

## الفصل الأول

### حالات المادة

في أغلب الأحيان تستطيع كل مادة أن تتواجد تبعاً للظروف الخارجية (درجة الحرارة و الضغط) في الحالات الغازية و السائلة و الصلبة. وهذه الحالات الثلاث لا تتحقق جميعها بنفس الوقت عند بعض المواد. إذ نرى مثلاً أنه من المتعذر عملياً الحصول على كربونات الكالسيوم في الحالتين السائلة والغازية، والسبب في ذلك هو أنها تتفكك أثناء التسخين إلى أكسيد الكالسيوم وثنائي أكسيد الكربون قبل أن تتصهر أو تتبخر. ومن ناحية أخرى، فهناك ظروف معينة يمكن أن تتواجد عندها المادة في حالتين أو حتى ثلاث حالات في نفس الوقت. فالماء مثلاً يكون عند الدرجة  $0,01^{\circ}\text{C}$  و تحت الضغط  $4,579\text{ mmHg}$  في توازن ثابت في الحالات الثلاث: الجليد والماء السائل وبخار الماء. يأخذ كل مركب كيميائي أو مادة بسيطة شكلاً واحداً في الحالة الغازية وآخر في الحالة السائلة. أما في الحالة الصلبة، فقد تظهر المادة الواحدة في شكلين أو أكثر، حيث تختلف هذه الأشكال عن بعضها البعض في البناء الداخلي والخواص.

يمكن للمادة أن تنتقل من حالة فيزيائية إلى أخرى وذلك تبعاً للشروط الخارجية المطبقة عليها. فمثلاً يمكن للمادة أن تنتقل من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية (التبخر)، أو من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة (الانصهار) أو من الحالة الصلبة إلى الغازية (التصعيد). أما عمليتا التحول المعاكستين فتسمى إحداهما بالإسالة وذلك عندما تتحول المادة من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة، وبنزع التصعد عندما تتحول المادة الغازية إلى المادة الصلبة. وفي كلتا الحالتين تدعى العمليتان بتكاثف البخار.

يرافق من كل هذه العمليات انتشار أو امتصاص حرارة ( حرارة تشكل البخار أو التبخر وحرارة التصعد والانصهار والتحول متعدد الأشكال وغيرها). وتكون الحالة أو الشكل الأكثر ثباتا" بين حالتين أو شكلين للمادة عند درجات حرارة أعلى ( وتحت ضغط واحد) هي تلك الحالة أو ذلك الشكل الذي يرافق الانتقال إليه امتصاص حرارة. وعلى العكس، فعند درجة حرارة أخفض يصبح الشكل الأكثر ثباتا" عندما يرافق الانتقال إليه انتشار حرارة. ويصحب الانصهار والتبخر دائما" امتصاص حرارة، لذا تكون الحالة السائلة عند درجات حرارة مرتفعة أكثر ثباتا" من الحالة الصلبة، كما تكون الحالة الغازية أكثر ثباتا" من السائلة (تحت ضغط واحد).

## ١-١- الحالة الغازية

**تتألف** الغازات من جزيئات صغيرة جدا" وبعيدة عن بعضها البعض، تتحرك حركة عشوائية بسبب ضالة قوى التجاذب Attraction والتنافر Repulsion بينها وبسبب انعدام قوة الثقالة الأرضية للجزيئات الغازية إذا ما قورنت مع طاقتها الحركية. لذا تتحرك الجزيئات الغازية المحصورة في حيز مغلق بسرعة كبيرة جدا" وفقا" لمسارات مستقيمة حيث يمكن لهذه الجزيئات أن تصطدم مع بعضها أو مع جدار الوعاء الموجودة فيه. تنتج عن التصادمات بين الجزيئات التحولات الكيميائية وتنتج عن التصادمات بين الجزيئات الغازية وجدران الوعاء قوى تؤثر تأثيرا" مستمرا" على جدران الوعاء. تسمى محصلة القوى المؤثرة ناظميا" على واحدة السطح من جدران الوعاء بالضغط. وإذا صرفنا النظر قليلا" عن أبعاد جزيئات الغاز فإن قيمة ضغط الغاز داخل الوعاء تشير إلى عدد التصادمات الكبير التي تخضع إليها جزيئات الغاز في وحدتي الحجم والزمن وإلى السرعة الكبيرة التي تتحرك بها هذه الجزيئات.

تشغل جزيئات الغاز جزءا" صغيرا" من الحجم الكلي للفراغ الذي يشغله الغاز في الشروط العادية. فمثلا" يتناقص حجم الغاز عشرات الآلاف من المرات عند

تمييعه. وبما أن تعليل ذلك بتناقص حجم الجزيئات الغازية نفسها لا معنى له، فإن مثل هذا التناقص الكبير في حجم الغاز عند تمييعه ناجم ولا شك عن تناقص الفراغ الحر الكبير بين جزيئات الغاز.

يتغير حجم الغاز عند تغير درجة حرارته وتغير الضغط المطبق عليه. وبما أن الغازات العادية متباينة الخواص فإن هذا يقودنا إلى افتراض حالة نموذجية للغازات نسميها ( الحالة المثالية للغازات Ideal state of gases ). نقول إن الغاز مثالي أو كامل إذا كانت قوى التأثير المتبادل بين جزيئاته صغيرة إلى درجة يمكن إهمالها دون أن يؤثر ذلك على صحة النتائج الناجمة عن هذه الفرضية. إذن لا يجوز اعتبار الغاز مثالياً إذا عانت جزيئاته تبدلات كيميائية عند تغير درجة حرارته أو الضغط المطبق عليه. إن مثل هذه التبدلات تقود حتماً إلى تغير حجم الغاز و بالتالي إلى تغير الضغط المطبق عليه . فغاز خامس كلور الفوسفور ( $PCl_5$ ) مثلاً" يعاني تبدلات كيميائية بارتفاع درجة الحرارة أو بانخفاض الضغط المطبق عليه حيث تنفك جزيئاته إلى غازي الكلور ( $Cl_2$ ) وثالث كلور الفوسفور ( $PCl_3$ ).

تتحرف الغازات الحقيقية بخواصها عن الغازات المثالية نتيجة وجود قوى التأثير المتبادل الفيزيائي أو الكيميائي بين جزيئات الغازات الحقيقية. وإذا أخذنا غازاً " حقيقياً" لا تعاني جزيئاته تبدلات كيميائية عند تغير الشروط المطبقة عليه فإن حجمه يتناقص عند تزايد الضغط المطبق عليه و تزايد بالتالي قوى التدافع ( أو التنافر ) بين جزيئاته وتتناقص قوى التجاذب بينها، وذلك نتيجة تناقص المسافة بين جزيئات الغاز. ويقود ارتفاع درجة الحرارة إلى تزايد حجم الغاز وبالتالي إلى تزايد المسافة بين جزيئاته، مما يؤدي إلى تناقص قوى التدافع بين جزيئاته وتزايد قوى التجاذب فيما بينها. والظاهرة نفسها تلاحظ عند انخفاض الضغط المطبق على الغاز. هذا وتقرب الغازات الحقيقية من الحالة الكاملة عند الضغوط المنخفضة إذا لم تعان هذه الغازات أي تبدلات كيميائية في هذه الشروط.

## ١-١-١-١ - القوانين الأساسية للغازات الكاملة

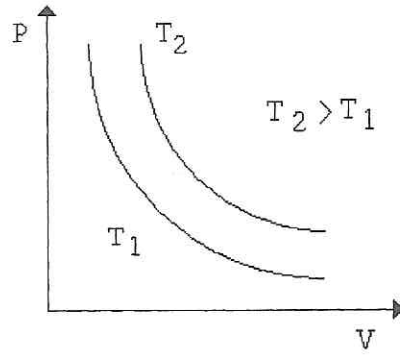
تتبع حالة أية مادة غازية بدءاً من قيم مقادير حالتها: الضغط، الحجم، درجة الحرارة، الكثافة، قرينة الانكسار، الناقلية الحرارية... الخ. ولما كانت خواص الغاز متعلقة إحداها بالأخرى، فإن معرفة متحولين فقط من المتحولات المحددة لحالة الغاز تكفي غالباً لتحديد قيم متحولاته الأخرى بدقة كبيرة. تدرس حالة الغاز عادة اعتماداً على ثلاثة من متحولات حالته الأكثر أهمية وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة. ولما كانت هذه المتحولات الثلاث مرتبطة فيما بينها بعلاقات محددة فإن تحديد شكل هذه العلاقات يقود إلى القوانين الأساسية التي تخضع لها الغازات التي سنعتبرها كاملة.

### ١-١-١-١ - قانون بويل - ماريوت

يعبر قانون بويل - ماريوت Boyle-Mariotte (١٦٦٢) عن العلاقة بين الحجم ( $V$ ) و الضغط المطلق للغاز المثالي ( $P$ ) عند ثبات درجة الحرارة. وينص هذا القانون على ما يلي: يتناسب الحجم الذي يشغله الغاز الكامل ( $V$ ) عكساً مع ضغطه عند ثبات درجة الحرارة ( $T = const.$ )، أي:

$$P_1.V_1 = P_2.V_2 = \dots = P.V = K_1(const). \quad \dots(1-1)$$

يتعلق الثابت  $K_1$  المعطى بهذه العلاقة، بدرجة الحرارة و كمية الغاز المدروس وطبيعته. وفقاً للعلاقة (1-1) إذا مثلنا تغيرات ضغط كمية من غاز كامل بدلالة حجمها عند درجة حرارة ثابتة حصلنا على الشكل (1-1). تسمى المنحنيات البيانية الناتجة بمتساويات درجة الحرارة أو الإيزوترميات Isotherms. إذاً وفقاً لقانون بويل، إن إيزوترم كمية معينة من غاز كامل هو قطع زائد قائم في الإحداثيات ( $P-V$ ).



الشكل (1-1) العلاقة البيانية بين الحجم ( $V$ ) الضغط ( $P$ ) عند ثبات درجة الحرارة

### ١-١-٢- قانون شارل

درس شارل Charles (١٧٨٧) العلاقة بين الحجم ( $V$ ) ودرجة الحرارة ( $T$ ) وذلك عند ثبات الضغط. وتوصل إلى أن: حجم الغاز الكامل يتناسب طردياً مع درجة الحرارة عند ثبات الضغط. وفقاً لهذا القانون، إذا كان حجم كمية معينة من الغاز، تحت ضغط ثابت  $P$ ، يساوي ( $V$ ) في درجة الحرارة ( $t$ ) مئوية ويساوي ( $V_0$ ) في الدرجة صفر مئوية، فإن:

$$V = V_0(1 + \alpha T) \quad \dots(1-2)$$

حيث  $\alpha$  - معامل التمدد الحجمي للغاز الكامل تحت ضغط ثابت وهو بالتعريف معدل تغير واحدة الحجم من الغاز عند ارتفاع درجة حرارته درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت.

تختلف قيمة المقدار  $\alpha$  من غاز إلى آخر في الشروط العادية إلا أنها تأخذ القيمة نفسها بالنسبة إلى جميع الغازات القريبة من الكاملة أي الواقعة تحت ضغط منخفض. هذا وتدل التجربة على أن قيمة معامل التمدد الحجمي لجميع الغازات تساوي تقريباً  $\left(\frac{1}{273,15}\right)$ . وهكذا تأخذ العلاقة (1-2) الشكل التالي:

$$V = V_0 \left( \frac{273,15 + t}{273,15} \right)$$

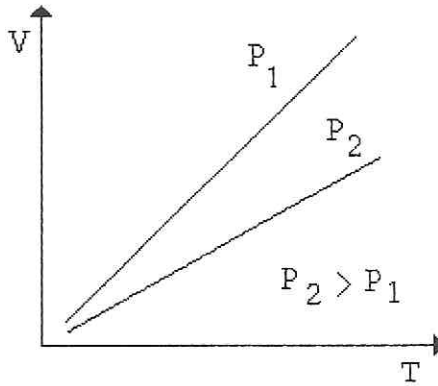
فإذا رمزنا ب ( $V_1$ ) إلى حجم عينة من الغاز عند درجة الحرارة ( $t_1$ ) مئوية و ( $V_2$ ) إلى حجمها تحت نفس الضغط وعند درجة الحرارة ( $t_2$ ) مئوية، كان:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273,15 + t_1}{273,15 + t_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

وتكتب العلاقة الأخيرة بالشكل التالي:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V}{T} = K_2 (const.) \quad \dots(1-3)$$

هنا  $K_2$  - ثابت تتعلق قيمته بالضغط المطبق فوق الغاز الكامل وبعدد جزيئاته. إذن، يتناسب حجم الغاز الكامل طرداً مع درجة حرارته المطلقة عند ثبات الضغط. تدل العلاقة (1-3) على أن العلاقة بين حجم عينة من غاز كامل وبين درجة حرارتها عند ضغط ثابت هي علاقة خطية كما هو واضح من الشكل (1-2) و تسمى الخطوط البيانية هذه بمتساويات الضغط أو الإيزوبارات.



