الباب السابع

المحاليل

تنقسم المواد المتجانسة المركبة (أى غير العناصر) إلى قسمين : —

(ا) المواد ذات التركيب الثابت وهى المركبات .

(ب) المواد ذات تركيب قابل للتغير وهى المحاليل .

إذا أضيفت كمية من ملح الطعام إلى الماء فانها تذوب ويتكون محلول متجانس كما يتكون محلول متجانس أيضا من مزيج الكحول بالماء ، ويمكن عموما فصل مكونات المحاليل باستعمال الطرق الملائمة ، فيفصل ملح الطعام من محلوله فى الماء مثلا بالتقطير حيث يتبخر الماء ويتكاثف فى القابلة ويبقى الملح فى دورق التقطير . وفى حالة الاستغناء عن المذيب يكتفى بتبخير المحلول على حمام ذى درجة حرارة مناسبة فيتبخر وتبقى المادة المذابة . ويمكن فصل الكحول من الماء بالتقطير الجزئى fractional distiliation

(تكون بعض المواد محاليل تسمى بالمحاليل الغروية وهى تشبه المحاليل المتجانسة فى كونها تمر من مسام ورق الترشيح دون أن ينفصل منها شىء ، ولا يرسب منها راسب عندما تترك مدة طويلة ، وتظهر متجانسة للعين المجردة وحتى باستعمال الميكروسكوب ومع ذلك تعتبر المحاليل الغروية غير متجانسة فيمكن مشاهدة عدم تجانسها بواسطة الألترامكروسكوب ultra-microscope فهى تختلف عن المحاليل الحقيقية المتجانسة اختلافا تاما كما تختلف عن السوائل التى تحتوى على مواد صلبة على حالة تعليق والتى يمكن فصل المواد الصلبة منها بالترشيح) .

تسمى المواد التى تكون الجزء الاكبر من المحول أو التى تشبه حالتها الطبيعية الحالة الطبيعية للمحلول بالمذيب ، وتسمى المادة الاخرى بالمادة المذابة أو المذاب .

(مزيج الماء والكحول يمكن تسميته محلول الكحول فى الماء أو محلول الماء فى الكحول) .

توجد أنواع مختلفة من المحاليل : —

(ا) مادة صلبة فى سائل : كلوريد الصوديوم فى الماء .

(ب) سائل فى سائل آخر : كحول فى الماء .

(ج) غاز فى سائل : ثانى أكسيد الكربون فى الماء

[توجد أنواع أخرى من المحاليل أيضاً : محلول غاز فى مادة صلبة (الايدروجين فى البلاديوم) ومحاليل مواد صلبة فى مواد صلبة وتسمى هذه بالمحاليل الصلبة] .

(ا) محاليل المواد الصلبة فى السوائل :

وهى أهم أنواع المحاليل . إذا أضيفت كميات من ملح الطعام إلى كمية معينة من الماء على دفعات متتالية يذوب الملح إلى حد محدود ، ثم يلاحظ أن الماء لا يمكنه إذابة أى كمية جديدة منه بل يتبقى هذا على حالته فى قاع الاناء ، وتعتبر هذة حالة اتزان بين المحلول والماده الصلبة الزائدة ، بمعنى أنه إذا تبخرت كمية من ماء المحلول ترسب كمية من الملح تتناسب طرديا معها ، وإذا أضيفت كمية من الماء إلى المحلول تذوب كمية جديدة من الملح تتناسب معها ، ويسمى المحلول فى هذه الحالة بالمحلول المشبع staturated solution

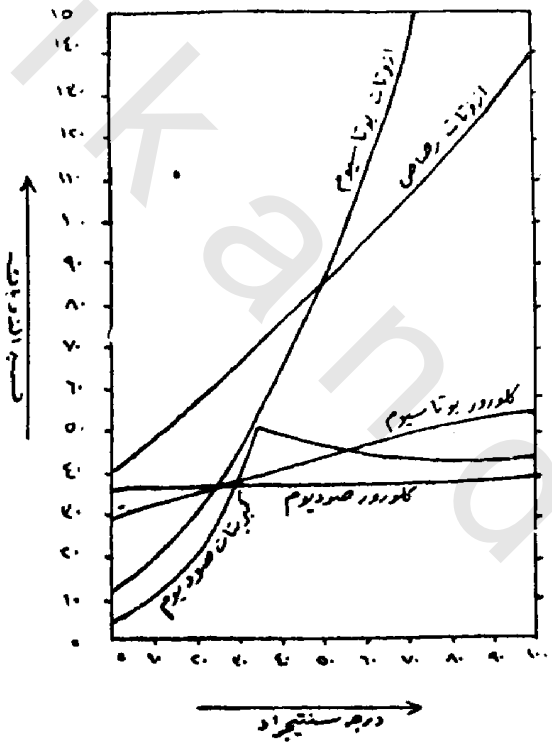
يعبر عن تركيز المحاليل بطرق مختلفة ، وقد يكون ذلك بعدد جرامات المذاب فى مائة جرام من المحلول أو بعدد جرامات المذاب فى مائة جرام من المذيب ، ويسمى أقصى وزن من المادة يمكن إذابته فى مائة جرام من المذيب (أى للحصول على درجة التشبع) نسبة الذوبان . تتوقف نسبة الذوبان على :—

(أولا) نوع المذيب ونوع المذاب .

(ثانياً) درجة الحرارة .

(ثالثاً) الضغط (بصفة ضعيفة) .

ترتفع عادة نسبة الذوبان بارتفاع درجـــة الحرارة ، وفى حالات قليلة لا تختلف هذه النسبة كثيراً بارتفاع درجة الحرارة كما فى ملح الطعام ، أو تقل بالتسخين كما فى كبريتات الكالسيوم وبوتيرات الكالسيوم calcium butyrate . يسهل مشاهدة ذلك بإذابة كمية قليلة من بوتيرات الكالسيوم مثلا فى المـاء لتكوين محلول مشبع رائق ، ثم تسخين المحلول فى حمام مائى ، فتظهر فيه بلورات من الملح .



(شكل ٦)

يعـــبر عادة عن تأثير الحرارة على نسبة الذوبان بخطوط بيانية كما فى الشكل (٦)

بما أن نسبة الذوبان تكون عادة أكبر فى المحاليل الساخنة منها فى المحاليل الباردة ، يتوقع أن ترسب كمية من المذاب عنـد تبريد المحاليل المشبعة الساخنة ، ولكن يشاهـــد فى بعض الأحوال أن تبقى هذه المحاليل رائقة بعد تبريدها ، فهى تحتوى إذا على كميـة من المذاب تفوق ما قد يمكنها أن تذيبه على نفس درجة الحرارة ، وتسمى هذه بالمحاليل فوق المشبعة .

تعتبر هذه الحالات حالات إتزان غير ثابت إذ يكفى فى معظم الأحوال إضافة بلورة صغيرة جداً من المذاب إلى المحاليل فوق المشبعة أو دعك جدران الاناء التى توجد فيه بواسطة محرك لاحداث تبلور الكمية الزائدة من المذاب والوصول إلى الاتزان الثابت .

