

## الباب الرابع

### المحاليل

#### مقدمة:

المحاليل عبارة عن مخاليط متجانسة، تصنف غالباً طبقاً لحالتها الفيزيائية، فهناك المحاليل الغازية والمحاليل الصلبة والمحاليل السائلة. ويعتبر الهواء الجوى (وهو مخلوط متجانس من غازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها) مثلاً شائعاً للمحلول الغازى. كما أن مياه البحر (بما تحويه من أملاح ذائبة) تعتبر مثلاً للمحلول السائل. كذلك فإن العملات المعدنية الفضية (وهى عبارة عن سبيكة نحاس ذائب فى فضة بصورة متجانسة) تعتبر مثلاً للمحلول الصلب.

#### أنواع المحاليل

يعرف المحلول بأنه: "مخلوط متجانس مكون من مركبتين (مادتين) أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائى. والمركبة (المادة) الموجودة بوفرة فى المحلول تسمى "مذيب" (solvent)، والمركبة (المادة) الموجودة بقلّة فى المحلول تسمى "مذاب" (solute).

وتوجد المحاليل فى أى من حالات المادة الثلاث: غازية أو سائلة أو صلبة، ولذلك فإنه يمكن القول بأنه توجد تسعة أنواع من المحاليل، يمكن ذكر مثال لكل منها على النحو التالى :

1	محلول غاز فى غاز	(مثل : الهواء الجوى – محلول غازى)
2	محلول سائل فى غاز	(مثل : بخار الماء – محلول غازى)
3	محلول صلب فى غاز	(مثل : الدخان – محلول غازى)
4	محلول غاز فى سائل	(مثل : المياه الغازية – محلول سائل)
5	محلول سائل فى سائل	(مثل : الكحول فى الماء – محلول سائل)
6	محلول صلب فى سائل	(مثل : السكر فى الماء – محلول سائل)
7	محلول غاز فى صلب	(مثل : صخور البخور – محلول صلب)
8	محلول سائل فى صلب	(مثل : الهلاميات – محلول صلب)
9	محلول صلب فى صلب	(مثل : السبائك – محلول صلب)

فى محاليل (غاز - غاز) و(سائل - غاز) و (صلب - غاز) نشير إلى "الغاز" على أنه المذيب، والمكون الآخر (الغاز أو السائل أو الصلب) على أنه المذاب وهكذا فى بقية أنواع المحاليل المذكورة سابقاً.

وقد يكون من الصعب فى حالة محاليل السوائل فى السوائل التمييز بين المذيب والمذاب، ولكن يطلق عادة على المادة الأكثر نسبة "المذيب" والأقل نسبة "المذاب". ويمكن تبادل التعريفين فيما بينهما حينما يكون ذلك ملائماً، فمثلاً فى محاليل حمض الكبريتيك فى الماء فإنه - أحياناً - يشار إلى حمض الكبريتيك على أنه "المذاب" ويشار إلى الماء أنه "المذيب".

### عملية الإذابة Solubility process

عندما يخلط الكحول الإيثيلى ( $C_2H_5OH$ ) مع الماء فإنهما يكونان محلولاً. ولكن عند خلط الجازولين مع الماء فإنه لا يتكون محلول، حيث أنهما - أى الماء والجازولين - لا يذوبان فى بعضهما البعض. وهذا السلوك يفرض السؤال: لماذا حدثت إذابة فى الحالة الأولى، بينما لم تحدث إذابة فى الحالة الثانية؟

وللإجابة عن هذا السؤال نقول: هناك عامل واضح يؤخذ فى الاعتبار عندما تخلط الجزيئات مع بعضها، وهو التغير فى الطاقة. ولكى يتكون محلول من الكحول والماء فإنه يجب التغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الكحول نفسها لفصلها عن بعضها. وبالمثل يجب التغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الماء وبعضها البعض. وكلتا العمليتان السابقتان تتطلبان بذلك طاقة. وتأتى هذه الطاقة من التجاذبات الناشئة بين (الماء والكحول) فى المحلول الناتج.

وبعبارة أخرى فإن تجاذبات (مذيب - مذاب) تعوض عن فقد التجاذبات بالنسبة لـ (مذاب - مذاب) وتجاذبات (مذيب - مذيب). أما فى حالة (الجازولين - الماء) فإن التعويض لا يكون كافياً لأن تجاذبات (جازولين - ماء) تكون ضعيفة جداً.

وبصفة عامة فإن المواد القطبية تذوب فى مذيبات قطبية فقط، كما تذوب المواد غير القطبية فى مذيبات غير قطبية. وتلك هى القاعدة الأولى للذوبانية، أى أن: "الشبيه يذيب الشبيه".

## الإذابة (الذائبية)

يمكن القول أنه بالنسبة لمعظم المواد يوجد حد معين من كمية المادة التي تذوب في مذيب معين. وأن إذابة مادة في مذيب معين عند درجة حرارة محددة هي أقصى كمية من مذاب يمكن أن تذوب في كمية محددة من مذيب لكي ينتج نظام ثابت.

ومن المعروف أن المواد لا تذوب بأى كمية، ولكن يوجد لكل مادة حد أعلى للكمية التي تذوب في حجم معين من مذيب عند درجة حرارة معينة وضغط معين، ولا يمكن إذابة أكثر من هذه الكمية، وتسمى هذه الكمية بـ "الإذابة" أو "الذائبية" (Solubility). ويسمى المحلول الناتج بالمحلول المشبع "Saturated solution".

ويمكن تعريف المحلول المشبع بأنه: "ذلك المحلول الذي لا يقبل إذابة المزيد من المذاب عند درجة الحرارة والضغط المعينين".

كما تعرف الإذابة (الذائبية) لمادة ما في مذيب معين عند ضغط ودرجة حرارة معينة بأنها: "الكمية القصوى من المذاب التي تذوب في كمية محددة من المذيب لتكون محلولاً مستقرًا".

ويوصف المحلول الذي يحتوى على كمية قليلة من المذاب بـ "المحلول المخفف" (Dilute solution)، بينما يعرف المحلول الذي يحتوى على كمية أكبر من المذاب بـ "المحلول المركز" (Concentrated solution).

وعموماً يعرف المحلول المخفف بأنه: "ذلك المحلول الذي يمكنه إذابة مزيد من المذاب عند درجة حرارة معينة".

### المحاليل فوق المشبعة :

قد يحتوى المحلول على كمية من المذاب عند درجة حرارة وضغط معينين تفوق ما قد يمكن للمذيب إذابته عند الظروف العادية، وتسمى هذه المحاليل بـ "المحاليل فوق المشبعة" (Super saturated solutions).

