دانشگاه صنعتی شاهرود

جلسه سیزدهم
تمرینات مربوط به محلول ها

Σn_i

مثال۱: در مخزنی سه مول از جزء A، پنج مول از جزء B و دو مول از جزء C وجود دارد. کسر مولی جزئی A در این مخزن در صورتی که اجـزاء بـه صورت همگن با هم مخلوط شوند چقدر است؟

۱) $X_A = ۰/۳$ ۲) $X_A = ۰/۵$ ۳) $X_A = ۰/۲$ ۴) $X_A = ۳$

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» کسر مولی جزء i در یک ترکیب برابر است با $X_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$، بنابراین داریم:

$$X_A = \frac{۳}{۳+۵+۲} = ۰/۳$$

مثال۲: درصد وزنی جزء A در محلول ۳۰ درصد است، در صورتی که جرم کلی محلول ۲۰gr باشد و محلول از سه جـزء C,B,A تشـکیل شـده باشد، جرم وزنی A در محلول چقدر است؟

۱) ۳ گرم ۲) ۶ گرم ۳) ۹ گرم ۴) ۱۲ گرم

☑ **پاسخ:** گزینه «۲» درصد وزنی جزء A در محلول برابر است با $Wt_A\% = \frac{m_A}{\Sigma m} \times ۱۰۰$ در نتیجه می‌توان نوشت:

$$۳۰ = \frac{m_A}{۲۰} \times ۱۰۰ \Rightarrow m_A = ۶gr$$

مثال۳: محلول دو جزئی $A-0/3B$ از قانون رائولت پیروی می‌کند، در صورتی که P_A° و P_B° به ترتیب ۴ و ۶ اتمسفر باشد، فشار بخار کل سیستم چقدر است؟

۱) ۵ atm ۲) ۴ atm ۳) ۴/۶atm ۴) ۶ atm

پاسخ: گزینه «۳» در محلول‌های ایده‌آل یعنی محلول‌هایی که از قانون رائولت تبعیت می‌کنند فشار بخار کل سیستم برابر $P = P_A + P_B$ می‌باشد و در این محلول‌ها فشار هر جزء برابر است با: $P_A = X_A P_A^\circ$, $P_B = X_B P_B^\circ$ بنابراین می‌توان نوشت:

$$P = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ = 0/7 \times 4 + 0/3 \times 6 = 2/8 + 1/8 = 4/6 atm$$

مثال۴: محلول دو جزئی A-B از قانون رائولت پیروی می‌کند، در صورتی که فشار بخار کل سیستم P و فشار بخار A خالص (P_A°) و فشار بخار B خالص (P_B°) به ترتیب ۵,۵/۶ و ۸ اتمسفر باشد، کسرمولی A وB چقدر است؟

۱) $X_A = 0/2$, $X_B = 0/8$ ۲) $X_A = 0/3$, $X_B = 0/7$ ۳) $X_A = 0/4$, $X_B = 0/6$ ۴) $X_A = 0/8$, $X_B = 0/2$

$$P = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

پاسخ: گزینه «۴» در محلول‌های ایده‌آل فشار بخار کل سیستم P برابر است با:

واز طرفی در محلول‌های دو جزئی $X_A + X_B = 1$ است، بنابراین با جایگزینی $X_B = 1 - X_A$ در فشار بخار کلی سیستم (P) می‌توان نوشت:

$$P = X_A P_A^\circ + (1 - X_A) P_B^\circ$$

$$5/6 = 5X_A + 8 - 8X_A \Rightarrow -2/4 = -3X_A \Rightarrow X_A = 0/8 \Rightarrow X_B = 0/2$$

مثال۵: در یک محلول هنری با انحراف مثبت .....

۱) جاذبهٔ اتم‌های $A-A$ بیشتر از جاذبهٔ اتم‌های $A-B$ می‌باشد

۲) جاذبهٔ اتم‌های $A-A$ کمتر از جاذبهٔ اتم‌های $A-B$ می‌باشد.

۳) جاذبه اتم‌های $A-A$ برابر جاذبه اتم‌های $A-B$ می‌باشد.

۴) جاذبه اتم‌های $B-B$ کمتر از جاذبه اتم‌های $A-B$ می‌باشد.

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» اگر جاذبهٔ بین اتم‌های A-A و B-B بیشتر از اتم‌های A-B باشد، در این صورت محلول دارای انحراف مثبت است.