الشكل (1-2) العلاقة البيانية بين الحجم ( $V$ ) ودرجة الحرارة ( $T$ ) عند ثبات الضغط.

#### ١-١-١-٣- قانون غاي لوساك

نشر العالم غاي لوساك ( 1802 ) قانوناً يعبر عن علاقة ضغط الغاز الكامل بدرجة حرارته تحت حجم ثابت. وفقاً لهذا القانون: يتناسب ضغط الغاز الكامل طرداً مع درجة حرارته عند ثبات الحجم. يعبر عن هذا القانون رياضياً على النحو التالي:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = K_3 (const.) \quad \dots(1-4)$$

حيث  $K_3$  مقدار ثابت تتعلق قيمته بحجم عينة الغاز الكامل وبعدد مولاته في هذه العينة، ويمكن كتابة قانون غاي لوساك على النحو التالي:

$$P_T = P_{T_0} [1 + \beta(T - T_0)] \quad \dots(1-5)$$

حيث  $P_T$  و  $P_{T_0}$  ضغطا عينة من غاز كامل في وعاء حجمه ثابت وذلك عند درجتى الحرارة  $T$  و  $T_0$  على التوالي. يرمز المقدار  $(\beta)$  في العلاقة (1-5) إلى معامل تغير ضغط الغاز مع درجة الحرارة ويسمى بمعامل الإنضغاطية.

### ١-١-٤- المعادلة العامة للغازات الكامل

لقد دلت جميع الدراسات المتعلقة بالغازات المثالية أن متحولات الحالة (الضغط والحجم ودرجة الحرارة) ليست مستقلة عن بعضها البعض، وإنما ترتبط مع بعضها البعض بمعادلة بسيطة، تسمى المعادلة العامة للغازات (معادلة الحالة)، وفق العلاقة التالية:

$$F(p, T, V) = 0 \quad \dots(1-6)$$

هذه العلاقة صحيحة بالنسبة للغازات الحقيقية و المثالية على السواء. غير أنه نتيجة للصعوبات و التعقيدات المختلفة والكثيرة، لم يوفق أحد حتى الآن في إيجاد المعادلة الشاملة أو العامة للغازات الحقيقية، التي تمكننا من دراسة تغيرات حالة هذه الغازات، وأبسط معادلة للحالة يمكن أن تستخرج هي معادلة الحالة للغازات المثالية. ويتم ذلك من خلال ربط قانوني بويل- ماريوت وشارل في معادلة واحدة تعطي العلاقة بين حجم وضغط ودرجة حرارة كمية معينة من غاز ما.

لنفرض كتلة معينة من غاز مثالي ضغطها  $P_1$  وحجمها  $V_1$  ودرجة حرارتها  $T_1$ . إذا غيرنا ضغط هذه العينة إلى  $P_2$  ودرجة حرارتها إلى  $T_2$  فسيصبح حجمها  $V_2$ . لنفرض الآن كمرحلة أولية أن ضغط العينة الغازية قد تغير من  $P_1$  إلى  $P_2$  مع بقاء درجة حرارتها ثابتة ومساوية  $T_1$ ، فنجد أن حجم الغاز سيتغير تبعاً لذلك إلى قيمة  $V'_1$  مختلفة عن القيمة النهائية  $V_2$ . يمكن أن نكتب بالنسبة لهذه المرحلة استناداً إلى قانون بويل - ماريوت كما يلي:

$$P_1V_1 = P_2V'_1$$

أو:

$$V'_1 = \frac{P_1V_1}{P_2} \quad \dots(1-7)$$

لنغير الآن درجة حرارة الغاز من  $T_1$  إلى  $T_2$  مع بقاء الضغط ثابتاً "ومساوياً" فنجد أن الحجم سيتغير من القيمة  $V'_1$  إلى القيمة  $V_2$  ويمكن عندئذ أن نكتب بالاستناد إلى قانون شارل ما يلي:

$$\frac{V'_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

أو:

$$V'_1 = \frac{V_2T_1}{T_2} \quad \dots(1-8)$$

بمساواة العلاقتين (1-7) و (1-8) نحصل على:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

هذا يعني أن:

$$\frac{PV}{T} = K(const). \quad \dots(1-9)$$

تتعلق قيمة النسبة السابقة ( $K$ ) بكتلة الغاز المدروس وبطبيعته فقط، ويرمز لها عندما تكون كمية الغاز مساوية لمول واحد بالرمز ( $R$ )، ويسمى هذا المقدار باسم ثابتة الغازات العامة ( الثابت النوعي للغازات ):

$$\frac{PV}{T} = R$$

وبالتالي فإن:

$$PV = RT$$

أما عندما تحتوي كمية الغاز على  $n$  مول منه، تأخذ المعادلة السابقة الشكل التالي:

$$PV = nRT \quad \dots(1-10)$$

وهذه العلاقة تعبر عن المعادلة العامة للغازات المثالية.



## ١-١-٢ - ثابتة الغازات العامة

تعرف ثابتة الغازات العامة على أنها العمل الناتج عن ارتفاع درجة حرارة مول واحد من غاز مثالي، درجة مئوية واحدة تحت ضغط ثابت. كما نعلم أن مولا واحداً ( $n=1$ ) من غاز مثالي يشغل حجماً مقداره ( $0,0224m^3$ ) في الشرطين النظاميين: ( $T = 273,15^0 K$ ) و ( $P = 1atm.$ )، لذلك يمكن استنتاج قيمة الثابتة العامة للغازات من علاقة الغازات الكاملة كما يلي :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

$$R = 8,314(atm.m^3.mol^{-1}.K^{-1})$$

وفي جملة الوحدات السغئية (CGS) حيث يقدر الضغط بوحدة ( $dyn/cm$ ) والحجم بوحدة ( $cm^3$ )، يكون:

$$R = 8,314.10^7(dyn.cm.mol^{-1}.K^{-1})$$

أما عندما نعبر عن الضغط بالجو ( $atm.$ ) والحجم باللتر ( $lit.$ ):

$$R = 0,082(atm.lit.mol^{-1}.K^{-1})$$

ومن ناحية ثانية، نعلم أنه في الجملة الدولية لوحدات القياس:

$$(Pa).(m^3) = (N.m^{-2}).(m^3) = N.m = J$$

$$R = 8,314(J.mol^{-1}.K^{-1}) \quad \text{لذلك:}$$

$$1(J) = 10^7(erg) = \frac{1}{4,18}Cal \quad \text{وكما نعلم، أن:}$$

$$R = 8,314.10^7(erg.mol^{-1}.K^{-1}) \quad \text{إذن:}$$

$$R = 1,987(cal.mol^{-1}.K^{-1})$$

وهكذا نرى أن الثابت العام للغازات ( $R$ ) يأخذ قيماً مختلفة تبعاً لجمال وحدات القياس المختلفة، مما يفرض الانتباه دوماً إلى القيمة المستخدمة للثابت ( $R$ ) تبعاً للشروط المطبقة في الدراسة.

### ١-١-٣ - قانون أفوغادرو

لقد أثبت العلم الإيطالي أفوغادرو في عام ١٨١١، أن الحجوم المتساوية من مختلف الغازات المثالية، تحتوي عند نفس الشروط من درجة الحرارة والضغط، أعداداً متساوية من الجزيئات. يستنتج من قانون أفوغادرو أن كثافة الغازات، الموجودة تحت ضغوط ودرجات حرارة متساوية، يكون متناسبا" مع الكتل المولية لتلك الغازات:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \dots(1-11)$$

حيث  $M_1$  و  $M_2$  - الكتلتان الموليتان للغازين المدروسين. وتعرف الكتلة المولية للغاز (المادة)، بأنها النسبة بين كتلة الجملة  $m$  وحجمها النوعي:

$$M = \frac{m}{v} \quad \dots(1-12)$$

(بتعين الحجم النوعي للجملة بقسمة حجمها على كتلتها، ويرمز للحجم النوعي بالرمز  $(v)$  ووحدة قياسه هي متر مكعب على كيلو غرام ( $\frac{m^3}{kg}$ )، أي:

$$v = \frac{V}{m}$$

حيث:  $V$  - حجم كمية من المادة، و  $m$  - كتلة هذه المادة. من ناحية ثانية نعلم أن الحجم النوعي والكثافة هما مقداران متعاكسان، أي أن:

$$v = \frac{1}{d} \quad \text{و} \quad d = \frac{1}{v}; \quad d \cdot v = 1$$

يمكن أن تستبدل نسبة كثافتي الغازين في العلاقة (1-11) بالنسبة المعكوسة للحجمين النوعيين، أي:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{M_1}{M_2}$$

ومنه:

$$v_1 \cdot M_1 = v_2 \cdot M_2$$

تبين هذه العلاقة أنه في حالة ثبات الشروط الفيزيائية، سيكون حاصل جداء الحجم النوعي للغاز في كتلته المولية مقداراً "ثابتاً"، و "مستقلاً" عن طبيعة الغاز، أي:

$$v.M = const. \quad \dots(1-13)$$

وكما نعلم ، أن الجداء  $v.M$  يعبر عن حجم المول الواحد من الغاز ، أما العلاقة (1-13) فتدل على أن الحجم المولية لجميع الغازات تكون متساوية، عند درجات الحرارة و الضغوط المتساوية.

### ١-١-٤ - قانون دالتون

يعرف المزيج الغازي بأنه مزيج من غازات مختلفة، لا تدخل في تفاعل كيميائي مع بعضها البعض. وكل غاز في المزيج يحافظ تماماً على جميع خواصه، ويتصرف وكأنه الغاز الوحيد الموجود في الحجم الذي يشغله المزيج بشكل مستقل عن غيره. وتؤثر جزيئات كل غاز على جدار الإناء بضغط معين، ويسمى هذا الضغط بالضغط الجزئي.

ليكن لدينا مزيج غازي كامل، مكون من الغازات  $(A_1, A_2, A_3, \dots, A_k)$ ، درجة حرارته  $T$  وضغطه  $P$  وحجمه  $V$  ، ولنعتبر أن كل غاز في الخليط الغازي يسلك سلوك الغازات المثالية، أي يمكن تطبيق معادلة الغازات العامة عليه. ولنفرض أن عدد مولات مكوناته هي  $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_k)$  و لنفرض أيضاً "عدم وجود أي تفاعل كيميائي بين هذه الغازات ، و بالتالي فإن المزيج يكون في حالة توازن ، وتكتب معادلة حالته كما يلي:

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)RT$$

من هذه العلاقة يحسب الضغط بالشكل:

$$P = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} + \dots + \frac{n_k RT}{V} \quad \dots(1-14)$$

يمثل الحد  $\left(\frac{n_k RT}{V}\right)$  الضغط الذي سيولده الغاز  $A_k$  فيما لو كان يشغل الحجم  $V$  لوحده. وهكذا نجد أن:

$$P_3 = \frac{n_3 RT}{V} \quad \text{و} \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad \text{و} \quad P_1 = \frac{n_1 RT}{V}$$

إذا تكتب العلاقة (1-14) بالشكل:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_k = \sum_j P_j \quad \dots(1-15)$$

وهذه العلاقة تعبر عن قانون دالتون، الذي ينص على أن الضغط الكلي لمزيج غازي كامل يساوي مجموع الضغوط الجزئية لجميع الغازات المكونة له.

لنحسب الآن الحجم من العلاقة (1-14):

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k) \frac{RT}{P} = \frac{RT}{P} \sum_j n_j \quad \dots(1-16)$$

من ناحية ثانية يعطى الحجم بالنسبة لأي مكون غازي في المزيج بالعلاقة التالية:

$$V = n_k \cdot \frac{RT}{P_k} \quad \dots(1-17)$$

بمساواة العلاقتين السابقتين (1-16) و (1-17) نجد أن الضغط الجزئي للغاز  $A_k$  يساوي:

$$P_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k} \cdot P = X_k \cdot P \quad \dots(1-18)$$

تدعى النسبة:  $\frac{n_k}{\sum_k n_k}$  الكسر الجزئي (المولي) للغاز  $A_k$  ويرمز له بالرمز  $X_k$ .

