كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : كيمياء فيزيائية٢

المحاضرة : الثانية /نظري/تنزيل دكتور

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

المحاضرة الثانية
99 – 115 وص 142 – 150

الفصل الرابع

ترموديناميك المحاليل

٤ – ١ – مقدمة :

المحاليل هي عبارة عن جمل وحيدة النوع (متجانسة) تتألف من مادتين أو عدد أكبر من المكونات (المواد) ويمكن لتركيب المحاليل أن يتغير باستمرار ضمن حدود معينة . وبناء عليه تختلف المحاليل عن المركبات الكيميائية بعدم ثبات تركيبها وعدم خضوعها لقانون النسب المضاعفة : فمثلا ، يتغير تركيب المحلول المائي لكلور الصوديوم Na cL تلقائيا ضمن مجال انحلاليته في الماء . ففي (١٠٠ غ) من الماء يمكن اذابة أية كمية من Na cL في الدرجة (٣٠° م) ضمن المجال الذي يتراوح من صفر وحتى (٣٦٫٨ غرام) ، وهو المقدار الذي يوافق الانحلالية الحدية لهذا الملح عند درجة الحرارة المشار اليها . وتختلف المحاليل عن المركبات الكيميائية أيضا من حيث طبيعة الرابطة . فاذا كانت الروابط التي تميز المركبات الكيميائية في الأساس هي الروابط الشاردية والمشتركة ، فان المحاليل تتميز بوجود روابط فاندرفالس الضعيفة ، وفي بعض الحالات بوجود الروابط الهيدروجينية .

خلافا لعملية المزج العادية ، يحدث أثناء انحلال المادة تأثير متبادل معين بين الجسيمات التي يتشكل منها المحلول .

تدعى المادة التي لاتغير عند الانحلال حالتها الفيزيائية باسم الجسم المحل أو المذيب وتدعى المادة التي تتوزع بانتظام على هيئة جزيئات أو شوارد داخل الجسم المحل باسم الجسم المنحل أو المذاب ، ومن الضروري أن نشير هنا الى أن مفهوم الجسم المحل والمنحل يكون ذا معنى فقط في الحالة التي تكون فيها كمية المادة المنحلة كبيرة فاذا أخذنا مثلا ، محلولا يحتوي على (٥٠٪) من الكحول وعلى (٥٠٪) من الماء ، فيمكن اعتبار هذا المحلول كمحلول للكحول

في الماء أو محلول الماء في الكحول . يفضل في مثل هذه الحالات استخدام مفهوم مكونات المحلول .

تقسم المحاليل من حيث حالتها الفيزيائية الى ثلاث فئات :

١ – المحاليل الغازية .
٢ – المحاليل السائلة .
٣ – المحاليل الصلبة .

سوف تقتصر دراستنا في هذا الفصل على المحاليل السائلة فقط ، وذلك نظرا للأهمية الكبيرة التي تتمتع بها هذه الطائفة من المحاليل اذ أن معظم العمليات في الطبيعة تجري في وسط مائي ، وتلعب المحاليل المائية دورا هاما للغاية في عمليات التصنيع المختلفة وفي العمليات التي تجري في التربة وفي الأجسام الحية .

تمتاز المحاليل السائلة بتنوع طبيعتها وتنوع سلوك قوى التأثير المتبادل الجزيئية فيها . فمثلا ، يرافق انحلال حمض الكبريت في الماء انطلاق كمية كبيرة من الحرارة (حرارة الانحلال) ، ويلاحظ تشكل مجموعة من الهيدرات ذات التراكيب المعينة ، والهيدرات عبارة عن المركبات الكيميائية التي تتشكل بين جزيئات (أو شوارد) المادة المنحلة وجزيئات الماء وتسمى عملية تشكلها بالاماهة . وبشكل عام ، تسمى المركبات الكيميائية التي تتشكل بين جزيئات المادة المنحلة وجزيئات المادة المحلة بالمستحلات أو المتذاوبات وتسمى عملية تشكلها بالاستحلال أو المتذاوب .

٤ – ٢ – أنواع المحاليل :

يمكن للمواد التي تدخل في تركيب المحاليل أن توجد في درجات مختلفة من البعثرة . وتعد أبعاد الجسيمة المنحلة من العوامل الهامة التي تميز نوع المحلول ، وذلك لأن كثيرا من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمحاليل مرتبط ارتباطا وثيقا مع قيم هذه الأبعاد.

تقسم المحاليل استنادا الى قيم أبعاد الجسيمات الى :

١ – محاليل حقيقية وتكون أبعاد الجسيمات فيها أصغر من ميلي مكرون واجد ، وهي تكون اما شاردية أو جزيئية،

وذلك تبعا لكون المادة المنحلة قادرة على التفكك (المتشرد) ، أو أنها تبقى دون تفكك على شكل جزيئات .

٢ ـ محاليل غروية وتتراوح أبعاد الجسيمات فيها من (١) ميلي مكرون وحتى (١٠٠) ميلي مكرون .

٣ ـ المعلقات الخشنة والمستحلبات . تكون أبعاد الجسيمات فيها أكبر من (١٠٠) ميلي مكرون .

تحضر المحاليل الحقيقية الشاردية من اذابة المواد التي تتفكك في الماء بصورة جيدة ، كالأملاح والحموض والأسس مثل: NaCL, Na2 SO4, HCL, NaOH ومركبات أخرى . وتتشكل المحاليل الجزيئية من انحلال المواد التي لاتتفكك عمليا في الماء ،كالفليكوز $C_6H_{12}O_6$ والبولة $(NH_2)_2CO$ والغليسيرين $C_3H_5(OH)_3$ ومواد أخرى . وتمتاز كافة المحاليل الحقيقية بتركيبها المتجانس وبعدم وجود سطوح الفصل الفيزيائية بين المادة المنحلة والمادة المحلة . وتحضر المحاليل الغروية بطرق خاصة . نذكر كمثال على هذه المحاليل ماءات الحديد $Fe(OH)_3$ وكبريت الزرنيخ As_2S_3 وكبريتات الباريوم $BaSO_4$ ومركبات أخرى كثيرة .

تتجمع جزيئات المواد المنحلة في هذه المحاليل مع بعضها في شروط معينة وتشكل جسيمات ذات أبعاد تتراوح بين (١) ميلي مكرون وحتى (١٠٠) ميلي مكرون وتمتاز هذه المحاليل بأنها ليست متجانسة وذلك بسبب احتوائها على سطوح الفصل بين الأطوار المشكلة للمحلول ـ المادة المنحلة (الطور المبعثر) والجسم المحل (وسط التبعثر) وتدرس هذه الطائفة من المحاليل ضمن فرع مستقل من الكيمياء يعرف باسم الكيمياء الغروية .

