

## الباب السابع :

### كيمياء المحاليل

- المحلول : أ- المحلول المخفف      ب- المحلول المركز  
ج- المحلول المشبع      د- المحلول فوق المشبع
- التركيز : أولاً- التعبير عن التركيز بالوزن إلى الوزن  
(أ) التركيز المئوي بالوزن      (ب) الكسر الجزيئي الجرامي  
(ج) التركيز المولالي (المولالية)  
ثانياً- التعبير عن التركيز بالوزن إلى الحجم  
1- قوة المحلول : (S)      2- التركيز المولالي (المولارية)  
3- التركيز العياري (العيارية)
- ثالثاً: التعبير عن التركيز بالحجم إلى الحجم  
1- التركيز المئوي بالحجم (%V)  
أنواع المحاليل : أولاً: محاليل الغازات في الغازات  
ثانياً: محاليل الغازات في السوائل  
(1) طبيعة الغاز والسائل      (2) درجة الحرارة      (3) الضغط
- ثالثاً: محلول سائل في سائل :  
أ- السوائل تامة الامتزاج  
ب- السوائل محدودة الامتزاج      ج- السوائل عديمة الامتزاج  
(أ) السوائل تامة الامتزاج :  
أ- المحاليل المثالية      ب- المحاليل الغير مثالية :  
1- محاليل ذات حيود موجب      2- محاليل ذات حيود سالب

العلاقة بين تركيب المحلول ، وتركيب البخار

أ) تقع درجة غليان المحاليل بين درجتي غليان السائلين النقيين

ب) أنظمة ذات درجة غليان صغرى (ج) أنظمة ذات نقطة غليان عظمى  
ب) السوائل محدودة الامتزاج

1) محاليل يتناسب فيها المزج طردياً مع درجة الحرارة

1) المنطقة خارج المنحنى ، الدرجة الحرجة

2) محاليل يتناسب المزج فيها عكسياً مع درجة الحرارة

3) محاليل لها درجتا حرارة حرجة ( واحدة عظمى والأخرى صغرى )

ج) السوائل عديمة الامتزاج ، قانون التوزيع

د) محلول صلب في سائل ، عملية الذوبان

1- ظاهرة الانكماش 2- ظاهرة تجمع جزيئات المادة المذابة

الخواص التوافقية (الجمعية) لمحاليل المواد الصلبة في السوائل

1- الانخفاض في الضغط البخاري 2- الارتفاع في درجة الغليان

3- الانخفاض في درجة التجمد

4- الانتشار الغشائي والضغط الأسموزي

المحاليل الالكتروليتيّة

التفاعلات الأيونية في المحاليل

- تأثير المذيب

2- تأثير القوة الأيونية

حركية التفاعلات المشتملة على الأنزيمات

التفاعلات العالية السرعة ، حركية التفاعلات غير المتجانسة

أمثلة محلولة

الأسئلة

## الباب السابع :

### كيمياء المحاليل

إذا وضعت بللورة من كلوريد الصوديوم أو من السكر في الماء ، يلاحظ ذوبانها بعد فترة ، تاركة محلولاً رائقاً . ولا تنفصل المادة الذائبة من المحلول إلا بمعاملة خاصة كما لا يمكن رؤيتها وهي ذائبة بالعين المجردة أو الميكروسكوب ( حجم جزيئات المذاب حيثند 0.1-5 ملي ميكرون ) فهذه الجزيئات تختفي إختفاءً تاماً في المذيب .

أما إذا وضعت كمية من مسحوق الطباشير في الماء وقلبت بشدة فإن المخلول الناتج لا يكون رائقاً بل يمكن رؤية دقائق الطباشير العالقة في الماء بالعين المجردة ( محلول معلق ) وترسب تلك الدقائق الصلبة بعد فترة زمنية بفعل الجاذبية تاركة الماء رائقاً في الجزء العلوي .

وتسمى المخاليط الناتجة عن ذوبان كلوريد الصوديوم أو السكر في الماء بالمحاليل وهي مخاليط متجانسة تختلف مكوناتها في حدود معينة أما مخلول الطباشير في الماء فيعتبر مخلول غير متجانس وعلى هذا الأساس فإن :

المحلول : هو مخلول متجانس من مادتين أو أكثر بحيث تكون جزيئات أو ايونات تلك المواد موزعة توزيعاً منتظماً . ولا يحدث تفاعل بين المواد . وعلى هذا يتكون المحلول من :

المذيب : وهي المادة الموجودة في المحلول بنسبة أكبر .

المذاب : وهي المادة التي توجد بنسبة أقل في المحلول . وتختلف أنواع المحاليل باختلاف كل من المذيب والمذاب . وتنقسم المحاليل من حيث تركيز المذاب في المذيب إلى

أ- المحلول المخفف : عندما يكون تركيز المذاب أقل بكثير ( الكمية المذابة قليلة جداً ) عن الحد الذي يسمح للمذيب بإذابته عند نفس درجة الحرارة .

ب- المحلول المركز : عندما يكون تركيز المذاب كبير ( الكمية كبيرة ) ولكنه أقل من الحد الذي به يسمح للمذيب بإذابته عند نفس درجة الحرارة .

ج- المحلول المشبع : عندما يكون تركيز المذاب هو أقصى ما يمكن أن يسمح المذيب بإذابته عند نفس درجة الحرارة .

وعند التشبع تكون هناك حالة اتزان بين المادة الصلبة ( الجزء المتبقي الذي لم يذوب من المذاب ) وبين المحلول . فعند وضع بللورة من السكر في الماء فإن عدداً من جزيئاتها يترك السطح الصلب ويتشر في المذيب وكلما ازدادت عدد جزيئات المذاب الموجودة في السائل المذيب ازداد تركيز المحلول إلى أن يترسب جزء منها على سطح المادة الصلبة .

وعلى هذا الأساس يكون معنى الذوبان أن معدل ترك جزيئات المادة الصلبة للسطح أكبر من معدل رسوب الجزيئات من السائل عليه ، وعندما يتساوى معدل رسوب الجزيئات من السائل على هذا السطح من معدل ترك الجزيئات لسطح المادة الصلبة يقال أن المحلول أصبح مشبعاً لوجود حالة الاتزان الديناميكي .

د- المحلول فوق المشبع : عندما يكون تركيز المذاب هو أكثر من الحد الأقصى الذي يسمح المذيب بإذابته عند نفس درجة الحرارة .

التركيز : كلمة تعبر عن مقدار المادة المذابة في كمية معينة من المحلول . ويمكن التعبير عن تركيز المحلول بطرق كمية مختلفة هي :

**أولاً : التعبير عن التركيز بالوزن إلى الوزن :**

( أ ) التركيز المئوي بالوزن : (w%) " هو عدد جرامات المذاب الموجود في 100 جرام من المحلول "

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

فمثلاً إذا كان عندنا تركيز محلول كلوريد الصوديوم في الماء 5% بالوزن فهذا يعني أن المحلول يحتوي على 5 جرامات من ملح الطعام و 95 جرام ماء (أي 100 جرام من المحلول) .

(ب) الكسر الجزيئي الجرامي: يمكن تعريف الكسر الجزيئي لأي مكون ما في المحلول بأنه هو عدد الجزيئات الجرامية ( المولات ) لمكون ما مقسوماً على مجموع أعداد الجزيئات الجرامية ( عدد المولات ) جميع مكونات المحلول .

فمثلاً إذا كان المحلول يحتوي على مادتين A ، B فيكون عدد مولات المكون B في المحلول هو :

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

وعدد مولات المكون A في نفس المحلول :  $X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$

أو للتبسيط :  $X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$  ،  $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

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

أي أن مجموع الكسور الجزيئية في المحلول يساوي الوحدة :

(ج) التركيز المولي ( المولية ) : " عدد الأوزان الجزيئية الجرامية ( المولات ) من المذاب الموجودة في 1000 جرام من المذيب " .

$$\text{مذاب } W \longrightarrow \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{الوزن الجزي للمذاب}} \frac{W}{M} = n(\text{مذاب}) \text{ (عدد مولات المذاب)}$$

$$1000 \text{ g} \longrightarrow m \text{ المولية}$$

مذاب ( عدد المولات في 1000 جرام من المذيب )

$$\therefore m = \frac{W \text{ مذاب}}{M \text{ مذاب}} \times \frac{1000}{W \text{ مذاب}} \text{ molal}$$

ثانياً : التعبير عن التركيز بالوزن إلى الحجم :

1- قوة المحلول : ( S ) " عدد جرامات المذاب الموجودة في لتر واحد من المحلول " ويرمز له بالرمز جم / لتر g/L

2- التركيز المولاري (المولارية) : " عدد الجرامات الجزيئية ( المولات ) من المذاب في لتر واحد من المحلول "

$$n_{\text{مذاب}} = \frac{W_{\text{مذاب}}}{M_{\text{مذاب}}} \longrightarrow V \text{ حجم المحلول باللتر}$$

$$M \text{ (المولارية)} \longrightarrow 1L$$

من المحلول ( عدد المولات من المذاب في 1 لتر من المحلول )

$$\therefore M = \frac{n_{\text{مذاب}}}{V_L} \text{ moles/L}$$

للمحلول باللتر

مثال :

محلول من كربونات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

( الوزن الذري  $\text{Na} = 23$  ،  $\text{C} = 12$  ،  $\text{O} = 16$  )

الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم  $= 23 \times 2 + 12 \times 1 + 16 \times 3 = 106$  جرام / مول

وعليه فإن 106 جرام من كربونات الصوديوم مذابة في 1 لتر من المحلول يعني محلول

مولاري (1M) أو 1 mole/L و 53 جرام من كربونات الصوديوم مذابة في 1 لتر من المحلول

يعني 2/1 مول في لتر أي (0.5 M) أو (0.5 mole/L) وهكذا ..

3- التركيز العياري ( العيارية ) : " عدد الأوزان المكافئة الجرامية من المذاب في لتر واحد من

المحلول "

مثال :

$$\text{الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \frac{106}{2} = 53$$

ولهذا فإن 53 جرام من كربونات الصوديوم ذائبة في 1 لتر من المحلول تعني 1 جرام مكافئ في لتر من المحلول (1N) أو 1 عياري . 106 جرام من كربونات الصوديوم ذائبة في 1 لتر من المحلول . تعني 2 جرام مكافئ في لتر من المحلول (2N) أو 2 عياري .

### ثالثاً : التعبير عن التركيز بالحجم إلى الحجم :

1- التركيز المئوي بالحجم (V%) : لتعيين النسبة المئوية بالحجم للمذاب (A) في محلول ما تستخدم العلاقة :

$$\text{Volume \% of A} = \frac{V_A}{V_{\text{so In.}}} \times 100$$

فمثلاً لو أضيف 1 لتر من سائل إلى 3 لترات من سائل آخر

$$\text{بالحجم } V\% = \frac{1\ell}{4\ell} \times 100 = 25\%$$

$$V\% \text{ للسائل الثاني} = \frac{3\ell}{4\ell} \times 100 = 75\%$$

### أنواع المحاليل :

ستقتصر الدراسة هنا على المحاليل ذات الأنظمة الثنائية .. أي التي تتكون من مذيب واحد ومذاب واحد (عدد المكونات = 2) وبذلك يمكن تقسيم المحاليل إلى الأنواع الآتية :

- 1- محلول غاز في غاز : مثل الهواء الجوي أو أي مخلوط من الغازات .
- 2- محلول غاز في سائل : مثل ثاني أكسيد الكربون في الماء .
- 3- محلول غاز في صلب : مثل الهيدروجين في البالاديوم .
- 4- محلول سائل في غاز : مثل الماء (على شكل بخار ماء) في الهواء .
- 5- محلول سائل في سائل : مثل الكحول في الماء .
- 6- محلول سائل في صلب : مثل الزئبق في الخارصين أو الزئبق في الفضة .
- 7- محلول صلب في غاز : مثل اليود في الهواء أو بخار النفتالين في الهواء .

8- محلول صلب في سائل : مثل السكر في الماء أو الملح في الماء .

9- محلول صلب في صلب : مثل السبائك المعدنية كالنحاس في الذهب .

**وسندرس فيما يلي بعض أنواع تلك المحاليل :**

**أولاً : محاليل الغازات في الغازات :**

نظراً لخاصية الانتشار في الغازات فتختلط الغازات بعضها ببعض بجميع النسب عندما لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها وتتبع في انتشارها القوانين الخاصة بذلك .

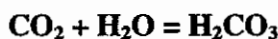
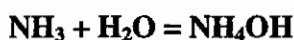
**ثانياً : محاليل الغازات في السوائل :**

تتوقف درجة ذوبان الغازات على العوامل الآتية :

(1) **طبيعة الغاز والسائل :** تنقسم الغازات من حيث ذوبانها في الماء إلى قسمين :-

أ) غازات لا تتفاعل كيميائياً مع الماء مثل الأوكسجين والنروجين والهيدروجين وهذه الغازات شحيحة الذوبان في الماء .

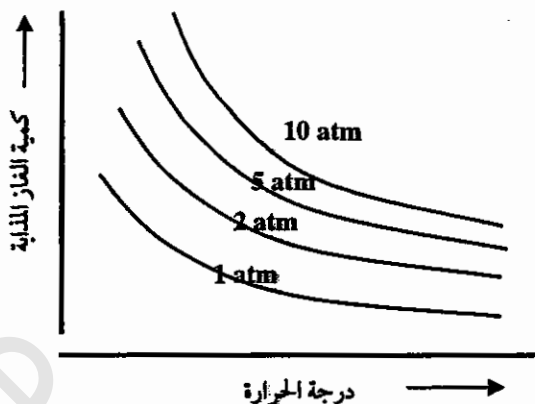
ب) غازات تتفاعل كيميائياً مع الماء ولذلك فإن ذائبيتها عالية وسهلة الذوبان في الماء مثل النوشادر  $NH_3$  ، وثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  .



وقد وجد عملياً أن درجة ذوبان الغازات سهلة الإسالة مثل ثاني أكسيد الكربون أكبر من درجة ذوبان الغازات صعبة مثل الهيدروجين . وتعتمد ذوبان الغازات أيضاً على طبيعة السائل فمثلاً تقل ذوبانية الكلور في الماء المذاب به كلوريد الصوديوم .

(2) **درجة الحرارة :** رفع درجة الحرارة يعطي لجزيئات الغاز المذابة طاقة حركية تساعدها على الهروب من المحلول ولذلك تقل درجة ذوبان غاز ما في سائل كلما ارتفعت درجة الحرارة . ويبين المنحنى لذوبان غاز النوشادر في الماء نقص كمية الغاز المذابة بزيادة درجة الحرارة . أي أن التناسب عكسي بين الذوبانية ودرجة الحرارة .





(3) **الضغط** : تزداد ذوبانية الغاز بزيادة الضغط كما هو مبين في الشكل السابق .

ويتضح هذا تبعاً لقانون هنري الذي ينص على :

" عند ثبوت درجة الحرارة تتناسب كتلة الغاز المذابة في حجم معين من سائل تناسباً طردياً مع ضغط الغاز "

$$m \propto P$$

$$m = \text{ثابت} \times P$$

حيث  $m$  هي كتلة الغاز المذاب ،  $P$  هو ضغط الغاز

وهذا القانون لا ينطبق على الغازات التي تتفاعل مع السائل المذيب .

**ثالثاً : محلول سائل في سائل :**

تعتمد قابلية امتزاج السوائل ببعضها على قوى التجاذب المتبادل بين السائلين المكونين للمحلول وكذلك على درجة الحرارة . ويسمى السائل الموجود بنسبة كبيرة ( المذيب ) أما السائل الموجود بنسبة أقل فيسمى ( المذاب ) .

وتنقسم المحاليل من هذا النوع حسب قابلية الامتزاج إلى ثلاثة أنواع :

( أ ) **السوائل تامة الامتزاج** : أن يكون السائلان تامي الامتزاج بأية نسبة . مثل الماء والكحول .

(ب) **السوائل محدودة الامتزاج** : أي أن السائلان يمتزجان إلى حد معين ولا يمتزجان بكل النسب مثل الفينول والماء .

(ج) **السوائل عديمة الامتزاج** : وهي سوائل لا تمتزج على الإطلاق ولهذا نشاهد طبقتان منفصلتان . مثل الماء والزئبق .

(أ) **السوائل تامة الامتزاج** : تنقسم إلى قسمين : (محاليل مثالية - محاليل غير مثالية) .

(أ) **المحاليل المثالية** : ولها الخصائص التالية :

1- لا يتأثر سلوك سائل بوجود السائل الآخر في المزيج .

أي أن قوى التجاذب بين السائل في الحالة النقية هو نفس التجاذب في وجود السائل الآخر ( أي أن  $A \leftrightarrow B = B \leftrightarrow A$  )

2- الحجم الكلي للمحلول هو مجموع حجمي السائلين

$$V_{\text{soln}} = V_A + V_B$$

3- لا تمتص ولا تطرد حرارة نتيجة لمزج السائلين .

4- الخواص الطبيعية للمحلول تكون متوسطة بين الخواص الطبيعية لكل من السائلين  $B, A$  .

5- تتبع المحاليل المثالية قانون راءووات الذي ينص على :

"الضغط البخاري الجزئي لسائل فوق المحلول يتناسب مع الكسر الجزئي للسائل في المحلول"

مثلاً إذا خلط سائلين  $A, B$  تامي الامتزاج

فإن :

$$P_A \propto X_A \quad , \quad P_B \propto X_B$$

$$P_A = P_A^\circ X_A \quad , \quad P_B = P_B^\circ X_B$$

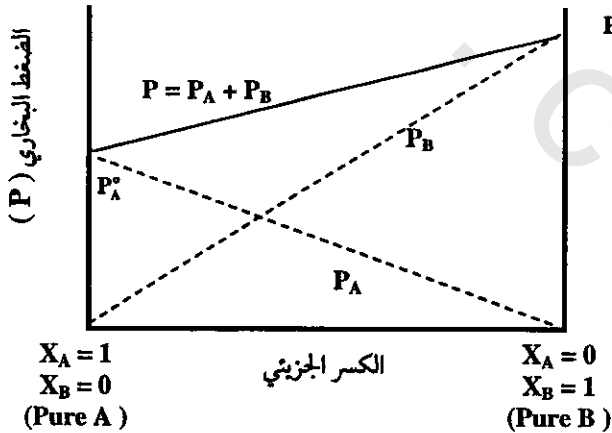
حيث :  $P_A^\circ$  ،  $P_B^\circ$  الضغط البخاري في الحالة النقية لكل من A ، B ،  $P_A$  ،  $P_B$  الضغط البخاري الجزئي لكل من A ، B فوق المحلول  $X_A$  ،  $X_B$  الكسر الجزيئي لكل من A ، B إذا كان P هو الضغط البخاري الكلي للمحلول فإنه تبعاً لقانون دالتون للضغط الجزئية فإن

$$P = P_A + P_B$$

$$P = P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B$$

ويمكن التعبير عن هذا بالرسم البياني الذي يوضح العلاقة بين الكسر الجزيئي لنسب مختلفة من السائلين . ويكون الضغط البخاري للمزيج على الخط العلوي هو مجموع القيم على الخطوط المنقطة ويكون قيمة وسط بين الضغط البخاري لكل من السائلين النقيين A ، B والعلاقة خط مستقيم لأن التناسب طردي .

