

الكيمياء العامة

المحاليل

الجدارة:

الاستخدام العلمي لبعض المفاهيم المتعلقة بالمحاليل الكيميائية المتنوعة وخواصها وطرق التعبير عن تراكيزها.

الأهداف:

تمكين الطالب من

- التمييز بين المحاليل المختلفة.
- تعلم طرق التعبير عن تراكيز المحاليل.
- حساب عدد جرامات اللازمة لتحضير محلول ذو تركيز معين لمادة مذابة.
- معرفة العوامل التي تتحكم بذوبان مادة في مادة أخرى بشكل تلقائي أو غير تلقائي.
- حساب الوزن الجزيئي لمادة مذابة من خلال بعض التغيرات التي تطرأ على خواص المذيب بعد إذابة المادة فيه.
- تطوير مداركه الذهنية أو العقلية لفهم بعض العمليات الهندسية والصناعية المرتبطة بموضوع المحاليل وخواصها.

الوقت المتوقع للدراسة:

ثمانى ساعات.

متطلبات الجدارة:

لا يحتاج الطالب إلى متطلب سابق لدراسة هذه الوحدة.

٦-١: تمهيد:

تنتشر المحاليل بشكل واسع في الطبيعة ، وتعتبر ذات أهمية كبيرة من مجالات البحث العلمي ، العمليات الحياتية (Life processes) والعمليات الصناعية (Industrial processes) ، سوائل أجسام الكائنات الحية عبارة عن محلول مائي (Aqueous solution) لعدد من الأملاح وبعض الغازات . مثل الأوكسجين وثنائي أوكسيد الكربون .

لذا يمكن تعريف المحلول على أنه خليط متجانس (Homogeneous Mixture) من مادتين نقيتين أو أكثر ، على أن تكون جميع مكونات المحلول بنفس الطور، وتقسم مكونات المحلول إلى مواد مذابة ومذيبة ، على الرغم من أنه لا توجد قواعد محددة نفرق على أساسها بين المادة المذابة والمادة المذيبة إلا أنه . وبشكل عام . يمكن القول أن المواد الموجودة بكمية أكبر في المحلول تمثل المادة المذيبة والمادة أو المواد التي توجد بكمية أقل تمثل المادة أو المواد المذابة ، تختلف أنواع المحاليل باختلاف طور كل من المذاب (Solute) والمذيب (Solvent).

كلمة متجانس المذكور في تعريف المحلول أعلاه تعني الانتظام في التركيب أو عدم القدرة على تمييز مكونات المحلول بالعين المجردة أو تحت الميكروسكوب ومن الناحية التركيبية فإن كلمة متجانس تعني أن أنصاف أقطار جسيمات (ذرات / أيونات / جزيئات) مكونات المحلول لا تزيد عن خمسين أنكستروم 50 \AA وأن تكون موزعة بشكل عشوائي ، يسمى المحلول الذي تنطبق عليه هذه الصفات بالمحلول الحقيقي (True Solution) ، أما في المحاليل غير المتجانسة

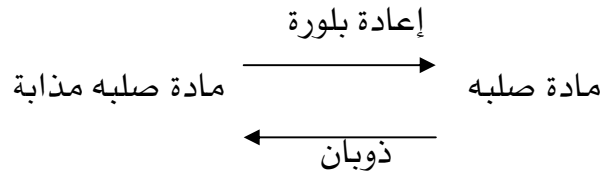
(Heterogeneous Solutions) فتوجد جسيماتها على شكل تجمعات (Aggregates) كبيرة نسبياً وقطرها يكون عادة أكبر من 200μ ، ومثل هذا النوع من الجسيمات يمكن رؤيته ومن السهل فصل مكوناته بالطرق الميكانيكية المناسبة ، ويسمى هذا النوع من المحاليل بالخليط الخشن ، مثل خليط السكر والملح .

توجد أنواع أخرى من المخاليل التي تظهر متجانسة للعين المجردة ولكنها ليست كذلك لو نظرنا إليها بمجهر دقيق ، يسمى هذا النوع بالمحلول الغروي (Colloidal Solution) . مثال ذلك اللبن . يعتبر الماء من أكثر المواد المستخدمة كمذيب ، يسمى المحلول الناتج عن استخدام الماء بالمحلول المائي . أما في حالة استخدام مادة عضوية . مثل الكحولات أو البنزين . كمذيب ، يسمى المحلول الناتج بالمحلول العضوي (Organic Solution) .

٦-١-١: المحاليل المشبعة وغير المشبعة وفوق المشبعة

Saturated, unsaturated and Supersaturated Solutions

عند وضع مادة صلبة في مذيب مناسب يزداد عدد جسيمات المادة الصلبة المذابة (Dissolve) مع مرور الزمن ، في نفس الوقت تتناقص سرعة إذابة المادة الصلبة في المذيب وذلك لتضاؤل المساحة السطحية للمادة الصلبة المذابة ، ازدياد عدد جسيمات المادة المذابة في المذيب يزيد احتمالية تصادم الجسيمات المذابة مع تلك التي لم تذوب بعد ، التصادم (Collision) المتكرر بين الجسيمات المذابة والجسيمات غير المذابة للمادة الصلبة يتسبب في أن بعض جسيمات المادة المذابة يعاد بلورتها (Recrystallisation) أو خروجها من المحلول المتجانس ، يرافق هذه العملية عملية أخرى هي أن بعض جسيمات المادة غير المذابة الصلبة قبل التصادم تذوب في المذيب ، سرعة هاتين العمليتين المتعاكستين (Opposing Processes) أي عملية إعادة البلورة وعملية الإذابة - تصل إلى حالة اتزان حركي - أي سرعة إعادة البلورة تساوي سرعة الذوبان ، عند هذه الحالة من الاتزان يسمى المحلول بالمحلول المشبع.



أما المحلول غير المشبع فهو المحلول الذي لم يصل بعد إلى حالة الاتزان الحركي أعلاه ، كمية المادة المذابة في هذا المحلول هي أقل من تلك التي في حالة المحلول المشبع لذلك عند وضع كمية جديدة من المادة الصلبة فإن قسماً منها أو جميعها سوف يذوب ، تستمر الإذابة حتى وصول المحلول إلى حالة الإشباع. على العكس من المحلول غير المشبع فإن المحلول فوق المشبع يحتوى على كمية من المادة الصلبة المذابة أكثر مما يتطلبه وضع التوازن الحركي .

من الممكن تحضير محلول فوق المشبع وذلك بإذابة المادة المطلوبة في المذيب المناسب عند درجة حرارة عالية نسبياً ، تزداد ذوبانية المواد عند درجات الحرارة العالية ومن ثم يُسمح للمحلول أن يبرد بشكل تدريجي ببطء وبدون تحريك (Without Agitation) إلى درجة حرارة عندها تكون ذوبانية المادة المذابة قليلة ، الكمية الذائبة من المادة الصلبة والزائدة عن الكمية اللازمة للحصول على حالة الإتزان الحركي سوف تبقى في المحلول ، أي لن تترسب عند تلك الدرجة الحرارية ، وهذا المحلول فوق المشبع سيبقى كذلك إلى ما لانهاية بشرط عدم احتواء المحلول على النواة تساعد على عملية إعادة بلورة المادة المذابة ، لكن عند سقوط دقائق غبار في المحلول أو وضع قطعة صغيرة جداً من مادة بلورية فإن

عملية إعادة البلورة سوف تبدأ في الحال وتستمر حتى تترسب كل الكمية الزائدة من المادة الصلبة المذابة حتى يصل المحلول في النهاية إلى حالة الإشباع .

٦-٢ : التركيز وطرق التعبير عن التركيز

Concentration and Methods of Expressing Concentration

تتنوع كميات أو مقادير المواد المذابة في المذيبات المختلفة وكذلك في نفس المذيب عند درجات حرارة وضغط مختلفة .

التعبير عن هذه الكميات أو المقادير من المواد المذابة في كمية أو حجم معين من المذيب أو المحلول ككل يسمى بالتركيز .

بما أن طرق قياس مقادير المواد متعددة كقياسها مثلاً بدلالة كتلتها أو عدد مولاتها أو حجمها ، فإن طرق التعبير عن التركيز ستكون بالتالي متعددة هي الأخرى ، إلا أنها جميعها تتفق في كونها تعبر عن كمية أحد مكونات المحلول الموجودة إما في كمية محدودة من بقية مكونات المحلول أو في كمية محددة من كل مكونات المحلول .

فيما يلي عرض لأهم الطرق المستخدمة للتعبير عن التركيز :

١- النسبة المئوية الوزنية Weight Percentage .

هي عبارة عن كتلة المادة المذابة مقاسه بالجرامات الموجودة في مائة جرام من المحلول، فإذا كانت

كتلة المذيب هي M_1 وكتلة المذاب هي M_2 فإن كتلة المحلول M_{sol} ستكون .

$$M_2 + M_1 = M_{sol}$$

وسيكون تركيز المذاب حسب هذه الطريقة

$$100 \times \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{كتلة المحلول}} = \text{المذاب \%}$$

أو

$$\text{Solute\%} = \frac{M_1}{M_{sol}} \times 100$$

مثال :

حضر محلول بإذابة 1.25 جم من الإيثانول C_2H_5OH في 11.6 جم من الماء H_2O . احسب :
 أ - النسبة المئوية الوزنية للإيثانول
 ب - النسبة المئوية الوزنية للماء .

الحل :

لإيجاد النسبة المئوية للإيثانول وللماء نطبق العلاقة التالية :

$$100 \times \frac{\text{كتلة المذاب أو المذيب}}{\text{الكتلة الكلية للمحلول}} = \text{النسبة المئوية للمذاب (أو المذيب)}$$

أ - النسبة المئوية للإيثانول
 أو

$$100 \times \frac{1.25}{11.6+1.25} = \%C_2H_5OH$$

$$9.73\% =$$

ب -

$$100 \times \frac{11.6}{11.6+1.25} = \%H_2O$$

$$95.27\% =$$

مثال :

كم جرام من الماء وكم جرام من ملح يجب أن يستعمل لتحضير 80 جرام من محلول 5%

الحل :

في 5% كتلة الملح تساوي 0.05 من كتلة المحلول

$$\text{كتلة الملح} = 0.05 \times 80$$

$$= 4 \text{ جم}$$

كتلة المحلول = كتلة الملح + كتلة الماء

$$80 = 4 + \text{كتلة الماء}$$

$$\text{إذن كتلة الماء} = 80 - 4$$

$$= 76 \text{ جم}$$

مثال :

كم كتلة كلوريد الصوديوم الموجودة في (5) جم من محلول تركيز ملح الطعام (NaCl) فيه تساوي

28.5%؟

الحل :

يعني التركيز المذكور أن كل مئة جرام من المحلول تحتوي على 28.5 جم كلوريد الصوديوم فإن (5)

غم من المحلول تحتوي على M_2 غم من كلوريد الصوديوم حيث

$$100 \times \frac{M_2}{M_{\text{sol}}} = \% \text{ NaCl}$$

$$100 \times \frac{M_2}{151} = 28.5$$

$$151 \times \frac{28.5}{100} = M_2$$

$$= 43 \text{ جم}$$

٢- الكسر المولي Mole Fraction

هو عبارة عن النسبة بين عدد مولات أحد مكونات المحلول إلى حاصل جمع عدد مولات كل مكوناته .

