

الثلاثاء

المحاليل غير المثالية " Non - Ideal Solution "

عند اللام عن المحاليل المثالية تبين أن قوة الجذب بين الجزيئات الموجودة في المحلول أو الخليط متساوية.

أما في المحاليل غير المثالية فإن قوة الجذب بين الجزيئات في المحلول تكون مختلفة.

فإذا كانت قوة الجذب بين جزيئات المذاب والمذيب (ب-أ) أضعف من قوة الجذب بين جزيئات المادة المذابة (أ-أ) أو جزيئات المذيب (ب-ب) فإن ضغط بخار المحلول في هذه الحالة يصبح أقل من المتوقع نظرياً حسب قانون راؤولت Raoult's Law *

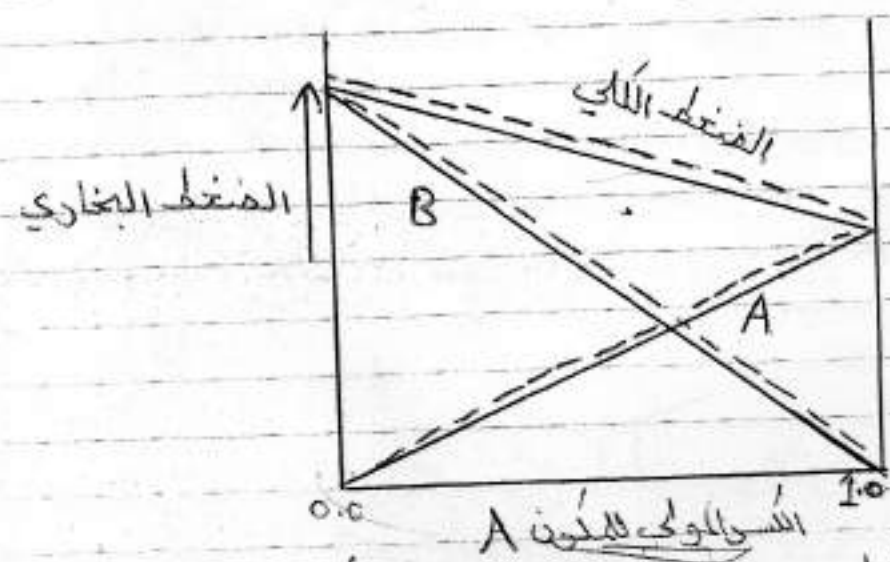
وإذا كانت قوة الجذب بين جزيئات المذاب والمذيب (ب-أ) أقل من قوة الجذب بين جزيئات المذاب (أ-أ) وجزيئات المذيب (ب-ب) فإن ضغط بخار المحلول في هذه الحالة يصبح أكبر من المتوقع نظرياً حسب قانون راؤولت Raoult's Law.

بتوضيح أكثر ←

إذا مزج سائلان متطابقان أحدهما يمثل المذيب والآخر يمثل المذاب وذا ان يصاحب مزجهما امتصاص أو انبعاث للحرارة فإن معلولهما يعتبر مثالي. ويخضع ضغط بخارهما الجزئيان وكذلك الضغط الكلي للمحلول لقانون راؤولت. أما إذا صاحب مزج سائلان متطابقان (المذاب والمذيب) انبعاث أو امتصاص للحرارة فلا يعتبر معلولهما مثالياً ولا يخضع ضغط بخارهما الجزئيان وكذلك الضغط الكلي لقانون راؤولت.

