

الفصل الرابع

المحاليل Solutions

المحاليل هي مخاليط متجانسة homogeneous mixtures يمكن ان تختلف نسب مكوناتها ، وبذلك تختلف عن المركب الكيميائي .

ويمكن تقسيم المحاليل الى الأتواع الآتية :

- ١ - غازات في غازات : مثل الهواء الجوى .
- ٢ - غازات في سوائل : مثل المياه الغازيه .
- ٣ - غازات في مواد صلبة : مثل مسحوق الفحم في كمات الغازات السامه .
- ٤ - سوائل في سوائل : مثل مخلوط الماء والكحول .
- ٥ - مواد صلبه في سوائل : مثل محاليل الاملاح .
- ٦ - مواد صلبه في مواد صلبه : مثل السبائك المختلفه .

محاليل الغازات في الغازات :

وهذه المحاليل يحكمها قانون دالتون للضعفوط الجزئيه .

محاليل الغازات في السوائل :

يدوب الغاز في السائل، وتحكم درجة الذوبان طبيعة كل من السائل والغاز ، وكذلك درجة الحرارة وضغط الغاز . بعض الغازات قابليتها للذوبان في الماء كبيره ، وهى الغازات التى تتفاعل كيميائياً مع الماء مثل غاز النشادر NH_3 .

وكلوريد الايدروجين HCl وثاني اكسيد الكبريت SO₂ وغيرها . وهناك غازات اخرى ذوبانها في الماء ضعيف مثل غازات الاوكسجين والنتروجين والايديروجين وغيرها .

• قانون هنرى لذوبان الغازات في السوائل Henry's law

« عند ثبوت درجة الحرارة، يتناسب وزن الغاز الذائب في حجم معين من المذيب السائل liquid solvent مع ضغط الغاز فوق السائل ».

$$m \cdot P \text{ or } m = K \cdot P \text{ or } \frac{m}{P} = K$$

حيث m وزن الغاز الذائب في وحدة الحجم من السائل ، P ضغط الغاز فوق السائل ، K ثابت التناسب .

وعلى ذلك لو ضوعف الضغط P فان وزن الغاز الذائب يتضاعف كذلك ومضاعفة ضغط الغاز يضاعف كثافته كذلك . فاذا كانت كثافة الغاز هي d عند الضغط P فانها تصبح $2d$ عند الضغط $2P$.

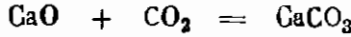
ويكون حجم الغاز الذائب عند الضغط P هو $v = \frac{m}{d}$ ، كما أن حجم الغاز الذائب عند الضغط $2P$ هو $v = \frac{2m}{2d}$ أى ان ، عند درجة الحرارة الثابتة تذيب كمية معينة من المذيب السائل نفس الحجم من الغاز عند اى ضغط .
أى ان الحجم الذائب لا يعتمد على ضغط الغاز فوق السائل .

وقانون هنرى صحيح قى حالة الغازات شحيحة الذوبان فى المذيب . أى فى حالة المحاليل المخففة جداً .

الغازات في المواد الصلبة :

يمكن للمادة الصلبة ان تأخذ الغازات على اشكال مختلفة :

١ - يحدث اتحاد كيميائي كما في حالة ثاني اكسيد الكربون واكسيد الكالسيوم



٢ - قد يذوب الغاز في المادة الصلبة ويعطى مخلوطاً متجانساً homogeneous mixture كما في حالة الايدروجين ومعدن البلايوم .

٣ - يبقى الغاز ملتصقاً على سطح المادة الصلبة وتسمى تلك الظاهره الادمصاص adsorption لتمييزها عن الامتصاص absorption حيث يكون التوزيع متساوياً تقريباً كما في حالة امتصاص الماء بواسطة قطعة من الاسفنج . وهذه الظاهرة قد تكون إدمصاصاً طبيعياً physical adsorption وقد تكون إدمصاصاً كيميائياً chemical adsorption . وهذه الظاهرة تفسر عمل الكثير من المواد المساعدة في التفاعلات الغازية (contact catalysts) .
والعوامل المؤثرة على الادمصاص هي :

١ - طبيعة الغاز : يكون الادمصاص أكبر ما يمكن في حالة الغازات الأكثر قابلية للاساله .

٢ - طبيعة المادة الصلبة : يزيد الادمصاص على المادة الصلبة كلما زادت مساحتها ، حيث ان مساحة السطح المعرض للغاز تكون كبيرة . فثلايستعمل مسحوق الفحم المنشط activated charcoal في كمامات الغازات ، كما انه يستعمل صناعياً لفصل الغازات القابله للاساله عن غيرها عن طريق الادمصاص .

٣ - درجة الحرارة : ارتفاع درجة الحرارة يقلل من الادمصاص حيث أن الادمصاص يكون عادة طارد للحرارة. وحسب قاعدة لو تشارتيليه يزيد التبريد من الادمصاص وارتفاع درجة الحرارة يطرد الغاز الموجود على المادة الصلبة. ويستفاد من ذلك في إحداث درجة عالية عن التفريغ high vacuum حيث تزال الآثار القليلة من الهواء في الجهاز المراد تفريغه عن طريق مسحوق الفحم المنشط المبرد بالنتروجين السائل .

٤ - الضغط : عند درجة الحرارة الثابتة نجد أن وزن الغاز المدمص adsorbed بواسطة وزن معين من المادة الصلبة يزيد بزيادة ضغط الغاز . ولكنه لا يتناسب طردياً معه ، بل تمثل الزيادة بالمعادلة :

$$\frac{x}{m} = K P^n$$

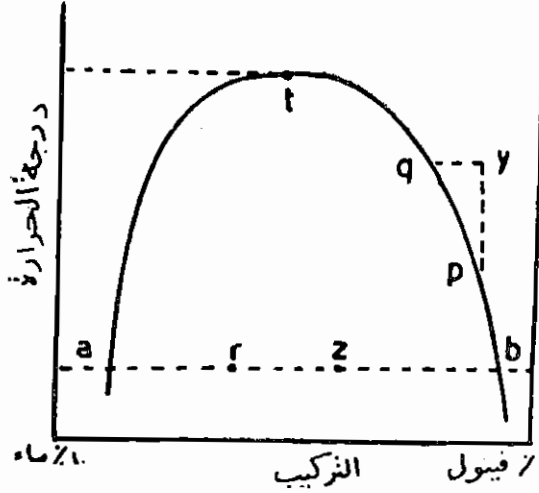
حيث x هو وزن الغاز ، m وزن المادة الصلبة ، P ضغط الغاز ، k ، n ثابتان يتوقفان على درجة الحرارة ونوع الغاز والمادة الصلبة. وتتراوح قيمة n بين صفر وواحد صحيح .

السوائل في السوائل :

عند رج سائلين مع بعضهما تحدث حالة من ثلاثة :

- ١ - يمتزج السائلان تمام الامتزاج completely miscible liquids .
- ٢ - لا يمتزج السائلان completely immiscible liquids .
- ٣ - يمتزج السائلان امتزاجاً محدوداً partially miscible liquids .

السؤال ذات الامتزاز المحدود :



شكل (١٥)

إذا احضرنا تسعة أنابيب اختبار ووضعنا في الأولى جرام واحد من الماء وتسعة جرامات من الفينول والثانية جرامان من الماء وثمانية جرامات من الفينول وهكذا فإن الأنبوبة الأخيرة يكون بها تسعة جرامات من الماء وجرام واحد من الفينول .

برج هذه الأنابيب نلاحظ تكون طبقتين من السائل في كل أنبوبة وتكون إحدى الطبقتين محلول مشبع من الماء في الفينول والأخرى محلول مشبع من الفينول في الماء . ويرفع درجة حرارة هذه الأنابيب تدريجياً مع الرج نلاحظ أن لكل أنبوبة درجة حرارة خاصة تختفي عندها الطبقتان وتصبحان محلولاً واحداً متجانساً .

وبتمثيل النتائج بيانياً نحصل على الشكل (١٥) . الاحداثى الأفقى في الشكل يمثل تركيب المخلوط والاحداثى الرأسى يمثل درجة الحرارة والمخطط البياني في الواقع يمثل خطين يلتقيان عند النقطة ϵ . الخط اليمين منهما ϵ يمثل تغير تركيب المحلول

المشبع من الماء في الفينول مع درجة الحرارة . والنخط الأيسر t_a يمثل تغير تركيب المحلول المشبع من الفينول في الماء مع درجة الحرارة . ويسمى النخطان خطى الذوبان $solubility\ curves$.

وعلى ذلك فإن أى نقطة على النخط البيانى تمثل محلولاً مشبعاً من أحد المكونين للمخلوط في الآخر عند درجة حرارة معينة . وأى نقطة خارج النخط البيانى تمثل محلولاً غير مشبع . فمثلاً النقطة y تمثل محلولاً غير مشبع من الماء في الفينول عند درجة حرارة معينة، فإذا بردنا المخلوط فإن درجة ذوبان الماء في الفينول تقل تدريجياً وبذلك يقترب محلول الماء في الفينول من درجة التشبع حتى تصل إلى النقطة p حيث يصبح الخليط محلولاً مشبعاً من الماء في الفينول . ولو إنخفضت درجة الحرارة عن ذلك فإن المخلوط ينفصل إلى طبقتين ويصبح غير متجانس $Heterogeneous$.

ولو أضفنا للخليط الذى يمثل تركيبه بالنقطة y مع ثبوت درجة حرارته كميات من الماء ، فإن تركيب الخليط يتغير في اتجاه xy مع بقاء الخليط متجانساً وعند النقطة q يصبح الخليط محلولاً مشبعاً من الماء في الفينول . ولو استمرت إضافة الماء يصبح الخليط غير متجانس وينفصل الى طبقتين .

ولو بدأنا بإضافة الفينول الى الماء عند درجة ٢٠°م نحصل على محلول غير مشبع من الفينول في الماء . وباستمرار اضافة الفينول نصل الى النقطة a حيث نحصل على محلول مشبع من الفينول فى الماء . وبإضافة أى مقدار من الفينول بعد ذلك يصبح الخليط غير متجانس وينفصل إلى طبقتين كل منهما تمثل محلولاً مشبعاً . فالنقطة a تمثل تركيب المحلول المشبع من الفينول فى الماء . والنقطة b تمثل تركيب المحلول المشبع من الماء فى الفينول . وأى خليط يمثل تركيبه بنقطة

على الخط المتقطع في داخل الشكل $abcd$ يعطى طبقتين تركيبها b و a بصرف النظر عن تركيب الخليط ، فالنقطة z أو النقطة r يعطيان نفس المحلولين المشبعين ، ولكن نسبة كل منهما للآخر تختلف . فمثلا في حالة الخليط z نجد أن التركيب الكلي يمثل بالنقطة z :

$$\frac{b z}{a z} = \frac{\text{وزن طبقة الفينول في الماء}}{\text{وزن طبقة الماء في الفينول}}$$

في حين أنه في حالة الخليط r ، فإن التركيب الكلي يمثل بالنقطة r :

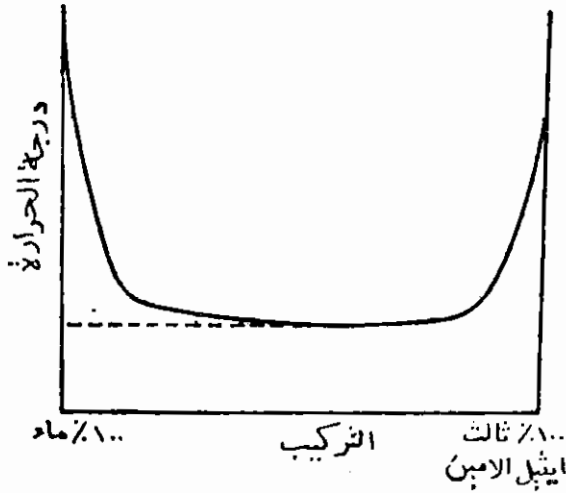
$$\frac{b r}{a r} = \frac{\text{وزن طبقة الفينول في الماء}}{\text{وزن طبقة الماء في الفينول}}$$

وعند النقطة t يتقابل خطى الذوبان . وأي خليط مهما كان تركيبه يعطى محلولاً متجانساً عن درجة حرارة t أو أعلى منها . أي ان الماء والفينول عند درجة الحرارة t أو اعلى منها يصبحان تامي الامتزاج .

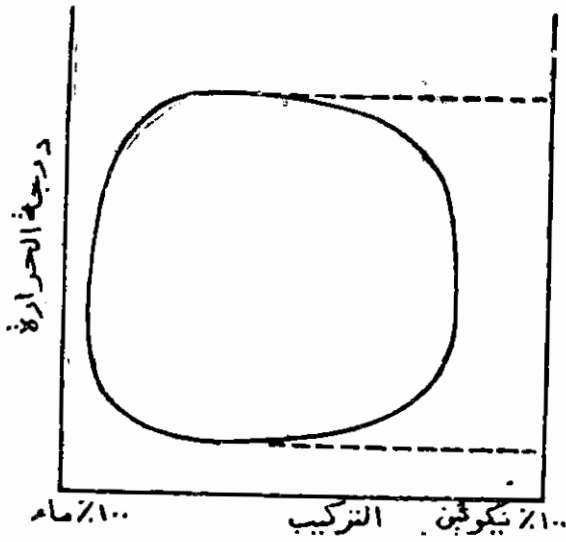
وتسمى النقطة t درجة الذوبان الحرجة **critical solution temperature** و تركيب الخليط الذي تمثله النقطة t يسمى التركيب الحرج **critical composition** .

