بسم الله الرحمن الرحيم

فصل ۵

مخلوط های ساده

قسمت اول

Contents

The thermodynamic description of mixtures

1. Partial molar quantities
2. The thermodynamic of Mixing
3. The chemical potentials of liquids

The properties of solutions

4. Liquid mixtures
5. Colligative properties

Phase diagrams of binary systems

6. Vapor pressure diagrams
7. Temperature-composition diagrams
8. Liquid-liquid phase diagrams
9. Liquid-solid phase diagrams

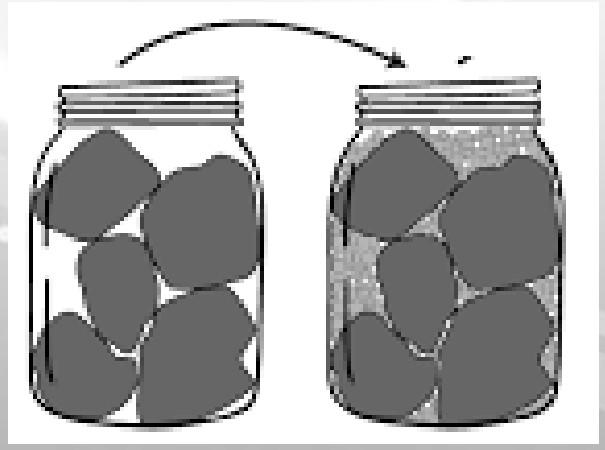
Activities

10. The solvent activity
11. The solute activity
12. The activities of regular solutions
13. The activities of ions in solutions

5.1 کمیت های مولی جزئی

نکات مهم

1. حجم مولی جزئی ماده Aدر یک مخلوط عبارت است از تغییر حجم به ازای هر مول اضافه شده A به حجم بزرگی از مخلوط
2. پتانسیل شیمیایی همان انرژی گیبس مولی جزئی
3. پتانسیل شیمیایی نشان می دهد که چگونه توابع ترمودینامیکی با مقدار ماده تغییر می کند.
4. معادله گیبس-دوهم وابستگی کمیت های شدتی را به هم نشان می دهد.



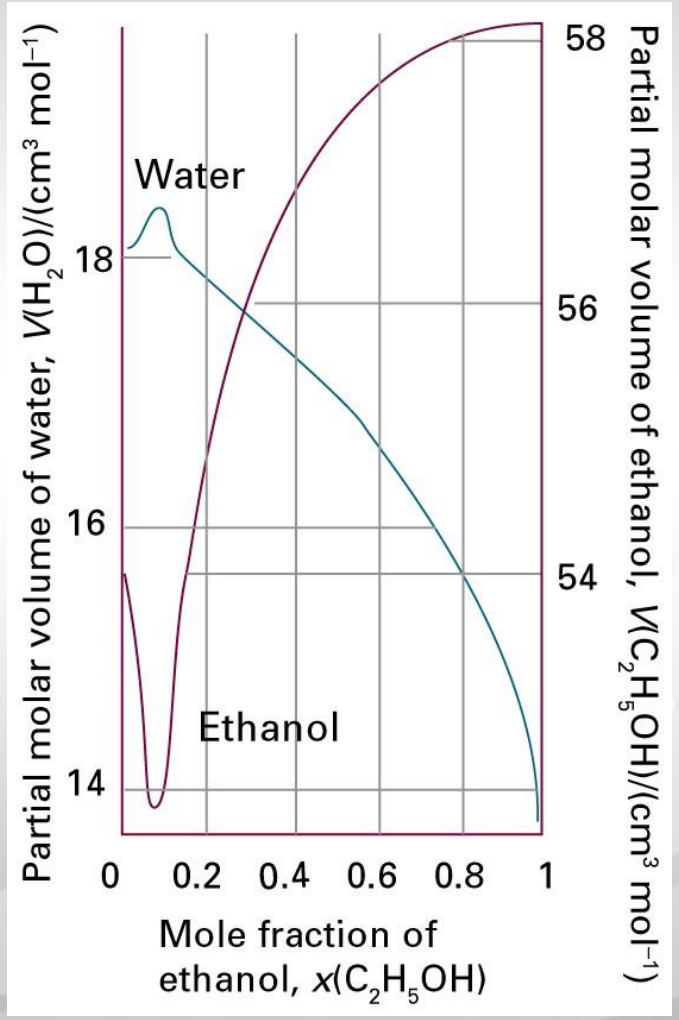
۵.۱ کمیت های مولی جزئی

الف) حجم مولی جزئی

- زمانی که ۱ مول H2O به آب خالص اضافه می شود حجم آب $18\ cm^3$ افزایش پیدا می کند.
- زمانی که ۱ مول H2O به اتانول خالص اضافه می شود حجم اتانول $14\ cm^3$ افزایش پیدا می کند.