الحالة الأولى

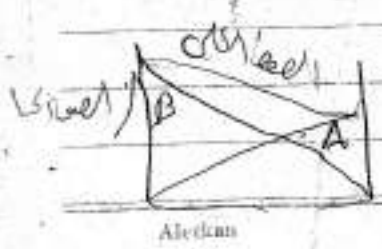
إذا صاحب مزج السائلين المتطابقين أبعثت الحرارة فذلك علم أن الجزئيات في المحلول الناتج تصبح في حالة من الهامة أشر واستقراراً مما كانت عليه في السائلين قبل المزج. بمعنى أن أبعثت الحرارة نتيجة مزج السائلين يدل على وجود قوة تجاذب أيزيين جزئيات المذاب والمذيب مقارنة مع قوة التجاذب بين جزئيات المذاب نفسها وجزئيات المذيب نفسها. وبسبب ازدياد قوة التجاذب بين جزئيات المحلول سوف ينخفض ميل هذه الجزئيات في الهروب من سطح المحلول وطبيعياً أن يكون الضغط الجزئي للبخار كلاً من مكونات المحلول وكذلك ضغط البخار الكلي أقل من الضغط الجوي وفقاً لقانون راؤولت كما موضح بالرسم التالي:



رسم 2

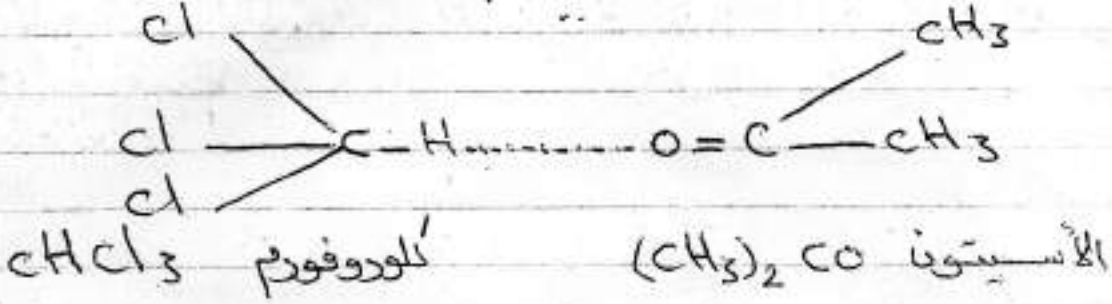
«هذا الرسم يمثل الحيود السلبي للمحلول غير مثالي يتكون من مادتين A و B»

★ يسمى هذا الانحراف عن قانون راؤولت بالحيود السلبي Negative deviation من أمثلة المعاليل التي تسلك سلوك غير مثالي أي (تسلك سلوكاً سائياً) هي: معاليل فورتنك في الماء ومعاليل الكلوروفورم في الأسيتون.

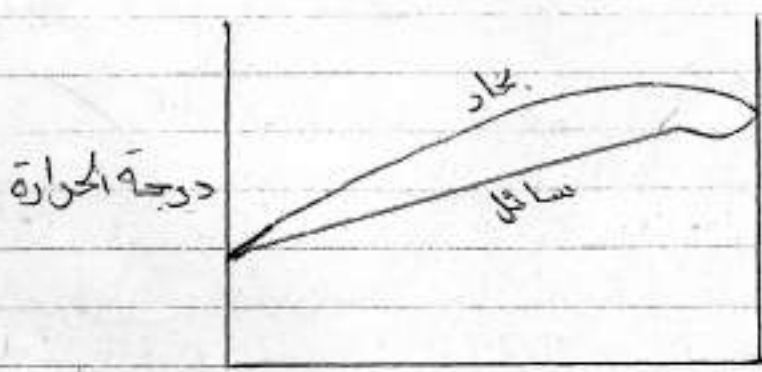


فورتنك في الماء
والكلوروفورم في الأسيتون

تسير الخطوط المستقيمة المنتظمة الى الفخوذ البخارية المحسوبة وفقاً لقانون راؤولت. يظهر معلول الكلوروفورم والاسيتون سلوك غير مثالي ذو شذوذ أو قيود سلبية بسبب قوة التجاذب التي تنشأ بين جزيئاتهم نتيجة لتكوين الأمرة الهيدروجينية بين ذرة (H) جزيئة الكلوروفورم (CHCl₃) وذرة (O) في جزيئة الاسيتون ((CH₃)₂CO). كما موضح في الرسم:- ولا يوجد مثل هذا الارتباط بين جزيئات الكلوروفورم نفسها والاسيتون نفسها.



