

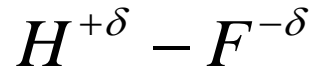


جامعة الجزيرة الخاصة
ALJAZEERA PRIVATE UNIVERSITY

الحالة السائلة

في حالة الغازات الحقيقية حيث تتأثر الجزيئات فيما بينها بقوى تجاذب أو تنافر، تظهر هذه القوى بشكل جلي وواضح في الحالة السائلة والصلبة للمادة حيث تتميز بخواص فيزيائية متعددة مثل درجة الغليان والتكاثف والتصعد والتبخر. تعتمد هذه الصفات على قوى تجاذب داخلية تنشئ بين جزيئات المادة السائلة (قطبية أو لا قطبية الجزيئات).

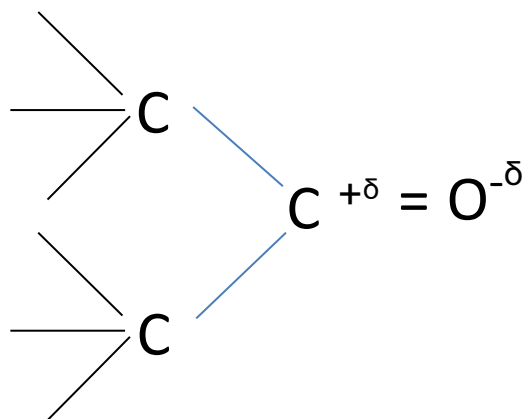
تنتج قطبية الجزيئات من انزياح الزوج الإلكتروني الرابط (الرابطه بين الذرتين في جزيئة) نحو الذرة الأكثر كهرسلبية حيث تتشكل شحنة جزئية سالبة على الذرة الأكثر كهرسلبية وشحنة جزئية موجبة على الذرة الأقل كهرسلبية على طرفي الجزيئة. δ^- - δ^+ .



مثال:

تمتلك الجزيئات القطبية درجات غليان أو انصهار أعلى من الجزيئات اللاقطبية والمتماثلة في وزنها الجزيئي.

مثال:



Acetone (polar)

MW.= 58

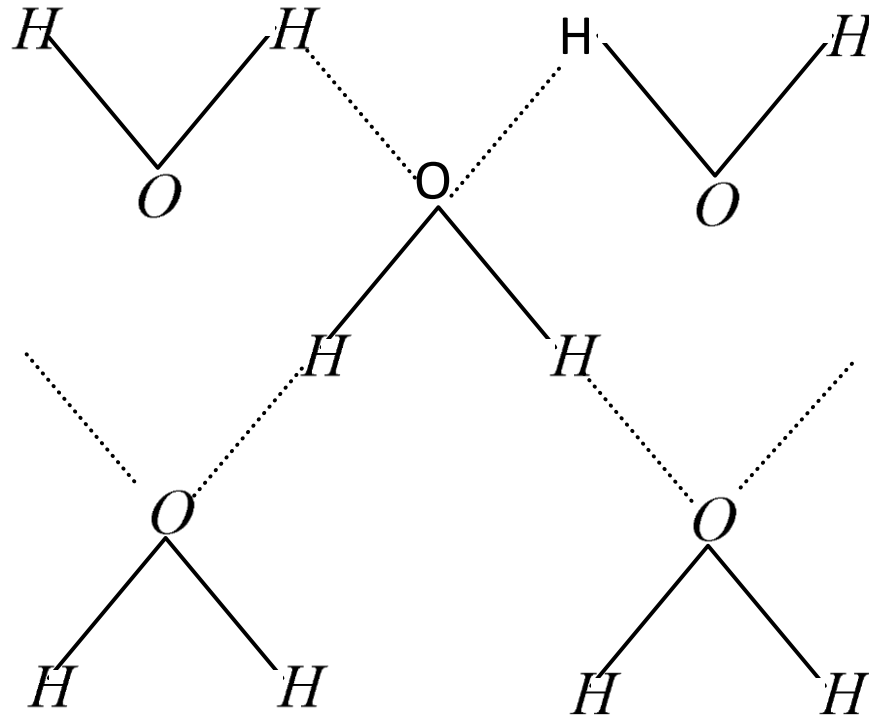
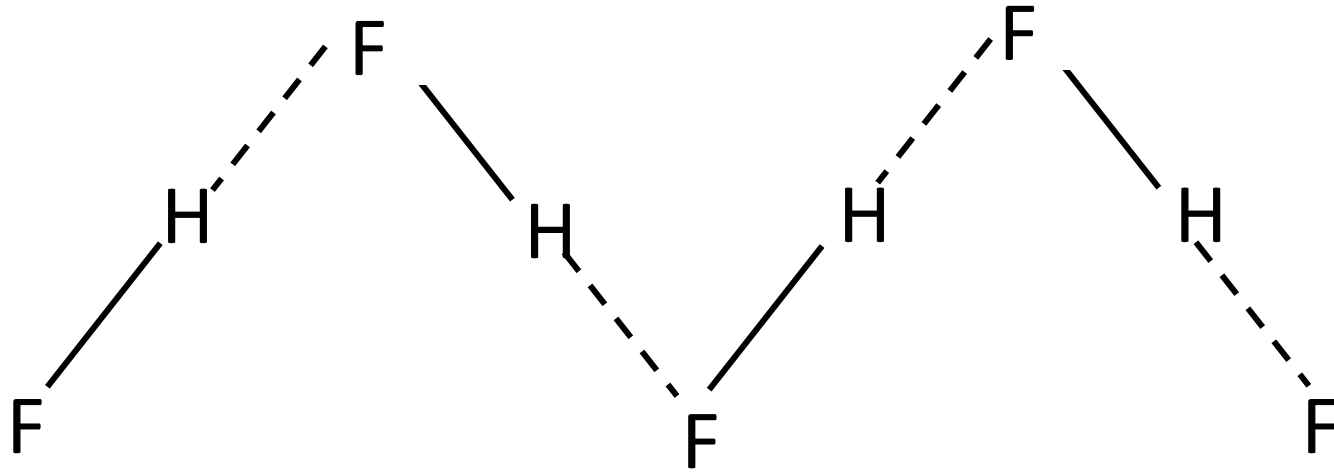
Bp.=65C⁰