فلو كان المحلول يتكون مثلاً من ثلاث مكونات $X_1 - X_2 - X_3$ وعدد مولاتها $n_1 - n_2 - n_3$ على التوالي فإن الكسر المولي للمادة أو المكون X_1 في المحلول تحسب كما يلي :

$$\frac{n_1}{n_1+n_2+n_3} = X_1$$

أو

$$\frac{n_1}{n_t} = X_1$$

حيث $n_1+n_2+n_3 = n_t$

حاصل جمع الكسور المولية لمكونات محلول يجب أن تساوي واحداً.

$$\frac{n_3}{n_t} + \frac{n_2}{n_t} + \frac{n_1}{n_t} = X_3+X_2+X_1$$

$$1 = X_1+X_2+X_3$$

مثال :

ما هي الكسور المولية للميثانول CH_3OH والماء H_2O في محلول حضر بإذابة 1.2 جم من الميثانول في 16.8 جم من الماء ؟

الحل :

نوجد أولاً عدد مولات كل من الميثانول والماء وذلك بتطبيق العلاقة التالية :

$$\frac{\text{الكتلة}}{\text{الوزن الجزيء للمادة}} = \text{عدد المولات}$$

بما أن الوزن الجزيئي للميثانول = 32 جم / مول وللماء = 18 جم / مول لذا فإن عدد مولات الميثانول .

$$\frac{1.2 \text{ جم}}{32 \text{ جم / مول}} = 0.0375 \text{ مول}$$

$$\frac{16.8 \text{ جم}}{18 \text{ جم / مول}} = \text{عدد مولات الماء}$$

$$= 0.933 \text{ مول}$$

ولإيجاد الكسر المولي للميثانول نطبق العلاقة التالية:

$$\frac{\text{عدد مولات الميثانول } (n_{\text{meoH}})}{\text{عدد مولات الميثانول } (n_{\text{meoH}}) + \text{عدد مولات الماء } (n_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{X_{\text{meoH}}}{\text{المولي للميثانول}}$$

حيث يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه باستخدام الرموز فقط

$$\frac{n_{\text{meoH}}}{n_{\text{meoH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = X_{\text{meoH}}$$

$$\frac{0.0375}{0.933 + 0.0375} =$$

$$= 0.039$$

وبنفس الطريقة توجد الكسر المولي للماء

$$\frac{0.933}{0.0375+0.933} = X_{H_2O}$$

$$0.961 =$$

كما يمكن إيجاد الكسر المولي مباشرة وذلك بتطبيق العلاقة التالية :

$$X_{H_2O} + X_{meoH} = 1$$

إذن

$$X_{H_2O} = 1 - X_{meoH}$$

$$0.039 - 1 =$$

$$0.961 =$$

مثال :

يبلغ تركيز حمض الكبريتيك 96% وزناً . ما هي الكسور المولية لحمض الكبريتيك والماء H_2O .

الحل :

بما أنه معلوم لدينا النسبة المئوية الوزنية فنقول بأن كل 100 جم من محلول حمض الكبريتيك يحتوي على 96 جم من حمض الكبريتيك و 4 جم من الماء .

فلحساب الكسر المولي لكل من حمض الكبريتيك والماء ، يجب إيجاد عدد مولات كل منها في المحلول وذلك من العلاقة التالية :

$$\frac{m}{M} = N$$

عدد مولات حمض الكبريتيك

$$\frac{96}{98} = n_{H_2SO_4}$$

$$0.98 =$$

عدد مولات الماء

$$\frac{4}{18} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$0.22 =$$

وبتطبيق العلاقة التالية نحصل على الكسر المولي للحمض :

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_4}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\frac{0.98}{0.98 + 0.22} = n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$0.815 =$$

وبتعويض الكسر المولي للحمض في العلاقة التالية نحصل على الكسر المولي للماء

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} + X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

إذن

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} - X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$0.815 - 1 =$$

$$0.185 =$$

٣- المولالية Molality

ويرمز لها بالحرف m وهي عبارة عن عدد المولات المذابة في واحد كيلو جرام من المادة المذيبة. فإذا رمز لعدد مولات المذاب بالرمز n وإلى كتلته المذيب بالكيلو جرام بالرمز W فإن المولالية تكون

$$\frac{n}{W} = m$$

عندما نقول أن تركيز محلول يساوي 2 مولالي أو 2m فإن هذا يعني أن مولين من المادة المذابة في 1 كجم من المذيب

مثال : احسب مولالية محلول حضر بإذابة 1 جم من الفينول C_6H_5OH في 50 جم من الماء.

أولاً : نجد مولات الفينول وذلك بتطبيق العلاقة

$$\frac{m}{M} = n_{C_6H_5OH}$$

$$\frac{1 \text{ جم}}{94 \text{ جم / مول}} =$$

$$= 0.011 \text{ مول}$$

ثانياً : تحول كمية الماء من الجرامات إلى واحد كيلو جرام و ذلك بقسمتها على 1000 حيث نحصل 0.005 كجم ماء.

ثالثاً : نعوض في العلاقة التالية :

$$\frac{n}{W} = m$$

$$\frac{0.011}{0.005} =$$

$$= 0.22 \text{ مول/كجم}$$

مثال :

كم جرام من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH يلزم لتحضير 400 جرام من محلول تركيزه 0.12 مولالي (0.12 m KOH) .

الحل :

$$\frac{n}{W} = m$$

$$\frac{N}{\frac{\text{كجم}}{1000} \times 400 \text{ جم}} = 0.12$$

$$0.4 \times 0.12 = n$$

$$= 0.048 \text{ مول}$$

$$\frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \text{عدد المولات}$$

$$\text{الوزن الجزيئي لـ KOH} = 1+16+39 = 56$$

بتعويض عدد المولات والوزن الجزيئي لـ KOH في العلاقة أعلاه نحصل

$$\frac{\text{الوزن}}{56} = 0.048$$

$$\text{الوزن (عدد الجرامات)} = 0.048 \times 56$$

$$= 2.688 \text{ غم KOH يجب إذابتها في } 400 \text{ غم من الماء للحصول على محلول KOH مائي تركيزه } 0.12 \text{ مولالي .}$$

٤- المولارية Molarity

ويرمز لها بالحرف M ، وهي عبارة عن عدد المولات المادة المذابة في لتر واحد (١٠٠٠ مل) أو

(١٠٠٠ سم^٣) من المحلول، فلو رمزنا لعدد مولات المادة المذابة بالرمز n ولحجم المحلول باللترات بالرمز V فإن المولارية تكون:

$$M = \frac{n}{V}$$

فعندما نقول أن تركيز محلول هو ٢ مولاري أو ٢M فإن هذا يعني أن مولين من المادة المذابة في واحد لتر من المحلول .

مثال :

احسب مولارية محلول حضر بإذابة ١ جم من الفينول C_6H_5OH في كمية من الماء لتحضير ٥٠ مل من المحلول .

الحل :

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب (n)}}{\text{حجم المحلول (V) مقاساً بالتر}} = \text{مولارية (M)}$$

$$\frac{96/1}{1000/50} =$$

$$= 0,21 \text{ مول / لتر أو M}$$

مثال :

ما هو وزن بروميد الكالسيوم $CaBr_2$ اللازم لتحضير ١٥٠ مل من المحلول بتركيز $M 3,5$ أو مولاري.

الحل :

أولاً : نحسب عدد مولات $CaBr_2$

$$\frac{n}{V} = M$$

$$V \times M = n \text{ (عدد المولات)}$$

$$3,5 = \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times 150 \text{ مل} \times \frac{\text{لتر}}{1000 \text{ مل}}$$

$$= 0,525 \text{ مول}$$

ثانياً : نحسب عدد الغرامات وذلك من العلاقة التالية :

$$\frac{\text{الوزن } m}{\text{الوزن الجزيء (M.W)}} = \text{عدد المولات (n)}$$

$$\frac{m}{200 \text{ جم / مول}} = 0,525 \text{ مول}$$

$$m = (\text{عدد جرامات } CaBr_2) = 200 \times 0,525$$

= 105 جم من $CaBr_2$ يجب إذابتها في 150 مل ماء للحصول على 3,5 مولاري محلول .

مثال :

ما هي مولارية محول من كلوريد الصوديوم إذا كان يحتوي على 12 جم من $NaCl$ في 750 مل من الماء .

الحل :

أولاً : حساب عدد مولات $NaCl$ في 750 مل من المحلول .

$$\frac{\text{الوزن (m)}}{\text{الوزن الجزيئي لـ } NaCl \text{ (M.W)}} = \text{عدد المولات (n)}$$

$$\frac{12}{58,5} =$$

$$n_{NaCl} = 0,205 \text{ مول}$$

ومن تعريف المولارية

$$\frac{n}{V} = M$$

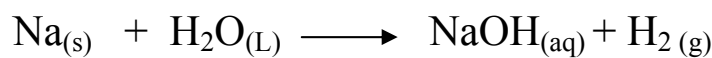
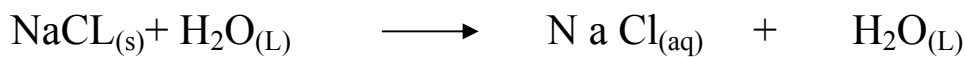
٠,٢٠٥		٠,٢٠٥		M
	=		=	
٠,٧٥٠		٧٥٠		
		١٠٠٠		

$$= ٠,٢٧ \text{ مول لتراً أو } ٠,٢٧ \text{ مولاري .}$$

Spontaneity of the Dissolution

٦-٣ : تلقائية الإذابة

ذوبان مادة في مذيب معين هي محصلة إما لانتشار جسيمات المذاب (Solute) بين جسيمات المذيب (Solvent) . على سبيل المثال ، ذوبان ملح الطعام في الماء . أو تفاعل كيميائي بين جسيمات المذاب وجسيمات المذيب . على سبيل المثال- ذوبان قطعة من معدن الصوديوم في الماء . ذوبان ملح الطعام في الماء لا يرافقه تغيرات دائمة (تفاعلات كيميائية) ولذلك يمكن استرجاع الملح من الماء بعد تبخر الماء ، على العكس من ذلك ذوبان قطعة معدن الصوديوم في الماء يرافقه تفاعل كيميائي غير قابل للانعكاس ، لذلك لا يمكن استرجاع قطعة معدن الصوديوم بعد تبخر الماء ، لا حظ نواتج المعادلات التالية:



دراستنا سوف تقتصر على نوع الإذابة التي لا يرافقه تفاعل كيميائي بين جسيمات المذاب وجسيمات المذيب.

تعتمد عملية الإذابة على العوامل التالية:

١- التغيرات الطاقية، تفاعل باعث للحرارة (Exothermic) أو تفاعل ماص للحرارة (Endothermic).