مثال۶: فشار بخار نقره در یک آلیاژ $Cu-Ag$ با ۱۸ درصد اتمی مس در $1000K$ برابر $1/5\times10^{-3}$ میلی متر جیوه است. اکتیویتهٔ نقره در آلیاژ در این درجه حرارت چقدر است؟ (فشار بخار نقرهٔ خالص در این دما 2×10^{-3} میلی‌متر جیوه است)

۱) ۰/۱۳۵ ۲) ۰/۳۹۷ ۳) ۰/۶۲ ۴) ۰/۷۵

☑ **پاسخ:** گزینه «۴» اکتیویتهٔ نقره در محلول برابر با نسبت فشار بخار جزئی نقره در آلیاژ به فشار بخار نقره در حالت خالص می‌باشد، بنابراین می‌توان نوشت:

$$a_{Ag}=\frac{P_{Ag}}{P^{\circ}_{Ag}}=\frac{1/5\times10^{-3}}{2\times10^{-3}}=0/75$$

فشارهای جزیی اعمال توسط جزء A در آلیاژهای A-B در دمای

k_{500} به صورت زیر است؛ در محدوده‌ای از ترکیب شیمیایی جزء A در محلول

از قانون هنری تبعیت می‌کند؛

X_A	۱	۰/۹	۰/۸	۰/۷	۰/۶	۰/۵	۰/۴	۰/۳	۰/۲	۰/۱
P_A (kPa)	۹	۷/۱	۵/۳۷	۳/۹	۲/۶۹	۱/۷۱	۱/۰۸	۰/۶	۰/۲۷	۰/۰۷

محدوده هنری

محدوده هنری چون از رابطه زیر پیروی می‌کند و محلول از حالت ایده‌آل رقیق است

قانون هنری $P_A = k_A X_A$

$k = 2 \times 10^2$ kPa

$\frac{10^5 \text{ Pa}}{1} = \frac{2 \times 10^2 \text{ kPa}}{1}$

یا خیر به مثال قبل، مقدار شیب هنری چقدر است؟

$$a_A = \gamma_A X_A = \gamma_A = \frac{a_A}{X_A} = \frac{\frac{P_A}{P_A^*}}{X_A} = \frac{\frac{2.4 \times 10^{-6}}{4 \times 10^{-6}}}{0.2} = 0.3$$

مثال۹: اکتیویتهٔ یک جزء در یک محلول ایده‌آل در مقایسه با اکتیویتهٔ همان جزء در یک محلول غیر ایده‌آل با انحراف منفی .....

۱) کمتر است

۲) بیشتر است

۳) برابر است

۴) ثابت است و فقط به دما بستگی دارد.

پاسخ: گزینه «۲» در یک محلول غیر ایده‌آل با انحراف منفی $\gamma_i < 1$ است و مقدار اکتیویته در این محلول‌ها از رابطهٔ $a_i = \gamma_i X_i$ بدست می‌آید. در حالی که در یک محلول غیر ایده‌آل $a_i = X_i$ و در نتیجه با توجه به اینکه در محلول غیر ایده‌آل با انحراف منحنی $\gamma_i < 1$ است در نتیجه مقدار اکتیویته در محلول‌های ایده‌آل بیشتر از محلول‌های غیر ایده‌آل با انحراف منفی است.

مثال۱۰: آلیاژی محتوی ۱۴۰ گرم مس و ۷۵ گرم روی و ۳۰ گرم قلع می‌باشد. وزن یک مول از این آلیاژ چند گرم است؟

$M_{cu}=۶۳/۵$, $M_{zn}=۶۵/۶$, $M_{sn}=۱۱۹$

۱) ۶۸ gr ۲) ۷۵ gr ۳) ۷۹ gr ۴) ۸۷ gr

☑ پاسخ: گزینه «۱» برای این آلیاژ می‌توان نوشت:

$$M=X_{cu}M_{cu}+X_{zn}M_{zn}+X_{sn}M_{sn}$$

ابتدا تعداد مول‌های این سه فلز را که برابر با جرم فلز تقسیم بر جرم مولی آن فلز می باشد را حساب کرده و بعد از محاسبهٔ کسر مولی اجزاء مقادیر بدست آمده را در رابطه قرار می‌دهیم:

$$n_{cu}=\frac{m_{cu}}{M_{cu}}=\frac{۱۴۰}{۶۳/۵}=۲/۲\ ,\ n_{sn}=\frac{۳۰}{۱۱۹}=۰/۲۵\ ,\ n_{zn}=\frac{۷۵}{۶۵/۶}=۱/۱۴$$

کسر مولی یک جز برابر است با $X_i=\frac{n_i}{n_t}$ می باشد که در این رابطه n_i برابر با تعداد مول‌های جزء i می باشد و n_t مجموع مول های تمام اجزاء می‌باشد.