أما فيما يتعلق بمحاليل المعلقات الخشنة ، فانها تحضر من المواد ذات الانحلالية الضعيفة ، و بشكل خاص من الغضار ومن حبيبات الرمل الناعمة تمتاز هذه المحاليل بأنها ليست مستقرة ترموديناميكيا نظرا لعدم اشتراك جسيماتها في الحركة البراوئية وهذا ما يجعل زمن وجودها صغيرا جدا . فهي تنفصل مع مرور الزمن الى طورين مستقلين :

الطور المبعثر ووسط التبعثر .

سوف نتعرض في هذا الفصل لدراسة ترموديناميكية محاليل النوع الأول فقط . وذلك لأن محاليل النوع الثالث لاتشكل أية أهمية من الناحية النظرية أو التطبيقية ، ولأن المحاليل الغروية تدرس في الكيمياء الغروية كما سبق وذكرنا .

٤ – ٣ – التعبير عن تركيز المحاليل :

يعد تركيز المحلول أحد الخواص الرئيسية له ، ويستخدم لتحديد التركيز وأحداث مختلفة .

وفيما يلي نورد واحدات قياس التركيز ونقسمها الى وحدات الكتلة في وحدة الحجوم ووحدات الكتلة في وحدة الكتلة .

آ – التعبير عن التركيز بوحدات الكتلة في وحدة الحجوم :

١ – كتلة المادة المذابة في كل ليتر من المحلول وهي عبارة عن وحدة مناسبة في كثير من التطبيقات وخاصة في الصناعة .

ويعبر عنها عادة بوحدات الغرام لكل ليتر من المحلول. ولكنها لاتستخدم غالبا في التطبيقات الخاصة بالتحاليل.

٢ – مولارية المحلول وهي بالتعريف عدد جزيئات المادة المنحلة التي يحتويها ليتر من المحلول وسنستعمل كلمة المولارية للتعبير عن التركيز الجزيئي الغرامي في ليتر من المحلول.

مثال : محلول نصف مولاري من حمض الكبريت يحتوى على (٤٩ر٠٤) غراما من H_2SO_4 في كل ليتر من المحلول حيث ان الكمية (٤٩ر٠٤) هي نصف كتلة (١) مول من H_2SO_4 البالغة (٩٨ر٠٩) غراما . بينما يحتوي المحلول المولاري على (٩٨ر٠٩) غرام من H_2SO_4 في كل ليتر من المحلول .

المولارية أو مايسمى بالتركيز الجزيئي الغرامي هي أكثر الطرق شيوعا للتعبير عن تركيز المحلول وهي الطريقة التي

غالبا ما تستعمل عالميا في حسابات الكيمياء التحليلية

٣ ـ العيارية (النظامية) أو المكافىء الغرامي في الليتر لمحلول هو بالتعريف عدد الأوزان المكافئة للمادة الموجودة في ليتر واحد من المحلول .

أمثلة : يعطي (١) مول من HcL ، $\frac{١}{٢}$ مول من H_2SO_4 حيث يوجد كل منهما في ليتر واحد من محلول محاليل عيارية (N) من كل منهم ، في حالة HCL يكون المحلول العياري (N) هو نفسه المحلول المولاري (M) ولكن في حالة H2SO4 يكون المحلول العياري (N) هو نصف المحلول المولاري O, 5M

ب ـ التعبير عن التركيز بدلالة وحدات الكتلة لكل وحدة كتلة :

٤ ـ النسبة المئوية للتركيب ، وهي عدد الغرامات من المادة المذابة في كل (١٠٠) غرام من المحلول . ويستخدم هذا النظام في بعض الأحيان ولكن يمكن أن يؤدي الى نوع من البلبلة ولهذا لا ننصح باستخدامه . وأحيانا تستخدم النسبة المئوية للتركيب للدلالة على عدد الغرامات من المادة المذابة في (١٠٠ سم^٣) من المذيب وقد رفض مثل هذا النوع من الاستخدام .

٥ ـ المولالية : وهي تمثل عدد مولات المذاب في كيلو غرام من المذيب الذي يحتوي عليه المحلول ، وستستعمل كلمة المولالية للتعبير عن التركيز الجزيئي الغرامي في كيلو غرام من المذيب .

مثال : يسمى المحلول الذي نحصل عليه باذابة (٩٨ر٠٨) غرام من حمض الكبريت النقي في كيلو غرام واحد من الماء بمحلول أحادي المولالية . ويصلح مقياس المولالية للتجارب التي تحتوي على قياسات فيزيائية مثل (درجة التجمد ، درجة الغليان ، الضغط البخاري .. الخ)

في مدى واسع من درجات الحرارة ، وكون مولالية محلول ما هي وحدة تركيز تعتمد على كتل مكونات المحلول فقط فانها لاتعتمد على درجة الحرارة وظاهرة عدم الاعتماد على درجة الحرارة ظاهرة عامة لكل وحدات الكتلة لوحدة الكتلة ، وهذه تميزها عن وحدات الكتلة لوحدة الحجم . وعلى ذلك تكون المولارية والعيارية قيما تتغير تغيرا محسوسا بتغير درجة الحرارة حيث يتغير حجم المحلول بتغير درجة الحرارة .

٦ – يعرف الكسر الجزئي لأي مكون من المكونات في محلول بأنه عدد المولات من ذلك المكون مقسوما على العدد الكلي للمولات لجميع مكونات المحلول . ويكون مجموع الكسور الجزيئية لجميع مكونات المحلول هو الواحد . وفي حالة المحلول المؤلف من مكونين نجد أن الكسر الجزيئي للمادة المذابة = عدد مولات المادة المذابة / عدد مولات المادة المذابة + عدد مولات المذيب

وكذلك الكسر الجزيئي للمذيب = عدد مولات المذيب / عدد مولات المادة المذابة + عدد مولات المذيب

مثال : اذا كان المحلول يحتوي على (٢) مول من الكحول الايتيلي و (٦) مول من الماء فان الكسر الجزيئي للكحول يساوي المقدار ٢ / ٦ + ٢ = ٢ / ٨ = ٠ر٢٥ بينما يكون الكسر الجزيئي للماء = ٦ / ٨ = ٠ر٧٥ وتكون النسبة المئوية للجزيء الغرامي (المول) للكحول في هذا المحلول = ٠ر٢٥ × ١٠٠ = ٢٥ ووحداته جزيء غرامي في المائة للكحول وأما بالنسبة للماء فهي ٠ر٧٥ × ١٠٠ = ٧٥ووحداته جزيء غرامي في المائه للماء .

