



شیمی فیزیک ۲

(رشته شیمی)

دکتر حسین آقائی دکتر مهران آقائی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چند هزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاوردهای انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشأن خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «إِقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

ابوالفضل فراهانی

رئیس دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

۱	فصل اول: محلول نالکترولیت ها با نگرش ترمودینامیکی
۲	۱-۱ توصیف کلی محلول
۲	۲-۱ غلظت محلول
۳	۳-۱ نگاه ترمودینامیکی به محلول ها
۵	۴-۱ محلول های ایده آل و قانون رانول
۷	۵-۱ محلول ایده آل و پتانسیل شیمیایی
۸	۶-۱ مقایسه ی دمای جوش حلال با دمای جوش محلول در فشار خارجی یکسان
۹	۷-۱ خواص غلظتی محلول
۱۵	۸-۱ محلول های ایده آل از دید برهمکنش های مولکولی
۱۶	۹-۱ محلول های نایده آل
۱۸	۱۰-۱ توابع افزونی در تشکیل محلول های نایده آل
۲۱	۱۱-۱ توابع مولی جزئی
۲۲	۱۲-۱ معادله ی گیبس - دوهم
۲۳	پرسش و مسئله
۲۷	فصل دوم: نگرش کلی در خصوص تعادل فاز و درجه ی آزادی
۲۸	۱-۲ تعادل فاز و درجه ی آزادی
۲۹	۲-۲ شرایط برقراری تعادل میان فازها
۳۰	۳-۲ سازنده های سیستم و سازنده های مستقل
۳۲	۴-۲ توصیف سیستم در تعادل های فازی
۳۲	۵-۲ درجات آزادی
۳۷	۶-۲ تعادل فاز در سیستم های واکنش پذیر
۴۱	پرسش و مسئله

۴۳	فصل سوم: تعادل فاز در سیستم‌های یک جسمی
۴۴	۱-۳ معرفی سیستم یک جسمی
۴۴	۲-۳ درجات آزادی یک سیستم یک جسمی
۴۶	۳-۳ معادله‌ی کلاپیرون - کلوزیوس
۵۲	۴-۳ نمودار تعادل فاز سیستم یک جسمی با شرکت سه فاز
۵۳	۵-۳ نمودار تعادل فاز آب
۵۶	۶-۳ نمودار تعادل فاز گوگرد
۵۷	۷-۳ نمودار تعادل فاز هلیوم - ۴
۵۷	۸-۳ دسته‌بندی تبدیل‌های فازی
۵۹	۹-۳ معادله‌های اهرنفتست در تبدیل فاز مرتبه‌ی دوم
۶۰	پرسش و مسئله

۶۳	فصل چهارم: نمودار تعادل فاز در سیستم‌های دو جسمی و سه جسمی
۶۴	۱-۴ بیان کلی در خصوص سیستم‌های دو جسمی و سه جسمی
۶۴	۲-۴ تعادل فاز در سیستم‌های دو جسمی
۶۵	۳-۴ تعادل میان محلول ایده‌آل و بخار آن در دمای ثابت
۶۷	۴-۴ تعادل میان محلول نایده‌آل و بخار آن در دمای ثابت
۶۹	۵-۴ قانون هنری در محلول‌های نایده‌آل
۷۲	۶-۴ نمودار جوش - غلظت در محلول ایده‌آل در فشار ثابت
۷۵	۷-۴ نمودار جوش - غلظت در محلول‌های نایده‌آل در فشار ثابت
۷۵	۸-۴ تعادل مایع - مایع در سیستم‌های دوتایی
۷۸	۹-۴ انحلال‌پذیری با نگاه ترمودینامیکی
۷۹	۱۰-۴ نمودار فاز انجماد - غلظت بدون تشکیل محلول جامد
۸۲	۱۱-۴ نمودار فاز انجماد - غلظت با تشکیل محلول جامد
۸۴	۱۲-۴ ترمودینامیک انجماد - غلظت
۸۹	۱۳-۴ نمودار تعادل فاز در سیستم‌های سه جسمی واکنش‌ناپذیر
۹۵	پرسش و مسئله

۱۰۱	فصل پنجم: الکترولیت‌ها و خواص آنها در محلول
۱۰۲	۱-۵ الکترولیت و محلول الکترولیت
۱۰۲	۲-۵ الکترولیت قوی و الکترولیت ضعیف
۱۰۳	۳-۵ تعادل و یونش الکترولیت‌های ضعیف
۱۰۶	۴-۵ خواص غلظتی محلول الکترولیت‌ها
۱۰۹	۵-۵ رسانایی الکتریکی محلول الکترولیت
۱۱۳	۶-۵ رسانایی الکتریکی هم‌ارز
۱۱۷	۷-۵ تحرک یونی
۱۱۸	۸-۵ عدد انتقالی یونی
۱۱۹	۹-۵ تأثیر بر همکنش‌های یونی بر رسانایی الکتریکی محلول
۱۲۰	۱۰-۵ غلظت یونی - قدرت یونی
۱۲۳	پرسش و مسئله