بالتعويض في العلاقة (1-15) المعبرة عن قانون دالتون بالنسبة لجميع مكونات الخليط الغازي نحصل على:

$$P = X_1 P + X_2 P + X_3 P + \dots + X_k P$$

هذا من الواضح أن:

$$X_1 + X_2 + \dots + X_k = \frac{n_1}{\sum_k n_k} + \frac{n_2}{\sum_k n_k} + \dots + \frac{n_k}{\sum_k n_k} = 1 \quad (1-19)$$

وهكذا، يمكن إذاً معرفة تركيب المزيج الغازي بواسطة الكسور الجزئية لمكوناته.

## ١-١-٥- انتشار الغازات

يعرف هذا القانون بقانون نفوذية الغازات Diffusion of gases وانتشار مادة ما ، هو تعريفاً: قدرتها على ملء الفراغ المحيط بها بشكل منتظم . تلاحظ هذه الظاهرة في جميع المواد غازية كانت أم سائلة أو صلبة لكنها تكون سريعة جدا" في الغازات.

درس العالم غراهام Graham (١٨٤٨) ظاهرة انتشار الغازات في أوساط مختلفة بدلالة كثافة هذه الغازات وتوصل إلى أن السرعة المتوسطة لانتشار غاز كامل تتناسب عكسا" مع الجذر التربيعي لكثافته، وفقا" لهذه النتيجة المعروفة بقانون غراهام، فإن:

$$\bar{V} = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad \dots(1-20)$$

حيث:  $\bar{V}$  - السرعة المتوسطة لانتشار غاز كامل كثافته ( $d$ ) أما المقدار ( $k$ ) فهو معامل تناسب تتعلق قيمته بضغط الغاز المنتشر وبدرجة حرارته . ينتج من قانون غراهام أن الغاز ذا الكثافة الصغيرة ينتشر بسرعة أكبر من سرعة انتشار الغاز ذي الكثافة الكبيرة. وإذا انتشر غازان كاملان أحدهما في الآخر، لهما درجة حرارة واحدة وواقعين تحت الضغط نفسه وكانت كثافة الغاز الأول ( $d_1$ ) والسرعة المتوسطة لانتشاره ( $\bar{V}_1$ ) وكثافة الغاز الثاني ( $d_2$ ) والسرعة المتوسطة لانتشاره ( $\bar{V}_2$ ) ، فإن :

$$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad \dots(1-21)$$

لكن كثافة الغازات تحسب عادة بالنسبة إلى الهواء الجاف ذي الوزن الجزيئي المتوسط ( $29g.mol^{-1}$ ) بواسطة العلاقة  $\left(d = \frac{M}{29}\right)$  ، حيث  $M$  - الوزن الجزيئي للغاز المعبر. إذن تكتب العلاقة (1-21) على النحو التالي:

$$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \dots(1-22)$$

وبالتالي تتناسب السرعة المتوسطة لانتشار غاز كامل عكساً مع الجذر التربيعي لوزنه الجزيئي. لذا فسرعة انتشار الغازات ذات الكتل الجزيئية الكبيرة أصغر من سرعة انتشار الغازات ذات الكتل الجزيئية الصغيرة.

تعتبر العلاقة (1-22) عن قانون الانتشار الذي استخدمه العالم أستون Aston (1913) لأول مرة في فصل نظائر النيون أحدها عن الآخر. ويستخدم قانون غراهام أيضاً في تعيين كثافة الغازات بقياس الزمن اللازم لمرور حجم معين من غاز ما عبر فوهة ضيقة، ثم مقارنة هذا الزمن مع الزمن اللازم لمرور الحجم نفسه من غاز آخر له درجة حرارة الغاز الأول وضغطه وذلك عبر الفوهة نفسها. بما أن سرعة نفوذية الغاز عبر فوهة ما تتناسب عكساً مع الزمن اللازم لعبور الغاز من الفوهة، فإن:

$$d_1 = d_2 \left( \frac{t_1}{t_2} \right)^2 \quad \dots(1-23)$$

يعود الدليل (1) إلى الغاز المدروس والدليل (2) إلى الغاز المقارن ذي الكثافة المعلومة.

### ١-١-٦- لزوجة الغازات

تتمتع الغازات باحتكاك داخلي بين جزيئاتها نسميه باللزوجة Viscosity. فإذا نجم عن مقاومة المادة لحركة جزء منها بالنسبة إلى أجزائها الأخرى. فإذا تحركت طبقة من الغاز بالنسبة إلى طبقة أخرى حركة حرارية عشوائية ذات سرعة كلية موجهة ومحددة، انتقل قسم من جزيئات هذه الطبقات إلى الطبقات الساكنة أي الطبقات الساكنة التي تخزن قسماً من هذه الطاقة فترتفع درجة حرارتها وتحول القسم الآخر من الطاقة المكتسبة إلى طاقة حركية لجزيئاتها. وينتقل بالمقابل عدد من جزيئات الطبقة الساكنة إلى الطبقة المتحركة مما يعيق حركة جزيئات الطبقة الأخيرة. تظهر نتيجة ذلك قوة ( $F$ ) مسرعة لجزيئات الطبقة الساكنة وقوة ( $F'$ ) مبطئة لجزيئات الطبقة المتحركة تساوي القوة ( $F$ )

وتعكسها بالإشارة. إن هذه القوة تتناسب مع مساحة سطح التماس ( $S$ ) بين طبقتي الغاز المتحركة والساكنة ومع سرعة حركة إحدى هاتين الطبقتين بالنسبة إلى الأخرى أي مع تدرج سرعة الطبقة الأولى بالنسبة إلى الثانية  $\left(\frac{dV}{dX}\right)$  لذلك:

$$F = \eta \cdot s \cdot \frac{dV}{dX} \quad \dots(1-24)$$

حيث:  $\eta$  - ثابت التناسب ويسمى بمعامل لزوجة الغاز أو لزوجته فقط . يشير المقدار  $\left(\frac{dV}{dX}\right)$  إلى تغير السرعة في اتجاه عمودي على مستوى تماس الطبقتين الغازيتين المتجاورتين. ينتج من العلاقة الأخيرة أن اللزوجة تقدر بوحدة البواز ( $Poise$ ) نسبة إلى العالم بوازويل Poiseuille (1844).  
تأخذ الغازات لزوجة أصغر بكثير من البواز لذلك تقدر عادة بالميكروبواز ( $\mu.p$ ) كما هو واضح في الجدول التالي:

الغاز	$\eta(\mu.p)$	الغاز	$\eta(\mu.p)$	الغاز	$\eta(\mu.p)$
He	190	Ne	310	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	93,3
Ar	213	H <sub>2</sub>	84,2	NH <sub>3</sub>	97,6
Xe	226	N <sub>2</sub>	167	HCl	123
Kr	246	O <sub>2</sub>	192	CO <sub>2</sub>	168

الجدول (1-1): قيم لزوجة بعض الغازات في الدرجة (20<sup>0</sup> C)

### ١-١-٧- النظرية الحركية للغازات

تعتمد النظرية الحركية للغازات على جملة من الفرضيات، نذكر منها:

- ١- تتألف الغازات من دقائق Particles أو جسيمات كروية لا متناهية في الصغر تمثل جزيئات Molecules الغاز أو ذراته Atoms وذلك تبعاً لطبيعة الغاز.
- ٢- باعتبار إن المسافة بين جزيئات الغاز كبيرة جداً بالمقارنة مع نصف قطر كل منها، يمكن اعتبار الحجم الحقيقي لجزيئة الغاز مهملًا بالنسبة للفراغ الخالي الواقع بين الجزيئات.

٣- تتحرك جزيئات الغاز بحركة سريعة وعشوائية وفق خط مستقيم، ويمكن لهذه الجزيئات أن تصطدم ببعضها وبجدران الذي يحتويها. ويفترض أثناء هذا الاصطدام عدم ضياع الطاقة الحركية للجزيئات، بالرغم من إمكانية تبادل الطاقة بين الجسمين المتصادمين.

٤- جزيئات الغاز مستقلة عن بعضها البعض، حيث قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات الغازية معدومة، أي لا تتجاذب جزيئات الغاز المثالي مع بعضها ولا تتنافر.

٥- ترتبط الطاقة الحركية الوسطية لكل جزيئة من جزيئات الغاز بدرجة حرارة الغاز فقط، وبالتالي فإن الطاقة الحركية الوسطى لجميع جزيئات الغاز تتناسب طرذاً مع درجة الحرارة المطلقة للغاز.

ينتج من الفرضيات السابقة أن معظم الحجم الذي يشغله الغاز فراغاً خالياً، إلا أن هذا الفراغ يبقى مشغولاً بالدقائق أي الجزيئات التي تتحرك بصورة مستمرة ضمن هذا الفراغ.

تدل النظرية الحركية للغازات المثالية على أن:

$$P = \frac{1}{3} Nm\bar{w}^2 \quad \dots(1-25)$$

حيث  $P$  - ضغط الغاز (القوة التي يؤثر بها الغاز على وحدة السطح)،  $N$  - عدد جزيئات الغاز في وحدة الحجم،  $m$  - كتلة جزيئة غازية واحدة،  $\bar{w}^2$  - مربع السرعة المتوسطة للجزيئات الذي تتعين بالعلاقة:

$$\bar{w}^2 = \frac{w_1^2 + w_2^2 + w_3^2 + \dots + w_N^2}{N}$$

حيث  $w_1, w_2, w_3, \dots, w_N$  سرعة كل جزيئة. فإذا ضربنا طرفي العلاقة (1-25) بالحجم الجزيئي للغاز  $V$ ، نحصل على العلاقة:

$$PV = \frac{1}{3} N_A m\bar{w}^2 \quad \dots(1-26)$$

حيث  $(N_A = NV)$  وهي تمثل عدد الجزيئات الغازية الموجودة في مول واحد (عدد أفوغادرو). تعبر العلاقة (1-26) عن المعادلة الأساسية للنظرية الحركية



للغازات . وبإبدال الناتج  $PV$  في العلاقة (1-26) بالقيمة  $RT$  المساوية له ،  
نحصل على:

$$RT = \frac{1}{3} N_A m \bar{w}^2$$

بضرب الطرف الأيمن من هذه العلاقة بالعدد ( 2 ) وتقسيمه عليه:

$$RT = \frac{2}{3} N_A \frac{m \bar{w}^2}{2} \quad \dots(1-27)$$

لكن المقدار  $\left( \frac{m \bar{w}^2}{2} \right)$  يعبر عن الطاقة الحركية المتوسطة للحركة الانتقالية للجزيئات . يرمز لهذه الطاقة بالرمز  $\bar{E}$  لذلك تكتب العلاقة (1-27) بالشكل:

$$RT = \frac{2}{3} N_A \bar{E}$$

ومنها نجد أن:

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} kT \quad \dots(1-28)$$

حيث الثابت  $\left( k = R/N_A \right)$  هو المعروف بثابت بولتزمان .

### ١-١-٨ - الغازات الحقيقية

تبتعد الغازات عن الحالة المثالية بزيادة الضغط المطبق عليها وانخفاض درجة حرارتها، لذلك لا يمكن إهمال قوى التأثير المتبادل بين الجزيئات الغازية و لا يمكن بالتالي، تطبيق قوانين الحالة المثالية عليها. وعند وصف سلوكية غاز يجب إدخال هذه القوى بعين الاعتبار، ولا بد بالتالي من استخدام معادلة حالة للغازات أكثر تعقيدا" من معادلة القانون العام للغازات المثالية.

يمكن الحصول على معادلات حالة الغازات غير المثالية بعدة طرق:

- طريقة مندليف : وتعتمد على إدخال مضروب إضافي ( $z$ ) إلى القانون العام للغازات المثالية:

$$PV = z(nRT) \quad \dots(1-29)$$

يسمى المقدار ( $z$ ) بمعامل الانضغاطية **Compressibility Factor** وهو يعتبر مقياساً مناسباً لتحديد مدى انحراف الغاز الحقيقي عن الحالة المثالية وينظر إليه كمعامل تصحيح.

- طريقة فان دير فالس : وتعتمد هذه الطريقة على إدخال حدود تصحيحية على مقداري حالة الغاز  $P$  و  $V$  كي يصبح بالإمكان استخدام العلاقة ( $PV = nRT$ ) في وصف سلوكية الغاز :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \dots(1-30)$$

يشير الثابت ( $b$ ) إلى الحجم الذاتي **Excluded Volume** لجزيئة غرامية من الغاز و الذي يمثل القيمة الدنيا لحجمها و لا يمكن اختزاله مهما ازدادت قيمة الضغط المطبق على الغاز. ويمثل الثابت ( $a$ ) قوى التجاذب بين جزيئات الغاز العاملة على اختزال ضغط الغاز.