بنابراین داریم:

$$X_{cu}=\frac{۲/۲}{۲/۲+۰/۲۵+۱/۱۴}=\frac{۲/۲}{۳/۵۹}=۰/۶۱$$

$$X_{sn}=\frac{۰/۲۵}{۳/۵۹}=۰/۰۷\ ,\ X_{zn}=\frac{۱/۱۴}{۳/۵۹}=۰/۳۲$$

$$M=۰/۶۱\times۶۳/۵+۰/۰۷\times۱۱۹+۰/۳۲\times۶۵/۶=۶۸/۰۵gr$$

حجم یک محلول دوتایی از رابطه زیر بدست می‌آید

$$V = 1009 - 16.8 x_A - 2.64 x_A^2$$

V_A را بدست آورید (برحسب x_A)

$$\bar{V}_A = V + (1 - x_A)\frac{dV}{dx_A}$$

$$\frac{dV}{dx_A} = -16.8 - 5.28 x_A$$

$$V_A = 1009 - 16.8 x_A - 2.64 x_A^2 + (1 - x_A)(-16.8 - 5.28 x_A)$$

$$\bar{V}_A = 1009 - 16.8 x_A - 2.64 x_A^2 - 16.8 + 16.8 x_A - 5.28 x_A + 5.28 x_A^2$$

$$\bar{V}_A = 2.64 x_A^2 - 5.28 x_A + 992.4$$

مقدار ضریب اکتیویته جزء A در یک محلول دوتایی

A-B از رابطهٔ $\ln\gamma_A = \frac{x_B - x_B^2}{0.2 - 0.2x_B^2}$ پیروی می‌کند. مقدار

شیب خط هنری (ضریب هنری k_A) این محلول چقدر

است؟

$$\lim_{x_A \to 0} \gamma_A = \lim_{x_B \to 1} \gamma_A = \gamma_A^\circ$$

$$\gamma_A = \exp\left(\frac{x_B - x_B^2}{0.2 - 0.2x_B^2}\right) = \lim_{x_B \to 1} \exp\left[\frac{x_B(1-x_B)}{0.2(1-x_B)(1+x_B)}\right]$$

$x_B \to 1$

$$\gamma_A = \exp\left(\frac{1}{0.4}\right) = 12.18$$

کدام روابط در محلول‌های با انحراف مثبت از قانون رائولت درست‌اند؟

۱) $\Delta V_{mix} > 0$ $\Delta H_{mix} < 0$

۲) $\Delta V_{mix} > 0$ و $\Delta H_{mix} > 0$ ✓

۳) $\Delta V_{mix} < 0$ $\Delta H_{mix} > 0$

۴) $\Delta V_{mix} < 0$ و $\Delta H_{mix} < 0$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,C} = -\frac{\Delta \overline{H}_i^M}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,C} = \frac{\Delta \overline{V}_i^M}{RT}$$

مقدار ضریب فعالیت در محلول هایی که انحراف منفی از قانون رائولت نشان می دهند، چقدر است؟

۱) $\gamma_i < 0$ ۲) $\gamma_i > 1$ ۳) $0 < \gamma_i < 1$ ✓ ۴) $\gamma_i \neq 1$

گزینه (۳) درست است

انحراف منفی از قانون رائولت زمانی مشاهده می شود که نیروی جاذبه بین مولکولی در حالت مخلوط قوی تر از نیروی جاذبه بین مولکول ها در حالت خالص است که در این حالت فشار بخار کل محلول کمتر از فشار بخار در حالت ایده آل است. بنابراین a_i کوچکتر از x_i خواهد بود و در نتیجه طبق $a_i = \gamma_i x_i$ ، $\gamma_i < 1$ می باشد، از طرفی چون γ_i همیشه مثبت است، بنابراین در محلول با انحراف منفی از قانون رائولت $0 < \gamma < 1$ خواهد بود.

در محلول های با انحراف مثبت فشار بخار محلول نسبت به محلول ایده آل

---- و پتانسیل شیمیایی آن ... است.

