الموضوع: التاريخ: ٦ / ٤ / ٢٠١٣
الثلاثاء

المحاليل غير المثالية
"Non-Ideal Solution"

* عند الكلام عن المحاليل المثالية تبين أن قوة الجذب بين الجزيئات الموجودة في المحلول أو الخليط متساوية.
* أما في المحاليل الغير مثالية فأن قوة الجذب بين الجزيئات في المحلول تكون مختلفة.

فأذا كانت قوة الجذب بين جزيئات المذاب والمذيب (م-ذ) أكبر من قوة الجذب بين جزيئات المادة المذابة (م-م) أو جزيئات المذيب (ذ-ذ) فأن ضغط بخار المحلول في هذه الحالة يصبح أقل من المتوقع نظرياً حسب قانون راؤلت Raoult's Law.

واذا كانت قوة الجذب بين جزيئات المذاب والمذيب (م-ذ) أقل من قوة الجذب بين جزيئات المذاب (م-م) وجزيئات المذيب (ذ-ذ) فأن ضغط بخار المحلول في هذه الحالة يصبح أكبر من المتوقع نظرياً حسب قانون راؤلت Raoult's Law.

بتوضيح أكثر ←

اذا مزج سائلان متطايران أحدهما يمثل المذيب والآخر يمثل المذاب دون ان يصاحب مزجهما امتصاص أو انبعاث للحرارة فأن محلولهما يعتبر مثالي، ويخضع ضغط بخارهما الجزيئي وكذلك الضغط الكلي للمحلول لقانون راؤلت.

أما اذا صاحب مزج سائلان متطايران (المذاب والمذيب) انبعاث أو امتصاص من الحرارة فلا يعتبر محلولهما مثالياً ولا يخضع ضغط بخارهما الجزيئي وكذلك الضغط الكلي لقانون راؤلت.

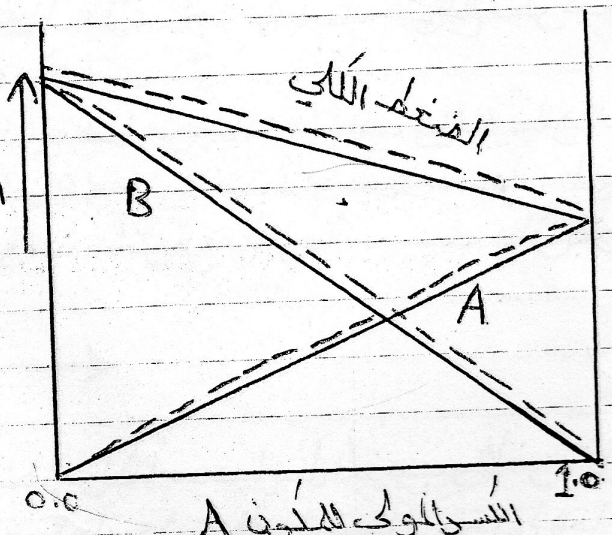
Aletkan

الموضوع:

التاريخ: / / ٢٠١

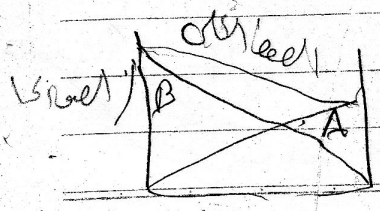
الحالة الأولى

أذا صاحب مزج السائلين المتطايرين أنبعاث الحرارة فذلك يدل على أن الجزيئات في المحلول الناتج تصبح في حالة من الطاقة أكثر استقرارا مما كانت عليه في السائلين قبل المزج. بمعنى أن انبعاث الحرارة نتيجة مزج السائلين يدل على وجود قوة تجاذب أكبر بين جزيئات المذاب والمذيب مقارنة مع قوة التجاذب بين جزيئات المذاب نفسها وجزيئات المذيب نفسها. وبسبب أزدياد قوة التجاذب بين جزيئات المحلول سوف ينخفض ميل هذه الجزيئات في الهروب من سطح المحلول وطبيعي ان يكون الضغط الجزيئي للبخار لكل من مكوني المحلول وكذلك ضغط البخار الكلي أقل من الضغط الجوي وفقاً لقانون رائولت كما موضح بالرسم التالي:-