- طريقة لويس (1901): يتم في هذه الطريقة استبدال مقدار حالة آخر بالضغط في علاقة الغازات المثالية (1-9) كي تصبح صالحة هي ونتائجها ، لوصف سلوكية الغاز :

$$fV = nRT \quad \dots(1-31)$$

يرمز ( $f$ ) إلى شروود **Fugacity** الغاز ويعرف بالضغط الذي يجب تطبيقه على الغاز الحقيقي كي يعطي ذات النتائج التي يعطيها فيما لو سلك سلوك الغاز المثالي عند نفس الشروط.

### ١-١-٩ - درجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature)

يوجد لكل غاز درجة حرارة ، بحيث أنه عند درجات الحرارة الأعلى منها لا تكون قوى التجاذب قوية لدرجة تكفي لكي تحدث سيولة مهما كان الضغط المطبق كبيراً". وتعرف درجة الحرارة هذه بدرجة الحرارة الحرجة للمادة، ويشار لها بالرمز ( $T_c$ ). وهي تعرف بدرجة الحرارة التي يمكن للمادة، عند درجات حرارة أعلى منها أن توجد فقط على هيئة غاز. وفوق درجة

الحرارة الحرجة تكون حركة الجزيئات قوية، لدرجة أنه مهما كان الضغط المطبق مرتفعاً، فإن الجزيئات تشغل كل الحجم المتاح على شكل غاز. وتعتمد درجة الحرارة الحرجة على مقدار قوى التجاذب بين الجزيئات. يحتوي الجدول (1-2) على قيم درجات الحرارة الحرجة لبعض المواد الشائعة.

اسم المادة	درجة الحرارة الحرجة $T_c (K)$	الضغط الحرج $P_c (atm)$
$H_2O$	647	217,7
$HCl$	324	81,6
$CO_2$	304	73,0
$O_2$	154	49,7
$N_2$	126	33,5
$H_2$	33	12,8
$He$	5,2	2,3

الجدول (1-2) قيم درجات الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض المواد.

كما أورد أيضاً في الجدول الضغط الحرج، وهو بالتعريف الضغط الذي يجب بذله لكي تتحول المادة الغازية إلى سائلة عند درجة الحرارة الحرجة. وفوق درجة الحرارة الحرجة، فإنه لا يمكن لأي قيمة من الضغط أن تسيل الغاز. فمثلاً، فوق الدرجة (647K) يوجد ( $H_2O$ ) فقط في الحالة الغازية. وتوضح درجة الحرارة المرتفعة أن قوى التجاذب بين جزيئات الماء القطبية تكون كبيرة لدرجة أنه عند الدرجة (647K)، يمكن أن تحدث اندماجا. وقوى التجاذب بين جزيئات ( $CO_2$ ) تكون أقل من تلك الموجودة بين جزيئات الماء، ولا يمكن إسالة هذا الغاز فوق الدرجة (304K). وفي الحالة القصوى للهليوم، تكون قوى التجاذب ضعيفة لدرجة أن الهليوم السائل يمكن أن يوجد فقط عند الدرجة الأدنى من (5,2K). عند هذه الدرجة المنخفضة جداً من الحرارة تكون الحركة الجزيئية بطيئة لدرجة أن قوى فان درفالس الضعيفة يمكنها أن تبقي الذرات مع

بعضها في السائل. ونلاحظ أيضا" في الجدول (1-2) بأن ترتيب تناقص درجة الحرارة الحرجة يكون أيضا" هو الترتيب الخاص بتناقص قوى التجاذب، ويمكننا أن ندرك أن درجات الحرارة الحرجة، تعطي مقياسا" لقوى التجاذب بين الجزيئات.

## ١-٢-١ - الحالة السائلة (The Liquid State)

### ١-٢-١ - الخواص العامة للحالة السائلة

تشغل السوائل من حيث خواصها موضعا" وسطا" بين الغازات والأجسام الصلبة. فالسوائل، تكون عمليا" غير قابلة للانضغاط فهي بعكس الغازات لا يتغير حجمها أو يتغير بمقدار صغير جدا" إذا ما تغير الضغط المطبق عليها. يعود ذلك إلى أن الفراغات الكائنة بين جزيئات السوائل صغيرة جدا" بحيث أن أي محاولة لضغط السوائل تلاقي مقاومة ناشئة عن تدافع السحابة الإلكترونية التابعة لأي جزيئة من السائل مع السحابة الإلكترونية التابعة للجزيئة المجاورة. تبقى السوائل محافظة على حجمها مهما كان شكل وحجم الوعاء الحاوي عليها، فعينة مقدارها 25 مل من سائل تشغل حجما" قدره 25 مل سواء وضعت في وعاء صغير أم كبير بعكس الغاز التي تنتشر جسيماته لتشغل كل الحجم المتوفر لها وذلك لأن جزيئات الغاز تكون مستقلة عن بعضها وبإمكانها التحرك في أي فراغ متوفر لها. أما جزيئات السوائل فتكون قريبة من بعضها، ومرتبطة بقوى تجاذب قوية. لا تأخذ السوائل شكلا" مميزا" ثابتا"، كالأجسام الصلبة. فعينة من السائل تأخذ شكل أسفل الوعاء الحاوي عليها وذلك لعدم أخذ جزيئات السائل مواقع ثابتة، لذلك تستطيع الانزلاق فوق بعضها لتأخذ المواقع الموافقة لأخفض طاقة كامنة ممكنة بالنسبة للجاذبية الأرضية. تملك السوائل بنية داخلية أكثر تعقيدا" من بنية الغازات. ولقد دلت معطيات الأبحاث التي استخدمت فيها أشعة رونتجن لدراسة بنية السوائل أن الجسيمات التي تجاور جسيمة مستقلة ما في السائل تتوضع بالقرب منه بصورة منتظمة، كما

في حالة البلورة. ولكن ينتج من جراء الحركة الحرارية عند الابتعاد عن الجسيمة المعنية لمسافة تبلغ عدداً من المسافات الفاصلة بين الذرات إن النظام السابق يتخرب. ينتج إذن أن بنية السوائل تمتلك، بالمقارنة مع الغازات، انتظاماً "محدوداً" وذلك عندما يخضع توضع الجسيمات في السائل لما يسمى بالنظام القريب، ويكون انتظام بنية السائل هذا أقل مما هو عليه في حالة البلورة الصلبة. تختلف الحركة الحرارية للجسيمات في السائل بعض الشيء عما هي عليه في الأجسام الصلبة وذلك لأن السائل يملك بنية أكثر رخاوة وهشاشة. ووفقاً للعالم فرينكل *frenkel*، يوجد في حجم السائل عدد كبير من الأماكن الفارغة (تقوب)، تستطيع الجزيئات بفضلها أن تنتقل بسهولة تاركة مكانها لتشغل أحد الأماكن الفارغة المجاورة. تقوم الجزيئة في مكانها الجديد خلال فاصل من الزمن بحركة اهتزازية حول موضع توازنها ثم تنتقل من جديد إلى مكان فارغ آخر وهكذا...، ينتج إذن، أن حركة الجزيئات الحرارية في السائل تتم على شكل انتقالات نادرة نسبياً من أحد أماكن التوازن المؤقتة إلى أماكن جديدة. وهذا الأمر يفسر لنا سبب امتياز السوائل بقابلية الجريان الكبيرة و بأخذها الشكل الهندسي للوعاء الذي توجد فيه.

إن الطاقة الحركية الوسطية لجزيئة السائل تكفي تماماً لأن تقوم هذه الجزيئة بقفزات من أحد مواضع التوازن إلى موضع آخر، ولكن من الواضح أن هذه الطاقة ليست كافية لكي تتغلب الجزيئة تماماً على قوى التأثير المتبادل من قبل الجزيئات المحيطة. فالجزيئات التي تتفصل عن السائل عددها قليل، و هي التي تتمتع بسرعة حركية كبيرة (عملية التبخر)، ينتج من ذلك أن الجزيئات في السائل، خلافاً للغازات، تتوضع قريبة جداً من بعضها البعض. وفي معظم الحالات تبلغ المسافة الوسطية بين الجزيئات المستقلة في السائل حوالي  $3A^0$ ، في الوقت الذي يساوي فيه نصف قطر التأثير المتبادل بين الجزيئات حوالي  $10A^0$ . ينتج بناءً على ذلك أن الحركة الحرارية لجزيئات السائل لا تخرج

خارج مجال فعل قوى التماسك **Cohesion forces**، لذلك تمتلك السوائل حجما ثابتا".

يجب أن نشير هنا إلى أن مسألة البنية الداخلية للسوائل لا تزال حتى الآن تضم العديد من الأمور غير الواضحة. وحتى يومنا هذا ما يزال من غير الممكن بمقدورنا التنبؤ وإجراء الحسابات للخواص المختلفة للسوائل، كما نستطيع أن نفعل ذلك في حالات عديدة من أجل الغازات والمواد البلورية. ويفسر هذا الأمر على أساس أن البنية الداخلية للسوائل أكثر تعقيدا من البنية الداخلية للغازات فحسب، إنما من البلورات أيضا". تلعب حجوم الجزيئات وأشكالها وقطبيتها دورا كبيرا في خواص السوائل فإذا كانت جزيئات السائل قطبية، فسيحدث ترابط (اتحاد) **Association** بين جزيئتين أو أكثر وتشكل تجمعات معقدة حيث تلعب الرابطة الهيدروجينية دورا كبيرا في ظاهرة ترابط الجزيئات في بعض السوائل مثل الماء والنشادر.

#### ١-٢-١-١ - ضغط بخار السائل

إذا وضعت كمية من سائل في وعاء مغلق لفترة زمنية فإن سوية سطح السائل في الوعاء تنخفض إلى حد ما، ثم تصبح بعد ذلك ثابتة. يرجع ذلك إلى أن الجزيئات التي تترك المحلول منفلة إلى الطور الغازي أو الطور البخاري تكون ملزمة بالبقاء في مجال محدد. وهكذا تتراكم الجزيئات في الفراغ الواقع فوق سطح السائل ويزداد تبعا لذلك احتمال رجوع بعض هذه الجزيئات إلى السائل أثناء حركتها العشوائية. تحدث في النهاية حالة متوازنة يكون فيها عدد الجزيئات العائدة إلى السائل مساويا لعدد الجزيئات المنفلة إلى البخار في وحدة الزمن. تدعى مثل هذه الحالة بالتوازن الحركي أي أنه لا يحدث في الجملة أي تغير مع الزمن بالرغم من أنها غير مستقرة. تبذل الجزيئات الموجودة في البخار ضغطا تكون قيمته في حالة التوازن خاصة بالسائل المدروس، ويدعى هذا الضغط بضغط البخار المشبع ويعرف بأنه الضغط الذي يبذله البخار المتوازن مع السائل. تتعلق قيمة هذا الضغط بعاملين أساسيين هما طبيعة ودرجة

حرارة السائل. تؤثر طبيعة السائل على ضغط بخاره لأن لكل سائل قوى تجاذب خاصة بين جزيئاته وهكذا فالسائل الذي تتجاذب جزيئاته بقوى كبيرة نسبياً يكون له ضغط بخار منخفض، وبالعكس يكون للسائل الذي تتجاذب جزيئاته بقوى ضعيفة ضغط بخار مرتفع. إن انطلاق الجزيئات من السائل إلى الحالة الغازية يعرف باسم التبخر، ويرافق عادة عملية التبخر انخفاض درجة الحرارة لأنه أثناء انطلاق الجزيئات من السائل إلى الهواء تخسر هذه الجزيئات جزءاً من طاقتها الحركية، ويخسر السائل الجزيئات التي تكون درجة حرارتها أعلى من غيرها. كذلك يجب التسخين من أجل المحافظة على درجة الحرارة الأولية ثابتة. وأثناء التبخر في الشروط النظامية يعوض تدريجياً عن الجزء الضائع من الطاقة بواسطة الوسط الخارجي. ولهذا السبب عندما يترك السائل في وعاء مفتوح نجد أن عملية التبخر تستمر حتى نهاية السائل تماماً.

أما تأثير درجة الحرارة على ضغط البخار فيرجع إلى أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من الطاقة الحركية الوسطية لجزيئات السائل مما يؤدي إلى انفلات عدد أكبر من جزيئات السائل إلى الطور الغازي وبالتالي إلى ازدياد ضغط البخار. تدعى كمية الحرارة التي يجب تقديمها إلى السائل كي تتغلب جزيئاته على قوى التجاذب وتتفلت إلى الطور البخاري بدرجة التبخر والتي تعرف بأنها كمية الحرارة اللازمة لتبخر كمية محددة من السائل.