٢- التغيرات في العشوائية أو اللانتظام (ينتروبي Entropy).

ازدياد أو تضائل الحركة العشوائية لمكونات النظام (أو المحلول) مقارنة مع الحركة العشوائية لجسيمات المذاب.

بشكل عام تحصل الإذابة بسهولة إذا كانت عملية الإذابة باعث للحرارة ودرجة الانتظام أو العشوائية (Randomness) للنظام أعلى من درجة اللانتظام أو العشوائية للمذاب والمذيب.

يمكننا تفسير تأثير التفاعل الباعث للحرارة وكذلك ازدياد العشوائية على إذابة مادة في مذيب معين على النحو التالي:

تسمى التغيرات الطاقية التي ترافق الإذابة بحرارة الإذابة (Heat of Solution) ويرمز لها بـ (الإذابة ΔH) أو $(\Delta H_{\text{Solution}})$.

في السائل النقي توجد قوى جذب أو تداخل (intermolecular Forces) بين جسيمات السائل المتشابهة، لكن عند ما يتم مزج السائل المذيب مع المادة المذابة فإن جسيمات المذاب والمذيب سوف تقع تحت تأثير قوى جذب من جسيمات غير متشابهة وأخرى متشابهة. القوى النسبية لقوى التجاذب هي التي تحدد مدى ذوبانية (Extent of Solubility) مادة في مذيب معين، يمكن تلخيص هذه القوى بما يلي:

١- قوى الجذب بين جسيمات المذاب (Solute – Solute Interaction)

٢- قوى الجذب بين جسيمات المذيب (Solvent – Solvent Interaction)

٣- قوى الجذب بين جسيمات المذيب وجسيمات المذاب – (Solute Interaction Solvent)

تحصل عملية الإذابة إذا كانت القوى ١ أو ٢ أعلاه ضعيفة وبنفس الوقت القوى ٣ كبيرة، وتعتبر هذه هي الظروف المحببة أو المناسبة لعملية الإذابة التلقائية.

من أجل حدوث الإذابة التلقائية يجب التغلب (Overcome) على قوى الجذب البينية (قوى فان دير فالز) الموجود بين الجسيمات المذاب وكذلك بين جسيمات المذيب، تتطلب هذه العملية تزويد النظام (المحلول) بالطاقة الحرارية الكافية، تداخل جسيمات المذاب مع جسيمات المذيب يؤدي دائماً إلى تحرير طاقة.

إذا كانت كمية الطاقة المتحررة تفوق كمية الطاقة اللازمة للتغلب على القوى في ١ أو ٢ أعلاه فإن الإذابة سوف تحصل بشكل تلقائي مع انبعاث أو طرد حرارة من النظام. حيث يقال أن الإذابة أو التفاعل باعث أو طارد للحرارة (Exothermic) وهذه هي الحالة المفضلة لحصول الإذابة التلقائية .

أما في حالة كون الإذابة عملية ماصة للحرارة (Endothermic) أي حصولها يتطلب تزويد النظام بطاقة - حالة غير منفصلة للإذابة التلقائية- بسبب الطاقة المتحررة من التداخل رقم ٣ أعلاه أقل من كمية الطاقة اللازمة للتغلب على القوى في ١ و ٢ أعلاه. فإن احتمال حصول الإذابة بشكل تلقائي يبقى قائماً أو ممكناً بشرط أن تأثير التغيرات في عشوائية النظام والتي ترافق الإذابة تفوق (Outweight) تأثيرات التغيرات الطاقية. وهذا يكون ممكناً عندما يكون الفرق بين الطاقة المتحررة والطاقة اللازمة لتفكك جسيمات المذاب وكذلك جسيمات المذيب قليل جداً.

ازدياد عشوائية النظام عند ذوبان مادة صلب في مذيب سائل يعزى إلى ما يلي :

انتقال جسيمات المذاب من الطور الصلب إلى الطور السائل (عندما تكون في المحلول) يعني الانتقال من درجة عالية من الانتظام ومحدودية الحركة إلى درجة عالية من اللانظام وحرية الحركة. وهذا يؤدي إلى زيادة عشوائية جسيمات المذاب .

إضافة إلى ذلك انتشار جسيمات المذاب بين جسيمات المذيب يؤدي إلى تضائل أو تلاشي حالة الانتظام الواطئة أصلاً والذي يمتلكها السائل أو المذيب في حالته النقية . تلاشي حالة الانتظام أو زيادة عشوائية المذيب تعزى إلى زيادة عدد التجمعات الناتجة من تجاذب جسيمات السائل مع بعضها وكذلك التجمعات الناتجة من تجاذب جسيمات السائل مع جسيمات المذاب. تقريباً جميع أنواع الإذابات التلقائية - ماصة أو طاردة للحرارة- يرافقها زيادة في عشوائية النظام ، لذا تعتبر الزيادة في العشوائية من الأمور المشجعة أو المحببة للإذابة التلقائية خصوصاً إذا كانت التغيرات الطاقية من النوع المشجع . طاردة للحرارة - على الإذابة التلقائية أيضاً .

يمكن التعرف على أهمية تأثير العشوائية على دفع النظام باتجاه الإذابة أو المزج التلقائي من خلال دراسة محاليل الطور الغازي ، حيث إن جسيمات الطور الغازي للمادة تمتاز بتباعدتها عن بعضها وبشكل كبير وهذا يعني أن قوى الجذب البينية بين جسيمات الغاز ضعيفة جداً ، وهذه القوى لا تتأثر كثيراً بعد مزج الغازات وعليه يمكن القول أن اتجاه التغيرات الطاقية - ماص أو طارد للحرارة - لن يلعب دوراً مهماً في علمية المزج التلقائي للغازات .

بينما نلاحظ ازدياد عشوائية النظام الغازي بشكل كبير عما كانت عليه الغازات قبل المزج ، لذا يمكن أن نخلص إلى القول أن الزيادة في العشوائية في الانظمة الغازية أكثر أهمية من التغيرات الطاقية في هذا النوع من المحاليل .

٤-٦ : أطوار المحاليل Phases of solutions

على الرغم من وجود أعداد كبيرة من المحاليل التي تحتوي علي مكونات كثيرة ، إلا أن الحديث سيكون مقصوراً على المحاليل ذوات المكونين فقط . حيث إن المادة توجد على هيئة ثلاثة أطوار وهي الغازية والسائلة والصلبة فإن بالإمكان وجود ثلاثة أطوار من المحاليل ، ويوجد لكل طور ثلاثة أنواع من المحاليل ويمكن إيجاز ذلك في الجدول التالي :

أمثلة	نوع المحلول	طور المحلول
الأوكسجين في الهواء بخار الماء في الهواء بخار الكينون في الهواء	غاز في غاز سائل في غاز صلب في غاز	غاز
ثاني أوكسيد الكربون في الماء الأسيتون في الماء ملح الطعام في الماء	غاز في سائل سائل في سائل صلب في سائل	سائل
الهيدروجين في البلاديوم الزئبق في الفضة السبائل - مثل الصفر (النحاس / خارصين)	غاز في صلب سائل في صلب صلب في صلب	صلب

تجب ملاحظة أن التصنيف المذكور أعلاه يعتمد على الوضع الفيزيائي للمادة قبل الانحلال وليس بعده ، فمثلاً بخار الماء في الهواء يعتبر ذوبان سائل في غاز وذلك لأن الماء في وضعه الاعتيادي يعتبر سائلاً وليس بخاراً ، عموماً فالمحاليل السائلة تعتبر أكثر شيوعاً وأهمية من بقية أنواع المحاليل ولذا سوف تدرس ولكن بشكل مختصر .

Solutions of Gases Liquid

٦-٤-١ : محاليل الغازات في السوائل

هناك أكثر من تعريف لذوبانية الغازات في السوائل لذلك يجب أن يكون هناك شيء من الحذر عند استعمال الجداول الحاوية على معلومات تتعلق بذوبانية الغازات في السوائل . أكثر هذه التعريفات استخداماً هو تعريف معامل إمتصاص الغاز بواسطة السائل هو والذي حجم الغاز مقاساً بالسنتيمترات المكعبة (سم^٣ أو Cm³) التي تكفي فقط التشبع ١ سم^٣ من السائل . حجم الغاز في هذه الحالة مقاساً عند الظروف القياسية أي جوي واحد (١ atm) ودرجة حرارة ٢٧٣ كلفن (K) ، ويعبر عن ذلك بمعامل الامتصاص (Absorption Coefficient) ويرمز له بالرمز α ويعبر عن العلاقة :

$$\frac{V_g}{P \times V_L} = \alpha$$

حيث أن $V(g)$ حجم الغاز عند الشروط القياسية و V_L حجم السائل بالسم^٣ و P الضغط الجزئي للغاز . يمكن تلخيص العوامل التي تؤثر على ذوبانية الغازات بما يلي :

• طبيعة الغاز :

لوحظ أن الغازات المتكونة من جزيئات قطبية تتحل بصورة أفضل في المذيبات القطبية ، والغازات اللاقطبية تذوب بصورة أفضل في المذيبات اللاقطبية (لا حظ الجدول أدناه) . الغازات التي تتفاعل مع الماء لا تعتبر محاليلها محاليل حقيقية .

الغاز	He	O ₂	CO ₂	H ₂	HCl	NH ₃
معامل الامتصاص	0.009	0.05	1.7	4.6	500	1300

الجدول (٦-١) : ذوبانية بعض الغازات المختلفة في الماء عند الشروط القياسية .

• طبيعة السائل المذيب :

يختلف مقدار ذوبانية الغاز الواحد من مذيب إلى آخر (لاحظ الجدول ٦-٢) لقد وجد أن أفضل مذيب لغاز ما هو المذيب الذي تكون فيه الروابط الكيميائية متشابهة مع مثيلاتها في الغاز . مثلاً المذيبات القطبية تذوب بشكل جيد الغازات القطبية والمذيبات اللاقطبية تذوب بشكل جيد الغازات اللاقطبية .

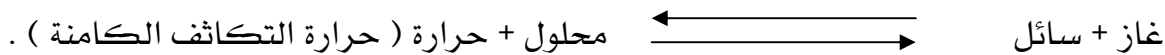
المذيب	الماء	إيثانول	بنزين	أسيتون	ثنائي أثيل الإيثر
معامل الإمتصاص	٠,٠٢٨	٠,١٤٤	٠,١٦٣	٠,٢٠٨	٠,٤١٦

جدول (6-2): مقارنة ذوبانية الأوكسجين في بعض المذيبات المشهورة عند درجة ٢٥ م° .

• درجة الحرارة :

لارتفاع درجة الحرارة تأثير عكسي على ذوبانية الغازات في السوائل ، أي تتناقص ذوبانية الغازات في السوائل المناسبة مع ارتفاع درجة حرارة المحلول . على سبيل المثال ، سائل الماء يذيب كمية من الأوكسجين عند درجة الصفر المئوية تعادل ثلاثة أمثال الكمية التي يمكن إذابتها عند درجة حرارة ١٠٠ م° ويذيب الماء كمية من غاز الأمونيا (النشادر) عند درجة الصفر المئوية تعادل سبعة أمثال الكمية التي يمكن إذابتها عند درجة حرارة ١٠٠ م° .

