تابع السوائل و المحاليل

Liquids and Solutions

إعداد

د/نور الهدى عبدالودود زيدان

أستاذ مساعد بقسم كيمياء وسمية المبيدات

كلية الزراعة – جامعة كفر الشيخ

تكوين المحاليل :

يتكون المحلول من مادتين – مثلا – عندما تنتشر احداهما بانتظام خلال الاخرى ، فنجد ان الغازات تمتزج مع بعضها باي نسب و ينتج عن ذلك الامتزاج تكون محلول متجانس تماما و يرجع ذلك الى ان جزيئات الغاز متباعدة و حركتها سريعة و قابلية انتشارها كبيرة . و تنطبق جميع قوانين الغازات على محاليل الغازات ، حيث تتبع سرعة انتشار الغازات قانون جراهام كما ان الضغط الكلي للمحلول الغازي يتبع قانون دالتون للضغوط الجزيئية .

و تتكون المحاليل السائلة باذابة غاز في سائل او صلب في سائل او سائل في سائل اخر . و بعض المواد مثل السكر او الملح تذوب بسرعة و سهولة في الماء و بعضها لا يذوب الا بنسبة قليلة كالايثر و غاز ثاني اكسيد الكربون ، و تعرف بانها شحيحة الاذابة او قليلة الاذابة ، و البعض الاخر لا يذوب في الماء كالدهنيات التي يمكن اذابتها في سوائل اخرى مثل الكحول ، و تعتمد قابلية الاذابة على طبيعة المذاب و طبيعة المذيب بصفة اساسية .

و المحاليل الصلبة ذات اهمية عملية كبيرة نظرا لانها تكون جزءا كبيرا من طائفة المواد المعروفة بالسبائك (alloys) . و السبيكة عبارة عن اتحاد عنصرين او اكثر لها خواص فلزية فالفضة الاسترلينية عبارة عن سبيكة مكونة من محلول صلب لنحاس في فضة .

أولا محاليل الغازات في السوائل :-

عند وجود غاز في تلامس مع سائل عند درجه حراره معينه فان الغاز يذوب في السائل الي حد معين يعتمد علي العوامل الاتيه :

أ – طبيعه الغاز . ب- طبيعه السائل . ج- الضغط . د- درجه الحراره .

أ ، ب – طبيعه الغاز والسائل :-

اكثر الغازات ذوبانيه هي تلك التي تتفاعل مع السائل مثل غازي كلوريد الهيدروجين HCl ، والنشادر NH 3 . وبالنسبه لغازات اخري تعتمد الذوبانيه علي سهوله اساله الغاز . فالغازات سهله الاساله مثل CO2 ، SO2 تذوب الي حد ما في المذيبات السائله المعروفه . والغازات صعبه الاساله مثل O2 ، N2 ، H2 ، He هي اقل الغازات ذوبانيه في السائل (الماء) .

والجدول التالى يوضح ذوبان بعض الغازات فى الماء عند ٢٠م وضغط ١ جوى :

Solubilities of Gases in Water at 20° C, with 1 atm Gas Pressure

Gas	Solubility (*M*)
N_2	0.69×10^{-3}
CO	1.04×10^{-3}
O_2	1.38×10^{-3}
Ar	1.50×10^{-3}
Kr	2.79×10^{-3}

ج- تاثير الضغط علي ذوبانيه غاز في سائل :-

وجد عمليا ان ذوبان غاز متوسط الذوبان في سائل ما يزيد بزياده الضغط الجزئي للغاز فوق المذيب ويقل بارتفاع درجه الحراره . وينص قانون هنري **Henry's law** علي ان " تركيز الغاز في السائل يتناسب طرديا مع الضغط الجزئي للغاز عند درجه حراره ثابته بشرط عدم تفاعل الغاز مع السائل "

ويعبر عن هذا القانون رياضيا كما يلي :

$$\frac{M}{P} = K \quad \text{او} \quad m = KP$$

m & P

حيث m = كتله الغاز المذاب في وحده الحجوم من السائل .

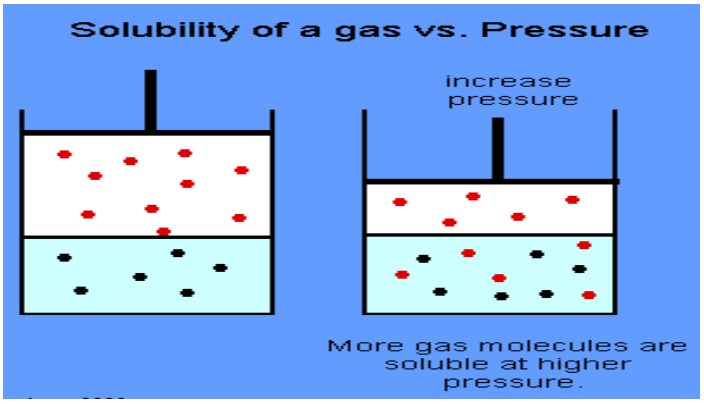
P = ضغط الغاز المتزن مع المحلول،

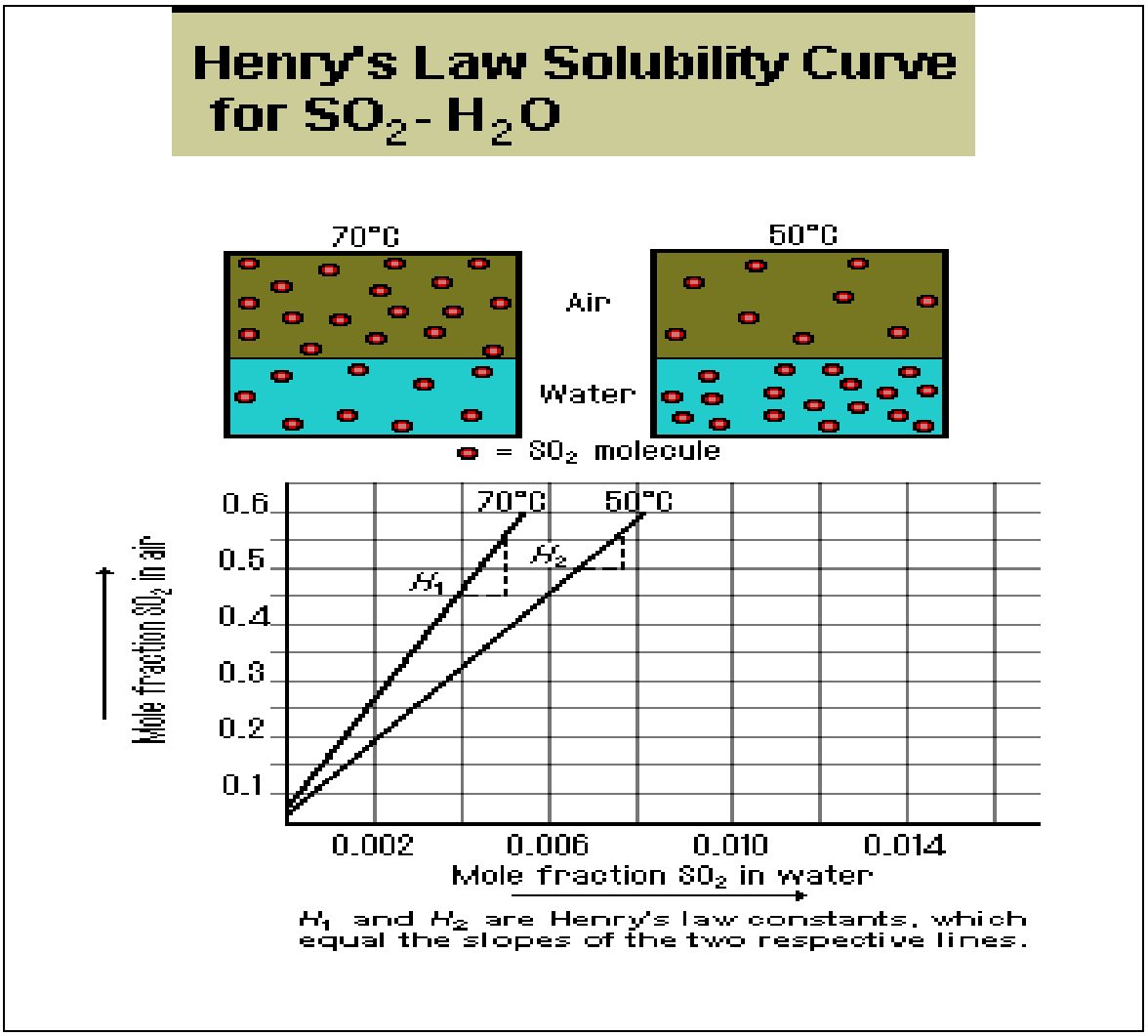
K = ثابت التناسب. وتعتمد قيمته علي طبيعه كل من الغاز ، السائل ودرجه الحراره ، والوحدات التي يعبر بها عن الضغط او التركيز .

والأشكال الأتيه توضح قانون هنرى

Pressure and Solubility of Gases

The solubility of a gas in a liquid is proportional to the pressure of the gas over the solution (***Henry's law***).





ويمكننا وضع صيغه اخري لقانون هنري بدلاله حجم الغاز الذائب وهي " عند ثبوت درجه الحراره . فان حجم الغاز الذائب ثابت دائما عند أي ضغط ، أي لا يعتمد علي ضغط الغاز فوق سطح السائل " .

فنفرض ان m1 ، d1 ، v1 تمثل كتله (وزن) وكثافه وحجم الغاز الذائب في كميه ثابته من السائل عند ضغط P1 وكذلك m1 ، d1 ، v1 تمثل كتله (وزن) وكثافه وحجم الغاز الذائب في نفس كميه السائل عند ضغط P2

.

. . حسب قانون هنري :

$$\frac{m_1}{P_1} = \frac{m_2}{P_2}$$

ولكن

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{P_1}{P_2}$$

. .

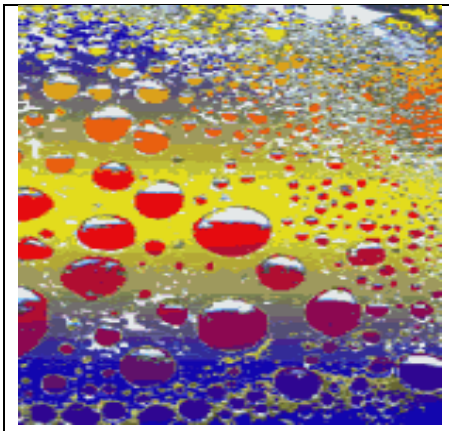
$$\frac{m_2}{d_2} = \frac{m_1}{d_1}$$

أو $v_2 = v_1$

أي ان حجم الغاز المذاب ثابت عند الضغوط المختلفه .

قانون هنرى والمشروبات الغازيه Henry's Law & Soft Drinks

تحتوى المشروبات الغازيه على ماء مكربن carbonated water (ثانى أكسيد كربون مذاب فى الماء) ، وتوضع هذه المشروبات فى عبوات تحت ضغط من CO_2 أكبر من ١ جوى ، عند فتح العبوه ينخفض ضغط CO_2 وكذلك ينخفض ذوبانه وفقاً لقانون هنرى ، لذلك تنطلق فقاعات CO_2 وتهرب من المحلول .



إذا علمت أن ذائبيت غاز النيتروجين النقعلى درجة حراره 25^oC وضغط 1.00 atm هى 6.8 x 10-4 mol/L ، فما هى ذائبيته تحت atmospheric conditions إذاكان الضغط الجزئي للنيتروجين هو 0.78 atm ؟

الحل

الخطوه الأولى : نجد قيمة الثابت "k" للنيتروجين على درجة حراره 25^oC

$$k = \frac{c}{P} = \frac{6.8x10^{-4}M}{1.00\ atm} = 6.8x10^{-4}M\ atm^{-1}$$

الخطوه الثانيه : نستخدم هذا الثابت فى إيجاد الذوبانيه للنيتروجين (التركيز) عندما يكون الضغط **0.78 atm**

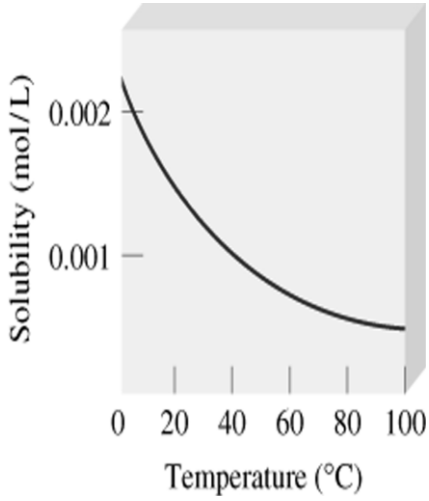
$$c = kP = (6.8x10^{-4}M\ atm^{-1})(0.78\ atm) = 5.3x10^{-4}M$$

د – تاثير درجه الحراره علي ذوبانيه غاز في سائل :-

تقل ذوبانيه الغاز بزياده درجه الحراره وذلك لزياده الحركه الانتقاليه لجزيئات الغاز في السائل وتزداد قدرتها علي الهرب . واغلب الغازات تطرد تماما بتوالي التسخين عند نقطه الغليان .