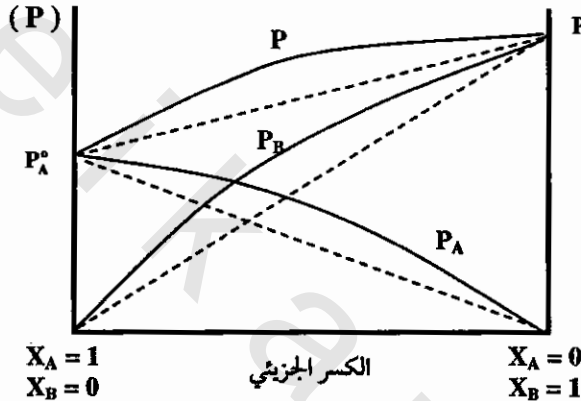
(ب) المحاليل الغير مثالية : وتحدد هذه المحاليل عن صفات المحاليل المثالية وعن قانون راءوولت السابق الذكر .



وتنقسم المحاليل الغير مثالية إلى نوعين :

1- محاليل ذات حيود موجب :

وفي هذه المحاليل تقل تجاذب جزيئات السائل نتيجة وجود السائل الآخر وبهذا تكون قوى التجاذب  $A \longleftrightarrow A$  أقل من قوى التجاذب بين  $A \longleftrightarrow B$  ،  $B \longleftrightarrow B$  وترتب على هذا زيادة في الضغط البخاري لكل من السائلين .

مثال :

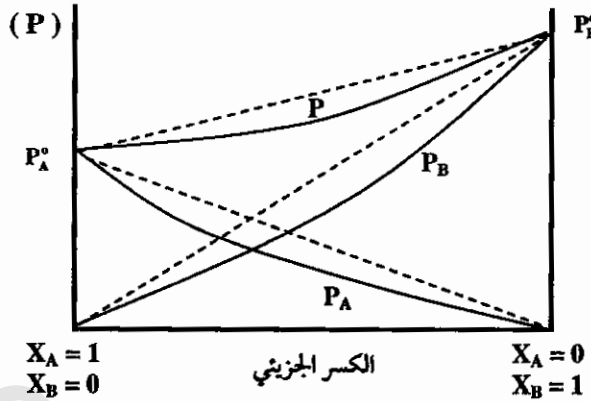
الكحول الأيثلي في الماء الخطوط المقطعة تمثل المحاليل المثالية ( للمقارنة ) . يتضح من الشكل أن الضغط البخاري للمحلول يكون أعلى من الحالة المثالية وله نهاية عظمى . ويكون حجم المحلول أكبر من مجموع حجمي السائلين .

2- محاليل ذات حيود سالب :

وفي هذه المحاليل تزيد تجاذب جزيئات السائل نتيجة وجود السائل الآخر مما يسبب نقصاً في الضغط البخاري لكل من السائلين .

ويكون الضغط البخاري للمحلول أقل من الحالة المثالية والمنحنى يكون له نهاية

صغرى .



مثال :

الأسيتون والكلوروفورم . ويكون حجم المحلول أقل من مجموع حجمي السائلين

العلاقة بين تركيب المحلول ، و تركيب البخار :

من المعلوم أن الذي يحكم تركيز محلول مثالي هو قانون راؤولت ، وإن قانون دالتون للضغوط الجزئية هو الذي يحكم تركيز البخار الموجود فوق المحلول ، وبالنسبة لنظام يشتمل على محلول مثالي نفترض أن  $X'_A$  تمثل الكسر الجزئي للمكونة A في الصنف البخاري فوق المحلول ذي التركيب  $X_A$  من المكونة A ،  $X_B$  من المكونة B .

وطبقاً لقانون دالتون ، يكون الضغط البخاري  $P_A$  للمكونة A هو

$$P_A = P X'_A$$

حيث P الضغط البخاري الكلي ، وبذلك يكون

$$X'_A = \frac{P_A}{P} \quad \dots (1)$$

وبالتعويض عن قيمتي  $P_A$  ، P في العلاقة (1) باستخدام قانون راءوولت ، نجد أن :

$$X'_A = \frac{P_A^0 X_A}{P_A^0 X_A + P_B^0 X_B} \quad \dots (2)$$

وبقسمة طرفي المعادلة (2) على  $X_A$  نحصل على الصيغة التالية :

$$\frac{X'_A}{X_A} = \frac{P_A^\circ}{P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B} \quad \dots (3)$$

وبقسمة البسط ، والمقام في الجانب الأيمن للمعادلة (3) على  $P_A^\circ$  نحصل على العلاقة التالية .

$$\frac{X'_A}{X_A} = \frac{1}{X_A \cdot \frac{P_B^\circ}{P_A^\circ} X_B} \quad \dots (4)$$

نستنبط من العلاقة (4) أنه إذا كانت  $P_A^\circ > P_B^\circ$  أي أن المكونة A أكثر تطايراً من المكونة B ، فإن المقام يصبح أقل من الواحد الصحيح ، وبذلك تصير النسبة  $X'_A / X_A$  أكبر من الواحد الصحيح . ويعني ذلك أن تركيز A سوف يكون أكبر من الصنف البخاري عنه في المحلول .

والاستنتاج العام بالنسبة لنظام يتبع قانون رؤولت هو أن البخار يكون أغنى بالمكونة الأكثر تطايراً ، وبالتالي سوف يكون تركيب البخار مختلفاً عن تركيب السائل في المحلول .  
وأنها لا يتساويان إلا إذا كان الضغط البخاري للسائلين النقيين متساويين ، أي عندما يكون  $P_A^\circ = P_B^\circ$  .

وعند تقطير المحلول ، يكون القطير أغنى بالسائل الأكثر تطايراً ، وبالتالي سوف يتغير باستمرار كل من تركيب المحلول ، وتركيب البخار ، والضغط البخاري ، ودرجة غليان المحلول .

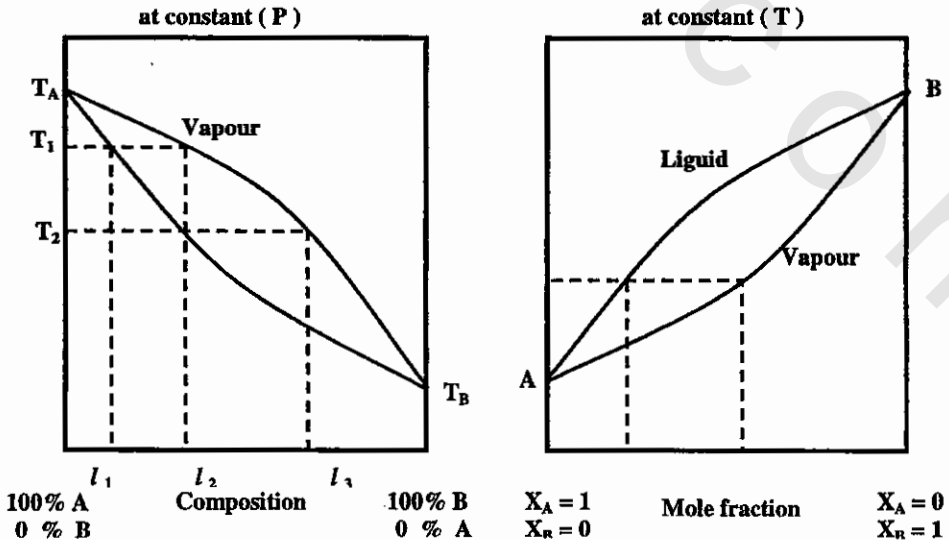
وبعد إزاحة الأبخرة الموجودة فوق المحلول ، سوف يصبح المحلول أغنى بالمكونة الأقل تطايراً . وبذلك فإنه إذا عرف تركيب البخار المرادف لأي تركيب للمحلول ، فإنه يمكن تشييد منحنى العلاقة بين الضغط البخاري ، وتركيب البخار عند أي درجة حرارة ويتضح ذلك في الشكل (أ) المرافق . والذي يشتمل أيضاً على منحنى تركيب السائل .

وبعد إزاحة الأبخرة الموجودة فوق المحلول ، سوف يصبح المحلول أغنى بالمكونة الأقل تطايراً ، وإذا كانت هذه الأبخرة الناتجة لكي تكون محلولاً سائلاً جديداً ، فإن الأبخرة الناتجة منه سوف تصبح مرة ثانية أغنى بالمكونة الأكثر تطايراً ، بالمقارنة بالمحلول الذي جاءت منه .

وبإعادة عملية إزاحة الأبخرة الناتجة من المحاليل ثم تكثيفها ، فإنه من الممكن الحصول على تركيز من المكونة الأكثر تطايراً في الصنف البخاري ، وتركيز من المكونة الأقل تطايراً في المحلول . وتعرف عملية تركيز المكونات هذه بالتقطير التجزيئي الايزوثيرمالي ، نظراً لأن العملية تحدث عند درجة حرارة ثابتة .

وبدلاً من إجراء العملية عند درج حرارة ثابتة ، مع تغيير الضغط ، فإنه عادة ما تجرى عملية التقطير عند ضغط ثابت ودرجة غليان محلول هي تلك الدرجة التي عندها يصبح المجموع الكلي للضغط البخاري مساوياً للضغط الخارجي .

وعادة ما يكون الضغط الخارجي مساوياً واحداً جو . وطبقاً لقانون راؤولت سوف يغلي محلول من مكونتين A ، B ، عندما يصبح مجموع  $P_A + P_B$  مساوياً لضغط قدره واحد جو ، وبناء على ذلك سوف تتغير درجة غليان المحلول بتغير تركيبه ، بحيث يغلي المحلول ذي الضغط البخاري الأعلى ، عند درجة غليان كل من المحلول ذي الضغط البخاري الأدنى .



واعتماداً على هذه الحقيقة ، فإنه من الممكن تشييد مخطط لدرجة الغليان ، يرادف مخطط الضغط البخاري ( الشكل ب ) ، وفيه نحصل على منحنيين : السفلي يمثل تغير درجة غليان المحلول بتغير تركيبه ، والعلوي يمثل تراكيب البخار المتزن مع المحلول عند كل درجة حرارة وبالنسبة لتقطير السوائل تامة الامتزاج يمكن أن توجد ثلاث حالات .

### ( أ ) تقع درجة غليان المحاليل بين درجتي غليان السائلين النقيين :

إذا رفعت درجة حرارة محلول يمثل تركيبه النقطة  $t_1$  ( في الشكل ب ) ، فإنه سوف يغلي عند درجة حرارة معينة ولتكن  $t_1$  ، بحيث يكون البخار الناتج أغنى بجزيئات المكونة B الأكثر تطايراً .

وتمثل تركيب هذا البخار النقطة  $t_2$  وإذا كثف هذا البخار ( التقطير ) سوف نحصل مرة ثانية على محلول أغنى بالمكونة B وعند تسخين هذا المحلول الجديد فإنه سوف يغلي عند درجة حرارة أقل ، معطياً بخاراً أغنى بالمكونة B ، وتمثله النقطة  $t_3$  باستمرار عملية التبخير ، والتكثيف ، سوف نحصل في النهاية على السائل B في الحالة النقية ، في المستقبل .

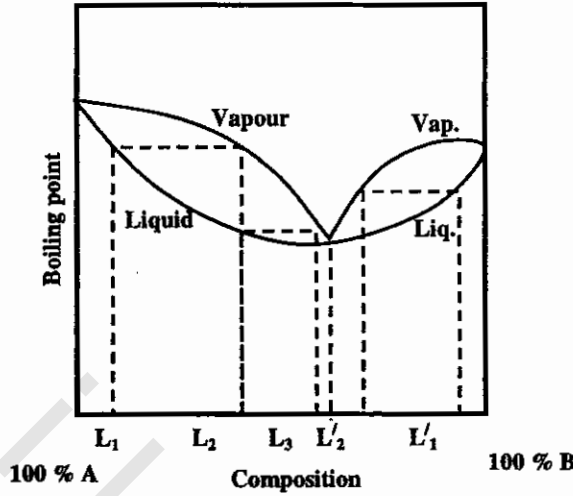
وحيث أن البخار الناتج عند غليان المحلول ذي التركيب  $t_1$  يكون أكثر أغنى بالمكونة B الأكثر تطايراً فإنه تبعاً لذلك سوف يصبح تركيب المحلول المتبقي أكثر غنى بالمكونة A .

فمثلاً عند تركيب تمثله النقطة  $t_1$  ، سوف يغلي هذا المحلول عند درجة حرارة  $t_1$  ونتيجة لزيادة نسبة المكونة B في البخار ، سوف تزداد نسبة المكونة A في المحلول المتبقي ، إذا ما قورن بتركيب  $t_1$  . ويعني ذلك أنه باستمرار تقطير السائل المتبقي ، فإنه يمكن الحصول على المكونة A في دورق التقطير .

وبعبارة أخرى يؤدي توالي عملية التقطير إلى الحصول على السائل الأقل تطايراً في دورق التقطير ، والأكثر تطايراً في المستقبل كما في حالته النقية . وتعرف هذه العملية بالتقطير التجزيئي وفي الحياة العامة تجرى هذه العملية باستخدام أعمدة تقطير تعرف بأعمدة تقطير تجزيئية .



## (ب) أنظمة ذات درجة غليان صفري :



المحاليل التي لها حيود موجب عن قانون راؤولت تكون منحنيات التركيب درجة الغليان الخاصة بها ذات نهاية صفري حيث يتقابل منحنى السائل ومنحنى البخار عند هذه النهاية الصفري (انظر الشكل الموضح) وعند هذه النقطة يكون تركيب السائل هو نفس تركيب البخار (النقطة C).

ويغلي هذا المحلول (C) الذي يمثل تركيبه النقطة (l) عند نقطة ثابتة أو درجة حرارة ثابتة لو بقى الضغط ثابتاً ويسمى محلول ثابت الغليان أو مخلوط أزوتروبي أو أزوتروب ويمكن اعتبار الشكل المبين منقسماً إلى قسمين، يشابه كل منهما الشكل الذي سبق الإشارة إليه، أحدهما من السائل النقي A، ومخلوط ثابت الغليان والثاني من مخلوط ثابت الغليان والسائل النقي B.

ومن الواضح أننا لو بدأنا بالتركيب  $L_1$ ، فإنه يمكننا الحصول على السائل النقي A في دورق التقطير في حين نحصل نتيجة لتكثيف البخار في المستقبل على المخلوط ثابت الغليان والذي يمثل تركيبه بالنقطة  $L_2$ .

ومن ناحية أخرى، فإننا إذا بدأنا بمخلوط تركيبه  $L_1$  فإنه يمكننا الحصول على السائل

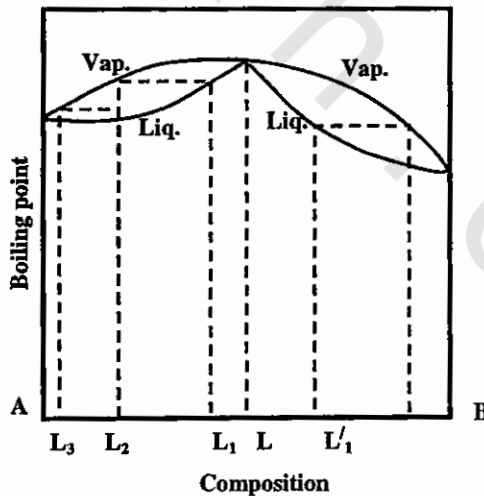
النقي B متبقياً في دورق التقطير ، بينما نحصل ي المستقبل على المخلوط ثابت الغليان ، أي أنه في كل حالة لا يمكن الحصول إلا على سائل واحد في صورة نقية متخلفاً في دورق التقطير .

ولا يمكن اعتبار المخلوط ثابت الغليان مركباً كيميائياً لأنه يغلي عند درجة ثابتة ، وذلك لأن تركيبه يتغير بتغير الضغط الخارجي الواقع عليه ، ويتضح ذلك من الجدول التالي :

Pressure ( mm.Hg )	730	740	750	760	770
Weight% HCl in the Azeotrope	20.31	20.29	20.27	20.24	20.22

### ج) أنظمة ذات نقطة غليان عظمى :

المحاليل التي لها حيود سالب عن قانون راؤولت فإن منحنيات التركيب - درجة الغليان ، الخاصة بها ذات نهاية عظمى وبتتبع تقطير هذه المحاليل نجد لها مثل محاليل الحالة (ب) ولكن الفرق هو أننا نحصل على السوائل A , B نقية في المستقبل بينما يبقى المخطوط ثابت الغليان في دورق التقطير . ويمثل الشكل التالي هذه الأنظمة .