عملية ذوبان الغازات في السوائل للحصول على المحلول عادة تكون طارده للحرارة ($\Delta H =$ كمية سالبة) ، فقدان هذه الطاقة المتحررة من قبل المحلول يرافقها فقدان بعض من الغاز المذاب ، وهذه بدوره يعني وصول المحلول إلى حالة الإتزان الحركي التالي .



وفقاً لمبادئ أو قواعد لي شاتلية الخاصة بالإتزان الحركي فإن ذوبانية الغاز في السائل سوف تصل إلى درجة لا يمكن تجاوزها ، لذا يلجأ دائماً للتبريد عند تحضير محاليل الغازات في السوائل ذوات التراكيز المختلفة ، حيث يعمل التبريد على خفض درجة المحلول وبالتالي عدم السماح للحرارة المنبعثة أن تدفع بالمحلول إلى حالة الإتزان الحركي التي عندها تكون كمية الغاز المذاب تساوي كمية الغاز المتبخر .

نغلي المحاليل عندما نريد ان نتخلص من الغازات المذابة فيها .

• الضغط :

تزداد ذوبانية غاز في سائل بازدياد ضغط الغاز وذلك وفقاً لقانون هنري (Henrys Law) الذي ينص على أن :

" ذوبانية غاز ما في سائل تتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز الموجود في حالة توازن مع السائل عند درجة حرارة ثابتة بشرط ألا يتفاعل الغاز كيميائياً مع السائل " أي :

$$M_{(g)} = K P_{(g)}$$

حيث $M_{(g)}$: هي كتلة الغاز في المحلول و $P_{(g)}$: الضغط الجزئي للغاز و K : ثابت التناسب ويدعى ثابت هنري (Henry's Constant) ويتعلق بنوع الغاز ودرجة الحرارة .

لما كانت ذوبانية الغاز اتركيزه أو كتلته] تعتمد على الضغط الجزئي للغاز عند درجة حرارة معينة، إذن يمكن حساب ذوبانية غاز عند ضغط معلوم إذا علمنا ذوبانية الغاز عند ضغط آخر بشرط ثبوت درجة الحرارة في كل الحالتين ، يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالعلاقة .

$$M_{1(g)} = K P_{1(g)} \quad M_{2(g)} = K P_{2(g)}$$

عند نفس الدرجة نحصل على :

$$\frac{M_{1(g)}}{M_{2(g)}} = \frac{K P_{1(g)}}{K P_{2(g)}}$$

لما كانت K (ثابت هنري) متساوية في الحالتين ، يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه على الشكل التالي:

$$\frac{M_{1(g)}}{M_{2(g)}} = \frac{P_{1(g)}}{P_{2(g)}}$$

مثال :

تبلغ ذوبانية الأوكسجين في الماء 0.044 جرام عند درجة حرارة ٢٠° وضغط ٧٦ سم. زئبق . احسب تركيز غاز الأوكسجين O_2 مقدراً ب مول/لتر عند نفس درجة الحرارة وضغط جزئي يساوي ١٦ سم زئبق :

الحل : الطريقة الأولى :

نطبق قانون هنري ونحسب الثابت منه في الظروف الأولى ومن ثم نستخدم قيمة الثابت مرة ثانية لحساب التركيز في الظروف الثانية نظراً لثبات درجة الحرارة في الحالتين أي:

$$C_{(g)} = K P_{(g)}$$

نعيد صياغة العلاقة التالية وبالشكل التالي :

$$K = \frac{C_{O_2}}{P_{O_2}}$$

وبالتعويض عن $C_{(g)}$, $P_{(g)}$ بالقيم العددية نحصل على :

$$K = \frac{0.044}{76}$$

$$= 5.79 \times 10^{-4} \text{ g/L. cm. Hg}$$

وبتطبيق قانون هنري مرة ثانية لحساب التركيز عند نفس درجة الحرارة والضغط الجزئي 16 سم زئبق ينتج :

$$C_{O_2} = 5.79 \times 10^{-4} \text{ g/L. cm. Hg} \times 16 \text{ cm. Hg}$$

$$= 9.264 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

ولإيجاد التركيز بوحدة المول/لتر (mol /L) نطبق العلاقة :

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}$$

$$m_{O_2} = n_{O_2} \times M_{O_2}$$

$$= 9.264 \times 10^{-3} \text{ g/L} \times 32 \text{ g/mol}$$

$$= 2.89 \times 10^{-4} \text{ mol / L (مول / لتر)}$$

حيث M_{O_2} = تركيز O_2 بدلالة مول/لتر

الطريقة الثانية : بما أن درجة الحرارة ثابتة لذا فإن قيمة K ثابتة أيضاً إذاً :

$$C_1 = KP_1$$

$$C_2 = KP_2$$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{KP_1}{KP_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$C_2 = \frac{0.44 \text{ g/L} \times 16 \text{ cm. Hg}}{76 \text{ cm. Hg}}$$

$$C_2 = 9.264 \times 10^{-3} \text{ g/L (جرام / لتر)}$$

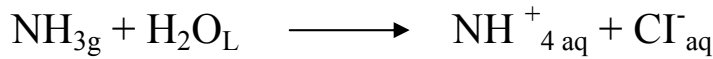
إذن لحساب التركيز بدلالة مول/لتر

$$C_2 = 9.264 \times 10^{-3} \text{ g/L} \times 32 \text{ g/mol}$$

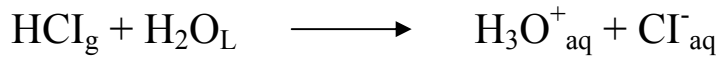
حيث أن 32 جرام / لتر = الوزن الجزيئي للأوكسجين

$$= 2.89 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

وكبقية قوانين الغازات فإن قانون هنري ينطبق بدقة على الغازات المثالية والمحاليل المخففة. أما الغازات التي تتفاعل مع المذيب أو تتجمع أو تتفكك عند ذوبانها في المذيب السائل فإنها تحيد عن هذا القانون. فمثلاً لا يمكن تطبيق القانون على غاز الأمونيا بسبب حدوث التفاعل الذي تظهره المعادلة التالية :



أو على غاز كلوريد الهيدروجين بسبب تفككه أو تأيينه في المحاليل المائية حسب المعادلة:



في ملاحظة دقيقة إلى قانون هنري يمكن أن نستنتج أن ذوبانية غاز في سائل مناسب تعتمد فقط على الضغط الجزيئي للغاز وليس لها - أي الذوبانية - علاقة بأي غازات أخرى موجودة في المذيب السائل ، هذا يعني عند ذوبان مزيج من غازات في مذيب سائل فإن كل غاز يسلك في ذوبانه كما لو كان بمفرده وفي هذه الحالة يكون الضغط الجزيئي الذي يذوب الغاز تحت تأثيره هو الضغط الجزيئي لذلك الغاز في المزيج .

٦-٤-٢ محاليل السوائل في السوائل Solutions of Liquids in Liquids

تسمى قابلية (Ability) ذوبان سائل في سائل آخر بالامتزاج (Miscibility) ، تتنوع درجة امتزاج السوائل مع بعضها بتنوع السوائل ، لذا يمكن تقسيم محاليل السوائل في السوائل إلى قسمين رئيسيين هما :

١. محاليل السوائل تامة الامتزاج Solutions of Completely Miscible Liquids

هذا النوع من المحاليل ينشأ من امتزاج تام للسوائل حيث تكون طوراً واحداً متجانساً ، يمكن تصنيف هذا النوع من المحاليل إلى نوعين :

(أ) المحاليل المثالية Ideal Solution

يعرف المحلول المثالي بأنه المحلول الذي تكون قوى التجاذب والتنافر بين جسيماته متساوية تماماً مع قوى التجاذب والتنافر بين جسيمات مكونات المحلول قبل عملية الامتزاج ، فمثلاً نقول عن المحلول (X) المكون من السائلين A و B بأنه مثالي إذا كانت القوى الجزيئية الموجودة في المحلول (X) مساوية تماماً للقوى الجزيئية في المادتين النقيتين A و B . المحاليل المثالية نادرة الوجود .

الضغط البخاري لمحلول سوائل يعتمد على درجة الحرارة وتركيب المحلول ، بالنسبة للمحلول المثالي فإن تغير الضغط التجاري مع التركيب يحدده قانون راؤولت (Raoult's law) الذي ينص على ما يلي :

"الضغط البخاري الجزيئي للمادة A في محلول ما عند درجة معينة يساوي الضغط البخاري للمادة النقية A عند نفس درجة الحرارة مضروباً في الكسر المولي للمادة A في المحلول" ، أي في محلول مثالي يتكون من سائلين سيكون للسائلين A و B في المحلول نفس الضغط البخاري الجزيئي . كما لو كانا مادتين منفصلتين وذلك بسبب أن القوى الجزيئية الداخلية متساوية . يمكن التعبير عن ذلك رياضياً بما يلي :

$$P_A = X_A \cdot P_A^*$$

$$P_B = X_B \cdot P_B^*$$

يتضح مما تقدم أن الضغط البخاري لمزيج يساوي مجموع الضغوط الجزيئية لبخار كل من السوائل النقية للمواد أو السوائل الداخلة في تكوين المزيج أو المحلول ، بالرجوع إلى المثال أعلاه يمكن التعبير عن الضغط البخاري لمزيج P_T من مادتين مثل A و B بالمعادلات التالية :

$$P_T = P_A + P_B$$

$$\therefore P_T = X_A P_A^* + X_B P_B^*$$

حيث P_T الضغط البخاري الكلي للمزيج X_A و X_B و P_A و P_B الكسور المولية والضغط البخاري للحالة السائلة النقية للسوائل A و B على التوالي .

مثال : عند درجة حرارة 100م يكون ضغط بخار الهبتان C_7H_{16} مساوياً 791 تور (Torr) وعند نفس درجة الحرارة يكون ضغط بخار الأوكتان C_8H_{18} مساوياً 352 تور . فإذا مزج 25 جرام من الهبتان مع 35 جرام من الأوكتان . فاحسب الضغط البخار للمحلول بوحدة الـ (Torr) . بفرض أن المحلول يسلك سلوكاً مثالياً .

