

☆ الضغط البخاري للسائل:

بسم الله الرحمن الرحيم
أنا مغلط كما هو في الشكل التالي!

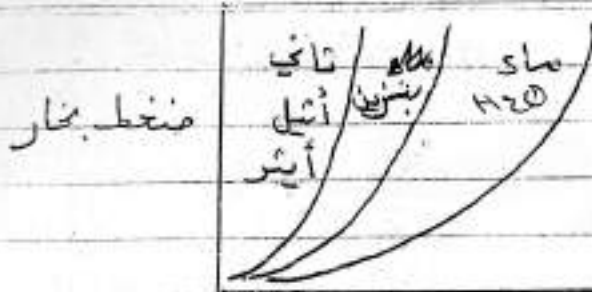


فإن الجزيئات ذات الحركة الأسرع تهرب من سطح السائل لتصبح في طور الغازي فوق سطح السائل وفي نفس الوقت ترجع إلى سطح السائل في كانت في الطور الغازي. وكلما يزداد عدد الجزيئات للبخار الموجود فوق سطح السائل (الماء) يزداد معه عدد الجزيئات التي ترجع إلى السائل «أي يزداد معدل تكاثفها» وتسمى هذه العملية أي أن يحصل حالة توازن ديناميكي بين معدل التبخر والتكاثف. أي أن في حالة التوازن يصبح عدد الجزيئات التي تترك سطح السائل في وحدة زمن مساوية لعدد الجزيئات التي ترجع إلى السائل في نفس وحدة الزمن. فالضغط الذي يسطره البخار الموجود في حالة توازن مع سائلة يدعى بالضغط البخاري لذلك السائل. يقاس التوازن بين البخار والسائل بدلالة الضغط الجزئي للبخار.

«Partial Pressure».

ولو فرضنا أن الضغط الجزئي للماء عند درجة (25 م) = (23.76) ملم زئبق. فإذا كان ضغط البخار أقل من هذا المقدار عند نفس الدرجة الحرارية فإن معدل التبخر سيكون أكبر من معدل التكاثف. ففي هذه الحالة لا يسود النظام حالة التوازن. أما إذا كان ضغط البخار أكبر من هذا المقدار عند نفس الدرجة فإن معدل التكاثف سيكون أكبر من معدل التبخر أيضاً ولا يسود النظام في هذه الحالة «حالة التوازن». يعتمد ضغط بخار السائل على درجة الحرارة وعلى طبيعة السائل. وعندما ترتفع درجة الحرارة سوف يزداد عدد الجزيئات ذات الطاقة الحركية الكافية لهروبها من سطح السائل. أي بمعنى يزداد معدل التبخر أي يزداد ضغط بخار السائل.

كما هو موضح
في الرسم التالي.



درجة الحرارة

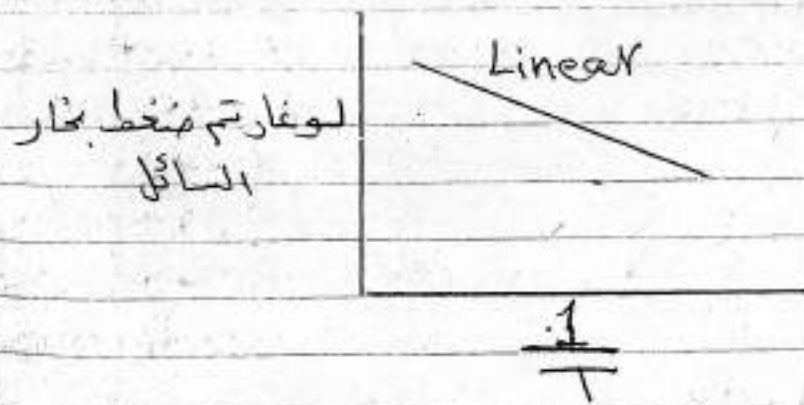
*** أهمية طبيعة السائل على منحنى البخار ***

