

منشورات مجمع اللغة العربية الاردني

الكيمياء العامة

تأليف

فريد ريك لونغو

ترجم هذا الكتاب وطبع بنفقة مجمع اللغة العربية الاردني
في نطاق مشروعه لتعريب التعليم العلمي الجامعي

ترجمة الاساتذة التالية اسماؤهم

الجامعة الاردنية	الدكتور مروان كمال
الجامعة الاردنية	الدكتور عادل جرار
الجامعة الاردنية	الدكتور ربحي الزوو
جامعة اليرموك	الدكتور سليمان سعسع
جامعة اليرموك	الدكتور عدنان ابو صالح

اشرف على الترجمة وراجعها الدكتور اسحق احمد فرحان .

(حقوق الطبع والترجمة ، محفوظة لمجمع اللغة العربية الاردني)

GENERAL

CHEMISTRY

الكيمياء العامّة

« بسم الله الرحمن الرحيم »

مقدمة المترجمين

يسرنا ان نقدم هذا الكتاب المترجم في الكيمياء العامة وان نضعه بين ايدي دارسي الكيمياء وهو ثمرة من ثمرات الجهد البناء الذي يقوم به مجمع اللغة العربية الاردني والعلماء في الاردن بغية اعادة الامور الى نصابها في موضوع تدريس العلوم باللغة العربية . فقد كان تدريس العلوم بلغة اجنبية وما يزال احد مظاهر التبعية العلمية التي نعاني منها ، والتي نأمل في التخلص منها بالجهود المستمرة والعمل الجاد .

غير ان هذه الخطوة ، وهي في بدايتها ، عرضة للتعثر شأنها في ذلك شأن اية تجربة في ميدان جديد . ولذلك فهي بحاجة الى كل مساندة يمكن ان يمدّها بها الغيورون على مصلحة هذه الامة ، دفعا لمحاولات وضع العراقيل واختلاق الصعوبات التي تهدف الى وأدّها قبل ان يشتد عودها . وهي كذلك بحاجة الى من ينشر آثارها ويبشر بها ويجمع لها من المال والخبرة ما يمكنها من ان تستمر وتتنامى .

ورغم ان المتطلع الى النتيجة قد يعجب بها وينسى في ذلك المشاكل والصعوبات التي اكتتفت تنفيذها ، فان ذكر بعض هذه الصعوبات ، او اهمها ، يوضح مدى الجهود المطلوبة للاستمرار في هذه المسيرة ، فقد كان العثور على المصطلح العلمي والتسمية العلمية المناسبة امرا يشغل بال المترجمين . لقد كان عليهم الاختيار من فوضى المصطلحات المنتشرة في العالم العربي ، ولم يسعفهم في ذلك كثيرا ما ظهر من المعاجم المحدودة . وكان عليهم في احيان كثيرة ان يبتدعوا مصطلحا جديدا متوخين نقل المعنى على قدر المستطاع . فاذا رسخت هذه المصطلحات وقبل الناس بها كان خيرا ، والا فان النقد واقتراح البدائل كفيلا بالتغيير الى الافضل في المستقبل . ونحن نؤمن ان الممارسة العملية وحدها هي الطريق الوحيد لارساء المصطلحات في صورتها النهائية في العلوم المختلفة .

وكان على المترجمين ايضا ان يسعوا ما امكنهم ذلك الى وحدة الاسلوب وطريقة العرض حتى يخرج الكتاب بروح موحدة . وقد اتبعت في التسميات قواعد الاتحاد العالمي للكيمياء

البحته والتطبيقية مع الاحتفاظ ببعض الاسماء الشائعة ، والامل ان ترسخ هذه الاسماء الاجنبية التي كتبت بالحروف العربية بتكرار استعمالها .

ومن الامور التي كانت مثيرة للقلق الخشية من ان لا تتمكن الفنون الطباعة المحلية من نقل ما في الكتاب من رسوم وصيغ واشكال بشكل متقن ، او ان لا تخرج بالكتاب في شكل جذاب للقارىء .

وبرغم الصعوبات السابقة وغيرها ، فاننا نشعر بالاستبشار ونحن نقدم لدارسي الكيمياء كتابا ذا مستوى رفيع في محتواه ، وذا اخراج جيد ، آملين ان يكون فيه النفع العميم لهم في فهم علم الكيمياء بلغتهم بدل ان يضرفوا جهدا ووقتا غير يسيرين لفك مغاليق اللغة الاجنبية قبل الوصول الى جوهر الموضوع .
والله ولي التوفيق ...

المترجمون

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة المؤلف

مقدمة للطلبة

لعل معظمكم ، ان لم يكن جميعكم ، انتم الذين تبدأون اليوم دراسة العلوم في
لجامعة ، قد الفتم سماع بعض الكلمات مثل الجزيء ، والالكترون ، والذرة .
ولعلمكم قد تعرضتم لمثل هذه المفاهيم حينما كنتم طلابا في مرحلة الدراسة
الابتدائية . ورغم ظني بوجود بعض الفوائد الناتجة عن التعرض المبكر لمادة العلم
الحديث ، الا انني اعتقد أن في ذلك خطرا من ناحيتين هامتين : (١) أن الصفار
لا ينقدون المعلومات التي يقدمها اليهم معلومهم ، بل يقبلون كل شيء يسمعون
من معلمهم . وهذا مغاير تماما لروح العلم الحديث الذي يتطلب دليلا تجريبيا
ليدعم النظريات والفروض ، و (٢) انه نتيجة لاختزان الطالب للمفاهيم العلمية
في هذا الطور المبكر ، تقل الفرص التي تمكنه من النظر الى الامور نظرة اصيلة
وموضوعية ، اذ يعود أن ينظر الى هذا الكون المادي نظرة متأثرة بمفاهيم
سبق أن تقبلها بدون نقد أو تساؤل عندما كان صغيرا . تخيل ما يمكن أن نقوله
الان لو انك تتعرض لمفاهيم الالكترون أو الذرة أو الجزيء ، لأول مرة . هل يمكن
ان تقبل هذه الافكار الخيالية دون أن تسأل : كيف عرفنا ان هذه الاشياء التي
لا تری، هي حقا موجودة ؟

اجل ، كيف عرفنا انها موجودة ؟ الجواب اننا في الواقع لا نعرف ، ولكن اذا
نحن افترضنا أن هذه الجسيمات المتناهية الصغر موجودة . فاننا نستطيع أن

نفسر كثيرا من الظواهر الطبيعية ، وان نتنبأ بوقوعها بكثير من الدقة .
وقد وصفت في هذا الكتاب كثيرا من التجارب المهمة التي افضت الى تطورات
كبيرة ، علمية وتقنية ، وفلسفية ، واجتماعية . وقد حاولت ان ابين كيف يستعمل
الكيميائي الحديث النظرية الكيميائية في مجالات التوضيح والتنبؤ والابتكار .
وسترى معي ان الكيميائي كثيرا ما ينجح في محاولته ، ولكن علينا ان نتذكر ان
نظرياته ليست كاملة وانه كثيرا ما يفشل في بحثه العلمي . ان نظرياتنا الحاضرة،
مهما تكن جيدة وفعالة ، بحاجة الى تعديل . وربما كنا بحاجة الى نظرية حديثة
تحل جفريا محل نظريتنا المعاصرة ، تماما كما عمت النظرية الذرية الحديثة جذريا
محل نظرية الفلوجستون القديمة .

فريدريك لونغو

مقدمة للمعام

لقد تطور هذا الكتاب من مجموعة محاضرات أعدت لطلبة العلوم والهندسة وإدارة الأعمال . وقد أصبح مناسباً للطلبة الذين يتخصصون في العلوم الطبيعية ، وطلبة تحضيري الطب والرياضيات والهندسة وإدارة الأعمال والأدب الحرة . ويشترط في طلبة هذا المساق أن يكونوا ملهمين بمادة الجبر ، ولا حاجة لأن يكونوا ملهمين بمادة التفاضل والتكامل .

ركزت في هذا الكتاب على الأشياء التي اعتقد أنها تكون المهام الفريسة للكميائي : فتمت بتوضيح تركيب الجزيئات وتبيين العلاقة بين الشكل الجزيئي والتفاعلات الجزيئية من جهة ، والخواص المشاهدة للمادة من جهة أخرى ، ولبناء جسر بين العالم الميكروسكوبي الخيالي للذرات والجزيئات ، والعالم الماكروسكوبي الذي يمكننا رؤيته وشبه ولمسه . وقد اعتمدت أحياناً كثيرة على المعالجة التاريخية حيثما شعرت أنها لا تطمس المبدأ العلمي الذي أنوي التطرق إليه . وقد رتبت فصول هذا الكتاب في وحدات مترابطة . فالفصول الخمسة الأولى تعالج تطور مفهوم الذرة ونظرية الربط (أو الروابط) ، وقد حاولت التركيز على اعتماد نظرية الربط على النظرية الذرية .

ويتضمن الفصل الثاني معالجة المفاهيم الأساسية التالية : التسمية

الكيميائية ، والنظام المتري ، وفكرة الوحدة في الحسابات ، ووزن المعادلات الكيميائية ، وحساب كميات المواد . أن معظم الطلبة الذين درسوا الكيمياء في الصفوف الثانوية على علم بما يتضمنه الفصل الثاني ، ولكن البند ٢ - ١٢ ، من هذا الفصل (حساب كميات المواد) يجب دراسته بدقة ، حيث أن الطالب المتوسط يلاقي فيه صعوبة كبيرة .

وتعالج الفصول ٦ ، ٧ ، ٨ حالات المادة : الغازية والصلابة والسيولة ، ويمكن معالجة الفصل التاسع (المحاليل) مع هذه المجموعة ، وفيه يتم التعرف على مفهوم تركيز المحاليل والخواص المجموعية .

وتعطى قوانين الديناميكا الحرارية في الفصل في الفصل ١٠ ، وتعطى التطبيقات عليها في الفصول ١١ ، ١٢ ، ١٣ . وقد استخدمت في تعريف مفهوم الطاقة الداخلية في الفصل ١٠ طريقة غير مألوفة ونأمل أن تكون أهميتها في الكيمياء أسهل فهما .

ويعالج الفصلان ١٥ ، ١٦ موضوعين مترابطين هما الكيمياء العضوية والكيمياء الحيوية ، بينها يعتمد الفصل ٢١ ، كيمياء البيئة ، على مدى استيعابنا لمادة هذين الفصلين .

وليس من الضروري اتباع ترتيب الفصول الوارد في هذا الكتاب . فمثلاً هناك بديل يمكن الأخذ به ، وهو تقديم الفصل ٢٠ ، الكيمياء النووية ، ليعطى في المرحلة الأولى من المساق . إذ يمكن اعطاؤه بعد الفصل ٣ ، النظرية الذرية ، شريطة إعطاء الطالب معادلة سرعة التفاعل للدرجة الأولى الواردة في الفصل ١٧ . وبعد إعطاء الفصول الأحد عشرة الأولى ، يمكن اتباع أي ترتيب شريطة إعطاء الفصل ١٥ ، الكيمياء العضوية ، قبل الفصلين ١٦ ، كيمياء الخلية الحية ، والفصل ٢١ ، البيئة .

وأشعر بأن الموضوعات في الفصول ١ إلى ١٠ ، و ١١ إلى ١٣ ، و ١٥ و ١٧ ، تكون في مجموعها الحد الأدنى للمادة التي يمكن إعطاؤها في مساق تحضير لطلبة العلوم والهندسة . وتشمل المواد المحذوفة من هذه القائمة الكيمياء الحيوية (الفصل ١٦) ، والكيمياء غير العضوية النظرية منها والوصفية (الفصلان ١٨ و ١٩) ، والكيمياء النووية (الفصل ٢٠) ، وكيمياء البيئة (الفصل ٢١) . وبهذا القدر من المعلومات يتمكن الطلبة من فهم مبادئ الكيمياء الأساسية التي تمكنهم

من قراءة المادة المحذوفة وفهمها .

ولو قدر لي أن أدرس مساق الكيمياء للطلبة المتخصصين في الاداب الحرة

وإدارة الاعمال لاخذت الفصول ١ ، ٣ — ٥ : ١٥ ، ١٦ ، ١٩ ، ٢٠ ، ٢١ . وتعالج
الفصول ١ ، ٣ — ٥ و ١٩ النظرية الذرية ونظرية الربط ، كما وتعتبر هذه
الفصول قلب الكيمياء بالإضافة لكونها معروضة بشكل تاريخي مشوق ، ويتناسب
مع الطلبة غير المتخصصين في حقل الكيمياء ، وتعالج الفصول ١٥ : ١٦ ، ٢٠ .
٢١ سمات الكيمياء الحيوية والصناعية وكيمياء البيئة ، التي يجب أن يلزم بها
جميع المثقفين .

فريدريك لونغو

« قائمة المحتويات »

الموضوع	الصفحة
الفصل الاول - الذرات والجزيئات - ١ - ١٠	
١	مهمة الكيمياء
٢	الاسس العملية للنظرية الذرية
٤	الفرضية الذرية لدالتون
٧	قانون غايولوساك للحجوم المتحدة وفرضية أفوغادرو
٩	الخلاصة
١٠	اسئلة ومسائل
الفصل الثاني - مفاهيم أساسية - ١٠ - ٤٥	
١١	النظام المتري
١٦	طريقة الوحدة في الحسابات
٢١	الذرة معقدة
٢٣	الوزن الذري
٢٤	الوزن الذري الغرامي وعدد أفوغادرو
٢٦	الجزيء - المول : وعدد أفوغادرو
٢٧	الرموز والصيغ

الصفحة	الموضوع
٣٠	عدد الأكسدة
٣٢	كتابة الصيغ
٣٢	تسمية المركبات غير العضوية
٣٣	المركبات المزدوجة
٣٣	مركبات البيروكسيد
٣٤	الاحماض الثنائية
٣٤	الاحماض غير الاوكسجينية
٣٥	أملاح الاحماض الاوكسجينية
٣٥	المعادلة الكيميائية
٣٧	حسابات كمية المواد
٤٠	أسئلة ومسائل

الفصل الثالث - الالكترونات في الذرات - ٤٧ - ٨٩

٤٧	الالكترونات والروابط الكيميائية
٤٨	شغل بعض الجزيئات البسيطة
٤٨	تعريف الإلكترون
٥١	اكتشاف الدرد النووية
٥٢	الاشعة الكبرومغناطيسية والضوء المرئي
٥٤	نظرية الكم
٥٦	الاطياف الخطية للعناصر
٥٧	نموذج بوذ لذرة الهيدروجين
٦١	نظرية بوذ والذرات الاخرى
٦٤	الطبيعة الموجبة للالكترونات
٦٦	مبدأ عدم التأكد
٦٨	اعداد الكم
٦٩	اعداد الكم والافلاك الذرية
٧٦	الذرات عديدة الالكترونات
٨١	الشكل الرياضي للدوال الموجبة لذرة الهيدروجين
٨٧	أسئلة ومسائل

الفصل الرابع - القانون الدوري - ٩١ - ١١٦

٩١	اكتشاف الدورية
٩٤	العدد الذري والقانون الدوري المعاصر

الفصل الخامس - نظرية التكافؤ - ١١٧ - ١٩٢

١١٧	بنيان الجزيئات
١١٩	تطور نظرية التكافؤ في القرن التاسع عشر
١٢٣	الالكترونات والتكافؤ
١٢٤	نظرية لويس - لانجموير في التكافؤ
١٢٥	تطبيقات على نظرية لويس - لانجموير في التكافؤ
١٢٨	الرابطه الايونية
١٢٩	العلامات العائلية وتراكيب لويس
١٣١	الروابط التساهمية المضاعفة
١٣٢	الرابطه المشاركة التساهمية
١٣٤	شكل الجزيئات استنادا الى عوامل التنافر الكهروستاتيكي
١٣٤	عائلة IIIA
١٣٥	عائلة IVA
١٣٥	عائلة VA
١٣٧	عائلة VIA
١٣٧	عائلة VIIA
١٣٧	الشكل الجزيئي والروابط المضاعفة
١٣٨	قطبية الرابطه
١٣٩	مقياس السالبية الكهربية
١٤١	الرابطه الهيدروجينية
١٤٣	التراوح وزوج الالكترونات المزاخه عن مراكزها (او غير المركزة)
١٤٦	الجزيئات المفردة والبارامغناطيسية
١٤٩	نظرية لويس ولانجموير وميكانيكا الكم
١٥٠	نظرية الفلك الجزيئي وجزيء H_2
١٥٣	جزيء He_2 غير ثابت
١٥٤	الجزيئات ذات الذرتين المتماثلتين للدورة الثانية
١٥٦	جزيء Be_2 لا يتكون

الصفحة	الموضوع
١٦٣	جزيء B_2
١٦٤	جزيء C_2
١٦٥	جزيئا F_2 و N_2
١٦٦	جزيئات الدورة الثانية ذات الذرتين غير المتجانستين
١٦٩	الافلاك الجزيئية للجزيئات عديدة الذرات
١٧٢	نظرية رابطة التكافؤ
١٧٣	جزيئا O_2 و N_2 (نظرية رابطة التكافؤ)
١٧٥	H_2O ، NH_3 و HF (نظرية رابطة التكافؤ)
١٧٨	توسيع نظرية رابطة — التكافؤ بواسطة التهجين
١٨٤	التهجين الثلاثي أو تهجين sp^2
١٨٦	التهجين الخطي
١٩٠	اسئلة ومسائل

المفصل السادس - الحالة الغازية - ١٩٣ - ٢٤٣

١٩٣	مقدمة
١٩٤	الضغط ودرجة الحرارة
٢٩٥	قياس الضغط
٢٩٨	سلوك الغازات تحت الظروف العادية
١٩٩	قانون بويل
٢٠٠	قانون شارل
٢٠٣	قانون دالتون للضغط الجزئية
٢٠٩	قانون الغاز المثالي
٢١٥	استعمال قوانين الغازات لتحديد الوزن الجزيئي
٢١٨	نموذج جزيئي للغاز المثالي
٢١٨	المعنى الضمني الجزيئي لضغط الغاز
٢١٩	السرعة المتوسطة وطاقة الحركة
٢٢١	المعاني الضمنية الجزيئية لدرجة حرارة الغاز
٢٢١	المعاني الضمنية الجزيئية لتكثيف الغازات
٢٢٤	المعاني الضمنية الجزيئية لتأبلية الغازات للانضغاط
٢٢٤	ملخص المعالم الهامة للغاز المثالي

٢٢٥	مقدمة للنظرية الحركية للغازات
٢٣٠	قانون جراهام : اختبار للنظرية الحركية :
٢٣٣	نقد لنموذج الغاز المثالي
٢٣٤	الحيود عن سلوك الغاز المثالي
٢٣٩	أسئلة ومسائل

الفصل السابع - البلورات الصلبة - ٢٤٥ - ٢٨٤

٢٤٥	مقدمة
٢٤٦	استخدام الاشعة السينية في دراسة البنية البلورية
٢٥٦	الشبكة البلورية
٢٥٨	البلورات المكعبة
٢٦٢	هاليدات السيزيوم
٢٦٢	نصف قطر الايون أو تأثيره على البنية البلورية
٢٦٤	الماس والجرافيت
٢٦٧	الثلج والجليد
٢٧٠	بنية وروابط المعادن
٢٧٤	انصاف الموصلات
٢٧٩	طاقة التماسي والترابط في المواد الصلبة البلورية
٢٨١	مستقبل التحليل بحيود الاشعة السينية
٢٨٢	أسئلة ومسائل

الفصل الثامن - السوائل ومقارنة بين الحالات الثلاث للمادة ٢٨٥ - ٣١٧

٢٨٥	مقدمة
٢٨٦	التبخّر وضغط البخار المتعادل
٢٨٨	قياس ضغط البخار وحرارة التبخر
٢٩٥	الدلالات الجزيئية لضغط البخار
	الاتزاني وحرارة التبخير
٢٩٦	الرسوم البيانية لمظاهر حالات المادة
٣٠٢	الظروف الحرجة
٣٠٥	الخاصية الشعرية

٣٠٨	مقارنة بين المواد الصلبة والسوائل والغازات
٣٠٩	الترتيب في الحالات الصلبة والسائلة والغازية
٣١٠	الاختلاط التلقائي
٣١٤	الزجاجيات: المواد الصلبة غير المتبلورة أو السوائل الساكنة
٣١٥	أسئلة ومسائل

الفصل التاسع - الحالة الذائبة : المحاليل - ٣١٩ - ٣٦٧

٣١٩	مقدمة
٣٢٠	الخواص المميزة للمحلول
٣٢١	تكوين المحلول من وجهة النظر الجزيئية
٣٢٢	الجزيئية والمولالية والكسر المولي
٣٢٧	العوامل التي تؤثر على الذائبة
٣٣٣	ذائبة الغازات
٣٣٤	الخواص المترابطة للمحاليل
٣٣٥	الاسموزية والضغط الاسموزي
٣٤٣	الانخفاض في درجة التجمد
٣٤٦	الارتفاع في درجة الغليان
٣٤٨	العلاقات بين الخواص المترابطة
٣٥٠	قانون راؤول والمحاليل التي تحتوي على مذابات متطايرة
٣٥١	المحاليل المثالية
٣٥٢	الحيود عن التصرف المثالي للمحاليل
٣٥٤	المواد الغروانية
٣٥٧	الجزيئات الضخمة في « المحاليل »
٣٦٠	أسئلة ومسائل

الفصل العاشر - الكيمياء الحرارية والدينامية الحرارية - ٣٦٩ - ٤٢٠

٣٦٩	مقدمة
٣٧١	القانون الأول للدينامية الحرارية
٣٧١	الموضع وطاقة الوضع
٣٧٢	الحالة الحركية والطاقة الحركية
٣٧٣	الحالة الداخلية للجسم والطاقة الداخلية
٣٧٣	الطاقة الكلية ط
٣٧٤	أهمية الطاقة الداخلية في دراسة التفاعلات الكيميائية

الصفحة

الموضوع

٣٧٦	تأثير الشغل والحرارة على الحالة الداخلية للنظام
٣٧٦	الشغل والحرارة والمحتوى الحراري
٣٨٢	العلاقة بين ΔH ، ΔU أو ΔH ، ΔU
٣٨٥	الحرارة النوعية والسعة الحرارية الجزيئية
٣٩٢	التفسير الجزيئي للسعة الحرارية
٣٩٤	القياسات الحرارية : قياس كمية الحرارة والسعة الحرارية
٣٩٥	الحالة القياسية
٣٩٧	الحالة القياسية للمواد المختلفة :
٤٠٠	حسابات الكيمياء الحرارية
٤٠٤	تأثير ΔH بدرجة الحرارة
٤٠٦	القانون الثاني للدينامية الحرارية
٤٠٨	القانون الثالث للدينامية الحرارية
٤٠٩	الانتروبيا المطلقة S°
٤١١	حسابات التغير في الانتروبيا القياسية
٤١١	التغير في الانتروبيا على درجة حرارة ثابتة
٤١٢	طاقة الجهد الكيميائي
٤١٤	أسئلة ومسائل

الفصل الحادي عشر - الاتزان الكيميائي - (٤٢١ - ٤٥٦)

٤٢١	حالة الاتزان
٤٢٣	ثابت الاتزان
٤٢٦	التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام الضغوط الجزيئية للغازات
٤٢٧	قواعد لكتابة عبارة ثابت الاتزان
٤٢٧	حساب كميات المواد
٤٢٧	حساب كميات المواد
٤٢٩	اشتقاق ثبات من قانون فعل الكتلة
٤٣٠	أراحة الاتزان : مبدأ لاشاتلييه
٤٣١	تأثير الاتزان بتغيير التركيزات
٤٣١	تأثير الاتزان بتغيير الضغط
٤٣٢	تأثير الاتزان بالتغير في درجة الحرارة
٤٣٥	تأثير العامل المساعد
٤٣٦	حسابات الاتزان
٤٤٤	القوى الدافعة وطاقة الجهد الكيميائي

الموضوع	الصفحة
العلاقة بين Δ ط ^٥ ج وثابت الاتزان ثاز	٤٤٨
أسئلة ومسائل	٤٥١

الفصل الثاني عشر - الكيمياء الكهربائية - ٤٥٧ - ٥٠٨

٤٥٧	مقدمة
٤٥٨	اكتشاف مصدر تيار كهربائي مستمر
٤٦١	التيار الفولتي ينتج من تفاعلات التأكسد والاختزال
٤٦٣	الوحدات الكهربائية :
٤٦٣	ما الذي يحدث الجهد الكهربائي
٤٦٧	تفاعلات التأكسد والاختزال
٤٧٠	قواعد لوزن معادلات التأكسد والاختزال
٤٧٣	الاوران الكيميائية المكافئة
٤٧٦	العيارية
٤٧٧	التحليل الكهربائي
٤٨٦	الخلايا المنعكسة وغير المنعكسة
٤٨٧	أمثلة لخلايا فولتية هامة
٤٩١	الجهد القطبي القياسي
٤٩٦	الديناميات الحرارية للخلايا الفولتية :
٤٩٩	تأثير التركيز على جهد الخلية : معادلة نيرنست
٥٠٢	ثابت الاتزان لتفاعلات الخلية
٥٠٤	كلمة ختامية
٥٠٤	أسئلة ومسائل

الفصل الثالث عشر - الاحماض والقواعد والاتزانات الايونية -

٥٠٩ - ٨٥

٥٠٩	خواص الاحماض والقواعد
٥١١	نظرية الاحماض والقواعد
٥١١	التخمينات الاولية
٥١١	نظرية ارينيوس للاحماض والقواعد
٥١٤	الحاصل الايوني للماء
٥١٥	أسئلة لم تحب عليها نظرية أرينيوس
٥١٦	نظرية النظام المذيب للاحماض والقواعد

الصفحة

الموضوع

٥١٧	نظرية برونستد ولوري للاحماض والقواعد :
٥٢٢	نظرية لويس للاحماض والقواعد :
٥٢٤	الاتزان الكيميائي وتأين الاحماض والقواعد
٥٣٢	دلالة ايون الهيدروجين pH (الرقم الهيدروجيني)
٥٣٧	تميؤ الاملاح
٥٤٣	تأثير الايون المشترك والمحاليل المنظمة
٥٥١	ثابت حاصل الاذابة
٥٥٤	الاحماض متعددة البروتونات
٥٦٠	الكواشف الملونة والرقم الهيدروجيني
٥٦١	المعايرة
٥٦٤	العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية
٥٦٥	معايرة الاحماض والقواعد وتعيين ثابت التأين K_a
٥٧٢	الصورة الميكانيكية للحامضية
٥٧٤	الاحماض الاكسجينية
٥٧٩	القوة النسبية للاحماض القوية
٥٨٢	اسئلة ومسائل

الفصل الرابع عشر - محاليل الالكتروليتات - ٥٨٧ - ٦١٦

٥٨٧	مقدمة
٥٨٩	التوصيل النوعي ، والتوصيل المكافئ
٥٩٢	تفسير جروش للتوصيل الايوني
٥٩٢	كلاوزيوس يرى صدا في حركية جروش
٥٩٥	نظرية ارهينيوس لمحاليل الالكتروليت
٥٩٦	كسر التأين
٥٩٧	تعيين قيمة α وقيمة K_i من نتائج التوصيل
٦٠٠	كولراوش يكتشف الكتروليتات قوية
٦٠١	الكتروليتات قوية
٦٠٢	الكتروليتات ضعيفة
٦٠٣	الخصائص المترابطة لمحاليل الالكتروليتات القوية
٦٠٥	تفسير الحيود الملحوظ في الخصائص المترابطة
٦٠٦	نظرية ديبي - هيكل :
٦١٠	نظرية أونساجر للتوصيل
٦١٠	تأثير عدم التماثل
٦١١	تأثير الاستشراد او السحب

الموضوع	الصفحة
أصناف الالكتروليات	٦١٣
أسئلة ومساءل	٦١٤

الفصل الخامس عشر - الكيمياء العضوية - ٦١٧ - ٦٩٩

٦١٧	مقدمة
٦١٩	البترول
٦١٩	تركيب الالكانات
٦٢٤	البيوتان والتشاكل
٦٢٥	التسمية
٦٣٠	الالكينات أو الاوليفينات
٦٣٦	الالكينات أو الاسيتيلينات
٦٣٩	الكيمياء المتارنة للالكانات ، والالكينات والاكينات
٦٤٢	تفاعلات الالكينات والالكانات
٦٤٦	مزيد من المعلومات عن التركيب الجزيئي
٦٤٩	التشكيل الهندسي
٦٥١	التشاكل الضوئي
٦٥٤	قصة البنزين الغامضة
٦٦١	نظرية التكافؤ الحديثة والبنزين
٦٦٦	مشتقات البنزين وتسميتها
٦٦٩	المجموعات الوظيفية
٦٦٩	الكحولات
٦٧٣	الحوامض الكربوكسيلية
٦٧٥	الاستيرات
٦٧٦	الاميدات
٦٧٧	حوامض α الامينية والبيتيدات
٦٨٠	المبلمرات الصناعية
٦٨٠	مبلمرات الاضافة
٦٨٥	مبلمرات البيوتادايين بالاضافة : اضافة ١ ، ٤
٦٨٩	مبلمرات التكثيف
٦٩٢	الخلاصة
٦٩٢	أسئلة ومساءل

الفصل السادس عشر - كيمياء الخلية الحية - ٧٠١ - ٧٤٨

٧٠١	مقدمة

الصفحة	الموضوع
٧٠٢	جغرافية الخلية
٧٠٤	تركيب حامض دي أوكسي ريبونوكليك DNA
٧١٢	نسخ DNA
٧١٣	التركيب الكامل
٧١٣	البروتينات وتركيب البروتين
٧٢٦	النقل RNA
٧٢٨	الشيفرة DNA وتحضير البروتين
٧٣١	ATP
٧٣٥	التركيب الضوئي
٧٣٨	التحويل الجلايكولي والتنفس
٧٤٢	تركيب الدهون والكاربوهيدرات
٧٤٦	أسئلة ومسابقات

الفصل السابع عشر - الحركية الكيميائية - ٧٤٩ - ٨٠٧

٧٤٩	مقدمة
٧٥١	سرعة التفاعل وميكانيكية التفاعل
٧٥٦	تأثير التركيز على معدل سرعة تفاعل ما : دراسات ولهلي الاولى
٧٥٩	قانون « فعل الكتلة » وتعابير معدل السرعة :
٧٦٠	تفاعلات الدرجة الاولى :
٧٦٢	فترة نصف الحياة $1/2$ للتفاعلات من الدرجة الاولى :
٧٦٥	التفاعلات ذات الدرجة الثانية :
٧٦٧	تفاعلات الدرجة الثالثة :
٧٦٧	الجزئية
٧٧٠	التفاعلات من درجة الصفر والحفز
٧٧٩	تأثير الحرارة على معدل سرعة التفاعل :
٧٨٦	نظرية الاصطدام لمعدل سرعة التفاعلات
٧٩٢	اشتقاق معادلة ارهينيوس
٧٩٣	الحفز ومعادلة ارهينيوس
٧٩٤	نظرية الحالة الانتقالية :
٧٩٨	الخطوة المحددة لمعدل السرعة :
٧٩٩	الحفز الانزيمي
٨٠٢	أسئلة ومسابقات

الفصل الثامن عشر - العناصر الرئيسية للمجموعات المنتظمة -

٨٨١ - ٨٠٩

٨٠٩	مقدمة
٨١٠	الفلزات القلوية - مجموعة ١A
٨١٢	التفاعلات الكيميائية للفلزات
٨١٩	فلزات القلويات الأرضية ، مجموعة ٢
٨٢١	كربونات الكالسيوم ، الجير ، واسمنت بورتلاند
٨٢٢	عناصر الدورة الثانية الشاذة :
٨٢٤	مجموعة البورون والالمنيوم ، مجموعة (١٣)
٨٢٦	البورون
٨٢٩	الالمنيوم : تواثر الالمنيوم في كل مكان
٨٣٢	مجموعة كربون - سليكون ، مجموعة (١٤)
٨٣٥	السلوك الكيميائي
٨٣٦	الهيدريدات
٨٣٧	الكربون
٨٣٨	ثاني أكسيد الكربون ، حامض الكربونيك والكربونات :
٨٣٩	السليكون :
٨٤٦	مجموعة نيتروجين - فوسفور ، مجموعة (١٥) (VA)
٨٤٩	تثبيت النيتروجين :
٨٥١	الفوسفور
٨٥٤	عائلة الاوكسجين - الكبريت ، مجموعة VIA
٨٥٨	الاوكسجين
٨٦١	الكبريت
٨٦٣	حامض الكبريتيك
٨٦٥	الهالوجينات ، المجموعة ١٧ VIIA
٨٦٧	الخواص الكيميائية
٨٧٠	الفلور
٨٧١	استعمالات الهالوجينات
٨٧٢	الغازات النبيلة - مجموعة صفير
٨٧٥	الهيدروجين
٨٧٨	أسئلة ومسائل

الفصل التاسع عشر - الفلزات الانتقالية - ٨٨٣ - ٩٤٤

الصفحة	الموضوع
٨٨٤	عائلة IB :
٨٨٤	عائلة IIB :
٨٨٦	عائلة IIIB :
٨٨٦	عائلة IVB :
٨٨٧	عائلة VB :
٨٨٧	عائلة VIB :
٨٨٨	مجموعة VIIB :
٨٨٩	عائلة VIIIB :
٨٩٣	التركيب الالكتروني لذرات الفلزات الانتقالية
٨٩٥	الفلزات والأكسيدات
٨٩٦	العالم فيرنر نظرية تكافؤ جديدة في المركبات غير العضوية :
٩٠٢	تسمية منظمة للايونات المعقدة :
٩٠٦	الكيمياء المجسمة للايونات المعقدة :
٩١٢	نظرية الربط في الايونات المعقدة :
٩١٤	نظرية الروابط حسب التكافؤ والتهجين :
٩٢٢	نظرية المجال البلوري
٩٢٦	العوامل التي تؤثر في انفصال المجال البلوري
٩٢٧	تمثيل الايونات المعقدة حسب نظرية المجال البلوري
٩٣٠	خاصية اللون
٩٣٤	نقد نظرية الانفصال البلوري :
٩٣٥	نظرية مجال المتصلات :
٩٤٠	اسئلة ومسائل

الفصل العشرون - الكيمياء النووية - ٩٤٥ - ٩٨١

٩٤٥	اكتشاف النشاط الاشعاعي
٩٤٨	اشعة α و β و γ
٩٥٠	الكشف عن الاشعاع
٩٥١	معدل التناقص في النشاط الاشعاعي
٩٥٦	سلاسل التفكك الاشعاعي
٩٦٠	تحول العناصر الى عناصر أخرى :
٩٦١	المسارعات وتحول العناصر
٩٦٧	التحول بالنقاط نيوترون :
٩٦٧	الانشطار النووي
٩٧١	المفاعلات النووية :

الصفحة

الموضوع

٩٧٣	الثبات النووي والطاقة الرابطة
٩٧٦	الاندماج النووي :
٩٧٩	أسئلة ومسائل

الفصل الحادي والعشرون - البيئة - ٩٨٣ - ١٠٠٥

٩٨٣	آثار النمو السكاني :
٩٨٦	الهواء الجوي :
٩٨٨	الدخان الضبابي :
٩٩٢	الماء :
٩٩٣	الماء العسر
٩٩٦	معالجة المجاري :
٩٩٨	أثر الكيماويات الزراعية على البيئة :
١٠٠٢	الحد من التلوث
١٠٠٢	أسئلة ومسائل

ملحق ١ - القياسات العلمية والحسابات - ١٠٠٩ - ١٠١٧

١٠٠٩	١ - ١ - القياسات والارقام المعنوية
١٠١١	١ - ٢ - الارقام المعنوية والحسابات
١٠١٢	١ - ٣ - التقدير السريع
١٠١٤	١ - ٤ - اللوغاريتمات

ملحق ب - معاملات التحويل والثوابت الفيزيائية ١٠١٨ - ١٠٢٠

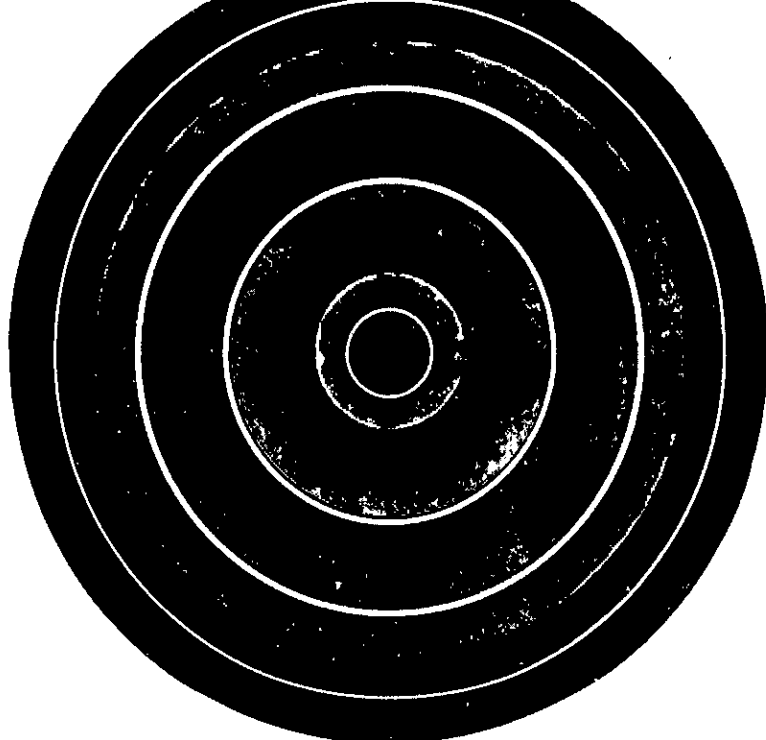
أجوبة لأسئلة مختارة - ١٠٢١ - ١٠٣٠

١٠٢١	الفصل ١
١٠٢٢	الفصل ٢
١٠٢٢	الفصل ٣
١٠٢٢	الفصل ٤
١٠٢٢	الفصل ٥
١٠٢٣	الفصل ٦
١٠٢٣	الفصل ٧

الموضوع	الصفحة
الفصل ٨	١٠٢٣
الفصل ٩	١٠٢٤
الفصل ١٠	١٠٢٤
الفصل ١١	١٠٢٥
الفصل ١٢	١٠٢٥
الفصل ١٣	١٠٢٦
الفصل ١٤	١٠٢٦
الفصل ١٥	١٠٢٦
الفصل ١٦	١٠٢٧
الفصل ١٧	١٠٢٨
الفصل ١٨	١٠٢٨
الفصل ١٩	١٠٢٩
الفصل ٢٠	١٠٢٩
الفصل ٢١	١٠٣٠

تصويبات من ١٠٣١ - ١٠٣٢

— القاموس —



الفصل الاول

الذرات والجزيئات ATOMS AND MOLECULES

١ - ١ مهمة الكيميائي

يبحث الكيميائيون في المادة وخواصها وذلك باستخدامهم للعديد من الاجهزة والتقنيات المختلفة . وكذلك يبدي العلماء والمهندسون اهتمامهم بخواص المادة . فبماذا يتميز عنهم الكيميائي ؟ والجواب على ذلك ، ان الكيميائي يتميز عنهم بأهدافه ، وليس بالتقنيات التي يستخدمها . يراجع الكيميائي مشاهداته ونتائجه وقياساته من خلال تجاربه لكي يجد انعكاسات ذلك كله على التركيب الدقيق ، غير المرئي ، للمادة ، يعني عالم الذرات والجزيئات والالكترونات . وبالتالي فان مهمته تكمن في الربط بين خواص المادة المرئية وسلوك هذه الدقائق غير المرئية . فلنتفحص اذن باختصار كيف تطور ايمانه القوي بوجود الذرات والجزيئات .

لا يشك أحد الان في وجود الذرات والجزيئات ، ولكن هل كون « المادة تتكون من ذرات » أمرا واضحا بنفس الدرجة من الوضوح ؟ ان النظرية الذرية لقدعاء اليونان امثال ديمقراط ولوسيبوس لم يقبل بها ارسطو ، وبقيت مبعدة وفي طي الكتمان مدة ٢٣٠٠ سنة ، وفي النهاية اعيد لها اعتبارها على يد قلة من العلماء ، بما فيهم نيوتن ، وذلك في القرن الثامن عشر . وفي بداية القرن التاسع عشر قدم

دالتون حجة مقنعة عن وجود الذرات ، ولكن حتى رأي دالتون ، بخصوص النظرية الذرية ، لم يكن هو الآخر مقبولا ، خلال النصف الاول للقرن التاسع عشر . وهكذا فان الطبيعة الذرية للمادة لم تكن ابدا واضحة للانسان المشاهد.

١ - ٢ الاسس العملية للنظرية الذرية

THE EXPERIMENTAL BASIS OF THE ATOMIC THEORY

يعتمد التطور التاريخي للنظرية الذرية المعاصرة على العديد من التجارب والملاحظات ، واهمها تجارب التحلل ، كما فسرهما بويل ، وتجارب لافوزييه في الوزن وتجارب بروست التحليلية .

لقد اصر روبرت بويل (١٦٢٧ - ١٦٩١) على اختبار التفسيرات وذلك من خلال التجارب والملاحظات ، فلم يقبل بالنظريات القديمة الغامضة التي تقول بأن المادة تتألف من اربعة عناصر هي الهواء والتراب والنار والماء . واعتبر ان العناصر هي فقط تلك المواد التي لا يمكن تحليلها الى مواد ابسط منها ، وقد دلت التجارب على وجود أكثر بكثير من ثلاثة او اربعة من هذه العناصر . ولا يزال العنصر *element* يعرف الى اليوم بأنه المادة التي لا يمكن تحليلها الى مواد مختلفة . بينما يتألف المركب *compound* من أكثر من عنصر وهو ، أي المركب، قابل للتحلل .

ويختلف المركب عن المخلوط (*mixture*) المكون من عدة عناصر . ففي المخلوط العناصر او المكونات على خواصها المفردة ، بينما يتميز المركب بخواص تختلف عن تلك التي لعناصره . فالهواء مخلوط من الاوكسجين والنتروجين ، ويمد الجهاز التنفسي للانسان بعنصر الاوكسجين الموجود في هذا المخلوط ، بينما هنالك مركب من الاوكسجين والنتروجين هو NO_2 (ثاني اوكسيد النتروجين) وهذا غاز سام يسبب الوفاة في حالة استنشاقه .

وعبارتا العنصر والمركب لا تعنيان بالضرورة وجود الذرات او الجزيئات لأن هاتين العبارتين تصفان التركيب المرئي للمادة . ان قطعة من الحديد النقي يمكننا رؤيتها ولمسها هي عنصر ، اذ لا يمكن تجزئتها الى مواد ابسط بالطرق الكيميائية العادية . وأن حبة من ملح الطعام يمكننا رؤيتها وذوقها وتحليلها الى صوديوم وكلور هي بالتالي - مركب . لذا فان التمييز بين العناصر والمركبات يعتمد على حقائق عملية مشاهدة ولا يعتمد على وجود الذرات .

كانت نظرية الفلوجستون واحدة من اولى النظريات الهامة في انكيمياء ، لكنها تطورت الى نظرية عامة للتفاعلات الكيميائية بعد ان طرحت اصلا لتفسير الاحتراق . كان يعتقد ان المواد حينما تحترق تطلق سائلا يدعى الفلوجستون

(phlogiston ، اللاهوب) وتخلف وراءها رمادا هو المادة الاساسية مطروحا منها الفلوجستون . وتقودنا هذه النظرية الى افتراض انه بإمكاننا استعادة المادة « الفلوجستية الاساسية » اذا جمعنا الرماد الناتج والفلوجستون . فمثلا يتحول الخارصين الى رماد حينما يسخن في الهواء . فعلى ضوء نظرية الفلوجستون فان الخارصين يطلق الفلوجستون :

تسخين

خارصين ← رماد الخارصين + فلوجستون

فإذا عاملنا رماد الخارصين بمادة غنية بالفلوجستون فان بإمكاننا استعادة الخارصين . فالفحم يعتبر مادة غنية بالفلوجستون حيث انه يترك كمية صغيرة من الرماد حينما يحترق . فلو أن رماد الخارصين عولج بالفحم لتمكن استعادة الخارصين .

تسخين

رماد الخارصين + فحم ← خارصين

وتتنبأ نظرية الفلوجستون بالنتيجة الصحيحة ، فالخارصين يمكن انتاجه عندما يسخن رماد الخارصين في وجود الفحم ، وقد أمكن تفسير كثير من التجارب والتنبؤ بها على ضوء نظرية الفلوجستون وكانت هذه النظرية مقبولة لدى معظم كيميائي القرن الثامن عشر .

وجميع النظريات العلمية الجيدة تفضي الى تنبؤات ، فإذا كانت هذه التنبؤات صحيحة ، فان النظرية تصبح مدعومة . أما اذا كانت هذه التنبؤات فاشلة ، فان تعديل النظرية او استبعادها يصبح أمرا لازما .

وفي الجزء الاخير من القرن الثامن عشر ، أجرى انطوان لافوزييه تجارب استخدم فيها الاوكسجين وقد مكنته هذه التجارب من دحض نظرية الفلوجستون . اعتمد لافوزييه في تجاربه على الميزان ووجد ان الكبريت والفوسفور يزداد وزنها حينما يحرقان في الهواء الطلق ، بل اهمهم ذلك انه لا يحدث تغير في الوزن حينما تجري التفاعلات الكيميائية او اية تجارب اخرى كالتقطير في اوعية مغلقة . ومن ثم دلت تجاربه على ان عملية الاحتراق لا تتضمن خسارة فلوجستون او غيره ، بالاضافة الى ان تجاربه في الاوعية المغلقة دعمت المبدأ القائل بأنه « لا يحدث تغير في الوزن اثناء التفاعل الكيميائي » . وبالتالي أدت هذه الملاحظة الى قانون حفظ الكتلة الهام : « لا يمكن خلق المادة ولا انائها ، ولكن يمكن تحويلها من حالة الى أخرى » .



انتون لافوازييه

وفي بداية القرن التاسع عشر ، شغل جوزيف لويس بروسث (١٧٥٤ — ١٨٢٦) ، و كلود لويس بيرثولت (١٧٢٨ — ١٨٢٢) ، لمدة ثماني سنوات ، جدال حول حقيقة تكوين المركبات . فقال بيرثولت أن نسبة وزن العنصر الى وزن المركب غير ثابتة ، ولم يكن حينئذ معروفا انه يمكن لعنصرين أن يكونا أكثر من مركب واحد . فمثلا يكون القصدير نوعين شائعين من الأكاسيد ، أكسيد القصدير ، الذي يحتوي على ٨٨ بالمئة من القصدير ، وأكسيد القصديريك الذي يحتوي على ٧٩ بالمئة من القصدير . ونتيجة تحليل أكسيدي القصدير ، اللذين لم يكونا معروفين لبيرثولت بأنها خليط من مركبين متميزين ، فقد مال بيرثولت الى الاعتقاد بأن نسبة القصدير في هذين المركبين تتغير من ٧٩ الى ٨٨ بالمئة . أما بروسث فقد بين أن هناك نوعين من أكاسيد القصدير يحتوي كل منها على عنصرين بنسب وزنية ثابتة . أن أبحاث بروسث التحليلية الدقيقة جعلت العلماء يقبلون بما يسمى الآن قانون النسب الثابتة : أن النسب الوزنية للعناصر في المركب النقي ثابتة . وقد كان لهذا القانون الاهمية الفائقة في تطور نظرية دالتون الذرية .

١ - ٢ الفرضية الذرية لدالتون DALTON'S ATOMIC HYPOTHESIS

مع بداية القرن التاسع عشر ، أصبحت الحقائق التالية أمورا مسلما بها وهي : وجود نوعين من المواد النقية : العناصر ومركباتها ، وأنه لا يصاحب أي تفاعل

كيميائي اختلاف في الكتلة (قانون حفظ الكتلة) ، وأن النسب الوزنية للعناصر في مركباتها النقية ثابتة (قانون النسب الثابتة) . ولتفسير هاتين الحقيقتين ، افترض جون دالتون (١٧٦٦ - ١٨٤٤) أن العناصر تتألف من دقائق صغيرة غير قابلة للتجزئة تدعى الذرات (atoms) ، وأن ذرات العنصر الواحد متشابهة ومتساوية الكتلة ، وأن ذرات العناصر المختلفة لها كتل مختلفة ، ومع أن ديمقراط (Democritus) سبق إلى ذكر الذرات قبل ٢٥٠٠ سنة ، وأن هذه الفكرة

مركبا ما فانها تكون ذرات غير قابلة للتحطيم (اي جزيئات) قد ظهرت ثانية في القرن السابع عشر في كتابات بويل ونيوتن ، إلا أنها لم تصبح مفهوما مفيدا الا عندما ربط دالتون الذرات بالكتلة وبذلك اعطى الذرات خاصية امكن على ضوءها فحص فرضيته .

فحسب النظرية الذرية لدالتون فإن العنصر يتألف من ذرات متشابهة ، أما المركبات فتمثل اتحادا محددا بين ذرات مختلفة . وعندما تتحد العناصر لتكون مركبا ما فانها تكون ذرات غير قابلة للتحطيم (اي جزيئات molecule

حسب التسمية الحديثة) وخلال هذا التفاعل لا يحدث اختلاف في الكتلة ، أي أن مجموع كتل الذرات المتفاعلة يساوي كتلة الناتج ، أي الجزيء . وتلخص هذه المشاهدة بقانون حفظ الكتلة . وعلاوة على ذلك فإن هناك نسبة ثابتة بين ذرات الجزيء الواحد ، وبما أن ذرات العنصر الواحد متساوية في الكتلة فإن نسبة وزن العنصر في المركب النقي ثابتة ، وهذا يتفق مع قانون النسب الثابتة .

وقد اكتشف بروست أنه يمكن لعنصرين أن يكونا أكثر من مركب واحد ، لكنه فشل في التوصل إلى العلاقة بين وزني العنصرين لأنه لم يكن يحلل نتائجهم على ضوء المعالجة الذرية . ففي أكسيدي القصدير وجد أن نسبة القصدير تبلغ ٨٨ بالمائة في أكسيد القصديروز و ٧٩ بالمائة في أكسيد القصدير . فلو حسبنا وزن القصدير لكل غرام أكسجين في كل مركب ، لوجدنا أن ٧٤٤.

قصدير لكل غرام أكسجين في أكسيد القصديروز ، و ٣٧٢ غم قصدير لكل غرام أكسجين في أكسيد القصدير . وبذلك تكون النسبة بين وزني القصدير اللتين تتحدان بوزن ثابت من الأكسجين في المركبين هي ٢ : ١ .

وقد اكتشف دالتون أنه عندما يتحد عنصران أ ، ب ليكونا أكثر من مركب واحد ، فإن نسبة وزن **أ لكل وحدة وزنية من ب** في المركبات المختلفة تكون دائما **نسبة عددية بسيطة** . لقد مكنت النظرية الذرية دالتون . من فهم هذه العلاقة التي نسميها **قانون النسب المتضاعفة** .

الجدول ١ - ١ : بيان قانون النسب المتضاعفة

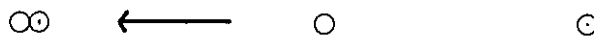
مركبات تحتوي على كربون وهيدروجين	النسبة المئوية لوزن الكربون	غرامات كربون لكل غرام هيدروجين
ميثان	٧٥.٠	٣.٠٠
ايثيلين	٨٥.٨	٦.٠٠
مركبات تحتوي على نيتروجين وأوكسجين	النسبة المئوية لوزن النيتروجين	غرامات نيتروجين لكل غرام أوكسجين
أوكسيد النيتروز (الغاز المضحك)	٦٣.٦	١.٧٥
أوكسيد النيتريك	٤٦.٧	٠.٨٧٧

ويبين الجدول ١-١ مثالين آخرين استخدمهما دالتون بنفسه ليثبت قانون النسب المتضاعفة ، فوزن الكربون لكل وحدة وزن هيدروجين في الميثان بالنسبة للوزن في الايثيلين هو ٣.٠٠ : ٦.٠٠ أو ١ : ٢ . كما ان وزن النيتروجين لكل وحدة وزن نيتروجين في أوكسيد النيتروز بالنسبة لوزن النيتروجين لكل وحدة وزن أوكسجين في أوكسيد النيتريك هو ١.٧٥ : ٠.٨٧٧ أو ٢ : ١ .

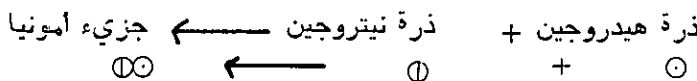
وقد تمكن دالتون من اكتشاف قانون النسب المتضاعفة لانه كان يعتمد على النظرية الذرية ، فاذا سلمنا بأن نفس العناصر يمكنها أن تكون أكثر من مركب واحد ، وأن ذرات العنصر الواحد لها نفس الكتلة ، يصبح قانون النسب المتضاعفة نتيجة حتمية لهذه المعطيات .

ومضى دالتون في تطوير مقياس للوزن الذري الذي ثبت خطأه فيما بعد ، لانه افترض أن دقائق الغازات الشائعة تحتوي على ذرات منفردة . وقد كتب التفاعل بين الهيدروجين والاكسجين على النحو التالي :

ذرة هيدروجين + ذرة أوكسجين ← جزيء ماء



أما عن تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين فقد كتب :



لقد استبدلت رموز دالتون للعناصر $\odot$ ، $\oplus$ ، $\ominus$ ، بالرموز H ، N ، O .
وقد اختار دالتون بعد ذلك وحدة وزنية واحدة لذرة الهيدروجين وحسب على ضوء ذلك الاوزان النسبية للعناصر الاخرى المعروفة ، وبذلك تمكن من تعيين نسبة وزن الاوكسجين الى الهيدروجين في الماء ، وكانت ٨ : ١ وذلك لانه اعتمد خطأ على اعتباره ان صيغة الماء هي OH ، وفيها تتحدد ذرة اوكسجين مع ذرة هيدروجين ، وبذلك عين الوزن النسبي بثمانية وحدات لذرة الاوكسجين .

وباستخدام نفس الاسلوب ، عين دالتون ٧ وحدات لكل ذرة نيتروجين ، كما وحسب اوزان ذرات العناصر المعروفة في ذلك الوقت وكان عددها عشرين . ولم تكن هذه الاوزان متفقة مع تلك التي اقترحها الكيميائي الشهير برزيليوس ، لكن هذا الاختلاف لم يفهم الا عندما قبل العلماء بفكرة كون جزيئات العناصر الغازية الشائعة تحتوي على ذرتين .

١ - قانون غاييلوساك للحجوم المتحدة وفرضية افوغادرو

GAY-LUSSAC'S LAW OF COMBINING VOLUMES AND AVOGADRO'S HYPOTHESIS

اكتشف جوزيف لويس غاييلوساك (١٧٧٨ - ١٨٥٠ م) ، في تجاربه على تفاعلات الغازات ، قانون الحجوم المتحدة الذي نصه : **عندما يتفاعل غازان او اكثر ، فانه يمكن التعبير عن نسب الحجوم المتفاعلة بنسب عددية بسيطة ، شريطة ان تقاس هذه الحجوم في نفس درجة الحرارة والضغط .** فمثلا

٢ حجم هيدروجين (غاز) + ١ حجم اوكسجين (غاز) $\rightarrow$ ٢ حجم بخار ماء
٢ حجم اول اوكسيد الكربون + ١ حجم اوكسجين $\rightarrow$ ٢ حجم ثاني اوكسيد الكربون

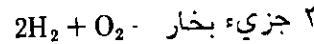
١ حجم هيدروجين + ١ حجم كلور $\rightarrow$ ١ حجم غاز حمض الهيدروكلوريك
لتوضيح مشاهدات غاييلوساك بناء على وجود الذرات ، افترض اميديو افوغادرو (١٧٧٦ - ١٨٥٦) في عام ١٨١١ ما يلي : (١) **تحوي الحجوم المتساوية من الغازات في نفس درجة الحرارة والضغط نفس العدد من الجزيئات ، (٢) تحوي جزيئات العناصر الغازية الشائعة على ذرتين .**

ان مشاهدة غاييلوساك بخصوص اتحاد حجمين من الهيدروجين مع حجم اوكسجين لتكون حجمين من البخار ، اوحى لافوغادرو بان جزيين هيدروجين اتحدا مع جزيء اوكسجين لتكون جزيئي بخار . لكن بناء على قانون النسب الثابتة

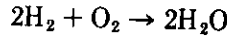
فإن جزيئي البخار يجب أن يحتوي على نفس عدد ذرات الاوكسجين ، وبذلك لا بد أن يحتوي جزيء الاوكسجين الاساسي على أكثر من ذرة اوكسجين (إذا كانت الذرات غير قابلة للتخطيط) .

افترض افوغادرو أن جزيء الاوكسجين يتألف من ذرتي اوكسجين (كان باستطاعته أن يختار أي عدد زوجي مثل ، O_2 ، O_4 ، O_8 ، وبناء على فرض أن الحجم المتساوية من الغازات تحتوي على نفس العدد من الجزيئات يمكنه كتابة :

٢ جزيء هيدروجين + ١ جزيء اوكسجين ← ٢ جزيء بخار
وكذلك بافتراض أن جزيء الهيدروجين والوكسجين يحتوي كل منهما على ذرتين



وبما أن جميع جزيئات بخار الماء متشابهة وأن الذرات غير قابلة للتخطيط فإن صيغة جزيء الماء لا بد وأن تكون H_2O وأن التفاعل بين الهيدروجين والوكسجين يصبح



بناء على هذه الصيغة للماء ، H_2O ، وعلى أن نسبة وزن الهيدروجين إلى الاوكسجين في الماء ١ : ٨ ، استنتج افوغادرو أنه لا بد وأن تكون ذرات الاوكسجين أثقل بـ ١٦ مرة من ذرات الهيدروجين . (كانت نتيجة دالتون مختلفة حيث افترض أن كتلة ذرة الاوكسجين تبلغ ٨ مرات أثقل من ذرة الهيدروجين وذلك استنادا لصيغته للماء HO) .

أن الفرضية القائلة بأن الاحجام المتساوية من الغازات تحتوي أعدادا متساوية من الجزيئات وأن جزيئات العناصر الغازية الشائعة تحتوي على ذرتين هي تفسير افوغادرو لقانون غايلوساك في الاحجام المتحدة وذلك على ضوء النظرية الذرية لدالتون .

أن فرضية افوغادرو ، التي بدت لدالتون متعارضة مع النظرية الذرية، غدت في النهاية الفكرة التي نظمت الكيمياء وجعلت منها علما عديدا ولكن بقي تفسير افوغادرو غير مقبول لمدة خمسين سنة بعد افتراضه ، عندما تمكن الكيميائيون من تطوير نظام منسق للاوزان الذرية ، ودراسة منظمة للعناصر ، أدت بالتالي إلى تطوير الجدول الدوري .

١ - ٥ الخلاصة

اعتمد تطور مفاهيم الذرات والجزيئات على اكتشاف مبادئ عريضة :

- ١ - في الطبيعة نوعان من المواد ، العناصر والمركبات (بويل) .
 - ٢ - قانون حفظ الكتلة : لا يمكن خلق المادة ولا إفنائها * (لافورييه)
 - ٣ - قانون النسب الثابتة : أن النسب الوزنية للعناصر في مركباتها النقية ثابتة (بروسست) .
 - ٤ - قانون الاحجام المتحددة : عندما يتحد غازان أو أكثر في تفاعل كيميائي فإنه يمكن التعبير عن نسب احجامها باعداد بسيطة (غايلوساك) .
- ان هذه الملاحظات التي ضمنت في قوانين ربما لا تكون في حد ذاتها مدهشة، الا انها مكنت دالتون واموغادرو من تصور الذرات والجزيئات التي نؤمن بها في الوقت الحاضر ونجزم أن المادة تتكون منها .

* وذلك ضمن القدرة الانسانية .

أسئلة ومسائل :

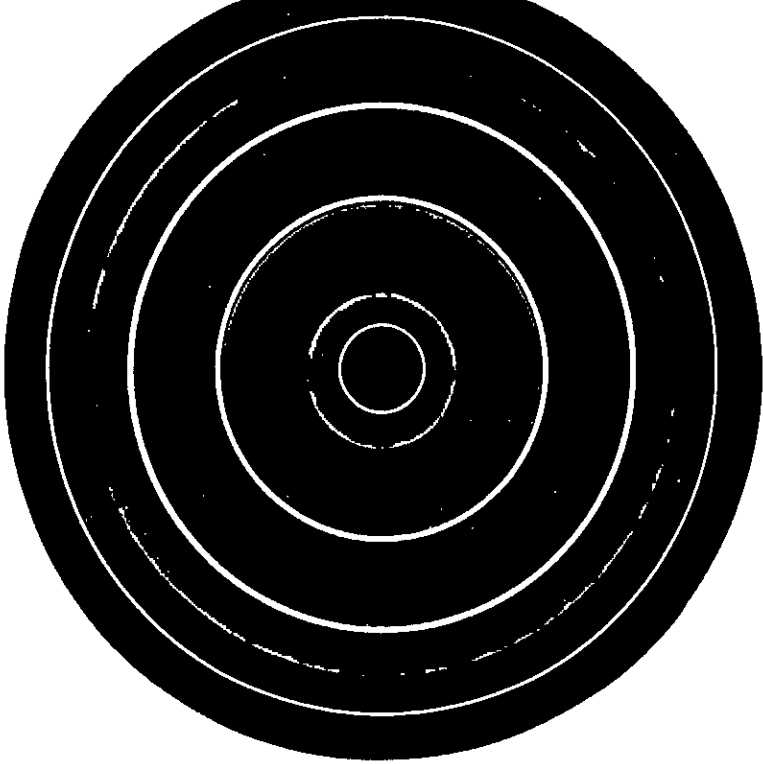
١ - ١ أعطى بويل تعريفا تجريبيا واضحا للعنصر وبذلك أصبح التمييز بين العنصر والمركب دقيقا . لماذا كان هذا مهما في تطوير النظرية الذرية الحديثة ؟

١ - ٢ ميز بوضوح بين (أ) العنصر والذرة ، (ب) المركب والجزيء ، (ج) الذرة والجزيء . (د) هل يمكن للجزيء أن يتألف من ذرة واحدة ؟ أكثر من ذرتين ؟ أعط أمثلة على كل منها .

١ - ٣ حينما يسخن فلز المغنيسيوم في الهواء أو في الاوكسجين غاته يحترق مكونا مسحوقا أبيض . قال كيميائيو القرن الثامن عشر بأن المغنيسيوم قد أطلق فلوجستونه أو أنه أصبح بدون فلوجستون . اقترح تجربة بسيطة لفحص نظرية الفلوجستون في هذه الحالة .

١ - ٤ استخدم الجدول ١ - ١ واحسب (أ) غرامات الهيدروجين لكل غرام كربون في الميثان وفي الايثيلين ، (ب) غرامات الاوكسجين لكل غرام نيتروجين في اوكسيد النيتروز وفي اوكسيد النيتريك ، (ج) بين ان هذه النتائج متفقة مع قانون النسب المتضاعفة .

١ - ٥ يعطي حجم واحد من مركب غازي يدعى الهيدرازين حجما واحدا من النيتروجين وحجمين من الهيدروجين . ويتألف الهيدرازين من النيتروجين والهيدروجين فقط، وان نسبة وزن الهيدروجين في المركب هي ١٢.٥ بالمئة . (أ) اكتب معادلة تبين تطبيق فرضية افوغادرو لهذا التفاعل . (ب) افرض أن غاز النيتروجين يحتوي على أربع ذرات لكل جزيء وأن جزيء غاز الهيدروجين يحتوي على ذرتين فكم ذرة من كل من النيتروجين والهيدروجين توجد في جزيء واحد من الهيدرازين ؟ (ج) اعتمادا على الفروض الواردة في (ب) احسب وزن ذرة النيتروجين بالنسبة لذرة الهيدروجين (د) اعتمادا على المعلومات الواردة في هذا السؤال . هل من الممكن أن يحتوي جزيء النيتروجين على عدد غربي من الذرات ؟ لماذا ؟ (هـ) من المسلم به الآن ان كلا من الهيدروجين والاوكسجين يحتوي على ذرتين : احسب على ضوء ذلك وزن ذرة النيتروجين بالنسبة لذرة الهيدروجين .



الفصل الثاني

مفاهيم أساسية

BASIC CONCEPTS

٢ - ٢ النظام المتري THE METRIC SYSTEM

ابتكر الكيميائيون نظاما للتسمية ليساعد في تصنيف المواد المختلفة والتعرف عليها . وعلاوة على ذلك، فقد وجد العلماء أنه من المناسب استخدام نظام واحد للقياس لكي يصبح ما ينشره عالم في روسيا أو فرنسا أو الولايات المتحدة مفهوما لدى العلماء في جميع أنحاء العالم . والنظام العلمي المقبول عالميا هو النظام المتري ، وهذا هو أيضا النظام الرسمي لدى جميع البلدان عدا الولايات المتحدة وكندا ، اذ يستخدم المهندسون الأمريكيون النظام الانجليزي في حين يتبنى العلماء الأمريكيون النظام المتري . ان الفائدة الرئيسية للنظام المتري تكمن في انه يعتمد على الأساس العشري الذي يسهل العمليات الحسابية .

ان المقاييس الأساسية لأي نظام هي الطول ، والكتلة والزمن ، أما المساحة والحجم ودرجة الحرارة ، فقد اشتقت من المقاييس الأساسية . لقد اعتمدت المقاييس أصلا على أشياء سهلة التداول ، ولكننا نستخدم الآن معايير أدق وأكثر تطورا .

ان وحدة الطول هي المتر (م) وتعرف فعلا بدلالة طول موجة الضوء الاحمر

— البرتقالي المنبعث من غاز الكريبتون (٨٦) عندما يحدث خلاله تفريغ كهربائي .
ويبلغ طول موجة هذا الضوء $\frac{1}{160.76373}$ م ، وبعبارة أوضح فإن

المتر يساوي ٣٩٣٧ انش .

ووحدة الكتلة هي الكيلوغرام (كغم) ، ومقياس هذه الكتلة هو اسطوانة بلاتين — اريديوم محفوظة في المؤسسة الدولية للأوزان والمعايير في شيفر بفرنسا .
 ويساوي الكيلوغرام ٢٢٠٤٦ باوند .

ووحدة الزمن هي الثانية الفلكية (ث) وهي مألوفة لدى الجميع اذ يستخدمها العلماء وغيرهم . وتعرف وحدة الزمن في النظامين المتري والانجليزي بالجزء الصغير جدا $\frac{1}{3155625947}$ من السنة الاستوائية لعام ١٩٠٠ .

ويمكن تعريف جميع وحدات الطول المترية بدلالة المتر (م)

$$1 \text{ كيلو متر (كم) } = 1000 \text{ م } = 10^3 \text{ م}$$

$$1 \text{ سنتيمتر (سم) } = \frac{1}{100} \text{ م } = 10^{-2} \text{ م}$$

$$1 \text{ ملليمتر (مم) } = \frac{1}{1000} \text{ م } = 10^{-3} \text{ م}$$

$$1 \text{ انجستروم (أ) } = \frac{1}{10000000000} \text{ م } = 10^{-10} \text{ م } = 10^{-8} \text{ سم}$$

وترد معاني المقاطع (البادئات) المستخدمة في النظام المتري في الملحق (ب) ، الجدول ب ١٠ . وهناك عوامل هامة لتحويل الطول من النظام المتري الى الانجليزي وبالعكس هي :

$$1 \text{ م } = 3937 \text{ انش } \quad 1 \text{ انش } = 254001 \text{ سم}$$

ويمكن تعريف جميع وحدات الكتلة المترية بدلالة الكيلوغرام .

$$1 \text{ غرام (غم) } = \frac{1}{1000} \text{ كغم } = 10^{-3} \text{ كغم}$$

$$1 \text{ مليغرام (ملغم) } = \frac{1}{1000000} \text{ كغم } = 10^{-6} \text{ كغم} = 10^{-3} \text{ غم}$$

$$12 = 10^{-6} \text{ كغم}$$

ويعرف الغرام تقريبا بكتلة ٢٠ نقطة ماء منسكبة من «قطارة عين» عادية ،
وهناك عاملان هامين لتحويل الكتلة من النظام المترى الى الانجليزي وبالعكس .

$$١ \text{ كغم} = ٢٢٠٤٦ \text{ باوند}$$

$$١ \text{ باوند} = ٤٥٣٥٩ \text{ غم}$$

ويشتق كل من المساحة والحجم من الطول ، فالمساحة هي مربع الطول
أما الحجم فهو مكعب الطول . والوحدات الشائعة للمساحة في النظام المترى
هي السنتيمتر المربع (سم^٢) والمتر المربع (م^٢) . ويمكن تحويل المساحة
من وحدات النظام المترى الى الانجليزي وبالعكس بواسطة معاملات التحويل
الهامة التالية :

$$(١ \text{ انش})^٢ = (٢٥٤٠٠١ \text{ سم})^٢ \text{ أو } ١ \text{ انش}^٢ = ٦٤٥٢ \text{ سم}^٢$$

$$(١ \text{ م})^٢ = (٣٩٣٧ \text{ انش})^٢ \text{ أو } ١ \text{ م}^٢ = ١٥٥٠ \text{ انش}^٢$$

لاحظ ان العلاقات بين وحدات المساحة في النظامين المترى والانجليزي قد
اشتقت من العلاقات الواردة بالنسبة للطول .

ويعبر عن الحجم في النظام المترى عادة بالسنتيمتر المكعب (سم^٣) والمتر
المكعب (م^٣) ، وكذلك يمكن استخدام معاملات التحويل المشتقة من العلاقات
الواردة بالنسبة للطول

$$(١ \text{ انش})^٣ = (٢٥٤٠ \text{ سم})^٣ \text{ أو } ١ \text{ انش}^٣ = ١٦٣٩ \text{ سم}^٣$$

$$(١ \text{ م})^٣ = (٣٩٣٧ \text{ انش})^٣ \text{ أو } ١ \text{ م}^٣ = ٦١٠٣٠ \text{ انش}^٣$$

وهناك وحدات حجم خاصة في النظام المترى . فيطلق على حجم ١ كغم من
الماء على درجة ٤° م اسم لتر (ل) ، أما حجم ١ غم من الماء على درجة ٤° م
فيطلق عليه اسم مليلتر (مل) ولقد اختيرت هذه الكتل بحيث يكون حجم اللتر
مساويا تماما لحجم مكعب طول ضلعه ١٠ سم ، أو ١٠٠٠ سم^٣ . لكنه تبين ان
حجم اللتر يساوي ٢٨.١٠٠ سم^٣ ، لكننا يمكن ان نعتبر حجم اللتر (ل) مساويا
١٠٠٠ سم^٣ ما عدا في الحالات التي نتوخى فيها الدقة . أما معامل التحويل
المترى ، الانجليزي للحجم فهو:

$$١٠٠٠ \text{ سم}^٣ = ١ \text{ ل} = ١.٠٥٧ \text{ كوارت}$$

ويستخدم العلميون المقاييس المئوية والمطلقة لقياس درجة الحرارة (الشكل
٢ - ١) . فعلى المقياس المئوي تعتبر درجة غليان الماء ١٠٠° ، وتعتبر درجة
تجمد الماء صفرا . وتعرف درجة الصفر المطلق نظريا بأنها أدنى درجة حرارة
يمكن الوصول اليها وهي -٢٧٣.١٦° م ومقدار الدرجة على المقياس المطلق

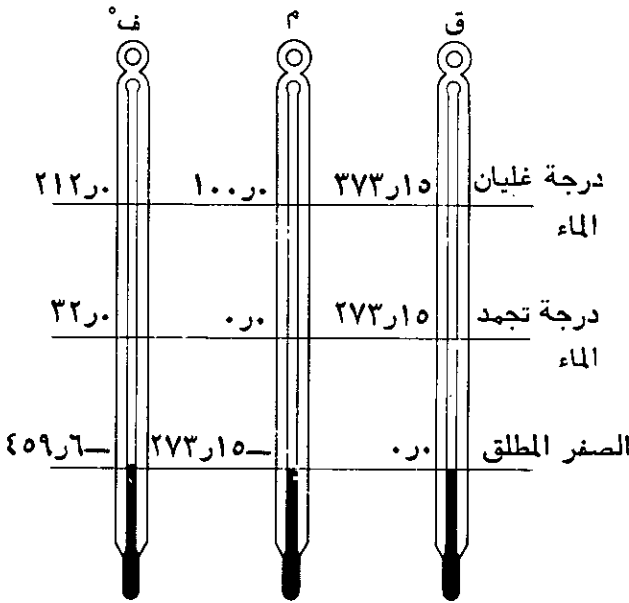
يساوي مقدار الدرجة على المقياس المئوي ، لكن المقياس المطلق قد ازيح بمقدار 273.16° بحيث يقابل الصفر المطلق صفر ق (K) ، وبذلك تكون درجة تجمد الماء 273.16 ق ودرجة غليان الماء 373.16 ق .

وهناك 180° . بين درجتى تجمد وغليان الماء على مقياس فهرنهايت ، بينما هي 100° على المقياس المئوي ، وبذلك فان الدرجة المئوية هي $\frac{180}{100}$ او $\frac{9}{5}$

الدرجة الفهرنيتية ، ثم ان درجة تجمد الماء تقابل 32° على مقياس فهرنهايت وصفرًا على المقياس المئوي ، لذا عند تحويل الدرجات المئوية ($^\circ\text{م}$) لدرجات فهرنهايت ($^\circ\text{ف}$) تضرب درجة الحرارة المئوية بـ $\frac{9}{5}$ ثم يضاف 32 (انظر الشكل

(١ - ٢)

الشكل (١ - ٢) : مقارنة لمقاييس الحرارة



المثال (١ - ٢) : ما الذي يقابل 90.0°ف على كل من المقياسين المئوي والمطلق؟

الحل : 90.0°ف تساوي 58.0°م فوق درجة تجمد الماء ($90.0 - 32.0$) ، وبما ان فهرنهايت تساوي $\frac{5}{9}$ الدرجة المئوية ، فان 58°م تمثل فقط

$$\left(58 \times \frac{5}{9} \right) = 32.2^\circ\text{م}$$

لتحويل درجة الحرارة من فهرنهايت الى مئوية (١) يطرح $^{\circ}32$ ف من درجة الحرارة الفهرنيتية (ف $^{\circ}$ - ٣٢) ثم (٢) يضرب الناتج في $\frac{5}{9}$ ويكون الناتج درجة الحرارة على المقياس المئوي . هناك معادلة لهذا التحويل وهي :

$$م = (ف - 32) \times \frac{5}{9}$$

لايجاد درجة الحرارة على المقياس المطلق نضيف 273.16° الى درجة الحرارة المئوية .

$$ق = م + 273.16 = 32 + 273.16 = 305.16^{\circ}$$

المثال (٢ - ٢) : حول 500 ق الى درجات مئوية وفهرنيتية .

الحل :

التحويل من درجات مطلقة الى درجات مئوية كما يلي

$$م = ق - 273.16 = 500 - 273.16 = 226.84^{\circ}$$

لتحويل 226.84° درجات الحرارة المئوية فوق درجة تجمد الماء . وتقابل درجة تجمد الماء على مقياس فهرنهايت 32° ف . لذا فان درجة الحرارة الفهرنيتية تكون ما يكافئ ال 226.84° م مضافا اليها 32° ف . وبما ان الدرجة المئوية تساوي $\frac{1}{9}$ درجة فهرنهايت ، لذا نضرب 226.84° م في $\frac{9}{5}$ لايجاد المكافئ ل

226.84° م بالدرجات الفهرنيتية ، $\frac{9}{5} \times 226.84$ يساوي 408.31 ف ، وهي عدد درجات

فهرنيت فوق درجة تجمد الماء . ولايجاد درجة الحرارة بالفهرنيت يضاف 32° ف الى 408.31 ف ،

226.84° م $= 408.31$ ف $+ 32^{\circ}$ ف $= 440.31$ ف . اما القانون للتحويل من مئوي الى فهرنهايت فهو

$$ف = م \times \frac{9}{5} + 32 = 226.84 \times \frac{9}{5} + 32 = 440.31$$

والتحويلات في أيامنا هذه ضرورة للجميع ، من ربة البيت حتى المهندس . وتتطلب التحويلات طريقة منهجية في التفكير وهذه تتطور حسب الممارسة ، ومن المنيد للتاجر الذكي والعالم الناجح والمهندس ان يكون باستطاعتهم تحويل

الاعداد ، فمثلا دولارات لكل غرام الى دولارات لكل باوند وانجاز ذلك بسرعة

٢ - ٢ طريقة الوحدة في الحسابات THE UNIT METHOD IN CALCULATIONS

في العلوم الطبيعية نادرا ما نستخدم الارقام فقط ، اذ تتعلق جميع قياساتنا بالوحدات التي تشبه الارقام لكنها تخضع لقوانين الجبر .

فالكمية العملية مثل اره غم يمكن أن تكون ناتج ضرب اره في غم ، وهذا النوع من الضرب يخضع لقوانين الجبر . فمثلا .

$$\text{اره غم} \times \frac{2 \text{ مل}}{1 \text{ مل}} = 1.02 \text{ مل}$$

$$\text{اره غم} \times 74 \text{ غم} = 377 \text{ غم}^2$$

$$\frac{5 \text{ سم} \times 10 \text{ ث}}{50 \text{ سم} \times \text{ث}} = 50 \text{ سم}$$

$$\frac{5 \text{ غم}}{2 \text{ سم}} \times 6 \text{ سم} = \frac{30 \text{ غم} \cdot \text{سم}}{3 \text{ سم}} = 10 \text{ غم}$$

ومن الضروري عادة تحويل كمية ما بوحدات نظام معين الى ما يعادلها في نظام آخر . وقد ورد كثير من معاملات التحويل في البند ٢ - ١ ، كما وسترد معاملات تحويل اخرى في الملحق والجدول ب - ٢ .

المثال (٢ - ٣) :

حول ٢٠ انش لما يكافئها بالسنتيمترات . تبدو المسألة بسيطة لدرجة يمكن حلها ذهنيا ، لكن اهتمامنا ينحصر في تطوير طريقة عامة لحل مثل هذه المسائل لا في ايجاد الجواب العددي فقط .

الحل :

معامل التحويل هو

$$1 \text{ انش} = 2.54 \text{ سم}$$

لتحويل ٢٠ انش الى سنتيمترات نضرب في ٢.٥٤ ، اي ٢.٥٤ سم لكل انش

$$20 \text{ انش} \times \frac{2.54 \text{ سم}}{1 \text{ انش}} = 50.8 \text{ سم}$$

لاحظ الغاء الوحدات . فلو اننا خطأ قسمنا على ٢.٥٤ ، اي ضربنا في

١ انش لكل ٢.٥٤ سم لكنت الوحدات الناتجة $\frac{1 \text{ انش}}{\text{سم}}$ وهذه غير صحيحة .

ومن المهم ملاحظة ان المعامل $\frac{2.54 \text{ سم}}{1 \text{ انش}}$ يساوي الوحدة ، ١ يان البسط

يساوي المقام . لذا فنحن في حساباتنا نحول ٢٠ انش الى مكافئها ، ٥٠.٨ سم ،
وذلك بضرب ٢٠ انش في الوحدة . وكذلك فان $\frac{1 \text{ انش}}{2.54 \text{ سم}}$ يساوي الوحدة ، وعند

تحويل الطول بالسنتيمترات الى طول بالانشات فاننا نستخدم هذه الوحدة .
فمثلا ١٠ سم تساوي بالانشات

$$10 \text{ سم} \times \frac{1 \text{ انش}}{2.54 \text{ سم}} = 3.94 \text{ انش}$$

المثال (٢ - ٤) :

حول ٥ قدم الى ما يكافئها بالمليمترات

الحل :

يجب أن نضرب ٥ قدم في الوحدة او بالوحدات المتتالية وذلك لكي نحول
القدم الى مليمترات . فلو اننا ضربنا بأي معامل عدا الوحدة فاننا سنقع في خطأ
لان النتيجة لن تكون مكافئة بالطول لخمس اقدام . فلحل هذه المسألة يجب أن
نستخدم معامل تحويل بحيث يحول الوحدة الانجليزية الى وحدة مترية .
سنستخدم ١ انش = ٢.٥٤ سم ، لذا سنحول ٥ قدم الى انشات ، وبالتالي
الانشات الى سنتيمترات ، واخيرا السنتيمترات الى مليمترات .

$$1 \text{ قدم الى انشات} : 5 \text{ قدم} \times \frac{12 \text{ انش}}{1 \text{ قدم}} = 60 \text{ انش}$$

$$\text{انشات الى سنتيمترات} : 60 \text{ انش} \times \frac{2.54 \text{ سم}}{1 \text{ انش}} = 152.4 \text{ سم}$$

$$\text{سنتيمترات الى مليمترات} : 152.4 \text{ سم} \times \frac{10 \text{ ملم}}{1 \text{ سم}} = 1524 \text{ ملم}$$

كل من المعاملات ، $\frac{12 \text{ انش}}{1 \text{ قدم}}$ ، $\frac{2.54 \text{ سم}}{1 \text{ انش}}$ ، $\frac{10 \text{ ملم}}{1 \text{ سم}}$ يساوي الوحدة، وذلك

لان البسط مساو للمقام . ان النتيجة ١٥٢٤ ملم ، لا تختلف عن ٥ قدم ، لانها
المكافئ في الطول معبر عنها بوحدة مختلفة .

يمكن اجراء خطوات الحساب السابقة في خطوة واحدة

$$٥ \text{ قدم} \times \frac{١٢ \text{ انش}}{١ \text{ قدم}} \times \frac{٢٥٤ \text{ سم}}{١ \text{ انش}} \times \frac{١٠ \text{ ملم}}{١ \text{ سم}} = ١٥٢٤ \text{ ملم}$$

هذه طريقة سريعة للحل اذ لا ضرورة لاستخدام الخطوات المتتالية . ان الحساب الذي عمل بعد اعداد المسألة والتأكد من الوحدات ما هو إلا لتعيين حاصل ضرب ٥ × ١٢ × ٢٥٤ × ١٠ .

وقبل ان تستمر تأكد انك بدأت بالتقاط فكرة الوحدات وذلك بحلك السؤالين ٢ - ٥ ، ٦ - ٢ . استخدم خطوة الحل الواحدة ، وتأكد من أن جميع الوحدات مبنية وان وحدات الجواب صحيحة . اذا لم توفق في حل هذين السؤالين باستخدامك طريقة الوحدات حاول مرة أخرى بعد ان تكون قد انتهيت من قراءة هذا البند

المثال (٢ - ٥) : حول ٥٠٠ ميل الى سنتيمترات (١ ميل = ٥٢٨٠ قدم) .
الجواب : ٨٠٥٠٠ سم أو ٨٠٥ × ١٠ سم
المثال (٢ - ٦) :

حول ٥ انش الى انجسترومات .

الجواب :

$$١٢٧ \times ١٠^٩ . \text{ انجسترومات (} ١٠^٩ \text{)}$$

هناك ميزتان هامتان لطريقة الوحدات في حل المسائل . سرعتها وفحصها الذاتي . فعند اعداد مسألة ما يجب استخدام الوحدات المناسبة بحيث تكون وحدات الجواب حصيلة لها ، اما اذا كانت الوحدات المستخدمة غير مناسبة فعندها سيكون الحل خطأ . ويبين المثال التالي هذه النقطة .

المثال (٢ - ٧) :

حول ٢٠ قدما الى سنتيمترات ،

سوف نهمل الوحدات في الحل ، لنرى ما سيحدث حينما يتم الحل باهمال

الحقائق :

$$١ \text{ قدم} = ١٢ \text{ انش}$$

$$١ \text{ انش} = ٢٥٤ \text{ سم}$$

الحل :

$$١٤٦٦ \text{ سم} = \frac{١}{٢٥٤} \times \frac{١٢}{١} \times ٢٠$$

فلو أننا استخدمنا الآن الوحدات في الحل نستطيع أن الحل السابق غير

صحيح .

$$٢٠ \text{ قدم} \times \frac{١٢ \text{ انش}}{١ \text{ قدم}} \times \frac{١ \text{ انش}}{٢٥٤ \text{ سم}} = \frac{٢٠ \text{ قدم} - \text{انش}}{\text{قدم} - \text{سم}} = ٩٤٦ \text{ انش}^٢ / \text{سم}$$

يفضح أننا لم نحول الاقدام الى سنتيمترات، اذ يجب أن نستخدم المطلوب $\frac{١ \text{ انش}}{٢٥٤ \text{ سم}}$

لنحصل على النتيجة المطلوبة .

$$٢٠ \text{ قدم} \times \frac{١٢ \text{ انش}}{١ \text{ قدم}} \times \frac{٢٥٤ \text{ سم}}{١ \text{ انش}} = ٦١٠ = \frac{٢٠ \text{ قدم} - \text{انش}}{\text{قدم} - \text{سم}} = ٦١٠ \text{ سم}$$

يتضح انه مع التمرين القليل تصبح طريقة الوحدات سريعة جداً . ويوضح المثال التالي تفسيراً آخر لهذه الطريقة .

المثال (٢ - ٨) : حول ٣٥٠٠ سم الى ياردات .

الحقائق : ٢٥٤ سم = ١ انش

٣٦ انش = ١ ياردة

الحل : $٣٥٠٠ \text{ سم} \times \frac{١ \text{ انش}}{٢٥٤ \text{ سم}} \times \frac{١ \text{ ياردة}}{٣٦ \text{ انش}} = ٢٨٣ \text{ ياردة}$

ما معنى المعامل ؟ وحده ؟ هو عدد الانشات لكل سنتيمتر . فلو أننا قسمنا

١ انش على ٢٥٤ سم سينتج ٣٩٤ . انش / سم ، ويكون حاصل ضرب ٣٥٠٠ سم في ١ بالانشات لكل سنتيمتر وهذا يعطي الطول بالانشات . والان خذ المعامل ب . ويمثل عدد الياردات لكل انش : $\frac{١ \text{ ياردة}}{٣٦ \text{ انش}} = ٠.٢٧٨ \text{ ياردة} /$

انش . وبذلك عندما نضرب عدد الانشات ، ٣٥٠٠ ، في المعامل ب $\frac{١}{٢٥٤ \text{ سم}}$

سنحول الانشات الى ياردات . دعنا نلقي نظرة على الحل المكافئ .

$$٣٥٠٠ \text{ سم} \times \frac{٣٩٤ \text{ انش}}{١ \text{ سم}} \times \frac{٠.٢٧٨ \text{ ياردة}}{١ \text{ انش}} = ٢٨٣ \text{ ياردة}$$

المثال (٢ - ٩) : حول ١٠٠ قدم الى انشات .

الحل : $١٠٠ \text{ قدم} \times \frac{١٢ \text{ انش}}{١ \text{ قدم}} \times \frac{٢٥٤ \text{ سم}}{١ \text{ انش}} = ٣٩٤ \text{ انش}$

١٩ $٣٩٤ \text{ انش} \times ١٠ = ٣٩٤٠ \text{ انش}$

المثال (٢ - ١٠) : حول ١٥ ميل / ساعة الى كيلومترات / ثانية .

الحل : يجب تغيير الوحدات في كل من البسط والمقام . حول الاميال الى
الكيلومترات في البسط والساعات الى الثواني في المقام .

$$\frac{15 \text{ ميل}}{\text{ساعة}} \times \frac{5280 \text{ قدم}}{1 \text{ ميل}} \times \frac{12 \text{ انش}}{1 \text{ قدم}} \times \frac{1 \text{ م}}{39.4 \text{ انش}} \times \frac{1 \text{ كم}}{1000 \text{ م}} \times \frac{1 \text{ ساعة}}{3600 \text{ ثانية}} = 6.70 \text{ كم/ث}$$

المثال (٢ - ١١) : احسب عدد الامار المربعة م^٢ في الميل المربع الواحد (اويل^٢) .

نعرف ان

$$1 \text{ ميل} = 5280 \text{ قدما} . \text{ ومن ثم}$$

$$(1 \text{ ميل})^2 = (5280 \text{ قدم})^2 . \text{ وكذلك}$$

$$1 \text{ قدم} = 12 \text{ انش}$$

$$1 \text{ قدم}^2 = 12^2 \text{ انش}^2$$

$$1 \text{ م} = 39.4 \text{ انش}$$

$$1 \text{ م}^2 = 39.4^2 \text{ انش}^2$$

$$\text{الحل : } 1 \text{ ميل}^2 \times \frac{(5280)^2 \text{ قدم}^2}{1 \text{ ميل}^2} \times \frac{(12)^2 \text{ انش}^2}{1 \text{ قدم}^2} = 3.09 \times 10^7 \text{ م}^2$$

المثال (٢ - ١٢) : تبلغ كثافة الماء ٦٢.٤ باوند/قدم^٣ . اظلم انجليزي . حول هذه

الى كثافة بالوحدات المترية . غرامات لكل سنتيمتر مكعب (او غرامات

لكل مليليتير)

الحل : يجب تحويل الباوندات في البسط الى غرامات والاقدام المكعبة في المقام
الى سنتيمترات مكعبة .

$$\frac{62.4 \text{ باوند}}{\text{قدم}^3} \times \frac{454 \text{ غم}}{1 \text{ باوند}} \times \frac{1 \text{ انش}^3}{1 \text{ قدم}^3} \times \frac{1 \text{ انش}^3}{2.54^3 \text{ سم}^3}$$

$$1.0 \text{ غم/سم}^3 = \frac{62.4 \text{ باوند}}{\text{قدم}^3} \times \frac{454 \text{ غم}}{1 \text{ باوند}} \times \frac{1 \text{ انش}^3}{1728 \text{ انش}^3} \times \frac{1 \text{ انش}^3}{16.39 \text{ سم}^3}$$

ان النتيجة ١.٠ غم/سم^٣ متوقعة لان كتلة ١ سم^٣ من الماء معرفة بانها ١ غم .

ان حلول المسائل في هذا الكتاب تتطلب ثلاثة ارقام معنوية ويمكن اجراؤها

باستخدام المسطرة الحاسبة . ويعرض الملحق ٣ بحثا اوليا عن الارقام المعنوية ،

والتقدير السريع ، والخطا ، وعدم التأكد ، وحسابات تتضمن اللوغاريتمات .

ستساعدك في جميع الحسابات العلمية والهندسية .

تبدو متابعة تطور الكيمياء من الناحية التاريخية مشوقة ، لكنها من الناحية العملية ليست دائما كذلك . ذلك لان كثيرا من الدراسات الهامة تم اجراؤها في وقت واحد وكان تأثيرها المشترك معقدا ، الامر الذي لا يشجعنا على الخوض في تفسيرها في مثل هذا المساق التحضيري . ففي هذا البند سوف نتعرض للاوجه الرئيسية للمفهوم العصري للذرة ونظهر التسمية العصرية والافكار التي تصاحب هذه الصورة .

اعتبرت ذرة دالتون بسيطة وغير قابلة للتجزئة . الا ان ابحاث ال ٧٥ سنة الاخيرة قد جعلتنا نعتقد بأن الذرة معقدة ، وانها تحتوي على عدة دقائق اولية ، تبلغ في الحقيقة حوالي ٣٠ من الدقائق الذرية التي تم اكتشافها او افتراض وجودها . وان اهم ثلاثة منها هي البروتون والنيوترون والالكترون (الجدول ٢ - ١) . وللبروتون والنيوترون الكتلة نفسها تقريبا وهما اثقل بكثير من الالكترون وفي الحقيقة ، ان كتلة الالكترون تعتبر مقدارا مهملا بالنسبة لكتلة البروتون ان النيوترون . ان كلا من البروتون والالكترون مشحون كهربائيا ، الا ان النيوترون متعادل . وبما ان الشحنة على الالكترون تعادل تماما شحنة البروتون فاننا نعتبر شحنتي هاتين الدقيقتين متساويتين ومختلفتين .

الجدول (٢ - ١) : الدقائق في الذرة PARTICLES IN AN ATOM

الشحنة	الرمز	الكتلة النسبية*	كهروستاتيكية e.u. كولوم C
١٩ -	p	١.٠٠٧٣	١ + ١.٦٠١٨٦٤ × ١٠ -
١٩ -	n	١.٠٠٨٧	صفر صفر
١٩ -	e	٠.٠٠٥٥	١ - ١.٦٠١٨٦٤ × ١٠ -
* مستشرح في البند ٢ - ٥			

وشحنة الاليكترون هي الوحدة الابتدائية للشحنة ، (e.u.) ، اي اصغر وحدة للشحنة الكهربائية في الطبيعة . ومجموع الشحنة على جسم ما يتحتم ان

يكون عدداً صحيحاً من مضاعفات شحنة الإلكترون (أو البروتون) . والوحدة الابتدائية للشحنة صغيرة جداً : 1.6×10^{-19} كولوم .

وتحتوي نواة الذرة على البروتونات والنيوترونات وتدور الإلكترونات خارجها . أما النواة فتشكل جميع كتلة الذرة تقريباً وتشغل جزءاً بسيطاً من حجم الذرة . ويمكن التحقق من ذلك بمقارنة الأقطار التقريبية للذرة والنواة .

$$\text{قطر الذرة} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ سم} \quad \text{قطر النواة} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ سم}$$

$$\text{قطر النواة} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ سم} \quad \text{قطر النواة} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ سم}$$

ويبلغ قطر الذرة حوالي 10000 مرة أكبر من قطر النواة

ويساوي العدد الذري لذرة ما عدد البروتونات في النواة ، وهذا يساوي بالتالي عدد الإلكترونات التي تدور حول النواة ، كما أن جميع ذرات أي عنصر لها نفس العدد الذري . وقد افترض دالتون أن ذرات العنصر الواحد لها نفس الكتلة . لكننا نعرف الآن أن ذرات العنصر الواحد يمكن أن يكون لها كتل مختلفة ومع ذلك فإن الذرات التي لها نفس العدد الذري لها صفات كيميائية متطابقة حتى وإن كانت مختلفة في الكتلة .

وهناك ثلاث ذرات مختلفة يحتوي كل منها على بروتون واحد وهي :

الجدول (٢ - ٢) : نظائر الهيدروجين • ISOTOPES OF HYDROGEN

النوع	الرمز	عدد البروتونات	النسبة المئوية لوجوده في الطبيعة
بروتيوم ${}^1\text{H}$ أو P	١	صفر	٩٩.٩٨٥
ديوتيريوم ${}^2\text{H}$ أو D	١	١	٠.٠١٥
تريتيوم ${}^3\text{H}$ أو T	١	٢	صفر

• رمز عنصر الهيدروجين H ، أما الرقم العلوي فيبين عدد الكتلة (مجموع
• ويعتبر البروتيوم النظير الأكثر شيوعاً للهيدروجين ويشار إليه في
الغالب بالهيدروجين .

عدد النيوترونات والبروتونات) ، في حين يبين الرقم السفلي العدد الذري (عدد
البروتونات) .
• عنصر محضر .

بروتيوم وديوتيريوم وتريتيوم . وهذه الأنواع كلها ذرات لعنصر واحد وهى الهيدروجين ، لكن كتل انويتها مختلفة لكونها تحتوي على اعداد مختلفة من النيوترونات في انويتها (الجدول ٢-٢) .
يعرف البروتيوم والديوتيريوم والتريتيوم بالنظائر ، اي انها ذرات تحتوي على نفس العدد من البروتونات ولكنها تختلف في عدد النيوترونات ،
فالنظائر هي ذرات لنفس العنصر ولها نفس العدد الذري ولها بالطبع نفس السلوك الكيميائي لكنها تختلف في الكتلة .

ولقد تم اكتشاف جميع نظائر العناصر الشائعة الموجودة في الطبيعة فيها عدا الفلور والصوديوم . فالفلور يظهر فقط دقات ذرية واحدة تحتوي على تسعة بروتونات وتسعة نيوترونات . وللاوكسجين ثلاثة نظائر معروفة في الطبيعة (الجدول ٢ - ٣) .

الجدول (٢ - ٣) : نظائر الاوكسجين .

تركيب النسوة			
نظير	بروتونات	نيوترونات	النسبة المئوية في الطبيعة %
^{16}O	٨	٨	٩٩.٧٦
^{17}O	٨	٩	٠.٠٤
^{18}O	٨	١٠	٠.٢٠

2.4 ATOMIC WEIGHT

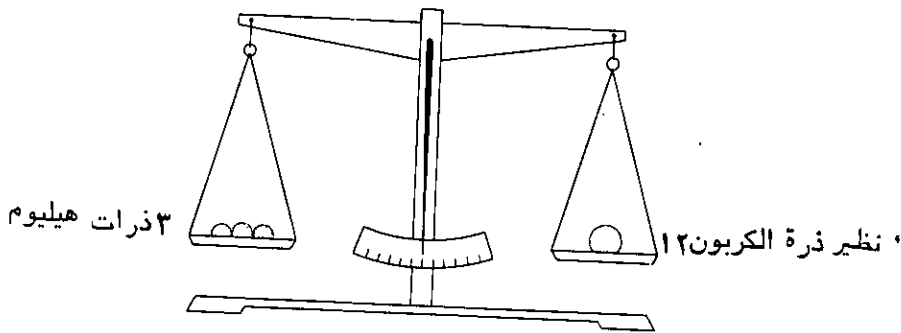
٢ - ٤ الوزن الذري

ان وزن الذرة الواحدة ، لاي عنصر ، متناه في الصغر ، بحيث لا يمكننا قياسه حتى بأدق الموازين حساسية . وقد أمكن بصورة غير مباشرة تحديد كتلة ذرة الهيدروجين ب 1.67×10^{-24} غم . وتبلغ كتلة ذرة الكربون 1.99×10^{-24} غم ، وكتلة ذرة الذهب 3.27×10^{-24} غم . ان اصغر كتلة يمكننا قياسها بسهولة في مختبر الكيمياء هي الميكروغرام ، وتكتب 10^{-6} غم او ١ ميكروغرام . ولن نأمل في يوم من الايام أن نستطيع تعيين كتلة ذرة واحدة بواسطة الوزن المباشر .

ويعرف الوزن الذري للعنصر بمعدل كتلة ذرات ذلك العنصر بالنسبة لكتلة

نظير الكربون الاكثر شيوعا ، التي عينت كتلتها بالدقة ١٢ وحدة كتلة ذرية (u) .
 ولو امكن ، القيام باجراء مقارنة مباشرة بين كتلة ذرة ما وبين تلك التي للنظير ^{12}C ، فنضع نظير ^{12}C في كفة ميزان ونضع في الكفة الاخرى عددا من ذرات العنصر الاخر لتوازنه . لو وجدنا في حالة الهيليوم مثلا He ، ان ثلاث ذرات تكفي لموازنة كتلة ذرة واحدة من نظير ^{12}C . وبالتالي فان ذرة هيليوم واحدة لها ثلث كتلة ذرة نظير ^{12}C ، او ان ذرة الهيليوم لها كتلة ٤ وحدات كتلة (الشكل ٢ - ٢) .
 وبالاتمرار في تجربة الوزن التخيلية سنجد ان ثلاث ذرات اوكسجين تكفي لمعادلة اربعة نظائر ^{12}C ، وبالتالي فان الاوكسجين يعطي ١٦ وحدة كتلة على مقياس ^{12}C . وبنفس الطريقة نقارن جميع العناصر بمقياسنا نظير ^{12}C ونجد كتل الذرات المفردة .

الشكل (٢ - ٢) : كتلة ذرة الهيليوم بالمقارنة مع نظير الكربون ١٢ .



وبما انه يستحيل المضي على هذا النحو لان موازيننا ليست دقيقة الى الحد المطلوب لتعيين كتلة عدد قليل من الذرات ، لذا غلقد طورنا مفهومنا اسهل عمليا وهو : الوزن الذري الفرامي أو الذرة الفرامية (ذرة غم) .

٢ - ٥ الوزن الذري الفرامي وعدد أفوغادرو

GRAM-ATOMIC WEIGHT AND AVOGADRO'S NUMBER

ان الوزن الذري الفرامي هو الوزن الذري لعنصر ما بالافرامات . وبما ان جميع العناصر تقريبا توجد في الطبيعة على شكل خليط من النظائر ، لذا فبان الاوزان الذرية الفرامية الدقيقة ليست في العادة اعدادا صحيحة ، لكنها في كثير من الحالات تكون قريبة جدا من الاعداد الصحيحة ، ذلك لان احد نظائرها

العنصر يوجد بنسبة عالية جدا . فالهيدروجين بروتيوم : H ، يوجد لفأية 99.985% بالمئة ، لذا يكاد يكون الوزن الذري الغرامي للهيدروجين ١ غم (1.00797 غم) ، والوزن الذري الغرامي للأكسجين ١٦.٠ غم (15.9994 غم) لان النظير O^{16} هو الاكثر شيوعا . ومن ناحية ثانية فان الوزن الذري الغرامي للكور ٣٥.٥ غم (35.453 غم) لان للكور نظيرين الكلور ، ^{35}Cl و ^{37}Cl يوجدان في الطبيعة بنسبة ٧٥ بالمئة و ٢٥ بالمئة على الترتيب ان الذرة الغرامية لاي عنصر تحتوي على نفس عدد الذرات للذرة الغرامية من اي عنصر اخر . ولان ذرة الكربون اقل ب ١٢ مرة من ذرة الهيدروجين ، فان عدد ذرات الكربون في ١٢ غم كربون يساوي عدد ذرات الهيدروجين في ١ غم هيدروجين . ولقد تم تعيين عدد الذرات في الذرة الغرامية على يد كثير من العلماء بواسطة تجارب متعددة . وهذا العدد النهائي في انكبر أشير اليه بعدد افوغادرو N_A وذلك تخليدا لفيزيائي القرن الثامن عشر الايطالي الشهير اميديو افوغادرو . وفي الفصول القادمة سوف نصف بعض الطرق التي تم بواسطتها تعيين N_A . وفضل قيمة تم التوصل اليها حتى الان هي 6.02296×10^{23} .

ولو ان الولايات المتحدة قد غطيت بالتساوي بعدد افوغادرو من حبات الرمل

لوصل عمق طبقة الرمل ١٠ اقدام تقريبا .

باستخدام الاوزان النسبية للذرات (الاوزان الذرية) وعدد افوغادرو ، يمكننا حساب كتلة الذرة لاي عنصر بالغرامات (او الباوندات او أية وحدة كتلة) وعلى سبيل المثال ، يمكن تعيين معدل وزن ذرة واحدة من الكربون بالغرامات وذلك بقسمة الوزن الذري الغرامي على عدد الذرات في الوزن الذري الغرامي الواحد :

$$\frac{12.01115 \text{ غم}}{6.02296 \times 10^{23} \text{ ذرة}} = 1.99 \times 10^{-23} \text{ غم/ذرة}$$

ان جزءا من مليون من الغرام (ميكروغرام او 10^{-6} غم) هو كتلة صغيرة جدا ، تكاد لا تقاس بأدق موازيننا ، ولكن الميكروغرام لاي عنصر يحتوي على عدد هائل من الذرات . فلنحسب عدد ذرات الكربون في ميكروغرام كربون :

$$1 \times 10^{-6} \text{ غم كربون} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ ذرة} = 5 \times 10^{17} \text{ ذرة}$$

١٢.٠ غم كربون

$$= 5.0 \text{ الف مليون مليون ذرة}$$

٢ - ٦ الجزيء ، المول ، وعدد أفوغادرو

MOLECULE, MOLE, AND AVOGADRO'S NUMBER

كما ان الدقيقة الصغرى لعنصر ما هي الذرة فان الدقيقة الصغرى لمركب من عناصر ما هو الجزيء . والجزيء عبارة عن تجمع من الذرات مرتبطة ببعضها في شكل ثابت نسبيا بواسطة قوة غريبة نوعا ما تدعى الرابطة الكيميائية *chemical bond* . ان المسافة بين ذرتين متجاورتين في جزيء ما لا تزيد مطلقا عن ٣ الى ٤ Å (١ Å = ٠.٠٠٠٠٠٠١ سم = ١٠^{-٨} سم) .

والوزن الجزيئي هو مجموع كتل الذرات في الجزيء كما يتضح من الصيغة الجزيئية للمركب . وعلى سبيل المثال فان الوزن الجزيئي للميثان ، CH_4 ، يساوي مجموع كتل ذرة كربون واحدة وأربع ذرات هيدروجين :
الوزن الجزيئي لـ CH_4 = كتلة ذرة واحدة كربون + ٤ × كتلة ذرة الهيدروجين
الوزن الجزيئي لـ CH_4 = ١٢ وحدة وزن + ٤ × ١ وحدة وزن = ١٦ وحدة وزن (u)

والوزن الجزيئي الغرامي (يدعى غرام مول او ببساطة مول) هو الوزن الجزيئي بالفرامات . ومن ثم فان مولا واحدا من CH_4 يزن ١٦ غم . ومن المهم جدا ان نتذكر ان الكيميائي يستخدم في حديثه العادي تعبير الوزن الجزيئي ليعني به الوزن الجزيئي الغرامي . وهذا بالطبع لا يحدث اي لبس .
وكما انه يوجد N_A ذرة في الذرة الغرامية الواحدة لاي عنصر فانه يوجد كذلك جزيء في مول واحد لاي مركب . ففي ١٦ غم من CH_4 (مول واحد) يوجد N_A من جزيئات CH_4 ، وفي ٩٨ غم من H_2SO_4 (مول واحد) يوجد N_A من جزيئات H_2SO_4 . ووزن الجزيء المفرد بالفرامات يمكن حسابه بقسمة الوزن الجزيئي الغرامي على N_A .

$$\text{وزن جزيء واحد من } \text{CH}_4 = \frac{16 \text{ غم}}{\text{مول}} \times \frac{1 \text{ مول}}{2310 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ جزيء}} = \frac{1}{2310 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ غم / جزيء}$$

$$\text{وزن جزيء واحد من } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98 \text{ غم}}{\text{مول}} \times \frac{1 \text{ مول}}{2310 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ جزيء}} = \frac{1}{2310 \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ غم / جزيء}$$

لقد بدأ تعبير المول ياخذ معنى سهوليا ، فالمول يمكن ان يستخدم الان

كمراتف لعدد أفوغادرو ، اذ نقول : مول من الالكترونات او مول من ذرات

الصوديوم لتعني بالترتيب ، ٦.٠٢ × ١٠^{٢٣} الكترونات و ٦.٠٢ × ١٠^{٢٣}

ذرات صوديوم . كما يمكننا التحدث عن مول من كلوريد الصوديوم . وهذا مركب لا يوجد فيه جزيئات (يتألف كلوريد الصوديوم من أيونات أو ذرات مشحونة) . فعندما نذكر « مول من كلوريد الصوديوم » فأننا نعني كمية من هذا المركب تحتوي على 6.02×10^{23} أو N_A ، أيونات صوديوم وكذلك N_A أيونات كلوريد . ان التمييز بين المركبات التي تتألف من أيونات والمركبات التي تتألف من جزيئات سيصبح أكثر وضوحا حينما نشرح انواع المركبات الكيميائية وطبيعة الرابطة الكيميائية في الفصل الخامس . لكنه من المهم الان ان نلاحظ فقط ان مولا واحدا من مركب ما يعني ما مجموعه N_A من جزيئات ذلك المركب .

٢ - ٧ الرموز والصيغ SYMBOLS AND FORMULAS

استخدم العلماء رموز العناصر كاختصار لها وسوف تصبح هذه الرموز جزءا من مفرداتك كلما تقدمت في دراسة الكيمياء . وهناك قائمة كاملة باسماء العناصر ورموزها على الوجه الداخلي لغلاف هذا الكتاب .

وهناك معلومات ضخمة يمكن استشفافها من الرمز . فالرمز يدل على عنصر ، ويمكن ان يمثل ذرة من عنصر ما اذا كان هذا الرمز جزءا من صيغة لمركب كيميائي . ان صيغة الميثانول هي CH_4O ، وهذه تعني ان المركب يتكون من كربون وهيدروجين وأكسجين وان نسبة الذرات هي ١ : ٤ : ١ . وكذلك نسبة ذرات الحديد الى الكلور في $FeCl_3$ هي ١ : ٣ .

ان الوزن الجرامي لصيغة المركب هي الوزن الناتج عن حاصل جمع الاوزان الذرية الغرامية للذرات التي تظهر في صيغته . ففي الميثانول ، CH_4O ، يوجد ١٢ غم لكل ذرة غرامية واحدة كربون ، ٤ غم لكل اربع ذرات غرامية هيدروجين ، ١٦ غم لكل ذرة غرامية واحدة ووكسجين ، وبذا يكون المجموع ٣٢ غم . وفي هذه الحالة يكون وزن الصيغة الغرامي مساويا للوزن الجزيئي الغرامي ، وهذا صحيح فقط عندما تظهر الصيغة المعطاة العدد الحقيقي للذرات

في جزيء المركب ، وتدعى مثل هذه الصيغة **بالصيغة الجزيئية** . **والصيغة الاولى** (empirical formula) ، تظهر اصغر نسبة عددية بسيطة لذرات العناصر المختلفة في المركب . فالصيغة الاولى للبنزين ، CH ، تظهر ان نسبة ذرات الكربون الى ذرات الهيدروجين هي ١ : ١ ، بينما تبين الصيغة الجزيئية للبنزين ، C_6H_6 ، ان هناك ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين في كل جزيء

بنزين . ويتضح من ذلك أن الصيغة الأولية للبنزين تختلف عن صيغته الجزيئية، وأن وزن الصيغة الغرامية يساوي الوزن الجزيئي الغرامي فقط عندما نستخدم الصيغة الجزيئية للمركب .

ان الصيغة الكيميائية للمركب مليئة بالمعلومات ، وسوف نتعلم كيف نستخلصها . فمثلا يمكن ان نعين بالتجربة العملية أن كلوريد الصوديوم يتكون من ٣٩.٤ بالمئة صوديوم و ٦٠.٦ بالمئة كلور من حيث الوزن . وحيث أننا نؤمن بأن الذرات موجودة وأن ذرات عنصر معين تتميز بمعدل كتلة معين ، فإن النسب الوزنية للعناصر ستمكننا من تعيين النسبة بين عدد الذرات في المركب . ويمكن تبين ذلك بوضوح بمثال .

المثال (٢ - ١٣) : احسب نسبة ذرات الصوديوم الى ذرات الكلور في كلوريد الصوديوم من النسب الوزنية المعطاة .

الحل : نقسم أولا الاوزان (باختيار عينة وزنها ١٠٠ غم للسهولة) على الاوزان الذرية الغرامية بالتوالي ، وهذا سيعطي نسبة الذرات الغرامية للعناصر . وهذه النسبة هي نفس نسبة ذرات العناصر في العينة :

$$\text{صوديوم : } ٣٩.٤ \text{ غم } Na \times \frac{١ \text{ ذرة غرامية}}{٢٣ \text{ غم } Na} = \frac{٣٩.٤ \text{ ذرة غرامية}}{٢٣}$$

$$\text{كلور : } ٦٠.٦ \text{ غم } Cl \times \frac{١ \text{ ذرة غرامية}}{٣٥.٥ \text{ غم } Cl} = \frac{١.٧١ \text{ ذرة غرامية}}{٣٥.٥}$$

لقد وجدنا نسبة الذرات الغرامية والذرات في كلوريد الصوديوم على النحو التالي ١.٧١ Na الى ١.٧١ Cl . وحيث أننا نؤمن بأن الذرات غير قابلة للتقسيم ، لذا فإننا سنختصر هذه النسبة الى نسبة عددية بسيطة فنحصل على ١ : ١ ، وبذلك تكون صيغة كلوريد الصوديوم هي NaCl ، وهذه تتطلب أن تكون نسبة الذرات ١ : ١ .

وتكتب صيغة كلوريد المغنيسيوم على النحو $MgCl_2$ ، لان التحليل العنصري قد اظهر ان نسبة ذرات المغنيسيوم الى ذرات الكلور هي ١ : ٢ . يتضح مما سبق ان الصيغة الكيميائية تبين عناصر المركب والنسبة بين الذرات ، كما تتضمن التركيب الوزني للمركب ، ذلك لان وزن أي عنصر في كمية معينة من المركب يمكن حسابه بسهولة من الصيغة كما يتضح في المثال ٢ - ١٤

المثال (٢ - ١٤) : احسب وزن الرصاص في ٠.٠٥ غم من كربونات الرصاص $PbCO_3$.

الحل : اولاً ، احسب وزن الصيغة الغرامية لكربونات الرصاص :

وزن ذرة غرامية واحدة رصاص	٢٠٧ غم
وزن ذرة غرامية واحدة كربون	١٢ غم
وزن ثلاث ذرات غرامية اوكسجين (٣ × ١٦)	٤٨ غم
وزن الصيغة الغرامية	<u>٢٦٧ غم</u>

يبلغ وزن الصيغة الغرامية ٢٦٧ غم ، وفيه ٢٠٧ غم رصاص . لذا فان ٢٦٧ غم $PbCO_3$ = ٢٠٧ غم Pb . هذا هو معامل التحويل الذي سيستخدم في تحويل وزن كربونات الرصاص الى ما يكافؤها من وزن الرصاص .

$$0.05 \text{ غم } PbCO_3 \times \frac{207 \text{ غم } Pb}{267 \text{ غم } PbCO_3} = 0.0388 \text{ غم } Pb$$

ان المعامل ٢٠٧ غم Pb يساوي ٢٦٧ غم $PbCO_3$. وهذا يعني انه

يوجد ٢٦٧ غم رصاص في كل غرام من $PbCO_3$. لذا فان خمسة اضعاف الـ ٢٦٧ غم تعطي وزن الرصاص في ٥ غم من كربونات الرصاص .

المثال (٢ - ١٥) : يحتوي مركب ما على النيتروجين والهيدروجين فقط ويتألف من ١٢.٥ بالمئة هيدروجين بالوزن . احسب صيغته الاولى وكذلك الجزيئية اذا كان وزنه الجزيئي الغرامية يساوي ٣٢ .

الحل : نحسب اولاً نسبة الذرات الغرامية لكل عنصر :

$$\text{هيدروجين : } 12.5 \text{ غم } H \times \frac{1 \text{ ذرة غرامية } H}{1 \text{ غم } H} = 12.5 \text{ ذرة غرامية } H$$

$$\text{نيتروجين : } 87.5 \text{ غم } N \times \frac{1 \text{ ذرة غرامية } N}{14 \text{ غم } N} = 6.25 \text{ ذرة غرامية } N$$

وبما ان اصغر نسبة عددية بسيطة بين الهيدروجين والنيتروجين هي ١:٢ ، فان الصيغة الاولى هي H_2N . وكذلك فان الصيغة الجزيئية يجب ان تحتوي على الهيدروجين والنيتروجين بنفس النسبة ١:٢ ، وبذلك فان الصيغة الجزيئية يمكن ان تكون H_2N و H_4N_2 و H_6N_3 ، الخ . وتبعاً لذلك تكون الاوزان الجزيئية الغرامية ١٦ غم ، ٣٢ غم ، ٤٦ غم ، الخ ، وبما ان الوزن

الجزئي الغرامي هو ٢٢ غم ، فان الصيغة الجزيئية يجب ان تكون H_4N_2 .
يجب ان يكون واضحا ان الوزن الجزيئي الغرامي لا بد وان يكون عددا
بسيطا منساعفا لوزن الصيغة الاولى . حاول حل المسائل التالية (الاجابة
الصحيحة معطاة)

المثال (٢ - ١٦) : يتألف التفلون من ٢٩.٦٣ بالمئة كربون و ٧٠.٣٧ بالمئة

فلور ، عين صيغته الاولى .

الجواب : C_2F_3

المثال (٢ - ١٧) : (١) يتكون حامض الخليك (الحامض في الخل) من ٤٠ بالمئة

كربون ، ٦٦.٦٧ بالمئة هيدروجين و ٥٣.٣٣ بالمئة اوكسجين من حيث الوزن ،
عين الصيغة الاولى .

(ب) اذا كان الوزن الجزيئي الغرامي ٦٠ غم فما هي الصيغة الجزيئية ؟

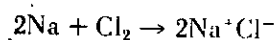
الجواب : (١) CH_2O

(ب) $C_2H_4O_2$ (يكتب عادة CH_3COOH) .

٢ - ٨ عدد التأكسد OXIDATION NUMBER

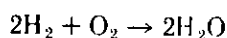
تتمثل نظرية الربط الكيميائي (الفصل ٥) التفاعلات الكيميائية بدلالة
المكسب ، والخسارة او مساهمة الالكترونات الذرات المعنية . ان عدد
الالكترونات التي تخسرها ذرة معينة او تكسبها ، او تساهم بها عندما تكون
روابط كيميائية مع ذرات أخرى يسمى عدد التأكسد . ان العناصر التي تكسب
الالكترونات لها عدد تأكسد سالب ، اما العناصر التي تخسر الالكترونات فيكون
لها عدد تأكسد موجب .

المثال (٢ - ١٨) : يتركب ملح الطعام من عناصر :



تلاحظ هنا ان كل ذرة صوديوم تعطي الكترونا واحدا لذرة كلور ، وبذلك
تتكون ذرات مشحونة ، او ايونات ، ويكون بالتالي عدد التأكسد لايون الصوديوم ،
 Na^+ . وايون الكلوريد ، Cl^- ، + ١ و - ١ على الترتيب .

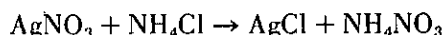
المثال (٢ - ١٩) : انظر حالة احتراق الهيدروجين الذي يكون الماء :



تتكون جزيئات الماء في هذه الحالة بواسطة الرابطة التساهمية ، اي

بواسطة مشاركة الكترونين في كل رابطة ، حيث تساهم كل ذرة هيدروجين-
بإلكترون واحد في حاصل الربط بينما تساهم كل ذرة اوكسجين بالكترونين .
وحيث انه وجد ان ذرات الاوكسجين لها قدرة جذب للالكترونات تفوق تلك التي
لذرات الهيدروجين ، فقد اعتبرت ذرة الاوكسجين سالبة بالنسبة للهيدروجين في
جزء الماء ، لذا فان عدد تأكسد الاوكسجين هو -٢ وذلك الذي للهيدروجين
هو + ١ .

وكثيرا ما تسلك مجموعة من الذرات سلوك الذرة المفردة في التفاعلات
الكيميائية ، ومجموعة الذرات هذه التي يمكنها ان تنتقل كوحدة واحدة وتظهر
عدد تأكسد ثابتا تدعى **الجذر** . فأيون النترات ، NO_3^- ، وايون الامونيوم ،
 NH_4^+ ، هما جذران وينتقلان عادة خلال التفاعلات الكيميائية دون تغير في
عدد التأكسد :



ان اعداد التأكسد للعناصر الشائعة والجذور مبينة في الجدولين (٢ - ٤)
و (٢ - ٥) ، وباستعمالها في حل المسائل ، سوف يصبح الامر مألوفاً لك دون
الرجوع الى الجداول . لاحظ ان بعض العناصر مثل الاوكسجين ، الزئبق ،
النحاس ، القصدير ، والحديد تظهر أكثر من عدد تأكسد واحد .

الجدول (٢ - ٤) : اعداد التأكسد الموجبة لبعض العناصر والجذور الشائعة .

١ +	٢ +	٣ +	٤ +
هيدروجين H^+	رصاص Pb^{2+}	الومنيوم Al^{3+}	قصدير Sn^{4+}
صوديوم Na^+	خارصين Zn^{2+}	حديد Fe^{3+}	
بوتاسيوم K^+	كالمسيوم Ca^{2+}	كروم Cr^{3+}	
فضة Ag^+	مغنيسيوم Mg^{2+}		
نحاس Cu^+	نحاس Cu^{2+}		
امونيوم NH_4^+	زئبق ١ Hg_2^{2+}		
	زئبق ٢ Hg^{2+}		
	حديد Fe^{2+}		
	قصدير Sn^{2+}		
	كروم Cr^{2+}		
	باريوم Ba^{2+}		

الجدول (٢ - ٥) : اعداد التأكسد السالبة لبعض العناصر والجذور الشائعة.

٣ -	٢ -	١ -	
PO_4^{3-} فوسفات	O^{2-}	F^-	فلوريد
	S^{2-}	Cl^-	كلوريد
	SO_3^{2-}	Br	بروميد
	SO_4^{2-}	I^-	أيوديد
	CO_3^{2-}	NO_2^-	نيتريت
	SiO_3^{2-}	NO_3^-	نترات
	CrO_4^{2-}	OH^-	هيدروكسيد
	$Cr_2O_7^{2-}$	ClO^-	هيبوكلورايت
	O_2^{2-} فوق أوكسيد	ClO_2^-	كلورات
		ClO_3^-	بيركلورات
		ClO_4^-	بيرمنجنات
		MnO_4^-	

WRITING FORMULAS

٢ - ٩ كتابة الصيغ

بما ان مركبات العناصر متعادلة كهربائيا ، لذا تتحد العناصر بحيث لا يكون هناك شحنة ناتجة . ويجب ان نتذكر هذا المبدأ دوما عند كتابتنا صيغ المركبات .
فمثلا تكتب صيغة فوسفات الصوديوم هكذا : Na_3PO_4 ، وذلك لان أيون الصوديوم احادي الشحنة بينما ايون الفوسفات ثلاثي الشحنة ، لذا تلزم ثلاثة ايونات صوديوم لتعادل ايونا واحدا من الفوسفات . واليك بعض الامثلة الاخرى على ذلك :

كلوريد الباريوم $(Ba^{2+}, Cl^-), BaCl_2$

كبريتيد الامونيوم $(NH_4^+, S^{2-}), (NH_4)_2S$

ثاني كرومات البوتاسيوم $(K^+, Cr_2O_7^{2-}), K_2Cr_2O_7$

وكما تعلمنا من فرضية افوغادرو في الفصل الاول ، فان جزيئات كثير من العناصر الغازية الشائعة تحتوي على ذرتين . وبعض الامثلة الواضحة على ذلك هي : $O_2, N_2, H_2, F_2,$ and Cl_2 .

2.10 NOMENCLATURE

INORGANIC COMPOUNDS

٢ - ١٠ تسمية المركبات غير العضوية

بسبب وجود عدد كبير ومتنوع من المركبات الكيميائية ، فانه من الضروري

أن يكون هناك نظام للتسمية . وسيبحث الآن في احكام التسمية لفالبية المركبات غير العضوية التي تعطى للسنة الاولى في الكيمياء .

Binary compounds

المركبات المزدوجة

يحتوي المركب المزدوج على عنصرين فقط .

التسمية : يشق اسم المركب المزدوج من اسم الفلز (أو العنصر ذي عدد التأكسد

الموجب) زائدا شق اسم اللافلز (العنصر ذي التأكسد السالب) مضافا اليه المقطع يد :

اسم الفلز + شق اسم اللافلز + اللاحقة يد

كلوريد الصوديوم ، NaCl

بروميد البوتاسيوم KBr

أكسيد الكالسيوم ، CaO

وإذا كان لفلز أكثر من عدد تأكسد شائع فإن عدد التأكسد يكتب بالأعداد الرومانية بين قوسين ويأتي مباشرة بعد اسم العنصر . (تحل هذه التسمية محل التسمية القديمة التي تستخدم اللاحقتين : **وز ، يك** .

بروميد الزئبق (I) (أو بروميد الزئبقوز) Hg_2Br_2

بروميد الزئبق (II) (أو بروميد الزئبتيك) $HgBr_2$

كلوريد القصدير (II) (أو كلوريد القصديروز) $SnCl_2$

كلوريد القصدير (IV) (أو كلوريد القصديريك) $SnCl_4$

Hydroxide compounds

مركبات الهيدروكسيد

يحتوي كثير من القواعد على جذر الهيدروكسيد ، OH^- ، وعنصر أو جذر له عدد تأكسد موجب .

التسمية : يذكر اسم العنصر (مع عدد التأكسد بين قوسين) زائدا كلمة هيدروكسيد

هيدروكسيد الصوديوم ، ، NaOH

هيدروكسيد الكالسيوم ، ، $Ca(OH)_2$

هيدروكسيد الحديد (II) $Fe(OH)_2$

هيدروكسيد الحديد (III) $Fe(OH)_3$

الاحماض الشائعة

الاحماض الشائعة عبارة عن مركبات حامضية المذاق تسبب تآكل كثير من الفلزات ، وتحتوي معظم الاحماض على الهيدروجين بالاضافة الى عنصر او جذر له عدد تأكسد سالب .

الاحماض غير الاوكسجينية

التسمية القديمة التي تستخدم اللاحقتين : **وز ، يك** .

الاسم يتكون من ربط البادئة : **هيدرو** ، واللاحقة : **يك** ، الى شق اسم العنصر الهام

حامض + هيدرو + شق اسم العنصر الهام + : حامض الهيدروكلوريك
فمثلا ، HCl هو حامض هيدرو - كلور - يك ، حامض الهيدروكلوريك ،
 HBr هو حامض الهيدروبروميك ، H_2S هو حامض الهيدروكبريتيك .
وعندما لا تعمل HCl ، HBr ، H_2S ، كأحماض ، فانها تدعى كلوريسود
الهيدروجين ، بروميد الهيدروجين ، كبريتيد الهيدروجين .

الاحماض الاوكسجينية

التسمية : بالنسبة للاحماض (مثل HNO_2) التي تحتوي على اوكسجين،
استخدم شق اسم العنصر الهام زائدا اللاحقة : **وز او يك** ، وتدل (وز) على
ذرات اوكسجين اقل من (يك) ، مبتدئا بكلمة حامض .

حامض النيتروز HNO_2 حامض الكبريتوز H_2SO_3

حامض النيتريك HNO_3 حامض الكبريتيك H_2SO_4

وقد يكون عنصر احيانا اكثر من حمضين اوكسجنيين . فمثلا يكون الكلور اربعة
احماض اوكسجينية : $HClO$ ، $HClO_2$ ، $HClO_3$ ، $HClO_4$. واكثر هذه
الاحماض شيوعا هو $HClO_2$ ، ويدعى **حامض الكلوريك** . ويدعى $HClO_3$ ،
الذي يحتوي على ذرتي اوكسجين فقط ، **حامض الكاوروبز** . ويتكون اسم الحامض
الذي يحتوي على ذرة اوكسجين واحدة اكثر من حامض - **يك** باستخدام المقطع
فوق - ، وعندما يكون هناك ذرة اوكسجين واحدة اقل من العدد في حامض -
وز يستخدم المقطع **هيو** - .

حامض الهيبوكلوروز ، $HClO$

حامض الكلوروز : $HClO_2$

حامض الكلوريك ، $HClO_3$

حامض فوق الكلوريك ، HClO_4 .

أملاح الأحماض الاوكسجينية

التسمية : استخدم اسم الفلز (مع عدد التأكسد بين قوسين) زائدا اسم

الجذر . واذا كان الجذر ناتجا عن حامض — وز فان اسم الملح ينتهي بـ — **يت** ،

اما اذا كان الجذر ناتجا عن حامض — يك فان اسم الملح ينتهي بـ — **ات** .

نترات الصوديوم :

ينتج الجذر NO_3^- من HNO_3 (حامض النيتريك) ، وحيث ان احماض

يك تعطي املاح — ات فان الاسم هو نترات الصوديوم .

كبريتيت الحديد (II) FeSO_3

ان عدد تأكسد Fe هو + ٢ ، ويأتي الجذر SO_3^{2-} من H_2SO_3 (حامض

الكبريتوز) ، وحيث ان احماض — وز تعطي املاح — **يت** فان الاسم يكون

كبريتيت الحديد (II) .

كلورات الحديد (III) $\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3$:

ان عدد تأكسد Fe هو + ٣ . ويأتي الجذر ClO_3^- من HClO_3

(حامض الكلوريك) ، ومن ثم يكون الاسم كلورات الحديد (III) . وتسمى

احماض هيبو — — وز املاح (هيبو — — يت) ، بينما تعطي احماض (ثرو — — يت)

املاح (ثوق — — ات) ، على الترتيب . فمثلا اسم NaClO هو هيبوكلوريست

الصوديوم ، واسم KClO_4 هو فوق كلورات البوتاسيوم .

١١ — المعادلة الكيميائية THE CHEMICAL EQUATION

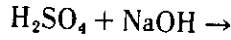
تعبّر الرموز عن العناصر بينما تعبّر الصيغ عن مركبات العناصر، والمعادلات

الكيميائية تمثل التفاعلات الكيميائية للعناصر ومركباتها . وتعتمد أهم قاعدة لكتابة

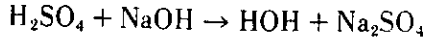
المعادلات الكيميائية على قانون حفظ الكتلة الذي ينطبق على جميع التفاعلات ما

عدا تفاعلات الانقسام والانصهار التي تحدث في النواة . وفي المعادلة الكيميائية،

نكتب صيغ جميع المواد المتفاعلة على الجهة اليسرى للسهم ،



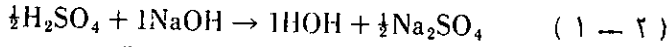
يكتب صيغ جميع المواد الناتجة عن يمين السهم .



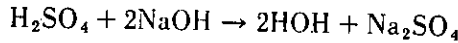
ونعين نواتج تفاعل ما بالتجربة ، لكن يمكننا التخمين بصورة جيدة وذلك استنادا على خبرة الكيميائيين الذين يعملون في هذا الحقل لسنوات عديدة .

وحيث أن قانون حفظ الكتلة ينطبق على التفاعلات الكيميائية ، فانه يجب علينا موازنة المعادلة بحيث يكون عدد ذرات أي عنصر واحدا على طرفي السهم .

يمكننا موازنة المعادلة أعلاه باستخدام المعامل $\frac{1}{2}$ قبل كل من H_2SO_4 و Na_2SO_4 والمعامل ١ قبل NaOH و HOH :



ومن المألوف استخدام اصغر اعداد صحيحة ككمالات في التفاعلات الكيميائية ؛ لذا يمكننا كتابة المعادلة أعلاه كما يلي :

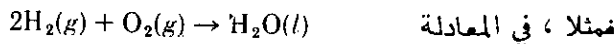


ان مساوئ H_2SO_4 و Na_2SO_4 هو ١ ، وهذا لا يكتب طبعا ولكنه ينهم ضمنا .

وكلا المعادلتين تعطيان نفس المعلومات ؛ ففي الاولى تكون النسبة الجزيئية للمواد المتفاعلة ١ : ٢ ، اما في الثانية فان النسبة هي ٢ : ٢ وكلاهما على نفس الدرجة من الفائدة .

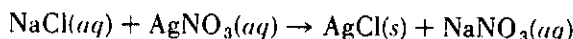
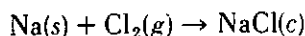
ويمكن تفسير المعادلة (٢ - ١) بدلالة الجزيئات أو المولات ؛ او الفرامات . وتدلنا المعادلة انه عندما يتفاعل H_2SO_4 مع NaOH ، فان مولا واحدا من Na_2SO_4 يتحد مع ٢ مول من NaOH وينتج ٢ مول من HOH ومول واحد من Na_2SO_4 . واذا حسبنا الاوزان الجزيئية الفرامية لهذه المواد يتبين لنا ان ٩٨ غم من H_2SO_4 (١ مول) تتحد مع ٨٠ غم من NaOH (٢ مول) وينتج ٣٦ غم من HOH (٢ مول) ، و ١٤٢ غم من Na_2SO_4 (١ مول) . لاحظ ان الكتلة قد حفوظ عليها : ٩٨ غم + ٨٠ غم ← ٣٦ غم + ١٤٢ غم ، وان عدد الذرات أو الذرات الفرامية لكل عنصر محفوظة كذلك ، اما عدد الجزيئات أو المولات فانه غير محفوظ الا في حالة الصدفة .

ويمكن ان تبين المعادلات الكيميائية كذلك الحالة الطبيعية للمواد المختلفة .



يتبين ان H_2 و O_2 غازان اما H_2O فهو سائل . وهناك تصنيفات اخرى

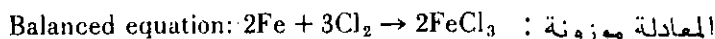
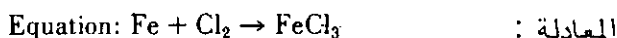
تشمل (s) ، (aq) و (c) وتعني هذه-صلب ، مذاب في الماء (مائي) ، و
 وصلب بللوري بالترتيب . تبين المعادلات الكيميائية التالية الحالات الطبيعية
 للمواد المعنية .



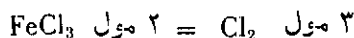
٢ - ١٢ حساب كميات المواد STOICHIOMETRY

من المهم جدا ان نتعلم كيف نحصل على معلومات تحليلية من المعادلات
 الكيميائية ، ويسمى الحساب الذي يعتمد على معادلة كيميائية ما حساب كميات
 المواد . تعمن بدقة في الامثلة التالية التي تشمل على مسائل محلولة لحساب
 كميات المواد .

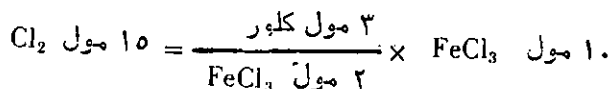
المثال (٢ - ٢٠) : عندما يسخن الحديد في وجود غاز الكلور تتكون مادة صلبة
 وتبين من التحليل العنصري لهذا المركب ان صيغته الاولى هي FeCl_3 (كلوريد
 الحديد (III) ، او كلوريد الحديدك) . احسب (ا) عدد مولات الكلور
 اللازمة لتحضير ١٠ مول من FeCl_3 ، (ب) وزن الكلور اللازم لتحضير ١٠٠
 غم من FeCl_3 .



الحل : تبين المعادلة الموازنة ان ٣ مول كلور تنتج ٢ مول FeCl_3 ، لذا غسان
 معامل التحويل هو



بالنسبة للجزء (ا) ، يجب ان نجد عدد المولات من Cl_2 التي تنتج ١٠
 مول من FeCl_3 ، اي اننا يجب ان نحول ١٠ مول FeCl_3 الى ما يكافؤها
 من مولات Cl_2 ، ويتم ذلك كما يلي :



وبالنسبة للجزء (ب) ، يجب ان نحسب عدد الغرامات من Cl_2 اللازمة
 لتحضير ١٠٠ غم من FeCl_3 . نبدأ بتحويل ١٠٠ غم من FeCl_3 الى مولات
 من FeCl_3 ، ثم تحول المولات من FeCl_3 الى ما يكافؤها من مولات Cl_2 ،
 وبعدها يمكن بسهولة حساب غرامات Cl_2 من عدد مولات Cl_2 .

والاوزان الجزيئية الغرامية لكل من FeCl_3 و Cl_2 هي ١٦٢.٣ غـم و ٧١.٠ غـم على الترتيب : او

$$1 \text{ مول } \text{FeCl}_3 = 162.3 \text{ غـم } \text{FeCl}_3$$

$$1 \text{ مول } \text{Cl}_2 = 71.0 \text{ غـم } \text{Cl}_2$$

$$100 \text{ غـم } \text{FeCl}_3 \times \frac{1 \text{ مول } \text{FeCl}_3}{162.3 \text{ غـم } \text{FeCl}_3} = 0.617 \text{ مول } \text{FeCl}_3$$

$$0.617 \text{ مول } \text{FeCl}_3 \times \frac{3 \text{ مول } \text{Cl}_2}{2 \text{ مول } \text{FeCl}_3} = 0.925 \text{ مول } \text{Cl}_2$$

$$0.925 \text{ مول } \text{Cl}_2 \times \frac{71.0 \text{ غـم } \text{Cl}_2}{1 \text{ مول } \text{Cl}_2} = 65.7 \text{ غـم } \text{Cl}_2$$

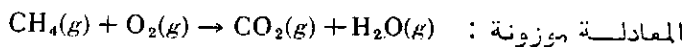
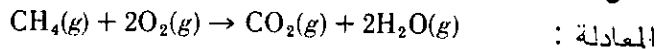
ويفضل اجراء ما سبق في معادلة واحدة :

$$100 \text{ غـم } \text{FeCl}_3 \times \frac{1 \text{ مول } \text{FeCl}_3}{162.3 \text{ غـم } \text{FeCl}_3} \times \frac{3 \text{ مول } \text{Cl}_2}{2 \text{ مول } \text{FeCl}_3} \times \frac{71.0 \text{ غـم } \text{Cl}_2}{1 \text{ مول } \text{Cl}_2}$$

$$= 65.7 \text{ غـم } \text{Cl}_2$$

المثال (٢ - ٢١) : يحترق الميثان CH_4 في الاوكسجن وينتج غاز ثاني أوكسيد CO_2 الكربون . ما هو وزن بخار الماء الناتج عن حرق ١٠٠ غـم من الميثان ؟

الحل :



تبين المعادلة الموزونة أن مولا واحدا من CH_4 ينتج ٢ مول من H_2O :

$$1 \text{ مول } \text{CH}_4 = 2 \text{ مول } \text{H}_2\text{O}$$

الوزن الجزيئي الغرامي لكل من CH_4 و H_2O هو ١٦ و ١٨ غـم على

الترتيب .

$$1 \text{ مول } \text{CH}_4 = 16 \text{ غـم } \text{CH}_4$$

$$1 \text{ مول } \text{H}_2\text{O} = 18 \text{ غـم } \text{H}_2\text{O}$$

يمكننا تحويل ١٠٠ غـم CH_4 الى ما يكافؤها من وزن H_2O

$$100 \text{ غـم } \text{CH}_4 \times \frac{1 \text{ مول } \text{CH}_4}{16 \text{ غـم } \text{CH}_4} \times \frac{2 \text{ مول } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ مول } \text{CH}_4} \times \frac{18 \text{ غـم } \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ مول } \text{H}_2\text{O}}$$

$$= 225 \text{ غـم } \text{H}_2\text{O}$$

غرامات CH_4 مولات CH_4 مولات H_2O : حولت الى مولات H_2O حولت الى غرامات H_2O

المثال (٢ - ٢٢) : يتفاعل المغنيسيوم ببطء مع الماء البارد وينتج غاز الهيدروجين وهيدروكسيد المغنيسيوم . (ا) اكتب لذلك معادلة كيميائية موزونة . (ب) ما هو عدد غرامات هيدروكسيد المغنيسيوم التي يمكن أن تنتج عن ١٥٠ غم مغنيسيوم ؟ (ج) اذا كانت كثافة الهيدروجين ٠.٨٢٨ ر. غم/لتر ما هو حجم الغاز الناتج من ١٥٠ غم مغنيسيوم ؟ (د) كم عدد ذرات المغنيسيوم (ليست ذرات غرامية) اللازمة لتحضير ١٥٠ غم من هيدروكسيد المغنيسيوم ؟ .

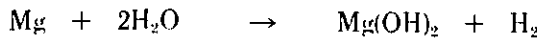
الحل : (ا) المواد المتفاعلة هي Mg و H_2O ، والمواد الناتجة هي Mg(OH)_2

و H_2 .

المعادلة غير موزونة : $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2$

المعادلة موزونة : $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{H}_2$

(ب) اكتب اولاً عدد المولات لكل مادة في المعادلة الموزونة ، ثم احسب الاوزان الجزيئية الغرامية واكتب عدد الغرامات لكل مادة في المعادلة الموزونة .



١	٢	١	١	مولات
٢٤	٣٦ = ١٨ × ٢	٥٨	٢	غرامات

وتهمنا العلاقة بين Mg و Mg(OH)_2 . فحسب المعادلة الموزونة ، نجد ان مولا واحدا من Mg(OH)_2 ينتج عن مول واحد Mg ، وحيث ان المول الواحد من Mg(OH)_2 يزن ٥٨ غم والمول الواحد من Mg يزن ٢٤ غم ، يمكننا القول ان ٥٨ غم Mg(OH)_2 تنتج من ٢٤ غم Mg . ويكون لدينا **معامل التحويل الكيميائي** : ٥٨ غم Mg(OH)_2 = ٢٤ غم Mg . ويمكننا استخدام هذا المعامل لتحويل ١٥٠ غم من Mg الى ما يكافؤها من وزن Mg(OH)_2 .

$$١٥٠ \text{ غم } \text{Mg} \times \frac{٥٨ \text{ غم } \text{Mg(OH)}_2}{٢٤ \text{ غم } \text{Mg}} = ٣٦٣ \text{ غم } \text{Mg(OH)}_2$$

٢٤ غم Mg

(ج) يتبين من المعادلة الموزونة ان مولا واحدا من Mg يعطي مولا واحدا من H_2 وان ٢٤ غم Mg تعطي ٢ غم H_2 ، وبالتالي يكون معامل التحويل ٢٤ غم Mg = ٢ غم H_2 ، ويمكننا باستخدام هذا المعامل حساب وزن H_2 الناتج

من ٢٤ غم Mg ، ويمكننا باستخدام الكثافة المعطاة حساب حجم H_2 .

$$H_2 \text{ غم } ١٥٠ = \frac{H_2 \text{ غم } ٢}{Mg \text{ غم } ٢٤} \times Mg \text{ غم } ١٥٠$$

وبما أن اللتر الواحد من H_2 يزن ٠.٨٢٨ ر. غم ، لذا يكون معامل التحويل ١٠٠ ل H_2 ٠.٨٢٨ ر. غم H_2 ، وبالتالي يمكن استخدام هذا المعامل في حساب حجم الـ ١٢٥ غم H_2 :

$$H_2 \text{ ل } ١٥٠ = \frac{H_2 \text{ ل } ١٠٠ \times H_2 \text{ غم } ١٢٥}{H_2 \text{ غم } ٠.٨٢٨}$$

ويجب إجراء هذا الحساب في معادلة واحدة :

$$H_2 \text{ ل } ١٥٠ = \frac{H_2 \text{ ل } ١٠٠ \times \frac{H_2 \text{ غم } ٢}{Mg \text{ غم } ٢٤} \times Mg \text{ غم } ١٥٠}{Mg \text{ غم } ٠.٨٢٨}$$

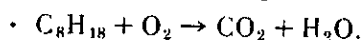
(د) يتبين من المعادلة الموزونة أن ٥٨ غم من $(OH)_2$ تنتج عن مول واحد (أو ذرة غرامية) من Mg ، ونعرف أنه يوجد ٦٠.٢ × ٢٣١.٠ من الذرات في الذرة الغرامية الواحدة . نحول أولا الغرامات من $Mg(OH)_2$ الى ذرات غرامية من Mg ، ثم نحول الذرات الغرامية من Mg الى ذرات Mg :
 ١٥٠ غم $Mg(OH)_2 \times ١ \text{ ذرة غرامية } Mg \times \frac{٢٣١.٠ \times ٦٠.٢}{\text{ذرة } Mg} = ٥٨ \text{ غم } Mg(OH)_2 \text{ ذرة غرامية } Mg$

$$= ٢٣١.٠ \times ١٥٦ \text{ ذرة } Mg$$

ومن المهم أن نتعود على الحسابات التي تتضمن تفسير المعادلات الكيميائية . تأكد أنك تعي كل ما جاء في الأمثلة المحولة والأمثلة غير المحولة في هذا البند . اعط اهتماما خاصا للأسئلة (٢-٢٩) الى (٢-٣٣) .

المثال (٢ - ٢٣) : ينتج عن احتراق الاوكتان C_8H_{18} (أحد مكونات الجازولين)

غاز CO_2 والماء H_2O وتكتب المعادلة غير الموزونة على النحو



كم يبلغ حجم ثاني اوكسيد الكربون الناتج عن احتراق ١ كغم اوكتان ؟ (تبلىغ كثافة غاز ثاني اوكسيد الكربون ١.٨٥ غم/ل .) الجواب : ١٦٦٩ ل .

اسئلة ومسابئل

٢ - ١ : (ا) احسب نصف قطر الارض ، ومحيطها بالسنتيمترات والانجسترومات ،

آخذا في الاعتبار ان الارض كرة يبلغ قطرها حوالي ٧٩١٨ ميلا . (ب)

احسب مساحة سطح الارض بالسنتيمترات المربعة والامطار المربعة .
(ج) احسب حجم الارض بالسنتيمترات المكعبة ، اللترات . الاقدام
المكعبة . والامطار المكعبة .

٢ - ٢ : تعرف الكثافة بأنها كتلة وحدة الحجم من المادة . يزن قدم واحد من
الحديد ٤٤٩ باوند . احسب (ا) وزن قدم ٣ واحد حديد بالغرامات
والكيلوغرامات . (ب) كثافة الحديد بالغرامات لكل مليلتر .

٢ - ٣ : يبلغ معدل سرعة جزيء الاوكسجين تحت الظروف الجوية العادية حوالي
٤٠٠ ميل/ساعة . احسب سرعته بالسنتيمترات في الثانية .

٢ - ٤ : ان درجة الحرارة المريحة للغرفة هي ٧٠ ف ، وتبلغ درجة حرارة
الانسان ٩٨.٦ ف . حول درجتى الحرارة الى ما يعادلها على المقياسين
المئوي والمطلق .

٢ - ٥ : ان درجة حرارة الصفر هي -٢٧٣.١٦ م ، او نظريا اقل درجة حرارة
يمكن الوصول اليها . ما هي الدرجة التي تقابل الصفر المطلق على كل من
المقياس المطلق والفهرنيت .

٢ - ٦ : عرف الوزن الذري ، والوزن الذري الغرامي ، العدد الذري ، والنظير .

٢ - ٧ : تم التعرف على ستة نظائر للصوديوم ، Na ، اعداد الكتلة لها هي

٢٠ ، ٢١ ، ٢٢ ، ٢٣ ، ٢٤ ، ٢٥ . فاذا كان العدد الذري للصوديوم ١١ .

ما عدد البروتونات ، النيوترونات والالكترونات في كل نظير .

٢ - ٨ : باستخدام اقطار الذرة والنواة المعطاة في هذا الكتاب ، احسب نسبة

حجم ذرة ما الى حجم النواة . (حجم الكرة = $\frac{4}{3} \pi r^3$) .

٢ - ٩ : تبلغ كتلة ذرة بورون واحدة ، B ، ١٠.٨١١ مرة اصغر من كتلة ذرة واحدة

من كربون ١٢ . (ا) احسب وزن ٥ ذرة بورون بالغرامات .

(ب) ما هو عدد ذرات البورون التي تكفي لاحداث انحراف على ميزان
تحلل حساسيته الى ١ ميكروغرام ؟ .

٢ - ١٠ : احسب عدد المولات في (ا) ٢٠٠ غم H_2SO_4 (ب) ٥٠٠ غم H_2O ،

(ج) ٨٥٠ غم كلور ، Cl_2 . استعن بجدول الاوزان الذرية للعناصر

المعطاة على غلاف هذا الكتاب .

٢ - ١١ : يزن (ا) ل اوكسجين تحت الظروف الجوية العادية ١٢٩ غم ، ويزن

(ا) ل من اوكسيد كربون غازي ١١٤ غم . (ا) استخدم فرضية افوغادرو

واحسب نسبة وزن جزيء اوكسجين الى جزيء اوكسيد الكربون .

(ب) افسر العبارة : من المستحيل ان نجد اكثر من ذرة اوكسجين واحدة

في اوكسيد الكربون اذا كان جزيء الاوكسجين يتألف من ذرتين .

اخذ في الاعتبار نسبة الاوزان الجزيئية المحسوبة في القسم (ا) .

٢ - ١٢ : احسب الكتلة بالغرامات لنصف مول من (ا) نيوترونات ، (ب)

بروتونات . (ج) الكرونات .

٢ - ١٣ : احسب الشحنة بالكولوم على (ا) مليون من الالكترونات ، (ب)

البروتونات في ذرة غرامية واحدة اوكسجين .

٢ - ١٤ : احسب عدد الاوزان الذرية الغرامية (الذرات الغرامية) في (ا) ٥٠ ر .

غم Al (ا) ١٠٠ غم Ba : (ج) ١٥٥ غم Br : (د) ٩٥ ر غم S

٢ - ١٥ : احسب عدد الذرات في (ا) ٩٠٠ غم Al : (ب) ١٦٠ غم S ،

(ج) ٢٤٠ غم C (د) ١٦٠ غم Na .

٢ - ١٦ : احسب عدد المولات في (ا) ٢٠ ر غم H_2SO_4 ، (ب) ٧٣ ر غم HCl ،

(ج) ٦٤ ر غم CH_4O (ميثانول) . (د) ٥٠ ر كغم $BaCl_2$.

٢ - ١٧ : احسب الجزيئات والذرات في جميع اقسام السوائل ٢-١٦ .

٢ - ١٨ : احسب النسبة المئوية بالوزن لكل من عناصر المركبات التالية : (ا)

HI . (ب) C_2H_6O (ج) NO_2 ، (د) $CaCO_3$ (هـ) $K_2Cr_2O_7$.

٢ - ١٩ : تبلغ النسبة المئوية للمغنيسيوم بالوزن ١٣.٥ في مركب ما

للمغنيسيوم والبروم . احسب الصيغة الاولى للمركب .

٢ - ٢٠ : ان النسبة المئوية للكالسيوم بالوزن ٥١.٣ في مركب من Ca و F .

احسب الصيغة الاولى للمركب .

٢ - ٢١ : في مركب ما NaI . O . Cl تبلغ النسبة المئوية بالوزن ٢٥.٤

Na ، ٣٥.٤ O . احسب الصيغة الاولى للمركب .

٢ - ٢٢ : يبلغ الوزن الجزيئي الغرامي للايثلين ٢٨ غم . اذا كانت النسبة المئوية

للهيدروجين بالوزن ١٤.٣ ، احسب الصيغة الاولى والجزيئية للمركب .

٢ - ٢٣ : يحتوي ايزوبروبانول على C ، H ، O فقط . وفيه ٦٠

بالمئة كربون و ١٣.٣ بالمئة هيدروجين بالوزن . فاذا كان وزنه الجزيئي

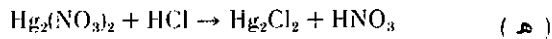
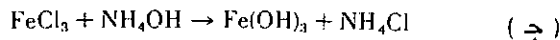
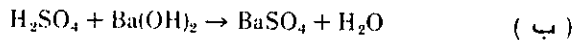
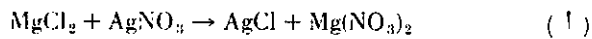
٦٠ غم ، عين الصيغة الأولية والجزئية للمركب .

٢ - ٢٤ : باستخدام اعداد الكتلة للنظائر والمعلومات المعطاة في الجدولين
٢ - ٢ و ٢ - ٣ ، احسب معدل الوزن الذري - الغرامي الموجود في
الطبيعة (أ) هيدروجين : (ب) اوكسجين .

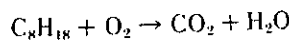
٢ - ٢٥ : اكتب صيغ (أ) بروميد الهيدروجين ، (ب) ثاني كرومات الصوديوم ،
(ج) كرومات البوتاسيوم (د) سليكات الفضة (I) ، (هـ) كبريتات
النحاس (II) ، (و) كبريتات الزئبق (II) ، (ز) كبريتات الامونيوم ،
(ح) كبريتيد الرصاص (II) ، (ط) اوكسيد الخارصين ، (ي) يوديد
الكالسيوم ، (ك) هيدروكسيد الباريوم ، (ل) نترات المغنيسيوم ، (م)
نترات النحاس (II) ، (ن) كلوريد الزئبق (II) ، (س) كلورات
الحديد (II) ، (ش) بروميد القصدير (II) ، (ت) بروميد الكروم (II) ،
(ث) نترات الالومنيوم .

٢ - ٢٦ : سم المواد التالية : (أ) $HBrO_2$ ، (ب) $NaBr$ ، (ج) KCl ،
(د) $AgClO_3$ ، (هـ) $CuClO_2$ ، (و) Hg_2I_2 ، (ز) NH_4NO_2 ،
(ح) $Pb(NO_3)_2$ ، (ط) $Zn(OH)_2$ ، (كـ) CaI_2 ، (لـ) MgO_2 ،
(مـ) $HgSO_3$ ، (نـ) $SnSO_4$ ، (سـ) $CrSiO_3$ ، (شـ) $Al_2(CrO_4)_3$ ،
(تـ) $FePO_4$ ، (ثـ) $Na_2Cr_2O_7$ ، (يـ) $Cr(NO_3)_3$.

٢ - ٢٧ : زن المعادلات التالية وسم جميع المواد المتفاعلة والنتيجة :



٢ - ٢٨ : يمكن تمثيل احتراق الجازولين بواسطة المعادلة غير الموزونة التالية:



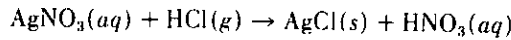
(أ) زن المعادلة

(ب) ما عدد مولات الاوكسجين اللازم لحرق ١٠ مول اوكتان تماما ؟

(ب) ما وزن CO_2 الناتج عندما يتم حرق ١٠٠ غم اوكتان ؟

٢ - ٢٩ : يترسب كلوريد الفضة كمادة صلبة بيضاء عند معالجة محلول

تفردات الفضة المائي مع كلوريد الهيدروجين :



(١) زن المعادلة

(ب) ما هو عدد مولات AgNO_3 اللازم لانتاج ٥٠٠ مول من AgCl ؟

(ج) احسب عدد غرامات AgCl التي يمكن تحضيرها من ٢٥٠ كغم

AgNO_3 في وجود كمية زائدة من HCl .

٢ - ٣٠ : يتحلل خامس كلوريد الفوسفور ، PCl_5 ، لثالث كلوريد الفوسفور ،

PCl_3 ، وغاز الكلور ، Cl_2 .

(١) اكتب معادلة كيميائية موزونة لهذا التفاعل .

(ب) كم عدد غرامات Cl_2 التي يمكن تحضيرها عند تحلل ١٠٠ غم

PCl_3 ؟

(ج) اذا نتج ٥ غم Cl_2 خلال تحلل عينة من PCl_5 ، كم يبلغ عدد مولات

PCl_3 الناتجة ايضا ، وكم عدد غرامات PCl_5 التي تحللت ؟ .

٢ - ٣١ : يحترق فلز الحديد مع لهب عندما يسخن في غاز الكلور ، وينتج كلوريد

الحديد (II) .

(١) كتب معادلة موزونة للتفاعل .

(ب) كم عدد غرامات كلوريد الحديد (III) التي يمكن تحضيرها من ١٠٠

باوند حديد ؟

(ج) تبلغ كثافة غاز الكلور ٢٩٦ غم/ل ، ما حجم غاز الكلور اللازم لحرق

١٠٠ باوند حديد ؟

٢ - ٣٢ : يتحلل فوق اوكسيد الهيدروجين الى غاز الاوكسجين والماء .

(١) اكتب معادلة كيميائية موزونة لهذا التفاعل .

(ب) ما وزن غاز الاوكسجين الناتج عن تحلل ٥٠٠ غم فوق اوكسيد

الهيدروجين ؟

(ج) كم عدد جزيئات الاوكسجين الناتجة عن تحلل ٥٠٠ غم فوق اوكسيد

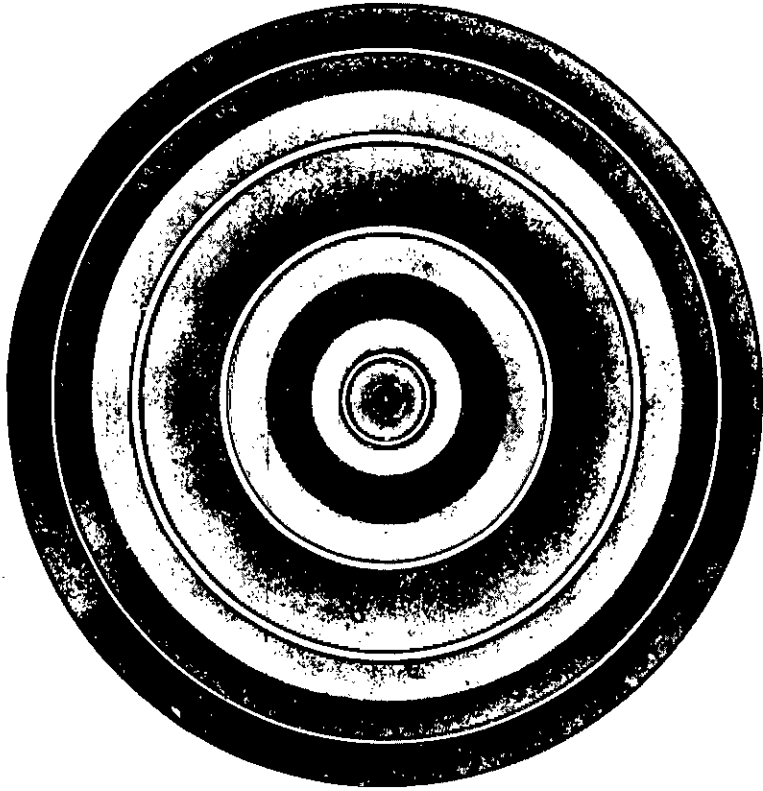
الهيدروجين ؟

٢ - ٣٣ : يعطي عنصر الكبريت عند حرقه غاز ثاني اوكسيد الكبريت .

(١) خذ في الاعتبار ان جزيئات الكبريت العنصري تتألف من ثنائي ذرات ،

اي ان الجزيء يتألف من ثنائي ذرات ، اكتب معادلة كيميائية موزونة

لهذا الاحتراق .



الفصل الثالث

الالكترونات في الذرات

ELECTRONS IN ATOMS

يمكن تسمية القرن التاسع عشر بقرن الذرة ، حيث انصب معظم النشاط الكيميائي في ذلك القرن نحو استيعاب مفهوم الذرة وجعله مفيدا للكيمياء ، كما يمكن اعتبار القرن العشرين بأنه قرن الالكترونات ، وهو أحد الدقائق المكونة للذرة وقد يربط الذرة بالتحليل الطيفي ، كما أدى الى مفهوم جديد للتفاعلات الكيميائية .

٣ - ١ الالكترونات والروابط الكيميائية ELECTRONS AND CHEMICAL BONDS

لقد تم عرض الصورة الأساسية لتركيب الذرة في الفصل ٢ ، حيث وضعنا التجارب المهمة التي أدت الى النموذج الذري المعاصر . ومن المهم أن ندرك لماذا نهتم بهذا النموذج وبسلوك الالكترونات في الذرات والجزيئات . كان نموذج دالتون بسيطاً جداً ، حيث اعتبرت ذراته كرات دقيقة ، لكن

هذا النموذج البسيط لم يكن بمقدوره تفسير الرابطة الكيميائية اذ تتمكن الذرات بطريقة ما من تكوين جزيئات ، أي تجمعات ثابتة تكون فيها الذرات مرتبطة ببعضها بواسطة قوة كبيرة . ما هي طبيعة قوة الربط هذه ؟

شكل بعض الجزيئات البسيطة :

خذ على سبيل المثال جزيئين بسيطين ، الماء ، H_2O ، والميثان ، CH_4 .
في جزيء الماء ، ترتبط ذرة الاوكسجين بذرتي هيدروجين ، وتقع الذرات الثلاث في مستوى واحد وتكون زاوية الرابطة $H-O-H$ مساوية لـ 105° . وفي الميثان ترتبط ذرة الكربون بأربع ذرات هيدروجين ويمكن اعتبارها واقعة على رؤوس مجسم رباعي الوجة منتظم وتكون ذرة الكربون في المركز (الشكل ٣-١) .



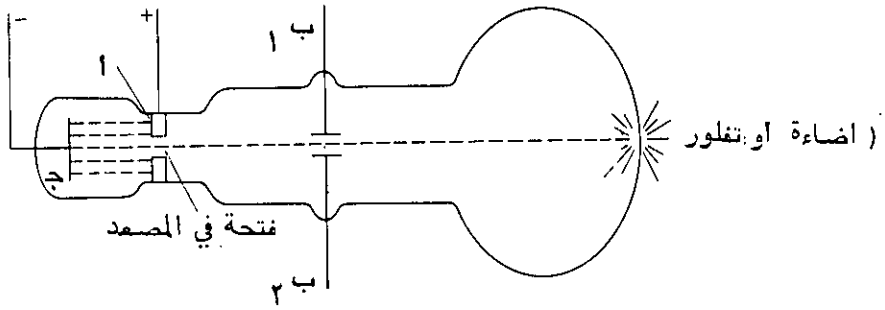
الشكل (٣ - ١) : اشكال جزيئات الماء والميثان .

نجد عمليا انه في كثير من المركبات المختلفة ترتبط ذرة الكربون بأربع ذرات مرتبة حولها في هرم رباعي الوجة . ومع ذلك ، ترتبط ذرة الاوكسجين بذرتين اخرين وتكون زاوية الرابطة حوالي 105° . لذا فان القوة العاملة بين الذرات تسبب عمل روابط ذات عدد ثابت وزوايا ثابتة ، وعن هذه القوة تنتج الرابطة الكيميائية . ولايماننا بأن الالكترونات الخارجية في الذرات هي التي تقوم بالدور انهمام في عمل هذه الروابط ، لذا يركز الكيميائيون جل اهتمامهم على التركيب الالكتروني للذرات .

IDENTIFICATION OF THE ELECTRON

٢ - ٢ تعريف الالكترون

يمكن انتاج اشعة المهبط (Cathode rays) غير المرئية في جهاز كالذي يظهر في الشكل (٣-٢) .



الشكل (٣ - ٢) : أنبوبة المهبط لثومسون

يدعى هذا الجهاز انبوبة المهبط ، وتعتبر الاصل لانبوبة الصورة في جهاز التلفزيون العمري . يقع القطب ج على الناحية اليسرى لانبوبة المهبط ويتصل بالقطب السالب لمصدر فولطي عال ، وبذا فهو يمثل المهبط . واثناء عمل انبوبة المهبط بواسطة مضخة عالية الفعالية ، ويربط القطبان ا ، ج بمصدر فولطي اخر ا مثبت في عنق انبوبة المهبط ، يتصل بالقطب الموجب لمصدر فولطي عال . ويسمى **المصعد** ، وهناك فتحة في مركزه . فحينما يسحب جميع الهواء من انبوبة المهبط بواسطة مضخة عالية الفعالية ، ويربط القطبان ا ، ج بمصدر فولطي عال ، ينبعث ضوء عند النقطة ف في نهاية الانبوبة . ويبدو ان الفلوية تولد اشعة غير مرئية تنبعث من المهبط وتمر من خلال الفتحة في المصعد حيث تصطدم في زجاج الطرف الاخر لانبوبة المهبط ، الامر الذي يجعل الزجاج يضيء أو يتفلور . في اواخر القرن التاسع عشر ، لم يستطع العلماء ان يتأكدوا من حقيقة اشعة المهبط . هل هي سيل من الدقائق أم انها موجات كهرومغناطيسية شبيهة بالضوء العادي . طرح جوزيف جون تومسون (١٨٥٦ - ١٩٤٠) هذا التساؤل في عام ١٨٩٠ وبين ان **منطقة التفلور** يمكن تحريكها الى اعلى أو الى اسفل وذلك بوصل القرصين (ب ١ ، ب ٢ في الشكل ٣ - ٢) ببطارية ذات مجال كهربائي صغير . فعندما يكون القرص ب سالبا تتحرك النقطة ف الى اسفل وعندما يكون القرص ب سالبا تتحرك ف الى اعلى ، وبين الاتحراف ان اشعة المهبط سالبة . بالاضافة الى ذلك ، كان تومسون يعلم بأن الاشعة تنحرف بفعل المجالات المغناطيسية ، الامر الذي يؤكد بأن الاشعة سالبة كهربائيا . وقد استنتج تومسون ان اشعة المهبط عبارة عن دقائق مشحونة بشحنة سالبة ، وتمكن من

حساب نسبة الشحنة الى الكتلة $\frac{e}{m}$ وذلك من مقدار انحراف الاشعة في $\frac{e}{m}$

المجالين الكهربائي والمغناطيسي . وفي تجارب اخرى بدائية ، تمكن من تعيين الشحنة e للدقيقة (تدعى الان الالكترون) .

اما القيم الحالية للنسبة $\frac{e}{m}$ والشحنة e فهي 1.6×10^{-19} كولوم/غرام ، $\frac{e}{m}$

و 1.6×10^{-19} كولوم ، على الترتيب .

المثال (٣ - ١) باستخدام نسبة الشحنة الى الكتلة $\frac{e}{m}$ والشحنة للالكترون ،

احسب الكتلة للالكترون الواحد .

الحل : ان الشحنة على الالكترون الواحد هي e . فاذا عرفنا الكتلة لكل وحدة شحنة ، نضرب الكتلة بالشحنة e فتعطينا m ان النسبة $\frac{e}{m}$ هي الشحنة $\frac{e}{m}$

لكل وحدة كتلة و $\frac{e}{m}$ هي الكتلة لكل وحدة شحنة .

الحقيقة المعطاة : $e = 1.6 \times 10^{-19}$ كولوم / الكترون

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{1.6 \times 10^{-19} \text{ كولوم/غم}} = \frac{1}{1.6 \times 10^{-19} \text{ غم / كولوم}} = \frac{e}{m}$$

$$e = \frac{e}{m} \times m$$

$$m = \frac{e}{\frac{e}{m}} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ كولوم/الكترون}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ غم / كولوم}} =$$

$$m = 9.1 \times 10^{-28} \text{ غم/الكترون}$$

ان خواص اشعة المهبط لا تعتمد على المواد المستخدمة في بناء انبوب المهبط . فالقيمة $\frac{e}{m}$ تبلغ 1.6×10^{-19} كولوم / غرام سواء كانت الانتطاب من

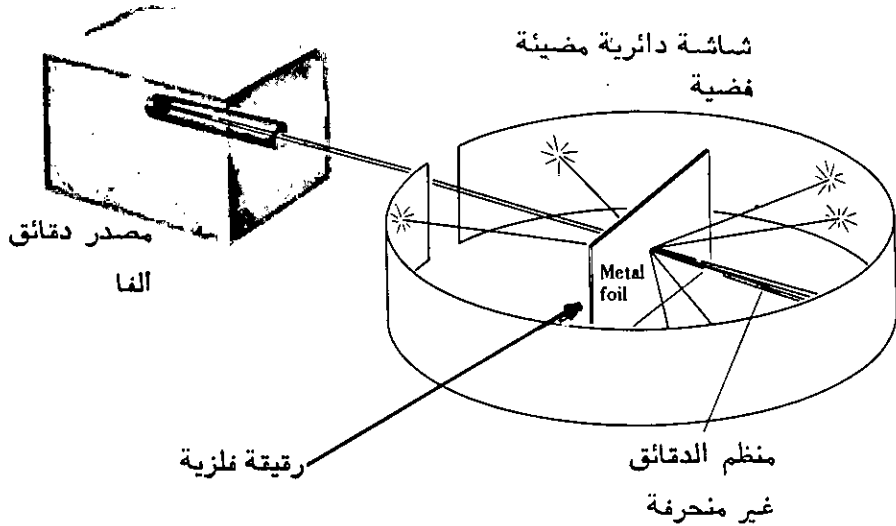
النحاس او الفضة او اي فلز اخر . فقد اوضح ثيمسون ان الالكترون هو احد مكونات المادة ، واغترض ان الذرات عبارة عن كرات موجبة متجانسة الكثافة وان الالكترونات منغمسة بها . ان النموذج الذري لثيمسون ، الذي دعي بالانجليزية

“grapes in Jello model,” قد فسر نتائج تجاربه على أشعة المهبط ، لكنه لم يفد في تحليل التفاعلات الكيميائية للعناصر أو طبيعة الرابطة الكيميائية .

٣ — ٣ اكتشاف النواة النووية DISCOVERY OF THE NUCLEAR ATOM

لقد درس إيرنست رذرفورد (١٨٧١—١٩٣٧) ، احد طلبة ثومسون ، الانبعاث المستمر لأشعة الفا (α) وبيتا (β) وجاما (γ) الناتج عن العناصر المشعة ، وبين ان أشعة α عبارة عن سيل سريع من أيونات الهيليوم ، He^{2+} . وفي عام ١٩٠٩ ، كان « هانس جيجر » و « إيرنست مارسدين » يتابعان البحث في خواص دقائق α في مختبرات رذرفورد بجامعة كمبريدج (الشكل ٣-٣) ، وقد وصف هذا العمل وما يتضمنه في المقتطف التالي من محاضرة القاها رذرفورد في الاكاديمية الملكية في ١٩١١ .

« كنت في الايام الاولى قد شاهدت تشتت دقائق α ، وقد فحص الدكتور جيجر هذا التشتت في مختبري بالتفصيل ، ووجد أن التشتت يكون عادة ضئيلا في رقائق الفلزات الثقيلة وبمقدار درجة واحدة تقريبا . جاءني يوما جيجر وقال « الا تظن أن مارسدين ، الفتى الذي أدربه على المواد المشعة ، عليه أن يبدأ في بحث بسيط ؟ » وقلت انني فكرت بهذا الامر ايضا ، « لماذا لا تدعه يبحث في احتمال



الشكل (٣ — ٣) : تشتت دقائق ألفا

تشئت دقائق α على درجة كبيرة ؟ ذلك مع انني كنت اؤمن بأن الاحتمال غير وارد ذلك لعلنا بأن دقيقة α عبارة عن دقيقة ثقيلة وسريعة وطاقاتها كبيرة جدا . فلو اخذنا بأن التشئت ناتج عن التأثيرت المجتمعة لعدد من التشئآت الصغيرة ، لامكنا ان نتبين ان فرصة تشئت دقائق α الى الخلف صغيرة جدا . واذكر انه بعد يومين أو ثلاثة ، جاءني جيجر وبانفعال شديد قال : « لقد تمكنا من العثور على بعض دقائق α مشتتة الى الخلف ... كان هذا أغرب حدث في حياتي ، ويشبهه في غرابته ان تطلق قذيفة ١٥ أنش على قطعة من الورق فترتد القذيفة اليك . وبالتمعن بذلك ، تبينت ان هذا التشئت الارتدادي لا بد وأن يكون ناتجا عن تصادم منفرد . وعندما اجريت بعض الحسابات ، تبينت انه من المستحيل الحصول على شيء بهذا المتدار الا اذا فكرت بنموذج تكون فيه معظم كتلة الذرة متمركزة في نواة دقيقة .

وبما أن معظم دقائق α مرت عبر الرقيقة الفلزية مع قليل من الانحراف أو بدونه ، فقد استنتج رذرفورد ان الرقيقة لا بد وأن تكون أصلا فارغة . وبهذا ثبت عدم صحة النماذج الذرية مثل نموذج دالتون أو نموذج تمسون التي تعتبر فيها المادة متجانسة الكثافة ، فمثل هذه الذرات لا يمكنها أحداث انحراف خلفي لدقائق α . هذا وقد اوضحت حسابات رذرفورد أن الجزء من الذرة الذي يمكنه أحداث الانحرافات الكبيرة لا بد وأن يكون كثيفا للغاية ويحمل شحنة موجبة . وأخيرا شبه رذرفورد الذرة بالنظام الشمسي : حيث توجد في كل ذرة نواة دقيقة جدا ، تحمل شحنة موجبة، وتتركز فيها كتلة الذرة، وتوجد الالكترونات في مدارات حول النواة . وقد قدر رذرفورد القطر النووي بحوالي 10^{-12} سم والقطر الذري بحوالي 10^{-8} سم ، أي ١٠٠٠٠ مرة أكبر من القطر النووي .

٣ - ٤ الاشعة الكهرومغناطيسية والضوء المرئي

ELECTROMAGNETIC RADIATION AND VISIBLE LIGHT

الضوء المرئي الذي نشعر به عيوننا ما هو الا اشعة كهرومغناطيسية ، ويظهر في الطيف الكهرومغناطيسي المبين في الشكل (٣-٤) أن الجزء المرئي منه يقع في شريط ضيق . وان اشعة الشمس تكون طيفا عريضا ، لكننا لا نتمكن من رؤية الاشعة الا في حدود ضيقة . وينتج عن الاشعة الكهرومغناطيسية في حركتها مجالان : كهربائي ومغناطيسي .

لذا يبلغ تردد هذه الاشعة 1.0×10^{14} امواج في الثانية ، او 1.0×10^{14} ث⁻¹ ، في العادة لا تستخدم العبارة « امواج في الثانية » ، ث⁻¹ تقرا « لكل ثانية » او « مطلوب ثانية » . وكما يظهر من هذا الحساب البسيط ، فان العلاقة بين الطول الموجي والتردد هي :

$$\frac{v}{\lambda} = \text{ت او ت ل} = \text{م س}$$

٣ - ٥ نظرية الكم QUANTUM THEORY

لقد مهد ماكس بلانك (١٨٥٨ - ١٩٤٧) للثورة العلمية التي ظهرت في القرن العشرين وذلك بفرضيته التي تعتبر الاشعة الكهرومغناطيسية كأنها حزمة من مجموعات الطاقة الصغيرة سماها فوتونات *photons* او كمات *quanta* . وقد استنتج بأن الطاقة في الفوتون (ط) ، او الكم المفرد ، تتناسب طرديا مع تردد الاشعة (ت) :

$$\text{ط} = \text{ه ت} \quad \text{او} \quad (e = h\nu)$$

ويدعى ثابت التناسب ه (او h) ، ثابت بلانك ، وله وحدات الطاقة $\times$ الزمن ، وهو بوححدات السعر ثانية ه = 1.0×10^{-34} ، وبالايرغ ثانية ه = 1.0×10^{-27} . ويعرف السعر بوحدة الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غم من الماء من ١٤° م الى ١٥° م .

المثال (٣-٣) : احسب الطاقة ط . لفوتون واحد للضوء الاحمر ، $\lambda = 6500 \text{ Å}$ ،

واحسب الطاقة الاجمالية ط ج لمول واحد من هذه الفوتونات .

الحل : من الطول الموجي بوححدات الانجستروم ، نجد الطول الموجي

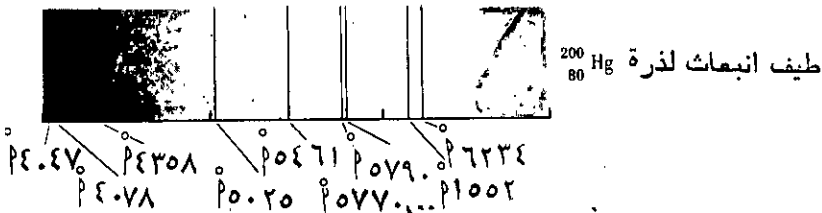
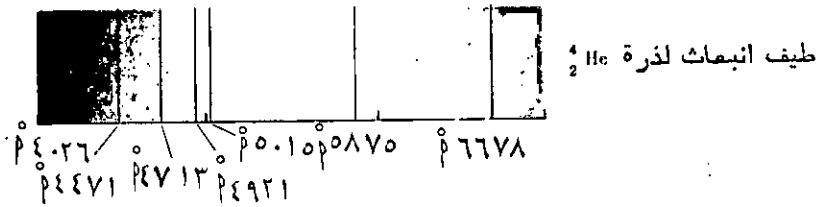
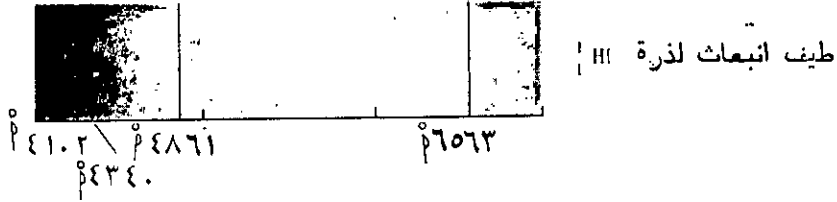
بالسنتيمترات :

$$\lambda = 6500 \text{ Å} = \frac{10^{-10} \text{ م}}{10^8} \times 6500 = 1.0 \times 10^{-6} \text{ م}$$

وبما ان $1 \text{ Å} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ م}$ ، فانه يمكن ان نحسب التردد بوحدة ث⁻¹ :

$$\text{ت} = \frac{\text{م س}}{\lambda} = \frac{1.0 \times 10^{-6} \text{ م} \times 3}{1.0 \times 10^{-6} \text{ م}} = 1.0 \times 10^{14} \text{ ث}^{-1}$$

وباستخدام التردد في معادلة بلانك ، يمكننا حساب طاقة الفوتون الواحد



الشكل (٣ - ٥) : طيف الاشعة المرئية يستعمل للكشف عن العناصر .
والخطوط الموجية المميزة المنبعثة تظهر فوق صورة الطيف المتأمل .



الشكل (٣ - ٦) : جهاز لدراسة طيف الانبعاث للهيدروجين .

$$\begin{aligned}
 \text{ط} = \text{هت} &= (1.058 \times 10^{-24} \text{ سمر} \cdot \text{ث}) (6 \times 10^{-14} \text{ ث}^{-1}) \\
 &= 7.4 \times 10^{-12} \text{ سمر لكل فوتون} \\
 \text{وطاقة مول واحد من الفوتونات هي الطاقة الإجمالية (ج) الموجودة في} \\
 \text{عدد افوغادرو } N_A \text{ من الفوتونات :} \\
 \text{ط} \times N_A &= (6.02 \times 10^{23}) (7.4 \times 10^{-12} \text{ سمر}) \\
 &= 44500 \text{ سمر}
 \end{aligned}$$

٣ - ٦ الاطياف الخطية للعناصر LINE SPECTRA OF THE ELEMENTS

بعد أن اخترع روبرت بنسون وجوستاف كيرشوف المطياف (١٨٥٩) ، أخذ العلماء بدراسة الضوء المنبعث من العناصر عندما تسخن الى درجة التوهج . إذا سخنت العناصر الغازية أو عرضت لفولطية عالية ، تنبعث منها ألوان معينة أو ترددات ، ويكون الطيف المنبعث من العنصر مميزا له ويمكن استخدامه للتعرف عليه (الشكل ٣ - ٥) . وعلى ضوء هذه الظاهرة تم التعرف على وجود الهيليوم على الشمس قبل اكتشافه على الأرض بعشرين سنة . فخلال كسوف الشمس في ١٨٦٨ ، تمكن الفلكي الفرنسي جانسين P. J. C. Janssen من رصد الطيف الشمسي . وثبت بعد التحليل الطيفي الدقيق ، أن احد الخطوط لا يمكن ارجاعها الى أي من العناصر المعروفة على الأرض ، وبذلك اعطي هذا الخط الى عنصر جديد ، هيليوم ، وقد اخذ هذا الاسم من الكلمة اليونانية هيليوس وتعني « الشمس » .

ويبين الشكل (٣ - ٥) طيف الانبعاث المرئي لذرة الهيدروجين . هناك خطوط دقيقة (مجموعة بالمر) عند 6562 Å (احمر) ، 4861 Å (أزرق) ، 4340 Å (بنفسجي) ، 4102 Å (بنفسجي) . ويبين الشكل (٣ - ٤) رسما للجهاز العملي المستخدم في تعيين طيف الانبعاث للهيدروجين ، وغازات أخرى . وللحصول على طيف انبعاث يهيج الغاز بواسطة مصدر عالي الفولطية ، حيث يبدأ الغاز المهيج يبعث ضوءا ، يمكن فصله الى مكوناته الملونة بواسطة منشور . وعند اصطدام

هذه المكونات المفصولة بلوحة فوتوغرافية ، ينتج خمس صور مختلفة الالوان ، تدل على الاطوال الموجية المختلفة .

عند اجراء تجارب امتصاص الضوء ، يتم الحصول على نتيجة «عكسية» .

تجربة طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين



تجربة طيف الامتصاص لذرة الهيدروجين



$\lambda 6563$ $\lambda 4861$ $\lambda 4340$ $\lambda 4101$

الشكل (٣ - ٧) : الواح من تجارب الانبعاث والامتصاص

فإذا مرت حزمة من الضوء « الابيض » عبر عينة من غاز الهيدروجين الذري ، فان جميع الضوء يمر الا عند الاطوال الموجية ٦٥٦٢ ، ٤٨٦١ ، ٤٣٤٠ ، ٤١٠٢ و ٣٩٧٠ . وتكون اللوحات الفوتوغرافية لتجارب الانبعاث والامتصاص عبارة عن صور متعكسة الشكل (٣ - ٧) . وفي خلال تجارب الانبعاث ، تنبعث طاقة على شكل ضوء عند طول موجي معين ، اما في خلال تجارب الامتصاص ، فيتم امتصاص الضوء الذي له نفس الطول الموجي (او الطاقة) فقط .

٣ - ٧ نموذج بور لذرة الهيدروجين THE BOHR MODEL OF THE HYDROGEN ATOM

بحلول عام ١٩١١ وضع الاساس للخطوة التالية الهائلة في تطور مفهوم الذرة .

١ - عرف ثومسون الالكترون بأنه دقيقة سالبة الشحنة وهو أحد مكونات المادة (١٨٩٨) .

٢ - قدم بلانك نظرية الكم للاشعة الكهرومغناطيسية (١٨٩٩) .

٣ - قدم رذرفورد برهانا على وجود الذرة النووية (١٩١١)

جميع نييلز بور (١٨٨٥ - ١٩٦٢) هذه الافكار فتوصل الى نموذج للذرة

مكنه من حساب مواضع الخطوط في طيف الهيدروجين . وكان نموذجه مفيدا جدا في تفسير الخصائص الكيميائية والفيزيائية للعناصر .

لقد صور بور ذرة الهيدروجين بأنها نظام يدور فيه إلكترون واحد حول نواة ذات شحنة موجبة مفردة . هذا وتبدأ بنموذج النظام الشمسي لرذرفورد ، لكنه وضع قيودا على طاقة الإلكترونات وحركتها .

١ — يتحرك الإلكترون المفرد في مدارات دائرية ذات انصاف اقطار محددة ولا يسمح بمدارات أخرى (الشكل ٣ — ١٨) .

٢ — تكون الإلكترونات في هذه المدارات في حالات ثابتة الطاقة ، أي ان الإلكترونات لها طاقة ثابتة ومحددة ، وان أي إلكترون يكون في حالة ثابتة فإنه لا يبعث ولا يمتص طاقة ، اما عندما يسقط الى حالة ثابتة ادنى فإنه يبعث طاقة على شكل فوتون أو كم ضوئي . وعندما يمتص إلكترون ما طاقة على شكل فوتون أو كم ضوئي فإنه يرتفع الى حالة ثابتة اعلى ، أي الى مدار أبعد عن النواة (الشكل ٣ — ٨ ب) .

٣ — ان طاقة الفوتون المنبعث عن ذرة ما عندما يسقط إلكترون ما من إحدى الحالات الثابتة الى أخرى ادنى تساوي الفرق في الطاقة بين هاتين الحالتين الثابتتين .

$$\epsilon_{\text{photon}} = \Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_i$$
$$\Delta = \epsilon_f - \epsilon_i$$
 (Δ ، تقرا دلتا ، وتعني « الفرق في ») . ويمكن حساب تردد الفوتون باستخدام معادلة بلانك .

ط فوتون = ط_ف — ط_م = Δ ط = هت ($h\nu$)
وقد تمكن بور باستخدامه لهذا النموذج من ايجاد علاقات رياضية لانصاف اقطار المدارات r_n ، وطاقتها المصاحبة ϵ_n :

$$(1-3) \quad \dots, 3, 2, 1 = n, \quad r_n = \frac{n^2 h^2}{(2\pi)^2 m e^2}$$

$$(2-3) \quad \dots, 3, 2, 1 = n, \quad \epsilon_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

حيث m = كتلة الإلكترون

e = شحنة الإلكترون

π = النسبة التقريبية

h = ثابت بلانك

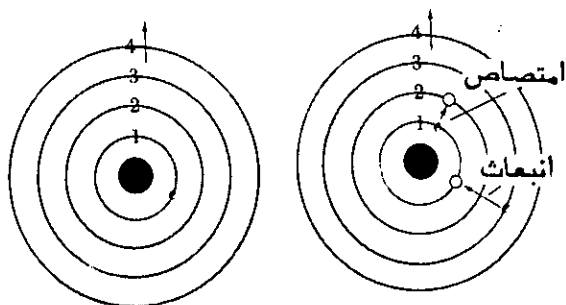
n = رقم المدار أو الحالة الثابتة

وكثيرا ما يشار للرقم n بمستوى الطاقة أو الأطوار . وحيث ان m ،

e ، h و π ثوابت ، فان الطاقة ونصف قطر الإلكترون في ذرة

الهيدروجين يعتمدان على القيمة n في المعادلتين (١-٣) و (٢-٣) . ولان

الرقم n يجب أن يكون عددا صحيحا ، فان كلا من الطاقة ونصف القطر يجب أن يأخذا قيما ثابتة ومحددة .



(أ) ذرة هيدروجين بور .
ويمكن ان يكون الاليكترون في مدارات دائرية او في حالات ثابتة .

(ب) آلية الامتصاص والانبعاث .

الشكل (٣ - ٨) : ذرة هيدروجين (بور)

بالتعويض عن قيم الثوابت في المعادلة (٣ - ٢) ينتج

$$\text{ط}_n = \frac{1.0 \times 2.1797 \times 10^{-18}}{n^2} \text{ ايرغ} = \frac{1.0 \times 5.20928 \times 10^{-19}}{n^2} \text{ سعر}$$

الجدول (٢ - ١) : مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين .

n	الاطار	نصف قطر مدار الاليكترون (معادلة (٣ - ١))	الطاقة * ط لاليكترون سعر 1.0×10^{-19}
١	K	٠.٥٢٩	— ٥.٢٠٩٢٨
٢	L	٢.١٢	— ١.٣٠٢٣٢
٣	M	٤.٧٦	— ٠.٥٧٨٨٩
٤	N	٨.٦٤	— ٠.٣٢٥٨١
٥	O	١٣.٢٢	— ٠.٢٠٨٦٢
٦	P	١٩.٠٤	— ٠.١٤٤٨٧
٧	Q	٢٥.٩٢	— ٠.١٠٦٦٢
∞	—	∞	صفر

* ان طاقة الاليكترون عندما يكون على مسافة اللانهاية من النواة هي صفر ، وان الطاقة عند اية مسافة معلومة تكون اقل ، وبهذا تكون جميع مقادير الطاقة سالبة وتقترب من الصفر عندما يقترب نصف القطر r من اللانهاية .

يبين الجدول (٣ - ١) مستويات الطاقة وانصاف اقطار مدارات الالكترون لذرة الهيدروجين محسوبة من معادلتى بور (٣-١) و (٣-٢) . فعندما يكون الالكترون في المدار الاول ، أو الأدنى ، $n = ١$ ، يكون نصف قطره ٠.٥٢٩ Å وتكون طاقته -١٠.٨٠×١٩ سعر .

وبما ان نصف قطر مدار ما عبارة عن مضاعفات المقدار $\frac{h^2}{(2\pi)^2 me^2}$ ، فان هذا المقدار يسمى وحدة نصف قطر بور ويرمز له بالحرف a_0 . وللسهولة تكتب المعادلة (٣-١) على النحو $r = n^2 a_0$ حيث $a_0 = ٠.٥٢٩ \text{ Å}$ ويمكننا استخدام الطاقات المصاحبة لمدارات الالكترون في حساب ترددات الخطوط في طيف الهيدروجين . كما وان مقارنة الترددات العملية مع تلك المحسوبة يكون بمثابة الامتحان لدى صحة نموذج بور .

وحسب نموذج بور ، ينبعث فوتون الضوء عندما يسقط الكترون ما من مدار ما الى آخر ادنى ، وتكون طاقة الفوتون المنبعث مساوية للفرق بين طاقة الالكترون في المدار الاعلى وطاقته في المدار الأدنى ، وتمكننا نظرية بور من حساب طاقة الفوتونات المنبعثة ، ومن هذه الطاقة يمكن حساب التردد والطول الموجي . لنحسب طاقة الفوتون المنبعث من ذرة الهيدروجين عندما يسقط الالكترون من المدار الثالث ($n = ٣$) الى المدار الثاني ($n = ٢$) : يكون الفرق في الطاقة

$$\Delta \text{ ط} = \text{ط} - \text{ط} = \text{ط} - \text{ط}$$

وبالاستعانة بالجدول (٣-١)

$$\text{ط} = -٠.٥٧٨٨٩ \times ١٠^{-١٩} \text{ سعر} - \text{ط} = -١.٣٠٢٣٢ \times ١٠^{-١٩} \text{ سعر}$$

سعر لذا ،

$$\Delta \text{ ط} = ٠.٧٢٣٤٣ \times ١٠^{-١٩} \text{ سعر}$$

فتكون طاقة الفوتون المنبعث عندما يسقط الالكترون من المدار الثالث الى الثاني ٠.٧٢×١٠^{-١٩} سعر . وباستخدام معادلة بلانك يمكن حساب تردد الفوتون :

$$\text{ط فوتون} = \text{ه ت} ، \text{ أو}$$

$$\text{ت} = \frac{\text{ط} = ٠.٧٢٣٤٣ \times ١٠^{-١٩} \text{ سعر}}{١.٥٨٣٤ \times ١٠^{-٣٤} \text{ سعر} \cdot \text{ثانية}}$$

$$= ٤.٥٦٨٦ \times ١٠^{١٤} \text{ ثانية}^{-١}$$

وتكون طول موجة الفوتون

$$L = \frac{2\pi \times 29979 \times 10^8 \text{ سم/ثانية}}{141.0 \times 10^8 \text{ ثانية}^{-1}}$$

$$L = 2\pi \times 29979 \times 10^8 \text{ سم} = 6562 \times 10^8 \text{ سم} = 6562 \text{ Å}$$

ويتفق طول الموجة هذا تماما مع الخط الاحمر المشاهد في طيف الهيدروجين؛ وينبعث هذا الخط عندما يسقط الالكترون من المدار ٣ الى المدار ٢ . وبنفس الطريقة يمكننا حساب طاقات الفوتونات التي ستنبعث عندما يسقط الالكترون من مدار ٤ الى مدار ٢ ، ومن مدار ٥ الى مدار ٢ ، وهكذا . وتظهر نتيجة هذه الحسابات في الجدول (٣-٢) الذي يبين ايضا فرق الطاقة Δ ط بين هذه المدارات والترددات ν والاطوال الموجية λ للاشعة المتوقعة . وتعطي النقطات الخمس الاولى الخطوط المرئية لطيف الهيدروجين التي شوهدت في البداية بواسطة بالمر (انظر الشكلين (٣-٦) و (٣-٧) . لقد كانت دقة تنبؤات بور مذهمة ، وقد اعطت دعما لنموذجه الذري .

الجدول ٣-٢ : خلاصة الانتقالات من $n > 2$ الى $n = 2$ لذرة الهيدروجين (مسلسل بالمر)

ينتج مسلسل خطوط بالمر عن سقوط الالكترونات من مدارات اعلى من الثاني الى المدار الثاني، وهي فقط الخطوط التي يمكن مشاهدتها في طيف الهيدروجين . وينتج مسلسل ليمان عندما يسقط الالكترون من المدار الثاني أو من المدارات الاعلى الى المدار الاول ($n \geq 2 \leftarrow n = 1$) . هذا وقد شوهدت مسلسلات اخرى .

وباستخدام نظرية بور يمكن التنبؤ بدقة كبيرة عن مواقع الخطوط لمسلسل ليمان ($n \geq 2 \leftarrow n = 1$) . ومسلسل باخن ($n \geq 4 \leftarrow n = 3$) ومسلسل براكيت ($n \geq 5 \leftarrow n = 4$) ، وخطوط هذه المسلسلات لا تقع في المنطقة المرئية للطيف . ويبين الشكل (٣-٩) الانتقالات الالكترونية ، ضمن ذرة الهيدروجين ، التي تنتج عنها مسلسلات ليمان ، وباخن وبالمر .

٢-٨ نظرية بور والذرات الاخرى

من الخصائص الكيميائية والفيزيائية للعناصر . تمكن بور من تعيين عدد الالكترونات في كل مدار للذرات التي يكون فيها اكثر من الكترون واحد ، ووضح ان اكبر عدد من الالكترونات في مدار ما ، او مستوى طاقة n ، يساوي فقط

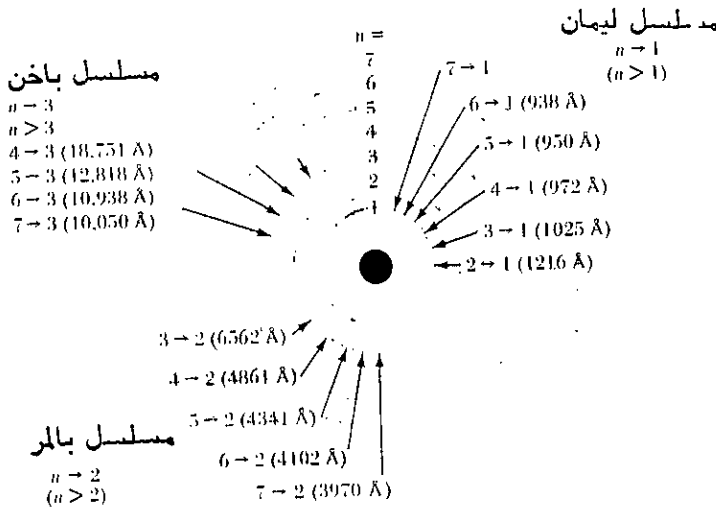
(2n²) . وقد وجد أيضا ان الالكترونات في المدار الثاني والمدارات الاعلى تكون مجموعات فرعية ضمن المدار الواحد ، اذ توجد مجموعتان فرعيتان في المدار الثاني . تتسع احدهما على الاكثر لالكترولين ، بينما تتسع الاخرى على الاكثر لستة الكترونات . وتوجد ثلاث مجموعات فرعية في المدار الثالث واربع مجموعات فرعية في المدار الرابع . وهكذا . وتأخذ هذه النتائج الجدول (٣ - ٣) ، ويبين الشكل (٣ - ١٠) نماذج بور لبعض الذرات الانتل . لاحظ ان المدار الاول للاطر K لا يتسع لاكثر من الكترولين . ويكون المداران الاول والثاني في ذرة النيون مملوئين ، اذ يوجد الكترونات في الاطار K وثمانية الكترونات في الاطار .

الجدول (٣-٢) : ملخص الانتقال من $n < 2$ الى $n = 2$ لذرة الهيدروجين (مسلسل بالمر) .

الانتقال	ط _٢ - ط _١ = Δ = ط فوتون سعر ١٠ × ث	ط فوتون هـ ١٠ × ث	ل (=) $\frac{h \times 10^8}{\lambda}$
$2 = n \leftarrow 3 = n$	٠.٧٢٣٤٣	٤.٥٦٨٦	١٦٥٦٢ . احمر
$2 = n \leftarrow 4 = n$	٠.٩٧٦٤١	٦.١٦٦٩	٤٨٦١ . مخضر-ازرق
$2 = n \leftarrow 5 = n$	١.٠٩٣٧٠	٦.٩٠٦٩	٤٣٤٠ . أزرق
$2 = n \leftarrow 6 = n$	١.١٥٧٤٥	٧.٣٠٩٠	٤١٠٢ . بنفسجي
$2 = n \leftarrow 7 = n$	١.١٩٥٧٠	٧.٥٥١٣	٣٩٧٠ . بنفسجي
$2 = n \leftarrow 8 = n$	—	—	٣٨٨٩ . فوق بنفسجية
$2 = n \leftarrow 9 = n$	—	—	٣٨٣٥ . بنفسجية
$2 = n \leftarrow \infty = n$	—	—	٣٣٠ . غير مرئية

ان ذرة النظام الشمسي لرذرفورد وبور ، التي تطورت في العقدين الاولين من القرن العشرين ، ادت الى توحيد المبادئ وفهم افضل لكثير من الخصائص ، ومع ذلك كان لنموذج بور عيوبه . وبناء على مبادئ الفيزياء الكلاسيكية ، يمكن تبين ان الشحنة المتسارعة ، او بمعنى اخر الشحنة التي تتحرك في مسار منحني ، يجب ان تشع طاقة . وقد وضع الفيزيائيون نظرية

تقول ان اى الكترون يتحرك حول النواة لا بد وان يفقد طاقة بالاشعاع ، وان يأخذ مسارا لولبيا صوب النواة . وطبيعي ان هذا لا يحدث ، لكن ذرة بور لم تكن مدعومة بنظرية واضحة . فلم يكن مثيرا للدهشة ان يكون نجاح نظرية بور في تفسير طيف الهيدروجين غير قابل للتطبيق لاي عنصر آخر . فقد فشل حتى في معالجته لذرة الهيليوم البسيطة التي تحتوي فقط على الكترونين ونواة

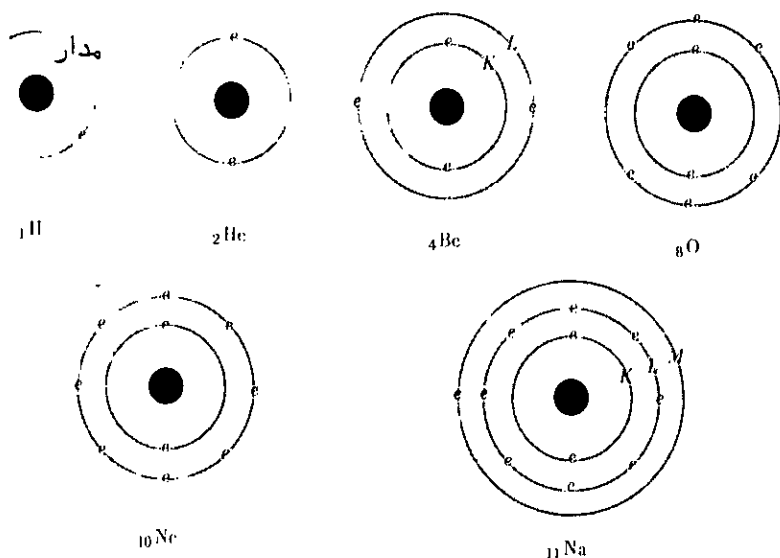


النموذج (٣-٩) : انتقال الالكترون بين المدارات المختلفة ينتج عنها سلسلة ليمان ، وبالمر ، وباخن لطيف ذرة الهيدروجين .

اتد بينت الابحاث النظرية المستمرة ان نموذج بور دقيق فقط بالنسبة للنظام الذري الذي يحتوي على نواة والكترون واحد يدور حولها مثل ذرة الهيدروجين ، وايون الهيليوم ، He^+ ، وايون الليثيوم ، Li^{2+} . هذا ومع تقدم التقنية الطيفية، ثبت ان الخلوط المفردة في طيف الهيدروجين عبارة عن خطين متقاربين ، او ثنائي . ومع ان نظرية بور قد عدلت ، الا ان الحاجة الى معالجة اخرى اصبحت ضرورية وملحة .

الجدول (٣-٣) : التركيب الالكتروني للذرة بالنسبة لبور .

المدار	الاطار	أكبر عدد الكترونات في المدار ($2n^2$)	التجمع في المدارات الفرعية
$1 = n$	K	٢	٢
$2 = n$	L	٨	٦ ، ٢
$3 = n$	M	١٨	١٠ ، ٦ ، ٢
$4 = n$	N	٣٢	١٤ ، ١٠ ، ٦ ، ٢



الشكل (٣ - ١٠) : نماذج بور لذرات الهيدروجين والهيليوم ، والبيريليوم ، والاكسجين ، والنيون ، والصوديوم .

٣ - ٩ الطبيعة الموجية للإلكترونات THE WAVE NATURE OF ELECTRONS

ان الالكترونات في ذرة بور لها انصاف اقطار ثابتة وحالات طاقة محددة تماما . وعلى ضوء اكتشافين في العشرينات من هذا القرن ، تبين انه من المستحيل الجزم بحالة الامر الكائنة في ذرة ما اوجزيء ما . ففي عام ١٩٢٤ ، اقترح لويس دي بروجلي بأن الالكترونات يحتمل ان يكون لها خصائص موجية ، وقبل ذلك به ٢٥ عاما ، ضمن ماكس بلانك بأن الامواج الضوئية لها بعض الطبيعة الدقائقية ،

واعتبر الموجة تيارا من الفوتونات ، أو الكهات . اما دي بروجلي ، فقد اقترح ان يكون العكس صحيحا كذلك : اى ان الدقائق الصغيرة ربما كان لها خصائص موجية . وقد عين طول موجة الالكتران الذي كان يعتبر الى ذلك الحين بخواصه كدقيقة ، وقد توصل الى معادلة بسيطة تربط طول موجة الالكتران بكتلته (ك) وسرعته (س) وهي :

$$ل = \frac{ه}{كس} = \frac{زخم}{كس} = \frac{خ}{كس} \text{ وحيث (ه) عبارة عن ثابت بلانك .}$$

ولقد ثبتت صحة فرضية « دي بروجلي » عندما وجد ان اشعة الالكتران تخضع لظاهرة الحيود ، (diffraction) ، وهذه ظاهرة خاصة بالامواج .

المثال ٣ - ٤: احسب طول الكتران ما يتحرك بسرعة تبلغ نصف سرعة الضوء .
الحل: لحل السؤال ، نحتاج لقيم ، كتلة الالكتران ، ه ، س . تبلغ كتلة الالكتران ٩.١٠٨×١٠^{-٢٨} غم و ثابت بلانك $ه = ٦.٥٨ \times ١٠^{-٢٤}$ (سعر . ثانية) او ٦.٦٣×١٠^{-٢٧} (ايرغ . ثانية) . وتبلغ سرعة الضوء في الفراغ ٢.٩٩٨×١٠^{١٠} سم/ث .

وفي هذا الحل من الانسب استخدام ثابت بلانك بوحدة (ايرغ . ثانية) بدلا من (سعر . ثانية) . فباستخدام معادلة دي بروجلي ، نحسب طول الموجة ل الالكتران :

$$ل = \frac{ه}{كس} = \frac{٦.٦٣ \times ١٠^{-٢٧} \text{ ايرغ . ثانية}}{(٩.١٠٨ \times ١٠^{-٢٨} \text{ غم}) \times (٣ \times ١٠^{١٠} \text{ سم/ث})} = \frac{١٠^{-١٠} \times ٤.٨٣ \text{ ايرغ . ثانية}}{٢٨ \text{ غم . سم/ث}}$$

$$\text{ولان الايرغ} = \frac{١}{٢} \text{ دايين . سم} = \frac{١}{٢} \text{ غم . سم} = \frac{١}{٢} \text{ غم . سم}$$

نجد ان :

$$ل = ٤.٨٣ \times ١٠^{-١٠} \text{ سم} = ٠.٤٨٣ \times ١٠^{-٨} \text{ سم} = ٠.٤٨٣ \times ١٠^{-١٠} \text{ سم}$$

وهذا الالكتران له طول موجة يسوي اشعة جاما .

مبدأ عدم التأكد

Uncertainty principle

اسمهم (فيرنر هيزنبرغ) بمشاركة هامة نوردها في الاسطر التالية . فقد ادت أبحاثه النظرية على التركيب الذري ، الى مبدأ عدم التأكد ، الذي ينص على استحالة تعيين موقع وسرعة الالكترون معا وبدقة . وفي الحقيقة ان هذا المبدأ ينطبق على جميع الاجسام ، الا انه يصبح ذا شأن محسوس فقط عندما تكون الكتلة صغيرة جدا . وهذا لا ينتج عن عدم دقة الجهاز المستخدم في التجربة بل يرجع الى التقييد الاساسي في الطبيعة .

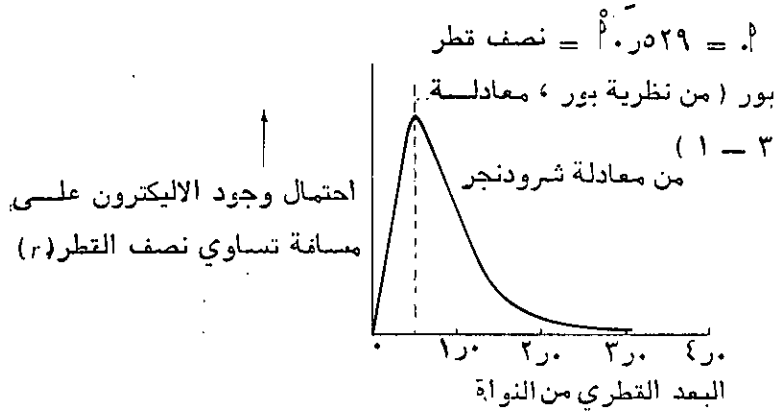
يمكن فهم مبدأ عدم التأكد من المثال التالي . افرض انه طلب منك قياس سمك ورقة بواسطة متر خشبي غير مرقم . طبعي ان النتيجة ستكون خطأ ولا معنى لها . ولكي تكون النتيجة معقولة ، يجب ان تستخدم اداة مدرجة بوحدات تقل عن سمك الورقة . وبالمثل ، لكي نقيس الكترون ما او نعين موقعه ، يجب علينا استخدام متر مدرج بوحدات تقل عن ابعاد الالكترون . ولكي نشعر بالكترون ما ، يمكننا استخدام الضوء او الاشعة الكهرومغناطيسية لتؤثر به ، ويجب ان تكون طول موجة الضوء اصغر من ابعاد الالكترون ، لكن مثل هذا الضوء يكون له طاقة عالية جدا وان فوتوناته ستغير من طاقة الالكترونات عندما تصطدم بها . وبهذا يمكننا حساب موقع التصادم ، لكن بعد التصادم ستكون معرفتنا لطاقة وسرعة الالكترون ضئيلة جدا .

ان تعيين موقع الكترون ما بواسطة تفاعله مع الفوتونات يشبه الى حد ما قياسنا طول غرفة ما بواسطة جرافة . فائشاء سياطنا للجرافة عبر الغرفة، يمكننا ان نرى ان ابعاد الغرفة هي ٣ جرافة طولا و ٢ جرافة عرضا . ولكن بعد الانتهاء من القياس من يدري ما ستكون عليه حالة الغرفة (اوطاقة الالكترون)؟ على ضوء فرضية دي بروجلي ومبدأ هيزنبرغ في عدم التأكد ، فـ فرض ايرفن شرودنجر (١٩٢٧) معادلة موجيه لوصف سلوك الالكترون :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

ان معادلة شرودنجر معقدة وهي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية ويصعب حلها ، وقد استخدمت لتبين المظاهر الكيفية الهامة فقط وفي المعادلة ψ (بساي) ، تدعى الدالة الموجية، ويمكن اعتبارها بمثابة ، سعة موجة الالكترون m كتلة الاكترون . فمعادلة شرودنجر تصفي على الالكترون الطبيعة الموجية

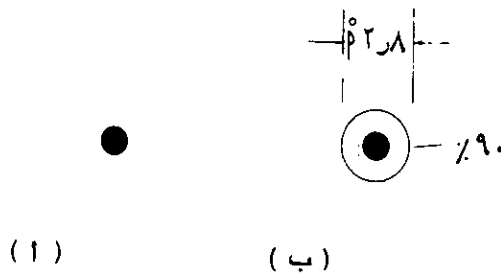
والدقيقة معا ، فهي تحتوي على الكتلة وطول الموجة المناسب لها وذلك تمشيا مع الحقائق العملية .



المشكل (٣ - ١١) : الاليكترون في ذرة الهيدروجين يمكن أن يكون على أبعاد مختلفة من النواة .

وباستخدام نظرية بور ، المعادلة (٣-١) ، يمكننا تعيين نصف قطر الاليكترون بدقة في أي مدار لذرة الهيدروجين . وتبعاً لذلك تكون أنصاف اقطار المدارات ، الأول ، الثاني والثالث p_1 ، p_2 ، p_3 بالترتيب ، ولا تأخذ أي مسافات أخرى . كما نجد من معادلة شرودنجر أن الموقع الأكثر احتمالاً للاليكترون في ذرة الهيدروجين غير المهيجة يكون على مسافة نصف قطرية p_1 ، أو $0.529 p_1$ من النواة ، كما وأن هناك احتمالاً لوجوده على مسافات أخرى (الشكل ٣ - ١١) . وفي ضوء مبدأ عدم التأكد ، يجب أن نكتفي بنظرية ما تسمح لنا بحساب الموقع المحتمل للاليكترونات في الذرات . وبذلك تكون أحسن النماذج الذرية ، هي معادلات رياضية مجردة تصف الخواص الذرية والسلوك ضمن الحد النظري لمبدأ عدم التأكد . أما نموذج بور للذرة فهو محدود للغاية . ولتوضيح الصورة الموجبة - الميكانيكية للاليكترون في ذرة ما ، دعنا نجري تجربة خيالية (مستحيلة) للحالة الأدنى لذرة الهيدروجين . « نأخذ صورة » لذرة مفردة آلاف المرات على نفس اللوح الفوتوغرافي لنحصل على عدة مواقع عرض متكررة . تظهر النتيجة الفرضية في الشكل (٣ - ١٢) حيث تظهر النقاط التي تمثل الاليكترون على شكل سحابة كروية متماثلة ، أو كثافة اليكترونية حول النواة . نلاحظ أنه لا يوجد نصف قطر ولا إطار للذرة . وللسهولة ، تخيل الكيميائيون

اسطحا وهمية تكون عليها الكثافة الالكترونية ثابتة حول النواة ، ومن ثم صرنا نتكلم عن اشكال هذه الاسطح الوهمية . فبالنسبة للالكترون في الحالة — الادنى لذرة الهيدروجين (ground-state) ، تكون الاسطح ذات الكثافة الالكترونية الثابتة كروية ومتماثلة حول النواة . ففي الشكل (٣-١٢ ب) نرى سطحا ذا كثافة — ثابتة، واحتمال وجود الالكترون بداخله يبلغ ٩٠ بالمئة . ويبلغ قطر هذه الكرة الخيالية حوالي ٢٨٨ $\text{\AA}$. وعندما يمتص الالكترون في ذرة الهيدروجين — طاقة ، يرتفع الى حالات قد تأخذ فيها سحابة الالكترون شكلا مختلفا .



الشكل (٣-١٢) : الالكترون في المدار ($1s$) للهيدروجين .

٣ — ١٠ اعداد الكم QUANTUM NUMBERS

ان الحل الرياضي لمعادلة شرودنجر للالكترونات في الذرات لا يمكن ابرازه في هذا المستوى التحضيري ، لكن يمكن الاستفادة من نتائج الحل القيمه خاصة عندما ندرس الرابطة الكيميائية والشكل الجزيئي . فباستخدامنا للصورة الموجية — الميكانيكية للالكترونات في الذرات ، يمكننا ان نبدأ في استيعاب علاقة الالكترونات في تكوين الروابط بين الذرات . وكذلك ، من شكل سحابة الالكترون، الناتجة من معادلة شرودنجر ، يمكننا التنبؤ بشكل الجزيء ، اي ترتيب الذرات في الجزيئات وزوايا الربط . وسوف نركز على ذرة الهيدروجين بشيء — من التفصيل ، لكونها أبسط حالة وتشكل أسس فهمنا للمعالجة الموجية — الميكانيكية لجميع الذرات الاخرى .

تتضمن نظرية بور استخدام عدد الكم او العدد الصحيح n ، الذي يسمى المدار ، او الاطار او مستوى الطاقة . ويتم تعيين الطاقة ونصف القطر لمدار الالكترون بدقة في نظرية بور اذا كانت قيمة عدد الكم n معروفة .

ويتضح ذلك من المعادلتين (٣-١) و (٣-٢) حيث يكون فيهما المتغير الوحيد n . أما حل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين فإنه يتطلب تقديم ثلاثة أعدادكم ، وهذه أعداد صحيحة تتعلق بطاقة وموقع الإلكترون المحتمل وشكل سحابة الإلكترون . ويجب تعيين عدد كم رابع آخر للإلكترون لأن أعداد الكم الثلاثة الناتجة نظريا من حل معادلة شرودنجر لا تكفي لتفسير جميع الخواص المشاهدة للإلكترونات في الذرات . لذا تم ادخال عدد الكم الرابع ليسد هذا النقص ، وسمي عدد الكم المغزلي لأن الإلكترون يمكن تصوّره كما لو كان يغزل حول محوره اثناء تحركه حول النواة ، كما يبدو انه يغزل في واحد من اتجاهين ويوضح عدد الكم الرابع اتجاه المغزل .

٣ - ١١ أعداد الكم والأفلاك الذرية QUANTUM NUMBERS AND ATOMIC ORBITALS

عندما يتم حل معادلة شرودنجر بالنسبة لذرة الهيدروجين ، نجد ان طاقة الإلكترون المداري المنفرد تتعين فقط بعدد الكم الرئيسي n . وفي الحقيقة ، ان الطاقة التي تعينها معادلة شرودنجر تساوي الطاقة التي تعين بنظرية بور لذرة الهيدروجين .

$$\epsilon_{\text{Schrödinger}} = \epsilon_{\text{Bohr}} = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2} \quad (3-3)$$

حيث Z هي الشحنة على النواة . وفي حالة الهيدروجين $1 = +$ ، لذا لا تظهر في المعادلة (٣-٢) . ويدعى عدد الكم n كذلك مستوى طاقة الإلكترون ، وكلما ارتفع مستوى الطاقة ، كلما ارتفعت طاقة الإلكترون . ويمكن أن يعطي للمعد الكم الرئيسي أية قيمة صحيحة موجبة . فغزيمته الدنيا ١ ، ولذا فإن $n = 1$ في مستوى الطاقة الاول ، وهذا يماثل الاطار K في ذرة بور . ويحل عدد الكم الرئيسي محل الاحرف الكبيرة المخصصة للأطرف في وصف بور ، ويكون اعلى عدد للإلكترونات يمكن ان يشغل أى مستوى طاقته n مساويا $2n^2$. لذا يكون اقصى عدد للإلكترونات في مستوى الطاقة الاول هو ٢ ، وفي الثاني ٨ ، وهكذا ، تماما كما استنتج بور (انظر الجدول ٣ - ٣) .

ويعين عدد (كم) الزخم -الزاوي Angular momentum quantum number (l) الزخم الزاوي للإلكترون . واهم من ذلك انه يعين شكل سحابة الإلكترون ،

وبوجود عدد الكم الرئيسي ، يعين l معدل المسافة $\bar{r}$ بين الالكترون والنواة على النحو التالي :

$$\bar{r} = \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (3-4)$$

وبما ان $\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \text{ Å}$ نصف شطر بور $\cdot$ $= 0.529 \text{ Å}$ ، يمكن

كتابة المعادلة على النحو :

$$\bar{r} = \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} 0.529 \text{ Å}$$

حيث n ، l = اعدادكم

Z = العدد الذري = الشحنة على النواة

m = كتلة الالكترون

e = شحنة الالكترون

Å = انجستروم 10^{-10} m

نذكر أننا لا نتمكن من معرفة المسافة التي تفصل الالكترون عن النواة بدقة

إذا كنا في نفس الوقت نعرف قيمة الطاقة بدقة . وتعطينا المعادلة (3-3) قيمة الطاقة بدقة . وطبقاً لمبدأ عدم التأكد ، لن نتمكن أيضاً من تعيين موقع الالكترون بدقة ، لذا لن نتمكن من حساب المسافة التي تفصل الالكترون عن النواة بدقة ، لكن يمكننا حساب معدل المسافة الفاصلة .

يمكن أن يأخذ عدد «كم» الزخم الزاوي l ، أي قيمة صحيحة من صفر الى $(n-1)$. ففي مستوى الطاقة الاول ، l تساوي صفراً ، لأن أعلى قيمة لها تساوي $n-1 = 1-1 = 0$ صفراً ، وفي مستوى الطاقة الثاني تكون أعلى قيمة لعدد الكم l هي 1 لأن $n-1 = 1-1 = 0$ ، لذا يمكن أن تكون قيم l في مستوى الطاقة الثاني صفراً ، 1 .

مثال 3-5: احسب معدل المسافة الفاصلة بين نواة الهيدروجين والالكترون في مستوى الطاقة الاول .

الحل: في مستوى الطاقة الاول $n = 1$ ، $l = 0$ صفراً . ان شحنة النواة تساوي $+1$ ، صفراً ، $n = 1$ ، $Z = +1$. فالتعويض في المعادلة (3-4) ينتج :

$$\bar{r} = \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

$$= \frac{1^2}{1} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{0(0+1)}{1^2} \right] \right\} \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

لكن $\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \text{نصف قطر بور } \overset{\circ}{\text{A}} = 0.529 \overset{\circ}{\text{A}}$ ، لذا يكون

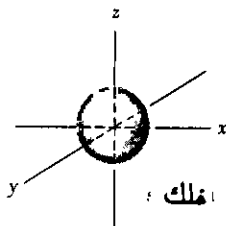
$$\overset{\circ}{\text{A}} 0.793 = (\overset{\circ}{\text{A}} 0.529) \frac{3}{2} = \frac{3}{2} \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \bar{r}$$

ويبلغ معدل المسافة الفاصلة في مستوى الطاقة الاول ٥ مرة أكبر من نصف قطر بور ، ولا يمكن اعتبار الالكترون ثابتا على مسافة ٥ $\overset{\circ}{\text{A}}$ ، لذا ربما يكون الالكترون في لحظة ما على مسافة اقرب او أبعد من النواة ، ولكن معدل المسافة هو ٥ $\overset{\circ}{\text{A}}$. ويجب ان لا تخلط بين المسافة الفاصلة والمسافة الاكثر احتمالا ، فكما درسنا سابقا ، فان المسافة الاكثر احتمالا للالكترون عن النواة تساوي تماما نصف قطر بور .

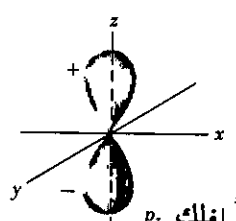
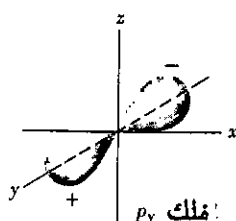
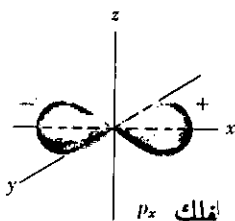
وفي الوصف الميكانيكي الكمي للالكترونات في الذرات نشير الى الفلك الذي يستقر فيه الالكترون . ان لفظ المدار الذي استخدم في بحث نظرية بور ، يتضمن الحركة في مسار دائري او كروي ، لكن لفظة فلك لا تتضمن هذا المفهوم . ويعين الفلك بواسطة قيمة l : فعندما تكون $l = 0$ ، يكون الالكترون في فلك s . وفي هذه الحالة يعتمد احتمال وجود الالكترون فقط على عامل البعد عن النواة ، وتكون اسطح كثافة الالكترون الثابتة وسحابة الالكترون الذي يدور في فلك (s) ، كروية ومتماثلة حول النواة (انظر الشكل ٣-٣) . ففي مستوى الطاقة الاولى ، عندما تكون قيمة $l = 0$ ، يكون النوع الوحيد للفلك هو فلك s ، ويسمى الفلك s لمستوى الطاقة الاول فلك (s) دلالة على ان $l = 0$ ، $1 = n$.

وفي مستوى الطاقة الثاني ، يمكن ان تكون قيمة l صفرا ، او ١ ، فاذا كانت قيمة $l = 0$ ، يكون الفلك $2s$ ، اي ان $n = 2$ و $l = 0$ ، ويكون الفلك كرويا ومتماثلا حول النواة . وعندما تكون $l = 1$ ، يقال ان الالكترون في فلك p ، وهناك ثلاثة أفلاك p في كل مستوى أعلى من الاول . ويدعى الفلك p لمستوى الطاقة الثاني الفلك $2p$ ، ويعني ان $n = 2$ ، $l = 1$ ، وفي هذه الافلاك ، تشغل اسطح كثافة الالكترون الثابتة حجوما على طرفي النواة ،

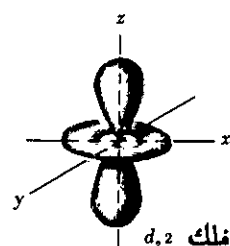
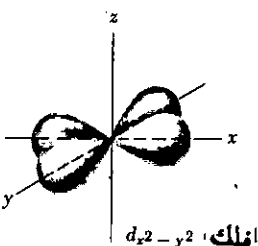
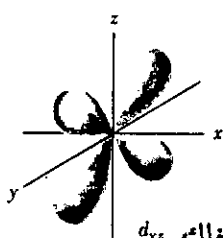
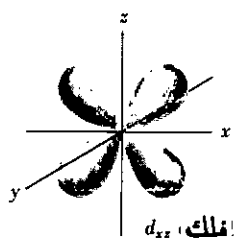
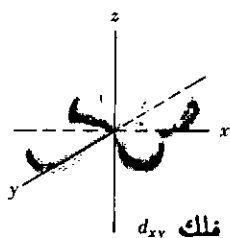
وتشبه سحب الالكترون لافلاك p الشكل 8 . ويبين الشكل (٣-١٣ ب) افلاك p الثلاثة لمستوى الطاقة الثاني . لاحظ ان هذه السحب تقع في اتجاهات المحاور ، x ، y ، z ، وتكون متعامدة بعضها على بعض .



افلاك 1s (ب)



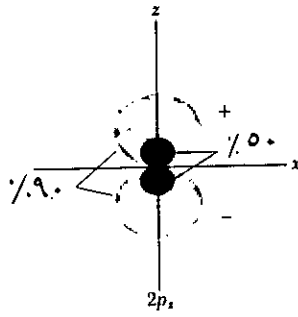
افلاك 2p (ب)



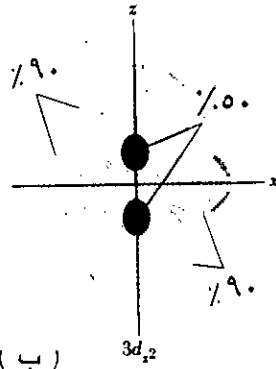
افلاك 3d (ج)

الشكل (٣-١٣) : اسطح كثافة الكترونية ثابتة .

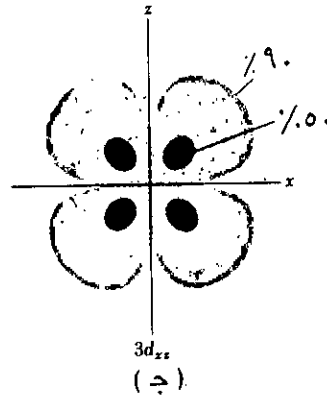
ويبين الشكل (٣-١٤ ب) مقطعا عرضيا لسحابة الالكترون في الفلاك $2p_z$ ، وتمثل خطوط كثافة الالكترون الثابتة تلك الاسطح التي تحتوي على



(١)



(ب)



(ج)

الشكل (٢ - ١٤) : مقاطع عرضية للكثافات الاليكترونية في افلاك $3d - 2p$

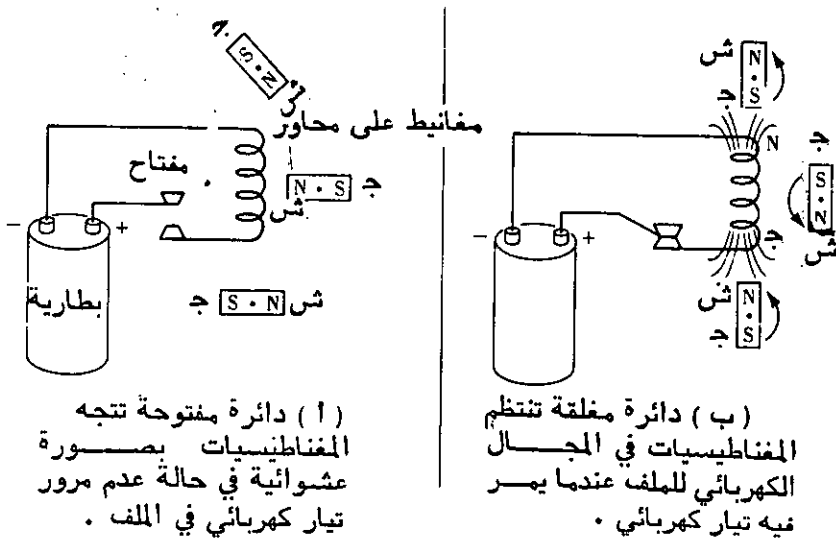
٥٠ بالمئة و ٩٠ بالمئة من سحابة الاليكترون .

وفي مستوى الطاقة الثالث ، $n = 3$ ، تكون أعلى قيمة لعدد الكم l هي ٢ ، ومن ثم ، ففي حال $n = 3$ ، يمكن ان تكون $l = 0$ ، وتعطي الفلك $3s$ ، $l = 1$ ، وتعطي افلاك $3p$ ، $l = 2$ ، وعندما تكون $l = 2$ ، يدعى الفلك d ، وهناك خمسة من هذه الافلاك في جميع مستويات الطاقة فوق الثاني . ويبين الشكل (٣-١٣ ج) اشكالا ثلاثية الابعاد لسحب الكترون افلاك d في مستوى الطاقة الثالث . وتشبه أربعة من سحب افلاك (d) الخمسة ، اربع اوراق برسيم مرسومة بابعاد ثلاثة ، ويمثل الخامس سحابة $2p_z$ مع كعكة مستديرة حول المنتصف . ويبين الشكل (٣ - ١٤ ب) مقطعين عرضيين لسطحي كثافة الكترون ثابتة لاثنين من هذه الافلاك .

وعندما تكون $l = 3$ ، نتحدث عن افلاك f . وهناك سبعة افلاك f في جميع مستويات الطاقة فوق $n = 3$. ان سحابة الكترون فلك $4f$ معقدة الشكل كثيرا ولن تبين هنا . ولكن افلاك $4f$ مهمة لانها تساعدنا في فهم خواص

عناصر الارض النادرة (اللانثانيدات lanthanides)

ويميز عدد الكم المغناطيسي m اتجاه سحابة الإلكترون في المجال المغناطيسي . ولكي نفهم لماذا يجب ان تتجه سحابة الإلكترون في المجال المغناطيسي ، نذكر ان اي شحنة متحركة مثل الإلكترون في الذرة ، يكون لها مجال مغناطيسي عمودي على اتجاه حركتها ، وهذا هو اساس علم المغناطيسيات الكهربائية . فحينما يجري تيار كهربائي في ملف سلكي يتولد عنه مجال كهربائي ، ونتيجة لذلك يحدث الملف انحرافا في مغناطيس مجاور ، او يمكن ان ينحرف هو بتأثير مغناطيس ما ، كما هو مبين في الشكل (٣-١٥) .



الشكل (٣ - ١٥) : تأثير المجال المغناطيسي على توجيه المغناطيسيات .
وحركة الإلكترونات تجعلها تشبه المغناطيسيات ، لذا فهي تتأثر بالمجالات

ولان الإلكترون شحنة متحركة ، لذا تتأثر حركته وكذلك سحابة الإلكترون بالمجال المغناطيسي . ويمكننا تصور ان المجال المغناطيسي يجعل سحابة الإلكترون تأخذ اتجاهات جديدة في الفراغ ، وبسبب طبيعة الإلكترون في الذرة فان السحابة تأخذ اتجاهات ثابتة ومحددة ، وهذه الاتجاهات هي فقط التي تكون مناسبة ، وهذه تتفق مع القيم المختلفة المتاحة لعدد الكم المغناطيسي m ، التي يمكن ان تأخذ جميع القيم الصحيحة في المدى من $-l$ عبر الصفر والى $+l$.
فعندما يكون $n = 1$ ، $l = 1$ ، $m = 0$ ، تأخذ m القيمة ٠ ، ويكون عدد القيم

المختلفة لعدد الكم m هي $1 + 1$ ، ويسمى التعددية *multiplicity* ويساوي عدد الافلاك لقيمة معينة ل (l) في أي مستوى طاقة . ويمكننا الآن فهم لماذا يكون فقط فلك واحد ل (s) ، وثلاثة افلاك ل (p) ، وخمسة افلاك ل (d) وسبعة افلاك ل (f) ، في مستوى طاقة معين . فعندما تكون $l = 0$ ، $m = 0$ ، و $1 + 1 = 1$ ، فهناك فقط فلك s واحد ، وعندما تكون $l = 1$ ، يمكن أن نأخذ m القيم -1 ، 0 ، 1 ، فهناك افلام p ، وعندما تكون $l = 2$ ، يمكن أن نأخذ m القيم -2 ، -1 ، 0 ، 1 ، 2 ، فهناك إذن خمسة افلاك .

مبدأ الاستثناء لباولي Pauli exclusion principle

قبل البدء في بحث عدد الكم الرابع ، يجب أن نقدم مبدأ الاستثناء لباولي ، وينص على : أن أي الكترونيين في ذرة ما ، لا يمكن أن يكون لهما نفس المجموعة من اعداد الكم الاربعة . وهذا المبدأ لم يتوصل اليه نظريا ، لكنه اكتشف عمليا ، وهو مقبول بالتأكيد ، لانه في حال وجود الكترونيين مختلفين في ذرة ما ، فانهما يجب ان يختلفا في بعض المظاهر التي يمكن وصفها .

ونتيجة الفحص الدقيق ، نجد ان الخط « المنفرد » لطيف الهيدروجين هو في الحقيقة خط مزدوج او ثنائي doublet من خطين متلاصقين . وبالإضافة الى ذلك ، عندما يمر شعاع الكتروني عبر مجال مغناطيسي قوي ، فانه ينقسم الى شعاعين . ويمكن تفسير هذه المظاهر التي لا ترتبط في الظاهر بعضها ببعض اذا تخيلنا ان سحابة الالكتران يمكن ان تدور حول محور بنفس الطريقة التي تدور فيها الارض حول محورها كلما تحركت في مسارها حول الشمس . وبما ان الشحنات المتحركة تولد مجالات مغناطيسية ، لذا يولد الالكتران الذي يدور حول محور ما مجالا مغناطيسيا . وحيث ان شعاع الالكترونات ينقسم الى شعاعين ، لذا يجب استنتاج انه اذا كانت الالكترونات تغزل ، يمكنها ان تغزل فقط في واحد من اتجاهين . ان مفهوم الالكتران المغزل هو مفهوم مناسب يفسر مشاهداتنا ، لكن لا يقوم دليل مباشر على ان الالكتران حقيقة يغزل .

وبيعين عدد الكم المغزلي s اتجاه المغزل . ويمكن أن يكون فقط $+\frac{1}{2}$ او $-\frac{1}{2}$. وعندما يكون $n = 1$ ، $l = 0$ ، يمكن ان يأخذ s القيمتين $+\frac{1}{2}$ ، لذلك ، فانه في مستوى الطاقة الاول ، اي عندما يكون $n = 1$ ، نأخذ قيمة واحدة هي $l = 0$) وتأخذ m قيمة واحدة $(m = 0)$. وهناك قيمتان محتملتان ل s : $+\frac{1}{2}$ ، وهناك فلك واحد يمكن ان يميز باعداد الكم الثلاثة

$n = 1 ; l = 0 ; m = 0$ ، ويمكن أن يشغله الكترونان لها مغزلان متعاكسان . لذا يمكن إعادة صياغة مبدأ الاستثناء لباولي كالتالي : يمكن أن يشغل الفلك الواحد الكترونان ذوا مغزلين متعاكسين . فوصف عدد الكم

للإلكترونين في ذرة الهيليوم هو : $n \quad l \quad m \quad s$			
1	0	0	$-\frac{1}{2}$
1	0	0	$+\frac{1}{2}$

أو بصورة مختصرة $1s^2 \text{He}$ يعني أن في الفلك $1s$ ، الكترونين ذوي مغزلين متعاكسين أو مغزلين مزدوجين . لاحظ أن مستوى الطاقة الأول يملأه فقط الكترونان ، وهذا يتمشى مع القاعدة التي تقول أن أقصى عدد للإلكترونات في مستوى طاقة هو معين هو $2n^2$

٣ - ١٢ الذرات عديدة الإلكترونات MULTIELECTRON ATOMS

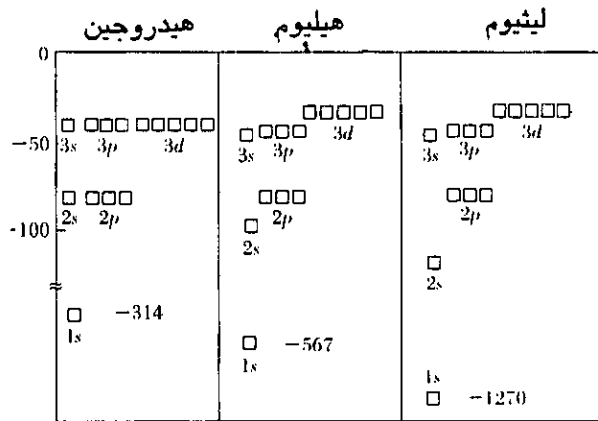
يفترض أن تستقر الإلكترونات في الذرات عديدة الإلكترونات في أفلاك شبيهة بأفلاك الهيدروجين ، وتكون الدوال الموجية للذرات عديدة الإلكترونات عبارة عن دوال موجية . معدلة للهيدروجين . ويعين الإلكترون بأربعة أعداد كم n ، l ، m و s ، وتعين أعداد الكم هذه الدالة الموجية للإلكترون وطاقته تماما كما في ذرة الهيدروجين . وتعين طاقة الإلكترون في الذرات عديدة الإلكترونات بواسطة قيمتي n ، l ، وذلك على عكس الذرة وحيدة الإلكترون ، حيث تعين طاقة الإلكترون فيها بواسطة قيمة n فقط ، كما يبين في المعادلة (٣-٣) . وفي الشكل (٣-١٦) تجد مقارنة لطاقات الأفلاك للهيدروجين ، والهيليوم والليثيوم ، حيث يتضح أن اعتماد الطاقة على «عدد كم الزخم الزاوي» يزداد ، كلما زاد العدد الذري .

أن تعيين أعداد الكم الأربعة لكل إلكترون في ذرة ما ، يعادل تعيين التركيب الإلكتروني في الذرة . قبل أن تدرس تعيين أعداد الكم للإلكترونات في الذرات ، يجب أن نأخذ في الاعتبار مبدأ أوفباو * *Aufbau principle* الذي ينص على أنه عند تعيين التركيب الإلكتروني للحالة الأدنى (الحالة غير المهيجة) لذرة ما ، يمكننا أن نتخيل كما لو كانت الإلكترونات جميعها قد نزعَت عن النواة ثم صارت

* الاسم مشتق من الألمانية بمعنى الإنشاء أو البناء .

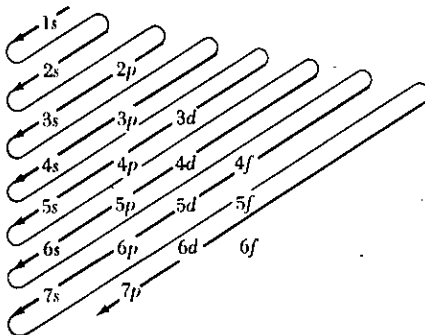
تعدّ واحدا تلو الآخر حسب الافلاك المتاحة ، حيث تملأ افلاك الطاقة الادنى
 اولا . والشكل (٣ - ١٧) عبارة عن رسم تخطيطي يساعد في تذكر الترتيب
 المتبع عند ملء الالكترونات للافلاك المتاحة في الذرات عدا ذرة الهيدروجين . ان
 الترتيب المأخوذ من الرسم التخطيطي هو $1s, 2s, 2p, 3s, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s$. الخ .
 ومع أن هذا الترتيب يفشل احيانا ، الا انه عموما مقبول .

الطاقة بالكيلو كالوري



الشكل (٣ - ١٦) : الطاقات في الذرات المتعددة الاليكترونات تعتمد

على n و l .



الشكل (٣ - ١٧) : ترتيب

طاقات الافلاك في الذرات

المتعددة الاليكترونات .

المثال ٢ - ٦

اكتب التركيب الالكتروني لليثيوم ، العدد الذري = ٣ .

الحل :

لاول الكترونيين نفس اعداد الكم التي لالكتروني الهيليوم المبينين سابقا . والثالث يذهب الى $2s$ ($n=2, l=0, m=0, s=+\frac{1}{2}$)

حيث تم اختيار $s = -$ ليمثل القيمة الأدنى لعدد الكم المغزلي . ويكون

التركيب الالكتروني لليثيوم هو $1s^2, 2s^1$.

ان طاقة الفلك $2s$ اقل من طاقة الفلك $2p$ ، ويكون الترتيب التصاعدي للطاقة الفلكية ضمن أي مستوى طاقة هو $s, p, d, f, \dots$ (او $1, 2, 3, 4, \dots$) للذرات عديدة الالكترونات .

المثال ٣ - ٧

اكتب التركيب الالكتروني للكربون ، $z = 6$.

الحل :

في هذه الحالة ، تملأ الالكترونات الاربعة فلكي $2l$ و $2s$ ، وهناك الكترونان زيادة مهيان لافلاك $2p$ التي تلي في الطاقة ، لكن يوجد ثلاثة افلاك p متكافئة . فهل نضع الالكترونين في نفس الفلك p ، ام نوزعهما في فلكين منفصلين ؟ في حالة الطاقة الادنى تكون الكترونات p في افلاك منفصلة كما هو موضح بقاعدة هوند (Hund's rule) التي تقول : **تملأ الالكترونات الى عديم الازدواج ، أو أن تكون مفازلها متوازية ، أو أن يكون لها نفس عدد الكم المغزلي .**

وهذا منطقي لان الالكترونات متشابهة في شحنتها وتتنافر مع بعضها ، فلو وجد الكترونان في فلك واحد ، لكان التنافر كبيرا ، لذا تميل الالكترونات لشغل افلاك مختلفة لتبقى متباعدة ما أمكن . وبسبب التنافر ، فان الازدواج ، او اشغال نفس الفلك ، يحتاج لطاقة ، ومن ثم يكون الوصف الالكتروني للكربون كمايلي :

$${}_6C \ 1s(\uparrow, \downarrow), 2s(\uparrow, \downarrow), 2p_x(\uparrow, -), 2p_y(\uparrow, -), 2p_z(-, -)$$

حيث يمثل كل سهم الكترونا واحدا . وعندما يتجه السهم للاعلى ، يكون

$= -$ اصطلاحا ، وعندما يتجه للأسفل ، يكون $s = +$ ، لذا يمكننا

الكتابة على الصورة

$${}_6C, 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0 \quad \text{or} \quad {}_6C \ 1s^2, 2s^2, 2p^2$$

يكون فلكا $(2p_y, 2p_x)$ نصف مملوءين بينما يكون فلك p $(2p_z)$ فارغا .

توضح الاحرف السفلية على p دلالة على أن أفلاك p الثلاثة متعامدة ، أي أنها تتجه نحو المحاور x و y و z . ان هذه الاوصاف الالكترونية الثلاثة للكربون متكافئة ، فالاول يبين المعلومات بجلاء كبير ، والثاني أكثر وضوحا من الاخير ، وعلى أي حال فان ايا من هذه الاوصاف يتضمن الوصفين الآخرين .

المثال (٣ - ٨) :

اكتب مجموعة اعداد الكم الاربعة لكل الكترون في ذرة النيون $Z = 10$ ، حسب الترتيب الذي تملأ به الالكترونات الافلاك .

الحل :

من الشكل (٣ - ١٧) ، يتضح أن الالكترونات الاربعة الاولى ستملأ تماما أفلاك $1s$ و $2s$. وتذهب الالكترونات الثلاثة التالية الى افلاك $2p$ ، وحسب قاعدة هوند سيكون لها نفس عدد الكم المغزلي . وبما أن الالكترونات الثلاثة تذهب الى افلاك $2p$ ، فان $n = 2$ ، $l = 1$ لجميعها ، وكذلك ، بما أن لها نفس عدد الكم المغزلي فـ $m_s = -\frac{1}{2}$ لجميعها . لذا تكون اعداد الكم n ، l ، s للالكترونات الخامس والسادس والسابع متشابهة .

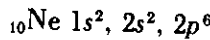
الالكترون	n	l	m	s
الخامس	٢	١	١	$-\frac{1}{2}$
السادس	٢	١	٠	$-\frac{1}{2}$
السابع	٢	١	-١	$-\frac{1}{2}$

وحسب مبدأ الاستثناء لباولي ، لا يمكن أن يكون لالكترونين في ذرة واحدة نفس مجموعة اعداد الكم الاربعة ، لذا يجب أن يكون لعدد الكم المتبقي الوحيد قيم مختلفة عن هذه الالكترونات الثلاثة . وتكون قيم $-\frac{1}{2}$ ، $+\frac{1}{2}$ للالكترونات الخامس والسادس والسابع على الترتيب . أما الالكترونات الثلاثة الباقية ٨ و

الترتيب الذي تتبعه
الالكترونات في ملء
الافلاك المتاحة

الافلاك المتاحة	s	m	l	n	الافلاك
١	$\frac{1}{2} -$	٠	٠	١	1s
٢	$\frac{1}{2} +$	٠	٠	١	
٣	$\frac{1}{2} -$	٠	٠	٢	2s
٤	$\frac{1}{2} +$	٠	٠	٢	
٥	$\frac{1}{2} -$	١ -	١	٢	2p _x
٨	$\frac{1}{2} +$	١ -	١	٢	
٦	$\frac{1}{2} -$	٠	١	٢	2p _y
٩	$\frac{1}{2} +$	٠	١	٢	
٧	$\frac{1}{2} -$	١ +	١	٢	
١٠	$\frac{1}{2} +$	١ +	١	٢	

٩ و ١٠ فتزدوج مع الالكترونات الخامس والسادس والسابع ، وتكون قيمة S لها + $\frac{1}{2}$. وفيما يلي ترتيب الوصف الالكتروني الكامل للالكترونات العشرة في النيون . يذهب الالكترونان الخامس والثامن الى الفلك 2p_x . ويذهب الالكترونان السادس والتاسع الى 2p_y ، ويذهب السابع والعاشر الى 2p_z . لاحظ انه اصطلح على اعتبار $-\frac{1}{2}$ القيمة ذات الطاقة الاقل . ويكون التركيب الالكتروني للنيون تبعا لما جاء اعلاه كما يلي :



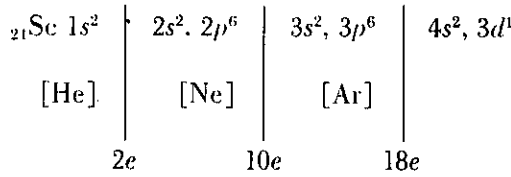
المثال (٣ - ٩) :

اكتب التركيب الالكتروني للسكانديوم ، $Z = ٢١$

الحل :

يكون للالكترونات العشرة الاولى نفس التركيب الالكتروني للنيون . وتملا الالكترونات الثمانية التالية افلاك 3s ، 3d . وحسب ما جاء في الشكل ٣ - ١٧ ، فان الفلك الذي سيملا بعد ذلك هو 4s ، أي ان الالكترونين التاليين يذهبان الى 4s ، اما الالكترون الباقي فسيذهب الى واحد من افلاك

3 d . ويكون التركيب الالكتروني للسكانديوم كما يلي



وتعتمد الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر على التركيب الالكتروني للذرات . اما مواقع العناصر في المجموعات والدورات للترتيب الدوري فسيشرح في الفصل التالي ، وهذا الترتيب للعناصر يفهم فقط على ضوء التركيب الالكتروني .

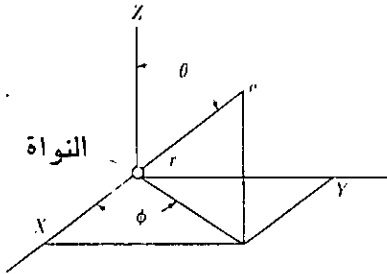
٣ - ١٣ الشكل الرياضي للدوال الموجية لذرة الهيدروجين

ان حل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين ينتج عنه دالة تحتوي على اعداد الكم n, l, m كمعاملات . ومن هذه الدالة يمكن ايجاد الدوال الموجية للفلك l بالتعويض بقيم معينة لاعداد الكم . فمثلا، بالتعويض $n = 1, l = 0, m = 0$ نحصل على الدالة الموجية للفلك $1s$ ، ويرمز لها $\psi(1s)$. ويبين الجدول (٣-٤) هذه الدالة الموجية مع الدوال الموجية لافلاك $2s$ و $2p$ ، حيث تبدو الدوال بالاحداثيات القطبية وتمثل النواة المركز ويعين موقع الالكترونيون بدلالة بعده عن النواة r والزائيتين θ و ϕ اللتين تظهران في الشكل المجاور للجدول . ويمثل الرمز ρ في الدوال الموجية نصف قطر بور وهو $0.529 \text{ \AA}$ ، وتمثل Z العدد الذري . وبالنسبة للهيدروجين $Z = 1$ ، ويمكن استخدام هذه الدوال الموجية للأنظمة ذات الالكترونون الواحد مثل $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}$. الخ . لكن في هذه الحالات Z لا تساوي الوحدة .

ان احتمال وجود الالكترونون في نقطة ما ضمن الذرة يتناسب مع مربع الدالة الموجية للفلك عند تلك النقطة . ففي الحالة الثابتة ، يكون الالكترونون المنفرد لذرة الهيدروجين في فلك $1s$. ويعتمد احتمال وجود الكترون ما عند نقطة (r, θ, ϕ) على قيمة $\psi^2(1s)$ عند النقطة (r, θ, ϕ) ومن التمكن في الدالة $\psi(1s)$ في الجدول (٣-٤) ، يتبين انها لا تعتمد على الزوايا ، اي لا تظهر θ و ϕ في الدالة . وهذا يدل على أن مربع الدالة الموجية للفلك $1s, \psi^2(1s)$ ، وهو احتمال وجود الالكترونون عند نقطة ما في فلك $1s$ ،

الجدول (٣ - ٤) : الدوال الموجية لذرة الهيدروجين .

ψ	فلك	m	l	n
$\psi(1s) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	1s	٠	٠	١
$\psi(2s) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	2s	٠	٠	٢
$\psi(2p_x) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \phi$	2p _x or 2p _y	1 ±	١	٢
$\psi(2p_y) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \phi$		٠	١	٢
$\psi(2p_z) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$	2p _z			

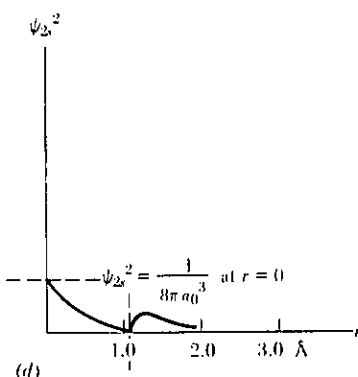
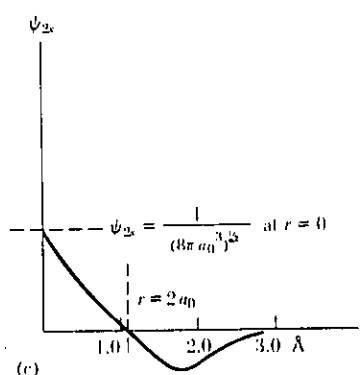
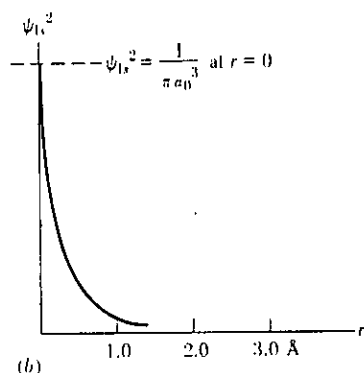
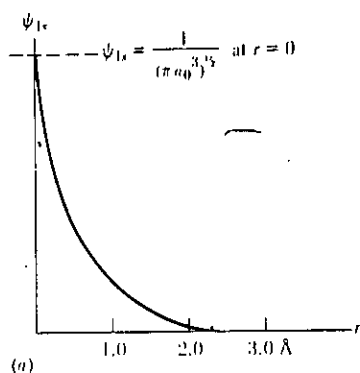


$$0 < \theta < 180^\circ$$

$$0 < \phi < 360^\circ$$

يعتمد فقط على المسافة التي تفصل الإلكترون عن النواة . وبعبارة أخرى ، يكون الفلك 1s كروياً تماماً ، أي أن سحابة الإلكترون كروية والنواة في مركزها . وبين شكل (٣ - ١٨) العلاقة بين $\psi(1s)$ و r ، وبين الشكل (٣ - ١٨ ب) العلاقة بين $\psi^2(1s)$ و r ، فكلما ازداد r تنقص ψ^2 عن قيمتها القصوى ، $\frac{1}{3\pi a_0^3}$ ، عند $r = 0$ ، وتقترب الصفر بالتدريج كمحور اقتراب . $\psi^2(1s) \rightarrow 0$ عندما $r \rightarrow \infty$. وتبين المعادلة الرياضية التي تصف فلک 1s أن $\psi(1s)$ ، ومن ثم $\psi^2(2s)$ ، تساويان صفراً عندما $r = \infty$ ، لكن من الناحية العملية يكون كل من $\psi(1s)$ و $\psi^2(1s)$ مساوياً للصفر عندما يكون $r > 4 a_0$. ويكون احتمال وجود الكترون ما في فلک 1s على مسافات أكبر من $4 a_0$ احتمالاً تافهاً (انظر السؤال ٣-١٧) .

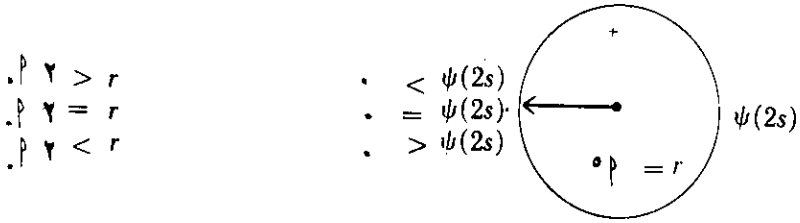
كذلك لا تظهر الدالة الموجية لفلك 2s علاقة زاوية ، وفي الحقيقة لا يظهر لأي فلک s علاقة زاوية . ومن فحص الدالة الموجية لفلك 2s في الجدول (٣ - ٤) ، تبين أنه يمكن أن تكون موجبة أو صفراً أو سالبة ، معتمدة على



الشكل (٢ - ١٨) : دوال ψ و ψ² vs. r مقبل

قيمة r ، وهذا بسبب المعامل $-\frac{Zr}{a_0} - 2$ ، فعندما يكون المعامل $-\frac{Zr}{a_0} - 2$ موجبا ، تصبح $\psi(2s)$ موجبة ، وهذا يتمشى مع القول أنه عندما تكون قيمة Zr اقل من ٢ . تكون $\psi(2s)$ موجبة وذلك لان المعامل $-\frac{Zr}{a_0} - 2$ موجب وحيث ان $Z = 1$ لذرة الهيدروجين ، فان $\psi(2s)$ تكون موجبة لجميع قيم r التي تقل عن ٢ . ، ٠.٥٨ ر.ا . وباستخدام نفس التحليل ، نستنتج ان $\psi(2s)$ تنساوي صفرا عندما $r = 2$ ، وتصبح سالبة عندما تكون r اكبر من ٢ . ، ولتصور الدالة الموجية $\psi(2s)$ تخيل سطح كرة بنصف قطر ١.٠٨ ر.ا . في داخل هذا السطح وخارج السطح $\psi(2s)$ تكون سالبة ، وتبعا على السطح تكون قيمة $\psi(2s)$ مساوية للصفر . ويوصف فلك $2s$ بأن له سطحا عقديا كرويا على مسافة ١.٠٨ ر.ا أي عندما تساوي $\psi(2s)$ صفرا . واحتمال وجود الالكترون عند نقطة ما في فلك $2s$ يساوي مربع الدالة الموجية $\psi(2s)$ عند تلك النقطة . وتكون قيمة $\psi(2s)$ موجبة أو صفرا : حيث تكون $\psi(2s)$ موجبة أو سالبة ، وتكون $\psi^2(2s)$ موجبة ، عندما تكون $\psi(2s)$ صفرا وتكون $\psi^2(2s)$ صفرا ، وهذا يعني ان هناك احتمالا لوجود الالكترون على مسافات اقل أو اكبر من ٢ . ، لكن الاحتمال

سيكون صفرا على مسافة ٢ أه تماما .