والأشكال الأتيه توضح ذلك :

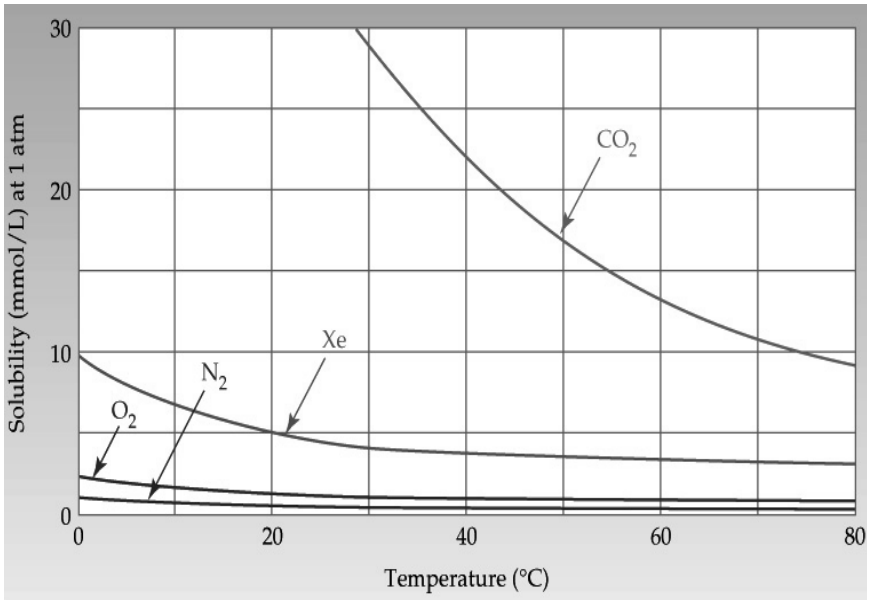
Gas solubility and temperature



solubility usually decreases with increasing temperature

Temperature & the Solubility of Gases

The solubility of gases DECREASES at higher temperatures



طرق التعبير عن ذوبانيه الغاز :

١- الكسر الجزئي :

طبقا لقانون هنري فان الكسر الجزئي للغاز في السائل يتناسب طرديا مع ضغط الغاز . واذا علم الكسر الجزئي لغاز في سائل عند ضغط معين فانه يمكن حساب كسره الجزئي في المحلول عند ضغوط اخري .

ويعبر عن الذوبانيه بالنسبه المئويه للمول وهي تساوي الكسر الجزئي × 100 .

٢- معامل الذوبانيه (S) :

وهو النسبه بين حجم الغاز عند ظروف التجربه الي حجم السائل وحسب قانون هنري . فان حجم الغاز المذاب لا يعتمد علي ضغط الغاز وبالتالي لاتعتمد (S) علي الضغط ولكنها تختلف بتغير درجه الحراره.

٣ – معامل الامتصاص :-

هو النسبه بين حجم الغاز معدلا عند (S . T . P) (أي معدل الضغط ودرجه الحراره) المذاب عند ضغط واحد جو الي حجم المذيب السائل . ولكن حجم الغاز عند (S . T . P) يتناسب مع عدد مولات الغاز وطبقا لقانون هنري فان عدد مولات الغاز المذابه تتناسب مع الضغط . وبالتالي فان بمعرفه حجم الغاز معدلا عند (S . T . P) والمذاب عند واحد جو . يمكننا حساب الحجم المعدل المذاب عند أي ضغط ومن تعريف معامل الذوبانيه ، فان حجم الغاز المذاب عند ظروف التجربه لا يعتمد علي ضغط الغاز . وتمثله المعادله

$$\mathbf{Vg = SV_L}$$

حيث V_g = حجم الغاز المذاب .

S = معامل الذوبانيه عند درجه حراره التجربه.

V_L = حجم السائل.

وحجم الغاز المذاب معدلا الي (S .T . P) يتناسب مع ضغط الغاز أي ان:

$$\mathbf{Vg\ (S\ .T\ .P) = \acute{\alpha}\ .V_L\ .P}$$

حيث V_g (S .T . P) = حجم الغاز المذاب عند معدل الضغط ودرجه الحراره

ά = معامل الذوبانيه عند درجه حراره التجربه.

VL = حجم السائل.

P = ضغط الغاز بالجو.

ثانيا : محاليل السوائل في السوائل :-

(أ) محاليل السوائل عديمه الامتزاج :-

وهنا لا يذوب أي من السائلين المكونين لهذا المحلول في الاخر باي نسبه بحيث يتكون مخلوطهما من طبقتين منفصلتين بينهما حد فاصل مثل البنزين – الماء ، والماء – زيت كبد الحوت . فاذا رج المخلوط الاخير بشده يتكون ما يسمي بالمستحلب وهو عباره عن قطرات دقيقه من احدهما في الاخر .

(ب) محاليل السوائل تامه الامتزاج :-

عندما يكون هناك مخلوط من سائلين يمتزجان تماما مع بعضهما في اناء مغلق فان الفراغ فوقهما يحتوي علي بخاري السائلين ويكون الضغط الجزئي لكل سائل معتمد علي تركيزه في المحلول . ويكون الضغط البخاري الكلي مساويا لمجموع الضغطين الجزيئيين لبخاري السائلين .

- وتقسم المحاليل تامه الامتزاج الي :

١- المحاليل المثاليه .

٢- المحاليل غير المثاليه .

١- المحاليل المثاليه :-

وهي محاليل السائلين تامي الامتزاج بجميع النسب . وعندما يكون المحلول في حاله اتزان مع البخار . فان الضغط البخاري الكلي (P) فوق السائل سوف يساوي مجموع الضغطين البخارين الجزئيين للمكونين

$$P = P_A + P_B$$

يمكن بسهوله تحديد الضغط البخاري الجزئي لكل مكونه في محلول مثالي باستخدام قانون راؤولت**Raoult's Law** الذي ينص علي ما يلي " عند درجه حراره ثابته يتناسب الضغط البخاري الجزئي **Partial pressure** لمكونه في المحلول تناسبا طرديا مع كسرها الجزئي **mole fraction** في المحلول " .

أي ان : $P_A \propto X_A$ ..... (1)

$$P_A \propto \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$P_A = \text{ثابت} \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$P_A = \text{ثابت} \cdot X_A \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

فاذا كان n_B = صفر أي ان المحلول يشتمل فقط علي السائل A فان قيمه الثابت في المعادله (2) يساوي الضغط البخاري للسائل النقي A وهو P_A° وتصبح المعادله (2) كما يلي :

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

وحيث ان P_A° يساوي مقدار ثابتا بالنسبه للسائل النقي A .

وكذلك ان P_B° يساوي مقدار ثابتا بالنسبه للسائل النقي B .

بالتعويض في المعادله (2) نجد ان

$$P_A = P_A^{\circ} \cdot X_A \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

$$P_B = P_B^{\circ} \cdot X_B \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

أي الضغط البخاري الجزئي لاي مكونه يساوي الضغط البخاري لتلك المكونه في الحاله النقيه مضروبا في الكسر الجزئي .

وبذلك يكون الضغط البخاري الكلي P للمحلول هو :

$$P = P_A + P_B = P_A^{\circ} \cdot X_A + P_B^{\circ} \cdot X_B \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

وحيث ان مجموع الكسرين الجزئيين = واحد صحيح أي

$$X_A + X_B = 1$$

أي ان :

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

.

. . $X_A = 1 - X_B$

وبذلك يمكن كتابه المعادله (5) كما يلي :-

$$P = P_A^{\circ} (1 - X_B) + P_B^{\circ} . X_B = P_A^{\circ} X_B + P_B^{\circ} X_B$$

$$P = (P_B^{\circ} - P_A^{\circ}) X_B + P_A^{\circ} \quad ..... \quad (6)$$

وبالمثل فانه يمكن ايضا من العلاقه التاليه :

$$X_B = 1 - X_A$$

وبالتعويض في المعادله (5) نحصل علي الصيغه التاليه :-

$$P = (P_A^{\circ} - P_B^{\circ}) X_A + P_B^{\circ} \quad ..... \quad (7)$$

وتعطي المعادله (6) ، (7) قيمه الضغط البخاري الكلي فوق المحلول بمعرفه الضغطين البخاريين للمكونتيين النقيتين ، والكسر الجزئي لاحدي المكونتين .

توضيح معادله (7)

$$P = P_A + P_B$$

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

$$\therefore X_B = 1 - X_A$$

$$\therefore P = P_A \circ X_A + P_B \circ (1 - X_A)$$

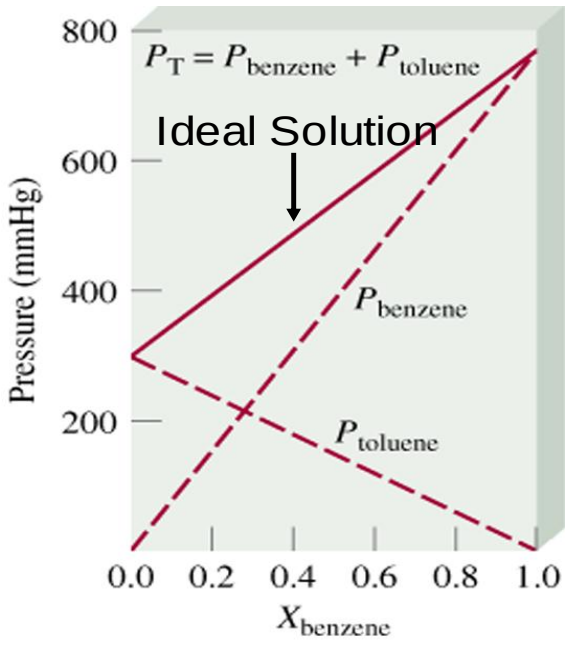
$$= P_A \circ X_A + P_B \circ - P_B \circ X_A$$

$$= P_B \circ - X_A (P_A \circ + P_B \circ)$$

$$P = (P_A \circ - P_B \circ) X_A + P_B \circ$$

ويتبين عمليا ان عددا من المحاليل الثنائيه تتبع قانون راؤولت مثل : البنزين – الطولون ، بروميد الايثلين – كلوريد الايثلين ، ن هكسان – ن هيثان .

واختصاراً لماسبق انظر الشكل التالى :



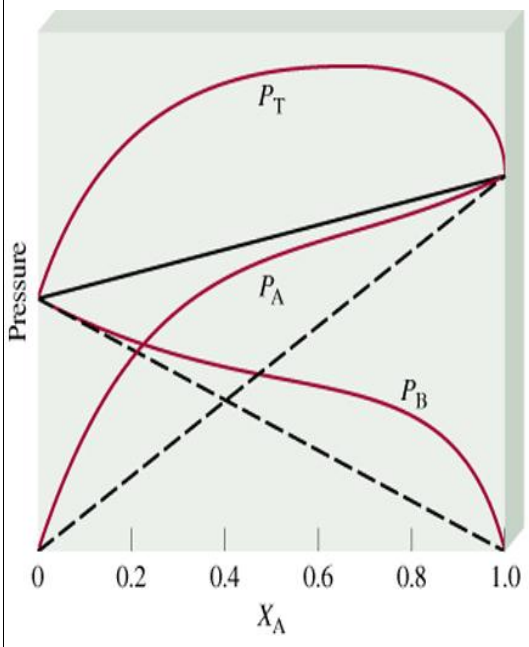
$$P_A = X_A P^0_A$$

$$P_B = X_B P^0_B$$

$$P_T = P_A + P_B$$

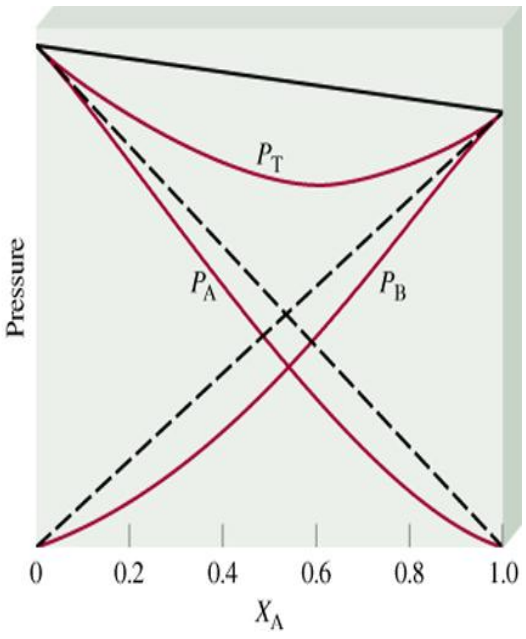
$$P_T = X_A P^0_A + X_B P^0_B$$

P_T is greater than predicted by Raoults's law



Force A-B < Force A-A & Force B-B

P_T is less than predicted by Raoults's law



Force A-B > Force A-A & Force B-B

امثلة

- أذيب 75 grams من السكروز C12H22O11 فى 180 g من الماء ، أحسب الانخفاض فى الضغط البخارى the vapor pressure lowering للمحلول الناتج عند درجة حراره 27°C إذا علمت أن الضغط البخارى للماء النقى عند نفس درجة الحراره هو 26.7 torr (افترض أن المحلول مثالى)