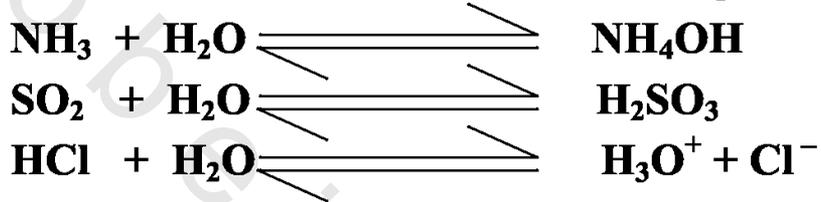
وتعتبر هذه المحاليل غير ثابتة، إذ أنها لا تبقى على هذه الحالة، بل تلتفظ الكمية الزائدة من المذاب محدثة محلولاً مشبعاً (محلول ثابت).

## محاليل الغازات فى السوائل

تذوب الغازات – بدرجات متفاوتة – فى السوائل مكونة محاليل حقيقية. ويمكن تقسيم الغازات – حسب درجة ذوبانها فى السوائل – إلى قسمين هما:

### a – غازات تامة الإذابة :

وهى تلك الغازات التى تذوب فى السوائل وتمتزج معها إمتزاجاً تاماً وبأى نسب (بجميع النسب) نتيجة حدوث تفاعل كيميائى بينها. ومن أمثلتها تلك الغازات التى تتفاعل مع الماء مثل : النوشادر، كلوريد الهيدروجين، وثانى أكسيد الكبريت، فهى لا تكون مع الماء محاليل حقيقية من الغازات فى السوائل، بسبب تكوينها لمركبات مع الماء، كما يتضح من المعادلات التالية :



### b – غازات شحيحة الإذابة :

وهى تلك الغازات التى تذوب بقلّة (تذوب جزئياً) فى السوائل – دون أن يحدث تفاعل كيميائى – مكونة محاليل حقيقية، حيث لا يحتوى المحلول على قدر كبير من الغاز، بل ويمكن طرد الغاز كلية من المحلول إما برفع درجة الحرارة، وإما بتخفيف الضغط عن المحلول.

ومن أمثلة هذه الغازات التى تكون محلولاً حقيقياً فى الماء: غازى الأكسجين والنيتروجين، فهما يذوبان فيه بقلّة ولا يتفاعلان معه، بل ويمكن طردهما تماماً من المحلول.

### العوامل المؤثرة على إذابة الغازات فى السوائل :

تعتمد إذابة الغازات الشحيحة الإذابة فى السوائل على عدة عوامل أهمها :

#### 1- طبيعة كل من الغاز والسائل (المذيب)

a – طبيعة الغاز: هناك غازات تذوب فى سائل معين، بينما نجد غازات أخرى لا

تذوب فى السائل نفسه (أو تذوب بقلّة)، فنجد – مثلاً – أن غاز كلوريد الهيدروجين يذوب تماماً فى الماء، بينما نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلّة فيه.

كذلك نجد أن غاز ثاني أكسيد الكربون يذوب تماماً في الماء، بينما نجد أن غاز النيتروجين يذوب بقلّة فيه.

**b - طبيعة السائل :** هناك غازات تذوب في سائل معين، في حين أنها لا تذوب

في سوائل أخرى. فمثلاً: نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلّة في الماء، بينما يذوب تماماً في الدم.

## 2- درجة الحرارة

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً على إذابة الغازات في السوائل، فنجد أن إذابة الغازات تقل في الماء - عادة - كلما ارتفعت درجة حرارة المحلول، إذ أن الفقاعات الدقيقة التي تتكون عندما يسخن الماء إنما ترجع إلى أن الهواء المذاب يصبح أقل إذابة عند درجات حرارة أعلى.

وبصفة عامة فإنه يمكن القول: بأن إذابة الغاز تقل برفع درجة الحرارة وتزيد بانخفاضها. ومثال ذلك: أن حجماً واحداً من الماء يمتص عند درجة الصفر المنوى نحو (0.049) حجماً من غاز الأكسجين تحت ضغط (1) جو، بينما يمتص الحجم نفسه من الماء عند (25) درجة مئوية نحو (0.024) حجماً من غاز الأكسجين تحت ضغط واحد جو. ويبين هذا المثال مدى تأثير درجة الحرارة على إذابة الغازات في السوائل بشرط أن تكون هذه الغازات ضعيفة أو متوسطة الإذابة.

ويوضح الجدول التالي تغير الإذابة لبعض الغازات بتغير درجة الحرارة.

جدول (1): تغير الإذابة لبعض الغازات (بالجرام من مذاب لكل جرام من الماء) بتغير درجة الحرارة.

الغاز \ °t	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
CO <sub>2</sub>	3.3	2.3	1.7	1.3	0.97	0.76
SO <sub>4</sub>	228.0	162.0	113.0	78.0	54.0	54.0
O <sub>2</sub>	0.070	0.054	0.044	0.037	0.033	0.030

تزداد إذابة جميع الغازات كلما إزداد الضغط الجزئى للغاز فوق المحلول. ومن المحتمل أن المثال الأكثر شيوعاً عن هذه الظاهرة يوجد فى زجاجات المشروبات الغازية المشبعة بغاز ثانى أكسيد الكربون، وهى عبارة عن محاليل لغاز ( $CO_2$ ) فى مذيب سائل. ونظراً للطريقة التى تعبأ بها المشروبات فى زجاجات، فإن الضغط الناتج عن غاز ( $CO_2$ ) فى الزجاجاة المسدودة بإحكام يكون عالياً إلى حد ما. ويكون تركيز ( $CO_2$ ) المذاب فى المحلول معتمداً مباشرة على ضغط ( $CO_2$ ) الجزئى فى صنف الغاز. وعندما تفتح الزجاجاة فإن ضغط ( $CO_2$ ) فوق المحلول يهبط (يقبل) وعليه تقل إذابته، حيث تتكون فقائيع غاز ثانى أكسيد الكربون وتهرب من المشروب.

وللضغط تأثير مهم على إذابة الغازات فى السوائل، ويوضح قانون هنرى (Henry's Law) العلاقة بين كمية الغاز الذائب وضغطه عند ثبوت درجة الحرارة.

وينص قانون هنرى على أنه : "عند درجة حرارة ثابتة، فإن كمية الغاز المذابة فى كمية معينة من المذيب تتناسب طردياً مع ضغط الغاز فوق المحلول".

أو : "تتناسب كتلة الغاز المذاب فى قدر معين من السائل عند ثبوت درجة الحرارة تناسباً طردياً مع ضغط الغاز الواقع على سطح السائل".

ويمكن صياغة القانون فى صورة رياضية بالمعادلة :

$$C_g = K P_g$$

حيث :

$$C_g = \text{تركيز الغاز فى المحلول}$$

$$P_g = \text{الضغط الجزئى للغاز فوق المحلول}$$

$K$  = ثابت يعتمد على طبيعة الغاز والسائل، ويعرف بثابت هنرى. وتعتمد

وحداته على الوحدات المستخدمة للتعبير عن كل من ضغط وتركيز الغاز.

ويتضح من القانون أنه بمضاعفة ضغط الغاز يمكن إذابة ضعف كمية الغاز فى الحجم نفسه من السائل عند درجة الحرارة نفسها.