تخطيط $\psi(2s)$ مقابل (r) و $\psi^2(2s)$ مقابل r مبينة في الشكل (٣-١٨ ج و د).
ومع أن العبارة الرياضية للفلك $(2s)$ تبين أن $\psi(2s)$ يمكن أن يساوي بالضبط صفرا فقط عندما $r = ٢,١$ و $r = \infty$ ، ولكل الاغراض العملية فانها تصبح قيمتها صفرا عندما r تكون مساوية ل او اكبر من $٦,١$. وهذا يعني أن احتمال وجود اليكترون في فلك $(2s)$ على مسافة ابعد من $٦,١$ من النواة هو احتمال صغير جدا .

ان العقدة الدائرية في الدالة $\psi(2s)$ تبرز من العبارة الجبرية $2 - Zr/a_0$ في الدالة الموجية . وللافلاك الثلاثة $2p$ عقد مستوية التي تنشأ من العوامل المثلثية في الدوال الموجية لهذه الافلاك ولللك $2p_x$ عقدة في المستوى yz بسبب عامل « جتا ϕ » في هذه الدالة الموجية (انظر الجدول ٣-٤) . ولنبين كيف أنه يوجد عقدة في مستوى yz ، علينا ان نبرهن أن $\psi(2p_x)$ تساوي صفرا في هذا المستوى . وفي المستوى yz تكون الزاوية ϕ اما ٩٠° او ٢٧٠° . وفي كلتا الحالتين ، فان جتا ϕ تساوي صفرا ، وبما ان جتا ϕ عبارة عن مضروب فيه في الدالة الموجية ، لذا تكون قيمة $\psi(2p_x)$ في المستوى yz صفرا . عندما تساوي ϕ ٩٠° او ٢٧٠° ، وبالنسبة للعاملين المثلثين في $\psi(2p_y)$ و $\psi(2p_z)$ يمكننا تبين ان لهذين الفلكين مستويين عقديين في المستويين xy ، zx على الترتيب ، وتكون اشارة الدالة الموجية مختلفة على جانبي المستويات العقدية ، وعلى سبيل المثال تكون $\psi(2p_x)$ سالبة لجميع قيم x السالبة ، وموجبة لجميع قيم x الموجبة (انظر المسألة ٣ - ١٨)

وبما ان احتمال وجود الكترون ما يتناسب مع مربع الدالة الموجية ، يمكن ان نجد الكترون ما على جانبي المستوى yz وليس في المستوى yz الذي يشمل النواة . وكلما كان الالكترون في فلك p ، فان احتمال وجوده في النواة

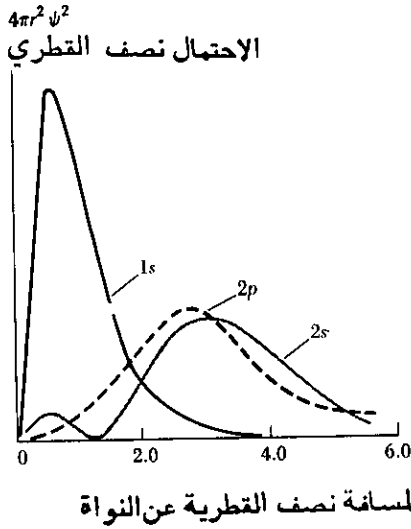
هو صفر ويبين الشكل (٣ - ١٤) سحب الالكترون التي تمثل مربعات دوال فلك $2p$ وهي تشبه الشكل 8 كما ذكر سابقا .

ان مربع الدالة الموجية ψ^2 ، يعطي احتمال وجود الكترون ما عند نقطة (r ، θ ، ϕ) في الفضاء . اما الاحتمال النصف القطري فهو احتمال

الشكل (٣ - ١٩) :

رسم الاحتمال نصف القطري

مقابل (r) .



وجود الكترون في اطار كروي ذي سمك متناه في الصغر (Δr) على بعد (r) عن النواة . وهذا الاحتمال نصف القطري يساوي حاصل ضرب الدالة الموجية عند r ، ψ^2 ، وحجم الاطار $4\pi r^2 \Delta r$. وعندما يكون الاطار الكروي رفيعا جدا فان الحجم يتناسب طرديا مع المساحة السطحية $4\pi r^2$ ، ويعرف الاحتمال نصف القطري عند ذاك بأنه $4\pi r^2 \psi^2$. ويظهر الشكل (٣ - ١٩) الاحتمال النصف قطري للدوال الموجية $1s$ ، $2s$ ، $2p$. (ويمثل الشكل ٣ - ١١) الاحتمال نصف القطري لالالكترون ($1s$) منفردا) .

القطري لالالكترون () منفردا) .

ومع أن الدالة الموجية ψ يمكن أن يكون لها قيمة محددة في النواة حيث $r = 0$ ، فان الاحتمال نصف القطري يكون دائما صفرا في النواة لان عنصر الحجم $4\pi r^2 \Delta r$ يساوي صفرا عندما يكون $r = 0$ ، وتوضح القيمة العظمى في أشكال الاحتمال نصف القطري في الشكل (٣ - ١٩) ، المسافات

التي يكون احتمال وجود الالكترون عندها أكبر ما يمكن . لاحظ أن الالكترون في مستوى الطاقة الاول يكون احتماله الاقصى اقرب الى النواة من الالكترون في مستوى الطاقة الثاني . وتكون القيمة القصوى للاحتمال نصف القطري لالكترون $1s$ في ذرة الهيدروجين مساويا لم ، أو لنصف قطر بور $0.529 \text{ \AA}$. (انظر المسألة ٣ - ١٩) .

أسئلة ومسابقات

١-٣ : يقال بأن كتلة الإلكترونات حول نواة ذرة ما يمكن إهمالها بالنسبة لكتلة

النواة . احسب كتلة الإلكترونات والنواة في ذرة من (أ) ^{19}F ،
(ب) ^{23}Na (ج) ^{238}U . استخدم المعلومات المعطاة في الجدول

(٢ - ١) بالنسبة لكتل البروتون والنيوترون والإلكترون .

٢-٣ : لماذا توقع رذرفورد مرور دقائق α عبر رقيقة فلز دون أن تعاني من انحرافات كبيرة ؟

٣-٣ : تبلغ طول موجة الضوء الأخضر حوالي $5000 \text{ \AA}$. احسب الطاقة بالسعرات ل (أ) فوتون واحد لهذا الضوء (ب) مول واحد من الفوتونات .

٤-٣ : كيف فسّر بور الخطوط الدقيقة المشاهدة في طيف الانبعاث للهيدروجين وعناصر غازية أخرى ؟

٥-٣ : (أ) باستخدام الجدول (٣-١) ، عين الفرق في الطاقة بين الكترون في مستوى الطاقة الثالث وآخر في الرابع . (ب) كم يبلغ طول موجة الأشعة المنبعثة عندما يسقط الكترون ما من مستوى الطاقة الرابع إلى المستوى الثالث ؟ (ج) هل هذه الأشعة مرئية ؟ (د) بالاستناد إلى الشكل (٣-٩) بين لاي سلسلة خطوط تنتمي هذه الأشعة ؟ .

٦-٣ : اجب بناء على دراسة المعادلتين (٣ - ١) و (٣ - ٢) والجدولين (٣ - ١) و (٣ - ٢) : (أ) ماذا يحدث للفرق بين أنصاف الاقطار المسموح بها لمدارات الإلكترون في ذرة الهيدروجين عندما يزداد مستوى الطاقة n ؟ قارن $(r_1 - r_2)$ مع $(r_3 - r_4)$ ومع $(r_7 - r_6)$. (ب) ماذا يحدث للفرق في الطاقات المسموح بها للمدارات المتجاورة عندما تزداد n ؟ قارن $ط٢ - ط١$ مع $ط٤ - ط٣$ ومع $ط٧ - ط٦$. (ج) ماذا يحدث للفرق في طول موجة الخطوط المنبعثة عندما تسقط الإلكترونات من مدارات يكون فيها $n < ١٠$ إلى المدار الأول ؟ (د) ارسم طيف انبعاث كينيا لمجموعة بالمر ، وبين ماذا يحدث عندما يصبح n كبيراً جداً .

٧-٣ : احسب البيانات الستة الناقصة في الجدول (٣-٢) .

٨-٣ : (أ) على ضوء فرضية دي بروجلي الصحيحة ، في إن الإلكترون لـه خصائص موجية ، كيف يمكن تعديل نموذج بور لذرة الهيدروجين ؟ (ب) لماذا تعتبر معادلة شرودنجر وصفاً أفضل لسلوك الإلكترونات في الذرات من نموذج بور ؟

٩-٣ : (١) ماذا يعني عدد الكم الرئيسي n ؟ (ب) إذا كان الكترون ما فسي مستوى طاقة عال جدا (قيمة n عالية) ، هل من الممكن أن يكون الالكترتون قريبا جدا من النواة ؟ هل من المحتمل أن يكون الالكترتون قريبا جدا من النواة ؟

١٠-٣ : ما هو المدلول الكيميائي الاعظم لعدد كم الزخم الزاوي ؟

١١-٣ : صف وارسم « سحبات الالكترتون » لالكترونات الاغلاك $1s$ ، $2p$ ، $3d$.

١٢-٣ : عرف (١) مبدأ الاستثناء لباولي و (ب) مبدأ أوفباو ، (ج) قاعدة هوند .

١٣-٣ : اعط اعداد الكم الاربعة لكل الكترون في الذرة العادية (غير المهيجة) .

• ل : (١) $N (Z=7)$ ، (ب) $Cl (Z=17)$ ، (ج) $Mn (Z=25)$.

١٤-٣ : اكتب التركيبات الالكترونية للذرات العادية للعناصر التالية :

(١) Rb ، (ب) P ، (ج) O ، (د) F ، (هـ) Se .

١٥-٣ : عين معدل المسافة بين النواة والالكترتون في ذرة الهيدروجين اذا كان

الالكترتون في (١) غلك $2p$ ، (ب) غلك $3p$ ، غلك $3d$.

١٦-٣ : كانت درجات تقرير مختبر لجموعة من الطلاب ٨٥ ، ٧٥ ، ٨٠ ، ٥٥ ،

٦٠ ، ٦٥ ، ٦٠ ، ٦٥ ، ٧٥ ، ٨٠ ، ٨٥ ، ٧٥ ، ٦٥ .

(١) ارسم علاقة بين عدد الطلاب الذين حصلوا على درجة معينة وتلك

الدرجة . (ب) ما هي الدرجة الاكثر احتمالا ، ما الدرجة التي تم الحصول

عليها كثيرا ؟ (ج) احسب معدل الدرجات . (د) هل يمكن أن تكون

الدرجة الاكثر احتمالا مختلفة كثيرا عن المعدل ؟ (هـ) هل تكون المسافة

الاكثر احتمالا للالكترتون عن النواة تختلف كثيرا عن معدل المسافة الفاصلة؟

١٧-٣ : (١) احسب قيمة ψ^2 (ليست ψ) لغلك $1s$ للهيدروجين على

على المسافات ٠.٢٥ ، ٠.٥ ، ١.٠ ، ١.٥ ، ٢.٠ ، ٣.٠ ، ٤.٠ و ٥.٠ .

(ب) ارسم علاقة لقيم ψ^2 مع r . (تذكر ان $0.529 \text{ Å} = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$ وان

$Z = 1$ للهيدروجين) .

١٨-٣ : تحتوي الدالة الموجية $\psi(2p_x)$ المعامل المثلثي جا θ جتا ϕ (انظر

الجدول ٣ - ٤) والشكل المتعلق به الذي يبين نظام المحاور القطبية) .

بين انه بسبب العبارة المثلثية ، تكون $\psi(2p_x)$ موجبة لجميع قيم x

الموجبة ، وسالبة لجميع قيم x السالبة ، وصفرًا عندما تكون $x = 0$ صفرًا

ملاحظة : خذ في الاعتبار إشارة جا θ عندما تكون x موجبة ، وسالبة ،

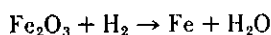
وصفرًا .

١٩-٢ : (أ) احسب الاحتمال نصف القطري $4\pi r^2 \psi^2$ لالكترون ما غي
 تلك $1s$ للهيدروجين على المسافات 0.25 ، 0.50 ، 0.75 ، 1.0 ،
 1.25 ، 1.50 ، 1.75 ، 2.0 . (ب) ارسم علاقة لهذه الاحتمالات نصف القطرية
 مع r . (ج) على أية مسافة تقع القيمة العظمى للاحتمالات نصف
 القطرية ؟ (د) استخدم طريقة التفاضل لتعين المسافة التي يكون عندها
 الاحتمال نصف القطري أكبر ما يمكن .

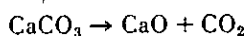
٢٠-٢ : (أ) باستخدام $\phi = 0.45$ و $r = 1$ ، احسب قيم كل من $\psi(2p_x)$
 و $\psi^2(2p_x)$ للقيم $\theta = 0^\circ$ ، 30° ، 45° ، 60° ، 90° ، 120° ، لفاية
 36° . (ب) اعمل جدولاً يشمل على θ ، $\psi(2p_x)$ ، $\psi^2(2p_x)$.
 (ج) ارسم علاقة $\psi(2p_x)$ مع θ وعلاقة $\psi^2(2p_x)$ مع θ .

تمرين على حساب الكميات

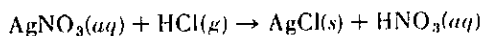
٢١-٢ : يمكن اختزال خام الحديد ، Fe_2O_3 ، الى الفلز بالمعالجة بفـغاز
 الهيدروجين .

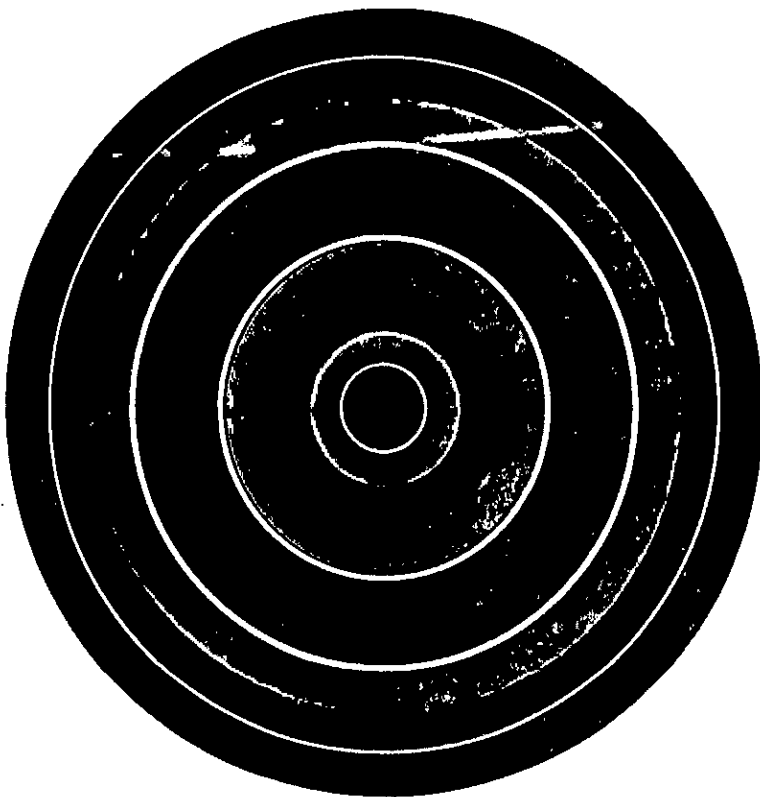


(أ) زن المعادلة . (ب) كم من خام الحديد (بالكيلوغرامات) يلـزم
 لتحضير ٥ طن حديد ؟ (ج) ما هو حجم غاز الهيدروجين اللازم لاختزال ٥
 طن من خام الحديد اذا كانت كثافة غاز الهيدروجين 0.08 ر. غم / لتر ؟
 ٢٢-٢ : عند تسخين كربونات الكالسيوم ، تتحلل الى اكسيد الكالسيوم وثاني
 اوكسيد الكربون



(أ) زن المعادلة . (ب) كم عدد جزيئات CO_2 التي يمكن انتاجها من
 تحلل ٥ ر. غم $CaCO_3$ ؟ (ج) كم عدد غرامات CaO الناتجة كذلك؟
 ٢٣-٢ : يحتوي محلول مائي على 150 غم من $AgNO_3$ لكل لتر . (أ) كم عدد
 مولات HCl ، (ب) كم عدد جزيئات HCl اللازمة لترسيب $AgNO_3$
 جميعها في 525 مل من هذا المحلول ؟ ان معادلة التفاعل هي :





الفصل الرابع القانون الدوري THE PERIODIC LAW

٤ - ١ اكتشاف الدورية DISCOVERY OF PERIODICITY

في ال ٢٥ سنة الاولى من القرن التاسع عشر . تم اكتشاف ٢٠ عنصرا جديدا ، وبازدياد عدد العناصر المعروفة ، أصبحت التشابهات الفيزيائية والكيميائية بين بعضها جليلة . وقد بحث الكيميائيون عن مبدأ طبيعي يمكن بواسطة وضع العناصر المتشابهة في مجموعة . ففي ١٨١٧ ، وجد دوبرينسر Döbereiner انه في كثير من الحالات يمكن ترتيب العناصر المتشابهة في ثلاثيات حسب ازدياد الوزن الذري ، وأن العنصر المتوسط في الثلاثية الواحدة يكون وزنه الذري بقدر معدل الاثقل والاقف (الجدول ٤ - ١) . وبعد ١٠٠ سنة اخرى (في ١٩١٣) اكتشف المبدأ الذي ادى الى الترتيب المعاصر للعناصر على يد هـ . ج . موزلي Moseley وهو :

أن خصائص العناصر عبارة عن دوال دورية لاعدادها الذرية .
وقد اعتمد اكتشاف هذه الدورية أو القانون الدوري على انجازين سابقين :

١ - ايجاد مجموعة من الاوزان الذرية المعتمدة و ٢ - تطوير مفهوم الذرة

الجدول (٤ - ١) : ثلاثيات دوبرينر

ليثيوم	٧	كالسيوم	٤٠	كلور	٣٥	كبريت	٣٢
صوديوم	٢٣	سترانشيوم	٨٨	بروم	٨٠	سيلينيوم	٧٩
بوتاسيوم	٣٩	باريوم	١٣٧	يود	١٢٩	تيلوريوم	١٢٨
المعدل	٢٣	المعدل	٨٩	المعدل	٨٢	المعدل	٨٠

النوعية التي تحتوي نواتها على عدد معين من البروتونات مساو لعدد الالكترونات التي تدور حولها .

لقد جرت اول محاولات هامة لتصنيف العناصر بعد مؤتمر كارلسرو (١٨٦٠) ، حيث قام الكيميائي الايطالي Cannizzaro **كانيزارو** اثناء المؤتمر باقتناع كثير من الحضور بصحة فرضية أفوغادرو (تحتوي جزيئات الغازات الشائعة على ذرتين) . فانتهت المعارضة على الاوزان الذرية للاكسجين ، والكربون ، والنيتروجين وعناصر أخرى (الفصل ١) ، واصبح ممكنا ترتيب العناصر ترتيبا ذا معنى على أساس أوزانها الذرية . وسنرى أن ترتيب العناصر بالنسبة لزيادة أوزانها الذرية يكاد يكون مطابقا لذلك الذي يعتمد على العدد الذري ، وأن الترتيب المعتمد على احدهما يماثل الترتيب المعتمد على الآخر .

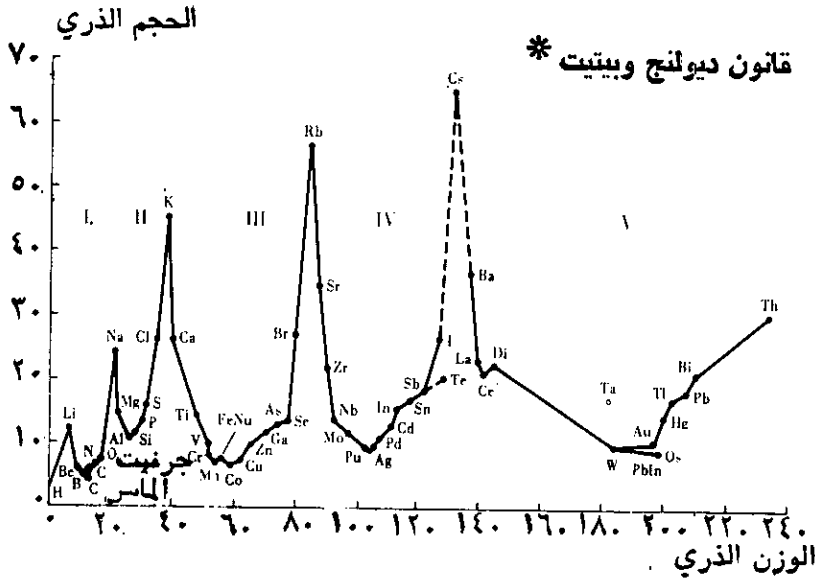
وفي ١٨٦٨ ، قام الكيميائي الانجليزي **نيولاندز** Newlands' بالقاء بحث امام أعضاء الجمعية الكيميائية بلندن ، بعنوان قانون الثمانيةات وأسباب العلاقات العددية بين الاوزان الذرية . وقد أعد جدولا رتب فيه العناصر حسب ازدياد الوزن الذري ، كما حاول تبين أن كل عنصر ثامن في المجموعة يظهر تكرارا في الخواص المشابهة . ولسوء الحظ ، كان في ذلك الوقت كثير من العناصر غير مكتشفة ، الامر الذي أضفى على قانون الثمانيةات بعض الغموض ، كما بدت افكار نيولاندز غير واضحة لكثير من زملائه : الذين بدورهم لم يشجعوه على الاستمرار بأبحاثه . وقد تم تعديل هذا الموقف غير العادل بعد ١٩ سنة ، في ١٨٨٧ ، عندما منحت الجمعية الملكية مدالية ديفي بعد ٥ سنوات من منح منديليف وماير المداليــــــــــــة نفسها لاعتبارهما مكتشفي القانون الدوري .

وقد اكتشف كل من دميتري ايغانوفتش **منديليف** Mendeleev (روسي) وجوليوس **لوثر ماير** Lothar Meyer (الماني) مستقلين أن العناصر يمكن ترتيبها على أساس أوزانها الذرية . وعندما ترتب العناصر حسب الوزن الذري ،

Series	Group I — R ² O	Group II — RO	Group III — R ² O ³	Group IV RH ⁴ RO ²	Group V RH ³ R ² O ⁵	Group VI RH ² RO ³	Group VII RH R ² O ⁷	Group VIII — RO ⁴
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	

الشكل (٤ - ١) : ترتيب هندية الذي يظهر الترتيبات الدورية للعناصر الكهـبائية .

سعر / غم ، كما قدر الوزن الذري للاندسيوم بـ ١١٣ ، وتبلغ القيمة المقبولة
في الوقت الحاضر ١١٤٫٨٢ .



الوزن الذري الغرامي × الحرارة النوعية = ٦٫٢
(كما وضعه ج. ل. ماير ١٨٧٠) *

الشكل (٤ - ٢) : الحجم الذري مقابل الوزن الذري .

تبلغ الحرارة النوعية المخبرية للاندسيوم ٠٫٥٥ . سعر/غم لذا يكون وزنه الذري

$$\frac{6.2}{0.55} = 11.3$$

لقد عملت تنبؤات مندليف الدقيقة على شد الانتباه ، كما ان قوة مبدأ
الترتيب الدوري للعناصر بلغت أشدها .

أما ماير ، الذي قام باكتشاف القانون الدوري مستقلا ، فقد أوضح مبدأ
الدورية بجلاء تام وذلك برسمه للعلاقة بين الحجم الذري للعناصر والاوزان الذرية
(الشكل ٤ - ٢) .

٤ - ٢ العدد الذري والقانون الدوري المعاصر

بعد ان رتب العناصر في الترتيب الدوري ، كان طبيعيا ان يعطى كل عنصر
رقما يدل فقط على موقعه في المسلسل الذي يعتمد على تزايد في الوزن الذري ،
ولم يكن هناك اي مدلول طبيعي حقيقي لمفهوم العدد الذري عندما بدأ استخدامه ،
لكن بعد ان افترض رذرفورد النظام الشمسي للذرة مع نواتها الدقيقة ، قدر ان

تتكرر الخواص الكيميائية والفيزيائية بانتظام ، أو بطريقة دورية . ويبين الشكل (٤-١) ترتيب مندليف الذي تظهر فيه الترتيبات الدورية للعناصر الكيميائية .

لم يرتب مندليف العناصر بالنسبة للوزن الذري بصورة عمياء ، لكنه كان يسترشد بمبدأ آخر هام . فقد اصر على أن تكون العناصر ذات الخواص الكيميائية والفيزيائية المتشابهة في المجموعة أو العائلة نفسها .
الجدول (٤ - ٢) : تنبؤات مندليف .

ايكا الألومنيوم * (جاليوم) ايكا العليكون (جيرمانيوم)				
الخاصية	التنبؤ	الاكتشاف	التنبؤ	الاكتشاف
الوزن الذري	١٨٧١	١٨٧٥	١٨٧١	١٨٨٦
الكثافة ، غم / مل	٦٨	٦٩٫٩	٥٩	٧٢٫٣٣
التكافؤ أو عدد التأكسد	٣	٣	٥	٤
الحرارة النوعية سمر / غم	٠٫٩١	٠٫٨٩	٠٫٧٣	٠٫٧٧
درجة الانصهار ، م°	منخفضة	٣٠١	...	...
صيغة الاوكسيد				
صيغة الكلوريد				
كثافة الاوكسيد غم/مل			٤٧	٤٧٠٫٣
درجة انصهار الكلوريد			١٠٠	٨٦

وبما أن الزرنيخ والفوسفور متشابهان ، فقد وضعهما في مجموعة ٥ ، وترك أماكن شاغرة في المجموعتين ٣ - و ٤ ، حيث تنبأ مصيبا بوجود عنصرين غير مكتشفين في السلسلة ٥ (انظر الشكل ٤ - ١) ، ولم يتنبأ بالاوزان الذرية لهذين العنصرين غير المكتشفين فحسب ، به تنبأ أيضا بخواصهما الكيميائية والفيزيائية .
وبين الجدول (٤ - ٢) بصورة دقيقة تنبؤاته لهذين العنصرين اللذين يعرفان الآن باسم جاليوم وجرمانيوم .

واعتمدت تنبؤات مندليف في ترتيبه على منحى التغيرات في المسلسلات أو الدورات (الصفوف المتوازية) والمجموعات (الاعمدة الرأسية) . ونحن نقسم

* ايكا : مأخوذة من السنسكريتية وتعني «أول» ، أو «قبل» .

تكون شحنة النواة قريبة جدا من نصف الوزن الذري :

$$\text{شحنة النواة} = Z \approx (\text{الوزن الذري})$$

وبالنسبة لكثير من العناصر ، يكون نصف الوزن الذري مساويا للعدد الذري . فمثلا الهيليوم وزنه الذري ٤ وهو الثاني في الترتيب ، والكربون وزنه الذري ١٢ ، وهو السادس في الترتيب والاكسجين ١٦ وهو الثامن ، والكبريت ٣٢ وهو السادس عشر وتطبق هذه القاعدة على الدورتين الثانية والثالثة ، لذا يمكن توسيع المعادلة (٤ - ٢) كما يلي :

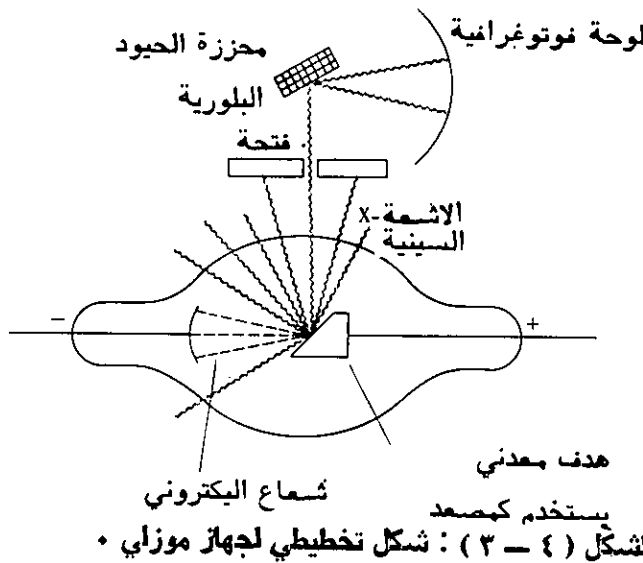
$$\text{شحنة النواة} = Z \approx (\text{الوزن الذري}) = \text{العدد الذري}$$

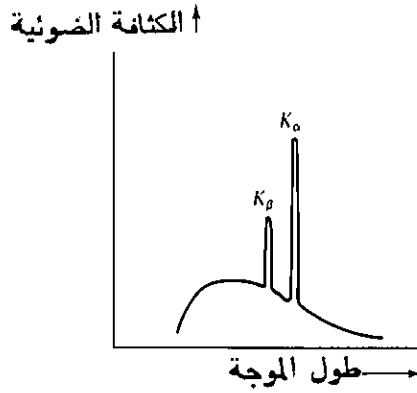
لقد استنتج رذرفورد أن شحنة النواة تساوي العدد الذري واستنتج ايضا أن مقدار شحنة النواة عبارة عن مضاعفات صحيحة للشحنة الالكترونية .

$$Z = \text{شحنة النواة} = \text{العدد الذري} = ne$$

لقد جاء اثبات هذه الفرضية نتيجة ابحاث موزلي على تحليل الاشعة السينية (x-rays) الناتجة عندما تسقط اشعة المهبط على الفلزات . فعندما استخدمت العناصر الفلزية كأهداف لاشعة المهبط ، التي هي اشعة الكترونية (الصفحة ٤) ، ينبعث عنها طيف الاشعة السينية . ويوجد عادة خيطان شديدا للامعان في طيف الاشعة السينية . ويبين الشكل (٤ - ٣) تخطيطا للجهاز الذي استخدمه موزلي ويظهر الشكل (٤ - ٤) طيفا تقليديا لطيف الاشعة السينية ناتجا عن هدف فلزي .

تتولد الاشعة السينية عندما يصطدم شعاع المهبط بالكترون ما في اطار K ،

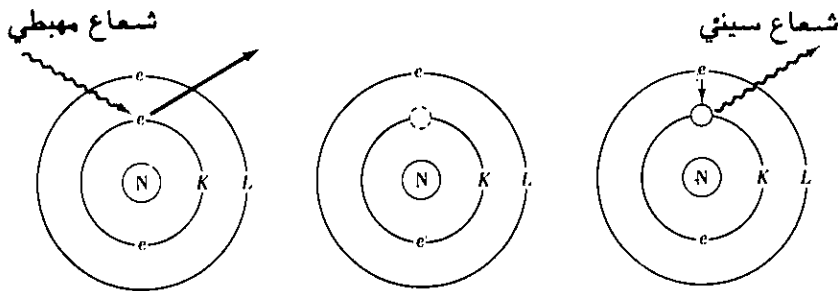




الشكل (٤ - ٤) : طيف تقليدي للأشعة السينية .

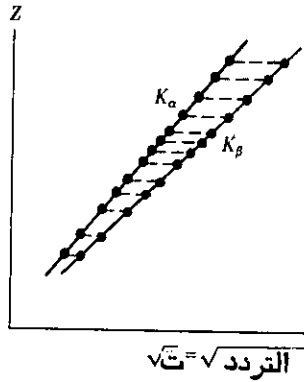
حيث ينطلق الإلكترون من خارج الذرة ، ويمتلئ المكان الشاغر في اطار K عندما يسقط الكترون في مستويات الطاقة الاعلى للذرة الى اطار K ، مما يتسبب في انبعاث الاشعة السينية (شكل ٤ - ٥) .

وكما يتبين من المعادلة (٣ - ٣) ، تعتمد طاقة الكترون ما في الذرة على الشحنة النووية Z ، التي عرفها رذرفورد بالعدد الذري . وكلما ازدادت الشحنة النووية ، تزداد قوة ربط الالكترون ، ومن ثم تعتمد طاقة وتـردد الاشعة السينية ، المنبعثة عن الاهداف الفلزية ، على العدد الذري للعنصر الهدف . وقد وجد موزلي أن التردد ، ومن ثم طاقة الخطين اللامعين لطيف الاشعة السينية ، تزداد بطريقة منتظمة كلما ازداد العدد الذري . وكما يظهر من الشكل (٤ - ٦) ، فان علاقة الاعداد الذرية مع الجذور التربيعية للترددات لاي من الخطين هي خطية لجميع العناصر ال ٣٨ التي جربها موزلي . وبعد نشر



(ا) ينطلق الالكترون في اطار K بواسطة اشعاع المبهطي
(ب) يترك الانطلاق فراغا في اطار k
(ج) ينبعث شعاع سيني عندما يسقط الكترون من مدار اعلى الى اطار K

الشكل (٤ - ٥)



الشكل (٤ - ٦) : علاقة العدد الذري مع الجذر التربيعي لتردد الخطين

اللامعين في طيف الشعاع السيني .

أبحاث موزلي في ١٩١٣ ، أصبح واضحا أن خواص العناصر هي دوال دورية لاعدادها الذرية .

ان ترتيب العناصر بالنسبة للعدد الذري يكاد يكون مطابقا للترتيب بالنسبة للوزن الذري ، لكن يوجد هناك قليل من الفروق الهامة . فالاتباع الدقيق لنظام الوزن الذري ، يضع البوتاسيوم قبل الارغون ، والنيكل قبل الكوبالت واليود قبل التيليريوم :

... و (٥٨٩٣) Co ، (٥٨٧١) Ni و و (٣٩٩٤٨) Ar و (٣٩١٢) K

و و (١٢٧٦٠) Te ، (١٢٦٩٠) I .

اما الترتيب بالنسبة للعدد الذري ، فسينتج عنه قلب هذه الازواج :

... (٥٣) I ، (٥٢) Te ، ... (٢٨) Ni ، (٢٧) Co ، (١٩) K ، (١٨) Ar .

لقد وجد مندليف انه من الضروري تغيير مكان ازواج معينة من العناصر اختياريا في ترتيبه الدوري الذي يعتمد على الاوزان الذرية ، وذلك لكي يحصل على العناصر المتشابهة في مجموعة واحدة . أما عندما ترتب العناصر بالنسبة للعدد الذري ، فلن تكون هناك حاجة لتغيير أماكنها . وينص القانون الدوري المعاصر ، على أن خواص العناصر هي دوال دورية لاعدادها الذرية .

٤ - ٣ التركيب الالكتروني للذرات والقانون الدوري

بما ان العدد الذري يساوي عدد الالكترونات في الذرة ، فقد اضافت

مشاهدات موزلي الى الادلة المتزايدة الاخرى حقيقة تحكم التركيب الالكتروني للذرة في الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر ومركباتها . ويعتقد أن عناصر العائلة الواحدة تخضع لتفاعلات كيميائية متشابهة لان لها نفس التركيبات الالكترونية .

يبين الشكل (٤-٧) النموذج الحالي للترتيب الدوري ، وقد قسم الى اربع مناطق سميت s و p و d و f ، وهناك سبع دورات (صفوف) ، ويميز التركيب الالكتروني لاول عنصر في كل دورة بالرمز ns^1 ، حيث n هو أعلى مستوى طاقة مشغول في الذرة ، ويبين كذلك رقم الدورة . فمثلا ، تركيب الهيدروجين في الدورة الاولى هو $1s^1$ ، وليثيوم في الدورة الثانية هو $2s^1$ ، وصوديوم في الدورة الثالثة هو $3s^1$. وتسمى الاعمدة المجموعات أو العائلات ، ويلاحظ أن هناك عائلات أ وعائلات ب ، حيث يسمى أعضاء العائلات أ العناصر العادية ، ويسمى أعضاء العائلات ب العناصر الانتقالية أو العناصر الفلزية الانتقالية . وسوف نخصص معظم بحثنا في هذا الفصل لخواص العناصر العادية .

الجدول (٤ - ٣) : الدورة الثانية

${}_3\text{Li}$	$1s^2$	$2s^1$			
${}_4\text{Be}$	$1s^2$	$2s^2$			
${}_5\text{B}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^1$	$2p_y^0$	$2p_z^0$
${}_6\text{C}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^1$	$2p_y^1$	$2p_z^0$
${}_7\text{N}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^1$	$2p_y^1$	$2p_z^1$
${}_8\text{O}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^2$	$2p_y^1$	$2p_z^1$
${}_9\text{F}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^2$	$2p_y^2$	$2p_z^1$
${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^2$	$2p_y^2$	$2p_z^2$ or $1s^2, 2s^2, p^6$

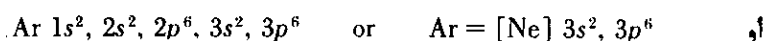
يوجد في الدورة الاولى عنصران فقط ، ويرجع ذلك الى أن مستوى الطاقة الاول يمكن ملؤه بالكترونين فقط . الهيدروجين ، $Z = 1$ ، يجب أن يكون تركيبه الالكتروني $1s^1$ في الحالة الادنى ، وهيليوم He ، $Z = 2$ ، يجب أن يكون في الحالة $1s^2$ ، حيث يمتلئ مستوى الطاقة الاول بالكترونين . والليثيوم هو العنصر التالي ، وعدده الذري ٣ ، لذا يجب أن يذهب الإلكترون الثالث الى مستوى الطاقة الثاني ، ويكون وصف الليثيوم هو $1s^2, 2s^1$. وهناك

الشكل (٤ - ٧) : الترتيب الدوري المعاصر (كتلة $^{12}\text{C} = 12.000$ وحدة)

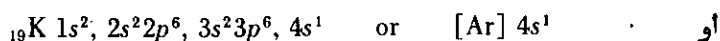
1 2 3 4 5 6 7

Atomic weight values listed in parentheses are approximate.

ثمانية عناصر في الدورة الثانية ، وهي تتوافق مع الذرات التي تحتل فيها
الالكترونات ذات الطاقة الاعلى افلاك $2s$ أو $2p$. ويمتليء مستوى الطاقة
الثاني في ذرة النيون ، لذا يكون النيون العنصر الاخير في الدورة الثانية . وتبدأ
الالكترونات في الدورة الثالثة بملء افلاك $3s$ و $3p$. ويكون الصوديوم ،
 $_{11}\text{Na}$ ، العضو الاول في الدورة الثالثة ، أما العضو الثامن والاخير فهو
الارجون ، $_{18}\text{Ar}$. اما تراكيبيهما الالكتروني فهي :

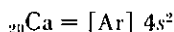
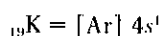


وتكتمل الدورة الاولى عندما يمتليء مستوى الطاقة الاول . وتكتمل الدورة
الثانية عندما يمتليء مستوى الطاقة الثاني ، وتكتمل الدورة الثالثة قبل أن يمتليء
مستوى الطاقة الثالث . والارغون ، الذي ليس له الكترونات في افلاك $3d$ ،
هو العضو الاخير في الدورة الثالثة . ان العنصر الاول في الدورة الرابعة هو
البوتاسيوم ، وله تركيب الارغون والكترون واحد في فلك $4s$.

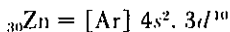


الجدول (٤ - ٤) : الدورة الرابعة .

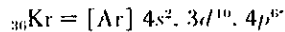
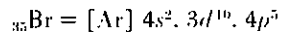
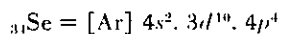
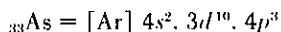
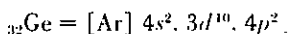
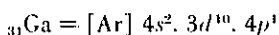
s



d



p

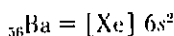
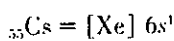


وبما أن طاقة أفلاك $3d$ أعلى من طاقة أفلاك $4s$ ، لذا تدخل الإلكترونات أفلاك $4s$ قبل دخولها أفلاك $3d$. وتكون لأفلاك $4s$ ، $3d$ ، $4p$ نفس الطاقة تقريبا ، ومع تفحصنا التراكيب الإلكترونية للذرات من البوتاسيوم الى الكريبتون ، أي الدورة الرابعة ، نلاحظ أن هذه الأفلاك تكون قد امتلأت . ويبين الجدول (٤ - ٤) عناصر الدورة الرابعة . وقد قسم الى اجزاء s و d و p . وبديل هذا على أن الكترونات التكافؤ تشغل الأفلاك الاعلى : s و p و d ، وهي الإلكترونات ذات الطاقة الاعلى . وتعين الكترونات التكافؤ الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر .

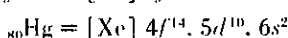
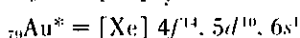
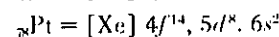
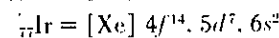
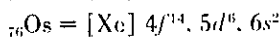
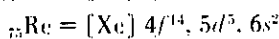
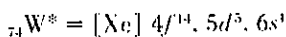
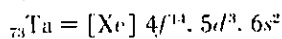
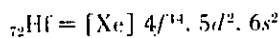
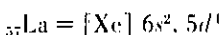
وتكون العناصر العشرة للدورة الرابعة ، بدءا من سكانديوم ، $21Sc$ ، الى الخارصين $30Zn$ سلسلة الفلزات الانتقالية الاولى . والعناصر العشرة ، تتوقف على وجود عشرة إلكترونات يمكن أن تشغل أفلاك d الخمسة ويوجد علاوة على ذلك سلسلتان لعناصر الفلزات الانتقالية : السلسلة الثانية ، من ايتريوم ، $39Y$ ، الى كاديوم ، $48Cd$ ، وتقع في الدورة الخامسة ، والسلسلة الثالثة ، من لانتانوم ، $57La$ ، الى زئبق ، $80Hg$ ، وتقع في الدورة السادسة .

وتشير العلامات النجمية بجانب Cr و Cu في الجدول (٤ - ٤) الى أن تراكيبهما الإلكترونية لا تتماشى تماما مع القوانين المعطاة في الشكل (٣ - ١٧) . فقد نتوقع أن يكون تركيب الكروم $[Ar] 4s^2 3d^4$ ، لكنه اكتشف أن الأفلاك الأكثر ثباتا هي ما يكون من مجموعات فيها الممتلئة وفيها النصف الممتلئة . وبالرجوع الى التركيب $[Ar] 4s^1 3d^5$ نجد فلكي ذرة الكروم $4s$ و $3d$ نصف ممتلئين ، وكذلك يمكن وصف تركيب النحاس بـ $[Ar] 4s^2 3d^9$ ، لكن التركيب $[Ar] 4s^1 3d^{10}$ هو المفضل لأنه يتضمن فلك $4s$ نصف - ممتليء وأفلاك $3d$ ممتلئة تماما .

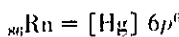
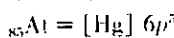
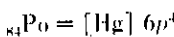
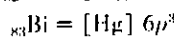
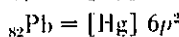
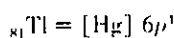
وتحتوي الدورة الخامسة على ١٨ عنصرا . ان طاقة الأفلاك $5s$ و $4d$ و $5p$ متساوية تقريبا . وهناك الإلكترونات في فلك $5s$ للروبيديوم ، $37Rb$ ، $[Kr] 5s^1$ ، فاذا تفحصنا العناصر الـ ١٧ التالية حسب تزايد العدد الذري ، نلاحظ أن أفلاكها $5s$ و $4d$ و $5p$ تمتليء بالتوالي وذلك حسب المبادئ المبينة في نهاية الفصل . والعنصر الاخير في الدورة الخامسة هو الغاز النبيل زينون ، Xe ، $34Xe$ ، $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$.



d

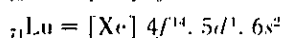
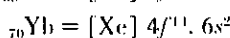
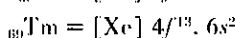
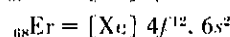
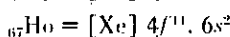
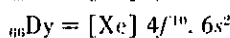
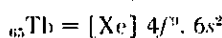
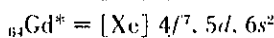
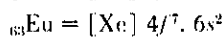
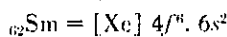
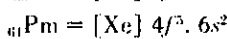
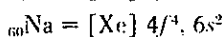
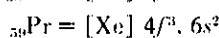
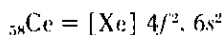


p



Lanthanides, or inner transition metals

f



وتبدأ الدورة السادسة بالسيزيوم ، $_{55}\text{Cs}$ ، وله إلكترون واحد في غلاف

6s . وطاقة الافلاك 6s و 5d و 4f متساوية تقريبا ، وعدد الالكترونات التي يمكن أن تشغل هذه الافلاك هو ٣٢ . لذا تحتوي الدورة السادسة على ٣٢ عنصرا ، من ^{55}Cs الى ^{86}Rn .

ان خواص العناصر ال ١٤ من سيريوم ، ^{58}Ce ، الى لوتيتيوم : ^{71}Lu ، تتشابه كثيرا مع اللانثانوم ، ^{57}La ، واللانثانوم هو العنصر الثالث في الدورة السادسة ، وبذلك يكون اول فلز انتقالي لهذه الدورة ، وتدعى العناصر ال ١٤ التالية اللانثانيدات او العناصر الانتقالية الداخلية . ويعزى التشابه في هذه العناصر الى أن الكتروناتها التكافؤية تشغل افلاك 4f ، وأن انصاف اقطارها الايونية للايونات + ٣ تتفاوت قليلا من العنصر الاول حتى الاخير . وبذلك تكون الدورة السادسة هي الاولى التي تشغل فيها الالكترونات افلاك f في الحالة . الادنى للذرات .

وتظهر التركيبات الالكترونية لعناصر الدورة السادسة في الجدول (٥ - ٤) ، وهي مقسمة الى اجزاء (s و d و f و p) موضحة بذلك الافلاك التي تكون مشغولة بالكترونات التكافؤ ذات الطاقة — الاعلى .

وتبدأ الدورة السابعة بالعنصر المشع فرانسسيوم ، ^{87}Fr ، ويتبعه راديوم : ^{88}Ra . ويبدأ العنصر التالي اكتينيوم ، ^{89}Ac ، سلسلة الفلزات — الانتقالية الرابعة . وتدعى العناصر ال ١٤ التالية **اكتينييدات** ، وكلها تشبه الاكتينيوم ، ويرجع ذلك الى أن الكترونات التكافؤ فيها تشغل افلاك 5f . وان انصاف اقطار الايونات الشائعة متساوية تقريبا . وتتشابه الاكتينييدات باللانثانيدات ، والعنصر الاثقل والآخر في سلسلة الاكتينييدات محضر صناعيا ويدعى لورانسيوم ، ^{103}La .

ويعتبر اكتينيوم ، ^{90}Ac ، فلزا انتقاليا ، أما الفلز الانتقالي التالي فيسكون عدده الذري ٨٩ + ١٤ (وذلك لوجود الاكتينييدات ال ١٤ في الدورة السابعة) + ١ ، أو ١٠٤ . ولقد أعلن عن تحضير العنصر ١٠٤ باحثون من الروس والامريكان ، وسمي خورشاتومنيوم ، ^{104}Ku ، أو اكهافنيوم ، وذلك لانه يقع في العائلة ٤ ب تحت الهافنيوم في الترتيب الدوري . ويمثل اكتينيوم وخورشاتومنيوم الفلزين الانتقاليين الوحيديين المعروفين في الدورة ، ويمثل فرانسسيوم وراديوم العنصرين العاديين الوحيديين المعروفين ، أو العضوين في المجموعات ١ ، في الدورة السابعة . لذا فإن الدورة السابعة غير مكتملة بعد . أما ذرات العناصر فوق بلوتونيوم ، ^{84}Po ، في الترتيب الدوري ، فإن انويتها

غير ثابتة وتتحلل الى عناصر اخرى بواسطة التحلل النووي . وينتج عن التحلل النووي كمية هائلة من الطاقة ، وهي تشكل أسس قنابل اليورانيوم—٢٣٥ الذرية ومحطات الطاقة . وسنرجع الى الكيمياء النووية ، التي تبحث في تحولات النواة الذرية ، في الفصل العشرين .

٤ — ٤ الدورية في التركيب الالكتروني

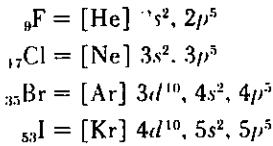
PERIODICITY IN ELECTRONIC STRUCTURE

ان اعتماد القانون الدوري على العدد الذري لهو انسجام جميل مع النظرية الذرية المعاصرة للذرة ؛ ويظهر هذا عندما نقارن التراكيب الالكترونية للعناصر ضمن العائلة الواحدة . ففي الجدول (٤ — ٦) نرى التراكيب الالكترونية لعائلة الهالوجينات (١٧) وعائلة الغازات النبيلة (صفر) وعائلة الفلزات القلوية (١) .

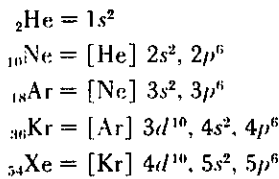
وهناك تركيب الكتروني مميز لكل عائلة، فللهالوجينات ns^2, np^5 وللغازات النبيلة ns^2, np^6 وللفلزات القلوية ns^1 ، حيث تمثل n 'دورة' العنصر ومستوى الطاقة الاعلى المشغول .

الجدول (٤ — ٦) : التراكيب الالكترونية ضمن العائلات .

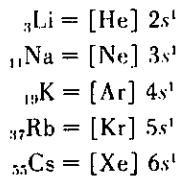
الهالوجينات (VIIA)



(0) الغازات النبيلة



(IA) المعادن القلوية



٤ - ه اتجاهات في التكافؤ أو عدد التأكسد

TRENDS IN VALENCE OR OXIDATION NUMBER

كان منديلوف يعتقد بأن صيغة الاوكسيد مميزة للمجموعة أو العائلة :
فجميع عناصر المجموعة ١ تكون اكاسيد صيغتها R_2O ، مثل
 Na_2O K_2O Ag_2O ، وعناصر المجموعة ٢ تكون اكاسيد صيغتها
 RO ، مثل BeO و MgO و ZnO . ويؤكد الشكل (٤ - ١) ، وهو
ترتيب منديلوف ، هذا السلوك لان صيغة الاوكسيد لكل مجموعة أو عائلة مكتوبة
على رأس كل عمود .

ورقم المجموعة أو العائلة يساوي أعلى عدد تأكسد يظهره أي عنصر في
العائلة ، اننا نعطي عدد تأكسد -٢ للاوكسجين ، ثم باستخدام القواعد المبينة
في الفصل ٢ ، يجب أن نظهر عناصر المجموعة ٢ اعداد تأكسد + ٢ ، وبذلك يكون
عدد التأكسد مميزا للمجموعة . ويظهر كثير من العناصر أكثر من عدد تأكسد
واحد ، لكن القيمة الأعلى لعدد التأكسد تكون دالة دورية للعدد الذري .
واذا كتبنا صيغ الهيدريدات لمجموعة ما ، فانه يظهر اتجاه آخر لعدد
التأكسد . ويبين الجدول (٤ - ٧) صيغ هيدريدات الدورة الثانية ، حيث
يعطي الهيدروجين عدد اللافلزات . يعطي الهيدروجين عدد تأكسد + ١ ، وتكون
اعداد تأكسد اللافلزات سالبة . ان اشارة التأكسد اختيارية الى حد ما ، لكنها
تعتمد على دليل بأن ذرات الفلز تعطي الكترولونات لذرات الهيدروجين بينما تأخذ
اللافلزات الكترولونات من ذرات الهيدروجين . ومن ناحية أخرى ، يمكن القول
بأن اللافلزات تتألف مع الالكترولونات أكثر من الهيدروجين ، وعندما تتفاعل مع
الهيدروجين ، تصبح ذرات الفلز موجبة نسبيا ، وتظهر الفلزات تألفا مع
الالكترولونات أقل من الهيدروجين . وفي الميثان ، CH_4 ، يتساوى الكربون
والهيدروجين في تألفهما مع الالكترولونات ، لذا لا يحدد عدد تأكسد الكربون بأية
اشارة .

الجدول (٤ - ٧) : الهيدريدات واعداد تأكسد عناصر الدورة الثانية .

الهيدريد	عدد التأكسد .
LiH	١ +
BeH ₂	٢ +
BH ₃	(٣ +)
CH ₄	٤
NH ₃	٣ -
OH ₂	٢ -
FH	١ -

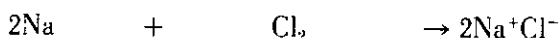
BH₄ غرضي ، فالمركب لم يحضر مطلقاً

ويمكن تفسير اعداد التأكسد المبينة في الجدول (٤ - ٧) على ضوء التركيبات الالكترونية (الجدول ٤ - ٣) . وعندما يتفاعل كل من الليثيوم والبيريليوم والبورون مع الهيدروجين ، فانها تصل الى تركيب الغاز النبيل هيليوم ، $2He 1s^2$ ، وذلك بفقدانها لالكترون ، والكترونين وثلاثة الكترونات على الترتيب . بينما تحصل العناصر الباقية من الدورة الثانية على تركيب الغاز النبيل نيون ، $10Ne 1s^2, 2s^2, 2p^6$ ، عندما تتفاعل مع الهيدروجين . وتعطي ذرات الهيدروجين الكترونات تكفي لملء الاماكن الشاغرة في افلاك $2p$ للكربون والنيتروجين والاكسجين والفلور .

وفي الجدول (٤ - ٣) ، يمكن ملاحظة ان ذرة الكربون تحتاج لاربعة الكترونات لتصل الى التركيب الالكتروني للنيون ، اذ ترتبط بأربع ذرات هيدروجين . وتحتاج ذرة النيتروجين الى ثلاثة الكترونات ، لذا ترتبط بثلاث ذرات هيدروجين . وسيتم بحث علاقات اخرى بين التأكسد والربط والتركيب الالكتروني في الفصل وفي الفصل التالي سيتم بحث علاقات اخرى بين التأكسد والربط والتركيب والدورية .

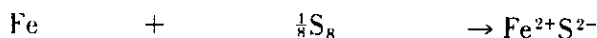
٤ - ٦ الفلزات والالافلزات

ان اوضح مميزات العناصر الفلزية سطحها اللامع ، وتوصيلها العالي للحرارة والكهرباء . تميل الفلزات الى فقد الكترونات في تفاعلاتها الكيميائية ، وبذلك تعطى اعداد تأكسد موجبة فهذا :



فلز ، يفقد
الالكترونات

لا فلز ، يكسب
الالكترونات

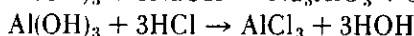
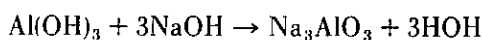


فلز ، يفقد
الالكترونات

لا فلز ، يكسب
الالكترونات

وبالإضافة الى ذلك فان هيدروكسيدات الفلز مثل NaOH و Mg(OH)_2 و Ba(OH)_2 قاعدية . أما اللافلزات فتظهر اعداد تأكسد سالبة ، وتكون هيدروأكسيداتها — مثل حامض الكبريتيك ، $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ أو H_2SO_4 ، وحامض الفوسفوريك PO(OH)_3 أو H_3PO_4 ، وحامض النيتريك $\text{NO}_2(\text{OH})$ أو HNO_3 حامضية .

وعندما نمر بدورة ما ، نلاحظ انتقالا تدريجيا من العناصر الفلزية الى اللافلزية ، ويمثل الخط المتقطع في الشكل (٤ - ٧) الفصل بين الفلزات واللافلزات . أما العناصر الفاصلة والواقعة على الخط المتقطع ، فان خواصها تتوسط بين الفلز واللافلز . وعلى سبيل المثال ، يمكن ان يعمل هيدروكسيد الألومنيوم كحامض أو كقاعدة .



وتكون اعضاء عائلة الفلزات — القلوية اقوى القواعد ، وتكون اعضاء عائلة الهالوجينات اقوى الاحماض . ولأجل هذا ، نعتبر عناصر المجموعة ١ الأكثر فلزية ، وتكون هذه العناصر شديدة الفاعلية ، اذ لا يمكن وجودها في حالتها العنصرية النقية في الطبيعة ، ذلك لأنها تتأكسد بسهولة ، اي أنها تفقد الالكترونات تكافؤها ns^1 بسهولة . وكذلك ، لا يمكن وجود الهالوجينات في حالتها العنصرية في الطبيعة ، وذلك لأنها تختزل بسهولة ، اي أنها تكسب الالكترونات مكونة مركبات الهاليد .

وصفوة القول ، أننا عندما نمر عبر دورة ما من اليسار الى اليمين ، نجد تسلسلا ثابتا في الخواص ، من فليزية عالية الى لافليزية عالية (انظر الشكل ٧-١) . وعندما نتحرك الى اسفل في مجموعة ما ، تصبح العناصر أكثر فليزية .

واستنادا لهذه الاتجاهات ، يكون السيزيوم أكثر العناصر فلزية ، والفلور أكثر العناصر لافلزية . (يحتمل أن يكون الفرانسيوم أكثر فلزية من السيزيوم ، لكنه نادر لدرجة أن خواصه لم تدرس بصورة كافية) .

٤ - ٧ الاتجاهات في الخواص الفيزيائية

سننقح الآن الاتجاهات في خواص معينة للعناصر ، وذلك لكي نوضح فوائد الترتيب الدوري . وسنمكننا الخواص التي نفحصها من فهم السلوك الكيميائي للعناصر ، وستساعدنا في الفصول التالية . وعند هذا الحد ، سوف نحصر اهتمامنا بالعناصر العادية ، أو العائلات ١ في الترتيب الدوري . أما الاتجاهات في خواص العناصر الانتقالية فستبحث في الفصل ١٩ .

نصف القطر الذري

كما نوهنا في الفصل ٣ ، لم نعد نأمل في تعيين الموقع الدقيق للكترون ما في ذرة ما ، لذا سيكون من الخطأ التفكير في نصف قطر ذرة ما ، بأنه المسافة من النواة إلى أبعد الكترون . وبدلاً من ذلك ، يمكننا تعريف نصف قطر ذرة ما ، بأنه نصف المسافة بين ذرتين متماثلتين في رابطة كيميائية . وبين الجدول (٤ - ٨) أطوال روابط جزيئات الهيدروجين والهالوجينات وأنصاف الاقطار الذرية المحسوبة .

الجدول (٤ - ٨)

نصف القطر الذري ، Å	طول الرابطة Å	الجزيء
٠.٥٥	١.١٠	H—H
٠.٧٢	١.٤٤	F—F
١.٠١	٢.٠٢	Cl—Cl
١.١٥	٢.٣٠	Br—Br
١.٣٣	٢.٦٦	I—I

يبين الجدول (٤ - ٩) أنصاف الاقطار الذرية لعدد من العناصر العادية في مواقعها من الترتيب الدوري . ونلاحظ أن نصف القطر الذري يتناقص بمرورنا

الجدول (٤ - ٩) : التغير في نصف القطر الذري

الدورة	IA	IIA	IIIA	IV	VA	VI	VIIA	0
1	H 0.55							He 0.93
2	Li 1.33	Be 0.90	B 0.80	C 0.77	N 0.73	O 0.74	F 0.72	Ne 1.12
3	Na 1.54	Mg 1.36	Al 1.25	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 1.01	Ar 1.54
4	K 1.96	Ca 1.92	Ga 1.26	Ge 1.22	As 1.38	Se 1.16	Br 1.15	Kr 1.69
5	Rb 2.16	Sr 1.92	In 1.44	Sn 1.44	Sb 1.38	Ti 1.35	I 1.33	Xe 1.90

عبر دورة ما ، ويزداد بمرورنا أسفل دورة ما .

ويرجع التناقص في نصف القطر عبر دورة ما ، الى أن الإلكترونات التكافؤ تخضع لقوة جذب اكبر واكبر كلما ازدادت شحنة النواة ، مما يؤدي الى تقلص نصف القطر . وللتوضيح ، دعنا نأخذ بعين الاعتبار الدورة الثالثة . ان جميع عناصر الدورة الثالثة لها التركيب الداخلي للأيون ، $1s^2, 2s^2, 2p^6$.

ويمكن تمثيل الصوديوم بـ $[Ne] 3s^1$ والمغنيسيوم بـ $[Ne] 3s^2$ ، وهكذا . وتؤكد الشواهد العملية أن التركيب الداخلي للنيون في عناصر الدورة الثالثة ، لا يتأثر كثيرا بإضافة الإلكترونات الى أفلاك $3s$ و $3p$. وبازدياد العدد الذري ، تزداد الشحنة على التركيب الداخلي ، وذلك لازدياد عدد البروتونات في النواة بينما يبقى عدد الإلكترونات التركيب الداخلي ، ويساوي ١٠ ، ثابتا . فينجذب الكرون التكافؤ $3s^1$ للصوديوم بشحنة + ١ على التركيب الداخلي ، نظرا لوجود ١١ بروتون في النواة و ١٠ إلكترونات في مستوى الطاقة الاولى والثاني للتركيب الداخلي . أما في المغنيسيوم ، فتكون شحنة التركيب الداخلي + ٢ (١٢ بروتونا محاطة بـ ١٠ إلكترونات لافلاك $1s$ و $2s$ و $2p$) ، وبذلك يكون كل من الكروني $3s$ لذرة المغنيسيوم منجذبا بواسطة التركيب الداخلي الذي يحمل شحنة + ٢ ، الامر الذي يجعل الكروني التكافؤ $3s$ للمغنيسيوم اقرب للنواة ، وبذلك يصبح نصف قطر ذرة المغنيسيوم اصغر من نصف قطر ذرة الصوديوم . وتزداد شحنة التركيب الداخلي عبر الدورة ، وبذلك تظهر ذرات الدورة تناقصا في نصف القطر الذري . وعندما نتحرك أسفل العائلات ، تزداد مستويات طاقة الكرون التكافؤ للعناصر ، بينما تبقى شحنة التركيب الداخلي ثابتة . ويكون الكرون التكافؤ في

الليثيوم في مستوى الطاقة الثاني فوق تركيب داخلي ذي شحنة $+1$ (٣ بروتون + الكترونين) ، لذا يجذب الكترونا فلك $1s$ الكترون التكافؤ عن قوة جذب النواة . أما الفنصر التالي في العائلة ، صوديوم ، فيكون الكترون التكافؤ فيه في مستوى الطاقة الثالث فوق تركيب داخلي ذي شحنة $+1$ (١١ بروتون + ١٠ الكترون) . وتكون الكترونات كل عنصر تابع في مستوى الطاقة الاعلى التالي ، وبذلك تكون الكترونات التكافؤ ابعد عن النواة .

ونستطيع ان ندرك الان لماذا تتناقص الطبيعة الفلزية للعناصر اذا تحركنا عبر الدورة ، وتزداد اذا تحركنا اسفل المجموعة . ذلك لان شحنة التركيب الداخلي تزداد عبر الدورة ، وتبعاً لذلك تزداد قوة الجذب على الكترونات التكافؤ . اما عندما نتحرك اسفل المجموعة ، فتبقى شحنة التركيب الداخلي ثابتة . وبما ان الكترون التكافؤ يكون في مستوى الطاقة الاعلى ، لذا يسهل انتزاعه من الفرة .

الجدول (٤ - ١٠) : جهد التأين للدورة الثانية وعائلة $1A$

الدورة الثانية	التركيب الالكتروني في مستوى الطاقة الثاني	جهد جهد التأين كيلو سعر/مول	جهد التأين، كيلو سعر//مول	حالة الكترون التكافؤ	عائلة IA
Li	$2s^1$	١٢٤	١٢٤	$2s^1$	$3Li$
Be	$2s^2$	٢١٧	١٢٠	$3s^1$	$11Na$
B	$2s^2 2p^1$	١٩٠	١٠٠	$4s^1$	$19K$
C	$2s^2 2p^2$	٢٦١	٩٥	$5s^1$	$37Rb$
N	$2s^2 2p^3$	٣٤٠	٩٠	$6s^1$	$55Cs$
	$2s^2 2p^4$	٣١٥			
F	$2s^2 2p^5$	٤٠٢			
Ne	$2s^2 2p^6$	٥٠٠			

جهد التأين (طاقة التأين) Ionization potential (ionization energy)
يعرف جهد التأين IP بأنه الطاقة اللازمة لنزع الكترون ما تماماً من ذرة

منعزله . ويمكن اعتبار ذرة الغاز منعزله اذا كان الغاز تحت ضغط منخفض .
ويمكن تمثيل التأين بما يلي : $X(g) + IP \rightarrow X^+(g) + e^-$

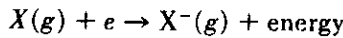
مع انه ورغم وجود شوائب عديدة ، الا أن جهد التأين يزداد عادة عبر الدورة ويقل أسفل المجموعة . ويكون الاتجاه معاكسا تماما لاتجاه نصف القطر الذري . وهذا ليس مجرد صدفة . اذ كلما اقترب الالكترون من النواة كانت الطاقة اللازمة لنزعه اكبر . وعبر دورة ما ، تتناقص انصاف الاقطار الذرية ، وترداد تبعا لذلك جهود التأين ، اما اذا تحركنا أسفل مجموعة ما ، فان نصف القطر الذري يزداد ، وتبعاً لذلك ينقص جهد التأين ، كما هو مبين في الجدول (١-١٠) .
جذب الالفة للإلكترونات

تتناقص باستمرار جهود تأين عناصر عائلة الفلزات القلوية (IA) كلما ازداد العدد الذري ، هذا هو الاتجاه السائد ضمن العائلات ، لكن هذا الاتجاه يخرق احيانا . فمثلا ، ثاليوم ، TI العضو الاخير لعائلة (IIIA) ، له جهد تأين أعلى من أي عنصر في العائلة ما عدا البورون .

ومع هذا ، يكون جهد — التأين بشكل عام موازيا لصفة اللافلزية للعناصر ، أي كلما ازداد جهد التأين (ازدادت الطاقة اللازمة لنزع الالكترون) ، تصبح العناصر أكثر لا فلزية في سلوكها الكيميائي . أن أكثر العناصر فلزية وهم ^{55}Cs و ^{37}Rb ، لهما جهدا تأين منخفضان ، كما أن اللافلزات أوكسجين ، وكلاور وفلور لهما جهود تأين عالية .

جذب الالكترونات Electron affinity

يعرف جذب الالفة للإلكترونات A ، بأنه كمية الطاقة التي تنطلق عندما تتحد ذرة متعادلة مع هذا الالكترون لتكون أيونا سالبا في الحالة الغازية



وكما تشير التسمية فهو يقيس جذب ذرة ما لالكترون ما . تكون اللافلزات أيونات سالبة ثابتة ، اما الهالوجينات (VIIA) وبعض اعضاء عائلتي VA VIA فلها تراكيب داخلية عالية الشحنة ، لذا تبدي قوى جذب عالية على الالكترونات المضافة ، وتشغل الالكترونات الزائدة أماكن شاغرة في أفلاك p . اما الفلزات ، فتكون شحنات تراكيبها الداخلية منخفضة نسبيا ، وبذلك تكون قيم جذب الالكترونات فيها منخفضة او حتى صفرا .

ويتضح أن جذب الالفة للالكترون لا بد أن يزداد عبر دورة ما ، ويقل أسفل مجموعة ما . وبين الجدول (٤-١١) قيم جذب الالكترون لعدة عناصر ، ويظهر أن هذا الذي نتوقعه صحيح عموما ، لكن مع وجود بعض الشواذ . وعلى سبيل المثال ، يبدو أن القيمتين للاكسجين والفلور قليلتان ، لكن هنالك ازدياد بشكل عام عبر دورة ٢ . ومع أنه لا يوجد اتجاه واضح في عائلة IA ، إلا أنه يبدو وجود هيكل عام لانخفاض جذب الالكترون أسفل اية عائلة . ولأسوء الحظ ، يصعب قياس جذب الالكترون ، إذ لا تتوافر معطيات كافية لعمل اختبار جيد . ومع ذلك يساعدنا هذا المفهوم كثيرا في التنبؤ عن الخواص الكيميائية للعناصر .

الجدول (٤-١١): مقادير جذب الالكترون لبعض العناصر ، كيلو سعر / مول

الدورة	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H 17						
2	Li 14	Be 14	B 5	C 48	N	O 40	F 80
3	Na 19	Mg 7	Al 12	Si 37	P 18	S 52	Cl 85
4	K 16	Ca	Ga	Ge	As	Se 46	Br 80
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I 72

٤ - ٨ اقربونات : مساهمة من الترتيب الدوري

FREONS: AN ASSIST FROM THE PERIODIC TABLE

في الجزء الاول من هذا القرن ، استخدمنا الامونيا وثاني اوكسيد الكبريت والبروبان كسوائل مبردة في المبردات الكهربائية للأغراض التجارية والمنزلية على حد سواء . والامونيا ، NH_3 ، سامة وثاني اوكسيد الكبريت سام وأكّال (corrosive) ، والبروبان قابل للاحتراق بشكل خطير . لذا كانت الحاجة ماسة لمركب غازي عديم الرائحة وغير أكال وسهل الاسالة . وكذلك كان من الضروري أن لا يكون غالي الثمن ليسهل قبوله .

كيف يتم البحث عن هذا المركب ؟ لقد رجع توماس ميدجليي الأصغر ، المهندس الأمريكي ، الى الترتيب الدوري ، ولاحظ أن اللافلزات الواقعة على يمين الترتيب الدوري هي وحدها التي تكون مركبات غازية على درجة حرارة الغرفة ، وأن قابلية هذه المركبات للاشتعال تقل من اليسار الى اليمين . والواقع أن مركبات الهالوجين تستعمل كمثبطات للهب . ولاحظ أيضا أن مركبات

العناصر الثقيلة سامة أكثر بشكل عام . قاداته هذه الملاحظات الى الاعتقاد بأن مركبات الفلور مع لافلزات اخرى أخف ستكون مبردات جيدة . وبعد سنتين من العمل المخبري ، استطاع ان يحضر ويفحص مجموعة من المركبات تعرف الآن باسم الفريونات Freons . وهذه هي مركبات الكربون والفلور والكلور ، مثل CF_4 و CCl_2F_2 ، ولها خواص تبريد نموذجية وتستخدم الآن دون سواها تقريبا في المبردات واجهزة تكييف الهواء .

اسئلة ومسائل

٤ - ١ : (ا) لماذا كانت فرضية افوغادرو ضرورية لتطوير الترتيب الدوري ؟ (ب) لماذا تم اكتشاف القانون الدوري سريعا بعد ان تم قبول فرضية افوغادرو ؟
٤ - ٢ : (ا) اكتب التركيب الالكتروني لعنصر بولونيوم ، ${}^{84}Po$. (ب) الى اية عائلة ينتمي ${}^{84}Po$ ؟ كيف يتضمن التركيب الالكتروني ذلك ؟ (ج) اكتب الصيغ المحتملة لكل من الهيدريدات والاكسيدات والاحماض الاوكسجينية ل ${}^{84}Po$ (د) هل يكون عدد تأكسد البولونيوم موجبا ام سالبا في الهيدريد ؟ لماذا ؟ .

٤ - ٣ : (ا) ماهي اهمية العدد الذري عندما استخدم لأول مرة ؟ (ب) ماهي العلاقة بين العدد الذري وشحنة النواة ؟ (ج) ما هي العلاقة التي اكتشفها موزلي وادت الى القانون الدوري المعاصر ؟ (د) عرف القانون الدوري كما جاء به منديلوف وماير . (هـ) عرف القانون الدوري المعاصر ؟
٤ - ٤ : يقسم الترتيب الدوري المعاصر المبين في الشكل (٤ - ٧) ، الى مناطق تسمى s ، p ، d ، f . ما هي اهمية هذه التسمية ؟

٤ - ٥ : فسر المعنى واعط مثلا على كل مما يلي (ا) لا فلز عادي ، (ب) فلز عادي ، (ج) فلز انتقالي ، (د) عنصر انتقالي داخلي ، (هـ) لا نثانيد ، (و) اكتينيد .

٤ - ٦ : بافتراض أن الدورة السابعة تحتوي ٣٢ عنصرا ، (ا) ما العدد الذري للعنصر الاول العادي في الدورة الثامنة ؟ (ب) ما العددان الذريان لأول عنصر انتقالي في الدورة الثامنة وآخر عنصر انتقالي فيها .

٤ - ٧ : ما هي التراكيب الالكترونية المميزة لكل من (ا) عائلة IIIA ، (ب) عائلة IVA ، (ج) عائلة VIA ، (د) عائلة الصفرة ؟

٤ - ٨ : (ا) ماذا تعني عبارة التركيب الداخلي ؟ (ب) كيف تتغير شحنة التركيب الداخلي عبر دورة ما من اليسار الى اليمين ؟ (ج) بين اتجاه شحنة —

التركيب الداخلي لعائلة ما ، وذلك بأخذ شحنات التركيب الداخلي لعناصر

العائلة IIA

٩-٤ : (١) اكتب التركيب الالكتروني لعنصر فرانسسيوم ، ${}_{87}\text{Fr}$. (ب) الى اية عائلة ينتمي ؟ كيف يتضمن التركيب الالكتروني ذلك ؟ (ج) اكتب الصيغ المحتملة لكل من الهيدريدات والكبريتيدات والبروميدات . (د) هل هيدروكسيد الفرانسسيوم حامضي ؟ لماذا ؟

١٠-٤ : ما هي العائلة التي لم تكن مكتشفة عندما اقترح مندليف الترتيب الدوري للعناصر ؟

١١-٤ : رتب مجموعات العناصر التالية بالنسبة لزيادة السلوك الفلزي :

(١) S, Cl, Na, Si, Al;

(ب) H, F, Se, I, Pb.

١٢-٤ : اربط (ا) اتجاهات نصف القطر الذري مع الاتجاه في جذب الالكترون ، (ب) اتجاه جهد التأين الى اتجاه الخواص الفلزية ، (ج) الاتجاه في نصف الشطر الذري والاتجاه في الخواص الفلزية .

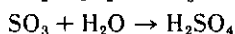
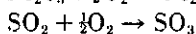
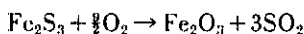
١٣-٤ : اذا كان رمز العنصر المجهول ${}^{113}\text{eTi}$ (e) تعني غير مكتمل (eka) . وكانت النسبة المئوية بالوزن للاوكسجين ١٠.٥ في احد اكاسيد الثاليوم ، عين الصيغة الاولى للاوكسيد الذي يشابه eTi

١٤ - ٤ : لم يحضر العنصر ١١٣ ولم يكتشف بعد . باستخدام مبدأ الدورية ، تنبأ عنه بميللي : الكثافة ، درجة الانصهار ، حالة التأكسد وصيغتي الاوكسيد والكوريد .
الانصهار) .

١٥ - ٤ : باستخدام الجدول (٩-٤) ، تنبأ بمدى انصاف اقطار الكالسيوم والزرنيخ والتصدير .

تمرين على حساب الكميات

١٦ - ٤ : من مجموعة التفاعلات الكيميائية التالية ، عين عدد الباوندات من حامض الكبريتيك التي يمكن ان تنتج من ١ كغم

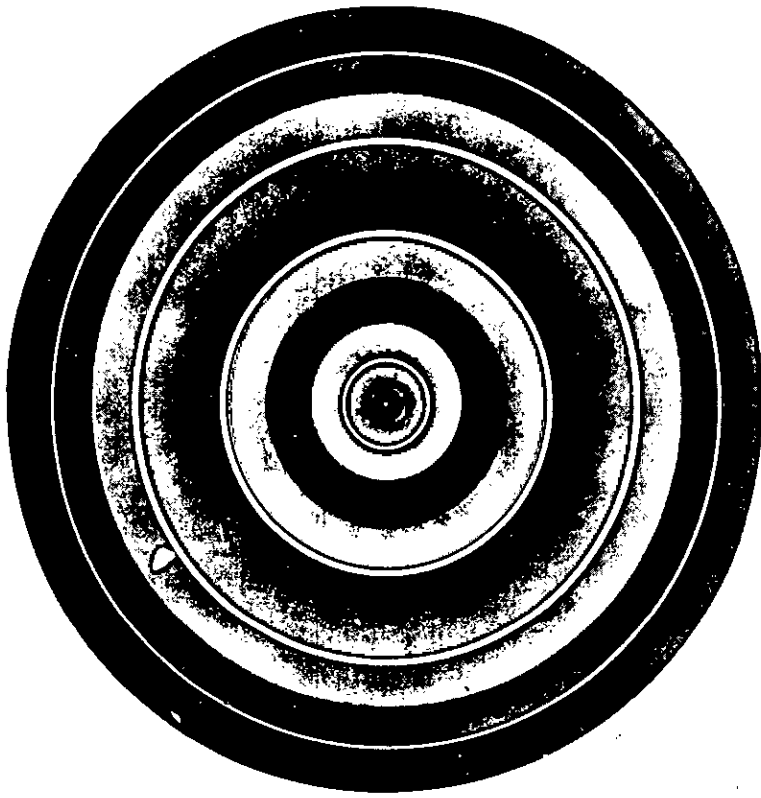


١٧ - ٤ يتفاعل البروم ، Br_2 . مع الحديد ليكونا مركبا يحتوي على ٨١

بالمئة بروم . (١) عين الصيغة الاولى لبروميد الحديد (ب) اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل .

١٨-٤ : عندما يحترق الكربون في وفرة من الاوكسجين ، ينتج عنه حوالي ٩٤١ كيلوسعر لكل مول ، مع ان الكبريت العنصري ينتج ٧٠٩ كيلو سعر لكل مول (٣٢غم) ، فاذا احتوت عينة من الفحم على ١٨٢ بالمئة كربون عنصري و ٣٣ بالمئة كبريت عنصري ، والباقي مواد غير قابلة للاشتعال . (ا) كم من الحرارة تنتج عن طن واحد من هذا الفحم ؟ ما الوزن (بالفرامات) من (ب) SO_2 ، (ج) CO_2 ينتج من حرق طن واحد من هذا الفحم ؟

١٩-٤ : تبلغ كثافة كل من غاز الهيدروجين وبخار مركب عضوي ما ٠.٨٩٣ و ٢.٠٥ غم / لتر ، بالترتيب ، وذلك تحت نفس الظروف من الحرارة والضغط . ويتألف المركب العضوي من كربون وهيدروجين واوكسجين فقط . وتبلغ النسبة المئوية بالوزن لكل من الكربون والهيدروجين ٥٢.٢ و ١٣.٣ ، بالترتيب (ا) بالاستعانة بفرضية افوغادرو ، عين الوزن الجزيئي للمركب . (ب) عين الصيغة الاولى للمركب . (ج) ما هي الصيغة الجزيئية ؟



الفصل الخامس

نظرية التكافؤ

VALENCE THEORY

٥ - ١ بنیان الجزيئات THE ARCHITECTURE OF MOLECULES

تمكن الكيميائيون باستخدام أدوات التحليل الحديثة ووسائله الفنية من استنتاج أن الجزيئات لها بنیان محدد وتكون أنواع الذرات ، ومواقعها النسبية ، والمسافات بينها متطابقة ، في جميع جزيئات المركب الواحد . فمثلا ، في جزيء الامونيا ، NH_3 ، تتصل ذرة نيتروجين مع ثلاث ذرات هيدروجين ، ويكون شكل الجزيء كالهزم ، اذ تقع ذرات الهيدروجين الثلاث على زوايا القاعدة ، بينما تقع ذرة النيتروجين على رأس الهرم . وقيمة كل زاوية ل $H-N-H$ تساوي 107° ، والمسافة بين ذرة النيتروجين وأي من ذرات الهيدروجين تساوي $1.01 \text{ \AA}$. وهناك كثير من الجزيئات التي يكون فيها النيتروجين ثلاث روابط وينتج جزيئا هرمي الشكل .

وفي جزيء الماء ، تتصل ذرتا هيدروجين مع ذرة اوكسجين فينتج جزيء
منحني زاويته $H-O-H$ ، 105° ، والمسافة بين ذرة الاوكسجين و اى
من ذرتي الهيدروجين $1.11 \text{ \AA}$. وتكون ذرة الاوكسجين رابطتين في كثير من
المركبات مما يسبب انحناء حولها بزاوية 105° تقريبا.

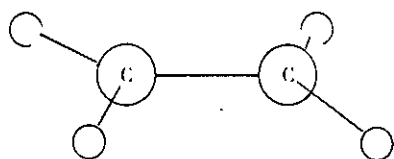
وواضح ان هناك بعض التفسيرات للطريقة التي تكون فيها فترات معينة
انماطاً محددة من التشكيلات . فلا بد من وجود قوة موجهة تعمل على ذرات
الجزيء فتتسبب في أن تأخذ الذرات تشكيلا محددا . وينتج عن هذه القوة ربط
بين الذرات يدعى الرابطة الكيميائية . وعندما يتحدث الكيميائي عن الربط بين
ذرتين ، فهو يعني ان الذرتين المرتبطتين قريبتان من بعضهما بفعل القوى
الشديدة التي تعمل على ربطهما . وتكون المسافة الفاصلة بين المركز والمركز بين
ذرتين في الرابطة الكيميائية عادة اقل من $3 \text{ \AA}$ وتكاد لا تزيد عن $4 \text{ \AA}$. وتمثل
الرابطة الكيميائية شكلا ثابتا ، وتبعاً لذلك تلزم طاقة لفصل الذرتين المرتبطتين
عن بعضهما . وتتراوح الطاقة اللازمة لكسر رابطة كيميائية ما من 20000 إلى
 200000 سعر لكل مول من الروابط (N_A روابط) .

ولتفسير كيف تتكون الروابط الكيميائية ، دعت الحاجة لاقتراح كثير من
النظريات ، وهذه دعيت نظريات التكافؤ . وأي نظرية تكافؤ جيدة يجب أن تجيب عن
ثلاثة اسئلة اساسية :

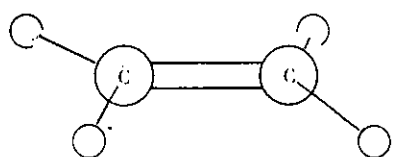
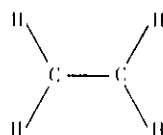
- (١) لماذا تتكون الرابطة الكيميائية ؟
 - (٢) لماذا تكون الذرات المختلفة عددا مختلفا من الروابط ؟
 - (٣) لماذا يكون هناك ترتيب محدد للذرات ضمن الجزيء ؟
- ان عبارة التكافؤ غير واضحة الى حد ما ، فعندما نقول ان تكافؤ العنصر
س يساوي ٣ ، يمكن ان نعني بأن العنصر س يكون مرتبطا بثلاث ذرات اخرى ،
او ان العنصر س يكون ثلاث روابط . وغالبا ما يكون عدد الذرات المرتبطة
يساوي عدد الروابط ، لكنه يمكن ان يكون هناك بعض التباين . فمثلا تكون
ذرة النيتروجين ثلاث روابط في جزيء الامونيا ، اى واحده مع كل من ذرات
الهيدروجين الثلاث .

ومن ثم يكون عدد الروابط مساويا لعدد الذرات المرتبطة . والان خذ في الاعتبار
ذرة الكربون في الايثلين ، C_2H_4 (الشكل ٥ - ١) . يكون المركب مستويا ،
وتتصل كل ذرة كربون مع ذرتي هيدروجين وذرة كربون اخرى ، او ان كل ذرة

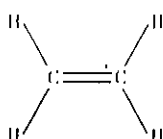
كربون تتصل بها مجموعة ثلاث ذرات . فاستنادا الى تعريفنا الاول ، يكون تكافؤ الكربون ٣ . ومع ذلك ، تدل نظريات التكافؤ على وجود رابطة مزدوجة بين ذرتي الكربون . واستنادا الى التعريف الثاني يكون تكافؤ الكربون ٤ . وكثيرا ما نستخدم عبارة التكافؤ لنعني عدد الروابط التي تكونها الذرة ، وهذا لا يعني بالضرورة عدد الذرات الاخرى المرتبطة بها . لذا يكون تكافؤ الكربون عادة ٤ .



(١) كل ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات أخرى



(١) يوجد رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون الايثيلين



المسألة (٥ - ١) : الربط في الايثاين

٥ - ١ تطور نظرية التكافؤ في القرن التاسع عشر

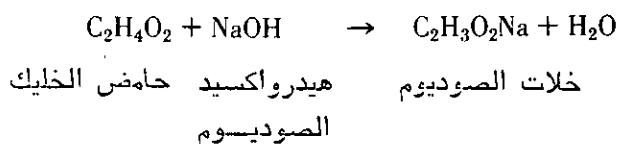
استنادا الى التحليل العنصري ، يحتوي غاز البروبان على ٨١٫٨ بالمئة من وزنه كربونا و ١٨٫٢ بالمئة هيدروجين . وتبلغ كثافة غاز البروبان ٢٫٢ مرة اكثر من كثافة غاز الهيدروجين تحت نفس الظروف ، لذا يكون الوزن الجزيئي للبروبان ، استنادا على فرضية اموغادرو ، ٤٤ وذلك اذا اخذنا الوزن الجزيئي للهيدروجين ٢ وحدة وزنية . تمكنا هذه النتائج من تعيين الصيغة الجزيئية للبروبان وهي C_3H_8 . (ارجع الى طريقة تعيين الصيغ الكيميائية) . ان ما قلناه حتى الان لا يعطي اى دليل على ترتيب السدترات في جزيء البروبان ، ويمكننا اعتبار جزيء ما كحقيقة فيها عدد معين وأنواع معينة من الذرات بترتيب غير محدد . لكن الان ، عندما يقول كيميائي بأن جزيئات المركب

الواحد متشابهة ، يعني بذلك وجود عدد متساو من ذرات العناصر ذاتها في كل جزيء ، وان الذرات لها تشكيل محدد .

بدا مفهوم التركيب الجزيئي الداخلي في منتصف القرن التاسع عشر ، يأخذ شيئا من الاهتمام . لكن كثير من العلماء الرواد شعروا بأن تعيين مواقع الذرات في الجزيء ، أمر خارج عن مدى أي تجربة تخطر على البال .

كانت عادة الكيميائيين العاملين في حقل الكيمياء العضوية تمثيل المركب بواسطة صيغة منطقية ، تفسر (أو تبرر) أكبر عدد من تفاعلات المركب . ولم يكن الهدف من هذه الصيغ تمثيل التركيب الجزيئي ، لكن مع تعاظم حجم المعرفة في التفاعلات الكيميائية ، أصبح نزاما إيجاد علاقة بين الصيغ المنطقية

وتركيب الجزيء . خذ مثلا حامض الخليك ، $C_2H_4O_2$ ، الذي كان قد درس بشكل جيد منذ سنة ١٨٥٠ . عرف حامض الخليك بتفاعلاته العديدة ، فهو يتفاعل مع هيدروأكسيد الصوديوم ليكون مركبا استبدلت فيه إحدى ذرات الهيدروجين الأربع بذرة صوديوم :



الجدول (٥ - ١) : الصيغ الجزيئية والمنطقية .

المركب	الصيغة الجزيئية	الصيغة المنطقية
ميثان	CH_4	CH_4
كلوروفورم	$CHCl_3$	$CH \cdot Cl_3$
كحول الخشب	CH_4O	$CH_3 \cdot O \cdot H$
كحول الحبوب	C_2H_6O	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot H$
اثير الميثيل	C_2H_6O	$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$
اثير الايثيل	$C_4H_{10}O$	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$
حامض الخليك	$C_2H_4O_2$	$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot H$
اثيلين	C_2H_4	$CH_2 \cdot CH_2$

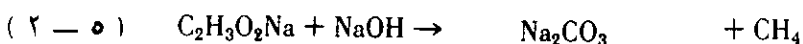
ان الصيغة المنطقية التي تعتمد على هذا التفاعل فقط ستكون

$C_2H_3O_2 \cdot H$ ، وتعني النقطة في الصيغة ان احدى ذرات الهيدروجين

مختلفة كيمائيا عن الذرات الاخرى ، اي ان ذرة هيدروجين واحدة تفاعلت .

وبتسخين الناتج فان خلاص الصوديوم ، مع مزيد من $NaOH$ ، ينتج كربونات

الصوديوم والميثان .



ميثان كربونات الصوديوم

فاذا اعتبرنا الميثان ، CH_4 ، مشتقا من $C_2H_3O_2Na$ لظهر ان ذرة

كربون واحدة وذرتي اوكسجين انفصلتا كمجموعة واحدة وحل محلها ذرة

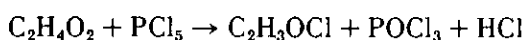
هيدروجين مفردة . على ضوء هذا ، نجد ان الصيغة المنطقية لـ $C_2H_3O_2Na$

لا بد ان تكون $CH_3 \cdot CO_2 \cdot Na$ ، وهذه اذا ادغمت في المعادلة (٥ - ١) ، تتطلب

ان تكون صيغة حامض الخليك $CH_3 \cdot CO_2 \cdot H$. ويتفاعل حامض الخليك

مع خامس كلوريد الفوسفور ، حيث تحل ذرة كلور مفردة محل ذرة هيدروجين

وذرة اوكسجين ، او مجموعة هيدروكسيل :



استنادا الى هذا التفاعل فقط ، ستكون الصيغة المنطقية لحامض الخليك

هي $C_2H_3O \cdot OH$. وهذه توضح ان مجموعة الهيدروكسيل اعتبرت كوحدة . واذا

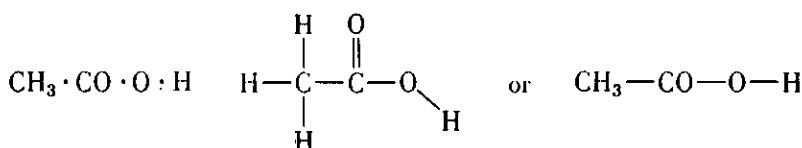
اخذنا بالاعتبار التفاعلات الثلاثة معا ، ستكون افضل صيغة منطقية

لأنها تفسر جميع التفاعلات . ان مقارنة بين هذه الصيغة ، التي افترضت في

البداية في منتصف القرن التاسع عشر على أساس الدليل الكيميائي وحده

والصيغة التركيبية الحديثة المقبولة لحامض الخليك ، تظهر التوافق بشكل

مدهش .

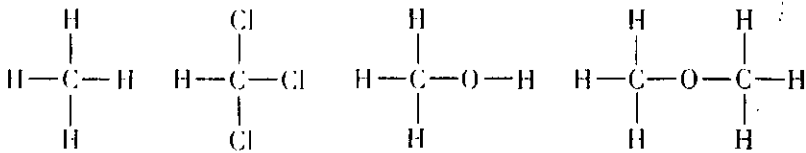


الصيغة التركيبية

الصيغة المنطقية

لقد قدم التفسير التركيبي للصيغ المنطقية في سنة ١٨٥٨، على يد الكيميائي الألماني فريدريك اوغاست كيكولي ، الذي كان يؤمن بأن « الذرة (التكافؤ) عبارة عن خاصية اساسية للذرة ، يجب ان تكون ثابتة مثل وزن الذرة نفسها » . وتظهر بعض الصيغ المنطقية التي استخدمت في منتصف القرن التاسع عشر في بعض العناصر انه يمكن أن تصل نفسها بعدد ثابت من ذرات اخرى . فيتصل الهيدروجين بذرة اخرى واحدة ، بينما يتصل الاوكسجين عادة بذرتين آخرين . لذا نقول بأن الهيدروجين يكون رابطة واحدة فقط ، بينما يكـون الاوكسجين رابطتين . وكذلك ، يكون الكلور رابطة واحدة ويكون الكربون اربع روابط . وقد ادى استخدام الصيغ المنطقية الى مفهوم التكافؤ ، الذي يتطلب فورا تركيبا محددا ضمن الجزيء .

ان تركيب غاز الميثان والكلوروفورم وكحول الخشب واثير الميثيل كما تستنتج من الصيغ المنطقية في الجدول (٥ - ١) هي



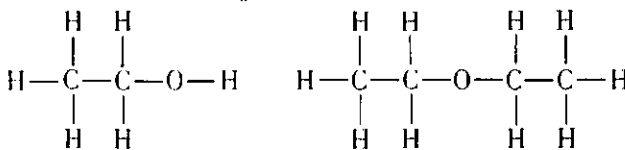
اثير الميثيل كحول الخشب كلوروفورم غاز الميثان

وعند كتابة الصيغ لعدد من مركبات الكربون مثل كحول الاثيل واثير الاثيل ، تطلب الامر فرضية اخرى . اذ يمكن أن تكون ذرة الكربون روابط مع ذرات كربون اخرى . يمكن أن يكون زوج من ذرات الكربون المنفصلة ما مجموعه ثماني روابط ، لكن اذا ارتبط الزوج معا ، فانه يتطلب ستة ترابط مع ذرات اخرى .



زوج مرتبط ، زوج منفصل ،

ست روابط غير تامة ثماني روابط غير تامة

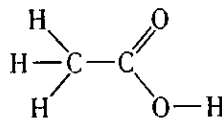


كحول الاثيل

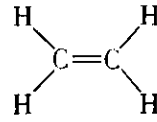
اثير الاثيل

وبين الجدول (٥ - ١) ان الصيغتين الجزيئيتين لكحول الاثيل واثير الميثل متشابهتان ، لكن الفرق في الصيغتين المنطقتين يعلل حقيقة ان المركبين مختلفان الى درجة كبيرة في خواصهما الكيميائية والفيزيائية . تدعى المواد التي لها نفس الصيغ الجزيئية ، لكن تختلف صيغها التركيبية ايسومرات (isomers) وتفسر الصيغ التركيبية او المنطقية الخواص المختلفة للايسومرات وتفسر الصيغ التركيبية ايضا كيف ان المواد التي لها صيغ مختلفة تكون متشابهة . ان كحول الميثل وكحول الاثيل CH_3O و $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ، لهما نفس الخواص وذلك لوجود المجموعة $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ في كلا التركيبين . ويتشابه اثير الميثل والاثيل ، لان صيغتهما تبينان وجود مجموعة $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

لقد اضطر كيكولي لاختراع مفهوم الرابطة المضاعفة ، كي يدعم رايه في ان تكافؤ اية ذرة هو ثابت . فانه يمكن اعطاء اخر مركبين في الجدول (٥ - ١) صيغتين تركيبيتين تتماشيان مع مبدأ التكافؤ الثابت في حالة استخدام الروابط المضاعفة كما يلي :



حامض الخليك



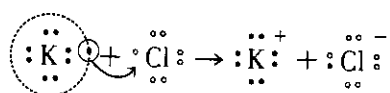
ايثيلين

تحافظ الرابطة مزدوجة بين الكربون والاكسجين في حامض الخليك على التكافؤ ٢ للاكسجين و ٤ للكربون ، بينما تحافظ على تكافؤ ٤ للكربون في الاثيلين وذلك بوصل ذرتي الكربون برابطة مزدوجة . ومع ذلك هناك امثلة كثيرة لم تذكر هنا ، ويتعذر معها الدفاع عن المبدأ ، لكن الافكار التركيبية ومفهوم الرابطة المضاعفة الذي ينتج عنها هامة للغاية في الكيمياء المعاصر .

٥ - ٣ الالكترونات والتكافؤ :

لكي ننتقل من نظرية التكافؤ للقرن التاسع عشر الى النظرية المعاصرة ، يجب ان ندمج فيها علاقتين هامتين . ففي الترتيب الدوري لمندليف (الشك ٤ - ١) ، ظهرت صيغتا الاوكسيد والهيدريد كخاصية مميزة للعائلة الكيميائية . فلا بد ان يعني هذا ان التكافؤ ، او المقدرة على الربط ، هو خاصية مميزة للعائلة

الكيميائية . ومن ١٨٩٨ الى ١٩١٤ ، كانت ابحاث العلماء ، ج . ج . شمسون وايرنست رذرفورد ونيلز بور وهنري موزلي تستحق الثناء فعلا ، لانها اوضحت ان التركيب الالكتروني للذرة ، هو ايضا خاصية مميزة لعناصر العائلة . لذا ادى اندماج هاتين العلاقتين الدوريتين الى استنتاج انه يمكن تعيين تكافؤ ايّ ذرة بواسطة تركيبها الالكتروني . كما ان الالكترونات الخارجية ، التي يعتقد بأنها داخلية في الربط ، سميت تبعا لذلك الكترونات التكافؤ . وفي ١٩١٦ ، بعد ان تم تطوير النظام الشمسي لذرة بور ورذرفورد ، رأى وولتر كوسيل ان الذرات تميل للوصول الى التركيب الالكتروني للغاز النادر في تفاعلاتها الكيميائية . وقد أصبح هذا الاقتراح يدعى قاعدة الثمانية ، لان الحصول على تركيب الغاز النادر يعني وجود ثمانية الكترونات في اطار التكافؤ . و اضاف كوسيل انه عند حدوث تفاعل كيميائي ما ، تنتقل الكترونات من ذرة الى اخرى وتكون النتيجة ان تحصل كلا الذرتين على تركيب يماثل تركيب الغاز النادر (rare-gas) . فمثلا ، خذ بالاعتبار تحول البوتاسيوم والكلور الى كلوريد البوتاسيوم :



لقد حصل كل من ايون البوتاسيوم والكلوريد على ترتيب يماثل تركيب الارغون ، وذلك بوجود ثمانية الكترونات في الاطار الخارجي او اطار التكافؤ ، كما ترتبط الايونات الناتجة ذات الشحنة المتعاكسة بواسطة جذب كهربائي . كان تفسير كوسيل لتكون الرابطة ناجحا في الاملاح والالكترونات فقط ، حيث تتألف هذه المواد من ذرات مشحونة ، او ايونات . وعندما تنصهر الاملاح او تذوب ، تصبح الايونات حرة الحركة وموصلة للكهرباء .

٥ - نظرية لويس - لانجموير في التكافؤ

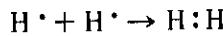
THE LEWIS-LANGMUIR VALENCE THEORY

لقد طور العالمان الامريكيان ج . ن . لويس وايرفنج لانجموير قاعدة الثمانية ، كما تمكنا من استخدامها في تفسير تكون المركبات الايونية وغير الايونية . اقترح لويس ولانجموير كل على حدة ان قاعدة الثماني لا تتطلب الانتقال الكامل للالكترونات من ذرة الى اخرى . وذكر لويس (١٩٢٣) « انه يمكن ان تتمشى

ذرتان مع قاعدة الثمانية، أو القاعدة الثمانية، ليس فقط بواسطة انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى، لكن كذلك بواسطة مشاركة زوج أو زوجين من الإلكترونات. ويمكن اعتبار أن هذه الإلكترونات التي ترتبط بشكل عام بواسطة ذرتين. تنتمي للإطارين الخارجيين لكلا الذرتين « . كما بين لويس أن الرابطة الكيميائية بين ذرتين تنتج عن مشاركة الكترونين، وفي أغلب الأحيان، ينتج عن مشاركة أزواج الكترونية مترابطة التركيب الثماني لكل ذرة في الرابطة، لكن هذا ليس دائما. فالهيدروجين يكون جزيئات ذات الكترونين فقط في الإطار الخارجي، ويكون البورون مركبات ذات ٦ الكترونات في المدار الخارجي، كما يمكن أن يكون في المدار الخارجي للفوسفور ١٠ الكترونات. وتظهر ذرات كثير من الفلزات الانتقالية ميلا لمشاركة ٦ أزواج الكترونات مع ذرات أخرى، وبذلك يكون في مدارها الخارجي ١٢ الكترونا. لكن جميع الروابط تنتج عن مشاركة زوج من الإلكترونات. وقد اعتقد لويس أنه « حتى قاعدة الاثنين هي أساسية أكثر من قاعدة الثماني ».

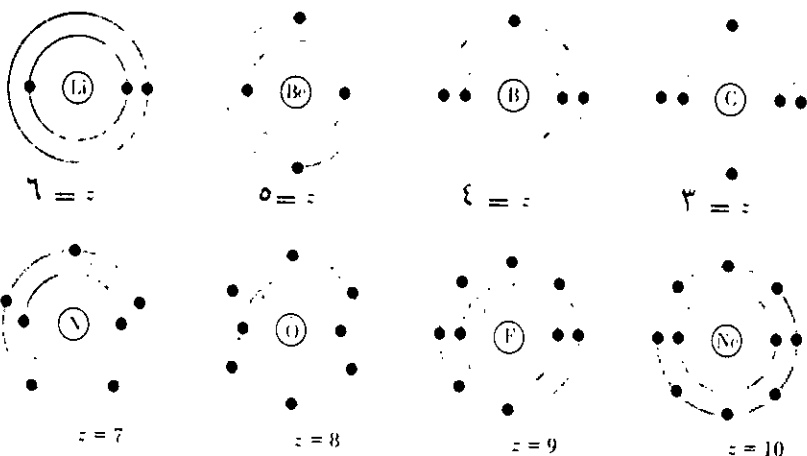
٥ - ٦ تطبيقات على نظرية لويس — لانجموير في التكافؤ

مع أن نظرية لويس — لانجموير، التي اعتمدت على نموذج بور وذرغورد للذرة، ابطلت بواسطة نظرية ميكانيكا الكم الأكثر واقعية، إلا أن تركيبات لويس للجزيئات لا تزال تستخدم بشكل واسع حتى يومنا هذا. فيمثل جزيء الهيدروجين بشكل مبسط جدا، لكل ذرة هيدروجين إلكترون واحد، وعندما تتكون رابطة، تشارك الذرتان زوج الإلكترونات بشكل متساو.

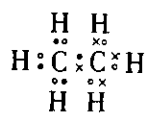


ويعزى تكون الجزيء H_2 إلى ميل الذرتين للوصول إلى تركيب غاز نادر، وفي هذه الحالة تشارك كل من الذرتين زوج الإلكترونات وتصل كل منهما لتركيب الهيليوم.

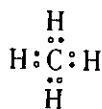
ان نماذج بور — رذرفورد لذرات عناصر الدورة الاولى هي :



لاحظ ان الاطار الداخلي لكل ذرة في الدورة يحتوي على الكترونين ، وهذا الاطار مكتمل ، وتعتبر الكتروناته خاملة كيميائيا . اما الكترونات المدار التالي فتكون هي فقط المتاحة للربط ، ويعتبر الاطار الثاني اطار التكافؤ لعناصر الدورة الثانية . ويدعى جزء الذرة الذي يحوي نواة والكترونين داخليين التركيب الداخلي للذرة (كيرنل أو ركون) ، ويبقى على ما هو عليه اثناء التحولات الكيميائية . لذا يمكن تمثيل ذرات الدورة الثانية بطريقة ابسط وذلك باغفال الاطار الداخلي . ولكي يتمشى الكربون ، ${}^6\text{C}$ ، مع قاعدة الثماني ، لا بد وأن تكسب أربعة إلكترونات لتكمل اطار التكافؤ . ويمكن أن يتم ذلك بمشاركة الإلكترونات مع أربع ذرات أخرى كما في الميثان ، CH_4 ، ايثان ، C_2H_6 ، وكثير من مركبات الكربون الأخرى .

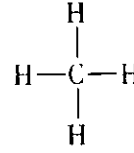
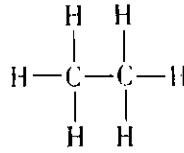


ايثان

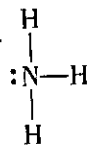
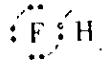
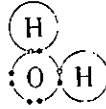
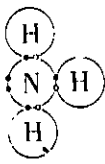


ميثان

نلاحظ أن التركيبين الإلكترونيين للميثان والايثان يسمحان لذرتي الكربون وذرات الهيدروجين أن تصل إلى تركيب الغاز النادر . وللسهولة ، نستعمل خطا بين رموز العناصر ليمثل رابطة زوج الإلكترونات بين ذرتين .



وهذا يصور كيف كان العاملون في حقل الكيمياء العضوية يمثلون الجزيئات في القرن التاسع عشر ، لكن يمثل الخط الان رابطة تتضمن وجود الكترونيين يعملان بطريقة او باخرى على ربط الذرتين مما .
ان تكوين روابط زوج الالكترونات — في مركبات النيتروجين والاكسجين والفلور ، يمكن أن تعزى كذلك ليلها للشمسي مع قاعدة الثماني او لوصولها لتركيب الغاز النادر . ويوضح هذا بواسطة تراكيب لويس المبينة في الشكل (٥ - ٢) ، حيث تشارك كل ذرة معينة بالكترون واحد لكل زوج ربط مسن الالكترونات ، ويكون زوج الالكترونات الناتج مشتركا بين الذرتين ، ويدعى هذا النوع من الروابط **رابطة تساهمية** (*covalent bond*) .



امونيا

ماء

فلوريد الهيدروجين

الشكل (٥ - ٢) : تراكيب لويس للامونيا والماء وفلوريد الهيدروجين .

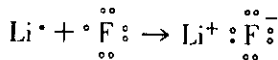
تحتوي ذرات النيتروجين والاكسجين والفلور على اكثر من اربع ذرات في اطارتكافؤ هاتبل الربط . فمثلا ، تحتوي ذرة النيتروجين على خمسة الكترونات حول تركيبها الداخلي لذا فهي تحتاج الى ثلاثة الكترونات فقط لتكمل اطوار التكافؤ . وفي الامونيا (الشكل ٥ - ٢) ، تشارك ذرة النيتروجين ثلاثة ازواج الكترونات مع ثلاث ذرات هيدروجين ، وبالإضافة ، هناك زوج منفرد لا يشارك ، ويشار عادة اليه بعبارة **زوج غير رابط** . وفي جزيء الماء ، يظهر الاوكسجين (*nonbonding*) .

زوجين غير رابطين ، بينهما تظهر ذرة الفلور في HF ثلاثة أزواج غير رابطة نرى أن هناك أربعة عناصر في الدورة الثانية ، كربون ونيروجين وأوكسجين ، وفلور يمكنها أن تكون روابط تساهمية . أما العنصر الأخير في الدورة فهو الغاز النبيل ، نيون ، الذي لا يكون مركبات . وتحتوي الغازات النبيلة ، هيليوم ، نيون ، أرجون ، زينون ، وراдон ، على ، ثمانية الكترونات في أطرها الخارجية وتكون بذلك خاملة كيميائيا . ولا يعرف من مركبات الغازات النبيلة سوى عدد قليل .

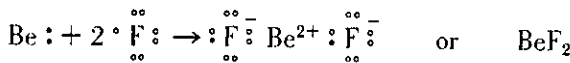
٥ - ٧ الرابطة الأيونية THE IONIC, OR ELECTROVALENT, BOND

عندما يتفاعل عنصر فلزي مع عنصر لا فلزي ، يكون المركب الناتج عادة

أيونيا . وأول عنصرين في الدورة الثانية Li و Be هما فلزان ، ويميل هذان العنصران للوصول لتكوين الغاز النادر هيليوم ، He ، بدلا من $_{10}\text{Ne}$. فيفقد الليثيوم الكترونا واحدا في تفاعلاته الكيميائية مع اللافلزات ويكون مركبات أيونية . فمثلا ، في تفاعلاته مع الفلور ، يستقبل الفلور بسهولة الكترونا منفردا ليكمل به مداره التكافؤي ، ويعطى الليثيوم الكترونا لذرة الفلور ، حيث يصل الليثيوم تركيب الهيليوم ، بينما يصل الفلور تركيب النيون . وتصبح كل ذرة مشحونة ، وينتج تبعا لذلك مركب أيوني هو فلوريد الليثيوم .



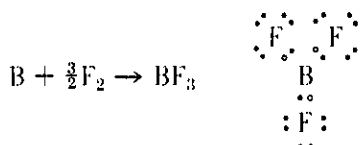
ويتفاعل البريليوم بطريقة مماثلة ، لكن تمنح ذرة البريليوم الواحدة ، الكترونين عندما تكون مركبات أيونية



في نظرية لويس ، يعزى الربط أساسا في المركبات الأيونية الى قوى الجذب الكهروستاتيكية البسيطة ، التي تنتج عن الذرات المشحونة بشحنات متعاكسة . وتكون الروابط الأيونية اقوى من الروابط التساهمية ، ويعني بهذا أن الشغل اللازم لفصل الأيونين في الرابطة الأيونية أكبر من الشغل اللازم لفصل ذرتين في الرابطة التساهمية . ويدعى الشغل أو الطاقة اللازمة لكسر الرابطة ، طاقة كسر - الرابطة ، D . وتبلغ طاقة كسر الرابطة للمركبات الأيونية البسيطة مثل

NaCl حوالي ٢٠٠.٤٠٠٠ سعر/مول ، بينما تقع طاقة كسر الرابطة لمعظم المركبات التساهمية في المدى بين ٥٠.٦٠٠ و ١٠٠.٦٠٠ سعر/مول .

أما البورون العنصر الثالث للدورة الثانية ، فيعتبر شاذاً لان وجود ثلاثة الكترونات في اطار التكافؤ لذرة البورون يجعل البورون في مأزق ، فلكي يحصل على تركيب الغاز النادر He_2 ، يلزمه التخلص من ثلاثة الكترونات ، لكن من الطاقة . ولكي يصل الى تركيب الغاز النادر Ne_{10} ، يلزمه الحصول على خمسة الكترونات . لذا ، يقوم البورون بحل وسط في كثير من مركباته حيث يكون مركبات تساهمية بستة الكترونات فقط ، ثلاثة أزواج ، في اطار التكافؤ . فيعطي التركيب الالكتروني لـ BF_3 ذرات الفلور ثمانية كاملة ، في حين تحصل ذرة البورون على سداسي .



ان تركيب مركبات البورون يدعم قول لويس أن قاعدة الثنائي أكثر اساسية من قاعدة الثماني . فكما سنرى ، يكون البورون غالبا مركبات يكمل فيها ثمانية، لكنه لا يكون مطلتا مركبات B^{3+} أيونية .

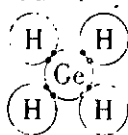
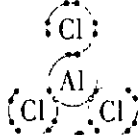
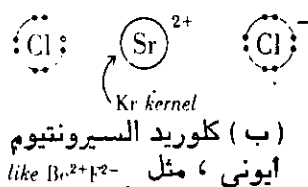
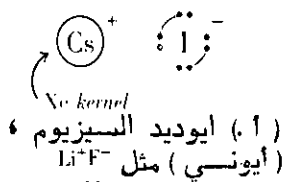
٥ - ٨ العلاقات العائلية وتراكيب لويس

مع أننا اخترنا مركبات عناصر الدورة الثانية لنبين التطبيق على نظرية
لوييس — لانجموير ، إلا أنه يمكن تطبيق الاتجاهات الدورية العادية والعلاقات
العائلية ، وبذلك يمكن رسم تراكيب لوييس المشابهة من مركبات العناصر
الأخرى (انظر الشكل ٥ — ٣) .

الذات الـ ٥ - ١

بین ترکیبی لوئیس ل (۱) H_2S و (ب) PCl_3 .

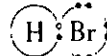
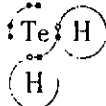
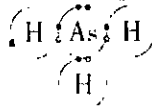
الحل : (ا) ان لذرة الكبريد ستة الكترونات تكافؤ تحيط بمحورها وبتركيبها الداخلي (Kernel) . وتحتاج الى الكترونين اخرين لتكمل الثمانية . أمما ذرة



(د) جيرمين ، تساهمي (ج) ثلاثي كلوريد

الالنيوم ، تساهمي ، مثل BF_3

مثل CH_4



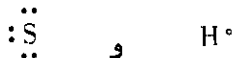
(ز) برومين الهيدروجين (و) ثليوريد الهيدروجين (هـ) الارسين ، تساهمي ،

تساهمي مثل HF تساهمي ، مثل H_2O مثل NH_3

الشكل (٥ - ٣) : تراكييب لويس .

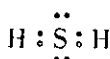
الهيدروجين ، فلها الكترون تكافؤ واحد ، لذا فهي تحتاج الى الكترون اخر

لتصل لتراكيب الغاز النادر هيليوم .



ويمكن أن يكتفي كل من الكبريت والهيدروجين فيما لو كون الكبريت

رابطتين تساهميتين مع ذرتي هيدروجين :



(ب) ارسم تراكييب نقط الالكترن مبينا الكترونات التكافؤ للفوسفور

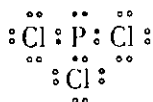
والكلور



بما أن الفوسفور يحتوي على خمسة الكترونات في اطار التكافؤ ويحتوي

الكلور على سبعة ، لذا يمكن أن تكمل الذرتان الثمانية لو أن الفوسفور كون

ثلاث روابط تساهمية مع ثلاث ذرات كلور :

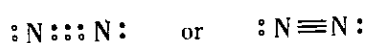


ولكي ترسم تراكييب لويس ، يجب أن ترسم نماذج بور لكل ذرة ، مبينا

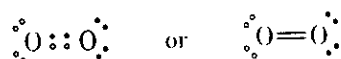
ولكي ترسم تراكيب لويس ، يجب أن ترسم نماذج بور لكل ذرة ، مينا
عدد الالكترونات في اطار التكافؤ . وبعدها ترتب الالكترونات التكافؤ بحيث يحصل
كل منها على تركيب الغاز النادر .

٥ - ٩ الروابط التساهمية المضاعفة MULTIPLE COVALENT BONDS

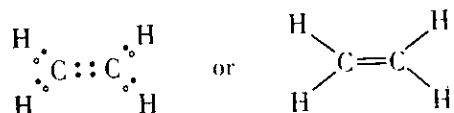
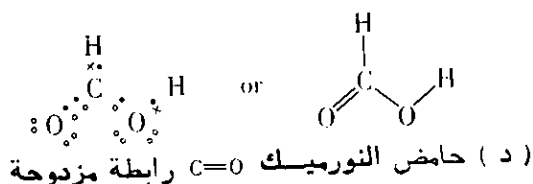
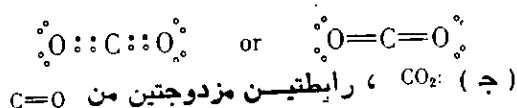
عندما ترتبط ذرتان بأكثر من رابطة واحدة ، نقول بأنه يوجد رابطة
مضاعفة . ان عناصر الدورة الثانية ، كربون ونيروجين وأوكسجين (والى
حد ما ، فوسفور وكبريت من الدورة الثانية) ، يمكنها أن تكون روابط مضاعفة.
وبالنسبة لنظرية لويس ولانجموير ، فان الرابطة المضاعفة هي الرابطة
التي تتكون من ذرتين تتشاركان بزوجين أو أكثر من الالكترونات . واستخدام
الرابطة المضاعفة يمكننا من رسم تراكيب لويس ، بحيث تتمشى مع قاعد
الثماني . ويمكن البرهنة على وجود الرابطة المضاعفة ، كما سنرى ، من
الخواص الفيزيائية لهذه الرابطة . ويبين الشكل (٥ - ٤) أمثلة على المركبات
ذات الربط المضاعف .



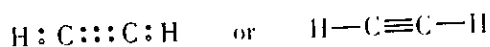
(١) N_2 ، الرابطة الثلاثية



(ب) O_2 ، الرابطة المزدوجة



(هـ) إيثيلين ، $C=C$ رابطة مزدوجة



(و) أسيتيلين ، $C \equiv C$ ، رابطة ثلاثية

الشكل (٥ - ٤) : الروابط المضاعفة

ويبين الجدول (٥ - ٢) أطوال الرابطة وطاقتا التكسير للروابط المفردة
والمزدوجة والثلاثية ، ويمكن تفسير النتائج لو أننا أدركنا كيف يعمل زوج
الالكترونات على ربط ذرتين . ان وجود زوج الالكترونات بين ذرتين ينقص من

التنافر بين النواتين الموجبتين ، وعلاوة على ذلك ، يجذب زوج الالكترونات بواسطة النواتين ، والنتيجة لوجود زوج الالكترونات هي ، الجذب الحاصل بين الذرتين . كما أن وجود اكثر من زوج الكترونات واحد يعمل على زيادة الجذب ، اي يزيد قوة الرابطة وتقتصر المسافة الفاصلة بين الذرتين المرتبطتين . ويظهر هذا بوضوح من نتائج الجدول (٥ - ٢) ، وبالمقارنة مع الرابطة المفردة ، نجد أن ذرتي الرابطة المزدوجة يكونان اقرب من بعضهما ، كما يلزم طاقة اكبر لكسر الرابطة بينهما . ولنفس السبب ، نجد أن الرابطة الثلاثية اقصر وتلزم طاقة اكبر لكسرها .

٥ - ١٠ الرابطة المشاركة التساهمية THE COORDINATE COVALENT BOND

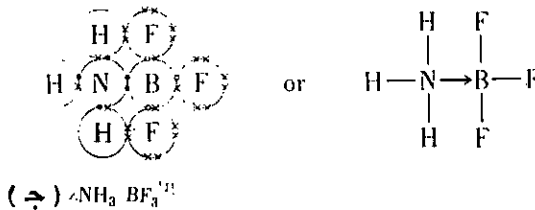
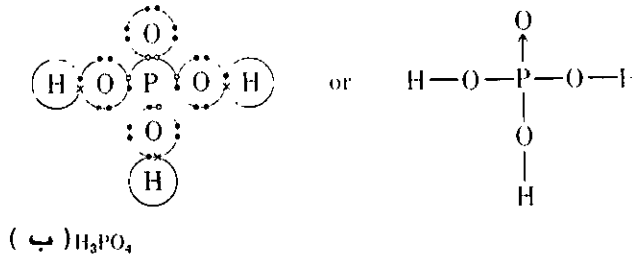
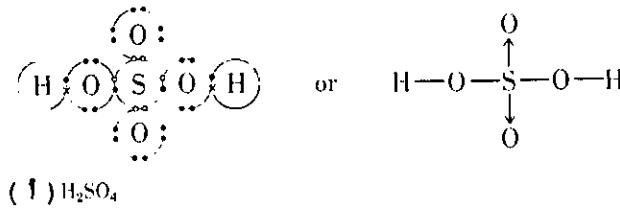
الجدول (٥ - ٢) : تأثير عدد ازواج الالكترونات الربط على طول الرابطة وطاقة الكسر

طاقة الكسر بالكيلو سعر لكل مول من الروابط	طول الرابطة، °	الرابطة	النوع	مثال
٨٠	١٠٥٤	C_2H_6	مفردة	ايثان ، $-C-C-$
١٤٥	١٠٣٤	C_2H_4	مزدوجة	ايثلين ، $C=C$
١٩٨	١٠٢٠	C_2H_2	ثلاثية	اسيتيلين ، $-C\equiv C-$
٧٩	١٠٤٣	C_2H_5-OH	مفردة	كحول الايثيل ، $-C-O-$
١٧٣	١٠٢٢	$CH_3-C(=O)CH_3$	مزدوجة	اسيتون ، $C=O$
٦٦	١٠٤٧	H_2N-CH_2COOH	مفردة	جلايسين ، $-C-N$
١٤٧	١٠٢٨	$(CH_3)_2C=N-H$	مزدوجة	ثنائي ميثيل امين، $C=N$
٢٠٩	١٠١٦	$CH_3C\equiv N$	ثلاثية	سيانيد الميثيل ، $-C\equiv N$

لكي نرسم تراكيب مقبولة لكثير من المركبات غير العضوية الشائعة . تستعمل نظرية لويس - لانجموير الرابطة المشاركة التساهمية . ففي الرابطة المشاركة التساهمية ، تسهم ذرة واحدة بالالكترونين لتكوين زوج الالكترونات

الرابعة ، وعند تكونها ، تكون الرابطة المشاركة التساهمية مشابهة تماما
للرابطة المشاركة العادية .

فبالنسبة H_2SO_4 و H_3PO_4 و $HClO_4$ وكثير من المركبات
الآخري ، يستحيل رسم تراكيب لويس ، التي تتمشى مع قاعدة الثماني ، بدون
استخدام الرابطة المشاركة التساهمية ففي جزيء H_2SO_4 ، ترتبط ذرة
الكبريت بأربع ذرات اوكسجين ، بحيث ترتبط ذرتا اوكسجين برابطتين مشاركتين
عاديتين ، بينما ترتبط الآخريان بواسطة رابطتين مشاركتين تساهميتين . ان
تركيب لويس لـ H_2SO_4 ومركبات أخرى تظهر تكافؤا تساهميا بينها الشكل
(٥ - ٥) . حيث تمثل النقاط الكترونيات (من الاوكسجين) وتمثل الدوائر
المنفوحة الصغيرة الكترونيات (من الكبريت) . وفي الحقيقة لا نستطيع تمييز
مصدر الالكترونات ، ونستخدم الرموز المختلفة لفرض العد فقط . وتمثل
الرابطة المشاركة التساهمية بواسطة سهم يتجه بعيدا عن الذرة التي تساهم
بزوج الالكترونات . لاحظ ان كل ذرة في التراكيب تحصل على تركيب الغاز
النادر .



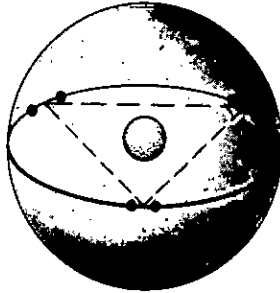
الشكل (٥ - ٥) : تراكيب لويس بروابط مشاركة تساهمية .

٥ - ١١ شكل الجزيئات استنادا الى عوامل التنافر الكهروستاتيكي

يمكننا التنبؤ عن اشكال الجزيئات بدقة مقبولة وذلك باستخدام المفهوم البسيط من الكهربائية الساكنة : الشحنات المتشابهة تتنافر . فلو تخيلنا ان أزواج الالكترونات في اطار التكافؤ لذرة ما ، حرة الحركة في كرة وهمية ، فانها سوف تبتعد عن بعضها الى اقصى قدر ممكن ، وذلك لانها شحنات سالبة تتنافر فيما بينها . ويجعلها التنافر تأخذ اتجاهات معينة ، الامر الذي يؤثر في شكل الجزيء ، كما سنبين بالمثال .

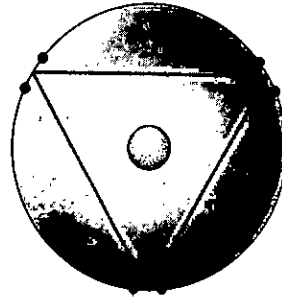
عائلة IIIA

البورون والالومنيوم في كثير من مركباتهما ، عائلة IIIA ، ثلاثيا التكافؤ مثل BF_3 و $AlCl_3$. ويحتوي اطارا التكاؤ في كل من البورون والالومنيوم

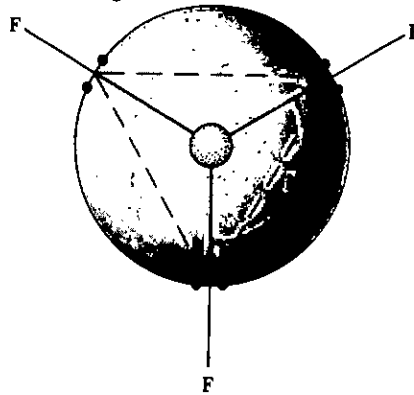


(أ) مثلث متساوي

الاضلاع داخل كرة، حيث يلتقي مركز المثلث مع مركز الكرة .



(ب) منظر علوي



(ج) تركيب BF_3 مستو

الشكل (٥ - ٦) : تظهر الاعتبارات الكهروستاتيكية ان مركبات البورون والالومنيوم ، ثلاثيا التكافؤ ، تكون مستوية .

على ثلاثة أزواج الكترونات فقط . ففي حالة وجود ثلاثة أزواج الكترونات على سطح كرة ، فسوف تتنافر عن بعضها وتتحرك الى نقاط تمثل رؤوس مثلث متساوي الاضلاع ، اي تكون المسافة بين هذه النقاط أكبر ما يمكن . ويعني هذا ان نواة المثلث المتساوي الاضلاع ، وثلاثة أزواج الالكترونات ، تقع في مستوى واحد . وحيث ان الروابط تتكون بواسطة مشاركة أزواج الالكترونات ، لذا ستكون الذرات المرتبطة بالالومنيوم او البورون في مستوى واحد . واستنادا للتنبؤ الصحيح لنظرية التنافر الكهروستاتيكي ، تكسون جزيئات البورون والالومنيوم ، ثلاثيات التكافؤ ، في مستوى واحد ، وتكون الزوايا كلها ١٢٠ كما هو مبين في الشكل (٥ - ٦) ل BF_3 .

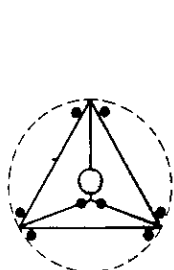
عائلة IVA

في كثير من المركبات ، تحتوي اطر التكافؤ للذرات على اربعة أزواج من الالكترونات ، ويعني التنافر الكهروستاتيكي ان الترتيب المناسب لازواج الالكترونات الاربعة في اطار كروي هو الجسم الهرمي ، حيث تشغل أزواج الالكترونات الاربعة رؤوس مجسم رباعي ذي اوجه مستوية مرسوم داخل كرة (انظر الشكل ٥ - ١٧) . ويعتمد شكل الجزيء على عدد أزواج الالكترونات الداخلة في الربط . وبالنسبة لعناصر العائلة IVA ، التي تكون عادة اربع روابط تساهمية ، تكون جزيئاتها ذات هرم رباعي فمثلا تتكون الجزيئات CH_4 CCl_4 $SiCl_4$ بحيث تكون فيها ذرة المجموعة IVA في مركز هرم رباعي الواجه منتظم ، وتقع اربع ذرات اخرى على الرؤوس (انظر الشكل ٥ - ٧ ب) وتبلغ زاوية الرابطة $Cl-Si-Cl$ ١٠٩ وهي القيمة المتوقعة لهرم رباعي الواجه منتظم .

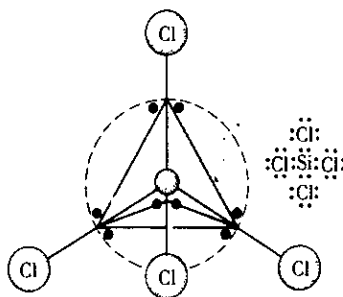
عائلة VA

في بعض مركبات عناصر المجموعة VA ، مثل NH_3 ، PCl_3 ، تستخدم في الربط ثلاثة أزواج فقط من أزواج الالكترونات الاربعة . وبما ان أزواج الالكترونات تكون في وضع هرم رباعي الواجه ، لذا سيكون شكل جزيء الامونيا هرميا ، حيث تشكل ذرات الهيدروجين الثلاث القاعدة ، في حين تقع ذرة النيتروجين على الرأس ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٧ ج) . وحيث ان تركيب الامونيا يعتمد على ترتيب الجسم الرباعي الواجه لازواج الالكترونات الاربعة حول ذرة النيتروجين ، لذا يتوقع ان تكون زاوية الرابطة $H-N-H$ ١٠٩° ،

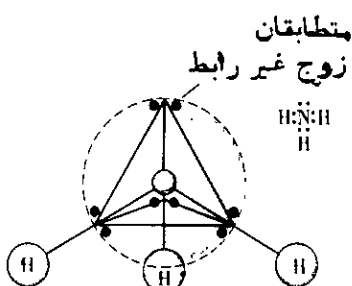
وهذه قريبة من القيمة البالغة ١٠٧° . وبسبب وجود زوج الالكترونات غير المشارك في اطار التكافؤ ، فان جزيء الامونيا ، NH_3 ، يمكنه التفاعل مع البروتون ، H^+ ، مكونا ايون الامونيوم ، NH_4^+ ، ذا الشكل الرباعي الالوجه ، والذي يشبه CH_4 و $SiCl_4$. وتبلغ زاوية الرابطة $H-N-H$ في ايون الامونيوم ١٠٩° ، وهذه توافق القيمة التي تنبأنا بها .



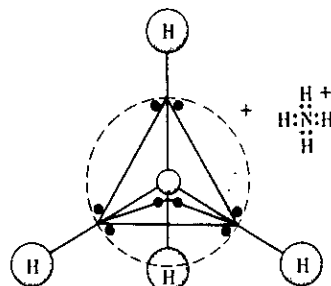
(ا) شكل منتظم رباعي السطوح داخل كرة . مركزا الشكل الرباعي والكرة



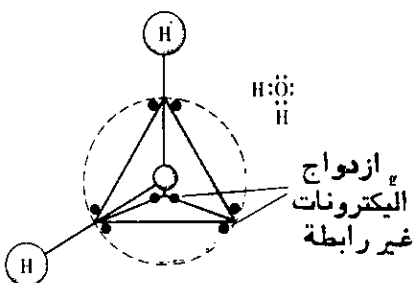
(ب) تركيب يمثل جزيء الرباعي السطوح .



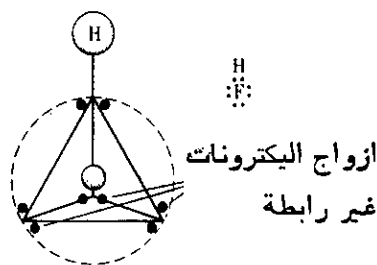
(ج) تركيب هرمي يمثل جزيء الامونيا او جزيء ال PCl_3 .



(د) ايون الامونيوم رباعي الاسطح



(هـ) جزيء H_2O له زاوية .



(و) جزيء هاليد الهيدروجين الثنائي الذرة مثل HF, HCl الخ

الشكل (٥ - ٧) : تراكييب باربع أزواج من الالكترونات في اطار التكافؤ .

عائلة VIA

يكون لهيدريدات العائلة (VIA) الصيغ الجزيئية H_2O ، H_2S ، H_2Te ،
 ... الخ . وبما ان الذرات في هذه الحالات تكون اطرها التكافؤية مكتملة بأربعة
 أزواج الكترونات ، لذا لا بد أن يكون زوجان غير رابطين حول كل من ذرات
 المجموعة (VIA) . الامر الذي يجعلنا نتنبأ بأن تكون الجزيئات H_2O و H_2S
 و H_2Te ، زاوية أو منحنية وتبلغ قيمة زاوية الرابطة 109° تقريباً ، كما
 هو مبين في الشكل (٥ - ٧ هـ) لجزيء الماء . وتبلغ الزاوية $H-O-H$
 حوالي 104° ، وهذه قريبة من القيمة المتنبأ بها . وتكون الجزيئات
 $H-S-H$ و $H-Te-H$ منحنيين ، في حين تكون زاويتا الرابطة
 قريبة من 90° .

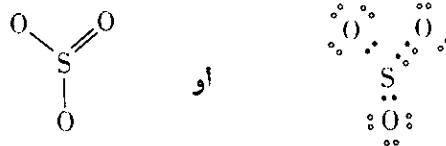
عائلة VIIA

ان هاليدات الهيدروجين ثنائية الذرات ، لذا لا بد أن تكون جزيئاتها خطية،
 وبين الشكل (٥ - ٧ و) شكل HF الالكتروني ، حيث يؤكد على وجود
 ثلاثة أزواج من الالكترونات غير الرابطة أو غير المشاركة حول ذرة الفلور .
 وكما سنرى ، ان وجود أزواج الالكترونات غير المشاركة في جزيء ما يؤثر على
 خواصه الكيميائية والفيزيائية .

الشكل الجزيئي والروابط المضاعفة

Molecular geometry and multiple bonds

عندما توجد الروابط المضاعفة ، يمكننا التنبؤ بتركيب الجزيء اذا اهلنا
 واحدا من زوجي الكترونات الرابطة المزدوجة . وعلى سبيل المثال ، يكون
 تركيب لويس لـ SO_3 هو

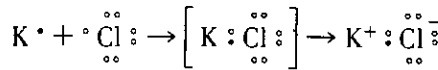


فاذا اهلنا واحدا من زوجي الكترونات الرابطة المزدوجة $S=O$ ، نجد
 ثلاثة أزواج الكترونات فقط في إطار التكافؤ لذرة الكبريت . وهذا يعني أن
 تركيب SO_3 سيكون مشابهاً لـ BF_3 المستوى . وفي الحقيقة ان جزيء SO_3
 مستو ويأخذ شكل مثلث متساوي الاضلاع تكون فيه ذرة الكبريت في المركز
 وذرات الاوكسجين على الزوايا .

فنظرية لويس — لانجموير مجتمعة مع فكرة بسيطة من الالكتروستاتيكا ،
 تمكنا من التنبؤ بشكل الجزيئات بصورة جيدة . ويمكن استخدام نفس النوع من
 التعليل ، للتنبؤ عن اشكال ايونات الفلزات الانتقالية ، مثل CoCl_6^{3-} و
 $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ ، حيث يكون عدد ازواج الالكترونات في اطار التكافؤ
 ستة في الغالب بدلا من اربعة .

٥ - ١٢ قطبية الرابطة BOND POLARITY

لفرض السهولة ، صنف الكيميائيون الروابط الى ايونية وتساهمية ،
 والرابطة التساهمية الخالصة هي تلك التي تشترك فيها ذرتا الربط —زوج
 الالكترونات بالتساوي ، اما الرابطة الايونية الخالصة فهي تلك التي يكون فيها
 زوج الالكترونات مرتبطا كلية باحدى ذرتي الرابطة . وفي الحقيقة ، تكون تلك
 هي الحالات القصوى ، اما معظم الروابط الكيميائية فتكون ذات طبيعة وسط .
 ان اقرب نظرة الى الرابطة التساهمية الخالصة تكمن في الجزيئات ذات
 الذرتين المتشابهتين ، مثل H_2 و F_2 و Na_2 . وفي هذه الحالات تكون
 للذرتين قوة جذب متماثلة لالكترونات الربط ، وتنتج مشاركة متساوية . اما في
 مركب مثل كلوريد البوتاسيوم ، فيمكن افتراض تكون رابطة وسط عندما يزدوج
 الكترون التكافؤ المفرد لذرة البوتاسيوم مع واحد من الكترونات التكافؤ السبعة
 لذرة الكلور .



وسطي

وبما ان الكلور له قوة جذب للالكترونات تفوق تلك التي للبوتاسيوم ، لذا
 لن يكون زوج الالكترونات مشتركا بالتساوي . وفي الحقيقة ، يمكننا أن نعتبر في
 هذه الحالة ، وقوع زوج الالكترونات تحت سيطرة ذرة الكلور ، مما يجعل
 الرابطة في KCl ايونية . ومع أن الكيميائيين يعتبرون K^+Cl^- مثال المركب
 الايوني ، الا أن التعليل يشير الى كون Cs^+F^- « أكثر ايونية » ، وذلك لان
 السيزيوم له قوة جذب للالكترونات اقل من البوتاسيوم ، كما ان الفلور له قوة
 جذب أعلى من الكلور . وتكون النتيجة أن سيطرة أيون F^- في Cs^+F^- على
 زوج الالكترونات اكبر من تلك التي لأيون Cl^- في K^+Cl^- .

وتمثل الروابط في الجزيئات التي تتألف من ذرتين مثل KCl و CsF الحالات القصوى . وعندما تشترك ذرتان مختلفتان بتزوج من الإلكترونات ، ينتج عن ذلك رابطة قطبية ، حيث يكون لأحدى الذرتين قوة جذب أكبر للإلكترونات ، مما يجعل زوج الإلكترونات يتجه نحوها ، لكنه لا يكون واقعا تحت سيطرتها تماما كما هو الحال في الرابطة الأيونية . ويكون مركز شحنة زوج الإلكترونات غير واقع في منتصف الرابطة — وتعتبر الرابطة القطبية تساهمية مع بعض الصفة الأيونية .

وفي الجزيء H_2 ، يقع زوج الكترونات الربط في منتصف المسافة بين الذرتين المرتبطتين :



تكون الروابط في جزيء HCl وجميع الجزيئات الأخرى التي تتألف من ذرتين متماثلتين غير قطبية ، ويتجه زوج الكترونات الربط في HCl الى الكلور ، وبذلك يكون طرف جزيء HCl الهيدروجيني موجبا كهربائيا ويكون طرف الجزيء الكلوري سالبا . وتمثل الرابطة القطبية عادة بكتابة δ^+ فوق الطرف الموجب و δ^- فوق الطرف السالب :



وبما أن جزيء HCl يكون له طرف أو قطب موجب كهربائيا ، وقطب سالب كهربائيا ، لذا نقول أن جزيء HCl ثنائي الاستقطاب الكهربائي (electric dipole.) .

٥ — ١٣ مقياس السالبية الكهربائية THE ELECTRONEGATIVITY SCALE

تمكن ليناس بولنج بتحليله بيانات معلومات عن كثير من المركبات ، من تعيين عدد لكل عنصر ، ويدعى هذا العدد بالسالبية الكهربائية electronegativity وتوضح السالبية الكهربائية درجة جذب ذرة ما للإلكترونات الربط . وبشكل عام ، فإن السالبية الكهربائية تتبع نفس الاتجاه الذي يبيده الجذب الإلكتروني . اذ عندما يتفاعل عنصران لهما سالبية كهربائية مختلفة كثيرا ، فإنه ينتج عنهما

مركبات عالية القطبية او ايونية ، أما في حالة تشابه السالبية الكهربائية لهما ، فان المركبات الناتجة تكون غير قطبية . وقد ثبت بالتجربة العملية انه عندما يكون الفرق في السالبية الكهربائية لعنصرين أكبر من ١.٧ ، فان المركب الناتج يكون أيونياً .

ان الاتجاهات في السالبية الكهربائية المبينة في الجدول (٣-٥) ، هي تلك التي نتوقعها على ضوء المعطيات التي درسناها عن الاتجاهات الدورية في خواص العناصر. وان خاصية السالبية الكهربائية تكون أدنى ما يمكن للفلات ، لذا تتناقص السالبية الكهربائية بالاتجاه الى أسفل في المجموعة وتزداد عـبـر الدورة . وأعلى سالبية كهربائية هي لعنصر الفلور ، أما أدنى سالبية كهربائية (أو أعلى كهربائية موجبة) فهي لعنصر السيزيوم .

تكون جميع الروابط بين ذرات العناصر المختلفة قطبية ، لان ذرات العناصر المختلفة ، تختلف في الجذب الإلكتروني والسالبية الكهربائية . وتظهر ذرة العنصر الأكبر سالبية كهربائية قوة جذب أكبر على زوج الكترونات الربط ، لذا يتحرك زوج الالكترونات مبتعدا عن نقطة منتصف الرابطة . أما في حالة تساوي

الجدول (٥ - ٣) : قيم السالبية الكهربائية لبعض العناصر الشائعة

المجموعة	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H 2.1						
2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
4	K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0		Br 2.8
5		Sr 1.0		Sn 1.8			I 2.5
6	Cs 0.7	Ba 0.9		Pb 1.8			

السالبية الكهربائية (كما هي الحالة في الكربون والهيدروجين ، وكذلك في اليود والهيدروجين ، فنتج روابط تكاد تكون تساهمية تماما . وتوصف روابط C—H

في الميثان والهيدروكربونات الأخرى، ورابطة H—I في يوديد الهيدروجين، بأنها غير قطبية ، و في الحقيقة تكون هذه الروابط قطبية ، لكن قطبيتها صغيرة الى حد يمكن إهمالها . وعندما تكون للذرتين المرتبطتين، قوى جذب الكتروني مختلفة . تماما او سالبية كهربية مختلفة ، كما يحصل عندما يتحد فلز من أي من المجموعتين IA أو IIA مع لا فلز من مجموعة VIA أو VIIA ، فان ذرة اللافلز تكاد تسيطر تماما على زوج الالكترونات . وينتج عن ذلك رابطة أيونية .

المثال (٥ - ٢) : مستخدما قيم السالبية الكهربية في الجدول (٥ - ٣) ،

(أ) رتب الروابط التالية حسب ازدياد القطبية ، ثم عين (ب) أي روابط أيونية ، (ج) أي روابط غير قطبية ، (د) حدد الاطراف الموجبة والسالبة للروابط التساهمية القطبية : (١) As—F (٢) As—I، (٣) Li—I و (٤) B—As و (٥) Na—Cl .

الحل : احسب الفرق المطلق في السالبية الكهربية للعناصر في كل رابطة :

As—F، (٢) ، As—I (٠.٥) ، Li—I (١.٥) ، B—As (.) ، Na—Cl (٢.١) .

(أ) يكون الترتيب حسب ازدياد القطبية هو نفسه حسب ازدياد الفرق في السالبية الكهربية : As—I ، Li—I ، As—F ، Na—Cl .
(ب) ان الروابط في As—I و Na—Cl أيونية لان الفرق في السالبية الكهربية اكبر من ١.٧ .

(ج) ان الرابطة في B—As غير قطبية، لان الفرق في السالبية الكهربية يساوي صفرا .

(د) ان الرابطتين التساهمتين القطبيتين فقط هما As—I و Li—I

(B—As غير قطبي ، واما As—F و Na—Cl فرباطتان ايونيتان) .

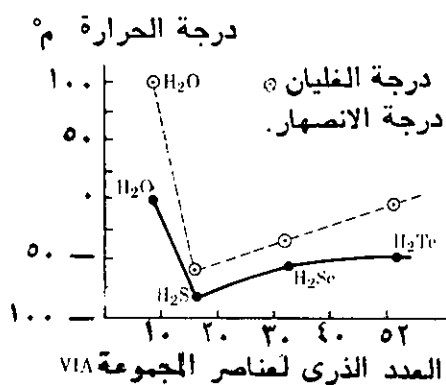


THE HYDROGEN BOND

٥ - ١٤ الرابطة الهيدروجينية

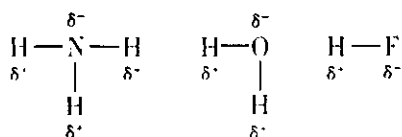
الماء هو السائل الشائع على الارض ، وعادة لا نعتبره شاذا في لي حال من الاحوال . ومع هذا ، تظهر الدراسات الدقيقة التي اجريت على الاف السوائل أن الماء ، هيدريد الاوكسجين ، غير عادي الى حد كبير . وفي الحقيقة، تظهر هيدريدات العناصر الثلاثة ذات السالبية الكهربية الاعلى ، H_2O و NH_3

و HF ، خواص شاذة . ونجد أن درجات الغليان ودرجات الانصهار لهذه المواد ، أعلى من تلك التي يتنبأ بها على أساس الاتجاهات العائلية. ويبين الشكل (٥ - ٨) رسماً لدرجات الغليان والانصهار لهيدريدات عناصر العائلة VIA (O و S و Se و Te) مع العدد الذري لعناصر العائلة VIA وباستثناء H₂O ، فاننا نرى أن درجات الغليان ودرجات الانصهار تزداد بازدياد العدد الذري . ونتوقع أن تكون درجة انصهار H₂O فون درجة انصهار H₂S التي هي (- ٨٣ م) وأن درجة غليان H₂O أقل من درجة غليان H₂S وهي (- ٦٢ م) . وسنرى في الفصول القادمة ، كيف أن كثيراً من خواص H₂O تعتبر شاذة . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن NH₃ تشذ عن هيدرات العائلة VA ، ويشذ HF عن هيدرات العائلة VIIA ، كما يظهر كل من NH₃ و HF خواص مشابهة للماء في كثير من الأمور .

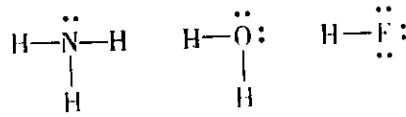


الشكل (٥ - ٨) : السلوك الشاذ للماء

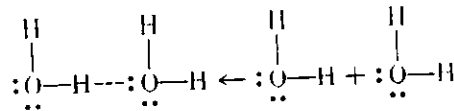
إن السالبية الكهربية للنيتروجين والأكسجين والفلور عالية جداً ، الأمر الذي يجعل روابط الهيدريدات عالية القطبية .



وبالإضافة الى ذلك ، فان لهذه المركبات أزواج الكترونات غير رابطة :



وبما أن الجزيئات تكون مستقطبة ، لذا فهي تتجاذب : يجذب الطرف السالب لآحد الجزيئات ، الطرف الموجب لجزيء آخر . وعندما تقترب الجزيئات من بعضها ، يمكن أن يشارك بصورة ضعيفة ، زوج غير رابط لآحد الجزيئات ، مع ذرة هيدروجين لجزيء قريب ، وينتج عن ذلك رابطة هيدروجينية :



ونعتقد أنه يوجد في الماء تجمعات من خمسة أو ستة جزيئات H_2O ترتبط ببعضها بواسطة روابط هيدروجينية .

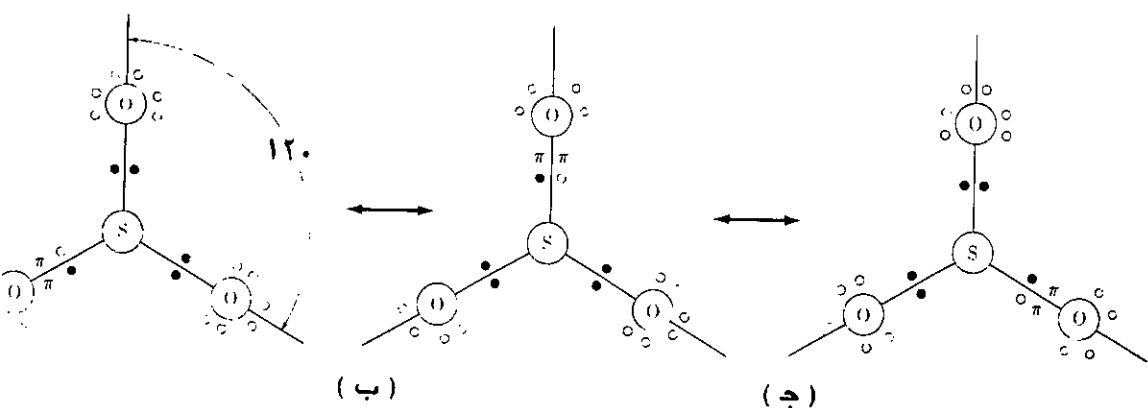
وتبلغ طاقة الرابطة ، لرابطة تساهمية بين الهيدروجين والنيتروجين ، أو الأوكسجين أو الفلور حوالي ١٠٠،٠٠٠ سعر / مول ، ويكون طول الرابطة ١.٠ Å. بينما تبلغ الرابطة الهيدروجينية مع النيتروجين ، أو الأوكسجين أو الفلور حوالي ٥٠٠٠ سعر/مول ، ويكون طول الرابطة حوالي ٣ Å. ونلاحظ أن الرابطة الهيدروجينية أطول وأضعف من الرابطة التساهمية ، لكن يمكن تعيين تأثيرها بسهولة في كل خاصية يمكن قياسها .

٥ - ١٥ : التراوح وزوج الالكترونات المزاخة عن مراكزها (أو غير الممركزة) :

RESONANCE AND DELOCALIZED ELECTRON PAIRS

أن جزيء ثالث أوكسيد الكبريت ، SO_3 ، مستو ويشبه في شكله شكل BF_3 . ويمكن اعتبار ذرة الكبريت واقعة في مركز مثلث متساوي الاضلاع ، وذرات الاكسجين على الرؤوس . وجميع روابط S—O ، لها اطوال متساوية ، وكل رابطة من روابط O—S—O ، لها زاوية تساوي ١٢٠ °م. وعندما نحاول كتابة تركيب « لويس » لجزيء SO_3 ، نجد انه ، لكي نتمشى مع قاعدة الثماني، لا بد أن تكون واحدة من الروابط S—O رابطة مزدوجة (انظر الشكل ٩-٥) .

وهذا يعني أن واحدة من روابط S—O هي اقصر وأقوى من الرابطتين الأخرين، لكن تبين جميع الدلائل أن الروابط S—O الثلاث في SO_3 متشابهة . لذا لا يكون تركيب لويس المبسط وصفا جيدا لجزيء SO_3 . ولكي نمثل جزيء SO_3 بدقة أكبر ، نقول بأن التركيب الإلكتروني الصحيح لجزيء SO_3 يتألف من التراكيب الممثلة في الشكل (٥ - ٩) . أن الروابط S—O ليست مفردة ولا هي مزدوجة ، بل تكون وسطا بين الروابط المفردة والمزدوجة . فترتبط كل من S—O بزوج من الإلكترونات يتمركز بين الذرتين ، كما توجد صفة ريط اضافية في جزيء SO_3 وذلك لوجود زوج الكترونات غير مركز ، وهذا لا ينحصر بين ذرة اوكسجين واحدة وذرة الكبريت المركزية بل يكون حرا في التحرك عبر الجزيء مضيفا بذلك قوة لكل من الروابط S—O . ونبين في الشكل (٥ - ٩) أزواج الإلكترونات المركزية بنقط ودوائر صغيرة ، ويشار لازواج الإلكترونات « غير الممركزة » بالرمز π . وتظهر الكترونات π في مواقع مختلفة في التركيب الذي يمثل SO_3 وذلك للتأكيد على أن الكترونات π غير الممركزة تساهم في قوة كل رابطة S—O . ولقد ثبت وجود ريط اضافي في جزيء SO_3 ، من أن رابطة S—O في هذا الجزيء اقصر من الرابطة المفردة العادية وأطول من الرابطة المزدوجة .



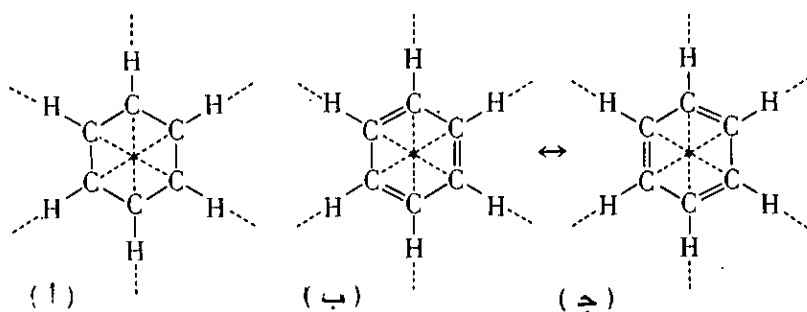
الشكل (٥ - ٩) : التراكيب التراجوية لجزيء SO_3 .

عندما يجب أن نرسم أكثر من تركيب لويس واحد وذلك لتمثيل جزيء ما بدقة أكبر ، نقول أن الجزيء يظهر تراوحا . وهذا لا يعني أن الجزيء يبدل بسرعة تركيب لويس من واحد الى آخر ، لكن التراوح يعني أن تركيب لويس لا

يكفي لتمثيل جزيء ما لان بعض أزواج الكترونات الربط غير ممركرة وتساهم في ربط أكثر من ذرتين في الجزيء . والتراوح ببساطة ما هو الا نموذج لتمثيل ذلك ، كما لا يمكن فصل أي من تراكييب لويس على حدة .

وقد استخدم السهم المنعكس في الشكل (٥ - ٩) للجمع بين تراكييب لويس التي تدل على المحتوى اللحظي ، كما تعطي التركيب الالكتروني المقبول للجزيء ويدل السهم ذو الرأسين على التراوح ، وتدعى التراكييب المفردة ١ ، ب ، ج ، تراكييب التراوح .

ويوجد كثير من الامثلة على التراوح في التراكييب الكيميائية . فأيون النترات ، NO_3^- ، وأيون الكربونات ، CO_3^{2-} اللذان لهما نفس شكل SO_3 ، عبارة عن مثالين لمادتين شائعتين ، كما يوجد أمثلة كثيرة للمواد العضوية التي تظهر تراوحا ، واحد الامثلة الهامة ، البنزين ، C_6H_6 فهو معروف بشكله السداسي



الشكل (٥ - ١٠) : التركيب التراوحي للبنزين .

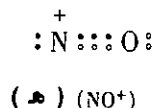
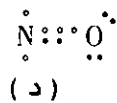
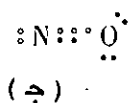
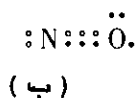
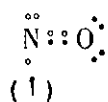
المستوى المنتظم ، حيث تشغل ذرات الكربون الست الرؤوس الستة للشكل السداسي ، أما ذرات الهيدروجين الست ، فتقع على خطوط خارجة من مركزا الشكل السداسي ومارة بالرؤوس (انظر الشكل ٥-١٠) . ان كل ذرة كربون ترتبط بذرة هيدروجين واحدة وذرتي كربون ، ولكي نحصل على تركيب الغاز النادر ويكون لدينا ثمانية الكترونات في اطار التكافؤ ، لا بد ان تكون كل ذرة كربون رابطة مزدوجة واحدة . ويمكن الحصول على ذلك بواسطة تمثيل البنزين بروابط مزدوجة ومفردة بالتبادل بين حلقة ذرات الكربون ، ولسوء الحظ ، يتطلب هذا وجود ثلاث روابط $C-C$ مفردة وثلاث روابط مزدوجة ، وفي الحقيقة ، ان جميع روابط $C-C$ في البنزين متشابهة من كل الاوجه ، جميعها له طول ١.٣٩ أ ،

وهي قيمة متوسطة بين رابطة C—C مفردة (١.٥٤ Å) ورابطة C=C مزدوجة (١.٣٤ Å) . لذا لا يكون تركيب لويس منفردا صالحا لتمثيل الجزيء ، وبذلك يظهر البنزين تراوحا . وتظهر تراكيب التراوح الرئيسية للبنزين في الشكل (٥-١ ب ، ج) وكما اقترح على ضوء محتوى تراكيب التراوح ، فان كل رابطة من روابط C—C تكون وسطا بين الرابطة المفردة والرابطة المزدوجة ، وهناك ثلاثة أزواج الكترونية غير متركزة تساهم في الربط الاضافي لذرات الكربون في حلقة البنزين .

٥ - ١٦ الجزيئات المفردة والبارا مغناطيسية

ODD MOLECULES AND PARAMAGNETISM

يكون النيتروجين والاكسجين كثيرا من المركبات ، وبسطها هو أوكسيد النيتريك ، NO ، جزيء من ذرتين . وبما أن النيتروجين له خمسة الكترونات تكافؤ ، والاكسجين له ستة ، لذا يستحيل أن تكون جميع الكترونات الربط في جزيء NO مزدوجة . ويمكن رسم تركيب لويس أحدهما برابطة مزدوجة والاخر برابطة ثلاثية .



الشكل (٥ - ١١) : تراكيب لويس للجزيئين NO و NO⁺

ولا يتمشى أي منهما مع قاعدة الثماني ، لان النيتروجين ، في الحالة الأولى يعاني من نقص في الالكترونات ، بينما يكون للاكسجين في الاخرى زيادة في الالكترونات (الشكل ٥ - ١١ ب ، ج) . ويتطلب الدليل المتوافر أن تكون

الرابعة في جزيء NO وسطا بين الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية . ويمثل الشكل (٥ - ١١ ج) جزيء NO بخمسة الكترونات ربط مما يعطي « ٢٥ » رابطة » ، وهذا التركيب افضل من كل من م أو ب ، لكنه لا يزال غير متمش مع قاعدة الثماني .

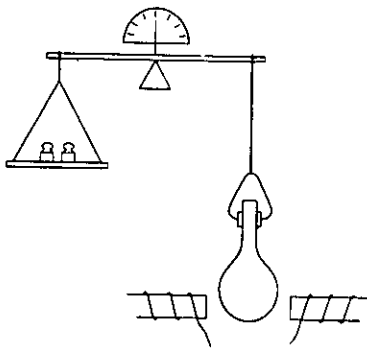
وكثير من المركبات ، يكون لها عدد منفرد من اليكترونات الربط ، وقد دعاها لويس الجزيئات المفردة . ومن الطبيعي أن لا تكون متمشية مع قاعدة الثماني . وتكون المواد التي تتألف من مركبات مفردة بارامغناطيسية دائما ، ويرجع ذلك لوجود الكترونات غير مزدوجة ، مما يجعل مثل هذه المواد تنجذب للمجال المغناطيسي . كما تعتبر قوة جذب المادة البارامغناطيسية الى المجال المغناطيسي مقياسا لكثافة الالكترونات غير المزدوجة في العينة البارامغناطيسية . لذا يمكن تعيين عدد الالكترونات غير المزدوجة في جزيء ما بواسطة وزن المباداة البارامغناطيسية مرة في وجود مجال مغناطيسي واخرى في غيابه . ويبين الشكل (٥ - ١٢) ميزان (غوي) المستخدم لهذا الغرض (Gouy balance) .

وتوضح تجارب ميزان (غوي) ، أن أوكسيد النيتريك له الكترون غير مزدوج واحد ، لذا يبدو أن الشكل (٥ - ١١ ج) هو تركيب جيد لجزيء NO ، بحيث يظهر رابطة وسطا بين الرابطة المزدوجة والثلاثية ويكون له الكترون منفرد . ويمكننا رسم تراكيب اخرى ، مثل الشكل (٥ - ١١ د) بأكثر من الكترون واحد غير مزدوج ، وهذه التراكيب لا تتفق مع مشاهداتنا ويجب استبعادها .

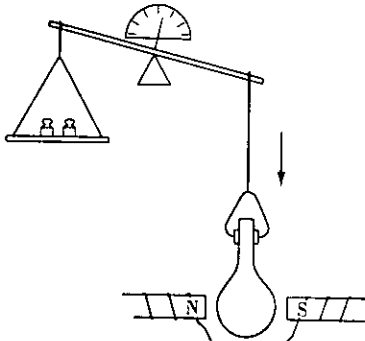
ويميل NO في تفاعلاته لفقدان الكترون ليكون أيون NO^+ ، الدايامغناطيسي $(Diamagnetic)$. وتبين طول الرابطة وطاقة كسر الرابطة أن الربط في أيون NO^+ أقوى منه في جزيء NO :

المركب	طول الرابطة (أ)	طاقة كسر الرابطة (كيلوسهر)
NO	١١٥	١٦٢
NO^+	١٠٦	٢٤٠

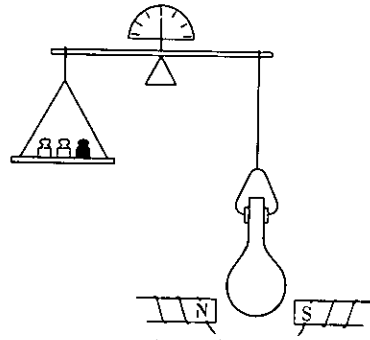
يتبين من هذا الدليل ، أن تكون أيون NO^+ من جزيء O يكون مصحوبا بتكون رابطة ثلاثية ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ١١ هـ) . وفي نموذج لويس « لايون NO^+ » تحصل كل ذرة على تركيب الغاز النادر ، وليس غريبسا أن يكون الايون أكثر ثباتا من الجزيء . وبما أن الالكترونات جميعها مزدوجة ، فإن



(١) المغناطيس الكهربائي
منقطع ، العينة متوازنة



(ب) المغناطيس الكهربائي
يعمل ، العينة غير متوازنة .



(ج) المغناطيس الكهربائي
يعمل ، العينة متوازنة باضافة
وزن اضافي

الشكل (٥ - ١٢) : ميزان (غوي) • تجذب المادة البارامغناطيسية الى

مجال مغناطيسي • ويمكننا الوزن في وجود المجال وفي غيابه من حساب عدد

الالكترونات غير المزدوجة الموجودة •

نموذج لويس يتفق كذلك مع حقيقة أن أيون NO^+ دايامغناطيسي •

ويظهر الشكل (٥ - ١٣) تراكيب لويس لجزيء O_2 التي تتماشى مع

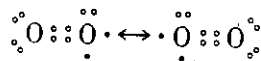
قاعدة الثماني ، ويتنبأ تراكيب لويس بأن يكون O_2 برابطة مزدوجة في هذا

الجزيء • ولسوء الحظ ، أن O_2 بارامغناطيسي ، وتوضح تجاربنا وجود

الكترونين غير مزدوجين لكل جزيء • ويمكننا رسم تركيبي لويس لجزيء O_2

برابطة مزدوجة مع وجود الكترونيين غير مزدوجين ، لكن الطريقة مصطنعة

وغير مرضية •



ويعتبر وصف ميكانيكا الكم لجزيء الاوكسجين (السند ٥ - ٢٣) مرضيا

أكثر من تركيب لويس . فترى أن الجزيئات المفردة لا بد وأن تكون بارامغناطيسية، لكن الجزيئات مثل O_2 الذي يحتوي على عدد زوجي من الإلكترونات ، يمكن أن يكون أيضا بارامغناطيسيا .

وهناك أمثلة عديدة على الجزيئات المفردة الثابتة ، لكن هناك أمثلة عديدة أكثر لجزيئات مفردة ، تكون فاعليتها كبيرة بحيث لا يتم وجودها لفترة أكبر من جزء من الثانية . وهذه المواد غالبا ما تكون مواد وسيطة خلال التفاعلات الكيميائية . ونعني بالمواد الوسيطة ، تلك المواد التي تتكون خلال التفاعل ثم تتحول الى نواتج نهائية ويمكن ملاحظتها بطرق كثيرة وتشمل الأمثلة على الجزيئات الكيميائية . ونعني بالمواد الوسيطة ، تلك المواد التي تتكون خلال التفاعل ثم تتحول الى نواتج نهائية ويمكن ملاحظتها بطرق كثيرة . وتشمل الأمثلة على الجزيئات المفردة شديدة الفعالية التي امكن ملاحظتها OH و CH_3 و CH = O ، وتوضح النقطة المفردة وجود الكترون غير مزدوج . وتدعى هذه المواد وكثير من الجزيئات المفردة الثابتة بالجذور الحرة أو الجذور (*free radicals or radicals*)

٥ - ١٧ نظرية لويس ولانجموير وميكانيكا الكم

تعتبر نظرية لويس ولانجموير للتكافؤ مفيدة جدا في ربط التركيب الجزيئي والخواص المشاهدة للمادة . ومع أن هناك كثيرا من المشاكل التي لم تتمكن نظرية لويس — لانجموير من حلها ، فان ضعفها الخطير يكمن في استخدامها نموذج بور للذرة لاستنتاج التركيب الالكتروني للجزيئات . اذ يعتبر نموذج بور الالكترونات دقائق تتحرك في مدار محدد حول النواة ، لكن التجارب بينت أن الالكترونات في الذرات لها خاصيتا الدقيقة والموجة . لذا لا بد لنظرية التكافؤ الواتعية أن تأخذ في الاعتبار الطبيعة الموجية للالكترونات ، وهذه تلزمنا باستخدام نموذج ميكانيكا — الكم للذرة لتطوير نظرية التكافؤ . هذا ولا يزال الكيميائيون المعاصرون يستخدمون تراكيب لويس في تمثيل الجزيئات ، لكن هذه الرموز بدأت تأخذ معاني جديدة منذ أن ظهرت ميكانيكا — الكم .

لقد تطورت نظريتان معتمدان على ميكانيكا — الكم للذرة وهما نظرية الفلك الجزيئي *molecular-orbital (MO)* ، ونظرية رابطة التكافؤ *valence-bond (VB)* . وسيخصص ما تبقى من هذا الفصل لبحث ومقارنة هاتين النظريتين . تختلف نظريتا *MO* و *VB* عن نظرية لويس لانجموير في أنها تتطلبان

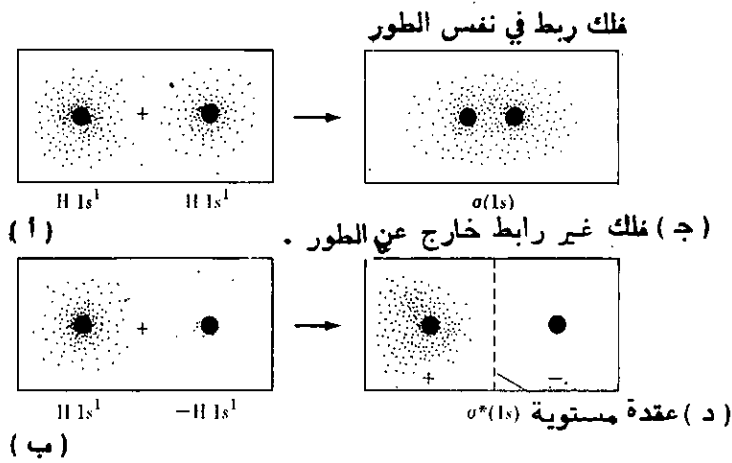
مهارة رياضية اعلى من مستوى الطالب الجامعي في المرحلة الاولى ، لكنه يمكن الوصول لفهم جيد لمحتوى هاتين النظريتين دون الحاجة الى الرياضيات ولتبسيط الشرح ، سنعتبر الجزيئات صغيرة نسبيا وموجودة في الحالة الغازية، حيث لا يتأثر الربط الداخلي بين الذرات بالجزيئات المجاورة . أما في حالتها الصلبة والسيولة ، حيث تكون المسافة بين الجزيئات صغيرة ، فيمكن ان يتأثر الربط في داخل جزيء ما بالجزيئات المجاورة الى حد كبير ، لذا سنتحاشى هذا التعقيد .

٥ - ١٨ نظرية الفلك الجزيئي وجزيء H_2

THE MOLECULAR ORBITAL THEORY AND THE H_2 MOLECULE

إذا اعتبرنا الطبيعة الموجية للالكترونات في الذرات ، يمكننا استيعاب كيفية تكون الافلاك الجزيئية من الافلاك الذرية عندما تقترب ذرتا هيدروجين . عندما تقترب ذرتا هيدروجين من بعضهما تدريجيا ، يحصل تغير مستمر في الكثافة الالكترونية حول نواتيهما . ويكون موقع الالكترونات في ذرتي الهيدروجين — المفردتين في فلكي $1s$. وعندما تقترب الذرتان من بعضهما ، تكون الدالتان الموجيتان لفلكي $1s$ المفردين اما في نفس الطور فتتوحيان بعضهما بعضا ، واما ان تكونا في طورين مختلفين فتتداخلان وتتلاشيان . وهذا هو سلوك الموجات تماما كما هو مبين في الشكل (٥-١٣) . وينتج عن تفاعل فلكي $1s$ الذريين بطريقتين مختلفتين فلكان جزيئيان مختلفان . يكون احدهما فلك الربط الجزيئي ، الذي ينتج عن التقوية في نفس الطور للفلكين الذريين . وعندما يشغل الالكترونان فلك الربط الجزيئي ، يكون هناك احتمال كبير لوجود الالكترونين بين الذرتين المرتبطتين . ويعمل تركيز الشحنة بين الذرتين على انقاص التنافر بين النواتين مما يسمح لهما بالاقتراب . وتكون النتيجة وجود جذب بين الذرتين وتكوين جزيء ثابت . وتكون طاقة الجزيء الناتج اقل من مجموع طاقتي الذرتين منفصلتين . وهذا هو وصف ميكانيكا الكم للرابطة الكيميائية

وعندما تقترب ذرتا الهيدروجين بحيث يكون فلكا $1s$ لهما خارجين عن الطور ، يحدث تداخل تحطيمي ويتكون فلك جزيئي غير رابط . وعندما يشغل الكترونان فلكا غير رابط تصبح الكثافة الالكترونية بين الذرتين ضئيلة للغاية ، كما ان احتمال وجود الالكترون على المستوى المتعامد على الرابطة والمار بمنتصف



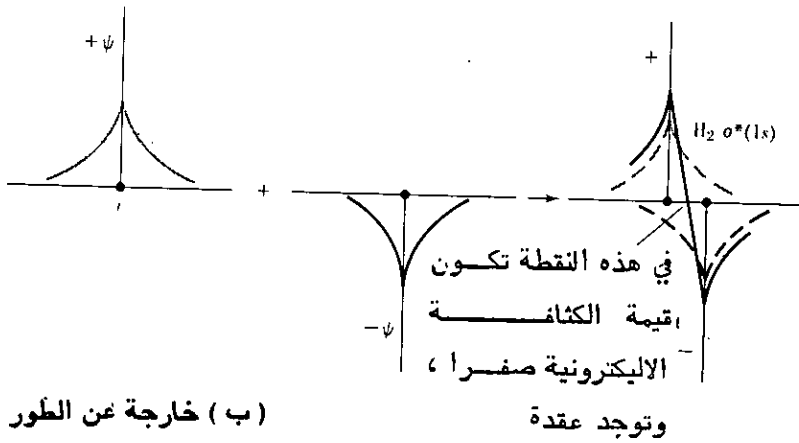
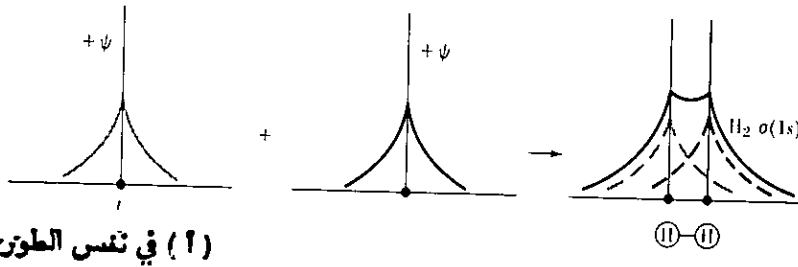
الشكل (٥ - ١٣) : تكوين افلاك جزيئية لـ H_2

المسافة بين الذرتين يساوي صفراً . ويمثل المستوى عقدة في الفلك الجزيئي ، وتكون الكثافة الالكترونية على العقدة تساوي صفراً ، كما تكون اشارة الفلك مختلفة على جانبي العقدة ، وبين ذلك الشكل (٥ - ١٣ ب) . وعندما يشغل الالكترونان فلكا غير رابط ، ينتج « جزيء » غير ثابت ويتحلل الى ذراته المنفصلة ، وتكون طاقة الذرات المنفصلة اقل من طاقة الجزيء .

استخدمنا في الشكل (٥ - ١٣) الرمز $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$ للفلكين الرابط وغير الرابط على الترتيب . ان الفلك الجزيئي σ (سيجما) ، او الرابطة ، هي تلك التي تكون فيها الكثافة الالكترونية متماثلة على محور الرابطة ، بحيث لا يكون هناك اختلاف واضح فيما لو دار الجزيء حول محور الرابطة . ويكون الفلكان الرابط وغير الرابط من نوع σ عندما يتكونان من فلكي $1s$. ويميز الفلك الجزيئي غير الرابط بالعلامة σ^* وتقرأ هكذا : (سيجما ستار) . ويبين شكل ٥ - ١٤ طريقة اخرى مفيدة لتصوير تكون الافلاك الجزيئية من الافلاك الذرية . فعند رسم الدوال الموجية ψ مع المسافة r عن النواة ، نرى كيف تتغير الدوال الموجية باقتراب النواتين . فعندما تكون الدالتان الموجيتان الذريتان او الفلكان في نفس الطور ، يقوي احدهما الآخر ، ويكون فلك الربط σ ، الممثل بخط معتم في الشكل (٥ - ١٤) ذا قيمة عالية بين الذرتين . وتمثل الخطوط المنقطه الفلكين الذريين الاصليين للذرتين . واذا كان الفلكان الذريان للذرتين المفردتين خارجين عن الطور ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ١٤ ب) ، فإنه ينتج فلك جزيئي σ^* غير رابط ، وتكون الكثافة الالكترونية بين الذرتين

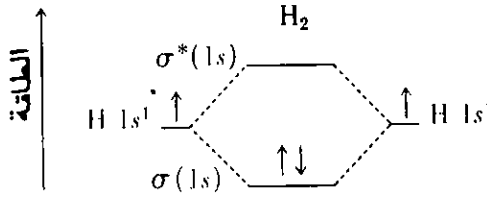
ضئيلة للغاية . كما ينتج عقدة في منتصف المسافة بين النواتين عند تكون فلك غير رابط . وبهذه الكثافة الضئيلة بين النواتين ، يكون الجزيء غير ثابت عندما يشغل الإلكترونان فلك σ^* ، الأمر الذي يجعل مثل هذا الجزيء يتحلل لذراته .

ويمكن تطبيق كل من مبدأ الاستثناء لباولي ، وقاعدة هوند ، ومبدأ أوغلو للإلكترونات الأفلاك الجزيئية تماما كما في الأفلاك الذرية . أما عند اعتبارنا الجزيئات الأكثر تعقيدا ، فسوف تستخدم المبادئ التي وعيناها عند دراسة



الشكل (٥ - ١٤) : تكوين الأفلاك الرابطة وغير الرابطة .

وصف ميكانيكا الكم للإلكترونات الذرات . ففي حالة جزيء H_2 ، سنأخذ بالاعتبار وضع الكترونين في الفلكين الجزيئيين المتاحين . ويكون الفلك الجزيئي ذو الطاقة الأدنى هو $\sigma(1s)$ ، لذا يوضع الإلكترون الأول في هذا الفلك . ويذهب الإلكترون الثاني إلى نفس الفلك ، لأن فلك $\sigma(1s)$ له طاقة أعلى ، ويجب أن يكون للإلكترون الثاني مغزل مختلف عن الأول وذلك تمشيا مع مبدأ الاستثناء لباولي . ويظهر الوصف الإلكتروني لجزيء H_2 في الشكل (٥ - ١٥) . يوضح الشكل



الشكل (٥ - ١٥) : الافلاك الجزيئية للهيدروجين H_2

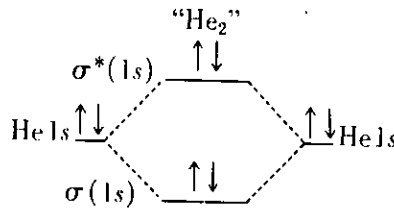
تكون فلكين جزيئيين من فلكين ذريين ، كما أن طاقة الفلك الجزيئي $\sigma(1s)$ هي الأدنى ، وتكون طاقته اقل من طاقة الذرتين منفصلتين . وتكون طاقة الفلك الجزيئي $\sigma^*(1s)$ أعلى من طاقة الذرتين منفصلتين . وعندما يشغل الفلك $\sigma(1s)$ الكترونان ، يعتبر الفلك ممثلًا ، كما أن الرابطة المفردة بين ذرتي الهيدروجين ناتجة عن أن الفلكين الجزيئيين $\sigma(1s)$ الرابطتين يشغلهما الكترونان .

وكما ذكرنا سابقا ، أن وجود الالكترون في فلك الربط يسمح لتجمع الكثافة الالكترونية بين الذرتين وينقص التنافر النووي ، مما يجعل الجزيء ثابتا عندما تكون المسافة التي تفصل بين النواتين صغيرة . وليس من الضروري لفلك الربط أن يحتوي على الكترونين ليحدث الربط ويجب أن ننوه بأن وجود الكترون واحد في فلك الربط سيؤدي الى تكون جزيء ثابت . فالجزيء الايوني H_2^+ يعتبر ثابتا ، حيث يكون فيه الكترون مفرد في الفلك الجزيئي $\sigma(1s)$. وكما نتوقع ، فإن الرابطة بين ذرتي الهيدروجين في H_2^+ اضعف من الرابطة في H_2 . يتبين هذا من الرابطة الاطول في H_2^+ (١.٦ ر.أ) وطاقة الرابطة الأدنى (٦١ كيلو سعر) . ووجود الكترون مفرد في فلك الربط يقلل التنافر النووي للحد الذي يسمح بتكون رابطة كيميائية . ولو قلنا انه يوجد رابطة مفردة بين الذرتين في H_2 ، لوجب أن نعترف بوجود نصف رابطة في H_2^+ . وسنجد جزيئات اخرى يوجد فيها انصاف رابطة . ان مفهوم رابطة الالكترون الواحد يتعارض مع قاعدة الثنائي للويس ، وسيكون مفيدا في فهم الربط في جزيئات بسيطة اخرى .

٥ - ١٩ : جزيء He_2 غير ثابت THE He_2 MOLECULE IS UNSTABLE

من المسلم به أن الهيليوم لا يكون جزيئا من ذرتين . ويمكننا استيعاب هذا الامر ، اذا اعتبرنا الكيفية التي تتكون فيها الافلاك الجزيئية في He_2 ، وكيفية

اشغالها بالالكترونات ، (انظر الشكل ٥-١٦) . فبما أن العدد الذري للهيليوم هو ٢ ، يكون تركيبه الالكتروني $1s^2$. وعندما تقترب ذرتان وتأخذ انغلاقهما الذرية بالتفاعل ، يتكون الفلكان الجزيئيان $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$ تماما كما في H_2 . لكن في هذه الحالة ، يوجد اربعة الكترونات ستشغل الانلاك الجزيئية . فيذهب اول الكترونين الى فلك الربط الجزيئي $\sigma(1s)$ ، بينما يذهب الزوج الثاني الى الفلك الجزيئي غير الرابط $\sigma^*(1s)$. وبما أن كلا الفلكين ممتلئان ، يحدو تأثير الفلك غير الرابط الناتج عن فلك الربط ، وبذلك تكون النتيجة عدم تكون ربط بين الذرتين ، ومن ثم لا يتكون جزيء He_2 .



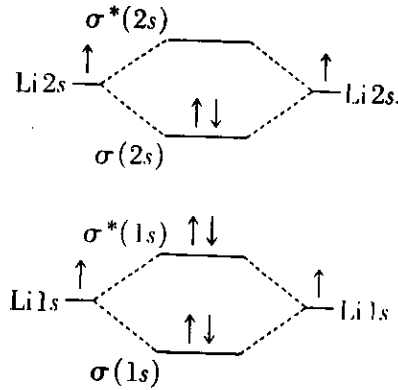
الشكل (٥ - ١٦) : الانلاك الجزيئية ل : He_2 .

٥ - ٢٠ الجزيئات ذات الذرتين المتماثلتين للدورة الثانية

HOMONUCLEAR DIATOMIC MOLECULES OF THE SECOND PERIOD

تكون جميع عناصر الدورة الثانية ، ما عدا البريليوم والنيون ، جزيئات ذات ذرتين في الحالة الغازية . وقد يكون الجزيء Li_2 غير مألوف ، لكنه يوجد في البخار فوق الليثيوم الفلزي عندما يسخن حتى ٥٠٠ الى ٦٠٠ م° . اما الجزيئات N_2 ، O_2 ، F_2 فهي مألوفة ، لكن الجزيئات غير المألوفة B_2 ، C_2 هي ايضا جزيئات ثابتة . ويعتبر الربط في Li_2 ضعيفا ، ويمكن تعطيل ذلك بأن طول الرابطة عال جدا (٢٦٨ پ°) ، وطاقة الربط منخفضة (٢٥ كيلو سعر/مول) . ويبلغ معدل مسافة الكترون $1s$ عن النواة في ذرة الليثيوم حوالي ٠.٣٤ پ° ، ومن ثم ، فإذا كان طول الرابطة في Li_2 هو ٢٦٨ پ° ، يتضح أن الكترون $1s$ لذرتي الليثيوم المفردتين لا يتفاعلان بقوة . ان معدل نصف قطر الكترون في فلك $2s$ لذرة الليثيوم يقرب من ٢٥ پ° . فيتضح على ضوء هذه الحقائق أن الربط في Li_2 يعتمد بشكل رئيسي على تفاعل غلبي $2s$ المفردتين . ويبدو أن كل ذرة في الجزيء توجد عند نقطة الكثافة الالكترونية الاعلى القادمة من الكترون $2s$ لشريكتها .

ويمكننا تصور تكون جزيء Li_2 بالسماح لذرتي الليثيوم بالاقتراب حتى تصل المسافة الفاصلة بينهما $2.68 \text{ \AA}$. فيكون فلكا $1s$ الفلكين الجزيئيين $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$. لكن بالإضافة الى ذلك ، سناخذ في الاعتبار تكون الفلكين الجزيئيين من الفلكين الذريين لمستوى الطاقة الثاني . ففي الليثيوم $1s^2, 2s^1$ ، يمكن أن يقترب فلكا $2s$ في نفس الطور وينتج عنهما فلك جزيئي رابطة ، $\sigma(2s)$ ، أو يمكن أن يقتربا في غير الطور ليكونا الفلك الجزيئي غير الرابطة ، $\sigma^*(2s)$. ويظهر شكل (٥ - ١٧) الاغلاك الجزيئية المشغولة لجزيء Li_2 .



الشكل (٥ - ١٧) : : الاغلاك الجزيئية ل : (Li_2)

يكون الفلكان الجزيئيان $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$ ممتلئين ، وبذلك يتلاشى تأثيرهما . ويوجد رابطة مفردة في جزيء Li_2 نتيجة الربط بواسطة الفلك الجزيئي الرابطة $\sigma(2s)$. اما الفلك غير الرابطة ، $\sigma^*(2s)$ ، فهو غير مشغول . ولان التفاعل بين فلكي $1s$ لذرتي الليثيوم ضعيف جدا ، لذا يمكن اقتراح صورة اخرى للرابطة الكيميائية . وينتج تكون الرابطة عن تفاعل فلكي $2s$ المفردين ، وتكون القوة الدافعة لتكوين الرابطة هي الميل لوجود الكترونين في كل فلك ذري . وهذا تعبير اخر لفكرة لويس ، اي أن تكون الرابطة ينتج عن مشاركة زوج من الالكترونات ، وأن الالكترونات الخارجية أو زوج التكافؤ ، هي الالكترونات الداخلة في الربط . وسوف نعرض لهذه الفكرة بتفصيل اكثر في البند (٢٩ - ٥) .

٥ - ٢٢ : جزيء Be_2 لا يتكون

The Be_2 MOLECULE DOES NOT FORM

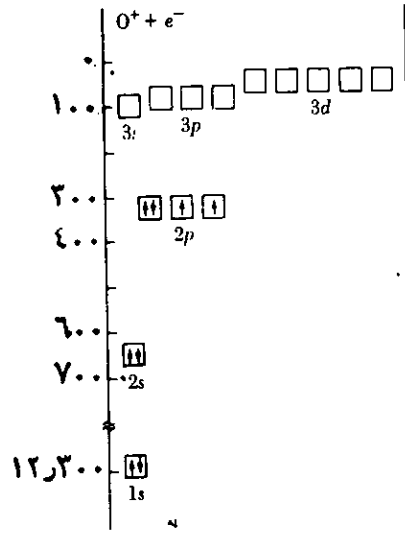
ان عنصر البريليوم Be : $(1s^2 2s^2)$ ، لا يكون جزيئات من ذرتين . وتملك ذرة البريليوم الكترونا واحدا أكثر من ذرة الليثيوم . وبالرجوع الى شكل الفلك الجزيئي ل Li_2 الشكل (١٧-٥) ، نتبين بجلاء سبب عدم تكون جزيء Be_2 . اذ ان الالكترونات الاضافية لجزيء Be_2 ستملأ الفلك الجزيئي $\sigma^*(2s)$. وبذلك يكون فلكا ربط اثنان مملوئين $\sigma(1s)$ و $\sigma(2s)$ ، وفلكا عديم ربط $\sigma^*(1s)$ و $\sigma^*(2s)$ اثنان مملوئين ايضا ، وتكون النتيجة عدم وجود ربط .

وتكون العناصر الثلاثة التالية للدورة الثانية جزيئات من ذرتين ، وتظهر الجزيئات ، B_2^- ، رابطة مفردة ، $C_{2,2}$ رابطة مزدوجة و N_2 رابطة ثلاثية . وسوف نبدأ ببحث الربط في جزيء O_2 ، الذي على ضوءه ، سنستوعب طبيعة الربط في B_2 ، C_2 و N_2 .

٥ - ٢٣ : جزيء O_2

يشمل الربط في O_2 ستة عشر الكترونات . فالافلاك الاربعة الناتجة عن تفاعل الفلكين الذريين $1s$ و $2s$ تكون طاقتها ادنى من تلك الناتجة عن افلاك $2p$ الذرية . لذا ستملأ هذه الافلاك اولا ، وذلك استنادا لمبدأ أوفباو . يشغل الافلاك الجزيئية الناتجة عن الفلكين الذريين $1s$ و $2s$ ، ثمانية الكترونات ، كما هو مبين في الشكل (١٧ - ٥) . ويجب ان نعي نوع الافلاك الجزيئية الناتجة عن تفاعل افلاك $2p$ وذلك لفهم الربط الكلي في O_2 .

تتساوى طاقة افلاك p الثلاثة في الذرات المنفصلة ، وتبين هذا من الشكل (١٨ - ٥) . حيث رسمت افلاك الاوكسجين الذرية حسب ازدياد طاقتها . ففي الحالة الادنى ، يكون التركيب الالكتروني لذرة الاوكسجين $1s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ ، كما هو مبين في الشكل (١٨-٥) حيث تمثل المربعات الافلاك . ان الافلاك $1s$ و $2s$ و $2p_x$ عندما تكون مملوءة تمثّل بالاشارة $\uparrow$ ، اما الفلكان $2p_y$ و $2p_z$ فيكونان نصف ممتلئين ويمثلان بالاشارة $\uparrow\downarrow$ ، وتظهر جميع الافلاك غير المملوءة بمربعات فارغة الشكل .



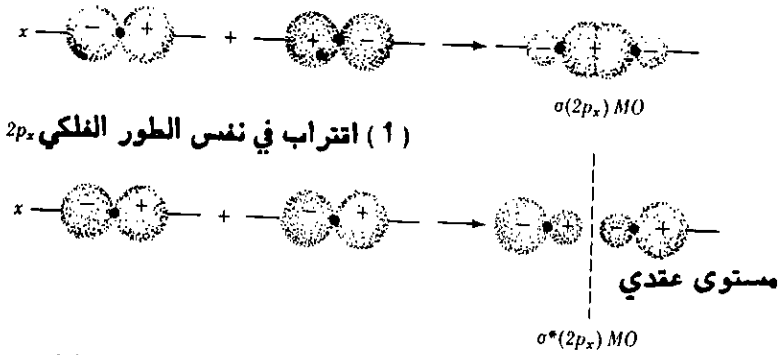
الشكل (٥ - ١٨) : سعة الأفلاك لذرة الأكسجين

وعندما تقترب ذرتا أو أكسجين ، يمكن أن نتصور ما حدث في الليثيوم ، حيث ينتج عن فلكي $1s$ و $2s$ أربعة أفلاك جزيئية $\sigma(2s)$ ، $\sigma^*(2s)$ ، $\sigma(1s)$ ، $\sigma^*(1s)$. لتتصور أيضاً ، أن محور الاقتراب للذرتين هو المحور x لنظام المحاور ذات الأبعاد الثلاثة . وعند اقتراب الذرتين ، يمكن أن يكون فلكا $2p_x$ في نفس الطور أو خارجين عن الطور . فإذا كانا في نفس الطور ، ينتج فلك رباط جزيئي ، وسيزيد احتمال وجود الكترونين بين الذرتين المرتبطتين . أما إذا كان الفلكان خارجين عن الطور ، فينتج فلك جزيئي غير رابط . وفي هذه الحالة ، تنقص الكثافة الإلكترونية بين الذرتين وينتج مستوى عقدي في منتصف المسافة بينهما ويتعامد مع محور الرابطة .

ولكى نستوعب الاقتراب في نفس الطور وفي ذلك الذي يكون خارجاً عنه

لفلكي $2p_x$ ، يجب أن نتذكر أن كل أفلاك $2p$ الثلاثة لها سحابة الإلكترونية على شكل كرتين متصلتين ، ويفصلهما مستوى مقدي يمر عبر النواة . وتكون إشارة الفلك موجبة على أحد جانبي المستوى وسالبة على الجانب الآخر ، ويتطلب اقتراب فلكي $2p_x$ في نفس الطور على محور x أن يقتربا من بعضهما بنفس الإشارة : أي أن يقترب الطرفان الموجبان من بعضهما أو الطرفان السالبان ، وبهذه الطريقة ينتج فلك رابط . أما إذا اقترب طرف موجب من طرف سالب ، فيكون الاقتراب خارجاً عن الطور ، وينتج فلك غير رابط . وتوضح هذه

التفاصيل في الشكل (٥ - ١٩) . ويكون **الأملاك الناتجة** عن تفاعل الفلكين $2p_x$ من نوع ، لأن شكلهما لا يتغير عندما يدور الجزيء حول محور الرابطة ، أي حول محور x . وبلغت الكيميائيين « يكون فلك σ متماثلاً بالنسبة للدوران حول محور الرابطة » .

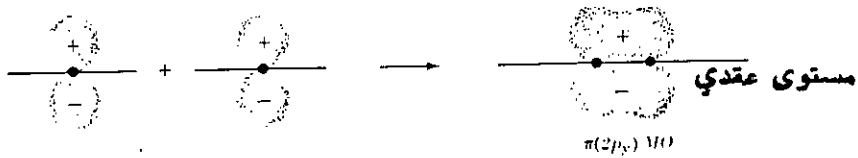


الشكل (٥ - ١٩) : تكوين الأملاك الجزيئية من فلكي $2p_x$ الذرية .

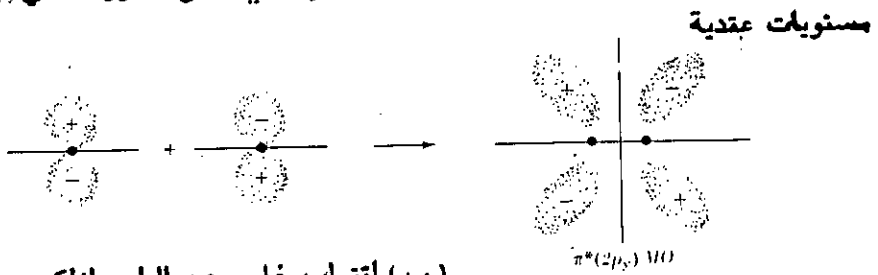
نرى أن الأملاك $1s$ ، $2s$ ، و $2p_x$ تكون ستة أملاك جزيئية يمكن أن تتسع ل ١٢ الكتروناً فقط . وبما أن ذرة الأوكسجين تحتوي على ١٦ الكتروناً حول النواة ، لذا يجب إيجاد متسع فلكي لاربعة الكترونات زيادة على الأقل . **فلنأخذ بالاعتبار تفاعل الفلكين $2p_y$ و $2p_z$ ، عندما تقترب ذرتان على المحور** يكون هناك هتان الفلكان **الذريتان** متعامدين مع المحور x وكذلك متعامدين مع بعضهما . وكما سنرى ، فإن كل زوج من أملاك $2p_y$ وأملاك $2p_z$ يعطي أملاكاً جزيئية متطابقة برابطة وبغير رابطة . ولنأخذ بالاعتبار الفلك $2p_y$ أولاً : تقترب الذرتان باتجاه محور x ، ويتعامد الفلكان $2p_y$ على هذا المحور ويكونان متوازيين ، أي أنهما يقتربان بحيث تتفاعل الأجزاء الموجبة معاً وكذلك الأجزاء السالبة . وينتج عن اقتراب الفلكين **الذريتين في نفس الطور فلك جزيئي رابط (الشكل ٥ - ١٠) . لاحظ ازدياداً**

الكثافة الإلكترونية في هذه الحالة فوق وأسفل محور الرابطة وليس على محور الرابطة الذي يقع في مستوى عقدي . ويمثل المستوى العقدي مستوى يكون احتمال وجود الإلكترون فيه صفراً ، وتتغير إشارة الفلك بالمرور عبر المستوى العقدي .

إن الفلك الجزيئي الناتج عن تفاعل الفلكين $2p_y$ لا يكون متماثلاً بالنسبة للدوران حول محور الرابطة . كما أن الدوران بـ 180° سيضع الجزء الموجب للفلك في المكان الذي يشغله الجزء السالب (انظر الشكل ٥ - ١٠) . ومن ثم : لا يكون الفلك المذكور فلك σ بل فلك π . وبما أنه فلك ربط أيضاً ، وينتج عن الفلكين الذريين $2p_y$ ، لذا يرمز له بالرمز $\pi(2p_y)$. كما أن الفلك الجزيئي π لا يكون متماثلاً بالنسبة للدوران حول محور الرابطة .



(أ) اقتراب في نفس الطور الفلكي $2p_y$



(ب) اقتراب خارج عن الطور لفلكي $2p_y$

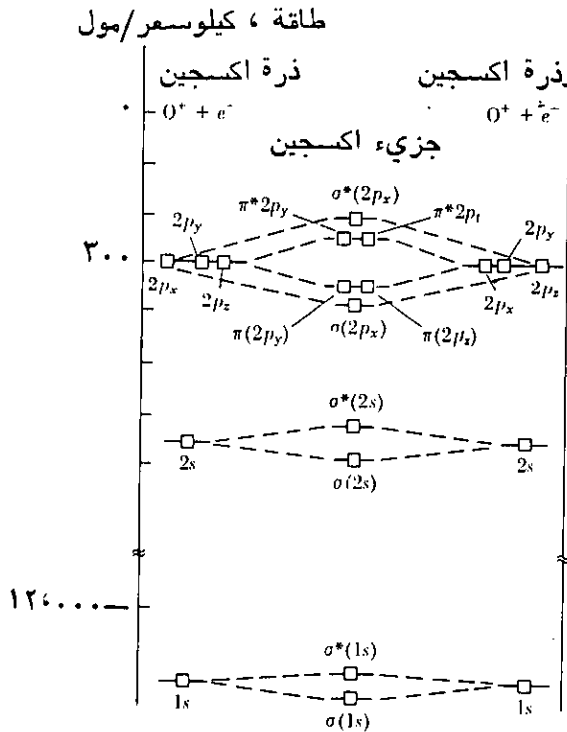
الشكل (٥ - ٢٠) : تكوين الافلاك الجزيئية من افلاك $2p_y$ الذرية .

ويظهر الاقتراب الخارج عن الطور للفلكين الذريين $2p_y$ في الشكل (٥ - ٢٠ ب) : حيث يكون نقص في الكثافة الالكترونية بين الذرتين المتقربتين ، لذا ينتج مستوى عقدي عمودي على محور الرابطة . وينتج عن هذا التفاعل للفلكين الذريين $2p_y$ فلك غير رابط لا يتماثل بالنسبة للدوران حول الرابطة ، ويرمز له بالرمز $\pi^*(2p_y)$ ، ويقرأ « باي ستار $2p_y$ » .

ويتفاعل فلكا $2p_z$ مع بعضهما بنفس الطريقة الذي يتفاعل بهما فلكا $2p_y$ ، كما شرح سابقاً . يقتربان بحيث يكونان متوازيان وينتج عنهما فلك الربط $\pi(2p_z)$ والفلك غير الرابط $\pi^*(2p_z)$. ويتشابه الفلك $\pi(2p_z)$ مع الفلك $\pi(2p_y)$ ويتساويان في الطاقة ، وكذلك يتساوى في الطاقة الفلكان

$\pi^*(2p_z)$ و $\pi^*(2p_y)$. وبما أن الفلكين الآخرين غير رابطتين ، لذا يكون لهما طاقة أعلى من فلكي الربط π . وهذه الأفلاك الأربعة تسمى منحلة (degenerate)

لقد بحثنا كيف تتفاعل كل الأفلاك الذرية في مستوى الطاقة الأول والثاني لتكوين الأفلاك الجزيئية ، وقد أعطت أزواج الأفلاك الذرية $1s : 2s$. $2p_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ عشرة أفلاك جزيئية ، نصفها يكون غير رابط . ان ١٠ أفلاك جزيئية يشغلها ٢٠ الكترونات ، فلدينا أفلاك جزيئية كافية لاشغال ١٦ الكترونات لجزيء الاوكسجين ، O_2 . وقبل أن نضع الالكترونات في الأفلاك الجزيئية المناسبة ، يجب أن نعرف ترتيبها حسب ازدياد الطاقة ، وهذا ممكن حسب افتراضنا بأن مبدأ اوفباو ينطبق على الجزيئات تماما كالذرات . ويبين شكل (٥ - ٢١) الأفلاك الجزيئية للاوكسجين ، وترتيبها حسب ازدياد الطاقة .



الشكل (٥ - ٢١) : مخطط رسم مستويات الطاقة لجزيء ال O_2

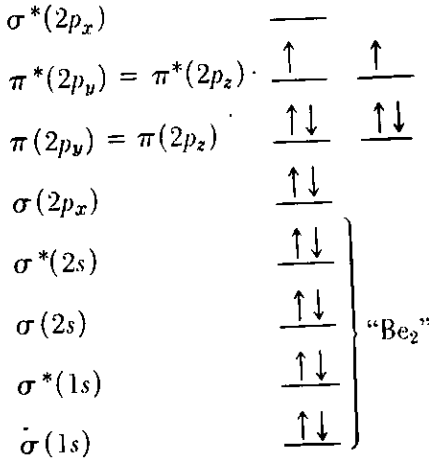
ان ترتيب الانلاك الجزيئية حسب ازدياد الطاقة هو $\sigma(1s)$ ، $\sigma^*(1s)$ ، $\sigma(2s)$ ، $\sigma^*(2s)$ ، $\sigma(2p_x)$ ، $\pi(2p_y) = \pi(2p_z)$ ، $\sigma(2p_x)$ ، $\pi^*(2p_x)$ و $\pi^*(2p_z)$. لاحظ أننا وضعنا الفلكين π الرابطين على نفس المستوى وكذلك بالنسبة لفلكي π غير الرابطين ، وذلك لان كل زوج له نفس الطاقة (الشكل ٥ - ٢١) . وهذا له مدلول هام في وصف MO لجزيء O_2 . كما انه من المهم ايضا ملاحظة ان الفلك غير الرابط σ^* الناتج عن التفاعل الخارج عن الطور الفلكي $2p_x$ ، تكون طاقته أعلى من طاقة الفلكين غير الرابطين الناتجين عن التفاعل الخارج عن الطور الفلكي p الاخرين .

والان لنوزع الكترولونات O_2 الستة عشر على الافلاك الجزيئية التي تم وصفها . تذهب الالكترولونات الثمانية الاولى لافلاك σ على النحو ، $\sigma(1s)$ ، $\sigma^*(1s)$ ، $\sigma(2s)$ ، $\sigma^*(2s)$ ، تماما كما في « Be_2 » . ولا ينتج عن ذلك أي ربط . ويذهب الالكترولونان التاليان الى فلك $\sigma(2p_x)$ ، وبذلك يصل عدد الالكترولونات الى عشرة . نأتي الان للزوج المتساوية الطاقة ، $\pi(2p_y)$ و $\pi(2p_z)$. التي يمكنها استيعاب ٤ الكترولونات . بما انه يتبقى ٦ الكترولونات ، لذا يمتليء هذا الزوج من الافلاك ، لكن يجب ان ننتبه للترتيب الذي يمتليء به . فاذا ذهب الالكترولون الاول لفلك $\pi(2p_y)$ ، لا بد وان يذهب الثاني لفلك $\pi(2p_z)$ السـمـيـi

نفس المغزل . وبوجود الكترولونين زيادة ، سيمتليء الفلكان $\pi(2p_y)$ و $\pi(2p_z)$. وهذا يتمشى مع نظرية MO في احلال ١٤ الكترولونا . ويجب ان يذهب الالكترولونان الباقيان للفلكين ذوي الطاقة الاعلى التاليين ، المتساويين في الطاقة $\pi^*(2p_y)$ و $\pi^*(2p_z)$. وعلى ضوء قاعدة هوند ، سنضع الكترولونا واحدا في كل فلك . والان لنفحص الربط الذي نتبأ به من وصف نظرية MO لجزيء O_2 : تلغي الافلاك الجزيئية الاربعة الاولى أي تأثير للربط ، تماما كما في جزيء « Be_2 » . اما الافلاك الثلاثة التالية ، فتكون ممثلة تماما وهي افلاك ربط . وهذا يعطي الاوكسجين ثلاث روابط ، لكن جزءا من هذا الربط يلغى بواسطة اشغال فلكي π^* . وبما انه يوجد الكترولونان في هذين الفلكين غير

الرابطتين ، لذا يلغى تأثير واحد من افلاك الربط حسب نظرية MO ، وبذلك يبقى لجزيء الاوكسجين رابطتان ، أي أن درجة الرابطة (bond order) تساوي ٢ ،
(درجة الرابطة = $\frac{\text{عدد الكثرونات الربط} - \text{عدد الكثرونات عدم الربط}}{2}$) .

٢



وبالاضافة الى ذلك ، تفسر نظرية MO حقيقة كون جزيء O_2 بارامغناطيسيا ، وذلك لوجود الكثرنتين غير مزدوجين في الفلكين π^* نصف الممتلئين . وهذا يتفق مع التجارب المجرية على الاوكسجين الجزيئي المشروحة في البند (١٦٥) . ويمكن أن نأخذ بالاعتبار كذلك ، الحقائق الناتجة عن الدراسات الطيفية للاوكسجين . فعندما ينزع الكثرون من O_2 ليتكون O_2^+ ، تزداد طاقة الرابطة من ١١٨ كيلوسعر/مول في O_2 الى ١٤٩ كيلوسعر/مول في O_2^+ ، وينقص طول الرابطة من ١١٢.١ إلى ١١٢.١ في O_2^+ (انظر الجدول ٥-٤) . ويتفق ذلك تماما مع تصور MO ، حيث تبين أن الافلاك المشغولة ذات الطاقة الاعلى تكون غير رابطة ، وان نزع الكثرن منها سيزيد درجة الرابطة من ٢ في O_2 الى ٢ في O_2^+ . ومن المعروف كذلك ، أنه عندما يحصل O_2 على الكثرن واحد أو الكثرنتين ، ليتكون O_2^- و O_2^{2-} ، على الترتيب ، يزداد طول الرابطة كما هو موضح في مخطط MO . وفي حالة اضافة الكثرنتين ، سيذهبان الى الفلكين غير الرابطين π^* غير الممتلئين ، وسيقتصان من قوة الرنط في الجويء .

نجد انه غير ميسور تحليل البارامغناطيسية في جزيء الاوكسجين بواسطة نظرية لويس . بينما توغر نظرية MO حلا منطقيا لهذه المشكلة ، كما تقدم ايضا تعليقات واضحة لكثير من خواص جزيء O_2 . ان نجاح نظرية MO في هذه الحالة المعروفة تماما ، كان هاما جدا اذ كسب لها انصارا كانوا يساندون نظريات الربط القديمة .

ان نظام MO الذي استخدمناه لتفسير الربط في O_2 . يمكن استخدامه لتفسير الربط في F_2 وفي عدم وجود Ne_2 . وبعد ادخال بعض التعديلات الطفيفة عليه ، يمكن استخدام هذه الافلاك الجزيئية لكل من B_2 ، C_2 و N_2 . ففي الجزيئات الثلاثة الاخيرة ، يرفع الفلك الجزيئي $\pi(2p_z)$ الى طاقة أعلى بحيث يملأ الفلكان الرابطان $\pi(2p_x)$ و $\sigma(2p_x)$ المتساويان في الطاقة اولا . وفي ذرات البورون والكربون والنيتروجين تكون افلاك $2s$ و $2p$ متقاربة في الطاقة ، ونتيجة لذلك ، تكون الافلاك الجزيئية الناتجة عن هذه الافلاك الذرية متقاربة بالطاقة كذلك ، ويكون لفلكي $\sigma(2s)$ و $\sigma(2p_x)$ كثافة الكترونية عالية في نفس الحيز . وتبعاً للتناثر الناجم بين الكترونيين $\sigma(2s)$ و $\sigma(2p_x)$ ، يأخذ الفلك $\sigma(2p_x)$ ، مستوى طاقة أعلى في B_2 ، C_2 و N_2 عنه في O_2 .

الجدول ٥ - بعض خواص جزيء O_2 وايوناته

الجزيء أو الايون	طول الرابطه .	طاقة الرابطة كيلو سعر / مول	درجة الرابطه	الخواص المغناطيسية
O_2	١.٢١	١١٨	٢	بارامغناطيسي
O_2^+	١.١٢	١٤٩	٢ ١/٢	بارامغناطيسي
O_2^-	١.٢٨	...	١ ١/٢	بارامغناطيسي
O_2^{2-}	١.٤٩	...	١	غير مغناطيسي

٥ - ٢٤ جزيء B_2

بما أن التركيب الالكتروني للبورون هو $1s^2 2s^2 2p^1$ ،
لذا لا بد من احلال عشرة الكترونات في B_2 . وسوف تملأ ال ٨ الكترونات

الاولى الافلاك الجزيئية الاربعة حتى $\sigma^*(2s)$. وحسب الشكل (٥ - ٢٢) يكون الفلكان غير المملوءين التاليان هما زوج افلاك الربط المتساوية في الطاقة $\pi(2p_y)$ و $\pi(2p_z)$. وحسب قاعدة هوند ، سيشغل الالكترونات الباقيتان هذين الفلكين فرديا . لذا يكون التركيب في جزيء B_2 كما يلي :

$$[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)]^2, [\sigma^*(2s)]^2, [\pi(2p_y)]^1, [\pi(2p_z)]^1$$

وتكون النتيجة وجود الكترونيين مفردين في فلكي الربط ، وبما ان درجة الربط في C_2 هي ١ ، ولوجود الكترونيين مفردين في الجزيء ، لذا يكون جزيء C_2 ذا رابط مفرد وبارامغناطيسيا .

ان الرابطة بين ذرتي البورون هي رابطة π ، وبمقارنة الاشكال (٥ - ١٣) ، (٥ - ١٩) و (٥ - ٢٠) ، يتبين ان الكثافة الالكترونية بين الذرتين المتصلتين بفلك الربط π ، لن تكون كبيرة كما في الكثافة الالكترونية بين الذرتين المتصلتين بفلك الربط σ ويوجد في فلك π عقدة في اتجاه محور الرابطة ، بينما تبلغ الكثافة الالكترونية لفلك σ اكبر قيمة في اتجاه محور الرابطة . يعني ذلك ان التناثر بين نواتي الذرتين في رابطة π لا يكون محجوبا بصورة كافية ، لذا يكون طول رابطة π اكبر من طول رابطة σ .

تتفق النتائج العملية مع تنبؤ نظرية MO اذ يحتوي جزيء B_2 على الكترونيين مفردين ويكون بارامغناطيسيا ، ويكون طول الرابطة كبيرا ٥٩٠ ر . وتكون طاقة الرابطة ضئيلة نسبيا ٦٩ كيلوسعر/مول .

٥ - ٢٥ جزيء C_2

ان العدد الذري للكربون هو ٦ ، لذا يكون تركيبه الالكتروني باستخدام الافلاك الجزيئية المبينة في الشكل (٥ - ٢٢) ، نجد ان التركيب الالكتروني لجزيء C_2 هو .

$$[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)]^2, [\sigma^*(2s)]^2, [\pi(2p_y)]^2, [\pi(2p_z)]^2$$

وتكون جميع الافلاك المشغولة مملوءة ، كما لا يوجد الكترونات غير مزدوجة . وتبعاً لذلك ، نتوقع ان يكون جزيء C_2 ديامغناطيسي وتبلغ درجة الرابطة فيه ٢ ، كما تعمل افلاك الربط π على ثبات جزيء C_2 . ونجد من التجربة

ان C_2 دايامغناطيسي ، ويبلغ طول الرابطة 113 ، كما وتكون طاقة الرابطة 150 كيلو سعر / مول . تكون طاقة الرابطة لجزيئات C_2 ذات الرابطة π المزدوجة ضعف تلك التي لجزيء B_2 ، التي تكون ذرتها مرتبطين برابطة π مفردة . ويبدو ان نظرية MO تتفق تماما مع الحقائق العملية المعروفة .

٥ - ٢٦ جزيئا N_2 ، F_2

دلت التجارب والملاحظات ان N_2 ثابت جدا ، وان جزيئاته خاملة تحت الظروف العادية . ان طول رابطة صغير جدا ، كما ان طاقة رابطة عالية وهو غير مغناطيسي (دايامغناطيسي) ويتفق هذا مع تنبؤات MO لهذا الجزيء ، التي تبين ان N_2 له رابطة ثلاثية . وعلى النقيض من N_2 ، يكون F_2 نشطا جدا ، ويكون الربط في F_2 ضعيفا تقريبا ، كما يتبين من طول الرابطة العالي وطاقة الرابطة الضئيلة . ويلخص الجدول (٥ - ٥) صفات الربط لجزيئات عناصر الدورة الثانية التي تتألف من ذرتين . وعلى الطالب ان يبين ان نظرية MO تتفق مع نتائج N_2 ، F_2 ، ومع حقيقة كون Ne_2 غير موجود (انظر المسألة ٥ - ١٣) .

الجدول (٥ - ٥) : ملخص لقيم جزيئات الدورة الثانية ذات الذرتين المتجانستين .

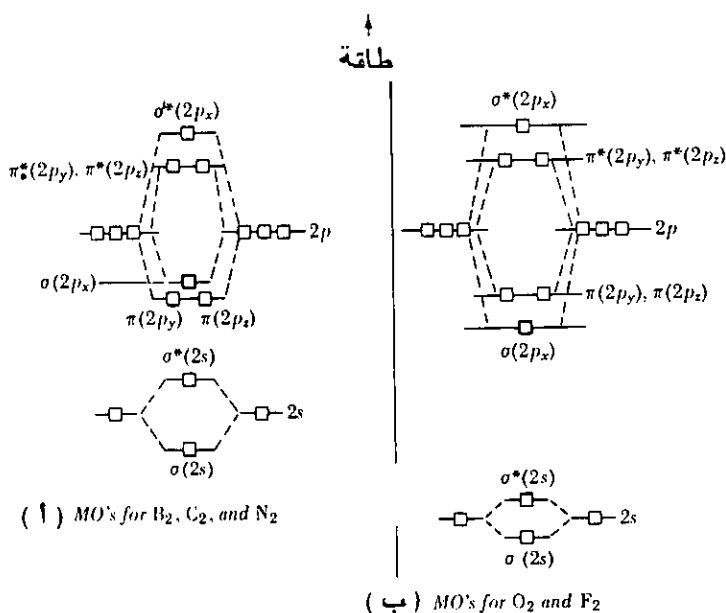
جزيء	طاقة الرابطة كيلو سعر / مول	طول الرابطة ،	درجة الرابطة	المغناطيسية ؟
Li_2	٢٥	٢٦٨	١	لا
"Be ₂ "	٦٩	١٥٩	١	نعم
B_2	١٥٠	١٢٤	٢	لا
C_2	٢٢٥	١١٠	٣	لا
N_2	١١٨	١٢١	٢	نعم
O_2	٢٦	١٤٤	١	لا
F_2	—	—	—	—
"Ne ₂ "	—	—	—	—

— (الجزيء لا يتكون)

٥ - ٢٧ جزيئات الدورة الثانية ذات الذرتين غير المتجانستين

HETERONUCLEAR DIATOMIC MOLECULES OF THE SECOND PERIOD

ان نظرية MO البسيطة المستخدمة لتوضيح الربط في الجزيئات ذات الذرتين المتجانستين مثل Li_2 و O_2 يمكن استخدامها كذلك في الجزيئات ذات الذرتين غير المتجانستين ، مثل CN ، CO ، NO حيث لا تكون الذرتان متطابقتين . تكون طاقات MO في NO و CO لها نفس التركيب كما في CO و CN ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٢٢) . ويكون الفلك الجزيئي $\sigma(2p_x)$ على طاقة أعلى من تلك التي لفلكي $\pi(2p)$. ان مستويات طاقة NO تشبه تلك التي لـ O_2 ، F_2 ، حيث يكون الفلكان $\pi(2p)$ أعلى في الطاقة من $\sigma(2p_x)$ (شكل ٥ - ٢٢ ب) .



وتلخص خواص الربط في CN ، CO و NO في الجدول (٥ - ٦) . لاحظ ان أول اوكسيد الكربون ، CO ، له تركيب الكتروني مماثل لجزيء N_2 ، اي أنه يحتوي على نفس العدد من الالكترونات (١٤ اليكترونا) ، وكذلك تتشابه خواص الربط فيهما الى حد كبير . فهو يشبه N_2 ، من حيث ان طاقة رابطته عالية جدا وطول رابطته قصير . وتلغي تأثيرات الافلاك الجزيئية الاربعة الاولى ، التي

تكون مملوءة ، بعضها بعضا ، لذا يكون الرّبط بسبب وجود ستة الكترونات في أفلاك الرّبط الثلاثة ، $\pi(2p_y)$ ، $\pi(2p_z)$ ، $\sigma(2p_x)$. ولكون هذه الأفلاك مملوءة . تكون الرابطة في CO ثلاثية ، ويكون الجزيء غير مغناطيسي . أما في CN ، فيقل عدد الكتروناته بالكترون واحد عن جزيء CO . لذا يكون في جزيء NO عدد فردي من الالكترونات (٣-١) ، ويكون CN تبعاً لذلك بارامغناطيسياً . ويشبه وصف MO له ذلك الذي في CO ، ما عدا أن الفلك الأعلى المشغول ، فلك الرّبط $\sigma(2p_x)$ ، نصف ممتلئ فقط . لذا تكون درجة الرابطة $\frac{3}{2}$. وتكون طاقة رابطة CN أقل من تلك التي لرابطة CO الثلاثية . وعندما نقارن CN مع CN^- ، نجد أن الأيون أكثر ثباتاً ، وتبين التجارب أن CN^- غير مغناطيسي . ويبلغ طول رابطة CN^- ١.١٤ Å ، وهي أقل من تلك التي للجزيء CN غير المشحون . ويمكن التنبؤ على أساس MO ، بأن إضافة الكترون إلى جزيء CN سيسبب زيادة درجة الرابطة من $\frac{3}{2}$ إلى ٣ ، وذلك لأن فلك الرّبط $\sigma(2p_x)$ سيصبح ممتلئاً ، الأمر الذي يسبب نقصان طول الرابطة وإزالة البارامغناطيسية في جزيء CN .

ويشكل أوكسيد النيتريك واحداً من الجزيئات التي لا يمكن من رسم تركيب لويس لها . وبوجود ١٥ الكتروناً ، يعتبر ١١ منها الكترونات تكافؤ ، يستحيل رسم تركيب يتمشى مع قاعدة الثماني (راجع ما جاء عنها سابقاً) . أما نظرية MO ، فهي تحل مشكلة الرّبط في أوكسيد النيتريك بسهولة ودقة ويبين الجدول (٥ - ٦) وجود ستة الكترونات في أفلاك الرّبط ، $\sigma(2p_x)$ و $\pi(2p_y)$ و $\pi(2p_z)$ والكترون واحد في فلك $\pi^*(2p)$ غير الرّابط . أي تكون النتيجة وجود خمس الكترونات رّبط في جزيء NO . وتبلغ درجة رابطة NO $\frac{3}{2}$ ، وتشبهه كل من طاقة رابطة وطول رابطة NO تلك التي في جزيء CN ، التي تكون درجة رابطته $\frac{3}{2}$.

ويتأتى لنا فحوص حقيقي لنظرية MO ، من اعتبارنا أيون NO^+ ، الذي يحتوي على ١٤ الكترون . إذ يتكون بنزع الكترون من فلك $\pi^*(2p)$ لجزيء NO . أن نزع الكترون من هذا الفلك غير الرّابط يجب أن يسبب تقوية الرّبط ، وقد نتج هذا التنبؤ الرائع من حقيقة أن طول رابطة NO^+ أقصر من مثيله في جزيء NO . يكون لأيون NO^+ رابطة ثلاثية $[\sigma(2p_x)]^2$ ، $[\pi(2p_y)]^2$ و $[\pi(2p_z)]^2$ ، وحيث أن الكتروناته مزدوجة ، لذا فهو غير مغناطيسي ، كما

ثبت بالملاحظة . قارن بين خواص الربط في NO و NO⁺ في الجدول (٦-٥) .
الجدول ٥ - ٦ الاغلاك الجزيئية لبعض الجزيئات ذات الذرتين غير المتجانستين

TABLE 5.6: MOLECULAR ORBITALS FOR SOME HETERONUCLEAR DIATOMICS

	١٣ (اليكترونا) CN		١٤ (اليكترونا) CN ⁻		١٤ (اليكترونا) CO		١٥ (اليكترونا) NO		١٤ (اليكترونا) NO ⁺	
$\sigma^*(2p_r)$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\pi^*(2p)$	—	—	—	—	—	—	↑	—	—	—
$\sigma(2p_r)$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$\pi(2p)$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$\sigma^*(2s)$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$\sigma(2s)$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$\sigma^*(1s)$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$\sigma(1s)$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
طاقة الربط										
(كيلو سعر / مول)	١٨٨	?	٢٥٦	١٦٢	١٦٢	١٦٢	١٦٢	١٦٢	١٦٢	١٦٢
(طول الرابطة)	١٨٨	١٨٧	١٨٣	١٨٥	١٨٥	١٨٥	١٨٥	١٨٥	١٨٥	١٨٥
درجة الربط	٢	٣	٣	٣	٣	٣	٣	٣	٣	٣
المغناطيسية	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم	نعم

الجدول (٥-٦) : الاغلاك الجزيئية لبعض الجزيئات ذات الذرتين غير المتجانستين

٥ - ٢٨ الأفلاك الجزيئية للجزيئات عديدة الذرات

MOLECULAR ORBITALS FOR POLYATOMIC MOLECULES

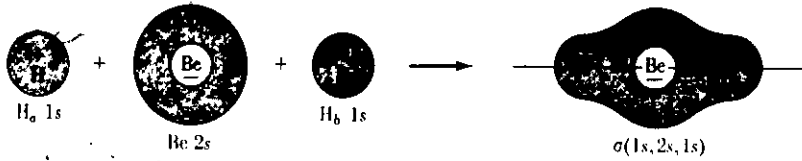
يعتبر تطبيق نظرية MO سهلاً ، خاصة لجزيئات الدورة الثانية التي تتكون من ذرتين . ومن دورية سلوك العناصر ، يمكن أن نقدر بأن الربط فيها يتشابه مع مثيلاتها من الجزيئات الأثقل ، أي أن الأفلاك الجزيئية لكل من Na_2 و Cs_2 تشبه تلك التي في Li_2 ، كما وأن الأفلاك الجزيئية لكل من Br_2 و F_2 تشبه تلك التي في F_2 . وبالإضافة إلى ذلك ، فقد أثبتت نظرية MO نجاحها في تفسير الربط في الجزيئات عديدة الذرات . وفي هذا البند سنتعرض/بإيجاز للجزيء ثلاثي الذرات BeH_2 ، هيدريد البريليوم . وربما كان سبب عدم الحصول على BeH_2 في الحالة الغازية حتى الآن ، هو الفعالية الشديدة لمثل هذا الجزيء . وقد يشبه في تركيبه جزيء BeF_2 ، وهاليدات أخرى لعائلة الأرض القاعدية (III) . لذا تمهدنا معرفتنا بهذه الجزيئات ، بدليل يمكننا من البحث في BeH_2 . فإذا أمكن أن يحضر هذا الجزيء ، فسيكون بمقدورنا فحص تقديراتنا .

بالنسبة لجزيء BeH_2 : لا تأخذ نظرية MO فلك $1s$ لـ Be بالاعتبار بالنسبة للربط ، فمعدل نصف قطر فلك $1s$ لذرة Be صغير جداً (0.28 Å) بمقارنته بطول الرابطة المقدّر $Be-H$ وهو (1.2 Å) . لذا من غير الممكن حقاً أن يكون له شأن في أية تفاعلات قوية مع أفلاك $1s$ لذرات H . ولأجل هذه الحقيقة ، تجدنا نستخدم الفرض الهام : أن الأفلاك الذرية المملوءة في مستويات الطاقة دون مستوى طاقة التكافؤ ، ليس لها أي تأثير ملموس على الربط الكيميائي . أن مستوى طاقة التكافؤ للبريليوم هو ٢ ، فهو في الدورة الثانية . ويمكن أن تأخذ أفلاك $2s$ و $2p$ دوراً في الربط ، لكننا سنفترض عدم مشاركة فلك $1s$ المملوء .

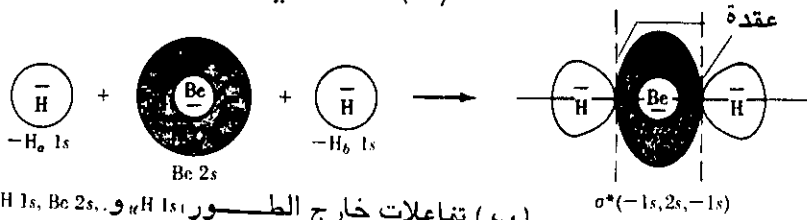
عندما ندرس الربط في جزيء ثلاثي الذرات ، سنحاول تخيل كيفية تفاعل الكترونات الأفلاك الذرية . عندما تقترب الذرات المنفصلة من بعضها لتأخذ أماكنها المنتظمة في الجزيء . وكذلك ، ستؤدي التفاعلات في نفس الطور التي زيادة الكثافة الإلكترونية بين ذرات الجزيء ، وينتج عن ذلك تكون أفلاك رباط . وفي جزيء BeH_2 . يمكن أن ينتج عن تفاعل $H, 1s$ و $Be 2s$ و $H, 1s$ ، فلك جزيئي (انظر الشكل ٥ - ٢٣) . كما أن التفاعل

الخارج عن الطور لهذه الأفلاك ، يمكن أن يؤدي الى افلاك غير رابطة بمستويات
عقدية منعقدة على محوري الرابطة Be—H ، كما هو مبين في الشكل .
(٥ - ٢٣ ب) .

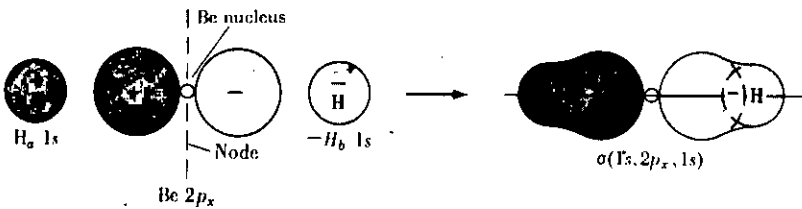
يمكن أن تتفاعل افلاك $H 1s$ ايضا مع واحد من افلاك $Be 2p$.
فتعطي التفاعلات في نفس الطور والخارجة عن الطور فلكي σ ، احدهما
رابط والاخر غير رابط ، ويتبين هذا في الشكل (٥ - ٢٣ ج و د) . فجميع
الافلاك الجزيئية لـ BeH_2 التي تم بحثها هي افلاك σ جزيئية لانها متماثلة
بالنسبة للدوران حول محور الرابطة . وتسبب التفاعلات في نفس الطور في زيادة
الشحنة الالكترونية بين ذرة البريليوم وذرتي الهيدروجين ، مما ينتج فلكا جزيئيا
رابطا . بينما ينتج عن التفاعلات الخارجة عن الطور عقد بين الذرات المتجاورة ،



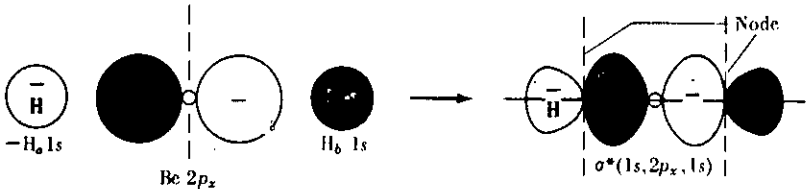
(ا) تفاعلات في نفس الطور $H 1s, Be 2s$



(ب) تفاعلات خارج الطور $H 1s, Be 2s$ و $H 1s$



(ج) تفاعلات في نفس الطور $H 1s, Be 2p_x$ و $H 1s$



(د) تفاعلات خارج الطور

الشكل (٥ - ٢٣) : الافلاك الجزيئية لـ BeH_2

مما ينقص الشحنة الالكترونية بين ذرة البريليوم وذرتي الهيدروجين ، الامر الذي يؤدي الى تكون فلك جزيئي غير رابط .

وهناك اربعة الكترونات تكافؤ لاحتلالها في جزيء BeH_2 . اثنان يأتيان من ذرة البريليوم ، بينما يأتي الاخران من ذرتي هيدروجين . وتشغل الالكترونات الاربعة ادنى فلكين جزيئيين . اما فلك ادنى طاقة فهو $\sigma(1s,2s,1s)$ واما الثاني الذي يليه فهو $\sigma(1s,2p_x,1s)$ (الشكل ٢٣-٥ أ و ج) . والفلكان ممثلان وممتدان حول الجزيء بكامله .

ان وصف MO للربط في BeH_2 يختلف كثيرا عن وصف لويس . الذي حدد وجود الالكترونين بين الذرتين المرتبطتين ، وان كل زوج الكترونات يعمل منفصلا عن الآخر في ربط ذرة هيدروجين واحدة مع ذرة البريليوم . لذا تكون رابطتا لويس متشابهتين .

ويعتبر الفلك الجزيئي «الادنى طاقة» $\sigma(1s,2s,1s)$ ، فلك ربط ، ويمتد ليشمل الجزيء بكامله ، كما هو مبين في الشكل (٢٣-٥) . ويختلف هذا عن صورة لويس للجزيء التي تحدد وجود زوج الالكترونات بين ذرتين مرتبطتين ($\text{H} : \text{Be} : \text{H}$) ، كما يبين نموذج لويس وجود زوجين من الالكترونات المحددة ، في BeH_2 ، وينتج عنهما رابطتان متشابهتان . اما نظرية MO ، فتبين وجود رابطتين لكنهما غير متشابهتين . ومن الامور التي تعتبر اكثر اهمية ، ان كل فلك جزيئي يمتد ليشمل الجزيء بكامله ، اي ان فلك الربط الجزيئي في BeH_2 يشمل ثلاث ذرات ، اي ان كل زوج الكترونات يساهم في ربط الجزيء بكامله . وبهذا المفهوم ، تبين نظرية MO ان الالكترونات الربط غير محددة ، اي لا يقتصر وجود زوج الالكترونات بين ذرتين مرتبطتين ، بل يكون حرا في الحركة عبر الجزيء ويضيف الى الربط الاجمالي . كما وتتفق صورة MO للجزيء مع الطبيعة الموجية للالكترونات .

ولنتحدث عن جانب اخر لنظرية MO ، الذي ربما كان واضحا ، الا ان لم يذكر بالتفصيل . ان عدد الافلاك الجزيئية الناتج يساوي مجموع عدد الافلاك الذرية المعنية . لقد استخدمنا بالنسبة لجزيء BeH_2 فلكي $\text{H } 1s$ وفلكي $\text{Be } 2s$ و $\text{Be } 2p_x$ ، اي ما مجموعه اربعة افلاك . ونتج عنها اربعة افلاك جزيئية اثنان منها σ واثنان σ^* . ويمكن ان نتصور ، ان نظرية MO ستصبح معقدة جدا عندما نعالج جزيئات تحتوي على عدد كبير من الذرات او تحتوي على

ذرات ثقيلة . وسبب هذا التعقيد هو وجود عدد كبير من الكترونات التكافؤ ، وبالتالي عدد كبير من الافلاك الذرية التي لا بد وان تؤخذ في الاعتبار ، عند اشتقاق الافلاك الجزيئية بدقة . ومع هذا ، وباستخدام الحس الكيميائي (كما فعلنا لدى اهمالنا فلك $Be\ 1s$) ، وباستخدام العقول الالكترونية ذات السرعة العالية ، يستمر الكيميائيون في تطبيق نظرية MO على الجزيئات الكبيرة ويظهرون قسما كبيرا من النجاح .

THE VALENCE-BOND THEORY

٥ - ٢٩ نظرية رابطة التكافؤ

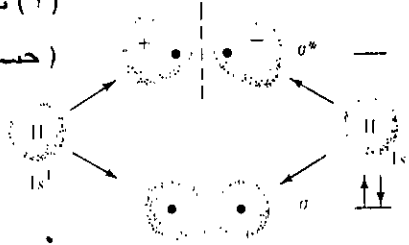
لقد تطورت نظرية رابطة التكافؤ (VB) قبل نظرية MO ، كما وتعتبر النظر الميكانيكي الكمي لنظرية لويس ولانجموير . ذكر لويس انه عندما يكون الكترونا ذرتين مختلفتين زوجا مشتركا ، فانه ينتج رابطة كيميائية . والمبدأ

البسيط والهام لنظرية VB هو انه عندما يتداخل فلكان نصف ممثلين على ذرتين مختلفتين ، فانه ينتج رابطة كيميائية ، وبذلك تكون الافلاك الذرية المحتوية على ازواج الكترونات غير متاحة للربط . ويمثل الشكل (٥ - ٢٤) ثلاث صور للربط في جزيء H_2 ، ويتضمن تركيب لويس لجزيء H_2 مشاركة زوج الكترونات . وبالنسبة لتصوير نظرية VB ، يتداخل فلكا $1s$ نصف الممثلين عندما تقترب ذرتا الهيدروجين ، حيث يتكون الجزيء . اما نظرية لويس ولانجموير فتعتمد على ذرة بور ، التي اعتبرت فيها الالكترونات دقائق صغيرة مشحونة تتحرك في اطر ذات انصاف اقطار ثابتة حول النواة . بينما تعتد نظرية VB على نموذج ميكانيكا - الكم للذرة ، التي يكون لالكتروناتها الطبيعة الموجية والدقيقة ويجب ان يكون واضحا ان نظرية VB عبارة عن اعادة لنظرية لويس ولانجموير في الربط الكيميائي على ضوء نموذج ميكانيكا الكم للذرات المرتبطة . وفي نظرية MO ، تتكون افلاك جزيئية جديدة من الافلاك الذرية عندما تقترب الذرات من بعضها ، وتشمل الافلاك الجزيئية الجزيء بكامله . وتميز رابطة VB الى ان فلك الربط الجزيئي مشغول بزواج من الالكترونات بينما يكون الفلك الجزيئي غير الرابط فارغا .



(أ) تركيب زوج الالكترونات

(حسب نظرية لويس)



(ج) نظرية الاغلاك الجزيئية (ب) تركيب فلك رابطة التكافؤ

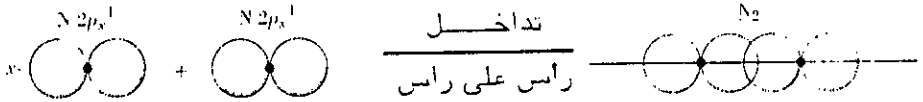
overlap structure

تكون الاغلاك الجزيئية من الاغلاك الذرية .

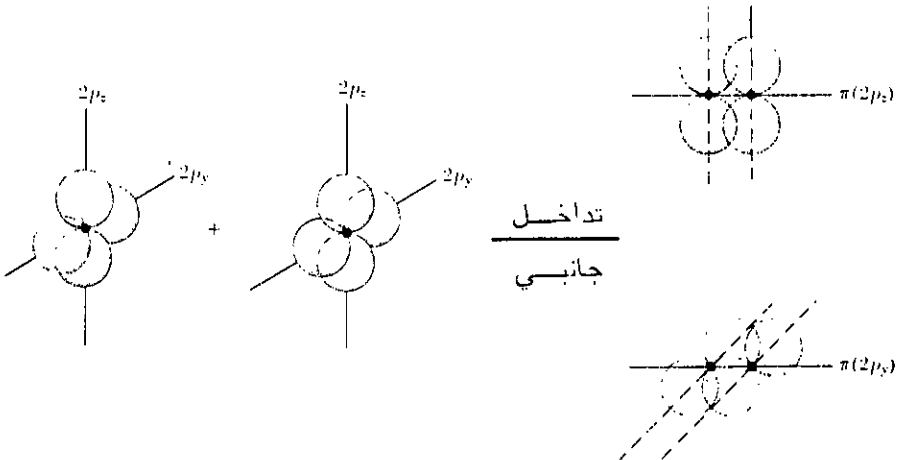
الشكل (٥ - ٢٤) : ثلاثة تمثيلات للربط في

٥ - ٢٠ : جزيئا O_2 و N_2 (نظرية رابطة التكافؤ)

لنأخذ في الاعتبار جزيئي O_2 و N_2 بالنسبة لتصوير نظرية VB . ان التركيب الالكتروني لذرة النيتروجين $7\text{N } 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ ، يحتوي

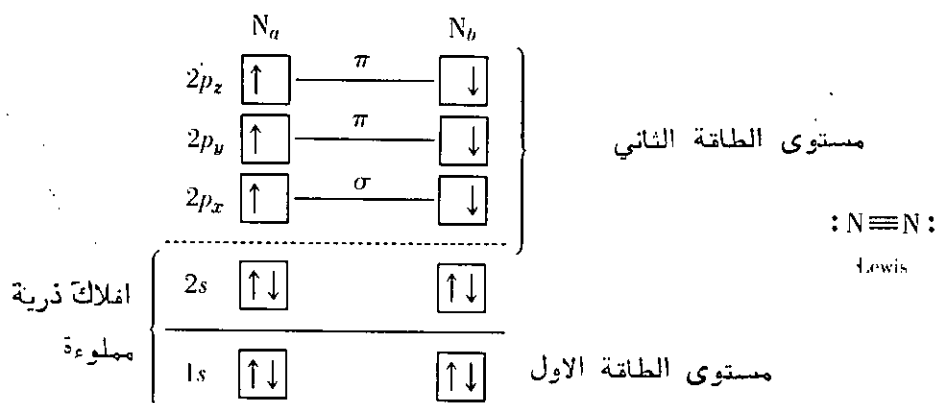


ويكون في نفس الوقت رابطتان π نتيجة تداخل زوج اغلاك $2p_y$ وزوج اغلاك $2p_z$



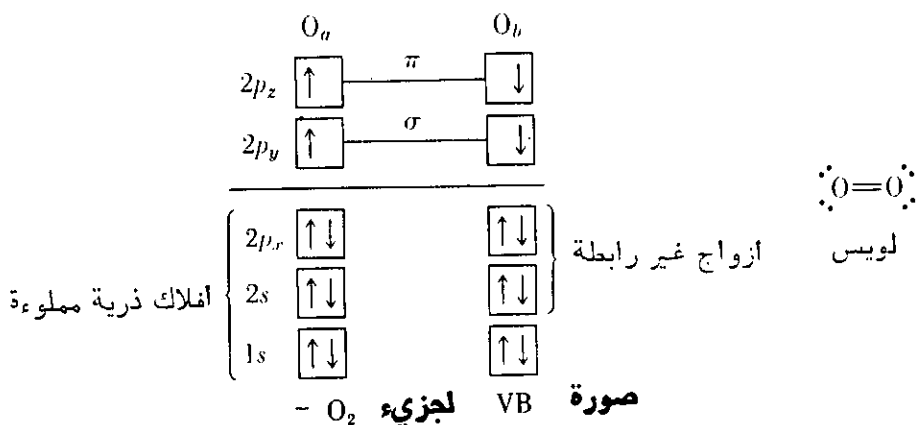
على ثلاثة افلاك نصف ممثلة يمكن استخدامها في الربط . وعندما تقترب
الذرتان في اتجاه المحور السيني (x axis) ، تتكون رابطة نتيجة تداخل الفلكين $2p_x$:
وينتج عن التداخل رأسا على رأس للفلكين الذريين $2p_x$ فلك ربط
مماثل بالنسبة للدوران حول محور الرابطة ، لذا ينتج عن تداخل $2p_x-2p_x$
رابطة σ . اما التداخل بالنسبة لافلاك $2p$ الذرية الاخرى ، فتحدث
جانبييا بدلا من رأس و رأس ، وينتج عن ذلك رابطتان اخريان ، لكنها غير
مماثلتين بالنسبة للدوران حول محور الرابطة ، ومن ثم ينتج عن التداخل
الجانبى لفلكي $2p$ رابطة π .

ويمكن تمثيل الربط المقترح بواسطة النظرية بصورة مرضية وذلك برسم
يمثل الافلاك الذرية بهربعات ، وتبين الاسهم في المربعات تعبئة الافلاك ، ويوضح
اتجاه السهم قيمة مغزل الالكترون : ويعني السهم $\uparrow$ ان $s = +\frac{1}{2}$ ويعني
 $\downarrow$ ان $s = -\frac{1}{2}$. كما ويكـون فلكا $1s$ و $2s$ في ذرة النيتروجين
ممتلئين ، لذا فهما غير مشمولين بالربط في جزئ $2p$. وتتداخل أزواج افلاك
 $2p$ الثلاثة لتكون ثلاث روابط ، وتمثل هذه بواسطة خطوط مستقيمة تصل
بين المربعات . لاحظ التشابه بين تركيب VB وتركيب لويس لجزئ N_2 ،
حيث يوجد في تركيب لويس ثلاثة أزواج الكترونيات مشاركة ، كما يوجد على
كل ذرة زوج من الالكترونات غير المشاركة أو غير الرابطة ، وهذه تقابل
الالكترونات غير الرابطة لفلكي $2s$ الممتلئين في وصف VB لجزئ N_2 .



صورة VB لجزئ N_2

ويسهل وصف جزئ O_2 بواسطة VB وذلك بتمثيل الافلاك بهربعات:

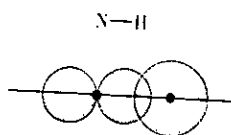
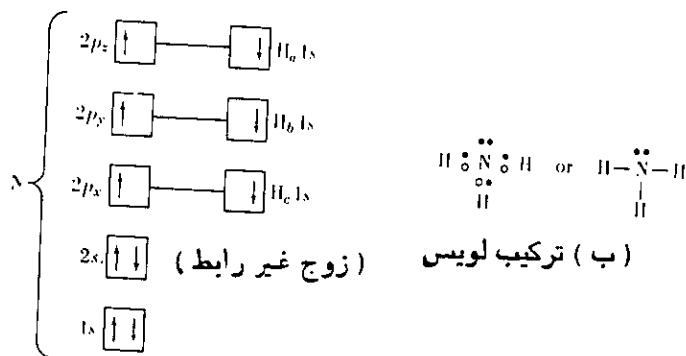


ونشاهد كذلك التشابه مع تركيب لويس الالكتروني المنقط ، وينتج غى كل حالة ، رابطان عن زوجين من الكترونات الربط ، ويتبقى على كل ذرة زوجان من الالكترونات غير الرابطة . ولسوء الحظ ، لا يقف التشابه بين VB وتركيب لويس عند هذا الحد ، كما ان ايا من تركيب O_2 لا يفسر البارامغناطيسية للجزيء . ومد ذلك ، يجب ان لا يضخم هذا النقص في نظرية VB : لاننا سنرى كيف تكون النظرية مفيدة في التنبؤ بالربط وتركيب الجزيئات ، وغالبا ما تكون اسهل في التطبيق من نظرية MO .

٥ - ٢١ : NH_3 ، H_2O و HF (نظرية رابطة التكافؤ)

دعنا نعود الان الى هيدريدات الدورة الثانية ، ففي الامونيا يرتبط ثلاث ذرات هيدروجين بذرة النيتروجين المركزية . ويمكن تمثيل افلاك الامونيا بالمربعات بسهولة . يتداخل كل من افلاك p نصف الممتلئة لذرة النيتروجين مع فلك $1s$ نصف الممتلي لذرة الهيدروجين ، وينتج عن ذلك ثلاث روابط σ بين النيتروجين وذرات الهيدروجين الثلاث ، ويمثل الشكل (٥ - ٢٥) ، تفاصيل الربط . وتكون روابط $N-H$ متشابهة ، وتكون روابط σ لانها متماثلة بالنسبة للدوران حول محور الرابطة . وكذلك ، نرى تشابها مع تركيب لويس ، الذي يبين تكون ثلاث روابط متشابهة عندما تشارك ذرات بور بأزواج الالكترونات . كما ويبين تراكيب VB ولويس وجود زوج من الالكترونات غير الرابط . وهناك مضمون هام لنظرية VB لا يوجد له نظير في نظرية لويس ، وهو انه يمكننا التنبؤ بشكل الجزيئات لدى استخدامنا لنظرية VB ، لكنه

لا يوجد مدلول في نظرية لويس ولا تجموير يؤدي لذلك . وبما ان نظرية VB تستخدم افلاك VB لذرة النيتروجين في الربط ، وحيث ان هذه الافلاك تتعامد على بعضها ، لذا لا بد ان يكون جزيء NH_3 الناتج هرمي الشكل . وتكون كل رابطة N—H متعامدة على الاثنين الاخرين ، كما وتكون جميع زوايا الربط H—N—H مساوية لـ 90° . وتبين التجارب العملية ان جزيء NH_3 هرمي وان زوايا الربط H—N—H قريبة من 90.7° . ويمكننا اجراء تعديل بسيط على نظرية VB ، يدعى **التهجين** ، من تفسير كون زوايا الربط اكبر من 90° . وسنتعرض لموضوع التهجين (*hybridization*) في البند التالي .

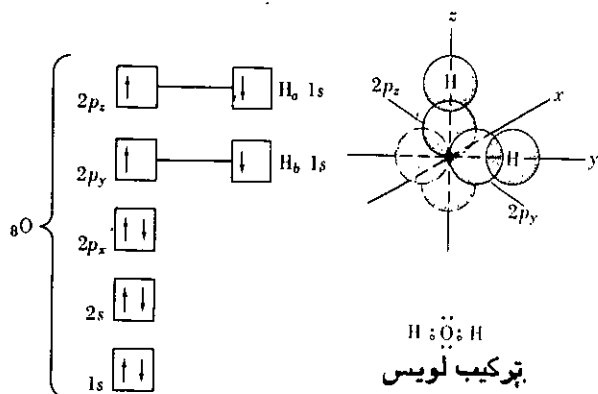
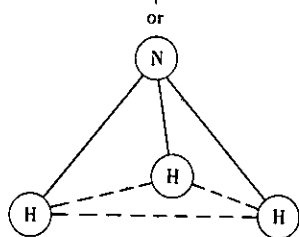
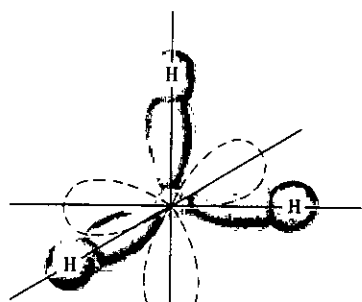


الشكل (٥ - ٢٥) : الربط في NH_3

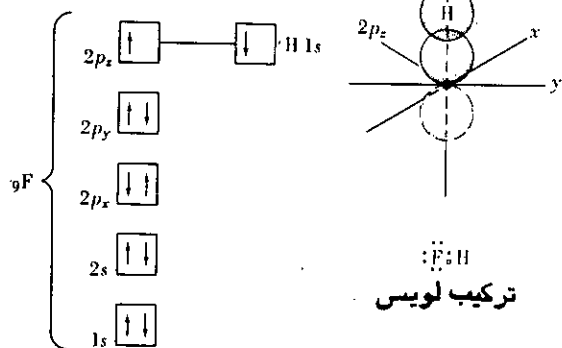
يتبين وصف المربعات عوضا عن الافلاك لكل من H_2O و HF في الشكل (٥ - ٢٦) ، ويتضح كذلك التشابه بين تراكيب VB ولويس ، حيث تبين كل نظرية رابطتين O—H متشابهتين وزوجين من الكترونات « غير رابطة » على ذرة الاوكسجين في جزيء H_2O .

ومع ذلك ، يشير تركيب VB الى ان جزيء H_2O منحنى : حيث استخدم اثنان من افلاك p المتعامدة لذرة الاوكسجين في تكوين رابطتي

$H-O$. لذلك ستكون زاوية الربط $H-O-H$ مساوية لـ 90° . هذا وقد اظهرت التجربة ان جزيء H_2O منحنى ، ولكن زاوية الربط $H-O-H$ تساوي 104.6° . وبما ان HF يتألف من ذرتين ، لذا لا بد وان يكون خطيا (linear) . وقد بينت كل من VB وتراكيب لويس وجود رابطة مفردة بين الذرتين وثلاثة أزواج من افلاك غير الربط ، كما وبينت نظرية VB ان الرابطة تتكون بسبب تداخل $H\ 1s$ و $F\ 2p$ ، لذا تكون رابطة σ .



(أ) تركيب VB لجزيء H_2O



(ب) تركيب VB لجزيء HF

الشكل (٥ - ٢٦) : الربط في H_2O و HF

نرى ان تشابه نظرية VB مع نظرية لويس ولانجوير ، يمكن الكيميائي من الحصول على فكرة سريعة بخصوص الربط في جزيء ما . ولتطبيق نظرية VB ، يحتاج الكيميائي الى وصف ميكانيكم جيد للذرات المفردة ، حيث

يؤخذ في الاعتبار الطبيعة الموجية والدقيقة للإلكترونات . بينما يحتاج الكيميائي عند تطبيقه نظرية لويس ولانجموير الى وصف بور جيد للذرات المفردة ، حيث اعتبرت الإلكترونات دقائق بسيطة تتحرك في اطر ذات انصاف اقطار ثابتة . ان الميزة العملية الرئيسية لنظرية VB على نظرية لويس ولانجموير (لاغراضنا)، هي في تمكيننا من التنبؤ عن اشكال الجزيئات ، كما وانها مقنعة اكثر من الناحية الفلسفية ، حيث تأخذ بالاعتبار الطبيعة الموجية والدقائقية للإلكترونات في الذرات . وتختلف كلا النظريتين : VB ، ولويس ولانجموير ، عن نظرية MO ، في خاصية هامة جدا ، وهي : أن الإلكترونات الربط تعتبر محددة بين الذرتين المرتبطتين . أما في تصور MO ، فينتج عن الافلاك الذرية أفلاك جزيئية ، تمتد لتشمل الجزيء بكامله ، وتنتشر الإلكترونات حول الذرات جميعها في الجزيء ، مما يظهر صورة MO اقرب الى الوصف الحقيقي للإلكترونات في الجزيئات .

٥ - ٣٢ : توسيع نظرية رابطة — التكافؤ بواسطة التهجين

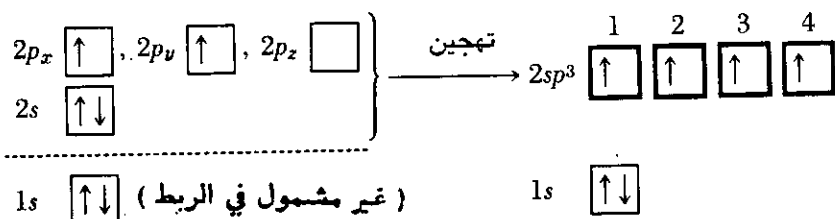
لقد درسنا أن جزيء الميثان CH_4 يأخذ شكل الهرم الرباعي الواجه ، وفسرنا ذلك على ضوء نظرية التناثر الإلكتروني . وتكون روابط $C-H$ الأربع في الميثان متشابهة، وممتجة نحو رؤوس الهرم مع وجود ذرة الكربون في المركز . فلما حاولنا تفسير الربط في CH_4 على ضوء نظرية VB البسيطة لوقعنا في مشكلة . ان تركيب الحالة الانبثاقية لذرة الكربون هو:

$$C \ 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0;$$

نصف ممتلئين ويمكنهما الدخول في الربط بواسطة التداخل مع فلكين نصف ممتلئين لذرتين أخريين . ويمكننا التنبؤ بأن الكربون سيكون ثنائي الذرية ، وسيكون جزيئات CH_2 (توجد CH_2 تحت ظروف خاصة وهي خطية ذات فعالية شديدة جدا) وذرات زاوية رابطة $H-C-H$ تساوي 90° . وهناك طريقة لتفسير الربط في CH_4 ، وهو ان نفرض انه خلال التفاعل، يرتقي الكترون واحد في فلك $2s$ الى فلك $2p_z$ الفارغ ، وبذلك يصبح تركيب الكربون $C \ 1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ ، مع وجود أربعة أفلاك نصف ممتلئة ، يمكنها

أن ترتبط مع أربع ذرات هيدروجين لتكون CH_4 . ويفسر ارتقاء الكترون فلك $2s$ الى $2p_z$ التكافؤ الرباعي للكربون ، لكنه لا يوضح شكل جزيء CH_4 . وفي هذه الحالة تنتج واحدة من روابط $C-H$ عن تداخل

$H\ 1s-C\ 2s$ ؛ بينما ينتج الثلاث الأخرى من تداخل $H\ 1s-C\ 2p$ ، ويعني ذلك وجود نوعين مختلفين من روابط $C-H$ في جزيء CH_4 ، وهذا مخالف للملاحظة العملية . وعلاوة على ذلك ، ستكون زاوية الرابطة $H-C-H$ بين أي زوج من الروابط الثلاث الناتجة عن أفلاك $2p$ 90° ، بينما تعرف زاوية الرابطة $H-C-H$ في CH_4 بالقيمة 109° . ويمكننا تحليل الربط في CH_4 بوضوح ، إذا مزجنا $C\ 2s$ مع أفلاك $C\ 2p$ الثلاثة لينتج أربعة أفلاك مهجنة متشابهة . ويعتبر التهجين طريقة رياضية ، حيث تمزج الدوال الموجية للأفلاك الذرية المختلفة لينتج أفلاك تهجين متشابهة . كما وأن التهجين لا يزيد أو ينقص عدد الأفلاك ، لكنه يغير صفاتها . ولكي نوضح الربط في الميثان ، نأخذ فلك $C\ 2s$ وأفلاك $C\ 2p$ الثلاثة حيث ينتج أربعة أفلاك متماثلة . وبما أن كل فلك ناتج له خاصية ثلاثة أرباع $2p$ وربع $2s$ لذا نعين الأفلاك المهجنة بـ sp^3 وحالة التفاعل المهجن تعطي :

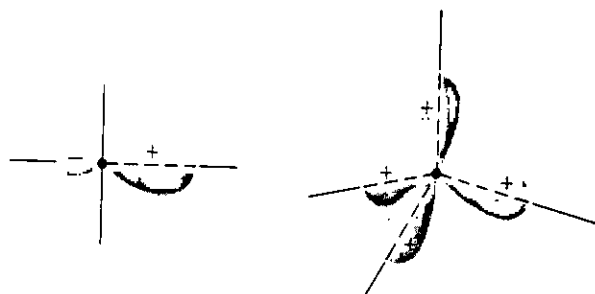


(الحالة الأدنى للكربون)

(حالة تفاعل الكربون)

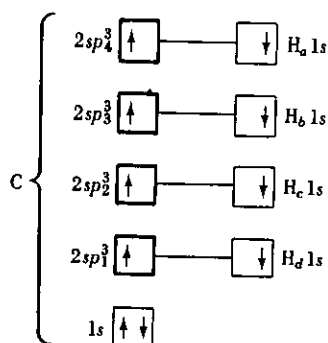
وينتج التهجين أربعة أفلاك متشابهة من $2s$ وأفلاك $2p$ الثلاثة . وحسب قاعدة هوند ، نتوقع أن يكون كل فلك مهجن نصف ممتليء : حيث تتوزع الإلكترونات الأربعة على الأفلاك الأربعة المتساوية في الطاقة . وبمقارنة ذرة كربون الحالة الأدنى مع ذرة الكربون المهجنة ، نلاحظ وجود قوتين دافعتين في صالح التهجين : (١) تشغل الإلكترونات التكافؤ الأربعة أفلاكاً منفصلة ، الأمر الذي ينقص قوى التنافر ، و (٢) تزداد قدرة الكربون على الربط . وتكون أفلاك التهجين sp^3 الأربعة ذات صفة متجهة لانتهائها مشتقة من أفلاك p ، وينتج الاتجاه الأكثر ملاءمة عندما يتجه كل فلك نحو رأس هرم رباعي منتظم ،

كما هو مبين في الشكل (٥ - ٢٧) . وفي هذه الحالة تتمكن الإلكترونات ، التي تتنافر مع بعضها ، من تحاشي بعضها أكثر ما يمكن .

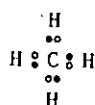


(ب) الاتجاهات النسبية لأفلاك sp^3 الأربعة (المناطق السالبة غير موضحة)
(أ) شكل فلك sp^3

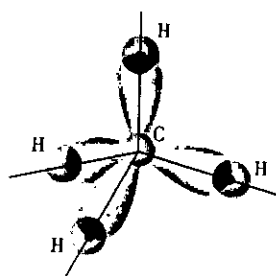
الشكل (٥ - ٢٧) : أفلاك sp^3 الهجينة



(أ) تركيب VB



(ب) تركيب لويس



(ج) نموذج VB

الشكل (٥ - ٢٨) : الرابطة في CH_4

ويمكن استخدام ذرة الكربون المهجنة في نموذج VB لتعليل الربط في CH_4 ، وبين الشكل (٥ - ٢٨) وصف المربعات البديلة للأفلاك في الربط . ويتضمن الربط في CH_4 بالنسبة لنظرية VB تداخل أفلاك $2sp^3$ للكربون مع أفلاك الهيدروجين $1s$. ونرى كذلك التشابه بين تراكيب VB ولويس .