يلاحظ أن الأملاح التى تتبلور مع عدد مختلف من جزيئات ماء التبلور

لا تذوب بنسبة واحدة ، فان نسب ذوبان ($ص_{٢}كب_{١}$) ، ($ص_{٢}كب_{١}٧_{٤}بد_{٢}١$)، ($ص_{٢}كب_{١}$ ، ١٠ $بد_{٢}١$) ليست متساوية كما يتبين فى الخطوط البيانيـــة فى الشكل (٦) حيث تدل كل زاوية فى الخط البيانى على تكوين ملح ذى عدد مختلف من جزيئات ماء التبلور .

نسب ذوبان بعض الاملاح

تدل الأرقام فى الجدول الآتى على نسب ذوبان الأملاح محتسبة كأملاح أندريدية بالجرام التى تلزم لتشبيع ١٠٠ جم من الماء .

الملح	نسبة الذوبان	
	١٥°	١٠٠°
كلوريد الصوديوم	٣٥,٩	٣٩,٠
كلوريد البوتاسيوم	٣٢,٤	٥٦,٧
كلوريد الباريوم ($باكل_{٢}،٢بد_{٢}١$)	٣٤,٤	٥٨,٨
نترات الصوديوم	٨٥	١٧٨
نترات البوتاسيوم	٢٥,٨	٢٤٦
يوديد البوتاسيوم	١٤٠	٢٠٨
كبريتات الباريوم	٠,٠٠٠٢٣	
كلوريو الفضة	٠,٠٠٠١٥	

تحاليل السوائل فى سوائل أخرى :

لا تمتزج بعض السوائل ببعضها كالماء والزئبق مثلا ، ولكن قد تمتزج بعض السوائل بسوائل أخرى بأى نسبة كالماء والكحول ، أو بنسبة محدودة كالماء والايثير .

تذيب ١٠٠ جم من الماء ٥,٨ جم من الأيثير على درجة ٢٢° ، وتذيب ١٠٠ جم من الأيثير ٤,١٢ جم من الماء ، تذيب ١٠٠ جم من الماء ٠,٢١٨ جم من ثانى كبريتيد الكربون ، وتذيب ١٠٠ جم من ثانى كبريتيد الكربون ١٠,٧١ جراماً من الماء على درجة ٢٢° أيضاً .

يمكن فصل مكونات محلول سائل فى سائل آخر بالتقطير الجزئى ، وذلك عند ما يوجد فرق محسوس بين درجتى غليانهما .

(ج) **تحاليل الغازات فى السوائل** :-

تتوقف نسبة ذوبان الغازات فى السوائل على : —

(أولا) نوع الغاز ونوع السائل .

(ثانياً) درجة الحرارة .

(ثالثاً) الضغط .

تقل نسبة ذوبان الغازات فى السوائل عادة بارتفاع الحرارة ، وأما تأثير الضغط عليها فهو يتبع قانون هنرى Henry (سنة ١٨٠٣) وهو : —

« تتناسب كمية الغاز التى يمتصها حجم محدود من السائل تناسباً طردياً مع الضغط وذلك على درجة حرارة ثابتة » .

وبما أن أحجام الغازات تتناسب عكسياً مع الضغط فيكون حجم الغاز الذى يمتصه حجم معلوم من السائل ثابتاً مهما اختلف الضغط . ينطبق هذا القانون على الغازات القليلة الذوبان وعندما لا يكون الضغط كثير الارتفاع (بضعة ضغوط جوية) .

يعبر عادة عن نسب ذوبان الغازات فى السوائل بنسبة حجم الغاز المذاب إلى حجم السائل المذيب وذلك على درجة حرارة معينة :(وعلى الضغط الذى يكون عليه الغاز الباقى فى حالة اتزان مع المحلول الذى صار تشبعه بالغاز .)

نسبة ذوبان بعض الغازات على درجة ٢٠°	
إيدروجين	٠,٠١٨١
نتروجين	٠,٠١٤٠
أكسيجين	٠,٠٢٨٣
ثانى أكسيد الكربون	٠,٩٠١٤
حامض ايدروكلوريك	٤٣٩,٣٧٠
نشادر	٦٥٤,٠٠٠

« عند إذابة مخلوط من غازات مختلفة فى سائل ، تتناسب الكمية التى تذوب من كل من هذه الغازات تناسباً طردياً مع ضغطه الجزئى عندما يكون الغاز على حالة اتزان مع السائل (دالتون) ».

الانتشار الغشائى والضغط الاسموزى

من أهم خواص الغازات خاصية الانتشار Diffuston وبفضلها توزع الغازات نفسها توزيعاً منتظماً خلال الفراغ الذى يسمح لها بالانتشار فيه . ولجزيئات السوائل وكذا لجزيئات المواد المذابة فيها نفس الخاصية . غير أن الانتشار فى هذه الحالة يكون أبطأ مما هو فى حالة الغازات ؛ ويرجع ذلك إلى أن جزيئات السوائل أكثر ازدحاما فتصبح فرصة تصادمها مع بعضها أكبر . [يمكن مشاهدة خاصية الانتشار فى السوائل بإضافة كمية من الماء باحتراس بحيث تبقى فوق طبقة من محلول مركز من كبريتات النحاس موضوعة فى مخبار ، فيلاحظ بعد مضى مدة من الزمن أنتشار جزيئات المذاب الملونه إلى أعلا فى طبقة الماء ، كما أن جزيئات الماء تنتشر إلى أسفل خلال جزيئات محلول كبريتات النحاس] . عند تقريب طبقتى المذاب والمذيب من بعضهما يحدث الانتشار وهو ينسب لاختلاف تركيز جزيئات المذاب والمذيب فى الطبقتين

لا تبين التجربة السابقة كيفية حدوث الانتشار ، ويمكن أجراء تجربة توضح ذلك بأخذ أنبوبة زجاجية مفتوحة الطرفين ، أحدهما عريض والآخر مسحوب فى شكل أنبوبة ضيقة ، ويوجد فى الجانب فتحة (ا) على شكل أنبوبة ، وتتصل هذه الأنبوبة بأنبوبة صغيرة من المطاط عليها مشبك لقفلها كما فى شكل (٧) . وعند الطرف العريض (ب) تثبت أنبوبة (ح) من الورق المقوى (بارشمنت) . يصب محلول مركز نوعا من السكر المذاب فى الماء خلال الفتحة الجانبية (ا) حتى تمتلىء الأنبوبة كلها ويرتفع المحلول فى الأنبوبة الضيقة إلى ارتفاع معين . ثم تغمر الأنبوبة (ح) فى كمية من الماء النقى [معلوم أن ورق

(البارشمنت) يسمح بمرور أو انتشار جزيئات كل من المذيب والمذاب خلال مسامة ، فيلاحظ بعد مدة من الزمن أن المحلول يرتفع فى الانبوبة الضيقة ويدل ذلك على أن جزيئات المذيب وهو الماء ينتشر خلال الغشاء بسرعة أكبر من سرعة انتشار جزيئات المذاب وهو السكر . كما أن ارتفاع السائل يحدث ضغطا . هذه الظاهرة وهى انتشار المحاليل خلال الاغشية المنفذة permeable membrances تعرف بالانتشار الغشائى osmosis والضغط الناتج يعرف بالضغط الاسموزى osmotic pressure . وحيث أن غشاء ورق (البارشمنت) ينفذ جزيئات السكر كما ينفذ جزيئات الماء ، فان ارتفاع السائل فى الانبوبة لايستمر بل يشاهد بعد مدة أن السائل ينخفض فى الانبوبة إلى أن يصبح مستوى سطح السائل داخل الانبوبة وخارجها واحداً ، ويكون ذلك عندما يصبح تركيز المحلول داخل الانبوبة مماثلا لتركيز المحلول خارجها ، نتيجة مرور جزيئات السكر وجزيئات الماء خلال الغشاء المنفذ .

