التجربة الرابعة عشرة

الحجم المولي الجزئي

تمتاز الخواص الممتدة أو الشاملة (extensive properties) مثل الحجم عن الخواص المكثفة أو المحدودة (intensive properties) مثل الكثافة بأنها تعتمد على كمية المادة .

وهذا يعني أن أية خاصية ممتدة تكون في نفس الوقت خاصية مكثفة وذلك لكمية ثابتة من المادة .

فإذا كانت القيمة العددية لخاصية ممتدة معينة تساوي (Q)، وعدد مولات هذه المادة يساوي (n) فإن القيمة العددية لهذه الخاصية لكل مول من المادة ستكون ثابتة ، أي عبارة عن خاصية مكثفة : $\bar{Q} = \frac{Q}{n}$

حيث ($\bar{Q}$) هي مقدار الخاصية لكل مول من المادة ، إذ كثيرا ما يدل الخط(-) فوق الرمز على أن الكمية تساوي (1 mol)، وهكذا يتضح أن ($\bar{Q}$) عبارة عن كمية مولية (molar quantity) .

وفي الثيرموديناميك ، تتضح أهمية الكميات المولية في حالة المحاليل ، حيث تسمى عندئذ بالكمية المولية الجزئية للمكون ، وحيث إن المحاليل الغازية أو السائلة يمكن أن تكون مثالية ، أو غير مثالية فإنه في الحالة الأولى ستكون قيمة الكمية المولية الجزئية لأحد مكونات المحلول ($\bar{Q}$) مساوية لقيمتها لهذا المكون وهو في حالته النقية ، بينما ستختلف فيما لو كان المحلول غير مثالي . إلا أنه من الضروري التنبه إلى أن ثمة كميات مولية أخرى ــ مثل الانتروبي المولي والطاقة الحرة المولية لمادة معينة ـ ستكون قيمتها للمادة النقية مختلفة عن قيمتها للمادة حينما توجد في المحلول حتى ولو كان المحلول مثاليا .

وعلى هذا الأساس فإنه لو افترض وجود خليط (محلول) من عدد يساوي(i) من المواد وأن عدد مولات هذه المواد هو: ($n_1 , n_2 , ... n_i$) ، فإن :

$$n_1\bar{Q}_1 + n_2\bar{Q}_2 + \ldots\ldots n_i\bar{Q}_i = \bar{Q}$$

كما يمكن إثبات أنه عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة :

$$n_1\, d\bar{Q}_1 + n_2\, d\bar{Q}_2 + \ldots\ldots + n_i\, d\bar{Q}_i = 0$$

وهذه المعادلة تعني أن الكميات المولية تتغير حسب كمية المادة وأن التغير فيها لكل مادة قد يعود لمجرد تغير كمية هذه المادة فقط ، كما أنه قد يعود أيضا لتغير كميات المواد الأخرى في المحلول .

لنفترض أن المحلول يتكون من مادتين فقط ، عندئذ فإن :

$$n_1 d\bar{Q}_1 = - \; n_2 d\bar{Q}_2$$

$$\frac{d\bar{Q}_2}{d\bar{Q}_1} = - \frac{n_1}{n_2} = - \frac{X_1}{X_2}$$

حيث (X) هو الكسر المولي ، ولعله جدير بالذكر أنه حينما تكون (Q) هي الطاقة الحرة (G) فإن :

$$\frac{d\bar{G}_2}{d\bar{G}_1} = - \frac{X_1}{X_2}$$

حيث تعرف هذه المعادلة بمعادلة جبس ـــ دوهم(Gibbs-Dahem) .
وتسمى ($\bar{G}$) بالطاقة الحرة المولية الجزئية .

حينما تكون كمية محلول ما كبيرة جدا فإن زيادة كمية أحد مكونات المحلول بمقدار مول واحد فقط لن تؤدي إلى إحداث تغيير يذكر في تركيز المحلول ، وعندئذ فإن الزيادة في حجم المحلول نتيجة لذلك تعرف بالحجم المولي الجزئي لهذا المكون ، وهذا الحجم بالطبع هو أمر مختلف عن حجم مول واحد من هذه المادة وهي نقية ، إذ قد يتساويان وقد يختلفان .

تظهر أهمية الحجم المولي الجزئي في الواقع من علاقته بكميات مولية جزئية أخرى ذات أهمية خاصة هي نفسها، مثل الطاقة الحرة المولية الجزئية، والتي تسمى في الوقت نفسه بالجهد الكيميائي، والتي يعرف أن أهم صفاتها أن قيمتها لمادة معينة في طور معين يساوي قيمتها لنفس المادة في طور آخر متى كان الطوران في حالة توازن مع بعضهما البعض.