### ب) السوائل محدودة الامتزاج :

إذا أضيفت كمية قليلة من الفينول إلى الماء فإنها تذوب تماماً وإذا زادت كمية الفينول تكون محلول مشبع من الفينول في الماء وإذا أضيفت كمية أخرى من الفينول يتفصل المحلول

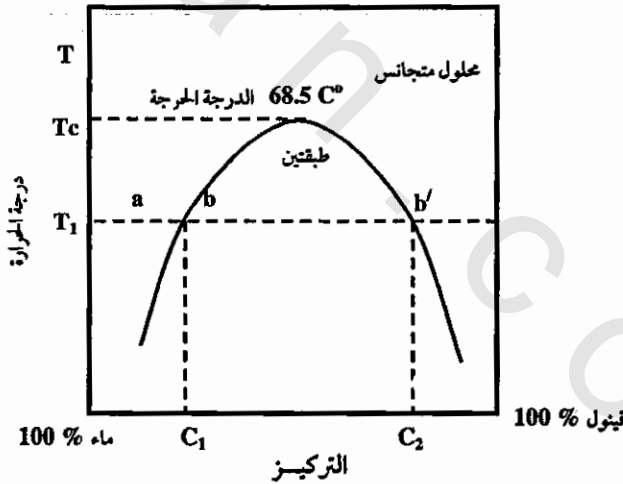
إلى طبقتين الأولى عبارة عن محلول مشبع من الماء في الفينول والأخرى عبارة عن محلول مشبع من الفينول في الماء وتعتمد درجة امتزاج السائلين على درجة الحرارة وتوجد ثلاث حالات من السوائل محدودة الامتزاج .

### (1) محاليل يتناسب فيها المزج طردياً مع درجة الحرارة :

مثل : الماء والفينول وفيه تزداد نسب كل سائل في المزيج بارتفاع درجة الحرارة . وينقسم منحنى ( التركيز % - درجة الحرارة ) منطقتين هما .

### (1) المنطقة خارج المنحنى :

يمين وشمال المنحنى وأعلى من الدرجة الحرجة للإذابة ( $68.5^{\circ}\text{C}$ ) يكون المحلول عبارة عن طبقة واحدة متجانسة أي يكون السائلين تامي الامتزاج . والمنطقة داخل المنحنى فهي تمثل طبقتين غير متجانستين وعلى المنحنى تمثل محلول مشبع .



عند إضافة كمية قليلة من الفينول إلى الماء عند درجة حرارة ثابتة  $T_1$  نحصل على محلول متجانس (a) بزيادة تركيز الفينول نحصل على محلول مشبع (b) على المنحنى . وبزيادة تركيز الفينول نحصل على طبقتين ( تركيز الطبقة الأولى الفينول في الماء هي  $C_1$  ) ( تركيز الطبقة

الثانية الماء في الفينول هي  $C_2$  ) و بزيادة كمية الفينول نحصل على طبقة واحدة ( طبقة مشبعة من الماء في الفينول ) .

**الدرجة الحرجة :**

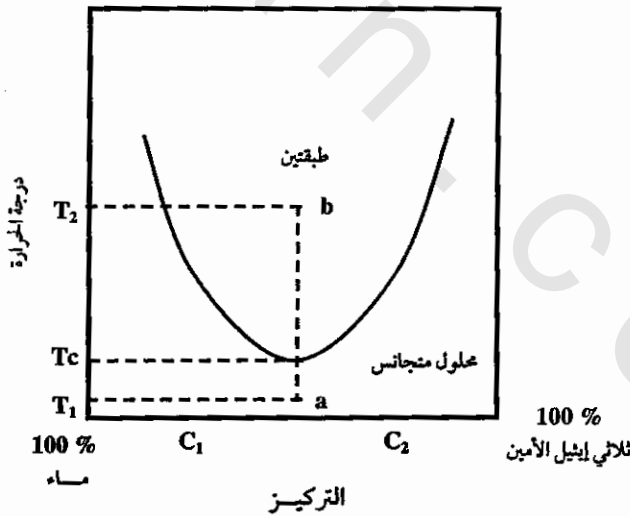
عندها يمتزج السائلان تمام الامتزاج بكل النسب .

**(2) محاليل يتناسب المزج فيها عكسياً مع درجة الحرارة :**

أي أن السائلين يمتزجان بنسب اكبر كلما انخفضت درجة الحرارة أكثر ، إذا فإن درجة الحرارة الحرجة تقع أسفل المنحنى .

**مثال :**

محلول ماء وثلاثي إيثيل أمين فإذا بدأنا بمحلول تركيزه  $a$  عند درجة حرارة  $t_1$  يكون المحلول متجانس . وإذا رفعت درجة الحرارة حتى  $t_2$  فوق الدرجة الحرجة فإن المحلول ينفصل إلى طبقتين عند النقطة  $b$  .

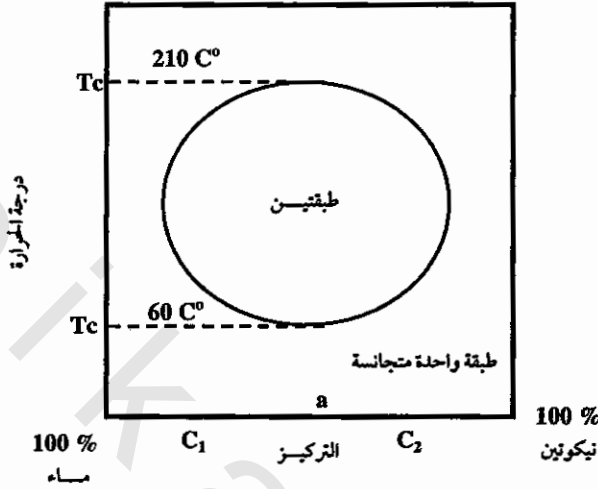


**(3) محاليل لها درجتا حرارة حرجة ( واحدة عظمى والأخرى صغرى )**

ولهذا يأخذ شكل المنحنى شكل مغلق كما هو في الشكل .

مثال :

محلول ماء + نيكوتين حيث يلاحظ زيادة الذوبانية بانخفاض درجة الحرارة حتى نحصل على درجة حرارة حرجة أدنى ، كما انه يمكن الحصول على درجة حرارة حرجة عليا .



ويلاحظ أنه خارج الشكل المغلق نحصل على محلول متجانس بينما داخله يكون محلول غير متجانس .

(ج) السوائل عديمة الامتزاج :

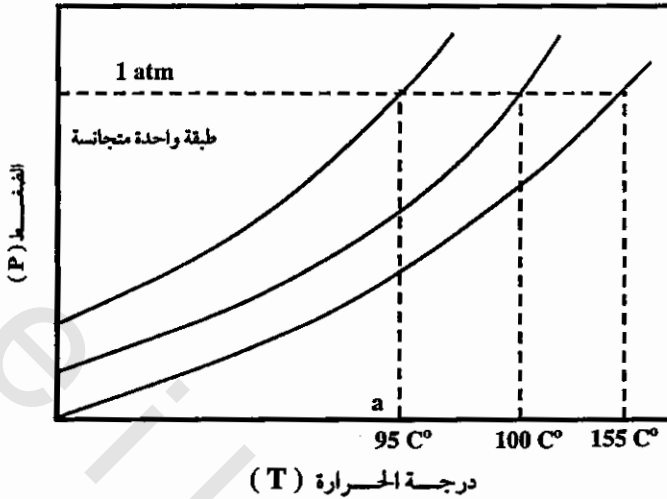
لا يمكن القول أن بعض السوائل لا تمتزج مع بعضها إطلاقاً ، لكن يمكن تسمية السوائل التي تمتزج بنسب ضئيلة جداً السوائل عديمة الامتزاج مثل الماء مع الزئبق وهذه السوائل لا يؤثر بعضها على بعض ، لذا يحتفظ كل سائل من جملة السائلين بضغط بخاره كما لو كان بمفرده .

وفي هذه الحالة يكون الضغط البخاري الكلي عبارة عن مجموع الضغوط البخارية

$$P_{total} = P_A^{\circ} + P_B^{\circ} \quad \text{للسائلين في الحالة النقية :}$$

أي أن المحلول يغلي عند درجة حرارة أقل من كل من السائلين كل على حده .

مثال : بروموبنزين وماء



قانون التوزيع :

إذا أُضيفت إلى سائلين لا يمتزجان مادة ثالثة تذوب في كلا السائلين فإن هذه المادة توزع نفسها بين طبقتي السائلين بحيث تكون النسبة بين تركيزها في الطبقتين ثابتة عند ثبات درجة الحرارة . والثابت = تركيز المادة في الطبقة الأولى ÷ تركيز المادة في الطبقة الثانية .

$$\therefore \frac{C_1}{C_2} = K \quad (\text{معامل التوزيع})$$

(د) محلول صلب في سائل :

تختلف قابلية ذوبان المواد الصلبة في السوائل من صلب إلى آخر بينما نجد أن السكر سريع الذوبان في الماء نجد أن كربونات الكالسيوم عديمة الذوبان فيه تقريباً .

كما أنه نجد أن درجة الذوبان تزداد عموماً بارتفاع درجة الحرارة ما عدا بعض الحالات مثل كلوريد الصوديوم ( لا تتغير عملياً ) و نترات البوتاسيوم ( تزداد بشدة ) وكرومات الكالسيوم ( تقل الذوبانية برفع درجة الحرارة ) ويوضح الجدول التالي مثلاً هذه الحالات :

تغير ذائبية  $\text{CaCrO}_4$  ،  $\text{KNO}_3$  ،  $\text{NaCl}$  في الماء بتغيير درجات الحرارة .

الذائبية في 100 جم في الماء			درجة الحرارة
$\text{CaCrO}_4$	$\text{KNO}_3$	$\text{NaCl}$	
1.54	13.5	35.6	صفر
1.33	31.5	35.8	20
0.16	62.0	36.3	40
1.00	107.0	37.0	60
0.84	169.0	38.2	80
0.71	247.0	39.3	100

### عملية الذوبان :

الذوبان هو إحدى العمليات المصحوبة بوجود نوع من أنواع التفاعل بين جسيمات ( جزيئات ، أو أيونات ) ذات صفات كيميائية مختلفة .

ولننظر مثلاً عملية ذوبان مركب أيوني ( كمثال  $\text{NaCl}$  ) في الماء ( كمثال لسائل قطبي ) حيث توجد بين أيونات  $\text{Na}^+$  ،  $\text{Cl}^-$  رباط أيوني ويوجد بين جزيئات الماء قوى تسمى قوى فان درفال علاوة على الرباط الإيدروجيني وينشأ بين جزيئات الماء وأيونات الصوديوم والكلور من ناحية أخرى رباط أيوني قطبي وتتصارع جميع هذه القوى فيما بينها .

فأيونات  $\text{Na}^+$  ،  $\text{Cl}^-$  الموجودة على سطح بللورة  $\text{NaCl}$  تتحدد مع جزيئ الماء القطبي بحيث يتجه القطب السالب ناحية أيون الصوديوم ويتجه الطرف الموجب لجزيئ الماء القطبي ناحية أيون الكلور وينتج عن ذلك ما يسمى بعملية التآدر .

وقد تبين أن الرباط الأيوني القطبي أقوى بكثير من الرباط بين الأيونات  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  ونتيجة لذلك تضعف القوى التي تجذب الأيونات على سطح البللورة ، وتفصل أيونات الصوديوم والكلور عن البللورة وتصبح متآدرة تماماً وتتحرك داخل السائل .

ويساعد على ذلك حركة جزيئات المذيب الناشئة عن الحرارة . وبذلك تنتشر بللورات NaCl إلى أيونات متأدرة متنوعة بانتظام مكونة محلول حقيقي . وعلى وجه العموم في عملية الذوبان المعقدة هذه يوجد عاملان ، عامل كيناتيكي ، وعامل نتيجة للتأثير الحراري .

وينشأ العامل الكيناتيكي إذا اعتبرنا أن الجسيمات تميل إلى أن تتوزع بانتظام في السائل ، وذلك بمساعدة حركة الجزيئات وانتشارها .

وعامل التأثير الحراري هو عبارة عن المجموع الجبري لعاملين آخرين هما :

1- طاقة التأدر ( يرمز لها بالرمز  $q$  ) .

2- الطاقة اللازمة لتفكك البللورات ( يرمز لها بالرمز  $C$  ) .

والتأدر عملية طاردة للحرارة دائماً ( يصحبها انطلاق حرارة ) والطاقة اللازمة لتفكك البللورات يرمز لها بالسالب ( لأنه عند الذوبان فإن بللورات المادة المذابة تتفكك إلى جزيئات منفصلة ( أو أيونات ) وهي تشبه بذلك عملية التبخر ( أو التسامي ) للبللورات ، ولذلك فهي عملية تتطلب حرارة ( ماصة للحرارة ) .

ومجموع التأثير الحراري  $Q$  للذوبان يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :  $Q = q + (-C)$

وإذا كانت  $q < C$  ، فإن  $Q > 0$  أي التأثير الحراري للذوبان يكون موجب ، والطاقة الناتجة عن الذوبان ترفع درجة الحرارة للمحلول ، فمثلاً في حالة حمض الكبريتيك نجد أن المقدار  $C$  ضئيل جداً ، أما  $q$  فهو مقدار كبير ، ولذلك نجد أنه عند ذوبان حمض الكبريتيك المركز في الماء نلاحظ ارتفاع كبير في درجة حرارة المحلول .

وعند ذوبان بللورات بعض المواد الأخرى في الماء ( مثل NaCl ) غالباً ما يكون  $q > C$  وبالتالي  $Q < 0$  . والطاقة التي بذلت لتحطيم الشكل البللوري تكون أكبر من حرارة الأدرية . ولذلك فإن الذوبان يكون نتيجة للتأثير الكيناتيكي . ويصحب عملية الذوبان انخفاض في درجة حرارة المحلول .

ومثل هذه الظاهرة تتميز بها المواد المتبلرة ، التي تأدرت من قبل وهي في حالة البللورية ( مثل  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  ،  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ،  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  ) وعند ذوبان الغازات ينشأ



عامل خاص يرمز له بالرمز S وهو عبارة عن الحرارة الناشئة عن ضغط حجم الغاز إلى حجم المحلول ، وذلك بالنسبة للغازات التي لا تتفكك في الماء نجد أن :  $Q = q + S$

أما عند إذابة بعض الغازات في الماء مثل HCl ،  $H_2S$  تتفكك جزيئاتها القطبية إلى



والتأثير الحراري لذويان الغازات التي تتفكك في الماء تمثله المعادلة التالية :

$$Q = q + (-d) + S$$

وفي هذه الحالة يمثل المقدار d الشغل اللازم لفصل جزيئات المادة المذابة إلى أيونات وعندئذ يلزم بذل طاقة ( ولذلك فإنه يرمز للمقدار d بالسالب ) .

وعند مزج سائل غير قطبي مثل البنزين مع الماء ( سائل قطبي ) لا ينشأ أي رباط بينهما . ولذلك فإنه يتأردد في الماء ولا يذوب فيه . وتتوقف كثير من خواص المحاليل على مقدار الرباط بين جزيئات المذاب والمذيب ( مثل ذائبية المواد ، تفكك جزيئاتها إلى أيونات ، اللزوجة ، توصيلها للحرارة ، الوزن النوعي للمحاليل ... الخ ) .

وأخيراً يجب أن نذكر حالتين مهمتين تحدثان عند الذوبان هما :

### (1) ظاهرة الانكماش :

فعند إذابة كثير من المواد في الماء غالباً ما يلاحظ انكماش الوسط أي أن حجم المحلول الناتج يكون أقل قليلاً من مجموع حجمي المادة المذابة والمذيب ، فمثلاً عند خلط 500 مل من الكحول الإيثيلي مع 500 مل من الماء فإن حجم المحلول الناتج يكون 940 مل وليس 1000 مل ويرجع ذلك إلى التجاذب بين جزيئات المذيب والمادة المذابة عند توزيعها فيه . وكذلك عندما تنجذب جزيئات التآردد مكونة غلغافاً منضغطاً حول جسيمات المادة المذابة .

### (2) ظاهرة تجمع جزيئات المادة المذابة :

عند ذوبان مواد تحتوي على جزيئات قطبية في وسط غير قطبي يحدث ما يسمى بتجمع المادة المذابة . فمثلاً جزيئات حمض البنزويك  $C_6H_5COOH$  والكحول الميثيلي  $CH_3OH$  ،

والكحول الإيثيلي  $C_2H_5OH$  وغيرها عندما توجد على هيئة مادة مذابة في البنزين (سائل غير قطبي) فإنها تتجمع إلى جزئين أو أكثر في جسم واحد.

### الخواص التوازنية (الجمعية) لمحاليل المواد الصلبة في السوائل :

عند ذوبان مادة صلبة في سائل فإن بعضاً من الصفات الطبيعية للمحلول تختلف عن مثيلاتها للسائل ومن أمثلة ذلك للمحاليل غير الالكترونية :

- 1- انخفاض الضغط البخاري .
- 2- ارتفاع درجة الغليان .
- 3- انخفاض درجة التجمد .
- 4- خواص انتشارية كالانتشار الغشائي أو الضغط الاسموزي .

### 1- الانخفاض في الضغط البخاري :

إذا أذيبت مادة صلبة في مذيب فإن جزيئات المذاب (المادة الصلبة) تنتشر في كافة أنحاء المحلول ومنها ما يقع بين جزيئات السائل على سطح المحلول لذا تقل مقدرة السائل على التبخر عنها في الحالة النقية

إذا كان الكسر الجزيئي للسائل المذيب  $X_1$  والكسر الجزيئي للمادة الصلبة هو  $X_2$  فغنه

$$P_1 = P^\circ X_1 \quad . \quad \text{تبعاً لقانون راء وولت .}$$

حيث  $P_1$  هو الضغط البخاري الجزئي للسائل في المحلول ،  $P^\circ$  هو الضغط البخاري

$$P = P_1 + P_2 \quad . \quad \text{للمذيب النقي .}$$

حيث  $P_2$  الضغط البخاري الجزئي للمادة الصلبة (يمكن إهمالها للمواد الصلبة غير

الطيارة) وبهذا فإن :

$$P = P_1$$

$$\therefore P = P^\circ X_1$$

وحيث أن  $X_1 + X_2 = 1$  أي أن  $X_1$  أقل من واحد صحيح فيكون الضغط البخاري أقل

من الضغط البخاري للمذيب النقي ويكون الانخفاض في الضغط :

$$\begin{aligned}\Delta P &= P^\circ - P &= P^\circ - P^\circ X_1 \\ & &= P^\circ (1 - X_1) = P^\circ X_2 \\ \therefore \Delta P &= P^\circ X_2\end{aligned}$$

حيث  $X_2$  هو الكسر الجزيئي للمادة الصلبة  $\frac{\Delta P}{P^\circ} = X_2$

ويمكن القول أن: الانخفاض النسبي في الضغط البخاري للسائل يساوي الكسر الجزيئي للمادة الصلبة ولا علاقة له بدرجة الحرارة ولا طبيعة المادة المذابة "

$$\frac{\Delta P}{P^\circ} = x_2 \longrightarrow \frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

**مثال :**

إذا أذيب 6.1 جرام من ماده ما في 50 ج- رام من الإيثير ، عند درجة 20م . انخفض ضغط البخار إلى 410 زئبق فإذا كان الضغط البخاري المشبع للإيثير النقي عند درجة 20م هو 442 سم زئبق . فاحسب الوزن الجزيئي للمادة الصلبة علماً بأن الوزن الجزيئي للإيثير هو 74 .