۱۲۷	فصل ششم: ترمودینامیک محلول‌های یونی و معادله‌های فعالیت و ضریب فعالیت
۱۲۸	۱-۶ تشکیل محلول‌های الکترولیت با نگاه ترمودینامیکی
۱۳۱	۲-۶ آنتالپی تشکیل یون در محلول
۱۳۳	۳-۶ آنتالپی و آنتروپی استاندارد آبپوشی یون‌ها
۱۳۵	۴-۶ آنتروپی استاندارد یون در محلول
۱۳۶	۵-۶ نایده‌آلی محلول‌های الکترولیت
۱۴۳	۶-۶ نظریه‌ی دبای - هوکل
۱۴۹	۷-۶ تجمع یونی
۱۵۱	پرسش و مسئله
۱۵۵	فصل هفتم: پتانسیل الکترودی و سلول‌های ولتایی
۱۵۶	۱-۷ معرفی کلی سلول‌های ولتایی
۱۵۶	۲-۷ پتانسیل الکترودی
۱۵۹	۳-۷ پتانسیل نسبی الکترودی
۱۶۵	۴-۷ دسته‌بندی الکترودها (نیم‌واکنش‌ها)
۱۶۹	۵-۷ بستگی پتانسیل الکترودی با غلظت در دمای ثابت
۱۷۲	۶-۷ سلول‌های ولتایی یا گالوانی
۱۸۰	۷-۷ دسته‌بندی سلول‌ها
۱۸۳	۸-۷ باتری‌ها
۱۸۶	۹-۷ سلول‌های سوختی
۱۸۸	۱۰-۷ ترمودینامیک سلول‌های ولتایی
۱۹۴	پرسش و مسئله
۱۹۹	فصل هشتم: الکترولیز
۲۰۰	۱-۸ معرفی کلی فرایند الکترولیز
۲۰۲	۲-۸ قوانین فارادی در الکترولیز
۲۰۶	۳-۸ ولتاژ و اضافه ولتاژ در الکترولیز
۲۰۸	۴-۸ الکترولیز محلول آبی الکترولیت‌ها
۲۰۹	۵-۸ رقابت یون‌ها برای شرکت در الکترولیز
۲۱۱	۶-۸ آب‌کاری الکتریکی
۲۱۲	۷-۸ تهیه‌ی فلز خالص از فلز ناخالص از راه الکترولیز
۲۱۳	پرسش و مسئله
۲۱۷	فصل نهم: مفاهیم اولیه‌ی سینتیک شیمیایی
۲۱۸	۱-۹ موضوع سینتیک شیمیایی
۲۱۸	۲-۹ واکنش شیمیایی
۲۲۲	۳-۹ سرعت واکنش
۲۲۷	۴-۹ قانون سرعت واکنش
۲۳۰	۵-۹ یکاهای ثابت سرعت واکنش
۲۳۳	۶-۹ مولکولاریته‌ی واکنش

۲۳۳	۷-۹ واکنش‌های برگشت‌پذیر و قانون اثر جرم
۲۳۵	پرسش و مسئله
۲۳۹	فصل دهم: سینتیک شیمیایی فرمولی
۲۴۰	۱-۱۰ نگرش کلی در سینتیک شیمیایی فرمولی
۲۴۰	۲-۱۰ فرمولبندی سینتیکی واکنش مرتبه‌ی اول
۲۴۵	۳-۱۰ فرمولبندی سینتیکی واکنش‌های مرتبه‌ی دوم
۲۵۰	۴-۱۰ فرمولبندی سینتیکی واکنش یک طرفه‌ی مرتبه‌ی n
۲۵۴	۵-۱۰ واکنش مرتبه‌ی صفرم
۲۵۵	۶-۱۰ واکنش‌های موازی
۲۵۷	۷-۱۰ واکنش‌های پی‌درپی
۲۵۸	۸-۱۰ فرمولبندی سینتیکی واکنش‌های برگشت‌پذیر
۲۶۲	۹-۱۰ اصل موازنه‌ی تفصیلی
۲۶۳	۱۰-۱۰ اثر دما روی سرعت واکنش‌های شیمیایی
۲۶۹	پرسش و مسئله
۲۷۵	فصل یازدهم: نظریه‌های سینتیکی
۲۷۶	۱-۱۱ نظریه‌ی برخوردی سرعت واکنش
۲۸۷	۲-۱۱ نظریه‌ی حالت گذار یا تشکیل کمپلکس فعال
۲۹۲	۳-۱۱ نظریه‌ی حالت گذار با نگاه ترمودینامیکی
۲۹۵	۴-۱۱ اثر تونلی
۲۹۵	۵-۱۱ نظریه‌ی حالت گذار با شرکت واکنش‌دهنده‌های یونی
۳۰۱	۶-۱۱ نظریه‌ی لیندمن در واکنش‌های یک مولکولی در فاز گاز
۳۰۶	پرسش و مسئله
۳۱۱	فصل دوازدهم: مکانیسم واکنش - واکنش‌های کاتالیز شده
۳۱۲	۱-۱۲ مکانیسم واکنش کلی
۳۱۲	۲-۱۲ ویژگی‌های یک مکانیسم
۳۱۳	۳-۱۲ مکانیسم و عبارت سرعت واکنش
۳۲۰	۴-۱۲ واکنش‌های زنجیری
۳۲۲	۵-۱۲ واکنش‌های فتوشیمیایی
۳۲۴	۶-۱۲ واکنش‌های کاتالیز شده
۳۳۲	۷-۱۲ فرایند جذب سطحی
۳۳۸	۸-۱۲ سرعت واکنش کاتالیز شده روی سطح یک جامد
۳۴۰	۹-۱۲ واکنش‌های آنزیمی
۳۴۴	پرسش و مسئله
۳۵۱	پیوست ۱: برخی ثابت‌های بنیادی و دانستنی‌های کلی
۳۵۳	پیوست ۲: مفاهیم بنیادی فصل‌های کتاب به تفکیک
۳۶۷	مراجع

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار

کتاب حاضر در ارتباط با سرفصل‌های درس شیمی فیزیک ۲ که یکی از دروس اصلی دوره‌ی کارشناسی شیمی است نگارش یافته است. مطالب کتاب برای مطالعه‌ی دانشجویان کارشناسی شیمی در گرایش‌های مختلف بسیار سودمند است و امید است که آنان بتوانند بهره‌ی وافیه از آن ببرند.

کتاب دارای سه بخش است که عبارت‌اند از محلول‌ها و تعادل فاز، الکتروشیمی و سینتیک شیمیایی. هر بخش خود دارای چهار فصل است. در نگارش کتاب سعی شده از شیوه‌ای ساده و روان بهره گرفته شود تا مطالعه‌ی آن برای دانشجویان گرامی و سایر علاقه‌مندان آسان و دلپذیر باشد.