الحل

$$n_{Suc} = 75.0 g Suc \frac{1 mol \quad Suc}{342.3 g \quad Suc} = 0.219 mol$$

$$n_{Water} = 180 g Water \frac{1 mol \quad Water}{18 g \quad Watyer} = 9.99 mol$$

$$X_{Water} = \frac{n_{water}}{n_{Water} + n_{Uc}} = \frac{9.991}{9.991 + 0.2191} = 0.978541$$

$$P_{Water} = P^0_{Water} X_{Water} = 26.7 torr \quad X\ 0.97854 = 26.13$$

Vapor Pressure Lowered = 26.7-26.1= 0.6

- محلول مكون من خلط **52.1 g** من كلوريد البروبيل **C3H–Cl,** و **38.4 g** من بروميد البروبيل**C3H–Br** . ما هو الضغط البخارى لكلوريد البروبيل فى المحلول عند درجة حراره **25°C** إذا علمت أن الضغط البخارى لكلوريد البروبيل النقى هو **347 torr** عند درجة حراره **25°C** و لبروميد البروبيل النقى **133 torr** عند نفس درجة الحراره (افترض أن المحلول هو محلول مثالى)

الحل

$$n_{CP} = 52.1g \quad CP \frac{1 \quad mol \quad CP}{78.54g \quad CP} = 0.6633$$

$$n_{CB} = 38.4\,g \quad CB \frac{1 \quad mol \quad CB}{122.99g \quad CB} = 0.312$$

$$X_{PC} = \frac{n_{PCr}}{n_{PC} + n_{PB}} = \frac{0.6633}{0.6633 + 0.3122} = 0.67996$$

$$P_{PC} = P^0_{PC} X_{PC} = 347\,X\,0.679964 = 235.95 = 236 Torr$$

- محلول يتكون من 0.450 mole من البينتان ,C"H12 و 0.250 mole من السيكلوبنتان C"H10. ما هو الكسر الجزيئى للسيكلوبنتان إذا علمت أن الضغط البخارى للبينتان هو 451 torr عند درجة حراره 25°C و للسيكلوبنتان 321 torr عند نفس درجة الحراره (افترض أن المحلول هو محلول مثالى)

الحل

$$P_{Pen} = P^0_{Pen} X_{Pen} = .450\,X\,451 = 202.95$$

$$P_{CPen} = P^0_{CPen} X_{CPen} = 0.250\,X\,321 = 80.25$$

$$n = \frac{PV}{RT}; n_{Pen} = \frac{P_{Pen}V}{RT}; n_{CPen} = \frac{P_{CPen}V}{RT}$$

$$X_{CPen} = \frac{n_{CPen}}{n_{CPen} + n_{Pen}} = \frac{\frac{P_{CPen}V}{RT}}{\frac{P_{CPen}V}{RT} + \frac{P_{Pen}V}{RT}} = \frac{P_{CPen}}{P_{CPen} + P_{Pen}}$$

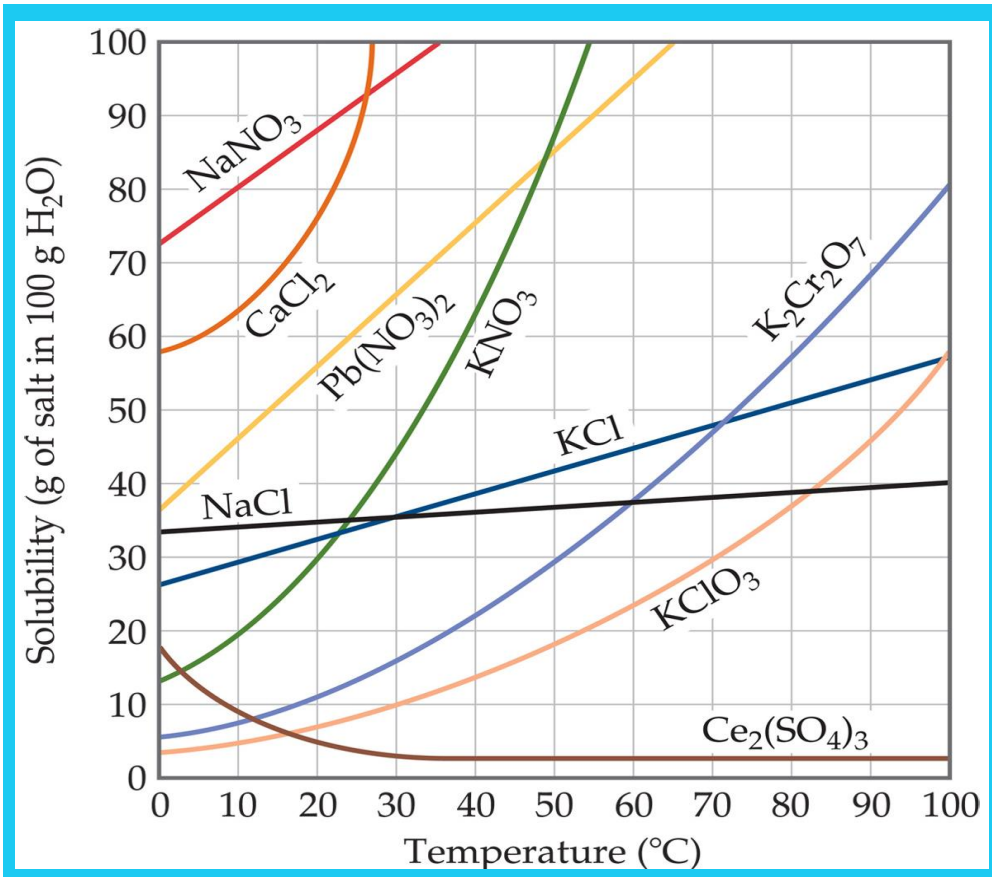
$$P_{CPen} = \frac{80.25}{80.25 + 202.95} = 0.283$$

٢ – المحاليل غير المثاليه :-

عندما يختلف جذب جزيئات السائل A لجزيئات السائل B عن جذب جزيئات A كل منهما للاخر . وكذلك جذب جزيئات B كل منهما للاخر فان المحاليل في هذه الحاله تكون غير مثاليه ويحدث حيود عن قانون راؤولت مثل الهكسان الحلقي – رابع كلوريد الكربون ، الاسيتون – ثاني كبريتيد الكربون ، الكحول الاثيلي – الماء ، الكلورفورم – الاسيتون ، ماء – حمض الهيدروكلوريك ، الماء – حمض النيتريك .

ثالثا محاليل الصلبه في السوائل :

بصفه عامه نجد أن ذوبان ماده صلبه في سائل يزداد بزيادة درجة الحراره كما يتضح من الشكل التالى : .



عندما تذاب ماده صلبه في سائل فان هذا السائل (المذيب) يكتسب خواص تعرف الخواص المجمعه **Colligative Properties** هي التي تعتمد علي عدد الجسيمات (الجزيئات او الايونات) الموجوده في المحلول ولا تعتمد علي طبيعه هذه الجسيمات وفيما يلي الخواص المجمعه وهي :

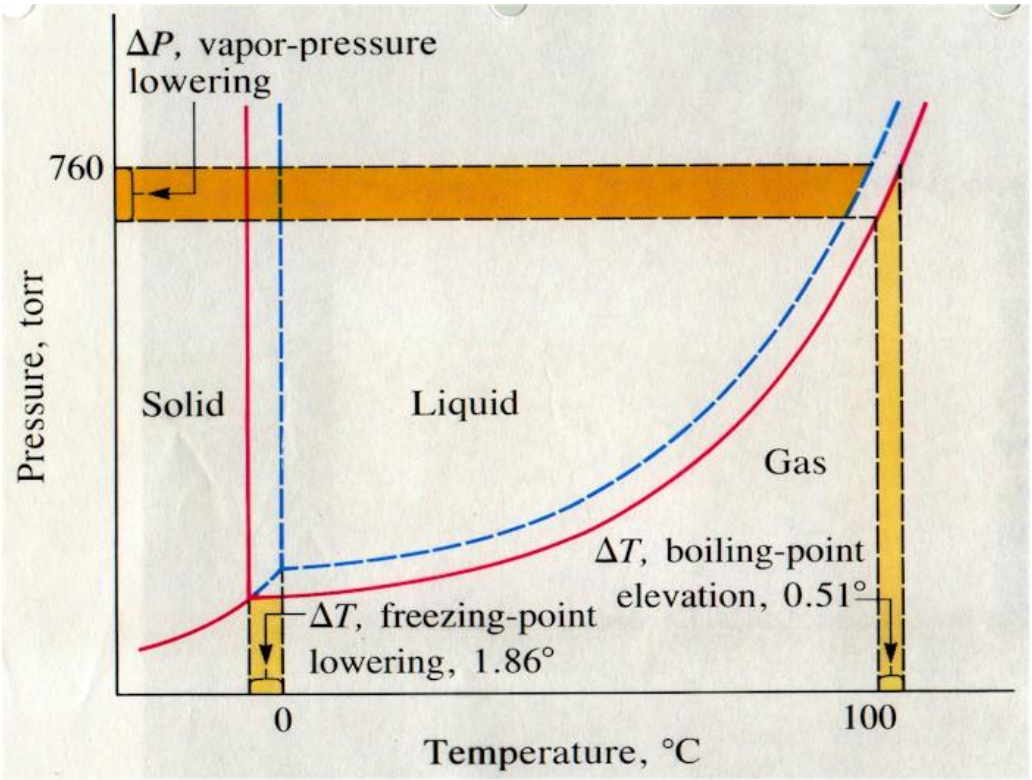
١- الانخفاض في الضغط البخاري **Lowering the Vapor Pressure** .

٢- الارتفاع في درجه الغليان **Boiling-Point Elevation**.

٣-الانخفاض في درجه التجمد **Freezing-Point Depression.**

٤-الضغط الاسموزي **Osmosis** .

أنظر الشكل التالى :



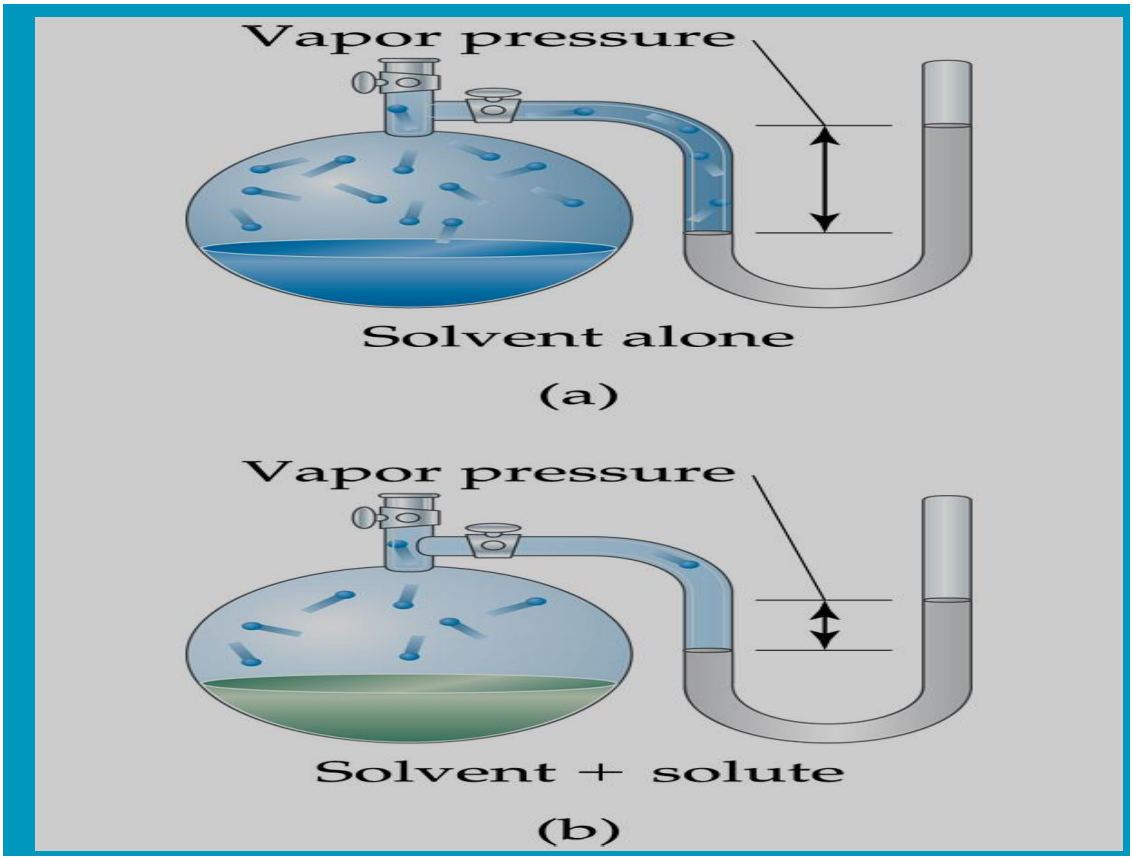
فعند إذابة مادةٍ ما في سائل ، يحدث انخفاض في الضغط البخاري للسائل نتيجة لقوى التجاذب التى تنشأ بين جزيئات السائل وجسيمات المذاب .