«هذا الرسم يمثل الحيود السلبي لمحلول غير مثالي يتكون من مادتين A, B»

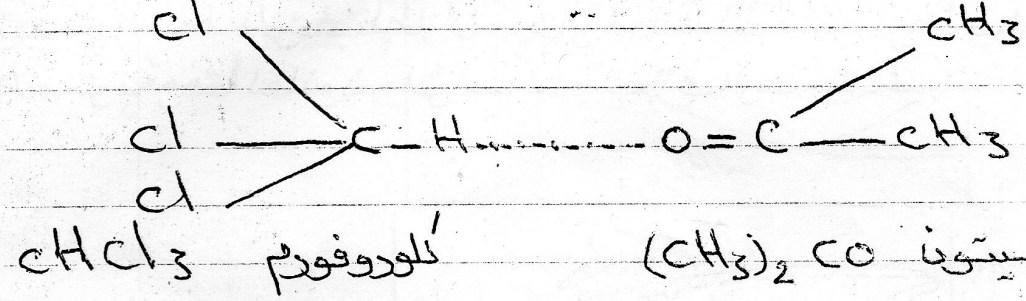
★ يسمى هذا الشذوذ عن قانون رائولت بالحيود السلبي Negative deviation من أمثلة المحاليل التي تسلك سلوك غير مثالي أي (تسلك سلوك سلبي) هي محاليل فورتك في الماء ومحاليل الكلوروفورم في الأسيتون.



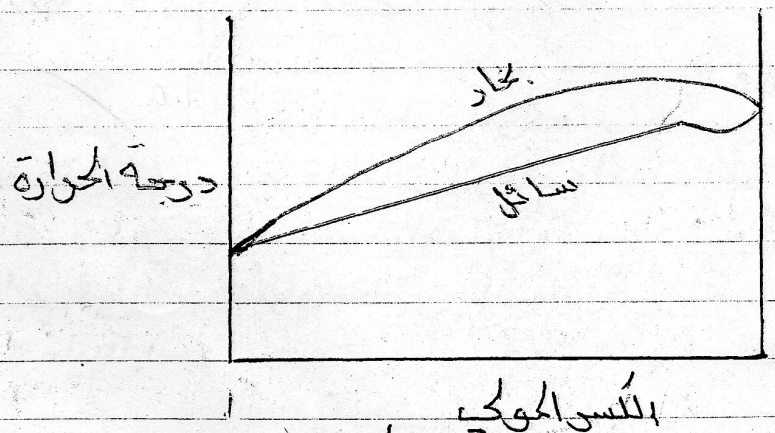
فورتك في الماء

والكلوروفورم في الأسيتون

تشير الخطوط المستقيمة المنتظمة الى المنحنى البخارية المحسوبة وفقاً لقانون رائولت.
يظهر محلول الكلوروفورم والاسيتون سلوك غير مثالي ذو شذوذ أو قيود سلبي بسبب قوة التجاذب التي تنشأ بين جزيئاتهم نتيجة لتكوين الآصرة الهيدروجينية بين ذرة (H) جزيئة الكلوروفورم ($CHCl_3$) وذرة (O) في جزيئة الاسيتون ($(CH_3)_2CO$) . كما موضح في الرسم :-
ولا يوجد مثل هذا الارتباط بين جزيئات الكلوروفورم نفسها والأسيتون نفسها.



المحلول الناتج يظهر جيود سلبي عن قانون رائولت.
يغلي في درجة حرارية أعلى من درجة غليان أي من مكونيه النقيين.