**الحل :**

$$\frac{50}{74} = n_1 \quad (n_1) \quad \text{عدد جزيئات الإيثير}$$

$$\frac{6.1}{M_2} = n_2 \quad (n_2) \quad \text{عدد جزيئات المادة الصلبة}$$

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

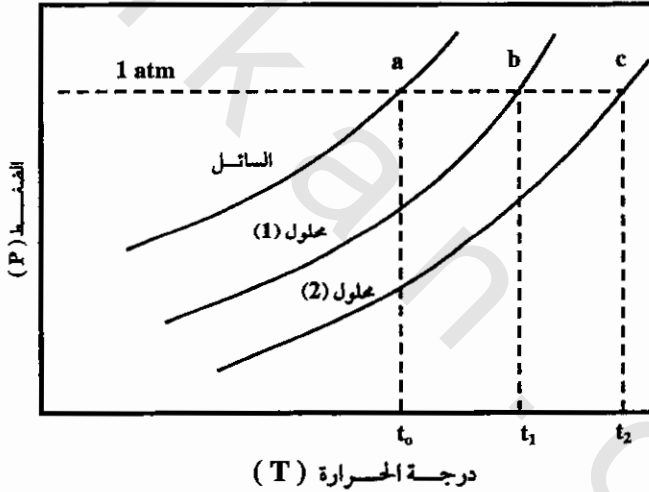
$$\frac{442 - 410}{442} = \frac{\frac{6.1}{M_2}}{\frac{50}{74} + \frac{6.1}{M_2}} \longrightarrow M_2 = 115.7 \text{ جم/مول}$$

وبهذا يمكن استخدام هذه الظاهرة لتعيين الأوزان الجزيئية للمواد الصلبة .

## 2- الارتفاع في درجة الغليان :

حيث أن درجة الغليان هي درجة الحرارة التي يتساوي فيها الضغط البخاري للسائل (أو المحلول في هذه الحالة) للضغط الخارجي . وحيث أن الضغط البخاري للمحلول أقل من الضغط البخاري للسائل النقي . لهذا فإن المحلول يلزمه أن ترتفع درجة حرارته اعلي من السائل النقي لوصول ضغطه البخاري للضغط الجوي .

ولهذا فإن المحلول يغلي عند درجة حرارة أعلي من السائل النقي . ولو زاد تركيز المحلول لزيد انخفاض الضغط البخاري ولتبع هذا ارتفاع في درجة غليان المحلول الأكثر تركيزاً (محلول 2) ويوضح الشكل أنه عند 1 ضغط جوي .



فإن درجة غليان السائل " $t_0$ " ودرجة غليان المحلول (1) " $t_1$ " ودرجة غليان المحلول (2) الأكثر تركيزاً " $t_2$ " .  $t_0 < t_1 < t_2$

عند درجة غليان السائل النقي  $t_0$  يتضح من الشكل أن ضغط السائل النقل وصل إلى ضغط جوي عند نقطة a ولكن الضغط البخاري لكل من المحلول (1) والمحلول (2) أقل من الضغط الجوي (النقطتين e,d على الترتيب) ولهذا ترتفع درجة غليان المحلول بإضافة المادة الصلبة ويمكن تعيين مقدار الارتفاع في درجة الغليان للمحلول بالتطبيق في قانون ارتفاع درجة الغليان للمحلول :

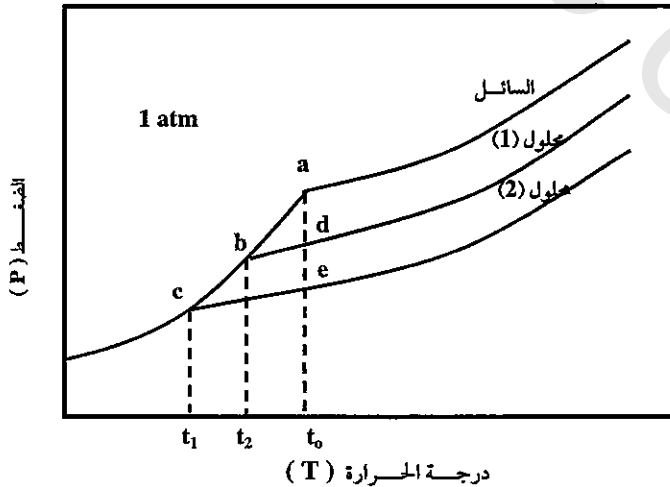
$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{W_2 \times 1000}{M_2 \times W_1}$$

حيث  $\Delta T_b$  هو الارتفاع في درجة غليان المحلول بوضع وزن المادة الصلبة  $W_2$  في وزن من السائل مقداره  $W_1$  والوزن الجزيئي للمادة الصلبة  $M_2$  ،  $K_b$  هو ثابت ارتفاع درجة الغليان للمذيب ولكل مذيب ثابت معين ولا تعتمد على المادة المذابة . ويمكن من المعادلة السابقة تعيين الوزن الجزيئي للمادة الصلبة .

### 3- الانخفاض في درجة التجمد :

حيث ان درجة التجمد هي " درجة الحرارة التي يكون عندها السائل والصلب في حالة إتزان والضغط البخاري لكل من السائل والصلب متساوي " وحيث أن الضغط البخاري للمحلول أقل من الضغط البخاري للسائل النقي فإن السائل النقي يتجمد أسرع من المحلول حيث أن درجة التجمد للسائل النقي عند نقطة (a) "  $t_0$  " .

وعندها يتساوي الضغط البخاري للسائل والصلب أي أن السائل والصلب في حالة إتزان . وعند درجة الحرارة  $t_0$  كما يتضح من الشكل يكون المحلول (1) ، محلول (2) ضغطهما البخاري عند النقطتين e,d على الترتيب أي أكبر من الضغطين البخاريين للمحلول الصلب عند النقطتين c,b على الترتيب ولنصل لحالتي الإتزان للمحلولين لابد من خفض درجة الحرارة إلى  $t_1, t_2$  .



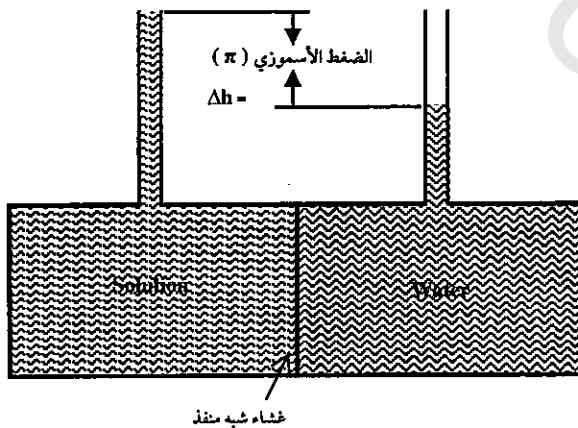
ولهذا فإنه بإضافة مادة صلبة إلى سائل فإن درجة التجمد تنخفض ويمكن تعيين مقدار الانخفاض في درجة التجمد للمحلول من القانون :

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{W_2 \times 1000}{M_2 \times W_1}$$

حيث  $\Delta T_f$  الانخفاض في درجة التجمد ،  $w_2$  وزن المادة الصلبة (المذاب) ،  $w_1$  وزن المذيب ،  $M_2$  الوزن الجزيئي للمذاب ،  $K_f$  ثابت الانخفاض في درجة التجمد . ومن هذا القانون أيضا يمكن تعيين الوزن الجزيئي للمادة المذابة .

#### 4- الانتشار الغشائي والضغط الأسموزي :

إذا افترضنا أن لدينا محلول ليكن سكر في ماء على ناحية من غشاء شبه منفذ والماء النقي في الناحية الأخرى فإن الماء ينتشر من ناحية الماء النقي إلى ناحية المحلول السكري ( حيث أن جزيئات السكر كبيرة بحيث لا تستطيع النفاذ خلال الغشاء شبه المنفذ ) وتسمي هذه الظاهرة بالخاصية الأسموزية . والضغط الناتج عن الانتشار خلال الغشاء شبه المنفذ يسمى بالضغط الأسموزي ( $\pi$ ) ويتناسب تناسبا طرديا مع تركيز المحلول ( التركيز المولاري  $M$  ) عند ثبوت درجة الحرارة .



$$\pi \propto C \quad ; \quad \pi \propto M$$

ويتناسب الضغط الأسموزي أي ضا تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة عند ثبات

$$\pi \propto T \quad \text{التركيز:}$$

ومن القانونين فإن:  $\pi \propto CT$   $\pi = \text{ثابت} \times CT$

حيث أن C هو التركيز المولاري (عدد المولات + عدد اللترات) (n/V)

$$\therefore C = \frac{n}{V}$$

$$\therefore \pi V = \text{ثابت} \times nT \quad \therefore \pi = \text{ثابت} \times \frac{n}{V} \times T$$

وهناك تشابه بين هذا القانون وقانون الغازات ولهذا فالثابت هنا هو R الثابت العام للغازات .

$$\therefore \pi V = nRT \quad \pi = \left(\frac{n}{V}\right) RT$$

$$\pi = C RT = MRT \quad \text{أو:}$$

### المحاليل الألكتروليتية :

ووجد أن محاليل السكر في الماء تختلف من عدة وجوه، عن محاليل كلوريد الصوديوم في الماء . ومن أكثر هذه الاختلافات وضوحاً هي قابلية محاليل كلوريد الصوديوم في الماء لتوصيل الكهرباء، وهي صفة يفتر إليها الماء بحالته النقية وتفتقر إليها محاليل السكر في الماء .

إن المركبات المماثلة لكلوريد الصوديوم في قابلية إيصال محاليلها للكهربائية تسمى بالالكتروليتات . أما المركبات المماثلة في عدم قابلية إيصال محاليلها للكهربائية فتسمى بالمركبات غير الألكتروليتية . والمواد الألكتروليتية عند إذابتها في الماء تتحلل إلى دقائق مشحونة بشحنات موجبة تسمى الأيونات الموجبة وأخرى مشحونة بشحنات سالبة تسمى الأيونات السالبة .

ويفترض أن تتحلل المواد الألكتروليتية إلى أيوناتها تحللاً تاماً في المحاليل اللامتناهية في درجة التخفيف، وتتناقص درجات تحللها بازدياد تراكيز هذه المحاليل . وللمحاليل

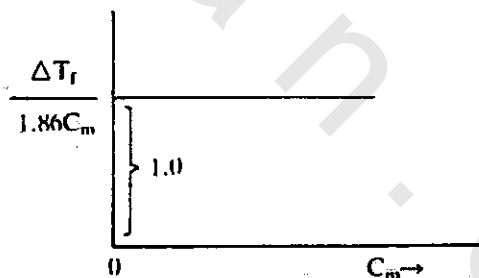
الالكتروليتية صفات تجمعية تختلف عن الصفات التي ذكرناها في هذا الفصل لمحاليل المواد غير الألكتروليتية وغير المتطايرة .

فبالنسبة لدرجات تجمد المحاليل الألكتروليتية مقارنة بدرجات تجمد المحاليل غير الألكتروليتية نعلم أيضًا على المعادلة الرئيسية التالية :

$$\Delta T_f = K_f C_m$$

والتي يمكن كتابتها لمحلل مائي بالشكل التالي :  $\frac{\Delta T_f}{1.86 C_m} = 1.0$

فإذا رسمنا على ورقة خطوط بيانية علاقة الكمية  $\frac{\Delta T_f}{1.86 C_m}$  بالتركيز المولي  $C_m$  على خط مستقيم أفقي كالذي نلاحظه في الشكل التالي يلتقي هذا المستقيم مع الاحداثي العمودي عند الكمية  $1.0 = \frac{\Delta T_f}{1.86 C_m}$  وعند التركيز المولي  $C_m$  يساوي صفرًا .



ونجد أن المحاليل التي تبين هذا السلوك هي محاليل المركبات غير الألكتروليتية . أما المحاليل المخففة للمواد الألكتروليتية فتختلف تمامًا حيث أن الكمية  $\frac{\Delta T_f}{1.86 C_m}$  لا تساوي 1.0 وإنما تقترب من مضاعفات هذا العدد اعتمادًا على نوع المادة الألكتروليتية المستعملة . فهي لمحلل مخفف جدًا من كلوريد الصوديوم تساوي 2.0 .

ويعزي سبب هذا الاختلاف هو في تفسير معنى التركيز المولي للمواد الألكتروليتية وللمواد غير الألكتروليتية . حيث إن محلولاً تركيزه مول واحد من السكر في الماء يعني إذابة



عدد من جزيئات السكر يساوي عدد أفوجادرو في كيلوجرام واحد من الماء .

لكن محلولاً تركيزه مول واحد من كلوريد الصوديوم يعني وجود عدد من أيونات الصوديوم يقدر بعدد أفوجادرو، ووجود عدد من أيونات الكلوريد يقدر بعدد أفوجادرو أيضاً في كل كيلوجرام من الماء .

أي أن هذا المحلول من كلوريد الصوديوم يحتوي على مولين من الأيونات . وعلى هذا الأساس اقترح فانت هوف إعادة كتابة المعادلة الممثلة لانخفاض درجة تجمد المذيب في المحاليل الالكتروليتية، لئلا تأخذ بنظر الاعتبار الاختلاف مع المواد غير الالكتروليتية، وذلك بالشكل الآتي :

$$\Delta T_f = K_f i C_m$$

حيث يسمى الحرف  $i$  بمعامل فانت هوف وهو يمثل عدد مولات دقائق المادة الالكتروليتية المذابة . أي أن  $i$  تساوي واحد للمركبات غير الالكتروليتية في المحلول المخفف .

وتقترب قيمة  $i$  من 2.0 بازدياد تخفيف المحلول لمركبات مثل  $KCl$  و  $KOH$  و  $HCl$  ، وتقترب قيمتها من 3.0 وبازدياد تخفيف المحلول لمركبات مثل  $K_2SO_4$  و  $CoCl_2$  لأن محلولاً تركيزه مول واحد من  $CoCl_2$  يحتوي على ثلاث مولات من أيوناته وهي مول واحد من أيونات الكوبلت  $Co^{+2}$  ومولين من أيونات الكلوريد  $2Cl^-$  .

وتقترب قيمة  $i$  من 4.0 لمركبات مثل  $[Fe(CN)_6]^{3-} K_3$  الذي يعطي محلول تركيزه مول واحد منه ثلاث مولات من أيونات البوتاسيوم  $3K^+$  ومول واحد من الأيون  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  .

وقيمة  $i$  عندما تساوي 2.0 تعني أن مقدار الانخفاض في درجة تجمد المذيب لمحلول مائي مخفف من كلوريد الصوديوم أو نترات الفضة مثلاً، يقدر تقريباً بضعف مقدار الانخفاض في درجة تجمد المذيب لمحلول مخفف من مادة غير الكتروليتية ذي تركيز مماثل .

أما إذا كانت  $i$  تساوي 3.0 فذلك يعني أن مقدار الانخفاض في درجة تجمد المذيب لمحلول الكتروليتي من كبريتات البوتاسيوم مثلاً يقدر بحوالي ثلاثة أمثال مقدار الانخفاض في درجة تجمد المذيب لمحلول مادة غير الكتروليتية ذي تركيز مماثل .

كما تتأثر قيمة  $\lambda$  زيادة أو نقصاناً عن القيمة المتوقعة لها وهذا التأثير يعتمد على تركيز المحلول وعلى مجموعة عوامل أخرى منها قوى التجاذب المتبادلة بين الأيونات ومقدار الشحنة الموجودة على الأيونات الموجبة والسالبة وعلى درجة تحلل المادة الالكتروليتيّة وعلى درجة تميؤ الأيونات يؤدي إلى التغير في قيمة  $\lambda$  إلى تغير في مقدار انخفاض درجة التجمد .

يبين الجدول التالي قيم  $\lambda$  عند التركيز المقابل لبعض المواد الالكتروليتيّة القوية ولحامض الخليك كمادة الكتروليتيّة ضعيفة وللسكر كمادة غير الكتروليتيّة وغير متطايرة وذلك لأغراض المقارنة .

المادة	0.1 مولال	0.01 مولال	0.001 مولال	0.00001 مولال
MgSO <sub>4</sub>	1.21	1.53	1.82	-
NaCl	1.87	1.94	1.97	-
HCl	1.89	1.94	1.98	-
KCl	1.85	1.94	1.98	-
CH <sub>3</sub> COOH	1.013	1.045	1.15	1.75
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	1.01	1.00	1.00	1.00

ويتجمد محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه 0.001 مولال في درجة حرارة 0.00366 مئوية غير أن درجة تجمده المتوقعة هي 0.00372 على أساس أن  $\lambda$  تساوي 2.0 . أما محلول تركيزه 0.01 مولال من كلوريد الصوديوم فيتجمد في درجة حرارة 0.036 مئوية غير أن درجة تجمده المتوقعة هي 0.0372 .

حيث أن هذا السلوك للمواد الالكتروليتيّة في خفض درجات تجمد محاليلها بطريقة تختلف عما عليه في محاليل المواد غير الالكتروليتيّة يسبب أيضًا ارتفاعًا في درجات غليان محاليلها وانخفاضها في ضغوطها البخارية على نحو يختلف عما عليه في محاليل المواد غير الالكتروليتيّة .

