA = -Sdt - PdV \\ 4) dG = -Sdt + VdP \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{سیستم بسته} \\ \text{کار فقط فشار - حجم} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1) dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ 2) dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\ 3) dA = -Sdt - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ 4) dG = -Sdt + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{سیستم باز} \\ \text{کار فقط فشار - حجم} \end{array}$$

تعاریف ریاضی

$$\begin{array}{ll} 1) dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -P, \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \mu_i \\ 2) dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,n} = T, \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,n} = V, \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P} = \mu_i \\ 3) dA = -Sdt - PdV + \sum_i \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,n} = -S, \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,n} = -P, \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \mu_i \\ 4) dG = -Sdt + VdP + \sum_i \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} = V, \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i \end{array}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i$$

پتانسیل شیمیایی (از لحاظ صنعتی) ← انرژی گیبس مولی

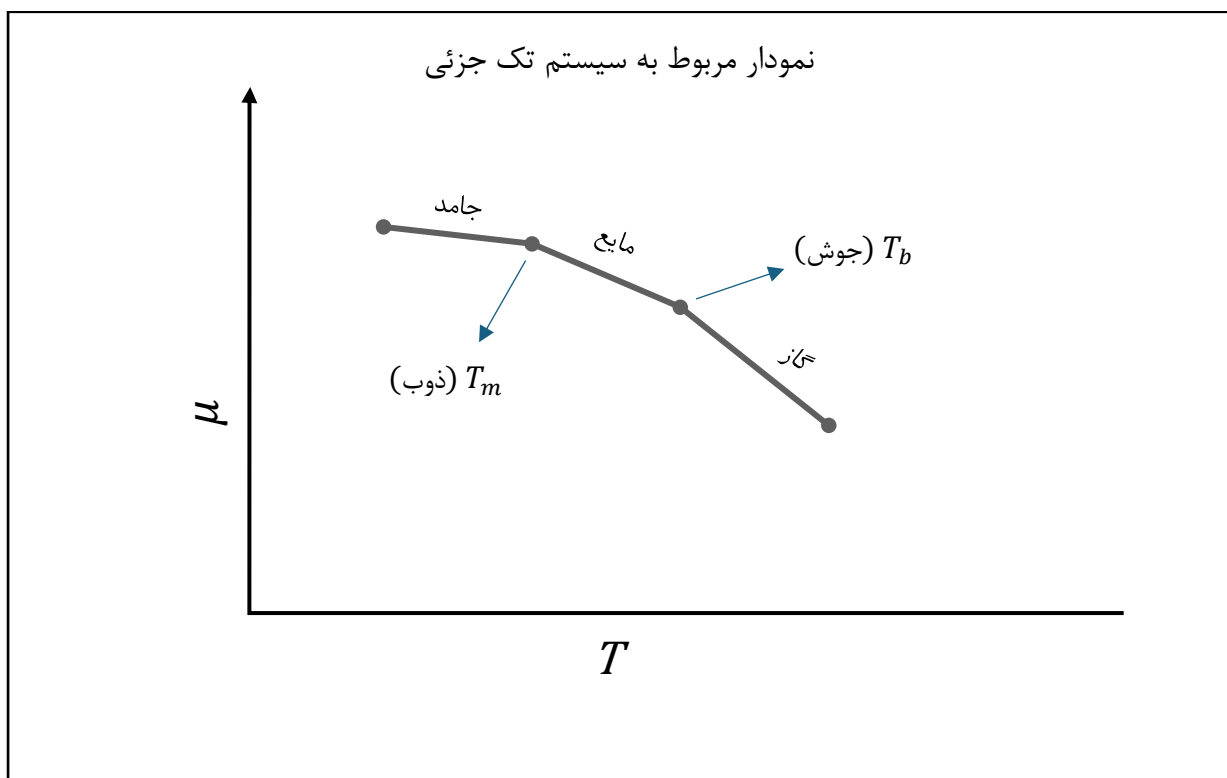
$$dG_M = dU = -S_M dT + V_M dP$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_M$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_M$$

$$S_M^s < S_M^l < S_M^g$$

- s=solid=جامد
- l=liquid=مایع
- g=gas=گاز
- S=آنترپی



$$\mu^s = \mu^l \text{ ذوب}$$

$$\mu^l = \mu^g \text{ تبخیر}$$

$$\mu^s = \mu^l = \mu^g \text{ نقطه سه گانه}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 10135 \text{ Pa}$$

❖ دمای ذوب استاندارد: در فشار 1 bar

❖ دمای ذوب نرمال: در فشار 1 atm

➤ دمای جوش استاندارد: در فشار 1 bar

➤ دمای جوش نرمال: در فشار 1 atm

تبادل ترمودینامیکی

(1) تبادل مکانیکی (P ثابت)

(2) تبادل گرمایی (T ثابت)

(3) تبادل شیمیایی (μ ثابت)

α
β

تبادل فازی

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \rightarrow d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP$$

$$-S_m^\alpha dT + S_m^\beta dT = V_m^\alpha dP - V_m^\beta dP$$

$$-S_m^\alpha dT + S_m^\beta dT = V_m^\alpha dP - V_m^\beta dP$$

$$(S_m^\beta - S_m^\alpha) dT = (V_m^\beta - V_m^\alpha) dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