در هر فصل، علاوه بر پرسش و مسائل پایانی، تعداد قابل توجهی مثال‌های حل شده، پرسش، تمرین و فعالیت علمی نیز گنجانیده شده است تا دانشجویان با مطالعه‌ی آنها بتوانند مطالب هر فصل را به خوبی یاد بگیرند و از آن بهره ببرند.

به دانشجویان گرامی توصیه می‌شود، مطالب هر فصل را با حوصله و دقت کافی مطالعه نمایند، مثال‌های حل شده در هر فصل را به خوبی از نظر بگذرانند، به پرسش‌ها و تمرین‌های داخل فصل پاسخ دهند، فعالیت‌های علمی ارائه شده را انجام دهند و تمرین‌ها و مسائل پایانی هر فصل را حل نمایند. یقیناً موفقیت آنان در درس شیمی فیزیک ۲، از این راه بهتر میسر خواهد شد.

در بخش محلول‌ها و تعادل فاز، به محلول‌های الکترولیت‌ها، تعادل فاز و درجه‌ی آزادی در سیستم‌های یک جسمی، دو جسمی و سه جسمی پرداخته‌ایم. بخش الکتروشیمی شامل محلول‌های الکترولیت، نیم سلول‌ها و سلول‌های ولتایی و فرایند الکترولیز است. در بخش پایانی که سینتیک شیمیایی نام دارد، مفاهیم اولیه‌ی سینتیک شیمیایی، سینتیک شیمیایی فرمولی، نظریه‌های ساده‌ی سینتیکی، مکانیسم واکنش‌ها و واکنش‌های کاتالیز شده را مورد بحث قرار داده‌ایم.

دکتر حسین آقائی و دکتر مهران آقائی

اسفند ۱۳۹۲

فصل اول

محلول نالکترولیت‌ها با نگرش ترمودینامیکی

هدف کلی

یادگیری خواص محلول نالکترولیت و نکات ترمودینامیکی آن

هدف‌های یادگیری

دانشجو پس از یادگیری مطالب این فصل باید بتواند:

۱. محلول و معیارهای غلظت را شرح دهد.
۲. توابع ترمودینامیکی تشکیل محلول ایده‌آل و محلول نایده‌آل را شرح دهد و آنها را با هم مقایسه نماید.
۳. ارتباط فعالیت یک جزء از محلول با غلظت آن را بیان کند.
۴. خواص غلظتی محلول و کاربردهای آن را توضیح دهد.
۵. فرایند اسموز و اسموز معکوس و اهمیت آن را بیان کند.
۶. تابع مولی جزیی و اهمیت آن در مطالعه‌ی محلول‌ها و به ویژه پتانسیل شیمیایی را تجزیه و تحلیل نماید.
۷. محلول ایده‌آل و قانون راول را تجزیه و تحلیل نماید.
۸. محلول ایده‌آل را از دید برهمکنش‌های مولکولی مورد بحث قرار دهد.

۱-۱ توصیف کلی محلول

محلول مخلوط همگنی^۱ از دو یا چند جسم شیمیایی است؛ مانند محلول شکر در آب، محلول ید در اتانول، محلول سولفوریک اسید در آب و همگن یعنی آن که خواص محلول به ویژه نسبت اجزای سازنده^۲ محلول در تمام نقاط آن یکسان باشد. سازنده‌های محلول^۳، همان اجسام شیمیایی تشکیل دهنده‌ی محلول هستند.

براساس یک قاعده‌ی سنتی، از سازنده‌ای که مقدار نسبی آن در محلول خیلی بیشتر از سایر سازنده‌های محلول است، به عنوان حلال^۴ یاد می‌شود. بقیه‌ی سازنده‌های محلول به عنوان حل شده^۵ می‌باشند.

محلول‌ها از لحاظ حالت فیزیکی ممکن است دارای حالت مایع، جامد یا گاز باشند. محلول‌هایی که در بالا از آنها نام برده شد به حالت مایع‌اند. طلای زینتی محلول جامدی از طلا و مس است. مخلوط دو یا چند گاز به عنوان یک محلول به حالت گاز است؛ مانند هوای پاک که یک محلول گازی است. اگر ذرات یک مخلوط به حالت گاز دارای بار الکتریکی باشند، از آن به عنوان یک مخلوط به حالت پلاسما^۶ یاد می‌شود.

۲-۱ غلظت محلول

غلظت یک محلول بیانگر مقدار نسبی جسم حل شده در برابر مقدار محلول یا مقدار حلال است. معیارهایی که به‌طور مرسوم برای بیان غلظت محلول‌ها به کار می‌روند عبارت‌اند از: مولاریته، مولالیت، کسر مولی^۷ و

مولاریته‌ی محلول، M ، تعداد مول‌های جسم حل شده در ۱ لیتر محلول در دمای ثابت را می‌رساند.

مولالیت‌ی محلول، m ، تعداد مول‌های جسم حل شده در ۱ کیلوگرم (۱۰۰۰ گرم) حلال را می‌رساند.

1. homogeneous
2. composition
3. components
4. solvent
5. solute
6. plasma
7. molarity, molality, mole fraction

۳ محلول نالکترولیت‌ها با نگرش ترمودینامیکی

کسر مولی، x ، هر یک از سازنده‌های محلول، تعداد مول‌های آن سازنده را در ۱ مول محلول بیان می‌کند (۱ مول محلول یعنی آن که مجموع مول‌های سازنده‌های محلول در آن، ۱ مول است).

فعالیت ۱-۱: معیارهای دیگری را برای بیان غلظت، مانند مقدار گرم جسم حل شده در ۱ لیتر محلول، درصد وزنی یا جرمی، درصد حجمی، ppm و ppb^۱ از سایر منابع علمی پیدا کنید و کاربردهای آنها را توضیح دهید.

