

الباب
العاشر



الباب العاشر

المحاليل

Solvents

يعرف المحلول بخليط مادتين أو أكثر ويتكون أساساً من مذاب ومذيب، وتختلف المحاليل باختلاف طبيعة المواد المكونة فيمكن أن يكون المحلول غازياً كخليط النيتروجين مع الأكسجين، ويمكن أن يكون صلباً كما هو الحال في السبائك المعدنية كخليط الذهب مع النحاس، كما يمكن أن يكون سائلاً وذلك بخلط المواد الصلبة في السوائل مثل الملح في الماء، أو خلط الغازات في السوائل كالأكسجين في الماء أو خلط السوائل في السوائل كالكحول في الماء. ومن المتعارف عليه أن يذكر اسم المذاب أولاً ثم المذيب كما جاء آنفاً، وفي غير ذلك فإن المادة النشطة كيميائياً تُعد هي المادة المذابة والأقل نشاطاً هي المذيبة، وفي معظم الأحيان تكون المادة المذابة أقل كمية في المحاليل السائلة، حيث يمكن أن تكون أي مادة سائلة أخرى وحينئذٍ يطلق على المحلول بالمحلول اللامائي. وإن كان الماء هو المذيب فيطلق على المحلول بالمحلول المائي.

10-1 أنواع المحاليل:

تختلف المحاليل باختلاف طبيعة وحجم دقائق المذاب حيث يمكن تصنيفها كما يلي:

١- المحلول المتجانس: (Homogeneous solution)

ويطلق على هذا النوع المحلول الحقيقي وفيه يكون المذاب والمذيب في تجانس تام لا يمكن معرفة دقائقها إلا بالطرق الكيميائية أو الفيزيائية.

٢- المحلول غير المتجانس: (Heterogeneous solution)

وفيه يكون المذاب والمذيب في حالة غير متجانسة ويمكن أن يكون محلولاً معلقاً أو غروبياً.

١ - المحلول المعلق: (Suspended) حيث تكون دقائق هذا النوع معلقة على السطح أو متجمعة في أسفل المحلول ويمكن رؤيتها بالعين المجردة.

ب - المحلول الغروي: (colloidal) إن دقائق هذا المحلول صغيرة ولا تكون على هيئة أيونية ذائبة حيث لا يمكن فصلها بعملية الطرد المركزي وتمر من خلال ورقة الترشيح، حيث يمكن تمييزها بالمجهر فحجم دقائق المحلول الغروي أكبر من جزيئات المحلول الحقيقي، وأصغر من المحلول المعلق، فتتراوح أقطارها بين 10^{-5} سم - 10^{-7} سم. فوسط التوزيع للمحلول الغروي هو الماء، ويطلق عليه الصول (Sol). وللمحلول الغروي عدة خواص منها:

١- ظاهرة تندال: Tyndall Effect

للمحلول الغروي قدرة قوية لتشتيت الحزم الضوئية التي تسلط عليه من الخارج حيث يفتقر المحلول الحقيقي لهذه الخاصية وذلك لصغر حجم دقائقه.

٢- الحركة البراونية: Brownian Effect

تتحرك دقائق المحلول الغروي عشوائياً في جميع الاتجاهات ولا تتوقف في وسط التوزيع وهو الماء كما ذكرنا سابقاً وتتسبب هذه الحركة الدائمة في عدم ترسب الدقائق الغروية في قاع الإناء مهما طال الزمن فسميت بالحركة البراونية نسبة لمكتشفها.



نظراً لكبر حجم دقائق المحلول الغروي نجد أن المواد الذائبة في المحلول تلتصق على سطحها وتسمى هذه الظاهرة بالامتزاز وتتم هذه العملية حسب نوعية المواد الذائبة وشرايتها للمادة الغروية نفسها. وفي حالة الرواسب غير العضوية نجد أن الدقائق الغروية تفضل امتزاز الأيون المماثل لأحد أيونات الراسب الموجود بالزيادة في وسط التوزيع، فمثلاً عند ترسيب الفضة بالكلوريد، نجد أن كلوريد الفضة المترسب غروباً ويفضل امتزاز أيون الكلوريد على سطحه على عكس ذلك، إذا تم ترسيب أيونات الكلوريد بواسطة نترات الفضة والتي لا بد من إضافتها بالزيادة نجد أن كلوريد الفضة الغروي المتكون يفضل امتزاز أيونات الفضة الذائبة في وسط التوزيع. وبهذه الطريقة تصبح الدقائق الغروية لها شحنة كهربية إما سالبة أو موجبة كما هو الحال في المثالين السابقين على التوالي.

وبهذا يمكننا الحصول على محلول غروي كيميائياً بالاستفادة من الظاهرة أعلاه فعلى سبيل المثال عند غسل راسب كلوريد الفضة بمحلول مائي يحتوي على كمية قليلة من أيون الكلوريد، أو الفضة، نجد أن الراسب يتوزع في المحلول على هيئة دقائق صغيرة غروية، ومشحونة بنفس شحنة الكلوريد أو الفضة الممتز حولها، ويرجع المحلول تتحول هذه الدقائق إلى دقائق صغيرة مكونة غروباً وتسمى هذه العملية بالبتزة ولقد وجد أيضاً أن غسل راسب هيدروكسيد الحديد الثلاثي بالماء ينتج عنه تكوين محلول غروي من هيدروكسيد الحديد الثلاثي.