تبدیل فاز

$$\Delta S_m = \Delta H_m$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \longrightarrow \text{معادله کلاپیرون}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

بیوشیمی فیزیک - جلسه 1 (مجدان)

تعادل فازی مایع - جامد

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

$$\Delta V_m = V_m^l - V_m^s \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_m} \Rightarrow V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$\Delta V_m = \frac{M}{\rho^l} - \frac{M}{\rho^s}$$

چگالی

جرم مولی

حجم مولی

$\Delta H_m =$ فاصله دمایی کم است) ثابت

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} dT$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$(P_2 - P_1) = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

تعادل فازي گاز - مايع

$$\Delta V_m = V_m^g - V_m^l = V_m^g$$

$$(V_m^g \gg V_m^l)$$

$$\Rightarrow PV = nRT \xrightarrow{n=1, V=V_m} PV_m = RT$$

$$\Rightarrow V_m = \frac{RT}{P} \Rightarrow \Delta V_m = \frac{RT}{P}$$

$$\Delta H_m = \text{ثابت (فصله دمایی کم است)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \frac{RT}{P}} = \frac{P \Delta H_m}{RT^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$

$$\ln P \Big|_{P_1}^{P_2} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\boxed{\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

معادله کلاپیرون - کلازیوس

* فقط خود معادله ها لازم است، نه اثبات و مسیر رسیدن به معادله

* تعادل فازي جامد - گاز (مرز مشترک جامد - گاز) عین معادله ی گاز - مايع است فقط با این

تفاوت که:

$$\Delta V_m = V_m^g - V_m^s = V_m^g$$

$$(V_m^g \gg V_m^s)$$

مثال:

قبل از کشف صدمات فرئون 12 (دی کلرو فلوئورو متان) روی لایه ازن از آن به عنوان عامل پخش کنندگی در قوطی های اسپری مو و موارد دیگر استفاده می شد. آنتالپی تبخیر آن در نقطه ی جوش نرمال -29°C برابر $20.25 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ است. فشار داخل یک قوطی اسپری مو در 40°C را حساب کنید که حاوی فرئون 12 است. فرض کنید در محدوده دمایی ΔH مستقل از دما است.

$$T_1 = 244\text{K}$$

$$T_2 = 313.15\text{K}$$

$$\Delta H_m = 20.25 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \Rightarrow 20.25 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$P_2 = ?$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{1 \text{ atm}} = -\frac{20.25 \times 10^3}{8.34} \left(\frac{1}{313.15} - \frac{1}{244} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{1 \text{ atm}} = 2.200$$

$$\frac{P_2}{1 \text{ atm}} = e^{2.200} \Rightarrow P_2 = e^{2.200} \times 1 \text{ atm} = 9.07 \text{ atm}$$

مثال:

آنتالپی ذوب جیوه $2.292 \frac{KJ}{mol}$ است. نقطه ذوب نرمال آن $234.3 K$ و تغییر حجم ذوب آن

$0.517 \frac{cm^3}{mol}$ است. جیوه با چگالی $13.6 \frac{g}{cm^3}$ در چه دمایی در ته یک ستون جیوه 10 متری

منجمد خواهد شد؟

$$T_1 = 234.3 K$$

$$T_2 = ?$$

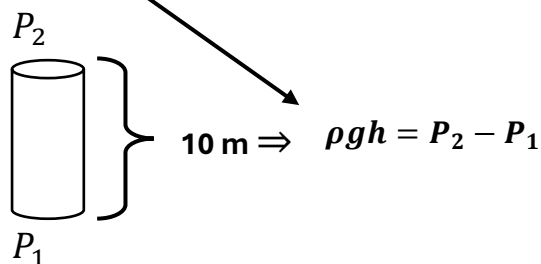
$$\Delta H_m = 2.292 \times 10^3 \frac{J}{mol}$$

$$P_1 = 1 atm$$

$$\Delta V_m = 0.517 \frac{cm^3}{mol} \Rightarrow 0.517 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$\rho = 13.6 \frac{g}{cm^3} \Rightarrow 13.6 \times 10^3 \frac{Kg}{m^3}$$

$$(P_2 - P_1) = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$



$$\rho g h = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$13.6 \times 10^3 \times 9.8 \times 10 = \frac{2.292 \times 10^3}{0.517 \times 10^{-6}} \ln \frac{T_2}{234.3}$$

$$1332800 = 4.433 \times 10^9 \ln \frac{T_2}{234.4}$$

$$\ln \frac{T_2}{234.4} = 0.0003 \Rightarrow \frac{T_2}{234.4} = e^{0.0003} \Rightarrow T_2 = 234.37$$

مثال:

با توجه به اینکه چگالی آب در حالت مایع و جامد 1 و 0.9 است و گرمای نهان ذوب یخ 80 می باشد.

الف) شیب نمودار تغییرات تعادل جامد – مایع را در حوالی نقطه ی سه گانه محاسبه کنید.

ب) دمای ذوب یخ را در فشار 500 atm محاسبه کنید.