(شكل ٧)

وإذا أستعمل غشاء غير الغشاء المنفذ المشار اليه بحيث يكون منفذاً لجزيئات المـاء فقط ، أى لا يسمح بمرور جزيئات السكر (يسمى مثل هذا الغشاء بغشاء نصف منفذ semi permeable membrane ، فان الانتشار يحدث فى اتجاه واحد فقط وفى هذه الحالة تمر جزيئات الماء إلى محلول السكر داخل الانبوبة ، غير أن مرور الماء إلى داخل الانبوبة المحتوية على محلول السكر لايستمر إلى ما لانهاية إذ يأتى وقت يقف فيه مرور الماء ، ويكون سبب ذلك أن مرور الماء إلى محلول السكر يحدث ضغطاً يأخذ فى التزايد إلى ان يأتى وقت يضغط فيه المحلول على جزيئات الماء الجديدة التى تحاول المرور خلال الغشاء فيدفعها إلى الخارج / أى أن الضغط الناتج من دخول الماء يقاوم قوة

انتشار الماء خلال الغشاء إلى المحلول ، وعندما تصبح القوتان متساويتان يمتنع الانتشار . والضغط الذى يحدث على المحلول فى هذه الحالة ثابت ويعرف بالضغط الاسموزى ويمكن تعريفه بأنه الضغط الذى يقع على المحلول عندما يفصل بينه وبين السائل المذيب غشاء نصف منفذ ، أو هو الضغط الذى يجب أن يضغط به المحلول لكى يمتنع مرور جزيئات المذيب اليه خلال غشاء نصف منفذ . وإذا أخذنا محلولين من مادة واحدة يكون كل منهما ذا تركيز مختلف وفصلناهما بغشاء نصف منفذ ، فان المذيب يمر من المحلول الاقل تركيزاً إلى المحلول الأكبر تركيزاً حتى يتساوى تركيز المحلولين . وبالمثل إذا أخذت محاليل لمواد مختلفة وفصل بينها بغشاء نصف منفذ فان المذيب يمر من المحاليل ذات الضغط الاسموزى الأصغر إلى المحاليل ذات الضغط الاسموزى الاكبر إلى أن تصبح المحاليل ذات ضغط أسموزى واحد Isosmotic

إن أول أغشية شوهدت فيها خاصية نصف التنفيذ كانت الأغشية التى تحيط بخلايا النبات والحيوان . واستعمل « دى فريز » De Vries عام ١٨٧٨ خلايا النبات فى تجاربه على الضغط الأسموزى . تحتوى هذه الخلايا على سائل مذاب فيه كثير من الاملاح ، ويغلف كل خلية طبقة برتوبلازمية تلتصق التصاقاً بسيطاً بجدار الخلية وتسلك هذه الطبقة سلوك غشاء نصف منفذ غير تام . وعند وضع الخلايا فى محلول مركز من ملح ما فان الماء يخرج منها إلى المحلول ، بحيث إذا وضعت تحت الميكروسكوب يلاحظ أن طبقة البروتوبلازم انكمشت وابتعدت فى كثير من المواقع عن الجدار . وإذا وضعت هذه الخلايا فى محلول مخفف جداً أو فى ماء نقى فان الماء يمر إلى داخلها وتعود طبقة البروتوبلازم إلى حالتها الأولى . وتفسر هذه الظاهرة سبب ذبول النبات عند إضافة أملاح بكميات كبيرة إلى الأرض كسماد ، فان تركيز الملح يسبب خروج الماء من الخلايا فيذبل النبات .

أن قياس الضغط الأسموزى يستلزم استعمال أغشية نصف منفذة ولا

يمكن عمله بدونها ، ويرجع الفضل فى تحضير غشاء نصف منفذ إلى « تراوب » traube عام ١٨٦٦ الذى وجد أن الأغشية المحضرة من حديدو سيانيد النحاس تكون نصف منفذة لمحاليل سكر القصب ولمواد أخرى . وفى عام ١٨٧٧ تمكن « فيفر » Pfeffer من تحضير أغشية نصف منفذة ذات متانة كافية لكى تتحمل جملة ضغوط جوية ، وذلك بترسيب حديدو سيانيد النحاس داخل جدار اسطوانة خزفية مسامية . فتملأ الخلية بمحلول من كبريتات النحاس وتغمر فى محلول من حديدو سيانيد البوتاسيوم فينتشر المحلولان خلال جدار الاسطوانة وعند تقابلهما يتكون راسب جيلاتينى من حديد وسيانيد النحاس ويكون الغشاء نصف المنفذ هذا مدعماً بمادة الاسطوانة الخزفية فيتحمل ضغوطاً عالية .

تفسير عمل الغشاء نصف المنفذ :

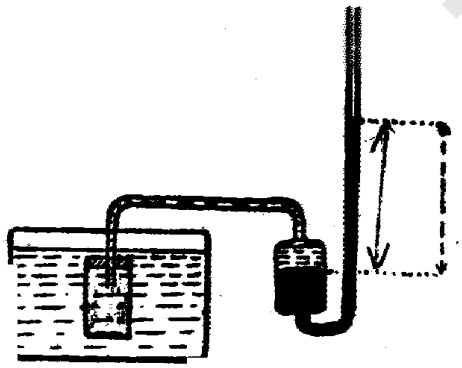
توجد آراء مختلفة لتفسير عمل الغشاء نصف المنفذ ، منها رأى « تراوب » وهو يشير بأن عمل هذا الغشاء يشبه عمل الغربال فيسمح بمرور جزيئات ذات حجوم معينة ويمنع ما عداها وهذا الرأى لا يؤخذ به كثيراً . وهناك رأى آخر يشير بأن الغشاء نصف المنفذ مكون من أنابيب شعرية ذات أقطار ضيقة وأن لهذه الأنابيب قدرة الأختيار ؛ فغشاء حديدو سيانيد النحاس يفضل أخذ الماء من المحلول عن أخذ السكر . على أن الرأى الذى يؤخذ به أكثر هو الذى يشير بأن الغشاء نصف المنفذ يسمح بمرور المادة التى تذوب فيه ولا يسمح بمرور المواد التى لا تذوب فيه ؛ وقد عملت تجارب تؤيد هذا الرأى من بينها التجربة التى أجراها « كرام براون Crum Brown » بأن أخذ محلولا مركزاً من نترات الكالسيوم وأضاف اليه مقداراً من الفينول يكفى لتشبعه به مع بقاء كمية تكفى لتكوين طبقة سمكها بضعة ملليمترات تطفو فوق المحلول المشبع الموضوع فى مخبار طويل ضيق . ثم أخذ كمية من الماء المقطر شبعها بالفينول ووضعها بأحتراس فوق طبقة الفينول فى المخبار ؛ وبما أن

الماء يذوب فى الفينول فيحدث تبعاً للنظرية المشار اليها أن جزيئات الماء على جانبي طبقة الفينول يمكنها أن تمر خلال هذه الطبقة التى تعمل فى هذه الحالة كغشاء نصف منفذ ، فى حين أن جزيئات نترات الكالسيوم لا تذوب فى الفينول فلا يمكنها أن تمر خلال هذا الغشاء . وقد وجد فعلاً أن الماء مر خلال طبقة الفينول إلى محلول نترات الكالسيوم فزاد حجم المحلول ونتج عن ذلك ارتفاع طبقة الفينول الموجودة على سطح المحلول .

