الفصل الثاني عشر

**الخواص الترابطية للمحاليل**

**Colligative Properties of Solutions**

**1-12 المقدمة Introduction**

لقد تم التطرق في الفصلين السابقين الى الخصائص العامة للمحاليل والى المحاليل التي تتكون من مكونين وسيتم في هذا الفصل التطرق ألى المحاليل التي يكون فيها أحد المكونين غير متطاير , وسيتم كذلك التطرق الى الخصائص الترابطية ولعل من المفيد أن يتم شرح الذوبانية Solubility وكذلك الجهد الكيمياوي Chemical Potential البداية لكي تتكون عند الطالب فكرة عنها قبل التطرق الى الخواص الترابطية والتي تنتج نتيجة لوجود المادة المذابة في المذيب ويتأثر كذلك بالذوبانية والتي بدرورها تتأثر بالجهد الكيميائي .

**12-2 الذوبانية Solubility**

تعتبر الذووبانية Solubility عن انتشار دقائق Solute خلال دقائق المذيب Solvent لغرض تكوين محلول متجانس Homogenous.

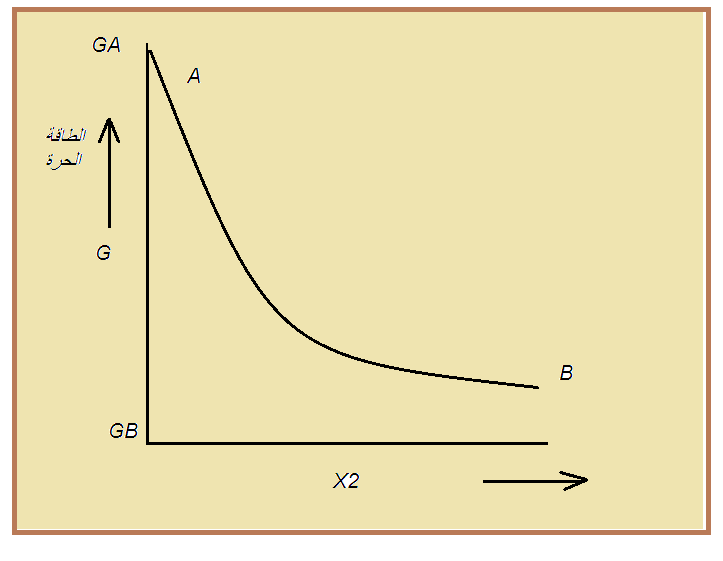
أن قوى التجاذب بين الجزيئات أو الذرات أو الأيونات هي التي تحدد ذوبانية المذاب في المذيب . أن القوى الوحيدة التي تربط ما بين جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية Non-Polar هي قوى فاندرفالز vanforces أو قوى لندن London Forces ومثال ذلك رابع كلويد الكاربون والهيدركاربونات . أما المركبات القطبية Polar Compounds فأن جزيئاتها ترتبط فيما بينها بقوى ثنائي القطب - ثنائي القطب Dipole-dipole forces إضافة ألى قوى فان در فالز , ترتبط بعض الجزيئات مع بعضها البعض أضافة الى قوى التجاذب الأخرى بأواصر هيدروجينية Hydrogen Bonds ومثال على ذلك الأمونيا والماء وهاليدات الهيدروجين وتتميز هذه الأواصر بقوتها.

هنالك قاعدة عامة للذوبانية وتسمى بالإنكليزية Like dissolve like وتعني الشبيه يذيب شبيهه , حيث أن المركبات القطبية تذيب المركبات القطبية وكذلك غير القطبية تذيب المركبات غير القطبية في حين إن المركبات القطبية لا تذيب غير القطبية والعكس صحيح.

تتم عملية مزج مكونات المحلول عادة تحت درجة حرارة وضغط ثابتين وأن شرح المزج التلقائي للمكونات على طول المسار يجب أن تكون مرتبطة بطاقة كيبس :

ΔG<0 121

لا يمكن تحديد المسار المتبع عند المزج بدقة لأن عملية خلط المكونات عادة تخرج عن نطاق السيطرة ولأتوجد حالة توازن للنظام على المسار فيما عدا الحالة الأولية والنهائية , فمثلا يمكن تصور خلط مكونين لتكوين محلول ثنائي أن تحدث بأضافة أحد المكونات تدريجيا ألى كمية معلومة من الأخرى وسوف يتكون المحلول أذا كانت عملية تكونه مصحوبة بنقصان في طاقة كيبس للنظام الحر كما مبين في الشكل12-1



الشكل 1-12 التغير في طاقة كيبس للنظام بعد إضافة مكون واحد بالتدريج ألى كمية معلومة من المكونات الأخرى

فإذا كانت A تمثل الحالة الأولية ( مكونات غير ممزوجة) و B الحالة النهائية ( عند المزج التام) فإن :

ΔG= GB-GA 12-2

في المعادلة 12-2 يجب أن تكون ΔG سالبة في درجة حرارة وضغط ثابتين وبما أن :

ΔG=ΔH-TΔS 12-3

فإذا كانت A تمثل الحالة الأولية ( مكونات غير ممزوجة) و B الحالة النهائية ( عند المزج التام) فإن :

ΔG= GB-GA 12-2

في المعادلة 12-2 يجب أن تكون ΔG سالبة في درجة حرارة وضغط ثابتين وبما أن :

ΔG=ΔH-TΔS 12-3

حيث إن ΔS, ΔH هما التغير في الأنثالبي والأنتروبي اللذين يصاحبان عملية تكون المحلول , لذلك فإن طاقة كيبس للمزج تعتمد على إشارات ومقادير كل من TΔS و ΔH , فينشا الحد ΔH من التغيير في طاقات الماس بين الجزيئات في النظام أثناء التغيير من الحالة الأولية إلى الحالة النهائية . ففي المحلول المتكون من مكونين ( مثل a و b ) واذا كانتab ∑ و ∑ aa و ∑bb هي طاقات القوى البينية لأنواع التماس المختلفة بين الجزيئات هي طاقة القوى البينية لها يساوي :

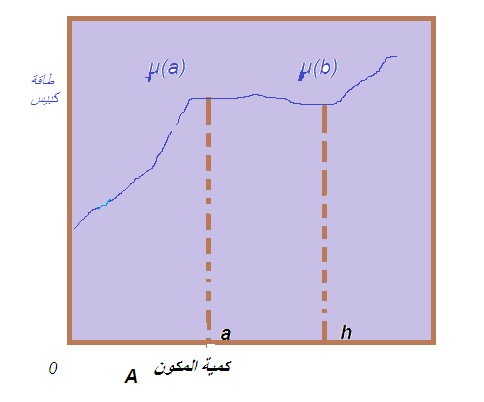
W= ∑ab- ( ∑aa+ ∑bb) 12-4

وبما إن قيم ab ∑ و ∑ aa و ∑bb سالبة لكونها قوى تجاذب واعتمادا على ab ∑ و ∑ aa و ∑bb فأن W ثم ΔH تتناسب طرديا مع W سوف تكون سالبة أو صفرا أو موجبة وحيث أن القيمة السالبة ل ΔH سوف ترجح أو تسهل المزج حسب المعادلة 3-12 بينما لا تسهله القيمة الموجبة ل ΔH أما التغير في الأنتروبي ΔS في الحد الثاني من المعادلة 3-12 فهو قياس للتغير في الأنتروبي أثناء عملية المزج وبما أن عملية المزج ترتبط عادة بزيادة في الأنتروبي ( بسبب عشوائية النظام ) فأن القيمة الموجبة ل ΔS سوف تسهل عملية مزج المكونات.

**12- 3 الجهد الكيميائي Chemical Potential**

يعد الجهد الكيميائي للمادة النقية تعبيرا آخر عن طاقة كيبس المولارية Molar Gibbs Energy , أما الجهد الكيميائي للمادة في المزيج فأنه يعبر عن طاقة كيبس المولارية الجزئية Molar Gibbs Energy Partial , وبذلك فأن الجهد الكيميائي هو عبارة عن ميل المستقيم الناتج من رسم طاقة كيبس مقابل التغير في كمية المكونJبثبوت درجة الحرارة والضغط ومكونات المزيج أي أن :

5-12



الشكل 2-12 قيمتين موجبتين للجهد الكيميائي

ان الدوال الثرموديناميكية مثل G, H, E, V هي من الخواص الشاملة Extensive properties وبذلك فأن قيمتها تعتمد على الكميات الموجودة من مكوناتها , أن طاقة كيبس دالة لدرجة الحرارة والضغط وكمية المكون , أي أن :

G=(T,P,*n*) 12-6

أو يمكن كتابة المعادلة 6-12 كالآتي :

7-12

من دراستنا السابقة نعلم أن :

وبتعويض ما موجود بالمعادلة 12-9 بالمعادلة 12-7 نحصل على :

dG= vdp – SdT+µAdnA+µBdnB+………. 12-10

ويمكن أن تبسط المعادلة 12-10 عند ثبوت درجة الحرارة والضغط :

dG = µA dnA + µBdnB+ ……………. 12-11

أي أن :

dG =∑ µi dni 12-12

وبذلك فأن:

وهو نفس ما موجود في المعادلة 12-5 من تعريف الجهد الكيميائي ونفس الطريقة نجد ذلك للدوال الأخرى, أي أن :

**12-4 المحاليل الثنائية Binary Solutions**

غالبا ما تكون المكونات النقية في حالة فيزيائية واحدة أو أكثر (كأن تكون غازية أو سائلة أو صلبة ) وفيما يأتي بعض المحاليل الثنائية المهمة:

1. مزيج غازي من مكونين غازيين.
2. مزيج غاز وسائل لتكوين محلول سائل.
3. مزج سائلين لتكوين محلول سائل.
4. مزج صلب وسائل لتكوين محلول سائل.
5. مزيج صلب من مزيجين صلبين.

