

الفصل الخامس

المحاليل

5-1- مقدمة:

تُعد دراسة المحاليل من الدراسات المهمة في الكيمياء نظراً لوظيفة المحاليل المهمة في حياة الإنسان ونشاطاته العملية ، فعمليات تمثيل الطعام عند الإنسان والحيوان تعتمد على تحويل المواد الغذائية إلى محلول ، كما أن جميع السوائل الفيزيولوجية المهمة مثل الدم ما هي إلا عبارة عن محاليل ، كما أن جميع العمليات الصناعية التي تعتمد على الطرائق الكيميائية تجري عادة في محاليل مختلفة ، إن جميع المواد التي تحيط بنا ما هي إلا محاليل من نوع أو آخر فعلى سبيل المثال : يُعد الهواء ومياه البحار والأجسام الحيوية والسبائك محاليل ذات تركيب محدد .

يعرّف المحلول بأنه المزيج المتجانس المؤلف من مادتين أو أكثر، وتدعى المادة الأولى بالمادة المنحلة (المحَلَّة) والمادة الأخرى بالمادة المذابة (المنحلة) ويمكن تمييز المادة المنحلة عن المادة المَحَلَّة بالنقاط الآتية :

1- عند اختلاف الأطوار :

تدعى المادة التي يتغير طورها من الحالة النقية إلى الحالة التجمعية بالمادة المنحلة ، والمادة التي لا يتغير طورها بالمادة المحلة . فمثلاً محلول كلوريد الصوديوم في الماء ، يدعى كلوريد الصوديوم بالمادة المنحلة لأنه انتقل من الحالة الصلبة (وهو في الحالة النقية) إلى الحالة السائلة (وهو في الحالة التجمعية) بينما الماء بقي في الحالة السائلة لذا تُعد مادة مُحَلَّة .

2- عند تماثل الأطوار :

1- * تدعى المادة التي تكون نسبتها أكبر في المحلول بالمادة المحلة

وتدعى المادة الأخرى (الأقل) بالمادة المنحلة . مثل الكحول في الماء .

ج - * تدعى المادة الأكثر فعالية بالمادة المنحلة والأقل فعالية بالمادة

المحلة مثل محلول حمض كلور الماء في الماء .

إن تجانس المحاليل يجعلها تشبه المركبات الكيميائية بالشكل ولكنها

تختلف عنها من حيث أن تركيبها ليس ثابتاً ويمكن أن يتغير تبعاً لنسب مكوناتها.

كما تختلف المحاليل عن المركبات الكيميائية أيضاً من حيث نوع الروابط ،

فالروابط في المركبات الكيميائية هي روابط شاردية ومشاركة ، بينما الروابط في

المحاليل هي روابط فاندرفالس الضعيفة وأحياناً روابط هيدروجينية.

5 - 2' أنواع المحاليل :

* تقسم المحاليل تبعاً لحالتها الفيزيائية إلى :

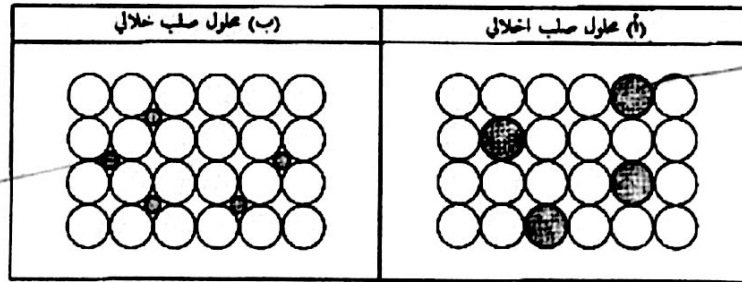
أ- محاليل غازية وتشمل المزائج الغازية المتجانسة كالهواء .

ب- محاليل صلبة وتشمل المزائج المتجانسة المؤلفة من مواد صلبة

(السبائك) وهي خلائط بين المعادن وهي نوعان المحاليل الصلبة الإحلالية حيث

تقوم ذرة أو شاردة أو جزيء من مادة ما بأخذ مكان الجسيمات في مادة في مادة

أخرى في الشبكة البلورية كما في الشكل (1-5)



الشكل (1-5) المحلول الأخلالي (أ) والمحلول الأخلالي (ب)

ومثال على ذلك كبريتيد الزنك وكبريتيد الكادميوم حيث تحل شوارد الكادميوم محل شوارد الزنك بشكل عشوائي في شبكة كبريتيد الزنك ويوجد نوع آخر من المحاليل الصلبة الخلالية ويتشكل مثل هذا النوع من المحاليل عن طريق وضع ذرات مادة ما في الفراغات البينية الموجودة بين ذرات الشبكة المضيفة ومثال على ذلك كبريد التنغستن WC وهي مادة شديدة الصلابة .

ج - المحاليل السائلة وتشمل المزائج الناتجة عن انحلال متجانس لغاز أو سائل أو صلب في سائل ، كانهلال غاز ثاني أكسيد الكربون في الماء أو انحلال الكحول في الماء أو انحلال كلوريد الصوديوم في الماء على الترتيب .
وعندما تكون المادة المحلة هي الماء دعي المحلول مائياً أما إذا كانت غير ذلك فيدعي المحلول لا مائياً .

* تقسم المحاليل تبعاً لأبعاد جسيمات المادة المنحلة إلى :

أ- المحاليل الحقيقية :

تتميز هذه المحاليل بكون أبعاد جسيمات المادة المنحلة فيها أقل من (1mM) ميلي ميكرون . والتي لا يمكن رؤية الأجسام المنحلة فيها بالمجهر ، وتشمل المحاليل الكهرليتيّة مثل (محاليل حمض الأزوت ، المحاليل المائية لكلوريد الصوديوم ولماءات الصوديوم) والمحاليل اللاكهرليتيّة مثل (المحاليل المائية للبولية $CO(NH_2)_2$ والمحاليل المائية للغلوكوز $C_6H_{12}O_6$) . كما تشمل المحاليل الحقيقية المحاليل الضعيفة التفكك مثل (محاليل حمض الخل CH_3COOH وماءات الأمونيوم NH_4OH) .
تتميز كافة المحاليل الحقيقية بتركيبها المتجانس وبعدم وجود سطوح الفصل الفيزيائية بين المادة المنحلة والمادة المحلة .