ونتيجة لهذا الانخفاض في الضغط البخاري للسائل يحدث ارتفاع في درجة غليانه وانخفاض في درجة تجمّده.

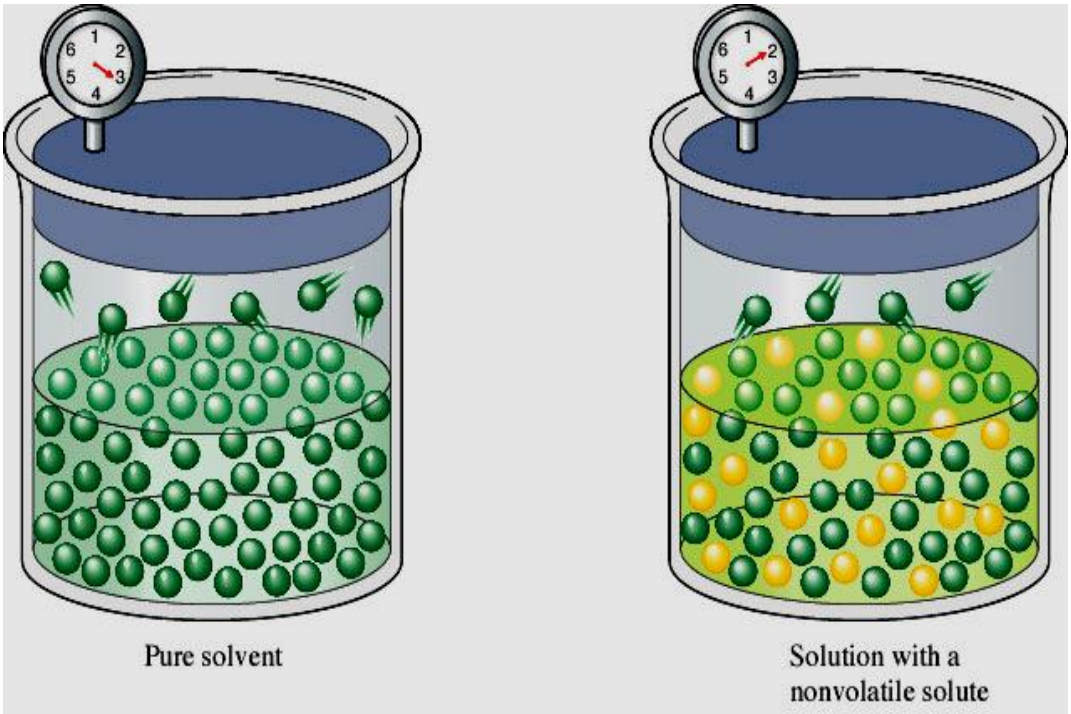
١- الانخفاض في الضغط البخاري Lowering the Vapor Pressure :

لكل سائل نقى ضغط بخاري معين عند ثبوت درجة الحرارة.

لكن ماذا يحدث عند إذابة مادة غير متطايرة وغير إلكتروليتية في مذيب سائل ؟ فى هذه الحالة يقل الضغط البخاري للمحلول عن الضغط البخاري للسائل النقي عند الدرجة نفسها ، ويرجع ذلك إلى أن بعض جسيمات المذاب تحل محل بعض جزيئات المذيب ، وبالتالي نجد أن هناك عددا أقل من جزيئات المذيب على سطح المحلول التي يمكنها الانطلاق إلى الحالة الغازية ، ولذا يقل الضغط البخاري للمحلول فى هذه الحالة عن الضغط البخاري للسائل النقي (أنظر الشكل الأتى) .



Vapor Pressure Lowering



The presence of a non-volatile solute means that fewer solvent particles are at the solution's surface, so less solvent evaporates!

وقد أثبتت التجارب أن " النقص في الضغط البخاري للسائل المذيب في المحلول يتناسب طرديا مع عدد جسيمات (جزيئات أو أيونات) المادة المذابة في كمية معينة من المذيب " . ولذلك كلما زاد تركيز المادة المذابة غير المتطايرة يزيد الانخفاض فى الضغط البخاري للمحلول.
أي أنه عند درجة حرارة معينة يكون الضغط البخاري للسائل النقي أكبر من الضغط البخاري للمحلول المخفف ، وهذا بدوره أكبر من الضغط البخاري للمحلول المركز.

قام العالم راؤولت بدراسة العلاقة بين التغير فى تركيز المحلول الثنائي والتغير في الضغط البخاري له وتوصل إلى علاقة بينهما سميت بقانون راؤولت Raoult's Law (تحدثنا عنه من قبل) .

ويعرف قانون راؤولت بأنه " عند إذابة مادة غير متطايرة وغير إلكتروليتية في مذيب سائل ، يكون الضغط البخاري للمذيب فوق المحلول (P_A) عند ثبوت درجة الحرارة مساويا حاصل ضرب تركيز المذيب بالكسر الجزيئي(X_A) في الضغط البخاري للمذيب النقي ($P°_A$)

أي أن

$P_A = X_A P°_A$

P_A = vapour pressure of solvent A above the solution

X_A = mole fraction of the solvent A in the solution

$P°_A$ = vapour pressure of pure solvent A

وعند إذابة سائل A في سائل B لتكوين محلول تام الامتزاج من A ، Bيكون لكل سائل منهما في المحلول ضغط بخاري أقل من ضغطه البخاري وهو في حالته النقية ، ويسمي الضغط البخاري لكل سائل في المحلول بالضغط البخاري الجزئي للسائل فى المحلول.

وقد تمكن العالم راؤول من حساب الضغط البخاري الجزئي لكل سائل في المحلول بالعلاقة التالية:

الضغط البخاري الجزئي للسائل A في المحلول يتم حسابه بالعلاقة:

$$\mathbf{P_A = X_A \cdot P°_A}$$

الضغط البخاري الجزئي للسائل B في المحلول يتم حسابه بالعلاقة:

$$P_B = X_B \cdot P°_B$$

حيث X_A تركيز السائل A بالكسر الجزيئي في المحلول .

X_Bتركيز السائل B بالكسر الجزيئي في المحلول .

$P°_A$ الضغط البخاري للسائل A في حالته النقية.

$P°_B$ الضغط البخاري للسائل B في حالته النقية.

والضغط البخاري الكلي للمحلول = مجموع الضغوط البخارية الجزئية لمكوناته . أي أن

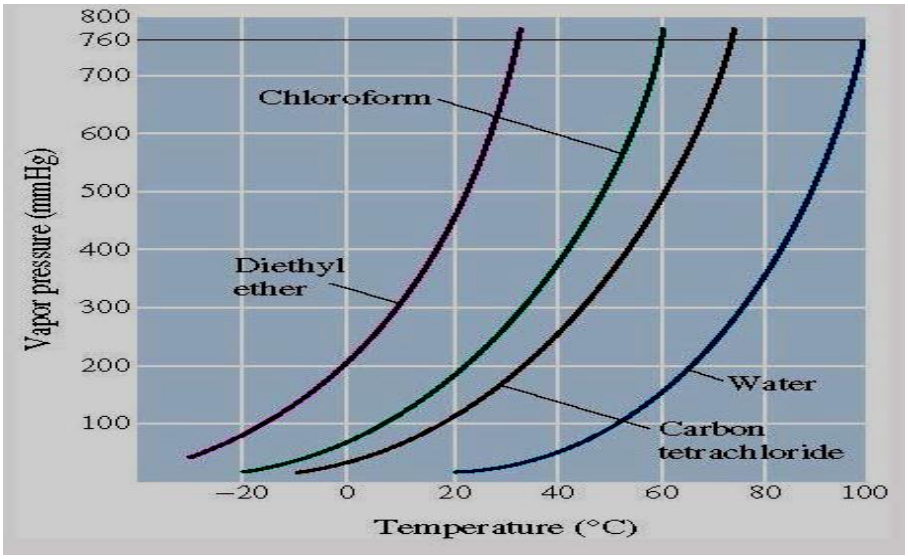
$$P_T = P_A + P_B$$

وطبقاً لقانون راؤولت فان :

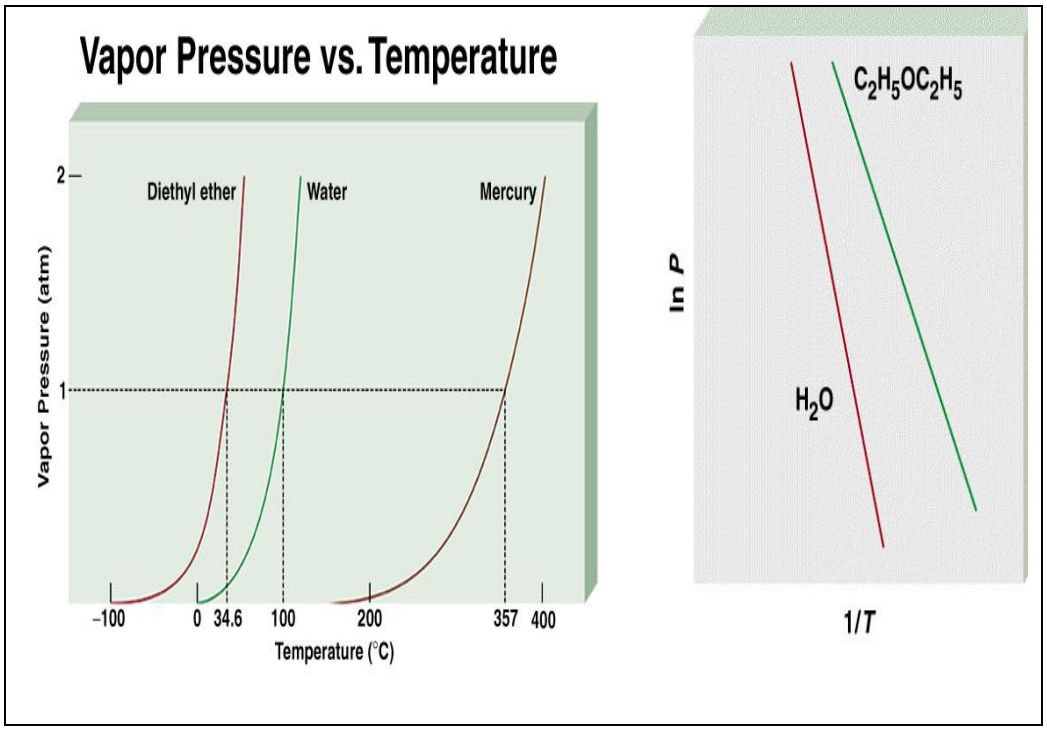
$$P_T = X_A P°_A + X_B P°_B$$

وينطبق قانون راؤولت على المحاليل المثالية كما ذكرنا سابقاً ، ويعرف المحلول المثالي بأنه:
"المحلول تام الامتزاج الذي لا يحدث عند خلط مكوناته أي تغيرات حرارية ، ويكون حجمه مساويا تماما لمجموع حجوم مكوناته "
يعتمد الضغط البخارى لسائل على درجة الحراره ،حيث يزداد الضغط البخارى لسائل بارتفاع درجة الحراره كما يتضح من الشكل التالى :

Variation of vapor pressure with temperature.



As the temperature increases, the kinetic energy of the molecular motion becomes greater, and vapor pressure increases.



وفيما يلى أعزائى الطلبه والطالبات سوف نشح ما سبق بصوره أكثر وضوحاً :

اذا كان لدينا محلول يحتوي X_1 كسر جزئي من المذيب و X_2 كسر جزئي من المذاب وكان P° هو الضغط البخاري للمذيب النقي ، P هو الضغط البخاري للمذيب فوق المحلول . وطبقا لقانون راؤولت :

$$P = P^\circ . X1 \quad \text{.....} \quad (1)$$

ونظرا لانه يمكن اهمال الضغط البخاري للمذاب . فانه يمكن اعتبارا ان المعادله (1) تعطي الضغط البخاري الكلي للمحلول .

وحيث ان X_1 دائما اقل من الواحد الصحيح فان P يجب ان تكون دائما اقل من P° وبذلك يكون المقدار :

$$\Delta P = P^\circ - P$$

عباره عن الانخفاض في الضغط البخاري وبالتعويض في المعادله (1)

.

$$\therefore \Delta P = P^\circ - P^\circ . X_1$$

$$\Delta P = P^{\circ} (1 - X_1)$$

وحيث ان :

$$X_2 = 1 - X_1$$

فان :

$$\Delta P = P^{\circ} . X_2$$

ومنها نجد ان :

$$X_2 = \Delta P / P^{\circ} \quad ..... \quad (2)$$

ويعرف المقدار $\Delta P / P^{\circ}$ بالانخفاض النسبي في الضغط البخاري . وتوضح المعادله (2) ان الانخفاض النسبي في الضغط البخاري = الكسر الجزئيس للمذاب .