۱-۳ نگاه ترمودینامیکی به محلول‌ها

از نگاه ترمودینامیکی، می‌توان محلول‌ها را به ایده‌آل و نایده‌آل^۲ تقسیم نمود (در اینجا به محلول‌های نالکترولیت پرداخته می‌شود، سازنده‌های محلول در محلول‌های نالکترولیت در شکل مولکول یا اتم هستند).

در یک محلول ایده‌آل، پتانسیل شیمیایی^۳ (انرژی آزاد گیبس مولی)، μ ، هر یک از سازنده‌های آن، i ، از معادله‌ی زیر پیروی می‌کند

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (1-1)$$

x_i کسر مولی سازنده‌ی i در محلول است، μ_i° پتانسیل شیمیایی استاندارد جسم i است و نظیر موقعی است که $x_i = 1$ باشد، یعنی پتانسیل شیمیایی جسم خالص i ، T دما در مقیاس کلوین است که ثابت در نظر گرفته می‌شود.

در محلول ایده‌آل، سازنده‌های آن به گونه‌ی کاملاً تصادفی در هم پراکنده می‌شوند؛ شدت برهمکنش مولکول‌های ناهمانند در محلول در حد میانگین شدت مولکول‌های همانند در سازنده‌های خالص است و ساختار مولکولی سازنده‌ها و اندازه آنها در مقیاس زیادی شبیه هم است. برای مثال، این ویژگی‌ها در محلول «بنزن - تولوئن» در حد رضایت‌بخش برقرار است. چرا؟

1. weight or mass percent, volume percent, part per million, part per billion

2. ideal solution, nonideal solution

3. chemical potential

در محلول ایده‌آل، وقتی سازنده‌های آن در فشار و دمای ثابت در هم حل می‌شوند، گرمایی مبادله نمی‌شود؛ یعنی $q_p = 0$ و $\Delta H = 0$. این نتیجه را به صورت زیر بیان می‌کنند

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0 \quad (2-1) \text{ «برای محلول ایده‌آل»}$$

ΔH_{mix} تغییر آنتالپی^۲ را در تشکیل محلول از سازنده‌های آن در فشار و دمای ثابت می‌رساند و سازنده‌ها در موقع حل شدن در هم باید همدم باشند. در موقع تشکیل محلول ایده‌آل در فشار و دمای ثابت، تغییر حجم نیز پیش نمی‌آید، پس

$$\Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad (3-1)$$

یعنی حجم محلول در فشار و دمای ثابت برابر با مجموع حجم سازنده‌های خالص آن است. با در نظر گرفتن معادله‌ی ترمودینامیکی

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \quad (4-1)$$

در دما و فشار ثابت، به این نتیجه می‌رسیم که تغییر انرژی درونی، ΔU ، نیز در تشکیل محلول ایده‌آل برابر با صفر است

$$\Delta U_{\text{mix}} = 0 \quad (5-1)$$

برخلاف موردهایی که ذکر شد، میزان بی‌نظمی در تشکیل محلول‌های ایده‌آل، در دمای ثابت، افزایش می‌یابد و با افزایشی در آنتروپی^۳ همراه است. در واقع یک محلول از دید مولکولی، نامنظم‌تر از سازنده‌های خالص آن است. از راه‌های ساده‌ی آماری نتیجه می‌شود که تغییر آنتروپی، ΔS_{mix} ، در تشکیل محلول‌های ایده‌آل با دو سازنده، در دمای ثابت، از معادله‌ی زیر حساب می‌شود

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (6-1)$$

۱. زیروند mix برگرفته از واژه‌ی mixing به معنای اختلاط است.

2. enthalpy change

3. entropy

۵ محلول نالکترولیت‌ها با نگرش ترمودینامیکی

n_1 و n_2 به ترتیب تعداد مول‌های سازنده‌ی ۱ و ۲ در محلول را می‌رساند. برای تشکیل ۱ مول محلول

$$\Delta S_{\text{mix}(m)} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (7-1)$$

تغییر انرژی گیبس، ΔG_{mix} ، (همان تغییر انرژی آزاد گیبس^۱) در تشکیل محلول، در دمای ثابت، با در نظر گرفتن معادله‌ی ترمودینامیکی

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8-1)$$

و معادله‌های (۱-۲) و (۱-۶) چنین است

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (9-1)$$

و برای ۱ مول محلول

$$\Delta G_{\text{mix}(m)} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (10-1)$$

تغییر انرژی آزاد هلمهولتز^۲، ΔA_{mix} ، در تشکیل محلول‌های ایده‌آل در دما و فشار ثابت با در نظر گرفتن معادله‌ی ترمودینامیکی

$$\Delta A = \Delta G - P\Delta V \quad (11-1)$$

و معادله‌های (۱-۳) و (۱-۹) عبارت است از

$$\Delta A_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (12-1)$$

۱-۴ محلول‌های ایده‌آل و قانون راول

محلول ایده‌آلی را که از دو سازنده‌ی مایع، ۱ و ۲، مانند بنزن، B، و تولوئن، T، درست شده است در ظرف در بسته‌ای در دمای ثابت در نظر بگیرید. این محلول با مخلوط بخارهای حاصل از آن که بر بالای محلول در ظرف در بسته جمع می‌شود به تعادل می‌رسد. (شکل ۱-۱). فشار بخار تعادلی جزئی سازنده‌ی ۱ بر بالای محلول را با P_1 و از

1. Gibbs free energy change

2. Helmholtz free energy change

۶ شیمی فیزیک ۲

سازنده‌ی ۲ را با P_2 نشان می‌دهیم. علاوه بر آن، فشار بخار تعادلی هر یک از سازنده‌های خالص در دمای محلول را با P_1° و P_2° بیان می‌کنیم (فرض می‌کنیم که محلول فقط دارای دو سازنده است). بررسی‌های تجربی نشان می‌دهند که برای فشار بخار تعادلی هر یک از سازنده‌های چنین محلولی، می‌توانیم معادله‌ای به شرح زیر را بنویسیم

$$\frac{P_1}{P_1^\circ} = x_1 \quad ; \quad \frac{P_2}{P_2^\circ} = x_2 \quad (۱۳-۱)$$