2-10 التركيز:

التركيز هي صفة فيزيائية للتعبير عن العلاقة بين المذاب والمذيب بالأرقام

الحسابية وهناك العديد من الطرق للتعبير عن التركيز وأهمها:

١- النسبة المئوية

ويعبر عنها بثلاث طرق:

أ - النسبة المئوية الحجمية:

وهي العلاقة الحسابية المئوية بين حجمي المذاب والمذيب فمثلاً محلول 10% من نوع من المحلول المائي المتكون، أي مثلاً 10 مل أمونيا + 90 مل ماء - فتصبح النسبة المئوية الحجمية عبارة عن:

$$10\% = 100 \times \frac{10 \text{ مل أمونيا}}{10 \text{ مل أمونيا} + 90 \text{ مل ماء}}$$

حيث إن $\frac{10 \text{ مل أمونيا}}{10 \text{ مل أمونيا} + 90 \text{ مل ماء}}$ يسمى بالكسر الحجمي

∴ النسبة المئوية الحجمية = الكسر الحجمي × 100 (10-1)

٢- النسبة المئوية الوزنية:

وهي عبارة عن النسبة المئوية لوزن المذاب لمجموع وزن المذاب والمذيب بنفس الوحدة فمثلاً 25% كلوريد الصوديوم عبارة عن 25 وحدة وزنية من كلوريد الصوديوم مذابة في 100 من نفس الوحدة من المحلول المائي، أي مثلاً 25 جراماً من كلوريد الصوديوم + 75 جراماً من الماء فتصبح النسبة المئوية كما يلي:

$$100 \times \frac{10 \text{ جرام كلوريد}}{25 \text{ جرام كلوريد الصوديوم} + 75 \text{ جرام ماء}}$$

$$\frac{10 \text{ جرام كلوريد}}{25 \text{ جرام كلوريد الصوديوم} + 75 \text{ جرام ماء}} \quad \text{حيث إن}$$

$$(10-2) \quad \therefore \text{النسبة المئوية الوزنية} = \text{الكسر الوزني} \times 100$$

٣- النسبة المئوية الوزنية الحجمية:

وهذه عبارة عن وزن المذاب بالجرام في 100 مل من المذيب أو وزن المذاب بالكيلو جرام في 100 لتر من المذيب فمثلاً 15% سكر عبارة عن 15 جراماً من السكر في 100 مل ماء أو 15 كجم سكر في لتر ماء، أي أن النسبة المئوية عبارة عن:

$$100 \times \frac{15 \text{ جرام (كجم)}}{100 \text{ مل (لتر) ماء}}$$

$$(10-3) \quad \text{وهنا يكتب التمييز هكذا } 15\% \text{ (وزن - حجم)}$$

٤- النسبة المئوية المولية:

وهي عبارة عن العلاقة الحسابية المئوية لعدد مولات المذاب بالنسبة لمجموع مولات المحلول المتكون فمثلاً إذا قلنا 20% كحول هذا يعني أن 20 مول كحول مذابة في 80 مول ماء أي أن النسبة المئوية تكون:

$$100 \times \frac{20 \text{ مول كحول}}{20 \text{ مول كحول} + 80 \text{ مول ماء}}$$

$$\text{حيث إن} \quad \frac{20 \text{ مول كحول}}{20 \text{ مول كحول} + 80 \text{ مول ماء}} \quad \text{عبارة عن الكسر المولي}$$

$$(10-4) \quad \text{والنسبة المئوية المولية} = \text{الكسر المولي} \times 100$$



محلول يحتوي على 2.25 جرام كلوريد البوتاسيوم و3.25 جرام ماء، احسب:

أ - النسبة المئوية الوزنية لكلوريد البوتاسيوم.

ب - النسبة المئوية المولية لكلوريد البوتاسيوم.

الحل:

أ - انسبة المئوية الوزنية لكلوريد البوتاسيوم

$$= \text{الكسر الوزني} \times 100$$

$$= \frac{2.25 \text{g KCl}}{2.25 \text{g KCl} + 3.25 \text{g H}_2\text{O}} \times 100$$

$$= \frac{2.25 \text{g}}{5.50 \text{g}} \times 100 = 50\%$$

ب - نسبة المئوية المولية

$$= \text{الكسر المولي} \times 100$$

$$= \frac{\text{no of moles I KCl}}{\text{no of moles I KCl} + \text{no I moles I H}_2\text{O}} \times 100$$

$$= 2.25 \text{ g KCl} \times \frac{1 \text{ mol KCl}}{74.55 \text{ g KCl}}$$

$$+ 3.25 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.00 \text{ g H}_2\text{O}} \times 100$$

$$= \frac{0.0302 \text{ mol KCl}}{0.0302 \text{ mol KCl} + 0.1803 \text{ mol H}_2\text{O}} \times 100$$

$$= 14.34\%$$



محلول يحتوي على 4.22 جرام حمض النيتريك (كثافته 1.42 جرام/مل)

230 مل ماء. احسب.

أ - النسبة المئوية الحجمية لحمض النيتريك .

ب - النسبة المئوية الوزنية احجمية لحمض النيتريك .

الحل:

أ - النسبة المئوية الحجمية لحمض النيتريك

$$= \frac{\text{الكسر الحجمي}}{100} \times 100$$

أولاً: حجم حمض النيتريك =

$$= 4.22 \text{ g HNO}_3 \times \frac{1 \text{ ml HNO}_3}{1.42 \text{ g HNO}_3} = 2.97 \text{ ml}$$

$$\therefore \frac{2.97 \text{ ml HNO}_3}{2.97 \text{ ml HNO}_3 + 230 \text{ ml H}_2\text{O}} \times 100$$

$$= 1.27\%$$

ب - النسبة المئوية الوزنية الحجمية لحمض النيتريك :

وزن حمض النيتريك بالجرام

$$= 100 \times \frac{\text{وزن حمض النيتريك بالجرام}}{\text{حجم الماء بالمل}}$$

$$= \frac{4.22 \text{ g HNO}_3}{230 \text{ ml H}_2\text{O}} \times 100$$

$$= 1.83\% (\text{g/ml})$$

0- المولارية: (Molarity)

وهي عبارة عن تركيز المادة المذابة بالمول في لتر من المحلول المتكون . يرمز لها بـ

M أي أن :

$$\text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

(10-5)

$$M = \frac{\text{no of moles of solute}}{\text{Volume of solution in litres}}$$

وعليه فمن المفترض أن نقوم بتحضير هذا النوع من المحاليل باستخدام الدورق الحجمي لقياسي معلوم الحجم وبأخذ وزن دقيق للمادة ونسمى المحلول بالمحلول لقياسي .