لنأخذ مادة كلوريد الصوديوم ولنعمل منها محلولا مائيا مشبعاً عند ظروف معينة، عندئذ فإن هذه المادة ستكون موجودة في الطور الصلب، وفي المحلول المشبع بحالة توازن بين الطورين وفي هذه الحالة فإن الطاقة الحرة المولية (الجهد الكيميائي) لكلوريد الصوديوم في الطورين متساوية. لنفترض أنه حدث تغيير في الضغط عند ثبوت درجة الحرارة. ماذا سيكون أثر ذلك؟ لننظر أولا إلى المعادلة التالية:

$$dG = VdP$$

التي تمثل مقدار التغير في الطاقة الحرة نتيجة تغير الضغط عند ثبوت درجة الحرارة. ومنها يمكن استنتاج أن التغير في الطاقة الحرة المولية لكلوريد الصوديوم* في الطورين يساوي:

$$d(\bar{G}_2)_s = (\bar{V}_2\,dP)_s$$
$$(d\,\bar{G}_2)_{aq} = (\bar{V}_2\,dP)_{aq}$$

والفرق بينهما:

$$d\,(\Delta \bar{G}_2) = \Delta \bar{V}_2\,dP$$
$$\therefore \left(\frac{\partial\,(\Delta G_2)}{\partial P}\right)_T = \Delta \bar{V}_2$$

حيث $(\Delta \bar{V}_2)$ هو الفرق في حجم مول واحد من كلوريد الصوديوم الصلب والمذاب. ولذلك فإن كان حجم$(NaCl)$المذاب:

* نرمز لكلوريد الصوديوم بالرمز(2) وللماء بالرمز(1).

أ ـ أكبر من حجم(NaCl) الصلب فإن زيادة الضغط ستزيد من الجهد الكيميائي للمذاب وستؤدي إلى ترسيبه وعندئذ ستنخفض الذوبانية .

ب ـ أصغر من حجم(NaCl) الصلب فإن زيادة الضغط ستزيد من الجهد الكيميائي للصلب وستؤدي إلى ذوبانه وعندئذ ستزداد الذوبانية .

لنفترض وجود محلول مائي كتلة الماء فيه تساوي(1000g) أي أن عدد مولاته يساوي (55.55mol) وعدد مولات المذاب فيه تساوي(n_2)، ومنه فإن حجم المحلول (V) يساوي :

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$V = 55.55 \times \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2$$

حيث ($\bar{V}_1^0$) هي حجم مول واحد من الماء السائل عند(25°C) و($\bar{V}_2$) حجم مول واحد من المادة الذائبة :

$$\bar{V}_2 = \frac{V - 55.55 \bar{V}_1^0}{n_2} = \phi$$

وهذا في الواقع هو الحجم الظاهري لمول واحد من المذاب ، ولنرمز له بالرمز(ϕ) حيث من المتوقع له أن يكون مختلفا عن ($\bar{V}_2$) في حالة كون المحلول غير مثالي .

وإذا كانت كثافة المحلول تساوي (d) وحيث إن كتلته تساوي بالجرامات ($1000 + n_2 M_2$) فإن :

$$V = \frac{1000 + n_2 M_2}{d} \quad (1)$$

$$\bar{V}_1^0 = \frac{1000}{d_0} / n_1$$

حيث (M_2) تمثل كتلة مول واحد من المذاب أي (الوزن الجزيئي بالجرامات) ، (d) كثافة المحلول ، (d_0) كثافة الماء نقيا ، ومنه فإن :

$$\phi = \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{n_2} \cdot \frac{d - d_0}{d_0}\right)$$

وكذلك يمكن إثبات أن :

$$\phi = \frac{1}{d}\left(M_2 - \frac{1000}{m}\;\frac{W - W_0}{d_0 - W_e}\right)$$

حيث : w_e = كتلة الإناء (البكنومتر) فارغا .

w_o = كتلة البكنومتر مملوءا بالماء .

w = كتلة البكنومتر مملوءا بالمحلول .

أما الفرق بين(ϕ) و ($\bar{V}_2$) فلقد وجد أنه كما يلي :

$$V_2 - \phi = \frac{1}{2}\;\frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\;\sqrt{m}$$

حيث m هي مولالية المحلول وتساوي (n_2) أي عدد مـولات المذاب في(1000 g) من المذيب .

وتعني المعادلة السابقة أن الفرق سيساوي صفرا حينما تكون قيمة($\sqrt{m} = 0$) أو حينما تكون قيمة ($d\,\phi\,/\,d\sqrt{m} = 0$) كما سيتضح لاحقا .

أما حجم مول من المذاب عند التخفيف اللانهائي(ϕ°) فيساوي :

$$\phi^\circ = \phi - \frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\;\sqrt{m}$$

ومنه فإن :

$$\phi = \phi^\circ + \frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\;\sqrt{m} \qquad (2)$$

$$V_2 = \phi^\circ + \frac{3}{2}\;\frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\;\sqrt{m} \qquad (3)$$

وهـذا يعني أن (V_2) لن تسـاوي (ϕ) إلا عندمـا يساوي التركيـز صفرا أو عندما يكـون معدل التغير في حجم المذاب بتغير التركيز أي($\frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}$) يساوي صفرا وفي كلتا الحالتين فإن المحلول يعد مثاليا .

أما (V_1)فتساوي :

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^{0} - \frac{m}{55.55}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\;\sqrt{m} \qquad (4)$$

طريقة العمل :

١ ـ من محلول تركيزه(4M) حضر مجموعة محاليـل بتراكيز تساوي($\frac{1}{16}$) و($\frac{1}{8}$) و ($\frac{1}{4}$) و ($\frac{1}{2}$) تركيز المحلـول الأصلي وذلك بالتخفيف المتتالي من كل محلول كل مرة .