« هذا الرسم يمثل درجة الغليان عندما يكون الجيود سلبي »

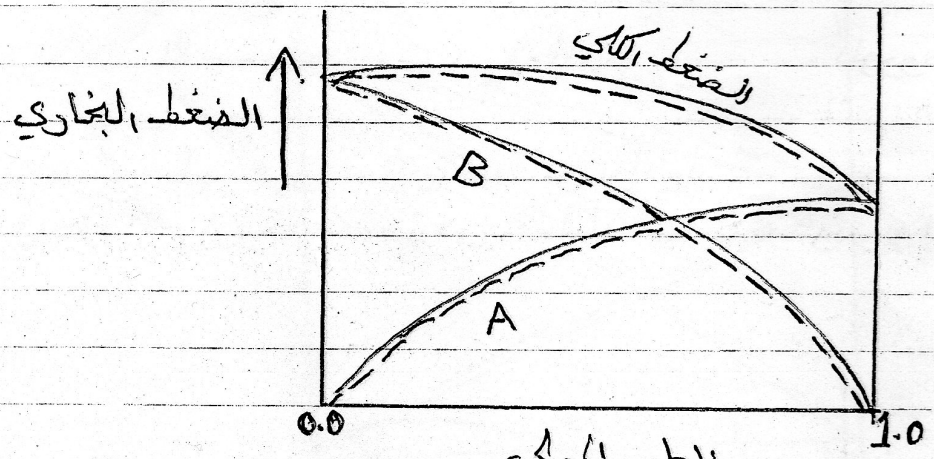
Aletkan

الموضوع: التاريخ: / / ٢٠١

الحالة الثانية اذا امتزج سائلين المتطايرين أمتزاجا من الحرارة فهذا يدل على أن الجزيئات في المحلول الناتج تصبح في حالة من الطاقة التي أستقرارا مما كانت عليه في السائلين قبل المزج.

أي أن قوة التجاذب بين جزيئات المذاب وجزيئات المذيب في المحلول تكون أضعف من قوة التجاذب بين جزيئات السائلين المنفردين وبهذا تزداد قابلية الجزيئات لكل من المذاب والمذيب على الهروب من سطح المحلول.

ويصبح الضغط الجزيئي لبخار كل منهما وكذلك ضغط البخار الكلي أعلى من الضغوط المحسوبة وفقاً لقانون رائولت كما مبين في الرسم التالي:-



ويسمى هذا الشذوذ عن قانون رائولت بالحيود الإيجابي (Positive deviation)

* والمحاليل التي تظهر مثل هذا السلوك تتألف عادة من سائلين أحدهما ذو جزيئات قطبية والآخر يتكون من جزيئات غير قطبية.

من الأمثلة عليها:-

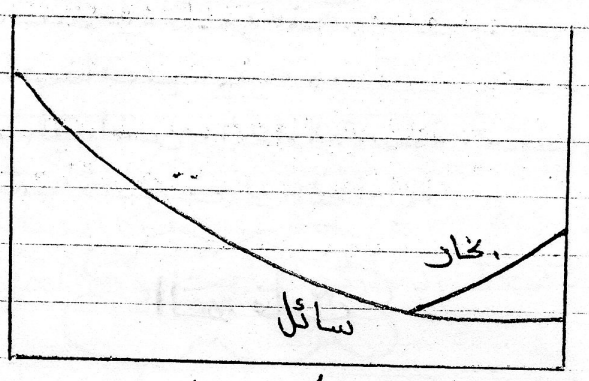
محلول الأسيتون (سائل الجزيئات القطبية) مع ثاني كبريتيد الكاربون (سائل الجزيئات غير القطبية) وكذلك محلول الكحول الأثيلي في الماء وكذلك محلول الدايوكسان في الماء.

Aletkan

التاريخ: / / ٢٠١

الموضوع:

* يعلي المحلول الذي يظهر جيود ايجابي عن قانون راؤلت في درجة حرارة أو طأ من درجة غليان أي من مكونيه كما مبين في الرسم:-



الكس الموكي

« رسم يوضح درجة الغليان عندما يكون الجيود ايجابي (Positive deviation)

« ص/ المحاليل التي تحتوي على المواد المذابة غير المتطايرة »

Colligative Properties الخواص التجميعية

المحاليل التي تحتوي على مواد مذابة غير متطايرة فوجود مواد مذابة غير متطايرة دائبة في السائل تؤدي الى خفض ضغط بخار السائل وارتفاع درجة الغليان وخفض درجة الأنجماد وزيادة الضغط الأزموزي. يعتمد مقدار التغير في هذه الصفات الأربعة اعتمادا كليا على تركيز المادة الذائبة وقابلية تأينها في المحلول.