ويستخدم الكسر الجزيئي أو النسب المئوية للجزيء الغرامي في الأبحاث النظرية لأن كثيرا من الخواص الطبيعية للمحاليل يمكن التعبير عنها بوضوح بدلالة الأعداد

النسبة لجزيئات المذيب والمادة المذابة .

٧ ـ عدد الغرامات لكل (١٠٠) غرام من المذيب . تستخدم هذه الوحدة في بعض الأحيان للتعبير عن قابلية المواد للذوبان . ومن النادر استخدامها في شيء آخر .

واستنادا للتعاريف السابقة يمكن تلخيص وحدات التركيز بالعلاقات التاليه :

١ ـ الكسر الوزني : $$w_i = \frac{g_i}{g_1+g_2+g_k} = \frac{g_i}{\sum g_j} \qquad (4-1)$$

٢ ـ الكسر المولي : $$x_i = \frac{n_i}{n_1+n_2+\cdots+n_k} = \frac{n_i}{\sum n_j} \qquad (4-2)$$

٣ ـ الكسر الحجمي : $$\varphi_i = \frac{v_i}{v_1+v_2+\cdots+v_k} = \frac{v_i}{V} \qquad (4-3)$$

٤ ـ التركيز المولي : $$c_i = \frac{n_i}{v} \qquad (4-4)$$

٥ ـ التركيز النظامي أو النظامية : (4 - 5) $$N = \frac{g}{W \cdot v}$$

حيث g وزن المادة المنحلة و W وزنها المكافىء ، v حجم المحلول (ليتر) .

٦ ـ النسبة المولية : (4 - 6) $$r_i = \frac{n_i}{n_1}$$ وهي تعين عدد مولات المادة المنحلة الموجودة في مول واجد من المادة المنحلة .

٧ ـ التركيز الوزني المولي أو المولالية

$$m_i = \frac{n_i \cdot 1000}{g_1} = \frac{n_i \cdot 1000}{n_1 \cdot M_1} \qquad (4-7)$$

حيث أن g_1 عدد مولات المادة المنحلة ، g_i وزن المادة المحلة n_1 و M_1 عدد مولات والوزن الجزيئي للمادة المحلة .

وترتبط وحدات التركيز المختلفة بعضها مع البعض الآخر بعلاقات

يمكن بواسطتها الانتقال من واحدة الى أخرى عند الضرورة .

- تطبيقات على استخدام واحدات التركيز :

١ - تبلغ كثافة محلول حمض الكبريت ذي التركيز (٢٠٪) مقدار (١٤٥ر١) غرام /مل في الدرجة ١٥م° .
احسب مولية ونظامية ومولالية هذا المحلول ثم احسب التركيز معبرا عنه بالكسور المولية .

الحل :

آ - حساب مولية المحلول :

بدمج علاقتي النسبة الوزنية والتركيز المولي نحصل على :

$$C = \frac{n_i}{V} = \frac{1000\ dg}{M_2 . 100}$$

حيث d كثافة المحلول، g النسبة الوزنية للمحلول M الوزن الجزيئي للمادة المنحلة .

نعوض نجد :

$$C = \frac{1000 . 145.20}{98 . 100} = 2,31\ mOL/L$$

ب - حساب النظامية : بطريقة مماثلة :

$$N = \frac{1000 . d . g}{W_2 . 100} = \frac{1000 . 1,145.20}{49.100} = 4,62\ g\text{-}eq/L$$

جـ - حساب المولالية :

$$M = \frac{100 - g}{M_2 (100 - g)}$$

نعوض نجد :

$$M = \frac{1000.20}{98 (100.20)} = 2,55\ \frac{mole}{1000g\ (H_2O)}$$

ث - حساب التركيز بالكسور المولية :

$$X = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{g / M_2}{g/M_2 + \frac{100 - g}{M_1}}$$

حيث M_1 الوزن الجزيئي للمادة المحلة نعوض نجد :

$$X_2 = \frac{20/98}{20/98 + \frac{80}{18}} = 0,044$$

وهو المطلوب .

٢ ـ اشرح كيف يمكن تحضير (٦٠سم^3) من محلول مائي لنترات الفضة $AgNO_3$ حيث تكون شدة تركيز المحلول $AgNO_3$ (٠ر٠٣٠ غ/سم^3) .

الحل :

يحتوي كل سم^3 من المحلول (٠ر٠٣٠غ) $AgNO_3$

اذا (٦٠سم^3 من المحلول تحتوي على : ٠ر٠٣٠ × ٦٠ = ١ر٨ غ من $AgNO_3$. اذب ١ر٨ غ من $AgNO_3$ في حوالي (٥٠)سم^3 من الماء . ثم أضف كمية كافية من الماء ليصبح الحجم (٦٠)سم^3 بالضبط .

٣ ـ ماهي مولارية المحلول المحتوى على (١٦ر٠ غرام) من CH_3OH في (٢٠٠سم^3) من المحلول ؟ مع العلم أن الكتلة الجزيئية للكحول الميتيلي هي (٣٢ر٠) .

الحل :

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد الليترات من المحلول}} = \frac{\frac{16}{32}}{0,2} = \frac{160}{64}$$

= ٥ر٢ مول / ليتر .

٤ ـ عين التركيز الجزيئي الغرامي لكل من المحاليل الآتية :

(أ) ١٨ر٠ غرام من $AgNO_3$ لكل ليتر من المحلول .

(ب) ١٢ر٠ غرام من $AlCl_3.6H_2O$ لكل ليتر من المحلول .

وحيث الكتلة الجزيئية لـ $AgNO_3$ هي ١٦٩ر٩ ولـ $AlCl_3.6H_2O$ تساوي ٢٤١ر٤

الحـــل :

(آ) $$\frac{18.0g/L}{169,9\ g/moL} = 0,106 moL/L = 0,106M$$

(ب) $$\frac{12,00g/L}{241,4\ g/moL} = 0,0497\ moL/L = 0,0497\ M$$

٥ – كم عدد المكافئات من المذاب الموجود في :

(آ) ١ليتر من محلول (٢) عياري .

(ب) ١ ليتر من محلول نصف عياري .

(جـ) نصف ليتر من محلول عياريته ٢ر٠

الحـــل :

يحتوي المحلول العياري على (١) مكافىء من المذاب في (١) ليتر من المحلول .

(آ) /١/ ليتر من المحلول عيار (2N) يحتوي على (٢) مكافىء من المذاب .

(ب) /١/ ليتر من المحلول نصف العياري (0,5N) يحتوي على 0/5 مكافىء من المذاب .