مثال: (10-3)

ما هو الوزن اللازم لتحضير محلولاً قياسياً مولارته 0.250 M من كلوريد الصوديوم في دورق حجمي مقداره 500 مل .

الحل:

إن 5.250M عبارة عن $\frac{0.250 \text{ mol NaCl}}{1\text{L solution}}$

∴ عدد المولات الموجودة في 250 مل :

$$\frac{500 \text{ ml} \times 1\text{L}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{0.250 \text{ mol}}{1\text{L}} = 0.125 \text{ mol NaCl}$$

$$\therefore 1 \text{ mol NaCl} = 58.45 \text{ g NaCl}$$

∴ عند الجرامات المطلوبة =

$$0.125 \text{ mol NaCl} \times \frac{58.45 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}}$$

$$= 7.31 \text{ g NaCl}$$

مثال: (10-4)

كيف نحضر محلولاً قياسياً مقداره 0.500 M من حمض الكبريتيك ذي تركيز 18.0 في دورق حجمي مقداره 250 مل .

الحل:

تتبع طريقة التخفيف لتحضير هذا النوع من المحاليل (انتبه لإضافة حمض الكبريتيك للماء وليس العكس) ولحساب ذلك فإن

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث إن M_1 للتركيز الابتدائي

M_2 للتركيز النهائي المطلوب

V_1 الحجم الأول

V_2 الحجم الثاني المطلوب للتخفيف

وعليه نعوض

$$18.0 \text{ M} \times V_1 = 0.500 \text{ M} \times 250 \text{ ml}$$

والمفقد هنا عبارة عن V_1 أي حجم حمض الكبريتيك المركز والمفترض أخذ للتخفيف وإعطاء التركيز المطلوب

$$\therefore V_1 = \frac{0.500 \text{ M} \times 250 \text{ ml}}{18.0 \text{ M}} = 6.94 \text{ ml}$$

والجدير بالذكر هنا أن المولارية تعبير عن تركيز المادة المذابة في جميع هيئاتها أي كجزيء متكامل في المحلول وغير متأين أو في هيئة ففي المثالين السابقين تحدث التفاعلات التالية في المحلول:



ومعنى ذلك أن تركيز الكلوريد مثل تركيز الصوديوم مثل تركيز كلوريد

$$0.250 \text{ M} = \text{الصوديوم}$$

$$[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = 0.250 \text{ M}$$

وبالمثل فإن تركيز حمض الكبريتيك المخفف في المثال الثاني هو 0.500 M وعليه يكون تركيز الكبريتات يساوي ضعف تركيز أيون الهيدروجين ويساوي 0.500 M ي أن .

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.500 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 0.250 \text{ M}$$

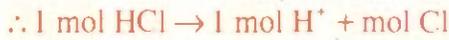
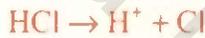
$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.500 \text{ M}$$

مثال: (0-5)

ما هو تركيز أيوني الهيدروجين والكلوريد في محلول حمض الهيدروكلوريد ذي تركيز 0.150 M .

الحل:

نكتب أولاً معادلة التأيّن للحمض في الماء



∴ تركيز أيون الهيدروجين:

$$0.150 \text{ M HCl} \times \frac{1 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol HCl}} = 0.150 \text{ M H}^+$$

تركيز أيون الكلوريد:

$$0.150 \text{ M HCl} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol HCl}} = 0.150 \text{ M Cl}^-$$

٦-المولالية:

وهي عبارة عن تركيز المادة المذابة بالمولات الموجودة في ١٠٠٠ جرام ، (كجم) من المادة المذيبة أي أن المولالية

$$\text{عدد مولات المذاب} \\ \hline \text{وزن المذيب بالكيلو جرام} = \\ \therefore m = \frac{\text{no of moles of solutes}}{\text{mass of solvent in Kg}} \quad (10-6)$$

مثال: (10-6)

محلول يحتوي على 4.25 جرام كلوريد الكالسيوم و 231.00 جرام ماء علماً بأن كثافة المحلول 1.211 جرام/مل - احسب:

أ - مولالية كلوريد الكالسيوم .

ب - مولارية كلوريد الكالسيوم

الحل:

أ - مولالية كلوريد الكالسيوم .

أولاً نحسب عدد مولات كلوريد الكالسيوم

$$= 4.25 \text{ gCaCl}_2 \pm \frac{1 \text{ mol}}{110.99} = 0.0383 \text{ mol}$$

ب - مولارية كلوريد الكالسيوم

عدد مولات كلوريد الكالسيوم

حجم المحلول الكلي باللتر

نحسب حجم المحلول الكلي باللتر .. ومن الكثافة فإن:

1 لتر محلول = 1211 جرام

من مجموع وزني الماء وكلوريد الكالسيوم = (231.00 + 4.25) = 235.25 جرام
∴ حجم المحلول =

$$235.25 \text{ g} \times \frac{1 \text{ L}}{1211 \text{ g}} = 0.194 \text{ L}$$

∴ الميلازية

$$M = \frac{0.0383 \text{ mol CaCl}_2}{0.194 \text{ L}} \\ = 0.1974 \text{ M}$$

٧- التركيز بالتعبير:

يطلق في بعض الأحيان على المحلول العبارات التالية:

- أ - مركز.
- ب - مخفف.
- ج - مشبع.
- د - غير مشبع.
- هـ - فوق المشبع.

حيث لا تتضمن أرقاماً حسابية ولكن تعرف ضمناً كما يلي:

١- المحلول المركز: ويطلق هذا التعبير في أغلب الأحيان على الأحماض والقواعد

كحمض الكبريتيك والهيدروكلوريك والنيستريك المركزة عبارة عن 18 M

و 12 M و 16 M على التوالي. أما الأمونيا المركزة فهي 15 M.

ب- المحلول المخفف: ويطلق هذا التعبير أيضاً على الأحماض والقواعد فمحلول

حمض الكبريتيك والهيدروكلوريك والبيتريك المخففة عبارة عن 3 M و 6 M و 6 M على التوالي أما محلول الأمونيا المخفف فيحتوي على 6 M من الأمونيا .