وقد تكون لدرجة الذوبان الحرجة نهاية صغيرة كما في حالة ثالث إيثيل الامين **triethylamine** والماء شكل (١٦) .

وقد يكون للخليط درجتان حرجتان ، إحداها نهاية كبيرة والآخرى نهاية صغيرة كما في حالة النيكوتين والماء شكل (١٧) .



شكل (١٦)



شكل (١٧)

ضغط البخار للمخاليط من سائلين :

Vapour pressures of binary liquid mixtures

السوائل تامة الامتزاج :

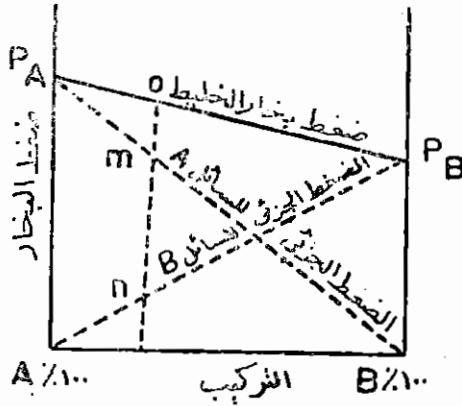
إذا اضيف السائل A الى السائل B فإنه، في الحالة المثالية ideal solution ،

لا يتسبب عن ذلك اى تغيير فى قوة التجاذب بين جزيئات A ، او بين جزيئات B ، وعلى ذلك نجد ان لكل من السائلين ضغط بخارى جزئى يتناسب مع الكسر الجزيئى للسائل فى الخليط .

فى حالة المحاليل المثالية نجد :

$$P'_A = P_A N_A \quad , \quad P'_B = P_B N_B$$

حيث P_A ، P_B هما ضغطى بخار السائلين A ، B النقيين و P'_A ، P'_B هما الضغطين الجزئيين لنفس السائلين فى الخليط عندما يكون الكسرين الجزئيين N_A ، N_B .

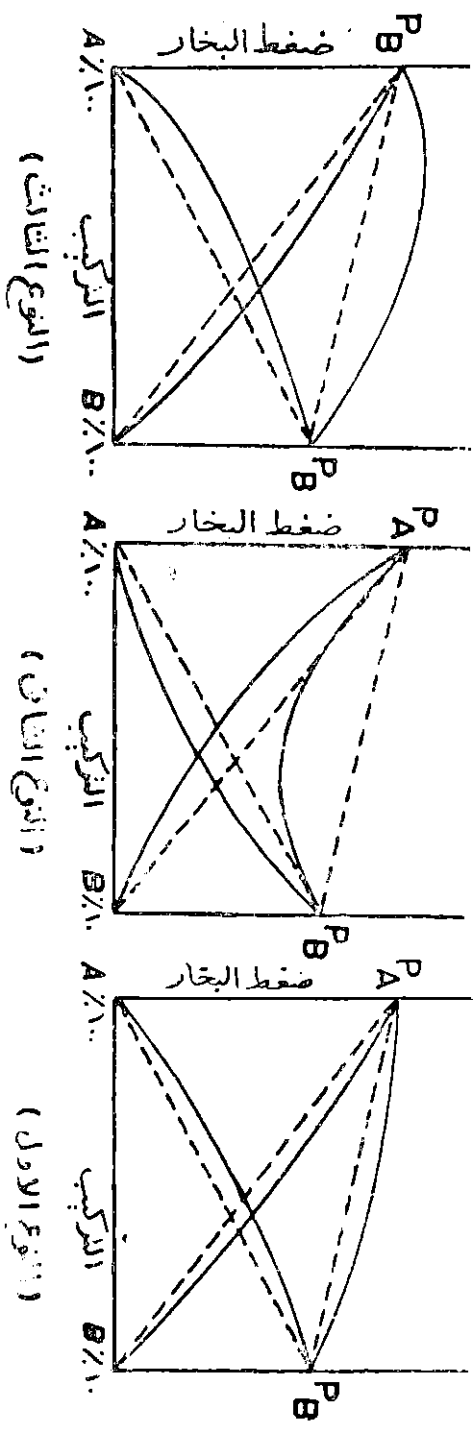


شكل (١٨)

ويصبح ضغط بخار الخليط : P

$$P = P'_A + P'_B$$

وفى الشكل (١٨) نجد أن ضغط البخار الجزئى للسائل A عند أى تركيب للخليط



يمثل بالخط المتقطع BPA ، وبالمثل الخط APB يمثل تغيير الضغط الجزئي لبخار السائل B مع تركيب الخليط . وعند التركيب x نجد أن ضغط البخار الجزئي للسائل A هو mx و ضغط البخار الجزئي للسائل B هو nx . ويصبح ضغط البخار الكلي px حيث $px = mx + nx$.

المحاليل المثالية من هذا النوع قليلة جدا وهي عادة مكونة من سوائل لها تركيب كيميائي متشابه مثل البنزين والتولوين أو الكلور وبنزين والبرومو بنزين . وينحرف عادة خليط السائلين عن الحالة المثالية شكل (١٩) . ويكون هذا الانحراف إما بزيادة التجاذب بين الجزيئات A و B عنها بين جزيئات A وبعضها ، أو جزيئات B وبعضها . وبذلك تقل الضغوط الجزئية للسائلين A و B في الخليط عن الحالة المثالية (النوع الثاني) . أو يقل التجاذب بين جزيئات A وبعضها وجزيئات B وبعضها نتيجة لوجود السائلين في الخليط وفي هذه الحالة يزيد ضغط البخار الجزئي لكل من السائلين في الخليط عن الحالة المثالية (النوع الثالث) .

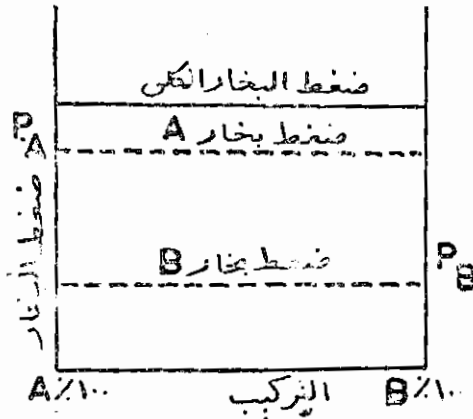
النوع الأول : وفيه يكون خطى الضغوط الجزئية منحنين قليلا ولكن الضغط الكلي عند أى تركيب يقع بين ضغطى كل من السائلين النقيين .

النوع الثانى : وفيه يكون خطى الضغوط الجزئية مقوسين إلى أسفل ويكون للضغط الكلي نهاية صغرى عند تركيب معين وليكن C . ومثله الأستون والكلور فورم أو حامض الكبريتيك والماء .

النوع الثالث : وفيه يكون خطى الضغوط الجزئية مقوسين إلى أعلى ويكون للضغط الكلي نهاية عظمى عند التركيب D . ومثله الماء والكحول الايثيلي .

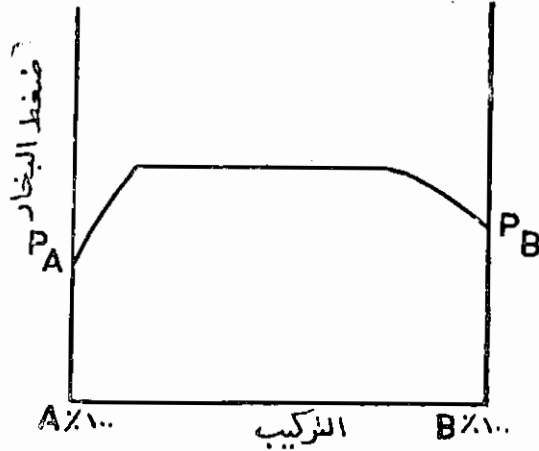
السوائل عديمة الامتزاج : Completely immiscible liquids :
 عند ما نخلط سائلي A ، B لا يمتزجان مطلقا ، فان وجود أى السائلين لا تأثير له على خواص الآخر . ولكل منهما ضغطه البخارى (شكل ٢٠) ويكون الضغط الكلى للاخيلط . مجموع ضغطى بخار كل من السائلين النقيين .

$$P = P_A + P_B$$



شكل (٢٠)

السوائل محدودة الامتزاج : Partially miscible liquids :
 فى الشكل (٢١) نجد أن ضغط بخار السائل A هو P_A . وبإضافة السائل B إلى A يزيد ضغط البخار فى إتجاه PAC حتى يصل التركيب C ويصبح محلولاً مشبعاً من B فى A . ويبدأ بعد ذلك ظهور الطبقة الأخرى التى تمثل محلول مشبع من A فى B وتمثل بالتركيب D . كذلك إذا بدأنا بالسائل B ، كان ضغط بخاره P_B ، وبإضافة السائل A يزيد ضغط البخار فى إتجاه PB حتى نصل إلى النقطة D حتى نحصل على محلول مشبع من A فى B ويبدأ ظهور الطبقة الأخرى المثلثة بالتركيب C . وعندئذ يكون ضغط البخار ثابتاً مع تغيير التركيب بين C ، D .

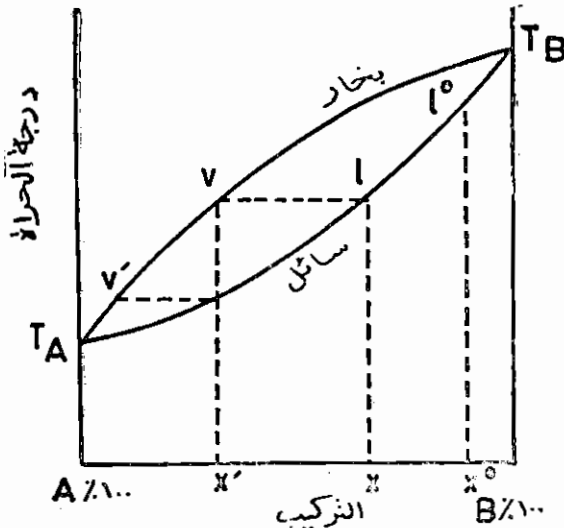


شكل (٢١)

The distillation of binary liquid mixtures من سائلين تقطير الاخاليط

تقطير السوائل تامة الامتزاج :

في الحالة المثالية ، حيث ضغط البخار الكلي يقع دائما بين ضغطي بخار السائلين النقيين المكونين للاخاليط ، بعكس وضع المخطوط البيانيه التي تمثل تغير درجات الغليان مع التركيب ، حيث أن السائل ذو الضغط البخاري الأعلى تكون درجة غليانه هي الأقل وهكذا .

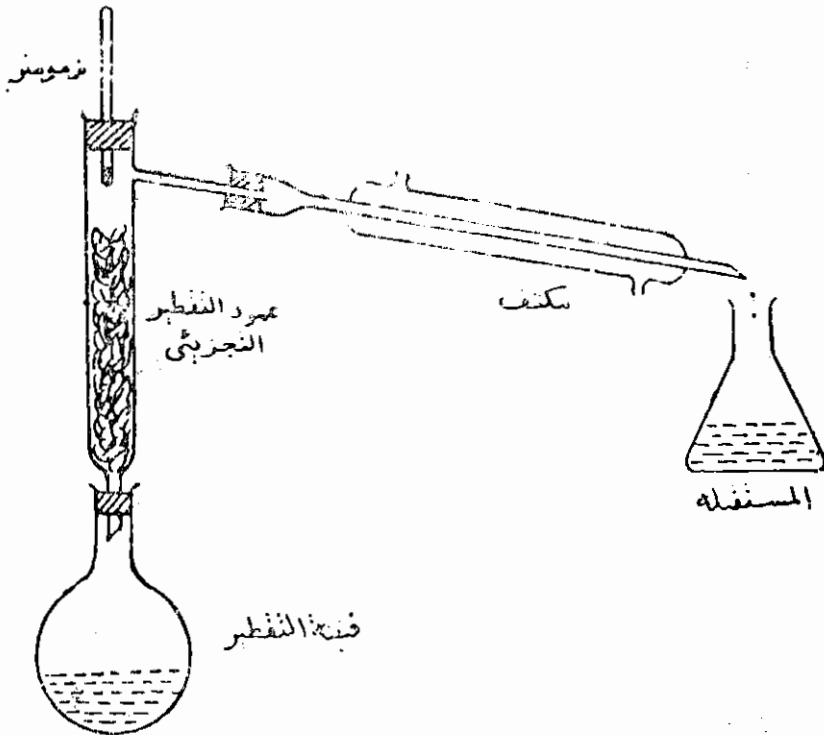


شكل (٢٢)

نلاحظ في الرسم البياني (شكل ٢٢) أن هناك خطين بيانيين أحدهما يمثل تغيير تركيب السائل مع درجة الحرارة ، والآخر يمثل تغير تركيب البخار مع درجة الحرارة والسبب في ذلك أنه عند درجة الحرارة الواحدة يختلف تركيب البخار عن السائل الذي يتبخّر منه ولا يتلقى الخطان الا في نقطتين يكون فيها السائلان هما A ، B النقيان حيث يصبح البخار والسائل تركيبها واحد .