والأرجح هو عدم وجود تعليل واحد ينطبق على جميع الحالات ؛ ففى بعضها يعمل الغشاء بكيفية تتمشى مع التعليل بالخاصة الشعرية وفى البعض الآخر يعمل بكيفية تتمشى مع التعليل بخاصة الذوبان المشار اليها .

قياس الضغط الاسموزى وتعيين الوزن الجزيئى : —

لقياس الضغط الأسموزى لمحلول ما ، يستعمل جهاز كالمبين بالشكل (٨) يوضع المحلول فى الاسطوانة الخزفية التى تتصل بمانومتر بواسطة أنبوبة ، وتغمر الاسطوانة فى ماء نقى تحفظ درجة حرارته ثابتة أثناء أجراء التجربة فيشاهد بعد فترة أن الزئبق يرتفع تدريجياً فى المانومتر بسبب ازدياد الضغط



(شكل ٨)

داخل الخلية ويصل نهائيا إلى ارتفاع ثابت ويعبر الضغط الثابت الناتج عن الضغط الأسموزى للمحلول . وقد عمل « فيفر ، Pfeffer عدة تجارب دلت على ان الضغط الأسموزى يتناسب طردياً مع تركيز المحلول وانه يزيد بازدياد درجة الحرارة .

وقد اشار « فانت هوف » Vant Hoff عام ١٨٨٥ إلى انه إذا اعتبرت المادة المذابة مشابهة للغاز وأن الضغط الأسموزى هو نتيجة ضغط جزيئات المذاب على الغشاء نصف المنفذ فان النسبة بين الضغط والتركيز تتبع ما يحدث فى حالة الغازات وحتى إذا اعتبر الضغط الأسموزى نتيجة جذب بين جزيئات المذيب والمذاب فان مقداره لا بد أن يتناسب مع مقدار الجزيئات التى تحدث هذا الجذب فى وحدة الحجم مع مراعاة أن يكون المحلول مخففاً بحيث لا تؤثر جزيئات المذاب على بعضها فلا تجذب بعضها بعضاً وأن يقوم كل جزىء بعملية الجذب غير متأثر بالجزيئات التى حوله وهذا القانون الذى يحدد العلاقة بين الضغط الأسموزى والتركيز يطابق قانون بويل للغازات ويعرف بقانون بويل فانت هوف للمحاليل ، وتوضحه مقادير الضغط الأسموزى لمحاليل من سكر القصب على درجة صفر فى تجربة عملت بمعرفة « بركلى » Earl of Berkeley « وهارتلى » Hartley المبينة فى الجدول الآتى : —

التركيز (جرامات فى اللتر) ت	الحجم باللترات المذاب فيه جزىء — جرام ح	الضغط بالجو ض	ض / ت	ح × ض
١٠,٠٠	٣٤,٢	,٦٥	,٠٦٥	٢٢,٢
٢٠,٠٠	١٧,١	١,٢٧	,٠٦٤	٢١,٧
٤٥,٠٠	٧,٦٠	٢,٩١	,٠٦٥	٢٢,١
٩٣,٧٥	٣,٦٥	٦,٢٣	,٠٦٧	٢٢,٧

ويتضح من الجدول السابق أن النسبة $\frac{ض}{ت}$ كمية ثابتة .

وقد أشار « فانت هوف » أيضا إلى أن الضغط الاسموزى لا بد أن يتناسب طرداً مع درجة الحرارة المطلقة .

وتؤيد تجارب « فيفر » وتجارب « مورس » Morse هذا الاستنتاج ، وهو

موضح فى التجربة الآتية التى استعمل فيها محلول من سكر القصب يحتوى على ٣٢,٦ جم فى اللتر ـ :

	درجات حرارة مئوية					
	صفر	٥°	١٠°	١٥°	٢٠°	٢٥°
الضغط الاسموزى (ض)	٢,٤٣	٢,٤٥	٢,٥٠	٣,٥٤	٢,٥٩	٢,٦٣
$\frac{\text{ض} \times ١٠٠٠}{\text{د}}$	٨,٩٠	٨,٨١	٨,٨٣	٨,٨٢	٨,٨٤	٨,٨٣

تدل الارقام المذكورة فى الجدول السابق على أن الضغط الاسموزى يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة ، وأن قانون تغير الضغط الاسموزى بتغير الحرارة يطابق قانون جاى لوساك للغازات ، ويعرف هـذا القانون بقانون « جاى لوساك فانت هوف » . حيث أن الضغط الاسموزى للمحاليل المخففة يتناسب طردياً مع التركيز أو عكسياً مع الحجم الذى يذاب فيه وزن معين من المادة ، وانه يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة ، فتمكن « فانت هوف » أن يضع المعادلة الخاصة بالضغط الاسموزى ، وهى مماثلة للمعادلة العامة للغازات، على الصورة الآتية : —

$$\text{ح} \times \text{ض} = \text{و} \times \text{ر} \times \text{د}$$

وأضاف « فانت هوف » إلى ذلك قاعدة عامة وهى أن الضغط الاسموزى لمحلول ما يساوى الضغط الذى تحدثه المادة المذابة لو كانت فى حالة غازو شغلت حيزا يساوى حجم هذا المحلول ، أى أن قانون أفوجادرو ينطبق أيضا على المحاليل المخففة .

من كل ما تقدم يمكن أن نستنتج أن قيمة (و ر) فى المعادلة : —

$$\text{ح} \times \text{ض} = \text{و} \times \text{ر} \times \text{د}$$

لها نفس القيمة العددية (عند أخذ جزىء — جرام من المادة المذابة) التى لثابت الغازات (ر) . وللتأكد من صحة ذلك يكتفى بالرجوع إلى الأرقام المشار اليها فى تجربة « بركلى وهارتلى » (ص ١١٩) التى تدل على أن

متوسط قيمة (ح × ض) هو (٢٢,٢) وبقسمة هذا العدد على درجة الحرارة المطلقة (٢٧٣°) ، تنتج قيمة (و ر)

$$ح \times ض = و ر \times د$$

$$٢٢,٢ = و ر \times ٢٧٣$$

$$\therefore و ر = \frac{٢٢,٢}{٢٧٣} = ٠,٠٨١٣$$

وتتفق قيمة (و ر) وهى (٠,٠٨١٣) مع قيمة ثابت الغازات (ر = ٠,٠٨٢١) مع فرق لا يتجاوز ١ ٪

ويمكن أيضاً تطبيق نظرية أفوجادرو على المحاليل بالطريقة الآتية :

معلوم أنه فى حالة الغازات ان الجزىء — جرام فى درجة الصفر يحدث ضغطاً مقداره (٧٦ سم من الزئبق) عند ما يشغل الغـــاز حجماً مقداره (٢٢,٤٠٠ لتراً) وقياساً على هذا يكون الضغط الاسموزى للمحلول يساوى (٧٦ سم من الزئبق) عند ما يحتوى المحلول على جزىء — جرام مذابا فى (٢٢,٤٠٠ لتراً)على درجة صفر ، من الأرقام الواردة فى الجدول (ص١١٩) فان الجزىء — جرام من السكر المذاب فى (٣٤,٢٠٠ لتراً) على درجة الصفر يحدث ضغطاً مقداره (٦٥, جو) أو (٤٩,٤ سم من الزئبق) . فلو كان الجزىء — جرام مذابا فى (٢٢,٤٠٠ لتراً) فانه فى نفس درجة الحرارة يحدث ضغطاً مقداره

$$\frac{٣٤,٢٠٠ \times ٤٩,٤}{٢٢,٤} = ٧٥,٤ \text{سم}$$

هذا العدد يقرب من الرقم المتوقع نظرياً ومقداره ٧٦ سم .