(جـ) نصف ليتر من محلول عيارية (0,2N) يحتوي على 0,2 X 0,5 أي يحتوي على (١ر٠) مكافىء من المذاب

٤ – ٤ – آلية عملية الانحـــلال :

تعد عملية الانحلال عملية فيزيائية كيميائية معقدة ويظهر خلالها بوضوح التأثير المتبادل بين الجسيمات (جزيئات أوشوارد) الذي يتصف بتنوع طبيعته الكيميائية .

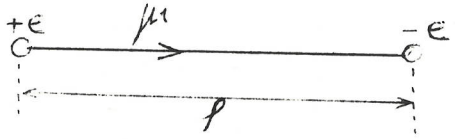
تبدي قطبية جزيئات المذيب وجزيئات المادة المذابة تأثيرا كبيرا على عمليات انحلال كثير من المواد التي توجد في حالات فيزيائية مختلفة . وتتجلى قطبية الجزيئات في التوزع غير المتساوي للشحنات

الكهربائية الذي يوءدي لأن تتغلب الشحنات الموجبة في أحد أقسام الجزيئة وتتغلب الشحنات السالبة في القسم الآخر .

يمكن التعبير عن قطبية الجزيئة بصورة كمية من خلال مفهوم ثنائي القطب والذي يعطي عزمه بالعلاقة التالية :

$$\mu = e \cdot L \qquad (4-8)$$

حيث μ يمثل عزم ثنائي القطب ، e القيمة المطلقة لكل من الشحنتين L المسافة الفاصلة بين الشحنتين ويمكن تمثيلة بالشكل:



كما وينبغي أن نفرق بين قطبية الجزيئة ككل وقطبية الروابط التي توجد فيها . فهذان المفهومان يتطابقان في حالة الجزيئات ثنائية الذرة . غير أن قطبية الجزيئات متعددة الذرات تتعلق بقطبية الروابط المستقلة وتتعلق بتوضع هذه الروابط بالنسبة لبعضها البعض في الجزيئة . في حالة الجزيئات ذات البنية المتناظرة ، تكون قيمة عزم ثنائي القطب مساوية للصفر ، اذ أنه على الرغم من أن الروابط المستقلة في مثل هذه الجزيئات تكون قطبية ، الا أنه يحدث في هذه الحالة توازن متبادل كامل بين عزوم ثنائيات الاقطاب للروابط المستقلة .

عندما تكون جزيئة المركب ذات بنية غير متناظرة ، فان عزوم ثنائيات الأقطاب للروابط المستقلة لاتكافىء بعضها بعضا ، أي أن محصلة هذه العزوم لاتساوي الصفر . فمثلا في جزيئة الماء يوجد رابطتان قطبيتان $O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ تشكل فيما بينها زاوية مقدارها ١٠٤ر٥° وبالتالي فان جزيئة الماء تتمتع بعزم ثنائي قطب كبير نسبيا وكذلك الحال بالنسبة لجزيئة النشادر التي تمثل على هيئة

رباعي وجوه ، تتوضع ذرة الآزوت في احدى زواياه ، بينما تتوضع ذرات الهيدروجين في الزوايا الثلاث الباقية .

ينتسب للمواد القطبية عدد كبير من المركبات (الكحولات ، الاثيرات السيتونات والحموض .. الخ) والجدول التالي (١ – ٤) يبين قيم عزوم ثنائيات الأقطاب لبعض تلك المواد .

الجدول (١–٤) وفيه عزوم ثنائيات الأقطاب لبعض الجزيئات

الجزيئة	μ (ديباري)	الجزيئة	μ ديباري
C_6H_6	0	CH_3OH	1,68
HCL	1,03	$CH_3 - CH_2OH$	1,70
NH_3	1,46	CH_3COOH	1,73
CH_2CL_2	1,55	H2O	1,84

يتضح من هذا الجدول أن عزم ثنائي القطب لجزيئة البنزول يساوي صفرا ، وتكون قيمته أكبر ما يمكن في جزيئة الماء .

ولذلك يعد الماء جسما محلا جيدا للمركبات القطبية المختلفة (الأملاح ، السكر) .

من ناحية أخرى يمكن أن نقيم قطبية أي محل من المحلات بواسطة ثابت العزل الكهربائي الذي يبين عدد المرات التي تكون فيها قوى التدافع أو التجاذب بين الشحنتين الكهربائيتين في وسط معين أقل مما هي عليه في الفراغ (١ = ع) .

حيث كلما كانت قطبية جزيئات المحل كبيرة ، كانت قيمة ثابت العزل أكبر . يضم الجدول (٢–٤) قيم ثوابت العزل الكهربائي لبعض المواد .

الجدول (٢-٤) وفيه قيم ثوابت العزل الكهربائي (ع) لبعض المركبات في الدرجه (٢٠° م) ٠

المادة	ع	المادة	ع
الفراغ	1,0	الكلوروفورم	4,05
الكيروسين	2,0	الأسيتون	21,5
البنزول	2,26	الايتانول	27,8
زيت الزيتون	3,0	الغليسيرين	56,2
		الماء	80,4

ويعد ثابت العزل الكهربائي من الخصائص الهامة جدا لأي محل من المحلات . فهكذا ، ترتبط انحلالية الكهرليتات بعلاقة خطية مع ثابت العزل الكهربائي للسائل ، انظر الجدول (٣-٤)٠

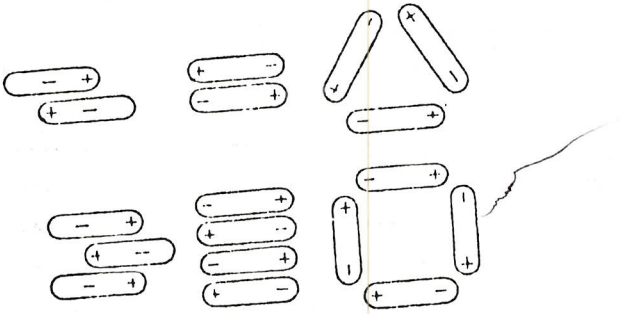
كقاعدة : تمتلك السوائل ذات الجزيئات شديدة القطبية ثابت عزل كهربائي مرتفع ٠ ويرتبط مع ثوابت عزل هذه السوائل ارتباطا وثيقا تلك الظواهر مثل : ترابط جزيئات المحل ، عمليات التفكك الكهرليتي ، ظاهرة الاستحلال ٠٠ الخ ٠

الجدول (٣-٤) وفيه قيم ثوابت العزل الكهربائي للمحلات وانحلالية كل من KCL و NH_4CL في الدرجة (١٨-٢٠°)

المحل	ع	الانحلالية g/100g (محل)	
		KCL	NH_4CL
الكحول الايتيلي	27,8	0,0034	0,6
الكحول الميتيلي	31,2	0,5	3,4
الغليسيرين	56,2	6,4	9,0
الماء	80,4	25,5	27,3

تتوجه الجزيئات القطبية في السوائل بالنسبة لبعضها البعض وتشكل تجمعات ذات حجوم مختلفة ٠ وتلاحظ هذه الظاهرة عند انحلال

المواد التي تتألف من جزيئات قطبية في المحلات اللاقطبية ، الشكل (١ – ٤) .