وجد أن الغازات تمتزج فيما بينها في كل النسب ألا أذا كانت كثافتها عالية للغاية (تقترب من الحالة السائلة) , هذا لأن القوى الجزيئية البينية في الغازات ضعيفة جدا وبسبب الفصل الكبير بين الجزيئات المكونة وعليه فإن ΔH تكون صغيرة جدا وأن مزج الغازات مع ذلك سوف يؤدي الى زيادة ملموسة في العشوائية ومن ثم ألى قيمة موجبة كبيرة ل ΔS وعليه فأن الغازات تمتزج في كل النسب.

عند مزج (ذوبان ) غاز في سائل تكتسب جزيئات الغاز خواص الحالة السائلة ( حيث تفقد جزيئات الغاز عند ذوبانها في سائل لطاقتها الحركية الانتقالية وتكتسب خواص جزيئات السائل) في المحلول وعليه فالعملية ستكون مصحوبة بانبعاث حرارة (HΔ سالبة ) وعندما لا يكون هنالك تفاعل بين الغاز والسائل فأن :

ΔH = -ΔH *vap* 12-15*.*

حيث أن ΔH *vap* تساوي حرارة أسالة الغاز وتساوي (ΔH) ولكونها سالبة فأنها سترجح ذوبان الغاز في السائل والغازات من ناحية أخرى يتوقع أن تقل أنتروبيتها عند الذوبات لذلك فان القيمة السالبة ل ΔS هي التي تعيق ذوبانية غالبية الغازات في السوائل .

أن مزج سائلين سيؤدي بلا شك ألى زيادة الأنتروبي مما يسهل من مزجهما ومع ذلك فأن التغيير في الأنثالبية يمكن أن يكون موجبا أو صفرا أو سالبا أعتمادا على المقادير النسبية لطاقة التماس بين الجزيئات ab ∑ و ∑ aa و ∑bb , فعندما تكون كلتا المكونتين قطبيتين أو غير قطبيتين يتوقع أن مقدار W سالبا ومن ثم ΔH صغيرا وهذا يعني أن مزج المكونتين القطبيتين أو غير القطبيتين سيسهل ذلك أن الحد TΔS سيكون هو السائد ويعطي قيمة سالبة لG Δ , عندما تكون أحدى المكونتين قطبية والأخرى غير قطبية فأن طاقة التماس بين الجزيئات غير المتشابهة يمكن أن تكون أصغر بكثير من معدل طاقات التماس بين الجزيئات المتشابهةaa + ∑ab) ∑ ( ولذلك ستكون قيمة W ومن ثم قيمة ΔH موجبة ألى درجة عالية , أن القيمة الموجبة ل ΔH يمكن أن تعكس الميل ألى مزج المكونات التي يحبذه الحد TΔS وعليه فأن المكونة القطبية لا تمتزج عادة مع مكون غير قطبية بمقدار مهم وأن هذه المناقشة تدعم الاستنتاج العام النوعي القائل بأن السبيه يذيب الشبيه .

أن مزج مكون صلب مع مكون سائل ليعطي محلولا يضمن تحول المكون من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة (ΔH= ΔH *fus*) في درجة حرارة المحلول للمكونات التي لا يحدث بينهما تفاعل مما يؤدي الى قيمة موجبة لHΔ , ألا أنه من المتوقع أن يكون التغير في الأنتروبي موجبا وأخيرا يمكن القول بينما تسهل TΔS مزج المكونات لا تفعل ذلك ΔH , وأن مزج مكون صلب مع مكون سائل ليعطي محلول سائل سوف يتعمد على المقادير النسبية للحدين ΔHو TΔS وبصورة عامة يمكن القول انه للمكونات التي لا تأثير للواحدة في الأخرى فأن ذوبانية مادة صلبة في سائل تبقى محدودة.

**12-5 محاليل الغازات في السائل Solutions of Gases in Liquids**

لا تختلف محاليل الغازات في السوائل كثيرا عن المحاليل السائلة الأخرى من حيث الطبيعة أو الخواص . تكون تراكيز الغازات في هذه المحاليل غير كبيرة وبذلك فأن المحاليل مخففة , وتستثنى من ذلك الأنظمة التي تكون فيها ذوبانية الغازات عالية جدا نظرا للتأثير الكيميائي المتبادلين الغاز المذاب والمذيب مثل محاليل غاز الأمونيا وكلوريد الهيدروجين في الماء ويؤدي التركيز الضئيل في المحلول غالبا ألى اختلاف طفيف نسبيا في خاصة عن خواص المذيب النقي ويرافق عملية ذوبانية الغازات في السوائل في الحالة العامة تغير في حجم المحلول وانبعاث أو امتصاص كمية من الحرارة بنسبة قليلة.

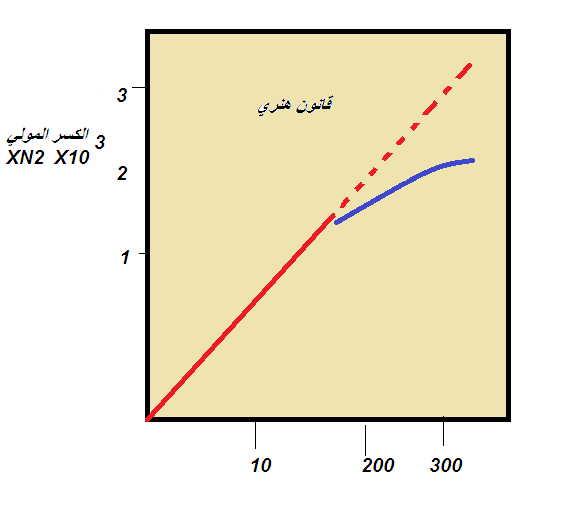
تعتمد ذوبانية الغازات بدرجة كبيرة على نوع الغاز والمذيب وكذلك على درجة الحرارة والضغط وحيث أن ذوبانية الغازات قليلة جدا لذلك فأن تركيز الغاز المذاب يكون عادة قليلا بما فيه الكفاية حيث المحلول يكون عنده محلولا مثاليا ويعبر عن تأثير الضغط بقانون هنري الذي ينص على :

(في أي درجة حرارية ثابتة تتناسب ذوبانية الغاز في المذيب تناسبا طرديا مع ضغط هذا الغاز فوق المحلول).

يمكن التعبير رياضيا عن هذا القانون كالآتي :

*X*i =Ki-1Pi 12-16

حيث *X*i تمثل الكسر المولي للغاز المذاب في المحلول و Piالضغط الجزئي للغاز فوق المحلول شريطة كون المحلول مخففا جدا ويوضحالشكل12-3 العلاقة بين الكسر المولي لغاز النتروجين *XN 2* المذاب في الماء عند درجة 25م مع الضغط الجزئي فوق المحلول وكما يتضح من الشكل 12-3 فأن المنحنى يتبع قانون هنري بصورة جيدة عند الضغوط التي لاتتجاوز 100 جو أما في الضغوط التي تتجاوز 100 جو يزداد الانحراف عن خط هنري (الخط المتقطع ) وذلك بسبب أنحراف سلوك الغاز عن السلوك المثالي وكذلك اعتماد قيمة K على الضغط .



الشكل 12-3 العلاقة بين الكسر المولي لذوبان النتروجين في الماء عند درجة 25

الشكل 12-3 العلاقة بين الكسر المولي لذوبان النتروجين في الماء عند درجة 25 م

الشكل 12-3 يوضح العلاقة بين الكسر المولي لذوبان غاز النتروجين في الماء عند 25م مع الضغط الجزئي للنتروجين فوق المحلول ويمثل الخط المتقطع قانون هنري .

ويوضح الجدول 12-1 قيم Ki لبعض الغازات في الماء وفي البنزين عند 25 .

جدول 12-1 قيم ثابت هنري لبعض الغازات في الماء والبنزين عند 25

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| الغاز | K (k Pa Kg mol-1) في الماء | K (k Pa kg mol-1) في البنزين |
| الميثان | 104×7.55 | 103×44.4 |
| ثاني أوكسيد الكاربون | 103× 3.01 | 102×8.90 |
| الهيدروجين | 105×1.28 | 104×2.79 |
| النتروجين | 105× 1.56 | 104×1.87 |
| الأوكسجين | 104× 7.92 | ------------- |

ويتضح من الجدول 12-1 أنه كلما كانت قيمة K عالية كانت ذوبانية الغاز قليلة كما يلاحظ أن ذوبانية هذه الغازات في البنزين أكبر من ذوبانها في الماء .

عندما يذاب مزيج من الغازات في مذيب معين فأن ذوبانية كل غاز من هذا المزيج تعين بضغطه الجزئي , والتي غالبا ما تساوي ذوبانية كل غاز في هذا المزيج تزداد ذوبانية هذا الغازات بأرتفاع درجة الحرارة كما يتضح في الجدول 12-2.

الجدول 12-2 ذوبانية بعض الغازات (α) في الماء في درجات حرارية مختلفة في الماء وتحت ضغط 1جو

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| الغاز المذاب | في درجة صفر م | في درجة 20 م | في درجة 60 م | في درجة 100 م |
| H2 | 0.02148 | 0.01816 | 0.01600 | 0.01600 |
| O2 | 0.04889 | 0.00213 | 0.01946 | 0.0172 |
| CO2 | 9.713 | 0.878 | 0.359 | ------ |
| NH3 | 1176 | 702 | ----- | ------- |

يعبر عن ذوبانية الغازا ت في الغالب ب(معامل الامتصاصα) والذي يمثل حجم الغاز المذاب في وحدة حجم واحدة من المذيب عند درجة حرارة صفر مئوي وضغط مقداره 1 جو.

أن ذوبانية غاز الأوكسجين في الماء مهمة جدا للأحياء المائية وأن التلوث البيئي يتسبب برفع درجة حرارة الماء في البحيرات والأنهار وبدوره يقلل ذوبانية غاز الأوكسجين في الماء وهذا قد يؤدي ألى قتل الأسماك والأحياء المائية الأخرى ومن السهل تفسير ذلك إذا اعتبرنا التوازن بين الغاز والمحلول كالتوازن بين المحلول والبخار أو العلاقة بين الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول ودرجة الحرارة .