وبناء على قوانين « فانت هوف » للمحاليل المخففة فان الضغط الأسموزى يتوقف على التركيز الجزيئى ، أى على عدد الجرام ـ جزيئات من المادة المذابة فى لتر من المحلول ويعبر عن ذلك بالمعادلة : $ض = \frac{ن ر د}{ح}$

[حيث تعبر (ن) عن عدد من الجرام ـ جزيئات فى المحلول ، ح عن حجم المحلول] وعلى ذلك فان المحاليل المحتوية على كميات متساوية جزيئياً من مواد مختلفة يكون لها نفس الضغط الأسموزى . فاذا عرف الضغط الأسموزى لمحلول معروف التركيز يمكن احتساب الوزن الجزيئى للمادة المذابة بتطبيق المعادلة : ـ

$$\text{ض} = \frac{\text{ن}\ \text{ر}\ \text{د}}{\text{ح}} = \frac{\text{م}}{\text{ح}} \times \frac{\text{ر}\ \text{د}}{\text{ح}}$$

(م : وزن المادة المذابة . ح : وزنها الجزيئى ، ر = ٠,٠٨٢١ ، د : درجة الحرارة المطلقة ، ح : حجم المحلول باللتر ، ض : الضغط بالجو) بتطبيق هذه المعادلة للحصول على الوزن الجزيئى للسكر وبالرجوع للأرقام المذكورة فى الجدول (ص ١١٩) فان :

$$\text{ج} = \frac{\text{م} \times \text{ر} \times \text{د}}{\text{ض} \times \text{ح}} = \frac{١٠ \times ٠,٠٨٢١ \times ٢٧٣}{١ \times ٠,٦٥} = ٣٤٥$$

أى أن الوزن الجزيئى للسكر المحسوب بهذا الطريقة هو (٣٤٥) ، [الوزن الجزيئى الحقيق هو ٣٤٢] .

لاتسرى القوانين السابقة على المحاليل التى تنتج من إذابة مواد تتأثر فى المحلول ونظراً للصعوبات التى تحيط بتحضير أغشية نصف منفذة مضبوطة ، فان عملية الحصول على الوزن الجزيئى للمادة بقياس الضغط الاسموزى لاتعتبر من الطرق العملية المستعملة ؛ غير أنها قد تستعمل فى تقدير الوزن الجزيئى للمواد التى تكون على حالة غروية .

لوحظ من التجارب العديد التى عملت أن القوانين الخاصة بالضغط الأسموزى لا تنطبق إلا على المحاليل المخففة ، أما فى حالة المحاليل المركزة فان النتائج المتحصل عليها باجراء التجارب تختلف بدرجة كبيرة عن النتائج المحسوبة بتطبيق تلك القوانين .

التبخير والضغط البخارى

من الحقائق المعروفة أن الغازات والأبخرة إذا بردت وضغطت بدرجة كافية فانها تتكثف إلى سوائل ، وتجذب جزيئات السائل بعضها البعض كما يحدث فى حالة الغازات وتتحرك جزيئات السائل طالما كانت هناك حرارة تسمح بحدوث هذه الحركة بحيث إذا انعدمت الحرارة (على درجة الصفر المطلق) وقفت حركة الجزيئات ، وتكون حركة جزيئات السوائل أبطأ من حركة جزيئات الغازات بسبب قوة الجذب الشديدة الواقعة على جزيئات السائل والتى تجعل الفراغات بين الجزيئات صغيرة جداً . لا تتحرك جزيئات السائل كلها بنفس السرعة وقد يحدث أن بعضها — وهى التى لها سرعة أعلا من المتوسط — تنزع نفسها من السائل وتخرج إلى الفراغ حتى يمكنها أن تتحرك بحرية أكثر كما تفعل جزيئات الغاز أو البخار ؛ هذه الظاهرة تعرف بالتبخير evaporation . فاذا وضع السائل فى إناء مقفل بحيث لا يمكن للجزيئات أن تتحرك فى الفراغ غير المحدود فانها تبقى فى فراغ الاناء المحدود ويحدث تجمعها ضغطاً فى هذا الفراغ ، وإذا وصل الاناء المقفل بمانومتر فان المانومتر يبين هذا الضغط ، لا يستمر الضغط الناتج فى الاناء فى الزيادة إلى ما لا نهاية بل يأتى وقت يصل إلى نقطة اتزان ويرجع ذلك إلى أن زيادة الضغط تجعل بعض الجزيئات تلمس السطح وتنجذب إلى السائل وتعود إلى حالتها الأولى وبزيد عدد الجزيئات التى تعود إلى السائل كلما زاد الضغط المتكون أى كلما زاد عدد الجزيئات الموجودة فى فراغ الاناء إلى أن يأتى وقت يكون فيه عدد الجزيئات التى تخرج من السائل مساوياً لعدد الجزيئات التى تعود اليه وهى حالة الاتزان المشار اليها . وضغط البخار فى هذه الحالة يعرف بالضغط البخارى للسائل او ضغط البخار المشبع وهو يزداد بارتفاع درجه الحرارة ؛ وعلى ذلك يكون لكل درجة حرارة ضغط بخارى معين . وفى درجات الحرارة الواحدة يختلف الضغط البخارى من سائل إلى آخر نظراً إلى أن بعض السوائل

تكون أكثر تطايراً من البعض الآخر . وعند ما ترتفع درجة حرارة السائل بدرجة كافية فان سطح السائل لا يكفى لخروج كل الجزيئات التى تريد الخروج إلى الفراغ فتتكون فقاقيع من البخار داخل السائل وترتفع هذه إلى السطح وتخرج إلى الفراغ ؛ هذا النوع من التبخير بتكوين فقاقيع يعرف بالغليان ، وتعرف درجة الحرارة التى يبدأ فيها تكوين الفقاقيع بدرجة الغليان . وعندما يصبح الضغط البخارى للسائل مساوياً للضغط الخارجى الواقع عليه فان درجة الحرارة لا ترتفع اكثر من ذلك ، وزيادة كمية الحرارة تزيد كمية الفقاقيع المتكونة . يمكن تعريف درجة الغليان بأنها الدرجة التى عندها يكون الضغط البخارى مساوياً للضغط الخارجي الواقع على سطح السائل (والاخير إما ضغط الهواء الجوى او ضغط الهواء والبخار أو أى غاز آخر) . إذا زاد الضغط الخارجى ترتفع درجة الغليان وهى تنخفض كلما قل هذا الضغط ، فان الماء يغلى على درجة صفر مئوية تحت ضغط ٤,٦ سم من الزئبق ؛ وهناك سوائل تتحلل فى درجة حرارة تكون أقل ارتفاعا من درجة غليانها تحت الضغط الجوى العادى فلا يمكن تقطيرها تحت هذا الضغط ، بل يلزم إجراء التقطير بحيث يحدث الغليان فى درجة حرارة تكون أقل ارتفاعا وذلك بتخفيف الضغط الواقع عليها ؛ وتسمى هـــذه العملية بالتقطير تحت ضغط منخفض أو بالتقطير فى حيز مفـــرغ . distillation under reduced pressure distillation in vacu]