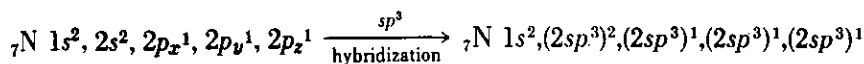
ومع أننا عالجتنا مشكلة CH_4 كما لو أن تهجين ذرة الكربون ، وتكون روابط C-H خطوتان منفصلتان ، لكن يجب التأكيد انه في التفاعل الكيميائي لتكوين الميثان فان هاتين الخطوتين لا تتابعان . كما لا يوجد دليل على وجود ذرة كربون مفردة في الحالة المهجنة $(sp^4)^1$ ، $(sp^3)^2$ ، $(sp^2)^3$ ، $(sp)^4$ ، $\text{C } 1s^2$ ، لكن اعطاءنا مثل هذه الحالة ، يمكننا من تفسير تراكيب جزيئات الكربون العديدة . وتبين زوايا الرابطة لمشتقات الميثان الهالوجينية ، ومشتقات ميثان أخرى ، ان الاحلال لا يغير تركيب الميثان بشكل ملحوظ ، كما يبقى التهجين sp^3 :

زاوية	رابطة	مركب
$109^\circ 28'$	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	CH_4
$109^\circ 28'$	$\text{F}-\text{C}-\text{F}$	CF_4
$109^\circ 11'$	$\text{F}-\text{C}-\text{H}$	CH_2F_2
$108^\circ 13'$	$\text{F}-\text{C}-\text{F}$	

لقد استخدمنا لدى بحثنا NH_3 و H_2O ، افكار VB البسيطة لوصف الربط . كما غرضنا أن الربط كان نتيجة تداخل أفلاك الهيدروجين $1s$ ، وأفلاك النيتروجين أو الإوكسجين $2p$ ، وقد اهتمنا في كل حالة أفلاك $2s$ المملوءة ، (انظر الشكل ٥ - ٢٥ والشكل ٥ - ٢٦) . وعندما أخذنا في الاعتبار CH_4 ، اجبرنا تكافؤ الكربون الرباعي ، أن تراعي احتمال اشتراك فلكي $2s$ في الربط . فلو أننا تنبأنا باشتراك أفلاك $2s$ أيضا في الربط في H_2O و NH_3 ، ولو أننا تنبأنا أيضا بحدوث التهجين sp^3 ، لحصلنا على توافق افضل بين النظرية والتجربة .

في الحالة الأدنى ، تحتوي ذرة النيتروجين على ثلاثة أفلاك p نصف ممتلئة ، ونقترح استنادا الى افكار VB البسيطة أن يكون النيتروجين ثلاثي

الذرية وأن الزوايا بين الروابط تساوي 90° . ويكون النيتروجين ثلاث روابط، لكننا نعرف أن زوايا الرابطة تساوي 107° . وباستخدامنا التهجين sp^3 نحصل على أربعة أفلاك متكافئة على ذرة النيتروجين، متجهة إلى رؤوس هرم رباعي منتظم . وبما أنه علينا أن نضع خمسة إلكترونات في أفلاك sp^3 الأربعة ، فلا بد أن يكون أحد الأفلاك مملوءا ، والثلاثة الأخرى نصف ممتلئة :



الحالة الأدنى

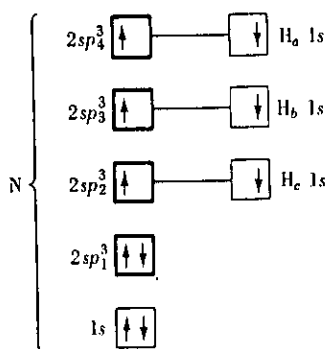
حالة التفاعل

وتوجد في النموذج المهجن ذرة نيتروجين ثلاثية التكافؤ وزوج من الإلكترونات غير الربط ، لن الزاوية $H-N-H$ المقترحة في جزيء NH_3 تساوي 109° وهي قريبة من القيمة العملية .

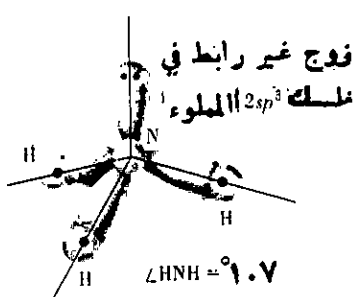
وعندما تتفاعل الأمونيا مع H^+ تكون أيون الأمونيوم NH_4^+ . فالبروتون المضاف لا يحمل إلكترونات ، ويرتبط بواسطة زوج الإلكترونات الموجود في فلك $2sp^3$ غير الرابط لذرة النيتروجين في جزيء NH_3 . ويأخذ أيون الأمونيوم شكل الهرم الرباعي التام كما هو الحال في جزيء CH_4 . ويظهر نموذج VB لجزيء NH_3 وأيون NH_4^+ في الشكل (٥ - ٢٩) .

والآن دعنا نعمل نموذجا لجزيء H_2O وذلك باستخدامنا ذرة الاوكسجين المهجنة sp^3 . ينتج عن التهجين أربعة أفلاك sp^3 متكافئة ، وبما أنه يوجد ستة إلكترونات في مدار التكافؤ للاوكسجين ، لذا لا بد أن يكون فلكان مملوءين تماما وأخران نصف ممتلئين . وسيدخل الفلكان نصف الممتلئين في الربط بتداخلهما مع فلكين $1s$ نصف ممتلئين لذرتي هيدروجين ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٠) ، وباستخدام ذرة الاوكسجين المهجنة تكون زاوية الربط $H-O-H$ المقترحة 109.48° ، وتكون القيمة للجزيئات في الحالة الغازية قريبة من 105° ، لذا نرى أن النظرية في اتفاق جيد مع النتيجة العملية . وعلاوة على ذلك ، فعندما يتجمد الماء مكونا بلورات جليد ، تكون زاوية الربط $H-O-H$ مملوية تماما 109.48° .

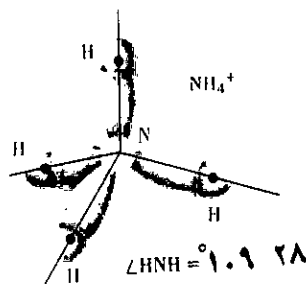
لقد كان التهجين المشتغل على أفلاك sp^3 مفيدا جدا في تفسير التركيب لكثير من المركبات ، خاصة في مركبات الهيدروكربون ومشتقاتها ، وهو مفيد أيضا في فهمنا لتركيب وسلوك الأيونات المعقدة المكونة من الفلزات الانتقالية .



(١)

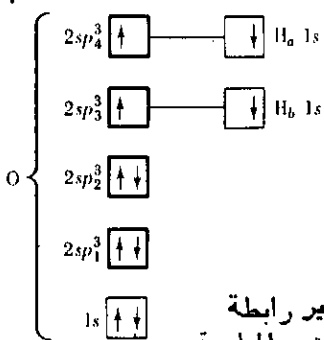


(ب)

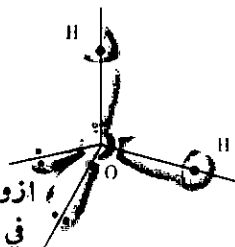


(ج)

الشكل (٥ - ٢٩) : صورة VB لمركب NH_3 و NH_4^+ باستخدام
 المهجن على ذرة نيتروجين sp^3 .



أزواج غير رابطة
 في أفلاك $2sp^3$ المملوءة



(١)

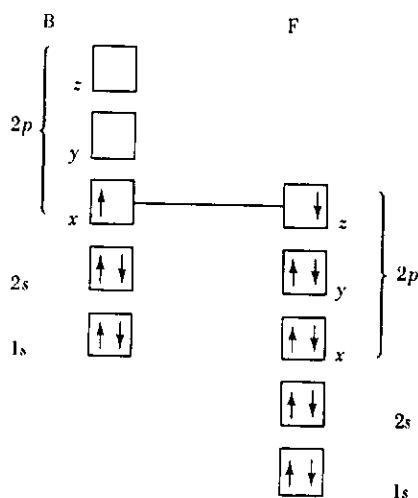
(ب)

الشكل (٥ - ٣٠) : صورة VB لجزيء H_2O باستخدام sp^3 المهجن
 على ذرة أكسجين .

٥ - ٢٢ : التهجين الثلاثي أو تهجين sp^2

TRIGONAL, OR sp^2 HYBRIDIZATION

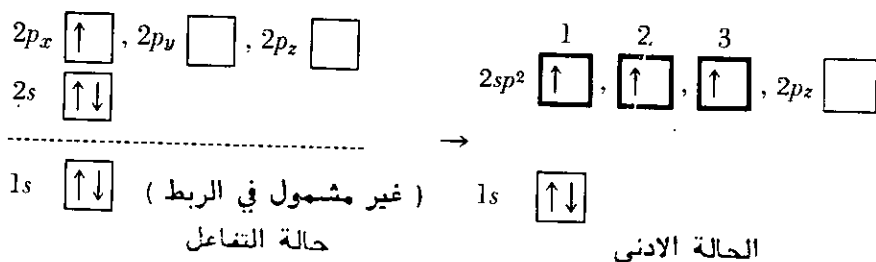
ان أبسط مركب يتكون من عناصر البورون والفلور هو BF_3 ، وتركيبه مستو ذو تماثل عال . كما ويمكن اعتبار ذرة البورون موجودة في مركز مثلث متساوي الاضلاع مع وجود ذرات الفلور على رؤوسه الثلاثة . ان جميع اطوال الرابطة B—F تساوي 130° ، كما وان كلا من الزوايا F—B—F تساوي 120° . وبدون هذه المعرفة العملية ، يمكن ان نتنبأ بأن البورون والفلور سيكونان جزيء BF_3 من ذرتين . ويكون لذرة البورون التركيب الالكتروني ذو الحالة الادنى $B 1s^2, 2s^2, 2p_x^1$ وللفلور $F 1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^1$. كما وان تداخل فلك $2p_x$ نصف الممتلئ للبورون مع $F 2p_z$ سيتمشى مع نظرية VB لتكوين الرابطة . ويبين الشكل (٥ - ٣١) صف المربعات البديلة للالكترونات ل BF الافتراضي .



الشكل (٥ - ٣١) : الربط في BF الافتراضي

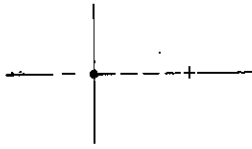
ان مشكلة تفسير لماذا يكون البورون ثلاث روابط لا تأتي من نظرية لويس ولانجموير ، لانها تعتمد على نموذج بور للذرات . وبما ان العدد الذري للبورون هو : ٥ ، لذا يظهر في نموذج بور للبورون ثلاثة الكترونات متكافئة في اطار التكافؤ ، وبذلك يمكن ان يكون البورون ثلاث روابط .

ومن وجهة نظر ميكانيكا الكم ، فان حقيقة كون البورون ثلاثي التكافؤ ، تشير الى ضرورة اشتراك الكترون $2s$ في الربط . وعلاوة على ذلك ، وبما أن الروابط الثلاث في BF_3 متشابهة ، فانه يقترح تهجين افلاك s و p . وفي هذه الحالة ، نعتبر تهجين فلك $2s$ وفلكي $2p$ فقط ، لاننا نحتاج الى ثلاثة افلاك لربط متكافئة . (عند بحثنا CH_4 ، اخترنا فلك $2s$ وثلاثة افلاك $2p$ لاننا نحتاج الى مجموعة اربعة افلاك لربط متكافئة .) وبما أن صفة كل فلك ناتج عبارة عن ثلث s وثلثي p ، اذا نمثل التهجين بـ sp^2 « وتقرأ هكذا : sp^2 » . وبسبب شكل الجزيء الناتج ، ندعى افلاك sp^2 ايضا الافلاك الثلاثية . وفيما يلي تتبين مقارنة الحالة الادنى وحالة التفاعل المهجن للبورون .

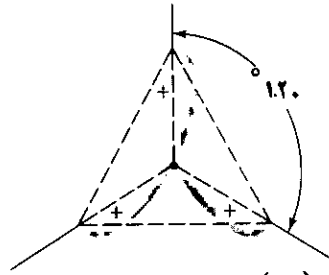


ونرى كذلك ، انه في حالة التهجين يكون التناظر الالكتروني اقل ومقابلية الربط اكبر ، ويوجد الان ثلاثة افلاك نصف ممثلة متكافئة ، كما ويستقيم افلاك sp^2 الثلاثة في مستوى واحد ، وتساوي الزاوية بين محوري اى زوج من الافلاك 120° ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٢) . وهذا النوع من الافلاك الذرية هو المطلوب تماما لتوضيح الربط في BF_3 وجزيئات اخرى لمركبات البورون ، حيث تتداخل افلاك $2p_z$ نصف الممثلة الثلاثة لذرات الفلور مع كل من افلاك $2sp^2$ نصف الممثلة للبورون . ويبين الشكل (٥ - ٣٢) وصف المربعات البديلة لافلاك الربط في BF_3 .

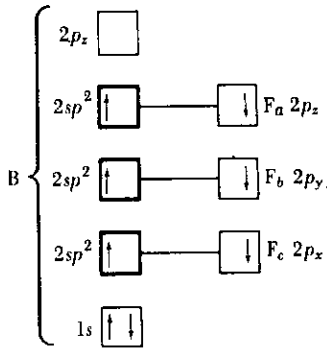
ان تهجين sp^2 الذي يفسر الربط في BF_3 مفيد في كثير من المركبات والايونات الاخرى ، مثل اثيلين ، $CH_2 = CH_2$ ، وبنزين C_6H_6 ، وثالث أوكسيد الكبريت ، SO_3 ، وايون النترات ، NO_3^- . وتكون هذه مستوية وتبلغ زوايا الربط فيها 120° ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٣) . وسنأخذ بعين الاعتبار نظرية VB بالتفصيل لكل من الاثيلين والبنزين في الفصل الخامس عشر .



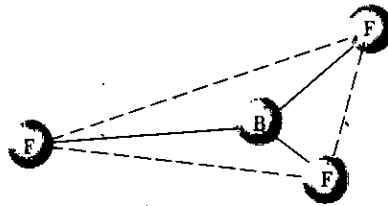
(أ) هجين sp^2



(ب) ثلاث هجن sp^2 مع
عقد سالبة محذوفة

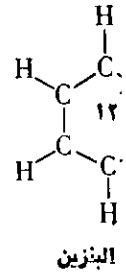
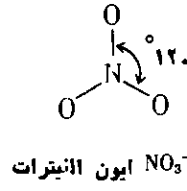
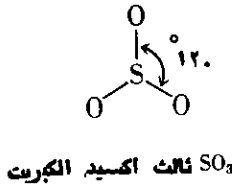
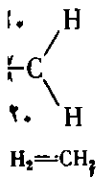


(ج) الربط في BF_3



(د) BF_3 المستوى

الشكل (٥ - ٣٢) : تهجين sp^2 للبورون وصورة VB ل BF_3



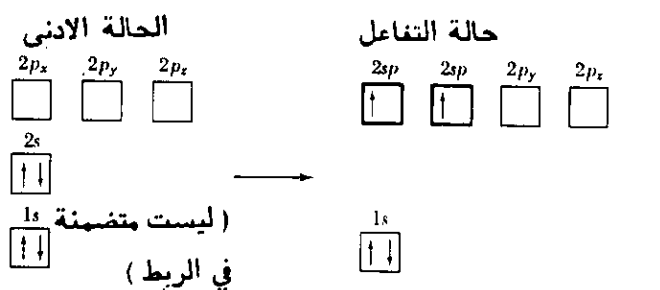
الشكل (٥ - ٣٣) : تراكيب تظهر تهجين sp^2 .

٥ - ٣٤ - التهجين الخطي أو sp HYBRIDIZATION LINEAR, OR

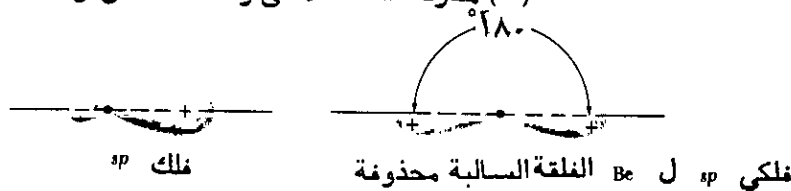
يظهر اعضاء عائلة الارض القلوية (IIA) تكافؤ يساوى ٢ ، فمثلا الجزيئات ثنائية الهاليد ، MgF_2 ، $CaCl_2$ ، $SrBr_2$ و BaI_2 ، قد درست في الحالة الغازية ، وحلت النتائج العملية ان: شكل هذه الجزيئات «ثلاثية الذرات» خطي. ولم يتم تحضير ثاني هاليد البريليوم ، اول عضو لعائلة

(IIA) ، حتى الآن ، لكننا نفرض انه عندما يتم الحصول عليه سيكون شكله خطيا .

والتركيب الالكتروني لجميع اعضاء العائلة IIA هو فلزك s مملوء فوق التركيب الداخلي للغاز النادر (راجع ما مر سابقا) . وبما انه لا يوجد افلاك نصف ممتلئة في الحالة الادنى ، فان تطبيق نظرية VB لا يتضح بسرعة ، ومع ذلك ، ولكون هذه العناصر تكون مركبات ثنائية الذرية مع وجود رابطتين متماثلتين ، فان ذلك يشير الى وجود تهجين . ففي حالة Be ، تنتج الافلاك المهجنة عن فلزك $2s$ مفرد وواحد من افلاك sp ، وذلك لحاجتنا الى وجود فلزين للربط . ويقارن الشكل (٥ - ١٣٤) الحالة الادنى وحالة التفاعل المهجنة لذرة البريليوم ، حيث يكون التناظر الالكتروني اقل في الحالة المهجنة ، مما يزيد من قابلية الربط . ويقع فلزك sp على نفس الخط ، لكنهما في اتجاهين متعاكسين ، بحيث يكون محوراها زاوية 180° ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٤ ب) . ويظهر وصف المربعات الافتراضي لكـل من BeH_2 و BeF_2 في الشكل (٥ - ٣٥ ا ، ب) ، حيث يتداخل فلزك البريليوم sp المهجنان مع فلزي $1s$ لذرتي هيدروجين لتكوين BeH_2 الخطي ، ومع فلزي $2p_z$ لذرتي فلور لتكوين BeF_2 الخطي .

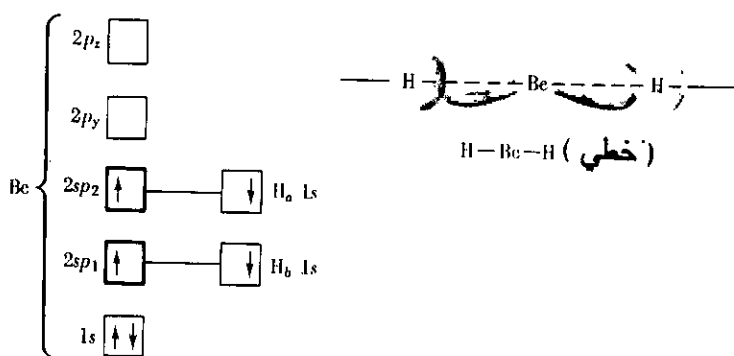


(١) مقارنة الحالة الادنى وحالة التفاعل لـ Be

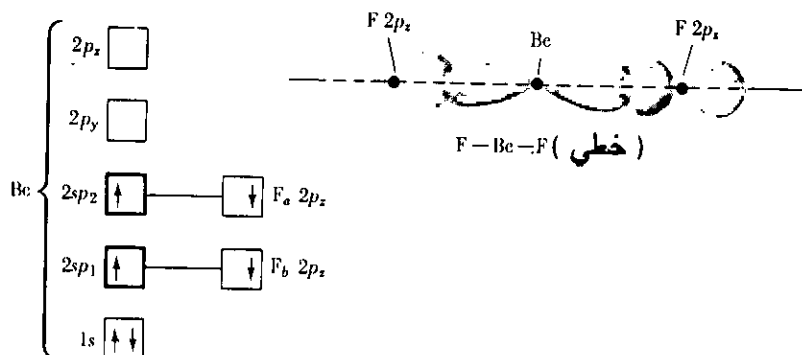


(ب) افلاك sp الخطية .

الشكل (٥ - ٣٤) : تهجين sp للبريليوم .



(١) نماذج VB ل BeH₂ مبنية على أساس تهجين sp



(ب) نماذج VB ل BeF₂ مبنية على أساس تهجين sp

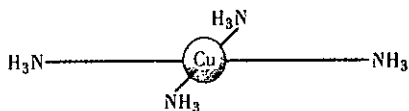
الشكل (٥ - ٣٥) : وصف بتوزيع الاكترونات في صناديقي وتركيب VB لكل من BeH₂ و BeF₂ .

الجدول (٥ - ٧) : خلاصة (الافلاك المهجنة)

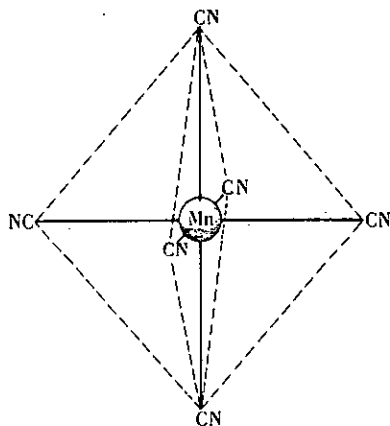
مثال	زاوية الربط	الشكل الجزيئي	عدد الروابط	تهجين
CCl ₄	١٠٩ ٢٨	رباعي مسطح الاوجه	٤	sp ³
BF ₃	١٢٠	ثلاثي (مستوى)	٣	sp ²
MgCl ₂ (g)	١٨٠	خطي	٢	sp
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	٩٠	مربع مستوى	٤	dsp ²
Mn(CN) ₆ ³⁻	٩٠	ثمانى مسطح الاوجه	٦	d ² sp ³

كان التنبؤ ان شكل BeH₂ و BeF₂ خطيين وذلك لوجود فلكي sp المهجنين على ذرة البريليوم المركزية ، وكذلك كانت الحالة مع تراكيب لهيدريدات ارض قلوية اخرى وهاليدات . فمثلا ، يتضمن MgCl₂ تهجين كل من فلك 3s و 3p على ذرة الماغنيسيوم ، حيث تكون فلكين مهجنين 3sp نصف ممتلئين . ويتداخل هذان الفلكان مع فلكي 3p_z نصف ممتلئين لذرتي

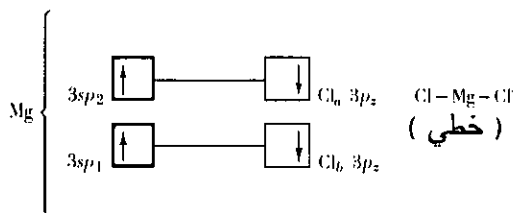
كلور ، وبذلك يتكون الجزيء الخطي $\text{Cl}-\text{Mg}-\text{Cl}$ ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٦) .



مربع ل : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{ } sp^2$



ثمانى الاسطح ل : $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-} \text{ } d^2 \text{ } sp^3$



الشكل (٥ - ٣٦) : وصف المربعات لايكترونات MgCl_2

تظهر ذرة الكربون كما رأينا ، تهجين sp^3 و sp^2 . في الاسيتيلين ، $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ، ومركبات كربون أخرى تشتمل على روابط ثلاثية ، ويمكن تفسير تركيب الجزيئات اذا افترضنا أن الكربون يمر بتهجين sp . لذا يكون الجزيء خطيا ، $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. وكلما كان لدينا جزيئات عديدة الذرات خطية ، سنتوقع وجود تهجين sp ، وسنتعرض لتفصيلات الربط في الاسيتيلين في الفصل ١٥ .

لقد بحثنا التهجين المشتمل على فلكي s و p . وهذا النوع مبسّن التهجين له أهمية خاصة عند دراسة جزيئات العناصر الخفيفة . أما مع العناصر الأثقل ، مثل الفلزات الانتقالية ، فتشارك أغلاك d في الربط ، وسيتم بحث تطبيق نظرية VB بالنسبة لايونات الفلز الانتقالي في الفصل ١٩ . ويظهر الجدول (٥ - ٧) خلاصة لبعض أنواع التهجين الشائعة والربط والخواص التركيبية التي تنعكس على الجزيئات .

اسئلة ومسائل

٥ - ١ : ما الاسئلة الرئيسية التي لا بد أن يجاب عليها بواسطة نظرية تكافؤ جيدة ؟

٥ - ٢ : بدأ كيميائيو فرع الكيمياء العضوية في منتصف القرن التاسع عشر بكتابة صيغ منطقية لتفسير التفاعلات الكيميائية للمركبات .

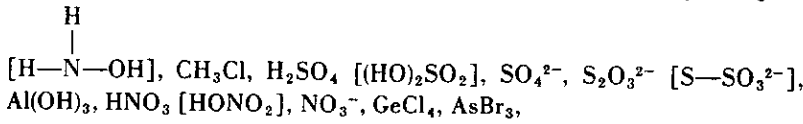
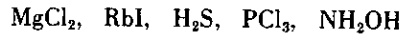
(أ) كيف دلت هذه الصيغ على ترتيب ذري معين في جزيء ما ؟
(ب) لماذا فشلت النظرية القديمة للتكافؤ التي طورها علماء الكيمياء العضوية ، عند محاولة تطبيقها على المركبات غير العضوية ؟

٥ - ٣ : متى وكيف بدأ العلماء يمتدنون بأن الالكترونات الخارجية للذرات تتعلق بالتكافؤ أو خواص الربط ؟ .

٥ - ٤ : (أ) ماهي المعطيات الأكثر أهمية لنظرية لويس ولاتجموير في التكافؤ ؟
(ب) ماذا يعني لويس بالمعبرة « ان قاعدة الاثنين هي أكثر أساسية من قاعدة الثمانية » ؟

(ج) بالنسبة لنظرية MO (انظر شرح MO لجزيء O_2) ، هل تعتبر قاعدة الاثنين أساسية كما يعتقد لويس ؟

٥ - ٥ : بين تراكيب لويس لكل من :



(ب) اي المركبات يتطلب روابط تساهمية تعاونية ؟

(ج) أي التراكيب تكون بارامغناطيسية ؟

(د) لماذا يتطلب وجود التراوح في تراكيب لويس لتفسير روابط CO_3^{2-} متشابهة ؟

٥ - ٦ : استخدم اثر التناثر الالكتروني للتنبؤ عن أشكال ما يلي :



SO_4^{2-} (د)

PO_4^{3-} (هـ)

ClO_4^- (و)

ClO_3^- (ز)

٥ - ٧ : باستخدام السالبية الكهربية المعطاة في الجدول (٥ - ٣) ،
(أ) رتب الروابط التالية حسب ازدياد القطبية :

C—O , P—Cl , S—O , Al—Br , Ba—F , C—I , Be—Cl

(ب) هل توجد فيها روابط أيونية ؟

٥ - ٨ : باستخدام القيم في الجدول (٥ - ٣) ، (أ) رتب الروابط التالية حسب
ازدياد القطبية .

(ب) عين الطرفين الموجب والسالب δ^+ و δ^- ؟

(ج) أي الروابط أيونية بالنسبة لقيم السالبية الكهربية ؟

(د) هل يوجد روابط غير قطبية ؟

Si—F (٤) Si—Cl (٣) P—Cl (٢) P—S (١)

Li—S (٨) Ge—O (٧) Na—Br (٦) K—F (٥)

C—I (٩)

٥ - ٩ : باستخدام الشكل (٥ - ٨) ، قدر درجتي غليان وانصهار الماء فيما لو

كان الربط الهيدروجيني غير موجود .

٥ - ١٠ : (أ) ما الفرق الرئيسي بين نظرية لويس ولانجهوير ونظريتي MO
و VB من جهة أخرى ؟

(ب) ما الفرق بين نظرية MO ونظرية VB ؟

(ج) ما النظريات الجديدة التي تشبه الى حد كبير نظرية لويس ولانجهوير؟
لماذا ؟

٥ - ١١ : بين تركيب لويس ، و تركيب VB و تركيب MO للجزيئين O_2

و N_2 . ابحث ميزات كل منها على ضوء طول الروابط والخواص

المغناطيسية لكل من O_2 و NO كما جاء في هذا الفصل .

٥ - ١٢ : ارسم تركيب لويس للجزور الحرة الفعالة .

O—H (أ)

CH_3 (ب)

(ج) $O=C-H$ ، حيث يوجد في كل منها الكترون غير مزدوج واحد .

٥ - ١٣ : يعتبر جزيء N_2 ثابتاً بشكل غير طبيعي ، كما وان طول رابطته

قصير ، بينما يكون الربط في F_2 ضعيفاً نسبياً ، ولا يتكون جزيء Ne_2 .
باستخدام المخططات في الشكل (٥ - ٢٢) ، بين ان نظرية MO تتفق

مع خواص N_2 و F_2 و Ne_2 المعطاة في الجدول (٥ - ٥) .
٥ - ١٤ : (١) بين تراكيب لويس و VB لكل من NH_3 ، PH_3 ، و H_2S (لا تستخدم التهجين الفلكي) .

(ب) تكون زاويتا الربط في NH_3 و H_2O 107° و 105° على الترتيب

بينما تكون زاويتا الربط في PH_3 و H_2S 93° . هل تعتقد ان

فلكي $3s$ يكون لهما دور هام في الربط في PH_3 و H_2S ؟

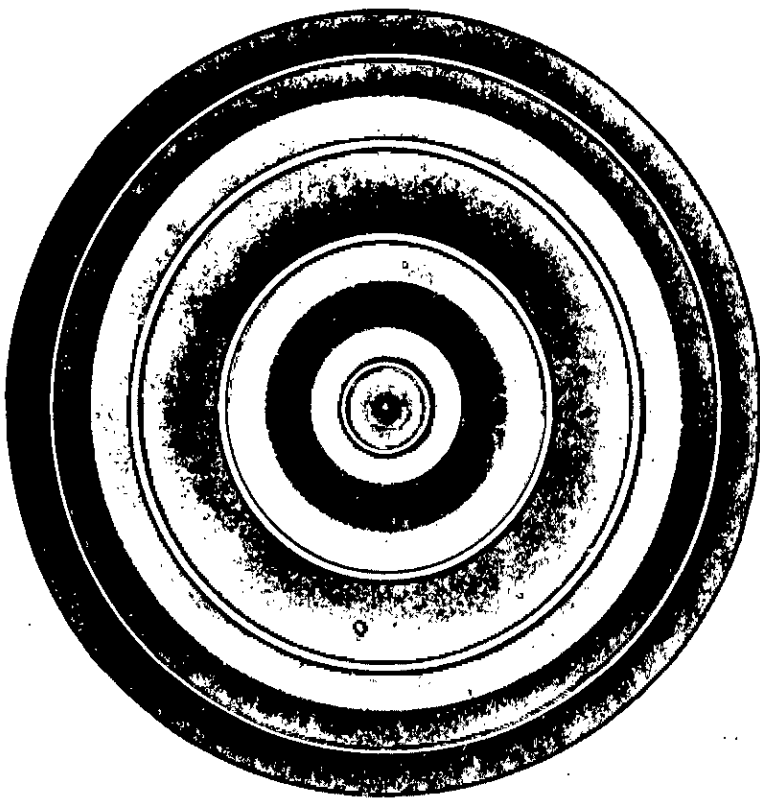
(ج) باستخدام تراكيب لويس ونظرية التناظر الالكتروني ، تنبأ عن تركيب $GeCl_4$.

(د) باستخدام نظرية VB ، تنبأ عن تركيب $GeCl_4$.

٥ - ١٥ : باستخدام نظرية VB ، وضح ان تركيب $AlCl_3$ مستو وله ثلاث

روابط $Al-Cl$ متكافئة وزوايا رابطة 120° .

٥ - ١٦ : بين تركيب لويس و VB للجزيء الخطي MgF_2 .



الفصل السادس

الحالة الغازية

THE GASEOUS STATE

INTRODUCTION

٦ - ١ مقدمة

إذا تصورنا مدى ضخامة عدد الذرات والجزيئات الموجودة في أية كمية ملموسة من مادة ما فإنه قد يبدو من المستحيل ، للوهلة الاولى ، أن نفسر خواص المادة من خلال ذراتها وجزيئاتها . كذلك فإنه من غير الواقعي أن نسرّد عدد الطرق التي يمكن للجزيئات أن تؤثر بها على بعضها بعضاً بحركتها وبخواصها الكهربائية والمغناطيسية ، إلا أننا نستطيع أن نلجأ الى نظريات الاحصاء لنربط بين العديد من خواص المواد الصلبة والسائلة ، وبين طبيعة الجزيئات والذرات . وقد أدى مثل هذا الارتباط ، الى ظهور نظرية للغازات ، لان اصغر كمية من الغاز تمثل في الواقع نمودجا احصائيا مثاليا .

ولما كانت الحالة الغازية قد درست بتفصيل أكثر ، وفهم أحسن ، من الحالتين الصلبة والسائلة ؛ فإنه يمكن لنا أن ندرسها دراسة تفصيلية ، حتى على هذا المستوى التمهيدي . ويتميز الغاز بميوعة تامة ، حيث يملأ الإناء الذي يشغله ، كما يبذل ضغطا متساويا على جدرانه ، بينما تسلك السوائل والمواد الصلبة سلوكا مختلفا .

٦ - ٢ الضغط ودرجة الحرارة TEMPERATURE AND PRESSURE

يعتبر الضغط ودرجة الحرارة لغاز من أهم خواصه . ويسهل قياس هاتين الخاصتين ، وهما بدورهما ترتبطان مباشرة بكثير من الخواص المجهرية والعيانية للغازات . فمثلا ، غاز الأكسجين عند درجة حرارة ٢٥° م وضغط ٧٦٠ مم زئبق يمكن قياس كثافته ، وهي صفة عيانية (١.٣١١ جرام / لتر) . كذلك يمكن قياس السرعة المتوسطة لجزيئاته ، وهي صفة مجهرية لجسيمات الغاز الدقيقة .

(حوالي ٥.٠ سم / ثانية أو ٣.٠ ميل / ثانية) .

ولقياس درجة حرارة الغازات يعتبر استخدام مقياس كيلفن أفضل من المقياس المئوي لأسباب سنشرحها عند مناقشة قانون شارل .
أما ضغط الغاز فيعبر عنه بعدة طرق مختلفة نذكر منها : رطل / بوصة مربعة ، بوصة زئبق ، سنتيمتر زئبق ، مليمتري زئبق وغير ذلك من الوحدات . ويعرف الضغط بأنه القوة المؤثرة على وحدة المساحة ، أي أنه القوة التي تؤثر على سطح ما مقسومة على مساحته :

(٦ - ١)

$$\text{الضغط (ض)} = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} = \frac{ق}{م}$$

وطبقا لقانون الحركة الثاني لنيوتن فإن القوة المؤثرة على جسم ما هي حاصل ضرب كتلة هذا الجسم في تسارع حركته :

$$ق = ك ت$$

ووزن جسم ما هو القوة الناتجة عن تحركه في مجال الجاذبية ويمكن حسابه بضرب كتلة هذا الجسم في تسارع الجاذبية :

(٦ - ٢)

$$\text{الوزن} = ك د$$

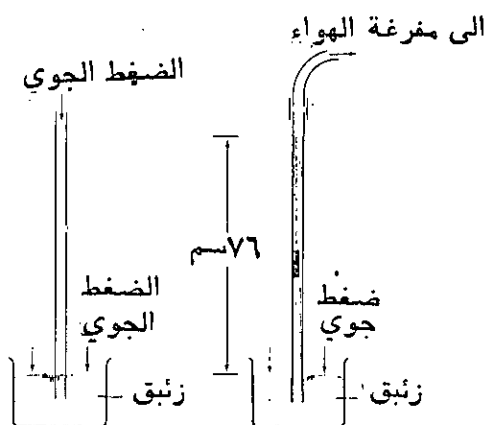
والعلاقة الأخيرة تبين أن وزن الجسم وكتلته ليسا متساويين وإنما يتناسبان

تناسبا طرديا ، الا اننا نستعمل التعبيرين بنفس المعنى . وبالتعويض عن القوة في العلاقة (١) بقيمتها من العلاقة (٢) نستنتج ان الضغط الذي تبذله كتلة مقدارها (ك) على سطح مساحته (م) يساوي :

$$\text{ض.} = \frac{\text{ك}}{\text{م}}$$

٦ - ٢ قياس الضغط : THE MEASUREMENT OF PRESSURE

يعتبر البارومتر الزئبقي ميزانا يمكننا من قياس ضغط الهواء في الجو . فاذا وضعنا أنبوبة زجاجية رأسيا في كأس من الزئبق (الشكل ٦ - ١) ، فان الغازات الموجودة في الجو المحيط بالانبوبة تؤثر على السطح الكلي للزئبق في داخل الانبوبة وخارجها . عندئذ فان ارتفاعي الزئبق داخل الانبوبة وخارجها يتساويان ويعتبر النظام عندئذ متزنا .



الشكل (٦ - ١) : البارومتر كميزان لقياس ضغط الهواء في الجو .

فاذا قمنا بتوصيل الانبوبة بعد ذلك بمضخة تفريغ لتفريغها من الهواء يرتفع الزئبق داخلها . وذلك لان قوة الهواء الجوي المؤثرة على سطح الزئبق خارج الانبوبة بقيت ثابتة بينما نقصت القوة المؤثرة داخلها . وفي النهاية وعند تفريغ الانبوبة تماما من الهواء فان مستوى الزئبق داخل الانبوبة يرتفع حتى يصل الى حوالي ٧٦ سم زئبق . عند ذلك يتساوى ضغط الهواء الجوي على سطح الزئبق مع الضغط الناتج عن عمود الزئبق على نفس السطح . اي ان

الضغطين متزان ولا يمكن للعمود الزئبقي أن يرتفع أو يخفض وبذلك فأننا بحساب ضغط عمود الزئبق نكون قد حسبنا الضغط الجوي .

وضغط عمود الزئبق يساوي قوة هذا العمود مقسومة على المساحة التي تؤثر عليها هذه القوة . ولحساب هذه القوة نوجد حاصل ضرب كتلة عمود الزئبق في تسارع الجاذبية :

$$ق = ك ت ، الوزن = ك د$$

اما الكتلة فيمكن حسابها بمعرفة حجم عمود الزئبق وكثافته :

$$ك = ح ث$$

ولما كان عمود الزئبق على شكل انبوبة اسطوانية فان حجمه يساوي

$$(ط نق^١ ع)$$

ولذلك فان الكتلة هي

$$ك = (ط نق^١ ع) ث$$

والقوة تساوي :

$$ق = ك د = [(ط نق^١ ع) ث] د$$

والمساحة التي تؤثر عليها هذه القوة هي مساحة قاعدة الأنبوبة الاسطوانية وتساوي (ط نق ٢) . فبالتعويض في المعادلة (٦ - ١) فانه يمكن حساب الضغط من العلاقة :

$$(٦ - ١٢)$$

$$ض = \frac{ق}{م} = \frac{ك د}{م}$$

او من العلاقة :

$$(٦ - ١٣ ب)$$

$$ض = \frac{[(ط نق^١ ع) ث] د}{ط نق^٢}$$

وبالنظر الى العلاقة (٦ - ١٣ ب) يتضح لنا ان الضغط يتناسب طرديا مع كتلة وحدة المساحة لان تسارع الجاذبية (د) مقدار ثابت
 $ض \propto \frac{ك}{م}$ ، د = مقدار ثابت .

لذلك فأننا يمكن ان نعبر عن الضغط بوحدات رطل / بوصة مربعة او كيلو جرام / متر مربع . فعمود الزئبق الذي ارتفاعه ٧٦ سم زئبق او ٢٩.٩ بوصة مربعة تكون كتلته ١٤.٧ رطلا ، وبذلك فان متوسط الضغط الجوي يساوي

١٤٧ رطلا / بوصة مربعة .

وباختصار المعادلة (٦ - ٣ ب) فان :

(٦ - ٤)

ض = ع ث د

وحيث ان كثافة الزئبق (ث) وتسارع الجاذبية (د) كميتان ثابتتان فان :

الضغط يتناسب طرديا مع ارتفاع عمود الزئبق :

ض $\propto$ ع

وهكذا فاننا يمكن ان نعبر عن وحدات الضغط ببوصة زئبق ، او سنتيمتر زئبق ، او مليمتر زئبق او قدم ماء . وقد اصطلح على انه عند التعبير عن ارتفاع عمود الزئبق ان يعتبر الارتفاع الذي يصل اليه العمود اذا كانت درجــة حرارة الزئبق تساوي صفرا مؤويا ، لان كثافة الزئبق وبالتالي ارتفاع العمود يعتمد على درجة حرارته . وعند الضرورة يمكن حساب الضغط ، باعتباره القوة المؤثرة على وحدة المساحة ، من ارتفاع عمود الزئبق او من حساب الارطال المؤثرة على البوصة المربعة .

ان الوحدات الفعلية للضغط يجب ان تكون باستخدام وحدات القوة والمساحة . ففي النظام المتري يعبر عن القوة بالداين (جرام سنتيمتر/ثانية^٢) ، والمساحة بالسنتيمترات المربعة . فباستخدام العلاقة (٦ - ٤) ض = ع ث د يمكن حساب الضغط (القوة المؤثرة على وحدة المساحة) . ففي التجربة السابقة بالتعويض ع = ٧٦.٠ سم ، وكثافة الزئبق (ث) عند درجة صفر مؤسوي ١٢.٠٩٥٥ جرام / سم^٣ ، وتسارع الجاذبية د = ٩٨.٠٢ سم / ثانية^٢ فان :

ض = (٧٦.٠ سم) (١٢.٠٩٥٥ جرام / سم^٣) (٩٨.٠٢ سم / ثانية^٢)

$$\frac{1}{\text{سم}} \times \frac{٦١.٠ \text{ جرام} \cdot \text{سم}}{\text{ثانية}^2} \times ١٢.٠٩٥٥ = \frac{٦١.٠ \text{ سم} \cdot \text{جرام}}{\text{ثانية}^2}$$

$$= ١٢.٠٩٥٥ \times ٦١.٠ \text{ دايـن} / \text{سم}^2$$

اي ان ٧٦ سم زئبق = ١٢.٠٩٥٥ دايـن / سم^٢

ولما كان متوسط الضغط الجوي عند سطح البحر يستطيع تحمل عمود زئبق يساوي ضغطا جويا واحدا واذا كان ضغط الغاز ٣٨٠ ملم زئبق (تور) فان ضغط الغاز الذي يكافئ ٧٦٠ ملم زئبق يساوي ضغطا جويا واحدا . واذا كان ضغط الغاز ٣٨٠ ملم زئبق فانه يساوي ضغط جوي ، وضغط ١٥٢٠ ملم

زئبق يساوي ٢ ضغط جوي ... وهكذا . ويعتبر استعمال وحدات الضغط الجوي للتعبير عن الضغط طريقة سهلة .

المثال (٦ - ١) :

إذا كان ضغط غاز داخل اناء تفاعل يساوي ٢٠٠ ملم زئبق (تور) . احسب الضغط معبرا عنه (١) بالداين / سم^٢ (ب) رطل/قدم^٢ (د) بوحدات الضغط الجوي .

الحل : (أ) باستعمال المعادلة (٦ - ٤) يمكننا حساب الضغط بالداين/سم^٢
ض = ع ث د = (٢٠٠ سم) (١٣٦٠ جرام / سم^٣) (٢ / ٩٨٠ سم / ثانية^٢)
= ٢٦٦ × ١٠^٥ داين / سم^٢

ويمكن الإجابة بطريقة أخرى وذلك بتحويل ٢٠٠ ملم زئبق الى داين/سم^٢
باستعمال العلاقة ٧٦٠ ملم زئبق = ١٠١٣ × ١٠^٦ داين/سم^٢

$$\text{ض} = \frac{٢٠٠ \text{ مم زئبق} \times ١٠١٣ \times ١٠^٦ \text{ داين/سم}^٢}{٧٦٠ \text{ ملم زئبق}} = ٢٦٦ \times ١٠^٥ \text{ داين/سم}^٢$$

(ب) ولما كان ضغط ٧٦٠ ملم زئبق (تور) يكافئ ١٤٧ رطل/بوصة^٢ فإن

$$\text{ض} = ٢٠٠ \text{ مم زئبق} \times \frac{١٤٧ \text{ رطل/بوصة}^٢}{٧٦٠ \text{ مم زئبق}} = ٣٨٧ \text{ رطل / بوصة}^٢$$

(ج) ضغط ٧٦٠ مم زئبق يكافئ ١٠٠ ضغط جوي :

$$\text{ض} = ٢٠٠ \text{ تور} \times \frac{١ \text{ ضغط جوي}}{٧٦٠ \text{ تور}} = ٢٦٣ \text{ ر. ضغط جوي}$$

٦ - ٤ سلوك الغازات تحت الظروف العادية

THE BEHAVIOR OF GASES UNDER ORDINARY CONDITIONS

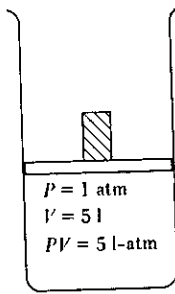
يمكن شرح العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته وحجمه ، بقوانين رياضية مبسطة عديدة ، مبنية على تجارب عملية تعتمد على الخواص المرئية للغازات . ولكن غيها بعد وفي نفس هذا الفصل سنجد ان لهذه القوانين اساسا يتفق مع الخواص المجهرية والجزيئية للغازات .

قانون بويل Boyle's law

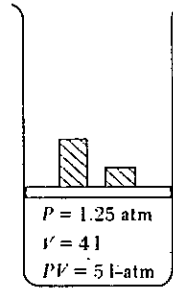
في الجزء الاخير من القرن السابع عشر ، أجرى العالمان الانجليزيان روبرت بويل (١٦٢٧ - ١٦٩١) و زميله روبرت هوك (١٦٣٥ - ١٧١٣)
 Robert Hooke عدة تجارب باستخدام مضخة هوائية أدت في النهاية الى اكتشاف علاقة بسيطة وهامة : « عند ثبوت درجة الحرارة فان حاصل ضرب حجم كمية ثابتة من الغاز في ضغطه يساوي مقدارا ثابتا » . وقد سميت العلاقة بقانون بويل ويمكن التعبير عنها رياضيا :

ح ض = مقدارا ثابتا عند ثبوت درجة الحرارة ... (٦ - ٥)
 ويلاحظ ان العلاقة (٦ - ٥) صحيحة عند ثبوت درجة الحرارة وكمية الغاز .

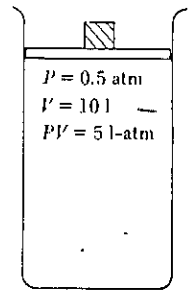
والشكل (٦ - ٢) يوضح سلوك الغازات طبقا لقانون بويل ، فالانسان يحتوي على مقدار ثابت من غاز ثبتت درجة حرارته عند ٢٥°م أما الحجم الاساسي لهذا الغاز فهو ٥ لتر وضغطه ١ ضغط جوي . فعند زيادة ضغط الغاز الى ٢.٢٥ ضغط جوي فان حجمه ينقص الى ٤ لتر ، واذا خفض الضغط الى ١/٢ ضغط



ح ض = ١ = ضغط جوي
 ح = ٥ لتر
 ض ح = ٥ لتر - ضغط جوي
 د = ٢٥°م



ح ض = ١.٢٥ = ضغط جوي
 ح = ٤ لتر
 ض ح = ٥ لتر - ضغط جوي
 د = ٢٥°م

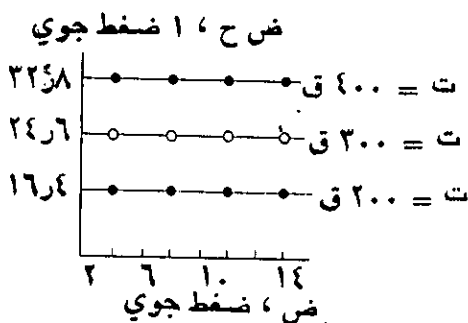


ح ض = ٠.٥ = ضغط جوي
 ح = ١٠ لتر
 ض ح = ٥ لتر - ضغط جوي
 د = ٢٥°م

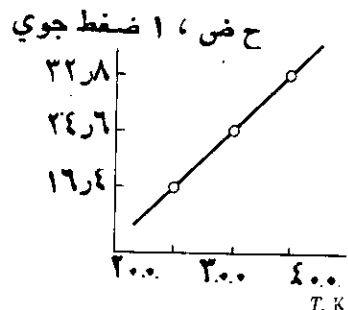
الشكل (٦ - ٢) : سلوك قانون بويل

جوي فان حجم الغاز يزداد الى ١٠ لتر . اما حاصل ضرب ضغط الغاز بحجمه فيبقى بمقدار ثابتا عند ثبوت درجة الحرارة . وما دام ضغط الغاز منخفضا . (اقل من او مساويا . لضغط جوي) ودرجة حرارته مرتفعة (اكثر من ، او تساوي ٢٠. درجة مطلقة (ق) (كيلفن)) فان ح ض يبقى ثابتا . والواقع أن حاصل ضرب

حجم الغاز $\propto$ ضغطه (ح $\times$ ض) يتناسب طرديا مع درجة حرارته ، ويبقى مقداراً ثابتاً طالما لم تتغير درجة الحرارة (الشكل ٦ - ١٣) . ويبين الشكل (٦ - ٣ ب) ان هذا المقدار (ح $\times$ ض) هو دالة خطية لدرجة الحرارة . وهذه الملاحظة هامة عند التعامل بالتفصيل فيما بعد مع النظرية الجزيئية للغازات .



(١) حاصل ضرب (ض ح) لمول واحد من الغاز يساوي مقدارا ثابتا اذا كانت درجة الحرارة ثابتة .



(ب) حاصل ضرب (ض ح) لمول واحد من الغاز تكون علاقة خطية مع درجة الحرارة

الشكل (٦ - ٣) : سلوك حاصل ضرب ض ح لمول واحد من الغاز

Charles' law قانون شارل

يتعرض الهواء الجوي وجميع الغازات الاخرى لتغيرات كبيرة في الحجم لدى تسخينها عند ضغط ثابت . وقد أجرى العالمان (Charles) وجياي لوساك Gay-Lussac دراسات كمية على هذا السلوك للغازات انتهت بما يعرف الان بقانون شارل . اما التمدد الحراري الذي تتعرض له المواد الصلبة والسائلة ، فيمكن اهماله في كثير من الاحيان لانه يسبب زيادة بسيطته في الحجم ، كما يتضح من الجدول (٦-١) ، الذي يقارن الزيادة في حجم ١ ملمتر من كل من الهواء والماء والحديد عند التسخين من درجة صفر مئوي الى درجة ١٠٠ م تحت ضغط جوي .

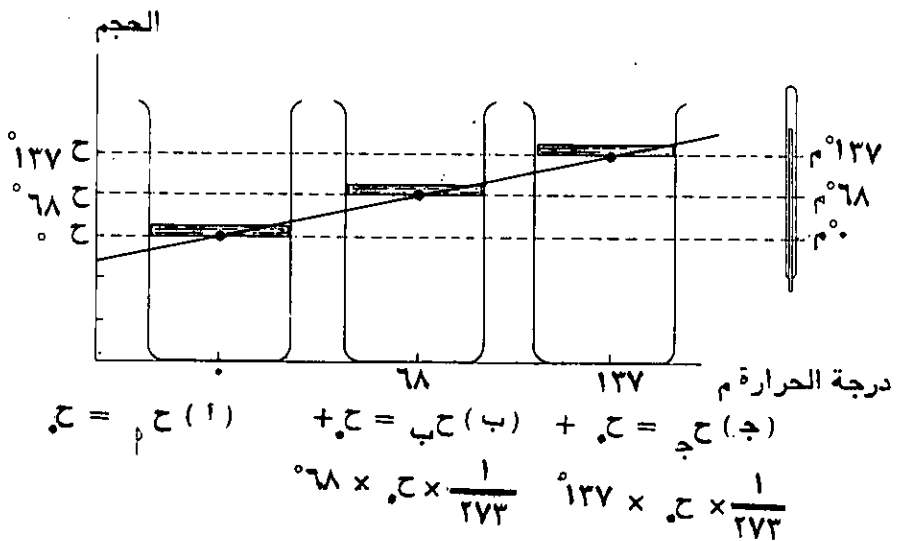
اذا تتبعنا تأثير الحرارة على حجم غاز كالنيتروجين ، مضغوط في وعاء ، بواسطة مكبس حر الحركة ، لبقاء الضغط ثابتا ، فاننا نجد أن : حجم الغاز في البداية عند درجة الصفر المئوي (ح) يزداد طرديا بارتفاع درجة الحرارة اي ان:

$$V \propto T$$

الجدول (٦ - ١) : تأثير الحرارة على حجم معين من غازات مختلفة .

المادة	الحجم بمليتر		التغير في الحجم	
	عند الصفر المئوي	عند درجة ١٠٠ م	مليتر	النسبة المئوية %
هواء	١٠٠	١٣٧	٠.٣٧	٣٧ %
ماء	١٠٠	١٠٤	٠.٠٤	٤ %
حديد	١٠٠	١٠٣	٠.٣	٣ %

ويزداد الغاز بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه (ح) عند درجة الصفر المئوي بارتفاع درجة حرارته درجة مئوية واحدة مع ثبوت الضغط (٦ - ٤) . وبذلك فان حجم الغاز (ح_د) عند حرارة (د) يعادل حجمه عند الصفر المئوي (ح) مضافا اليه التغير في الحجم الناتج عن ارتفاع درجة الحرارة من الصفر الى الدرجة (د) :



الشكل (٦ - ٤) : تأثير الحرارة على حجم الغاز .

$$ح = ح + \text{التغير في الحجم}$$

(٦ - ٦)

$$ح = ح + \frac{1}{273} \times ح \times د$$

وتسمى العلاقة (٦ - ٦) بقانون شارل . أما المقدار $\frac{1}{273}$ فيعبر عنه

بمعامل التمدد الحجمي . وسيرمز له بالرمز (ت) وبذلك يمكن كتابة المعادلة (٦ - ٦) بطريقة أخرى كالتالي :

$$C_D = C + T \quad \text{أو} \quad C_D = C (1 + T) \quad (٦ - ٧)$$

وقد وجد أن العديد من الغازات مثل الأكسجين ، والنيتروجين ، والهيليوم ، والنشادر ، وثاني أكسيد الكربون ، وثاني أكسيد الكبريت ، والارجون وغيرها لها تقريبا نفس القيمة لمعامل التمدد الحجمي أي $\frac{1}{273}$.

المثال (٦ - ٢) : مقدار من الغاز حجمه ١٥٠ مل عند درجة الصفر المئوي .

احسب حجم هذا المقدار عند تسخينه الى درجة ٢٥° م مع ثبوت ضغطه .
الحل : $C = 150$ مل
 $D = 25^\circ \text{ م}$

بالتعويض في المعادلة (٦ - ٦) نحصل على الحجم عند درجة ٢٥° م :

$$C = 150 + \left(25 \times 150 \times \frac{1}{273} \right) = 164 \text{ مل } 25^\circ \text{ م}$$

ولما كان حجم الغاز يتناسب طرديا مع درجة حرارته ، فان انخفاض درجة الحرارة يؤدي الى تناقص في الحجم ، بمعدل $\frac{1}{273}$ من الحجم عند درجة الصفر،

عن كل درجة حرارة واحدة . أي أن انخفاض درجة الحرارة الى ٢٧٣° م يؤدي من الوجهة النظرية الى تلاشي حجم الغاز وتعرف هذه الدرجة بالصفر المطلق وتساوي بالتحديد - ٢٧٣° م . ويمكن حسابها من المعادلة (٦ - ٧)

بالتعويض عن (ح_د) بالقيمة صفر وحل المعادلة لإيجاد (د) كما يلي :

$$D = -273 = \text{صفر مطلقا} ، C (1 + \frac{1}{273} D) = \text{صفر}$$

وهذا صحيح من الوجهة النظرية فقط أما عمليا فان جميع الغازات تتحول الى سوائل قبل الوصول الى درجة - ٢٧٣ م ، ذلك بالإضافة الى ان الغازات لا تتبع قانون شارل (المعادلة ٦ - ٤) عندما تصل درجة الحرارة الى مستوى منخفض جدا .

وباعتبار قانون شارل من وجهة نظر أخرى ، يتضح ان حجم مقدار ثابت من غاز هو مقياس لدرجة حرارته ، كما يتبين من الشكل (٦ - ٤) . ويستخدم علماء مركز القياسات القومي الأمريكي حجم مقدار ثابت من غاز كمقياس اولي الانشاء ميزان حرارة تياسي ، تستخدم قراءته لتصحيح قراءات موازين الحرارة الاخرى .

ويمكن تبسيط المعادلة (٦ - ٦) باستعمال مقياس كيلفن أو مقياس درجة الحرارة المطلقة حيث يرمز لهذه الدرجة بالرمز (دق) لتميزها عن الدرجة المئوية (د م) أي ان العلاقة بين المقياسين :

$$\text{دق} = \text{د م} + ٢٧٣ \quad \text{أو} \quad \text{دق} = \text{د م} - ٢٧٣ \quad (٦ - ٨)$$

بالتعويض من المعادلة (٦ - ٨) في المعادلة (٦ - ٦) نجد ان :

$$C = C_0 + \frac{1}{273} \cdot C_0 \quad (\text{دق} - ٢٧٣)$$

$$C = C_0 + \frac{1}{273} \cdot C_0 \quad \text{دق} - \frac{273}{273} \cdot C_0 \quad \text{أي ان}$$

$$C = \frac{C_0}{273} \quad \text{دق} \quad (٦ - ٩)$$

والمعادلة (٦ - ٩) تبين انه « يتناسب حجم مقدار ثابت من غاز تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة مع ثبوت الضغط » ، وان حجم الغاز عند درجة الصفر المطلق يجب ان يساوي صفراً . وذلك هو النص الاصطلاحي لقانون شارل ويكتب عادة كما يلي :

$$C = \text{ثابت} \times \text{دق} \quad ، \quad \text{ض} = \text{مقداراً ثابتاً} \quad (٦ - ١٠)$$

$$\text{حيث المقدار الثابت} = \frac{C_0}{273} \text{ من المعادلة (٦ - ٩)}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's law of partial pressures

كان من الاهتمامات الرئيسية للعالم دالتون دراسة الظروف المناخية

والجوية . ولتد احتفظ لمدة ٥٧ عاما بكتيب خاص دون فيه « ملاحظات على الطقس » ، ووصف فيه بعض الاجهزة المستعملة في قياس الظروف المناخية ، كقياس درجة الحرارة ، وقياس الضغط الجوي ، وقياس درجة تشبع الهواء ببخار الماء الجوي . وادت دراسته لتكوين الهواء الجوي الى وضع النظرية الذرية التي سبقت مناقشتها . كما ان دراسته لتغير ضغط بخار الماء في الجو ادت الى اكتشافه لعلاقة اولية بسيطة تتضمن الضغط الكلي لخليط غازي . فتد وجد ان درجة تشبع الهواء الجوي ببخار الماء تعتمد فقط على درجة الحرارة . فعند درجة ٥٢٥ م يكون أعلى ضغط يصل اليه بخار الماء هو ٢٤ ملم زئبق . وهذا يعنى انه اذا سيج للماء ان يتبخر داخل وعاء مغلق ، فان ضغط بخار الماء يصل الى حد اقصى مقدار ٢٤ ملم زئبق عند درجة ٥٢٥ م . وبذلك اذا كان الهواء موجودا داخل الوعاء وضغطه يساوي ٧٦٠ مم زئبق فان الضغط الكلي = ٧٦٠ + ٢٤ = ٧٨٤ مم زئبق . اما اذا كان الوعاء مفرغا من الهواء وضغطه = صفرا فان الضغط الكلي في هذه الحالة يساوي ضغط بخار الماء (٢٤ مم زئبق) . وقد اجري دالتون التجربة باستعمال غازات اخرى وحصل على نفس النتيجة . فمثلا اذا احتوى الاناء على غاز النيتروجين وضغطه ٥٠٠ مم زئبق فني وجود الماء يرتفع الضغط الى ٥٢٤ مم زئبق عند درجة ٥٢٥ م . وعلى اساس هذه الدراسات نقد استنتج ان « **الضغط الكلي لخليط من الغازات يساوي مجموع ضغوط** **الغازات المكونة لهذا الخليط** » .

فلناخذ مثلا ثلاثة اوعية مليئة بغازات ، سعة كل منها لتر واحد ، وعند نفس درجة الحرارة . أحدهما يحتوي على غاز النيتروجين عند ضغطه ٧٥ جوي ، والثاني يحتوي على غاز الاكسجين بضغط ٧٥ جوي ، وفي الثالث غاز الهيدروجين عند ضغط ١٠٠ جوي . فاذا اختلطت هذه الغازات في اناء واحد ، سعته لتر ، فان الضغط الكلي يساوي مجموع ضغوط هذه الغازات منفصلة عند نفس الدرجة والحجم (١٣٥ جوي) . ويعرف ضغط غاز بذاته في خليط من الغازات بالضغط الجزئي . وبذلك فانه يمكن صياغة قانون دالتون للضغوط الجزئية على النحو التالي « **الضغط الكلي لخليط من الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات** ، ويعبر عنه رياضيا في حالة خليط يحتوي على عدد (٥) من الغازات .

$$(٦ - ١١)$$

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

ناقشنا فيما مضى ثلاثة قوانين ، استنتجت من تجارب عملية ، لتبين سلوك الغازات في الظروف العادية . وقد عبرنا عن هذه القوانين رياضيا لما في ذلك من أهمية علمية . وسنعطي الان بعض الامثلة ، التي تبين استعمالات هذه القوانين في الحسابات .

المثال (٦ - ٣) :

كمية من غاز الاكسجين حجمها ٠.٠ ره لتر عند درجة ٢٥.°م ، ويحتويها مخبر يتحكم فيه مكبس حر الحركة . خفض ضغط الغاز ، مع ثبوت درجة حرارته ، من ١.٠ الى ٣.٠ جوي . أوجد الحجم النهائي للغاز .

الحل : ١ - يطبق قانون بويل لان التغير في الضغط قد حدث مع ثبوت درجة الحرارة :

$$ح ض = مقدارا ثابتا$$

لذلك ، فان القيمة الابتدائية لحاصل الضرب (ح × ض) تساوي القيمة النهائية اي :

$$ح ض = ح ض = مقدارا ثابتا$$

$$(١.٠ جوي) (٠.٠ ره لتر) = (٣.٠ جوي) (ح)$$

$$ح = \frac{١٦٧}{٣} \text{ لتر} = \text{الحجم النهائي}$$

الحل : ٢ - يمكن حل هذه المسألة بطريقة اخرى وذلك باعتبار ان حجم الغاز يتناسب عكسيا مع ضغطه . أي ان انخفاض الضغط يؤدي الى زيادة في الحجم عند ثبوت درجة الحرارة . لذلك ، وببساطة ، يمكننا ان نضرب الحجم الاصلي في نسبة الضغوط ، وهي اكبر من واحد ، في هذه الحالة ، لان الحجم النهائي يعد تخفيض الضغط اكبر من الحجم الاصلي :

$$ح = \frac{٠.٠ ره لتر \times ١.٠ جوي}{٣.٠ جوي} = \frac{١٦٧}{٣} \text{ لتر}$$

المثال (٦ - ٤) : كمية من الهواء حجمها ٢.٠ لتر عند ضغط ١ جوي ودرجة ٢٥.°م سخنت ، مع ثبوت الضغط ، الى درجة ١٠٠.°م . احسب الحجم النهائي ؟

الحل : ١ - يطبق قانون شارل لان التسخين هنا مع ثبوت الضغط :

(ض مقدار ثابت)

ح = مقدارا ثابتا x و

حيث x هي درجة الحرارة المطلقة ، ومن هذه العلاقة :

$$\frac{C}{x} = \text{المقدار الثابت}$$

لذلك فان القيمة الابتدائية للمقدار $(\frac{C}{x})$ تساوي القيمة النهائية لنفس

المقدار د $(\frac{C}{x})$

$$\text{فيكون } \frac{C}{x} = \frac{1C}{1x} = \frac{2C}{2x} = \text{مقدارا ثابتا}$$

$$\frac{2C}{200 \text{ لتر}} = \frac{C}{(273 + 100) \text{ درجة مطلقة}}$$

$$2C = 273 + 100 \text{ درجة مطلقة}$$

$$C = 250 \text{ لتر}$$

الحل : ٢ - يمكن حل هذه المسألة بطريقة أخرى ، وذلك باعتبار تأثير ارتفاع درجة الحرارة على حجم الغاز ، فالحجم يزداد بنسبة ارتفاع درجة الحرارة . ولإيجاد الحجم النهائي ، نضرب الحجم الأصلي في النسبة بين درجتَي الحرارة ، وهي أكبر من واحد في هذه الحالة ، لان الحجم النهائي يجب أن يكون أكبر من الحجم الأصلي لارتفاع درجة الحرارة :

$$C = 200 \text{ لتر} \times \frac{273 \text{ درجة مطلقة}}{298 \text{ درجة مطلقة}} = 250 \text{ لتر}$$

المثال (٦ - ٥) : كمية من غاز الهيدروجين حجمها ١.٠ لتر عند درجة ١٠٠° م وضغط ١.٠ جوي . وبالتبريد والضغط أصبحت درجة الحرارة صفرا مئوية والضغط ٠.٥ جوي . احسب الحجم النهائي . (يمكن تطبيق قانوني بويل وشارل كلا على حدة) .

الإجابة : لما كان حجم الغاز يتناقص بنفس انخفاض درجة الحرارة ونسبة ارتفاع الضغط ، فإيجاد الحجم النهائي نضرب الحجم الأصلي للغاز في النسبة بين القيم النهائية والاساسية لدرجة الحرارة والضغط ، وكلاهما أقل من واحد :

$$C = 1.0 \text{ لتر} \times \frac{273 \text{ درجة مطلقة}}{373 \text{ درجة مطلقة}} \times \frac{1.0 \text{ جوي}}{0.5 \text{ جوي}} = 1.46 \text{ لتر}$$

المثال (٦-٦) : أثناء سعيته ١٠٠ لتر يحتوي على غاز الأرجون عند درجة ٢٥° م وضغط ٢٥٠ جوي ، وصل بإناء آخر سعته ٢٠٠ لتر ويحتوي على غاز الهيليوم عند ضغط ٣٠٠ جوي ودرجة ٢٥° م . فإذا سمح للغازين أن يختلطا مع ثبوت درجة الحرارة ، فما هي الضغوط الجزئية لكل غاز على حدة وما هو الضغط الكلي للخليط ؟

الحل : عند توصيل الإناءين فإن كلا من الغازين سيشتغل حجما يساوي مجموع حجميهما (٣٠٠ لتر) ، ولما كان تمدد الغازين مع ثبوت درجة الحرارة فإننا يمكن أن نستخدم قانون بويل :

وحيث أن حجم كل من الغازين يزداد ، فإن الضغط يجب أن ينخفض تبعاً لذلك بنفس النسبة . لذلك فلايجاد الضغط الجزئي لكل من الغازين يعد خلطهما ، نضرب الضغط الأصلي قبل الخلط في النسبة بين الحجمين قبل الخلط وبمده ، ازداد الحجم من ١٠٠ إلى ٣٠٠ لتر ، فيكون الضغط الجزئي لغاز الأرجون وهذه يجب أن تكون أقل من واحد في هذه الحالة . فبالنسبة لغاز الأرجون فقد ازداد الحجم من ١٠٠ إلى ٣٠٠ لتر فيكون الضغط الجزئي لغاز الأرجون
$$P_{Ar} = 250 \text{ جوي} \times \frac{1 \text{ لتر}}{3 \text{ لتر}} = 83.3 \text{ جوي}$$
 وفي حالة غاز الهيليوم ، فإن الحجم

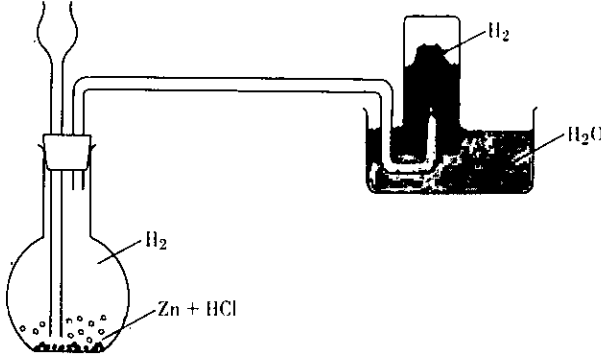
قد ازداد من ٢٠٠ إلى ٣٠٠ لتر ، لذلك فإن : الضغط الجزئي لغاز الهيليوم
$$P_{He} = 300 \text{ جوي} \times \frac{2 \text{ لتر}}{3 \text{ لتر}} = 200 \text{ جوي}$$

وبتطبيق قانون دالتون فإن الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية :

$$P_{\text{كلي}} = P_{Ar} + P_{He} = 83.3 \text{ جوي} + 200 \text{ جوي} = 283.3 \text{ جوي}$$

المثال (٦-٧) : يمكن توليد غاز الهيدروجين بتفاعل الخارصين مع حمض الهيدروكلوريك ويجمع الغاز الناتج من التفاعل تحت سطح الماء باستخدام مخبر مدرج (انظر الشكل ٦-٥) ويكون الغاز المحضر بهـ الطريـقة مشبعـا ببخار الماء . غني نهاية إحدى التجارب وجد أن حجم الغاز المتجمع ٥٢٣ مل ، وضغطه ٧٥٢ مم زئبق ، ودرجة الحرارة ٢٠° م . ماهو حجم غاز الهيدروجين عند درجة الصفر المئوي وضغط ١ جوي ؟

الحل : الغاز المتجمع هو في الواقع خليط من الهيدروجين وبخار الماء .
والحد الأقصى لضغط بخار الماء يعتمد فقط على درجة الحرارة . فباستعمال
الجدول (ب ٤) في الفهرس (ب) نجد أن ضغط التبوع لبخار الماء عند درجة



الشكل (٦ - ٥) : جمع الهيدروجين

٢٠ م يساوي ١٧ر٤ مم زئبق . وباستعمال قانون دالتون ، يمكننا حساب الضغط
الجزئي للهيدروجين (في ظروف التجربة) :

$$\text{ض ك} = \text{ض} \text{ H}_2 + \text{ض} \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{ض} \text{ H}_2 = \text{ض ك} - \text{ض} \text{ H}_2\text{O}$$

$$= ٧٥٢ \text{ مم زئبق} - ١٧ر٤ \text{ مم زئبق} = ٧٣٥ \text{ مم زئبق}$$

أي أن حجم غاز الهيدروجين هو ٥٢٣ مل عند ضغط ٧٣٥ مم زئبق ودرجة
٢٩٣ درجة مطلقة ، المطلوب هو إيجاد حجم الغاز عند ضغط ٧٦٠ مم زئبق
ودرجة ٢٧٣ درجة مطلقة . ارتفاع ضغط الغاز من ٧٣٥ مم الى ٧٦٠ مم زئبق
يتسبب في انخفاض الحجم ح . ولذلك نضرب الحجم ٥٢٣ مل بنسبة الضغطين
التي هي أقل من واحد . كذلك فإن تبريد الغاز من درجة ٢٩٣ ينقص حجمه
بنفس نسبة ارتفاع الضغط . كذلك فإن تبريد الغاز من درجة ٢٩٣ الى ٢٧٣
درجة مطلقة يؤدي الى نقصان الحجم بنفس انخفاض درجة الحرارة :

ح (حجم الهيدروجين الجاف عند درجة الصفر المئوي وضغط ١ جوي) =

$$٥٢٣ \text{ مل} \times \frac{٧٣٥ \text{ مم زئبق}}{٧٦٠ \text{ مم زئبق}} \times \frac{٢٧٢ \text{ درجة مطلقة}}{٢٩٣ \text{ درجة مطلقة}} = ٤٧٢ \text{ مل}$$

THE IDEAL-GAS LAW

٦ - ٥ قانون الغاز المثالي :

يمكن الجمع بين قانوني بويل وشارل في معادلة واحدة تصف العلاقة بين الضغط والحجم ودرجة الحرارة لكمية معينة من غاز ما . وتسمى هذه المعادلة بقانون الغاز المثالي :

$$ح \times ض = \frac{ر \times مقدار ثابتا .}{و} \quad (٦ - ٢٢)$$

وتحسب قيمة ر باستخدام فرض أفوجادرو الذي ينص على أن « الحجم المتساوية من الغازات تحتوي على نفس العدد من الجزيئات أو المولات تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة » وعندما تكون درجة الحرارة صفراً مئوياً والضغط ١ جوي فإن ذلك يعرف بالظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة STP للغازات . وفي هذه الظروف القياسية فإن ٢٢٫٤١٤ لتر من أي غاز تحتوي على مول واحد . ومن هذه الملاحظة يمكن حساب ر فعند درجة حرارة ٢٧٣٫١٦ درجة مطلقة ، وضغط ١ جوي وحجم ٢٢٫٤١٤ لتر ، فإن $ر = ٠٫٨٢٠٥$.
لتر جوي / درجة مطلقة :

$$\frac{ح \times ض}{و} = ر = \frac{٢٢٫٤١٤ \text{ لتر}}{٢٧٣٫١٦ \text{ درجة مطلقة}} \times ١ \text{ جوي}$$

$$= ٠٫٨٢٠٥ \text{ لتر جوي / درجة مطلقة}$$

يتضح مما سبق أن قيمة (ر) أو R تعتمد على كتلة أي عدد المولات فيه .
فحجم من غاز مقداره ٤٤٫٨٢٨ لتر في الظروف القياسية يحتوي على ٢ مول ،
وتكون $\frac{ح}{و} = ٢ \times ٠٫٨٢٠٥$ ، بينما ١١٫٢٠٧ لتر من غاز في الظروف

القياسية تحتوي على $\frac{١}{٢}$ مول وتكون $\frac{ح}{و} = \frac{١}{٢} \times ٠٫٨٢٠٥$. أمـ

قيمة $\frac{C \times V}{D}$ مقسومة على عدد المولات فتساوى مقدارا ثابتا (٠.٨٢٠٥ ر. لتر جوي / مول درجة مطلقة) كما هو واضح من الجدول (٦ - ٢) .

الجدول (٦ - ٢) : قيمة $\frac{C \times V}{D}$ للهواء الجاف .

عدد المولات	الضغط الجوي (ض)	درجة الحرارة المطلقة (د)	الحجم باللتر (ح)	$\frac{C \times V}{D}$
٠.١٠	١٠	٢٧٣	٠.٢٢٤	٠.٨٢
٠.١٠	١٠	٣٠٣	٠.٢٢٦	٠.٨١
٠.١٠	١٠	٣٧٣	٠.٢١٠	٠.٨٣
٠.٢٢	١٠	٢٧٣	٠.٥١٠	٠.٨٥
٠.٢٢	١٥	٣٠٣	٠.٣٦٠	٠.٨١
٠.٢٢	٢٠	٣٧٣	٠.٣٣٦	٠.٨٢
المتوسط = ٠.٨٢				

وبيمكننا ان ندمج عدد المولات (د) في المعادلة (٦ - ١٢) وبذلك نعمل على القانون العام للغاز المثالي :

$$\frac{C \times V}{D} = ٠.٨٢٠٥ \text{ ر. لتر جوي / مول - درجة مطلقة}$$

$$\text{او } C \times V = ٠.٨٢٠٥ \times D \times \text{ (٦ - ١٢)}$$

$$\text{او } C \times V = R \times D \times \text{ درجة مطلقة ، وتسمى ثابت الغاز ، وفي الحساباتنا سنستعمل قيمة } R = ٠.٨٢ .$$

وقد اظهرت القياسات الدقيقة جدا انه لا يوجد غاز يتبع قانون الغاز المثالي تماما ، الا أن الحيود عن هذا القانون في الظروف العادية يمكن اهماله عادة . وكلما ارتفعت درجة حرارة الغاز وانخفض ضغطه اقترب سلوكه اكثر نحو اتباع قانون الغاز المثالي . واذا افترضنا وجود غاز يتبع هذا القانون تحت كـل الظروف فان هذا الغاز يسمى بالغاز المثالي . ويمكن تفسير الحيود عن قانون الغاز المثالي على اساس تفاعلات جزيئات الغاز مع بعضها كما سنرى في جزء لاحق من هذا الفصل .

وسنشتق المعادلة (٦ - ١٢) من قانوني بويل وشارل لنوضح أن قانون الغاز المثالي يعتمد أساسا على تجارب شارل وبويل .

نفرض أن لدينا كمية معينة من غاز في حالة أساسية ١ ، حيث الضغط والحجم ودرجة الحرارة تساوي ض_١ ، ح_١ ، و_١ . ونفرض أنه قد حدث تغير في ظروف الغاز ليصبح في حالة نهائية ٣ ، حيث الضغط والحجم ودرجة الحرارة تساوي ض_٣ ، ح_٣ ، و_٣ . فإذا كانت المعادلة (٦ - ١٢) تنطبق على هـذا الغاز فإن ح_٣ ض_٣ تساوي مقدارا ثابتا لكمية معينة من الغاز . وبصرف النظر عن الظروف ، فإن قيمة المقدار ح_٣ ض_٣ لا تتغير ويجب أن تكون ثابتة في كلتا الحالتين ١ و ٣ ، وبذلك يجب أن نستطيع اثبات أن :

$$\frac{ح_١ ض_١}{و_١} = \frac{ح_٣ ض_٣}{و_٣} \quad (٦ - ١٤)$$

ولاشتقاق العلاقة (٦ - ١٢) ، لتصور أن انتقال الغاز من الحالة ١ الى الحالة ٣ يحدث على خطوتين (انظر شكل ٦ - ٦) . الخطوة الاولى وتتوقف عند مرحلة متوسطة ٢ وفيها يتغير الضغط الى قيمة نهائية ض_٢ مع ثبوت درجة الحرارة . وفي الخطوة الثانية يبقى الضغط ثابتا وتتغير درجة الحرارة حتى تصل الى قيمة نهائية و_٣ . وبذلك يمكن تطبيق قانون بويل على الخطوة الاولى :

$$\frac{ح_١ ض_١}{و_١} = \frac{ح_٢ ض_٢}{و_٢} \quad (٦ - ١٥)$$

ويطبق قانون شارل على الخطوة الثانية :

$$\frac{ح_٢ ض_٢}{و_٢} = \frac{ح_٣ ض_٣}{و_٣}$$

$$\frac{ح_٢ ض_٢ \cdot و_٣}{و_٢} = ح_٣ ض_٣ \quad (٦ - ١٦)$$

في المعادلة (٦ - ١٥) ض_٢ هو ضغط الغاز في المرحلة المتوسطة ٢ وهو يساوي ايضا الضغط النهائي لان الخطوة الثانية حدثت مع ثبوت الضغط :

$$ض_٢ = ض_٣$$

وفي المعادلة (٦ - ١٥) يمكن التعويض عن و_٢ بالمقدار و_١ لان الخطوة الاولى في الانتقال من الحالة ١ الى الحالة ٢ قد تمت مع ثبوت درجة الحرارة : (و_٢ = و_١) ، وباعادة كتابة المعادلة (٦ - ١٥) مع وضع ض_٢ = ض_٣ نحصل على العلاقة :

(٦ - ١٨)

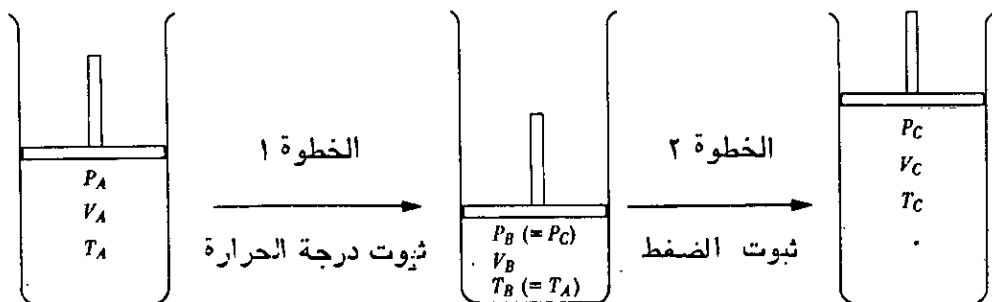
$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

وبإعادة كتابة المعادلة (٦ - ١٦) مع وضع $V_1 = V_2$ نحصل على

العلاقة :

(٦ - ١٩)

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



(أ) الحالة الأساسية

$$\begin{matrix} P_A \\ V_A \\ T_A \end{matrix}$$

(ب) الحالة الوسيطة

$$\begin{matrix} P_B (= P_C) \\ V_B \\ T_B (= T_A) \end{matrix}$$

(ج) الحالة النهائية

$$\begin{matrix} P_C \\ V_C \\ T_C \end{matrix}$$

الشكل (٦ - ٦) : المقدار $\frac{P \times V}{T}$ مقدار ثابت في حالة الغازات التي

تتبع قانوني بويل وشارل .

وبالتعويض عن قيمة P_2 من المعادلة (٦ - ١٩) في المعادلة (٦ - ١٨)

نحصل :

(٦ - ١٤)

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

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

والمعادلة الأخيرة هي النتيجة التي نحاول إثباتها . وهي تؤكد أنه في حالة

الغازات التي تسلك وفق قانوني بويل وشارل تكون قيمة المقدار $\frac{P \times V}{T}$ ثابتة

وتسمى هذه الغازات بالغازات المثالية .

سنحاول الآن تحليل قانون الغاز المثالي (المعادلة ٦ - ١٣) لنبين أنه

يمكن اختصاره إلى المعادلات التجريبية التي اشتق منها . فطبقاً للمعادلة (٦ - ١٣)

عندما تكون كتلة غاز أو عدد مولاته n ودرجة حرارته T ثابتة فإن $P \times V$ يجب

أن تساوي مقدارا ثابتا ، مما يتفق وقانون بويل . كذلك إذا كان ضغط الغاز P

وعدد مولاته n ثابتا ، فإن الحجم V يتناسب طرديا مع درجة الحرارة T :

ح = $\frac{P}{V}$ ، و $\frac{P}{V} = \text{ثابت}$ ، مما يتفق وقانون شارل .

كذلك ، فان قانون الغاز المثالي يبين أن ضغط الغاز يجب أن يتناسب طرديا مع درجة حرارته عند ثبوت الحجم . وان كنا لم نستخدم شرط ثبوت الحجم هذا عند اثبات المعادلة (٦ - ١٤) ، الا أننا يمكن أن ننظر الى هذه النتيجة الأخيرة، على أساس أنها استنتاج نظري ، من قانون الغاز المثالي الامر الذي يمكن التحقق من صحته بالتجربة .

وننصح باستخدام قانون الغاز المثالي لحل جميع مسائل الغازات ، أي انه يمكن استعمال هذا القانون لحل أية مسألة من المسائل التي استخدمنا سابقا قوانين بويل وشارل لحلها .

المثال (٦ - ٨) : ماهو مقدار الضغط في وعاء سعته ٢٠٠ لتر ويحتوي على ٣٠٠ مولات من غاز الهيليوم عند درجة - ٣٠° م ؟

الحل : بتطبيق قانون الغاز المثالي (المعادلة ٦ - ١٣) ينتج :

$$P = \frac{300 \text{ مول} \times 0.082 \text{ لتر جوي} / \text{مول درجة مطلقة} \times 243 \text{ درجة مطلقة}}{200 \text{ لتر}}$$

$$= 119 \text{ جوي}$$

المثال (٦ - ٩) : اعد المثال (٦-٥) بتطبيق قانون الغاز المثالي :

الحل : المطلوب في ذلك المثال هو ايجاد الحجم النهائي باستخدام قانون الغاز المثالي ؟

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

درجة الحرارة النهائية هي الصفر المئوي ، والضغط النهائي يساوي ه جوي . ولحساب الحجم النهائي يجب معرفة عدد المولات ه ، وحيث ان هذا العدد لا يتغير باختلاف درجة الحرارة والضغط ، فانه يمكن حسابه من الظروف الاساسية وهي ض = ١٠٠ جوي

$$ح = 10.0 \text{ لتر} ، و = 373 \text{ درجة مطلقة} .$$

$$= \frac{P_2 V_2}{P_1}$$

$$= \frac{1 \text{ جوي} \times 10 \text{ لتر}}{1.0 \text{ مول}} = \frac{0.82 \text{ ر. لتر جوي} / \text{مول درجة مطلقة} \times 273 \text{ درجة مطلقة}}{0.82 \times 373 \text{ ر.}}$$

$$\frac{r \text{ د} \text{ ر} \text{ د}}{\text{ض} \text{ د}} = \text{لذلك فان الحجم النهائي}$$

$$= \frac{1.0 \text{ مول} \times 0.82 \text{ ر. لتر جوي} / \text{مول درجة مطلقة} \times 273 \text{ درجة مطلقة}}{0.82 \times 373 \text{ ر. جوي}}$$

$$= 1.6 \text{ لتر}$$

(قارن مع اجابة المثال ٦ - ٥) .

وهنا يجدر بنا ملاحظة أن حل المسألة باستخدام قانون الغاز المثالي يعتبر طريقاً مباشراً وأبسط من الطرق الأخرى . كذلك فإن استخدامه في الحل يبيننا على علم بمدى اعتماد قيم ض ، ح ، د ، هـ على بعضها .

المثال (٦ - ١٠) : احسب عدد جزيئات (وليس عدد مولات) ثاني أكسيد الكربون الموجودة في ٢.٠ لتر عند درجة ٥٥°م وضغط ٢٥ مم زئبق .

الحل ١ : إذا حسبنا عدد المولات فإنه يمكننا حساب عدد الجزيئات ، لأن كل مول يحتوي على ٢٣.٠٦ × ١٠^{٢٣} من الجزيئات . فبتطبيق قانون الغاز المثالي :

$$\frac{\frac{25}{760} \text{ جوي} \times 2.0 \text{ لتر}}{0.82 \text{ ر. لتر جوي} / \text{مول درجة مطلقة} \times 278 \text{ درجة مطلقة}} = \frac{\text{ح} \times \text{ض}}{\text{د}} = 0.00289 \text{ مول}$$

ويجب ملاحظة أن وحدات الضغط المستعملة في قانون الغاز المثالي هي وحدات الضغط الجوي وليست مليمترات وستيمترات زئبق لأن وحدات (ر) هي لتر جوي / مول درجة مطلقة . يبقى لحل المسألة إيجاد عدد الجزيئات (د) وهذا يمكن حسابه بضرب عدد المولات (هـ) في عدد أفوجادرو (٦.٠٢ × ١٠^{٢٣}) :

$$\frac{231.0 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ جزيء / مول}}{0.0289 \text{ مول}} = 7.94 \times 10^4 \text{ جزيء}$$

الحل ٢ : يمكن حل المسألة في خطوة واحدة بإدخال $\frac{231.0 \times 6.02 \times 10^{23}}{0.0289} = 7.94 \times 10^4$ مباشرة في قانون الغاز المثالي :

$$\frac{P \times V}{n \times R} = T$$

٦ - ٦ استعمال قوانين الغازات لتحديد الوزن الجزيئي

USING THE GAS LAWS TO DETERMINE MOLECULAR WEIGHT

تعتبر طريقة تحديد الوزن الجزيئي باستخدام قوانين الغازات من أفضل الطرق المستعملة في حالة المواد التي يمكن دراستها في الحالة الغازية وتنطبق عليها قوانين الغازات . فكما سبق وعرفنا : ان مولا واحدا من أي غاز يشغل حجما قدره ٢٢.٤ لتر في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة . وبذلك فانه لتحديد الوزن الجزيئي لغاز ما ، علينا قياس أو حساب وزن ٢٢.٤ لتر منه في الظروف القياسية .

المثال (٦ - ١١) : كمية من بخار هيدروكربون تزن ٧.٥٣ جرام وتشغل حجما قدره ٢.٣١ لتر في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة ، احسب الوزن الجزيئي لهذا المركب الهيدروكربوني (يتكون من كربون وهيدروجين) .

الحل : الواقع ان المطلوب هو وزن ٢٢.٤ لتر في الظروف القياسية ، وذلك يمكن حسابه بسهولة لاننا نعلم وزن ٢.٣١ لتر :

$$\frac{7.53 \text{ جم} \times 22.4 \text{ لتر / مول}}{2.31 \text{ لتر}} = 73.0 \text{ جم / مول}$$

أي ان الوزن الجزيئي الجرامي = ٧٣.٠ جم/مول

المثال (٦ - ١٢) : كمية من غاز حجمها ٢.٥٥ لتر عند درجة ٢٥ م وشفط ٨٧٣ مم زئبق وتزن ٦.٠٥ جم ، احسب الوزن الجزيئي لهذا الغاز .

الحل : يجب أولا ان نعين حجم هذه الكمية من الغاز ، في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة . وحتى يصل الغاز الى درجة الحرارة

القياسية يجب أن يبرد من ٢٥° م الى درجة الصفر المئوي ، لذلك فان حجمه سينقص بمقدار النسبة بين درجات الحرارة، وهذه يجب أن تكون أقل من واحد . ولكي يصل ضغط الغاز الى الضغط القياسي يجب تخفيفه من ٨٧٣ مم زئبق الى ٧٦٠ مم زئبق ، وبالتالي يزداد حجم الغاز بمقدار النسبة بين الضغطين وهذه يجب أن تكون أكثر من واحد :

الحجم في الظروف القياسية للضغط درجة الحرارة

$$= ٢٥٥ \text{ لتر} \times \frac{٢٧٣ \text{ درجة مطلقة}}{٢٩٨ \text{ درجة مطلقة}} \times \frac{٨٧٣ \text{ مم زئبق}}{٧٦٠ \text{ مم زئبق}} = ٢٦٦ \text{ لتر}$$

هذا يعني أن ٦٠.٥ جرام من هذا الغاز تشغل حجماً قدره ٢٦٦ لتر في الظروف القياسية ويجب أن نحسب وزن ٢٢٤ لتر تماماً كما فعلنا في المثال (٦ - ١١) :

$$\frac{٦٠.٥ \text{ جم}}{٢٦٦ \text{ لتر}} \times \frac{٢٢٤ \text{ لتر}}{١ \text{ مول}} = ٥.٠٥ \text{ جم / مول}$$

أي أن الوزن الجزيئي الجرامي = ٥.٠٥ جم / مول .

يمكن حل المثالين (٦ - ١١) و (٦ - ١٢) بتطبيق قانون الغاز المثالي . بالتعويض عن كتلة الغاز وضغطه (ض) وحجمه (ح) درجة حرارته (د) وجميعها معروفة ، نحسب عدد المولات ثم يمكن حساب الوزن الجزيئي بقسمة كتلة الغاز على عدد المولات .

المثال (٦ - ١٣) : المطلوب حل المثال (٦ - ١٢) باستخدام قانون الغاز المثالي .

الحل : احسب عدد المولات (د) :

$$د = \frac{ح \times ض}{P} = \frac{٨٧٣ \text{ جوي} \times ٢٥٥ \text{ لتر}}{٧٦٠} = ٠.٨٢ \text{ لتر جوي / مول درجة مطلقة} \times ٢٩٨ \text{ درجة مطلقة}$$

$$= ٠.١٢٠ \text{ مول}$$

(لاحظ تحويل وحدات الضغط من ملليمتر زئبق الى وحدات الضغط الجوي)

نحن نعلم الآن أن كتلة ٦٠.٥ جم من هذا الغاز تساوي ٠.١٢٠ مول ، والوزن الجزيئي هو ناتج قسمة هذه الكتلة على عدد المولات :

$$(ج) \text{ الوزن الجزيئي} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{عدد المولات}} = \frac{ك}{د}$$

$$= \frac{٦٠.٥ \text{ جم}}{٠.١٢٠ \text{ مول}} = ٥.٠٥ \text{ جم / مول}$$

المثال (٦-١٤) : اذا كانت كثافة غاز الكلور عند درجة ٢٠° م وضغط ١ جوي

تساوي ٢٩٦ جم/لتر . احسب الوزن الجزيئي للكلور .

الحل ١ : كثافة الغاز هي كتلته التي تشغل حجما قدره ١ لتر . ومن قانسون

الغاز المثالي نستطيع حساب عدد المولات في اللتر حيث اننا نعلم درجة الحرارة

و الضغط ض :

$$\rho = \frac{\text{ح ض}}{\text{رد}} = \frac{١ \text{ جوي} \times \text{التر}}{\text{رد}}$$

$$٠.٨٢ \text{ ر لتر جوي} / \text{مول درجة مطلقة} \times ٢٩٣ \text{ درجة مطلقة}$$

$$= ٠.٤١٤ \text{ ر. مول}$$

اما الوزن الجزيئي فيمكن حسابه بقسمة كتلة لتر من الغاز (٢٩٦ جم) على عدد

المولات في اللتر :

$$\rho = \frac{\text{ك}}{\text{رد}} = \frac{٢٩٦ \text{ جم} / \text{لتر}}{٠.٤١٤ \text{ ر. مول} / \text{لتر}} = ٧١ \text{ جم} / \text{مول}$$

الحل ٢ : سبق ان علمنا ان :

$$\rho = \frac{\text{ك}}{\text{رد}} \quad \text{فيكون} \quad \rho = \frac{\text{ك}}{\text{ج}}$$

وبالتعويض عن ρ في قانون الغاز المثالي $\text{ح} \times \text{ض} = \text{رد} \times \text{د}$ ينتج ان :

$$\text{ح} \times \text{ض} = \text{رد} \times \frac{\text{ك}}{\text{ج}}$$

$$\text{فيكون} \quad \text{ح} = \frac{\text{رد}}{\text{ض}} \times \frac{\text{ك}}{\text{ج}}$$

ههنا $\frac{\text{ك}}{\text{ح}}$ هي كثافة الغاز (ث) معبرا عنها بالجرام / لتر ، واخيرا نحصل على

العلاقة

$$\rho = \frac{\text{رد ث}}{\text{ض}} \quad (٦ - ٢٠)$$

وهكذا ، يمكن حل المثال ٦ - ١٢ باستعمال المعادلة (٦ - ٢٠) :

$$ج = \frac{296 \text{ جم/لتر} \times 0.82 \text{ رلتر} - \text{جوي/مول} - \text{درجة مطلقة} \times 293 \text{ درجة مطلقة}}{1 \text{ جوي}}$$

$$= 71 \text{ جم / مول}$$

وتطبيق المعادلة (٦ - ٢٠) طريقة مبسطة لحساب الوزن الجزيئي أو الكثافة للغاز ما .

A MOLECULAR MODEL OF THE IDEAL GAS

٦ - ٧ : نموذج جزيئي للغاز المثالي

ان اصغر كمية من غاز ما يمكن دراستها عمليا تحتوي على عدد هائل من الجزيئات . فمثلا ملييلتر واحد من الهواء يحتوي على 2×10^{19} من الجزيئات. والمعروف ان السلوك المرئي للغاز يعتمد على كيفية تفاعل هذه الجزيئات غير المرئية مع بعضها . لذلك فاننا سنحاول تفسير سلوك الغازات الحقيقية ونحصل على وصف او نموذج جزيئي للغاز المثالي .

Molecular implications from gas pressure

المعنى الضمني الجزيئي لضغط الغاز

ثبت من التجارب ان للغاز ضغطا متساويا في جميع اجزائه . ولما كانت الغازات تتكون من جزيئات فاننا نستنتج ان هذه الجزيئات لا بد وأن تكون في حركة مستمرة ، غير منتظمة ، وانها تتصادم باستمرار مع بعضها ومع جدران الوعاء ، وهذه التصادمات مع جدران الوعاء تسبب ضغط الغاز الذي نلاحظه . واذا وضعنا الغاز في وعاء معزول للبقاء على درجة الحرارة ثابتة ، فاننا نجد ان الضغط يبقى ثابتا ايضا . ويؤدي بنا سلوك الغازات هذا ، مع افتراضنا ان الجزيئات في تصادمات مستمرة ، الى استنتاج هام يتعلق بالسرعة المتوسطة لجزيئات الغاز ، ذلك ان الجزيء المنفرد للغاز قد يتعرض لتغير في سرعته نتيجة التصادم ، بينما تبقى السرعة المتوسطة لجميع جزيئات الغاز ثابتة . فاذ تصادم جزيئان ونتج عن تصادمهما زيادة في سرعة احدهما فان الاخر يجب أن يتعرض لنقص في السرعة . والدليل على ذلك انه اذا تغيرت السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز ينتج عنها تغير في قوة وتردد التصادمات بين الجزيئات مما يؤدي بالتالي الى تغير في الضغط ، الامر الذي لا نلاحظه .

السرعة المتوسطة وطاقة الحركة Average velocity and kinetic energy

يجدر بنا أن نلاحظ أن العبارة « السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز ثابتة » لا تعني أن جميع الجزيئات لها نفس السرعة ، لأن هذا يتنافى مع عشوائية النموذج الجزيئي الذي شرحناه فالواقع أن هناك مدى كبيرا للسرعة في أية كمية من الغاز . ومن حيث المبدأ ، يمكننا حساب السرعة المتوسطة لمجموعة جزيئات غاز بنفس الطريقة التي نحسب بها متوسط درجات مجموعة من الطلاب أي أننا ببساطة نجمع سرعة جميع الجزيئات ونقسم المجموع على عدد الجزيئات.

$$\text{السرعة المتوسطة} = \bar{c} = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i$$

حيث $\bar{c}$ = السرعة المتوسطة

$$c_1, c_2, c_3, \dots, c_N = \text{سرعات الجزيئات } 1, 2, 3, \dots, N$$

$$N = \text{عدد جزيئات الغاز}$$

وسيهنا كذلك حساب متوسط مربع السرعة c وتساوي حاصل جمع مربعات سرعات جميع الجزيئات مقسوما على العدد الكلي للجزيئات :

$$\overline{c^2} = \text{متوسط مربع السرعة}$$

$$\overline{c^2} = \frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + \dots + c_N^2}{N}$$

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i^2$$

ونلاحظ أن متوسط مربع السرعة $\overline{c^2}$ ليس مطابقا لمربع متوسط السرعة

$$\overline{c^2} \neq (\bar{c})^2 \text{ ، وذلك من مقارنة } \overline{c^2} \text{ و } \bar{c}^2$$

$$2 \left(\sum_{i=1}^5 \frac{1}{2} \right) =$$



الشكل (٦ - ٧) : الإصطدامات المرنة وغير المرنة .

- ۲۲ -

نقطة ملاحظة افتراضية فان هذا الجسم يتحرك حركة انتقالية وله طاقة حركة انتقالية . وسرعة وكتلة جسم ما تحددان قيمة طاقة الحركة الانتقالية له—ذا الجسم كما نرى من المعادلة التالية :

$$\text{طاقة الحركة الانتقالية} = \frac{1}{2} K E$$

حيث K = كتلة الجسم ، E = سرعته

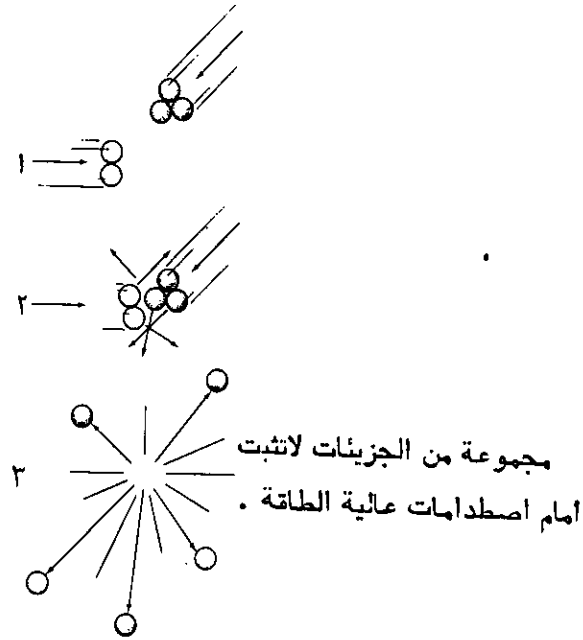
لذلك فاذا بقيت السرعة المتوسطة لجزيئات غاز ثابتة ، فان متوسط طاقة الحركة يبقى ثابتا . وتسمى الاصطدامات التي لا ينتج عنها تغير في متوسط طاقة حركة الاجسام المتصادمة بالاصطدامات المرنة . فكما نرى في الشكل (٦ - ٧) ، فان جزيئات الغاز تتعرض لاصطدامات مرنة بينها السيارات γ تتعرض بالطبع لمثل هذه الاصطدامات . فاذا اصطدمت سيارتان فان طاقة الحركة الانتقالية تستعمل للقيام بشغل ما (كسر او تشقق او ثني) ، او لتولد حرارة ، وبعد التصادم فان كلا السيارتين تملكان من الطاقة اقل مما كان قبل التصادم . ومما يؤكد مرونة اصطدامات جزيئات الغازات ان ضغطها داخل وعاء معزول يبقى ثابتا .

المعاني الضمنية الجزيئية لدرجة حرارة الغاز : Molecular implications from gas temperature

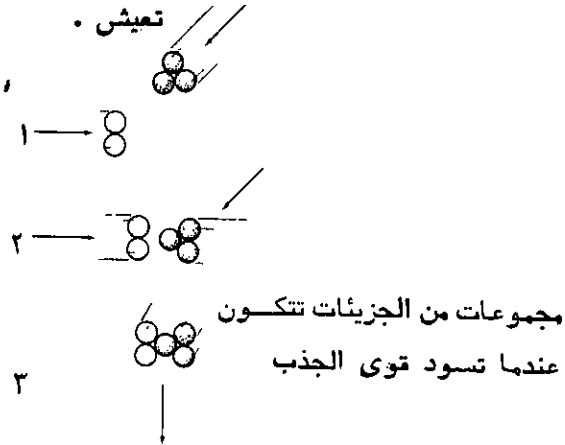
اذا رفعنا درجة حرارة كمية من غاز محصور في اناء ، وكان هذا الغاز يتبع قانون الغاز المثالي ، فان ضغط هذا الغاز سيزداد طرديا . ولما كان تفسيرنا للضغط انه يحدث نتيجة اصطدامات جزيئات الغاز مع جدران الاناء المحتوي عليه ، فان ازدياد الضغط هنا يعني تزايد تعدد هذه التصادمات مع ارتفاع درجة الحرارة . وللجزيئات عند درجة الحرارة الاعلى ، سرعة متوسطة اعلى ، وبالتالي طاقة حركة اعلى . وهذا التأثير لدرجة الحرارة على الضغط ، يؤدي الى استنتاج ان طاقة الحركة لجزيئات الغاز تتناسب طرديا مع درجة الحرارة .

المعاني الضمنية الجزيئية لتكثيف الغازات Molecular implications of the condensation of gases

كان من المعتقد لفترة طويلة ، ان غازات النيتروجين والاكسجين والارجون والهيدروجين وغيرها غازات « غير قابلة للتكثيف » ، لان ضغط هذه الغازات لا



(١) مجموعات الجزيئات
ذات درجة الحرارة العالية لا



(ب) مجموعات الجزيئات ذات
درجة الحرارة المنخفضة تكون
ثابتة . وقطيرات المسائل قد
تتكون .

الشكل (٦ - ٨) : قوى الجذب يمكن أن تتسبب في تكون مجموعات من

الجزيئات .

يؤدي الى اسالتها . فاذا تأملنا في التفسير الجزيئي لعملية تكثيف الغازات ، فاننا سنصل الى استنتاج أن قوى الجذب التي تؤثر على جزيئات مثل هذه الغازات المذكورة لا بد وأن تكون ضعيفة جدا .

ان عملية تحويل الغاز الى سائل في الظروف العادية ، تؤدي الى نقص هائل في الحجم . فمثلا ، عند اسالة ١٠٠٠ مليلتر من البخار فان حجم الماء الناتج ٠.٦٦ مليلتر فقط (عند درجة ١٠٠° م وضغط ١ جوي) .

ماء	← ١٠٠° م	بخار	
	١ جوي		
٠.٦٦		١٠٠٠	الحجم بالملتر :
٠.٦٦		٠.٦٦	الوزن بالجرام :

اي ان حجم بخار الماء يساوي تقريبا ١٧٠٠ مرة قدر حجم كتلة مساوية

من الماء . فاذا كنا نؤمن بوجود الجزيئات ، فاننا نستنتج أن متوسط البعد بين هذه الجزيئات في بخار الماء يجب أن يكون أكثر منه بكثير في الماء السائل . الا أن هذا التباعد بين جزيئات الماء في بخار الماء ، لا يعني عدم وجود قوى جذب بينها ، والا لما تكون الماء السائل ابدا نتيجة تكثيف البخار . ولكن ، طالما أن طاقة الحركة للجزيئات كبيرة ، فان قوى التجاذب بينها غير قادرة على تجميعها في مجموعات ثابتة ، قادرة على البقاء ، رغم اصطدامات الجزيئات . وإذا حدث أن تكونت

مجموعات جزيئية صغيرة في البخار فانها تتباعد فورا، بتأثير الاصطدامات القوية مع الجزيئات الاخرى . وبتخفيض درجة الحرارة، فان طاقة الحركة للجزيئات في البخار تنقص ، وبالتالي فان قوى التجاذب بين الجزيئات تصبح قادرة على التغلب على التأثير الحركي للاصطدامات ، فتبدأ مجموعات كبيرة من الجزيئات بالتكون والنمو الى أن يتكون الماء السائل في النهاية (انظر الشكل ٦-٨) . نرى مما سبق أن تكثيف غاز الى سائل يتطلب وجود قوى جذب بين جزيئات الغاز .

فاذا كان الغاز لا يتكثف فانه من الطبيعي أن نستنتج أن قوى الجذب هذه لاوجود لها أو انها ضعيفة جدا . ولما كان من الصعب جدا تكثيف العديد من الغازات العادية ، فاننا نفهم من ذلك أن جزيئات الغازات العادية التي تتبع قانون الغاز المثالي لا تبذل قوى جذب فيما بينها .

المعاني الضمنية الجزيئية لقابلية الغازات للانضغاط Molecular implications from gas compressibility

المعروف أن للغازات قابلية كبيرة للانضغاط . هذه الحقيقة تقودنا الى استنتاج ان حجم جزيئات الغاز يجب ان تكون اقل بكثير من الحجم الذي يشغله الغاز . ويؤكد ذلك انه عند اسالة الغازات فان حجم السائل الناتج (وهو يحتوي طبعا على نفس العدد من الجزيئات) هو جزء صغير جدا من حجم الغاز . فجزيئات الغاز العادية في الحقيقة تشغل حجما لا يحسب بالنسبة لحجم الغاز . لذلك ، ففي نموذج الغاز المثالي تعتبر الجزيئات **نقاط كتلة** ، بمعنى أن لها كتلة وليس لها حجم . والمقصود من هذه التسمية ان جزيئات الغاز المثالي لا تبذل قوى تنافر فيما بينها ، وبذلك فانه اذا اختصرت المسافة بين نقاط الكتلة الافتراضية هذه فانه تتطابق ، بينما لا تنطبق ابدأ نقاط مراكز الجزيئات الحقيقية . فعندما تصل المسافة بين مراكز الجزيئات الى اقل من ٣ وحدات انجستروم 10^{-10} م ، كما في السوائل والمواد الصلبة ، تقترب السحابات الالكترونية من بعضها ويصبح التنافر بين الجزيئات عاليا جدا . عند ذلك نحتاج الى قوة عظيمة لنجعل الجزيئات تقترب من بعضها اكثر . اما في حالة الغازات وفي الظروف العادية ، حيث متوسط المسافة بين الجزيئات يقترب من ٤٠ وحدة انجستروم ، فان قوى التنافر بين الجزيئات الحقيقية تكون ضعيفة جدا ولذلك يمكن القول بأن جزيئات الغاز الذي يتبع قانون الغاز المثالي هي نقاط كتلة لا تبذل فيما بينها قوى تنافر .

A summary of the important features of the ideal gas ملخص المعالم الهامة للغاز المثالي :

- ١ - يمكن تلخيص الخواص الجزيئية للغازات المثالية فيما يلي :
خاصية عيانية : يتبع الغاز المثالي العلاقة : $pV = nRT$ ح ض ، = nRT
- ٢ - خواص مجهرية :
١ - تتحرك جزيئات الغاز حركة سريعة عشوائية ، وتسبب اصطداماتها مع جدران الوعاء ضغط الغاز .

- ب — جميع اصطدامات جزيئات الغاز مرنة .
 ج — متوسط سرعة ومتوسط طاقة حركة جزيئات الغاز مقداران ثابتان عند ثبوت درجة الحرارة .
 د — متوسط طاقة الحركة الانتقالية (ط ح) يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة $T \propto$ و فيما بينها .

٦ — ٨ مقدمة للنظرية الحركية للغازات : INTRODUCTION TO KINETIC THEORY OF GASES

استطاع العديد من علماء الكيمياء والفيزياء ، اشتقاق معادلات تربط بين الخواص الطبيعية للغازات وسلوك جزيئاته . وكان العالم دانييل برنولي Daniel Bernoulli أول من اشتق علاقة من هذا النوع ، وذلك في عام ١٧٣٨ . فقد طور العلاقة النظرية التي تربط بين الضغط وسرعة الجزيئات ، باستعمال نموذج للغاز المثالي مشابه لذلك الذي سبق وصفه . فاذا كان هناك عدد من نقاط كتلة (جزيئات غاز) وكتلة كل منها (ك) ومتوسط مربع سرعتها $\bar{c^2}$ ، في داخل اناء مكعب طول ضلعه س ، فان الضغط كما وصفه العالم

$$\text{برنولي : } P = \frac{1}{3} \frac{m \bar{c^2}}{V}$$

ونلاحظ أن حجم الغاز ح المحتوى في وعاء مكعب طول ضلعه س يساوي $V = s^3$ ، لذلك ، فالمعادلة (٦ — ٢١) يمكن صياغتها على النحو التالي :
 (٦ — ٢٢)

$$P = \frac{1}{3} \frac{m \bar{c^2}}{V}$$

كما يمكن إعادة كتابة المعادلة (٦ — ٢٢) بشكل يظهر أن حاصل الضرب ح $P \cdot V$ يتناسب طرديا مع متوسط طاقة الحركة $\frac{1}{2} m \bar{c^2}$

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m \bar{c^2} \right)$$

$$\text{أو } P \cdot V = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m \bar{c^2} \right) \quad (٦ — ٢٣)$$

وحتى تكون العلاقة عملية أكثر ، وترتبط بين سرعة الجزيئات ودرجة الحرارة وبين طاقة الحركة ودرجة الحرارة ، فانتنا يجب أن نحول المعادلتين (٢٢-٦) و (٢٣-٦) ، من معادلتين تحتويان على عدد الجزيئات ، الى معادلتين تحتويان على عدد المولات . ويتحقق ذلك يجعل $\bar{m}$ مساوية لعدد افوجادرو . وبذلك فان المقدار ح ض في المعادلتين (٢٢-٦) و (٢٣-٦) سيكون مساويا للمقدار ح ض في معادلة الغاز المثالي في حالة مول واحد ، ح ض = ر ، من المعادلة (٢٢-٦) :

$$ح ض = \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2} = \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2}$$

ومن المعادلة (٢٣ - ٦) :

$$ح ض = \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2} = \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2}$$

نلاحظ أن المقدار $\bar{m} \overline{c^2}$ هو وزن عدد افوجادرو من الجزيئات ، وهو يساوي الوزن الجزيئي الجرامي ج ، والمقدار $\bar{m} \overline{c^2}$ ح يساوي متوسط طاقة الحركة لمول واحد $\bar{m} \overline{c^2}$ ح . وهكذا :

$$ح ض = \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2} \quad \text{وكذلك} \quad ح ض = \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2}$$

ومن قانون الغاز المثالي ومن المعادلتين الاخيرتين نحصل على علاقتين هامتين .

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2} &= ر \quad \text{او} \quad \frac{1}{3} \bar{m} \overline{c^2} = ر \quad (٢٤ - ٦) \\ \frac{2}{3} \bar{m} \overline{c^2} &= ر \quad \text{او} \quad \frac{2}{3} \bar{m} \overline{c^2} = ر \quad (٢٥ - ٦) \end{aligned}$$

ويستفاد من هذه العلاقات في حساب متوسط مربع سرعة جزيئات غاز معين عند درجة حرارة معينة ، وكذلك في حساب متوسط الطاقة الحركية عند درجة حرارة معينة .

وهناك اصطلاح اخر للتعبير عن سرعة جزيئات الغاز تجدر بنا ملاحظته ، هو جذر متوسط مربع السرعة root-mean-square (rms) velocity ويساوي الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة :

$$\sqrt{\frac{5 \times 3}{6}} = \sqrt{2.5} = \text{جذر متوسط مربع السرعة}$$

جذر متوسط مربع السرعة يساوي تقريبا متوسط السرعة $\bar{c}$. وباستخدام طرق ، لا سبيل لناقشتها على مستوى الكيمياء العامة التي ندرسها ، يمكن ان نبين ان :

$$\sqrt{\frac{5 \times 255}{6}} = \frac{5}{6} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = \bar{c}$$

وبمقارنة المعادلتين (٦ - ٢٦) و (٦ - ٢٧) نرى ان $\sqrt{2.5} = 1.58$ $\bar{c}$.
المثال (٦ - ١٥) : احسب (ا) جذر متوسط مربع السرعة للهيدروجين H_2 عند درجة / ٣٠٠ درجة مطلقة . (ب) متوسط طاقة الحركة لجزيئات الغاز .

الحل : (١) نبدأ بتطبيق المعادلة (٦ - ٢٦) :

$$\sqrt{\frac{5 \times 3}{6}} = \sqrt{2.5}$$

$300 =$ درجة مطلقة ، $2 =$ جرام/مول ، ولكن اذا استعملنا قيمة 1.58 ر . لتر جوي / مول . درجة مطلقة ، فاننا نحصل على النتيجة بوحدات غير معقولة لان وحدات السرعة يجب ان تكون وحدات طول/زمن مثل سم/ثانية .

$$\sqrt{\frac{3 \times 1.58 \times 10^{-23}}{2}} = \sqrt{2.37 \times 10^{-23}}$$

ولكن مشكلة الوحدات يمكن حلها باعادة النظر في تقييمنا للمقدار 1.58 ، فقد حصلنا فيما سبق على قيمة 1.58 ر بوحدات لتر جوي / مول درجة مطلقة . لاننا استعملنا $1 =$ جوي ، $2 =$ لتر . ولكي نحصل على 1.58 ر بوحدات تتناسب مع مثل هذه المسألة الحالية يجب ان نستعمل وحدات دايين / سم للضغط ، ووحدات سم. للجسم 1.58 ، اي اننا نستخدم وحدات سم . جم . ثانية للمقدار 1.58 . ففي الظروف القياسية يشغل كل ١ مول من غاز مثالي حجما قدره ٢٢٤١٤ سم . فالضغط الجوي القياسي يساوي ١٠١٣ . دايين/سم ، والحجم $22414 =$ سم ، ودرجة الحرارة $273.15 =$ درجة مطلقة ، وعدد

المولات = ١ ، ليكون :

$$r = \frac{ح\text{ض}}{و} = \frac{١٠ \times ١٣ \times ١٠ \text{ دايـن} / \text{سم}^٢ \times ٢٢٤١٤ \times ١٠ \text{ سم}^٢}{٢٧٣١٦ \text{ درجة مطلقة} \times ١ \text{ مول}} \text{ فيكون}$$

$$r = ٨٣١٤ \times ١٠ \text{ دايـن سم} / \text{مول درجة مطلقة} .$$

يعتبر الداين وحدة القوة في نظام السنتيمتر جرام ثانية .
فعندما تؤثر قوة مقدارها دايـن واحد على جسم خلال مسافة مقدارها ١ سم ، فإن كمية الطاقة المبذولة تساوي ١ ايرغ . أي أن الأيرغ = ١ دايـن سم ، فتكون :

$$r = ٨٣١٤ \times ١٠ \frac{\text{دايـن سم}}{\text{مول درجة مطلقة}}$$

$$= ٨٣١٤ \times ١٠ \text{ ايرغ} / \text{مول درجة مطلقة}$$

أن تقييم المقدار r يوحّدات سم جرام ثانية يبين أن وحدات r هي طاقة / مول درجة مطلقة . وهذا مفهوم ضمناً من المعادلة (٦ - ٢٥) حيث $\frac{٢}{٣} \text{ طح} = r$. فوحدات طح هي طاقة / مول ولكي نحصل على معادلة منسجمة فأن وحدات الجانب الأيمن من المعادلة يجب أن تكون طاقة / مول أي أن وحدات

$$r = \frac{\text{طاقة}}{\text{مول} \cdot \text{درجة مطلقة}} \times \text{درجة مطلقة} = \text{طاقة} / \text{مول}$$

ويمكن التعبير عن r بأية وحدات طاقة ، ومن المهم أن نعرف قيم r ووحداتها كما هي مبينة في الجدول (٦ - ٣) . فهذه القيم تستخدم كمعاملات تحويل سهلة من نظام للطاقة إلى آخر :

$$٨٢٠٥٠ \text{ ر. لتر جوي} = ٨٣١٤ \times ١٠ \text{ ايرغ} = ٨٣١٤ \text{ جول} \\ = \text{كالوري (سعر)}$$

الجدول (٦ - ٣) : قيم r ووحداتها

$$٨٢٠٥٠ \text{ ر. لتر جوي} / \text{مول درجة مطلقة}$$

$$٨٣١٤ \times ١٠ \text{ ايرغ} / \text{مول درجة مطلقة}$$

$$٨٣١٤ \text{ جدول} / \text{مول درجة مطلقة}$$

$$١٩٨٧ \text{ كالوري} / \text{مول درجة مطلقة}$$

نعود الآن للإجابة على المثال (٦ - ١٥) للحصول على قيمة جذر متوسط

$$\sqrt{\frac{3}{\text{ج}}} = \sqrt{\bar{\epsilon}^2}$$

مربع السرعة باستخدام المعادلة (٦ - ٢٦) ، فنجد ان قيمة ر المناسبة هسي القيمة بوحدات الايرغ (جم سم / ثانية) وبذلك تكون وحدات جـ سذر متوسط مربع سرعة جزيئات غاز الهيدروجين عند درجة ٣٠٠ درجة مطلقة (كيلفن) هي السنتيمتر / ثانية :

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{300 \text{ درجة مطلقة} \left(\frac{\text{جم سم}^2 / \text{ثانية}}{\text{مول درجة مطلقة}} \right)}{2 \text{ جم/مول}} \right\} = \sqrt{\bar{\epsilon}^2}$$

$$\frac{1}{2} \left(1010 \times 384 \text{ سم}^2 / \text{ثانية} \right) =$$

$$= 196 \times 10 \text{ سم}^2 / \text{ثانية}$$

(ب) يمكن حساب متوسط طاقة الحركة لمول واحد من غاز الهيدروجين عند درجة ٣٠٠ درجة مطلقة من المعادلة (٦ - ٢٥) :

$$\text{ط ج} = \frac{3}{2} \text{ ج}$$

ويفضل الكيميائيون استخدام الكالوري كوحدة طاقة ، لذلك فاننا سنعوض عن ر بالقيمة ١٩٨٧ كالوري x ٣٠٠ درجة مطلقة = ٨٩٤ كالوري / مول درجة مطلقة .

$$\text{ط ج} = \frac{3}{2} \times \frac{1987 \text{ كالوري}}{2 \text{ مول درجة مطلقة}} \times 300 \text{ درجة مطلقة}$$

$$= 894 \text{ كالوري/مول}$$

وقد طورت النظرية الحركية الجزيئية للغازات كثيرا حيث تم ايجاد علاقات كمية بين العديد من الخواص الجزيئية وبين خواص عيانية يمكن قياسها . فعلى سبيل المثال ، يمكننا حساب متوسط المسافة التي تقطعها الجزيئات فيما بين اصطداماتها ، وعدد الاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات ، وكذلك عدد

الاصطدامات التي تقوم بها الجزيئات على جدار الاناء خلال فترة زمنية معينة .
كما يمكن حساب الكثير من الخواص الجزيئية الاخرى والواقع أن من اهم أسباب
تطور النظرية الجزيئية للغازات ان الغاز يعتبر نموذجا احصائيا متكاملًا حيث
يوجد عدد هائل من نوع واحد في حركة عشوائية تماما . لذلك فان التوقعات
الاحصائية والتي هي في حالة المجموعات الصغيرة ليست الا تخمينات جيدة ،
تصبح قوانين في حالة نظام جزيئات الغازات . وسنطور مفهومنا للنظرية
الحركية الجزيئية للغازات في الفصل السابع عشر .

٦ - ٩ : قانون جراهام : اختبار للنظرية الدركية :

GRAHAM'S LAW: A TEST OF THE KINETIC THEORY

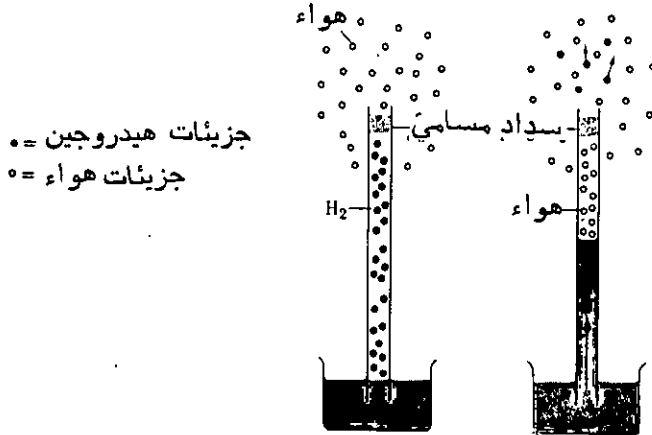
تنص المعادلة (٦ - ٢٦) على أن جذر متوسط مربع سرعة غاز ، يتناسب
عكسيا مع الجذر التربيعي لوزنه الجزيئي . وتعتبر الدراسات التي اجراها
العالم توماس جراهام (١٨٠٥ - ١٨٦٩) على انتشار الغازات عبر غشاء
مسامي اختبارا تجريبيا لهذه المعادلة :

$$\frac{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{v}{c}}}{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{v}{c}}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

والمقدار $\sqrt{\frac{3}{2}}$ ثابت عند ثبوت v وهو الشرط الذي تحقق في تجارب العالم
جراهام . فاذا جمع غاز الهيدروجين فوق سطح الماء في أنبوبة تحتوي على
سداد مسامي عند نهايتها العليا (الشكل ٦ - ٩) فان الماء يرتفع اعلى الانبوبة.
وتفسير ذلك ان غاز الهيدروجين ينتشر خارج الانبوبة وخلال مسام السداد ويحل
محله الهواء الذي ينتشر الى داخل الانبوبة ، ولكن انتشار غاز الهيدروجين
اسرع من انتشار الهواء ، لذلك فان الضغط داخل الانبوبة يصبح اقل من
الضغط الجوي . وكنتيجة لذلك فان الماء يرتفع اعلى الانبوبة . وعندما أبقى
جراهام الضغط ثابتا اثناء التجربة وجد أن النسبة بين الحجم الاساسي والحجم
النهائي لغاز الهيدروجين تساوي عكس النسبة بين الجذور التربيعية لكثافة
الغازات :

$$\sqrt{\frac{\text{ث الهواء}}{\text{ث الهيدروجين}}} = \frac{\text{ح الهيدروجين}}{\text{ح الهواء}}$$

وقد أجرى جراهام دراسات مماثلة على العديد من الغازات الأخرى وحصل على نفس النتيجة أي أنه عندما يتداخل غازان بالانتشار تحت ضغط ثابت فإن نسبة الحجوم المنتشرة تساوي عكس نسبة الجذور التربيعية لكثافة هذه الغازات (شرط أن تكون كثافة الغازات مقيسة في ظروف متشابهة) . ويبين الجدول (٦ - ٤) بعض النتائج التي حصل عليها جراهام .



الشكل (٦ - ٩) : يرتفع مستوى الماء لأن الهيدروجين ينفذ بسرعة أكبر من حلول الهواء مكانه

الجدول (٦ - ٤) : نتائج انتشار غاز في الهواء .

الغاز	حجم الغاز حجم الهواء	$\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\text{كثافة الهواء}}{\text{كثافة الغاز}} \right)}}$
CH ₄	١٣٤	١٣٤
CO	١٠١	١٠٢
H ₂ S	٩٥	٩٢
SO ₂	٦٨	٦٧

ويعبر عن هذه النتائج رياضياً كما يلي :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{t_2}{t_1} \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (٦ - ٢٨)$$

حيث V_1 و V_2 تمثلان في الواقع الحجوم المتدفقة في وحدة الزمن أي أنها معدلات تدفق حجوم الغازات خلال السداد المسامي . وفي تجربة جراهام فإن

كلا الغازين يتدفقان في نفس الفترة الزمنية ، وبذلك فان نسبة الحجوم هي في الواقع نسبة معدلات تدفق الحجوم ، ويمكن كتابة المعادلة (٦ - ٢٨) باستعمال المعدلات بدلا من الحجوم .

$$(٦-٢٩) \quad \sqrt[3]{\left(\frac{م \text{ ث}}{ب \text{ ث}}\right)} = \frac{\text{معدل تدفق } م}{\text{معدل تدفق } ب} = \frac{م \text{ ح}}{ب \text{ ح}}$$

كذلك ، من المعادلة (٦ - ٢٠) ج = ث $\times \frac{س}{م \text{ ح}}$ فان الوزن الجزئي لغاز يتناسب طرديا مع كثافته . فاذا قورن بين غازين تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة ، فان النسبة بين كثافتهما تساوى النسبة بين أوزانهما الجزيئية :

$$\frac{م \text{ ح}}{ب \text{ ح}} = \frac{م \text{ ث} \times \frac{س}{م \text{ ح}}}{ب \text{ ث} \times \frac{س}{ب \text{ ح}}} = \frac{م \text{ ح}}{ب \text{ ح}}$$

وبالتعويض عن هذه النتيجة في المعادلة (٦ - ٢٩) ، نحصل على قانون جراهام وينص على أنه : « تتناسب معدلات انتشار الغازات تناسبا عكسيا مع الجذور التربيعية لأوزانها الجزيئية » ، او عندما يتداخل غازان بالانتشار ، فان النسبة بين معدلات انتشارهما تساوي عكس النسبة بين الجذور التربيعية لأوزانها الجزيئية .

$$(٦-٣٠) \quad \text{قانون جراهام} \quad \sqrt[3]{\left(\frac{ب \text{ ح}}{م \text{ ح}}\right)} = \frac{\text{معدل تدفق } م}{\text{معدل تدفق } ب}$$

ولما كان معدل انتشار الغاز يتناسب طرديا مع متوسط او جذر متوسط مربع سرعة جزيئاته ، فبالتعويض في المعادلة (٦ - ٣٠) :

$$\text{قانون مبني على التجارب العملية} \quad \sqrt[3]{\left(\frac{ب \text{ ح}}{م \text{ ح}}\right)} = \frac{\sqrt{\frac{م \text{ ح}}{ب \text{ ح}}}}{\sqrt{\frac{م \text{ ح}}{ب \text{ ح}}}}$$

وتعني المعادلة الاخيرة ان : جذر متوسط مربع سرعة غاز يتناسب عكسيا مع وزنه الجزيئي ، وهذه نتيجة لتجارب العالم جراهام . والواقع انه اذا طبقنا النظرية الحركية على غازين م و ب متداخلين بالانتشار فاننا نحصل على :

للغاز ٢

$$\sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}}$$

للغاز ب

$$\sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}}$$

$$\left(\frac{p}{p} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}}}{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}}} = \frac{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}}}{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{r}{p}}}$$

(قانون نظري)

وهذا هو قانون جراهام المشتق من النظرية الحركية وهو على اتفاق كامل مع القانون المشتق من نتائج التجارب العملية مما يؤكد صحة هذه النظرية .

المثال (٦-١٦) : احسب النسبة بين معدلات انتشار HCl و Cl_2 .

الحل ٢ : بتطبيق العلاقة (٦ - ٣٠) : $\frac{r_{Cl_2}}{r_{HCl}} = 71$ جم/مول

و $\frac{r_{HCl}}{r_{Cl_2}} = 36.5$ جم/مول :

$$140 = \left(\frac{71}{36.5} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{r_{Cl_2}}{r_{HCl}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\text{معدل تدفق } HCl}{\text{معدل تدفق } Cl_2}$$

اي ان غاز كلوريد الهيدروجين HCl ينتشر بسرعة اكثر ١٤٠ مرة من سرعة انتشار غاز الكلور Cl_2 .

٦ - ١٠ نقد لنموذج الغاز المثالي :

A CRITIQUE OF THE IDEAL-GAS MODEL

ان السلوك العياني للغاز المثالي يوصف وصفا كاملا بالمعادلة $pV = nRT$. اما على المستوى المجهرى فقد تصورنا الجزيئات «نقاط كتلة» تتحرك حركة سريعة عشوائية دون اي قوى جذب او تنافر بينها . وفي الحقيقة، فان الغاز في الظروف القياسية يساوي ٣٤ وحدة انجستروم^٣ ، وهذا يعني ان الصورة المجهرية صحيحة الى حد معتول . فبالرغم من ان جزيئات الغاز ليست تماما « نقاط كتلة » الا ان حجمها صغير جدا بالمقارنة بحجم الاتاء الذي يحتويها مما يجعل القوى المؤثرة فيما بينها ضعيفة جدا . وبعملية حسابية بسيطة يظهر ان متوسط المسافة بين جزيئات الغاز في الظروف القياسية (م ضد د) يساوي ٣٤ وحدة انجستروم^٣ . ولما كان طول جزيء الغاز ٢ انجستروم

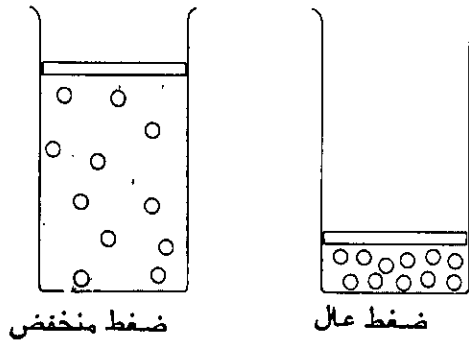
تقريبا فان متوسط المسافة بين هذه الجزيئات يعادل ١٧ مرة طول الجزيء في الظروف القياسية وهذا التباعد بين الجزيئات يجعل قوى التجاذب فيما بينها بسيطة جدا .

ومما يؤكد ان جزيئات الغازات تبذل فيما بينها قوى تجاذب ان جميعها يمكن اسالتها ولو لم يكن هناك مثل هذه القوى لاستحال تحولها الى سوائل او مواد صلبة .

DEVIATIONS FROM IDEAL-GAS BEHAVIOR

٦ - ١١ الحيدود عن سلوك الغاز المثالي

ليس هناك غاز حقيقي يمكن ان يطابق في جميع الظروف نموذج الغاز المثالي الذي تصوره ، فبانخفاض درجة الحرارة وارتفاع الضغط يكون حيود الغاز الحقيقي عن السلوك المثالي ملموسا ، والتفسير الجزيئي لهذه الملاحظات بسيط تماما . فعند ارتفاع الضغط تقترب الجزيئات فتقل المسافة فيما بينها ، ويصبح حجمها جزءا ملموسا من الحجم الذي يحتويها ، فلا يمكن اعتبارها نقاط كتلة ، (انظر الشكل ٦ - ١٠) .



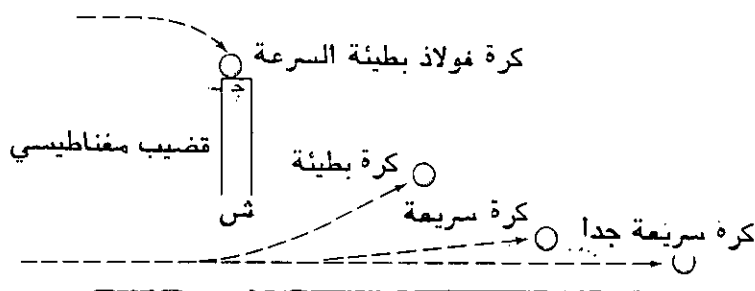
الشكل (٦ - ١٠) : عندما يكون الضغط عاليا ، فان حجم الجزيئات يكون

كسرا ملموسا من حجم الوعاء .

كذلك ، فان انخفاض متوسط المسافة التي تفصل بين الجزيئات يزيد من قوى الجذب فيما بينها ويجعلها غير مهملة القيمة . فتأثير بلوتو ابعد الكواكب السيارة عن الشمس ، على الارض تأثير مهمل ، اما تأثير القمر القريب من الارض فهو ملحوظ ولا يمكن اهماله . ومجمل القول ان فرضيتين في نموذج الغاز

المثالي لا تتفقان مع الواقع: (١) لجزيئات الغاز الحقيقي حجم ولا يمكن اعتباره مجرد « نقاط كتلة » و (٢) جزيئات الغاز الحقيقي تبذل قوى جذب فيما بينها . وهاتان حقيقتان يجب ان تؤخذا في الاعتبار عند الضغط المرتفع .

وعند درجة الحرارة المنخفضة يقل متوسط سرعة وطاقة حركة الجزيئات ، وتصبح قوى التجاذب فيما بينها ملموسة . ويمكن مقارنة ذلك بكرة حديدية تتدحرج امام قطب مغناطيسي كما في الشكل (٦ - ١١) . فعندما تتحرك الكرة ببطء يتغير مسارها بشكل واضح ، حتى ان الكرة البطيئة جدا ، يمكن ان تنجذب نحو القطب ، وتتوقف هناك . وبالمثل عند انخفاض درجة حرارة الغاز ، حيث تقل سرعة الجزيئات ، تسبب قوى التجاذب انخفاض الضغط ، عن الضغط المحسوب بتطبيق قانون الغاز المثالي .



الشكل (٦ - ١١) : قوى الجذب لها تأثيرها الاعظم عندما تكون السرعة او الطاقة الحركية منخفضة جدا .

وقد دعت هذه الملاحظات العالم **فان دير فالز** van der Waals الى اقتراح ثانون للغاز يأخذ في الاعتبار ان جزيئات الغاز الحقيقي تبذل قوى جذب وتنافر فيما بينها فكانت العلاقة التي توصل اليها لمول واجد من الغاز هي :

$$P = \left(\frac{P}{V} - \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

حيث P ، V ، T ، لها نفس المعاني السابقة . والمقدار الثابت a مرجعه قوى التجاذب بين الجزيئات ، ولما كانت هذه القوى تعتمد على تركيب الجزيئات ، لذلك فان لها قيمة خاصة بكل غاز . فقيم a للغازات النبيلة منخفضة لانخفاض قوى التجاذب بين جزيئاتها بينما نجد هذه القيم مرتفعة نسبيا في حالة الغازات القابلة للتكثف مثل الماء H_2O ، والنشادر NH_3 وثنائي اكسيد الكبريت

SO_2 ، لان قوى الجذب بين جزيئاتها مرتفعة . أما الثابت (ب) فيرجع لتنافر الجزيئات الحقيقية عندما تقل المسافة بينها ، بمعنى أن حجم هذه الجزيئات يجب أن يؤخذ في الاعتبار عندما يكون حجم الاناء صغيرا . وبشكل عام فان قيمة ب تزداد بزيادة عدد الذرات في جزيء الغاز . والواقع أن حجم مول واحد من سائل يعتبر قيمة مقربة معقولة لثابت فان دير فالز (ب) لان جزيئات السائل تكون متقاربة ، أي أن حجم السائل هو تقريب جيد لحجم الجزيئات . والجدول (٦ - ٥) يبين قيم (ب) و (ب) لعدد من الغازات .

الجدول (٦ - ٥) : قيم ثوابت فان دير فالز .

الغاز	ب ، (لتر - جوي / مول ٢)	ب ، (لتر / مول)
He	٠.٣٤١ ر.	٠.٢٢٧ ر.
Ar	١.٣٥ ر.	٠.٣٢٢ ر.
O ₂	١.٣٢ ر.	٠.٣١٢ ر.
N ₂	١.٣٨ ر.	٠.٣٩٤ ر.
H ₂ O	٥.٤٦ ر.	٠.٣٠٥ ر.
NH ₃	٤.١٧ ر.	٠.٣٧١ ر.
SO ₂	٦.٧١ ر.	٠.٥٦٤ ر.
CCl ₄	٢.٣٩ ر.	٠.١٣٨٣ ر.
CO ₂	٣.٦٠ ر.	٠.٤٢٨ ر.

ويمكننا أن نعتبر معادلة فان دير فالز صيغة « مصححة » لقانون الغاز المثالي . فالتقيمة ($\frac{p}{p_0}$) « تصحح » الضغط ، والتقيمة (ب) « تصحح »

الحجم . ولذلك ، فليس من المستغرب أن تعطي هذه المعادلة وصفا لسلوك الغاز ، أدق من الوصف الذي يعطيه قانون الغاز المثالي . والجدول (٦ - ٦) يقارن بين القيم الملحوظة لحاصل الضرب $p \times V$ لمول واحد من غاز النيتروجين عند درجة ٤٠° م وتحت ضغوط مختلفة والقيم المحسوبة لنفس المقدار بتطبيق قانون الغاز المثالي ومعادلة فان دير فالز .

الجدول (٦ - ٦) : قيم ح ض لمول واحد من النيتروجين عند درجة ٤٠ م°

الضغط ض ، بوحدة الجوي				ح ض
١٠٠٠	١٠٠	١٠	١	
٤٠٠٠	٦٩٣	٢٤٤٩	٢٥٥٧	القيمة المحفوظة (بالقياس) القيمة المحسوبة بقانون
٢٥٦٠	٢٥٦٠	٢٥٦٠	٢٥٦٠	الغاز المثالي * القيمة المحسوبة من
٥٤٢٠	٨٨٩	٢٤٧١	٢٥٦٠	معادلة فان دير فالز

وبالرغم من أن القيم المحسوبة من معادلة فان دير فالز ليست على اتفاق كامل مع القيم المقاسة إلا أنه من الواضح أنها أكثر اتفاقاً من القيم الناتجة عن تطبيق قانون الغاز المثالي . لذلك ، فإن القيمة الحقيقية لمعادلة فان دير فالز ، ليست في دقتها ، وإنما في أنها تتضمن فهماً لطبيعة التفاعلات بين الجزيئات . ولتطبيق قانون الغاز المثالي ، فإننا نحتاج فقط إلى قيمة r ، وهي قيمة ثابتة لجميع الغازات . أما عند تطبيق معادلة فان دير فالز فإننا نحتاج إلى قيم a و b لكل غاز . وقد اقترح العديد من المعادلات الأخرى لتصف سلوك الغاز الحقيقي بعضها في غاية الدقة . إلا أنه من الملاحظ أن مدى دقة معادلة الغاز يزداد بزيادة عدد الثوابت فيها . فتانون الغاز المثالي يحتوي على ثابت واحد بينما معادلة فان دير فالز فيها ثلاثة ثوابت . أما معادلات المعادلات $virial$ equations وهي أكثر المعادلات دقة ، فتحتوي على العديد من الثوابت .

المثال (٦ - ١٧) : يحتوي اناء سعته ١٠٠ لتر على مول واحد من الأكسجين عند درجة ٢٥ م° . احسب ضغط الغاز بتطبيق (١) قانون الغاز المثالي و (ب) معادلة فان دير فالز :

الحل : (أ) : $ح ض = r$

$$ح ض = \frac{r}{ح} = \frac{٠.٨٢ \text{ لتر جوي} / \text{مول كالفن} \times ٢٩٨ \text{ كالفن}}{٢٤٤ \text{ جوي لتر}} = ٠.٣٣٧$$

* قيمة ح ض للغاز المثالي هي دالة لدرجة الحرارة فقط .

$$(ب) : (ض + \frac{p}{2c}) (ح - ب) = \gamma$$

$$\frac{p}{2c} - \frac{\gamma}{(ح - ب)} = ض$$

فبالتعويض عن قيم p و $ب$ من الجدول (٦ - ٥) :

$$ض = \frac{٠.٨٢ \text{ ر. لتر جوي / مول كالفن} \times ٢٩٨ \text{ كالفن}}{٠.١٠٠ \text{ ر. لتر/مول} - ٠.٣١٢ \text{ ر. لتر /مول}}$$

$$٢٢٣ \text{ جوي} = \frac{١٣٢ \text{ لتر جوي / مول}}{(٠.١٠٠ \text{ ر. لتر /مول})}$$

ولما كان الضغط المقيس عمليا تحت هذه الظروف مساويا ٢٢١ جوي -فإن القيمة الناتجة عن تطبيق معادلة فان دير فالز تتفق مع القيمة الحقيقية بينما القيمة المحسوبة من قانون الغاز المثالي بعيدة عن هذه القيمة الحقيقية .

أما حساب حجم الغاز بتطبيق معادلة فان دير فالز فهو أكثر صعوبة لأنها تؤدي للحصول على ثلاثة قيم للحجم لكل ضغط ودرجة حرارة ؛ لأن المعادلة من الدرجة الثالثة :

$$٢ح - \left(ب + \frac{\gamma}{ض} \right) + ٢ح \frac{p}{ض} - \frac{p}{ض} = صفر$$

وعند حل المعادلة فإن قيمتين من ثلاث قيم للحجم تكونان لا معنى لهما
(راجع المسألة رقم ٦ - ٣٣) .

أسئلة ومسائل :

- ٦-١ : ماهي الخواص التي تميز الغازات عن الاطوار المتكثفة (السوائل والمواد الصلبة) ؟
- ٦-٢ : عمود من الزئبق ارتفاعه ٧٥ سم وعند درجة الصفر المئوي يستند على الضغط الجوي . (١) بتطبيق المعادلة (٦ - ٤) احسب الضغط بوحدات الداين / سم . واحسب الضغط بوحدات : (ب) الجرام / سم ، (ج) رطل/بوصة مربعة (د) بوصة زئبق (هـ) مم زئبق (و) جوي
- ٦-٣ : احسب الضغط الذي يبذله عمود ماء ارتفاعه ٣٠ قدما وكثافته ١٠٠٠ ر.ا / جم / مل وذلك بوحدات جوي ووحدات مم زئبق .
- ٦-٤ : احسب الضغط الذي يبذله عمود زئبق ارتفاعه ٦٠ سم وعند درجة ٥٠° م .
- كثافة الزئبق عند درجة ٥٠° م تساوي ١٣٤ جم/مل
- ٦-٥ : كمية من غاز الارجون حجمها ٥٠٠ مل عند ضغط ٢٠٠ جوي ، تمددت مع ثبوت درجة الحرارة الى حجم يساوي ١٥٠٠ مل ، فما هو الضغط النهائي (استخدم قانون بويل) .
- ٦-٦ : اذا سخن مول واحد من غاز الاكسجين في الظروف القياسية حتى تضاعفت درجة حرارته مع ثبوت الضغط فما هي القيم النهائية لدرجة الحرارة والضغط والحجم ؟ (استخدم قانون شارل) .
- ٦-٧ : حجم كمية من غاز الهيدروجين في الظروف القياسية ١٣٠٠ مل . احسب الحجم عند ارتفاع الضغط الى ٢٥٠٠ مم زئبق مع ثبوت درجة الحرارة .
- ٦-٨ : سخنت كمية من غاز حجمها ٢٠٠ لتر مع ثبوت ضغطها عند ١٥ جوي ، فارتفعت درجة حرارتها من ٥٠° م الى ٥٠° م . احسب الحجم بمقدار التسخين .
- ٦-٩ : حجم كمية من غاز الهيليوم ١٠ لتر عند ضغط ١٠٠ جوي ودرجة ٥٠° م . فما هو حجمها في الظروف القياسية (طبق قانوني بويل وشارل) .

١٠-٦ : حجم كمية من غاز ثاني اكسيد الكربون ١٥٠ مل عند درجة ٢٠°م وضغط ٧٦٠ مم زئبق ، احسب حجم هذه الكمية في الظروف القياسية (م ض د) .

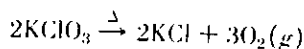
١١-٦ : كمية من غاز الهيليوم حجمها ١٠٠ لتر عند ضغط ٢٠٠ جوي ، اختلطت مع ٢٠٠ لتر من غازي النيتروجين عند ضغط ٢٠٠ جوي ، مع ثبوت درجة الحرارة ، وبذلك أصبح الحجم النهائي ٣٠٠ لتر (ا) احسب الضغط الجزئي لكل من الهيليوم والنيتروجين (ب) احسب الضغط الكلي للخليط .

١٢-٦ : اذا اختلط ١٠٠ لتر من الهيدروجين عند ضغط ٥ ضغط جوي مع ٩٠٠ لتر من الارجون عند ضغط ٣ جوي داخل وعاء حجمه ٢٥٠ لتر دون تغير في درجة الحرارة ، فاحسب (ا) الضغط الجزئي النهائي لكل من الهيدروجين والارجون (ب) الضغط الكلي .

١٣-٦ : في احدى تجارب تحضير غاز الاكسجين جمع الغاز في مخبر مقلوب فوق سطح الماء عند درجة ٢١°م ، فكان الضغط داخل المخبر ٥٧٥ تور (مم زئبق) . وحجم الغاز في المخبر ١٧٦ مل . (ا) ما هو الضغط الجزئي للاكسجين في المخبر ؟ احسب (ب) حجم الاكسجين الجاف تحت الظروف القياسية (د) عدد مولات الاكسجين التي جمعت .

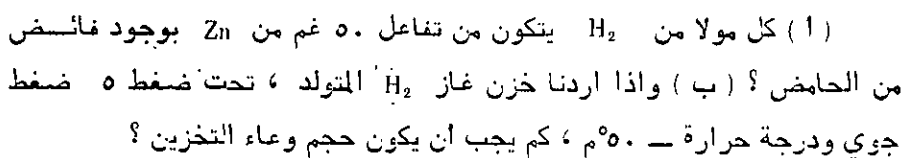
١٤-٦ : احسب الضغط الذي تبذله ٥٠٠ جرامات من غاز الكلور عند درجة ٤٠٠ كيلفن في اناء حجمه ٢٥٠ لتر . (طبق قانون الغاز المثالي) .
١٥-٦ : عند جمع غاز النيتروجين في زجاجة مقلوبة فوق سطح البنزين عند درجة ٢٦ م كان الضغط داخل الزجاجة ٨٠٠ مم زئبق ، وحجم الغاز ٢٢٥ مل . (ا) احسب الضغط الجزئي للنيتروجين (ب) احسب عدد مولات غاز النيتروجين وبخار البنزين في الزجاجة . (ضغط بخار البنزين عند درجة ٢٦ م يساوي ١٠٠ مم زئبق) .

١٦-٦ : يمكن تحضير الاكسجين من التحلل الحراري لمادة كلورات البوتاسيوم طبقا للمعادلة :



(ا) كم عدد مولات الهيدروجين التي تنتج من تفاعل ٥٠٠ جرام من الخارصين مع كمية زائدة من الحمض ؟ .

٦-١٧ : ينتج الهيدروجين عند تفاعل حمض الكبريتيك من الخارصين طبقاً للمعادلة التالية :



— ٢٤١ —

٢٣-٦ : (١) هل يملك كل جزيء في كمية من غاز سرعة تساوي جذر متوسط مربع السرعة ؟ (ب) هل من الممكن أن لا يوجد جزيء واحد ، في كمية من غاز ، له سرعة مساوية لجذر متوسط مربع السرعة ؟

٢٤-٦ : (١) احسب جذر متوسط مربع السرعة بالنسنتيمتر / ثانية لجزيئات كل من غاز الهيليوم H_2 وغاز الكلور Cl_2 وذلك عندما تكون هذه الغازات في الظروف القياسية (ب) احسب متوسط طاقة الحركة بالاراج والكالوري (السعر) لجزيء واحد ولمول واحد لكل من هذين الغازين في الظروف القياسية . (د) احسب النسبة بين معدلات انتشار الهيليوم الى الكلور (تحت نفس الظروف) . استعمل فقط الاوزان الجزيئية للغازات .

٢٥-٦ : يمكن فصل اليورانيوم ^{235}U عن اليورانيوم ^{238}U بطريقة تعتمد على الفارق البسيط بين معدلات انتشار غلوريداتها السداسية . احسب النسبة بين معدلات انتشار $^{235}UF_6$ و $^{238}UF_6$

٢٦-٦ : اذا كانت كثافة غاز في الظروف القياسية تساوي ١.٧٤ جم / لتر احسب وزنه الجزي .

٢٧-٦ : احسب كثافة غاز الايثيلين C_2H_4 في الظروف القياسية STP .

٢٨-٦ : كمية من غاز هيدروكربوني وزن ٥.٠٠ جرام وحجمها ٢.٣٠ لتر عند درجة ^{20}C وضغط ٧٥٥ مم زئبق . احسب الوزن الجزي للهيدروكربون .

٢٩-٦ : احسب (١) عدد جزيئات غاز مثالي موجودة في ١.٠ لتر عند درجة ^{25}C وضغط ١.٠ جوي (ب) متوسط المسافة بين الجزيئات . واذكر أية افتراضات يجب وضعها للقيام بهذا الحساب .

٣٠-٦ : لماذا تعتبر معادلة فان دير فالز اقرب الى الواقع من قانون الغاز المثالي ؟

٣١-٦ : احسب ضغط ١.٠ مول من ثاني اكسيد الكربون في اناء سعته ٥.٠ لتر عند درجة ٦٠. درجة مطلقة بتطبيق (١) قانون الغاز المثالي (ب) معادلة فان دير فالز (راجع الجدول ٦ - ٦) .

٣٢-٦ : معادلة فان دير فالز لعدد n من مولات غاز هي :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

احسب بتطبيق هذه المعادلة ، درجة حرارة خمس مولات من الارجون في مخبر سفته ١٠٠ لتر وتحت ضغط ١٥٠ جوي .

٦-٣٣ : بتطبيق معادلة فان دير فالز احسب حجم مول واحد من رابع كلوريد

الكربون CCl_4 عند درجة ١٢٠٠ م° وضغط ٥٠ ر. جوي . (تتطلب اجابة هذه المسألة حل معادلة من الدرجة الثالثة في ح ، وغالبا ما يكون الحل الاسرع لهذا النوع من المعادلات بالمحاولة . لذلك استخدم الحجم المحسوب من قانون الغاز المثالي كتخمين أول عند المحاولة .)

٦-٣٤ : (ا) من الحقائق العلمية أن « مولا واحدا من الهيدروجين تحت ضغط ١٠٠ جوي يشغل حجما قدره ٢٢ر٤ لتر عند درجة الصفر المئوي ،

ويشغل ٢٦ر٤ لتر عند درجة ٥٠ م° ، و ٣٠ر٤ لتر عند درجة ٢٠٠ م° .

استخدم هذه الارقام لايجاد قيمة الصفر المطلق بالدرجات المئوية بيانيا .

(ب) احسب معامل التمدد الحجمي (ح) لغاز الهيدروجين .

٦-٣٥ : إذا كان غاز ثاني اكسيد الكربون (CO_2) يتبع قانون الغاز المثالي

افتراضا ، فاحسب كثافة هذا الغاز (ا) عند درجة ٥٠ م° وضغط ٧٨٠

تور (ب) عند درجة ٧٥ م° وضغط ١٠٠٠ تور .

٦-٣٦ : (ا) كثافة الهواء تساوي ١٢٠٠ جرام/لتر تقريبا وذلك في الظروف الجوية

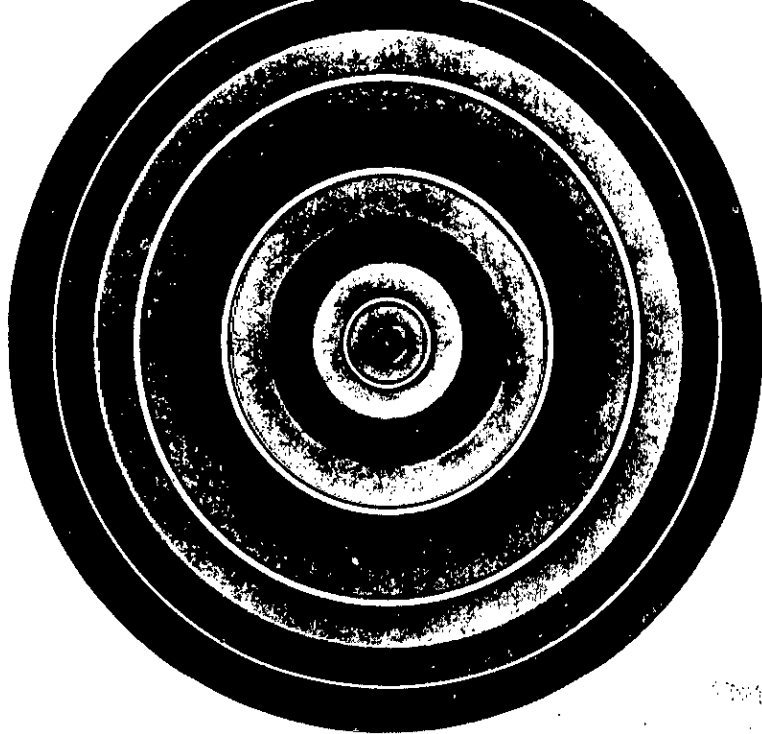
العادية (٧٠ فهرنهايت و ٣٠ بوصة زئبق) ، احسب متوسط الوزن الجزيئي

للغواء . (ب) يمكن اعتبار الهواء الجوي مكونا من خليط من النيتروجين

والاكسجين والارجون بنسبة مئوية جزيئية تقريبية هي ٧٨ ، ٢١ ، ١٪

على التوالي . احسب متوسط الوزن الجزيئي للغواء من هذه النسبة

المئوية ومقرن القيمة الناتجة بالنتيجة في الجزء ١ .



الفصل السابع

البلورات الصلبة

CRYSTALLINE SOLIDS

٧ - ١ مقدمة

ان بعضا من المواد المألوفة تماما في حياتنا اليومية مواد صلبة . ومن أوضح الخواص الطبيعية للمواد الصلبة صلابتها ، وعدم قابليتها للانضغاط عمليا . فالمادة الصلبة يمكن أن تتحمل توترا أو ضغطا ، وتعرض معه لتغير مؤقت وطفيف في الشكل ، وبمجرد زوال هذا الضغط فانها تعود الى ابعادها الاصلية ، شريطة ان لا يكون هذا الضغط كبيرا . والكثير من المواد الصلبة بلورية ، اي انها تتشكل بأشكال ثلاثية الابعاد ، او عديدة السطوح ، وتكون كبيرة بدرجة تكفي لرؤيتها بالعين المجردة . فملح الطعام Na^+Cl^- يتكون من مكعبات ، والكبريت — من بلورات منتظمة ، معينة الشكل ، والزمرد من منشورات طويلة سداسية الوجة ، أما معدن النحاس فبلوراته ثمانية . ويعتبر الشكل البلوري للمادة ما خاصية مميزة ، اذ أن جميع بلورات المادة الواحدة لها نفس الزوايا بين سطوحها ، وهكذا فانه من الممكن ان نتعرف على التركيب الكيميائي للمادة عن طريق قياس زواياها سطوح بلوراتها .



الشكل (٧ - ١) : صورة

فوتوغرافية لبلورات الكوارتز .

والاحجار الكريمة التي اكتنزت منذ أقدم العصور ، ليست الا مسواد ذات اشكال بلورية جميلة . وليس من المستغرب انه منذ تلك العصور كان هناك حدس حول سبب شكلها الخارجي المنتظم ، ففي القرن السابع عشر ذهب روبرت هوك Robert Hooke الى الاعتقاد بأن بلوريتها نتجت عن حزم منتظمة من اجسام اسطوانية ، او مستديرة او اي اجسام اخرى منتظمة الاشكال . وقد ادعى انه « ليس هناك شكل منتظم لا يستطيع هو تقليده بتركيب من رصاصات او كريبت بالاضافة الى واحد او اثنين من اجسام اخرى » .

وعندما بدا العلماء ، في القرن التاسع عشر ، يتقبلون النظرية الذرية ، اخذوا يفترضون ان النماذج الملحوظة للمواد البلورية هي نتيجة تنظيم على المستوى المجهرى . فالعالم رنيه هوي René Haüy من جامعة باريس استنتج ان النمط الخارجي المنتظم للبلورات انما يعكس ترتيبا منظما للذرات والجزيئات داخل البلورة . والشكل (٧ - ٢) يبين النموذج الذي عرضه للتركيب البلوري . اما الدليل العملي على أن للبلورات ترتيبا مجهريا ، فسيؤجل حتى دراسة تطور النظرية الموجية للضوء ، واكتشاف الاشعة السينية .

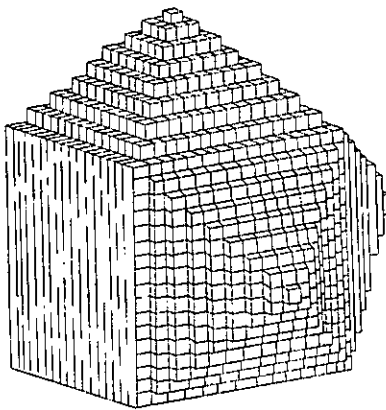
٧ - ٢ استخدام الاشعة السينية THE USE OF X-RAYS IN THE STUDY OF CRYSTAL STRUCTURE

في دراسة البنية البلورية

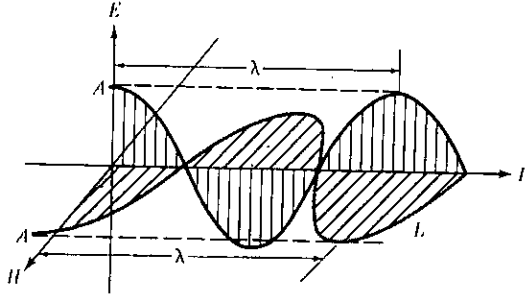
اكتشف الاشعة السينية العالم ولهم كونراد رونتجن W Konrad Röntgen في عام ١٨٩٥ . وبعد عشرين عاما من اكتشافها اصبحت اهم وسيلة لدراسة التركيب البلوري على مستوى الذرات . ولكي نفهم كيف يمكننا باستخدام الاشعة

السينية تعيين مواضع الذرات في البلورات ، يجب ان نعلم ان هذه الاشعة هي موجات كهرو مغناطيسية مثل الضوء . فعندما يتحرك شعاع ضوئي في الفضاء ، فانه يخلق مجالا كهربائيا ومجالا مغناطيسيا على شكل موجات متحركة ، ويكون المجال الكهربائي عموديا على اتجاه الشعاع . اما المجال المغناطيسي فهو عمودي على كلا الاتجاهين : اتجاه الشعاع واتجاه المجال الكهربائي كما هو مبين في الشكل (٧ - ٣) . وتسمى اعلى قيم للمجالين الكهربائي والمغناطيسي تسببها الموجة « بالسعة » (٢) اما المسافة بين قمتين متتابعتين فتسمى « بطول الموجة » ٨ .

واشعة الضوء المتوافقة الطور in phase اي التي تتطابق القيم القصوى لموجاتها ، يقوى بعضها بعضا . اما الاشعة التي تتطابق القيم القصوى مع القيم الدنيا لموجاتها ، وتعرف بالاشعة غير المتوافقة out of phase ، فانها تُلغى بعضها بعضا . وهذه الظاهرة تشبه تماما اضافة اقتراني الجيب او جيب التمام رياضيا . فعند اضافة دالتي جيب متوافقتي الطور فانها تقويان بعضهما بعضا ، اما اذا كانتا غير متوافقتين فتُلغى احدهما الاخرى (الشكل ٧ - ٢) . وتسمى ظاهرة تقوية أو إلغاء الاشعة الكهرومغناطيسية « بالتداخل » . فعندما تسقط الاشعة السينية على سطح بلوري ، فان الذرات تفرق الاشعة السينية في جميع الاتجاهات لقصر موجاتها وعظيم طاقنتها . وبسبب تأثير التداخلات فان الاشعة المستطيرة scattered rays يمكن كشفها فقط في زوايا معينة . والاشعة السينية المنبعثة تتميز « بنمط حيود او انعطاف » diffraction pattern يعتمد على تركيب البلورة وعلى طول موجة



الشكل (٧ - ٢) : نموذج هوي
لبلورة (حوالي سنة ١٨٠٠ م) .



الشكل (٧ - ٣) : اشعاع كهرومغناطيسي •

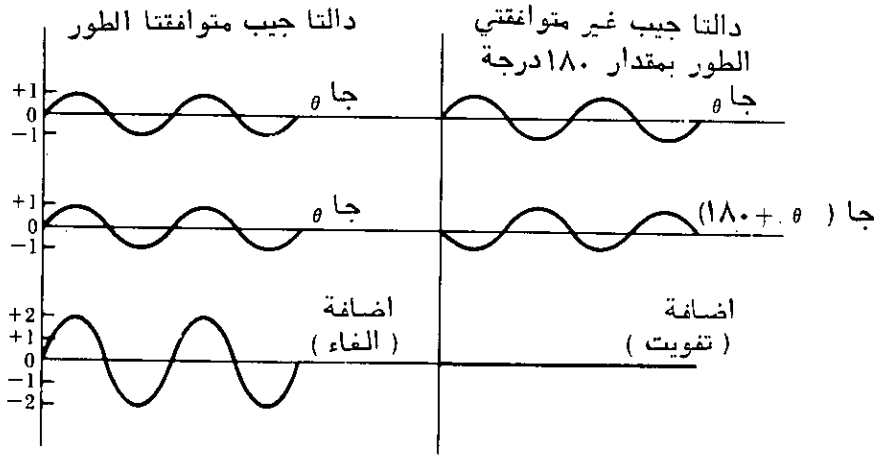
الاشعة السينية . فاذا كان طول الموجة معروفاً يمكن استنتاج التركيب الذري للبلورة من « نمط الحيود » . والشكل (٧ - ٥) يعرض صورة فوتوغرافية لنمط حيود الاشعة السينية الناتج عن بلورة بيرل $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

ويمكن معالجة حيود الاشعة السينية لدى سقوطها على سطوح البلورات، على أساس انه انعكاس ولكن مع قيود معينة . فعندما يسقط الضوء العادي على سطح أملس لبلورة فان الاشعة تنعكس بحيث تكون زاوية الانعكاس مساوية لزاوية السقوط ، كما هو واضح من الشكل (٧ - ٦) . كذلك عندما تسقط الاشعة السينية على سطح بلوري ، فان زاوية الانعكاس تساوي زاوية السقوط ، الا انه بسبب تأثيرات تداخل الاشعة ، فان الانعكاس يحدث فقط عند زوايا معينة قليلة . وتعتمد الزاوية التي تنعكس عندها الاشعة السينية على طول الموجة λ والبعد d بين صفوف الذرات في البلورة . وفي اوائـل القرن العشرين اشتق العالم براج W. H. Bragg مع ابنه W. L. Bragg

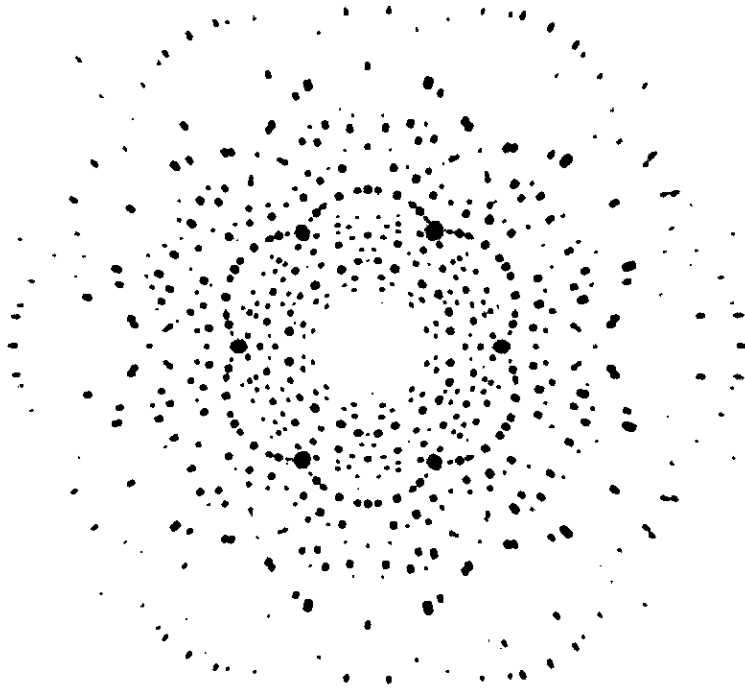
العلاقة التالية بين طول الموجة والبعد d بين صفوف الذرات في البلورة :

$$\text{معادلة براج} \quad \frac{2\lambda}{\sin \theta} = d$$

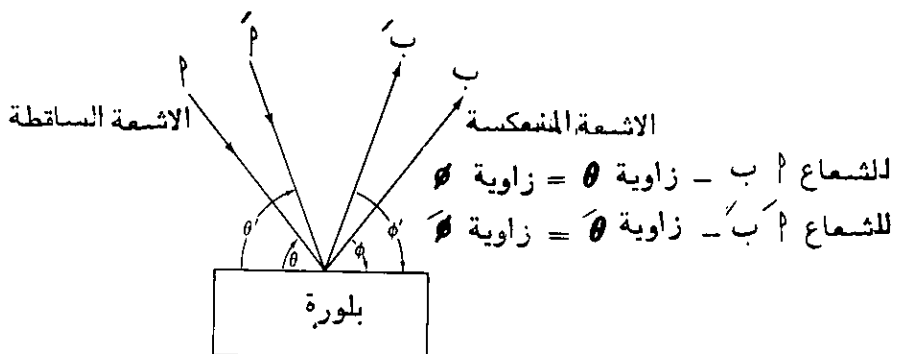
حيث n عدد صحيح يسمى « بالترتبة » وسيوضح معناها في الجزء التالي عند اشتقاق معادلة براج . وهذه المعادلة هي تعبير بسيط ومختصر يبين الشرط الذي يجب أن يتحقق حتى تنعكس الاشعة السينية ، لذلك فغالبا ما يشـار للمعادلة بشرط براج •



الشكل (٧ - ٤) : اضافة دوال الجيب أساسي لفهم ظاهرة الحيود •



الشكل (٧ - ٥) : نموذج حيود الاشعة السينية ل لوي *Laue x-ray* حصل عليه بوساطة بلورة من البيرل (*beryl*) .



الشكل (٧ - ٦) : انعكاس الضوء العادي

ولاشتقاق معادلة براج فلننظر للشكل (٧ - ٧) الذي يبين منظرا جانبيا لجموعة من سطوح مستوية لذرات في شبكة بلورية crystalline lattice. $\vec{M}$ و $\vec{B}$ و $\vec{M'}$ و $\vec{B'}$ تمثل الأشعة السينية الساقطة متوافقة الطور ، $\vec{M}$ و $\vec{B}$ تمثل الأشعة المنبعثة متوافقة الطور ، وحتى يمكن ملاحظة الانعكاس يجب أن تكون الأشعة المنبعثة متوافقة الطور ، وبشكل عام لن يحدث ذلك لان المسافات التي تجتازها الأشعة خلال البلورة ليست متساوية الطول . فالمساق $\vec{B}$ أطول من المساق $\vec{M}$ وبمسافة تساوي h ر س ، ولذلك فان الشعاعين $\vec{M}$ و $\vec{B}$ سيكونان غير متوافقي الطور مما يؤدي الى إلغاء الأشعة المنعكسة فلا يمكن ملاحظتها . اما اذا كانت المسافة h ر س مساوية لعدد صحيح من اطوال الموجة ، $n\lambda$ مثلا فان الشعاعين $\vec{B}$ و $\vec{B'}$ سيكونان متوافقي الطور ، وعندئذ يحدث التعزيز ، ويمكن ملاحظة انعكاس الأشعة السينية . لذا فان شرط حدوث التعزيز هو :

$$(٧ - ١)$$

$$h \text{ ر س } = n\lambda$$

وعند تغير الزاوية θ من صفر الى 90° فان شرط التعزيز يمكن تحقيقه عدة مرات ، اي انه توجد عدة زوايا يكون $h \text{ ر س}$ عندها مساويا لعدد صحيح من اطوال الموجة .

ويمكن بسهولة ايجاد علاقة بين المسافة $h \text{ ر س}$ والبعد العمودي l بين سطوح الذرات والزاوية θ . فالشعاع $\vec{M}$ ساقط على السطح α بزاوية سقوط θ . والبعد h و عمودي على الشعاع $\vec{M}$ كذلك البعد l و عمودي على السطح α ، ولما كانت الزاوية θ هي الزاوية المحصورة بين تقاطع الشعاع $\vec{M}$ والسطح

α فهي ايضا الزاوية المحصورة بين العمودين عليهما . لذلك فان الزاوية ه و ر
والزاوية ر و س تساوي الزاوية θ ومن الشكل ٧ - ٦

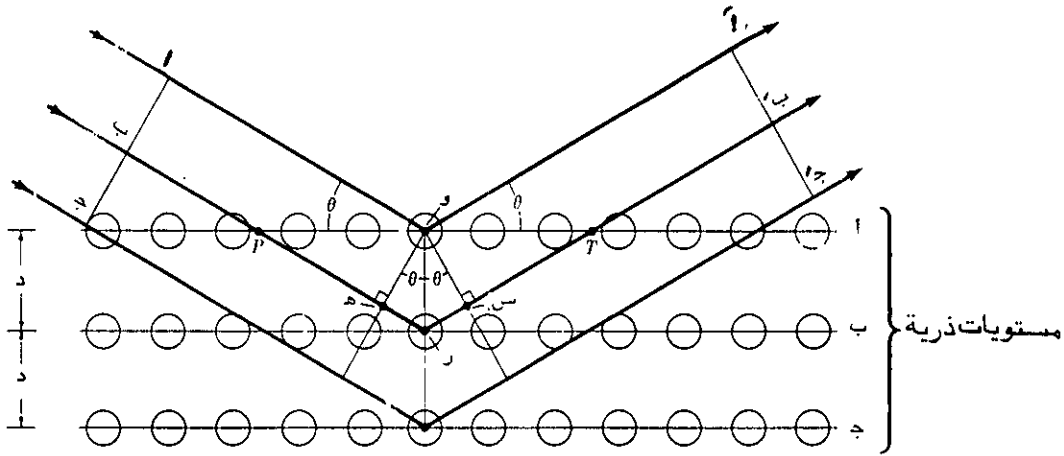
$$\text{حا } \theta = \frac{r_h}{r_s} = \frac{h}{l}$$

اي ان ه = ل حا θ

والمسافة r تساوي ايضا ل حا θ لذلك :

$$h + r = 2 (ل حا \theta)$$

(٧ - ٢)



الشكل (٧ - ٧) : اشعاعات سينية تسقط على بلورة.

وطبقا للمعادلة (٧ - ١) فان التعزيز يحدث فقط عندما تكون ه r مس مساوية
لعدد صحيح من اطوال الموجة . وبدمج المعادلتين (٧ - ١) و (٧ - ٢) يمكن
أن نعين الشروط الواجب توافرها حتى يتسنى ملاحظة انعكاس الاشعة السينية
عن السطوح البلورية :

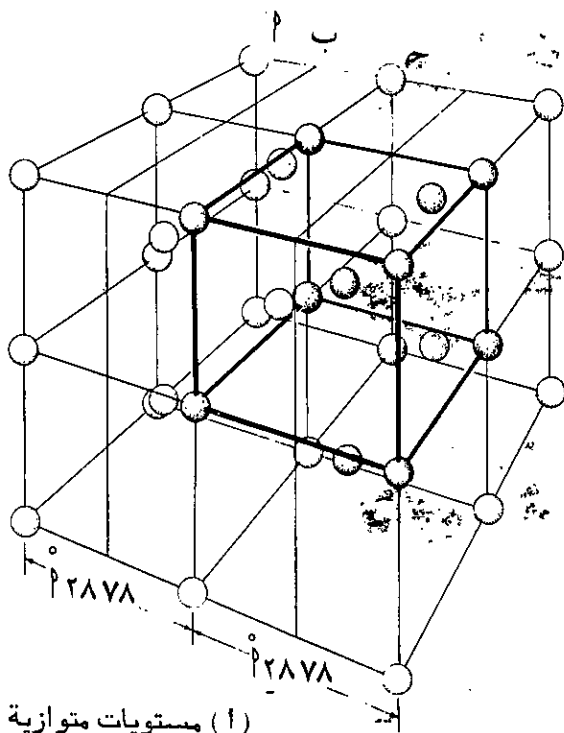
(٧ - ٣)

$$n \lambda = 2 ل حا \theta$$

معادلة براج (٧ - ٣ ب)

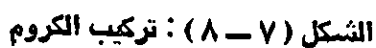
$$\text{او حا } \theta = \frac{n \lambda}{2 ل}$$

المثال (٧-١): لاحد الاشكال البلورية لمعدن الكروم شبكة مكعبة . فبالطريقة



(ب) مستويات قطرية

(أ) مستويات متوازية



(ج) منظر علوي لشبكة بلورية مكعبة (من الكروم)

كلها تتكون من مكعبات بها ذرة في كل ركن وفي كل مركز كما هو مبين في الشكل (٧-٨). وطول كل ضلع من اضلاع المكعب يساوي ٢٨٧٨ أنجستروم $\text{\AA}$. احسب الزاوية التي يحدث عندها انعكاس للأشعة السينية إذا كان طول الموجة $\lambda = 1.54 \text{\AA}$ (١) بواسطة المستويات ١، ب، ج الموازية لوجه المكعب في الشكل (٧-٨)، (ب) بواسطة المستويات القطرية و، هـ، ف في الشكل (٧-٨ ب). اجر جميع الحسابات لانعكاس من الدرجة الأولى (حيث $n = 1$).

الحل (١) : المسافة العمودية بين مستويين مثل ١، ب، ج.... الخ تساوي $\frac{1}{4}$ طول ضلع المكعب.

$$L = \frac{2}{1} (2878) = 1144 \text{\AA}$$

وبتطبيق معادلة براج ينتج :

$$\text{حـا } \theta = \frac{n \lambda}{L} = \frac{1 \times 1.54}{1144 \times 2} = 0.35^\circ$$

وباستخدام الجداول الرياضية نجد أن الزاوية التي يساوي جيبها 0.35° هي 32.3° . إذن $\theta = 32.3^\circ$ أي أن المستويات الذرية التي يفصل بينها بعد $1144 \text{\AA}$ تعكس الأشعة السينية ذات الطول الموجي $1.54 \text{\AA}$ عند زاوية 32.3°

(ب) يمكن حساب المسافة العمودية بين مستويات من النوع و، هـ، ف باستخدام مبادئ بسيطة في علم المثلثات. فالشكل (٧-٨ ج) يمثل منظرا علويا لبلورة ويبين شبكة من أربع وحدات. والمسافة r هي اقصر مسافة بين المستويات المطلوبة ولذلك فهي تساوي L في معادلة براج. والمثلث r س ت متساوي الساقين طول قاعدته $2878 \text{\AA}$. فبتطبيق نظرية

فيثاغورس ينتج :

$$(r \text{ س})^2 = (r \text{ ت})^2 + (س \text{ ت})^2$$

ولكن

$$r \text{ س} = r \text{ ت}$$

$$2(r \text{ س})^2 = (س \text{ ت})^2 \Rightarrow 2(2878 \text{\AA})^2 = (س \text{ ت})^2$$

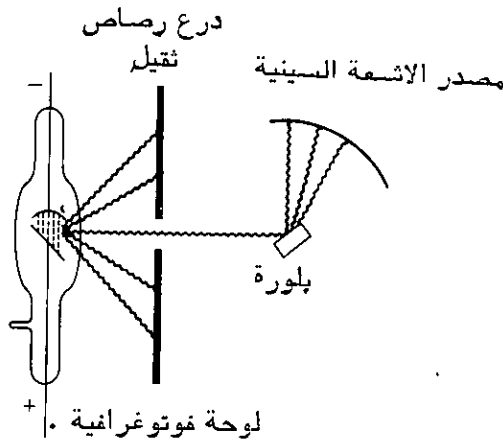
$$r \text{ س} = 20.3 \text{\AA}$$

اي ان قيمة ل للمستويات المتوازية و ، ه ، ف ... الخ تساوي $\dot{P} 2.3$ ،
ونستطيع الان حساب الزاوية التي يمكن للاشعة ان تنعكس عندها من هذه
المستويات .

$$\text{جا } \theta = \frac{\lambda \text{ ن}}{L 2} = \frac{\dot{P} 1.54 \times 1}{\dot{P} 2.2 \times 2} = 0.379$$

$$\text{اذن } \theta = 22.3^\circ$$

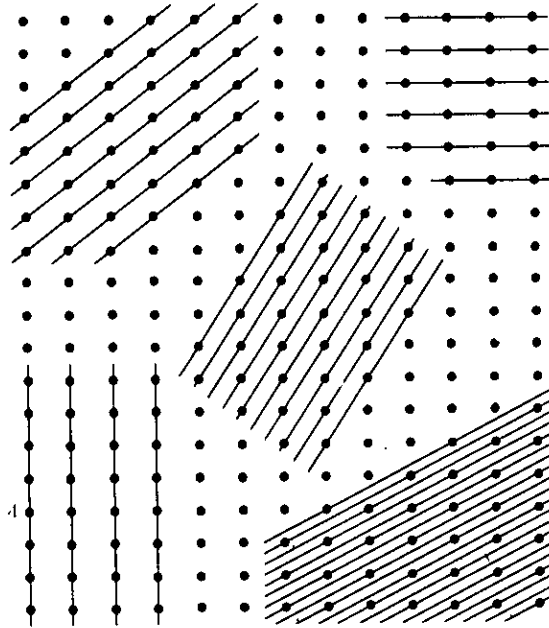
والشكل (٧ - ٩) يبين المبادئ الاساسية لعلم دراسة البلورات بالاشعة السينية ، حيث توضع البلورة على قاعدة دوارة وتسلط عليها حزمة ضيقة من الاشعة السينية من مصدر ثابت فعندما تدور البلورة تتغير الزاوية من صفر الى 90° ، وعندما يتحقق « شرط براج » تنعزز الاشعة السينية ، ويمكن ملاحظة هذا التعزيز باستخدام لوحة فوتوغرافية ، أو اجهزة الكترونية ، مثل عداد جيجر .
فاذا اديرنا بلورة كروم حول محور مواز لكل من المستويات $\dot{P}$ ، و (الشكل ٧ - ٨ ب) فان الحزمة الضوئية المنعكسة تومض عندما تكون الاشعة السينية الساقطة زاوية تساوي 22.3° مع المستويات المتوازية $\dot{P}$ ، ب ، د ،



الشكل (٧ - ٩) : جهاز التحليل بالاشعة السينية . عندما تسقط حزمة
الالكترونية على سطح معدني تتولد الاشعة السينية .

وزاوية تساوي ٢٢٣ مع المستويات المتوازية و ، ه ، ف .

ومعادلة براج هي العلاقة الرئيسية لتعيين التركيب البلوري من حيود الاشعة السينية . فمن قياس الزوايا التي تنعكس عندها الاشعة السينية ، يمكن حساب المسافات بين المجموعات المختلفة للمستويات الذرية المتوازية . ولما كانت شدة الانعكاس تعتمد على « الكثافة الذرية » للمستوى ، حيث تزداد شدة انعكاس الشعاع بازدياد عدد الذرات في وحدة المساحة للسطح العاكس ، فان قياس الشدة يمكننا من تعيين الكثافة الذرية لمستويات البلورة . ففي الشكل (٧ - ١٠) نرى ترتيبا للجسيمات في أحد وجوه البلورة ، ومن هذا الشكل نستطيع أن ندرك أن أشد الانعكاسات ستلاحظ من مجموعة الصفوف المتوازية (١) لان الكثافة الذرية لجميع المجموعات الأخرى أقل منها لهذه المجموعة . كذلك ، فان شدة الانعكاس تعتمد على العدد الذري وهو عدد الإلكترونات المحيطة بالنواة . فالعناصر الخفيفة تعطي انعكاسات ضعيفة نسبياً كالهيدروجين الذي يكاد لا يمكن كشفه بالتحليل بالاشعة السينية ، أما أيونات البوتاسيوم K^+ ، وأيونات الكلوريد Cl^- ، فهي متشابهة التركيب الإلكتروني،



الشكل (٧ - ١٠) : مجموعات متنوعة من المستويات في بلورة .

لذلك فان شدة الانعكاسات من بلورة كلوريد البوتاسيوم KCl ، تعتمد على الكثافة الذرية للمستويات العاكسة وليس على طبيعة الجسيمات في المستويات . أما الذرات الثقيلة جدا ، مثل الزئبق والرصاص والذهب ، فتؤدي الى بقع بالغة الحدة في نمط حيود الاشعة السينية .

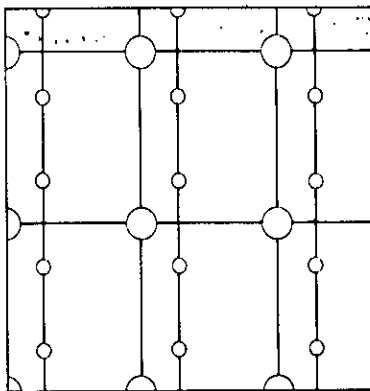
وتؤدي دراسة الزوايا ، والشدة النسبية للانعكاسات ، الى تحديد النمط التركيبي للبلورة وموضع كل ذرة فيها ، لدرجة أنه اذا كانت البلورة مكونة من جزيئات ، فان تحليلها بالاشعة السينية يعادل تعيين تركيب الجزيئات ، لانه اذا كان تحديد موضع كل ذرة في البلورة ممكنا ، فان هذا يؤدي الى معرفة المواقع النسبية للذرات في جزيئات البلورة . والشكل (٧ - ١١) يبين مواقع الذرات بالنسبة لبعضها بعضا في تركيب بلوري افتراضي فلما كانت المسافة بين الذرات المتقاربة المترابطة في جزيء واحد تتراوح بين ١ و ٢ انجستروم (١٠) ، لذا فمن السهل تحديد الذرات المترابطة . كذلك يظهر الشكل (٧ - ١٢ ب) نفس ترتيب الذرات ناقصا خطوط الشبكة مع اظهار الروابط بين الذرات في الجزيء .

THE CRYSTAL LATTICE

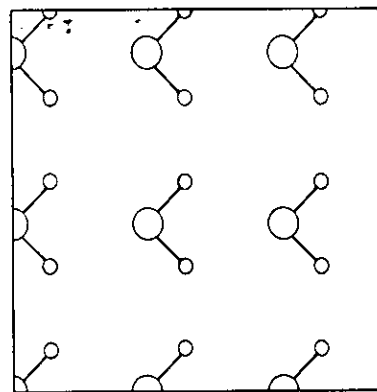
٧ - ٢ الشبكة البلورية

ادت الدراسات باستخدام الاشعة السينية الى الحصول على دليل على ان الذرات والجزيئات في البلورة تكون نمطا ثلاثي الابعاد متكررا و دوريا . حيث « وحدة النمط » في كل بلورة تتكرر لا نهائيا في ثلاثة اتجاهات لنتج التركيب البلوري . ويبدو ذلك مشابها لورق الجدران حيث يتكرر فيه نموذج ثنائي الابعاد بشكل لا نهائي في اتجاهين لينتج عنه تصميم معين ويعرف النمط الاساسي للبلورة بالشبكة الوحدة او الخلية الوحدة . وتوجد عدة طرق متكافئة لاختيار الخلية الوحدة في بلورة ولكن غالبا ما يكون احدها اسهل للتصور . فالشكل (٧ - ١٢ ب) يمثل نفس البلورة باختبارات مختلفة متكافئة للخلية الوحدة في كل حالة ، ومن الاختيارات الثلاثة تبدو الوحدة ٢ من الشكل (٧ - ١٢ ج) ابسط واسهل للتصور .

يقوم عالم فحص البلورات بالاشعة السينية بتحديد ابعاد الخلية الوحدة ومواقع الذرات في داخلها . وتتراوح انواع الشبكات التي تتكون منها البلورات بين ثلاثية الميل غير متماثلة ، ومكعبة متماثلة . فالخلية الوحدة ثلاثية الميل تختلف اطوال جوانبها الثلاثية وكذلك الزوايا المحصورة بينها غير متساوية ولا تساوي اي منها ٩٠° . بينما اطوال جوانب الخلية الوحدة المكعبة متساوية

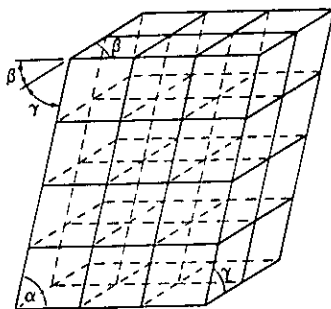


(أ) منظر جانبي للترتيبات
الذرية في بلورة افتراضية .

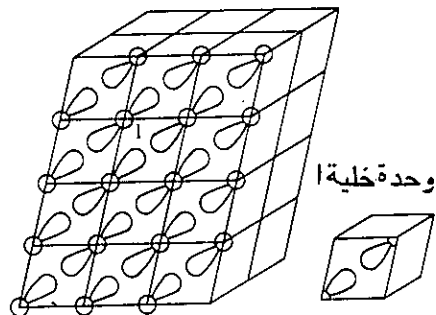


(ب) منظر جانبي للترتيبات
الذرية في بلورة افتراضية .
ويبين الشكل الروابط الكيميائية .

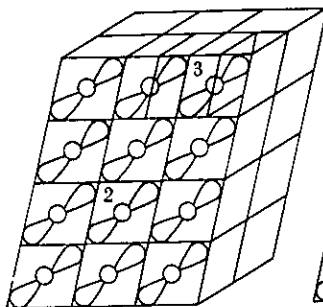
الشكل (٧ - ١١) : التحليل بالاشعة السينية يمكننا من تعيين التركيب الجزيئي .



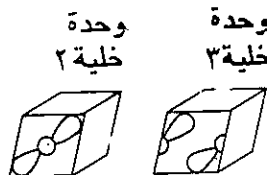
(أ) بلورة خالية



(ب) دقائق عند نقاط
تقاطع الشبكة (وحدة بلورية
مظلة)



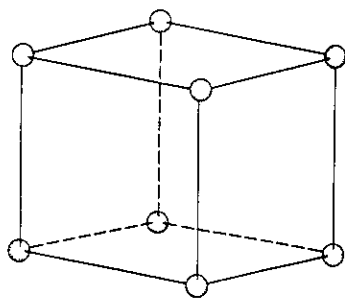
(ج) دقائق بعيدة عن نقاط
تقاطع البلورة (وحدتان بلوريتان
محتملتان مظلتان)



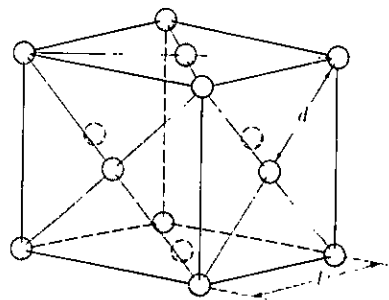
الشكل (٧ - ١٢) : الشبكة البلورية .

وجميع الزوايا المحصورة بينها تساوي 90° . وسندرس المواد التي تكون بلورات مكعبة بشيء من التفصيل .
٧ - البلورات المكعبة *cubic unit lattices*

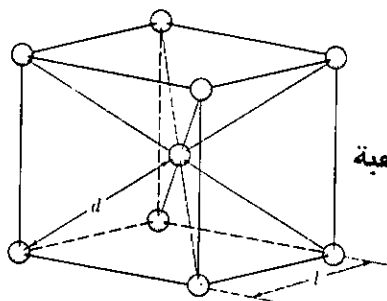
توجد ثلاثة احتمالات لتنظيم وحدات الشبكة المكعبة كما يتبين من الشكل (٧ - ١٣) . ففي النظام المكعبي البسيط *simple cubic system* نجد أن الذرات تشغل أركان المكعب فقط ، وفي المكعب المركزي الوجه *face-centered cube* تشغل الذرات مركز كل وجه من أوجه المكعب وكذلك كل أركانه . أما في المكعب المركزي الجسم *body-centered cube* فتشغل الذرات أركان المكعب ومركزه . فالغازات الخاملة ، وكثير من المعادن ، تتبلور وتكون شبكات مركزية الوجه . والجدول (٧ - ١) يبين أبعاد وحدة الخلية لبعض هذه العناصر كما يبين نصف القطر الذري محسوبا على أساس نصف أقرب بعد بين ذرتين في البلورة . ويبين الشكل (٧ - ١٣ ب) أن أقرب بعد ل هو المسافة من مركز الوجه المربع الذي طوله l إلى ركن هذا الوجه . أما نصف القطر r فهو يساوي $\frac{l}{2}$ ويمكن اثبات أن $r = \frac{l}{2}$.
 (المسألة رقم ٧ - ٥) .



(أ) مكعب بسيط



(ب) وحدة شبكة بلورية مركزية الوجه .



(ج) وحدة بلورية مكعبة مركزية الجسم .

الشكل (٧ - ١٣) : شبكات وحدات بلورية مكعبة

الجدول (٧ - ١) : ابعاد الشبكة بوحدات الانجستروم لبعض البلورات المكعبة .

العنصر	طول الشبكة	نصف القطر الذري
	الوحدة = ل	نق
	الخلية الوحدة مركزية الوجه ،	$\frac{ل}{\sqrt{2}} = \text{نق}$

Ne	٤٥٢	١٦٠
Ar	٤٣٥	١٩٢
Cu	٣٦٠	١٢٧
Au	٤٠٧	١٤٤

الخلية الوحدة مركزية الجسم ، نق = $\frac{ل}{\sqrt{3}}$

Li	٣٥٠	١٥٢
Na	٤٣٠	١٨٦
K	٥٢٠	٢٢٥
Rb	٥٦٢	٢٤٣
Cs	٦٠٥	٢٦٢

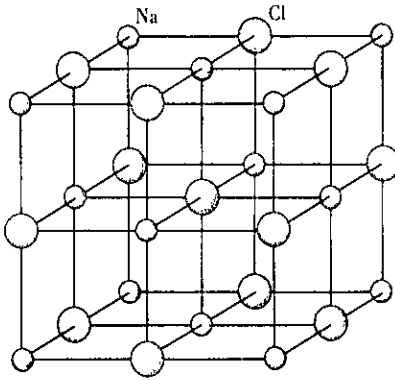
فالمعادن القلوية مثل Li Na تتبلور على شكل شبكيات مكعبة ، مركزية الجسم . والجدول (٧ - ١) يبين اطوال الخلية الوحدة وانصاف اقطار هذه العناصر . ونصف القطر يساوي نصف المسافة من المركز الى ركن الخلية الوحدة ، اي نق = $\frac{ل}{\sqrt{3}}$ = $\frac{ل}{2}$ ($\frac{ل}{\sqrt{3}}$)

راجع المسألة (٧ - ٥) .

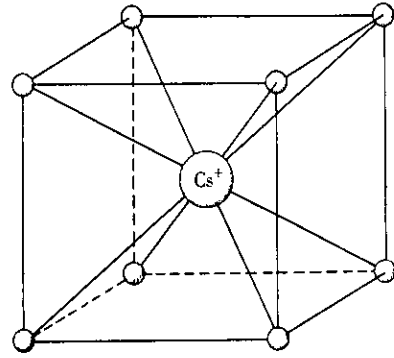
وهاليدات المعادن القلوية ، باستثناء كلوريد السيزيوم CsCl ، وبرومييد السيزيوم CsBr ويوديد السيزيوم CsI ، تتبلور على شكل شبكة مكعبة ، مشابهة لتلك المبينة لكلوريد الصوديوم ، في الشكل (٧ - ١٤) . حيث كل ايون صوديوم محاط بستة ايونات كلوريد على ابعاد متساوية ، وبالعكس صحيح . وطول وحدة خلية كلوريد الصوديوم يساوي ٢٨٢٥٨، أي ما يعادل

ضعف اقرب مسافة بين ايونات الصوديوم Na^+ والكلور Cl^- . واذا ركزنا لحظة على ايونات الصوديوم وحدها في الشكل (٧ - ١٤) وتجاهلنا ايونات الكلوريد ، فاننا نستطيع ان نرى ان ايونات الصوديوم تكون مكعبا مركزي الوجه . كذلك فان ايونات الكلوريد تكون مكعبة مركزية الوجه ، ولو انها ليست بنفس درجة وضوح البنية المكونة من ايونات الصوديوم . اي ان بلورة كلوريد الصوديوم تتكون من شبكتين مكعبتين مركبتين مركبتين الوجه متداخلتين ، احدهما لايونات الصوديوم Na^+ والاخرى لايونات الكلوريد Cl^- . وليس هناك زوج مفرد من ايونات الصوديوم Na^+ والكلوريد Cl^- لان كل ايون كلور على ابعاد متساوية من اقرب ستة ايونات صوديوم ، والعكس صحيح . كذلك لا يوجد جزيئات في بلورات كلوريد الصوديوم $NaCl$. والصيغة $NaCl$ انها تمثل فقط النسبة بين الذرات الموجودة في المادة النقية ، وليس عدد الذرات في الجزيء .

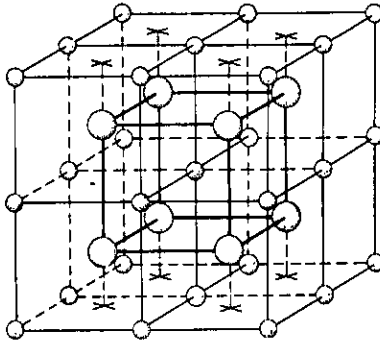
ويمكننا ان نعين كثافة البلورة من ابعاد وكتلة الخلية الوحدة ، فكتلة الخلية الوحدة تعتمد على عدة الذرات والايونات فيها . فاذا قمنا بعد العدد الكلي للايونات في الشبكة الوحدة لكلوريد الصوديوم $NaCl$ كما هو مبين في الشكل (٧ - ١٤) ، فاننا نجد ان كلا من ايونات الصوديوم في الاركان مشترك بين ثماني وحدات خلية لان ثمانية مكعبات تلتقي عند ركن في الشبكة . وهذا يعني ان كل ايون صوديوم في أحد الاركان يسهم في الواقع بثمان ايون في الخلية الوحدة . ويوجد ايون صوديوم في مركز كل وجه من الوجوه الستة ، ولما كان كل وجهه تقسمه خليتان فان الايون الموجود في كل وجه من الوجوه يشارك بنصف ايون في الخلية الوحدة . وبذلك يكون لدينا ثمانية اركان كل منها يشارك بثمان ايون وستة وجوه كل منها يشارك بنصف ايون ، اي انه يوجد أربعة ايونات صوديوم في الخلية الوحدة ، اما ايونات الكلور فهي موجودة على حواف وفي مركز المكعب . وحيث ان كل حافة تقسمها اربع خلايا ، فان الايون الموجود في الحافة يشارك بربع ايون في الخلية الوحدة . اما ايون الكلور الموجود في المركز فليس مشتركا . ولما كان لكل خلية اثنتا عشرة حافة فان العدد الكلي لايونات الكلور في الخلية الوحدة يساوي أربعة أي يساوي عدد ايونات الصوديوم . وهذا متوقع من صيغة كلوريد الصوديوم $NaCl$ التي تبين ان النسبة بين الذرات هي نسبة ١ : ١ .



(أ) شبكة بلورية لكلوريد
الصوديوم



(ب) وحدة شبكة بلورية
لهاليد السيزيوم



(ج) تركيب الشبكة
البلورية لهاليد السيزيوم هو
شبكة مكعبة بسيطة اختراقية

الشكل (٧ - ١٤) : شبكات بلورية لهاليدات القلويات

وبمعرفة عدد الايونات وأبعاد الخلية الوحدة من الممكن ان نحسب كثافة بلورات كلوريد الصوديوم NaCl . فكتلة الخلية الوحدة هي مجموع كتل اربعة ايونات صوديوم واربعة ايونات كلور ، وكتلة الايون الواحد ليست الا السوزن الذري الجرامي مقسوما على عدد افوجادرو . اما الحجم فهو حجم مكعب طول ضلعه ٥٦٢٨ رة :

كتلة الخلية الوحدة = ٤ (كتلة ايون الصوديوم) + ٤ (كتلة ايون الكلور)

$$= \frac{٢٢٩٩ \text{ جرام صوديوم} \times ٤}{٢٢١٠ \times ٦٠.٢٣ \text{ آيون}} + \frac{٣٥٤٥ \text{ جرام كلوريد} \times ٤}{٢٢١٠ \times ٦٠.٢٣ \text{ آيون}}$$

$$= ٣٨٩ \times ١٠ \text{ جرام}$$

حجم الخلية الوحدة = $U^3 = (10^{-8} \times 5628) = 2$

$$= 1783 \times 10^{-22} \text{ سم}^3$$

$$\text{كثافة كلوريد الصوديوم} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} = \frac{10^{-22} \times 389 \text{ جم}}{1783 \times 10^{-22} \text{ سم}^3}$$

$$= 2177 \text{ جم} / \text{سم}^3$$

كثافة كلوريد الصوديوم المعينة بالطرق التقليدية هي 2165 جم/سم³ .
وإذا بدانا بقيمة مضبوطة لكثافة المادة الصلبة المتبلورة وأبعاد الخلية الوحدة يمكننا أن نحسب عدد أفوجادرو N_A . وفي الحقيقة ، ان هذه الطريقة تعتبر من ادق الطرق لحساب عدد أفوجادرو .

Cesium Halides

هاليدات السيزيوم

لفلوريد السيزيوم بنية بلورية تشبه كلوريد الصوديوم ، أما هاليدات السيزيوم الاخرى فلها بنية مختلفة . فشبكة بروميد السيزيوم مكعبة ولكنها ليست مركزية الوجه (الشكل ٧ - ١٤ ب) ، فكل ركن مشغول بأيون بروميد بينما مركز كل مكعب يشغله أيون سيزيوم Cs^+ . وكل من الايونات (الايونات السالبة) والكاتيونات (الايونات الموجبة) منفصلة تكون شبكة مكعبة بسيطة ، وهذا يتضح من دراسة الشكل (٧ - ١٤ د) ، حيث نرى ان مكعبا بسيطا يتكون من ايونات Cs^+ يظهر جليا . وعدد ايونات السيزيوم Cs^+ وايونات البروميد Br^- في الخلية الوحدة (الشكل ٧ - ١٤ ب) يساوي واحدا لكل منها ، وذلك لوجود ثمانية ايونات بروميد Br^- عند كل ركن ، وايون سيزيوم Cs^+ غير مشترك في المركز . ويجدر ان نلاحظ ان كل ايون سيزيوم Cs^+ محاط بثمانية ايونات بروميد على ابعاد متساوية وتعرف هذه الايونات بانها (اقرب جارات الايون المركزي) وعددها يعرف بالعدد التنسيقي « *coordination number* » للذرة المركزية ، ففي بروميد السيزيوم $CsBr$ وكلوريد السيزيوم $CsCl$ ، ويوديد السيزيوم CsI فان العدد التنسيقي يساوي ثمانية . اما في الشبكة من طراز كلوريد الصوديوم فالعدد التنسيقي يساوي ستة (انظر الشكل ٧ - ١٤ أ) .

THE IONIC RADIUS AND ITS EFFECT ON CRYSTAL STRUCTURE

٧ - ه نصف قطر الايون

وتأثيره على البنية البلورية

تكون جميع الذرات متماثلة في بلورة اي عنصر ما . ونصف قطر الذرة هو

ببساطة نصف المسافة بين اقرب ذرتين . اما في البلورة الايونية فيكون الانيون والكاتيون مختلفين ، وبالرغم من عدم وجود صعوبة في تعيين المسافة بين ايونات متقاربة بالاشعة السينية ، الا انه لا يمكننا ان نعين دون التباس مدى اسهام كل ايون في هذه المسافة . فمقارنة الاعداد الناتجة من بلورات ايونية لمواد مثل فلوريد الصوديوم NaF ، كلوريد البوتاسيوم KCl ، وبرومييد الروبيديوم RbBr . ويوديد السيزيوم CsI واكسيد الليثيوم Li_2O استطاع العالم لينس باولنج Linus Pauling ، ان يشتق قيما لمجموعة من انصاف الاقطار الميئة بالجدول (٧ - ٢) . ويمكن استعمال انصاف اقطار الايونات لتقدير المسافة بين ايونين متقاربين في بلورة . ولدى مقارنة الجدول (٧ - ٢) بالجدول (٤ - ٩) يتبين ان : الكاتيونات بشكل عام اصغر من الذرات التي اشتقت منها، كما انها بالمقارنة مع عناصر نفس الفترة في الجدول الدوري اصغر كثيرا من الانيونات .

وللنسبة بين انصاف اقطار الكاتيون والانيون نق⁺ / نق⁻ علاقة هامة بالتركيب البلوري للمواد الايونية فاذا كان الكاتيون صغيرا بالنسبة للانيون كما

في كلوريد الصوديوم NaCl ويوديد الصوديوم NaI فان العدد التنسيقي لايون المعدن يساوي ستة . اما اذا كانت انصاف الاقطار متقاربة كما في كلوريد السيزيوم CsCl فان العدد التنسيقي يساوي ثمانية . اي ان الكاتيونات الاكبر تستطيع ان تستوعب عددا اكبر من الايونات المجاورة . وفي الواقع يمكن التنبؤ بالعدد التنسيقي بدقة معقولة من معرفة قيمة النسبة $\frac{\text{نق}^+}{\text{نق}^-}$ للملاح التي تحمل ايوناتها شحنات متساوية مثل Na^+Cl^- و $Zn^{2+}O^{2-}$. فاذا كانت $\frac{\text{نق}^+}{\text{نق}^-}$

تساوي أو اكبر من ٧٣٢ . او أكثر فان العدد التنسيقي يساوي ثمانية ، واذا كانت هذه النسبة بين ٤١٤ر. و ٧٣٢ر. فالعدد التنسيقي يساوي ستة، وفي حالة

النسبة الاقل من ٤١٤ر. فالعدد التنسيقي يساوي اربعة . فمثلا ، $\frac{\text{نق}^+}{\text{نق}^-}$

تساوي ٤.٢ر. لكبريتيد الخارصين ZnS والعدد التنسيقي يساوي اربعة .

الجدول (٧ - ٢) : انصاف اقطار ايونات بعض العناصر ، بوحدات الانجستروم ،

الفترة	IA	IIA	VIA	VIIA	Period
٢	Li ⁺ ٠.٦٠	Be ²⁺ ٠.٣١	O ²⁻ ١.٤٠	F ⁻ ١.٣٦	
٣	Na ⁺ ٠.٩٥	Mg ²⁺ ٠.٦٤	S ²⁻ ١.٨٤	Cl ⁻ ١.٨١	
٤	K ⁺ ١.٣٣	Ca ²⁺ ٠.٩٩	Se ²⁻ ١.٩٨	Br ⁻ ١.٩٥	
٥	Rb ⁺ ١.٤٨	Sr ²⁺ ١.١٣	Te ²⁻ ٢.٢١	I ⁻ ٢.١٦	
٦	Cs ⁺ ١.٦٩	Ba ²⁺ ١.٣٥			
(Zn²⁺ ٠.٧٤) (NH₄⁺ ١.٤٢)					

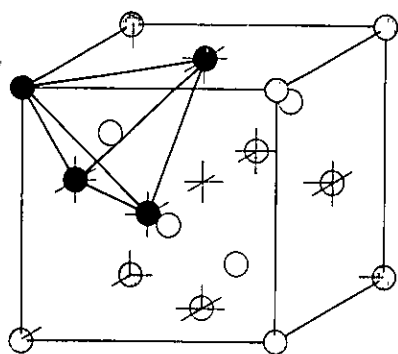
DIAMOND AND GRAPHITE

٧ - ٦ الماس والجرافيت

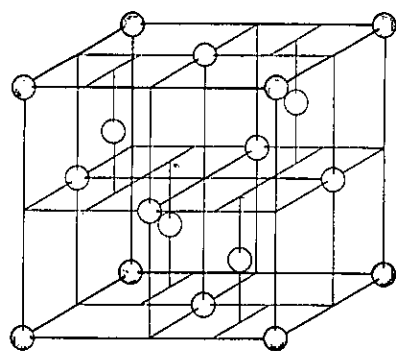
يوجد عنصر الكربون في الطبيعة على شكلين بلورين هما : الماس والجرافيت . وقد عيّن براج تركيب الماس عام ١٩١٣ ووجد أن الخلية الوحدة هي تطوير المكعب مركزي الوجه (الشكل ٧ - ١٥) . فاذا نظرنا إلى الخلية الوحدة في الشكل كنظام متناسق ثلاثي الأبعاد بثمانياته الثمانية المعتادة ، نرى أنه بالإضافة إلى الذرات الموجودة في أركان ومراكز كل وجه يوجد أربع ذرات داخلية في مراكز أربع ثمانيات غير متجاورة . وكما نرى من الشكل ٧ - ١٥) . فاذا نظرنا إلى الخلية الوحدة في الشكل كنظام متناسق ثلاثي الأبعاد بثمانياته الثمانية المعتادة ، نرى أنه بالإضافة إلى الذرات الموجودة في أركان ومراكز كل وجه يوجد أربع ذرات داخلية في مراكز أربع ثمانيات غير متجاورة . وكما نرى من الشكل (٧ - ١٥ ب) ، فإن كل ذرة داخلية تقع في مركز

هرم رباعي الوجة منتظم عند رؤوسه أربع ذرات كربون أخرى . وتتضح
الرابعة الرباعية لبنية الماس من الشكل (٧ - ١٥) .

وتركيب الماس يذكرنا بتركيب الجزيئات التي يظهر فيها الكربون
التهجين sp^3 بأربع روابط تساهمية موجهة نحو رؤوس هرم رباعي الوجة
منتظم . واقصر مسافة بين ذرتي كربون في الماس هي ١٥٤ رآ و هي نفس
المسافة كما في جزيء الايثان H_3C-CH_3 والعديد غيره من مركبات الكربون وترتبط
ذرات الكربون في الماس تساهميا على مدى البلورة مكونة جزيئا تساهميا عملاقا
يعرف بالبنية الشبكية التساهمية *covalent-network lattice* .

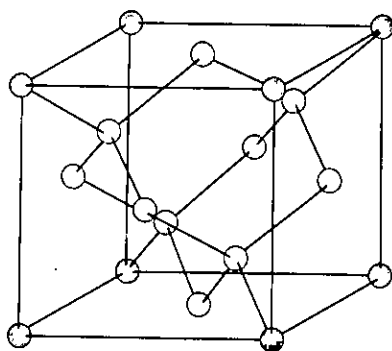


(ب) كل ذرة داخلية تقع في مركز الشكل
الرباعي السطوح المنتظم



(ا) الوحدة الخلية للماس عبارة عن
صورة معدلة لمكعب مركزي
الوجه .

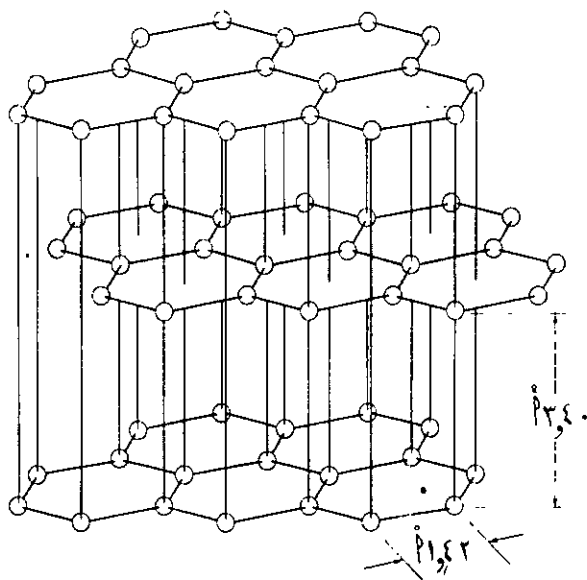
○ = ذرة داخلية
○ = ذرة مركزية الوجه
⊙ = ذرة زاوية
● = ذرات تصنع رؤوس
الشكل الرباعي السطوح
المنتظم



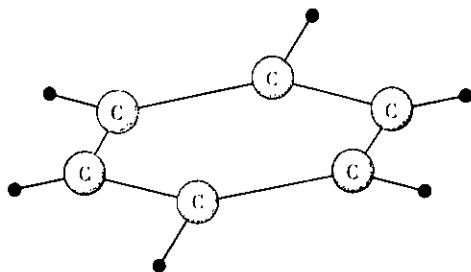
(د) الرابطة في الشكل الرباعي
السطوح ، في تركيب الماس .

الشكل (٧ - ١٥) : وحدة خلية تركيب الماس

والماس مادة قاسية جدا تستعمل للقطع والحفر والخدش. كذلك فان المواد الاخرى التي لها نفس التركيب الرباعي التساهمي مثل الماس فانها قاسية جدا ، وذلك مثل الكاربورندم ، SiC (carborundum) ، وهو مادة حاکة مشهورة تستعمل لصنفرة الخشب ، وصقل المعادن ، وشحذ الادوات القاطعة . وعندما يوجد عنصر في اكثر من شكل بلوري يقال انه يمثل ظاهرة « تعدد الشكل البلوري » *polymorphism* . فالكربون متعدد الشكل البلوري لانه يوجد في شكلين



(أ) التركيب السداسي للجرافيت



(ب) بنزين C_6H_6 جزيء مستوي السطح ، الجرافيت والبنزين لهما تركيب متشابه . ويظهر الكربون sp^2 ، أو تهجين ثلاثي في الحالتين .

الشكل (٧ - ١٦) : التركيب البلوري للجرافيت

بلوريين ، الماس والجرافيت . وتترتب ذرات الكربون في مستويات وبداخل هذه المستويات تشغل الذرات رؤوس شبكة مكونة من اشكال سداسية منتظمة . وكما نرى من الشكل (٧ - ١٦) فان الشبكة المستوية تشبه اسلاك سور مزرعة الدجاج . فكل ذرة كربون متصلة بثلاث ذرات أخرى وجميع الزوايا بين الروابط تساوي ١٢٠° . ومن الواضح أن الكربون في شبكة الجرافيت يظهر بتهجين ثلاثي التماثل (trigonal, hybridization) كما في البنزين . وطول الرابطة بين ذرتي الكربون في الجرافيت يساوي ١٤٢ پم وهذا قريب جدا من طول الرابطة التساهمية في البنزين ومشتقاته .

وترتبط الذرات بروابط تساهمية في داخل المستويات في شبكة ثنائية الأبعاد مما يثبتها في مكانها بصلابة . والمسافة بين هذه المستويات تساوي ٣٤٠ پم ولكن الروابط بينها اضعف بكثير من الروابط بين الذرات . لذلك ، فاذا ضغط على الجرافيت فان هذه المستويات قادرة على الانزلاق فوق بعضها بعضا مما يجعل من الجرافيت كشمح تزيق جيد (lubricant) .

وعند قياس المقاومة الكهربائية للجرافيت في مستوى مواز للمستويات السداسية ، نجد انها تساوي ١٠^{-٤} اوم سم (Ω سم) ، أما اذا قيست المقاومة في مستوى عمودي على هذه المستويات نجدها أكثر من القيمة السابقة بمقدار ٢٥٠٠٠ ضعف . كذلك ، فان الخواص الأخرى للجرافيت مثل القوة الميكانيكية والتوصل الحراري ، تعتمد على اتجاه القياس . والجرافيت ليس فريدا في هذا المجال ، فان للكثير من المواد الصلبة خواص تعتمد على الاتجاه الذي قيست فيه وذلك بسبب الانتظام الذري لهذه المواد . اما خواص الغازات والسوائل فانها لا تعتمد على الاتجاه الذي تقاس فيه لان الحركة العشوائية للذرات والجزيئات تجعل جميع هذه الاتجاهات في هذه المواد متكافئة . وعندما لا تعتمد خواص المادة على الاتجاه فانها تعرف بمادة « متساوية الخواص » (isotropic) . وعمليا ، فان معظم المواد البلورية متباينة الخواص (anisotropic) لان خواصها تعتمد على اتجاه القياس خلال البلورة .

SNOW AND ICE

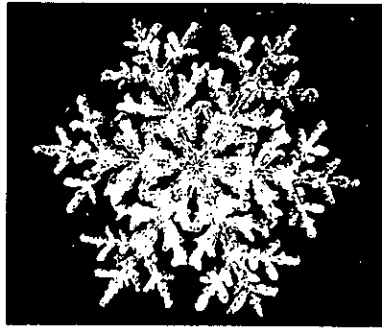
٧ - ٧ الثلج والجليد

الكسف الثلجية (Snowflakes) هي اشكال خاصة للجليد تتكون على شكل بلورات بالغة الصغر عندما يتحول بخار الماء الى مادة صلبة مباشرة دون المرور بالحالة السائلة (الشكل ٧ - ١٧) . وتتكون الكسف الثلجية على

ارتفاعات عالية في الهواء الجوي حيث تنخفض درجة الحرارة وضغط بخار الماء . والكثير من السحابات المرتفعة تتكون من كسف ثلجية متبلورة . أما الجليد والثلج العادي فيتكون عند تبريد الماء السائل الى درجة الصفر المئوي حيث يتحول الى مادة صلبة .

وقد جذب تكوين الكسف الثلجية انتباه العديد من العلماء بسبب أهمية الثلج للترسيب بشكل عام . فالمعتمد أن الكثير من المطر ، حتى في فصل الصيف ، يبدأ بتكوين كسف ثلجية في طبقات الهواء الجوي العليا الباردة ، وأن الانصهار يحدث عندما تستط الكسف الاثقل في اتجاه الارض . لذلك ، فإن غهم تكوين الكسف الثلجية سيكون خطوة نحو التحكم في الطقس .

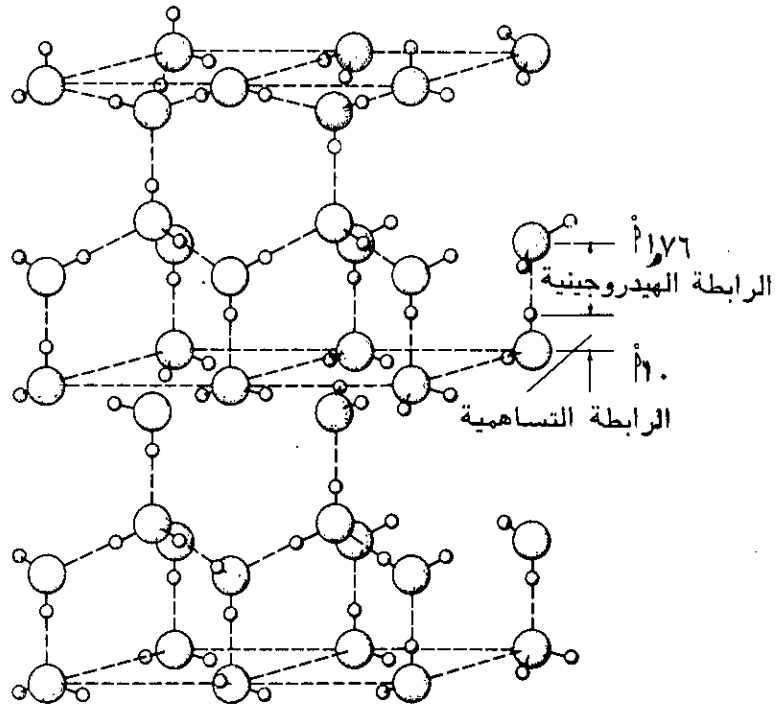
وبالرغم من الاختلاف المظهري بين الجليد والكسف الثلجية الا انه على المستوى الجزيئي فان التركيب البلوري لهما متماثل . فقد اظهرت الدراسات بالاشعة السينية ان ذرات الاكسجين في جزيء H_2O في الثلج والجليد تكون تركيبا مشابها لتركيب الماس . فكل ذرة اكسجين يمكن اعتبارها في مركز هرم رباعي الوجوه منتظم بأربع ذرات اكسجين أخرى على رؤوسه كما هو مبين في الشكل ٧ - ١٨ . والمسافة من مركز الهرم الرباعي الى كل من رؤوسه تساوي ٢٧٦ م . وفيما بين المسافة بين مركز الهرم الرباعي والاركان الاربعة توجد ذرتا هيدروجين على مسافة ١ م وذرتان اخريان على مسافة ١٧٦ م . وطول الرابطة التساهمية $O-H$ في الماء يساوي حوالي ١ م . أما المسافة ١٧٦ م فهي طول الرابطة الهيدروجينية التي سبقت مناقشتها . وفي الواقع ، فاننا نستطيع ان نعين مواقع ذرات الاكسجين باستخدام تجارب الاشعة السينية لدراسة تركيب الجليد ، الا اننا لا نستطيع ان نعين



الشكل (٧ - ١٧) : صورة فوتوغرافية للكسف الثلجية .

مواقع ذرات الهيدروجين ذلك لان استطارة الاشعة السينية تعتمد على الكثافة الالكترونية حول النواة ، ولما كان العدد الذري للهيدروجين يساوي واحدا فان الكثافة الالكترونية حول نواة الهيدروجين منخفضة جدا مما يجعل استطارة الاشعة غير ملموسة . لذلك ، فانه لا بد من استخدام تجارب اخرى لتحديد مواقع ذرات الهيدروجين .

ويعود الفارق بين مظهر بلورات الثلج والجليد (الثلج العادي) الى كيفية تكوين كلا الشكلين للماء المتبلور . فبلورة الثلج قد تتكون على سطح قطعة صغيرة جدا من الغبار . ولما كانت جزيئات الماء قطبية جدا فعند امتصاصها على سطح قطعة الغبار تبدأ في التحكم في توجيه الجزيئات الاضافية عند اقترابها من الحالة الغازية الى البلورة النامية . ويبدأ تكوين نمط معين وتنمو البلورة عبر المحور المفضل . ومثل هذا التحكم لا وجود له عند تكوين الثلج العادي (الجليد) لانه يتكون من ماء وليس من بخار الماء . ولما كانت جزيئات السائل قريبة جدا



الشكل (٧ - ١٨) : تركيب الجليد .

من بعضها فعندما تبدأ بلورة صغيرة جدا في التكوين فانها تكون محاطة بالعديد من جزيئات الماء H_2O لذا فان احتمال نمو البلورة في اتجاه واحد مفضل هو احتمال محدود جدا .

٧ - ٨ بنية وروابط المعادن THE STRUCTURE AND BONDING IN METALS

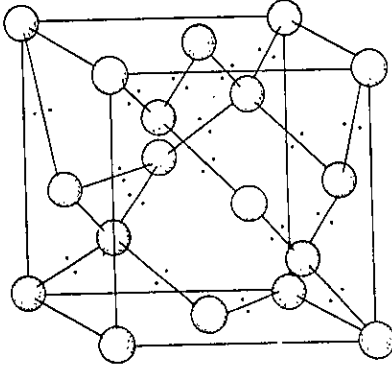
يبين الجدول (٧ - ١) ان المعادن تكون شبكات بلورية بسيطة نسبيا . والروابط بين ذرات المعدن في هذه الشبكات تلقي الضوء على الخواص المميزة للمعادن . ولقد كان من اقدم المحاولات لشرح روابط المعادن وخواصها ، تلك التي عرضت فور اكتشاف الالكترون ، والمعروفة باسم « نموذج غاز الالكترونات الحرة » *free electron-gas model* . وفي هذا النموذج تكون الكترونات التكافؤ منفصلة عن الذرات الام ، وحررة الحركة خلال شبكة المعدن . وتتحرك الكترونات التكافؤ حركة عشوائية مصطدمة بأيونات المعدن وبسطوحه المشابهة لجدران الوعاء المحتوي على غاز . وبذلك فان شبكة المعدن يتخللها « غاز » مكون من الكترونات التكافؤ الحرة . وتنتج الروابط لان غاز الالكترونات السالب يقتل من قوى التناثر بين ايونات المعدن الموجبة في الشبكة ، ولان كل الكترون يتحرك خلال البلورة ككل يسهم في الرابطة بين كل زوج من الايونات في شبكة المعدن . ويقارن الشكل (٧ - ١٩) بين الشبكة التساهمية والشبكة الايونية

والشبكة المعدنية . ففي الشبكة التساهمية ، مثل الماس ، تكون الكترونات التكافؤ ضمن الروابط بين الذرات ، حيث تتقاسم كل ذرتين زوجا من الالكترونات . اما في الشبكة الايونية فتنقل الالكترونات من العنصر المعدن الى العنصر اللا معدن ، والشبكة الناتجة تتماسك بفعل قوى التجاذب الالكتروستاتيكية القوية بين الايونات المتجاورة ، المختلفة الشحنة . واخيرا في الشبكة المعدنية يتخلل الصف المنتظم من الايونات الموجبة غاز من الالكترونات السالبة ، التي تربط الايونات ببعضها .

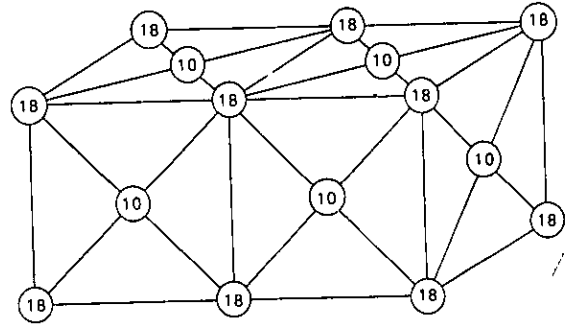
ويشرح نموذج « الالكترونات الحرة » سبب جودة التوصيل الكهربائي للمعادن ، وسبب عدم حدوث اي تغير في المعدن عند مرور التيار الكهربائي ، وانخفاض درجة التوصيل الكهربائي للمعادن عند ارتفاع درجة حرارتها . فعند توصيل قطعة معدنية ببطارية ينتج مجال كهربائي في هذه القطعة وتنجذب الالكترونات نحو الجانب الموجب بينما يصددها الجانب السالب ، وهكذا فان « غاز الالكترونات الحرة » يتحرك في الاتجاه المفضل ويتولد تيار كهربائي . وعند فصل القطعة المعدنية من البطارية لا يلاحظ اي تغيير في خواص المعدن لان البطارية

تحقق الالكترونات عند القطب السالب وتزيلها عند القطب الموجب فلا يحدث أي تغيير في خواص القطعة المعدنية . وعند رفع درجة الحرارة فإن الايونات في الشبكة تبدأ في التذبذب بتردد وسعة أعلى ، فعندما تتحرك الالكترونات خلال الشبكة تزداد تصادماتها مع الايونات ، وبذلك تزداد المقاومة لسريان الالكترونات وتقل درجة التوصيل الكهربائي .

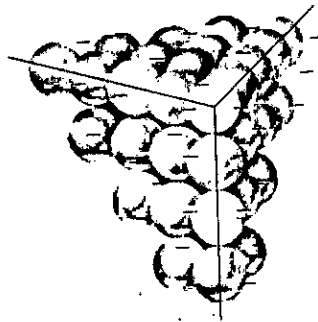
ولا شك أن أيا منا قد لاحظ ، عند تحريك القهوة الساخنة بملعقة فضية،



(أ) شبكة تساهمية لبلازمة
الماس . تتركز الالكترونات في
الروابط التساهمية في الشبكة
التساهمية لتكوين الماس .



(ب) شبكة أيونية لكلوريد
الصوديوم . Na^+Cl^- تتركز
الالكترونات في الايونات في
الشبكة الأيونية . يوجد 18
الالكترونات في نواة Cl و 10
الالكترونات في نواة Na .



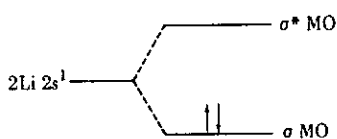
(ج) شبكة معدنية .
تتحرك الالكترونات عشوائيا في
الصف المنتظم للأيونات الموجبة .

الشكل (٧ - ١٩) : مقارنة بين الشبكات التساهمية والأيونية والمعدنية .

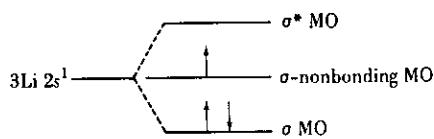
أن التوصيل الحراري للمعادن هو أيضا جيد . ففي نموذج « غاز الإلكترونات الحرة » كما في نموذج « الغاز المثالي » يتناسب متوسط طاقة الحركة الانتقالية للإلكترونات مع درجة الحرارة . فعند رفع درجة حرارة جزء من القطعة المعدنية ترتفع طاقة الحركة الانتقالية للإلكترونات في هذا الجزء وتنتقل هذه الطاقة الحرارية الزائدة بسرعة إلى الأجزاء الأخرى من المعدن بواسطة الإلكترونات التي تتحرك بسرعة متوسطة تقدر بحوالي 10^6 سم/ث عند درجة حرارة الغرفة .

إن نموذج « غاز الإلكترونات الحرة » يشرح العديد من خواص المعادن شرحا كفيًا ، ولكن لأن هذا النموذج لا يأخذ في الاعتبار الخواص الموجبة للإلكترونات ، فإنه لا يدهشنا أنه يعطي دائمًا نتائج كمية جيدة . وفي الحقيقة أننا نستطيع أن نفهم الحالة المعدنية فهما أفضل ، إذا استوعبنا ميكانيكا الكم (quantum-mechanica) ، لأنها تعتمد على أن للإلكترونات خواص موجية . ولنفهم صورة ميكانيكا الكم لمعدن يجب أن نتذكر كيف تؤدي الأملاك الذرية للذرات المنفصلة إلى أملاك جزيئية . فعنصر الليثيوم Li يكون جزيئًا ثنائي الذرة في الحالة الغازية . ففي صورة الفلك الجزيئي للجزيء Li_2 يتكون فلك جزيئي رابطة (bonding molecular orbital) ، وفلك جزيئي ضد رابطة (antibonding molecular orbital) ، ونتيجة لتشايك الأملاك الذرية $2s$ لكل من الذرات المنفصلة ، كما يظهر من الأشكال (٥ - ١٧) و (٧ - ٢٠) . والفلك الرابطة وحده هو الذي يمتليء لوجود الكتروني تكافؤ فقط ، واحد من كل من الفلكين الذريين المساهمين $2s$ لذرتي الليثيوم . فإذا نظرنا إلى رابطة الجزيء الافتراضي ثلاثي الذرة Li_3 ، فأننا نجد لدينا ثلاثة أملاك جزيئية مكونة من ثلاثة أملاك ذرية ، أقلها طاقة هو الفلك الرابطة وأعلاها طاقة الفلك ضد الرابطة ووسطها فلك غير رابطة (nonbonding orbital) والأملاك الجزيئية الثلاثة تستطيع أن تستوعب ما مجموعه ستة الكترونات إلا أن الموجود غلط ثلاثة الكترونات ، وكما يظهر من الشكل (٧ - ٢٠ ب) ، فإن اثنين منها سيشفلان الفلك الرابطة وواحد سيشفل كما في شبكة معدنية عادية ، فإن الفارق في الطاقة يكون ضئيلاً جداً ، لدرجة أن التليل من الطاقة يكفي لنقل الكترون من فلك معين إلى فلك آخر أعلى منه . فإذا

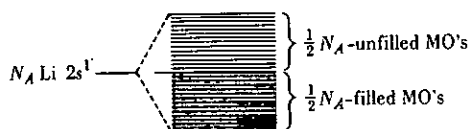
تصورنا عينة من معدن الليثيوم تحتوي على عدد من الذرات هو 10^{23} كما هو مبين في الشكل (٧ - ٢٠) فان هذا الجزيء الضخم سيحتوي على 10^{23} من الافلاك الجزيئية نصفها مشغول بالكترونين ، وكل فلك جزيئي يمتد على طول صف ذرات الليثيوم ، لذلك فهو يساهم في رابطة الصف كله . والالكترون في واحد من هذه الافلاك يحتمل أن يتواجد في أي نقطة في هذا الصف . (وبهذا المعنى فإن الصورة التي ترسمها ميكانيكا الكم تشبه نموذج غاز الالكترونات الحرة ، حيث الالكترونات حرة في الحركة عبر الشبكة المعدنية كلها . ولما كان عدد الافلاك كبيرا جدا ، وفارق الطاقة صغيرا جدا ، فان رسما تخطيطيا لمستويات الطاقة (الشكل ٧ - ٢٠) سيؤدي الى حزمة من خطوط متقاربة . لذلك فان نموذج ميكانيكا الكم يسمى بنموذج الحزمة *band model* . وكما سنسرى فان الالكترونات الموجودة في الافلاك الاعلى طاقة وحدها يمكن أن تؤدي الى التوصيل الكهربائي ويجب أن يكون هناك سريان للالكترونات في اتجاه واحد . وكلا الالكترونين الموجودين في فلك جزيئي ممثلي ميلان للبناء متباعدين بقدر الامكان . فاذا تحرك احدهما جهة الغرب ، يتحرك الاخر جهة الشرق ، والعكس صحيح . لذلك فان الالكترونات الموجودة في الافلاك الجزيئية الممتلئة (التي تحديري على الالكترونين) لا تساهم في السريان حتى في وجود مجال كهربائي . وهذا يعني



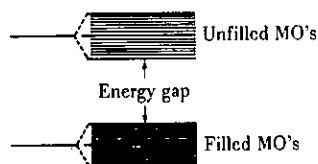
(١) الافلاك الجزيئية للجزيء
الثنائي الذرية Li_2 .



(ب) الافلاك الجزيئية للجزيء
الثلاثي الذرية Li_3 .



(ج) نموذج الحزمة ، الافلاك
الجزيئية لليثيوم المعدني Li_{NA} .



(د) نموذج الحزمة لمادة عازلة .

الشكل (٧ - ٢٠) : النموذج الجزيئي للمعادن والمواد العازلة .

ان الالكترونات المنفردة الموجودة في افلاك جزيئية نصف ممثلة هي وحدها التي تساهم في التوصيل الكهربائي للمعدن .

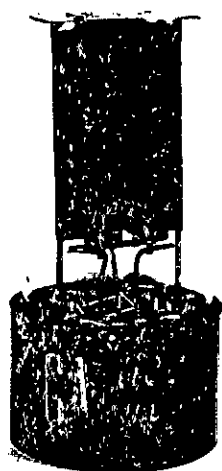
ان الصورة التي رسمناها لجزيء الليثيوم تحتوي على حزمة من افلاك جزيئية متقاربة نصفها يحتوي على الكترونين ونصفها خال . وهذه صورة جيدة الا انها ليست دقيقة ، لان ملء نصف الافلاك بجميع الالكترونات يعني أن الليثيوم لا معدن وغير موصل للكهرباء . ولكي نفسر توصيل المعادن للكهرباء يجب أن توجد الكترونات منفردة في بعض الافلاك الجزيئية ، وذلك ممكن ، لان الالكترونات الموجودة في أعلى الافلاك الجزيئية الممتلئة في الحزمة يمكن ترقيتها بسهولة الى الافلاك الجزيئية الخالية الاقل طاقة ، اذ ان كمية الطاقة اللازمة لذلك قليلة . أما الالكترونات الموجودة في اسفل الافلاك الجزيئية الممتلئة فلا يمكن ترقيتها الى السى الافلاك الجزيئية الخالية لان كمية الطاقة اللازمة لذلك كبيرة جدا . فبالرغم من أن الكترونات التكافؤ تستطيع المرور الى الصف كله ، كما في نموذج غاسار الالكترونات الحرة » ، الا انه في الصورة التي ترسمها ميكانيكا الكم يساهم الالكترونات الحرة ، الا انه في الصورة التي ترسمها ميكانيكا الكم يساهم فخاصية التوصيل في الليثيوم ، وغيره من المعادن ، هي اذن بسبب الفجوة البسيطة في الطاقة التي تفصل أعلى الافلاك الجزيئية الممتلئة عن اقل الافلاك الخالية في الحزمة . وكما تبين من الشكل (٧ - ٢٠ د) ، فان فجوة الطاقة (energy gap) بين الافلاك الممتلئة والخالية لمادة عازلة تكون كبيرة جدا ، لذا لا توجد الكترونات منفردة ولا يحدث توصيل . وسبب كبر فجوة الطاقة في المادة العازلة هو أن الافلاك الجزيئية في هذه المادة تنتج من انواع مختلفة من الافلاك الذرية في ذرات الشبكة مما يؤدي الى حزم ذات طاقة مختلفة . والالكترونات الموجودة في حزمة مليئة لا يمكن رفعها الى حزمة أعلى خالية ، وبذلك لا تستطيع المادة توصيل التيار الكهربائي .

SEMICONDUCTORS

٧ - ٩ انصاف الموصلات

ان انابيب الفراغ Vacuum tubes هي صمامات الكترونية تسمح بمرور التيار في اتجاه واحد . وهي كبيرة نسبيا ، لا سيما عندما تصمم لحمل تيارات عالية ، وهي تحتاج الى طاقة عالية ، لانها لا تعمل الا وهي شديدة الحرارة .

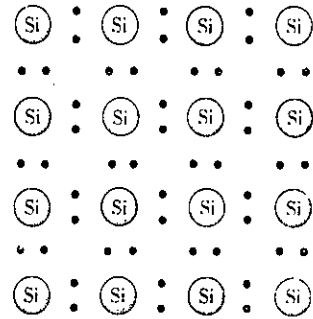
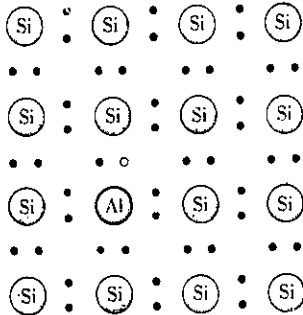
ولقد احدث اكتشاف الترانزستور ثورة في صناعة الالكترونيات .
 والترانزستور مصنوع من مادة تعرف بأنها نصف موصلة وهو صمام الكتروني في اتجاه واحد الا انه يتميز عن الانابيب الفراغ بأنه يعمل دون تنشيط بالحرارة ، وهو أبسط وأصغر من هذه الانابيب ويتطلب القليل جدا من الطاقة .
 وتصنع المواد نصف الموصلة من سليكون نقي جدا تضاف اليه كميات ضئيلة جدا من الالومنيوم أو الفوسفور . فالسليكون من المجموعة IVA^{١٤} ، بينما الالومنيوم فمن المجموعة VA^{١٥} ، والفوسفور من المجموعة VA^{١٥} . والسليكون النقي مادة عازلة ذات توصيل كهربائي منخفض ، وعندما يعالج باضافة كميات ضئيلة من الالومنيوم بنسبة جزء في عشرة ملايين جزء فان مقاومته الكهربائية تنخفض من ٦٠.٠٠٠ اوم الى ٢ اوم .
 وللسليكون اربعة الكترونات تكافؤ ويكون بلورة مشابهة للماس ، اي ان كل ذرة سليكون مرتبطة بأربع ذرات اخرى بروابط تساهمية تتكون كل منها من الكترونين كما يظهر في الرسم التخطيطي المبين في شكل (٧ - ١٢) . وسنحاول فحص التركيبة التي بواسطتها تسبب اضافة كمية ضئيلة من عناصر المجموعة IIIA^{١٣} - IVA^{١٤} الى السليكون النقي زيادة التوصيل الكهربائي بشكل لا يتناسب مع الكمية المضافة .



CA
3754

الشكل (٧ - ٢١) : انصاف الموصلات الموجبة والسالبة .

فعندما تحل ذرة ألومنيوم محل ذرة سليكون في الشبكة ، فانها يمكن أن تساهم بثلاثة الكترونات فقط في الرابطة . وان شكل (٧ - ٢١ ب) يبين ذرة ألومنيوم داخل شبكة السليكون وتتصل هذه الذرة بذرات السليكون حولها بأربع روابط ، ثلاث منها ثنائية الالكترونات كما في الروابط المعتادة ، والرابعة تتكون من الكترون واحد وفراغ . ويستطيع أي الكترون مجاور أن يملأ هذا الفراغ مسببا فراغا جديدا . فالنتيجة النهائية أن هذا الفراغ يستطيع التنقسل خلال الشبكة كما يظهر من الشكل (٢١-د). وانتقال هذا الفراغ في اتجاه واحد يكافئ انتقال الكترون في الاتجاه المضاد . ويسمى نصف الموصل ذو

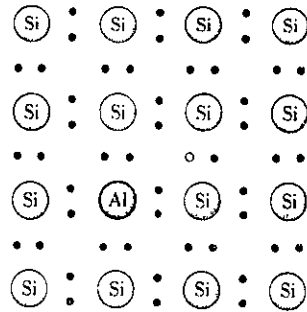
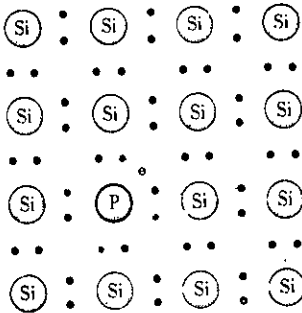


(ا) سليكون نقي .

(ب) شبكة سليكون بداخله ذرات المنيوم .

○ = فراغ

○ = اليكترون من ذرة Al



(د) ذرة فوسفور تتسبب في زيادة اليكترونات في شبكة

(ج) الفراغ الموجود اصلا على Al ينقل الى ذرة Si المجاورة .

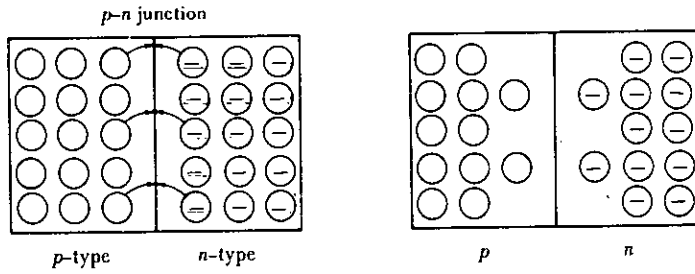
○ = السيليكون .
○ = اليكترونات من ذرة P

الشكل (٧ - ٢١) : انصاف المواصلات الموجبة والسالبة .

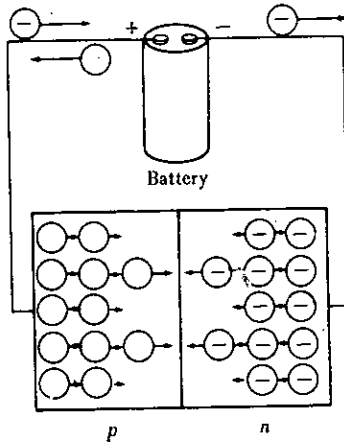
النقص في الكثرونات التكافؤ ، أي الذي فيه فراغات ، بنصف موصل موجب
أو من نوع *positive or p-type semiconductor* .

وبمعالجة السليكون بإضافة الفوسفور اليه ، فإن التوصيل الكهربائي
يزداد زيادة هائلة أيضا . فعندما تحل ذرة الفوسفور محل ذرة السليكون فإن
ذرة الفوسفور تساهم بخمسة الكثرونات بدلا من أربعة ، ويكون هذا الالكترون
الزائد غير مرتبط بإحكام في الذرة فيتحرك داخل خلية السليكون . ويسمى هذا
النوع من انصاف الموصلات بنصف الموصل السالب أو من نوع *n* (الشكل
٧ - ٢١ د) .

ولدى توصيل نصف موصل موجب بأخر سالب ، فإن اتصالهما

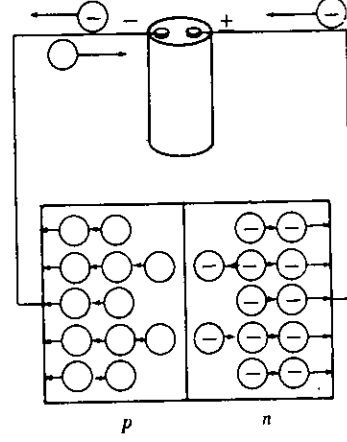


(أ) ترانزستور مكون من نصف
الموصل من نوع *p* و *n* .



(ج) تستطيع الالكترونات أن
تسري من *n* إلى *p* .

(ب) بعض الالكترونات الزائدة
والفراغات تقترب وتستنفذ
بعضها قرب وصلة *p-n* .

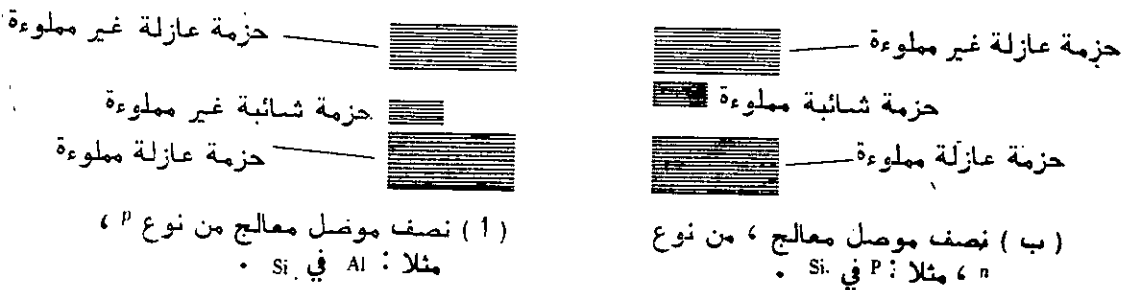


(د) الالكترونات لا تستطيع
السريان من *p* إلى *n* .

الشكل (٧ - ٢٢) : وصلة *p-n* تسمح جريان الالكترونات في اتجاه واحد فقط

يسمح بمرور التيار الكهربائي في اتجاه واحد فقط . فعند موضع اتصالهما قد تسري الزيادة في الإلكترونات من نصف الموصل السالب الى الموجب، وكنيجة لذلك فان بعض الإلكترونات الزائدة والفراغات تستنفد قرب موضع اتصالهما كما هو مبين في الشكل (٧ - ٢٢ ، ب) . وذلك يجعل نصف الموصل السالب مشحونا بشحنة موجبة ونصف الموصل الموجب مشحونا بشحنة سالبة . فاذا وصلنا الان القطب السالب لبطارية بنصف الموصل السالب والقطب الموجب بنصف الموصل الموجب ، كما هو مبين في الشكل (٧ - ٢٢ ، د) ، فان الإلكترونات ستصب في انصاف الموصلات السالبة ، وتنشأ الفراغات في انصاف الموصلات الموجبة . والإلكترونات الزائدة والفراغات تنزاح بعضها في اتجاه بعض تحت تأثير المجال الكهربائي الناتج عن البطارية ، وعند موضع الاتصال فانها تلتقي بعضها بعضا ، بحيث يقام توازن كهربائي ، ويسري التيار . فاذا عكسنا القطبية ، فان الإلكترونات تصب في نصف الموصل الموجب والفراغات في نصف الموصل السالب ، مما يؤدي الى استنفاد سريع لكلا الناقلين (الإلكترونات والفراغات) . وعندئذ فان نصف الموصل يشبه العازل ولا يسري تيار كهربائي . وباختصار فان الإلكترونات يمكن أن تمر عبر موضع اتصال انصاف الموصلات الموجبة بالسالبة وليس العكس ، بمعنى أن مكان الاتصال هذا يسلك وكأنه انبوبة تفريغ أي أنه صمام لمرور الإلكترونات في اتجاه واحد .

وأجهزة انصاف الموصلات المعروفة باسم « الترانزستور » يمكن صناعتهما على شكل رقائق صغيرة جدا . ولما كان تشغيلها لا يتطلب حرارة فان دائرة راديو الترانزستور المصنوعة من الحالة الصلبة تعمل فور ادارتها . والاهم من ذلك ، ان هذه الدائرة تستهلك طاقة اقل من الدوائر التي تستعمل فيها انابيب



الشكل (٧ - ٢٣) : نموذج حزمة لانصاف موصلات تمت معالجتهما

الفراغ .

ومع ان السليكون اكثر المواد استعمالا لصنع انصاف الموصلات ، الا انه ، بشكل عام ، يمكن معالجة العناصر النقية جدا من المجموعة ٤ P IV مثل السليكون Si او الجيرمانيوم بعناصر من المجموعة ٣ IIA مثل الالومنيوم AL . والجاليوم Ga والاندسيوم In لصنع انصاف موصلات موجبة ، او تعالج بعناصر من المجموعة ٥ P VA مثل الفوسفور p والزرنيخ As ، والانتيمون SP لصنع انصاف موصلات سالبة .

ويمكن شرح سلوك انصاف الموصلات باستخدام « نموذج الحزمة » . فالواقع ان نصف الموصل ليس الا مادة عازلة عولجت باضافة كمية قليلة من مادة اخرى كشائبة . فاذا كانت المادة المضافة ناقصة الالكترونات مثل الالومنيوم نشأت حزمة من افلاك جزيئية غير ممتلئة وذات طاقة منخفضة ، وتصبح هذه الحزمة مفتحة لعبور الالكترونات مزدوجة من حزمة العازل كما يتبين من الشكل (٧ - ٢٣) . وتسمى مجموعة الافلاك الجزيئية التي تنتج عن المعالجة بالالومنيوم بحزمة الشائبة *impurity band* . اما عند اضافة مادة غنية بالالكترونات مثل الفوسفور فتنشأ حزمة من افلاك جزيئية ممتلئة وذات طاقة عالية كما يتبين من الشكل (٧ - ٢٣ ب) . فيمكن عندئذ ارتفاع الالكترونات في حزمة الشائبة الى الافلاك غير الممتلئة للعازل فينتج التوصيل .

٧ - ١٠ طاقة التسامي والترابط

SUBLIMATION ENERGY AND

THE BONDING IN CRYSTALLINE SOLIDS في المواد الصلبة البلورية

التسامي هو عملية تحول المادة الصلبة الى بخار مباشرة . فاذا فرضنا ان متوسط المسافة الفاصلة بين جسيمات البخار مرتفع لدرجة عدم وجود قوى ملموسة فيما بينها ، فان الطاقة اللازمة للتسامي يجب ان تكون مساوية للشغل اللازم للتغلب على القوى التي تمسك بين جسيمات المادة في الشبكة البلورية . لذلك ، فان الطاقة اللازمة لتسامي مادة صلبة بلورية هي مقياس جيد لقوى التجاذب العاملة بين هذه الجسيمات .

وتكون طاقة التسامي للمواد الايونية البلورية عالية جدا ، حوالي ٢٠٠ كيلو كالوري / مول في كثير من الحالات (انظر الجدول (٧ - ٣)) . وكذلك ، فان قوى كبيرة تعمل في شبكات البلورات التساهمية مثل الماس والجرافيت . لذلك

عندما تكون الروابط الايونية او التساهمية شبكة هائلة ، فان الطاقة اللازمة لفصل الوحدات الايونية او الذرية من البلورة الصلبة تكون مرتفعة جدا .
 رطاقة التسامي للمعادن مرتفعة تماما وتتناسب تقريبا مع عدد الكترونات التكافؤ . ويمكن تفسير ذلك بالنظر الى كلا النموذجين ، نموذج غاز الالكترونات الحرة ، ونموذج رابطة الفلك الجزيئي molecular orbital bond ، فبكل منهما الكترونات غير متركزة تماما . ويساهم كل الكترون في ربط كل زوج ممكن من الذرات في البنية . وهذه الروابط المتعددة تتسبب في أن تكون طاقة التسامي للمعادن مرتفعة نسبيا .

الجدول (٧ - ٣) : طاقة التسامي ، كيلو كالوري / مول

بلورات جزيئية	بلورات شبكية تساهمية	بلورات معدنية	بلورات ايونية
Ar ١٥٨	كربون ، جرافيت ١٧١٦٩٨	K ٢٠٩	NaCl ١٨١٦
I ₂ ٤٨٧٦	كربون ، الماس ١٧١٢٤٥	Cu ٨١٥٢	KCl ١٦٥٤
P ₄ ١٣١٢	سيليكون ٨٨٠٤	Ag ٦٩١٢	LiBr ١٨٤٤
H ₂ O ١٢١٥ *		Au ٨٢٢٩	NaI ١٦١٩
CO ₂ ٨١٧		Fe ٩٦٦٨	
		W ٢٠١٦	

* ذرات هيدروجينية

اما البلورات المكونة من جزيئات صغيرة مثل CO₂ ، H₂O ، او الارجون ، فلها طاقة تسام منخفضة ، مما يبين ان القوى الوحيدة التي تملك الجزيئات في مواقعها في الشبكة هي القوى الضعيفة فيما بين الجزيئات ، وتنقسم البلورات الجزيئية الى قسمين ، بلورات فان دير فالز وبلورات ذات رابطة هيدروجينية . ففي بلورات « فان دير فالز » فان قوى التجاذب العاملة هي نفسها التي تطلبت ادخال ثابت « فان دير فالز » لتفسير قوى التجاذب بين جزيئات الغازات . وقوى « فان دير فالز » هي قوى كهربية ضعيفة ، فيما عدا الرابطة الهيدروجينية التي تسبب حيود جزيئات الغاز الحقيقي عن سلوك الغاز المثالي

وتكون مسئولة عن اسالة الغازات والتحول الى الحالة الصلبة . والتجاذب بين الجزيئات التطبيقية هو مثال لتأثير قوى « فان دير فالز » .

ويعتبر الثلج مثالا لبلورة جزيئية تحتوي على رابطة هيدروجينية . كما يوجد الكثير من البلورات العضوية والبيولوجية التي تحتوي على رابطة هيدروجينية . كما يوجد الكثير من البلورات العضوية والبيولوجية التي تحتوي على رابطة هيدروجينية . ولما كانت قوى فان دير فالز تعمل في هذه الحالات ايضا ، لذلك فان طاقات التماسي للبلورات ذات الروابط الهيدروجينية تكون بشكل عام اعلى من طاقات التماسي لغيرها من البلورات الجزيئية .

٧ - ١١ مستقبل التحليل بحيود الاشعة السينية THE FUTURE FOR X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

ان قوة الاشعة السينية للدراسات البلورية تستخدم الان لتوضيح بنية جزيئات بيولوجية معقدة بغرض الحصول على فهم اوضح للعمليات الحياتية اذا استطعنا تعيين بنية الجزيئات المتضمنة من هذه العمليات . ويمكن قياس أهمية هذه الدراسات اذا علمنا انه في عام ١٩٦٢ قد اقتصمت جائزة نوبل في الكيمياء بين العالم ماكس بيروتر Max F. Perutz لتعيينه بنية هيموجلوبين الحصان (الوزن الجزيئي = ٦٥٠.٠٠) ، والعالم جون كندرو John C. Kendrew لتعيينه بنية هيموجلوبين بروتين العضل (الوزن الجزيئي = ١٧٠.٠٠) . وفي نفس العام تسلم العلماء فرانسز كرك Francis H. C. Crick وجيمس واتسون James D. Watson ، وموريس ولكنز Maurice H. F. Wilkins ، جائزة نوبل في الطب والتشريح وذلك للاستنتاج الرائع بناء على دراسات بالاشعة السينية « ان جزيء حامض الدتوكسي ريبونيكليك (DNA) له شكل لولبي » ويعتبر الـ (DNA) مادة عظيمة الاهمية لنقل المعلومات الوراثية . انظر الشكلين (١٦ - ٤) و (١٨ - ٤) لمعرفة بنية هذه المواد البيولوجية العامة .

أسئلة ومسابقات :

٧-١ : (أ) ما وجه الشبه الاساسي بين الموجات الضوئية والاشعة السينية ؟ (ب) وما الاختلاف الرئيسي بينهما ؟

٧-٢ : بأية طريقة تشبه الموجات الكهرومغناطيسية دالتي الجيب وجيب التمام في حساب المثلثات .