أي ان الانخفاض النسبي في الضغط البخاري يعتمد فقط علي التركيز او علي عدد جسيمات المذاب . وبذلك فانه يعتبر خاصيته من الخواص المجمعه .

وحيث ان :

$$X2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2} \quad ..... \quad (3)$$

حيث ان n_1 ، n_2 عدد الجرامات الجزئيه للمذيب والمذاب .

W_1 ، W_2 الاوزان بالجرامات للمذيب والمذاب .

M_1 ، M_2 الاوزان الجزئيه للمذيب والمذاب .

ونستنتج من المعادلتين (2) ، (3) ان :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2} \quad ..... \quad (4)$$

وتستخدم المعادله (4) في تعين الوزن الجزئي للمذاب

وفي المحاليل المخففه جدا يمكن اهمال W2 / M2 في مقام الطرف الايمن من المعادله والتي تختصر بذلك الي الصوره التاليه :

$$\frac{\Delta P}{P^{\circ}} = \frac{W_2 \cdot M_1}{W_1 \cdot M_2} \quad \text{..... (5)}$$

مثال (١) :

ما هو الضغط البخارى the vapor pressure لمحلول محضر بإذابة 158.0 g من السكروز فى 641.6 g ماء على درجة حراره 25 ºC علماً بان الضغط البخارى للمذيب النقى (الماء النقى)على نفس درجة الحراره هو 23.76 mmHg وأن الوزن الجزيئى للسكروز هو (MW=342.3 g/mol) .

الحل

Mol sucrose = (158.0 g)/(342.3 g/mol) = 0.462 mol

Mol water = (641.6 g)/(18 g/mol) = 35.6 mol

$$X_{\text{water}} = \frac{\text{mol water}}{(\text{mol water}) + (\text{mol sucrose})} = \frac{35.6}{35.6 + 0.462} = 0.987$$

Psol'n = *X*water *P* °water = (0.987)(23.76 mm Hg)

= 23.5 mm Hg

مثال (٢) :

عند درجة حراره 25 ºC ،إذا كان الضغط البخارى للبنزين النقى هو 0.1252 atm . وعند إذابة 6.4 g من النافثالين ($C_{10}H_8$) naphthalene فى 78.0 g من البنزين . ما هو الضغط البخارى للبنزين فوق المحلول

الحل

The vapor pressure of pure benzene is 0.1252 atm, meaning that

$$P_1^o = 0.1252 \text{ atm}$$

The number of moles of each component of the solution is:

$$\text{moles of benzene} = \frac{78.0 \text{ g}}{78.0 \text{ g/mol}} = 1.0 \text{ mol}$$

$$\text{moles of naphthalene} = \frac{6.4 \text{ g}}{128.17 \text{ g/mol}} = 0.0499 \text{ mol}$$

Thus, the mole fraction of solvent (benzene) is

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1.00 \text{ mol}}{1.00 \text{ mol}_0.0499 \text{ mol}} = 0.9525$$

By Raoult's law, the vapor pressure of benzene above the solution is

$$P_1 = X_1 P_1^o = 0.9525 \times 0.1252 \text{ atm} = 0.119 \text{ atm}$$

٢- الارتفاع في درجه الغليان Boiling-Point Elevation :

نقطة الغليان لمادة هى درجة الحررة التى تتغير فيها من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية خلال كل جزء من أجزاء السائل. ويمكن أن يتحول السائل إلى غاز في درجة حرارة أقل من درجة حرارة الغليان خلال عملية التبخر. وعمومًا فإن التبخر ظاهرة سطحية والتى تتبخر فيها جزيئات السائل القريبة من سطح الغاز/السائل. الغليان على الناحية الأخرى هو عملية تتم لكل الجزيئات في أي مكان في السائل يحدث له تبخر، وينتج من ذلك فقاعات بخار.

الهيليوم هو أقل العناصر في درجة الغليان. وأكثر العناصر في درجة الغليان هو الرينيوم. حيتث تتعدى درجة حرارة غليانه هو والتنجستين ٥٠٠٠ كلفن في الضغط القياسي، ونظرا لصعوبة قياس ذلك بدقة فإنه لا يعرف بدقة ما إذا كان الرينيوم أو التنجستين له درجة حرارة غليان أعلى.

نقطة الغليان هى الدرجة التى يكون عندها ضغط البخار للمادة مساويا للضغط الجوى. وعلى هذا فإن درجة الغليان تعتمد على الضغط. وغالبا ما يتم نشر نقط الغليان التى يتم قياسها في الضغط القياسي (١٠١٣٢٥ بسكال أو ١ ضغط جوي). وفى الإرتفاعات الأعلى حيث يكون الضغط الجوى أقل، تقل أيضا نقط الغليان. وتزيد نقط الغليان بزيادة الضغط حتى الوصول إلى النقطة الحرجة حيث تتساوى عندها خواص السائل والغاز. ولا يمكن زيادة نقطة الغليان عن النقطة الحرجة. كما أن نقطة الغليان تقل بتقليل الضغط الجوى حتى الوصول إلى النقطة الثلاثية. ولا يمكن تقليل نقطة الغليان عن هذه النقطة.

عملية التحول من سائل إلى غاز تتطلب كمية من الحرارة تسمى الحراة الكامنة للتبخر. وبزيادة كمية الحرارة الواقعة على أى سائل عن نقطة الغليان ، فإن هذه الحرارة تستخدم في تحويل حالة المادة السائلة إلى غازية ، وعلى هذا فإن درجة حرارة المادة تظل كما هى على الرغم من زيادة الحرارة الواقع تحتها السائل . كما أن كلمة كامن (latent) هى لاتينية الأصل وتعنى مختبئ ، وهنا تعنى أن الحرارة التى تضاف لا تظهر في شكل زيادة درجة حرارة السائل . ونظرا لأن زيادة الحرارة

الواقعة على السائل لا تحدث تغيير في درجة حرارته فإن المحتوى الحرارى للسائل يكون لا نهائي عند نقطة الغليان.

وبالحديث عن التفاعلات البين جزيئية ، فإن نقطة الغليان تمثل النقطة التى تكتسب فيها جزيئات السائل الطاقة اللازمة للتغلب على قوى الجذب البين جزيئية المختلفة والتى تربط الجزيئات بالسائل (مثل قوى الجذب ثنائيةالقطب-ثنائية القطب ، قوى الجذب ثنائية القطب-اللحظية ثنائية القطب الحثية ، الرابطة الهيدروجينية) وعلى هذا فإن نقطة الغليان تعبر عن مقدار قوى الجذب .

نقطة الغليان للماء ١٠٠ °C أى ٢١٢ °F في ظروف الضغط القياسية . وعلى قمة جبل إفرست يكون الضغط مساويا ٢٦٠ mbar تقريبا ، وتكون نقطة الغليان ٦٩ °C .

وبتعبير أكثر دقة طبقا لمفاهيم الثيرمو دينامكس ، فإن نقطة الغليان الطبيعية للماء هى ٩٩.٩٧ درجة مئوية (في ضغط ١ أتموسفير ، ١٠١,٣٢٥ بسكال) . وحتى عام ١٩٨٢ كان ذلك نقطة الغليان القياسية ، ولكن IUPAC إقترحت ضغط قياسيى مقداره ١ بار (١٠٠,٠٠٠ بسكال) . وعند هذا التقليل البسيط في الضغط تصبح نقطة غليان الماء ٩٩.٦١ درجة مئوية .

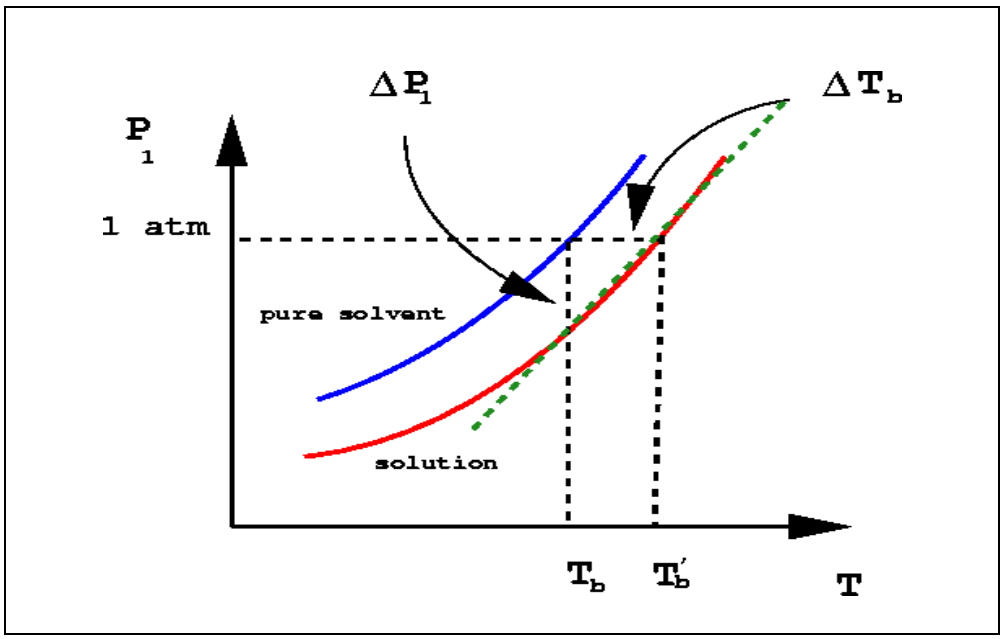
عند إذابة مادة في مذيب لعمل محلول فإن درجة غليان المحلول قد تقل أو تزيد عن درجة غليان السائل (المذيب) النقي تبعا لدرجة تطاير المذاب بالنسبة للمذيب .

فإذا كان المذاب مادة غير متطايرة مثل السكر في الماء ، نجد أن المحلول يغلي عند درجة حرارة أعلى من درجة غليان الماء النقي أما إذا كان المذاب مادة متطايرة مثل الإيثانول في الماء ، فإن المحلول يغلي عند درجة حرارة أقل من درجة غليان الماء النقي.

وقد لاحظ العالم - بلاجدن – أن الارتفاع في درجة غليان محلول مادة غير متطايرة وغير إلكتروليتية في مذيب يتناسب تناسبا طرديا مع كمية المادة المذابة في مقدار ثابت من المذيب ، أي أن الارتفاع في درجة الغليان يعتمد على عدد جسيمات المادة المذابة في المحلول ، وبذلك تكون درجة غليان السائل النقي أقل من درجة غليان المحلول المخفف ، وهذا بدوره أقل من درجة غليان المحلول المركز لنفس المذيب والمذاب.

هل توجد علاقة بين الانخفاض في الضغط البخاري للمحلول والارتفاع في درجة غليانه ؟

يغلي أي سائل عند درجه حراره يكون عندها الضغط البخاري مساويا للضغط الجوي . وحيث ان الضغط البخاري للمحلول يكون غالبا اقل من الضغط البخاري للسائل النقي ، فانه يتنج عن ذلك ان نقطه غليان المحلول تكون دائما اعلي منها للمذيب النقي . ويوضح الشكل التالى العلاقه بين الضغط البخاري ودرجه الحراره .



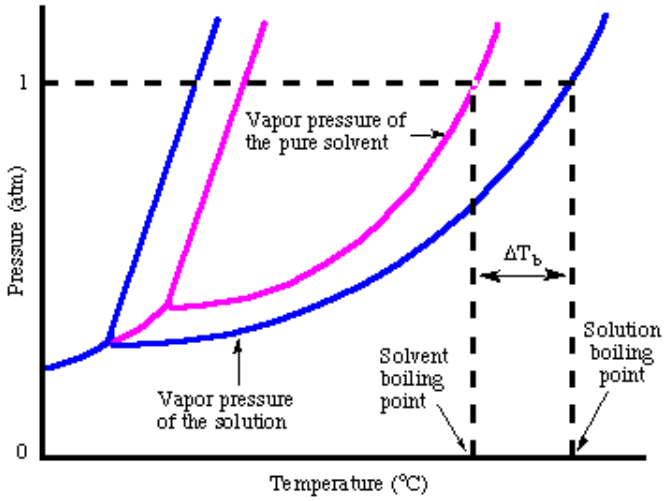


Figure 1.3: Phase Diagram for a Solvent and its Solution with a Nonvolatile Solute

تحديد الوزن الجزيئي بطريقة الارتفاع في درجة الغليان

هدف التجربة: تحديد الوزن الجزيئي لحامض البنزويك عن طريق تحديد الارتفاع في درجة غليان رابع كلوريد الكربون عند إذابة حامض البنزويك فيه، ودراسة تأثير مولاليّة حامض البنزويك في المحلول على قيمة الوزن الجزيئي المحدّد.