عند إذابة مادة غير متطايرة فى مذيب متطاير (مثلا ملح الطعام فى الماء) ، فان الضغط البخارى للمحلول يكون أقل من الضغط البخارى للسائل النقى (المذيب) . فاذا كانت ض الضغط البخارى للسائل النقى لمذيب ، ض$_1$ الضغط البخارى للمحلول فى نفس درجة الحرارة .

فأن الكمية $\frac{ض - ض_1}{ض}$ تعرف بالانخفاض النسبى للضغط البخارى.

وقد وجد Von Babo عام (١٨٤٨) ، Wullner عام (١٨٥٦) ، أن الانخفاض

النسبي للضغط البخارى يتناسب مع كمية المادة المذابة فى وزن معين من المذيب

كانت التجارب التى أجريت فى مبدأ الأمر على الأنخفاض البخارى تعمل على محاليل مائية لأملاح مختلفة وكانت النتائج تتعارض كثيراً بسبب التأين الذى يحدث فى المحلول ؛ وفى عام ١٨٨٦ أجرى (راولت Raoult) تجاربه على مواد لاتتأين مع استعمال مذيبات غير الماء ووضع القوانين العامة الآتية : —

القانون الاول (لراولت) : الأنخفاض النسبي للضغط البخارى لمذيب معين يتناسب مع التركيز الجزيئى للمادة المذابة أو

$$\frac{ض_{،} - ض_{١}}{ض} = ث \times \frac{و}{ح}$$

(حيث و : وزن المادة المذابة بالجرامات فى وزن معين من المذيب ؛ ح : الوزن الجزيئى للمادة المذابة ؛ ث : عدد ثابت يختلف باختلاف المذيب)

وتوضح التجربة الآتية هذا القانون وهى عملت على محاليل ناتجة من إذابة (و) جم من مواد مختلفة فى ١٠٠ جم من الايثير : —

المادة المذابة	الوزن الجزيئى (ح)	$ث = \frac{ض - ض_{١}}{ض} \times \frac{ح}{و}$
السيانامید	٤٢,٠	,٧٤
الأنيلين	٩٣,٠	,٧١
حامض البنزويك	١٢٢,٠	,٧١
حامض الكلوروخليك الثلاثى	١٦٣,٥	,٧١

قيمة (ث) فى الجدول السابق تمثل الانخفاض النسبي للضغط البخارى عندما يذاب جزىء ـ جرام من المادة فى ١٠٠ جرام من المذيب وهو الأيثير فى هذه الحالة وتختلف قيمة (ث) باختلاف المذيب المستعمل . ويستنتج من

القانون السابق أن الانخفاض النسبي للضغط البخارى يتساوى عنـــد إذابة أوزان متساوية جزيئيا من مواد مختلفة فى مذيب معين .

القانون الثانى (لراولت) : الانخفاض النسبي للضغط البخارى يساوى النسبة بين عدد جرامات ـ الجزىء للمادة المذابة إلى مجموع عدد جرامات ـ الجزىء الموجودة فى المحلول فيكون : —

$$\frac{\text{ض} - \text{ض}_1}{\text{ض}} = \frac{\text{ن}_2}{\text{ن}_1 + \text{ن}_2} = \text{ن}$$

أو

$$\frac{\text{ض} - \text{ض}_1}{\text{ض}} = \frac{\frac{\text{و}}{\text{حَ}}}{\frac{\text{و}}{\text{حَ}} + \frac{\text{وَ}}{\text{حَ}}} = \frac{\text{و حَ}}{\text{و حَ} + \text{وَ حَ}}$$

[حيث (و) وزن المـذاب ، (وَ) وزن المذيب ، (حَ) الوزن الجزيئى للمذيب ، (حَ) الوزن الجزيئى للمذاب]

وفى المحاليل المخففة حيث تكون قيمة (ن$_2$) صغيرة جـداً بالنسبة إلى قيمة (ن$_1$) فيمكن وضع المعادلة على الصورة الآتية :

$$\frac{\text{ض} - \text{ض}_1}{\text{ض}} = \frac{\text{ن}_2}{\text{ن}_1} = \frac{\text{و حَ}}{\text{وَ حَ}}$$

ويتضح مما سبق أنه يمكن إحتساب الوزن الجزيئى للمادة المذابة من انخفاض الضغط البخارى .

مثال : عند إذابة جرام من السيانامید (وزنه الجزيئى ٤٢) فى ١٠٠ جرام من الأيثير (وزنه الجزيئى ٧٤) وجد أن الانخفاض النسبي للضغط البخارى هو ٠,١٧٦ وعلى ذلك يكون الوزن الجزيئى للسيانامید :—

$$\frac{\text{ض} - \text{ض}_1}{\text{ض}} = \frac{\text{و حَ}}{\text{وَ حَ}}$$

$$\frac{٧٤ \times ١}{\text{ح} \times ١٠٠} = ٠,٠١٧٦$$

$$= \frac{١ \times ٧٤}{٠,٠١٧٦ \times ١٠٠} = ٤٢$$

الوزن الجزيئى للمذاب = ٤٢

يمكن تقدير الضغط البخارى لسائل ما ، بإدخال كمية من هذا السائل فى فراغ أنبوبة بارومترية مملوءة بالزئبق ومنكسة فوقه ، فيتبخر السائل فى الفراغ فوق الزئبق ويضغط بخاره على الزئبق فينخفض عمود الزئبق بمقدار يساوى الضغط البخارى للسائل على درجة الحرارة التى أجريت عليها التجربة .

لتقدير انخفاض الضغط البخارى لمذيب بإذابة مادة غير متطايرة فيه ، توجد طريقة مستعملة بكثرة ، وهى تنحصر فى امرار هواء أولا فى المحلول ثم فى المذيب النقى بحيث يكون التمرير بدرجة تجعل الهواء مشبعا بالبخار . عندما يمر الهواء خلال المحلول فانه يأخذ منه بخاراً بكمية تتناسب مع الضغط البخارى للمحلول على درجة حرارة التجربة ، وعند تمريره بعد ذلك خلال المذيب فانه يأخذ كمية أخرى من البخار تتناسب مع الفرق بين الضغط البخارى للمذيب والمحلول . فاذا وزنت الأوانى التى تحتوى المذيب والمحلول فيمكن الحصول على العلاقة الآتية : —

$$\frac{\text{الفقد فى وزن المحلول}}{\text{الفقد فى وزن المذيب}} = \frac{\text{ض}_{(١)}}{\text{ض} - \text{ض}_{(١)}}$$

تعيين الوزن الجزيئى للمواد

من ارتفاع نقطة غليانه محاليلها

حيث أن الضغط البخارى للمحلول أقل من الضغط البخارى للمذيب النقى فتكون نقطة غليان المحلول ، وهى النقطة التى يصبح عندها ضغطه البخارى

يساوى الضغط الجوى ، أعلا من نقطة غليان المذيب النقى . وقد ذكر فيما سبق أن الانخفاض النسبي للضغط البخارى يتناسب عكسيا مع الوزن الجزيئى للمادة المذابة ، وعلى ذلك فان ارتفاع نقطة غليان محلول ما يتناسب عكسيا مع الوزن الجزيئى للمادة المذابة .