الشكل (١ – ٤) ويبين الأشكال المختلفة لتجمعات الجزيئات القطبية في السائل

فمثلا تتجمع جزيئات حمض البنزين C_6H_5COOH وجزيئات الكحول الايتيلي عندما تكون منحلة في البنزول (محل لاقطبي) وتشكل جسيمات تضم الواحدة منها جزيئيتين أو أكثر .

تحاط الجسيمات المشحونة داخل المحلول ، سواء كانت شوارد أم جزيئات قطبية بغمامات أو أغلفة تتألف من جزيئات المادة المحلة التي تتوجه وفق الشكل الدائم وهي تسمى بغمامات المستحلات . وفي الحالة الخاصة التي يكون فيها المحل هو الماء حيث تحاط شوارد أو جزيئات

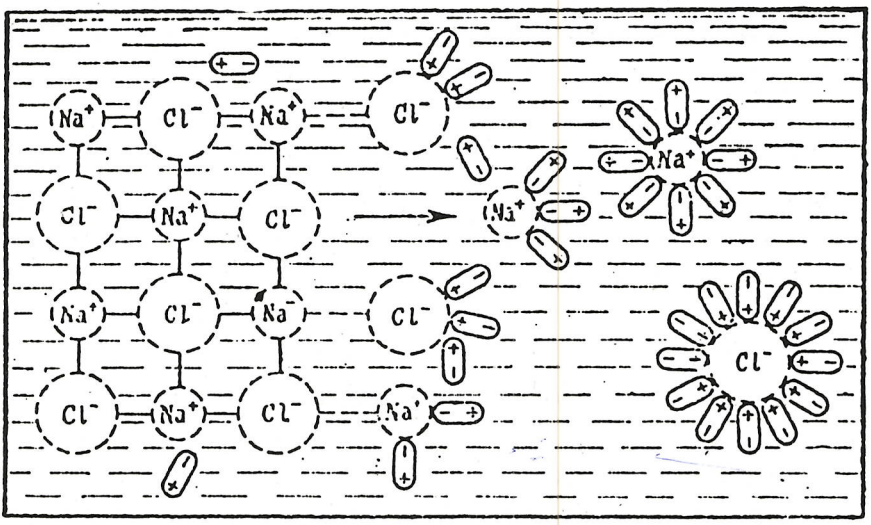
المادة المنحلة بجزيئات الماء فتسمى الظاهرة عندئذ بالاماهة .

ان درجة الاماهة للشوارد والجزيئات المختلفة ليست واحدة وهي تتعلق بقيم شحنات هذه الجسيمات وتتعلق بأبعادها أيضا فكلما كانت الشحنات أكبر والأبعاد أصغر ، أي كلما كانت كثافة الشحنة النوعية أعلى ، حدثت الاماهة بصورة أقوى . ينتج من ذلك أن غمامات الاماهة تمسك بواسطة قوى التجاذب ، الكهرساكنة . يمكن أن تشكل المجموعات القطبية في جزيئات المادة المنحلة أيضا روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء ولا تتمتع بالقدرة على التميه أثناء الانحلال المركبات البلورية فقط ، انما تستطيع المركبات الغازية والسائلة أن تتميه أيضا .

والهيدرات عبارة عن مركبات ، الا أنها أقل ثباتا من المركبات الكيميائية العادية ، فهي تستطيع أن تتخرب بسهولة عند ارتفاع درجة الحرارة ارتفاعا طفيفا .

تحدث عملية انحلال المواد بفعل التأثير المتبادل بين جسيمات المادة المنحلة مع جزيئات المحل . وتتألف آلية انحلال الأجسام الصلبة في السائل بصورة رئيسية من ثلاث مراحل .

لندرس على سبيل المثال آلية انحلال بلورة كلور الصوديوم التي تتألف من شوارد الصوديوم الموجبة والكلور السالبة مرتبطة مع بعضها البعض بقوى كهربائية . ومن المعروف أن الرابطة بين شوارد الصوديوم والكلور فيها هي رابطة شاردية ، وتؤثر بين جزيئات الماء قوى فاندرفالس بالاضافة الى الرابطة الهيدروجينية ، وتظهر بين شوارد الصوديوم والكلور ، من جهة وجزيئات الماء القطبية ، من جهة أخرى ، الرابطة الشاردية ـ ثنائي القطب . وتبدو كافة هذه الأشكال للرابطة كما لو كانت تتنافس فيما بينها . وعندما تغمر البلورة في الماء ، تتوجه جزيئات الماء القطبية بطريقة يكون فيها قطبها السالب متوجها نحو شاردة الصوديوم الموجبة ، وقطبها الموجب نحو شاردة الكلور السالبة ، الشكل (٢ ـ ٤) ، أي تجري حادثة الاماهة لهذه الشوارد .



الشكل (٢-٤) ويمثل كيفية انحلال بلورة NACL
في الماء .

تتميز البلورات الشاردية بشدة الحقل الكهربائي الخارجي . وهذا يؤدي الى انجذاب جزيئات الماء القطبية نحو سطح البلورة . ان الرابطة شاردة ـ عزم ثنائي القطب التي تتشكل نتيجة الاماهة تظهر أقوى من الرابطة بين الشوارد Na - CL . ويحدث من جراء الحركة الحرارية تحطم كامل لهذه الرابطة بين الشوارد المتوضعة على سطح البلورة . ويحدث في المرحلة الثانية للانحلال اماهة كاملة للشوارد التي انتقلت تماما الى المحلول . بينما تكون المرحلة الثالثة للانحلال عبارة عن عملية الانتشار التلقائي للشوارد المميهة في كافة

حجم المحلول .

يتمتع العديد من المواد البلورية أيضا التي تنتمي الى اللاكهرليتات بانحلالية عالية في الماء ، وهو الأمر الذي يمكن تفسيره على أساس وجود مجموعات قطبية في جزيئات هذه المواد تكون قادرة على أن تتميه .

يتضح من آلية الانحلال التي ذكرت أعلاه أنه لتحطيم الشبكة البلورية يلزم صرف مقدار ما من الطاقة ، ومن ناحية ثانية تترافق اماهة شوارد أو جزيئات المادة المنحلة بانتشار الطاقة على شكل حرارة ، وينتج أن المفعول الحراري للانحلال هو عبارة عن حاصل جمع حدين أو مقدارين :

١ ـ طاقة الاماهة .