الحل :

بما أن المحلول مثالي فيجب هنا تطبيق قانون راؤولت :

$$P = X_{C_7H_{16}} \cdot P^{\circ}_{C_7H_{16}} \quad , \quad P_{C_8H_{18}} = X_{C_8H_{18}} \cdot P^{\circ}_{C_8H_{18}}$$

$$P_T = P^{\circ}_{C_7H_{16}} + P^{\circ}_{C_8H_{18}}$$

ولإيجاد الكسر المولي يجب حساب عدد مولات كل من السائلين :

الوزن الجزيء للهبتان $C_7H_{16} = 100$ جرام/مول

الوزن الجزيء للأوكتان $C_8H_{18} = 144$ جرام/مول

وبتطبيق العلاقة

$$n = \frac{m}{M}$$

وبالتعويض نحصل على عدد مولات كل منهما

$$n_{C_7H_{16}} = \frac{25}{100}$$

$$= 0.25 \text{ Mol}$$

$$n_{C_8H_{16}} = \frac{35}{114}$$

$$= 0.31 \text{ mol}$$

ومن تعريف الكسر المولي :

$$\begin{aligned} X_{C_7H_{16}} &= \frac{n_{C_7H_{16}}}{n_{C_7H_{16}} + n_{C_8H_{18}}} \\ &= \frac{0.25}{0.25+0.3} \\ &= 0.446 \end{aligned}$$

بما أن :

$$\begin{aligned} X_{C_7H_{18}} + X_{C_8H_{18}} &= 1 \\ \therefore X_{C_8H_{18}} &= 1 - X_{C_7H_{18}} \\ &= 1 - 0.446 \\ &= 0.554 \end{aligned}$$

وبالتعويض في قانون راؤولت نحسب الضغط الجزئي لكل سائل

$$\begin{aligned} P_{C_7H_{16}} &= 0.446 \times 791 \\ &= 352.79 \text{ torr} \\ P_{C_8H_{18}} &= 0.554 \times 352 \\ &= 195.01 \text{ Torr} \\ P_T &= 352.79 + 195.01 \\ &= 547.8 \text{ Torr} \end{aligned}$$

(ب) المحاليل غير المثالية Non-Ideal Solution

هي المحاليل التي لا تخضع إلى قانون راؤولت . وهي على نوعين :

- المحاليل غير المثالية ذات الانحراف السالب :

الضغط البخاري الكلي لمثل هذه المحاليل أقل في مثليه في حالة المحاليل المثالية. وهذا يدل على أن

ميل جسيمات مكونات هذا المحلول على التبخر أقل من ميل جسيمات السوائل المكونة للمحلول في حالتها النقية ، يعزى هذا إلى وجود تجاذب كبيرة بين جسيمات مكونات المحلول أكبر من مثيلاتها في السوائل النقية ، وهذه قد تكون راجعة إلى تجمع (Association) أحد أو كل المكونين في المحلول أو ربما تكون بسبب تكوين مركب نتيجة لتفاعل بين مكونات المحلول .

يصاحب هذا النوع من المحاليل نقص في الحجم وانبعثات حرارة ، هذا على عكس من المحلول المثالي حيث لا يلاحظ تغير في الحجم أو درجة الحرارة .
ومن الأمثلة على هذا النوع من المحاليل المحلول المتكون في مزج حمض النتريك HNO_3 والماء أو الأستيون أو الكلورفورم .

• المحاليل غير المثالية ذات الانحراف الموجب :

الضغط البخاري الكلي لهذه المحاليل يكون أكبر من مثليه في حالة المحلول المثالي ، جسيمات مكونات المحلول لها ميل كبير على التبخر مقارنة مع جسيمات السوائل النقية لمكونات المحلول . السبب في ذلك يعود إلى أن قوى التجاذب بين الجزيئات في حالة المحلول أضعف منها في حالة السوائل النقية . يصاحب هذا النوع زيادة في الحجم وامتصاص حرارة أثناء عملية الامتزاج ومن الأمثلة على هذا النوع من المحاليل رابع كلوريد الكربون والميثانول والسيكلوهكسان والبنزين .

٢. محاليل السوائل الممتزجة جزئياً Solutions of Partially Miscible Liquids

هذا النوع من المحاليل يتكون من سوائل تمتزج مع بعضها بنسبة معينة ، في حالة تجاوز هذه النسب ينفصل المزيج إلى طبقتين ، من الأمثلة على هذا النوع من المحاليل نظام الفينول والماء وكذلك الأيثر والماء .

دلت التجارب على أن العلاقة بين التركيب والامتزاج تعتمد على درجة الحرارة ، لذلك يمكن تقسيم الامتزاج إلى ثلاثة أنواع :

(أ) ازدياد الامتزاج مع ارتفاع درجة الحرارة :

مثال هذا النوع من الأنظمة هو مزيج الهكسان (C_6H_{12}) والانليين ($C_6H_5NH_2$) . ارتفاع درجة الحرارة يؤدي عادة إلى أن يكون سلوك النظام قريباً من السلوك المثالي - أي الامتزاج التام لمكونات هذا النظام . انخفاض درجة الحرارة تؤدي إلى انفصال مكونات هذا النظام إلى طبقتين ، والضغط البخاري الكلي في مثل هذه الحالة يكون مجموع الضغطين البخاريين للموكتنتين المنفصلتين ولن يعتمد على تركيبهما النسبي . وفي كل طبقة فإن وجود إحدى المكونتين يمكن أن يؤدي إلى ارتفاع أو انخفاض الضغط البخاري للمكون الآخر تسمى درجة الحرارة التي تحصل عندها الامتزاج بين السائلين ومهما كانت نسبتها درجة الحرارة الحرجة الكبرى للمحلول أو النظام . تتأثر هذه الدرجة بوجود الشوائب .
على سبيل المثال - درجة الحرارة الحرجة الكبرى لمزيج الهكسان والانليين تساوي $59.6^\circ C$.

يوجد امتزاج كامل بين السائلين عند درجة حرارة أقل من درجة الحرارة الحرجة ولكن هذا الامتزاج يعتمد على النسب المولية للسوائل الممتزجة .

ومن الأمثلة الأخرى على هذا النوع من الأنظمة هو مزيج الماء والبيتانول وكذلك مزيج الماء والأنلين.

(ب) ازدياد الامتزاج مع انخفاض درجة الحرارة:

في مثل هذا النوع من الأنظمة يزداد الامتزاج للسوائل المكونة للنظام بانخفاض درجة الحرارة ، تسمى درجة الحرارة التي يحصل عندها الامتزاج بين السائلين ومهما كانت نسبتها بدرجة الحرارة الحرجة الصغرى للمحلول.

من الأمثلة على هذا النوع هي مزيج الماء وثلاثي أثيل الأمين وكذلك الماء والايثر والدرجة الحرارة الصغرى الحرجة لمزيج الماء وثلاثي أثيل الأمين تساوي 18.5م° ، لكن مزيج مكون من 50% من كل السائلين يمتزج كلياً عند درجة حرارة 10م° .

(ج) الامتزاج عند درجتين حرارتين حرجتين كبرى وصغرى:

في مثل هذا النوع من المحاليل يحصل الامتزاج الكلي عند درجتين حراريتين إحداهما كبرى والأخرى صغرى .

مثلاً درجة الحرارة الكبرى لمحلول ميتا-تولودين (m-Toluidine) والجليسرول (glycerol) تساوي 122م° بينما درجة الحرارة الحرجة الصغرى 15م° ، لكن إذا كان لدينا مزيج له التركيب 50% من السائلين فإنهما سوف يمتزجان عند الدرجتين الكبرى 150م° والصغرى 10م° وينفصل المحلول إلى طورين مثلاً عند درجة 110م° .

٣. محاليل السوائل عديمة الامتزاج Solutions of Immicible Liquids

هناك عدد كبير من الأزواج السائلة تكون تقريباً عديمة الامتزاج أي أنهما تشكلان طورين منفصلين اعتماداً على الكثافة وذلك عند إضافتهما إلى بعضهما بأي نسبة . ومن أمثلة ذلك مزيج ثنائي كبريتد الكاربون (CS₂) والماء . إن عدم وجود أي تفاعل كيميائي أو تداخل فيزيائي بين السائلين غير الممتزجين يعني أن كل سائل يسلك سلوكاً كما لو كان موجوداً بصورة مستقلة عن الآخر أو بمفرده. وقد وجد تجريبياً أن "الضغط البخاري فوق مزيج محرك لسائلين لا يمتزجان ببعضهما عند أي درجة حرارة يكون مساوياً لمجموع الضغطين البخاريين للسائلين في حالتها النقية عند نفس درجة الحرارة".

$$P_T = P_1 + P_2$$

حيث أن P_T الضغط البخاري الكلي فوق المزيج و P_1 و P_2 الضغط البخاري الجزئي للسائل (1 و 2) بصورتها النقية.

الغرض من تحريك المزيج هو تمكين السائلين على تكوين طور بخاري، وبالإضافة إلى ذلك فإن الضغط البخاري فوق المزيج لا يعتمد على الكمية الموجودة من أي سائل ما دام توجد كمية كافية من السائل لتكوين بخار مشبع، وعندما ترتفع درجة الحرارة فإن الضغط البخاري لكل سائل سيرتفع كما أن مجمل الضغط البخاري فوق السائل سيرتفع أيضاً وعندما يصبح مجموع الضغط البخاري مساوياً للضغط الخارجي فإن المزيج سوف يغلي عند درجة غليان أقل من درجتي غليان أي من السائلين كلاً على حده.

يستفاد من هذا السلوك في عملية التقطير بواسطة بخار الماء (Steam Distillation) ويعتمد التقطير ببخار الماء على خواص السوائل غير الممتزجة، هذا النوع من التقطير مفيد في عملية فصل سائل أو صلب من مزيج ما ويكون ناجحاً تماماً عند توفر الشروط التالية في السائل أو الصلب المراد فصله:

- عندما يكون غير ممتزج أو ذائب في الماء.
- عندما يكون وزنه الجزيئي عالياً نسبياً.
- أن يكون ضغطه البخاري مرتفعاً عند حوالي 100° .

ويجب أن تكون الشوائب الموجودة غير طيارة، يستخدم هذا النوع من التقطير عندما تكون المادة المراد فصلها أو تنقيتها غير مستقرة حرارياً - أي تتفكك بالحرارة، بالقرب من درجة غليانها، حيث إن التقطير ببخار الماء يحدث عند درجة حرارة أقل بكثير من درجة غليان الماء ذاتها، ويتم التقطير عن طريق إمداد بخار الماء خلال المزيج المراد فصل أحد مكوناته، الجزء المقطر (Distillate) سيحتوي على الماء والمادة الصلبة أو السائلة المطلوبة، يتم فصل المادة المطلوبة بالترشيح إذا كانت صلبة وبالاستخلاص بمذيب مناسب إذا كانت سائلة.