ب - المحاليل الغروية :

تشتمل هذه المحاليل على كون أبعاد جسيمات المادة المنحلة فيها تتراوح ما بين (1 إلى 100) ميلي ميكرون والتي يمكن رؤية الأجسام المنحلة فيها بالمجهر أو بالضوء (فعل تتدال) . وتشمل المحاليل المائية لأكاسيد الحديد والألمنيوم والكروم ومعظم كباريت الشوارد المعدنية الثقيلة مثل كبريتيد الزرنيخ As_2S_3

تتميز المحاليل الغروية بتركيبها غير المتجانس وبوجود سطوح فصل كبيرة بين المادة المنحلة والمادة المحلة ، كما تتميز بسطح نوعي كبير وبشحنة كهربائية سطحية .

تتميز المواد الغروية بقدرة امتزازية عالية تعزى بصورة رئيسية إلى المساحة السطحية الشاسعة للقسيمات الغروية . وعلى هذا السطح الواسع يستند استعمال الفحم الفعال في امتصاص الغازات ، في جسم الإنسان أو في الكمادات لامتصاص الغازات السامة .

ج - المعلقات والمستحلبات :

تتميز هذه المحاليل على كون أبعاد جسيمات المادة المنحلة فيها أكبر من (100 mm) والتي يمكن رؤية الأجسام المنحلة فيها بالعين المجردة وتشمل المعلقات هاليدات الفضة AgI , $AgBr$, $AgCl$ وتشمل المستحلبات أكاسيد القصدير والأنتموان .

إن اختلاف خواص المعلقات عن المستحلبات ليس كبيراً ويمكن بشكل أساسي في لزوجة المحلول حيث يكون أكبر بكثير في حالة المستحلبات عنه في حالة المعلقات .

تتميز المعلقات والمستحلبات بشحنة كهربائية سطحية كبيرة .

*تقسم المحاليل تبعاً لعدد جسيمات المادة المنحلة إلى :

أ- محاليل غير مشبعة :

وهي المحاليل التي تستطيع أن تحل كميات إضافية من المادة المنحلة فيها، مثلاً عند انحلال 5gr من كلوريد الصوديوم في كوب من الماء بعد تمام الانحلال لو اضيف 2gr من الملح السابق فنجد أنه ينحل عندها نقول إن هذا المحلول غير مشبع.

ب - محاليل مشبعة :

وهي المحاليل المتجانسة التي تحتوي على أكبر كمية من المادة المنحلة في الشرطين النظاميين . وعند إضافة كمية زائدة من المادة المنحلة فإننا نجد نفس الكمية قد ترسبت في أسفل الوعاء من المحلول . وعندها نقول إن المحلول مشبع ويمثل حالة توازن ضمن شروط معينة من ضغط ودرجة حرارة .

ج - فوق الإشباع :

وهي المحاليل المتجانسة التي تحتوي على كمية من المادة المنحلة أكبر من الكمية الموجودة في المحلول المشبع ضمن الشروط النظامية . وتفسر بوجود مقاومة سلبية في المحلول تمنع تشكل البلورات " توازن قلق " يمكن التغلب على هذه الظاهرة بحك الجوانب الداخلية للأوعية الحاوية على محاليل فوق مشبعة بقضيب زجاجي أو بالتحريك العنيف أو بإضافة بضع بلورات من المادة المنحلة. يمكن الحصول على المحاليل فوق المشبعة من خلال التبريد البطيء لمحلول مشبع ساخن .

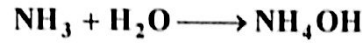
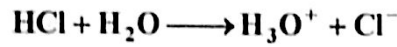
تتمتع المحاليل السائلة بأهمية خاصة في العلوم الطبية حيث تشمل معظم السوائل البيولوجية والبلازما والدم والبول ، وهي عبارة عن مزائج معقدة من البروتينات والسكريات والأملاح المنحلة في الماء.

الانحلالية

الانحلالية هي قدرة المادة على الانحلال في محل معين ، ويمكن التعبير عددياً عن الانحلال بنفس الطريقة المستخدمة من أجل التعبير عن التركيز . تتراوح انحلالية المواد ضمن مجال واسع جداً وهي تتوقف على طبيعة المادة المنحلة والمادة المحلة ودرجة الحرارة والضغط .

5 - 4 - 1 - انحلالية الغازات في السوائل :

تختلف قابلية انحلال الغازات المختلفة في محل معين باختلاف ذلك الغاز فمثلاً يتميز غاز HCl و NH_3 بانحلالية عالية في الماء مقارنة مع غاز Cl_2 و H_2S . والسبب يعود إلى التأثير الكيميائي المتبادل بين كل من هذين الغازين (NH_3 و HCl) والماء ، والمعادلتين التاليتين توضح ذلك :



كما يختلف مقدار انحلال الغاز الواحد من محل لآخر ، فالغازات المؤلفة من جزيئات قطبية تتحل بصورة أفضل في المحلات القطبية . والغازات اللاقطبية تتحل بصورة أفضل في المحلات اللاقطبية . فمثلاً انحلالية غاز النشادر في الماء كبيرة جداً لكون الماء سائلاً قطبياً ، بينما انحلاليته في التولوين اللاقطبي ضئيلة جداً .

تتعلق انحلالية الغازات في السوائل إلى حد كبير بدرجة الحرارة ، حيث تتناقص انحلالية الغازات في السوائل بازدياد درجة الحرارة ، لأن عملية انحلال الغازات هي عملية ناشرة للحرارة ، ويؤدي ارتفاع درجة الحرارة طبقاً لمبدأ لوشاتوليه إلى انزياح توازن الانحلال باتجاه نقصان الانحلالية .

تتعلق انحلالية الغازات في السوائل بشكل كبير بالضغط ، فحسب قانون هنري (تتناسب انحلالية غاز ما في السائل طردياً مع الضغط الجزئي لهذا الغاز فوق السائل وذلك عند درجة حرارة ثابتة) أي أن :

$$C_L = K P$$

حيث : C_L - تركيز الغاز في المحلول . P - الضغط . K - معامل الانحلالية

P - ضغط الغاز فوق المحلول .

K - ثابت التناسب ، ويعرف باسم معامل انحلالية الغاز وهو يتعلق

بطبيعة الغاز والمادة المحلة ودرجة الحرارة ولا يتعلق بالضغط.