فاذا كان تركيب الخليط هو x ، بالتسخين يبدأ في الغليان عند 1 ويكون تركيب بخاره عند نفس درجة الحرارة هو v . وحيث أن التركيب v يحتوي على كمية أكبر من السائل الاكثر تطايرا A (درجة غليانه اقل) فان المتبقى في الحالة السائلة ترتفع درجة غليانه إلى 1° ويصبح تركيبه x أى يصبح به كمية أكبر من السائل الاقل تطايرا B .

لو بردنا البخار الذي تركيبه v فانه يعطى سائلا بنفس التركيب x يغلي عند 1° (درجة غليان أقل) ويعطى بخارا v به كمية أكبر من A ، وهكذا .



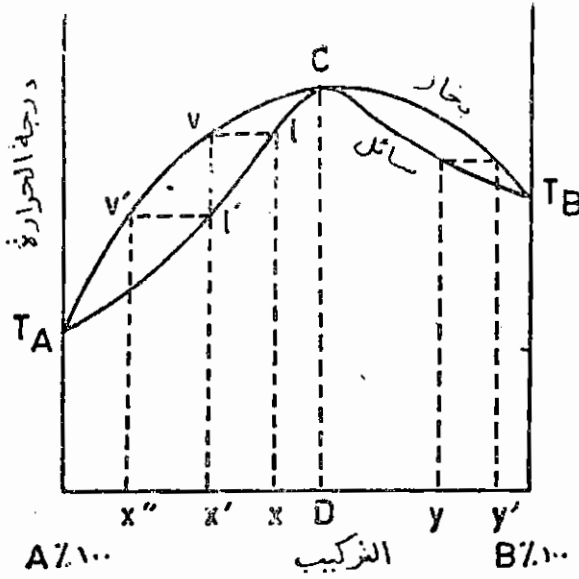
شكل (٢٣)

أى أنه بتكرار عمليات التقطير وجمع البخار ثم التقطير ثانية وهكذا يمكن فصل السائل A عن السائل B . وعملية التقطير هذه تسمى التقطير التجزيئي fractional distillation ، وتصبح عملية سهلة باستعمال عمود التقطير التجزيئي . fractionating column

ويتكون جهاز التقطير شكل (٢٣) من قنينة التقطير distilling flask وعمود التقطير ثم مكثف condenser والمستقبلة receiver . وعمود التقطير التجزيئي عبارة عن أنبوبة زجاجية تحتوي على كرات زجاجية أو كسر أنابيب زجاجية أو نتوءات من جدار الأنبوبة الزجاجية إلى الداخل ، الغرض منها زيادة السطح المعرض للابخرة المتصاعدة .

فإذا سخن الخليط في قنينة التقطير ترتفع درجة حرارته حتى يصل إلى درجة الغليان الذي يحددها تركيب الخليط وعندئذ يتصاعد بخار يحتوي على كمية أكبر من السائل الأكثر تطايرا A . وعند ما يقابل هذا البخار السطح البارد في عمود التقطير التجزيئي يتكثف إلى سائل بنفس تركيبه ويبدأ في الرجوع إلى قنينة التقطير فيقابل في طريقه الأبخرة الساخنة وترتفع درجة حرارته ثانية حتى يصل إلى درجة غليانه (أقل من درجة الغليان السابقة حيث أن به كمية أكبر من السائل A) . وهكذا حتى المنطقة العليا من عمود التقطير التجزيئي حيث تكون الأبخرة المتصاعدة عبارة عن بخار السائل A فقط (هذا إذا كان طول العمود كافيا) . ويستدل على ذلك من درجة الحرارة المقيدة على الترمومتر بأعلى العمود التي يجب أن تكون درجة غليانه للسائل A النقي . ويكثف البخار في المكثف ويتجمع في المستقبلة . في حين يبقى السائل B في قنينة التقطير .

وفي حالة المزيج من النوع الثاني (شكل ٢٤) حيث ضغط البخار الكلي له نهاية

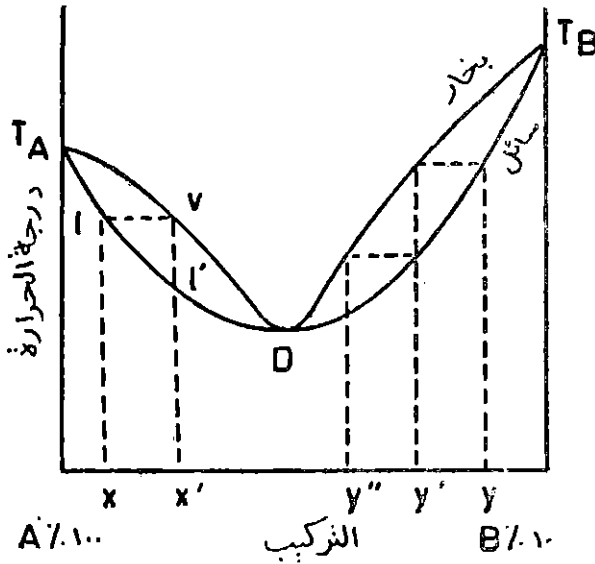


شكل (٢٤)

صغرى عند التركيب C ، نجد أن الخليط بهذا التركيب له درجة غليان عظمى عند ما يلتقي خطا البخار والسائل . ولو بدأنا الخليط بالتركيب x ورفعنا درجة حرارته فإنه يغلي عند I ويعطى البخار v تركيبة هو x غنى بالسائل A الأكثر تطايراً ، في حين يزيد تركيز B في السائل الباقي في قنينة التقطير . وبإكمال التقطير حتى نهايته نحصل على السائل A في المستقبلة ، أما ما يبقى في قنينة الغليان فهو خليط بالتركيب C ، يغلي عند درجة حرارة ثابتة ويسمى الخليط ثابت الغليان constant boiling mixture أو azeotropic mixture . وإذا بدأنا بخليط تركيبة y ورفعنا درجة حرارته فإنه يغلي عند درجة الغليان المناسبة له ويعطى بخاراً تركيبة y به كمية أكبر من السائل B . ولو استمر التقطير التجزيئي حتى نهايته نحصل على السائل B التي في المستقبلة ويبقى السائل ثابت الغليان بالتركيب C في قنينة التقطير .

ولو كان الخليط بالتركيب D فإنه يغلي عند C ويعطي بخارا بنفس التركيب حيث أن هذا الخليط هو الخليط ثابت الغليان .

في حالة خليط من النوع الثالث (شكل ٢٥) نجد أن الخليط له درجة غليان صغرى عند التركيب D ولو بدأنا بخليط بالتركيب x ورفعنا درجة حرارته فإنه يغلي عند I ويعطي بخار تركيبه v به زيادة من السائل B ويتغير تركيب السائل في قنينة التقطير ويقترب من السائل A وبانتهاء التقطير التجزيئي نحصل على السائل ثابت الغليان بالتركيب D في المستقبللة ويبقى في قنينة التقطير السائل A .

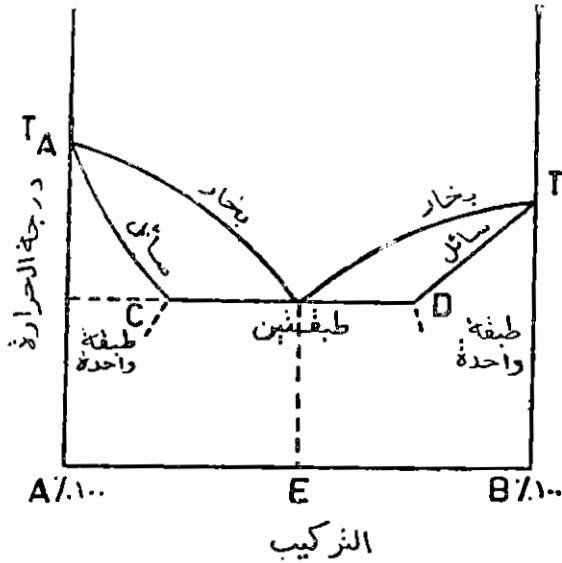


شكل (٢٥)

أما إذا كان تركيب الخليط هو Y فإن التقطير التجزيئي يعطي السائل ثابت الغليان في المستقبللة تركيبه D ونحصل على السائل B في قنينة التقطير .

لو كان الخليط تركيبه D فانه يغلي عند درجة الغليان الثابتة ويعطى بخارا بنفس التركيب ولا يمكن فصل السائلين A ، B منه .

ولعل من أهم التطبيقات الصناعية للتقطير التجزيئى هى العمليات التى تتم فى مصانع تقطير البترول حيث يقطر تقطيراً تجزيئياً بعد تنقيته فى أعمدة التجزئىء العاليه . ويستخرج من أعلى هذه الأعمدة المواد الهيدروكربونية hydrocarbons ذات الوزن الجزيئى الصغير ، ولذلك تكون درجة غليانها منخفضة وتخرج على الهيئة الغازية . كما يمكن أخذ أجزاء أخرى fractions عند مستويات مختلفة من عمود التجزئىء ، يزيد متوسط وزنها الجزيئى وتزيد تبعاً لذلك درجات غليانها كلما اقتربنا من قاع عمود التجزئىء . فيمكن استخراج البترين من مستوى عال من العمود يليه الكيروسين ثم السولار . ويبقى المازوت والمواد الاسفلتية فى أجهزة التقطير .



شكل (٢٦)

تقطير السوائل محدودة الامتزاج :

بين التركيب C ، D يوجد دائما طبقتين (شكل ٢٦) ، و بتقطير مثل هذا المخلوط فانه يغلي عند درجة الحرارة T . فإذا كان ترتيب المخاوط بين E ، C فانه يعطى بخارا تركيبه E يتكثف في المستقبلية . وحيث ان E به اكثر من السائل B عن الخليط الاصلى ، فان المتبقى في قنينة التقطير يقرب في تركيبه من A وتزيد درجة غليانه بالتدرج وفي النهاية نحصل على سائل تركيبه E في المستقبلية ويبقى السائل A النقي في قنينة التقطير .

ونفس الشيء يحدث في حالة مخلوط تركيبه بين E ، D ، فنحصل على E في المستقبلية ويتبقى السائل B النقي في قنينة التقطير .

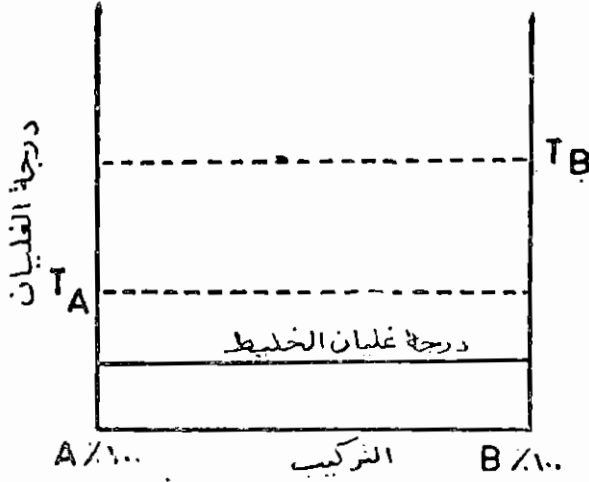
ونفس النتيجة التي نحصل عليها لو بدأنا بخليط مكون من طبقة واحدة فاذا كان تركيبه بين A ، C نحصل على E والسائل A النقي . وإذا كان تركيبه بين D ، B نحصل على E والسائل B النقي .

أي انه في حالة الخليط محدود الذوبان لا يمكن فصل A عن B بل نحصل دائما إما على A والسائل ذو درجة الغليان الثابتة تركيبه E ، او نحصل على B ونفس السائل E .

تقطير السوائل عديدة الامتزاج :

في حالة خليط من سائلين عديمي الامتزاج (شكل ٢٧) نجد أن درجة غليان الخليط أقل من درجة غليان كل منها . ودرجة الغليان ثابتة مادام كل من السائلين موجودا بصرف النظر عن التركيب .