ج - المحلول المشبع: هو المحلول الذي يحتوي على كمية من المذاب لازمة لتشبع المحلول حيث لا تذوب أي كمية أخرى من المذاب إذا أضيفت في درجة حرارة معينة .

د - المحلول غير المشبع: هو ذلك المحلول الذي يحتوي على كمية من المذاب أقل من المطلوب لإشباع ١٠٠ جرام من المذيب في درجة حرارة معينة هذا فإذا استمرينا في إضافة كمية أخرى من المذاب تذوب في الحال .

هـ - المحلول فوق المشبع: وهنا يكون تركيز المذاب أعلى من تركيزه في المحلول المشبع وإذا أضيفت بلورة أخرى من المذاب فإنها تنمو وتكبر حجماً بالزمر .

الإلكتروليات واللاإلكتروليات

تختلف المحاليل المائية بقدرتها توصيلها للكهرباء فهناك المحاليل قوية التوصيل وأخرى ضعيفة التوصيل الكهربائي والنوع الآخر لا يوصل التيار الكهربائي . هذا فقد وجد أن المركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم وكبريتات الكالسيوم والأحماض المعدنية مثل حمض الكبريتيك والهيدروكلوريك وما شابهها إذا أذيت في الماء ينتج عن ذلك محلول قوي التوصيل للكهرباء أما المركبات الأيونية الضعيفة مثل أكسالات الصوديوم والأحماض الضعيفة كحمض الكربونيك ينتج عن إذابتها في الماء محلول ضعيف التوصيل للكهرباء وكلا النوعين يسميان باللاإلكتروليات . ويرجع السبب في قدرة التوصيل الكهربائي لمثل هذه المركبات لأن وجودها في الماء يكون على هيئة أنيونات وكاتيونات لها القدرة على حمل التيار الكهربائي المار .

الذوبانية هي قدرة ذوبان المذاب في المذيب وتتفاوت درجة الذوبانية بقدر كبير على نوعية المذاب والمذيب وصفاتهما الكيميائية والفيزيائية معاً وعلى تفاوت درجة الحرارة والضغط .

ميكانيكية الذوبان:

إذا تطرقنا لميكانيكية أو كيفية تكوين الشائع من المحاليل التي نتعامل معها والناجمة عن ذوبان سائل في سائل أو صلب في سائل نجد أنها تتبع قاعدة عامة وهي أن المادة تذوب في مذيب من نفس نوعيتها . هذا فقد وجد أن عملية الإذابة تصاحبها اكتساب أو نقصان في الطاقة وذلك إما بانخفاض أو ارتفاع في درجة حرارة المحلول وتسمى بالقيمة الحرارية للمحلول وتعطى الرمز ΔH_{soln} وتحسب من المعادلة:

$$(10-7) \quad \Delta H_{\text{soln}} = H_{\text{soln}} - H_{\text{components}}$$

وهي قيمة عددية عبارة عن الفرق بين الطاقة المكتسبة للمحلول بعد تكوينه عن طاقة المكونات قبل دخولها في تكوين المحلول . فإذا كانت القيمة الحرارية سالبة يعني ذلك أن التفاعل طارد للحرارة وإن كانت موجبة فالتفاعل ماص للحرارة، وإن كانت القيمة صفراً يعني ذلك أن المحلول حقيقي والتفاعل مثالي .

عند خلط سائل بسائل نجد أن الجزيئات تقترب من بعضها وتتجاذب فإذا قل تجاذب جزيئات المادة المذيبة في نفسها عن تجاذب جزيئات المذيب للمذاب تذوب المادة في الحال فمثلاً يذوب البنزين في رابع كلوريد الكربون بسهولة فكلاهما غير قطبي والتجاذب جزيئتهما ضعيفة وبسبب أن التجاذب جزيئات البنزين لجزيئات رابع كلوريد الكربون الضعيفة أيضاً وبنفس القدر نجد أن جزيئات البنزين تستبدل

جزيئات رابع كلوريد الكربون ويحدث خلط بينهما عشوائياً وتذوبان في بعضهم بسهولة.

فالماء لا يذيب الأستون وذلك لأن الماء شديد القطبية وترابط وانجذاب جزيئات ببعضها أكبر من إنجذاب جزيئاته للأستون.

فبالنسبة للمركبات الأيونية فإن ميكانيكية ذوبانها في المحاليل مختلفة وذلك لأن هذا النوع من المركبات تترايط جزيئاته في شكل هندسي منتظم فتكون قوة ترابطها شديدة وإذابتها لا بد أن يكون قوة انجذاب المذيب للمذاب كبيرة جداً بحيث تستطيع هذه القوة أن تتغلب على قوة ترابط جزيئات المادة المذابة نفسها وتضعفها لكي تحدث الإذابة، وفي معظم الأحيان نجد أن الماء هو المذيب المناسب لمثل هذه المركبات فتقترب النهايات الموجبة من المركب الأيوني للنهايات السالبة من الماء والنهايات السالبة للنهايات الموجبة من الماء ونتيجة لهذا النوع من الانجذاب تضعف قوة ترابط الأيونات ببعضها في البلورة ويتغلب جذب جزيئات الماء للأيونات على قوة ترابطها ببعضها فتذوب البلورة مكونة محلولاً مائياً متجانساً.

ففي المركبات الجزيئية نجد أن قوة ترابط البلورة بالقطبين ضعيف فيسهل التغلب على تفكيكها ويمكن إذابتها في المذيبات غير القطبية وتكون شحيحة للذوبان في المذيبات القطبية حيث إن قوة ترابط جزيئاتها ببعض أقوى من انجذابها للمذاب.

وهنالك عاملان رئيسيان يؤثران على الذوبانية وهما التغيير في درجة الحرارة والضغط:

درجة الحرارة والذوبانية:

في معظم الأحوال فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد في ذوبان المادة الصلبة في

لسوائل أو السائلة في السائل وتخفض ذوبانية الغاز في السائل .