٧-٣ : (أ) عند اشتقاق معادلة براج ، المعادلة (٧ - ٣) ، تكلمنا عن انعكاس الاشعة السينية بواسطة مستويات البلورة . لماذا يعتبر ذلك غير صحيح ؟ (ب) ما هو الحيود ؟ (ارجع الى كتاب تهيددي في الفيزياء) .

٧-٤ : باستعمال المعلومات الموجودة في الجدول (٧ - ١) ، ارسم رسوماً تخطيطية للخلايا الوحدة للارجون واليوتاسيوم متضمناً الأبعاد .

٧-٥ : (أ) بين أن نصف القطر الذري (نق) لعنصر متبلور في وحدة مكعبة مركزية الوجه يساوي $\frac{\sqrt{3}}{4} a$ نق = $\frac{\sqrt{3}}{4} a$

حيث a طول المكعب (انظر الشكل ٧ - ١٣) .

(ب) بين أن نصف القطر الذري لعنصر متبلور في وحدة مكعبة مركزية الجسم يساوي : نق = $\frac{\sqrt{3}}{4} a$

(ج) احسب نصف القطر الذري للنحاس والروبيديوم من طول الشبكة الوحدة (الجدول ٧ - ١) .

٧-٦ : (أ) باستعمال الجدول (٧ - ١) عين عدد الذرات الموجودة في الخلية الوحدة للذهب . (ب) احسب كثافة الذهب . (القيمة المقبولة هي ١٩.٣ جم / سم^٣) .

٧-٧ : كثافة الليثيوم lithium تساوي ٥٣٤.٠ جم / سم^٣ . استعمل

المعلومات الموجودة في الجدول (٧ - ١) لتعيين (أ) عدد ذرات الليثيوم في الخلية الوحدة و (ب) عدد افوجادرو .

٧-٨ : باستخدام الجدول (٧-٢) والخواص الميئية في البند (٧ - ٥) ، ماهي الأعداد التنسيقية للمركبات التالية : (أ) LiI ، (ب) LiF ، (ج)

CsF ، (د) CsI ، (هـ) CaO ، (و) SrSe ، (ز) MgO ؟

٧-٩ : وحدة الخلية للماس هي عبارة عن تطوير لوحدة مكعبة مركزية الوجه . (أ) ما الفرق بين وحدة مكعبة مركزية الوجه حقيقية ووحدة الماس المكعب ؟

(ب) كم عدد الذرات الموجودة في وحدة الماس المكعبة ؟
 ١٠-٧ : على أساس البنية البلورية للجرافيت ، (پ) لماذا يكون الجرافيت
 شحم تزليق جيدا (ب) لماذا يكون متباين الخواص ؟

٧ - ١١. يقال ان لبلورات الجليد والفلج بنية تشبه الماس . فماذا يعني ذلك ؟
 (قارن بين مواقع ذرات الاكسجين في الجليد بذرات الكربون في الماس .)
 ١٢-٧ : كيف يشرح نموذج غاز الالكترونات الحرة (پ) ارتباط الايونات في
 الشبكة المعدنية مع بعضها بعضا (ب) التوصيل الكهربائي والحراري
 الجيد للمعادن ؟

١٣-٧ : كيف يشرح نموذج الحزمة (پ) الترابط في المعادن (ب) لماذا يوجد
 جزء صغير فقط من الكترونات التكافؤ متيسرا للتوصيل الكهربائي أو
 الحراري ؟

١٤-٧ : (ا) ما الفرق بين المعادن والمواد العازلة طبقا لنموذج الحزمة ؟ (ب)
 كيف تحول المعالجة عازلا الى نصف موصل ؟
 ١٥ - ٧ : اذكر هل المواد التالية تؤدي الى نصف موصل سالب
 n-type أم موجب p-type ؟

(پ) Si معالج باضافة Ga ، (ب) Si معالج باضافة As (ج) Ge معالج
 باضافة In . (د) Ge معالج باضافة Al .

١٦-٧ : ارسم رسما تخطيطيا لما يلي : (پ) شبكة جيرمانيوم Ge (تشبه
 الماس) معالجة باضافة In و (ب) شبكة سليكون Si معالجة باضافة As
 ١٧-٧ : اشرح لماذا تستطيع الالكترونات أن تسري في اتجاه واحد فقط عبر
 موضع اتصال نصف الموصل الموجب بالسالب
 • p-n junction

١٨-٧ : كيف يشرح نموذج الحزمة التوصيل الكهربائي في (پ) انصاف الموصلات
 الموجبة p-type و (ب) انصاف الموصلات السالبة n-type

١٩ - ٧ : (ا) ما المتصود بقوى فان دير فالز ؟ (ب) كيف تؤثر هذه القوى
 على خواص الغازات ؟ (ج) اشرح هذه العبارة : جميع المواد تظهر قوى
 فان دير فالز لانه يمكن تكثيفها جميعها بما فيها الغازات النبيلة .

٢٠-٧ : صف واعط مثالا لكل من (پ) شبكة بلورية تساهمية ، (ب) بلورة
 أيونية ، (ج) بلورة فان دير فالز جزيئية ، (د) بلورة جزيئية ذات رابطة

هيدروجينية .

٧ - ٢١ : على اساس طبيعة الرابطة والاعداد المعطاة في الجدول (٧ - ٣) ،

رتب المواد التالية ترتيباً تصاعدياً بالنسبة لطاقة التماسك: (أ) معدن

الصوديوم Na ، (ب) اكسيد المغنيسيوم $Mg^{2+}O^{2-}$ ، (ج) السليكون

Si (د) اول اكسيد الكربون الصلب (جزيء CO قطبي) ، (هـ) الثلج

الجاف (CO₂) جزيء خطي ، $5 = 2 = 0$ ، () النشادر NH₃ .

تدريب على حساب كميات المواد

٧-٢٢ : يوجد الكثير من العناصر الثمينة في مياه البحر على شكل مركبات ،

والنسب المئوية للنحاس ، والفضة ، والذهب على التوالي هي ١٠ × ٥ ،

٢ × ١٠^{-٨} ، ٦ × ١٠^{-١٠} . كم عدد الذرات الجرامية الموجودة من كل

عنصر في طن من ماء البحر ؟

٧-٢٣ : يتفاعل الخارصين مع حمض الكبريتيك المخفف لينتج غاز الهيدروجين

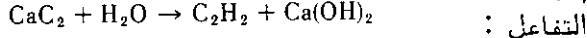
وكبريتات الخارصين (أ) اكتب معادلة موازنة تمثل هذا التفاعل . (ب)

كم عدد جزيئات الهيدروجين H₂ التي تنتج من تفاعل ١٠٠ جم من

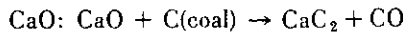
الخارصين مع كمية زائدة من حمض الكبريتيك ؟ (ج) ما هو حجم

الهيدروجين الناتج عند درجة ٢٥ م وتحت ضغط ٧٥٠ تور ؟

٧-٢٤ : يمكن الحصول على غاز الاستيلين من تميؤ كربيد الكالسيوم حسب



التفاعل :



وتتم صناعة كربيد الكالسيوم بتسخين خليط من الفحم واكسيد الكالسيوم:

(أ) زن المعادلتين السابقتين ، كم عدد جرامات (ب) الفحم (النسبة

المئوية الوزنية للكربون في الفحم ٨٠٪) (ج) اكسيد الكالسيوم CaO

اللازمة لانتاج ١٥٠ لترا من الاستيلين عند درجة ٢٥ م وضغط ١٠٠ جوي .

٧-٢٥ : عند معاملة الخارصين بـ حمض الهيدروكلوريك يتكون كلوريد الخارصين

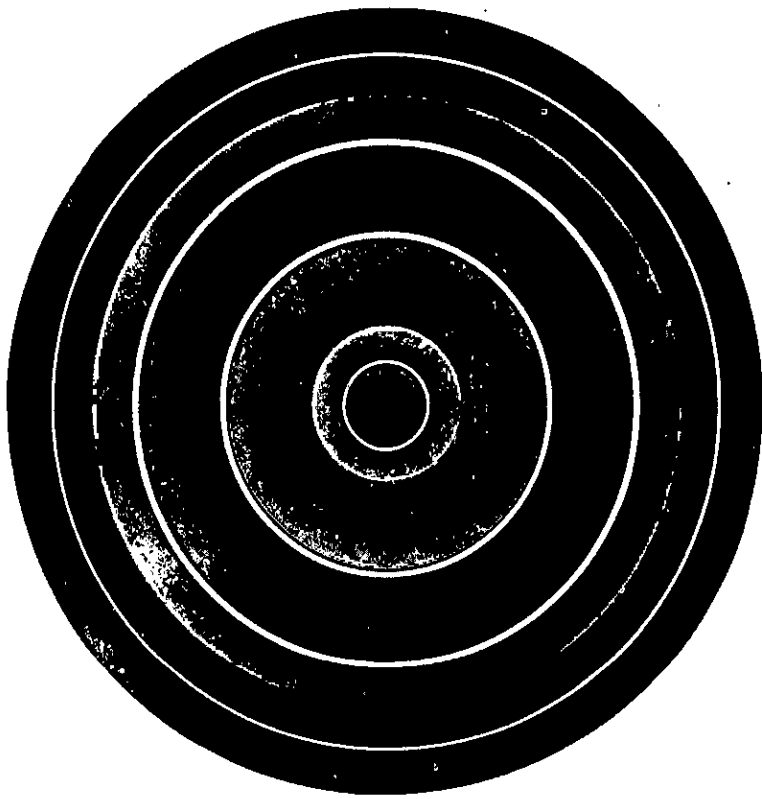
وغاز الهيدروجين . (أ) اكتب معادلة موازنة لهذا التفاعل . (ب) كثافة

غاز الهيدروجين ٠.٨٢٨ جم / لتر ، ما هو حجم الغاز المتولد من تفاعل

١٠٠ جم من الخارصين ؟ (ج) اذا تكون ٢٠٠ جم من كلوريد الخارصين

في تفاعل ، فكم عدد مولات الخارصين التي تحللت وكم عدد جزيئات

الهيدروجين المتكونة .



الفصل الثامن

السوائل ومقارنة بين الحالات الثلاث للمادة

LIQUIDS AND A COMPARISON OF THE THREE STATES OF MATTER

INTRODUCTION

٨ - ١ مقدمة :

قبل مناقشة الحالة السائلة ومقارنتها بالحالتين الصلبة والغازية للمادة ، يجب أن نفحص بعض الملامح المميزة البسيطة للغازات ، والمواد الصلبة ، والسوائل ، تلك الملامح التي يعرفها كل فرد . فالغازات ليس لها شكل ولا حجم وتسري بسهولة باستخدام ضغط . وكذلك السوائل تسري بسهولة ، إلا أنها مثل المواد الصلبة ، لها حجم محدود ، فمثلا تشغل ١٨ جراما من الماء حجما قدره ١٨ مليلترا ، و ١٨ جراما من الثلج تشغل حجما قدره ١٩.٧ مليلترا . ولكن ١٨ جراما من بخار الماء تشغل حجما غير محدود ، فحجم بخار الماء يساوي حجم الاتاء الذي يحتويه مهما كان هذا الحجم كبيرا . وتعرف المادة الصلبة بقساوتها وميلها للمحافظة على شكلها حتى تحت الكثير من الثقل .

ويوجد دليل قوي على أن الحالة السائلة تبدو وكأنها حالة وسط في هذه التحولات، كذلك فإن كثافة المادة، وبشكل ثابت تقريبا ، تتناقص عند تحولها من صلب إلى سائل إلى غاز ، أي أن الحالة السائلة تبدو وكأنها حالة وسط في هذه التحولات . كذلك فإن كثافة المادة ، وبشكل ثابت تقريبا ، تتناقص عند تحولها من صلب إلى سائل إلى غاز . وكما سنرى ، فإن هناك العديد من الخواص التي تبين الوضع الوسط للسوائل وأي نموذج جزيئي جيد للحالة السائلة يجب أن يتجلى فيه هذا الوضع .

٨ - ٢ . التبخر ، وضغط البخار المتعادل : EVAPORATION AND EQUILIBRIUM VAPOR PRESSURE

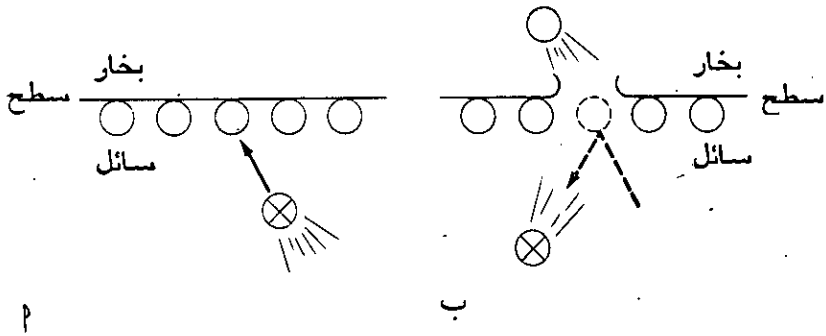
من المعروف أنه إذا ترك الماء وكذلك العديد من السوائل في وعاء مفتوح لمدة غير محدودة ، فإنه في النهاية يتبخر . وهذا يعني أن الطاقة الحركية لبعض جزيئات السائل تصل إلى قيمة مرتفعة تمكنها من الهروب من قوى التجاذب التي تبذلها الجزيئات المجاورة لها . ويمكننا أن نتصور جزيئا قرب السطح طرد من السائل نتيجة تصادم مع جزيء سريع جدا ، كما يظهر من الشكل (٨-١) . وقد تعلمنا من الفصل السادس أن متوسط سرعة حركة الجزيئات وطاقتها يزداد بارتفاع درجة الحرارة . لذلك ، فليس من المستغرب أن سرعة تبخر السائل تزداد بارتفاع درجة حرارته . فمعدل طرد الجزيئات من سطح السائل إلى الحالة البخارية يجب أن يزداد بازدياد متوسط سرعة وطاقة حركة هذه الجزيئات . فعند درجات الحرارة الأعلى يكون هناك جزء أكبر من الجزيئات قد بلغت طاقته الحركية حدا كافيا للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات في الشكل السائل :

ولما كان من الضروري أن تصل الجزيئات إلى سطح السائل قبل هروبها ، فإنه من الواضح أن التبخر يجب أن يحدث بسرعة أكبر كلما ازدادت مساحة سطح السائل . وتؤيد الملاحظات العامة هذه الحقيقة : فبينما نجد أن تبخر كأس من الماء يتطلب إياها كاملة ، فإن كمية الماء نفسها إذا سكبت على الأرض ، تتبخر في بضع ساعات . وبالرغم من أن معدل تبخر سائل يعتمد على درجة الحرارة وسعة السطح ، إلا أن هناك اعتبارا هاما آخر ، فالبنزين يتبخر أسرع من الماء ، حتى تحت نفس ظروف درجة الحرارة ومساحة السطح ، لأن البنزين له

ضغط بخاري اتزاني أعلى منه في الماء . وضغط البخار الاتزاني لسائل هو الضغط الذي يصل اليه البخار فوق سطح سائل في اناء محكم القفل ومثبت الحرارة .

ويعتمد ضغط البخار الاتزاني لسائل نقي على درجة الحرارة وحدها . فعندما تثبت درجة حرارة سائل نقي في وعاء مقفل ، فان ضغط البخار يصل الى قيمة ثابتة . ولشرح ذلك على اساس الصورة الجزيئية ، تفترض ان الجزيئات تهرب من السائل الى حيز البخار فوقها البخار حولها بطريقة عشوائية . وكلما زاد عدد الجزيئات في البخار فانها تبدأ في التصادم مع بعضها . وخلال هذه التحركات العشوائية تحصل بعض الجزيئات على ممرات تسبب عودتها الى الحالة السائلة . واخيرا فان التعداد في البخار يصل الى قيمة يكون عندها عدد الجزيئات العائدة الى السائل يساوي العدد الهارب الى البخار ، وعند هذه النقطة يكون عدد الجزيئات او المولات في البخار ثابتا ، ولما كانت درجة الحرارة ، وكذلك حجم البخار ثابتين في وعاء صلب مقفل مثبت الحرارة ، فان الضغط يكون ايضا ثابتا . ويمكن فهم ذلك ايضا بتحليل قانون الغاز المثالي الذي يخضع له العديد من الإبرة ، حيث $\frac{P}{C} = \frac{RT}{C}$ ، فاذا كانت T ، R ، C ثابتة فان الضغط P ايضا ثابت .

فلنتفحص الان الشرح اعلاه المتعلق بحقيقة ثبوت ضغط البخار الاتزاني عند ثبوت درجة الحرارة . فعلى المستوى العياني الملحوظ ، نحن لا نرى الجزيئات



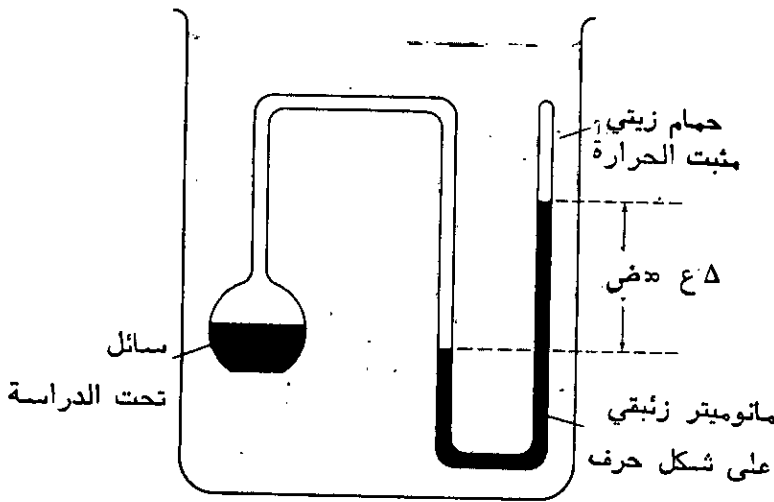
الشكل (٨ - ١) : هروب جزيء من السائل الى البخار باصطدامه بجزيء له طاقة عالية .

المنفصلة تهرب من سطح السائل وتعود اليه ، وانما نستطيع فقط ان نعين ان ضغط البخار فوق سطح السائل المثلث للحرارة يساوي مقدارا ثابتا او مستقرا *static* ، وكان من الممكن ان نقول ان السائل قد توقف عن التبخر وان السائل والبخار في حالة اتزان ساكن *static equilibrium* . ولكن حيث اننا نعتقد بأن السوائل والابخرة مكونة من جزيئات في حركة عشوائية متوالية ، كذا يتوجب علينا ان نبني صورة ديناميكية ميكروسكوبية . وفي هذه الحالة نختر الاتزان الديناميكي *dynamic equilibrium* ، حيث تحدث عمليتان جزيئيتان متعارضتان ، احدهما هروب من السائل والاخرى عودة اليه بنفس المعدل ، فيصل ضغط البخار فوق سطح السائل الى قيمة ثابتة . ويعتبر مفهوم الاتزان مفيدا جدا في شرح العديد من الظواهر الكيميائية وسنستعمله فيما بعد مرة اخرى .

MEASUREMENT OF VAPOR PRESSURE AND THE HEAT OF VAPORIZATION

٨ - ٢ قياس ضغط البخار وحرارة التبخر

توجد طرق عديدة لقياس ضغط البخار السائل . والشكل (٨ - ٢) يبين رسما تخطيطيا للجهاز المستخدم لقياس ضغط البخار بطريقة مباشرة . فيوضع السائل في وعاء زجاجي مقفل ومتصل بمانومتر زئبقي على الشكل U



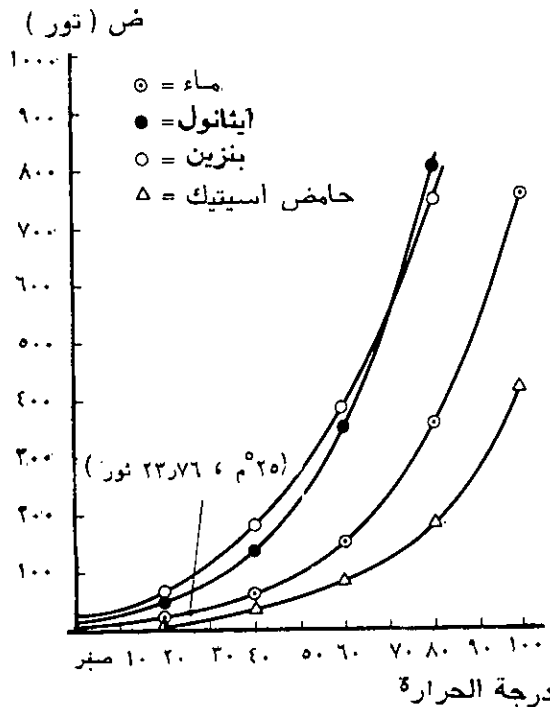
الشكل (٨ - ٢) : قياس ضغط بخار السائل

وتغمر المجموعة كلها في حمام مثبت الحرارة ، ويمكن التحكم في درجة حرارته ،
 ويعين ضغط بخار السائل ، عند درجة حرارة معينة ، بقياس الفرق بين ارتفاعات
 اعمدة الزئبق في الانبوبة U . وبين الجدول (٨ - ١) والجدول (٨ - ٣)
 نتائج قياسات من هذا النوع لبعض السوائل ، ومن هذه النتائج يتضح ان لدرجة
 الحرارة تأثيرا كبيرا على ضغط البخار السائل . وبشكل تقريبي ، فان ضغط
 البخار الاتزاني يتضاعف عند كل ارتفاع في درجة الحرارة قدره ١٠°م . وغالبا
 يمكن التعبير بدقة عن اعتماد ضغط البخار على درجة الحرارة بواسطة دالة
 لوغاريتمية :

$$\text{لو } P = \text{لو } P_1 - \frac{P}{s} \quad (٨ - ١)$$

$$\text{أو لو } P = \text{لو } P_1 - \frac{1}{s} \times \frac{P}{23.3} \quad (٨ - ٢)$$

حيث P ، ب ثوابت تعتمد قيمتها على طبيعة السائل . وكما سنرى فان
 للثابت ب علاقة بالحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من سائل . فاذا اعتبرنا أن



الشكل (٨ - ٣) : تأثير الحرارة على ضغط البخار الاتزاني .

لَوْض $\frac{1}{s}$ كمثغير تابع ومتغير مستقل ، على التوالي ، فسينتج بالمقارنة أن المعادلة (٨ - ٢) هي معادلة خط مستقيم :

$$\text{لَوْض} = \text{لَوْض}_1 - \frac{\text{ب}}{23.3} \times \frac{1}{s}$$

معادلة الخط المستقيم

ص = ب + م س

الجدول (٨ - ١) : ضغط البخار الاتزاني مقيسا بالتور (مم زئبق) لبعض

المسائل الشائعة .

درجة الحرارة °م

حرارة التخثر كالوري /مول	١٠٠	٨٠	٦٠	٤٠	٢٠	صفر	
٩٧٠٠	٧٦٠٠٠	٣٥٥٨١	١٤٩٣٨	٥٥٣٢٤	١٧٥٣٥	٤٥٧٩	ماء H ₂ O
٩٤٤٨	١٦٩٠	٨١٢٦	٣٥٢٧	١٣٥٣	٤٣٩	١٢٢	إيثانول C ₂ H ₅ OH
٧٣٦٠	—	٧٥٧٦	٣٩١٧	١٨٢٧	٧٤٧	(صلب)	بنزين C ₆ H ₆
٥٨١٠	٤١٧٨	٢٠٢٣	٨٨٩	٣٤٨	١١٧	(صلب)	حمض الخليك CH ₃ COOH

نبرسم علاقة بين لَوْض على المحور الصادي ، $\frac{1}{s}$ على المحور السيني ،
نحصل على خط مستقيم ميله = م = $\frac{\text{ب}}{23.3}$ ، وتقاطعه مع المحور

الصادي = لَوْض_١ . والشكل (٨ - ٤) يبين رسماً للعلاقة بين لَوْض ، $\frac{1}{s}$
للبنزين باستخدام النتائج من الجدول (٨ - ١) . والرسم عبسارة عن خط
مستقيم ميله = - ١٦٣٢ وتقاطعه (غير مبين على الرسم) يساوي ٧٥٥١ .
فبالتعويض بقيمة الثوابت لَوْض_١ ، $\frac{\text{ب}}{23.3}$ في المعادلة (٨ - ٢) نحصل على
معادلة خاصة بالبنزين :

$$\text{لَوْض}_1 = 7551 - \frac{1632}{s}$$

ونستطيع أن نستخدم هذه المعادلة لحساب ضغط البخار للبنزين السائل

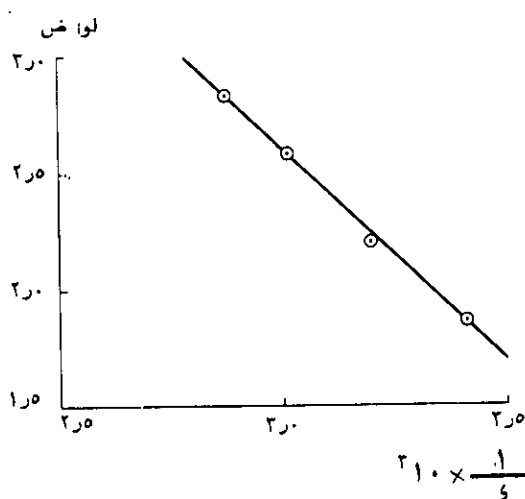
عند أي درجة حرارة بين صفر و 80°م . فالمعادلة صحيحة فقط في هذا المجال لأنها اشتقت من نتائج الجدول (٨ - ١) . الذي يغطي درجت الحرارة بين صفر و 80°م .

ويمكننا أن نبين باستخدام النظرية الديناميكية الحرارية أن للثابت ب علاقة بالحد الأدنى لكمية الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من سائل عند ضغط ثابت . فعندما يتبخر الماء عند الضغط الجوي ، فإن العملية تحدث عند ضغط ثابت . والواقع أن غليان أي سائل عند الضغط الجوي هو عملية تبخير عند ضغط ثابت ، وتعرف الحرارة المرتبطة بهذه العملية بحرارة التبخر . والعلاقة الرياضية التي تربط بين ب وحرارة التبخر هي :

$$b = \frac{L}{M}$$

حيث L تعني الحرارة عند ضغط ثابت وفي المعادلة (٨ - ٣) L تعني حرارة التبخر ، M ثابت الغاز الذي يجب أن تكون وحدته هنا هي طاقة مول كيلفن . ولما كانت الحرارة تقاس عادة بالكالوري ، فإن قيمة L التي سنستعملها في هذه المناقشة هي 1987 كالوري / مول . كيلفن .

وتسمى حرارة التبخر (L) أيضا بالتغير في المحتوى الحراري ويرمز لها بالرمز Δ مع والرمز مع يعني المحتوى الحراري ، Δ مع ترمز لحرارة التبخر أو المحتوى الحراري للتبخير وبذلك فإن المعادلة (٨ - ٣) يمكن أن تكتب:



الشكل (٨ - ٤) : رسم علاقة لو ز على المحور السيني و $\frac{1}{P}$ للبزين على المحور السيني

(٤ - ٨)

$$b = \frac{\Delta \text{ مح ت}}{\text{ت}}$$

يمكن كتابة المعادلة (٨ - ٢) :

(٥ - ٨)

$$\text{ل.و.ض} = \text{ل.و.} - \frac{1}{5} \times \frac{\Delta \text{ مح ت}}{22.3}$$

وتبين المعادلة (٥ - ٨) ان رسم العلاقة بين ل.و.ض ، $\frac{1}{5}$ سيؤدي الى خط مستقيم بميل يساوي $-\frac{\Delta \text{ مح ت}}{22.3}$

(٦ - ٨)

$$\text{الميل} = - \frac{\Delta \text{ مح ت}}{22.3}$$

وكما لا حظنا من قبل فان قيمة الميل تساوي - ١٦٣٢ وذلك من رسم الاعداد الخاصة بالبنزين في الشكل (٤ - ٨) . وبطبيق المعادلة (٥ - ٨) فاننا نحصل على قيمة المحتوى الحراري لتبخير البنزين ، وتساوي ٧٤٨٠ كالوري/مول :

$$- 1632 = \frac{\Delta \text{ مح ت}}{22.3}$$

$$= 1632 \times 22.3 = 1987 \times 22.3 = 7468 \text{ كالوري/مول}$$

ويمكن تعيين المحتوى الحراري للتبخير (مح ت) بقياس الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من البنزين بالتسخين المباشر الى درجة ٨٠°م ، فنحصل على نتيجة تساوي ٧٣٦٠ كالوري/مول . ويفسر الاختلاف بين النتيجتين بأنه في حالة هذا القياس المباشر لتعيين المحتوى الحراري للتبخير فان التجارب تجري عند درجة واحدة ، أما باستخدام نتائج ضغط البخار عند درجات حرارة مختلفة ، فان قيمة المحتوى الحراري للتبخير تمثل المتوسط على مدى درجات الحرارة التي قيس عندها ضغط البخار . والجدول (٨ - ١) في العمود الاخير يعطي قيم حرارة التبخير المعينة بالطريقة المباشرة .

المثال (٨ - ١) : احسب المحتوى الحراري لتبخير الكحول الايثيلي باستعمال قيم ضغط البخار الاتزانى عند درجة الصفر المئوي وعند ٨٠°م المبينة في الجدول (٨ - ١) .

الحل : هنا نحتاج فقط للمعادلة (٥ - ٨) لحل هذا المثال :

$$\text{ل.و.ض} = \text{ل.و.} - \frac{1}{5} \times \frac{\Delta \text{ مح ت}}{22.3}$$

اولا ، عند الصفر المئوي نعوض عن ض = ١٢ر٢ تور ودرجة الحرارة المطلقة = ٢٧٣ كيلفن .

$$(أ) \quad \text{لو } ١٢و٢ \text{ تور} = \text{لو } ١ - \frac{\Delta \text{م ح ت}}{٢٣٠.٣} \times \frac{١}{٢٧٣} \text{ كيلفن}$$

ثم نكتب معادلة اخرى عند درجة ٨٠ م حيث نعوض عن درجة الحرارة و = ٣٥٣ كيلفن والضغط ض = ٨١٢ر٦ تور .

$$(ب) \quad \text{لو } ٨١٢ر٦ \text{ تور} = \text{لو } ١ - \frac{\Delta \text{م ح ت}}{٢٣٥٣} \times \frac{١}{٣٥٣} \text{ كيلفن}$$

وبطرح (أ) من (ب) نحذف الثابت لو ١ ، ويتبقى مجهول واحد هو $\Delta \text{م ح ت}$ ،
المحتوى الحراري للتبخير (أو حرارة التبخير) :

$$\text{لو } ٨١٢ر٦ - \text{لو } ١٢ر٢ = - \left(\frac{١}{٣٥٣} \times \frac{\Delta \text{م ح ت}}{٢٣٥٣} - \left(\frac{١}{٢٧٣} - \frac{\Delta \text{م ح ت}}{٢٣٠.٣} \right) \right)$$

$$\text{لو } \frac{٨١٢ر٦}{١٢ر٢} = \frac{\Delta \text{م ح ت}}{٢٣٠.٣} - \left(\frac{١}{٣٥٣} - \frac{١}{٢٧٣} \right) \text{ كيلفن}$$

$$\text{وبالتعويض عن } \Delta \text{م ح ت} = ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول كيلفن ولو } \frac{٨١٢ر٦}{١٢ر٢} = \text{لو } ٦٦ر٦$$

$$= ١٨٢٣ ، نحصل على قيمة $\Delta \text{م ح ت}$:$$

$$\Delta \text{م ح ت} = \frac{١٨٢٣ \times ٢٣٠.٣ \times ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول كيلفن}}{\frac{١}{٢٧٣} - \frac{١}{٣٥٣}} = ١٠٠٠٠ \text{ كالوري / مول}$$

لاحظ أن القيمة المتوسطة $\Delta \text{م ح ت}$ المحسوبة هنا أعلى بقليل من القيمة في

الجدول (٨ - ١) ، فالأخيرة هي قيمة $\Delta \text{م ح ت}$ عند درجة غليان الإيثانول .

المثال (٨ - ٢) : باستخدام المحتوى الحراري لتبخير الماء والمعطى في الجدول

(٨ - ١) ودرجة الغليان المعتادة ، احسب ضغط البخار الاتزاني للماء

عند درجة ٩٠ م .

الحل : نحتاج مرة أخرى لتطبيق المعادلة (٨ - ٥) . أولاً نعوض عن

$$\Delta \text{ مح } = ٩٧٠٠ \text{ كالوري / مول}$$

$$\text{لو ض} = \text{لو} - \frac{\Delta \text{ مح ت}}{٢٣٠.٣} \times \frac{١}{٥}$$

$$= \text{لو} - \frac{٩٧٠٠ \text{ كالوري / مول}}{٢٣٠.٣ \times ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول كيلفن}} \times \frac{١}{٥}$$

ثم نعوض في المعادلة بدرجة الغليان المعتادة ، اي نعوض عن ٣٧٣ كيلفن

$$\text{عند ض} = ٧٦٠ \text{ تور} :$$

$$\text{لو} = ٧٦٠ - \frac{٩٧٠٠ \text{ كالوري / مول}}{٢٣٠.٣ \times ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول - كيلفن}} \times \frac{١}{٣٧٣ \text{ كيلفن}}$$

ولما كان المجهول الوحيد في المعادلة الأخيرة هو لو ، فبحل هذه المعادلة نحصل

$$\text{على قيمة لو} = ٨٥٦٤ .$$

بالتعويض عن لو و $\Delta \text{ مح ت}$ في المعادلة (٨ - ٥) نحصل على دالة

نستطيع ان نعين منها ض عند أية قيمة لدرجة الحرارة ٥ والعكس صحيح ،

$$\text{لو ض (تور)} = ٨٥٦٤ - \frac{٢١٢٠}{٥}$$

$$\text{حيث } \frac{\Delta \text{ مح ت}}{٢٣٠.٣} = ٢٢٢٠$$

يمكننا الان ان نعين ضغط البخار عند درجة ٩٠° م بالتعويض عن $٣٦٣ =$

كيلفن وايجاد ض :

$$\text{لو ض} = ٨٥٦٤ - \frac{٢١٢٠}{٣٦٣} = ٢٧٢٤$$

$$\text{ض} = ١٠ \times ١٠^{٢٧٢٤} = ١٠ \times ٥٣٠ = ٥٣٠ \text{ تور}$$

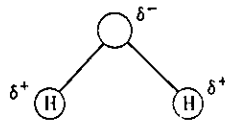
والنتيجة التي نحصل عليها بالقياس العملي لضغط بخار الماء عند درجة ٩٠° م

هي ٥٢٦ تور .

٨ - الدلالات الجزيئية لضغط البخار الاتزاني وحرارة التبخر :

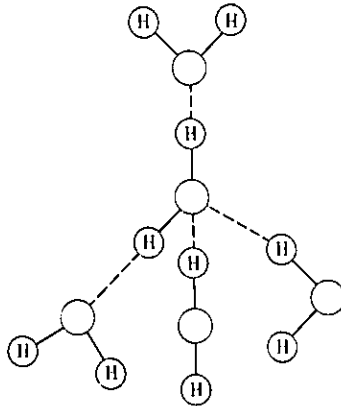
MOLECULAR IMPLICATIONS OF EQUILIBRIUM VAPOR PRESSURE AND THE HEAT OF VAPORIZATION

ان يكون متوسط المسافة التي تفصل بين جزيئات المادة في الحالة السائلة من ٢ الى ٣ Å، أما في الحالة البخارية فتتضاعف هذه المسافة الى ١٠ أو ١٠٠ ضعف، فالتقوى بين جزيئات البخار مهملة ، وعند هروب جزيء من الحالة السائلة الى الحالة البخارية ، غانه في الواقع يهرب من قوى التجاذب الموجودة بين جزيئات السائل . وضغط البخار الاتزاني هو مقياس مباشر لعدد الجزيئات التي هربت من السائل الى البخار الموجود في الحيز المغلق فوقه . فعندما تكون القوى بين الجزيئات مرتفعة ، كما في حالة الجزيئات القطبية والجزيئات التي بها رابطة هيدروجينية ، يكون ضغط البخار الاتزاني منخفضا . فبمقارنة الماء



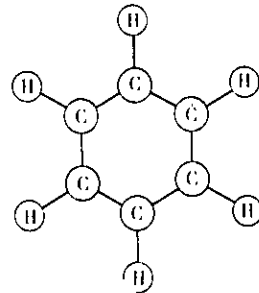
(أ) جزيء الماء الثلاثي

القطبية .



(ب) الرابطة

الهيدروجينية في تركيب الماء .



(ج) البنزين جزيء

متماثل، وهو جزيء غير قطبي .

الشكل (٨ - ٥) : ضغط البخار يتأثر بالقوى الابين جزيئية ، أي القوى

التي بين الجزيئات .

القطبي الجزيء بالبنزين غير القطبي ، في الجدول (٨ - ١) ، نجد أن ضغط بخار الماء اقل في جميع درجات الحرارة . ويفسر ذلك بأن جزيئات الماء ثلاثية الاقطاب ، ومشاركة في رابطة هيدروجينية (الشكل ٨ - ١٥ و ب) . ونتيجة لذلك فان القوى بين جزيئات الماء السائل تكون مرتفعة بشكل غير عادي ، مما يجعل الرغبة في هروبها ، مقبسة بضغط البخار الاتزاني ، منخفضة تماما . اما جزيئات البنزين فهي غير قطبية كهربائيا وليس بينها رابطة هيدروجينية ، وبذلك فان الرغبة في هروبها ، مقبسة بضغط البخار الاتزاني ، مرتفعة اذا قورنت بالماء عند نفس درجة الحرارة .

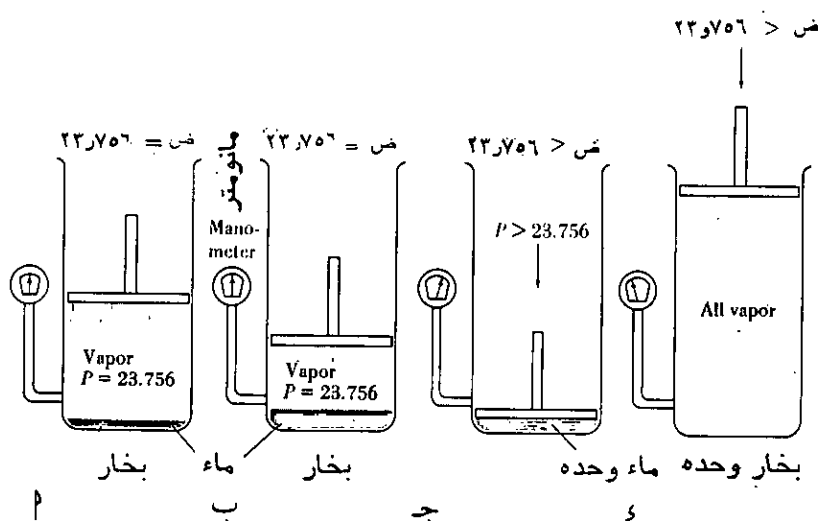
ويعرف المحتوى الحراري للتبخير (او حرارة التبخير) ، بأنه الطاقة أو الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من السائل عند ضغط ثابت « . وعلى المستوى الجزيئي نعتبرها الطاقة اللازمة لزيادة متوسط المسافة الفاصلة بين الجزيئات من ٢ أو ٣ Å الى ٣٠ Å أو أكثر . فعندما تكون القوى العاملة فيما بين الجزيئات كبيرة فان الطاقة اللازمة لزيادة متوسط المسافة الفاصلة بين الجزيئات تكون كبيرة . لذلك تكون حرارة التبخير للسوائل القطبية أو التي بين جزيئاتها رابطة هيدروجينية مرتفعة بشكل غير عادي . فحرارة التبخير للماء تساوي ٩٧٠٠ كالوري / مول ، بينما للبنزين (بالرغم من انه يتكون من جزيئات اقل) فهي تساوي فقط ٧٣٦٠ كالوري / مول .

٨ - ٥ الرسوم البيانية لمظاهر حالات المادة PHASE DIAGRAMS

ان الرسم البياني الذي يبين العلاقة بين ضغط البخار الاتزاني ودرجة الحرارة هو في الواقع رسم يبين الظروف التي يمكن ان يوجد فيها السائل وبخاره معا ، في حالة اتزان . فمثلا ، يمكن للماء وبخاره ان يوجد معا عند درجة حرارة ٢٥ م° اذا كان ضغط البخار يساوي ٢٣٧٦ تور ، وعند ٤٠ م° اذا كان الضغط يساوي ٥٥٣٢ تور ، او عند ١٠٠ م° اذا كان الضغط يساوي ٧٦٠ تور . وجميع الازواج المذكورة لقيم الضغط ودرجة الحرارة هي نقاط على منحنى للماء في الشكل (٨ - ٣) . فكل نقطة على المنحنيات في هذا الشكل تمثل ظروفا لدرجة الحرارة والضغط يمكن عنده للسائل وبخاره ان يوجد معا .

وعندما يكون السائل وبخاره في حالة اتزان عند درجة حرارة مثبتة ، فان

ضغط البخار أيضا يبقى ثابتا . ولا يمكن لضغط مثل هذا النظام (السائل وبخاره) أن يتغير إلا إذا اختلفت السائل او بخاره تماما . فالشكل (٦ - ٨) يبين انه عندما يكون الماء وبخاره في حالة اتزان في وعاء مغلق عند درجة 25°C ، فان ضغط البخار يساوي 23.76 تور . وإذا انقصنا حجم النظام قليلا مع تثبيت درجة الحرارة عند 25°C ، فان ضغط البخار يبقى ثابتا عند 23.76 تور . فقد تسبب نقص الحجم في تكثيف بعض البخار ، أما ضغط البخار فلم يتغير (الشكل ٨ - ١٦ و ب) . فإذا استطعنا أن نبقى ضغطا خارجيا ثابتا أعلى من 23.76 تور ، مع ضبط درجة الحرارة عند 25°C ، فان كل البخار سينكثف ويبقى السائل وحده . أما إذا خفضنا الضغط الخارجي الى اقل من 23.76 تور فسيتبخر جميع السائل ويبقى البخار وحده (الشكل ٨ - ٦ ، د) . أي أن الماء وبخاره يمكن أن يوجد سويا عند درجة 25°C فقط اذا كان الضغط 23.76 تور . وهكذا ، فلكل درجة حرارة توجد قيمة وحيدة لضغط البخار المتعادل ، والعكس صحيح . كذلك ، لكل قيمة لضغط البخار المتعادل ، توجد قيمة وحيدة لدرجة الحرارة . فإذا ثبتت درجة الحرارة فان ضغط البخار لا يمكن أن يتغير . فالمنحنى و ١ في الشكل (٨ - ٧) يمثل الظروف التي يمكن أن يوجد عندها الماء وبخاره سويا في اتزان ثابت . ويسمى هذا المنحنى نقطة الغليان لانه يمثل



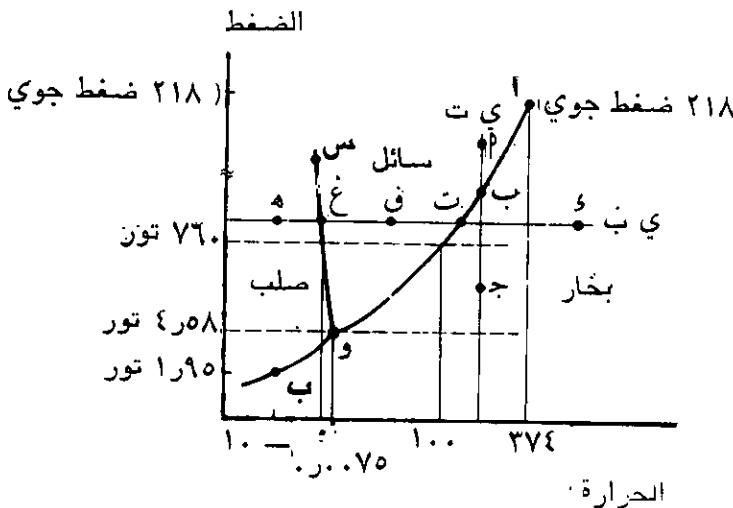
الشكل (٦ - ٨) : تأثير الضغط على حالة H_2O في درجة 25°C .

درجات غليان الماء عند ضغوط معينة . فالماء يغلي في درجة ١٠٠ م° اذا كان الضغط مساويا ٧٦٠ تور . وتعرف درجة الغليان هذه عند ٧٦٠ تور بدرجة الغليان « المعتادة » . ودرجة الغليان عند ٢٣٧٦ تور تساوي ٢٥ م° .

وللمواد الصلبة ضغط بخار ايضا ، الا انه في معظم الحالات منخفض لدرجة ان تبخر هذه المواد يكون امرا غير ملحوظ ، ولكن القليل من المواد الصلبة الشائعة يتبخر بسرعة كبيرة . ويعرف تبخر المادة الصلبة بالتسامي (*sublimation*) .

فالثلج والجليد يختفيان من الارض نتيجة تساميها في الايام التي تصل فيها درجة الحرارة الى ما دون درجة التجمد . وكذلك المركب العضوي بارادايكلورو بنزين *Paradichlorobenzene* يتسامى بمعدل ملموس عند درجة حرارة الغرفة ، لذلك فكرات العثة (المعروفة بكرات النفثالين) المصنوعة من هذا المركب تتضاءل الى ان تختفي . والثلج الجاف المصنوع من ثاني اكسيد الكربون مثال لمادة تتعرض للتسامي السريع حيث ان كتلة من الثلج الجاف تزن خمسين رطلا تتبخر في حوالي ثماني ساعات في غرفة مفتوحة .

ويكون الشكل الصلب لمادة ما في حالة اتزان مع بخاره في وعاء مختوم ، اذا كانت درجة الحرارة ثابتة ، تماما كما في السوائل . ونستطيع ان نحصل على مجموعة لازواج من قيم درجات الحرارة وضغط البخار يمكن للثلج وبخار الماء ان يوجد عندها سويا في حالة اتزان ثابت . ويعتمد ضغط البخار لمادة صلبة على



الشكل (٨ - ٧) : الرسم البياني لحالة H_2O .

درجة الحرارة كما في حالة السوائل . ويمكن استعمال المعادلة (٨ - ٥) لتحليل هذه الأرقام كما يمكن حساب المحتوى الحراري أو حرارة التسامي المشابهة للمحتوى الحراري للتبخير .

لقد ناقشنا حالات الاتزان بين بخار وسائل وبين بخار وصلب . كذلك . فانه يمكن للوسائل والصلب ان يوجد في حالة اتزان في غياب البخار . فالمنحنى و س في الشكل (٨ - ٧) يمثل قيم درجات الحرارة والضغط التي يمكن عندها الابقاء على الاتزان بين الصلب والوسائل . وتعرف عملية تحول الصلب إلى سائل بعملية « الانصهار » *fusion or melting* ، لذلك فان كل نقطة على المنحنى و س تمثل نقطة انصهار .

ولا تتأثر درجة الانصهار تأثرا واضحا بالتغير في الضغط كما هو مبين من ان الخط و س رأسي تقريبا . فدرجة انصهار الماء هي ٠.٧٥° م تحت ضغط بخاره المساوي ٥٨° تور . وعندما ينصهر الثلج في الضغط الجوي المعتاد ، ٧٦٠ تور ، فان درجة الانصهار تساوي صفرا مئويا ، أي ان مقدار التغير في درجة الانصهار يساوي ٠.٧٥° م فقط . بينما اذا قارنا هذا التغير بتأثير نفس الزيادة في الضغط من ٥٨° تور الى ٧٦٠ تور على درجة الغليان نجد انها ترتفع من صفر مئوي الى ١٠٠° م ، أي ان الزيادة هنا تساوي ١٠٠° م (انظر الخط و أ في الشكل (٨ - ٧) .

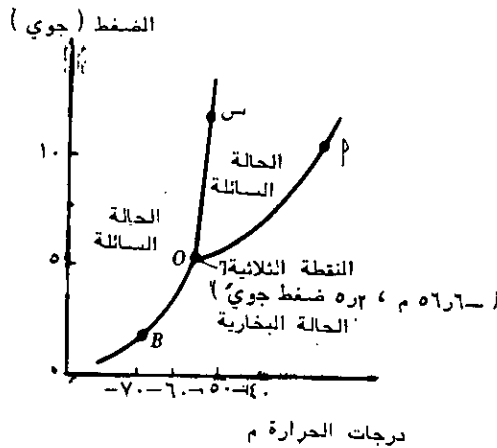
وتمثل النقطة و في الشكل (٨ - ٧) الظروف التي يمكن أن يوجد فيها الصلب والوسائل والبخار سويا ، وتسمى بالنقطة الثلاثية (*triple point*) . ففي حالة الماء تكون النقطة الثلاثية عند درجة ٠.٧٥° م وضغط ٥٨° تور . أي ان للاشكال السائلة والصلبة للماء ضغط بخارية متساوية عند درجة ٠.٧٥° م . اما عند درجات الحرارة الأخرى فتكون الضغوط البخارية للصلب والوسائل غير متساوية .

والشكل (٨ - ٧) هو رسم بياني لاطوار الماء . ومثل هذا الرسم ملخص مريح لنتائج دراسة تأثير تغيرات الحرارة والضغط على حالة تجمع مادة معينة . والخطوط و أ ، و ب ، و س تمثل الظروف التي تحدث عندها عمليات التبخر ، والتسامي ، والانصهار على التوالي . ومن وجهة نظر أخرى ، فان هذه الخطوط تمثل ظروف الاتزان بين اثنين من الاطوار الثلاثة المحتملة . فالخط و أ يمثل درجات الحرارة والضغوط التي عندها يوجد البخار والوسائل سويا ، والخطان و أ ،

و س يمثلان الظروف التي عندها يوجد البخار والصلب ، والسائل والصلب على التوالي سويا . والاجزاء البعيدة عن الخطوط تمثل الظروف التي يوجد عندها مظهر واحد فقط . ففي الجزء المرموز له بالرمز (خ) يمكن أن توجد الحالة البخارية فقط ، أما الجزء المرموز له بالرمز (ض) فتوجد الحالة الصلبة فقط ، وعند (س) توجد الحالة السائلة فقط .

ويعرف الخط (ي ت) بخط ثبوت درجة الحرارة *isotherm* لان كل نقطة عليه لها نفس قيمة درجة الحرارة . وبتتبع هذا الخط من أعلى الى اسفل يمكننا أن نبحث تأثير خفض ضغط بخار الماء مع تثبيت درجة الحرارة . فالنقطة μ على الخط ي ت تمثل ظرفا يمكن أن يوجد فيه الماء على شكل سائل فقط . وبتخفيض الضغط عبر ي ب نصل الى النقطة ت حيث يبدأ البخار في التكون لان النقطة ت تقع على منحنى نقطة الغليان و μ ، ولا يحدث أي تغير آخر في الضغط طالما أن كلا الشكلين (السائل والبخار) يوجدان سويا . وعندما يتبخر السائل تماما ، فان الضغط ينخفض الى قيمة اقل من ت ، مثلا الى النقطة د على الخط ي ت .

أما الخط (ي ب) فيعرف بخط ثبوت الضغط *isobar* لان كل نقطة عليه تمثل نفس الضغط . فعند النقطة د يمكن للبخار فقط أن يوجد . واذا بدأ تبريد البخار عبر الخط ي ب يبدأ السائل في التكون عند الوصول الى درجة الحرارة



الشكل (٨ - ٨) : الرسم البياني لحالة CO_2

المبينة بالنقطة ز. وطالما أن السائل والبخار يوجدان سويا في آن واحد فلا يحدث تغير في درجة الحرارة حتى يازالة الحرارة . وعندما يتحول كل البخار الى سائل تهبط درجة الحرارة مرة ثانية الى درجة اقل على الخطى ب ولتكن ف مثلا حيث يمكن للسائل وحده أن يوجد . وسيؤدي استمرار التبريد الى تكون الثلج عند الوصول الى درجة الحرارة المبينة بالنقطة ح ، ومرة ثانية تنبى درجة الحرارة ثابتة حتى يتحول كل السائل الى ثلج ، عندئذ يمكن أن يبرد الثلج الى درجة حرارة اقل من غ ، ولتكن ه مثلا .

ويجب أن يكون واضحا انه في حالة وجود مظهرين لمادة ما معا ، فان معرفة درجة الحرارة تثبت الضغط والعكس صحيح . فمثلا ، يمكن للماء وبخاره أن يوجد معا عند درجة ٢٠ م° ، والضغط عند هذه الدرجة ، مقروءا من الرسم البياني للمظاهر ، يساوي ١٧٥ تور ، او اذا وجد الصلب والبخار معا عند ضغط يساوي ٢ تور ، فان درجة الحرارة ، مقروءة من الرسم البياني للاطوار تساوي ٥ م° . واذا وجد ثلاثة مظاهر معا تثبت درجة الحرارة والضغط ، درجة الحرارة = ٠.٧٥ م° ، والضغط = ٥٨ تور . اما اذا وجد مظهر واحد فان كلا من الضغط ودرجة الحرارة متغيران مستقلان .

والظروف اللازمة لتكوين الثلج هي نفس ظروف الاتزان بين بخار الماء والجليد كما هي مبينة بالمنحنى و ب . لذلك ، يجب أن تكون درجة الحرارة اقل من ٠.٧٥ م° وضغط البخار اقل من ٥٨ تور حتى يتكون الثلج . فاذا برد بخار الماء في الجو بينما بقي الضغط اعلى من ٥٨ تور تكونت قطرات من المطر ومع استمرار تبريدها يتكون البرد (وليس الثلج) .

والمنحنى و س هو منحنى الاتزان بين الماء السائل والصلب أو منحنى نقطة الانصهار وله ميل سالب . وهذا يعني انه بزيادة الضغط تنخفض درجة الحرارة التي يمكن أن يوجد عندها المظهران (السائل والصلب) في حالة اتزان أي أن درجة الانصهار تقل بارتفاع الضغط ، وهذا سلوك غير معتاد تماما . فبالنسبة لجميع المواد الاخرى تقريبا تزداد درجة الانصهار بارتفاع الضغط . وهذا يتضح من الرسم البياني للمظاهر لثاني اكسيد الكربون (الشكل ٨-٧) حيث منحنى نقطة الانصهار موجب الميل ، بمعنى أن درجة الانصهار تزداد بارتفاع الضغط . كما يلاحظ أن ثاني اكسيد الكربون السائل غير ثابت عند ضغط اقل من ٢٠ م° جوي ، ولذلك لا يمكن لثاني اكسيد الكربون الصلب أن ينصهر

تحت الضغط الجوي ولكنه يتسامى .

CRITICAL CONDITIONS

٨ - ٦ الظروف الحرجة :

يمكن الحصول على مظهر الحالة السائلة لمادة ما ، في الغالب ، بضغط مظهر الحالة الغازية لهذه المادة . وكما يتبين من الرسم البياني لمظاهر الحالات، فإنه عند ضغط بخار الماء في درجة حرارة الغرفة حتى تصل قيمة الضغط الى ٢٥ تورنتريابمانيه يتحول الى سائل اي أن البخار يتكثف . كذلك، يمكن تكثيف غازات وأبخرة أخرى في درجات الحرارة العادية مثل النشادر NH_3 وثنائي أكسيد الكربون CO_2 ، وثنائي أكسيد الكبريت SO_2 . الا أن معظم الغازات المكونة للهواء الجوي لا يمكن تكثيفها بمجرد ضغطها وانما يجب تخفيض درجة حرارتها لكي تتكثف . فمثلا ، لا يمكن تكثيف غاز الاكسجين عند درجة حرارة أعلى من $-183^{\circ}C$ والنتروجين عند درجة أعلى من $-147^{\circ}C$. وتسمى هذه الدرجات بدرجات الحرارة الحرجة *critical temperatures* لهذه الغازات . وتعرف درجة الحرارة الحرجة ، بصورة مبسطة للغاية ، بأنها الدرجة التي يستحيل تكثيف أو اسالة غاز عند درجة أعلى منها . وهي ايضا الدرجة التي لا يمكننا التمييز بين سائل وبخار عند درجة أعلى منها ، فعند تعدي الدرجة الحرجة لمادة ومهما كان الضغط المبذول عليها ، لا يتكون سطح يفصل بين سائل وبخار وانما يمكن ملاحظة مظهر مائع واحد للمادة وهو اما شبيه بسائل أو شبيه ببخار . فعند الضغوط المرتفعة ، عندما تكون كثافة المائع مرتفعة فإنه يشبه سائلا ، وعند الضغوط المنخفضة يمكن التنبؤ بسلوك المائع من قوانين الغازات . لذلك ، فزيادة الضغط على غاز عند درجة أعلى من الدرجة الحرجة تمكننا من نقله الى وضع شبيه بسائل ولكن دون ملاحظة أي تكثف ، ودون تكون أي سطح يفصل بين السائل وبخاره الذي تكون منه .

فثنائي أكسيد الكربون CO_2 درجة الحرارة الحرجة له تساوي $31^{\circ}C$ ، أي أنها تقع بين درجة حرارة الغرفة ($20 - 25^{\circ}C$) ودرجة حرارة الجسم ($37^{\circ}C$) . فإذا فحصنا أنبوبة زجاجية شعيرية مختومة وبدخلها ثنائي أكسيد الكربون السائل نلاحظ أنه في درجة حرارة الغرفة يوجد سطح هلالى (الشكل) فاصل واضح . وعند تسخين الانبوبة بمجرد اللمس يختفي هذا السطح فجأة . وإذا بردت الانبوبة الى اقل من $31^{\circ}C$ يعود هذا السطح الهلالى للظهور فجأة بنفس السرعة التي اختفى بها .

والضغط الحرج *critical pressure* هو « الحد الأدنى للضغط اللازم

لإسالة غاز تكوين سطح فاصل عند الدرجة الحرجة » . ويعرف حجم مول واحد لمادة عند درجتها وضغطها الحرجين بالحجم الحرج *critical volume* . ويشار الى الضغط الحرج والحجم الحرج والدرجة الحرجة جميعا بالثوابت الحرجة *critical constants* . وبين الجدول (٨ - ٢) ان درجات الحرارة الحرجة للمواد ترتبط بوضوح بالقوى بين الجزيئات . فاذا كانت هذه القوى ضعيفة كما في الهيليوم ، تكون الدرجة الحرجة منخفضة . وهذا يعكس الحقيقة القائلة انه يجب أن تنخفض الطاقة الحركية انخفاضا هائلا قبل أن تستطيع القوى الضعيفة بين الجزيئات أن تؤدي الى تكوين الحالة السائلة . أما الدرجة الحرجة للماء فهي مرتفعة جدا لمركب يمثل هذا الوزن الجزيئي المنخفض ، ولكنها تتفق مع الصورة المعروفة عن جزيء الماء وهي التي تتضمن قوى تجاذب بين الجزيئات ثنائية الاقطاب ورابطة هيدروجينية .

الجدول (٨ - ٢) : الثوابت الحرجة

المادة	الدرجة الحرجة °ج ، كيلفن	الضغط الحرج ض ج ، جوي	الحجم الحرج ح ج ، مل
He	٥ر٢	٢ر٢٦	٦٠
H ₂	٣٣ر٢	١٢ر٨	٦٨
CO ₂	٣٠٤ر٢	٧٣ر٠	٩٥
NH ₃	٤٠٦ر٠	١١٢ر٣	٧٢
C ₆ H ₆	٥٦١ر١	٤٧ر٩	٢٥٦
H ₂ O	٦٤٧ر٣	٢١٧ر٧	٥٧

٨ - ٧ التوتر السطحي : SURFACE TENSION

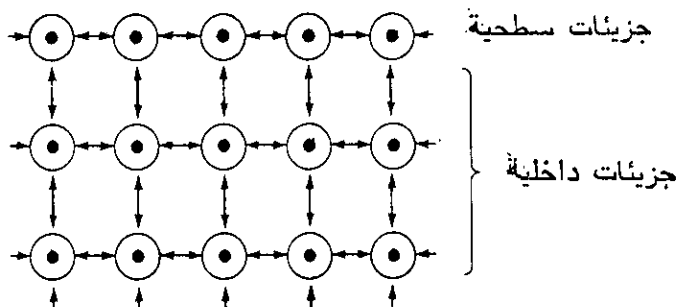
تقاوم جميع السوائل تمدد سطوحها . فالتقطرة الصغيرة من سائل تميل الى التشكل بالشكل الكروي لان نسبة مساحة السطح الى الحجم في الكرة أقل منها في أي شكل هندسي آخر . (مساحة سطح مكعب حجمه ١ سم

تساوي ٦ سم بينها مساحة سطح كرة لها نفس الحجم تساوي ٤٥٦ سم (سم) .
وفي بعض الحالات تكون مقاومة التمدد كبيرة لدرجة أن أشياء كثيفة لا تستطيع اختراق السائل ولكنها تطفو على سطحه . فمن الممكن أن تطفو ابرة صلب نظيفة أو شائسة معدنية على سطح الماء النقي اذا وضعت بعناية على السطح .

ونحن نعتقد أن مقاومة سطح السائل للتمدد ناتجة عن أن الجزيئات عند السطح ، بخلاف الجزيئات في داخل السائل ، تتعرض لقوى غير متماثلة بين الجزيئات (الشكل ٨ - ٩) . وكنتيجة لذلك ، فان جزيئات السطح تنجذب الى اسفل تجاه معظم السائل مما يؤدي الى شد في جزيئات السطح . وتعرف هذه الظاهرة بالتوتر السطحي .

الجدول (٨ - ٣) : التوتر السطحي عند درجة ٢٠ ° م

المادة	طبيعتها	التوتر السطحي داين / سم
الماء	قطبية جدا	٧٢٫٧٥
حمض الخليك	قطبية	٢٧٫٦
الاسيتون	قليلة القطبية	٢٣٫٧
الهكسان	غير قطبية	١٨٫٤
الاثير الايثيلي	قليلة القطبية	١٧٫٠



الشكل (٨ - ٩) : الجزيئات السطحية تنشر بمحصلة قوى الى اسفل ،
والجزيئات الداخلية تؤثر عليها قوى متعادلة .

والتوتر السطحي مقياس جيد للقوى بين الجزيئات ، وهي تكون عاملة في السوائل ، فالجدول (٨ - ٣) يبين قيم التوتر السطحي لبعض السوائل الشائعة ، وفيه نلاحظ أن السوائل القطبية ، حيث القوى بين الجزيئات كبيرة ، لها توتر سطحي أكبر منه في حالة السوائل غير القطبية . ويعرف التوتر السطحي بأنه « القوة المؤثرة على مدى ١ سم طولاً في مستوى الأسطح الذي يقاوم التمدد » ، ويعبر عنه عادة بالداين / سم ويرمز إليه بالرمز .

وتفسر قوة التنظيف الخاصة بالصابون والمنظفات الأخرى جزئياً بأن هذه المنظفات تؤدي إلى تغيرات كبيرة في سطح الماء السائل . فالمواد الدهنية غير القطبية التي لا يمكنها اختراق سطح الماء النقي يمكن أن تتخلل سطح محلول الصابون وتذوب فيه . أي أن توتر سطح السائل ينخفض بإضافة الصابون أو المنظف فتذوب القاذورات . فالتوتر السطحي لمحلول الصابون هو حوالي ٣٥ داين / سم ، أما التوتر السطحي لمحلول منظف حديث متساوي ٢٥ داين / سم ، بينما تساوي حوالي ٧٣ داين / سم للماء النقي .

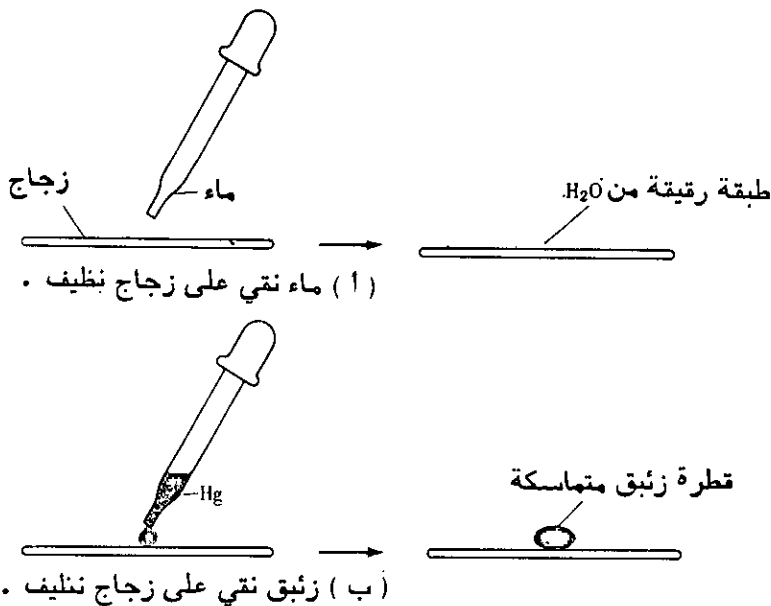
٨ - ٣ الخاصية الشعرية : CAPILLARY ACTION

أن التوتر السطحي لسائل هو المسبب للخاصية الشعرية أو الارتفاع أو الانخفاض التلقائي للسوائل في الأنابيب ذات الأقطار الصغيرة ، مثل الأوعية الدموية وسيقان النباتات . فعندما تنمر أنبوبة زجاجية في كأس ماء فإن مستوى السائل داخل الأنبوبة يكون أعلى منه خارجها . وفي الحقيقة أن هذا التأثير ملحوظ تماماً ، فقط في حالة الأنابيب الشعرية أو الأنابيب ذات الأقطار الصغيرة . لذا تسمى هذه الظاهرة بالخاصية الشعرية . فالماء يرتفع في الأنابيب الشعرية الزجاجية وينخفض في الأنابيب الفضية . كذلك فإن الزئبق السائل ينخفض في أنبوبة زجاجية . وهذه الملاحظات تبين أن الخاصية الشعرية تعتمد على طبيعة التركيب الكيميائي للسائل وللأنبوبة الشعرية . ويمكننا أن نفسر ارتفاع وانخفاض السطح الفاصل داخل الأنبوبة الشعرية على أساس التوتر السطحي للسائل والتفاعل بين جزيئات السائل والذرات والأيونات المكونة لسطح الأنبوبة .

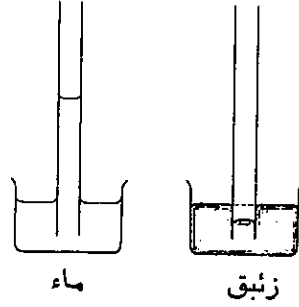
ويرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية الزجاجية لأن جزيئاته تنجذب بقوة بواسطة السطح الزجاجي ، وهذا التجاذب أقوى من التجاذب بين جزيئات الماء نفسها . وبذلك نستطيع أن نقول « الماء يبذل السطوح الزجاجية النظيفة » .

فعندما توضح قطرة من الماء النقي على سطح زجاجي نظيف فانها تنتشر وتكون طبقة رقيقة ، أما اذا وضعت قطرة ماء على سطح من الشمع فانها تميل الى أن « تتحذب » لان الماء لا يبيلل الشمع . والزئبق لا يبيلل الزجاج لذلك تتكون قطرات صغيرة متماسكة على مثل هذا السطح (الشكل ٨ - ١٠) . كذلك فان السطح الفاصل للزئبق في الانابيب الزجاجية يكون محدبا لانه لا يبيلل الزجاج . أما السطح الفاصل للماء في الانابيب الشعرية الزجاجية فيكون مقعرا لان الماء يبيلل الزجاج الشكل (٨ - ١١) .

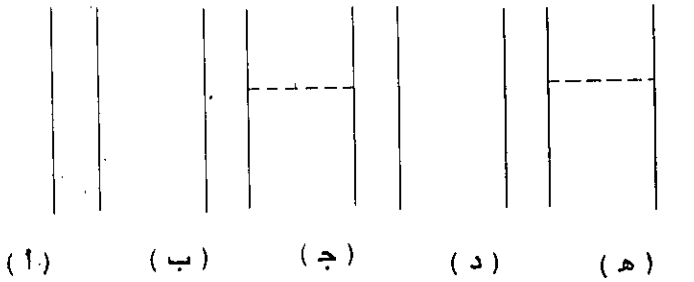
ويمكننا الان أن نبحث كيف أن اجتماع التوتر السطحي وتبلييل السطح يسببان الارتفاع في الانبوبة الشعرية . ففي الشكل (٨ - ١٢ أ) نتصور أن الانبوبة الشعرية قد وضعت في الماء وانه في اللحظة الاولى يكون مستوى الماء في الانبوبة مسطحا تماما . الا انه يحدث تبلييل السطح ويسبب تسلق السائل على جدران الانبوبة (الشكل ٨ - ١٢ ب) . ويؤدي ذلك الى تمدد سطحي . الا أن التوتر السطحي المؤثر على طول المحيط يسبب ارتفاع السائل في محاولة لتقليل مساحة السطح . وهكذا يميل التوتر السطحي لتسوية السطح (الشكل ٨ - ١٢ ج) . ومرة ثانية يبيلل الماء الجدران ويتسلق ، ولكن التوتر السطحي،



الشكل (٨ - ١٠)



الشكل (٨ - ١١) : السطح الهلالي الشكل في الانابيب الزجاجية الدقيقة .



الشكل (٨ - ١٢) : الارتفاع في الانبوبة الشعرية بسببه محصلة تأثير التوتر السطحي وتبطل السطح .

من خلال مقاومته لتمدد السطح ، يسبب ارتفاع السائل مرة أخرى (الشكل ٨ - ١٢ د و هـ) . فالارتفاع في الانبوبة الشعرية يعود اذا للتبليل والتوتر السطحي . وهكذا تستمر هذه العملية حتى تتساوى قوة الجاذبية الأرضية المؤثرة على السائل الى أسفل مع القوة التي تسبب ارتفاع السائل .

ويلاحظ أننا شرحنا حركية الارتفاع في الانابيب الشعرية كعملية تحدث على خطوات تسهيلا وتوضيحا . ولكن الواقع أن تأثير التبليل والتوتر السطحي يحدثان آنيا ، وأن السائل يرتفع بسلاسة في الانبوبة الشعرية .

ويمكن شرح انخفاض سطح السائل في الانابيب الشعرية بطريقة مماثلة .

تكون كثافة الحالة الصلبة والحالة السائلة لمادة ما مرتفعة ومتساوية تقريبا ، بينما كثافة البخار (تحت نفس الظروف تقريبا) منخفضة جدا . ويتضح ذلك من الجدول (٨ — ٤) حيث نرى فيها لكثافة كل من الحالة الصلبة والسائلة والغازية لثلاث مواد شائعة عند النقاط الثلاثية لهذه المواد . ويعرف « الحجم النوعي » لمادة ما « بأنه حجم جرام واحد من هذه المادة » ويساوي مقلسوب الكثافة . ويبين الحجم النوعي بشكل واضح أن الحجم الذي يشغله بخار أكثر بكثير من الحجم الذي تشغله كتلة مساوية من السائل أو الصلب . فعند النقطة الثلاثية للماء يشغل جرام واحد من البخار حجما يساوي تقريبا ٢٠٦٠٠ ضعف الحجم الذي يشغله جرام واحد من الصلب أو السائل . فمتوسط المسافة الفاصلة بين اقرب جزيئات بخار الماء يساوي تقريبا أكثر من ستين ضعفا للمسافة الفاصلة بين أي من المظهرين الآخرين (السائل والصلب) .

ويكون انصهار الصلب الى سائل مصحوبا بزيادة في الحجم تساوي ١٠٪ تقريبا وهذا يعني أن متوسط المسافة الفاصلة بين الجسيمات يزيد بمعدل ٢ — ٣٪ . الا أن هذه الزيادة صغيرة جدا إذا قورنت بالزيادة في متوسط المسافة بين الجسيمات ، أعني التي تحدث عند تحول سائل أو صلب الى بخار تحت الظروف الجوية المعتادة .

ان المقارنة بين قيم الكثافة في الحالات الثلاث تعطينا صورة جزيئية تبين أن متوسط المسافة الفاصلة بين الجسيمات يزداد بانتقال المادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة الى الحالة الغازية . وهذا يتضح من الجدول (٨ — ٤) ، فيما عدا الماء الذي يعتبر شاذا . وهكذا فالصورة الميكروسكوبية تضع السائل في موقع متوسط . فمن حيث الكثافة ، والحجم النوعي ، ومتوسط المسافة بين اقرب الجزيئات فان السائل يبدو مشابها أكثر للصلب منه للغاز .

الجدول (٨ - ٤) : كثافة الحالات المختلفة للماء وحمض الخليك والبنزين

عند النقاط الثلاثة

متوسط المسافة

المادة	النقطة الثلاثية م	الحالة	الكثافة حجم/سم ^٣	الحجم النوعي سم ^٣ /جم	الفاصلة بين أقرب الجزيئات
الماء	٠.٠٠٧٥	صلب	٠.٩١٧	١.٠٩	٣.٢٠
H ₂ O		سائل	٠.٩٩٨	١.٠٠٢	٣.١١
		بخار	٠.٠٠٠٠٤٨٥	٢٠٦.٠٠٠	٢٨٣
حمض الخليك	١٦٦	صلب	١.١٤٤	٠.٨٧٥	٤.٥٩
CH ₃ COOH		سائل	١.٠٥١	٠.٩٦١	٤.٥١
		بخار	٠.٠٠٠٠٣٠٢	٣٣١.٠٠	١٤٩.
البنزين	٥.٥	صلب	٠.٩٦٨	١.٠٣٣	٥.١٠
C ₆ H ₆		سائل	٠.٨٩٩	١.١١١	٥.١٤
		بخار	٠.٠٠٠١٤٨	٨٧١.٠	٩٦.٧

الترتيب في الحالات الصلبة والسائلة والغازية :

Order in the solid, liquid, and gaseous states

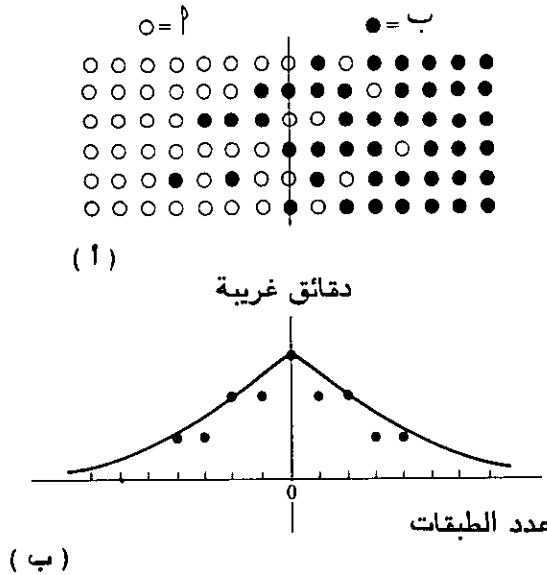
لقد سبق أن ناقشنا تحليل المواد الصلبة البلورية ودرجة الترتيب الرفيعة التي تبينها هذه التجارب . فقد بينت أن بعض النسق البلورية تحتفظ بها المادة الصلبة حتى بعد انصهارها ، ويقل الترتيب في الحالة السائلة بارتفاع درجة الحرارة . فالسوائل تعطي أنماط حيود منتشرة مبنية بقاء بعض الترتيب ، إلا أن هذه الأنماط تصبح أكثر انتشاراً مع ارتفاع درجة حرارة السائل ، وأخيراً عندما يتبخر السائل لا يبقى أي دليل على وجود أي ترتيب . وتبين هذه النتائج ، مرة ثانية ، الوضع الوسط للحالة السائلة . أي أن ترتيب الجسيمات ، مثل فصلها ، يبين أن الحالة السائلة أقرب للمادة الصلبة المتبلورة منها للحالة الغازية .

Spontaneous mixing

الاختلاط التلقائي :

تحتفظ المواد الصلبة ، بصورة عامة ، بشكلها ومظهرها لفترة غير محدودة . فإذا وضع سطحان صلبان نظيفان في تلامس مباشر فلا يحدث عمليا أي نقسَل للمادة عبر حدودهما لسنوات ، أما إذا لحم معدنان ، فإن علامة اللحام الحادة تبقى مرئية ، مما يعني أن حركة الجسيمات (الايونات أو الذرات أو الجزيئات) في المادة الصلبة تكون محدودة جدا الى درجة يمكن اهمالها . فقد تتذبذب جسيمات المادة الصلبة حول مواضع ثابتة ولكنها لا تتحرك .

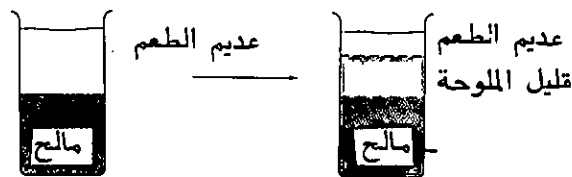
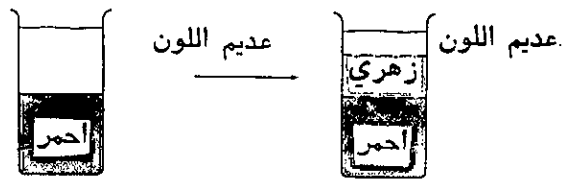
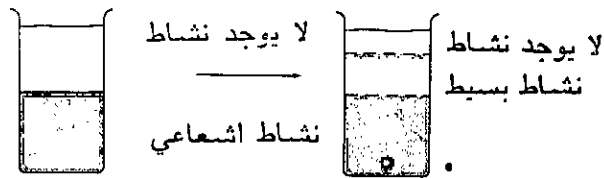
ان خلط الاجسام الصلبة يحدث بشكل ملموس فقط خلال الطبقات الذرية القليلة القريبة من السطح البيني . فالشكل (٨ - ١٣) يبين صورة ثنائية البعد للاتصال بين مادتين بلورتين صلبتين (ا و ب) . فمن الواضح أنه عند السطح البيني هناك احتمال متساو لوجود جسيمات من ا أو ب ، وكلما ابتعدنا عن هذا السطح يقل بسرعة احتمال وجود جسيمات مزاحة . وبمجرد ان نبتعد عن السطح مسافة ١٠ - ١٥ طبقة ذرية أو جزيئية ، فإن احتمال ايجاد اي جسيم مزاح معدوم . والشكل (٨ - ١٣ ب) هو تمثيل بياني لكيفية تناقص عدد الجسيمات المزاحة مع زيادة البعد عن السطح البيني .



الشكل (٨ - ١٣) : دقائق الجسم الصلب ثابتة فعليا .

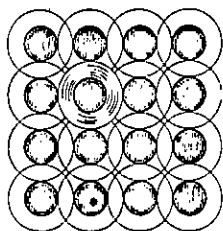
وتؤكد الصورة التي رسمناها على الثبات الفعلي لجسيمات الحالة الصلبة . وعلى النقيض من ذلك ، فإنه من المستحيل الأبقاء على سطح بيني واضح بين غازين مختلفين لمدة $\frac{1}{100}$ من الثانية ، فالغازات تختلط تلقائيا

أو تتداخل بسرعة كبيرة في حين أن الخلط التلقائي في حالة السائل لا يتم بنفس السرعة كما في الحالة الغازية ولكن ليس هناك صعوبة في ملاحظته في فترة قصيرة (دقائق) ففي التجارب التي استعملت فيها مواد مشعة أو ملونة أو ذات مذاق معين ، ووضعت في البداية في اجزاء محددة من السوائل ، وجد أن الاختلاط التلقائي في النهاية جعل السائل متجانسا (الشكل ٨ - ١٤) . وان هذه الملاحظات البسيطة تعطينا فكرة تبصرنا بالعمليات الجزيئية التي تحدث في حالات المادة الثلاثة . فقد استنتجنا أن الجسيمات في المادة الصلبة فعليا ثابتة ، أو انها محدودة الحركة في اجزاء صغيرة جدا . والواقع اننا نستطيع أن نقول ، وبتقريب معقول ، أن جسيمات المادة الصلبة تبقى عند نقطة ثابتة . أما جسيمات الغازات والسوائل فلها حركية محدودة بدليل قدرة هذه المظاهر على

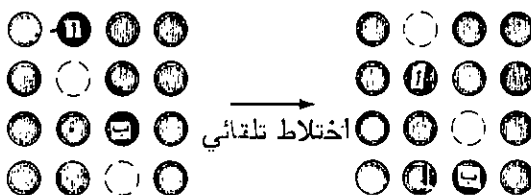


الشكل (٨ - ١٤) : الاختلاط بين الجزيئات في الحالة السائلة .

الاختلاط التلقائي . فالغازات تختلط تلقائيا بسرعة بسبب المسافة الكبيرة التي تفصل بين جزيئاتها . والتصادمات بين جزيئات الغازات ليست نسبيا متكررة الحدوث وبذلك تستطيع الجزيئات أن تتحرك مسافة طويلة قبل أن يتعرض مسارها للحبوس أو الانعكاس . أما في الحالة الصلبة ، فليس هناك مجال للحركة . حيث يستطيع الجسيم أن يتحرك فقط لمسافة جزء من الانجستروم (10^{-10} سم) قبل أن يتعرض لقوى تنافر ضخمة بسبب السحابات الالكترونية للجسيمات المجاورة مما يجعله يعود الى موضعه الاصلي . وهكذا يتحرك الجسيم داخل وخارج موقعه باستمرار وبسرعة ، اي انه يتحرك حركة تذبذبية حول موضع ثابت ، ولا يستطيع الهروب من المنطقة المحددة له بسبب قوى التنافر مع الجسيمات المجاورة له من كل جانب ، انظر الشكل (٨ - ١٥) . ان كثافة السائل اقل بقليل من كثافة المظهر الصلب لنفس المادة . وهذا يبين ان جسيمات السائل تكون ايضا قريبة من بعضها . فعلى المستوى الجزيئي ، قد نتصور ان للسائل بنية بلورية منتظمة بها جزء صغير من الجزيئات مفقود من



(أ) جسيمات المادة الصلبة تتذبذب في حركة حول موضع ثابت لا تستطيع أن تغادره .



(ب) فراغات وجزيئات السائل تتبادل المواضع وينتج عن ذلك الاختلاط .

الشكل (٨ - ١٥) : الانتشار في السائل يعتمد على وجود فراغات أو نقوب .

مواقعها في الشبكة (انظر الشكل ٨ — ١٥ ب) . وتسمى المواقع غير المشغولة في الشبكة بالفراغات أو الثقوب ، وتقل هذه الفراغات من انتظام البنية مما يفسر الحصول على أنماط حيود منتشرة للاشعة السينية في حالة السوائل . كذلك فإن وجود الفراغات يقلل من الكثافة ويفسر الاختلاط التلقائي للسوائل . ذلك أن جزيئات السائل تستطيع أن تتحرك وتبذل هذه الفراغات دون التعرض لقوى تناافر قوية ، أي ليست هناك رغبة في هذه الحالة في إعادة الجزيء إلى موقعه الأصلي . وهكذا نستطيع أن نرى الوضع الديناميكي في حالة السوائل حيث الجزيئات والفراغات تتبادل مواقعها . ويكون الاختلال التلقائي للسوائل أسرع عند درجات الحرارة المرتفعة حيث الكثافة أقل مما يعني وجود فراغات أكثر عند درجات الحرارة الأعلى .

إننا نعلم أن السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز تزداد بارتفاع درجة الحرارة . فإذا كان هذا ينطبق أيضاً على السوائل ، فإن الاختلاط التلقائي الذاتي في السوائل يجب أن يكون أسرع عند درجة الحرارة الأعلى ، وذلك لسببين : (١) للجزيئات سرعة أعلى (٢) وجود فراغات أكثر . وقد أظهرت الملاحظات على جسيمات صغيرة (قطرها حوالي 10^{-4} سم) أن حركتها في سائل ساكن دون تحريك تتغير اتجاهها وسرعة باستمرار . وكان أول من لاحظ ذلك هو عالم النبات **روبرت براون** Robert Brown في عام ١٨٢٧ ، حيث استخدم الميكروسكوب لمراقبة هذه الجسيمات . لذلك تسمى حركة الجسيمات هذه بالحركة البراونية *Brownian motion* ، وتعزى إلى تصادمات الجسيمات بجزيئات السائل . وقد أدت دراسة الحركة البراونية إلى استنتاج أن قيم متوسط الطاقة الحركية وجذر متوسط السرعة للجسيمات الدقيقة والجزيئات التي تصدمها تساوي القيم

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

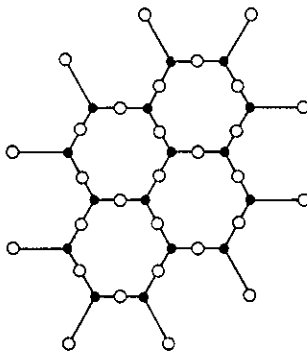
وهكذا فإن جزيئات السائل لها معدل سرعة كبيرة ، ولذلك فإن الاختلاط التلقائي في حالة السوائل أبطأ منه في الغازات ، ليس لأن جزيئات السائل أقل سرعة من جزيئات الغاز ، ولكن لأن معدل المسافة التي يقطعها جزيء السائل بين الاصطدامات أقل من المسافة التي يقطعها جزيء الغاز . وبعبارة أخرى ، فإن الجزيء في السائل معرض دائماً لقوى الجذب والطرود من الجزيئات المجاورة ، ولذا فإنه ينحرف وينعكس بصورة مستمرة عن مساره المستقيم .

٨ - ١٠ : الزجاجيات : المواد الصلبة غير المتبلورة او السوائل الساكنة

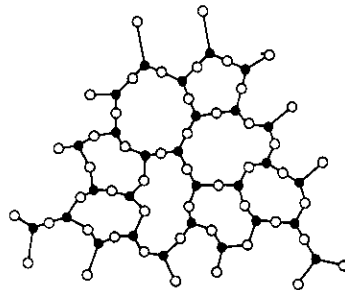
GLASSES: THE NONCRYSTALLINE SOLIDSOR IMMOBILE LIQUIDS

تتميز المادة الصلبة بالقساوة وبأن لها شكلا محدودا وحجما محدودا ولا رغبة لها في السريان تحت ضغط خارجي . وقد ناقشنا في الفصل السابع المواد الصلبة المتبلورة التي تعطي (نمط حيود) محددا وتكون درجة انصهارها محددة تماما . الا ان هناك العديد من الامثلة للمواد الصلبة النقية التي تعطي نمط حيود منتشر وتعرض للتليين أكثر من الانصهار . ومن هذه المواد القار ، والبلاستيك ، والزجاج العادي . فعند رفع درجة حرارة هذه المواد فانها تتحول من الحالة الصلبة الى السائلة بالتليين على مدى درجة حرارة يصل الى ١٠٠ م . وتسمى هذه المواد الصلبة بالزجاجيات . فعلى المستوى الجزيئي تصور هذه المواد بأنها تشبه السائل من حيث عدم انتظام البنية وتشبه الصلب من حيث الحركية ، فعدم الانتظام الموجود في بنية السائل يبقى عند تكون الزجاج حيث الجسيمات لا تكون كاملة الترتيب تقريبا كما في الحالة المتبلورة . وكثيرا ما يشار للزجاجيات بالسوائل فوق المبردة .

ويظهر الفرق بين الزجاج والصلب المتبلور بدراسة شكلي ثاني اكسيد السيليكون SiO_2 (انظر الشكل ٨ - ١٦) . فالمظهر المتبلور هو الكوارتز quartz ، وفي هذا المظهر توجد حلقة بيئة منتظمة تحتوي على ست ذرات



زجاج غير متبلور .



كوارتز متبلور

الشكل (٨ - ١٦) : مقارنة بين مادة صلبة متبلورة وبين الزجاج .

أكسجين وست ذرات سليكون ، وجميع اطوال الروابط $Si-O$ متساوية .
اما في الزجاج فتكون الحلقات غير منتظمة وتحتوي على اعداد مختلفة مسن
الذرات ، كما تكون اطوال الروابط $Si-O$ مختلفة .

سلسلة ومسابيل :

٨-١ : (ا) لماذا تعتبر الحالة السائلة حالة وسط بين الحالتين الغازية والصلبة
المقبولة ؟ (ب) اذكر ارقاما لبعض المواد النقية تبين ان للحالة السائلة
خواصا وسطا (استعمل المعلومات الموجودة في هذا الفصل وفي مصادر
اخرى) .

٨-٢ : اذا احتوى وعاء مغلق على ماء عند درجة $25^{\circ}C$ ، فان ضغط
بخار الماء يصل الى قيمة ثابتة تساوي 23.8 تور . عند هذه النقطة نقول
ان الماء وبخاره في حالة اتزان ديناميكي رغم عدم حدوث تغيير ظاهر داخل
الوعاء . اشرح ذلك .

٨-٣ : (ا) اذا ترك كأس مليء بماء الشرب على مائدة مطبخ فانه يتبخر تماما ،
ولا يحدث ذلك اذا وضعت نفس كمية الماء في صندوق صغير محكم القفل
(مانع للهواء) وعند نفس درجة الحرارة . اشرح . (ب) اذا ترك $\frac{1}{2}$ لتر
من الماء على مائدة في مطبخ محكم القفل وكانت درجة الحرارة $27^{\circ}C$ ، فهل
يتبخر الماء جميعه ، ابعاد المطبخ هي $4 \times 6 \times 2.5$ متر وضغط بخار الماء
المتعادل عند درجة $27^{\circ}C$ م يساوي 26.5 تور .

٨-٤ : احسب المحتوى الحراري لتبخير الايثانول باستخدام ضغوط البخار
المتعادلة عند درجتى $20^{\circ}C$ و $60^{\circ}C$ والمعطاة في الجدول (٨ - ١) . قارن
النتيجة بالقيمة الناتجة في المثال (٨ - ١) و اشرح اية فروق بينهما .

٨-٥ : حرارة تبخير غاز التبريد الفريون 12 CF_2Cl_2 تساوي 39.9
كالوري/جم . ودرجة غليانه المعتادة تساوي $-29.4^{\circ}C$. فبتطبيق
المعادلة (٨ - ٥) عين الضغط ، بوحدات الجوي ، الذي تستطيع ملفات
التبريد ان تتحملة عند اطفاء الثلجة في يوم صيف دافئ ($d = 30^{\circ}C$) .

٨-٦ : (ا) ارسم العلاقة بين لو ض و $\frac{1}{T}$ مستخدما الارقام الخاصة بالماء في
الجدول (٨ - ١) . (ب) عين ميل الخط الناتج . (ج) احسب القيمة
المتوسطة للمحتوى الحراري للتبخير من الميل الناتج .

٧-٨ : استخدم الارقام الخاصة بالايثانول في الجدول (٨ - ١) لرسم علاقة بين لوز ، ρ ، وعين المحتوى الحراري للتبخير .

٨ - ٨ ارسم مخططا اجماليا لرسم المظاهر لحمض الخليك مستعملا الارقام في الجدول (٨ - ١) . النقطة الثلاثية تحدث عند درجة ١٦٦ م وضغط ٩ تور . درجة الغليان المعقاة تساوي ١١٨ م . حمض الخليك الصلب اكثر كثافة من السائل .

٩-٨ : ما العلاقة بين المحتوى الحراري للتبخير والتوى بين الجزيئات؟ اشر الى الارقام في الجدول ٨ - ١ .

١٠-٨ : مخبار اسطوانى يقفله مكبس متحرك فاذا كان ارتفاع المخبار ٢٠ سم ونصف قطره ٢ سم ، ويحتوي على ماء الى ارتفاع ٩٥ سم عند درجة ٢٥ م . (ا) ما وزن H_2O الموجود في السائل وفي البخار الموجود فوق السائل؟ (ب) ما ضغط بخار الماء عند خفض المكبس الى ارتفاع ١٥ سم مع ثبوت درجة الحرارة ؟ (ج) ما اوزان H_2O الموجودة في الماء والبخار بعد خفض المكبس الى ١٣ سم ؟ (اذكر الفروض التي قد تستخدمها لحل الجزء (د)) .

١١-٨ : الضغوط البخارية للثلج تساوي ٥٧٩ و ٧٧٦ تور عند الصفر المئوي ودرجة - ٢٠ م على التوالي . طبق المعادلة (٨ - ٥) لحساب متوسط المحتوى الحراري للتسامي خلال هذا المدى لدرجات الحرارة .

١٢-٨ : الثلج الجاف CO_2 صلب ، له ضغط يساوي ١٠٠ راتوري عند درجة - ٧٨ م ، وضغط ٥٦٦ تور عند درجة ٢٠ م . احسب المحتوى الحراري للتسامي (انظر المسألة ٨ - ١١) .

١٣-٨ : (ب) باستخدام الاعداد المعطاة في الجدول (٨ - ١٣ م) ، ارسم تخطيطا لمظاهر ثاني اكسيد الكربون . تحدث النقطة الثلاثية عند درجة - ٥٦ م وضغط ١٣ راتوري .

(ب) من هذا الرسم اشرح لماذا يتسامى الثلج الجاف في الظروف الجوية العادية . (ج) تحت اية ظروف من الضغط ودرجة الحرارة من الممكن ان يكون السائل ثابتا ؟

الجدول (م ٨ - ١٣) : ضغط البخار

د، م	صلب	نقى، جوي	د، م	سائل	نقى، جوي
٩٠ -		٠.٣٦٧	٥٠ -		٦٧٤
٨٠ -		٠.٨٨٣	٤٠ -		٦٩٢
٧٠ -		١.٩٥	٣٠ -		١٤١
٦٠ -		٤.٠٣	٢٠ -		١٩٤

١٤-٨ : (ب) عرف نالدرجة الحرارة ، الضغط الحرج ، الحجم الحرج ، (ب) لماذا يعتبر من التفضيل أن نقول أن الدرجة الحرارة هي الدرجة التي بعدها يستحيل اسالة الغاز ؟

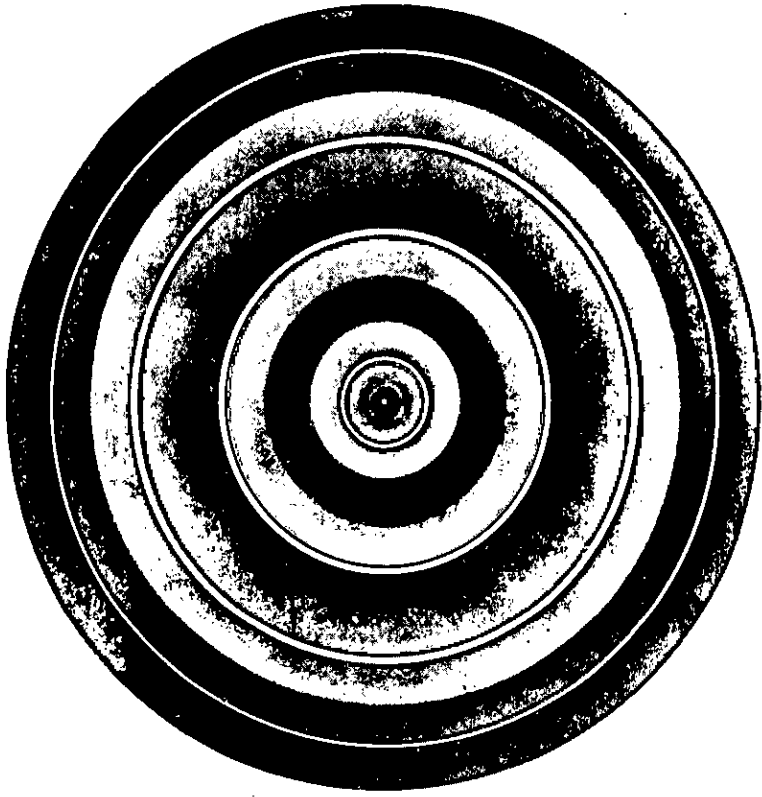
١٥-٨ : هل توجد اية علاقة ظاهرية بين قوى الجذب بين الجزيئات ودرجات الحرارة الحرجة المسجلة في الجدول (٨ - ٢) ؟ اشرح .

١٦-٨ : (أ) ما هو التوتر السطحي ؟ (ب) ما التعريف الدقيق له ؟ (ج) ما وحدات التوتر السطحي ؟ (د) كيف يؤدي التوتر السطحي الى تأثير الانبوبة الشعرية ؟ (هـ) هل توجد اية علاقة ظاهرية بين قطبية الجزيئات والتوتر السطحي ؟

١٧-٨ : ما هي خواص الحالة السائلة التي (ب) تشبه الغازات اكثر من المواد الصلبة (ب) تشبه المواد الصلبة اكثر من الغازات ؟

١٨-٨ : (أ) اشرح لماذا يحدث الاختلاط الذاتي (التلقائي) في الغازات والسوائل . (ب) اشرح لماذا يكون الاختلاط الذاتي مهملًا في الحالة الصلبة .

١٩-٨ : (أ) كيف يكون زجاج مشابه لسائل ؟ (ب) كيف يكون زجاج مشابه لمادة صلبة متبلورة ؟ (ج) اعط ثلاثة أمثلة شائعة لزجاج (غير الزجاج العادي) .



الفصل التاسع

THE DISSOLVED STATE

٩ - مقدمة

تعرف المحاليل بأنها مخاليط متجانسة ، فقد تكون في الحالة الصلبة كالفلوآذ أو الحالة السائلة كماء البحر أو الحالة الغازية كالهواء . والحالة والطبيعة للمحلول لا تحدد بحالة المكونات النقية له ، فمثلا اذا خلط الصوديوم والبوتاسيوم على درجة حرارة الغرفة يكونان محلولاً سائلاً بالرغم من أن الصوديوم والبوتاسيوم يكونان في الحالة الصلبة على درجة حرارة الغرفة . وغالبا ما تعرف الحالة الطبيعية للمحلول بحالة المكون الذي تكون نسبته غالبية ويسمى بالمذيب *solvent* . أما المكون الاقل نسبة فيسمى بالمذاب *solute* . وسنركز في هذا الفصل على المحاليل الثنائية *binary solutions* في الحالة السائلة اي المحاليل السائلة الثنائية اي التي لها مكونان .

٩ - ٢ الخواص المميزة للمحلول :

THE DISTINCTIVE PROPERTIES OF A SOLUTION.

إذا أضفنا كمية قليلة من البنزين إلى دورق يحتوي على الماء نلاحظ بعد رج المخلوط انتشار البنزين في الماء على شكل كريات صغيرة ويكون مظهر المخلوط متعكرا . وإذا تركنا هذا المخلوط فترة ، نرى أن البنزين يطفو على سطح الماء ويتضح وجود مظهرين للمخلوط . نستنتج من هذه التجربة أن البنزين لا يختلط مع الماء ، وأن البنزين والماء لا يكونان محلولاً . وإذا أضفنا الكحول الإيثيلي ethyl alcohol إلى الماء يختلط المكونان ونرى مظهراً واحداً للمخلوط . يسمى هذا المخلوط مخلوطاً متجانساً homogeneous mixture ولا نلاحظ ميلاً لمكونات المخلوط لأن تنفصل عن بعضها . نتيجة لهذه التجربة نستطيع القول بأن الكحول الإيثيلي والماء يكونان محلولاً ، أما الماء والبنزين فلا يكونان محلولاً .

وهناك العديد من المركبات التي تكون أزواجاً قابلة للذوبان وأزواجاً غير قابلة للذوبان ، كما أن هناك أزواجاً من المركبات تكون قابلة للذوبان الجزئي فيما بينها partially miscible . والمثال على ذلك محلول أسيتات الإيثيل $\text{ethyl acetate} \text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CO—CH}_3$ مع الماء يكون هذان المركبان محلولاً على درجة حرارة الغرفة إذا كانت نسبة أسيتات الإيثيل في المخلوط أقل من ٧٩٪ . أما إذا كانت نسبة أسيتات الإيثيل أعلى من ٧٩٪ فنلاحظ وجود طبقتين (أي مظهرين) في المخلوط .

بعد أن عرفنا المحلول ننقل الآن لدراسة الخواص الجوهرية للمحاليل . إذا أخذنا بلورة زرقاء من كبريتات النحاس CuSO_4 ووضعناها بحذر في دورق يحتوي على كمية من الماء نرى أن لون السائل حول البلورة بدأ يتحول إلى اللون الأزرق . وإذا رج الدورق المحتوي على السائل تذوب البلورة ويصبغ المحلول كله باللون الأزرق . وبإضافة بلورات أخرى من مادة كبريتات النحاس نرى أن لون السائل يغمق، ويكون توزيع اللون متساوياً في جميع أجزاء المخلوط. هذا المخلوط من كبريتات النحاس والماء يعتبر محلولاً لكونه متجانساً . والخواص الكيميائية والفيزيائية للمحاليل هي مجموعة خواص مكوناتها النقية . فمثلاً يتفاعل الماء في المحلول تماماً كما يتفاعل الماء النقي ، وكذلك الحال في كبريتات النحاس : فلون كبريتات النحاس في الماء هو نفس لونها في الحالة النقية .

فالمحلول المخفف من كبريتات النحاس له ضغط بخار وتوتر سطحي لا يختلف كثيرا عما للماء النقي . كذلك فان محلول كبريتات النحاس يوصل التيار الكهربائي كما يوصله مصهور في مادة كبريتات النحاس ونستطيع ذكر العديد من خواص المحلول المشابهة لخواص مكوناته في الحالة النقية اي غير الذائبة .

واذا ترك المحلول معرضا للجو لفترة طويلة ، فان الماء يتبخر وتبقى مادة كبريتات النحاس الصلبة . نستنتج من ذلك انه من الممكن فصل مكونات محلول كبريتات النحاس في الماء بطريقة التبخر . وهكذا فان مخلوط كبريتات النحاس والماء يعتبر محلولاً لكونه متجانساً كذلك فانه لا يوجد ميل لان تنفصل مكونات هذا المحلول عن بعضها بالرغم من انه يمكن فصلها باحدى الطرق الفيزيائية (كالتبخير مثلا) ، وان خواص هذا المحلول هي مجموعة خواص مكوناته (اي الماء وكبريتات النحاس) .

نستطيع الان تلخيص ما سلف ذكره عن المحلول بما يلي : المحلول هو مخلوط له مكونان او اكثر ويشترط فيه : ١ — ان يكون متجانساً ٢ — ان لا يوجد لديه الميل للانفصال الى مكوناته . ٣ — امكانية تغيير نسبة مكوناته (اي التركيز) ٤ — خواصه هي عبارة عن مجموعة خواص مكوناته .

THE FORMATION OF A SOLUTION FROM A MOLECULAR POINT OF VIEW

٩ — ٣ تكوين المحلول من وجهة

النظر الجزيئية :

تحدثنا في البند السابق عن الخواص الرئيسية للمحاليل The macroscopic properties . هذه الخواص تتيح لنا فرصة التمييز بين المحلول والمخلوط والمركب النقي . ولكن هذه الخواص لها علاقة بمكونات هذه المحاليل على المستوى الجزيئي . فحيث ان المحلول الممزوج جيداً يعتبر متجانساً كيميائياً فانه يترتب على ذلك ان تكون جزيئات المذاب منتشرة في المذيب . ففي محلول مخفف من الاسيتون $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ في الماء تكون جزيئات الاسيتون منتشرة بطريقة عشوائية في المحلول . وكل جزيء من الاسيتون محاط بجزيئات اغلبها جزيئات الماء . ويؤثر على نسبة هذه الجزيئات في كل جزء من اجزاء المحلول حركة هذه الجزيئات الناتجة عن الحرارة فقد تؤدي هذه الحركة الى تغيير هذه النسبة ولكن هذه التغيرات تكون عادة صغيرة . فمثلاً اذا اخذنا حجماً

تبقى في الحالة النقية أي أن جزيئات أ تفضل أن ترتبط مع جزيئات أخرى من أ وجزيئات ب تفضل أن ترتبط مع جزيئات مثيلة من ب ويؤدي ذلك الى ظهور طبقتين من السائل (الشكل ٩ — ١ ب) نستنتج من ذلك أن المحلول يمكن أن يتكون اذا توافرت قوى جذب كافية بين جزيئات المذيب والمذاب ولكن اذا كانت هذه القوى عالية جدا فان ذلك قد يؤدي الى حدوث تفاعل كيميائي . فمثلا حين خلط غاز الكلور مع غاز أول اكسيد الكربون يتكون مركب يسمى بالفوسجين COCl_2 . وهكذا فان تكوين المحلول هو خطوة متوسطة يتم فيها الربط بين جزيئات المذيب والمذاب ولكن هذا الربط ليس بالدائم ولا يمكن عكسه . والاثبات على ذلك هو امكانية الحصول على مكونات المحلول في الحالة النقية بعد تكوين المحلول .

٩ — ٤ الجزيئية MOLARITY والمولالية MOLALITY

والكسر المولي MOLE FRACTION

يعبر عادة عن تركيز المحلول بوحدات كتلة المذيب في وحدة حجمية . ولكن التعبير عن التركيز بدلالة عدد الجزيئات او نسبة المولات في وحدة حجمية له معنى اهم . واكثر هذه الاصطلاحات شيوعا هي الجزيئية والمولالية والعبارة والكسر المولي . ويمكن حساب الجزيئية والعبارة من الكثافة ونسبة مكونات المحلول . وتكون كثافة المحلول ، في المحاليل المخففة جدا ، قريبة من كثافة المذيب النقي . اما المولالية والكسر المولي فيمكن حسابهما من معرفة النسبة المئوية لمكونات المحلول فقط . وتعرف الجزيئية للمحلول (وسنرمز لها بالرمز ج) بعدد مولات المذاب في محلول حجمه لتر واحد . فمثلا المحلول الذي جزيئته ٦ أي (٦ ج) ، يعني أنه يحتوي على ٦ مولات من المذاب في لتر واحد من المحلول .

المثال (٩ — ١) : محلول مائي من نترات الفضة AgNO_3 يحتسوي على ١٠٪

بالوزن من نترات الفضة وكثافته ١.٠٩ جم / ملتر . احسب جزيئية المحلول (ج) .

الحل : حتى نجد جزيئية المحلول (ج) يجب تحويل الارقام المعطاة الى

وحدات الجزيئية ، أي عدد مولات نترات الفضة في لتر من المحلول . وقد اعطيت

كثافة المحلول بوحدات الجرامات مقسومة على مليلترات المحلول الذي يحتوي

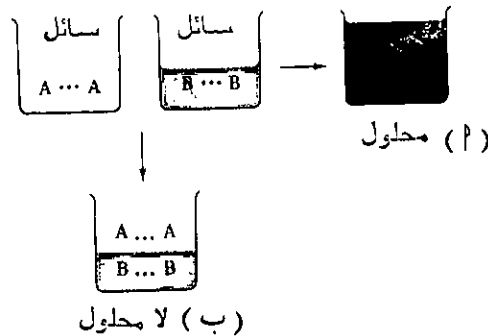
على ١٠٪ بالوزن من نترات الفضة . فاذا ضربنا الكثافة بنسبة وزن نترات

الفضة في المحلول ، نحصل على وزن نترات الفضة في كل ١ ملتر من المحلول .

معينا من المحلول لدراسته ، نرى أن عدد الجزيئات فيه كبير وثابت وكاف للدراسة ، وحين نقول أن عدد الجزيئات ثابت ، فاننا نقصد بذلك أنه ثابت في حدود طرق القياس التي نستعملها . فاذا ما تذكرنا أن أكثر الاجهزة حساسية لا يستطيع قياس تغيرات اقل من 10^{-1} جم ، وهذا يعادل ٣٣٠٠ تريليون من جزيئات الماء أي 3.3×10^{23} جزيء وأن عدد جزيئات الماء في اسم 3.3×10^{23} فاننا نرى أن الجهاز لا يستطيع قياس تغيرات في حدود ٣٣٠٠ تريليون من جزيئات الماء . ولحسن الحظ فان هذا المقدار اذا قورن بمجموع عدد الجزيئات في السنتيمتر المكعب الواحد يعتبر صغيرا جدا ، وهو يقابل تغيرا اقل من ١.٠٠٠٠٠٠٠٠٪ وهي نسبة بسيطة . لذا فاننا نستطيع القول بأن عدد الجزيئات ثابت .

وتعزى اسباب ذائبية بعض المواد وعدم ذائبية بعضها الاخر الى القوى بين جزيئية *intermolecular forces* والمثال على ذلك ، قوى فان دير فالز ، والرابطة الهيدروجينية . تكون القوى بين

جزيئية قوية في المادة السائلة النقية او المادة الصلبة النقية وهذا يجعل الجزيئات تنفصل عن بعضها اي تتبخر بسرعة . وحين تخلط مركبات مختلفة فان جزيئاتها تلتقي مع بعضها واذا ما تكون محلول من هذه المركبات فان قوى الربط بين الجزيئات التي كونت المحلول يجب أن تفوق قوى الربط بين جزيئات المذيب من ناحية وبين جزيئات المذاب من ناحية اخرى . والشكل ٩ - ١ يوضح عملية الاذابة . في هذا الشكل كأسان احدهما يحتوي على السائل A والاخر يحتوي على B وهو المذاب . فاذا تكون محلول من A و B فان ذلك يعني أن قوى الربط بين جزيئات A و B ممثلة في A ... B يجب أن تكون بنفس القيمة او أعلى من قوة الجذب بين جزيئات A ... A و B ... B (الشكل ٩ - ١) . واذا كانت قوى الجذب A ... B اضعف من A ... A او B ... B فان المركبات



الشكل (٩ - ١) : خطوات تكوين المحلول

$$\frac{0.9 \text{ جم من المحلول}}{0.1 \text{ جم نترات فضة}} = \frac{1 \text{ ملتر من المحلول}}{0.109 \text{ ملتر من المحلول}}$$

ويمكن ايجاد عدد مولات نترات الفضة في كل ملتر من المحلول بقسمة وزن نترات الفضة في كل ملتر من المحلول على الوزن الجزيئي الجرامي لنترات الفضة :

$$\frac{0.9 \text{ ارجم نترات الفضة}}{1 \text{ مول نترات الفضة}} = \frac{0.00641 \text{ مول نترات الفضة}}{1 \text{ ملتر من المحلول}}$$

ويمكن الان ايجاد عدد مولات نترات الفضة في كل لتر من المحلول اي
اي الجزيئية (ج) بضرب الجواب السابق في ١٠٠٠ حيث ان هنالك ١٠٠٠ ملتر
في كل لتر .

$$\frac{0.00641 \text{ مول نترات الفضة}}{1 \text{ ملتر من المحلول}} = \frac{0.641 \text{ مول نترات الفضة}}{1 \text{ لتر من المحلول}}$$

فيكون ج = ٠.٦٤١

وبالتمرين يمكن اجراء الحسابات السابقة في خطوة واحدة :

$$\frac{0.9 \text{ ارجم محلول}}{1 \text{ ملتر محلول}} \times \frac{10 \text{ ارجم نترات الفضة}}{1 \text{ جم محلول}} \times \frac{1 \text{ مول نترات الفضة}}{170 \text{ جم نترات الفضة}} = \frac{0.641 \text{ مول نترات الفضة}}{1 \text{ لتر محلول}}$$

وتعرف المولالية (مو) بعدد المولات من المذاب في كل كجم من المذيب . ويمكن
حساب المولالية من النسبة المئوية للمكونات فقط . والكثافة غير ضرورية في
هذه الحالة ، لان المولالية ليست معرفة بالنسبة للحجم . ومن الممكن حساب
الاوزان النسبية للمذاب والمذيب باستخدام النسبة المئوية للوزن او الكسر
الوزني لها . وبمعرفة الوزن الجزيئي للمذاب ، يمكننا حساب عدد مولات المذاب
في ١ كجم من المذيب .

المثال (٩ - ٢) :

محلول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في الماء تركيزه ١٠٪ بالوزن
احسب مولالية المحلول .

الحل : معرفة النسبة المئوية للوزن تمكنا من حساب أوزان هيدروكسيد الصوديوم والماء في كل جرام من المحلول . ففي ١ جم من المحلول يوجد ٠.١ جم من هيدروكسيد الصوديوم و ٠.٩ جم من الماء . ونستطيع استعمال وحدة ٠.١ جم هيدروكسيد الصوديوم / ٠.٩ جم ماء كنقطة بداية لحساب مولالية المحلول .
عدد جرامات هيدروكسيد الصوديوم في كل جرام من الماء :
٠.٩ جم هيدروكسيد الصوديوم / ١.١ جم هيدروكسيد الصوديوم

٠.٩ جم ماء ١ جم ماء
فإذا قسمنا على الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم نحصل على عدد
مولات هيدروكسيد الصوديوم في كل جرام من الماء :

$$\frac{١.١ \text{ جم هيدروكسيد الصوديوم}}{٤٠ \text{ جم هيدروكسيد الصوديوم}} \times \frac{١ \text{ مول هيدروكسيد الصوديوم}}{١ \text{ جم ماء}}$$

$$= \frac{٠.٠٢٧٨ \text{ مول هيدروكسيد الصوديوم}}{١ \text{ كجم ماء}}$$

وبمكنا الآن حساب عدد مولات NaOH في كل كجم من المذيب (وهو الماء) ،
أي المولالية ، إذا ضربنا في ١٠٠٠ :

$$\frac{٠.٠٢٧٨ \text{ مول NaOH}}{١ \text{ جم ماء}} \times \frac{١٠٠٠ \text{ جم ماء}}{١ \text{ كجم ماء}} = ٢٧٨ \frac{\text{مول NaOH}}{\text{كجم ماء}}$$

ينتج أن المولالية (مو) = ٢٧٨

ومن الممكن اجراء الحسابات السابقة في خطوة واحدة :

$$\frac{٠.١ \text{ جم NaOH}}{٠.٩ \text{ جم H}_2\text{O}} \times \frac{١ \text{ مول NaOH}}{٤٠ \text{ جم NaOH}} \times \frac{١٠٠٠ \text{ جم H}_2\text{O}}{٢٧٨ \text{ مول NaOH}} = \frac{١ \text{ كجم H}_2\text{O}}{٢٧٨ \text{ مول H}_2\text{O}}$$

فيكون (مو) = ٢٧٨

وتعتبر الجزيئية والمولية وحدتي تركيز لهما قيم مختلفة في معظم الاحيان .
فالجزيئية هي عبارة عن وحدة تركيز وزن حجم ، أما المولية فهي وحدة وزن وزن .
وتحسب الجزيئية من معرفة وزن المذاب في حجم معين من المحلول ، أما المولية
فتعتمد على نسبة وزن المذاب الى وزن المذيب . وبما أن حجم المحلول يعتمد على
درجة الحرارة فان الجزيئية تعتمد على درجة الحرارة . أما المولية فلا تتأثر
بأي تغير في درجة الحرارة لان الوزن لا يتغير بتغير درجة الحرارة .

والوحدة الثالثة التي تستعمل للتعبير عن تركيز المحاليل هي الكسر المولي
(mole fraction) ، ويرمز لها بالرمز x . وهي عدد مولات المكون مقسومة
على مجموع المولات في المحلول (اي مولات المذاب والمذيب) . ويتضح لنا أن
هذه الطريقة للتعبير عن التركيز ليس لها وحدات حيث أنها تنتج عن قسمة مول
على مول . والكسر المولي كالمولية هو عبارة عن وحدة وزن وزن ولذا فانه
لا يعتمد على درجة الحرارة ومن الممكن حسابه من النسبة المئوية لمكونات
المحلول .

المثال (٩ - ٣) :

احسب الكسر المولي لهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) والماء (H_2O) في
المحلول المذكور في المثال ٩ - ٢ .

الحل : الكسر المولي لهيدروكسيد الصوديوم بموجب التعريف هو :

$$\begin{aligned} \text{كسر مولي (NaOH)} &= \frac{\text{عدد مولات NaOH}}{\text{عدد مولات NaOH} + \text{عدد مولات } H_2O} \\ &= \frac{NaOH (٥) + H_2O (٢٥)}{NaOH (٥)} \end{aligned}$$

حيث ٥ عدد المولات

وبما أن المحلول يتكون من ١٠٪ NaOH بالوزن . فان هنالك ١٠ جم من NaOH
في كل ٩٠ جم ماء وهكذا فمن الممكن حساب عدد المولات ٥ بالطريقة المعتادة :

$$١٠ \text{ جم NaOH} \times \frac{١ \text{ مول NaOH}}{٤٠ \text{ جم NaOH}} = ٠.٢٥ \text{ مول NaOH}$$

$$٩٠ \text{ جم ماء} \times \frac{١ \text{ مول ماء}}{١٨ \text{ جم ماء}} = ٥ \text{ مول ماء}$$

فالكسر المولي لمحلول NaOH :

$$\text{س م} = \frac{0.25 \text{ مول}}{0.25 \text{ مول} + 5 \text{ مول}} = \frac{0.25}{5.25} = 0.048$$

وهكذا فالكسر المولي للماء هو

$$\text{س م (الماء)} = \frac{5}{5.25} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}} = 0.952$$

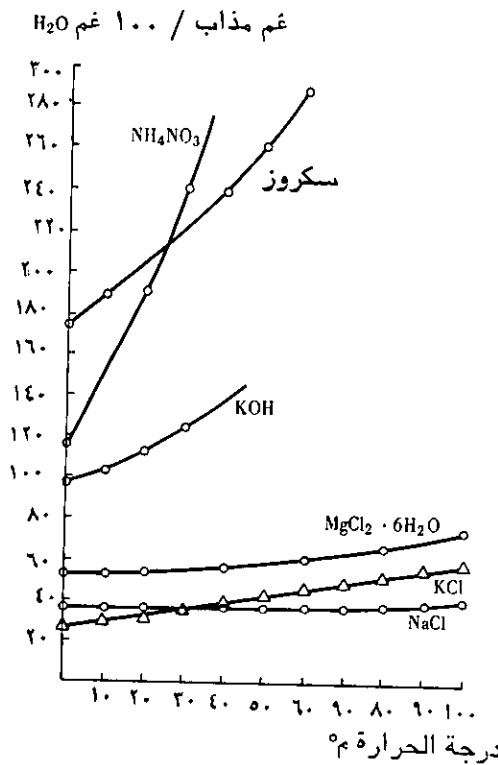
ويجب ملاحظة أن مجموع الكسور المولية لمكونات المحلول يساوي واحدا .
ويمكن معرفة الكسر المولي للماء من الكسر المولي للمذاب وذلك بطرحه من ١ :
(س م للماء) = ١ - س م لهيدروكسيد الصوديوم
١ - ٠.٠٤٨ = ٠.٩٥٢

٩ - ٥ العوامل التي تؤثر على الذائبية FACTORS AFFECTING SOLUBILITY

تعرف الذائبية بمقدار تركيز المادة في المحلول الذي يحتوي على كمية فائضة من المادة . فالذائبية تمثل أقصى تركيز من الممكن الحصول عليه . مثلا ذائبية ملح الطعام NaCl في الماء على درجة ٢٠ °م هي ٣٦ جم من ملح الطعام في ١٠٠ جم من الماء . فإذا أضيف ٤٠ جراما من ملح الطعام الى ١٠٠ جم من الماء تبقى ٤ جرامات من ملح الطعام غير ذائبة . أي أن المحلول يحتوي على ٤ جرامات فائضة من ملح الطعام . وهذا المحلول يعتبر مشبعًا بمادة كلوريد الصوديوم NaCl وتركيز محلول كهذا المحلول يسمى بالتركيز المشبع أي الذائبية . وتتأثر ذائبية المواد الصلبة بالتغيرات في درجة الحرارة ويوضح الشكل (٩-٢) تأثير درجة الحرارة على ذائبية بعض المواد الصلبة في الماء . لاحظ من هذا الشكل أن الذائبية عامة تزداد كلما زادت درجة الحرارة . والمثال على ذلك السكر (Sucrose) ونيتترات الامونيا NH_4NO_3 وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) . أما ذائبية كلوريد الصوديوم فلا تتأثر كثيرا بتغير درجة الحرارة .

ونستطيع أحيانا الحصول على محلول تركيزه أعلى من التركيز المشبع ويسمى المحلول في هذه الحالة فوق المشبع . ويمكن الحصول على هذا المحلول فوق المشبع بتبريد محلول مشبع تم تحضيره على درجة حرارة عالية . وهذا المحلول عادة لا يكون ثابتا فبإضافة بلورة اليه أو تحريكه أو تركه لفترة طويلة تتبلور الكمية الفائضة من المادة المذابة ويعود المحلول الى درجة ذوبانه العادية .

وتذوب المركبات الايونية عادة في مذيبات مثل الماء والكحول الميثيلي والامونيا السائلة ولا تذوب هذه المركبات في مذيبات مثل الاكتان والبنزين ورابع كلوريد الكربون . ويعود السبب في ذلك الى أن جزيئات الماء والكحول الميثيلي والامونيا قطبية وعليها مراكز لشحنات كهربائية موجبة وسالبة (الشكل ٩ - ٣) . ولذا فان السوائل القطبية الاخرى تكون فعالة في اذابة المركبات الايونية . أما جزيئات الاكتان والبنزين فهي غير قطبية ولذا فلن تكون فعالة في اذابة المركبات الايونية . ويعود السبب في وجود المراكز التي تحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة الى الاختلاف الكبير في الكهروسالبية بين الذرات المرتبطة: الاكسجين والهيدروجين من ناحية (في جزيء الماء مثلا) والنيتروجين والهيدروجين من ناحية اخرى (في جزيء الامونيا مثلا) . وبما أن هنالك اختلافا بسيطا في الكهروسالبية لذرتي الكربون والهيدروجين



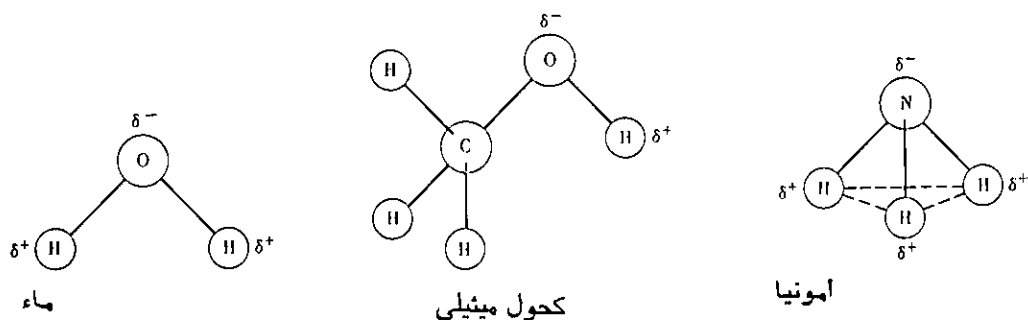
الشكل (٩ - ٢) : ذائبية بعض المواد الصلبة الشائعة ، في الماء ، في درجات

حرارة مختلفة .

فان اي رابطة بين هاتين الذرتين ستكون غير قطبية (الشكل ٩ - ٤) . وهناك بعض المركبات لها روابط قطبية ولكن الجزيء يعتبر غير قطبي والمثال على ذلك رابع كلوريد الكربون (الشكل ٩ - ٤) . فالرابطة بين الكربون والكلور يجب أن تكون قطبية وذلك للفرق الكبير بين الكهروسالبية للذرتين ، ولكن الجزيء ليس له خواص قطبية ، ويعود السبب في ذلك الى أن ذرات الكلور الاربعسة مرتبة في هذا الجزيء بطريقة منتظمة حول ذرة الكربون ، وهذا الانتظام يؤدي الى الغاء فعالية القطبية في كل رابطة . اي أن المحصلة للروابط الاربعة تساوي صفرا . ولذا فان رابع كلوريد الكربون كباقي السوائل غير القطبية يكون غير فعال في اذابة المركبات الايونية .

كذلك فانتنا نجد أن السوائل القطبية تذيب المركبات القطبية الاخرى . فمثلا تذوب المركبات القطبية (غير الايونية) كالامونيا والكحول الميثيلي في الماء . ويذوب السكر الذي يعتبر مادة غير أيونية في الماء والكحول الميثيلي ولا يذوب في الاكتان ورابع كلوريد الكربون والبنزين . أما المركبات غير القطبية فانها تذوب في السوائل غير القطبية فمثلا تذوب الشحوم والزيوت التي هي عبارة عن هيدروكربونات غير قطبية في البنزين والاكتان ورابع كلوريد الكربون . وهكذا فان المركبات القطبية تذوب في المذيبات القطبية والمركبات غير القطبية تذوب في المذيبات غير القطبية . أي أن التشبيه يذيب التشبيه .

ويمكن تفسير عملية الذوبان على مستوى الجزيئات وذلك من خلال فهم القوى الكهربائية التي تعمل بين الجزيئات (أو الايونات) . وسنحاول الآن توضيح



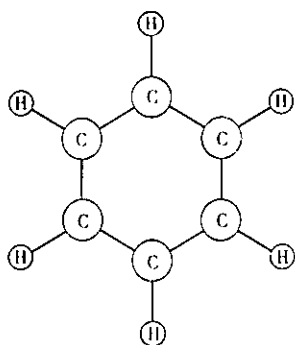
الشكل (٩ - ٣) : بعض الجزيئات القطبية .

عملية ذوبان كلوريد الصوديوم NaCl في الماء من خلال فهم القوى الكهربائية الموجودة .

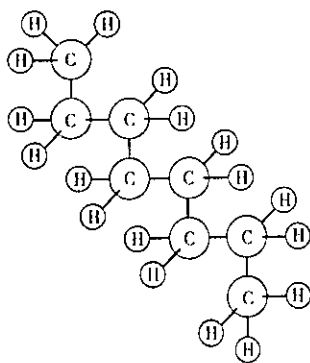
هناك حقيقة معروفة وهي أن الأجسام المشحونة تمارس قوى متبادلة . وقد وجد كولوم علاقة كمية لهذه القوى وهي : تتجاذب كل شحنتين كهربيتين مع بعضهما أو تتنافران عن بعضهما بقوة تتناسب مع حاصل ضرب شحنتيهما وعكسيا مع مربع المسافة بينهما .

$$F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2} \quad \text{ق} = \frac{\text{ش}_1 \times \text{ش}_2}{\text{أ}^2 \text{عز}}$$

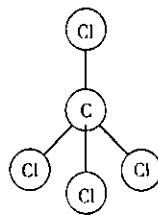
حيث أن ش₁ ، ش₂ قيمتا الشحنتين ، م المسافة بين مركزي الشحنتين و ث عز ثابت العزل الكهربائي (dielectric constant) وهو ثابت بدون وحدات ويعتمد على الوسط الذي توجد فيه الشحنات ففي الفراغ ، ث عز = ١ . والجدول (٩-١) يعطي ثابت العزل الكهربائي لبعض السوائل التي تستعمل كمذيبات . ونلاحظ من الجدول أن ثابت العزل يزيد مع زيادة قطبية المذيب . فالماء له ثابت عزل أعلى من الكحول الميثيلي وذلك لأن الماء أكثر قطبية من الكحول الميثيلي . كذلك فإن المذيبات غير القطبية كالبنزين تمتاز بثابت عزل كهربائي منخفض مقارنة مع ثابت العزل للمواد القطبية . وهكذا فإننا نختار عادة مذيبا له ثابت عزل كهربائي مرتفع لاذابة المركبات الأيونية والقطبية . فلنختبر الآن السطح البيني



بنزين C_6H_6
(Planar hexagon)



أوكتان C_8H_{18}
(A staggered chain of 8 carbon atoms)



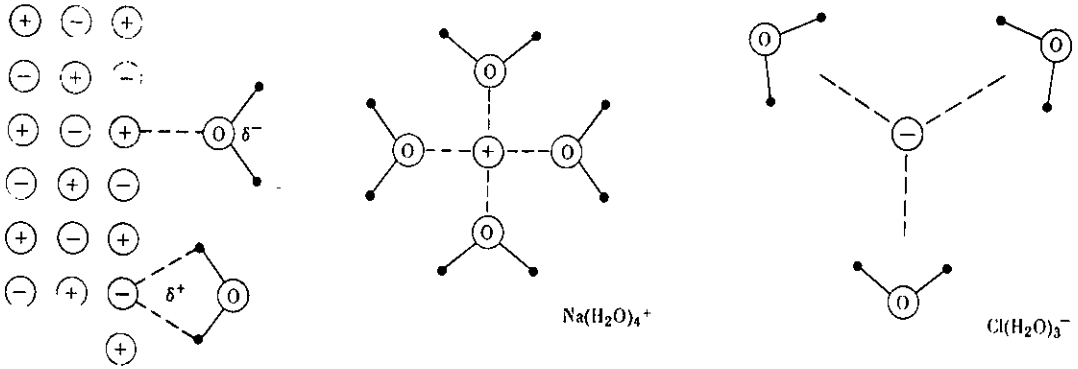
رابع كلوريد الكربون

الشكل (٩ - ٤) : بعض الجزيئات غير القطبية .

(interface) بين المادة الصلبة الايونية Na^+Cl^- والمادة اثناء عملية الازابة . علمنا سابقا اثناء بحث الروابط الايونية والمواد الصلبة الايونية ان الروابط الايونية هي اقوى الروابط المعروفة وان عملية فصل ايون من التركيب البلوري الايوني يحتاج الى تخفيض قوى الجذب بين الايونات . وجزيء الماء يستطيع ان يفعل ذلك على السطح البلوري لمادة Na^+Cl^- . والشكل (٩ - ٥ ب) يصور جزيء الماء القطبي مهاجما الايونات على السطح . فالحقبة السالبة من جزيء الماء ينجذب الى ايونات الصوديوم الموجبة Na^+ . وكلما زاد اقتراب ذرات الاكسجين تعمل هذه الذرات على تعادل جزء من الشحنة الموجبة التي يحملها الايون بقوة الجذب حسب قانون كولوم ، وبالتالي يؤدي ذلك الى انخفاض كبير لقوى الجذب بين هذا الايون Na^+ والايونات السالبة الاخرى في البلورة . وهكذا يصبح بالامكان فصل الايون عن سطح البلورة وبالتالي دخوله في الحالة السائلة (مع الماء) .

الجدول (٩ - ١) : ثابت العزل الكهربائي لذبيات شائعة عند ٢٥° م

الركب	ث عز
غير قطبي :	
سيكلو هيكسان C_6H_{12}	٢٠.١٥
رابع كلوريد الكربون CCl_4	٢.٢٢٨
بنزين C_6H_6	٢.٢٧٤
كلوروبنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	٥.٦٢١
قطبي :	
ميثانول (كحول الميثيلي) CH_3OH	٣٢.٦٣
نيتروبنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	٣٤.٨٢
ماء H_2O	٧٨.٥٤
امونيا سائلة NH_3	٢٢.٤ (عند ٣٣° م)



(أ) جزيئات H_2O تعادل الشحنة الأيونية وتقلل من ارتباط الأيونات التي على السطح .

(ب) جزيئات H_2O تحيط بالأيونات في المحلول ، وتعادل شحنتها جزئياً ، وتقلل بذلك من الميل لإعادة الاتحاد بين Na^+ و Cl^- .

الشكل (٩ - ٥) : آلية ذوبان بلورة أيونية بمذيب قطبي .

و حين يدخل الأيون Na^+ الى الماء يرتبط به عدد كبير من جزيئات الماء أي يصبح مميأ (hydrated) (الشكل ٩ - ٥ ج) . وهذا بالتالي يؤدي إلى تعادل أكبر للشحنات ويقلل من رغبة الأيونات في العودة للاتحاد مع أيونات مضادة في الشحنات (أي بين Na^+ و Cl^-) .

ونستطيع تفسير الإذابة السهلة للمركبات الأيونية في المذيبات القطبية باعتبار ثابت العزل الكهربائي للمذيب . وضحنا سابقاً أنه حسب قانون كولوم تتناسب القوة الكهربائية بين الأجسام المتشحنة عكسياً مع ثابت العزل الكهربائي للوسط . نتيجة لذلك فإن قوى الجذب بين أيونات الصوديوم Na^+ وأيونات الكلوريد Cl^- تكون منخفضة في الوسط المائي ، وذلك لأن ثابت العزل الكهربائي للماء عال . وهكذا فإن القوة الكهربائية التي تحاول أن تبقى الأيونات Na^+ ، Cl^- مرتبطة مع بعضها في التركيب البلوري تقل إلى حد كبير في الماء ويؤدي ذلك إلى تكوين المحلول .

ومن الممكن أيضاً تفسير ذوبان المركبات القطبية في المذيبات القطبية بنفس الطريقة . فالمركبات القطبية ترتبط مع بعضها بقوة التجاذب الكهربائي بين الاقطاب أو بالرابط الهيدروجينية . وحين توضع هذه المركبات في مذيبات قطبية فإن قوى الربط هذه تقل ويؤدي ذلك إلى ذوبان المركب .

تذوب الغازات بدرجة بسيطة في الماء والسوائل الأخرى . ومن الممكن زيادة ذائبية الغاز بزيادة ضغط الغاز فوق المحلول . والجدول (٩ - ٢) يبين ذائبية غاز الأكسجين على ضغوط مختلفة . ونرى بوضوح في العمود الثالث من الجدول أن ذائبية الغاز تتناسب طردياً مع ضغط الغاز . وهذا التصرف يعتبر طبيعياً بالنسبة لمحاليل الغازات في السوائل . وتقل ذائبية الغاز مع زيادة درجة الحرارة ، على عكس ذائبية السوائل والمواد الصلبة ، التي تزداد بازدياد درجة الحرارة . فمثلاً حين نغلي الماء يقل تركيز الأكسجين فيه ، ومن الواضح أن قذف مياه ساخنة إلى جداول المياه الطبيعية قد يؤدي إلى تعريض حياة الأسماك للخطر .

ويبين الجدول (٩ - ٣) تأثير درجة الحرارة على ذائبية بعض الغازات . نرى من الجدول أن ذائبية ثاني أكسيد الكربون CO_2 أعلى بكثير من ذائبية

الجدول (٩ - ٢) : ذائبية الأكسجين في الماء عند ٢٥ ° م

ض (تور) مول O_2 في لتر ماء = α ض $\times 10^6 \approx$ ثابت

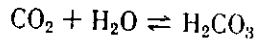
١٧٥	٠.٠٠٣٠٧	١٧٥
١٦٧	٠.٠٠٥٠٠	٣٠٠
١٦٦	٠.٠٠٦٨٨	٤١٤
١٦٤	٠.٠١٠٠	٦١٠
١٦٨	٠.٠١٢٨	٧٦٠

الجدول (٩ - ٣) تأثير الحرارة على ذائبية * الغازات في الماء *** .

الغاز	٠ م	١٠ م	٢٥ م	٥٠ م	١٠٠ م
	٠٠٠٠٩٦٠ ر	٠٠٠٠٨٧٣ ر	٠٠٠٠٧٨٣ ر	٠٠٠٠٧١٧ ر	٠٠٠٠٧١٥ ر
	٠٠٠٠١٠٥ ر	٠٠٠٠٨٣٠ ر	٠٠٠٠٦٤٧ ر	٠٠٠٠٤٨٥ ر	٠٠٠٠٤٢٣ ر
	٠٠٠٠٢١٢ ر	٠٠٠٠١٧٠ ر	٠٠٠٠١٢٨ ر	٠٠٠٠٩٣٣ ر	٠٠٠٠٧٥٨ ر
	٠٠٠٠٧٦٥ ر	٠٠٠٠٥٣٣ ر	٠٠٠٠٣٤٣ ر	٠٠٠٠١٩٤ ر	

الغازات الثلاثة الأخرى . ويعود السبب في ذلك إلى أن ثاني أكسيد الكربون

يتفاعل مع الماء ليكون حامض الكربونيك Carbonic acid



كذلك الحال بالنسبة لغازي كلوريد الهيدروجين HCl والامونيا NH₃

فإن ذائبيتهما في الماء عالية وذلك لتفاعلها مع الماء .

COLLIGATIVE PROPERTIES

٩ - ٦ الخواص المترابطة للمحاليل

INTRODUCTION

اشرنا في البند (٩ - ٢) إلى أن خواص المحلول تعني مجموعة خواص

مكوناته : أي المذيب والمذاب . وهناك حقيقة مدهشة نلاحظها وهي أنه في

المحاليل المخففة نسبياً نرى أن بعض الخواص الفيزيائية للمحلول لا تعتمد على

طبيعة المذاب . مثل هذه الخواص تسمى بالخواص المترابطة وهي تعتمد على

التركيز الجزيئي للمذاب وليس على طبيعته . فمثلاً تسبب جميع المواد المذابة

انخفاضاً في درجة تجمد المذيب النقي . والمثال على ذلك محلول السكر الذي

تركيزه م = ٠.١ ومحلول اليوريا CO(NH₂)₂ الذي تركيزه أيضاً م = ٠.١

لهما نفس درجة التجمد وهي - ١.٨٦ °م . وهكذا فإن السكر واليوريا سببا

انخفاضاً متساوياً في درجة تجمد الماء (المذيب) مقداره ١.٨٦ °م ، وأن هذا

الانخفاض يتناسب طردياً مع عدد مولات المذاب الموجودة في المحلول . أي أن

* الذائبية معطاة بعدد مولات الغاز لكل لتر من الماء .

** ضغط الغاز فوق المحلول ا ض جوي .

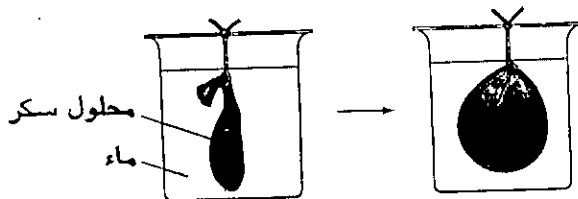
١ مول من المذاب في ١ كجم من الماء يسبب انخفاضا في درجة تجمد الماء مقداره ١.٨٦°م بغض النظر عن طبيعة المادة المذابة .

وهناك ثلاث خواص مترابطة اخرى سندرسها في هذا الفصل وهي :
الارتفاع في درجة الغليان ، والانخفاض النسبي في ضغط البخار ، والضغط الاسموزي . وسنرى ايضا أن من أهم تطبيقات الخواص المترابطة للمحاليل تعيين **الوزن الجزيئي للمذاب .** وقد كان الضغط الاسموزي أول خاصية مترابطة تدرس بكل جوانبها ، ولكننا سنرى أن الانخفاض في ضغط البخار له أهمية خاصة ، فمن السهل أن نثبت أن درجة التجمد لأي محلول أقل من درجة تجمد المذيب ، وأن درجة غليان المحلول أعلى من درجة غليان المذيب إذا كان ضغط بخار هذا المحلول أقل من ضغط بخار المذيب .

وسوف نتحدث بأسهاب عن هذه الخواص ولكننا سنقتصر الحديث على المحاليل التي يكون المذاب فيها مادة غير متطايرة وغير أيونية . مثل هذا المحلول يعتبر بسيطا ، وذلك لأن ضغط البخار فوقه يعود إلى المذيب فقط ، وأن المذاب يكون على هيئة جزيئات غير مشحونة ، أي ليس بأيونات . وفي نهاية الفصل ، سنبحث التأثيرات المعقدة الناتجة عن مواد مذابة متطايرة . أما الخواص المترابطة للمحاليل الأيونية ، فسنبحث في الفصل الرابع عشر .

الاسموزية والضغط الاسموزي Osmosis and osmotic pressure

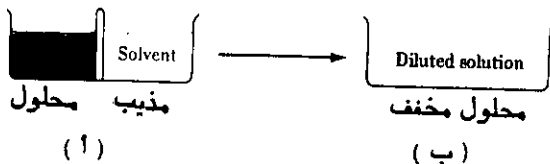
تعتبر جدران الخلايا الحيوانية والنباتية أغشية شبة منفذة ، فهي تسمح بانسياب الماء من خلالها ولكنها تحد من حرية مرور المواد الأخرى : هذه الظاهرة ، أي انتقال المذيب دون المذاب خلال غشاء ، لوحظت في منتصف القرن الثامن عشر وسميت بالاسموزية . وقد أجرى العالم الفرنسي ديتروشييه تحريات عنها وهو الذي اعطاها هذا الاسم .



الشكل (٩ - ٦) : الاسموزية . يمر الماء خلال أمعاء الخنزير الذي يعتبر غشاء شبة منفذ .

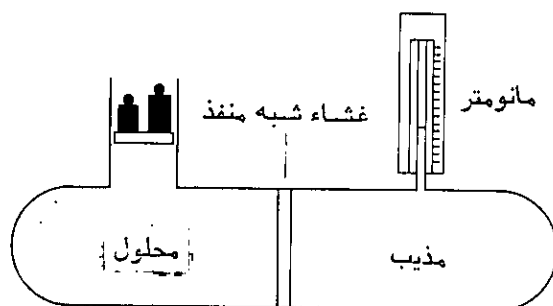
فاذا عُبئت امعاء خنزير جزئيا بمحلول من الماء والسكر ووضعت في كأس به ماء ، يلاحظ ان تركيز محلول السكر في الامعاء يقل وذلك بسبب انتقال الماء من الكأس الى الامعاء ويؤدي هذا الانتقال الى ازدياد الضغط داخل الامعاء . واذا كان تركيز محلول السكر عاليا في البداية فان كمية كبيرة من الماء تنتقل الى الامعاء وقد يؤدي ذلك الى انفجارها . (انظر الشكل ٩ - ٦) . وقد وجد ديتروشييه ان الضغط الناتج يتناسب مع تركيز المحلول داخل الامعاء . وهذا الضغط في الحقيقة وكما هو معروف الان يتناسب مع الفرق في التركيز . اي اذا وضعنا محلولاً من السكر في الكأس بدلا من الماء النقي وكان تركيز هذا المحلول مساويا لتركيز المحلول في الامعاء نلاحظ ان الماء لا ينتقل كما في الحالة السابقة . اما اذا كان تركيز محلول السكر في الكأس اقل من تركيز محلول السكر في الامعاء فان الماء ينتقل من الكأس الى الامعاء حتى يتساوى تركيز المحلولين . واذا وضع محلول سكر في الكأس والماء النقي في الامعاء نلاحظ ان الماء ينقل من الامعاء الى الكأس .

هذه التجربة توضح ان المذيب ينتقل في اي اتجاه خلال الغشاء شبه المنفذ طالما ان هنالك فرقا بين تركيز المحلولين داخل الغشاء وخارجه . واذا فصل مذيب ومحلول بواسطة غشاء شبه منفذ ، فان المذيب ينتقل الى المحلول . اي انه يوجد دائما ميل الى زيادة تخفيف المحلول . والشكل (٩ - ٧) يبين وعاء مفصولا الى جزأين . وضع في جزء مذيب نقي ووضع في الجزء الاخر محلول ملون لنفس المذيب . فاذا ما رفع الفاصل بحذر يلاحظ ان المذيب النقي والمحلول يختلطان كليا ويؤدي ذلك الى تكوين محلول اكثر تخفيفا من المحلول الاصلي . اي ان الميل لهذا النظام هو الاختلاط الكلي . **والسؤال الان هو :** كيف يمكن ان يختلط المذيب والمحلول الاصلي اذا كانا مفصولين بغشاء شبه منفذ علما بان الطريقة الوحيدة للاختلاط هي انتقال التركيز = $\frac{1}{p}$ مو التركيز = مو



الشكل (٩ - ٧) : الميل الطبيعي للاختلاط

المذيب . الجواب على هذا السؤال واضح : المذيب النقي يجب أن يمر من خلال الغشاء الى المحلول والعملية العكسية اي انتقال المذيب من المحلول الى المذيب النقي لا يمكن ان تؤدي الى اختلاط كلي . اي ان الاسموزيه تؤدي الى الاختلاط . ويمكن تعريف الضغط الاسموزي بعد تأمل تجربة من نوع آخر . فالشكل (٩ - ٨) يبين خلية الضغط الاسموزي مقسومة الى جزأين ، بواسطة غشاء شبه منفذ . والجزء الذي يوجد به المحلول مجهز بأنبوبة ، تحمل مكبسا ، يمكن استعماله لزيادة الضغط على المحلول . وفي الجزء الخاص بالمذيب يوجد أنبوبة شعرية في وضع عمودي ، فاي تغير بسيط في حجم المذيب يؤدي الى ارتفاع كبير لمستوى



للشكل (٩ - ٨) : خلية ضغط اسموزي .

الجدول (٩ - ٤) : تأثير التركيز على π *

ط جوي	ت مول/لتر	$\frac{\pi}{t}$ لتر ض جوي/مول
١٣٤	٠.٥٨٨	٢٢٨
٢٠٠	٠.٨٠٩	٢٤٧
٢٧٥	١.١٩	٢٣١
٤٠٤	١.٧٩	٢٢٦

* محاليل سكروز مائية عند درجة ١٥° م . ($\frac{\pi}{t}$ يجب أن تساوي ٣٠)
وتساوي ٢٣٦ لتر جوي / مول عند ١٥° م)

الجدول (٩ - ٥) : تأثير الحرارة على π

ض جوي	د كلفن	ض جوي / كلفن
٦٤٩ر	٢٧٣	٠٠٢٣٧ر
٦٦٤ر	٢٨٠	٠٠٢٣٧ر
٦٨٤ر	٢٨٩	٠٠٢٣٧ر
٧٢١ر	٢٩٥	٠٠٢٤٤ر
٧٤٦ر	٣٠٩	٠٠٢٤١ر

السائل داخل هذه الانبوبة . وكما نعلم يميل المذيب الى الانتقال الى المحلول .
 فاذا وضعت اوزان على المكبس فان هذه الاوزان تؤدي الى زيادة الضغط على
 المحلول . ومن الممكن زيادة هذه الاوزان - أي زيادة الضغط حتى يتوقف المذيب
 عن الانتقال الى المحلول . ويمكن التعرف على هذه النقطة بملاحظة مستوى
 المذيب في الانبوبة الشعرية . ويبقى هذا المستوى ثابتا حين يتوقف انتقال
 المذيب والحد الأدنى للضغط الذي يجب وضعه على المحلول ليوقف انتقال
 المذيب الى المحلول من خلال غشاء شبه منفذ يعرف بالضغط الاسموزي ويرمز
 له عادة بالرمز (ط) وكان العالم النباتي الألماني ويلهيلم فيفر Wilhelm Pfeffer
 أول من أجرى دراسة كمية للضغط الاسموزي وذلك في اواخر القرن التاسع
 عشر . والنتائج التي حصل عليها فيفر مبينة في الجدول (٩ - ٤) و (٩ - ٥) وهي
 توضح أن ط يتناسب طرديا مع التركيز ودرجة الحرارة في المحاليل المخففة $\pi \propto$

وبادخال ثابت تناسب ك نحصل على العلاقة

$$\pi = kcT \quad (٩ - ١) \quad \text{ط} = ك ت و .$$

وأول من أوضح التشابه بين تصرف الضغط الاسموزي للمحاليل المخففة
 وضغط الغاز المثالي العالم الكيميائي الهولندي (ثيودور هوف) . فضغط الغاز
 المثالي يتناسب طرديا مع التركيز ودرجة الحرارة . وفي المحاليل المخففة يتناسب
 الضغط الاسموزي طرديا مع التركيز ودرجة الحرارة . وبالمقارنة ينتج أن :

* محلول سكروز مائي تركيزه ٠٢٩٤ر . مول ($\frac{\text{ط}}{\text{ج}}$) يجب ان تساوي ر ت ، وتساوي ٠٠٢٤١ر . ض
 جوي / كلفن عند تركيز ٠٢٩٤ر . مول

الضغط الاسموزي للمحاليل المخففة

$$P = R_c T \quad \text{ط} = \text{ك} \cdot \text{ت} \cdot \text{د}$$

والضغط للغاز المثالي ض = r ت د حيث $c = \frac{n}{V}$ أو $\frac{2}{c}$

وحين نجد قيمة ثابت التناسب ك في المعادلة ٩ - ١ نجد أنها مساوية لقيمة الثابت r وهو ثابت الغاز المثالي . وهكذا فإن التماثل يعتبر تقريبا كاملا في المعادلتين .

المثال (٩ - ٤): الضغط الاسموزي لمحلول من السكر تركيزه ٩٥٨٨ ر جزئي عند ١٤ م يساوي ١٣٤ ضغط جوي . احسب ثابت التناسب ك في المعادلة ٩ - ١ .
الحل : ط = ك ت د

$$\begin{aligned} \text{فَيكون ك} &= \frac{\text{ط}}{\text{ت} \cdot \text{د}} = \frac{134 \text{ ض جوي}}{0.088 \text{ ر مول} \times 287 \text{ كلفن}} \\ &= \frac{0.810 \text{ ر. لتر}}{\text{لتر}} \approx r \end{aligned}$$

والمعادلة ٩ - ١ هي خلاصة الدراسات العملية التي أجراها فينر على الضغط الاسموزي للمحاليل المخففة وهي في الحقيقة معادلة تجريبية ولكنها اشتقت أيضا من النظرية الديناميكية الحرارية .

ويوضح هذا الاشتقاق نقطة هامة : فالمعادلة (٩ - ١) ليست إلا معادلة تقريبية تنطبق فقط على المحاليل المخففة وهناك معادلات أكثر تعقيدا يجب استخدامها للحصول على قيم دقيقة للضغط الاسموزي حين يكون التركيز ذا قيم عالية . ونريد أن نوضح هنا أنه حين تشتق معادلة تجريبية من نظرية فيزيائية فإن التقريب يستخدم للتغلب على الصعوبات الرياضية . وهذا التقريب يحد من الظروف التي يمكن استخدام المعادلة فيها . فبدراسة الاشتقاق النظري للمعادلة نستطيع أن نعرف حدود استخدام المعادلة التجريبية ويتضح لنا الطريق للحصول على قياسات لها معنى وتحليل أفضل للنتائج . فمثلا نعلم أن المعادلة (٩ - ١) تنطبق بدقة على المحاليل الأكثر تخفيفا ولذا فإن حساب الأوزان الجزيئية من هذه المعادلة يكون أكثر دقة في المحاليل المخففة .

المثال (٩ - ٥) :

وجد فينر أن الضغط الاسموزي الذي ينتجه محلول مائي يحتوي

على ١٩٤ رجم من السكر في ١٠٠ ملتر من المحلول يساوي ٧٠٤ ر جوي على درجة ١٥° م ، وان الضغط الذي ينتجه محلول يحتوي على ٢٨٢ جم من السكر في ١٠٠ ملتر من المحلول على نفس درجة الحرارة يساوي ٢٥٢ ر جوي احسب الوزن الجزيئي للسكر (سكروز) من المعلومات المعطاة .

الحل : باستخدام المعادلة ٩ - ١ ، ك = ر ، ت = $\frac{p}{C}$ ، نحصل على :

$$\text{ط ح} = \frac{\text{الوزن غ}}{\text{الوزن الجزيئي ج}}$$

$$\text{فتصبح المعادلة: ط ح} = \frac{\text{غ}}{\text{ج}} \times \text{ر}$$

$$\text{اي ان ج} = \frac{\text{غ}}{\text{ط ح}} \quad (٢-٩)$$

$$\text{وباستخدام القيم المعطاة للمحلول الاول نحصل على}$$

$$\frac{١٩٤ \text{ ر غم} \times ٠.٨٢ \text{ ر لتر جوي} / \text{مول كلفن} \times ٢٨٨ \text{ كلفن}}{٧٠٤ \text{ ر جوي} \times ٠.١٠٠ \text{ لتر}} = ٣٣٣ \text{ غم/مول}$$

وبما ان القيمة المقبولة للوزن الجزيئي للسكر (سكروز) هي

$$٣٤٢ \text{ جم، فان هنالك خطأ في القيمة يعادل } ٢.٦\%$$

واذا استخدمنا القيم المعطاة للمحلول الثاني الاكثر تركيزا نحصل على

$$\text{الوزن الجزيئي} = ٢٦٤ \text{ جم/مول}$$

$$\text{اي ان الخطأ زاد الى ما يعادل } ٢٢.٨\%$$

$$\text{الوزن الجزيئي} = ٢٦٤ \text{ جم / مول ، اي ان الخطأ زاد الى ما يعادل } ٢٢.٨\%$$

قانون راؤول **Raoult's law**

في اواخر القرن التاسع عشر درس فرنسوا ماري راؤول تأثير المذيب على درجة التجمد والضغط البخاري للمحاليل النقية واكتشف قانونا اساسيا يحكم تصرف المحاليل المخففة . فقد وجد ان الضغط البخاري للمذيب في المحلول يكون دائما اقل من الضغط البخاري للمذيب النقي على نفس درجة الحرارة . وعبر عن نتائجه بدقة فيما يسمى الان بقانون راؤول ، وهو :

الانخفاض النسبي في الضغط البخاري ($\frac{P - P_s}{P_s}$) ، يساوي الكسر المولي للمذيب س_٢ في محلول مخفف .

ويمكن التعبير عن القانون بالعلاقة الرياضية :

$$س_{مو} = \frac{ض_{\text{ن}} - ض_{\text{و}}}{ض_{\text{و}}} \quad (3-9)$$

وغالبا ما يعبر عن قانون راؤول بالعلاقة

$$ض = س_{مو} \cdot ض_{\text{و}}$$

ويمثل $س_{مو}$ الكسر المولي للمذيب . ويمكن اشتقاق المعادلة (٩ - ٤) من المعادلة (٩ - ٣) وذلك بوضع (١ - $س_1$) بدلا من $س_2$

المثال (٩ - ٦) :

لاحظ راؤول في احدى تجاربه انه حين اذابة ٢٧٦ جم من بنزالدهيد C_7H_8O في ١٢٨٨ جم من ايثيل ايثر $C_4H_{10}O$ عند 18°م كان الضغط البخاري للايثر يساوي ٣٥٢ تور علما بأن الضغط البخاري للايثر النقي يساوي ٤٠٤ تور على نفس درجة الحرارة . هل هذه المشاهد تتفق مع المعادلة (٩ - ٣) ؟

الحل : لكي نجيب على هذا السؤال يجب ان نحسب الكسر المولي للبنزالدهيد ونرى الانخفاض النسبي للضغط البخاري .
الكسر المولي للبنزالدهيد (المذاب) = $س_2$

$$= \frac{\text{مولات بنزالدهيد}}{\text{مولات بنزالدهيد} + \text{مولات ايثر}}$$

$$= \frac{2}{12 + 2}$$

$$\text{ولكن } 2 = \text{مولات بنزالدهيد} = \frac{28}{23}$$

$$= \frac{276 \text{ غم}}{0.260 \text{ مول}} = 106 \text{ غم / مول}$$

$$2 = \text{مولات ايثر} = \frac{128 \text{ غم}}{13}$$

$$= \frac{1288 \text{ غم}}{74 \text{ غم/مول}} = 174 \text{ مول}$$

$$\therefore \text{س } 2 = \frac{0.26}{174 + 0.26} = 0.13$$

ويمكن حساب الانخفاض في الضغط البخاري من قيم الضغط البخاري المعطاة :

$$\text{ض}^\circ - \text{ض} = 352 - 4.4$$

$$\text{ض}^\circ = \frac{129}{4.4} = 29.3$$

$$\text{هـ هكذا فان س } 2 = \frac{\text{ص} - \text{ض}^\circ}{\text{ض}^\circ}$$

فهذه النتيجة تتوافق مع قانون راؤول .

وفي المثال التالي (٩-٧) سيتضح لنا انه بالامكان تقدير الوزن الجزيئي للمذيب بمعرفة قيمة الانخفاض النسبي في الضغط البخاري . ولكن يجب أن ننوه انه من المستحيل الحصول على قيم دقيقة للاوزان الجزيئية باستخدام هذه الطريقة . والسبب في ذلك يعود الى ان قانون راؤول ينطبق فقط على المحاليل المخففة في هذه المحاليل فان الضغط البخاري للمذيب لا يختلف كثيرا عن الضغط البخاري للمذيب النقي . ولذا فان من الصعب الحصول على قيمة دقيقة للفرق بين الضغطين ض ، ض أي ان قيمة ض — ض لا تكون دقيقة .

المثال (٩ - ٧) :

حين اذابة ٣٥٠ جم من عينة من مذاب غير متطاير في ١٠٠ جم من الماء كانت قيمة الضغط البخاري للمحلول تساوي ٣١٧١ تور عند ٣٠° م احسب الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب علما بان ضغط بخار الماء النقي على نقطة الاتزان عند ٣٠° م يساوي ٣١٨٢ تور .

الحل : حسب قانون راؤول (المعادلة ٩-٣) :

ض^٠ - ض

$$\frac{\text{الكسر المولي للمذاب}}{\text{ض}^0} = \text{س}_2$$

$$\frac{\frac{\text{و}_2 / \text{ج}_2}{\text{و}_2 / \text{ج}_2 + \text{و}_1 / \text{ج}_1}}{\frac{\text{و}_2 + \text{و}_1}{\text{ج}_2 + \text{ج}_1}} = \frac{\text{ض}^0 - \text{ض}}{\text{ض}^0} = \text{س}_2$$

حيث ج_١ الوزن الجزيئي للماء = ١٨ جم
ج_٢ الوزن الجزيئي للمذاب

وبوضع القيم المعطاة في المعادلة (٩ - ٣) والسير في الحل لاجاد ج_٢ ، نحصل على :

$$\frac{\frac{\text{ج}_2 / 30}{\text{ج}_2 / 30 + \frac{100}{18}}}{\frac{3182 - 3171}{3182}} = \frac{3182}{3182}$$

وبحل المعادلة نجد قيمة ح الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب = ١٨٢ جم .
لاحظ انه بالرغم من ان الضغطين ض ، ض^٠ معلومان لاربعة ارقام
معنوية فان الفرق بينهما ض^٠ - ض ويساوي ١١ . تور معلوم فقط لرقمين
معنويين وهكذا فان الوزن الجزيئي للمذاب معلوم فقط لرقمين معنويين وليس
لثلاثة كما هو معطى .

Freezing-point depression

الانخفاض في درجة التجمد

تضمنت التجارب الاولى التي اجراها راؤول على المحاليل التحسري عن
ظاهرة كانت معروفة جيدا . وهي ان درجة تجمد المحاليل المخففة اقل من درجة
تجمد المذيب النقي . وبالتعبير عن التركيز بعدد مولات المذاب بين راؤول ان
الانخفاض في درجة التجمد هي خاصية مترابطة للمحاليل .

ويعتمد الانخفاض في درجة التجمد Δ_f على حلول مخفف على التركيز الجزيئي
للمذاب وطبيعة المذيب ولا يعتمد على طبيعة المذاب . والانخفاض في درجة
تجمد اي محلول مخفف تتناسب طرديا مع المولية للمذاب وتعطى بالعلاقة

$$(٩ - ٥)$$

$$\Delta \text{ كج} = \text{كج} \text{ مو}$$

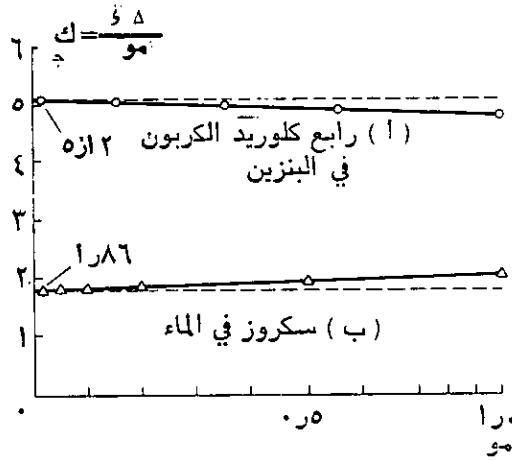
أما ك فهو ثابت التناسب ويدعى الثابت المولالي للانخفاض في درجة التجمد وهو الانخفاض في درجة التجمد لكل مول من المذاب في ١ كجم من المذيب ومن الجدول (٩ - ٦) نلاحظ ان هذا الثابت يعتمد على المذيب .

وهكذا فان الثابت المولالي لدرجة التجمد هو مقدار الانخفاض في درجة التجمد الذي يطرا على محلول تركيزه ١ مو اذا كان الانخفاض في درجة التجمد يعطي بالمعادلة (٩-٥) لمحلول تركيزه يصل الى مولا واحدا . وفي الحقيقة ان حيودا عن هذه المعادلة يلاحظ لتركيزات اقل من هذا التركيز ١ مو . ويبين الشكل (٩-٩) العلاقة بين $\frac{\Delta \text{ كج}}{\text{مو}}$ مع مو لمحلولين هما رابع كلوريد الكربون في البنزين ومحلول السكر في الماء . فمن المعادلة (٩-٥) يجب ان تكون $\frac{\Delta \text{ كج}}{\text{مو}}$ ثابتة بثبوت مو

ويجب ان تعطى خطأ افقيا بانحناء يساوي صفرا . ولكن الشكل الذي هو عبارة عن نتائج لتجارب عملية يبين ان كلا المحلولين يظهران حيودا عن المعادلة (٩-٥) . وهذا الحيود صغير ويمكن اهماله لتركيز اقل من ١ ر.مولال وهكذا فان الاوزان الجزئية التي تحسب من تجارب درجة التجمد لمحاليل تركيزها اقل من ١ ر.مولال يمكن الاعتماد عليها .

الجدول (٩-٦) : ثابت الانخفاض في درجة التجمد المولالي :

المذيب	(درجة التجمد°م)	كج درجة - كجم مذيب / مول مذات
بنزين	٥٥	٥١٢
كافور Camphor	١٧٨٤	٣٧٧
سيكلوهكسان	٦٥	٢٠٠
نفثالين	٨٠٢	٦٩
ماء	٠٠٠	١٨٦



الشكل (٩-٩) : مقارنة بين نتائج درجة التجمد وبين التوقعات .

المثال (٩-٨):

وجد أن درجة تجمد محلول مكون من ٦٤٤ غم أسيتون مذابا في ١٠٠ غم من الماء تساوي - ٢.١° م . احسب الوزن الجزيئي للأسيتون

الحل : يمكن حل هذه المسألة بالتعويض في المعادلة (٩-٥) :

$$\Delta = ك \cdot \frac{\Delta}{مو}$$

فالقيمة المطلقة للانخفاض في درجة التجمد أي $\Delta = 2.1$ تساوي الفرق بين درجة تجمد الماء النقي ٠.٠° م ودرجة تجمد المحلول . إذن $\Delta = 2.1$ م .

ونجد قيمة ك من الجدول (٩ - ٥) فيكون ك = ١.٨٦ .

وتعرف المولالية بأنها عدد مولات المذاب في ١ كجم من المذيب .

افتراضا محلولنا يحتوي على غم غرام من المذاب الذي وزنه الجزيئي ج_٢ مذابا في غرام من المذيب . فعدد مولات المذاب يساوي غ_٢ / ج_٢ وعدد كيلو

غرامات المذيب يساوي ١٠٠٠ / غ_١

$$\text{فيكون مو} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كجم المذيب}} = \frac{\frac{غ_2}{ج_2}}{\frac{١٠٠٠}{غ_1}} = \frac{غ_1}{غ_2} \cdot \frac{ج_2}{١٠٠٠}$$

وبالتعويض في المعادلة (٩ - ٦) لقيم $غ_٢ = ٦٤٤$ ر غم ، $غ_١ = ١٠٠$ غم ،
نحصل على :

$$\frac{غم مذاب}{كغم ماء} = \frac{٦٤٤}{٢ ج}$$

وباستعمال المعادلة (٩-٥) نستطيع حساب ج٢

$$\Delta \text{ د. } \Delta = ك = مو = ك \times \frac{٦٤٤}{٢ ج}$$

$$\text{أي ان } ٢١ \text{ درجة} = ١٨٦ \times \frac{\text{درجة كغم ماء } H_2O}{\text{مول مذاب}} \times \frac{٦٤٤}{٢ ج} \times \frac{\text{غم مذاب}}{\text{كغم ماء } H_2O}$$

فيكون ج٢ = ٥٧ غم / مول (استون)

ولحل هذا النوع من المسائل يمكن أن نعوض المعادلة (٩-٦) في المعادلة (٩-٥) لنحصل على ج٢ مباشرة .

$$\Delta \text{ د. } \Delta = ك = ١٠٠٠ \text{ غ } / \text{ غ } ١ ج$$

$$\text{فاذن } ج٢ = ١٠٠٠ \text{ غ } ٢ ك = / \text{ غ } ١ \Delta \text{ د (٩ - ٧)}$$

فاذا عوضنا في المعادلة (٩-٧) نحصل على الوزن الجزيئي للاستيتون مباشرة :

$$ج٢ = \frac{١٠٠٠ \times ٦٤٤ \times ١٨٦ \text{ غم } / \text{ مول}}{١٠٠ \times ٢١} = ٥٧ \text{ غم } / \text{ مول}$$

والوزن الجزيئي الحقيقي للاستيتون ٥٨ غم / مول . ولكي نحصل على قيمة

أكثر دقة للوزن الجزيئي يجب الحصول على قراءة أكثر دقة للانخفاض في درجة التجمد . فففي هذا المدى من التركيز تعطي طريقة الانخفاض في درجة التجمد أوزانا جزيئية يكون الشك فيها اقل من ١٪ .

Boiling-point elevation

الارتفاع في درجة الغليان

وجد ان المذاب في المحلول بسبب ارتفاعا في درجة غليان المحلول بالاضافة الى انخفاض درجة التجمد . والارتفاع في درجة غليان المحاليل المخففة يتناسب طرديا مع تركيز المذاب كما هو الحال في الانخفاض في درجة التجمد . ويعبر عن

تركيز المذاب بالمولالية . أما معادلة الارتفاع في درجة الغليان فتشبه المعادلة (٩ - ٥)

$$\Delta t = K_b \times m$$

حيث K_b ثابت الارتفاع المولالي في درجة الغليان وهو يشبه K_f ولكن قيمته تكون عادة أقل من قيمة K_f .

وبتعويض التعريف الرياضي للمولالية المعطى بالمعادلة (٩ - ٦) في المعادلة (٩ - ٨) وإعادة تنظيم المعادلة نحصل على معادلة مفيدة جدا لتحديد الوزن الجزيئي من قياسات Δt .

$$j = \frac{1000 \times \Delta t}{K_b \times \Delta_1 \times 1000} \quad (٩ - ٩)$$

وقد اعطيت قيم K_b لمذيبات مختلفة في الجدول (٩ - ٧) . وعامة يكون الانخفاض في درجة التجمد اعلى من الارتفاع في درجة الغليان للمحاليل التي لها نفس التركيز والسبب في ذلك ان K_b يكون عادة اعلى من K_f .

المثال (٩ - ٩) :

يغلي محلول يتكون من ٥٠ غم من مادة عضوية مذابة في ٢٧٥٠ غم من CCl_4 عند ٨١° م . احسب : Δt - مولالية المحلول ، ب - الوزن الجزيئي للمذيب .

الحل : Δt - ك لرابع كلوريد الكربون يساوي ٥٠° م ودرجة غليانه العادية تساوي ٧٦° م . فالارتفاع في درجة الغليان = ٨١ - ٧٦ = ٥° م . وبالتعويض في المعادلة (٩ - ٨) نحصل على $\Delta t = ٥$ درجة كغم مذيب / ١٠٠٠ غم مذاب

$$94 = \frac{1000 \times \Delta t}{K_b \times \Delta_1 \times 1000}$$

ب - ولحساب j نستعمل المعادلة (٩ - ٩) :

$$j = \frac{1000 \times \Delta t}{K_b \times \Delta_1 \times 1000} = \frac{1000 \times 5}{2750 \times 94} = 0.019$$

$$213 = \frac{1000 \times \Delta t}{K_b \times \Delta_1 \times 1000}$$

(هناك رقمان معنويان فقط في هذه الحسابات . لماذا ؟)

الجدول (٩ - ٧) : الثابت المولالي للارتفاع في درجة الغليان

المذيب	درجة الغليان ، °م	كجم مذيب / مول مذاب
رابع كلوريد الكربون	٧٦٫٨	٥٠
بنزين	٨٠٫١	٢٥٧
كحول الايثيل	٧٨٫٤	١٢٠
الماء	١٠٠٫٠	٥٢

العلاقات بين الخواص المترابطة

Interrelationships of the colligative properties

في النصف الثاني من القرن التاسع عشر ، بين فانت هوف أن وجود خاصية مترابطة في محلول ، يعني وجود الخواص الأخرى . وقد استطاع أن يحقق ذلك بتطبيق نظرية ديناميكية حرارية صعبة . وسنحاول أن نجد العلاقات التي تربط بين الخواص المترابطة بطريقة كمية .

لنفترض أننا نعلم قانون راؤول : $\Delta T = K_f \cdot m$ ، فهذا التعبير لقانون راؤول يقول أن ضغط بخار المذيب في محلول ما يكون دائماً أقل من ضغط بخار المذيب النقي لأن m تكون دائماً أقل من واحد . وإذا رسمنا العلاقة بين ضغط البخار ، للماء النقي ودرجة الحرارة عند 25°C ، 100°C ، 250°C ، و 100°C نحصل على المنحنى المبين في الشكل (٩-١٠) . (لاحظ أن هذا المنحنى هو جزء من منحنى التطور للماء والمبين في الشكل (٨-٧) . وإذا رسمنا نفس العلاقة بين ضغط البخار لمحلول مائي مخفف ودرجات الحرارة نفسها نحصل على المنحنى ب في الشكل (٩-١٠) . فحسب قانون راؤول يكون ضغط بخار المحلول على كل من درجات الحرارة أقل من ضغط بخار المذيب . ويوجد الماء بمظهره الصلب والسائل في حالة اتزان عند درجة صفر مئوية ، وهي درجة تجمد الماء . والشكل (٩-١٠) يبين أن المحلول يجب أن يكون تحت درجة صفر مئوية لكي يكون في حالة اتزان مع المظهر الصلب . ويعني ذلك أن درجة تجمد المحلول أقل من صفر $^\circ\text{C}$ ، لأن ضغط بخار المحلول أقل من ضغط بخار المذيب النقي .

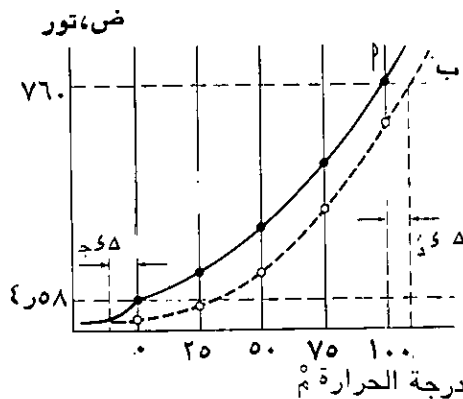
وعلى الطرف الآخر للمنحنى نرى أن ضغط بخار الماء يصل ٧٦. تور عند ١٠٠° م. ولكن ضغط بخار المحلول اقل من ٧٦. تور عند ١٠٠° م. ويجب أن يسخن المحلول الى درجة أعلى من ١٠٠° م قبل أن يبدأ في الغليان لان ضغط بخار المحلول انخفض (أي صار اقل من ضغط بخار المذيب) . ولذا فإن المحلول سيفلي على درجة أعلى من الدرجة التي يفلي عليها المذيب النقي .

ولكي تكتمل الصورة لنعتبر خلية الضغط الاسموزي المبينة في الشكل (٨-٩) . ففي الخلية يفصل الغشاء شبه المنفذ بين المذيب النقي والمحلول ويسمح

هذا الغشاء بمرور المذيب فقط . وحسب قانون راؤول . فإن المذيب النقي له ضغط بخار أعلى من ضغط البخار للمذيب في المحلول . ويترتب على ذلك دفع المذيب من خلال الغشاء شبه المنفذ الى المحلول . وهكذا تحدث الاسموزية . وبهذا نكون قد اشتقنا بطريقة كمية ثلاث خواص أخرى مبتدئين بخاصية واحدة وهي قانون راؤول . وباستخدام النظرية الدينامية الحرارية يمكن اشتقاق علاقات رياضية مبتدئين بقانون راؤول . وهذه العلاقات اعطيت في بداية هذا الفصل

كتوانين تجريبية : $\Delta T = K_f \cdot m$ و $\Delta P = K_p \cdot m$ ، $\Delta T = K_f \cdot m$ و $\Delta P = K_p \cdot m$

وهذا ما فعله فاننت هوف . فمعالجته لهذا الامر تضمنت اشتقاق معادلات أكثر دقة للخواص المترابطة للمحاليل . وبين أن المعادلات البسيطة للخواص المترابطة والتي تحدثنا عنها ما هي الا تقريب لمعادلات أكثر دقة .



الشكل (٩ — ١٠) : رسم يبين العلاقة بين ضغط بخار الماء النقي ومحلول مخفف وبين درجات الحرارة .

٩ = ٧ قانون راؤول والمحاليل التي تحتوي على مذابات متطايرة

RAOULT'S LAW AND SOLUTIONS OF VOLATILE SOLUTES

يمكن تطبيق قانون راؤول على كل من المذيب والمذاب إذا كان لهما ضغط بخار يمكن تقديره . وباستعمال المعادلة (٩-٤) لكل من المذيب والمذاب نحصل على:

$$ض_١ = \text{ضغط بخار المذيب فوق المحلول} = س_١ ض_١^٠$$

$$ض_٢ = \text{ضغط بخار المذاب فوق المحلول} = س_٢ ض_٢^٠$$

ويمكن باستعمال قانون دالتون للضغوط الجزئية كتابة معادلة لضغط

البخار الكلي .

$$ض(\text{كلي}) = ض_١ + ض_٢ = س_١ ض_١^٠ + س_٢ ض_٢^٠$$

المثال (٩ - ١٠):

احسب ضغط البخار لكل من الماء والكحول الايثيلي وكذلك ضغط البخار الكلي فوق محلول مكون من ١٠٠ غم من كحول الايثيل في ١٠٠ غم من المحلول عند ١٩ م . علما بأن ضغط البخار للماء والكحول الايثيلي عند ١٩ م يساوي ١٦٣ تور و ٤٠٠ تور على التوالي .

الحل: ضغط بخار الماء يعطى بالعلاقة :

$$ض_١ = س_١ ض_١^٠ = \frac{١٠٠}{١٠٠ + ٤٦} \times ١٦٣ = ١٠٦ \text{ تور}$$

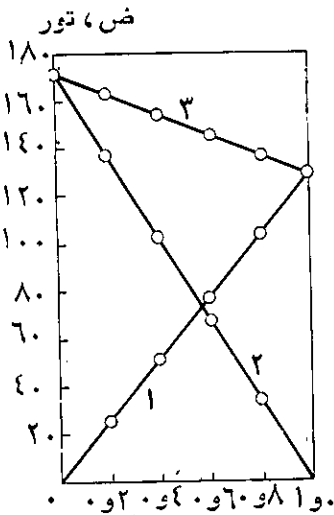
وضغط البخار للكحول الايثيلي C_2H_5O (وزنه الجزيئي = ٤٦ غم / مول) :

$$ض_٢ = س_٢ ض_٢^٠ = \frac{٤٦}{١٠٠ + ٤٦} \times ٤٠٠ = ١٧٣ \text{ تور}$$

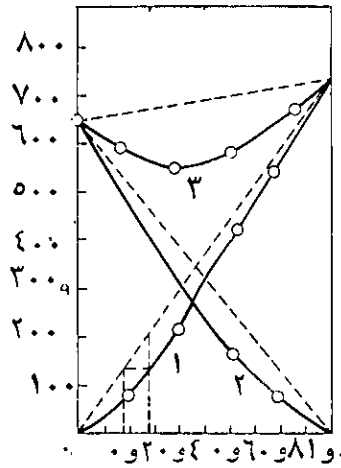
$$\text{فالضغط الكلي} = ض_١ + ض_٢ = ١٠٦ + ١٧٣ = ٢٧٩ \text{ تور}$$

إذا تكون محلول من مركبين متشابهين كيميائيا ومتطابقين فان كلا المركبين يخضعان لقانون راؤول وعلى جميع التركيزات . وبالرغم من وجود حيود عن القانون في معظم الحالات الا أن قانون راؤول اكتسب معنى خاصا حين يطبق على خواص المحاليل ، ويعتبر المحلول مثاليا اذا خضع المذيب لقانون راؤول . ومن الممكن تفسير الحيود عن المثالية باعتبار القوى المختلفة العاملة بين الجزيئات (والايونات) التي تكون المحلول . فاذا كان ضغط البخار للمحلول اقل من المتوقع من قانون راؤول (حيود سالب) فان ذلك يعني أن القوى بين الجزيئية في المحلول اقوى من القوى بين المكونات النقية منفردة . وذلك يعني أن

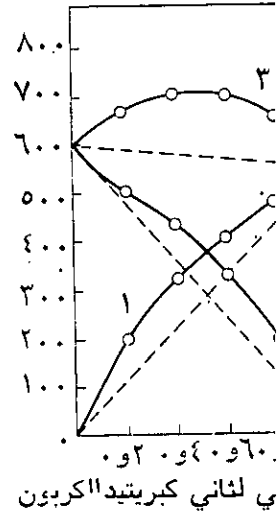
(ب) ضغط البخار لمحلول استيوتن كلوروفورم في درجة ٥٥ م . الضغط الجزئي للكلوروفورم يساوي ١ ، وللأستيتون ٢ ، والضغط الكلي يساوي ٣ .



(١) ضغط بخار محلول من ثاني بروميد الايثيلين وثاني بروميد البروبيلين ، في درجة ٨٥ م . ١ - الضغط الجزئي لثاني بروميد الايثيلين ٢ - لثاني بروميد البروبيلين ، ٣ - الضغط الكلي .



الكسر المولي للكلوروفورم



محاليل ثاني كبريتيد الكبريت في درجة ٣٥ م

الشكل (٩ - ١١) : ضغط البخار فوق المحاليل الزوجية المكونة من سائل

متطابقين يذوب ذوبانا تاما في السائل الثاني .

ميل الجزيء للهروب من المحلول يقل وبالتالي فان ضغط البخار للمحلول اقل من المتوقع . واذا كان ضغط البخار للمحلول اكثر من المتوقع (حيود موجب) فان ذلك يعني ان القوى بين الجزيئية في المحلول اضعف من القوى بين المكونات النقية منفردة . اي ان ميل الجزيئات للهروب من المحلول تزيد وبالتالي فان ضغط البخار للمحلول اعلى من المتوقع . والشكل (٩ - ١١) يبين المحاليل التي تخضع لقانون راؤول (منحني ٢) وتلك التي لها حيود سالب عن قانون راؤول (منحني ب) . اما منحني ١ فيبين المحاليل التي لها حيود موجب ، والمحاليل التي تحيد عن قانون راؤول فانها تحيد ايضا عن قوانين الخواص المترابطة الاخرى . وهذه النتيجة طبعا متوقعة لان الخواص المترابطة تمتد بعضها على بعض .

٩ - ٩ الانحراف عن التصرف المثالي للمحاليل

DEVIATIONS FROM IDEAL-SOLUTION BEHAVIOR

يبين الشكل (٩ - ١١ ب) . ضغط البخار فوق محلول مكون من الاسيتون $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ والكلوروفورم CHCl_3 لتركيزات مختلفة من المحلول . ونرى من هذا الشكل ان ضغط البخار للمكونات اقل من الضغط المتوقع تبعاً لقانون راؤول وعلى كل التركيزات . فمثلاً حين يكون الكسر المولي للكلوروفورم ٠.٢٦ فان ضغط البخار عليه يساوي ١٣.٠ تور . وهذا الضغط اقل بكثير من ٢١.٠ تور المتوقع من قانون راؤول . اي ان المحلول يتصرف وكأن تركيز الكلوروفورم اقل بكثير من ٠.٢٦ كسر مولي . فاذا كان المحلول مثاليا يصل ضغطه البخاري الى ١٣.٠ تور حين يكون كسره المولي ٠.١٥ فقط ، اي ان التركيز الفعلي للكلوروفورم في هذا المحلول الحقيقي ٠.١٥ كسر مولي بالرغم من ان التركيز المقاس ٠.٢٦ كسر مولي . والفرق بين التركيز الفعلي والتركيز المقاس يلاحظ في الخواص المترابطة للنيتروبنزين في البنزين عند تركيزات مختلفة . وقد اعطيت النتائج في الجدول (٩ - ٨) . فحين يكون تركيز المحلول ٠.١٣٧ مول يختلف الانخفاض في درجة التجمد المحسوب من المعادلة (٩ - ٥) عن الانخفاض المقيس بنسبة ١٪ . ولكن على التركيزات الاعلى للمحلول نلاحظ ان الانخفاض في درجة التجمد المقيس اقل بكثير من الانخفاض المحسوب من المعادلة (٩ - ٥) . ونستطيع تفسير هذه النتائج بمفهوم

التركيز الفعال للمحاليل . والتركيز الفعال هو قيمة التركيز المحسوب من قانون الخاصية المترابطة باستعمال نتائج قياس الخاصية . فمثلا التركيز الفعال لحلول النيتروجين في البنزين يمكن حسابه من الانخفاض في درجة التجمد على تركيز معين . فحين يكون التركيز الحقيقي للمحلول ٥٨٩ ممول تنخفض درجة التجمد بمقدار ٢٧٢٧ م وعليه يكون التركيز الفعال للمحلول :

$$\Delta T = \frac{2727}{10} = 272.7 = \Delta T_{\text{calculated}}$$

والتركيز الفعال للمحلول يسمى عادة **بالفعالية أو النشاط** activity (a)

ويرمز له بالحرف *f* . وفي أغلب الاحيان يستعمل معامل النشاط activity coefficient (*f*) لبحث تصرف مكونات المحلول . ومعامل النشاط (ويرمز له بالحرف *a*) هو نسبة القيمة المقاسة للخاصية المترابطة الى القيمة المحسوبة من المعادلات . ويرتبط النشاط ومعامل النشاط بالعلاقة البسيطة التالية :

$$f = a \times \text{concentration} \quad \text{أو} \quad a = f \times \text{concentration}$$

والمعادلات التالية تعرف معامل النشاط بدلالة اي خاصية جمعية colligative property

$$a = \frac{\Delta T_{\text{measured}}}{\Delta T_{\text{calculated}}} = \frac{\text{ضغط البخار (المقاس) (ط (المقيس))}}{\text{ضغط البخار (المحسوب) (ط (المحسوب))}}$$

الجدول (٩ - ٨) : الانخفاض في درجة التجمد لمحلول نيتروبنزين



التركيز م	المقاسة (١)	المحسوبة المعادلة (٩ - ٥) (٢)	التركيز الفعال (٣)
١٢٧	٦٨٩	٦٩٩	١٣٥
٥٨٩	٢٧٢٧	٣٠١	٥٣٥
٨٩٨	٣٩٤٥	٤٥٨	٧٧٥
٢٠٤	٣٩٤٥	٤٥٨	٧٧٥
٢٠٤	٨٠١٥	١٠٤	١٥٧

المثال (٩ - ١١) :

احسب معامل النشاط والنشاط لمحلول نيتروبنزين في البنزين تركيزه ٠.٨٩٨ مول (مو) . استعمل النتائج المدونة في الجدول (٩ - ٨) .
كج للبنزين = ٠.١٠ هـ .

الحل : معامل النشاط هو :

$$f = \frac{\Delta \text{المقيسة}}{\Delta \text{المحسوبة}} = \frac{\Delta \text{المقيسة}}{\Delta \text{كج . و}} = \frac{3945}{458} = 0.863$$

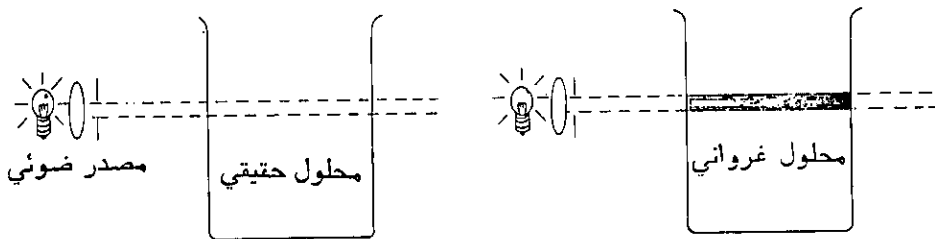
والنشاط هو : $f = 0.863 \times 0.898 = 0.775$

وطبعا حسب تعريفنا الرياضي فان النشاط والتركيز الفعال متماثلان (انظر الى العمود الاخير في الجدول (٩ - ٨) والتفسير الجزيئي لحيود المحاليل عمن قوانين الخواص المترابطة سنبحثه في الفصل الرابع عشر .

COLLOIDS

٩ - ١٠ المواد الغروانية

حين تضيء مصباح السيارة في ليلة كثيرة الضباب يتبدد معظم الضوء بواسطة قطرات الماء الدقيقة . وقطرات الضباب المصغيرة هي كتل صغيرة من الماء لم تسقط على الارض بارتطامها مع جزيئات الهواء . فالضباب مثال على انتشار قطرات السائل الدقيقة في الغاز . والمظهر المنتشر لا يكون منتشرا على هيئة جزيئات منفردة كما هو الحال في المحاليل الحقيقية . وعلى اية حال يكون الضباب ثابتا ومتجانسا . وعندما يكون المظهر المنتشر دقائق مادة سائلة أو مادة صلبة في الغاز يسمى بالايروسول *aerosol* . وتسمى المادة الناتجة عن انتشار دقائق مادة في مادة أخرى بالمادة الغروانية *colloid* . والايروسول هو نوع خاص من المواد الغروانية . وقد تنتج المادة الغروانية عن انتشار مادة صلبة أو سائلة أو غازية في مادة سائلة أو صلبة . ولا يوجد هناك امثلة على انتشار مادة غازية في مادة غازية . واغلب المواد الغروانية من الصول أو العكر *sols* وهي دقائق صلبة منتشرة في سائل . اما الجل أو الجيلاتين *gels* فينتج عن تعلق دقائق سائلة في مادة صلبة .



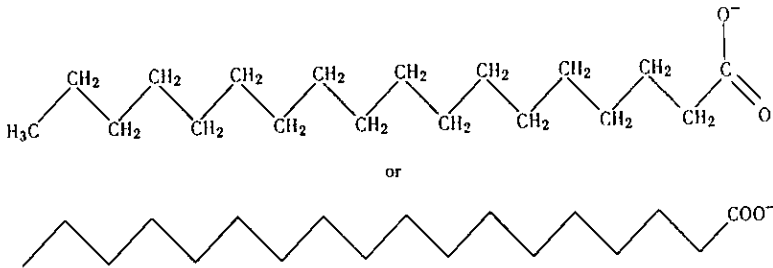
(١) الشعاع لا يرى عندما ينظر
إليه على زاوية ٩٠° ، حينما يمر من خلال
محلول حقيقي .

(ب) الشعاع يرى ، عندما ينظر اليه على زاوية ٩٠ ° ، حينما يمر من خلال محلول غرواني ، لان الشعاع يتشتت في جميع الاتجاهات بواسطة الدقائق الغروائية .

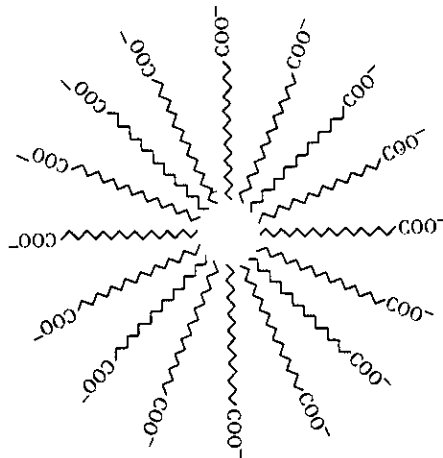
الشكل (٩-١٢) :تأثير تيندال

وينتج المستحلب *emulsions* عن تعلق دقائق سائل في سائل آخر لا يختلط معه . والامثلة على هذه الانواع من المواد الغروائية مدونة في الجدول (٩-٩) . وقد تبدو المواد الغروائية مثل المحاليل الحقيقية ولكن يمكن التمييز بينهما بسهولة وذلك بتمرير حزمة ضوئية خلالها . فاذا راقبنا الحزمة الضوئية جانبيا نجد انها تمر خلال المحلول الحقيقي الذي يتكون من جزيئات منفردة منتشرة ولكن الضوء ينتشت في المادة الغروائية في جميع الاتجاهات حيث انها تتكون من تجمع الات من الجزيئات . وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة تندال *Tyndall effect* والشكل (٩-١٢) يبين هذه الظاهرة لصول الصابون في الماء .

وفي دقائق المادة الغروانية تكون نسبة السطح الى الكتلة عالية جدا . وهذا يؤدي الى تثبيت المادة الغروانية ويمنع الدقائق المنتشرة من التجلط لان سطوح الدقائق الغروانية مشحونة فهي تتنافر وذلك يمنع تكون تجمعــــــــــــــــــــات كبيرة قد تؤدي الى تكوين مظاهر منفصلة . ولكن في الاجسام الكبيرة حيث نسبة السطح الى الكتلة صغيرة فتلاحظ ظاهرة التجلط . والدقائق الغروانية الصغيرة التي لها نسبة سطح الى كتلة عالية تسمح بتجميع شحنة عالية . وتعتبر محاليل الصابون والمنظفات الصناعية صــــــــــــــــولات . ومن انواع



(١) مثالان لايونات الاستيرات $C_{17}H_{35}COO^-$



(ب) تجمع كروي لايونات الاستيرات يعرف بالجزيء الغرواني .

الشكل (٩ - ١٣) : الصابون بشكل جزيئات الغروانية •

Macromolecules in "solution"

الجزيئات الضخمة في « المحاليل »

قلنا ان الدقائق المنتشرة في المحلول الحقيقي هي الجزيئات المنفردة بينما الدقائق المنتشرة في المادة الغروانية هي تجمعات كبيرة . وهذا هو الفرق بين المحلول الحقيقي والمحلول الغرواني . أما الجزيئات الضخمة مثل البوليمرات، الصناعية (بولي ايثيلين ، بولي غينيل الكوريد ، ... الخ) والمطاط والبلمرات الحيوية (RNA ، DNA ، بروتين ، والبوليسكرايد) فهي جزيئات منفردة ولكن لها الخواص الفيزيائية للمواد الغروانية . والجزيء الواحد قد يكون في حجم الجزيء الغرواني micelle أو أكبر منه بكثير . فمثلا هيوجلوبين

الانسان عبارة عن جزيء ضخيم طوله ٧٥ م^٥ وسمكه ٤٠ م^٥ ووزنه الجزيئي الجرامي ٦٨٠٠٠ . وهناك العديد من الجزيئات البيولوجية الكبيرة (الجدول ٩ - ١٠) وهذه الجزيئات لها خواص أكثر شبيهاً بخواص النظام الغرواني من خواص المحلول الحقيقي . ومعرفة خواص المواد الغروانية في غاية الأهمية لفهم تصنيع المبلمرات الصناعية ودراسة العمليات الكيميائية الحيوية — ويمكن استخدام الضغط الاسموزي للمحاليل الغروانية لتحديد الوزن الجزيئي للتجمعات الغروانية أو الجزيئات الضخمة . ولا يوجد خاصية مترابطة أخرى حساسة كالضغط الاسموزي لفرض تعيين الوزن الجزيئي . وستوضح هذه النقطة في المثال (٩ - ٢٠) .

الجدول (٩ - ١٠) : الاوزان الجزيئية لبعض البروتينات

البروتين (المصدر)	بالانجستروم (م ^٥)	الوزن الجزيئي	الأبعاد
رايبونوكليز (بنكرياس العجل)	...	١٤٠٠٠	
Ribonuclease			
ميجلوبين (عضل الحصان)	...	١٧٠٠٠	
Myoglobin			
لاكتوجلوبولين (بروتين الحليب)	٣٥ × ١٣٠	٣٨٥٠٠	
Lactoglobulin			
البومين (بروتين البيض)	٣٠ × ١٢٠	٤٥٧٠٠	
Albumin			
هيموجلوبين (كريات الدم الحمراء في الحصان)	٤٠ × ٧٥	٦٨٠٠٠	
Hemoglobin			
فيبرينوجين (بلازما العجل)	٣٠ × ٧٠٠	٣٤٠٠٠٠	
Fibrinogen			
أحد أنواع الفيروس	١٥٠ × ٣٠٠٠	٨٠٠٠٠٠٠	

المثال (٩ - ٢٠) :

احسب الضغط الاسموزي والانخفاض في الضغط البخاري عند ٢٥ م^٥ لمحلول مكون من ٥٠٠ غم من زلال البيض في ١٥٠٠ غم ماء .
الحل : الوزن الجزيئي لزلال البيض يساوي ٤٥٧٠٠ غم (الجدول ٩ - ١٠)

وسنفترض بأن حجم المحلول المكون من ٥ غم من زلال البيض و ١٥٠ غم ماء يساوي ١٥٥ مل لان كثافة البيض تساوي تقريبا وحدة .
وباستعمال المعادلة (٩-٢) يمكن حساب الضغط الاسموزي .

$$\text{ط} = \frac{\text{غ م} \times \text{و}}{\text{ح} \times \text{ج}} = \frac{٥ \text{ غم} \times ٠.٨٢ \text{ لتر جوي/مول كلفن} \times ٢٩٨ \text{ كلفن}}{١٥٥ \text{ لتر} \times ٤٥٧.٠ \text{ غم}}$$

$$= ٠.١٧ \text{ ر جوي}$$

$$\text{أو ط} = ١٣ \text{ ار تور} .$$

والانخفاض في ضغط البخار صغير جدا وقياسه صعب . ويتضح ذلك من الحسابات التالية :

$$\frac{\Delta \text{ض}}{\text{ض}^{\circ}} = \frac{\text{ر. م}}{\text{م} + \text{ر. م}}$$

$$\Delta \text{ض} = \text{ض}^{\circ} \times \frac{\text{ر. م}}{\text{م} + \text{ر. م}} = \frac{٥ \text{ غم} / ٤٥٧.٠ \text{ غم}}{١٥٠ \text{ غم} + ٤٥٧.٠ \text{ غم}} \times ٢٣.٨ = ٠.١ \text{ تور}$$

$$= ١ \times ١٠^{-٥} \text{ تور}$$

اي أن ض - ض[°] ≈ صفر

فزالال البيض يخفض الضغط بمقدار ٠.٠٠٠٠٠١ ر تور . اي انه لا يوجد انخفاض في ضغط البخار لان هذا القدر من الانخفاض لا يمكن قياسه بدقة .

أسئلة ومساائل

- ٩-١ أ - اذكر الاختبارات اللازمة لاثبات أو دحض العبارة التالية :
المزيج المتجانس والمكون من غرام واحد من السكر و ١٠٠ غم من الكحول
الميثيلي يكون محلولاً حقيقياً ولا يكون مركباً .
ب - اذكر الاختبارات التي تساعد في معرفة هل الفولاذ مركب أم
محلول .
- ٩-٢ إذا اذبن ٧٥ مل من الكحول في كمية كافية من الماء لتكوين ١٠٠ مل من
محلول الماء والكحول . أي المكونين المذاب وأيهما المذيب ولماذا ؟
- ٩-٣ بين مع استخدام الرسم بأن المذيبات القطبية تستطيع إذابة المواد الصلبة
القطبية والأيونية .
- ٩-٤ باستخدام قانون كولوم بين السبب في أن المذيبات ذات ثابت العزل العالي
تعتبر مذيبات جيدة للملاح .
- ٩-٥ إذا افترضنا وجود محلول مكون من مركبين أ و ب فهل هذا يعني أن قوة
التجاذب بين جزيئات أ و ب اكبر منها بين جزيئات أ و أ أو ب و ب .
اشرح .
- ٩-٦ جد قيمة كل من مولالية المحلول والكسر المولي لكل من المذيب والمذاب في
المحاليل المائية التالية :
- أ - ١١.٥٪ بالوزن $KMnO_4$
ب - ٥.٠ غم من كلوريد الصوديوم في ١٧.٥ غم من الماء
ج - ٥.٠ غم من السكروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ في ١٥ كغم من الماء
- ٩-٧ هل من الممكن إيجاد جزيئية المحاليل المذكورة في ٩-٦ بدقة ؟
إذا كان الجواب بالنفي اذكر المعلومات الإضافية المطلوبة لمعرفة
ذلك .
- ٩-٨ احسب المولالية والكسر المولي لكل من المذيب والمذاب والجزيئية (التركيز
الجزيئي) في المحاليل التالية :
- أ - محلول مائي من H_2SO_4 تركيزه ٥.٠٪ بالوزن H_2SO_4 . علماً بأن
كثافة المحلول ١.٤٠ غم/لتر .

ب - محلول مائي من السكروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ تركيزه ١٩.٠٪ بالسوزن
سكروز وكثافته ١.٠٨ غم / لتر .

ج - محلول مكون من ٢٤٤ غم NaOH و ٩٧٦ غم H_2O علما
بأن حجم المحلول ١٠٠ مل .

٩ - ٩ عرف كلا مما يلي :

١ - الذائبية solubility

ب - المحلول المشبع saturated solution

ج - المحلول فوق المشبع supersaturated solution

٩ - ١٠ ذائبية المواد الصلبة في السوائل تزداد عموما بازدياد درجة الحرارة .
فسر ذلك باستخدام نظرية الحركية للجزيئات .

٩ - ١١ اذا علم ان ثابت العزل للأنيلين $C_6H_5NH_2$ يساوي ٦٨٩، وللايثيلين
جلايكول $C_2H_6O_2$ يساوي ٣٧٧ . فباستخدام الجدول ٩ - ١ اختر
المحلول المناسب لاذابة كل منهما .

٩ - ١٢ اكتشف العالم وليم هنري (صديق دالتون) ان ذائبية الغاز تتناسب
طرديا مع ضغط الغاز فوق سطح المحلول طبقا للعلاقة :

$$p = k_H \cdot c \quad \text{ض} \quad (\text{قانون هنري})$$

حيث k_H ثابت قانون هنري .

١ - باستخدام الجدول (٩ - ٢) احسب القيمة المتوسطة لثابت قانون هنري
لمحلول الاكسجين في الماء عند ٢٥ ° م .

ب - اذا علم ان k_H لغاز N_2 في الماء يساوي ٦٨٤ x ١٠^{-٤} مول/لتر
جوي عند ٢٥ ° م ، احسب ذائبية N_2 (مول/لتر) تحت ظروف
الضغط الجوي .

ج - احسب حجم غاز النيتروجين (مئيسا في الظروف العيارية) الذائب في
ملتر واحد من الماء عنده ٢٥ ° م .

د - باستخدام الجدول (٩ - ٣) احسب ثابت قانون هنري عند ٢٥ ° م
(مول/لتر . تور) لكل من H_2 و N_2 و O_2 و CO_2 .

٩ - ١٣

١ - وضع المتصود بالخاصية المترابطة colligative property

ب - اذكر وعرف الخواص الاربع المترابطة التي تطرقتا لها في هذا الفصل

ج - اذكر اربع خواص غير مترابطة للمحاليل .

٩ - ١٤ ناقش ماذا يمكن أن يحدث لدى وضع كيس شبه منفذ يحتوي على الماء النقي في وعاء يحتوي على محلول مركز من الملح .

٩ - ١٥ - باستخدام النتائج المعروفة في الجدول (٩-٤) احسب $\frac{\pi}{T}$ أو لكل تركيز

وتذكر أن $\kappa = 288$ كلغم، ثم ارسم العلاقة بين π/T والتركيز (ت) .

ب - احسب قيمة متوسط ميل المنحنى ويساوي $\frac{\Delta(\pi/T)}{\Delta c}$ أو $\frac{\Delta(\pi/T)}{\Delta c}$ ت

ج - ما وحدات ميل المنحنى .

د - بالرجوع للمعادلة (٩ - ١) بين ما هي دلالة المنحنى .

٩ - ١٦ - باستخدام النتائج المدونة في الجدول (٩-٥) . احسب قيمة $\frac{\pi}{T}$ عند كل درجة حرارة وتذكر أن التركيز (ت) = ٠.٢٩٤ ر. ج في جميع

الحالات . ثم ارسم العلاقة بين $\frac{\pi}{T}$ و κ .

ب - ما القيمة المتوسطة لميل المنحنى $\frac{\Delta(\frac{\pi}{T})}{\Delta \kappa}$

ج - ما وحدات ميل المنحنى .

د - بالرجوع الى المعادلة (٩ - ١) بين ما هي دلالة المنحنى .

٩ - ١٧ احسب الضغط الاسموزي عند ٠ م لمحلول سكروز في الماء اذا كان تركيزه ٠.٢٩٤ ر. د . (انظر الى الجدول ٩ - ٥) .

٩ - ١٨ احسب الضغط الاسموزي لمحلول السكروز ذي التركيز ١٧٩ ر. د عند ١٥ م .

٩ - ١٩ كيف يمكن أن نتحقق من أن المعادلتين (٩-١) و (٩-٢) تنطبقان فقط على المحاليل المخففة . اعتمد في اجابتك على عمل فانت هوف ونتائج المثال (٩-٥) .

٩ - ٢٠ بالاعتماد على تفسير نظرية الحركة الجزيئية بين السبب في أن الضغط البخاري للسائل النقي أعلى من الضغط البخاري لنفس السائل في حال وجوده في محلول . (اعتبر في اجابتك الجزيئات الموجودة على سطح السائل النقي والموجودة على سطح المحلول فقط) .

٩ - ٢١ عرف بشكل دقيق المقصود من الانخفاض النسبي للضغط البخاري .

٩ - ٢٢ برهن أن الصيغتين التاليتين لقانون راؤول متكافئتان .

$$\frac{\text{ض} - \text{ض}^{\circ}}{\text{ض}^{\circ}} = \text{س}_2 \quad \text{ض} = \text{س}_1 \text{ض}^{\circ}$$

٩ - ٢٣ احسب الضغط البخاري للمحلول المكون من ١٠.٠ غم من السكر و ٧٥.٠ غم من الماء عند ٢٥° م .

٩ - ٢٤ اذا علمت أن ضغط بخار الماء في محلول مكون من ١٧٩٣.٠ غم من سكر

المانيتول ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) مذابة في ١٠٠ غم من الماء عند ٢٠° م اقل من ضغط البخار للماء النقي بما مقداره ٣.٧ ر. تور ، احسب الوزن الجزيئي للسكر من الصيغة الجزيئية وباستخدام المعلومات المعطاة عن ضغط البخار .
علما بأن ضغط بخار الماء على حالة الاتزان عند ٢٠° م يساوي ١٧٥٣.٥ تور . ما عدد الارقام المعنوية التي تحصل عليها باستخدام المعلومات المعطاة عن ضغط البخار .

٩ - ٢٥ أ - حين اذابة ٢.٠ غم من مادة هيدروكربونية غير متطايرة في ١٠.٠ غم من

البنزين ينخفض البخار الى ٧٤.١ ر. تور . فاذا علم أن الضغط البخاري للبنزين النقي C_6H_6 عند ٢٠° م يساوي ٧٤.٦ ر. تور . احسب الوزن الجزيئي للمادة الهيدروكربونية .

ب - اذا علمت بأن النسبة الوزنية للكربون في هذه المادة يساوي ٩٤.٤٪ ونسبة الهيدروجين ٥.٦٪ . جد الصيغة الأولية لهذه المادة .

ج - جد الصيغة الجزيئية الحقيقية لهذه المادة .

٩ - ٢٦ احسب ضغط بخار الماء في محلول مكون من ١٠.٠ غم جليسرول $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

في ١٠٠ غم ماء عند ٣٠° م . ضغط بخار الماء عند ٣٠° م يساوي ٣١.٨٢٤ تور .

٩ - ٢٧ محلول يحتوي على ٨.٠ غم من مادة غير متأينة مذابة في ٣٥.٠ غم من الماء يتجمد على ٨٢.٠° م . احسب الوزن الجزيئي للمذاب .

٩ - ٢٨ باستخدام الجدول (٩ - ٢٨) احسب الوزن الجزيئي للمادة المذابة في كل من المحاليل غير الالكتروليتيّة الموجودة في الجدول . اذا علمت أن درجة تجمد البنزين النقي تساوي ٥٨°م وثابت التجمد المولالي له يساوي ١٢°م .

الجدول (٩ - ٢٨) ت: محلول غير الكتروليتي

المذاب (غم)	بنزين (غم)	درجة التجمد°م
٢٠ - ١	٢٥٠	٣٥
٢٥ - ب	٢٠٠	٢٠
٨٠ - ج	٤٠٠	٢٢

٩ - ٢٩ احسب درجة التجمد لمحلول من الكحول الايثيلي والماء اذا علمت ان النسبة الوزنية للكحول الايثيلي C_2H_6O في المحلول تساوي ٢٠٪ .

٩ - ٣٠ محلول مائي للسكر $C_{12}H_{22}O_{11}$ يتجمد على - ٩٣°م . احسب النسبة المئوية للسكر في هذا المحلول .

٩ - ٣١ محلول مائي للكحول الايثيلي C_2H_6O تركيزه ١٠.٤ ٪ والوزن النوعي له يساوي ٩٧٪ . احسب درجة تجمد المحلول .

٩ - ٣٢ محلول يتكون من ٥٢.٥ غم من مذاب في ١ كغم من الماء يغلي عند ٣٩.١°م . احسب الوزن الجزيئي للمذاب .

٩ - ٣٣ محلول يتكون من ٢٥.٠ غم من مذاب في ٢٠٠ غم من الماء وكثافته ٠.٨ ر غم/عند ٢٥°م . وجد ان درجة غليان هذا المحلول تساوي ١٠٠.٢٦°م احسب ما يلي :

١ - الوزن الجزيئي للمذاب

ب - ضغط البخار للماء في المحلول

- ج — درجة تجمد المحلول
- د — الضغط الاسموزي للمحلول . (علما بأن ضغط البخار للماء النقي عند ٢٥° م يساوي ٢٣٧٥٦ تور)
- ٩ — ٣٤ عند اذابة ٥٨٤٤ ر غم من كلوريد الصوديوم في ١٠٠ غم من الماء يتجمد عند اذابة ٥٨٤٤ ر غم من كلوريد الصوديوم في ١٠٠ غم من الماء يتجمد المحلول الناتج عند ٣٧٢ ر° م . احسب ما يلي :
- ١ — (الوزن الجزيئي) لكلوريد الصوديوم باستخدام درجة تجمد المحلول ومن صيغته .
- ب — علل النتائج التي حصلت عليها في ١ .
- ح — ما درجة تجمد ١ ر ج من محلول Na_2SO_4
- ٩ — ٣٥ عند تحليل مركب كيميائي وجد انه يحتوي على النسب التالية بالوزن :
- عند تحليل مركب كيميائي وجد انه يحتوي على النسب التالية بالوزن :
- ٤٠٧٪ كربون ، ٥٠٩٪ هيدروجين ، ٥٤٢٪ أكسجين . وعند اذابة ١٨١ ر غم من هذا المركب في ١٠٠ غم من الماء وجد أن درجة غليان المحلول تساوي ١٠٠ ر° م .
- ١ — عين الصيغة الأولية للمركب .
- ب — احسب الوزن الجزيئي للمركب
- ح — عين الصيغة الجزيئية الحقيقية للمركب .
- ٩ — ٣٦ مركب يحتوي على الكربون والهيدروجين والاكسجين بالنسب الوزنية التالية : للكربون ٢٦٦٥٪ وللهدروجين ٢٢٪ . وعند اذابة ٤٥ ر غم من هذا المركب في ٢٥٠ غم من البنزين وجد أن درجة تجمد المحلول تساوي ٤١٧ ر° م . جد الصيغة الجزيئية للمركب واحسب درجة غليان المحلول .
- ٩ — ٣٧ بين غانت هوف بأن وجود خاصية مترابطة واحدة يعني وجود الخواص المترابطة الاخرى . كيف يمكنك ان تفسر أن وجود انخفاض نسبي لضغط البخار يرافقه انخفاض في درجة التجمد وارتفاع في درجة الغليان .
- ٩ — ٣٨ اذا افترضنا أن مادتي الكلوروبنزين والبروموبنزين وهما من المواد غير المتطايرة يكونان محلولاً مثالياً عند ١٤٠° م . احسب ضغط البخار لكل مكون من مكونات المحلول اذا علم أن الكسر المولي للكلوروبنزين عند ١٤٠° م

يساوي ٦٥٥ ر. مع العلم بأن ضغط البخار للكلوروبنزين البقي يساوي ٩٣٩٤ تور وللبروموبنزين يساوي ٤٩٥٨ تور عند ١٤٠° م
٩ - ٣٩ محلول مكون من مادتين متطايرتين ١ ، ب يخضع لقانون راؤول . فإذا كان ضغط البخار عنده ٢٥° م يساوي ١٠٠ تور و ٢٥٠ تور للمادتين ١ و ب على التوالي :

١ - احسب ضغط البخار لكل من ١ و ب في المحلول حين يأخذ الكسر المولي للمادة ب القيم التالية : صفر ، ٢ ، ٤ ، ٦ ، ٨ ، ١٠ .
ب - ارسم العلاقة بين ضغط البخار للمادة ١ في المحلول مع الكسر المولي للمادة ب . ثم ارسم العلاقة بين ضغط البخار للمادة ب في المحلول مع الكسر المولي للمادة ب . وارسم أيضا العلاقة بين الضغط الكلي مع الكسر المولي للمادة ب .

٩ - ٤٠ كيف تميز بين المحلول الحقيقي والمادة الغروانية

١ - في المختبر

ب - بالتعريف .

٩ - ٤١ اعط مثالا على كل من :

١ - الصول (العكر) ، ب - جل (الجيلاتين) - ج - الايروسول ،

د - المستحلب .

لا تستخدم الامثلة المعطاة في الجدول (٩ - ١) .

٩ - ٤٢ ما اهم عامل في تثبيت الانتشار الغروي .

ما اهم عامل في تثبيت الانتشار الغروي .

٩ - ٤٣ باستخدام المجهر الدقيق جدا نستطيع حساب عدد دقائق المادة الغروانية

في حجم معين . فإذا افترضنا بأن ٠.٠٥ غم من زيت بذرة القطن الذي كثافته ٩٢٦ غم/مل مزجت مع ١٠٠ غم من الماء . وباستخدام المجهر الدقيق تبين ان هنالك ١٠٠٠ دقيقة مجهرية من الزيت في كل ١ ميكرو لتر (اي في كل ١٠ لتر) .

١ - احسب حجم وقطر الدقيقة اذا افترضنا أن لها شكلا كرويا منتظما .

ب - وباستخدام الوزن الجزيئي لزيت بذرة القطن والذي يساوي ٦٨٠ غم/مول . احسب عدد المولات والجزيئات في كل دقيقة مجهرية .

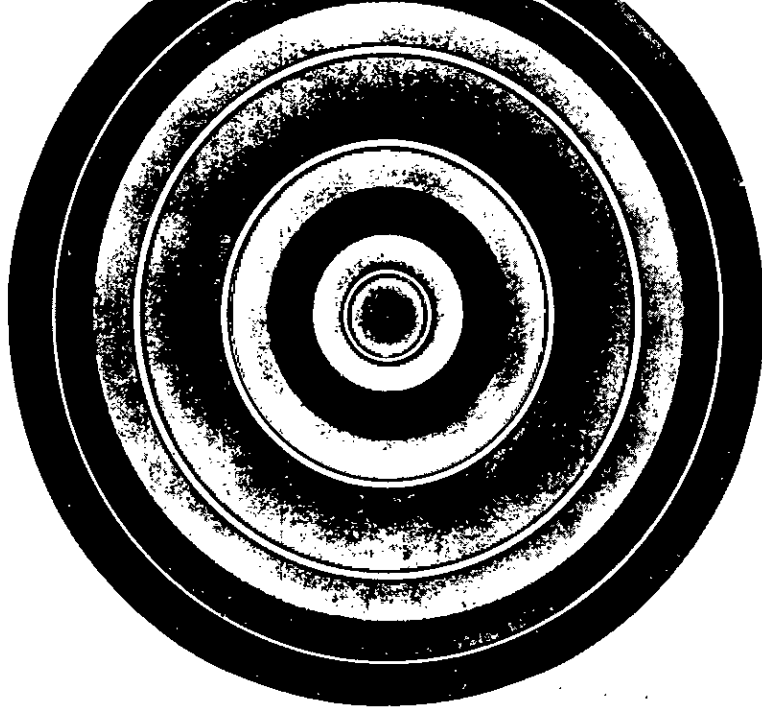
٩ - ٤٤ هل انتشار الجزيئات الضخمة في السوائل يعتبر محاليل حقيقية أم مواد

هل انتشار الجزيئات الضخمة في السوائل يعتبر محاليل حقيقية أم مواد غروانية (اعتمد على تعريف المحلول الحقيقي والمادة الغروانية لدعم اجابتك) .

٩ - ٤٥ أ - جد ضغط البخار ، درجة التجمد ، درجة الغليان ، الضغط الاسموزي

لمحلول يتكون من ١٠٠ غم رايبونيوكلبيز (الجدول ٩ - ١) منتشرة في ١٠٠ سم من الماء عند ٢٥ ° م .

ب - ما الخاصية المترابطة التي تعتبر ملائمة لحساب الوزن الجزيئي للجزيئات الضخمة .



الفصل العاشر

الكيمياء الحرارية والدينامية الحرارية

THERMOCHEMISTRY AND THERMODYNAMICS

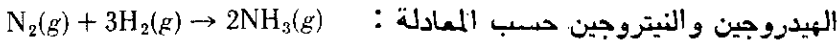
INTRODUCTION

١٠ - مقدمة

بحث العلماء طويلا عن مبدأ يكون دليلا على حدوث تفاعس كيميائي محدد . ذلك أن الحصول على هذا المبدأ الذي يمكننا دون إجراء التجربة من أن نقرر ما اذا كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلا ن تلقائيا يؤمر علينا كثيرا من الوقت والجهد والكلفة . وفي هذا الفصل سنبدل اهتماما خاصا بالعوامل التي تتحكم في تلقائية التفاعلات الكيميائية والتغيرات الطبيعية الأخرى . فهناك طريقتان استحدثتا للوصول الى هذا الهدف ، أحدهما ترتكز على مبدأ التركيب الجزيئي للمواد والأخرى تعتمد على قانونين عمليين في الدينامية الحرارية . فلنبدأ الأول وهو نظري بحث ويؤدي الى التنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل وذلك بالفهم الجيد لتركيب المواد والروابط المختلفة القائمة فيما بينها . وهذه المحاولة النظرية لحل المسألة تبشر بالنجاح وقد بحثنا أسسها في الفصل الخامس ، الا انها لم

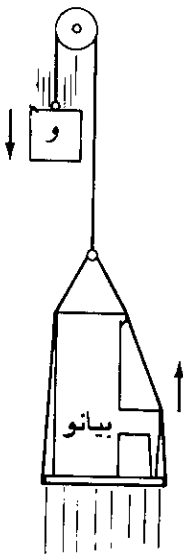
تعط نتائج جيدة الا في حالات التفاعلات البسيطة مثل : $H + H \rightarrow H_2$. ولكن علينا ان ننتبه الى ما ذكرناه وعيناه وهو أنه اذا ما فهمنا العالم الجزيئي الخفي فانه باستطاعتنا التنبؤ بالتفاعلات الكيميائية ونتائجها التي يمكن مشاهدتها .

اما الطريقة الدينامية الحرارية للتنبؤ بحدوث التفاعلات الكيميائية فتختلف من الناحية الفلسفية عن الطريقة الجزيئية . وهذه الطريقة متطورة وناجحة جدا . فباستخدام المبدأين العلميين القانون الاول والقانون الثاني للدينامية الحرارية نجد ان علما كاملا للتفاعلات الكيميائية قد تكون . فباستخدام الدينامية الحرارية يستطيع الكيميائيون اقرار ما اذا كان تفاعل كيميائي سيحدث واقرار المدى الذي يبلغه هذا التفاعل . فعلى سبيل المثال تحضر الامونيا في الصناعة بتفاعل



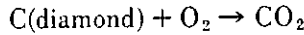
وباستخدام جداول الكميات الكيماحرارية نستطيع ان نستنتج بأنه حين خلط غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين بنسبة ٣ : ١ على درجة ٤٥٠° م وتحت ضغط كلي ١٠ جوي ، فان الضغط الجزيئي للامونيا يصل الى ٢٠٤ ر . جوي ، وان كمية الحرارة الناتجة عن هذا التفاعل تساوي ١٣٣٧ كيلوسمر .

والاستنتاجات التي تم التوصل اليها من الدينامية الحرارية جاءت دون لجوء الى الافتراض بوجود ذرات وجزيئات . اي انه باستطاعتنا التنبؤ بدقة عن



الشكل (١٠ - ١) : الجسم
شيء يمتلك طاقة لانه قادر على بذل
شغل وذلك برفع البيانو .

حدوث التفاعلات الكيميائية دون معرفة تركيب الجزيئات المشتركة في هذه التفاعلات . ولكن علم الدينامية الحرارية لوحده لا يبين مع الاسف الوقت المطلوب لاجداث التحول الكيميائي — فمثلا يتنبأ علم الدينامية الحرارية بأن اكسدة الماس (وهو نوع من بلورات نقية من الكربون) تحت ظروف عادية من الممكن أن يحدث أي أن التفاعل تلقائي . وبمعنى آخر يتنبأ علم الدينامية الحرارية بأن التفاعل التالي يحدث على درجة حرارة الغرفة



ولكننا نعلم جيدا بأن هذا التفاعل لا يحدث بسرعة من الممكن ملاحظتها تحت الظروف العادية . أي أن هذا التفاعل يستغرق وقتا طويلا جدا لكي يحدث . كذلك يتنبأ علم الدينامية الحرارية بأن غاز الهيدروجين يتفاعل مع غاز الاكسجين ليعطي الماء ولكننا نعلم أنه من الممكن خلط مزيج من هذه الغازات في تارورة زجاجية الى امد غير محدود ولكننا نعلم ايضا أن هذا الخليط نشط الى درجة الخطورة ، فاذا ما اعطي الخليط شرارة حرارية او كهربائية بوجود مواد معينة مثل البلاديوم Pd فإنه يؤدي الى انفجار ويتحول الى ماء . وكمية الطاقة الناتجة وكمية الماء الناتجة، ايضا من الممكن حسابها بدقة بالطرق الدينامية الحرارية . ولكن الوقت اللازم لاجداث هذا التغير ليس بالمستطاع حسابه بهذه الطريقة .

١٠ - ٢ القانون الاول للدينامية الحرارية

THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

تعرف الطاقة بأنها قدرة الجسم على اداء شغل *energy* والمثال على ذلك ، الجسم المبين في الشكل (١٠-١) يحتسوي على طاقة لانه قادر على رفع بيانو ، أي أن لديه القدرة على اداء شغل . وكما سنرى فيما بعد ، فان الطاقة الكلية لأي جسم تعتمد على موضعه ، وحالة حركته ، والحالة الداخلية ، والتركيب الكيميائي والكتلة .

الموضع وطاقة الوضع *Position and potential energy*

ان لكل جسم على سطح الارض طاقة بحكم وجوده في مجال الجاذبية الارضية فالجسم الموضح في الشكل (١٠-١) يستطيع رفع بيانو لانه موجود في

مجال الجاذبية الأرضية . فإذا ما تم استخدام الجسم بطريقة مناسبة فإن سقوطه في المجال الأرضي يؤدي الى شغل (رفع البيانو مثلا) . فالماء الذي يسقط عن سد يمكن استخدامه لتوليد الكهرباء والماء الذي يسقط على دولا ب (ناعورة) من الممكن استخدامه ليدبر آلات . وهناك ايضا مجالات قوى غير مجالات الجاذبية الأرضية ، وكل منها يمكن استخدامه لاداء شغل . فالجسم المشحون يميل الى التحرك في مجال كهربائي والجسم المغنط يميل الى التحرك في مجال مغناطيسي . وهذه الاجسام يمكن استخدامها بطريقة مناسبة لانتاج شغل . وعلى العموم ، فالطاقة التي يمتلكها جسم ما بحكم وضعه في مجال ما تسمى بطاقة الوضع ، وسيرمز لها بالرمز ط . ونستطيع الحديث عن انواع عديدة من طاقة الوضع كطاقة الوضع الجاذبية وطاقة الوضع الكهربائية وطاقة الوضع المغناطيسية .

الحالة الحركية والطاقة الحركية State of motion and kinetic energy

تحدثنا سابقا عن طاقة الحركة ط في البند (٦ - ٧) . وهي الطاقة التي يمتلكها جسم ما بحكم حركته ومن الممكن حسابها باستخدام المعادلة :

$$\text{الطاقة الحركية} = ط_{\text{ح}} = \frac{1}{2} ك ع^2$$

حيث ط ، الطاقة الحركية ، و ك كتلة الجسم و ع سرعته .
والجسم الذي له طاقة وضع بحكم وضعه في مجال كهربائي أو مغناطيسي له ايضا طاقة حركية اذا كان هذا الجسم في حالة حركة .

علاقة الطاقة والكتلة لآينشتاين

Einstein's mass-energy relationship

تنبأ آينشتاين (Einstein) بأنه من الممكن تحويل الكتلة الى طاقة ، وان العلاقة بينهما يمكن تمثيلها بمعادلة بسيطة . فاذا تحول جسم كتلته ك الى طاقة فان كمية الطاقة الناتجة ط_ك تعطى بالمعادلة :

$$ط_{\text{ك}} = ك د^2 \quad E_m = mc^2$$

حيث د او c ترمز الى سرعة الضوء في الفراغ وتساوي ٣ × ١٠^{١٠} سم/ث . فاذا مبرنا عن الكتلة بالجرامات فان ط_ك تكون بوحدات غمسم /ث

أي أرغ (تذكر أن $10^6 \times 8314$ أرغ = 1987 سعر = 0.8203 ر. (لتر.جوي) وباستخدام معادلة اينشتين نستطيع أن نحسب الطاقة الناتجة عن تحويل جسم كتلته ١ غم ، وتساوي 9×10^6 أرغ وهذه الكمية من الطاقة تكافئ 11000 طن من مادة تي. ان. تي TNT المتفجرة . وقد ثبتت صحة معادلة اينشتين في آب عام ١٩٤٥ حين القت أمريكا (في أواخر الحرب العالمية الثانية) التنازل الذرية على هيروشيما وناغاساكي في اليابان ! . وناغاساكي في اليابان ! .

الحالة الداخلية للجسم والطاقة الداخلية

The internal condition of a body and internal energy

الحالة الداخلية لأي جسم تشير إلى حالته الكيميائية والطبيعية وتصف هذه الحالة درجة الحرارة والكثافة والضغط البخاري ومعامل الانكسار . . الخ وكذلك مكونات الجسم . وطاقة الجسم تعتمد على الحالة الداخلية له وكذلك على موضعه في المجال وعلى سرعته إذا كان في حالة حركة . فقد تكون طاقة الوضع للجسم مساوية لطاقة حركته ولكن إذا كان الجسم ساخنا يمكن استخدامه كمصدر للطاقة لتسيير آلة حرارية وإذا كان الجسم باردا يكون أقل كفاءة من الجسم الساخن . وطاقة الجسم تعتمد على درجة حرارته وكذلك على مكوناته . ونرى أن حرف ١ كغم من الفحم يعطي حرارة أكثر من الحرارة التي يعطيها حرق ١ كغم من أول أكسيد الكربون وبهذا فإن كمية الشغل التي يمكن الحصول عليها من الفحم أعلى من الكمية التي يمكن الحصول عليها من كتلة مساوية من أول أكسيد الكربون . وطاقة الجسم تعتمد أيضا على جميع الخواص الداخلية الأخرى التي ذكرناها سابقا . **فالطاقة الداخلية ويرمز لها بالرمز ط هي الطاقة التي يحتويها أي جسم بحكم حالته الداخلية . والطاقة الداخلية تعتبر ذات أهمية بالغة في علم الميكانيكا الحرارية أو الدينامية الحرارية وفي التفاعلات الكيميائية :**

الطاقة الكلية ط

Total energy E

الطاقة الكلية لجسم ما هي مجموع الطاقات المختلفة التي ذكرت سابقا . أي أن الطاقة الكلية = طاقة الوضع + الطاقة الحركية + الطاقة الداخلية + طاقة الكتلة

$$ط = طو + طح + طر + طك$$

ويمكن التعبير عن القانون الاول للدينامية الحرارية بطرق مختلفة ولكن اشمل تعبير هو الذي يقول ان الطاقة الكلية لاي جسم او نظام معزول تبقى ثابتة . ونستطيع التعبير عن ذلك بالمعادلة :

$$ط = ط_و + ط_ح + ط_د + ط_ك \dots \text{ثابتا} .$$

(١٠ - ١٢)

ويعرف النظام المعزول بالنظام الذي يكون منعزلا كلياً عما يحيط به اي أن الكتلة والطاقة لا تمر عبر الحدود بين الجسم المعزول وما يحيط به وليس للنظام تأثير على ما يحيط به ولا تأثر به . (انظر الشكل ١٠ - ٢) وهذه العبارة لا تعني أن طاقة الوضع او الطاقة الداخلية يجب ان تبقى ثابتة . فطاقة الوضع في نظام معزول قد تزيد ولكن هذه الزيادة يجب أن تكون مصحوبة بنقص مساو في الطاقة الداخلية او الطاقة الحركية او في طاقة الكتلة للجسم . والمثال على

نظام معزول	المحيط	الشكل (١٠ - ٢) : في النظام المعزول ، لا يدخله ولا يخرج منه في كتلة أو طاقة .
ط = ثابت		
ط = صفر		

نظام معزول ، ط = ثابت ، ط = صفر .

ذلك ، اذا اختفت كتلة ما في نظام معزول يصحب ذلك تغير في الخواص الداخلية للنظام كالحرارة والضغط . الخ والنقص في طاقة الكتلة هذه يصحبه زيادة في الطاقة الداخلية للنظام وبهذا تبقى الطاقة الكلية للجسم ثابتة .

١٠ - ٣ أهمية الطاقة الداخلية في دراسة التفاعلات الكيميائية

THE IMPORTANCE OF INTERNAL ENERGY IN THE STUDY OF CHEMICAL REACTIONS

القانون الاول للميكانيكا الحرارية او الدينامية الحرارية يتيح لنا أن نصل الى استنتاجات محددة عن الجسم المعزول ولكن مع الاسف لا نستطيع أن نجري مشاهدات على نظام حقيقي معزول . فلكي ندرس اي نظام يجب أن يكون باستطاعتنا التحري عن خواصه ويتطلب هذا دائما تبادل الطاقة بين النظام والمحيط . حتى في قياس درجة الحرارة يتطلب ذلك أن تمر بعض الطاقة من

النظام الى المحيط من خلال مقياس درجة الحرارة . وهكذا فانه ليس بالامكان التحري عن خواص النظام الحقيقي المعزول مع اننا نحاول عمليا ايجاد ظروفه قريبة من ظروف النظام المعزول في القياسات الحرارية الكالوريمترية للتفاعلات الكيميائية . وفي معظم التجارب الكيميائية لا يهتم الكيميائيون بالانظمة المعزولة .

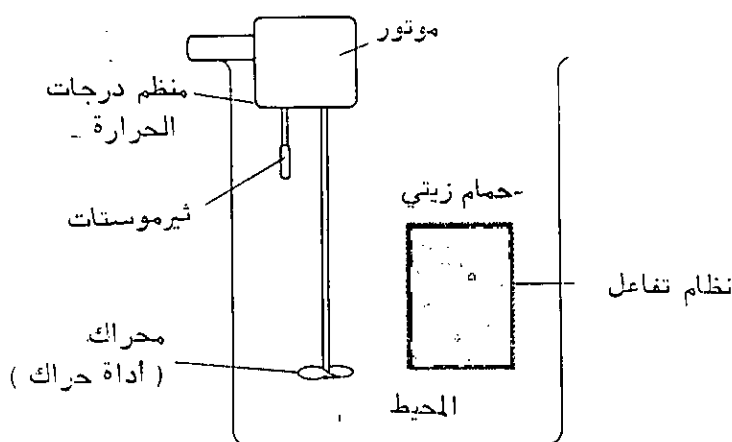
فغالبا ما ندرس التفاعل الكيميائي في جهاز حرارته ثابتة مثل حمام زيت (الشكل ١٠ - ٣) وحين يسير التفاعل فان كمية الحرارة قد تنتج ويمتصها حمام الزيت او قد يكون التفاعل ماصا للحرارة وبالتالي فانه يمتص الحرارة من حمام الزيت .

وفي كلا الحالتين يبقى حمام الزيت درجة الحرارة ثابتة بواسطة جهاز ضابط للحرارة (ثرموستات) . وهكذا فان حمام الزيت يبقى درجة الحرارة الداخلية للنظام ثابتة ويؤدي ذلك الى تغير الخواص الاخرى للنظام مثل الضغط ، والمكونات ومعامل الانكسار . الخ . ويعني ذلك ان الطاقة الداخلية تتغير .

وبما ان النظام ليس متحركا اثناء التفاعل او بعد انتهائه وبما ان طاقة وضعه لا تتغير فان الطاقة الحركية وطاقة الوضع للنظام تبقيان ثابتتين . كذلك فانه لا يوجد تغير للكتلة يمكن قياسه أي ان طاقة الكتلة تبقى ثابتة . وهكذا يبدو واضحا ان التغير في الطاقة الكلية يساوي التغير في الطاقة الداخلية . وهذا صحيح لمعظم التفاعلات الكيميائية . والطاقة الكلية للنظام هي : $\Delta H = \Delta U + \Delta P + \Delta T + \Delta T_{\text{env}}$

والتغير في الطاقة يساوي مجموع التغير في كل نوع من الطاقة

$$\Delta H = \Delta U + \Delta P + \Delta T + \Delta T_{\text{env}}$$



الشكل (١ - ٣) : دراسة التفاعل في محيط من حمام زيتي بدرجة حرارة

ثابتة

ولكن في النظام الذي شرحناه ، $\Delta ط_1$ ، $\Delta ط_2$ ، $\Delta ط_3$ تساوي صفرا .
 إذن $\Delta ط = \Delta ط_1 = \Delta ط_2 = \Delta ط_3 =$ التغير في الطاقة الداخلية
 ١٠ - ٤ تأثير الشغل والحرارة على الحالة الداخلية للنظام

EFFECT OF WORK AND HEAT ON THE INTERNAL CONDITION OF A SYSTEM

القانون الاول للدينامية الحرارية لا يعتبر مفيدا في المسائل الكيميائية وذلك
 لاننا عادة لا نجري التجارب للحصول على مشاهدات لنظام مغزول . ففسي
 التجارب العادية يتغير الضغط ودرجة الحرارة ولا تتغير الخواص الاخرى وهكذا
 فان الطاقة الداخلية للجسم يطرا عليها في العادة تغير . ونستطيع تغير الطاقة
 الداخلية لجسم ما بطريقة غير كيميائية ، فنستطيع مثلا اضافة حرارة أو اخذ
 حرارة من الجسم أو النظام . كذلك نستطيع عمل شغل على النظام أو دغـمـع
 النظام الى القيام بشغل وفي كلتا الحالتين تتغير الطاقة الداخلية للجسم . فاذا
 سخنا كمية من الماء فان درجة حرارته وضغطه البخاري يرتفعان ويصاحب
 ذلك انخفاض في معامل الانكسار والكثافة للماء . ونستطيع الحصول على
 هذه التغيرات بعمل شغل على الماء . ومثالا على ذلك رج الماء بحرك يدور
 بموتور . سيؤدي هذا الرج الى رفع درجة حرارة الماء وضغطه البخاري
 وانخفاض في الكثافة ومعامل الانكسار . وهكذا فان الطاقة الداخلية للجسم
 تتغير بتغير درجة حرارته أو بحدوث شغل . ويكون التغير في الطاقة الداخلية
 للجسم مساويا لكمية الحرارة المضافة (يرمز لها بالرمز q) وكمية الشغل
 على الجسم (يرمز له بالرمز w) اي أن $\Delta ط = q + w$

وهذه عبارة رياضية للقانون الاول للميكانيكا الحرارية . ويكتب عادة

هذا القانون على الوجه الاتي $\Delta ط = q - w$ (١٠ - ٣)
 فبالاتفاق يعتبر الشغل الذي يقوم به النظام على ما يحيط به موجبا والشغل
 الذي يبذله المحيط على النظام سالبا .

١٠ - ٥ الشغل والحرارة والمحتوى الحراري

WORK, HEAT, AND ENTHALPY

لنفترض اننا وضعنا مادتين متفاعلتين في وعاء صلب ذي جدران موصلة
 للحرارة . فحين يحدث التفاعل قد تمر الحرارة من النظام (اي المتفاعلات) الى
 المنطقة المحيطة بالنظام أو بالعكس . وسيؤدي التفاعل الى تغير في المكونات
 الكيميائية داخل الوعاء الذي يجري فيه التفاعل كذلك قد يحدث تغير على جميع
 الخواص الداخلية للنظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة ... الخ .

ونتيجة لذلك ستتغير الطاقة الداخلية ولكن دون حدوث شغل نتيجة لهذا التفاعل سواء على النظام أو بواسطة النظام المتفاعل ، وذلك لانه ، بموجب التعريف يتطلب القيام بشغل تحرك الجسم او حدوث تغير في موضعه . فالشغل يعرف بأنه حاصل ضرب القوة التي تؤثر على الجسم (ق) في المسافة (ف) التي يتحركها الجسم تحت تأثير هذه القوة : اي ان

الشغل = القوة $\times$ المسافة التي يتحركها الجسم

$$W = F \times s \quad \text{ش} = \text{ق} \times \text{ف} \quad (10 - 1)$$

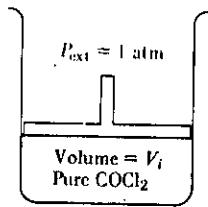
وحيث يحدث تفاعل داخل وعاء صلب ثائثه لا يسمح بحركة الوعاء أو أي جسم محيط به . فالمسافة التي يتحركها الجسم تساوي صفرا ومن المعادلة (10 - 1) نرى انه لم ينتج أي شغل .

والعملية التي وصفناها تحدث عادة تحت حجم ثابت وفي مثل هذه العمليات لا ينتج أي شغل وهكذا فمن القانون الاول للدينامية الحرارية (المعادلة 10-3) تكون كمية التغير في الطاقة الداخلية للعمليات التي تحدث تحت حجم ثابت مساوية لكمية الحرارة الناتجة او الممتصة . اي ان

$$\Delta U = q - w$$

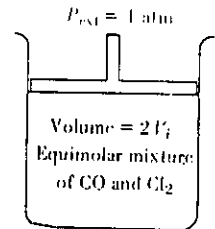
وحيث أن ش = صفرا تكون :

$$\Delta U = q \quad (10 - 5)$$



أ
ض خارجي = 1 جوي
الحجم = ح ابتدائي

CO
 Cl_2

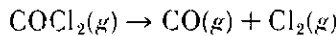


ب
(ب) نقي
ض خارجي = 1 جوي
الحجم = 2 ح ابتدائي
مزيج متساوي الجزيئية من CO و Cl_2

الشكل (10 - 1) : : عندها يتحدل مركب COCl_2 ، يتحرك المكبس الى

اعلى وينتج شغل على المحيط .

وبمعنى ذلك ان الحرارة الناتجة او الممتصة في العمليات التي لا ينتج عنها تغيير في الحجم تساوي التغير في الطاقة الداخلية .
وكثيرا ما تحدث العمليات ذات الاهمية عند الكيميائيين تحت ضغط ثابت .
فالتفاعلات الكيميائية والتغيرات الطبيعية الاخرى (مثل الانضهار والتبخّر والتسامي) تدرس غالبا في وعاء مفتوح وتحت الضغط الجوي الثابت . فحين تحدث العمليات تحت ضغط ثابت ينتج شغل وتنقل حرارة ويكون التغير في الطاقة الداخلية يساوي — ش حسب المعادلة (١٠ — ٣) . وحين يحدث تفاعل بهذه الطريقة فان ضغط النظام يبقى ثابتا ويترتب على ذلك تغير في حجم النظام على وجه العموم . فعلى سبيل المثال يتفكك غاز الفوسجين ، COCl_2 ، وهو غاز سام يستعمل في الحروب ، الى غازين هما CO و Cl_2 حسب المعادلة



فاذا بقي الضغط الكلي ثابتا ومساويا للضغط الاولي فان حجم النظام يجب ان يتضاعف وهذا طبعا يتطلب شغلا . فاذا أجرى التفاعل في اسطوانة مجهزة بمكبس يتحرك بحرية يؤدي التفاعل الى ارتفاع المكبس ضد الضغط المحيط به . اي ان جسما يتحرك ضد قوة وبالتعريف فان شغلا يحدث على المحيطات (انظر الشكل ١٠ — ٤) .

واذا نتج عن التفاعل نقص في عدد مولات الغاز فان المكبس يتحرك الى اسفل حتى يبقى الضغط ثابتا اي ان المحيطات تحدث شغلا على النظام . وغالبا ما يكون الضغط الثابت الذي يجري عليه التفاعل هو الضغط الجوي ويحدث النظام الكيميائي شغلا على الجو حين يزيد حجم النظام ويحدث الجو شغلا على النظام حين يقل حجم النظام . ومن المعادلة (١٠ — ٣) تعطى كمية الحرارة الممتصة او الناتجة في مثل هذه العمليات بالمعادلة

$$\Delta U = Q + W$$

(١٠ — ٦)

وترمز ΔU الى الحرارة الناتجة او الممتصة على ضغط ثابت ويشير ش

الى الشغل الذي يبذل لتغيير حجم النظام المتفاعل . وحين يتغير حجم النظام تحت ضغط المحيط الثابت يمكن ان نستق من المعادلة (١٠ - ٤) العلاقة :

الشغل = الضغط الخارجى $\times$ التغير في الحجم

أي = ش = ض $\times$ ح Δ

ويرمز ض الى الضغط المحيط الثابت ، Δ ح ترمز الى التغير في الحجم .
واذا حدث التفاعل تحت ضغط جوي فان المعادلة تصبح :

ش = ض $\times$ Δ ح

وترمز ض الى الضغط الجوي

المثال (١٠ - ١) : احسب الشغل الناتج عن انصهار ١ غم من الجليد ليكون ١ غم من الماء على درجة صفر مئوية وتحت ضغط ١ جوي .

١ غم جليد صفر م ١ غم ماء

الحل : حجم ١ غم من الجليد يعادل حوالي ١١٠ مللتر . وحجم ١ غم من الماء يساوي ١٠٠ مللتر . ويكون التغير في الحجم نتيجة لانصهار الجليد مساويا للفرق بين الحجم النهائي ح والحجم الاولي ح أي ان :

$$\Delta \text{ ح} = \text{ح} - \text{ح} = ١٠ - ١١٠ = -٩٠ \text{ أر. مللتر} = -٩٠.٠٠١ \text{ لتر.}$$

الشغل = $\Delta \text{ ح} \times \text{ض} = (١) \text{ جوي} \times (-٩٠.٠٠١ \text{ رلتر}) = -٩٠.٠٠١ \text{ رلتر.جوي}$
ويمكن تحويل الشغل من وحدات (لتر . جوي) الى سعرات باستعمال ثابت قانون الغاز المثالي $\text{ر} = \text{جوي} / \text{مول درجة مطلقة} = ١٩٩ \text{ سعر} / \text{مول مطلقة}$

وهكذا فان العلاقة بين (لتر . جوي) وسعر تكون

$$٨٢.٠ \text{ لتر. جوي} = ١٩٩ \text{ سعر}$$

وباستعمال هذه العلاقة لحساب الشغل (ش) بالسعرات نحصل على :

$$-٩٠.٠٠١ \text{ لتر.جوي} \times ١٩٩ \text{ سعر}$$

$$\text{الشغل} = \text{ش} = \frac{-٩٠.٠٠١ \times ١٩٩}{٨٢.٠} = -٢٣٤.٠٠٠ \text{ سعر}$$

٨٢.٠ رلتر جوي

والاشارة السالبة هنا تشير الى ان النظام قد ضغط وبمعنى اخر بذل المحيط

شغلا على النظام .

وهكذا فانه حين حدوث عملية تحت ضغط خارجي ثابت كما هو في المثال (١٠-١) يعطى الشغل بالعلاقة $\Delta \times \text{ض}_\text{خ}$ ح وتصبح المعادلة (١٠-٦) كالآتي :

$$\text{ض}_\text{خ} = \text{ط}_\text{خ} + \text{ض}_\text{خ} \Delta \times \text{ح} \quad (١٠-٨)$$

حيث $\text{ض}_\text{خ}$ الحرارة الناتجة ، $\text{ط}_\text{خ}$ الطاقة الداخلية ، $\text{ض}_\text{خ}$ الضغط الخارجي ، Δ ح التغير في الحجم .

واذا تمدد نظام غازي بسرعة ضد ضغط خارجي ثابت فان ضغط الغاز في النظام لا يساوي الضغط الخارجي . ولكن اذا وضع النظام الغازي في اسطوانة مجهزة بمكبس يتحرك بحرية وسخن الغاز ببطء شديد ، فان الضغط الخارجي والضغط الداخلي يكونان تقريبا متساويين ، في جميع اللحظات ، اثناء عملية التسخين . وهكذا فاننا نستطيع التعويض عن الضغط الداخلي للنظام بالضغط الخارجي في المعادلة (١٠-٨) . اي انه في العمليات البطيئة جدا يكون $\text{ض}_\text{خ} = \text{ض}_\text{د}$

اي ان : $\text{ض}_\text{د} = \Delta \text{ط}_\text{د} + \text{ض}_\text{د} \Delta \times \text{ح}$ للعمليات البطيئة جدا (١٠-٩)
وترمز $\text{ض}_\text{د}$ الى الضغط الداخلي للنظام ، للعمليات البطيئة جدا .
وميزة المعادلة (١٠-٩) انه باستطاعتنا ان نقرب ض بمعادلة الحالة التي تصف النظام في حالة الاتزان . ففي اثناء ضغط غاز الاكسجين ببطء شديد يكون الغاز في حالة اتزان ويمكن حساب ضغطه من قانون الغاز المثالي :

$$\text{ض} \times \text{ح} = \text{ط} \times \text{ص} \quad (\text{حيث } \text{ق} \text{ درجة الحرارة المطلقة})$$

والحرارة المطلقة في عمليات بطيئة جدا على ضغط ثابت تسمى بتغيير

المحتوى الحراري enthalpy ويرمز لها بالرمز ΔH

ويعرف المحتوى الحراري H بدلالة الطاقة الداخلية والضغط وحجم

النظام وعلى وجه التحديد تعطى ح بالعلاقة :

$$H = \text{ط}_\text{د} + \text{ض} \times \text{ح}$$

ومن هذا التعريف نستطيع بسهولة ان نبين ان $\text{ض}_\text{د}$ لاي عملية بطيئة جدا تساوي

ΔH . وان التغير في المحتوى الحراري الذي يحدث خلال اي عملية يعطى

$$\text{بالعلاقة : } \Delta H = \Delta \text{ط}_\text{د} + \Delta (\text{ض} \times \text{ح}) \quad (١٠-١١)$$

وحين يكون الضغط الداخلي للنظام ثابتا اثناء عملية ما تصبح المعادلة (١٠-١١)

$$\Delta H = \Delta \text{ط}_\text{د} + \text{ض}_\text{د} \Delta \times \text{ح} \quad (١٠-١٢)$$

وبمقارنة الشق الايمن في المعادلتين (١٠-٩) و (١٠-١٢) نرى أن كمية الحرارة
و في العمليات البطيئة جدا التي تحدث تحت ضغط ثابت تساوي التغير في
المحتوى الحراري للنظام أي أن :

$$\Delta H = \Delta U \quad (١٠ - ١٣)$$

المثال (١٠-٢) : افترض أن ١ مول من الاكسجين على درجة ٢٥ م° وتحسب
ضغط جوي وضع في أسطوانة مغلقة ومجهزة بمكبس يتحرك بحرية وسخن الغاز
ببطء الى ٥٠ م° ونتيجة لذلك تمدد الغاز تحت الضغط الجوي الثابت . احسب

أ - الحجمين الاولي والنهائي للنظام

ب - الشغل بوحدات السعرة

ج - احسب ΔU ط و ، ΔH علما بأن كمية الحرارة اللازمة لهذه
العملية تساوي ١٧٥ سعرا .

الحل : يخضع غاز الاكسجين لقانون الغازات العام : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$
ويمكن حساب الحجم الاول V_1 ، الذي يشغله ١ مول من الغاز على درجة ٢٩٨
مطلقة و ١ ض جوي كما يلي :

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

١ مول $\times ٠.٨٢$ لتر جوي/مول مطلقة $\times ٢٩٨$ مطلقة

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \cdot 0.82 \cdot 298}{1} = 244 \text{ لتر}$$

ويمكن حساب الحجم النهائي V_2 بعد التسخين الى درجة ٣٢٣ مطلقة :

$$V_2 = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1 \cdot 0.82 \cdot 323}{1} = 265 \text{ لتر}$$

أ ض ح

= ٢٦٥ لتر

ب - الشغل = ض ΔV = ض ΔH ح

وبما انه في العمليات البطيئة يكون ض ΔH = ض ب

يكون الشغل ش = ض ΔH $\times$ ض ΔH $\times$ ض (ح -- ح)

لاحظ أن ΔH ح تعني دائما (الحجم النهائي - الحجم الاول) ، ولا تعني الفرق

بين الحجمين وهكذا فإن Δ ح قد يكون موجبا او سالبا .

الشغل = (ح_م - ح_ج) ض = (١ ض جوي) $\times$ (٢٦٥ - ٢٤٤ لتر) = ٢١ لتر جوي

= ٢١ لتر جوي $\times$ ١٩٩ سعر = ٥١ سمر

د - ولكي نحسب التغير في الطاقة الداخلية نستعمل القانون الاول للميكانيكا

الحرارية (المعادلة ١٠ - ٣)

$\Delta ط_و = \Delta ط_ج - ش$ ، وبما أن $\Delta ط_و = ١٧٥$ سمر ، ش = ٥١ سمر ،

أذن $\Delta ط_ج = ١٧٥ - ٥١$ سمر = ١٢٤ سمر .

ولحساب ΔH يجب ان نلاحظ ان العملية بطيئة جدا وتجري تحت ضغط

ثابت ولذا تكون في هذه الحالة ΔH مساوية $\Delta ط_ج$ اي $\Delta H = ١٧٥$ سمر

وبماكاننا ايضا ان نستعمل المعادلة (١٠ - ١٢) والحصول على نفس النتيجة

لقية ΔH

$\Delta H = \Delta ط_ج + \Delta ط_و = ١٢٤ + ٥١ = ١٧٥$ سمر

٦ - ١٠ العلاقة بين $\Delta ط_و$ ، ΔU ، ΔH

THE RELATIONSHIP BETWEEN ΔU AND ΔH

تعتبر كمية الحرارة المنطلقة من تفاعل كيميائي مهمة للمهندس الكيميائي

الذي يصمم التجهيزات للمصانع الكيميائية . فكمية الحرارة المنطلقة تؤثر على

تصميمه للادوات وكذلك على اختيار المواد المناسبة . ناذا كانت حرارة التفاعل

عالية جدا يتوجب على المهندس أن يضمن تصميمه للمصنع نظام تبريد واختيار

مواد تصمد أمام درجات الحرارة العالية . وهكذا يتضح لنا أن معرفة كمية

الحرارة المنطلقة نتيجة لحرق الوقود أو تفجير مفرقات يعتبر أمرا هاما .

وكما رأينا سابقا تكون حرارة التفاعل على حجم ثابت مساوية للقيمة $\Delta ط_و$

وحارة التفاعل على ضغط ثابت مساوية للكمية ΔH وهذه القيم يمكن الحصول

عليها من تجارب قياس الحرارة (الكالوريمترية) التي سنتحدث عنها في هذا

الفصل . وفي التفاعلات الكيميائية التي تجري على درجة حرارة ثابتة والتي

لا ينتج عنها تغير ذو بال في الحجم يكون الفرق بين $\Delta ط_و$ و ΔH صغيرا ولا

يمكن قياسه . ولكن حين نعتبر تفاعلات غازية تتضمن تغيرا كبيرا في الحجم

فهنالك احتمال أن يكون الفرق بين ΔH و $\Delta ط_ج$ كبيرا بالاعتبار ولا يمكن اهماله .

ولكي نوضح هذه النقطة سنحلل تعريف H المعطى بالمعادلة (١٠ - ١٠)

المحتوى الحراري $H = ط_و + ض ح$

والتغير في المحتوى الحراري $\Delta H = \Delta ط + \Delta (ض ح)$ (المعادلة ١٠ - ١٤)
والمعادلة (١٠ - ١٤) تبين أن $\Delta ط = \Delta ط_{ج}$ يكون $\Delta ط$ (ض ح) مساويا
لصفر . وقيمة Δ (ض ح) تكون صغيرة جدا اذا لم يستهلك او لم ينتج غازات
اثناء التفاعل الكيميائي وكثير من تفاعلات المحاليل تقع ضمن هذا التصنيف .

ويمكن أن نجد تعبيراً مكافئاً للمعادلة (١٠ - ١٤) في حالة التفاعلات
الغازية وهذا التعبير يبين أن الفرق بين $\Delta ط$ و $\Delta ط_{هو}$ $\Delta ط_{غ}$
حيث $\Delta ط_{غ}$ ترمز الى التغير في عدد مولات الغاز اثناء التفاعل الكيميائي على
درجة حرارة ثابتة .

لنعتبر نظاماً غازياً ضغطه الاول $ض$ وحجمه الاول $ح$. وبعد حدوث
التفاعل يكون الضغط النهائي $ض_{ن}$ والحجم النهائي $ح_{ن}$. ومن قانون الغاز
المثالي نستطيع كتابة العلاقتين : $ض_{ن} ح_{ن} = ض ر ن$ ، $ض ح = ض_{ج} ر ج$

واثناء التفاعل يتغير عدد المولات من $ر ج$ الى $ر ن$. وحيث أن العملية
تجري على درجة حرارة ثابتة يكون التغير في حاصل ضرب الضغط والحجم

$$\Delta (ض ح) = ض_{ن} ح_{ن} - ض ح = ض_{ج} ر ن - ض_{ج} ر ج$$

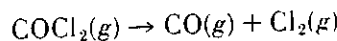
وحيث تعويض هذه القيمة في المعادلة (١٠ - ١٤) نحصل على العلاقة

$$\Delta ط = \Delta ط_{ج} + (ض_{ج} ر ن - ض_{ج} ر ج) \Delta ط + ط + ر ن - ر ج = \Delta ط + ط + ر ن - ر ج$$

(١٠ - ١٥)

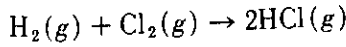
والمعادلة (١٠ - ١٥) تبين أن الفرق بين $\Delta ط$ و $\Delta ط_{ج}$ هو التغير في عدد
مولات الغاز الذي يحدث اثناء التفاعل الكيميائي وهذه المعادلة تنطبق ايضاً على
التحولات الفيزيائية مثل التبخر والتكثيف والانصهار — وكذلك تنطبق ايضاً
على التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة التي تتضمن الى جانب الغازات مواد
صلبة او سائلة او محاليل .