## التفاعلات الأيونية في المحاليل :

1- تأثير المذيب : لتبسيط الموضوع يمكن تصور الايون شبيهاً بكرة . لنفرض شحنة الأيون A مساوية  $Z_A e$  وشحنة الايون الأخر  $Z_B e$  حيث  $e$  الشحنة الالكترونية ،  $Z_A$  و  $Z_B$  عدد ونوع شحنات الأيونين A و B على التوالي .

إن القوة المؤثرة (F) على أيونين يعقدان عن بعضهما البعض مسافة X معطي بالعلاقة :

$$F = \frac{(Z_A e)(Z_B e)}{EX^2} = \frac{Z_A Z_B e^2}{EX^2}$$

حيث E ثابت العزل للوسط الذي يوجد فيه الايونان . والشغل اللازم dw لتقريب

الايونين عن بعضها مسافة dx معطي بالمعادلة :-

$$dw = \frac{-(Z_A e)(Z_B e)}{EX^2} dx$$

والشغل اللازم (w) لتقريب الايونين من المالا نهاية إلى ان يتكون المعقد المنشط من جراء

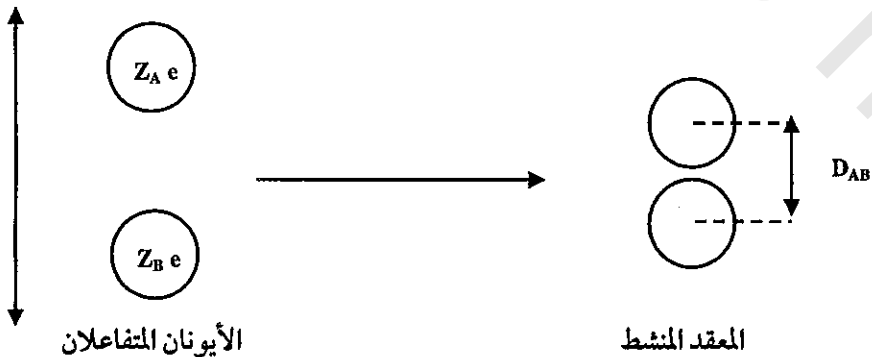
تفاعلها معا وحيث تصبح المسافة بين مركزي الايونين  $d_{AB}$  هو :-

$$w = - \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{Z_A Z_B e^2}{EX^2} dx = \frac{Z_A Z_B e^2}{Ed_{AB}}$$

ويلاحظ في هذه المعادلة أن الشغل اللازم (w) لتقريب الايونين من المالا نهائية إلى حالة

المعقد المنشط يتوقف على شحنات A و B وتكون قيمة w موجبة إذا كان الايونان متشابهين

في نوع الشحنات . أما إذا كان الايونان مختلفين في الشحنة فان قيمة w تكون بالسالب .



ان التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G^*$  للتفاعل الذي يتم بين أيونين في محلول وتكوين المعقد المنشط يشتمل على نوعين من التغيرات :-

أ- التغيرات الالكتروستاتيكية الناجمة عن تقرب شحنات كهربائية عن بعضها البعض ، ومقدارها  $\Delta G^*_{e.s}$  .

ب- تغيرات الطاقة الحرة  $\Delta G^*_{n.e.s}$  التي تصاحب تقرب المادتين المتفاعلتين باعتبارهما غير مشحونتين .

ولتلخيص المساهمتين في تغير الطاقة الحرة  $\Delta G^*$  فإن :-

$$\Delta G^* = \Delta G^*_{e.s} + \Delta G^*_{n.e.s}$$

$$\Delta G^* = \Delta G^*_{n.e.s} + \frac{NZ_A Z_B e^2}{Ed_{AB}} \quad \text{وأن :-}$$

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} \quad \text{حيث } N \text{ عدد افوجادرو ، ولما كان :}$$

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^*_{n.e.s}/RT} e^{-NZ_A Z_B e^2 / Ed_{AB} RT} \quad \text{فإنه ينتج أن :}$$

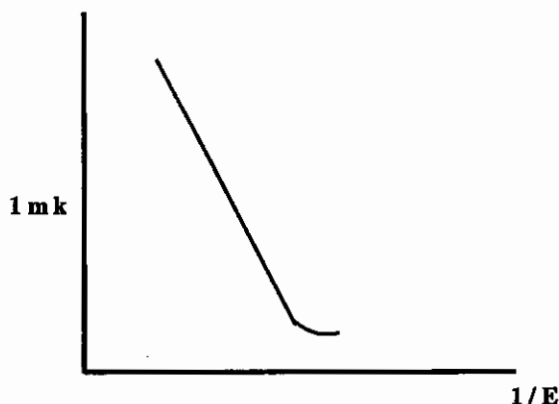
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{NZ_A Z_B e^2}{Ed_{AB} RT} \quad \text{وأن :}$$

باعتبار  $k_0$  ثابت السرعة للتفاعل فيما لو كانت المواد المتفاعلة خالية من الشحنات الكهربائية ، أي عندما يكون التفاعل غير أيوني ، ويهمل المقدار الثاني إلى يمين المعادلة (159) (2) في حالة كون المواد المتفاعلة غير أيونية .

وعند رسم قيم  $\ln k$  مقابل مقلوب ثابت العزل كما في الشكل التالي ( أي المقدار  $1/E$  ) فإن العلاقة تكون خطية شريطة ثبوت درجة الحرارة ، وأن ميل المستقيم الناتج يساوي :

$$-\frac{NZ_A Z_B e^2}{d_{AB} KT}$$

ولما كانت قيم  $K, T, e, N, Z$  معلومة ، فإنه يمكن إيجاد  $d_{AB}$  من ميل المستقيم .



إعتمادية ثابت السرعة ( K ) لتفاعل كيميائي على ثابت العزل ( E ) للوسط الذي يتم فيه التفاعل .

والملاحظ في المعادلة السابقة أن ثابت عزل المذيب يلعب دوراً كبيراً في زيادة أو نقصان سرعة التفاعل بجانب شحنة الايونات المتفاعلة . وبالنسبة لنفس الايونات المتفاعلة فان التفاعل يصبح أسرع عندما يكون ثابت عزل الوسط عالياً .

## 2- تأثير القوة الأيونية :

يتصور التفاعل :-  $A+B+X^* \longrightarrow$  ناتج

حيث A يعبر عن أيونات لكل منها شحنة  $Z_A$  , B يعبر عن أيونات شحنة كل منها  $Z_B$  ، كما وأن  $X^*$  هو المعقد المنشط ، وشحنته تبلغ  $(Z_A + Z_B)$  . يعبر عن ثابت اتزان التفاعل المؤدي إلى تكوين المعقد المنشط بما يلي :-

$$K^* = \frac{a_{X^*}}{a_A a_B} = \frac{C_{X^*}}{C_A C_B} \frac{\delta_{X^*}}{\delta_A \delta_B}$$

حيث a ، الفعالية ، C التركيز المولاري و  $\delta$  معامل الفعالية . يكون :-

$$C_{X^*} = C_A C_B \left( \frac{\delta_A \delta_B}{\delta_{X^*}} \right) K^*$$

وتعطي سرعة التفاعل بالعلاقة :  $rate = (C_{X^*})$  أي تتناسب سرعة التفاعل مع تركيز المعقد

المنشط ( $C^*$ ) وسرعة اجتياز المعقد من فوق حاجز الطاقة ، والمقدار الأخير يتناسب تقريبا مع  $KT/h$  ، وبذا يكون :-

$$\text{Rate} = \frac{KT}{h} C_X^*$$

بالتعويض عن  $C_X^*$  من المعادلة السابقة يستحصل على :-

$$\text{Rate} = \frac{kT}{h} C_A C_B \left( \frac{\delta_A \delta_B}{\delta_X^*} \right) K^*$$

ولما كانت السرعة تتناسب مع تراكيز المواد المتفاعلة ، أي :

$$\text{Rate} = KC_A C_B$$

$$k = \frac{kT}{h} \left( \frac{\delta_A \delta_B}{\delta_X^*} \right) K^* \quad \text{لذا يكون :}$$

$$\log k = \log k_0 + \log \delta_A + \log \delta_B - \log \delta_X^* \quad \text{وإن :}$$

حيث  $k_0 = \frac{KT}{h} K^*$  ، وبالاعتداد على معادلات ديباي وهيكل في المحاليل المخففة فإن :

$$\log \delta_A = -0.509 Z_A^2 \sqrt{\mu} \quad , \quad \log \delta_B = -0.509 Z_B^2 \sqrt{\mu}$$

$$\log \delta_X^* = -0.509 (Z_A + Z_B)^2 \sqrt{\mu} \quad \text{وكذلك :}$$

حيث  $\mu$  القوة الأيونية للمحلول الذي يحتوي على الأيونات وبالتعويض عن

$\log \delta_X^*$  ,  $\log \delta_B$  ,  $\log \delta_A$  في المعادلة السابقة يستحصل على :

$$\log k = \log k_0 - 0.509 Z_A^2 \sqrt{\mu} - 0.509 Z_B^2 \sqrt{\mu}$$

$$+ 0.509 (Z_A + Z_B)^2 \sqrt{\mu}$$

$$\log k = \log k_0 - 0.509 \sqrt{\mu} [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2]$$

$$\log k = \log k_0 - 0.509 \sqrt{\mu} 2Z_A Z_B$$

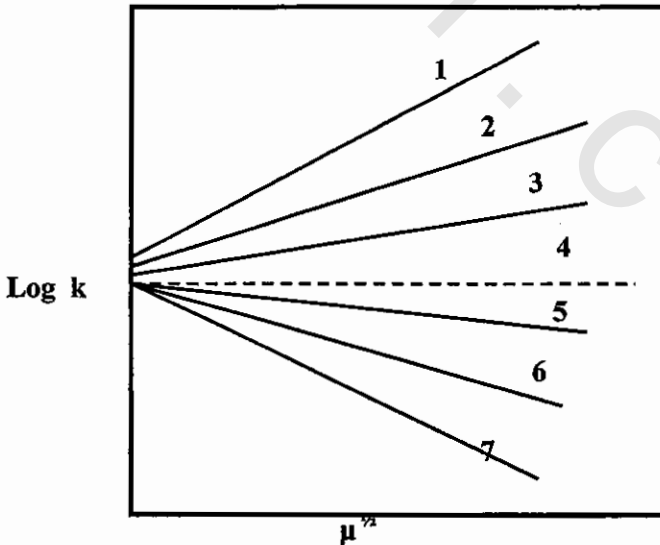
$$\log k = \log k_0 + Z_A Z_B \sqrt{\mu}$$

وقد اعتبر ضعف المقدار 0.509 مساويا بصورة تقريبية الواحد الصحيح لغرض التبسيط . وتدعي هذه العلاقة بمعادلة برونستد و  $K_0$  في هذه المعادلة تعبر عن ثابت السرعة للتفاعل اذا كانت المواد المتفاعلة غير أيونية ، ولذا فإن ثابت السرعة للتفاعل لا يعتمد على القوة الأيونية للمحلول .

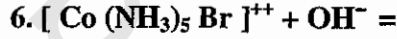
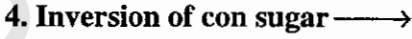
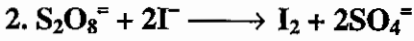
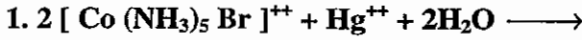
ويلاحظ في المعادلة السابقة أن قيمة ثابت السرعة في تفاعل أيوني تعتمد على القوة الأيونية للمحلول الذي يشتمل على الايونات بجانب شحنات الايونات المتفاعلة .  
أ- وعندما تكون شحنات الايونات المتفاعلة متشابهة ، أي  $Z_A$  و  $Z_B$  لها نفس الشحنات فإن حاصل ضربهما مقدار موجب وعليه فإن قيمة  $\log k$  تزداد مع تزايد القوة الأيونية ( $\mu$ ) للمحلول .

ب- إما إذا كانت شحنات الايونات المتفاعلة متخالفة فإن حاصل ضربهما مقدار سالب ، ولذا فإن قيم  $\log k$  تتناقص مع تزايد القوة الأيونية للمحلول .

ويبين الشكل التالي علاقة  $\log k$  مقابل  $\sqrt{\mu}$  لمجموعة من التفاعلات والارقام على المستقيمات في الشكل تشير إلى التفاعلات المرقمة التالية :-



اعتمادية ثابت السرعة النوعي لتفاعل أيوني على القوة الأيونية للوسط الذي يجري فيه التفاعل .



### حركية التفاعلات المشتمة على الأنزيمات :

العوامل المساعدة الاعتيادية ساعدت على تحفيز الكثير من التفاعلات الكيميائية ، والفعل المساعد المستحصل باستخدام العوامل المساعدة الاعتيادية صغير جدا قياسا بالفعل المساعد للإنزيمات . والإنزيمات هي بروتينات تنتجها الخلايا الحية ، ويتراوح حجم دقائقها من 10 إلى 100 نانومتر .

ويعتبر الحفز بالانزيمات حالة وسط بين الحفز المتجانس والحفز غير المتجانس . وتمتع الأنزيمات بخصوصية كبيرة في فعلها المساعد . فلو وجد أنزيم اليوريس (Urease) بمقدار صغير جدا كجزء من  $10^7$  في محلول فإنه يحفز تهيو اليوريا ، بينما يندعم تأثير هذا الانزيم على مشتقات اليوريا . وأنزيم البيسين يحفز تهيو نوع معين من البيتيدات والذي يتمتع بخواص بصرية من نوع معين .

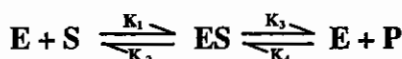
ويتم غالبا تصنيف الانزيمات إلى صنفين :-

(1) الصنف الاول - ويدعي بالانزيمات الهيدروليبية - وهي عوامل مساعدة معقدة من نوع الحامض - القاعدة . وتمثل هذه الانزيمات على تعجيل التفاعلات الايونية وخاصة تلك التي تشتمل على انتقال أيونات الهيدروجين .

(2) الصنف الثاني - ويضم انزيمات الاكسدة - الاختزال ، وتختص هذه الانزيمات بحفز انتقال الالكترونات في التفاعلات ، وذلك من خلال تكوين جذور وسطية .



والعملية المساعدة التي يساهم فيها الانزيم تبدأ باتحاد الانزيم E بالمادة الاساسية S في التفاعل لتكوين المعقد ES . والخطوة المقررة لسرعة التفاعل تشتمل في العادة على تفكك المعقد لتكوين ناتج التفاعل P . ويعبر عن ميكانية التفاعل المشتمل على الانزيم بالخطوات التالية :-



والتفاعل العكسي بين E و P يكون في الغالب بطيئاً إلى درجة تكفي لإهمال دوره في التفاعل عندما يكون تركيز الناتج P صغيراً .

والتفاعل لا يلبث أن يصل إلى حالة الاطراد بحيث يمكن كتابة :

$$- \frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_2 [ES] - k_3 [ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_1 [E][S]}{k_2 + k_3} = \frac{[E][S]}{K_m} \quad \text{وتركيز [ES] عند حالة الاطراد :}$$

$$K_m = (k_2 + k_3) / k_1 \quad \text{حيث :}$$

ويدعي  $K_m$  ثابت ميجالس

ويعبر عن سرعة التفاعل (V) بالعلاقة :-

$$v = - \frac{d[S]}{dt} = k_3 [ES] = \frac{k_3 [E_0][S]}{k_m + [S]}$$

وهذه المعادلة بوضعها الحالي غير عملية لأنها تشتمل على تركيز الانزيم الحر [E] بينها

التركيز المطلوب عملياً هو ( $E_0$ )

$$[E_0] = [E] + [ES] \quad \text{أي أن :}$$

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad \text{ويادخال هذه العلاقة قبل السابقة يستحصل على :}$$

$$v = - \frac{d[S]}{dt} = k_3 [ES] = \frac{k_3 [E_0][S]}{k_m + [S]} \quad \text{وتكون سرعة التفاعل كما في :}$$

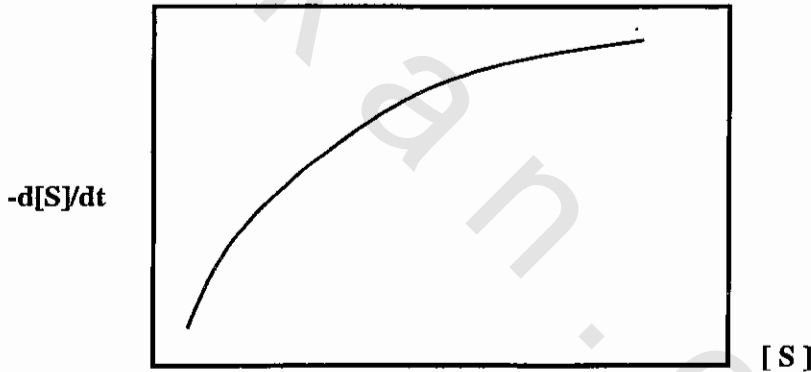
ومن المفيد إعادة كتابة هذه المعادلة بدلالة السرعة القصوي  $V_s$  التي يصل إليها التفاعل ، وذلك عندما يصبح  $[S]$  مقداراً كبيراً قياساً بـ  $K_m$  ، أي ان :

$$[S] \gg K_m$$

$$V_s = k_3 [E_0] \quad \text{ولذا تتحول المعادلة إلى :}$$

$$\frac{v}{V_s} = \frac{[S]}{[S] + k_m} \quad \text{ويربط المعادلتين السابقتين مما يستحصل على :}$$

ويبين الشكل التالي العلاقة بين قيم  $V$  مع  $[S]$  عندما تكون قيمة الثابت  $0.2 = K_m$



علاقة سرعة التفاعل على تركيز المادة الاساسية  $[S]$  في تفاعل يشتمل على انزيم

ويلاحظ في المعادلة السابقة أنه عندما يكون  $[S] = k_m$  فإن  $v = v_s/2$  .