هذا، إن كانت القيمة الحرارية للمحلول موجبة ($\Delta H > 0$) فإن الارتفاع في درجة الحرارة يزيد من الذوبانية وعلى العكس من ذلك فإن كانت القيمة الحرارية للمحلول سالبة فإن الارتفاع في درجة الحرارة يخفض من الذوبانية .

الضغط والذوبانية:

إن التغيير في الضغط ليس له أثر يذكر في ذوبان السوائل أو المواد الصلبة في المذيبات ولكن الأثر كبير وواضح بالنسبة لذوبانية الغازات في السوائل فكانت الاستفادة قصوى من هذه الظاهرة في التصنيع غالباً فمثلاً لضمان حفظ المشروبات يذاب فيها أكبر كمية من غاز ثاني أكسيد الكربون وذلك تحت ضغط عال .

فقد لاحظ هنري أن الذوبانية للغازات في السوائل تتناسب طردياً مع الضغط فسميت هذه العلاقة بقانون هنري (Henry's Law) وهي :

(10-8)

$$C_s = k P_g$$

حيث إن C_s هي تركيز الغاز بالمولارية .

P_g هي الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول .

K هي ثابت قانون هنري .

فقد وجد أن هذه العلاقة تنطبق تماماً حينما يكون الضغط منخفضاً أو معتدلاً وعند التراكيز المنخفضة للغازات والتي لا تتفاعل مع المذيب .

مثال: (10-7)

إذا كان تركيز ثاني أكسيد الكربون في الماء 2.32×10^{-3} مول/لتر في درجة

حرارة 25° م وتحت ضغط كلي مقداره (0.25 atm)، احسب تركيز الغاز في نفس درجة الحرارة وتحت ضغط جزئي مقداره (0.33 atm).

الحل:

الضغط الجزئي الأول = الضغط الكلي - ضغط بخار الماء عند 25° م

$$0.25 \text{ atm} - 0.031 = 0.22 \text{ atm}$$

وباستخدام قانون هنري يمكن حساب ثابت هنري:

$$k_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$= \frac{2.32 \times 10^{-3} \text{ mole/L}}{0.22 \text{ atm}} = 1.05 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L.atm}}$$

∴ التركيز عند ضغط (0.33 atm).

$$C_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} \times P_{\text{CO}_2}$$

$$= 1.05 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L.atm}} \times 0.33 \text{ atm} = 3.5 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

4-10 الخواص الجامعة للمحاليل (Colligative Properties)

ونعني بالخواص الجامعة للمحلول بتركيز المواد المذابة في المحلول، وهي خاصية كمية وليس نوعية وهذه الخواص تتضمن الانخفاض في الضغط والضغط الأزموزي، الارتفاع في درجة الغليان والانخفاض في درجة التجمد وذلك بإضافة مادة أخرى للمحلول. لقد جاءت هذه التسمية نسبة لأن كل المحاليل المائية والتي تحتوي على (0.1 mol) من المادة المذابة مهما كانت نوعيتها لها نفس قيمة الضغط الأبخاري والضغط الأزموزي ودرجة الغليان ودرجة التجمد.

الانخفاض في الضغط البخاري

لقد لوحظ أن تبخر الماء في محلول يحتوي على مادة مذابة أقل من تبخر الماء النقي لا يحتوي على تلك المادة، ليس ذلك فحسب بل لوحظ أن التبخر يقل كلما زاد تركيز تلك المادة. وبما أن تبخر السوائل يكون كبيراً كلما زاد ضغطها البخاري نستنتج من ذلك أن وجود المذاب في المذيب يخفف من ضغط بخار الماء بل تكبير قيمة هذا الانخفاض كلما زاد تركيز المحلول. وعلى سبيل المثال فقد وجد أن ضغط بخار الماء في وجود الجلوكوز أو السكروز بتركيز أعلى من 0.1 M يحدث انخفاض في ضغط بخار الماء بمقدار 0.008 mmHg ويزداد الانخفاض كلما زاد تركيز السكر.

قانون راؤولت Raoult's Law :

هذا القانون يفترض أن ضغط بخار المذيب فوق المحلول ينخفض تبعاً للتغيير في قيمة الكسر المولي للمذيب حسب المعادلة التالية:

(10-9)

$$P_{\text{solution}} = X_1 P_1^0$$

حيث إن :

$P_{\text{solution}} \equiv$ ضغط بخار المذيب فوق المحلول ويسمى بضغط المحلول .

$P_1^0 \equiv$ ضغط بخار المذيب نقياً قبل إضافة المذاب .

$X_1 \equiv$ الكسر المولي للمذيب .

وبما أن X_1 عبارة عن كسر أقل من الوحدة فمعنى ذلك أن ضغط بخار المذيب لا بد أن يكون أقل من ضغطه قبل إضافة المذاب . فكلما كان الكسر المولي قليلاً وذلك بزيادة تركيز المادة المذابة أصبحت قيمة النقصان في الضغط كبيرة ويمكن توضيح ذلك بالمثال أدناه :

مثال : (10-8)

محلول يحتوي على 25% مول سكروز و75% مول ماء فإذا كان ضغط بخار الماء 10 mm Hg، احسب الانخفاض في ضغط بخار الماء في المحلول ثم قارن هذه لقيمة بقيمة الانخفاض حينما يكون تركيز السكروز 50% .