ويجب ملاحظة أن قانون هنرى لا ينطبق على محاليل الغازات المصحوبة بتفاعل كيميائى، ولكنه ينطبق على محاليل الغازات الشحيحة الإذابة بشرط ألا تكون

ضغوط الغازات كبيرة ودرجات الحرارة منخفضة، وألا يكون هناك تجمع أو تفكك لجزيئات الغاز في المحلول.

وهكذا يمكن القول بأن قانون هنرى ينطبق تماماً عند الظروف التالية فقط :

1- عند درجات الحرارة المرتفعة والضغط المنخفضة.

2- عندما لا يحدث تفاعل كيميائى بين الغاز والسائل المذيب.

ففى حالة الغازات التى يطلق عليها اسم الغازات الدائمة مثل الأكسجين والنيتروجين والهيليوم والهيدروجين وأول أكسيد الكربون، فنجد أنها تذوب بقلة فى الماء وتتماشى خواص محاليلها فى الماء مع قانون هنرى إلى حد كبير.

أما الغازات الأخرى مثل: ثانى أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكبريت والنوشادر، فهى تذوب بكميات كبيرة نسبياً فى الماء نتيجة تفاعلها معه، حيث تتحد معه مكونة أحماضاً أو قواعد. ولهذا لا ينطبق عليها قانون هنرى.

مثال : إذا علم أن إذابة الأكسجين فى الماء عند (25°C) وضغط واحد جو

تساوى  $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  إحسب تركيز الأكسجين فى ماء مشبع بالهواء (علماً بأن الكسر الجزيئى للأكسجين فى الهواء يساوى 21)، وذلك عند ضغط بارومتري (740 mmHg)، ودرجة حرارة 20°C؟

الحل :

نحسب الضغط الجزئى للأكسجين  $P_{O_2}$  باستخدام العلاقة :

$$P_{O_2} = X_{O_2} \cdot P_{total}$$
$$= 0.21 \times \frac{740}{760} = 0.204 \text{ atm}$$

ولكن :

$$C_{O_2} = \frac{\text{تركيز } O_2 \text{ النقى}}{\text{ضغط } O_2 \text{ النقى}} = 1.38 \times 10^{-3}$$

$$P_{O_2} = 1.38 \times 10^{-3} \times P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = 1.38 \times 10^{-3} \times 0.204$$

$$P_{O_2} = 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

## محاليل السوائل فى السوائل

تمتزج السوائل مع بعضها بدرجات متفاوتة، فمنها ما يمتزج إمتزاجاً تاماً ليكون محلولاً متجانساً، ومنها ما يمتزج جزئياً، ومنها ما هو عديم الإمتزاج نهائياً.

وعموماً يمكن تقسيم محاليل السوائل فى السوائل – من حيث إذابة كل منها فى الآخر – إلى ثلاثة أقسام هى :

### أولاً : السوائل تامة الإمتزاج

وهى تلك السوائل التى تمتزج مع بعضها بأى نسب لتكون محلولاً متجانساً من طبقة واحدة، ودرجة غليان المحلول العادية هى الدرجة التى يكون عندها الضغط البخارى للمحلول يساوى واحد ضغط جو.

وتوضح لنا مخططات (منحنيات) "ضغط البخار – التركيب" أو مخططات "نقطة الغليان – التركيب"، التغير فى الضغط البخارى، أو نقطة الغليان مع تركيب كل من المحلول والبخار.

ونلاحظ من تلك المخططات (المنحنيات)، أنه يمكننا تقسيم محاليل السوائل تامة الإمتزاج إلى قسمين وهما :

#### 1 - المحاليل المثالية :

يعرف المحلول المثالى بأنه : "المحلول الذى يتبع ويحقق قانون راولت عند جميع تركيباته المختلفة".

#### قانون راولت :

ينص قانون راولت على أن: "الإنخفاض النسبى فى الضغط البخارى للمذيب يساوى الكسر الجزيئى للمذاب فى المحاليل المخففة".

ويمكن توضيح وشرح القانون على النحو التالى:

عند إذابة مادة صلبة مثل (السكر) فى سائل غير متطاير مثل (الماء)، فإن الضغط البخارى للسائل فى المحلول يقل عنه للسائل وهو فى حالته النقية. وهو ما نطلق عليه الإنخفاض فى الضغط البخارى للمذيب.

فإذا فرضنا أن الضغط البخارى للسائل النقى  $P^\circ$  =

وأن الضغط البخارى للمحلول  $P$  =

وأن عدد الجرامات الجزئية للمذيب  $n_1$  =

وعدد الجرامات الجزئية للمذاب  $n_2$  =

وأن " $X_1$ " الكسر الجزئى للمذيب و " $X_2$ " الكسر الجزئى للمذاب. وعلى ذلك

فإن :

$$\text{الإنخفاض فى الضغط البخارى للمذيب} = P^\circ - P$$

فإذا نسبنا الفرق السابق إلى الضغط البخارى للسائل النقى، فإنه يصبح ذلك المقدار ممثلاً للإنخفاض النسبى فى الضغط البخارى أى أن :

$$\text{الإنخفاض النسبى فى الضغط البخارى} = \frac{P^\circ - P}{P^\circ}$$

وطبقاً لقانون راولت فإن :

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = X_2$$

ولكن :

$$X_1 + X_2 = 1 \quad , \quad X_2 = 1 - X_1$$

$$\therefore \frac{P^\circ - P}{P^\circ} = 1 - X_1$$

$$X_1 = 1 - \left( \frac{P^\circ - P}{P^\circ} \right)$$

$$X_1 = \frac{P^\circ - P^\circ + P}{P^\circ}$$

$$X_1 = \frac{P}{P^\circ}$$

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

وحيث إن الضغط البخارى للسائل (المذيب) النقى وهو "P°" مقداراً ثابتاً، فإن هذا يعنى أن الضغط البخارى للمذيب فى المحلول يتناسب طردياً مع الكسر الجزيئى للمذيب.

$$P = X_1 \cdot P^\circ$$

أى أن :

$$P \propto X_1$$

وهذه العلاقة تمثل صورة أخرى لقانون راعولت، والذي يمكن صياغته على النحو التالى : "الضغط البخارى للمذيب فى محلول يتناسب تناسباً طردياً مع الكسر الجزيئى للمذيب".