فاذا كانت (ى) هى درجة غليان المذيب النقى ، (ىَ) هى درجة غليان المحلول فان (ى — ىَ) تتناسب مع $\frac{١}{ح}$

أى أن $(ى - ىَ) = \frac{ث}{ح}$

[حيث ث عدد ثابت و (ح) هى الوزن الجزيئى للمادة المذابة]

فاذا كان هناك محلول تركيزه (و) جم مذابا فى (وَ) جم من المذيب فان $(ى - ىَ) = \frac{ث \times و}{ح \times وَ}$

[حيث (ثَ) عدد ثابت يعرف بثابت الغليان للمذيب وهو عبارة عن ارتفاع نقطة الغليان الناتج من إذابة جزىء ـ جرام من المذاب فى جرام واحد من المذيب] فاذا رمزنا بالرمز (△) لمقدار الارتفاع فى نقطة الغليان أى أن $(ى - ىَ) = △$ فيكون

$$ح = \frac{ثَ \times و}{△ \times وَ}$$

من هذا القانون يتضح أن إرتفاع نقطة الغليان للمذيب الواحد تتناسب مع التركيز الجزيئى للمادة المذابة ، وبذا تكون المحاليل المحتوية على كميات من المذاب متساوية جزيئيا لها نفس درجة الغليان .

تختلف قيمة (ثَ) فى القانون السابق من مذيب إلى آخر ويمكن الحصول على قيمتها بإجراء التجربة ، ويبين الجدول الآتى قيمة (ثَ) لبعض المذيبات .

المذيب	نقطة الغليان ٧٦٠ ملليمتر	ثَ	المذيب	نقطة الغليان ٧٦٠ ملليمتر	ثَ
الاسيتون	٥٦,٢°	١٧٢٠	كحول إيثيل	٧٨,٥°	١١٥٠
البنزين	٨٠,٢°	٢٠٧٠	أثير إيثيل	٣٤,٦°	٢١١٠
الكلوروفورم	٦١,٢°	٣٨٦٠	الماء	١٠٠,٠°	٥١٣

ملحوظة : يعبر أحيانا عن (ثَ) بمقدار الارتفاع فى نقطة الغليان الناتج من إذابة جزىء — جرام من المادة فى (١٠٠ جرام) من المذيب وأحيانا فى (١٠٠٠ جرام) من المذيب ، وفى هـــذه الحالة تصبح قيمة (ثَ) أقل (١٠٠ مرة) أو (١٠٠٠ مرة) عن قيمتها الواردة فى الجدول أعلاه .

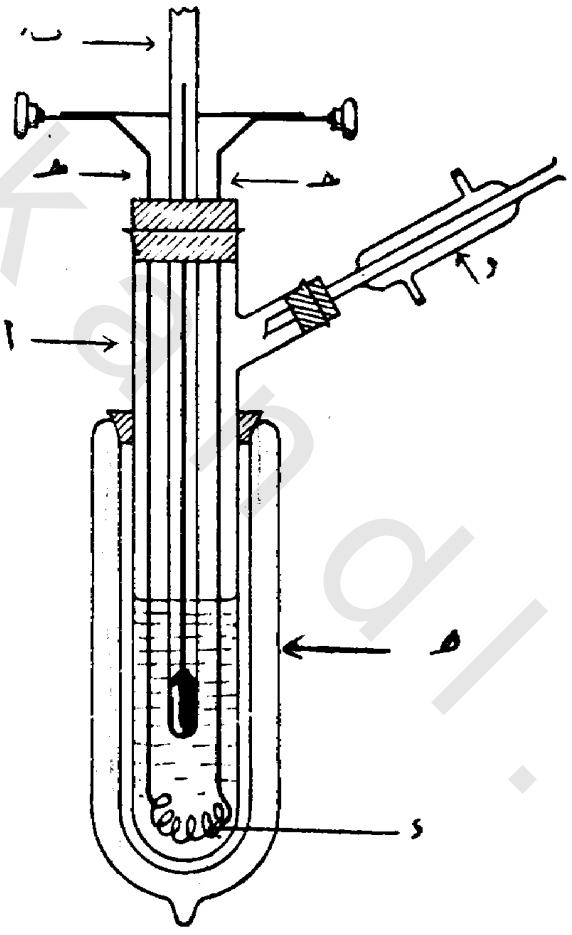
مثال : وجد أن درجة غليان محلول ناتج من إذابة ١,٠٥٠ جم من مادة ما فى ١٥,٨٤ جم من الأيثير أعلا بمقدار (١٠٠°) عن درجة غليان الأثير النقى ، فما هو الوزن الجزيئى للمادة (ثابت الغليـــان لمائة جرام من الأثير = ٢١,٦) .

حيث أن ثابت الغليان للمائة جم أثير هو ٢١,٦ فيكون للجرام الواحد هو (٢١,٦ × ١٠٠)

$$\text{ويكون الوزن الجزيئى للمادة} = \frac{٢١,٦ \times ١٠٠ \times ١,٠٥٠}{١٠٠, \times ١٥,٨٤} = ١٤٣,٢$$

ولتعيين مقدار إرتفاع نقطة الغليان يستعمـل جهاز كالمبين بشكل (٩) به أنبوبة غليان (ا) مغطاة بغطاء من الفلين ينفذ منه ترمومتر « بكمان » (ب) وسلـكان غليظان من النحاس (حـ) يتصـلان من أسفل بسلك من البلاتين (ء) قرب قاع الأنبوبة . وتثبت أنبوبة الغليان هذه عند الاستعمال بقطعة من الفلين فى زجاجة « ديوار » ، ويتصل بالأنبوبة الجانبيـة لأنبوبة الغليان مكثف (و) لتكثيف بخار المذيب أثناء الغليان . يوزن مقدار من المذيب

ويوضع فى الأنبوبة (ا) ويسخن لدرجة الغليان بإمرار تيار كهربائى فى سلك البلاتين ، وعند ما تثبت درجة الحرارة تؤخذ قراءة الترمومتر ،وهذه الدرجة هى درجة غليان المذيب . ثم يدخل فى الأنبوبة كمية معروفة الوزن من المادة



(شكل ٩)