الحل :

الكسر المولي للماء في المحلول أولاً

$$\frac{75}{100} = 0.75$$

وبالتعويض في معادلة راؤولت :

$$P_{\text{solution}} = 0.75 \times 10 \text{ mm Hg}$$

$$= 7.5 \text{ mm Hg}$$

الكسر المولي للماء في المحلول الثاني :

$$\frac{50}{100} = 0.50$$

وبالتعويض في المعادلة

$$P_{\text{solution}} = 0.50 \times 10 \text{ mm Hg}$$

$$= 5.0 \text{ mm Hg}$$

∴ قيمة انخفاض ضغط بخار الماء حينما كان تركيز السكروز 25% مول،

$$10.0 \text{ mm Hg} - 7.5 \text{ mm Hg} = 2.5 \text{ mm Hg}$$

قيمة الانخفاض حينما كان تركيز السكروز 75% مول

$$10.0 - 5.0 = 5.0 \text{ mm Hg}$$

نستج من ذلك أنه حينما زاد تركيز السكر زاد قيمة الانخفاض في ضغط بخار الماء

* يمكننا حل هذه المسألة بتطبيق المعادلة :

(10-10)

$$VPL = X_2 P_1^0$$

حيث إن X_2 هي الكسر المولي للمذاب في المحلول و VPL هي الانخفاض في ضغط بخار الماء

(Vapor Pressure Lowering)

$$X_2 = \frac{50}{50 + 50} = 0.50$$

$$\therefore VPL = 0.50 \times 10.0 \text{ mm Hg} = 5.0 \text{ mm Hg}$$

أما بالنسبة للمذيبات مع المواد الإلكتروليتية فمن المتوقع أن يكون الانخفاض في ضغط بخار الماء أكبر من المواد اللاإلكتروليتية وذلك لزيادة تركيز عدد المولات وبالتالي اكسر المولي للمذاب فعلى سبيل المثال عند إذابة 1 مول من الجلوسرين فمعنى ذلك أن المحلول يحتوي على 1 مول جلوسرين أما إذا أذيب 1 مول من كلوريد الكالسيوم فمعنى ذلك أن المحلول سيحتوي على 3 مولات عبارة عن 2 مول كلوريد مع 1 مول كالسيوم نسبة لتفككها في الماء لكونها إلكتروليتاً قوياً حسب المعادلة :

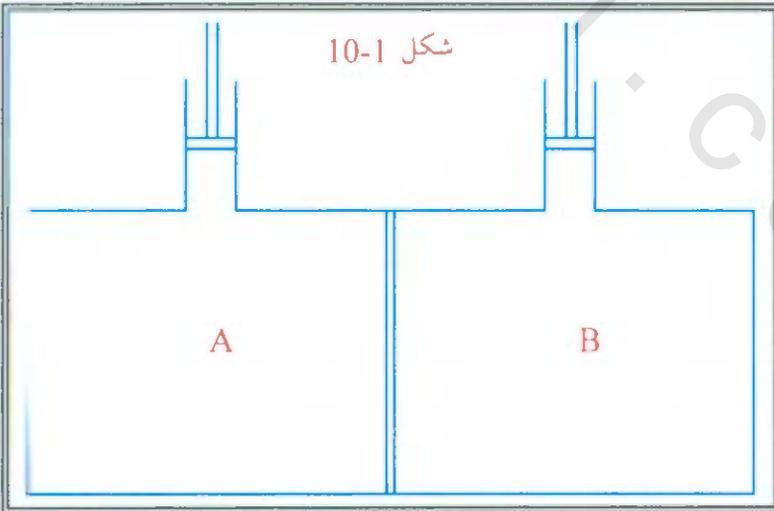


وبما أن الانخفاض في ضغط البخار يتناسب طردياً مع تركيز المذاب فمعنى ذلك أن المواد الإلكتروليتية يكون تأثيرها أكبر من اللاإلكتروليتية والمضافة بنفس تركيز الإلكتروليت .

الضغط الأزموزي: (Osmotic Pressure)

الضغط الأزموزي من الخواص الجامعة للمحاليل يعتمد طردياً على تركيز المذاب. يحدث الانتشار الأزموزي بانسياب المحلول خفيف التركيز نحو المحلول المركز وذلك خلال غشاء شفاف شبه منفذ كورق البرشمان أو الجلد الرقيق مثل الجلوتين وفي أغلب الأحيان فإن حدوث هذه الظاهرة ترجع إلى أن حركة جزيئات الماء في المحلول خفيف التركيز تكون أكبر منها في المحلول المركز وذلك لقلّة التصادم العشوائية التي تحدث باستمرار. ومما عرفنا سابقاً فإن معدل التبخر من المحلول المخفف يكون أكبر من معدل تبخر المحلول المركز ففي المحلول المخفف فإن الضغط البخاري أعلا من الضغط في المحلول المركز ولذلك فإن جزيئات الماء في المحلول المخفف تسير في اتجاه المحلول المركز وتستمر في نفس الاتجاه حتى يحدث اتزان في ضغط المحلولين فيسمىان بالمحلولين ذي الضغط المتساوي (Isotonic) حيث يصبح تركيز المحلولين متساوياً.

وعلى هذا فإن أجرينا تجربة بتحضير محلولين مختلفي التركيز في جهاز يفصل بينهما غشاء رقيق كما موضح أدناه.



فنضع المحلول المخفف في الإناء (A) والمركز في الإناء (B) وبعد قليل سنلاحظ ارتفاع منسوب المحلول (B) وانخفاض (A) فيحدث فرق في الضغط يوازي الفرق في الارتفاع فتستمر العملية حتى يحدث اتزان . وعند الاتزان فإن الفرق في الضغط يسمى بالضغط الأزموزي للمحلول . ومن هنا وجد أن الضغط الأزموزي (π) متناسب طردياً مع تركيز المادة بثابت تناسب يساوي قيمة حاصل ضرب ثابت الغاز (R) بدرجة الحرارة (T) كما في المعادلة أدناه .

(10-11)

$$\pi = MRT$$

وما أن :

(10-12)

$$M = \frac{n}{V}$$

$$\pi = \frac{n R T}{V}$$

∴

وبالاستفادة من هذه المعادلة يمكننا إيجاد تراكيز المواد بمعرفة قيمة الضغط الأزموزي .

أما بالنسبة للإلكتروليات فإنه من المتوقع أن يكون ضغطها الأزموزي أكبر من لإلكتروليت وذلك للزيادة في تركيز مجموع الأيونات فيها .