### مخطط (الضغط البخارى - التركيب) للمحاليل المثالية :

إذا كان لدينا محلولاً مثالياً مكوناً من سائلين : A , B ، فإن الضغط البخارى

$$P_A^\circ = (A) \text{ للسائل النقى}$$

$$P_A = \text{والضغط البخارى للسائل (A) فى المحلول}$$

$$P_B^\circ = \text{والضغط البخارى للسائل النقى (B)}$$

$$P_B = \text{والضغط البخارى للسائل (B) فى المحلول}$$

$$X_A = \text{فإذا كان الكسر الجزيئى للسائل (A) فى المحلول}$$

$$X_B = \text{والكسر الجزيئى للسائل (B) فى المحلول}$$

وحيث إن البخار يتبع الحالة المثالية أيضاً، فإنه تبعاً لقانون دالتون للضغوط

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B \quad \text{الجزيئية فإن :}$$

وطبقاً لقانون راعولت بالنسبة للسائل (A)، فإن :

$$P_A = X_A \cdot P_A^\circ$$

$$P_B = X_B \cdot P_B^\circ$$

$$\therefore P_{\text{total}} = X_A \cdot P_A^\circ + X_B \cdot P_B^\circ$$

$$X_A + X_B = 1 , \therefore X_A = 1 - X_B , X_B = 1 - X_A$$

وبالتعويض عن قيمة "X<sub>A</sub>" فى المعادلة السابقة فإن :

$$P_{\text{total}} = (1 - X_B) P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

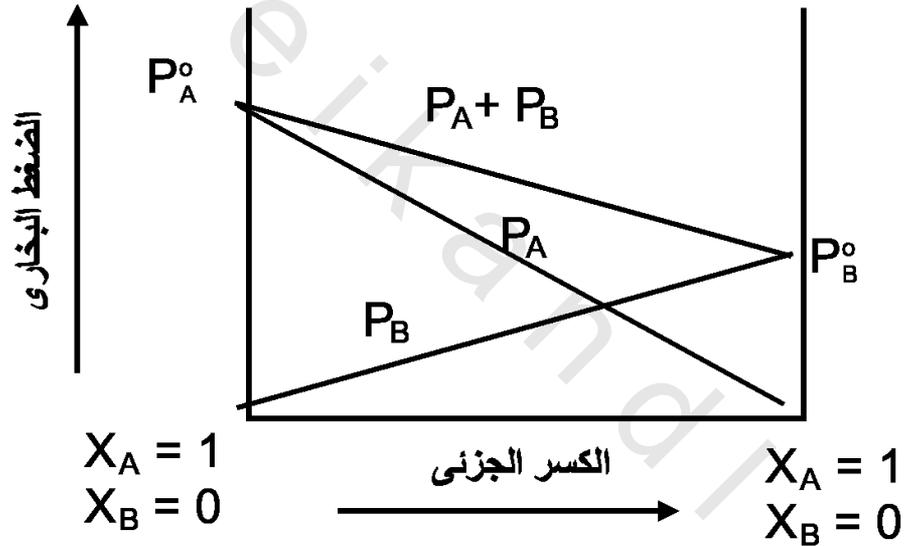
$$P_{\text{total}} = P_A^\circ - X_B P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

$$P_{\text{total}} = P_A^\circ + X_B P_B^\circ - X_B P_A^\circ$$

$$P_{\text{total}} = P_A^\circ + X_B (P_B^\circ - P_A^\circ)$$

وحيث إن مقدار ثابت عند درجة الحرارة الثابتة، فإنه يمكن رسم علاقة بين  $P_{\text{total}}$  ،  $X_B$  ، وهى علاقة خطية، نحصل منها على خط مستقيم ميله يساوى  $(P_B^\circ - P_A^\circ)$ ، والجزء المقطوع منه (امتداده) يساوى  $P_A^\circ$  عندما يكون  $(X_B=0)$ ، كما هو موضح فى الشكل (1). وبالمثل تماماً يمكن التعويض عن قيمة " $X_B$ " فى المعادلة، حيث يمكن الحصول على المعادلة التالية :

$$P_{\text{total}} = P_B^\circ + X_A (P_A^\circ - P_B^\circ)$$



شكل (1): مخطط (ضغط البخار - التركيب) للنظام " B-A "

2- المحاليل غير المثالية :

وهى تلك المحاليل التى تحيد عن قانون راولت. ففي حالة المحاليل غير المثالية نشاهد أن مخططات (ضغط البخار - التركيب) تعطى نهاية صغرى (قيم أقل منها فى حالة المحاليل المثالية) فى منحنى ضغط البخار مع التركيب.

مثال ذلك : نظام (كلوروفورم – أسيتون)، ويطلق على هذا السلوك إسم "الحيود السالب".

كما يمكن أن تعطى نهاية عظمى فى هذا المنحنى، كما فى حالة النظام (رابع كلوريد الكربون – كحول ميثيلى)، ويطلق على سلوك هذا النوع من المحاليل إسم "الحيود الموجب". وفى الحقيقة فإن حيود غالبية المحاليل عن المثالية (السلوك المثالى) يرجع إلى شدة الإشتباكات بين جزيئات المذيب والمذاب. فإذا كانت شدة التجاذب بين جزيئات المذيب أو بين جزيئات المذاب أكبر من شدة التجاذب بين جزيئات المذيب والمذاب، فإن الجزيئات تميل إلى ترك السائل إلى البخار، مما يؤدي إلى حيود موجب عن الحالة المثالية. وعلى العكس من ذلك، فإن الإنخفاض فى قوة التجاذب بين جزيئات المذيب أو جزيئات المذاب عن قوة التجاذب بين جزيئات المذيب والمذاب يؤدي إلى أن الجزيئات تفضل البقاء فى المحلول وعدم تركه إلى البخار أكثر مما تفعل السوائل النقية مما يؤدي إلى حيود سالب عن السلوك المثالى. وهكذا يمكن تحديد أسباب حيود المحاليل عن المثالية فيما يلى :

1- أن جزيئات كل من المذاب والمذيب يؤثر كل منها فى قوى التجاذب الواقعة بين جزيئات الآخر ، ويؤدي ذلك إلى حدوث تغيير فى قدرة الجزيئات على الهروب من سطح السائل إلى الطور البخارى.

2- أحياناً يكون الحيود ناتجاً عن تكون مركب ما بين جزيئات كل من المذيب والمذاب. وقد يكون ناتجاً عن حدوث نوع من التجمع بين هذه الجزيئات يؤدي إلى تكوين جزيئات أكثر تعقيداً. وبذلك تصبح الجزيئات السائدة فى المحلول مختلفة إلى حد ما عن الجزيئات الأصلية التى تكون منها المحلول.