الف)

$$\rho^l = 1 \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho^s = 0.9 \frac{g}{cm^3}$$

$$\Delta H = 80 \frac{cal}{g} \rightarrow 80 \times 18 \times 4.184 \frac{J}{mol}$$

$$T = 0.01^\circ C + 273.15 = 273.16 K$$

$$P_2 = 500 atm$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m}$$

$$\Delta V_m = \frac{M}{\rho^l} - \frac{M}{\rho^s} = \frac{18}{1} - \frac{18}{0.9} = -2 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{80 \times 18 \times 4.184}{273.16(-2 \times 10^{-6})} = -1.1 \times 10^7 \frac{Pa}{K}$$

ب)

$$(P_2 - P_1) = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_1 = 0 + 273.15 K \rightarrow (\text{آب در } 0 \text{ درجه ذوب می شود})$$

$$T_2 = ?$$

$$P_1 = 1 atm$$

$$(500 - 1) atm \times 101325 Pa = \frac{80 \times 18 \times 4.184}{-2 \times 10^{-6}} \ln \frac{T_2}{273.15}$$

$$T_2 = 268.6 K$$

مثال:

حجم مولی یک جسم جامد در فشار 1 atm در دمای ذوب آن یعنی 350.75 K برابر 161 است.

حجم مولی مایع در آن دما و فشار $163.3 \frac{cm^3}{mol}$ است. اگر دمای ذوب این جسم در

فشار 10 atm برابر 351.26 باشد آنتالپی و آنتروپی مولی ذوب این جسم را محاسبه کنید.

$$P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$P_2 = 10 \text{ atm}$$

$$T_1 = 350.75 \text{ K}$$

$$T_2 = 351.26 \text{ K}$$

$$V_m^s = 161 \frac{cm^3}{mol}$$

$$V_m^s = 163.3 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\Delta H_m = ?$$

$$\Delta S_m = ?$$

$$(P_2 - P_1) = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$(10 - 1) \times 101325 \text{ Pa} = \frac{\Delta H_m}{\left(163.3 - 161 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mol}\right)} \ln \frac{351.26}{350.75}$$

$$\Delta H_m = 1443.54 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_1} = \frac{1443.54}{350.75} = 4.18$$

مثال:

آبی که در دمای 20°C در حال جوشیدن است تحت چه فشاری می باشد؟

نکته: آب در دمای 100 درجه سانتی گراد و در فشار 1 atm می جوشد.

$$P_1 = 1\text{ atm}$$

$$P_2 = ?$$

$$T_1 = 100^{\circ}\text{C} + 273.15 = 373.15\text{ K}$$

$$T_2 = 20^{\circ}\text{C} + 273.15 = 293.15\text{ K}$$

$$\Delta H_m = 9800 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \rightarrow 9800 \times 4.184 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{P_2}{1\text{ atm}} = -\frac{9800 \times 4.184 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = \left(\frac{1}{293.15} - \frac{1}{373} \right)$$

$$P_2 = 0.027$$

مثال:

شیب ... پدیده تصعید آب را با داده های زیر محاسبه کنید.

$$P = 6.03 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

$$T = 273.16 \text{ K}$$

$$\Delta H_{m,melt} = 1440 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{m,vap} = 9800 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

حل:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m}$$

$$\Delta H_{m,sub} = \Delta H_{m,melt} + \Delta H_{m,vap}$$

$$11240 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 1440 + 9800 \rightarrow 11240 \times 4.148 = 47028.16 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta V_m = V_m^g - V_m^s \approx V_m^g = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{RT}{P} = \frac{0.082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \times 273.16 \text{K}}{6.03 \times 10^{-3}} = 3.715 \times 10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 3.715 \times 10^3 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

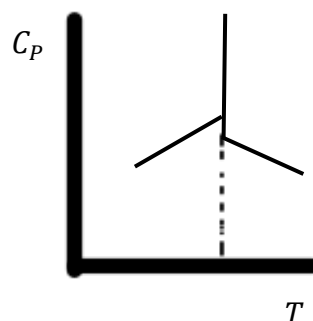
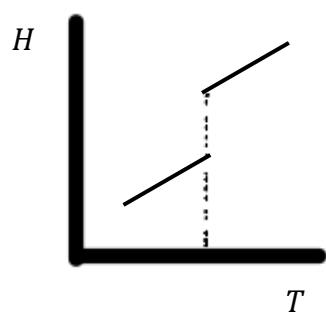
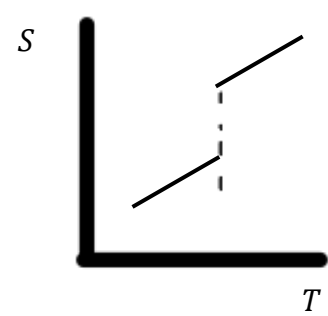
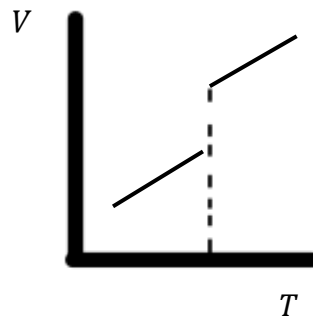
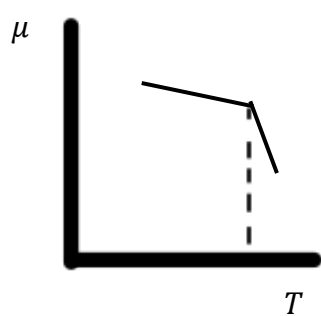
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m} = \frac{47028.16 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{273.16 \times 3.715 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 46.344 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

تقسیم بندی ارنفست برای تبدیلات فازی

تبدیل فاز مرتبه اول:

در این تبدیل فاز تغییرات پتانسیل و کمیت های حاصل از پتانسیل شیمیایی در دمای

تبدیل فاز ناپیوسته می باشد. مانند تبدیل فاز جامد-مایع ، مایع-گاز ، جامد-گاز.