الضغط الأزموزي الانعكاسي:

لقد استفاد العلماء من هذه الظاهرة في كثير من التطبيقات الصناعية ففي تحلية مياه البحار مثلاً توضع المياه النقية المقطرة في إناء ومياه البحر في إناء آخر يفصل بينهما غشاء شفاف رقيق وبدلاً من ترك المياه النقية لتسري نحو مياه البحر المركزة بالأملح والشوائب يطبق ضغط خارجي في الإناء الذي يحتوي على مياه البحر بحيث تكون أكبر من الضغط الأزموزي الطبيعي للمياه النقية فيحدث ضغطاًزموزي

انعكاسي فتسري مياه البحر نحو للمياه المقطرة وتترك وراءها الأملاح المركزة والشوائب في الإناء الآخر وهكذا يمكن تحلية الاطنان من مياه البحر يومياً وبأبسط الطرق .

مثال: (10-9)

1 لتر محلول مائي يحتوي على 510.0 جرام من مادة راتنجانية وله ضغط أزموزي مقداره $(4.9 \times 10^{-3} \text{ atm})$ في درجة حرارة 25° م . أوجد الوزن الجزيئي للمادة.

الحل:

بالاستفادة من العلاقة:

$$\pi = M R T$$

وبالتعويض في:

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

$$M = \frac{4.9 \times 10^{-3} \text{ atm}}{0.0821 \frac{\text{L. atm.}}{\text{Mol. K}} \times 298 \text{ K}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \therefore MM &= \frac{g/L}{M} \\ &= \frac{0.51 \text{ gL}^{-1}}{2.0 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 2.55 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

مثال: (10-10)

احسب الضغط الأزموزي لمحلول كلوريد البوتاسيوم ذي تركيز (0.02C M) عند 25° علماً بأن كلوريد البوتاسيوم يتأين بنسبة 100% في المحلول. قارن النتيجة إن كان المذاب هو الجلوكوز.

الحل:

بما أن كلوريد البوتاسيوم إلكتروليت قوي فإنه يتأين حسب المعادلة:



∴ التركيز المؤثر في الضغط الأزموزي،

$$M = 0.020 \text{ M} \times 2 = 0.040 \text{ M}$$

وبالتعويض في معادلة:

$$\pi = M R T$$

$$\pi = 0.040 \text{ M} \times 0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K} = 0.98 \text{ atm}$$

Or:

$$0.98 \text{ atm} \times 1.013 \times \frac{10^2 \text{ KPa}}{1 \text{ atm}} = 99 \text{ KPa}$$

في حالة الجلوكوز فإن التركيز للمحلول سيكون هو نفس التركيز الأولي (0.020 M)

∴ الضغط الأزموزي سيصبح:

$$\pi = 0.020 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}$$
$$= 0.49 \text{ atm}$$

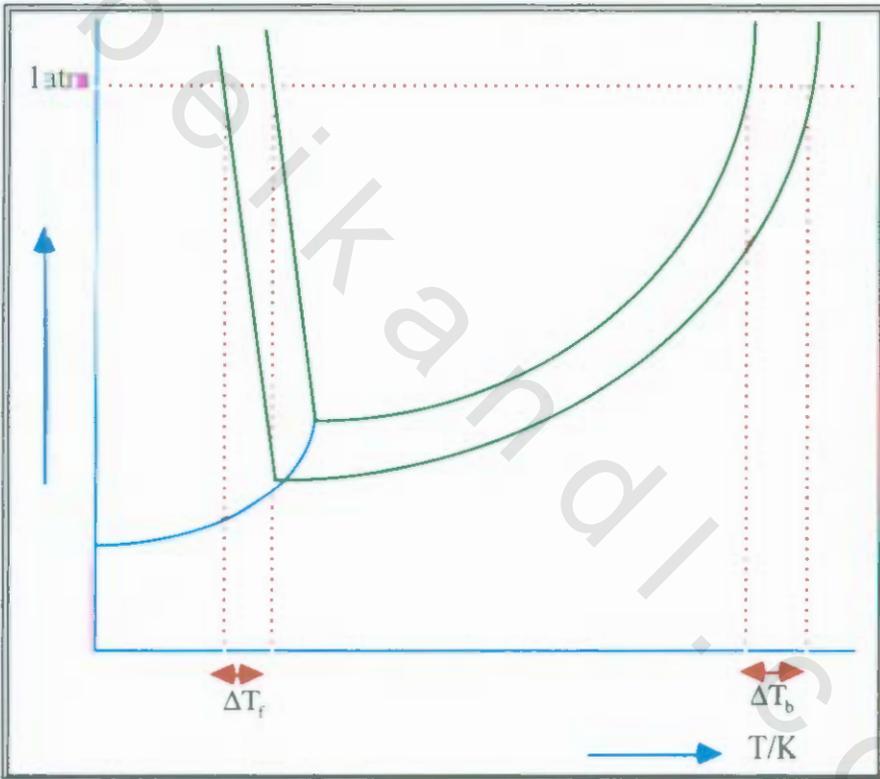
$$\text{or} = 49.5 \text{ KPa}$$

نستنتج من هذه العملية أن المحاليل الإلكترونية ينتج عنها ضغط أزموزي أكبر من المحاليل الملائمة والتي لها التركيز نفسه.

الإرتفاع في درجة الغليان والإنخفاض في درجة التجمد:

وهذه الظاهرة أيضاً من الخواص الجامعة للمحاليل . فقد عرفنا من قبل أن إضافة المواد غير المتطايرة للماء يحدث إنخفاضاً في قيمة ضغط بخار الماء للمحلول ويمكن بيان ذلك بخط أحمر في الشكل رقم (10-2) أدناه

شكل 10-2



ونتيجة لذلك نلاحظ أن المحلول يجب أن تكون له درجة حرارة أعلى لكي يصل ضغط البخار نفسه للماء؛ ولهذا فإن درجة الغليان الاعتيادية للمحلول أعلى من درجة غليان الماء النقي بالقيمة ΔT_b كما هو موضح في الشكل .

$$(10-13) \quad \therefore \Delta T_b = b_p \text{ of solution} - b_p \text{ of water}$$

كما نلاحظ أيضاً من الشكل (10-2) أن درجة الحرارة التي يتجمد عندها المحلول أقل من درجة تجمد الماء بالقيمة ΔT_f :

$$(10-14) \quad \Delta T_f = f_p \text{ of water} - f_p \text{ solution}$$

هذا قد وجد أن الارتفاع في درجة الغليان أو الانخفاض في درجة التجمد للمحاليل الإلكتروليتية تتناسب طردياً مع المولية.

$$(10-15) \quad \Delta T_b = k_b \cdot m$$

$$(10-16) \quad \Delta T_f = k_f \cdot m$$

حيث إن

K_b هي ثابت درجة الغليان المولية.