- * يتصورنا لنوع الذرات التي تتألف منها السائل وأيضا الأشكال الهندسية الفراغية لهذه الجزيئات مقدار قوة التجاذب والتبادلية بينهما.
- * الواضح أن القوة التي تربط الذرات مع بعضها ضمن الجزيئات تمثل الدوامس اللصاقة الموجودة بين الجزيئات، أما قوة التجاذب المتبادلة بين الجزيئات فتتمثل بقوة فاندرفال أو ما نسميه بقوة التجاذب بين العزوم ثنائي القطب، يمكن تمثيل علاقة منحط بخار السائل بدرجة الحرارة وطبيعة السائل بالمعادلة التالية:

$$\log p = \frac{-A}{T} + B$$

(A و B) - كميات ثابتة تعتمد على طبيعة السائل

و لغرض تحويل العلاقة السابقة الى علاقة خطية يجب ان نرسم:



فانحرف على خط مستقيم يمكن الاستفادة منه.

«(Clausius - Clapeyron)»

$$2.303 \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 * T_2} \right)$$

$$\text{or} \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2.303 * R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 * T_2} \right)$$

$$\text{or} \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2.303 (R)} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(1.987 سعرة/مول. درجة) →

P_1 = يمثل ضغط بخار السائل

T_1 = يمثل درجة الحرارة المطلقة

ΔH = molar heat of vaporization — الممتزج بحرارة تبخير مول واحد

(ΔH)! — هي عبارة عن كمية الطاقة الحرارية اللازمة لتحويل مول واحد من

السائل إلى بخار عند نفس الظروف من ضغط ودرجة الحرارة.

معادلة (Clausius - Clapeyron) مهمة في حساب ΔH بدلالة أطوال

المتوفرة عن ضغط بخار السائل P_1, P_2 بدرجتين حرارة T_1, T_2 وأيضا يمكن حسابها

واستخدامها في حساب أحد ضغطي بخار السائل إذا عرفت الضغط الآخر وعرفت (ΔH)

وعرفت (T_1, T_2)

ملاحظة: — الضغط يمكن قياسه بطرق متعددة وهي على نوعين! —

1- static methods.

2- dynamic methods.

مثال ١- اذا علمت أن الضغط البخاري لسائل CCl_4 في درجة حرارة $23^\circ C$ يساوي 100 ملم زئبق ويساوي 400 ملم زئبق عند درجة حرارة $58^\circ C$. ما مقدار المستوى الحراري الكولاري ΔH لهذا السائل في مجال هاتين الدرجتين الحراريتين؟

الحل

$$2.303 \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

درجة الحرارة المكتوبة الأولى والثانية +

$$2.303 \log \frac{400}{100} = \frac{\Delta H}{1.987} \left(\frac{331 - 296}{331 \times 296} \right)$$

درجة الحرارة المكتوبة +

$$296 = 273 + 23$$

$$331 = 273 + 58$$

$$\Delta H = 7700 \text{ سعرة. مول}$$

مثال ٢- اذا علمت أن ضغط بخار H_2O = 23.8 ملم زئبق في درجة حرارة $25^\circ C$ ويساوي 42.2 ملم زئبق في درجة حرارة $35^\circ C$. ما مقدار المستوى الحراري الكولاري لهذا في درجة حرارة $30^\circ C$ ؟

الحل

$$2.303 \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2} \right)$$

نفس الحالة السابقة

$$P_1 = 23.8 \text{ mmHg}$$

$$P_2 = 42.2 \text{ mmHg}$$

$$T_1 = 25 + 273 = 298 K^\circ$$

$$T_2 = 35 + 273 = 308 K^\circ$$

$$\Delta H = ?$$

$$2.303 \log \frac{42.2}{23.8} = \frac{\Delta H}{1.987} \left(\frac{308 - 298}{298 \times 308} \right)$$

$$\Delta H = 10400 \text{ سعرة. مول}$$

Angular molecules

شكل زاوي

Tetra hedral

شكل مجسم رباعي الوجوه

* لو اردنا عمل مقارنة بين (CCl_4 and H_2O)* جزيئات H_2O ذات شكل زاوي Angular molecules* جزيئات CCl_4 ذات شكل مجسم رباعي الوجوه Tetra hedral

* كلا المادتين توجد بهما السائلة في درجة الحرارة الاعتيادية والضغط الجوي الاعتيادي .