Butane (non polar)

MW.= 58

Bp.= - 0.5C⁰

سؤال: علل التفاوت الكبير بين درجة غليان الماء ودرجة غليان فلوريد الهيدروجين؟.



الخواص الفيزيائية للسوائل

تتمتع جميع السوائل بخواص مشتركة (غير قابل للانضغاط، تمتلك الجزيئات طاقة حركية أقل منها بالحالة الغازية وأكبر منها بالحالة الصلبة، تأخذ شكل الوعاء الموجود فيه، التوتر السطحي، الكثافة واللزوجة).

لكل سائل درجة غليان وتجمد وانصهار وضغط بخار وضغط حلولي محددة له.

١ - درجة الغليان:

عندما يتساوى ضغط بخار السائل مع الضغط الجوي يبدأ السائل بالغليان (درجة الغليان النظامية، ١ جو). إذا درجة الغليان هي تساوي ضغط بخار السائل مع الضغط المحيط فوق السائل.

مثال: ضغط بخار الماء المقطر عند الدرجة ٢٥ مئوية يساوي ٢٠ ميلي متر زئبق عند رفع

درجة الحرارة إلى ١٠٠ مئوي يصبح ضغط بخاره مساوي إلى ٧٦٠ ميلي متر زئبق. إن

كمية الحرارة اللازمة لغليان مول واحد من الماء يساوي كالوري /مول = ΔH_v تشير

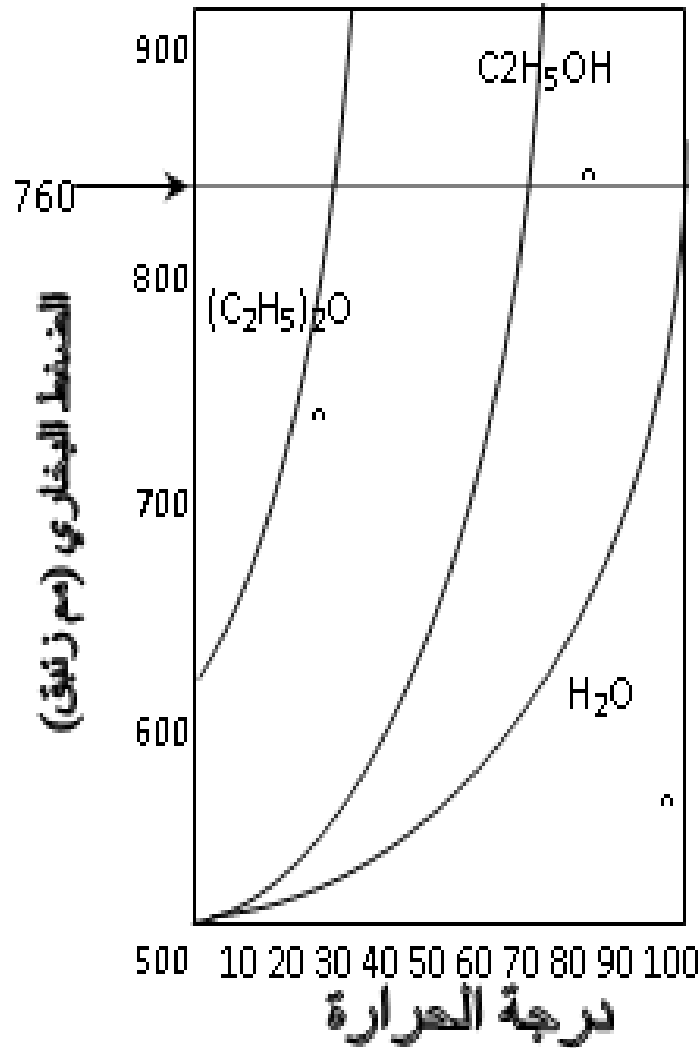
هذه القيمة إلى كمية الطاقة الحرارية اللازمة لتحطيم الروابط الهيدروجينية لتنتقل الجزيئات

من حالتها السائلة لحالتها الغازية.