النظرية: عند إذابة مادّة غير متطايرة في مذيبٍ ما فإنّ درجة غليان هذا المذيب ترتفع بسبب انخفاض عدد جزيئاته على السطح والتي لها القدرة على الانتقال إلى الحالة الغازيّة، ممّا يسبّب انخفاضاً في الضغط البخاري للمذيب وبالتالي ارتفاعاً في درجة الغليان. إنّ هذا الارتفاع في درجة الغليان بسبب إضافة مادة غير متطايرة إلى المذيب هو أحد الخواصّ المجمّعة (*colligative properties*) والتي لا تعتمد على نوع المذاب وإنّما على كمّيته. نستطيع اشتقاق العلاقة الرياضيّة بين الارتفاع الناتج في درجة الغليان وكمّية المادّة المذابة من قوانين الديناميكا الحراريّة والتي تنصّ ابتداءً على أنّه وفي حالة الاتّزان (*equilibrium*) يكون الجهد الكيميائي (*chemical potential,* μ) للمذيب (A) في الطورين السائل والبخاري متساويين:

$$\mu_A^L = \mu_A^V$$

ولكن حيث أنّ الطور السائل غير نقيّ فإنّ الجهد الكيميائي للمذيب في الطور السائل هو

$$\mu_A^L = \mu_A^{*,L} + RT \ln x_A^L$$

حيث أنّ $\mu_A^{*,L}$ هو الجهد الكيميائي للمذيب النقي و x_A^L هو الكسر المولي للمذيب في الطور السائل. أمّا الطور البخاري فنقيّ ولا يحتوي إلاّ على جزيئات المذيب لأنّ المذاب غير متطاير، وعليه فإنّ

$$\mu_A^V = \mu_A^{*,V}$$

حيث أنّ $\mu_A^{*,V}$ هو الجهد الكيميائي للمذيب النقي في الحالة الغازيّة.

$$\mu_A^L = \mu_A^{*,L} + RT \ln x_A^L = \mu_A^{*,V}$$

$$\ln x_A^L = \frac{\mu_A^{*,V} - \mu_A^{*,L}}{RT} = \frac{\Delta G_{vap}^A}{RT}$$

نلاحظ في المعادلة الأخيرة أنّ الفرق بين الجهدين الكيميائيّين للمادّة النقيّة A (المذيب) في الطورين الغازي والسائل ما هو في حقيقة الأمر إلاّ طاقة جيبس الحرّة للتبخّر (*free energy of vaporization*). ثمّ نتذكّر أنّ مجموع الكسور الموليّة في أيّ طور يجب أن يكون واحداً:

$$x_A^L + x_B^L = 1$$

$$\ln x_A^L = \ln\left(1 - x_B^L\right) = \frac{\Delta G_{vap}^A}{RT}$$

وعندما تكون x صغيرةً جدّاً فإنّ $\ln(1-x) = -x$، وبتقييد المعالجة أعلاه بالمحاليل المخففة حيث $x_B << x_A$ فإننّا نحصل على

$$x_B^L = -\frac{\Delta G_{vap}^A}{RT}$$

نشتق المعادلة الأخيرة ثمّ نكامل الناتج ونلاحظ حدود التكامل. عندما تكون x_B^L صفراً فإنّ هذا يعني أنّ الطور السائل لا يحتوي على المذاب B بل هو مذيب نقيّ وتكون بذلك درجة حرارة اتّزان هذا الطور هي درجة غليان المذيب النقيّ T_b^*. وتصبح درجة الغليان T_b بعد إضافة المذاب B إلى الطور السائل بحيث يكون كسره المولي x_B^L.

$$\frac{d\,x_B^L}{dT} = d\left(-\frac{\Delta G_{vap}^A}{RT}\right)\Big/ dT = +\frac{\Delta H_{vap}^A}{RT^2}$$

$$\int_0^{x_B^L} d\,x_B^L = +\frac{\Delta H_{vap}^A}{R}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T^2}$$

$$x_B^L = -\frac{\Delta H_{vap}^A}{R}\left[\frac{1}{T}\right]_{T_b^*}^{T_b} = -\frac{\Delta H_{vap}^A}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*}\right) = \frac{\Delta H_{vap}^A}{R}\left(\frac{T_b - T_b^*}{T_b \cdot T_b^*}\right)$$

$$\frac{n_B^L}{n_A^L + n_B^L} = \frac{\Delta H_{vap}^A}{R}\left(\frac{T_b - T_b^*}{T_b \cdot T_b^*}\right)$$

ولكن إذا كان المحلول مخفّفاً فإنّ $n_B^L << n_A^L$، وينتج عن ذلك أنّ $n_A^L + n_B^L \approx n_A^L$. كما أنّ T_b^* تكون قريبةً جدّاً من T_b ممّا يعني أنّ $T_b^* = T_b^{*2}$ T_b. وبإدخال قانون عدد المولات (الكتلة/الوزن الجزيئي) وتعريف المولاليّة (عدد مولات المذاب/كتلة المذيب بالكيلوغرام) نجد أنّ هناك علاقة طرديّة بين الارتفاع في درجة الغليان ومولاليّة المذاب (هذا بالطبع لا ينطبق إلاّ على المحاليل المخفّفة).

$$\frac{n_B^L}{n_A^L} = \frac{\Delta H_{vap}^A}{RT^{*2}}\left(T_b - T_b^*\right)$$

$$n_A = \frac{wt_A}{Mwt_A} \qquad \Rightarrow$$

$$\frac{n_B^L}{n_A^L} = \frac{n_B^L}{wt_A^L} Mwt_A = m_B \cdot Mwt_A$$

$$m_B = \frac{\Delta H_{vap}^A}{Mwt_A\, RT_b^{*2}}\left(T_b - T_b^*\right)$$

$$\Delta T = K_b \cdot m_B \quad (١).....$$

$$\left(T_b - T_b^*\right) = \frac{Mwt_A\, RT_b^{*2}}{\Delta H_{vap}^A} \cdot m_B \quad (٢).....$$

يسمّى K_b بثابت ارتفاع درجة الغليان المولالي (*molal boiling point elevation constant*)، وهو ثابت لا يعتمد إلاّ على صفات المذيب ولا يؤثّر فيه نوع المذاب كم هو واضح من المعادلة أعلاه. وينبغي هنا أن نتبيّن أنّ K_b تتغيّر بتغيّر الضغط الخارجي، فزيادة الضغط تؤدّي إلى رفع درجة غليان المذيب (T_b^*) وبالتالي إلى زيادة في قيمة K_b.

نستطيع باستخدام المعادلة الأخيرة تحديد الكتلة موليّة للمذاب، كما هو مطلوب في هذه التجربة حيث نقوم بإذابة كتلة معيّنة من حامض البنزويك (مادّة غير متطايرة) في رابع كلوريد الكربون ونحدّد تجريبيّاً مقدار الارتفاع في درجة الغليان (ΔT). وحيث أنّ K_b معروفة، فإنّنا نستطيع حساب موليّة المذاب ومنها عدد مولاته، وبما أنّ كتلته معروفة نستطيع حساب الوزن الجزيئي له.

$$m_B = \frac{\Delta T}{K_b} = \frac{T_b - T_b^*}{K_b}$$

$$m_B = \frac{n_B}{wt_A} \qquad \Rightarrow \qquad n_B = m_B \cdot wt_A$$

$$n_B = \frac{wt_B}{Mwt_B} \qquad \Rightarrow \qquad Mwt_B = \frac{wt_B}{n_B} = \frac{wt_B}{m_B \cdot wt_A}$$

التجربة: يتكوّن الجهاز من دورق دائري ثنائي الرقبة (*2-neck*) مثبّت في إحدى الرقبتين ميزان درجة حرارة من نوع بكمان (*Beckmann thermometer*) وفي الرقبة الأخرى مكثّف مفتوح على الهواء الخارجي. يتمّ وضع ١٥٠ مل (استخدم اسطوانة مدرّجة) من رابع كلوريد الكربون في الدورق الدائري وتُسخّن حتى الغليان. تأكّد من أنّ خزّان الزئبق في ميزان درجة الحرارة مغموس

في السائل، كما يمكن أنْ يكون خزّان الزئبق فوق سطح السائل بشرط لفّ الخزّان بقطعة نظيفة من القماش القطني فيتكثّف بخار رابع كلوريد الكربون على الخزّان ونضمن بذلك اتّصال الخزّان بالطور السائل. يتمّ قراءة درجة غليان المذيب النقي (رابع كلوريد الكربون) وتُعْرف درجة الحرارة هذه من ثبات عمود الزئبق فترة كافية من الزمن ممّا يؤكّد الوصول إلى حالة الاتّزان بين الطورين السائل والبخاري. يُضاف من فوّهة المكثّف قرص من حامض البنزويك وزنه التقريبي ١ غم. يتمّ قراءة درجة الغليان الجديدة بعد الانتظار فترة كافية من الزمن تضمن الوصول إلى الاتّزان الجديد. تعاد عمليّة إضافة أقراص حامض البنزويك سبع مرّات.

الحسابات وتحليل النتائج: يعبّأ الجدول التالي:

	wt_{BA} g	T ^oC	ΔT ^oC	$m_{BA}=\Delta T/K_b$ mol/kg	Mwt_{BA} g/mol
المذيب النقيّ	٠				
الإضافة الأولى					
الإضافة الثانية					
الإضافة الثالثة					
الإضافة الرابعة					
الإضافة الخامسة					
الإضافة السادسة					
الإضافة السابعة					

نتنبّه عند تعبئة الجدول إلى حقيقة أنّ إضافة حامض البنزويك تراكميّة بمعنى أنّ كتلة حامض البنزويك في المحلول بعد الإضافة الأولى هي ١ غم، أمّا بعد الإضافة الثانية فتبلغ ٢ غم وهكذا دواليك حتّى تبلغ ٧ غم بعد الإضافة الأخيرة. كما يجب علينا أنْ نأخذ تغيّر قيمة K_b بتغيّر الضغط بعين الاعتبار وعليه فإنّه يجب علينا أنْ نقيس الضغط الجوّيّ في المختبر حال إجراء التجربة للقيام

بالتصحيح اللازم. فإذا علمنا أنّ K_b تبلغ بالنسبة لرابع كلوريد الكربون ٥.٠٣ عند ٧٦٠ $mmHg$ وأنّ مقدار تغيّر K_b بتغيّر الضغط ($\Delta K_b/\Delta p$) هو +٠.٠٠١٣ أمكننا تحديد قيمة K_b عند أيّ ضغط آخر، مثلاً عند ٦٠٠ $mmHg$. يتمّ بعد ذلك حساب مولاليّة حامض البنزويك عند كلّ إضافة ويُحسب من ثَمّ الوزن الجزيئي لحامض البنزويك. نتنبّه عند حساب الوزن الجزيئي إلى أنّ كتلة المذيب تكون بالكيلوغرام في حين أنّ كتلة المذاب تكون بالغرام.

أ. ارسم الوزن الجزيئي لحامض البنزويك مقابل المولاليّة. لماذا تتغيّر قيمة الوزن الجزيئي للحامض؟ ماهي القيمة القصوى التي يمكن أنْ يصل إليها الوزن الجزيئي؟

الجدول التالى يوضح درجات الغليان وثوابت الأرتفاع في درجه الغليان لبعض المذبيات :

Compound	*Boiling Point (^oC)*	*k_b ($^oC/m$)*
water	100	0.515
ethyl ether	34.55	1.824
carbon disulfide	46.23	2.35
benzene	80.10	2.53
carbon tetrachloride	76.75	4.48
camphor	207.42	5.611

٣- الانخفاض في درجه التجمدFreezing-Point Depression

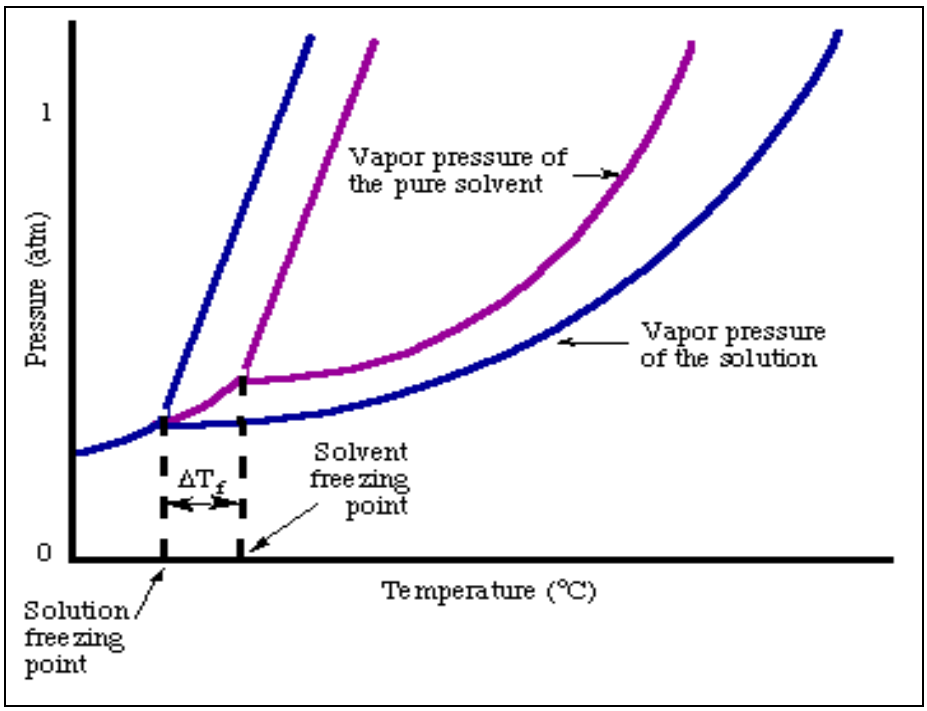
درجة التجمد point Freezing

الدرجة الحرارية التي تتحول عندها المادة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة ، ولكل مادة درجة تجمد خاصة بها وتساوي درجة إنصهارها .