* بسبب الشكل الذي تتخذه جزيئات H_2O فهي جزيئة مستقطبة Polar في حين CCl_4 غير مستقطبة Non - Polar* ونتيجة لذلك ان القوى التي تربط جزيئات H_2O هي قوى تجاذب بين عزوم ثنائي القطب والقوى التي تربط بين جزيئات CCl_4 هي قوى فاندر فال ب رية رئيسية .

و بما ان قوى التجاذب بين عزوم ثنائي القطب هي البر من قوى فاندر فال فان جزيئات H_2O هي اقوى ارتباط فيما بينها من جزيئات CCl_4 .
 * ولهذا الاختلاف بين قوة التجاذب بين جزيئات هذين السائلين فان ضغط بخار CCl_4 سيكون البر من ضغط بخار H_2O لان قوة التجاذب بين جزيئات CCl_4 اضعف .
 * بعض ان جزيئات CCl_4 تبخر افسر من تبخر جزيئات H_2O عند نفس درجة الحرارة .

عد

٨٤١

التاريخ: ٢٠١٤ / ٢ / ٢٢

٥٣

موضوع

★ درجة غليان السائل وعلاقتها بضغط البخار

* هي، لدرجة الحرارة التي يتساوى عندها ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي وبما أن الضغط يتغير بتغير الارتفاع عن مستوى سطح البحر فإن درجة الغليان تتغير تبعاً لذلك أيضاً عند مقارنة درجات غليان سوائل مختلفة ينبغي أن نلاحظ طبيعة هذه الجزئيات في هذه السوائل.

* درجة الغليان تعتمد بصورة مباشرة على ضغط بخار السائل وهناك بدورها يعتمد على طبيعة جزئيات بخار السائل وعليه بما أن جزئيات الماء أشد ارتباطاً ببعضها من جزئيات رابع كلوريد الكربون CCl_4 فإن الماء يغلي في $(100^\circ C)$ بينما CCl_4 يغلي في $(80^\circ C)$.

* بالإضافة إلى أن درجة الغليان تعتمد على حجم وكثافة الجزئيات، فأن قوى فاندرفال بين الجزئيات كبيرة الحجم تكون أكبر مما هي عليه في الجزئيات صغيرة الحجم، لو قارنا بين سائلين غير مستقيمين عند نفس الدرجة الحرارية أحدهما يتألف من جزئيات ثقيلة وكبيرة الحجم كزيت المعركات وسائل آخر يتألف من جزئيات أقل كثرة وأصغر حجم مثل الكازولين.

* فالأول ضغطه البخاري أو ما من ضغط بخار السائل الأخر، وعليه فإن درجة غليان هذين السائلين سوف تكون بعكس تباين ضغطي بخاريهما.
* في الصناعة يستخدمون التفريغ أو التركيز أو التبخير تحت ضغط منخفض للحصول على درجات غليان وانقطة.

* ممكن تقدير درجة غليان السائل عند تغير الضغط بالرجوع إلى معادلة (Clausius - Clapeyron)

مثال: إذا علمت أن المحتوى الحراري المولاري للماء = 9700 سعرة/مول في درجة حرارة (100 °C). أحسب درجة غليان الماء عند ضغط مقداره (0.75) ب.

$$2.303 \log \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

$$P_1 = 1.0 \text{ جو}$$

$$P_2 = 0.75 \text{ جو}$$

$$T_1 = 100 + 273 = 373 \text{ K}$$

$$T_2 = ?$$

$$2.303 \log \frac{0.75}{1} = \frac{9700}{1.987} \left(\frac{T_2 - 373}{373 \cdot T_2} \right)$$

$$T_2 = 365 \text{ K}$$

$$T_2 = 365 - 273 = 92 \text{ C}$$

تحويلات - لايجاد الناتج النهائي

$$2.303 * -0.12 * 1.987 (373) T_2 = 9700 T_2 - 3618100$$

$$-204.82 T_2 = 9700 T_2 - 3618100$$

$$3618100 = (9700 + 204.82) T_2$$

$$3618100 = 9904.82 T_2$$

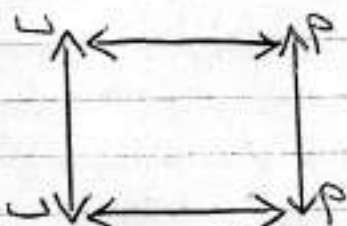
$$T_2 = \frac{3618100}{9904.82} \Rightarrow T_2 = 365$$