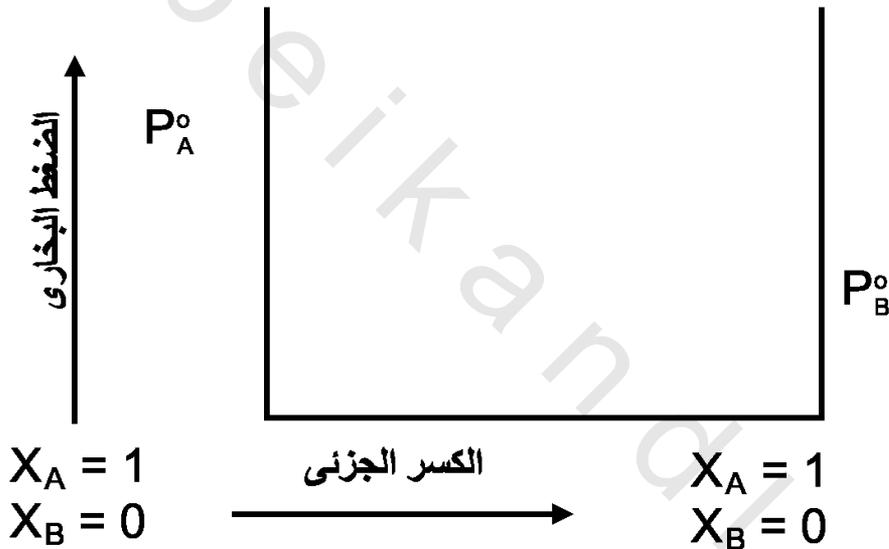
وعلى ذلك يمكن تقسم المحاليل غير المثالية إلى نوعين هما :

أ – المحاليل ذات الحيود الموجب : بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B"، فإذا كانت قوى الجذب بين (B-A) أقل منها بين (A,A) أو (B,B)، فإنه يقال إن ذلك المحلول أصبح ذا حيود موجب. وفى هذه الحالة تكون سرعة تبخير جزيئات السائلين B,A فى المحلول أكبر من سرعة تبخيرها وهما فى الحالة النقية، ويكون الضغط البخارى لكل سائل فى المحلول أعلى من الضغط البخارى للسائل النقى. كما أن الضغط البخارى للمحلول يكون أعلى من الضغوط البخارية التى يعطيها قانون راعولت (الحالة المثالية).

كذلك نجد أنه في حالة المحاليل ذات الحيوود الموجب أن حجم المحلول الناتج عن خلط السائلين (B,A) يكون أكبر من مجموع حجميهما. وتفسير ذلك بأن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين في المحلول تكون أصغر منها في حالة السوائل النقية، مما ينتج عنه تباعد الجزيئات نسبياً في المحلول مسببة زيادة الحجم.

ومن أمثلة تلك المحاليل: محلول الكحول الأيثيلي والماء، ومحلول الهكسان الحلقى ورابع كلويد الكربون، ومحلول الأسيتون وثاني كبريتيد الكربون. ويمكن تمثيل منحنى الحيوود الموجب للضغط البخارى لمثل هذه المحاليل بالمخطط في الشكل (2)، حيث تمثل الخطوط المتقطعة (---) المسلك المثالى، على حين تمثل الخطوط الكاملة (—) المسلك الحقيقى (المثالى) للمحلول.

ويبدو من هذا المنحنى أن الضغط البخارى الكلى للمحلول له نهاية عظمية عند تركيز محدد، وأن المحلول يقترب سلوكه من المسلك المثالى عند التركيزات المنخفضة فقط من كل من السائلين.



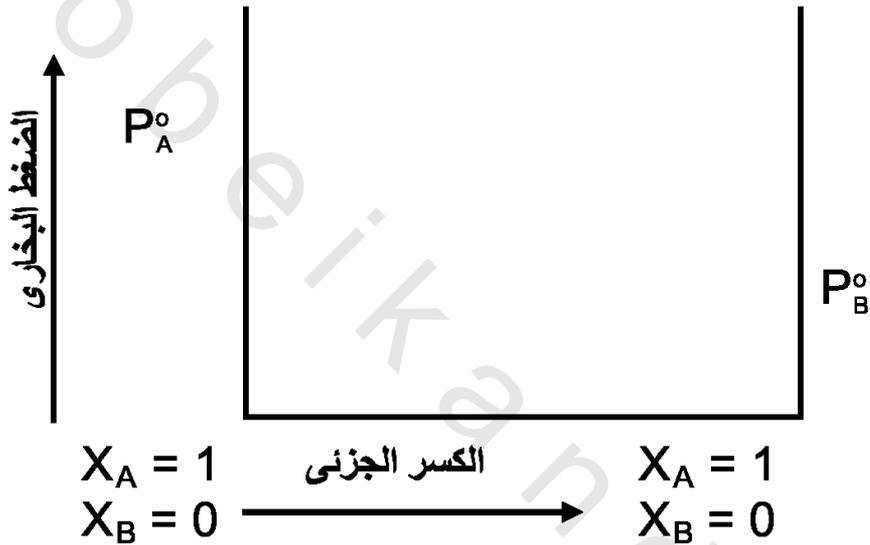
شكل (2): مخطط (ضغط البخار - التركيب) لنظام ذو حيوود موجب

ب - المحاليل ذات الحيوود السالب: بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B"، فإذا كانت قوى الجذب بين (B-A) أقل منها بين (A,A) أو (B,B)، فإنه يقال إن ذلك المحلول أصبح ذا حيوود سالب. وفي هذه الحالة تكون سرعة تبخير جزيئات السائلين B,A في المحلول أقل من سرعة تبخيرهما وهما في الحالة النقية، ويكون الضغط البخارى لكل سائل في المحلول أقل من الضغط

البخارى للسائل النقي. كما أن الضغط البخارى للمحلول يكون أقل من الضغط البخارى الذى يعطيه قانون راعولت.

كذلك نجد أن حجم المحلول الناتج عن خلط السائلين يكون أقل من مجموع حجميهما. وتفسير ذلك أن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين فى المحلول تكون أكبر منها فى حالة السوائل النقية، مما ينتج عنه تقارب الجزيئات نسبياً فى المحلول مسببة نقص الحجم. ومن أمثلة تلك المحاليل: محلول الكلوروفورم والأسيتون، ومحلول حمض الهيدروكلوريك والماء، ومحلول حمض النيتريك والماء.

ويمكن تمثيل منحنى الحيوذ السالب للضغط البخارى لمثل هذه المحاليل بالمخطط فى شكل (3)، حيث تمثل الخطوط المتقطعة (---) المسلك المثالى، فى حين تمثل الخطوط الكاملة (—) المسلك الحقيقى للمحلول.