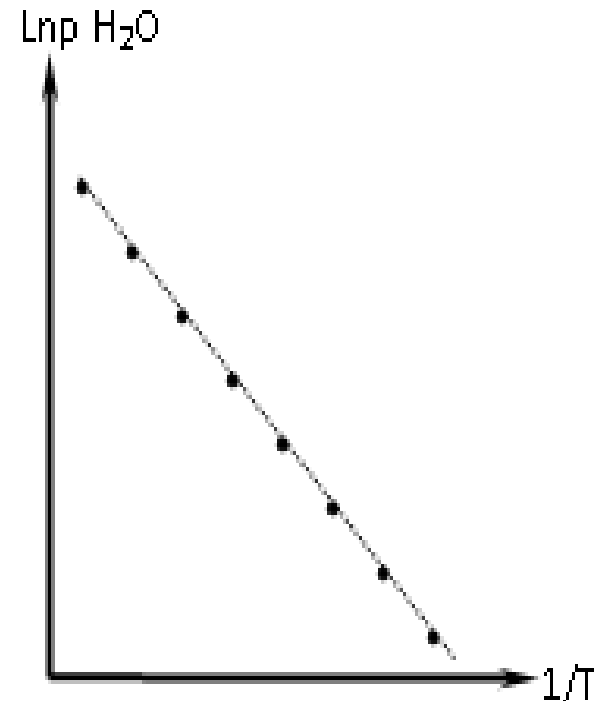
٢ - ضغط بخار السائل:

عندما تضعف قوى الترابط بين جزيئات السائل تنتقل هذه الجزيئات من طورها السائل إلى طورها الغازي وذلك برفع درجة حرارة السائل يؤدي ذلك لزيادة الطاقة الحركية للجزيئات مما يؤدي إلى اضعاف قوى الترابط ما بينها. إن ضغط بخار السائل لا يعتمد على حجم السائل أو كتلته أو وزنة الجزيئي إنما فقط على درجة الحرارة.

منحنيات ضغط بخار سائل وعلاقة كلاوزيوس - كلايرون:



(A)



لغازتم ضغط بخار الماء بدلالة مقلوب درجة

الحرارة المطلقة في مجال من 25-50 درجة

(B)

مئوية

يمكن تمثيل هذه المنحنيات بدلالة تغيرات درجة حرارة الوسط المحيط بالسائل وباستخدام مقياس الضغط فنلاحظ من أجل السوائل (الماء، والكحول، والإثير) تغيرات بطيئة في الضغط من أجل درجات حرارة منخفضة نسبياً ولكن من أجل درجات حرارة عالية يزداد ضغط بخار السائل بشكل سريع كما موضح ذلك في الشكل السابق (A) تنتهي هذه المنحنيات عند ضغط ودرجة حرارة حرجين فإذا تجاوزنا هذا المجال بشكل عام فإن المادة لا توجد إلا بحالتها الغازية ويوضح الجدول التالي بعضاً من قيم T_c , P_c :

Critical pressure (atm)	Critical temp. T_c (c°)	Compound
45.8	-82.1	CH ₄
48.2	32.2	C ₂ H ₆
48.6	288.9	C ₆ H ₆
112.5	132.5	NH ₃
72.9	31	CO ₂
217.7	374.1	H ₂ O
2.3	-267.8	He

لإيجاد العلاقة بين ΔH_{vap} , T نرسم خط بياني بين لغارتم تغيرات الضغط بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة فنحصل على خط مستقيم كما في الشكل (B) لمعادلة خطية من الشكل:
 $Y = b + mX$ حيث أن m هو الميل و b نقطة تقاطعه مع المحور العمودي وبالتالي من أجل معطياتنا نجد:

$$\ln P = b + m \left(\frac{1}{T} \right)$$

تتعلق قيمة m بقيمة ΔH_{vap} ووجد أنها تساوي: $m = \frac{-\Delta H_{vap}}{2.303R}$. تُمثل معادلة المستقيم السابقة

بمعادلة كلاوزيوس – كلابيرون في حالة التوازن:

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

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

حيث: P_1 ضغط بخار السائل عند الدرجة T_1 .

P_2 ضغط بخار السائل عند الدرجة T_2 .

تعتمد واحدة ΔH_{vap} على قيم ووحدات R . فإذا قدرنا R في الوحدات الدولية $R=8.314$

$J/mol.K$ فإن واحدة ΔH_{vap} تقدر بـ J/mol . وإذا قدرنا R بوحدة $R=1.99cal/mol.K$ فإن

واحدة ΔH_{vap} تقدر بـ cal/mol .