تقريباً

المحاليل المثالية IDEAL SOLUTION

المقصود بها: هو ذلك الخليط المتجانس الذي تكون فيه قوة الجذب بين كل من جزيئات المادة المذابة وجزيئات المادة المذيبة مشابهة لقوة الجذب بين جزيئات المذيب لبعضها البعض وبين جزيئات المذاب ببعضها البعض.

* أي ان الجذب بين جميع الجزيئات في المحلول متساوية أو متساوية لو فرضنا أن الرمز (A) يمثل جزيئات المادة المذابة والرمز (B) يمثل جزيئات المادة المذيبة فإنه يمكن التصور أن الجذب بين كل الجزيئات (A, B) وبين جزيئات (A) وكذلك بين الجزيئات (B) نفسها.



مهم صفات المحلول المثالي :-

المحلول المثالي يتصف بالصفات التالية :-

① ليس هناك أي تغيير في درجة الحرارة عند الأذابة أي عند أذابة جزيئات المادة المذابة في جزيئات المادة المذيبة لا تظهر زيادة أو نقصان في درجة الحرارة عند الأذابة.

أما المحاليل غير المثالية نجد تغير في درجة الحرارة عند الأذابة أو المزج مثلاً عند أذابة H_2SO_4 في H_2O ترتفع درجة الحرارة نتيجة قوة الأتجاهد بين كل من الماء والحمض.

② حجم المحلول الكلي الناتج = مجموع هجومات المواد المضافة.

مثلاً: عند إضافة (100 سم³) من الأتلول الكلي إلى (100 سم³) من الأتلول المثالي فإن الحجم للمعلول الناتج = 200 سم³ ودرجة الحرارة تبقى دونة تغير. نظر الوجود تشابه كبير بين جزيئات المادة المذابة والمذيبة.



فمثلاً: (100g) من H_2SO_4 مضافة إلى (100g) من H_2O فإن حجم المحلول الناتج سيكون (182g). لأن الحمض يتفكك في H_2O وأن جزيئات المحلول مختلفة عن بعضها البعض.

* ضغط البخار للمحلول المثالي = مجموع ضغوط البخار الجزيئية لمكوناته.

* ضغط بخار السائل يعتمد على سرعة هروب جزيئاته من السطح، ولأن عند خلط السائلين مع بعضهما فإن تركيز كل منهما سيتغير في المحلول وتصبح الجزيئات الموجودة على السطح خليط من نوعين وبذلك يقل ضغط البخار لكلا منهما وأيضاً تقل سرعة هروب جزيئات كل منهما من على سطح الخليط.

مثال: - المحلول مثالي مكون من الكحول الأيثيلي والكحول الميثيلي فإن ضغط البخار لكلا من هذين الكحولين في المحلول يتناسبان مع كسره المولي حسب القانون التالي

$$P_E = N_E * P_E^\circ$$

* ضغط البخار الجزيئي للكحول الأيثيلي في المحلول

الضغط البخاري
حيث
N_E = كسر المولي

* الكسر المولي للكحول الأيثيلي = عدد مولات الكحول الأيثيلي / مجموع المولات الكلية

* ضغط البخار للكحول الأيثيلي النقي في نفس درجة حرارة المحلول = P_E°

وكذلك الحال بالنسبة لضغط بخار الكحول الميثيلي في الخليط.