عند وجود نظام غير ممتزج يحتوي على مادة (A) والماء وشوائب غير متطايرة فعند تعريض للتقطير بالبخار فإنه يمكن حساب كمية المادة (A) الموجودة في ناتج التقطير وذلك من العلاقة التالية:

$$\frac{V_A}{V_{H_2O}} = \frac{n_A}{n_{H_2O}} = \frac{P_A^\circ}{P_{H_2O}^\circ}$$

حيث V ، n و p° تعني حجم البخار وعدد المولات والضغط البخاري لمواد النظام على الترتيب. يمكن إعادة كتابة العلاقة أعلاه بدلالة الكتلة m والكثافة d :

$$\frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{d_A \cdot V_A}{d_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}$$

أو بطريقة أخرى :

$$\frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{d_A \cdot P^{\circ}_A}{d_{H_2O} \cdot P^{\circ}_{H_2O}}$$

يمكن الاستفادة من طريقة التقطير ببخار الماء في حساب الوزن الجزيئي M لبعض المواد عند درجة وجود المادة A في مزيج يحتوي على الماء وبعض الشوائب غير المتطايرة فإنه يمكن حساب الوزن الجزيئي للمادة A وذلك بعد معرفة كتلة المادة A و كتلة الماء في ناتج التقطير وذلك باستخدام العلاقة التالية :

$$\frac{m_A}{M_{H_2O}} = \frac{d_A}{d_{H_2O}}$$

أو

$$\frac{m_A}{m_{H_2O}} = \frac{M_A \cdot P^{\circ}_A}{M_{H_2O} \cdot P^{\circ}_{H_2O}}$$

ويعتمد تركيب البخار الناتج على الوزن الجزيئي للسائلين وعلى ضغطهما البخاريين.

مثال :

يغلي مزيج من الماء والتربنتين عند درجة 96 °م وتبلغ كتلة الماء المقطرة من المزيج 44 % وكتلته النتروجين 56 % فإذا كان ضغط بخار الماء عند هذه الدرجة 46.8 سم . زئبق . فكم يبلغ الوزن الجزيئي للتربنتين؟

الحل :

لإيجاد الوزن الجزيئي للتربنتين نطبق العلاقة التالية :

P_W	=	n_w	=	$m_w \setminus M_w$
P_T	=	n_T	=	$m_T \setminus M_T$

P_W	$=$	m_W	$=$	M_W	(1)
P_T		m_T		M_T	

حيث توفر P_W و m_W و M_W إلى الضغط الجزيء وكتلة والوزن الجزيئي للماء وترمز P_T و m_T و M_T إلى الضغط الجزيء وكتلة والوزن الجزيئي للترينتين .
ولحساب الضغط الجزيء لبخار الترينتين P_T نطرح الضغط الجزيء لبخار الماء من الضغط الجوي (76 سم . زئبق) .

$$P_T = 76 - 64.8$$

$$= 11.2 \text{ cm . Hg}$$

وبالتعويض في العلاقة (1) باعتبار أن كتلة الخليط الكي = 100 جرام.

$$m_T = 56 \text{ و } m_W = 44$$

64.8	$=$	44	\times	M_T
11.2		56		١٨

$$M_T = 132.55 \text{ g mol}^{-1} \text{ (جرام . مول}^{-1}\text{)}$$

٦-٤-٣ : محاليل المواد الصلبة في السوائل Solutions of Solids in Liquids

تعرف ذوبانية مادة صلبة في سائل معين عند درجة حرارة معينة بأنها أكبر عدد من المولات [أو الجرامات] من المذاب الصلب التي تذوب في 100 جرام من المذيب وقد وجد أن ذوبانية مادة صلبة في سائل تعتمد على العوامل التالية :

• طبيعة المذاب والمذيب Solute and Solvent Nature

وجد أن المادة الصلبة تذوب في السائل عندما يكون تركيبها الكيميائي متشابه، فمثلاً المركبات العضوية الصلبة ذوات الروابط التساهمية المستقطبة تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء والكحولات.

• درجة الحرارة Temperature

يرافق ذوبان معظم المواد الصلبة امتصاص حرارة، وذلك لاستهلاكه في تفكيك الشبكة البلورية (Crystal lattice)، لهذا السبب ذوبان عدد كبير من المواد الصلبة يزداد بارتفاع درجة الحرارة، توجد بعض المواد الصلبة التي يقل ذوبانها بارتفاع درجة الحرارة مثل كبريتات الصوديوم اللامائية و كربونات الصوديوم أحادية التميؤ [جزئية ماء واحد] فمثل هذه المواد تطلق حرارة عند الذوبان.

٦-٤-٣-١ الخواص التجميعية للمحاليل Colligative Properties of Solutions

تعتمد بعض الخواص الفيزيائية للمحاليل على كمية أو عدد جسيمات المذاب - وليس على النوع أو الطبيعة الكيميائية - في كمية معينة من المادة المذيبة، تسمى مثل هذه الخواص بالخواص التجميعية. وينشأ عن هذه الخواص التأثيرات التالية:

• انخفاض الضغط البخاري Lowering of Vapour Pressure

ينخفض الضغط البخاري لمذيب ما عند إذابة مادة غير متطايرة، وذلك لتضائل عدد جسيمات المذيب القابلة للتطاير والموجودة عند سطح المحلول بوجود جسيمات المذاب غير المتطاير. ويعرف الانخفاض النسبي في الضغط البخاري على أنه النسبة بين الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول P_{sol} والضغط البخاري للمذيب النقي P_A° .

$$\text{الانخفاض النسبي في الضغط البخاري} = \frac{P_A^\circ - P_{sol}}{P_A^\circ} \times \frac{\Delta P}{P_A^\circ}$$

حيث تمثل ΔP التغير في الضغط البخاري للسائل النقي بعد إذابة المادة الصلبة غير المتطايرة. وجد راولت علاقة بين الانخفاض النسبي في الضغط البخاري وعدد جسيمات المذاب الموجودة في المحلول، ينص قانون راولت على أن "الانخفاض النسبي في الضغط البخاري يتناسب طردياً مع عدد جسيمات المذاب الموجودة في المحلول ولا يعتمد على طبيعة هذه المادة المذابة.

فإذا عرفنا n_A و n_B على أنهما عدد مولات المذيب والمذاب على التوالي فإنه يمكن أن تكتب:

$$\frac{\Delta P}{P_A^\circ} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

وبما أن $\frac{n_A}{n_A + n_B}$ تساوي الكسر المولي للمذيب (X_A)

إذن يمكن إعادة صياغة العلاقة أعلاه على الشكل التالي :

$$\frac{\Delta P}{P_A^\circ} = X_A \quad \therefore \quad \Delta P = X_A \Delta P^\circ$$

يتضح من العلاقة الأخيرة أعلاه أن الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول يعتمد على الكسر المولي X_A للمذيب، حيث إن P_A° ثابتة لا تتأثر بالمذاب عند ثبوت درجة الحرارة .

وهذا يمكن التعبير عن انخفاض الضغط البخاري للمحلول بدلالة الكسر المولي للمذاب X_B

حيث:

$$\Delta P = X_B P_A^\circ$$

مرة أخرى يتضح من هذه العلاقة أن انخفاض الضغط البخاري يعتمد على الكسر المولي للمادة المذابة في المحلول.

في المحاليل المخففة جداً - يمكن إعادة كتابة الكسر المولي للمادة المذابة

X_B	=	$\frac{n_A}{n_A + n_B}$
-------	---	-------------------------

بالشكل التالي:

X_B	=	n_A
		n_B

بما أن عدد المولات

$$n = m \div M$$

∴ يمكن أن نكتب الكسر المولي بالشكل التالي :

$$X_B = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A} = \frac{m_B \cdot M_A}{m_A \cdot M_B}$$

تعويض X_B بدلالة الكتلة والوزن الجزيئي في العلاقة $P = X_B P^\circ_A$ نحصل على:

ΔP	=	$m_B \cdot M_A$
P°_A		$m_A \cdot M_B$

يتضح من هذه المعادلة إمكانية استخدامها في حساب أو تقدير الوزن الجزيئي للمذاب أو المذيب .
 علماً أن الوزن الجزيئي المحسوب بهذه الطريقة غير دقيق أو مضطرب حيث إمكانية الخطأ الكبيرة التي
 يمكن أن تحدث في قياس الانخفاض في الضغط البخاري.

مثال : يحتوي محلول من السكر على 102 جرام من $C_{12}H_{22}O_{11}$ في 375 جرام من الماء احسب :

(أ) الكسر المولي للسكر

(ب) انخفاض الضغط البخاري عند درجة ٢٥م° على أن الضغط البخاري للماء النقي 23.76 ملم. زئبق .

(ج) ما هو ضغط بخار الماء فوق هذا المحلول ؟

الحل : (أ) لإيجاد الكسر المولي للسكر نحسب عدد المولات لكل من السكر والماء وذلك بتطبيق العلاقة :

n	=	m
		M

$$M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342 \text{ g. Mol}^{-1}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g. Mol}^{-1}$$

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 102 \div 342 = 0.298 \text{ g.Mol}^{-1}$$

$$n_{H_2O} = 375 \div 18 = 20.8 \text{ g.Mol}^{-1}$$

ولإيجاد الكسر المولي للسكر نطبق العلاقة :

X_{sugar}	=	n_{sugar}
		$n_{\text{sugar}} + n_{\text{water}}$

وبالتعويض في العلاقة أعلاه نحصل :

X_{sugar}	=	0.298
		0.298 + 20.8

$$= 0.0141$$

(ب) : لإيجاد انخفاض الضغط البخاري نطبق المعادلة :

$$\Delta P = X_{\text{sugar}} \times P^{\circ} H_2O$$

$$= 0.0141 \times 23.76$$

$$= 0.335 \text{ mm. Hg (ملم زئبق)}$$

(ج) حساب ضغط بخار الماء فوق هذا المحلول .

$$\Delta P = P^{\circ}H_2O - P_{Sol}$$

$$\therefore - P_{sol.} = P^{\circ} H_2O + \Delta P$$

نضرب العلاقة في -١ نحصل على :

$$\therefore P_{sol.} = P^{\circ}H_2O - \Delta P$$

$$= 23.76 - 0.335$$

$$= 23.42 \text{ mm. Hg}$$

مثال :

يبلغ ضغط بخار الماء النقي 17.450 ملم . زئبق (mm.Hg) عند درجة حرارة ٢٠م° وعند إذابة 114 جرام من مادة سكرية $C_{12}H_{22}O_{11}$ في 1000 جرام من الماء النقي ينخفض ضغط بخار الماء بمقدار ٠,٠٩٢ ملم زئبق. احسب الوزن الجزيئي للمادة السكرية .

الحل:

بتطبيق علاقة الانخفاض النسبي لضغط البخار نحسب الكسر المولي للسكر :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}H_2O} = \frac{P^{\circ}H_2O - P_{Sol}}{P^{\circ}H_2O} = X_{sugar}$$

وبالتعويض ينج

$$X_{sugar} = \frac{0.092}{17.54} = 5.99 \times 10^{-3}$$

وبتطبيق علاقة تعريف الكسر المولي

X_{sugar}	=	n_{sugar}	=	$m_{sugar} \setminus M_{sugar}$
		$n_{sugar} + n_{water}$		$M_{water} \setminus M_{water} + m_{sugar} \setminus M_{sugar}$

وبالتعويض والحساب ينتج الوزن الجزيئي M_{sugar} للسكر

5.99×10^{-3}	=	$114 \setminus M_{\text{sugar}}$
		$1000 \setminus 18 + 114 \setminus M_{\text{sugar}}$

$$M_{\text{sugar}} = 340.5 \text{ g / mol}$$

وللمقارنة نحسب الوزن الجزيئي من الأوزان الذرية لمكونات السكر

$$M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 12 \times 12 + 22 \times 1 + 16 \times 11$$

$$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 342 \text{ g / mol}$$

يلاحظ أن الفرق قليل بين الطريقتين أعلاه لحساب الوزن الجزيئي.