مسألة:

أحسب حرارة تبخر CCl_4 مقدراً بوحدات KJ/mol إذا علمت أن ضغطه عند الدرجة 25°C يساوي 115mm.Hg وفي الدرجة 40°C يساوي 216 mmHg .

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

$$P_1 = 115 \text{ m.m.Hg}$$

$$T_1 = 273 + 25 = 298 \text{ K}^\circ$$

$$P_2 = 216 \text{ m.m.Hg}$$

$$T_2 = 273 + 40 = 313 \text{ K}^\circ$$

$$R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

مسألة:

إذا علمت أن ضغط بخار الكلوروفورم عند الدرجتين $293 K^0$, $313 K^0$ هما على التوالي 2.133×10^4 , $4.88 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$ فاحسب حرارة تبخره.

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

$$\log\left(\frac{2.133 \times 10^4}{4.88 \times 10^4}\right) = \frac{-\Delta H_{vap}}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{313}\right)$$

$$\Delta H_{vap} = 31.55 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

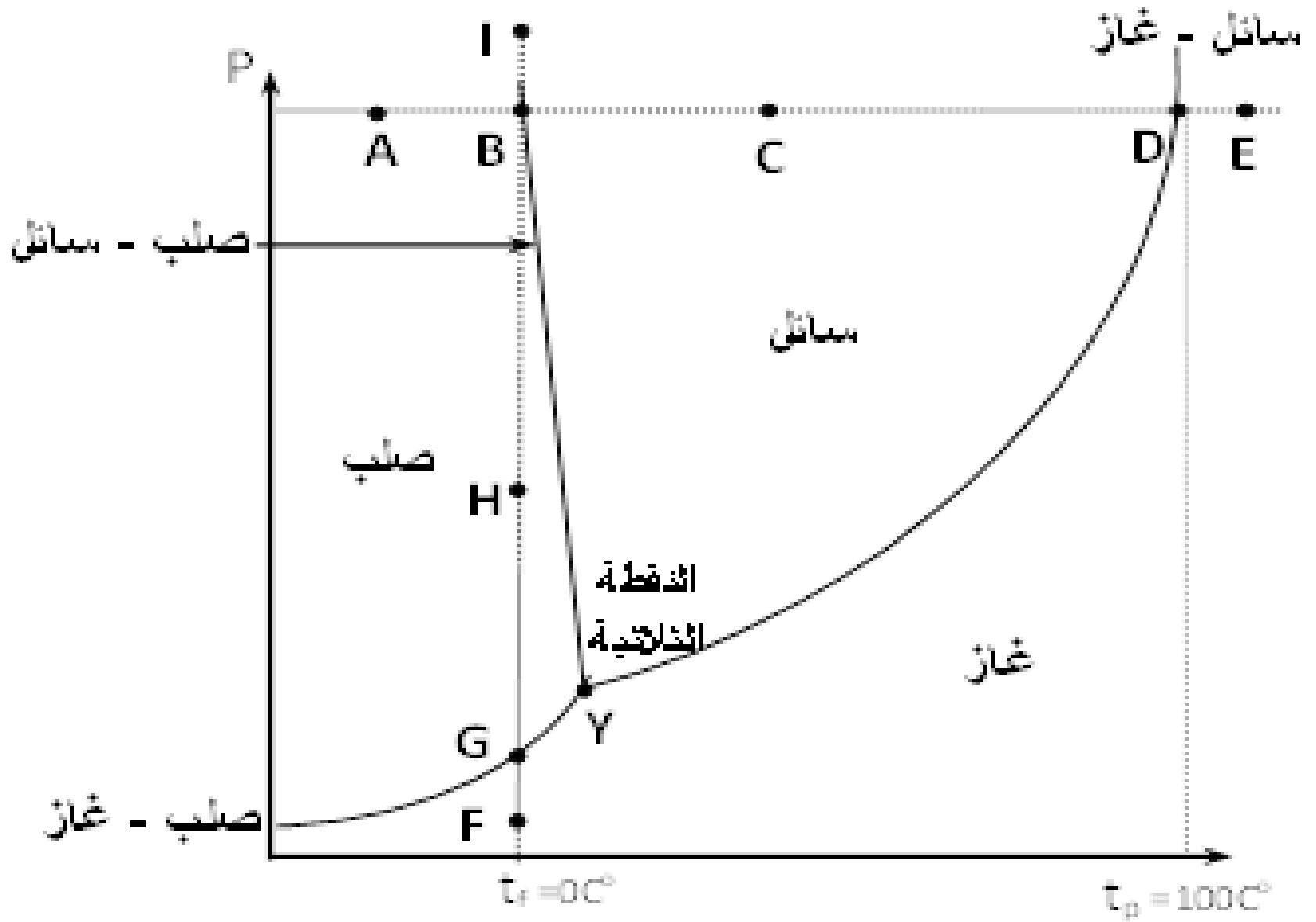
مسألة:

يبلغ ضغط بخار اليود الصلب 6333 Nm^{-2} عند الدرجة 373 K . ماذا يصبح الضغط عند الدرجة 298 K إذا علمت أن حرارة التبخر تساوي $6.197 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

$$\log\left(\frac{6333}{P_2}\right) = \frac{-6197}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\Rightarrow p_2 = 41.33 \text{ Nm}^{-2}$$

مخطط طور الماء وتغيرات الحالة



الشكل (3)

نلاحظ من الشكل البياني لمخطط طور الماء النقي عند ضغط ثابت (واحد جو) وبتغير درجة الحرارة، إن النقطة A تقع بمنطقة مخطط طور الحالة الصلبة تماماً وعند رفع درجة الحرارة إلى النقطة B حيث يحدث توازن بين الحالة الصلبة والحالة السائلة وباستمرار ارتفاع درجة الحرارة حتى النقطة C يتحول الجسم الصلب كلياً إلى الحالة السائلة. وعند النقطة D يبدأ السائل بالتحول إلى غاز وتحدث حالة توازن ديناميكي بين غاز - سائل ويتحول الماء في النهاية عند درجات حرارة عالية إلى بخار كما هو في النقطة E .

يمكن اتباع نفس الطريقة السابقة بالتحليل مع الحفاظ على ثبات درجة الحرارة ولكن بتغير قيم الضغط. فمثلاً يتواجد الماء عند النقطة F في الشكل فقط بحالته الغازية، ونحصل بازدياد الضغط على النقطة G التي ستتواجد على منحنى التوازن صلب - غاز ويتحول الماء إلى الحالة الصلبة وذلك بارتفاع قيمة الضغط حتى النقطة H ، وباستمرار ارتفاع الضغط حتى النقطة B فإننا سوف نحصل على حالة توازن بين صلب - سائل وباستمرار زيادة الضغط فإن الماء الصلب سوف يتحول كلياً إلى سائل عند النقطة I .

نلاحظ من مخطط الطور للماء فإن منحنى توازن صلب – سائل يميل نحو اليسار وهذه نتيجة مباشرة للحقيقة المعروفة بأن الماء السائل يمتلك في درجة الصفر المئوي كثافة أعلى من الماء المتجمد. تمثل Y النقطة الثلاثية حيث يتواجد الماء في حالة توازن ديناميكي بين صلب وغاز وسائل عند الدرجة $0.01C^{\circ}$ وعند ضغط $4.58m.m.Hg$.

تصنيف المحاليل

تصنف المحاليل على الأسس التالية:

١. حجم جزيئات المادة المذابة:

محاليل حقيقية: وهو مزيج من مكونين أو أكثر ينتج عنه محلول متجانس.

محاليل غروية: وهو مزيج يتألف من مذيب ومادة مذابة أو أكثر ذات حجم كبير لينتج عنها

محاليل متجانسة أو غير متجانسة. المحاليل الغروية غير المتجانسة يمكن أن تنفصل مكوناتها عن بعضها البعض.

٢. الخواص الترموديناميكية للمحاليل (مثالية أو حقيقية):

المحاليل المثالية هي المحاليل التي لا تعاني مكوناته تغيرات في الخواص الفيزيائية.

المحاليل الحقيقية هي المحاليل التي تعاني تغيرات في الخواص الفيزيائية لمكونات المحلول

هذه التغيرات تعتمد على الكسر المولي لمكونات المحلول.

٣. طبيعة المادة المذابة، حيث يمكن أن تكون المادة المذابة كهربية مثل انحلال كلوريد أو

خلات الصوديوم في الماء. أو غير كهربية مثل محلول السكر في الماء.

الخلائط الأيوتكتيكية:

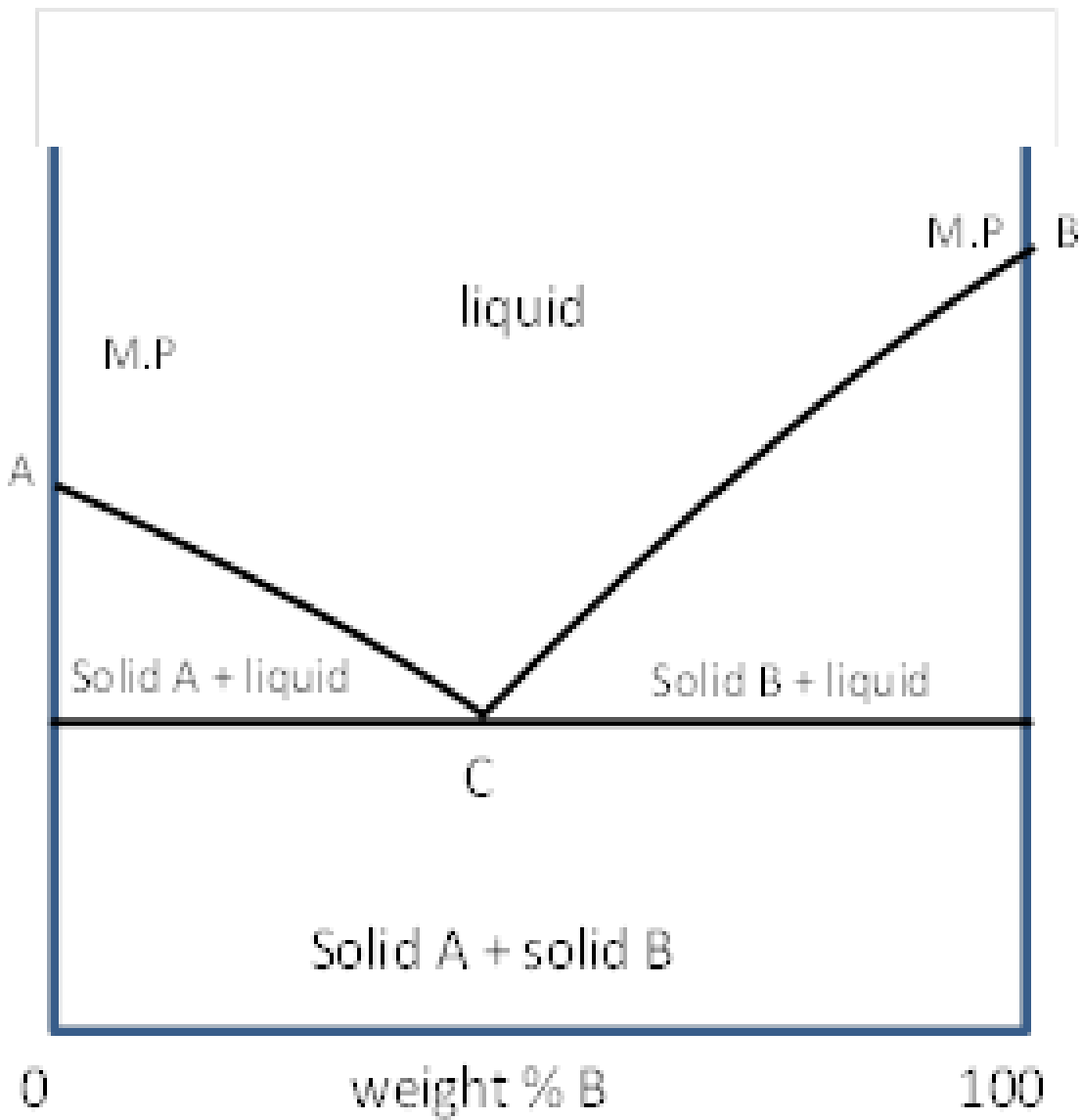
وهي خلائط لمحاليل أو لمركبات صلبة. حيث يمتلك الخليط درجة غليان أو انصهار

منخفضة بالمقارنة مع درجة الغليان أو الانصهار لكل من مكونات المزيج.

مثال: بفرض أن كل من A و B مكونات صلبة لمزيج أيوتكتيكي، حيث يظهر المخطط

التالي درجة حرارة انصهار المزيج الأخفض لكل من درجة انصهار A و B وتمثل النقطة

C وتتغير هذه النقطة بتغير قيمة الكسر المولي أو النسبة المئوية لكل من A و B.



وحدات التركيز:

التركيز المئوي الوزني :

وهو عدد غرامات المادة المنحلة في 100 غرام من المحلول. فإذا كان لدينا محلول من الصود الكاوي تركيزه المئوي 10% أي أن كل 100 غرام من المحلول يحتوي 10 غرام من الصود + 90 غرام من الماء. وبشكل عام يمكن أن نكتب: $P_1 + P_2 = 100$.

للتعبير عن تركيز المحلول غالباً ما نستخدم مفهوم الكثافة عند درجة حرارة معينة، تعطى علاقة الكثافة بالمعادلة التالية:

$$\rho = \frac{g}{V} \quad (g.cm^{-3})$$

$$g = \rho \times V$$

الكسر الوزني: W_i

هو عدد غرامات أحد مكونات المحلول مقسوماً على الوزن الكلي لجميع المكونات.

g_1 : كتلة المكون الأول. g_2 : كتلة المكون الثاني، إذاً كتلة المحلول $g_1 + g_2 = g$ أي: $g = \sum g_i$
إذاً الكسر الوزني للمكون الأول هو:

$$W_1 = \frac{g_1}{\sum g_i} = \frac{g_1}{g_1 + g_2}$$

والكسر الوزني للمكون الثاني هو:

$$W_2 = \frac{g_2}{\sum g_i} = \frac{g_2}{g_1 + g_2}$$

نلاحظ من العلاقتين أن الكسر الوزني أصغر من الواحد لأي من المكونين، وأن مجموع الكسور الوزنية يساوي الواحد:

$$\frac{g_1}{g_1 + g_2} + \frac{g_2}{g_1 + g_2} = 1$$

وبالتالي يمكن معرفة الكسر الوزني لمكون بمعرفة الكسر الوزني للمكون الآخر.