درس العالمان – بلاجدن وراؤولت – ظاهرة انخفاض درجة تجمد المحلول عن درجة تجمد السائل المذيب بالطريقة نفسها التي اتبعت فى دراسة ظاهرة ارتفاع درجة غليان المحلول عن درجة غليان السائل المذيب .

وقد تم التوصل إلى ما يلي :

أ - عند إذابة مادة غير إلكتروليتية وغير متطايرة في مذيب مناسب ، فإن درجة تجمد المحلول تنخفض عن درجة تجمد السائل المذيب النقي.



ب - يتناسب مقدار الانخفاض في درجة تجمد المحلول تناسبا طرديا مع تركيز المادة المذابة أي أن الانخفاض في درجة التجمد يتوقف على عدد جسيمات المادة المذابة في المحلول ، وبذلك تكون درجة تجمد السائل النقي أعلي من درجة تجمد المحلول المخفف ، وهذا بدوره أعلي من درجة تجمد المحلول المركز لنفس المذيب والمذاب .

وبتعبير أخرنجد أنه كنتيجه منطقيه للانخفاض في الضغط البخاري باذابه صلب في مذيب تتجمد المحاليل عند درجات حراره اقل من درجه تجمد المذيب النقي .

وكما ناقشنا الارتفاع في درجه الغليان يمكن مناقشه الانخفاض في درجه التجمد لنصل الي العلاقه التاليه:

$$\Delta t_f = K_f \cdot m \qquad \text{.....} \qquad (1)$$

حيث Kf هو ثابت الانخفاض المولالي في درجه التجمد (مقدار ثابت يسمي ثابت التجمد ، ولكل سائل نقي ثابت تجمد خاص به) .

ويعرف ثابت التجمد بأنه : " مقدار الانخفاض في درجة تجمد محلول – عن درجة تجمد المذيب النقي – الناتج عن إذابة مول واحد من مادة غير متطايرة وغير إلكتروليتية في كيلوجرام (١٠٠٠ جرام من المذيب).

m تركيز المحلول بالمول / كيلوجرام (بالمولال)

و Δ tf هو مقدار الانخفاض في درجه تجمد محلول ما .

والمعادله (1) يمكن كتابتها كما يلي :

$$\Delta t_f = \frac{K_f \times 1000 \times W_2}{W_1 \times M_2} \qquad \text{.....} \qquad (2)$$

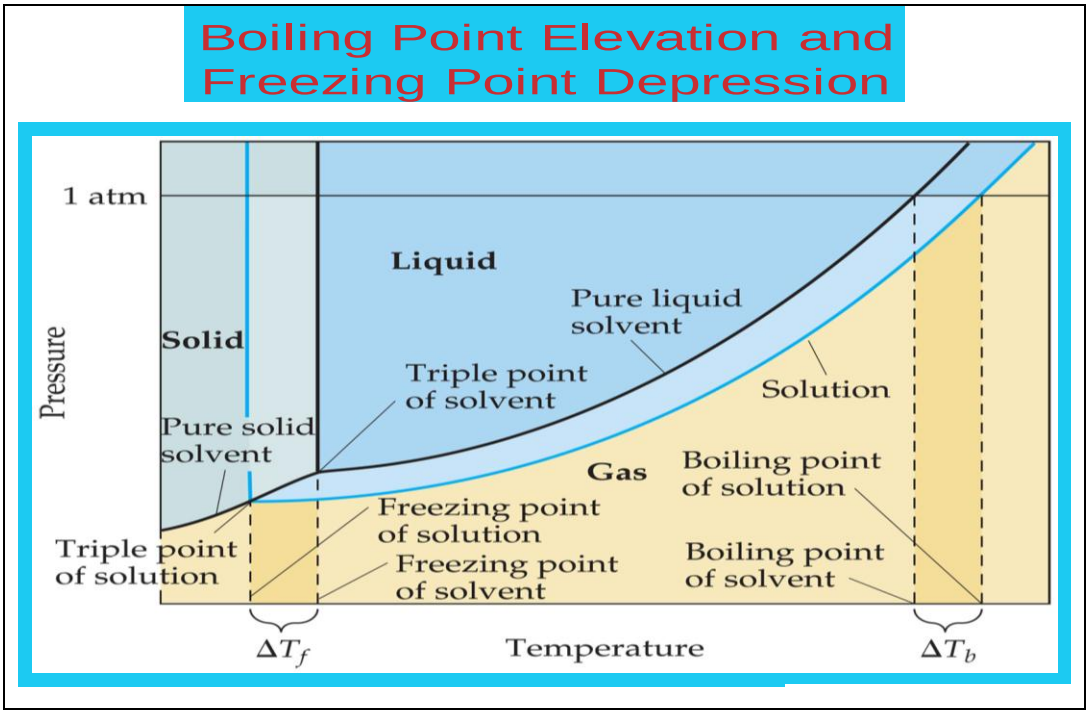
ويمكن استخدام المعادله (2) في حساب الاوزان الجزيئيه للمواد المذابه .

والجدول التالى يوضح درجات التجمد وثوابت الأنخفاض في درجه التجمد لبعض المذبيات :

Freezing Point Depression Constants

Compound	***Freezing Point (^oC)***	***k_f ($^oC/m$)***
water	0	1.853
acetic acid	16.66	3.90
benzene	5.53	5.12
p-xylene	13.26	4.3
naphthalene	80.29	6.94
cyclohexane	6.54	20.0
carbon tetrachloride	-22.95	29.8
camphor	178.75	37.7

والشكل التالى يقارن بين الارتفاع في درجه الغليان و الانخفاض في درجه التجمد :



والجدول التالى يقارن بين درجات الغليان وثوابت الأرتفاع في درجه الغليان و درجات التجمد وثوابت الأنخفاض في درجه التجمد لبعض المذبيات :

Some Boiling Point Elevation and Freezing Point Depression Constants

Solvent	Normal bp (°C) pure solvent	K_b (°C/m)	Normal fp (°C) pure solvent	K_f (°C/m)
Water	100.00	+0.5121	0.0	1.86
Benzene	80.10	+2.53	5.50	4.90
Camphor	207	+5.611	179.75	39.7
Chloroform (CH_3Cl)	61.70	+3.63	- 63.5	4.70

مثال:

كم جراماً من الجليكول $C_2H_6O_2$, glycol (1,2-ethanediol) يجب أن تضاف إلى 1.00 L من الماء لكى لا يتجمد المحلول فوق 20°C .

k_f (H_2O) = 1.86°C kg mol^{-1}

$\Delta T_f = k_f m$

$$m = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{20.0\,^\circ C}{1.86\,^\circ C\,kg\,mol^{-1}} = 10.8\ molal$$

since 1.0 L has a mass of 1.0 kg we need 10.8 mol of ethylene glycol

10.8 mol × 62.1 g/mol = 670 g ethylene glycol.

٤- الخاصيه الاسموزيه والضغط الاسموزي :

يمكن تقسيم الأغشية تبعا لقدرتها على إمرار جزيئات المذيب أوجسيمات المذاب إلى الأقسام التالية:

١- الأغشية غير المنفذة:

الأغشية التي لا تسمح بمرور جزيئات المذيب أوجسيمات المذاب" وهي لا تحتوي على ثقوب مثل الزجاج والبلاستيك.

٢- الأغشية المنفذة:

الأغشية التي تسمح بمرور جزيئات المذيب وجسيمات المذاب " وهي ذات ثقوب واسعة تسمح بمرور المحاليل مثل ورق الترشيح والجدار الخلوي السليلوزي.

٣- الأغشية شبه المنفذة:

الأغشية التي تسمح بمرور جزيئات المذيب ولا تسمح بمرور جسيمات المذاب" وهي ذات ثقوب صغيرة ، مثل جدران الخلايا النباتية والحيوانية.

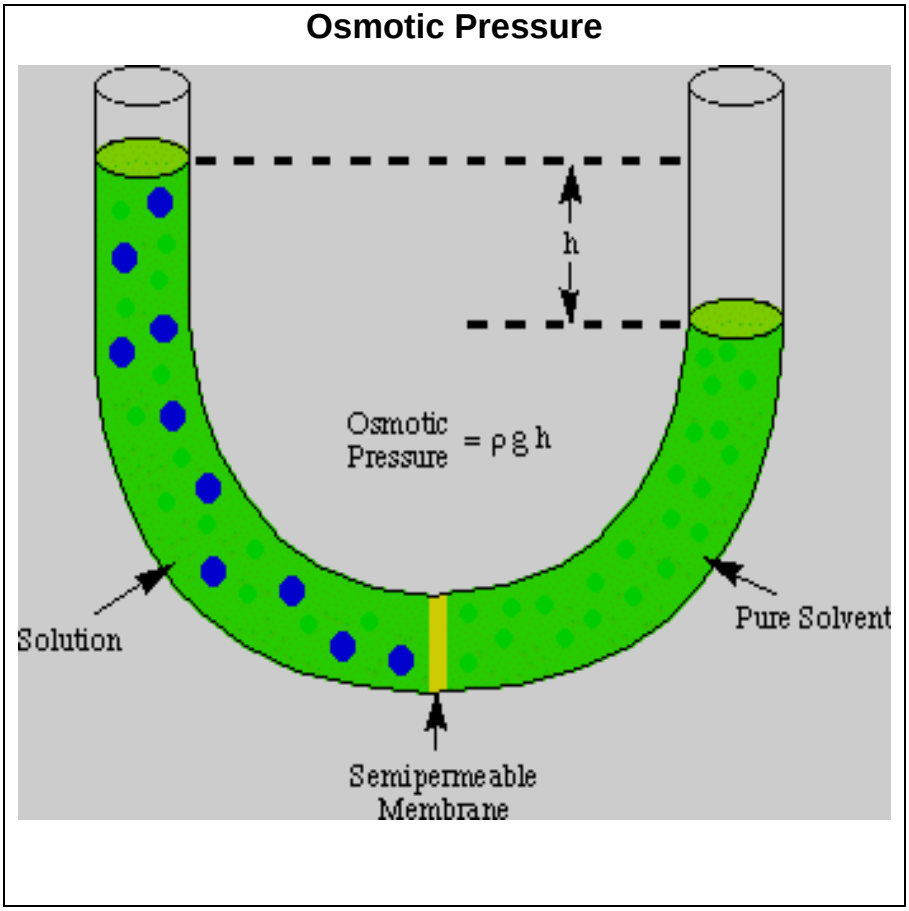
وتعرف الخاصية الأسموزية أو ظاهرة الانتشار الغشائي أو التناضح بأنها " العملية التي يتم فيها السماح لجزيئات المذيب بالمرور خلال غشاء شبه منفذ ولا تسمح بمرور جسيمات المذاب"

وبدراسة هذه الظاهرة وجد أنه عند انتقال جزيئات المذيب من السائل النقي إلى المحلول أو من المحلول المخفف إلى المحلول المركز ينتج عنه زيادة في ضغط المحلول ، وتستمر هذه الزيادة - عند ثبوت درجة الحرارة - إلى أن تحدث حالة اتزان أي إلى أن يتساوى معدل مرور المذيب بين الجانبين ، ويسمي ضغط المحلول في هذه الحالة بالضغط الأسموزي ويرمز له بالرمز (π باي) ويعرف الضغط الأسموزي بأنه: "الضغط الذي يجب ان يضغط به المحلول لمنع جزيئات المذيب من النفاذ إليه خلال الأغشية شبه المنفذة

وبأسلوب أخر عند فصل محلول لماده مذابه عن المذيب النقي بواسطه غشاء منفذ والذي يسمح بمرور السائل المذيب ولا يسمح بمرور المذاب فانه يلاحظ ان تيار المذيب يمر من الغشاء الي المحلول ويخففه وهذه الظاهره تسمي الخاصيه الاسموزيه . ومن الواضح انه يوجد ما يسمي بقوه دافعه او جهد يسمي جهد الانتشار الذي يدفع المذيب خلال الغشاء الي المحلول . وينشا في المحلول

بعد ذلك ما يسمي بالضغط الاسموزي الذي يزيد من قابليه جزيئات المذيب علي التحرك من المحلول ثانيه الي المذيب النقي ضد القوه التي تسبب الخاصيه الاسموزيه .