المثال (١٠ - ٣) : بين اذا كانت $\Delta ط$ تساوي $\Delta ط_{ج}$ في التفاعل الاتي :



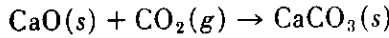
الحل : في هذه الحالة يكون التغير في عدد مولات الغاز اذا وصل التفاعل
الى النهاية مساوياً :

$\Delta H_{\text{غ}} = \Delta H_{\text{ن}} - \Delta H_{\text{ب}} = 1 - 2 = -1$
 سيكون $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}} + \Delta H_{\text{غ}} = \Delta H_{\text{ط}} + 1$
 أي أن $\Delta H \neq \Delta H_{\text{ط}}$
المثال (١٠ - ٤) : في المثال التالي هل يكون $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}}$ ؟



الحل : في هذه الحالة $\Delta H = 2 - 2 = 0$ أي أن عدد مولات الغاز لا تتغير

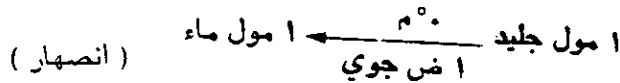
اذن $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}}$
المثال (١٠ - ٥) : بين اذا كانت $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}}$ في التفاعل التالي :



الحل : التغير في عدد المولات الغازية $\Delta H_{\text{غ}} = 0 - 1 = -1$
 أي أن $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}} + \Delta H_{\text{غ}}$
 أي أن $\Delta H \neq \Delta H_{\text{ط}}$

المثال (١٠ - ٦) :

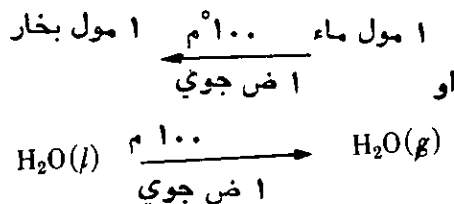
هل $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}}$ في التحول الطبيعي التالي :



الحل : لا يوجد في هذا التفاعل غاز أي أن كمية $\Delta H_{\text{غ}}$ تساوي صفراً

$\Delta H_{\text{غ}} = 0 - 0 = 0$
 وقيمة $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}} = 80$ سعرا / غم
المثال (١٠ - ٧) : هل $\Delta H = \Delta H_{\text{ط}}$ للتغير الاتي :

(تبخير)



الحل : ٥٤ غ = ١ - ٠ = ١ . اذن $\Delta H \neq \Delta ط$

$$\Delta H = \Delta ط + \text{رق اي ان } \Delta ط - \Delta ط$$

$$= ١٩٩ \text{ سعر/مول كلفن} \times ٣٧٣ \text{ كلفن}$$

والفرق بين ΔH و $\Delta ط$ هو الفرق بين ض ح للناتج و ض ح للمتفاعل

$$\text{اي } \Delta (ض ح) = (ض ح للناتج) - (ض ح للمتفاعلات)$$

$$= ض غ \times ح غ - ض سائل \times ح سائل$$

ولكن ض غ $\ll$ ض سائل ح سائل (قارن حجم ١ مول من الماء و حجم امول من بخار الماء عند ١٠٠ م°)

اي ان ض غ $\times$ ح غ - ض سائل ح سائل $\approx$ ض غ ح غ = (القانون العام للغازات)

$$\text{اذن } \Delta H = \Delta ط + \text{رق اي } \Delta ط - \Delta ط$$

وبنفس الطريقة نستطيع ان نثبت ان الكمية $\Delta H - \Delta ط$ لمادة تتساوى يساوي - ر ق .

١٠ - ٧ الحرارة النوعية والسعة الحرارية المجرئية

SPECIFIC HEAT AND MOLAR HEAT CAPACITY

يحتاج ١ غم من الماء الى ١.١٢٩ سعر من الحرارة لرفع درجة حرارته من ٩٠ م° الى ١٠٠ م° . ونجد ان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غم من الماء من ٤٩ م° الى ٥٠ م° تساوي ٩٩٨٥٤ ر. سعر وكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته من ٩٧ م° الى ٩٨ م° تساوي ١٠٠٦٤٠ ر.سعر. اي ان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غم من الماء درجة مئوية واحدة تختلف باختلاف درجة حرارته. ولكننا نجد ان هذه الكمية من الحرارة تساوي تقريبا ١ سعر وهكذا نستطيع القول ان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غم من الماء درجة مئوية واحدة تساوي تقريبا ١ سعرا . كذلك فان كمية الحرارة المفقودة حين تنخفض درجة حرارة ١ غم من الماء درجة مئوية واحدة تساوي تقريبا ١ سعرا . وكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غم من اي مادة درجة مئوية واحدة تسمى بالحرارة النوعية ويرمز لها بالرمز C_p ولها وحدات سعر / غم .

يجب ان ننوه هنا مرة أخرى أن الحرارة النوعية للماء تساوي ١.٢٩.١٠٠
سعر/غم على درجة ١٠ م° وتساوي ٩٩٨٥٤ ر سعر/غم على درجة ٥٠ م°
وتساوي ١.٦٤٠.١٠٠ ر سعر/غم لهذا السائل بين درجتي ١٠ م° و ١٠٠ م° .

المثال (١٠ - ٨) : احسب عدد السعرات اللازمة لرفع درجة حرارة ١٥٥ ر غم
من الزئبق على درجة ٢٥ م° الى ١٠٠ م° علما بأن الحرارة النوعية للزئبق تساوي
٠.٣٣٣ ر سعر / غم .

الحل : كمية الحرارة = الكتلة $\times$ الحرارة النوعية $\times$ التغير في درجة الحرارة

$$= 155 \text{ ر غم} \times 0.333 \text{ ر سعر / د} \times (100 - 25 \text{ درجة})$$

$$= 387 \text{ ر سعر}$$

المثال (١٠ - ٩) : اذا وضعنا ١٠ ر غم من النيكل Ni عند ٩٩.٩٠ م° في وعاء
معزول يحتوي على ٨٠ ر غم من الماء عند ٢٠ م° تصل درجة حرارة النظام
على نقطة الاتزان ٢١.١١ م° . احسب الحرارة النوعية للنيكل .

الحل : كمية الحرارة التي فقدها النيكل تساوي في القيمة كمية الحرارة
التي اكتسبها الماء .
اي أن كمية الحرارة التي فقدها النيكل = - كمية الحرارة التي اكتسبها
الماء والاشارة السالبة هنا تشير ان الى أن جسما قد برد والجسم الاخر ارتفعت
درجة حرارته .

$$(10 \text{ ر غم} \times \text{ح} \times \Delta \text{ د}) = - (80 \text{ ر غم} \times \text{ح} \times \Delta \text{ د})$$

$$10 \text{ ر غم} \times \text{ح} \times (21.11 - 99.90 \text{ د}) = - (80 \text{ ر غم} \times \text{ح} \times (20 - 21.11 \text{ د}))$$

$$= - [80 \text{ ر غم} \times \text{ح} \times (20 - 21.11 \text{ د})]$$
 وبالحل ينتج

الحرارة النوعية للنيكل (ح) = ٠.١١٣ ر سعر / غم درجة
عرفنا الحرارة النوعية بأنها : **قياس لكمية الحرارة لكل غرام من المادة .**
ولكن ١ غم من مادة ما لا يحتوي على نفس العدد من الجزيئات من مادة أخرى ،
لذا فانه ليس بالامكان استخدام الحرارة النوعية للمواد المختلفة كخاصية للمقارنة .
ونلجأ دائما لايجاد خاصية يمكن استعمالها للمقارنة بين المواد المختلفة . ويشترط

في هذه الخاصية ان تحتوي على نفس العدد من الجزيئات لكي تكون المقارنة ذات معنى . ولكي يتوافر هذا الشرط يمكن ضرب الحرارة النوعية في الوزن الجزيئي الجرامي للمادة وحاصل الضرب يعطي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ مول من المادة درجة مئوية واحدة . وهذه الكمية تسمى بالسعة الحرارية

الجزيئية C molar heat capacity ويرمز لها بالرمز C أو C_p

و $C_p = \text{الوزن الجزيئي الجرامي} \times \text{الحرارة النوعية}$

و C_p لها وحدات سعر / مول درجة . ولكي نحصل على كمية الحرارة

المتضمنة في تبريد أو تسخين ١ مول من مادة ما فاننا نضرب السعة الحرارية .

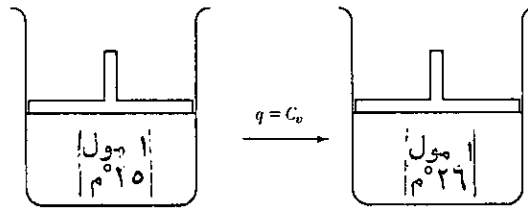
في التغير في درجة الحرارة (ΔT) . وتعطى كمية الحرارة Q بالمعادلة :

$$Q = C_p \times \Delta T$$

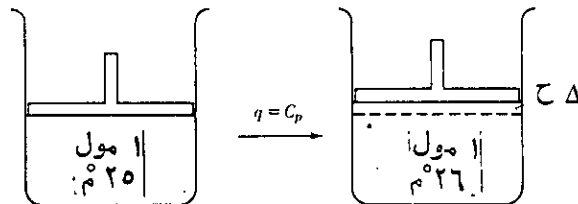
واذا كان عدد مولات المادة n فان كمية الحرارة تصبح

$$Q = n C_p \times \Delta T$$

وهذاك نوعان هامان من السعة الحرارية : الاولى تسمى بالسعة الحرارية



(أ) عندما يسخن الغاز تحت حجم ثابت لا يحدث شغل



(ب) عندما يسخن الغاز تحت ضغط ثابت يحدث شغل

شغل ضد الضغط الجوي .

الشكل (١٠ - ٥) : الفرق بين C_p و C_v بدلالة شغل التمدد خلال

عملية ثابتة للضغط .

على الحجم الثابت (س) أو C_v والاخرى السعة الحرارية على الضغط الثابت (س) C_p . وتعرف س_ح بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ مول من المادة درجة مئوية واحدة شريطة أن تبقى العينة على حجم ثابت أثناء عملية التسخين . أما س_س فهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ١ مول من المادة درجة مئوية واحدة حين تبقى العينة تحت ضغط ثابت أثناء العملية المذكورة . وتكون عادة قيمة س_ح أعلى من قيمة س_س وذلك لانه أثناء عملية التسخين التي تجري على ضغط ثابت يمتد النظام ونتيجة لذلك تستعمل الحرارة الممتصة لرفع درجة حرارة النظام وكذلك لبذل شغل ضد ضغط المحيطات الثابت (الشكل ١٠ - ٥) . وفي حالة المواد الصلبة والسائلة تكون قيمة س_س مساوية تقريبا لقيمة س_ح وذلك لان التمدد الحراري للسوائل والمواد الصلبة منخفض جدا . وعلى سبيل المثال قيمة س_س للجليد عند ٥° م تساوي ٨٨٧٩ سعر/مول وقيمة س_ح تساوي ٨٧٨٨ سعر/مول على نفس الدرجة وكذلك قيمة س_س للماء على درجة ٢٥° م تساوي ١٧٩٦٩ سعر / مول درجة ، وقيمة س_ح تساوي ١٧٨٥٠ سعر / مول درجة . وهذا صحيح طبعا في حالة السوائل والمواد الصلبة وذلك لان السوائل والمواد الصلبة تتمدد الى درجة صغيرة جدا حين تسخن حتى ولو اجريت العملية تحت ضغط ثابت . وكمية الحرارة الممتصة تستهلك جميعها تقريبا لرفع درجة حرارة المادة السائلة او الصلبة . اما في حالة الغازات فالوضع مختلف . فكما نعلم يتمدد حجم الغاز الى درجة كبيرة أثناء عملية تسخين الغاز تحت ضغط ثابت ولذا نتوقع ان يكون الفرق بين س_س و س_ح كبيرا . ومثالا على ذلك غاز الاكسجين : قيمة س_س لهذا الغاز على درجة حرارة الغرفة تساوي ٧٠٥ سعر/مول — د بينما قيمة س_ح تساوي ٥٠٦ سعر/مول — د . وهكذا فان قيمة س_س اكبر من قيمة س_ح بحوالي ٤٠٪ . وغالبا ما تكون قيمة س_س اكبر من قيمة س_ح بحوالي وحدتين . نستطيع ان نلخص ما بحثناه سابقا بالمعادلتين التجريبيتين التاليتين :

للمواد الصلبة والسائلة : $S_{س} - S_{ح} \approx ٠$

والغازات $S_{س} - S_{ح} = ٢ \text{ سعر / مول درجة}$

ومن النظرية الميكانيكية الحرارية نستطيع ان نثبت ان الفرق بين السعة الحرارية تحت الضغط الثابت (س_ح) والسعة الجارية عند الحجم الثابت (س_س) للغاز المثالي تساوي قيمة ثابت الغاز R اي تساوي ١٩٨٧ سعر/مول

الجدول (١٠ - ١) : قيم ΔH_f° لمواد مختلفة

غازات (ΔH_f° - $\Delta H_c^\circ = ٢$)	مدى درجة الحرارة (كلفن)	س ض ، كالوري / ١ مول -
$H_2(g)$	٢٠٠ - ٧٠٠	٦٨٢
$O_2(g)$	٢٠٠ - ٧٠٠	٦٩٤
$N_2(g)$	٢٠٠ - ٤٠٠	٦٩٤
$CO(g)$	٢٠٠ - ٤٠٠	٦٩٦
$He(g)$	٢٠٠ - ١٠٠٠	٤٩٦٨
$Ne(g)$	٢٠٠ - ١٠٠٠	٤٩٦٨
$Ar(g)$	٢٠٠ - ١٠٠٠	٤٩٦٨
$CO_2(g)$	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٨١١
$NH_3(g)$	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٨٥٩
$CH_4(g)$	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٥٤
$H_2O(g)$	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٠٤
$HCl(g)$	٢٠٠ - ٧٠٠	٦٨١
$Cl_2(g)$	٢٠٠ - ٧٠٠	٧٧١

السوائل	($\Delta H_f^\circ \approx \Delta H_c^\circ$)	
الماء $H_2O(l)$	٢٧٣ - ٣٧٣	١٨٠٤
الكحول الايثيلي $C_2H_5OH(l)$	٢٥٠ - ٣٥٠	٢٧١
بنزين $C_6H_6(l)$	٢٨٠ - ٣٤٣	٣٤٢
حامض الاسيتيك $CH_3COOH(l)$	٢٩٠ - ٣٨٥	٣١٨

المواد الصلبة $\Delta H_f^\circ \approx \Delta H_c^\circ$

كربون (جرافيت)	٢٥٠ - ١٠٠٠	٢٠٧
ماس	٢٥٠ - ١٠٠٠	١٤٥
H_2O جليد	٢٢٠ - ٢٧٣	٨٨٧
$NaCl$	٢٠٠ - ٤٠٠	١١٨٨

درجة مطلقة . وفي الجدول (١٠ - ١) قائمة تبين قيم السعات الحرارية الجزيئية على الضغط الثابت لمواد مختلفة . نلاحظ في هذا الجدول أن قيمة s للغازات الثنائية الذرة تساوي ٧ سعر/مول - كلفن وللغازات الأحادية الذرة تساوي بالضبط ٤.٩٦٨ سعر/مول كلفن . وحين تكون القيم الحقيقية للسعات الحرارية غير معروفة نستعمل عادة القيمة ٧ سعر/مول كلفن للغازات الثنائية الذرة و ٥ سعر / مول كلفن للغازات الأحادية الذرة .

ونود أن نشير هنا إلى أن القيم المعطاة في الجدول (١٠ - ١١) هي معدل السعات الحرارية في حدود الدرجات المشار إليها فيه . أما السعات الحرارية فنقد تكون مختلفة على درجات الحرارة غير المشار إليها في الجدول .

المثال (١٠ - ١٠) : وضع ٢.٠ مول من غاز الأكسجين في أسطوانة معدة بمكبس منعزل الوزن والاحتكاك وسخن الغاز ببطء من ٥° م إلى ٣٥° م بطريقتين مختلفتين . سخن أولا تحت ضغط ثابت وفي العملية الثانية سخن على حجم ثابت .

١ - احسب كمية الحرارة الممتصة في كلتا العمليتين أي Q و W .
ب - بين أن الفرق بين كميتي الحرارة الممتصة في الحالتين يعود إلى الشغل المبذول أثناء تمدد الغاز تحت ضغط ثابت .

ج - ما العلاقة بين Q و W من ناحية وبين ΔH ، ΔU من ناحية أخرى .
الحل :

١ - لكي نحسب كمية الحرارة الممتصة أثناء عملية التسخين تحت ضغط ثابت نستعمل المعادلة (١٠ - ١٦) وقيمة s من المبينة في الجدول (١٠ - ١) .

$$Q = n s \Delta T$$

$$= 2.0 \text{ مول} \times 4.968 \text{ سعر / مول درجة مطلقة} \times (30.8 - 278) = 117 \text{ سعر} .$$

ولكي نحسب كمية الحرارة الممتصة أثناء عملية التسخين على حجم ثابت

نستعمل أيضا المعادلة (١٠ - ١٦) ولكن نعوض بقيمة s بدلا من s

$$s = s - 2$$

$$= 4.968 - 2 = 2.968 \text{ سعر / مول - درجة مطلقة}$$

$$Q = n s \Delta T$$

$$= 2.0 \text{ مول} \times 2.968 \text{ سعر / مول - درجة مطلقة} \times (30.8 - 278) = \text{مطلقة} .$$

$$= 298 \text{ سعر} .$$

ب — اثناء عملية التسخين على ضغط ثابت يتمدد الغاز ضد الضغط الجوي .
 الثابت وقيمة الشغل تساوي ΔH ح . لذا يجب أن نحسب التغير في
 الحجم أي ΔH ح ثم نحسب الشغل بالسعرات :
 التغير في الحجم = الحجم النهائي — الحجم الاولي ΔH ح = $H_n - H_p$
 وتحت هذا الضغط المنخفض يخضع غاز الاكسجين لقانون الغاز المثالي .
 وهكذا يمكن حساب الحجم النهائي H_n والاولي H_p من القانون العام
 للغازات المثالية :

$$2 \text{ مول} \times 0.82 \text{ رلتر جوي/مول مطلق} \times 30.8 \text{ مطلق}$$

$$\frac{\text{الحجم النهائي } H_n}{\text{ض}} = \frac{\text{ح } H_p}{\text{ض}} = \frac{2 \text{ مول} \times 0.82 \text{ رلتر جوي/مول مطلق} \times 30.8 \text{ مطلق}}{1 \text{ جوي}}$$

$$= 50.5 \text{ لتر} .$$

$$2 \text{ مول} \times 0.822 \text{ رلتر جوي/مول مطلق} \times 298 \text{ مطلق}$$

$$\frac{\text{الحجم الاولي } H_p}{\text{ض}} = \frac{\text{ح } H_p}{\text{ض}} = \frac{2 \text{ مول} \times 0.822 \text{ رلتر جوي/مول مطلق} \times 298 \text{ مطلق}}{1 \text{ ض جوي}}$$

$$= 49 \text{ لتر}$$

$$\text{ش} = \text{ض} \times \Delta H$$

$$\Delta H = 50.5 - 49 = 1.5 \text{ لتر} \quad \text{ش} = \text{ض} \times \Delta H$$

$$\text{الشغل} = 1 \text{ ض جوي} \times 49 \text{ لتر} = 49 \text{ لتر ضغط جوي}$$

والان نحول قيمة الشغل من وحدات لتر جوي الى وحدات السعرات .

$$\text{وكما نذكر } 0.82 \text{ رلتر جوي} = 1.99 \text{ سعر}$$

$$\frac{\text{الشغل}}{0.82 \text{ رلتر جوي}} = \frac{49 \text{ لتر جوي} \times 1.99 \text{ سعر}}{1.19 \text{ سعر}}$$

من (٨) نرى أن الفرق بين كمية الحرارة ΔH (سعر ١٧) وكمية الحرارة

ΔH (سعر ٢٩٨) يساوي ١١٩ سعرا ، وهذا يعود الى كمية الشغل المبذولة

اثناء تمدد الغاز تحت ضغط جوي ثابت .

ج — حسب التعريف ΔH و ΔH تساوي ΔH و ΔH تساوي ΔH ط

(انظر المعادلتين (١٠-٥) ، (١٠-١٣) . وهكذا يكون عندنا معادلات

لحساب ΔH و ΔH ط لتسخين أو لتبريد نظام ما :

(١٧ - ١٠)

اي ان $\Delta H_f = \Delta H_{\text{م}} = \Delta H_{\text{س}}$

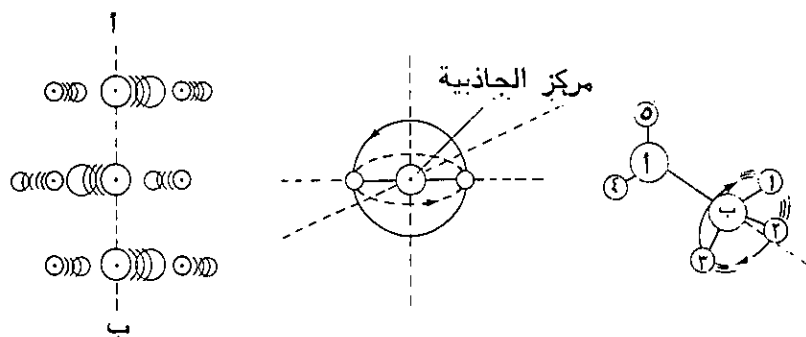
(١٨ - ١٠)

وان $\Delta H_{\text{س}} = \Delta H_{\text{ط}} = \Delta H_{\text{د}}$

Molecular interpretation of heat capacities

التفسير الجزيئي للسعة الحرارية

لنلاحظ أن الفرق بين السعة الحرارية لمادة وأخرى عال جدا . فالسعة الحرارية للجليد قرب درجة الانصهار تساوي ٩ سعر / مول د مطلقة، بينما السعة الحرارية للهيم. heme - وهو الجزيء الصابغ في الهيموجلوبين تساوي تقريبا ١٧. سعر / مول د مطلقة . وقد فسرت القدرة (أو السعة) على امتصاص الحرارة بمفهوم الحركات المختلفة التي تقوم بها الجزيئات . ففي حالة المواد البلورية الصلبة يستطيع الجزيء الاهتزاز حول مركز اتزانه . وحين ترتفع درجة الحرارة قد يبدأ الجزيء في الدوران « في مكانه » قبل أن تنصهر المادة . وهاتان الحركتان ، الاهتزاز والدوران ، تستحثان وتدفعان الى الحدوث بالتسخين ، انظر الشكل (١٠ - ٦) . وحين تقترب المادة من درجة الانصهار تزيد



(١) الاهتزاز . للجزيئات مواقع اتزان في الجسم الصلب . ولكنها تهتز ذهابا وايابا من خلال هذه المواقع .

(ب) الدوران . ذرات الجزيء يمكن أن تدور حول مركز الجاذبية .

(ج) الدوران الداخلي الذرات ١ ، ٢ ، ٣ تدور حول محور يصل الذرتين ١ ، ب . والذرات ١ ، ب ، ٤ ، ٥ ساكنة تقريبا بالنسبة الى ١ ، ٢ ، ٣ .

الشكل (١٠ - ٦) : حركة الجزيئات في شبكة بلورية .

سعة اهتزاز الجزيء . وحين تنصهر المادة قد تصل سعة الاهتزاز الى ما لانهاية . وبعبارة اخرى يفلت الجزيء ويهرب من موضعه في الشبكة البلورية . فحين تنصهر البلورة يصبح الجزيء طليقا وغير محدد بموضع في الشبكة البلورية . والحرارة التي تمتصها جزيئات السائل بعد ذلك تستوعب فقط على شكل حركات اهتزازية ودورانية بل ايضا على شكل حركة انتقالية . اي تستطيع الجزيئات أن تتحرك وتخلي مكانا معيننا تاركة فراغا قد يملأه وقد لا يملأه جزيء اخر . وكلما ارتفعت درجة حرارة السائل يزداد عدد الفراغات . ولكي يفلت الجزيء من الجزيء المجاور له ويترك وراءه فراغا يجب أن يتغلب هذا الجزيء على القوى البين جزيئية الجاذبة التي تربطه بالجزيئات الاخرى . وهكذا فان جزءا كبيرا من الحرارة يستخدم لخلق هذه الفراغات . ونتيجة لذلك ستكون السعة الحرارية للسائل اعلى من السعة الحرارية للمادة الصلبة لان جزيئات السائل لها حرية حركة معينة بالرغم من أنها محددة . وحين يتبخر السائل ويتكون البخار تكون الجزيئات الغازية مفصولة عن

الجدول (١٠ - ٢) : مقارنة بين السعات الحرارية الجزيئية (سي)
الوحدات (سعر / مول كلفن)

المواد الصلبة والموا السائلة

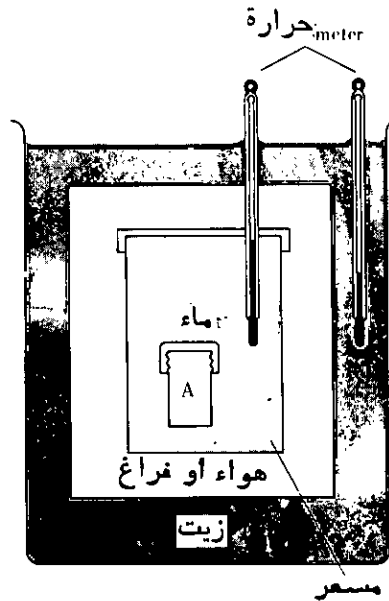
المادة	د°م	السائل	البخار	د°م	الصلبة	السائلة
ماء	100	18	86	صفر	90	180
كلور	23-	16	79	-	-	-
زينون	108-	107	50	-	-	-
ثاني اكسيد الكبريت	صفر	207	93	75-	165	210
رابع كلوريد الكربون	25	3149	1986	-	-	-
بنزين	-	-	-	5	218	303
اول اكسيد الكربون	-	-	-	205-	120	140

بعضها بعضا بمسافات كبيرة نسبيا . وكمية الحرارة التي يمتصها الغاز تستوعب في الحركات الدورانية والاهتزازية والانتقالية للجزيئات . وهكذا فان جزيئات الغاز لا تتطلب حرارة تذكر للتغلب على القوى البين جزيئية الضعيفة . ونتيجة لذلك ستقل قدرة (أو سعة) المادة على امتصاص الحرارة حين تتحول من الحالة السائلة الى الحالة الغازية (أي من سائل الى بخار) . انظر الجدول (١٠-٢) .

١٠ - ٨ القياسات الحرارية : قياس كمية الحرارة والسعة الحرارية

CALORIMETRY: THE MEASUREMENT OF HEAT AND HEAT CAPACITY

تعتبر كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة اثناء تفاعل كيميائي كمية من السهل الحصول عليها مبدئيا . فبالامكان أن ندع التفاعل يحدث في وعاء معزول حراريا يسمى المسعر (بحيث تكون سعته الحرارية معلومة بدقة . والشكل ١٠ - ٧ يبين مسعر تفاعل معزول حراريا *calorimeter* . وتوضع المواد المتفاعلة في اناء كالمقنبلة أو مصنوع من الفولاذ الذي لا يصدأ ومغمور في كمية من الماء معلومة الوزن . وحين حدوث التفاعل تنتقل الحرارة المنطلقة الى الماء ويؤدي ذلك الى تغير في درجة حرارته . وبعد انتهاء



الشكل (١٠ - ٧) : مسعر معزول حراريا

التفاعل تصل درجة الحرارة الى حالة ثبات . ويمكن التحكم في حمام الزيت المحيط بالاناء اوتوماتيكيا بحيث تبقى درجة حرارته مساوية دائما لدرجة حرارة الماء . وهذه العملية تؤدي الى تقليل كمية الحرارة المفقودة من الماع حيث أن انتقال الحرارة من جسم الى جسم يتطلب فرقا في درجة الحرارة بين الجسمين . والتغير في درجة حرارة المسعر يستعمل لحساب حرارة التفاعل . وبتطبيق المعادلة (١٠ - ١٤) لهذا الغرض نحصل على حرارة التفاعل .

$$\text{حرارة التفاعل} = \Delta C$$

وبما أن التفاعل يحدث في قنبلة صلبة أي أن الحجم يبقى ثابتا فان كمية الحرارة في هذه الحالة تساوي التغير في الطاقة الداخلية ΔU و المصاحبة للتفاعل الكيميائي .

$$\text{حرارة التفاعل} = \Delta U = \Delta C$$

وباستعمال المعادلة (١٠ - ١٣) نستطيع حساب ΔH للتفاعل من معرفة

قيمة تفاعل ΔU

وهكذا نرى أنه باستخدام القياس المسعري للتفاعل نستطيع الحصول على

$$\text{قيم } \Delta U \text{ و } \Delta H$$

وتقاس الحرارة النوعية للمادة مباشرة بقياس الارتفاع في درجة حرارة العينة وذلك عن طريق انتقال كمية معينة من الطاقة اليها . ولكن هذه التجربة تعتبر شاقة خاصة اذا اردنا تعيين السعة الحرارية للمادة على مدى كبير من درجات الحرارة . ولحسن الحظ فان تطوير المسعر الاوتوماتيكي الذي يعطي نتائج سريعة للسعة الحرارية يسمح بتعيين السعة الحرارية على درجات حرارة مختلفة .

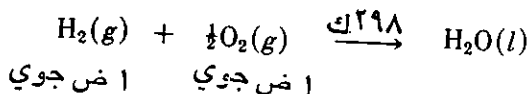
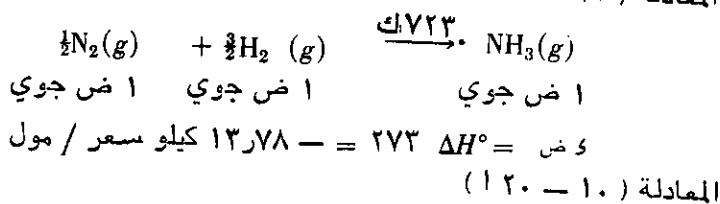
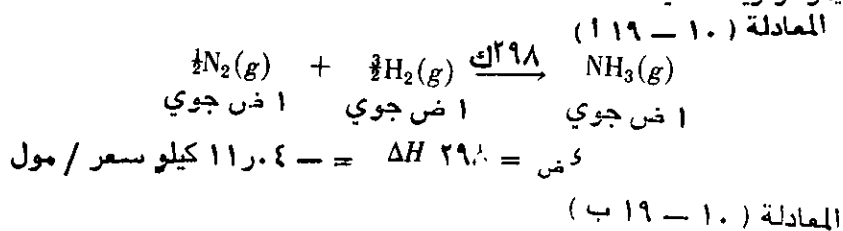
STANDARD STATE

١٠ - الحالة القياسية

تعتمد كمية الحرارة المنطلقة او الممتصة اثناء تفاعل كيميائي على درجة الحرارة التي يحدث عليها التفاعل . فحين يتكون ١ مول من الامونيا من عناصرها على درجة حرارة الغرفة ينتج ١١ كيلو سعر من الحرارة . واذا جرى التفاعل على درجة ٤٥° م وهي الدرجة التي تحضر عليها الامونيا صناعيا ينطلق ١٤

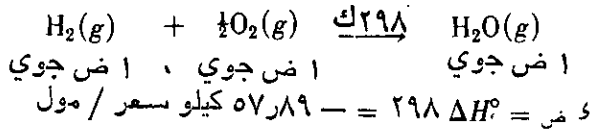
كيلو سعر لكل مول واحد من الامونيا . وهنالك عوامل أخرى تؤثر على حرارة التفاعل . والضغط يؤثر ولكن لدرجة صغيرة ، ولذا فاننا سنهمل تأثيره فحديثنا . وتعتمد كمية الحرارة على الحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة والنتيجة . فاذا تكون ١ مول من الماء السائل من عناصره الهيدروجين H_2 والاكسجين O_2 ينطلق ٦٨ كيلو سعر من الحرارة . ولكن اذا تكون بخار الماء فان كمية الحرارة المنطلقة في هذه الحالة تساوي ٥٨ كيلو سعر . وحتى نعقد الامر اكثر فان كمية الحرارة المنطلقة تعتمد ايضا على الشكل البلوري للمواد المتفاعلة . فحين يحرق ١ مول من الكربون الماسي في جو من الاكسجين تكون قيمة الحرارة الناتجة ٩٤ر٥ كيلو سعر بينما ينطلق ٩٤ر٥٠ كيلو سعر حين يحرق ١ مول من الكربون الجرافيتي . كذلك اذا حدث التفاعل في محلول فان كمية الحرارة تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة وعلى طبيعة المذيب . وبما ان حرارة التفاعل حساسة للظروف التي يحدث عليها التفاعل يجب علينا ان نكون حذرين حين نذكر كمية الحرارة لهذا التفاعل . اي انه يجب علينا ان نذكر الظروف التي يحدث عليها التفاعل . ومن اجل ان نحقق ذلك فاننا نستعمل معادلات كيموحرارية *thermochemical equations* والمعادلات الكيموحرارية تعطي درجة الحرارة والضغط والحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة وكذلك تعطي التغير في المحتوى الحراري بالاضافة الى وزن المعادلة .

ويمكن وصف التفاعلات التي تحدثنا عنها في هذا البند بالمعادلات الكيموحرارية التالية :

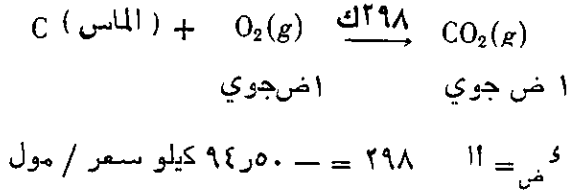


$\Delta H^\circ = 298 = - 68.32$ كيلو سعر / مول

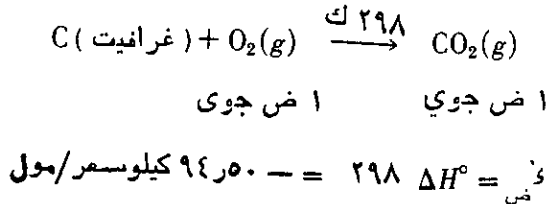
المعادلة (١٠ - ٢٠ ب)



المعادلة (١٠ - ٢١ أ)



المعادلة (١٠ - ٢١ ب)



ونود أن نشير هنا الى أن الحالة الطبيعية لكل مادة قد اشير اليها بالرموز غ للحالة الغازية و ل للحالة السائلة و ص للحالة الصلبة وفي حالة البلورات نستعمل الحرف ب . أما اذا كان هنالك أكثر من شكل بلوري واحد للمادة فيجب أن يكتب اسم الشكل البلوري كاملا . وتكتب درجة الحرارة عادة فوق السهم وفي اسفل الرمز يكتب التغير في المحتوى الحراري . وكميات الحرارة تعطى تحت ضغط ثابت ، وهكذا فانها ستكون مساوية لقيمة التغير في المحتوى الحراري . وبما أن كمية الحرارة أو التغير في المحتوى الحراري حساس للظروف التي يحدث عندها التفاعل ، فقد تم تبني نظام دولي لظروف قياسية يقاس عليها التغير في المحتوى الحراري . وإذا كانت المادة موجودة تحت هذه الظروف القياسية ، يقال بأن المادة في الحالة القياسية .

الحالة القياسية للمواد المختلفة :

الغازات : يكون الغاز في الحالة القياسية على درجة ٢٩٨١٥ مطلقة (٢٥ °) وعلى ضغط يساوي ١ ض جوي .

الجدول (١٠ - ٣) : حرارة تكوين المواد القياسية عند ٢٥° م

ΔH_f° عند ٢٩٨

كلفن (كيلوسفر)

المادة

جميع العناصر - - - - -			صفر *
	(غ)		٥٧٨٠ -
$N_2O(g)$			
	(س)		٦٨٣٢ -
$H_2O(l)$			
	(غ)		٢٢٠٦ -
$HCl(g)$			
	(غ)		٧٠٩٦ -
$SO_2(g)$			
	(غ)		٩٤٤٥ -
$SO_3(g)$			
	(غ)		٤٨٢ -
$H_2S(g)$			
	(س)		١٩٣٩١ -
$H_2SO_4(l)$			
	(غ)		٢١٦٠ -
$NO(g)$			
	(غ)		٨٠٩ -
$NO_2(g)$			
	(غ)		٢٣١ -
$N_2O_4(g)$			
	(غ)		١١٠٤ -
$NH_3(g)$			
	(غ)		٧٣٢٢ -
$PCl_3(g)$			
	(غ)		٩٥٣٥ -
$PCl_5(g)$			
	(غ)		٢٦٤٢ -
$CO(g)$			
	(غ)		٩٤٠٥ -
$CO_2(g)$			
	(غ)		١٧٨٩ -
CH_4	ميثان		
	(غ)		٢٠٢٤ -
C_2H_6	إيثان		
	(غ)		٢٤٨٢ -
C_3H_8	بروبان		
	(غ)		٢٤٨٢ -
C_4H_{10}	ن - بيوتان		
	(غ)		٣١٤٥ -
C_4H_{10}	ايسوبيوتان		
	(غ)		٣٥٠٠ -
C_5H_{12}	ن - بنتان		
	(غ)		٣٩٩٦ -
C_6H_{14}	ن - هكسان		
	(غ)		٤٤٨٩ -
C_7H_{16}	ن - هيبتان		
	(غ)		٤٩٨٢ -
C_8H_{18}	ن - اوكتان		

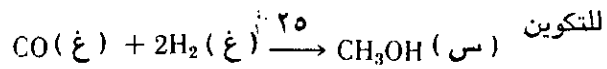
* المحتوى الحراري لتكوين عنصر ما يجب أن يكون صفرا وذلك وفقا لتعريف المحتوى الحراري للعنصر . لماذا ؟

١٢ر٥٠	(غ)	ايثيلين	$C_2H_4(g)$
٤ر٨٨ —	(غ)	بروبيلين	$C_3H_6(g)$
٥٤ر١٩ —	(غ)	اسيتيلين	$C_2H_2(g)$
٣٣ر٣٠ —	(س)	رابع كلوريد الكربون	CCl_4
٥٧ر٠٢ —	(س)	ميثانول (الكحول الميثيلي)	CH_3OH

السؤال : يكون السائل في الحالة القياسية تحت ضغط ١ ض جوي ، وعلى درجة ٢٩٨ر١٥ مطلقة .

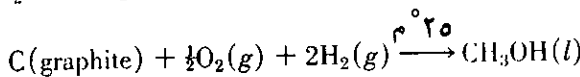
المواد الصلبة : تكون المواد الصلبة في الحالة القياسية حين تكون في الشكل البلوري الأكثر ثباتا وتحت ضغط جوي واحد وعلى درجة ٢٩٨ر١٥ مطلقة . والمثال على ذلك الكربون . الحالة القياسية للكربون هي الجرافيت وليس الماس . والحرارة القياسية قد تختار بطريقة عشوائية . ولكن في معظم الحالات تم التعارف على أن تكون درجة الحرارة القياسية ٢٩٨ر١٥ مطلقة .

وحين تتكون مادة في الحالة القياسية من عناصرها الموجودة في حالة قياسية أيضا تسمى كمية الحرارة الناتجة أو الممتصة في تفاعل التكوين هذا بالمحتوى الحراري القياسي للتكوين *standard enthalpy of formation* ويرمز له ΔH_f° . فالحرارة الناتجة عن تكوين الكحول الميثيلي CH_3OH من أول أكسيد الكربون والهيدروجين كما هو معطى في المعادلة التالية ليست المحتوى الحراري القياسي للتكوين



$$\Delta H^\circ = -٣٠٦٠ \text{ كيلوسعر/مول } ١ \text{ ض جوي } ١ \text{ ض جوي}$$

والسبب في ذلك أن الميثانول لم يتكون من عناصره في حالتها القياسية . أما التغير في المحتوى الحراري للتفاعل التالي وهو تكوين الميثانول من عناصره في الحالة القياسية فيمثل التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين الميثانول



١ جوي ١ جوي

$$\Delta H_f^\circ = -٥٧ر٠٢ \text{ كيلوكالوري/مول}$$

الجدول (١٠ - ٣) يعطي المحتوى الحراري القياسي للتكوين لعدة مواد .

وباستعمال ΔH_f° ٢٩٨ كما سنرى بعد قليل سيكون باستطاعتنا حساب

تغيرات المحتوى الحراري القياسية للعديد من التفاعلات الكيميائية .
لاحظ أن القيم المعطاة في الجدول (١٠ - ٣) هي لمركبات حيث أن المحتوى
الحراري القياسي لتكوين العناصر يجب أن يساوي صفراً .

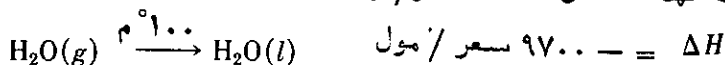
THERMOCHEMICAL MANIPULATIONS

حسابات الكيمياء الحرارية

التغير في المحتوى الحراري ΔH لعملية ما يجب أن يساوي في القيمة
التغير في المحتوى الحراري للعملية العكسية ولكن بإشارة معكوسة
(أي $\Delta H = - \Delta H$) . فمثلاً حين يتبخر الماء ببطء عند درجة غليانه العادية
يحتاج إلى ٩٧٠٠ سعر/مول من الحرارة . وهذه العملية تحدث تحت ضغط
ثابت أي أن $\Delta H = \Delta H^\circ$ وتمثل بالمعادلة الكيموحرارية التالية :
$$\text{H}_2\text{O}(\text{س}) \xrightarrow{100^\circ} \text{H}_2\text{O}(\text{غ}) \quad \Delta H = + 9700 \text{ سعر/مول}$$

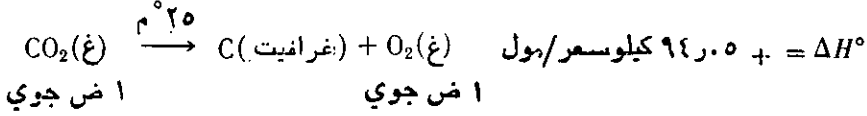
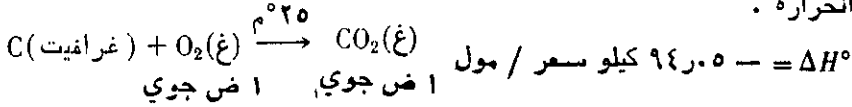
أض جوي

والعملية العكسية هي تكثيف بخار الماء ببطء تحت نفس الظروف . وينبعث
نتيجة لهذا التفاعل ٩٧٠٠ سعر/مول .



فإذا لم يكن التغير في المحتوى الحراري لهاتين العمليتين متساويين في القيمة
ومتماكسين في الإشارة ستنجح طاقة . أي أنه باستطاعتنا توليد طاقة باستخدام
هذا النوع من العمليات . ولكي نوضح هذه النقطة سنفترض بأن ١٠٠٠
سعر / مول من الحرارة نتج عن عملية تكثيف غاز وتحتاج عملية تبخير سائل
هذا الغاز إلى ٩٠٠٠ سعر/مول من الحرارة . فأصبح بالإمكان تبخير ١ مول
من سائل عند ١٠٠ م° بإعطائه ٩٠٠٠ سعر من الحرارة ومن ثم تكثيف هذا
البخار والحصول على ١٠٠٠٠ سعر من الحرارة . وينتج عن هاتين العمليتين
زيادة في الطاقة تساوي ١٠٠٠ سعر (١٠٠٠٠ - ٩٠٠٠) . وبما أنه لم
يحدث تغيرات كونية أخرى لتعوض عن هذا التغير (الزيادة في الطاقة) فإن
هذا يعتبر تناقضاً واضحاً مع القانون الأول للدينامية الحرارية الذي يقول أن
الطاقة الكلية للكون يجب أن تبقى ثابتة . فالعملية التي تحدثنا عنها مستحيلة .
وتخضع التفاعلات الكيميائية لهذا المبدأ البسيط أيضاً . فحين حرق الكربون
إلى ثاني أكسيد الكربون CO_2 ينبعث ٩٤٠.٥ كيلو سعر من الحرارة . وحين
تحول ثاني أكسيد الكربون إلى كربون وأكسجين يمتص ٩٤٠.٥ كيلو سعر من

الحرارة .



ومن خلال هذا التحليل نستنتج مبدأ هاما وهوان التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الكيميائي له نفس القيمة بغض النظر عن عدد الخطوات للتفاعل التي تؤدي الى تكوين النواتج . وهذا المبدأ يسمى بقانون هيس للجمع الجبري الحراري الثابت *Hess's law of constant heat summation* . ويعني هذا القانون أن حرارة أي تفاعل لا تتغير سواء اعتبرنا التفاعل نتيجة لسلسلة من التفاعلات المرحلية أو اعتبرناه خطوة واحدة تؤدي من المواد المتفاعلة للنواتج. وهذا المبدأ يتطلب القانون الاول للدينامية الحرارية .

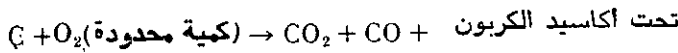
ونستطيع استعمال قانون هيس لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعلات الكيميائية بمعرفة حرارة التكوين للمواد ΔH والمعطاة

في الجدول (١٠ - ٣) .

المثال (١٠ - ١١) : احسب ΔH_f° لتكوين اول اكسيد الكربون CO عند 25°م .

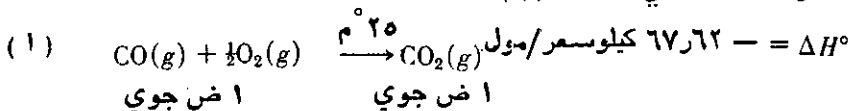
الحل : يستحيل تعيين حرارة التكوين القياسية ΔH_f° لغاز اول اكسيد الكربون عمليا بطريقة مباشرة . لان تفاعل الكربون مع كمية محدودة من

الاكسجين يعطي خليطا من اكاسيد الكربون :



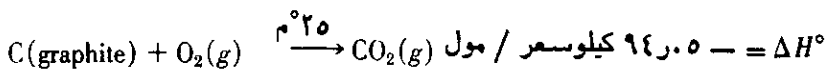
ولكن بالامكان فصل اول اكسيد الكربون من الخليط وحرقة للحصول على

المعلومات المعطاة في المعادلة (٢)



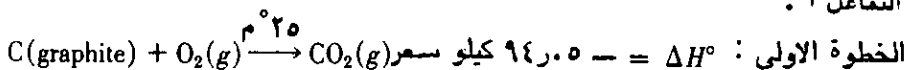
وحين يحرق الكربون مع كمية كافية من الاكسجين نحصل على المعلومات

المعطاة في المعادلة (ب)

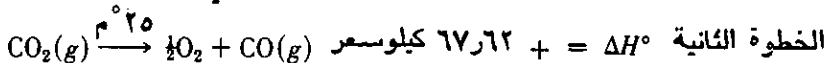


١ ض جوي ١ ض جوي

ومن هاتين المعادلتين الكيموحراريتين باستطاعتنا تصور تكوين أول أكسيد الكربون في خطوتين . الخطوة الأولى هي التفاعل ب والخطوة الثانية عكس التفاعل أ .

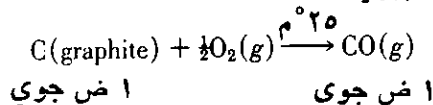


١ ض جوي ١ ض جوي



١ ض جوي ١ ض جوي ١ ض جوي

وبالجمع الجبري للخطوتين نحصل على تفاعل تكوين $CO(g)$ من عناصره .

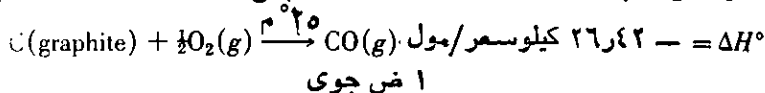


١ ض جوي ١ ض جوي

وتبعاً لقانون هيس فإن التغير في المحتوى الحراري لمجموع الخطوتين يجب أن يساوي حرارة التكوين للغاز CO عند 25° .

أي أن ΔH_f° للغاز $CO = -94.0 + 67.62 = -26.42$ كيلو سعر .

ويمكن الآن كتابة المعادلة الكيموحرارية لتكوين CO (غ) على النحو التالي :



١ ض جوي

ويمكن تطبيق قانون هيس على أي تفاعل شريطة أن تكون حرارة التكوين

ΔH_f° معلومة لجميع المركبات المشتركة في التفاعل . ويمكن أن نبرهن على أن

قانون هيس يعطى بالعلاقة التالية :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ - \sum \Delta H_f^\circ$$

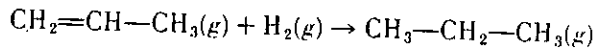
المتفاعلة النواتج حرارة التفاعل

ويمكن استخدام هذا الشكل من القانون لحساب حرارة التفاعل .

المثال (١٠ - ١٢) : باستعمال الجدول (١٠ - ٣) احسب التغير في المحتوى

الحراري القياسي ΔH° والتغير في الطاقة الداخلية القياسية ΔU° عند 25° م

لتفاعل هدرجة غاز البروبيلين C_3H_6 إلى غاز البروبان .



الحل : لحل هذا السؤال نستخدم المعادلة (١٠ - ٢٢)

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ الناتج} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ المتفاعل}$$

نجد أولا حرارة التكوين للمواد المتفاعلة والنتيجة من الجدول (١٠-٣) :

$$\Delta H_f^\circ \text{ لغاز البروبان} = - ٢٤٢٨ \text{ كيلو سعر / مول}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ لغاز البروبين} = + ٤٨٨ \text{ كيلوسعر}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ لغاز الهيدروجين} = \text{صفر} .$$

وبالتعويض في المعادلة (١٠ - ٢٢) نحصل على قيمة حرارة التفاعل :

$$\Delta H^\circ = - ٢٤٨٢ + (٠ + ٤٨٨) = - ٢٩٧٠ \text{ كيلو سعر} .$$

ولحساب Δ ط_٢ نستخدم العلاقة (١٠ - ١٥) وهي :

$$\Delta H^\circ = \Delta \text{ ط} + \Delta \text{ ق} \Delta \text{ غ}$$

$$\text{او } \Delta H^\circ = \Delta \text{ ط} + \Delta \text{ ق} \Delta \text{ غ}$$

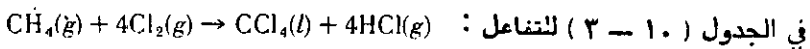
$$\Delta \text{ غ} = ١ - ٢ = - ١ \text{ ، } \Delta H^\circ = - ٢٩٧٠ \text{ كيلو سعر}$$

$$\Delta \text{ ط} = \Delta H^\circ - \Delta \text{ ق} \Delta \text{ غ}$$

$$= - ٢٩٧٠ \text{ سعر} - (١٩٩ \text{ سعر / مول كلن} \times ٢٩٨ \text{ كلن} \times ١ \text{ مول})$$

$$= - ٢٩١١٠ \text{ سعر} = - ٢٩١١ \text{ كيلو سعر} .$$

المثال (١٠ - ١٣) : احسب ΔH° و Δ ط_٢ عند ٢٥ م° باستعمال النتائج المدونة



الحل : باستعمال المعادلة (١٠ - ٢٢) نحصل على

$$\Delta H^\circ = - ٣٣٣٠ + ٤ - (٢٢٠.٦) - (١٧٩٩ \times ٤) =$$

$$= - ١٠٣٦٥ \text{ كيلوسعر}$$

ولحساب Δ ط_٢ نستخدم المعادلة (١٠ - ١٥)

$$\Delta \text{ غ} = ٤ - ٥ = - ١ \text{ ، } \Delta H^\circ = - ١٠٣٦٥ \text{ سعر}$$

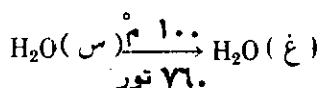
$$\Delta \text{ ط} = \Delta H^\circ - \Delta \text{ ق} = - ١٠٣٦٥ - ١ = - ١٠٣٠٥٨ \text{ سعر}$$

لاحظ انه حين عوضنا في المعادلة (١٠ - ٢٢) لايجاد قيمة ΔH° ضربنا حرارة التكوين ΔH_f° للمواد HCl و Cl_2 بمعاملاتها كما تظهر في المعادلة الموزونة، كذلك لاحظ أن النتائج المدونة في الجدول (١٠ - ١) معطاة بوحدات كيلو سعر / مول، ولذا يتوجب مراعاة ذلك حين نموض لايجاد Δ طر .

المثال (١٠ - ١٤) : اذا علم أن حرارة التكوين القياسية لبخار الماء ΔH_f° عند 100°م تساوي -60.27 كيلو سعر / مول بينما حرارة التكوين القياسية ΔH_f° للماء السائل عند هذه الدرجة تساوي -69.97 كيلوسعر / مول

احسب حرارة التبخير للماء عند 100°م ؟

الحل : ينطبق قانون هيس على التحولات الفيزيائية تماما كما ينطبق على التحولات الكيميائية . لذلك نستطيع استعمال المعادلة (١٠ - ٢٢) لحل هذه المسألة . فمن معادلة التبخير :



نرى ان : $\Delta H^\circ = \text{حرارة تكوين البخار} - \text{حرارة تكوين السائل}$

$$= -60.27 - (-69.97)$$

$$= +9.70 \text{ كيلو سعر / مول}$$

لاحظ ان قيم حرارة التكون ΔH_f° للماء (غ) و $\text{H}_2\text{O}(\text{س})$ عند 100°م تختلف قليلا عن القيم المعطاة في الجدول (١٠ - ٣) لان ΔH_f° هي حرارة التكون القياسية عند 25°م وليس عند 100°م .

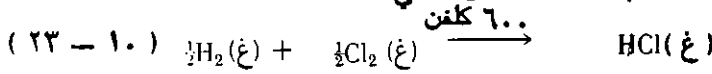
١٠ - ١١ تأثير ΔH بدرجة الحرارة :

باستعمال حرارة التكوين للمواد المختلفة كتلك المدونة في الجدول (١٠ - ٣)، نستطيع حساب التغير في المحتوى الحراري القياسي للعديد من التفاعلات ولكن عند 25°م . ويمكننا الحصول على التغير في المحتوى الحراري لتفاعل ما على أية درجة حرارة أخرى وذلك باستعمال قيم حرارة التكوين القياسية والسعة الحرارية C_p من المواد المختلفة ، وسنوضح ذلك في أمثلة معينة : والمبدأ الذي تركز عليه هذه الحسابات هو قانون هيس الذي يقول بأن التغير في المحتوى الحراري تكون له نفس القيمة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في عدة خطوات .

المثال (١٠ - ١٥) : احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي حين يتكون غاز HCl من عناصره عند ٦٠٠ كلفن .

عناصره عند ٦٠٠ كلفن .

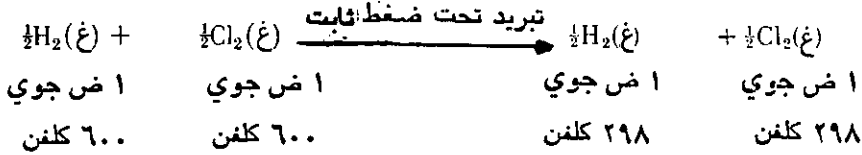
الحل : نريد حساب ΔH° للتفاعل التالي :



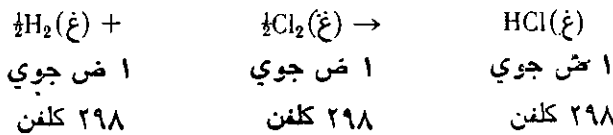
١ ض جوي ١ ض جوي ١ ض جوي

تبعاً لقانون هيس فإن التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل له نفس القيمة سواء تم التفاعل في خطوة واحدة أو في عدة خطوات . ويمكن تحويل غازي H_2 و Cl_2 الى غاز HCl عند ٦٠٠ كلفن باجراء الخطوات الثلاث التالية :

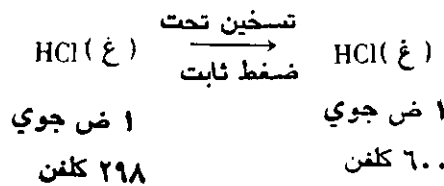
١ - تبريد H_2 و Cl_2 من ٦٠٠ كلفن الى ٢٩٨ كلفن



٢ - تفاعل H_2 و Cl_2 عند ٢٩٨ كلفن



٣ - تسخين الناتج HCl من ٢٩٨ كلفن الى ٦٠٠ كلفن



نرى أن حصلة التفاعلات الثلاثة هي تكون غاز HCl على الظروف القياسية وعند ٦٠٠ كلفن . وهذا يكافئ التحويل المعطى بالمعادلة (١٠ - ٢٣) وحصلة تغير المحتوى الحراري للتفاعلات الثلاثة يكافئ حرارة التكوين القياسية (اي التغير في المحتوى الحراري القياسي) لغاز HCl عند ٦٠٠ كلفن .
وبتطبيق المعادلة (١٠ - ١٧) نعين التغير في المحتوى الحراري لمهليتي التبريد والتسخين (الخطوتين ١ ، ٣) . أما التغير في المحتوى الحراري للخطوة الثانية فهو عبارة عن حرارة التكوين القياسية لغاز HCl عند ٢٥ م° .

الحسابات :

الخطوة الاولى : س للهيدروجين تساوي ٦٨٢ سعر / مول كلفن ، س لغاز Cl_2 تساوي ٧٧١ سعر / مول كلفن في مدى تغير درجة الحرارة المطلوب (الجدول ١٠ - ١) .

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ حرارة التبريد للهيدروجين} &= 2 \text{ س ض } \Delta \\ &= \left(\frac{1}{4} \text{ مول} \right) \times (682 \text{ سعر / مول كلفن}) \times (298 - 600 \text{ كلفن}) \\ &= - 1030 \text{ سعر} \\ \Delta H \text{ حرارة تبريد } Cl_2 &= \left(\frac{1}{4} \text{ مول} \right) \times (771 \text{ سعر / مول كلفن}) \times (298 - 600 \text{ كلفن}) \\ &= - 1160 \text{ سعر} \end{aligned}$$

الخطوة الثانية :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \text{حرارة تكوين (غ) HCl القياسية} = - 220.6 \text{ كيلو سعر} \\ &= - 220.6 \text{ سعر} \end{aligned}$$

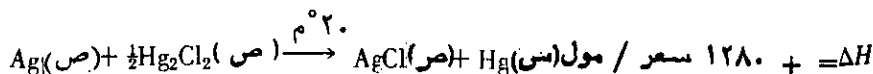
الخطوة الثالثة :

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ حرارة تسخين غاز HCl} &= 2 \text{ س ض } \Delta \\ &= (1 \text{ مول}) \times (68 \text{ سعر / مول كلفن}) \times (298 - 600) \\ &= - 2060 \text{ سعر / مول كلفن} \\ \text{التغير الكلي في المحتوى الحراري يساوي المجموع الجبري للخطوات ١ ، ٢ ، ٣} \\ \therefore \Delta H \text{ (الكلي)} &= - 1020 - 1160 - 220.6 - 2060 \\ &= - 22190 \text{ سعر} = - 2219 \text{ كيلو سعر} \\ \text{وكما ذكرنا سابقا فان التغير في المحتوى الحراري لتكوين غاز HCl عند 600 كلفن} \\ \text{يساوي حصيلة تغير المحتوى الحراري للتفاعلات الثلاثة .} \\ \text{اقن } \Delta H \text{ لتكوين HCl عند 600 كلفن} &= - 2219 \text{ كيلوسعر / مول} . \\ \text{هذا المثال يوضح كيف يمكن حساب التغير في المحتوى الحراري لاي تفاعل} \\ \text{عند درجة حرارة لا تساوي 25° م .} \end{aligned}$$

١٠ - ١٣ القانون الثاني للدينامية الحرارية THE THIRD LAW OF THERMODYNAMICS

كان المبدأ النسائد لدى الكيميائيين بأن التفاعلات التلقائية تكون طاردة للحرارة (اي أن ΔH للتفاعل سالبة) وذلك لان عددا كبيرا من التفاعلات التي

تمت دراستها كانت طاردة للحرارة . ولكن المسألة ، مع الأسف ليست بهذه السهولة . فقد تم اكتشاف تفاعلات تلقائية ماصة للحرارة (أي أن ΔH للتفاعل موجب) . ومثال على ذلك التفاعل :



ويتضح من ذلك بأن التغير في المحتوى الحراري ΔH ليس المعيار الصحيح لتقرير ما إذا كان التفاعل يسير تلقائيا أم لا . ولذا يتوجب علينا ان نبحث عن مبدأ جديد .

نلاحظ من خبرتنا البشرية على جميع المستويات أن العمليات الطبيعية التي تحدث في عالمنا يصاحبها زيادة في عدم الانتظام أو الفوضى . فحين لا نعتني بالزهور الموضوعة في أصيص نرى أن هذه الزهور تفرط في النمو وتنمو من حولها الحشائش والاعشاب الضارة ومن ثم تنثر بذورها بين الاعشاب لتكون جذورا جديدة بين جذور الاعشاب . والبيت كذلك يحتاج دائما الى تنظيم وترتيب . وحين نضع كمية صغيرة من برمنجنات البوتاسيوم في كأس ونضيف إليها الماء تنوب البلورات الأرجوانية في الماء ببطء . وبعد فترة من الزمن نرى أن المساء وبرمنجنات البوتاسيوم اختلطا جيدا . وأما العملية العكسية وهي عدم الاختلاط (أي الفصل) فلا تحدث أبدا . وخبرتنا هذه تبين أنه يوجد ميل طبيعي للاختلاط أو زيادة عدم الانتظام في أي نظام . وقد لا يبدو هذا صحيحا بالنسبة للأنظمة الحيوية ، والتي تكون بنيتها منتظمة وتزداد في الانتظام كلما نمت . ولكن هذه الزيادة في الانتظام التي تحدث في الغلاف الحيوي biosphere تعتبر تافهة مقارنة بالزيادة الهائلة في عدم الانتظام التي تحدث على الشمس . وطبعاً لا يمكن فصل ما يحدث على الشمس عن العمليات الحيوية الكلية لأن الشمس تعتبر المصدر المطلق للطاقة . وهكذا تكون النتيجة النهائية زيادة في عدم الانتظام .

من خلال هذه الاعتبارات نستطيع كتابة أحد عبارات القاتسون الثاني للدinامية الحرارية : في جميع الأنظمة المعزولة يوجد ميل للوصول إلى الحالة القصوى من عدم الانتظام . وكل عملية تلقائية تحدث في نظام معزول يصاحبها زيادة في عدم الانتظام . وبما أن الكون يعتبر نظاما معزولا فماى عملية تحدث فيه يجب أن يصاحبها زيادة محضة في عدم الانتظام أو الفوضى أو الاختلاط العشوائي وحين يصل النظام إلى نقطة النهاية العظمى من عدم الانتظام

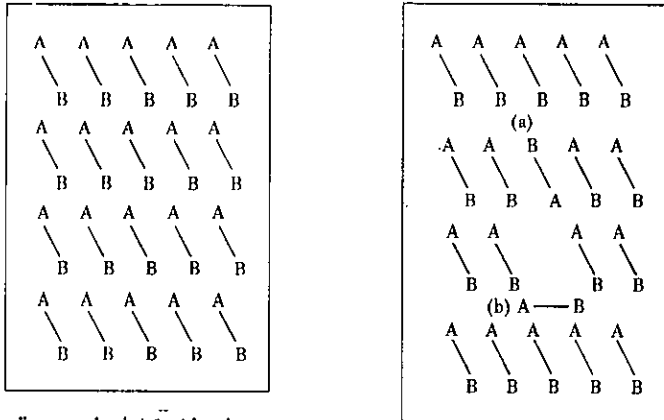
يتوقف عن التغير على المستوى المرئي . اي ان الضغط ودرجة الحرارة ومعامل الانكسار وجميع الخواص المرئية الاخرى تصبح ثابتة . وعندها نقول ان النظام في حالة اتزان . ومن الضروري الربط بين حالة الاتزان وفكرة عدم الانتظام . الامصى . وقد سميت الكمية التي تقيس درجة عدم الانتظام (الانثروبيا) *entropy* ويرمز لها عادة بالرمز S . ويمكننا الان التعبير عن القانون الثاني للدينامية الميكانيكية بعبارة جديدة : انثروبيا النظام المعزول تميل للوصول الى الحالة القصوى ، وحين يكون النظام في حالة اتزان يكون في اقصى حالة عدم انتظام او الانثروبيا .

وهكذا فان المعيار لتلقائية التفاعلات هو الزيادة في الانثروبيا . فـساي تفاعل تلقائي في نظام معزول يجب ان يصاحبه زيادة في الانثروبيا . وباجراء حسابات التغير في الانثروبيا للعمليات الطبيعية والكيميائية نستطيع ان نقرر دون اجراء التجربة ما اذا كانت العملية تلقائية او غير تلقائية .

١٠ - ١٣ القانون الثالث للدينامية الحرارية

THE THIRD LAW OF THERMODYNAMICS

اذا كانت انثروبيا المادة مقياسا لدرجة عدم الانتظام فيها فان انثروبيا المادة النقية الكاملة الانتظام تساوي صفرا . وقانون الدينامية الحرارية الثالث



عدم انتظام متسبب عن ارتفاع درجة الحرارة . انتظام كامل في درجة صفر كلفن الجزئي a قد دار بحيث خرج عن الصف المنتظم والجزئي b قد هاجر من موضعه في البلورة .

الشكل (١٠ - ٨) : النظام وعدم النظام في بلورة

يقول بأن انتروپيا البلورة الصلبة الكاملة تساوي صفرا عند درجة صفر كلفن ونرمز لها بالرمز S° ، وهكذا فإن $S^\circ =$ صفرا للبلورة التامة (الكاملة) .

وحين ترفع درجة حرارة المادة البلورية النقية تزيد الانتروپيا بها . ويمكن فهم ذلك اذا اعتبرنا الجزيئات والذرات في هذه البلورة ، فعند درجة الصفر المطلق تكون المادة في حالة انتظام تام . وحين ترفع درجة حرارتها تزيد الطاقة الحركية للذرات والجزيئات وقد يؤدي ذلك الى ابعاد بعض الجزيئات عن موضعها الطبيعي في الشبكة البلورية وذلك باهتزاز (تذبذب) الجزيئات بسعة عالية . وبعض الجزيئات الاخرى قد تدور في موضعها وتتسبب في تراصف غير منتظم للجزيئات . فعدم الانتظام على المستوى الجزيئي يزيد كلما ارتفعت درجة الحرارة وهذا يؤدي الى زيادة الانتروپيا . فانتروپيا اي مادة يجب ان تكون موجبة فوق درجة الصفر المطلق ، انظر الشكل (١٠ - ٨) .

١٠ - ١٤ الانتروپيا المطلقة S° THE ABSOLUTE ENTROPY S°

حين اعطينا التفسير الجزيئي للسعة الحرارية (البند ١٠ - ٧) ربطنا بين السعة الحرارية والحركات الجزيئية المختلفة . والانتروپيا كالسعة الحرارية تزيد كلما زادت حرية الجزيئات في الحركة . فالزيادة في الحركة الجزيئية يقابلها زيادة في عدم الانتظام او الانتروپيا . وهناك علاقة مباشرة بين السعة الحرارية والانتروپيا ، ويمكن حساب انتروپيا المادة باستخدام السعة الحرارية للمادة . والجدول (١٠ - ٤) يعطي الانتروپيا المطلقة لبعض المواد في حالتها القياسية عند 25° م . وقد تم حسابها بقياس السعات الحرارية لهذه المواد . لاحظ ان للعناصر لا تساوي صفر .

لقد استخدمنا النظرية الجزيئية في المناقشة السابقة لانه يسهل علينا باستخدام هذا التفسير الربط بين التغير في الانتروپيا والتغير الكيميائي والفيزيائي . ولكن القيم الحقيقية للانتروپيا المطلقة S° والمدونة في الجدول (١٠ - ٤) تم حسابها من التعريف التالي والذي لا يعتمد على وجود الجزيئات :

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{أو} \quad dS = \frac{d}{T} \quad (\text{تقرأ من اليسار الى اليمين})$$

حيث dS تغير الانتروپيا المتناهي في الصغر الذي يرافق نقل كمية من الحرارة متناهية في الصغر d او (dq) عند درجة الحرارة T . وتحت هذه الظروف يجب ان يحدث نقل الحرارة في عملية بطيئة .

في هذا الكتاب لم نعط المعلومات الكافية لحساب الانتروبيا المطلقة للمادة بمعرفة السعة الحرارية لها . ولكننا سنتعرض لذلك في مساقات متقدمة . ويكفي ان نعرف ان هنالك علاقة بسيطة تربط بين S° و S° ، وكيف نستخدم لحساب التغير في الانتروبيا الذي يرافق التغيرات الكيميائية والفيزيائية .

الجدول (١٠ - ٤) : الانتروبيا المطلقة S° للمواد عند 25°م^*

المادة	سعر / مول — كلفن	المادة	سعر / مول — كلفن
$\text{H}_2\text{O}(g)$	٤٥١١	$\text{O}_2(g)$ الاكسجين	٤٩.٠
$\text{H}_2\text{O}(l)$	١٦٧٢	$\text{CH}_4(g)$ ميثان	٤٤.٥
$\text{HCl}(g)$	٤٤.٦٢	$\text{C}_2\text{H}_6(g)$ ايثان	٥٤.٨٥
$\text{SO}_2(g)$	٥٩.٤٠	$\text{C}_3\text{H}_8(g)$ بروبان	٦٤.٥١
$\text{SO}_3(g)$	٦١.٢٤	$\text{C}_4\text{H}_{10}(g)$ ن — بيوتان	٧٤.١٠
$\text{H}_2\text{S}(g)$	٤٩.١٥	$\text{C}_4\text{H}_{10}(g)$ ايسوبيوتان	٧٠.٤٢
$\text{NO}(g)$	٥٠.٣٤	$\text{C}_5\text{H}_{12}(g)$ ن — بنتان	٨٣.٢٧
$\text{NO}_2(g)$	٥٧.٤٧	$\text{C}_6\text{H}_{14}(g)$ هكسان	٩٢.٤٥
$\text{N}_2\text{O}_4(g)$	٧٢.٧٣	$\text{C}_7\text{H}_{16}(g)$ هبتان	١٠١.٦٤
$\text{NH}_3(g)$	٤٦.٠١	$\text{C}_8\text{H}_{18}(g)$ اكتان	١١٠.٨٢
$\text{PCl}_3(g)$	٧٤.٤٩	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$ ايثيلين	٥٢.٤٥
$\text{PCl}_5(g)$	٨٤.٣	$\text{C}_3\text{H}_6(g)$ بروبين	٦٣.٨٠
$\text{CO}(g)$	٤٧.٣٠	$\text{C}_2\text{H}_2(g)$ أسيتيلين	٤٨.٠٠
$\text{CO}_2(g)$	٥١.٠٦	$\text{CCl}_4(l)$ رابع كلوريد الكربون	٥١.٢٥
$\text{N}_2(g)$	٤٥.٧٧	$\text{CH}_3\text{OH}(l)$ ميثانول	٣٠.٣
$\text{H}_2(g)$	٣١.٢١		
$\text{Cl}_2(g)$	٥٣.٢٩		

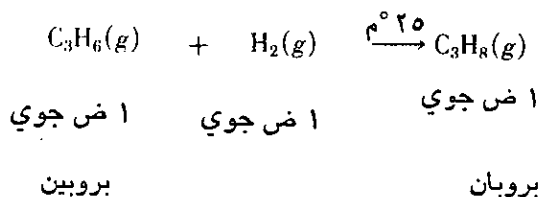
* كل المواد في حالتها القياسية

١٠ - ١٥ حسابات التغير في الانتروبيا القياسية

لحساب التغير في الانتروبيا القياسي ΔS° لتفاعل ما نستخدم قيم الانتروبيا المطلقة القياسية S° . والتغير ΔS° يعطى بالمعادلة :

متفاعل ΣS° - ناتج $\Sigma S^\circ = \Delta S^\circ$ (تقرأ من اليسار الى اليمين) ١٠ - ٢٤

المثال (١٠ - ١٦) : احسب التغير في الانتروبيا القياسية لتفاعل هدرجة غاز البروبين عند ٢٥ م° .



$$\Delta S^\circ = S^\circ_{(\text{C}_3\text{H}_8)} - (S^\circ_{(\text{C}_3\text{H}_6)} + S^\circ_{(\text{H}_2)})$$

الحل :

يمكن ايجاد ΔS° بتعويض قيم S° للمواد المتفاعلة والناتجة . ونحصل على قيم S° من الجدول (١٠ - ٢٤)

$$\Delta S^\circ = 64.51 - (31.21 + 63.80) = -30.50 \text{ سعر / كلفن}$$

لاحظ أن S° لعنصر الهيدروجين لا تساوي صفرا .

التغير في الانتروبيا على درجة حرارة ثابتة

حين تنصهر أو تغلي مادة ما في وعاء مفتوح تبقى درجة الحرارة ثابتة اثناء هذه العملية . فكلنا يعلم بأن الجليد ينصهر عند صفر م° والماء يغلي عند ١٠٠ م° . وهناك العديد من المواد الاخرى التي لها درجة انصهار او غليان حادة . وبما ان الانتروبيا مقياس لدرجة عدم الانتظام فانه لا يبدو غريبا ان يؤدي الانصهار او التبخر الى زيادة كبيرة في انتروبيا المادة . ويمكن حساب تغير الانتروبيا لهذه العمليات بمعرفة S ، ق باستخدام العلاقة $\Delta S' = S / Q$ او $(\Delta S = \frac{q}{T})$ (١٠ - ٢٥) .

حيث S كمية الحرارة الممتصة ، Q درجة الحرارة المطلقة التي تحدث

عندها العملية .

وإذا حدثت العملية تحت ضغط ثابت مثل عمليات الانصهار والغليان

يحسب التغير في الانتروبيا من المعادلة

$$\frac{\Delta H}{Q} = \frac{\Delta S}{Q} = \Delta S$$

والجدول (١٠ - ٥) يبين التغير في الانتروبيا المرافق لعمليتي انصهار الجليد وتبخير الماء ، وتظهر النتائج بأن تغيرا كبيرا يحدث للانتروبيا حين يتحول الماء من سائل الى غاز كما هو متوقع . فالتبخير يؤدي الى زيادة اكبر في عدم الانتظام والعشوائية من الانصهار . وهذا يتفق مع ما تحدثنا عنه في الفصول ٨ ، ٧ ، ٦ .

الجدول (١٠ - ٥) : مقارنة بين تغير انتروبيا الانصهار والتبخير

معادلة العملية	سعر / مول	سعر / مول - كلفن
$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$	$\Delta H = q_p$	
٥٢٨ +	١١٤٠ +	الانصهار $H_2O(s) \xrightarrow{0^\circ} H_2O(l)$
٢٦١ +	٩٧٢٠ +	التبخير $H_2O(l) \xrightarrow{100^\circ} H_2O(g)$

(١٠ - ١٦) طاقة الجهد الكيميائي THE CHEMICAL POTENTIAL ENERGY G

يخبرنا القانون الثاني للدينامية الحرارية بأن التغير في أنتروبيا النظام المعزول يعتبر معيارا للتلقائية . أي أن ΔS يجب أن تكون موجبة للعمليات التلقائية التي تحدث في نظام معزول . وبحساب ΔS من المعلومات المعطاة في الجدول (١٠ - ١) نستطيع أن نقرر ما إذا كانت العملية ستحدث في نظام معزول . ولكن الدراسة الكيميائية لا تجري في أنظمة معزولة بل في أنظمة تثبت عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت . وتحت هذه الظروف يمكن اثبات أن المعيار للتلقائية يعتمد على التغير في المحتوى الحراري ΔH بالإضافة الى التغير في الانتروبيا ΔS . فإذا كانت الكمية $\Delta H - T \Delta S$ سالبة للعملية التي تحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين فالعملية تلقائية .

ونتيجة لذلك عرفت كمية جديدة تسمى بطاقة الجهد الكيميائي (ويرمز لها

بالرمز G) والتغير في هذه الكمية يساوي $\Delta H - T \Delta S$ عند درجة الحرارة الثابتة . وبالتعريف $G = H - TS$ والتغير في G يعطى بالعلاقة التالية. وتقرأ من اليسار الى اليمين

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

وعند درجة الحرارة الثابتة $T_1 = T_2$ أي T فيكون :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (10 - 17)$$

وأخيرا نقول أن المعيار لتلقائية العمليات عند درجة الحرارة والضغط الثابتين هو أن تكون ΔG سالبة . فإذا حدث تفاعل عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت تقل G أي تكون ΔG سالبة . وحين يصل التفاعل الى حالة اتزان تصبح G ثابتة أي أن ΔG تساوي صفرا .
وفي الفصل الحادي عشر سنوضح علاقة طاقة الجهد الكيميائي مع حالة الاتزان الكيميائي وسنوضح كيف يمكن حساب ثابت الاتزان من النتائج الكيميائية .

الجدول (١٠ - ٦) : المعيار الدينامي الحراري للتلقائية .

التغير في الكمية	حالة النظام	الكمية
$\Delta S > 0$	معزول	الانتروبيا S
$\Delta G < 0$	درجة حرارة وضغط ثابتين	طاقة الجهد الكيماوي G الطاقة

اسئلة ومستل

١٠-١ : ١ - فسر ماذا نعني بالمعارة : الزمن ليس متغيرا مشروعا في الدينامية الحرارية .

ب - هل جميع التفاعلات التلقائية تحدث ؟ فسر .

١٠-٢ : ١ - عرف الطاقة .

ب - ميز ما المقصود بكل من الطاقة الحركية وطاقة الوضع .

ج - أعط مثلا عن الاجسام التي تمتلك انواعا مختلفة من طاقة الوضع .

١٠-٣ : ١ - ماذا نعني بالطاقة الداخلية .

١ - ماذا نعني بالطاقة الداخلية .

ب - ماهي اشمع عبارة للقانون الاول للدينامية الحرارية .

ج - لماذا بالامكان ان نعتبر الطاقة الداخلية دون غيرها لدراسة تفاعل كيميائي عادي .

١٠-٤ : ١ - احسب الشغل الناتج عن تمدد جسم من ٥٠٠ لتر الى ١٠٠٠ لتر تحت ضغط جوي .

ب - ما التغير الناتج في الطاقة الداخلية اذا امتص الجسم ١٥٠٠ سعر اثناء عملية التمدد .

ج - اذا كان الجسم وزن ٥٠٠ غم ورفع من مستوى سطح الارض ١٠٠ قدم في نفس الوقت الذي يتمدد فيه كما في ١ ويمتص الحرارة كما في ب ، ما مقدار التغير في الطاقة الكلية للجسم تحت هذه الظروف . (تسارع الجاذبية الارضية يساوي ٩٨٠ سم/ث^٢) .

١٠-٥ : اخذت عينة من ٢٠٠ مول من الاكسجين ووضعت في اسطوانة مزودة بمكبس حر الحركة تحت ضغط جوي واحد وعند ٢٥° م . ثم بردت محتويات الاسطوانة بعد ذلك ببطء تحت الضغط الجوي الثابت الى ان اصبح الحجم الجديد مساويا لنصف الحجم الاول . باستعمال القانون العام للغازات ، جد كلاً مما يلي :

١ - الحجم الاول للغاز

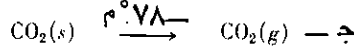
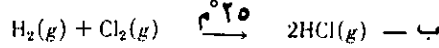
ب - الحجم النهائي للغاز

ج - الشغل المبذول على الغاز في الاسطوانة

د - درجة حرارة الغاز النهائية .

هـ - ما التغير في الطاقة الداخلية اذا فقد الاكسجين ٢١٠٠ سعر اثناساء عملية التبريد .

١٠-٦ : هل هنالك اختلاف بين $\Delta H = \Delta ط$ في كل من العمليات التالية :



١٠-٧ : احسب كمية الحرارة بالسعرات اللازمة لرفع درجة حرارة ٤٠ غم

من الحديد من ٢٠.٠ م° الى ٨٥ م° علما بأن الحرارة النوعية للحديد تساوي

١٠.٦ ار سعر/غم د .

ب - ماهي كمية الحرارة المنبعثة عند تبريد ٢٠٠ غم من الماء من درجة غليانه

العادية الى ٢٠ م° .

١٠-٨ : ماهي كمية الحرارة بالسعرات اللازمة لتحويل ٣٠.٠ غم من الجليد

في درجة - ١٠ م الى بخار في درجة ١١٠ م ؟

١٠-٩ : احسب درجة الحرارة النهائية لمزيج يتكون من ١٠٠٠ غم من الجليد

عند ٠ م° و ٢٠٠ غم من البخار عند ١٠٠ م° .

١٠-١٠ : اذا علم ان الحرارة النوعية للتصدير ٠.٥١٠ ر. سعر/غم، احسب درجة

الحرارة النهائية حين يمزج ٣٠ غم من التصدير عند ٩٥ م° مع ٧٥ غم من

الماء على ١٦٣ م° في وعاء معزول .

١٠-١١ : عندما وضعت ٦٣ ر ه غم من الفضة في درجة حرارة ٩٦٧١ م° في

وعاء معزول مع ٦١٢٢ ر ه غم من الماء في درجة حرارة ٢٠ م° ، اصبحت

الحرارة النهائية ٢٠.٣٩ م° .

(أ) احسب الحرارة النوعية للفضة ، و (ب) احسب الوزن البذري

التقريبي للفضة باستخدام قانون ديولنج وبيتي ؟

١٠-١٢ : باستعمال المعادلات المعطاة في المسألة ١٠ - ٦ احسب الفرق بين

ΔH و Δ طر لكل مما يلي :

أ - تفكك مول واحد من $NH_4HS(s)$

ب - تكوين ٢٠٠ مول من HCl

ج - تسامي ٥٠٠ مول من الجليد الجاف .

د - ترسيب ٢٠٠ مول من كلوريد الفضة .

١٠-١٣ : أ - باستعمال الجدول ١٠-١ احسب قيمة Δ ط لكل من العمليات التالية :

أ - باستعمال الجدول ١٠ - ١ احسب قيمة Δ ط لكل من العمليات التالية:

١ - تسخين ٢٥٠ غم من $Ar(g)$ من درجة التجمد الى درجة الغليان

على نفس الحجم .

٢ - تبريد ١٠٠ غم من الماس من ٧٥° م الى ١٠° م على نفس الحجم .

ب - احسب قيمة كل من كمية الحرارة Δ والمحتوى الحراري ΔH في كل من العمليات التالية :

١ - تسخين ٢٥ مول من غاز النيتروجين عند ٢٥° م الى ١٠٠° م تحت

نفس الضغط .

٢ - تبريد ١٠٠ غم من الكحول الايثيلي من ٨٠° م الى ٢٠° م تحت نفس

الضغط .

ح - احسب التغير في المحتوى الحراري ΔH لكل من العمليات المعطاة في أ

د - احسب التغير في الطاقة الداخلية Δ طر لكل من العمليات المعطاة في أ .

١٠-١٤ : اذا علم ان السعة الحرارية لمسر تساوي ١٥٠٨ سعر/كلفن على درجة حرارة الغرفة ، فعند حرق ٥٠٠ غم من مادة هيدروكربونية الوزن الجزيئي لها يساوي ١١٧ غم / مول ارتفعت درجة الحرارة من ٢٥٠.١٥ م الى ٢٧٥.١٣ م .

أ - احسب كمية الحرارة الناتجة لكل غرام من المادة الهيدروكربونية .

١٠-١٥ : أ - ما المقصود بالمعادلة الكيموحرارية

ب - احسب حرارة الاحتراق ΔH لكل مول من المادة .

ج - اذا علم ان اناء الاحتراق في المسعر هو عبارة عن وعاء صلب ومقتل ، هل

تكون حرارة الاحتراق في هذه الحالة مساوية لـ ΔH ام Δ طر ؟

د - اذا علم ان حرق مول واحد من المادة الهيدروكربونية يضاعف ٣٥ مرة عدد

المولات الغازية ، احسب ΔH و Δ طر لاحتراق مول واحد عند ٢٥ م .

— ما المقصود بالمعادلة الكيموحرارية thermochemical equations

ب — اكتب معادلات كيموحرارية لكل مما يلي :

١ — تكوين سائل البنزين C_6H_6 من عناصره تحت الظروف القياسية .

٢ — تكوين حامض النيتريك من عناصره تحت الظروف القياسية .

٣ — تفاعل الحديد مع الكلور لاعطاء كلوريد الحديد اذا علم أن ضغط غاز الكلور يساوي ١٠ ض جوي ودرجة الحرارة ٢٥ م .

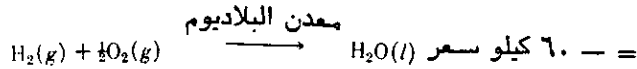
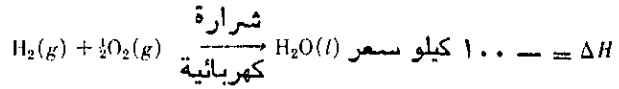
١٠-١٦ : بين لماذا يعتبر الاتفاق بين علماء الكيمياء الحرارية على مجموعة من الظروف القياسية أمراً ضرورياً .

١٠-١٧ : حين ينصهر ١٠٠ غم من البنزين الصلب ببطء يحتاج الى ٣.٠٣ سعر .

حين ينصهر ١٠٠ غم من البنزين الصلب ببطء يحتاج الى ٣.٠٣ سعر .

وضح لماذا يستحيل انطلاق أكثر من ٣.٠٣ سعر عند إعادة ١٠٠ غم من البنزين السائل الى الحالة الصلبة تحت نفس الظروف .

١٠-١٨ : برهن على أن المعلومات المعطاة في المعادلات التالية ليست صحيحة تماماً:



(افترض أن الحرارة التي تولدت عن الحرارة الكهربائية تساوي ١٠٠ سعر) .

١٠-١٩ : بالرجوع الى التعريف المقصود من حرارة التكوين القياسية ΔH_f° كيف

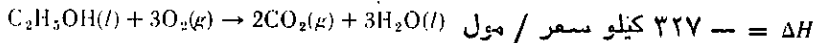
تبين أن حرارة التكوين القياسية للعنصر يجب أن تساوي صفراً .

١٠-٢٠ : برهن أن قانون هس يختصر الى المعادلة ١٠ - ٢٢ .

١ — باستعمال الجدول ١٠ - ٣ ، احسب قيمة حرارة التكوين للكحول الايثيلي

$C_2H_5OH(l)$ عند ٢٥ م . اذا علم أن حرارة الاحتراق القياسية للكحول

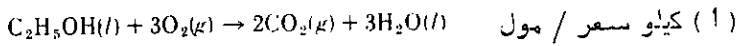
الايثيلي تساوي - ٣٢٧ كيلو سعر / كلفن .



ب — احسب حرارة التكوين للنفثالين $C_{10}H_8(s)$ عند ٢٥ م اذا علم أن حرارة

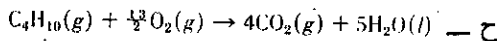
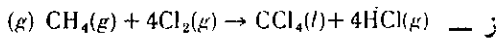
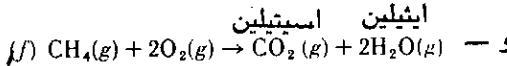
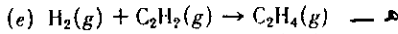
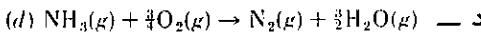
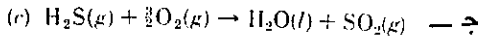
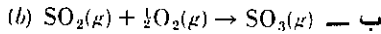
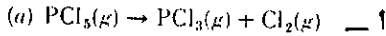
الاحتراق القياسية تساوي - ١٢٢٨ كيلوسعر / مول .

١٠-٢١ : باستخدام الجدول (١٠-٢)، احسب قيمة حرارة التكوين للكحول الايثيلي ($C_2H_5OH(l)$) عند 25°C . اذا علم ان حرارة الاحتراق القياسية للكحول الايثيلي تساوي - ٣٢٧ كيلو سعر / كلفن :



(ب) احسب حرارة التكوين للنفثالين عند 25°C ، اذا علم ان حرارة الاحتراق القياسية تساوي - ١٢٢٨ كيلو سعر / مول

١٠-٢٢ : باستخدام الجدول (١٠-١) وجدول (١٠-٣) احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي ΔH° لكل من التفاعلات التالية عند 25°C .



ايزوبوتان

١٠-٢٣ : باستخدام الجدول (١٠-١) وجدول (١٠-٣) حسب التغير في المحتوى الحراري ΔH عند 25°C . احسب لكل من التفاعلات و ، ل في السؤال (١٠-٢٢) واذا علم ان حرارة التبخر القياسية لرابع كلوريد الكربون تساوي ٧٥٥١ سعر/مول على درجة غليانه العادية التي تساوي 76.6°C .

١٠-٢٤ : باستخدام الجدول (١٠-١ ت) احسب التغير في المحتوى الحراري المرافق لكل من العمليات التالية :

أ — تبخير ١٠٠ مول من فوق اكسيد الهيدروجين تحت الظروف القياسية عند 25°C .

ب — تكثيف ٣٠٠ مول من الكلوروفورم CHCl_3 عند ٢٥ °م .

الجدول (١٠ — ٢٤ ت)

المركب	حرارة التكوين ΔH_f° عند ٢٩٨ كلفن
$\text{H}_2\text{O}_2(g)$	٣١٨٣ —
$\text{H}_2\text{O}_2(l)$	٤٤٨٤ —
$\text{CHCl}_3(g)$	٢٤٣٠ —
$\text{CHCl}_3(l)$	٣١٣٥ —

١٠-٢٥ : ١ — ارسم بشكل تقريبي العلاقة بين الانتروبيا S والزمن لنظام معزول يقترب من حالة الاتزان ويصلها بعد فترة ∞ .

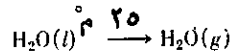
ب — وعلى نفس الرسم وضح بالرسم ايضا العلاقة بين الطاقة الكلية والزمن لنفس الفترة الزمنية .

(اطلع على القانونين الاول والثاني للدينامية الحرارية قبل حل السؤال) .

١٠-٢٦ : باستخدام الجدول (١٠-٤) احسب التغير في الانتروبيا القياسية ΔS

عند ٢٥ م للتفاعلات المعطاة في السؤال ١٠ — ٢٢ .

١٠-٢٧ : باستخدام الجدول (١٠-٤) احسب انتروبيا تبخر الماء $\text{H}_2\text{O}(l)$ عند ٢٥ °م .



١٠-٢٨ : تحت نفس الظروف وبنفس المواد وجد أن انتروبيا التبخر (سائل

غاز) أعلى من انتروبيا الانصهار (صلب سائل) . علل .

١٠-٢٩ : ١ — احسب التغير في الانتروبيا المرافق لتبخّر ١ مول من حامض

البروبانويك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ عند درجة غليانه العادية (١٤١ °م) ، إذا علم

أن التغير في المحتوى الحراري المرافق لتبخّر مول واحد على درجة غليانه

العادية يساوي ١٠.١٠٠ سعر / مول .

ب — احسب تغير الانتروبيا المرافق لتجمد مول واحد من الأمونيا السائلة

$NH_3(l)$ تحت ضغط ثابت اذا علم ان سائل الامونيا يتجمد عند — ٧٨ م°

تحت ضغط ثابت ويطلق كمية من الحرارة تساوي ١.٨ سعر/غم .

هل الاشارة التي حصلت عليها صحيحة ؟

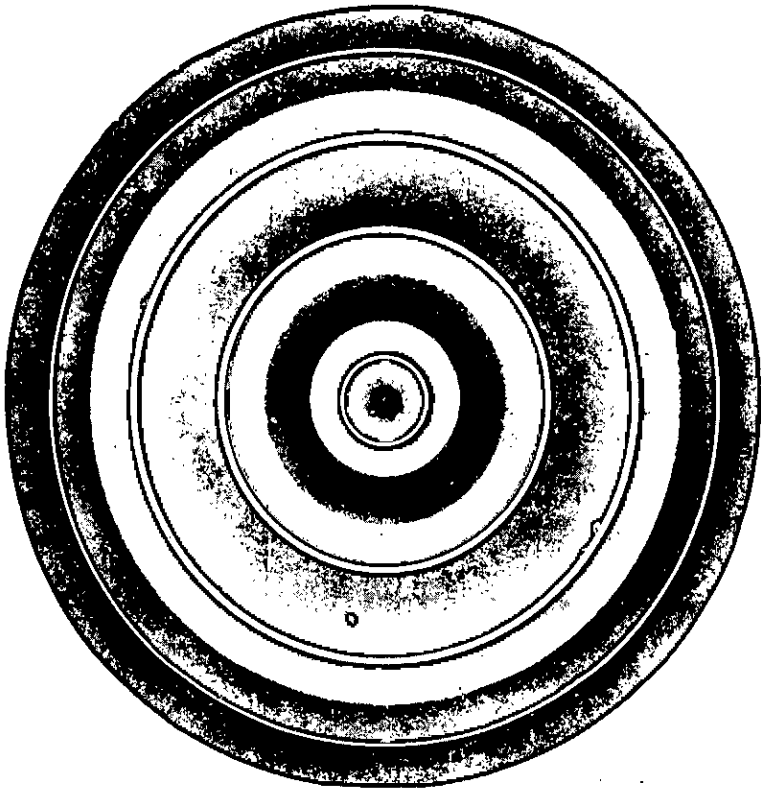
بالاعتماد على حساباتك هل تعتقد بان التجمد يؤدي الى زيادة الانتظام أم

نقصانه ؟

١٠-٣٠ : ما العلاقة بين طاقة الجهد الكيميائي G والعمليات التلقائية .

ب — احسب ΔG° للتفاعلات المعطاة في السؤال (١٠-٢٢) .

استخدم اجابات كل من الاسئلة (١٠-٢٢) و (١٠-٢٦) في هذه الحسابات .



الفصل الحادي عشر

الاتزان الكيميائي

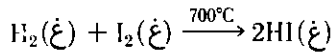
CHEMICAL EQUILIBRIUM

١١ - ١ حالة الاتزان

كل ما يتعلق بنا ، اعني الانظمة الفيزيائية والبيولوجية ، هي دائما في حالة تغير . فبعض الاجسام تتغير ببطء او الى مدى صغير ، فلا يمكن ملاحظة هذا التغير الا بعد فترة طويلة من المراقبة او باستعمال اجهزة حساسة جدا . وقد يكون التغير احيانا سريعا ومستمرًا ويمكن اكتشافه في فترة قصيرة من الزمن . وفي الحالات الخاصة كالتي نحاول بها ان نبقي جسما او نظاما عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت نلاحظ ان الخواص الفيزيائية للجسم او النظام تصبح ثابتة بعد فترة من التغير (انظر الشكل ١١ - ١) عندها نستطيع ان نفترض ان النظام لن يتغير طالما بقي الضغط ودرجة الحرارة ثابتين . وهنا يبدو للمشاهد وكأن النظام وصل الى حالة سكون ، اي ان القوى الكيميائية متزنة والخواص الفيزيائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار وتركيز المواد الكيميائية في النظام،

اصبحت قيمتها ثابتة فلم يعد هذا النظام يخضع للتغير الكيميائي . وعندها نقول أن النظام « في حالة اتزان كيميائي » واحساسنا بهذا النظام يقول لنا بأن خواص النظام الكيميائي عند الاتزان لا تتغير . ولكن تقبلنا للنظرية الذرية والجزيئية للمادة يتناقض مع فكرة وجود حالة سكون حقيقية .

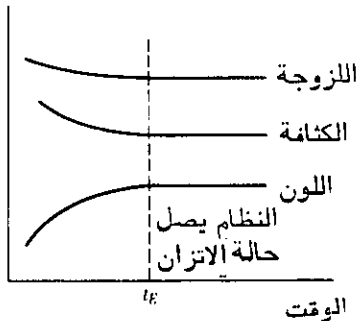
ولكي نحلل هذا التناقض سنعتبر مزيجا غازيا نشطا يتكون من الهيدروجين واليود H_2, I_2 . هذان الغازان يتفاعلان عند 700°C ويكونان يوديد الهيدروجين HI طبقا للمعادلة :



وقد وجد ان المواد المتفاعلة لا تختفي كليا وان تركيز الغازات الثلاثة يصل الى حالة ثبات . وطالما بقيت درجة الحرارة ثابتة لا يحدث اي تغير على النظام يمكن قياسه .

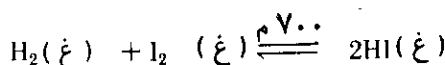
والسؤال الان هو : هل بالمستطاع اقتناع انفسنا بأن العمليات الكيميائية التي يشترك بها جزيئات مختلفة قد توقفت ؟ . من وجهة النظرية الذرية والنظرية الحركية للغازات ، ستكون الاجابة على هذا السؤال بالنفي طبعا . فجزيئات الغاز في الخليط تتحرك بسرعة ، وبطريقة عشوائية ، وترتطم مع بعضها باستمرار . فالارتطام بين جزيئات الهيدروجين واليود سيؤدي الى تكوين يوديد الهيدروجين . واصطدام جزيئات يوديد الهيدروجين مع جزيئات اخرى ومع جدران الوعاء قد يؤدي الى تفكك الغاز الى عناصره . فالنظام الكيميائي الموجودة في حالة اتزان يبدو وكأنه في حالة سكون ، وذلك لان خواصه المرئية او المتيسرة ثابتة . ولكن الجزيئات وهي لا ترى بالعين المجردة تستمر في

الخواص الفيزيائية



الشكل (١١ - ١) : جميع الخواص الطبيعية للنظام تصبح ثابتة، عندما يصل النظام حالة الاتزان الكيميائي .

التفاعل . ولكي نوفق بين ما يبدو افكارا متناقضة ، يجب أن نعترف بأن العمليات غير المشاهدة (التي لا يمكن قياسها) تحدث ولكن لا تؤدي الى تغير مرئي . اي ان كل عملية تحدث يقابلها عملية عكسية . وفي المثال المذكور اعلاه يعني ذلك ان سرعة تكون يوديد الهيدروجين من غازي الهيدروجين واليود تساوي سرعة تفككه الى عناصره . وفي التفاعلات الكيميائية التي تصل الى حالة اتزان نبين هــاتين العمليتين بوضع سهمين متضادين بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة .



نستطيع ان نلخص ما سبق بالقول بأن النظام المتزن كيميائيا هو نظام ساكن على المستوى المرئي ونظام ديناميكي على المستوى غير المرئي .

THE EQUILIBRIUM CONSTANT

١١ - ٢ ثابت الاتزان

تصل تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة في اي نظام كيميائي الى قيم ثابتة عند حالة الاتزان . ويبدو واضحا ان اية كمية تعتمد فقط على التراكيز عند الاتزان ستكون ايضا ثابتة . ولكي نوضح ذلك سنعتبر مرة اخرى التفاعل بين H_2 و I_2



فعند الاتزان تكون التركيزات الجزيئية $[\text{H}_2]$ و $[\text{I}_2]$ و $[\text{HI}]$ ثابتة . (والرمز [د] يعني التركيز الجزيئي) فأى من الكميات التالية يعتبر ثابتا ايضا :

$$[\text{H}_2] \times [\text{I}_2] \times [\text{HI}] \quad \text{و} \quad \frac{[\text{H}_2]}{[\text{I}_2] \times [\text{HI}]}$$

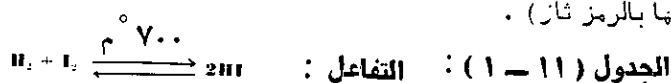
$$\frac{[\text{H}_2]^2 \times [\text{I}_2]^3}{[\text{HI}]^{1/2}} \quad \text{و} \quad \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}$$

ولكن تحليل نتائج الاتزان الكيميائي قادت الى اكتشاف هام يتعلق بالصيغة

$$\text{الاحيرة . وهي : } \frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} [\text{I}_2]_{\text{eq}}}$$

ففي هذه الحالة نلاحظ ان تركيز الناتج HI مرفوع الى قوة تساوي معاملها كما يظهر في المعادلة الموزونة ، وكذلك تركيزات المواد المتفاعلة مرفوعة أيضا الى قوة تساوي معاملها ، كما يبدو في المعادلة الموزونة . وقيمة العبارة لتفاعل ما لا تتغير بتغير التركيز الاولي للمواد المتفاعلة والناتجة . فيمكننا مثلا أن نبدا التفاعل بعدد مولات متساو من الغازات الثلاثة أو نبدا بغازي H_2 و I_2 بنسبة ٢ : ١ مول أو نبدا بغاز HI وحده . ولكن حين يصل النظام الى حالة

اتزان نجد أن قيمة $\frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$ واحدة لجميع الحالات . ويبدو هذا واضحا في العمود الأخير من الجدول (١١ - ١) أي أن قيمة $\frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$ تكون دائما ثابتة بغض النظر عن التركيزات الاولية للمواد المتفاعلة والناتجة . كذلك نلاحظ في الجدول (١١ - ١) أن قيمة العلاقات الأخرى لا تكون ثابتة (لاحظ العمود قبل الأخير في الجدول) . يتضح لنا مما سبق أننا نستطيع أن نكتب علاقة لأي تفاعل يصل الى حالة الاتزان وقيمة هذه العلاقة لا تعتمد على الكميات الاولية للمواد المتفاعلة والناتجة . وتسمى هذه العلاقة بثابت الاتزان (ويرمز لها بالرمز K) .



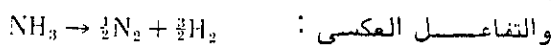
التركيز الاولي

$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$
١١ر٤٨	٩ر٩٤٨	صفر
صفر	صفر	٤ر٤٩
١١ر٣٢٧	٧ر٥١٠	صفر
١١ر٣٢٧	٧ر٥١٠	٢ر٥٣٣

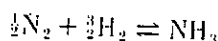
التركيز في حالة الاتزان

$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$
٢ر٩٠٧	١ر٧٥٧	١٦ر٤٨٢
٤ر٧٩	٤ر٧٩	٣ر٥٣١
٤ر٥٦٥	٧ر٣٨	١٣ر٥٤٤
٤ر٧٦٩	٩ر٤٢	١٥ر٦٦٩

ويمكن أن نوضح ثبات تاز باعتبار نظام مترن آخر مبين في الجدول (١١-٢) .
ففي هذا النظام المكون من الغازات N_2 و H_2 و NH_3 تحدث التفاعلات التالية :



ويمكن تمثيل التفاعلين بمعادلة واحدة :

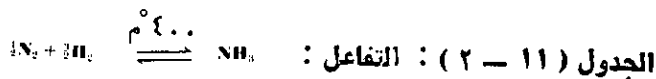


وهذه المعادلة تشير الى أن التفاعل يصل الى حالة اتزان . وبتحليل هذا النظام نستطيع الحصول على تركيزات الغازات الثلاثة عند الاتزان . وبغض النظر عن التركيزات الاولية نجد أن تاز يكون دائما ثابتا طالما بقيت درجة الحرارة ثابتة :

$$\text{تاز} = \frac{[NH_3]_{eq}}{[H_2]_{eq}^{3/2} [N_2]_{eq}^{1/2}} \quad \text{عند } ٧١٢^\circ \text{م} = ٤٠٠$$

فإذا خلط غازا N_2 و H_2 بنسبة مولية ١ : ٣ تحت ضغوط كلية مختلفة ، ووصل هذا الخليط الى حالة الاتزان عند ٤٠٠°م ، نحصل على النتائج المبينة في الجدول (١١ - ٢) . ونلاحظ من هذا الجدول أن مقدار (تاز) يبقى ثابتا بالرغم من أن الضغط الكلي (ض كلي) ازداد خمسة أضعاف وأن نسبة الامونيا ازدادت اربعة اضعاف تقريبا .

وبين هذا المثال بوضوح انه بالرغم من أن التركيزات في حالة الاتزان تتغير بتغير الضغط الكلي ، فان ثابت الاتزان تاز لا يتغير طالما بقيت درجة الحرارة ثابتة . لان تاز يعتمد على درجة الحرارة كما سنرى فيما بعد .



تاز	النسبة المئوية للاهونيا عند الاتزان	الضغط الكلي (ض جوي)
٧١٢ر	٣٨٥	١٠
٧١٢ر	١٠ر٠٩	٣٠
٧١٢ر	١٥ر١١	٥٠

١١ - ٣ التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام الضغوط الجزئية للغازات

THE EQUILIBRIUM CONSTANT IN TERMS OF PARTIAL PRESSURES

عبرنا عن ثابت الاتزان ثاز باستخدام التركيزات الجزيئية للمواد المتفاعلة والنتيجة . وفي هذه العبارة يرفع التركيز الى قوة المعامل للمادة كما يظهر في المعادلة الموزونة ، ويمكن استعمال الضغوط الجزئية في حالة التفاعلات الغازية بدلا من التركيز للتعبير عن ثابت الاتزان .

فمثلا للتفاعل : $N_2O_4(غ) \rightleftharpoons 2NO_2(غ)$ نستطيع كتابة ثابت الاتزان بطريقتين :

$$\text{ثاز} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \text{ثات} \quad (\text{ ويرمز لثابت التركيز في هذه الحالة بالرمز ثات او } K_c)$$

$$\text{ثاز} = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \text{ثاض} \quad (\text{ يرمز لثابت الضغط في هذه الحالة بالرمز ثاض او } K_p)$$

وتشير الاقواس [] في الطريقة الاولى الى قيم التركيز عند الاتزان بوحدة الجزيئية .

وفي الطريقة الثانية يشير ض الى الضغط الجزئي للغاز . وقد يكون ثاض و ثات مختلفين عدديا ولكنهما يعطيان معلومات متكافئة عن الاتزان في النظام .

ويمكن ان نحصل على العلاقة بين ثاض و ثات باستخدام القانون العام للغازات : ض ح = ح ر ق اي ($PV = nRT$)

$$\text{فيمكن كتابة هذا القانون بالشكل التالي : } \frac{\text{ض}}{\text{ح ر ق}} = \frac{\text{ح}}{\text{ح}}$$

والقيمة $\frac{\text{ح}}{\text{ح ر ق}}$ هي التركيز الجزيئي للغاز . اذن التركيز الجزيئي للغاز، يساوي الضغط الجزئي للغاز، مقسوما على حاصل ضرب ثابت الغاز ر فسي درجة الحرارة المطلقة ق (كلفن) . اي ان $\text{ثات} = \frac{\text{ض}}{\text{ح ر ق}}$

$$(١ - ١١) \quad \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]} = \text{ثات}$$

$$(٢ - ١١) \quad \frac{\text{ض}_{NO_2}}{\text{ح ر ق}} = \text{ثات} = [NO_2]$$

وكذلك $[N_2O_4]$ ت N_2O_4 = $\frac{\text{ض } N_2O_4}{\text{مرق}}$ (١١ - ٣)

وبالتعويض يمكن تحويل التركيزات في المعادلة (١١ - ١) الى ضغوط .

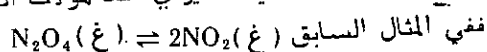
$$١ - \frac{\text{ض } NO_2}{\text{ض } N_2O_4} = \frac{١}{\text{مرق}} \times \frac{\text{ض } NO_2}{\text{ض } N_2O_4} = \frac{\frac{\text{ض } NO_2}{\text{مرق}}}{\frac{\text{ض } N_2O_4}{\text{مرق}}} = \text{ثات}$$

اي ان $\text{ثات} = \text{ثاض (مرق) }^{-١}$

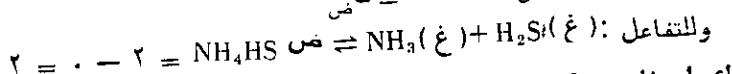
ونستطيع تعميم العلاقة لتتطبق على جميع التفاعلات الغازية وفي هذه الحالة :

$\text{ثات} = \text{ثاض (مرق) }^{-\Delta \mathcal{G}}$

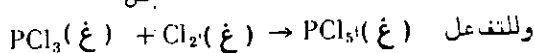
حيث $\Delta \mathcal{G}$ تساوي التغير في عدد مولات الغاز .



اذن $\text{ثات} = \text{ثاض} =$



اي ان $\text{ثات} = K = \text{ض (مرق) }^{+٢}$



$\text{ثات} = \frac{[PCl_3]}{[Cl_2] \times [PCl_5]}$

$\text{ثاض} = \frac{\text{ض } PCl_3}{\text{ض } Cl_2 \times \text{ض } PCl_5}$

اذن $\text{ثات} = \text{ثا (ق) } =$

١١ - ٤ قواعد لكتابة عبارة ثابت الاتزان RULES FOR WRITING THE EQUILIBRIUM-CONSTANT EXPRESSION

Stoichiometry

حساب كميات المواد

المعلومات الاولى التي يجب معرفتها لاي نظام كيميائي تتضمن صيغ جميع المواد المتفاعلة والنتيجة . ومن ثم كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل . فبدون هذه المعلومات لا يمكن اجراء اي حسابات ذات معنى . وللحصول على هذه المعلومات

يستعان بدرجة كبيرة ، بتانون حفظ الكتلة ، الذي يعتبر فعالا في حدود الخطأ التجريبي . وتعطينا الدراسات المنتظمة للعديد من التفاعلات الكيميائية مؤشرات للتنبؤ بدقة ، الى حد ما ، بنواتج تفاعلات جديدة غير مجربة .

وهناك أربع قواعد يجب مراعاتها حين اجراء حسابات ثابت الاتزان :

١ - يجب ان توصف العملية الكيميائية بوضوح وذلك بكتابة معادلة كيميائية موزونة . لان عبارة ثابت الاتزان وقيمهته يعتمدان على الطريقة التي تكتب بها المعادلة الكيميائية فمثلا للتفاعل : $H_2O (g) \rightleftharpoons H_2 (g) + \frac{1}{2}O_2 (g)$
نكتب صيغة ثابت الاتزان كما يلي : $ثابت = \frac{[H_2O]_{eq}}{[H_2]_{eq}[O_2]_{eq}^{1/2}}$

واذا كتبت المعادلة على الوجه التالي : $2H_2 (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2H_2O (g)$
تكتب صيغة ثابت الاتزان كما يلي : $ثابت = \frac{[H_2O]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}^2[O_2]_{eq}}$

وبالمقارنة : $ثابت = (ثابت)^2$

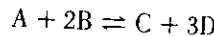
واذا كتب التفاعل الاول معكوسا . اي : $H_2O (g) \rightleftharpoons H_2 (g) + \frac{1}{2}O_2 (g)$

يكون $ثابت = \frac{[H_2]_{eq}[O_2]_{eq}^{1/2}}{[H_2O]_{eq}}$

أي ان $ثابت = \frac{1}{ثابت}$

٢ - تظهر تركيزات المواد الناتجة عند نقطة الاتزان في البسط وتظهر تركيزات المواد المتفاعلة في المقام .

٣ - المعامل الذي يظهر امام المادة المتفاعلة أو الناتجة في المعادلة الموزونة يصبح اس تركيز في علاقة ثابت الاتزان . والمثال على ذلك التفاعل



لهذا التفاعل $ثابت = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}^3}{[A]_{eq}[B]_{eq}^2}$

٤ - لا يظهر تركيز المادة الصلبة أو المادة السائلة النقية (وليس المحلول) في

علاقة ثابت الاتزان . وذلك لان تركيز المادة النقية لا يتغير على درجة الحرارة
الثابتة .
والمثال على ذلك التفاعل :



ويجب أن نتذكر دائما النقاط التالية عن ثابت الاتزان لتفاعل ما :

- ١ - حين نحسب ثابت الاتزان تؤخذ تركيزات المواد عند الاتزان .
- ٢ - ثابت الاتزان ثابت تقريبا عند درجة الحرارة الثابتة .
- ٣ - قيمة ثابت الاتزان تدل على مدى سير التفاعل . فاذا كانت قيمته اي قيمة
ثا عالية فان ذلك يعني ان التفاعل يسير الى درجة كبيرة . اي ان تركيزات
المواد الناتجة عند الاتزان عالية . واذا كان ثا صغيرا فان ذلك يعني ان
تركيزات المواد الناتجة عند الاتزان منخفضة .

١١ - ٥ اشتقاق ثا من قانون فعل الكتلة DERIVATION OF K_c FROM THE LAW OF MASS ACTION

يقضي قانون فعل الكتلة بأن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طرديا مع
تركيز المواد المتفاعلة . فسرعة تكون HI من غازي H_2 و I_2 طبقا للمعادلة
 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ تتناسب طرديا مع تركيز المواد المتفاعلة H_2 و I_2 .
اي ان سرعة التفاعل $\propto [\text{H}_2] [\text{I}_2]$
ويمكن كتابة معادلة السرعة بعد ادخال ثابت التناسب للسرعة (ثا س)
كما يلي :

$$\text{سرعة التفاعل} = \text{ثا} [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

حيث ثا ثابت التناسب ويسمى بثابت سرعة التفاعل . واذا كانت قيمته
كبيرة فان سرعة التفاعل تكون عالية .

وباستخدام هذه الافكار يمكن اشتقاق ثا ر لتفاعل بسيط كما يلي :



حيث س_1 سرعة التفاعل بين A و B

و س_2 سرعة التفاعل بين C و D

ومن قانون فعل الكتلة يمكن كتابة معادلي السرعة للتفاعلين المتضادين :

$$\text{سرعة التفاعل الأمامي } S_1 = \text{ثام } [A] [B]$$

$$\text{سرعة التفاعل العكسي } S_2 = \text{ثام } [C] [D]$$

وعند الاتزان تصبح التركيزات ثابتة أي أن $[A] = \text{ثابت}$ ، $[B] = \text{ثابت}$.. الخ .

ويعني ذلك أن سرعتي التفاعلين المتضادين S_1 و S_2 أصبحتا متساويتين أي أن $S_1 = S_2$ عند الاتزان .

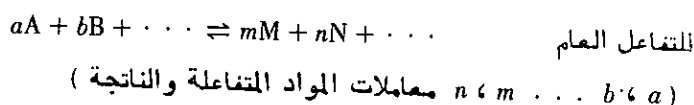
$$\text{وكذلك } \text{ثام } [A] [B] = \text{ثام } [C] [D]$$

$$\text{اذن } \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{\text{ثام } 1}{\text{ثام } 2}$$

والنسبة $\text{ثام } 1 / \text{ثام } 2$ يجب أن تكون ثابتة . وتعرف هذه النسبة بثبات الاتزان K .

$$\text{أي أن } \text{ثام } 1 / \text{ثام } 2 = K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

ويمكن تعميم اشتقاق K من قانون فعل الكتلة كما يلي :



ثابت الاتزان K يساوي

$$K = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

١١ - ٦ ازاحة الاتزان : مبدأ لاشاتلييه DISPLACEMENT OF EQUILIBRIUM LE CHÂTELIER'S PRINCIPLE

حين يتعرض نظام في حالة اتزان لجهد خارجي فإن النظام يتفاعل بطريقة تؤدي إلى تقليل تأثير الجهد . وهذا المبدأ يسمى بمبدأ لاشاتلييه . وباستخدام هذا المبدأ يمكن التنبؤ بتأثير تغير الظروف على النظام المتزن .

وقبل أن نبحث أمثلة معينة نود أن نستعرض اللغة الكيميائية المختصرة التي نستعملها حين نبحث تطبيق مبدأ لاشاتلييه . فحين يتعرض نظام في حالة اتزان لاضطراب (أي حين يتغير عليه جهد) يصبح النظام في حالة عدم اتزان للحظلت

وجيزة .. ويتفاعل هذا النظام كيميائيا حتى يستعيد اتزانه . وبلغه الكيميائيون .
 نقول ان جهدا وقع على النظام وتسبب في ازاحة الاتزان لليسار او اليمين .
 والازاحة تعني هنا ما يلي : حين يتعرض نظام متزن لاضطراب يبعده عن حالة
 الاتزان يتفاعل النظام كيميائيا ليصل الى حالة اتزان جديد .
 ومن خلال مبدأ لاشاتيليه سنبحث العوامل المختلفة وتأثيرها على النظام
 الكيميائي المتزن .

Concentration changes

تأثير الاتزان بتغيير التركيزات :

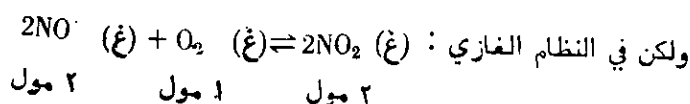
لنعتبر التفاعل الكيميائي التالي : $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{PCl}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$.
 اذا زاد تركيز Cl_2 يعني ذلك ان جهدا وقع على هذا النظام المتزن . ويحاول
 النظام تخفيف هذا الجهد الذي وقع عليه وذلك بازالة Cl_2 المضاف . ويمكن انجاز
 ذلك بتفاعل Cl_2 مع PCl_3 وتكوين PCl_5 . اي ان اضافة Cl_2 ستؤدي
 الى تقليل عدد مولات PCl_3 وزيادة عدد مولات PCl_5 . وسيتفاعل جزء كبير من
 جزيئات Cl_2 التي اضيفت ، مع PCl_3 الموجودة أصلا ، لتكونا PCl_5 ، ويستمر هذا
 التفاعل حتى يصل الى حالة اتزان جديد . وهكذا فان الاتزان ينزاح الى اليسار .
 وذلك لا يعني ان قيمة ثابت الاتزان ثار قد تغيرت .
 ويحدث عكس الوضع السابق اذا زاد تركيز PCl_5 . اذ يتفكك جزء من
 جزيئات هذه الكمية المضافة ، ويكون جزيئات كل من PCl_3 و Cl_2 . اي ان الاتزان
 ينزاح الى اليمين .

وتقليل التركيز في المواد يؤدي ايضا الى ازاحة الاتزان فمثلا اذا ازيلت كمية
 من PCl_5 من النظام المتزن فان ذلك يؤدي الى ازاحة الاتزان الى اليمين .

Changes in pressure

تأثير الاتزان بتغير الضغط

يؤثر الضغط على النظام الكيميائي الذي يكون جزء منه أو كله في الحالة
 الغازية ، ويحدث تغير في عدد مولاته الغازية اثناء تفاعله . فمثلا في التفاعل
 الغازي : $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ لا يحدث تغير في عدد مولات الغاز اثناء
 التفاعل ، ولذا فان هذا التفاعل لا يتأثر بتغير الضغط . (عدد مولات الغاز
 المتفاعلة ٢ مول H_2 + ١ مول I_2 = ٢) وعدد مولات الغاز الناتجة تساوي
 ٢ مول I_2 .

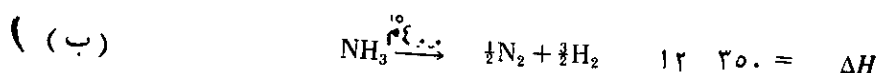
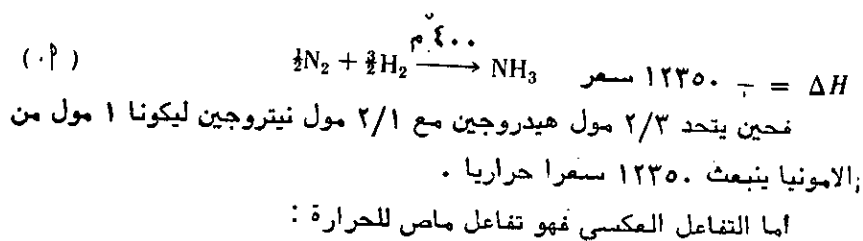


يحدث تغير في عدد المولات (2 مول نواتج و 3 مول متفاعلات) أثناء تفاعله ، ولهذا نتوقع أن يتأثر هذا النظام بتغير الضغط . فإذا ازداد ضغط النظام سيؤدي ذلك الى ازاحة الاتزان لان 2 مول من NO_2 لها ضغط اقل من 2 مول من NO + 1 مول من O_2 عند نفس درجة الحرارة وتحت ضغط كلي واحد . وهكذا فإن النظام يتفاعل ضد الجهد الذي وقع عليه بتكوين NO_2 . وإذا قل الضغط الواقع على النظام سينزاح الاتزان الى اليسار وذلك بتكوين O_2 و NO .

تأثير الاتزان بالتغير في درجة الحرارة : Changes in temperature

يؤثر التغير في درجة الحرارة على النظام المتزن ولكن هذا التأثير يختلف اختلافا كبيرا عن تأثير الاتزان بتغير التركيز والضغط . فالتغير في التركيز او الضغط يؤثر فقط على تركيز المواد الموجودة في النظام المتزن ، ولكن التغير في درجة الحرارة يغير قيمة ثابت الاتزان بالإضافة الى تغير تركيز المواد .

فحين رفع درجة حرارة نظام في حالة اتزان يصبح التفاعل الماص للحرارة هو المفضل فهذه هي الطريقة الوحيدة التي يخفض بها النظام تأثير الجهد الواقع عليه . فمثلا التفاعل التالي ، تفاعل طارد للحرارة :



اي أن تفكك 1 مول من الامونيا يؤدي الى امتصاص 12350 سعرا حراريا . فعند رفع درجة حرارة التفاعل يكون تفاعل تفكك الامونيا (ب) هو المفضل . وهذا يؤدي الى تكوين كمية اضافية من النيتروجين والهيدروجين واختفاء غاز الامونيا . وإذا خفضت درجة الحرارة فإن التفاعل الطارد للحرارة (ب) سيكون هو التفاعل المفضل ويؤدي الى تكوين مزيد من الامونيا .

وتأثير التغير في درجة الحرارة على قيمة ثابت الاتزان مبين في الجدول (١١-٣)

فمن الواضح أن ثار يتأثر الى حد كبير بدرجة الحرارة . وفي هذه الحالة تقل قيمة ثار كلما ازدادت درجة الحرارة . وتأثير درجة الحرارة على قيمة ثار يعتمد على قيمة ΔH° للتفاعل . فإذا كان التفاعل طاردا للحرارة أي ΔH° سالبة فإن ذلك يؤدي الى انخفاض قيمة ثار كلما زادت درجة الحرارة وإذا كان التفاعل ماصا للحرارة أي ΔH° موجبة فإن قيمة ثار تزداد كلما ازدادت درجة الحرارة .

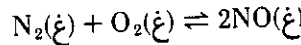
وهناك علاقة تجريبية تربط بين ثابت الاتزان معبرا عنه بالضغط الجزئية ثام ودرجة الحرارة . فقد لوحظ في الحالات التي درست بأن العلاقة بين ثام ودرجة الحرارة تعطى بعلاقة أسية : ثام = $p \cdot h^{-\frac{1}{Q}}$ حيث Q = درجة الحرارة المطلقة .

ويمكن كتابة العلاقة اللوغاريتمية التالية :

$$\log p = \frac{b}{Q} - \frac{a}{Q} \quad (11-5)$$

حيث a ، b ثابتان تجريبيان . والثابت b قد يكون سالبا أو موجبا . فإذا

رسمنا العلاقة بين ثام مع $1/Q$ نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-b)$ والشكل (١١-٢) يبين رسما للعلاقة بين ثام مع $1/Q$ للتفاعل :



ويمكن أن تبين باستخدام النظرية الدينامية الحرارية بأن ميل الخط المستقيم هذا له علاقة مع حرارة التفاعل القياسية ΔH° وهذه العلاقة للتفاعل المذكور هي :

$$\text{الميل} = -b = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303} \quad (11-6)$$

حيث r ثابت الغاز . وبتعويض المعادلة (١١-٦) في المعادلة (١١-٥)

نحصل على :

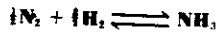
$$\log p = \frac{\Delta H^\circ - p}{2.303 \cdot r} \quad (11-7)$$

ويبين الشكل (١١-٢) أن قيمة الميل = ٩٥٠٠ ق كلفن . وبالتعويض في

المعادلة (١١-٦) نحصل على

$$\Delta H^\circ = -2.303 \times r \times (\text{الميل}) = -2.303 \times 1.98 \times 9500 \text{ ق كلفن} \times$$

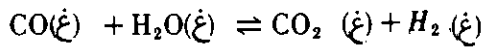
$$= -2.303 \times 1.98 \times 9500 \text{ ق كلفن} = -44000 \text{ سعر}$$



الجدول (١١ - ٣) :

م	تاز
٣٥٠	١٣٥٩
٤٠٠	٧١٢
٤٥٠	٣٩٠

المثال (١١ - ١) : احسب التغير في المحتوى الحراري عند الظروف القياسية للتفاعل :



لهذا التفاعل تساوي ١٠.ر عند ٦٩٠° مطلقة و ٣٦٠.ر عند ٨٠٠° مطلقة.

الحل : نعوض في المعادلة (٧ - ١١) مرتين عند درجتَي الحرارة المختلفتين ونحذف لو ١ ، ونحل المعادلة لاجاد ΔH° :

$$(١) \text{ لو } ١٠.ر = \text{لو } ١ - \frac{\Delta H^\circ}{٢٣٠.٣ (١٩٨٧ \text{ سعر / مول كلنن}) (٦٩٠ \text{ كلنن})}$$

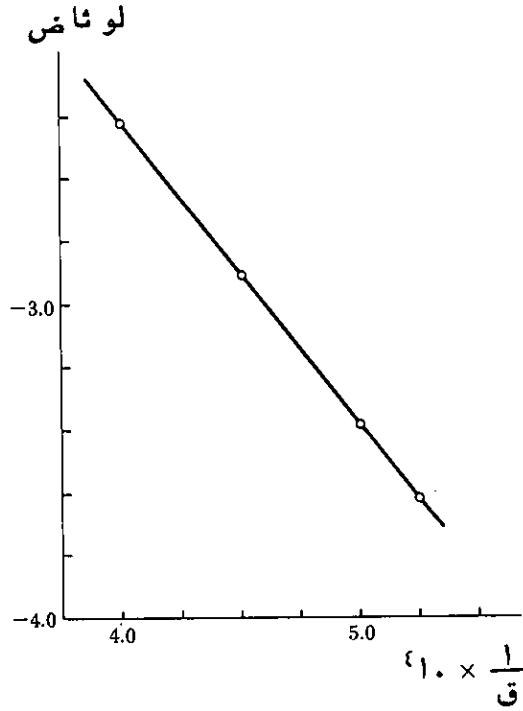
$$(٢) \text{ لو } ٣٦٠.ر = \text{لو } ١ - \frac{\Delta H^\circ}{٢٣٠.٣ (١٩٨٧ \text{ سعر / مول كلنن}) (٨٠٠ \text{ كلنن})}$$

وبطرح المعادلة (٢) من (١) نتخلص من لو ١

$$\left(\frac{1}{٨٠٠} - \frac{1}{٦٩٠} \right) \frac{\Delta H^\circ}{١٩٨٧ \times ٢٣٠.٣} = ٣٦٠.ر - ١٠.ر$$

وهكذا ينتج أن :

$$\Delta H^\circ = - ١٠٢٠٠.ر \text{ سعر}$$



الشكل (١١ - ٢) : رسم بياني يبين علاقة ثا ض مع $\frac{1}{T}$ في مدى درجة

الحرارة ١٩٠٠ الى ٢٥٠٠ ق للتفاعل : $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$

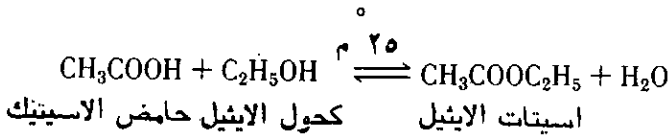
أي أن معدل قيمة ΔH° بين درجتَي الحرارة ٦٩٠° كلفن و ٨٠٠° كلفن يساوي — ١٠٠٢٠٠ سعر . إذن باستطاعتنا الحصول على ΔH° للتفاعل الكيميائي بدون استخدام طريقة قياس حرارة التفاعل (كالوريمترية) . وقيم ΔH° التي تحسب بهذه الطريقة تتفق مع نتائج الطرق المسعرية ولكنها ليست بنفس الدقة .

The effect of a catalyst

تأثير العامل المساعد

حين يضاف العامل المساعد الى نظام متفاعل بكميات قليلة نسبيا يؤدي ذلك الى تغير في السرعة التي يصل بها النظام الى حالة الاتزان . والعامل المساعد لا يتأثر كيميائيا . فحين اضافة العامل المساعد لنظام متزن فان ذلك لا يؤثر على تركيز المواد في النظام . اي ان العامل المساعد يؤثر فقط على السرعة التي يصل فيها النظام الى حالة اتزان .

وسنوضح ذلك بالمثال التالي :



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{ن}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ن}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{ن}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{ن}}} = \text{ثا ز}$$

ان هذا التفاعل قد يتطلب اسابيع قبل أن يصل الى حالة الاتزان ، ولكن باضافة HCl اليه ، يصل هذا التفاعل الى حالة اتزان في زمن اقل بكثير . ولكن تركيز المواد المتفاعلة والنتيجة وثابت الاتزان لا تتأثر . وحامض الهيدروكلوريك الذي اضيف كعامل مساعد لهذا التفاعل ، يسمى **بعامل مساعد متجانس** ، لان له نفس مظهر المواد المتفاعلة . وفي كثير من الاحيان يستعمل عوامل مساعدة صلبة فمثلا في تفاعل تفكك الامونيا الى عناصرها يستعمل معدن التنجستون كعامل مساعد عند الظروف العادية .

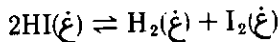
وفي هذه الحالة يكون معدن التنجستون **عاملا مساعدا غير متجانس** لان مظهره يختلف عن مظهر المادة المتفاعلة . وتستخدم العوامل المساعدة غير المتجانسة في الصناعة على نطاق واسع .

CALCULATIONS WITH THE EQUILIBRIUM CONSTANT

١١ - حسابات الاتزان

يمبر عن ثابت الاتزان للتفاعلات الكيميائية اما باستخدام التركيزات الجزيئية للمواد وفي هذه الحالة ترمز له بالرمز ثا_ز (أو K_c) أو باستخدام الضغوط الجزيئية للمواد وفي هذه الحالة ترمز له بالرمز ثا_ص (أو K_p) . والحسابات في الحالتين تختلف اختلافا بسيطا .

المثال (١١ - ٢) : احسب ثا_ز للتفاعل :



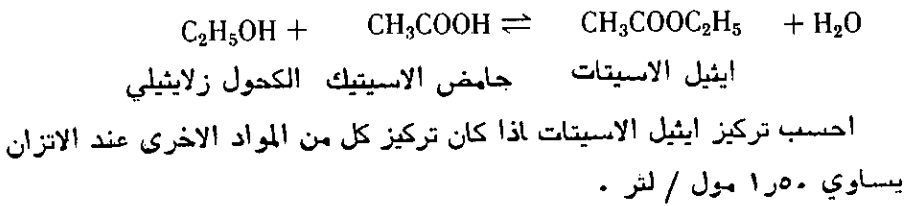
اذا كان خليط المواد عند الاتزان يحتوي على ١.٢٥ x ١٠^{-٢} مول/لتر I_2 و ٣.٥٦ x ١٠^{-٢} مول/لتر H_2 و ١.٥٦ x ١٠^{-٢} مول/لتر HI .

الحل : بما أن تركيز المواد عند الاتزان معلوم فيمكن حل المسألة مباشرة بالتوسيض في ثابت الاتزان

$$0.183 = \frac{(1.0 \times 10^{-25})(1.0 \times 10^{-36})}{(1.0 \times 10^{-56})} = \frac{[I_2][H_2]}{[HI]^2} = \text{ثابت}$$

المثال (١١ - ٣) : إذا كان ثابت الاتزان للتفاعل التالي يساوي ٤٠٠

إذا كان ثابت الاتزان للتفاعل التالي يساوي ٤٠٠



الحل :

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5]_{eq}[H_2O]_{eq}}{[C_2H_5OH]_{eq}[CH_3COOH]_{eq}} = \text{ثابت}$$

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5]_{eq}(0.55)}{0.55 \times 0.55} = 400$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{eq} = 400 \times 0.55 = 6 \text{ مول / لتر}$$

المثال (١١ - ٤) : افترض التفاعل التالي : $2A \rightleftharpoons B + C$

حين وضع ١.٠٠ مول من A في وعاء حجمه ١.٠٠ لتر انخفض عدد مولات A إلى ٠.٢٥ بعد الاتزان . احسب

الحل : نبدأ بكتابة ثابت الاتزان ثابت :

$$K_c = \frac{[B]_{eq}[C]_{eq}}{[A]_{eq}^2}$$

الجزء الصعب في هذه المسألة هو تعيين تركيز A و B و C عند الاتزان وبعدها يصبح حساب ثابت سهلاً .

عدد مولات A التي تفاعلت = عدد المولات عند البداية - عدد المولات عند الاتزان = ١٠٠ - ٢٥٠ = ٧٥٠.

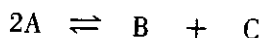
ومن المعادلة نرى أن ٢ مول من A يعطي ١ مول من B و ١ مول من C: الناتجة يساوي ٢/١ عدد مولات A المتفاعلة أي أن عدد مولات B أو C الناتجة يساوي ٢/١ عدد مولات A المتفاعلة أي ٢/١ × ٧٥٠ = ٣٧٥ مول وحجم الوعاء يساوي ١٠٠ لتر اذن التركيز بعد الاتزان يساوي عدد المولات بعد الاتزان .

[A] = ٢٥ ، [B] = ٣٧٥ ، [C] = ٣٧٥

وبالتعويض في ثابت الاتزان نحصل على

$$\frac{(375)^2}{(250)^2} = \frac{[B]_{eq}[C]_{eq}}{[A]_{eq}^2} = \text{ثابت}$$

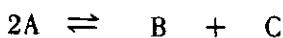
ومن المستحسن عادة كتابة التركيزات المعطاة للمواد المشتركة في الاتزان الكيميائي تحت معادلة التفاعل . ففي الحالة التي بحثناها نتبع الخطوات التالية:



التركيز الاولي : مول/لتر (ح) ١ ٠ ٠
التركيز عند الاتزان : مول/لتر (ح) ٢٥٠ — —

وهذا لا يعطي تركيز B و C عند الاتزان . والتركيز الاولي هو التركيز قبل البدء في التفاعل او قبل الوصول الى حالة الاتزان . واذا كان التركيز الاولي والنسبة المولية للمواد المتفاعلة والناتجة معلوما نستطيع ايجاد التركيز بعد الاتزان للمواد المتفاعلة والناتجة بمعرفة تركيز احدها بعد الاتزان . ففي المثال المعطى اعطيت المعادلة الكيميائية والتركيز الاولي : [A] = ١٠٠ ، [B] = ٠ ، [C] = ٠ . وكذلك التركيز [A] بعد الاتزان . ومن [A] قبل الاتزان و [A] بعد الاتزان استطعنا معرفة كمية [A] التي تفاعلت : [A] الاولي - [A] بعد الاتزان = ١٠٠ - ٢٥٠ = ٧٥٠ مول .

ومن المعادلة الكيميائية تعلم ان كل ٢ مول تتفاعل من [A] ينتج ١ مول من B و ١ مول من C . فاذا تفاعل ٧٥٠ مول من [A] ينتج ٣٧٥ مول من كل من B و C . وهكذا يمكن ان نكمل تعبئة الفراغ تحت المعادلة .

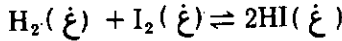


التركيز الاولي : مول / لتر (ح) ١ ٠ ٠
التركيز عند الاتزان : مول / لتر (ح) ٢٥٠ ٣٧٥ ٣٧٥

بعد ذلك يمكن حساب ثابت الاتزان من السطر الثاني تحت المعادلة .

المثال (١١ - ٥) :

خلطنا غازي H_2 و I_2 في وعاء عند 700° مطلقة وتركيز ١١١٠ ر مول / لتر و ٩٩٥ ر مول / لتر على التوالي فوجدنا ان تركيز H_2 (غ) عند الاتزان يساوي ٢٨٨ ر مول / لتر . احسب K_c للتفاعل :



الحل : الجزء الصعب في حل هذه المسألة هو ايجاد التركيز عند الاتزان لكل من المواد المتفاعلة والنتيجة . فمن المعادلة الكيميائية نرى ان عددا متساويا من مولات H_2 و I_2 يتفاعل ولكل ١ مول من H_2 أو I_2 ينتج ٢ مول من HI لذلك يجب ان نحسب أولا عدد مولات H_2 التي تفاعلت وبعدها نستطيع حساب تركيز I_2 و HI عند الاتزان . ومن هذه المعلومات بالاضافة الى تركيز H_2 المعلوم عند الاتزان نستطيع حساب K_c

١ — عدد مولات H_2 المتفاعلة في لتر = تركيز H_2 الاولي — تركيز H_2 عند الاتزان

$$= 1110 - 288 ر$$

$$= 822 ر مول / لتر$$

٢ — عدد مولات H_2 التي تفاعلت يساوي عدد مولات I_2 التي تفاعلت في اللتر وهذه تساوي ٨٢٢ ر مول / لتر .

٣ — تركيز I_2 عند الاتزان = التركيز الاولي — عدد مولات H_2 التي تفاعلت / لتر

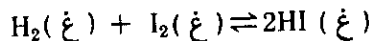
$$= 995 - 822 ر$$

$$= 173 ر مول / لتر$$

٤ — عدد مولات HI التي تكونت يساوي ضعف عدد مولات H_2 التي تفاعلت

اي ان $[HI]$ عند الاتزان = $2 \times 822 ر مول / لتر = 1644 ر مول / لتر$.

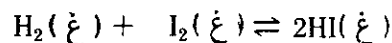
دعنا نرتب أولا المعلومات المعطاة :



التركيز الاولي : ج ٩٩٥ ر ١١١٠

التركيز عند الاتزان : ج — — ٢٨٨ ر

وبعد الحصول على التركيز بعد الاتزان لجميع المواد نكتبها تحت المعادلة



التركيز الاولي : ج ٠.٩٩٥ ر ١١١٠

التركيز عند الاتزان : ج ١٦٤٤ ر ١٧٣ ر ٢٨٨

نستطيع الان حساب ثابت الاتزان

$$K_c = \frac{(1644)^2}{0.288 \times 0.173} = \frac{[HI]_{eq}^2}{[H_2]_{eq}[I_2]_{eq}} = 544$$

المثال (١١ - ٦) :

في التفاعل الغازي $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ الضغط الجزئي لكل غاز يساوي ٧٥ رض جوي . احسب ثا

الحل :

$$K_c = \frac{(0.75)^2 \times 0.75}{0.75 \times 0.75} = \frac{ض_C^2 \times ض_D}{ض_A \times ض_B} = 0.75$$

المثال (١١ - ٧) :

حين وضع غاز N_2O_4 في وعاء مغلق عند $25^\circ C$ تفكك ووصل الى حالة الاتزان طبقا للمعادلة : $N_2O_4(غ) \rightleftharpoons 2NO_2(غ)$ ثا = ١٤٠ عند $25^\circ C$.

وقد وجد ان الضغط الكلي للغاز في الوعاء يساوي ٢٠٠ رض جوي . احسب الضغط الجزئي لكل غاز .

الحل : لحل هذه المسألة يجب ان تخضع الضغوط الجزئية للغازين لقانونيين رياضيين هما :

$$\frac{ض_{NO_2}}{ض_{N_2O_4}} = \text{ثا}$$

وقانون دالتون للضغط الجزئية

$$\text{أي أن ض كلي} = \text{ض NO}_2 + \text{ض N}_2\text{O}_4$$

وبالحل الانى للمعادلتين نحصل على ض NO_2 و ض N_2O_4
 ثا ض = ١٤٠ ان ؛ ض كلي = ٢٠٠ ض جوي

وبالتعويض نحصل على :

$$\frac{\text{ض NO}_2^2}{\text{ض N}_2\text{O}_4} = ١٤٠ \quad \text{المعادلة (١)}$$

$$\text{٢٠٠ ضغط جوي} = \text{ض NO}_2 + \text{ض N}_2\text{O}_4 \quad \text{أو ض N}_2\text{O}_4 = ٢ - \text{ض NO}_2$$

وبتمويض المعادلة (ب) في (١) نحصل على :

$$\frac{\text{ض NO}_2^2}{\text{ض NO}_2 - ٢} = ١٤٠ \quad \text{أو ض NO}_2^2 + ١٤٠ \text{ض NO}_2 - ٢٨٠ = ٠$$

وباستعمال الحل العام للمعادلة التربيعية نحصل على ض NO_2 ، ض N_2O_4 :

$$\text{ض NO}_2 = \frac{-١٤٠ \pm \sqrt{(١٤٠)^2 + (٢٨٠ \times ٤)}}{٢}$$

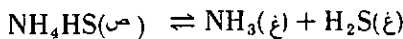
$$= ٤٦ \text{ ض جوي}$$

$$\text{ض N}_2\text{O}_4 = ٢٠٠ \text{ ض جوي} - \text{ض NO}_2 = ٢٠٠ - ٤٦ = ١٥٤ \text{ ض جوي}$$

المثال (١١ - ٨) :

وضعت كمية من مادة NH_4HS الصلبة في وعاء مفرغ من الهواء ومقتل عند

٢٥°م . فتفككت طبقا للمعادلة :



فاذا علم أن ثابت الاتزان ض لهذا التفاعل عند ٢٥°م يساوي ٠.١١١ ،

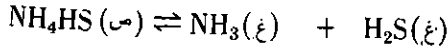
احسب الضغوط الجزئية للغازات بوحدات تور Torr .

* لاحظ ان ض NO_2 حصلنا عليها بحل المعادلة التربيعية واحدى قيمتها سالبة لا معنى فيزيائي لها .

الحل : NH_4HS مادة صلبة تركيزها ثابت ولذا فإنها لا تدخل في صيغة الاتزان
ثا ض

$$\text{ثا ض} = \text{ض}_{\text{NH}_3} \times \text{ض}_{\text{H}_2\text{S}}$$

اكتب المعلومات المعطاة تحت معادلة التفاعل :



الضغط الاولي : صفر صفر موجود
الضغط عند الاتزان : — — موجود

بما أن NH_3 و H_2S يتكونان بكميات متكافئة من المولات فإن الضغط الجزئي
للغازين يكون متساويا عند الاتزان

$$\text{ض}_{\text{H}_2\text{S}} = \text{ض}_{\text{NH}_3}$$

ونستطيع الان كتابة ثا ض على النحو التالي :

$$\text{ثا ض} = \text{ض}_{\text{NH}_3} \times \text{ض}_{\text{H}_2\text{S}} = \text{ض}_{\text{NH}_3}^2 = 0.111$$

$$\text{ض}_{\text{NH}_3} = \sqrt{0.111} = 0.33 \text{ ر ض جوي} = \text{ض}_{\text{H}_2\text{S}}$$

الضغط بوحدات تور = $0.33 \text{ ر ض جوي} \times 760 \text{ تور/ ر ض جوي} = 250 \text{ تور}$

المثال (١١ - ٩) :

وضعت كمية من NH_4HS الصلبة في دورق يحتوي على ٥٠ ر ض جوي — من
الامونيا على 25°م . ما الضغط الجزئي لكل من غازي الامونيا وكبريتيد الهيدروجين
حين يصل التفاعل الى حالة الاتزان ؟
ثا = ٠.١١ . عند 25°م . ومعادلة التفاعل هي :



اذا لم يكن NH_3 موجودا قبل بدء التفاعل فسيكون ض_{NH_3} مساويا
لض H_2S . ولكن في هذه الحالة سيكون ضغط الامونيا اكبر من ضغط H_2S

بمقدار ٠.١ م. ض جوي فالمعادلة تبين ان H_2S و NH_3 يتكونان بنسبة مولية ١ : ١ . اي ان

$$(١) \quad \text{ض } \text{NH}_3 = ٠.١ \text{ م} + \text{ض } \text{H}_2\text{S}$$

نكتب الان المعلومات المعطاة تحت معادلة الاتزان :



الضغط الاولي : ض جوي صفر ٠.١ م موجود
الضغط عند الاتزان : ض جوي ض H_2S ض + ٠.١ م موجود
وثابت الاتزان لهذا التفاعل :

$$(ب) \quad \text{ثا ض} = \text{ض } \text{NH}_3 \times \text{ض } \text{H}_2\text{S} = ١١١$$

نعوض الان عن التركيزات عند الاتزان في المعادلة ب

$$\text{ثا ض} = (\text{ض } \text{H}_2\text{S} + ٠.١ \text{ م}) (\text{ض } \text{H}_2\text{S}) = ١١١$$

$$\text{ض } \text{H}_2\text{S} = ١٧٠ \text{ م جوي}$$

$$\text{ض } \text{NH}_3 = ١٧٠ \text{ م} + ٠.١ \text{ م} = ١٧٠.١ \text{ م جوي}$$

المثال (١١ - ١٠) :



ثا ض يساوي ٢٦٦ م. عند ٣٥٠°م ويساوي ٦٥٩ م. عند ٤٥٠°م . احسب:

(١) ثا ض عند كل درجة حرارة (ب) ΔH° للتفاعل .

الحل : العلاقة بين ثا ض و ثا ت للتفاعلات الغازية هي :

$$\text{ثا ت} = \text{ثا ض (م.ق)} - \Delta H^\circ$$

وتعطى م في لتر - ض جوي . وللتفاعل المذكور

$$\Delta H^\circ = ١ - \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\right) = -١$$

$$\text{افن ثا ت} = \text{ثا ض (م.ق)} - (-١)$$

$$\text{وعند درجة ٣٥٠°م او ٦٢٣ كلفن : ثا ت} = ٠.٢٦٦ \times ٠.٨٢ \times ٠.٨٢ \times ٦٢٣ = ١٣٦$$

$$\text{وعند درجة ٤٥٠°م او ٧٢٣ كلفن : ثا ت} = ٠.٦٥٩ \times ٠.٨٢ \times ٧٢٣ = ٣٩١$$

ب - المعادلة ١١ - ٧ تعطي العلاقة بين ثا ض و ΔH°

$$\text{لو ثامن} = \text{لو ١} - \frac{\Delta H^\circ}{\text{٢٣٠.٢ ق}} \quad (\text{ر بالسعر})$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{\text{٧٢٣} \times \text{١٩٨٧} \times \text{٢٣٠.٢}} - \text{لو ١} = \text{لو ٢٦٦ ر}$$

وعند ٧٢٣ كلفن :

$$\frac{\Delta H^\circ}{\text{٧٢٣} \times \text{١٩٨٧} \times \text{٢٣}} - \text{لو ١} = \text{لو ٠.٠٦٥٩ ر}$$

وبالطرح نحصل على :

$$\text{لو ٢٦٦ ر} - \text{لو ٠.٦٥٩ ر}$$

$$= - \frac{\Delta H^\circ}{\text{٦٢٣} \times \text{١٩٨٧} \times \text{٢٣٠.٢}} + \frac{\Delta H^\circ}{\text{٦٢٣} \times \text{١٩٨٧} \times \text{٢٣}}$$

$$\left(\frac{1}{\text{٧٢٣}} - \frac{1}{\text{٦٢٣}} \right) \frac{\Delta H^\circ}{\text{١٩٨٧} \times \text{٢٣٠.٢}} = \frac{\text{٠.٢٦٦ ر}}{\text{٠.٠٦٥٩ ر}}$$

ومن ذلك ينتج $\Delta H^\circ = - ١٢٤٩٥$ سعر
من حل المثال المذكور نحصل على المعادلة العامة

$$\left(\frac{1}{\text{ق}_1} - \frac{1}{\text{ق}_2} \right) \frac{\Delta H^\circ}{\text{٢٣٠.٢}} = \frac{\text{ثا ض}_2}{\text{ثا ض}_1} \text{ لو}$$

حيث : ثا ض_2 = ثابت الاتزان عند ق_٢

ثا ض_1 = ثابت الاتزان عند ق_١

١١ - ٨ القوى الدافعة وطاقة الجهد الكيميائي

تسمى القوى التي تسبب التغير في الانظمة أو تسبب التفاعل، بالقوى الدافعة
نمثلا تسقط الاجسام تحت تأثير قوة الجاذبية وهي القوة الدافعة في هذه

الحالة وتفقد الاجسام طاقة جهدتسمى بطاقة جهد الجاذبية. والاجسام المشحونة تتجاذب وتتنافر وتفقد طاقة جهد كهربائي . والقطب الشمالي لاي مغناطيس يجذب القطب الجنوبي لمغناطيس اخر ويفقد القطبان طاقة جهد . يتضح لنا مما سبق ان جميع الاجسام تميل للوصول الى اقل طاقة جهد ممكنة . وهكذا لا يبدو غريبا ان يتطور مبدأ طاقة الجهد ليشمل التفاعلات الكيميائية . فالنظام المتفاعل يفقد طاقة جهد كيميائي اثناء تفاعله . فحين حدوث تفاعل كيميائي عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت تنخفض قيمة طاقة الجهد الكيميائي للنظام المتفاعل . ونرمز عادة الى طاقة الجهد الكيميائي بالرمز ΔG او G وللتغير في طاقة الجهد الكيميائي بالرمز ΔG او ΔG وبالرجوع الى الكميات التي درسناها سابقا

نجد ان:

$$\Delta G = H - TS \quad \text{او} \quad G = H - TS \quad (11 - 8)$$

حيث H = المحتوى الحراري
 Q = درجة الحرارة المطلقة
 S = الانتروبيا

والتغير في طاقة الجهد الكيميائي تساوي التغير في الكمية $H - TS$ اي ان

$$\Delta G = \Delta(H - TS) \quad \text{اي} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11 - 9)$$

او

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{اي} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11 - 10)$$

وبما اننا سنحسب ΔG عند درجة حرارة ثابتة . تصبح المعادلة (11 - 9)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{اي} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11 - 10)$$

وفي التفاعلات التي تحدث وتكون درجة حرارتها الاولى مساوية لدرجة

حرارتها النهائية وضغطها الاولى مساويا لضغطها النهائي تقل قيمة ΔG لها . وبعد ان يصل التفاعل الى حالة اتزان تصبح ΔG ثابتة ولا تتغير طالما بقسي التفاعل في حالة اتزان . اي ان التغير في طاقة الجهد الكيميائي يكون سالبا أو يساوي صفرا اذن ΔG يجب أن تكون سالبة لاي تفاعل يحدث عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت و ΔG تساوي صفرا للتفاعل عند الاتزان . ويجب ان نذكر هنا ان التغير في طاقة الجهد الكيميائي مرتبطة بالتغير في الانتروبيا . فقد علمنا سابقا ان التغير في الانتروبيا يجب أن يكون موجبا لاي عملية تحدث في نظام معزول . وقد تعلمنا الان ان التغير في طاقة الجهد الكيميائي يجب أن يكون سالبا لاي عملية كيميائية تحدث عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت . ويجب أن لا يبدو غريبا أن تكون ΔG و ΔS مرتبطتين فكلاهما يعتبر مقياسا للتلقائية التفاعلات الكيميائية .

١ — اذا حدثت عملية في نظام معزول تزيد قيمة S (الفصل العاشر)

٢ — اذا حدثت عملية على درجة حرارة وضغط ثابتين تقل قيمة ΔG .

وتعتبر طاقة الجهد الكيميائي ΔG عملية لان معظم القياسات تجري عند درجة حرارة ثابتة وعلى ضغط ثابت .

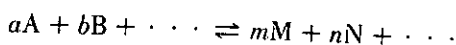
ويمكن حساب التغير في طاقة الجهد الكيميائي ΔG للتفاعلات التي تجري على ضغط ثابت باستعمال معادلة مشتقة من مبادئ الدينامية الحرارية . وتسمى هذه المعادلة ايسوثيرم التفاعل (خط ثبوت درجة حرارة التفاعل)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{او} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (11 - 11)$$

حيث ΔG = التغير في طاقة الجهد الكيميائي القياسي

و Q = درجة الحرارة المطلقة

و Q = ناتج quotient التركيز أو الضغط . فمثلا للتفاعل العام :



حيث a, b, m, n المعاملات التي تدخل في الحسابات الكيماوية للمواد

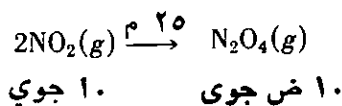
المتفاعلة والنتيجة ، وهكذا يمكن تعريف Q هكذا :

$$\dots [N]^n [M]^m \dots \text{ض } N^{\dots} \text{ض } M^{\dots} \dots \text{ض } A^a \text{ض } B^b \dots \text{ض } Q = \text{ض } Q$$

فالضغوط الجزئية المبينة في العبارة Q ض هي ضغوط المواد المتفاعلة عند بدء التفاعل ، وضغوط المواد الناتجة عند انتهاء التفاعل . اذن Q ض له الاطار العام لثابت الاتزان ثا ض ، ولكنها كميتان مختلفتان . لان الضغوط في ثا ض هي ضغوط المواد المتفاعلة والناتجة عند الاتزان . كذلك ثا ض له قيمة ثابتة تعتمد على درجة الحرارة ، اما Q ض فتتغير قيمته بتغيير التركيزات الاولية للمواد المتفاعلة . والمثال ١١ - ١١ يوضح لنا استعمال ايسوثيرم التفاعل .

المثال ١١ - ١١ :

احسب النقص في طاقة الجهد الكيميائي لكل مول من N_2O_4 الناتج عن تحويل NO_2 عند ضغط ١٠ ض جوي وحرارة $25^\circ C$ الى N_2O_4 عند ضغط ١٠ ض جوي .



الحل : تذكر العلاقة : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ و يمكن حسابها من قيم ΔG° و ΔS°

المعطاة في الجدولين (١٠-٣) ، (١٠-٤) ولهذا التفاعل قيمة $\Delta G^\circ = -1291$ سم الكال/مول و $\Delta S^\circ = 177.3$ سم الكال/مول $^\circ K$

لاحظ ان Q ليست ثابت الاتزان ΔG° ط ج ان لها اطار ثابت الاتزان ولكن الضغوط الجزئية التي استعملت لاجاد قيمتها ليست بالضغوط الجزئية عند الاتزان .

التغير في طاقة الجهد الكيميائي $\Delta G^\circ = -1291 + (177.3 \times 298 \times 10^{-3})$ سم الكال/مول

$\Delta G^\circ = -1291 + (230.3 \times 298 \times 10^{-3}) = -2655$ سم الكال/مول

فلنحلل الان بعمق تفاعل درجة الحرارة الثابتة reaction isotherm على

ضوء المثال (١١-١١) ، لان التفاعل حدث عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت فيجب ان تكون قيمة $\Delta ط ج$ سالبة . وعند أي درجة حرارة معطاة (في هذه الحالة ٢٥° م) يجب ان يكون $\Delta ط ج$ ، r ، d في المعادلة (١١-١١) ثوابت . أي ان النقص في طاقة الجهد الكيميائي تتأثر فقط بقيمة Q ، فكلما قلت قيمة Q صار ميل التفاعل المعني للحدوث اكبر . فاذا كان ضغط N_2O_4 النهائي ١ ض جوي بدلا من ١٠ ض جوي تكون قيمة $\Delta ط ج$ ١٠ ر وهذا يجعل Q

تساوي - ٦ ر وتكون قيمة $\Delta ط ج = - ٣٨٥٠$ سعرا ، وهو نقص في طاقة الجهد الكيميائي اكبر مما لو كان ضغط N_2O_4 يساوي ١٠ ضغط جوي ، وبالامكان التنبؤ بأثر تغير الضغط على التفاعل بمجرد النظر الى المعادلة الكيميائية للتفاعل . فحين يكون ضغط (أو تركيز) المواد المتفاعلة عاليا ، بالنسبة للمواد الناتجة ، يكون ميل التفاعل للسير من اليسار الى اليمين . أي ان انخفاضا اكبر في طاقة الجهد الكيميائي سيحدث ، حين يسير التفاعل بهذا الاتجاه ، أي ان $\Delta ط ج$ ستكون اكثر سالبة ، وهذا بالضبط المعنى الذي تعطيه المعادلة (١١ - ١١) .

١١ - ٩ العلاقة بين $\Delta ط ج$ وثابت الاتزان K_{eq}

THE RELATIONSHIP BETWEEN ΔG° AND K_{eq}

حين يكون التفاعل في حالة اتزان تكون $\Delta ط ج$ ثابتة أي ان $\Delta ط ج$ تساوي صفراً .
نعند الاتزان تصبح المعادلة (١١ - ١١) :

$$\text{منر} = \Delta ط ج + r ق لو$$

$$\text{أو} \Delta ط ج = - r ق الو$$

$$\text{أو} \Delta ط ج = - ٢٣٠٣ r ق لو \quad \text{اتزان} \quad (١١-١٢)$$

وحين تحسب Q من قيم التركيز أو الضغوط الجزئية عند الاتزان تصبح بالتعريف ثابت الاتزان θ .

$$\Delta \text{ ط }^{\circ} = - R \ln \theta$$

$$\text{أو } \Delta \text{ ط }^{\circ} = - 2.303 R \log \theta$$

وهذه المعادلة تعبر عن أحد المبادئ الهامة في الكيمياء . فمن قيمة $\Delta \text{ ط }^{\circ}$ يمكن حساب ثابت الاتزان و $\Delta \text{ ط }^{\circ}$ هو التغير في طاقة الجهد الكيميائي القياسي ويمكن حسابه من المحتوى الحراري القياسي والانتروبيا القياسية التي تعلمناها حسابها سابقا من الجداول المعطاة . ويظهر لنا الآن الفائدة من كتابة هذه الجداول . حيث أنها يمكن أن تعطينا قيمة ثابت الاتزان لتفاعل ما دون إجراء تجارب إضافية .

المثال (١١ - ١٢) : للتفاعل : $2\text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$ عند 25°C ،

$$\Delta \text{ ط }^{\circ} = - 1291 \text{ سعرا ، احسب } \theta$$

$$\text{الحل : } \Delta \text{ ط }^{\circ} = - R \ln \theta$$

$$\text{أو لو نأخذ } \Delta \text{ ط }^{\circ} = \frac{(-1291)}{2.303 \times 1.987 \times 298}$$

$$\text{لو نأخذ } = 947$$

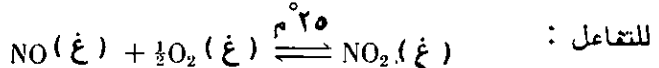
$$\text{نأخذ } = 885$$

$$\text{أو نأخذ } = \frac{\text{ض } \text{N}_2\text{O}_4}{\text{ض }^2 \text{NO}_2} = 885$$

علما بأن θ هو ثابت الضغط عند الاتزان

المثال ١١ - ١٣

استعمل جداول النتائج الكيموحرارية لحساب $\Delta \text{ ط }^{\circ}$ و θ ،



العلاقات التي ستستعمل هي : $\Delta \text{ ط }^{\circ} = - \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$

و : Δ ط ج = - ٢٣٠.٣ ، ق لو ثاض

الحل : من الجدول ١٠ - ٣ نستطيع حساب ΔH°

حرارة التكوين القياسية لغازي NO و NO_2 هي ٢١٦٠ كيلو سعر / مول
و ٨٨.٩ كيلو سعر / مول على التوالي . وطبعاً حرارة التكوين القياسية للعنصر
الأكسجين O_2 تساوي صفراً .

نستطيع حساب ΔH° للتفاعل المذكور اعلاه باستخدام العلاقة :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ - \sum \Delta H^\circ \quad (\text{تقرأ من اليمين الى اليسار})$$

ناتج متفاعل

$$= ٨٨.٩ - ٢١٦٠ = ١٣٥١ - \text{كيلو سعر} = - ١٣٥١.٠ \text{ سعر}$$

ويمكن أيضاً حساب ΔS° باستعمال الجدول (١٠ - ٤) . والانتروبيا المطلقة
لكل من NO ، NO_2 و O_2 هي ٥٠.٣٤ ، ٥٧.٤٧ ، ٤٩.٠٠ سعر / مول كلفن ،
على التوالي . فالتغير في الانتروبيا القياسية للتفاعل السابق هو :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ - \sum S^\circ$$

متفاعل ناتج

$$= ٥٧.٥٧ - [(٢/١) \times ٤٩.٠٠ + ٥٠.٣٤] = - ١٧.٢٧ \text{ سعر/كلفن}$$

ونستطيع الآن حساب Δ ط ج (ΔG°) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$= - ١٣٥١.٠ - [(١٧.٢٧ \times ٢٩٨)] = - ٨٤٦٤ \text{ سعر}$$

ولحساب ثا نستعمل العلاقة Δ ط ج = - مرق لطثاض

$$\text{أو } \Delta \text{ ط ج} = - ٢٣٠.٣ \text{ مرق لو ثاض}$$

$$\text{لو ثاض} = \frac{\Delta \text{ ط ج}}{\text{مرق ٢٣٠.٣}} = \frac{- ٨٣٦٤ \text{ سعر/مول}}{٢٣٠.٣ \times ١٩٨٧ \text{ سعر/مول-درجة} \times ٢٩٨.٢ \text{ كلفن}}$$

$$\text{لونا} = 613 = 6 + 13 \text{ ض}$$

$$\text{ناض} = 10^{14} \times 10 = 10 \times 135 = 110$$

وبما أن ثا ^ض كبير جدا فإن النواتج ستكون مفضلة جدا في هذا التفاعل. أي أن التفاعل يسير باتجاه اليمين الى درجة كبيرة . والحقيقة ان ثا ^ض كبير جدا للدرجة انه سيكون صعبا اكتشاف اي تركيز للمادة المتفاعلة عند الاتزان .

اسئلة ومسابئل

١١ - اذكر ما يلي :

١ - قانون فعل الكتلة . ب - مبدأ لاشاتلييه

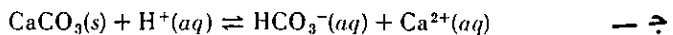
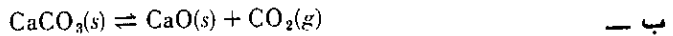
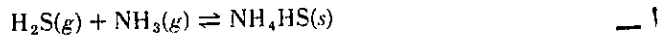
١١ - ١٢ - كيف نستطيع أن نقرر بتجربة عملية وصول التفاعل الكيميائي الى حال الاتزان ؟

ب - وماذا عن طاقة الجهد الكيميائي ط ج عندما يكون النظام في حالة اتزان؟

١١ - ٣ كيف يمكن أن تثبت أنه حين يصل التفاعل الكيميائي $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ حالة الاتزان يستمر I_2 و H_2 في التفاعل ؟ اي كيف تستطيع اثبات أن الاتزان ديناميكي .

١١ - ٤ عرف ا - العامل المساعد ب - وعلى ضوء تعريف العامل المساعد وضع لماذا لا يستطيع العامل المساعد التأثير على تركيز أو ضغط المواد الموجودة في حالة اتزان .

١١ - ٥ اكتب ثابت الاتزان لكل من التفاعلات التالية :



١١ - ٦ كثافة هيدروكربنتيد الامونيوم النقي NH_4HS تساوي ١٧٠ غم/سم

١ - احسب حجم ١٠٠ جم من NH_4HS

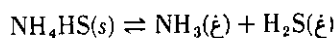
ب - احسب عدد المولات في ١٠٠ غم و ٢٠٠ غم من المادة .

ج - اقسم عدد مولات ١٠٠ غم على حجم ال ١٠٠ غم . كرر العملية لعدد

مولات ٢٠٠ غم .

د - هل هذا التهرين (اي ج) يثبت أن تركيز المظهر النقي لا يعتمد على كتلته ؟

هـ - نسر لماذا لا يظهر تركيز NH_4HS في صيغة ثابت الاتزان للتفاعل :



١١ - ٧ للتفاعل $\text{CH}_3\text{OH}(g) \rightleftharpoons \text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g)$ $\Delta H^\circ = -20.2$ كيلو سعر . من خلال

مبدأ لاشاتلييه نسر ماذا يحدث لتركيز المواد عند الاتزان ولثابت الاتزان عند

١ - زيادة الضغط على النظام ، ب - رفع درجة الحرارة ، ج - زيادة الضغط

الجزئي لغاز CO ، د - زيادة تركيز CH_3OH هـ - اضافة عامل مساعد .

١١ - ٨ اعتبر التفاعل : $2\text{HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$; ΔH لهذا التفاعل سالبة

ماذا يحدث للتركيزات عند الاتزان ولثابت الاتزان اذا :

١ - خفض الضغط تدريجيا ب - نقص تركيز I_2 ج - رفعت درجة

الحرارة ، د - اضيف عامل مساعد .

١١ - ٩ اعتبر النظام المتزن : $\text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(s)$ $\Delta H^\circ = -178$ كيلو سعر / مول .

١ - اكتب ثابت الاتزان لهذا التفاعل . ب - ماذا يحدث للضغط الجزئي لغاز

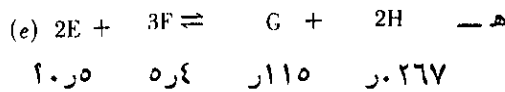
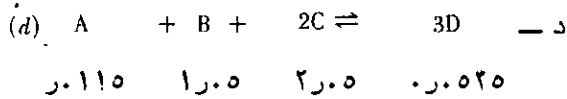
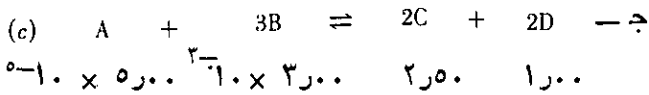
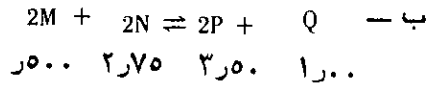
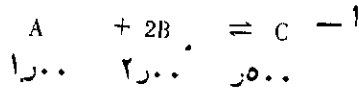
CO_2 اذا نقص حجم النظام تدريجيا ؟ ج - ماذا يحدث لتركيز المواد

الصلبة CaO و CaCO_3 حين يقلل حجم النظام تدريجيا ؟ د - ما هو تأثير

رفع درجة الحرارة على ض CO_2 وثام

١١ - ١٠ لكل من التفاعلات التالية ادرجت التركيزات عند الاتزان (بوحدات

مول/لتر) أسفل المعادلة . اكتب عبارة ثابت الاتزان واحسب لكل من هذه التفاعلات .



١١ - ١١ اعتبر التفاعل $2M + 2N \rightleftharpoons 2P + D$. وضع ١٠٠ مول من كل من M و N في دورق حجمه ١٠٠ لتر . ووجد أن عدد مولات D عند الاتزان ٢٥٠ مول . احسب :

أ - التركيز عند الاتزان لكل مادة .

ب - احسب ثابت الاتزان للتفاعل .

١٢ - ١١ اعتبر تفاعل الاتزان الغازي : $A + B \rightleftharpoons 2C$ عند ٢٥ م : غفي

أحدى التجارب كانت الضغوط الجزئية الأولية لكل من A و B ٣٧٥ .

ض جوي وعند الاتزان وجد أن الضغط الجزئي للغاز D يساوي ٥٠٠ .

ض جوي . احسب :

أ - الضغط الجزئي عند الاتزان لكل غاز في التفاعل .

ب - ثابت الاتزان ثا ض .

ج - ثابت الاتزان ثا ب (المعادلة ١١ - ٤)

د - ماذا يحدث للضغط حين يسير التفاعل ؟

١٣ - ١١ اعتبر الاتزان $A + B \rightleftharpoons C$. في إحدى التجارب كانت التركيزات الأولية

لكل من A و B ٥٠٠ ج . وتركيز D عند الاتزان ٤٠٠ ج .

أ - احسب التركيز عند الاتزان لكل من المواد الداخلة في التفاعل .

ب - احسب ثابت الاتزان

١١ - ١٢ اعتبر تفاعل الاتزان الغازي $2A + B \rightleftharpoons C + 2D$ عند 50°C في احدى

التجارب كان الضغط الجزئي الاول للغاز A 1.0 ارض جوي وللغاز B 1.0 ارض جوي . ووجد ان الضغط الجزئي عند الاتزان للغاز B 0.375 ارض جوي . احسب :

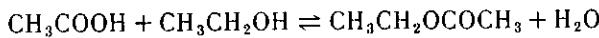
أ - الضغط الجزئي عند الاتزان لكل من الغازات A و B و C و D .
ب - احسب K_p و K_c للتفاعل .

١١ - ١٥ اعتبر تفاعل الاتزان الغازي $A + B \rightleftharpoons C + D$. وجد ان التركيز

الاولي لكل من المواد المتفاعلة والنتيجة 1.0 ارج . ووجد ان تركيز D عند الاتزان 1.23 ارج . احسب التركيزات عند الاتزان وثابت الاتزان K_c

١١ - ١٦ حين يتفاعل حامض الاسيتيك CH_3COOH مع كحول الايثيل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

ينتج اسيتات الايثيل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ والماء طبقا للمعادلة :



وفي احدى التجارب وجد ان التركيز الجزئي للمواد المختلفة عند الاتزان كان كما يلي :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \text{ و } [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 2.0$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 3.3 \text{ و } [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3] = 3.0 \text{ احسب } K_c$$

لهذا التفاعل .

١١ - ١٧ لتفاعل الاتزان الغازي $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ يساوي 1.61 ارض عند 25°C

و 628 ارض عند 45°C .

أ - باستعمال المعادلة ١١ - ٧ احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي لهذا التفاعل بين درجتي الحرارة المشار اليهما .

ب - باستعمال المعادلة ١١ - ١٣ احسب التغير في طاقة الجهد الكيميائي (القياسي) عند كل درجة حرارة .

$$11 - 18 K_c \text{ لتفكك } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ عند } 25^\circ \text{C} \text{ يساوي } 0.0577$$

وضع 0.005 ارض من غاز N_2O_4 في دورق حجمه 2.0 مل وضبطت درجة الحرارة عند 25°C .

أ - احسب عدد مولات N_2O_4 التي وضعت في الدورق .

- ب — ماذا سيكون تركيز N_2O_4 ان لم يتفكك .
 ج — احسب التراكيز والضغط الجزئي لكل غاز عند الاتزان .
 د — احسب K_p من الضغوط الجزئية للغازات عند الاتزان وباستعمال
 المعادلة ١١ — ٤ .
- ١١ — ١٩ اذا وضع الغازان SO_2 و O_2 في اناء تفاعل وكان الضغط الجزئي
 لكل منهما ١٠٠ ار ض جوي قبل بدء التفاعل
 ووجد ان الضغط الكلي عند الاتزان يساوي ١٨٩ ار ض جوي عند ١٠٠٠ م .
 ا — احسب الضغط الكلي الاولي .
 ب — احسب الضغوط الجزئية للغازات الثلاثة عند الاتزان .
 ج — ما قيمة K_p

١١ — ٢٠ K_p للتفاعل $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ يساوي ٦٦٩ عند ٤٤٨ م° ،
 $K_p = ٥٠٠$ عند ٣٥٠ م .

١ — باستعمال المعادلة ١١ — ٧ احسب ΔH° للتفاعل بين درجتي الحرارة
 المشار اليهما .

ب — هل اشارة ΔH° لهذا التفاعل تتفق مع مبدأ لاشاتلييه ؟

ج — احسب Δ ط لهذا التفاعل عند ٤٤٨ م° و ٣٥٠ م° .

د — احسب Δ ط ج (وليس Δ ط ج للتفاعل التالي عند ٣٥٠ م°
 $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ (استعمال المعادلة ١١ — ١١)
 ٥ ض جوي ١٠ ض جوي ١٠ ض جوي

١١ — ٢١ اعطيت قيم K_p للتفاعل $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ في الجدول ١١ — ٢١ و $\frac{1}{T}$

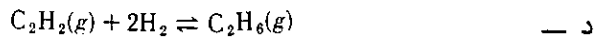
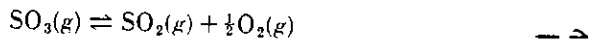
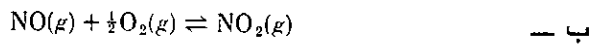
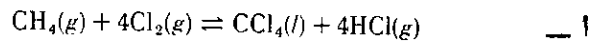
١ — ارسم العلاقة بين $\ln K_p$ و $1/T$

ب — من قيمة الميل slope احسب ΔH° .

ج — احسب Δ ط ج عند كل درجة حرارة

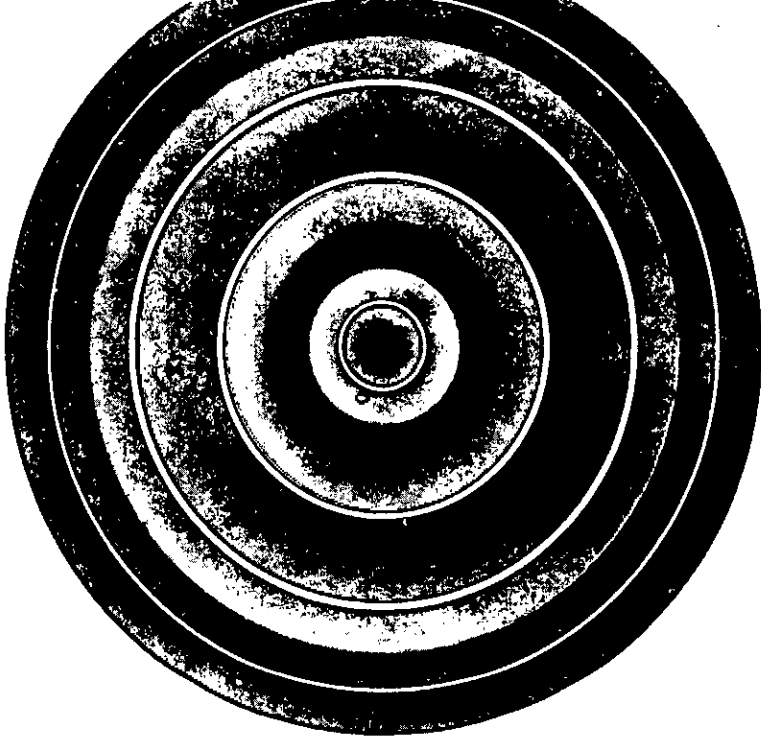
د — باستعمال المعادلة ١١ — ١٠ احسب ΔS° عند كل درجة حرارة .

١١ — ٢٢ استعمال قيم ΔH° و S° المعطاة في الجدولين ١٠ — ٣ و ١٠ — ٤
 لحساب Δ ط ج لكل من التفاعلات التالية عند ٢٥ م° .



الجدول ١١ — ٢١

درجة الحرارة °م	ناض
٢٥	١٤١
٣٥	٣٠٣
٤٥	٦٢٨



الفصل الثاني عشر

الكيمياء الكهربائية

ELECTROCHEMISTRY

INTRODUCTION

١٢ - ١ مقدمة :-

قد يكون من الأفضل تسمية الكيمياء الكهربائية بكيمياء الإلكترون، لأنها دراسة التفاعلات الكيميائية التي تتضمن الإلكترونات. وسيظهر ذلك بوضوح كلما تقدمنا في هذا الفصل.

عندما علم مندليف Mendeleev باستنتاجات ج. طومسون J. J. Thomson عن طبيعة أشعة الكاثود، حاول أن يضع الإلكترون في مكانه المناسب في جدول الدوري، مصرًا على أن الإلكترون أخف العناصر جميعًا. وقد يبدو ذلك سخيفًا هذه الأيام، إلا أن للإلكترونات فعلاً خواص كيميائية تجعلها شبيهة بالذرات. وبالرغم من أن الإلكترونات نشطة للغاية، حتى أنها في العادة لا يمكن أن توجد بتركيزات عالية في أي نظام كيميائي، إلا أن النشادر (الأمونيا) السائل والأمينات وبعض الكحولات والأيونات تذوب الإلكترونات (تمامًا كما تذوب الأيونات)، وبذلك تثبتها في المحلول. إن دراسة الإلكترونات المذابة

solvated (المرتبطة بجزيئات المذيب) مجال نشط جدا للأبحاث . والنتائج المترتبة على هذه الأبحاث ذات أهمية عظمى في تطوير المفاعلات الذرية ، فالاشعاع الناتج عن انقسام الذرة ينتج الكترونات يتم تداوبها في سوائل مبردة . كما أن دراسة خواص الالكترونات المداوبة قد أقت ضوءا على طبيعة التوصيل الالكتروني في الموصلات اللامعدنية .

وفي هذا الفصل سنتعامل مع تفاعلات الالكترونات عند السطوح البينية، حيث يجري اتصال مواد ذات تركيب كيميائي مختلف . وهنا من الممكن أن تسبب التفاعلات الكيميائية التلقائية سريان الكترونات خلال الدائرة الكهربائية التي تشمل السطوح البينية . وبالعكس ، فإنه من الممكن أن يسبب حدوث تفاعل يتضمن الكترونات ، باستخدامنا تيارا مستمرا من البطارية ، وجعل هـذا التيار من الالكترونات يمر خلال سطح بيني ، ويسمى مثل هذا التفاعل بالتحليل الكهربائي .

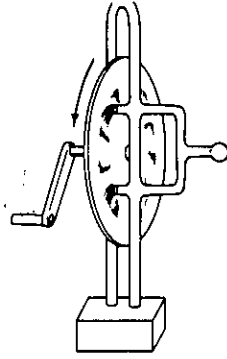
THE DISCOVERY OF A SOURCE OF CONTINUOUS ELECTRIC CURRENT

١٢ - ٢ اكتشاف مصدر تيار كهربائي مستمر

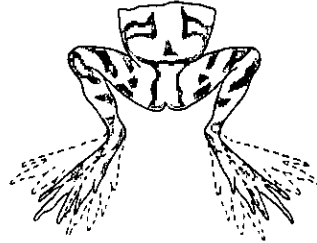
كانت دراسة التأثيرات الكهربائية حتى أواخر القرن الثامن عشر محدودة جدا . وقد كان المصدر الوحيد للكهرباء هو الالكتروفور (الشكل ١٢ - ١) electrophorus . وهو آلة تعمل بالاحتكاك ولكنها غير قادرة على الاحتفاظ بالتيارات الكهربائية لمدة تزيد عن جزء من الثانية . وفي عام ١٧٨٠ ، عندما كان العالم الفسيولوجي الإيطالي لوجي جالفاني Luigi Galvani يقوم بإجراء بعض التجارب الروتينية على تحضير العضلات ترك بالصدفة صفدعة مشرحة . وحين لمس أحد مساعديه نهايات الأعصاب بسكين انقبضت السيقان بشدة . كما لاحظ آخر أن سيقان الصفدعة انقبضت أيضا، عندما كان الالكتروفور مفرغا . وقد بين البحث المستمر في هذا التأثير أن الانقباض يمكن أن يحدث بواسطة البرق من العاصفة الكهربائية . والأهم من ذلك أن جالفاني وجد أن عضل الساق ينقبض عند وضع العصب على اتصال بمعدنين مختلفين مثل النحاس والخراسين

بشرط أن يكون المعدنان ايضا على اتصال في نقطة اخرى . ويبدو أن ذلك ذكره بتأثير (شعبان الماء) الانقليس الكهربائي electric eel ، فشرح تجارب سيقان الضفدعة على أساس (كهرباء الحيوان) . فقد اعتقد أن الياف الاعصاب تنتج الكهرباء التي تجعل العضلات تنقبض .

وقد اثارت تجارب جالفاني على سيقان الضفدعة اهتمام اليساندرو فولتا Alessandro Volta العالم الفيزيائي الذي كان قد سبق وعمــــل باستخدام الالكتروفور والمكثفات الكهربائية واخترع الكرومتر قادرا على قياس

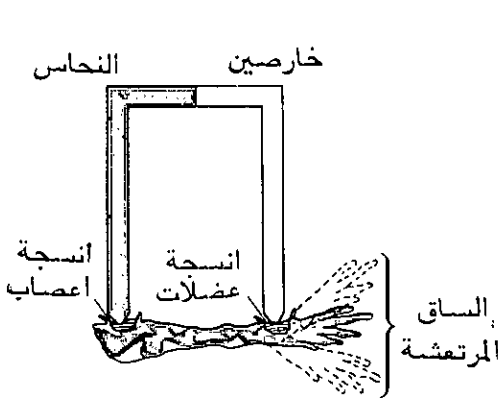


الايكتروفور

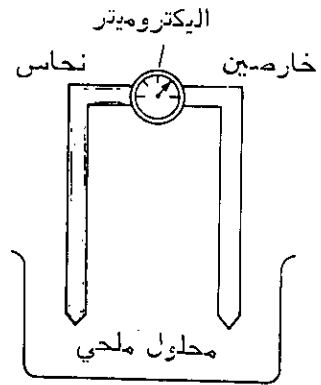


سيقان الضفدع

الشكل (١٢ - ١) : الالكتروفور



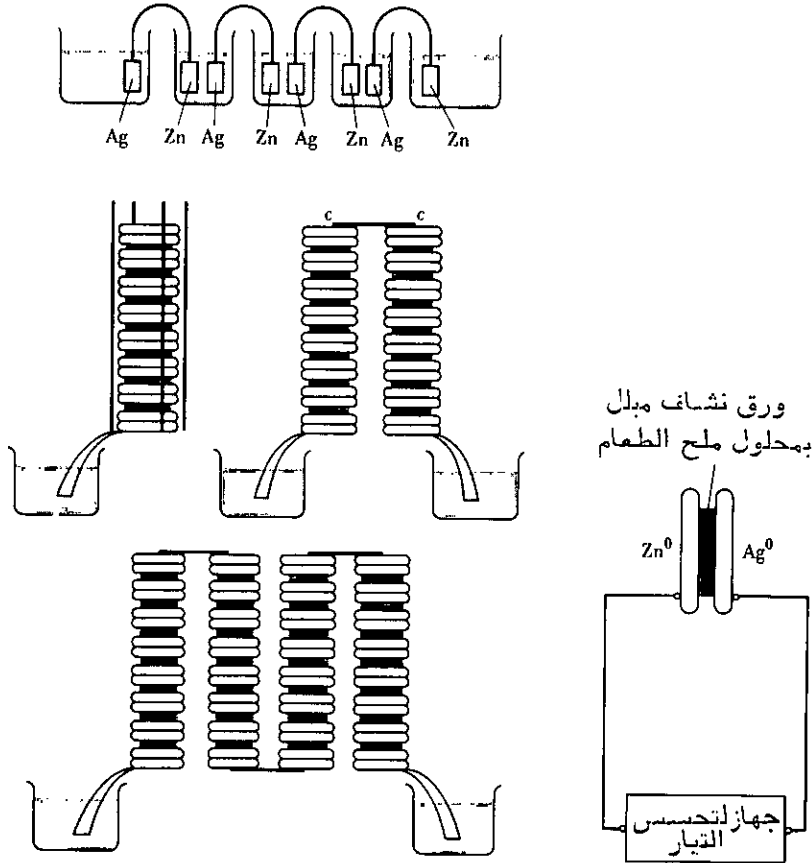
١



ب

الشكل (١٢ - ٢) : الدوائر المتكافئة .

كميات صغيرة جدا من الكهرباء . وقد توصل فولتا أخيرا الى أن مصدر الكهرباء في ظاهرة ساق الضفدعة هو اتصال المعدنين المختلفين . أما ساق الضفدعة فتتحقق هدفين : (١) هي أداة حساسة للاستدلال على التيار الكهربائي ، (٢) هي موصل جيد للكهرباء بسبب وجود الأملاح في العصارة الحيوانية . ويكسبون المعدنان المختلفان مع ساق الضفدعة دائرة كهربائية كاملة (نظر الشكل ١٢-١٢) . وقد استبدل فولتا ساق الضفدعة بمحلول ملح الطعام والالكترومتر فحصل على تيار كهربائي (الشكل ١٢ - ٢ ب) . ثم كانت الخطوة التالية لفولتا وهي ابتكار مصدر مستمر للتيار الكهربائي بعمل عمود من الأقراص المتبادلة من الفضة ، وورق النشاف المبلل بمحلول ملح الطعام ، والخارصين (انظر الشكل ١٢ - ٣) . وقد أحدث عمود فولتا صدمة كهربائية مستمرة ضعيفة عندما



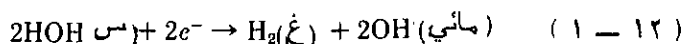
(١) اشكال لجهاز فولتا لانتاج التيار الكهربائي (ب) خلية واحدة

الشكل (١٢ - ٣) : عمود فولتا أو البطارية

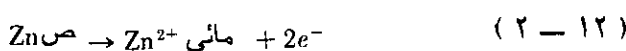
وضع اصبعاً على قمة العمود واخر في محلول الملح . اما اليوم فيسمى عمود فولتا « بالبطارية » وكل وحدة في البطارية تعرف « بالخلية » . ففي عمود فولتا كانت الخلية تتكون من قرص واحد من خارصين ، أي قطب كهربائي ، وقرص واحد من الفضة ، أي قطب كهربائي آخر ، ويفصل بين القطبين قرص من ورق النشأ المبلل بمحلول ملح الطعام . ولقد نتج عن ابحاث فولتا واحد من اهم الاكتشافات العلمية في التاريخ فلم يكن من الممكن ان تنمو الحضارة الحديثة أو تبقى بدون الطاقة التي يمد بها التيار الكهربائي المستمر . وقد تقدمت جميع العلوم ، وخصوصا الكيمياء والفيزياء ، تقدماً سريعاً بمجرد وجود مصدر للتيار الكهربائي المستمر . ان اكتشاف فولتا قد غير حقا مجرى التاريخ . ومن المهم ان نتذكر كيف كانت حالة العلوم الطبيعية أيام ابحاث فولتا . فقد سبقت تعرف طومسون على الالكترون بقرن من الزمان . وكانت الكهرباء تعتبر سائلاً لا وزن له ، كما ان دالتون لم يكن قد نشر نظريته الذرية . ولم يكن قد طور الاساس النظري لفهم خلية كهربائية أو عمود كهربائي . ولم يكن لدى العاملين الاوائل ادراك ان الايونات تحمل تياراً كهربائياً خلال محلول ملح ، وان الالكترونات مسئولة في الموصلات المعدنية . وفي الحقيقة ، لم يكن مفهوم الايونات الثابتة موجوداً . فلم تتم هناك حاجة لمثل هذا المفهوم حتى بدأ العلماء يبحثون التأثيرات الكيميائية التي تنتج عندما يمر تيار كهربائي عبر محاليل الاملاح .

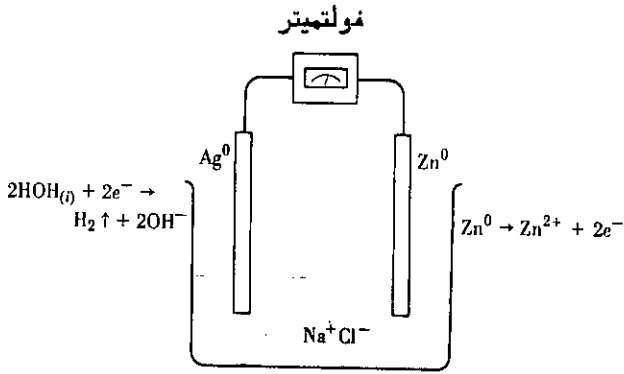
١٢ - ٣ التيار الفولتي ينتج من تفاعلات التأكسد والاختزال VOLTAIC CURRENT IS PRODUCED BY OXIDATION-REDUCTION REACTIONS

لم يلاحظ فولتا (أو على الأقل لم يسجل) ان تفاعلات كيميائية عند اقتراب الخارصين والفضة تصحب توليد التيار في بطارية . فمن المعروف تماماً اليوم ان مصدر التيار هو تفاعل كيميائي عند سطح كل قطب . والشكل (١٢ - ٤) يصور ما هو مكافئ لخلية في بطارية فولتا . وفي هذه الخلية ينتج التفاعل عند قطب الفضة غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل :



اما قطب الخارصين فهو يستهلك تدريجياً منتجاً أيونات الخارصين كما في التفاعل :





الشكل (١٢ - ٤) : مكافئ خلية واحدة من بطارية فولتا

والتفاعل الذي يحدث طبقا للمعادلة (١٢ - ١) يعرف بتفاعل اختزال، لأن المادة المتفاعلة قد اكتسبت إلكترونات . فقطب النضة هو الكاثود في بطارية فولتا ، والكاثود هو القطب الذي يحدث عنده الاختزال . كما تمثل المعادلة (١٢ - ٢) تفاعل تأكسد لأن المادة المتفاعلة تفقد إلكترونات ويكون قطب الخارصين هو الانود في بطارية فولتا ، والانود هو القطب الذي يحدث عنده التأكسد . وتحدث تفاعلات التأكسد والاختزال آتيا وتكون مزدوجة ، وغالبا ما يشار اليها بأنصاف تفاعلات لتأكيد هذه الحقيقة . وعندما يمكن حدوثها عند نقاط مختلفة فان تأثيرهما المتوافق ينتج تيارا كهربائيا . فأحد أنصاف التفاعلات (الاختزال) يسحب الإلكترونات والنصف الآخر يدفعها . وهذا هو المبدأ النظري للخلايا الفولتية أو الجالفانية . وتسمى هذه الخلايا بالخلايا الكهروكيميائية اذ ينتج تيار كهربائي نتيجة تفاعل كيميائي في داخل هذه الخلايا .

ELECTRICAL UNITS

١٢ - ٤ الوحدات الكهربائية :

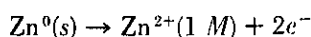
يجب أن نناقش أولا كيف تعرف كميات الكهرباء (الوحدات الكهربائية) . فوحدة الكهرباء أو الشحنة الكهربائية التي يستعملها الكيميائي غالبا، هسمى الكولوم coulomb . وهي وحدة كبيرة جدا بالنسبة لشحنة الإلكترون حيث يعادل الكولوم الشحنة الموجودة على (6.24×10^{18}) من الإلكترونات ويقيس التيار الكهربائي كمية الشحنة التي تمر خلال موصل ما في وحدة زمنية. فإذا

اخترنا الكولوم لوحدة الشحنة والثانية لوحدة الزمن ، تكون وحدات التيار هي كولوم / ثانية أو أمبير . أي انه عند مرور كولوم واحد عبر موصل لمدة ثانية واحدة ينتج تيار يساوي أمبرا واحدا . ويسمى التيار أيضا بالأمبيرية
• *amperage*

والوحدة الكهربائية الأخرى الوحيدة التي سوف نحتاج إليها هي الفولت (ف) نسبة إلى اسم فولتا . وان تعريفها بدقة اصعب بكثير من تعريف الكولوم والأمبير عند هذا المستوى . ولكننا نعرف من الاستعمال العادي ، أن للفولتية أو الجهد الكهربائي voltage علاقة بالقوة التي يسرى بفعلها التيار . ولذلك ، كثيرا ما يسمى الجهد الكهربائي لخلية بالقوة الدافعة الكهربائية (ق . د . ك) (emf) . إلا أن الجهد الكهربائي في الواقع ليس قوة ولكنه مقياس للشغل المبذول لتحريك كمية شحنة من نقطة إلى أخرى . وبالرغم من ذلك فانه من المريح أن نعتبر أن القوة الدافعة تسبب التيار الكهربائي ، وفي العادة لا ينجم عن ذلك أي خطأ، فإذا لزم ١ جول (أو ٢٣٩ ر . كالوري) لتحريك شحنة مقدارها ١ كولوم من نقطة إلى نقطة ب ، يجب استعمال بطارية أو مصدر آخر للتيار الكهربائي له قوة دافعة تساوي فولتا واحدا .

١٢ - ما الذي يحدث الجهد الكهربائي WHAT PRODUCES VOLTAGE

يعتمد الجهد الكهربائي لخلية كهروكيميائية على المواد التي تتكون منها . نعمود فولتا يولد تقريبا ١ ر . فولت لكل خلية في العمود . وفي عمود دانيال (الشكل ١٢ - ٥) ، ينغمز قطب نحاس في محلول تركيزه ١ جزيئي لكبريتات النحاس $CuSO_4$ في مقسم الخلية ، وقطب خارصين مغمور في محلول لكبريتات الخارصين $ZnSO_4$ تركيزه ١ جزيئي في مقسم آخر من الخلية . وينفصل مقسما الاقطاب بغشاء مسامي . وعند اقترال الدائرة ومرور التيار ، تختزل ايونات النحاس Cu^{2+} عند قطب النحاس : $Cu^{2+}(1 M) + 2e^- \rightarrow Cu^0(s)$ ، ويتحول الخارصين Zn إلى ايونات خارصين Zn^{2+} عند قطب الخارصين :

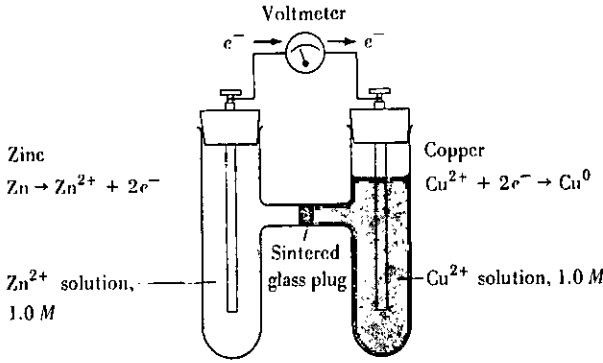


ويكون اتجاه سريان الالكترونات نحو قطب النحاس ، ولان الاختزال يحدث عند قطب النحاس ، فهو الكاثود والخارصين هو الانود . والقوة الدافعة الكهربائية

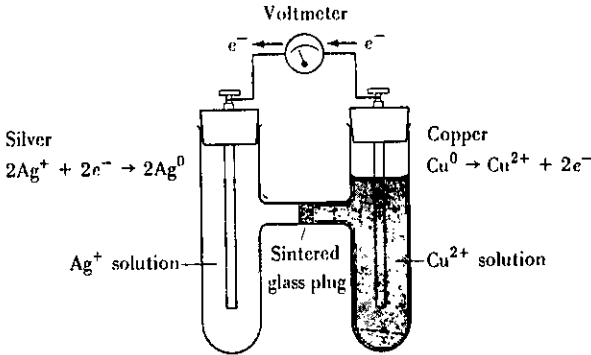
لعمود دانيال تساوي تقريبا ١.١ فولت .

وعند احلال مقسم قطب الخارصين محل مقسم قطب الفضة (الشكل ١٢ —
 ه ب) ، يصبح النحاس هو الاتود وتسي الالكترونات بعيدا عن قطب النحاس،
 والقوة الدافعة الكهربائية تساوي تقريبا ١.١ فولت .

ولكي نفهم هذه الملاحظات فلننظر الى ما يحدث في مقسم قطب النحاس مع
 بقاء دائرة الخلية مفتوحة ، انه لا يمكن للتيار أن يسري عندئذ. ومما سبق نعرف أن
 أيونات النحاس يمكن أن تستهلك (الشكل ١٢ — ه ب ، عمود دانيال) ، كما يمكن
 أن تولد (الشكل ١٢ — ه ب ، خلية النحاس والفضة) ، وذلك اعتمادا على
 طبيعة القطب المقابل . ومن المعتقد أن يساورنا شك في أنه في دائرة مفتوحة



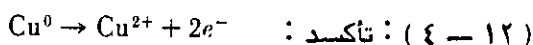
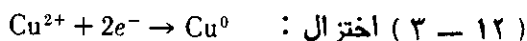
Cell reaction: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$; $\mathcal{E}^0 = 1.099 \text{ V}$
 (a) Copper is the cathode



Cell reaction: $2\text{Ag}^+ + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{Cu}^{2+}$; $\mathcal{E}^0 = 0.46 \text{ V}$
 (b) Copper is the anode

الشكل (١٢ — ه) : خلايا فولتية بأقطاب نحاسية

عندما لا يكون قطب النحاس متصلا بقطب آخر ، فان سطح النحاس يمكن أن يسري عليه تفاعل اختزال وتأكسد .



ولا يمكن أن يستمر أي من التفاعلين إلى حد كبير لان كلا منهما سيؤدي إلى توليد قطب عالي الشحنة ، وهي نتيجة لم تلاحظ . نستنتج من ذلك انه في دائرة مفتوحة فان السطح البيني بين معدن النحاس ومحلول كبريتات النحاس CuSO_4 يصل بسرعة إلى حالة اتزان بالنسبة للتفاعل : $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ وبذلك لا يحدث أي تأكسد أو اختزال .

وعندما يزدوج قطب النحاس بقطب آخر فقد يسلك ككاثود أو أنود فمع قطب الخارصين ، كما في حالة عمود دانيال ، يكون النحاس هو الكاثود لانه تحت هذه الظروف يكون لايونات النحاس Cu^{2+} ميل اكبر من ايونات الخارصين Zn^{2+} لاكتساب الالكترونات . فبينما تختزل ايونات النحاس Cu^{2+} (المعادلة 12-3) تستهلك الالكترونات عند قطب النحاس فيحل محلها الكترونات تسري من قطب الخارصين حيث تتحول ذرات الخارصين إلى ايونات Zn^{2+} . وكنتيجه لذلك

فليس هناك مجمع للشحنة عند أي من القطبين ، وتستطيع تفاعلات الاقطاب أن تستمر حتى يصبح تركيز أيون النحاس منخفضا جدا او حتى يستهلك قطب الخارصين .

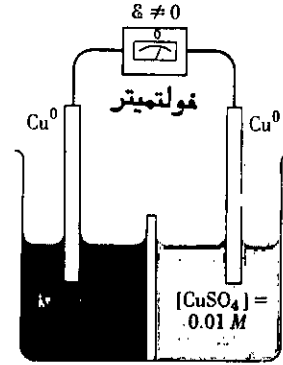
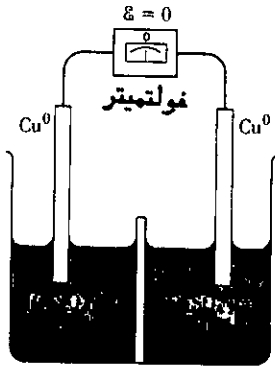
وفي الدائرة التي يزدوج قطب النحاس فيها بقطب فضة (الشكل 12 - 5 ب) يكون النحاس هو الأنود لان لايونات الفضة Ag^{+} ميلا اكبر من ايونات النحاس Cu^{2+} لاكتساب الالكترونات . فتتولد الالكترونات عند سطح النحاس وتستهلك عند سطح الفضة . وتؤدي هذه التفاعلات إلى سريان مستمر للالكترونات من قطب النحاس إلى قطب الفضة .

وعندما يقترن قطب النحاس بقطب نحاس آخر مشابه ، لا يسري أي تيار لان للسطوح البينية المتماثلة في الدائرة ميولا متساوية لاكتساب الالكترونات (انظر الشكل 12 - 6) . واذا غيرنا تركيز محلول كبريتات النحاس في أحد المقاسم نلمس وجود تيار ويكون السريان في اتجاه يميل إلى مساواة تركيز كبريتات النحاس في كلا المقسمين . وتسمى الخلايا التي تولد تيارا بسبب الفارق

في تركيزات الالكترونات بين القسمين « بخلايا التركيز » (انظر الشكل ١٢ - ٦ ب) *concentration cells*

ملخص :

- ١ - الشرط الاساسي للخلية الفولتية : سطحان بينيان مختلفان في دائسرة كهربائية يكونان خلية فولتية .
- ٢ - شرط الجهد الكهربائي العالي : يعتمد الجهد الكهربائي على الفرق بين ميل السطحين البينيين لاكتساب الالكترونات . فكلما ازداد هذا الفرق كان الجهد الكهربائي أعلى .
- ٣ - شرط التيار العالي : اذا كانت مواد السطوح البينية موصلة جيدة للكهرباء كان التيار عاليا .



(ب) خلية تركيز .

مع أن القطبين مصنوعان من نفس المعدن ، وكلا الحجرتين يحتويان محلول CuSO_4 ، فانه يمكن ملاحظة سريان تيار كهربائي لان تركيز كل من المحلولين مختلف عن الارض وهكذا فالسطوح البينية للاقطاب مختلفة .

(١) وجهان متشابهان .
عندما يكون القطبان من نفس المعدن ، ويكون المحلولان متشابهان في التركيب والتركيز ، فانه لا يتولد فرق جهد .

الشكل (١٢ - ٦) : اختلافات التركيز تسبب سريان التيار

١٢ - ٦ تفاعلات التأكسد والاختزال

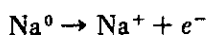
OXIDATION-REDUCTION REACTIONS

التفاعلات الكيميائية التي تتضمن انتقال الإلكترونات من مادة لآخرى تنتج تيارات كهربائية في الخلايا الفولتية . وتسمى التفاعلات التي يتم فيها انتقال الإلكترونات بتفاعلات التأكسد والاختزال *oxidation-reduction or redox reactions* وسنقدم في هذا البند القواعد اللازمة لوزن المعادلات التي تصف تفاعلات التأكسد والاختزال .

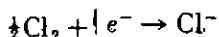
فالتأكسد هو فقدان الإلكترونات في تفاعل كيميائي . والاختزال هو اكتساب

الإلكترونات في تفاعل كيميائي . ففي التفاعل : $\text{Na}^0(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2^0(g) \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$

يتأكسد الصوديوم أي أنه يفقد إلكترونات :



ويختزل الكلور ، أي أنه يكتسب إلكترونات :



ويكون التأكسد دائما مصحوبا باختزال ، ويجب أن يكون فقدان أحد الأنواع

للالكترونات (التأكسد) مصحوبا دائما باكتساب النوع الآخر لعدد مساو من

الالكترونات (الاختزال) . وفي تفاعل الصوديوم مع الكلور ، يسمى معدن

الصوديوم بالعامل المختزل لأنه سبب اختزال الكلور ، ويسمى الكلور بالعامل

المؤكسد لأنه سبب تأكسد الصوديوم .

ويعتبر الأكسجين أكثر المواد المؤكسدة شيوعا . فكل تفاعلات الاحتراق هي

تفاعلات تأكسد واختزال ، يكون الأكسجين فيها هو العامل المؤكسد :

وفي كل هذه التفاعلات يغير غاز الأكسجين O_2 عدد تأكسده من صفر

الى - ٢ . وهذا لا يعني بالضرورة أن كل ذرة أكسجين تكتسب إلكترونين خلال

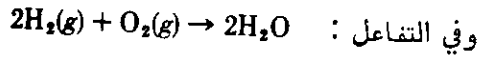
التفاعل . فعدد التأكسد يمثل شكلية مريحة ولكننا نستطيع أن نربط بينه وبين

العدد الحقيقي للالكترونات المنقولة من نوع الى آخر فقط في حالة تكوين

مركبات أيونية ففي التفاعل : $2\text{Na}^0(s) + \text{Br}_2(l) \rightarrow 2\text{NaBr}(s)$

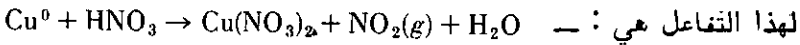
يكون المركب الناتج ، وهو بروميد الصوديوم NaBr ، صلب أيوني ، ويبين

التحليل بالأشعة السينية انتقال إلكترونات من ذرات صوديوم الى ذرات بروم .



يكون المركب الناتج تساهميا . ولان للاكسجين خاصية اجتذاب الالكترونات أكثر مما للهيدروجين (الجدول ٥ - ٣) ، فان هناك احتمالا أكبر لوجود الكترونات الرابطة التساهمية عند ذرة الاكسجين منه عند ذرة الهيدروجين . ولا يتم انتقال دائم للالكترونات من الهيدروجين الى الاكسجين . ولكن وبالرغم من ذلك ، فاننا نقول ان اعداد التأكسد للاكسجين والهيدروجين هي -٢ و +١ على التوالي . وكما سنرى ، فان هذه الشكلية مريحة لوزن تفاعلات التأكسد والاختزال .

وحتى نقرر ما اذا كان تفاعل ما هو تفاعل تأكسد أو اختزال ، يجب أن نبين انه يحدث تغيير في عدد التأكسد نتيجة هذا التفاعل (انظر الجداول ٢-٤ و ٥-٥) لمعرفة اعداد التأكسد الشائعة) فاذا لم يحدث أي تغيير لأي من الانواع المتفاعلة ، فان التفاعل ليس من تفاعلات التأكسد والاختزال . فعلى سبيل المثال ، تفاعل معدن النحاس مع حامض النيتريك المركز HNO_3 ، والمعادلة غير الموزونة لهذا التفاعل هي :



ومن الجداول (٢ - ٤) و (٢ - ٥) فان اعداد تأكسد الهيدروجين والاكسجين هي +١ و -٢ على التوالي ، وعدد التأكسد للنحاس Cu^0 يساوي صفرا . اما الناتج $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ فيحتوي على نحاس عدد تأكسده +٢ ، وذلك لان ايون نترات NO_3^- عدد تأكسده -١ ، ولما كان المركب $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ عديم الشحنة ، فان عدد تأكسد النحاس Cu في $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ يجب أن يساوي +٢ .

وحامض النيتريك مركبة متعادل كهربائيا ، والهيدروجين في الحالة +١ والاكسجين في الحالة -٢ . ولكي يكون المركب متعادلا يجب أن يكون النيتروجين في الحالة +٥ : أي أن الشحنة الشكلية formal charge النهائية على ذرة هيدروجين ، وذرة نيتروجين وثلاث ذرات اكسجين يجب أن تساوي صفرا .

$$+١ + \text{س} + (-٦) = \text{صفرا}$$

$$\text{س} = +٥$$

وفي جزيء ثاني اكسيد النيتروجين ، NO_2 ، المتعادل ، يكون النيتروجين في الحالة +٤ ؛ فالشحنة النهائية الشكلية على ذرة نيتروجين وذرتي اكسجين يجب أن تساوي صفرا .

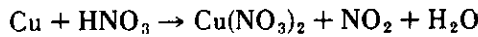
$$\text{س} + (-٤) = \text{صفرا}$$

س = + ٤

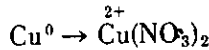
ولذلك ، فعند تفاعل حامض النيتريك HNO_3 ، لينتج NO_2 ، يتغير عدد التأكسد للنيتروجين من + ٥ الى + ٤ ، وهذا كسب شكلي للكترون واحد ؛ وبذلك فان حامض النيتريك HNO_3 هو العامل المؤكسد . ويتعرض النحاس لتغير في عدد التأكسد من صفر الى + ٢ ، اي لفقد الكترونين ، وبذلك فان النحاس هو العامل المختزل . ووزن معادلة تمثل تفاعل تأكسد واختزال يعني اختيار معاملات متكافئة بحيث يكون عدد الالكترونات المفقودة مساويا لعدد الالكترونات المكتسبة .

المثال (١٢ - ١) :

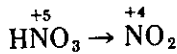
زن معادلة اكسدة النحاس بحامض النيتريك :



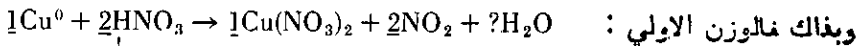
الحل : نفقد كل ذرة نحاس الكترونين :



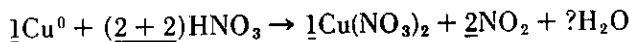
وتكتسب كل ذرة نيتروجين شكليا الكترونا واحدا :



وحتى نزن الفقد والاكساب يجب أن نستعمل نسبة Cu/N كنسبة ١ : ٢ ،



بقيت هناك مشكلتان . فحامض النيتريك يسلك كعامل مؤكسد ، وفي هذا المضمار ينتج جزيئين من NO_2 لكل ذرة نحاس تتأكسد ، ولكن حامض النيتريك يقدم ايضا ايونين من NO_3^- مقابل كل ايون نحاس Cu^{2+} يتكون لذلك ، فلكل ذرة نحاس تتأكسد نحتاج الى اربعة جزيئات من حامض النيتريك ، اثنان منها للتأكسد واثنان للتعادل الكهربائي . فالمعادلة الان :



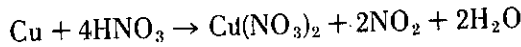
ولكي نعين قيمة معامل H_2O نعد ذرات الاكسجين في طرفي المعادلة ؛ وهذا العدد يجب أن يتساوى في معادلة موزونة تماما (نظرية دالتون الذرية) . فعلى الجانب الايسر يوجد الاكسجين في اربعة جزيئات من حامض النيتريك أي

يوجد ١٢ ذرة اكسجين . وعلى الطرف الايمن ، وبدون عد الماء ، توجد ١٠ ذرات اكسجين :

$$\text{الطرف الايسر : } 12 = 3 \times 4$$

$$\text{الطرف الايمن (دون عد الاكسجين في الماء) : } 10 = 2 \times 2 + 2 \times 3$$

اي ان الطرف الايمن ينقصه ذرتا اكسجين ، وبذلك فمعامل H_2O يساوي ٢ .
وتكون المعادلة الموزونة تماما هي :



دقق : للتأكد من عدم وجود اخطاء ، عد ذرات الهيدروجين في طرفي المعادلة ، وهذا العدد يجب أن يكون متساويا في الطرفين .

قواعد لوزن معادلات التأكسد والاختزال :

١ — اكتب معادلة غير موزونة تشمل جميع المواد المتفاعلة والنتيجة .

٢ — عين التغييرات في حالة التأكسد (عدد التأكسد) .

٣ — عين النسبة بين المعاملات المتكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة فقط
وزن المعادلة مبدئيا .

٤ — افحص المعادلة وقرر ما اذا كان للمادة المؤكسدة أو المختزلة اي دور كيميائي اخر . فاذا كان الامر كذلك ، فان المعامل المتكافئ يجب أن يعدل ليناسب هذا الدور . وفي المحاولات الاولى لتعلم وزن معادلات التأكسد والاختزال قد يكون من الحكمة أن تكتب صيغة النوع المتفاعل مرتين اذا كان له دوران .

٥ — زن ذرات الاكسجين .

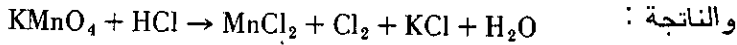
٦ — دقق الوزن بعد ذرات الهيدروجين

المثال (١٢ - ٢) :

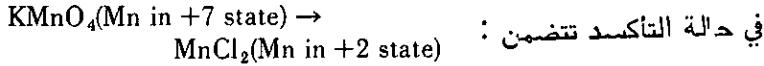
تتفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع حامض الهيدروكلوريك HCl وينتج كلوريد المغنيسيوم ، وغاز الكلور ، وكلوريد البوتاسيوم ، وماء . (أ) ما هي المادة المؤكسدة ؟ (ب) ما هي المادة المختزلة ؟ (ج) اكتب معادلة كيميائية موزونة لهذا التفاعل .

الحل : عند اجابة هذه الاسئلة سنتبع القواعد الخاصة بوزن معادلات التأكسد والاختزال المذكورة سابقا .

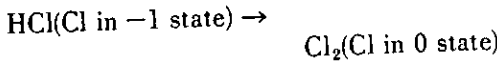
١ - نكتب معادلة غير موزونة مع التأكد من انها تشمل جميع المواد المتفاعلة



٢ - باستعمال الجداول (٢ - ٤) و (٢ - ٥) ، نجد ان التغيرات التي حدثت



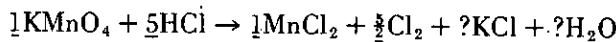
ان كل ذرة منجنيز Mn قد اكتسبت خمسة الكترونات . وكذلك :



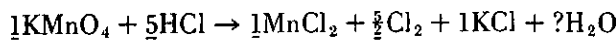
فكل ذرة كلور فقدت الكترونا واحدا .

الاجابة (١) برمجات البوتاسيوم KMnO_4 هي العامل المؤكسد
(يكتسب الكترونات) . (ب) حامض الهيدروكلوريك HCl هو
العامل المختزل (يفقد الكترونات)

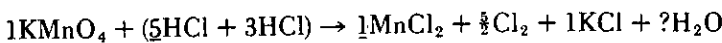
٣ - يمكن وزن المعادلة مبدئيا باستعمال نسبة $\frac{\text{KMnO}_4}{\text{HCl}} = ١/٥$.
فستجعل هذه النسبة اكتساب الالكترونات بواسطة KMnO_4 مساويا
لفقدتها بواسطة HCl . وهذا يعني ايضا ان معاملات النواتج
 MnCl_2 و Cl_2 يجب ان يكون ١ و ٢/٥ على التوالي .



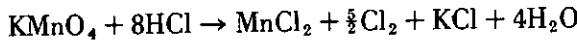
٤ - يوضع خط تحت معاملات الانواع (المواد) التي تضمنها التغير في حالة
التأكسد . ولما كان معامل المادة المتفاعلة KMnO_4 يساوي ١ ، فان معامل
المادة الناتجة KCl يجب ان يساوي ١ ، فهذان هما المركبان الوحيدان
الذان يحتويان على بوتاسيوم . نستطيع الان ان نكتب :



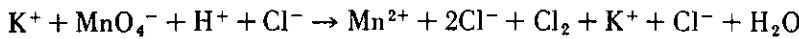
لاحظ ان HCl هو العامل المختزل لانه ينتج Cl_2 ، ولكن HCl
يجب ايضا ان يقدم ايونات Cl^- لكلوريد المنجنيز وكلوريد البوتاسيوم .
وهذا يتطلب ٣ جزيئات اخرى من حامض الهيدروكلوريك HCl



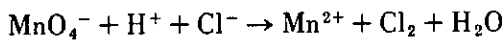
٥ - يوجد اربع ذرات اكسجين في الطرف الايسر ولا يوجد اي ذرة في الطرف الايمن (ذلك مع تجاهل الماء الذي لم يتم اختيار معامل له حتى الان). لذلك فان المعامل المكافئ للماء يجب أن يساوي ٤ .
الجواب (ج) : المعادلة النهائية هي :



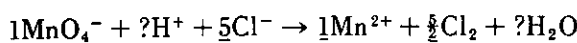
٦ - عدد ذرات الهيدروجين في كلا الطرفين متساو (ثمانية) .
وتجدر الملاحظة انه كان من الاسهل أن نزن المعادلة السابقة اذا اعتبرنا فقط الأنواع التي تضمنها التفاعل الكيميائي . فالتفاعل بين MnO_4^- و HCl يتم في العادة في الماء . وعندما تذوب KMnO_4 في هذا المذيب فانها توجد على شكل أيونات K^+ و MnO_4^- : كذلك ، فان HCl يوجد على شكل أيونات H^+ (أو H_3O^+) وأيونات Cl^- كما ان النواتج MnCl_2 و KCl أيونية . فباخذ هذه الحقائق في الاعتبار عند كتابة المعادلة ، نكتب :



ويمكن تبسيط المعادلة بالمقارنة بين المواد المتفاعلة والنتيجة . فأيسون البوتاسيوم يظهر في طرفي المعادلة مما يدل على عدم تعرضه لأي تغير كيميائي لذلك يمكن عدم كتابته في المعادلة الأيونية البسيطة للتفاعل . ولأن أيون الكلوريد Cl^- مادة متفاعلة فان وجوده في الناتج لا يمثل أي تغير كيميائي وفي المعادلة الأيونية البسيطة لا يكتب Cl^- في الطرف المحتوي على المواد الناتجة . والمعادلة الأيونية البسيطة هي :



ولوزن المعادلة نستعمل القواعد المذكورة سابقا ولكننا لسنا في حاجة لأن نؤكد الدور المزدوج لحامض الهيدروكلوريك HCl ، ولكننا فقط نهتم بدوره كعامل مختزل . وتبقى نسبة معاملات العامل المؤكسد MnO_4^- والعامل المختزل Cl^- كنسبة ١ : ٥ . والوزن المبدئي للمعادلة يؤدي الى :



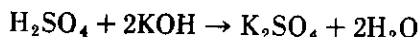
ويتبين من فحص هذا الوزن المبدئي أن عدد ذرات الأكسجين في جانب المواد المتفاعلة مثبت عند ٤ لأن ذرات الأكسجين المتفاعلة تأتي فقط من MnO_4^- التي ثبتت معاملها . لذلك يجب أن يكون معامل الماء مساويا ٤ . وهذا بدوره يعني أن عدد أيونات الهيدروجين في جانب المواد المتفاعلة يجب أن يكون ٨ .

والمعادلة النهائية هي : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \frac{5}{2}\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

ولتدقيق الوزن النهائي لمعادلة أيونية بسيطة نجمع الشحنة الأيونية على طرفي المعادلة . فإذا كانت متساوية فالمعادلة موزونة . ففي هذه الحالة ، الشحنة في كل من الطرفين = + ٢ . ففي طرف المواد المتفاعلة : $- ١ + ٨ - ٥ = ٢ +$ ، وفي طرف المواد الناتجة الشحنة ببساطة هي $+ ٢$.

١٢ - ٧ الأوزان الكيميائية المكافئة : CHEMICAL EQUIVALENT WEIGHTS

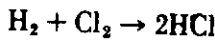
عندما يعرف حساب كميات المواد في تفاعل كيميائي يمكن معرفة أوزان المواد المتفاعلة التي تتحد . وتكون هذه الأوزان متساوية « كيميائيا » . فمثلا لحساب كميات المواد المتفاعلة من H_2SO_4 و KOH في التفاعل الكيميائي :



نجد أن مولا واحدا ، أو ٩٨ جرام من H_2SO_4 تتفاعل مع ٢ مـول أو ١١٢ جرام من KOH . وبذلك فإن ٩٨ جراما من H_2SO_4 و ١١٢ جراما من KOH متكافئان كيميائيا . كذلك فلأن مولا واحدا أو ٩٨ جراما من حامض الكبريتيك تنتج ٢ مول ، أو ٣٦ جراما من H_2O ، فإن ٩٨ جرام من حامض الكبريتيك H_2SO_4 و ٣٦ جرام من الماء H_2O متكافئان كيميائيا . كذلك يمكن أن نقول أن ٤٩ جرام من H_2SO_4 و ١٨ جرام من الماء متكافئان كيميائيا . ومن الواضح أننا إذا لم نتخذ مقياسا معينا فإن تعبير « المكافئ الكيميائي » يبقى فرضيا . أما إذا اعتبر وزن عنصر معين مكافئا كيميائيا قياسيا ، فإن وزن أي مادة تستطيع أن تتحد مع أو تنتج من وزن مكافئ للمادة القياسية أيضا وزنا مكافئا .

ولقد تم اختيار الهيدروجين ليكون هذه المادة القياسية . كذلك ، اعتبر وزنه الذري (١.٠٠٨) جرام هو الوزن المكافئ القياسي . ووزن أي عنصر أو مركب يتفاعل مع ، أو ينتج من ، أو ينتج (١.٠٠٨) جراما من الهيدروجين ، هو

ايضا وزن مكافئ . وبالنظر الى التفاعل :

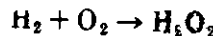


نرى أن (٣٥.٤٥) جرام من الكلور تتفاعل مع ١.٠٠٨ جرام من الهيدروجين ، لذلك فان الوزن المكافئ للكلور هو (٣٥.٤٥) جرام . وبالنظر الى تفاعلات اخرى فسنرى انه في العادة يكون ٨ جرام من الاكسجين و ١٩ جرام من الفلور و ٢٣ جرام من الصوديوم اوزانا متكافئة على اساس تعريف ١.٠٠٨ جرام من الهيدروجين .

ويجب أن ندرك أنه لحساب الاوزان المكافئة لا بد من معرفة التفاعل الكيميائي ، فمثلا ، الوزن المكافئ للاكسجين عادة يساوي ٨ جرام كما يبين

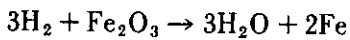


اما من التفاعل التالي فالوزن المكافئ للاكسجين يساوي ١٦.٠٠ جرام :



لان وزن الاكسجين الذي يتحد مع ١.٠٠٨ جرام من الهيدروجين يساوي ١٦ جرام . والغرض من هذه المناقشة انه لما كان للعديد من العناصر والمركبات أكثر من وزن مكافئ واحد ، فانه يلزم معرفة المعادلة الموزونة وكميات المواد المتفاعلة قبل البدء في حساب الوزن المكافئ .

وعندما يشترك الهيدروجين في تفاعل تأكسد واختزال فانه يكتسب او يفقد الكترونا او يفقد الكترونا واحدا لكل ذرة ، أو عدد افوجادرو من الالكترونات لكل ذرة جرامية . ففي التفاعل :



تفقد ذرة الهيدروجين شكلها الكترونا واحدا . أما في التفاعل :

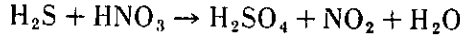


فان ذرة الهيدروجين تكتسب الكترونا واحدا . وهكذا نرى أن ذرة الهيدروجين الواحدة تتعرض لتغير في الالكترونات يساوي + ١ أو - ١ . فالوزن الذري الجرامي للهيدروجين (الذي تم اختياره كوزن مكافئ قياسي) . يتعرض لتغير مقداره + ١ أو - ١ من الالكترونات .

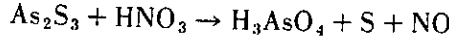
وفي تفاعلات التأكسد والاختزال يحسب الوزن المكافئ الجرامي بقسمة الوزن الصيغي الجرامي على عدد مولات الالكترونات التي يكتسبها او يفقدها وزن صيغي جرامي واحد :

$$\frac{\text{الوزن الصيغي}}{\text{عدد مولات الالكترونات المكتسبة او المفقودة}} = \text{المكافئ}$$

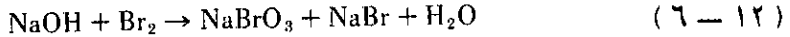
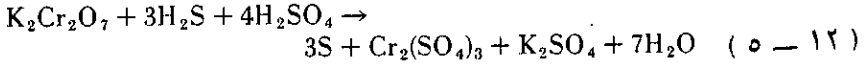
ففي التفاعل :



يكون الوزن المكافئ للمركب H_2S مساويا $\frac{8}{34} = \frac{1}{4.25}$ جرام ،
والوزن المكافئ للمركب HNO_3 يساوي $63 = 63$ جرام . وفي التفاعل:



فان الوزن المكافئ للمركب $\text{As}_2\text{S}_3 = 246 = 246$ جرام لان كل ذرة زرنيخ
 As وكل ذرة كبريت S تفقد الكترونين ، وبذلك يفقد الوزن الصافي
عشرة إلكترونات . والوزن المكافئ لحامض النيتريك $\text{HNO}_3 = \frac{63}{1} = 63$
جرام . وهكذا نرى من المعادلتين السابقتين أن الوزن المكافئ لحامض النيتريك
يعتمد على التفاعل . وذلك ينطبق على الكثير من المركبات والعناصر .
وكأمثلة أخرى للتفاعلات فلنأخذ التفاعلات الآتية :



ففي المعادلة (12 - 5) تحسب الاوزان المكافئة لكل من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

و H_2S بالطريقة المعتادة ، حيث الوزن المكافئ للمادة $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{294}{6} = 49$ جرام ، والوزن المكافئ للمادة $\text{H}_2\text{S} = \frac{34}{2} = 17$ جرام
الا ان الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك H_2SO_4 ، في هذا التفاعل ، يتطلب
بعض الدراسة . ذلك لاننا قد وجدنا أن الوزن المكافئ لكبريتيد الهيدروجين
يساوي 17 جم مما يجعلنا نستنتج أن الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك هو
ذلك الوزن من الحامض الذي يتفاعل مع 17 جراما من H_2S ، او 49 جراما
من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. فبينما لم يكن من الضروري أن نزن المعادلة لنعين الاوزان
المكافئة للعوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة ، نجد اننا يجب أن نزن المعادلة
لنعين الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك لانه غير مشترك في عمليات التأكسد
والاختزال في التفاعل . ومن هذه المعادلة الموزونة يتبين أن 4 مولات مسن
 H_2SO_4 تتفاعل مع 3 مولات من H_2S ، لذلك نحسب الوزن المكافئ لحامض
الكبريتيك H_2SO_4 باتباع الطريقة الآتية :

$$\frac{H_2SO_4 \text{ جم } 98}{H_2SO_4 \text{ مول } 1} \times \frac{H_2SO_4 \text{ مول } 4}{H_2S \text{ مول } 2} \times \frac{H_2S \text{ مول } 1}{H_2S \text{ جرام } 34} \times \frac{H_2S \text{ جم } 17}{1 \text{ مكافىء}} =$$

$$\frac{H_2SO_4 \text{ جم } 65.33}{1 \text{ مكافىء}} =$$

وفي المعادلة (١٢-٦) ، فان مفهوم الوزن المكافىء يفقد فائدته، ومن الافضل استعمال العلاقة بين المولات . الا انه يمكن حساب الاوزان المكافئة لكل من العوامل المؤكسدة والمختزلة . ففي هذه الحالة يسلك البروم كعامل مؤكسد وكعامل مختزل :

البروم عامل مختزل : $Br_2 \rightarrow 2BrO_3^-$ والوزن المكافىء = ١٦٠ جم = ١٦ جم
والبروم عامل مؤكسد : $Br_2 \rightarrow 2Br$ والوزن المكافىء = ١٦٠ جم = ٨٠ جم
ويمكن حساب الوزن المكافىء لهيدروكسيد الصوديوم NaOH من المعادلة الموزونة ، فهو الوزن الذي يشترك مع ١٦ جراما من العامل المختزل البروم ، او ٨٠ جراما من العامل الماكسد البروم .

Normality

العبارة

العبارة (ع) هي تحديد لتركيز المحلول . وتعرف بأنها « عدد مكائئات المادة المذابة في لتر واحد من المحلول » .

المثال (١٢ - ٣) :

ما عبارة محلول يحتوي على ١٠٠ جم من ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في اللتر ؟ (الحساب على اساس المعادلة ١٢ - ٥) .

الحل : من المعادلة ١٢-٥ : الوزن المكافىء للمادة $K_2Cr_2O_7$ يساوي ٤٩ جم ،
لانه عند تفاعلها مع H_2S تكتسب ٦ مولات من الالكترونات لكل وزن صيفي واحد :

$$\frac{296}{6} = 49 \text{ جم/مكافىء}$$

ويمكن حساب العبارة كما يلي :

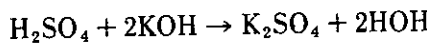
$$ع (\text{مكافىء/لتر}) = \text{عدد الاوزان المكافئة/لتر من المحلول}$$

$$= \frac{\text{مكافئ}}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ جم } 49} \times \frac{100 \text{ غم } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{1 \text{ لتر}} = 2.4 \text{ مكافئ / لتر}$$

$$\text{اذن ع} = 2.4$$

المثال (١٢ - ٤) :

استخدم محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 المحتوي على ١٥ جم من الحامض في ٧٥ مليلتر (مل) من المحلول لمعادلة محلول هيدروكسيد بوتاسيوم ، KOH



احسب عيارية محلول الحامض

الحل : الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك هو نصف الوزن الجزيئي الجرامي، لان كل مول واحد منه ينتج ٢ مولا من ايون الهيدروجين . فالمكافئ = $\frac{98}{2} = 49$ جم وبمعرفة الوزن المكافئ يمكن حساب العيارية :

$$= \frac{100 \text{ مل}}{\text{لتر}} \times \frac{\text{مكافئ}}{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ جم } 49} \times \frac{15 \text{ جم } \text{H}_2\text{SO}_4}{75 \text{ مل}} = 4.8 \text{ مكافئ}$$

$$\text{اذن : ع} = 4.8$$

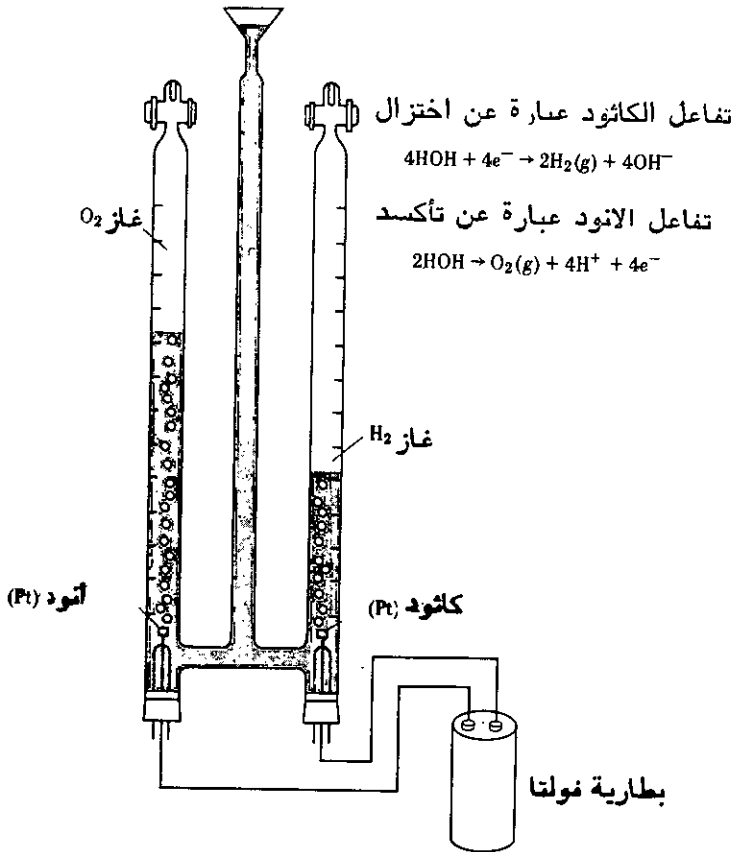
ELECTROLYSIS

١٢ - ٨ التحليل الكهربائي :

التحليل الكهربائي هو عبارة عن تفاعلات كيميائية يسببها مرور التيار الكهربائي في المواد . وقد بدأ العلماء يدرسونه بعد أن عرفت أوروبا بطارية فولتا . وقد سميت الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات الكيماوية بسبب مرور التيار الكهربائي « بخلايا التحليل الكهربائي » . وكان بين أول التقارير دراسة التحليل الكهربائي للماء الى هيدروجين وأكسجين التي قام بها العالمان الانجليزيان نكلسون وكارلزلي Nicholson and Carlisle في عام ١٨٠٠ ، الشكل (١٢-٧) . وفي نفس الوقت تقريبا استطاع السير همفري دافي Sir Humphry Davy ان يفصل عناصر الصوديوم والبوتاسيوم النشطة جدا بالتحليل الكهربائي لمصهور هيدروكسيداتهما . بالاضافة الى ذلك ، فقد حصل بطريقة مماثلة على جميع

المعادن القلوية الارضية فيما عدا البريليوم beryllium والراديوم رadium . وهكذا منح علم الكيمياء زخما هائلا حيث ازداد عدد العناصر المعروفة بسرعة .

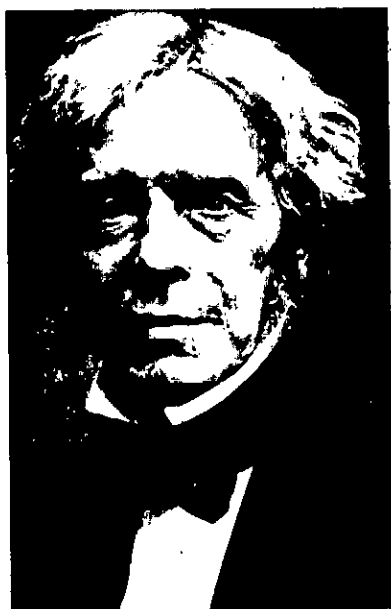
وقد كان عمل دافني في حد ذاته يمثل اضافة هامة للعلم ، ولكن قيل دائما ان اعظم اكتشاف له كان هو مايكل فاراداي (١٧٩١ — ١٨٦٧) *Michael Faraday* . فقد بدأ بحوثا عامة في الكيمياء والفيزياء . كذلك فقد بدأ تجاربه في مجال الكهرباء ، وكان يعود باستمرار الى التساؤل عن هذا المجال ، بعد جولات له في مجالات اخرى . فقد اكتشف علاقات كمية بين الشحنة الكهربائية وأوزان المواد المستهلكة والنتيجة بالتحليل الكهربائي . وقد لخصت استنتاجاته فيما يسمى بـ : قانوني فاراداي الاول والثاني للتحليل الكهربائي .



الشكل (١٢ — ٧) : التحليل الكهربائي للماء



مايكل فارادي اثناء العمل
في مختبرات المعهد الملكي



مايكل فارادي
(١٧٩١ - ١٨٦٧)

القانون الاول : كتلة أي مادة مشتركة في تفاعل عند قطب كهربائي تتناسب

طرديا مع كمية الشحنة ، أو الكهرباء التي تمر خلال المحلول .

القانون الثاني : النسبة بين كتل المواد المختلفة الناتجة خلال التحليل

الكهربائي في نفس الخلية تكون مساوية لنسبة أوزانها المكافئة .

اما اليوم فنحن نعرف ان هذه القوانين ليست مستقلة . فقد أجرى فاراداي تجاربه في التحليل الكهربائي قبل التعرف على الالكترون . وبيروز الالكترون ككيان مشترك في جميع تفاعلات التحليل الكهربائي يمكن ان نختصر قانوني فاراداي للتحليل الكهربائي الى عبارة واحدة .

فلننظر الى التحليل الكهربائي لمحلول حامض الكبريتيك . ان الشكل (١٢-٧) يصف خلية تحليل كهربائي مصممة بحيث يمكن جمع الغازات الناتجة منفصلة عند سطوح الاقطاب لقياس حجوما . ومن الضروري وجود قطبين من رقائق البلاتين الخامل ومتصلين ببطارية فولتية ، فعند مرور التيار يتصاعد غاز الهيدروجين عند الكاثود وغاز الاكسجين عند الانود . ويتكون كمية ——— الهيدروجين مقدارها 1.0×10^{-4} جم لكل كولوم يمر بالخلية . لذلك

لكي ينتج وزن ذري جرامي أو ١٠.٧٩٧ جم من الهيدروجين فإنه يلزم (٩٦٤٨٧ كولوم ، كما يظهر من العملية الحسابية البسيطة التالية :

$$١ \text{ كولوم} \times ١٠.٧٩٧ \text{ جم هيدروجين} = \frac{٩٦٤٨٧ \text{ كولوم}}{١٠ \times ١.٤٤٧} \text{ جم هيدروجين}$$

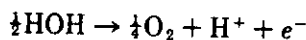
وكثيرا ما ينتج غاز الهيدروجين عند المهبط خلال التحليل الكهربائي للمحاليل المائية للعديد من الاحماض والاملاح . وتعد وجد دائما ان ٩٦٤٨٧ كولوم تنتج ١٠.٧٩٦ جم من هذا الغاز . فاذا تذكرنا ان الوزن الذري الجرامي للهيدروجين يحتوي على ١/٢ (٢٣١٠ × ٦.٠٢) من ذرات الهيدروجين يمكننا حساب الشحنة على الالكترون بافتراض ان الكترون واحد يتفاعل مع ايون هيدروجين في التحليل الكهربائي :



وعلى هذا الاساس تكون نسبة ايونات الهيدروجين H^+ الى الالكترونات ١٢-٧ هي ١ : ١ . ولما كانت ٩٦٤٨٧ كولوم تلزم لمعادلة هي ١٠ × ٦.٠٢٢٥ ايون هيدروجين فان ٩٦٤٨٧ كولوم يجب ان تكون هي الشحنة على ١٠ × ٦.٠٢٢٥ من الالكترونات وبذلك تكون شحنة الالكترون هي :

$$\text{ش} = \frac{٩٦٤٨٧ \text{ كولوم}}{١٠ \times ٦.٠٢٢٥} \text{ الكرون} = \frac{١٦.٠٢١ \times ١٠ - ١٩}{\text{كولوم}} \text{ الكرون}$$

وكلما ينتج ١٠.٨ جرام من غاز الهيدروجين عند التحليل الكهربائي لمحلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ينتج ٨.٠٠ جرام من غاز الاكسجين بمعنى ان ٨.٠٠ جرام من غاز الاكسجين يجب ان تقترن بعدد افوجادرو من الالكترونات . ويكون التفاعل عند الانود لالكترون واحد هو :



اي ان عدد افوجادرو ، او مول واحد ، من الالكترونات يتولد مع كل ١/٤ مول ، او ٨.٠٠ جرام من الاكسجين .

ووزن المادة الناتج بمرور ٩٦٤٨٧ كولوم عند قطب ما (الكتود) اثناء التحليل الكهربائي هو « الوزن الكهروكيميائي المكافيء » . وهو عبارة عن وزن المادة الكيميائية الذي يقترن بعدد افوجادرو من الالكترونات . ففي التحليل الكهربائي

لمحلول حامض الكبريتيك يكون ١٠٠.٨ جرام من الهيدروجين و ٨٠.٠ جرام من الأكسجين « أوزاناً كهروكيميائية مكافئة » . ووحدة الشحنة ٩٦,٤٨٧ كولوم هي وحدة هامة جداً في الكيمياء الكهربائية وتسمى الفاراداي ، أي أن فاراداي (ف) = ٩٦,٤٨٧ كولوم .

والجدول (١٢ - ١) يبين نواتج التحليل الكهربائي لخمسـة الكتروليتات . والمقارنة بين العمودين الثالث والرابع تبين أن وزن كل ناتج يتناسب طردياً مع الشحنة المارة في الخلية ، وهذا يتفق مع قانون فاراداي الأول للتحليل الكهربائي . ففي أربعة حالات هي (HCl ، H_2SO_4 ، محلول NaCl مخفف ومحلول NaCl مركز) ينتج غاز الهيدروجين عند الكاثود ، وفي كل حالة ينتج (١٠٠.٨) جرام من الهيدروجين لكل فاراداي واحد . وفي ثلاث حالات هي (HCl ، محلول NaCl مركز ، ومصهور NaCl) ينتج غاز الكلور Cl_2 عند الأنود ، وفي كل حالة ينتج (٣٥.٥) جرام من الكلور لكل فاراداي واحد . وبالمقارنة بين العمود الثالث والخامس نرى أن ٩٦,٤٨٧ كولوم أو فاراداي واحد . ينتج وزناً كهروكيميائياً مكافئاً واحداً لكل من النواتج ، والعمود الخامس يظهر تفاعلات الخلية كتفاعلات الكتروليت واحد أو فاراداي واحد ، لذلك فإن كمية كل مادة متضمنة في هذه التفاعلات يجب أن تكون وزناً كهروكيميائياً مكافئاً واحداً . وهذا يتفق مع قانون فاراداي الثاني . ويمكن دمج قانوني فاراداي في عبارة واحدة أسهل وهي « مرور ٩٦,٤٨٧ كولوم خلال محلول الكتروليت يؤدي إلى تحليل ، أو تصاعد ، أو ترسيب وزن كهروكيميائي مكافئ من المادة عند كل قطب (اليكترود) » . ولغرض الحسابات فإنه من المهم تذكر العلاقات بين الكولوم والأمبير / ثانية ، والفاراداي ، والوزن الكهروكيميائي المكافئ ٩٦,٤٨٧ كولوم = ٩٦,٤٨٧ أمبير ثانية = ١ فاراداي = ١ مكافئ .

وتبين هذه المعادلات أن الوزن المكافئ لأي مادة يساوي كيميائياً عدد افوجادرو من الإلكترونات الذي يمتلك شحنة مقدارها (٩٦٥٠٠) كولوم أو أمبير / ثانية تقريباً .

ويظهر الجدول (١٢ - ١) أن نواتج التحليل الكهربائي تعتمد على تركيز الكتروليت . وقبل إجراء حسابات التفاعلات الكهروكيميائية ، يجب معرفة حساب كميات المواد في التفاعلات . أما بالتجربة أو من نتائج سبق نشرها . ويعتبر التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم هاماً جداً من الناحية الصناعية،

الجدول ١٢ - ١ : نواتج التحليل الكهربائي في محاليل مائية *

تفاعل الخلية على أساس مكافئة واحد	الوزن الناتج ، جم		الناتج عند الكاثود	الأنود	عدد الإلكترونات	(١)	الناتج عند الكاثود	الأنود	الالكتروليت
	بالاستعمال ١٩٢١٧٤ كولوم	بالاستعمال ٩٦٤٨٧ كولوم							
$AgNO_3(aq) + \frac{1}{2}HOH \rightarrow Ag^0(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + HNO_3(aq)$	Ag, O_2	Ag, O_2	٢١٦, ١٩	١٠٨, ٨	O_2	Ag	$AgNO_3$		
$HCl(aq) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$	H_2, Cl_2	H_2, Cl_2	٢٠.١٦, ٢١.٠٨	١٠.٠٨, ٢٥.٢٥	Cl_2	H_2	HCl		
$\frac{1}{2}HOH \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	H_2, O_2	H_2	٢٠.١٦, ١١	١٠.٠٨, ٨.٠٢	O_2	H_2	H_2SO_4		
$\frac{1}{2}CuSO_4(aq) + \frac{1}{2}HOH \rightarrow \frac{1}{2}H_2SO_4(aq) + \frac{1}{2}Cu^0(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$	Cu, O_2	Cu, O_2	١٢٧.٠, ١٦	٦٣.٥, ٨	O_2	Cu	$CuSO_4$		
$\frac{1}{2}HOH \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	H_2, O_2	H_2, O_2	٢٠.١٦, ١١	١٠.٠٨, ٨	O_2	H_2	Dilute NaCl		
$\frac{1}{2}HOH + NaCl(aq) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) + NaOH(aq)$	H_2, Cl_2	H_2, Cl_2	٢٠.١٦, ٢١.٠٨	١٠.٠٨, ٢٥.٢٥	Cl_2	H_2	Concentrated NaCl		
$NaCl(aq) \rightarrow Na^0(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$	Na, Cl_2	Na, Cl_2	٤٦, ٢١.٠	٢٣, ٢٥.٢٥	Cl_2	Na	Molten pure NaCl		

فقد ينتج غازات H_2 ، Cl_2 ، و O_2 ، ومعدن الصوديوم ، وهيدروكسيد الصوديوم $NaCl$. ويمكن التحكم في النواتج بضبط تركيز كلوريد الصوديوم . كذلك فقد استعمل التحليل الكهربائي في انتاج العديد من العناصر وفي طلاء وتنقية المعادن ؛ فالنحاس ، والالومنيوم ، والخرصين ، والكاديوم ومعادن اخرى كثيرة يتم انتاجها بالتحليل الكهربائي لاملاحها .

المثال (١٢ - ٥) : ما التيار (الامبيرية) اللازم لمرور (٥ ر) فاراداي (ف) خلال محلول لمدة ساعتين ؟

الحل : حيث ان $1 \text{ ف} = 96500 \text{ ث}$ فنحن نحتاج الى $5 \times 96500 = 482500 \text{ ث}$ لتمر في خلال $2 \times 3600 \text{ ث}$. فاذا قسمنا عدد الامبيرات . ثانية اللازمة على عدد الثواني التي يسري خلالها التيار ، نحصل على التيار اللازم .
 $5 \times 96500 \div 7200 = 66.9 \text{ ث}$

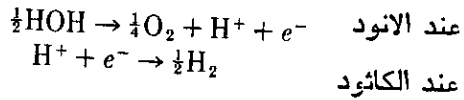
المثال (١٢ - ٦) : احسب (١) عدد جرامات الكلور Cl_2 الناتجة عند مرور ٩٦٥٠٠ كولوم في محلول حامض الهيدروكلوريك HCl ، واحسب (ب) حجم الهيدروجين H_2 المتصاعد عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة (م ض د) ٩٦٥٠٠ كولوم ستنتج وزنا مكافئا واحدا من الهيدروجين عند الكاثود ووزنا مكافئا من الكلور عند الانود : انود $Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$ كاثود $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ من هذه المعادلات يتضح ان كل جرام ذري واحد من كل من الهيدروجين والكلور يقترن بعدد اموجادرو من الالكترونات (٩٦٥٠٠ كولوم) . لذلك فالوزن المكافئ للهيدروجين يساوي ١ ر .١ جم ، والوزن المكافئ للكلور هو ٣٥ ر .٣ جم .

الحل : (ا) ٩٦٥٠٠ كولوم تنتج وزنا مكافئا واحدا ، او ٣٥ ر .٣ جم من الكلور Cl_2 (ب) وسينتج ١ ر .١ جم من الهيدروجين وهذا هو الوزن المكافئ ونصف الوزن الجزيئي . والغاز المتصاعد يشغل حجبا مقداره ٢٢ ر .٤ لتر/مول عند (م ض د) . لذلك فان حجم ١ ر .١ جم من الهيدروجين (١/٢ مول) هو ١١ ر .٢ لتر عند (م ض د) .

المثال (١٢ - ٧) : اذا مر تيار كهربائي شدته (٣ ر .٠) في محلول مائي لحامض الكبريتيك H_2SO_4 لمدة ساعتين . احسب (١) وزن الاكسجين (ب) حجم الهيدروجين الناتج عند (م ض د) .

الحل : عدد مكافئات الاكسجين الناتجة عند الانود سيساوي عدد مكافئات

الهيدروجين عند الكاثود :



ويعتمد عدد المكافئات فقط على عدد الكولومات أو (الأمبير.ثانية)، فكل (٩٦٥٠٠)

كولوم (أو : ١ ث . ١) ستنتج مكافئا واحدا من الاكسجين والهيدروجين .
عدد ١ ث . ١ = ٣ (٢ ساعة × ٣٦٠٠ ث) = ٢١٦٠٠ ١ ث . ١

$$\text{عدد المكافئات} = (٢١٦٠٠) ١ ث . ١ \times \frac{١ \text{ مكافئ}}{١١٢} = ١٩٦٥٠٠ \text{ ث . ١}$$

لذلك ، ينتج ٢٢٤ و . مكافئ من الاكسجين والهيدروجين .

(١) من تفاعل الانود يتضح أن ٤/١ مول أو ٨ر٠٠ جم من الاكسجين تنتج بواسطة عدد افوجادرو من الالكترونات (٩٦٥٠٠ كولوم) ، لذلك تكون ٨ر٠٠ جم هي الوزن المكافئ للاكسجين .

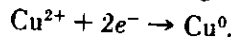
$$\text{وزن الاكسجين} = ٢٢٤ \text{ و . مكافئ} \times \frac{٨ر٠٠ \text{ جم اكسجين}}{١ \text{ مكافئ}} = ١٧٩ \text{ جم اكسجين}$$

(ب) حجم مكافئ واحد من الهيدروجين عند (م ض د) هو (١١٢) (لتر
(انظر المثال ١٢ - ٢) ، حجم الهيدروجين = ٢٢٤ ر مكافئ × $\frac{١١٢ \text{ لتر هيدروجين}}{١ \text{ مكافئ}}$

$$= ٢٥١ \text{ لتر هيدروجين}$$

المثال (١٢ - ٨) : احسب عدد الساعات اللازمة لتيار مقداره (٢٤٠٠ ١)

ليرسب ١٢٧ جم من النحاس من محلول كبريتات نحاس، CuSO_4 علما بان التفاعل عند الكاثود هو :



الحل : معادلة التفاعل عند الكاثود تبين أن المكافئ هو ١/٢ الوزن الذري ، لأن

ضعف عدد افوجادرو من الالكترونات ينتج وزنا ذريا جراميا واحدا من النحاس

$$\text{المكافئ} = \frac{٦٣ \text{ جم}}{٢} = ٣١٧٥ \text{ جم}$$

ويمكن الحل بأن نعين أولا عدد (الأمبير.ثانية) اللازمة لترسيب ١٢٧ جم

من النحاس . ثم نقسم عدد الأمبير . ثانية على الأمبيريه (التيار) المستخدمة

(٤ ١) لنعين الزمن اللازم لترسيب ١٢٧ جم من النحاس . لذلك ، أولا نحول

الوزن ، ١٢٧ جم من النحاس، الى مكافئات ثم نحول المكافئات الى (أمبير.ثانية) :

$$١٢٧ \text{ جم نحاس} \times \frac{\text{مكافئ}}{٩٦٥٠٠ \text{ ث}} = \frac{٣٨٦٠٠٠ \text{ ث}}{٣١٧٥ \text{ جم نحاس مكافئ}}$$

(٣٨٦٠٠٠) ث تلزم لترسيب ١٢٧ جم من النحاس ، والزمن اللازم لمرور (٣٨٦٠٠٠) ث عندما يكون التيار (٤) أمبير هو :

$$\frac{٢٣٨٦٠٠٠ \text{ ث}}{١٣٠٤} \times \frac{١ \text{ ساعة}}{٣٦٠٠ \text{ ث}} = ٢٦٨ \text{ ساعة}$$

المثال (١٢ - ٩) :

كم عدد الالكترونات المتضمنة في التحليل الكهربائي المذكور في المثال (١٢ - ٨) :

الحل : لما كانت ١٢٧ جم من النحاس تمثل ٤ مكافئات (لان الوزن المكافئ للنحاس يساوي ٣١٧٥ جم) ، فان ٤ ف تمر في الخلية . وكل فارادي يمثل

$$٦٠.٢ \times ٩٦٥٠٠ \text{ من الالكترونات}$$

$$٤ \text{ ف} \times ٦٠.٢ \times ٩٦٥٠٠ \text{ الكترونا}$$

$$= \frac{٢٤١٠ \times ٢٤١}{٩٦٥٠٠ \text{ الكترونا}}$$

لذلك ، فان ٢٤١ × ٢٤١ الكترونا تكون متضمنة عند كل قطب . وقد كان يمكن

الحل في خطوة حسابية واحدة :

$$١٢٧ \text{ جم نحاس} \times \frac{١ \text{ ف}}{٩٦٥٠٠ \text{ الكترون}} = \frac{٦٠.٢ \times ٩٦٥٠٠ \text{ الكترون}}{٣١٧٥ \text{ جم نحاس}} = ٢٤١ \times ٢٤١ \text{ الكترونا}$$

المثال (١٢ - ١٠) :

إذا لزم ٩٦٥ كولوم لإنتاج ١٢.٠ جم من معدن المغنيسيوم بالتحليل

الكهربائي لمصهور ملح مغنيسيوم ، فما الوزن المكافئ للمغنيسيوم ؟

الحل : نعلم ان ١٢.٠ جم مغنيسيوم تنتج لكل ٩٦٥ كولوم . ويجب أن نحسب عدد جرامات المغنيسيوم التي تنتج لكل ٩٦٥٠٠ كولوم ، لان هذه الكمية من الشحنة تنتج مكافئا واحدا من المادة :

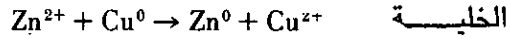
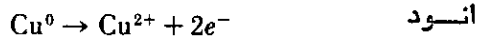
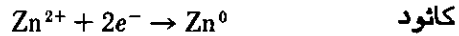
$$\frac{١٢.٠ \text{ ر جم مغنيسيوم}}{٩٦٥٠٠ \text{ كولوم}} = \frac{٩٦٥٠٠ \text{ كولوم}}{١ \text{ مكافئ}}$$

فالوزن المكافئ = ١٢.٠ جم .

١٢ - ٩ الخلايا المتعكسة وغير المتعكسة

REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE CELLS

عندما تصبح الخلية الفولتية غير قادرة على اعطاء جهد يقال بانها ميتة . وهذا يعني أن التفاعلات الكهروكيميائية المسؤولة عن توليد الجهد قد انتهت أو وصلت الى حالة اتزان . فاذا ماتت الخلية لان التفاعلات الكهروكيميائية قد وصلت الى حالة اتزان ، يكون من الممكن اعادة توليدها أو اعادة شحنها . والتفاعلات الكيميائية في مثل هذه الخلايا تنعكس عند توصيلها بجهد خارجي أعلى قليلا في اتجاه معاكس بحيث يكون اتجاه التيار هو عكس الاتجاه اثناء التفريغ التلقائي . ففي خلية دانيال (الشكل ١٢ - ٥) تسري الالكترونات في اتجاه قطب النحاس اثناء التفريغ التلقائي للخلية ، والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي ١.٠٩٩ فولت ، والتفاعلات التي تحدث هي المبينة . فعندما نطبق قوة دافعة كهربائية خارجية اعلى من ١.٠٩٩ فولت ، تسري الالكترونات في اتجاه قطب الخارصين وتنعكس التفاعلات الكهروكيميائية :



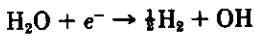
وبذلك يمكن اعادة توليد جميع المواد التي استهلكت اثناء العمل التلقائي للخلية . ولانه من الممكن اعادة شحن خلية دانيال لذا تسمى « متعكسة » .

الجدول (١٢ - ٢) : التفاعلات الكهروكيميائية في عمود فولتا

التفاعلات التلقائية عند الاقطاب	التفاعلات تحت تأثير قوة كهربائية

دافعة خارجية معاكسة

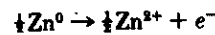
قطب الخارصين (كاثود) :



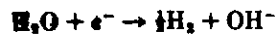
قطب الفضة (انود) :



قطب الخارصين (انود) :



قطب الفضة (كاثود) :



أما عمود فولتا فيتوقف عن إمداد التيار لأن التفاعلات الكهروكيميائية فيه تنتهي . وعندما تطبق قوة دافعة كهربائية خارجية معاكسة على عمود فولتا وينعكس التيار ، فإن التفاعلات عند سطوح الأقطاب لا تنعكس وإنما تحدث تفاعلات مختلفة كليا ، وهذا واضح من النظر الى الجدول (١٢ - ٢) ، أي أن عمود فولتا لا يمكن إعادة توليده أو شحنه بتطبيق قوة دافعة كهربائية خارجية . ولذلك يقال « له غير منعكس » .