ويسمى هذا القانون بـ (قانون راؤولت) Raoult's Law

$$P = P_E + P_m$$

وضعه في عام (1884)

ضغط البخار المثالي للمحلول

٢٣

$$P = N_E P_E^{\circ} + N_M P_M^{\circ}$$

$$P = N_A P_A^{\circ} + N_B P_B^{\circ} + \dots \quad (\text{كيميعة عامة})$$

مثال: - أفرغنا (100 غم) من الأحول الأيثيلي إلى (100 غم) من الأحول الميثيلي

- أحسب ضغط بخار المحلول في درجة حرارة (100°م) إذا علمت حايبي:

المادة الوزن المولي (ج.و.ح) ضغط البخار (P°) mmHg
 20.04 46.07 44.5
 20.04 32.04 88.7

44.5

46.07

الأحول الأيثيلي

88.7

32.04

الأحول الميثيلي

ب - ما هو تركيز كل منهما في البخار المتصاعد؟

$$N_E = \frac{\text{الوزن الجزيئي} \times 100}{46.07 + 32.04} = \frac{46.07}{78.11} = 0.410$$

$$N_M = 1 - 0.410 = 0.590$$

التركيب المولي للأحور = مجموع المولات الكلية
 = عدد مولات الأحول الميثيلي + عدد مولات الأحول الأيثيلي

$$P_E = N_E P_E^{\circ} = 0.410 \times 44.5 = 18.20 \text{ mmHg}$$

$$P_M = N_M P_M^{\circ} = 0.590 \times 88.7 = 52.30 \text{ mmHg}$$

$$P = P_E + P_M = 18.20 + 52.30$$

$$= 70.50 \text{ mmHg}$$

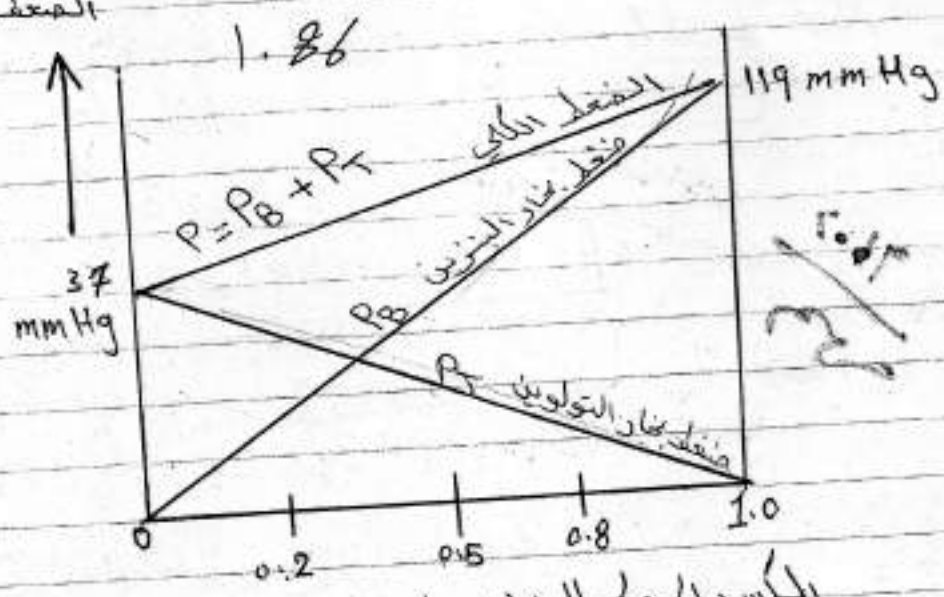
الحل (ب) تتركز كل هذا الألكولين في البخار المتصاعد يتناسب طرديا مع نسبة ضغط البخار كما فيها الك الضغط الكلي للحلول.

النسبة للألكول الأثيري في البخار المتصاعد (الكسولمولي) = $\frac{18.20}{70.50} = 0.258$

النسبة للألكول الميثيلي في البخار المتصاعد = $\frac{52.30}{70.50} = 0.742$

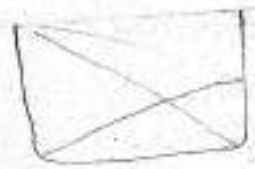
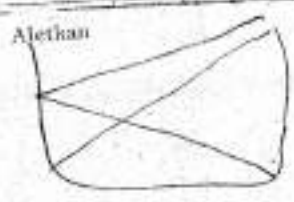
الاستنتاج - الألكول الميثيلي يكون النسبة الأكبر في البخار المتصاعد وهذا يرجع أن الألكول الميثيلي يمتلك ضغط بخاري أعلى من الضغط البخاري للألكول الأثيري. ولذلك فإن جزيئات الألكول الميثيلي تمتلك قوة أكبر للهروب من سطح المحلول وبالتالي يزداد معدل أو سرعة التبخر.