يؤدي الانخفاض الجزئي للضغط إلى إنقاص انحلالية الغاز في السائل ،

ويمكن أن نأخذ مثالا على ذلك المياه الغازية الحاوية على محلول مشبع بغاز

CO₂ والمحضر تحت ضغط 760 m.mHg . فعند تماس المياه الغازية المعبأة

في الزجاجاة مع الهواء الذي لا يتجاوز فيه الضغط الجزئي غاز CO₂ مقدار 0,2

m.m Hg فإن الغاز المنحل في الماء سوف ينطلق بعنف ويخرج من السائل.

تطبيق : ما هي انحلالية الاستيلين في الأسيتون عند الضغط الجزئي

للاستيلين والمساوي

12 atm إذا علمت أن 27 gr من الاستيلين C₂H₂ تتحل في 1 lit من الأسيتون

عند الضغط 1 atm .

الحل :

نفرض أن C_{L1} هي انحلالية الغاز عند الضغط P₁ .

C_{L2} هي انحلالية الغاز عند الضغط P₂ .

وحسب قانون هنري : $C_L = K \cdot P$

$$\left. \begin{array}{l} C_{L1} = K P_1 \\ C_{L2} = K P_2 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\frac{C_{L2}}{C_{L1}} = \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow \frac{C_{L2}}{27} = \frac{12}{1}$$

$$\Rightarrow C_{L2} = 27 \cdot 12 = 3,2 \cdot 10^2 \text{ gr C}_2\text{H}_2 / \text{Lit}$$

وهكذا فإن 1 lit من الأسيتون سيحل 3,2.10² gr من الاستيلين عندما يصل

ضغطه الجزئي إلى 12,0 atm .

5 - 4 - 2 - انحلالية السائل في سائل :

نميز ثلاث حالات عند مزج سائلين مع بعضهما بعضاً :

1- يمتزج سائلان مع بعضهما كلياً ويشكلان محلولاً متجانساً مثل الكحول والماء .

2- يمتزج سائلان مع بعضهما جزئياً مثل الماء مع الايتير ، والماء مع الانيلين .

3- لا يمتزج سائلان مع بعضهما عملياً مثل الماء والزئبق ، والماء والبنزين .

يؤدي ارتفاع درجة الحرارة عادة إلى زيادة انحلال السائل في آخر ، ويمكن أن يؤدي في نهاية الأمر إلى انحلال المكونات مع بعضها بصورة غير محدودة . تدعى درجة الحرارة التي تنتقل عندها انحلالية السوائل جزئياً إلى انحلالية السوائل كلياً بدرجة حرارة الانحلال الحرجة . فمثلاً بالنسبة للماء والانيلين يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة نسبة الانيلين في الطبقة المائية وازدياد تركيز الماء في الطبقة الانيليئية ، وفي الدرجة 168°C يصبح تركيب المحلولين واحداً ويختفي السطح الفاصل بين الطبقتين ، وهكذا تعتبر درجة الحرارة 168°C درجة حرارة الانحلال الحرجة حيث إنه ابتداء من هذه الدرجة ينحل كلا السائلين مع بعضهما بشكل كامل .

يمكن لانحلالية السوائل مع بعضها بعضاً أن تتغير بشكل ملحوظ عند إدخال مكون ثالث إلى الجملة . فإذا كان المكون الثالث ينحل في كلى طبقتي السائل فإن الانحلالية المتبادلة في جملة ثنائية الطبقة سوف تزداد ، وقد تصل إلى حد الامتزاج الكامل . فمثلاً يمكن أن يمتزج الانيلين مع الماء بأية نسبة كانت وفي أية درجة حرارة إذا وجدت كمية كافية من يوديد الليثيوم في الجملة . يترافق انحلال سائل في آخر عادة بتغير ضئيل في حجم الجملة ، لذلك تتأثر الانحلالية بالضغط بشكل ضعيف جداً .

5 - 4 - 3 - انحلالية الأجسام الصلبة في السوائل :

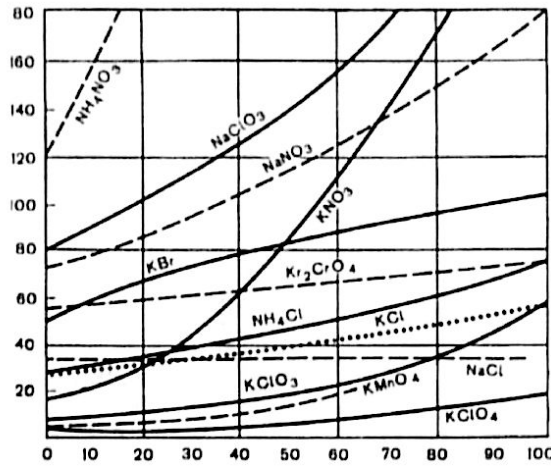
الذوبانية من المذيب الصلب

تتعلق انحلالية الأجسام الصلبة بطبيعة المادة المنحلة وطبيعة المادة المحلة . وتتحل بصورة جيدة المواد القطبية كالألاح اللاعضوية والبولية وغيرها في المحلات القطبية كالماء والكحول الإيثيلي والميثيلي وغيرها ولكنها تتحل بشكل ضعيف في المحلات اللاقطبية كالبنزول ورابع كلوريد الكربون و وعلى العكس من ذلك ، فإن المواد اللاقطبية كالنفثالين تتحل بصورة أفضل في المحلات اللاقطبية .

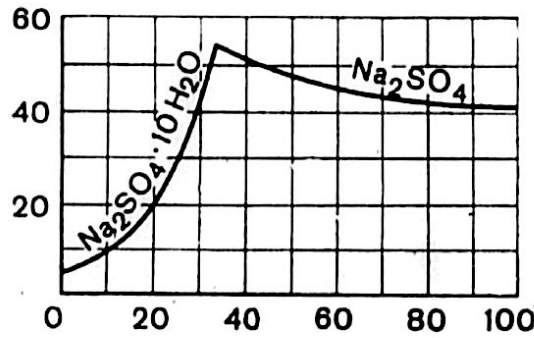
يترافق انحلال معظم المواد الصلبة بامتصاص حراري ، ويعود ذلك إلى الطاقة الكبيرة اللازمة لتحطيم الشبكة البلورية للمادة الصلبة ، وطبقاً لمبدأ لوشاتولييه، تزداد انحلالية المواد الصلبة بارتفاع درجة الحرارة . إلا أنه تتناقص الانحلالية مع ارتفاع درجة الحرارة عندما تكون طاقة الإماهة كبيرة بصورة كافية ويترافق تشكيل المحلول بنشر كمية من الحرارة مثل انحلال القلويات والعديد من أملاح الليثيوم والمغنيزيوم والألمنيوم .