۱) کم تر، بیشتر ۲) کم تر، کم تر ۳) بیشتر، کم تر ۴) بیشتر، بیشتر

در سیستم های با انحراف مثبت، نیروهای بین ذره ای در حالت مخلوط

$(A \leftrightarrow B)$ ضعیف تر از نیروهای بین ذره ای مولکول ها در حالت خالص

$(A \leftrightarrow A)$ و $(B \leftrightarrow B)$ هستند. بنابراین در مخلوط فشار بخار بیش از حالت

ایده آل است. به علت انحراف مثبت فشار بخارها نسبت به حالت ایده آل

کسرهای $\frac{P_A}{P^\circ_A}$ و $\frac{P_B}{P^\circ_B}$ بزرگ تر از حالت ایده آل شده و در نتیجه

ΔG_{mix} نیز مثبت تر می شود و چون پتانسیل شیمیایی جزئی گیبس

مولی برابر است، نتیجه می شود که پتانسیل شیمیایی آن نسبت به حالت

ایده آل بیشتر می شود.

یک محلول حاصل از حل کردن ۰/۲ مول B(s) در ۱/۸ مول حلال A(l) در دمای T مفروض است. اگر فشار بخار تعادل حلال A در دمای T بر بالای محلول و حالت خالص به ترتیب برابر با ۸۵ میلی‌متر و ۱۰۰ میلی‌متر جیوه باشد، آنگاه مقایسه اکتیویته حلال (a_A) در محلول و کسر مولی آن در محلول (x_A) کدام است؟

$n_A = 1/8$ $\quad n_B = 0/2$ $\quad n_t = 2 \text{ mol}$ $\quad x_A < \frac{1/8}{2} = 0/9$

$$a_A = \frac{P_A}{P^\circ_A} = \frac{85}{100} = 0/85$$

۱) $a_A < x_A$ ✓

۲) $a_A > x_A$

۳) $a_A = x_A$

۴) $a_A = P_A$

در دمای عادی محلولی از استن و کلروفرم با $x_{ac,l}=0.8$ و کسر مولی استن در فاز مایع) و $x_{ac,g}=0.6$ (کسر مولی استن در فاز بخار) منشار بخار کل ۲۷۶ torr دارد. اگر منشار بخار استن خالص در همین دما برابر ۳۴۵ torr باشد، ضریب اکتیویته استن چقدر است؟

$$p_{ac}=x_{ac,g}\times p_{tot}=0.6\times 276=138\ \text{torr}$$

$$a_c=\frac{p_{ac}}{p^*_{ac}}=\frac{138}{345}=0.4$$

$$a_{ac}=\gamma_{ac}\times x_{ac}\Rightarrow \quad 0.4=\gamma_{ac}\times 0.8 \Rightarrow$$

$$\gamma_{ac}=0.5$$

فشار بخار جزء ۱ یک محلول مایع دوتایی برحسب torr

به صورت روبرو است $p_1 = 200 x_1 (1 + 2x_2^3 + 4x_2^3)$

x_1 و x_2 به ترتیب کسر مولی جزء ۱ و ۲ است.

مقدار عددی فشار بخار جزء ۱ و ثابت هنری آن را به دست آورید؟

فشار خالص $x_2=0$ $x_1=1$ $p_1 = 200(1)(1 + 2x0^2 + 4x0^2) = 200$

$p_1 = 200 x_1 (1 + 2(1-x_1)^2 + 4(1-x_1)^3)$

ثابت هنری $= k = \frac{dp}{dx_1}$ $x_1 \to 0$ $= 200(1 + 2(1-x_1)^2 + 4(1-x_1)^3) + 200x_1(1 + 4(1-x_1) - 18(1-x_1)^2)$

$= 200(1 + 2x(1) + 4) = 1800$ torr

ثابت هنری

برای محلولی شامل ۶ گرم اوره در ۱۰ مول آب، کاهش فشار بخار در ۶۰°c کدام است؟

$M_{Urea} = 60\ g\ mol^{-1}$ ، $M_{H_2O} = 18\ g.mol^{-1}$

$$\Delta p = (X_A - 1)\, p^*_A - X_B$$

$\frac{6\ gr}{60\ \frac{gr}{mol}}$ اوره $= 0.1\ mol$ اوره

$$\Delta p = 0.1 \times 760\ mmHg = 76\ mmHg$$

یک محلول آبی ۰/۳ مولال از ترکیب Ax که به مقدار کمی

یونیزه میشود در ۰/۹°c منجمد می شود. درصورتی که

ضریب کاهش نقطه انجماد آب $\frac{2^{\circ}c}{m}$ باشد، درصد تفکیک

Ax چقدر است؟

$$\Delta T = -i k_f m \Longrightarrow -0.9 = -i \times 2 \times 0.3 \Rightarrow i = \frac{0.9}{0.6} = 1.5$$