## ١-٢-٢- المحاليل السائلة

إن لدراسة المحاليل أهمية خاصة في مجالي الطب والبيولوجيا، والمحلول عبارة عن خليط سائل متجانس مؤلف من مادتين أو عدة مواد سواء أكانت عناصر أو مركبات في الجملة الغازية أو السائلة أو الصلبة. ويكون التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للمحلول متماثلة في جميع نقاطه. وخلافاً لعملية المزج البسيطة بين المواد، فإن عملية الانحلال تترافق بتأثير متبادل بين الجسيمات المكونة للمحلول. تسمى المادة السائلة الأكثر وفرة في المحلول والتي

لا تتغير حالتها الفيزيائية أو التجميعة عند الانحلال باسم المحل Solvent أو المذيب، كما تسمى بقية مكونات المحلول بالمواد المنحلة أو المذابة. تقسيم المحاليل من حيث حالتها الفيزيائية إلى ثلاث فئات:

١- المحاليل الغازية (المزائج الغازية). يحصل على المحاليل الغازية بحل غاز ما في آخر. يحدث هذا الانحلال الغازي دوماً ومهما كانت النسب، وينتج عن ذلك مزيج غازي متجانس يطلق عليه وفق التعريف السابق اسم المحلول.

٢- المحاليل السائلة. فيحصل عليها بحل غاز أو سائل أو جسم صلب في سائل، فإذا كان هذا السائل الماء دعي المحلول بالمحلول المائي.

٣- المحاليل الصلبة. وهي عبارة عن مزيج من أجسام أحد مكوناتها مبعثر بصورة عشوائية وبشكل ذري أو جزيئي ضمن المكون الآخر. تتصف المحاليل الصلبة بأهمية عملية كبيرة. فهي تؤلف جزءاً كبيراً من مجموعة المواد المسماة خلائط. تعرف الخليطة بأنها عبارة عن اجتماع عنصرين أو أكثر من العناصر ذات الخواص المعدنية. ففي النحاس الأصفر مثلاً (البراس) الذي هو عبارة عن خليطة مؤلفة من النحاس والتوتياء، نجد محلولاً صلباً تحل فيه ذرات التوتياء محل ذرات النحاس في بنية المكعب المتمركزة الوجه. كذلك نجد أنه يمكن اعتبار بعض أنواع الفولاذ (خلائط من الحديد و الكربون) محاليلاً صلبة تقع فيها ذرات الكربون في بعض الفراغات الكائنة بين ذرات الحديد التي تترتب وفق بنية منتظمة مماثلة لبنية الحديد النقي. يجب أن ننتبه إلى أنه لا يمكن اعتبار كل الخلائط المعدنية محاليلاً صلبة، إذ أن هناك بعض الخلائط كخليطة البزموت - كادميوم عبارة عن مزيج غير متجانس يحوي بلورات صغيرة جداً من العنصرين المكونين للخليطة.



سوف تقتصر دراستنا في هذا الفصل على المحاليل السائلة فقط، نظراً للأهمية التي تتمتع بها هذه المحاليل، إذ أن معظم عمليات الانحلال تتم في وسط مائي، وتلعب المحاليل المائية دوراً هاماً للغاية في عمليات التصنيع المختلفة وفي العمليات التي تجري في التربة وفي الأجسام الحية. تمتاز المحاليل السائلة بتنوع طبيعتها وتنوع سلوك قوى التأثير المتبادل بين جزيئاتها.

إن أهم صفة من صفات المحاليل هي تركيبها الذي يميزها سواء من الناحية النوعية (نوع المكونات التي تتألف منها هذه المحاليل) أو الكمية (الكميات النسبية لكل مكون من مكونات المحلول). ويستخدم لتحديد تركيب المحلول مفهوم التركيز. وتركيز المحلول هو عبارة عن كمية المادة المنحلة في وزن أو حجم معين من المحلول، وتسمى المحاليل التي يكون فيها تركيز المادة المنحلة مرتفعاً بالمحاليل المركزة، والمحاليل التي يكون فيها تركيز المادة المنحلة منخفضاً بالمحاليل الممددة.

#### ١-٢-٢-١ - خواص المحاليل السائلة

تتميز المحاليل بأن لها صفات خاصة يمكن تصنيفها ضمن نماذج عامة، ومن هذه الصفات الخواص النوعية والخواص التجميعية. تضم الخواص النوعية خواص المحاليل الفيزيائية التي تتعلق بطبيعة دقائق المحل كاللزوجة والكثافة والتوتر السطحي. وتتعلق الخواص التجميعية بعدد دقائق المادة المنحلة الموجودة في المحلول فقط، كإنخفاض ضغط البخار وإنخفاض درجة التجمد وارتفاع درجة الغليان والضغط الحلولي.

#### ١-٢-٢-١ - انخفاض ضغط البخار (قانون راؤول)

عند حل جسم غير متطاير في سائل ما فإن قدرة جزيئات السائل على التحول إلى بخار تصبح أقل، وذلك لحصول ارتباطات إضافية داخل السائل، وبالتالي فإن ضغط بخار هذا السائل ينخفض، وقد دلت الدراسات التجريبية التي

أجراها العالم الفرنسي راؤول على المحاليل الممددة على أن الانخفاض النسبي لضغط البخار المشبع للمحلول يساوي إلى الكسر الجزيئي للمادة المنحلة. فمثلاً، إذا رمزنا لضغط بخار المحل النقي في درجة الحرارة ( $T$ ) بالرمز ( $P^0$ ) وإلى ضغط بخار المحلول في نفس الدرجة من الحرارة بالرمز ( $P$ ) فإن النسبة  $((P^0 - P) / P^0)$  تمثل الانخفاض النسبي في ضغط البخار للمحلول المدروس. مثلاً، إذا رمزنا ب  $n_1$  و  $n_2$  لعدد الجزيئات الغرامية ( المولات ) من المادة المحلة والمنحلة على التوالي نجد بالاستناد إلى تعريف الكسر الجزيئي أن الكسر الجزيئي للمادة المنحلة  $X_2$  يعطى بالعلاقة:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \dots(1-32)$$

وبالاستناد إلى صيغة قانون راؤول المعطاة سابقاً، يمكن أن نكتب:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \dots(1-33)$$

تدعى المحاليل التي تحقق قانون راؤول تماماً" في جميع التراكيز وفي جميع درجات الحرارة بالمحاليل المثالية، إلا أننا بالحقيقة لا نجد إلا بضع محاليل فقط يمكن أن تسلك هذا السلوك المثالي وفيما عدا ذلك يحدث ابتعاداً عن قانون راؤول ، ويكون هذا الابتعاد عادة صغيراً، ويمكن إهماله إذا ما كانت المحاليل المعتبرة ممددة أي أن تركيز المادة المنحلة فيها منخفض، يمكن كتابة قانون راؤول المعطى بالعلاقة (1-33) بشكل آخر وذلك بطرح العدد واحد من طرفي العلاقة المذكورة، فنحصل عندئذ على:

$$\frac{P}{P^0} = 1 - X_2 \quad \dots(1-34)$$

وكما نعلم بأن مجموع الكسر الجزيئي للمحل مع الكسر الجزيئي للمادة المنحلة يساوي الواحد دوماً، فإذا كان لدينا محلول مؤلف من مادة منحلة وحيدة لأمكن كتابة:

$$X_1 + X_2 = 1$$

يمكن الآن باستعمال العلاقة الأخيرة كتابة المعادلة (1-33) على الشكل التالي:

$$P = P^0 X_1 \quad \dots(1-35)$$

تدل هذه العلاقة على أن ضغط بخار المحل في المحلول يتناسب طردياً مع الكسر الجزيئي للمادة المحلّة وذلك عندما يتحقق قانون راؤول. ويلاحظ أيضاً من العلاقة السابقة أن ثابت التناسب هو ضغط بخار المحل النقي. يستفاد من قانون راؤول في تعيين الوزن الجزيئي للمادة المنحلة بالإضافة إلى تعيين الارتفاع في درجة غليان المادة المحلّة وانخفاض درجة تجمدها.

### ١-٢-٢-١-٢ - ظاهرة الانتشار

يعرف الانتشار في المحلول بأنه عملية تلقائية تؤدي إلى توزيع متساو للمادة المنحلة في جميع أرجاء المحلول. وتسمى المادة المنحلة دوماً إلى الانتقال من مكان ذي تركيز مرتفع إلى مكان ذي تركيز منخفض. وتتصف بهذه الظاهرة المحاليل الحقيقية والمحاليل الغروية على حد سواء. ولا تلاحظ ظاهرة الانتشار في حالة السوائل فحسب، وإنما تلاحظ أيضاً في الغازات والأجسام الصلبة وتكون سرعتها أعظمية في حالة الغازات. تتعين سرعة الانتشار بالعلاقة التالية:

$$dm = DS \frac{dC}{dx} dt \quad \dots(1-36)$$

حيث  $dm$  كمية المادة التي تمر خلال زمن مقداره  $dt$  عبر مقطع عرضي  $S$  من أجل فرق في التركيز يساوي  $dC$  ضمن المسافة  $dx$ . أما معامل التناسب  $D$  المسمى بمعامل الانتشار، فيساوي عددياً كمية المادة المنتشرة في وحدة الزمن (١ ثانية) من خلال مقطع عرضي مساحته (اسم<sup>٢</sup>) وعندما يساوي تدرج التركيز الواحد الصحيح، أي عندما يتناقص التركيز بمقدار الواحد في كل سنتيمتر من المسافة. ولقد وجد أنشتاين أن:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad \dots(1-37)$$

حيث  $R$  - ثابتة الغازات العامة،  $T$  - درجة الحرارة المطلقة،  $N_A$  - عدد أفوغادرو،  $\eta$  - ترمز إلى معامل لزوجة الوسط و  $r$  نصف قطر الجسيمة المنتشرة.

تدل هذه العلاقة على أن سرعة الانتشار تزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة وتتناقص كلما ازدادت لزوجة الوسط وازداد بعد الجسيمات.

### ١-٢-٢-٣- ظاهرة الحلول

تتصف المحاليل بخاصة هامة ترتبط بالخواص التي تكلمنا عنها سابقا. تدعى هذه الخاصة الجديدة بالحلول وهي عبارة عن انتقال جزيئات المحل تلقائيا إلى المحلول أو جريان المحل من محلول ممدد إلى محلول مركز، وذلك عند فصل هذين السائلين عن بعضهما بغشاء مناسب. تدل ظاهرة الحلول على جريان دقائق المحل فقط فإذا ما رافق ذلك انتقال لدقائق المادة المنحلة دعيت هذه الظاهرة بالانتشار (كما لاحظنا سابقا).

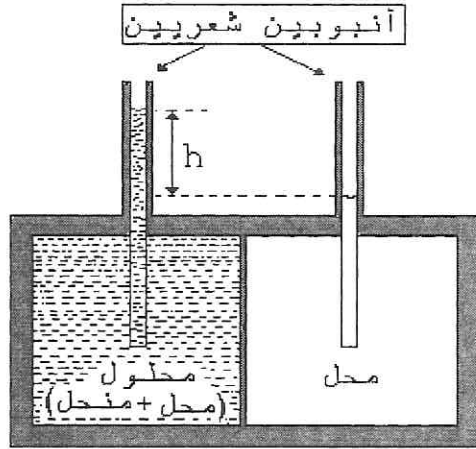
ملاحظة ظاهرة الحلول تعتمد إذن على وجود أغشية نصف نفوذة، وتسمى كذلك لأنها تسمح بمرور دقائق المحل فقط. وطبيعة الغشاء تعتمد بدورها على طبيعة المادة المحلة والمنحلة، ومن أمثلة الأغشية نصف النفوذة الأغشية الحيوانية والسليولوز وبعض الأفلام المكونة من المواد العضوية المترسبة مثل حديد وسيانيد النحاس، وليس لطبيعة الغشاء أي تأثير على الضغط الحلولي لمحلول ما مادام الغشاء يتميز بأنه نصف نفوذ.

وعند وجود محلول معين فإن المادة التي يمكنها العبور خلال الغشاء سوف تنتقل من المحلول ذي التركيز العالي بها إلى التركيز المنخفض بها، ولذلك فعند وجود محلولين مختلفي التركيز فقط فإن ضغطا "حلوليا" سوف يتكون عند فصلهما بغشاء نصف نفوذ. فالمحل سوف ينتقل من المحلول الذي فيه تركيز المادة المنحلة مرتفع (أي تركيز المحل منخفض).