في أغلب الأنظمة تنبعث حرارة وينخفض الحجم أثناء ذوبان الغاز كما هو الحال عند تكثيف البخار ولذلك فارتفاع درجة الحرارة يؤدي ألى ازدياد ضغط الغاز فوق المحلول وتقل عندئذ ذوبانية الغاز , إلا أنه في محلول غاز الهيدروجين في الماء عند ضغط عالي مثلا لا يرافق ذوبان الغاز فيها انبعاث الحرارة ,انما يرافقه امتصاص حرارة وفي هذه الحالة يجب أن يؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى زيادة ذوبانية الغاز.

لا يمكن أيجاد قانون عام يحدد ذوبانية الغازات في المحاليل لأجراء أي مقارنة لذوبانية مختلف الغازات غير القطبية في المذيبات غير قطبية لوجد أن الغازات السهلة الانضغاط في الحالة النقية تكون أكثر قابلية على الذوبان ويلاحظ أن الغازات ذات الجزيئات القطبية تذوب في المذيبات القطبية بصورة أفضل منها في المذيبات غير القطبية وذلك عند تساوي الظروف الأخرى ويوضح الجدول 12-3 ذوبانية بعض الغازات في مذيبات مختلفة.

جدول 12-3 ذوبانية الغازات (α)

في بعض المذيبات بدرجة 20 م وتحت ضغط 1 جو

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| الغاز المذاب | في H2O | في C6H6 | في (CH3)CO |
| He | 0.0088 | 0.0180 | 0.0309 |
| H2 | 0.01819 | 0.068 | 0.0977 |
| N2 | 0.01570 | 0.1163 | 0.1747 |
| O2 | 0.03103 | 0.168 | 0.246 |
| CO2 | 0.878 | ----- | ----- |
| H2S | 3.583 | ----- | ----- |
| NH3 | 702 | ----- | ----- |

وتستخدم غالبا القوانين التي تعبر عن ذوبانية الغازات في السوائل أثناء إجراء الدراسات المختلفة المستعملة بعمليات امتصاص الغازات في مثل هذه السوائل وكذلك استخلاص أجزاء المخاليط الغازية بواسطة استخدام المواد الماصة السائلة .

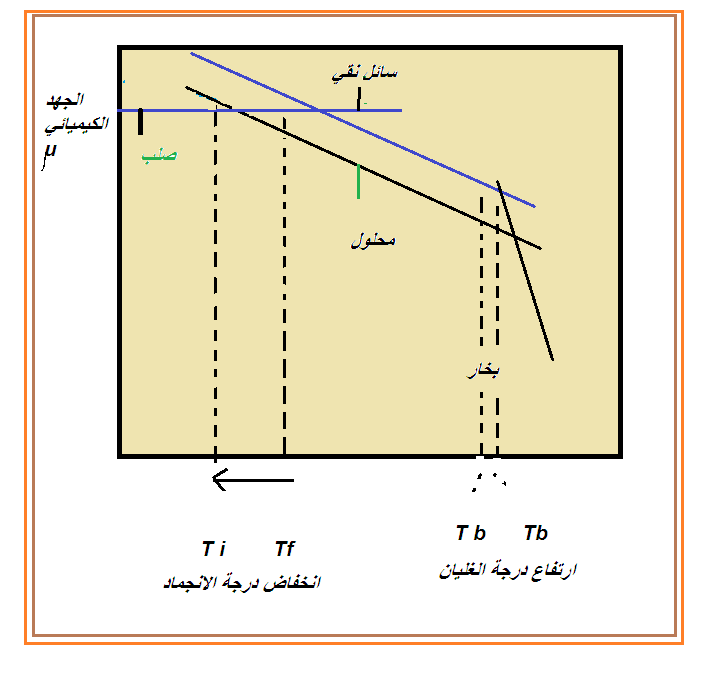
12-6 الخصائص الترابطية colligative properties

عند إضافة مذاب غير متطاير ( مثل السكر ) الى الماء . فان وجود جزيئات السكر في المحلول سيؤدي الى اضعاف قابلية جزيئات الماء بالانطلاق والتحول من المحلول الى الحالة البخارية. ان هذا يؤدي الى انخفاض في الضغط البخاري للمحلول السكري مقارنه مع الماء النقي . وهذا الانخفاض في الضغط البخاري يؤدي الى تغير في بعض خواص المذيب وهذا التغير يتناسب مع كمية المذاب المضافة.

كحالة عامة لسلوك المحاليل الحقيقية هي ان المحلول المثالي يتبع قانون راؤلت على مدى واسع من التركيز . ويعبر عن الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول المثالي عند حدوث التوازن العام بالمعادلة الاتية :-

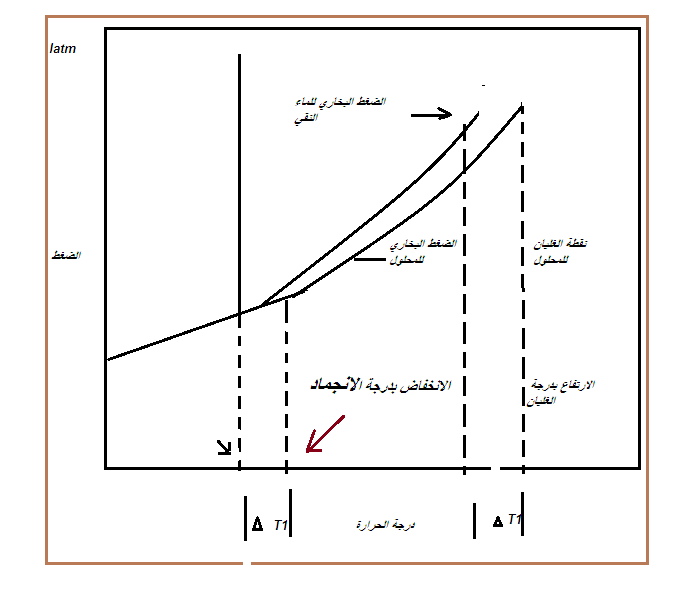
حيث ان تمثل الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول وتمثل الجهد الكيميائي للمذيب السائل النقي وكلاهما دالة لدرجة الحرارة والضغط اما X فهي الكسر المولي للمذيب في المحلول ويكون الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول اقل من قيمته للمذيب النقي بكمية مقدارها . وهذا ان الجهد الكيميائي للمذيب النقي ( تركيز المذاب فيه يساوي صفرا) اكبرمن الجهد الكيميائي للمحلول ( الأكثر تركيزا بالنسبة للمذاب ) وهذه الخواص هي الانخفاض في الضغط البخاري والارتفاع في درجة الغليان والانخفاض في درجة الانجماد والضغط التناقدي ( الازموزي ). طالما ان هذه الخواص مترابطة مع بعضها البعض من خلال نشأتها مشتركة لذلك تدعى بالخواص الترابطية colligative properties تشترك هذه الخواص كونها لا تعتمد على طبيعة المادة المذابة الموجودة ولكن تعتمد على عدد جزيئات المادة المذابة نسبة الى العدد الكلي للجزيئات الموجودة فقط . ويوضح المنحنى المرسوم بين و T في الشكل 12-4 الانخفاض في درجة الانجماد والارتفاع في درجة الغليان فتشير الخطوط السوداء الى المذيب النقي وبما ان السائل يحتوي على المادة المذابة لذلك

فان قيمة ستنخفض مع كل درجة حرارة بمقدار ويمثل الخط الأزرق في الشكل 4-12 منحنى لمذيب في المحلول المثالي لذلك يمكن مباشرة ملاحظة ظهور نقاط تقاطع جديدة وتمثل نقاط تقاطع الجديدة هذه درجة الانجماد Tf ودرجة الغليان Tb للمحلول . ويبدوا واضحا ان درجة غليان المحلول اعلى من درجة غليان المذيب النقي ( الارتفاع في درجة الغليان ) بينما تكون درجة انجماد المحلول اقل من درجة انجماد المذيب النقي ( الانخفاض في درجة الانجماد ) ويبدو من الشكل أيضا ان التغير في درجة انجماد المحلول اعظم من التغير في درجة غليان المحلول للتركيز نفسه .



شكل 12-4 علاقة الجهد الكيميائي للماء النقي والمحلول مع درجة الحرارة

يمكن توضيح الخواص الترابطية من منحنى الطور الاعتيادي للمذيب والذي يتوضح بالنسبة للماء بالمنحني الأعلى المستمرة في الشكل 12-5 فاذا أضيفت مادة غير متطايرة الى المذيب النقي فان الضغط البخاري سينخفض مع كل درجة حرارة ويوضح الخط الأسفل من منحني الضغط البخاري للمحلول فعندما يكون الضغط مساويا الى واحد ضغط جو فان درجة الغليان ودرجة الانجماد للسائل النقي وللمحلول تتعين بتقاطع الخطوط العمودية مع الخط الافقي عندما تكون قيمة الضغط 1 جو