الضغط البخاري



الكسولمولي للبنزين

رسم يوضح علاقة محلول ميثيل بين الكسولمولي والضغط البخاري. * أن المجموع الكلي للضغط البخاري لمحاللات تتركز مختلفة من البنزين والتولوين تمثل حدود



مثال - ما مقدار مكونات بخار في حالة توازن مع محلول مخلو من البنزين والتولوين في درجة حرارة (30° م) S.

أ - عند ما يكون المول المولي للبنزين = 0.4

ب - عند ما يكون المول المولي للتولوين = 0.6

علماً أن -

منقط بخار البنزين النقي هو (119) ملم زئبق

منقط بخار التولوين النقي هو (37) ملم زئبق

الحل -

كسر المولي للبنزين (WB) ضغطه للبنزين

$$P_B = X_B P_B^0$$

أ - عند ما يكون المول المولي للبنزين = 0.4

$$P_T = X_T P_T^0$$

$$P_B = 119 \times 0.4 = 47.6 \text{ mmHg}$$

$$P_T = 37.0 \times 0.6 = 22.2 \text{ mmHg}$$

(1-0.4)

$$P = P_B + P_T \Rightarrow 47.6 + 22.2 \Rightarrow P = 69.8 \text{ mmHg}$$

منقط بخار البنزين

$$\text{المول المولي لبخار البنزين} = \frac{47.6}{69.8} = 0.682$$

إضغط الكلي

منقط بخار التولوين

$$\text{المول المولي لبخار التولوين} = \frac{22.2}{69.8} = 0.318$$

إضغط الكلي

ب - عندما يكون النسب المولية للبنزين = 0.6

$P_B = 119 \times 0.6 = 71.4 \text{ mmHg}$

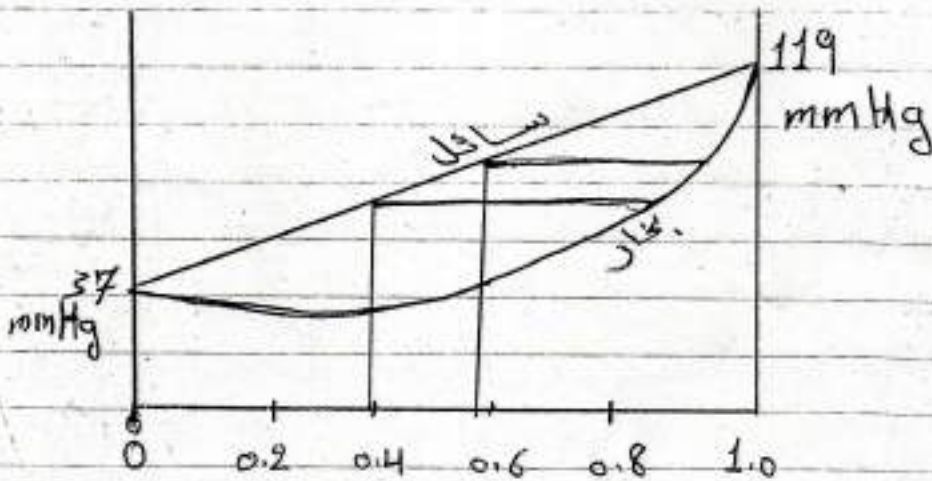
$P_T = 37.0 \times 0.4 = 14.8 \text{ mmHg}$

$P = 71.4 + 14.8 = 86.2 \text{ mmHg}$

النسب المولية لبخار البنزين = $\frac{71.4}{86.2} = 0.828$ بخار البنزين

النسب المولية لبخار التولوين = $\frac{14.8}{86.2} = 0.172$ بخار التولوين

يلاحظ من المثال أن النسب المولية للبنزين في طور البخار هي أعلى من النسب المولية للبنزين في طور السائل وهذا يوضح قاعدة عامة هو أن الطور البخاري أعلى بالكمون الذائبي من الطور السائل الموجود في حالة توازن مع.



هذا الرسم يمثل حالة كإفعل لمكونات السائل البخاري في حالة توازن المحاليل بين إسائلين التولوين و البنزين