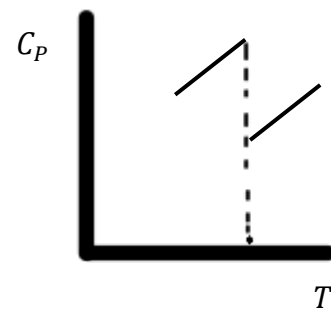
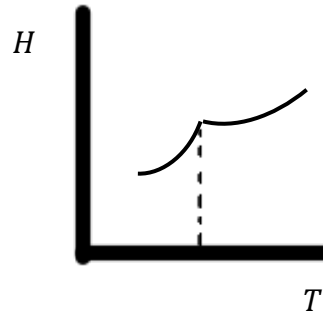
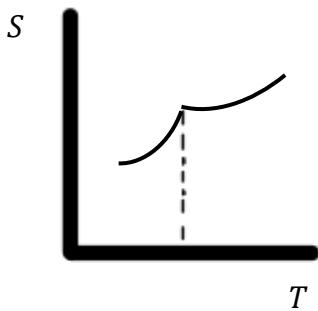
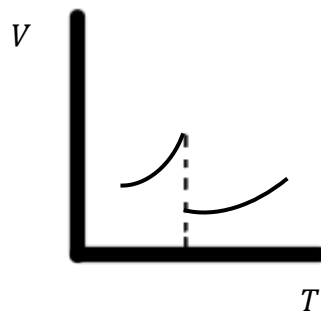
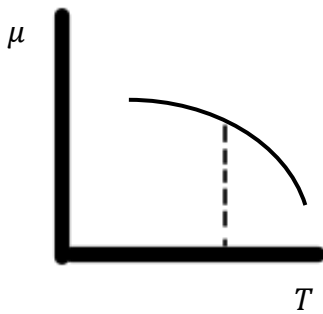


تبدیل فاز مرتبه دوم:

پتانسیل شیمیایی یا تغییرات پتانسیل شیمیایی نسبت به دما در دمای تبدیل فاز پیوسته است ولی تغییرات

کمیت های حاصل از پتانسیل شیمیایی نسبت به دما در دمای تغییر فاز ناپیوسته می شود. مانند

تبدیل رسانا به ابر رسانا



تبدیل فاز لاندایی

در این نوع تبدیل فاز ظرفیت گرمایی در دمای تبدیل فاز نامحدود می شود.

مانند تبدیل فاز نظم به بی نظمی در آلیاژها، دگرگونی های فرومغناطیس، تبدیل سیال به ابر سیال هلیوم.

قاعده فاز

درجه آزادی یا واریانس یا تعداد کمیت های شدتی لازم برای شناسایی سیستم را محاسبه می کند.

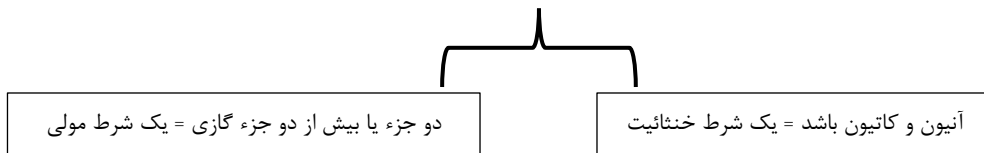
$$F = C + 2 - \pi$$

F = درجه آزادی

C = اجزای مستقل

π = تعداد فاز

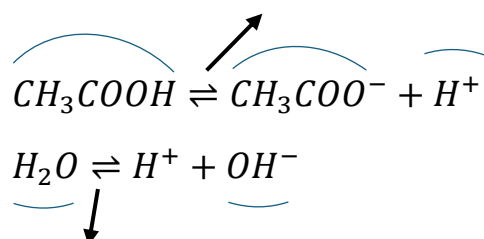
C = تعداد تعادلات _ تعداد شروط اضافی _ تعداد اجزای تشکیل دهنده سیستم



مثال:

C و F موارد زیر را حساب کنید.

1. محلول استیک اسید در آب



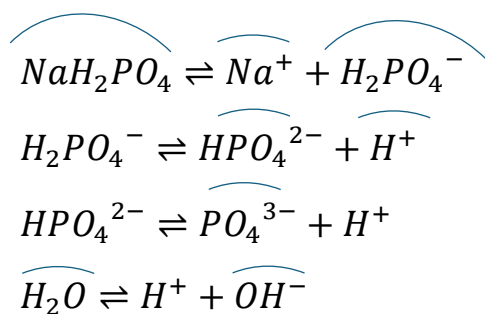
$$C = 5 - 2 - 1 = 2$$

اول تعداد اجزا را محاسبه می کنیم = 5

تعداد تبادلات = 2

اگر آنیون و کاتیون داشته باشیم = 1

$\pi = 1$ چون یک فاز ایجاد می شود تماماً هنگام حل شدن استیک اسید در آب.