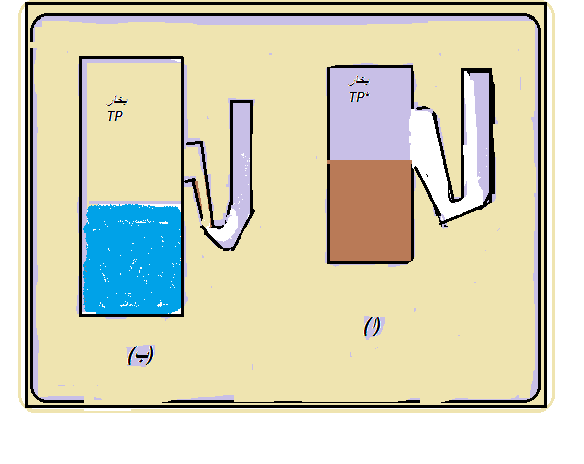


شكل 12-5 علاقة الضغط البخاري للماء النقي والمحلول مع درجة الحرارة

12-6-1 الانخفاض في الضغط البخاري

Depression of vapor pressure

لغرض فهم التوازن بين المحلول وبخاره نفترض ان محلولا يتكون من مذيب متطاير ومادة واحدة مذابة غير متطايرة او أكثر فاذا تم وضع سائل نقي في اناء مفرغ من الهواء فان السائل سيتبخر حتى تملا بخاره الفضاء الهوائي الموجود فوق السائل مع بقاء درجة الحرارة ثابتة ويحدث التوازن بين السائل وبخاره ولذلك فان الضغط البخار المتولد عند التوازن سيساوي p وهو ضغط بخار السائل النقي كما يتوضح من الشكل 12-6 . واذا تمت اذابه كمية قليلة من مادة غير متطايرة في ذلك السائل نلاحظ ان الضغط البخاري المتولد فوق المحلول p عند الاتزان يكون اقل من الضغط البخاري المتولد فوق اوالسائل النقي ( شكل 12-6-ب )



الشكل 12-6 انخفاض الضغط البخاري بإذابة مادة غير متطايرة ا- مذيب نقي

ب- محلول

وبما ان المادة المذابة غير متطايرة لذلك فان الضغط المتولد هو نتيجة لتبخر المذيب النقي فقط ويتناقص الضغط في الطور البخاري جراء إضافة كميات إضافية أخرى من المادة المضافة ويوضح الخط المستمرة في الشكل 12-7 منحنى الضغط البخاري للمذيب مع الكسر المولي للمادة المذابة غير متطايرة XB في المحلول . فعندما تكون قيمة XB=0 فان P=P وبزيادة P الى الصفر. واعتمادا على نوع الترابط بين المذيب والمادة المذابة فيه فان منحنى الضغط البخاري عند التراكيز العالية للمادة المذابة قد يتحرف الى الأسفل كما في الشكل 12-3 او فوقه او قد يقع عليه بالضبط ولكافة المحاليل فان المنحنى العملي يكون مماسا للخط المتقطع عندما XB=0 ويقترب جدا من الخط المتقطع كلما أصبح المحلول أكثر تخفيفا وان معادلة الخط المتقطع

P=P( 1- XB) 12-18

فاذا كان X يمثل الكسر المولي للمذيب في المحلول فعندما يكون

XA+XB=1

ومنها فان

XA=1-XB

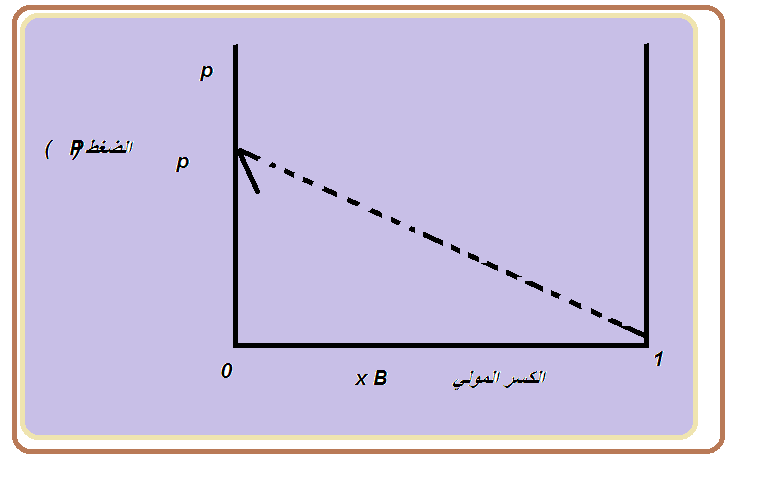
وتصبح المعادلة 12-18 على المنحنى الاتي

P=XA 12-19

ان المعادلة 12-19 تمثل قانون رؤلت Raoult s law)) الي ينص على

(ان الضغط البخاري للمذيب فوق المحلول يساوي الضغط البخاري للمذيب النقي مضروبا بالكسر المولي للمذيب في المحلول)

تخضع المحاليل الى قانون رؤلت بصورة دقيقة كلما كان المحلول اكثر تخفيفا وبذلك يعرف المحلول المثالي بانه ذلك المحلول الذي يخضع الى قانون رؤلت في كل مديات التراكيز . وتتصرف كل المحاليل الحقيقية تصرفا مثاليا كلما اقترب تركيز المادة المذابة من الصفر



الشكل 12-7 علاقة الضغط البخاري بالكسر المولي للمادة غير المتطايرة

وباستخدام المعادلتين 12-18 و 12-9 يمكن حساب الانخفاض في الضغط البخاري () كالاتي :-

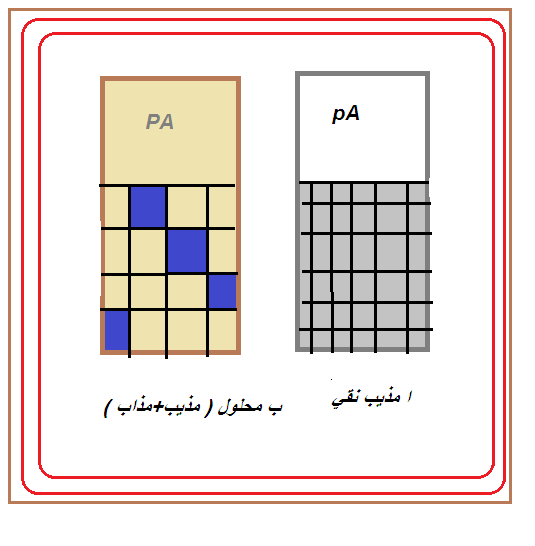
*)*

وكما يتضح من المعادلة 12-20 فان الانخفاض في الضغط البخاري يتناسب طرديا مع الكسر المولي لمادة المذابة فاذا كانت هناك مجموعة من المواد المذابة فالعلاقة 12-20 تبقى صحيحة وتكون القيمة ( 1-X) في هذه الحالة مساوية الى

ولذلك فان

ويعتمد الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول الذي يحتوي عددا من المواد المذابة غير متطايرة على مجموع الكسور المولية للمواد المذابة المختلفة ويمكننا ملاحظة ان الانخفاض في الضغط البخاري لا يعتمد على نوعية تلك المواد المذابة بلان تكون تلك المواد ايونية او جزيئية او الجزيئات تكون كبيرة او صغيرة بل على كونها متطايرة فقط وان الضغط البخاري يعتمد على الاعداد النسبية لجزيئات المادة المذابة فقط وبالتالي يكون الانخفاض في الضغط البخاري احد الخواص الترابطية المشتركة للمحاليل المخففة .

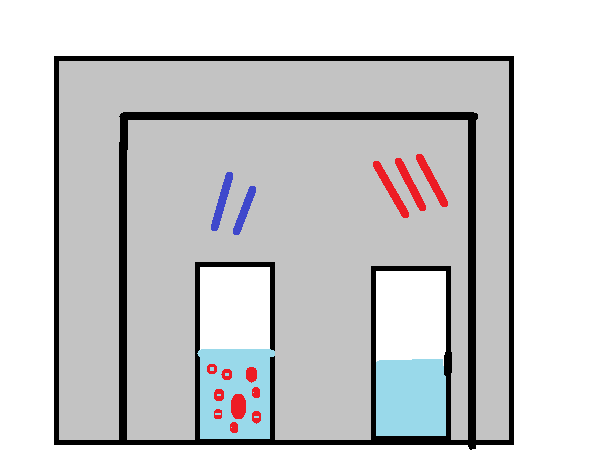
ان الأصل الجزيئي للانخفاض بالجهد الكيميائي عند اذابة مادة في المذيب النقي هو نسبب الطاقة الناتجة من تداخل دقائق المذاب مع دقائق المذيب .ان الدليل على ذلك هو ان الانخفاض بالجهد الكيميائي يحصل حتى في المحاليل المثالية بالرغم من ان انثالبية المزج ( تساوي صفر ( الانثالبية قبل المزج تساوي الانثالبية بعد المزج كما ذكرنا في الفصل السابق عند ذكر خواص المحاليل المثالية ) اذا كان الانخفاض الحاصل في الجهد الكيميائي نتيجة للإذابة هو ليس بسبب فيجب اذن ان يكون بسبب تأثير الانتروبي والشكل 12-8 يوضح ذلك حيث الشكل 12-8 ا يمثل المذيب النقي والشكل 12-8 ب يمثل وجود دقائق المذاب بين دقائق المذيب



شكل 12-8 تأثير المذيب على الاتروبي

سيؤدي الى ان ميل للزيادة بالانتروبي في المحاليل اقل من ميل لها في مذيب النقي وهذا سيؤدي بالنتيجة الى ان يكون الضغط البخاري اقل حتى في المحاليل المخففة.

الشكل 12-9 يوضح ان وجود دقائق المذاب بين دقائق المذيب يقلل من عدد جزيئات المذيب عند السطح وبذلك يقلل من سرعة التبخر ونتيجة لذلك فان الضغط البخاري يكون افل بالنسبة للمذيب النقي ,



شكل 12-9 الفرق بين تبخر الماء النقي وتبخير المحلول المائي

12-6-2 الارتفاع في درجة الغليان

Elevation of boiling point

تعرف درجة الغليان السائل الاعتيادية بنها درجة الحرارة التي يكون فيها ضغط بخار السائل في حالة الاتزان مع السائل تحت ضغط مقدره 1 او انها تلك درجة الحرارية التي يتساوى فيها ضغط البخاري مع الضغط الخارجي المسلط على السطح ( 1 ضغط جو ) في الظروف الاعتيادية . ولأيمكن قياس هذه الدرجة بدقة عن طريق وصع محرار داخل السائل الذي يغلي حيث ان درجة الحرارة تلك ستكون متغيرة وقد تكون مرتفعة جدا عن الدرجة الحقيقة بسب تكون المناطق فوق الساخنة super Heatd region وكذلك تولد الضغط الهيدروستاتيكي Hydrostatic pressure ففي حالة السائل النقي يمكن قياس درجة حرارة التكثيف (وعدها درجة حرارة الغليان ) بواسطة وضع محرار في منطقة البخار المكثف اما في حالة المحاليل فمن غير الممكن تطبيق هذه الطريقة لكون درجة الحرارة لتكثيف تختلف عن درجة الغليان بفعل التجزئة ( fractionation) وكما تم شرحه في الفقرة السابقة فان الضغط البخاري للسائل ينخفض عند إضافة كمية قليلة من مادة مذابه غير متطايرة فيه لذلك يجب ان يتسخن المحلول الى درجة الحرارة اعلى من درجة السائل النقي ليتساوى الضغط البخاري للمحلول مع الضغط البخاري للمحلول مع الضغط الخارجي.