فعالیت ۱-۲: (الف) در هر مورد، گزینه‌ی درست را در ارتباط با محلول ایده‌آل در دما و فشار ثابت مشخص کنید

گرمای مبادله شده	ΔH_{mix}	ΔV_{mix}	ΔS_{mix}	ΔG_{mix}	ΔA_{mix}
—○—	—○—	—○—	—○—	—○—	—○—
>○	>○	>○	>○	>○	>○
<○	<○	<○	<○	<○	<○

(ب) ΔS_{mix} را در ازای تشکیل ۱ مول محلول ایده‌آل در غلظت‌های:

$$x_1 = 0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/5, 0/6, 0/7, 0/8, 0/9, 1$$

حساب کنید و نمودار ΔS_{mix} را برحسب x_2 در صفحه‌ی $\Delta S - x_2$ ترسیم کنید. این نمودار دارای چه ویژگی است؟ بیشینه‌ی آن در چه غلظتی از محلول پدیدار می‌شود و دلیل آن کدام است؟

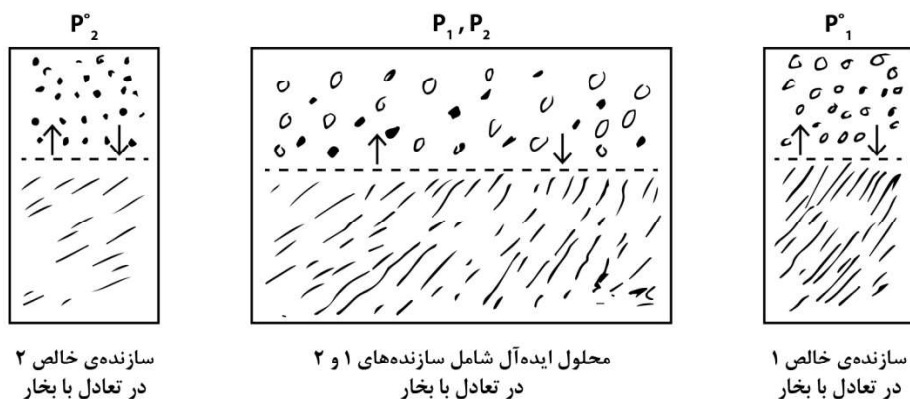
(پ) محاسبه و ترسیم در مورد ΔG_{mix} را تکرار کنید و به سؤال مربوط به آن پاسخ دهید.

(ت) مقایسه‌ی ΔG_{mix} با ΔA_{mix} در مورد محلول داده شده کدام است؟

(ث) سه محلول متفاوت را نام ببرید که تا حدودی ایده‌آل باشند و دلیل خودتان را مبنی بر ایده‌آل بودن آنها بیان کنید.

هر یک از تساوی‌های داده شده در (۱۳-۱) بیانگر قانون راول' است و در عین حال به عنوان معیاری برای تشخیص محلول‌های ایده‌آل نیز می‌باشد. در واقع به‌طور مرسوم، اغلب گفته می‌شود محلولی ایده‌آل است که از قانون راول پیروی کند.

۷ محلول نالکترولیت‌ها با نگرش ترمودینامیکی



شکل ۱-۱. یک محلول ایده‌آل در تعادل با بخار خود در دمای ثابت و هر یک از سازنده‌های خالص که با بخار خود در دمای ثابت در حال تعادل است.

۵-۱ محلول ایده‌آل و پتانسیل شیمیایی

پتانسیل شیمیایی هر یک از سازنده‌های یک مخلوط همگن بیانگر انرژی گیس مولی^۱ آن در شرایط مخلوط است. همانگونه که دیدید پتانسیل شیمیایی را با نماد μ نشان می‌دهند و آن را برحسب J mol^{-1} بیان می‌کنند. مقدار پتانسیل شیمیایی هر یک از سازنده‌های یک مخلوط همگن تابع طبیعت آن سازنده و دما و غلظت آن است. برای یک محلول ایده‌آل شامل دو سازنده در دمای ثابت، داریم

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \quad ; \quad \mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2 \quad (1-14)$$

موقعی که x_i به سمت ۱ میل کند، μ_i و μ_i° بر هم منطبق می‌شوند. چرا؟ با توجه به آن، تعریف روشنی از μ_i° را ارایه دهید. i بیانگر سازنده‌ی مورد نظر است و x_i کسر مولی آن را در محلول می‌رساند.

پرسش ۱-۱. تفاوت $\mu_1 - \mu_1^\circ$ را در موقعی که $x_1 = 0.4$ است در دمای 300 K حساب کنید ($R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). اگر x_1 در دمای داده شده دو برابر شود، پتانسیل شیمیایی آن چند ژول تغییر خواهد کرد؟

1. molar Gibbs energy

تذکر. مقدار مطلق μ_i قابل تخمین نیست؛ اما می توان تغییر آن را به تخمین در آورد. چگونه؟

پرسش ۱-۲. یک جامد نافرار مانند شکر در یک حلال مایع تبخیرپذیر حل شده و محلول ایده آلی به حالت مایع را درست کرده است.