٢ ـ طاقة الشبكة البلورية .

تترافق عملية الاماهة بانتشار الحرارة دائما . ويدل الحساب أن طاقة الاماهة تبلغ تقريبا (٣٤) كيلو حريرة/مول، وذلك في الحالة التي يرتبط فيها مع كل شاردة جزيئة واحدة من الماء وعلى العكس ، فان عملية تحطيم الشبكة البلورية هي عملية ماصة للحرارة . وبالتالي فان المفعول الحراري الكلي للانحلال ينتج عن المجموع الجبري لقيمة طاقة تحطيم الشبكة البلورية في الجسم الصلب وتحويله الى السائلة أي طاقة الانحلال وطاقة الاماهة . وتكون عملية الانحلال ماصة أو ناشرة للحرارة وذلك تبعا لقيمة المجموع الجبري هذا الناتج .

٤ ـ ٥ ـ المحلول المثالي (الكامل)

لنعتبر تكون مزيج من غازات أي محلول غازي مكون من مزج غازين نقيين . والنتائج التي سنحصل عليها المتعلقة بتغير الطاقة الحرة المرافقة لعملية المزج هذه سيجري تعميمها على المحاليل المثالية الأخرى سواء أكانت محاليل غازية أو سائلة أو جامدة . فاذا كانت الغازات غير مختلفة تماما عن بعضها البعض تكون عملية المزج مكافئة لعملية تمدد كل غاز من حجرته المنفصلة الى الحجرة

درجة تركيز السكر بالمولالية	الكسور الجزيئية		الضغط الرخباي للماء ضمز	$a_{ماء}$	$a_{سكر}$
	سكر	ماء			
1,0	0,0177	0,982	4,489	0,980	0,019
3,5	0,059	0,941	4,195	0,916	0,146
4,5	0,075	0,925	4,064	0,888	0,238
5,0	0,082	0,918	3,994	0,872	0,292
6,0	0,098	0,902	3,867	0,845	0,403

٤ – ١١ – خواص المحاليل الممددة (١ لانخفاض في الضغط البخاري)

بشكل عام ، التغيرات التي تؤثر على المحاليل والتي قد تعاملنا معها حتى الآن هي الضغط ودرجة الحرارة والتركيب : وبما أن تعقيدات المحاليل الحقيقية كبيرة الى درجة قادتنا الى افتراض أن الضغط ودرجة الحرارة ثابتين خلال دراستنا السابقة بغية التركيز على المتغير المتبقي ألا وهو التركيب .ومع ذلك نلاحظ أنه توجد عدة خواص هامة للمحاليل الممددة التي تتطلب الاهتمام بالمتغيرات الثلاثة . لنتعرف الآن على الخواص الأربع المشتركة للمحاليل الممددة والتي يتغير فيها الحرارة أو الضغط بالاضافة الى درجة تركيز المادة المنحلة وهي:

١ – الانخفاض في الضغط البخاري للمحل .
٢ – الانخفاض في درجة التجمد .
٣ – الارتفاع في درجة الغليان .
٤ – تنمية الضغط الأزموزي (المحلولي) .

هذه الخواص الأربع مترابطة مع بعضها البعض وذلك لاعتمادها المشترك على عدد جسيمات المادة المنحلة في كمية معلومة من المحل .

أول هذه الخواص المشتركة هي الانخفاض في الضغط البخاري للمحل وذلك نتيجة لاضافة المادة المنحلة الغير متطايرة والذي يدل عليه بواسطة قانون راوءول بدلالة الكسر الجزيئي للمحل على النحو التالي :

$$p_A = x_A \cdot po_A \qquad (4 - 59)$$

وفي حالة كتابة $x_A = 1 - x_B$ باعتبار المحلول ثنائي المكون يمكن كتابة علاقة اعتماد الضغط البخاري للمحل على الكسر الجزيئي للمادة المنحلة بالشكل :

$$p_A = (1 - x_B)\, po_A \quad \text{أو} \quad po_A - p_A = x_B\, po_A \qquad (4 - 60)$$

وحسب هذه العلاقة فان الانخفاض في الضغط البخاري $po_A - p_A$ لمحل معلوم يعتمد على الكسر الجزيئي x_B للمادة المنحلة فقط .

وكما شاهدنا سابقا ، فان قانون راوءول ينطبق على المحل في المحاليل الممددة الحدية حتى اذا كان المحل له سلوك لامثالي في المحاليل الأكثر تركيزا . وبالتالي فانه يمكن تطبيق المعادلة (4-60) في حالة جميع المحاليل ومنها المحاليل الممددة الحدية . وهكذا يعتمد الانخفاض في الضغط البخاري للمحل كنتيجة لتواجد مادة منحلة غير متطايرة ، على الأقل في المحلول الممدد الحدي ، على الكسر الجزيئي للمادة المنحلة فقط . ولاتشتمل أي خاصة أخرى للمادة المنحلة التي يمكن أن تكون أيونية أو جزيئية وأن الجزيئيات يمكن أن تكون كبيرة أو صغيرة . وبالتالي فان الانخفاض في الضغط البخاري يمثل أحد الخواص المشتركة للمحاليل المختلفة .

٤ ـ ١٢ ـ الارتفاع في درجة الغليان :

لنحسب الآن التغير في درجة حرارة الغليان لمحلول ينتج من اضافة كمية صغيرة من مادة منحلة غير متطايرة الى محل .

ان حالة التوازن المتواجدة عند نقطة الغليان بين السائل والبخار تجيز لنا كتابة :

$$(G_A) = \bar{G}_A \qquad (4 - 61)$$

حيث : (G_A) هي الطاقة الحرة للمحل في البخار ، $\bar{G}_A$ ـ الطاقة الحرة

الجزئية للمحل في المحلول وكليهما تحت نفس الشروط من درجة حرارة وضغط .

وتكون الطاقة الحرة للبخار الذي فرض أنه لايحتوي الا على المحل فقط أي (المكون A) تابعة لدرجة الحرارة (T) والضغط (P) بينما تكون الطاقة الحرة للمكون (A) في المحلول (الكمون الكيميائي) تابعة لدرجة الحرارة T والضغط P والتركيب أيضا . وبفرض أن السلوك المثالي يظهر الاعتماد على التركيب بواسطة الحد R T Ln X يمكننا كتابة :

$$\overline{G}_A = (G\dot{o}_A)_{\nu} + RTLnx_A \qquad (4-62)$$

حيث $(G_A)_{\nu}$ — هي الطاقة الحرة للسائل النقي (A) .