- حجم اشغال شده به وسیله تعداد معینی از مولکولهای آب به ماهیت مولکولهایی که آن را احاطه کرده بستگی دارد.
- این موضوع به تغییر در شبکه پیوند هیدروژنی برمی گردد

- حجم مولی جزئی ماده Aدر یک مخلوط عبارت است از تغییر حجم به ازای هر مول اضافه شده Aبه حجم بزرگی از مخلوط

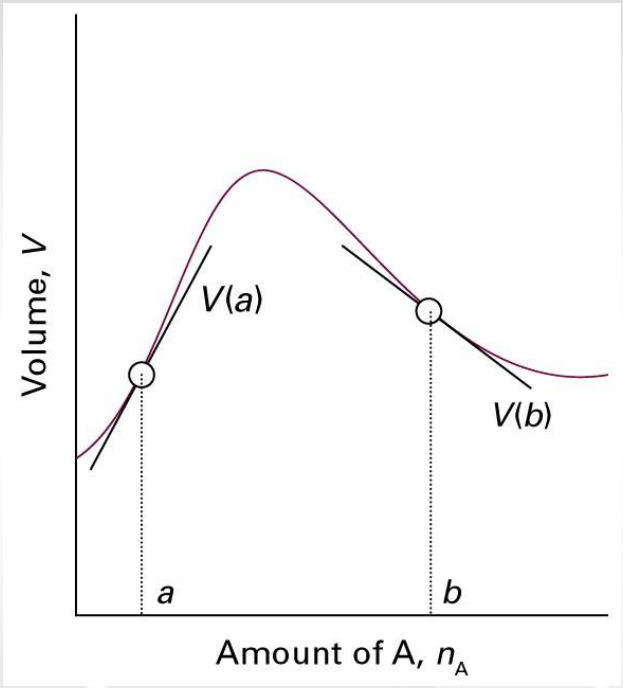


۵.۱ کمیت های مولی جزئی

الف) حجم مولی جزئی

حجم مولی جزئی، V_J از در هرترکیب به صورت زیر تعریف می شود:

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



- در این رابطه n' مول اجزای دیگر در مخلوط است.
- و با توجه به نمودار:
- در هر نقطه نمودار، شیب حجم کل نسبت به مقدار ماده a را حجم مولی جزئی a گویند.
- با توجه به این که شیب در این نمودار منفی نیز می تواند باشد
- بنابراین بر خلاف حجم مولی که همواره مثبت است حجم مولی جزئی می تواند منفی هم باشد
- مثال: حجم مولی جزئی $MgSO_4$ در آب برابر $-1.4\ cm^3/mol$ است.

۵.۱ کمیت های مولی جزئی

الف) حجم مولی جزئی

- به شرط ثابت ماندن ترکیب، هنگام اضافه نمودن مقدار کمی از ماده A و B به مخلوط تغییرات حجم نهایی مخلوط به صورت رابطه زیر تغییر می کند:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial n_A}\right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial v}{\partial n_B}\right)_{p,T,n_A} dn_B = v_A \mathrm{d}n_A + v_B dn_B$$

با انتگرالگیری از رابطه بالا، حجم کلی به صورت زیر به دست می آید:

$$V = \int_0^{n_A} V_A\, dn_A + \int_0^{n_B} V_B\, dn_B = V_A \int_0^{n_A} dn_A + V_B \int_0^{n_B} dn_B$$
$$= V_A n_A + V_B n_B$$

تعیین حجم مولی جزئی

A polynomial fit to measurements of the total volume of a water/ethanol mixture at 25°C that contains 1.000 kg of water is

$$v = 1002.93 + 54.6664x - 0.363\,94x^2 + 0.028\,256x^3$$

where $v = V/\mathrm{cm}^3$, $x = n_E/\mathrm{mol}$, and n_E is the amount of CH_3CH_2OH present. The partial molar volume of ethanol, V_E, is therefore

$$V_E = \left(\frac{\partial V}{\partial n_E}\right)_{p,T,n_W} = \left(\frac{\partial (V/\mathrm{cm}^3)}{\partial (n_E/\mathrm{mol})}\right)_{p,T,n_W} \frac{\mathrm{cm}^3}{\mathrm{mol}} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p,T,n_W} \mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1}$$

Then, because

$$\frac{dv}{dx} = 54.6664 - 2(0.363\,94)x + 3(0.028\,256)x^2$$

we can conclude that

$$V_E/(\mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1}) = 54.6664 - 0.72788x + 0.084768x^2$$