(الف) اگر فشار بخار تعادلی حلال خالص و فشار بخار تعادلی حلال بر بالای محلول در دمای یکسان به ترتیب ۱۰۰ Torr و ۹۵ Torr باشد، کسر مولی حلال در محلول کدام است؟

(ب) اگر تعداد مول های حلال در محلول برابر با ۲/۸۵ باشد، تعداد مول های حل شده در آن کدام است؟

۱-۶ مقایسه ی دمای جوش حلال با دمای جوش محلول در فشار خارجی یکسان

در اینجا، این مقایسه را در مورد یک حلال تبخیرپذیر و یک حل شدنی نافرار به بحث می گذاریم (مانند محلول شکر در آب). دیدید که در موقع ایده آل بودن چنین محلولی داریم

$$x_s = \frac{P_s}{P_s^\circ} \quad \text{«زیروند S بیانگر حلال است»} \quad (1-15)$$

چون در حالت کلی $x_s < 1$ است، پس $P_s < P_s^\circ$ ؛ یعنی فشار بخار تعادلی حلال بر بالای محلول، P_s ، از فشار بخار تعادلی حلال خالص، P_s° ، کوچک تر است (در دمای یکسان).

اکنون حلال خالصی را که در دمای T_b° در حال جوشیدن است، در نظر بگیرید. اگر یک حل شدنی نافرار در این شرایط در آن حل کنیم، فشار بخار آن از P_s° به P_s کاهش می یابد و از جوش می افتد. چرا؟ در واقع، یک مایع یا یک محلول به حالت مایع در دمایی، در زیر یک فشار ثابت خارجی، به جوش می آید که فشار بخار تعادلی آن دست کم برابر با فشار ثابت خارجی شود. از این رو، هر عاملی که فشار بخار یک مایع یا یک محلول در حال جوش را در فشار ثابت خارجی، کاهش دهد، باعث از جوش افتادن آن می شود. بدین سان، در دمایی که یک حلال خالص در شرایط داده شده

۹ محلول نالکترولیت‌ها با نگرش ترمودینامیکی

به حال جوش است، محلول آن در زیر نقطه جوش می‌باشد (باید به یاد داشت که حل شده نافرار است). بنابراین، برای آن که چنین محلولی به نقطه‌ی جوش برسد، باید دمای آن را به میزان مناسبی از دمای جوش حلال بالاتر برد. این افزایش دما را با ΔT_b نشان می‌دهند و از آن به نام افزایش دمای جوش محلول یاد می‌کنند

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ \quad (۱۶-۱)$$

T_b و T_b° به ترتیب دمای جوش نرمال^۱ محلول و حلال را می‌رساند. دمای جوش نرمال دمایی است که مایع در زیر فشار ثابت خارجی ۱ atm یا ۱ bar به جوش می‌آید. در اینجا باید به دقت به یاد داشت که منظور از دمای جوش محلول، دمای آغاز به جوش محلول است؛ زیرا محلول دمای جوش ثابتی ندارد. از همین رو، از دمای آغاز به جوش محلول، به عنوان نقطه‌ی جوش یا دمای جوش آن یاد می‌شود. مقدار ΔT_b تابع غلظت محلول و طبیعت حلال است که در ادامه‌ی این فصل به آن خواهیم پرداخت.

۷-۱ خواص غلظتی محلول

خواص غلظتی^۲ محلول، خواصی هستند که بستگی مستقیمی با غلظت محلول دارند. آشنادترین این خواص عبارت‌اند از کاهش فشار بخار محلول، افزایش نقطه‌ی جوش (دمای جوش) محلول، کاهش دمای انجماد محلول و فشار اسموزی محلول.

کاهش فشار بخار محلول

معادله‌ی (۱۵-۱) را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم

$$P_s = P_s^\circ x_s \quad (۱۷-۱) \text{ «حل شده نافرار است»}$$

چون « $1 = x_{\text{حل شده}} + x_{\text{حلال}}$ » است، پس معادله‌ی (۱۷-۱) به صورت زیر نیز قابل بازآرایی است

$$P_s = P_s^\circ (1 - x_{\text{حل شده}})$$

1. normal boiling point
2. colligative properties

و یا

$$\Delta P = P_s^\circ - P_s = P_s^\circ x_{\text{حل شده}} \quad (18-1)$$

در نتیجه

$$x_{\text{حل شده}} = \frac{\Delta P}{P_s^\circ} \quad (19-1)$$

چون حل شده $x_{\text{غلظت جسم حل شده}}$ برحسب کسر مولی را می‌رساند، پس ΔP و همین طور $\Delta P/P_s^\circ$ به عنوان یک خاصیت غلظتی است.

افزایش دمای جوش محلول

دیدید که افزایش دمای جوش محلول ناشی از کاهش فشار بخار حلال در نتیجه‌ی حل شدن یک حل شدنی نافرار در آن است. از این رو، چون کاهش فشار بخار محلول یک خاصیت غلظتی است، پس افزایش دمای جوش محلول نیز به عنوان یک خاصیت غلظتی می‌باشد.

بستگی افزایش دمای جوش محلول ایده‌آل، ΔT_b ، با مولالیت، m ، جسم حل شده به صورت زیر است

$$\Delta T_b = k_b m \quad (20-1) * \text{«حل شدنی نافرار است»}$$

k_b ثابت مولالی افزایش دمای جوش نام دارد و از ویژگی‌های حلال است. عبارت ترمودینامیکی آن به صورت زیر است

$$k_b = \frac{MRT_b^\circ}{\Delta H_{\text{vap}}^\circ} \quad (21-1)$$

M جرم ۱ مول حلال به کیلوگرم را می‌رساند، R ثابت عمومی گازها است $(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ ، T_b° دمای جوش نرمال حلال برحسب کلوین است و $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ آنتالپی مولی تبخیر حلال برحسب ژول بر مول در دمای جوش نرمال می‌باشد. در جدول ۱-۱ ثابت مولالی افزایش دمای جوش و ثابت مولالی کاهش دمای انجماد چند حلال آشنا گردآوری شده است.

* زیروندهای b و f برگرفته از واژه‌های bioling و freezing است که به ترتیب جوشش و انجماد را می‌رساند. نقطه‌ی انجماد و ذوب، melting، یک مایع خالص بر هم منطبق است.