بمقارنة (4-61) و (4-62) يمكن كتابة :

$$\frac{(G_A)_{\nu} - (\dot{G}_A)_{\nu}}{T} = \frac{\Delta G_{vap}}{T} = RLnx_A \qquad (4-63)$$

حيث ΔG_{vap} — الطاقة الحرة للتبخير .

تعطى العلاقة (4-63) العلاقة بين الكسر الجزيئي للمكون A في محلول يغلي محتويا على مادة منحلة غير متطايرة . وبين الطاقة الحرة للتبخير للمكون A ويهمنا أن نعرف اعتماد هذه العلاقة على درجة الحرارة لذلك نفاضل العلاقة (4 - 63) بالنسبة لـ T فنكتب :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_{vap}}{T}\right) = R.\frac{dLn\ x_A}{dT} \qquad (4-64)$$

ويمكننا تبسيط هذه العلاقة اذا تذكرنا أن :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G_{vap}}{T}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

وعوضنا في (4 - 64) نحصل على :

$$-\frac{\Delta H_v}{RT^2} = \frac{dLn\ x_A}{dT} \qquad (4-65)$$

ويمكننا الآن تقدير التغير في درجة الحرارة اللازمة للابقاء على التوازن عند اضافة مادة منحلة غير متطايرة الى محل نقي وأن الكسر الجزيئي للمحل يتغير من (1) الى (x_A) مما يؤدي الى تغير درجة حرارة الغليان للمحل النقي (T_o) الى درجة الحرارة (T) للمحلول . فاذا اعتبرنا أن ΔH_{vap} تبقى ثابتة فيكون التكامل:

$$-\frac{\Delta H_v}{R} \int_{T_o}^{T} \frac{1}{T^2} . dT = \int_{x_A=1}^{x_A} d\ln x_A$$

وباجراء عملية التكامل ينتج :

$$\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) = \ln x_A \qquad (4 - 66)$$

دعنا الآن نعيد ترتيب حدود هذه النتيجة كي تعبر عن التغير في درجة الحرارة بدلالة الكسر الجزيئي للمادة المنحلة x_B وذلك من أجل قيم $x_B << 1$

بفك المتسلسلة : $\ln (1 + y) = y + \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} + \cdots$

باهمال الحدود الثانية والاكتفاء بالحد الأول فقط يكون عندنا :

$$\ln x_A = \ln (1 - x_B) \approx - x_B$$

بالاضافة الى :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} = \frac{T_o - T}{T T_o} \approx \frac{\Delta T}{T_o^2}$$

وذلك بفرض أن ΔT التغير في درجة الغليان صغير بمقدار كاف مما يمكن من اعتبار أن $T T_o \approx T_o^2$. بهذه التقريبات واعادة ترتيب الحدود تصبح العلاقة (66-4) بالشكل التالي :

$$\Delta T_o = \frac{R T_o^2}{\Delta H_v} \cdot x_B \qquad (4-67)$$

ولكن جرى العرف في دراسة الخواص المشتركة للمحاليل الممددة على التعبير عن تركيب المحلول بالمولالية بدلا من الكسر الجزيئي للمادة المنحلة ويستخدم عادة الرمز m للدلالة على المولالية والتي تعرف بأنها تساوي عدد الجزيئات الغرامية من المادة المنحلة في 1000 g من المحل .

فاذا كان n_A هو عدد الجزيئات الغرامية للمحل في 1000 g من المحل فانه :

$$x_B = \frac{m}{n_A + m} \approx \frac{m}{n_A} \qquad (4 - 68)$$

هذا التبسيط يعود الى أنه في حالة المحاليل الممددة ، تكون قيمة m أصغر بكثير من قيمة n_A ، حيث يمكن حساب n_A لأي محل من قسمة (1000) على الوزن الجزيئي للمكون A .

ويمكن كتابة معادلة الارتفاع في درجة الغليان بدلالة المولالية بالصورة التالية :

$$\Delta T_o = \frac{R\,T^2_o}{n_A \cdot \Delta H_{vap}} \cdot m \qquad (4 - 69)$$

ويمكن كتابة العلاقة (4-69) بشكل آخر هو :

$$\Delta T_o = K_b \cdot m \qquad (4 - 70)$$

حيث :

$$K_b = \frac{R\,T^2_o}{n_A \cdot \Delta H_v} \qquad (4 - 71)$$

يسمى ثابت الارتفاع لدرجة الغليان أو ثابت الغليان اختصارا .

وأن : $n_A = \frac{1000}{M_A}$ حيث : M_A الوزن الجزيئي للمذيب بالغرامات .

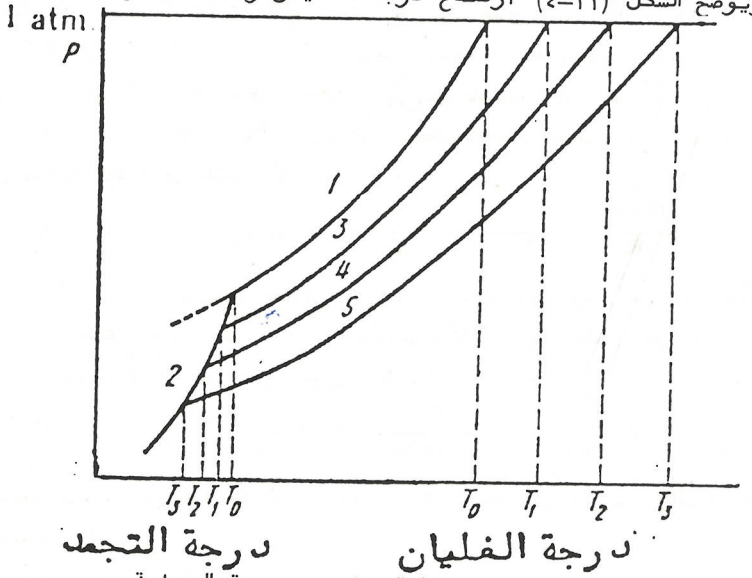
ويتضمن الجدول رقم (٤-٥) مقارنة لقيم K_b المحسوبة من العلاقة (4-70) وكذلك (4-71) لمجموعة من السوائل نلاحظ أن الاتفاق بين القيم جيد ولكن هذا فقط في حالة المواد المنحلة التي لاتتفكك

أو لا تتجمع في المحلول فاذا حدثت احدى هاتين العمليتين فان عدد جسيمات المادة المنحلة في 1000g من المحل ليس ببساطة مساويا لعدد أفوغاردو مضروبا في المولالية .

الجدول (٥ – ٤) ويبين قيم K_b لمجموعة من السوائل

المحل	درجة الغليان (م)	K_b	
		(4-70)	(4 - 71)
ماء	100,0	0,51	0,51
ايتانول	78,4	1,22	1,20
بنزين	80,1	2,53	2,63
ايتر	34,6	2,02	2,11
كلوروفورم	61,3	3,63	3,77

ويوضح الشكل (١١–٤) ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة التجمد .