١٢ - ١٠ : امثلة لخلايا فولتية هامة

تعتبر الخلية (البطارية) الجافة احد هذه الامثلة ويصورها الشكل (١٢ - ٨) . وترمز البطارية الجافة عند توقفها عن العمل . فالتفاعلات التلقائية المبينة في الشكل (١٢ - ٥) هي تفاعلات غير منعكسة . وتولد الخلية الجافة الجيدة ١.١ فولت تقريبا .

ففي بطارية الرصاص المعتادة (المركم الرصاصي) المستعملة في السيارات تتكون كل خلية من رقيقة من معدن الرصاص (الأنود) وأخرى من أكسيد الرصاص (الكاثود) مغمورين في محلول مائي لحامض الكبريتيك تركيزه ١٥٪ . وتعطي البطارية الجيدة ٢ فولت عن كل خلية فبطارية السيارة العادية تحتوي على ست خلايا ، وتستطيع بذلك أن تولد ١٢ فولتا . ويمكن شحن البطارية بعد موتها لأن التفاعلات عند الأقطاب المسؤولة عن القوة الدافعة الكهربائية تفاعلات

منعكسة . فتفاعل الأنود هو : $Pb^0 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^- + 2H^+$

وعندما تتكون كبريتات الرصاص $PbSO_4$ فإنها تلتصق بسطح رقيقة الرصاص . أما تفاعل الكاثود فهو : $PbO_2 + H_2SO_4 + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2OH^-$

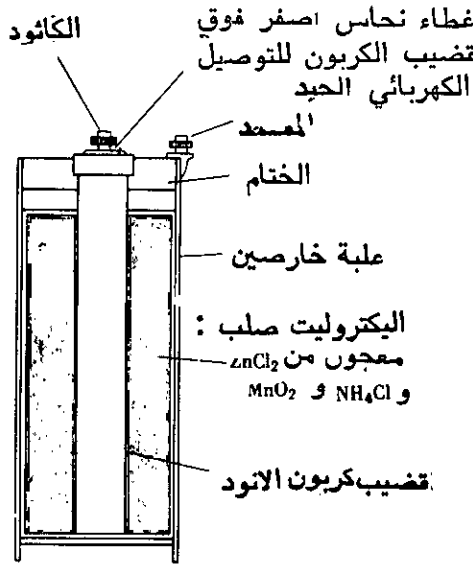
فيكون تفاعل الخلية النهائي هو : $Pb^0 + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2HOH$

ومن الواضح أن حامض الكبريتيك يستهلك أثناء العمل التلقائي للبطارية ، وهذا يؤدي الى نقص ملموس في كثافة محلول حامض الكبريتيك ، الأمر الذي يساعدنا على تحديد حالة البطارية .

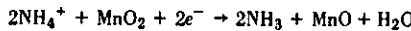
وهناك نوع آخر من الخلايا قد استحوذ على كثير من الاهتمام ، وذلك هو « خلية الوقود » . فبهذه الخلايا يمكن أن نتفادى ضياع الطاقة الذي يحدث عندما تستعمل الحرارة الناتجة من احتراق الفحم أو أنواع الوقود الأخرى للتسيان بشغل . وخلايا الوقود تنتج طاقة من نفس تفاعل التأكسد والاختزال الذي

يحدث اثناء الاحتراق . والعامل المؤكسد في خلايا الوقود هو عادة الهواء ، أما العوامل المختزلة فهي الوقود المعتاد مثل الفحم والزيت والهيدروجين ، والبروبان والبيوتان . فما هي اذن ميزة خلية الوقود ؟

اتها حرارة تفاعل الاحتراق التي تستعمل كطاقة لقيادة المحركات عالية القوة الشائعة ، مثل محركات البنزين والديزل والبخار . ومن نظرية الديناميكية الحرارية نعرف انه من المستحيل أن يحول محرك حراري الطاقة الحرارية تحويلا كاملا الى شغل . فبعض الحرارة تفقد دائما الى الاوساط المحيطة . وتحت الظروف العملية العادية يكون الحد النظري لتحويل الحرارة هو ٣٥٪ اما عمليا فهو اقل من ذلك بكثير . واذا كان من الممكن تسخير تفاعل الاحتراق مثل التفاعل الكهروكيميائي في الخلية ، فاننا نستطيع أن نحول الطاقة الكيميائية الى شغل دون أن تكون الحرارة وسيطا . وليس هناك حد نظري لتحويل الطاقة الكيميائية الى شغل ، وبذلك فحديث لا يوجد فقد احتكاكي ، نستطيع ان نحول الطاقة الكيميائية تماما الى شغل نافع .

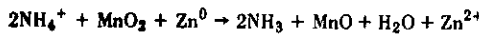


معادلات التفاعل تفاعل الكاثود



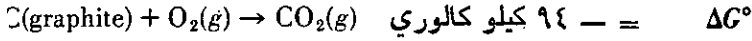
تفاعل الانود: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

تفاعل الخلية

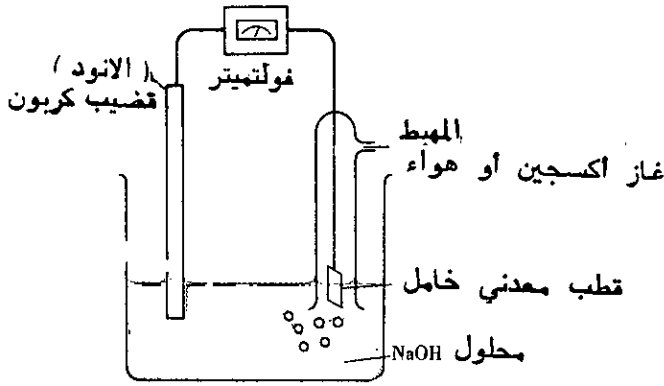


الشكل (١٢ - ٨) : خلية لانكلانشيه الجافة

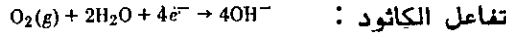
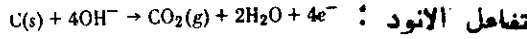
فبالنظر الى احتراق الفحم (الجرانيت) :



ويصحب هذا التفاعل تغير في طاقة الجهد الكيميائي مقداره ٩٤ كيلو كالوري/مول من الكربون . وهذا تفاعل تأكسد . اختزال وقد وجد انه من الممكن فصل نصف تفاعل التأكسد عن نصف تفاعل الاختزال (انظر الشكل ١٢ - ٩) .

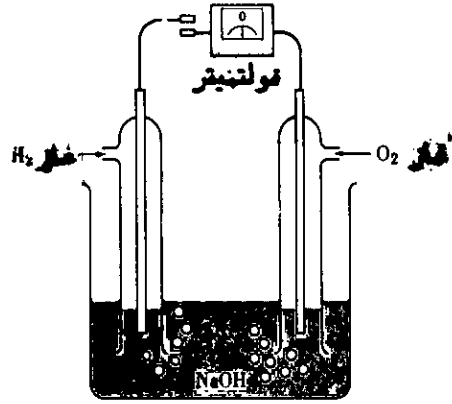


معادلات التفاعل

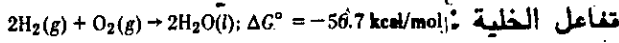
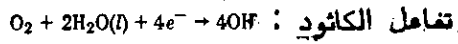
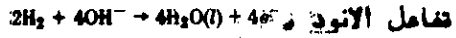


الشكل (١٢ - ٩) : خلية وقود (كربون — هواء)

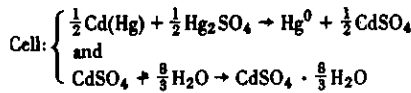
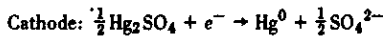
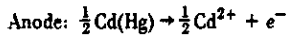
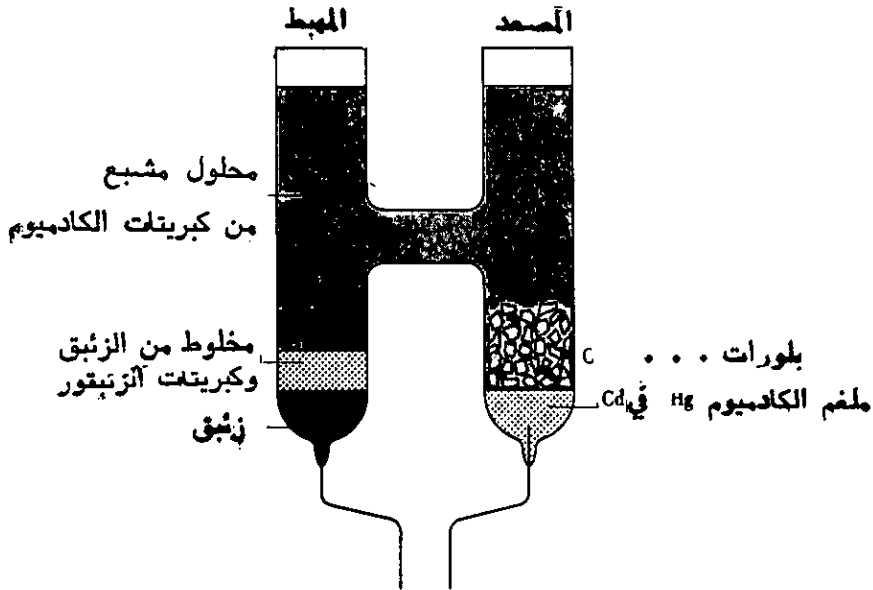
فأنود الكربون أو الفحم يتأكسد الى CO_2 وتستهلك أيونات OH^- الناتجة من الالكتروليت NaOH ، ولكن أيونات OH^- بدورها ، يعاد إنتاجها ، باختزال الأكسجين ، عندما يمرر الهواء خلال محلول NaOH ، على قطب مضي خامل ، وفي جزء لاحق من هذا الفصل سنبين أن الحد النظري للفولت لهذه الخلية يساوي تقريبا (١.١ ر) فولت . أما عمليا ، فإن جهد خلية الوقود ، المكونة من الكربون والهواء ، يصل الحد النظري ، فقط خلال التفريغ الأولي ، ثم يهبط بعد ذلك مستوى منخفض جدا . فلو أمكن صنع هذه الخلية باحكام دون عيوب لتسببت في حدوث ثورة في استخدام الطاقة ، ولكن حتى الان ، لم يستطع العلماء التغلب على العيوب الفنية . وقد درس العديد من خلايا الوقود الاخرى ، اذ تتضمن



إمعادلات التفاعل :



الشكل (١٢ - ١٠) : خلية وقود (هيدروجين وأكسجين)



الشكل (١٢ - ١١) : خلية ويستون القياسية

كلها ، تقريبا الاكسجين (الهواء) ، كعامل مؤكسد ، وانواعا اخرى من الوقود ،
كعوامل مختزلة . ولقد كانت خلية الوقود التي تستخدم الهيدروجين والاكسجين
(الشكل ١٢ - ١٠) ، اكثر الخلايا التي تعرضت لدراسة مستفيضة تماما ،
وهذه الخلايا استخدمت فعلا في مركبات الفضاء :

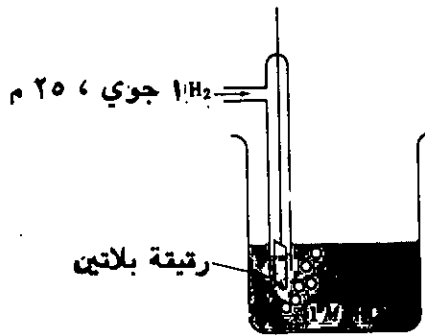
وقد سبق ان ناقشنا بعض الخلايا الفولتية الهامة عمليا . وهناك خلايا اخرى
صنعت اساسا كمقاييس في القياسات الفولتية . واكثر الخلايا شيوعا في هذا
المجال هي خلية وستون *Weston cell* وهي تولد ١.٨١٠ فولت عند
درجة ٢٥°م اذا كانت متقنة التركيب .

١٢ - ١١ الجهد القطبي القياسي

STANDARD ELECTRODE POTENTIALS

يسمى القطب « بالقياسي » اذا كانت جميع المواد المشتركة في تفاعل القطب
في حالاتها القياسية . وقد عرفت الحالات القياسية للغازات النقية والسوائل
والمواد الصلبة فيما سبق . اما الحالة القياسية لمذاب في محلول
فهي ان يكون تركيزه وحدة الجزيئية (١ جزيئي) .

ففي حالة قطب الهيدروجين القياسي *standard hydrogen electrode*
او (ق. ه. ق) ، (SHE) الموصوف وحده في الشكل (١٢ - ١٢) ، ثم متصلا
باقطاب قياسية اخرى في الشكل (١٢ - ١٣) ، يمر غاز الهيدروجين النقي في
حالته القياسية (١ جوي ، ٢٥°م) على قطب من رقيقة بلاتين ، موضوعة بشكل

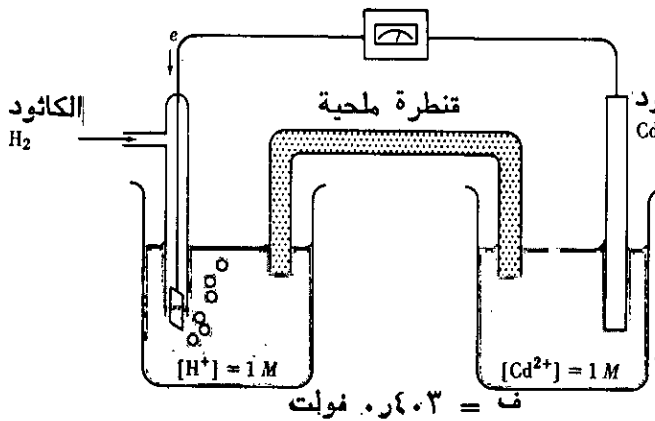


معادلات التفاعل :

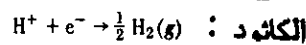
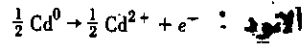
تفاعل الانود : $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e^-$ As an anode

تفاعل الكاثود : $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$ As a cathode

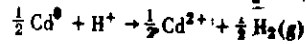
الشكل (١٢ - ١٢) : قطب هيدروجيني قياسي



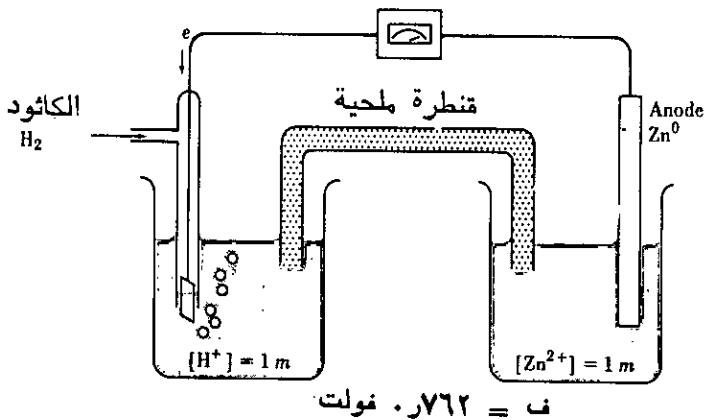
معادلات التفاعل :



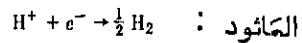
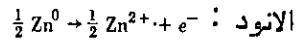
الخلية :



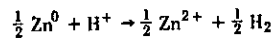
(أ) خلية هيدروجين - كادميوم



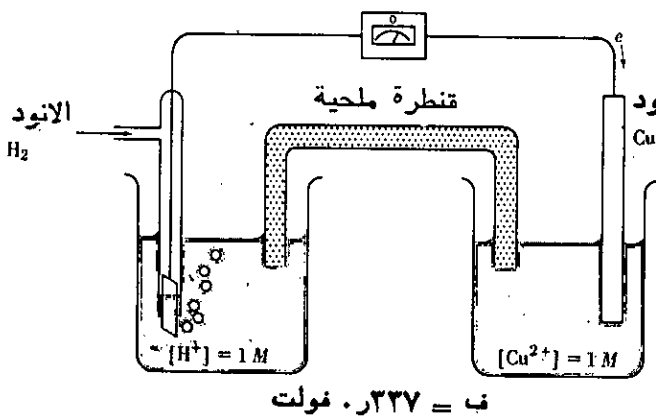
معادلات التفاعل :



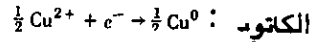
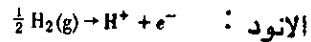
الخلية :



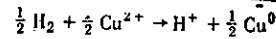
(ب) خلية هيدروجين - خارصين



معادلات التفاعل :



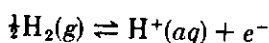
الخلية :



(ج) خلية هيدروجين - نحاس

الشكل (١٢ - ١٣) : خلايا قياسية

يجعلها تنفجر تماما في حامض الهيدروكلوريك (١ جزيئي ٢٥ م) ، ومحاطة بغاز الهيدروجين . فعندما يكون هذا القطب منفصلا ، فان التفاعل :



يصل الى حالة الاتزان سريعا ، عند سطح البلاتين . أما عندما يكون متصلا بقطب اخر ، فقد يتأكسد الهيدروجين H_2 أو يختزل ايوناته H^+ . ففي الشكل (١٢ - ١٣) يظهر قطب الهيدروجين القياسي ق. ه. ق. (SHE) متصلا باقطاب قياسية من الكاديوم والخاصين والنحاس . ويكون ق. ه. ق. (SHE) ذو الكاثود في الخلايا مع اقطاب الكاديوم والخاصين ، أما في الخلية مع النحاس فهو الانود ، ويتبين على الشكل التفاعلات وقيم الفولت المتولدة من هذه الخلايا . وتتصل مقاسم الاقطاب ببعضها بواسطة « قنطرة ملحية » ، وهي عبارة عن أنبوبة تحتوي على ملح مثل كلوريد البوتاسيوم KCl أو نترات الامونيوم NH_4NO_3 مذاب في جل gel ، والقنطرة موصل جيد الا انها تبقي المحاليل منفصلة .

وقد عينت للقوة الدافعة الكهربائية لقطب الهيدروجين القياسي ق. ه. ق. SHE ، قيمة اختيارية مقدارها صفر فولت . وبذلك تكون القوة الدافعة المتولدة من ازدواج SHE . وأي قطب قياسي اخر مساوية للجهد القياسي لهذا القطب ، لان قيمة جهد SHE تساوي صفرا حسب التعريف . ويرمز للجهد أو القوة الدافعة لقطب أو خلية بالرمز $\mathcal{E}$ ، وفي حالة القطب القياسي بالرمز $\mathcal{E}^0$ ، وبالإشارة الى الشكل (١٢ - ١٣) نستطيع أن نكتب :

$$\mathcal{E}_{Cu}^0 = ٠.٣٧ \text{ ر. ف.} ، \mathcal{E}_{Zn}^0 = ٠.٧٦٢ \text{ ر. ف.} ، \mathcal{E}_{Fe}^0 = ٠.٤٠٣ \text{ ر. ف.}$$

وبلاحظ ان جهد التأكسد القياسي $\mathcal{E}^0$ لقطب النحاس سالب ، مما يعني أن قطب النحاس سيكون هو الكاثود عند اتصاله مع SHE . فقيم $\mathcal{E}^0$ هي قيم جهد تأكسد بالنسبة لقطب SHE فاذا كان القطب موقعا للاختزال أي اذا كان هو الكاثود عند اتصاله مع SHE فان قيمة $\mathcal{E}^0$ تكتب سالبة . وقد تم قياس مجموعة كبيرة من جهود قياسية بمقارنتها بجهد SHE . والارقام المبينة في الجدول (١٢ - ٣) تسمى جهود تأكسد قياسية لان تفاعلات الاقطاب مكتوبة كتفاعلات تأكسد . فاذا كانت الاقطاب مواقع لتفاعلات التأكسد عند اتصالها مع SHE فان الجهود تكون موجبة ، أما اذا كانت الاقطاب مواقع

اختزال فان جهود التأكسد تكون سالبة .

والجهود المبينة في الجدول (١٢ - ٣) هي مقياس للرغبة تجاه التأكسد بالنسبة للهيدروجين في محاليل مائية تحت ظروف قياسية . فالكاديوم مثلا له رغبة في التأكسد أكثر من الهيدروجين تحت هذه الظروف ، أما النحاس فرغبته أقل من الهيدروجين .

الجدول (١٢ - ٣) : جهود التأكسد القياسية عند درجة (٢٥ °م) .

نولت	تفاعل القطب	القطب
٠.٧٦٢	$Zn^0 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	$Zn^0 Zn^{2+}$
٠.٨٤١	$Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	$Fe^0 Fe^{2+}$
٠.٤٠٣	$Cd^0 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^-$	$Cd^0 Cd^{2+}$
٠.٣٥٥	$Pb(s) + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^-$	$Pb^0 PbSO_4(s), SO_4^{2-}$
٠.٢٣٦	$Ni^0 \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$	$Ni^0 Ni^{2+}$
٠.١٥٢	$Ag^0 + I^- \rightleftharpoons AgI + e^-$	$Ag^0 AgI(s), I^-$
٠.١٢٦٥	$Pb^0 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	$Pb^0 Pb^{2+}$
٠.٠٠٠	$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$	$H_2^0 H^+$
٠.٧١١ -	$Ag^0 + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$	$Ag^0 AgBr(s), Br^-$
٠.٢٢٢ -	$Ag^0 + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s) + e^-$	$Ag^0 AgCl(s)Cl^-$
٠.٢٣٧ -	$Cu^0 \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^-$	$Cu^0 Cu^{2+}$
٠.٥٣٦ -	$2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$	$I_2^0 I^-$
٠.٧٩٩ -	$Ag^0 \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$Ag^0 Ag^+$
١.٠٦ -	$2Br^- \rightleftharpoons Br_2(l) + 2e^-$	$Br^- Br^-$
١.٣٦ -	$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$	$Cl_2 Cl^-$

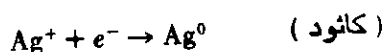
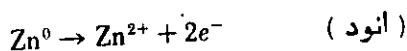
† Activity = 1.

المثال (١٢ - ١١) :

إذا اتصل قطبا الفضة والخارصين القياسيان ليكونا خلية (أ) . ما هي لتفاعلات التي تحدث عند الاقطاب ، (ب) ما هو تفاعل الخلية ، (ج) ما هو جهد (فولتية) الخلية ، (د) هل ستتأثر الخلية بزيادة تركيز Ag^+ ، وإذا كان الإجابة بنعم ، فكيف ؟

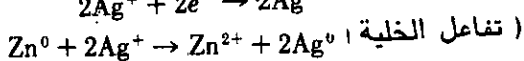
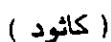
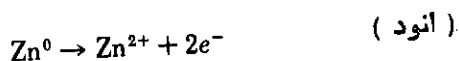
الحل : (أ) نلاحظ من الجدول (١٢ - ٣) أن للخارصين جهد تأكسد قياسي أعلى من الفضة بمعنى أن له رغبة أكبر في التأكسد تحت هذه الظروف القياسية . لذلك ، يكون قطب الخارصين هو الانود وقطب الفضة هو الكاثود . وتفاعلات

الاقطاب هي :



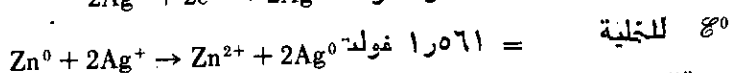
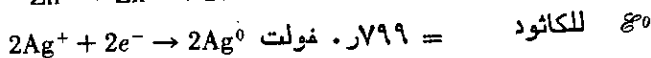
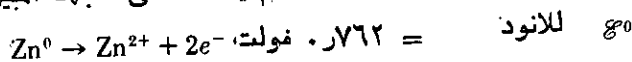
(ب) تفاعل الخلية هو « مجموع » تفاعلات الاقطاب، إلا أن تفاعلات الاقطاب

لا يمكن جمعها إلا إذا احتوت على نفس العدد من الإلكترونات . لذلك نضرب معادلة تفاعل الأنود في ٢ أو معادلة تفاعل الكاثود في (٢) فنحصل على :



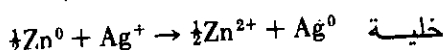
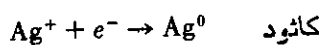
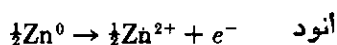
(ج) يمكن حساب جهد (فولتية) الخلية من الأعداد المبينة في الجدول (١٢ - ٣) ، حيث الجهود مدونة لتفاعلات التأكسد التي تحدث لو كان جميع الاقطاب مصاعد ((أنودات) . فإذا كان سلوك قطب معين مثل الكاثود ، فإن إشارة قيمة الجهد (الفولتية) يجب أن تعكس . ففي هذا المثال ، يكون الأنود $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ والكاثود هو $\text{Ag}^0 | \text{Ag}^+$. والجهد المدون لقطب $\text{Ag}^0 | \text{Ag}^+$

هو - ٧٩٩ فولت يجب أن تنعكس إشارته ثم يضاف إلى الجهد المبين لقطب



وبلاحظ أن قيمة الجهد لا تتغير مهما تغير حساب كميات المواد . فإذا كتبت

تفاعلات الاقطاب كالتالي :



فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تبقى ١٥٦١ فولت . أي أن جهد الخلية

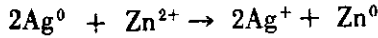
لا يمكن أن يتأثر بالطريقة التي نختارها لنبين تفاعل الخلية على الورق . .

والحساب الذي يؤدي إلى جهد خلية سالب يعني أننا قد اخترنا الأنود

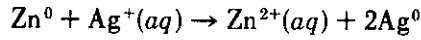
والكاثود اختياراً غير صحيح ، وأن تفاعل الخلية هو عكس التفاعل الذي

اخترناه . ففي الخلية السابقة ، لو أننا جعلنا خطأ قطب الفضة هو الأنود ،

وقطب الخارصين هو الكاثود ، فإن تفاعل الخلية الذي يمثل ذلك هو :



والقوة الدافعة الكهربائية المحسوبة عندئذ هي — ١.٥٦١ فولت .
(د) ولنستنتج أي تأثير ممكن لزيادة تركيز الفضة $[\text{Ag}^+]$ يمكننا أن نطبق مبدأ لوتشاتيليه على تفاعل الخلية :



نجد أن الزيادة في $[\text{Ag}^+]$ ستسارع في التفاعل مما يؤدي إلى زيادة الجهد ، كذلك فإن التقليل من Zn^{2+} سيؤدي إلى زيادة جهد الخلية . ولاحظ أننا في هذا التفاعل نستطيع أن نغير فقط تركيزات أيونات Ag^+ وأيونات Zn^{2+} ، ولا نستطيع أن نؤثر في تركيزات المظاهر الصلبة النقية مثل Ag^0 ، Zn^0 .
١٢ — ١٢ : الديناميات الحرارية للخلايا الفولتية :

THERMODYNAMICS OF VOLTAIC CELLS

يمكن تشغيل الخلايا الفولتية بسهولة عند درجة حرارة وضغط ثابتين ، فتحت هذه الظروف يكون الشغل الكهربائي ش w_{elec} الناتج عن تفريغ الخلية مساويا للانخفاض في طاقة الوضع الكيميائية :

$$\text{ش} = -\Delta G$$

وبالتعريف فإن الشغل الكهربائي يساوي الجهد مضروباً في الشحنة Q التي تتحرك تحت تأثير هذا الجهد .

$$\text{ش} = Q \times \mathcal{E}$$

وتكون وحدات الشغل بالجول ، إذا كانت $\mathcal{E}$ بالفولت ، ووحدات Q هي الكولوم . بمعنى أنه يمكن اعتبار الجول مساوياً للفولت كولوم :
ش (جول) = $Q \mathcal{E}$ (فولت . كولوم)

وفي الكيمياء الكهربائية فإنه من الأسهل أن نعبر عن الشحنة المارة خلال تشغيل الخلية بالمكافئات . فعند مرور n مكافئ فإن الشحنة تساوي $n\mathcal{F}$ حيث $\mathcal{F}$ (فـ) تساوي الفارادى أو ٩٦٥٠٠ كولوم :

$$(١٢ - ٨)$$

$$\text{ش} = Q \times \mathcal{E} = n\mathcal{F} \times \mathcal{E} = (n\mathcal{F}\mathcal{E})$$

وخلال عمل الخلية الفولتية فان العلاقة بين النقص في طاقة الوضع الكيميائية والجهد هي :

$$\Delta G = -nFE$$

(١٢ - ٩)

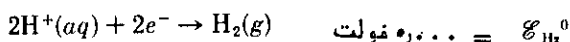
$$\Delta G = -nFE$$

ونستطيع ان نستعمل المعادلة (١٢ - ٩) لحساب ΔG لتفاعل خلية عند معرفة الجهد ، وبالعكس نستطيع ان نستخدم المعادلة (١٢ - ٩) لتحديد جهد تفاعل الخلية اذا كانت الاعداد الكيميائية الحرارية معروفة .

المثال (١٢ - ١٢) :

احسب التغير في طاقة الوضع الكيميائية للعمل اللحظي لخلية تتكون من قطب هيدروجيني قياسي SHE وقطب كادميوم قياسي .

الحل : لما كان جهد التاكسد لقطب $Cd|Cd^{2+}$ هو الاعلى فهو الانود :



وكذلك فان تفاعل الخلية وجهد الخلية : $2H^+(aq) + Cd^0 \rightarrow Cd^{2+}(aq) + H_2(g)$

$$E^0 = 0.3 + 0.0 = 0.3 \text{ فولت}$$

ومن المعادلة (١٢ - ٩) فان التغير في طاقة الوضع الكيميائية هو :

$$\Delta G = -nFE$$

$$nFE = \Delta G$$

ولما كانت الخلية قياسية وقيمة E فولت هي في الواقع جهد قياسي ، فان القيمة المحسوبة ΔG ستكون هي التغير القياسي في طاقة الوضع الكيميائية ΔG^0 .

كذلك ، فمن الطريقة التي كتبت بها تفاعلات الاقطاب والخلية ، فان عدد

المكافئات $n = 2$. فبالتمويض في المعادلة (١٢ - ٩) نحصل على :

$$\Delta G^0 = -nFE = -2 \times 96500 \times 0.3 \text{ فولت} = -57900 \text{ جول}$$

ولان ١ (فولت.كولوم) يساوي ١ جول فان :

$$\Delta G^0 = -57900 \text{ فولت كولوم} = -57900 \text{ جول}$$

وتعطى قيم ΔG^0 عادة بالكالوري ، والعلاقة بين الكالوري والجول هي :

$$1987 \text{ كالوري} = 8314 \text{ جول}$$

$$\Delta G^\circ = - 77700 \text{ جول} \times \frac{19887 \text{ كالوري}}{8314 \text{ جول}} = - 187600 \text{ كالوري}$$

المثال (١٢ - ١٣) :

عند درجة ٢٥° م ، تتغير طاقة الوضع الكيميائية ، للتفاعل بين H_2 و O_2 في الظروف القياسية بمقدار - ٥٦٧ كالوري / مول من الماء يتكون قدر جهد خلية وقود الهيدروجين المبينة في الشكل (١٢ - ١٠) .

الحل : التفاعل الذي يولد التيار في خلية وقود الهيدروجين يشبه الاحتراق العادي للهيدروجين .

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

ولذلك فإن ΔG لتفاعل خلية وقود الهيدروجين ولاحتراق الهيدروجين يجب أن يتساويا .

بتطبيق المعادلة (١٠ - ٢٧) ، نستطيع أن نحسب ΔG° بالاعداد الحرارية الكيميائية : $T \Delta S^\circ - \Delta H^\circ = \Delta G^\circ$

وهذا يبين قوة نظرية الدينامية الحرارية . فهي تمكننا من حساب الجهد من اعداد ليست لها علاقة واضحة به . فقيم ΔH_f° تنتج من تجارب الاحتراق ، وقيم ΔS° من قياسات الحرارة النوعية . ولكن بحساب الكميات الحرارية الكيميائية ΔH° ΔS° لتفاعل يمكن أن يحدث في خلية نستطيع أن نقدر الجهد . فاستعمال ارقام ΔH_f° المعطاة في الجدول (١٠ - ٣) وقيم $\frac{S^\circ}{\Delta G^\circ}$ من الجدول (١٠ - ٤) نحصل على :

$$\Delta G^\circ = - 68320 \text{ كالوري} - 298 \text{ كلفن} \times \frac{39.0 \text{ كالوري}}{\text{مول كلين}} = - 39.0 \text{ كالوري}$$

$$= 56700 \text{ كالوري}$$

ولنحسب جهد خلية وقود الهيدروجين ، بتطبيق المعادلة (١٢ - ٨) ، ولكن بعد تحويل ΔG° الى وحدات جول :

$$19887 \text{ كالوري} = 8314 \text{ جول}$$

$$\Delta G^\circ = - 56700 \text{ كالوري} \times \frac{831 \text{ جول}}{199 \text{ كالوري}} = - 237000 \text{ جول}$$

$$\mathcal{E} = - \frac{\Delta G}{nF}$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (١٢ - ٨) ينتج :

أو الخلايا القياسية التي تحدث تفاعلات الخلية فيها تحت الظروف القياسية :

وبالتعويض عن $\frac{\Delta G^\circ}{F} = -E^\circ = 2.37 \text{ فولت}$ وعن $z = 2$:

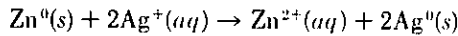
$$E^\circ = \frac{-2.37 \text{ فولت}}{2 \text{ مكافئ} \times 96500 \text{ كولوم / مكافئ}} = \frac{-2.37 \text{ فولت}}{193000 \text{ كولوم}} = -1.23 \text{ فولت / كولوم}$$

$$= \frac{2.37 \text{ فولت} \cdot \text{كولوم}}{193000 \text{ كولوم}} = 1.23 \text{ فولت}$$

١٢ - ١٣ : تأثير التركيز على جهد الخلية : معادلة نيرنست

EFFECT OF CONCENTRATION ON CELL VOLTAGE: THE NERNST EQUATION

لما كان تيار الخلية الفولتية يتولد بتفاعل كيميائي فإنه ليس من المستغرب أن يعتمد الجهد على تركيز أنواع المواد في التفاعل . ففي المثال (١٢ - ١١) ، استخدمنا مبدأ لوتشاتيليه لنستنتج تأثير تغيير التركيز على جهد خلية الفضة والخارصين . وفي ذلك المثال كان التفاعل الذي سبب سريان التيار هو :



وأي تغيير يعطي دافعا أكبر لهذا التفاعل سيؤدي إلى زيادة جهد الخلية . ومن مبدأ لوتشاتيليه استنتجنا أن زيادة تركيز Ag^+ ، والنقص في تركيز Zn^{2+} ، سيعطيان اندفاعا أكبر لتفاعل الخلية ، وسيؤدي ذلك إلى زيادة جهد الخلية . وقد كان الاستنتاج الذي وصلنا إليه بتطبيق مبدأ لوتشاتيليه صحيحا ، إلا أنه كيني فقط . فلا نستطيع أن نحسب الجهد الحقيقي للخلية بتطبيق مبدأ لوتشاتيليه . ولنعمل ذلك ، يجب أن نعود إلى نتائج الدينامية الحرارية . فمن دراستنا للدينامية الحرارية للتفاعلات الكيميائية ، تعلمنا أن العلاقة بين التغير في الجهد الكيميائي والتركيز هي :

$$\Delta G^\circ = RT \ln Q + \Delta G$$

حيث Q هي معامل التركيز أو الضغط . فإذا عرف التغير في طاقة الوضع الكيميائية ΔG° لتفاعل كيميائي ، يمكن حساب التغير في طاقة الوضع

تحت ظروف تركيز مختلفة بتطبيق المعادلة (١١ - ١١) .

وبتعويض المعادلة (١٢ - ٨) في المعادلة (١١ - ١١) يمكن أن نحصل على معادلة تربط بين الجهد وتركيزات المواد المتفاعلة والنتيجة في تفاعل خلية

$$-n\mathcal{F}\mathcal{E} = -n\mathcal{F}\mathcal{E}^0 + RT \ln Q$$

أو

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln Q$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة نيرنست ، وهي أهم معادلة رياضية في الكيمياء الكهروكيميائية .

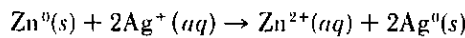
ولحسابات جهود الخلايا عند درجة ٢٥ ° م ، فإن المعادلة (١٢ - ١٠) تختصر

$$\text{الى : } \mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad (١٢ - ١١)$$

ولكي نحصل على المعادلة (١٢ - ١١) من المعادلة ١٢ - ١٠ نعوض عن $R = ٨٣١٤ \text{ جول / مول - كلفن}$ ، $T = ٢٩٨١٦ \text{ كلفن}$ ، $\mathcal{F} = ٩٦٤٨٧ \text{ كولوم}$ ، $\ln Q = ٢.٣٠٣ \times \log Q$ ، في المعادلة (١٢ - ١١) ، أما المقدار 0.05916 فيظهر كحد تصحيحي للجهد القياسي $\mathcal{E}^0$ ويفسر حقيقة أن الخلية قد لا تكون خلية قياسية جهدها $\mathcal{E}^0$ ويساوي هذا الحد التصحيحي صفرا عندما تعمل الخلية تحت ظروف الحالة القياسية .

المثال (١٢ - ١٤) :

في المثال (١٢ - ١١) ، عين الجهد القياسي $\mathcal{E}^0$ لخلية الفضة والخرصين ووجدت قيمته = ٠.٥٦١ فولت . كما استنتج من مبدأ لوتشاتيليه أن زيادة تركيز أيون الفضة تسبب زيادة في الجهد . اختبر هذا الاستنتاج بحساب قيمة $\mathcal{E}$ لخلية الفضة والخرصين عند درجة ٢٥ ° م وهي التي تختلف عن الخلية القياسية فقط بأن $[Ag^+] = ٠.٥٠$ جزيئي .



تفاعل الخلية :

الحل : ليجاد معامل التركيز للتفاعل المبين في المعادلة السابقة-

$$\frac{1}{2.303} = \frac{1}{2.303} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{[Zn^{2+}][Ag^0]^2}{[Zn^0][Ag^+]^2} = Q$$

ومعادلة التفاعل تبين أن التفاعل يتضمن الكتروليت ، لذلك فإن $z = 2$ ،
فبالتعويض في معادلة نيرنست :

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2} \log Q$$

فاننا نحصل على :

$$E = 1.561 \text{ فولت} - \frac{0.0592}{2} \times \log \frac{1}{2.25} = 1.561 \text{ فولت} + 0.0296 \times \log 2.25$$

$$= 1.561 \text{ فولت} + 0.105 \text{ فولت} = 1.666 \text{ فولت}$$

أي أن زيادة تركيز أيونات الفضة $[Ag^+]$ من 1.0 إلى 10.0 جزيئي تسبب زيادة في الجهد تساوي 0.1 فولت تقريبا . وبالتدقيق البسيط في معادلة نيرنست، يتبين لنا ، أن النقص في تركيز أيونات الخارصين Zn^{2+} ، سيؤدي إلى زيادة في الجهد .

لاحظ أن قيمة Q لخلية الخارصين والفضة القياسية ، ستكون $\frac{1}{1}$ أو 1 ،
و لاحظ أن لوغاريتم 1 = صفرا ، وأن معادلة نيرنست تقول أن جهد الخلية E
يساوي E^0 عندما تكون الخلية قياسية .

تكون الخلية قياسية .

المثال (١٢ - ١٥) :

في خلية كادميوم وغاز الهيدروجين تسود الظروف التالية

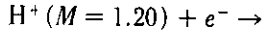
$$T = 298.15 \text{ كلفن} ، P_{H_2} = 1.0 \text{ جو} ، [H^+] = 1.0 \times 10^{-1} ، [Cd^{2+}] = 0.01$$

(أ) اكتب معادلات تفاعل الاقطاب (ب) اكتب معادلة لتفاعل الخلية
واحسب جهد خلية الكادميوم وغاز الهيدروجين القياسية . (ج) احسب جهد
الخلية تحت الظروف المذكورة في بداية المسألة .

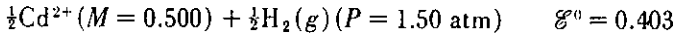
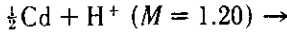
الحل : لما كان للقطب $Cd-Cd^{2+}$ جهد تأكسد قياسي اعلى ، فانه سيكون الانود
تحت ظروف الحالة القياسية . وسنخمن بأنه الانود أيضا تحت الظروف المذكورة،
فاذا كان تخميننا غير صحيح فان الجهد المحسوب سيكون سالبا ولكن القيمة

ستكون صحيحة .

(أ) التفاعلات على أساس مكافئ واحد هي :



(ب) تفاعل الخلية هو مجموع تفاعلات الاقطاب :



(ج) من تفاعل الخلية نستطيع أن نكتب قيمة Q :

$$\frac{\sqrt[3]{(1.0)} \times \sqrt[3]{(0.500)}}{1.20} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^{+}]} = Q$$

وبالتعويض في معادلة نيرنست (١٢ - ١١) نحصل على :

$$\mathcal{E} = 0.403 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{\sqrt[3]{(1.0)} \times \sqrt[3]{(0.500)}}{1.20}$$

$$= 0.403 + 0.00839 = 0.411 \text{ فولت}$$

والقيم الموجودة في المعامل Q قد تبدو مربكة لأننا نعوض بالتركيزات الجزيئية والضغط معا . والواقع أن Q يجب حسابها من نشاطات التركيزات الفعالة للأنواع المشتركة في التفاعل . فالتركيزات الجزيئية للمواد المذابة وضغوط الغازات ليست الا قيما مقربة للنشاطات التي لا وحدات لها .

وبتحليل الخلية على اساس مبدأ لوتشاتيليه نحصل على نتيجة كيفية تتفق مع نتيجة الحساب باستخدام معادلة نيرنست :

١٢ - ١٤ ثابت الاتزان لتفاعلات الخلية THE EQUILIBRIUM CONSTANT FOR CELL REACTIONS

عندما تموت الخلية فان جهدها = صفرا ، اي أن $\mathcal{E} = \text{صفرا}$. فاذا كانت الخلية الميتة منعكسة ، فان التفاعل المسؤول عن الجهد يكون في حالة

التران ويكون معامل التركيز Q مساويا لثابت الاتزان (انظر المعادلة ١١ - ١٢) . ومن تحليل معادلة نيرنست يمكن أن نرى أننا نستطيع تعيين ثوابت الاتزان من نتائج

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q \quad \text{معادلة نيرنست}$$

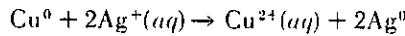
ففي الخلية المنعكسة الميتة $\mathcal{E} = 0$ ، صفر ، Q تساوي ثابت الاتزان وباجراء هذه التعويضات تصبح معادلة نيرنست : صفر $= \mathcal{E}^0 - \frac{0.0592}{n} \log K$

$$\log K = \frac{n \mathcal{E}^0}{0.0592} \quad \text{أو } \mathcal{E}^0 = \frac{0.0592}{n} \log K \quad (12 - 12)$$

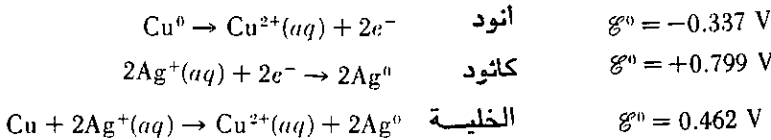
وتمكننا المعادلة ١٢ - ١٢ من حساب ثوابت الاتزان لتفاعلات التأكسد والاختزال من جهود التأكسد القياسية .

المثال (١٢ - ١٦) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



الحل : نستطيع أن نتعرف على هذا التفاعل كتفاعل لخلية النحاس والفضة ، وتفاعلات الاقطاب هي :



وبالتعويض في المعادلة (١٢ - ١٢) :

$$\log K = \frac{n \mathcal{E}^0}{0.0592} = \frac{2 \times 0.462}{0.0592} = 15.61$$

$$K = 10^{15.61} = 10^{15} \times 10^{0.61} = 10^{15} \times 4.07 = 4.07 \times 10^{15}$$

وقد ثبت الاتزان هنا كبيرة جدا وتعني أن التفاعل يميل بقوة الى تكوين النواتج Cu^{2+} ، Ag^0 . فعند محلول مملح من أملاح الفضة على اتصال

بمعادن نحاس سيختزل كل الفضة . ولا تبقى كمية ملموسة من ملح الفضة في المحلول .

CONCLUSION

١٢ - ١٥ كلمة ختامية :

لقد كانت الدراسات الكهروكيميائية هامة جدا في تطوير الحياة الحديثة نظريا وتكنولوجيا ومن حيث الكيف . فلنصور مثلا كيف كانت الحياة ستكون بدون الطاقة الكهربائية . ان علماء اليوم والمهندسين مهتمون جدا بتطوير مصادر جديدة للطاقة ، وطرق مختلفة لخرن هذه الطاقة . ولكي نتفادى تلوث جونا ، وفي نفس الوقت نفي باحتياجات الناس ، فان الكيميائيين الكهربائيين يبحثون طرق تحويل الطاقة الكيميائية الى شغل . وان نوعية الحياة البشرية ، وحتى استمراريتها ، تعتمد على نجاح هذه المحاولات .

أسئلة ومسابقات

١٢-١ : ما الفرق الاساسي بين تفسيرات فولتا وجالفاني لتجارب ومسائل .

سيتان الضفدعة ؟

١٢-٢ : اعط اسبابك لتأييد أو معارضة أن « عمود فولتا هو أكثر الاكتشافات

العملية أهمية خلال القرون الثلاثة الأخيرة » .

١٢-٣ : الشكل (١٢ - ٦ ب) يصور خلية تركيز . فاذا كانت القوة التي تولد

التيار بسبب الميل لمساواة تركيز Cu^{2+} في كل مقسم ، فأي جانب هو

الانود ؟

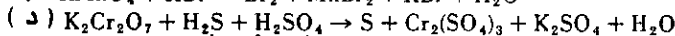
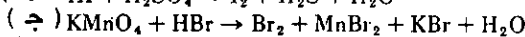
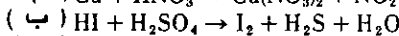
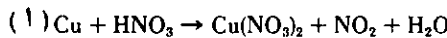
١٢-٤ : ما الملامح الرئيسية للخلية الفولتية القادرة على انتاج جهد عال والتيار

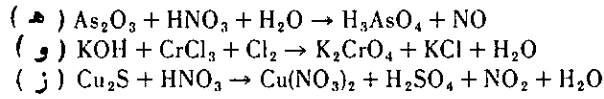
عال ؟

١٢-٥ : عرف (أ) التأكسد ، (ب) العامل المؤكسد ، (ج) العامل المختزل .

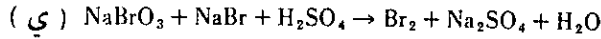
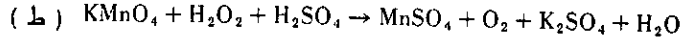
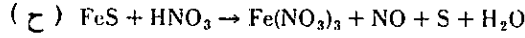
١٢-٦ : زن المعادلات التالية . تعرف على العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل

حالة .

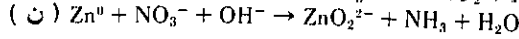
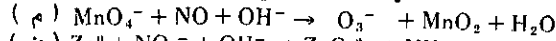
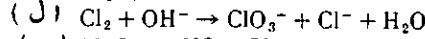
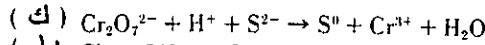




لاحظ ان كلا العنصرين في Cu_2S يتعرضان لتغيير شكلي في حالة التأكسد.



في المثال (ي) ناتج التأكسد مشابه لناتج الاختزال .



١٢-٧ : احسب الازان المكافئة للعوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة في كل

تفاعل في المسألة (١٢ - ٦) .

١٢-٨ : حسب عيارية (١) محلول يتكون من (١٠.٠) جرام مسن حامض

النيتريك في ٥٠.٠ مل من المحلول وطبقا للتفاعل (١) في المسألة (١٢-٦) ،

(ب) ٢٢.٥ جرام من HBr من محلول يتفاعل طبقا للمعادلة (ج) في

المسألة (١٢-٦) ، (ج) ٢٥.٠ جرام من H_2O_2 في ١٥ مل من محلول

يتفاعل طبقا للمعادلة (ط) في المسألة ١٢-٦ ، (د) ١٠.٠ جرام من

H_2SO_4 في ٥٠ مل من محلول يتفاعل طبقا للمعادلة (ط) في المسألة

١٢ - ٦ .

١٢-٩ : احسب عيارية كل من المحاليل التالية ، مع مراعاة الرجوع الى الجزء

المناسب في المسألة ١٢-٦ للتفاعل الذي يشترك فيه المذيب :

(١) ٢٥.٠ جرام من HNO_3 في ٥٠.٠ مل من المحلول [الجزء (١)]

(ب) ٢٥.٠ جرام من HNO_3 في ٥٠.٠ مل من المحلول [الجزء (ه)]

(ج) ٣.٠ جرام من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في ٢٥.٠ مل من المحلول [الجزء (د)]

(د) ٥.٠ جرام من CrCl_3 ٧٥.٠ مل من المحلول [الجزء (و)]

(ه) ١.٠ جرام من H_2O_2 ٢٥.٠ لتر من المحلول [الجزء (ط)]

(و) ٢٤.٠ جرام من NaBrO_3 ١٧٥ لتر من المحلول [الجزء (ي)]

١١-١٠: كم فاراداي في كل من (أ) ١٧٥٠٠ كولوم (ب) تيار ٥ أمبير يمر لمدة ٢/١ يوم (ج) ١٠٠٠٠٠ أمبير ثانية ؟

١١-١٢ : محلول نترات فضة $AgNO_3$ في الماء تركيزه ٠.٠٤ م . تعرض لتر منه للتحليل الكهربائي بواسطة تيار ثابت مقداره (٠.٠١٠٠ أمبير لمدة ١٠.٠ ساعات (أ) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية . (ب) كم وزن معدن الفضة المترسب عند الكاثود ؟ (ج) كم حجم غاز الاكسجين الجاف المتصاعد عند الانود مقيسا في الظروف القياسية (م ص د) ؟ (د) ماهي عيارية أيون الفضة في المحلول عند نهاية التحليل الكهربائي ؟

١٢-١٢ : محلول كبريتات نحاس $CuSO_4$ في الماء حل كهربائيا لمدة ٨.٠٠ ساعات منتج ١.٠٠ جرام من معدن النحاس . (أ) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية (انظر الجدول ١٢ - ١) . (ب) ما هو متوسط التيار ؟ (ج) ما هو وزن وحجم الاكسجين الناتج في الظروف القياسية (م ص د) ؟ كم وزن $CuSO_4$ الذي يتحلل ؟

١٢-١٣ : بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي لحامض الكبريتيك المخفف باستعمال تيار ثابت مقداره ٠.١٥٠ أمبير لمدة ١٢٥ ساعة ، كان حجم الهيدروجين المتجمع فوق المحلول يساوي ٨٧.٠ مل ، والضغط الكلي للغاز فوق المحلول ٧٥٥ تور ، ودرجة حرارته ٢٢.٠ م ، وضغط بخار المحلول ١٨٤ تور . بفرض أن معادلة تفاعل الكاثود هي : $H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$ احسب الشحنة على الالكترون بالكولوم .

١٢-١٤ : مر تيار ثابت لمدة ٣.٠٠ ساعات في محاليل $CuSO_4$ و $AgNO_3$ مرتبة على التوالي . فإذا وجد أن ٥٥٥ جرام من معدن الفضة قد ترسب عند الكاثود من نترات الفضة . (أ) كم عدد المكافئات وكم كولوم من الكهرباء يمر خلال المحلولين ؟ (ب) كم عدد جرامات معدن النحاس الناتجة ؟ (ج) احسب حجم الاكسجين الجاف الناتج عند درجة ٢٥° م و ٧٧٠ تور (د) كم كانت الامبيرية (التيار) خلال التحليل الكهربائي ؟

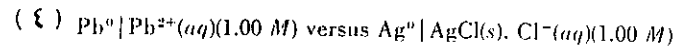
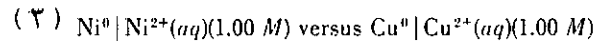
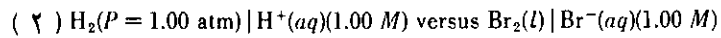
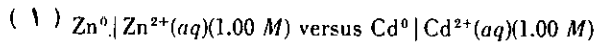
١٢-١٥ : (أ) على اساس التفاعلات الكيميائية ، ما الفرق بين الخلايا المنعكسة وغير المنعكسة ؟ (ب) لماذا يكون عمود فولتا غير منعكس ؟ (ج) لماذا تكون الخلية الجافة (الشكل ١٢ - ٨) غير منعكسة ؟

١٢-١٦ : يكون احتراق الجرافيت تحت الظروف القياسية مصحوبا بانخفاض

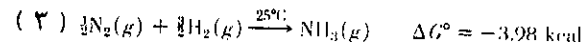
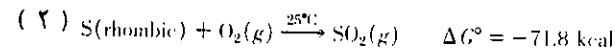
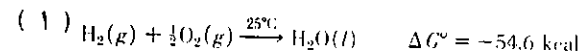
في طاقة الوضع الكيميائية مقداره — ٩٤ كيلو كالوري / مول من الجرافيت.
فما هو الحد الأقصى للجهد لخلية وقود الكربون والاكسجين التي تعمل
تحت ظروف الحالة القياسية ؟ (انظر المعادلة ١٢ — ٩) .

١٢-١٧ : عرف (ا) القطب القياسي و (ب) الخلية القياسية ، (ج) ارسم
رسما تخطيطيا لخلية قياسية مستعملا أي قطبين من الجدول (١٢ — ٣) مع
العناية ببيان الاجزاء . (د) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية .

١٢-١٨ : (ا) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية لخلايا فولتية تتكون من
ازواج الاقطاب المبينة في أسفل المسألة . (ب) احسب جهد الخلية لكل
منها . (ج) احسب التغير في طاقة الوضع الكيميائية التي تصحب مرور
١.٠٠ فاراداي من الشحنة في ظروف الحالة القياسية في كل حالة .



١٢-١٩ : قيس التغير في طاقة الوضع الكيميائية القياسية ΔG° بطرق قياس
الحرارة لتفاعلات التأكسد والاختزال المبينة فيما بعد (ا) فاذا تم ابتكار
خلايا فولتية تكون فيها هذه التفاعلات مسؤولة عن القوة الدافعة
الكهربائية ، فما هي قيمة الجهد ؟



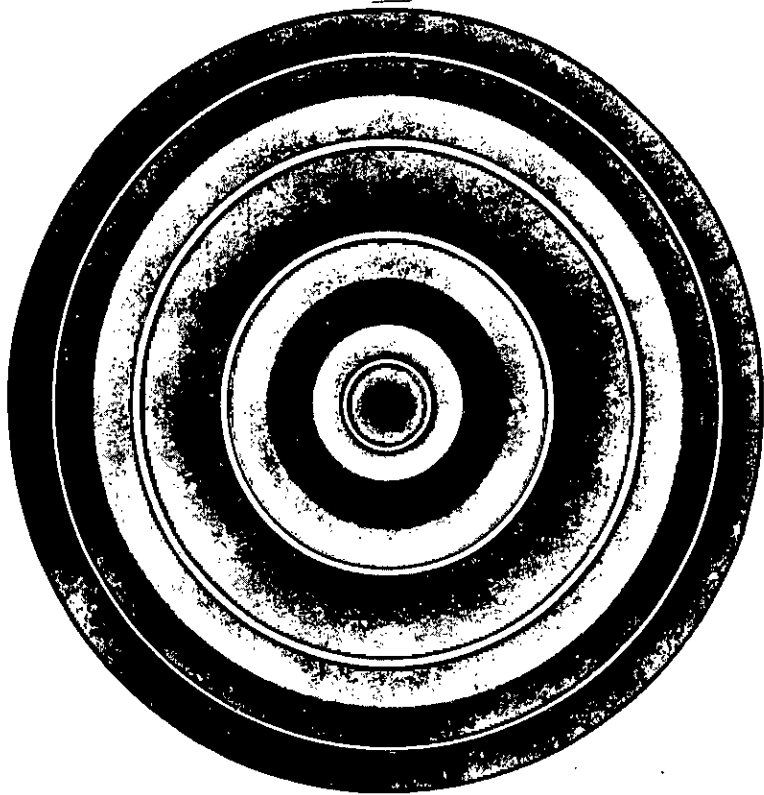
(ب) ارسم رسما تخطيطيا لخلية فولتية ممكنة يكون فيها التفاعل (٢) هو
تفاعل الخلية ، بين الانود والكاثود .

١٢-٢٠ : خلية فولتية تتكون من قطب فضة $\text{Ag}^0 | \text{Ag}^+$ فيه تركيز أيونات الفضة
 Ag^+ يساوي ٢٥ ر جزئي ، وقطب $\text{Ni}^0 | \text{Ni}^{2+}$ فيه تركيز أيونات
النيكل Ni^{2+} هو ١٥٠ ر جزئي . (ا) ارسم الخلية رسما تخطيطيا
(ب) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية على أساس مكافئ واحد .
(ج) احسب القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية . (د) احسب

ثابت الاتزان لتفاعل الخلية (ه) احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية المذكورة (و) احسب التغير في طاقة الوضع الكيميائية على اساس التفاعلات كما كتبت في الجزء (ب) . (ز) هل تتفق قيم $\mathcal{E}^0$ و $\mathcal{E}$ الناتجة في الاجزاء (ج) و (ه) على التوالي مع مبدأ لوتشاتيليه ؟

٢١-١٢ : كرر المسألة (١٢ — ٢٠) مع الخلايا التالية :

- (أ) $\text{Cu}^0(s) | \text{Cu}^{2+}(aq)(1.00 \text{ M}) \text{ versus } \text{H}_2(g)(P = 1.00 \text{ atm}) | \text{H}^+(aq)(1.50 \text{ M})$
 (ب) $\text{Ni}^0(s) | \text{Ni}^{2+}(aq)(2.50 \text{ M}) \text{ versus } \text{Cd}^0(s) | \text{Cd}^{2+}(aq)(0.750 \text{ M})$
 (ج) $\text{Fe}^0(s) | \text{Fe}^{2+}(aq)(0.750 \text{ M}) \text{ versus } \text{Zn}^0(s) | \text{Zn}^{2+}(aq)(0.750 \text{ M})$
 (د) $\text{Ag}^0(s) | \text{AgBr}(s), \text{Br}^-(aq)(0.445 \text{ M}) \text{ versus } \text{Pb}^0(s) | \text{Pb}^{2+}(aq)(1.50 \text{ M})$



الفصل الثالث عشر

الأحماض والقواعد والاتزانات الأيونية

ACIDS, BASES, AND IONIC EQUILIBRIA

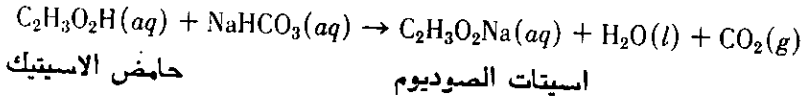
١٢ - ١ خواص الاحماض والقواعد

THE PROPERTIES OF ACIDS AND BASES

عرفت الاحماض منذ وقت طويل على أنها مركبات غير عادية ، وأكثر خاصية معروفة لهذه المركبات هي مذاقها الحامض ، ولكن خواصا علمية أخرى كثيرة قد اكتشفت لهذه المركبات ، ومن الأمثلة على ذلك ذوبان الحديد والتصدير والخاصين وفلزات أخرى كثيرة في الاحماض مصحوبة بتحرر غاز الهيدروجين وذلك طبقا للمعادلة :

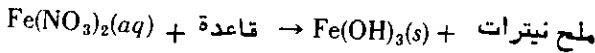


كذلك تتفاعل الاحماض مع الكربونات مسببة طرد غاز ثاني اكسيد الكربون .
وتفاعل الخل (حامض الاسيتيك) مع صودا الخبز NaHCO_3 يعتبر
مثالا جيدا على هذا النوع من التفاعلات :



وتسبب بعض الاحماض تغيرا في لون بعض المركبات العضوية ، وتسمى
هذه المركبات عادة بالكواشف حيث انها تستعمل للكشف عن وجود الحامض .
ومثال على ذلك ، عباد الشمس الذي يتغير لونه من الازرق الى الاحمر في وجود
الحامض ، وكذلك مركب فينول فتالين الذي يتغير من اللون الاحمر الوردي الى
عديم اللون في وجود الحامض .

وتستعمل الاحماض في كثير من التفاعلات التي تجري في المحاليل كعوامل
مساعدة . اي ان الاحماض تسبب في الغالب زيادة في سرعة التفاعل دون ان
تستهلك في التفاعل . وقدرة الحامض على تنشيط التفاعل مقياس لقوته كحامض .
والمركبات التي تعادل تأثير الاحماض اكتشفت لأول مرة في رماد النباتات ،
وسميت بالقلوية وهي مأخوذة من العربية من القلي وهو نوع من النباتات .
والان تسمى هذه المواد القواعد . والمحاليل المائية للقواعد لها ملمس لزج
ومذاق مر كالصابون . ومن القواعد العامة الامونيا والصلبون وبايكربونات الصودا
وتتفاعل القواعد مع محاليل مائية لاملاح الفلزات الثقيلة لتكون هيدروكسيدات
غير ذائبة . مثال على ذلك :



وبما ان القواعد تعكس تأثير الاحماض ، فان الكواشف الملونة عندما
تتفاعل القواعد مع الاحماض ويستنفذ الحامض من بيئة التفاعل ، اي انها تتسبب
في تغير لون عباد الشمس من الاحمر الى الازرق ، وتعطي لونا ورديا لمحللول
الفينول فتالين . وحين تمزج كميات متكافئة من الحامض والقاعدة ينتج محلول
متعادلا . ولا يسبب هذا المحلول الناتج طرد غاز الهيدروجين او غاز ثاني اكسيد
الكربون حين يضاف الخارصين او بايكربونات الصودا له . وليس له تأثير

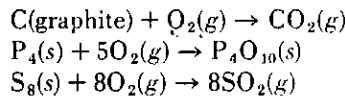
على لون عباد الشمس أو لون الفينوفثالين . وليس له الملمس اللزج أو المذاق الحامض أو المر . وقد يكون طعم هذا المحلول مالحا لان الحوامض والقواعد تتفاعل مع بعضها لتكوين أملاح .

١٣ - ٢ نظريات الاحماض والقواعد THEORIES OF ACIDS AND BASES

Early speculations

التفكيريات الأولية :

ابتداء من لاموازيبه Lavoisier's في نهاية القرن الثامن عشر ، حاول الكيميائيون تفسير خواص الاحماض والقواعد وذلك بدلالة العناصر المكونة لها وتركيبها الجزيئي . وقد لاحظ لاموازيبه خلال دراسته على ما سماه فيما بعد الاكسجين ، أن عددا من المواد الحامضية تتكون من اتحاد الاكسجين مع اللافلزات . أمثلة على ذلك : —



والاكاسيد CO_2 ، P_4O_{10} ، SO_2 تعطي محاليل حامضية حين تذاب في الماء . وقد اخطأ لاموازيبه حين أشار الى أن جميع الاحماض تحتوي على اكسجين . وفي عام ١٨٠٨ استطاع السير همفري ديفي أن يبين من خلال تجارب علمية أن غاز كلوريد الهيدروجين HCl يكون حامض الهيدروكلوريك حين يذوب في الماء ، وهذا الحامض لا يحتوي على اكسجين، وبدت نظرية لاموازيبه انذاك تفقد الدعم . وببداية عام ١٨١٦ استطاع ديفي أن يحل اللغز ويبين أن الهيدروجين وليس الاكسجين هو العنصر المميز لجميع المركبات الحامضية . وقد لاقى استنتاج ديفي قبولا تدريجيا حيث أنه بعد اجراء العديد من التجارب ثبت صحة نظرية الهيدروجين .

نظرية آرينيوس للاحماض والقواعد

The Arrhenius theory of acids and bases

استطاع العالم آرينيوس في اواخر القرن التاسع عشر تطوير نظرية تتعلق

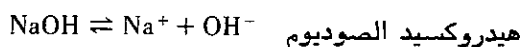
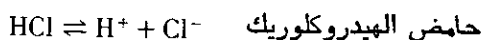
بتصرف المحاليل الإليكتروليتيّة ، وهي تتضمن الأحماض والقواعد (انظر إلى الباب ١٤) . وكانت اطروحته الرئيسية لهذه النظرية هي انه حين اذابة الاملاح والاحماض والقواعد في الماء تتأين جزيئات المذيب جزئيا ، أو تنفصل إلى أيونات ،



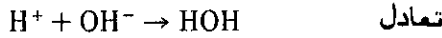
أرينيوس Svante Arrhenius

وهذه تجعل المحلول موصلا للتيار الكهربائي ، وهكذا فان هذه المحاليل لها قدرة غير عادية على التوصيل الكهربائي .

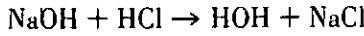
وقد عرف ارينيوس الحامض على انه المركب الذي يحتوي على الهيدروجين ويكون ايون هيدروجين H^+ في المحلول . والقاعدة هي المركب الذي يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل وهي تكون ايون الهيدروكسيد OH^- في المحاليل المائية ، ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية : —



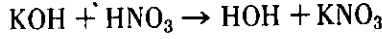
وحسب نظرية ارينيوس ينتج التفاعل عن اتحاد ايون الهيدروجين H^+ مع ايون الهيدروكسيد OH^- ليكون الماء طبقا للمعادلة :



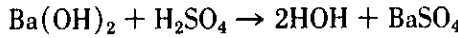
أمثلة على تفاعلات التعادل :



ملح ماء حامض قاعدة

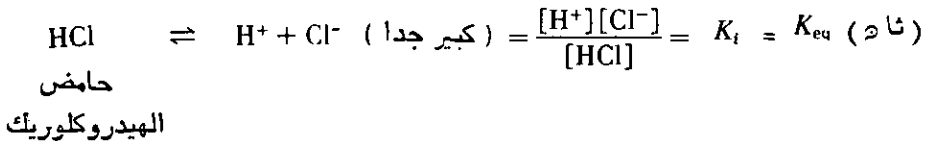
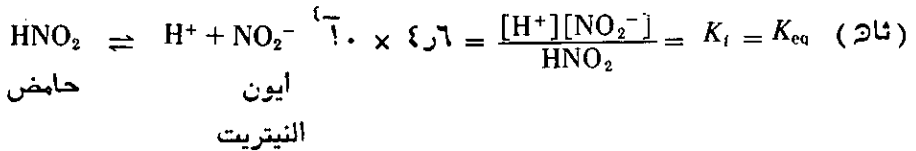
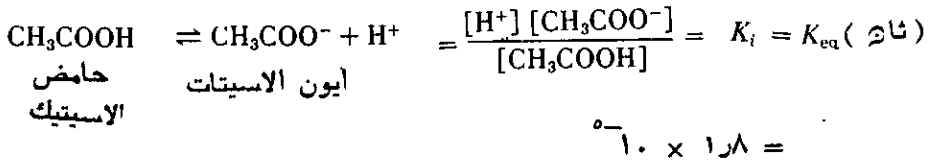


ملح ماء حامض قاعدة



ملح ماء حامض قاعدة

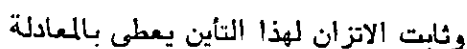
وقد طبق ارينيوس نظريته كيميا . فقد وضع أن ثابت الاتزان للتفاعل الايوني هو مقياس مباشر لقوة الحامض . فكلما زاد ثابت الاتزان زاد تركيز ايونات الهيدروجين . واليك أمثلة على ذلك .



نرى أن ثابت الاتزان K_{eq} أو لتأين حامض النيتروز أعلى ٢٥ مرة من ثابت الاتزان لتأين حامض الاسيتيك . أي أن حامض النيتروز أقوى من حامض الاسيتيك وثابت الاتزان لتأين الحامض أو القاعدة يسمى بثابت التأين ويرمز له بالرمز K_a

الحاصل الايوني للماء

1-13



2-13

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HOH}]} = K_{\text{eq}} \quad (\text{ثابت})$$

وبوضع هذه القيم في المعادلة ٢ - ١٣ نحصل على :

٢-١٤

$$\frac{(V-1. \times 1)(V-1. \times 1)}{[\text{HOH}]} = K_{\text{eq}} \quad (24)$$

ولذا ، نستطيع كتابة المعادلة ٣ - ٢ ، على النحو التالي .

$$\text{ثابت} = K_{\text{eq}} [\text{HOH}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

وحاصل تأين الماء $[H^+][OH^-]$ يعتبر ثابتا . فباستعمال تركيز H^+ وتركيز OH^- عند $25^\circ C$ نحصل على ثابت جديد قيمته 10^{-14} عند $25^\circ C$ هو ثابت تأين الماء

$$K_w = K_{eq}[HOH] = [H^+][OH^-]$$

أي أن $[H^+][OH^-] = 10^{-14} \times 10^{-14} = 10^{-28}$ عند $25^\circ C$ لاحظ أن الحاصل $[H^+][OH^-]$ لا يمكن أن يساوي صفرا . وفي محلول قاعدي تكون قيمة $[H^+]$ منخفضة ولكنها لا تساوي صفرا . وفي المحلول الحامضي تكون قيمة $[OH^-]$ منخفضة ولكنها لا تساوي صفرا .

المثال (١٣ - ١) :

احسب تركيز OH^- في محلول ٣ر٠٠ جزئي من حامض الهيدروكلوريك عند $25^\circ C$ الحل : بما أن حامض الهيدروكلوريك يتأين كليا فإن تركيز M يساوي ٣ر٠٠ جزئي .

أي أن ٣ مول من HCl تنتج ٣ مول من H^+ طبقا للمعادلة $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (تركيز H^+ الناتج عن تأين الماء صغير جدا بالنسبة للكمية ٣ مول الناتجة عن تأين HCl ولذا يهمل)

الحاصل الأيوني للماء

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \times 1 = K_w$$

وبتمويض قيمة $[H^+] = 3 \times 10^{-14}$ مول / لتر نحصل على

$$3 \times 10^{-14} \times 1 = [OH^-]$$

أي أن $[OH^-] = 3 \times 10^{-14}$ مول / لتر

أسئلة لم تجب عليها نظرية أرينيوس

Questions unanswered by the Arrhenius theory

يوجد هنالك نقص في نظرية أرينيوس . ويمكن تلخيص ذلك في ما يلي :

١ — النظرية محدودة للمحاليل المائية .

٢ — هنالك مواد كالأمونيا وبعض المركبات النيتروجينية الأخرى التي لا تحتوي

على مجموعه الهيدروكسيل ، ولكن عند اذابتها في الماء تكون محلول قاعدي

٣ — هنالك بعض الأملاح التي لا تكون محاليل متعادلة حين اذابتها ولا تستطيع

النظرية تفسر ذلك . فمثلا ملح الحامض الضعيف اسيتات الصوديوم وهو لا يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل يعطي محلولاً قاعدياً في الماء وملح القاعدة الضعيفة كلوريد الامونيوم NH_4Cl الذي لا يحتوي على ايونات هيدروجين متأينة يعطي محلولاً حامضياً عند ذوبانه في الماء .

نظرية النظام المذيب للأحماض والقواعد

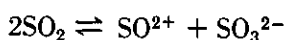
The solvent-system theory of acids and bases

نظرية النظام المذيب تعمم نظرية أرينيوس وتطبقها على مذيبات غير الماء. ففي هذه النظرية يعرف الحامض بأنه المادة التي تعطي الايون الموجب (الكاتيون) المميز للمذيب . وان القاعدة هي أية مادة تعطي الايون السالب (انيون) المميز للمذاب .

والمذيبات غير الماء التي تمت عليها الدراسة تتضمن الامونيا السائلة NH_3 ووسائل ثاني اكسيد الكبريت SO_2 . كل من هذه المذيبات يتأين ليكون الايون الموجب والايون السالب

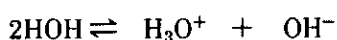


ايون الاميد
ايون الامونيوم



ايون الكبريتيت
ايون الثيونيل

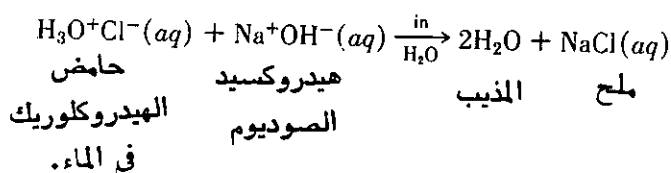
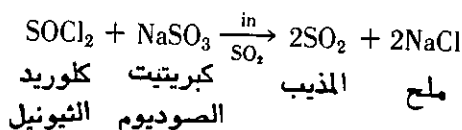
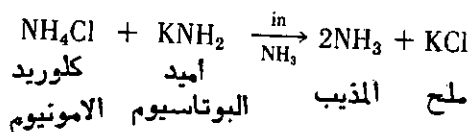
ونستطيع تمثيل تأين الماء بمعادلة مماثلة



ايون الهيدروكسيد
ايون الهيدرونيوم

وايون الهيدرونيوم هو عبارة عن ايون هيدروجين ممتيء أو بروتون مهيمن

hydrated اي بروتون مرتبط بجزيء ماء ، فهو الايون الموجب للمذيب الماء وطبقا لنظرية النظام المذيب للاحماض والقواعد يعرف تفاعل التعادل بانحلال الايون الموجب مع الايون السالب ليكون المذيب والملح .
أمثلة على ذلك :



لاحظ ان H_3O^+ و NH_4^+ هي عبارة عن بروتونات متميئة . ففي سائل الامونيا يكون البروتون مذابا في الامونيا ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$. وفي الماء يكون البروتون مذابا في الماء ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$) بالرغم من ان نظرية النظام المذيب تعم نظرية ارينيوس للاحماض والقواعد ويمكن ايضا تطبيقها على الانظمة غير المائية ، الا انها لا زالت غير قادرة على تفسير تصرف بعض المواد كتقواعد في المحاليل المائية بالرغم من عدم وجود مجموعة الهيدروكسيل بها . وبالإضافة الى ذلك يوجد هنالك مواد تحتوي على أيون NH_2^- ولكنها تتصرف كتقواعد في الامونيا . وعلى اية حال فان نظرية النظام المذيب تعتبر مفيدة جدا في مقارنة وتصنيف التفاعلات في الوسط غير المائي .

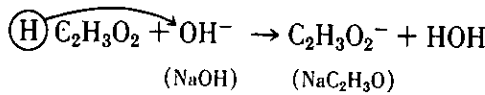
نظرية برونستد ولوري للاحماض والقواعد :

The Bronsted-Lowry proton theory of acids and bases

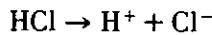
اقتراح العالمان برونستد ولوري في مطلع القرن العشرين تعريفا للاحماض

بأنه المادة التي يمكن أن تمنح بروتونا ، وأن القاعدة هي المادة التي تكتسب بروتونا .

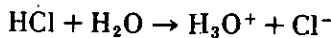
هذا التعريف الجديد للحامض والقاعدة لا يتناقض مع نظرية أرينيوس .
فانه وفقا لهذا التعريف لا زال حامض أرينيوس حامضا ، وقاعدة أرينيوس قاعدة . فحين يتفاعل حامض الاسيتيك مع هيدروكسيد الصوديوم فانه يعطي بروتونا لهيدروكسيد الصوديوم .



وحسب قاعدة برونستد ولوري يعتبر هيدروكسيد الصوديوم قاعدة لانه يكتسب البروتون وليس لاحتوائه على أيون الهيدروكسيد . وقد اكدت نظرية برونستد ولوري على دور المذيب كحامض أو كقاعدة . فحين يذوب كلوريد الهيدروجين HCl ذو الرابطة التعاونية في معظم المذيبات يعتبر حامضا ضعيفا وله قابلية ضعيفة للتوصيل الكهربائي . ولكن حين يذوب الغاز في الماء يعطي حامضا قويا ، له قدرة عالية على توصيل التيار الكهربائي . يتضح من ذلك أن محلول HCl المائي ويسمى عادة بحامض الهيدروكلوريك يكون متائنا الى درجة كبيرة في الماء . هذه الملاحظة تبين أن المذيب يعتبر أكثر من مستودع لتأين الحامض . أي أن المذيب يجب أن يكون مشاركا في هذا التفاعل . وطبقا لنظرية أرينيوس نهمل أي احتمال لمشاركة المذيب كما في المعادلة التالية :



ولكن حسب نظرية برونستد ولوري يمكن وصف التفاعل طبقا للمعادلة :



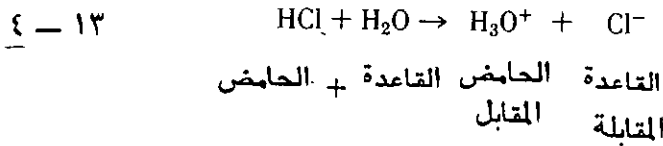
وبعبارة أخرى أن المحلول المائي لكلوريد الهيدروجين يعتبر حامضا قويا لأن الماء يكتسب البروتون الذي يمنحه HCl بسهولة ليكون أيون الهيدرونيوم H₃O⁺ وفي مذيبات أخرى لا يكون انتقال البروتون بهذه السهولة وفي هذه المذيبات

يعتبر محلول HCl حامضاً ضعيفاً .

وهكذا نرى أنه طبقاً لتعريف برونستيد ولوري يعتبر HCl هو الحامض

لأنه يمنح بروتون ويعتبر الماء هو القاعدة لأنه يكتسب البروتون .

ونتيجة لتفاعل HCl مع H_2O يتكون حامض جديد يسمى بالحامض المقابل وقاعدة جديدة تسمى القاعدة المقابلة ولكل قاعدة وحامض مقابلهما ، حسب نظرية برونستيد ولوري . وكمثال على ذلك نأخذ التفاعل التالي .

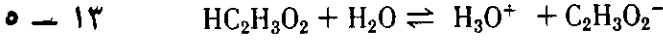


فحسب هذه المعادلة يفقد HCl البروتون ويتحول إلى القاعدة المقابلة Cl^- ،

وبالمقابل تكتسب القاعدة H_2O البروتون وتتحول إلى الحامض المقابل H_3O^+ ويعرف كل من القاعدة H_2O والحامض HCl بالزوج القاعدة والحامض أما الحامض المقابل H_3O^+ والقاعدة المقابلة Cl^- فيعرفان بالزوج المقابل . والمعادلة ١٣ - ٤ تمثل تفاعلاً يسير باتجاه اليمين حتى النهاية . أي أن التفاعل تام ، فلا نستطيع أن نجد جزيئات من محلول HCl غير متأينة . أي أن ١ مول من HCl في الماء يعطي ١ مول من H_3O^+ وأيضاً ١ مول من Cl^- ، وقد أشرنا إلى اتجاه التفاعل في المعادلة ١٣ - ٤ بسهم منفرد لنبين أن التفاعل غير عكسي . وكثير من الحوامض المعدنية المعروفة مثل HNO_3 و H_2SO_4 و HClO_4 تتأين تماماً في الماء وتسمى هذه الأحماض بالأحماض القوية . ولكن حتى عند اذابة حامض الاستيك في الماء ، نرى أن توصيل محلوله للتيار الكهربائي يكون ضعيفاً ، وهذا يشير إلى عدم وجود أيونات كافية ، ويدل هذا على أن معظم حامض الاستيك الذائب يبقى في الحالة الجزيئية .

ولدى تفاعل مثل هذا الحامض مع القواعد ، نلاحظ أن التفاعل يصل إلى حالة الاتزان ، وعندها يكون معظم الحامض في الحالة الجزيئية . ويمكن تمثيل هذا التفاعل غير التام بسهمين يشيران إلى أن التفاعل عكسي ، كما هو مبين في

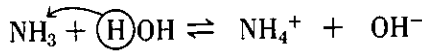
المعادلة التالية :



القاعدة	الحامض	القاعدة	الحامض
المقابلة	المقابل		

والقاعدة المقابلة في هذا التفاعل هي أيون الاسيتات $C_2H_3O_2^-$. وبمقارنتها مع القاعدة المقابلة في التفاعل (١٣ - ٥) أي أيون الكلوريد Cl^- ، نرى أن أيون الاسيتات قاعدة أقوى من Cl^- أي أنها أكثر قدرة على اكتساب البروتون ، وقد وجد أنه لا يمكن قياس قدرة أيون الكلوريد على اكتساب البروتون من محلول H_3O^+ في الماء ليكون جزيئات HCl .

وطبقاً لنظرية برونستد ولوري يتصرف الماء كحامض وكقاعدة . فمثلاً حين إذابة غاز الامونيا في الماء يصبح المحلول قاعدياً ويمكن تمثيل هذا التفاعل حسب نظرية برونستد ولوري بالمعادلة التالية : —

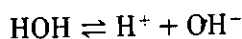


قاعدة	حامض	حامض	قاعدة
مقابلة	مقابل		

في هذه الحالة يفقد الماء بروتونا ، وتكتسبه الامونيا ، لذا يعتبر الماء في هذه الحالة حامضاً وتعتبر الامونيا قاعدة .

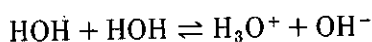
وهذا التفاعل لا يسير حتى النهاية ، ويتضح ذلك من انخفاض قدرة محلول الامونيا على التوصيل الكهربائي ويشير ذلك إلى أن عدد الايونات الموجودة في المحلول قليلة نسبياً .

والماء والمواد المثيلة الأخرى التي لها القدرة على فقد أو اكتساب البروتونات في آن واحد تسمى بالمواد الأمفيبروتونية *amphiprotic* . ولقد نشر أرينيسوس



القدرة المنخفضة جدا للماء على توصيل التيار الكهربائي بمعادلة التآين التالية. —

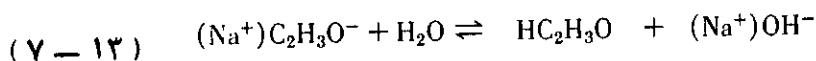
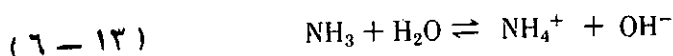
أما نظرية برونستد ولوري فتفسر هذه الخاصية بانتقال البروتون من جزيء ماء الى جزيء آخر لان الماء يعتبر مادة امفيبروتونية .



ويعبر عن الحاصل الايوني للماء طبقا لنظرية برونستد ولوري بالعلاقة :

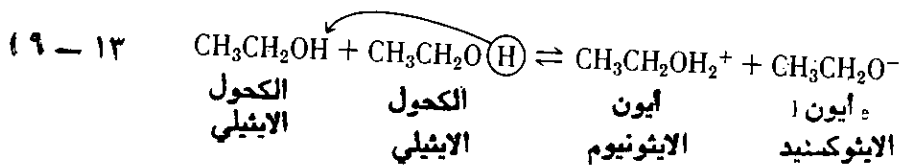
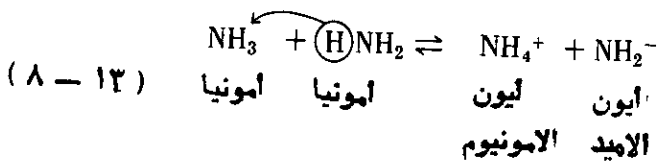
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ عند } 25^\circ \text{ م} .$$

والفرق الرئيسي بين نظرية برونستد ولوري ونظرية ارينيوس هو تعريف القاعدة . فنظرية برونستد ولوري تمنحنا الوسيلة لتفسير قاعدية مركبات كثيرة مثلا الالهونيا ومركبات نيتروجينية أخرى وكذلك قاعدية الايونات التي لا تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل . فحتى اذابة اي من هذه المواد في الماء تكتسب بروتونا منه وتعطي ايون الهيدروكسيد . والمعادلات التالية توضح كيف تتصرف هذه المواد كتقواعد طبقا لنظرية برونستد ولوري وذلك باكتساب بروتون من الماء : —



القاعدة	الحامض	الحامض	القاعدة
		المقابل	المقابلة

ونظرية برونستد ولوري تنطبق على اي نظام يحتوي على مذيب قادر على اعطاء أو اكتساب بروتونات . وتتضمن هذه الانظمة المذيبات العامة مثل الامونيا والكحول الايثيلي وحامض الاسيتيك بالاضافة الى الماء . وانتقال البروتون في هذه المذيبات يمكن تمثيله بالمعادلات التالية : —

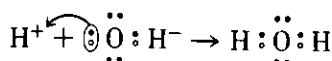


وبما أن الكحول الإيثيلي يعتبر حامضا ضعيفا وأيون الأيثوكسيد قاعدة قوية فإن الاتزان الممثل في المعادلة ١٣ - ٩ يسير باتجاه اليسار الى درجة كبيرة .

نظرية لويس للاحماض والقواعد :

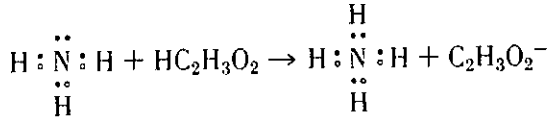
The Lewis theory of acids and bases

تعتبر القواعد من وجهة نظر لويس وهو أحد رواد النظرية الالكترونية للروابط ، بأنها الجزيئات أو الايونات التي لها القدرة على منح زوج من الالكترونات لتكوين الروابط التساهمية ، وان الحامض هو المكتسب لهذه الالكترونات . وجميع المواد التي تنطبق عليها نظرية لويس تنطبق عليها كل من نظريتي ارينيوس وبرونسند ولوري . ولكن نظرية لويس اضافت العديد من المواد الى قائمة الاحماض والقواعد . فحسب نظرية ارينيوس يعتبر تفاعل الحامض والقاعدة اتحاد ايوني H^+ و OH^- ليكونا جزيء الماء . ولكن حسب نظرية لويس يعتبر هذا التفاعل تفاعل حامض وقاعدة لان ايون H^+ يكتسب زوجا من الالكترونات من OH^- لتكوين رابطة تساهمة طبقا للمعادلة التالية : —



وحسب نظرية برونستد ولوري يعتبر تفاعل الامونيا مع حامض الاسيتيك تفاعل حامض وقاعدة لان الحامض يفقد بروتونا لتكتسبه القاعدة (الامونيا) ، اما بالنسبة لنظرية لويس فيعتبر هذا التفاعل تفاعل حامض وقاعدة لان هذا التفاعل يتضمن تكوين رابطة تساهمية تتكون نتيجة منح الامونيا زوجا من

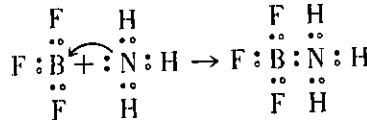
الالكترونات لحامض الاستيك كما في المعادلة التالية : —



اسيتات الامونيوم

ونظرية لويس تمتد في تعريفها للاحماض والقواعد لتشمل بعض المركبات التي لا تتضمن تفاعلاتها انتقال بروتون . مثال على ذلك ثلاثي فلوريد البورون BF_3 الذي يعتبر مركبا ناقصا الكترونيا . ففي هذا المركب يحتوي البورون على ستة الكترونات فقط في مدار التكافؤ .

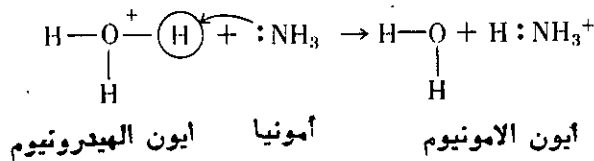
ويوجد هنالك مركبات مثل الامونيا تحتوي على ثلاث روابط بالاضافة الى زوج من الالكترونات غير مرتبط ، ويمكن أن يتفاعل غاز الامونيا مع ثلاثي فلوريد البورون طبقا لنظرية لويس ويتمثل التفاعل بالمعادلة التالية : —

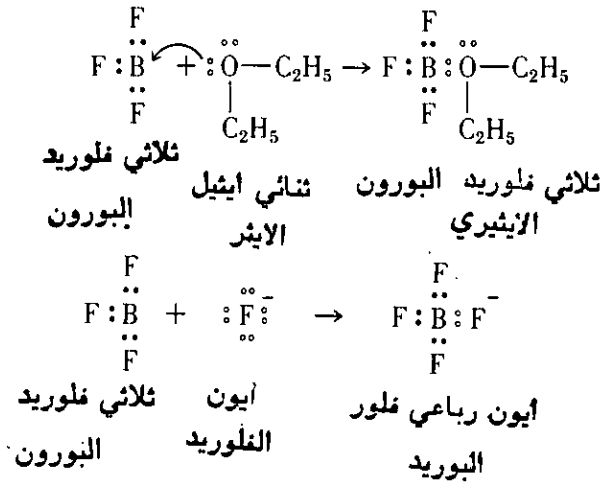


قاعدة حامض

والقاعدة في هذا التفاعل هي الامونيا لانها تفقد زوجا من الالكترونات وثلاثي فلوريد البورون هو الحامض لانه يكتسب هذا الزوج .

وجميع قواعد لويس يوجد بينها خاصية رئيسية مشتركة وهي امتلاكها لزوج أو أكثر غير مرتبط من الالكترونات ، وحامض لويس بينها خاصية رئيسية مشتركة وهي أنه يوجد لديها مداد جزيئي يستطيع اكتساب زوج من الالكترونات . والتفاعلات التالية تمثل تفاعلات حامض وقاعدة حسب تعريف لويس : —



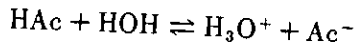


١٣ - ٢ الاتزان الكيميائي وتاين الاحماض والقواعد :

CHEMICAL EQUILIBRIUM AND THE IONIZATION OF WEAK ACIDS AND BASES

سنستعرض في هذا البند امثلة عديدة ، لتوضيح امكانية تطبيق مبادئ الاتزان الكيميائي التي قدمت في الباب الحادي عشر ، على تأين الاحماض والقواعد الضعيفة . وسنركز في بحثنا هذا على تعريف برونستد ولوري لكل من الاحماض والقواعد .

نحين يتفك حامض ضعيف مثل حامض الاسيتيك $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ او HAc في الماء يتكون ايون الهيدرونيوم ويصل التفاعل بسرعة الى حالته الاتزان :



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل باستخدام الصيغة التالية :-

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{HOH}]} = K$$

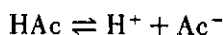
وبما ان عدد مولات الماء لا يتغير بدرجة كبيرة اثناء التفاعل فانه بإمكاننا اعتبار تركيزه ثابتا ، وبذلك تصبح الصيغة الجديدة لثابت الاتزان :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_{\text{eq}}[\text{HOH}] = K_i$$

و $K_{eq}[\text{HOH}]$ كمية ثابتة تعرف بثابت التآين ويرمز لها بالرمز K_i وثابت التآين يعتبر مقياسا لقدرة الحامض الذائب على تكوين ايونات الهيدرونيوم أي أن ثابت التآين مقياس لقوة الحامض . وكثير من الكيميائيين يكتبون بكتابة H^+ لايون الهيدرونيوم بدلا من H_3O^+ ، ونفهم منه عادة أن H^+ متمسك في المحلول المائي . وهكذا نستطيع الآن التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام الصيغة الجديدة التالية : —

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_i$$

وهي نفس الطريقة التي يكتب بها ثابت التآين في حالة استخدام نظرية ارينيوس . وذلك لأن تآين حامض الاسيتيك يعبر عنه بالمعادلة التالية :

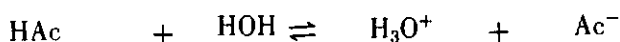


المثال (١٣ - ٢) :

يتآين محلول من HAc تركيزه ١٠٠ ج . بنسبة ١.٣٤٪ على درجة ٢٥°
احسب : $[\text{H}^+]$ ، $[\text{Ac}^-]$ ، K_i

الحل : —

اكتب أولا معادلة التفاعل ثم ضع تحتها الحقائق المعلومة عن المواد المتفاعلة والنتيجة : —

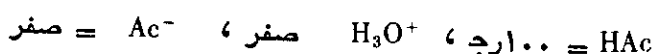


التركيز الاولی ج . ر . ~ ر . — ١٠٠ و

التركيز عند الاتزان ج ١.٣٤ × ١٠٠ أو ١.٣٤ × ١٠٠ — ١٠٠ — ١.٣٤ × ١٠٠
= ١.٣٤ = ١.٣٤ = ٠.٩٨٧

اكتب على السطر المشار اليه بالتركيز الاولی قيم التراكيز كما لو أن محلول HAc لم يتآين . ففي هذه الحالة ستكون كمية HAc ١٠٠ مول في كل لتر من المحلول وتراكيزه ١٠٠ ج . ، أما تركيز الماء فلا يظهر في الصيغة المعبرة عن ثابت التآين ، وأما تركيز H_3O^+ فهو ليس صفرا لانه يوجد دائما كمية من H_3O^+ في الماء ولكن هذه الكمية صغيرة جدا اذا ما قيسست بالنسبة للكمية التي ستتآين عن HAc ، ولذا فإن تركيز H_3O^+ سيكون تقريبا مساويا لصفر .

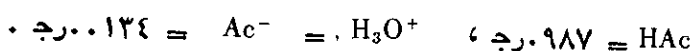
أما بالنسبة لتركيز Ac^- فهو أيضا مساو لصفر . وهكذا وكما هو مبين في السطر الاول تحت التفاعل تكون التراكيز كما يلي : —



وفي الحقيقة لا يتأين حامض الاسيتيك الى حد كبير في المحاليل المائية بل يصل الى حالة الاتزان وبسرعة : والسؤال الان هو : ماهي التراكيز حين يصل التفاعل الى حالة الاتزان . وعادة نحصل على هذه التراكيز بمعرفة التراكيز الاولى ، والمعادلة الكيميائية لتفاعل التأين . وبعدها نكتب التراكيز عند الاتزان في السطر التالي تحت معادلة التفاعل .

فحسب المعلومات المعطاة في المثال (١٣ — ٢) يتأين HAc بنسبة ١٣.٤٪ وهكذا يقل تركيزه بنسبة ١٣.٤٪ أي أنه يتغير من ١.٠ ر.ج. السى الى ٠.٨٦٧ ر.ج. (١.٠ × ٠.٣٤)

وتبين معادلة التفاعل أن H_3O^+ و Ac^- يكونان كميات متكافئة من المولات وأن ١ مول من HAc ينتج ١ مول من كل من H_3O^+ و Ac^- ولكن في هذه الحالة ١٣.٤٪ من حامض الاسيتيك الذي يعادل ٠.١٣٤ ر.ج. مول من حامض الاسيتيك يتفاعل وينتج عن ذلك ٠.١٣٤ ر.ج. مول من Ac^- و ٠.١٣٤ ر.ج. مول من لكل لتر من المحلول وهكذا وكما هو مبين على السطر الثاني تحت معادلة التفاعل ستكون التراكيز عند الاتزان كما يلي : —



ولحساب ثابت التأين نكتب أولا صيغة ثابت التأين كما يلي : —

$$\frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = K_i$$

ومن ثم نعوض عن التراكيز المختلفة عند الاتزان ونجد قيمة K_i

$$K_i = \frac{(0.134)^2}{0.867} = 1.82 \times 10^{-2} \text{ مول / لتر}$$

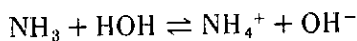
لاحظ أن تركيز HAc عند الاتزان يساوي تقريباً التركيز الأولي ولذا فإن باستطاعتنا استخدام التركيز الأولي لحامض الاسيتيك عوضاً عن تركيز الحامض عند الاتزان لحساب ثابت التأيّن، وسيكون في هذه الحالة هنالك خطأ بسيط جداً في النتائج يمكن إهماله :

$$[HAc]_{eq} \text{ عند الاتزان } \equiv [HAc] \text{ الأولي } = 0.10.$$

$$K_i = \frac{(0.0134)}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.34 \times 10^4$$

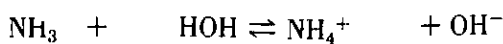
المثال (١٣ - ٣) :

وجد أن ثابت تأيّن الامونيا NH_3 وهي إحدى القواعد الضعيفة يساوي ثابت تأيّن حامض الاسيتيك عند $25^\circ C$.



$$K_i = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{at } 25^\circ C$$

احسب تركيز أيون الهيدروكسيد وتركيز أيون الامونيوم وتركيز الامونيا ونسبة تأيّن الامونيا في محلول تركيزه $0.300 M$ عند $25^\circ C$.
الحل : نتبع نفس الخطوات التي اتبعت في المثال السابق وذلك بكتابة المعادلة، ثم التراكيز الأولية والتراكيز عند الاتزان : —



التركيز الأولي ج : — 0.300 — 0 — 0
التركيز عند الاتزان ج : — $0.300 - \alpha$ — α — α
يبين السطر الأولي تحت المعادلة التراكيز الأولية وهي $0.300 M$ للامونيا ، 0 ج لايون NH_4^+ ، وتقريباً صفر لايون الهيدروكسيد OH^- أما الماء فلستنا بحاجة الى معرفة تركيزه . وعند الوصول الى حالة الاتزان نجد أن كسراً من الامونيا القاعدة الضعيفة قد تأيّن ، ونرمز لهذا الكسر بالرمز ألفا (α) وعليه يكون تركيز الامونيا التي تأيّنت يساوي ($0.300 - \alpha$ ج) ، وبذلك يصبح تركيزها

عند الوصول الى حالة الاتزان مساويا ($3.00 - \alpha$) وهذا هو الفرق بين الكمية الاولى والكمية التي تفاعلت من الامونيا وتبين المعادلة الموزونة التي تصف هذا التفاعل بأن تفاعل (1 مول) من NH_3 ، ينتج عنه (1 مول) من NH_4^+ ، وايضا (1 مول) من OH^- وبما ان ($3.00 \cdot \alpha$) مول / لتر من الامونيا قد تفاعل تكون الكمية الناتجة من NH_4^+ والمساوية لكمية OH^- هي ($3.00 \cdot \alpha$) مول / لتر . وقد كتبت التراكيز عند الاتزان على السطر الثاني تحت المعادلة . وبالتعويض بقيم التركيز وثابت الاتزان نستطيع حساب الكميات المطلوبة كالتالي : -

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_i$$

$$\frac{\alpha \cdot 3.00}{\alpha - 1} = \frac{\alpha^2 (3.00)}{(\alpha - 1)3.00} = \frac{\alpha (3.00)}{(\alpha - 1)} = 1.0 \times 10^{-14}$$

وبذلك نكون قد حصلنا على معادلة تربيعية : -

$$\frac{-1.0 \times 10^{-14}}{3.00} = \alpha \frac{-1.0 \times 10^{-14} + \alpha}{3.00}$$

ويمكن حل هذه المعادلة باستخدام الصيغة العامة لحل المعادلات التربيعية: -

$$\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \alpha$$

وفي هذا المثال نجد ان : -

$$p = 1, b = -1.0 \times 10^{-14}, c = -1.0 \times 10^{-14}$$

$$\frac{(-1.0 \times 10^{-14}) \pm \sqrt{(1.0 \times 10^{-14})^2 - 4(-1.0 \times 10^{-14})(-1.0 \times 10^{-14})}}{2} = \alpha$$

$$\frac{(-1.0 \times 10^{-14}) \pm \sqrt{(1.0 \times 10^{-14})^2 - 4(-1.0 \times 10^{-14})(-1.0 \times 10^{-14})}}{2} = \alpha$$

نستطيع اهمال القيمة $10^{-1} \times 36$ في حساباتنا نظرا لان

$$(10^{-1} \times 36) \ll (10^{-1} \times 24)$$

$$\frac{\sqrt{10^{-1} \times 2,4} \pm (10^{-1} \times 6-)}{2} = \alpha \text{ وبذلك تصبح قيمة } \alpha$$

$$\frac{(10^{-1} \times 100) \pm (10^{-1} \times 6-)}{2} =$$

وايضا نستطيع اهمال $(10^{-1} \times 6-)$ نظرا لان

$(10^{-1} \times 6-) \gg (10^{-1} \times 100)$. وبذلك نستطيع الحصول على قيم α :

$$10^{-1} \times 0.775 \pm = \frac{10^{-1} \times 100 \pm}{2} = \alpha$$

ونعتبر فقط قيم α الموجبة مع اهمال القيم السالبة لانه ليس لها معنى فيزيائيا . اما الان وبمعرفة قيمة α فاننا نستطيع حساب التراكيز عند الاتزان .
فمن السطر الثاني تحت المعادلة : —

$$[NH_3] = 300 - \alpha 300 = (300 - 0.775 \times 300)$$

$$= 300 - 0.232 \times 300 = 297 \text{ ر.ج.}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = \alpha 300 = 0.775 \times 300 = 232 \times 10^{-1} \text{ ر.ج.}$$

لاحظ ان تركيز الامونيا عند الاتزان اقل قليلا من تركيزها الاولي :

$$[NH_3] \text{ عند الاتزان} = 297 \text{ ر.ج.} . [NH_3] \text{ اولي} = 300 \text{ ر.ج.}$$

واذا ما تذكرنا بأن تركيز الحامض الضعيف او القاعدة الضعيفة يتاثر الى حد قليل جدا بالتأين يصبح بالامكان تبسيط العمليات الحسابية بافتراض ان تركيز الامونيا عند الاتزان يساوي تركيزها الاولي اي ان : $[NH_3] \text{ اتزان} = [NH_3] \text{ اولي}$.

اي اننا نهمل تأين $[NH_3]$ وبالتعويض في صيغة ثابت الاتزان : —

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_t$$

$$\alpha 300 = \frac{(\alpha 300)^2}{300} = 10^{-1} \times 100$$

$$0.775 \pm = \alpha$$

وهذه هي نفس النتيجة التي حصلنا عليها بحل المعادلة التربيعية
وهكذا بإمكاننا تبسيط الحسابات بهذه الطريقة . وكقاعدة عامة يمكن إهمال
النقص في تركيز الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة ، الذي ينتج عن تأين
الحامض أو القاعدة ، إذا كان حاصل قسمة التركيز الجزيئي (ج) على ثابت

الاتزان مساويا أو أكبر من ١٠٠٠ . أي إذا كانت $\frac{J}{K_i} \leq 1000$ ، ففي هذه
الحالة بالإمكان إهمال تأثير التأين .

لاحظ أنه يجب اعتبار التركيز وثابت التأين معا ، ففي الحالة التي يكون فيها
التركيز منخفضا قد يكون كسر التأين عاليا حتى للحوامض والقواعد الضعيفة .
ولنطبق القاعدة الآن على محلول تركيزه (١٠٠ ر.ج) ، $K_i = (1.82 \times 10^{-4})$ ،
أي المثال (١٣ - ٢) .

$$\frac{J}{K_i} = \frac{100}{1.82 \times 10^{-4}} = 549 \times 10^4$$

وبما أن $\frac{J}{K_i}$ هنا أكثر من ١٠٠٠ فإنه باستطاعتنا إهمال النقص في تركيز
حامض الأسيتيك الناتج عن تأينه . وهذا واضح من التفاعل في المثال ١٣ - ٢
حيث $[HAc]$ الأولى $\approx [HAc]$ الاتزان .

كذلك في المثال ١٣ - ٣ نجد أن $\frac{J}{K_i} = \frac{300}{1.82 \times 10^{-4}} = 164835$ أي أن
 $\frac{J}{K_i} < 1000$. وطبقا للقاعدة السابقة نستطيع إهمال النقص في تركيز
الأمونيا الناتج عن التأين . ويبين جدول ١٣ - ١ ثوابت التأين للعديد من
الاحماض والقواعد وسنوضح معنى الأرقام في الأعمدة K_1 ، K_2 في البنود
(١٣ - ٨) .

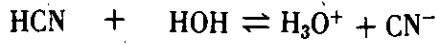
المثال (١٣ - ٤) :

احسب تركيز أيونات الهيدروجين في محلول ١٠٠ ر.ج من حامض
الهيدروسيانيك HCN ، عند ٢٥° م ، علما بأن ثابت الاتزان لهذا الحامض
يساوي (7.2×10^{-10}) .
الحل : - لحل هذه المسألة نحسب تركيز $[H^+]$ عند الاتزان مباشرة وليست

الجدول (١٣ - ١) : ثوابت التآين للامحاض والقواعد الضعيفة عند ٢٥° م.

الحامض	الصيغة الجزيئية	K	K	K
الفورميك	HCOOH	1.77×10^{-4}		
الاسيتيك	CH ₃ COOH	1.75×10^{-5}		
البروبيونيك	C ₂ H ₅ COOH	1.34×10^{-5}		
البنزويك	C ₆ H ₅ COOH	6.29×10^{-5}		
الهيدروفلوريك	HF	7.2×10^{-4}		
الفسفوريك	H ₃ PO ₄	7.52×10^{-3}		
الفسفوروز	H ₃ PO ₃	1.6×10^{-2}		
الكبريتيك	H ₂ SO ₄	قوي		
الكبريتوز	H ₂ SO ₃	1.7×10^{-2}		
الزرنيخيك	H ₃ AsO ₄	5.0×10^{-3}		
البوريك	H ₃ BO ₃	5.8×10^{-10}		
الكربونيك	H ₂ CO ₃	4.52×10^{-7}		
هيدروسيانيك	HCN	7.2×10^{-10}		
هيدروكبريتيك	H ₂ S	7.9×10^{-8}		
القواعد				
امونيا	NH ₃	1.76×10^{-5}		
ميثيل امين	CH ₃ NH ₂	4.4×10^{-4}		
انيلين	C ₆ H ₅ NH ₂	3.83×10^{-10}		
بيريدين	C ₅ H ₅ N	1.56×10^{-6}		

ضروريا حساب كسر التآين * للحصول على [H⁺] عند الاتزان . ويمكن كتابة التراكيز الاولى والتراكيز عند الاتزان تحت المعادلة كما هو مبين ادناه : —



التركيز الأولي (ج) ٠.٠ ٠.٠٠٠ — ١٠٠ و

التراكيز عند الاتزان (ج) س س — ١٠٠ — س = ١٠٠ و

نفترض أن س تساوي تركيز H_3O^+ عند الاتزان . وبما أن عدد مولات H_3O^+ يساوي عدد مولات CN^- عند الاتزان . هذا يعني أن تركيز CN^- سيكون أيضا س . والمعادلة تبين أن كل (مول) من HCN يستهلك ينتج عنه (مول) من H_3O^+ وايضا (مول) من CN^- . فإذا تكون (س مول) من H_3O^+ عند الاتزان ، تكون كمية النقص في تركيز HCN مساويا (س) ، ويكون تركيز HCN عند الاتزان مساويا (١٠٠ - س) ، ولكن K_i

$$100 \ll \frac{100}{10^{-1} \times 7.2} =$$

اذن وحسب القاعدة التي تعلمناها سابقا باستطاعتنا اهمال النقص الناشئ عن تأين HCN ، وهكذا يكون تركيز HCN عند الاتزان مساويا تقريبا لتركيزه الأولي . وهذا يعني أن :

HCN عند الاتزان = HCN الأولي = ١٠٠ . ج

وباستخدام صيغة ثابت التاين نحصل على قيمة (س) :

$$\frac{\text{س}}{100} = \frac{10^{-1}}{10 \times 7.2} \quad \text{أو} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = K_i$$

س = $10^{-1} \times 8.5 = 8.5 \times 10^{-2}$ ج عند الاتزان

ومن الواضح أن اهمالنا لقيمة س مقارنة بالقيمة ١٠٠ . صحيح لأن

١٠٠ - س = ١٠٠ - ٠.٠٨٥ = ٩٩.٩١٥ ≈ ١٠٠ .

١٢ - دالة أيون الهيدروجين pH (الرقم الهيدروجيني)

THE HYDROGEN-ION INDEX, pH

قيمة الحاصل الايوني للماء عند ٢٥° م تساوي 1×10^{-14} وفي الماء النقي يجب

أن يكون تركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيد متساويا وذلك طبقا لتفاعل التفكك التالي : —



تعريف برونستد لوري $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
أما قيمة الحاصل الايوني عند ٢٥ °م فهي : —

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

ويكون $[OH^-] = [H_3O^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ م

ويتغير الحاصل الايوني مع التغير في درجة الحرارة . فعلى درجة صفر م يساوي الحاصل الايوني حوالي 10^{-15} وعلى درجة ٦٠ °م يساوي تقريبا 10^{-13} .
ويبين الجدول ١٣ — ٢ K_w على درجات حرارة مختلفة .
الجدول (١٣ — ٢) : K_w للماء على درجات حرارة مختلفة

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w \quad \text{درجة الحرارة } ^\circ\text{م}$$

10^{-15}	1.1×10^{-15}	صفر
10^{-14}	2.9×10^{-15}	١٠
10^{-14}	1.0×10^{-14}	٢٠
10^{-14}	5.0×10^{-15}	٥٠
10^{-13}	1.0×10^{-13}	٦٠

ويُعطي تركيز أيون الهيدروجين في المحاليل المائية عادة بالرمز pH
ويسمى أحيانا الرقم الهيدروجيني . ويعرف بأنه سالب لوغاريتم نشاط أيون
الهيدروجين (نشاط أيون الهيدروجين بحث سابقا) . وسنعتبر في الحسابات

التي سنتعرض لها بأن نشاط أيون الهيدروجين يساوي تركيزه وهكذا فإن pH تصبح سالبة لو غارتم تركيز أيون الهيدروجين أي أن : —

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad 10 - 13$$

ويمثل الحرف p « سالبة لو غارتم » ونستطيع بالمثل كتابة pOH و pK_i و pK_w

$pOH = -\log [OH^-]$ و $pK_w = -\log K_w$ و $pK_i = -\log K_i$ و $11 - 13$ وعلى درجة 25° م يساوي تركيز أيون الهيدرونيوم للماء النقي 1.0×10^{-7} وهكذا فإن pH للمحلول تساوي ٧ . ويمكن حسابها كالتالي : —

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1.0 \times 10^{-7}) = (7 - 0) = 7$$

أي أن pH المحلول المتعادل تساوي ٧ على درجة الحرارة العادية و pOH كذلك تساوي ٧ . أما pK_w فيساوي ١٤ ويمكن استنتاج ذلك بالحسابات البسيطة التالية : —

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad 12 - 14$$

$$K_w = -\log [H_3O^+] \times -\log [OH^-] = 14 - 10 = 4$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = 14$$

$$pH + pOH = pK_w = 14 \quad 13 - 14$$

وسيوضح الآن فكرة pH وذلك بحل عدد من الأمثلة.

المثال (١٣ - ٥) :

احسب pH لمحلول حامضي على درجة 25° م إذا كان تركيز أيون

الهيدروجين لهذا المحلول يساوي 10×10^{-4} ج
الحل : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10 \times 10^{-4}$

$$= 4 - 6.99 = 3.30$$

المثال (١٣ - ٦) :

احسب pH و pOH لمحلول HCl تركيزه 10^{-1} م. ج. على درجة 25°C

الحل : يتفكك HCl كلياً في الماء وهكذا يكون $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1}$

$$\text{pH} = -\log 10^{-1} = 1.0$$

ويمكن استخدام المعادلتين $12 - 13$ أو $13 - 13$ لحساب pOH
وباستخدام المعادلتين $13 - 13$:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{أو} \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

$$\text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

وباستخدام المعادلة $12 - 13$ يمكن الحصول على نفس النتيجة

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

$$\text{pOH} = -\log 10^{-13} = 13.0$$

المثال (١٣ - ٧) :

الرقم الهيدروجيني pH لبلازما الدم تساوي 7.4 عند 25°C

احسب $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و $[\text{OH}^-]$

هل بلازما الدم حامضية أم قاعدية أم متعادلة ؟

الحل :

$$\text{pH} = 7.4 \quad \text{و} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7.4} = 10^{-7} \times 10^{-0.4} = 3.98 \times 10^{-8}$$

ويمكن حساب $[OH^-]$ باستخدام الحاصل الايوني للماء : —

$$[OH^-] [H_3O^+] = K_w$$

$$[OH^-] \times 10^{-1} \times 2.9 = 10^{-14}$$

$$10^{-13} \times 2.9 = [OH^-]$$

بما ان $[OH^-]$ اقل قليلا من $[H_3O^+]$ فان بلازما الدم قاعدية الى درجة قليلة .

المثال (١٣ - ٨) :

احسب قيمة pH لمحلول قاعدي تركيزه ٢٠٠ ر. ج علما بان ثابت تاين

$$K_i = 10^{-7}$$

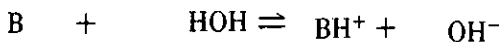
الحل : —

نكتب اولا المعادلة التي تمثل تاين الحامض ومن ثم نكتب التراكيز الاولى

والتراكيز عند الاتزان كما فعلنا سابقا . وبما ان مفتاح الحل هنا هو ان نجد

تركيز OH^- عند الاتزان فلندع $[OH^-] = x$.

ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة التالية : —



التراكيز الاولى (ج) ٢٠٠ ر. — ٢٠٠ ر.

التراكيز عند الاتزان (ج) : ٢٠٠ ر. — ٢٠٠ ر. — ٢٠٠ ر.

$$\text{بما ان } \frac{200}{10^{-7} \times 2} = 10000 > 1000 \text{ فانه باستطاعتنا اهمال}$$

قيمة x بالنسبة الى ٢٠٠ ر. ويكون تركيز القاعدة عند الاتزان مساويا لتركيزها

الاولي تقريبا . وبعد ذلك تعوض في معادلة ثابت الاتزان : —

$$\frac{x^2}{200} = 10^{-7} \times 200$$

$$\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = K_i$$

$$10^{-7} \times 200 = x^2$$

$$10^{-5} \times 200 = x^2$$

$$[OH^-] = 10^{-6.33} = 10^{-6.33}$$

ويمكن الان حساب قيمة كل من pOH و pH

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-6.33} = 6.33$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 6.33 = 7.67$$

ومن المعادلة ١٣ - ١٣ يمكن حساب pH

$$pH + pOH = 14 \quad \text{أو} \quad pH = 14 - pOH$$

وبالتعويض عن قيمة pOH نحصل على :

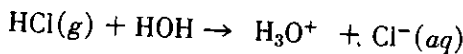
$$pH = 14 - 6.33 = 7.67$$

HYDROLYSIS OF SALTS

١٣ - ٥ تميؤ الاملاح

حين يتفاعل حامض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم ينتج ملح وهو NaCl وعند اذابة هذا الملح في الماء نحصل على محلول متعادل رقمه الهيدروجيني pH يساوي ٧ على درجة ٢٥ ° م . وهذا الحال ينطبق على اي ملح ينتج عن تفاعل حامض قوي مع قاعدة قوية .

ولكن الاملاح التي تنتج عن تفاعل قاعدة قوية مع حامض ضعيف تعطى محلولاً مائياً قاعدياً . والاملاح التي تنتج عن تفاعل حامض قوي مع قاعدة ضعيفة تعطى محلولاً حامضياً . ولكنه ليس بالامر السهل التنبؤ فيما اذا كان ملح الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة سيغطي محلولاً حامضياً أم قاعدياً . ففي هذه الحالة يجب ان نأخذ بعين الاعتبار - كما سنرى بعد قليل - ثابت التآين لكل من الحامض والقاعدة . والجدول ١٣ - ٣ يلخص هذه المشاهدات . ويمكن فهمها بسرعة من خلال نظرية برونستد ولوري ، للامحاض والقواعد . حين يذوب HCl في الماء يعطي محلولاً يحتوي على ايونات H_3O^+ و Cl^-



قاعدة حامض قاعدة حامض
مقابلة مقابل

(١٣ - ١٤)

هذا التفاعل ليس عكسياً لان Cl^- قاعدة ضعيفة جداً ولا تستطيع ان تنتزع بروتوناً من H_2O أو H_3O^+ .

(١٣ - ١٥)



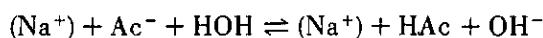
الجدول (١٣-٣) : الرقم الهيدروجيني pH لبعض محاليل الاملاح .

امثلة	pH للمحلول المائي	اصل الملح
NaCl (NaOH + HCl) KNO ₃ (KOH + HNO ₃)	٧ (متعادل)	حامض قوي + قاعدة قوية
NaAc (NaOH + HAc) KCN (KOH + HCN)	٧ (قاعدى)	حامض ضعيف + قاعدة قوية <
NH ₄ Cl (NH ₃ + HCl)	٧ (حامض)	حامض قوي + قاعدة ضعيفة >
NH ₄ CN (NH ₃ + HCN) NH ₄ Ac (NH ₃ + HAc)	مختلف	حامض ضعيف + قاعدة ضعيفة

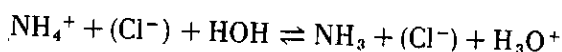
والحامض HCl حامض قوي لان Cl^- لا يتفاعل مع الماء والتفاعل المعطى في المعادلة (١٣ - ١٤) لا يسير الى اليسار . وعملية التفاعل مع الماء تسمى بالتميؤ ، ونستطيع القول بأن HCl حامض قوي لان ايونات الكلوريد لا تتميأ (المعادلة ١٣ - ١٥) وان ١ مول من HCl يعطي ١ مول من H_3O^+ في المحلول المائي . وعند ذوبان NaOH في الماء تتحرك ايونات الصوديوم والهيدروكسيد بقليل من الحرية . وتعتبر NaOH قاعدة قوية لان ايونات Na^+ تعتبر حامضا ضعيفا جدا ولا تتميأ . وان ١ مول من NaOH يعطي ١ مول من OH^- في المحلول المائى .

وعند ذوبان NaCl وهو ملح NaOH و HCl في الماء يعطي محلولاً متعادلاً وذلك لان ايونات الصوديوم Na^+ وايونات الكلوريد Cl^- لا تتميأ ولكن محلول اسيتات الصوديوم يعطي محلولاً قاعدياً لان ايونات الاسيتات السالبة تعتبر قاعدة حسب تعريف برونستد ولوري .

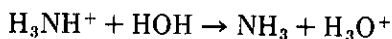
فأيون الاسيتات يستطيع اكتساب بروتون من المذيب في المحلول وجيبسج الايونات السالبة (انيونات) للاحماض الضعيفة تميأ . أما أيون الصوديوم في ملح اسيتات الصوديوم لا يتميأ وهكذا فان ناتج المحلول سيكون قاعدياً . ويمكن تمثيل تفاعل التميؤ بالمعادلة التالية : -



أما كلوريد الامونيوم فيكون محلولاً حامضياً وذلك لأن أيون الامونيوم NH_4^+ يعتبر حامضاً حسب تعريف برونستد ولوري . وبشكل عام جميع الأيونات الموجبة (كاتيونات) للقواعد الضعيفة تتيمياً . أي أنها تستطيع اكتساب بروتونات من المذيب . وملح كلوريد الامونيوم هو عبارة عن أيونات NH_4^+ التي تتيمياً وأيونات Cl^- غير القادرة على التيمؤ . وبما أن NH_4Cl يعتبر حامضاً حسب تعريف برونستد ولوري . فإن ملح NH_4CN يعطي محلولاً حامضياً عند إذابته في الماء ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة التالية : —



وفي حالة ملح الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة فالامر مختلف لأن الأيونين السالب والموجب يتيميان ، وفي هذه الحالة لا بد من معرفة ثوابت التأيين لمعرفة ما إذا كان المحلول الناتج حامضياً أم قاعدياً . مثال على ذلك : — ملح سيانيد الامونيوم NH_4CN وهو ملح NH_3 و HCN ، فكلا الأيونين يتيمياً NH_4^+ يعطي بروتوناً للمذيب و CN^- يكتسب بروتوناً من المذيب ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلتين : —

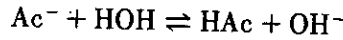


وبما أن CN^- يتيمياً بدرجة أكبر من NH_4^+ سيكون محلول NH_4CN في الماء قاعدياً . ولكن هنالك أملاح أخرى لحوامض ضعيفة وقواعد ضعيفة تعطى محاليل حامضية . وكقاعدة عامة إذا كان K_i للقاعدة الضعيفة أكبر من K_i للحامض الضعيف فإن الملح الناتج عنهما يعطي محلولاً قاعدياً . مثلاً K_i للامونيا يساوي (1.8×10^{-5}) و K_i للحامض الهيدروسيانيك HCN يساوي (4.2×10^{-10}) ولهذا يكون محلول NH_4CN قاعدياً . وعكس هذه القاعدة صحيح أي أن المحلول الناتج للمح من الأملاح يكون حامضياً إذا كان للحامض أكبر من K_i للقاعدة .

وتفاعلات التيمؤ للأملاح هي تفاعلات أتران ونستطيع تحليل محاليل أملاح الأحماض الضعيفة والتواعد الضعيفة على أساس مبادئ الاتزان الكيميائي . ومرة أخرى سنطبق هذه المبادئ بأمثلة عديدة .

المثال (١٣ - ٩) :

احسب تركيز ايون الهيدروكسيد لحلول NaAc ، تركيزه ٠.١٠٠ م . ج .
الحل : — في هذه الحالة نحتاج فقط الى اعتبار تميؤ ايون الاسينات لان ايون
الصوديوم لا يمتيا .



وثابت الاتزان لهذا التفاعل يعطى بالمعلاقة : —

$$\frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{HOH}]} = K_{\text{eq}}$$

وبما ان درجة التميؤ قليلة فان تركيز الماء يبقى ثابتا ويمكن كتابة الصيغة من
جديد على النحو التالي : —

$$\frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = [\text{HOH}] K = K_h$$

ويسمى K_h ثابت التميؤ . وبما ان $[\text{OH}^-]$ تساوي $\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ في المحاليل

المائية فان ثابت التميؤ K_h يساوي $\frac{K_w}{K_i}$ ويمكن اثبات ذلك كما يلي : —

$$\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{(K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-] [\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = K_h$$

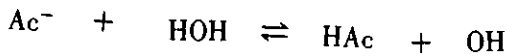
$$\text{HAc} \text{ لحامض} \quad \frac{1}{K_i} \text{ تساوي} \quad \frac{[\text{HAc}]}{([\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-])} \text{ والكبيرة}$$

$$(13 - 17) \quad \frac{K_w}{K_i} = K_h \therefore$$

والمعادلة (١٣ - ١٧) تنطبق على اي حامض ضعيف او قاعدة ضعيفة .
وثابت التاين للملح NaAc عند درجة ٢٥ °م يحسب كالتالي : —

$$1.0 \times 10^{-14} \times 1 = \frac{K_w}{K_i} = K_h$$

وبعد أن حصلنا الآن على ثابت التميؤ للتفاعل المعطى نستطيع أن نحصل المسألة بطريقة الاتزان التي اتبعت في المسائل السابقة.



التركيز الأولي ج : — ر. ر. — ر. ر. —
 التركيز عند الاتزان ج : — س س — س س —
 نفترض أن $[\text{OH}^-]$ عند الاتزان يساوي س . هذا التركيز يجب أن يكون
 أيضا مساويا لتركيز HAc لان نسبة المولات هي ١ : ١ وبما أن قيمة K_h
 منخفضة جدا فإن تمية Ac^- سيكون قليلا وتركيز Ac^- يتأثر لدرجة لا تكاد
 تذكر . وهكذا فإنه باستطاعتنا إهمال قيمة س بالنسبة لـ ١٠٠ ر. ويكون تركيز
 Ac^- عند الاتزان مساويا لتركيزها الأولي تقريبا .
 ويمكن أن نستعمل في حالة تفاعلات التميؤ نفس المقياس الذي استخدم في

حالة الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة . فإذا كان $\frac{1}{K_h} < 1000$ ،

باستطاعتنا اعتبار تركيز الايون المتمية عند الاتزان مساويا تقريبا لتركيزه

$$\text{الأولي} ، \text{ وفي المسألة السابقة } \frac{100}{10 \times 549} = \frac{1}{K_h} = 10 \times 182 = 1820 \leq 1000$$

الآن وبالتعويض في صيغة ثابت التمية يمكن إيجاد قيمة س .

$$\frac{1}{100} = \frac{10^{-1} \times 549}{[\text{OH}^-] [\text{HAc}]} = K_h = \frac{[\text{OH}^-] [\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

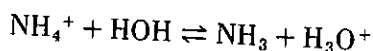
$$[\text{OH}^-] = 10^{-1} \times 741 = 7.41 \times 10^{-2}$$

المثال ١٣ - ١٠ :

إذا أردنا تحضير محلول من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl بحيث تكون
 قيمة pH لهذا المحلول مساوية ٠.٠٥ عند ٢٥° م . احسب تركيز المحلول
 الذي يجب تحضيره .

الحل : NH_4Cl هو ملح لحامض قوي وقاعدة ضعيفة ، وفي هذه الحالة

الايونات القادرة على التميؤ هي أيونات NH_4^+ أما أيونات Cl^- فهي غير قادرة على التميؤ .



وبمعرفة قيمة pH يصبح بالإمكان حساب تركيز أيونات H_3O^+ :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

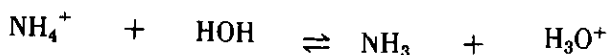
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1.0} = 0.1$$

ويمكن أن نفترض أن تركيز NH_4^+ لم ينقص كثيرا بعد التميؤ وذلك لأن ثابت التميؤ للملح NH_4Cl صغير جدا . ويمكن حساب ثابت التميؤ على النحو التالي : —

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{0.1 \times 0.1}{1.0} = 0.01$$

كل هذه الاعتبارات دونت أسفل معادلة التميؤ كما هو موضح أدناه : —



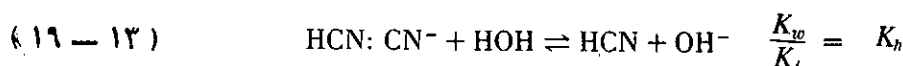
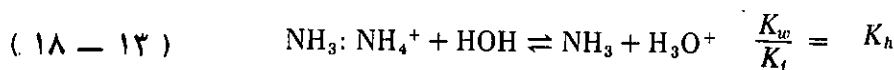
التركيز الأولي ٠.١ ٠.١ —
التركيز عند الاتزان ٠.١ ٠.١ ١.٠
وبالتعويض في معادلة ثابت التميؤ : —

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(0.1)(0.1)}{1.0} = 0.01$$

$$\text{NH}_4\text{Cl} = 0.180$$

المثالين (١٣ — ٩) و (١٣ — ١٠) وضما تميء كل من NaAc و NH_4Cl

وهي املاح لحامض ضعيف وقاعدة قوية ، وحامض قوي وقاعدة ضعيفة على التوالي . اما في حالة الاملاح NH_4CN و NH_4Ac وهي املاح لحامض ضعيف وقواعد ضعيفة ، فان تميها على ثابتي التاين للحامض وللقاعدة . فمثلا في حالة تميؤ NH_4CN يمكن تمثيل التفاعلات على النحو التالي : —



وهذان التفاعلات لا يسيران الى اليمين بنفس الدرجة ولذا فان محلول NH_4CN لا يكون متعادلا لان ثابت تميؤ CN^- اعلى من ثابت تميؤ NH_4^+ ونستيع ذلك بالتعويض للمعادلتين ١٣ — ١٨ و ١٣ — ١٩ .

$$10^{-10} \times 10^{-14} = \frac{10^{-14} - 10^{-10} \times 100}{10^{-10} - 10^{-10} \times 72} = \frac{K_w}{K_i} = \text{CN}^- K_h$$

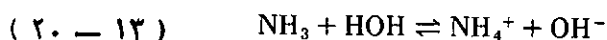
$$10^{-10} - 10^{-10} \times 0.05 = \frac{10^{-14} - 10^{-10} \times 100}{10^{-10} \times 100} = \text{NH}_4^+ K_h$$

وهكذا فان التفاعل المعبر عنه بالمعادلة (١٣ — ١٩) هو التفاعل الغالب ويعطي محلولاً قاعدياً .

١٣ — ٦ تأثير الايون المشترك والمحاليل المنظمة :

THE COMMON-ION EFFECT AND BUFFER SOLUTIONS

الانتران الايوني في المحاليل يعتبر كأي انتران كيميائي آخر ويمكن ازاحته بتغيير تركيز اي من المواد المتفاعلة او الناتجة . ولكي نوضح ذلك (سندرس) تأثير اضافة محلول NH_4Cl الى محلول NH_3 . ففي محلول الامونيا يمثل الانتران بالمعادلة : —

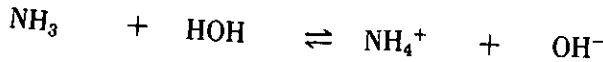


وبإضافة NH_4Cl يرتفع تركيز أيون الأمونيوم وسيخرج النظام عن حالة الاتزان للحظة وجيزة . وحسب مبدأ (لاشاتليه) (سينزاح) النظام ليخفف من الجهد الذي وقع عليه نتيجة إضافة NH_4Cl أي أنه سيتفاعل ليستهلك أيونات NH_4^+ التي أضيفت . وهذا يعني أن إضافة NH_4Cl إلى محلول NH_3 سيؤدي إلى إزاحة الاتزان إلى اليسار وبالتالي سيؤدي إلى انخفاض في تركيز $[\text{OH}^-]$ وزيادة في تركيز $[\text{NH}_3]$ ويمكن توضيح « تأثير الأيون المشترك » هذا حسابيا باستعمال الأمثلة التالية : —

المثال ١٣ — ١١ :

احسب تركيز OH^- وقيمة pH لمحلول من الأمونيا بمساحة —————
 أن أضيفت إليه كمية من محلول NH_4Cl ، تركيزها (٢٠٠ ر ج) علما بأن تركيز الأمونيا الأولي يساوي ١٠٠ ر ج .
الحل : —

نكتب معادلة التفاعل أولا ومن ثم ندون أسفلها التراكيز الأولية والتراكيز عند الاتزان : —



التركيز الأولي (ج)	٠ ر	٢٠٠ ر	—	١٠٠ ر
التركيز عند الاتزان (ج)	س	س + ٢٠٠ ر	=	٢٠٠ ر
	١٠٠ ر — س			

التركيز الأولي لأيون NH_4^+ يساوي تركيز NH_4Cl الذي أضيف لان NH_4Cl يتأين كلياً . وكل (أمول) منه يعطي (أمول) من NH_4^+

نفترض أن عدد مولات OH^- التي تكونت عند الاتزان لكل لتر من المحلول هي س . وحسب المعادلة فإن عدد مولات NH_4^+ التي تكونت نتيجة تميؤ NH_3 تساوي س أيضاً . وهكذا فإن تركيز NH_4^+ الكلي عند الاتزان هو س + ٢٠٠ ر . بعد ذلك نعوض هذه القيم في صيغة ثابت الاتزان كالتالي : —

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ أي أن } 1.0 \times 10^{-5} = \frac{(س + ٢٠٠ ر) س}{(٢١ - ١٣) ر}$$

والآن لدينا معادلة تربيعية يمكن حلها بالتعويض في الصيغة العامة لحل المعادلة التربيعية ، او يمكن تبسيط الحل كما فعلنا سابقا باهمال قيمة س بالنسبة الى ١٠٠ ر في حالة الأمونيا حيث ان درجة تأين الأمونيا قليلة جدا خاصة في حالة وجود NH_4Cl وكذلك يمكن اهمال قيمة س بالنسبة الى ٢٠٠. في حالة NH_4^+ ويصبح تركيز أيون NH_4^+ يساوي ٢٠٠ ر ج تقريبا عند الاتزان . وبالتعويض في المعادلة (١٣ - ٢١) نحصل على قيمة تركيز أيون OH^-

$$\frac{200 \times 10^{-14}}{100} = 10 \times 10^{-14} \quad \text{أي أن س} = 10 \times 10^{-14} \\ [OH^-] = 10 \times 10^{-14} \text{ ج.}$$

ويمكن ان نثبت ان تركيز OH^- في محلول من الأمونيا تركيزه ١٠٠ ر ج قبل اضافة NH_4Cl يساوي 10×10^{-14} ج ويتضح من ذلك أن تركيز OH^- نقص الى درجة كبيرة عند اضافة محلول NH_4Cl الى محلول NH_3 الاصلي . هذا المثال يوضح عدديا مبدأ لاثاتلييه وتأثير الايون المشترك . ولحساب $[H_3O^+]$ نستعمل K_w كما هو موضح ادناه : —

$$\frac{K_w}{[OH^-]} = [H_3O^+] \quad \text{أو} \quad [H_3O^+] = K_w$$

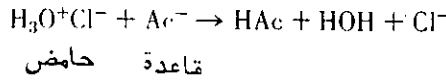
وبالتعويض عن كل من K_w و $[OH^-]$ بقيمهما نحصل على قيمة $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14} \times 100}{10 \times 10^{-14}} = 10 \times 10^{-14} \text{ ج.}$$

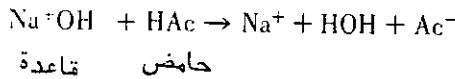
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10 \times 10^{-14} = 9 - \log 10 = 8.95$$

يشار الى المحلول الذي يتكون من قاعدة ضعيفة وملح هذه القاعدة او يتكون من حامض ضعيف وملح هذا الحامض بالمحلول المنظم *buffer solution* وذلك لان هذا المحلول يتاوم التغير في قيمة pH . والامثلة على هذه المحاليل هي HAc مع NaAc. كذلك NH_3 مع NH_4Cl و HCN مع NaCN . وعند اضافة كميات قليلة من الحامض او القاعدة الى هذه المحاليل المنظمة يؤدي ذلك الى تغيير بسيط في قيمة pH المحلول مقارنة بالمحاليل غير المنظمة . ويمكن

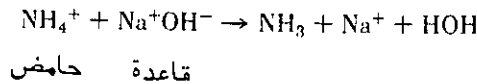
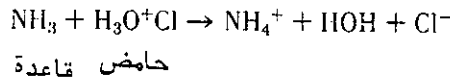
فهم هذا التصرف بالاستناد الى نظرية برونستد ولوري . ففي المحلول المنظم الذي يحتوي على HAc مع NaAc يتصرف HAc كحامض و Ac^- كقاعدة .
 فاذا اضفنا حامض HCl الى هذا المحلول المنظم يتفاعل الحامض مع القاعدة Ac^- ويقل تركيز H_3O^+ المضاف طبقا للمعادلة التالية : —



واذا اضفنا قاعدة مثل NaOH الى المحلول المنظم تتفاعل القاعدة مع الحامض HAc ويؤدي ذلك الى تقليل تركيز أيون OH^- المضاف طبقا للمعادلة التالية : —



وفي المحلول المنظم المكون من NH_3 و NH_4^+ ، يتفاعل الحامض مع القاعدة NH_3 ، وتتفاعل القاعدة مع الحامض NH_4^+ طبقا للمعادلات



الأمثلة من (١٢ — ١٣) الى (١٣ — ١٥) ستوضح لنا ان المحلول المنظم يقاوم التغير في pH المحلول .

المثال (١٢ — ١٣) :

احسب قيمة pH لمحلول HAc اذا علم ان تركيزه يساوي (٢.٠ و ج) .

الحل : —

بالتعويض في صيغة ثابت التأيّن للحامض نحصل على H_3O^+ ومن ثم

نحصل على قيمة pH .

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = K_f = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{2.0 \times 10^{-2}}$$

$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ م } .$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1.0 \times 10^{-3}) = 3 - \log 1.0 = 3.00$$

المثال (١٣-١٢) :

إذا أضيف ١.٠ مل من محلول NaOH تركيزه ٢.٠٠ م ج اي ٩.٠ مل من محلول HAc تركيزه ٢.٠٠ م ج . أحسب قيمة pH للمحلول الناتج .

الحل :

حين يمزج محلول HAc مع محلول NaOH فان جزءا من المحلول سيتعادل وحتى نقرر الى أية درجة تعادل المحلولان فيجب أن نحسب أولا عدد مولات الحامض وعدد مولات القاعدة كالتالي : —

$$\text{عدد مولات الحامض} = \frac{2.00 \text{ م } \times 9.0 \text{ مل}}{1000 \text{ مل}} = 0.018 \text{ م }$$

$$\text{عدد مولات القاعدة} = \frac{2.00 \text{ م } \times 1.0 \text{ مل}}{1000 \text{ مل}} = 0.002 \text{ م } .$$

فبمزج ٠.٠١٨ م من الحامض NaOH مع ٠.٠٠٢ م من القاعدة يتعادل ٠.٠٠٢ م من الحامض وذلك طبقا للمعادلة : —



عدد المولات الأولية — ٠.٠١٨ ٠.٠٠٢

عدد المولات النهائية — ٠.٠١٦ ٠.٠٠٢

بعد ان يحدث التعادل يبقى ٠.٠١٦ م من HAc ويتكون ٠.٠٠٢ م من Ac^- . والحجم الكلي لهاتين المادتين هو ١.٠ مل (٩.٠ مل + ١.٠ مل) ويمكن الآن حساب تركيز HAc وتركيز ايون Ac^-

$$[HAc] = \frac{0.16 \text{ مول}}{10.0 \text{ لتر}} = 0.016 \text{ ج}$$

$$[Ac^-] = \frac{0.02 \text{ مول}}{10.0 \text{ لتر}} = 0.002 \text{ ج}$$

ويمكن حساب تركيز H_3O^+ كما فعلنا في المثال (١٢ - ١٢) .

$$\frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]} = K_i \quad \text{اي ان } 1.0 \times 10^{-5} = \frac{0.002}{0.016}$$

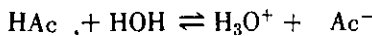
$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ م}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1.0 \times 10^{-4} = 4.00$$

وبالمقارنة مع المثال (١٣ - ١٢) نرى ان قيمة pH للمحلول قد تغيرت من ٢.٧٢ الى ٣.٨٤ ، عند اضافة NaOH الى محلول الحامض HAc . وهذا التغير في قيمة pH هو تغير كبير ، والسبب في هذا التغير هو ان المحلول غير منظم . وسنرى بعد قليل ماذا يحدث للرقم الهيدروجيني لمحلول منظم عند اضافة نفس الكمية من القاعدة NaOH اليه .

المثال (١٣-١٤) :

احسب pH للمحلول المنظم الذي يتكون من الحامض HAc وتركيزه ٢.٠٠ ج و ملح الحامض NaAc الذي تركيز يساوي ٢.٠٠ ج ايضا .
الحل : يمكن حساب pH لهذا المحلول المنظم وذلك بالبداية في كتابة معادلة التاين لحامض HAc والاخذ بعين الاعتبار ان الملح NaAc قد اعطى للمحلول المتزن كمية من الايون المشترك Ac^-



$$2.00 \quad - \quad 0.0 \quad 2.00 \quad (\text{ج})$$

$$\text{التركيز عند الاتزان : } (\text{ج}) \quad 2.00 \text{ م} + \text{م} - \text{م} - 2.00 \text{ م}$$

وبالتعويض في صيغة ثابت التاين يمكن حساب م :

$$\frac{\text{س} (0.200 + \text{س})}{(\text{س} - 0.200)} = \frac{[\text{Ac}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = K_i$$

نلاحظ ان $\frac{\text{ج}}{K_i} \ll 1.000$. اذن نستطيع اهمال س بالنسبة الى 0.200.

$$K_i = \frac{0.200}{\text{س}}$$

— لقد حصلنا على علاقة هامة وهي $K_i = \text{س}$. فحين مزج حامض ضعيف مع ملحه بنسبة مولية 1 : 1 ، فان تركيز ايون الهيدروجين يساوي ثابت التأين للحامض . وعلى هذا الاساس يكون $\text{pH} = \text{p}K_i$:

$$\text{اي ان : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{س} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ ج ،}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_i = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.27$$

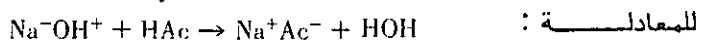
نلاحظ ان pH للمحلول المنظم الذي تركيز الحامض HAc فيه يساوي 0.200 رجا أعلى من pH لمحلول غير منظم لنفس الحامض ونفس التركيز . وطبعاً هذا متوقع لان الملح المنظم Na^+Ac^- عبارة عن قاعدة حسب تعريف برونستيد ولوري .

وفي المثال التالي سنرى ان pH للمحلول المنظم المذكور في المثال 13-14 يتغير بدرجة بسيطة حين اضافة قاعدة اليه .

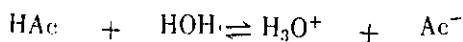
المثال (13 - 15) :

احسب pH للمحلول الناتج عن اضافة 0.1 مل من محلول NaOH تركيزه يساوي 0.200 رجا الى 0.9 مل من المحلول المنظم المذكور في المثال (13 - 14) .

الحل : حين تضاف قاعدة الى محلول منظم تتعادل كمية مكافئة من الحامض طبقا



ومن المثال ١٣ — ١٣، نعلم أن ١.٠ مل من ٢.٠ ر.ج NaOH تحتوي على ٠.٢ ر.مول من NaOH وأن ٩.٠ مل من ٢.٠ ر.ج HAc تحتوي على ٠.١٨ ر.مول من HAc . وبعد التبادل تستهلك القاعدة ويبقى فائض من الحامض HAc كمية ٠.١٦ ر.مول وينتج عن عملية التبادل ٠.٢ ر.مول من أيونات Ac^- . أي أنه نتيجة لهذا التفاعل ارتفع عدد مولات Ac^- من ٠.١٨ ر.مول إلى ٠.٢ ر.مول ونقص عدد مولات HAc من ٠.١٨ ر.مول إلى ٠.١٦ ر.مول . والحجم الكلي للمحلول أصبح ١٠.٠ لتر (٩.٠ + ١.٠ مل) . وهكذا يكون التركيز « الأولي » (أي بعد إضافة NaOH مباشرة) للحامض HAc يساوي ٠.١٦ ر.ج والتركيز « الأولي » للأيون Ac^- يساوي ٢.٠ ر.ج . والآن يمكن اتباع نفس الخطوات التي اتبعت في المثال ١٣ — ١٤ وذلك بالبدء في كتابة معادلة التآين ومن ثم كتابة التراكيز الأولية والتراكيز عند الاتزان .



التركيز الأولي : (ج) ٢.٠ ٠. ٠.١٦

التركيز عند الاتزان : (ج) ٢.٠ + س — ٠.١٦ — س

ومرة أخرى نهمل س بالنسبة إلى ٠.١٦ و ٢.٠ . ومن ثم نعوض في صيغة ثابت التآين على النحو التالي :

$$\frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]} = K_i \quad \text{أي أن } 1.8 \times 10^{-5} = \frac{1.6 \times 10^{-2} \times [H_3O^+]}{1.6}$$

$$[H_3O^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{1.6}{1.6} = 1.8 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ مولى}$$

نلاحظ أن $[H_3O^+]$ كان يساوي قبل إضافة القاعدة 1.8×10^{-5} (ج) المثال ١٣ — ١٤) وبعد إضافة القاعدة أصبح 1.8×10^{-5} ، أي أن التغير في تركيز H_3O^+ صغير جدا . ومن الممكن حساب pH للمحلول :

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 5. - \log 1.8 = 5. - 0.255 = 4.745$$

وهكذا تغيرت pH للمحلول من ٧.٤ إلى ٤.٧٥ بعد إضافة القاعدة . أي أن إضافة القاعدة إلى المحلول المنظم تسبب في تغير بسيط في pH (١.١ وحدة) .

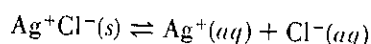
بينما اذا كان المحلول غير منظم فان التغير في pH يساوي ١٢ وحدة وهو اكبر بكثير من ١ ا.ر .

ووجود المحاليل المنظمة في الطبيعة معروف . فجميع الاحياء تحافظ على الرقم الهيدروجيني pH في نظامها بفعل المحلول المنظم . فمثلا pH لدم الانسان يساوي ٧.٣٥ واذا تغير بما قيمته ± ٠.٢ وحدة قد يؤدي الى الوفاة . ولذا فان وجود محلول منظم في الدم يعتبر في غاية الاهمية .

١٢ - ٧ ثابت حاصل الاذابة :

THE SOLUBILITY-PRODUCT CONSTANT

اعتبرنا في حديثنا السابق المواد الالكتروليتية السهلة الذوبان فقط . ولكن حين اضافة ملح شحيح الذوبان الى الماء يحدث اتزان بين المذاب غير الذائب والمذاب الموجود في المحلول (اي الذائب) . وعند ذلك يقال أن المحلول مشبع . فلدينا الان اتزان غير متجانس بين الايونات في المحلول والملح غير الذائب . فمثلا حين اضافة كلوريد الفضة AgCl القليل الذوبان الى الماء يحدث اتزان بين AgCl الصلب والايونان Ag^+ و Cl^- طبقا للمعادلة :



وثابت الاتزان في هذه الحالة يعطى بالصيغة التالية :

$$\frac{[Cl^-][Ag^+]}{[AgCl(s)]} = K$$

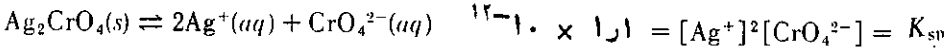
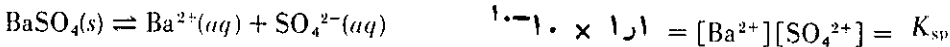
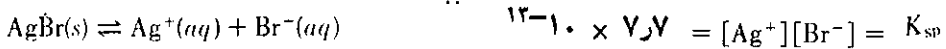
وبما أن AgCl موجود في الحالة الصلبة فان تركيزه سيكون ثابتا . وفي هذه الحالة يمكن كتابة صيغة ثابت الاتزان على النحو التالي :

$$[Cl^-][Ag^+] = [AgCl(s)] K$$

والمضروب $K [AgCl(s)]$ ثابت ويسمى ثابت حاصل الاذابة ويرمز له بالرمز K_{sp} أو ثا ذ

أي أن ثا $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ أو

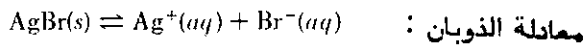
وقيمة ثا أو K_{sp} لكوريد الفضة عند ٢٥°م يساوي 1.0×10^{-10} وهذا يمثل الحد الأعلى لمضروب تركيز الأيونين Ag^+ و Cl^- . فحين يكون المحلول مشبعًا بكوريد الفضة تكون قيمة مضروب الأيونات تساوي 1.0×10^{-10} وأمثلة أخرى على ذلك :



المثال (١٢ - ١٦) :

إذا كانت ذائبية $AgBr$ تساوي 1.0×10^{-4} غم في كل لتر من المحلول . احسب ثابت حاصل الإذابة (ثا ذ)
الحل : نجد أولا ذائبية $AgBr$ بوحدات مول / لتر .

$$\frac{1.0 \times 10^{-4} \text{ غم/لتر}}{188 \text{ غم/مول}} = \frac{\text{الذائبية جم / لتر}}{\text{وزن الصيغة غم/مول}} = \frac{\text{الذائبية (مول / لتر)}}{188 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر}} =$$

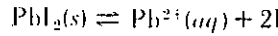


من المعادلة نرى أن كل ١ مول يذوب من $AgBr$ يعطي ١ مول من Ag^+ و ١ مول من Br^- في المحلول . وبما أن عدد المولات التي ذابت من $AgBr$ في كل لتر من المحلول يساوي 1.0×10^{-4} فيجب أن يكون عدد مولات كل من Ag^+ و Br^- في المحلول يساوي 1.0×10^{-4}

$$\text{وبالتعويض في صيغة ثابت حاصل الإذابة نحصل على قيمة } K_{sp} : \\ 1.0 \times 10^{-4} = (1.0 \times 10^{-4}) \times (1.0 \times 10^{-4}) = [Ag^+][Br^-] = K_{sp}$$

المثال (١٣ - ١٧) :

إذا علم أن ثابت حاصل اذابة PbI_2 يساوي 1.39×10^{-8} عند $25^\circ C$ احسب ذائبته عند $25^\circ C$ علماً بأن وزن الصيغة PbI_2 يساوي ٤٦١ غم .
الحل : كل ١ مول يذوب من PbI_2 يعطي ١ مول من Pb^{2+} و ٢ مول من I^- وذلك طبقاً للمعادلة :



أي أن ذائبية PbI_2 تساوي جزيئية (التركيز الجزيئي) Pb^{2+} وجزيئية I^- تساوي ضعف جزيئية Pb^{2+} .
لنفترض أن س = $[Pb^{2+}]$ = ذائبية PbI_2
كذلك ٢ س = $[I^-]$
وبالتعويض في K_{sp} نجد قيمة س :

$$[I^-]^2 \times [Pb^{2+}] = K_{sp}$$

أي أن $1.39 \times 10^{-8} = س \times (٢ س)^2 = ٤ س^3$
أي $٤ س^3 = 1.39 \times 10^{-8}$
وس $٣ = ٣٨٧ \times 10^{-9}$
∴ س = ١.٥٢×10^{-3} مول / لتر = ذائبية PbI_2 الجزيئية .
والآن نحسب الذائبية بالغمات في لتر من المحلول
الذائبية (غم/لتر) = $(١.٥٢ \times 10^{-3} \text{ مول/لتر}) \times (٤٦١ \text{ غم/مول})$

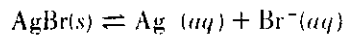
$$= ٧٠ \times 10^{-3} \text{ غم/لتر} = ٧٠ \text{ ملغم/لتر} .$$

والاتزان بين الاملاح الشحيحة الذوبان وايوناتها الذائبة حساس لاضافه املاح سهله الذوبان، أو احماض تحتوي على ايون مشترك مع الملح الشحيح الذوبان، وعادة ما يستخدم تأثير الايون المشترك لخفض ذائبية المركبات الشحيحة الذوبان كما هو موضح في المثال التالي :

المثال (١٣ - ١٨) :

إذا اضيفت كمية كافية من HBr الى محلول $AgNO_3$ بحيث اصبح التركيز النهائي لايون Br^- يساوي ٠.١ ر.ج . احسب تركيز Ag^+ الذي تبقى في المحلول .

الدل : حين يضاف HBr الى AgNO_3 يتكون الملح AgBr الشحيح الذوبان.



وثابت الذائبية K_{sp} (AgBr) أو ثا 1.0×10^{-13}

نستطيع الان حساب $[\text{Ag}^+]$ بمعرفة ثا K_{sp} وتركيز Br^- المضاف

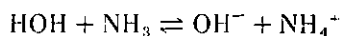
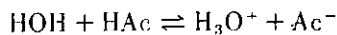
$$1.0 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

$$1.0 \times 10^{-13} = \frac{1.0 \times 10^{-13}}{1.0} = [\text{Ag}^+]$$

وهذه القيمة تمثل أيضا ذائبية AgBr تحت هذه الظروف . لاحظ هنا ان ذائبية AgBr قد انخفضت الى حد كبير عن ذائبيتها في المثال (١٣ - ١٦) . والسبب في ذلك يعود طبعاً الى تأثير الايون المشترك Br^- (اذ ينزاح الاتزان الى اليسار فتقل الذائبية) .

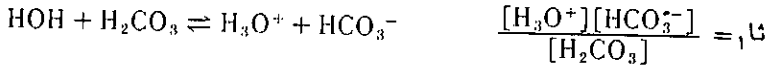
١٣ - ٨ الاحماض متعددة البروتونات POLYPROTIC ACIDS

في البندين (١٣-٣) و (١٣-٦) طبقنا مبادئ الاتزان الكيميائي على المحاليل التي تحتوي على احماض وقواعد ضعيفة احادية البروتونات . وفي هذه الحالات ينتقل بروتون واحد من الحامض الى القاعدة اثناء التفاعل .



وهناك العديد من الاحماض الشائعة التي تحتوي على اكثر من بروتون . وبالتالي تستطيع منح اكثر من بروتون واحد ، ومن الامثلة على ذلك : حامض الكربونيك H_2CO_3 وحامض الهيدروكبريتيك H_2S وحامض الفسفوريك H_3PO_4 وحامض الكبريتيك H_2SO_4 : وجميع هذه الاحماض تتأين على عدة خطوات .

دعنا ندفحص أولا حامض الكربونيك الذي يتأين طبقا للمعادلة :

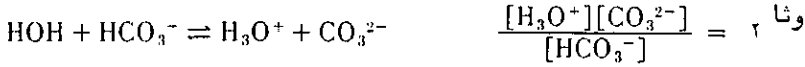


ثابت تأين البروتون الاول اعطي الرمز ثا ١ . اما تأين ايون البايكربونات HCO_3^-

الجدول (١٣ - ٤) : حاصل الاذابة لبعض الاملاح الشديدة الذوبان
عند ٢٥ م°

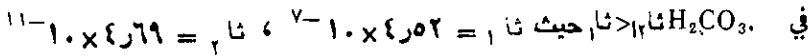
الملاح	او ثابت الذائبية ثا ١ او K_{sp}
AgCl	1.0×10^{-10}
AgBr	7.7×10^{-13}
AgI	1.0×10^{-16}
Ag_2S	1.0×10^{-49}
BaF_2	1.0×10^{-7}
BaSO_4	1.0×10^{-10}
CaCO_3	1.0×10^{-9}
CaF_2	1.0×10^{-11}
PbCrO_4	1.0×10^{-14}
PbI_2	1.0×10^{-8}
PbS	1.0×10^{-27}
PbSO_4	1.0×10^{-8}
MnS	1.0×10^{-17}
FeS	1.0×10^{-17}
CoS	1.0×10^{-26}
NiS	1.0×10^{-24}
CuS	1.0×10^{-40}
ZnS	1.0×10^{-24}

نمطي بالمعادلة التالية :

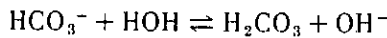


و ثا ٢ يرمز الى ثابت تأين الحامض في الخطوة الثانية . وهكذا فان الحامض متعدد البروتونات يتميز بثابت تأين لكل خطوة تأين .

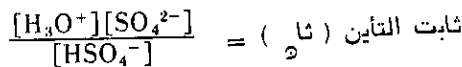
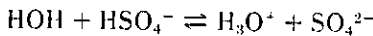
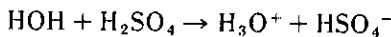
وثابت التأين للخطوة التالية اقل من ثابت التأين للخطوة السابقة فمثلا



وهذا متوقع طبعاً ، اذا اخذنا بعين الاعتبار القوى الكهربائية الساكنة العاملة . فبعد ان يحدث التأين الاول لحامض الكربونيك يتكون الايون المشحون HCO_3^- . ثم ان عملية انتزاع بروتون يحمل شحنة موجبة من ايون يحمل شحنة سالبة ، ستكون اكثر صعوبة وذلك بسبب التجاذب بين شحنات البروتون والايون السالب . وهكذا يكون ثا ١ $\gg$ ثا ٢ . وبالإضافة الى ذلك يستطيع ايون البايكربونات اكتساب بروتون كما هو الحال في الايونات السالبة التي تنتج عن تأين الاحماض الضعيفة حيث تتصرف هذه الايونات كقواعد :

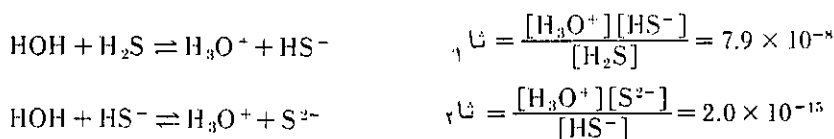


وكما نعلم فان بايكربونات الصوديوم NaHCO_3 تستعمل لمعادلة حموضة المعدة وذلك لان ايون HCO_3^- يستوعب الزيادة في حموضة او قاعدية المعدة . ويستطيع حامض الكبريتيك كذلك ان يعطي بروتونين من كل جزيء ، ومثل هذا الحامض يسمى حامض ثنائي البروتونات diprotic acid . ويتأين طبقاً للمعادلتين التاليتين



ويتأين الحامض كلياً في الخطوة الأولى ولهذا فليس له ثابت تأين أول في الماء . أما أيون الكبريتات الهيدروجيني (بايكبريتات) فلا يتأين تأيناً تاماً، وله ثابت تأين، ولكنه حامض أقوى من HAc فثابت تأين HSO_4^- يساوي 1.0×10^{-2} ومحلول NaHSO_4 الذي تركيزه ٢٠٠ ج يتأين على درجة حرارة الغرفة بنسبة ٦٪. بينما نجد أن نسبة تأين HAc تحت نفس الظروف تساوي فقط ١٪. وقد دونت ثوابت الاتزان لبعض الحوامض متعددة البروتونات في الجدول (١٣-١) .

أما كبريتيد الهيدروجين H_2S فهو غاز تحت الظروف العادية . وله رائحة البيض الفاسد. ويعتبر غازاً ساماً جداً . ويذوب هذا الغاز في الماء ليعطي محلول حامض الهيدروكبريتيك، الذي يعتبر أحد العوامل الكيميائية الهامة التي تستعمل للتعرف على العناصر الفلزية . وحامض الهيدروكبريتيك ثاني البروتون يتأين في خطوتين :

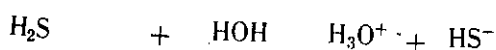


لاحظ أن $\text{ث}_1 < \text{ث}_2$ ولكن ث_1 صغير جداً ولهذا فإن H_2S يعتبر حامضاً ضعيفاً، وذلك يعني أن معظم H_2S يوجد في المحلول في الحالة الجزيئية . وتبعاً لذلك سيكون تركيز H_3O^+ و HS^- منخفض وتركيز S^{2-} منخفض جداً . وسنطبق الآن مبادئ الاتزان الكيميائي على محلول H_2S كمثال على تأين الأحماض الضعيفة متعددة البروتونات .

المثال (١٣ - ١٩) :

احسب pH و HS^- و $[\text{S}^{2-}]$ لمحلول H_2S المشبع علماً بأن تركيز المحلول المشبع يساوي ٠.١ م عند ٢٥° م !
الحل : حين تكون قيمة ث_1 أكبر ١٠٠٠ ضعف أو تساوي ١٠٠٠ ضعف من ث_2 ، يكون باستطاعتنا إهمال ث_2 (أي إذا كانت $\frac{\text{ث}_1}{\text{ث}_2} \gg 1000$) .

ففي حالة H_2S نهمل θ_2 . لان كمية H_3O^+ المتكونة في خطوة التآين الثانية صغيرة جدا بالنسبة لكمية H_3O^+ التي تتكون نتيجة التآين في الخطوة الاولى . ولذا نستطيع اتمالها . ففي هذه الحالة نعامل الحامض وكائله حامض احادي البروتون تماما كما نعامل حامضا ضعيفا مثل HAc .



التركيز الاولى (ج) : $\theta_2 \sim \theta_1$ — θ_1

التركيز عند الاتزان (ج) : θ_1 — θ_1 — θ_1 $\approx \theta_1$

نفترض ان تركيز H_3O^+ يساوي θ_1 . (لاحظ ان مزيدا من H_3O^+ يتكون في الخطوة الثانية ، كما ان جزءا من HS^- يستهلك ، ولكن درجة التآين في الخطوة الثانية صغيرة جدا ويمكن اتمالها ، $\theta_2 < 1000$) .

نعوض الان في صيغة ثابت الاتزان تماما كما فعلنا في الامثلة السابقة :

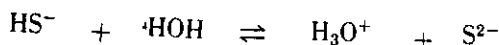
$$\frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = \theta_1$$

$$\frac{\theta_1}{\theta_1} = 10 \times 799$$

$$\text{اذن : } \theta_1 = [H_3O^+] = [HS^-] = 10 \times 799$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (10 \times 799) = 5 - 95 = 0.5$$

لحساب تركيز ايون الكبريتيد S^{2-} يجب اعتبار التآين في الخطوة الثانية ، بغض النظر عن قيمة θ_1 و θ_2 .



$$\theta_1 \times 799 \sim \theta_1 \times 799$$

$$\theta_1 \times 799 \sim \theta_1 \times 799 + \theta_1 \times 799 \approx \theta_1 \times 799$$

إذا افترضنا أن ص مول من S^{2-} يتكون لكل لتر من المحلول عند حدوث التآين في الخطوة الثانية وقد أهملنا الكمية التي تكونت من H_3O^+ حيث أنها صغيرة جدا مقارنة مع 8.9×10^{-10} ، وكذلك أهملنا الكمية التي استهلكت من HS^- لنفس السبب . وبالتعميـض في ثابت التآين الثاني :

$$\frac{10^{-10} \times 8.9}{10^{-10} \times 8.9} = 10^{-2} \times \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} \quad \text{ثا ٢}$$

$$\text{اذن : ص} = [S^{2-}] = 10^{-2} \times 10^{-10}$$

لاحظ أن تركيز $[S^{2-}]$ يساوي ثابت التآين للخطوة الثانية .

ويمكن استعمال نفس الطريقة لحل مسائل تتعلق باحماض متعددة البروتونات .

أملاح الدوامـض المتعددة البروتونات تتميه تماما كأملـاح الأحماض الأحادية البروتون ولكن في حالة أملاح الأحماض المتعددة البروتونات ينتج أكثر من ملح واحد . مثلا H_2S يعطي $NaHS$ و Na_2S والذان يسميان بايكبريتيد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم على التوالي . أما حامض الفسفوريك فيعطي NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , and Na_3PO_4 والأملاح التي تحتوي على هيدروجين مثل $NaHS$, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 تسمى أملاحا حامضية *acid salts* ولأنها تحتوي على هيدروجين فهي قابلة للتآين وجميع هذه الأملاح تتميه وتتصرف أما كتوائيد أو كاحماض .

وحساب تركيز $[H_3O^+]$ لمحاليل الأملاح الحامضية معقد . ولكن في بعض الحالات الخاصة بأملاح الأحماض ثنائية البروتون يمكن تقدير تركيز أيون الهيدروجين شريطة أن لا يكون المحلول مخففا جدا أو مركزا جدا . ويعطي تركيز أيون الهيدروجين تحت هذه الشروط بالعلاقة :

$$[H_3O^+] = \sqrt{\text{ثا ١} \times \text{ثا ٢}} \quad ١٣ - ٢٢$$

وذلك للأحماض التي يقع تركيزها بين 10^{-1} و 10^{-14} .

المثال (١٣ - ٢٠) :

احسب pH لمحلول $NaHS$ الذي تركيزه يساوي 0.25 . ج .

الحل :

نأخذ لوغاريثم المعادلة (١٣-٢٢) :

$$\text{لو } [H_3O^+] = \sqrt{\text{ث}_1 \text{ ث}_2}$$

$$\text{اي - لو } [H_3O^+] = -\sqrt{\text{ث}_1 \text{ ث}_2}$$

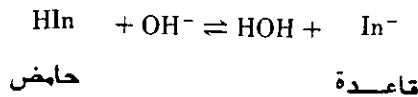
$$\text{اي pH} = -\sqrt{\text{ث}_1 \text{ ث}_2} = -\sqrt{\text{ث}_1 \text{ ث}_2} \times \frac{1}{2}$$

$$\begin{aligned} \text{اذن pH} &= -\frac{1}{2} \sqrt{\text{ث}_1 \text{ ث}_2} \\ \text{وبالتعويض لقيمة ث}_1 &= 10^{-7.9} \text{ و } \text{ث}_2 = 10^{-2.0} \\ \text{نحصل على pH المحلول} & \\ \text{pH} &= -\frac{1}{2} \sqrt{(10^{-7.9}) \times (10^{-2.0})} \\ &= 10.9 \end{aligned}$$

١٣ - ٩ الكواشف الملونة والرقم الهيدروجيني

COLORED INDICATORS AND pH

وجد ان لون محلول عدد من المركبات العضوية في الماء حساس لقيمة الرقم الهيدروجيني pH . وهذه المركبات تسمى بالكواشف المرئية للرقم الهيدروجيني . والكواشف عبارة عن أحماض أو قواعد من نوع برونستيدولوري . ويمكن ان نرمز للكاشف في المحلول الحامضي بالرمز HIn وفي المحلول القاعدي بالرمز In⁻ طبقا للمعادلة :



ويختلف لون الحامض HIn عن لون القاعدة In⁻ . ويتميز الكاشف الجيد بان لونه كحامض HIn يختلف كلياً عن لونه كقاعدة In⁻ . وحسن

يتغير الرقم الهيدروجيني ويتحول الكاشف من HIn الى In^- فان تغيرا كبيرا في اللون يرافق ذلك :

ويعطي الجدول (١٣-٥) بعض الكواشف الشائعة الاستعمال في تقدير الرقم الهيدروجيني للمحاليل .

ولا نستطيع ان نعين الرقم الهيدروجيني pH باستعمال كاشف واحد . ولكن نستطيع باستخدام مجموعة من الكواشف ان نحصر الرقم الهيدروجيني للمحلول . وهذا ما نحتاجه في معظم الحالات . فلنفترض ان محلولاً اختبر بثلاثة كواشف واعطى النتائج التالية : يغير المحلول لون عباد الشمس الى اللبون الاحمر ($pH > ٥$) . اما الكاشف ازرق التيمول فيتحول الى اللون الاصفر ($pH > ٢.٨$) . والكاشف الثالث احمر الميثيل يتغير الى اللبون الاحمر ($pH > ٤.٢$) . وهذه التجربة تدل على ان pH للمحلول يقع بين ٢.٨ و ٤.٢ .

الجدول (١٣ - ٥) : الكواشف المرئية

اسم الكاشف	مدى pH الذي يحدث فيه التغير	التغير في اللون
حامض البكريك	٠ - ٢.٢	عديم اللون - اصفر
ازرق التيمول	٢.٨ - ٤.٢	احمر - اصفر
احمر الميثيل	٤.٢ - ٦.٣	احمر - اصفر
ازرق البروموثيمول	٦.٠ - ٧.٦	اصفر - ازرق
فينولفثالين	٨.٣ - ١٠.٠	عديم اللون - وردي
اصفر اليزارين	١٠.١ - ١٢.٠	اصفر - بنفسجي

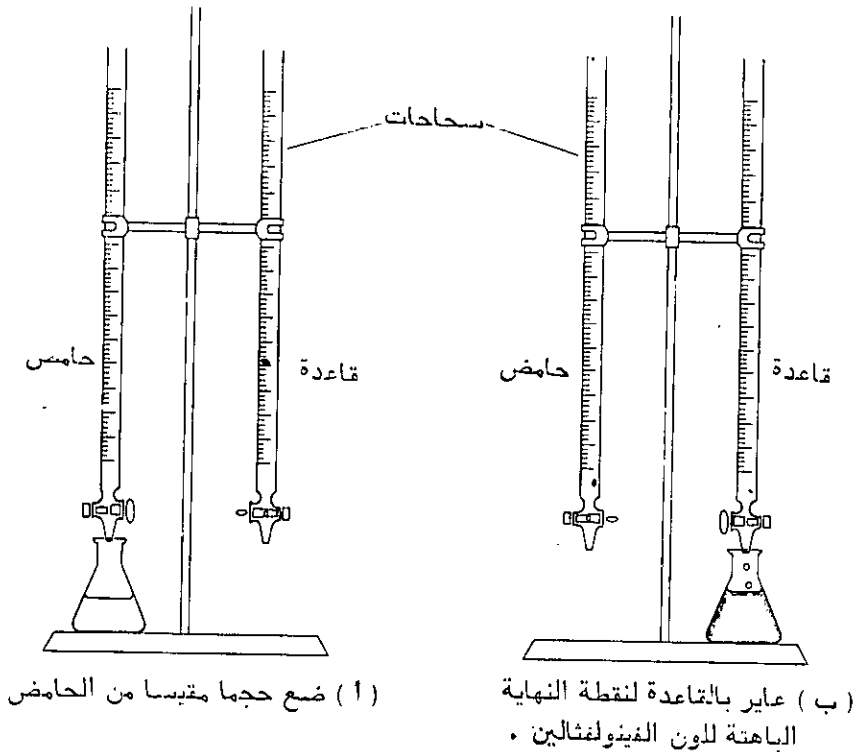
Titration

المعايرة

تسمى عملية استعمال محلول معلوم تركيزه بدقة (اي محلول قياسي) لتعيين تركيز محلول آخر يسمى بالمعايرة . وتقاس احجام المحاليل بدقة بواسطة سحاحة او بواسطة انبوبة لها قطر منتظم ومدرجة بوحدات ار. مل، وتقاس

الاحجام الى حوالي ٠.١ ر. مل . وتتم عملية معايرة الحامض بالقاعدة ، بأخذ حجم معين من الحامض ووضعه في ورق مخروطي ، ومن ثم اضافة محلول قياسي من القاعدة باستعمال سحاحة لهذا الغرض (انظر الشكل ١٣ - ١) . وتسمى النقطة التي يتعادل عليها الحامض والقاعدة بنقطة النهاية أو نقطة التعادل *end point* ويمكن استعمال كاشف ملائم للتعرف على هذه النقطة .

وحيث نعاير حامضا قويا بقاعدة قوية تقع نقطة النهاية بين ٧.٠ pH و ٩.٠ فحين يصل التفاعل الى نقطة النهاية يكون عدد مكافئات الحامض مساويا لعدد مكافئات القاعدة . ويمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذه الحالة باستخدام



الشكل (١٣ - ١) : معايرة حامض / قاعدة

الكاشف فينولفثالين . ويعتبر الفينولفثالين من الكواشف الممتازة لهذا النوع من المعايرة ، وذلك لانه يتغير لونه بوضوح من عديم اللون الى اللون الوردي ، في هذه المنطقة من pH ٨.٤ اي بين ٧ و ٩ . وتتم المعايرة باضافة محلول قاعدي معلوم تركيزه ببطء وبمعاينة الى محلول الحامض الذي نريد تعيين تركيزه والنقطة التي يتغير عليها لون المحلول الى الوردي الفاتح نقطة النهاية . وعلى هذه النقطة يكون عدد مكافئات الحامض مساويا لعدد مكافئات القاعدة .

وبما أن ١ مكافئ من اي حامض يعادل ١ مكافئ من اية قاعدة فان ذلك يعني ان اي عدد من مكافئات الحامض يعادل نفس العدد من مكافئات القاعدة.

عدد مكافئات الحامض = عدد مكافئات القاعدة

$$\frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{لتر}} = \text{العبارة ع}$$

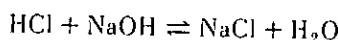
$$\text{اي ان : ع} = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{لتر}} \times \text{الحجم باللتر} = \text{عدد المكافئات}$$

وبما ان عدد مكافئات الحامض عند نقطة النهاية يجب ان يساوي عدد مكافئات القاعدة ، فانه يمكننا ان نكتب :

$$\begin{aligned} \text{ع (حامض)} \times \text{حجم (الحامض) باللتر} &= \text{ع (قاعدة)} \times \text{حجم (القاعدة) باللتر} \\ \text{أو ع (حامض)} \times \text{حجم (الحامض) باللتر} &= \text{ع (قاعدة)} \times \text{حجم القاعدة باللتر} \\ \text{أو ع حامض} \times \text{ح حامض} &= \text{ع قاعدة} \times \text{ح قاعدة} \end{aligned}$$

المثال (١٣ - ٢١) :

احسب حجم محلول HCl الذي تركيزه ٣٠ ع لازم لمعادلة ٣٠ مل من محلول NaOH تركيزه ٢٠ ع



الدل :

$$\text{ع حامض} \times \text{ح حامض} = \text{ع قاعدة} \times \text{ح قاعدة}$$

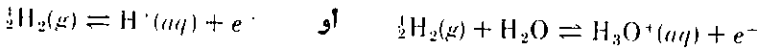
وبالتعويض في هذه العلاقة :

$$٢٠ \times ٢٠ = ٢٠ \times ٢٠$$

$$\text{اذن ح حامض} = ٢٠ \text{ مل}$$

١٣ - ١٠ العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية EMF والرقم الهيدروجيني pH

يمكن قياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل باستخدام خلية فولتية قابلة للانعكاس reversible voltaic cell تحتوي على قطب حساس لأيونات الهيدروجين . وفي هذه الخلية تتغير القوة الدافعة الكهربائية للقطب مع التغير في الرقم الهيدروجيني للمحلول المغموس فيه هذا القطب . ويمكن استخدام قطب غاز الهيدروجين الذي تحدثنا عنه في الفصل الثاني عشر، لان التفاعل الكيميائي على هذا القطب يتضمن أيون الهيدروجين :



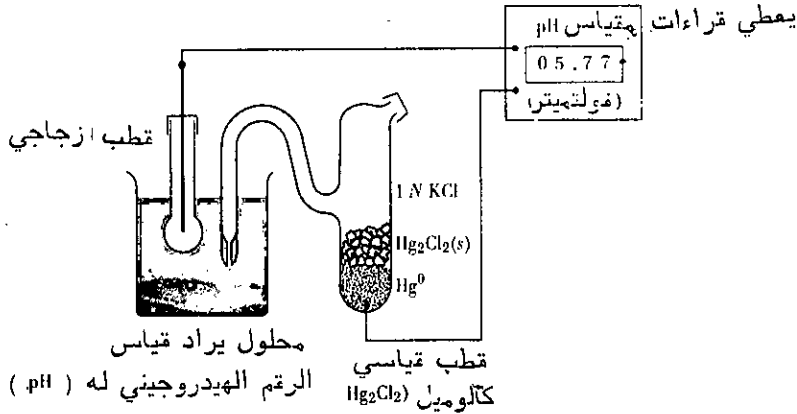
ويمكننا باستخدام معادلة نيرنست (المعادلة ١٢ - ١١) حساب القوة

$$\text{لدافعة الكهربائية لقطب الهيدروجين عند } ٢٥^\circ \text{م} . \\ \text{لقوة الدافعة الكهربائية ق.د.ك.} = - ٠.٥٩١٦ \text{ ر لو } [H_3O^+] \\ \text{ض ١/٢}$$

وبما ان $pH = - \text{لو} [H_3O^+]$ واذا ابقي ضغط الهيدروجين يساوي ١ ض
بوي يمكن كتابة المعادلة على النحو التالي :

$$\text{ق.د.ك} = - ٠.٥٩١٦ \times pH \quad (١٣ - ٢٣)$$

توضح هذه المعادلة علاقة بسيطة بين جهد الخلية والرقم الهيدروجيني للمحلول pH . وقد تم تطوير انواع مختلفة من اجهزة قياس الرقم الهيدروجيني pH meters . وتعطي هذه الاجهزة قياسا مباشرا وسريعا للرقم الهيدروجيني للمحلول . ويتم القياس بغمس قطبين ثابتين في المحلول لقياس الجهد ومن ثم يحول الجهد الى قراءة مباشرة للرقم الهيدروجيني على الجهاز . ويوجد بعض التحديدات الصعبة التي ان لم تؤخذ بعين الاعتبار انقلبت الى مساوئ وهي :



الشكل (١٣ - ٢) : القطب الزجاجي وطريقة استعماله لتعيين pH

المحلول .

(١) يجب استعمال غاز هيدروجين نقي جدا ، (٢) يجب ان يبقى الغاز تحت ضغط ثابت داخل غلاف القطب ، (٣) يجب قياس ضغط الغاز بدقة .
وقد حل الان القطب الزجاجي *glass electrode* مكان قطب الهيدروجين لقياس الرقم الهيدروجيني . ويتميز هذا القطب بأنه صغير الحجم ومقفل ويحتوي بداخله على محلول حامضي موضوع في اناء زجاجي (الشكل (١٣-٢)) .
ويوصل القطب الزجاجي مع قطب آخر قابل للانعكاس مثل قطب كالوميل *calomel electrode* ويغمس في المحلول ، يكون القطبان خلية فولتية حساسة لتغير pH .
وبين الشكل ١٣ - ٢ خلية فولتية مكونة من القطب الزجاجي وقطب قياسي له قوة دافعة كهربائية ثابتة .
وتحت الظروف المثالية يؤثر التغير في pH المحلول على القطب الزجاجي فقط ويتناسب الجهد المقاس مع pH

١٣ - ١١ معايرة الاحماض والقواعد وتعيين ثابت التاين ثا

ACID-BASE TITRATIONS; DETERMINATIONS OF K_i

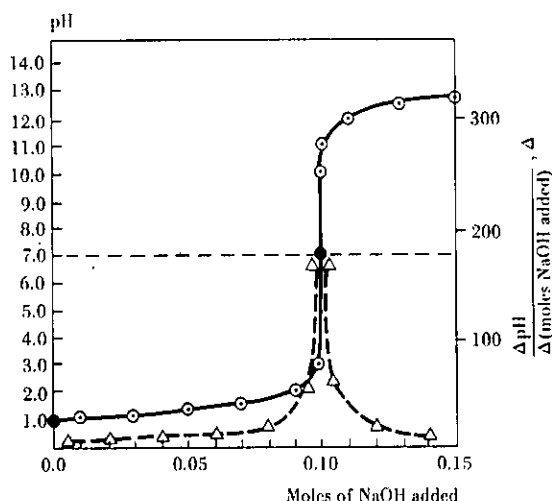
يمكننا تتبع التغير في الرقم الهيدروجيني للمحاليل pH حين تضاف القاعدة تدريجيا الى الحامض او بالعكس وذلك باستعمال الكواشف المرئية . ويمكننا كذلك تعيين الرقم الهيدروجيني للمحلول pH باستمرار اثناء اضافة القاعدة الى

الحامض وذلك باستعمال جهاز قياس pH . ويبين الجدول (١٣-٦) التغير في pH حين يضاف محلول من NaOH الى محلول من HCl تركيزه ٠.١ م . ج . وهو مثال على معايرة حامض قوي بقاعدة قوية . ونلاحظ من الجدول ان pH تزيد من ١.٠ لمحلول الحامض النقي الى ٧.٠ حين يضاف كمية مكافئة من القاعدة الى الحامض . وتركيز H_3O^+ في محلول ٠.١ م HCl يساوي ٠.١ م لان HCl حامض قوي ويتأين كلياً في الماء . ويكون $pH = -\log 0.1 = 1$. وحين اضافة ٠.٥ مول لكل لتر من NaOH يتعادل ٠.٥ مول ويبقى ٠.٥ مول لكل لتر من HCl غير متعادل .

الجدول (١٣ - ٦) : التغير في pH لمحلول HCl تركيزه ٠.١ م حين اضافة محلول NaOH له :

عدد مولات NaOH المضافة	pH	ملاحظات
٠.٠	١.٠	محلول حامض
٠.١	١.٥	
٠.٣	١.٦	
٠.٥	١.٣١	نصف متعادل
٠.٧	١.٥٢	
٠.٩	٢.٠٠	
٠.٩٥	٢.٣١	
٠.٩٩	٣.٠٠	
٠.٩٩٩	٤.٠٠	
١.٠	٧.٠٠	متعادل
١.٠١	١٠.٠٠	قاعدة زائدة
١.٠١	١١.٠٠	
١.١٠	١٢.٠٠	
١.٣٠	١٢.٤٨	
١.٥٠	١٢.٧٠	

ويكون تركيز H_3O^+ عند هذه النقطة ٥ مروج وتكون pH المحلول — لو ٥.٥ = ١٣.١ كما هو مبين في الجدول (١٣ — ٦). وكلما اقترب المحلول من نقطة التعادل ترتفع قيمة pH سريعا بإضافة NaOH. لاحظ انه في البداية حين اضيف ٠.١ مول من NaOH زادت pH المحلول من ١.٠ الى ١.٥ أي حدث تغير في pH المحلول مقداره ٥.٥ وحدة لكل ٠.١ مول أي ٥ وحدات لكل مول. ولكن عند اضافة ٥.٥ مول من NaOH حين يكون ٩٠٪ من الحامض متعادلا (أي بعد اضافة ٥.٩ مول من NaOH) نلاحظ أن pH تتغير من ٢.٠ الى ٢.٣١. وهذا تغير ٣.١ وحدة لكل ٥.٥ مول اضيف من NaOH أي ٦٢ وحدة لكل مول اضيف من NaOH. وعند نقطة التعادل يصل معدل التغير في pH الى ٣.٠٠٠ وحدة لكل مول يضاف من NaOH. وبعد التعادل نلاحظ أن معدل التغير في pH يبدأ في الانخفاض. ولأن التغير في pH المحلول بالقرب من نقطة التعادل يكون عالياً فلهذا يصبح من السهل تعيين نقطة التعادل، وذلك برسم العلاقة بين pH وعدد مولات القاعدة المضافة. والشكل (١٣ — ٣) يمثل رسماً للنتائج المدونة في الجدول (١٣ — ٦). ففي هذا الشكل يمثل الخط المتصل التغير في pH المحلول حين تضاف القاعدة NaOH. وعلى نقطة التعادل يصبح الخط تقريبا من خط مستقيم، أي أن المنحنى يساوي تقريبا مالا نهاية. أما الخط

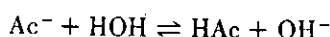


الشكل (١٣ — ٢) : منحنى المعايرة . تغير pH المحلول حين اضافة

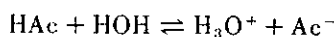
NaOH الى محلول من HCl تركيزه ارج .

المنقط في الشكل (١٣-٣) فيمثل منحنى التفاضل ، وهو رسم للعلاقة بين التغير في pH ، اي ΔpH لكل مول واحد اضيف من NaOH . وتوجد نقطة نهاية عظمى حادة على هذا المنحنى تمثل نقطة التعادل . فمن السهل ان نعين نقطة النهاية (التعادل) من منحنى التفاضل .

يجب ان نلاحظ هنا ان نقطة تعادل الحامض القوي مع القاعدة القوية تقع على $\text{pH} = 7$ (انظر الشكل ١٣ - ٣) . ولكن حين معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية فان نقطة التعادل تقع على pH اكثر من ٧ . ويمكن تفسير ذلك بمعرفة الاملاح التي تتكون في الحالتين . فملح الحامض القوي والقاعدة القوية مثلا NaCl لا يتيهه ويكون محلوله متعادلا . ولكن الملح الناتج عن تعادل حامض ضعيف مع قاعدة قوية مثل NaAc يعطي محلولاً قاعدياً لان ايون الاسيتات يتيهه طبقاً للمعادلة هكذا :



وهكذا فان المحلول الناتج يكون قاعدياً ورقمه الهيدروجيني اكبر من ٧ . ونتائج معايرة حامض HAc تركيزه ٠.١٠٠ م مع NaOH مدونة في الجدول ١٣ - ٧ ويمكن حساب pH المحلول اثناء عملية المعايرة بالطرق التي وضحناها في الامثلة العديدة . فيمكن حساب pH الحامض قبل البدء في المعايرة باستخدام ثابت التأين للحامض . ولكي نراجع ذاكرتنا نعيد كتابته هكذا :



$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]}$$

نجد ان تركيز H_3O^+ في محلول HAc تركيزه ٠.١٠٠ م يساوي 1.34×10^{-2} وان pH المحلول تساوي ٢.٨٧ . وعند اضافة كميات قليلة من NaOH يتعادل بعض الحامض ، والمحلول الناتج يكون مزيجاً من HAc و NaAc . ويمكن حساب pH لهذا المحلول باعتباره محلولاً منظماً، لانه يحتوي على حامض ضعيف وملح الحامض الضعيف . فمثلاً . اذا اضيف ٠.٣ م من NaOH الى ١ لتر من محلول الحامض الذي تركيزه الاولي يساوي ٠.١٠٠ م يكون تقريباً ٠.٣ م من

من HAc ويتبقى من الحامض $\overline{\text{HAc}}$ ٠.٧ مول . وباستعمال ثابت التآين للحامض نستطيع حساب pH للمحلول . ولتبسيط الحل سنجد أولا علاقة

$$\text{بسيطة تربط بين } \text{pH} \text{ والنسبة } \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

ولنبدا بثابت التآين للحامض الضعيف HAc :

$$\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_a$$

الجدول (١٣ - ٧): التغير في pH محلول HAc تركيزه ٠.٠١ مolar يضاف اليه محلول من NaOH

ملاحظات	pH	عدد مولات NaOH
محلول الحامض	٢.٨٧	٠
	٢.٧٩	٠.١
	٢.٣٨	٠.٢
$\text{p}K_a = \text{pH}$	٢.٧٤	٠.٥
	٥.١١	٠.٧
	٥.٧	٠.٩
	٦.٠٢	٠.٩٥
	٦.٧٤	٠.٩٩
متعادل	٧.٠٠	٠.٩٩٤٥
	٦.٧٤	٠.٩٩٩
$\text{HAc} = \text{نقطة التكافؤ}$	٨.٨٧	١.٠٠
	١٠.٠٠	١.٠٠١
	١١.٠٠	١.٠١
	١٢.٠٠	١.١٠
	١٢.٤٨	١.٣٠
	١٢.٧٠	١.٥٠

وإذا أخذنا لوغاريتم طرفي المعادلة وضربناه في (١ -)

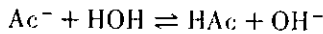
$$-\log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = -\log [H_3O^+] \quad \text{أو} \quad \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

نعلم أن $-\log (\text{ثا}) = p (\text{ثا})$ ، كذلك $pH = -\log [H_3O^+]$

$$\therefore pH = p (\text{ثا}) - \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

أو $pH = p (\text{ثا}) + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$ ٢٤ - ١٣

ويمكن استعمال المعادلة ٢٤ - ١٣ لحساب pH قبل الوصول إلى نقطة التعادل . فحين يكون عدد مكافئات HAc مساويا لعدد مكافئات NaOH يصبح المحلول مكونا من NaAc فقط . وفي هذه الحالة يجب استخدام معادلة التمييه لحساب pH طبقا للمعادلة:



$$\frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{\text{ثام}}{\text{ثا}} \quad \text{أو} \quad \frac{\text{ثابت التمييه}}{\text{ثابت التأين}} = \frac{\text{ثابت الماء}}$$

فعند نقطة التعادل يصبح تركيز NaAc ١٠٠٪ . ويمكن حساب pH لهذا المحلول باستخدام ثابت التمييه ثام

$$\frac{10^{-14}}{1.0 \times 10^{-8}} = \frac{\text{ثام}}{1}$$

$$\text{ثام} = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-6}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8} \quad \therefore pH = 8.87$$

ويحسب pH فوق نقطة التعادل بمعرفة تركيز NaOH الفائض . مثلاً حين يضاف ٠.١ مول من NaOH فان تركيزه الاضافي يساوي ٠.١ مول/لتر وهكذا تكون pOH للمحلول ٣ ، pH تساوي ١٤ - ٣ اي ١١ (انظر الى الجدول ١٣ - ٧) .

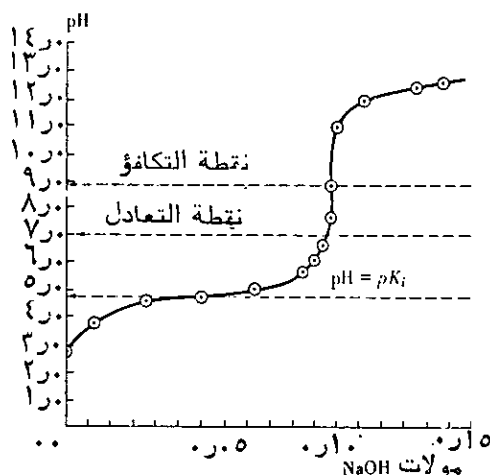
والشكل (١٣ - ٤) يبين رسماً للنتائج المدونة في الجدول (١٣-٧) والنقطة التي يتعادل عليها نصف الحامض لها أهمية خاصة . لانه على هذه النقطة يتساوى تركيزا Ac^- و HAc ومن المعادلة ١٣ - ٢٤ يتضح لنا ان pH يساوي pK_i او p ثا .

$$pK_i = pH - \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$pK_i = pH - ١ = \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]} \text{ اي } [HAc] = [Ac^-] \text{ عندما}$$

لان : لو ١ = صفر .

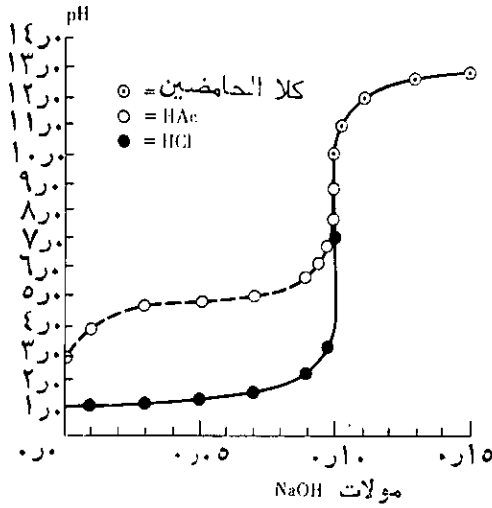
يتضح لنا من هذه العلاقة انه بإمكاننا تعيين K_i ثا . للاحماض الضعيفة بقياس pH المحلول عند النقطة التي يتعادل عليها نصف الحامض . وهذه هي الطريقة الشائعة لتعيين K_i للاحماض الضعيفة .



الشكل (١٣ - ٤) : منحني معايرة : تغير pH المحلول عند اضافة NaOH

لمحلول من HAc تركيزه ٠.١

والشكل ١٣ - ٥ يبين منحنيات المعايرة لحامضي HCl و HAc . نلاحظ أن الزيادة في pH عند اضافة NaOH أعلى لمحلول HAc . كذلك نلاحظ أن pH لمحلول حامض HAc تكون دائما أعلى قبل الوصول لنقطة التكافؤ وبعد نقطة التكافؤ يسير الخطان معا . كذلك نلاحظ أن نقطة التعادل ($V = pH$) لحامض HAc تقع قبل نقطة التكافؤ وأن المحلول يكون قاعديا عند نقطة التكافؤ ($pH = ٨.٨٧$).



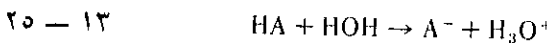
الشكل (١٣ - ٥) : مقارنة بين منحنى معايرة الحامض الضعيف ومعايرة الحامض القوي .

ومنحنيات المعايرة للاحماض الاحادية البروتون تشبه منحنيات المعايرة لحامضي HCl و HAc . اما منحنى المعايرة لقاعدة ضعيفة مع حامض قوي هي صورة مرآة لمنحنى معايرة الحامض الضعيف بالقاعدة القوية .

١٣ - ١٢ الصورة الميكانيكية للحامضية

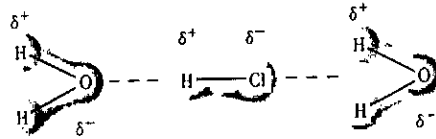
A MECHANISTIC PICTURE OF ACIDITY

تعتمد قوة الحامض من وجهة نظر برونستيد ولوري على ميل التفاعسلس الممثل بالمعادلة ١٣ - ٢٥ للحدوث

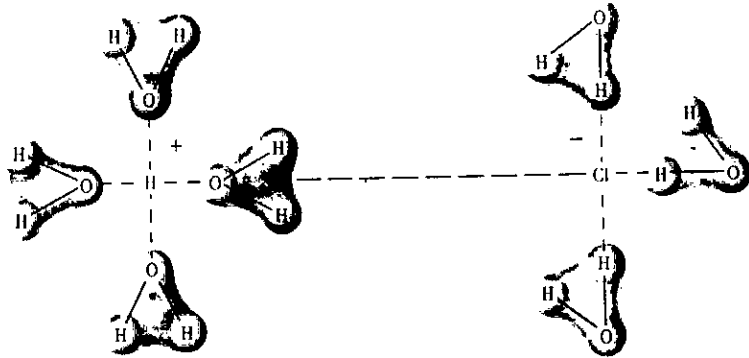


وتمثل A^- الايون السالب (انيون) والذي قد يكون ذرة مثل Cl^- أو شفا مثل ClO_3^- . ويميل هذا التفاعل للحدوث يعتمد على قوة الرابطة $H-A$ والتي يجب أن تكسر ويعتمد كذلك على ثبات الايون السالب A^- المتكون . فتكوين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ يتطلب طاقة كافية لكسر الرابطة $H-A$. وكما سنرى بعد قليل تتوفر هذه الطاقة نتيجة لتكوين الانيون الميأ والبروتون الميأ .

والرابطة $H-A$ رابطة قطبية . والروابط القطبية قوية نسبيا ولا تكسر بسهولة . ولكن يجب أن لا ننسى أن قوة الحامض في التفاعل تعتمد على جزيئات المذيب . فإذا أذبنا غاز HCl في البنزين وهو مذيب غير قطبي يكون المحلول الناتج غير حامضي . ولكن حين يذاب HCl في الماء ، وهو مذيب قطبي، تنجذب جزيئات الماء الى الرابطة القطبية $H-Cl$ (انظر الى الشكل ١٣ - ١٦) ويؤدي هذا التجذب الى تعادل الشحنة الجزئية الموجبة على ذرة الهيدروجين في جزيء HCl بواسطة شحنة الاكسجين السالبة في جزيء الماء . كذلك يعادل الهيدروجين وهو الجزء الموجب في جزء الماء الشحنة الجزئية السالبة



(١) رابطة HCl القطبية تضعف بتفاعلها مع جزيئات الماء .



(ب) رابطة HCl تنكسر وينتج عن ذلك ايونات مميئة .

الشكل (١٣ - ٦) : دور الماء في تايين الاحماض .

الموجودة على ذرة الكلور . وبذلك تصبح الرابطة HCl أقل قطبية ويؤدي ذلك الى اضعافها . ويمكن أن تنكسر بالارتطام مع جزيء من الماء لديه طاقة عالية . هذه العملية تسمى بالتميو *hydration* وتكون طاردة للحرارة (انظر الى الشكل ٦-١٣ ب) . وعملية التميؤ تؤدي عادة الى ثبات الايونات لانها تسبب في انتشار *dispersion* الشحنة الكهربائية . والتجاذب بين زوج من الايونات المتميو أقل بكثير من التجاذب بين الايونات الغير متميو .

وهكذا نرى أن قوة الحامض تعتمد على التفاعل بين جزيئات الحامض وجزيئات المذيب . فجزيئات البنزين غير القطبية لا تهاجم الرابطة القطبية $H-Cl$ بينما تهاجمها جزيئات الماء . والتفاعل القوي بين جزيئات المذيب وجزيئات الحامض يضعف الرابطة $H-A$ ويتبع ذلك ارتطام مع جزيئات المذيب التي لديها طاقة كافية لكسر الرابطة . وتتوافر الطاقة لهذه العملية من العملية الأخيرة، وهي التميؤ ، التي تؤدي أيضا الى ثبات الايونات المتكونة .

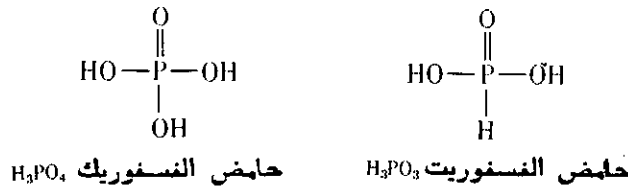
ومصورة برونستيد ولوري التي تحدثنا عنها لتفاعل المذيب والحامض تفسر قوة الحموضة للاحماض الثنائية الذرة. فمثلا ثابت تأين الاحماض الهيدروهاالوجينية يزيد من HF الى HI . ويعتبر حامض الهيدروفلوريك حامضا ضعيفا وثابت K_a لهذا الحامض تساوي 7×10^{-4} ، فقوة الرابطة $H-X$ تقل كلما زاد العدد الذري للذرة في مجموعة الهالوجين أي يقل من أعلى الى أسفل . كذلك يزيد حجم الايون السالب بنفس الاتجاه ويصبح الايون السالب قاعدة اضعف . هذه العوامل تفسر كيف أن HF هو اضعف حامض و HI أقوى حامض نسبي مجموعة الحوامض الهالوجينية الثنائية الذرة .

OXYACIDS

١٣ - ١٣ الاحماض الاكسجينية

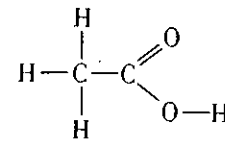
هناك العديد من المركبات الحامضية تحتوي على هيدروجين وأكسجين بالإضافة الى عنصر لا فلزي . وقد وجد أن ذرة الهيدروجين التي تتأين في هذه

الاحماض تكون دائما مرتبطة بذرة اكسجين في الجزيء . لنتفحص تركيب حامض الفسفوريك H_3PO_4 وحامض الفسفوروز H_3PO_3 . نلاحظ ان لدى جزيء لكل من الحامضين ثلاث ذرات هيدروجين . ولكن حامض الفسفوريك حامض ثلاثي البروتونات ، وحامض الفسفوروز ثنائي البروتونات . وبمقارنة تركيبهما الجزيئي نرى ان الثلاث ذرات من هيدروجين في حامض الفسفوريك مرتبطة مع ذرات الاكسجين . اما في حامض الفسفوروز فيوجد ذرة هيدروجين مرتبطة مع ذرة الفسفور كما هو موضح ادناه :



وفي الاحماض الاكسجينية تتأين فقط ذرات الهيدروجين المتصلة مع ذرة الاكسجين المرتبطة مع الذرة المركزية اللافلزية برابطة احادية مثل الفسفور والكبريت والنيتروجين والكلور .

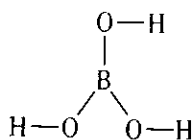
ومعظم الاحماض العضوية تحتوي على ذرات هيدروجين غير حامضية فمثلا حامض الاسيتيك $C_2H_4O_2$ يحتوي على ذرة هيدروجين حامضية واحدة



حامض الاسيتيك $C_2H_4O_2$

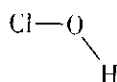
والذرة الحامضية لحامض الاسيتيك مرتبطة مع ذرة الاكسجين . ولكي نؤكد هذه الحقيقة فاننا نكتب الصيغة الجزيئية لهذا الحامض CH_3CO_2H او نمزله HAc حيث Ac^- هي مجموعة الايسنات CH_3COO^- .

وقد استنتج العالم لايناس بولنج Linus Pauling بعد دراسة ثابت التآين لعدد كبير من الاحماض الاكسجينية ان قوة الحامض الاكسجيني تعتمد على عدد ذرات الاكسجين غير المرتبطة بذرات هيدروجين . فمثلا يعتبر كل من حامض البوريك وحامض HClO حامضا ضعيفا لان تركيبهما الجزيئي يحتوي على ذرات اكسجين غير مرتبطة بذرات هيدروجين .



H_3BO_3 : حامض البوريك

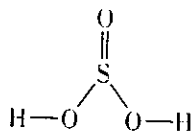
$$10^{-10} \times 64 = K_1$$



HClO حامض الهيبوكلور

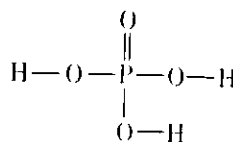
$$10^{-10} \times 37 = K_1$$

والاحماض التي لا تحتوي على ذرات اكسجين غير مرتبطة بذرات هيدروجين لها ثابت تآين في حدود 10^{-10} . أما الاحماض التي لديها ذرة اكسجين واحدة غير مرتبطة بذرة هيدروجين تكون قوتها أعلى بكثير . فمثلا حامض الكبريتوز وحامض الفسفوريك لهما ثابت تآين في حدود 10^{-2} .



H_2SO_3 حامض الكبريتوز

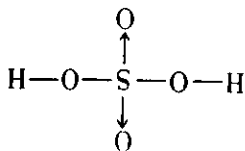
$$10^{-2} \times 17 = K_1$$



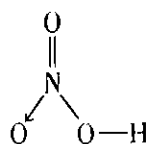
H_3PO_4 حامض الفسفوريك

$$10^{-2} \times 11 = K_1$$

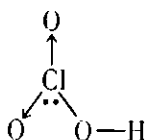
أما الاحماض التي تحتوي على ذرتين او اكثر من الاكسجين غير متصلة مع ذرات هيدروجين فتعتبر احماضا قوية ، وتآين تآينا تاما في المحاليل المائية . ومن الامثلة على ذلك : احماض الكبريتيك والنيتريك والكلوريك والهيبوكلوريك .



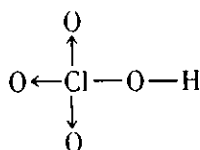
حامض الكبريتيك H_2SO_4



حامض النيتريك HNO_3



حامض الكلوريك HClO_3



حامض البيركلوريك HClO_4

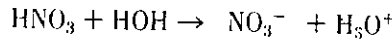
وقوة الاحماض الاكسجينية تتعلق بحالة التأكسد (رقم التأكسد) للذرة المركزية . والاحماض الكلورواكسجينية توضح هذه النقطة (انظر الجدول ١٣ - ٨) . فقوة الحامض تزيد كلما زاد رقم التأكسد للذرة المركزية . وبما ان رقم التأكسد في حالة الاحماض الاكسجينية يعتمد على عدد ذرات الاكسجين الغير مرتبطة بذرة هيدروجين فتصبح مقارنة قوة الاحماض بأي من الطريقتين متكافئة .

لنتفحص الان مجموعة من الاحماض الاكسجينية ذراتها المركزية تتبع نفس العائلة من العناصر في الجدول الدوري ولها حالة التأكسد نفسها . نجد ان قوة

الجدول (١٣ - ٨) : قوة الحامض ورقم التأكسد للذرة المركزية .

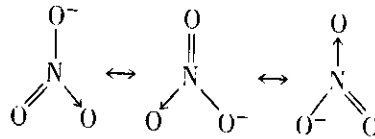
الحامض	الصيغة	رقم تأكسد الذرة المركزية	K_1
هيبوكلوروز	HClO	١ +	$7-1.0 \times 3$
كلوروز	HClO_2	٣ +	$7-1.0 \times 1$
كلوريك	HClO_3	٥ +	١ .
هيبوكلوريك	HClO_4	٧ +	١ .

الحامض تقل كلما اتجهنا من الاعلى في الجدول الدوري الى الاسفل . وهذه نتيجة متوقعة لان العناصر بهذا الاتجاه تصبح اكثر فلزية . فاذا اتجهنا من أعلى الى اسفل عند ميل هذه العناصر لتكوين هيدروكسيدات قاعدية . ولنفس الاسباب نتوقع ان تزيد قوة الاحماض كلما اتجهنا من اليسار الى اليمين في الدورة في الجدول الدوري ، وذلك لان الخواص الفلزية تزيد بهذا الاتجاه . فمقارنة الاحماض الاكسجينية للدورة الثانية تزيد من H_4SiO_4 الى H_3PO_4 الى H_2SO_4 الى $HClO_4$. ويمكن الربط بين قوة الحامض الاكسجيني وبين التركيب الالكتروني للقاعدة المقابلة . فالقاعدة المقابلة لحامض النيتريك هي أيون النترات

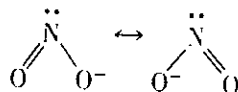


القاعدة
المقابلة
حامض

وأيون النترات قاعدة ضعيفة جدا وليس لها اي ميل يمكن قياسه لاكتساب بروتون . وهذا التصرف يمكن ان يفسر جزئيا على أساس أن الشحنة السالبة منتشرة او غير مثبتة على ذرة واحدة بواسطة الرنين *resonance* . ويمكن كتابة ثلاث صيغ بنيائية متكافئة لأيون النترات .



وأفضل صورة للروابط بين الذرات هي محصلة الصيغ البنائية الثلاث بحيث تكون الشحنة السالبة موزعة على الذرات الاربع . ونتيجة لذلك يفقد الايون الميل لاكتساب بروتون أي أنه قاعدة ضعيفة جدا . أما القاعدة المقابلة لحامض النيتروز HNO_2 وهي أيون النيتريت NO_2^- فلها دون شك خواص قاعدية . ويمكن أن نكتب لهذا الايون بنيتين :



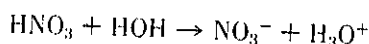
والشحنة السالبة هنا تنتشر على الذرات الثلاث، ولكن ليس بنفس الذرة الذي تنتشر فيه في حالة أيون النترات (لاحظ هنا وجود زوج من الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة النيتروجين) . وأيون النيتريت يتصرف كتقاعدة ضعيفة، وذلك باكتساب بروتون من الماء .

لقد فسرت نظرية الربط العلاقة بين الحامض القوي وعدد ذرات الأكسجين غير المرتبطة بذرات الهيدروجين . فكلما زاد عدد هذه الذرات يزداد انتشار الشحنة السالبة وهذا بالتالي يؤدي إلى انخفاض القوة القاعدية للأيونات الأكسجينية السالبة oxyanions . ففي الأيونات الأكسيهالوجينية تزيد قاعدية الأيونات الأكسجينية السالبة إذا سرنا من ClO_4^- إلى ClO_3^- إلى ClO_2^- إلى ClO^- . وتزداد قوة الحامض إذا سرنا من HClO_3 إلى HClO إلى HClO_4 إلى HClO_2 ،

١٣ — ١٤ القوة النسبية للأحماض القوية

THE RELATIVE STRENGTHS OF STRONG ACIDS

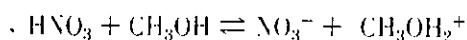
تعتبر الأحماض HCl و HI و H_2SO_4 و HNO_3 و HClO_4 من الأحماض القوية لأنها تتأين بنسبة ١٠٠٪ في الماء . وبما أن نسبة التأين متساوية لهذه الأحماض فإن لهذه الأحماض نفس القوة . وهذا التصرف غير متوقع لأن قوى الروابط المشتركة ليست متساوية في هذه الأحماض . والسبب في ذلك هو أن الماء المذيب يعتبر قاعدة قوية نسبياً لديه القدرة على جعل التفاعل يسير حتى النهاية وتسمى هذه الظاهرة « تأثير التسوية » للماء *leveling effect* للماء . وهكذا فإن تفاعل هذه الأحماض مع الماء غير عكسي . فمثلاً يذوب حامض النيتريك في الماء ويتجه التفاعل كلياً إلى اليمين



قاعدة حامض

نستنتج مما قلناه أن قوة الحامض نسبية . وتعتمد على قوة القاعدة التي يتفاعل معها الحامض .

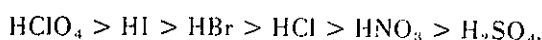
واذا اردنا ان نعين مرتبة قوة الحامض فيجب ان نختار مذييـسا للحامض اضعف قاعدة من الماء مثل الكحول الميثيلي CH_3OH . فالكحول الميثيلي قاعدة ضعيفة جدا . وتفاعل الحامض مع الكحول الميثيلي (المذيب) يشابه التفاعل مع الماء ، ولكن التفاعل في هذه الحالة لا يسير الى النهاية . فمثلا يتفاعل حامض النيتريك مع الكحول الميثيلي ويكون ايون الميثونيوم .



ايون الميثونيوم
حامض قوي
قاعدة حامض

والتفاعل هذا يصل الى حالة اتزان وبذلك نستطيع قياس ثابت الاتزان لحامض النيتريك .

وبدراسة الاحماض في محاليل غير مائية نستطيع قياس القوة النسبية للاحماض . فقد وجد أن حامض البيروكلوريك HClO_4 اقوى حامض في المجموعة المذكورة اعلاه . وهذا ليس غريبا، لان هذا الحامض يحتوي على ثلاث ذرات اكسجين غير مرتبطة بذرات هيدروجينية . وقد وجد أن ترتيب قوة الاحماض التي تتأين في الماء بنسبة ١٠٠٪ كالتالي :



وقد قيسـت قوة هذه الاحماض في قواعد اقل قوة من الماء . ويعود الاختلاف في قوة هذه الاحماض الى الاختلاف في البنية الداخلية لها .

اسئلة ومساائل

١٣-١ : اكتب الخواص الكيميائية والفيزيائية الخاصة بالاحماض والقواعد ؟

١٣-٢ : (أ) : قبل عام ١٧٨٠ كان الاكسجين يسمى dephlogisticated air

لماذا غير لانوازيه هذا الاسم الى اكسجين ؟

(ب) : كيف بين ديفي ان التسمية « اكسجين » خطأ ؟

١٣-٣ : عرف الحامض حسب (أ) نظرية ارينيوس (ب) نظرية النظام

المذيب ، (ج) نظرية برونستيد ولوري ، (د) نظرية لويس . اي من هذه التعريفات يتضمن اكبر عدد من المركبات .

١٣-٤ : بين كيف يكون تفاعل NaOH مع HCl في محلول الماء تفاعل

حامض مع قاعدة حسب (أ) نظرية ارينيوس ، (ب) نظرية النظام المذيب (ج) نظرية برونستيد ولوري ، (د) نظرية لويس .

١٣-٥ : هل يمكن اعتبار تفاعل HNO₃ مع البيريدين C₅H₅N في الماء تفاعل

حامض مع قاعدة حسب (أ) نظرية ارينيوس ، (ب) نظرية النظام المذيب (ج) نظرية برونستيد ولوري ، (د) نظرية لويس .

١٣-٦ : اكتب معادلات لتفاعل حامض مع قاعدة حسب تعريف برونستيد

ولوري مشيرا الى الحامض وقاعدته المقابلة والقاعدة وحامضها المقابل .

١٣-٧ : ما هو تأثير الايون المشترك ؟ اعط امثلة معينة مع المعادلات .

١٣-٨ : ماهو المحلول المنظم ؟ اعط مثالا معيناً موضحاً كيف يعمل المحلول المنظم .

١٣-٩ : باستعمال الجدول ١٣ - ٥ اعط تقديراً للرقم الهيدروجيني pH في المحاليل التالية :

أ - في محلول لون حامض البكريك أصفر ولون عباد الشمس أحمر

ب - في محلول ب لون أزرق الثيمول وأحمر الميثيل أصفر والفينولفتالين عديم اللون .

ج - في محلول ج لون أزرق البروموثيمول أزرق ولون أصفر اليزارين أصفر

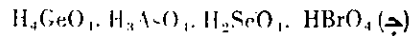
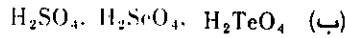
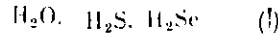
١٣-١٠ : اذا اضيف ٥٥.٣٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم الى ٦١.٦٦

مل من محلول ٠.٣١٠٠ ع HCl ما هي عيارية محلول KOH ؟

١١-١٣ : (ا) لماذا نستطيع استعمال قطب غاز الهيدروجين لقياس pH ؟

ب - ماهو القطب الزجاجي ولماذا يستعمل ؟

١٢-١٣ : رتب الاحماض التالية حسب زيادة قوة الحامض



(د) اذكر القاعدة التي استعملتها في كل حالة من الحالات ا ، ب ، ج .

١٣-١٣ : محلول من حامض احادي البروتون تركيزه ٠.١٥٥ م / لتر .

احسب $[OH^-]$, $[H_3O^+]$ ، pH لهذا المحلول علما بأنه يتأين كلياً في الماء .

١٤-١٣ : احسب : (ا) $[OH^-]$ ، (ب) $[H_3O^+]$ ، (ج) pH لمحلول من

KOH تركيزه ٠.٢٥٠ م

١٥-١٣ : احسب ثابت التأين لحامض ضعيف احادي البروتون اذا كان تركيزه

٠.٥٠ م و pH له ٣.٧٣ .

١٦-١٣ : حامض البنزويك حامض ضعيف احادي البروتون . اذا كانت نسبة

تأين محلول منه تركيزه ٠.١٠ م عند ٢٥° م تساوي ٢.٥١٪ احسب :

(ا) $[H_3O^+]$ ، (ب) pH للمحلول ، (ج) K_i للحامض عند ٢٥° م

١٧-١٣ : احسب نسبة تأين محلول الامونيا و $[OH^-]$ عند التراكيز التالية :

١ (ا) ٠.١٠ م ، (ب) ٠.١٠ م ، (ج) ٠.١٠٠ م .

(ثابت تأين الامونيا = 1.8×10^{-5})

(د) كيف تتأثر نسبة التأين حين يخفف المحلول

(هـ) كيف تتأثر $[OH^-]$ بتخفيف المحلول

(و) - هل الاجابات في د و ه متناقضة . وضح

١٨-١٣ : احسب pH و pOH لمحلول ٠.٣٥ م HCN عند ٢٥° م .

ثابت التأين معطى في الجدول ١٣ - ١ .

١٩-١٣ : احسب pH و pOH لمحلول القاعدة بيريدين تركيزه ٠.٥٠ م

عند ٢٥° م . $K_i = 1.6 \times 10^{-4}$.

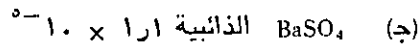
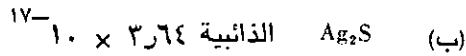
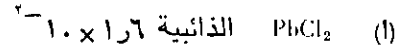
٢٠-١٣ : احسب pH و pOH لمحلول ٠.١٢٥ م من حامض الاسيتيك

- ٢١-١٣ : احسب درجة تأين محلول ٠.١ ر.ج NH_3 .
 ٢٢-١٣ : احسب pH و pOH للمحاليل المنظمة التالية :
 (ا) ٠.٠٥ ر.ج HAc و ٠.٠٥ ر.ج NaAc
 (ب) ٠.٠٣ ر.ج NH_3 و ٠.٠٣ ر.ج NH_4Cl
 (ج) ما العلاقة بين pH و pK_i للمحلول في ا ؟
 (د) ما العلاقة بين pOH و pK_i للمحلول في ب ؟

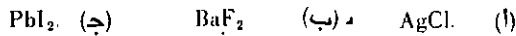
٢٣-١٣ : احسب pH لمحلول منظم يتكون من ٠.٠٤٥ ر.ج NH_3 و ٠.٠٢ ر.ج NH_4Cl قبل وبعد اضافة ٠.٠٥٠ مول من HCl الى لتر من المحلول المنظم .

٢٤-١٣ : احسب pH و pOH و $[\text{HS}^-]$ و $[\text{S}^{2-}]$ لمحلول ٠.٠١ مول/لتر H_2S
 ٢٥-١٣ : احسب $[\text{S}^{2-}]$ في محلول مشبع من H_2S عند $\text{pH} = ٠.١٠$.
 تركيز H_2S في المحلول المشبع تساوي ٠.١ ر.ج

٢٦-١٣ : قدر pH لمحلول ٠.١١ ر.ج NaHCO_3
 ٢٧-١٣ : احسب K_{sp} لكل من الاملاح التالية . (اعطيت ذائبة كل ملح بالمولات في كل لتر من المحلول عند درجة حرارة الغرفة)



٢٨-١٣ : باستعمال قيم ثابت K_{sp} المعطاة في الجدول ١٣ - ٤ احسب ذائبة كل من الاملاح التالية بالغرامات لكل لتر :



٢٩-١٣ : اذا اضيف محلول من AgNO_3 المركزة نقطة نقطة الى محلول يتكون من ٠.٠١ ر.ج NaBr و ٠.١٠ ر.ج NaCl ماهو الراسب الذي سيتكون أولا AgBr أم AgCl ؟ (افترض انه لا يحدث تغير في الحجم عند اضافة AgNO_3) .

٣٠-١٣ : احسب اقل تركيز من Fe^{2+} يسبب ترسيب FeS من محلول مشبع بالحامض H_2S علما بأن الرقم الهيدروجيني للمحلول pH يساوي ٠.١ .

١٣-٣١ : بين أن ثابت تيميه القواعد الضعيفة مثل الامونيا يعطى بالمعادلة
(١٣ - ٧).

١٣-٣٢ : احسب pH عند ٢٥° م للمحاليل التالية :

أ - ١٠٠ ار ج NaCl

ب - ٢١٥ ار ج NaCN

ج - ٥٠٠ ار ج NH₄Cl

١٣-٣٣ : الشكل ١٣ - ٣٣ ت يبين منحنى معايرة لحامض ضعيف احادي البروتون مع NaOH . بين الاحداثي الراسي pH وبين الاحداثي السيني نسبة مكافئات NaOH الى مكافئات الحامض في المحلول .

أ - ما قيمة pH عند نقطة النهاية ؟

ب - قدر نسبة $\frac{NaOH}{\text{الحامض}}$ حين يكون المحلول متعادلا (pH = ٧)

ج - ما قيمة K_i للحامض ؟

د - ما قيمة pH قبل بداية المعايرة ؟

هـ - ما هو تركيز الحامض قبل بدء التفاعل ؟

١٣ - ٣٤ : باستخدام قيم K_{ii} المعطاة في الجدول (١٣ - ٢) ، قدر التفيرسي المحتوى الحراري لتأين الماء . (ارجع الى المعادلة ١١-٧) .

١٣ - ٣٥ : ثابت التأين K_i للحامض HCN وارد في الجدول (١٣ - ١) ،

(أ) احسب ال pH لمحلول ٥٠٠ و . ج بعد أن عودلت النسب المتويسة

التالية من الحامض باضافة KOH : ١٠ ، ٢٠ ، ٥٠ ، ٧٠ ، ٩٠ ،

٩٥ ، ٩٩ ، ١٠٠ ، ١٠١ ، و ١١٠ بالمئة . مفترضا عدم حدوث تفر

في الحجم ، عند اضافة ال KOH .

(ب) ارسم بيانيا pH مقابل مكافئات KOH المضافة .

(ج) ارسم منحنى متصلا من خلال نتائجك ، وقدر عدد المكافئات مسن

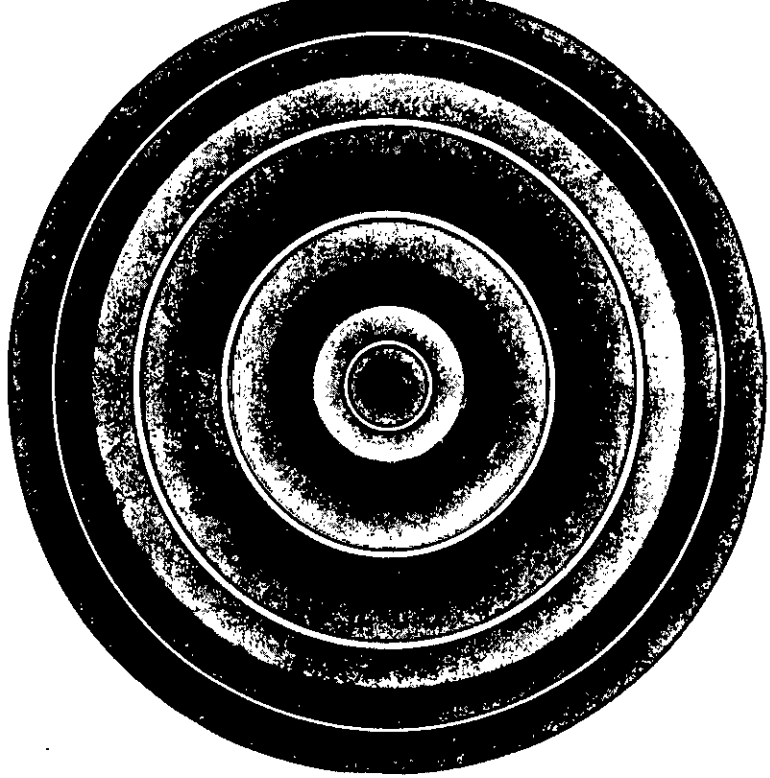
KOH التي يجب أن تضاف لتجعل المحلول متعادلا solution neutral .

(د) وعند منتصف المعايرة ، اي ، عندما يتعادل نصف كمية الحامض

$pK = pH = HCN$. هل رسمك البياني متوافق مع هذه

الحقيقة ؟

- ١٣ - ٣٦ : (أ) اعمل رسماً بيانياً كما في مسألة (١٣ - ٣٣)، التي تبين التفيرات في ال pH لمحلول ٣.٠ ر. ج ميثيل الامين عند اضافة HCl (انظر جدول ١٣ - (لمعرفة K_i) .
- (ب) كم عدد المكافئات من HCl اللازمة لمعادلة المداول ؟ .
- (ج) ما هو مقدار pH عند نقطة التعادل أو النهاية ؟



الفصل الرابع عشر

محاليل الالكتروليتات

ELECTROLYTE SOLUTIONS

١٤ - ١ مقدمة :

لقد درسنا فيما سبق الكيمياء الكهربائية ونظريات الاحماض والقواعد . وفي كثير من النقاط تداخلت هذه الدراسات ، وكان ذلك حتمي الحدوث لاننا كنا نتعامل في كلا الحالتين مع محاليل الكتروليتية ، اي مع محاليل توصل التيار الكهربائي . ففي الفصل الثاني عشر تعلمنا ان تفاعلات كيميائية تحدث عند سطوح الاقطاب، عندما يمر تيار كهربائي في محاليل الكتروليتية وفي هذا الفصل، سنبين كيف ان التوصيل ودراسات الخواص المترابطة قد اديا الى الصورة الحديثة التي لدينا عن المحاليل الالكتروليتية . وسنركز اهتمامنا الاكبر هنا على طبيعة محلول الالكتروليت لا على الاقطاب .

عند اضافة كمية صغيرة من الكتروليت (ملح ، او حامض ، او قاعدة) الى الماء او بعض المذيبات الاخرى فان معظم الخواص الطبيعية للمذيب تكاد لا تتأثر،

الا أن التوصيل الكهربائي يزداد زيادة غير متناسبة . ويظهر ذلك بوضوح من الأرقام المبينة في الجدول (١٤ - ١) التي تقارن بين توصيل محاليل الكتروليتية . ومحاليل لا الكتروليتية ، ومواد عازلة ، ومعادن . فتوصيل المحاليل الالكتروليتية ، ليس مختلفا عن توصيل المذيب النقي . بينما توصيل المعدن يزيد عن توصيل محلول الالكتروليت بأكثر من مليون مرة ، ولكن بمقارنة توصيل المحاليل الالكتروليتية بمعظم المذيبات فان توصيل الاولى اعلى . ومقارنة توصيل ماء نقي بتوصيل محلول يحتوي على ٠.٣٧ ٪ من حامض الهيدروكلوريك

الجدول ١٤ - ١ : التوصيل الكهربائي لبعض المحاليل ، والمعادن ، والمواد العازلة

التوصيل النوعي* عند درجة ٢٥° م (أوم . سم) ^{١-٢}		النسبة المئوية الوزنية		المذاب	
محلول	مذيب نقي	من ١٠٠ ج مذاب			
محاليل الكتروليتات					
^{٢-} ١٠ × ٤١٢	^{٨-} ١٠ × ٧٥	٠.٣٧	HCl	H ₂ O	
^{٤-} ١٠ × ١٦٣	^{٨-} ١٠ × ٧٥	٠.٦	HAc		
^{٢-} ١٠ × ١١٤	^{٨-} ١٠ × ٧٥	٠.٧	KCl		
محاليل لا الكتروليتات					
^{٨-} ١٠ × ٧٠	^{٨-} ١٠ × ٧٥	١٧	سكروز	H ₂ O	
التوصيل النوعي* عند درجة ٢٠° م (أوم . سم) ^{١-٢}		التوصيل النوعي* عند درجة ٢٠° م (أوم . سم) ^{١-٢}		المعدن	
العازل					
١٤-١٠ × ٢	زجاج	^٥ ١٠ × ٦١	فضة		
١٥-١٠ × ٣	مطاط قاس	^٥ ١٠ × ٥٨	نحاس		
١٠-٢٠ ~	خشب	^٥ ١٠ × ٤٢	ذهب		
^{٨-} ٢٠ × ٧٥	ماء نقي	^٥ ١٠ × ٣٥	الومنيوم		

* سريد تعريف التوصيل النوعي في البند (١٤-٢) .

تبين ان توصيل المحلول يزيد ٥٠٠٠٠ ضعفا على توصيل الماء النقي . ولكن اضافة ١٧٪ وزنا من مادة لا الكتروليتيّة مثل السكروز تكاد لا تؤثر في التوصيل .

١٤ - ٢ التوصيل النوعي SPECIFIC CONDUCTANCE AND EQUIVALENT CONDUCTANCE

والتوصيل المكافئ .

يبين التوصيل الكهربائي للمواد بشكل عام بدلالة التوصيل النوعي κ specific conductance ولنرمز له بالرمز (تن) ، ولكن عند التعامل مع محاليل الكتروليتيّة فان تبين التوصيل الكهربائي بدلالة التوصيل المكافئ Λ equivalent conductance ونرمز له بالرمز (تم) يعطي معنى افضل للارقام .

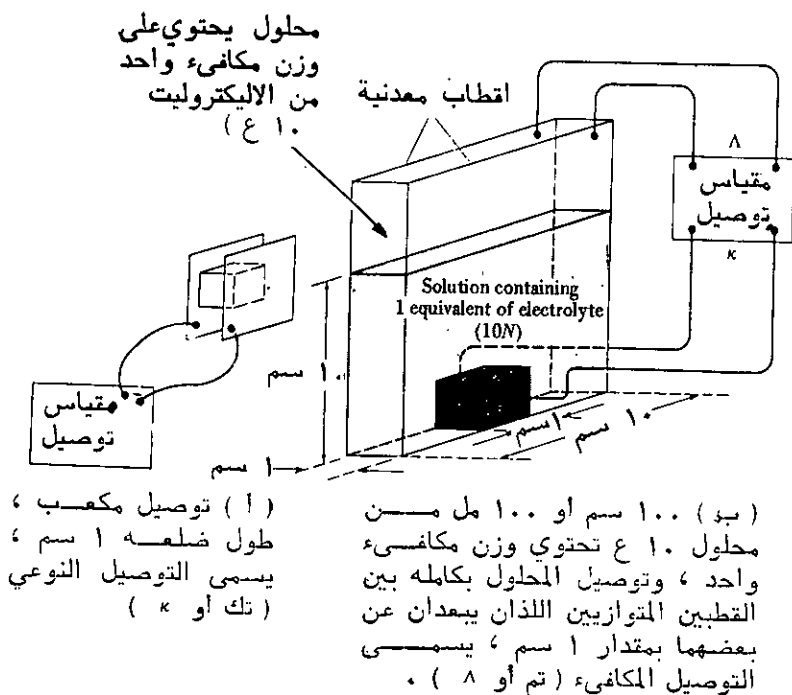
والتوصيل النوعي (تن) لمادة ما هو توصيل مكعب من المادة طول ضلعه سنتيمتر واحد وموضوع بين اقطاب متصلة اتصالا كاملا باي زوج من وجوه المكعب المتقابلة . وطريقة قياس التوصيل النوعي مبينة في الشكل (١٤ - ١١) والوحدات هي (اوم .سم)^{-١} ، وتقرأ ، « متلوب اوم سنتيمتر » .

اما التوصيل المكافئ (تم) فهو توصيل حجم من محلول يحتوي على مكافئ واحد من الكتروليت مذاب فيه . ويوجد علاقة بسيطة تربط بين تم و تن ، فالتوصيل النوعي تن هو التوصيل لكل سنتيمتر مكعب (او مليلتر) ، فبضرب تن في حجم المحلول الذي يحتوي على مكافئ واحد نحصل على تم بالتعريف :

التوصيل المكافئ = التوصيل / مكافئ

$$\text{التوصيل المكافئ} = \frac{\text{التوصيل}}{\text{مليتر}} \times \frac{\text{تم} \times \text{ح}}{(1 - 14)}$$

ويمكن احتساب الحجم لكل مكافئ (ح) من عيارية المحلول ع ، وهي عدد المكافئات في لتر من المحلول . وبذلك فان متلوب العيارية (١ / ع) هو عدد اللترات لكل مكافئ ، ويكون ١٠٠٠ × (١ / ع) هو عدد المليترات لكل



الشكل (١٤ - ١) : التوصيل النوعي والتوصيل المكافئ .

مكافئ ، وهو ما عبرنا عنه بالرمز (ح) في المعادلة (١٤ - ١) :

$$(١٤ - ٢)$$

$$ح = ١٠٠٠ / ع$$

لذلك وبالتعمييض من المعادلة (١٤ - ٢) في المعادلة (١٤ - ١) نحصل

على :

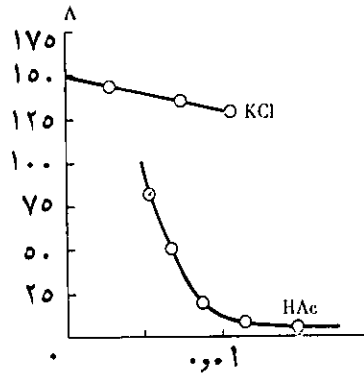
$$(١٤ - ٣)$$

$$تن = \frac{١٠٠٠}{ع} \times تم = \frac{١٠٠٠ \times تم}{ع}$$

وتكون وحدة التوصيل المكافئ هي مكافئ اوم ، وتسمى وحدة كولراوش (كو) أو *kohlrausch unit* وبين الشكل (١٤ - ١ ب)

الفرق بين تم وتن .

يبين الشكل (١٤ - ٢) العلاقات البيانية بين التوصيلات المكافئة لمحلولي الكتروليتات والعيارية . فالتوصيل المكافئ للمحاليل المائية لكلوريد البوتاسيوم KCl عال جدا عند جميع التركيزات ، ويزداد قليلا كلما انخفض التركيز . أما



الشكل (٢ - ١٤) : التوصيل المكافئ لايكتروليت نوعي نهوذجي
، والايكتروليت ضعيف نهوذجي ، HAc .

التوصيل المكافئ لمحاليل حامض الخليك فهو منخفض عند جميع التركيزات الاعلى من ٠.٠١ ر.ع، ويزداد بشكل حاد عندما ينخفض التركيز الى اقل من ٠.٠١ ر.ع. وتسمى الالكتروليتات ذات التوصيل العالي مثل KCl بالالكتروليتات القوية . اما الالكتروليتات ذات التوصيل المنخفض مثل HAc فتسمى بالالكتروليتات الضعيفة .

وعندما نمد منحنيات التعادل على استقامتها حتى العيارية صفر ، فان التقاطع مع المحور العادي يسمى بالتوصيل المكافئ عند تخفيف لا نهائي (تم) . وتفسر تم. بانها القيمة الافتراضية التي كان يمكن ان يصل اليها التوصيل المكافئ لو ان جسيمات الالكتروليت كانت مفصولة عن بعضها بعضا بمسافات لا نهائية . وللاغراض العملية فعندما تنفصل جسيمات المذاب في محلول مائي لا لكتروليت بمسافة متوسطة مقدارها ٢٠٠ Å (محلول ٠.٠٠١ ر.ع)، فان المحلول في هذه الحالة يكون مخففا تخفيفا لا نهائيا والتوصيل المكافئ عندئذ تم يساوي التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي تم. . فمثلا ، قيمة تم لمحلول ٠.٠٠١ ر.ع كلوريد البوتاسيوم KCl هي ١٤٨٩ ، بينما القيمة التي تنتج من مد المنحنى على استقامته الى تخفيف لانتهائي تم. هي ١٤٩٨ ، اي بفارق يعادل ٠.٦٧٪ .

١٤ — ٣ تفسير جروتس للتوصيل الايوني :

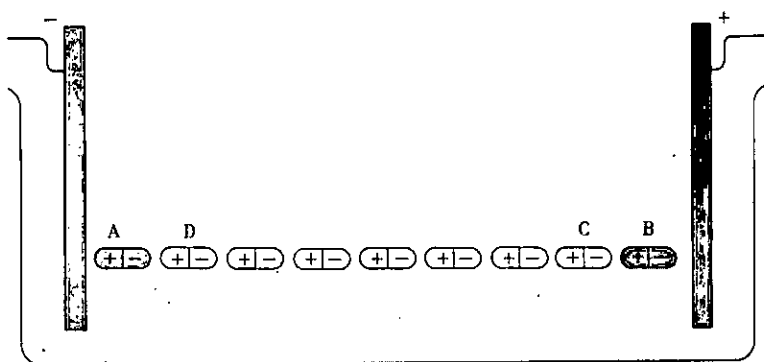
THE GROTTTHUS EXPLANATION FOR IONIC CONDUCTANCE

في عام ١٨٠٥ ، وذلك بعد فترة قصيرة من نشر فولتا لاكتشافه خلية تولد تيارا مستمرا ، وقبل ان يكتشف الالكترود بفترة طويلة ، كانت حركية نقل التيار الكهربائي مفهومة بشكل ضعيف جدا . ومن تلك السنة اقترح جروتس C. J. D. von Grotthuss ، تفسيرا للتوصيل الكهربائي العالي لمحاليـل الالكتروليتات . فقد افترض ان جزيئات المذاب ، وهي التـي تسبب التوصيل الكهربائي المتزايد ، متعادلة ولكنها قطبية ، اى ان مركز الشحنة الموجبة لا ينطبق ومركز الشحنة السالبة . وعندما توضع محاليل هذه الجزيئات في مجال كهربائي ، فان جزيئات المذاب ترتب نفسها كما هو مبين في الشكل (١٤ — ١٣) . ثم يتمزق الجزيء ا (اوب) ، نتيجة لقوة المجال الكهربائي حيث يجذب القطب السالب الجزء الموجب من الجزيء ا ، ويتناثر مع الجزء السالب مسببا انقسام الجزيء . ويتمزق الجزء المتبقي الموجب نحو القطب حيث يتعادل . اما الجزيء ب فيحدث عليه تأثير معاكس ا (انظر الشكل ١٤ — ٣ ب) . ثم يتحد الجزء السالب من ا مع الجزء الموجب من د مكونا جزيئا جديدا . وتستمر عملية اعادة الاتحاد في سلسلة الجزيئات حتى يتحد الجزء الموجب من ب مع الجزء السالب من ج . وتبين النتيجة النهائية من الشكل (١٤ — ٣ د) . وبعد ذلك تستدير الجزيئات لتعيد ترتيب نفسها في المجال وتعاد العملية بكاملها مرة اخرى . وقد كان خطأ جروتس انه افترض سلفا في هذا النموذج عدم وجود جسيمات مشحونة ، اى ايونات توجد عادة في المحلول . وان المذاب القطبي يتفك فقط عندما يؤثر عليه مجال كهربائي خارجي .

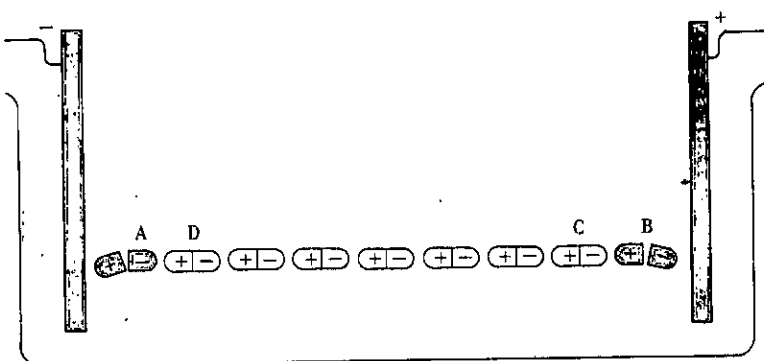
١٤ — ٤ كلاوزيوس يرى صدعا في حركية جروتس :

CLAUSIUS SEES A FLAW IN THE GROTTTHUS MECHANISM

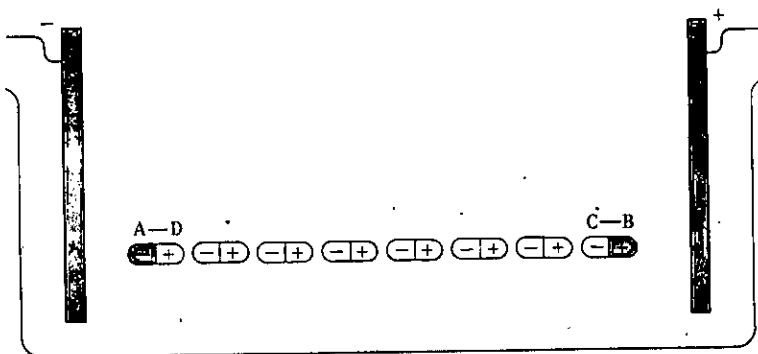
بتطبيق حركية جروتس فان التيار الكهربائي يولد الجسيمات المشحونة بتمزيق الجزيئات القطبية . فاذا كان ذلك حقيقيا ، فعند الجهد المنخفض جدا ، حيث تكون القوة غير كافية لكسر الروابط الكيميائية في جزيئات المذاب القطبية ، لا تتولد انواع مشحونة ولا يسرى تيار كهربائي . وبزيادة الجهد (الفولتية) بين



(أ) أولا : يتسبب المجال الكهربائي في ترتيب الجزيئات القطبية .



(ب) ثم يتسبب المجال الكهربائي في تمزيق الجزيئات القطبية .

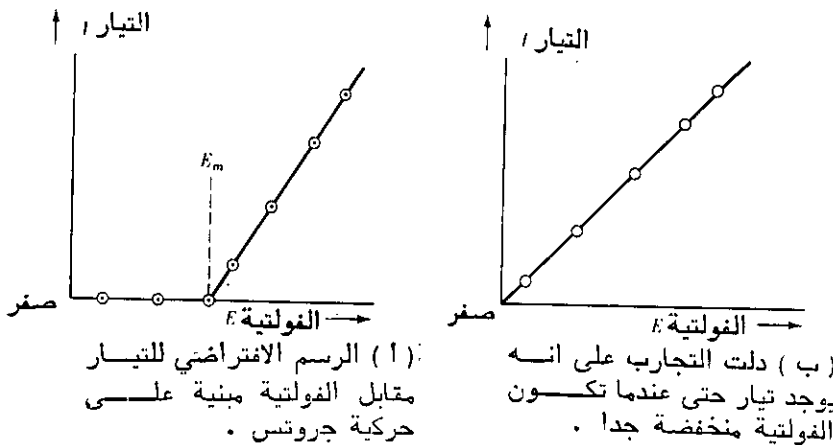


(ج) الأجزاء المشحونة تعيد ارتباطها قبل إعادة ترتيبها .

الشكل (١٤ - ٣) : حركية جروتس •

التطمين نصل الى نقطة عندها يبدأ سريان التيار . وبذلك فان رسما للعلاقة بين الجهد والتيار كان يجب ان يأخذ الشكل (١٤-١٤) ، حيث يبين ان التيار يساوي صفرا حتى يصل الجهد الى حد ادنى معين ، عند ذلك يبدأ تمزق جزيئات المذاب وتتكون ايونات ويسرى تيار .

وقد قام كلاوزيوس R. Clausius بتحليل نتائج حصل عليها لمحاليل الكتروليتية ، وفي عام ١٨٥٧ بين انه عند رسم علاقة بين التيار او الجهد ينتج خط مستقيم عند مده على استقامته يصل الى تيار يساوي صفرا اذا كان الجهد المستعمل يساوي صفرا (انظر الشكل ١٤ - ٤ ب) . وهذه الحقيقة لاتتنق مع فرض جروثس لانها تعني ان الايونات موجودة عند اقل الجهود بل هي موجودة حتى عند ما يكون الجهد يساوي صفرا . اي ان المجال للكهربائي الخارجي لا يولد أيونات . فافترض كلاوزيوس ان الجسيمات المشحونة تنتج من اصطدامات نشطة بين جزيئات الالكتروليت وجزيئات المذاب . وتسبب الاصطدامات الفعالة تفكك جزيئات الالكتروليت الى ايونات . وعند اي تركيز للالكتروليت يجب وجود جزء صغير من الايونات في حالة اتزان . الا ان هذا التفسير لم يلق كثيرا من الاتباع على الرغم من وجود دليل قوي يؤيد وجود الايونات .



الشكل (١٤ - ٤) : مقارنة بين حركية جروثس والتجربة .

١٤ - نظرية أرهينيوس لمحاليل الإلكتروليت :

THE ARRHENIUS THEORY OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

حاول العالم السويدي سڤانتي أرهينيوس Svante Arrhenius أن يفسر ظاهرة التوصيل العالي لمحاليل الإلكتروليت. فافترض في أطروحة الدكتوراة عام ١٨٨٤ أن الأيونات المتكونة من التفكك الجزيئي للمذاب تكون دائماً موجودة في محاليل الإلكتروليت . ولم تعجب آراؤه ممتحنيه كثيراً لذلك فقد قرروا نجاحه مع بعض التحفظات . إلا أن أفكاره قد اكتسبت في النهاية قبولاً واسعاً .

كانت استنتاجات أرهينيوس مبنية أولاً على تفسير تأثير التخفيف على قيمة التوصيل المكافئ (تم) (انظر الشكل ١٤ - ٢) . وبملاحظة أن (تم) تزداد مع انخفاض التركيز استنتج أن جزءاً أكبر من الإلكتروليت يكون في الحالة الأيونية في المحاليل الأكثر تخفيفاً . ومع وجود أيونات أكثر فإن التوصيل يزداد . واقترح أن جزيئات الإلكتروليت تكون في حالة اتزان مع الأيونات ، مثل



وأن مثل هذا الاتزان يتجه نحو اليمين بالتخفيف .

ولنبحث الآن اقتراح أرهينيوس على ضوء مبدأ لوتشاتيليه . إن نظام الاتزان ، طبقاً لهذا المبدأ ، يتصرف تجاه أي جهد يقع عليه بطريقة تؤدي إلى تخفيض ذلك الجهد إلى الحد الأدنى . فإذا خففنا نظام اتزان كيميائي فإننا نخفض من عدد جسيمات المذاب في وحدة الحجم . ولكي نخفف من تأثير هذا الجهد على نظام الاتزان يتأين الإلكتروليت وبذلك يزداد عدد الجسيمات وهذا يخفض إلى الحد الأدنى تأثير التخفيف ؛ وبذلك فإن اقتراح أرهينيوس يتفق مع مبدأ لوتشاتيليه . ومن الطبيعي أنه لكل عملية اتزان كيميائي يمكن كتابة ثابت اتزان لعملية

$$\frac{[A^-][M^+]}{[MA]} \quad \text{ثابت} \quad (١٤ - ٤) \quad \therefore$$

وقد سبق لنا مناقشة ثابت الاتزان لعمليات التأين التي يسمى عندها « ثابت التأين » أو K_i في الفصل الثالث عشر . وكان على أرهينيوس أن يوجد طريقة لتحديد ثابت التأين ، « ثا » أو K_i ، ليختبر نظريته .

كسر التأيين :

The fraction of ionization

توصل ارهينيوس الى استنتاج هام آخر يتعلق بالتوصيل المكافيء عند حالة التخفيف اللانهائي . فعند التركيزات المنخفضة جدا، اي عندما يصبح المحلول مخففا تخفيفا لانهايا يكون تفكك الالكتروليت الى ايونات كاملا . لذلك يجب ان تصل قيمة التوصيل المكافيء الى اقصى حد عند حالة التخفيف اللانهائي . وبين الشكل (١٤ - ٥) ان (تم) تزداد بثبات مع تخفيف المحلول . ويمكن الحصول على (تم) بحد خط العلاقة بين (تم) والتركيز على استقامته حتى يصل الى تركيز صفر كما يتبين من الشكل (١٤ - ٥) . فقيمة (تم) عند اي تركيز اعلى من الصفر تكون اقل من (تم) لان المذاب ليس متائنا تأينا كاملا . ونجد اذا تأملنا في كلا الحدين النهائيين : ان احدهما عندما يكون المذاب جزيئيا تماما ، فلا يكون هناك توصيل وتكون تم = صفرا ؛ والآخر عندما يكون المذاب متائنا تأينا كاملا فتكون تم = تم = الحد الاقصى .

وقد اقترح ارهينيوس ان الكسر α الذي يمثل الجزء المتأين من المذاب

$$\text{تصل عليه من العلاقة } \frac{\text{تم}}{\text{تم}} \cdot \text{فاذا كان المذاب جزيئيا تماما فان } \alpha = \frac{\text{تم}}{\text{تم}}$$

$$= \frac{\text{صفر}}{\text{تم}} = \text{صفرا}$$

= صفرا ؛

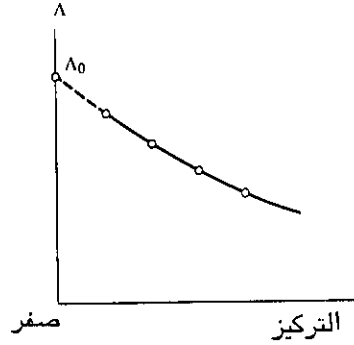
$$\text{واذا كان متائنا تماما ، فان } \alpha = \frac{\text{تم}}{\text{تم}} = \frac{\text{تم}}{\text{تم}} = 1$$

ويمكننا ان نلخص افكار ارهينيوس بدقة كما يلي :

- ١ - توجد حالة اتزان بين الايونات وجزيئات المصدر في محلول الكتروليت .
- ٢ - عند التخفيف اللانهائي يكون المذاب متفككا تماما الى ايونات .
- ٣ - الجزء الموجود من الايونات يتناسب مع التوصيل المكافيء .

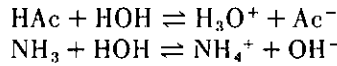
$$\text{٤ - الكسر او درجة التفكك } \alpha \text{ للالكتروليت يساوي } \frac{\text{تم}}{\text{تم}}$$

وهناك عيبان رئيسيان في نظرية ارهينيوس هما : (١) انه اهمل دور المذيب في التأيين، و (٢) انه لم يدرك ان بعض الالكتروليتات متأينة تماما عند جميع

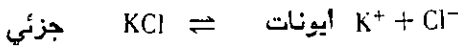


الشكل (١٤ - ٥) : تم تخطيط من امتداد الخط على استقامته الى حالة التركيز = صفراً .

التركيزات . ولقد بينا بوضوح في الفصل السابق دور المذيب عندما كتبنا معادلات لتأين الاحماض والقواعد :



وفي حالة المواد الايونية مثل KCl و NaNO_3 فان الكيميائي الحديث لا يمكن أن يكتب معادلة تبين اتران ما بين جزيئات وايونات على الشكل :



لان KCl ايونية كبلورة نقية وعندما تذاب ، فلا وجود لجزيئات KCl في البلورة النقية او في المحلول وسيبدو من المستحيل أن هناك اتراناً بين جزيئات KCl وايوناتها .

١٤ - ٦ تعيين قيمة α وقيمة ثابت (K_i) من نتائج التوصيل

اذا كانت افكار ارهينيوس صحيحة ، فاننا نستطيع أن نقارن بين مواد مختلفة مذابة بتركيزات متساوية ونعين ايها الاكثر تفككا باستعمال قياسات التوصيل وحدها . فمثلا ، لحامض الخليك وحامض احادي كلور حامض الخليك بنيتان متشابهتان ولكن الاخير هو الاقوى بكثير . وهذا مفهوم على اساس نتائج التوصيل في الجدول (١٢-١) . فلحامضين تقريبا نفس قيمة تم . ، ٣٩٠ كو . وعند عيارية ٠.٠١ ر.ع فان تم تساوي ٨ كو لحامض الخليك وتساوي ٢٦٣ كو لحامض احادي كلور حامض الخليك اي أن كسر التأين للاخير اكبر بكثير ، وتركيز

أيون الهيدروجين H^+ أعلى .

الجدول (١٤ - ٢) : مقارنة بين حامضين عند درجة ٢٥° م وعند تركيز ٠.٠٠١ ع

الالكترونوليت	اتزان التفكك	تم ، كو	$\alpha = \frac{\text{تم}}{\text{تم} + \text{كو}}$
حامض الخليك	$\text{HCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- + \text{H}^+$	٤٨	$\alpha = \frac{٤٨}{٤٨ + ٠.١٢٣} = ٠.١٢٣$
احادي كلور حامض	$\text{ClCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \rightleftharpoons \text{ClCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^- + \text{H}^+$	٢٦٣	$\alpha = \frac{٢٦٣}{٢٦٣ + ٠.٠٦٧٤} = ٠.٠٦٧٤$

ويمكن استعمال كسر التآين لحساب ثابت التآين كما يتضح من المثال الاتي .

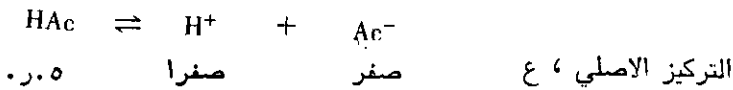
المثال (١٤ - ١) :

إذا كان التوصيل المكافئ (تم) لحلول حامض الخليك ٠.٠٥ ع يساوي ٧٤ كو ، بينما تم تساوي ٣٩.٠٦ كو عند درجة ٢٥° م .
احسب (١) كسر التفكك (ب) ثابت التآين . (لاحظ أن
العبارة والجزيئية متساويتان في هذه الحالة) .

الحل : كسر التفكك $\alpha = \frac{\text{تم}}{\text{تم} + \text{كو}}$

$$\alpha = \frac{\text{تم}}{\text{تم} + \text{كو}} = \frac{٧٤}{٧٤ + ٣٩.٠٦} = ٠.١٨٩$$

ولتعيين ثا K_i نكتب معادلة التآين ونبين أرقام التركيز تحتها :



التركيز عند الاتزان ، ع ٠.٥ ٠.٥ ٠.٥ - ٠.٥
تركيز HAc قبل التآين يساوي ٠.٥ ع. وعند الاتزان يكون جزء معين قد
تآين . فإذا كان ٠.٥ مول من الحامض HAc موجودا في كل لتر قبل التآين وكانت
 α تمثل كسر التآين ، فإن كمية HAc الموجودة بعد التآين تساوي ٠.٥ -
٠.٥ α ، بمعنى أن ٠.٥ α مول قد تآينت . ولكل مول يتآين من الحامض
يتكون مول واحد من كل من H^+ و Ac^- ، وعند الاتزان يوجد ٠.٥ مول
لتر

من كل H^+ و Ac^-

ولما كان ثابت الاتزان K_i ثاؤ يعبر عنه بالعلاقة :
فبالتعويض عن التركيزات عند الاتزان نحصل على :

$$\frac{\alpha \cdot 0.05}{\alpha - 1} = \frac{\alpha \cdot 0.05 \times \alpha \cdot 0.05}{\alpha \cdot 0.05 - 0.05} = \text{ثاؤ}$$

$$\text{بالتعويض عن } \alpha = \frac{\text{تم}}{\text{تم}} = 0.189 \text{ :}$$

$$\text{ثاؤ} = \frac{0.05 \times (0.189)^2}{0.189 - 1} = \frac{0.05 \times 182}{10 - 1} = 0.189$$

الجدول (١٤ - ٣) : اختبار لفرض أرهينيوس *

تم	$\alpha \times 10$	$\alpha \times 10$	ثاؤ
0.2529	221	0.738	1759
0.3162	260	3389	1846
0.3952	250	605	1843
0.1000	80	3 12	1844
0.00494	22 68	60 17	1853

وبشكل عام فان ثابت التاين ثا لحامض احادي القاعدية مثل حامض الخليك

$$\text{HAc يساوي } \frac{\left(\frac{\text{تم}}{\text{تم}} \right)^2}{\frac{\text{تم}}{\text{تم}} - 1} = \alpha = \frac{\text{ثاؤ}}{\alpha - 1}$$

* مكليز وشيد لوفكس ، مجلة الجمعية الكيميائية الامريكية ، الجزء ٥٤ ، صفحة ١٤٢٩ ، ١٩٣٢ ،

طبعت باذن من صاحب الحق .

حيث ج تمثل التركيز الجزيئي أو الجزيئية . وباستعمال المعادلة (١٤ - ٥) يمكننا حساب ثابت التأين لحامض الخليك عند تركيزات أخرى ، وهكذا حصلنا على الأرقام المبينة في الجدول (١٤ - ٣) ، وقد بينت النتائج أن قيمة α تقريبا ثابتة ، مما يؤيد فرض أرهينيوس . كذلك تجدر ملاحظة أن قيمة α تزداد كلما انخفض تركيز HAc .

١٤ - ٧ : كولراوش يكتشف الكتروليتات قوية

KOHLRAUSCH DISCOVERS STRONG ELECTROLYTES

فيما بين عامي ١٨٦٩ ، و ١٨٨٠ ، أجرى الفيزيائي الألماني فردريك كولراوش (١٨٤٠ - ١٩١٠) تجارب عملية ، أدت الى التمييز بوضوح بين الكتروليتات القوية والكتروليتات الضعيفة . وقد أجريت هذه التجارب حين لم يكن معروفا أن أملاحا مثل كلوريد الصوديوم أيونية في الحالة الصلبة . وكان معظم العلماء يعتقدون أن جميع المواد جزيئية بشكل رئيسي ، وأن الأيونات لا توجد الا تحت ظروف خاصة جدا وتحت تركيزات منخفضة تماما .