يعبر عادة عن العلاقة بين الانحلالية ودرجة الحرارة للمواد المختلفة بواسطة منحنيات الانحلالية الموضحة بالشكل (5-2-1) . ونلاحظ تزايد الانحلالية لبعض الأملاح مع تزايد الحرارة . على حين تتزايد انحلالية كلورات البوتاسيوم بشكل بطيء مع تزايد درجة الحرارة . نلاحظ من منحنى انحلالية كبريتات الصوديوم الشكل (5-2-ب) المائبة تزايد انحلاليته بارتفاع درجة الحرارة إلى أن تصل إلى الدرجة 32°C ومن ثم يحدث انكسار حاد في منحنى الانحلالية واعتباراً من هذه الدرجة تتناقص الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة . مما يوحي بأن

انحلالية كبريتات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ تكون أولاً ماصة للحرارة



الشكل (5-2-1) علاقة انحلال بعض الأملاح في الماء بدرجة الحرارة



الشكل (5-2-ب) علاقة انحلال بعض الأملاح في الماء بدرجة الحرارة

إلى الدرجة 32°C ومن ثم تصبح ناشرة للحرارة وهذا يمكن تفسيره على النحو التالي فعند حدوث عملية الانحلال يمكن أن تتفكك الروابط بين الذرات أو الشوارد في المحل أو المادة المنحلة الأمر الذي يستدعي إنفاق (صرف) طاقة وفي الوقت نفسه تجري عملية تشكل المعقدات (تداوب) أي تنشأ روابط بين جسيمات المادة المذابة والمذيب ويرافق هذه العملية تحرير طاقة ما وبالتالي يكون الأثر الحراري للعملية كلياً إما سالباً أو موجباً وذلك تبعاً للنسبة بين كميتي الطاقة المنشرة

والممتصة ومن الملاحظ أن ذوبان المواد الصلبة في الماء يترافق بانتشار حرارة كما هو الحال عند ذوبان KOH أو Ca(OH)_2 و يترافق بامتصاص حرارة عند انحلال (NH_4NO_3) لهذا يكون تأثير التسخين على الانحلالية مختلفاً فإذا رافق انحلال المادة انتشار الحرارة انخفضت انحلاليتها أثناء التسخين كما هو الحال KOH أو Ca(OH)_2 وبالمقابل التسخين يحسن الانحلالية كما هو الحال (NH_4NO_3) أما في حالة كبريتات الصوديوم المائية فتكون عملية الانحلال ماصة للحرارة حتى الدرجة 32 حيث تتغلب الجزيئة عن جزيئات الماء وتحدث عملية تذاب وتصبح العملية بمجملها ناشرة للحرارة وبالتالي تقل الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة

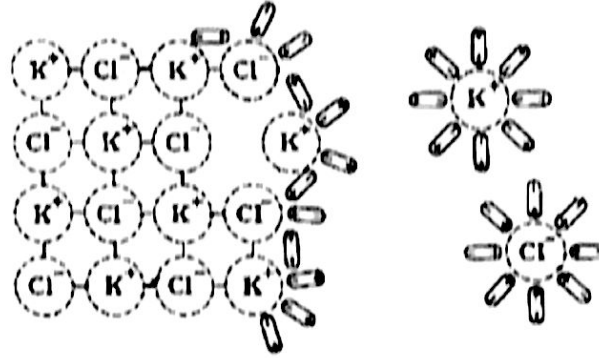
ومن أهم التطبيقات العملية لانحلال المواد الصلبة في المواد السائلة الحصول على مواد نقية وذلك بواسطة عملية إعادة البلورة المتكررة . ولا تتعلق انحلالية المواد الصلبة عملياً بالضغط نظراً لكون انحلال المواد الصلبة في الماء يرافق بتغير ضئيل في حجم الجملة .

5 - 5 - آلية انحلال المركبات الشاردية في الماء :

يقتضي انحلال مادة صلبة شاردية في محل قطبي كالماء التغلب على القوى الكبيرة الكائنة بين شوارد المادة المنحلة حتى تتصدع بلوراتها وتتحطم ، ويتحقق ذلك بانجذاب الشوارد الموجبة الكائنة على سطح الشبكة البلورية بذرات الأكسجين في جزيئات الماء القطبية ، وانجذاب الشوارد السالبة الكائنة على هذا المسطح بذرات الهيدروجين في جزيئات الماء . يترافق هذا التجاذب القائم بين نوعي الشوارد وثنائي القطب (وهو جزئ الماء) بتحرير طاقة تدعى طاقة الإماهة (أو طاقة التذابوب إن كان المذيب مادة غير الماء) ويعمل جزء من هذه الطاقة على الأقل على زيادة الطاقة الحركية للشوارد فيدفعها إلى الاهتزاز بقوة أكبر حول نقاط الشبكة ، وقد يدفعها ، إذا كانت طاقة الإماهة كبيرة إلى حد الانفصال عن هذه

النقاط والانتقال إلى المحلول على شكل شوارد مميّهة ، كما يوضحه الشكل (5-3) وعلى هذا النحو ترتبط كل واحدة من شوارد كلوريد البوتاسيوم في محلولها بستة جزيئات ماء على الأقل ، ولهذا يرجع سبب انحلال ملح كلوريد البوتاسيوم في الماء وعدم انحلاله في البنزين ، إلى أن طاقة إمهة شوارد K^+ و Cl^- تزيد قليلاً عن طاقة ارتباطها فيما بينها في بلورة الملح .

أما كلوريد الفضة ، ذو البنية المشابهة لبنية كلوريد البوتاسيوم فأقل انحلالاً منه في الماء لأن طاقة إمهة شوارده أقل على نحو ملحوظ من طاقة ارتباط هذه الشوارد فيما بينها في بلورتها .