الشكل(١١–٤)ويمثل علاقة ضغط البخار مع درجة الحرارة .

١– المحل السائل النقي٢–المحل الصلب النقي ٣–٤–٥ المحل فوق المحاليل بتزايد تراكيز المادة غير الطياره .

٤ – ١٣ – الانخفاض في درجة التجمد :

بشكل عام نلاحظ أن درجة تجمد المحلول تنخفض عن درجة تجمد المعلى النقي ، الآن لنحسب مقدار هذا الانخفاض في درجة التجمد. لذلك نعتبر كما في الفقرة السابقة (٤–١٢) أن حالة التوازن الحاصلة عند نقطة التجمد بين المكون (A) في المحلول والجامد (A) تجيز لنا كتابة :

$$(G_A)_S = \overline{G}_A \qquad (4 - 72)$$

حيث الرمز S السفلي يشير الى الحالة الصلبة . واذا فرضنا أن المكون (A) يسلك سلوكا مثاليا في المحلول نكتب :

$$\overline{G}_A = (G^o_A)_L + R T \, Ln \, x_A \qquad (4 - 73)$$

ويمكننا استكمال الاستنتاج بنفس الاسلوب الذي اتبعناه في (٤–١٢) باعادة ترتيب الحدود واجراء التكامل موضحا التغير في درجة التجمد من (T_f) الى (T) كما يتغير الكسر الجزيئي للمكون A من (1) الى (x_A) واذا فرضنا أن $\Delta H_f = H^o_L - H^o_S$ تظل ثابته ضمن هذا المجال من درجات الحرارة نحصل على :

$$\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) = Ln \, x_A \qquad (4 - 74)$$

وبفرض أن تغيرا بسيطا مقداره ΔT_f يحصل في درجة التجمد نتيجة لاضافة كمية صغيرة من المادة المنحلة (x_B) فان ذلك يجيز لنا تحويل العلاقة (74 – 4) الى الصورة الآتية :

$$\Delta T_f = \frac{R \, T^2_f}{\Delta H_f} \cdot x_B \qquad (4 - 75)$$

ويمكن كتابة النتيجة بدلالة درجة التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) بالشكل :

$$\Delta T_f = - K_f \cdot m \qquad (4 - 76)$$

حيث :

$$K_f = \frac{R\,T^2_f}{n_A \cdot \Delta H_f} \qquad (4 - 77)$$

وأن $n_A = \frac{1000}{M_A}$ حيث : M_A الوزن الجزيئي للمحل بالغرام .

ونسمي عندها الثابت K_f بثابت الانخفاض في درجة التجمد أوثابت التجمد اختصارا وهو لايعتمد الا على المحل فقط .

وتوضح القيم المعطاة في الجدول (٦ – ٤) مدى الدقة في قياس الانخفاض في درجة التجمد كما تشير الى درجة تطابق معادلة الانخفاض في درجة التجمد على المحاليل الممددة وحرارة انصهار الماء عند الدرجة 0 c° تكون 6008 J / moL والقيمة المحسوبة للثابت K_f هي (1,860) .

وتجد قياسات الانخفاض في درجة التجمد استخدامات دائمة في تعيين الوزن الجزيئي ، ففي مجال الكيمياء العضوية يساعد كثيرا في تقدير قيمة الوزن الجزيئي وخاصة في حالات تخليق أو استخلاص مواد جديدة ذات تركيب مقدر .

الجدول (٦–٤) ويبين الانخفاض في درجة التجمد لمحاليل مانيتول في الماء

$K_f = -\frac{\Delta T_f}{m}$	الانخفاض في درجة التجمد	المولالية
1,86	-- 0,0075	0,00402
1,86	-- 0,0157	0,00842
1,852	-- 0,0260	0,01404
1,856	-- 0,0525	0,02829
1,857	-- 0,1162	0,06259

٤ – ١٤ – الضغط الأسموزي (الحلولي) :

تعتمد ظاهرة الاسموز (الحلول) على وجود أغشية نصف نفاذة مثل هذه الأغشية لها نوعيات كثيرة لكنها تشترك في واقع أنها

تسمح لأحد مكوني المحلول بالنفاذ وتمنع مرور المكون الآخر ، ومن أمثلتها السيلوفان وعدد من الأغشية النباتية والحيوانية تسمح بنفاذ الماء ولا تسمح بنفاذ المكونات ذات الكتل الجزيئية العالية . ويمكن الاشارة أيضا الى أن صفيحة رقيقة من البالاديوم شبه منفذ لغاز الهيدروجين دون الآزوت والغازات الأخرى . يمثل هذا الغشاء يمكن دراسة ظاهرة الحلول (الانتشار الغشائي) في طور البخار . ويعتمد أي جهاز اسموزي على فصل محلول عن المحل بوساطة غشاء منفذ للمحل وغير منفذ للمادة المنحلة . وبالتالي يكون هناك ميل طبيعي لسريان المحل من حجرة المحل النقي خلال الغشاء الى حجرة المحلول ويمكن مقاومة هذا الميل بالتأثير بزيادة الضغط على حجرة المحلول . ويعرف الضغط اللازم احداثه على المحلول لمنع سريان المحل وخلق التوازن بالضغط الاسموزي (π) الذي يعطى بعلاقة فانت هوف التالية :

$$\pi = C \cdot R \cdot T \qquad (4 - 78)$$

ومن المهم أن ندرك أن طبيعة الأغشية شبه النفوذة وميكانيكية سريان المحل دون المادة المنحلة لادخل لها في دراسة الضغط الاسموزي كخاصة من الخواص المشتركة للمحاليل الممددة .

٤ - ١٥ - تركيب بخار المحاليل :

اذا كان مكونا المحلول طيارين في الحالة النقية فان البخار سيحتوي على هذين المكونين . الا أن الكمية النسبية للمكونات في الأبخرة تختلف بوجه عام عن كميتها النسبية في السائل . ففي حالة الجمل المثالية يسهل ايجاد النسبة بين تركيب كل من المحلول والبخار المتوازن معه . ولايكون تركيب البخار فوق المحلول مساويا تركيب المحلول الا في الجملة التي يتمتع مكوناها بضغط بخار واحد في الحالة النقية أي عندما $p_A^\circ = p_B^\circ$.

أما في الحالات الأخرى ، فيختلف تركيب البخار عن تركيب المحلول، ويزداد هذا الاختلاف كلما كبر الفرق بين ضغطي البخار فوق المكونين النقيين . وفي الجمل المثالية تكون الكمية النسبية للمكون ذي ضغط

مكتبة A to Z