۵.۱ کمیت های مولی جزئی

ب) انرژی گیبس مولی جزئی

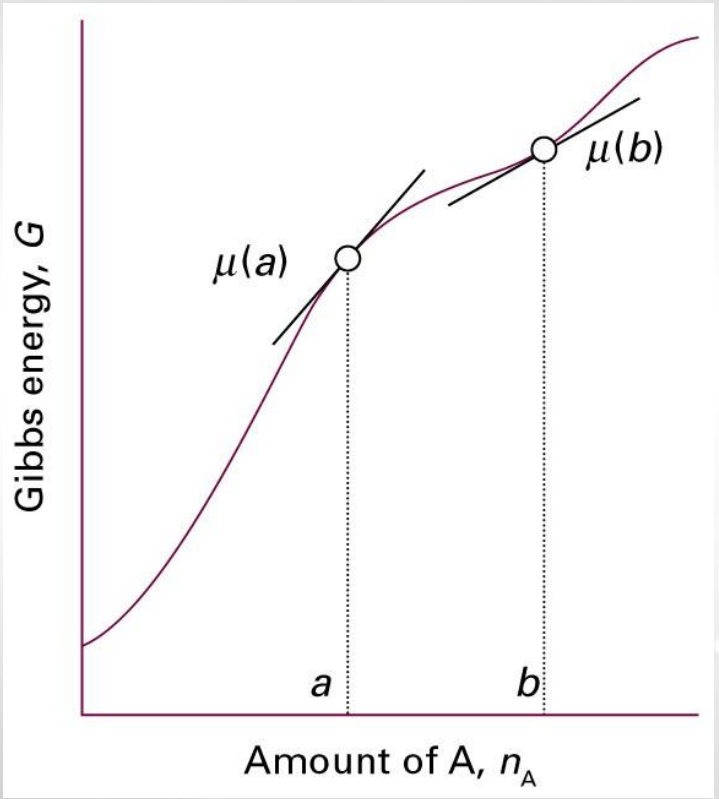
- مفهوم کمیت مولی جزئی را به هر تابع حالت مقداری می توان توسعه داد.
- **به عنوان مثال پتانسیل شیمیایی در سیستمهای چند جزئی برابر انرژی گیبس مولی جزئی است.**

$$\mu_{\mathrm{J}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{J}}}\right)_{p,T,n'}$$

- **بنابراین انرژی گیبس کل یک مخلوط دوتایی برابر است با:**

$$G = n_{\mathrm{A}}\mu_A + n_{\mathrm{B}}\mu_B$$

که μ_{A} و μ_{B} پتانسیلهای شیمیایی در ترکیب مخلوط است.



۵.۱ کمیت های مولی جزئی

ب) انرژی گیبس مولی جزئی

$$dG = vdp - sdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$G_{m,A} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B} = \mu_A$$

- انرژی گیبس کل یک مخلوط دوتایی

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

- معادله اساسی ترمودینامیک شیمیایی

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

- در دما و فشار ثابت:

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

- بنابراین کار اضافی یا غیرانبساطی می تواند ناشی از تغییر ترکیب یک سیستم باشد:

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

۵.۱ کمیت های مولی جزئی

ج) اهمیت وسیع تر پتانسیل شیمیایی

اهمیت پتانسیل شیمیایی به این دلیل است که نشان می دهد تمام خواص ترمودینامیکی مقداری چگونه به ترکیب وابسته اند.

$$dU = -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \cdots$$

At constant V and S,

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

$$dU = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_{j\neq i}}$$

$$dH = Tds + vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_{j\neq i}}$$

$$dA = -sdT - pdv + \sum \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_{j\neq i}}$$

۵.۱ کمیت های مولی جزئی

د) معادله گیبس-دوهم

- رابطه گیبس-دوهم نشان می دهد که کمیتهای شدتی ($\bar{y}$) به هم وابسته اند.

$$\sum n_i \, d\bar{y}_i = 0$$

- حالت خاصی از رابطه گیبس-دوهم به صورت زیر است که نشان می دهد پتانشیل شیمیایی یک جز مخلوط به پتانسیل شیمیایی اجزا دیگر وابسته است:

$$n_A \mathrm{d}\mu_A + n_B \mathrm{d}\mu_B = 0 \qquad \sum n_J \mathrm{d}\mu_J = 0$$

- رابطه زیر نشان می دهد اگر نسبت n_A/n_B بزرگ باشد یک تغییر کوچک در حجم مولی جزیی A منجر به تغییر بزرگی در حجم مولی جزئی B می شود:

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

Example 5.1 *Using the Gibbs–Duhem equation*

The experimental values of the partial molar volume of $K_2SO_4(aq)$ at 298 K are found to fit the expression

$$v_B = 32.280 + 18.216x^{1/2}$$

where $v_B = V_{K_2SO_4}/(cm^3\ mol^{-1})$ and x is the numerical value of the molality of K_2SO_4 ($x = b/b^\ominus$; see the *brief comment* in the margin). Use the Gibbs–Duhem equation to derive an equation for the molar volume of water in the solution. The molar volume of pure water at 298 K is 18.079 $cm^3\ mol^{-1}$.

$$dv_A = -(n_B/n_A)dv_B; \qquad v_A = v_A^\star - \int_0^{v_B} \frac{n_B}{n_A} dv_B \qquad dv_B/dx = 9.108x^{-1/2}$$

$$v_A = v_A^\star - 9.108 \int_0^{b/b^\ominus} \frac{n_B}{n_A} x^{-1/2} dx \qquad \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{(1\ kg)/M_A} = \frac{n_B M_A}{1\ kg} = bM_A = xb^\ominus M_A$$

$$v_A = v_A^\star - 9.108M_A b^\ominus \int_0^{b/b^\ominus} x^{1/2} dx = v_A^\star - \frac{2}{3}(9.108M_A b^\ominus)(b/b^\ominus)^{3/2}$$

$$V_A/(cm^3\ mol^{-1}) = 18.079 - 0.1094(b/b^\ominus)^{3/2}$$