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} = \frac{1.5-1}{2-1} = 0.5 = 50\%$$

نقطه جوش یک محلول آبی $100/1^{\circ}C$ است. نقطه انجماد

این محلول چقدر است؟ ($K_b = 0/5$ و $K_f = 1/9$)

$\Delta T_{\text{جوش}} = K_f m \Rightarrow 0/5 = 1/9 m \Rightarrow m = 0/2$

$\Delta T = -K_f m$ انجماد

$\Delta T = -1/9 \times 0/2 = -0/38$

از آنجا که نقطه انجماد صفر درجه سلسیس است پس

نقطه انجماد این محلول عبارتست از: $0 - 0/38 = -0/38^{\circ}C$

اگر ۵۰۰ mg ترکیب غیر الکترولیت Z در مقدار مشخصی از حلال A حل شود، کاهش نقطه انجماد ۲ برابر بیشتر از موقعی است که ۷۵۰ mg از جسم غیر الکترولیت U با وزن مولی $\frac{۶۰\,g}{mol}$ در همان مقدار A حل شود. وزن مولی الکترولیت Z برحسب $\frac{g}{mol}$ چقدر است؟

$$(\Delta t_f)_Z = -k_f m_Z$$

$$(\Delta t_f)_U = -k_f m_U$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta t_{fZ}}{\Delta t_{fU}} = \frac{\frac{۰/۵۹}{M_Z}}{\frac{۰/۷۵}{۶۰}} \Rightarrow M_Z = ۲۰$$

در چه شرایطی (با فشار اسمزی) می‌توان از محلول حاوی
۱۰۰ گرم آب که در آن ۰/۵۸۵ گرم نمک خوراکی
حل شده است را آب شیرین تهیه کرد؟
(جرم مولی نمک خوراکی $58.5 \frac{gr}{mol}$)

0/585 gr — 100 gr H2O

X — 1000 gr H2O = 1 lit محلول

X = 5/85 gr در 1 lit

$\frac{5/85}{58/5} = 0/1 mol$ مقدار حل شده $\Rightarrow$ $\frac{0/1 mol}{1 lit}$ مولاریته

$\Rightarrow \frac{0/1 mol}{1 lit} = \frac{100 mol}{m^3} = M$

$\Pi = M \times R \times T =$

$100 \times 8/314 \times 298 = 247700 Pa$

Day. Month. Year. Subject.

مقدار فشار بخار روی در حالای سطح آلیاژ برنز مذاب در دمای

۲۵۷°c جرابر $۱/۸۹ \times ۱۰^{-۴}$ mmHg است. اگر فشار بخار تعادلی روی

خالص مذاب از رابطه

$$\log P_{Zn}(mmHg) = -\frac{۶۶۲۰}{T} - ۱/۲۵۵ \log T + ۱۲/۳۴$$

چیزی کند، مقدار اکتیویته روی درین آلیاژ چقدر است؟

$$۲۵۷ + ۲۷۳ = ۵۳۰ K$$

$$\log P^{\circ}_{Zn} = -\frac{۶۶۲۰}{۵۳۰} - ۱/۲۵ \log ۵۳۰ + ۱۲/۳۴$$

$$P^{\circ}_{Zn} = ۲/۶۹۴ \times ۱۰^{-۴} \text{ mmHg}$$

$$a_{Zn} = \frac{P_{Zn}}{P^{\circ}_{Zn}} = \frac{۱/۸۹ \times ۱۰^{-۴}}{۲/۶۹۴ \times ۱۰^{-۴}} = ۰/۷۰۱$$

یک مخلوط گازی حاوی ۶۰ درصد H_2 و ۴۰ درصد H_2O درمجاور یک آلیاژ آهن مذاب با دمای $1800^\circ C$ قرار دارد. تعادل رسیده است. درصد اتمی آهن در آلیاژ جامد تشکیل شده چقدر است؟ (فرض اینکه Fe خالص است)

$$Fe_{(L)} + H_2O_{(g)} = FeO_{(S)} + H_{2(g)}$$

$$\Delta G^\circ = -31500 + 1.8T \text{ cal}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{P_{H_2} \times a_{FeO}}{a_{Fe} \times P_{H_2O}}$$

$$T = 1800 + 273 = 1123K \qquad \Delta G^\circ_{1123K} = -10771.45 \text{ cal}$$

$$-10771.45 = -1.987 \times 1123 \ln \frac{\%6 \times 1}{\%4 \times X_{Fe}} \Rightarrow X_{Fe} = 0.928$$

$$= 92.8\%$$