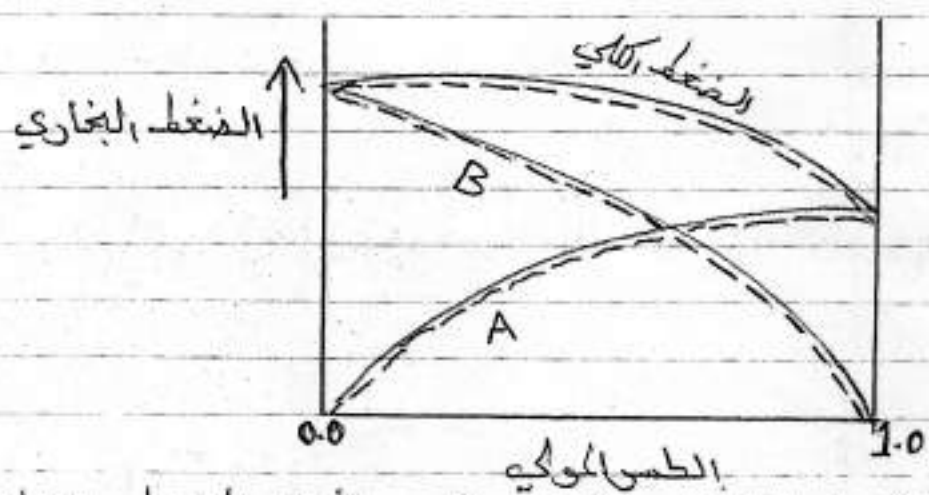
المعلول الناتج يظهر قيود سلبية عند قانون راؤولت. يتغير في درجة حرارية أعاليه من درجة غليان أي من مكونيه النقيين.



« هذا الرسم يمثل درجة الغليان عند ما يكون الميود سلبية »

الحالة الثانية

إذا ما حُب منج لسائلين المتطابقين أمتها من الحرارة فهذا يدل على
 الجزئيات في المحلول الناتج تصبح في حالة من المفاقة التراسية قراراً
 مما كانت عليه في السائلين قبل المزج
 أي أن قوة التجاذب بين جزئيات المذاب وجزئيات المذيب في المحلول تكون أضعف
 من قوة التجاذب بين جزئيات السائلين المنفردين وبهذا تزداد قابلية الجزئيات للذوبان
 من المذاب والمذيب على الهروب من سطح المحلول
 ويصبح الضغط الجزئي لبخار كل منهما وكذلك ضغط البخار الطلي أعلى من الضغط
 المحسوب وفقاً لقانون راؤولت كما حُبين في الرسم التالي :-

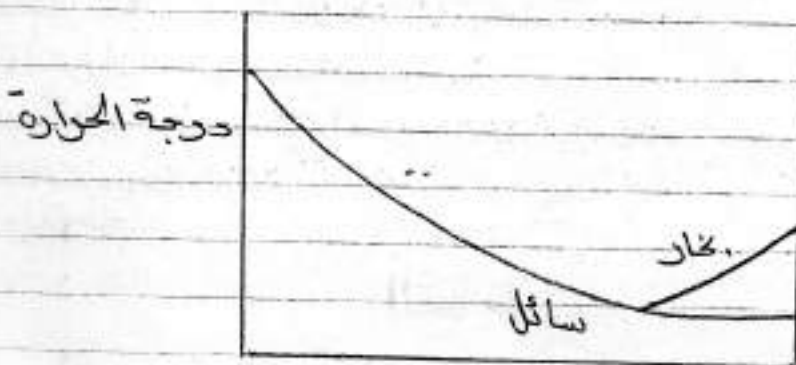


لا يسمي هذا الشذوذ عن قانون راؤولت بالحيود الأيجابي (Positive deviation) والمحايل التي تظهر مثل هذا السلوك تتألف عادة من سائلين أحدهما ذو جزئيات قطبية والأخر يتكون من جزئيات غير قطبية من الأمثلة عليها :-