مثال:

يتألف محلول من ٢٠ غرام من الماء و ٨٠ غرام من الكحول الإيثيلي أحسب الكسر الوزني للماء والكحول في المحلول.

$$W_{H_2O} = \frac{20}{20 + 80} = \frac{20}{100} = 0.2$$

$$W_{C_2H_5OH} = \frac{80}{20 + 80} = \frac{80}{100} = 0.8$$

$$W_{H_2O} + W_{C_2H_5OH} = 1 \Rightarrow W_{H_2O} + 0.8 = 1 \Rightarrow W_{H_2O} = 0.2$$

$$W_{H_2O} + W_{C_2H_5OH} = 1 \Rightarrow 0.2 + W_{C_2H_5OH} = 1 \Rightarrow W_{C_2H_5OH} = 0.8$$

التركيز الجزيئي الحجمي أو المولية M :

هو عدد مولات المادة المنحلة في لتر واحد من المحلول. وعدد المولات هي كتلة المادة المنحلة مقسومة على الوزن الجزيئي لهذه المادة. مثل محلول من ماءات الصوديوم تركيزه $0.3 M$ أي أنه يحتوي على 0.3 مول من المادة المنحلة في لتر واحد من المحلول. وعدد غرامات ماءات الصوديوم $= 40 \times 0.3 = 12$ غرام

مثال :

أحسب حجم حمض الكبريت اللازم لتحضير لتر منه بتركيز $0.2 M$ من محلول ذو كثافة 1.143 غ/سم³ وأن تركيزه الوزني المئوي %20.

لتحضير لتر واحد من محلول حمض الكبريت تركيزه $0.2 M$ يجب أن نأخذ من الحمض $98 \times 0.2 = 19.6$ g لنجد الآن كتلة واحد سم³ من الحمض المركز وكم غراماً يحتوي على حمض.

إن كتلة واحد سم³ من الحمض تساوي 1.143 g .

كل 100 g تحتوي على حمض وزنه 20 g

كل 1.143 g تحتوي على حمض وزنه $x \text{ g}$

$$\Rightarrow x = \frac{20 \times 1.143}{100} = 0.2286 \text{ g}$$

إذاً كل 0.2286 g موجودة في 1 سم^3

كل 19.6 g موجودة في $y \text{ سم}^3$

$$\text{حجم حمض الكبريت} \Rightarrow y = \frac{16.9}{0.2286} = 85.739 \text{ cm}^3$$

مثال:

محلول من ماءات الصوديوم تركيزه الوزني 8% وكثافته 1.092 غ/سم³ أحسب تركيزه الجزيئي الحجمي؟.

كتلة لتر واحد من المحلول تساوي: $1.092 \times 1000 = 1092 \text{ g}$.

كل 100 g تحتوي على قلوي وزنه 8 غرام

كل 1092 g تحتوي على قلوي وزنه $x \text{ g}$ غرام

$$\Rightarrow x = \frac{1092 \times 8}{100} = 87.36 \text{ g}$$

إذاً عدد المولات: $2.18 = \frac{87.36}{40}$ أي أن تركيزه الجزيئي أو المولي يساوي 2.18 مول.

التركيز الجزيئي الوزني أو المولالية m :

هو عدد مولات المادة المنحلة في 1000 g من المحل. فمثلاً محلول تركيزه $1m$ أي محلول يحتوي على جزيئه غرامية من المادة المنحلة في 1000 g من المحل.

مثال:

أحسب التركيز الجزيئي الوزني لمحلول من كلوريد الصوديوم حُضِر بإذابة 43.83 g منه في 500 g من الماء.

كل 500 g من الماء تحتوي على ملح وزنه 43.83 غرام

كل 1000 g من الماء تحتوي على ملح وزنه X غرام

$$\Rightarrow X = \frac{43.83 \times 1000}{500} = 87.66\text{ g}$$

وبما أن وزن المول الواحد يساوي 58.5 g إذاً عدد مولات الملح تساوي: $1.5\text{ mol} = \frac{87.66}{58.5}$

التركيز النظامي أو النظامية N :

يمثل عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة في لتر واحد من المحلول، ويتوقف عدد المكافئات الغرامية على نمط وطبيعة المادة المنحلة.