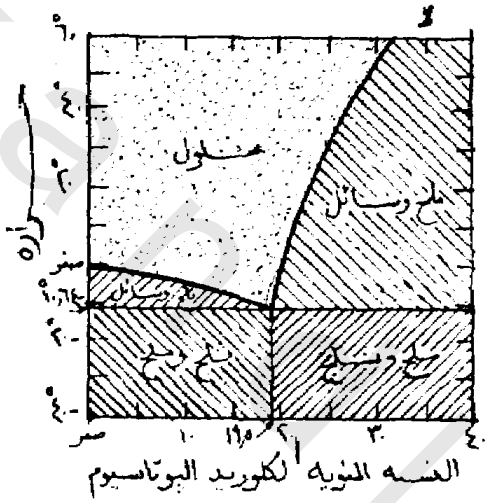
المراد إيجاد وزنها الجزيئى (المذاب) وتعين درجة غليان المحلول . ثم يحتسب الوزن الجزيئى للمادة بتبيطق المعادلة : ـ

$$\text{ح} = \frac{\text{ث} \times \text{و}}{\Delta \times \text{وَ}}$$

تعيين الوزن الجزيئى للمواد

من انخفاض درجة تجلد محاليلها

كان يعرف من عهد بعيد أن الماء الذى يصلح للشرب يمكن الحصول عليه من ماء البحر المتجلد ، وأنه بتبريد أى محلول ملحى يتكون ثلج نقى به آثار ضئيلة من الملح .



(شكل ١٠)

يبين المنحنى البيانى (شكل ١٠) ، ذوبان كلوريد البوتاسيوم على درجات الحرارة بين (— ١٠,٦٤° إلى ٦٠°) ولا يمكن دراسة هذا المنحنى على درجات أقل من (— ١٠,٦٤°) لأن المحلول يتحول عندئذ إلى كتلة متجلدة . تتجلد المحاليل على درجة حرارة أقل من درجة تجلد المذيب النقى وقد وجد « بلاجدن » (Blagden) أن إنخفاض درجة التجلد يتناسب مع كمية المادة المذابة فى المحلول . فإذا أخذنا حالة محلول من كلوريد البوتاسيوم فان نقطة تجلده — أى درجة الحرارة التى يبدأ عندها ظهور الثلج — تنخفض كلما أضيفت إلى المحلول كميات جديدة من كلوريد البوتاسيوم حتى تصل إلى أقصى انخفاضها على درجة (— ١٠,٦٤°) وذلك عندما

يصبح المحلول محتويا على ١٩,٥ ٪ من كلوريد البوتاسيوم ، فاذا كان هناك محلول من كلوريد البوتاسيوم تركيزه ٥ ٪ مثلا ثم خفضت درجة حرارته ابتداء من درجة حرارة معينة ولتكن صفر فعندما تصل إلى درجة (— ٤°) فان الثلج يأخذ فى الانفصال من المحلول وبذا تقل كمية الماء وبالتالى يزيد تركيز كلوريد البوتاسيوم فى المحلول . وكلما انخفضت درجة الحرارة انفصلت كمية جديدة من الثلج وهكذا يستمر انفصال الثلج ويزداد تركيز المحلول إلى أن يصبح محتويا على ١٩,٥ ٪ كلوريد بوتاسيوم وتكون الحرارة عندئذ (- ١٠,٦٤°) ، وعندها تتجمد كل الكتلة إلى مخلوط من الثلج والملح . أما إذا أخذنا محلولا من كلوريد البوتاسيوم يحتوى على أكثر من ١٩,٥ ٪ من هذا الملح ثم بردناه بالتدريج فى هذه الحالة لا يحدث انفصال ثلج نقى بل ينفصل ملح كلوريد البوتاسيوم حتى نصل إلى درجة يكون فيها المحلول محتوياً على ١٩,٥ ٪ من كلوريد البوتاسيوم ، وعندئذ تتجمد كل الكتلة إلى مخلوط من الملح والثلج وتكون درجة الحرارة (— ١٠,٦٤°) وإذا أخذنا محلولا يحتوى على ١٩,٥ ٪ كلوريد بوتاسيوم وبدأنا فى تبريده تدريجيا فلا ينفصل منه ثلج أو ملح إلى أن تصل درجة الحرارة إلى (— ١٠,٦٤°) وعند ذلك تنفصل كتلة من الثلج والملح .

وقد أشير فيما سبق الى أن « بلاجدن » وجد أن انخفاض نقطة تجلد المذيب يتناسب طرديا مع كمية المادة المذابة ، غير أن التجارب التى كانت تعمل فى ذلك الوقت كانت لمحاليل مواد تتأين فكانت تعطى نتائج متضاربة وفى عام ١٨٨٢ كان « راولت » يدرس تأثير المواد العضوية غير المتأينة على انخفاض نقطة التجلد للماء وللمذيبات الأخرى فتمكن من وضع القانون الآتى : ـ

« أن انخفاض نقطة تجلد مذيب ما تتناسب طرديا مع التركيز الجزيئى

للمادة المذابة ، وإن المحاليل ذات التركيز الجزيئى الواحد تكون لها نفس درجة التجلد ، ويمكن وضع هذا القانون على الصورة الآتية : ـ

$$\text{حـ} = \frac{\text{ثَ} \times \text{و}}{\Delta \times \text{وَ}}$$

[حيث (ثَ) : ثابت التجلد وهو يمثل مقدار الانخفاض الذى يحدث لنقطة التجلد عند إذابة جزىء ـ جرام من المذاب فى جرام من المذيب ؛ (حـ) الوزن الجزيئى للمادة المذابة ، (و) : وزن المادة المذابة بالجرامات ، (وَ) وزن المذيب بالجرامات] والجدول الآتى يبين قيمة (ثَ) لبعض المذيبات

المذيب	درجة التجلد	ثَ
حامض الخليك	١٦,٦°	٣٩٠٠
البنزين	٥,٤°	٥١٢٠
الماء	صفر°	١٨٥٨
النتروبنزين	٥,٧٢°	٦٨٧٠

ولتقدير الانخفاض فى نقطة التجلد يستعمل جهاز « بكمان » وهو عبارة عن أنبوبة يوضع فيها نحو ٢٠ جم من المذيب تبرد بانتظام فى مزيج مبرد وتقاس أولا نقطة تجلد المذيب ، ثم يذاب فى ذلك المذيب كمية معلومة من المذاب ويبرد المحلول ثانياً وتقاس نقطة تجلده ، فيكون الفرق بين الدرجتين هو انخفاض نقطة التجلد . يستعمل لقياس درجة الحرارة ترمومتر « بكمان » كالمستعمل فى قياس ارتفاع نقطة الغليان وهذا الترمومتر مقسم إلى ست درجات والدرجة مقسمة إلى مائة قسم ، ويوجد بالترمومتر خزان صغير فى طرفه العلوى مملوء بالزئبق يسمح بتجهيزه لقياس درجات الحرارة المختلفة .

مثال : عند إذابة ٠,٦٢٢ جم من مادة فى ٤٠ جم من الماء تجلد المحلول على درجة (- ٠,٥١ °) ، ما هو الوزن الجزيئى للمادة ؟

[ثابت التجلد للماء = ١٨,٥٨ لكل مائة جم]

$$\text{ـ} = \frac{\text{ث} \times \text{و}}{\Delta \times \text{وَ}}$$

$$= \frac{١٨,٥٨ \times ١٠٠ \times ٠,٦٢٢}{٤٠ \times ٠,٥١}$$

$$= ٥٦,٧$$

obeikandl.com