نوجزها ← هي الخواص التي لها أربع صفات:-

- Lowering of vapour pressure.
- Boiling point elevation.
- Freezing point depression.
- osmotic pressure

Alertkan

الموضوع:

التاريخ: / / ٢٠١

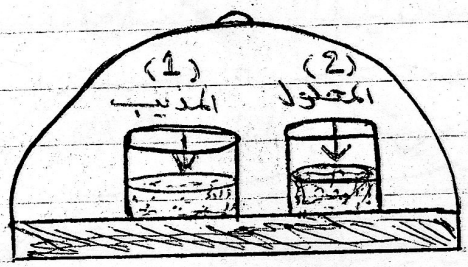
عندما نتكلم عن هذه الصفات يجب التمييز بين المحاليل الالكتروليتية وغير الالكتروليتية حيث ان لكل محلول صفات تجميعية خاصة به، في حين يفتقر الماء أو محاليل السكر في الماء الى مثل هذه الخواص.

- شحنات موجبة تسمى الايونات موجبة.
- المحاليل الالكتروليتية لها صفات تجميعية.

* لذلك عندما نأتي الى القوانين والمعادلات سوف نختلف وأن هذا الاختلاف درجة ثانية، وأضاف عامل أسمه فانتوف، الى المعادلة.

الصفات

① ضغط بخار المذيب فوق المحلول هو أقل من ضغط بخار المذيب النقي بمفرده، هذه الملاحظة أو البديهية يمكن أستنتاجه من المثال التالي:-



لو كان لدينا أناءين مثل ما هو موجود.
وتم وضع في الاناء الاول كمية من الماء وفي الاناء الثاني كمية من المحلول السكر في الماء بحيث يكون مستواهم في الاناءين متساوي واذا غطي هذين الأناءين بناقوس زجاجي يلاحظ بمرور الزمن انخفاض مستوى سطح الماء في الأناء الاول وارتفاع مستوى سطح المحلول في الاناء الثاني واذا أستمرينا بالملاحظة نلاحظ تناقص مستوى سطح الماء باستمرار فيما يزداد مستوى سطح المحلول.

التعليل لهذا أو السبب أن الماء ينتقل من الاناء الاول الى الاناء الثاني وذلك بسبب كون قابلية هروب جزيئات الماء من السطح الاول هي أعلى من قابلية هروب جزيئات الماء من سطح الاناء الثاني.

أي أن الضغط البخاري للماء بمفرده هو أعلى من الضغط البخاري للمحلول. ومن ذلك نستنتج أن أذابة كمية من المذاب في كمية من المذيب ينتج عنه انخفاض في الضغط البخاري في المحلول الناتج مقارنة بالضغط البخاري بالمذيب النقي بمفرده.

Aletkan

الموضوع: التاريخ: / / ٢٠١

مقدار الانخفاض في ضغط بخار المذيب فوق المحلول يعتمد بصورة مباشرة على تركيز المادة المذابة. فمثلاً أن ضغط بخار المذيب فوق محلول تركيزه (0.1m) من السكر وفي درجة حرارة (25°C) ينخفض بمقدار (0.043 mmHg) عن الضغط البخاري للماء النقي.

أما ضغط بخار المذيب فوق محلول تركيزه (0.2) مولاري من السكر وفي نفس الدرجة الحرارة ينخفض بمقدار (0.086 mmHg) أيضاً عن الضغط البخاري للماء النقي. ولا يعتمد الانخفاض في الضغط البخاري للمذيب فوق المحلول على الطبيعة الكيميائية للمادة المذابة.

فمثلاً ضغط بخار المذيب فوق محلول تركيزه (0.1) مولاري من السكر وفي درجة حرارة (25م°) يساوي ضغط بخار نفس المذيب فوق محلول تركيزه (0.1m) من اليوريا وفي نفس درجة الحرارة.

وفي كلتا الحالتين يقل بمقدار (0.043mmHg) عن ضغط بخار المذيب النقي. ممكن استخدام قانون رائولت السابق في حساب مقدار ضغوط بخار المحاليل المخففة نوعاً ما لمواد صلبة غير متطايرة ويكون ضغط البخار للمحلول (P_s).