ويتبين الفارق بين الكتروليتات القوية والضعيفة من الاشكال التي توضح العلاقة بين التوصيل المكافئ والتركيز . ففي الشكل (١٤ - ٢) ، يمثل كلوريد البوتاسيوم KCl الكتروليتا قويا نموذجيا . فتوصيله عال عند جميع التركيزات ، وكلما ازداد تركيز كلوريد البوتاسيوم KCl ينخفض التوصيل المكافئ قليلا اقل من قيمة التوصيل عند التخفيف اللانهائي (تم) . ويمثل حامض الخليك الكتروليتات الضعيفة ، فتوصيله منخفض نسبيا عند جميع التركيزات ، وعند تركيز اقل من (٠.١ ر) يرتفع التوصيل المكافئ ارتفاعا حادا كلما نقص التركيز . كما أن الكتروليتات القوية تكون متفككة تفككا كاملا عند جميع التركيزات ، فلا يوجد اتزان بين الجزيئات والايونات في هذه الحالة . وتطبيق فرض أرهينيوس على نتائج التوصيل للكتروليتات القوية التي درسها كولراوش يعطي قيما مختلفة « لثوابت التأين » . (انظر الجدول ١٤ - ٤)

وقد لاحظ كولراوش أيضا أن التوصيل المكافئ للكتروليتات القوية دالة مستقيمة للجذر التربيعي لتركيز المحاليل المخففة :

الجدول (١٤ - ١٤): لا يوجد ثابت تأين للالكتروليتات القوية

الالكتروليت	التركيز	$\frac{\alpha}{\alpha - 1} = \frac{C}{C - 1}$
HCl	٠.٠٠٣	٠.١٥
	٠.٠٠١	٠.٠٧
	٠.٠٠١	٠.٠٣
KCl	٠.٠١	٠.١٧
	٠.٠٠١	٠.٠٥١
	٠.٠٠٠١	٠.٠١٦

تم = تم. $\sqrt{1 - \frac{C}{\alpha}}$ (١٤ - ٦)
 أي أن العلاقة بين (تم) و $\sqrt{\frac{C}{\alpha}}$ للالكتروليتات القوية علاقة خطية ، كما يتبين من الشكل (١٤ - ٦) .
 والمعادلة (١٤ - ٥) ، المبينة على فرض أرهينيوس تنبأ بأن (تم) هي دالة خطية للتركيز ، وهذا يتضح عند إعادة ترتيبها :

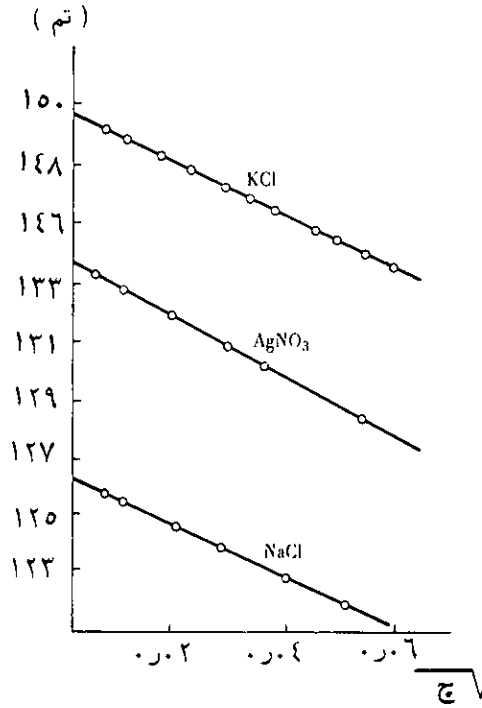
$$\text{تم} = \text{تم} - \frac{\text{تم}}{\alpha} \times \frac{\text{تم}}{C}$$

في محلول مخفف جداً للالكتروليت القوي تكون تم $\approx$ تم. أو $\frac{\text{تم}}{\alpha} \approx 1$ ، فنحصل على العلاقة :

تم = تم. - تم. $\times \frac{C}{\alpha}$ (١٤ - ٧)
 ولما كانت تم. و $\frac{C}{\alpha}$ ثابت ، فإن نظرية أرهينيوس تنبأ بأن (تم) دالة خطية للتركيز . ولكن كولراوش وجد أن (تم) دالة خطية للجذر التربيعي للتركيز ، وبذلك فإن نظرية أرهينيوس ليست صحيحة للالكتروليتات القوية . أي أن الاستنتاج النهائي هو أنه يوجد نوعان من الألكتروليتات في المحاليل المائية :

١ - الكتروليتات قوية

١ - قيمة تم تساوي تقريباً ١.٠٠ كـو عند التركيزات العادية .



الشكل (١٤ - ٦) : رسم يبين العلاقة بين تم و $\sqrt{C}$ للالكتروليتات القوية في الماء .

ب - تم لا تتأثر كثيرا بالتغير في التركيز . وهذه الالكتروليتات تخضع لقانون كولراوش (تم = تم - تم $\sqrt{C}$) ، ولا تطيع نظرية ارهينيوس .

ج - يكون المذاب في حالة تأين كامل ، ولا يوجد أي اتزان بين الجزيئات والايونات ؛ والواقع أنه لا توجد جزيئات مذاب متعادلة في محاليل الالكتروليتات القوية .

٢ - الكتروليتات ضعيفة :

١ - تكون قيمة تم اقل من ١٥ كو عند التركيزات العادية .

ب - تتبع هذه الالكتروليتات نظرية ارهينيوس، ولكنها لا تطيع قانون كولراوش (المعادلة ١٤ - ٦) .

ج - يكون المذاب في الحالة الجزيئية بصورة رئيسية ، ولكن توجد أيونات في حالة اتزان مع الجزيئات ، $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ ، وينحرف هذا الاتزان نحو اليمين مع زيادة التخفيف ويسبب زيادة حادة في قيمة تم في المحاليل المخففة .

١٤ - ٨ : الخصائص المترابطة لمحاليل الإلكتروليتات القوية :

COLLIGATIVE PROPERTIES OF STRONG ELECTROLYTE SOLUTIONS

يبرز سؤال هام هنا ، وهو أنه إذا كانت الإلكتروليتات القوية متأيينة تماما ولا تشترك في اتزان مع الجزيئات ، فلماذا تنخفض تم مع زيادة التركيز ؟ وأحسن إجابة لهذا السؤال هي بتفسير نتائج تجارب أحسدى الخصائص المترابطة ؛ ذلك أن مولا واحدا من مذاب مثل كلوريد الصوديوم المعروف بأنه كامل التآين في المحلول ، يجب أن يسبب انخفاضا في درجة التجمد يساوي ضعف ما يسببه مول واحد من مذاب مثل السكرز والمعروف بأنه جزيئي . فلنتذكر ما درسنا سابقا أن العلاقة بين الانخفاض في درجة التجمد ΔT_f وبين التركيز هي :

$$\Delta T_f = k_f m \quad \text{أو} \quad \Delta T_f = k_f \times \text{كت. ج} \quad (١٤ - ٨)$$

حيث ك_f : الثابت المولالي لانخفاض درجة التجمد

ج : المولالية m

وبالنسبة للإلكتروليتات القوية ، يجب أن نكون قادرين على حساب الانخفاض في درجة التجمد بادخال عامل ρ يعبر عن عدد الايونات المتكونة من كل مول من الإلكتروليت .

$$\Delta T_f = \rho \times \text{كت. ج} \quad \left\{ \begin{array}{l} ٢ \text{ لكلوريد الصوديوم} \\ ٣ \text{ لكلوريد الكالسيوم} \end{array} \right\} = \rho$$

ومن ناحية نظرية ، يجب أن نحصل على انخفاض من محلول كلوريد الصوديوم يساوي ضعف الانخفاض الناتج من محلول سكرز بنفس التركيز لان كل مول من كلوريد الصوديوم NaCl يعطي ٢ مول من أيونات Na^+ و Cl^- . وبين الجدول (١٤ - ٥) النتائج العملية والنظرية لقيم ΔT_f لمحاليل السكرز وكلوريد الصوديوم عند تركيزات متعددة . (ك للماء عند درجة صفر م تساوي ١.٨٦ درجة / مول) . كذلك يتضمن الجدول قيم الانخفاض في درجة التجمد لكل مول من المذاب $\frac{\Delta T_f}{\text{كت. ج}}$ وهي قيمة يجب أن تكون ثابتة ولا تعتمد على التركيز . ففي حالة السكرز يجب أن تساوي الثابت المولالي لانخفاض درجة التجمد :

$$\Delta \text{ ك. ج. } = \frac{\Delta \sqrt{\text{ك. ت.}}}{\text{ج.}} \text{ و } \Delta \text{ ك. ت.} = ١٨٦$$

وفي حالة كلوريد الصوديوم NaCl يجب أن تساوي ضعف ك. ت. :

$$\Delta \text{ ك. ت.} = ٥ \text{ ك. ج.} = ٢ \text{ ك. ت.} = \frac{\Delta \sqrt{\text{ك. ت.}}}{\text{ج.}} = ٣٧٢$$

يتضح من الجدول ١٤-٥ أنه بالرغم من أن القيم الناتجة لمحاليل السكرز تتفق تماما مع القيم المحسوبة نظريا، إلا أن الانخفاضات في درجات تجمد محاليل كلوريد الصوديوم NaCl تحيد بشكل واضح عن القيم المحسوبة من النظرية . فجميع القيم اقل من القيم النظرية . كذلك ، فإن قيمة الانخفاض في درجة التجمد لكل جزئيء $\frac{\Delta \sqrt{\text{ك. ت.}}}{\text{ج.}}$ تتناقص بثبات مع زيادة التركيز .

ان نتائج تجارب الانخفاض في درجة التجمد على محاليل كلوريد الصوديوم تمثل نموذجا لنتائج جميع تجارب الخصائص المترابطة على محاليل الالكتروليات القوية . فجميع قيم الخصائص المترابطة لمحاليل الالكتروليات القوية اقل من القيم المتوقعة من القوانين البسيطة التي درست في الفصل التاسع .

١ - الانخفاض النسبي في ضغط البخار :

$$\text{نس (المذاب)} = \frac{\text{ض.} - \text{ض.}}{\text{ض.}} \text{ او } X(\text{solute}) = \frac{p^0 - p}{p^0}$$

$$\pi = cRT \text{ او } \pi = \text{عدد ثابت} \times r \times q \text{ او } \pi = cRT$$

الجدول (١٤) - ٥٠% ك. ت. لمحاليل مائية للسكرز وكلوريد الصوديوم

المولالية	٠.٠١	٠.٠١	٠.٠١	٠.٠٢	٠.٠٥
المحسوبة الملحوظة	المحسوبة الملحوظة	المحسوبة الملحوظة	المحسوبة الملحوظة	المحسوبة الملحوظة	المحسوبة الملحوظة
سكرز :					
$\Delta \sqrt{\text{ك. ت.}}$	٠.١٨٦	٠.١٨٦	٠.١٨٦	٠.٣٧٢	٠.٩٢
$\Delta \sqrt{\text{ك. ت.}}$	١٨٦	١٨٦	١٨٦	٣٧٢	٩٢
NaCl					
$\Delta \sqrt{\text{ك. ت.}}$	٠.٣٧٢	٠.٣٤٠	٠.٣٧٢	٠.٧٤٤	٠.٢٢٦
$\Delta \sqrt{\text{ك. ت.}}$	٣٧٢	٣٤٠	٣٧٢	٧٤٤	٢٢٦

٣ - الانخفاض في درجة التجمد : $\Delta T_f = k_f m$ أو $\Delta T_f = k_f m$ (ك . ج)

٤ - الارتفاع في درجة الغليان : $\Delta T_b = k_b n$ أو $\Delta T_b = k_b n$ (ك . ج)

١٤ - ٩ تفسير الحيود الملحوظ في الخصائص المترابطة :

EXPLANATION OF THE OBSERVED DEVIATIONS OF COLLIGATIVE PROPERTIES

تعتمد الخصائص المترابطة على تركيز المذاب فقط وليس على طبيعة هذا المذاب ، فإذا قبلنا بصحة معادلات الخصائص المترابطة ، نستنتج أن التركيز الفعال للمذاب في محاليل الألكتروليتات أقل من التركيز الحقيقي ج' . ونستطيع أن نفسر حيود القيم الملحوظة عمليا عن المحسوبة نظريا بحركات تختصر بصورة واضحة عدد الأيونات في المحلول دون أن تسبب تكون جزيئات .

أن قوى الجذب الألكتروليتية فيما بين الأيونات قوية حتى في المسافات الطويلة فمثلا إذا كانت المسافة التي تفصل بين جزيئين غير مشحونين مسـن السكروز هي ١٠٠ Å ، فإن قوى الجذب بينها لا تزال موجودة وتصل إلى ١٠^{-٢٧} داین . ولكن إذا انفصل أيون صوديوم عن أيون كلوريد بنفس المسافة ، فإن قوة الجذب الألكتروليتية تساوي ٢ × ١٠^{-٧} داین ، أي أنه من الواضح أن القوى العاملة بين الأيونات ضخمة جدا ، بالمقارنة بالقوى التي تعمل بين الجزيئات غير المشحونة . وكنيجة لهذه القوى ، فإن الأيونات لا تتحرك حركة مستقلة بل تكون في حركتها متأثرة بالأيونات المجاورة . وقد تؤدي قوى الجذب هذه إلى أن الأيونات المنفصلة بمسافات قصيرة (٨ Å) قد تتحرك كوحدة واحدة ولو أنه لا يوجد دليل لوجود روابط تساهمية فيما بينها . وتتحرك هذه الوحدات المسماة « تجمعات » aggregates مع بعضها إلى أن تنفصل بفعل اصطدامات قوية مع جسيمات أخرى . لذلك ، فإن التركيز الفعال للأيونات قد يكون أقل من التركيز الحقيقي وتكون قيم الخصائص المترابطة لمحاليل الألكتروليتات أقل من القيم المتوقعة على أساس النظرية .

وعندما ينخفض تركيز الألكتروليت ويصبح المحلول مخففا جدا فإن القيم العملية الناتجة من التجارب تتفق أكثر مع القيم النظرية (انظر الجدول ١٤-٣) ، لأن متوسط المسافة التي تفصل بين الأيونات يزداد ، وبالتالي تنخفض قوى الجذب

فيما بينها . ولاحظ أن هذا التفسير على أسس الجسيمات الميكروسكوبية ، والمبني على تحليل نتائج إحدى الخصائص المترابطة ، يفسر أيضا الملاحظة الناتجة عن التجربة وهي أن التوصيل المكافيء (تم) للالكتروليتات القوية ينخفض بزيادة تركيز المذاب وذلك رغم عدم تكون جزيئات . وكما يتضح من الشكل (١٤) —

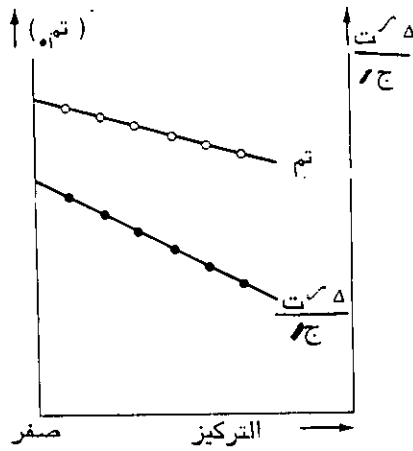
(٧) ، فإن قيم $\frac{\Delta \kappa}{C}$ و (تم) تنخفض عندما يزداد تركيز الالكتروليت . ويعزى

ذلك الى التجمعات الايونية التي تخفض عدد الجسيمات بشكل عام وكذلك عدد الجسيمات المشحونة ، أن تجمعا مثل $Na^+ \dots Cl^-$ يكون متعادلا ولا يوصل التيار الكهربائي .

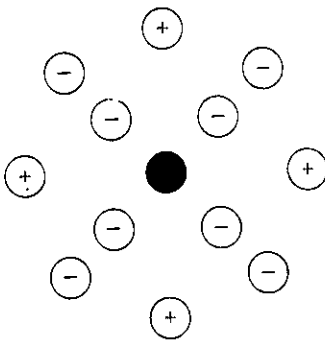
١٤ — ١٠ : نظرية ديبي — هيكل : THE DEBYE-HÜCKEL THEORY

في عام ١٩٢٣ ، اعطى العالمان بيتر ديبياي وإيوك هيكل — Peter Debye and Erich Hückel تفسيراً نظرياً لحيود قيم خاصة من الخصائص المترابطة ، في محاليل مخففة لالكتروليتات قوية . واتخذوا نموذجاً بسيطاً كأساس لجميع حساباتهم . فركزا انتباههما على كاتيون في محلول فتصوراه محاطاً بأنيونات وكاتيونات أخرى . ولكن ، لأن الايونات المتشابهة الشحنة تتنافر فيما بينها ، بينما الايونات المختلفة الشحنة تتجاذب فسيكون هناك وفرة من الايونات بجوار الكاتيون (انظر الشكل ١٤ — ٨) . وبالمثل ، تصورا انيونا مركزيا وكأنه محاط بالعديد من كاتيونات وانيونات الأخرى ، ولكن في المتوسط سيكون هناك أكثرية من الكاتيونات حول الانيون . ولتبسيط هذا النموذج ، فقد نظرا الى الايونات المحيطة بالايون المركزي كجزء من سحابة ايونية مستمرة ، كما هو مبين في الشكل (١٤ — ٨ ب) . ثم باستعمال طرق استاتيكية ودينامية حرارية معقدة قدر ديبياي وهيكل القوة الالكتروستاتية المؤثرة بين كل زوج ممكن في المحلول . وفسرا أن القوة الالكتروستاتية مرتبطة بالتركيز الفعال للالكتروليت في المحلول . فكلما زادت القوة ينخفض التركيز الفعال للالكتروليت ، لأن القوة تسبب تكوين تجمعات . وقد جعل تحليلهم للقوى الالكتروستاتية حساب النشاط أو التركيز الفعال للالكتروليت في المحلول أمراً ممكناً . (راجع البند ٩ — ٩) .

وقد استنتجا علاقة تحمل اسميهما وهي علاقة معقدة الا انها في المحاليل المائية للالكتروليتات عند درجة ٢٥ ° م تختصر الى :



الشكل (١٤ - ٧) : تجمع الايونات يخفض التوصيل المكافئ وانخفاض درجة التجمد لكل جزئي .



(أ) كاتيون محاط بصورة سائدة بالانيونات .



(ب) الايونات المحيطة يمكن اعتبارها « كسحابة ايونية » من شحنة مخالفة .

الشكل (١٤ - ٨) : نموذج ديبي هيكل لمداول الالكترونوليت .

$$\text{لوط} = 0.9 \left| \frac{\text{شحنة الكاتيون}}{\text{شحنة الايون}} \right| \sqrt{C}$$

حيث ط = معامل النشاط

شحنة الكاتيون = +

شحنة الايون = -

ق = القوة الايونية

والقوة الأيونية، تساوي $\frac{1}{4}$ مجموع حاصل ضرب الجزيئية في مربع الشحنة لكل أيون في المحلول :

$$Q = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (14-2)$$

فالقوة الأيونية للكلتروليت يتكون من أيونات بنسبة ١ : ١، مثل Na^+Cl^- أو H^+Cl^- تساوي التركيز الجزيئي .

المثال (١٤ - ٢) :

احسب (١) القوة الأيونية ، (ب) معامل النشاط و (ج) النشاط أو التركيز الفعال لمحلول ٠.١ ج كلوريد صوديوم .

$$\text{الحل : (١)} \quad Q = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

تركيزات كل من أيونات Na^+ و Cl^- تساوي ٠.١ و ج :

$$Q = \frac{1}{4} [0.1(1)^2 + 0.1(1)^2] = 0.05$$

(ب) لو $\gamma_{\pm} = 0.9$ ،

$$= 0.9 \times 0.05 = 0.045$$

$$a_{\pm} = 0.045 \times 0.9 = 0.0405$$

(ج) النشاط = معامل النشاط $\times$ التركيز

$$= 0.0405 \times 0.9 = 0.03645$$

$$= 0.03645$$

المثال (١٤ - ٣) :

احسب (١) القوة الأيونية و (ب) معامل النشاط للمركب K_2SO_4 في

محلول ٠.١٥ ج . (في هذه الحالة ق لن تساوي تركيز الكلتروليت) .

الحل : (١) التركيز الجزيئي لأيونات البوتاسيوم يساوي ضعف تركيز الملح ،

بينما تركيز SO_4^{2-} يساوي فقط تركيز الملح .

$$Q = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^2 v_i$$

$$0.05 = \left[\underbrace{(2-)}_{SO_4^{2-}} \cdot 0.15 + \underbrace{(1+)}_{K^+} \cdot 0.30 \right] \cdot \frac{1}{4} =$$

$$(ب) \text{ لو (ط) } = 0.05 - \sqrt{\left| -v + v \right|}$$

$$0.05 - \sqrt{\left| (2-) 1 \right|} = 0.05 - \sqrt{0.05} = 0.05 - 0.2236 = -0.1736$$

$$\text{ط} = 1 - 0.1736 = 0.8264 = 1 - 0.1736 = 0.8264$$

باستخدام معامل النشاط يمكن ان نحصل على تقديرات جيدة لتقييم الخصائص المترابطة لمحاليل الالكتروليتات .

المثال (١٤ - ٤):

احسب الضغط الاسموزي لمحلول مائي لكوريد الصوديوم تركيزه ٠.٢ ر.ج عند درجة ٢٥° م (١) مستخدما التركيز الايوني و (ب) مستخدما التركيز الفعال (النشاط) بدلا من التركيز .

الحل : (١) تركيز الجسيمات في محلول ٠.٢ ر.ج كلوريد صوديوم يساوي ضعف التركيز الجزيئي التركيز = $0.2 \times 2 = 0.4$ ر.ج و $\pi = \text{التركيز} \times R \times T$

$$= 0.4 \times 0.82 \times 298 = 99.7$$

(ب) في الواقع يجب ان نستعمل التركيز الفعال (النشاط) للحصول على تقدير افضل لقيمة π . بتطبيق معادلة ديبي - هيل مع تذكر أن القوة الايونية

تساوي الجزيئية في حالة الالكتروليتات التي تكون بنسبة ١ : ١ من ايوناتها :

$$\text{لو (ط) } = 0.05 - \sqrt{\left| -v + v \right|}$$

$$= 0.05 - \sqrt{\left| (1-) 1 \right|} = 0.05 - \sqrt{0.05} = 0.05 - 0.2236 = -0.1736$$

$$\text{لو ط} = 1 - 0.1736 = 0.8264$$

$$\text{ط} = 1 - 0.1736 = 0.8264 = 1 - 0.1736 = 0.8264$$

الضغط الاسموزي يساوي: $\pi = \text{ط} \times \text{التركيز} \times R \times T$

$$= 0.85 \text{ ر.مول / لتر} (0.82 \text{ ر.مول / لتر} - \text{جوي / مول} - \text{كيلفن}) (298 \text{ كيلفن}) \\ = 0.83 \text{ ر.جوي}$$

القيمة الناتجة من التجارب العملية للضغط الاسموزي تساوي 0.85 ر.جوي اي ان هذه القيمة اكثر قربا للقيمة التجريبية من القيمة الناتجة من النظرية البسيطة (0.975 ر.جوي) وبشكل عام ، عندما تستعمل التركيزات الفعالة بدلا من التركيزات في معادلات الخصائص المترابطة ، فان النتائج تكون على اتفاق افضل مع التجربة العملية .

١٤ - ١١ : نظرية أونساغر للتوصيل :

ONSAGER'S THEORY OF CONDUCTANCE

قادتنا تجارب الخصائص المترابطة الى استنتاج ان تجمع الايونات يحدث في المحاليل ، كذلك فقد بدانا نفهم لماذا ينخفض التوصيل المكافئ عندما يزداد تركيز الالكتروليت .

وقد استطاع **لاريس أونساغر** مبتدئا بنموذج ديباي - هيكلمحاليل الالكتروليتات ، ان يشتق قانون كولراوش التجريبي، (المعادلة ١٤ - ٦) من النظرية . وتنبأ بأن هناك تأثيرين مخفضين للتوصيل هما : تأثير عدم التماثل *asymmetry effect* وتأثير الاستشراد *electrophoretic effect* (هجرة الجزيئات المعلقة في المجال الكهربائي) . وكلا التأثيرين لا يتضمنان تكوين جزيئات .

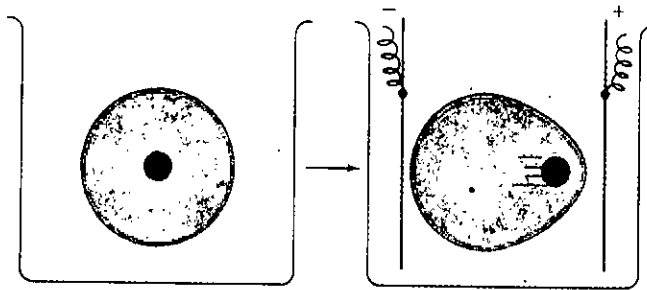
Asymmetry effect

تأثير عدم التماثل

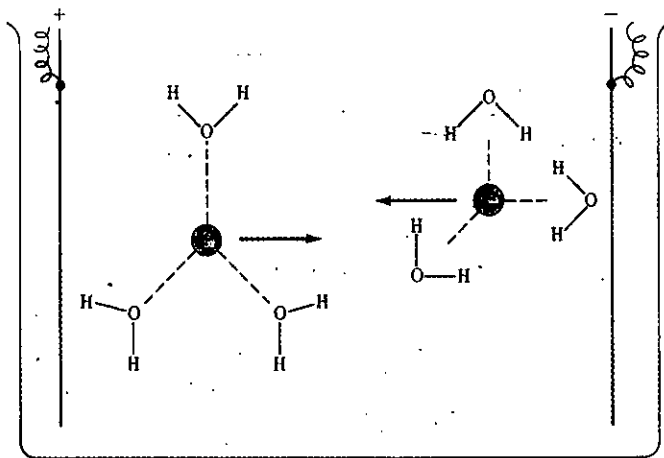
نظر أونساغر الى تأثير السحابة الإلكترونية على ايون متحرك . ففي نظام الاتزان تكون السحابة الالكترونية متماثلة حول الايون المركزي . (انظر الشكل ١٤ - ٩) . أما في وجود مجال كهربائي فيتحرك الكاتيون المركزي باتجاه الكاثود بينما تتحرك السحابة الايونية السالبة تجاه الانود . وبذلك ، فعندما يؤثر مجال على نظام الاتزان ، يتحرك الايون والسحابة الايونية ، في اتجاهين متضادين ، مما يؤدي الى القضاء على تماثل السحابة الايونية ، حول الايون المركزي ، كما يتضح من الشكل (١٤ - ٩ ب) . وبذلك فان مركز الشحنة الايونية السالبة لا يبقى منطبقا على الايون المركزي . وبسبب عدم التماثل فان السحابة الايونية تبذل قوة جذب على الكاتيون وتقاوم سريانه تجاه القطب السالب ، وبذلك ينخفض التوصيل بسبب عدم التماثل .

تأثير الاستشراد أو السحب : The electrophoretic, or drag, effect

تتبعاً لـ **أوتساجر** بتأثير آخر مخفض للتوصيل . فكل ايون بالإضافة الى كونه يملك سحابة ايونية يكون « مذابوا » solvated. اي مرتبطاً بجزيئات المذيب . وبذلك ، عندما يتحرك أنيون فان جزيئات المذيب المرتبطة به تتحرك معه . وفي نفس الوقت يتحرك تيار من الكاتيونات « المذابية » في الاتجاه المضاد . أي ان الانيونات المذابة الكبيرة « تسحب » ضد اتجاه تيار من الكاتيونات



الشكل (١٤ - ٩) : تأثير عدم التماثل ، تصبح السحابة الايونية غير متماثلة حول الايون المركزي عندما يتحرك في المجال الكهربائي .



الشكل (١٤ - ١٠) : تأثير الاستشراد أو السحب

وبالعكس . وبذلك فان حركة الايونات تتعرض لمقاومة متبادلة فينخفض —
 التوصل بتأثير الاستشراد او السحب (انظر الشكل ١٤ — ١٠) .
 وعندما ينخفض تركيز الالكترونوليت فان تأثير عدم التماثل والاستشراد يجب
 ان يتلاشيا . لان شحنة السحابة الايونية تعتمد على تركيز الالكترونوليت ، فعند
 التخفيف اللانهائي لا وجود للسحابة الايونية . اما تأثير الاستشراد فليس مهما
 في المحاليل المخففة جدا لان الايونات المختلفة الشحنة ليست قريبة بدرجة
 كافية لتسبب اي « سحب مقاوم » resistive drag
 على بعضها البعض . ففي الحالة الافتراضية
 للتخفيف اللانهائي يختفي تأثير الاستشراد . ولما كان كلا التأثيرين يتناقضان
 مع انخفاض التركيز ، فان الصورة التي رسمها أونساجر والتي تعني ان
 التوصيل المكافئ يزداد بانخفاض التركيز ، بصورة تتفق مع التجربة .
 بأخذ كلا التأثيرين في الاعتبار، وبدون افتراض ائزان ايونات وجزئيات كما
 فعل ارهينيوس ، استطاع أونساجر ان يشتق المعادلة التي تنبأ بأن (تم) يجب
 ان تنقص مع زيادة التركيز . ومعادلة أونساجر هذه لها نفس صيغة كولراوش
 التجريبية :

$$\text{تم} = \text{تم}_0 - \sqrt{C} \quad \cdot \quad \text{معادلة كولراوش (١٤ — ٦)}$$

$$\text{تم} = \text{تم}_0 - \frac{1.0 \times 820}{\sqrt{C}} + \frac{8248}{\eta \sqrt{C}} \quad \text{ج معادلة أونساجر}$$

(١٤ — ١١)

حيث ϵ = ثابت العازل dielectric constant

حيث η = لزوجة المذيب

حيث T = درجة الحرارة

وتبين كلا المعادلتين ، ان (تم) تنقص كدالة خطية للجذر التربيعي
 للتركيز . لذلك فمعادلة أونساجر النظرية صحيحة الصيغة ، بالإضافة الى انها
 ايضا ، تنبأ بميل الخط الذي يبين العلاقة بين (تم) و $(\sqrt{C})$. فمقارنة المعادلتين

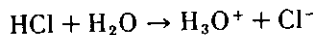
(١٤ - ٦) و (١٤ - ١١) يتبين أن الميل التجريبي (١) experimental slope يجب أن يكون مساويا للجزء المحصور بين القوسين في المعادلة (١٤ - ١١) . وهذا الجزء يساوي مقدارا ثابتا ، عند درجة حرارة معينة لمذيب معين ، ويسمى « ميل أونساجر » . وقد وجد في مئات من الاختبارات التجريبية لهذه النظرية أن الميل الناتج من التجربة مساو لميل أونساجر .

١٤ - ١٢ : اصناف الالكترونوليتات : CATEGORIES OF ELECTROLYTES

يمكن تصنيف الالكترونوليتات على أساس قياسات التوصيل وقياسات فيزيائية وكميائية أخرى ، الى : الالكترونوليتات حقيقية، ومحملة، وقوية، وضعيفة. والالكترونوليتات الحقيقية عبارة عن أملاح مثل NaCl و KNO₃ و CsI ... الخ ، وهي ايونية في الحالة البلورية والمنصهرة . وفي الحالة المنصهرة حيث تكون قابلية الايونات للحركة مرتفعة ، توصل هذه الاملاح ، التيار الكهربائي .

وتستعمل قياسات الاشعة السينية ، لترسخ وجود الايونات في الحالة البلورية وتبين نتائج تجارب الاشعة السينية : أنه بالنسبة للذرة المتعادلة ، يكون الكاتيون ناقصا في الالكترونات ، والانيون به زيادة في الالكترونات . فمثلا ، في كلوريد الصوديوم NaCl الصلب المتبلر يكون عدد الالكترونات في ايون الصوديوم Na⁺ ٢ : ١٠ ، وفي ايون الكلوريد Cl⁻ ١٧ : ٩٦ . وهذا يبين انتقال الكترون كامل تقريبا من Na⁺ الى Cl⁻ . فكلوريد الصوديوم الكتروليت حقيقي لانه متأين جوهريا .

اما الالكترونوليتات المحتملة فهي مركبات تساهمية ، مثل : HCl و HAc ... الخ ، وهذه تملك القدرة على التفاعل مع المذيبات لتنتج انواعا مشحونة . فمثلا :



فحامض الهيدروكلوريك ، وهو مركب تساهمي ، يتفاعل مع الماء ليكون بروتونا ميبأ وايون كلوريد . ويلاحظ أن HCl الغازي أو السائل النقي ليس ايونيا ولا حمضيا . وانما ينتج الحامض فقط عندما يتفاعل HCl مع الماء . لذلك ،

يجب أن لا يشار الى كلوريد الهيدروجين HCl التي بحامض الهيدروكلوريك

وانما حامض الهيدروكلوريك هو محلول مائي لكلوريد الهيدروجين HCl .

والالكتروليتات القوية هي المواد المذابة ، التي يؤدي ذوبانها الى محاليل

ذات توصيل مكافئ عال (تم < ١٠) عند التركيزات العادية . والكتروليت

القوى قد يكون حقيقيا او محتملا ، وهنا يجب ان يؤخذ المذاب في الاعتبار .

فمثلا ، كلوريد الصوديوم HCl الكتروليت قوي في الماء ولكنه الكتروليت

ضعيف في النيتروبنزين . وهناك بعض الامثلة الاخرى للكتروليتات قوية مثل :

كلوريد الصوديوم في الماء و HCl في الماء ، وهيدروكسيد رابع مثيل الامونيوم

$(CH_3)_4NOH$ في الماء ، واميد البوتاسيوم KNH_2 في الامونيا السائلة .

واخيرا الكتروليتات الضعيفة هي مواد مذابة ، يؤدي ذوبانها الى محاليل ذات

توصيل مكافئ منخفض (تم > ١٠) عند التركيزات العادية . وفي العادة

يكون المذاب جزيئيا او متجمعا بشكل كبير . وهنا مرة ثانية ، يجب ان يؤخذ

المذيب في الاعتبار . وحتى الكتروليت الحقيقي يكون ضعيفا في مذيب معين .

وبعض امثلة الكتروليتات الضعيفة هي : HCl في الايثانول ، HAc في الماء ،

$NaCl$ في النيتروبنزين ، النشادر في الماء ، والكحولات في الماء .

اسئلة ومساب

١٤-١ : (ا) هل لمحاليل الكتروليتات توصيل عال بالمقارنة بالمعادن ؟ دعم

اجابتك بالارقام .

(ب) لماذا نعتبر أن لمحاليل الكتروليتات توصيلا عاليا ؟

١٤-٢ : (ا) ميز بين التوصيل النوعي والتوصيل المكافئ . (ب) ما هي

المعلومات المطلوبة لحساب التوصيل المكافئ لمحلول الكتروليت .

١٤-٣ : احسب التوصيل المكافئ لاربعة محاليل الكتروليتات في الجدول ١٤-١ ،

علما بأنه في كل حالة مول واحد من الكتروليت يساوي مكافئا واحدا .

١٤-٤ : كيف تحصل على التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (تم)

لمحلول الكتروليت قوي ، وما مغزاه الطبيعي ؟ لماذا ليس من الممكن

الحصول على قيمة تم للكتروليت ضعيف مثل HAc بنفس طريقة

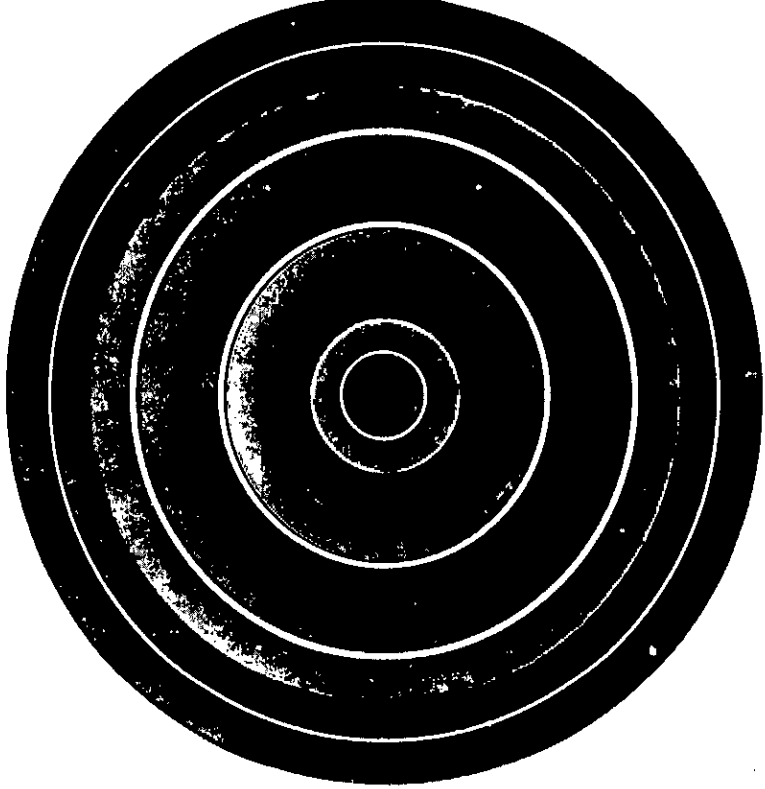
الكتروليت قوي مثل KCl ؟ (انظر الشكل ١٤ - ٢) .

- ١٤-٥ : لماذا قرر كلاوزيوس أن حركية جروتس للتوصيل كانت غير صحيحة ؟
- ١٤-٦ : (١) ماهي الملامح الأربعة البارزة لنظرية أرهينيوس للالكتروليات ؟
(ب) لماذا اعتبرت ثورية ذلك الوقت ؟
- ١٤-٧ : باستعمال الشكل (١٤ - ٢) ، قدر K_i لحامض HAc . تم للحامض تساوي ٣٩١ كو . استعمل قيمة تم لمحلول ٠.١ ع لحساباتك .
- ١٤-٨ : باستعمال الأرقام في الجدول ١٤ - ٢ ، احسب K_i لحامض احادي كلور حامض الخليك عند درجة ٢٥ م .
- ١٤-٩ : هل اتجاه قيم α المبينة لحامض الخليك في الجدول ١٤ - ٣ مناقض لما هو متوقع من نظرية أرهينيوس ؟ اشرح .
- ١٤-١٠ : (١) ارسم العلاقات بين $\sqrt{v}$ و $\sqrt{c}$ لكلوريد الليثيوم $LiCl$ ونترات الفضة $AgNO_3$ مستخدما الأرقام في الجدول ١٤ - ١٠ التي تم الحصول عليها عند درجة ٢٥° م . ضع الرسمين في ورقة واحدة (ب) بتمديد الخطوط على استقامتها قدر تم لكل ملح .
- ١٤-١١ : لماذا لا تنطبق نظرية أرهينيوس للالكتروليات على الالكتروليات القوية التي درسها كولراوش ؟
- ١٤-١٢ : إذا افترضنا أن K_2SO_4 متفكك تماما في محلول مائسي فاحسب $\Delta \kappa$ و $\Delta \epsilon$ لمحلول تركيزه ٢٠٪ وزنا لكبريتات البوتاسيوم .

الجدول (١٤ - ١٠)

التركيز ، ع	$LiCl$ تم ،	$AgNO_3$ كو
٠.٠٠٥	١٠.٩٤	١٢٧.٢
٠.٠٠٥	١١٣.٢	١٣١.٤
٠.٠٠١	١١٢.٤	١٣٠.٥
٠.٠١	١٠٧.٣	١٢٤.٨
٠.٠٢	١٠٤.٧	١٢١.٤
٠.٠٥	١٠٠.١	١١٥.٢
٠.١	٩٥.٩	١٠٩.١

- ج اعتبر التركيز مساويا للنشاط (التركيز الفعال) .
- ١٤-١٣ : احسب الضغط الاسموزي عند درجة ٢٥°م لحلول كلوريد صوديوم تركيزه ١٥٪ وزنا . كثافة هذا الملول تساوي ١١١١ جم/مل ، ومعلمل النشاط لكلوريد الصوديوم في الملول يساوي ٧١٤ ر .
- ١٤-١٤ : احسب القوى الايونية للمحاليل التالية : (ا) ١٠٠ ج CsCl
 (ب) ١٠٠ ج Cs_2SO_4 (ج) ٢٥٠ ج Na_3PO_4 (د) ٢١٠ ج
 (هـ) ١٠٠ ج NaCl و ١٠٠ ج CaSO_4 (و) ٢٥٠ ج
 KNO_3 و ١٠٠ ج $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
- ١٤-١٥ : مستخدما المعادلة (١٤-٩) ، احسب معلمل النشاط (ا) لكلوريد البوتاسيوم KCl في مللول ٠١ ج (ب) Na_2SO_4 في مللول ٠٠٥ ج ،
 (ج) AgNO_3 في مللول ٠٠٢ ج .
- ١٤-١٦ : احسب الضغط الاسموزي ، عند درجة ٢٥°م لمللول KNO_3 ج ٠٠٠٥٠ .



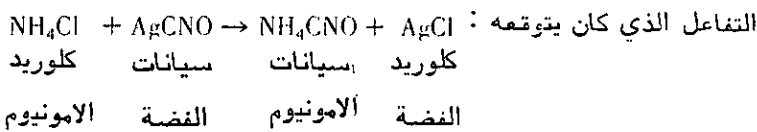
الفصل الخامس عشر

الكيمياء العضوية

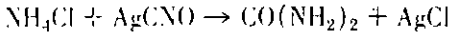
ORGANIC CHEMISTRY

١٥ - ١ مقدمة :

كانت الكيمياء العضوية قبل عام ١٨٢٨ ، تتعلق بدراسة المركبات التي تنتجها الكائنات الحية ، من نباتات وحيوانات . وكان الكيميائيون يعتقدون أن هناك ضرورة لقوة حيوية لتحضير هذه المواد . ولكن في عام ١٨٢٨ ، وبينما كان الكيميائي الألماني Friedrich Wohler يدرس تفاعلات مواد السيانيدات لتحضير سيانات الامونيوم ، حصل على مادة اليوريا urea ، وهي المسادة نفسها الموجودة في بول الثدييات ، بدلا من مركب سيانات الامونيوم الذي كان يتوقع الحصول عليه .



التفاعل الذي حصل :



اليوريا

(تجدر الملاحظة هنا بأن سيانات الامونيوم واليوريا لهما المعادلة الجزيئية نفسها (CON_2H_4) . ولم يؤد تحضير اليوريا الى القضاء الحالي على فكرة القوة الحيوية ، *vitalism* ، ولكنه كان بداية للقضاء عليها . وفي خلال العشرين سنة التالية تمكن العلماء من تحضير العديد من المركبات العضوية ، خاصة تحضير حامض الاستيك من قبل هيرمان كولبي Hermann Kolbe (١٨١٨ — ١٨٨٤) ، وتحضير الميثان والاسيتيلين والعديد من المركبات العضوية من قبل مارسيلين بيرثيلو Marcelin Berthelot (١٨٢٧ — ١٩٠٧) . وبدأ الكيميائيون بعد ذلك يدركون بأن المركبات الناتجة من النباتات والحيوانات يمكن انتاجها في المختبر تحت ظروف مختلفة تماما عما يجري في داخل النبات والحيوان . وفي عام ١٨٥٠ تخطى العلماء عن نظرية القوة الحيوية *principle of vitalism* واصبح حقل الكيمياء المختص بتحضير المركبات العضوية حقلا متميزا ، واضح المعالم ، من حقول البحث العلمي .

لم تعد الكيمياء العضوية مقتصرة على « المنتجات الطبيعية » ، اي المركبات التي تنتجها الكائنات الحية ، بل أصبحت تعنى بدراسة مركبات الكربون عامة . ومن المعلوم أن مركبات الكربون تدخل في العديد من التفاعلات الكيميائية ، مثل : تفاعلات الحوامض والتواعد ، والاكسدة والاختزال ، والبلمرية وغير ذلك كثير من التفاعلات الاخرى . ويوجد هنالك مدى واسع لخواصها الطبيعية ، فبعض مركبات الكربون ذات قوة تساوي قوة الفولاذ ، في حين أن بعضها منها تكون في حالة سائل كالماء . وهنالك مركبات كربونية تؤدي الى فقدان الوعي ، أو ربما تكون سامة ، في حين أن بعضها فيتامينات أو أصباغ ، وكذلك فإن بعضها موصل جيد للكهرباء ، في حين أن بعضها منها عازل وغير موصل للكهرباء . وقد تعلم الكيميائي العضوي العلاقة بين خواص مركبات الكربون الطبيعية وتركيبها الجزيئي . وبما أنه يعرف تفاعلات هذه المركبات ، فبإمكانه تحضير المواد لتتناسب مع حاجات وفوائد معينة . ولهذا فإن معظم الصناعات العالمية ، تعتمد الى حد كبير على مهارة الكيميائي المختص في الكيمياء العضوية .

ان المواد الاولية التي يمارس بها الكيميائي العضوي « سحره » تستخلص عادة من البترول، الذي هو عبارة عن مزيج من مركبات غازية، أو سائلة، أو صلبة ، موجودة في صخور رسوبية ، في مختلف انحاء العالم . ويعتقد العلماء ان احتياطي البترول تكون من بقايا نباتات مائية أو حيوانات عاشت قبل بلايين السنين . فعندما ماتت هذه النباتات أو الحيوانات تجمعت بقاياها وتكون فوقها طبقات من الطين الرسوبي والرمل ، وقد تكون البترول من هذه المواد العضوية من جراء الضغط والحرارة العاليين اللذين نتجا عن عملية التحدب والانتفاخ في القشرة الارضية .

ويحتوي البترول على آلاف المركبات المختلفة؛ ولكن الجزء الرئيسي منها ، هو الهيدروكربونات ، التي هي عبارة عن مركبات من عنصري الكربون والهيدروجين فقط . وتختلف صفات الهيدروكربونات باختلاف وزنها الجزيئي ، فأقل الهيدروكربونات وزنا هي جزيئات تكون في حالة غاز ، وتستعمل كوقود لفرن المطبخ أو للحمام ، أما الهيدروكربونات الاثقل ، وهي التي تحتوي على جزيئات مؤلفة من ٤ - ١٠ ذرات كربون، فتستعمل كوقود جازولين لمحركات الاحتراق الداخلي . وأما المركبات الاثقل من هذه، فتستعمل كوقود خام أو كزيوت تشحيم أو اسفلت . ويمكن فرز هذه المواد بالتقطير، لإنتاج مركبات هيدروكربونية مختلفة، يستطيع الكيميائي العضوي استعمالها في إنتاج المطاط الصناعي ، والبلاستيكيات ، والاصباغ ، والانسجة وغير ذلك كثير من المواد المفيدة .

STRUCTURE OF THE ALKANES

١٥ - ٣ تركيب الالكانات

تتركب مركبات الالكانات من عنصري الكربون والهيدروجين فقط . ان مركبات الميثان CH_4 ، والايثان C_2H_6 ، والبروبان C_3H_8 ، هي اقل الالكانات وزنا جزيئيا . وهذه المركبات الثلاثة غازات ، وتتفق معادلاتها مع المعادلة العامة للالكانات C_nH_{2n+2} . ففي الميثان $n = 1$ و $2n + 2 = 4$ ، اي أن صيغة الميثان هي CH_4 . وحيث أن $n = 3$ و $2n + 2 = 8$ ، فإن صيغة البروبان هي C_3H_8 . وترتبط كل ذرة كربون في الجزيء من مجموعة الالكانات بأربع ذرات أخرى كما هو مبين في الجدول (١٥-١) لمركبات الميثان ، والايثان ، والبروبان . ففي الميثان ترتبط ذرة الكربون المفردة بأربع ذرات من الهيدروجين ، وفي الايثان ترتبط

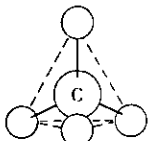
ذرة الكربون مع ثلاث ذرات هيدروجين وذرة الكربون الأخرى . وفي البروبان ترتبط كل من ذرتي الكربون المتطرفتين مع ثلاث ذرات من الهيدروجين ومع ذرة الكربون الثالثة، في حين ترتبط ذرة الكربون الداخلية مع ذرتي هيدروجين وذرتي كربون . بما أن ذرة الكربون يمكن أن تكون روابط مع ما لا يزيد عن أربع ذرات أخرى ، فلذا نقول أن المقدرة على ربط الكربون في مجموعة الألكانات مشبعة ، ولهذا تسمى الألكانات بالهيدروكربونات المشبعة *saturated hydrocarbons* .

ولا نعرف أي حد لعدد ذرات الكربون التي يمكن وجودها في جزيء الألكانات، فبعضها تحتوي على أكثر من مائة ذرة كربون. وبالإستطاعة تحضير مركبات تحتوي على أكثر من هذا العدد، إذا استدعت الحاجة إلى ذلك، عن طريق استعمال الوسائل المعروفة للكيميائي العضوي، حيث أن الكربون بطبيعته يكون سلاسل ، وهذه الخاصية تميزه عن العناصر الأخرى .

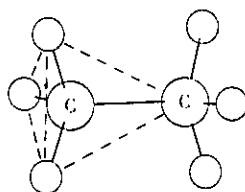
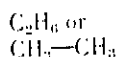
بحثنا سابقاً تركيب وطبيعة تكوين الروابط في جزيء الميثان. وكما هو مبين في الجدول (١٥-١)، فإن ذرات الهيدروجين منظمة على هيئة مجسم رباعي السطوح حول ذرة الكربون . وطول كل رابطة بين الكربون ، والهيدروجين $C-H$ ، يساوي ١.٠٩ رانجستروم، وكل زاوية $H-C-H$ تساوي ١٠٩.٢٨°. وكذلك شرحنا تكافؤ الكربون في الميثان ، وتركيب الجزيء ، بناء على نظرية التهجين *hybridization theory* . وبتهجين sp^3 ، يكون لدى ذرة الكربون أربعة أفلاك متكافئة للربط ، ولهذه الأفلاك وضع رباعي السطوح في الفضاء . وتتبع بقية الألكانات في تركيبها نفس النمط المتبع في تركيب الميثان ويمكن شرحها بناء على التهجين sp^3 لذرة الكربون .

يمكن اعتبار الأيثان C_2H_6 وكأنه مركب مشتق من الميثان كما تبين الصورة التالية :

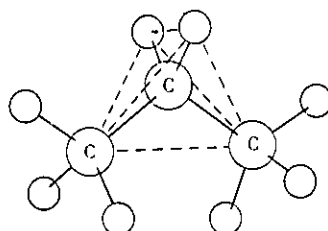
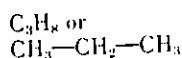
الجدول (١٥ - ١)

التركيب	الصفة	المركب
	CH_4	الميثان
		

الايثان

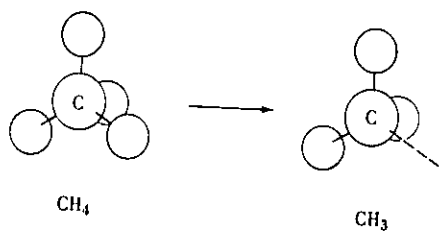


البروبان

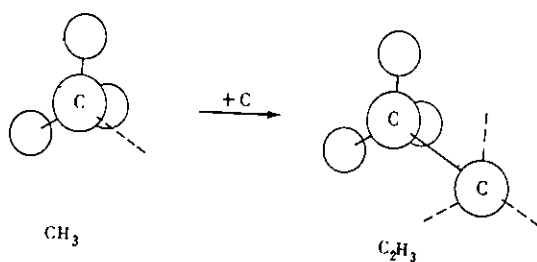


تخلّى احدى ذرات الهيدروجين من الميثان وتوضع مكانها ذرة من الكربون .
ثم تربط ثلاث ذرات هيدروجين حول ذرة الكربون بوضع رباعي السطوح
tetrahedral . لهذا يمكن اعتبار الايثان وكأنه احدى مشتقات
الميثان ، حيث بدلت فيه احدى ذرات الهيدروجين بمجموعة CH_3 ، وتسمى هذه
بمجموعة الميثيل أو جذر الميثيل *methyl radical* . وتعتبر كل ذرة كربون
في الايثان وكأنها تقع في مركز الجسم الرباعي السطوح tetrahedron ،
كما هو مبين في الجدول (١٥-١) . وأما الرؤوس الاربعة الواقعة حول كل

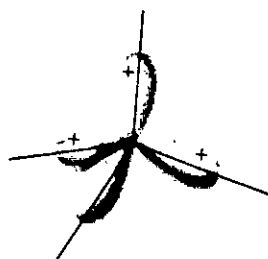
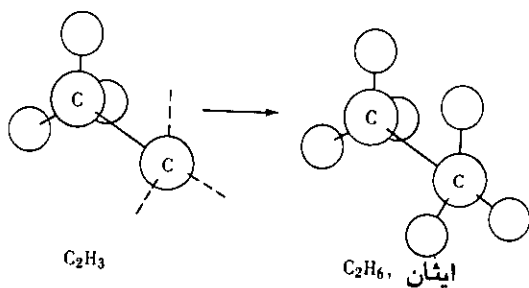
ذرة كربون مركزية في الايثان ، فيحتلها ثلاث ذرات من الهيدروجين وذرة من
الكربون . وتتساوى جميع اطوال الروابط بين الكربون والهيدروجين $\text{C}-\text{H}$
وطول كل منها يساوي ١٠٩ Å . وأما الرابطة بين ذرتي الكربون $\text{C}-\text{C}$ فطولها
١٥٤ Å ، وجميع الزوايا متساوية مقدار كل منها ١٠٩° .



ضع ذرة كربون مكانها



ثم اربط ثلاث ذرات هيدروجين بشكل رباعي حول ذرة الكربون الجديدة

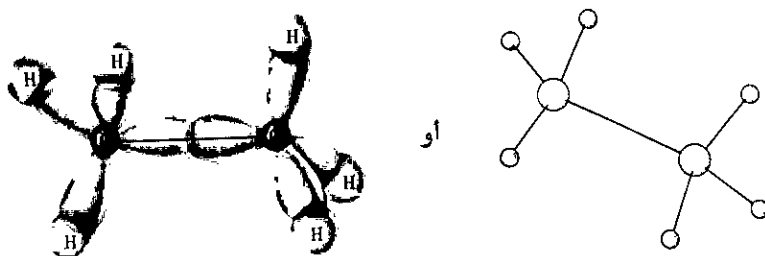


أربعة أفلاك sp^3 على ذرة الكربون

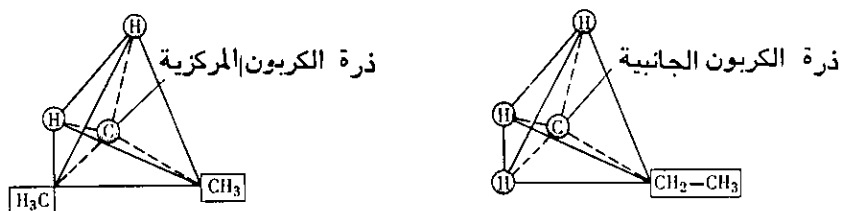
ويمكن تفسير التركيب الجزيئي للايثان بواسطة التهجين sp^3 • فعالة الخمود
 لذرة الكربون هي ${}_6C 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$.
 وحالة التهجين sp^3 تكون ${}_6C 1s^2, (sp^3)_1^1, (sp^3)_2^1, (sp^3)_3^1, (sp^3)_4^1$.
 وتتكون رابطة سيجما σ بين ذرتي الكربون بواسطة تداخل sp^3 كما



الشكل (١٥ - ١) : رابطة σ بين ذرات الكربون في الايثان



الشكل (١٥ - ٢) : الربط الكامل في الايثان بدلالة نظرية التهجين



ذرات الكربون الجانبية في البروبان ذرة الكربون المركزية في البروبان
 مرتبطة بذرة كربون أخرى ، وثلاث مرتبطة بذرتين C ، وبذرتين H .
 ذرات هيدروجين .

الشكل (١٥ - ٣) : التنظيم الرباعي المسطوح للبروبان

هو مبين في الشكل (١٥-١). وتتداخل كل من الابلوك الستة المتبقية من نوع sp^3 مع فلك ذرة هيدروجين من نوع $1s$ لتكوين ست روابط $C-H$ (الشكل ١٥-٢) .

ويأتي البروبان من حيث الوزن الجزيئي بعد الايثان مباشرة $CH_3-CH_2-CH_3$. اذ يختلف البروبان عن الايثان بوجود CH_2 في وسط الجزيء. وفي البروبان، تقع كل ذرة كربون في مركز الجسم الرباعي السطوح ، حيث ان ذرة الكربون المركزية ، ترتبط بذرتين من الكربون وذرتين من الهيدروجين . أما ذرتا الكربون المتطرفتان، فتترتبط كل منهما مع ثلاث ذرات من الهيدروجين وذرة من الكربون . ونتيجة للتنظيم الرباعي السطوح فذرات الكربون الثلاث في البروبان ، ليست على نفس الخط (الجدول ١٥ - ١ ، والشكل ١٥ - ٣) . فزاوية الرابطة $C-C-C$ تقارب 109° ، وهي القيمة المتوقعة للهرم الرباعي المنتظم . وكل من زوايا الروابط $H-C-H$ و $C-C-H$ تساوي $109^\circ 28'$ ، وطول كل رابطة $C-H$ يساوي $1.09 \text{ \AA}$ ، في حين يساوي طول كل رابطة $C-C$ $1.54 \text{ \AA}$ ، كما هو الحال في الايثان .

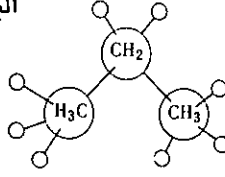
BUTANE AND ISOMERISM

١٥ - ٤ البيوتان والتشاكل

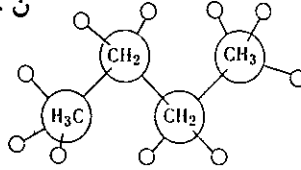
المضو التالي في مجموعة الالكانات هي البيوتان ذات الصيغة C_4H_{10} ولكن هناك مركبان معروفان لهما نفس الصيغة الجزيئية ، اي أن هناك متشاكلين للبيوتان . احدهما يغلي على -10.2°C والآخر على -6.0°C ، فكل منهما يكون غازا على درجة الحرارة العادية .

يسمى احد هذين المركبين نورمان بيوتان (٥ - بيوتان) (اي بيوتان عادي) ويسمى الآخر ايسوبيوتان (اي بيوتان متشاكل) . ففي ن - بيوتان ترتبط ذرات الكربون الاربعة في سلسلة ، ويمكن اعتبارها كبروبان مرتبط بمجموعة ميثيل في الموضع النهائي . وأما الايسوبيوتان فيمكن اعتباره كبروبان مرتبط بمجموعة ميثيل في الموضع الوسط . ويشار الى ن - بيوتان باسم هيدروكربون ذي سلسلة مستقيمة بينما يشار الى الايسوبيوتان باسم هيدروكربون ذي سلسلة متفرعة . ومن المفهوم أن ذرات الكربون في الهيدروكربون ذي السلسلة المستقيمة لا تقع في خط مستقيم .

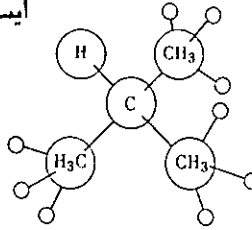
البروبان



ن - بيوتان



ايسوبيوتان



وتستمر صيغة الهرم الرباعي السطوح للالكانات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مع زيادة عدد ذرات الكربون في جزيء الالكان . فكل زوايا الروابط تقارب 109° ، وطول كل من روابط C—C يساوي 154.0 Å وطول كل من روابط C—H يساوي 109.4 Å . ولكن امكانية التفرع وعدد المتشاكلات الممكنة يتزايد بسرعة . فيظهر البيوتان C₄H₁₀ متشاكلين ويظهر البنتان C₅H₁₂ ثلاثة (انظر الشكل ١٥ - ٤) ، وهناك ٣٥ متشاكلا للنونان C₉H₂₀ وحوالي ٧٠ مليون متشاكل ممكن لتتراكونتان C₄₀H₈₂ .

وعندما يفهم تركيب الالكانات يصبح مناسباً استعمال صيغ أكثر ايجازاً للكتابة بسرعة ، وعلى سبيل المثال ن - بيوتان ، CH₃—CH—(CH₃)₂ ، ايسوبيوتان CH₃—CH₂—CH—(CH₃)₂ ، وايسوبنتان يكون CH₃—(CH₂)₂—CH₃

NOMENCLATURE

التسمية :

ان تركيب الجزيئات العضوية يمكن أن يصبح معتداً جداً ، فقد عرف في مرحلة مبكرة ضرورة ايجاد تسمية منسقة فجعل كثير من اسماء المركبات العضوية يعتمد

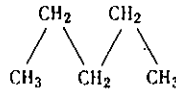
على أسماء الالكانات العادية أو ذات السلسلة المستقيمة، ويبين الجدول (١٥-٢) أسماء الالكانات العشرة الأولى . ويلاحظ أنه بعد البيوتان ، تشتق بادئة كل اسم من العدد اليوناني أو اللاتيني، الذي يبين عدد ذرات الكربون في الجزيء .
 وأما لاحقة الاسم -ane فتبين أن المركب هو ألكان . وهكذا يكون أوكتان مركب تحتوي جزيئاته على ثماني ذرات كربون في السلسلة . ويجب أن تحفظ أسماء الالكانات العشرة الأولى عن ظهر قلب لان تسمية المركبات في الكيمياء العضوية تعتمد الى حد كبير عليها .

الجدول (١٥ - ٢) : أسماء الالكانات العشرة الأولى .

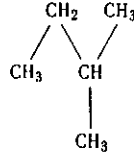
الرمز	المركب
CH_4	ميثان
C_2H_6	إيثان
C_3H_8	بروبان
C_4H_{10}	بيوتان
C_5H_{12}	بنتان
C_6H_{14}	هكسان
C_7H_{16}	هبتان
C_8H_{18}	أكتان
C_9H_{20}	نونان
$C_{10}H_{22}$	ديكان

وفي التسمية المنهجية يعتمد اسم المركب العضوي على عدد ذرات الكربون في أطول سلسلة كربونية . ويبين الشكل (١٥-٥) الهيكل الكربوني لمتشاكل البنتان الذي يسمى إيسوبنتان ، ولكن الاسم إيسوبنتان ليس اسما منهجيا . ان أطول سلسلة له أربع ذرات كربون ، ولهذا فهو أحد مشتقات البيوتان وفيه مجموعة ميثيل $-CH_3$ مستبدلة على السلسلة . وهنا يجب أن يبين الاسم مكان ارتباط مجموعة الميثيل . فاذا قمنا بترقيم ذرات الكربون في السلسلة من الشمال الى

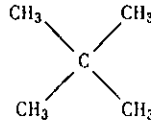
نظائر البنتان



البنتان العادي

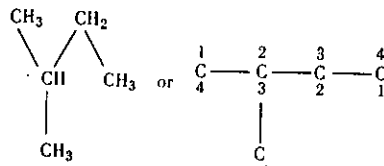


ايزو بنتان (٢ ميثيل بيوتان)



نيو بنتان (٢ ٢ - دايثيل البروبان)

الشكل (١٥-٤) : نظائر البنتان



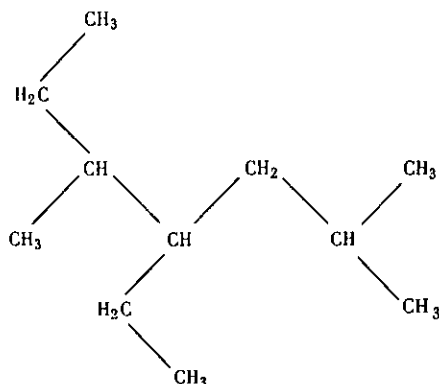
الشكل (١٥ - ٥) : ميثيل ٢ - ميثيل بيوتان C_5H_{12} . وقد حذف

ذرات الهيدروجين عن قصد .

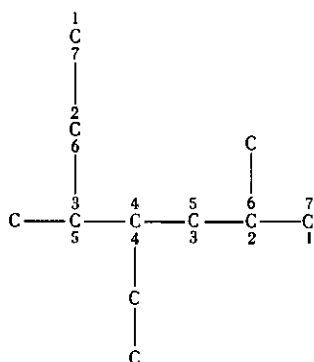
اليمين ، تكون مجموعة الميثيل مرتبطة بذرة الكربون رقم ٢ ، في حين اذا بدأنا بالترقيم من اليمين الى الشمال يكون الربط مع ذرة الكربون رقم ٣ . وحسب العرف يتم ترقيم السلسلة بحيث تكون مجموعة الميثيل مرتبطة مع ذرة الكربون التي تحمل اقل رقم . لهذا نبدأ بالترقيم في المثال المذكور من الشمال الى اليمين

ويكون الاسم الصحيح للمركب المبين في الشكل (١٥-٥) هو ٢ - ميثيل بيوتان .
 ويعني الاسم أن هذا المركب كان (— ان) ، وان أطول سلسلة تحتوي على
 أربع ذرات كربون (بيوت —) ، وانه يوجد بديل عبارة عن مجموعة ميثيل تقع
 على ذرة الكربون رقم ٢ (٢ — ميثيل) .

والحقيقة أنه في هذه الحالة تعتبر التسمية ٢ - ميثيل بيوتان زائدة عن
 الحاجة، لانه لا يمكن أن يكون هناك أي ميثيل بيوتان غير ٢ - ميثيل بيوتان . ان
 ذرتي الكربون الداخلتين متكافئتان وكل منهما يجب أن تعتبر ذرة كربون رقم ٢ .
 وأما ذرتا الكربون المتطرفتان ١ و ٤ فهما كذلك متكافئتان . اذا استبدلنا
 مجموعة ميثيل على أي منهما فلن ينتج ١ - ميثيل بيوتان ، أو ٤ - ميثيل



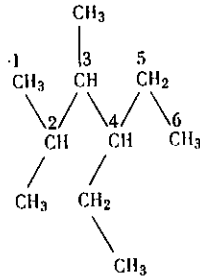
أو



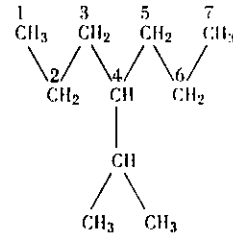
الشكل (١٥ - ٦) : طريقان لتمثيل ٢ ، ٥ دايمثيل — ٤ ايثيل هيتان .
 ذرات الهيدروجين ليست مبينة في الشكل .

بيوتان بل ن - بنتان ، لان اطول سلسلة تحتوي على خمس ذرات كربون ، لهذا فالإيثيل بيوتان الوحيد الممكن هو ٢ - ميثيل بيوتان .

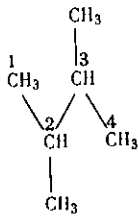
ويبين الشكل (١٥-٦) الكانكا يحتوي على ١١ ذرة كربون . ولتسمية هذا المركب نبحث عن اطول سلسلة كربونية ، وهذه السلسلة تحتوي على سبع ذرات كربون ، فلهذا يكون المركب هيبتان . واذا بدأنا بالترقيم من الشمال الى اليمين نحصل على بدائل على ذرات الكربون ذات الارقام ٣ ، ٤ و ٦ . اما اذا بدأنا بالترقيم من اليمين الى الشمال فنحصل على بدائل على ذرات الكربون ذات الارقام ٢ ، ٤ و ٥ . وحيث ان أصغر مجموعة من الارقام هي ٢ ، ٤ و ٥ فلذا نبدأ بالترقيم من اليمين الى الشمال . والبداية على ذرات الكربون ٢ و ٥ هما مجموعتا ميثيل . واما البديل على ذرة الكربون ٤ فيحتوي على ذرتي كربون واسمه إيثيل (من الايثان ، C_2H_6) ، فاسم هذا المركب إذن ٢ ، ٤ ثنائي ميثيل



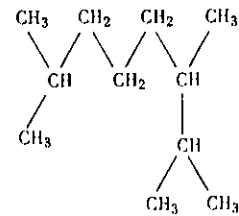
(ب) ٢ ، ٤ ، ٦ - داي ميثيل - ٢
إيثيل هيكسان



(١) ٤ - إيزوبروبيل هيبتان



(د) ٢ ، ٤ ، ٦ - داي ميثيل بيوتان



(ج) ٢ ، ٤ ، ٦ ، ٧ - ثلاثي ميثيل الاوكتان

الشكل (١٥-٧) : تركيبات بعض الالكانات مع اسمائها المنهجية

٤ - ، إيثيل الهيبتان 4-ethylheptane-2,5-dimethyl . لاحظ أن عدد المرات التي يظهر فيها بديل الميثيل يتبين بالبادئة « ثنائي » أو -di . ولا يكفي كتابة 2,5-methyl بل يجب أن نبين بوضوح مواقع وعدد المرات التي تظهر فيها البدائل . والاسم 4-ethyl-2,5-dimethylheptane يمكن قبوله ولكنه من المعتاد تسمية أصغر بديل أولاً .

لقد رأينا أن مجموعات الميثيل ، $-\text{CH}_3$ ، والإيثيل ، $-\text{C}_2\text{H}_5$ ، تعمل كبدايل . وكذلك تعمل جذور عضوية أخرى كبدايل وتستق اسمائها من الالكانات المحتوية على نفس العدد من ذرات الكربون . فإن $-\text{C}_3\text{H}_7$ يسمى بروبيل ، $-\text{C}_4\text{H}_9$ يسمى بيوتيل ، إلخ . وهناك جذران مشتقاتهما من البروبان ، أحدهما هو جذر n - بروبيل $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ والآخر هو جذر الإيسوبروبيل $-\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$.

وبين الشكل (١٥-٧) الكانات أخرى واسماءها المنهجية .

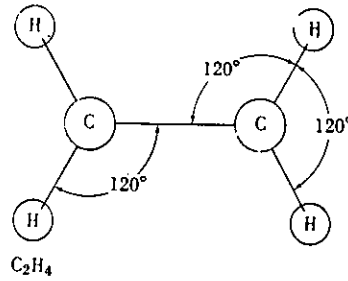
ALKENES, OR OLEFINS

الالكينات أو الأوليفينات

يمكن تمثيل الغاز الهيدروكربوني المعروف باسم إيثيلين بالصيغة الجزيئية C_2H_4 . وهذا هو أول عضو في مجموعة الهيدروكربونات ذات الصيغة العامة C_nH_{2n} وتسمى الكينات أو الأوليفينات .

ومن المعروف ، من نتائج دراسات التركيب الجزيئي ، أن جميع ذرات جزيء الإيثيلين تقع في مستوى واحد . وبالإضافة إلى هذا ، فإن جميع ذرات الروابط (H—C—H, H—C—C, and C—C—H) تساوي 120° (انظر الشكل ١٥ - ٨) .

توحي هندسة جزيء الإيثيلين ، بأن sp^2 ، أو التهجين الثلاثي ، متضمن في الرابطة . والحالة الأساسية الإلكترونية لذرة الكربون هي $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ وحالة التهجين هي $1s^2, (sp^2)^1, (sp^2)^1, (sp^2)^1, 2p_z^1$. وكذلك أملاك sp^2 تقع تقريباً على نفس مستوى طاقة $2p_z$ المهجنة . ولهذا ، وبناءً على قاعدة هوند ، فإن الإلكترونات تملأ أملاك sp^2 الثلاثة وفلك $2p_z$ واحداً بعد الآخر ، كما يوجد أربعة أملاك نصف ممتلئة في الحالة المهجنة . أن محاور أملاك sp^2 متحدة



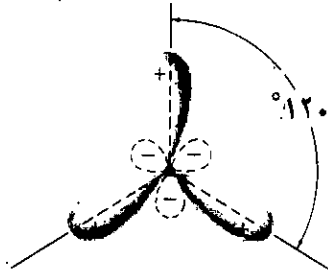
الشكل (١٥ - ٨) : الايثيلين جزيء مستو متماثل .

المستوى ، كما ان الزوايا بين المحاور المتجاورة فيها تساوي 120° (انظر الشكل ١٥ - ١٩) . ومحور الفلاك $2p_z$ غير المتهجن عمودي على سطح افلاك sp^2 (الشكل ١٥ - ٩ ب) .

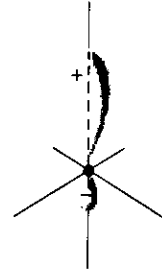
وكما سنرى فان افلاك sp^2 ، ستكون مهياة لتشكيل روابط سيجما σ ، وسيكون فلك sp^2 متضمنا في رابطة باي π . ويبين الشكل (١٥ - ١١) كيف تتضمن افلاك sp^2 في ربط جزيء الايثيلين . وتكون كل ذرة كربون ، روابط σ مع ذرتي هيدروجين ، بواسطة تراكب افلاك sp^2 للكربون مع افلاك $1s$ للهيدروجين . وتتماسك ذرتا الكربون كذلك بواسطة رابطة σ المكونة من تراكب overlap افلاك sp^2 على كل ذرة كربون . ولوجود افلاك $2p_z$ النصف المعبأة ، فان ذرات الكربون متضمنة أيضا في تكوين رابطة باي π (الشكل ١٥ - ١٠ ب) . يوجد رابطة مزدوجة بين ذرات الكربون ، ونحن نرى العادة نكتب صيغة الايثيلين هكذا : $H_2C=CH_2$. ولكن جميع التفاصيل المبينة في الشكل (١٥ - ١٠) متضمنة .

والايثيلين هو ايسط عضو في سلسلة الالكينات . وتعتبر اعضاء هذه السلسلة غير مشبعة ، لان كل ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات أخرى ، والحد الاقصى لعدد الذرات التي يمكن ان يترايط معها الكربون هو اربعة كما هو الحال في سلسلة الالكانات .

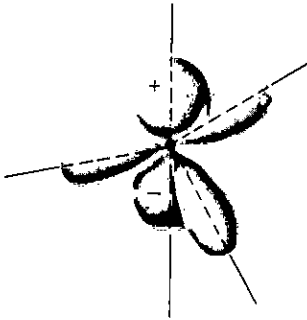
والعضو التالي في سلسلة الالكينات يسمى بروبيلين C_3H_6 . وكما يوحي الاسم فهناك ثلاث ذرات كربون ورابطة ثنائية في الجزيء . ويمكن اعتبار البروبيلين كايثيلين حلت مجموعة ميثيل محل احدى ذرات الهيدروجين التي فيه .



ب — الثلاثة أفلاك: sp^2 هجينة

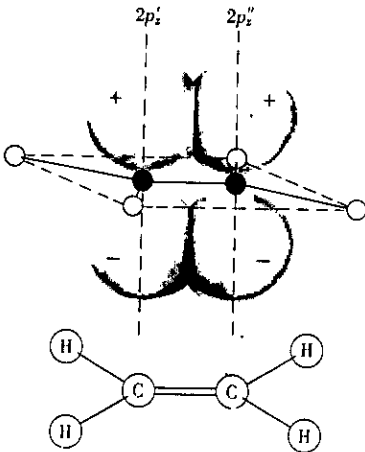


أ — فلك هجين sp

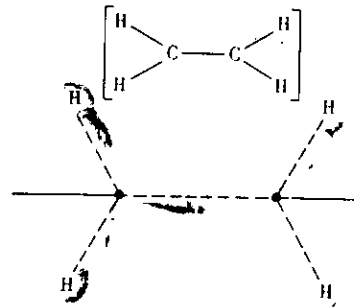


ج — محور فلك $2p_z$ عمودي على مستوى أفلاك sp^2

الشكل (١٥ - ٩) : التهجين ثلاثي التماثل ، أو تهجين sp^2



ب — تتكون رابطة π بتداخل أفلاك $2p_z$ المتوازية على ذرات الكربون المجاورة



أ — تركيب رابطة σ في الإيثيلين

الشكل (١٥ - ١٠) : الروابط في جزيء الإيثيلين .

ويمكن تفسير تركيب الجزيء حول الرابطة الثنائية في حدود تهجن sp^2 (انظر الشكل ١٥ — ١١) . ويعني هذا أن كل الذرات في جزيء البروبيلين تقع في نفس المستوى باستثناء بروتونات مجموعة الميثيل . وتحفظ مجموعة الميثيل بالشكل الرباعي السطوح للالكانات .

ولعلك قد قدرت بنفسك ، أن العضو التالي في سلسلة الالكينات إنما هو مركب بيوتيلين ، C_4H_8 . ويوجد ثلاث تركيبات الكينية مختلفة تقابل الصيغة C_4H_8 . فإذا اعتبرنا البيوتيلين كأحد مشتقات البروبيلين فبإمكاننا أن نرى إمكانية وجود المتشاكلات الثلاثة . إذ يمكننا أن نضع مجموعة ميثيل بدلا من ذرة هيدروجين على أي من ذرات الكربون الثلاثة في البروبيلين ، كما هو مبين في الشكل (١٥—١٢) . فإثنان من متشاكلات البيوتيلين (١ ، ج) يحتويان على سلاسل مستقيمة من أربع ذرات كربون ، في حين أن واحدا من المتشاكلات (ب) متفرع ويحتوي على ثلاث ذرات كربون في أطول سلسلة له . وتتبع أسماء الالكينات ذات الأوزان الجزيئية الأعلى صيغة التسمية التي طورت للالكينات . فالبنيتين . هو الالكين ذو خمس ذرات كربون ، C_5H_{10} ، وهكسين هو الكين ذو ست ذرات كربون ، C_6H_{12} ، وهلم جرا . وإذا أخذنا قلم رصاص وورقة ، وبدأنا برسم بعض التركيبات ، فإنا نجد أن عدد المتشاكلات الممكنة للالكينات ، تزداد بسرعة مع زيادة الوزن الجزيئي . ومرة أخرى فإن التعقيدات التركيبية الناتجة تتطلب منا تسمية منهجية .

لتقرير الاسم المناسب للكين معين ، يجب عليك (١) إيجاد أطول سلسلة من الذرات المحتوية على الرابطة الثنائية ، (٢) ترقيم ذرات الكربون بحيث يكون موقع الرابطة الثنائية ممثلا بأصغر رقم ممكن ، و (٣) بيان أسماء مواقع جميع البدائل .

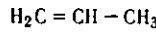
إن إيثيلين ليس بالاسم المنهجي لأول عضو من سلسلة الالكينات ، ولكنه هو الاسم الذي يستعمله الكيميائيون عادة ، أما الاسم الصحيح فمشتق من الالكان الذي يحتوي على نفس عدد ذرات الكربون ، وهذا هو الإيثان . فنضيف إلى المقطع إيث — المتطع — ين كلاحقة فنحصل على إيثين وهو الاسم المنهجي للمركب وبالطريقة نفسها فإن التسمية المنهجية للبروبيلين والبيوتيلين هي بروبيين وبيوتين على التوالي . ومن المقبول استعمال الأسماء الشائعة كإيثيلين وبروبيلين للالكينات ذات الوزن الجزيئي المنخفض ولكن يجب استعمال الاسم المنهجي

للمركبات ذات الوزن الجزيئي العالي .

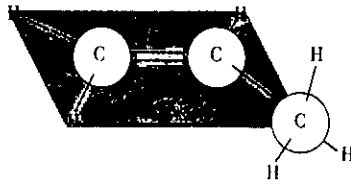
ملحوظة : يمكن أن يكون الاسم الشائع عاما أو عمليا ، ولكنه يختلف عن الاسم المنهجي لأنه

لا يرتبط مع التركيب .

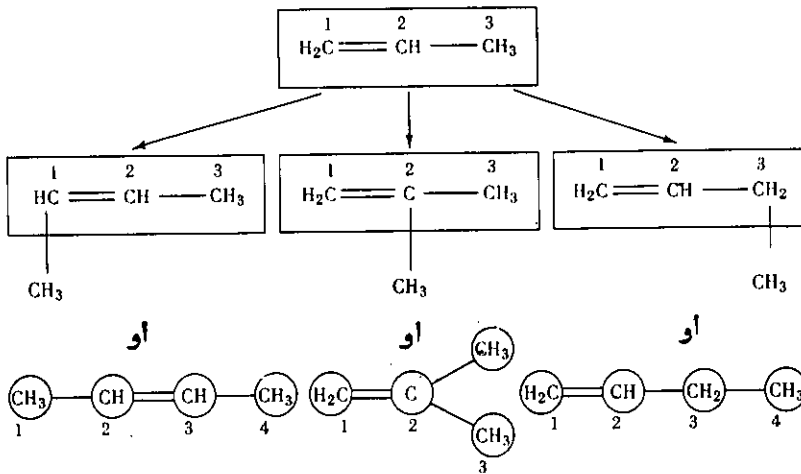
ويعطي الشكل ١٥ - ١٢ الأسماء المنهجية لمتشاكلات C_4H_8 ومنه نرى أن ١ - بيوتين (الشكل ١٥ - ١٢ ج) فيه أربع ذرات كربون في السلسلة المحتوية على الرابطة الثنائية ، وتعني البادئة ١ - أن الرابطة الثنائية تربط ذرتي الكربون ١ و ٢ . ولو ابتدء العد من اليمين الى الشمال لكان الاسم ٣ - بيوتين .



أو



الشكل (١٥ - ١١) : بروبيلين (بروين)

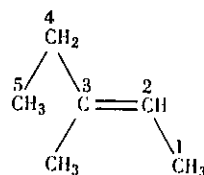
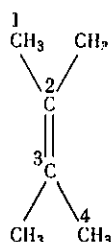


(ج) ١ - بيوتين (ب) ٢ - ميثيل بررين (أ) ٢ - بيوتين C_4H_8

الشكل (١٥ - ١٢) : البيوتيلين (البيوتين)

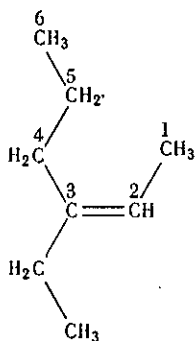
لذا فان ١ — بيوتين و ٣ — بيوتين هما اسمان لتركيبين متطابقين ولكن حسب العرف المتبع وهو القأضي باختيار اصغر رقم ممكن يكون ٣ — بيوتين غير صحيح .

وبين الشكل (١٥—١٢) المركب ٢ — بيوتين الذي يحتوي على سلسلة مكونة من اربع ذرات كربون ورابطة ثنائية من ذرتي الكربون ٢ و ٣ . تحتوي أطول سلسلة في ٢ — ميثيل بروبين، على ثلاث ذرات كربون، وترباط ثنائي يربط ذرتي الكربون النهائية والمتوسطة (الرقم ٢) . وهناك مجموعة ميثيل على ذرة الكربون رقم ٢ . (البادئة ٢ — لا تشير الى موقع الرابطة الثنائية ، ولا حاجة في البروتين للإشارة الى موقع الرابطة الثنائية) وبين الشكل (١٥—١٣) التركيبات وأسماء الالكينات الاكثر تعقيدا .

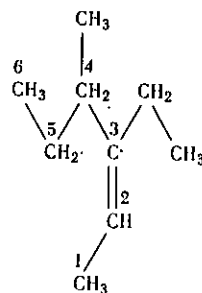


(ب) ٢ ، ٣ ثنائي ميثيل — ٢ بيوتين

(ا) ٣ — ميثيل — ٢ — بنتين



(د) ٣ — ايثيل — ٢ — هيكسين



(ج) ٤ — ميثيل — ٣ — ايثيل هيكسين

الشكل (١٥ — ١٣) : تركيب وتسمية بعض الالكينات

الالكائينات أو الاستيلينات

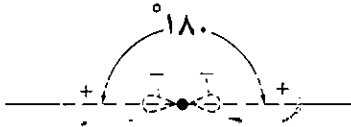
ALKYNES, OR ACETYLENES

الاستيلين هو هيدروكربون قابل للاحتراق ويستعمل عادة للحام . وصيغته الجزيئية هي C_2H_2 ، وهو اول عضو في سلسلة من المركبات تدعى بالاستيلينات أو الكائينات ذات الصيغة العامة C_nH_{2n-2} .
وتدل دراسات التركيب الجزيئي على ان C_2H_2 جزيء خطي مما يوحي بأن ذرة الكربون قد تكون متضمنة في تهجن sp كما هو الحال في BeF_2 و $MgCl_2$.

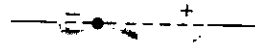
ولنقارن الاشكال الالكترونية لحالة الاساس الاليكتروني وحالات تهجن sp ، للكربون :

حالة الاساس الاليكتروني : ${}_6C \ 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$

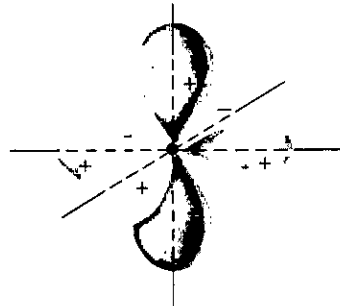
حالة تهجن : ${}_6C \ 1s^2, (sp)^1, (sp)^1, 2p_y^1, 2p_z^1$



(ب) أفلاك هجينة sp للكربون



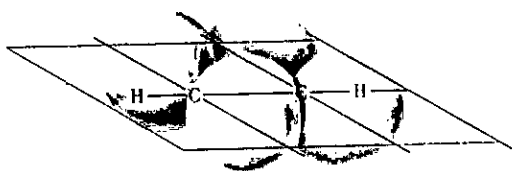
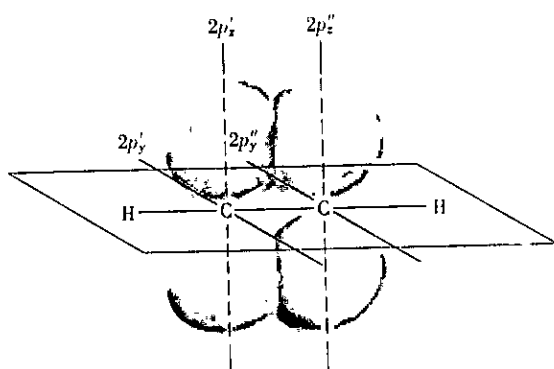
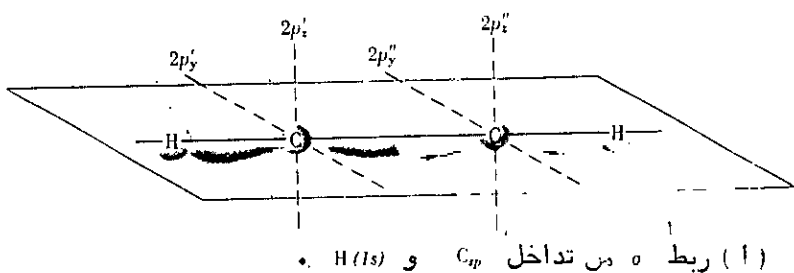
(ا) فلك هجين sp



(ج) مزيج من أفلاك رابطة ، الأجزاء السالبة من sp المهجن محذوفة

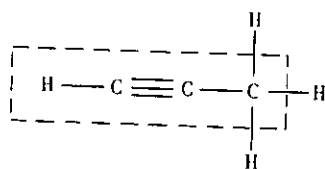
الشكل (١٥ - ١٤) : أفلاك الترابط في الكربون المهجن sp .

وكما هو مبين في الشكل (١٥ - ١٤) ، فإن فلكي التهجين sp يقعان على خط مستقيم واحد ، ووضعهما مثالي لتفسير تركيب الاسيتيلين ، اضافة الى ذلك ان هناك فلكين sp غير مهجنين على كل ذرة ، وهذان الفلكان باستطاعتهما تكوين روابط باي π بواسطة التراكب المتوازي . وكما سنرى ترتبط ذرات الكربون في الاسيتيلين برابطة واحدة من نوع سيجما σ و رابطتين من نوع باي π ، ولذا يقول الكيمائيون بأن الاسيتيلينات (او الالكينات) تحتوي على رابطة ثلاثية $H-C\equiv C-H$.

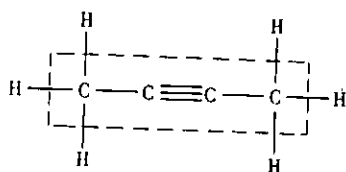


الشكل (١٥ - ١٥) : الروابط في الاسيتيلين ، C_2H_2

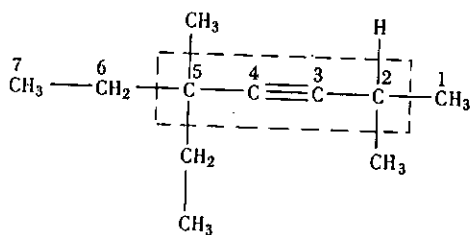
نرى في الشكل (١٥ - ١٥) كيف يكون % فلكا sp لكل ذرة كربون ، التركيب الخطي لرابطة سيجما σ لمركب الاسيتيلين . تكون ذرتا الكربون رابطتين سيجما σ كربون - كربون بتراكب اغلاك sp ، وكل ذرة كربون ترتبط بواسطة رابطة سيجما σ مع الهيدروجين بتراكب sp الكربون مع $1s$ الهيدروجين . وكذلك يبين الشكلان (١٥ - ١٥ ب و ج) كيف تتراكب



(١) بروباين



(ب) ٢ - بيوتانين



(ج) ٢ ، ٥ - ثنائي ميثيل - ٥ - ايثيل - ٣ - هيبنتانين

الشكل (١٥ - ١٦) : تركيب وتسمية بعض الالكينات . ويلاحظ ان الجزء الخطي من كل جزيء قد وضع داخل صندوق .

افلاك $2p_z$ و $2p_y$ لتكوين روابط باي π

وتميز المركبات الاسيتيلينية أو **الالكينات** رابطة الكربون — كربون الثلاثية . وتسمى هذه المركبات بطريقة مماثلة لتسمية الالكينات ، اذ يعتمد اسم الاسيتيلين المنهجي ، على اسم الالكان المناظر ، وهو ايثان ، ويستعمل اللاحق — آيسن — للدلالة على أن المركب هو الكاين . وهكذا يكون اسم الاسيتيلين ايثاين . ويبين الشكل (١٥ — ١٦) ، اسماء بعض الالكينات ذات الوزن الجزيئي الاعلى مع تركيباتها المناظرة .

COMPARATIVE CHEMISTRY OF THE ALKANES, ALKENES, AND ALKYNES

الكيمياء المقارنة للالكانات ،

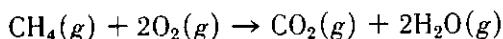
والالكينات والالكينات :

تختلف السلاسل الهيدروكربونية الثلاث للالكانات والالكينات والالكينات كثيرا ، في صفاتها الكيماوية . فالالكانات تعتبر مشبعة وغالبا ما يشار اليها باسم بارافينات *paraffins* ، وتعني هذه التسمية « الفة ضعيفة » . ومن هذه الاسماء يمكن أن نستنتج أن الالكانات هي نسبيا غير نشطة في التفاعل .

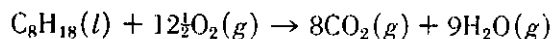
Reactions of the alkanes

تفاعلات الالكانات :

بما أن الالكانات تستعمل عادة كوقود ، اذ يمكن اعتبار عملية الاحتراق انها من اهم تفاعلات هذا النوع من المركبات . وينتج عن عملية الاحتراق هذه : CO_2 و H_2O كغازات ، شريطة توافر كمية كافية من الاكسجين .



ميثان

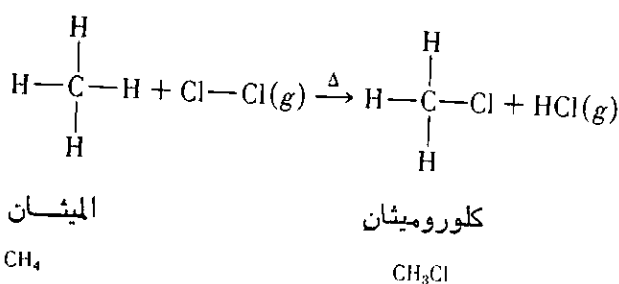


أكتان

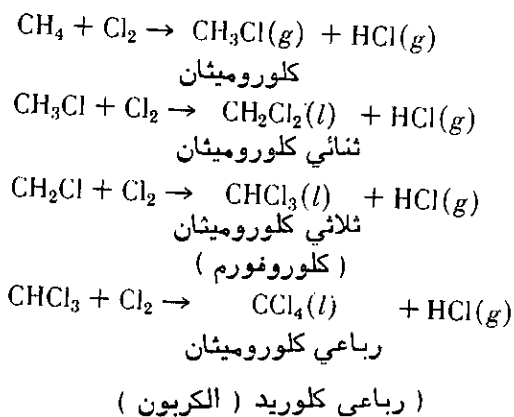
وهذه هي انواع التفاعلات التي تحدث في الآلة الغازية . ومن سوء الحظ أن الاحوال في هذه الآلة لا تسمح بالاحتراق الكامل ولهذا يتكون اول اكسيد

الكربون السام CO وينسرب الى الجو . وازضافة الى ذلك ، فانه نتيجة لدرجات الحرارة العالية ، وبسبب ان الهواء حر المستعمل للاحتراق ، فانه ينتج اكاسيد النيتروجين NO و NO₂ خلال عملية الاحتراق الداخلي للهيدروكربونات . وهذه الاكاسيد هي خواص غازية سريعة التفاعل ، ومضرة جدا للكائنات الحية ، وكذلك فهي احد اسباب ظواهر التآكل في جو مدننا ، اذ تلوث هذه الغازات الهواء الجوي والمجري المائية .

وتستعمل **الالكانات** لانتاج المذيبات المهجنة . فمثلا يتفاعل الميثان مع الكلورين لانتاج اربعة مشتقات مفيدة ، ويعتبر التفاعل بين الميثان والكلورين مثلا على تفاعل الابدال ، وهو تفاعل مميز للالكانات .



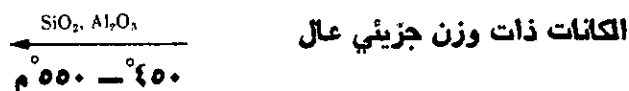
لاحظ ان التفاعل ينطوي على تبديل ذرة هيدروجين بذر كلور . ولكي يتم هذا التفاعل يجب ان تقطع رابطة C—H ورابطة Cl—Cl . ويكون تفاعل الابدال عادة بطيئا ويحتوي على نتاج غازي ثانوي مثل HCl(g) . ويمكن ان يجري التفاعل بين الميثان والكلور حتى تستبدل جميع ذرات الهيدروجين وقد تعلمنا التحكم بهذا التفاعل لكي نتمكن من انتاج اي ناتج نرغب فيه :



وتعتبر الميثانات الاربع المعالجة بالكور مذيبيات مفيدة لاذابة الزيوت والقار . وكذلك هناك صفات تخديرية للكوروفورم الذي كان يستعمل على نطاق واسع لاغراض طبية حتى وقت قريب . وينتج الايثان والبروبان كذلك مذيبيات مفيدة عند معالجتها بالهالوجينات .

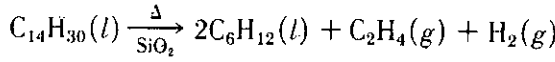
ويتكون الغازولين عالي الاوكتينية من خليط من الكانات متفرعة السلاسل ، وهيدروكربونات غير مشبعة ، محتوية على ذرات كربون يتراوح عددها ما بين ١٢ و ٢٤ . ويتكون الجزء الكبير من البترول الطبيعي من الكانات ، ذات اوزان جزيئية اعلى بكثير من هذا ، مما يجعلها غير صالحة كوقود للسيارات . ويحول كيمايو البترول اجزاء البترول ذات الاوزان الجزيئية العالية الى مواد ذات وزن جزيئي اقل ، ومتفرعة السلاسل ، وغير مشبعة ، وذلك بالانحلال الحراري *pyrolysis* ، والتكسير الكيمايو ، او التفكك ، الذي يتم بتسخين المواد الى درجات حرارية عالية . فيحول الانحلال الحراري الالكانات ذات الاوزان الجزيئية العالية ، في غياب الاكسجين او الهواء ، الى وقود اكثر قوة للالات الغازولينية . والى مواد اولية ثمينة لصناعات المطاط والبلاستيك والانسجة .

وبوجه عام ، عندما تمرر ابخرة الالكانات ، عالية الوزن الجزيئي الساخنة ، فوق حواجز (عوامل مساعدة) مثل السيليكا SiO_2 ، او الالومينا Al_2O_3 ، تحدث سلسلة معقدة من التفاعلات على سطح الحافز (العامل المساعد) ، مما يؤدي الى فصل الروابط الكيمائية ، واعادة تنظيم الذرات وتجريد البروتونات . وهذا يؤدي الى الناتج النهائي ، الذي هو عبارة عن مزيج من الالكينات ، والكانات متفرعة السلاسل ، وميثان ، وهيدروجين .



الكينات + الكانات متفرعة السلاسل + ميثان + هيدروجين

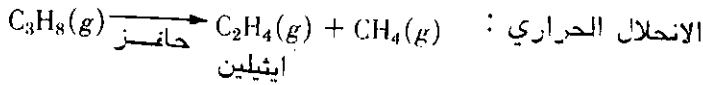
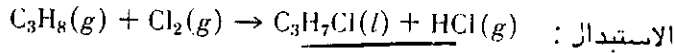
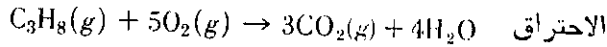
ويمكن زيادة انتاج احد المركبات باختيار الظروف المناسبة للانحلال الحراري . وبما أن جزيئات كبيرة تكسر الى جزيئات اصغر ، فانه يطلق عادة على عملية الانحلال الحراري للبترول ، اسم *تكسير* *cracking* ، واليك مثلاً محدداً على هذا التفاعل المتضمن :



ايثيلين هكسين تتراديكان

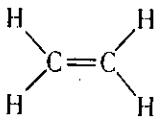
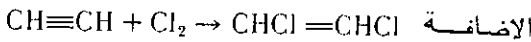
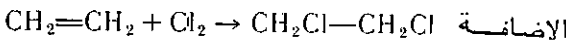
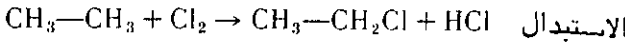
يحضر الايثيلين ، وهو اهم مادة اولية في صناعة البلاستيكات ، بواسطة التكسير البخاري ، الذي يتم بتخفيف تركيز بخار الهيدروكربون ببخار الماء ، ثم تسخينه على حوالي ٩٠٠°م . ومن المواد الاخرى ، ذات القيمة في الصناعات الكيماوية ، والتي تحضر بنفس الطريقة ، البروبيلين ، البيوتادايين والايسوبرين . يستعمل الايثيلين والبروبيلين لصناعة بلاستيكات البولي ايثيلين ، والبولي بروبيلين . ويستعمل البيوتادايين والايسوبرين في صناعة المطاط الصناعي . وستبحث هذه المواد في البند (١٥ — ١٤) .

والخلاصة ان هناك ثلاثة تفاعلات مهمة تتعرض لها **الالكينات** :

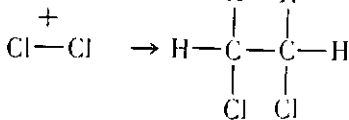


Reactions of the alkenes and alkynes : تفاعلات الاالكينات والالكينات

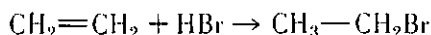
تفاعل الاالكينات المميز هو **الاستبدال** ، واما التفاعل المميز للهيدروكربونات غير المشبعة ، والتي تتضمن الاالكينات والالكينات ، فهو **الاضافة** . — قارن تفاعلات الايثان ، الايثيلين والاسيتيلين مع Cl_2 :



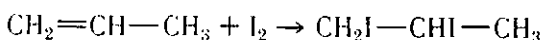
نقول أن الكلور يضاف عبر الرابطة الثنائية



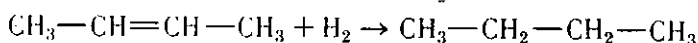
ولا تنتج تفاعلات الاضافة للهيدروكربونات غير المشبعة أي نواتج ثانوية غازية ، في حين تنتج تفاعلات الاستبدال للالكانات نواتج اضافية . ويمكن أن تضاف الهالوجينات ، الهيدروكربونات والهيدروجين عبر الروابط الثنائية والثلاثية :



بروموايثان

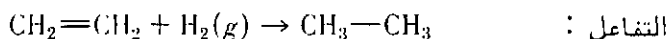


١ ، ٢ - ثنائي ايودوبروبان



ان هدرجة الاوليفينات Hydrogenation of olefins عملية هامة في

صناعة الاغذية، ومع أن هدرجة الايثيلين ليست مهمة بحد ذاتها ولكنها توضح



التفاعل :

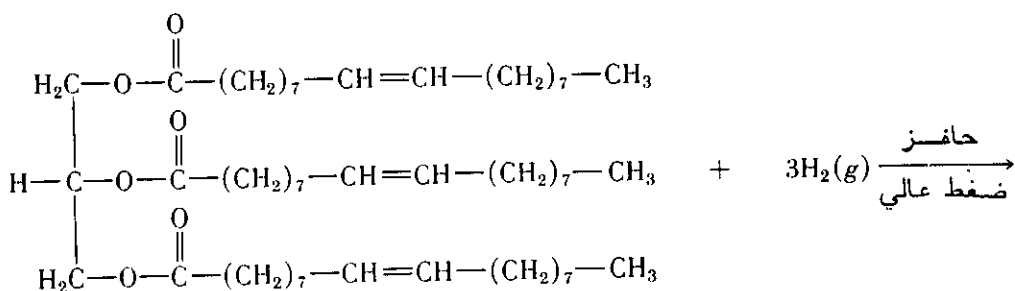
ايثيلين

ايثان

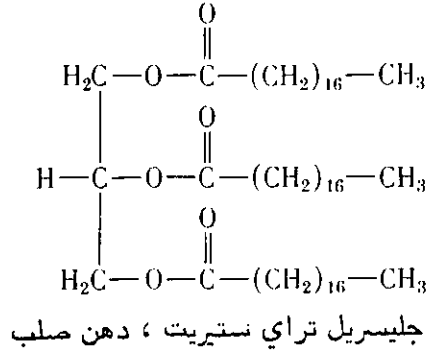
تحول الزيوت الثنائية التي هي عبارة عن خليط من المركبات السائلة غير المشبعة الى مركبات صلبة مشبعة، بواسطة اضافة الهيدروجين بوجود حافز وتحت ضغط مرتفع . ويعتبر جليسريل تراي اوليت glyceryl trioleate

أحد المكونات الشائعة في الزيوت النباتية . وهناك زيوت اقل اشباعا وتسمى عادة polyunsaturates المعطشى ، وتبين المعادلات التالية هدرجة

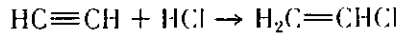
الجليسريل تراي اوليت glyceryl trioleate



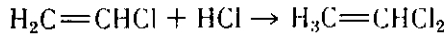
جليسريل تراي اوليت (من مكونات الزيوت النباتية)



بدون الهدرجة ينفصل زيت الفستق في زبدة الفستق ويطفو على سطح
 المرطبات ، ولهذا تساعد هدرجة الزيت على ابقاء زبدة الفستق متجانسة
 (مجنسة) . ولقد كانت الزيوت النباتية المهدرجة مثل كريسكو وسبراى مرغوبة
 جدا الى أن اكتشف علماء الكيمياء الحيوية العلاقة بين الدهون المشبعة وأمراض
 الدورة الدموية . ولذا تفضل في وقتنا الحاضر ربة البيت الواعية لأخطار
 الكوليسترول استعمال الشحم غير المشبع (الزيوت العطشى) للطبخ .
 ويمكن التحكم في الاضافة في الروابط الثلاثية بحيث تحدث تدريجيا

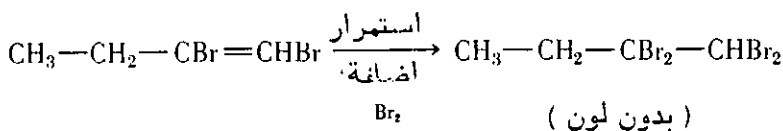
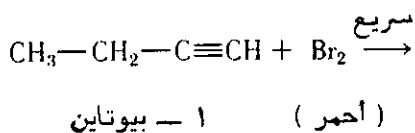
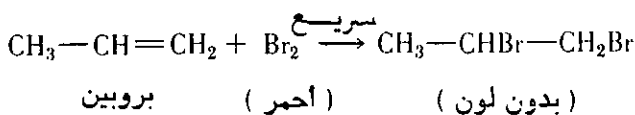


فاينيل كلورايد اسيتيلين
 (كلوروايثين)

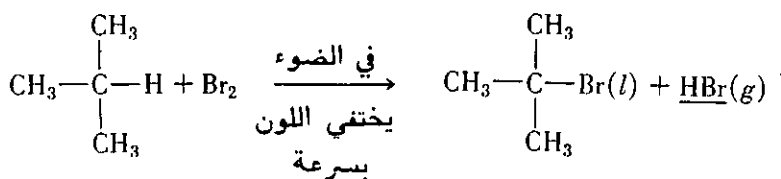
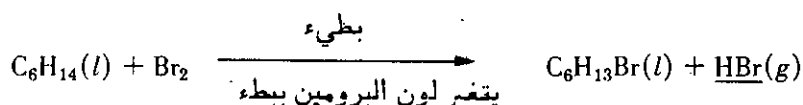


1 ، 1 -ثنائي كلورايثان

يمكن اكثر الفوارق الكيماوية وضوحا بين الهيدروكربونات المشبعة وغير
 المشبعة في مقدرة الهيدروكربونات غير المشبعة على التعرض لتفاعلات الاضافة
 التي يمكن استعمالها للتمييز بين الالكانات والالكينات او الالكينات . فعند معالجة
 محلول البروتين Br_2 الاحمر في رباعي كلوريد الكربون مع هيدروكربون غير
 مشبع (الكين او الكاين) ، يختفي لون البرومين بسرعة بسبب الاضافة
 السريعة للبروتين عبر الرابطة الثنائية او الثلاثية .



وينتج من هذه التفاعلات ناتج واحد فقط هو زيت بدون لون . وعند معالجة نفس محلول البرومين مع الكان يحصل عادة تفاعل استبدال بطيء جدا ، مما يجعل لون البروم الأحمر يتغير ببطء . وفي الضوء الساطع تتفاعل بعض الألكانات ، مثل الأيسوبيوتان ، بسرعة مع البروم . ويبرهن انبعاث غاز HBr المرافق والذي لا يذوب كثيرا في رباعي كلوريد الكربون على أن البروم قد تفاعل مع الألكان . وعلى سبيل المثال :



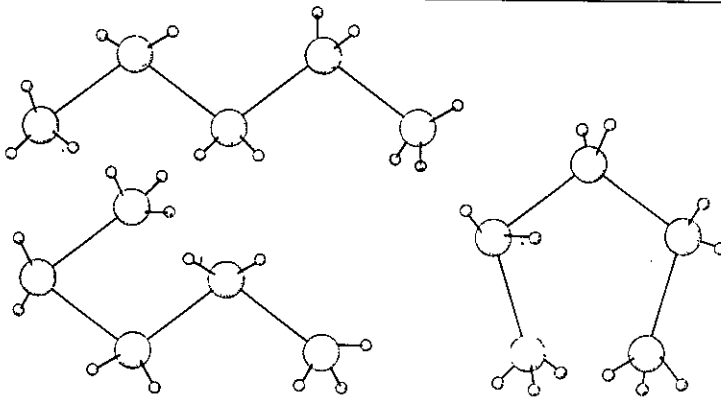
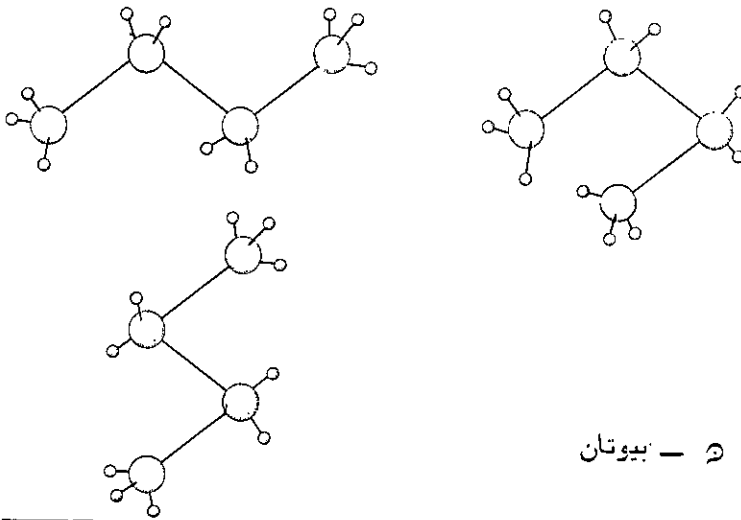
ايسوبيوتان

(٢ - ميثيل بروبان)

٢ - برومو - ٢ - ميثيل بروبان

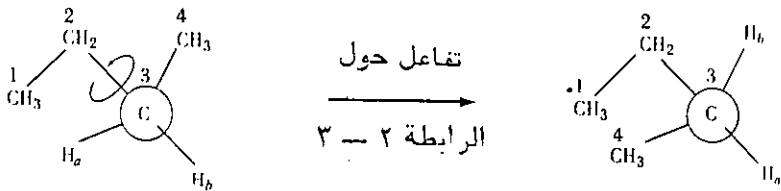
فالتفاعل الاول هو التفاعل العادي البطيء بين الكان و Br_2 ، وفي التفاعل الثاني ، الذي يحدث بسرعة في الضوء الساطع ، يدل انبعاث فقاعات الغاز ، على وجود الكان .

ان شكل تركيب الميثان ، والايتان والبروبان هو اصلا على هيئة هرم رباعي السطوح وتحدد المواقع النسبية للذرات بهذا النموذج . فاذا انتقلنا الى البيوتان والالكانات الاعلى ، نجد هناك اكثر من ترتيب ممكن للذرات في خلال النمـوذج الرباعي السطوح ، فنقول بعبارة اوضح ان لجزيئات كهذه اكثر من « تشكيل » واحد . وتسمى التنظيمات المختلفة « تشكيلات » . ويبين الشكل (١٥-١٧)



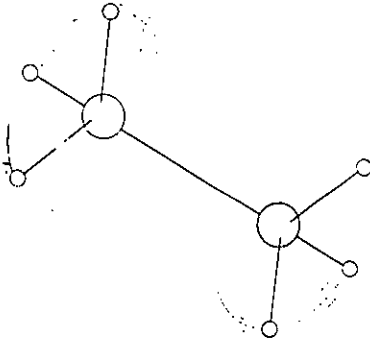
٥ - بنتان

الشكل (١٥-١٧) : تشكيلات ن - بيوتان و ن - بنتان .

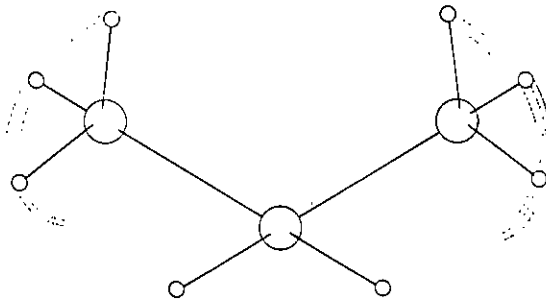


الشكل (١٥ - ١٨) : التحويل

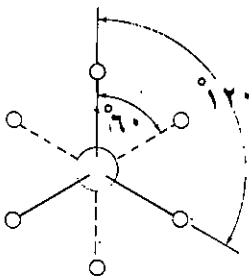
بين التشكيلات لمركب ن - بيوتان



(أ) ايثان



(ب) بروبان



(ج) ايثان

الشكل (١٥ - ١٩) : الدوران

« الحر » حول رابطة C-C في

اللكانات .

ثلاث تشكيلات **ل ن - بيوتان و ن - بنتان** . ولا تعتبر تشكيلات البيوتان (والبنتان) مركبات مختلفة ، لان التحول من واحد الى اخر يحدث بسهولة ، والطاقة التي تمتلكها هذه الجزيئات تجعلها تتناوب باستمرار بين التشكيلات الممكنة . وبما ان جزيئات الالكانات تتطلب باستمرار ، فانها يكون من الممكن ان تصبح الكان طويلة ، كثيرة التعرج ، في خلال النموذج الرباعي السطوح لهذه الجزيئات .

وينطوي التحول من تشكيل الى اخر على دوران حول رابطة كربون - كربون . ونرى هذا في الشكل (١٥-١٨) حيث ان الدوران حول رابطة $C-C$ في البيوتان يغير تشكيله الجزيئي . ويحدث هذا النوع من التغير بسرعة كبيرة ونقول ان الدوران حول رابطة $C-C$ الاحادية غير مقيد . ويعني عدم تقيد الدوران حول رابطة $C-C$ في الالكان، ان ذرات الهيدروجين ليست مثبتة في مواقعها ، كما هو مبين للايتان والبروبان في الشكل (١٥-١٩) .

وفي الحقيقة يواجه الدوران حول اي رابطة بعض المقاومة وعلى درجات الحرارة المنخفضة جدا ، حوالي درجة الصفر ك ، عندما تحتوي الجزيئات على طاقة ضئيلة جدا، يمكن تجميد الجزيئات في التشكيل المنفصل . لكن بما ان الطاقة المطلوبة للدوران قليلة جدا ، يفترض ان هناك حرية دوران حول رابطة $C-C$ الاحادية على درجات الحرارة العادية .

وبين الشكل ١٥ - ١٩ نموذج للايتان كما يظهر حوالي درجة الصفر ك، اذا نظرنا الى اسفل على الرابطة $C-C$. اننا نرى ذرة كربون واحدة فقط وتكون الاخرى مخفية . اما ذرات الهيدروجين الست ، فتكون مرتبة وهي



(ا) سيس - ٢٤١ ثنائي	(ب) ترانس ٢٤١ -
كلورو ايثلين ، درجة	دايكلورو ايثلين ، ودرجة
الغليان ٦١ م° الكثافة ١.٢٩	الغليان ٤٨ م° الكثافة
غم/سم ^٣	غم/سم ^٣

الشكل (١٥ - ٢٠) : سيس - ترانس *Cis-trans* او التشاكل الهندسي

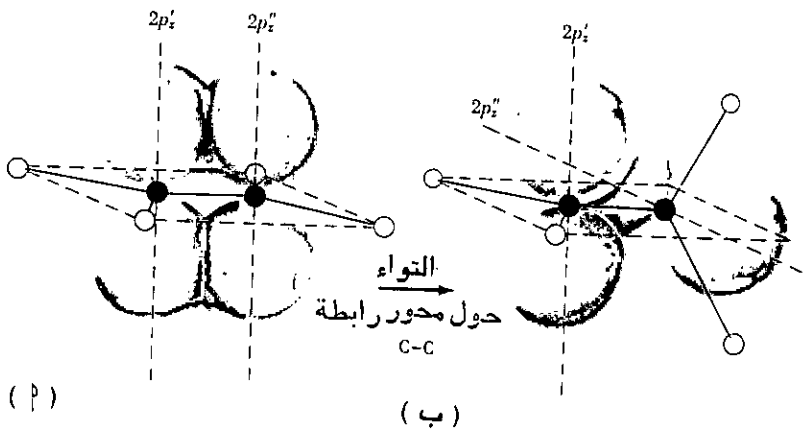
الجانبى والقطري .

مبينة في التشكيل المنفصل بمعيدات عن بعضها بقدر ما هو ممكن في حدود التركيب الرباعي السطوح للجزيء .

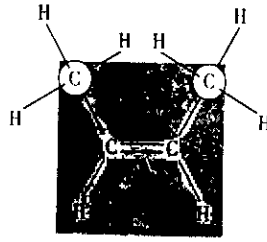
Geometric isomerism

التشكيل الهندسي

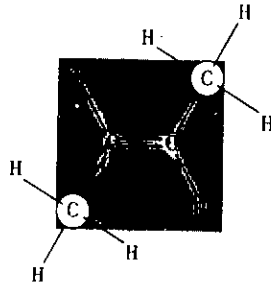
يؤدي ادخال رابطة مزدوجة في جزيء الى خفض تبادلات الموقع التي يمكن لذرات الجزيء القيام بها لان الدوران حول رابطة $C-C$ المفردة يتقيد . لهذا فيمكن ان يكون للجزيئات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة والربط الداخلي الواحد تركيبات مختلفة . فمثلا ، هناك مركبان باسم ١ ، ٢ - ثنائي كلوراينيلين (الشكل ١٥ - ٢٠) . وعندما تكون ذرتا الكلورين على جانب واحد من الرابطة المزدوجة نحصل على تشاكل جانبي *cis isomer* ، وعندما تكونان على جانبيين متضادين من الرابطة المزدوجة نحصل على تشاكل قطري *trans isomer* . وتختلف الصفات الطبيعية للتشاكلين الجانبي والقطري . وكما سنرى ان التشاكل الجانبي - القطري *cis-trans* وهو يدعى ايضا التشاكل الهندسي ، له تأثيرات هامة في خواص المطاط ومواد اساسية اخرى . ويمكن تفسير تقيد الدوران حول الرابطة المزدوجة في حدود نظرية الربط المعطاة في البند (١٥ - ٦) للايثيلين . ويبين الشكل (١٥ - ٢١) افلاك $2p_z$ غير المتهجنة على ذرات الكربون في الايثيلين . وبما ان محاورها متوازية فهي



الشكل (١٥ - ٢١) : عندما تلتوي الرابطة المزدوجة $C=C$ بحيث لا يعود الجزيء في نفس المستوى ، فان التداخل بين افلاك π يتناقص وبذا تنكسر رابطة باي π .



سييس - ٢ - بيوتين



ترانز - ٢ - بيوتين

الشكل (١٥ - ٢٢)

التشاكل الهندسي ل ٢ - بيوتين . المستطيلات أعلاه تتضمن ذرات الجزيئات التي تقع في مستوى واحد يسبب حركتها الدورانية المحدودة حول رابطة

تتراكب لحد كبير وتكون رابطة باي π . وإذا لوي الجزيء ببطء حصول الرابطة، فيمكن تقليل التراكب بين أفلاك $2p_z$ وهكذا على 90° م يكون التراكب في حده الأدنى ، أي أن الرابطة باي π تنعدم بعد ذلك ، كما هو مبين في الشكل ١٥ - ٢١ ب .

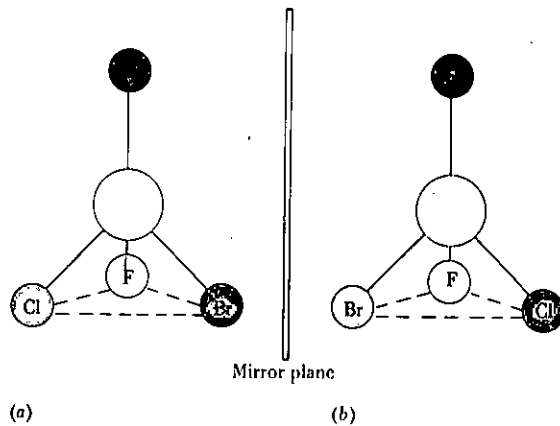
ويسمح تنظيم الذرات في الجزيء الأكثر ثباتا بالحد الأعلى من تراكب أفلاك الربط . لهذا، فإن أكثر التنظيمات ثباتا للإيثيلين مستو، وأي محاولة للويه خارج المستوى، تقاوم بشدة . ونتيجة لهذا ، فمن الممكن أن تكون هناك إيثيلينات مستبدلة تبدي تشاكلا جانبيا - قطريا . ومتى وجدت رابطة كربون - كربون مزدوجة في جزيء ، فإن هذا الجزء من الجزيء يكون له تركيب ثابت ومستو، ويظهر هذا في الشكل (١٥-٢٢) وفي حالة ٢ - بيوتين التي تظهر تشاكلا جانبيا - وقطريا .

ينتج عن التركيب الرباعي السطوح نوع آخر ممكن من التشاكل لمستقات الالكانات . فعندما ترتبط ذرة كربون مع أربع ذرات أو جذور مختلفة يصبح بالامكان الحصول على تركيبين مختلفين . ويصور الشكل (١٥ - ٢٣) المتشاكلين الاثنين لفلوروكلوروبروميثان ، CHFClBr . وهذان التشاكلان هما صورتان متطابقتان غير متراكبتين .

تسمى ذرة الكربون المرتبطة مع أربع ذرات أو مجموعات مختلفة بهذه الطريقة ذرة كربون لا متماثلة *asymmetric*

وربما كان من الصعب أن نرى أن التركيبين في الشكل (١٥-٢٣) مختلفان . انه اسهل بكثير رؤية الفارق، وفهم هذا النوع من التشاكل باستعمال النماذج الذرية، لان هذه الظاهرة ناتجة عن ثلاثية ابعاد الجزيء . تذكر أن مفتاح هذا النوع من التشاكل هو أن الجزيئات لا يمكن أن تكون متراكبة . يمكننا أن نعمل نماذج ذرية للمركب CH_2FBr أو المركب CHF_2Cl وتكون النماذج متطابقة، ولكن الصور المتطابقة هذه ليست متراكبة ولا تمثل جزيئات مختلفة . يسمى التشاكل الناتج عن ذرة كربون لا متماثلة بالتشاكل الضوئي، لان الفرق الوحيد لصفات المتشاكلات الطبيعية هو تأثيرها على الضوء .

وكما هو مبين في الشكل (١٥-٢٤) ، ينتج الضوء متجهات كهربائية



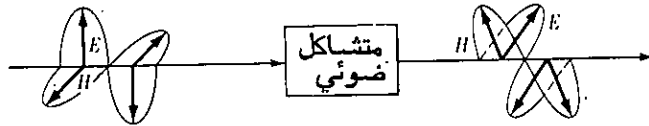
الشكل (١٥ - ٢٣)

المتشاكلان الضوئيان ل CHFClBr فلوروكلوروبروميثان

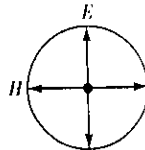
ومغناطيسية مجالية متعامدة اثناء تحركها في الفضاء . وعندما
يخترق شمع ضوئي عينة من متشاكل ضوئي ، يدور اتجاه المجالات الكهربائية
والمغناطيسية (انظر الشكل ١٥ - ٢٤) . فأحد هذه المتشاكلات يدور المجالات
باتجاه عقرب الساعة، في حين يدورها الاخر في عكس اتجاه عقرب الساعة ولكن
بنفس المدى . تسمى هذه الخاصة من التشاكل الضوئي بقوة الدوران الضوئية.

optical rotatory power وبين الجدول (١٥ - ٣) بعض خواص

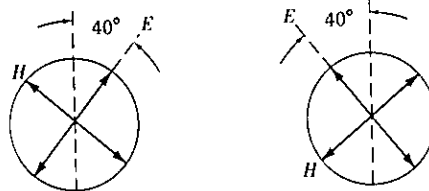
المتشاكلات الضوئية النشطة للمركب (١ - هايدروكسي - ٢ - ميثيل بيوتان) ،
ويبين كذلك تركيب أحد المتشاكلات . وقد اشير الى ذرة الكربون اللامتماثلة
بنجمة ، وتدل الاشارة (+) قبل الاسم بأن المتشاكل يملك قوة الدوران في اتجاه
عقرب الساعة .



(ا) عندما تمر موجة ضوئية من خلال عينة من متشاكل ضوئي فان اتجاه المجال
الكهربائي والمغناطيسي يدور .



(ب) ان تنذب المجال الكهربائي (E) يحدث في المستوى العمودي قبل ان تمر
الموجة من خلال العينة .



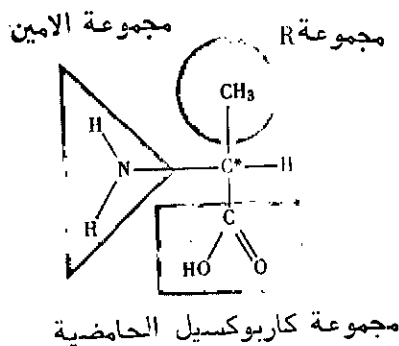
(ج) وبعد ان تمر الموجة الضوئية من خلال العينة ، فان المستوى الذي يتذبذب
فيه المجال الكهربائي يكون قد دار .

الشكل (١٥ - ٢٤) دوران المجال الكهربائي والمغناطيسي بمتشاكل

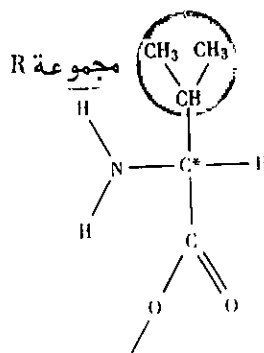
ضوئي .

وبين الجدول (١٥-٣) أن الصفات كلها متطابقة باستثناء طاقة الدوران الضوئية التي تكون متساوية ولكن متعاكسة للمتساكين .

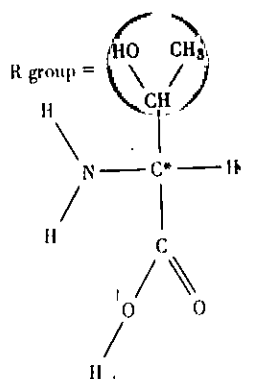
وهناك حوالي عشرين حامضا امينيا من نوع الفا (α) ، التي تنتج منها الخلايا الحية بروتينات . وتحتوي هذه الحوامض على ذرة كربون لا متماثلة ، وقد بينت صيغ أربعة من هذه الحوامض في الشكل (١٥ - ٢٥) . ولسبب غير معروف ،



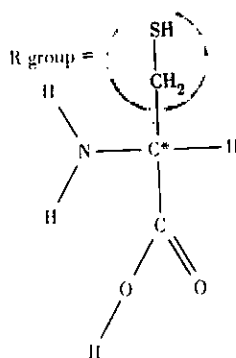
(أ) الالانين



(ب) فالين



(ج) ثري أونين



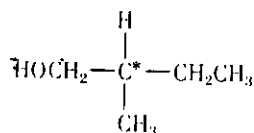
(د) سيستوادين

الشكل (١٥ - ٢٥) : الحوامض amino . الامينية

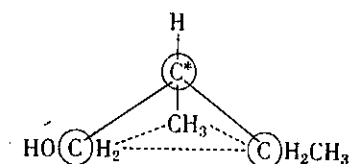
هناك واحد فقط ، من المتشاكلين الضوئيين الممكنين ، يحضر بواسطة الخلايا الحية ، ويستعمل لانتاج البروتينات . وسنعود الى الحوامض الامينية والبروتينات في البند (١٦ - ٥) .

الجدول (١٥ - ٣) : صفات المتشاكلات الضوئية للمركب ١ - هيدروكسي - ٢ -

ميثيل بيوتان



أو



(-) ١ - هيدروكسي - ٢ -

ميثيل بيوتان ،

المتشاكل الايسر الدوران

(+) ١ - هيدروكسي - ٢ -

ميثيل بيوتان ،

المتشاكل ايمن الدوران

الصفة

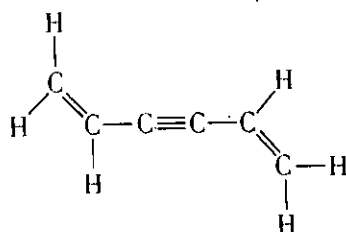
قوة الدوران للغرام الواحد	- ٩٠° (في اتجاه دوران عقرب الساعة)	- ٩٠° (في عكس اتجاه دوران عقرب الساعة)
درجة الغليان ° م	١٢٨	١٢٨
الكثافة ، غم/سم ^٣	٠.٨١٦	٠.٨١٦
معامل الانكسار	١.٤١٠٨	١.٤١٠٨

THE BENZENE MYSTERY

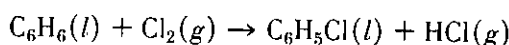
١٥ - ١٠ قصة البنزين الغامضة

البنزين ، واحد من اهم المركبات في جميع انواع الكيمياء ، وهو لا لون له وقابل للتبخر . وقد اكتشفه مايكل فارادي Michael Faraday في

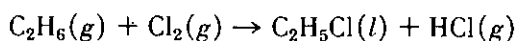
عام ١٨٢٥ في زيت الحوت المتحلل حراريا . وعندما بدأ الكيميائيون دراسة خواص هذا المركب ازدادت حيرتهم . فقد دلت تحاليل عناصره بأنه مكون من كربون وهيدروجين فقط ، وان نسبة الكربون فيه تساوي ٩٣.٦٪ فحددوا له الصيغة التجريبية CH . وحيث أن لترا من بخار البنزين على $٢٥^{\circ}C$ و ٩٧.٩ توريزن ٤١٩.٠ ر. فإن وزن الجزيء منه يساوي ٧٨ غم ، ولهذا فإن الصيغة الجزيئية للبنزين هي C_6H_6 . ان نسبة الهيدروجين للكربون في هذه المركب توحى بأن البنزين على درجة عالية من عدم التشبع مما جعل بعض الكيميائيين يقترحون تركيبات مثل :



ويتوقع أن يكون الجزيء ، الذي له تركيب مثل هذا ، سريع التفاعل ، وأن يخضع لتفاعلات الاضافة بسرعة . ولكن الغريب ان البنزين كان خاملا نسبيا كالكانات ، وكهذه المركبات المشبعة خضع لتفاعلات التبادل البطيئة :



بنزين



ايثان

اعتبروا كذلك بالتركيبات الحلقية Cyclic . ان نسبة الهيدروجين للكربون في هذه المركبات اقل منها في الهيدروكربون ذات السلسلة المستقيمة لان اثنين من روابط التكافؤ ضروريان لتكوين الحلقة في هذه المركبات . فمثلا نسبة الهيدروجين للكربون في سايكلوبنتان هي ٢ : ١ ، بالضبط كما هي في البنزين بالرغم من انه لا يوجد أي عدم تشبع في سايكلوبنتان (انظر الشكل ١٥ - ٢٦) . والحلقة تخفض نسبة الهيدروجين للكربون بدون ادخال أي روابط ثنائية او ثلاثية ، ويتوقع أن يخضع الاكوان الحلقى الناتج لتفاعلات التبادل ، ولكن نسبة الهيدروجين للكربون في الاكانات الحلقية لا تزال غير منخفضة للدرجة

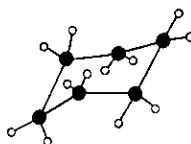
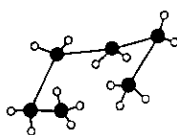
الموجودة في البنزين . ولذا لا يمكن أن يكون البنزين الكائنا حلقيا cycloalkane .
كان البنزين لعلماء الكيمياء في القرن التاسع عشر بمثابة احجية : ما هو
المركب الذي يشبه مركبا غير متشبع (اي له مثل صيغته) ويسلك سلوك المركب
المتشبع ؟ حلت هذه الاحجية بعد رؤيا رآها فريدريك أوجست كيكولي فـون
سترادونيس ، اكبر مبتكر في الكيميائيين التركيبين في القرن التاسع عشر ، سنة
١٨٦٥ كتب كيكولي التقرير التالي :

كنت جالسا ، اكتب في كتابي ، ولكن عملي لم يتقدم مرة أخرى ، فقد كانت
افكاري في مكان اخر . دورت كرسي باتجاه النار وغفوت مرة أخرى رايت الذرات
تتراقص أمام عيني ، ولكن هذه المرة بقيت المجموعات الصغيرة منزوية في الخلفية .
كنت انظر بعين بصيرتي التي زادها حدة كثرة مشاهداتي التي من هذا النوع . لقد
تعلقت عيني بتركيبات اكبر من الذرات ، ذات تشكيلات متعددة في صفوف طويلة ،
تتلاحق احيانا وتدور وتلتف كالانعى . لكن انظر ما هذا ؟ لقد امسكت احدى
الاناعي بذيلها واخذ هذا الشكل يلتف هازنا أمام عيني . بطرفة عين استيقظت ،
وهذه المرة امضيت بقية الليل افكر في نتائج الفرضية التي تخيلتها .
ليتنا نتعلم كيف نحلم ، فلربما وجدنا الحقيقة ... ولكن لنكن حذرين
فلا ننشر احلامنا قبل أن نكون قد وضعنا البرهان بعقل يقظان * .

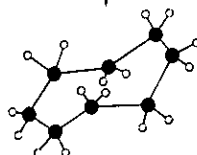
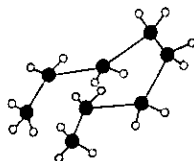
ن — بنتان C_5H_{12}



ن — هيكسان C_6H_{14}



ن — اوكتان C_8H_{18}



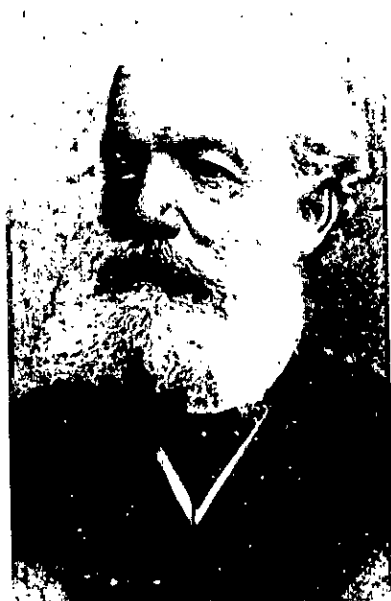
(ج) سيكلو اوكتان C_8H_{16} (ب) سيكلو هيكسان C_6H_{12} (ا) سيكلو بنتان C_5H_{10}

الشكل (١٥ — ٢٦) : مقارنة بين الالكانات العادية والالكانات الحلقية .

* نقلت من : R. Japp. Kekulé Memorial Lecture. *J. Chem. Soc.*, 73:100 (1898)

استعمل كيكولي مبدأ التكافؤ الثابت في تطوير الصيغة التركيبية للبنزين وكان قد وجد هذا المبدأ مثمراً جداً عندما استعمله مع مركبات كبرونية أخرى . ومرة أخرى الح على أن تكافؤ الكربون يجب أن يكون دائماً مساوياً ٤ . كان تمثيله الأولي لتركيب البنزين يشبه قطعة من السجق كما هو مبين في الشكل (١٥ — ١٢٧) ، حيث تمثلت ذرة الكربون كقطعة سجق عليها أربع انتفاخات ، كل انتفاخة تعمل كموقع تكافؤ . وهكذا تنطوي الرابطة الثنائية بين ذرتي كربون على التماس المتبادل بين انتفاختين (مواقع التكافؤ) على كل ذرة كربون ، وتدل كل نقطة في صيغة المركب على النقطة التي تستطيع أن تكون عليها ذرة الكربون رابطة مع ذرة أخرى أو جذر . وهناك ست نقاط كهذه وكل مشتقات البنزين لها الصيغة العامة C_6H_6 .

وبين الشكل (١٥ — ٢٧ ب) مثيلاً لصيغة كيكولي السجقية مع استعمال الرموز الحديثة ، ويمكن أن نرى بسهولة كيف تطورت فكرة البنزين الحلقي في عقله . لقد افضى هذا السؤال فيما بعد الى تطوير التمثيل التركيبي للبنزين . اقترح كيكولي بالتالي تركيباً حلقياً بشعاً يحتوي على روابط ثنائية واحادية متناوبة كما هو مبين في الشكل (١٥ — ٢٧ ج) ، ولكن أخيراً شاع التمثيل



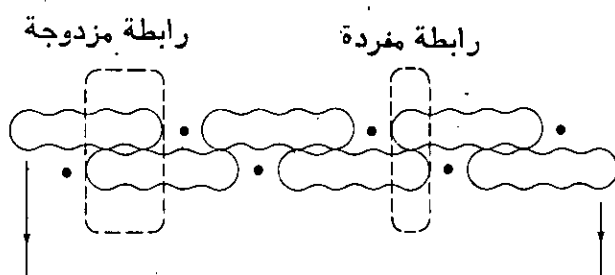
فردريك أوجست كيكول

Friedrich August Kekulé von Stradonitz

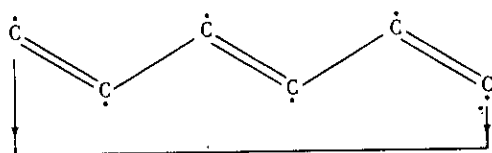
السداسي للبنزين المبين في الشكل (١٥ - ٢٧ د) ولا يزال يستعمل حتى الان .

ويشار اليه بحق باسم **تركيب كيكولي** .

مع أن تركيب كيكولي (الشكل ١٥ - ٢٧ د) يفسر كثيرا من صفات البنزين

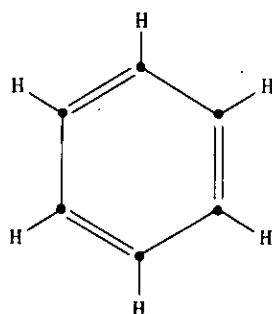
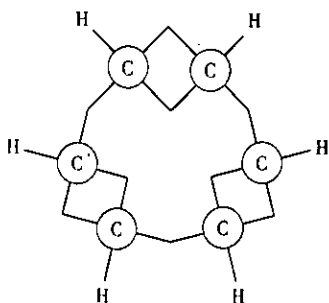


(١) صيغة كيكول السجقية للبنزين (١٨٦٦)



(ب) صيغة كيكول السجقية باستعمال رموز حديثة

(قارن مع (١) أعلاه)



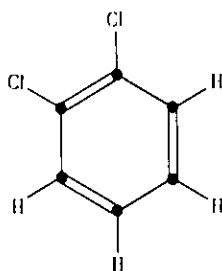
(د) التمثيل السداسي للبنزين (ج) صيغة كيكول الحلقية (١٨٦٦)

الشكل (١٥ - ٢٧) : تراكيب كيكولي للبنزين .

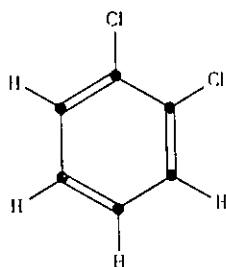
الكيمائية والطبيعية ، ولكنه في الواقع لا يوضح كليا لغز البنزين ، وهو في الواقع يؤدي الى تساؤلات اكثر مما يؤدي الى اجوبة . فاذا كان للبنزين تركيب سداسي مع روابط ثنائية واحادية متناوبة بين ذرات الكربون فاننا نتوقع مميزات معينة لمشتقاته .

مثلا ، يتفاعل البنزين مع الكلورين لينتج مركبات ابدال مع ما بين واحد الى ست ذرات كلورين ، C_6H_5Cl , $C_6H_4Cl_2$ الخ . واحد هذه المشتقات الثنائية الابدال يسمى أورثودايكلوروبنزين . وتعني البادئة أورثو أن ذرتي كربون متجاورتين في حلقة البنزين تحملان بدائل . ويمكننا باستعمال تركيب كيكولي رسم تركيبين مختلفين ل أورثو دا يكلوروبنزين .

فالشكل (١٥—٢٨) يبين ذرتي الكلورين كبدايل على ذرتي كربون مرتبطتين برابطة ثنائية في حين يبين الشكل (١٥—٢٨ ب) ذرتي الكلورين على ذرتي كربون مرتبطتين برابطة أحادية . ولكن حتى في ١٨٦٠ و ١٨٧٠ كان الكيميائيون



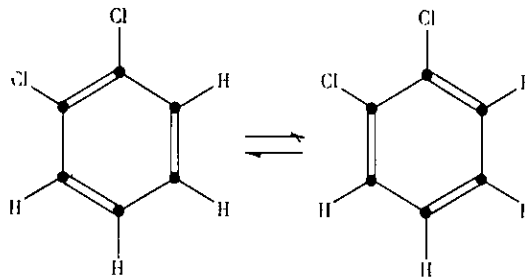
(a)



(b)

الشكل (١٥ — ٢٨) : هل يمكن أن يكون هناك شكلان لمركب أورثودايكلوروبنزين .

العضويون يعرفون أن مركبا واحدا فقط، لارثودايكلوروبنزين يمكن تحضيره . وكان واضحا أن كل موقع على نواة البنزين متكافئ كيميائيا بحيث أن التركيبين المبينين في الشكل (١٥-٢٨) هما تمثيلان مختلفان لجزيء واحد . لقد قدم العديد من الاقتراحات لتوضيح الحقيقة ، بأن تركيبا واحدا فقط من أورثودايكلوروبنزين يمكن تحضيره ، ولقد اقترح كيكولي وجود ذبذبة سريعة بين التركيبين ، بحيث ترتبط ذرتا الكربون المتجاورتان برابطة احادية في لحظة ، وبعد ذلك برابطة ثنائية كما هو مبين في الشكل (١٥ - ٢٩) . وهذا يفسر التكافؤ الكيميائي لكل المواقع على نواة البنزين ، وكذلك الحقيقة بأن هنالك مركبا واحدا فقط لارثودا يكلوروبنزين يمكن تحضيره .



الشكل (١٥ - ٢٩) : مقترح كيكولي للتذبذب السريع في تركيب البنزين .

وعندما تعلم الفيزيائيون والكيميائيون الفيزيائيون في القرن العشرين كيفية قياس المسافة بين الذرات في داخل الجزيء ، اشاروا الى نقطة ضعف اخرى في تركيب كيكولي ، فطول جميع روابط كربون - كربون الستة في البنزين متساوية (١٣٩ر١) . ولكن من خلال دراسة جزيئات اخرى ، يتوقع أن تكون الروابط الاحادية اطول من الروابط الثنائية .

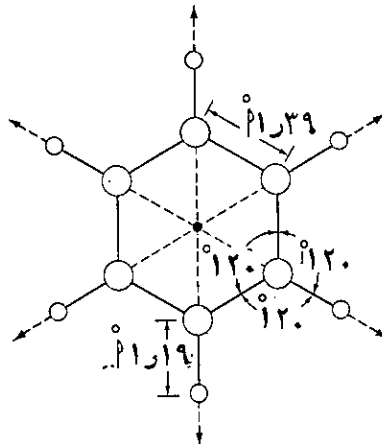
ففي الالكانات يساوي طول رابطة $C-C$ الاحادية ١٥٤ر١ $\text{\AA}$ دائما في حين يساوي طول الرابطة $C=C$ الثنائية في الالكينات ١٣٤ر١ $\text{\AA}$ دائما . فلو كان تركيب كيكولي تمثيلا جيدا لجزيء البنزين لوجب أن يكون هنالك ثلاث روابط قصيرة بين أزواج ذرات الكربون الثلاث المرتبطة بالروابط الثنائية، وثلاث روابط طويلة بين أزواج ذرات الكربون الثلاث المرتبطة بالروابط الاحادية ، وهذا ليس صحيحا .

وهناك نقطة ضعف أكثر وضوحا في نظر الكيميائي العضوي وهي مبنية على الحقيقة ، المذكورة سابقا ، ذلك أن البنزين خامل نسبيا ويتعرض للاببدال . ولا يسلك كما يجب أن يسلكه مركب غير مشبع ، وهذا لا يفسره تركيب كيكولي . ولم توجد اجابة مرضية لهذا الامر الى أن تم تطوير نظرية التكافؤ الحديثة المبنية على ميكانيكية الكم .

١٥- ١١ نظرية التكافؤ الحديثة والبنزين

MODERN VALENCE THEORY AND BENZENE

قبل أن نتفحص التركيب الالكتروني للبنزين ، لنراجع ما هو معروف عن هندسة جزيء البنزين . لقد تعلمنا بواسطة الطرق الحديثة لإيجاد التركيب الجزيئي، أن التركيب الذي اقترحه كيكولي ، بالنسبة للهندسة ، قريب جدا من الواقع . فجزيء البنزين متماثل ، ويمكن اعتبار ذرات الكربون الست واقعة على رؤوس مسدس مستو منتظم، وهكذا تكون ذرات الهيدروجين الست واقعة في مستوى واحد ، على اشعاعات منبثقة من مركز الشكل السداسي ومارة خلال ذرات الكربون ، ويمكن اعتبار أن ذرات الهيدروجين تكون شكلا سداسيا بنفسها . وكما هو مبين في الشكل (١٥-٣٠)، فإن طول كل من روابط كربون - كربون يساوي ١٣٩ Å ، وطول كل من روابط كربون - هيدروجين ، يساوي ١١٩ Å .



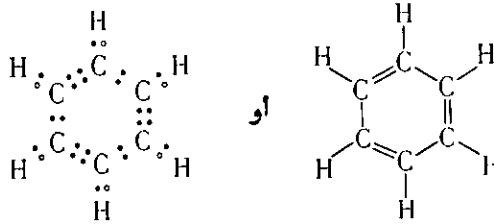
الشكل (١٥ - ٣٠) تركيب البنزين .

وترتبط كل ذرة كربون مع ثلاث ذرات في نفس المستوى ، وكل زاوية من زوايا الروابط تساوي ١٢٠° بالضغط .

ويمكن رسم تركيب لويس للبنزين بسهولة بحيث يتفق مع القاعدة الثمانية في حدود التركيب المعروف للجزيء . وبين الشكل (١٥ - ٣١) تركيب لويس النقطي والالكتروني المكافئ لتركيب كيكولي . لكن لتفسير صفات البنزين الكيميائية والفيزيائية فان تركيب لويس واحد ليس اصلح من تركيب كيكولي واحد لانه كذلك يحتوي على روابط احادية وثنائية متناوبة في الحلقة .

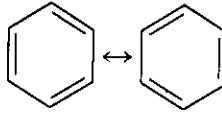
لهذا بدأ الكيميائيون بكتابة تركيبات تزاوجية فيها ثلاثة أزواج من الكترونات غير متمركزة . وبين الشكل (١٥ - ٣٢) تركيبين رنينيين resonance structures . ولا يوجد للتركيبات وجود مستقل وأحسن تمثيل لجزيء البنزين هو تركيب هجين لهذين التركيبين . (يستعمل السهم ذو الرأسين للدلالة على التهجين) .

يوحي التهجين بأن هناك الكترونات تكافؤ معينة غير متمركزة ، أي ان الكترونات تكافؤ معينة غير مقيدة بالمنطقة المحدودة بين زوج معين من الذرات المقتربطة . الا ان هناك ثلاثة أزواج من الكترونات التكافؤ غير المتمركزة في البنزين .



الشكل (١٥ - ٣١) : تركيب لويس للبنزين .

وقد ذكرنا آنفا ، ان الترابط في جزيء البنزين يمكن تفسيره في حدود نظرية رابطة — التكافؤ والتهجين . ولكن يوحى التركيب الهندسي للبنزين في الحال بأن الكربون متضمن في sp^2 ، أي التهجين المثلثي (البند ٥ - ٣٣) . والعدد الذري للكربون يساوي ٦ ، لهذا فان التشكيل الالكتروني لحالة الاساس هو $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$. ولكي يظهر الترابط المثلثي يجب ان يكون هنالك تهجين . وسنبين هذا بواسطة مخطط صندوقي كما صنعنا



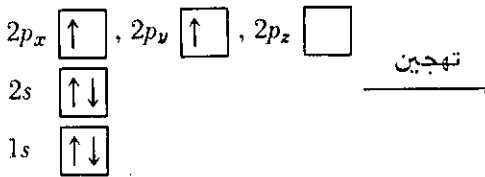
الشكل (١٥ - ٣٢) : الرنين في تركيب البنزين أو البنزين كهجين للتراكيب

الرنينية .

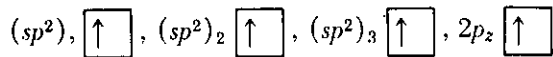
في السابق (انظر الشكل ١٥ - ٣٣) . ان ذرات الكربون في البنزين هي في نفس شكل التهجين لذرات الكربون في الايثيلين والالكينات الاخرى ولكن ، كما سنرى ، يختلف الترابط كليا .

وتستغل الاملاك المهجنة sp^2 الثلاثة لتكوين ثلاثة روابط سيجما σ بين ذرة كربون معينة وثلاث ذرات اخرى ، وبالتحديد ، ترتبط كل ذرة كربون مع ذرتي كربون اخريين وذرة هيدروجين بواسطة افلاك sp^2 الثلاثة . وكما بحث سابقا ، عندما يحدث تهجين sp^2 ، تكون جميع الذرات المترابطة في نفس المستوى وتكون الزوايا مساوية 120° . وهذا هو المطلوب لانتاج التركيب المعروف للبنزين . ويبين الشكل ١٥ - ٣٤ ا و ب جزء من جزيء البنزين للتأكيد

الكربون في حالة الاساس

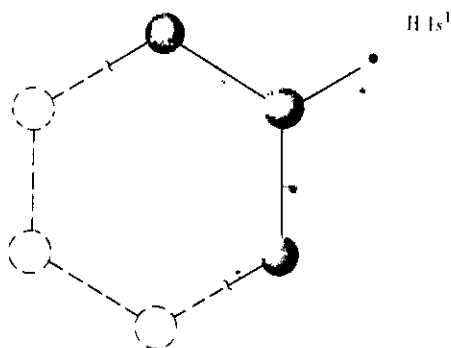
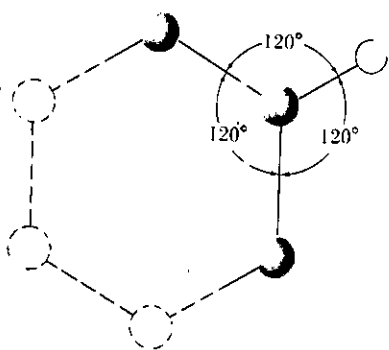


تفاعل ، حالة sp^2 للكربون .

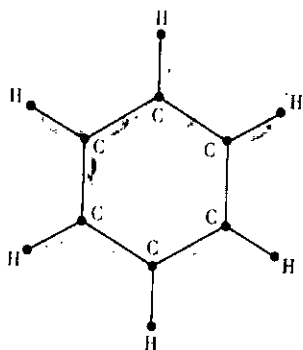


الشكل (١٥ - ٣٣) : التهجين ينتج حالة sp^2 للكربون .

على أن كل ذرة كربون مترابطة مع ثلاث ذرات أخرى في نفس المستوى . ويبين الشكل ١٥ - ٣٤ جميع روابط سيجما σ في جزيء البنزين . ولا ينهي ترابط سيجما σ قصة الترابط في البنزين . وفي الحقيقة فإن أكثر مظاهر هذا الجزيء ومشتقاته روعة هو وجود فلك $2p_z$ غير المتهجن على كل واحدة من ذرات الكربون . ويبين شكل (١٥-٣٥) أن محاور أفلاك غير المتهجنة عمودية على مستوى الجزيء . وبناء على نظرية رابطة - التكافؤ، يمكن لزوج من أفلاك p الذرية المتوازية نصف الممتلئة أن يكون روابط باي π . ولكن هناك ستة أفلاك نصف ممتلئة بإمكانها أن تكون ثلاثة روابط باي



(ب) ويحصل الربط من تراكب الأفلاك sp^2 (١) ثلاثة ذرات مرتبطة بكل ذرة كربون .
 الثلاث لذرة كربون معينة مع أفلاك sp^2
 لذرتي الكربون المتجاورتين ومع فلك $1s$
 لذرة الهيدروجين .

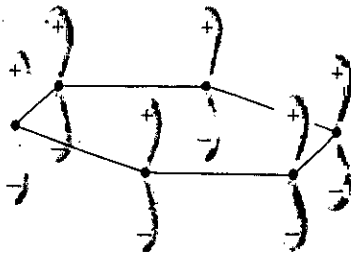


(ج) هيكل رابطة سيجما σ في البنزين .

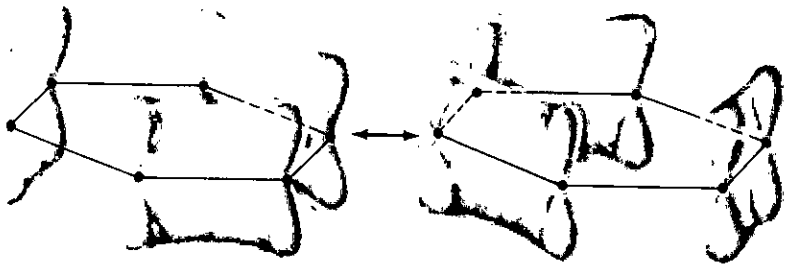
الشكل (١٥ - ٣٤): روابط وتركيب البنزين .

π بطريقتين مختلفتين ، كما هو مبين في الشكل ١٥ - ٣٥ ب . وهذا هو تركيب رابطة π - التكافؤ المكافئ لتركيب كيكولي ولويس للبنزين . ومرة أخرى فان مفهوم التراوح بالالكترونات غير المتمركزة ضروري لتفسير أن كسل رابطة $C-C$ متكافئة وان حلقة البنزين متماثلة تماما .

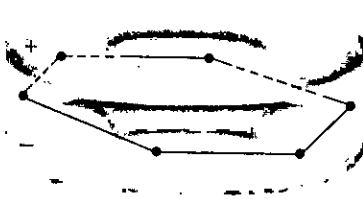
وتعتبر نظرية الافلاك الجزيئية أكثر قبولاً فبناءً عليها تنتج افلاك p الذرية الستة ، ستة افلاك جزيئية . وتكون الافلاك الجزيئية الثلاثة ذات أقل طاقة



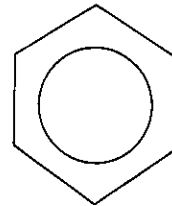
(أ) الافلاك الذرية الستة $2p_z$



(ب) تراكيب الروابط التكافؤية في البنزين .



(ج) الفلك الجزيئي المنخفض الطاقة sp^2 الذي يربط جميع ذرات الكربون .



(د) رمز البنزين الذي يؤكد تغير مواضع الالكترونات التكافؤ .

الشكل (١٥ - ٣٥) : رابطة π في البنزين .

هي افلاك ترابط في حين تكون الافلاك الثلاثة التالية مضادة الترابط . وتحتل الالكترونات الستة ، التي احتلت بالاصل الافلاك الذرية $2p_z$ ، افلاك الترابط الثلاثة ذات اقل طاقة في البنزين . ويبين شكل (١٥-٣٥ ج) الفلك الجزيئي باي π ذات اقل طاقة المتكون عن تفاعل متطور لافلاك $2p_z$ الستة المستقلة المبينة في الشكل (١٥-١٣٥) . وسيحتل اثنان من الالكترونات هذا الفلك الجزيئي ، وتذهب الاربعة المتبقية الى الفلكين الجزيئيين التاليين الاعلى وهما من نوع افلاك الترابط . وتتميز نظرية الافلاك بأنها تبين بشكل صحيح أن جميع الروابط بين ازواج C—C متكافئة . ويحيط الفلك الجزيئي بمجموعة الحلقة بكاملها على نحو متماثل فيرتبط كل زوج من ذرات الكربون المتجاورة بواسطة رابطة سيجما σ ورابطة باي π المتماثلة التي تحيط بكل شيء . فبدلاً من تمثيل تركيب البنزين بواسطة نظام حلقي من الروابط الاحادية والثنائية المتناوبة ، يفضل الكيماويون الان الدائرة بداخل الشكل السداسي ، وهذا يؤكد تماثل الترابط في الجزيء (الشكل ١٥ — ٣٥ د) .

DERIVATIVES OF BENZENE AND THEIR NOMENCLATURE

١٥ — ١٢ مشتقات البنزين وتسميتها

تعلم الكيماويون كيفية تحضير العديد من مشتقات البنزين المفيدة كالاسبرين ، والستائرين . (يستعمل في صناعة المطاط الصناعي والبلاستيكات) ، وكريات العث ، و TNT والانيلين (يستعمل في صناعات الصباغ والتصوير) . وينبغي اللام بتسمية مشتقات البنزين وتركيب بعض مشتقاته الهامة :

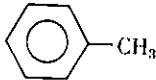
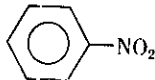
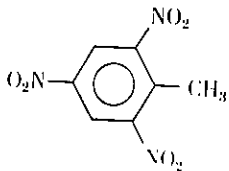
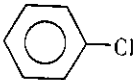
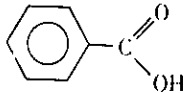
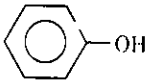
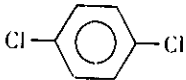
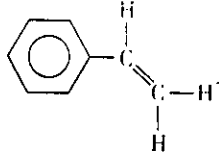
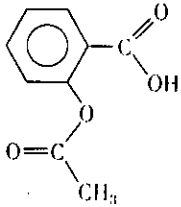
يبين الجدول (١٥-١) تركيب وتسمية عدد من المشتقات المستعملة بكثرة . اولها ، ما يسمى عادة تولوين ، وهو ببساطة عبارة عن بنزين مع استبدال واحدة من ذرات الهيدروجين بجذر ميثل . ومن الطبيعي أن يسمى غير الكيماوي هذا المركب ميثل بنزين . ولكن الاسم الرائج ليس له علاقة بالتركيب فهو يسمى دائما تولوين . لاحظ كذلك ان الاسماء الرائجة لمشتقات الهيدروكسي والامينو للبنزين ليس لها علاقة بالتركيب . فالفينول يستعمل عادة للدلالة على هيدروكسي بنزين والانيلين يستعمل للدلالة على امينو بنزين .

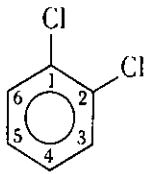
وعندما يكون هناك اكثر من بديل واحد على نواة البنزين فيجب تحديد مواقع البدائل . فمثلا هناك ثلاثة ممكنة من ثنائي كلوروبنزين . فبعد وضع أول

ذرة كلورين على الحلقة ، نجد هناك ثلاثة مواقع ممكنة للذرة الثانية ، اي كما يلي : على ذرة كربون مجاورة ، او على بعد ذرتي كربون ، او على بعد ثلاث ذرات كربون . فعندما يحدث الاستبدال على ذرة الكربون المجاورة ينتج مشتق derivative- « أورثو » (الشكل ١٥ - ٣٦) . وبين الشكل (١٥ - ٣٦) ب و ج) مشتقات « ميتا » و « بارا » .

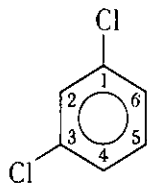
ويعتبر نظام الترقيم الحلقي المستعمل في تسمية مشتقات البنزين أسلوبا أكثر منهجية وفائدة . ففي الشكل (١٥ - ٣٦) اعطيت ذرة الكربون على القمة الرقم ١ ، وكل المواقع الاخرى رقت باتباع اتجاه حركة عقرب الساعة . (اخترنا الترقيم باتباع اتجاه عقرب الساعة لان هذا سيعطي اصغر الارقام)

الجدول (١٥ - ٤) بعض مشتقات البنزين

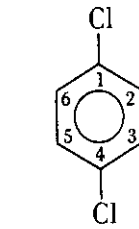
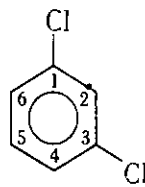
		
تولوين	نيترو بنزين	٦ ، ٤ ، ٢ ثلاثي نيتروتولوين او
		٦ ، ٤ ، ٢ ثلاثي بنزو ميثيل البنزين
كلورو بنزين	حامض البنزويك	
		
فينول	بارادا يكلورو بنزين (كرات العث)	ستايرين
هيدروكسي بنزين		
انيلين	أسبيرين (حامض أسيتيل ساليسيك)	



(أ) أورثو ثنائي كلورو
بنزين ١ ، ٢ ثنائي
كلورو بنزين .



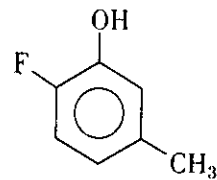
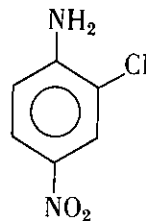
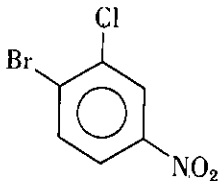
(ب) ميتا ثنائي كلورو
بنزين ١ ، ٣ ثنائي
كلورو بنزين



(ج) بارا ثنائي كلورو
بنزين ١ ، ٤ ثنائي
كلورو بنزين .

الشكل (١٥ - ٣٦) : ثنائي كلورو بنزين .

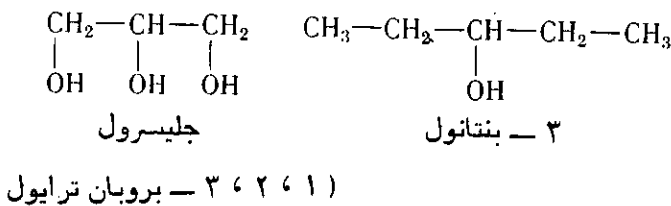
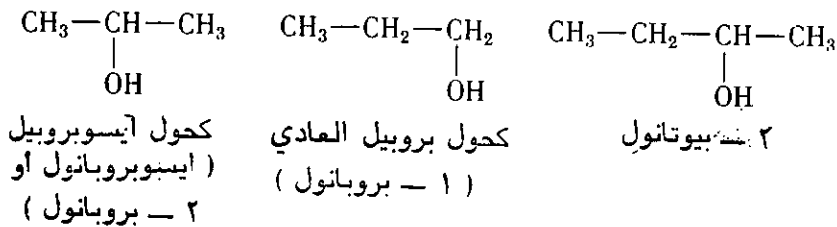
لذرات الكربون التي تحمل البدائل (. ففي حالة أورثو ثنائي كلوروبنزين ، يحدث الاستبدال على ذرات الكربون ١ ، ٢ . ولهذا يسمى هذا المركب ايضاً ١ ، ٢ - ثنائي كلوروبنزين . وكذلك يسمى بارا ثنائي كلوروبنزين (الشكل ١٥ - ٣٦ ج) ١ ، ٤ ثنائي كلوروبنزين ايضاً . وفي حالة مشتقات البنزين المعقدة يصبح من الضروري استعمال التسمية المبنية على نظام الترقيم الحلقي . وتستعمل تسمية (أورثو - ميتا - بارا) فقط لمشتقات البنزين ثنائية الاستبدال . وهناك امثلة على مشتقات بنزين ثلاثية الاستبدال معطاة في الشكل (١٥ - ٣٧) . وقد حضرت مشتقات للبنزين يقع فيها استبدال على اربعة مواقع ، وخمسة ، وحتى على كل المواقع الستة .



(أ) ١ - ٢ - برومو - ٥ - (ب) ١ - ٢ - كلورو - ٥ - نيترو انيلين او
نيترو كلورو بنزين
٢ - امينو - ٥ - نيتروكلورو بنزين
٣ - كلورو - ٤ - برومو نيترو بنزين
(ج) ٢ - فلورو - ٥ - ميثيل فينول

الشكل (١٥ - ٣٧) مشتقات بنزين ثلاثية التعويض .

تستعمل اللاحقة « -ول » في التسمية المنهجية للدلالة على وجود مجموعة هيدروكسي . حيث ان $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ يحتوي على ذرتي كربون فيكون من مشتقات ايثان . ولتسمية الكحول المناظر نضيف اللاحقة « -ول » على الاسم ويصبح الاسم المنهجي ، ايثانول . ويشار الى موقع مجموعة هيدروكسي بترقيم سلسلة الكربون في الكحولات ذات الازان الجزيئية العالية :

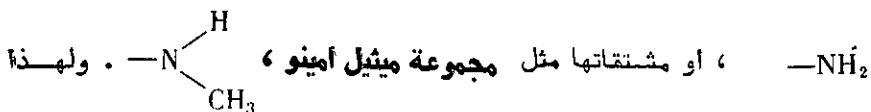


والكحولات تشبه الماء في التركيب والخواص ، ومن المفيد اعتبارها بمثابة مشتقات للماء . ان جزيء الماء منحن ٢ وهناك زوجان من الالكترونات المضادة للترابط في مستوى طاقة تكافؤ الاكسجين . اما الرابطة الهيدروجينية فهي واضحة ويبين الشكل (١٥-٣٨) الكحولات البسيطة منحنية في روابط $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ وان هناك زوجين من الالكترونات المضادة للترابط على ذرات الاكسجين في الكحولات . وتظهر الكحولات الترابط الهيدروجيني، وتتعرض لتفاعلات تذكرنا بتفاعلات الماء .

Amines

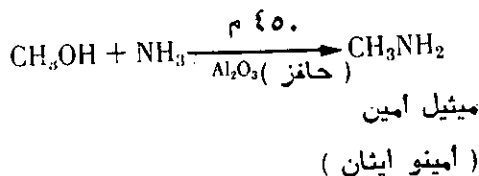
الامينات :

تحتوي معظم القواعد العضوية والبيوكيميائية على مجموعة الامين او الامينو

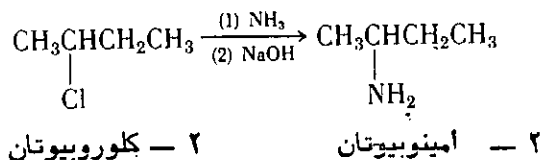
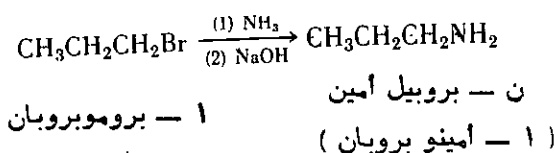


يشار الى هذه المركبات عادة باسم القواعد النيتروجينية .

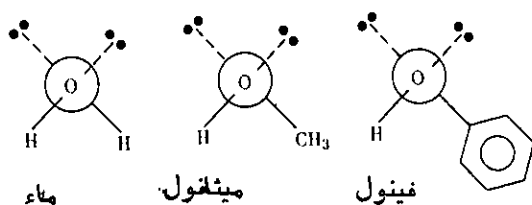
ويحضر الميثيل أمين صناعيا بمفاعله الميثانول مع الامونيا على درجة حرارة عالية .



ويمكن تحضير الامينات ذات الازنان الجزيئية الاعلى من الهاليدات المناظرة بتفاعلها مع الامونيا وقاعدة قوية :



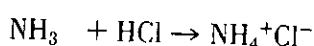
والتسمية المنهجية للامينات عملية مباشرة ؛ وقد بينت في المعادلة اعلاه لانتاج ٢ — أمينوبيوتان . اولاً ، جد طول سلسلة كربونية تحمل مجموعة الامين الوظيفية . ثم ابدا بترقيم السلسلة في الاتجاه الذي يعطي ذرة الكربون حامل الامينو اصغر عدد . ففي هذا المثال ، بما ان السلسلة تحتوي على اربع ذرات



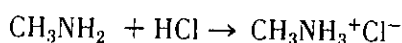
الشكل (١٥ — ٢٨) : مقارنة بين تركيبي الماء والكحول .

كربون ، اذن يكون المركب أحد مشتقات البيوتان ، وتكون مجموعة الامينو على الكربون رقم ٢ .

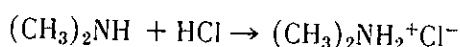
ويمكن اعتبار الامينات بمثابة مشتقات من الامونيا ، NH_3 ، التي استبدلت فيها واحدة ، او اثنتان او ثلاث ذرات هيدروجين بجذور عضوية . وفي ضوء هذا ، يجب أن لا نستغرب أن تكون الامينات قواعد قوية وتتفاعل مع الحوامض لتكوين أملاح شبيهة بأملاح الأمونيوم :



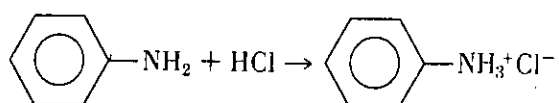
أمونيا كلوريد الأمونيوم



ميثيل أمين كلوريد الميثيل أمونيوم

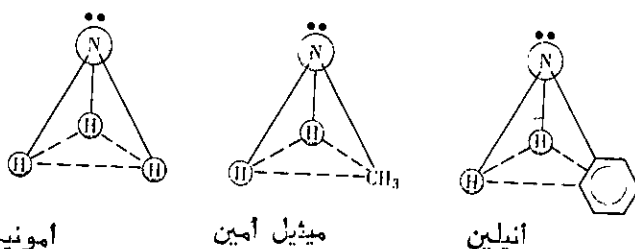


ثنائي ميثيل أمين كلوريد ثنائي الميثيل أمونيوم



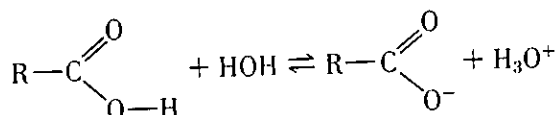
فينيل أمين كلوريد فينيل أمونيوم
(أنيلين) (كلوريد الأنيلين)

وتحتفظ الامينات بالتركيب الهرمي للامونيا ، كما هو مبين في الشكل (١٥-٣٩) ، حيث توجد مقارنة بين أمونيا ، وميثيل أمين والأنيلين . ويعطي وجود زوج الالكترونات المضادة للترابط على ذرة النيتروجين خاصية القاعدة .



الشكل (٣٩-١٥) : مقارنة بين تركيب الأمونيا والامينات .

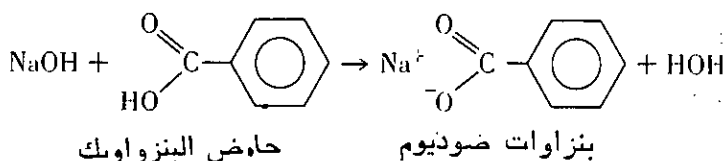
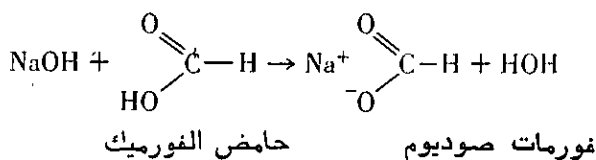
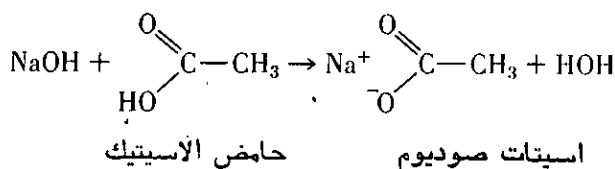
تحتوي الحوامض العضوية الأكثر شيوعا على المجموعة الحامضية الكربوكسيلية المبينة لحامض الاستيك ، وحامض البنزويك ، والحامض الاميني الانين alanine في الشكل (١٥-٤٠) وبما أن الرابطة القطبية O—H في مجموعة الحامض الكربوكسيلية ، فإن هذه المجموعة تعمل كمعطية بروتون وتنتج محلولاً حامضياً :

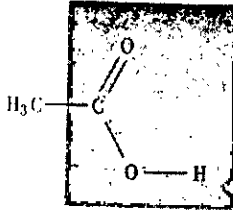


وفي الفصل ١٣ ، بينا أن ثابت التاين ثاير لحامض الاستيك هو 1.8×10^{-4} وتتراوح قيمة ثاير للحوامض الكربوكسيلية من 10^{-1} إلى 10^{-6} ، مما يجعل هذه المركبات تعتبر حوامض معتدلة الى ضعيفة القوة .

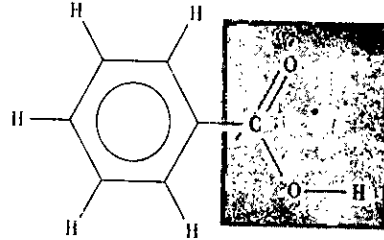
وترتبط ذرة الكربون في الحوامض الكربوكسيلية بثلاث ذرات أخرى في نفس مستواها وتتساوى كل زوايا الربط $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ ، و $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ وتتساوى كل منها 120° (انظر الشكل ١٥ - ٤٠ د) . لهذا ، يمكن تفسير تركيب المجموعة الحامضية الكربوكسيلية في حدود التهجين sp^2 أو التهجين المثلثي .

وتتفاعل الحوامض الكربوكسيلية ، كما هو الحال في الحوامض غير العضوية ، مع القواعد لتكوين الاملاح :

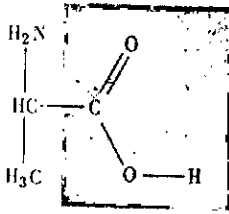




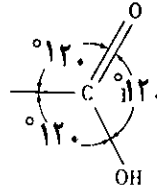
(أ) حامض الاستيتيك
ثام $10 \times 18 =$



(ب) حامض البنزويك
ثام $10 \times 18 =$



(ج) الالين

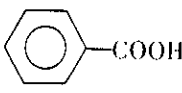


(د) تركيب حامض
الكاربوكسيل ستايرين

الشكل (١٥ - ٤٠): المجموعة الحامضية الكربوكسيلية .

ويحمل كثير من الاحماض الشائعة ذات الوزن الجزيئي المنخفض اسماء شائعة وغير مشتقة من الالكانات المناظرة . وتشمل هذه ، حامض الفورميك ، HCOOH ، وحامض الاستيتيك CH_3COOH ، وحامض البيوتيريك ، $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$. اما الاسم المنهجي للحامض فيشتق من الالكان الذي يناظره ، مثلا ، يحتوي حامض الاستيك على ذرتي كربون ، والالكان ذو ذرتي كربون هو ايثان . فلكي نضع الاسم المنهجي للحامض الكربوكسيلي نضيف « -يك » كلاحقة لاسم الالكان بالاضافة الى استعمال كلمة حامض ، وهكذا . يصبح الاسم المنهجي **لحامض الاستيك** ، **حامض الايثانويك** . ويعطي الجدول (١٥-٥) الاسماء الشائعة والمنهجية لبعض الحوامض المألوفة . وفي هذا الجدول كتبت المجموعة الحامضية الكربوكسيلية - COOH ، وغالبا ما تكتب CO_2H - وكما يمكن أن يقدر من المعادلات المعطاة لتفاعلات الحوامض الكربوكسيلية مع القواعد ، نستبدل اللاحقة - **يك** باللاحقة - **أت** لتسمية الاملاح الناتجة ، وهكذا يكون ملح حامض الاستيك ، استينات ، ويكون ملح حامض البنزويك ، بنزوات .

الجدول (١٥ - ٥): أسماء الحوامض الكربوكسيلية المألوفة .

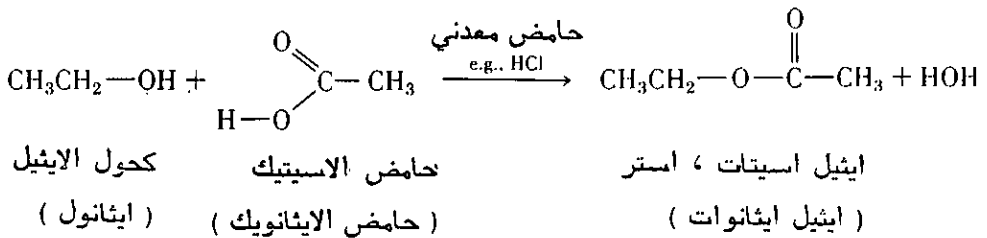
الاسم المنهجي	الاسم الشائع	عدد ذرات الكربون في السلسلة	المركب
حامض الميثانويك	حامض الفورميك	١	HCOOH
حامض الايثانويك	حامض الاسيتيك	٢	CH ₃ COOH
حامض البروبانويك	حامض البروبيونيك	٣	CH ₃ CH ₂ COOH
حامض البيوتانويك	حامض البيوتيريك	٤	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
حامض البنزويك	حامض البنزويك		

Esters

الإستيرات :

تتعرض الحوامض لتفاعلات هامة جدا مع الكحولات ، ويسمى ناتج هذا التفاعل **إستر** . وينتج من التفاعل بين كحول الايثيل و حامض الاسيتيك :

الإستر الذي يسمى ايثيل اسيتات .

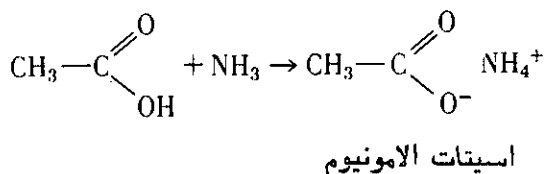


وتتحفز الحوامض المعدنية مثل HCl و H₂SO₄ تكوين الإسترات ، والماء احد نواتج التفاعل . ويجب الا يخلط بين هذا التفاعل وتفاعلات الحوامض مع القواعد ، فالإستر ليس ملحاً . ويمكن اعطاء مجموعة الإستر الرمز العام

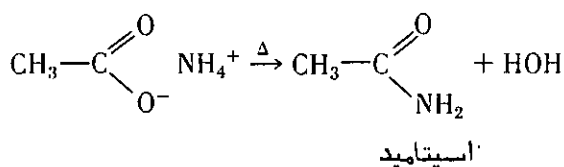
$$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$$

بحيث تكون الجذور العضوية R و R' مشتقة من الكحول ومن الحامض بالتوالي . وقد اعطينا الامثلة في الجدول (١٥-٦) .

هنالك مجموعة أخرى هامة من المركبات هي الاميدات ، وتنتج من تفاعل
الحوامض الكربوكسيلية مع الامونيا والامينات . وأول ناتج يتكون عندما يتفاعل
حامض الاسيتيك مع الامونيا هو ملح ، اسيتات الامونيوم :

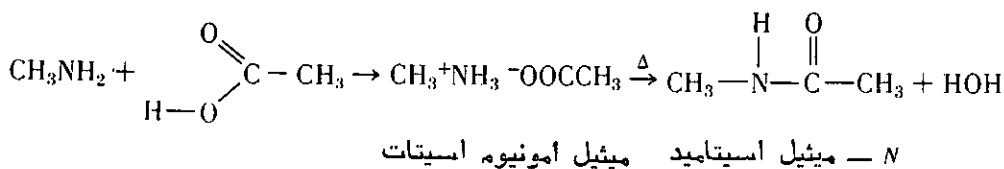


وعند تسخين سيات الامونيوم ، يتكون الاميد ، بالإضافة الى جزيء من الماء:



ويسمى الاميد باسقاط اللاحقة — يك او — يك من اسم الحامض واضافة
— اميد . وهكذا تسمى الاميدات المشتقة من حوامض البروبانويك والبيوتانويك
بالاسماء بروباناميد وبيوتاناميد على التوالي .

وعندما يتفاعل أحد الامينات وهو احد مشتقات الامونياسا ، مع حامض
كربوكسيلي ، ينتج اميد مبدل . ويؤدي تفاعل "ميثيل امين" وحامض الاسيتيك الى
انتاج N — ميثيل اسيتاميد . وتدل N — ميثيل في الاسم ان ذرة النيتروجين
تحمل البديل ميثيل .



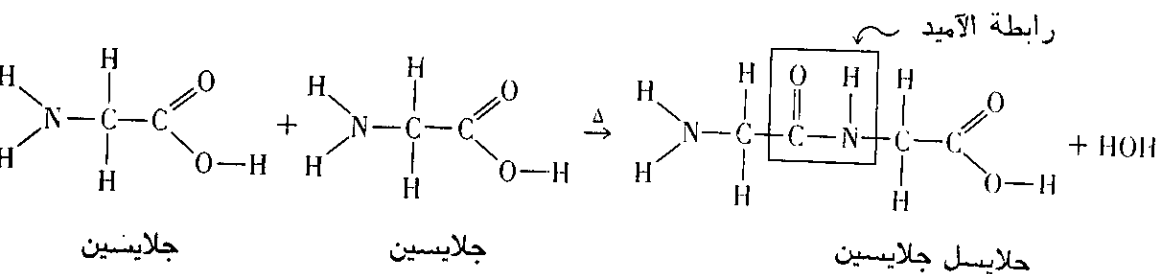
والصيغة العامة للاميد هي $R-\overset{\overset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'$ ، بحيث يمكن أن تكون R R' هيدروجينا أو جذرا عضويا .

الجدول (١٥ - ٦): أمثلة على الاسترات

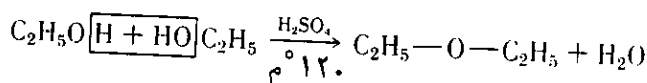
الصيغة	الاسم	الحامض	مشتقة من الكحول
$CH_3CH_2CH_2-O-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$	ن - بروبيل اسيتات	حامض الاسيتيك	ن - بروبانول
$CH_3-O-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_2CH_2CH_3$	ميثيل بيوتانوات	حامض البيوتانويك	ميثانول
$CH_3CH_2-O-\overset{\overset{O}{ }}{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	ايثيل بنزوات	حامض البنزويك	ايثانول

حوامض α الامينية والبيبتيدات Alpha-amino acids and peptides

تحمل حوامض α الامينية ، التي هي قوالب بناء البروتينات ، كلا من مجموعة امينو والمجموعة الحامضية الكربوكسيلية . وترتبط مجموعة امينو بذرة كربون مجاورة للمجموعة الكربوكسيلية . وتسمى ذرة الكربون هذه ذرة كربون α . ولهذا يشار الى التركيب باسم حامض α الاميني . وتتفاعل مجموعة امينو من جزيء مع المجموعة الحامضية الكربوكسيلية من جزيء آخر لتكوين رابطة الاميد :

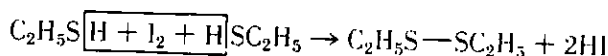


وعندما يتكون أميد من حوامض α الامينية ، يسمى المركب بببتيد *peptide* فالتركيب جلايسيل جلايسين الناتج من تفاعل جزأين من الجلايسين المبين اعلاه ، يسمى بببتيد مزدوج *dipeptide* والبروتينات هي عبارة عن بولي ببتيديات مشتقة من مئات من حوامض α الامينية .
وهناك مجموعات وظيفية اخرى مهمة بالنسبة للكيميائي العضوي ، ولكن سوف لاندريسها بأي تفصيل ويبين الجدول (٧-١٥) المجموعات الوظيفية الاكثر اهمية بما في ذلك بعض ما لم نبحثه ،
ويبين الجدول (٨-١٥) مجموعات وظيفية يمكن اشتقاقها من تلك المعطاة في الجدول (٧-١٥) فيمكن الحصول على الاثير بأزالة الماء من الكحول :



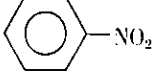
داي ايثيل اثير

والسلفيدات المزدوجة يمكن اشتقاقها من الثيولات بالاكسدة بالايوديوسن
العنصري .



داي ايثيل داي سلفايد

الجدول (١٥ - ٧) : المجموعات الوظيفية

المجموعة / الوظيفية	الاسم	مثال	الاسم
$R-OH$	هيدروكسي	$CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$	٢ - بروبانول
$R-NH_2$	أمينو	$CH_3CH_2-NH_2$	إيثيل أمين
$R-COOH$	حامض كاربوكسيلي	CH_3CH_2-COOH	حامض البروبانويك
$R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$	الدهيد	$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-H$	اسيتالدهيد
$R-\overset{\overset{O}{ }}{C}-R'$	كيتون	$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$	اسيتون
$R-SH$	ثيول	CH_3-SH	ثيوميثان
$R-NO_2$	نايترو		(ميثيل مبركنان) نايترو بنزين

الجدول (١٥ - ٨) : مجموعات وظيفية مشتقة

المجموعة الوظيفية	المشتقة	الاسم	مثال	الاسم
$R-O-\overset{\overset{O}{ }}{C}-R'$	إستر	ميثيل بنزوات	$CH_3-O-\overset{\overset{O}{ }}{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	
$R-\overset{\overset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{ }}{C}-R'$	أميد	ايسوبروبيل بروباناميد	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH-N-\overset{\overset{O}{ }}{C}-C_2H_5 \\ \\ CH_3 \end{array}$	
$R-O-R'$	إيثر	داي إيثيل إيثر	$C_2H_5-O-C_2H_5$	
$R-S-S-R'$	مثال	داي إيثيل سلفايد	$C_2H_5-S-S-C_2H_5$	

وسترى مدى أهمية المجموعات الوظيفية عند دراسة المبلمرات الصناعية في
البند التالي ودراسة الكيمياء الحية في الفصل ١٦ .

INDUSTRIAL POLYMERS

١٥ - ١٤ المبلمرات الصناعية

يعتبر انتاج المبلمرات الصناعية في الدرجة الثانية بعد انتاج الفولاذ ، كدليل
على حيوية النظام الاقتصادي في أي دولة . ففي عام ١٩٧٠ كان الانتاج العالمي
للمبلمرات ، والمطاط والبلاستيكات يقدر بخمسة ملايين طن تساوي قيمتها ١٠
بليون من الدولارات . وتستعمل هذه المواد الصناعية في كل نتاج يمكن تخيله:
عجلات ، انسجة ، ألعاب ، دهانات ، هياكل سيارات ، شبابيك، طلاء ، أكياس ،
أنابيب (للسكرة بدلا من النحاس والحديد) ، الخ . . وتبتكر مبلمرات جديدة
يوميا وتختبر وتكتشف لها استعمالات جديدة .

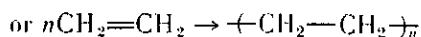
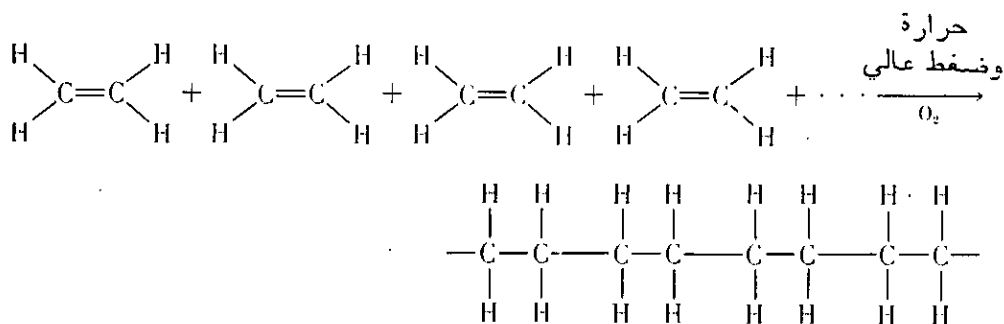
ويتبين عند النظر في استعمالات المبلمرات أن هذه المواد لا بد أن تكون قوية،
مستقرة وخاملة كيميائيا . ولكن ، بناء على الاستخدامات ، ربما اردنا تغيير
بعض الخواص الأخرى . مثلا ، اذا اردنا أن نصنع شبাকা فسنحتاج الى مبلمر
ضعيف وثابت تحاه الحرارة وخامل كيميائيا ، كذلك نريده أن يكون بلا لون ،
وصلبا ، ولا يتأثر . أما اذا اردنا صناعة كرة البسلة فسنحتاج الى مبلمر ثابت
وخامل كيميائيا ولكن أيضا مرن ، مطاط ومضاد للتآكل . لقد استطاع كيميائيو
المبلمرات أن يربطوا بين التركيب الكيميائي لجزء المبلمر وبين خواصه الطبيعية .
وهكذا أوجد كيميائيو المبلمرات «حجر الفلاسفة» الحقيقي . وفي هذا القسم سنبحث
بعض المبلمرات الصناعية الهامة .

Addition polymers

مبلمرات الإضافة

تعلمنا في البند (١٥-٨) أن التفاعل المميز **للالكينات** هو الإضافة . فذرات
الكربون في الرابطة الثنائية ترتبط مع ثلاث ذرات أخرى فقط ، وهكذا باستطاعة
جزيئات الهالوجينات والهيدروهاالوجينات والهيدروجين أن تضيف عبر الرابطة
الثنائية لانتاج مركبات مشبعة . ومن الأهمية البالغة أن جزيئات **الالكين** بإمكانها
أن تضيف لنفسها تحت الظروف المناسبة ، فتحت ضغط وحرارة مرتفعين وبوجود
الأكسجين يتعرض الايثيلين الى البلمرة بالاضافة . وفي هذا التفاعل تضيف

حزبيات الايثيلين لبعضها ، وتنتج الكانات طويلة السلسلة من نوع البلاستيكات.



يولي ايشيلين

ويسمى هذا الناتج بولي ايثيلين . وفي هذا التفاعل يسمى الايثيلين المونمر

polymer (وحدة واحدة) ويسمى البوليمر *ايثيلين الملمر* *monomer*

(عدة وحدات) . وبما أن البولي ايثيلين متين ، وغير قابل للذوبان في العديد من السوائل الشائعة ، ومقاوم للهجوم الكيميائي ، فقد احتل مكان الزجاج والفولاذ والنحاس والالمنيوم في العديد من الاستخدامات .

وترتبط الصفات الطبيعية للبولي ايثيلين والمبلمرات الأخرى بطول السلسلة، أو متوسط الوزن الجزيئي . وحسب الاستعمال ، تنتج الصناعة الكيميائية بولي ايثيلينات متوسطة، وزنها الجزيئي يتراوح بين ٢٠.٠٠٠ الى ١٠٠.٠٠٠ غم/مول. لاحظ اننا نستعمل متوسط الوزن الجزيئي للمبلمر الاصطناعي . فعلى خلاف الجزيئات الصغيرة ، تعطي تفاعلات البلمرة نواتج ذات مدى مسن الاوزان الجزيئية ، وقد تعلم الكيميائيون كيفية التحكم في متوسط الوزن الجزيئي وكيفية انتاج مبلمر تكون فيه الاوزان الجزيئية للجزيئات المفردة ليست كثيرة الاختلاف عن المتوسط .

ويبدأ تكوين المبلر بواسطة جذر حر أو أيون يمكنه الإضافة الى المونمر وتشيطه ويدعى هذا النوع **بإدئ initiator** . فإذا كان تركيز **البإدئ** عاليا ، يبدأ العديد من سلاسل المبلر بالنمو مباشرة . أما اذا كان تركيز **البإدئ** منخفضا فيبدأ عدد قليل فقط من السلاسل بالنمو . وإذا كانت العوامل

كلها متساوية وكان تركيز البادئ عاليا ، يتكون العديد من السلاسل القصيرة اي منخفضة الوزن الجزيئي ، وعندما يكون تركيز البادئ منخفضا ، يتكون عدد قليل من السلاسل الطويلة ، اي مرتفعة الوزن الجزيئي . وهكذا تصبح نسبة البادئ الى المونمر هي العامل الرئيسي المتحكم بطول السلسلة في تفاعل البلمرة .

المثال (١٥ - ١) :

جد متوسط الوزن الجزيئي للبولي ايثيلين المتكون
 ا - عندما تكون النسبة المولية للمونمر البادئ هي ٥ : ١٠٠ و
 ب - عندما تكون النسبة ٥ : ٧٥٠ .

الحل : ا - ستؤدي جزيئات البادئ الخمسة الى بدء خمس سلاسل بلمرات . وفي المعدل ستحتوي كل سلسلة على ٢٠ فضلة مونمر . ووزن كل فضلة C_2H_4 - ٢٨ غم . فيكون متوسط الوزن الجزيئي

٢٠ فضلة / سلسلة $\times$ ٢٨ غم / فضلة = ٥٦٠ غم / سلسلة = متوسط الوزن الجزيئي .

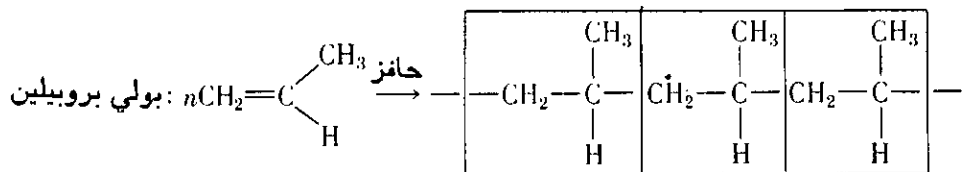
ب - باستعمال نفس المنطق سيكون هناك ١٥٠ فضلة بالسلسلة بالمعدل وهكذا يكون متوسط الوزن الجزيئي :

١٥٠ فضلة / سلسلة $\times$ ٢٨ غم / فضلة = ٤٢٠٠ غم / سلسلة = متوسط الوزن الجزيئي .

ويمكن اعتبار بلمرات اضافة كثيرة اخرى كمشتقات من بولي ايثيلين : مثل ، بولي بروبيلين ، بولي فاثيل كلورايد ، بولي ستايرين ، اورلون ، ساران وتفلون . ويبين الجدول ١٥ - ٩ التفاعلات لتكوين بعض هذه البلاستيكات وصفاتها الخاصة واستعمالاتها .

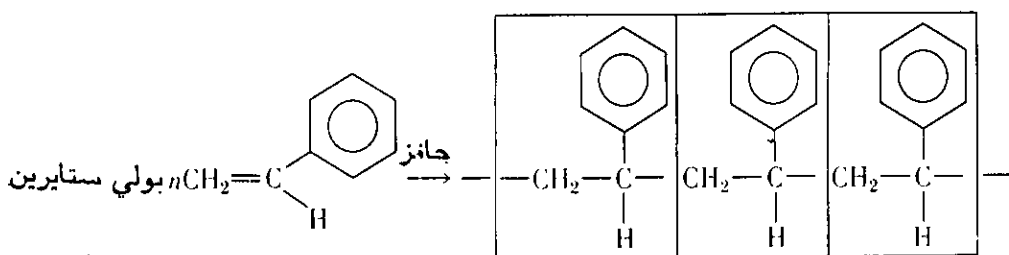
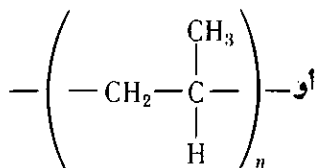
الجدول (١٥ - ٩): مميزات الإضافات

المادة	الصيغة	الاسم	الصفات المفيدة	الاستخدامات
بولي إيثيلين	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	إيثيلين أو إيثين	متين ، خفيف الوزن	قوارير ، سكرية
بولي بروبيلين	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	بروبيلين أو بروبين	أكثر مقاومة للحرارة من البولي إيثيلين	أدوات مخبرية (دوارق ، الخ)
بولي فايل كلورايد (PVC)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	فايل كلورايد أو كلوروايثين	متين ، مقاوم للحك سهل الصبغ	غطاء للأرض والحيطان أدوات جلدية صغيرة
بولي ستايرين	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	ستايرين أو فينيل إيثين	صافي ، تناسي	شبابيك
أورلون	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	أكريلونيتريل أو ميثاكريلين	قوي ، سهل الصبغ ، يمكن نغفه الي خيم	أنسجة اكريلون
تفلون	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	تترافلورو إيثين	مقاوم للحرارة ، غير قابل للانصهار	بطانة لأدوات المطبخ
ساران	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1 ، 1 - داي كلوروايثين	صافي ، قوي ، حيث يلتصق الفشاء بنفسه	تغليف الاطعمة



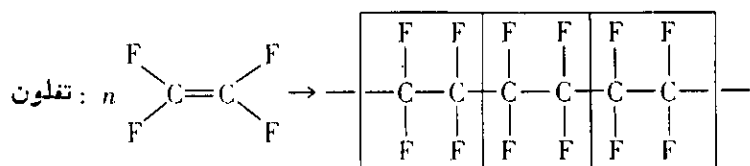
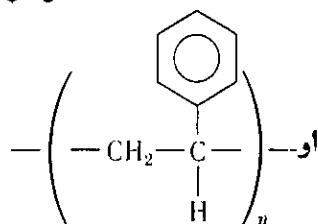
بروبيلين

فضلات المونمر في قوالب



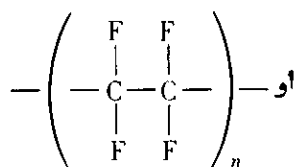
ستايرين

فضلات المونمر في قوالب



تتافلوروايثيلين

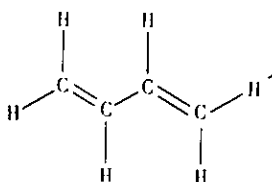
فضلات المونمر في قوالب



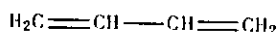
مبامرات الميوتادايين بالاضافة : اضافة ا. ، ٤

Butadiene addition polymers: 1,4 addition

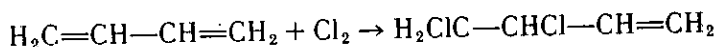
يسمى الجزيء العضوي المحتوي على رابطتين مردوجتين باسم « دايين diene. وعندما تنصل الروابط المزدوجة رابطة كربون - كربون مفردة ، تكون لتفاعلات الاضافة للجزيئات غير المشبعة صفة خاصة جدا . واسهل حالة للدراسة هي ١ ، ٣ - بيوتادايين .



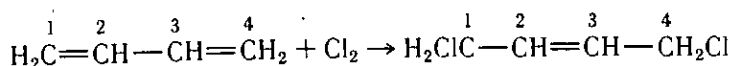
21



فعندما يضاف جزيء واحد فقط من هالوجين للبيوتاديين ، قد تتوقع أن تتم
الاضافة عبر رابطة ثنائية :



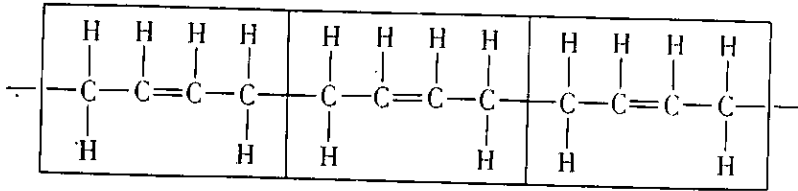
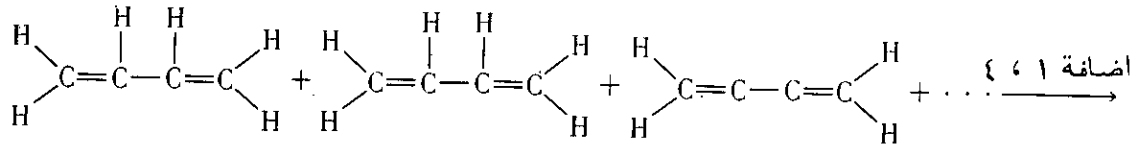
يجري هذا التفاعل ولكنه ليس تفاعل الاضافة الرئيسي للبيوتاديين ، حيث
يسطر تفاعل اضافة ١ ، ٤ :



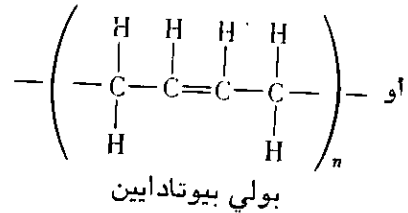
وفي اضافة ١ ، ٤ ، تضيف ذرات الكلورين لذرات الكربون المتطرفة (او٤)،
وتتحول الرابطة الثنائية الى الوسط . ويتعرض البيوتادايين لاضافة ١ ، ٤
مع الهالوجينات والهيدروهالات والهيدروجين .

ويستعمل ١ ، ٣ — بيوتاديين ، كالايثيلين ومشتقاته ، لتحضّر الملمرات.

ولكن في هذه الحالة ، ينتج سلسلة مبلمرة غير مشبعة لان الاضافة تحدث بواسطة مسلك ١ ، ٤ :

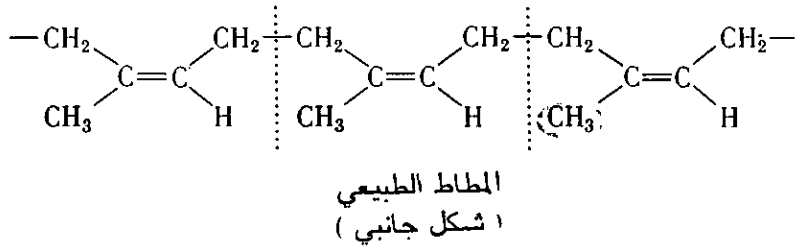
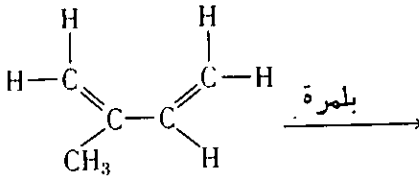


فضلات مونمر البيوتادايين في متوازي مستطيلات

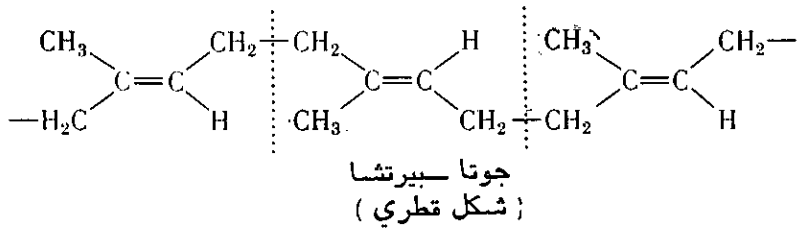


ان البولي بيوتادايين مطاط ، لين ، ضعيف القوة ، ويصبح لزجا عند التسخين ولهذا لا يفيد كثيرا بدون معالجة .

ويشبه البولي بيوتادايين الاصطناعي المطاط الطبيعي (لاتكسي) بصفاته الطبيعية وتركيبه . فالمطاط الطبيعي هو مبلمر الايسوبرين أو ٢ - ميثيل بيوتادايين ، $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. وفي اللاتكس الطبيعي تضيف وحدات الايسوبرين لبعضها بحيث تكون مجموعة ميثيل وذرة الهيدروجين على نفس الجانب من الرابطة الثنائية في المبلمر الناتج :



وتنتج بعض الاشجار جوتا - بيرتشا ، التي تقع فيها مجموعات الميثيل وذرات الهيدروجين في جهات متقابلة من الرابطة الثنائية :

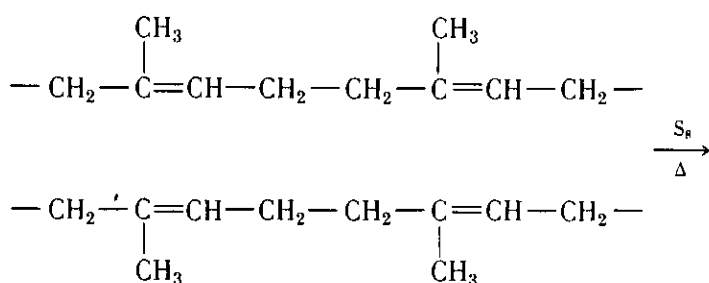


وعند مقارنة المطاط الطبيعي وجوتا - بيرتشا نرى اهمية التشكل الهندسي . فالمبلمرات متطابقة من الناحية الكيميائية ولكن لها صفات مختلفة كثيرا . والمطاط الطبيعي له مميزات عديدة مرغوبة وقيمة في حين أن الجوتا - بيرتشا ، الذي لا يتكبرت ، له استعمالات محدودة .

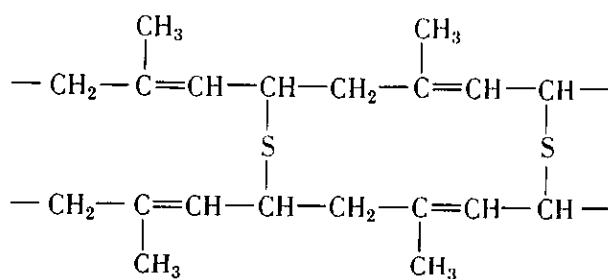
ولا يصلح البولي بيوتاديين ولا تكس المطاط الطبيعي ، بولي (سيس - ٢ - ميثيل بيوتاديين) بدون معالجتها . فكل طالب (أمريكي) يعرف قصة اكتشاف تشارلز جودير للكبترية *vulcanization* . كان المطاط مستعملا منذ عدة قرون وكانت هناك محاولات عديدة لاستخدامه خاصة في ملابس المطر والاحذية . ولكن لسوء الحظ ، كان المطاط الطبيعي يصبح قصفا في برودة الشتاء ولزجا في حرارة الصيف . فوجد جودير أن اضافة الكبريت الى المطاط يقلل من

لزوجته . ووجد كذلك أن تسخين مزيج من الكبريت والمطاط لم يقضي على اللزوجة غقط ولكنه ينتج مادة مرنة وقوية في جميع حالات الطقس وقد تسمى هذه العملية (الكبرطة) *vulcanization* على اسم فلكان Vulcan الإله النار .

ويعتقد أن كبرطة المطاط بالكبريت والحرارة تنتج عن الربط المتقاطع، بجداول المبلر بواسطة ذرات الكبريت



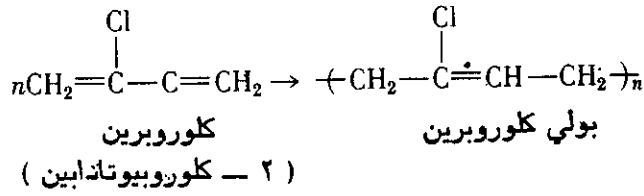
المطاط الطبيعي



المطاط المكبرت

تنشط ذرات الهيدروجين على ذرات الكربون المجاورة للروابط المزدوجة وتستبدل عند تكوين جسر الكبريت خلال عملية الكبرطة .

وتستعمل الطبيعة الايسوبرمين فقط لانتاج المطاط ، ولكن الكيميائيين تعلموا كيفية بلورة مشتقات البيوتاديين الاخرى لانتاج مطاط اصطناعي يضاهي في بعض صفاته المطاط الطبيعي . وكان بولي كلوروبرين انتاج شركة دوبونت أول مطاط اصطناعي انتج صناعيا ، وقد حضر من احد مشتقات بيوتاديين المسمى كلوروبرين أو ٢ - كلوروبيوتاديين :



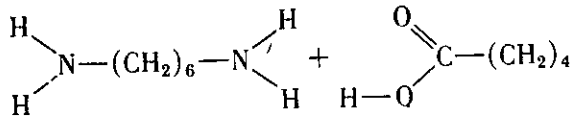
ومطاط بولي كلوروبرين أغلى من المطاط الطبيعي وليس بنفس قوته . انه كذلك ليس ملائماً لصناعة العجلات أو أي استخدامات تكون فيها القوة ومقاومة الحك ذات أهمية كبرى . ولكن بما انه اقل ذوباناً في الزيوت والجازولين ، تصنع الخراطيم المستعملة في نقل وضخ هذه السوائل من بولي كلوروبرين .

Condensation polymers

مبلمرات التكثيف :

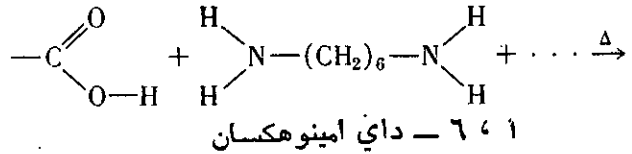
يبين فحص المعادلات لتفاعلات الاضافة المنتجة لمبلمرات الايثيلين ، والبيوتاديين ومشتقاتهما بأن الناتج الوحيد هو المبلر . ويمثل النايلون والداكرون انواعاً مختلفة من المبلرات . ينتج النايلون عندما يتفاعل حامضاً عضوياً ثنائياً القاعدة وداي أمين ويتناسك المبلر ببعضه بواسطة روابط الاميد الاسهامية ويسمى بولي أميد .

واكثر انواع النايلون شيوعاً هو نايلون ٦٦ ، الذي يتكون عند المبلرة المشتركة لحامض الاديبيك و ٦ ، ١ - داي أمينوهكسان فكل من هذه المونمرات فيها ٦ ذرات كربون ولذا يسمى نايلون ٦٦ :



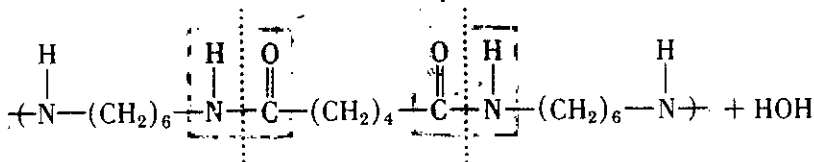
٦ ، ١ - داي أمينوهكسان

حامض الاديبيك



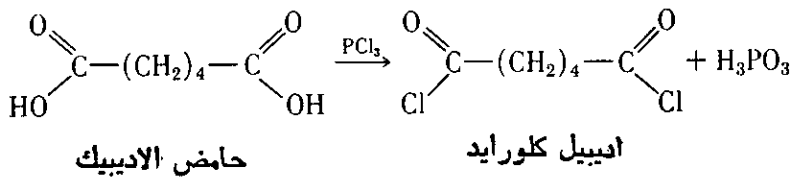
٦ ، ١ - داي أمينوهكسان

روابط الاميد الاسهامية

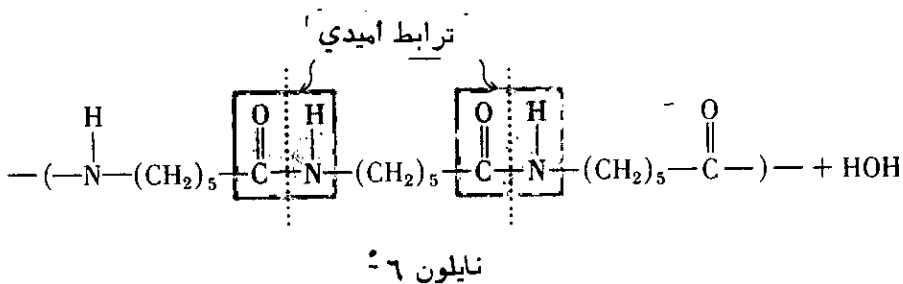
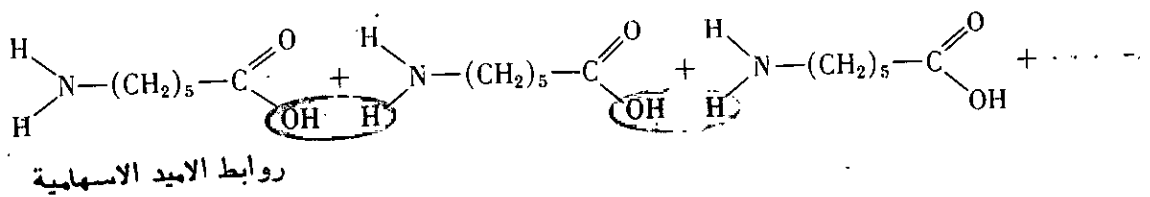


نايلون ٦٦ ، بولي أميد

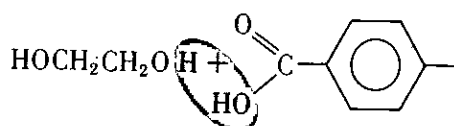
لاحظ أن تحضير نايلون ٦٦ ينتج ماء بالاضافة الى المبلر ، ويقول الكيميائيون أن الماء قد « انفصل » خلال التفاعل . وتسمى التفاعلات المتضمنة انفصال الماء أو جزيء صغير آخر بتفاعلات التكثيف ، ولهذا يعتبر النايلون كمبلر تكثيف . وعند استعمال حامض الاديبيك ، بالفعل يستعمل اديبيك كلورايد . وتستبدل مجموعة — HO في الحامض الكاربوكسيلي بكلورين في هذا المركب :



يتفاعل اديبيل كلورايد بسرعة فائقة مع ١ ، ٦ — داي امينو هكسان لتكوين نايلون ٦٦ . وفي هذه الحالة ينفصل HCl اثناء التكثيف . ونايلون ٦ ، نايلون آخر شائع يحضر من مركب واحد يحتوي على ست ذرات كربون ويحتوي على كل من مجموعة امينو ومجموعة الحامض الكاربوكسيلية الوظيفية . وهذا المركب حامض اميني يسمى ٦ — امينو هكسانويك اسد :

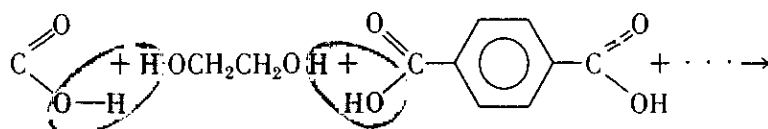


ويشبه تحضير نايلون ٦ تحضير البروتينات . تستعمل الخلية الحية
 حوامض — α . الأمينية لتكوين البروتينات التي هي عبارة عن بولي اميدات ،
 ٦ — أمينوهكسانويك أسيد هو حامض — ϵ أميني .
 وداكرون مبلمر تكثيف يتكون من تفاعل حامض ثنائي القاعدة ، حامض
 تيرثاليك ، مع دايول ، مثل الكحول الثنائي ، إيثيلين جلايكول :

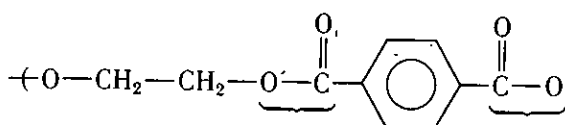


إيثيلين جلايكول

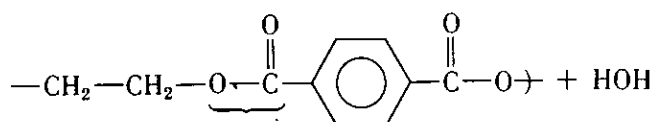
(١ ، ٢ — إيثان دايول)



حامض تيرثاليك



، روابط الاستر الاسهامية



ويتكون الداكرون عندما يكون الحامض والكحول روابط استر اسهامية ،
 والداكرون هو بولي استر، ومرة أخرى يكون، التفاعل أسرع بكثير إذا جـوـل
 الحامض الى الكلورايد المناظر ، $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$.

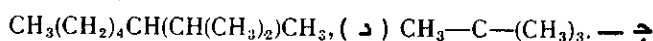
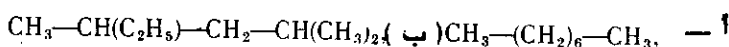
الخلاصة :

SUMMARY

ظن الكيميائيون قبل ما يزيد بقليل على القرن انه يمكن تحضير المركبات العضوية بواسطة الكائنات الحية فقط . وبعد أن بين فوهرل بأنه يمكن تحضير المركبات العضوية في انابيب الاختبار ، تقدم علم الكيمياء العضوية بسرعة . وقد تأثر أسلوب معيشتنا كثيراً بعمل الكيميائيين العضويين الذين حضروا الادوية الاصطناعية ، والانسجة ، ومواد البناء ، والاصبغة ، والاثاث ، والاطارات ، ومواد التجيد ، وطلاء اللك ، والدهانات ، والالعاب ، والصحون ، والاحذية ، وغطاء الارض ، وغطاء الجائط ، والعديد من الاشياء الاخرى . لذا تعتبـر الكيمياء العضوية أساساً للصناعات الكيميائية وصناعة الادوية وحجر أساس اقتصادنا فادغم الكيميائي العضوي في منطقتك .

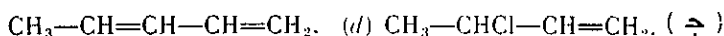
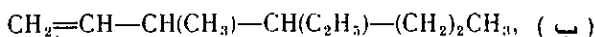
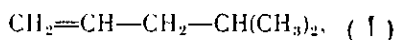
اسئلة ومسائل :

- ١-١٥ : لماذا تسمى الالكانات بـرافينات ؟ ب — لماذا يقال انها مشبعة ؟
- ٢-١٥ : اكتب تركيبات لكل متشكلات ، أ — بنتان ، ب — هبتان ثم اعط التسمية المنهجية لكل تركيب .
- ٣-١٥ : كيف تفسر نظرية التكافؤ التركيب رباعي السطوح للالكانات ؟
- ٤-١٥ : ارسم تركيبات الالكانات ذات الصيغ C_6H_{12} و C_8H_{16} .
- ٥-١٥ : هل الهيدروكربونات ذات السلسلة المستقيمة حقيقة سلاسل مستقيمة من ذرات الكربون ؟ ماذا يعني هذا الاصطلاح ؟
- ٦-١٥ : سم المركبات التالية :



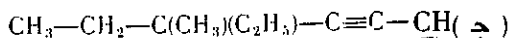
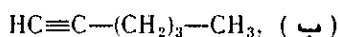
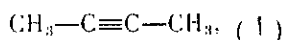
- ٧-١٥ : كيف تفسر نظرية رابطة التكافؤ الترابط في الاثيلين وجزيئات الالكينات الاخرى ؟ استعن بالرسم .

٨-١٥ : ارسم تركيبات المتشاكلات الالكينية لـ C_5H_{10} واعط اسماءها ؟
٩-١٥ : سمّ التركيبات الاتية



١٠-١٥ : فسر تركيب الاسيتيلين والالكينات في حدود نظرية رابطة التكافؤ .
استعمل الرسم .

١١-١٥ : سمّ التركيبات التالية :



١٢-١٥ : ارسم جميع متشكلات هكسين الممكنة واعط اسماءها .
١٣-١٥ : ما الفرق الاساسي بين تفاعلات الالكانات والهيدروكربونات غير المشبعة ؟ بين الفرق بمثال .

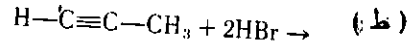
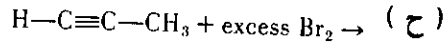
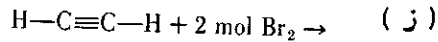
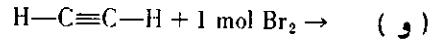
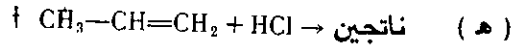
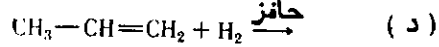
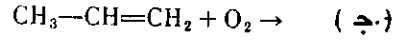
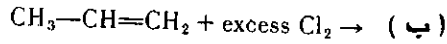
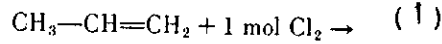
١٤-١٥ : (أ) كيف تحضر مونوكلوروايثان وهكساكلوروايثان من ايثان ؟
(ب) كيف تحضر هذه المركبات من ايثيلين ؟ اعط معادلات لكل التغيرات الكيميائية .

١٥-١٥ : لدينا سائل عضوي يمكن أن يكون اما ن - اوكتان او ٢ - هكسين .
ماهي الفحوص التي يمكن أن تقوم بها لتقرير أي من هذين المركبين هو
السائل ؟ اعط معادلات لاي فحص كيميائي .

١٦-١٥ : هيدروكربون غازي نسبة الكربون فيه ٨٢.٧٪ بالوزن وكثافته
الغاز على درجة ٢٥° م و ٧٥٥ تور تساوي ٢٣٦ غم/لتر . هل هذا
المركب الكان ام هيدروكربون غير مشبع .

١٧-١٥ : ما فائدة التكسير في صناعة البترول ؟

١٥-١٨ : اعط النواتج وأوزان المعادلات للتفاعلات التالية :



١٥-١٩ : ماهي الاستعمالات الصناعية الهامة للهدرجة ؟

١٥-٢٠ : (أ) كيف تحضر فائيل كلورايد من الايثيلين ؟ (ب) ماهو الاسم المنهجي

لفائيل كلورايد ؟

١٥-٢١ : (أ) لماذا تظهر المركبات الاوليفينية التشاكل الهندسي ؟ (ب) هل

للمتشاكلات الهندسية خواص طبيعية وكيميائية مختلفة ؟ (ج) اعط

مثالين ، على الاقل ، لدعم اجابتك لجزء (ب) .

١٥-٢٢ : اعط اسما وارسم كل التركيبات والجزئيات المناسبة مع الصيغ

المعطاة ادناه . لاحظ بانه في العديد من الحالات هناك امكانية للتشاكل

الجزئي ، الهندسي و/او الصوري : (أ) C_3H_8 ، (ب) C_3H_6 ،

(ج) C_3H_4 ، (د) C_5H_{12} ، (هـ) C_5H_{10} ، (و) C_5H_8 ، (ز)

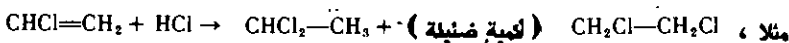
$\text{CH}(\text{OH})\text{ClBr}$ ، (ح) $\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$ ، (ط) ٢ - هايدروكسي بنتان ،

(ك) ١ - $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$ (الالانين) ، (ل) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ ، (م) $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ واعتبر

OH التركيبات الحلقية) .

† في الواقع ، حسب قاعدة ماركونيكوف ، تفاعلات الاضافة المنضمة غازات بسيطة مثل HCl -

HBr ، يضيف الهيدروجين الى ذرة الكربون من الرابطة الثنائية التي ترتبط مسبقا بهيدروجين اكثره

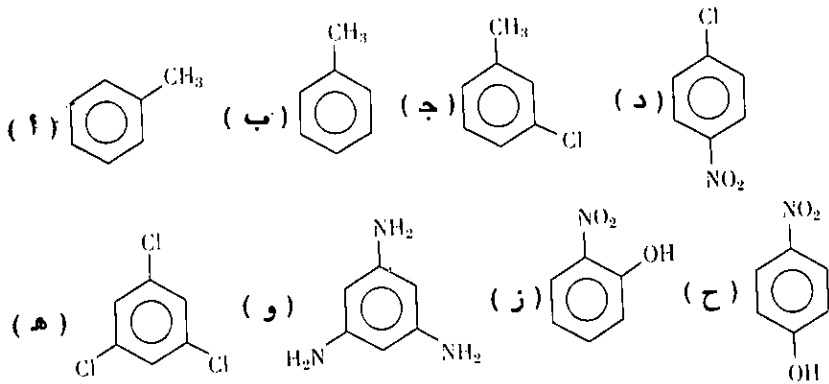


٢٣-١٥ : اعمل رسماً لـ ٣ - كلورو - ٢ - نيتين ، وبين أي من ذرات الجزيء متحدة المستوي . هل يظهر هذا التركيب تشاكلاً جانبياً - قطرياً ؟

٢٤-١٥ : لماذا كان البنزين غامضاً بالنسبة لكيمائي القرن التاسع عشر ؟

٢٥-١٥ : (١) أرسم تركيب لويس و تركيب رابطة التكافؤ للبنزين . (ب) لماذا تمتاز نظرية الاملاك الجزيئية أو نظرية رابطة التكافؤ على نظرية لويس في تفسير تركيب البنزين ؟

٢٦-١٥ : سم المركبات التالية :



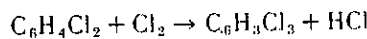
٢٧-١٥ : يظهر الفينول ، C_6H_5OH ، ترابط هيدروجيني بين الجزيئات

(١) استعمل الرسم للايضاح ، (ب) يظهر تركيب (ح) في السؤال رقم

١٥ - ٢٦ ترابطاً هيدروجينياً بين الجزيئات في حين لا يظهره (ز) فسر ذلك .

٢٨-١٥ : يوجد ثلاثة متشاكلات لـ داي كلوروبنزين . فعند معالجة داي

كلوروبنزين بالكلورين ينتج ترائي كلوروبنزين :

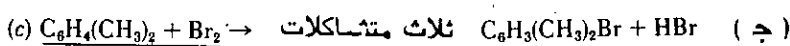
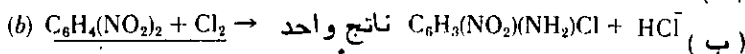
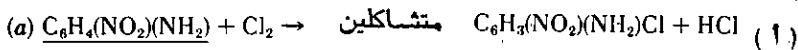


ماهو تركيب متشكل داي كلوروبنزين الذي ينتج متشاكلين مختلفين من

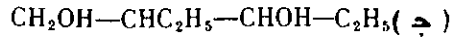
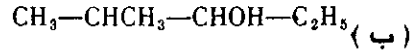
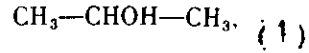
تراي كلوروبنزين ؟

٢٩-١٥ : استنتج من المعلومات التالية التركيب الصحيح للمركبات التي

بأسفلها خط :



١٥-٣٠ : سم المركبات التالية :



١٥-٣١ : اعط تركيبات كل الكحولات ذات الصيغة $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

١٥-٣٢ : اعط تركيبات المركبات التالية :

(١) ١ — بيوتانول ،

(ب) ١ — هايدروكسي بيوتان ،

(ج) ٤ — هايدروكسي بيوتين — ١ ،

(د) ٣ — هكسانول ،

(هـ) ٢ ، ٤ — داي هايدروكسي هبتان ،

(و) هبتان — ٢ ، ٤ — دايول .

١٥-٣٣ : بين كيف تتشابه الكحولات والفينولات مع الماء بالتركيب وكيف تشترك بالترابط الهيدروجيني .

١٥-٣٤ : اكمل المعادلات التالية ، وسم النواتج العضوية :

(١) حامض الاسيتيك + كحول ايسوبروبيل ←

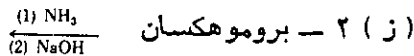
(ب) حامض الاسيتيك + ايسوبروبيل أمين ←

(ج) حامض هكسانويك + ١ — بيوتانول ←

(د) حامض بروبانويك + داي ميثيل أمين ←

(هـ) حامض بنزويك + ايثيل أمين ←

(و) حامض بروبانويك + داي ميثيل أمين ←

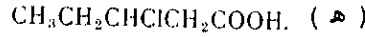
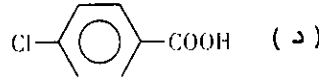
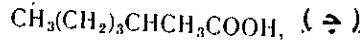
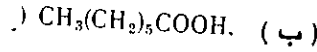
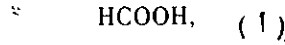


(ح) حامض بنزويك + NaOH ←

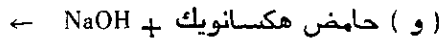
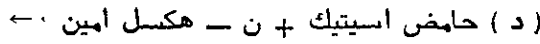
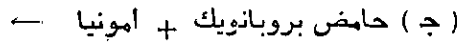
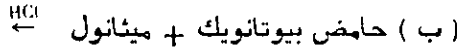
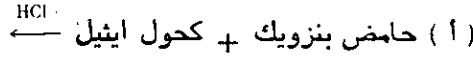
(ط) ٣ — ميثيل انيلين + HCl ←

١٥-٣٥ : بين التركيب الهرمي للامونيا وتراي ميثيل أمين .

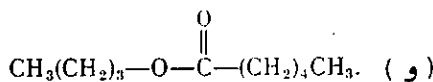
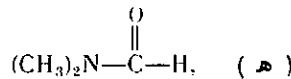
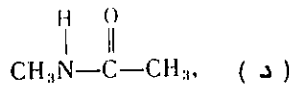
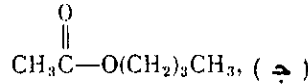
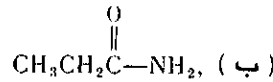
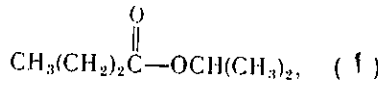
٣٦-١٥ : سم المركبات التالية :



٣٧-١٥ : اكمل المعادلات التالية وسم النواتج العضوية :

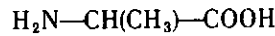


٣٨-١٥ : سم المركبات التالية :



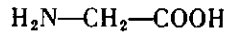
٣٩-١٥ : اكتب معادلة لتحضير كل من المركبات المعطاة في السؤال ١٥ - ٣٨ .

٤٠-١٥ : (١) اكتب معادلة لتفاعل جزيئين من الحامض الاميني الانين ،



، لانتاج داي بيتايد ،

(ب) بين انه من الممكن الحصول على نوعين داي بيتايد مختلفين من



جلاليسين ، والانين ،

٤١-١٥ : بين التركيبات الجزيئية للمركبات التالية :

(١) داي ميثيل اثير ،

(ب) ميثيل ايثيل اثير ،

(ج) داي ايسوبروبيل اثير ،

(د) ميثيل - ن - بروبييل

داي سلفايد ،

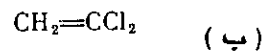
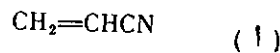
(هـ) بيوتانول ،

(و) ميثيل ايثيل كيتون .

(انظر الى الجداول ١٥ - ٧ و ١٥ - ٨) .

٤٢-١٥ : ميزواعطمثالا على مبلمر اضافة ومبلمر تكثيف .

٤٣-١٥ : اعط المعادلة لبلمرة :



(د) اعط الاسماء الشائعة للمبلمرات الناتجة عن هذه التفاعلات .

٤٤-١٥ : كيف يمكن التحكم بطول سلسلة المبلمر ؟

٤٥-١٥ : (١) اعط معادلة لتكوين نايلون ٤٤ ونايلون ٤ .

(ب) ما وجه الشبه بين النايلون والبروتين ؟ هل النايلون مبلمر اضافة؟

٤٦-١٥ : (١) اعط معادلة لتكوين بولي استر تجاري .

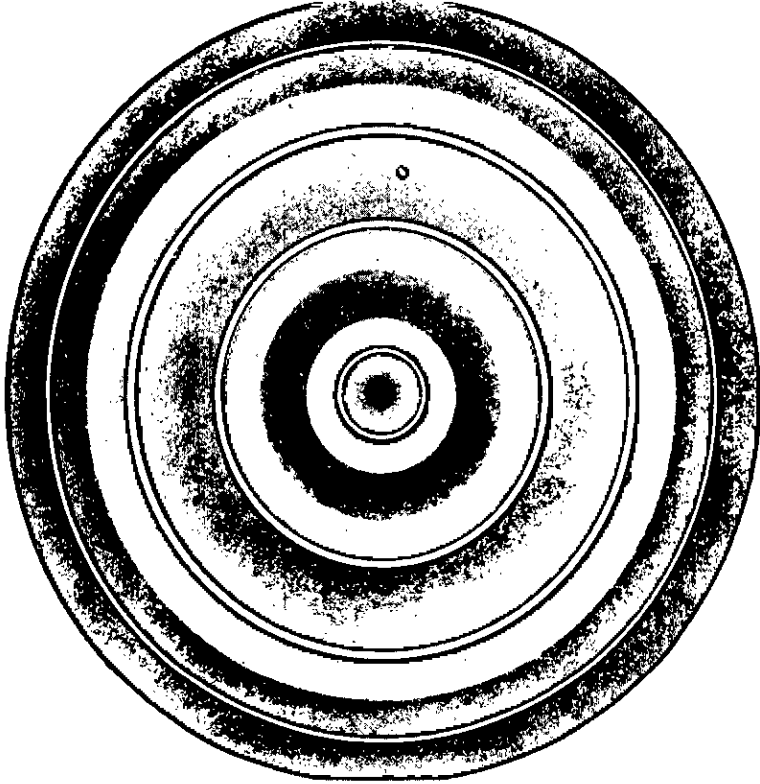
(ب) هل البولي استر مبلمر تكثيف ؟

٤٧-١٥ : بين المعادلات لبلمرة ١ ، ٣ - بيوتادايين ، ايسوبرين ، كلوروبرين ،

و ٢ - بروموبيوتادايين - ١ ، ٣ .

٤٨-١٥ : ماهو الدور الكيماوي للكبريت في كيرتة اللاتكس ؟

٤٩-١٥ : لماذا يستعمل كلوريد اديبيل بدلا من حامض الاديبيك في صناعة
النيلون والداكرون ؟



الفصل السادس عشر

كيمياء الخلية الحية

THE CHEMISTRY OF THE LIVING CELL

١٦ - ١ مقدمة

تتكون جميع الأشياء الحية ، بما في ذلك البكتيريا الميكروسكوبية والطحالب ، من وحدات ، أو قوالب بناء ، تدعى « خلايا » . ويلاحظ التركيب الخلوي لأي كائن ، نبات أو حيوان ، بسهولة حتى تحت الميكروسكوب ضعيف القوة ويتفاوت الحجم كثيرا ولكن : بصورة عامة ، يبلغ عرض الخلية حوالي ١.٠٠ ر. سم. وقد بين البيولوجيون أن هناك تشابها كبيرا بين هذه الخلايا مهما كان مصدرها . فهناك نقاط تشابه بين خلية البكتيريوم المفردة مع الخلية من نسيج أي حيوان من الثدييات ، وكذلك فإن خلية من كبد حيوان لهانفس الملامح العامة كخلية من قلبه . هناك تشابه في المظهر وفي التركيب الكيماوي ، وفي النشاطات بين كل الخلايا .

ودراسة الكيمياء ، والتركيب والتفاعلات للجزيئات الخاصة بالخلية الحية ،
المسمى البيولوجيا الجزيئية ، هو موضوع هذا الفصل .

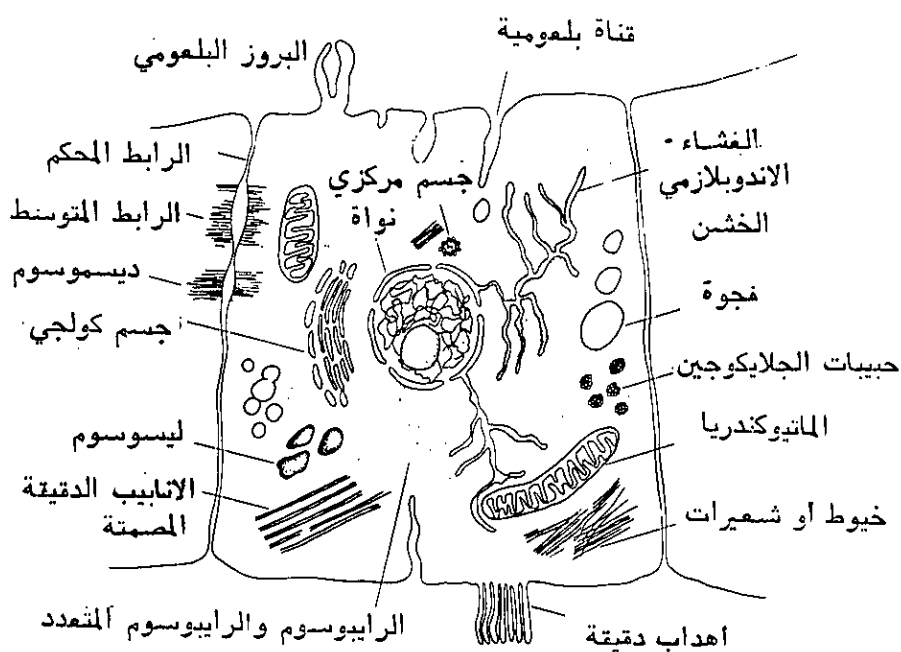
THE GEOGRAPHY OF THE CELL

١٦ - ٢ جغرافية الخلية

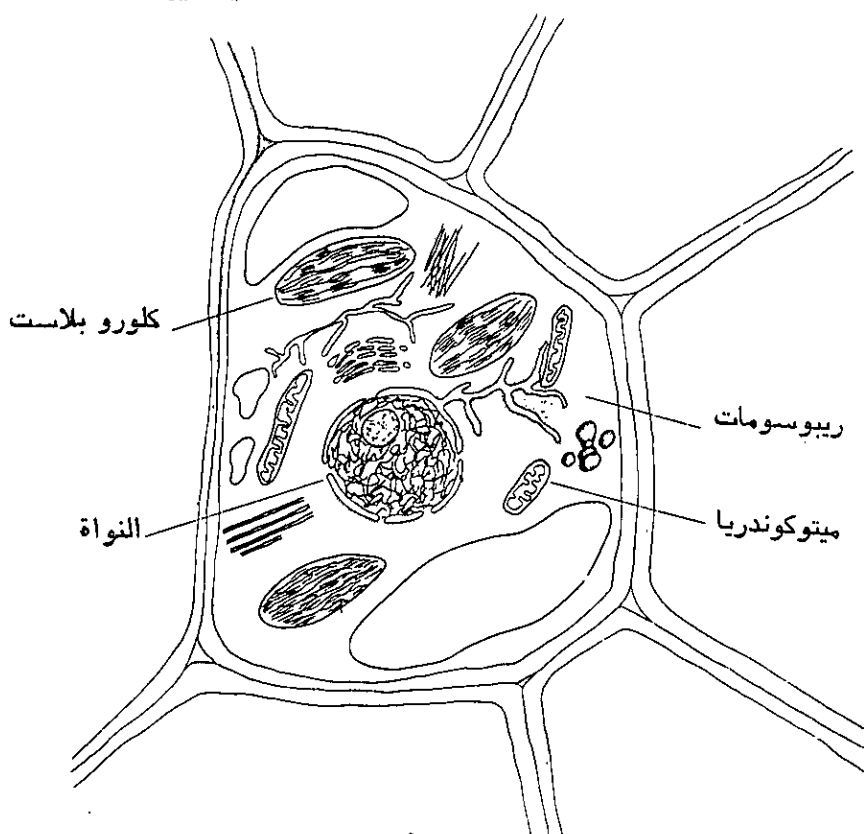
كما يستعمل المؤرخ خريطة اقليم ما ليبين موقع قصته ، كذلك يستعمل
الكيميائي الحيوي « خريطة » خلية ليبين أين تقع قصة البيولوجيا الجزيئية .
تسمى التركيبات داخل الخلية التي لها ادوار خاصة في القصة « جسيمات
عضوية » *organelles* وهناك أنواع منها مختلفة وكثيرة ، كما تبيّن
الاشكال العامة لخلايا الحيوان والنبات المبينة في الشكل (١٦-١ أ و ب) . ولكل
جسيم عضوي وظيفة هامة (خاصة به ولكننا سنحصر انتباهنا فقط في النواة ،
ومايتوكوندرية ، *mitochondria* ، وكلوروبلاست *chloroplasts* والريبوسومات
ribosomes الشكل (١٦-١ أ و ب) .

ويمكن مقارنة الخلية بمصنع يعمل ذاتيا ، تحت رقابة ما يشبه الحاسب
الالكتروني في النواة . فالنواة ، اي محطة القيادة ، تحتوي على معلومات تطوير
وتشغيل الخلية . والمعلومات تحفظ كيمائيا في جداول جزيئية طويلة تسمى
حامض دي أوكس ريبونوكليك (DNA) deoxyribonucleic acid
وتحتاج الخلية الى طاقة للقيام بتعليمات النواة ، وتستق هذه الطاقة بنفس
الطريقة التي يشتق بها المحرك الجازوليني طاقته : اي تأكسد وقود مناسب .
يسبب المحرك الجازوليني تأكسد الجازولين داخلها بواسطة الاحتراق السريع
جدا مع الاكسجين . ويجب استعمال الطاقة الناتجة في الحال لقيادة المكابس
الى اسفل وادارة المحرك . ومن المستحيل استعمال اكثر من نسبة مئوية ضئيلة
من مجموع الطاقة تحت هذه الظروف .

ويحدث تأكسد الوقود في الخلية داخل المايكوكوندرية ، وهي اكثر فعالية
من محركات الجازولين لان التأكسيدات المايكوكوندرية تتم في خطوات صغيرة
ومحكمة . وتحبس الطاقة الكيماوية الكامنة المشتقة من الوقود في ما يسمى
بجزيئات ادينوسين تراي فوسفين *adenosine : triphosphate (ATP)*
وهي مرتفعة الطاقة . وهذه الجزيئات صغيرة نسبيا وبإمكانها التخلل بسرعة
داخل الخلية معطية الطاقة للمواقع التي تحتاجها للعمليات الخلوية . وسيتم



(أ) خلية حيوانية معقدة



الشكل ١٦ - أ

(ب) خلية نباتية

تركيب وتفاعلات ATP 'بالتفصيل في البند (١٦-٨) .
والكلوروبلاست عبلة عن جسيمات عضوية توجد في خلايا النباتات
الخضراء ولونها الاخضر ناتج عن وجود جزيء الكلوروفيل . ويمتص الكلوروفيل
والاصباغ الاخرى في الكلوروبلاست الطاقة الضوئية من الشمس كي تستعمل
لانتاج ATP . وجلوكوز ، وكاربوهيدرات اخرى بالاضافة الى اكسجين
جزيئي .

ويمكن رؤية النواة ، والميتوكوندريا والكلوروبلاست تحت ميكروسكوب
ضوئي جيد لكن الريبوسومات ، التي يساوي قطرها ن ٢٣٠ . فقط ، صغيرة
جدا حتى انها لم تكتشف الا بعد تطوير الميكروسكوب الالكتروني . وهي تظهر
كاجسام كروية صغيرة جدا (في الشكل ١٦ - ١ ا و ب) . وترسل النواة
الارشادات لتحضير البروتين الى الريبوسومات على شكل جزيء خاص ،
يسمى المراسل RNA او (mRNA) . ثم يسبب mRNA تحضير جزيء
بروتيني معين من مخزن الحوامض الامينية الموجودة في سيتوبلازم الخلية .
لقد بحثنا حتى الان الوظائف العامة للجزيئات العضوية البارزة جدا وسنعطي
في باقي هذا الفصل بعض التفاصيل عن تركيب وتفاعلات بعض هذه الجزيئات .

١٦ - ٢ تركيب حامض دي اوكسي ريبونوكليك DNA

THE STRUCTURE OF DEOXYRIBONUCLEIC ACID (DNA)

تخزن المعلومات المطلوبة لتطوير الكائنات في داخل كروموسومات النواة .
ويمكن رؤية الكروموسومات تحت ميكروسكوب ضوئي عادي . يحتوي كل
كروموسوم على عدد كبير من الجينات ، او الوحدات الوراثية ، التي تحدد
خواص الكائن . ويختلف عدد الكروموسومات في النواة مع اختلاف النوع :
فالانسان عنده ٢٣ ، وذباب الفاكهة عندها ٤ ، والذرة عندها ١٠ ، والبعوضة
عندها ٣ .

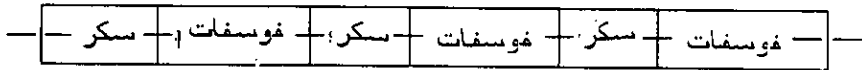
وعندما تنضج الخلية تنقسم النواة وتتكون خليتان . فستلم كل خلية وليدة
نفس عدد الكروموسومات التي كانت تمتلكها الخلية النتوج ، وتتضاعف

الكروموسومات قبل أن يتم انقسام الخلية ، حتى يكون لكل خلية جديدة تهمسة كاملة من الكروموسومات للعمل الوظيفي المناسب .

وعلى المستوى الجزيئي ، يناظر كل كروموسوم جزيئا واحدا عملاقا مسن حامض دي اوكسي ريبونيكليك (DNA) ويقع وزن هذه الجزيئات العملاقة في حدود بليون أو أكثر .

ويمكننا رؤية الكروموسومات المضاعفة تحت الميكروسكوب وهي تنقسم بالتساوي عند انقسام الخلية . فإذا كانت الكروموسومات عبارة عن جزيئات DNA عملاقة ، فيجب أن يكون باستطاعة جزيئي DNA أن يضاعف نفسه وينقسم .

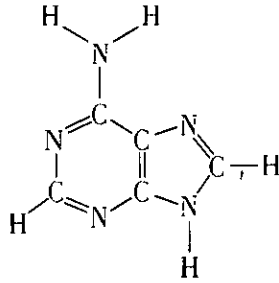
فما هو تركيب الجزيء الذي يمكنه أن يضاعف نفسه ، ويتحكم بالوراثة ، ويحتوي على معلومات كافية لتنظيم النشاط الخلوي ؟ اعطي الاجابة عن هذا السؤال عام ١٩٥٣ جيمس . د. واتسون وفرانسيس ه. س. كريك (اللذين حازا على شهادة نوبل عام ١٩٦٢) : فجزيء DNA هو عبارة عن لولب مزدوج من جديلتين جزيئيتين عملاقتين . وكل جديلة هي عبارة عن سلسلة تكون فيها جزيئات السكر (دي اوكسي ريبوز) وجذور الفوسفات وصلات متناوبة . مزدوج من جديلتين جزيئيتين عملاقتين . وكل جديلة هي عبارة عن سلسلة من جزيئات السكر (دي اوكسي ريبوز) وجذور الفوسفات حتى تكونان وصلات متناوبة .



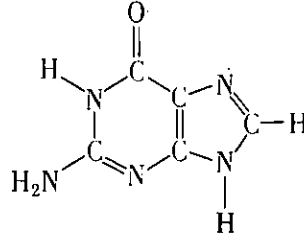
ويمكن اعتبار السلسلة كشريط مغناطيسي مسجلة عليه المعلومات لتطوير الخلية والكائن . وتخزن المعلومات كيمائيا بواسطة جزيئات تدعى قواعد نيتروجينية مترابطة مع الفضالة residues السكرية من سلسلة السكر — والفوسفات . وتكون القواعد النيتروجينية احرف اللغة الجزيئية والترتيب الذي تظهر به على السلسلة يكون الرسالة الجزيئية . وهناك أربع قواعد نيتروجينية اثنتان منها بيورينات ، وهي جزيئات مكونة من حلقتين :

وباستعمال الرموز ث ، س ، ج للقواعد النيتروجينية ، بإمكاننا الإشارة الى مواقعها على سلسلة السكر والفوسفات واكمال تمثيل قسم من جديلة

واحدة ل DNA :



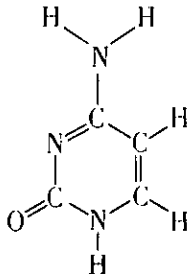
(أ) أدينين



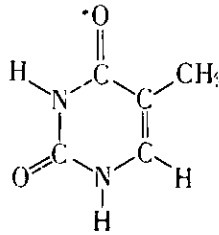
(ب) جوانين

بيورينات

واثنان بيراميدينات وهي جزيئات مكونة من حلقة واحدة .



(س) سايتمسين



(ث) ثايمين

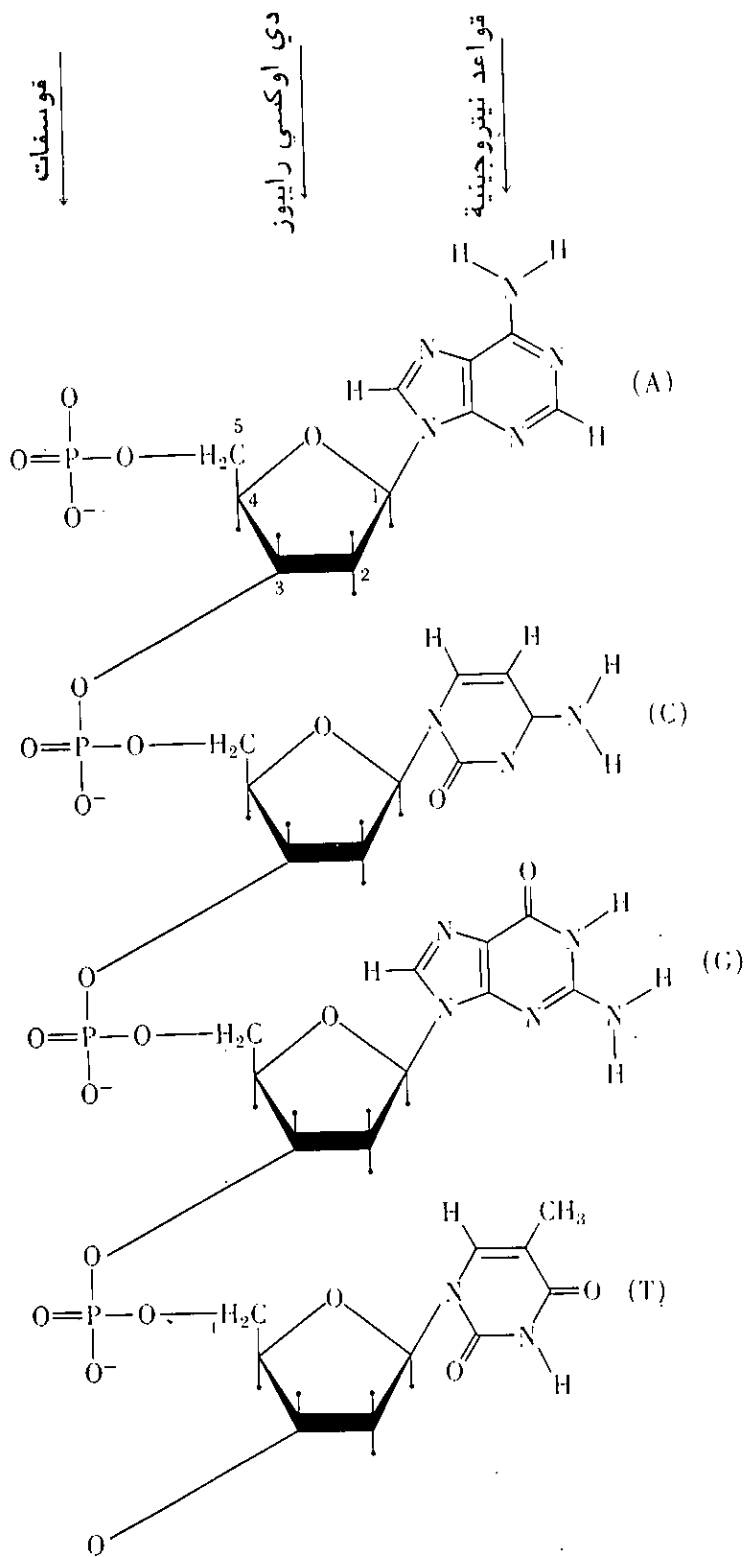
بيريميدينات

سكر	فوسفات	سكر	فوسفات	سكر	فوسفات	سكر
١		ج		س		ث

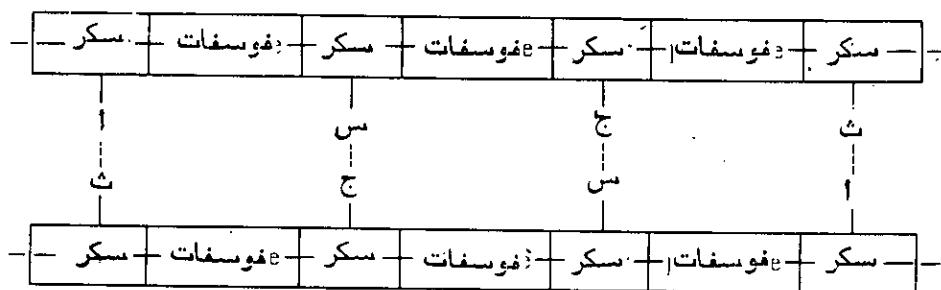
الشكل (١٦ - ٢)

ويبين الشكل ١٦ - ٢ التفاصيل الكيماوية لهذا الجزء من DNA أحادي الجديلة . لاحظ أن صلب السكر - فوسفات يتضمن روابط بين الفوسفات والمواقع ٣ ، ٥ على تركيب السكر الحلقي ، دي اوكسي ريبوز . وترتبط القاعدة الامينية مع ذرة الكربون رقم ١ في دي اوكسي ريبوز ، وتكون الرابطة دائما مع ذرة نيتروجين في القاعدة .

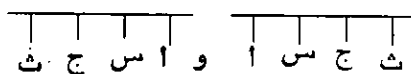
وتتكون جديلة DNA الثنائية عندما تكون القواعد على جديلتين أحاديتين متجاورتين روابط هيدروجينية . وكما وجد واتسون وكريك عندما



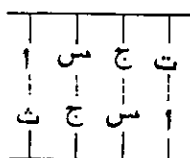
بدءا بعمل نماذج ذرية مُجسمة لـ DNA فان القواعد يجب ان تتكون مرتبة بطريقة معينة . يقول كريك « وجدنا أنه لا يمكن ترتيب القواعد بالطريقة التي نريدها ، فالتواعد الاربعة تلائم التركيب في ازواج معينة فقط . وفي كل زوج، يجب ان تكون واحدة كبيرة (بيورين) وواحدة صغيرة (بيريميدين) » . وبالتحديد استنتج واتسون وكريك أن سايتوسين ، س ، يكون روابط هيدروجينية مع جوانين ، ج ، من الجديلة المكملة ، وان أدنين ، ا ، يكون دائما روابط هيدروجينية مع ثايمين ، ث :



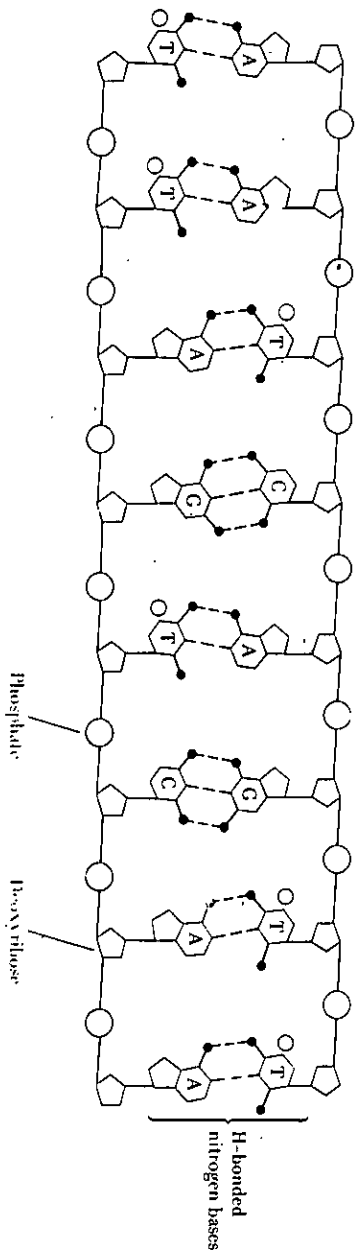
وحيث أنه مفهوم أن صلب التركيب هو سلسلة من بقايا السكر والفوسفات المتبادلة ، فيمكن تمثيل بدائل DNA المفردة اعلاه كالتالي :



وتكون الجدائل المزدوجة

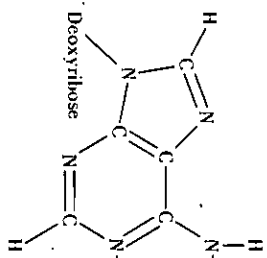


ولان أدنين ، ا ، وثايمين ، ث ، يكونان زوجا مترابطينا بروابط هيدروجينية يقال انهما زوجا قواعد متكاملة . كذلك سايتوسين ، س ، وجوانين ، ج ، يعتبران زوجي قواعد متكاملة . ويعطي الشكل ١٦ - ١٣ وب ، تفاصيل اكثر عن الترابط الهيدروجيني في جزء من جديلة DNA مزدوجة .