• الارتفاع في درجة الغليان The Elevation of the Boiling Point

نظراً لأن الضغط البخاري لمذيب ما ينخفض بوجود مادة ذائبة غير متطايرة ، وحيث أن السائل لن يغلي حتى يصبح ضغطه البخاري مساوياً للضغط الواقع فوقه فإنه يترتب على ذلك تسخين المحلول إلى درجة حرارة أعلى من الدرجة الحرارية التي يغلي عندها المذيب النقي. ويعبر عن هذا بقانون راؤولت الثاني والذي ينص على أن "ارتفاع درجة الغليان لمذيب (أو محلول) بسبب وجود مواد صلبة غير متطايرة وغير متأينة (Nonionized) وغير متجمعة تتناسب طردياً مع مولالية المحلول".

أي :

$$\Delta T_b = K_b m$$

مع العلم أن

$$\Delta T_b = T_{\text{sol.}} - T^*$$

T_b تعني الارتفاع في درجة الغليان وهي تساوي درجة غليان المحلول $T_{\text{sol.}}$ مطروحاً منها درجة غليان السائل النقي T^* .

K_b هو ثابت التناسب أو ثابت ارتفاع درجة الغليان المولالي . تعتمد قيمة الثابت على المذيب ولا تعتمد على المادة المذابة . لذا يختلف الثابت باختلاف المادة المذيبة - لاحظ الجدول أدناه .

المذيب	درجة غليان المادة النقية مئوي %	ثابت التناسب (م [°] مول ⁻¹)
الماء	100	0.512
البنزين	80.1	2.53
حامض الخليل	118.1	3.07
نايتروبنزين	210.88	5.24
الفينول	1.82	3.56

ويمكن كتابة قانون راؤولت الثاني بالشكل التالي :

ΔT_b	=	K_b	$\frac{m_B}{M_B}$	\times	$\frac{1000}{m_A}$
--------------	---	-------	-------------------	----------	--------------------

حيث m_A ، m_B هما كتلتا المذاب والمذيب على التوالي و M_B الوزن الجزيء للمذاب، يمكن الاستفادة من هذه العلاقة لحساب الوزن الجزيء للمادة الصلبة المذابة.

ارتفاع درجة الغليان وكذلك انخفاض درجة الانجماد غالباً ما يكون صغيراً بالنسبة للمحاليل ذوات التراكيز النموذجية (Typical Concentrations) ، لذلك القياس الدقيق لارتفاع درجة الغليان يتطلب استخدام محرار ذات حساسية عالية يدعى بالمحرار التفاضلي (Differential Thermometers) حيث هذا النوع من المحارير يصنع عند الطلب .

مثال:

ما هي درجة الغليان لمحلول السكروز 1.25 مولاي ، علماً أن K_b للماء يساوي 0.512 م[°] . ملم⁻¹ . مول⁻¹ (أو $C^{\circ} M^{-1}$)

الحل :

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= K_b m \\ &= 0.521 \times 1.25 \\ &= 0.460 \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

هذا يعني أن درجة غليان المحلول هي 100.64°C لذا درجة غليان المحلول الاعتيادية عند الضغط الجوي الاعتيادي (١ جو) تساوي :

$$\begin{aligned}&= 0.64 + 100 \\ &= 100.64 \text{ }^\circ\text{C}\end{aligned}$$

• الانخفاض في درجة الانجماد : Freezing Point Depression

تقترب جسيمات معظم المواد السائلة من بعضها عند انخفاض درجة حرارة السائل . درجة انجماد السائل هي الدرجة الحرارية التي عندها تصبح قوى الجذب غير الكيميائية بين جسيمات السائل على أشدها حيث تتسبب في تغير طور المادة من الطور السائل إلى الطور الصلب . هذا ويمكن تعريف درجة الانجماد [أو درجة الانصهار] على أنها الدرجة الحرارية التي عندها يكون كل من الطور السائل والطور الصلب للمادة في حالة اتزان حركي ، بالمقارنة مع الحالة النقية للمذيب ، جسيمات المذيب في محلول ما تكون أكثر تباعداً من بعضها وذلك بسبب وجود جسيمات المذاب ، وعليه انجماد المحلول يتطلب انخفاض درجة حرارة المحلول إلى أقل من درجة انجماد المذيب النقي .

وجد أن انخفاض درجة انجماد محلول مادة غير متأينة أو متفككة (Nonelectrolytes) يتناسب طردياً مع التركيز المولالي للمحلول ، وهذا ما يعرف بقانون رأولت الثاني لانخفاض درجة الانجماد . يمكن التعبير عن هذا القانون بالعلاقة الرياضية التالية :

$$\Delta T_f = k_f m$$

حيث ΔT_f تمثل الانخفاض في درجة التجمد وتساوي درجة تجمد المذيب في حالته النقية T^* مطروحاً منها درجة تجمد المحلول T_{sol} أي:

$$\Delta T_p = T^* - T_{sol}$$

مع العلم أن درجة الحرارة تقاس بالمئوي وليس الكلفن .

و K_p يعني ثابت التناسب ، أو يسمى ثابت تناسب انخفاض درجة الانجماد المولالي تختلف قيمته باختلاف المذيب (لاحظ الجدول التالي)

المذيب	درجة انجماد المذيب النقي (°م)	ثابت التناسب (°م.مول ⁻¹)
الماء	Zero	1.86
البنزين	5.48	5.12
حامض الخليك	16.6	3.90
نيتروبنزين	5.7	7.00
الفينول	43	7.40

K_f عددياً يساوي انخفاض درجة انجماد محلول مثالي تركيزه واحد مولالي لمادة غير متطايرة غير متفككة في مذيب معين . يمكن حساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة وذلك من خلال العلاقة المثالية التي تشبه العلاقة المستخدمة لإيجاد الوزن الجزيئي بواسطة قياس الانخفاض في الضغط البخاري .

$$\Delta T_f = \frac{m_B}{M_B} \times \frac{1000}{m_A}$$

حيث m_B و m_A هي كتلي المذاب والمذيب على التوالي و M_B الوزن الجزيئي للمذاب .

مثال :

حضر محلول مانع للتجمد يحتوي على 50.5 سم³ من الإيثيلين جليكول ($C_2H_6O_2$) كثافته 1.12 جرام/سم³ في 50.0 جرام من الماء. ما هي درجة تجمد هذا المزيج ، علماً بأن ثابت انخفاض درجة التجمد المولالي للماء $K_p = 1.86$ °م.مول⁻¹ (°C mol⁻¹)

الحل : الطريقة الأولى :

❖ إيجاد كتلة $C_2H_6O_2$

$$m_{C_2H_6O_2} = d V$$

حيث أن d ، V كثافة وحجم الإثيلين جلايكول

$$= 1.12 \times 50$$

$$= 56.09$$

إيجاد ΔT_f وذلك بتطبيق العلاقة :

ΔT_f	=	K_f	$\frac{m_{C_2H_6O_2}}{M_{C_2H_6O_2}}$	\times	$\frac{1000}{m_{H_2O}}$
--------------	---	-------	---------------------------------------	----------	-------------------------

ΔT_f	=	1.86	$\frac{56.0}{62}$	\times	$\frac{1000}{50.0}$
--------------	---	------	-------------------	----------	---------------------

وبالتعويض في العلاقة :

$$\Delta T_f = T^*_{H_2O} - T_{sol.}$$

$$33.6 = 0 - T_{sol.}$$

$$\therefore T_{sol} = -33.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

∴ درجة تجمد المحلول تساوي -33.6 م°.

مثال :

عند إذابة 15 جرام من الإيثانول C_2H_5OH في 750 جرام من حمض الفورميك وجد أن درجة تجمد المحلول تساوي -702 م°. أوجد قيمة k_f لحمض الفورميك ؟.

الحل :

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\therefore K_f = \Delta T_f \setminus m$$

لذلك يجب أولاً حساب التركيز المولالي للمحلول وكذلك التغير في درجة التجمد :

$$m = \frac{n_{C_2H_5OH}}{1kg \text{ Formic acid}} = \frac{15.0}{0.75} \times \frac{1}{46.0}$$

$$= 0.435 \text{ m (مولالي)}$$

$$\Delta T_f = T_{f(\text{formic acid})} - T_p(\text{sol.})$$

$$= 8.40 - 7.2$$

$$\Delta T_f = 1.2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_f = \frac{1.2c}{0.435m}$$

$$= 2.76 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1} \text{ أو } ^\circ\text{C m}^{-1} \text{ (مول}^{-1}\text{)}$$

الضغط الأزموزي Osmotic Pressure

الإزموزية أو النضح هي عملية تلقائية (Spontaneous Process) بواسطتها يتم مرور جزيئات

مذيب خلال غشاء نصف نافذ (Semi Permeable Membrane) من محلول ذي تركيز واطئ إلى محلول ذي تركيز عال ، علماً أن الغشاء نصف نافذ الذي يفصل بين المحلولين المختلفين بالتركيز يسمح بمرور جزيئات المذيب في كل الاتجاهين ، أي من المحلول ذي التركيز الواطئ إلى المحلول ذو التركيز العالي وبالعكس .

وجد أن معدل أو سرعة مرور جزيئات المذيب من المحلول ذي التركيز الواطئ إلى المحلول ذي التركيز العالي هي أكبر من معدل أو سرعة مرور جزيئات المذيب بالاتجاه المعاكس ، معدل أو سرعة المرور يتناسب طردياً مع زيادة الفرق بالتركيز بين المحلولين في الشكل المعروض على (ص 167) ، سبب ارتفاع عمود السائل في الانبوب الضيق يعود إلى مرور جزيئات المذيب (الماء) من خلال الغشاء إلى

محلول السكر المركز الموجود في الأناء الزجاجي ذي النهاية السفلى المستديرة والجزء العلوي الانبوبي الضيق ، يستمر هذا المرور إلى أن يرتفع الضغط الهيدروستاتيكي (Hydrostatic Pressure) (الضغط الساكن للسائل) للمذيب داخل الأناء الحاوي على محلول السكر إلى الحد اللازم والكافي الذي عنده يقف تدفق إضافي للمذيب خلال الغشاء إلى محلول السكر ، يسمى هذا الضغط بالضغط الإزموزي .

يعتمد الضغط الإزموزي على عدد جسيمات المادة المذابة وليس على نوع المادة المذابة ، لذلك يعتبر الضغط الإزموزي من الصفات التجميعية للمحاليل السائلة .

كما هو الحال في المحاليل أو المواد الغازية النقية ، جسيمات المادة الصلبة في المحاليل السائلة المخففة جداً تتباعد عن بعضها بشكل كبير وعليه يكون تداخلها مع بعضها ضعيف جداً ، لذا يمكن استخدام قانون الضغط للغازات للتعبير عن الضغط الإزموزي للمحاليل المخففة جداً .