ويستفاد من انخفاض درجة الغليان في مثل هذا الخليط. في تقطير كثير من



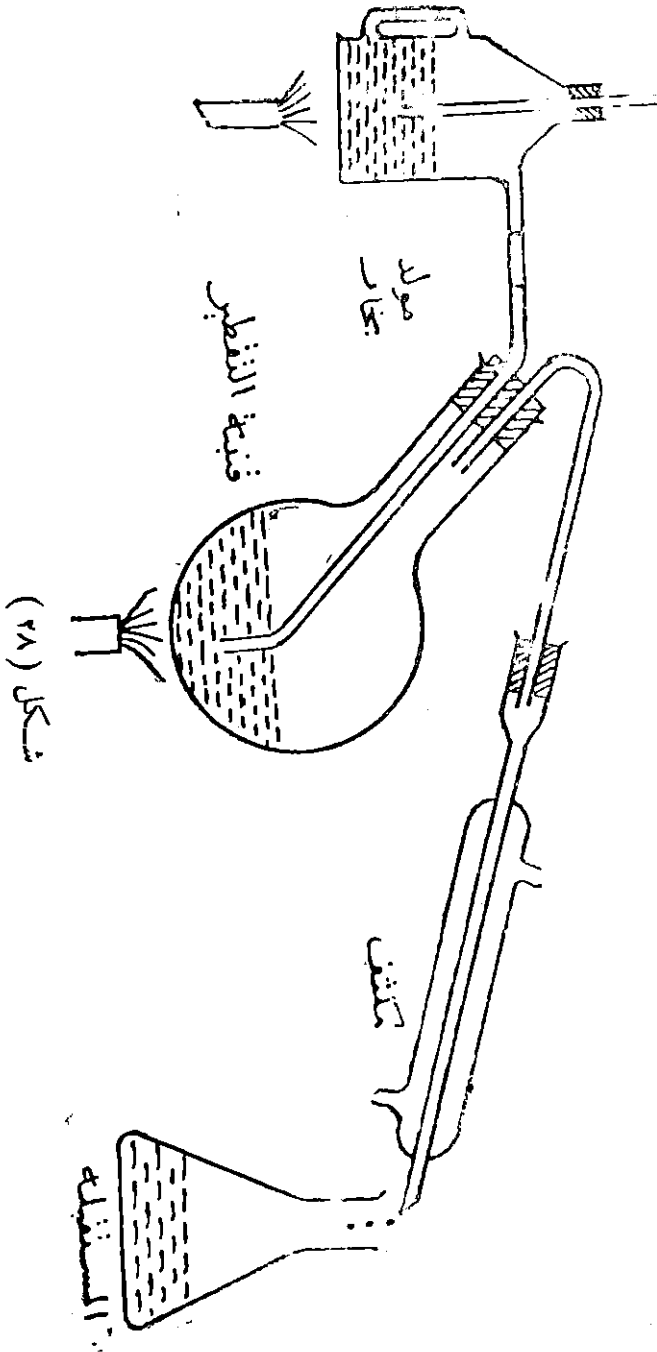
شكل (٢٧)

المواد العضوية التي لا تمتزج بالماء (شكل ٢٨) . كثير من هذه المواد قطرت تقطيراً عادياً فانها تتحلل أثناء التقطير لارتفاع درجة غليانها . ولكن في التقطير البخارى steam distillation تنخفض درجة الحرارة كثيراً ، بحيث لا يحدث أى تحلل للمركب العضوى . ويفصل المركب بعد ذلك من الماء عن طريق قمع الفصل Separating funnel .

إذا كان ضغط بخار الماء P_A و ضغط بخار المادة العضويه P_B نجد أن :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

حيث n_A ، n_B عدد جزيئات الماء والمادة العضويه في حجم معين من البخار ولكن .



$$n_A = \frac{w_A}{M_A} , n_B = \frac{w_B}{M_B}$$

حيث w هو وزن المادة بالجرامات ، M الوزن الجزيئي للمادة

$$\therefore \frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A \times P_A}{M_B \times P_B}$$

مثال :

خليط من بروموبنزين (وزنه الجزيئي ١٥٧) والماء يمكن تقطيره تحت الضغط الجوي عند درجة ٩٥.٥°م. وضغط بخار الماء عند هذه الدرجة ٦٤٦ مم.

أحسب تركيز الخليط المقطر .

$$P_A = 646 \text{ mm} \quad \therefore P_B = 760 - 646 = 114 \text{ mm}$$

$$M_A = 18 \quad M_B = 157$$

$$\therefore \frac{w_A}{w_B} = \frac{P_A \times M_A}{P_B \times M_B} = \frac{646 \times 18}{114 \times 157} = \frac{0.65}{1} \quad \text{or} \quad \frac{6.5}{10}$$

$$100 \times \frac{1}{1.65} = 61\% =$$

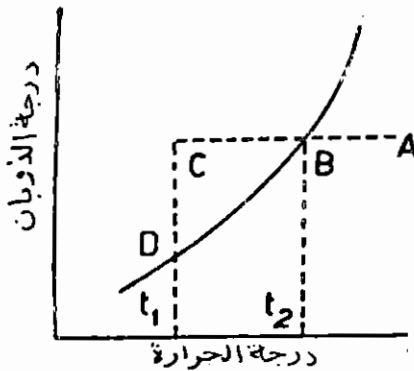
المواد الصلبة في السوائل :

بعض المواد الصلبة شحيحة الذوبان في الماء sparingly soluble . وبعضها

سريع الذوبان في الماء readily soluble . وتتميز درجة الذوبان في المحلول

solubility : ، عند درجة حرارة معينة ، بان تذاب المادة في الماء بالتجريك عند درجة الحرارة الثابتة حتى لا يذوب السائل أكثر مما به « ويبقى جزء من المادة الصلبة بدون ذوبان . ويكون المحلول عندئذ محلولاً مشبعاً saturated solution . وتحليل حجم معين من المحلول المشبع يمكن تعيين درجة الذوبان ويعبر عنها عادة بالجرام من المادة المذابة solute في ١٠٠ جرام من المادة المذيبة solvent .

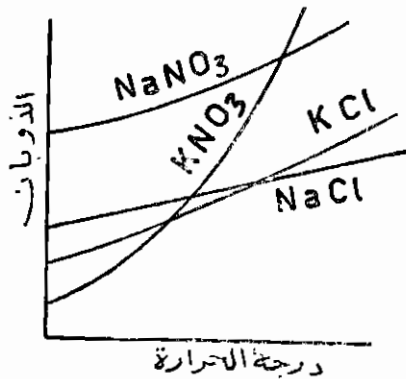
وتقل درجة الذوبان بانخفاض درجة الحرارة إذا كان المحلول المبرد مشبعاً فاما أن تنفصل الزيادة من المادة المذابة عن درجة الذوبان الجديدة ، أو يصبح المحلول فوق مشبع supersaturated . وهذه حالة غير ثابتة metastable state فيكفي عندئذ أن يرج المحلول أو يقلب أو تسقط فيه ذرة صغيرة من المادة الصلبة فتفصل الزيادة الذائبة في المحلول ويتحول إلى محلول مشبع من جديد . الشكل (٢٩) يمثل تغير درجة الذوبان لمادة صلبة في مذيب سائل كالماء مثلاً . ويلاحظ أن درجة الذوبان تزيد بارتفاع درجة الحرارة .



شكل (٢٩)

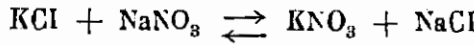
والمحلول A هو محلول غير مشبع وبتبريده تقل درجة الذوبان في حين أن تركيز المحلول ثابت ، أى أن المحلول يقترب تدريجيا من درجة التشبع ويصبح مشبعا عند النقطة B ودرجة الحرارة t_2 . وإذا استمر التبريد تحت ظروف تسمح بتكوين محلول فوق مشبع فإن تركيز المحلول فوق المشبع يصبح C عند درجة الحرارة t_1 . وإذا قلب المحلول ليعود إلى الحالة الثابتة *stable state* فإن الزيادة من المادة الصلبة تنفصل ، ويصبح تركيز المحلول ممثلا بالنقطة D ، حيث أنها درجة الذوبان عند نفس درجة الحرارة ، ولو حدث التبريد بعد النقطة B تحت ظروف تمنع تكون الحالة غير الثابتة فإن المادة الصلبة تنفصل تدريجيا ويقل تركيز المحلول ويكون مشبعا طول الوقت . أى ان التركيز يتبع خط الذوبان من B إلى D .

وعلى ذلك يمكن التلخيص بأن أى نقطة على الخط البياني تمثل محلولاً مشبعا عند درجة حرارة معينة . وأى نقطة أسفل الخط البياني تمثل محلولاً غير مشبع أما أعلى الخط البياني فتكون جميع المحاليل في حالة غير ثابتة أى تكون فوق مشبعا ويمكنها أن تفقد بسهولة جزءا من المادة الصلبة وتصبح محاليلاً مشبعا .



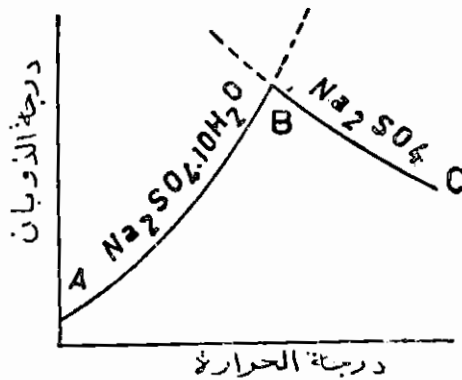
شكل (٣٠)

ويمكن أحيانا تحضير مواد هامة في الصنائه من مواد أخرى أقل أهمية عن طريق عمليات ذوبان بسيطه . وأحسن مثال لذلك تحضير نترات البوتاسيوم من نترات الصودا الشيلي . يذاب كلوريد البوتاسيوم في ماء ساخن ويضاف له نترات الصوديوم .



وحيث أن كلوريد الصوديوم هو أقل الأملاح الأربعة ذوبانا في الحرارة المرتفعه (شكل ٣٠) فإنه يترسب ، وهذا يدفع حالة الاتزان إلى الناحية اليمنى حسب قاعدة لوتشاتيليه . وبذلك يزيد تركيز نترات البوتاسيوم في المحلول . وبعد انفصال كلوريد الصوديوم من المحلول يبرد المحلول ، وحيث أن نترات البوتاسيوم هي أقل الأملاح الأربعة ذوبانا في درجات الحرارة المنخفضه فإنها تتبلور crystallizes وتنفصل من المحلول مسببه دفع حالة الاتزان إلى الناحية اليمنى أكثر فأكثر .

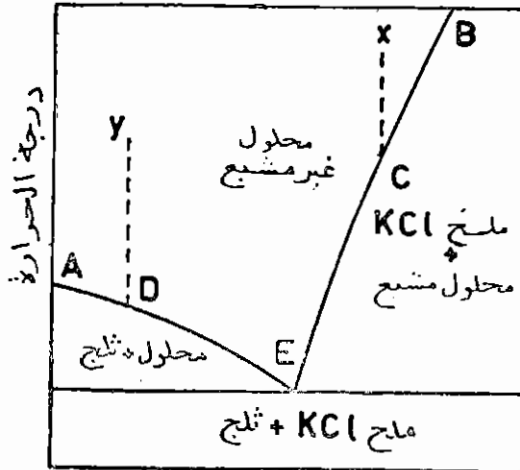
في كثير من الحالات لا يكون خط الذوبان مستمرا بل تكون به تغيرات مفاجئه في الاتجاه عند درجه حراره معينه كما هي الحالة في كبريتات الصوديوم



شكل (٣١)

شكل (٣١) حيث يحدث تغيير في إتجاه خط الذوبان عند درجة حرارة ٣٢٤°م . في درجات الحرارة المنخفضة عن هذه الدرجة تكون كبريتات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ثابتة . أما في درجات الحرارة الأعلى فإن كبريتات الصوديوم اللامائية هي الثابتة . وعلى ذلك فإن الخط البياني A B يمثل خط ذوبان الكبريتات المائية في حين أن الخط B C يمثل خط ذوبان الكبريتات اللامائية . فبينما يزيد ذوبان الأولى برفع درجة الحرارة ، نجد أن رفع درجة الحرارة يقلل من ذوبان الثانية .

وعلى ذلك فإن عملية التبلور crystallization من محلول كبريتات الصوديوم المشبع عند درجات حرارة أقل من ٣٢٥°م تعطي $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ، وعند درجات حرارة أعلى منها تعطي Na_2SO_4 . وتسمى النقطة B نقطة التحول transition point . ودرجة الحرارة المقابلة لها (٣٢٤) هي درجة حرارة التحول transition temperature . وعموماً يدل وجود نقطة تحول في أي خط ذوبان



درجة الذوبان

شكل (٢٢)

على أن المادة الصلبة الموجودة في حالة اتزان مع المحلول قد غيرت من طبيعتها. أى أن الخط البياني في الواقع قد تحول إلى خطى ذوبان يلتقيان عند نقطة التحول .

درجة الذوبان ودرجة أنجمد : Solubility & freezing point

خط BE في شكل (٣٦) هو خط ذوبان ملح كلوريد البوتاسيوم في الماء أى أن أى نقطة أعلى من هذا الخط تمثل محلولاً غير مشبع وأى نقطة على الخط تمثل محلولاً مشبعاً . كما أنه أسفل هذا الخط ينفصل KCl ويبقى المحلول مشبعاً .

فإذا كانت x تمثل محلولاً غير مشبع من KCl في الماء فبالبريد يقترب المحلول من حالة التشبع ويصبح محلولاً مشبعاً عند النقطة C . فإذا انخفضت الحرارة عن ذلك ينفصل ملح KCl ويبقى المحلول مشبعاً مع تغير تركيزه في الاتجاه CE حتى يصل إلى النقطة E .

والخط البياني AE يمثل إنخفاض درجة تجمد الماء مع ذوبان ملح KCl فيه . فالنقطة A عند درجة الصفر تمثل درجة تجمد الماء النقي ، وبإضافة KCl تنخفض درجة التجمد عن الصفر . ويزيد الانخفاض بزيادة التركيز . ولو بدأنا بمحلول مخفف للملح "y" فبالبريد نصل إلى النقطة D حيث يبدأ الماء في التجمد فينفصل الثلج ويزيد تركيز المحلول وتنخفض تبعاً لذلك درجة التجمد في الاتجاه DE . وعند النقطة E يصبح المحلول مشبعاً حيث أن النقطة E تقع على خط الذوبان ، وعندها تنفصل بلورات الثلج وبلورات KCl معاً ، والنقطة F تمثل نقطة التقاء خط الذوبان وخط انخفاض درجة التجمد . وتمثل تركيباً ثابتاً "E" ودرجة تجمد ثابتة هي (— ١١° م) .