الشكل 12-10 يوضح العلاقة ما بين درجة الحرارة والضغط ويتضح من الشكل الانخفاض الحاصل في الضغط البخاري نتيجة لإضافة المذيب والذي يؤدي الى حصول ارتفاع في درجات غليان المحلول

ويمكن التعبير عن التغير الحاصل في درجة الغليان الناتج من إضافة كمية قليلة من ما ذابه غير متطايرة الى مذيب بحالة التوازن الموجودة عند درجة الغليان بين السائل وبخاره بالمعادلة الاتية :-

حيث ان ) تمثل الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول بينما يمثل تمثل الجهد الكيميائي للمذيب في البخار وكلاهما عند الظروف نفسها من درجة الحرارة T وضغط P اما فيمثل الكسر المولي للمذيب المحلول فان كان المحلول مثاليا فان :-

حيث ان هو الجهد الكيميائي للمعادلة النقية فلذلك يساوي طاقة كيبس المولارية G وتصبح المعادلة 12-23 بالشكل الاتي :-

وبإعادة ترتيب المعادلة أعلاه فان :-

حيث ان  *وهي طاقة كيبس للتبخير وتبين المعادلة 12-26 العلاقة بين الكسر المولي للمذيب A في المحلول الذي يحتوي على المادة غير متطايرة وبين طاقة كبيس لتبخير المذيب يمكن اشتقاق طرفي المعادلة 12-26 بدلاله dt فتكون*

*وباستخدام معادلة كيبس وهولمهولتز*

وبتعويض المعادلة 12-28 في المعادلة 12-27 تصبح بالشكل الاتي :-

حيث ان حرارة تبخير المذيب النقي عند درجة حرارة T وبتكامل المعادلة 12-29 للحدود من درجة حرارة الغليان t عندما يكون تنكسر المولي للمذيب النقي يساوي واحد الى درجة حرارة الغليان t عند إضافة المادة المذابة غير المتطايرة الى المذيب النقي وعندها يكون الكسر المولي للمذيب مساويا الى .

وللتبسيط يتم الافتراض تبقى ثابتة في خدود درجات الحرارة من Tb الى Tb درجة غليان T درجة غليان المحلول . فان

وبعد عملية التكامل تكون المعادلة أعلاه بالشل الاتي :

ويمكن إعادة ترتيب المعادلة 12-31 أعلاه وتبسيطها طبقا الى ما يأتي :-

حيث تمثل التغيير في درجة حرارة الغليان وتساوي *و على افتراض ان  تساوي  وبما ان 1-XB=*  فان

) 12-33

ويمكن حل الجزء الأيمن من المعادلة 12-33 بالطريقة الاتية

)- / 2- / 3 12-34

وحيث ان XB صغير جدا فيمكن اهمال قيم وما بعدها اذا ما قورنت بقيم XB ولذلك تصبح المعادلة 12-32 والمعادلة 12-35 فعندها تصبح المعادلة 12-31 بالشكل الاتي :-

وطبقاَ للمعادلة 12-36 فان تعتمد على الكسر المولي للمذاب فقط وبما ان

وحيث ان لذلك يمكن اهمال قيمة في المحاليل المخففة جدا وعندها تصبح المعادلة 12-37 بالشكل الاتي :-

ان المولارية mB تمثل كمية المذاب المذابة بكتلة من المذيب w2 حيث ان

اما مولالية المذيب فأنها تمثل كتلة مقسومة على كتلة المولارية

يمكن التعبير عن كالاتي :-

وبذلك يمكن إعادة ترتيب وكتابة المعادلة 12-36 كما يأتي:-

يمكن ان تبسط المعادلة 12-42 باستخدام ثابت يدعى ثابت حيود درجة الغليان boiling point elevation constant ( kb) او يسمى Ebullioscopic constant حيث ان

وبتعويض المعادلة 12-43 بالمعادلة 12-42 نحصل على

من المعادلة 43-12 يمكن حساب الوزن الجزيئي للمذيب . يمكن حساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة باستخدام هذه الطريقة وذلك لان

وبذلك فان

يتضح من المعادلة 12-46 إمكانية حساب الوزن الجزيئي للمذيب وذلك بإضافة كمية مناسبة من المذاب غير المتطاير وقد وجد بان مثل هذه الطريقة تعطي نتائج اقل دقة من تلك المحسوبة بواسطة الانخفاض في درجة الانجماد .

جدول 12-4 ثابت الارتفاع في درجة الغليان وثابت

الانخفاض في درجة الانجماد المولالية لبعض السوائل الشائعة

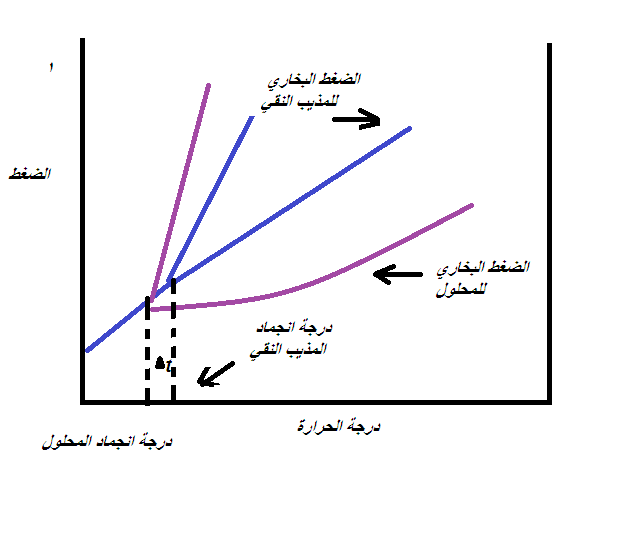
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| المذيب | KB كلفن كغم مول -1 | KF كلفن كغم مول -1 |
| الماء | 0.512 | 1.86 |
| حامض الخليك | 3.07 | 3.90 |
| الاسيتون | 1.71 | 1.86 |
| البنزين | 2.53 | 5.12 |
| الايثانول | 1.22 | 1.99 |
| رابع كلوريد الكاربون | 4.95 | 30 |
| الكلوروفوم | 3.63 | 4.70 |
| الفنيول | 3.04 | 7.27 |

12-6-3 الانخفاض في درجة الانجماد Deprssion of freezing point

ان المحاليل على عكس السوائل النقية اذا نها لا تتجمد بأكملها عند درجة حرارية معينة حيث ان اول بلورات المادة المتجمدة تبدا بالظهور عند درجة حرارية معينة. وتزداد كمية هذه البلورات كلما تم خفض درجة حرارة أكثر فأكثر حتى يتجمد المحلول ويتطلب بأكمله في النهاية. يتضح مما تقدم ان تصلب المحلول لا يحدث عادة عند درجة حرارة واحدة بل ضمن مدى معين درجات الحرارة ولذلك يطلق اسم درجة حرارة بداية التبلور للمحلول على الدرجة التي يبدا عندها تكون البلورات من جراء عملية التبريد . ولهذا يمكن عد درجة بداية تبلور المحلول انها الدرجة التي تكون فيها بلورات المذيب في حالة توازن مع المحلول وتسمى درجة حرارة المحلول بداية التبلور هذه باسم درجة انجماد المحلول freezing point of solution

يمكن الاستدلال عمليا على ان المحلول المخفف يتجمد عند درجة حرارة اقل من درجة انجماد المذيب النقي . فمثلا لا يتجمد ماء البحر عند درجة الصفر المئوي بل يتجمد عن درجة حرارة اقل بقليل من ذلك وبصورة عامة تنخفض درجة الانجماد الماء او أي سائل اخر اذا أضيفت اليه مادة مذابة غير متطايرة.

يوضح الشكل 12-11 العلاقة ما بين درجة الحرارة والضغط للسائل النقي وللمحلول. ويتضح من الشكل الانخفاض الحاصل في درجة انجماد المحلول كنتيجة لانخفاض الضغط البخاري للمحلول .