وعملياً ، يفضل تحويل المعادلة السابقة إلى معادلة خطية بالأنماط التالية :-

$$\frac{1}{v} = \frac{k_m}{V_s} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_s}$$

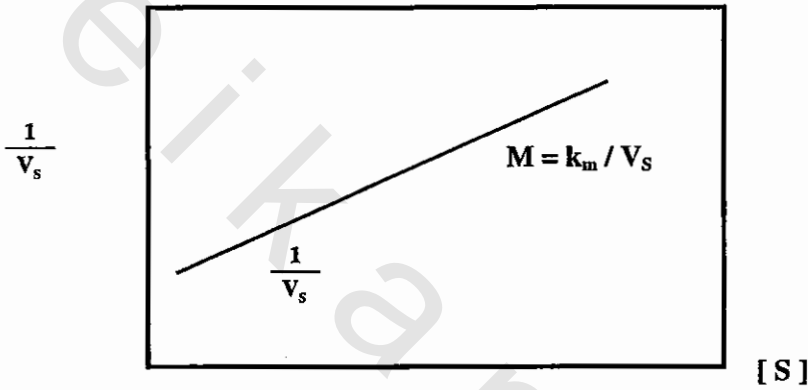
$$V = - \frac{v}{[S]} K_m + V_s \quad \text{وتدعي بمعادلة لاين ويفر - برك ، أو :}$$

$$[S]/v = k_m/V_s + \frac{1}{V_s} [S]$$

وهي معادلة اياري ، أو :  
وتدعي بمعادلة ديكسون .

ويمكن رسم قيم  $1/v$  مقابل  $1/[S]$  كما في الشكل التالي :

ويستحصل على  $K_m$  و  $V_s$  من ميل ومقطع المستقيم الناتج . وباستخدام قيمة  $[E_0]$  فإنه يصبح بالإمكان إيجاد قيم  $K_3$  ، ومن ثم إيجاد ثابت الاتزان المتعلقة بتكوين المعقد  $[ES]$  .



علاقة  $1/v_s$  بالمقدار  $1/[S]$  في تفاعل انزيمي

### التفاعلات العالية السرعة :

توجد طرق مختلفة لمتابعة حركية التفاعلات العالية السرعة ، ويمكن الإشارة إلى أهم

الطرق المستخدمة في الوقت الحاضر لدراسة حركية بعض التفاعلات العالية السرعة :-

- (1) اخماد اشعاع الفلورة
- (2) البلوروغرافي
- (3) طريقة القطع الدوار
- (4) طريقة الرنين النووي المغناطيسي
- (5) تفاعلات الايون - الجزيئة باستخدام مطياف الكتلة
- (6) طريقة الارتخاء
- (7) طريقة الصدمة
- (8) طريقة الوميض الضوئي

سترد الاشارة إلى بعض هذه الطرق في الفصل الثالث . بينما سيركز في هذا الموضوع على

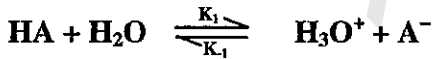
طريقة الارتخاء . وتشتمل هذه الطريقة على احداث اضطراب في منظومة تعاني تغيرا منتظما ، فيختل الاتزان فيه قليلا ، ثم لا يلبث أن تعود المنظومة ثانية إلى حالة الاطراد .

وتجري في العادة متابعة عملية العودة إلى حالة الاطراد وتخضع هذه العملية عادة إلى معادلة المرتبة الأولى وتتصف بزمن ارتخاء (T) معين . وزمن الارتخاء يتناول الزمن اللازم لكي يقطع النظام  $1/l$  من مساره (l) نحو الاتزان .

عند افتراض تأين حامض ضعيف مثل HA في الماء ، حيث a التركيز الابتدائي للحامض و x تركيز الايونات ( $H_3O^+$  ,  $A^-$ ) الناتجة من التأين .

$$\Delta X = X - X_e \quad \text{بفرض أن :-}$$

حيث  $X_e$  يعبر عن تركيز الايونات عند الاتزان .



$$dx/dt = k_1 (a-x) - k_2 x^2 \quad \text{يعبر عن سرعة التفاعل } dx/dt \text{ بالمعادلة :}$$

$$k_1 (a-x_e) - k_2 x_e^2 \quad \text{بلوغ حالة الاطراد يكون :}$$

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-t/T} \quad \text{وباعتبار أن :}$$

على افتراض ان الرجوع إلى حالة الاطراد هو من المرتبة الاولى فان :-

$$\frac{d\Delta x}{dt} = - (k_1 + 2k_2 x_e) \Delta x = - \frac{\Delta x}{T}$$

$$T = (k_1 + 2k_2 x_e)^{-1} \quad \text{وبذا يصبح :}$$



$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = - (k_1 + k_2) \Delta x \quad \text{فان :}$$

$$T = (k_1 + k_2)^{-1} \quad \text{وأن :}$$

وفي طريقة الوميض الضوئي ، يجري احداث اضطراب في منظومة بواسطة إشعاع مفاجيء ينطوي على طاقة ضوئية ، ويتم امتصاص حوالي  $10^5$  جول من الطاقة في بضعة مئات مايكرو ثانية ، وقد تكون الطاقة الممتصة في حدود بضعة مئات من الجول خلال مدة عدة مايكروثانية .

والطاقة الضوئية الممتصة تسبب تهيجا الكترونيأ بجانب احداث تفاعل كيميائي ، وتتولد الدقائق الفعالة في التفاعل بتركيز عالية . ويمكن تشخيص ودراسة هذه الدقائق من قياسات أطياف الامتصاص المتميزة .

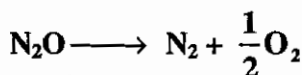
ويمكن دراسة حركية الجزيئات المثيجة وللجذور الحرة عقب تكونها نتيجة الإشعاعات الممتصة . ويمكن قياس ثوابت السرعة التي تصل في القيمة إلى  $10^5$  في الثانية بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية .

وتستخدم طريقة الصدمة لمتابعة حركية التفاعلات الغازية . يوضع غاز حامل بضغط عال في أناء يحتوي على حاجز ، ويعمل الحاجز على حصر الغاز في جبهة من الإناء . اما الجهة الأخرى فتضم الغاز الذي يعاني التفاعل ويكون تحت ضغط منخفض .

يتم تمزيق الحاجز الفاصل بسرعة فيندفع الغاز الحامل إلى الجهة الأخرى من الاناء المشتمل على الغاز المتفاعل . ويسبب الاندفاع السريع للغاز الحامل إلى إحداث موجات عنيفة تتسرب خلال جزيئات الغاز التي تكون بضغط واطيء مما ينتج عنها انضغاط الغاز بصورة اديباتيكية .

ويسبب هذا الانضغاط رفع درجة حرارة الغاز إلى 2000 درجة مئوية أو أكثر . ويحدث تفاعل كيميائي خلال مدة ارتفاع حرارة الغاز وخلال ومن يقرب من المايكرو ثانية أو مضاعفاته . ويتم متابعة سير التفاعل بطريقة كهروضوئية وبطريقة أخرى دقيقة مثل مطياف الكتلة .

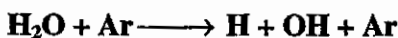
و درست تفاعلات كثيرة بهذه الطريقة منها دراسة تفكك اوكسيد النتروز وفق المعادلة :



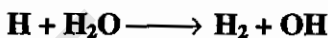
وتمت كذلك دراسة التفكك الحراري لبخار الماء في المدى الحراري من 3500° إلى 6000° مطلقة بطريقة الصدمة وكانت نسبة الأركون إلى بخار الماء عند طرفي الحاجز تتراوح من 500 إلى 5000 وقد دلت الدراسة على ان التفاعل أحادي الجزيئة ومن المرتبة الثانية ، وأن للتفكك ثابت سرعة نوعي K معطي بالعلاقة :-

$$k = 10^{14.7} \exp(-105/RT) \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

والخطوة المقررة للتفاعل اشتملت على تفكك جزيئة بخار الماء وفق العلاقة :



والتفاعل هذا يتبعه تفاعل آخر في درجات حرارة أقل وفق المعادلة :



### حركية التفاعلات غير المتجانسة :

لعدم الخوص في هذا الموضوع لابد من التطرق إلى موضوع الامتزاز (Adsorption) ، فالامتزاز هو ارتباط مادة يسطح مادة أخرى . وقد يكون ارتباط المادة بالسطح ضعيفاً شبيهاً بارتباط جزيئات مادة غير مستقطبة في الحالة السائلة .

وتكون قوة الارتباط مقدرة بالكيلو جول للمول الواحد في حدود 10-40 ، ويدعي هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الطبيعي ، ويدعي كذلك بامتزاز فاندرفال لان قوة الامتزاز الطبيعي شبيهة بقوة فاندرفال العاملة بين جزيئات سائل .

والنوع الأخر من الامتزاز يدعي بالامتزاز الكيميائي ، وترتبط جزيئات المادة بسطح المادة الثانية بواسطة أواصر شبيهة إلى حد كبير بالأواصر التي تربط الذرات والايونات معا في المركبات الكيميائية . إذن فان قوة الامتزاز تكون كبيرة قياسا بقوة الامتزاز الطبيعي .

وتسمي الحرارة التي تصاحب عملية الامتزاز بحرارة الامتزاز ، وتكون هذه الحرارة في الغالب اكزوتيرمية ، أي أن عملية الامتزاز تكون في الغالب مصحوبة بتحرر حرارة وتكون حرارة الامتزاز الطبيعي قليلة بعكس حرارة الامتزاز الكيميائي التي تكون في الغالب كبيرة بسبب تكوين أواصر كيميائية في عملية الامتزاز .

وتكون حرارة الامتزاز في العادة مقياسا لقوة ونوع الامتزاز . ويتوقف مقدار الامتزاز الذي يحدث على سطح في درجة حرارة معينة على تركيز (أو ضغط) المادة التي تعاني الامتزاز على السطح ويتحقق توازن على السطح في درجة حرارة معينة عند كل تركيز من تراكيز المادة التي لم تعاني الامتزاز .

وتدل هذه الظاهرة على تحقق توازن بين المادة الممتزة تترك سطح الامتزاز خلال زمن معين . وهذه العملية يعقبها امتزاز جزيئات أخرى لتحل محل الجزيئات التي غادرت السطح . وتسمى عملية خروج الجزيئات الممتزة من السطح بالابتزاز ولكي تبث حركية التفاعلات غير المتجانسة يتعان بتفاعلات غازية على سطوح مواد صلبة .

وبافتراض تفاعلا أحادي الجزيئة يشتمل على امتزاز جزيئات المادة A على سطح صلب في درجة حرارة معينة . تتوقف سرعة التفاعل في درجة حرارة ثابتة على كسر السطح المغطي بالمادة A ويمز اليه بـ  $\theta_A$  ويتوقف هذا الكسر على ضغط الغاز  $P_A$  في الحالة الغازية ، أي أن :-

$$-\frac{dP_A}{dt} = k \theta_A$$

حيث K ثابت التناسب . وقد وجد العالم الكيميائي لنكماير أن كسر السطح المغطي بجزيئات المادة A يعتمد على ضغط الغاز  $P_A$  بموجب العلاقة :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

و  $b_A$  هو ثابت توازن لعمليتي الامتزاز والابتزاز وتعويض قيمة  $\theta_A$  . يستحصل على :

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{k b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

وعندما يكون المقدار  $b_A P_A$  صغيرا سيم في الضغوط المنخفضة ، فإن :-

$$-\frac{dP_A}{dt} = k b_A P_A = k' P_A$$

حيث  $k' = kb_A$  ، وعليه يبدو التفاعل من المرتبة الاولى أما في الضغوط العالية ، حيث  $b_A P_A \gg 1$  ، فان المعادلة تصبح :-

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A P_A}{b_A P_A} = k = \text{ثابت}$$

وسرعة التفاعل هنا لا تعتمد على تركيز المادة A ، أي ان التفاعل يصبح من المرتبة صفر .  
ولما كان  $b_A$  يعبر عن ثابت اتزان ، لذا يصح كتابة :-

$$b_A = \exp(-\Delta G_{a,A}/RT)$$

حيث  $\Delta G_{a,A}$  التغير في الطاقة الحرة لعملية الامتزاز ، وكذلك فان :-

$$b_A = \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT)$$

حيث  $\Delta H_{a,A}$  ،  $\Delta S_{a,A}$  ،  $\Delta H_{a,A}$  تغير الانتروبي وتغير الانتالبي (أو حرارة الامتزاز) المصاحبين

لعملية الامتزاز . ولما كان  $k' = K b_A$  ،

$$k' = k \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \quad \text{ينتج أن :}$$

باعتبار  $K$  ثابت سرعته وعند الاستعانة بمعادلة أرينيوس يستحصل على :-

$$k' = A_T \exp(-E_T/RT) \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT)$$

حيث  $A_T$  هو عامل التردد الحقيقي و  $E_T$  طاقة التنشيط الحقيقية للامتزاز .

$$k' = A_Y \exp(-E_Y/RT) \quad \text{وأن } k' \text{ نفسه يعبر عن ثابت سرعة ، فان :}$$

باعتبار أن  $A_Y$  عامل التردد الظاهري و  $E_Y$  طاقة التنشيط الظاهرية وبمقارنة المعادلتين

$$E_Y = E_T + \Delta H_{a,A} \quad \text{السابقتين يستنتج :}$$

وتبين هذه العلاقة أن طاقة التنشيط الظاهرية أكبر من طاقة التنشيط الحقيقية بمقدار

يساوي حرارة الامتزاز . فإذا تم التحكم في ظروف الامتزاز بحيث كان  $\theta_A = 1$  وأن الابتزاز

صغير جدا قياسا بالامتزاز يصبح  $E_Y = E_T$  .



وقد يشتمل التفاعل غير المتجانس على امتزاز كل جزئيتين أحدهما A والأخرى B ، بصورة متجاورة على سطح المادة الصلبة ، ويتم بعد ذلك التفاعل بين الجزئيتين المتجاورتين لتكوين ناتج التفاعل الذي لا يلبث أن يغادر السطح . وتستعمل في هذه الحالة تعبيران أحدهما  $\theta_A$  وهو يمثل كسر الجزئيات من نوع A التي تغطي السطح ، و  $\theta_B$  كسر جزئيات B التي تغطي السطح ، حيث :-

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

وكذلك :-

وتعتمد سرعة التفاعل بين A , B على عدد الأزواج غير المتشابهة المتجاورة أي على  $\theta_B$  ،

$\theta_A$  ، فتكون :-

$$-\frac{dP_A}{dt} = k\theta_A\theta_B = \frac{kb_A b_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

هنالك إذن حالات مختلفة:-

(1) عندما تعاني B,A امتزازا ضعيفا على السطح ، يصبح بالإمكان إهمال المقام في المعادلة

السابقة فيصبح :-

$$-\frac{dP_A}{dt} = kb_A b_B P_A P_B = k' P_A P_B$$

فالتفاعل يبدو من المرتبة الثانية ، والمرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين .

(2) وعندما تكون المادة A ضعيفة الامتزاز ، تصبح سرعة التفاعل كما في :-

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_B)^2}$$

## أمثلة محلولة

مثال (1) :

محلول يحتوي على 10 جم NaOH ، 90 جم ماء أوجد :

(أ) النسبة المئوية بالوزن الهيدروكسيد الصوديوم في المحلول .

(ب) الكسر الجزيئي لكل من هيدروكسيد الصوديوم والماء  $X_{\text{NaOH}}$  ،  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 

(ج) مولارية المحلول (د) مولالية المحلول

الحل :

أ- النسبة المئوية لهيدروكسيد الصوديوم

$$\text{Wt \% of NaOH} = \frac{W_{\text{NaOH}}}{W_{\text{NaOH}} + W_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10}{10 + 90} \times 100 = 10\%$$

ب- الكسر الجزيئي لكل من NaOH ، H<sub>2</sub>O لإيجاد الكسر الجزيئي لكل من المذاب والمذيب

يجب حساب عدد مولات كل منهما .

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{10}{40} = 0.25 \text{ moles}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 90/18 = 5.0 \text{ mole}$$

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{0.25}{5 + 0.25} = 0.048$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{5.25} = 0.952$$

ج- مولالية المحلول : (اعتبر كثافة المحلول = 1 كجم / لتر)

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V(\text{L})} = \frac{0.25}{100/100} = 2.5 \text{ mol/L}$$

د- مولالية المحلول :

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{W_{\text{H}_2\text{O}/1000}}$$

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{0.25}{90/100} = 2.78 \text{ mol}/1000\text{g}$$

مثال (2) :

10.g كلورو فورم  $\text{CHCl}_3$  خلطت مع 15 g بنزين  $\text{C}_6\text{H}_6$  احسب الكسر الجزيئي لكل منهما في المحلول .

الحل :

$$M.\text{wtCHCl}_3 = 119.5 \quad n(\text{CHCl}_3) = \frac{10}{119.5} = 0.084 \text{ mol}$$

$$M.\text{wtC}_6\text{H}_6 = 78 \quad n(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{15}{78} = 0.$$

$$X(\text{CHCl}_3) = \frac{0.084}{0.084 + 0.192} = 0.303$$

مثال (3) :

احسب مولالية محلول يتكون من 0.448 g نفتالين ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) مذابة في 11.4 g بنزين .

الحل :

$$\frac{1000}{(Mw_{tB})} \times \frac{\text{وزن المذاب } W_B}{\text{وزن المذيب } W_A} = \text{المولالية}$$

$$m = \frac{n_B}{W_A} \times 1000 = \frac{W_B}{W_A} \times \frac{1000}{M_B}$$

$$\text{وزن المذاب } W_B = 0.448 \text{ g}$$

$$\text{وزن المذيب } W_A = 11.4 \text{ g}$$

$$\text{الوزن الجزيئي للمذيب (Mol wt)}_B = 10 \times 12 + 8 \times 1 = 128 \text{ g}$$

$$m = \frac{0.448 \times 1000}{11.4 \times 128} = 0.307 \text{ mole}$$

مثال (4) :

أذيب 0.288 g من مذاب مجهول في 15.2 g بنزين  $C_6H_6$  ووجد أن مولالية المحلول تساوي 0.221 ما هو الوزن الجزيئي للمذاب .