الشكل (5-3) انحلال كلور البوتاسيوم

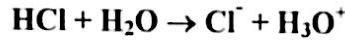
نلاحظ مما سبق ما يلي :

- أ - تحطيم الروابط الشاردية في كلوريد البوتاسيوم " المادة المنحلة " .
- ب - تحطيم الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء القطبية " المادة المحلة .
- ج - تشكيل قوى شاردية بين جزيئات الماء القطبية وشوارد المادة المنحلة .

5 - 6 - آلية انحلال المركبات القطبية في الماء :

عند وضع حمض كلور الماء مثلاً في الماء القطبي فإنه يحاط بعدد من جزيئات الماء ، حيث تتجه ذرة الأوكسجين من جزئ الماء القطبي نحو ذرة الهيدروجين من حمض كلور الماء ، وعندما تصل قوى التجاذب بين ذرة

الأوكسجين والهيدروجين إلى حد يصبح معه إمكانية انفصال الهيدروجين عن الكلور في جزيء حمض كلور الماء ، يتشكل لدينا شاردة الهيدرونيوم وشاردة الكلور :



5 - 7 - آلية انحلال السكر (مواد غير كهربية) في الماء :
يتم انحلال السكر في الماء نتيجة لتشكيل روابط هيدروجينية بين جزيء السكر

وجزيء الماء ، علماً أنه لا يؤدي هذا الانحلال لتشكيل شوارد مميّه بل هو عبارة عن مجرد ارتباط بين جزيئات السكر وجزيئات الماء عبر جسور من الروابط الهيدروجينية .

5 - 8 - العوامل المؤثرة في الانحلال :

5 - 8 - 1 - طبيعة المادة المنحلة :

يمكن تلخيصها بما يلي :

- أ - المركبات الشاردية أكثر انحلالية من المركبات اللاشاردية .
- ب - تزداد الانحلالية بازدياد حجم الشاردة ، فالشوارد الصغيرة تتربط فيما بينها بقوى أكبر من الشوارد الكبيرة ، والسبب يعود لاقتراب مراكز الشحنات المتعاكسة مما يجعل انحلالها أصعب .
- ج - تزداد الانحلالية بتناقص شدة شحنة الشاردة ، فكلما ازدادت الشحنة نقص الانحلال والسبب يعود لقوة الترابط بين الشحنات .

5 - 8 - 2 - طبيعة المادة المحلّة :

الانحلالية أعظمية عندما يكون هناك تشابه كبير في الخواص الفيزيائية والكيميائية والكهربائية بين جزيئات المادة المحلّة وجزيئات المادة المنحلة : فمثلاً:

أ- تُحل المحلات القطبية المواد القطبية والشاردية ولا تُحل المواد اللاقطبية.

ب - تُحل المحلات اللاقطبية المواد اللاقطبية ، فمثلاً رباعي كلوريد

الكربون يحل البنزن ولا يُحل المواد القطبية .

5 - 8 - 3- أثر درجة الحرارة في الانحلالية :

أ - تتناقص الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة عند انحلال غاز في سائل (كما مرّ معنا) .

ب - تتزايد الانحلالية بارتفاع درجة الحرارة عند انحلال مواد منحلة في سائل إذا رافق عملية الانحلال انتشار كمية من الطاقة فقط .

5 - 8 - 4- أثر الضغط في الانحلالية :

أ - لا يؤثر الضغط في الانحلالية في المحاليل الناتجة من انحلال المواد المنحلة الصلبة أو السائلة في سائل .

ب - يؤثر الضغط في الانحلالية في المحاليل الناتجة من انحلال المواد المنحلة الغازية في سائل .

5 - 9 - خواص المحاليل :

تتعلق بعض الخواص الفيزيائية للمحاليل كميّاً بعدد جزيئات المادة المنحلة في المحلول

وينشأ عن هذه الخواص التأثيرات التالية :

5 - 9 - 1- انخفاض ضغط بخار المادة المحلة (ضغط بخار المحلول):

في درجة معينة يكون لضغط البخار المشبع فوق كل سائل قيمة ثابتة

وتبين التجربة أن ضغط بخار السائل ينخفض عند انحلال مادة غير متطايرة فيه

حيث تنتشر جزيئات المادة المنحلة بين جزيئات السائل المحل ، ونتيجة لذلك

ينخفض تركيز السائل في واحدة الحجم كما ينخفض عدد الجزيئات التي تغادر

سطح المحلول خلال واحدة الزمن مما يفسر كون ضغط البخار لمحل فوق المحلول هو دائماً أقل من ضغط بخار السائل النقي .

* وضع العالم الفرنسي راؤول عام 1887 قانوناً يشرح فيه النتائج

التجريبية التي حصل عليها والتي تتلخص بما يلي :

" يتناسب انخفاض ضغط بخار المحل طردياً مع الكسر الجزيئي للمادة

المنحلة والذي يوافق المقولة التالية :

(إن ضغط بخار المحل فوق سطح المحلول يساوي جداء ضغط بخار

المحل النقي في الكسر الجزيئي للمحل في المحلول) أي أن :

$$P = P_0 \frac{n_0}{n_0 + n} = P_0 X_0$$

حيث P - ضغط بخار المحلول .

P_0 - ضغط بخار المحل النقي .

X_0 - الكسر الجزيئي للمحل .

n_0, n - عدد جزيئات المادة المنحلة والمادة المحلة على الترتيب .

يمثل هذا القانون الشكل الرياضي لقانون راؤول الأول، ونستنتج منه ما يلي:

أ - لا يتعلق مقدار الانخفاض لضغط بخار المحلول بطبيعة المادة المنحلة ولا بطبيعة المادة المحلة ولا بدرجة الحرارة .

ب - يتعلق مقدار الانخفاض بتركيز المحلول .

يستفاد من قانون راؤول الأول في حساب الوزن الجزيئي للمادة المنحلة

أو المحلة.

تطبيق :

ما هو ضغط بخار المحلول الحاوي على 20 gr غلوكوز $C_6H_{12}O_6$ في

70 gr ماء ، إذا علمت أن ضغط بخار الماء النقي 25,2 m.m Hg في الدرجة

$26^\circ C$ ، ثم أحسب مقدار الانخفاض .