نکته. باید به خاطر داشت که M در معادله‌ی (۱-۲۱)، جرم ۱ مول جسم حل شده را برحسب کیلوگرم می‌رساند (و نه برحسب گرم).

کاهش دمای انجماد محلول

دمای انجماد (دمای آغاز به انجماد)، T_f ، یک محلول که شامل یک جسم حل شدنی نافرار و یک حلال تبخیرپذیر است، پایین‌تر از دمای انجماد حلال خالص آن، T_f° ، است، به گونه‌ای که $\Delta T_f = T_p^\circ - T_f$ بستگی مستقیمی با مولالیتیه‌ی جسم حل شده دارد

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f = k_f m \quad ; \quad \Delta T_f = T_f - T_f^\circ = -k_f m \quad (۲۲-۱)$$

k_f ثابت مولالی کاهش دمای انجماد است که از ویژگی‌های حلال می‌باشد و عبارت ترمودینامیکی آن به صورت زیر است

$$\Delta T_f = \frac{MRT_f^{\circ}}{\Delta H_m} \quad (۲۳-۱)$$

M جرم ۱ مول حلال بر حسب کیلوگرم را می‌رساند، T_f° دمای انجماد حلال خالص در فشار ۱ اتمسفر یا ۱ بار است و ΔH_m° آنتالپی مولی ذوب حلال خالص در دمای انجماد نرمال آن می‌باشد.

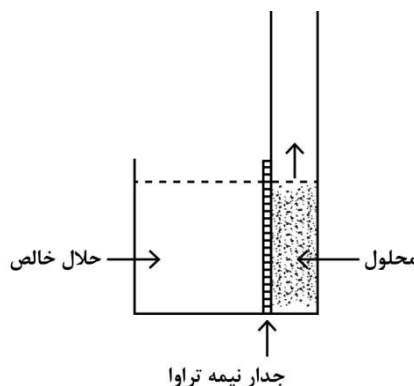
با نگاه به معادله‌ی (۱-۲۲)، به آسانی پی می‌بریم که ΔT_f یک خاصیت غلظتی است.

جدول ۱-۱. ثابت‌های مولالی افزایش دمای جوش، k_b ، و کاهش دمای انجماد، k_f ، برای چند حلال آشنا در فشار ۱ atm

حلال	نقطه‌ی جوش نرمال / °C	نقطه‌ی انجماد نرمال / °C	k_b / Km^{-1}	k_f / Km^{-1}
آب	۱۰۰	-۰-۰	۰/۵۱	۱/۸۶
اتانول	۷۸/۴	-۱۱۴/۶	۱/۲	۱/۹۹
کلروفرم	۶۱/۳	-۶۳/۵	۳/۷۷	۴/۶۸
بنزن	۸۰/۱	۵/۵	۲/۶۳	۵/۱۲

فشار اسموزی

فرایند اسموز^۱ شامل مهاجرت مولکول‌های حلال از حلال خالص به درون محلول از راه یک جدار نیمه تراوا است؛ جداری که عبور مولکول‌های حلال از آن ممکن است، اما عبور مولکول‌های حل شده از آن ممکن نمی‌باشد. برای توضیح این فرایند، ظرف دوخانه‌ای را در نظر بگیرید که به وسیله‌ی یک جدار نیمه تراوا از هم جدا شده است (شکل ۲-۱). در خانه‌ی سمت چپ از حلال خالص مثلاً آب و در خانه‌ی سمت راست محلولی مانند شکر در آب بریزید. (جدار نیمه تراوا آن است که حلال از منافذ آن عبور کند، اما حل شده نتواند عبور نماید).



شکل ۲-۱. نمایشی از فرایند اسموز و یک اسموزسنج ساده.

در آغاز، سطح حلال خالص و محلول در یک راستا است. با شروع آزمایش، مولکول‌های حلال از حلال خالص از راه جدار نیمه تراوا روانه‌ی محلول می‌شوند و حجم محلول را افزایش می‌دهند و محلول از شاخه باریک سمت راست شروع به بالا رفتن می‌کند. چرا؟ در واقع، براساس معادله (۱-۱)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad * (1-1)$$

پتانسیل شیمیایی حلال خالص بزرگ‌تر از پتانسیل شیمیایی آن در محلول است؛ زیرا غلظت حلال در حلال خالص بزرگ‌تر از غلظت آن در محلول است (کسر مولی حلال

1. osmosis

* حرف ت به معنای تکراری است.

۱۳ محلول نالکترولیت‌ها با نگرش ترمودینامیکی

در حلال خالص برابر با ۱ است، در حالی که در محلول کوچک‌تر از یک است). نظر به اینکه پتانسیل شیمیایی همانند یک عامل پیشران عمل می‌کند، باعث می‌شود که مولکول‌های هر نوع ماده از محیطی که در آن پتانسیل شیمیایی بالاتری دارند به محیطی که در آن پتانسیل شیمیایی کوچک‌تری دارا می‌شوند جابه‌جا شوند و فرایند اسموز را رقم بزنند.

اکنون اگر بخواهیم از مهاجرت مولکول‌های حلال از حلال خالص به درون محلول جلوگیری نماییم، یک راه ساده آن است که یک فشار خارجی اضافی مناسبی برابر با π را بر روی محلول اعمال کنیم، به گونه‌ای که هیچ جابه‌جایی خالصی از مولکول‌های حلال بین دو خانه صورت نگیرد. این فشار اضافی همان فشار اسموزی^۱ است که با نماد π معرفی می‌شود. این فشار در دمای ثابت و در شرایط نسبتاً ایده‌آل بودن محلول، با مولالیتیهی محلول، M ، به طور مستقیم متناسب است، به گونه‌ای که:

$$\pi = MRT \quad \text{«در محلول‌های رقیق می‌توان از مولالیتیه هم استفاده نمود»} \quad (۲۴-۱)$$

وقتی π برحسب اتمسفر، M برحسب مول بر لیتر و T برحسب کلوین بیان شود، مقدار R برابر با $R = 0.08206 \text{ Latm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ خواهد شد، و یا می‌توان معادله را با واحدهای سیستم SI حل نمود. در آن صورت، π برحسب پاسکال، M برحسب مول بر مترمکعب، $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ و T برحسب کلوین خواهد بود.