شكل (3): مخطط (ضغط البخار - التركيب) لنظام ذو حيوذ سالب

## ثانياً : السوائل محدودة الإمتزاج

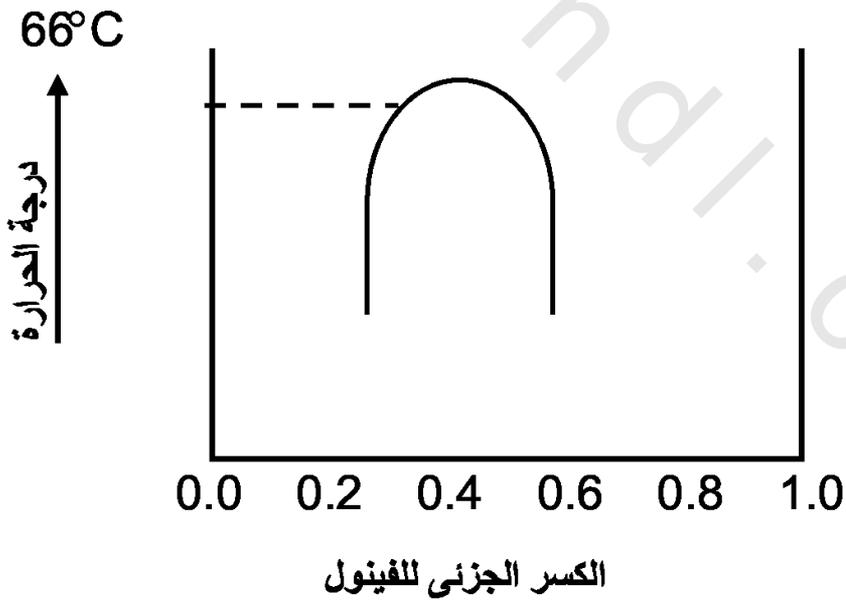
هى سوائل ذات قابلية إمتزاج محدودة. ومن أمثلة هذه الأنظمة محاليل الإيثير مع الماء عند درجة حرارة الغرفة. فمن الملاحظ أن المحلول المخفف من الأثير فى الماء أو من الماء فى الأثير يكون محلولاً متجانساً من طبقة واحدة. ولكن عند زيادة الأثير فى الماء أو الماء فى الأثير، فإن المحلول ينفصل إلى طبقتين فى حالة إتران، إحداها: محلول مشبع من الأثير فى الماء، والأخرى : محلول مشبع من الماء فى الأثير. وفى الحقيقة فإن درجة إمتزاج سائلين محدودى الإمتزاج تختلف باختلاف درجة الحرارة، فهى تزيد أو تقل بزيادة درجة الحرارة تبعاً لطبيعة السائلين.

## تأثير درجة الحرارة على السوائل محدودة الإمتزاج

يمكن تقسيم محاليل السوائل محدودة الإمتزاج – حسب تأثير درجة الحرارة – إلى ثلاثة أنواع هي : محاليل ذات نهاية عظمى ومحاليل ذات نهاية صغرى ومحاليل ذات نهايتين عظمى وصغرى.

### 1- محاليل ذات نهاية عظمى :

وهي تلك المحاليل التي يزداد فيها إمتزاج السائلين (محدودى الإمتزاج) بزيادة درجة الحرارة حتى نصل إلى درجة حرارة معينة، يصبح فوقها السائلان ممتزجين تماماً وبأى نسب (أى يذوب كل منهما فى الآخر عند جميع النسب). وتسمى درجة الحرارة هذه بـ "الدرجة الحرجة". وتعرف الدرجة الحرجة العظمى بأنها درجة الحرارة التي يصبح فوقها السائلين ممتزجين مع بعضهما تماماً وبأى نسب، مكونين محلولاً متجانساً من طبقة واحدة. وأحد أمثلة هذا النوع من المحاليل محدودة الإمتزاج، والتي يزداد فيها الإمتزاج بزيادة درجة الحرارة هي محلول الفينول فى الماء. ويمكن تمثيل منحنى الإذابة لهذا المحلول بالرسم البيانى الموضح فى الشكل (4). فعند رسم العلاقة بين تركيب المحلول ودرجة الحرارة نحصل على منحنى ذا درجة حرارة حرجة عليا كما هو بالشكل. فهذا الشكل يوضح الإذابة المتبادلة لكل من الماء والفينول.

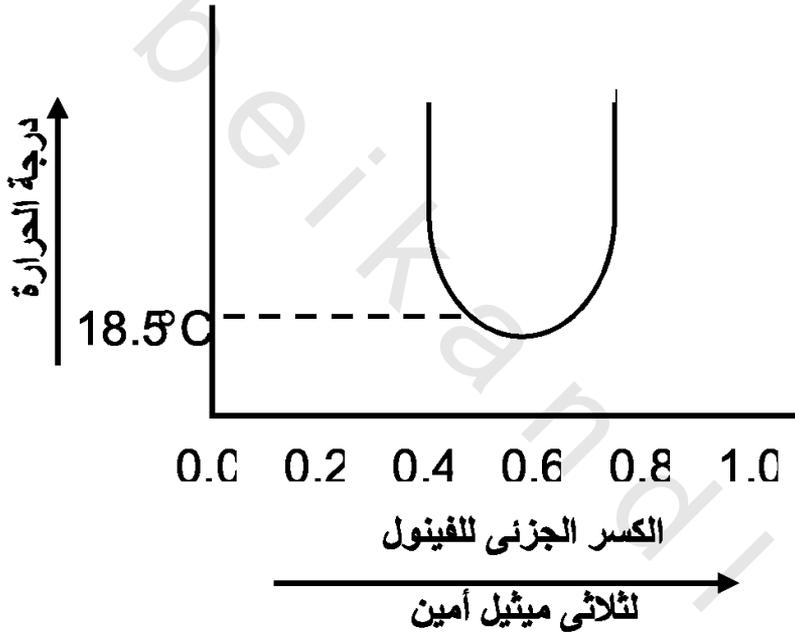


شكل (4) : محلول الفينول فى الماء

## 2- محاليل ذات نهاية صغرى :

وفى هذا النوع من المحاليل نجد أن الإمتزاج بين السائلين - محدودى الإمتزاج - يزداد بخفض درجة الحرارة، حتى نصل إلى درجة حرارة صغرى، يصبح تحتها السائلين ممتزجين إمتزاجاً تاماً وبأى نسب. وتعرف درجة الحرارة هذه بـ "الدرجة الحرجة الصغرى".

ومن أمثلة هذه المحاليل، محلول ثلاثى ميثيل أمين فى الماء. فعند رسم العلاقة بين تركيب المحلول ودرجة الحرارة نحصل على منحنى ذا نهاية صغرى كما هو واضح بالشكل (5). حيث أنه بخفض درجة الحرارة يزداد الإمتزاج بين السائلين حتى نصل إلى هذه الدرجة التى يصبح تحتها السائلان ممتزجين إمتزاجاً تاماً وبأى نسب.