قانون رائولت:- في المحاليل التي تحتوي على مادة مذابة غير متطايرة فأن انخفاض الضغط البخاري للمحلول يتناسب طردياً مع تركيز المادة المذابة في ذلك المحلول

$(P_s) = N_1$ (الكسر المولي للمذيب) $\times P_1^\circ$ (ضغط بخار المذيب النقي)

$P_s = N_1 \times P_1^\circ$

$\therefore P_s = \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) P_1^\circ$

$\therefore N_1 + N_2 = 1$

$\therefore N_1 = 1 - N_2$

$\therefore N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

$n_1 = \frac{w_1}{M w_1}$

n_1 عدد مولات المادة المذيبة

n_2 عدد مولات المادة المذابة

Aletkan

$$P_s = (1 - N_2) * P_1^\circ \Rightarrow P_s = P_1^\circ - N_2 * P_1^\circ$$

$$N_2 P_1^\circ = P_1^\circ - P_s \Rightarrow$$

$$N_2 = \frac{P_1^\circ - P_s}{P_1^\circ} \quad \text{or} \quad N_2 = \frac{\Delta P}{P_1^\circ}$$

(P_1° ← ضغط بخار المذيب في الحالة النقية)

* اي يمكن حساب قيمة الكسر المولي للمادة المذابة (N_2) وتركيزها في المحلول من معرفة الفرق في ضغط البخار بين المذيب والمحلول.

مثال:- محلول يحتوي على (18.6 غم) سكر قصب (سكروز) في (36 غم) من الماء أحسب ضغط المحلول في ($100^\circ C$).

ضغط بخار الماء بالحالة النقية في ($100^\circ C$) = (760 mmHg) أي (1) جو.

الوزن المولي للسكروز ($C_{12}H_{22}O_{12}$) = 342 غم ← (مع فقدان جزيئة H_2O)

الوزن الجزيئي للماء = 18 غم.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \Rightarrow N_1 = \frac{\frac{36}{18}}{\frac{36}{18} + \frac{18.6}{342}}$$

$$N_1 = 0.974$$

$$P_s = N_1 P_1^\circ$$

$$= 0.974 \times 760$$

$$= 740.24 \text{ mmHg} \Rightarrow 760 - 740.24 = 19.76 \text{ mmHg}$$

* أن إذابة هذا المقدار من السكر (18.6 غم) في (36 غم) من الماء أدى إلى انخفاض في الضغط البخاري مقداره (19.76 mmHg) من ضغط بخار الماء.

Aletkan

الموضوع: التاريخ: 6 / ٤ / ٢٠١٤

مثال:- عند تقدير ضغط البخار لمحلول يحتوي على كمية من السكر في الماء وجد أنه يساوي (29.520) ملم زئبق في (30°م) أحسب نسبة السكر في المحلول. اذا علمت أن ضغط بخار الماء = (31.824) mmHg في نفس درجة الحرارة.

$$N_2 = \frac{P_1^\circ - P_s}{P_1^\circ}$$

(P_1° ضغط بخار المذيب النقي، P_s ضغط بخار المحلول، N_2 الكسر المولي للمذاب)

$$N_2 = \frac{31.824 - 29.520}{31.824} \Rightarrow N_2 = 0.072$$

$$N_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

(n_1 عدد الأوزان المولية للماء، n_2 عدد الأوزان المولية للسكر)

نفرض أن وزن المحلول = 100 غم.

نفرض أن وزن السكر في 100 غم من المحلول = g.

ووزن الماء في نفس كمية المحلول = 100 − g

$$= \frac{\frac{g}{342}}{\frac{g}{342} + \frac{100-g}{18}} \Rightarrow N_2 = 59.58 \text{ غم}$$

= 100 − 59.58 غم (وزن الماء في 100 غم من المحلول)

$$\%w/w = \frac{59.58}{100} \times 100 \Rightarrow \boxed{59.58\%}$$

نسبة السكر

(وعند إيجاد النسبة المئوية للماء نتبع نفس الخطوات لإيجاده)

Aletkan