اگر فشار خارجی اضافی روی محلول اعمال نشود، محلول از لوله‌ی اسموزسنج (شاخه سمت راست در شکل ۱-۲) بالا خواهد رفت تا جایی که فشار ناشی از وزن محلول در لوله‌ی اسموزسنج با فشار اسموزی گفته شده، یکی شود. این فشار با استفاده از واحدهای سیستم SI عبارت است از

$$\pi = \rho gh \quad (۲۵-۱)$$

در حالی که π فشار اسموزی برحسب پاسکال است؛ ρ جرم حجمی محلول برحسب کیلوگرم بر مترمکعب است؛ g گرانش برحسب ms^{-2} و h ارتفاع برحسب متر می‌باشد.

1. osmotic pressure

اسموز معکوس

اگر فشار اضافی وارد شده بر سطح محلول در شکل ۱-۲، به میزان قابل توجهی بزرگتر از π باشد، مولکولهای حلال از محلول روانه‌ی حلال خالص می‌شوند و فرایند اسموز معکوس^۱ شکل می‌گیرد. در واقع، فشار اضافی خارجی که به محلول وارد می‌شود پتانسیل شیمیایی مولکول‌ها در محلول را بالا می‌برد، به حدی که پتانسیل شیمیایی مولکولهای حلال در محلول بزرگتر از پتانسیل شیمیایی آنها در حلال خالص می‌شود که این امر باعث روانه شدن مولکولهای حلال از محلول به حلال خالص می‌گردد.

از اسموز معکوس برای شیرین کردن آب دریا استفاده می‌شود. غشاء به کار رفته در اسموز معکوس، علاوه بر نیمه تراوا بودن، باید پرمقاومت، دارای ساختار ویژه و بازدهی بالایی باشد.

پرسش ۱-۳. (الف) کدام عامل در میزان افزایش دمای جوش محلول، کاهش دمای انجماد آن و فشار اسموزی آن تأثیر بیشتری دارد؟ طبیعت حلال، غلظت حل شده، طبیعت حل شده، فشار.

(ب) اگر کاهش دمای انجماد محلول رقیقی از شکر در آب برابر با 0.20°C باشد، فشار اسموزی آن در دمای 300K برحسب اتمسفر و پاسکال کدام است؟ (مولاریته و مولالیتیه‌ی محلول را به طور تقریب یکی فرض کنید).

(پ) دقت معادله‌هایی که خواص غلظتی محلول را بیان می‌کنند، در محلولهای رقیق بالاتر است، یا در محلولهای غلیظ؟ چرا؟

(ت) کاهش دمای انجماد در محلول حاصل از حل کردن ۱ گرم ساکاروز در ۱۰۰ گرم آب بیشتر است یا ۱ گرم گلوکز در ۱۰۰ گرم آب؟ چرا؟

(ث) مقایسه‌ی دمای انجماد گلیکول خالص و محلول آب در گلیکول کدام است؟

(ج) کاربرد و سودمندی‌های اسموز معکوس کدام است؟

مثال ۱-۱: دمای جوش نرمال بنزن در نتیجه‌ی حل کردن ۲/۵۶ گرم گوگرد در ۱۰۰ گرم از آن به مقدار $0/253^{\circ}\text{C}$ افزایش می‌یابد. جرم مولکولی گوگرد را حساب کنید و از آن، به فرمول مولکولی گوگرد برسید.

حل. در گام نخست، مولالیت‌ی گوگرد را در محلول حساب می‌کنیم (به کمک معادله‌ی ۱-۲۰)

$$m = \frac{\Delta T_b}{k_b} = \frac{0/253}{2/53} = 0/1$$

اکنون با توجه به تعریف مولالیت

$$m = \frac{\text{جرم مولی حل شده} / \text{جرم حل شده}}{\text{جرم حلال به کیلوگرم}} = \text{مولالیت}$$

$$\Rightarrow (\text{جرم حلال به کیلوگرم} \times m) / \text{جرم حل شده} = \text{جرم مولی حل شده}$$

می‌رسیم به

$$\text{جرم مولی حل شده} = 2/56 \text{ g} \div (0/1 \times 0/1) = 256 \text{ g mol}^{-1}$$

با نوشتن فرمول مولکولی گوگرد به صورت S_n می‌رسیم به

$$256 \text{ g mol}^{-1} = 32 \text{ g} \times n \Rightarrow n = 8 \Rightarrow \text{فرمول مولکولی گوگرد} = S_8$$

تمرین. دمای آغاز به انجماد محلول حاصل از حل کردن ۱ گرم تولوئن در ۱۰۰ گرم بنزن در فشار ثابت را حساب کنید.

۸-۱ محللول‌های ایده‌آل از دید برهمکنش‌های مولکولی

مولکول‌های یک مایع برهمکنش‌های گوناگونی با یکدیگر دارند که بیشتر آنها از نوع جاذبه‌اند؛ مانند جاذبه‌های وان‌دروالسی، لُندنی و ... در واقع، دلیل به وجود آمدن حالت مایع در نتیجه‌ی همین برهمکنش‌های جاذبه است. در مایع خالص، جاذبه‌ها بین مولکول‌های یکسان برقرار است؛ اما جاذبه‌ها در محلول، هم بین مولکول‌های یکسان و هم نایکسان برقرار است که بیشتر نایکسان‌اند. اکنون اگر شدت جاذبه‌ی بین دو مولکول نایکسان در محلول، در حد میانگین شدت جاذبه‌ی میان دو مولکول در سازنده‌های خالص باشد، محلول ایده‌آل است و در غیر این صورت نایده‌آل است.