وتسمى هذه النقطة eutectic point ويسمى خليط الثلج وملح KCl المنفصل عند هذه النقطة eutectic mixture ورغم أن هذا الخليط ذو تركيب

ثابت ودرجة تجمد ثابتة إلا أنه لا يعتبر مركبا كيميائيا حيث أنه غير متجانس

• heterogeneous

وعند هذه النقطة توجد حالة إنتران بين الملح والتليج والمحلول وبخار الماء وهي أقل درجة حرارة يمكن الوصول إليها قبل أن يتجمد الخليط بأجمعه. وعلى ذلك لو أضيفت كمية كبيرة من الملح إلى التليج المجروش مع قليل من الماء (درجة الحرارة الصفر) نلاحظ انخفاض درجة الحرارة حتى تصل إلى eutectic temperature وهذا هو أساس عمليات التبريد المستعملة في صناعة المشروبات .

الضغط البخارى لمحاليل المواد الصلبة فى السوائل :

سطح الماء ، فى كأس زجاجى مثلا ، مكون من جزيئات من الماء معرضه للجو المحيط . وحيث أن كمية الطاقة فى جزيئات الماء تختلف من جزيء إلى آخره ، ولو أن متوسط الطاقة ثابت عند ثبوت درجة الحرارة ، فإن الجزيئات ذات الطاقة العالية تترك السطح إلى الهراء المحيط ، أى تتحول من الحالة السائلة إلى البخارية وتسمى هذه الظاهرة التبخر evaporation ، وفى نفس الوقت فإن بعض الجزيئات البخارية تفقد بعض طاقتها (بالاصطدام مع جزيئات الهواء) وبذلك تعود مرة ثانية إلى سطح الماء وهذه الظاهرة هى التكثف Condensation وعند ثبوت درجة الحرارة تكون هناك حالة توازن ، أى أن عدد الجزيئات التى تترك سطح ١ سم^٢ من السائل فى الثانية الواحدة يكون مساويا لعدد الجزيئات التى تعود إليه . وبذلك يكون ضغط البخار فوق السائل ثابتا عند ثبوت درجة الحرارة .

لو إذيبت مادة غير قابلة للتطاير مثل السكر فى الماء فإن بعض جزيئات

السكر تجعل محل جزيئات من الماء على السطح . وعلى ذلك يقل عدد جزيئات الماء التي يمكنها التحول إلى بخار ويقل بالتالي ضغط بخار السائل مع ثبوت درجة الحرارة .

قانون راؤول: Raoult's Law

وقد وجد راؤول أن ضغط بخار المحلول P' يتناسب طرديا مع الكسر الجزيئي للمذيب مادام المذاب غير قابل للتطاير :

$$P' = a \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$P' = k \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

حيث n_1 عدد جزيئات المذيب ، n_2 عدد جزيئات المذاب ، k ثابت التناسب .

إذا كانت n_2 تساوى صفرا ، أى أن المحلول عبارة عن المذيب النقي نجد أن:

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

وعلى ذلك فإن

$$P' = k = P^\circ$$

حيث P° ضغط بخار المذيب النقي عند نفس درجة الحرارة وبذلك يصبح القانون .

$$P' = P^\circ \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$\frac{P^{\circ} - P'}{P^{\circ}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ وكذلك}$$

وهذه صورة أخرى لقانون راؤول يمكن التعبير عنها «الانخفاض النسبي في ضغط البخار يساوي الكسر الجزيئي للمذاب» .

وهن المثال العددي التالي يمكن أن نفهم طريقة إثبات القانون .

مثال :

مرر تيار من الهواء الجاف في سلسلة من الأنايبب المتتابعة الموزونة تحتوي على محلول من ٤٢٥٧ جرام من مذاب ما وزنه الجزيئي ١٥٣٥ في ٥٢٦٨ جرام كحول إيثيلي . ثم مرر التيار بعد ذلك في سلسلة مشابهة من الأنايبب الموزونة بها الكحول الايثيلي النقي . وكان تيار الهواء والأنايبب جميعها في درجة حرارة واحدة . وبعد التجربة وجد أن السلسلة الأولى من الأنايبب نقص وزنها ١٢٩٢ جرام والسلسلة الثانية من الأنايبب نقص وزنها ٠.٣١٣ جرام . فإذا كان الوزن الجزيئي للكحول الايثيلي ٤٦ ، إثبت صحة قانون راؤول .

قانون راؤول :

$$\frac{P^{\circ} - P'}{P^{\circ}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}$$

حيث M_2, w_2, M_1, w_1 هي الأوزان والأوزان الجزيئية للمذيب والمذاب على الترتيب .

عند مرور تيار الهواء الجاف على سلسلة الأنايب الأولى يتشبع الهواء ببخار الكحول حتى يصبح الضغط الجزئي للكحول في الهواء مساويا لضغط بخار المحلول وعلى ذلك فإن النقص في وزن سلسلة الأنايب متناسب مع ضغط بخار المحلول . وعند مرور الهواء بعد ذلك في السلسلة الثانية من الأنايب يكون الضغط الجزئي للكحول به أقل من ضغط بخار الكحول النقي وعلى ذلك يكمل الهواء تشبعه ببخار الكحول حتى يتساوى الضغمان ويكون النقص في وزن سلسلة الأنايب الثانية متناسبا مع التمرق بين ضغطي المذيب النقي والمحلول . $(P^0 - P')$

وعلى ذلك يمكن التعويض في المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{0.0313 + 1.292}{0.0313 + 1.292} = \frac{\frac{4.257}{153.5}}{\frac{52.68}{46} + \frac{4.257}{153.5}}$$

$$0.02365 = 0.02364$$

فتجد أن طرفي المعادلة متساويان .

وقانون راول صحيح تملما في المحاليل المخففة جداً . وفي هذه المحاليل وجد أن الانخفاض النسبي في ضغط البخار لا يعتمد على درجة الحرارة . كما أنه لا يعتمد على نوع المذاب بل على تركيزه (بالجرام جزئيات) فقد وجد أن إذابة نفس العدد من الجرام جزئيات من مواد مختلفة في كيات متساوية من نفس

المذيب ، تعطى نفس الانخفاض النسبي فى ضغط البخار .

الحاليل المخففة للمواد غير الاكتروليئية وخو صها المترابطة :

Dilute Solutions of Non-electrolytes, Colligative Properties

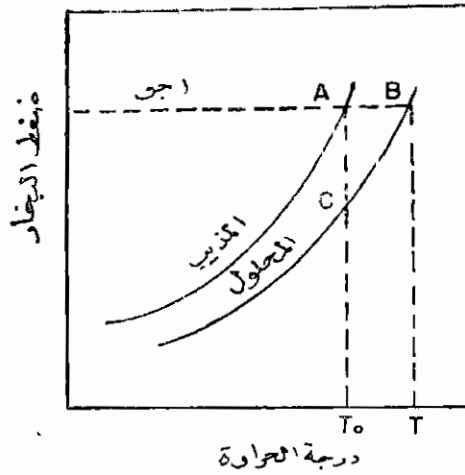
بينما أن الانخفاض فى ضغط بخار المحلول يعتمد على عدد جزيئات الماسة المذابة فى كمية معينة من المحلول ، ولا يعتمد على طبيعة المادة . وهناك خواص أخرى للمحلول ، تعتمد كذلك على التركيز الجزيئى للمادة فى المحلول ، وليس على طبيعتها تحت إتهم الخواص المترابطة .

وهذه الخواص هى :

- ١ - الانخفاض فى الضغط البخارى .
- ٢ - الارتفاع فى درجة الغليان .
- ٣ - الانخفاض فى درجة التجمد .
- ٤ - الضغط الأسموزى .

الارتفاع فى درجة الغليان Elevation of boiling point

بما أن درجة غليان السائل هى درجة الحرارة التى يصبح فيها ضغط بخار السائل مساويا للضغط الواقع عليه (عادة الضغط الجوى) فإن انخفاض ضغط بخار المحلول (من A للمذيب النقي إلى C للمحلول شكل ٣٣) يؤدى إلى زيادة درجة الحرارة التى يصبح فيها ضغط بخار المحلول مساويا للضغط الجوى (B) أى أن درجة الغليان تصبح T أعلى منها للمذيب النقي وهى T_0 . وحيث أن هذه الخاصية من الخواص المترابطة فإن نفس العدد من جزيئات أى مذاب فى نفس



شكل (٣٣)

الكمية من المذيب تؤدي إلى نفس الارتفاع في درجة الغليان . فارتفاع درجة غليان الماء إذا أذيب جرام جزئى من مذيب غير الكتروليتى فى ١٠٠٠ جرام من الماء تكون مقداراً ثابتاً يسمى ثابت العليان الجزيئى للماء molal boiling point constant ويساوى 0.52°C أى أن مثل هذا المحلول يغلى عند 100.52°C .

مثال :

محلول مكون من ٥٠ جرام من مادة ما مذابة فى ٤١ جرام من البنزين يغلى عند 80.175°C . إحسب الوزن الجزيئى للمادة المذابة ، إذا كانت درجة غليان البنزين النقي 80.000°C وكان ثابت العليان الجزيئى للبنزين 26°C .

0.50 g substance in 41 g benzene produce 0.175°C elevation
 x g substance in 1000 g benzene produce 2.6°C elevation

$$\therefore x = 0.50 \times \frac{1000}{41} \times \frac{2.6}{0.175} = 181.2$$

وعلى ذلك فالوزن الجزيئى للمادة هو ١٨١.٢ .

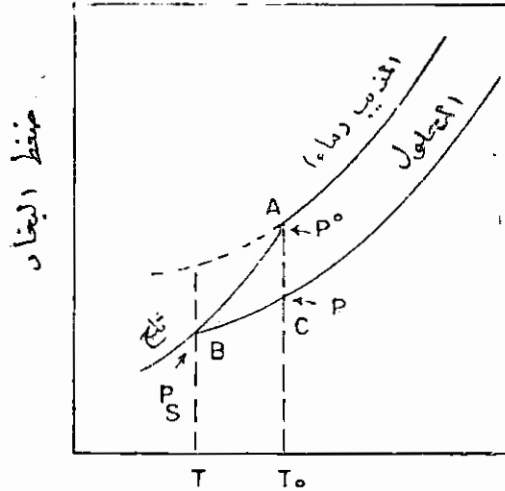
ويمكن وضع صيغة عامة هي :

$$x = K_b \times \frac{1000 w}{\Delta T_b S}$$

حيث x هو الوزن الجزيئي للمذاب ، w وزن المذاب بالجرام ΔT_b الارتفاع في درجة الغليان ، S وزن المذيب ، K_b ثابت الغليان الجزيئي .

الانخفاض في درجة التجمد : Depression of freezing point

درجة التجمد للسائل هي درجة الحرارة التي يصبح فيها ضغط البخار فوق السائل مساويا لضغط البخار فوق الجامد (عند النقطة A في شكل ٣٤) ، وعلى ذلك نجد أن السائل والجامد في حالة اتزان . فإذا انخفض ضغط بخار السائل نتيجة لإذابة مذيب غير متطاير (يصبح P عند النقطة C) فإن حالة الاتزان بين المحلول والجامد تصبح عند النقطة B ويصبح ضغط البخار P_s وتنخفض درجة التجمد من T_0 إلى T . وهذا الانخفاض في درجة التجمد من الخواص المترابطة التي تعتمد على التركيز الجزيئي ولا تعتمد على طبيعة المذاب وثابت التجمد الجزيئي **molal freezing point constant** هو الانخفاض في درجة التجمد عند إذابة جرام من المذاب في ١٠٠٠ جرام من المذيب .



درجة الحرارة

شكل (٣٤)

مثال :

عند إذابة ٤٧٨ جرام من سكر القصب ($C_{12}H_{22}O_{11}$) في ١٠٠ جرام من الماء كانت درجة التجمد $-0.26^{\circ}C$. إحسب ثابت التجمد الجزيئي للماء ثم إحسب الوزن الجزيئي لمادة تخفض درجة تجمد الماء بمقدار $0.37^{\circ}C$ عند إذابة ٦ جرام منها في ٥٠٠ جرام من الماء .

Molecular weight of $C_{12}H_{22}O_{11} = 12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342$

4.78 g sugar in 100 g water produce $0.260^{\circ}C$ depression

342 g sugar in 1000 g water produce K_f depression

$$K_f = \frac{0.26 \times 342 \times 100}{4.78 \times 1000} = 1.86^{\circ}C$$

6 g substance in 500 g water produce a depression of $0.37^{\circ}C$

x g substance in 1000 g water. produce a depression of $1.86^{\circ}C$

$$x = 6 \times \frac{1000}{500} \times \frac{1.86}{0.37} = 60.3$$

وعلى ذلك فالوزن الجزيئي للمادة هو ٦٠.٣ .