محلول النسيون (سائل للجزئيات القطبية) مع ثنائي كبريتيد الكربون (سائل للجزئيات غير القطبية)

وكذلك محلول الأثير في الماء وكذلك محلول الديوكسات في الماء

يُعاني المحلول الذي يظهر حيود ايجابي عند قانون راؤولت في درجة حرارة أولها من درجة غليان اقل من مكونية لها مبين في الرسم :-



المس المولي

« دسم يوضح درجة الغليان عندما يكون الحيود ايجابي (Positive deviation) »

« م / المعاليل التي تحتوي على المواد المبلية غير المتطايرة »

Colligative Properties

الخواص التجميعية

الركيزة
م /

* المعاليل التي تحتوي على مواد مبلية غير متطايرة فوجود مواد مبلية غير متطايرة دائبة في السائل تؤدي الى خفض ضغط بخار السائل وارتفاع درجة الغليان وخفض درجة الانجماد وزيادة الضغط الأزموزي. يعتمد مقدار التغير في هذه الصفات الأربعة اعتماداً كلياً على تركيز المادة الذائبة وقابلية تأيها في المحلول. نوجزها ← هي الخواص الأربعة الصفات :-

- Lowering of vapour pressure.
- Boiling Point elevation.
- Freezing Point depression.
- Osmotic pressure

عندما تتلحم عالته، لصفات يجب التمييز بين المعاليل الألترووليسية وغير الألترووليسية حيث
ان لكل محلول صفات تجميعية خاصة به، ففي حين يفتقر الماء أو محاليل السكر في الماء
الكه فعل هذه الخواص.

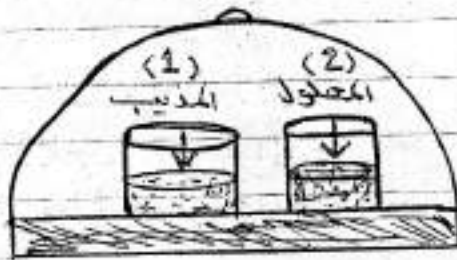
- شحنات موجبة تسمى الايونات موجبة.

- المعاليل الألترووليسية لها صفات تجميعية.

ولذلك عندنا في الكه القوانين والمعادلات سوف نختلف وأن هذا الاختلاف درجة
قانون، وأضاف عامل اسمه فانثوف، الى المعادلة.

3 الصفات

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



لو كان لدينا أناءين مثل ما هو موجود.

وتم وضع في الأناء الأول كمية من الماء وفي الأناء الثاني

كمية من المحلول السكر في الماء بحيث يكون مستواهم

في الأنايين متساوية وإذا غطي هذين الأنايين بناقوس زجاجي يلاحظ مرور الزمن

انخفاض مستوى سطح الماء في الأناء الأول وارتفاع مستوى سطح المحلول في الأناء

الثاني وإذا استمرينا بالملاحظة نلاحظ تناقص مستوى سطح الماء باستمرار فيما

يزداد مستوى سطح المحلول.

التحليل لهذا أو السبب أن الماء ينتقل من الأناء الأول الى الأناء الثاني وذلك بسبب

كون قابلية هروب جزيئات الماء من السطح الأول هي أعلى من قابلية هروب جزيئات

الماء من سطح الأناء الثاني.

أي أن الضغط البخاري للماء بمفرده هو أعلى من الضغط البخاري للمحلول. ومن ذلك

نستنتج أن إذابة كمية من المذاب في كمية من المذيب ينتج عنه انخفاض في الضغط البخاري

في المحلول الناتج مقارنة بالضغط البخاري بالمذيب النقي بمفرده.