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

حيث π يعني الضغط الإزموزي .

n = عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول .

V = حجم المحلول مقاساً باللتر .

T = درجة الحرارة المطلقة أو الكلفانية k حيث تساوي $(K = 273+t)$

T = درجة الحرارة المثوية (م).

R = ثابت الغاز

لما كانت المولارية M تساوي

$$M = \frac{n}{V}$$

إذن يمكن التعبير عن العلاقة الأخيرة أعلاه بالشكل التالي :

$$\pi = MRT$$

وهذه تسمى علاقة فان ت هوف ، يلاحظ من هذه العلاقة أن الضغط الأزموزي يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة وكذلك مع التركيز المولاري ، حيث ارتفاع درجة الحرارة وزيادة التركيز يؤديان إلى زيادة في عدد الجسيمات التي تصطدم بجانب الغشاء النافذ الذي يفصل المحلولين .
في المحاليل المائية المخففة تكون المولارية مساوية تقريباً للمولالية أي:

$$M = m$$

ذلك لأن كثافة المحلول في كلا الحالتين يساوي تقريباً (كجم/لتر) لذلك يمكن إعادة كتابة علاقة فان ت هوف باستخدام المولالية.

$$M = mRT$$

يمكن إعادة كتابة العلاقة

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

بالشكل التالي:

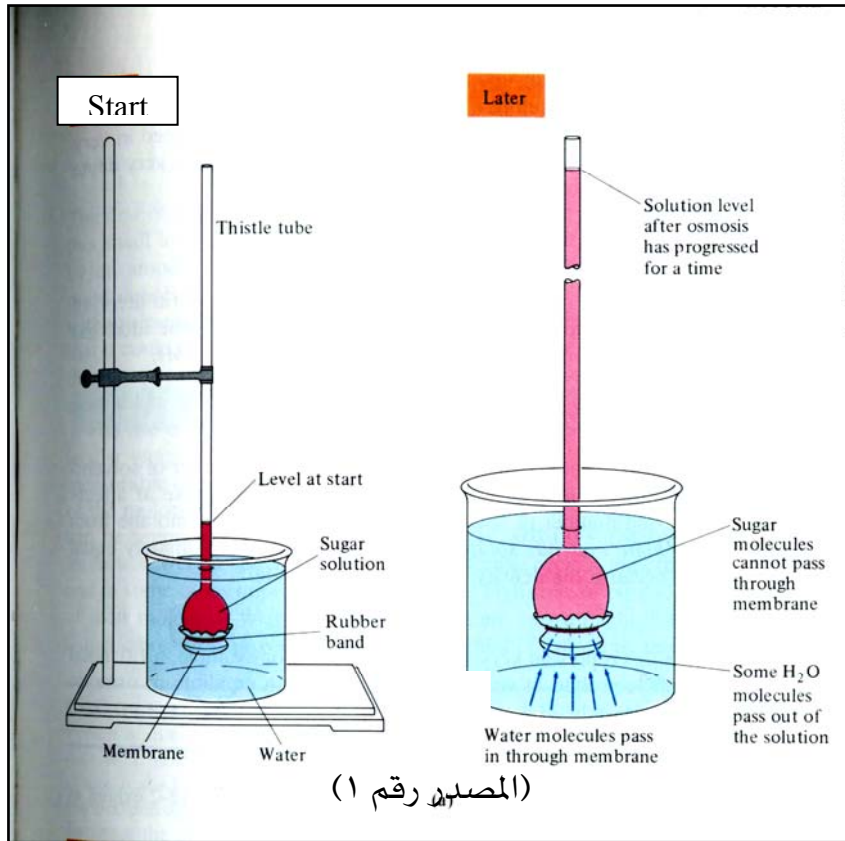
$$\pi V = nRT$$

لما كان عدد المولات (n) = $\frac{m}{M}$ إذن يمكن إعادة صياغة العلاقة أخرى بالشكل التالي :

$$\pi V = \frac{m}{M} RT$$

حيث m_B و M_B تساوي كتلة المذاب والوزن الجزيئي للمذاب على التوالي.
يستفاد من هذه العلاقة في حساب الوزن الجزيئي للمذاب .

يعتبر الضغط الأزموزي قوة مؤثرة جداً - على سبيل المثال - محلول (امولالي) من مادة غير متطايرة غير متآنية في الماء عند درجة حرارة الصفر المئوية تنتج ضغط أزموزي يساوي تقريباً 22.4 جو.
إلى جانب أمور أخرى كثيرة يستفاد من خاصية الضغط الأزموزي في تنقية المياه حيث تسمى التقنية المستخدمة بالازموزية المعكوسة (Reverse Osmosis) .



مثال :

محلول يحتوي على (١ جرام) من الهيموجلوبين أذيب في كمية كافية من الماء يشكل محلول حجمه 100 سم³. وقد وجد بأن الضغط الأزموزي عند الدرجة ٢٠م° يساوي 2.75 ملم زئبق فإذا علمت أن ثابت الغاز R = 0.0821 لتر⁻¹ . جو . مول كلفن⁻¹ أو L.atm. mol k⁻¹. فاحسب:

(أ) مولارية الهيموجلوبين ؟

(ب) الوزن الجزيئي للهيموجلوبين ؟

الحل : (أ) لإيجاد مولارية الهيموجلوبين نطبق العلاقة :

$$\pi = MRT$$

قبل التعويض في العلاقة يجب تحويل الضغط الأزموزي من وحدة ملم زئبق إلى وحدة جو وذلك لأن ثابت الغاز R مقاساً بوحدة جو لذا نقسم الضغط الأزموزي للمحلول على 760 ملم . زئبق . وعليه :

$$\pi = \frac{275}{760}$$

$$= 3.62 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

لذلك :

$$3.62 \times 10^{-3} = M \times 0.0821 \times 293$$

$$M = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ (مول . لتر}^{-1}\text{)}$$

(ب) لإيجاد الوزن الجزيئي للهيموجلوبين

$$\frac{\text{عدد جرامات المذاب / الوزن الجزيئي للمذاب}}{\text{عدد لترات المحلول}} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد لترات المحلول}} = \text{المولارية}$$

$$1.5 \times 10^{-4} = \frac{1}{100 \times 10^{-3}}$$

$$= 6.7 \times 10^{-4} \text{ g l mol}^{-1} \text{ (جرام . مول}^{-1}\text{)}$$

الاسئلة:

- س١- بين اوجه التشابه والاختلاف بين المحاليل والمخاليط؟
- س٢- ليس هناك محلول حقيقي يكون فيه المذيب مادة غازية والمذاب مادة صلبة او سائلة. لماذا؟
- س٣- اشرح باختصار معاني المصطلحات التالية:
- محلول فوق مشبع، الضغط الازموزي، قانون راؤولت لانخفاض الضغط البخاري، التركيز المولاري؟
- س٤- هل سيكون الضغط البخاري لمحلول مادة صلبة غير متطايرة غير متفككة في الماء مساويا للضغط البخاري للماء. وضح ذلك؟
- س٥- اشرح لماذا التداخلات او قوى الجذب التالية مهمة في تحديد مدى ذوبان مادة في مذيب.
- (أ) قوى الجذب بين جسيمات المذاب.
- (ب) قوى الجذب بين جسيمات المذيب.
- (ج) قوى الجذب بين جسيمات المذاب - وجسيمات المذيب.
- س٦- ما هو تأثير ارتفاع درجة الحرارة على ذوبانية معظم الغازات في الماء؟
- س٧- يحتوي محلول غازي ٢,٠٠ جم من الهيليوم (He) و ٤ جم من الأوكسجين (O₂) ما هو الكسر المولي لكل من الهيليوم والأوكسجين في المحلول؟
- س٨- ما هي مولارية حمض الهيدروكلوريك HCl المركز إذا كان المحلول يحتوي على HCl 37.0% وزنا وكثافة المحلول ١,١٨ جم. مول⁻¹؟
- س٩- ماهي مولارية محلول 12.5% من الكلوكوز C₆H₁₂O₆ في الماء؟ الوزن الجزيئي للكلوكوز ١٨٠ جم. مول⁻¹؟
- س١٠- محلول من حمض الفورميك (HCOOH) تركيز 23.6 مولاري وكثافته ١,٢ جم / مل ما هو تركيز المحلول بالنسبة المئوية الوزنية؟
- س١١- ما هو حجم حمض الخل المركز اللازم لتحضير ٢٥٠ مل من محلول تركيز حمض الخل CH₃COOH فيه ٦ مولاري؟
- س١٢- اشرح بشكل مختصر لماذا ينخفض الضغط البخاري لمذيب عند إذابة مادة صلبة غير متطايرة فيه؟
- س١٣- ما هي أوجه التشابه بين الغاز المثالي والمحلول المثالي؟

س١٤- إذا كانت ذوبانية الأوكسجين في الماء عند الدرجة ٢٩٣ كلفن هي 1.38×10^{-3} مول.لتر⁻¹

وإذا كان الضغط السائد هو ١ جو فاحسب كتلة الأوكسجين الموجودة في ٥ لتر من الماء المشبع بالهواء. اعتبر ان الكسر المولي للأوكسجين هو ٠,٢١ عندما يكون الضغط الكلي هو ٧٤٠ تور ؟

س١٥- احسب (أ) الانخفاض في الضغط البخاري و (ب) الضغط البخاري لمحلول حذر من اذابة ٤٠ جم من النفثالين $C_{10}H_8$ (مادة غير متطايرة وغير قابلة للتفكك) في ١٢٠ جم من البنزين C_6H_6 عند درجة ٢٠ م°. افترض المحلول مثالي الضغط البخاري للبنزين يساوي ٧٤,٦ تور عند درجة حرارة ٢٠ م° ؟

س١٦- افترض أن هناك قنينتين إحداهما ماء صحي والآخر من المشروبات الغازية في سيارتك في أحد أيام الشتاء الباردة (٢- م°) عندما أردت ان تشرب أحدهما وجدت ان قنينة الماء الصحي لازال الماء سائلًا بينما قنينة المشروب الغازي والذي يحتوي على مواد سكرية صناعية قد تجمدت. اشرح هذه الملاحظة ؟

س١٧- درجة غليان خلات الإثيل النقية تساوي 77.06 م° محلول يتكون من إذابة ٥٠ جم من النفثالين $C_{10}H_8$ في ١٥٠ جم من خلات الإثيل يغلي عند ٨٤,٢٧ م° تحت الضغط الجوي. أوجد ثابت الغليان K_D لخلات الإثيل ؟

س١٨- احسب درجة تجمد ودرجة غليان محلول يحتوي على ٢٥ م° من اليوريا N_2H_4CO في ٢٥٠ جم من الماء. مع العلم ان اليوريا مادة غير متطايرة وغير قابلة للتفكك في الماء ؟

س١٩- عند تقدر بـ ٠,٥ جم من مادة غير قابلة على التفكك في البنزين اذبية في ١٥ جم من البنزين، المحلول الناتج يتجمد عند ٢,٠٦ م°. احسب الوزن الجزيئي للمادة الذائبة ؟