شكل 12-11 علاقة البخاري للماء النقي والمحلول مع درجة الحرارة وبيان الانخفاض في درجة انجماد المحلول

يتناسب هذا الانخفاض في حالة المحاليل المخففة تتناسبا طرديا مع درجة تركيز المحلول . عند ما يتجمد المذيب النقي يكون للمذيب السائل والمذيب المتجمد نفس الضغط البخاري ويظلان في حالة اتزان فيما بينهما . وطبقا لظرف التوازن

حيث ان هو الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول و () وهو الجهد الكيميائي للمادة الصلبة . وبما ان المادة الصلبة نقية لذلك فان لايعتمد على تغير تراكيز المكون وفي المعادلة 12-47 فان T هي درجة حرارة التوازن وهي درجة انجماد المحلول . وكما يتضح من المعادلة فان T هي دالة الضغط والكسر المولي للمذيب في المحلول X فاذا كان الضغط ثابتا فعندما تكون T دالة لقيمة XA فقط واذا كان المحلول مثاليا فان T . PA. XA في المحلول يمكن ان تمثل بالصورة الاتية –

وعند تعويض المعادلة 12-48 تصبح المعادلة 12-47 بالشكل الاتي :-

وبإعادة ترتيبها يصبح شكل المعادلة كالاتي :-

بما ان تمثل الجهد الكيميائي النقي وبطريقة مشابهة للمعادلة 12-25 نحصل على

حيث ان هي طاقة كيبس المولارية لانصهار المذيب النقي عند درجة حرارة T وبذلك فان المعادلة 12-50 يمكن إعادة كتابتها بالشكل الاتي :-

وعند تفاصيل المعادلة بالنسبة الى T وبثبوت الضغط نحصل على

وباستخدام معادلة كيبس والتي تم ذكرها بالمعادلة 12-28 وتعويضها بالمعادلة 12-53 نحصل على

تمثل انثالبية الانصهار بالنسبة للمذيب النقي وهي لا تعتمد على T بمدى معقول من درجات الحرارة وبذلك فان المعادلة 12-54 يمكن إعادة كتابتها بشكل اخر عند تكاملها من TF وهي درجة انجماد المذيب النقي ( حيث ان XA=1) الى درجة الحرارة T حيث يكون السائل النقي ( المذاب ) باتزان مع المذيب النقي في المحلول وعند كسر مولي معين :

المعادلة 12-55 تعبر عن علاقة الكسر المولي للمذيب ( AX) مع درجة انجماد المحلول المثالي وكذلك مع درجة انجماد المذيب النقي :-

وكما اوضحنا سابقا بالفقرة 12-5-2 بالنسية الى التقريب وباستخدام نفس الخطوات نحصل على :

ولذلك بالطريقة السابقة نفسها يمكن ان تبسط المعادلة 12-57 بإدخال ثابت يسمى ثابت الانخفاض في درجة الانجمادkf

Freezing point depression constant او يسمى كذلك cryoscopic constant والذي يساوي

حيث تصبح المعادلة 12-58

وكذل يمكننا بهذه الطريقة حساب الوزن الجزيئي للمذاب وكما يأتي

12-6-4 الضغط التناضحي Osmotic pressure

باستخدام الأفكار والمبادئ التي جاءت بها النظرية الحركية للغازات يمكن ان نستنتج استنتاجا هاما فيما يتعلق بخليط غازي يتكون من غازين او اكثر – وقد كان العالم دالتون اول من وضع هذا الاستنتاج بقانون علمي يعرف اليوم دالتون للضغوط الجزئية الذي ينص على

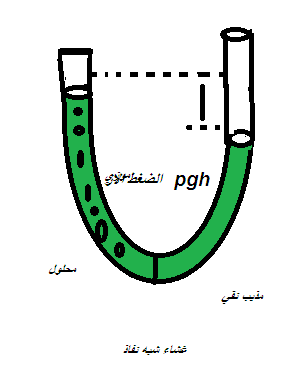
( ان الضغط الكلي لخليط من الغازات المثالية يساوي مجموع الضغوط التي يسببها كل من هذه الغازات على وحده )

ولنفرض ان كميات معينة من كل غاز النتروجين والهيدروجين والاوكسجين قد وضعت داخل وعاء حجمه v ولنفرض كذلك ان كمية نفسها من غاز النتروجين اذا وضعت بمفردها في نفس الوعاء ستولد ضغطا . مقداره Pn2 بالطريقة نفسها نعد Ph2و po2 الضغطان اللذان يسبها كل من غازي الهيدروجين والاكسجين على التوالي ولذلك وطبقا لقانون دالتون ان فان الضغط الكلي p لخليط هذه الغازات يساوي

P=PN2+PH2+PO2 12-61

ويتضح من ذلك ان أي من الغازات الثلاثة لا يتأثر من ناحية الضغط بوجود الغازين الاخرين . يلاحظ أيضا ان القانون لا يحتوي اية كمية تعتمد على نوع الغاز لذلك ان مولا واحد من النتروجين مضافا الى مول واحد من الهيدروجين في الوعاء يولدان نفس الضغط الذي يولده مولان من أي غازي النتروجين او الهيدروجين. بما ان النظرية الحركية للغازات تنطق على حركة الجسيمات الفردية لذلك فانه من المتوقع اذن. ان قانون الغاز المثالي ينطبق على المحاليل الجزيئية والمحاليل الغروية على حد سواء ويمكن اذن ان الجزيئات المذابة لتكوين محلول مخفف يجب ان تسلك سلوك الغاز المثالي وقد ثبت ان ذلك صحيح ويؤدي الى ما يعرف بالضغط التناضحي Osmotic pressure.

لدراسة الضغط التناضحي يستخدم مقياس التناضحي الذي يتكون من حيزين يفصلهم غشاء نصف نفاذ Semipermeable . رقيق جدا كما هو مبين في الشكل 12-12 وتستخدم مقايس مقاييس التناضحي الحديثة الواحا رقيقة جدا من البلاستيك تنفخ في المذيب المستخدم لتحضير المحلول المراد قياسه ولكنها لا تذوب فيه ويجب ان يتم اختيار الغشاء بدقة فائقة بحيث يسمح ان تمر من خلاله جزيئات المذيب ولا تمر من خلاله جزيئات المذاب ولذلك يسمى هذا الغشاء شبة النفاذ .



شكل 12-12 مقياس الضغط التناضحي

عندما يملا الجهاز المبين في شكل 12-12 كما هو موضح وتعدل المستويات الحيزين يتغير وضعهما في نهاية الامر حتى يصل الى حالة اتزان وذلك جزيئات المذيب تنفذ من خلال الغشاء. وتستمر هذه العملية حتى يصبح ضغط المذيب متساويا على جانبي الغشاء ويجب ملاحظة ان جزئيات المذاب لا تمر خلال الغشاء نصف النفاط ويصل النظام الى حالة اتزان فقط عندما يتساوى ضغط المذيب على الجانبين .

ان سريان المذيب النقي الى المحلول خلال الغشاء شبة نفاذ يحصل بصورة تلقائية وذلك لان الجهد الكيميائي للمذيب يكون اقل في المحلول الأكثر تركيزا نتيجة لوجود المذاب .

لنفرض ان الضغط على الغشاء نتيجة لجزيئات المذيب هو ps بينما الضغط في الجانب الايسر من الغشاء ناتج من المذيب فضلا عم جزيئات المادة المذاب فضلا عن جزيئات المادة المذابة ولنرمز الى الضغط بالرمز II فعندما تطبيق قانون دالتون نجد ان الضغط الكلي على الجانب الايسر مساو الى الضغط على جانب الايسر ويساوي +PS .

ولكن الضغط على الجانب الأيمن ناتج من المذيب النقي فقط وهو أيضا يساوي PS وطالما ان هناك توازنا لذلك فان الضغط على الجانب الأيمن يساوي ps .

وكما يتضح ان هناك فرقا في الضغط الكلي على جانبي الغشاء ويسمى هذا الفرق في الضغط على جانبي الغشاء التناضحي .

يمكن قياس الضغط التناضحي الذي عبارة عن ضغط المادة المذابة باستخدام مقياس ضغط التناصح وذلك بقياس الارتفاع h في الشكل 12-16وحيث ان الضغط التناضحي يساوي الفرق في الضغط اذن فان :-

*حيث p تمثل كثافة المحلول المخفف جدا ( يمكن علميا اهمال الفرق بين كثافي المحلول والمذيب ) وطبقا الى القانون العام للغاز المثالي .وبما ان المحلول مخفف جدا فلذلك يمكن الاستعاضة عن الضغط التناضحي ولذلك يمكن كتابة المعادلة العامة للغازات بالشكل الاتي :-*

حيث n تمثل عدد مولات المادة المذابة في الحجم v فاذا رمزنا للوزن الجزيئي m فان :-

علما بان m وهي كتلة المادة المذابة في الحجم v وتبسيط المعادلة 65-12 نحصل على :-

ولكن هو تركيز المحلول ولنفرض عن هذا التركيز بالرمز c فان الضغط التناضحي يساوي

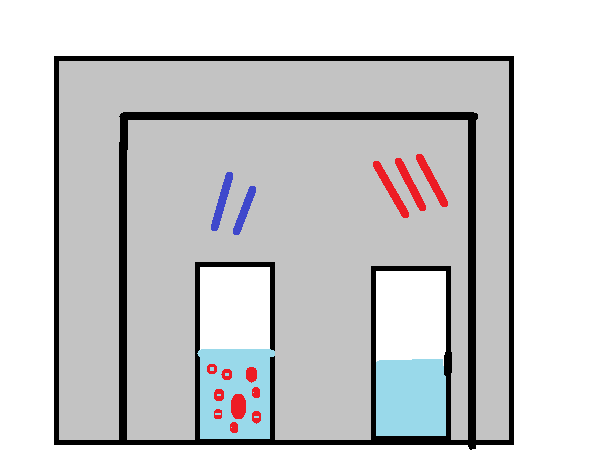
وكما نرى من المعادلة 12-68 أعلاه فان الضغط التناضحي يكون كبير إذا كان الوزن الجزيئي للمذيب صغيرا. وهكذا باستخدام مقياس الضغط التناضحي والمعادلة 12-67 يمكن إيجاد الوزن الجزيئي المادة المذابة بحل المعادلة نسبة الى

M بالشكل الاتي :-

وعليه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي M وذلك بقياس الضغط التناضحي لمحلول معلوم التركيز ويجب هنا ان يكون التركيز قليلا بدرجة كافية حتى تمتلك جزيئات المادة المذابة سلوك الغاز المثالي وتستخدم الازموميترات عادة لقياس الاوزان الجزيئية للجزيئية للجزيئات الكبيرة في المدى من 5000 الى بضع ملايين .

سيؤدي الى ان ميل للزيادة بالانتروبي في المحاليل اقل من ميل لها في مذيب النقي وهذا سيؤدي بالنتيجة الى ان يكون الضغط البخاري اقل حتى في المحاليل المخففة.