يمكن توضيح ظاهرة الحلول بصورة بسيطة بتثبيت غشاء حيواني كالمثانة مثلا" على طرف أنبوب اسطواني، ثم يملأ الأنبوب بمحلول مركز من السكر(سكر القصب) ويغمس طرفه المرتبط بالغشاء في حوض يحوي ماء. يلاحظ عندئذ أن سووية السائل في الأنبوب تأخذ بالارتفاع إلى أن يصبح الضغط الناتج عن ارتفاع عمود الماء في الأنبوب كافيا" لوقف انتقال الماء إلى المحلول السكري. وهكذا نجد أنه قد تولد بنتيجة الحلول ضغط يعاكس ميل المحل للمرور خلال الغشاء نصف النفوذ إلى المحلول. يدعى هذا الضغط بالضغط الحلولي.

### ١-٢-١-٢-٤ - الضغط الحلولي ( الإيضاحي )

يعرف الضغط الحلولي بأنه الضغط الإضافي الذي يجب تطبيقه على المحلول لمنع مرور المحل إليه خلال غشاء نصف نفوذ يفصل بين المحل والمحلول ويرمز له بالرمز  $(\pi)$ . يتطلب قياس الضغط الحلولي بصورة دقيقة استعمال غشاء ذي خواص نصف نفوذ أقرب ما تكون إلى الكمال. بالحقيقة هناك عدد كبير من الأغشية المستعملة لهذا القياس، فهناك مثلا" الغشاء الذي يحصل عليه بترسيب  $Cu_2Ee(CN)_6$  في مسامات وعاء مصنوع من الفخار بالإضافة إلى استعمال الأغشية السيلولوزية (نترات السيلولوز أو السيلوفان). يوجد في الوقت الحاضر عدد لا بأس به من الأجهزة المستعملة في قياس الضغط الحلولي وتتألف هذه الأجهزة بصورة أساسية من حجرتين تحويان المحلول و المحل النقي، تعزل الحجرتان عن بعضهما بواسطة أغشية نصف نفوذة ويحصل على قيمة الضغط الحلولي بأخذ الفرق بين ضغطي الحجرتين المقاس بفرق سويتي المحل والمحلول ( $h$ ) في أنبوين شعريين متصلين بالحجرتين. كما في الشكل(3-1).



الشكل (1-3) مخطط توضيحي للجهاز المستخدم في قياس الضغط الحلوي

دلّت الدراسات النظرية و التجريبية التي أجريت على عدد كبير من المحاليل على أنه :

١- عند ثبات درجة الحرارة يتناسب الضغط الحلوي  $\pi$  للمحاليل الممددة طرداً مع التركيز المولي للمادة المنحلة  $C$ ، أي أن:

$$\frac{\pi}{C} = \text{constant} \quad \dots(1-38)$$

فمثلاً، عند إذابة ( $n$ ) مول من المادة المنحلة في حجم قدره ( $V$ ) ليتر من المحلول فإن العلاقة السابقة تصاغ بالشكل التالي:

$$\frac{\pi V}{n} = \text{constant} \quad \dots(1-39)$$

وذلك بعد تعويض التركيز  $C$  بقيمته التي تساوي  $\left(C = \frac{n}{V}\right)$ .

وعندما يكون عدد مولات المادة المنحلة ثابتاً ( $n = 1 \text{ mol}$ )، فإنه يمكن كتابة العلاقة السابقة بالشكل:

$$\pi \cdot V = \text{constant} \quad \dots(1-40)$$

٢- عند ثبات التركيز المولي للمادة المنحلة  $C$  فإن الضغط الحلوي  $\pi$  للمحلول يتناسب طرداً مع درجة الحرارة أي:

$$\frac{\pi}{T} = \text{constant} \quad \dots(1-41)$$

بدمج العلاقات المذكورة أعلاه نحصل على:

$$\frac{\pi.V}{T} = \text{constnt} \quad \dots(1-42)$$

لقد أثبت فانث هوف أنه إذا تم قياس الضغط الحلوي  $\pi$  بوحدات نيوتن لكل متر مربع و  $V$  بالمتر المكعب فإن ثابتة التناسب يكون لها نفس القيمة بغض النظر عن المادة المنحلة وقيمتها تساوي قيمة ثابت الغازات العام  $R$  ، أي أنه يمكن كتابة :

$$\pi.V = RT \quad \dots(1-43)$$

وبالنسبة ل  $(n)$  مول من المادة المنحلة فإن العلاقة (1-43) نكتب بالشكل:

$$\pi.V = nRT \quad \dots(1-44)$$

(تتطابق هذه العلاقة من حيث الشكل مع معادلة حالة الغازات المثالية حيث حل هنا محل ضغط الغاز الضغط الحلوي  $\pi$ )

وعلى اعتبار أن  $(C = \frac{n}{V})$  ، لذا يمكننا أن نكتب:

$$\pi = C.R.T \quad \dots(1-45)$$

تعرف هذه العلاقة بمعادلة فانث هوف للضغط الحلوي(معادلة الحالة للضغط الحلوي). وهكذا فإن الضغط الحلوي لأي محلول ممدد يكون مساويا للضغط الذي تبذله المادة المنحلة فيما لو كانت غازا" عند نفس درجة الحرارة ويشغل نفس الحجم الذي يشغله المحلول.

لقد دلت الدراسات الدقيقة للضغط الحلوي للمحاليل أن علاقة فانث هوف تصلح فقط من أجل المحاليل الممددة جدا" باستثناء المحاليل، التي يحدث فيها تفكك كهربائيتي. ففي الحالة الأخيرة يتكون عدد أكبر من جسيمات المادة المنحلة الأمر الذي ينجم عنه ضغط حلوي أكبر، وفي بقية المحاليل الممددة، يعبر عن الضغط الحلوي بالعلاقة (1-45) وذلك بغض النظر عن نوع المادة المنحلة والمحل. وعلى هذا الأساس يتعين الضغط الحلوي عند درجة حرارة معلومة بقيمة واحدة فقط هي تركيز جزيئات المادة المنحلة بغض النظر عن نوع هذه الجزيئات

ونوع الوسط الموجودة فيه. أما من أجل بقية المحاليل فلقد اقترح (مورسي) علاقة أخرى تتفق بشكل أفضل مع المعطيات التجريبية:

$$\pi V' = nRT \quad \dots(1-46)$$

تختلف العلاقة (1-46) عن العلاقة (1-45) بأنها لا تستخدم حجم المحلول  $V$  إنما حجم المحل  $V'$ ، أي حجم المحلول مطروح منه الحجم الذي تشغله الجسيمات المنحلة.

### ١-٣- الحالة الصلبة (The solid state)

**تبدو** الحالة الصلبة في بعض الأحيان، أبسط من الحالة الغازية. ففي المقام الأول يكون الحجم، وحتى شكل الجسم الصلب أقل اعتماداً على الظروف الخارجية من درجة الحرارة والضغط، عما هو عليه بالنسبة للحالة الغازية. وثانياً، فإنه بينما تتميز الحالة الغازية بلا نظام من حيث أن الجزيئات تكون في حركة مستمرة، فإن الحالة الصلبة تتكون من ذرات مرتبة في مواقع ثابتة، ومرتبطة. وهذا الانتظام في ترتيبات الذرات يجعل الدراسة المفصلة للمواد الصلبة ممكنة. وهو يقدم أيضاً المساعدة في تفسير الخواص الملاحظة على أساس هذه الترتيبات. ومع ذلك، فإن الحقيقة بأنه يوجد للأجسام الصلبة تركيبات كثيرة مختلفة، وحقيقة أن الحجم الكلي يكون ممثلاً بالذرات، يؤثر اختلافها على الخواص الملاحظة، تعني أن الأجسام الصلبة المختلفة، يكون لها خواص عامة أقل مما يكون للغازات، ومن هذا المفهوم، فإن دراسة الحالة الصلبة، لا تكون سهلة مثل الحالة الغازية، إذ أنه لا توجد معادلة وحيدة للحالة، أو قوانين لسلوك الجسم الصلب مثل ذلك تلك الموجودة بالنسبة للغازات، بل إن نظرية الحركة أيضاً، الناجحة إلى حد بعيد بالنسبة للغازات، تقدم فقط تفهماً وصفيًا بالنسبة للمواد الصلبة.



### ١-٣-١ - خواص الأجسام الصلبة

**تتصف** الأجسام الصلبة عموماً "بأن لها حجماً ثابتاً" متميزاً لا يتغير بتغير الوعاء الموجودة فيه أو بتغير عادي في الضغط ودرجة الحرارة. أي إذا ما قورنت الأجسام الصلبة بالغازات نجد تقريباً "إن هذه الأجسام غير قابلة للانضغاط وأن لها معامل تمدد حراري منخفض. تنتج هذه الخاصة وفق النظرية الجزيئية عن وجود قوى تجاذب كبيرة بين الجزيئات غير المفصولة عن بعضها بمسافات كبيرة. ويوجد بالإضافة إلى قوى التجاذب قوى تدافع قوية ناتجة عن مبدأ الاستبعاد لباولي. تمنع هذه القوى السحابات الإلكترونية للجزيئات من اختراق بعضها البعض بصورة معتبرة. ويتمثل الاختلاف المميز الآخر بين الحالة الغازية والحالة الصلبة في سرعة الانتشار. فبينما يلاحظ أنه يمكن لأي غاز أن ينتشر في غاز آخر خلال فترة صغيرة من الزمن نجد من الناحية الأخرى أن العديد من الأجسام الصلبة تنتشر بسرعة بطيئة للغاية بحيث يكون التغير الحاصل ضمن فترة من الزمن صغير جداً" ولا يمكن تمييزه. فإذا ما عدنا الآن إلى الصورة التي رسمناها للأجسام الصلبة أي اعتبار هذه الأجسام مؤلفة من جزيئات قريبة من بعضها البعض نجد أنه يجب أن يكون الانتشار عملية بطيئة في هذه الأجسام أو حتى يمكن القول أنه يجب ألا يحدث مثل هذا الانتشار. إلا أن السبب في حدوثه يرجع بالحقيقة إلى أن الأجسام الصلبة بصورة عامة غير كاملة أي تحتوي مثلاً "فراغات يمكن أن تتوضع فيها ذرات أو جزيئات. يسمح التحرك إلى هذه الفراغات بحدوث الانتشار بسرعة متناسبة مع عدد هذه الفراغات في واحدة الحجم. يمكن تجاهل أو إهمال هذا الخلل في دراسة العديد من صفات الأجسام الصلبة، إلا أنه في دراسة الخواص الأخرى كالانتشار والناقلية والقوة الميكانيكية نجد لوجود هذا الخلل تأثيراً هاماً".

## ١-٣-٢- أنواع الأجسام الصلبة

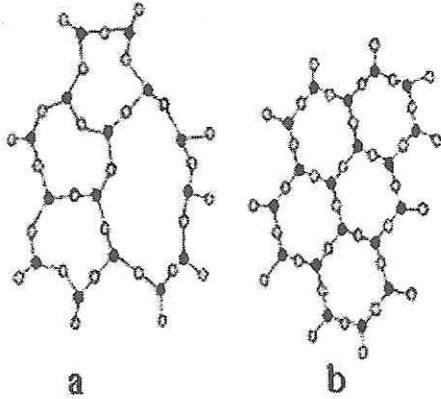
تقسم المواد الصلبة عادة تبعاً لكيفية توزيع الجسيمات فيها إلى مواد بلورية Crystallized ومواد غير بلورية أو عديمة الشكل Amorphous. تمتلك معظم المواد البلورية شكلاً هندسياً خارجياً محدداً، فمثلاً يتألف ملح الطعام من بلورات مكعبة الشكل، وتكون بلورات الميكا على شكل موشور سداسي الوجوه. ويعود السبب في ذلك إلى التوزيع المنتظم للجسيمات في أماكن محددة تماماً تتكرر بصورة دورية. يضاف إلى ذلك أن الأجسام البلورية تنصهر في درجة حرارة ثابتة.

تتصف الأجسام البلورية بظاهرة تباين الخواص وهي أن البلورة لا تتمتع بالخواص نفسها في الاتجاهات المختلفة. مثلاً تختلف الناقلية الحرارية، الناقلية الكهربائية، المتانة الميكانيكية، معامل التمدد الحراري، سرعة الانحلال... الخ، باختلاف اتجاهان البلورة. فعلى سبيل المثال يمكن فصل الميكا بسهولة إلى صفائح في اتجاه واحد فقط وهو الاتجاه الموازي لسطح البلورة ومن أجل تخريب الميكا في الاتجاهات الأخرى يجب تطبيق قوة أكبر. وإذا وضعنا كرة من بلورة ما وسخناها فسلاحظ أنها تتحول إلى اهليلج وسبب ذلك هو أن معامل التمدد الخطي ليس متساوياً في اتجاهات البلورة كافة.