Almccan

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

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

فمثلاً ضغط بخار المذيب فوق محلول تتركيزه (0.1) مولاري من السكر وفي درجة حرارة (25°C) يساوي ضغط بخار نفس المذيب فوق محلول تتركيزه (0.1M) من اليوريا وفي نفس درجة الحرارة.

وفي كلتا الحالتين يقل بمقدار (0.043 mmHg) عند ضغط بخار المذيب النقي. يمكن استخدام قانون راؤولت السابق في حساب مقدار ضغط بخار المعاليل المتخففة نوعاً ما لمواد صلبة غير متطايرة ويطلق ضغط البخار للمحلول (Ps).

قانون راؤولت: في المعاليل التي تحتوي على مادة مذابة غير متطايرة فإن انخفاض الضغط البخاري للمحلول يتناسب طردياً مع تركيز المادة المذابة في ذلك المحلول.

(ضغط بخار المذيب النقي) $\times P_1^{\circ}$ (الأسر المولكي للمذيب) $\times N_1 = P_s$

$$P_s = N_1 \times P_1^{\circ}$$

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

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

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

$$\therefore N_1 + N_2 = 1$$

$$\therefore N_1 = 1 - N_2$$

عدد مولات المادة المذابة: n_1
 عدد مولات المادة المذابة: n_2

$$P_s = (1 - N_2) \cdot P_1^{\circ} \Rightarrow P_s = P_1^{\circ} - N_2 \cdot P_1^{\circ}$$

$$N_2 \cdot P_1^{\circ} = P_1^{\circ} - P_s \Rightarrow$$

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

(في ضغط البخار المذيب في المحلول النقي) $\rightarrow P_1^{\circ}$

* أي يعطى 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 (8.6 غم) سكر قصب (سكروز) في (36 غم) من الماء أحسن
= ضغط المحلول في (100 مم² S).

ضغط بخار الماء بالحالة النقية في (100 مم²) = (760 mmHg) أي (1) هو
الوزن المولي للسكروز ($C_{12}H_{22}O_{12}$) = 342 غم (مع فقدان جزئية 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 أدلة هذا المقدار من السكر (8.6 غم) في (36 غم) من الماء أدلى به
انخفاض في الضغط البخاري مقداره (19.76 mmHg) من ضغط بخار الماء.

مثال: عند تقدير ضغط البخار لمخلوئ يحتوي على كمية من السكر في الماء وجد أنه يزداد = (29,520) ملم زئبق في (30°) أحسب نسبة السكر في المخلوئ. إذا علمت أن ضغط بخار الماء = (31,824) mmHg في نفس درجة الحرارة.

(ضغط بخار المخلوئ) - (ضغط بخار المذيب النقي)

$$N_2 = \frac{P_i - P_s}{P_i^0}$$

النسبة المولية للمذاب

$$N_2 = \frac{31,824 - 29,520}{31,824} \Rightarrow N_2 = 0,072$$

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

(عدد الأوزان المولية للماء) → n_1
(عدد الأوزان المولية للسكر) → $n_1 + n_2$

نفرض أن وزن المخلوئ = 100 غم
نفرض أن وزن السكر في 100 غم من المخلوئ = g
ووزن الماء في نفس كمية المخلوئ = 100 - g

$$= \frac{\frac{g}{342}}{\frac{g}{342} + \frac{100-g}{18}} \Rightarrow N_2 = 59,58 \text{ غم}$$

$$= 100 - 59,58 \text{ غم (وزن الماء في 100 غم من المخلوئ)}$$

$$\%w = \frac{59,58}{100} \times 100 \Rightarrow \boxed{59,58\%}$$

نسبة السكر

(وعند إيجاد النسبة المئوية للماء نتبع نفس الخطوات لإيجاد