فمثلاً عند تحضير محلول نظامي واحد من حمض أو أساس أو ملح يجب الانتباه إلى الوزن المكافئ للمادة المنحلة:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين القابلة للاستبدال}} = \text{الوزن المكافئ للحمض}$$

$$\frac{63}{1} = \text{الوزن المكافئ لحمض الآزوت}$$

$$\frac{36.5}{1} = \text{الوزن المكافئ لحمض كلور الماء}$$

$$\frac{60}{1} = \text{الوزن المكافئ لحمض الخل}$$

$$\frac{98}{2} = \text{الوزن المكافئ لحمض الكبريت}$$

في حالة حمض الفسفور H_3PO_4 يتعلق الوزن المكافئ بطبيعة تفاعله مع الأساس فإذا كان التفاعل:



فإن الوزن المكافئ في الحالة الأولى تساوي الوزن الجزيئي مقسوماً على واحد.
و الوزن المكافئ في الحالة الثانية تساوي الوزن الجزيئي مقسوماً على اثنين.
و الوزن المكافئ في الحالة الثالثة تساوي الوزن الجزيئي مقسوماً على ثلاثة.

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{المكافئ الكيميائي لذرة المعدن الموجودة فيه}} = \text{الوزن المكافئ للأساس}$$

$$\frac{40}{1} = \text{الوزن المكافئ لـ } NaOH$$

$$\frac{74}{2} = \text{الوزن المكافئ لـ } Ca(OH)_2$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{تكافئ المعدن} \times \text{عدد ذرات المعدن في الملح}} = \text{الوزن المكافئ للملح}$$

$$\frac{342}{2 \times 3} = \text{الوزن المكافئ لـ } Al_2(SO_4)_3$$

$$\frac{120.38}{1 \times 2} = \text{الوزن المكافئ لـ } MgSO_4$$

حالات الأكسدة والارجاع

الوزن المكافئ لحالات الأكسدة والإرجاع: تتوقف على تغير حالة الأكسدة للذرات أو الشوارد أثناء التفاعل فمثلاً في حالة أكسدة الحديد الثنائي إلى ثلاثي يكون الوزن الجزيئي في هذه الحالة مساوياً إلى الوزن الجزيئي مقسوماً على واحد $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e$.

أما عندما يتأكسد الحديد من رقم أكسدة تساوي الصفر إلى الثلاثي $Fe \rightarrow Fe^{+3} + 3e$ يكون وزنه المكافئ مساوياً لوزنه الجزيئي مقسوماً على ثلاثة.

حالة برمنغنات البوتاسيوم بوسط حمضي يتغير رقم أكسدة المنغنيز من سبعة إلى اثنان $Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2}$ ويكون وزنه المكافئ مساوياً لوزنه الجزيئي مقسوماً على خمسة.

أما في الوسط القلوي يتغير رقم أكسدة المنغنيز من سبعة إلى أربعة $Mn^{+7} + 3e \rightarrow Mn^{+4}$ ويكون وزنه المكافئ مساوياً لوزنه الجزيئي مقسوماً على ثلاثة.

حالة ثنائي كرومات البوتاسيوم بوسط حمضي يتغير رقم أكسدة الكروم من ستة إلى ثلاثة لكل ذرة كروم واحدة $2Cr^{+6} + 6e \rightarrow 2Cr^{+3}$ ويكون وزنه المكافئ مساوياً لوزنه الجزيئي مقسوماً على ست.

وعادة يُستخدم مفهوم النظامية بشكل كبير في الكيمياء التحليلية لتحضير محاليل ممددة من محاليل مركزة باستخدام قانون التمديد $N \times V = N' \times V'$ حيث يمثل جداء $N \times V$ عدد المكافئات الغرامية للمادة المنحلة في المحلول المركز و $N' \times V'$ عدد المكافئات الغرامية للمادة المنحلة في المحلول الممدد.

ويُستخدم هذا القانون أيضاً في المعايرة الحجمية حيث يمثل جداء $N \times V$ عدد المكافئات الغرامية للحمض و $N' \times V'$ عدد المكافئات الغرامية للأساس فعند نقطة التعادل يكون عدد مكافئات الحمض مساوياً تماماً لعدد مكافئات الأساس.

الكسر الجزئي المولي:

هو عدد مولات أحد المكونات مقسوماً على العدد المولي الكلي المكون للمحلول.

بفرض أن الجملة مؤلفة من مكونين حيث أن n_1, n_2 عدد مولات المكون الأول والثاني على الترتيب.

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} , X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$X_1 + X_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 1$$

أي أن مجموع الكسور المولية أو الجزئية لجميع مكونات المحلول تساوي الواحد.

مثال:

أوجد الكسر المولي لكل من الماء والكحول في محلول مكون من مولين (جزيئين غراميين) من الماء وثلاث مولات (ثلاثة جزيئات غرامية) من الكحول؟

$$X_{H_2O} = X_1 = \frac{2}{2+3} = 0.4 \quad , \quad X_{C_2H_5OH} = X_2 = \frac{3}{2+3} = 0.6$$
$$\Rightarrow X_1 + X_2 = 0.4 + 0.6 = 1$$

ويمكن معرفة الكسر المولي لأحد المكونات بمعرفة الكسر المولي للمكون الآخر. ففي المثال السابق يكون التركيز الجزيئي المئوي للماء 40% وللكحول 60%. ومن البديهي أن

$$F_1 + F_2 = 100$$

يكون مجموعهما يساوي 100