الحل :

$$\frac{1000}{\text{الوزن الجزيئي للمذاب (MWt)}_B} \times \frac{\text{وزن المذاب } W_B}{\text{وزن المذيب } W_A} = \text{المولالية}$$

$$m = \frac{n_B}{W_A} \times 1000 = \frac{W_B}{W_A} \times \frac{1000}{M_B}$$

$$W_B = 0.288 \text{ g}$$

$$W_A = 15.2 \text{ gm}$$

$$m = 0.221$$

$$0.221 = \frac{0.288 \times 1000}{15.2 \times M_B}$$

$$M_B = \frac{0.288 \times 1000}{15.2 \times M_B} = 85.73 \text{ g}$$

مثال (5) :

عند درجة 25° م يكون الضغط البخاري للسيكلوهكسان  $C_6H_{12}$  مساوياً 100 مم زئبق والضغط البخاري للأوكتان  $C_8H_{18}$  عند نفس الدرجة يسوي 20 مم زئبق ما هو الضغط البخاري لخليط منهما يحتوي على 120 جم سيكلوهكسان ، 80 جم أوكتان عند نفس درجة الحرارة .

الحل :

$$\text{Cyclohexane } C_6H_{12}, \text{ M.Wt} = 84, 120 \text{g} = \frac{120}{84} = 1.43 \text{mol}$$

$$\text{Octane } C_8H_{18}, \text{ M.Wt} = 114, 80 \text{g} = \frac{80}{114} = 0.70 \text{mol}$$

$$\text{mole fraction } C_{6}H_{12} = \frac{1.43}{1.43 + 0.73} = 0.67$$

$$\text{mole fraction } X_{C_8H_{18}} = \frac{0.70}{1.43 + 0.70} = 0.33$$

$$P_{C_6H_{12}} = X_{C_6H_{12}}^{x^o} P_{C_6H_{12}}^o = 0.67 \times 100 = 67 \text{ mmHg}$$

$$P_{C_8H_{18}} = X_{C_8H_{18}}^{x^o} P_{C_8H_{18}}^o = 0.33 \times 20 = 6.6 \text{ mmHg}$$

$$\text{الضغط البخاري للخليط} = 6.6 + 67 = 73.6 \text{ mmHg}$$

مثال (6) :

الضغط البخاري لرابع كلوريد الكربون و رابع كلوريد السيليكون عند 25 °م 114.9 مم زئبق ، 238.3 مم زئبق على التوالي - احسب الشغط البخاري لخليط منهما الكسر الجزئي لرابع كلوريد الكربون فيه يساوي 0.52 باعتبار أن المكونات محاليل مثالية .

الحل :

$$\text{mole fraction of } CCl_4 \quad X_A = 0.52$$

$$\text{mole fraction of } CCl_4 \quad X_B = 0.52$$

$$P_A = X_A P_A^o = 0.52 \times 114.9 = 59.7 \text{ mm Hg}$$

$$P_B = X_B P_B^o = 0.48 \times 1238.3 = 114.4 \text{ mm Hg}$$

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B = 59.7 + 114.4 = 174.1 \text{ mm Hg}$$

مثال (7) :

الضغط البخاري للماء عند درجة 25°C يساوي 22.4 مم / زئبق . فما هو الضغط البخاري لمحلول /m 50 لمادة صلبة غير متطايرة .

الحل :

محلول 0.1 m من مادة صلبة غير متطايرة في الماء يعني أن :

$$\text{عدد مولات المادة الصلبة في } 1000 \text{ g ماء} = 0.1 \text{ mol}$$

$$55.55 \text{ mol} = \frac{1000}{18} = \text{عدد مولات } \text{H}_2\text{O} = 1000 \text{g}$$

$$\frac{\Delta P}{P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ} = X_B = \frac{n_B}{n_A} \quad (\text{حيث يمكن اهمال } n_2 \text{ في المقام})$$

$$\frac{\Delta P}{22.4} = \frac{0.1}{55.55}$$

$$\Delta P = \frac{22.4 \times 0.1}{55.55} = 0.04 \text{ Mm}$$

$$P = 22.4 - 0.04 = 22.36 \text{ mm Hg}$$

مثال (8) :

محلول محضر بإذابة 96.0 g من مذاب عديم التفكك في 5.25 mol من الطولوين ضغطه البخاري عند 60 °C يساوي 0.161 . احسب الوزن الجزيئي للمذاب علماً بان الضغط البخاري للطولوين النقي عند 60 °C يساوي 0.184 atm .

الحل :

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\frac{0.184 - 0.161}{0.184} = \frac{n_B}{5.25 + n_B}$$

$$0.125 = \frac{n_B}{5.25 + n_B}$$

$$0.125 \times 2.25 + 0.125 n_B = n_B$$

$$0.125 \times 5.25 = 0.875 n_B$$

$$n_B = 0.75 \text{ mole}$$

$$n_B = \frac{W_B}{M_B}, \quad M_B = \frac{W_B}{n_B}$$

$$M_B = \frac{96}{0.75} = 128 \text{ g}$$

مثال (9) :

اذيب 0.3 g من مذاب مجهول غير قابل للتطاير في 30 g من رابع كلوريد الكربون وكانت درجة غليان المحلول اعلي بمقدار  $0.392^{\circ}\text{C}$  من درجة غليان رابع كلوريد الكربون النقي . احسب الوزن الجزيئي للمذاب ( $K_b(\text{CCl}_4) = 5.02^{\circ}\text{C}$ ).

الحل :

$$M = K_b \times \frac{W_B}{W_B} \times \frac{1000}{\Delta T_b}$$

(الوزن الجزيئي للمذاب)

$$M = 5.02 \times \frac{0.3}{30} \times \frac{1000}{0.392}$$

مثال (10) :

ما هي درجة التجمد ودرجة الغليان لمحلول يحتوي على 6.5 g من الايثلين حليكول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) في 200 g ماء .

$$[K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.86^{\circ}\text{C}, K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.51^{\circ}\text{C}]$$

الحل :

$$M(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = 62 \text{ g}$$

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{W_B}{W_A} \times \frac{1000}{M_B}$$

$$= 1.86 \times \frac{6.5}{200} \times \frac{1000}{62} = 0.975^{\circ}\text{C}$$

$$\text{FP درجة تجمد المحلول} = 0 - 0.975 = -0.975^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2}$$

$$= 0.51 \times \frac{6.5}{200} \times \frac{1000}{62} = 0.267^{\circ}\text{C}$$

$$\text{bP (للمحلول)} = 100 + 0.267 = 100.267^{\circ}\text{C}$$

مثال (11) :

محلول يحتوي على 4.32g من النفتالين  $C_{10}H_8$  في 150g من إيثلين ثنائي البروميد يتجمد عند  $(-7.13^\circ C)$  فإذا كانت نقطة التجمد للأيثلين ثنائي البروميد هي  $(-9.79^\circ C)$  أحسب ثابت نقطة التجمد  $K_f$  للإيثلين ثنائي البروميد .

الحل :

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= -7.13 - (-9.79) \\ &= 7.13 + 9.79 = 2.66^\circ C\end{aligned}$$

$$L_{mol} C_{10}H_8 = 128 g$$

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2}$$

$$2.66 = K_f \times \frac{4.32}{150} \times \frac{1000}{128}$$

$$K_f = \frac{2.66 \times 150 \times 128}{4.32 \times 1000} = 11.82^\circ C$$

مثال (12) :

أوجد الضغط الأسموزي للدم عند درجة حرارة الجسم العادية  $(37^\circ C)$  إذا كان الجسم يسلك كأنه محلول  $0.296 M$  لمادة غير متأيئة .

الحل :

$$\pi = MRT = 0.296 \times 0.082 \times 310 = 7.53 \text{ atm}$$

مثال (13) :

محلول مائي يحتوي على 30.0g من البروتين في لتر واحد وكان الضغط الأسموزي للمحلول هو  $0.0167 \text{ atm}$  عند  $25^\circ C$  إحسب الوزن الجزيئي التريبي للبروتين .

الحل :

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



$$\pi V = nRT$$

$$0.0167 \times 1 = n \times 0.082 \times 298$$

$$n = \frac{0.0167}{0.082 \times 298} = 6.83 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

عدد المولات

$$6.83 \times 10^{-4} = \frac{30}{M}$$

$$M = \frac{30}{6.83 \times 10^{-4}} = 4.39 \times 10^4 \text{ g}$$

مثال (14) :

أذيب 1.25 g من مادة عضوية في 300 ml من الماء وكان الضغط الاسموزي للمحلول مساويا 0.027 atm عند درجة 20 °م فما هو الوزن الجزيئي للمادة العضوية .

الحل :

$$\pi V = nRT$$

$$0.027 \times \frac{30}{6.83 \times 10^{-4}} = 4.39 \times 10^4 \text{ g}$$

$$n = \frac{0.027 \times 300}{1000 \times 0.082 \times 293} = 3.37 \times 10^{-4}$$

$$n = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي للمذاب}}$$

$$3.37 \times 10^{-4} = \frac{1.25}{M}$$

$$M = \frac{1.25}{3.37 \times 10^{-4}} = 3700 \text{ g}$$

## مثال (15) :

أضيف الماء إلى 3.0 جم من كلوريد الصوديوم إلى أن أصبح حجم المحلول 600 سم<sup>3</sup>.  
ما هو التركيز المولاري لهذا المحلول ؟

## الحل :

نجد عدد مولات كلوريد الصوديوم في 8.0 جم منه وذلك بتقسيم هذا الوزن على  
الوزن الجزيئي الجرامي لكلوريد الصوديوم والبالغ 58.4 جم / مول .

$$\text{عدد المولات} = \frac{8.0 \text{ جم}}{58.4 \text{ جم ، مول}} = 0.137 \text{ مول}$$

توجد عدد لترات المحلول وذلك بتقسيم الحجم المعطى بالسنتيمترات المكعبة على 1000 .

$$0.600 \text{ لتر} = \frac{600}{1000}$$

$$\text{التركيز المولاري } M = \frac{0.137 \text{ مول}}{0.600 \text{ لتر}} = 0.228 \text{ مول / لتر}$$

## مثال (16) :

ما هو التركيز المولاري لمحلول حضر بتخفيف 100 سم<sup>3</sup> ، من محلول تركيز المولاري  
1.20 ، إلى 350 سم<sup>3</sup> .

## الحل :

توجد عدد مولات المذاب في المحلول قبل التخفيف .

عدد مولات المذاب = التركيز المولاري × عدد ألتار المحلول .

$$\text{عدد مولات المذاب في المحلول قبل التخفيف} = 1.20 \text{ مول / لتر} \times \frac{100}{1000} \text{ لتر}$$

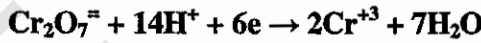
$$= 0.120 \text{ مول} .$$

المحلول بعد التخفيف يحوي على نفس العدد من مولات المذاب .

$$\text{التركيز المولاري للمحلول بعد التخفيف} = \frac{0.120 \text{ مول}}{0.350 \text{ لتر}} = 0.343 \text{ مول / لتر}$$

مثال (17) :

ما وزن دايكرومات البوتاسيوم  $K_2Cr_2O_7$  الذي يجب استعماله لتحضير 500 سم<sup>3</sup> من محلول 0.1N ، علمًا أن دايكرومات البوتاسيوم تسلك سلوك مادة مؤكسدة وفقًا للتفاعل .



وما هو التركيز المولاري لهذا المحلول ؟

الحل :

الوزن الجزيئي لدايكرومات البوتاسيوم 294.19 ، أما الوزن المكافئ لها ، وفقًا للتبدل في حالة تأكسد الكروم فهو سدس الوزن الجزيئي ويساوي 49.03 .

$$\text{التركيز العياري N} = \frac{\text{عدد الأوزان المكافئة للمذاب}}{\text{عدد ألتار المحلول}}$$

$$0.1 = \frac{\text{وزن المذاب}}{500} = \frac{\text{الوزن المكافئ للمذاب}}{\text{حجم المحلول بالسنتيمترات المكعبة}} = \frac{\text{وزن المذاب}}{1000}$$

وزن دايكرومات البوتاسيوم = 2.452 جم .

وبما أن الوزن المكافئ لدايكرومات البوتاسيوم يساوي الوزن الجزيئي ، التركيز المولاري =

$$0.01667M \frac{0.1}{6} M$$

مثال (18) :

أذيب 5.85 جم من كلوريد الصوديوم في كمية من الماء تكفي للحصول على ربع لتر من المحلول . ما هو التركيز الفورمالي للمحلول الناتج ؟

$$\text{تركيز الفورمالي } F = \frac{\text{عدد أوزان الصيغة الوضعية للمذاب}}{\text{عدد اللترات من المحلول}}$$

الحل :

$$0.4F = \frac{0.1}{0.25} = \frac{5.85}{0.25} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{عدد اللترات من المحلول}} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للصيغة الوضعية}}{\text{عدد اللترات من المحلول}}$$

مثال (19) :

أضيف 45 جم من الكحول البروبيلي  $C_3H_7OH$  إلى 132 جم من الماء . ما هو التركيز المولالي للمحلول الناتج علمًا بأن الوزن الجزيئي للمحلول البروبيلي = 60 .

الحل :

$$\text{عدد مولات المذاب} = \frac{45}{60} = 0.75 \text{ مول .}$$

$$\text{وزن المذيب} = \frac{132}{1000} = 0.132 .$$

$$\text{التركيز المولالي } m = \frac{0.75 \text{ مول}}{0.132 \text{ كيلوجرام}} = 5.68 \text{ مول / كيلوجرام ماء .}$$

ولما كانت كثافة الماء قريبة جدًا من جرام واحد / سم<sup>3</sup> فإن التركيزان المولالي والمولالي

في المحاليل المائية المخففة لا يختلفان كثيرًا .

مثال (20) :

أضيف إلى 8.00 جم من كلوريد الصوديوم كمية من الماء تكفي للحصول على 100 جم من المحلول . كانت كثافة المحلول الناتج تساوي 1.054 جم / سم<sup>3</sup> في درجة حرارة 25 مئوية . أحسب التركيزين المولالي والمولاري لكلوريد الصوديوم في هذا المحلول . وما تأثير ازدياد الضغط على هذين التركيزين ؟

الحل :

$$\frac{\text{الوزن}}{\text{عدد مولات كلوريد الصوديوم}} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

$$= \frac{8.00 \text{ جم}}{58.5 \text{ جم / مول}} = 0.137 \text{ مول}$$

وزن الماء بعد طرح وزن كلوريد الصوديوم يساوي 92 جم أو 0.092 كيلو جرام .

$$\frac{0.137 \text{ مول}}{0.092 \text{ كيلوجرام}} = m \text{ التركيز المولالي لكلوريد الصوديوم}$$

$$= 1.49 \text{ مول / كيلوجرام ماء}$$

وبدلالة كثافة المحلول نتمكن من إيجاد حجمه .

$$\text{حجم المحلول} = \frac{100 \text{ جم}}{1.054 \text{ جم / سم}^3} = 94.8 \text{ سم}^3 = 0.0948 \text{ لتر}$$

$$\frac{0.137 \text{ مول}}{0.0948 \text{ لتر}} = M \text{ التركيز المولاري لكلوريد الصوديوم}$$

$$= 1.45 \text{ مول / لتر}$$

مثال (21) :

أضيف إلى 8.00 جم من كلوريد الصوديوم كمية من الماء تكفي للحصول على 600 سم<sup>3</sup> من المحلول . ما هو التركيز المولاري لهذا المحلول ؟ قارن هذا التركيز مع التركيز المولالي .

**الحل :**

في المثال السابق وجدنا أن عدد مولات كلوريد الصوديوم هو 0.137 مول .

حجم المحلول هو 600 سم<sup>3</sup> أو 0.6 لتر .

$$\text{التركيز المولاري } M = \frac{0.137 \text{ مول}}{0.600 \text{ لتر}} = 0.228 \text{ مول / لتر محلول}$$

ولغرض حساب التركيز المولالي لهذا المحلول ينبغي معرفة كتلة الماء المضاف أو كثافة المحلول الناتج . وبمقارنة مع المثال السابق نستطيع تخمين التركيز المولالي بأنه سوف يختلف عن التركيز المولاري 0.228 بأقل من 3٪ وذلك بسبب ازدياد تخفيف المحلول في هذا المثال .

**مثال (22) :**

يتألف محلول من 21 جم من الكحول المثيلي  $\text{CH}_3\text{OH}$  و 32 جراماً من الماء ، ما هي

الكسور المولية لمكوني هذا المحلول ؟

**الحل :**

الوزن الجزيئي للكحول المثيلي يساوي 32 .

الوزن الجزيئي للماء يساوي 18 .

$$\text{عدد مولات الكحول المثيلي} = \frac{21 \text{ جم}}{32 \text{ جم / مول}} = 0.66 \text{ مول .}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{32 \text{ جم}}{18 \text{ جم / مول}} = 1.8 \text{ مول .}$$

الكسر المولي للكحول المثيلي:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0.66}{0.66 + 1.8} = \frac{0.66}{2.46} = 0.268$$

الكسر المولي للماء :

$$x_2 = \frac{n_3}{n_1 + n_2} = \frac{1.8}{0.66 + 1.8} = \frac{1.8}{2.46} = 0.732$$

مثال (23) :

محلول تركيزه 31.63% من بروميد الكالسيوم  $\text{CaBr}_2$  في درجة حرارة 20 مئوية، وإن كثافته في هذه الدرجة الحرارة تساوي 1.325 جم / سم<sup>3</sup>. ما هو التركيز المولالي والكسر المولي والتركيز المولاري والتركيز العياري لمادة بروميد الكالسيوم في هذا المحلول؟

الحل :

المحلول يحتوي على 31.63 من بروميد الكالسيوم لكل 68.37 جم من الماء . تركيز بروميد الكالسيوم في كيلوجرام من الماء هو :

$$462.6 = 100 \times \frac{31.63}{68.37}$$

الوزن الجزيئي لمادة بروميد الكالسيوم هو 199.9 جم / مول .

$$2.314 = m = \frac{462.6}{199.9}$$

ويحسب الكسر المولي لبروميد الكالسيوم بدلالة عدد مولاته وعدد مولات الماء في كل

100 جم من المحلول .

عدد مولات بروميد الكالسيوم  $n_1$  .

$$n_1 = \frac{31.63}{199.9} = 0.1592$$

عدد مولات الماء  $n_2$  .

$$n_2 = \frac{68.37}{18.0} = 3.798$$

$$x_1 = \frac{0.1592}{0.1592 + 3.798}$$

الكسر المولي لبروميد الكالسيوم  $x_1$

وزن لتر واحد من المحلول .  $1325 = 1000 \times 1.325$  جم .