الضغط الاسموزي : Osmotic pressure

إذا أذيب السكر في الماء ووضع المحلول في قمع مقلوب مقفل بغشاء شبه منفذ ومتصل من أعلى بأنبوبة ضيقة ثم غمر القمع في الماء النقي ، نلاحظ ارتفاع سطح السائل داخل الأنبوبة مما يدل على مرور الماء النقي خلال الغشاء شبه المنفذ إلى المحلول . ويستمر ذلك حتى يصل سطح السائل في الأنبوبة إلى ارتفاع معين

يثقف عنده . فالزيادة في ارتفاع سطح السائل التي تمت هي مقياس للضغط اللازم استخدامه من جانب المحلول لمنع مرور المذيب إلى المحلول خلال الغشاء شبه المنفذ ، ويسمى بالضغط الأسموزي للمحلول .

والغشاء شبه المنفذ هو الذي يسمح بمرور جزيئات المذيب من جانب إلى آخر ولا يسمح بمرور جزيئات المذاب .

وبدراسة الخواص الأسموزية للمحاليل توصل العلماء إلى قانون فانت هوف للضغط الأسموزي $van't Hoff's law of osmotic pressure$ «عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب الضغط الأسموزي للمحلول الخفيف تناسباً طردياً مع التركيز . كما أنه في حالة ثبوت التركيز يتناسب الضغط الأسموزي طردياً مع درجة الحرارة المطلقة» .

أى أنه عند ثبوت درجة الحرارة نجد أن .

$$P \propto c \propto \frac{1}{V}$$

حيث P هو الضغط الأسموزي ، c هو التركيز بالجرام جزىء في اللتر وعلى ذلك فإن v هو حجم المحلول باللتر الذي يحتوى على جرام جزىء من المذاب . من ذلك نستنتج أن :

$$Pv = K$$

حيث K هو ثابت التناسب . وهذا القانون مشابه تماماً لقانون بويل للغازات وعند ثبوت التركيز نجد أن :

$$P \propto T \quad , \quad P = K T$$

وهو قانون شبيه بقانون جاى لوساك للغازات .
وبتوحيد القانونين نجد أن :

$$P v = K T$$

وذلك لجرام جزىء واحد من المذاب .

وقد وجد فانت هوف أنه إذا عرّض في المعادلة السابقة عن الضغط الاسموزى (بالجو) والحجم (بالتر) ودرجة الحرارة المطلقة فان قيمة K هو 0.082 لتر جو ، أى مساوية تماما لثابت الغاز R .

أى أن قانون الضغط الاسموزى يصبح ، امثلا تماما للقانون العام للغازات .

$$P v = R T$$

للجرام جزىء من المذاب .

وعلى ذلك فان قانون أفوجادرو المستخدم للغازات ، ينطبق كذلك على الضغط الاسموزى بمعنى أن الجرام جزىء الواحد من أى مذاب يعطى ضغطا أسموزيا مساويا لواحد جو عند درجة الصفر المئوى إذا أذيب في 22.4 لتر من المحلول . وعلى ذلك فان الضغط الاسموزى لا يعتمد على طبيعة المذاب بل على تركيزه الجزيئى . أى أن المحاليل ذات التركيز الجزيئى الواحد لها نفس الضغط الاسموزى وتسمى isotonic solutions .

إذا كان المذاب أكثر من جرام جزىء ، وليكن n جرام جزىء ، وكان حجم المحلول عندئذ v لتر نجد أن :

$$P v = n R T$$

$$= \frac{w}{M} R T$$

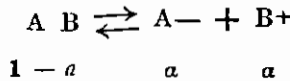
حيث w وزن المذاب بالجرامات ، M وزنه الجزيئى .

مثال :

٧ر٥ جرام من سكر القصب مذابه فى ٨٠ سم^٣ من المحلول تعطى ضغطاً أسموزياً ٦ر٤ جو عند درجة ١٣° م . إحسب الوزن الجزيئى لسكر القصب .

$$M = \frac{wRT}{Pv} = \frac{7.5 \times 0.082 \times (273 + 13)}{6.4 \times 0.08} = 348$$

جميع هذه القوانين صحيحة تماماً فى المحاليل المخففة جدا إذا كان المذاب مادة غير متطايرة غير إلكتروليتيه . أما فى حالة إذابة المواد الإليكتروليتيه فى المذاب فإن عدد الوحدات الموجودة فى المحلول سوف يعتمد على درجة التأين ، حيث أن الإليكتروليت وليكن $A B$ يتأين تأينا كاملاً أو جزئياً حسب المعادله :



وفى حالة الاتزان ، بفرض أن درجة التأين هى α ، نجد أن $(1 - \alpha)$ جزىء غير متأين من المادة ، α أيون A^- ، α أيون B^+ فيكون العدد الكلى للوحدات بالمحلول $(1 + \alpha)$. وكلما زادت هذه الوحدات كلما زاد الانخفاض النسبى فى الضغط البخارى وبالتالى كلما زاد الارتفاع فى درجة الغليان والضغط الأسموزى والانخفاض فى درجة التجمد .

وقد وجد فانت هوف أن الإليكتروليات لا ينطبق عليها قانون الضغط الأسموزى .

$$P V = nRT$$

بل ينطبق عليها القانون المعدل $P v = i n R T$

$$P = i \frac{n}{v} R T = i c R T$$

حيث i هو التركيز بالجرام جزىء فى اللتر من المحلول ، i هو معامل فانت هوف وهو يمثل مقدار الانحراف عن القوانين المترابطة ويمكن إيجاد قيمته من النسبة بين قيمة الخواص المترابطة المحسوبة والمقيسة .

$$i = \frac{\text{observed } \Delta T_f}{\text{calculated } \Delta T_f} = \frac{\text{observed } \Delta T_b}{\text{calculated } \Delta T_b} = \frac{\text{observed } (p^\circ - p')}{\text{calculated } (p^\circ - p')}$$

$$= \frac{\text{observed osmotic pressure}}{\text{calculated osmotic pressure}}$$

المواد الصلبة فى مواد الصلبة

Solid solutions المحاليل الصلبة

١ - التبلور من المحاليل المائية .

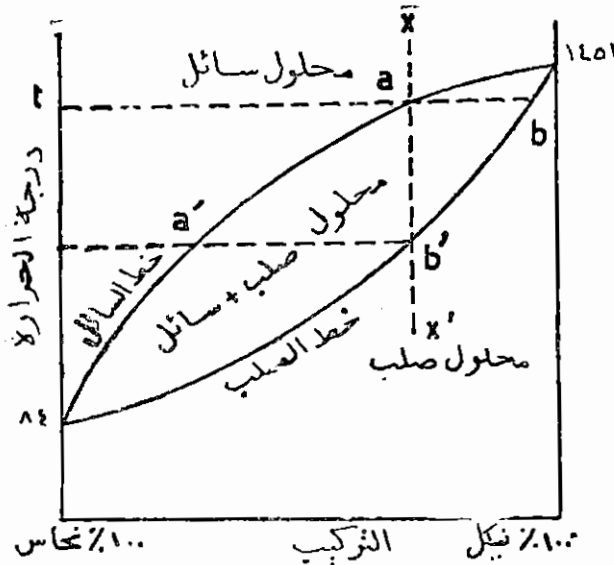
بعض الأملاح المتشابهة فى تركيبها الكيمياءى مثل شب البوتاسيوم $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ وهو أبيض اللون ، وشب الكروم $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ولونه بنفسجى غامق ، يمكن أن تعطى من محلولها المشترك بلورات تتراوح بين اللونين حسب نسبة كل منها فى المحلول . ولا يمكن التمييز بين نوعى الشب فى البلورة الواحدة ، بل أنها يكونان محلولاً صلباً متجانساً .

ب - التبلور من المصهور : Crystallization from a molten state

ويحدث ذلك فى حالة المعادن والسبائك alloys . ويمكن التمييز بين ثلاثة أنواع من الأنظمة الثنائية binary systems

١ - لا يحدث تفاعل كيميائي مع انفصال بلورات خناتة . mixed crystals .

مثال ذلك النحاس (درجة انصهاره 1084°C) والنيكل (1451°C) (شكل ٣٥) . إضافة النيكل إلى النحاس يرفع تدريجيا من درجة انصهار النحاس كما هو واضح من خط الصلب solidus في الشكل المرافق . أي أن هذا الخط يمثل تغير درجة الانصهار مع التركيب . والخط البياني العلوي في الشكل يمثل تغير تركيب المصهور الموجود في حالة اتزان مع الصلب ويسمى خط السائل liquidus . فوق خط السائل يوجد دائما المصهور (محلول سائل) وأسفل خط الصلب يوجد دائما المادة الصلبة (محلول) . وبينهما نجد المحلول الصلب مع المصهور .

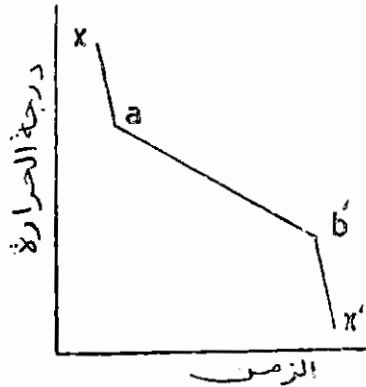


شكل (٣٥)

فإذا بدأنا بمصهور تركيبه x وبردناه ، عند النقطة a (درجة الحرارة t)

تبدأ عملية التبلور وتنفصل بلورات من محلول صلب تركيبتها b . وهي غنية بالنيكل عن المصهور الأصلي مما يتسبب عنه تغير تركيب المصهور المتبقى حسب خط السائل في الاتجاه a . ويعطى طول الوقت بلورات يتغير تركيبها حسب خط الصلب في الاتجاه $b'b'$. ونلاحظ انخفاض درجة التجمد (هي نفسها درجة الانصهار) تدريجيا مع التركيب من t إلى t' .

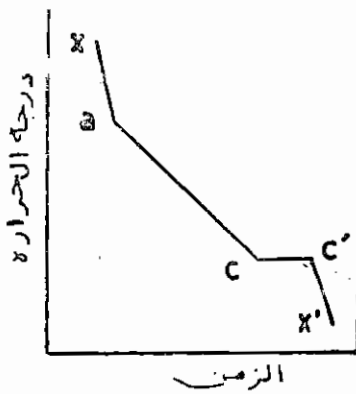
ونلاحظ أن السبيكة alloy المنفصلة تكون أغنى كثيرا بالنيكل في مركزها ويقل تركيز النيكل تدريجيا إلى الخارج بينما يزيد تركيز النحاس في نفس الاتجاه . ويمكن التغلب على عدم التجانس إذا كانت عملية التبريد من المصهور بطيئة جدا حتى تسمح بعملية انتشار diffusion النيكل إلى الخارج والنحاس إلى الداخل أثناء التبلور . وإذا عولجت السبيكة بعد انفصالها بالتسخين بقرب درجة الانصهار Annealing ، وبذلك نحصل على سبيكة متجانسة من النحاس والنيكل .



شكل (٣٦)

وبدراسة سرعة تبريد المصهور السابق نلاحظ أن التبريد يبدأ عند النقطة x (شكل ٣٦) وتكون سرعة التبريد كبيرة وعند النقطة a يبدأ انفصال

والخليط سهل الانصهار ليس مركبا كيميائيا ولو أن تركيبه ثابت ودرجة انصهاره ثابتة لأنه يظهر غير متجانس تحت المهرج .

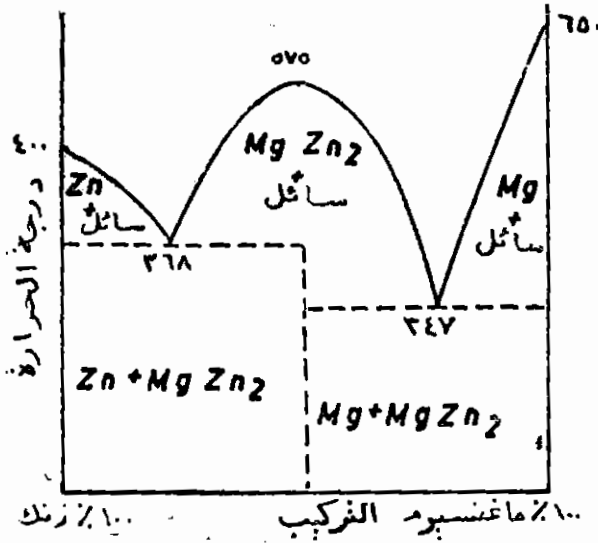


سرعة التبريد مع النوع الثاني
شكل (٣٨)

وبدراسة خط التبريد (شكل ٣٨) نجد أن التبريد يبدأ عند النقطة x بسرعة عالية وعند النقطة a حيث يبدأ التبلور تقل سرعة التبريد ويستمر ذلك حتى يصل المخلوط إلى النقطة c حيث تبقى درجة الحرارة ثابتة ، أى أن سرعة التبريد تساوى صفر ، حتى يتم تجمد ما تبقى من المصهور . وبعدئذ تنخفض درجة حرارة المادة الصلبة جميعها بسرعة عالية مرة أخرى .

٢ - يتكون مركب كيميائى : ومثله مخلوط الزنك والمغنسيوم . وفي هذه الحالة توجد نهايه عظمى في الخط البياني لتغير درجة الانصهار مع التركيب عند درجة ٥٧٥°م حيث يتحد الفلزان ليكونا مركب كيميائى MgZn_2 وتكون درجة ٥٧٥°م هي درجة إنصهاره (شكل ٣٩) .