تتصف الأجسام غير البلورية، خلافاً للمواد البلورية، بأن توزيع الجسيمات بالنسبة لبعضها البعض فيها ليس له نظام واضح (الشكل (1-4)). يضاف إلى ذلك أن الأجسام غير البلورية تتصف بتشابه الخواص، أي أن خواصها متشابهة تماماً في كافة الاتجاهات داخل الجسم (غير موجهة). ولا تمتلك هذه الأجسام درجة انصهار ثابتة. فعندما تسخن تلين في البداية ضمن مجال حراري محدد ومن ثم تتناقص لزوجتها تدريجياً وتتحول بعدها إلى الحالة السائلة. ويمكن لهذه الصهارات أن تعود مجدداً إلى الحالة الصلبة دون أن تتشكل بنية بلورية.

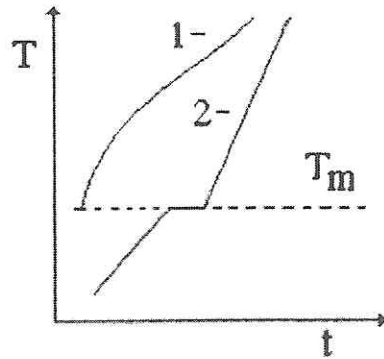
ولكن على الرغم من أن التباين الذي ذكر بين خواص المواد البلورية والمواد غير البلورية، لا يجوز أن نقابل بينهما كصنفين مختلفين تماماً للحالة الصلبة.

فهناك العديد من المواد التي يمكن الحصول عليها في حالة بلورية وحالة غير بلورية. فمثلاً، يوجد الكوارتز ( $SiO_2$ ) في الطبيعة بحالة بلورية (الكريستال الصخري) كما أنه يوجد في حالة غير بلورية (الابوال). يضاف إلى ذلك أن الدراسات الحديثة التي تعتمد على التصوير بأشعة رونتجن والتصوير الإلكتروني قد أشارت إلى أن في العديد من الأجسام التي اعتبرت فيما مضى أجساماً غير بلورية (الأشكال غير البلورية للكوارتز الفحم مثلاً) لا يكون توضع الجسيمات فيها توضعاً عشوائياً تماماً. فهذه الأجسام تحتوي على بلورات دقيقة للغاية، أبعادها من رتبة ( $10^{-6} - 10^{-7} cm$ ). ويمكن تعليل السبب في عدم التطور اللاحق لهذه البلورات على أساس اللزوجة المرتفعة للمادة والتي تزداد بسرعة عند تبريد المادة. يمثل الشكل (1-5) منحنيات تسخين المادة الغير بلورية (1) والمادة البلورية (2).



الشكل (1-4) نظام توضع الجسيمات

- a - في الجسم الغير بلوري  
b - في الجسم البلوري



الشكل (1-5) منحنيات التسخين

- 1 - المادة غير البلورية  
2 - المادة البلورية

تُعطى دراسة المواد البلورية اهتماماً أكثر من المواد غير البلورية للأسباب التالية:

- المواد البلورية أكثر ثباتاً من المواد الغير بلورية
- إمكانية تحول المواد الغير بلورية إلى مواد بلورية.

من ناحية أخرى يمكن للمادة الواحدة أن تتواجد في عدة أشكال بلورية مختلفة، تدعى بالتحورات. وتسمى الظاهرة نفسها بخاصية تعددية الأشكال، وكمثال على ذلك نذكر الماس والجرافيت اللذين يعتبران شكلين بلوريين مختلفين للكربون. أما الكوارتز والتريديميت والكريسوباليت، فليست سوى أشكال بلورية مختلفة لثاني أكسيد السيلكون.

### ١-٣-٣- البنية الداخلية للبلورات

لقد أكدت الأبحاث التي اعتمدت على الطرق الحديثة و الدقيقة للغاية على أن الجسيمات (ذرات، جزيئات وشوارد) تتوضع في البلورات بصورة قانونية وتشكل ما يسمى بالشبكة الفراغية للبلورة. ويرتبط الشكل الهندسي الخارجي للبلورة ارتباطاً وثيقاً مع بنيتها الداخلية. ويمكن أن نفصل في الشبكة البلورية لأي جسم معيناً منها ويسمى هذا الجزء بالخلية العنصرية أو الأساسية **Unit cell**. والخلية العنصرية عبارة عن أصغر وحدة هندسية متكررة ضمن البلورة تحدد بثلاثة محاور  $(a, b, c)$  وثلاث زوايا  $(\alpha, \beta, \gamma)$ .

إن من أهم الخصائص التي تتصف بها التشكيلات البلورية هي قدرتها على تشكيل سطوحها بصورة ذاتية. فهكذا، عندما تنفصل المادة البلورية من المحلول أو الكتلة المصهورة، فإنها تأخذ شكلاً هندسياً للبلورات المعينة تكون فيه السطوح المستوية واضحة تماماً وإذا تعرضت البلورات الكبيرة إلى صدمة قوية إلى حد ما، فإنها تتفتت إلى مجموعة من البلورات الصغيرة، تحدها سطوح مستوية تتقاطع فيما بينها وتشكل زوايا محددة تماماً. تسمى قدرة البلورات على الانقسام إلى طبقات وفق مستويات محددة تحافظ بعدها على شكل البلورة الأصلية بالتصفح **Cleavage**. ونشير إلى أن الأجسام غير البلورية لا تتمتع بهذه الخاصة، إذ أن سطوح القطع فيها تكون غير مستوية.

يتحقق في البناء الداخلي للبلورات مبدأ الترتيب الأكثر ترانسا للجسيمات التي تتألف منها البلورة المعينة. إذ أن الجسيمات تسعى تحت تأثير قوى التجاذب

المتبادل لأن تتوضع قدر الإمكان بالقرب من بعضها البعض. لذلك يكون توضع الجسيمات الأكثر ملاءمة من الناحية الطاقية هو التوضع الذي يوافق الترتيب الأكثر ترانسا" لهذه الجسيمات. ويصبح الفراغ الكائن بينها عندئذ أصغر ما يمكن. تدرس البلورات في الكيمياء الفيزيائية بشكل رئيسي من وجهة نظر العلاقة بين خواص البلورات وأشكالها وطبيعة الرابطة بين الجسيمات، أما الشكل الخارجي للبلورات وكيفية توضع الجسيمات هندسيا" في الفراغ فهو موضوع علم البلورات الهندسي.

تقسم الأجسام الصلبة ( الشبكات البلورية ) تبعاً لنموذج الجسيمات التي تشكل البلورة وتبعاً لطبيعة القوى التي تؤثر بين هذه الجسيمات إلى أربعة أنواع من البلورات هي البلورات الجزيئية، البلورات الشاردية، البلورات المشتركة والبلورات المعدنية. يبين الجدول (1-3) طبيعة الوحدات التي تشغل نقاط الشبكة في كل نموذج من النماذج السابقة بالإضافة إلى القوى التي تربط هذه الوحدات مع بعضها و الخواص المميزة وبعض الأمثلة النموذجية. كما يبين الجدول (1-4) الشكل الخارجي للبلورات وكيفية توضع الجسيمات هندسيا" فيها.

### ١-٣-٣-١ - الأجسام الصلبة الجزيئية

هي الأجسام التي تكون نقاط شبكتها مشغولة بجزيئات معتدلة كهربائياً، تكون الرابطة في جزيئات الأجسام الصلبة الجزيئية مشتركة وتكون بصورة عامة أقوى بكثير من الرابطة الكائنة بين الجزيئات في الشبكة حيث ترتبط الجزيئات مع بعضها وفق نموذجين: الأول وهو من النوع ثنائي قطب-ثنائي قطب والثاني وهو من النوع فاندرفالس. يوجد التجاذب ثنائي قطب مع ثنائي قطب في الأجسام الصلبة المؤلفة من جزيئات مستقطبة، ففي حالة الماء مثلاً نجد أن النهاية السالبة لإحدى الجزيئات تجذب إليها النهاية الموجبة للجزيئة المجاورة. هذا ويوجد تجاذب فاندرفالس في جميع الأجسام الصلبة الجزيئية. وبالنظر إلى صغر مجموع التجاذب الجزيئي الداخلي فإن للبلورات الجزيئية

نقاط انصهار منخفضة وبالإضافة الى ذلك تكون المواد الجزيئية التبلور لينة جدا" لسهولة إزاحة الجزيئة من موقع ما في الشبكة إلى موقع آخر. وأخيرا" تكون هذه الأجسام غير ناقلة للتيار الكهربائي لعدم وجود طريقة سهلة يستطيع بواسطتها الإلكترون المرتبط بجزيئته القفز إلى جزيئة أخرى. وتشكل معظم المواد التي تكون بحالة غازية في درجة حرارة الغرفة أجساما" صلبة جزيئية في درجات حرارة منخفضة.

### ١-٣-٢- الأجسام الصلبة الشاردية

تتكون جسيمات أو دقائق الشبكة البلورية الشاردية من شوارد ذات شحنات كهربائية متعاكسة ، وتنشأ الدقائق أو الجسيمات الشاردية من انتقال إلكترون أو أكثر من أحد العناصر أو إحدى المجموعات الذرية إلى عنصر آخر أو مجموعة ذرية أخرى. يأخذ العنصر أو المجموعة التي اكتسبت إلكترونات أو أكثر من أحد العناصر أو إحدى المجموعات الذرية شحنات سالبة . مثلا" ، في حالة كبريتات الصوديوم ( $Na_2SO_4$ ) نجد أن بعض نقاط الشبكة تكون مشغولة بشوارد الصوديوم ( $Na^+$ ) والبعض الآخر مشغولة بشوارد الكبريتات ( $SO_4^{--}$ ) ، وتكون قوى التجاذب الحاصلة من النوع الذي ينشأ بين الشحن الموجبة و السالبة وتكون هذه القوى عادة شديدة. ولهذا نجد أن نقاط انصهار الاجسام الصلبة الشاردية مرتفعة. فكبريتات الصوديوم مثلا" تنصهر في الدرجة ( $884^{\circ}C$ ). تكون الأجسام الصلبة الشاردية هشة وقاسية جدا" وذات ميل كبير للانكسار وفق الانفصام الصفيحي. لا تكون الشوارد في الحالة الصلبة حرة التحرك ولذلك فهذه الأجسام ذات ناقلية ضعيفة للكهرباء لكنها تصبح ناقلة جيدة عندما تنصهر.

### ١-٣-٣- الأجسام الصلبة المشتركة

تكون نقاط الشبكة في الأجسام الصلبة المشتركة مشغولة بذرات تشترك بالإلكترونات مع جاراتها وتمتد الروابط المشتركة وفق اتجاهات ثابتة فينتج بذلك بنية ضخمة قالبية. المثال التقليدي على هذا النوع من الأجسام الصلبة هو الماس

الذي تتصل فيه كل ذرة كربون بزواج من الإلكترونات المشتركة مع أربع ذرات كربون أخرى. ثم تتصل كل ذرة من هذه الذرات بدورها مع أربع ذرات أخرى وهكذا .... مشكلة بذلك جزيئة ضخمة ثلاثية الأبعاد وتكون في الأجسام الصلبة من هذا النوع الروابط بين الذرات مشتركة وقوية جدا" ولذلك يكون لهذه الأجسام نقاط انصهار مرتفعة وتكون قاسية جدا" وهي بصورة عامة ذات ناقلية ضعيفة للكهرباء.