٢ ـ يغسل البيكنومتر بالماء المقطر ويجفف ويحدد وزنه فارغا(W_e) .

٣ ـ املأ البيكنومتر بالماء المقطر وزنه(W_0) .

٤ ـ املأ البيكنومتر بالمحلول بعد تجفيفه .

٥ ـ ضعه في حمام مائي عند(25°C) لمدة (15 min) .

٦ ـ أخرج البيكنومتر وجففه من الخارج بسرعة ثم زنه(W) .

إرشادات الحسابات

١ ـ احسب حجم البيكنومتر(V_p)بوحدة(cm^3) :

$$V_p = \frac{W_0 - W_e}{0.992044}$$

حيث تقاس (W_0) و (W_e) بوحدة الجرام لأن(0.997044) هي كتلة($1\ cm^3$) من الماء بوحدة الجرام .

٢ ـ احسب كثافة كل محلول(d) :

$$d = \frac{W_{sol}}{V_{sol}} = \frac{W - W_e}{V_p}$$

٣ ـ احسب مولالية كل محلول(m) :

$$m = \frac{1}{(d/molarity) - (M_2/1000)}$$

حيث (M_2) هو الوزن الجزيئي للمذاب (كتلة مول واحد بالجرامات) .

٤ ـ احسب (ϕ) أي الحجم الظاهري لمول واحد من المذاب :

$$\phi = \frac{1}{d}\left((M_2 - \frac{1000}{m} \cdot \frac{W - W_0}{W_0 - W_e}\right)$$

٥ ـ احسب $(\sqrt{m})$.

٦ ـ ارسم العلاقة بين (ϕ) و $(\sqrt{m})$ حسب المعادلة(2):

$$\phi = \phi^\circ + \frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\sqrt{m}$$

٧ ـ أوجد الميل :

$$\text{slope} = \frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}$$

والقاطع :

$$\text{intercept} = \phi^\circ$$

٨ ـ من المعادلة(3)

$$\bar{V}_2 = \phi^\circ + \frac{3}{2}\cdot\frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\sqrt{m}$$

أوجد $(\bar{V}_2)$ (أي الحجم الحقيقي لمول واحد من المذاب) عند كل تركيز.

٩ ـ (أ) من المعادلة(1):

$$\bar{V}_1^0 = \frac{1000}{d^\circ} \times \frac{1}{n_1}$$

أوجد $\bar{V}_1^0$.

(ب) من المعادلة (4) :

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \frac{m}{55.55}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{d\,\phi}{d\sqrt{m}}\sqrt{m}$$

أوجد $\bar{V}_1$ عند كل تركيز.

١٠ ـ ارسم العلاقة بين m و :

أ ـ $(\bar{V}_1)$. ب ـ $(\bar{V}_2)$.

تقرير التجربة

اسم الطالب :　　　　　　　　رقم الطالب :

المقرر :　　　　　　　　الشعبة :

الفصل الدراسي :　　　　　　　　التاريخ :

اسم التجربة :

هدف (أهداف) التجربة :

النتائج التجريبية :

$W_e =$ g

$W_o =$ g

	تركيز المحلول (mol /l)	W
1		
2		
3		
4		
5		

الحسابات

أولاً :

١ ـ كتلة الماء :

٢ ـ حجم البكنومتر (Vp) :

٣ ـ كثافة المحلول(d):

1)

2)

3)

4)

5)

٤ ـ المولالية(m):

1)

2)

3)

4)

5)

٥ ـ الحجم الظاهري لمول واحد من المذاب(ϕ):

1)

2)

3)

4)

5)

ثانياً: إملأ الجدول التالي :

No.	d g/cm^3	m mol/kg	ϕ J cm^3	$\sqrt{m}$
1				
2				
3				
4				
5				

ثالثا : ١ ـ الميل :

٢ ـ القاطع :

٣ ـ ($\bar{V}_1^0$):

٤ ـ بين طـريقة حسـاب كل من($\bar{V}_1$) و ($\bar{V}_2$) للمحلـول الأول فقط ، ثم ضع النتائج في الجدول التالي :

ـ حساب($\bar{V}_1$) للمحلول الأول :

ـ حساب($\bar{V}_2$) للمحلول الأول :

	1	2	3	4	5
m					
$\bar{V}_1$					
$\bar{V}_2$					

الأسئلة :

١ ـ وضح مدى مثالية كل محلول .

٢ ـ إذا علمت أن ($d_{NaCl\ (s)} = 2.165\ g.\ cm^{-3}$)عند(25°C) ، فوضح أثر الضغط على ذوبانية كلوريد الصوديوم في الماء .

٣ ـ وضح هل الرسم بين(m) و($\bar{V}_1$)و ($\bar{V}_2$) يتوافق مع العلاقة :

$$\left(\frac{d\bar{Q}_2}{d\bar{Q}_1} = -\frac{X_1}{X_2} \right)$$