وفي هذا النظام توجد نقطتا انصهار سهل ، إحداهما بين الزنك والمركب عند درجة ٣٤٧°م . والأخرى بين المغنسيوم والمركب عند درجة ٣٦٨°م .



النوع الثالث
شكل (٣٩)

الأتران بين الصلب والبخار : Solid - Vapour Equilibrium

لكل مادة صلبة ضغط بخار ثابت عند ثبوت درجة الحرارة، تماماً كما في حالة السوائل، إلا أن ضغط البخار في حالة المواد الصلبة قليل جداً في الغالب، ويزيد برفع درجة الحرارة. وتغير ضغط البخار مع درجة الحرارة يمكن تمثيله بخط بياني يسمى عادة خط التسامي *sublimation curve*. والتسامي هو تحول المادة الصلبة إلى بخار مباشرة بدون المرور على الحالة السائلة.

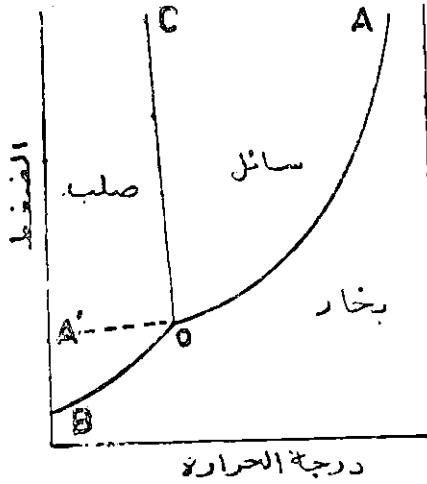
الأتران بين الصلب والسائل : Solid - Liquid Equilibrium

إذا رفعت درجة حرارة المادة فإن هذه المادة تتحول بطريقة مفاجئة إلى السائل عند درجة حرارة معينة هي درجة الانصهار *melting point*، وهي ثابتة عند ثبوت الضغط الواقع على المادة الصلبة. وبالمثل لو برد السائل فإنه يتحول فجأة

إلى الحالة الصلبة عند نفس درجة الحرارة. وبما أن درجة الانصهار تتغير بتغير الضغط الواقع على النظام system الذي يمثل حالة الاتزان بين الحالة الصلبة والسائلة، فيمكن تمثيل هذا التغير بخط بياني يسمى خط درجة الانصهار melting point curve .

الاتزان بين الصلب والسائل والبخار :

Solid - Liquid - Vapour Equilibrium



شكل (٤٠)

يمكن تمثيل حالة الاتزان بين حالات الصلب والسائل والبخار للماء بالرسم البياني (شكل ٤٠) phase diagram حيث تمثل المساحات AOC, AOB, BOC الحالة السائلة، الحالة البخارية، والحالة الصلبة على الترتيب. وعلى ذلك فإن الخط OA يمثل ضغط البخار فوق الماء مع تغير درجة الحرارة. والخط OB يمثل تغير ضغط البخار فوق الثلج بتغير درجة الحرارة. كما أن الخط OC يمثل تغير درجة الانصهار بتغير الضغط أما النقطة O فتتمثل حالة الاتزان بين بخار

الماء والماء والتليج وعندها تكون درجة الحرارة ثابتة (٠.٠١°C) تحت ضغط ثابت (٤٦٦ مم) وتسمى هذه النقطة بالنقطة الثلاثية triple point . يتضح من ذلك أن المساحات على الرسم البياني المرافق تمثل حالة واحدة one phase ، والخط يمثل الاتزان بين حالتين ، أما النقطة فتتمثل الاتزان بين ثلاث حالات .

الاتزان بدون حدود ثابت : Metastable Equilibrium

يمكن أحيانا حدوث اتزان بين الماء وبخاره بعد النقطة الثلاثية كما هو ممثل بالخط المتقطع OA' ، وفي هذه الحالة يكون الماء مبردا إلى درجة حرارة أقل من درجة تجمده supercooled بدون أن يتجمد ، وعلى ذلك فالاتزان الممثل بالخط OA' هو اتزان بدون حدود ثابت . ومثل هذا الاتزان غير ثابت فبمجرد إضافة الحالة الثابتة - مثل قليل من التليج - يحول الماء ذاتيا spontaneously إلى تليج وتتحول درجة الحرارة والضغط إلى نقطة على الخط OB . وضغط البخار في حالة الاتزان غير الثابت يكون دائما أعلى من ضغط البخار في الحالة الثابتة (لاحظ أن OA' أعلى من OB) .

وإذا كان الضغط أقل مما تمثله النقطة O (أقل من ٤٦٦ مم) فإنه من الممكن بالتبريد المناسب أن يتحول بخار الماء إلى تليج مباشرة بدون المرور على الحالة السائلة ، وهي نفس الظروف التي تحدث عند تكويرين الصقيع على سطح الأرض والجليد في طبقات الجو العليا .

قاعدة وجوه المادة The phase Rule

حالات الاتزان التي درست ، سواء كانت بين صلب و بخار ، صلب و سائل ،

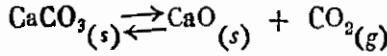
سائل وبخاراً وبين الوجوه الثلاثة للمادة ، تظهر تشابهاً يمكن تعميمه في قاعدة وجوه المادة . ويجب إعطاء بعض التعريفات قبل التعرض للقاعدة نفسها .

الوجه : phase

الوجه هو أى جزء من نظام معين يكون متجانساً ويفصله عن غيره من الوجوه الموجودة سطح فاصلة interfaces . فإما مثلاً يمثل وجهها واحداً . وكذلك إذا مزج بالكحول حيث أن الخليط الناتج متجانس . أما إذا خلط الماء بالفينول فإن الخليط يكون متجانساً أى مكوناً من وجه واحد إذا لم يزد تركيز الفينول على حد معين . فإذا زاد تركيز الفينول عن ذلك تكونت طبقة سائلة ثانية تفصل عن الأولى بسطح فاصل ويصبح النظام مكوناً من وجهين . وعلى ذلك فإن خليط أى عدد من الغازات يكون دائماً وجهاً واحداً . كما أن خليط المواد الصلبة يتكون من عدد من الوجوه بعدد المواد الصلبة الموجودة إلا إذا كانت فيما بينها سائل صلب فإنه يمثل وجهاً واحداً .

مكونات النظام Components

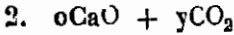
عدد المكونات في أى نظام هو أصغر عدد من المكونات يمكن أن تتغير تغيراً مستقلاً . وبواسطها يمكن تحديد تركيب أى وجه من الوجوه . فنظام الماء مثلاً له مكون واحد هو H_2O ، تتكون منه الوجوه الثلاثة للنظام . وبالمثل حامض الخليك يتكون في الحالة الصلبة من جزيئات ثنائية $(CH_3COOH)_2$ وفي الحالة السائلة تكون غالبية الجزيئات ثنائية أما في الحالة الغازية فإن قليل من الجزيئات يكون في حالة الثنائية . ولكن مكون النظام واحد هو (CH_3COOH) . وفي حالة تفكك كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون حسب المعادلة :



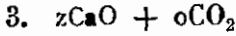
نجد أن النظام يتكون من ثلاثة وجوه هي كربونات الكالسيوم الصلبة وأكسيد الكالسيوم الصلب وثاني أكسيد الكربون الغاز. ويمكن أن يكون لهذا النظام مكونين يختاران من بين الثلاثة مركبات الموحودة في النظام. وفي هذه الحالة يمكن معرفة تركيب الوجه الثالث عن طريق هذين المكونين. فلو اخترنا CaO ، CO ليكونا المكونين ، يمكن التعبير عن تركيب الوجوه الثلاثة كالآتي :



وهذا هو وجه كربونات الكالسيوم .



وهذا هو وجه ثاني أكسيد الكربون .



وهذا هو وجه أكسيد الكالسيوم .

درجة التغير : Degree of Freedom or Variance

عدد درجات التغير في النظام هو عدد العوامل المختلفة مثل درجة الحرارة والضغط والتركيز ، التي يجب أن تثبت حتى تتحدد حالة الاتزان. فمثلا في نظام الماء ، إذا كان النظام مكونا من وجه واحد فقط كالماء السائل مثلا فان أى نقطة في المساحة AOG تحتاج إلى معرفة الضغط ودرجة الحرارة لكي تتحدد، أى أن عدد درجات التغير إثنان ويسمى النظام bivariant . أما إذا كان هناك وجهان في حالة اتزان مثل الماء والبخار مثلا (أى عند نقطة على الخط OA) فإنه

يُكفَى معرفة درجة الحرارة أو الضغط لكي تحدد حالة الاتزان ، أى أن عند درجات التغير واحد ويسمى النظام عندئذ univariant ، وفي حالة الاتزان بين الثلاثة وجوه السائل والبخار والصلب فإن ذلك لا يحدث إلا عند النقطة 0 أى لا يحتاج تحديد حالة الاتزان إلى أى عدد من درجات التغير ويسمى النظام invariant . ويمكن على ذلك أن نقول أن المساحات ، التى تمثل حالة واحدة ، تكون ثنائية درجة التغير ، والمخطوط المعبرة عن الاتزان بين حالتين تكون أحادية درجة التغير ، والنقطة الثلاثية المعبرة عن الاتزان بين ثلاث حالات تكون درجة التغير فيها صفر .

قاعدة وجوه المادة :

إذا لم تتأثر حالة الاتزان بين وجوه مختلفة بالجاذبية الأرضية أو المجالات المناطيسية أو الكهربائية أو المؤثرات السطحية ، فإن العلاقة بين عدد درجات التغير (V) فى النظام وعدد المكونات (C) وعدد الوجوه (P) هى :

$$P + V = C + 2$$

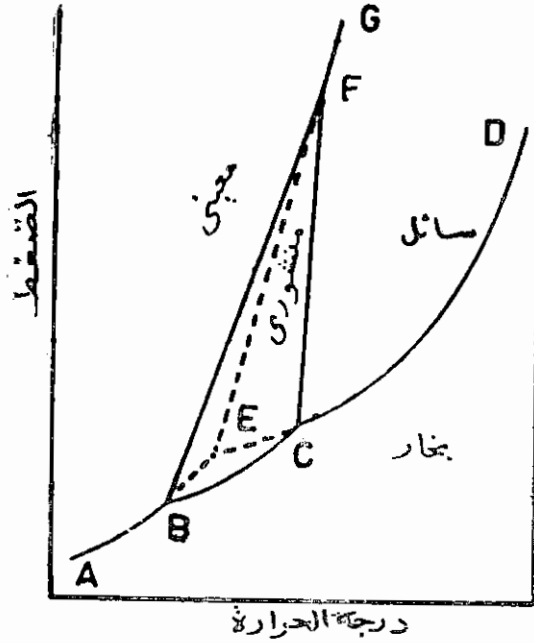
فى نظام الماء السابق دراسته ، وجدنا أن عدد المكونات (3) هى واحد ، وعلى ذلك فإن :

$$P + V = 3$$

أى أن مجموع عدد درجات التغير وعدد الوجوه ثلاثة دائماً ، فإذا كان عدد الوجوه واحد (كما هو ممثل بالمساحات على الشكل البياني) ، فإن عدد درجات التغير يكون إثنان (درجة الحرارة والضغط . كما ذكر سابقاً) ، فإن كان عدد الوجوه فى حالة الاتزان إثنان فإن عدد درجات التغير يكون واحداً ، أما إذا كان عدد الوجوه فى حالة الاتزان ثلاثة فإن درجات التغير تكون صفراً ، وهو ما يتفق

مع ما ذكر سابقا .

The Sulphur System : نظام الكبريت



شكل (٤١)

وفي نظام الكبريت (شكل ٤١) توجد أربعة وجوه له هي الكبريت المعيني rhombic والمنشوري monoclinic والحالة السائلة والحالة الغازية . فلو عرضنا في المعادلة السابقة عن المكونات (C) بواحد حيث أن المكونات واحد ، وعن عدد الوجوه (P) بأربعة نجد أن (V) عدد درجات التغير (1-) وهذا غير ممكن . والسبب في هذه الصعوبة أن عدد الوجوه لا يمكن أن يكون أربعة بل أن أقصى عدد له هو ثلاثة . وواضح من الشكل البياني المرافق أنه لا يمكن أن توجد حالة اتزان بين أكثر من ثلاثة وجوه وتمثل حالة الاتزان عندئذ بنقطة ثلاثية . وفي نظام الكبريت توجد أربع نقط ثلاثية هي :

B	Rhombic,	monoclinic	and	vapour.
C	Monoclinic,	liquid	and	vapour.
E	Rhombic,	liquid	and	vapour.
F	Rhombic.	monoclinic	and	liquid

والنقطة E تمثل حالة اتزان ثلاثية بدون حدود ثبات metastable .
كما أن الخطوط CE ، BE ، FE تمثل هي الأخرى حالات اتزان غير ثابتة .

مثال (١) :

الزموت Bi والأنثيمون Sb فلزان تماما الامتزاج في حالتي الجامد والمصهور
وينصهر الزموت عند درجة ٥٢٠ ° فهرنهايت في حين ينصهر الأنثيمون عند
١١٧٠ ° فهرنهايت . وتبدأ السبيكة المحتوية على ٥٠٪ أنثيمون في التجمد عند
٩٤٠ ° فهرنهايت ، وتنفصل منها بلورات تحتوي على ٩٠٪ أنثيمون . وتبدأ
سبيكة محتوية عن ٨٠٪ زموت في التجمد عند ٧٥ ° فهرنهايت وتنفصل بلورات
بها ٧٥٪ أنثيمون .