الشكل 12-9 يوضح ان وجود دقائق المذاب بين دقائق المذيب يقلل من عدد جزيئات المذيب عند السطح وبذلك يقلل من سرعة التبخر ونتيجة لذلك فان الضغط البخاري يكون افل بالنسبة للمذيب النقي ,



شكل 12-9 الفرق بين تبخر الماء النقي وتبخير المحلول المائي

12-6-2 الارتفاع في درجة الغليان

Elevation of boiling point

تعرف درجة الغليان السائل الاعتيادية بنها درجة الحرارة التي يكون فيها ضغط بخار السائل في حالة الاتزان مع السائل تحت ضغط مقدره 1 او انها تلك درجة الحرارية التي يتساوى فيها ضغط البخاري مع الضغط الخارجي المسلط على السطح ( 1 ضغط جو ) في الظروف الاعتيادية . ولأيمكن قياس هذه الدرجة بدقة عن طريق وصع محرار داخل السائل الذي يغلي حيث ان درجة الحرارة تلك ستكون متغيرة وقد تكون مرتفعة جدا عن الدرجة الحقيقة بسب تكون المناطق فوق الساخنة super Heatd region وكذلك تولد الضغط الهيدروستاتيكي Hydrostatic pressure ففي حالة السائل النقي يمكن قياس درجة حرارة التكثيف (وعدها درجة حرارة الغليان ) بواسطة وضع محرار في منطقة البخار المكثف اما في حالة المحاليل فمن غير الممكن تطبيق هذه الطريقة لكون درجة الحرارة لتكثيف تختلف عن درجة الغليان بفعل التجزئة ( fractionation) وكما تم شرحه في الفقرة السابقة فان الضغط البخاري للسائل ينخفض عند إضافة كمية قليلة من مادة مذابه غير متطايرة فيه لذلك يجب ان يتسخن المحلول الى درجة الحرارة اعلى من درجة السائل النقي ليتساوى الضغط البخاري للمحلول مع الضغط البخاري للمحلول مع الضغط الخارجي.

الشكل 12-10 يوضح العلاقة ما بين درجة الحرارة والضغط ويتضح من الشكل الانخفاض الحاصل في الضغط البخاري نتيجة لإضافة المذيب والذي يؤدي الى حصول ارتفاع في درجات غليان المحلول

ويمكن التعبير عن التغير الحاصل في درجة الغليان الناتج من إضافة كمية قليلة من ما ذابه غير متطايرة الى مذيب بحالة التوازن الموجودة عند درجة الغليان بين السائل وبخاره بالمعادلة الاتية :-

حيث ان ) تمثل الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول بينما يمثل تمثل الجهد الكيميائي للمذيب في البخار وكلاهما عند الظروف نفسها من درجة الحرارة T وضغط P اما فيمثل الكسر المولي للمذيب المحلول فان كان المحلول مثاليا فان :-

حيث ان هو الجهد الكيميائي للمعادلة النقية فلذلك يساوي طاقة كيبس المولارية G وتصبح المعادلة 12-23 بالشكل الاتي :-

وبإعادة ترتيب المعادلة أعلاه فان :-

حيث ان  *وهي طاقة كيبس للتبخير وتبين المعادلة 12-26 العلاقة بين الكسر المولي للمذيب A في المحلول الذي يحتوي على المادة غير متطايرة وبين طاقة كبيس لتبخير المذيب يمكن اشتقاق طرفي المعادلة 12-26 بدلاله dt فتكون*

*وباستخدام معادلة كيبس وهولمهولتز*

وبتعويض المعادلة 12-28 في المعادلة 12-27 تصبح بالشكل الاتي :-

حيث ان حرارة تبخير المذيب النقي عند درجة حرارة T وبتكامل المعادلة 12-29 للحدود من درجة حرارة الغليان t عندما يكون تنكسر المولي للمذيب النقي يساوي واحد الى درجة حرارة الغليان t عند إضافة المادة المذابة غير المتطايرة الى المذيب النقي وعندها يكون الكسر المولي للمذيب مساويا الى .

وللتبسيط يتم الافتراض تبقى ثابتة في خدود درجات الحرارة من Tb الى Tb درجة غليان T درجة غليان المحلول . فان

وبعد عملية التكامل تكون المعادلة أعلاه بالشل الاتي :

ويمكن إعادة ترتيب المعادلة 12-31 أعلاه وتبسيطها طبقا الى ما يأتي :-

حيث تمثل التغيير في درجة حرارة الغليان وتساوي *و على افتراض ان  تساوي  وبما ان 1-XB=*  فان

) 12-33

ويمكن حل الجزء الأيمن من المعادلة 12-33 بالطريقة الاتية

)- / 2- / 3 12-34

وحيث ان XB صغير جدا فيمكن اهمال قيم وما بعدها اذا ما قورنت بقيم XB ولذلك تصبح المعادلة 12-32 والمعادلة 12-35 فعندها تصبح المعادلة 12-31 بالشكل الاتي :-

وطبقاَ للمعادلة 12-36 فان تعتمد على الكسر المولي للمذاب فقط وبما ان

وحيث ان لذلك يمكن اهمال قيمة في المحاليل المخففة جدا وعندها تصبح المعادلة 12-37 بالشكل الاتي :-

ان المولارية mB تمثل كمية المذاب المذابة بكتلة من المذيب w2 حيث ان

اما مولالية المذيب فأنها تمثل كتلة مقسومة على كتلة المولارية

يمكن التعبير عن كالاتي :-

وبذلك يمكن إعادة ترتيب وكتابة المعادلة 12-36 كما يأتي:-

يمكن ان تبسط المعادلة 12-42 باستخدام ثابت يدعى ثابت حيود درجة الغليان boiling point elevation constant ( kb) او يسمى Ebullioscopic constant حيث ان

وبتعويض المعادلة 12-43 بالمعادلة 12-42 نحصل على

من المعادلة 43-12 يمكن حساب الوزن الجزيئي للمذيب . يمكن حساب الوزن الجزيئي للمادة المذابة باستخدام هذه الطريقة وذلك لان

وبذلك فان

يتضح من المعادلة 12-46 إمكانية حساب الوزن الجزيئي للمذيب وذلك بإضافة كمية مناسبة من المذاب غير المتطاير وقد وجد بان مثل هذه الطريقة تعطي نتائج اقل دقة من تلك المحسوبة بواسطة الانخفاض في درجة الانجماد .

جدول 12-4 ثابت الارتفاع في درجة الغليان وثابت

الانخفاض في درجة الانجماد المولالية لبعض السوائل الشائعة

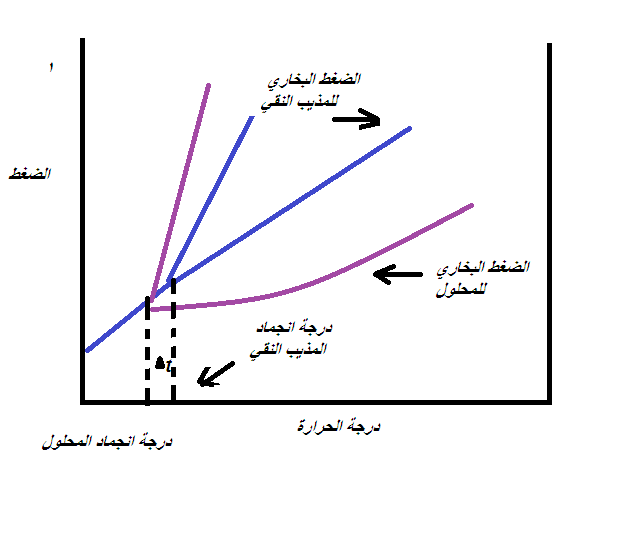
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| المذيب | KB كلفن كغم مول -1 | KF كلفن كغم مول -1 |
| الماء | 0.512 | 1.86 |
| حامض الخليك | 3.07 | 3.90 |
| الاسيتون | 1.71 | 1.86 |
| البنزين | 2.53 | 5.12 |
| الايثانول | 1.22 | 1.99 |
| رابع كلوريد الكاربون | 4.95 | 30 |
| الكلوروفوم | 3.63 | 4.70 |
| الفنيول | 3.04 | 7.27 |

12-6-3 الانخفاض في درجة الانجماد Deprssion of freezing point

ان المحاليل على عكس السوائل النقية اذا نها لا تتجمد بأكملها عند درجة حرارية معينة حيث ان اول بلورات المادة المتجمدة تبدا بالظهور عند درجة حرارية معينة. وتزداد كمية هذه البلورات كلما تم خفض درجة حرارة أكثر فأكثر حتى يتجمد المحلول ويتطلب بأكمله في النهاية. يتضح مما تقدم ان تصلب المحلول لا يحدث عادة عند درجة حرارة واحدة بل ضمن مدى معين درجات الحرارة ولذلك يطلق اسم درجة حرارة بداية التبلور للمحلول على الدرجة التي يبدا عندها تكون البلورات من جراء عملية التبريد . ولهذا يمكن عد درجة بداية تبلور المحلول انها الدرجة التي تكون فيها بلورات المذيب في حالة توازن مع المحلول وتسمى درجة حرارة المحلول بداية التبلور هذه باسم درجة انجماد المحلول freezing point of solution

يمكن الاستدلال عمليا على ان المحلول المخفف يتجمد عند درجة حرارة اقل من درجة انجماد المذيب النقي . فمثلا لا يتجمد ماء البحر عند درجة الصفر المئوي بل يتجمد عن درجة حرارة اقل بقليل من ذلك وبصورة عامة تنخفض درجة الانجماد الماء او أي سائل اخر اذا أضيفت اليه مادة مذابة غير متطايرة.

يوضح الشكل 12-11 العلاقة ما بين درجة الحرارة والضغط للسائل النقي وللمحلول. ويتضح من الشكل الانخفاض الحاصل في درجة انجماد المحلول كنتيجة لانخفاض الضغط البخاري للمحلول .