وزن بروميد الكالسيوم في لتر واحد من المحلول أخذين بنظر الاعتبار نسبته المئوية 31.63% من هذا الوزن .

$$419.1 \text{ جم} = 1325 \times \frac{31.63}{100}$$

$$2.097 = \frac{419.1 \text{ جم}}{199.9 \text{ جم / مول}} = M$$

الوزن المكافئ لبروميد الكالسيوم يساوي نصف وزنه الجزيئي لأن شحنة أيون الكالسيوم تساوي +2 . وبهذا فإن تركيزه العياري V يساوي ضعف تركيزه المولالي .

$$4.194 = 2.097 \times 2 = N$$

مثال (24) :

علول لحامض الكبريتيك تركيزه 18% ( من حيث الوزن ) كثافته 1.802 جم / سم<sup>3</sup> . أحسب تركيزه المولالي وتركيزه المولالي .

الحل :

إن 100 جرام من هذا المحلول تحتوي على 88 جرام من الحامض و 12 جرام من الماء . والوزن الجزيئي لحامض الكبريتيك هو 98.1 جم / مول .

$$\text{عدد مولات الحامض} = \frac{88 \text{ جم}}{98.1 \text{ جم / مول}} = 0.897 \text{ مول}$$

$$\text{حجم 100 جم من المحلول} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكثافة}} = \frac{100 \text{ جرام}}{1.802 \text{ جم / سم}^3} = 55.5 \text{ سم}^3$$

$$\text{التركيز المولالي} = \frac{0.897 \text{ مول}}{0.012 \text{ كيلوجرام ماء}} = 74.8 \text{ مول / كيلوجرام ماء}$$

$$\text{التركيز المولالي} = \frac{0.897}{0.0555 \text{ لتر}} = 16.2 \text{ مول / لتر}$$



مثال (25) :

ضغط بخار البنزين النقي في درجة حرارة 20 مئوية يساوي 74.66 ملم زئبق . لمحلول يتألف من 100 جم من البنزين و 2.11 جم من مادة وزنها الجزيئي 168.47 جم / مول . ما مقدار انخفاض ضغط بخار البنزين فوق هذا المحلول في نفس الدرجة الحرارية ؟

الحل :

يفترض أن هذا المحلول مخفف ويخضع لقانون راؤولت .

$$\text{عدد مولات البنزين} = \frac{\text{وزن البنزين}}{\text{الوزن الجزيئي له}} = \frac{100 \text{ جم}}{78.1 \text{ جم / مول}} = 1.280 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات المادة المذابة} = \frac{\text{وزن المادة المذابة}}{\text{الوزن الجزيئي لها}} = \frac{2.11 \text{ جم}}{168.47 \text{ جم / مول}} = 0.0125 \text{ مول}$$

$$0.9903 = \frac{1.280}{0.0125 + 1.280} = \frac{n_1}{n_2 + n_1} = X_1$$

ضغط بخار البنزين فوق هذا المحلول .

$$P_1 = X_1 P_1^0 = 0.9903 \times 74.66 = 73.94 \text{ mmHg}$$

مثال (26) :

أذيب 5 جرام من مادة غير الكتروليتية وزنها الجزيئي 62.1 في 90 جرام مع الماء . ما هي درجة تجمد المحلول الناتج ؟

الحل :

$$\Delta T_f = K_f C_m$$

$$(0.00 - T_f) = 1.86 \times \frac{0.5}{\frac{62.1}{90}} = 1.66$$

$$T_f = 0.00 - 1.66 = -1.66^\circ\text{C}$$

مثال (27) :

يتجمد البنزين في درجة حرارة 5.51 مئوية، وثابت الانخفاض المولالي لدرجة تجمده يساوي 5.1 (درجة كيلوجرام / مول). أذيب 3.73 جرام من الفوسفور ذي الوزن الذري 31 في 75 جرام من البنزين. يتجمد هذا المحلول في درجة حرارة 3.46 مئوية. ما هي الصيغة الجزيئية للفوسفور المذاب في هذا المحلول.

الحل :

$$\Delta T_f = K_f C_m$$

مقدار الانخفاض في درجة التجمد .

$$\Delta T_f = 5.51 - 3.46 = 2.05^\circ\text{C}$$

$$2.05 = 5.1 \times \frac{3.73}{\frac{M}{75}} = 5.1 \times \frac{3.73}{\frac{M}{1000}}$$

حيث M تمثل الوزن الجزيئي للفوسفور المذاب .

$$M = \frac{5.1 \times 3.73}{2.05 \times 0.075} = 124$$

نفرض أن الصيغة الجزيئية للفوسفور المذاب هي  $P_x$  (x تساوي عدة ذرات الفوسفور في الجزيء الواحد) . وبما أن الوزن الذري للفوسفور يساوي 31 .

$$x \times 31 = 124 \quad \therefore x = 4$$

∴ الصيغة الجزيئية للفوسفور هي  $P_4$  .

## مثال (28) :

حضر محلول بإذابة 10 جرام من سكر الجلوكوز في 100 جرام من الماء . يتجمد هذا المحلول في درجة حرارة  $-1.03$  مئوية . دلت نتائج التحليل الكيميائي أن سكر الجلوكوز يتكون من 40% ( من حيث الوزن ) من الكربون و 6.7% من الهيدروجين و 53.3% من الأوكسجين . أحسب الوزن الجزيئي والصيغة الجزيئية لسكر الجلوكوز .

**الحل :**

التركيز المولاري للمحلول .

$$\Delta T_f = 1.86 \times C_m \quad 1.03 = 1.86 \times C_m \quad C_m = 0.554$$

عدد مولات سكر الجلوكوز = التركيز المولالي  $\times$  وزن المذيب .

$$= 0.554 \times 0.1 \text{ كيلو جرام} = 0.0554 \text{ مول} .$$

الوزن المستعمل منه 10

الوزن الجزيئي لسكر الجلوكوز =

عدد المولات 0.0554

= 180 جم / مول

وزن الكربون :  $0.4 \times 180 = 72 \text{ g}$

وزن الهيدروجين :  $0.067 \times 180 = 12 \text{ g}$

وزن الأوكسجين :  $0.533 \times 180 = 96 \text{ g}$

عدد مولات ذرات الكربون :  $6 = \frac{72}{12}$  مول

عدد مولات ذرات الهيدروجين :  $12 = \frac{12}{1}$  مول

عدد مولات ذرات الأوكسجين :  $6 = \frac{96}{16}$  مول

أما الصيغة الجزيئية ، استنادًا إلى النتائج الأخيرة، فهي  $C_6H_{12}O_6$  .

مثال (29) :

ما هو الضغط الأوزموزي في درجة حرارة 17 مئوية لمحلول مائي يتكون من إذابة 1.75 جرام من سكر القصب في 105 سم<sup>3</sup> من المحلول .

الحل :

الوزن الجزيئي لسكر القصب  $C_{12}H_{22}O_{11}$  يساوي 342 جرام/مول  $\pi = (n/v)RT$

$$\pi = \frac{1.75 \text{ جم}}{105} \times 0.0821 \times 290 = 1.17 \text{ جو}$$

مثال (30) :

ما هو الضغط الأوزموزي لمحلول مادة غير الكتروليتية تركيزه 1.0 مولاري في درجة حرارة الصفر المئوي .

الحل :

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

$$273 \text{ درجة} \times 0.0821 \text{ لتر جو} / \text{مول درجة} \times \frac{1.0 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 22.4 \text{ جو}$$

ويستفاد من الضغط الأوزموزي في حساب الأوزان الجزيئية للمواد البوليمرية والمركبات ذات الأوزان الجزيئية العالية . إذا أمكن تقدير الوزن الجزيئي للهيموجلوبين باستعمال الضغط الأوزموزي وكان حوالي 68000 جم / مول .

مثال (31) :

أحسب الوزن الجزيئي لمادة مجهولة، إذا كان الضغط الأوزموزي للمحلول يحتوي على 10.0 جم / لتر منها يساوي 10 ملم زئبق في درجة حرارة 27 مئوية .

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad \text{الحل :}$$

$$300 \text{ درجة} \times 0.0821 \text{ لتر جو} / \text{مول درجة} \times \frac{10.0 \text{ جم}}{1.0 \text{ لتر}} = \frac{10.0 \text{ جم}}{760 \text{ جو}} \times M \text{ جم} / \text{مول}$$

ويأجاء العمليات الحسابية نجد أن الوزن الجزيئي لهذه المادة يساوي 18900 جم / مول .

مثال (32) :

نموذج من بوليمر يزن 2.5 جرام، أذيب في 100 سم<sup>3</sup> من البنزين في درجة حرارة 298 مطلقة . الضغط الأوزموزي للمحلول الناتج يساوي  $2.5 \times 10^{-3}$  جو . ما هو الوزن الجزيئي لهذا البوليمر ؟

الحل :

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad \text{نجد عدد مولات البوليمر المستعمل من العلاقة :}$$

$$2.51 \times 10^{-3} = \frac{n}{0.1} \times 0.0821 \times 298 \quad n = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للبوليمر}}{\text{عدد مولات هذا النموذج}} = \frac{\text{وزن النموذج المستعمل به}}{1.0 \times 10^{-5}} = \frac{2.5 \text{ جم}}{1.0 \times 10^{-5} \text{ مول}}$$

$$= 2.5 \times 10^5 \text{ جم} / \text{مول}$$

مثال (33) :

أريد تحضير محلول مقاوم للتجمد في درجة حرارة -40 مئوية، وذلك باستعمال سائل اثيلين جلايكول  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  والماء . وكثافة مادة اثيلين جلايكول 1.1 جم / سم<sup>3</sup> . فإذا كان حجم الماء المستعمل 20 لترًا ووزنه 20 كجم ما وزن اثيلين جلايكول المستعمل وما حجم المحلول الناتج ؟

الحل :

الوزن الجزيئي لسائل اثيلين جلايكول يساوي 62 .

مقدار الانخفاض في درجة تجمد الماء  $\Delta T$  يساوي 40 .  $\therefore \Delta T = K_f C_m$  .

وزن اثيلين جلايكول يساوي w

$$40 = 1.86 \times w / \frac{62}{20}$$

ومن حل هذه المعادلة نجد أن وزن اثيلين جلايكول المستعمل يساوي 26666 جرامًا و 26.666 كيلوجرامًا . أما الحجم الذي يشغله هذا الوزن بدلالة الكثافة فهو 24.241 لترًا . وبهذا يكون الحجم الكلي للمذاب والمذيب 44.24 لترًا .

ولا تقتصر أهمية المحاليل المقاومة للتجمد في وقت الشتاء فقط وإنما تفضل على الماء أيضًا في أوقات الصيف الحارة لأن درجات غليانها أعلى من درجة غليان الماء وإنما تحول دون صدأ مبردات السيارات أيضًا .

## الأسئلة

- (1) عرف ما يأتي : الكسر الجزيئي - المولالية - النسبة المئوية بالوزن - المولارية - العيارية
- (2) اكتب بإختصار عن أهم العوامل التي تؤثر على ذوبان غاز في سائل.
- (3) أذكر قانون هنرى وما هي الظروف التي يمكن أن يطبق فيها القانون.
- (4) ماذا نعنى بالمحاليل المثالية والمحاليل غير المثالية وضح بالرسم العلاقة بين الضغط البخارى وتركيب المحلول في كلتا الحالتين.
- (5) أشرح قانون راؤولت - ثم وضح معنى الحيوذ الموجب والحيوذ السالب عن هذا القانون.
- (6) درجة غليان البنزين  $80.1^{\circ}\text{C}$  ودرجة غليان رابع كلوريد الكربون  $76.8^{\circ}\text{C}$  إرسم منحنى درجة الغليان للخليط من البنزين ورابع كلوريد الكربون بفرض ان المحلول يسلك سلوكا مثاليا.
- (7) عرف الدرجة الحرجة لذوبان سائل في آخر ثم وضح بالرسم أنواع المحاليل محدودة الامتزاج .
- (8) ماذا يقصد بدرجة الحرارة الحرجة العليا ودرجة الحرارة الحرجة الأدنى .
- (9) أشرح تأثير إضافة مادة على الدرجة الحرجة للمحاليل محدودة الامتزاج.
- (10) أثبت أنه في حالة تقطير سائلين لا يمتزجان فإن كتلة السوائل الناتجة من عملية التقطير تعتمد على الأوزان الجزيئية للسائلين النقيين .
- (11) ماذا نعنى بالخواص المجمععة لمحاليل المواد الصلبة في السوائل.
- (12) ما أثر إذابة مادة غير متطايرة في مذيب نقى على درجة غليان ، درجة تجمد هذا المذيب.

- (13) إحسب الكسر الجزيئي والنسبة المئوية بالوزن للجلسرين في محلول حضر بإذابة 45g من الجلسرين  $C_3H_5(OH)_3$  في 100 جم من الماء ( 31 % ,  $x = 0.081$  )
- (14) محلول يحتوي على 121.8 g/L نترات خارصين  $Zn(NO_3)_2$  وكثافة هذا المحلول  $1.107 \text{ g/Cm}^3$   
 (أ) النسبة المئوية لنترات الخارصين في المحلول:  
 (ب) الكسر الجزيئي لنترات الخارصين .  
 (ج) مولارية المحلول.  
 ( 1% - 0.0116-2 0.643 M-3 )
- (15) محلول من الكحول الأيزوبروبيلي  $C_3H_7.OH$  في الماء -الكسر الجزيئي للكحول في المحلول يساوي 0.25 - ما هي النسبة المئوية للكحول في الماء ( 52.6% )  
 إحسب الكسر الجزيئي لكل مكون موجود في المخاليط الآتية :  
 (أ) 5.0 g هكسان،  $C_6H_{14}$  15g رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$ ، 17.5g، ثنائي كلوريد الميثان  $(0.570, 0.270, 0.161) CH_2Cl_2$ .  
 (ب) أوزان متساوية من الماء، الكحول الأيثيلي  $C_2H_5OH$  ، وحمض الخليك  $(0.178, 0.231, 0.592) CH_3COOH$ .
- (17) أحسب تركيز المحاليل التالية بالمولالية :  
 (أ) 10 g حمض كبريتيك  $H_2SO_4$  في 100 g ماء (1.02).  
 (ب) 5 g من الفسفور الأبيض  $P_4$  في 60g ثاني كبريتيد كربون (0.67).
- (18) عند درجة 27°C يكون الضغط البخارى لأستيات الميثيل  $CH_3COOC_2H_5$  تساوى 100mmHg والضغط البخارى لبرويونات الأيثيل  $C_2H_5CO_2H$  يساوى 40mmHg ما هو الضغط البخارى لخليط منها يتكون من أوزان متساوية من كلا السائلين (72mmHg).



- (19) 5.0g من الجلوكوز  $C_6H_{12}O_6$  أذيت في 72.8 g ماء. إحسب الأنخفاض في درجة التجمد والارتفاع في درجة غليان المحلول (0.195، 0.711oC).
- (20) محلول يحتوي على 0.228g من مادة مجهولة مذابة في 14l بنزين يتجمد هذا المحلول عند درجة 5.117oC. أحسب الوزن الجزيئي للمركب المجهول (118g).
- (21) الارتفاع في درجة غليان محلول يتكون من 0.919g من مادة مجهولة في 12.1g حمض أستيك وجدت تساوى 1.08oC. إحسب الوزن الجزيئي للمادة المجهولة (216g).
- (22) 16.5g من مركب مجهول أذيت في 208g من الكافور ووجدت أن درجة تجمد الخليط 172.81oC وتحت نفس الظروف يتجمد الكافور النقي عند درجة 175.74oC. أحسب الوزن الجزيئي للمركب المجهول (1070g).
- (23) مركب  $AB_2$  يتأين إلى  $A^{2+} + 2B^-$  في محلول حمض أستيك فإذا كان تركيز المحلول المحضر يساوى (0.25molal) ويتفك بنسبة 40% إحسب الأنخفاض في درجة تجمد هذا المحلول (1.8oC).
- (24) محلول من الكحول الأيزوبروبيل  $C_3H_7OH$  في الماء - الكسر الجزيئي للكحول في المحلول يساوى 0.25 - ما هي النسبة المئوية للكحول في الماء (52.6%).
- (25) أحسب الكسر الجزيئي لكل مكون موجود في المخاليل الآتية :
- (أ) 5.0g هكسان  $C_6H_{14}$ ، 15g رابع كلوريد الكربون  $CCL_4$ ، 17.5g ثنائي كلوريد الميثان  $CH_2CL_2$  (0.570، 0.270، 0.161).
- (ب) أوزان متساوية من الماء، الكحول الايثيل  $C_2H_5OH$ ، وحمض الخليك  $CH_3COOH$  (0.178، 0.231، 0.592).
- (26) أحسب تركيز المحاليل التالية بالمولالية :
- (أ) 10g حمض كبريتيك  $H_2SO_4$  في 100g ماء (1.02).
- (ب) 5g من الفسفور الابيض  $b_4$  في 60g ثنائي كبريتيد كربون (0.67)

(27) عند درجة  $27^{\circ}\text{C}$  يكون الضغط البخارى لاسيتات الميثيل  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  يساوى  $40\text{mmHg}$  ماهو الضغط البخارى لخليط منها يتكون من اوزان متساوية من كلا السائلين ( $72\text{mmHg}$ ).

(28)  $5.0\text{g}$  من الجلوكوز  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  اذيت في  $72.8\text{g}$  ماء. احسب الانخفاض في درجة التجمد والارتفاع في درجة غليان المحلول. ( $0.195, 0711^{\circ}\text{C}$ )

(29) محلول يحتوى على  $0.228\text{g}$  من مادة مجهولة مذابة في  $14\text{L}$  لتر بنزين يتجمد هذا المحلول عند درجة  $5.117^{\circ}\text{C}$  بينما يتجمد البنزين النقى عند درجة  $5.449^{\circ}\text{C}$ . احسب الوزن الجزيئى للمركب المجهول. ( $118\text{g}$ ).

(30) وجد أن الارتفاع في درجة غليان محلول يتكون من  $0.919\text{g}$  من مادة مجهولة في  $10.1\text{g}$  من حمض الاسيتيك يساوى  $1.08^{\circ}\text{C}$ . احسب الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ( $216\text{g}$ ).