١ - إرسم بمقياس رسم مناسب شكلا بيانيا يبين حاله الاتزان ، وبين
المعلومات اللازمة على كل الخطوط والمساحات بالشكل .

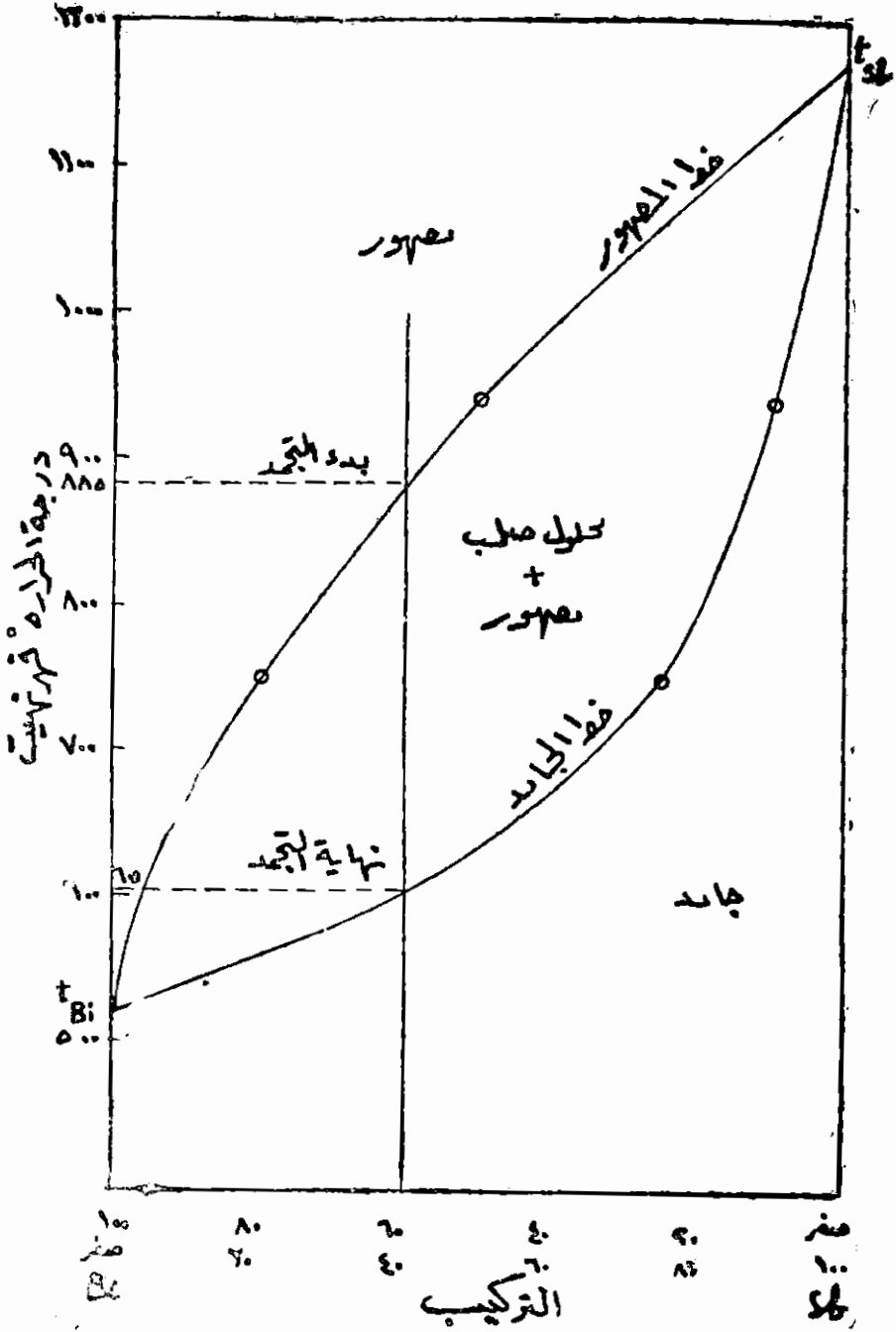
ب - أوجد الآتي لسبيكة بها ٤٠٪ أنثيمون .

١ - درجة الحرارة التي يبدأ عندها تجمد السبيكة .

٢ - درجة الحرارة التي ينتهي عندها تجمد السبيكة .

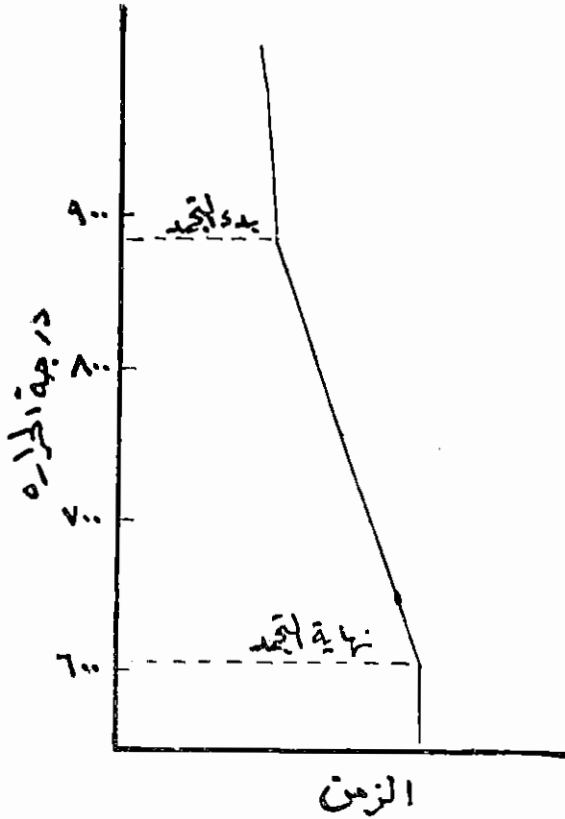
٣ - ارسم خط التبريد .

من الشكل البياني (شكل ٤٢) نجد أن :



شكل (٤٢)

- ١ - درجة الحرارة التي يبدأ عندها التجمد هي 88.5°C فهرنهيت .
- ٢ - درجة الحرارة التي ينتهي عندها التجمد هي 60.5°C فهرنهيت ،
- ٣ - يمثل خط التبريد بالشكل (٤٣) .



شكل (٤٣)

مثال (٢) .

ينصهر فلز البزموت Bi عند درجة 520°C فهرنهيت بينما ينصهر فلز الكاديوم عند 610°C فهرنهيت ، فإذا اعتبرنا أن الفلزين تماما الامتزاج في حالة

المصهور وعديما الامتزاج في الحالة الجامدة وإنتها يكونان خليطا ذى درجة انصهار سهلة (eutecic) عند 425° فهرنهایت به 40% كاديوم :

١ - ارسم بمقياس رسم مناسب شكلا بيانيا لحالة الاتزان مع بيان المعلومات اللازمه على كل الخطوط والمساحات والنقط .

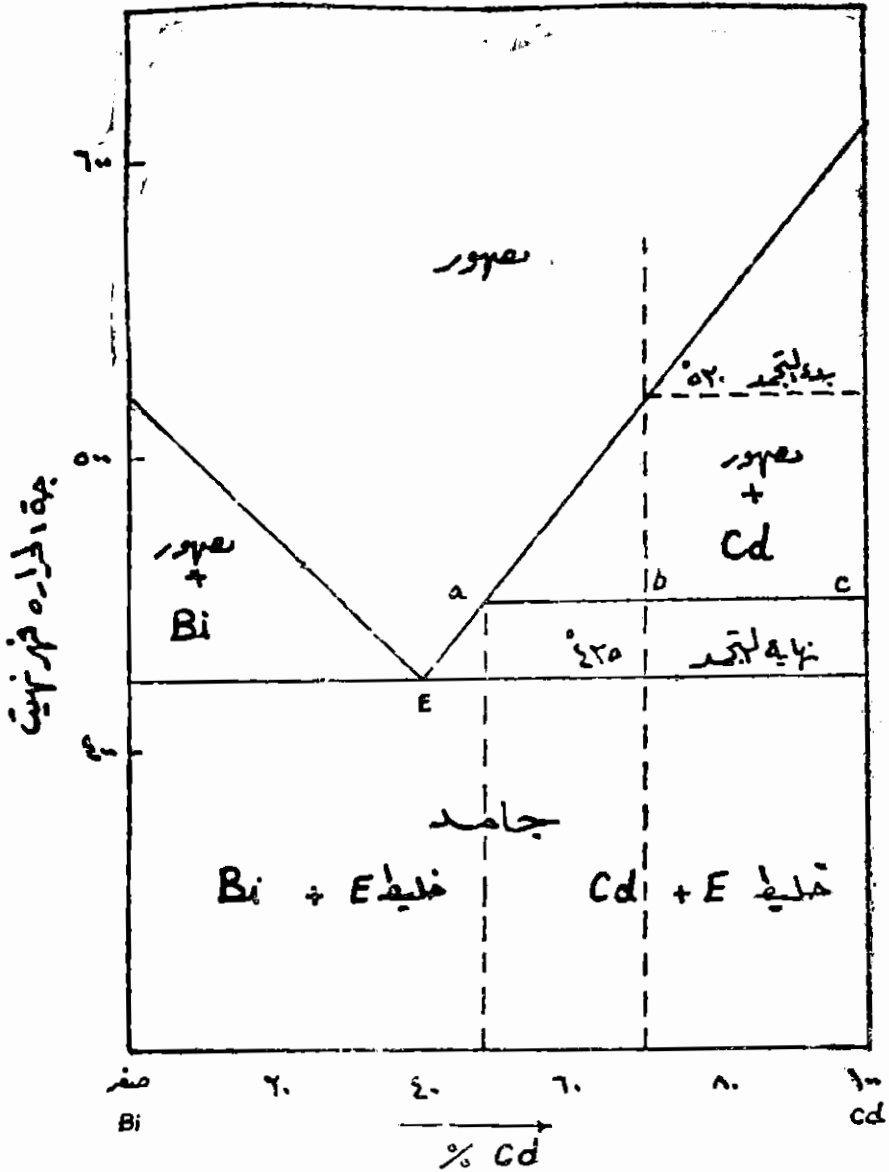
ب - أوجد الآتى لسبيكه بها 70% كاديوم :

١ - درجة الحرارة التي يبدأ عندها التجمد .

٢ - درجة الحرارة التي ينتهى عندها التجمد .

٣ - التركيب الكيميائى ونسب الوجوه (Phases) الموجودة عند 450° م فهرنهایت .

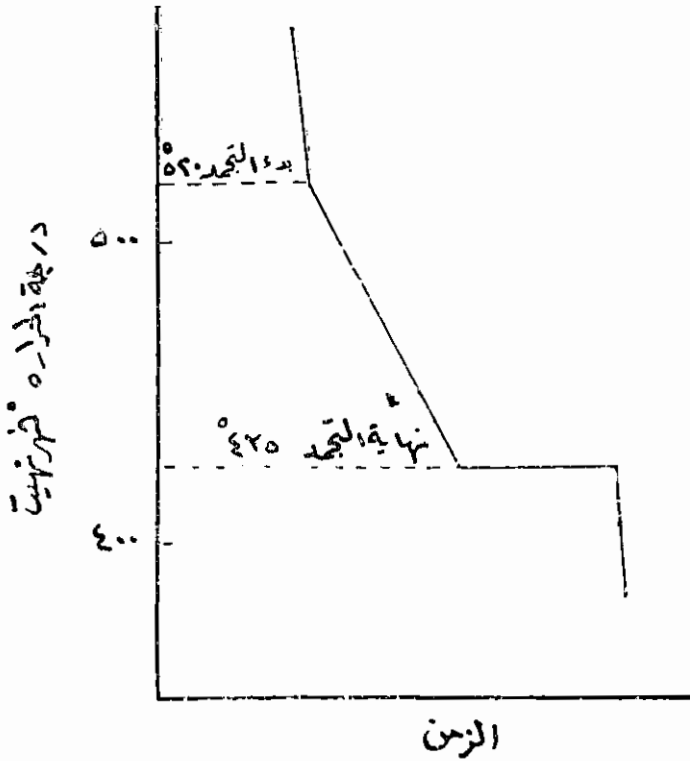
من الشكل البيانى (شكل ٤٤) نجد ان :



شكل (٤٤)

- ١ - درجة الحرارة التي يبدأ عندها التجمد هي ٥٢٠ فهرنهايت .
- ٢ - درجة الحرارة التي ينتهي عندها التجمد هي ٤٢٥ فهرنهايت .
- ٣ - عند درجة ٤٥٠ ° فهرنهايت يتكون النظام System من مصهور به ٤٨ % كاديوم وكاديوم صلب .
وتكون النسبة بين المصهور والصلب هي :
- ٤ - يمثل خط التبريد بالشكل (٤٥) .

$$\frac{\text{Liquid}}{\text{Solid Cd}} = \frac{be}{ab} = \frac{3}{2.2} = \frac{1.36}{1}$$



شكل (٤٥)