ونتيجه لذلك ينشا اتزان حيث يكون الضغط الايدروستاتيكي كافيا لمنع زياده الانتشار وهذا الضغط من جانب المحلول علي الغشاء الذي يكفي لمنع الخاصيه الاسموزيه عند وجود مذيب نقي عند الوجه الاخر من الغشاء يسمي الضغط الاسموزي (**أنظر الأشكال التوضيحيه التاليه**).



حساب الضغط الاسموزي :-

يمكن ايجاد معادلات لحساب الضغط الاسموزي π اما بدراسات عمليه او باستنتاجات الديناميكيا الحراريه .

والمعادله الاتيه مستنتجه من الديناميكا الحراريه :

حيث = الضغط الاسموزي .

V1 = حجم واحد مول من المذاب في الحاله النقيه .

P ، P° هي الضغوط البخاريه للمحلول والمذيب النقي علي التوالي

وقد دلت الدراسات العمليه علي وجود علاقه بين الضغط الاسموزي وبين درجه الحراره وتركيز المذاب . ومع درجه الحراره المطلقه أي :

$$\pi V_1 = RT \ln P^\circ / P$$

$$\pi V1 = nRT$$

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

$$\pi = MRT$$

ويمكن استخدام هذه المعادله لمدي واسع من التركيزات اذا استخدمت المولاليه m بدلا من المولاريه وتصبح كما يلي :

$$\pi = m\ RT$$

حيث :

πالضغط الأسموزي مقدرا بوحدة atm

n = عدد مولات المذاب في المحلول.

V = الحجم الكلي للمحلول باللتر.

R = الثابت العام للغازات ويساوي ٠.٠٨٢

T = درجة الحرارة المطلقة وتساوي ٢٧٣ + الدرجة السيليزية

M = المولاريه

Osmotic Pressure (π) $\pi = iMRT$

The van't Hoff Factor of 0.0500 *M* Electrolyte Solutions at 25°C

Electrolyte	*i* (Measured)	*i* (Calculated)
Sucrose*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
$MgSO_4$	1.3	2.0
$MgCl_2$	2.7	3.0
$FeCl_3$	3.4	4.0

مثال :محلول مائى يحتوى 1.10 g من البروتين فى 100 mL من المحلول الذى له ضغط اسموزى قدره 3.93 × 10□3 atm عند 25°C٠فما هو الوزن الجزيئى لهذا البروتين؟

الحل

$$n = \frac{\Pi V}{RT} = \frac{3.93\times10^{-3}\ \text{atm}\times0.100\ \text{L}}{0.08206\ \text{L atm mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}\times298\ \text{K}} = 1.63\times10^{-5}\ \text{mol}$$

or in SI units

$$n = \frac{\Pi V}{RT} = \frac{3.93\times10^{-3}\ \text{atm}\left(\frac{101.325\ \text{kPa}}{1\ \text{atm}}\right)\times0.100\ \text{dm}^3}{8.3145\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}} = 1.63\times10^{-5}\ \text{mol}$$

$$\text{molar mass} \cong \frac{1.10\ \text{g}}{1.63\times10^{-5}\ \text{mol}} = 67.5\ \text{kg/mol}$$

Note the very high molar mass of the protein.

" أمثلة محلولة "

مثال (1) :-

ما هو مقدار الضغط الاسموزي لمحلول يحتوي علي 39 gm من الجلوكوز مذابه في لتر واحد من الماء عند درجه حراره 25 °م .

الحــل :

يمكن التعبير عن الضغط الاسموزي في المحاليل المخففه بالمعادله التاليه :

$$\pi = RTC$$

حيث قيمه C تمثل بحاصل قسمه وزن الجلوكوز علي وزنه الجزيئي

$$C = \frac{39}{180} \text{ Mol}^{-1}$$

$$\therefore \quad \pi = 0.082 \times 298 \times (39 / 100)$$

$$= 5.3 \text{ atm}$$

مثـال (2) :-

محلول يتكون من اذابه 39 gm من الجلوكوز في كيلو جرام واحد من الماء وتبلغ درجه تجمد هذا المحلول ($0.4\ C^{\circ}$ -) . احسب الوزن الجزيئي للجلوكوز اذا علمت ان ثابت التجمد للماء يساوي 1.86 .

الحـــل :-

نفرض ان الوزن الجزيئي = M ، وبذلك فان المولالتي لمحلوله تساوي (39 / M)

$$\therefore \Delta T = K_f M$$

$$\therefore 0 - (- 0.4) = 1.86 \times \frac{39}{M}$$

$$\therefore M = 181$$

مثال (3) :-

اذا كانت درجه تجمد الكسر المولي 0.02 لمحلول من حامض الخليك في البنزين تساوي $4.4\ C^{\circ}$ ، فاذا علمت ان هذا الحمض يوجد بحاله جزيئيه مزدوجه طبقا للاتزان التالي :-

$$2\ CH_3 . COOH \leftarrow H_3C - C \begin{matrix} \rightarrow \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} O - H - O \\ \\ O - H - O \end{matrix} C - CH_3$$

فاوجد مقدار ثابت الاتزان لهذه العمليه ، علما بان درجه ذوبان البنزين النقي تساوي $5.4\ C^{\circ}$ وحراره انصهاره تبلغ 10032 KJ / mol والوزن الجزيئي للبنزين 78

الحـــل :-

$$K_f = RT_f^2 . M / 1000 \quad \Delta H_f$$

$$= 8.314 \times (278)^2 \times 78 / 1000 \times 10032$$

$$= 4.94$$

وعليه فان قيمه المولالتي للمحلول تبلغ :

$$(5.4 - 4.4) / 4.98 = 0.2$$

فعند عدم وجود حامض الخليك بحاله مزدوجه في المحلول فان المولالتي m_o

$$m_o = 0.02 \times \frac{1000}{78} = 0.257$$

لنفرض الان ان m_d تعبر عن المولالتي بوجود جزيئات الحامض المزدوجه ، وان m_m تمثل نظيرتها ولكن بعدد الجزيئات الاحاديه فقط ، وعندها يمكن الاستدلال علي ان :

$$m_m + m_d = 0.2 \quad ، \quad m_m + 2M_d = 0.257$$

ومن هاتين المعادلتين نجد القيم التاليه :

$$m_m = 0.143 \quad ، \quad m_d = 0.057$$

وبذلك نستطيع ايجاد ثابت الاتزان K كما يلي :

$$K = 0.057 / (0.143)^2 = 2.8$$

مثال ٤ :-

يتجمد محلول مركز تقريبا من النفتالين في مذيب عضوي عند درجه حراره 7.4 C° ويغلي عند درجه 147 C° فاذا علمت ان درجه ذوبان المذيب العضوي تبلغ 16 C° بينما درجه غليانه 138 C° (عند ضغط واحد جو) وان حراره التصعيد لنفس المذيب تساوي 53.5 KJ mol $^{-1}$ - فاحسب اولا : حرارتي الانصهار والتبخير للمذيب وثانيا : الكسر المولي للنفتالين في المحلول .

الحــل :-

$$\therefore \ln X_2 = \frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right}$$

$$= \frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v}\right]$$

وبحزف مقطع اللوغاريتم لتساوي المعادلتين في الضغط الجوي الواحد فنحصل علي المعادله الاتيه :

$$\frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{280.5} - \frac{1}{289}\right] = \frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{1}{411} - \frac{1}{420}\right]$$

$$\Delta H_f \left[\frac{8.6}{280.5 \times 289}\right] = \Delta H_v \left[\frac{9}{411 \times 420}\right]$$

$$\Delta H_v = 2.03 \ \Delta H_f$$

وحيث ان حراره التصعيد Δ Hs تعبر عن مجموع حرارتي الانصهار والتبخير لذا فان :-

$$\Delta Hs = \Delta H_v + \Delta H_f = 53.5$$

$$53.5 = 2.03 \Delta H_f + \Delta H_f = 3.03 \Delta H_f$$

$$\Delta H_f = 53.5 / 3.03 = 17.7 \text{ KJ mol}^{-1}$$

اما حراره التبخير فتصبح

$$53.5 = \Delta H_v + 17.7$$

$\Delta H_v = 53.5 - 17.7 = 35.8 \text{ KJ mpl}^{-1}$

والمطلوب الثاني : نستخرج قيمه الكسر المولي للمذيب العضوي كما يلي

$$\text{Ln } X_1 = (17.7 / 8.314) (8.6 / 280.5 \times 289)$$

$$= 0.226$$

أي ان :

$$X_1 = 0.8$$

وعليه فان الكسر المولي للنفتالين X_2 يساوي :

$$X_2 = 1 - 0.8 = 0.2$$

مثال (5) :-

اذيب مقدار 0.288 جم من الماده A في 15.2 جم بنزين ووجد ان مولاليه المحلول تساوي 0.221 احسب الوزن الجزيئي للمذاب .

الحـــل :

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

$W_B = 0.288$ gm $\qquad W_A = 15.2$ gm $\qquad m = 0.221$

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

$$\therefore M_B = \frac{0.288 \times 1000}{15.2 \times 0.221} = 85.73 \text{ gm}$$

مثال (6) :

عند درجه 25°م وجد ان الضغط البخاري للسيكلوهكسان يساوي 100 مم زئبق والضغط البخاري للاوكتان عند نفس الدرجه يساوي 20 مم فاحسب الضغط البخاري لخليط منهما يحتوي علي 120 جم سيكلوهكسان و 80 جم اوكتان عند نفس درجه الحراره .

الحــل :

$$\text{الوزن الجزيئي للسيكوهكسان} = 84 \quad \therefore \quad \frac{120}{84} = 1.43 \text{ مول}$$

$$\text{الوزن الجزيئي للاوكتان} = 114 \quad \therefore \quad \frac{80}{114} = 0.73 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر الجزيئي للسيكولوهكسان } X_{C_6H_{12}} = \frac{1.43}{1.43 + 0.73} = 0.67$$

$$\text{الكسر الجزيئي للاوكتان } X_{C_8H_{18}} = \frac{0.73}{1.43 + 0.73} = 0.33$$

$$\therefore \quad P_{C_6H_{12}} = X_{C_6H_{12}} \cdot P^{\circ}_{C_6H_{12}}$$

$$= 0.67 \times 100 = 67 \text{ Mm Hg}$$

$$\therefore \quad P_{C_8H_{18}} = X_{C_8H_{18}} \cdot P^{\circ}_{C_8H_{18}}$$

$$= 0.33 \times 20 = 6.6 \text{ Mm Hg}$$

. . الضغط البخاري الكلي = 6.6 + 67 = 73.6 مم زئبق

مثال (7) :

احسب درجه التجمد ودرجه الغليان لمحلول يحتوي علي 6.5 جم من الايثلين جلوكوز ($C_2H_6O_2$) في 200 جم ماء علما بان :

$K_f = 1.86\ C^\circ$ ثابت التجمد للماء ، $K_b = 0.51\ C^\circ$ ثابت الغليان للماء .

الحــل :

الوزن الجزيئي للايثلين جلوكوز = 62 جم

$$\Delta T_f = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_1}$$

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

درجه التجمد للمحلول = $0 - (-0.975) = 0.975\ C^\circ$

$$K_b \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_1}$$

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

درجه الغليان للمحلول = $100 + 0.267 = 100.267\ C^\circ$

مثال (8) :

محلول يحتوي علي 4.32 جم من النفتالين C10H8 في 150 جم من اثيلين ثنائي البروميد يتجمد عند (7.13 - °م) فاذا كانت نقطه التجمد للايثلين ثنائي البروميد هي (9.79 - °م) احسب ثابت نقطه التجمد للايثيلين ثنائي البروميد .

الحــل :

$$\Delta T_f = 7.13 - (-9.79) = 2.66\ C^\circ$$

الوزن الجزيئي للنفتالين = 128 جم

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

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

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

مثال (9) :

اوجد الضغط الاسموزي للدم عند درجه حراره 37°م اذا كان الجسم يسلك كانه محلول 0.296 M لماده غير متأينه .

الحــل :

$$\pi = M R T \quad \therefore \quad = 0.296 \times 0.082 \times 310$$

$$= 7.53\ Atm$$

مثال (10) :

محلول مائي يحتوي علي 30 جم من البروتين في لتر واحد . ضغطه الاسموزي هو 0.0167 atm عند 25°م احسب الوزن الجزيئي للبروتين .

الحـل :

$$\pi = \frac{n}{v} RT \quad \therefore 0.0167 = \frac{N}{1} \times 0.082 \times 298$$

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

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

$$\therefore M = 4.93 \times 10^{4} \text{ G}$$