الحل :

الوزن الجزيئي للغلوكوز والماء

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 180$$

$$M_{H_2O} = 18$$

حساب عدد جزيئات الغلوكوز في المحلول وعدد جزيئات الماء في

المحلول

$$\left. \begin{array}{l} n = \frac{20}{180} = 0,11 \\ n_0 = \frac{70}{18} = 3,89 \end{array} \right\} \Rightarrow X_0 = \frac{3,89}{0,11 + 3,89} = 0,97$$

$$P = P_0 X_0 = 25,2 \cdot 0,97 = 24,5 \text{ mmHg}$$

حساب مقدار الانخفاض

$$\Delta P = P_0 - P = 25,2 - 24,5 = 0,71 \text{ mmHg}$$

5-9-2- ارتفاع نقطة غليان المادة المنحلة " نقطة غليان المحلول " :

إنَّ النتيجة المباشرة لانخفاض ضغط بخار المحل نتيجة انحلال مادة غير طيارة فيه هي ارتفاع نقطة غليان المحل في المحلول . والسبب يعود لتعريف نقطة الغليان (هي درجة الحرارة التي يتساوى عندها ضغط بخار المحلول مع الضغط الجوي) .

يغلي المحلول بدرجة حرارة أعلى من نقطة غليان المحل النقي ، فالمادة المنحلة غير المتطايرة ترفع من نقطة غليان المحل في المحلول . ويتناسب مقدار ارتفاع نقطة غليان محلول ممدد تناسباً طردياً مع جزيئات المادة المنحلة في كتلة

معينة من المحل ، أي مع التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة في المحلول
ويمكن التعبير عنه رياضياً كما يلي :

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

حيث ΔT_b - مقدار الارتفاع في نقطة الغليان .

m - التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة .

K_b - ثابت ارتفاع نقطة غليان المحلول ، (ثابت الارتفاع الجزيئي الوزني

(ويتعلق بالمادة المحلة فقط . ولا يتعلق بطبيعة المادة المنحلة .

5 - 9 - 3 - انخفاض نقطة تجمد المحل (نقطة تجمد المحلول) .

تختلف نقطة تجمد المحلول عن نقطة تجمد المحل النقي ، فمن المعروف

أن السوائل تتجمد في درجة الحرارة التي يكون عندها ضغط بخار المادة وهي في
حالتها الصلبة مساوياً لضغط بخارها وهي في حالتها السائلة. فمثلاً في الدرجة

0 °C يساوي ضغط بخار الجليد 4,6 m.m Hg ويساوي ضغط بخار الماء

السائل . ويمكن للماء والجليد أن يتواجدا معاً في وقت واحد عند درجة الحرارة التي
تسمى بنقطة التجمد .

إذا أخذنا أي محلول مائي واقع في الدرجة 0 °C فسوف نجد أن ضغط

بخاره في هذه الدرجة أقل من 4,6 m.m Hg ، وذلك بسبب انخفاض ضغط بخار

المحل . ولكن في درجة حرارة معينة تقع تحت درجة الصفر المئوية سوف

يتناقص ضغط بخار المحلول بمقدار يصبح عنده مساوياً لضغط بخار الجليد في
درجة الحرارة هذه .

وهكذا فإن المحلول يتجمد في درجة حرارة أقل من درجة حرارة تجمد

المحل النقي . فمثلاً نقطة تجمد محلول يحوي على 10 gr من كلوريد الصوديوم

في 100 gr ماء تساوي 13,6 °C - على حين نقطة تجمد الماء النقي تساوي

0 °C. يتناسب الانخفاض في نقطة التجمد في المحاليل الممددة تناسباً طردياً مع عدد جزيئات المادة المنحلة في كتلة معينة من المحل (أي مع التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة) .

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

حيث : ΔT_f - مقدار انخفاض نقطة التجمد .

K_f - ثابت الانخفاض الجزيئي الوزني ، لا يتعلق بطبيعة المادة المنحلة وإنما يتعلق بطبيعة المادة المحلة .

m التركيز الجزيئي الوزني للمادة المنحلة .

تطبيق : احسب مقدار انخفاض نقطة التجمد التي يسببها حل 30 gr من

الغلوكوز $M_{(C_6H_{12}O_6)} = 180$ في 50gr ماء ، وما درجة تجمد المحلول . علماً أن $K_f = 1,86$ للماء .

الحل :

$$X = 1000 \frac{30}{50} = 600 \text{ gr / lit}$$

$$m = \frac{600}{180} = 3,34$$

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= K_f \cdot m \\ &= 1,86 \frac{600}{180} = 6,2 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_f &= T_0 - \Delta T_f \\ &= 0 - 6,2 = -6,2 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

وبوضح الشكل (4 - 5) منحنيات الضغوط المتوازنة لأبخرة الجليد

والماء ، حيث يقع منحنى ضغط بخار محلول ما دون منحنى ضغط بخار محل

نقي (الماء) . لذلك تقع نقطة تقاطع منحنى ضغط بخار كل من المحلول

والطور الصلب للمحل (أو السائل النقي) ، في درجة حرارة أدنى من نقطة

- 30 -

تقاطع منحنى ضغط بخار المحل النقي وطوره الصلب ، حيث تكون النقطة الثلاثية للمحلول في درجة حرارة أخفض من النقطة الثلاثية لمحل نقي .
ملاحظة : يمكن التعبير عن قانون راؤول بدلالة الوزن الجزيئي للمادة المنحلة.

$$\Delta T_f = K_f \cdot m = K_f \frac{1000n}{g_0}$$

حيث n - عدد مولات المادة المنحلة .

g_0 - وزن المحل (الماء) بالغرامات .

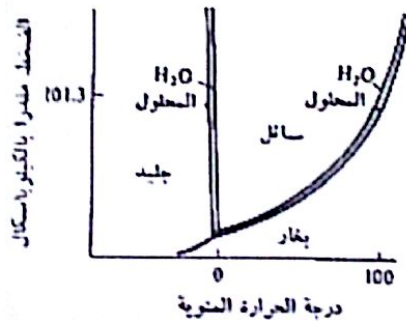
إلا أن :

$$n = \frac{g_1}{M_{(C_6H_{12}O_6)}}$$

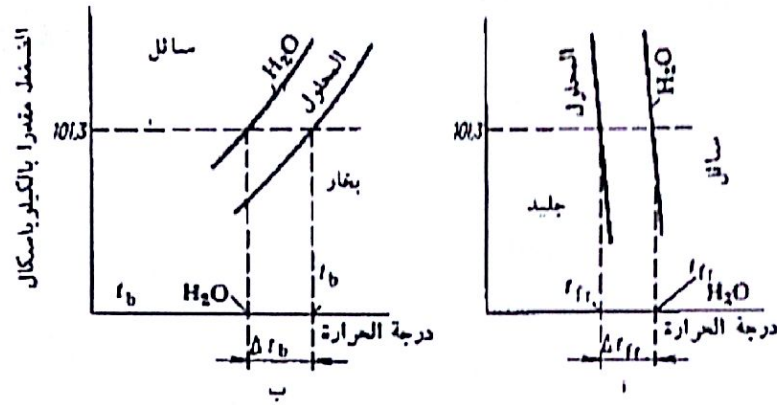
حيث g_1 - وزن المادة المنحلة بالغرامات . $M_{(C_6H_{12}O_6)}$ - الوزن الجزيئي للمادة