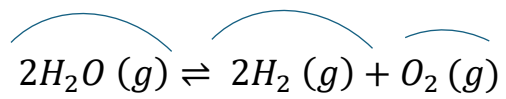


$$C = 8 - 4 - 1 = 3$$

$\pi = 1$ چون یک فاز ایجاد می شود

$$F = C + 2 - \pi$$

$$F = 3 + 2 - 1 = 4$$

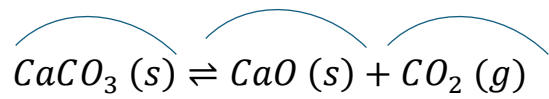


$$C = 3 - 1 - 1 = 1$$

$\pi = 1$ چون یک فاز ایجاد می شود

$$F = C + 2 - \pi$$

$$F = 1 + 2 - 1 = 2$$



$$C = 3 - 1 - 0 = 2$$

$\pi = 3$ چون سه فاز ایجاد می شود

$$F = C + 2 - \pi$$

$$F = 2 + 2 - 1 = 1$$

انواع محلول:

- 1- محلول ایده آل 2- محلول رقیق ایده آل 3- محلول حقیقی

"محلول ایده آل"

تعریف اول: اگر محلولی از 2 ماده A و B تشکیل شده باشد و ایده آل باشد، برهمکنش ما بین مولکول های A و A شبیه برهمکنش ما بین مولکول های B و B باشد، آن نیز شبیه برهمکنش ما بین مولکول های A و B است.

$$E_{A-B} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$$

تعریف دوم: اندازه و ساختار مولکول های موجود در محلول ایده آل شبیه هم می باشد. مانند محلول حاصل از تولوئن و بنزن

تعریف سوم: در محلول ایده آل حلال و حل شونده از قانون راول تبعیت می کند.

قانون راول:

$$P_A = x_A P_A^*$$

$$P_B = x_B P_B^*$$

$$P_{\text{کل}} = P_A + P_B$$

تعریف چهارم: در محلول ایده آل پتانسیل شیمیایی هر ماده از رابطه زیر پیروی می کند.

$$\mu_A(T, P) = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$$

$\mu_A \rightarrow$ پتانسیل شیمیایی ماده

$x_A \rightarrow$ کسر مولی ماده A

$R \rightarrow$ ثابت جهانی گاز

$*$ $\rightarrow$ حالت استاندارد و خالص

"روابط اختلاط محلول ایده آل"

1- تغییرات انرژی آزاد گیبس اختلاط محلول ایده آل

$$\Delta G_{mix} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

2- تغییرات آنتروپی اختلاط محلول ایده آل

$$\Delta S_{mix} = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

3- تغییرات آنتالپی اختلاط محلول ایده آل

$$\Delta H_{mix} = 0$$

4- تغییرات حجم اختلاط محلول ایده آل

$$\Delta V_{mix} = 0$$

"محلول رقیق ایده آل"

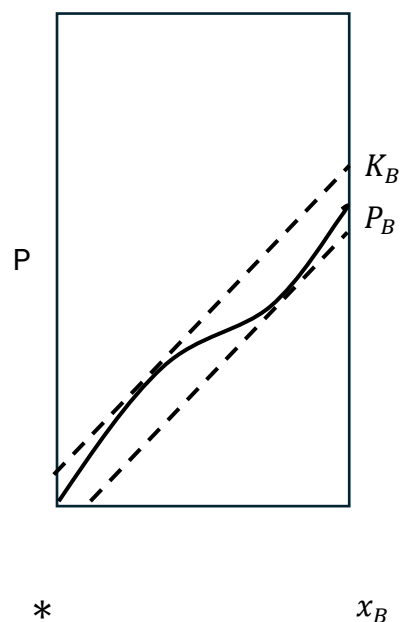
در محلول رقیق ایده آل حلال از قانون راول تبصیت می کند ولی حل شونده از قانون هنری تبصیت می کند.

$$\text{حلال } A \rightarrow P_A = x_A P_A^*$$

$$\text{حل شونده } B \rightarrow P_B = x_B K_B$$

K_B : ثابت هنری

x_B : کسر مولی B در محلول



"محلل حقیقی"

در این محلل ما بین مولکول های حلال و حل شونده برهمکنش های مختلف دافعه و جاذبه وجود دارد و انحرافی از حالت ایده آل مشاهده می شود. این انحراف از حالت ایده آل توسط کمیتی به اسم ضریب فعالیت نشان داده می شود. در محلل حقیقی روابط زیر حاکم است:

$$\mu_A(T, P) = \mu_A^*(T, P) + RT \ln a_A$$

a_A : فعالیت A

$$a_A = e^{\left(\frac{\mu_A(T, P) - \mu_A^*(T, P)}{RT}\right)}$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^*}$$

$$a_A = \gamma \cdot x_A$$

x_A : کسر مولی A در محلل

γ : ضریب فعالیت کسر مولی

$$a_A = \gamma_C \cdot c$$

c : مولاریته

γ : ضریب فعالیت در مقیاس مولاریته

$$a_A = \gamma_m \cdot m$$

m : مولالیت

γ : ضریب فعالیت در مقیاس مولالیت

در محلول ایده آل کمیت های مولی حائز اهمیت است. به طوری که کمیت محلول را می توان توسط کمیت های مولی محاسبه نمود. اگر محلولی حاوی A و B ایده آل باشد:

تعداد مول ماده A $n_A \rightarrow$

تعداد مول ماده B $n_B \rightarrow$

در نتیجه:

$$V_{\text{محلول}} = n_A \cdot V_{m,A} + n_B \cdot V_{m,B}$$

حجم مولی A: $V_{m,A}$

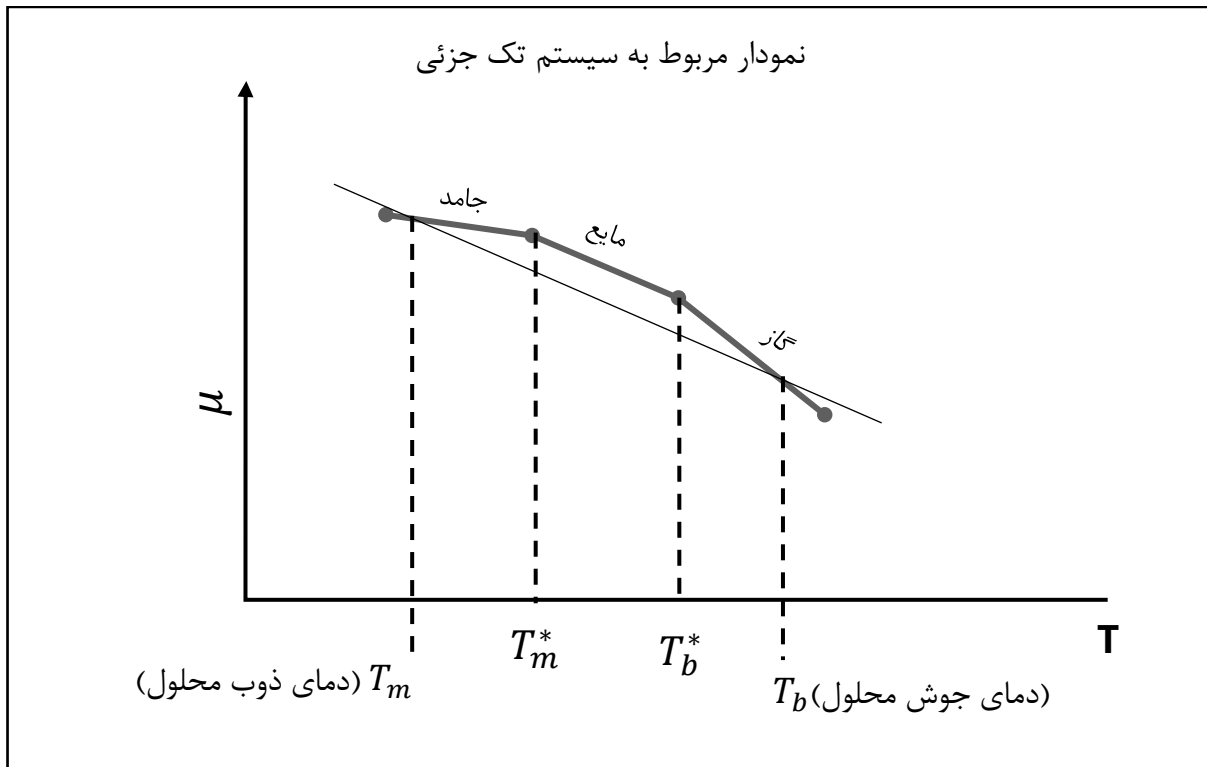
حجم مولی B: $V_{m,B}$

ولی در محلول حقیقی کمیت های مولی جزئی مطرح می شود که تغییرات هر کمیت با افزایش یا کاهش تعداد مول ماده را نشان می دهد. مثلاً حجم مولی جزئی ماده A با رابطه زیر بدست می آید:

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V_{\text{محلول}}}{\partial n_A} \right)$$

پس حجم محلول را در محلول های حقیقی با استفاده از حجم مولی جزئی مواد تشکیل دهنده با رابطه زیر بدست می آورند:

$$V_{\text{محلول}} = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$



$$\mu_A(T, P) = \mu_A^*(T, P) + RT \ln x_A$$

$$0 < x_A < 1 \rightarrow \ln x_A < 0 \rightarrow \mu_A < \mu_A^*$$

برخی از کمیت ها هستند که به مقدار ماده حل شده در محلول وابسته می باشند. مانند کاهش دمای ذوب،

افزایش دمای جوش، کاهش فشار بخار، فشار اسمزی.