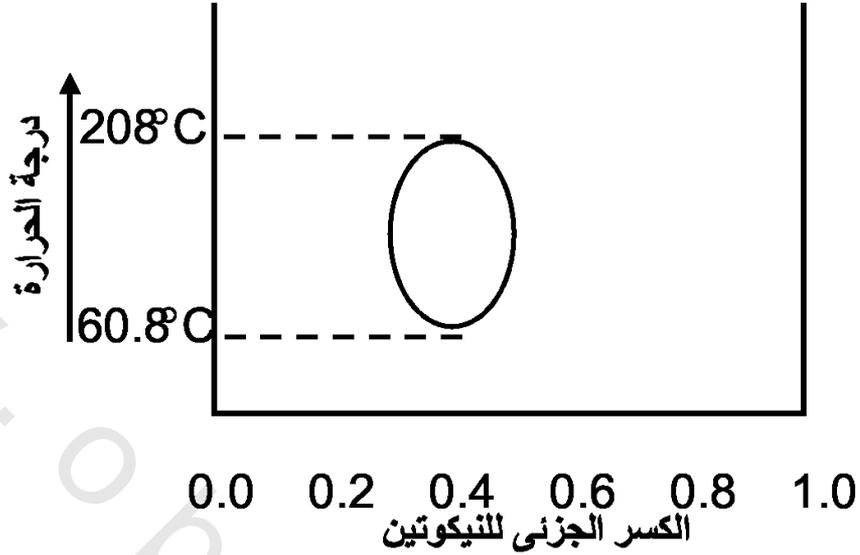
شكل (5) : محاليل محدودة الإمتزاج ذات نهاية صغرى

نظام (محلول ثلاثى ميثيل أمين فى الماء)

## 3- محاليل ذات نهايتين صغرى وعظمى:

ومن أمثلة هذه الأنظمة نظام (نيكوتين - ماء)، حيث يلاحظ زيادة الإذابة بإنخفاض درجة الحرارة، حتى نحصل على درجة حرارة صغرى ، كما أنه يمكن الحصول على درجة حرارة عظمى، وبالتالي نحصل على منحنى مغلق كما هو موضح بالشكل (6)، لنظام (نيكوتين - ماء). ويلاحظ أننا نحصل على محاليل متجانسة

وممتزجة تماماً خارج هذا المنحنى، بينما داخل المنحنى نحصل على محاليل غير متجانسة. وفي حالة نظام (نيكوتين - ماء) نجد أن درجة الحرارة العظمى هي  $208^{\circ}\text{C}$ ، أما درجة حرارة المحلول الحرجة الصغرى فهي  $60.8^{\circ}\text{C}$ .

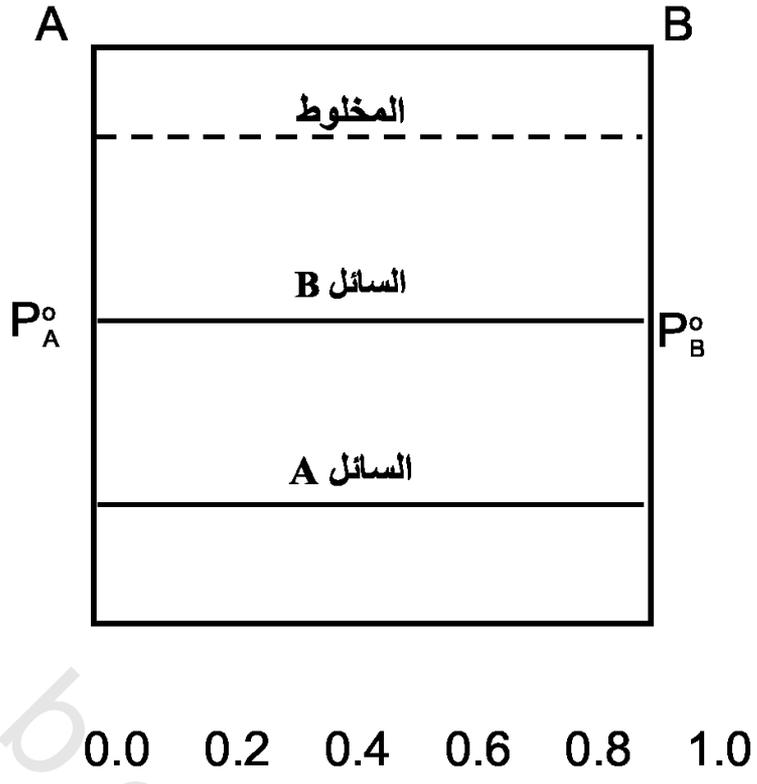


شكل (6) : محاليل محدودة الإمتزاج ذات نهايتين عظمى وصغرى - نظام (نيكوتين - ماء)

ثالثاً : السوائل عديمة الإمتزاج :

تعرف السوائل عديمة الإمتزاج بأنها السوائل التي لا تمتزج ببعضها البعض، أو أن قابلية إذابة كل من السائلين في الآخر صغيرة جداً جداً، ولذلك فهي تبقى منفصلة في طبقتين. مثال ذلك : النيتروبنزين والماء. ويتصرف كل سائل مستقلاً عن الآخر، وبذلك فإن خواص كل سائل سوف تبقى دون أن تتأثر بوجود الآخر، فعند تبريد مخلوط السائلين عديمي الإمتزاج، فإن كلا منهما يتجمد عند درجة تجمده.

ويوضح الشكل (7)، منحنى (ضغط البخار - التركيب) لسائلين A, B عديمي الإمتزاج. ويتضح لنا من الشكل أن الضغط البخارى لمخلوط من سائلين عديمي الإمتزاج لا يعتمد على نسبة كل منهما في المخلوط، وأن الضغط البخارى لمخلوط سائلين عديمي الإمتزاج يكون عبارة عن مجموع الضغطين البخاريين للمكونين (السائلين) النقيين عند درجة حرارة التجربة.



شكل (7): منحنى (ضغط البخار - التركيب)

لسائلين عديمي الإمتزاج

## محاليل المواد الصلبة فى السوائل

تذوب المواد الصلبة (الجامدة) فى السوائل بدرجات متفاوتة تعتمد على نوع السائل (المذيب)، وكذلك على طبيعة المذاب (الصلب). فقد تذوب مادة تماماً فى سائل ما، بينما لا تذوب مادة أخرى فى السائل نفسه أو تكون شحيحة الإذابة.

وكما ذكرنا من قبل فإن المحلول المخفف هو ذلك المحلول الذى يقبل إذابة مزيد من المادة المذابة (الصلبة). وبزيادة كمية المادة المذابة فى المحلول يزداد تركيز المحلول حتى نصل إلى الدرجة التى لا يقبل عندها المحلول إذابة مزيد من المذاب، ولو بكميات صغيرة جداً. ويعرف المحلول فى هذه الحالة بأنه "المحلول المشبع".

وتتأثر درجة التشبع بدرجة الحرارة. ففى أغلب الأحيان نجد أنه كلما زادت درجة الحرارة فإن تركيز التشبع يزداد، وعند تبريد المحلول المشبع الرائق الذى لا يحتوى على أية آثار من المادة الجامدة، فإن الزيادة من المادة الذائبة عند هذه الدرجة الجديدة من الحرارة قد لا تترسب. ويقال عندئذ إن هذا المحلول أصبح "فوق مشبع". ويمكن تفسير الظاهرة بافتراض أن بعض البلورات المتناهية فى الصغر والتى تكون عادة هى أول ما يترسب من المادة الصلبة قد تكون نسبة ذوبانها أعلى، وعلى هذا تتعطل عملية تكوين البلورات الكبيرة ويتأخر ترسيب المادة.

وعند إضافة بلورة واحدة من المادة المذابة إلى ذلك المحلول (فوق المشبع) تبدأ عملية التبلور والترسيب فى الحدوث. وتترسب الزيادة من المادة المذابة فى الحال، حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع فقط عند الظروف العادية من درجة الحرارة (درجة حرارة الغرفة).