K_f هي ثابت درجة التجمد المولية.

Kb	درجة الغليان °C	Rf	درجة التجمد °C	المذيب
0.52	100	1.86	5	الماء
2.53	80	5.10	5.5	البنزين
3.07	118	3.9	17	حمض الخليك
2.79	81	20.2	6.5	كافور
5.95	208	40.0	178	كافور

جدول رقم 10-1

ثوابت لارتفاع في درجة الغليان والانخفاض في درجة التجمد المولية لبعض المذيبات

وبمعرفة قيم الارتفاع في درجة الغليان أو الانخفاض في درجة التجمد يمكن معرفة الوزن الجزيئي للمادة المذابة.

أما بالنسبة للمحاليل الإلكتروليتية فإن الارتفاع في درجة الغليان أو الانخفاض في درجة التجمد أكبر قيمة من المحاليل اللاإلكتروليتية لنفس السبب المذكور سابقاً

مثال: (10-11)

أضف 1.8000 جرام من مادة غير متطايرة في 80.0 مل حمض الخليك (كثافته 0.5500 جم/مل) وقيست درجة الغليان للمحلول فكانت 125°C ، احسب الوزن الجزيئي للمادة علماً بأن درجة غليان حمض الخليك الأصلية هي 118°C .

الحل:

وزن حمض الخليك (من الكثافة)

$$= 60.0 \text{ ml} \times \frac{0.5500 \text{ g}}{1 \text{ ml}} = 33.00 \text{ g}$$

وبالتعويض في معادلة: (10-15)

نحسب قيمة المولالية للمحلول، نستخرج K_b من الجدول (10-1)

$$m = \frac{\Delta T_b}{K_b}$$
$$= \frac{122 - 118 \text{ }^{\circ}\text{C}}{3.07} = 1.30$$

$$m = \frac{\text{no of moles of solute}}{\text{no of kilograms solvent}}$$

\therefore no. of moles of solute = $m \times$ no. of kilograms solvent

$$= 1.30 \times 0.033 \text{ kg}$$

$$= 0.043 \text{ moles}$$

$$\text{MM} = \frac{\text{no. of grams solute}}{\text{no. of moles solute}}$$

$$= \frac{1.800 \text{ g}}{0.043 \text{ moles}}$$

$$= 42 \text{ g/mol}$$

أسئلة وتمارين

١- احسب الحجم بالملم المطلوب من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) ذي تركيز (0.280) مولار لتعطي (0.0525) مول من كبريتات الصوديوم.

(الإجابة = 188)

٢- يحتوي ماء البحر على (2.80%) من كلوريد الصوديوم (NaCl) فإذا كانت كثافة الماء هي 1.03 جرام/مل احسب التركيز بالمولارية لكلوريد الصوديوم؟

(الإجابة = 0.493)

٣- احسب الحجم بالمل من حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بنسبة (85.5%) بالوزن وكثافته (1.88) جم/مل المطلوب لتحضير 0.50 لتر بتركيز (2.50) مولار.

(الإجابة = 76 مل)

٤- إذا كانت ذوبانية الأكسجين عند درجة حرارة (25°C) هي (2.67×10^{-4}) مولار عند ضغط قدره (1.00) ضغط جوي (atm) احسب الذوبانية عند نفس درجة الحرارة ولكن عند ضغط (0.657) ضغط جوي وذلك باعتبار أن الكسر المولي للأكسجين في الهواء هو (0.209) عند درجتى الضغط المذكورتين.

(الإجابة = 1.75×10^{-4} مولار)

٥- أذيب مقدار 0.224 جرام من مادة عضوية مجهولة في 15.0 جرام سايكلوهكسان. فإذا كان ثابت درجة التجمد المولالية (K_f) يساوي 20.2°C وإذا كان المحلول يتجمد في درجة 4.00°C ودرجة تجمد المذيب سايكلوهكسان هي 6.50°C .

احسب الوزن الجزيئي للمجهول العضوي؟

(الإجابة = 120 g/mol)

٦- احسب درجة التجمد لمحلول مجهول حضر بإضافة 0.15 مول من كلوريد الكالسيوم (CaCl_2) لماء مقداره 165 جرام. ($k_f = 1.86 \text{ C}^\circ$).

(الإجابة = -5.1C).

٧- تم تحصيل بروتين الميوكلوبين (الوزن الجزيئي = 17000 جرام/مول) وذلك بإذابة 2.00 جرام في ماء ليعطي محلولاً قدره 50.0 مل احسب الضغط الأزموزي عند درجة 22°C .

(الحل = 43.3 mm Hg)

٨- احسب الوزن اللازم بالجرام لهيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 اللازم لتحضير 250.0 مل من المحلول ذي تركيز 0.1269 مولار؟

(الحل = 18.00)

٩- احسب المولالية لحمض الفسفوريك (H_3PO_4) إذا كان تركيزه (2.0M) وكثافته 1.10 جرام/مل؟

(الإجابة = 2.21)

١٠- يحتوي محلول حجمه 500 مل على 2.00 جرام من مادة مجهولة. فإذا كان الضغط الأزموزي عند درجة الحرارة 25.0°C هو 30.0 مم زئبق. احسب الوزن الجزيئي للمادة المجهولة بالجسم/مول.

(الإجابة = 2480)