### ١-٣-٣-٤ - الأجسام الصلبة المعدنية

**تحتل** نقاط الشبكة في هذه الحالة شوارد موجبة. وتكون الشوارد الموجبة المترتبة مغمورة ضمن سحابة من الإلكترونات الشديدة التحرك مشتقة من الطبقات الذرية الخارجية. ففي الصوديوم الصلب مثلا" تترتب شوارد الصوديوم وفق نموذج مكعبي متمركز الجسم تتخلله سحابة من الإلكترونات أو غاز إلكتروني كما يدعى أحيانا" ينتج عن إسهام كل ذرة صوديوم معتدلة بالإلكترون طبقتها الخارجية. يخص الغاز الإلكتروني البلورة بكاملها وهكذا ترتبط ذرات معدن كالصوديوم مع بعضها بالتجاذب بين الشوارد الموجبة وسحابة الإلكترونات السالبة. أما في الحالات الأخرى كحالة التنغستين مثلا" نجد أن هناك ارتباطا" مشتركا" بين الشوارد الموجبة بالإضافة إلى التجاذب الكائن بين الشوارد الموجبة والسحابة الإلكترونية. وبما أنه يمكن للإلكترونات التجول ضمن المعدن لذلك يتصف الجسم الصلب المعدني بناقلية كهربائية وحرارية عالية جدا". تختلف الخواص الأخرى للأجسام الصلبة المعدنية بصورة كبيرة جدا". فالصوديوم مثلا" له نقطة انصهار منخفضة بينما يتصف التنغستين بأن له نقطة انصهار مرتفعة جدا". والصوديوم لين ويمكن قطعه بأيئة آلة حادة بينما يكون التنغستين قاسيا" جدا".

النوع	جزئية	شاردية	مشتركة	معنية
الوحدات التي تشغل مواقع الشبكة	جزيئات	شوارد موجبة شوارد سالبة	ذرات	شوارد موجبة في غاز إلكتروني
القوة الرابطة	قوى فاندر فالس ثنائي القطب- ثنائي القطب	تجاذب كهرادي	إلكترونات مشتركة	تجاذب كهربائي بين الشوارد الموجبة والإلكترونات
الخواص	طرية جدا نقاط انصهارها منخفضة. متطايرة، عوازل جيدة	قاسية جدا وهشة، نقاط انصهارها مرتفعة. عوازل	قاسية جدا نقاط انصهارها مرتفعة	قاسية أو طرية نقاط انصهارها معتدلة الى مرتفعة نواقل جيدة
أمثلة	$H_2$ $H_2O$ $CO_2$	$NaCl$ $KNO_3$ $Na_2SO_4$ $MgAl_2O_4$	الماس ، $C$ الكوارتز $SiO_2$	$Na$ $Cu$ $Fe$

الجدول (1-3): طبيعة الوحدات التي تشغل نقاط الشبكات البلورية الأربعة

من ناحية ثانية قسمت البلورات العديدة وفقا لصفات التناظر الرئيسية فجعلت ٣٢ قسما، ولقد وجد أن كل مجموعة من هذه الأقسام تتشابه في العلاقة بين أطوال محاورها وفي الزوايا الموجودة بين هذه المحاور بحيث أرجعت إلى الأنظمة البلورية السبعة المعروفة، والتي يوضحها الجدول (1-4) التالي:



النظام	طول الوحدة	الزوايا	أمثلة
المكعب Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	بلورات الماس (C) (CsCl)، (NaCl) (Ag)، (CaF <sub>2</sub> )
رباعي الأوجه Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	TiO <sub>2</sub> ، SnO <sub>2</sub>
سداسي الأوجه Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$	الغرافيت (C)، (Mg)، (Zn)، (Be) (SiO <sub>2</sub> )، (HgO)
ثلاثي الأوجه Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	Bi
المعيني Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ، KNO <sub>3</sub> BaSO <sub>4</sub> ، PbCO <sub>3</sub>
أحادي الميل Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^0$ $\beta \neq 90^0$	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O CuO ، KClO <sub>4</sub>
ثلاثي الميل Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

الجدول (1-4) يبين الشكل الخارجي للبلورات وكيفية توزيع الجسيمات هندسياً فيها.

### ١-٣-٤ - طاقة البلورات

يمثل مقدار قوى التجاذب الفعالة في البلورة ما يدعى بطاقة البلورة أو طاقة الشبكة. تعرف طاقة البلورة بكمية الطاقة اللازمة لتحويل جزيئة غرامية من المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازية التي يجب أن تكون مؤلفة من نفس الوحدات التي كانت تشغل نقاط الشبكة. توافق طاقة البلورة في حالة الأجسام الصلبة الجزيئية طاقة التصعد أي الطاقة اللازمة للحصول على جزيئة غرامية واحدة من الغاز الجزيئي. أما طاقة البلورة في حالة الأجسام الصلبة الشاردية فهي الطاقة اللازمة لفصل الشوارد الموجبة عن الشوارد السالبة الموجودة في جزيئة غرامية من الجسم الصلب لتشكيل غاز من الشوارد. وتعتبر طاقة البلورة في الأجسام الصلبة المشتركة بأنها الطاقة اللازمة لتشكيل غاز

ذري. أما في حالة المعادن فالمسألة مختلفة نوعاً" وذلك لأن نقاط الشبكة مشغولة بشوارد موجبة بينما تتألف الحالة الغازية النهائية من ذرات معتدلة. مثال عن طاقة بعض البلورات:

بلورة المركب	طاقة البلورة	بلورة المركب	طاقة البلورة
$CaF_2$	$624Kcal.mol^{-1}$	$Na$	$25Kcal.mol^{-1}$
$H_2O$	$10,4Kcal.mol^{-1}$	$NaCl$	$184Kcal.mol^{-1}$
$CO_2$	$5,6Kcal.mol^{-1}$	$Cl_2$	$7,4Kcal.mol^{-1}$

الجدول (1-5): طاقة البلورات لبعض المركبات المختلفة

## - مسائل محلولة -

### المسألة-١

احسب وزن الأوكسجين الموجود في وعاء حجمه (56,64lit.) تحت ضغط يبلغ (102atm.) ، مع العلم أن كثافة الأوكسجين تحت الضغط الجوي وفي درجة حرارة الغرفة تساوي (1,34g.lit<sup>-1</sup>).

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{102 \times 56 \times 64}{1} = 5773 \text{lit.} \quad \text{الحل:}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{وكما نعلم بأن:}$$

$$m = \rho \cdot V = 1,34 \times 5773 = 7736 \text{gramm} \quad \text{وبالتالي:}$$

### المسألة-٢

تشغل عينة من غاز كامل حجماً مقداره (0,212lit.) في الشرطين النظامين. سخنت هذه العينة حتى الدرجة (87°C) فأصبح ضغطها مساوياً (471mmHg)، والمطلوب:

- حساب حجم العينة في الدرجة (87°C) تحت الضغط (471mmHg).  
- عدد الجزيئات الغرامية في هذه العينة.

الحل: - يقصد بالشرطين النظاميين الضغط الجوي القياسي أي (760mmHg) ودرجة الحرارة صفر مئوية. إذن من شروط المسألة نجد:

$$T_1 = 273,15 + 0 = 273,17^\circ K \quad , \quad P_1 = 760 \text{mmHg} \quad , \quad V_1 = 0,212 \text{liters}$$

$$T_2 = 273,15 + 87 = 360,17^\circ K \quad , \quad P_2 = 471 \text{mmHg} \quad , \quad V_2 = ? \text{Liters}$$

وجدنا سابقاً أن :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot V_1 \quad \text{ومنها نكتب:}$$

$$V_2 = \frac{360,15}{273,15} \cdot \frac{760}{471} \cdot 0,212 = 0,452 \text{liters} \quad \text{بالتعويض نجد:}$$

- من المعروف أنه لا يتغير عدد الجزيئات الغرامية من غاز كامل عند تغيير الشروط المطبقة عليها مادام لم يحدث فيها تفاعل كيميائي. لذلك لا فرق في حساب عدد الجزيئات الغرامية في العينة المدروسة في الشرطين النظاميين أو عند الدرجة (87°C) وتحت الضغط (471mmHg). ولكي نتأكد من ذلك لنحسب هذا العدد في الحالتين المذكورتين ثم لنقارن النتيجة.

١- في الشرطين النظاميين كان:

$$T_1 = 273,17^{\circ} K , P_1 = 760mmHg , V_1 = 0,212liters$$

ومن علاقة الغازات الكاملة وجدنا:

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{R.T_1}$$

لكن قيمة (R) تتوقف على جملة الواحدات المستخدمة للتعبير عن الحجم والضغط. فإذا عبرنا عن الحجم بالليترات وعن الضغط بالأجواء، كانت هذه الثابتة مساوية:

$$R = 0,082liters.atm(mol.deg)^{-1}$$

إذن:

$$n_1 = \frac{\overset{\text{للليترات}}{\text{atm}} \frac{760}{760} * 0,212}{0,082 * 273,15} = 0,00918mole$$

٢- عند درجة الحرارة (87°C) يصبح الضغط مساوياً:

$$P_2 = \frac{471}{760} = 0,62atm$$

للليترات (مساوية)

إذن:

$$n_2 = \frac{P_2 V_2}{R T_2} = \frac{0,62 * 0,452}{0,082 * 360,15} = 0,00918mole$$

وبمقارنة (n<sub>1</sub>) و (n<sub>2</sub>) نجد أن (n<sub>1</sub> = n<sub>2</sub>) وهذا ما أشرنا إليه.

### المسألة - ٣

وجد أنه عند حل (36,08gram.) من السكر في (200gram.) من الماء أن ضغط بخار الماء قد انخفض في الدرجة (20°C) من (17,535mmHg) إلى (17,226mmHg)، احسب الوزن الجزيئي لهذا السكر.

الحل: نعلم أن:  $n = \frac{g}{M}$  وبالتالي تكتب علاقة راؤول بالشكل:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = X_2 = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2 + g_2 M_1}$$

وبالتالي:

$$\frac{17,535 - 17,226}{17,535} = \frac{36,08 * 18,016}{200M_2 + 36,08 * 18,016}$$

ومن هذه العلاقة نحسب  $M_2$  :

$$M_2 \approx 181$$

أي أن المادة السكرية الموجودة هي الجلوكوز  $C_6H_{12}O_6$  ( $M = 180,157$ ).

### المسألة - ٤

كم غراماً من الغليسرين ( $C_3H_8O_3$ ) يجب إذابتها في ( $500cm^3$ ) من الماء لكي نحصل على محلول ضغطه الحلولي في الدرجة ( $18C^0$ ) يساوي 3atm.

الحل:

نبدل في علاقة فان ت هوف (1-44) التركيز  $C$  بالمقدار الذي يساويه ( $\frac{g}{MV}$ ):

$$\pi = \frac{g}{MV} . R.T$$

$$g = \frac{\pi MV}{RT}$$

ومنها:

حيث  $g$  وزن المادة المنحلة،  $M$  وزنها الجزيئي،  $V$  حجم المحلول. نعوض

$R$  بقيمتها ( $R = 0,082(atm.lit.mol^{-1}.K^{-1})$  و  $M = 92$ ، فنحصل على:

$$g = \frac{3,14 * 92 * 0,5}{0,082.291} = 5,784gram$$

## - مسائل غير محلولة -

### المسألة-١

كثافة مزيج غازي تساوي ( $1,5g.lit^{-1}$ ) في الشرطين القياسيين. أوجد الضغوط الجزئية لمكونات المزيج في هذه الشروط، علماً أن الوزن الجزيئي للغاز الأول ( $M_1 = 24g.mol^{-1}$ ) وللغاز الثاني ( $M_2 = 45g.mol^{-1}$ ).

### المسألة-٢

جمع غاز كامل فوق سطح الماء عند درجة الحرارة ( $20^{\circ}C$ ) والضغط ( $740mm.Hg$ ) فكان حجم المزيج الغازي المكون من الغاز الكامل ومن بخار الماء مساوياً ( $190ml$ ). احسب حجم عينة الغاز الكامل عند الضغط ( $760mm.Hg$ ) في درجة الحرارة ( $20^{\circ}C$ ) علماً أن ضغط بخار الماء في درجة الحرارة هذه هو ( $2,4mm.Hg$ ).

### المسألة-٣

مررت عينة من غاز كامل عبر فتحة صغيرة خلال (12) ثانية، كما مرر الحجم نفسه من غاز الأكسجين مقاساً عند نفس الشروط عبر هذه الفتحة فاستغرق زماناً مقداره (15) ثانية. احسب الوزن الجزيئي للغاز.

### المسألة-٤

أدت إذابة (200) غرام من مادة صلبة في (100) غرام من الماء إلى انخفاض ضغط بخار الماء عند درجة الحرارة ( $25^{\circ}C$ ) إلى القيمة ( $21,41mmHg$ ). احسب الوزن الجزيئي للمادة المنحلة. علماً أن ضغط بخار الماء النقي عند درجة الحرارة ( $25^{\circ}C$ ) يساوي ( $33,76mmHg$ ).

### المسألة-٥

إذا كان الضغط الحلولي لمحلول سكر القصب يساوي ( $160mmHg$ ) في الدرجة ( $7^{\circ}C$ ) فكم تصبح قيمة هذا الضغط إذا مددنا المحلول بمقدار مرتين وارتفعت درجة حرارته وأصبحت ( $27^{\circ}C$ ).