المنحلة . بالتعويض والاختصار نحصل على الصيغة النهائية لحساب الوزن الجزيئي .

$$M_{(C_6H_{12}O_6)} = K_f \frac{1000 g_1}{g_0 \Delta T_f}$$



* مخطط الأطوار لكل من الماء والمحلول



الشكل (4 - 5) جزء من مخطط الأطوار

تطبيق :

ما هو عدد مولات المادة المنحلة في 25 gr من الماء ، إذا كان المحلول يتجمد في الدرجة $-0,093^{\circ}\text{C}$ ، علماً أن $K_f = 1,86$.

الحل : لحساب عدد مولات المادة المنحلة ، نطبق علاقة راؤول

$$\Delta T_f = K_f \frac{1000 n}{g_0} \Rightarrow$$

$$n = \frac{g_0 \Delta T_f}{1000 K_f} \Rightarrow$$

$$n = \frac{250 \cdot 0,093}{1000 \cdot 1,86} = 0,0126 \text{ mol}$$

بالتعويض نجد :

تطبيق :

احسب وزن الغليسرين $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ اللازم أخذه من أجل 2 lit من الماء

للحصول على محلول مائي يغلي في الدرجة 106°C . علماً أن $K_b = 0,516$

الحل :

بتطبيق قانون راؤول

$$\Delta T_b = K_b m = K_b \frac{1000n}{g_0}$$

$$n = \frac{g_1}{M_{(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)}}$$

- 32 -

$$\Delta T_b = K_b \frac{1000 g_1}{M g_0}$$

$$M_{C_3H_5(OH)_2} = 92 \quad \text{الوزن الجزيئي للجليسرول}$$

$$\Delta T_b = 106 - 100 = 6^\circ C \quad \text{ارتفاع درجة الغليان .}$$

$$g_0 = 2000 \text{ gr} \quad \text{وزن المادة المحللة (الماء) .}$$

$$g_1 = \frac{29 \cdot 6 \cdot 2000}{1000 \cdot 0,516} = 2156 \text{ gr}$$

وهو المطلوب .

5 - 10 - الحلول والضغط الحلولي :

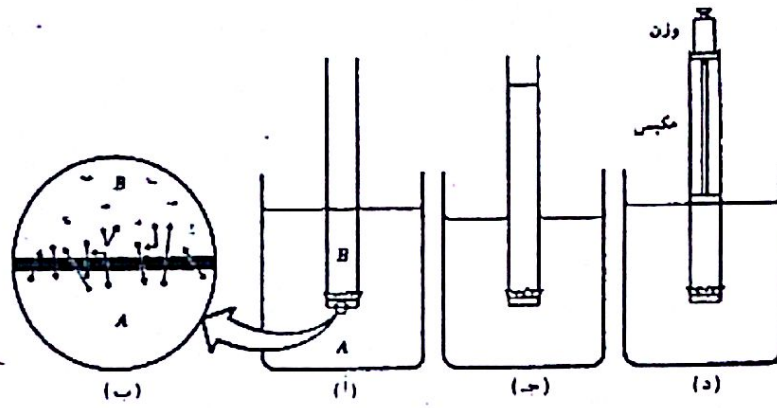
عندما توضع خلايا الدم الحمراء في الماء النقي فإنها تنتفخ ثم تنفجر ، ويعود ذلك إلى أن غشاء الخلية يسمح بمرور الماء إلى داخل الخلية ولا يسمح بنفوذ بعض المواد المنحلة إلى خارج الخلية ، وبعلل ذلك بأن ضغط بخار الماء النقي خارج الخلية أكبر من ضغط بخار الماء داخل الخلية (قانون راؤول) ، وعندما يدخل الماء إلى الخلية في سبيل تحقيق التوازن بين هذين الضغطين ، فلو كان غشاء الخلية قوياً فإن الماء يستمر بالدخول حتى يتساوى الضغط الخارجي مع الضغط الداخلي للخلية ، إلا أن جدار الخلية لا يتحمل ضغط الماء النقي ولذلك فإن الخلية تنفجر قبل أن تصل إلى حالة التوازن .

وتعتمد حياة الخلية الحية على خواص المحاليل المحيطة بغشائها . فأي خلل يغير من الاتجاه الصحيح يؤدي إلى تسمم الخلية بفضلاتها أو تنتفخ لدرجة الانفجار أو تتكسح لتصبح عديمة الفائدة . فغشاء الخلية الصحيح ينظم مرور الماء والشوارد والجزيئات المختارة إلى داخل وإلى خارج الخلية ليحقق التوازن الحلولي والكيميائي للخلية الحية .

تُدعى الأغشية التي تشبه الغشاء الخلوي من هذه الناحية بالأغشية نصف النفوذة . وهي عبارة عن أغشية تحوي ثقباً صغيرة جداً تسمح بمرور

جزيئات المادة المحلة دون المادة المنحلة ((وتدعى حادثة انتقال (مرور) جزيئات المادة المحلة دون المادة المنحلة بالحلول)) فمثلاً السلوفان (غشاء نصف نفوذي صناعي) يسمح لجزيئات الماء والشوارد والجزيئات الصغيرة أن تمر خلاله ، ويمنع مرور الجزيئات ذات الحجم الكبير (محاليل غروية) . ويوجد لبعض الأغشية النصف نفوذة مسامات صغيرة لدرجة تسمح فقط لجزيئات الماء بالمرور خلالها دون غيرها ، وتدعى الأغشية النصف النفوذة الانتقائية بأغشية التحال .