كذلك تعتمد درجة إذابة المادة الصلبة على طبيعة المادة المذابة نفسها، فالمواد الأيونية تذوب، ويصاحب ذوبانها تفككها إلى أيوناتها فى المحلول. مثال ذلك : عند إذابة مادة كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) - NaCl - ذى الرباط الأيونى فى سائل مثل الماء فإنها تذوب. وفى الوقت نفسه يتفكك الملح إلى أيوناته، وهو أيون الصوديوم ( $Na^+$ )، وأيون الكلوريد ( $Cl^-$ ). وتسمى مثل هذه المواد بالإلكتروليتات. بينما يطلق على المواد التى تذوب دون أن تتفكك فى محاليلها مثل : السكر إسم المواد غير الإلكتروليتية (لا إلكتروليتات). وتتميز الإلكتروليتات بقدرتها محاليلها على توصيل التيار الكهربى نتيجة حركة الأيونات الناتجة عن تفكك جزيئاتها، بينما لا توصل محاليل

المواد غير الإلكتروليتية التيار الكهربى نتيجة عدم وجود أيونات تتحرك وتنقل الكهرباء.

### العوامل التى تؤثر على إذابة المواد الصلبة فى السوائل

تعتمد إذابة مادة صلبة فى سائل على عدة عوامل أهمها:

1- طبيعة كل من المذيب والمذاب:

a - طبيعة المذيب (السائل):

عند إذابة مادة صلبة (أيونية مثلاً) فى مذيب قطبى، فإن درجة إذابتها فى ذلك المذيب القطبى تكون أكبر من درجة إذابتها فى مذيب غير قطبى. فمثلاً: عند درجة حرارة الغرفة تكون إذابة مادة كلوريد الصوديوم فى الماء هى (311gm) لكل لتر من المحلول، بينما تكون إذابتها فى الجازولين هى (0.0gm).

وكذلك كلما كان المذيب أكثر قطبية، كانت إذابة المواد الصلبة الأيونية أكبر، فعند درجة حرارة الغرفة - مثلاً - تكون إذابة (NaCl) فى الكحول الإيثيلى هى (gm 0.51) لكل لتر من المحلول، وهى أقل بكثير من إذابة (NaCl) فى الماء والتى تصل إلى (gm 311) لكل لتر من المحلول. ويعزى الفرق إلى القطبية الأدنى لجزئ الكحول الإيثيلى، مما ينتج عنه تجاذبات أدنى بالنسبة للأيونات.

b - طبيعة المذاب:

تختلف درجة إذابة المادة الصلبة فى سائل حسب نوعية تلك المادة، فالمواد الأيونية (الإلكتروليتات) تذوب فى السوائل بدرجة أكبر منها فى حالة المواد غير الأيونية (غير الإلكتروليتات). فعند درجة حرارة الغرفة فإن كمية السكر (غير إلكتروليت) التى يمكن إذابتها فى الماء هى (311gm) لكل لتر من المحلول. ويعد ذلك أكبر من إذابة NaCl (إلكتروليت) بحوالى أربع مرات. ولكن تعد هذه الأرقام مضللة إلى حد ما. إذ يمكن إدراك عدد الجسيمات المشتركة على نحو أفضل بمقارنة الإذابة المولارية لكل منها. ففى حالة الملح يكون المحلول المشبع هو (5.3) مول، بينما يكون المحلول المشبع للسكر هو (3.8) مول. وبصفة عامة فقد لوحظ أن السوائل القطبية تذيب الإلكتروليتات بسهولة أكثر من غيرها من السوائل غير القطبية. ويمكن تفسير ذلك باعتبار أن القطبية الثنائية لجزئيات السائل القطبى مثل : الماء تساعد على فصل

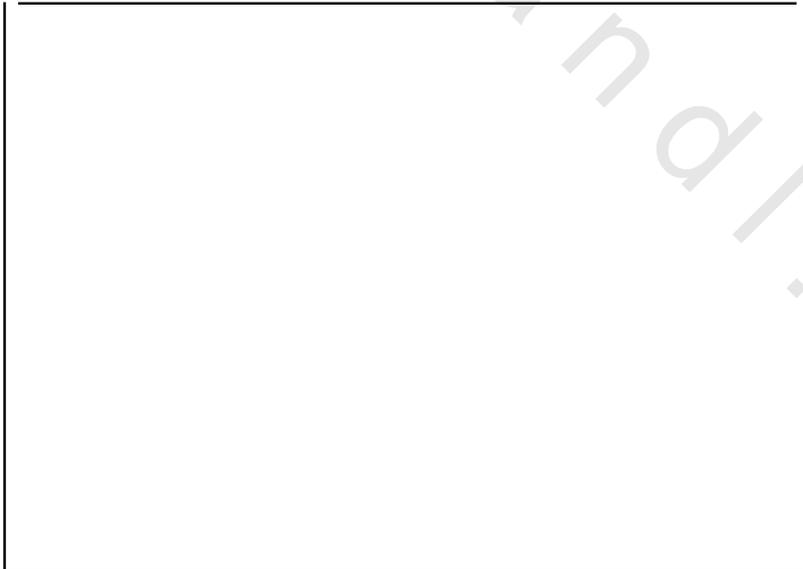
الأيونات من البلورات. كذلك فإن عملية الذوبان تصبح أكثر سهولة كلما زاد ثابت العزل للسائل المذيب، لأن ذلك سوف يساعد على خفض قوة التجاذب بين كل من الأيونات والكاتيونات.

## 2- درجة الحرارة :

درجة إذابة المادة الصلبة في المحلول تمثل أقصى تركيز من الممكن الحصول عليه. فنجد مثلاً : أن إذابة ملح الطعام (NaCl) في الماء عند  $20^{\circ}\text{C}$  هي (36) جم من ملح الطعام في (100) جم من الماء. فعند إضافة (40) جم من NaCl إلى (100) جم من الماء، فإنه تبقى (4) جرامات من (NaCl) غير ذائبة، أي أن المحلول يحتوى على (4) جم فائضة من ملح الطعام، وهذا المحلول يعتبر مشبعاً بمادة كلوريد الصوديوم.

وتتأثر إذابة المواد الصلبة بالتغير في درجة الحرارة، ويوضح الشكل (8) تأثير درجة الحرارة على إذابة بعض المواد الصلبة في الماء. ويلاحظ من هذا الشكل أن الإذابة – بصفة عامة – تزداد كلما زادت درجة الحرارة.

وعندما تذوب المادة دون أن تمتص حرارة أو تطلقها كما في حالة كلوريد الصوديوم في الماء، فإن قابلية الإذابة لا تتأثر تقريباً بارتفاع درجة الحرارة، كما هو واضح بالشكل (8).



شكل (8) : تأثير درجة الحرارة على إذابة بعض المواد الصلبة