شكل 12-11 علاقة البخاري للماء النقي والمحلول مع درجة الحرارة وبيان الانخفاض في درجة انجماد المحلول

يتناسب هذا الانخفاض في حالة المحاليل المخففة تتناسبا طرديا مع درجة تركيز المحلول . عند ما يتجمد المذيب النقي يكون للمذيب السائل والمذيب المتجمد نفس الضغط البخاري ويظلان في حالة اتزان فيما بينهما . وطبقا لظرف التوازن

حيث ان هو الجهد الكيميائي للمذيب في المحلول و () وهو الجهد الكيميائي للمادة الصلبة . وبما ان المادة الصلبة نقية لذلك فان لايعتمد على تغير تراكيز المكون وفي المعادلة 12-47 فان T هي درجة حرارة التوازن وهي درجة انجماد المحلول . وكما يتضح من المعادلة فان T هي دالة الضغط والكسر المولي للمذيب في المحلول X فاذا كان الضغط ثابتا فعندما تكون T دالة لقيمة XA فقط واذا كان المحلول مثاليا فان T . PA. XA في المحلول يمكن ان تمثل بالصورة الاتية –

وعند تعويض المعادلة 12-48 تصبح المعادلة 12-47 بالشكل الاتي :-

وبإعادة ترتيبها يصبح شكل المعادلة كالاتي :

بما ان تمثل الجهد الكيميائي النقي وبطريقة مشابهة للمعادلة 12-25 نحصل على

حيث ان هي طاقة كيبس المولارية لانصهار المذيب النقي عند درجة حرارة T وبذلك فان المعادلة 12-50 يمكن إعادة كتابتها بالشكل الاتي :-

وعند تفاصيل المعادلة بالنسبة الى T وبثبوت الضغط نحصل على

وباستخدام معادلة كيبس والتي تم ذكرها بالمعادلة 12-28 وتعويضها بالمعادلة 12-53 نحصل على

تمثل انثالبية الانصهار بالنسبة للمذيب النقي وهي لا تعتمد على T بمدى معقول من درجات الحرارة وبذلك فان المعادلة 12-54 يمكن إعادة كتابتها بشكل اخر عند تكاملها من TF وهي درجة انجماد المذيب النقي ( حيث ان XA=1) الى درجة الحرارة T حيث يكون السائل النقي ( المذاب ) باتزان مع المذيب النقي في المحلول وعند كسر مولي معين :

المعادلة 12-55 تعبر عن علاقة الكسر المولي للمذيب ( AX) مع درجة انجماد المحلول المثالي وكذلك مع درجة انجماد المذيب النقي :-

وكما اوضحنا سابقا بالفقرة 12-5-2 بالنسية الى التقريب وباستخدام نفس الخطوات نحصل على :

ولذلك بالطريقة السابقة نفسها يمكن ان تبسط المعادلة 12-57 بإدخال ثابت يسمى ثابت الانخفاض في درجة الانجمادkf

Freezing point depression constant او يسمى كذلك cryoscopic constant والذي يساوي

حيث تصبح المعادلة 12-58

وكذل يمكننا بهذه الطريقة حساب الوزن الجزيئي للمذاب وكما يأتي

12-6-4 الضغط التناضحي Osmotic pressure

باستخدام الأفكار والمبادئ التي جاءت بها النظرية الحركية للغازات يمكن ان نستنتج استنتاجا هاما فيما يتعلق بخليط غازي يتكون من غازين او اكثر – وقد كان العالم دالتون اول من وضع هذا الاستنتاج بقانون علمي يعرف اليوم دالتون للضغوط الجزئية الذي ينص على

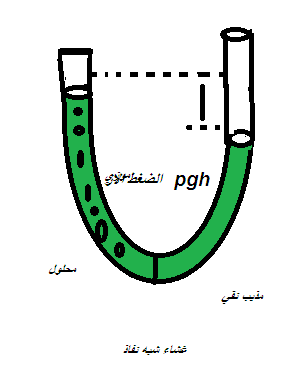
( ان الضغط الكلي لخليط من الغازات المثالية يساوي مجموع الضغوط التي يسببها كل من هذه الغازات على وحده )

ولنفرض ان كميات معينة من كل غاز النتروجين والهيدروجين والاوكسجين قد وضعت داخل وعاء حجمه v ولنفرض كذلك ان كمية نفسها من غاز النتروجين اذا وضعت بمفردها في نفس الوعاء ستولد ضغطا . مقداره Pn2 بالطريقة نفسها نعد Ph2و po2 الضغطان اللذان يسبها كل من غازي الهيدروجين والاكسجين على التوالي ولذلك وطبقا لقانون دالتون ان فان الضغط الكلي p لخليط هذه الغازات يساوي

P=PN2+PH2+PO2 12-61

ويتضح من ذلك ان أي من الغازات الثلاثة لا يتأثر من ناحية الضغط بوجود الغازين الاخرين . يلاحظ أيضا ان القانون لا يحتوي اية كمية تعتمد على نوع الغاز لذلك ان مولا واحد من النتروجين مضافا الى مول واحد من الهيدروجين في الوعاء يولدان نفس الضغط الذي يولده مولان من أي غازي النتروجين او الهيدروجين. بما ان النظرية الحركية للغازات تنطق على حركة الجسيمات الفردية لذلك فانه من المتوقع اذن. ان قانون الغاز المثالي ينطبق على المحاليل الجزيئية والمحاليل الغروية على حد سواء ويمكن اذن ان الجزيئات المذابة لتكوين محلول مخفف يجب ان تسلك سلوك الغاز المثالي وقد ثبت ان ذلك صحيح ويؤدي الى ما يعرف بالضغط التناضحي Osmotic pressure.

لدراسة الضغط التناضحي يستخدم مقياس التناضحي الذي يتكون من حيزين يفصلهم غشاء نصف نفاذ Semipermeable . رقيق جدا كما هو مبين في الشكل 12-12 وتستخدم مقايس مقاييس التناضحي الحديثة الواحا رقيقة جدا من البلاستيك تنفخ في المذيب المستخدم لتحضير المحلول المراد قياسه ولكنها لا تذوب فيه ويجب ان يتم اختيار الغشاء بدقة فائقة بحيث يسمح ان تمر من خلاله جزيئات المذيب ولا تمر من خلاله جزيئات المذاب ولذلك يسمى هذا الغشاء شبة النفاذ .



شكل 12-12 مقياس الضغط التناضحي

عندما يملا الجهاز المبين في شكل 12-12 كما هو موضح وتعدل المستويات الحيزين يتغير وضعهما في نهاية الامر حتى يصل الى حالة اتزان وذلك جزيئات المذيب تنفذ من خلال الغشاء. وتستمر هذه العملية حتى يصبح ضغط المذيب متساويا على جانبي الغشاء ويجب ملاحظة ان جزئيات المذاب لا تمر خلال الغشاء نصف النفاط ويصل النظام الى حالة اتزان فقط عندما يتساوى ضغط المذيب على الجانبين .

ان سريان المذيب النقي الى المحلول خلال الغشاء شبة نفاذ يحصل بصورة تلقائية وذلك لان الجهد الكيميائي للمذيب يكون اقل في المحلول الأكثر تركيزا نتيجة لوجود المذاب .

لنفرض ان الضغط على الغشاء نتيجة لجزيئات المذيب هو ps بينما الضغط في الجانب الايسر من الغشاء ناتج من المذيب فضلا عم جزيئات المادة المذاب فضلا عن جزيئات المادة المذابة ولنرمز الى الضغط بالرمز II فعندما تطبيق قانون دالتون نجد ان الضغط الكلي على الجانب الايسر مساو الى الضغط على جانب الايسر ويساوي +PS .

ولكن الضغط على الجانب الأيمن ناتج من المذيب النقي فقط وهو أيضا يساوي PS وطالما ان هناك توازنا لذلك فان الضغط على الجانب الأيمن يساوي ps .

وكما يتضح ان هناك فرقا في الضغط الكلي على جانبي الغشاء ويسمى هذا الفرق في الضغط على جانبي الغشاء التناضحي .

يمكن قياس الضغط التناضحي الذي عبارة عن ضغط المادة المذابة باستخدام مقياس ضغط التناصح وذلك بقياس الارتفاع h في الشكل 12-16وحيث ان الضغط التناضحي يساوي الفرق في الضغط اذن فان :-

*حيث p تمثل كثافة المحلول المخفف جدا ( يمكن علميا اهمال الفرق بين كثافي المحلول والمذيب ) وطبقا الى القانون العام للغاز المثالي .وبما ان المحلول مخفف جدا فلذلك يمكن الاستعاضة عن الضغط التناضحي ولذلك يمكن كتابة المعادلة العامة للغازات بالشكل الاتي :-*

حيث n تمثل عدد مولات المادة المذابة في الحجم v فاذا رمزنا للوزن الجزيئي m فان :-

علما بان m وهي كتلة المادة المذابة في الحجم v وتبسيط المعادلة 65-12 نحصل على :-

ولكن هو تركيز المحلول ولنفرض عن هذا التركيز بالرمز c فان الضغط التناضحي يساوي

وكما نرى من المعادلة 12-68 أعلاه فان الضغط التناضحي يكون كبير إذا كان الوزن الجزيئي للمذيب صغيرا. وهكذا باستخدام مقياس الضغط التناضحي والمعادلة 12-67 يمكن إيجاد الوزن الجزيئي المادة المذابة بحل المعادلة نسبة الى

M بالشكل الاتي :-

وعليه يمكن إيجاد الوزن الجزيئي M وذلك بقياس الضغط التناضحي لمحلول معلوم التركيز ويجب هنا ان يكون التركيز قليلا بدرجة كافية حتى تمتلك جزيئات المادة المذابة سلوك الغاز المثالي وتستخدم الازموميترات عادة لقياس الاوزان الجزيئية للجزيئية للجزيئات الكبيرة في المدى من 5000 الى بضع ملايين