1- کاهش دمای ذوب

$$\Delta T_m = T_m - T_M^{*2} = -K_m \cdot m$$

↑ ثابت کاهش دمای ذوب
↑ مولالیت

$$K_m = \frac{R \cdot T_m^{*2}}{n_A \cdot \Delta H}$$

R: ثابت جهانی گازها

T_M^{*2} : دمای ذوب خالص

n_A : تعداد مول حلال

ΔH : تغییرات آنتالپی ذوب

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{m,melt}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^*} \right)$$

2- افزایش دمای جوش

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b \cdot m$$

↑ ثابت افزایش دمای جوش
↑ مولالیت

$$K_b = \frac{R \cdot T_b^{*2}}{n_A \cdot \Delta H}$$

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

3- کاهش فشار بخار

$$\Delta P_A = P_A - P_A^* = K_P \cdot m$$

↑ ثابت کاهش فشار بخار
↑ مولالیت

$$K_P = \frac{P_A^*}{n_A}$$

→ فشار بخار ثابت A

4- فشار اسمزی

$$\pi = C.R.T$$

↑
مولاریته

↓
فشار اسمزی

- معادله وانت هوف
- پدیده اسمز = پدیده خود به خودی
- $\mu_A^* > \mu_A$

مثال:

در 25°C چگالی محلول اتانول با آب با 50٪ جرمی 0.914 است.

اگر حجم مولی جزئی آب در این محلول 17.4 باشد حجم مولی جزئی اتانول را محاسبه کنید.

$$\rho = 0.914 \frac{g}{cm^3}$$

50% یعنی 50 گرم آب و 50 گرم اتانول = 100 محلول

$$M_{\text{اتانول}} = 46$$

$$M_{H_2O} = 18.015$$

$$\bar{V}_{H_2O} = 17.4$$

$$\bar{V}_{\text{اتانول}} = ?$$

$$V_{\text{محلول}} = n_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} + n_{\text{اتانول}} \bar{V}_{\text{اتانول}}$$

$$n_{H_2O} = 50 \times \frac{1mol}{18.015} = 2.775$$

$$n_{\text{اتانول}} = 50 \times \frac{1mol}{46} = 1.087$$

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V_{\text{محلول}} = \frac{m}{\rho} = \frac{100g}{0.914} = 109.409$$

$$109.409 = 2.775 \times 17.4 + 1.087 \times \bar{V}_{\text{اتانول}}$$

$$\bar{V}_{\text{اتانول}} = 56.23$$

مثال:

از اختلاط دو گاز A و B با فشارهای اولیه برابر 1 atm مخلوطی بدست آمده که

در آن فشارهای جزئی A و B به ترتیب 0.25 atm و 0.75 atm است.

تابع گیبس مولی اختلاط را محاسبه کنید. دمای اختلاط 25°C است.

$$P_A = x_A P$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$P_A = 0.25 \rightarrow 0.25 = x_A \times 1 \rightarrow x_A = 0.25$$

$$P_B = 0.75 \rightarrow 0.75 = x_B \times 1 \rightarrow x_B = 0.75$$

$$T = 25 + 273.15 = 298.15$$

$$\Delta G_{mix \& mol}^{Ideal} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta G_{mix \& mol}^{Ideal} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \times 298.15 (0.25 \ln 0.25 + 0.75 \ln 0.75)$$

$$\Delta G_{mix \& mol}^{Ideal} = 1393.93$$

مثال:

بر اثر انحلال 10 گرم از جسمی در 100 گرم بنزن دمای جوش آن از 80.1°C به 80.9°C رسیده است.

ثابت صعود دمای جوش را محاسبه کنید. ($T_b = 80.9, T_b^* = 80.1, M_{\text{بنزن}} = 78, \text{بنزن} = 100 \text{ g}, \Delta H = 30.84$)

$$n_A = 100 \text{ g بنزن} \times \frac{1 \text{ mol}}{78} = 1.28$$

$$K_c = K_b = \frac{R \cdot T_b^{*2}}{n_A \cdot \Delta H} = \frac{8.314 \times (80.1 + 273.15)^2}{1.28 \times 30.84 \times 1000} = 26.239$$

مثال:

محلولی از 9 گرم نفتالین در 1000 گرم بنزن دمای 5.07°C منجمد می شود.

الف) آنتالپی ذوب بنزن را محاسبه کنید.

ب) دمای جوش محلول را بدست آورید.

الف)

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{m,melt}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^*} \right)$$

$$x_A = \frac{n_{\text{بنزن}}}{n_{\text{بنزن}} + n_{\text{نفتالین}}} = \frac{\frac{1000}{78}}{\frac{1000}{78} + \frac{9}{128}} = 0.994$$

$$\ln(0.994) = -\frac{\Delta H_{m,melt}}{8.314} \left(\frac{1}{5.07 + 273.15} - \frac{1}{5.5 + 273.15} \right)$$

$$\Delta H_{m,melt} = 4979.27$$

ب)

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

$$\ln(0.994) = -\frac{30.84 \times 1000}{8.314} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{80.1 + 273.15} \right)$$

$$T_b = 353.45\text{K} = 80.30^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta H_{m,melt} = ?$$

$$T_b = ?$$

$$\Delta H_{m,vap} = 30.84$$

$$T_b^* = 80.1$$

$$T_m = 50.7$$

$$T_m^* = 80.1$$

$$M_{\text{نفتالین}} = 128$$

$$M_{\text{بنزن}} = 78$$

$$\text{بنزن} = 100\text{g}$$

$$\text{نفتالین} = 9\text{g}$$

$$\Delta H_{m,vap} = 30.84$$

مثال:

فشار اسمزی محلولی در 300K برابر 120 kPa است. دمای انجماد این محلول را تعیین کنید.

$$T_m^* = 300K \quad K_m = 1.86 \text{ (ثابت فلیان سنجی یا ابلیومتری)}$$

$$\pi = C.R.T$$

$$120 \times 1000 = C \times 8.314 \times 300$$

$$C = 48.11 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 48.11 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

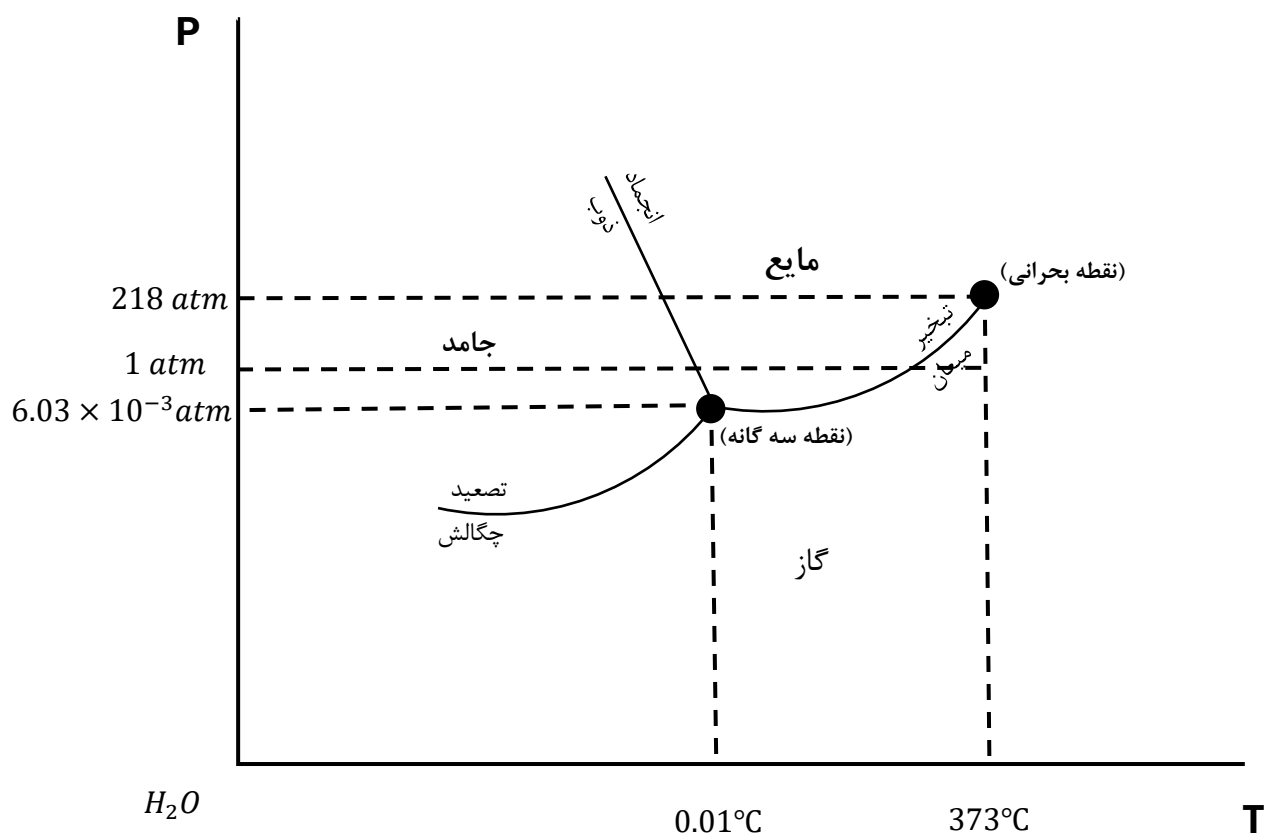
$C \simeq m$ چون محلول رقیق است

$$\Delta T_m = T_m - T_m^* = -K_m \times m$$

$$T_m - 300 = -1.86 \times 0.04811$$

$$T_m = 299.91$$

نمودار فاز آب



- مرز مشترک جامد - مایع برای آب، آنتیموان، بیسموت و گالیم منفی است و برای سایر مواد مثبت است.
 - در نقطه بحرانی مرز مایع و گاز حذف می شود و چگالی مایع و گاز یکی می شود. بعد از این نقطه گاز به مایع تبدیل می شود.
 - در $P = 1 \text{ atm}$ چون بالای نقطه سه گانه است با افزایش دما فازهای جامد $\leftarrow$ مایع $\leftarrow$ گاز را مشاهده می کنیم.
 - ولی برای CO_2 یا دی اکسید کربن $P = 1 \text{ atm}$ زیر نقطه سه گانه است.
- با افزایش دما فازهای جامد $\leftarrow$ گاز را مشاهده می کنیم. به همین خاطر به CO_2 یخ خشک می گویند.

H_2O

$C = 1$

$F = C + 2 - \pi$

$F = 3 - \pi$