فإذا فصل محلولان مختلفا التركيز بحاجز نصف نفوذي فإنه يسمح لجزيئات المادة المحلة بالمرور ولا يسمح لجزيئات المادة المنحلة . وستهاجر المادة المحلة إلى المحلول ذي التركيز الأعلى في محاولة لجعل التركيز على جانبي الحاجز متساوياً . وتميل جزيئات المادة المحلة إلى الهروب وتترك المحلول الأكثر تمديداً بسرعة أكبر من السرعة التي تدخل من الجانب الآخر ، والتأثير الصافي هو حركة الماء التدريجية في الاتجاه الذي يجعل التركيز متساوياً في كلا الجانبين . يتحرك الماء بالتدرج من المنطقة ذات الوفرة النسبية من الماء إلى المنطقة الأقل وفرة . يلاحظ من الشكل (5 - 4) كيف أن المادة المحلة تتدفع إلى داخل الأنبوب ذي التركيز الأعلى، وينشأ عن كتلة هذا المحلول في داخل الأنبوب ضغط إلى أسفل يعاكس مرور كميات أكبر من المادة المحلة خلال الغشاء .



الشكل (4 - 5) الحلول والضغط الحلولي

الضغط الحلولي في المحاليل هو الضغط الذي يمكن أن يطبق لمنع
الحلول شكل (4 - 5 - د) حيث تتناسب قيمة الضغط الحلولي مع تركيز
جزيئات المادة المنحلة ولا تعتمد على خواص المادة المنحلة .
يمكن قياس الضغط الحلولي بواحدات الضغط العادية مثل الجو ، أو
بارتفاع المحلول في الأنبوب بالسنتيمتر ، أو حساب الارتفاع المكافئ لعمود من
الزئبق ويساوي :

$$\frac{\text{كثافة المحلول}}{\text{كثافة الزئبق}} \times \text{ارتفاع المحلول}$$

الضغط الحلولي π في حالة المحاليل الممددة (فانت هوف) لمحاليل غير
كهربية تعطى بالقانون التالي :

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

حيث : π - الضغط الحلولي مقدر بالجو .

$\frac{n}{V}$ - عدد جزيئات المادة المنحلة في ليتر من المحلول .

R- ثابت الغازات العام ويساوي $0,082 \text{ lit.atm / mol.C}$ ليتر

جو/جزيء. درجة

T- درجة الحرارة المطلقة مقدرة بالكالفن .

يمكن استخدام الضغط الحلولي في تعيين الوزن الجزيئي للمواد غير الكهربية ، وذلك بحل كمية معينة من المادة المطلوبة في الماء وقياس الضغط الحلولي .

تطبيق : احسب الضغط الحلولي لمحلول مائي يحتوي على $1,75 \text{ gr}$ سكروز $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ في 150 ml محلول عند الدرجة 17°C .

الحل : بتطبيق العلاقة : $\pi = \frac{n}{V} RT$

$$\pi = \frac{\frac{1,75}{342}}{\frac{150}{1000}} 0,082 \cdot 290 = 0,81 \text{ atm}$$

وهو المطلوب .

5 - 11 - التحال :

أغشية التحال هي الأغشية التي تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة والشوارد وتمنع مرور الجزيئات ذات الحجم الغروي . والتحال هو المرور الانتقائي للجزيئات الصغيرة والشوارد خلال أغشية التحال ومن الواضح أن التحال يشبه الحلول .

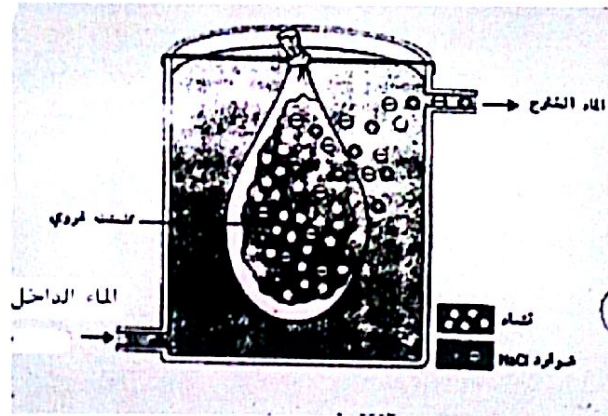
يجول في تيار الدم ملايين من خلايا الدم الحمراء ، وتعمل جدرانها كأغشية تحال موجودة ضمن وسط مائي محتوي على دقائق منحلة ومواد غروية مبعثرة . وقد وجدنا عند وضع الكريات الحمراء في ماء نقي ، إنه يحدث التحال بدخول ماء كاف إلى الكرية الحمراء ليمزقها . تدعى حادثة تمزق الكرية الحمراء بالتحلل . وعلى العكس من ذلك يحدث التحال عند وضع الكريات الحمراء في محلول ملحي مركز ولكن في اتجاه معاكس من الخلية إلى المحلول الملحي ،

36

فتتكش الكرية وتتجدد. تدعى هذه الحادثة بالانكماش . فالحماية كريات الدم من التحلل والانكماش ، يجب أن يكون تركيز المحلول الفعال المحيط بالكريات الحمراء قريباً من تركيز المحلول بداخلها ، أي يجب تساوي التركيزين خارج وداخل الكرية الحمراء .

يقال عن محلولين إنهما متساويا التركيز إذا كانا يملكان الضغط الحلولي نفسه ، ومنخفض التركيز للمحلول الذي ضغطه الحلولي أقل بعلاقته مع المحلول الآخر (يحدث تحلل الكريات الحمراء إذا وضعت في وسط منخفض التركيز) أما عالي التركيز فهو حالة المحلول الذي ضغطه الحلولي أعلى بالمقارنة بالمحلول الآخر (تعاني الكريات الحمراء من الانكماش إذا وضعت في وسط عالي التركيز) .

تحفظ الكريات الحمر في المحلول الملحي الفيزيولوجي ($0,9\% \text{ NaCl}$) ، حيث لا تعاني الكرية فيه التحلل أو الانكماش .



تساعد الكلية على تنقية الدم من الفضلات الكثيرة الناتجة عن الاستقلاب فإذا توقفت الكلية عن العمل لسبب ما بقيت هذه الفضلات في الدم وأدت إلى

موت الفرد . يزداد في الوقت الحاضر استعمال الكلية الصناعية التي تعمل على تنقية الدم من الفضلات باستخدام خواص التحال .

الأسئلة والتمرينات

- 38 -