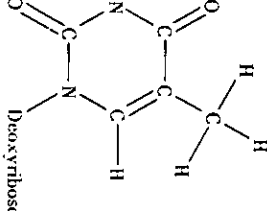


(١) تكون جديلة DN^4 المزدوجة بواسطة الترابط الهيدروجيني •

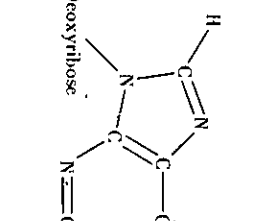
Adenine (A)



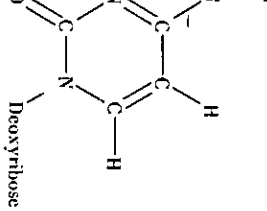
Thymine (T)



Guanine (G)



Cytosine (C)



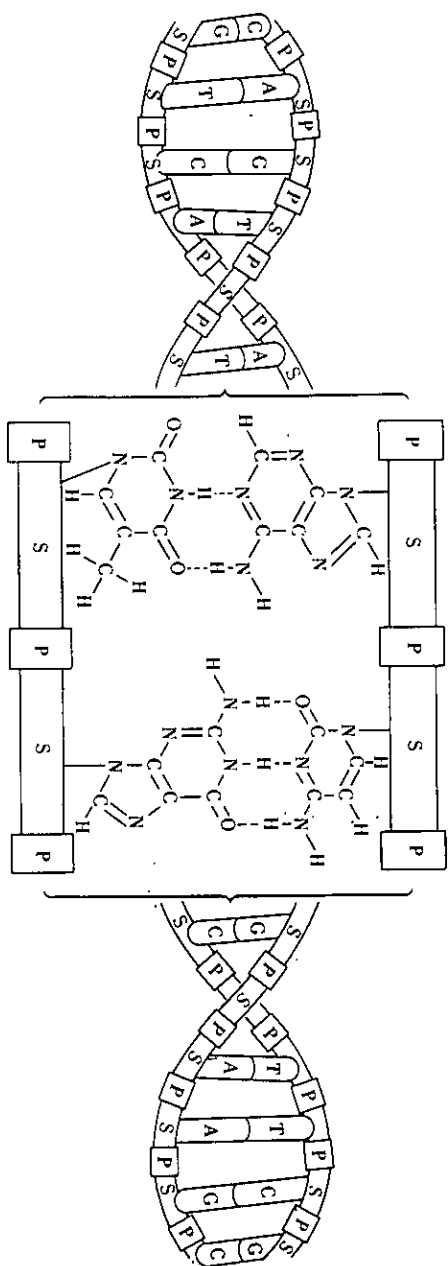
(ب) تفصيل الترابط الهيدروجيني بين أزواج قواعد نيتروجينية مكمل •

وقد اقترح واتسون وكريك ان كل جديلة من تركيب DNA تكون بشكل لولب وأشارا الى جزيء DNA نفسه بوصفه لولبا مزدوجا . ويتعرض اللولب الى التواء كامل في اتجاه عقارب الساعة مع كل ١٠ قواعد مزدوجة، وهذا يساوي ١٠.٦° من الالتواء في الانجستروم على طول اللولب . وقد فسر الشكل اللولبي في نموذج . اتسون وكريك التنظيم في شكل حيود الاشعة السينية x-ray diffraction التي دلت على مسافة متكررة في البلورة تبلغ ٣.٤ Å ، وهذا يعادل ١٠.٦° من الالتواء في الانجستروم على طول اللولب . وقد فسر ازدواج جوانين مع سايتوسين وادينين على ثابمين نتائج نسب القواعد التي حصل عليها ابروين تشارجاف Erwin Chargaff من جامعة كولومبيا عندما فك جزيء DNA من عدة كائنات حية (عجل ، وسلطعون ، وطجالب ، وفيروس)

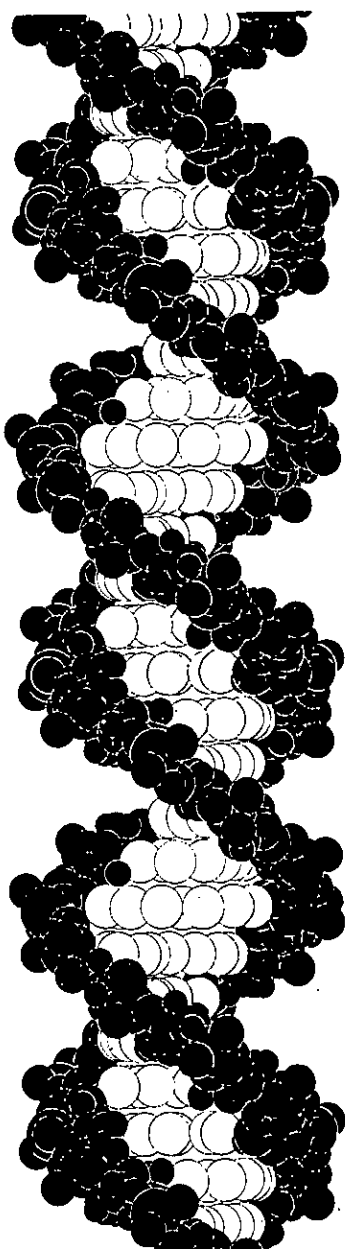
الجدول (١٦ - ١) : محتوى القاعدة النيتروجينية لـ DNA من كائنات حية * مختلفة :

النوع	مصدر النسيج	أ	ج	س	ث	أ	ج
					ث	س	س
عجل	ثايوس	٢٩.٠	٢١.٢	٢١.٢	٢٨.٥	١٠.١	١٠.٠
سلطعون	كل النسيج	٤٧.٣	٢.٧	٢.٧	٤٧.٣	١٠.٠	١٠.٠
طحالب	كلوروبلاست	٣٨.٢	١٢.٣	١١.٣	٣٨.١	١٠.٠	١٠.٩
(يوجلينا)							
فيروس	الشكل الناسخ	٢٦.٣	٢٢.٣	٢٢.٣	٢٦.٤	١٠.٠	١٠.٠
(كوليفاج نس ١٧٤)							

اعطيت المعلومات في مول بالمائة



(1)



(ب) (DNA)

الشكل (١٦ - ٤) : تخطيط للولب DNA المزدوج

وحدد محتوى القاعدة النيتروجيني لكل مضلة ، فوجد ان عدد مولات الجوانين والسايٲوسين متساوية دائما ($\frac{C}{S} = 1$) وان عدد مولات الادينين

والثايمين متساوية دائما كذلك ($\frac{A}{T} = 1$) . ويلخص الجدول ١٦ - ١١ المعالم

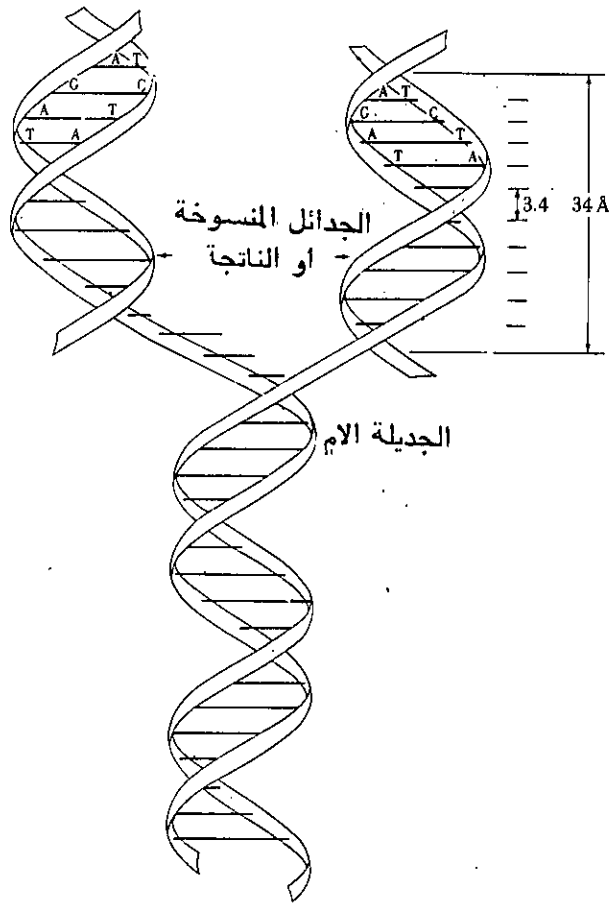
الهامة لعمل تشارجاف .

وفي نموذج واتسون - كريك ج - س و ا - ث هي ازواج قواعد مكملـة ولهذا يعتبر النموذج منسجما مع نتائج تشارجاف Chargaff's ، ويبين الشكل ١٦ - ٤ تمثيلان للولب DNA المزدوج .

REPLICATION OF DNA

١٦ - ٤ نسخ DNA

استطاع واتسون وكريك أن يفسرا بواسطة نموذج اللولب المزدوج ، كيفية محافظة النواة على تحكمها بنمو الخلية وانقسامها . فائناء انقسام الخلية العادي والمسمى مايتوسيس *mitosis* تنتج خليتان جديدتان من ام واحدة وتحتوي كل خلية وليدة على نفس العدد من الكروموسومات كالمُتزوج . لهذا ، اذا كان DNA هو المادة الجزئية للكروموسومات ، فيجب أن يتمكن من اعادة انتاج نفسه بدقة . وقد افترض واتسون وكريك أن باستطاعة لولب DNA المزدوج أن ينحل وينفصل الى جدائل مفردة . فعند حدوث الانحلال ، تعمل الجداول المفردة كقوالب لتحضير جدائل مكتملة جديدة (الشكل ١٦ - ٥) . وعندما تنكشف قاعدة عن انحلال وانفصال الجديلة المزدوجة ، ترتبط معها بواسطة رابطة هيدروجينية قاعدة مكتملة جديدة . وعندما يكمل لولب DNA النتوج المزدوج انحلاله يكون قد تكون جزيئان جديان من DNA مزدوج الجداول . وتورث واحدة من الجداول في كل جديلة مزدوجة من DNA النتوج ، اما الجديلة الثانية فتكون جديدة . ويكون الجزيئان الجديدان من DNA مزدوج الجداول متطابقين كل مع اخته ومع النتوج . وهذا يضمن أن معلومات الكروموسومات الوراثية تنتقل بدقة الى خلايا جديدة اثناء الانقسام الخلوي . وتسمى هذه العملية التي يتكون بواسطتها DNA جديد بالنسخ *replication* .



الشكل (١٦ - ٢٥) نسخ DNA

REPLICATION OF DNA

التركيب الكامل

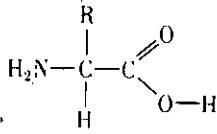
عرفت في الحال قوة نموذج واتسون وكريك المقترح لتركيب ونسخ DNA وقد اكدت تجارب الخمس عشرة سنة الماضية فرضياتهما الاصلية . وسنرى في البند (١٦-٦) كيف يتحكم DNA بالنشاطات الخلوية بواسطة ارسال معلومات الى الخلية لتكوين البروتين .

١٦ - ٥ البروتينات وتركيب البروتين :

PROTEINS AND PROTEIN STRUCTURE

تحتل البروتينات مرتعا متوسطا في دراسة البيولوجيا الجزيئية ، ولها اهمية كبيرة كموامل كيمائية وتركيبية في الخلية الحية . ومن البروتينات ((الانزيمات))

الجدول (١٦ - ٢) : حموض α الامينية



الصيغة العامة

الاسم	الرمز	مجموعة الجذر
جلايسين	Gly	—H
الالانين	Ala	—CH ₃
فالين	Val	—CH(CH ₃) ₂
لوسين	Leu	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂
ايسولوسير	Ile	—CH(CH ₃)—CH ₂ —CH ₃
برولين	Pro	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CHCOOH}^+ \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$
فينيل الانين	Phe	—CH ₂ — 
ثايروسين	Tyr	—CH ₂ —  —OH
سيسيتين	CysH	—CH ₂ —SH
سيسيتاين	Cys—S—S—Cys	$\begin{array}{c} \text{HOOCCHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CHCOOH}^+ \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$
سيرين	Ser	—CH ₂ —OH
ثريونين	Thr	—CH(CH ₃)—OH
هستيدين	His	$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{CH} \\ // \quad \backslash \\ \text{H} \text{---} \text{C} \quad \text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{CHCOOH}^+ \\ \quad \quad \\ \text{N} \quad \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$
حامض الاسبار	Asp	—CH ₂ — $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$
اسبارجين	Asp(NH ₂)	—CH ₂ — $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$

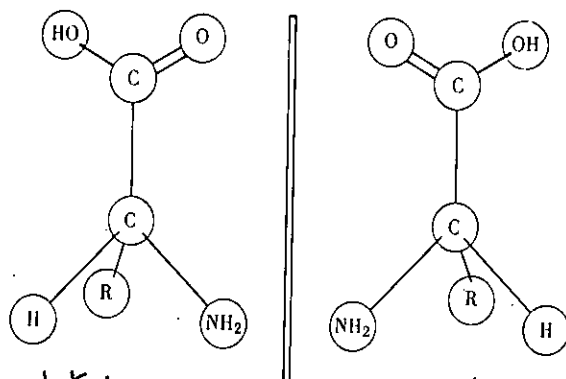
الجدول (١٦ - ٢) : حوامض α الامينية (تكلمة)

الاسم	الرمز	مجموعة الجذر
حامض الجلوتاميك	Glu	Glutamic acid
جلوتامين	Glu(NH ₂)	Glutamine
لايسين	Lys	Lysine
ارجنين	Arg	Arginine
تريبتوفان	Try	Tryptophan
مثنونين	Met	Methionine

التركيب الكامل[†]

التي تحفز الكثير من التفاعلات الخلوية ، وبعض «الهرمونات» ، التي تنظم التفاعلات الحيوية ، و « الاجسام المضادة » ، التي تقاوم مفعول العوامل الخطرة للخلية ، و « النسيج الانقباضي » ، كالميوسين في العضلات ؛ و « الفثماء الخاوي » ، الذي يحكم جزيئات المواد الى ومن الخلية ، و « العوامل النفسية » مثل الهيموجلوبين . ومع ان وظائف البروتينات المختلفة متعددة الاشكال ولكنها على المستوى الجزيئي عبارة عن مبلمرات بولي اميد من حوالي ٢٠ حامضا امليا . وهي المبينة اسمائها وتراكيبها في الجدول (٦ - ٢) . والصيغة العامة لحوامض α - الامينية هي $H_2N-C^*HR-COOH$ وبما انها جميعها تحتوي على ذرة كربون غير متباعدة ، فكل حوامض α - الامينية التسمى تستعملها الطبيعة لتكوين البروتينات نشيطة ضوئيا ما عدا ايسلها ، وهو جلابسين ، H_2N-CH_2-COOH ، وانه لمن الطريف ان واحدة فقط من التشكلات الضوئية ينتج ويستعمل في تركيب البروتينات . ويسمى هذا

بالشكل الايسر او « ليفو » أما الشكل اليمين او « ديكسترو » للحوامض الامينية
فلا يستعمل لتركيب الحوامض الامينية .



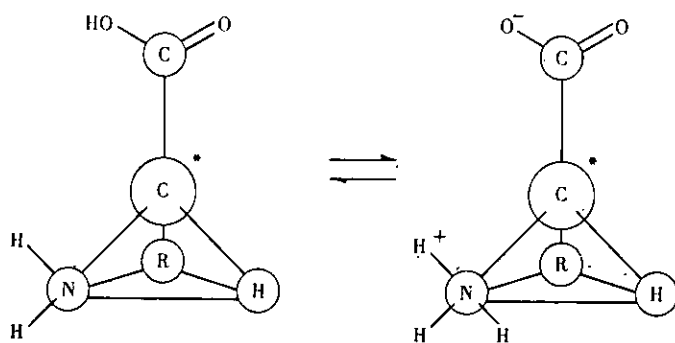
شكل ل

شكل د

سطح مرآوي (ايسر) (ايمن)

هذه الصدفة الظاهرية للطبيعة التي تجعل الكائنات الحية (يسرى) أدت
الى الكثير من التكهنات لدى العلماء ولدى كتاب الروايات العلمية . يتضح
بعد دراسة التركيب البروتيني وتفاعلات الانزيمات أن هناك فائدة لكل الكائنات
من استعمال شكل واحد من المتشكلات الضوئية للحوامض الامينية ، بمثل ما
انه من الاسهل صناعة ادوات معينة اذا كان كل انسان اما ايمن او ايسر . ولكن
ليس واضحا ما يمتاز به عالمنا الليفو على علم ديكسترو لو وجد ، فاذا اكتشفت
حياة خارج الارض فربما كانت ديكسترو .

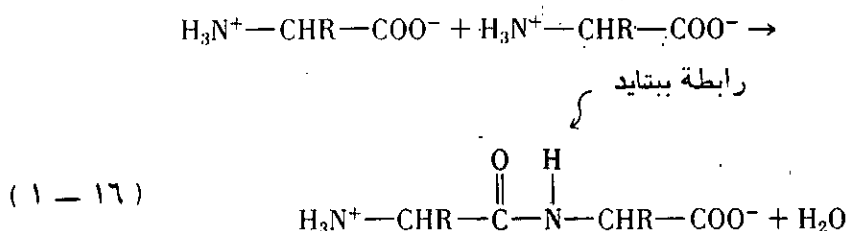
وتوجد حوامض α الامينية تحت الظروف البيولوجية العادية كأيونات
بشحنتين مختلفتين ، ويعطى بروتون موقع الحامض الكربوكسيلي الى مجموعة
الامينو ، ويتحول الجزيء الى أيون مزدوج :



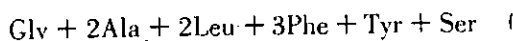
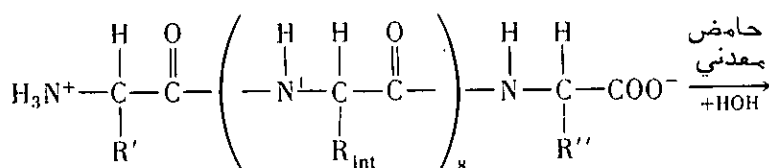
حامض اميني

ايون بشحنتين مختلفتين

ويبين التركيب العام لحمض α -الاميني ، وأيونه ذي الشحنتين ، عدم تماثل ذرة الكربون المركزية .
وتحضر البروتينات من حوامض α -الامينية بواسطة تفاعل تكثيف يؤدي الى أميد :



وتسمى هذه « برابطة ببتايد » *peptide bond* ، ويمكن لهذا التفاعل أن يستمر حيث يمكن أن تضاف الحوامض الامينية لاي من طرفي الدايببتايد المبين في المعادلة (١-١٦) . وتكون البروتينات بتكثيف المئات من حوامض — امينية بواسطة وصلات ببتايد . والبروتينات هي بولي ببتيدات ذات وزن جزيئي عال . ويشار الى تسلسل الحامض الاميني في البروتين باعتباره ترتيبه «الاولي» ، وانه من السهل تحديد محتوى الحامض الاميني في البروتين لانه من الممكن تحليل البروتين بالماء لانتاج الحوامض الامينية المنفردة . لنعتبر مثلاً بروتينا صفيحاً را يحتوي على ١٠ بقايا حامضية امينية ، اي ديكاببتايد : سينتج التميؤ ١٠ حوامض امينية لكل جزيء ويمكن فصل الحوامض الامينية وتحديد نوعها ، وهذا يخبرنا عن عدد كل نوع من الحوامض الامينية في الديكاببتايد :

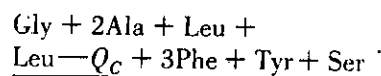
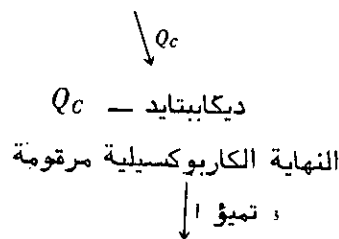
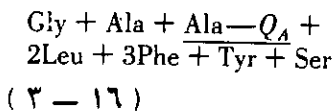
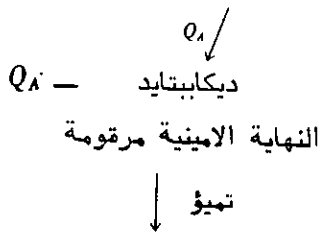
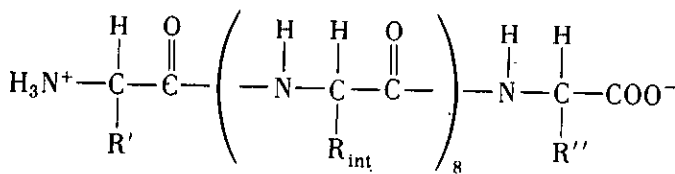


١٠ جزيئات حوامض امينية

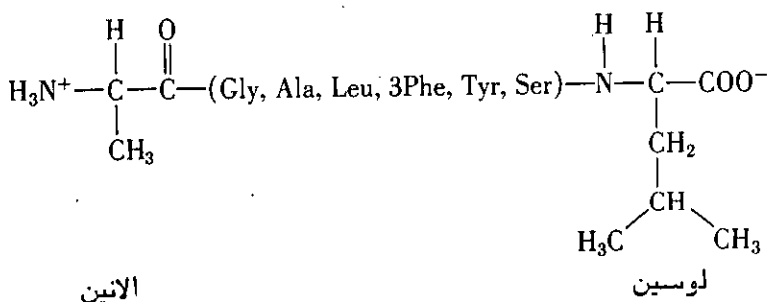
لكل جزيء ديكاببتايد

(٢ - ١٦)

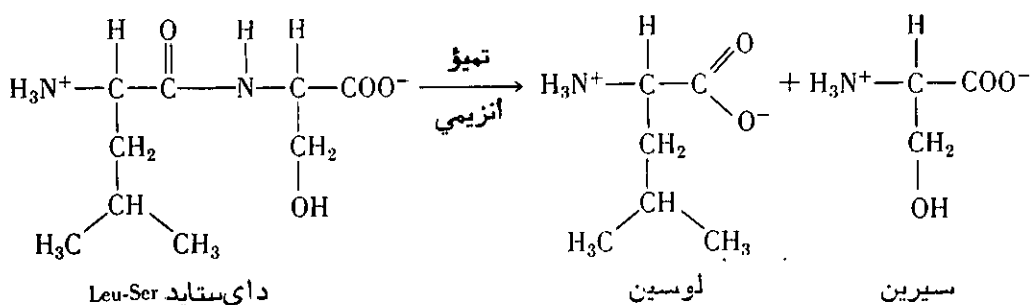
ويعطى الديكاببتايد في المعادلة (١٦ - ٢) صيغة عامة . ويمثل الرمز R' الجذر العضوي المرتبط مع بقية الحامض الاميني على النهاية الامينية للديكاببتايد ، وهو الجذر المرتبط مع بقية الحامض الاميني على نهاية الحامض الكربوكسيلية ، وتمثل R_{int} الجذور المرتبطة مع بقايا الحوامض الامينية الداخلة الثمانية . بها اننا نعرف عند هذه النقطة من التحليل محتوى الحامض الاميني للديكاببتايد ، فقد خطونا خطوة باتجاه تحديد التركيب الاول . فلتحديد تسلسل الحوامض الامينية لجأ الكيماويون الحيويون الى جميع انواع الحيل الكيماوية . ومن الممكن معالجة البولي ببتيديات بمفاعلات خاصة تتفاعل فقط مع النهاية الامينية H_3N^+ او فقط مع النهاية الكربوكسيلية COO^- ، فلهبروتين . ولا تزال هذه المفاعلات بالتميؤ ولهذا يمكن الاستفادة منها كبطاقات بيانية لتحديد البقايا الامينية في نهاية سلسلة البولي ببتيدي . ليكن Q_A يرمز الى مفاعل يرتبط مع النهاية الامينية وليكن Q_C مفاعلا يرتبط مع النهاية الكربوكسيلية . سنفاعل الديكاببتايد مع Q_A ونمى الببتايد . وسيعطينا هذا ١٠ حوامض امينية ولكن واحدا فقط سيحمل البطاقة البيانية Q_A . وسيكون هذا هو الواحد الموجود على النهاية الامينية للديكاببتايد الاصلي . فبعد ان نجري تفاعلات مشابهة مع Q_C ، سنعرف كلتا الحوامض الامينية الطرفية . دعونا نرى ماذا يمكن حدوثه للديكاببتايد الافتراضي :



تدس المعادلة (١٦ - ٣) انه بعد المعالجة مع Q_1 متبوعة بالتميو وجد بأن واحدا من بقايا الالانين مرتبط مع Q_1 ، لهذا ؛ فان الاتين هو بقتية الحامض الاميني الموجودة على النهاية الامينية للديكاببتايد . وكذلك فان المعالجة مع Q_2 متبوعة بالتميو تبين بأن لوسين موجود على النهاية الكاربوكسيلية ، وبذا يصبح تركيب الديكاببتايد اكثر تحديدا :



تكتب البقايا الداخلية حسب العرف بداخل اقواس لتبين ان ترتيبها غير معروف . ويستعمل الكيماويون الحيويون الانزيمات ايضا لتميئ السلاسل الروتينية . وفي هذه الحالة ، يمكن ان يكون التميؤ محددا جدا ويحدث على وصلات ببتايد معينة . فمثلا يهاجم انزيما وصلة الببتايد المتكونة عندما ترتبط النهاية الامينية لسيرين مع النهاية الكاربوكسيلية للوسين .



وتؤدي معالجة هذا الديكاببتايد مع الانزيم الى التميؤ على اي رابطة Leu-Ser يمكن ان توجد . ويمكن بعد ذلك تحليل القطع من التميؤ الانزيمي وهكذا يستمر وضوح تركيب الديكاببتايد . افرض ان هذا التميؤ الناتج عن الانزيم ينتج تتراببتايد وهكساببتايد من الديكاببتايد الاصلي :

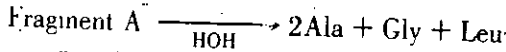
Decapeptide + Leu—Ser hydrolyzing enzyme → fragments A and B

ديكابتايد

انزيم مميء

قطع ا وب

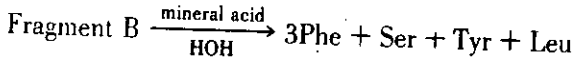
حامض معدني



قطعة ا

تترايبتايد

حامض معدني



قطعة ب

هكسابتايد



لا ينس بولنج. *Linus Pauling*

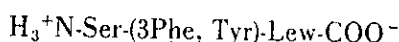
الذي حصل على جائزة نوبل

عامي ١٩٥٤ و ١٩٦٧ مع

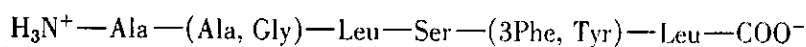
نموذجه للولب الفا البروتيني.

يظهر الالانين في البقطة (ا) فقط ، التي تحتوي ايضا اللوسين . وبها اننا نعرف ان الالانين كان موجودا في الاصل في. النهاية الامينية للديكابتايد ، لهذا يجب ان يكون التترايبتايد ، قطعة (ا) $\text{H}_3\text{N-Ala-(Ala, Gly)-Leu-COO}^-$

وتكون فضلات السيرين واللوسين على النهاية الامينية والنهية الكربوكسيلية من الهكساببتايد قطعة (ب) :



كانت القطع اءب في الديكاببتايد الاصلي مرتبطة بواسطة رابطة ولهذا يجب ان يكون تركيب الديكاببتايد كما يلي :



قطعة (ا)

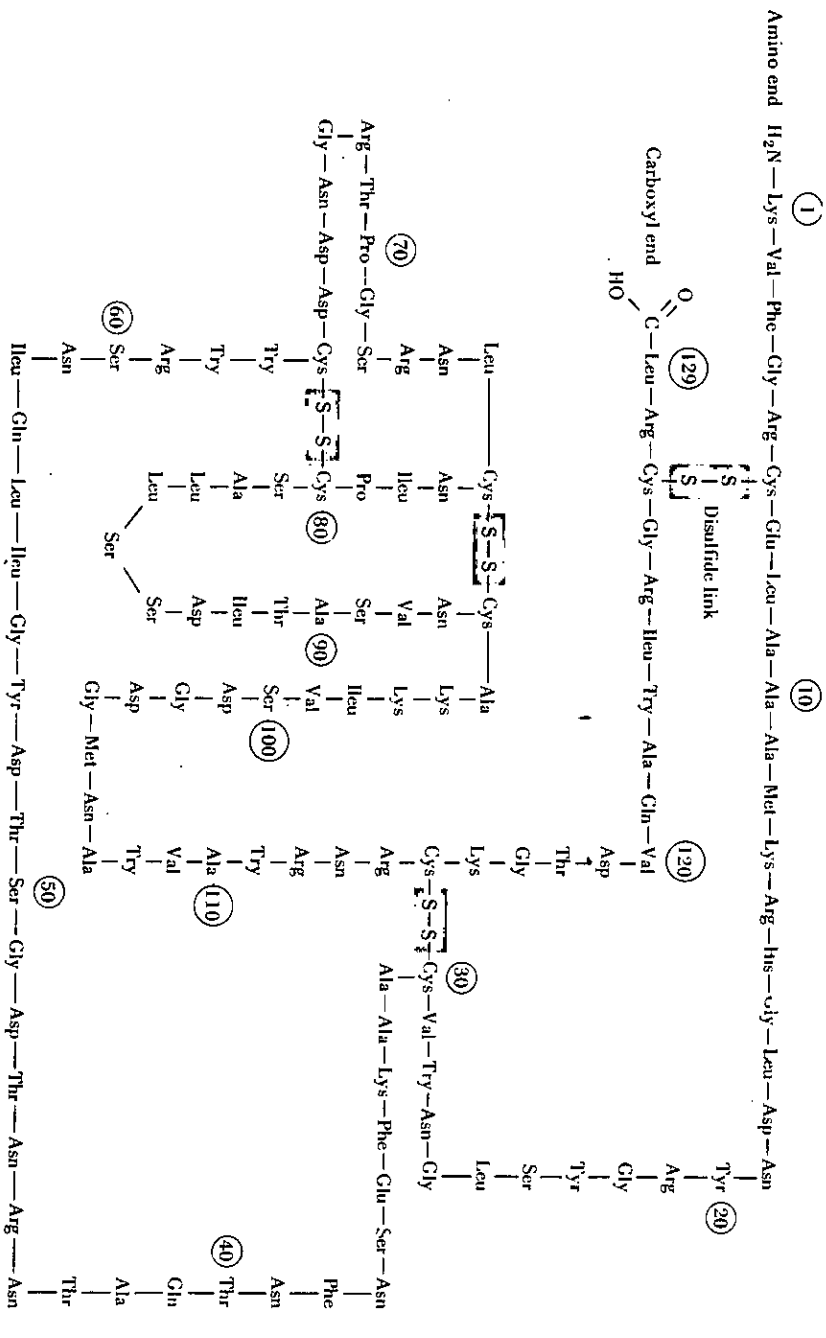
قطعة (ب)

وباستعمال انزيمات اخرى محددة يمكن احداث قطع اخرى وتحليلها بعد التميؤ الكامل والفصل

اذا جمعنا النتائج مع بعضها يمكننا استنتاج التسلسل الكامل للبولي ببتايد . وهناك معلومات اضافية كائنية في السؤال ١٦ — ١٠ لتحديد تسلسل الحامض الاميني الكامل للديكاببتايد الذي نبحثه هنا . ويمكن للشخص ان يتصور ان التحليل الكامل لبروتين عادي يحتوي على مئات من فضلات الحوامض الامينية يتطلب سنوات من العمل . لقد عمل فريدريك سانجر Frederick Sanger

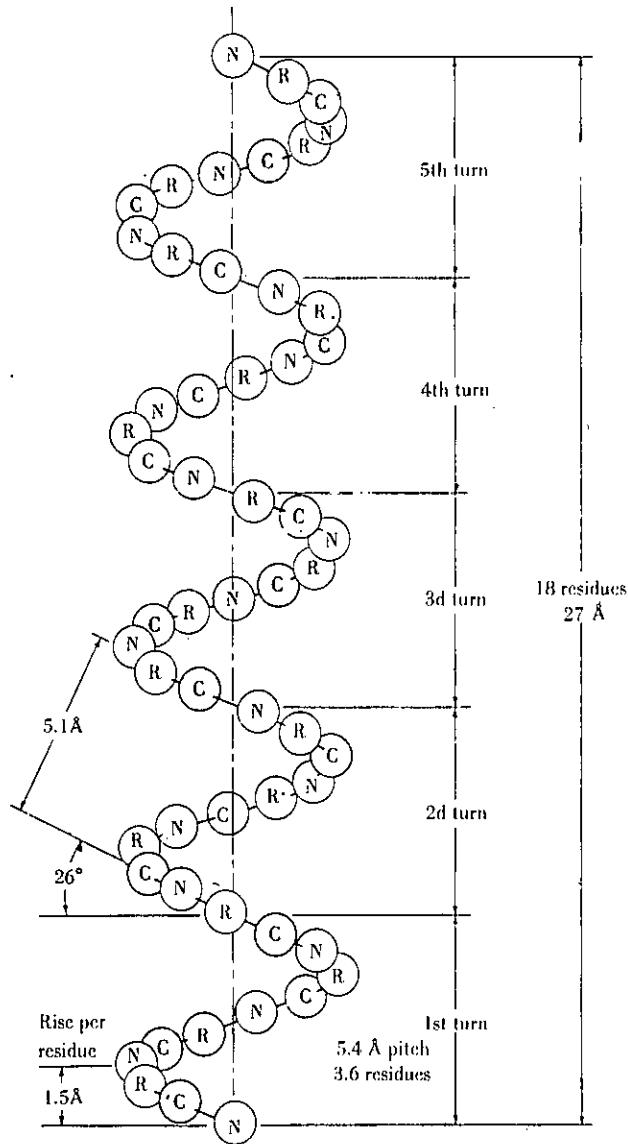
(١٩١٨ —) وزملاؤه في جامعة كامبرج ١٠ سنوات لتثبيت التركيب الاولي للبروتين الصغير نسبيا وهو انسولين ، الذي يحتوي فقط على ٥١ فضلة حامض امينية . وقد حدد التركيب الاولي للانزيم المبيد للبكتيريا لايزايم المكون من ١٢٩ فضلة حامض امينية (الشكل ١٦ — ٦) بواسطة الجهود المشتركة لبيرجولي Pierre Jolles من جامعة باريس وروبرت ي . كانفيلد Robert E. Canfield

من جامعة كاليفورنيا . والتركيب الاولي للبروتين ليس الصفة التركيبية الوحيدة ذات الاهمية عند اعتبار وظيفته البيولوجية فالروابط الهيدروجينية وقوى فان ديرفال تجعل جزيئات البروتينس الطويلة تنطوي وتلتوي مكونة اشكالا مهمة لمهامها الكيميائية الحيوية . ويدعى الشكل الذي يأخذه البولي ببتايد نتيجة للترابط الهيدروجيني بالتركيب الثانوي . وفي عام ١٩٥١ بين لاينس بولنج وروبرت كوري بواسطة دراسات الاشعة السينية ان هناك تركيبا لولبيا لبروتينات معينة ، اذ تأخذ سلسلة البولي ببتايد شكل لولب منفرد يدور دورة كاملة في اتجاه عقرب الساعة لكل ٣٦٠ درجة . وهذا التركيب ، ويسمى لولب الفا ، هو التركيب الثانوي



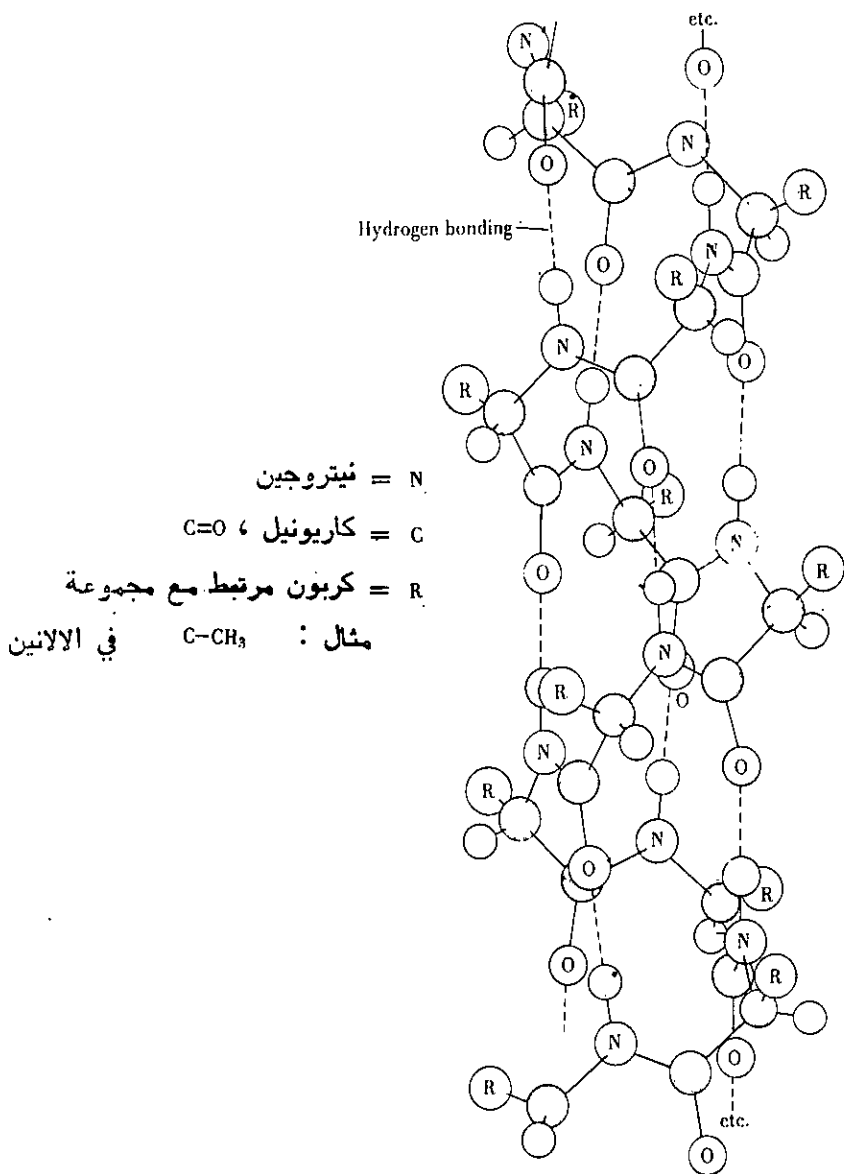
• التركيب الأولي ل لايسوزايم *lysozyme* ، لاحظ كيف أن روابط ثنائي الكبريتيد *disulfide* تسبب طبي التركيب

الشكل ١٣ - ١



(أ) تمثيل سلسلة بولي بيتايد في شكل α -لولبي

الشكل (١٦ - ٧٧): لولب ألفا



ب) تثبيت شكل α - اللولبي بواسطة
 الترابط الهيدروجيني الذي يؤدي إلى
 التركيب الثانوي . تمثل جميع
 الدوائر المغلقة ذرات كربون .

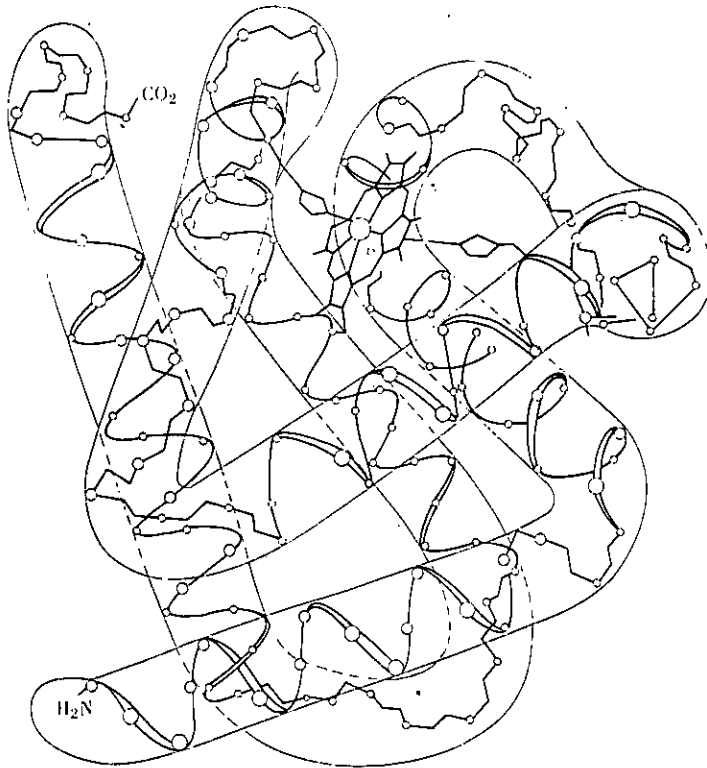
الشكل (١٦ - ٧ ب) : لولب ألفا .

الرئيسي للبروتين . ويبين الشكل ١٦ - ١٧ تفصيل قطعة من لولب . يؤدي الترابط الهيدروجيني بين مجموعات الكربونيل والامينو ، المتجاورة في التركيب اللولبي ، الى تثبيت اللولب كما هو مبين في الشكل ١٦ - ٧ ب .

وبما ان هناك قوى فان ديرفال غير متعادلة حتى في التركيب اللولبي الثانوي فقد يسبب ذلك تعرضه للانطواء ، ويسمى الشكل الناتج **بالتركيب الثلاثي** . وهكذا ينتج التركيب الاول من الترابط الاسهامي *tertiary*

وينتج التركيب الثانوي من الترابط الهيدروجيني . واما التركيب الثلاثي فينتج من قوى فان ديرفال الضعيفة . ويبين الشكل ١٦ - ٨ ، التركيب الثلاثي لميوجلوبين ، بروتين عضلي متضمن في التنفس . لاحظ بان الطي متراكب على التركيب الثانوي .

وتكون بعض البروتينات في تركيبها الثلاثي مجموعات من وحدتين او اربع



الشكل (١٦ - ٨) : التركيب الثلاثي للميوجلوبين . يتركز التركيب الثلاثي المنطوي فوق التركيب الثاني الاول . لم يبين الشكل الاول بالتفصيل .

او ست وحدات والهيموجلوبين هو مجموعة من اربعة جزيئات بروتينية لولبية تشبه منفردة الميوجلوبين . وتسمى المجموعة ، بالتركيب الرباعي ، وهي مدينة ايضا بوجودها لقوي فان ديرفال.

MESSANGER RNA

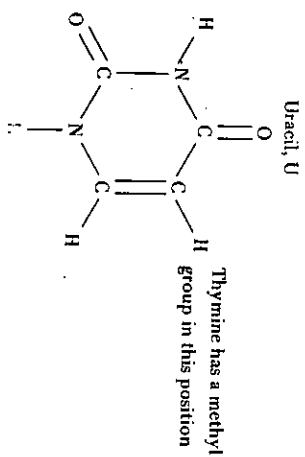
١٦ - ٦ الناقل RNA

تتمتع صفات ووظيفة بروتين معين في النهاية على تركيبه الاولي . فتحت حالات بيولوجية يأخذ البروتين تلقائيا اشكالا لولبية او ثانوية ، فينطوي ، ويتجمع ، ويعتمد ناتج هذه الاحداث ، فقط على تسلسل الحامض الاميني . وبطريقة اخرى اكثر وضوحا نقول ان التركيب الاولي يحدد تركيبات البروتين الثانوية والثلاثية والرباعية . وهذه التفاصيل التركيبية حاسمة بالنسبة لمهمة البروتين البيولوجية . لان النسخ الامين لتسلسل الحامض الاميني حيوي للخلية ، وكما سنرى . فان انتاج البروتين يتبع تحت التأثير غير المباشر للمورثات genes

ويحتوي كل مورث على المعلومات لتسلسل كامل لبروتين مفرد . ويعني هذا على المستوى الجزيئي ان DNA الموجود في النواة مكون من قطع معلومات عديدة ، وكل قطعة تميز باعتبارها مورثا ، ويحكم المورث تسلسل الحامض الاميني لبروتين مفرد .

وكما اشرنا في البند (١٦ - ٣) فان القواعد النيتروجينية المترابطة مع سلسلة السكر - فوسفات في جزيء DNA هي الحاملات الحقيقية للمعلومات . ويحدد ترتيبها على جزيء DNA ترتيب الحوامض الامينية فسي جزيء البروتين . ولكن DNA موجود في النواة وتحضر البروتينات على الريبوسومات خارج النواة . فكيف تنقل النواة المعلومات الى موقع التحضير ؟

المعلومات في المورث هي رسالة جزيئية يجب ارسالها الى الريبوسومات لكي يصبح بالامكان تحضير البروتين الصحيح . ولتحقيق هذا ، يعمل المورث كقالب لتحضير جزيء mRNA تعني ribonucleic acid RNA حامض ريبونوكليك .



Chemical structure of a nucleotide sequence: 5'-pUppApGpUpG-3'. The structure shows a chain of nucleotides connected by phosphate groups (P). The bases are Uracil (U), Adenine (A), Guanine (G), and Uracil (U). The ribose sugars (R) are attached to the bases. The sequence is 5'-pUppApGpUpG-3'.

R = ribose
P = phosphate

The diagram illustrates the process of transcription. A DNA double helix is shown unwinding at a point labeled "Unwinding". The template strand (bottom) is oriented 3' to 5' (A T T A A G C G C C). The growing mRNA strand (top) is oriented 5' to 3' (T A A T C C G C G G). The mRNA sequence is complementary to the template strand. The region where the DNA is unwound is labeled "The growing mRNA strand". The DNA double helix is shown rewinding at a point labeled "Rewinding". The mRNA strand is shown being released from the DNA template.

الشكل (١٦-٩) العالم القويّة mRNA

ويشبه تركيب هذا الحامض تركيب DNA ولكنه يحتوي على القاعدة النيتروجينية يوراسيل بدلا من ثايمين، ويبنى عموما الفئري من وحدات فوسفات وريبوز متبادلة (بدلا من وحدات الفوسفات ودي أوكسي ريبوز متبادلة في DNA) ، وتوجد في مهمتهما البيولوجية كجذيلة واحدة . واليوراسيل هو عبارة عن بيريميدين وهكذا فله نفس شكل ثايمين . والريبوز ، مثل دي أوكسي ريبوز ، سكر حلقي ذو خمس ذرات كربون ، ولكن يحتوي على ذرة اكسجين اكثر من دي أوكسي ريبوز . والتركيب العام لهذه السكريات متشابه الى حد كبير . ويبين الشكل ١٦ - ١٩ تحضير يوراسيل وريبوز كما يبين الشكل ١٦ - ٩ ب قطعة من جزيء mRNA واناء تركيب mRNA ينك لولب DNA المزدوج ويصبح المورث او القطعة التي تنسخ مكشوفة . ويمثل التحضير الحقيقي لـ mRNA التحضير النسخي لـ DNA وتكشف قطعة DNA منظره لمورث وتعمل كقالب لتحضير (الشكل ١٦ - ٩ ج) . وحيث ان mRNA يحمل المعلومات من مورث مفرد فقط ، فهو اقصر كثيرا من جذيلة DNA ، ولكن مع هذا تعتبر جزيئات mRNA عملاقة بالمقاييس العادية ، وتصل اوزانها الجزيئية الى حدود ١٠ . ويتحدد التسلسل القاعدي لـ mRNA بالتسلسل القاعدي للمورث على DNA . ويكون ترتيب القواعد في جذيلة mRNA مكمل للمورث للاحتفاظ بالمعلومات الكروموسومية اثناء تحضير mRNA . وبعد تحضير mRNA ، ينقل من النواة ويصبح مرتبطا مع الريبوسومات حيث تبدأ عملية تحضير البروتين .

١٦ - ٧ الشيفرة DNA وتحضير البروتين

THE CODE AND PROTEIN SYNTHESIS

يحدد ترتيب القواعد على جزيء mRNA تسلسل الحامض الاميني في جزيء البروتين المحضر على الريبوسومات . وبما انه يوجد فقط اربع قواعد مختلفة على جذيلة mRNA ، واكثر من ٢٠ حامضا امينيا مختلفا في البروتين العادي ، فلا يمكن ان يكون هناك تناظر واحد الى واحد بين القواعد النيتروجينية والحوامض الامينية وقد ضمن الفيزيائي الامريكي جورج جامسو George Gamow (١٩٠٤ - ١٩٦٨) بان تسلسل الحامض الاميني محدد بواسطة شيفرة ثلاثية triplet code على جزيء mRNA ،

وان مجموعة من ثلاث قواعد امينية متجاورة شيفرة او « كلمة » تدل على حامض اميني مفرد . وحيث ان هناك اربع قواعد مختلفة ، وان الكلمة تتكون من ثلاث قواعد ، ، فيمكن ان يكون ^{٢٤} ، اي ٦٤ ، كلمة مختلفة تمثل حوامض امينية معينة . وهذه الكلمات اكثر بكثير مما يلزم لتحضير بروتين مفرد . واذ تعطي الشيفرة المزدوجة المكونة من اربع قواعد نيتروجينية ٤ ، او ١٦ كلمة مختلفة فقط ، فهذا لا يكفي لتحضير بروتين يتكون من حوالي ٢٠ من فضلات حوامض امينية مختلفة .

لقد فك علماء البيولوجيا الجزيئية الشيفرة الثلاثية لجزء mRNA وبين الجدول ١٦ — ٣ المناظرة بين ثلاثيات القاعدة النيتروجينية والحوامض الامينية .

ويشار لكل مجموعة ثلاثية باسم كودون *codon* . لاحظ ان هناك درجة عالية من التكرار وان بعض الكودونات تظهر بانها تدل على نهاية مسورت او انتهاء تحضير بروتين . وعندما تصبح جديلة mRNA مرتبطة مع الريبوسومات ،

الجدول (١٦ — ٣): الشيفرة الوراثية (١)

UUU} Phe	UCU} Ser	UAU} Tyr	UGU} Cys
UUC} Leu	UCC} Ser	UAC} Chain	UGC} ?
UUA} Leu	UCA} Ser	UAA} termination	UGA} Try
UUG} Leu	UCG} Ser		
CUU} Leu	CCU} Pro	CAU} His	CGU} Arg
CUC} Leu	CCC} Pro	CAC} His	CGC} Arg
CUA} Leu	CCA} Pro	CAA} Glu(NH ₂)	CGA} Arg
CUG} Leu	CCG} Pro	CAG} Glu(NH ₂)	CGG} Arg
AUU} Ile	ACU} Thr	AAU} Asp(NH ₂)	AGU} Ser
AUC} Met	ACC} Thr	AAC} Lys	AGC} Arg
AUA} Met	ACA} Thr	AAA} Lys	AGA} Arg
AUG} Met	ACG} Thr	AAG} Lys	AGG} Arg
GUU} Val	GCU} Ala	GAU} Asp	GGU} Gly
GUC} Val	GCC} Ala	GAC} Asp	GGC} Gly
GUA} Val	GCA} Ala	GAA} Glu	GGA} Gly
GUG} Val	GCG} Ala	GAG} Glu	GGG} Gly

انظر الى الجدول ١٦ — ٢ لرموز اختصار الحوامض الامينية

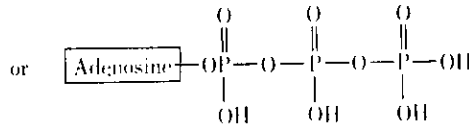
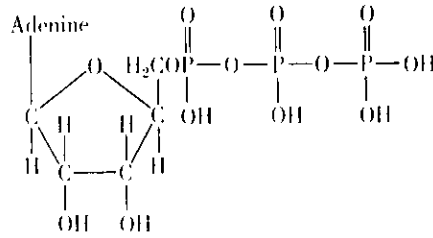
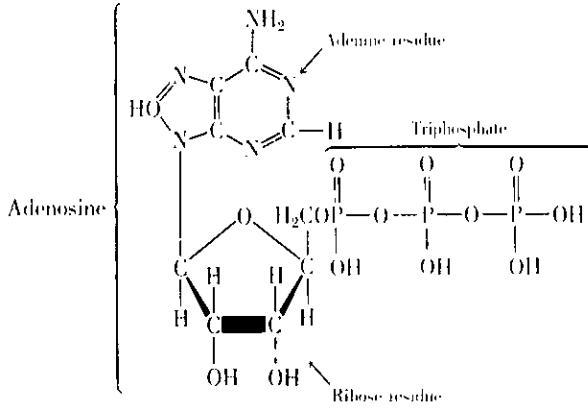
تجلب إليها الحوامض الأمينية بواسطة جزيئات RNA أصغر بكثير وتسمى RNA النقل transfer RNA ، (tRNA) . وتحتوي كل tRNA على مجموعة ثلاثية من القواعد المكملة لكودون حامض أميني على mRNA ، فمثلا ، أحد كودونات mRNA لفالين هو (جوانين ، يوراسيل ، يوراسيل) ، يجلب فالين إلى موقع mRNA هذا بواسطة tRNA ذات الكودون المضاد anticodon CAA (سايتوسين ، ادينين ، ادينين) . يكمل كودون tRNA المضاد كودون mRNA

وقد لخصت العملية الكاملة لتحضير البروتين في الشكل ١٦ - ١٠ ، الذي يبين ان mRNA يحضر في النواة مع استعمال DNA كقالب وينقل بعد ذلك خارج النواة ويصبح مرتبطا مع الريبوسومات . واثناء تحرك الريبوسومات على سلسلة mRNA تقرأ تسلسل الحامض الأميني لتحضير بروتين كامل . وتحضر جزيئات tRNA الحوامض الأمينية إلى الريبوسومات اثناء تحركها على جديلة mRNA وتلتحم الحوامض الأمينية بداخل سلسلة البروتين النامية . وبعد ان تكون tRNA قد انزلت راکبها الحامض الأميني تخرج إلى السائتوبلازم ، ثم تجد حامضا أمينيا آخر وتعود بعد ذلك إلى سطح الريبوسوم .

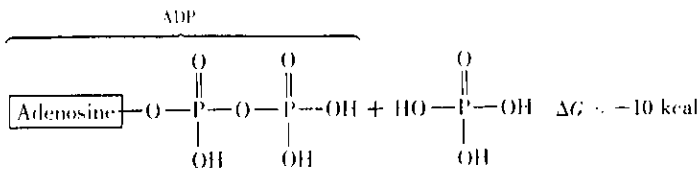
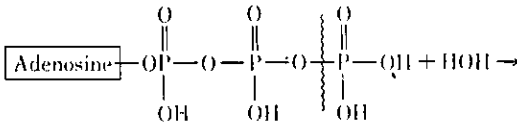
١٦ - ٨ ATP

نسخ DNA ، ونقل RNA ، وتحضير البروتينات ، وتقلص الخلايا العضلية ، واشعاع ذباب النار ، والعديد من النشاطات الخلوية تعتمد كلها على تفاعلات كيميائية تحتاج إلى طاقة endergonic . وتتم هذه التفاعلات التي تحتاج إلى طاقة لأنها مقترنة بتفاعلات منتجة للطاقة exergonic والتفاعل الرئيسي المنتج للطاقة في الخلية هو تميؤ ادينوسين ترائي فوسفات ATP (الشكل ١٦ - ١١) . يتكون ATP من ادينين ، ريبوز ، وثلاث فضلات فوسفاتية . ويسمى تجمع ادينين وريبوز بدون الفضلات الفوسفاتية ادينوسين adenosine . وعند تميؤ ATP ينتج ادينوسين داي فوسفات ADP و H_3PO_4 ، وينطلق بنفس الوقت ١٠ كيلو كالوري/مول من الطاقة الكيميائية الكامنة . ويزدوج تميؤ ATP في التفاعلات البيولوجية

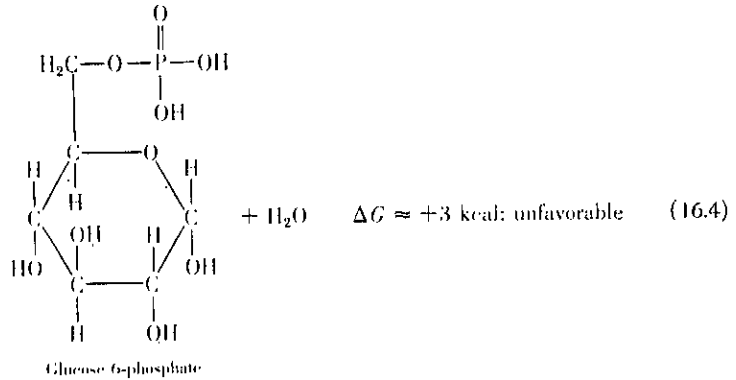
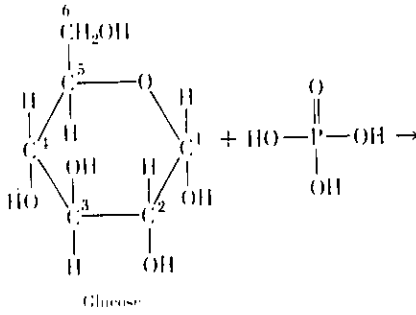
(١) تمثيل ثلاثي فوسفات ادينوسين بعدة صور :



(ب) تمثيل ATP ينتج ثنائي فوسفات ادينوسين ADP ، ٢ ، ١٠ كيلو سعر من الطاقة .



الشكل (١٦ - ١١) : تركيب وتمثيل ATP



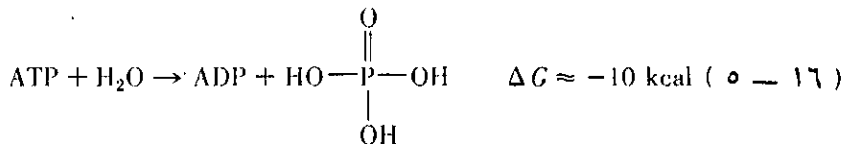
تابع الشكل (١٦ - ١١)

ازدواجاً وثيقاً بالتفاعلات المستعملة للطاقة . وهكذا يمكن استعمال طاقة التميؤ (١٠ كيلوكالوري/مول) كقوة دافعة للتفاعل . وعلى سبيل المثال ، لننظر الى التاكسد الخلوي للجلوجوز المنتج للطاقة . لتحضير الجلوجوز للتاكسد (في الخلية) يحول اولاً الى جلوجوز ٦ - فوسفات :

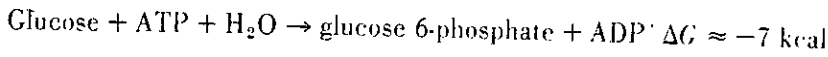
(أ) تمثيلات مختلفة لادينوسين تراي فوسفات ATP

(ب) تميؤ ATP يعطي ادينوسين داي فوسفات ، ATP و ١٠ كيلوكالوري من الطاقة

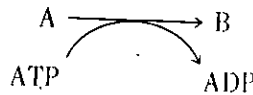
يحتاج هذا التفاعل طاقة ويحدث فقط لانه مزدوج مع تميؤ ATP ، الذي هو منتج للطاقة .



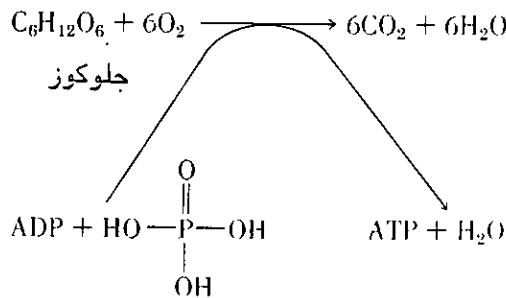
التفاعل الصافي لفسفرة جلوجوز هو حاصل جمع المعادلتين (١٦ - ٤) و (١٦ - ٥) :



وهكذا يساوي تغير الطاقة الكيماوية الكاملة للتفاعل الصافي - ٧ كيلوكالوري ، ولهذا تكون العملية المزدوجة ممكنة .
ويعتبر تميؤ ATP اهم مصدر للطاقة للعمليات البيولوجية . ويحصل ازدواج تميؤ ATP مع التفاعلات المستعملة للطاقة في كل الكائنات الحية وفي كل الخلايا . ويشير الكيميائيون الحيويون الى التفاعلات المزدوجة بسهم منعكس يتصل مع السهم المستقيم في معادلة التفاعل الكيماوي :



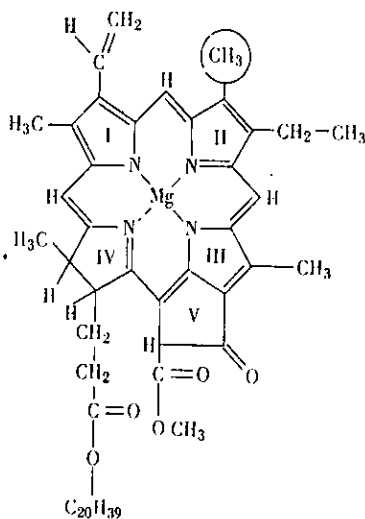
وتعمل الكلوروبلاستات والميتوكوندريا بانسجام لد الخلية ب ATP . وتحتوي الكلوروبلاستات على جزيئات ممتصة للضوء لحبس الطاقة الشمسية ، وهذه تستعمل بدورها لانتاج كاربوهيدرات مثل الجلوجوز والنشاء في الخلية (وخاصة في الميتوكوندريا) . وتعرض هذه النواتج الى تأكسد منضبط ، محطلة الطاقة الشمسية التي كانت قد حبست في عملية التركيب الضوئي photosynthesis وان اكثر من ٥٠٪ من الطاقة الناتجة عن التأكسد الميتوكوندرلي للكربوهيدرات يستولي عليها مرة اخرى اثناء تحول ADP الى ATP بواسطة تفاعلات منتظمة تحدث على جدار الميتوكوندريا الداخلي .



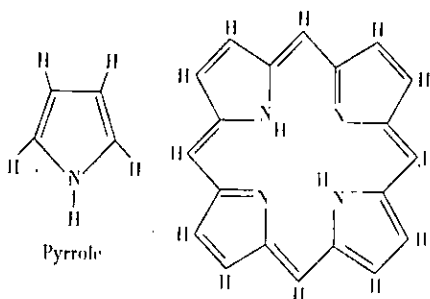
يمثل التركيب الضوئي عملية بيولوجية تطورت على مدى الدهر لاستغلال طاقة الشمس ، ويعتقد معظم البيولوجيين بأنه من المستبعد ان تكون الحياة قد اتت الى حيز الوجود في غياب الاشعة التي نسميها الضوء المرئي visible light. اذ تحتوي هذه الاشعة بالضبط على الطاقة الصحيحة لتنشيط الجزيئات وجعلها اكثر فعالية، فتكسر الروابط الكيماوية وتسبب حدوث التفاعلات المحتاجة للطاقة . فلولا وجود الضوء المرئي لما كان بالامكان تكوين الجزيئات العضوية الكبيرة المنظمة التي هي المميزات الرئيسية للأنظمة البيولوجية .

ان جزيئات الصبغة الرئيسية في الكلوروبلاست هي الكلوروفيلات . تمثل هذه الجزيئات كائنات قوية حيث تمتص بشدة الاشعة الزرقاء والحمراء من اطراف الطيف المرئي . ويبين الشكل ١٦ - ١٢ تركيب جزيء الكلوروفيل الأكثر شيوعا . وكل جزيئات الكلوروفيل هي بورفيرينات porphyrins وأبسط بورفين هو بورفين (الشكل ١٦ - ١٢ ب) وتحتوي البورفيرينات على بقايا اربعة جزيئات بيرول تصلها مع بعضها ذرة كربون واحدة وتركيب البورفيرين متبادل كليا ، اي أنه يحتوي على روابط منفردة ومزدوجة متبادلة . تمتص الجزيئات المتبادلة الكبيرة الضوء المرئي دائما ، وهكذا فليس غريبا ان تكون الطبيعة قد اختارت الكلوروفيلات ، التي هي بورفيرينات مغنيسيوم ، كالعوامل الرئيسية لتجميع الضوء لعملية التركيب الضوئي .

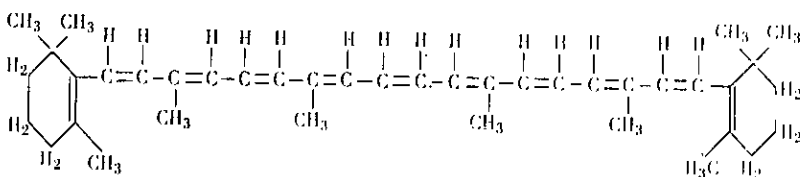
بالاضافة الى الكلوروفيلات ، تحتوي الكلوروبلاستات على اصباغ مساعدة تمتص الضوء الاخضر قرب منتصف الطيف المرئي . والكاروتين هو واحد من الاصباغ المساعدة الرئيسية ، ويبين الشكل ١٦ - ١٢ ج ، تركيبه وطيفه الامتصاصي . وكذلك يبين الشكل نفسه الاطياف الامتصاصية لصبغين مساعدين آخرين ، الفايكورايترين والفايكوسيانين . وعند اخذها سويا ، كلوروفيل ، كاروتين ، فايكورايترين والفايكوسيانين تمتص الضوء من الطيف الضوئي بأكمله . وتنقل الاصباغ المساعدة الطاقة الضوئية الى الكلوروفيلات، الشيء الذي يجهز جهاز التركيب الضوئي للعمل. وتتضمن الخطوات الاولى في عملية التركيب الضوئي تأكسد الماء . وتستعمل الطاقة الشمسية التي تمتصها



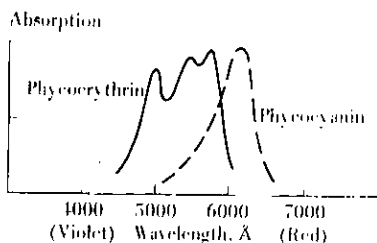
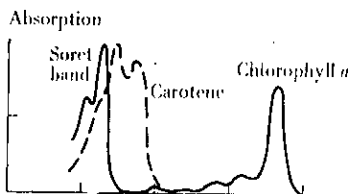
(١) كلوروفيل أ (تستبدل مجموعة CHO بمجموعة CH_3 في كلوروفيل ب) . كل الزوايا ، ما عدا تلك المشار إليها بـ N تحتلها ذرات كربون .



(ب) تركيب بورغل المكون من أربع حلقات بيرول (pyrrole) . كل الزوايا بما عدا تلك المشار إليها بـ N تحتلها ذرات كربون .



(ج) تركيب كرويتين β carotene . كل الزوايا على الحلقات في النهاية تحتلها ذرات كربون .

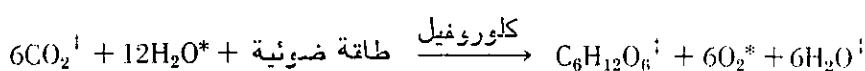


(د) اطباق امتصاصية لثلاثة أنواع من اصباغ كلوروبلاست (١) : كلوروفيلات ، كارتينويدات ، غايكوبرثيونات وغايكوسيانينات .

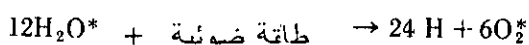
الشكل (١٦ - ١٢) : الاصباغ الجامعة للضوء في الكلوروبلاست

اصباغ الكلوروبلاستات لتغذية جزيئات الماء من ذرات الهيدروجين ، منتجة اكسجين جزئي . وبعد حدوث هذا ، تنتقل ذرات الهيدروجين الى جزيء ثاني اكسيد الكربون ، مما يسبب اختزال CO_2 الى كاربوهيدرات . وهاتان هما الخطوتان الرئيسيتان في العملية . والتركيب الضوئي الكامل للكاربوهيدرات والاكسجين عملية معقدة ذات خطوات عديدة وغير مفهومة بكاملها ، ولكن التفاعل الاجمالي بسيط نسبيا .

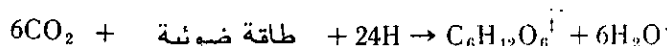
(١٦ - ٦)



تكتب هذه المعادلة اختياريا لتكوين مول واحد من الجلوجوز . لاحظ ايضا ان ذرات الاكسجين في CO_2 و H_2O قد ميزت لكي تدل المعادلة على الحقيقة المعروفة بان الاكسجين الجزئي مشتق من الماء .



وفي النهاية يتحول CO_2 الى كاربوهيدرات وماء عندما يقبل الـ CO_2 ، في تفاعل ثانٍ مستحث بالضوء ، ذرات الهيدروجين التي كانت قد عريت من جزيئات الماء :

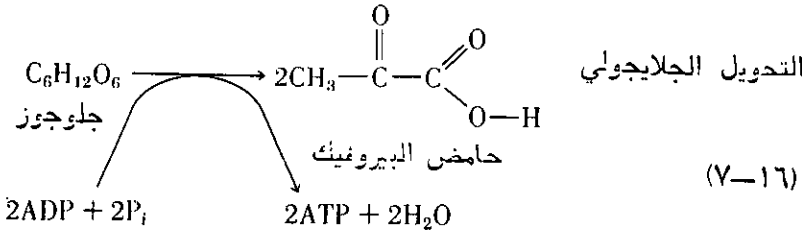


وتخزن خلايا النبات الكاربوهيدرات وتستعملها لتحضير ATP عندما تطلب النشاطات الخلوية امدادات من الطاقة . وكذلك عندما تبتلع الحيوانات النباتات تستعمل الكاربوهيدرات المنتجة من النبات كمصدر لـ ATP . ان الحياة بكاملها مدعومة بالكائنات الحية من التركيب الضوئي . واي تهديد لهذه الكائنات يمكن ان يؤدي الى عدم توازن كيميائي وحراري خطير في الغلاف الحيوي biosphere يؤدي في النهاية الى ارض قاحلة .

GLYCOLYSIS AND RESPIRATION

تخزن الكربوهيدرات في الخلايا لحتى تطالب طاقة . وعندئذ وبواسطة عملية انحلال تحدث بصورة رئيسية على المايوتوكوندرية ، تمد الطاقة اللازمة لتحضير ATP . وتتسابق جزيئات ATP الصغيرة نسبيا الى مواقع في الخلية تحتاج الى الطاقة . والكربوهيدرات هي البنك الاحتياطي للطاقة في الخلية التي تطلق ATP كأنها عملة من الطاقة .

وهناك مرحلتان رئيسيتان لانحلال الكربوهيدرات : التحويل الجلايكولي والتنفس . فالتحويل الجلايكولي لا هوائي *anaerobic* لانه لا يحتاج الى اكسجين ، والتنفس هوائي *aerobic* . والتحويل الجلايكولي يسمى ايضا التخمر *fermentation* ، وهو يحدث في السائتوبلازم خارج المايوتوكوندرية . وفي هذه العملية ينكسر الجلوجوز وهو سكر ذو ست ذرات كربون الى جزيئين من حامض البيروفيك المحتوي على ثلاث ذرات كربون ، $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$. وفي نفس الوقت هناك صافي انتاج هو جزيئان من بواسطة تفاعلات مزدوجة .



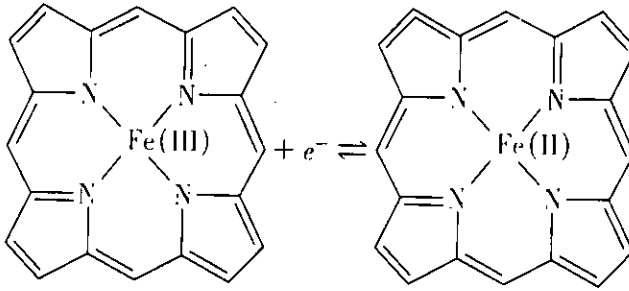
وتلخص هذه المعادلة ، غير المتوازنة ، المظاهر الهامة فقط للتحويل الجلايكولي ، ويمثل الرمز P_i حامض الفوسفوريك او « الفوسفات غير العضوي » كما يسميه البيوكيميائيون . والتحويل الجلايكولي معتد جدا ومعروف بأنه يتألف من ١١ خطوة مختلفة محفزة بالانزيمات . فالخطوتان الاوليان تحتاجان الى طاقة وكذلك نحتاج الى مدخول من جزيئين ATP ، وتنتج اربع جزيئات في الخطوات القليلة الاخرة بحيث يكون حاصل الانتاج جزيئين ATP .

وتحصل الخلايا العضلية على الطاقة اثناء التمرين السريع بواسطة التحويل الجلايولي . وكثير من الكائنات الحية المجهرية ، مثل الكوستريديوم بوتيلنوم *Clostridium botulinum* القاتلة ، والخميرة الشائعة تشق كل حاجتها من ATP بهذه الطريقة . ويعرف الجميع ان مصانع الجعة والمخابز تستغل تخمير الخميرة . فتتكاثر الخميرة عند خلطها مع العجين او عصير الفواكه المحتوي على السكر ، وتنتج عملية التخمير حامض البيروفيك الذي بدوره يتفكك لانتاج الايثانول و CO_2 والرائحة المميزة للمخبز تتسبب جزئيا عن وجود الايثانول في العجين غير المخبوز .

وينتقل حامض البيروفيك وهو ناتج التحويل الجلايولي في الخلايا الهوائية، الى المايكوكوندريا حيث يحدث التنفس ! ويتكون التنفس من انحلال - أكسي لحامض البيروفيك المنتج لـ CO_2 متبوعا بسلسلة من تفاعلات تأكسد واختزال يختزل فيها في النهاية الاكسجين الجزئي الى ماء . ونتيجة للانحلال الجلايولي والتنفس ينتج ٤ جزئيا من ATP لكل جزيء جلوجوز مستعمل .

ويسمى الجزء الحظي من عملية انحلال حامض البيروفيك ، الذي يحدث اثناء عملية التنفس ، بحلقة كريبس *Krebs cycle* تكريما لحامل شهادة نوبل السيد هانس كريبس Sir Hans Krebs ، الذي اكتشفها حوالي عام ١٩٣٠ . وفي هذه الحلقة تخلع ذرات الهيدروجين في حامض البيروفيك وتنقل الى جزيئات انزيمات مساعدة * *coenzyme* حيث تتحول هناك ، وتتحول ذرات الكربون الثلاث في حامض البيروفيك الى جزيئات CO_2 ، وتنقل الى خارج الخلية . (وحلقة كريبس سهلة التكيف ، فيمكنها ان تقبل الدهون وحتى البروتينات كالمادة المتوفرة بأنزيم معين ، ولكنها تستعمل الكاربو هايدرات عندما توجد) . ويبدأ الانزيم المساعد المختزل الناتج في حلقة كريبس سلسلة من تفاعلات التأكسد والاختزال المحفزة بالانزيمات ، التي تسبب نقل ذرات الهيدروجين الى الاكسجين الجزئي ثم يتكون الماء . واختزال الاكسجين هذا تدخل فيه انزيمات سايتوكروم *cytochrome* كوسيط وهذه الانزيمات تؤلف في الواقع الجدار الداخلي للمايكوكوندريا . ويسمى الموقع النشط في الساييتوكرومات ، الذي هو عبارة عن بورفيرين جديد باسم هيم *heme* ، ويرتبط مع السلسلة البروتينية من جزيء الساييتوكروم (انظر الى الشكل ١٦-١٣) . يتعرض الهيم الى تفاعلات تأكسد واختزال عكسية اثناء التنفس لانه بإمكان ذرة * الانزيم المساعد هو عبارة عن جزيء صغير نسبيا ينشط الانزيم .

الحديد أن توجد في حالتين من التأكسد .

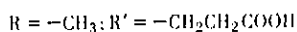
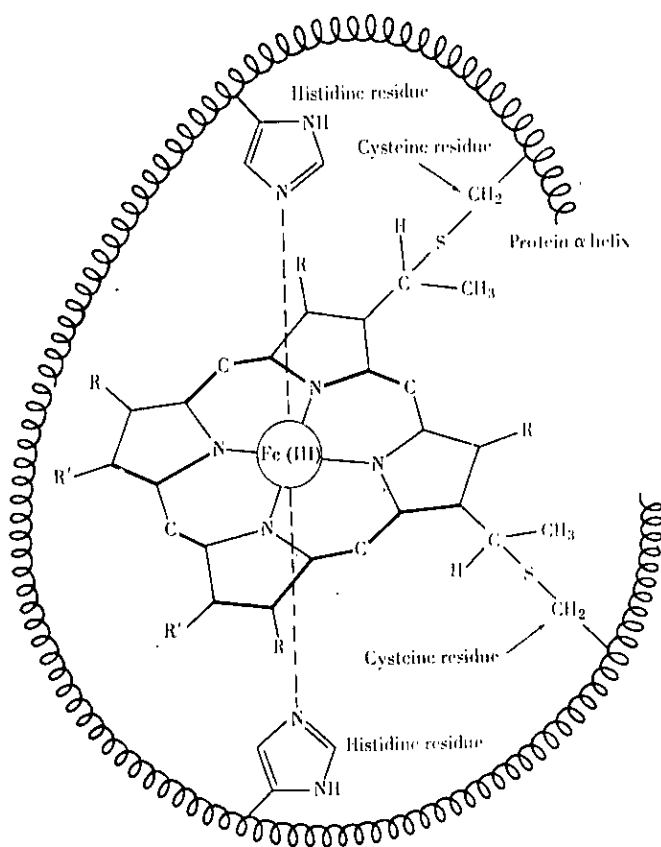


وهناك على الأقل اربع سايتوكرومات مشتركة في عملية التأكسد ، لكل منها جهد تأكسد مختلف قليلا . وتتم الإلكترونات من واحد الى الآخر في سلسلة من التفاعلات المنتجة للطاقة . وتستعمل طاقة الوضع الكيماوية المنطلقة من هذه التفاعلات لانتاج

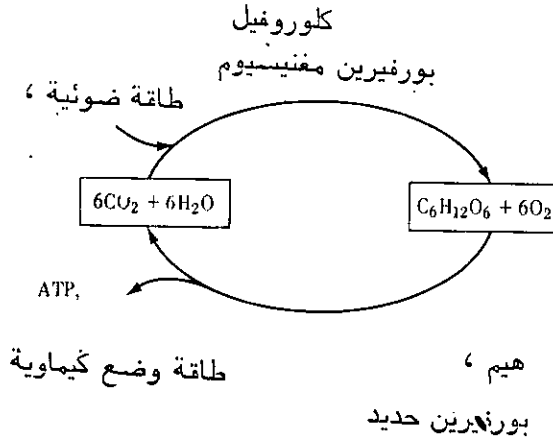
ويمكن اعتبار الساييتوكرومات كلواء من الاوعية لنقل الإلكترونات وتنظيم الساييتوكرومات في داخل الماييتوكونديريا بترتيب تنازلي بالنسبة لجهد التأكسد . تمر الإلكترونات المزودة من نهاية واحدة بواسطة انزيمات مساعدة مختزلة انتجت في حلقة كريبس من ساييتوكروم الى الآخر وأخيرا الى جزيء اكسجين يختزل الى ماء :

ويحدث التأكسد الخلوي للجلوجوز لانتاج CO_2 و H_2O اثناء الانحلال الجلايجولي والتنفس بواسطة خطوات كيميائية محددة يتحكم بها وتكون مزدوجة مع التفاعلات المنتجة ل ATP . وفي هذه الطريقة تكون الطاقة الكيماوية متوافرة بكميات صغيرة يسهل الاستتادة منها . أما التأكسد السريع فيمكن حدوثه عند احتراق الجلوجوز في الهواء اذ تنطلق الطاقة المتوافرة بسرعة فائقة بحيث يصعب حصر هذه الطاقة بفعالية . وبالإضافة لذلك ، فإذا حصل تأكسد الجلوجوز بسرعة في الخلية الحية ، فتسبب الحرارة المنبثقة ضرر كيميائي . وفي عملية الانحلال الجلايجولي - التنفس - تستعمل أكثر من ٥٠٪ من الطاقة الكامنة الكيماوية المنبثقة عن تأكسد الجلوجوز في التكوين المتزامن ل ATP . ان احسن آلتا لها كفاية لا تزيد عن نصف كفاية

الخلية الحية . وتبين مقارنة التركيب الضوئي مع التنفس أن الطبيعة تحتفظ بتناسق شعري . ففي الخطوات الأولى للتركيب الضوئي التي ينتج فيها الجلوجوز والاكسجين يساعد جزيء بورغرين ، الكلوروفيل على ازالة ذرات الهيدروجين من الماء، وفي الخطوات النهائية التي يتحطم فيها الجلوجوز، يترأس جزيء بورغرين آخر هو هيم : عملية ربط ذرات الهيدروجين مع الاكسجين لتكوين ماء. وهناك بروتين بورغريني حديد هام جدا في عملية للتنفس اذ يحمل الهيموجلوبين وهو جزيء بروتين



الشكل (١٦ - ١٣) : يرتبط الهيم مع البروتين في أربع نقاط ، يكون اثنان من مخلفات السستين روابط اسهامية مع البورغرين ، وترتبط فضلتا هستين بروابط تواسلية تنسيقية مع الحديد فوق وتحت مستوى البورغرين .



الشكل (١٦ - ١٤) : الصفة الحلقية للتركيب الضوئي والتنفس

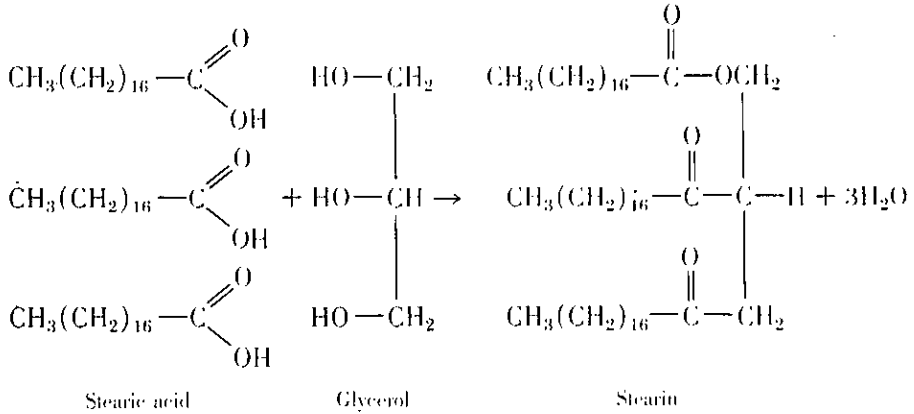
هيم موجود في خلايا الدم الحمراء ، الاكسجين الجزيئي من الرئات الى الخلايا حيث يحدث التنفس .

ولقد لخصت الصورة الاجمالية للتركيب الضوئي والتنفس في الشكل ١٦-١٤ الذي يبين الطبيعة الحلقية للعمليتين ويؤكد على أن النتيجة الصافية هي انتاج ATP من الطاقة الضوئية .

١٦ - ١١ تركيب الدهون والكاربوهيدرات

THE STRUCTURE OF FATS AND CARBOHYDRATES

لقد عالجنا بعضا من اهم العمليات الخلوية وذكرنا البروتينات والنشأ (كاربوهيدرات) والدهون . وهذه هي المركبات الكيميائية التي تكون مع الماء ، اكثر المواد وجودا في الخلية . وقد بحث تركيب البروتينات في البند ١٦-٥ . فالدهون الناتجة عندما يكون المدخول الخلوي عاليا هي استيرات جليسرول ، $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. وحوامض كاربوكسيلة طويلة السلسلة تسمى حوامض دهنية *fatty acids* . والاستيرين *Stearin* . دهن نموذجي . مشتق من الجليسرول وهو حامض طويل السلسلة ذو ١٨ ذرة كربون يسمى حامض الستيريك *stearic acid* ، $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$:



وحامض الستيريك حامض مشبع لانه لا يوجد في الجزيء روابط كربون - كربون مزدوجة ، وهكذا يكون الدهن المشتق من حامض الستيريك ، ستيرين ، دهن مشبع .

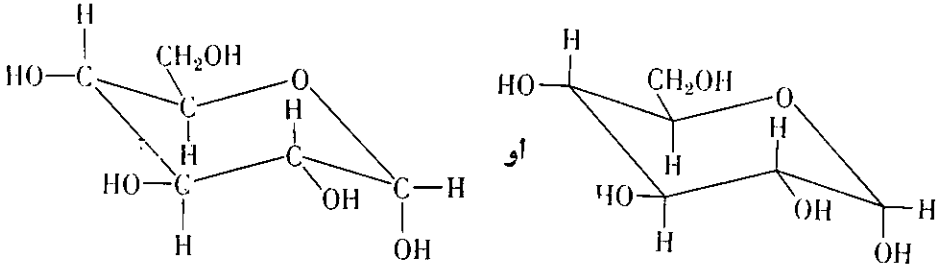
ويكون العديد من الحوامض الدهنية الاخرى دهونا —ع الجليسرول . وتحتوي جميع الحوامض العضوية الموجودة في الطبيعة على عدد مزدوج من ذرات الكربون ، ولكن هناك كثير من الحوامض العضوية الطبيعية غير مشبعة . وحامض الاوليك Oleic acid مثال على هذه المجموعة . وقد بحث هذا الحامض في صفحة () . وحامض الاوليك هو عبارة عن حامض ذي ١٨ ذرة كربون وسلسلة مستقيمة فيها رابطة مزدوجة بين ذرات الكربون التاسعة والعاشر في السلسلة :

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. والحوامض الدهنية الاخرى ، مثل حوامض لينوليك linoleic acids تحتوي على أكثر من رابطة مزدوجة في السلسلة الكربونية . وتؤلف هذه الحوامض الدهنون متعددة عدم التشبع polyunsaturated fats وهي موضع اهتمام كبير لدى الاشخاص الذين يراقبون نوع غذائهم .

وتكون الخلية الدهون عندما يكون اخذ الطعام اكثر مما هو لازم للوظائف الرئيسية للكائن الحي . فتخزن هذه الدهون وتستهمل في اوقات الصيام . ولكن لسوء الحظ فانه في العديد من المجتمعات الحديثة لا يوجد هناك وقت للصيام وبالإضافة غدد خفض النشاط المستهلك للطاقة نتيجة للمكثفة . ونتيجة لذلك أصبحت السمنة ، التخزين الزائد عن اللازم للدهون ، مشكلة عامة في البالغين

بعد سن الخامسة والعشرين .

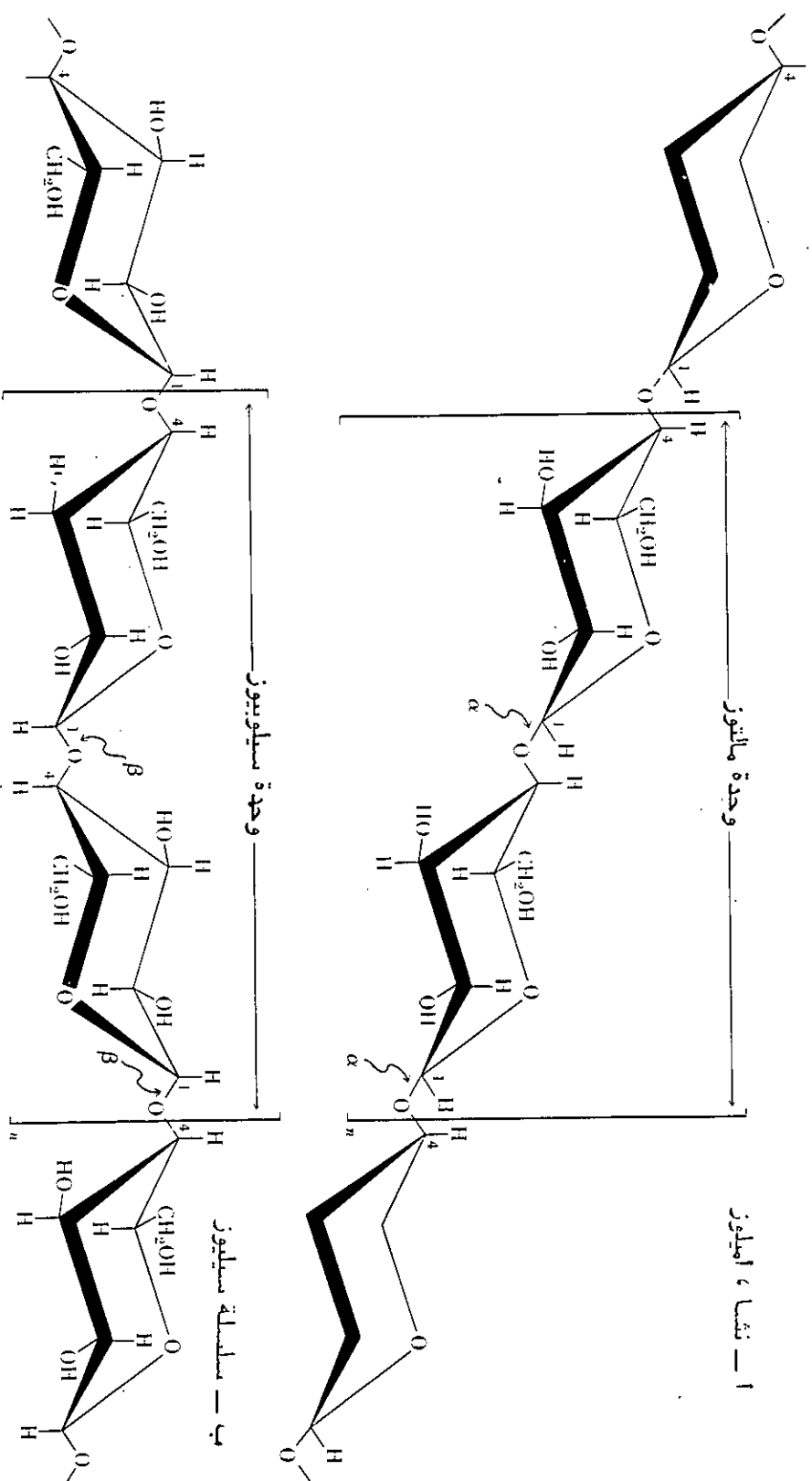
تكلّمنا كذلك عن الجلوجوز والسكريات والنشويات وهي المواد الناتجة اثناء عملية التركيب الضوئي . فالجلوجوز هو عبارة عن جزيء سكر يحنوي على ست ذرات كربون . ويوجد عادة كتركيب حلقي ، وهناك خمس ذرات كربون وذرة اكسجين في الحلقة .



جلوجوز $C_6H_{12}O_6$ Glucose التركيب رباعي السطوح حول كل ذرة كربون .

وهناك عدد كبير من السكريات الاخرى ولكن سوف لا نبحثها هنا . ويستطيع الجلوجوز التبلر لتكوين البولي سكارايدات *polysaccharides* . فعندما يتحد جزيئان من الجلوجوز مع بعضهما يتكون داي سكارايد *disaccharide* وثلاثة تعطي تراي سكارايد *trisaccharide* وهكذا . والنشويات هي عبارة عن بولي سكارايدات ضخمة وكالدهون تخزن من قبل الخليّة كاحتياطي طاقة .

والسيلوز ، بولي سكارايد اخر ، وهو الخيط التركيبي في الخلايا النباتية ويكون حائط الخلية والاقسام الاخرى التي تتطلب الذوة والخمول الكيميائي . والخشب ، والقطن ، والكتان ، والقش ، وعرنوس الذرة ومواد كثيرة اخرى غنية بالسيلوز . ويختلف السيلوز والنشاء بطبيعة الوصلة بين السكريات التي تكونها . ويبين الشكل ١٦ - ١٥ ا و ب ، أن الوصلة بين بقايا السكر البسيطة في النشاء تختلف عن تلك الموجودة في السيلوز . ففي السيلوز تدار فضلات السيلوز المتجاورة ١٨٠° بالنسبة لبعضها ، في حين يكون لكل فضلة في تركيب النشاء نفس الاتجاه النسبي للطبيعة التخصصية للانزيمات المشتركة في عملية التفاعل الحيوي *metabolism* يجعل هذا الاختلاف السيلوز غير



الشكل (١٦ - ١٥) : بولي سكاريدات نشاء وسليوز

قابل للهضم من قبل معظم الكائنات الحية لان الانزيمات المعوية العادية لا تستطيع تكسير السليلوز الى سكريات بسيطة . فالبكتيريا القاطنة في المسلك المعوي للنمل الابيض الذي يقترض الخشب تحول السليلوز الى جلوجوز وحوامض امينية بسيطة مما يجعل هذا النوع من النمل قادرا على المعيشة على غذاء من الخشب . ان المعاني الضمنية لهذا التحويل واضحة جدا فهناك الكثير من الباحثين يقومون بدراسة البكتيريا التي تستطيع تحويل السليلوز الى سكريات بسيطة وحوامض امينية . ولك ان تتخيل كمية الغذاء التي يمكن الحصول عليها من شجرة السكرية redwood tree .

اسئلة ومساائل

- ١-١٦ : ما النشاطات الهامة التي تحدث (ا) في النواة ، (ب) على الريبوسومات ، (ج) في الكلوروبلاستات و (د) في المايتوكوندريا ؟
- ٢-١٦ : محول الطاقة هو جهاز يحول الطاقة من شكل الى اخر . اي من الجسيمات العضوية التي بحث في هذا الفصل يمكن اعتبارها محولات للطاقة ؟
- ٣-١٦ : وجد تشارجون ان اعداد فضلات الاديئين والثايمين واعداد فضلات السايتوسين والجوانين في DNA متساوية . كيف يعلل نموذج واتسون - كريك هذه الحقيقة .
- ٤-١٦ : ارسم قطعة من DNA فيها الترتيب القاعدي كما يلي : سايتوسين ، جوانين ، جوانين ، ثايمين ، جوانين ، واديئين ارسم الجدلة المكملية لهذه القطعة .
- ٥-١٦ : تبين دراسات الاشعة السينية بان هناك مسافة متكررة تساوي ٣.٤ Å في جزيء DNA بين ان هذا يعادل ١.٠٦ Å من الالتواء في الانجستروم اذا كان DNA لولبيا .
- ٦-١٦ : كيف يعلل جزيء DNA حسب واتسون - كريك الانقسام الخلوي المعادي (mitosis) المسبب لانتاج خليتين وليدين محتويتين على نفس

المعلومات الوراثية كالنتوج ؟

٧-١٦ : (١) ما الوصلة الكيميائية التي هي الاساس في تركيب البروتين ؟
(ب) صف ماهو المعني بتركيب البروتين الاولي ، الثانوي ، الثلاثي ،
الرباعي .

٨-١٦ : باستعمال الجدول ١٦ - ٢ بين تفاصيل التركيب الاولي للبولي ببتايد:
٩-١٦ : (١) مستعملا الجدول ١٦ - ٢ والشكل ١٦ - ٦ ، بين تفاصيل
التركيب الاولي للايسوزايم من فضلة ١٠ الى فضلة ١٥ ، بين مجموعات
R المختلفة في فضلات الحامض الاميني ، (ب) بين بواسطة رسم
الذرات المتضمنة كيف ترتبط فضلة ٣٠ مع فضلة ١١٥ في تركيب اللايبوزايم
الاولي . ماهي الفضلات الاخرى الموصولة بنفس الطريقة ؟

١٠-١٦ : في البند ١٦ - ٥ بحثت طريقة تحديد التركيب الاولي لديكاببتايد ،
واعطيت معلومات كافية لمواقع اربعة الى عشرة حوامض امينية يطلب
تحديدتها . ان المعلومات التالية مع ما اعطي في النص تسمح بتحديد
تسلسل الحامض الاميني بأكمله . من المعروف ان انزيم يسبب
تميؤ وصلة Tyr-Phe (وليس Phe-Tyr) الببتيدية . وعند معالجة
الديكاببتايد مع E2 ينتج قطعتان : C وهي تراهي ببتايد و D وهي
هبتاببتايد . ويؤدي تميؤ C الكلي الى اثنين من Phe وواحد Leu
في حين يؤدي تميؤ D الكلي الى اثنين من Ala وواحد من كل من
Tyr ، Phe ، Ser ، Leu ، Gly . وبعد وضع بطاقة بيانية بواسطة Q_A
ينتج تميؤ غير انزيمي سريع (في حامض ضعيف) للديكاببتايد ما يلي Ala ،
داي ببتايد E ، وهبتاببتايد F . وعند تميؤ E نتج Ala-Q_A Gly ونتاج
من F : اثنان من Leu وواحد من Ser وثلاثة من Phe وواحد
من Tyr . ما هو التركيب الاولي الكامل للديكاببتايد ؟ مستعملا الجدول
١٦ - ٢ ، بين التركيب الاولي الكامل للبولي ببتايد .

١١-١٦ : ابحث مهمات DNA mRNA tRNA في تحضير البروتينات .

١٢-١٦ : ماهو البولي ببتايد المناظر لقطع mRNA

١٣-١٦ : (١) اعط البولي ببتايدات المناظرة للترتيب القاعدي GCCACGACCCCG و TCCTTACGC على DNA .

(د) ماهي ترتيبات mRNA القاعدة المكملة لقطع DNA هذه

(ج) ماهي الكودونات المضادة من جزيئات tRNA المناظرة لكل قطعة ؟

١٤-١٦ : ما الفروق الكيميائية الرئيسية بين DNA و RNA ؟

١٥-١٦ : (أ) اعط تركيب ATP . (ب) كيف يمكن هذا حدوث التفاعلات الكيميائية الحيوية ؟

١٦-١٦ : ماهي التغيرات الكيميائية التي تحدث اثناء (أ) الانحلال الجلايولي و (ب) التنفس ؟

١٧-١٦ : جهد طاقة التكوين الكيميائية الكامنة ($\Delta G_{f,298}^\circ$) ل $H_2O(l)$ و $CO_2(g)$ و جلوجوز $C_6H_{12}O_6(c)$ هي - ٩٤٣ ، - ٥٦٧ و - ٣٥٦ كيلوكالورات على التوالي ، (أ) احسب تغير الطاقة الكيميائية الكامنة لاحتراق ١ مول من الجلوجوز . (ب) تنتج الخلية ٤٠ مولا من ATP لكل مول من الجلوجوز تتفاعل حيويا . تستطيع كل مول من ATP تقديم ١٠ كيلو كالوري من الطاقة الكيميائية الكامنة بواسطة التميؤ عندما تحتاج الخلية طاقة . ماهي فعالية التأكسد الخلوي للجلوجوز ، او بصورة اخرى ماهو الجزء من الطاقة الكيميائية نتيجة تأكسد مول واحد من الجلوجوز الذي يصبح متاحا من تميؤ ٤٠ مول ATP ؟

١٨-١٦ : (أ) ما الخطوتان الكيميائيتان الهامتان في عملية التركيب الضوئي ؟

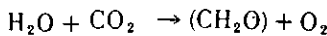
(ب) ما الجزيئات الاكثر اهمية في عملية التركيب الضوئي ؟

١٩-١٦ : (أ) ما النتيجة الصافية للحلقة التي تحتسوي على العمليتين

« المضادتين » التركيب الضوئي والانحلال الجلايولي — التنفس ؟

(ب) ماهي انواع الجزيئات المتشابهة المتضمنة في كل عملية ؟

٢٠-١٦ : ابحث تجربة يمكنك بواسطتها اثبات أو تفنيد أن H_2O هو مصدر غاز الاكسجين المتكون في عملية التركيب الضوئي :

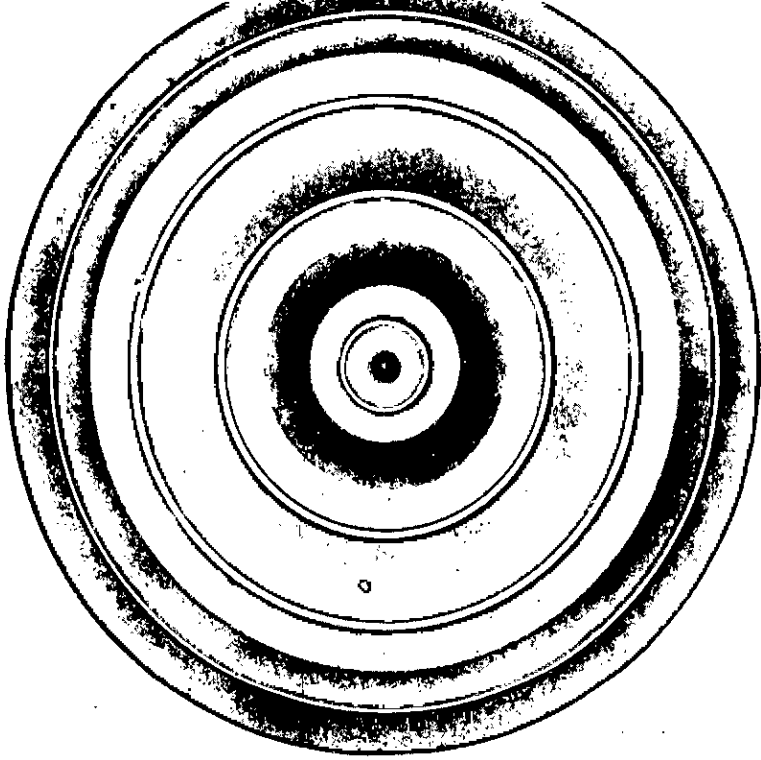


٢١-١٦ : ارسم تركيب الدهن المتكون من جليسيرول و

(أ) حامض لينولييك $CH_3(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7COOH$

و (ب) حامض اللوريك

$CH_3(CH_2)_{14}COOH$, and (c) lauric acid, $CH_3(CH_2)_{10}COOH$



الفصل السابع عشر

الحركية الكيميائية

CHEMICAL KINETICS

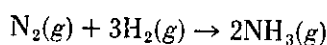
١٧ - ١ مقدمة

يعتبر الكثير من التفاعلات الكيميائية ذات فائدة صناعية لما تنتجه هذه التفاعلات من منتجات لها مردود هام على الاقتصاد العام . ويدرس الكيميائيون والمهندسون الكيميائيون هذه التفاعلات لإيجاد الظروف التي تؤثر على إنتاجها وسرعتها . فالحصول على معلومات أوفى عن سبب وكيفية حدوث هذه التفاعلات هو الخطوة الأولى لتطوير طرق أجدى وأفضل لتكييف الكيمياء لحاجتنا .

بحثنا في الفصل الحادي عشر ، تأثير الحرارة والضغط والتركيز، والحوافز على نتائج التفاعل المتعادل . وفي هذا الفصل سنوجه اهتمامنا لكيفية تأثير هذه العوامل نفسها على سرعة التفاعل الكيميائي . ونسمي الخطوات التي تتحول بواسطتها المواد المتفاعلة إلى منتجات « ميكانيكية التفاعل » فإذا ما عرفت ميكانيكية التفاعل فبالإمكان إيجاد أفضل الظروف لجعل تفاعل معين يؤدي إلى

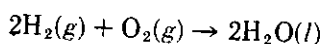
انتاج اكبر في وقت اقصر ؛ وقد ادت دراسة ميكانيكية التفاعلات لتطوير العديد من النظريات المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية . لذا فان هذا الموضوع ذو أهمية من الناحيتين النظرية والعملية .

لقد استعملنا المعادلات الكيميائية لوصف التغير الاجمالي الذي يحدث خلال التفاعل الكيميائي . فمثلا عسما يتفاعل النيتروجين والهيدروجين لانتاج الامونيا نكتب

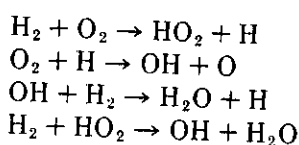


ولكن هل هذا التفاعل سريع ام بطيء ؟ هل يحدث هذا التفاعل بخطوة واحدة ام بعدة خطوات ؟ لا يمكننا الاجابة عن هذه الاسئلة من معادلة التكافؤ الكيميائي لوحدها حيث ان هذه المعادلة تشير ببساطة الى ما يلي :

يتفاعل الهيدروجين والنيتروجين بنسبة جزيء من الهيدروجين الى ثلاثة جزيئات من النيتروجين ويتكون جزيئان من الامونيا لكل ثلاثة جزيئات من الهيدروجين . لذلك فان المعادلة الكلية للتفاعل ، لا تبين تفاصيل التحولات الكيميائية . ان من الخطأ تفسير هذه المعادلة بأن ثلاثة جزيئات من الهيدروجين وجزيئا من النيتروجين يتحدان في وقت معين لتكوين جزيئين من الامونيا . والحقيقة ان الهيدروجين والنيتروجين يتعرضان لعدد من التحولات السريعة قبل ان يتكون الامونيا . لهذا تعتبر المعادلة الكلية للتفاعل أبسط بكثير من ميكانيكية التفاعل . فمثلا توصف عملية تكوين الماء عادة بمعادلة بسيطة ومعروفة :



ولكن في الحقيقة يتعرض الهيدروجين والاكسجين لعدد من التحولات قبل تكوين الماء . ومع ان التكافؤ الكيميائي للتفاعل بين الهيدروجين والنيتروجين بسيط ولكن ميكانيكية هذا التفاعل معقدة للغاية . ويمكن وصف بعض الخطوات بسلسلة من المعادلات الكيميائية التي تعبر عن ميكانيكية التفاعل والمعتقد بأنها كما يلي :



من الواضح أن هناك عددا من الاصناف غير العادية مثل H_2O ، OH ، HO_2 ،

تتكون أثناء التحولات ، أن هذه الاصناف المتوسطة أو المتوسطيات *intermediates* ، سريعة التفاعل ، بحيث أنها تختفي مباشرة بعد

تكوينها . ولهذا فإن تركيزها يكون دائما منخفضا جدا ، بحيث لا يمكن اكتشافها بالوسائل العادية .

وتبين سلسلة المعادلات المتعلقة بميكانيكية التفاعلات ، ما نتصور حدوثه على المستوى الجزيئي ، حيث تمثل التحولات الجزيئية المفصلة ما يعتقد حدوثه عند تحول المواد المتفاعلة الى منتجات . أما معادلة التكافؤ الكيميائية للتفاعل الكيميائي فتعين المتفاعلات والمنتجات وتعطي النسب الوزنية المتضمنة في التحول الكيميائي الاجمالي . لهذا فهي عبارة عن وصف عياني مجمل (ماكروسكوبي) للتحول الكيميائي لا يعتمد على المفهوم الذري أو الجزيئي * .

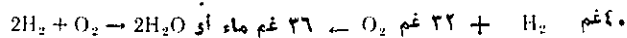
ويمكننا الحصول على أكثر المعلومات المنعقة بميكانيكية التفاعل الكيميائي عن طريق دراسة كيفية تأثير ظروف التفاعل على سرعته وكميات نواتج التفاعل وسيكون اهتمامنا الرئيسي في هذا الفصل دراسة تأثير التغيرات في التركيز والحرارة على سرعة التفاعل . وسنحاول كذلك ترجمة نتائج دراسة سرعة التفاعل الى وصف لميكانيكية التفاعل الكيميائي .

١٧ - ٢ سرعة التفاعل وميكانيكية التفاعل

THE REACTION RATE AND REACTION MECHANISMS

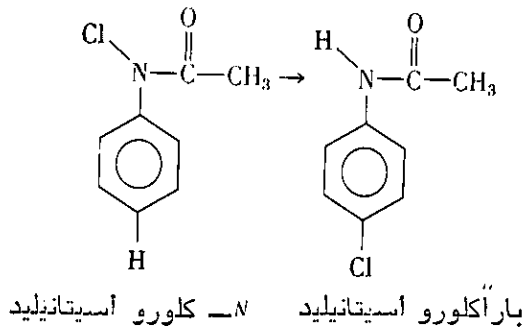
ترجع عبارة الحركية الكيميائية الى قياس سرعة التفاعلات ، وتفسيرها بالنسبة الى ميكانيكية التفاعلات . ويمكن تعريف سرعة التفاعل اما بأنها سرعة ظهور الناتج ، أو بأنها سرعة اختفاء المادة المتفاعلة . ولكن ، وكما سنرى فيما بعد ، أن هذين التعريفين ليسا متساويين بالضرورة ، وإذا اخترنا تعريف سرعة التفاعل على أنها سرعة ظهور الناتج ، لوجب علينا أن نقيس تركيز الناتج على فترات محددة ، وفي هذه الحالة تكون سرعة التفاعل مساوية لزيادة تركيز الناتج

* المعادلة الوزنية يمكن أن تكتب بدلالة الكتل بدلا من عدد المولات ، فهي لا تعتمد ، في حقيقة الامر ، على مفهوم المول



في وحدة زمنية معينة.

فلنأخذ تفاعلاً ذا حسابات كمية بسيطة $A \rightarrow B$ ، مثل تفاعل اعادة تنظيم مركب N - كلورواستيتانيليد N -chloroacetanilide ويمكننا تعريف معدل سرعة التفاعل بمعدل سرعة ظهور الناتج B - براكلورواستيتانيليد B , parachloroacetanilide .



معدل سرعة التفاعل = معدل سرعة ظهور الناتج

افرض ان تركيز الناتج هو J_1 في اللحظة الزمنية (ت) و J_2 في اللحظة الزمنية (ت) ، فان الزيادة في تركيز J في الوحدة الزمنية هي :

$$\frac{[J]_2 - [J]_1}{\Delta t} = \frac{[J]_2 - [J]_1}{\Delta t}$$

وهذا حسب التعريف ، هو معدل سرعة التفاعل :

$$(17-1) \quad \text{معدل السرعة} = \frac{[B] \Delta}{\Delta t}$$

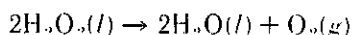
ولو اننا أخذنا تعريف معدل سرعة التفاعل انه معدل سرعة تناقص تركيز المتفاعل ل في الوحدة الزمنية ، لكنت سرعة التفاعل كما يلي :

$$(17-2) \quad \text{السرعة} = - \frac{(L \Delta)}{\Delta t}$$

وقد استعملت الإشارة السالبة لكي تكون قيمة السرعة ايجابية حيث ان

Δ [ل] التي تساوي [ل_٢] - [ل_١] يجب أن تكون سالبة إذا كان «ل» هو المتفاعل
 ان وحدات السرعة هي دائما مولات في اللتر في الوحدة الزمنية كالمولات في اللتر
 / الثانية او مولات في اللتر / دقيقة .

ويمكن عمل تعريفات مماثلة لتفاعلات أكثر تعقيدا . فمثلا ، يمكن تعريف
 معدل سرعة تفاعل تفكك اكسيد الهيدروجين بأنها معدل سرعة اختفاء غُوق
 اكسيد الهيدروجين H₂O₂ او معدل سرعة ظهور اي من الماء H₂O او
 الاكسجين O₂



انه من الضروري تعريف السرعة بالتحديد قبل الشروع باجراء اي —
 التحاليل . ففي هذه الحالة ستكون سرعة اختفاء غُوق اكسيد الهيدروجين السائل
 H₂O₂(l) مساوية لـ سرعة تكوين الماء اي أن سرعة اختفاء H₂O₂ = سرعة
 تكون H₂O او :

$$(3-17) \quad \dots \quad -\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

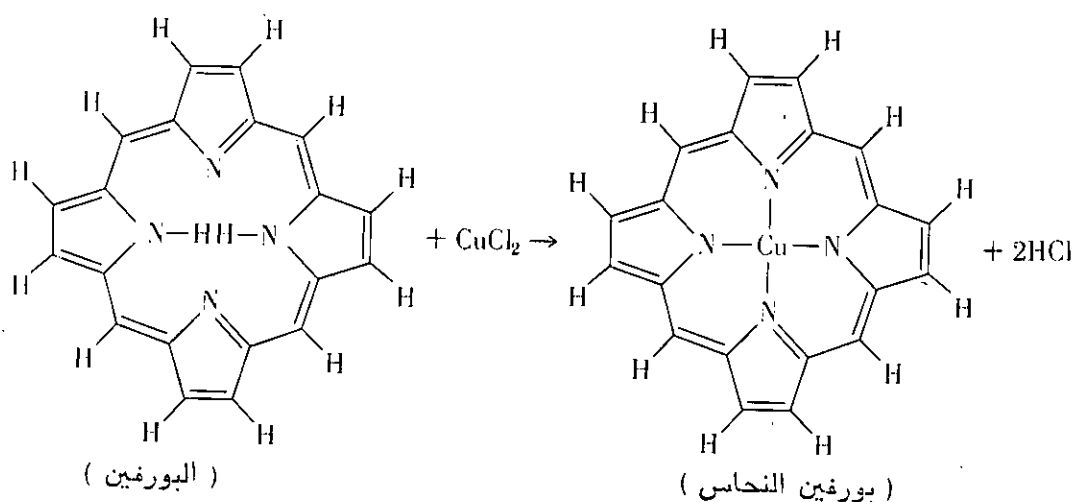
وكذلك حيث أن مولا من الاكسجين يتكون نتيجة تفكك مولين من غُوق اكسيد
 الهيدروجين H₂O₂ ، فان سرعة تكون الاكسجين O₂ تساوي نصف سرعة
 اختفاء H₂O₂ :

$$(4-17) \quad \dots \quad \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

ويمكن اعتبار المعادلتين (3-17) و (4-17) صحيحتين فقط اذا كان تحويل
 الى منتجات لا يتخلله وجود مركبات متوسطة صامدة ، فإذا كان
 سلسلة من المركبات المتوسطة التي تصدر لمدة طويلة قبل
 ان تتحول الى اكسجين وماء فسوف لا يكون معدل سرعة اختفاء غُوق اكسيد
 الهيدروجين مساويا لـ سرعة ظهور الماء . انه ليس من الضروري أن يكون معدل
 سرعة ظهور الناتج مساويا او متناسبا مع معدل سرعة اختفاء المتفاعل ، واذا
 كان هناك متفاعلات او أكثر فان معدلات سرعة اختفائها ليس من الضروري

أن تكون متساوية أو، متناسبة ، وكذلك إذا كان هنالك ناتجان أو أكثر فليس من الضروري أن تكون معدلات سرعة ظهورهما متساوية أو متناسبة . لهذا فإن العلاقة بين معدلات السرعة المختلفة يجب أن تحدد عمليا ولا يمكن استنتاجها من المعادلة الكلية للتفاعل وإذا اكتشفنا غارقا بين معدلات سرعة الظهور والاختفاء التي نحصل عليها عمليا فنكون قد حصلنا على دليل قيم لميكانيكية التفاعل .

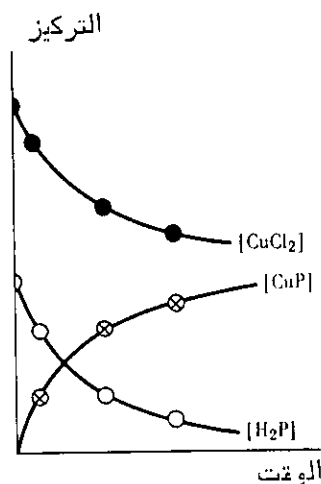
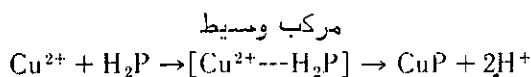
لنعتبر التفاعل بين كلوريد النحاس CuCl_2 والبورفين .



يحل ايون Cu(II) في هذا التفاعل محل اثنتين من البروتونات في مركز جزيء البورفين ويتكون نحاس البورفين .

وحيث أن البروتونين الواقعين في مركز جزيء البورفين يمكن استبدالهما فمن المعتاد أن يعطى للبورفين الرمز ، ولنحاس البورفين رمز ، وينقص تركيز Cu^{2+} و PH_2 اثناء هذا التفاعل بسرعة وبنفس المعدل ، في حين يزداد تركيز CuP بمعدل سرعة مساوية ومعاكسة لمعدل سرعة اختفاء أي من المادتين المتفاعلتين ، ويبقى التركيز الكلي للبورفينات ، CuP ثابتا .
(انظر الشكل ١٧ - ١)

نستنتج من هذه الملاحظات أن هذا التفاعل بسيط نسبيا على المستوى الجزيئي ويتم بواسطة المقابلة المباشرة بين ايون Cu^{2+} وجزيء البورفين لتكوين مركب وسيط يؤدي الى انتاج CuP في الحال .



الشكل (١٧ - ١) : نتائج تجربة كان فيها تركيز CuCl_2 في البدء ضعف تركيز PH_2 . كان معدلا سرعتي اختفاء CuCl_2 و PH_2 متساويين وكانت سرعة ظهور CuP مساوية ولكن معاكسة لسرعة اختفاء CuCl_2 و PH_2 .

ويتكون الجزيء الناتج CuP مباشرة من المركب البسيط وهكذا يتكون CuP و 2H^+ بسرعتين متعادلتي .
 ويجب أن نبكر ميكانيكيات تفاعل مختلفة عندما تكون معدلات سرعة الظهور والاختفاء غير متساوية .

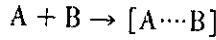
المثال (١٧ - ١)

في تفاعل ما ، يمكن تمثيله بالمعادلة الإجمالية $A + B \rightarrow C$ يكون معدلا سرعتي اختفاء A و B متساويين ، ولكن في بداية التفاعل يكون هذان المعدلان أكبر من معدل سرعة ظهور C . والمطلوب أن تقترح ميكانيكية تفاعل تنسجم مع هذه الملاحظات .

الحل : حيث أن A و B يخفيا بنفس معدل السرعة ، فإنه يمكن التكهّن بأنهما يتفاعلا مباشرة مع بعضهما ، والا فإن المعدلات المتساوية لسرعة

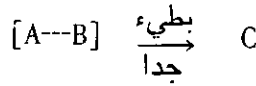
اختفائهما تكون غير مرتبطة وعرضية ، وهذا غير محتمل لانهما مادتا تفاعل . في الخطوة الاولى ، يتفاعل جزيء من كل من A و B لتكوين مركب وسيط .

الخطوة الاولى :



ونعلم من المعادلة الكلية للتفاعل ($A + B \rightarrow C$) ان المركب الوسيط $[A \cdots B]$ يجب ان ينتج في النهاية . ولكن يجب ان يكون معدل سرعة تكوين C من $[A \cdots B]$ اقل بكثير من معدل سرعة تكوين $[A \cdots B]$ من جزيئات المتفاعلات .

الخطوة الثانية :



قد يكون تعليل هذا التفاعل خطأ أو ضوآبا ويمكن ابتكار ميكانيكيات تفاعل أخرى ولكن الميكانيكية المقترحة هي أبسط طريقة لتفسير ظواهر هذا التفاعل وبالإمكان فحصها بسهولة فحيث انه افترض التفاعل البطيء للمركب الوسيط فيجب أن يصبح تركيزه مرتفعا مع مضي الوقت الشيء الذي يمكن من ابتكار تجربة لاكتشافه ، واذا لم يكتشف فيجب أن تعدل ميكانيكية التفاعل المقترحة . وتزداد معرفتنا بتفصيلات ميكانيكية التفاعل بازدياد معرفتنا بطبيعة التفاعل . اعطيت الامثلة المذكورة اعلاه لتبين كيفية استعمال الكيميائي نتائج دراسة تفاعل معين للحصول على تفهم لميكانيكية التفاعل . وتتأثر معدلات سرعة التفاعلات الكيميائية تأثرا كبيرا بالتغيرات في تركيز المتفاعلات وحرارة التفاعل واستعمال الحواجز ، وهذا ايضا يمكننا من الحصول على حقائق اكثر من نتائج هذه التغيرات لتطوير ميكانيكية مفصلة للتفاعل .

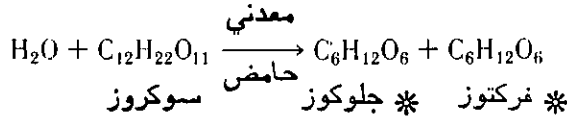
١٧ — ٢ تأثير التركيز على معدل سرعة تفاعل ما :

دراسات ولهلمي Wilhelmy's الاولى

EFFECT OF CONCENTRATION ON THE RATE OF A REACTION

في عام ١٨٥٠ نشرت أول دراسات كمية لمعدل سرعة التفاعلات الكيميائية للفيزيائي الالماني لوديج ولهلمي (١٨١٢ — ١٨٦٤) . لقد اكتشف هذا العالم

انه اثناء عملية ذوبان السوكروز sucrose في الماء ، يتحول السكر الى صيغة مختلفة تدعى بالسكر المنعكس invert sugar . ونعلم الان أن السوكروز هو سكر ثنائي يتحول عند تميؤه في محلول حامضي الى سكرين أحاديين هما الجلوكوز والفروكتوز .



تذكر كلمة حامض فوق سهم المعادلة لانه حافز وليس احد المتفاعلات وجد ولهمي أن معدل سرعة اختفاء السوكروز (س) تتناسب تناسباً طردياً مع درجة تركيزه : معدل سرعة اختفاء السوكروز $\propto$ [س]
وحيث انه بالإمكان تحويل التناسب الى معادلة بواسطة استعمال ثابت التناسب يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{S}]}{\Delta t} = k[\text{S}]$$

$$\text{معدل السرعة} = \frac{[\text{س}] \Delta}{\Delta t} = \text{ث [س]} \quad (17-6)$$

ويسمى ثابت التناسب ث ثابت معدل السرعة، ويزداد معدل سرعة التفاعل كلما ازدادت قيمة ثابت معدل السرعة ، ث .

وبين الشكل (17-12 ، ب) تخطيطين أحدهما لتركيز السكر مع الزمن والآخر لمعدل سرعة اختفاء السوكروز $\frac{\Delta[\text{س}]}{\Delta t}$ مع تركيز السكر نفسه . وبين كذلك الشكل (17-2 ، ب) أن معدل السرعة يتناقص بنسبة طردية مع تناقص تركيز السوكروز ، تبعاً للمعادلة (17-6) . وكذلك بالنظر الى المعادلة (17-6) ، فان قيمة معدل السرعة تساوي تماماً ميل التخطيط المبين في الشكل (17-2 ، ب) ، وعليه تكون قيمة ث 0.04 ر . في الدقيقة تقريباً . يعني هذا انه في محلول يحتوي مولا واحداً من السوكروز في اللتر ، يتبأ 0.04 ر . مول من السوكروز في الدقيقة ،

* الجلوكوز والفروكتوز سكران احاديان متشاكلان .

وأن محلولاً يحتوي على ٥.٠ مول من السوكروز يتمياً ٢.٠٠٠ مول من السوكروز في الدقيقة . وحيث أن معدل سرعة التميؤ تتغير بتغير التركيز ، فإنه من الأفضل كتابة المعادلة بطريقة تفاضلية :

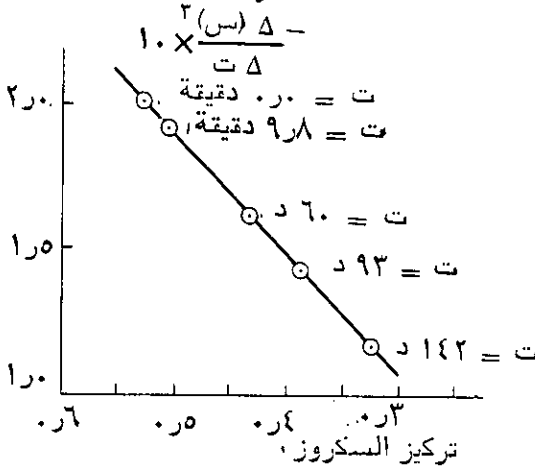
$$\text{Rate} = \frac{d[S]}{dt} = -k[S]$$

$$\text{معدل السرعة} = \frac{\Delta (س)}{\Delta ت} = - \text{ث} (س)$$



١ - رسم تركيز السكر مع الزمن ليس خطياً .

سرعة اختفاء السوكروز



ب - تخطيط معدل السرعة مع تركيز الجلوكوز خطى والميل يساوي ثابت معدل السرعة .

الشكل (١٧ - ٢) : تخطيط لمعطيات تميؤ السوكروز على درجة حرارة

٣٥ م في محلول فيه $[HCl]$ يساوي ٠.٠٩٩

سنستعمل احيانا الرمز التفاضلي ويمكن للطلبة غير الملمين بحساب التفاضل

والتفاضل اعتبار الكمية $\frac{d[S]}{dt}$ ، $\frac{[S]}{t}$ (يس) تعني معدل السرعة الآنية ، او قيمة

$$\frac{\Delta[S]}{\Delta t} ، \frac{\Delta [S]}{\Delta t} ، \text{ في لحظة معينة .}$$

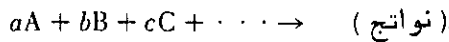
قانون « فعل الكتلة » وتعبيرات معدل السرعة :

The law of mass action and rate expressions

تتضمن العملية المنظمة لاجاد قانون معدل سرعة تفاعل معين قانون « فعل الكتلة » الذي ينص على : **أن معدل سرعة تفاعل ما تتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة .** وقد استعملنا هذا القانون سابقا عند بحث التوازن الكيميائي . فاذا طبقنا هذا القانون على تبيؤ السوكروز ، نكتب :

$$\text{Rate} = -k[S]^x [H_2O]^y$$

لان السوكروز والماء متفاعلان وتوقع ان يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيزهما . وجد وللهي ان $x = 1$ تحت ظروف تجربته في حين انه لم يحدد قيمة y .
ويمكننا كتابة تعبير عام لمعدلات السرعة اذا طبقنا قانون « فعل الكتلة » للتفاعلات بصورة عامة . وعلى سبيل المثال اذا كانت المعادلة الكلية ممثلة بالمعادلة التالية:
نواتج



فيكون تعبير معدل السرعة بناء على قانون « فعل الكتلة » :
معدل سرعة $\propto$ تركيز المتفاعلات .
اي :

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -k[A]^x [B]^y [C]^z \dots$$

حيث A, B, C متفاعلات و x, y, z أسس لحدود التركيز . ويجب أن يحدد الكيميائي الذي يدرس قيمة حركية التفاعل قيمة k (ث) وقيم x, y, z وقد تكون قيم هذه الأسس صفرا أو اعدادا صحيحة موجبة أو سالبة أو كسورا . ويسمى حاصل جمع أسس حدود التركيز فسي المعادلة التجريبية لمعدل السرعة بدرجة التفاعل $order of the reaction$. فإذا كان حاصل الجمع يساوي ١ ، يكون التفاعل من **الدرجة الاولى** ، وإذا كان حاصل الجمع يساوي ٢ ، يكون التفاعل من **الدرجة الثانية** وهلم جرا . وقد بين ولهلمي أن تميؤ السوكروز تفاعل من الدرجة الاولى .

١٧ — ٤ تفاعلات الدرجة الاولى : FIRST-ORDER REACTIONS

يعتبر التفاعل من الدرجة الاولى اذا كان قانون معدل سرعته التجريبي يتبع الصيغة التالية :

$$(\text{سرعة التفاعل}) = \pm k_1 [R]^1$$

أو

$$\frac{(\text{سرعة التفاعل})}{[R]} = \pm k_1 = (\text{ثابتا})$$
وتكون $[R]$ في هذه المعادلة مساوية لتركيز المتفاعل في حين يعني معدل السرعة اما معدل سرعة اختفاء المتفاعل، أو معدل سرعة ظهور الناتج . ويمكن كتابة قانون معدل السرعة بصيغة تفاضلية بالنسبة لاختفاء المتفاعل كما يلي :

$$(٧-١٧) \quad \frac{d[R]}{dt} = -k_1 [R] \quad \text{معدل سرعة اختفاء المتفاعل}$$

وبالنسبة لظهور الناتج P

$$\frac{d[P]}{dt} = +k_1 [R] \quad \text{معدل سرعة ظهور الناتج :}$$

ويمكن تحويل المعادلة (٧ — ١٧) بواسطة طرق حساب التفاضل والتكامل الى الصيغة اللوغاريتمية المكافئة :

$$2.303 \log \frac{[R]}{[R]_0} = -k_1 (t - t_0)$$

حيث $[R]_0$ = تركيز المتفاعل في اللحظة t_0 .

و $[R]$ = تركيز المتفاعل في اللحظة t .

ويسمى الثابت k_1 ثابت معدل السرعة من الدرجة الاولى، وكما يمكن تحديده من تحليل الوحدات للمعادلة (١٧ - ٨) فان وحدات الثابت تكون بالوقت المعكوس ، مثلا ثانية^{-١} ، دقيقة^{-١} ، ساعة^{-١} . وكذلك يكون مقدار معدل السرعة مقياسا مباشرا لسرعة التفاعل . ويستعمل ثابت معدل السرعة كدليل لمقارنة التفاعلات من ناحية الحركية الكيميائية . ويمكن استعمال المعادلة (١٧-٨) لتحديد تركيز المتفاعل او الناتج لتفاعل ما في اي وقت اثناء التفاعل .

المثال (١٧ - ٢):

كان تركيز السوكروز في بداية تجربة ، ٣٠.٥ر. مول/التر، على درجة حرارة ٣٥.٠م. تم تهيأ السوكروز على نفس درجة الحرارة في محلول يحتوي على ٩٩.٠ر. مول / لتر من كلوريد الهيدروجين HCl وكان ثابت معدل السرعة من الدرجة الاولى تحت هذه الظروف يساوي ٠.٠٤ر. دقيقة^{-١} . جد تركيز المتفاعل سوكروز والناتج فروكتوز بعد مضي ٦٠ دقيقة .

الحل : اكتب المعادلة (١٧ - ٨)

$$2.303 \log \frac{[R]}{[R]_0} = -k_1(t - t_0)$$

$$٢٣.٣ \text{ لو } \frac{[R]}{[R]_0} = -k_1(t - t_0) \quad (ت - ت_0)$$

ولتكن t تساوي الوقت في بداية التجربة :

t_0 = صفرا من الدقائق ، $[R]_0 = ٣٠.٥ \text{ر. مول}$

نريد معرفة $[R]$ ، التي تساوي تركيز السوكروز بعد ٦٠ دقيقة :

$t = ٦٠$ دقيقة ، $[R] = S$

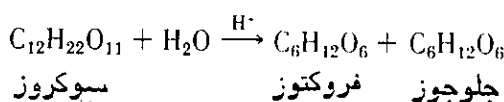
بالتعويض تصبح المعادلة (١٧ - ٨)

$$٢٣.٣ \text{ لو } \frac{S}{٣٠.٥} = -٠.٠٤ \text{ر. دقيقة}^{-١} (٦٠ - ٠) \quad ١ -$$

$$\text{لو } S = ٠.٣٨٠ = ٠.٦٢٠ - ١$$

$$S = ٠.٦٢٠ \times ١٠^{-١} = [R] = ٤١٧ \text{ر. مول / لتر}$$

وهكذا يكون تركيز السوكروز ٠.٤١٧ مولار بعد ستين دقيقة ويمكن استخراج تركيز الفروكتوز الناتج بواسطة فحص المعادلة الكلية للتفاعل (المعادلة (١٧ - ٥) :



تبين المعادلة أن مولا واحدة من الفروكتوز تنتج لكل مـول من السوكروز المتبقى، وحيث أن التركيز الأولي للسوكروز كان ٠.٥٣٠ مول / اللتر والتركيز النهائي بعد ٦٠ دقيقة كان ٠.٤١٧ مول / اللتر فإن الكمية التي تبيأت كانت ٠.١١٣ مول / اللتر . لهذا فإن تركيز الفروكتوز (والجلوجوز كذلك) يساوي ٠.١١٣ مول / اللتر :

تركيز الفروكتوز = النقص في تركيز السوكروز .

أو

$$\text{الفرونتوز } [F] = \Delta[S] = 0.530 - 0.417 = 0.113 \text{ م}$$

فترة نصف الحياة $t_{1/2}$ للتفاعلات من الدرجة الأولى

The half-life $t_{1/2}$ for first-order reactions

ت $t_{1/2}$ للتفاعلات من الدرجة الأولى :

لنفرض أننا نرغب في حساب الوقت اللازم لاستهلاك مادة متفاعلة في تفاعل

من الدرجة الأولى ، أي بمعنى آخر حساب t عندما تكون $[R] = \text{صفرا}$.

بالتعويض في المعادلة (١٧ - ٨) ينتج :

$$\frac{[R]}{\text{صفر}} = \frac{k_1 (t - t_0)}{2.303}$$

ويمكن تحقيق هذه المعادلة إذا كانت $t = \infty$ فقط . لذلك فلأنه يلزم من

الناحية النظرية أن يكون هناك وقت غير محدود لانتهام أي تفاعل من الدرجة

الأولى ، فإن هذا الوقت ليس صفة لهذا التفاعل يمكن أن يستفاد منها . ولكن

الوقت اللازم لاختفاء قسم معين من التفاعل يختلف بين تفاعل وآخر . ويحدد

الكيميائيون في أغلب الاحيان فترة نصف الحياة $t_{1/2}$ وهي الوقت اللازم لتخفيض تركيز متفاعل الى النصف . لهذا عندما ينخفض تركيز متفاعل من (R) الى $\frac{R}{2}$ يكون الوقت المنقضي ، $t - t_0$ ، يساوي $t_{1/2}$.
فمن المعادلة (١٧ - ٨) علماً بأن $\ln \frac{R}{2} = -\ln 2$ ، عندئذ تكون $t - t_0$:

$$t - t_0 = \frac{2.303}{k} \log \frac{R}{2} = -\frac{2.303}{k} \log 2$$

وبالتبسيط تصبح المعادلة :

$$2.303 \log \frac{R}{2} = -k(t - t_0) \quad \text{أو} \quad 2.303 \log 2 = k(t - t_0)$$

وحيث أن $2.303 \log 2 = 0.693$ يكون :

$$t - t_0 = \frac{0.693}{k}$$

ويبين هذا وجود علاقة بسيطة بين ثابت معدل السرعة من الدرجة الاولى k_1 وفترة نصف الحياة $t_{1/2}$. يلاحظ كذلك ان $t_{1/2}$ لا تعتمد على التركيز في التفاعل من الدرجة الاولى . ويعني هذا ان تركيز المتفاعل سينخفض بمعدل النصف خلال كل فترة نصف حياة ، مهما كان التركيز في بداية الفترة .

المثال (١٧ - ٣)

جدت $t_{1/2}$ للتميه الحامضي للسوكروز على درجة حرارة 35°C : مستعملاً المعلومات في المثال ١٧ - ٢ .

الحل : استعمل المعادلة (١٧ - ٢) .

$$t - t_0 = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{1.0 \times 10^{-4} \text{ د}^{-1}} = 6930 \text{ د}$$

المثال (١٧ - ٤)

ما هو تركيز السوكروز بعد تميهه على درجة 35°C م (أ) لفترة نصف حياة واحدة (ب) لفترة خمسة انصاف حياة ، اذا كان التركيز الاولي 1.0 مول ؟

الحل : (أ) بعد فترة نصف حياة واحدة ينقص التركيز الى النصف

$$\frac{1.0}{2} = 0.5 \text{ مول}$$

(ب) ينقص التركيز الى النصف في كل فترة نصف حياة فبعد نهاية فترة

نصف الحياة الاولى يكون التركيز ٥٠٠ م وبعد فترة نصف الحياة الثانية ينتقص التركيز بالنصف ثانية :

$$\frac{1}{2} (٥٠٠ م) = ٢٥٠ م \text{ في فترتي نصف حياة}$$

$$\text{أي } \frac{1}{2} (٢٥٠ م) = (٢٥٠ م \times \frac{1}{2}) = (١٢٥ م) \quad (١)$$

وفي نهاية فترة نصف الحياة الثالثة يصبح التركيز $(\frac{1}{2})^2 (٢٥٠ م)$ وفي ن فترات نصف حياة يكون التركيز :

$$(١) (\frac{1}{2})^2 \text{ س حيث س هو التركيز في البدء ، فبعد خمسة انصاف حياة تكون } ٥ = \text{ن}$$

$$\text{ويكون } (١) (\frac{1}{2})^5 \text{ س} = (١) (\frac{1}{2})^5 (٢٥٠ م) = \frac{1}{٣٢} (٢٥٠ م) = ٣١٣ م$$

المثال (١٧ - ٥)

وجد أن تفاعل ذات المعادلة العامة $A + B \rightarrow C$ من الدرجة الاولى ووجد كذلك أن معدلات سرعة الظهور والاختفاء متساوية وان ثابت معدل السرعة 1.2×10^{-3} الثانية^{-١}.

فاذا كان التركيز الاول للمفاعل أ في تفاعل معين يساوي ٤٥٠ م/لتر والتركيز الاول للناتج ب صفرا ، جد (أ) تركيزات أ و ب بعد مضي ساعة من الزمن (ب) نصف حياة التفاعل .

$$\text{الحل : (أ) نستعمل المعادلة (١٧ - ٨)}$$

$$\text{لو } \frac{[A]}{[B]} = \frac{k_1 (A - T)}{k_2 T} \quad (١)$$

$$\text{بتمويض ت = ١ ساعة (٣٦٠٠ ثانية) ، } ٠ = T ، [A] = [B] = ٤٥٠ م / لتر ،$$

$$[A] = [B] \text{ وبالحل للقيمة } [A] :$$

$$\text{لو } \frac{(A)}{[B]} = \frac{(1.2 \times 10^{-3} \text{ ث}^{-1}) (A - ٣٦٠٠ \text{ ث} - ٠)}{٢٣٠.٣} \quad (١)$$

$$\text{لو } [A] - ٤٥٠ = ١٨٨ -$$

$$\text{لو } [A] = ١٨٨ + ٤٥٠ = ٦٣٨ = (١ - ١٠ \times ٤٥٠)$$

$$[A] = ٥٨٩ \times ١٠^{-٣} م$$

وبما أن كل مول من أ تنتج مولا من ب ، يجب أن يساوي تركيز ب الانخفاض

في تركيزاً .

$$[A] - [A] = 0.450 - 0.0589 = 0.3911 \approx 0.3911 \text{ م } [B]$$

(ب) من المعادلة (١٧ - ٨)

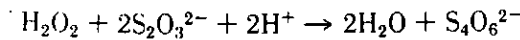
$$0.3911 = \frac{0.578}{1.2 \times 10^{-2} \text{ ث}} = 2/1$$

اذن يختفي نصف المتفاعل بعد كل فترة ٥٧٨ ث ففي نهاية الفترة الاولى (٥٧٨ ث) يكون قد تفاعل نصف أ ، اي $\frac{1}{2}$ (٥٨٠) مول في كل لتر ، بحيث يصبح تركيز أ = ٠.٢٢٥ مول/لتر . وفي نهاية الفترة الثانية (٥٧٨ ث) يتفاعل نصف آخر تاركاً $\frac{1}{4}$ (٠.٢٢٥) اي ٠.١١٣ مول / لتر ، وهكذا . . .

١٧ - ٥ : التفاعلات ذات الدرجة الثانية :

SECOND-ORDER REACTIONS

ينحل بيروكسيد الهيدروجين Hydrogen peroxide بتفاعله مع أيون الثيوكبريتات thiosulfate ion في محلول حامضي ضعيف . ومعادلة التكافؤ (أو معادلة حساب الكميات) لهذا التفاعل هي :



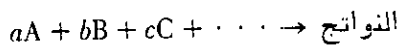
(أيون تتراثيونيت) (أيون ثيوكبريتات)

وقانون معدل السرعة التجريبي لاختفاء $S_2O_3^{2-}$ على ٢٥ م هو

$$\text{Rate} = -k_2 [H_2O_2] [S_2O_3^{2-}] \quad k_2 = 8.3 \times 10^{-3} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

وبناء على تعريفنا ، يعتبر هذا التفاعل من الدرجة الثانية ، لان مجموع قوى حدود التركيز يساوي ٢ . ولا يوجد هناك اى علاقة واضحة بين درجة التفاعل وعوامل قياس الكميات .

وللتعميم ، اذا كانت معادلة حساب الكميات (معادلة التكافؤ) هي :



يكون معدل سرعة اختفاء A كما يلي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_n [A]^x [B]^y [C]^z$$

وإذا كان التفاعل من الدرجة الثانية ، يكون

$$x + y + z + \dots = 2$$

وأكثر تعابير معدل السرعة استعمالا لتفاعلات الدرجة الثانية هما :

$$(110 - 117) \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]$$

$$(110 - 117 \text{ ب}) \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{d[A]}{dt} = -k_2[A]^2$$

ويقال عن التفاعل الذي يمثل لقانون معدل السرعة المبين في المعادلة (110-117) بأنه من الدرجة الأولى لكل متفاعل ، B, A ، ومن الدرجة الثانية إجمالياً .
وأما التفاعل الذي يمثل لقانون معدل السرعة المبين في المعادلة (110-117) فيقال أنه من الدرجة الثانية لتفاعل واحد ومن الدرجة الثانية إجمالياً . ويمكن الحصول على أشكال أكثر فائدة لهذه المعادلات عن طريق استعمال حساب التفاضل والتكامل ، ولكن سنكتفي الآن باستعمال هذه الأشكال كما هي .

تبين معادلات الدرجة الثانية بأن مضاعفة تركيز المتفاعلات سيؤدي إلى زيادة معدل السرعة بنسبة أربعة أضعاف . وهذه هي صفة من صفات تفاعلات الدرجة الثانية ويمكن الاستفادة منها في العمل التجريبي المقصود منه إيجاد درجة تفاعل ما . ويبين فحص المعادلة (117-117) أو المعادلة (117-117) أن مضاعفة تركيز تفاعل في متفاعل من الدرجة الأولى يؤدي فقط إلى مضاعفة معدل سرعة التفاعل R . ويشار إلى ثابت معدل سرعة تفاعل من الدرجة الثانية بالرمز k_2 ويبين تحليل المعادلة (110-117) أو المعادلة (110-117) بأن وحدات k_2 هي لترات/مول - ثانية أو بصورة أخرى : معكوس التركيز $\times$ معكوس الوقت (لتر/تركيز $\times$ وقت) . وبالتعويض في المعادلة (110-117) يتبين هذا :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]$$

$$\frac{\text{mol/l}}{\text{s}} = -k_2 \text{ mol/l} \times \text{mol/l}$$

لذلك ، لكي تكون الوحدات في الجانب الأيمن هي نفس الوحدات في الجانب

الايسر من المعادلة يجب ان يكون k_2 باللترات / مول - ثانية .
 ان مفهوم نصف الحياة لتفاعل من الدرجة الثانية له معنى فقط عندما
 تكون التركيزات في تعبير معدل السرعة متساوية في البداية ، ففي هذه الاحوال
 يمكن بيان ان نصف حياة تفاعل من الدرجة الثانية يتناسب تناسباً عكسياً مع
 تركيز المتفاعلات .

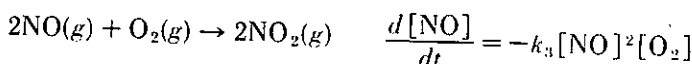
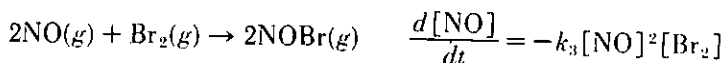
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C}$$

ولهذا لدينا صيغة أخرى تميز تفاعلات الدرجة الثانية عن تفاعلات الدرجة
 الاولى : فنصف حياة تفاعل الدرجة الاولى غير معتمد على التركيز (معادلة
 ١٧ - ٩) ، في حين ان نصف حياة تفاعل الدرجة الثانية يتناسب تناسباً عكسياً
 مع التركيز .

Third-order reactions

تفاعلات الدرجة الثالثة :

ان تفاعلات الدرجة الثالثة نادرة . وهناك بعض التفاعلات الغازية المتضمنة
 اكسيد النيتريك تظهر بأنها تتبع حركية الدرجة الثالثة ، ومن بينها :



لقد وردت تقارير علمية عن بعض تفاعلات من الدرجة الثالثة في المحاليل ،
 ولكن بعض كيميائيو الحركية يعتقدون ان هذه التفاعلات هي في الواقع من
 الدرجة الثانية .

MOLECULARITY

١٧ - ٦ الجزيئية :

ان قانون معدل سرعة التفاعل الكيميائي شيء يمكن قياسه ، ولهذا نقول
 انه يمكن ملاحظته تجريبياً . وبما اننا واثقون من جزيئية المادة ، فنحن دائماً
 نختبر نتائجنا في ضوء هذه المعاني الضمنية . ويقودنا معدل سرعة التفاعل
 التجريبي الى ميكانيكية التفاعل الفرضية ، وتتضمن كل خطوة في هذه
 الميكانيكية عدداً محدوداً من الجزيئات . ويسمى عدد جزيئات المتفاعل (المادة

المتفاعلة (المتضمنة في خطوة كيميائية بالجزئية *molecularity* ، وعلى سبيل المثال ، يؤدي الانحلال الحراري للاستالدهايد $\text{CH}_3\text{—CHO}$, acetaldehyde الى انتاج الميثان والايثان واول اكسيد الكربون . ويمكن تفسير هذه الملاحظة التجريبية ، بواسطة ميكانيكية تتكون من ثلاث خطوات ، تتضمن جذور الميثيل الحرة النشطة التفاعل ، CH_3 ، كمركبات بسيطة :

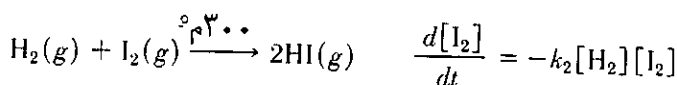
Step 1: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$: الخطوة الاولى

Step 2: $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CH}_3$: الخطوة الثانية

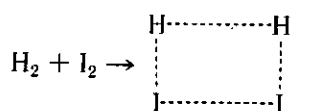
Step 3: $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$: الخطوة الثالثة

تتضمن الخطوة الاولى جزيئا متفاعلا واحدا فالجزئية تساوي واحدا ، وتسمى الخطوة الاولى احادية الجزئية *unimolecular* ، واما الخطوتان ٣ و٢ فكل منهما ثنائية الجزئية *bimolecular* .

ولقد أجرى عدد من الباحثين ، عدة دراسات دقيقة على التفاعل بين الهيدروجين H_2 ، اليود I_2 . ويعتبر حساب كميات المواد لهذا التفاعل وقانون معدل سرعته من الامور البسيطة :

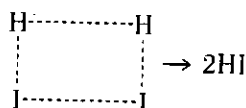


وكان يعتقد سابقا وحتى وقت قريب ان هذا التفاعل يتم بواسطة ميكانيكية تتضمن خطوة ثنائية الجزئية تؤدي الى مركب وسيط :

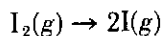


المركب الوسيط

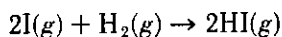
تتبعه عملية انحلال المركب الوسيط بخطوة احادية الجزئية :



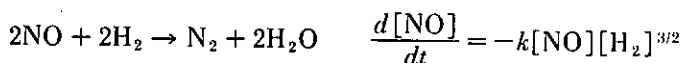
ولكن الدراسات الجديدة لهذا التفاعل اظهرت انه يتم في الغالب عن طريق
ميكانيكية ذات خطوتين ، تشمل الخطوة الاولى انحلال اليود ، I_2 ، الى
ذرات :



تتبعها خطوة ثلاثية الجزيئات تؤدي الى الناتج :

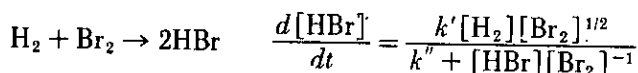


وجدير بالذكر ، ان كلا من الميكانيكيتين المذكورتين اعلاه متفقة مع حساب
كميات التفاعل وقانون معدل السرعة . ولكن التطورات الحديثة في اساليب
دراسة حركية التفاعل ، التي جعلت من الممكن متابعة التفاعلات بالفرسمة
السرعة ، ادت الى اخذ فكرة اكثر وضوحا عن ميكانيكية تفاعل الهيدروجين مع
اليود ، وهذه الاساليب اثبتت ان الميكانيكية القديمة لم تكن على صواب .
لقد رأينا ان الخطوة الواحدة في ميكانيكية تفاعل ما ربما تضمنت جزيئا واحدا
او اثنين او ثلاثة : وتسمى الخطوة التي تتضمن جزيئا واحدا « احادية
الجزيئية » . ويؤدي الفعل الانى لجزيئين او ثلاثة الى خطوات ثنائية
او ثلاثية الجزيئية ، على الترتيب . وحيث ان احتمال حدوث اصطدام ثلاثي الجزيئات
منخفض جدا ، لذا تكون الخطوات ثلاثية الجزيئات بطيئة جدا . ومن المعتاد
عدم اعتبار الخطوات التي تتضمن تصادم اكثر من ثلاثة جزيئات لان اصطدامات
كهذه بعيدة الاحتمال . وكذلك حيث قد يحتوي صافي التحول الكيميائي على
سلسلة من الخطوات ذات السرعات والجزيئات المختلفة ، يمكن ان تكون
درجة التفاعل مساوية لعدد غير صحيح . فمثلا ، درجة انحلال الاستيالدهايد
الحراري تساوي $3/2$ ، ودرجة التفاعل بين فآزي NO و H_2 تساوي $5/2$:



وقد يكون قانون معدل السرعة التجريبي في بعض الحالات معتدا جدا
بحيث يصبح مفهوم درجة التفاعل بلا معنى . فمثلا ، تفاعل الهيدروجين ، H_2

مع البروم ، ، Br_2 ، حيث حساب كميات المواد مشابهة لتفاعل الهيدروجين
اليود ، معقد للغاية كما يتبين من قانون معدل السرعة

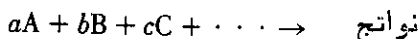


ومع هذا فان اكتشاف التعبير الحسابي الدقيق لقانون معدل السرعة ،
يعطي كيميائيي الحركة وسيلة قوية لاستنتاج ميكانيكية التفاعل . ويجب ان تكون
ميكانيكية التفاعل ، التي هي عبارة عن نموذج ميكروسكوبي للتفاعل الكيميائي ،
منسجمة مع قانون معدل السرعة التجريبي وحساب الكميات للتفاعل المعنى .

١٧ — ٧ التفاعلات من درجة الصفر والحفز

ZERO-ORDER REACTIONS AND CATALYSIS

ينص قانون فعل الكتلة على أن : معدل سرعة التفاعل يتناسب تناسباً
طردياً مع تركيز المتفاعلات (المواد المتفاعلة) . وفي ضوء هذا المبدأ المنطقي يبدو
غريباً جداً أن نجد لبعض التفاعلات معدلات سرعة ، تظهر وكأنها لا تعتمد على
تركيز المتفاعلات . فمثلاً للتفاعل العام



يكون شكل القانون العام لمعدل السرعة

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_n[\text{A}]^x[\text{B}]^y[\text{C}]^z \dots$$

وتكون الدرجة (order) = ن مساوية لـ $n = x + y + z + \dots$

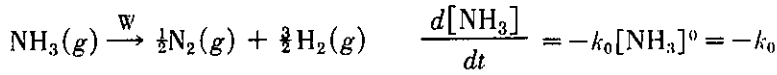
وفي كثير من التفاعلات $n = 0$ صفراً ، أي ان التفاعل من درجة الصفر
وقانون معدل السرعة يظهر كما يلي

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_0[\text{A}]^0[\text{B}]^0[\text{C}]^0 \dots = -k_0$$

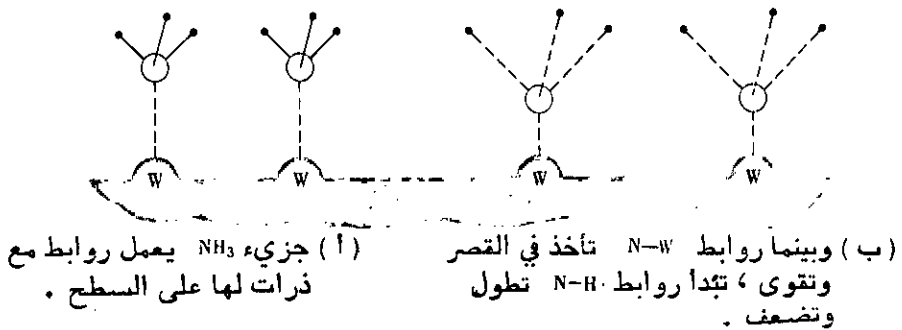
تدل القوة الصفر لكل من حدود التركيز على ان معدل السرعة لا يعتمد على التركيز وهكذا يجري التفاعل بمعدل سرعة ثابت .

وتتضمن معظم التفاعلات المعروفة من درجة الصفر على حافز ، اى على عامل كيميائي يغير سرعة التفاعل الكيميائي بدون أن يحدث له هو في النتيجة اى تفسير كيميائي . وتعتبر اغلب التفاعلات التي تحدث في الكائنات الحية محفزة بحوافز بروتينية تدعى انزيمات .

ولا يظهر الحافز في معادلة « حساب الكميات » لانه لا يطرأ عليه اى تغيير كيميائي . فمثلا تتحول الامونيا ، NH_3 ، بسرعة الى عناصرها على سطح معدن التنجستون ويكون معدل سرعة هذا التفاعل غير معتمد على تركيز او ضغط غاز الامونيا فوق سطح المعدن .

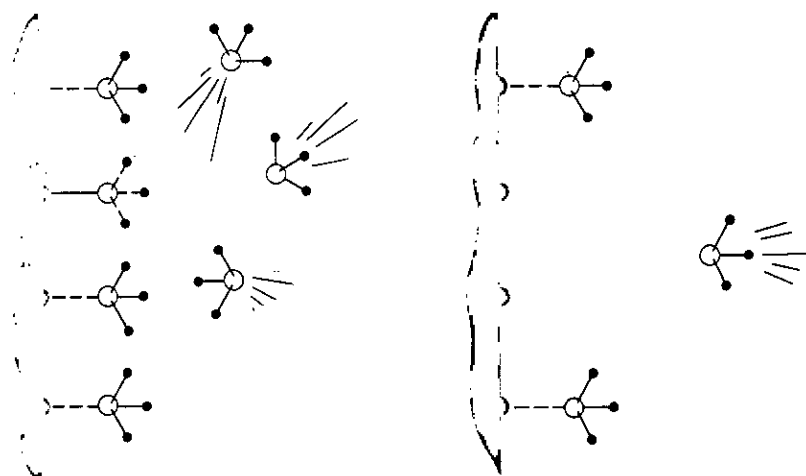
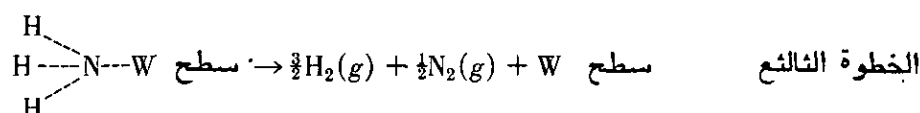
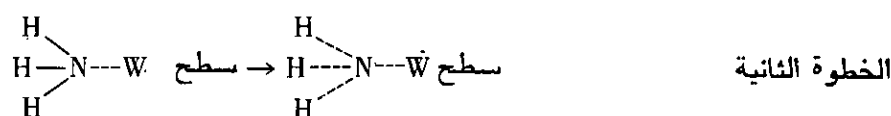
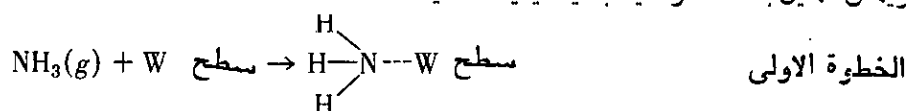


ومع هذا فان اى تغير في مساحة سطح التنجستون يؤدي الى زيادة في معدل سرعة التفاعل . ومن الواضح انه لا بد ان هناك تفاعلا ما بين سطح المعدن والتفاعل . نفترض ان هناك خطوة في ميكانيكية التفاعل تتضمن تكوين رابطة بين جزيء من الامونيا وذرة من التنجستون على السطح (الشكل ١٧ - ٣) . وكذلك حيث ان الهيدروجين والنيتروجين يتكونان بسرعة في حالة وجود التنجستون ، فيجب ان يكون هنالك قطع سريع لروابط N—H بعد ان يكون جزيء الامونيا رابطة على سطح التنجستون . وربما ادت الرابطة



الشكل (١٧ - ٣) : سطح التفاعل .

المكونة بين النيتروجين والتنجستون، الى تطويل واضعاف روابط N—H في الامونيا . ومهما كان الحال، فيجب ان يحدث قطع سريع لروابط N—H و N—H . ويمكن تفسير سبب عدم اعتماد انحلال الامونيا فوق سطح التنجستون على تركيز الامونيا بناء على الصورة المبينة في الشكل (١٧-٣) . فلنفرض ان جميع المواقع على سطح الحافز محتلة بالامونيا على مستوى الضغط العادي . في هذه الحالة يعمل الحافز بسرعه القصوى، لان جميع ذرات التنجستون القادرة على تكوين روابط مع الامونيا تفعل ذلك . وحيث ان التفاعل يجب ان يتضمن السطح ، فان اي زيادة في ضغط الامونيا او تركيزه لا تؤدي الى زيادة في معدل سرعة التفاعل (انظر الشكل ١٧ - ٤) ويمكن تمثيل هذه الفرضية بالميكانيكية التالية :



(ا) سطح تنجستون مشبع . معدل سرعة التفاعل لا تزداد بازدياد الضغط .
 (ب) سطح تنجستون غير مشبع . معدل سرعة التفاعل تزداد بازدياد الضغط .
 الشكل (١٧ - ٤) : تأثيرات الضغط في وجود سطح حافز .

تمثل الخطوة الاولى تكوين رابطة بين جزيء الامونيا وذرة من التنجستون وتمثل الخطوة الثانية تطويل واضعاف روابط $N-N$ ويتبع هذا قطع الروابط وتكوين الناتج في الخطوة الثالثة .

ويمكن فحص هذه الميكانيكية عن طريق ايجاد معدل سرعة انحلال الامونيا تحت ضغوط منخفضة جدا لا يكون فيها سطح الحافز مشبعاً .

في هذه الظروف ، يجب أن تؤدي أى زيادة في الضغط الى زيادة في معدل السرعة ، وهذا ما يلاحظ بالضبط . فعندما يكون تركيز الامونيا منخفضاً يكون معدل سرعة انحلال الامونيا على سطح التنجستون مناسباً لتركيز الامونيا ومساحة سطح التنجستون الحافز S_w .

$$\text{Rate} = k[NH_3]S_w = \text{معدل السرعة}$$

ويمكن تبديل تركيز الغازات بالضغط حيث ان ضغط أى غاز يتناسب مع تركيزه ، وحيث أن للغاز المثالي $pV = nRT$ ، n ر ق أى $pV = nRT$ ، n تساوي التركيز بالمولات في اللتر ، و $p = cRT$ ، فلذا يمكن إعادة كتابة معادلة السرعة لا انحلال الامونيا كما يلي :

$$\text{Rate} = k[NH_3]S_w = k \frac{P_{NH_3}}{RT} S_w = \frac{k}{RT} P_{NH_3} S_w = \text{معدل السرعة}$$

$$= k' P_{NH_3} S_w \quad \text{حيث ان} \quad \text{where } k' = \frac{k}{RT}$$

وبما ان مساحة سطح التنجستون S_w لا تتغير أثناء تجربة معينة فلذا تكون $kS_w = \text{كمية ثابتة}$ ، ويكون معدل السرعة معتمداً فقط على ضغط الامونيا

معدل السرعة = ثابت $\times$ ضغط الامونيا أي :

$$\text{Rate} = \text{const} \times P_{NH_3}$$

وكلما ازداد ضغط الامونيا ، كلما ازداد احتلال مراكز الحفز على سطح التنجستون ، الى ان تصل الى المرحلة التي تكون بها قد احتلت جميع مراكز الحفز بحيث لا يؤدي أى ازدياد بنسبة الضغط الى تأثير على معدل سرعة

التفاعل . وفي هذه النقطة يكون التفاعل من درجة الصفر :
معدل السرعة على الضغط المنخفض = ثابتا $\times$ ضغط الامونيا

$$\text{Rate at low pressure} = \text{const} \times P_{\text{NH}_3}^1$$

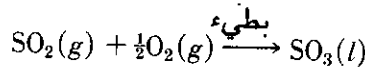
معدل السرعة على الضغط العالي = ثابتا $\times$ ضغط الامونيا

$$\text{Rate at high pressure} = \text{const} \times P_{\text{NH}_3}^0 = \text{const}$$

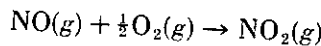
وتلاحظ حركية درجة الصفر عندما يحدث التفاعل بمعدل سرعة ملحوظ عند وجود الحافز فقط ، ولكي يكون الحافز مفيدا يجب ان يكون رابطة مؤقتة مع المفاعل . فعندما يكون الحافز مربوطا كليا لا تؤثر اى زيادة في تركيز التفاعل على سرعة التفاعل .

وبما ان انحلال الامونيا المحفز بالتنجستون يحدث على سطح الحافز ، يعتبر هذا الانحلال مثالا للحفز السطحي او الحفز غير المتجانس ، واما اذا كان الحافز مذابا في طور التفاعل فيسمى بالحفز المتجانس .

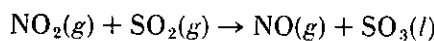
ومن الامثلة الهامة على الحفز المتجانس التأثير الحفزي لأكسيد النيتريك ، NO ، على تأكسد ثاني أكسيد الكبريت في عملية تحضير حامض الكبريتيك . فعملية التأكسد المباشر لثاني اوكسيد الكبريت ، SO₂ ، بطيئة جدا .



ولكن اذا وجدت كميات ضئيلة من أكسيد النيتريك ، NO ، يسير التفاعل بسرعة كبيرة . وتتضمن ميكانيكية التفاعل بوجود هذا الحافز التأكسد السريع لأكسيد النيتريك NO .



يؤكسد ثاني أكسيد النيتروجين ، الذي يتكون بسرعة ، ثاني أكسيد الكبريت SO₂ مع تجديد الحافز :



وتعتبر كلتا الخطوتين اسرع بكثير من التفاعل بين SO_2 و O_2 ، مما يؤدي

الى تعزيز في معدل سرعة التفاعل $d[SO_3]/dt$

وبين فحص ميكانيكية انحلال الامونيا واكسدة ثاني اكسيد الكبريت ان الحافز يشترك اشتراكا وثيقا في عملية التحويل الكيميائي الاجمالي ويتعرض لتحويل كيميائي ولكن لا يحدث للحافز اي تغيير كيميائي دائم . ان الحافز يتجدد باستمرار ولذا فقد يكون له اثر كبير حتى وان كان على درجة منخفضة من التركيز ويستعمل في كثير من الاعمال الكيماوية الصناعية حوافز متجانسة او غير متجانسة ، وهناك جدوى اقتصادية من استعمال حوافز من النوع الثمين كالبلاتين ، ويرر هذا الاستثمار الاولي نظرا لامكانية الحصول على الناتج مع تخفيض ملحوظ في تكاليف العمال والطاقة والوقت اي مع تكاليف اجمالية منخفضة .

المثال ١٧ - ٦

مستعملا المعلومات المدرجة في الجدول ١٧ - ١ استنتج اذا كان التفاعل

من الدرجة الاولى او من درجة الصفر ، واحسب ثابت معدل السرعة

الحل : تبين المعلومات المعطاة ان معدل سرعة تكوين ب اي $\frac{[B]}{t}$ او $\frac{[B]}{\Delta t}$

ثابت فلهذا يكون التفاعل من درجة الصفر .

البرهان رقم (١) : في الفترة بين الصفر والخمس دقائق

$$\frac{\Delta [B]}{\Delta t} = \frac{0.16 - 0}{5 - 0} = 0.032 \text{ مول / لتر - دقيقة}$$

الجدول (١٧ - ١) : معطيات التفاعل $A \rightarrow B$

الوقت بالدقائق	[ب]
٠.٠٠	٠.٠٠
٥.٠٠	٠.١٦
٧.٠٠	٠.٢٢٤
١١.٠٠	٠.٣٥٢

في الفترة بين ٥ الى ٧ دقائق

$$\frac{0.0064}{2} = \frac{0.160 - 0.224}{5 - 7} = \frac{\Delta [B]}{\Delta t}$$

$$= 0.32 \text{ مول / اللتر - دقيقة}$$

في الفترة بين ٧ الى ١١ دقيقة

$$\frac{0.128}{2} = \frac{0.224 - 0.352}{7 - 11} = \frac{\Delta [B]}{\Delta t}$$

$$= 0.32 \text{ مول / اللتر - دقيقة}$$

البرهان رقم (٢) : اذا كان التفاعل من درجة الصفر فستحكم المعادلة [ب]
= ك. ت

المسلك الزمني للتفاعل . فعندما يكون الوقت خمس دقائق يكون :

$$0.160 \text{ مول / اللتر} = \frac{0.32 \text{ مول / اللتر - دقيقة}}{5 \text{ دقائق}}$$

فاذا كان هذا التفاعل حقا من درجة الصفر فيجب أن نحصل على نفس القيمة للثابت ك. ت . مهما كانت المعلومات المستعملة . ويتبين هذا عند فحص المعلومات المعطاة بعد ١١ دقيقة حيث تكون :

$$0.352 \text{ مول} = \text{ك. ت} (11 \text{ دقيقة})$$

$$\text{ك. ت} = 0.32 \text{ مول / اللتر - دقيقة}$$

وحيث اننا حصلنا على نفس القيمة للثابت ك. ت ، فقد برهنا أن التفاعل من درجة الصفر . ولو كنا قد فحصنا المعلومات بمعادلة الدرجة الاولى - ٢٣٠.٣ لو [أ] = ك. ت ، لكنا قد حصلنا على قيمة مختلفة للثابت ك. ت لكل مجموعة من مجموعات المعلومات المعطاة . لهذا يعتبر هذا التفاعل من درجة الصفر ويكون ثابت معدل السرعة ٠.٣٢ مول / اللتر - دقيقة .

المثال ١٧ - ٧ :

مستعملا المعلومات المعطاة في الجدول (١٧-٢)، استنتج هل التفاعل من الدرجة الاولى أم من درجة الصفر ثم احسب قيمة ثابت التفاعل .

الحل : معدل سرعة تكوين ب ليس ثابتا ، ففي الفترة بين الصفر و ٩٨٢ دقيقة يكون

$$\Delta \text{ ب } = \frac{0.000354 \text{ مول / اللتر}}{982 - 0 \text{ (دقيقة)}} = \frac{0.000360 \text{ مول / اللتر}}{\text{دقيقة}} .$$

وفي الفترة من ٩٨٢ الى ٥٩٦٠ دقيقة يكون

$$\Delta \text{ ب } = \frac{0.001964 - 0.000354 \text{ مول / اللتر}}{5960 - 982} = \frac{0.00161 \text{ مول / اللتر}}{4978 \text{ دقيقة}}$$

$$= 0.000323 \text{ ر مول / اللتر - دقيقة}$$

وحيث أن معدل السرعة ليس ثابتا فالتفاعل ليس من درجة الصفر . (كان بإمكاننا اثبات أن معدل سرعة اختفاء ا ليس ثابتا ، وهذا يبين كذلك أن التفاعل ليس من درجة الصفر) . ويمكن اثبات أن التفاعل من الدرجة الاولى عن طريق استعمال معادلة الدرجة الاولى حيث يحصل على نفس القيمة للثابت ك لا ي مجموعة من المعلومات المعطاة فالتفاعلات من الدرجة الاولى :

$$\frac{[A]}{23.3} = \frac{[A]}{[A] - k_1 (t - t_0)} = \frac{23.3}{t - t_0} \quad \text{لو } [A] .$$

الجدول (١٧-٢) : معطيات التفاعل A → B

الوقت (بالدقائق)	[A]	[B]
٠.٠٠	٠.١٠٠	٠.٠٠٠
٩٨٢	٠.٠٩٦٤٦	٠.٠٠٠٣٥٤
٥٩٦٠	٠.٠٠٨٠٣٦	٠.٠٠١٩٦٤

وبعد انتهاء ٩٨٢ دقيقة يكون

$$١- \quad ٢٣٠.٣ \quad \text{لو} \quad \frac{٠.١٠٠}{٠.٣٦٧} = \frac{٠.١٠٠}{٠.٣٦٧} \quad \text{دقيقة} \\ ٩٨٢ - ٠.٠٠٠٦٤٦ \text{ دقيقة}$$

وفي الفترة ما بين ٩٨٢ الى ٥٩٦.٠ دقيقة يكون:

$$١- \quad ٢٣٠.٣ \quad \text{لو} \quad \frac{٠.٠٩٦٤٦}{٠.٠٠٨٠٣٦} = \frac{٠.٠٩٦٤٦}{٠.٠٠٨٠٣٦} \quad \text{دقيقة} \\ ٩٨٢ - ٥٩٦.٠ \text{ دقيقة}$$

لاحظ أن [١] و ت. مناظرتان للتركيز والوقت في بداية فترة الزمن . يعتبر هذا التفاعل من الدرجة الاولى لان قيمة ثابت معدل السرعة ك_١ لا تتغير مهما كانت مجموعة المعلومات المستعملة . (يجب أن تحسب قيمة ك_١ مستملا المعلومات للفترة ما بين صفر و ٥٩٦.٠ دقيقة) .

المثال ١٧ - ٨

استنتج الدرجة بالنسبة لكل من المتفاعلات والدرجة الاجمالية للتفاعل
١ + ب - النواتج ، من المعلومات المعطاة في الجدول (١٧ - ٣) .
الحل : عندما ضوعفت قيمة تركيز ب وبقي [١] ثابتا (التجريتان ١ و ٢) زادت قيمة معدل السرعة بنسبة اربعة اضعاف ما كانت عليه ، ويعني هذا أن

الجدول ١٧ - ٣ : المعلومات للتفاعل ١ + ب - النواتج

التجربة	[١]	[ب]	معدل السرعة الاول مول / اللتر . دقيقة
١	٠.١٠٠	٠.١٠٠	٠.٠٠٠٣٥٢
٢	٠.١٠٠	٠.٢٠٠	٠.٠٠١٤٠٨
٣	٠.٠٥٠	٠.٢٠٠	٠.٠٠٠٧٠٤

التفاعل من الدرجة الثانية بالنسبة الى ب . وعندما خفض تركيز ا الاول الى النصف (التجريبتان ٢ و ٣) ، نقص معدل السرعة الى النصف ، ويعني هذا ان التفاعل بالنسبة الى ا . هو من الدرجة الاولى . وتكون معادلة السرعة كما يلي :

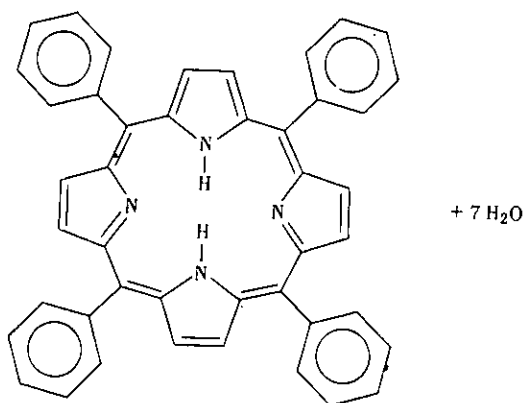
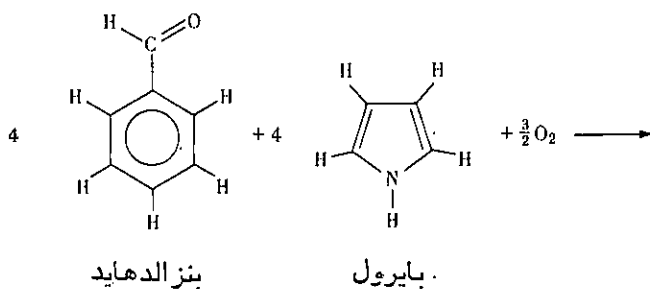
$$\text{معدل السرعة} = k_1 [a] [b]^2 = k_2 [a] [b]^2$$

وعليه تكون الدرجة الاجمالية للتفاعل هي الثالثة.

١٧ - ٨ تأثير الحرارة على معدل سرعة التفاعل :

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON REACTION RATE

يتأثر معدل سرعة التفاعل بصورة ملحوظة نتيجة ارتفاع درجة الحرارة .
فالبنزaldehaيد والبيرول يتفاعلان لانتاج البورفيرين .



تيترا فينيلبروفين

ويحتاج هذا التفاعل مدة تزيد على ثلاثة اسابيع على درجة حرارة الغرفة في حين انه يتم بمدة ٣٠ دقيقة على ١٤٠° م . وهناك العديد من المجموعات التي لا يلاحظ فيها اي تفاعل ملحوظ على درجة حرارة الغرفة . وكمثال على هذا عملية هابر للانتاج الصناعي للامونيا من النيتروجين والهيدروجين . فعلى ٢٥° م يكون المزيج من الهيدروجين والامونيا مستقرا جدا ، ولكن فوق ٤٠٠° م يحصل التفاعل بسرعة . وكذلك فان التفاعلات الكيميائية الحيوية تكون بطيئة جدا على درجات الحرارة التي تقل عن درجة حرارة الجسم . وهناك بكتيريا معينة لا تظهر اي تكاثر على ٢٠° م في حين تنمو وتتقاسم هذه البكتيريا (وهذه عمليات كيميائية) بمعدل سرعة يكاد لا يصدق على درجة ٣٧° م . فمثلا بكتيريا واحدة منفردة ، مثل كلوستريديوم بوتيلينوم ، التي تسبب مرضا قاتلا في الجهاز العصبي ، يمكنها ان تؤدي الى ٥ بلايين خلفا في حوالي ٣٦ ساعة .

ويعطي الجدول (١٧-٤) قيم معدلات السرعة من الدرجة الثانية على درجات حرارة مختلفة لظهور ايوديد الهيدروجين HI نتيجة تفاعل الهيدروجين H₂ واليود I₂ . لاحظ انه بالانتقال من ٥٥٠ الى ٦٣٠ ك يزداد معدل السرعة بعامل ٦٨ تقريبا ، وبالانتقال من ٧٠٠ الى ٨٠٠ ك يزداد بعامل ١٠٠ تقريبا . ان تأثير درجة الحرارة على معدل سرعة التفاعل متغير ولكنه دائما ملحوظ ولا يمكن اهماله حتى ولو كان تغير درجات الحرارة قليلا . وكقاعدة تقريبية يتضاعف ثابت معدل السرعة لكل زيادة تساوي ١٠ ك في درجة الحرارة ، فبالرجوع الى الجدول ١٧ - ٤ يمكن تقدير ثابت معدل السرعة على ٦٤٠ ك بمقدار ضعف ثابت

الجدول ١٧ - ٤ : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$ التفاعل $Rate = k_2[H_2][I_2]$

خ ، ك	$\frac{1}{t} \times 10^3$	ك ، لتر / مول - ثانية	لوك ، t
٥٥٠	١٨١	1.0×10^5	٣٩٤٤ -
٦٣٠	١٥٩	1.0×10^5	٢١٦٩ -
٧٠٠	١٤٣	1.0×10^5	٧٧٦ -
٨٠٠	١٢٥	١٢٥	١٠٩٦ -

معدل السرعة على ٦٣٠ ، اي ١٣٦٠ × ١٠ لتر / مول . ثانية .
اكتشف ارهينيوس عام ١٨٨٩ أن ثابت معدل السرعة ك يرتبط في حالات
عديدة بدرجة الحرارة المطلقة ق بواسطة معادلة بسيطة نسبيا .

$$\ln k = -\frac{B}{T} + \ln A \quad \text{لو ك} = \frac{ب}{ق} + \text{لو أ (أو)}$$

$$\log k = -\frac{B}{2.303T} + \log A \quad \text{لو ك} = \frac{ب}{٢٣.٠٣} + \text{لو أ أو}$$

يمكن تحويل المعادلة اللوغارتمية (١٣ - ١٧) إلى شكل أسي عن طريق أخذ
المقابل اللوغارتمي لكل من جانبي المعادلة :

$$k = Ae^{-B/T} \quad \text{ك} = \frac{ب}{ق} e^{-١}$$

حيث e = أساس اللوغارتم الطبيعي
١ = ثابتا

وتعتبر المعادلتان (١٣ - ١٧) و (١٥ - ١٧) شكلين متكافئين لوصف
تأثير الحرارة على ثابت معدل السرعة .
معادلة الخط المستقيم الرسمية هي :

$$\text{ص} = \text{م س} + \text{ج} \quad (١٧ - ٦)$$

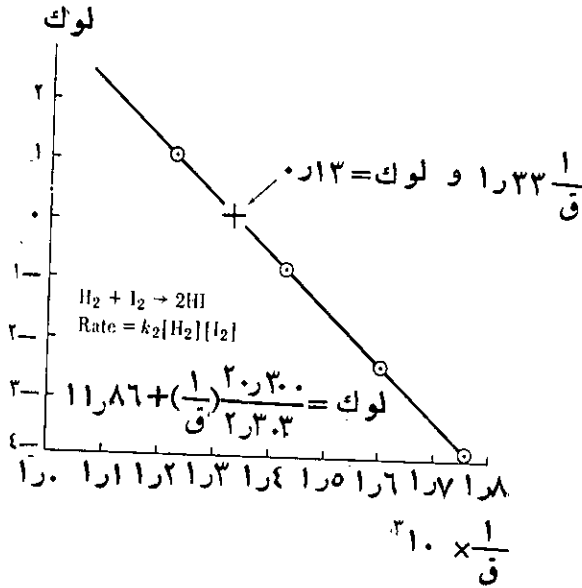
حيث ص = المتغير التابع
س = المتغير المستقل
م = الميل
ج = مقطع خط المحور الصادي

فاذا رسمنا ص ضد س فسنحصل على خط مستقيم ذي ميل يساوي م ومقطع
يساوي ج . واذا اعتبرنا لو ك كالمتغير التابع في المعادلة (١٧ - ١٤) و $\frac{١}{ق}$
كالمتغير المستقل فستكون هذه المعادلة ايضا في شكل معادلة الخط المستقيم

$$\text{لو ك} = \frac{ب}{٢٣.٠٣} \times \frac{١}{ق} + \text{لو أ}$$

وهكذا فان رسم لو ك ضد $\frac{١}{ق}$ يجب أن ينتج خطا مستقيما بميل يساوي
ب - ومقطع يساوي لو أ اذا صحت معادلة ارهينيوس . وكما هو ظاهر

فان رسم المعلومات في الشكل ١٧ - ٥ من الجدول (١٧ - ٤) لتفاعل أيوديد الهيدروجين HI بناء على المعادلة (١٧ - ١٤) يعطي خطا مستقيما .



الشكل (١٧ - ٥) : رسم المعلومات لتفاعل HI بناء على معادلة أرهينيوس (١٧ - ١٤) (انظر الى المثال ١٧ - ١٣) .

يتيح لنا تطبيق معادلة أرهينيوس الحصول على تقديرات جيدة لثوابت معدل السرعة على درجات حرارة مختلفة . ويمكن تقدير ب ولو أ في المعادلة (١٧ - ١٤) عن طريق ايجاد ثابت معدل السرعة على درجتي حرارة أو أكثر وبتعويض قيم ب و لو أ التي نحصل عليها من تحليل معلومات تفاعل HI نحصل على

$$\text{لوك} = 11.86 + \frac{2030}{23.3} \quad (١٧ - ١٧)$$

(ب = ٢٠٣٠ و لو أ = ١١.٨٦)

وتتيح لنا المعادلة (١٧ - ١٧) حساب ثابت معدل السرعة لتفاعل على أي درجة حرارة ، وهذا احد الاستعمالات الهامة لمعادلات أرهينيوس . ويمكننا كذلك استنتاج معادلات من نوع المعادلة (١٧ - ١٧) لأي تفاعل إذا حصلنا على معدل ثوابت سرعته على درجتي حرارة .

المثال ١٧ - ٩ :

مستعملا المعادلة (١٧ - ١٧) احسب ثابت معدل السرعة لتفاعل HI على ٧٥. كلفن .

الحل :

$$\text{لوك } 2 = 1186 + \frac{20300}{230.3 \times 750} - = 1186 + \frac{20300}{230.3} - = 1186 + 88.12 = 1274.12$$

$$\text{ك } = 1274.12 - 1186 = 88.12 \text{ لتر / مول - ثانية}$$

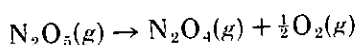
وتبدو القيمة المحسوبة معتدلة، في ضوء المعلومات المعطاة في الجدول (١٧-٤) ، حيث نتوقع أن يقع ثابت معدل السرعة على ٧٥. ك في مكان ما بين القيم المعطاة لدرجتي الحرارة ٧٠. و ٨٠. ك ، وهذا ما وجدناه بالحساب .

ويمكننا كذلك تقدير ك_٢ من الخط المرسوم بالشكل ١٧ - ٥ حيث رسم لو ك_٢ ضد مقلوب درجة الحرارة . وبما أن مقلوب ٧٥. ك هو ١٣٣٣ × ١٠^{-٢} تكون قيمة لو ك_٢ على الشكل المرسوم مناظرة لمقلوب ٧٥. ك ، أي حوالي ١٣.٠٠ .

$$\text{ك } 2 = 1274.12 = 135 \text{ لتر / مول - ثانية} .$$

المثال ١٧ - ١٠ :

يعتبر انحلال خامس اكسيد النيتروجين المعطى في المعادلة الكلية :



تفاعلا من الدرجة الاولى . ويتناسب معدل سرعة اختفاء N_2O_5 تناسباً طردياً مع تركيزه :

$$\text{معدل سرعة الاختفاء} = \text{ك } 1 \text{ } \text{N}_2\text{O}_5$$

وثابت معدل السرعة يساوي ١.٧٢ × ١٠^{-٥} في الثانية على ٢٥ م و ٢.٤٠ × ١٠^{-٢} في الثانية على ٦٥ م . احسب ثابت معدل السرعة على ٤٥ م

مستعملا معادلة ارهينيوس . (القيمة التجريبية على درجة الحرارة هذمتساوي
 $249 \times 10^{-1} \text{ ث}^{-1}$)

هناك طريقةتان لحل هذا السؤال :

(١) يمكننا اشتقاق معادلة مثل المعادلة (١٧ - ١٧) وإيجاد معدل السرعة
 على 45°م بالتعويض ، او (٢) يمكننا رسم لو ك ، ضد $\frac{1}{\text{ح}}$ وإيجاد ك ، على
 45°م بواسطة الاستكمال البياني .

سنحل هذا السؤال بكلتا الطريقتين :

الحل ١ : عوض مجموعتي المعلومات في المعادلة (١٧ - ١٤)

$$\text{على } 25^\circ \text{م} : \text{لو} = (10^{-1} \times 172) = \frac{\text{ب}}{230.3} \times \frac{1}{298} + \text{لو} 1$$

$$\text{على } 65^\circ \text{م} = \text{لو} = (10^{-2} \times 240) = \frac{\text{ب}}{230.3} \times \frac{1}{338} + \text{لو} 2$$

يؤدي الحل الآتي لهاتين المعادلتين الى :

$$\text{ب} = 10 \times 124 \quad \text{و لو} 1 = 1336$$

ويمكن كتابة المعادلة (١٧ - ١٤) خصيصا لتفاعل N_2O_5 كما يلي :

$$\text{لو ك} 1 = \frac{10 \times 124}{230.3 \text{ ح}} + 1336$$

على 45°م ، ح = 318 ، وبالتعويض :

$$\text{لو ك} 1 = \frac{10 \times 124}{318 \times 230.3} + 1336 = 1357 = 357 - 0.43 = \text{ع}$$

$$\text{ك} 1 = 10 \times 124 = 10 \times 27 = 10 \times 27 \text{ ث}^{-1}$$

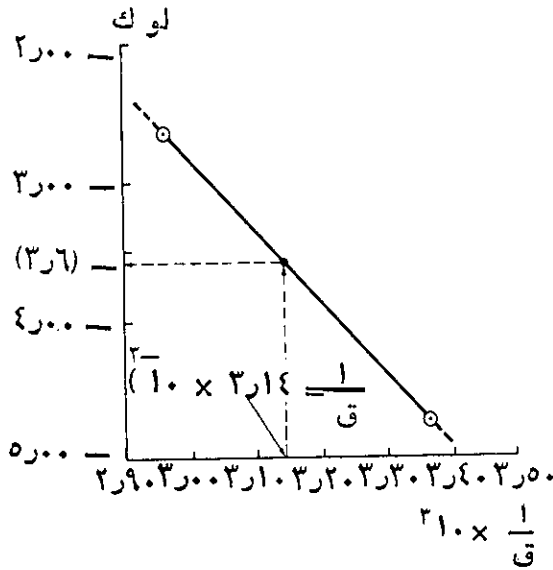
وهكذا تظهر قيمة ك ، التي حصلنا عليها بواسطة معادلة ارهينيوس متفقة
 اتفاقا جيدا مع القيمة التجريبية .

ويجب هنا اضافة ملاحظة تحذير فمع انه يظهر امكانية حصولنا على قيمة لوك على اي درجة حرارة بهذا الاسلوب ، فالواقع ان قيمة لوك هي فقط دالة خطية تقريبية بعكس درجة الحرارة $\frac{1}{C}$. لهذا فلا يمكننا ان نأمل الحصول على قيم جيدة للثابت ك اذا كان الثابتان أ و ب قد تم تقويمهما على درجات حرارة مختلفة كثيرا عن درجة الحرارة المرغوب بها . فمثلا يجب ان لا نتوقع الحصول على قيمة جيدة لثابت معدل السرعة على $200^{\circ}C$ عن طريق استعمال المعلومات المعطاة في المثال ١٧ - ١٠ . يمكننا ، كبدا عام ، الاعتماد على قيم ك التقديرية ولكن يجب ان نشك في اي قيمة نحصل عليها بواسطة تقدير بياني يزيد عن $25^{\circ}C$ خارج مجال درجة الحرارة التي لدينا عليها قيم تجريبية لثوابت معدل السرعة . وحيث ان ب ولو ١ حصلنا عليهما من المعلومات لدرجات الحرارة بين $25^{\circ}C$ و $65^{\circ}C$ يمكننا ان نثق بأي ثابت معدل سرعة نحسبه في داخل هذه الفترة . وبالإضافة الى هذا فان تقديرات ك التي نحصل عليها عن طريق الاستكمال لدرجات الحرارة ما بين الصفر و $90^{\circ}C$ ، ستكون في الغالب في حدود القيمة التقريبية الصحيحة .

الحد ٢ : يمكننا ايضا ايجاد ك على $45^{\circ}C$ من الرسم البياني للمعلومات ، فعندما يرسم لوك ضد $\frac{1}{C}$ ، ينتج خط مستقيم ومنه يمكننا الحصول على قيمة لوك عندما يكون $\frac{1}{C} = \frac{1}{318/1}$ بواسطة الاستكمال البياني . يبين الجدول ١٧ - ٥ القيم التجريبية للثابت ك_١ على ٢٩٨ و ٣٣٨ ك . فبرسم لوك_١ ضد $\frac{1}{C}$ ، نحصل على الرسم البياني المبين في الشكل ١٧ - ٦ . نرغب في الحصول على قيمة ك على $45^{\circ}C$ او $318^{\circ}C$. فعلى درجة الحرارة هذه $\frac{1}{C} = 318 \times 10$ وقيمة لوك المناظرة لهذه القيمة هي - ٣٦ .

الجدول (١٧ - ٥) تأثير درجة الحرارة

ق ، ك	ك _١	لوك _١	$\frac{1}{C}$
٢٩٨ ($25^{\circ}C$)	10×174	- ٤٧٦٣	336×10^{-2}
٣٣٨ ($65^{\circ}C$)	10×240	- ٢٦١٩	296×10^{-2}



الشكل (١٧ - ٦) : الاستكمال البياني : جد قيمة لو ك المناظر ل

$$٢ - ١٠ \times ٣١٤ = \frac{1}{٣١٨} = \frac{1}{ق}$$

$$\begin{aligned} \text{لو ك}_1 &= ٣٦ = -٠٤ - ١ \\ \text{ك}_1 &= ١٠ = ١٠ - ١ \end{aligned}$$

وهنا ايضا نجد ان النتيجة متفقة اتفاقا جيدا مع النتيجة التجريبية لثابت معدل السرعة على ٤٥ م .

١٧ - ٩ نظرية الاصطدام لمعدل سرعة التفاعلات

THE COLLISION THEORY OF REACTION RATES

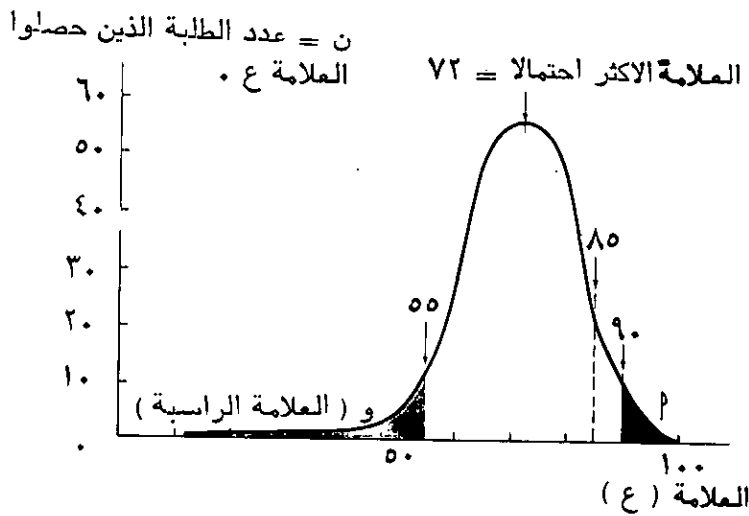
يشترط لحدوث اى تفاعل ان تصطدم جزيئات المتفاعل او ان يحدث تلامس، ولكن من الصعب ، في ضوء المفهوم الحديث للذرات والجزيئات ، تحديد ما هو المتصود من « تلامس » . وهنا يجب ان نتذكر بأن الالكترونات في الافلاك الجزيئية لا تقع على مسافات محددة من نويات الذرات في الجزيء . والسؤال اذن هو كم يجب ان تقترب الجزيئات من بعضها حتى نعتبرها متلامسة ؟ ان اسهل طريقة لمعالجة هذا السؤال هي اعتبار الجزيئات ككريات صلبة ذات انصاف اقطار

معينة . وفي هذه الحالة نعتبر جزيئين في حالة اصطدام عندما تفصلهما مسافة تساوي مجموع نصفي قطريهما ، وفي أي مسافة تفوق هذا يعتبر الجزيئان غير متصادمين . وإذا افترضنا ضرورة اصطدام الجزيئات للتفاعل، فإنه يمكننا أن نقدر معدل السرعة للتفاعلات الغازية، لأنه باستطاعتنا حساب عدد الاصطدامات ثنائية الجزيئات، التي تحدث في عينة غازية . فإذا ضمنا أن كل اصطدام ثنائي الجزيء يؤدي الى تفاعل ، يمكننا أن نقدر الوقت الضروري لاتمام التفاعل ، ونبين أن هذا التخمين غير واقعي . وعلى سبيل المثال يقع في اللتر الواحد من الغاز ، مثل الاكسجين ، على درجة الصفر المئوية وضغط جوي واحد حوالي 10^{21} اصطداما في الثانية ، وحيث أن هناك جزيئين مشتركين في كل تصادم ، فهناك 2×10^{21} جزيئات متصادمة . وبما أن عدد الجزيئات في اللتر الواحد من الغاز ، على درجة الصفر المئوية ، وضغط جوي واحد ، يساوي حوالي 3×10^{21} ، لذا سيكون معدل تصادم كل جزيء من 10^9 (أي بليون واحد) من المرات كل ثانية . ولذلك نقدر أن جميع التفاعلات المتضمنة لغاز الاوكسجين، وغيره من الجزيئات البسيطة المشابهة ، تتم بعد جزء ضئيل من الثانية . وهذا شيء لم يلاحظ ، والواقع أنه تقدير ضعيف للغاية . إذن يجب أن نستنتج ، عدم حدوث تفاعل كيميائي نتيجة لكل اصطدام ، خاصة وأن العديد من التفاعلات الغازية المعروفة يحتاج الى ساعات ولربما أيام لاستكمالها . وهكذا نستنتج أن جزءا ضئيلا من الاصطدامات يؤدي الى تفاعل .

اقترح ارهينيوس أن الاصطدام يؤدي الى تحول كيميائي عندما تكون الجزيئات المتصادمة ذات سرعة عالية جدا فقط . ويظهر هذا الاقتراح معقولا لان الجزيئات ذات السرعة العالية او الطاقة الحركية العالية تستطيع أن تتعرض الى اصطدامات فعالة مسببة انكسار الروابط واحداث تحولات كيميائية . ولهذا بناء على اقتراح ارهينيوس يجب أن يحتوي الجزيء على حد أدنى من الطاقة الحركية لكي يتفاعل عند الاصطدام . وسمي هذا الحد الأدنى بطاقة التنشيط *activation energy* واعطيت الرمز E_a . ونسمي الجزيئات ذات الطاقة الحركية المساوية لطاقة التنشيط E_a أو تفوقها بجزيئات «منشطة» *activated* . تخبرنا النظرية الحركية كيف توزع السرع والطاقات بين جزيئات غاز ما وتمكننا من حساب نسبة الجزيئات المنشطة . وعلى الرغم من أن تفاصيل هذه النظرية تتطلب استعمال رياضيات معقدة ، إلا أنه من السهل فهم نتائجها

واستعمالها . تتراوح الطاقة الحركية للجزيئات ، وذلك كمبدأ عام ، من الصفر الى ما لا نهاية ولكن يجب أن يكون هناك جزيئات قليلة جدا ، ذات طاقة حركية عالية جدا أو منخفضة جدا ولكن تكون معظم الجزيئات في مجال طاقة ضيق . كذلك سنجد أن هناك العديد من الجزيئات بنفس الطاقة . ويمكن تشبيه هذه الحالة بتوزيع علامات اختبار لفصل كبير ، إذ يكون هناك عدد قليل جدا من الطلبة ممن حصلوا على صفر أو مائة ، في حين يكون حوالي ٩٠٪ من العلامات في المجال الضيق بين ٦٠ و ٨٥ . وبالإضافة الى هذا سيكون هناك العديد من الطلبة ممن حصلوا على نفس العلامة ، مثلا سيكون هناك العديد من ٧٠ ، ٧١ ، ٧٢ . ويبين الشكل (٧ - ١٧) رسما نموذجيا لنتائج اختبار مجموعة كبيرة . لاحظ أن الحد الأعلى ، $E = 72$ ، يعني أن أكبر عدد من الطلبة حصل على هذه العلامة أكثر من أي علامة أخرى ، وتسمى ٧٢ في هذه الحالة العلامة الأكثر توقعا . وإذا كانت ٩٠ الحد الأدنى لدرجة ١ ، يكون مجموع عدد درجات ١ متناسبا مع المساحة الغامقة على يمين $E = 90$. وتكون نسبة العلامات في المساحة الغامقة مقسومة على مجموع المساحة الواقعة تحت المنحنى في الشكل .

إذا رسمنا عدد الجزيئات ϕ التي لها طاقة حركية معينة ضد الطاقة الحركية (ط ح) نحصل على المنحنى الجبرسي المبين في الشكل ١٧-٨ .



الشكل (٧ - ١٧) : توزيع العلامات .

وكما هو واضح في الشكل فان المنحنى ليس متماثلا تماما لان النظرية تسمح للطاقة القصوى بأن تساوي ما لا نهاية في حين يمكن للطاقة الدنيا أن تساوي الصفر . ويمثل الحد الاعلى في المنحنى القيمة الاكثر احتمالا للطاقة . وكما هو واضح ايضا فان معدل الطاقة ط_م اعلى قليلا لان المنحنى ليس متماثلا حول الحد الاعلى ولكنها منزاح نحو الطاقات الاعلى . وفي الرسم تمثل ط_١ طاقة التنشيط لتفاعل ما وهكذا تكون جميع الجزيئات المحتوية على هذه الطاقة او اكثر منها مبينة في المساحة الغامقة على يمين ط_١ في الشكل ١٧ - ٨ . واذا قسمنا المساحة الغامقة على المساحة الكلية تحت المنحنى نحصل على نسبة الجزيئات المنشطة . ولسنا بحاجة لعمل رسم مثل المبين في الشكل ١٧ - ٨ للحصول على هذه النسبة حيث أننا نقدر على الحصول عليها بسهولة عن طريق استعمال النظرية الاحصائية ، حيث ان هذه النسبة تساوي $e^{-E_0/RT}$

$$\text{نسبة الجزيئات المنشطة} = e^{-E_0/RT}$$

حيث e = اساس اللوغاريتم الطبيعي

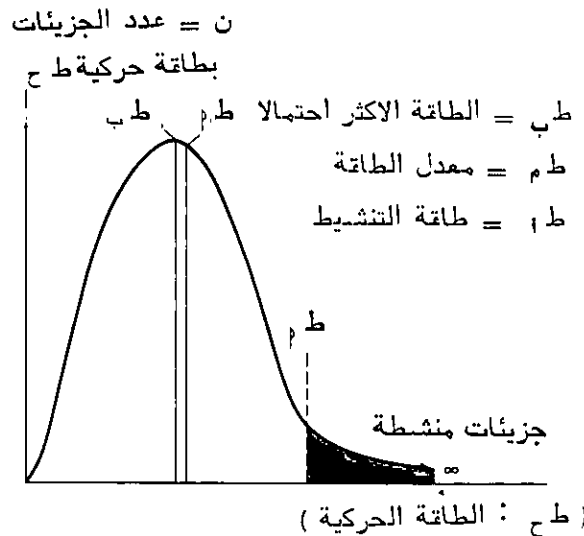
R = ثابت قانون الغازات

T = درجة الحرارة المطلقة

١٧ - ١٨

يسمى الحد الاسي $e^{-E/RT}$ بعامل بولتزمان Boltzmann factor ،

وعادة يساوي هذا الحد نسبة الجزيئات المحتوية على الطاقات الواقعة ما بين



الشكل (١٧ - ٨) : توزيع الطاقة الايدوثيرمي (في درجة حرارة ثابتة)

الطاقة ط وما لا نهاية ، فمثلا يكون عدد الجزيئات المحتوية على الحد الأدنى للطاقة المساوي لمعدل الطاقة ، ط م ، مساويا تماما للقيمة $e^{-E/RT}$ وهذه النسبة متناسبة مع المساحة الواقعة تحت المنحنى على يمين ط ح في الشكل (١٧ - ٨) .

ونسبة الجزيئات المحتوية على الحد الأدنى المساوي ٥٠٠٠ كالوري/ الج e^- (٥٠٠٠ كالوري جزيء) (١٩٨٧ ر) (كالوري) جزيء كلفن $\times$ ٢٩٨ كلفن)
 $e^- =$
 على درجة حرارة ٢٥ °م $e^- =$
 — ٨٢٤٤
 $10 \times 215 =$
 اي فقط حوالي ٢١٥ . ٠٠٠ ر . من الجزيئات .

وكلما رفعنا درجة حرارة العينة الغازية كلما ازدادت نسبة الجزيئات المنشطة . وهذا الامر واضح في الشكل (١٧ - ٩) الذي يبين توزيع الطاقة على درجتي حرارة مختلفتين . فعلى درجة الحرارة الاعلى ت م يكون المنحنى اعرض وتتحول النقطة العظمى الى طاقة اعلى ، واهم من ذلك يزداد عدد الجزيئات المنشطة التي تتناسب مع المساحة الغامقة . ويظهر نتيجة فحص المعادلة ١٧ - ٨ كذلك بأن نسبة الجزيئات المنشطة تزداد كلما ازدادت درجة الحرارة وتبين الامثلة التالية المفهومات التي بحثناها اعلاه .

المثال ١٧ - ١١ :

احسب نسبة الجزيئات المنشطة (١) على درجتي الحرارة ٢٧ و ١٢٧ °م لتفاعل تساوي فيه طاقة التنشيط ٦٠٠٠ كالوري / مول ، (ب) على ٢٧ °م اذا كانت طاقة التنشيط تسوي ١٢٠٠٠ كالوري / مول .

الحل : (١) نستعمل المعادلة (١٧ - ١٨)

$$e^{-E_a/RT} = \text{نسبة الجزيئات المنشطة}$$

$$E_a = 6000 \text{ كالوري / مول } R = 1987 \text{ كالوري / مول } \cdot K$$

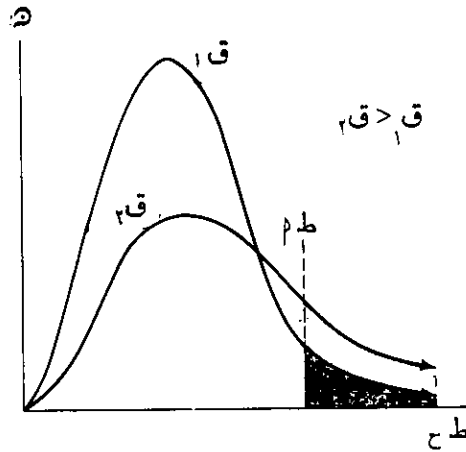
$$T = 300 \text{ ك}$$

$$= (20 \times 1987) / 6000$$

الكسر = e^-

$$e^- \approx 1.0 \times 10^{-5} \text{ (من الجداول الرياضية)}$$

تبين نتيجتنا بأنه على ٢٧ °م يكون فقط ٤٥ من كل ١٠٠٠٠٠٠ جزيء منشط . والان دعنا نرى ماذا سيحدث بزيادة ١٠٠ درجة في درجة الحرارة



الشكل (١٧ - ٩) تأثير درجة الحرارة على توزيع الطاقة .

بنسبة الجزيئات المنشطة .

$$١٢٧^\circ \text{ م} = ٤٠٠ \text{ ك}$$

$$\text{النسبة} = \frac{١٩٨٧ \times ١٤٠٠}{٦٠٠٠} e^{-}$$

$$e^{-} = ٧٥ = ٠.٠٠٠٥٣$$

ولهذا فعلى درجة الحرارة ٤٠٠ ك يكون ٥٣ من كل ١٠٠٠٠٠ جزيء منشطا

أي ما يعادل زيادة بنسبة اثني عشرة مرة عما كان عليه الرقم على درجة ٣٠٠ ك وهكذا نتوقع أن يكون التفاعل أكثر سرعة على ٤٠٠ ك .

(ب) نستعمل هنا أيضا المعادلة ١٧ - ١٨ ونفحص تأثير زيادة طاقة

التنشيط .

$$\text{الكسر} = e^{-E/RT} = e^{-\frac{(٣٠٠ \times ١٩٨٧)}{١٢٠٠٠}} = e^{-٢١} \approx ٢٠ \times ١٠^{-١٠}$$

أي أن ٢١ جزيئا من كل ١٠ بلايين جزيء يكون منشطا . وبهذا تكون مضاعفة طاقة التنشيط قد أدت إلى انخفاض عدد الجزيئات المنشطة بنسبة $\frac{١}{٢٠٠٠٠}$

على ٢٧ م . فكلما ازدادت طاقة التنشيط كلما نقصت نسبة الجزيئات المنشطة وخفت سرعة التفاعل . ويمكن رؤية هذا بمراجعة الشكل ١٧ - ٨ والشكل ١٧ - ٩ ، حيث يؤدي تحويل ط ١ إلى كميات أعلى أن نسبة أصغر من الجزيئات تقع في مجال الطاقة بين ط ١ وما لانهاية .

بما أن ثابت معدل السرعة ك مقياس لسرعة التفاعل ، لهذا يجب أن يكون متناسبا مع نسبة الجزيئات التي يمكنها أن تتفاعل ، وهي نسبة الجزيئات المحتوية على الحد الأدنى للطاقة ط_ا والمعطاة بالقيمة $e^{-E_a/RT}$ أو $e^{-ط_ا / ر ق}$. يمكن التعبير عن هذه الفكرة حسابيا كتناسب

$$ك \propto e^{-ط_ا / ر ق}$$

$$k \propto e^{-E_a/RT}$$

وبإدخال ثابت التناسب ١ ، نكتب المعادلة

$$ك = ١ e^{-ط_ا / ر ق} \quad (١٧ - ١٩) \quad k = A e^{-E_a/RT}$$

وبالصورة المكافئة :

$$(١٧ - ٢٠) \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \frac{ط_ا}{ر ق} + ل ط ا = ل ط ك$$

$$(١٧ - ٢١) \log k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \log A \quad \frac{ط_ا}{ر ق} + ل و ا = ل و ك$$

تعتبر هذه المعادلات صورا مختلفة لمعادلة أرهينيوس ، فالمعادلة (١٧-٢١) تشبه تماما المعادلة التجريبية (١٧-١٤) وعند مقارنة المعادلتين يتبين أن الثابت B في المعادلة (١٧-١٤) يساوي طاقة التنشيط مقسومة على ثابت قانون

الغازات ر :

$$B = \frac{E_a}{R} \quad \frac{ط_ا}{ر ق} = ب$$

وحيث أننا تعلمنا كيفية حساب B ، يمكننا استعمال معادلة أرهينيوس لإيجاد طاقة التنشيط لتفاعل ما ، فرسم لوك ضد $\frac{١}{ق}$ يعطي خطا مستقيما

$$\frac{ب}{-٢٣٠٣} = \frac{ط_ا}{٢٣٠٣} \quad \text{أو} \quad \frac{ب}{-٢٣٠٣} = \frac{ط_ا}{٢٣٠٣}$$

المثال ١٧ - ١٢

احسب طاقة التنشيط لانهلال N_2O_5 مستعملا المعلومات المعطاة في

المثال (١٧ - ١٠) .

الحل : حصلنا في المثال ١٧ - ١٠ على قيمة ب = ١٠×١٢٤ ك

والمعادلة (١٧ - ٢٢) تربط ب و ط_ا :

$$\frac{ب}{ر ق} = ب \quad ١٩٨٧ = ر ق \quad \text{كالوري / جزيء} = ك$$

$$\text{أو } \text{ط م} = \text{ب ر} = (1.0 \times 10^4) \text{ (} 1987 \text{ كالوري / جزيء - ك)} \\ = 24600 \text{ كالوري / جزيء .}$$

المسألة ١٧ - ١٢

احسب طاقة التنشيط للتفاعل $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$.

الحل : ايبين الشكل (١٧ - ٥) رسم لو ك ضد $\frac{1}{\text{ق}}$. فحسب معادلة (١٧-٢١)،

يجب أن يساوي ميل هذا الرسم $-\frac{\text{ط م}}{2.303 \text{ ر}}$. ومن الشكل نحصل على

ميل قيمته $- 884 \times 10^3 \text{ ك}$ ،

$$\frac{\text{ط م}}{2.303 \text{ ر}} = \text{الميل}$$

$$\text{ط م} = - (\text{الميل}) 2.303 \text{ ر}$$

$$= - (884 \times 10^3 \text{ ك}) 2.303 (1987 \text{ كالوري / جزيء - ك})$$

(جزيء - ك)

$$= 4040 \text{ كالوري / جزيء .}$$

لقد استطعنا بواسطة استعمال نظرية ارهينيوس اعطاء قاعدة جزيئية لمعادلة ارهينيوس . فالثابت ب مرتبط مع طاقة التنشيط . ويسمى الثابت ا عامل التكرار *frequency factor*. وكان يعتقد في بداية تطوير الحركية الكيميائية بأنه مساو لعدد الاصطدامات الحاصلة في السنتيمتر المكعب في الثانية. وقد ثبت أن هذا غير صحيح ولكن يعتقد الآن أن ا تعتمد على تكرار الاصطدامات وعلى اتجاه الجزيئات في وقت الاصطدام .

الحفز ومعادلة ارهينيوس Catalysis and the Arrhenius equation

يعمل الحافز عن طريق تغيير ميكانيكية التفاعل الكيميائي ، ففي حالة وجود الحافز يحصل التفاعل بواسطة سلسلة أسرع من الخطوات ويكون ثابت

معدل السرعة اعلى للتفاعل المحفز . واذا فحصنا معادلة ارهينيوس نجد أن وجود الحافز يجب أن يؤدي الى انخفاض في طاقة التنشيط : فعلى درجة حرارة ثابتة يكون a ، r ، q ثوابت في معادلة ارهينيوس (لو ك = — ط $30.3 / r$ ق + لو a) .

ويمكن تفسير زيادة ثابت معدل السرعة فقط اذا أدى الحافز الى تخفيض طاقة التنشيط ط a . ولهذا فبالنسبة لمعادلة ارهينيوس تأثير الحافز هو لتخفيض طاقة التنشيط وهذا يؤدي الى ازدياد نسبة الجزيئات المنشطة وزيادة معدل سرعة التفاعل . ويمكن فهم هذا في حدود الشكل (١٧-٨) . فكلما انخفضت قيمة ط a ، ستتحول الى الشمال في الرسم وستكبر المساحة الغامقة التي تمثل الجزيئات المنشطة .

وبالخلاصة، تفسر معادلة ارهينيوس كيفية تأثير درجة الحرارة والحافز في معدل سرعة التفاعل ، فزيادة درجة الحرارة في الواقع يغير طريقة توزيع أو تقسيم الطاقة على الجزيئات ويزيد عدد الجزيئات ذات الطاقة الاكثر من ط a (انظر الشكل ١٧ — ٩) . وبينما لا يغير وجود الحافز طريقة توزيع الطاقة على الجزيئات ولكن له تأثير تسارعي لانه يخفض طاقة التنشيط . وزيادة درجة الحرارة او اضافة حافز يزيد عامل بولتزمان ، او بعبارة اخرى يزيد نسبة الجزيئات المنشطة .

TRANSITION-STATE THEORY

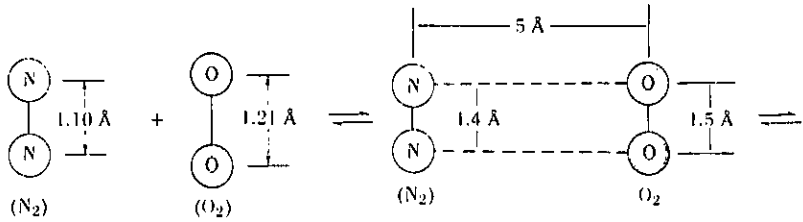
١٧ — ١٠ نظرية الحالة الانتقالية :

تصف نظرية الاصطدام تفاعلا يحدث نتيجة اصطدام مفاجيء بين جزيئات المتفاعل التي هي عبارة عن كريات صلبة . وبالمطابق فان هذه الصورة مبسطة جدا لان الجزيئات ليست عبارة عن كريات صلبة . وتعديل نظرية الحالة الانتقالية هذه الصورة لتعطي وصفا اكثر واقعية لما يحدث . فحسب هذه النظرية يحيط بكل جزيء سحابة لينة من اليكترونات التكافؤ valence . فعندما تبدأ هذه الجزيئات بالاقتراب من بعضها تتأثر سحب اليكترونات التكافؤ لكل جزيء بالجزيء الاخر على مسافات كبيرة نسبيا وبالنتائج على طول الروابط مما يؤدي الى بدء تغير شكل الجزيئات . ولا يوجد هنالك أي نقطة محددة لحدوث الاصطدام بل تصور نظرية الحالة الانتقالية تحولا مستمرا اثناء تقارب جزيئات

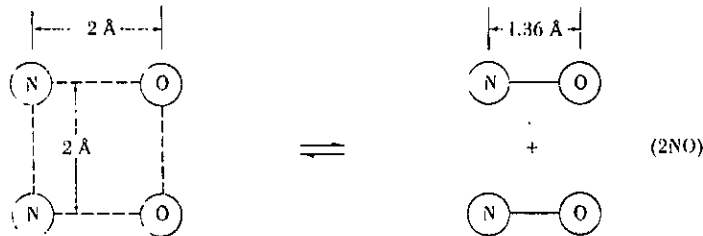
المتفاعل من بعضها مكونة تجمعا وبالنهية تتحول الى ناتج . ولكي يحدث التفاعل يجب ان تأخذ جزيئات المتفاعل شكلا محددا ولهذا فان اتجاه الجزيئات وهى تتقارب من بعضها مهم .

يسمى هذا الشكل المحدد الحالة الانتقالية او المركب المنشط . وعندما يتكون المركب المنشط يمكن ان يتحول اما الى نواتج او يرتد الى متفاعلات .

لنعتبر سلسلة افتراضية للتفاعل بين الاوكسجين O_2 والنيتروجين N_2 لانتاج NO . فكما هو مبين في الشكل (١٧ - ١٠) فان مسافات روابط التوازن لجزيئات النيتروجين والاكسجين هما ١.١٠ و ١.٢١ انجستروم على التوالي . فعندما تقترب الجزيئات من بعضها ، تزداد هذه المسافات طولا في حين تبدأ المسافات بين الذرات غير المترابطة بالنقصان . وهنا يتم انجاز شكل الحالة الانتقالية بحيث تكون اطوال جميع الروابط اكبر بقليل من طول رابطة التوازن التساهمية (الشكل ١٧ - ١١ ج) . وفي هذه النقطة يمكن ان يتكون الناتج NO او ان ترتد الحالة الانتقالية للمتفاعلين O_2 N_2 .



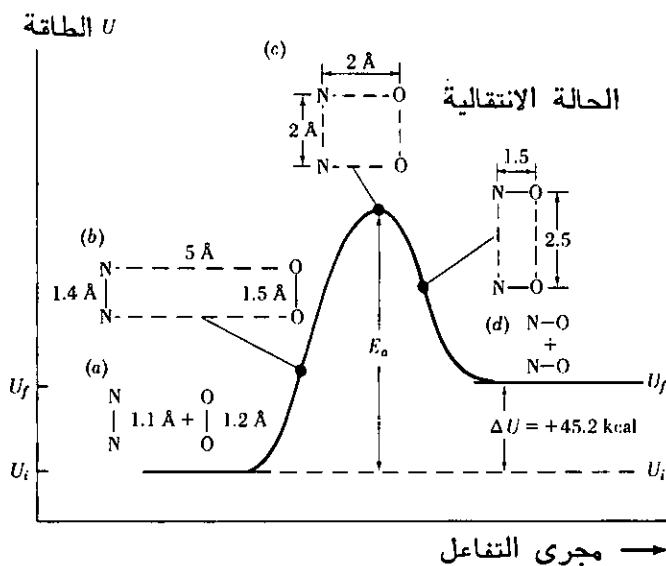
(ب) N_2 و O_2 يبدأان بالاقتراب وروابط $N-N$ (١) جزيئات منفصلة كثيرا .
و $O-O$ تبدأ بالاستطالة .



(د) قصرت روابط $N-O$ وتكونت النواتج .
(ج) تكونت حالة انتقالية واصبحت جميع الروابط اطول بقليل من الروابط التساهمية .

الشكل (١٧ - ١٠) تحول كيميائي حسب نظرية التحول الانتقالي .

يجب أن تتغلب المواد المتفاعلة (المتفاعلات) على قوى التناثر القوية للسحب الإلكترونية وهي تقترب من بعضها. لهذا فسيكون باستطاعة الجزيئات ذات الطاقة الحركية العالية نسبيا الاقتراب من بعضها، لمسافات كافية لتكوين الحالة الانتقالية . كذلك تكون طاقة الحالة الانتقالية اعلى بكثير من معدل طاقة المتفاعلات ، وتنخفض الطاقة، عندما تنفذت الحالة الانتقالية الى نواتج أو متفاعلات . ويمكن النظر الى مجرى التفاعل الكيميائي في ضوء تغيرات الطاقة التي تحدث عندما تقترب الجزيئات من بعضها . ويبين الشكل (١٧-١١) رسم الطاقة ضد شكل الجزيئات وهي تتحول من متفاعلات الى نواتج ويسمى هذا الرسم مظهرا جانبيا للتفاعل . ويمثل معدل الطاقة في البداية على الرسمة الرمز U_i وتستطيع الجزيئات التي تملك طاقة اعلى من المعدل فقط من الاقتراب لدرجة يمكنها تكوين الحالة الانتقالية . وعند اقتراب الجزيئات تطول روابط $O-O$ و $N-N$ وتزداد طاقة مجمع النيتروجين - الاوكسجين (انظر الى الشكل ١٧ - ١١ ب) . أخيرا تتكون الحالة الانتقالية المثلة بالحد الاعلى في مظهر جانبي للتفاعل . واذا استمرت روابط $N-O$ بالقصر تتحول الحالة الانتقالية الى نواتج ، والا فترتد الى المتفاعلات . والفرق بين معدل طاقة المتفاعلات وطاقة الحالة الانتقالية يساوي طاقة

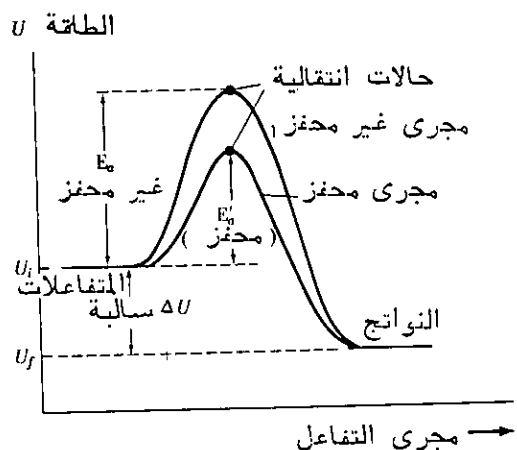


الشكل (١٧ - ١١) مظهر جانبي لتكوين NO . تمثل الاد-زف نفس الاشكال كما ظهرت في الشكل ١٧ - ١٠ .

التنشيط ط_م . وتعتبر طاقة التنشيط في نظرية طاقة الانتقال كالحافز الذي يتوجب على المتفاعلات تخطيه لكي تصبح نواتج .

والطاقة النهائية للنواتج هي U_f في حين يكون الفرق بين طاقة النواتج وطاقة المتفاعلات مساويا ΔU وهو التغير الديناميكي الحراري للطاقة الحادث اثناء التفاعل الكيميائي . وفي الحالة المعينة التي هي تحت الاعتبار فان طاقة النواتج اعلى من طاقة المتفاعلات ، بحيث تكون ΔU موجبة والتفاعل ماصا للحرارة endothermic .

وبين الشكل (١٧-١٢) مظهرا جانبيا لتفاعل طارد للحرارة ، مع وجود وعدم وجود حافز . لاحظ أن الطاقة النهائية للنواتج اقل من الطاقة الاولية للمتفاعلات وان ΔU ، التغير الديناميكي الحراري للطاقة ، سالب ، وفي هذه الحالة فان حافز طاقة التنشيط للمسلك المحفز ط أقل من طاقة التنشيط للمسلك غير المحفز ولذا فان التفاعل المحفز اسرع . ولا يؤثر الحافز على ΔU ، فحسب نظرية الحالة الانتقالية يعجل وصول التفاعل الى النهاية عن طريق تخفيض حاجز الطاقة الذي يجب ان تمر عليه المتفاعلات . ولا يؤثر الحافز على ΔU لانه لا يغير طبيعة أو تركيز الناتج النهائي . فالحافز يجعل التفاعل يسير بسرعة أكثر الى نفس الحالة النهائية وبواسطة حالة انتقالية ذات طاقة اقل . فحسب نظرية الحالة الانتقالية يؤدي الحافز الى اسراع التفاعل عن طريق



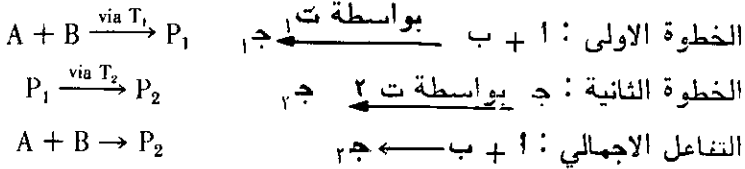
الشكل (١٧ - ١٢) : مظهر جانبي لتفاعل طارد للحرارة مع حافز وبدون حافز .

تخفيض حاجز الطاقة الذي يجب أن تمر عليه التفاعلات . ويبين الشكل (١٧-١٢) هذه الظاهرة حيث يكون الحد الأعلى للمسلك المحفز أقل بكثير من الحد الأعلى للمسلك غير المحفز .

The rate-controlling step

الخطوة المحددة لمعدل السرعة :

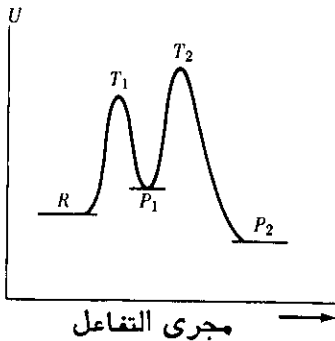
يجري الكثير من التفاعلات بميكانيكيات متعددة الخطوات . وتتضمن كل خطوة حالتها الانتقالية الخاصة بحيث يعطي المظهر الجانبي للتفاعل العديداً من الحدود العليا ، واحداً لكل حالة انتقالية . فلنعتبر واحداً يتضمن خطوتين .



يمضي التفاعل ١ و ٢ لتكوين ناتج الخطوة الأولى ج_١ عن طريق الحالة الانتقالية ت_١ ، ثم في الخطوة الثانية يتحول ج_١ الى الناتج النهائي ج_٢ عن طريق الحالة الانتقالية ت_٢ .

ويبين الشكل ١٧ - ١٣ مظهراً جانبياً للعملية ذات الخطوتين ، فهناك حدان علويان مناظران للحالتين الانتقالتين . وفي هذه الحالة تكون طاقة التنشيط للخطوة الثانية اكبر من طاقة التنشيط للخطوة الأولى . وهكذا يكون حافز الطاقة للخطوة الثانية اكبر وتكون هذه الخطوة ابطاً من الخطوة الأولى .

وتسمى ابطاً خطوة في ميكانيكية التفاعل بالخطوة المحددة للسرعة ، ولا يمكن للتفاعل بأن يجري بسرعة اكبر من الخطوة المحددة للسرعة . وهذا ينطبق على كل العمليات وليس الكيميائية فقط . ولنفرض على سبيل المثال اننا قمنا



الشكل (١٧ - ١٣) مظهر جانبي
لتفاعل ذو خطوتين مسلك التفاعل .

بدراسة زمنية لتحضير ساندويشات الهامبرغر في أحد المطاعم حيث يمكننا الحصول على النتائج التالية لمختلف الخطوات المؤدية الى انتاج الهامبرغر المطبوخ :

- ١ - تقطيع الخبز - ١٠ دقائق .
- ٢ - فرم اللحم بحيث تكفي الكمية لانتاج ١٥ هامبرغر في الدقيقة
- ٣ - تحضير قطع الهامبرغر ، ٥ في الدقيقة
- ٤ - شوي الهامبرغر ، ٢ في الدقيقة

وهكذا فأبداً خطوة اي الخطوة المحددة للسرعة هي الخطوة ٤ ، شوي الهامبرغر . ولكي نزيد معدل سرعة تحضير الهامبرغر يجب أن نفعل شيئاً لزيادة معدل سرعة الخطوة ٤ وربما عن طريق استعمال شواية اكبر واسخن . فاذا استأجر صاحب المطعم موظفين لتقطيع الخبز او طحن اللحم فسيؤدي هذا الى تكديس هذه الاصناف لان موطن الضعف أو الخطوة المحددة للسرعة هي خطوة الشوي . وكذلك ففي التفاعل الكيميائي ذي المظهر الجانبي للتفاعل الممثل في الشكل ١٧ - ١٣ يمكن زيادة معدل السرعة الاجمالي فقط اذا زادت سرعة الخطوة المحددة للسرعة . وايجاد حافز يؤدي الى تخفيض حاجز طاقة التنشيط للخطوة الثانية سيؤدي الى زيادة معدل سرعة التفاعل الاجمالية، في حين أن تخفيض طاقة التنشيط للخطوة الاولى سوف لا يؤثر على معدل السرعة لاجمالي .

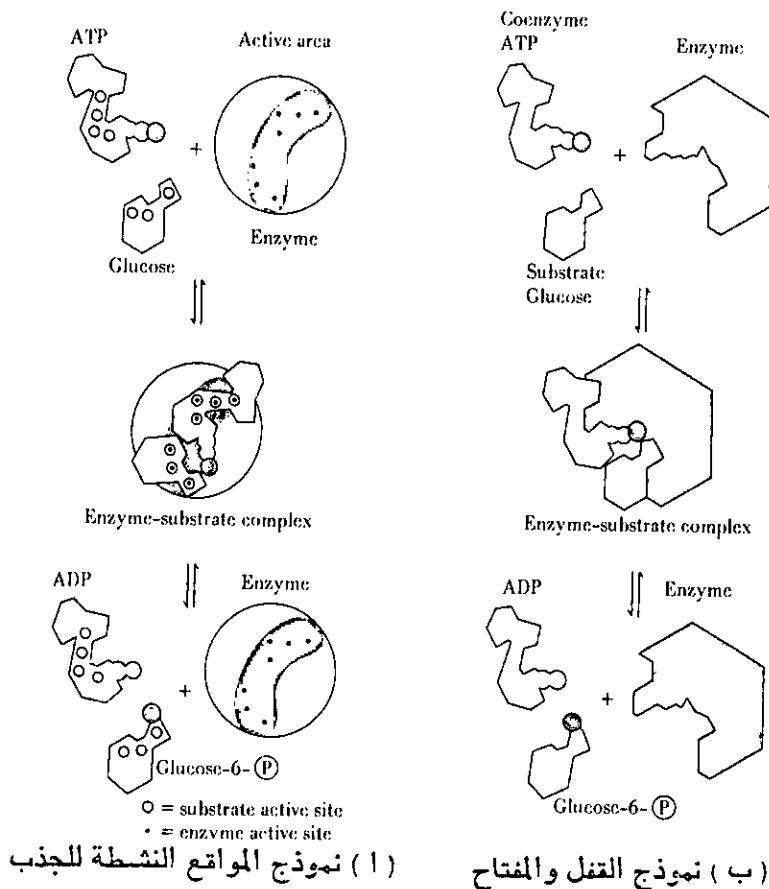
ENZYME CATALYSIS

١٧ - ١١ الحفز الانزيمي :

لقد استخدمت الحركية الكيميائية بنجاح لتطوير طرق سريعة واقتصادية لتصنيع العديد من المواد القيمة . ولقد اتجه انتباه دارسي الحركية الكيميائية مؤخراً الى التفاعلات المحفوزة بواسطة الانزيمات وهي التي تحدث في الخلايا الحية . وهذا واحد من اكثر المواضيع اثارة في حدود البحث الكيميائي الحديث . تعلمنا في الفصل ١٦ ان الانزيمات هي بولي ببتيدات ضخمة ذات اوزان جزيئية تساوي ٢٠٠٠٠ أو اكثر . تحمل كل فضلة ببتيدية بديلاً عضوياً او مجموعة R (انظر الى الجدول ١٦ - ٢٠) . وعندما ينطوي الانزيم ليكون تركيباً ثلاثياً ،

تبرز مجموعات R القطبية في المحيط المائي للخلية . ويعتقد أن التأثير الحفزي للانزيم ناجم عن ترتيب مجموعات R هذه على منطقة صغيرة من سطح الانزيم المنطوي . أما الخميرة substrate وهو الجزيء الصغير الذي يؤثر عليه الانزيم فيكون مثبتا على سطح الانزيم بواسطة روابط هيدروجينية مع مجموعات R القطبية .

وبين الشكل ١٧ - ١٤ سلسلة من الاحداث المفترضة خلال التحويل



الشكل (١٧ - ١٤) : نماذج محتملة للأفعال الانزيمية •

(أ) الجزيئات مرتبطة لمدة كافية تسمح للتفاعل بالحدوث فقط اذا كانت المواقع

على المساحة النشيطة من الانزيم تتنجم مع الخميرة * •

D. H. Andrews, *Introductory Physical Chemistry*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1970.

* مأخوذ عن J. D. Watson, *The Molecular Biology of the Gene*, W. A. Benjamin, Inc., New York, [1965.]

الانزيمي لمجموعة فوسفات من ATP الى جلوكوز (وهذا يبدأ عملية التحويل الجلايكولي) . تنجذب الخميرة والجلوكوز ، والانزيم المشارك ، ATP ، للانزيم لان جزيئات الجلوكوز و ATP تأخذ شكلا معيناً يجعلها تتلاءم مع نمط R على الموقع النشط . ويتم التحويل السريع للفوسفات لان نمط مجموعة R يتضمن توجيهها ملائماً للخميرة وللانزيم المشارك .

وهناك فرضيات اخرى حول تفعيل الانزيمات . فتمودج التفصل والمفتاح الرائج (الشكل ١٧ — ١٤ ب) موضح لنفسه . وللان ليس هناك نموذج واحد للفعل الانزيمي مقبول كليا ولكن العديد من العلماء يعملون في هذا الحقل ولذا فان معرفتنا تتحسن بسرعة .

أسئلة ومسابقات :

- ١٧-١ : عدد العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل .
- ١٧-٢ : (١) ما هو الفرق بين المعادلة الكلية للتفاعل وميكانيكية التحول الكيميائي ؟
- (ب) اشرح لماذا عند دراستنا لتفاعل كيميائي ، تتعدّل ميكانيكية التفاعل وتصبح أكثر تفصيلاً ولكن لا تتغير معادلته الكلية .
- ١٧-٣ : اعط ثلاثة تعبيرات حسابية لمعدل سرعة التفاعل $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ في حدود الثلاثة الأنواع المختلفة والمتضمنة في التفاعل [انظر الى المعادلات (١٧-١) و (١٧-٢)] .
- ١٧-٤ : في التفاعل $A + B \rightarrow C$ يتساوى معدل السرعة الاولى لاختفاء A و B ولكن لا تتساوى معدلات السرعة مع معدل سرعة ظهور C ، حيث يكون معدل سرعة ظهور C ابطأ بكثير من معدل سرعة اختفاء A أو B . قدم مجموعة من الخطوات الكيميائية ، أي ميكانيكية تفاعل توضح هذه الملاحظات .
- ١٧-٥ : في التفاعل $A + B \rightarrow C$ ، معدل السرعة الاولى لاختفاء A اكبر من معدل سرعة اختفاء B . وبالإضافة فان معدل سرعة ظهور C اقل من معدل سرعة اختفاء كل من A و B . وأخيراً فان التفاعل لا يصل الى النهاية . قدم ميكانيكية توضح هذه الملاحظات .
- ١٧-٦ : (١) من المعلومات المعطاة في الجدول م ١٧ - ٦ جد درجة التفاعل

الجدول م ١٧ - ٦

التجربة	$[A]_0$	$[B]_0$	معدل السرعة الاولى مول / دقيقة
١	٠.١٠٠	٠.٥٠٠	٠.٠٠١٣٤
٢	٠.١٠٠	٠.١٠٠	٠.٠٠٢٦٨
٣	٠.٣٠٠	٠.١٠٠	٠.٠٠٢٦٨

بالنسبة لـ A و B والتفاعل الاجمالي .

(ب) اكتب التعبير التفاضلي لمعدل سرعة التفاعل المذكور اعلاه .

١٧-٧ : (١) من المعلومات المعطاة في الجدول م ١٧ - ٧ جد درجة التفاعل

النواتج : $A + B \rightarrow$ بالنسبة لـ A و B. والتفاعل الاجمالي .

(ب) اكتب التعبير التفاضلي لمعدل سرعة التفاعل .

١٧-٨ : اشرح بواسطة أمثلة العبارة التالية : يسمح لنا قانون فعل الكتلة أن

نكتب علاقة حسابية بين معدل سرعة التفاعل وتركيز المتفاعلات .

الجدول م ١٧ - ٧

التجربة	$[A]_0$	$[B]_0$	معدل السرعة الاولى مول / دقيقة
١	٠.١٥٠	٠.٣٠٠	٠.٠٠٠٢٨٠
٢	٠.٣٠٠	٠.٦٠٠	٠.٠٠١٥٨
٣	٠.٣٠٠	٠.١٥٠	٠.٠٠٠٠٩٨٩

١٧-٩ : ميز بين درجة التفاعل والجزئية ؟

١٧-١٠ : ثابت معدل سرعة الدرجة الاولى لتميؤ ميثيل اسيتات على 25°C

يساوي 0.26×10^{-4} ثانية^{-١} .

(١) احسبت $\frac{1}{2}$ (ب) اذا بدانا تفاعلا بحيث يكون تركيز ميثيل اسيتات

يساوي 0.50 مول / اللتر ، فما هي المدة الضرورية لتخفيض التركيز

الى 0.625 مول ؟

١٧-١١ : التفاعل $A \rightarrow B$ من الدرجة الاولى ، وثابت معدل سرعة

التفاعل يساوي 330×10^{-5} ثانية^{-١} .

(١) اذا كان تركيز A الاول في تجربة معينة يساوي 0.30 مول / اللتر

وتركيز B الاول يساوي صفرا ، فما هي تركيزات A و B بعد مضي

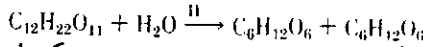
200 دقيقة ؟

(ب) نظريا كم يلزم من الوقت لكي يختفي كل A .

١٧-١٢ : تحلل N_2O_5 الى NO_2 و NO من الدرجة الاولى على درجة

حرارة ٥٥ م . وثابت معدل سرعة التفاعل $(N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3)$.
يساوي 1.0×10^{-2} ثانية^{-١} .

إذا كانت تركيزات N_2O_5 و NO_2 و NO_3 هي ٥٠.٠ ، ١٥.٠ و ١٠.٠ مولار بالتوالي ، فما هي تركيزات جميع الأصناف بعد ١٠ دقائق؟
١٧-١٣ : التنبؤ الحامضي للسوكروز في محلول مائي لكلوريد الهيدروجين يتبع
لحركية كيميائية من الدرجة الاولى . ويعني هذا أن معدل سرعة التفاعل



يعتمد فقط على تركيز السوكروز . وثابت معدل سرعة التفاعل يساوي
٦٣٤ $\times 10^{-5}$ ثانية^{-١} . (١) احسب فترة نصف حياة التفاعل ؟ (ب)
كم من الوقت يلزم لتنبؤ ٦٥٪ من السوكروز في محلول سوكروز تركيزه
يساوي ١٠.٠ مولار (ج) كرر القسم (ب) لمحلول تركيزه يساوي ٢٠.٠
مولار .

١٧-١٤ : اكتب تعبير معدل السرعة لاختفاء النسوع A في التفاعل
 $A + B + C \rightarrow \text{products}$ إذا كان التفاعل (١) من درجة الصفر (ب)
من الدرجة الاولى بالنسبة لجميع المتفاعلات (ج) من الدرجة الاولى
بالنسبة لـ A و B ومن درجة الصفر بالنسبة لـ C و (د) من الدرجة
الثانية ولكن لا يعتمد على B .

١٧-١٥ : حددت فترة نصف الحياة لنوع معين في تفاعل كيميائي في عدة تجارب.
وتخطيط فترة نصف الحياة ضد مقلوب التركيز الاولى يعطي خطا مستقيما
ذا ميل سالب . (١) ما هي درجة التفاعل ؟ (ب) إذا أعطي تخطيط فترة
نصف الحياة خطا افقيا فماذا تكون درجة التفاعل .

١٧-١٦ : (١) ميز بين الحافز والمتفاعل الطبيعي (ب) في المعنى المجمل هل
يمكن اعتبار الحافز كمتفاعل ؟ اشرح .

١٧-١٧ : لماذا تظهر معدلات سرعة التفاعلات المحفوزة في اغلب الاحيان وكأنها
غير معتمدة على تركيز المتفاعل .

١٧-١٨ : اشرح لماذا لا تسبب زيادة تركيز H_2O_2 في محلول يحتوي الانزيم
بيروكسيدوز اي زيادة في معدل سرعة انتاج O_2 .

١٧-١٩ : (١) ميز بين حافز غير متجانس وحافز متجانس .
(ب) اعط مثلا على كل منهما . (ج) هل يعتبر الانزيم حافزا متجانسا ام

غير متجانس ؟ اشرح .

١٧-٢٠ : يمكن أن يكون التفاعل $A \rightarrow B$ من درجة الصفر أو من الدرجة الاولى . (أ) حدد الدرجة وثابت معدل السرعة من المعلومات المعطاة في الجدول م ١٧ - ٢٠ .

(ب) اذا كان التفاعل من درجة الصفر ، ارسم [A] ضد الوقت ، واذا كان من الدرجة الاولى ، ارسم لو [A] ضد الوقت .

الجدول م ١٧ - ٢٠

الوقت ، دقائق	[A]
٠.٠٠	٠.١٠٠
٥.٠٠	٠.٠٨٥
٨.٠٠	٠.٠٧٦
١١.٠٠	٠.٠٦٧
١٥.٠٠	٠.٠٥٥

١٧-٢١ : تشكل N — كلورو اسيتاناليد الى بارا كلور اسيتاناليد بوجود حامض الهيدروكلوريك يمكن أن يكون من الدرجة الاولى أو من درجة الصفر .

الجدول م ١٧ - ٢١

الوقت ، دقائق	(N. — كلورو اسيتاناليد)
٠.٠٠	٠.٢٤٥
١٥.٠	٠.١٨١
٣٠.٠	٠.١٣٣
٤٥.٠	٠.٠٩٧

(١) من المعلومات المبطة في الجدول م ١٧ - ٢١ احسب درجة معدل سرعة التفاعل وثابته .

(ب) اذا كان التفاعل من درجة الصفر ارسم تركيز N - كلورو اسيتاناليد ضد الوقت واذا كان من الدرجة الاولى ، ارسم لوغاريتم تركيز N - كلورو اسيتاناليد ضد الوقت .

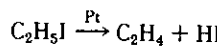
١٧-٢٢ : اشرح لماذا تسبب الزيادة في درجة الحرارة زيادة في معدل سرعة التفاعل الكيماوي .

١٧-٢٣ : (١) مستعملا المعلومات في الجدول ١٧ - ٤ ، قرر اذا كانت قاعدة الابهام القائلة بأن معدل سرعة التفاعل الكيماوي يتضاعف لزيادة في درجة الحرارة تساوي 10° م صحيحة نسبيا ام لا . (ب) هل التقديرات في هذه الحالة مرتفعة جدا ام منخفضة جدا ؟

١٧-٢٤ : ثابت معدل سرعة انحلال N_2O_5 في كاربون تتراكلورايد يساوي 6.14×10^{-4} ثانية على 45° م . قدر ثابت معدل السرعة على 55° م ومن ثم قدر طاقة التنشيط . (انظر الى السؤال ١٧ - ٢٣) .

١٧-٢٥ : ثوابت معدل سرعة التفاعل هي 1.0×10^{-6} ثانية على 0° م و 2.92×10^{-6} ثانية على 45° م . (١) احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل . (ب) احسب ثوابت معدل السرعة على 25° م .

١٧-٢٦ : (١) مستعملا المعلومات في جدول م ١٧ - ٢٦ للتفاعل



قرر اذا كان التفاعل من الدرجة الاولى ام من درجة الصفر وجد ثابت معدل

الجدول م ١٧ - ٢٦

ت ، دقائق	ضغط ، mm ، ضغط جوي
٠.٠٠	٠.٠٠
٣.٠٠	٠.١٥
٥.٠٠	٠.٢٥
٨.٦٠	٠.٤٣

السرعة على ٢٥° م . (ب) اذا كانت طاقة التنشيط تساوي ٣٣١٠٠ كالوري فما هو ثابت معدل السرعة على ٥٠° م .

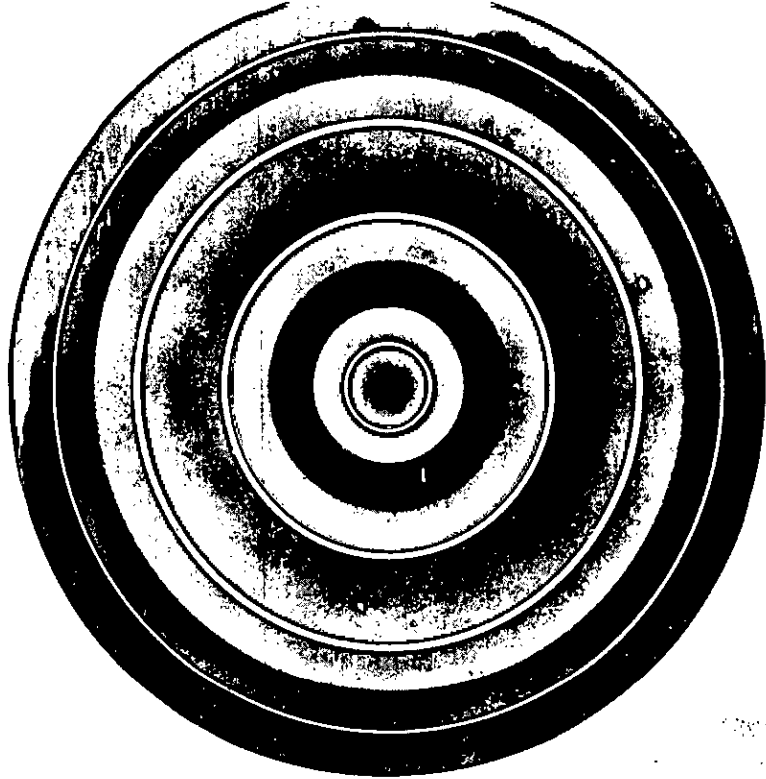
١٧-٢٧ : (١) اذا تضاعف ثابت معدل سرعة التفاعل نتيجة الذهاب من ٢٥ الى ٣٥° م ، فما هي طاقة تنشيط هذا التفاعل ؟ (ب) هل تكون طاقة تنشيط تفاعل يتضاعف معدل سرعته نتيجة الذهاب من ١٢٥ الى ١٣٥° م مثل ذلك في الجزء (١) .

١٧-٢٨ : حامض اسيتون دايكاربوكسليك ينحل في محلول مائي بحركيـة من الدرجة الاولى. ومعدل سرعة الاختفاء = k_1 (حامض اسيتون دايكاربوكسليك). (١) ارسم لو ك_١ ضد $\frac{1}{T}$ من ثوابت معدل السرعة التي تحصل عليها على درجات الحرارة المختلفة (جدول م ١٧-٢٨). (ب) جد قيمة ط_١ و لو A . (ج) عبر عن ثابت معدل السرعة كدالة حرارية بمعادلة من شكل $k_1 = Ae^{-E_a/RT}$

الجدول م ١٧ - ٢٨

ت ، ° م	ك _١ ، ثانية ^{-١}
٠	١.٠ × ٢٥
٢٠	١.٠ × ٤٧٥
٤٠	١.٠ × ٥٧٧
٦٠	١.٠ × ٥٤٩

١٧-٢٩ : في حدود نظرية التصادم لماذا يسبب ازدياد درجة الحرارة زيادة في ثابت معدل سرعة التفاعل ؟ ضمن بعض الرسومات لتوضيح تفسيرك .
١٧-٣٠ : في حدود نظرية الحالة الانتقالية لماذا يسبب ازدياد درجة الحرارة زيادة في ثابت معدل سرعة التفاعل ؟ الرسومات تساعد في التفسير .
١٧-٣١ : اشرح لماذا تعتبر نظرية الحالة الانتقالية اكثر واقعية من نظرية التصادم .



الفصل الثامن عشر العناصر الرئيسية للمجموعات المنتظمة

THE PRINCIPAL ELEMENTS OF THE REGULAR FAMILIES

١٨ - ١ مقدمة :

ان المجموعات المنتظمة والمعروفة بمجموعات او عائلات A في الجدول الدوري يشار اليها بأنها منتظمة لان خصائص عناصرها تظهر اتجاهات منتظمة ضمن العائلات او الدورات ، اكثر مما تظهره العناصر الانتقالية للعائلات B . وقد سبق لنا بحث كثير من خواص عناصر المجموعات انتظمة ، لكننا في هذا الفصل سنقدم دراسة اكثر تفصيلا لكيمياء هذه العناصر ، مع التركيز الخاص على العناصر ذات الاهمية التقنية . ومن المفيد هنا الرجوع الى الجدول الدوري لنبين المواقع النسبية للعناصر والمجموعات ، مما يسهل فهم خواصها والتنبؤ بها .

١٨ - ٢ الفلزات القلوية - مجموعة THE ALKALI METALS, GROUP IA

H																		0					
IA IIA																		III A IVA VA VIA VIIA		He			
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Ku																				

ان عناصر مجموعة IA هي اكثر الفلزات فاعلية . وهذا يعني انها عوامل مختزلة قوية جدا ، وان كثيرا من المرد تتفاعل معها . كما ان مركباتها ايونية وتظهر فيها جميعها حالة التأكسد +١ . ويمكن فهم النشاط الكبير لهذه العناصر ، بالرجوع الى الجدول (١-١٨) الذي يظهر منه ان تركيبها الالكتروني في حالة التأكسد +١ مماثل لتركيب الغازات الخاملة . ونتيجة لهذا الوضع ، فان خواص أملاح العناصر القلوية تعتمد غالبا على الايون السالب : فمثلا Na_2CO_3 قاعدي ، لان الايون CO_3^{2-} قاعدي ، بينما KMnO_4 و $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ عوامل مؤكسدة بتأثير الايون السالب في كل منها ، و NaCN مادة سامة لوجود ايون CN^- فيها .

ونظرا لثبات ايونات الفلزات القلوية وخمولها ، فانها توجد في الطبيعة على شكل مركبات لا يسهل اختزالها الى الفلزات الا باستخدام كميات كبيرة من الطاقة .

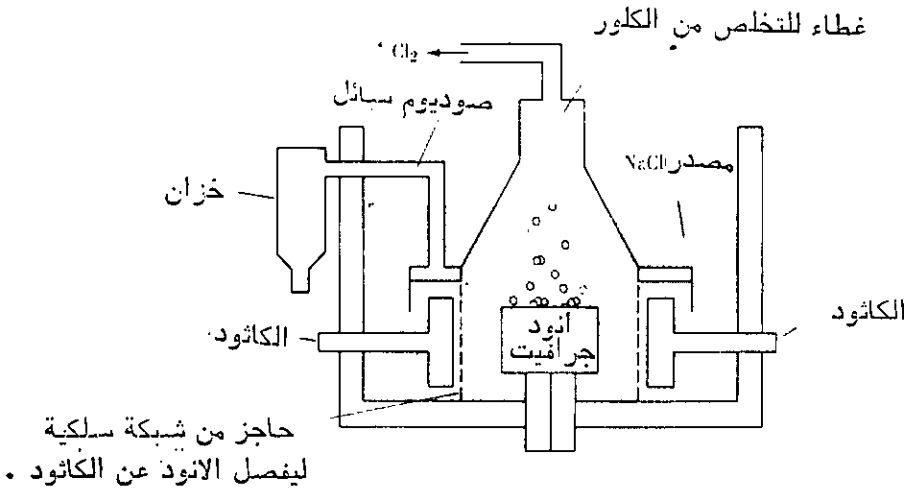
ومن الطرق المألوفة لاستخلاص الفلزات القلوية التحليل الكهربائي ، فمثلا يتم انتاج الصوديوم صناعيا بالتحليل الكهربائي لمصهور NaCl في خلية داونز *Downs cell* .

$$\text{NaCl}(l) \rightarrow \text{Na}(l) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$$

وفي اوائل القرن التاسع عشر قام سير همفري داني بتحليل بعض أملاح الصوديوم والبوتاسيوم ، وحصل لأول مرة على الفلزين بلونهما الفضي ، وقوامهما اللين . وبمثل هذه الطريقة تم الحصول على فلزات ليثيوم وروبيديوم

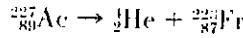
الجدول (١٨ - ١)

المتنصر	الوزن الذري	نسبة الوزن % / التركيب الإلكتروني	توافر في القشرة الأرضية	نصف القطر (بالاجستروم)	طاقة التأين	الكثافة غم / سم ^٣	درجة الانصهار	درجة الغليان
ليثيوم	٦.٩٣٩	١٠٠.٦٥	$1s^2, 2s^1$ or $[He] 2s^1$	٥٥	١٢٤	٥٣	١٨٦	١٣٣٦
صوديوم	٢٢.٩٩٠	٢٨٣	$[Ne] 3s^1$	١٠١	١١٨	٩٧	٩٧	٨٨٠
بوتاسيوم	٣٩.٠٩٠	٢٥٩	$[Ar] 4s^1$	٢٣٥	٩٩.٧	٨٦	٦٢.٢	٧٦٠
روبيديوم	٨٥.٨٧	٢٩	$[Kr] 5s^1$	٢٤٨	٩٤	٥٣	٢٨.٥	٧٠٠
سيزيوم	١٣٢.٩١	٠.٠٧	$[Xe] 6s^1$	٢٦٧	٨٩.٥	١.٠	٢٨.٥	٦٧٠
فرانسيوم	(٢٢٣)	٠.٠٠	$[Rn] 7s^1$	?	?	?	?	?



الشكل (١٨ - ١) خلية دوانز

وسيزيوم - لكن فرانسسيوم المشع اكتشف كنتاج لتمكك عنصر اكتينيوم $^{227}_{89}\text{Ac}$

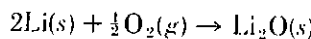


وحيث أن ما حصل عليه بهذه الطريقة كان ضئيلا جدا ، فان كل ما نعرنه عن هذا العنصر هو عدده الذري ، ووزنه التقريبي ، وان صفاته الكيميائية مشابهة لصفات سيزيوم ، كما انه عنصر مشع له فترة نصف حياة مقدارها ٢ دقيقة .

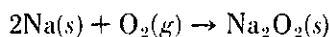
ويظهر الجدول (١٨ - ١) أن الصوديوم والبوتاسيوم من العناصر المتواجدة في القشرة الأرضية ، وان الفلزات القلوية الأخرى نادرة الوجود .
ويبلغ من سعة انتشار الصوديوم أنه يمكن أن يوجد في أي مادة ، ما لم تتخذ احتياطات كافية لازالته منها .

التفاعلات الكيميائية للفلزات : Chemical reactions of the metals

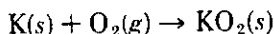
تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الأوكسجين . فالليثيوم يغطي الأوكسيد المعادي الذي تكون فيه حالة تأكسد الأوكسجين - ٢ .



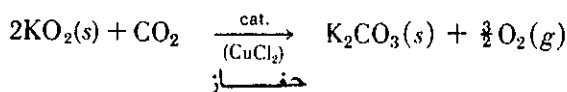
وفي وجود وفرة من الاوكسجين يتفاعل صوديوم ليعطي فوق اوكسيد يتميز
 الايون O_2^{2-} .



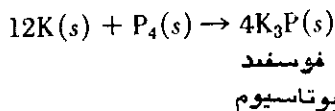
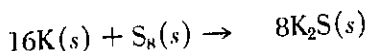
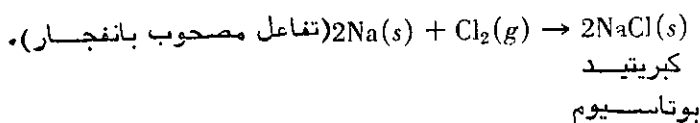
غير أن الفلزات الانشط وهي بوتاسيوم وروبيديوم وسيزيوم تكون اكاسيد
 على تتميز بالايون O_2^- .



ونجد ان اوكسيد البوتاسيوم الاعلى يعطي الاوكسجين عند معالجته بثانسي
 اوكسيد الكربون . ونستفيد من هذا التفاعل لنعيد تزويد الهواء بالاوكسجين في
 الاجواء المحصورة كما في داخل الغواصات والطائرات التي تحلق على ارتفاعات
 عالية جدا . فاذا مرر CO_2 الناتج في هواء الزفير فوق KO_2 يتكون
 الاوكسجين .

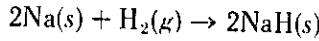


تتفاعل الفلزات القلوية بشدة مع الهالوجينات ، كما تتحد مباشرة مع الكبريت
 والفوسفور .



وتتفاعل الفلزات القلوية مع الهيدروجين وتكون هيدريدات مثل LiH NaH KH .

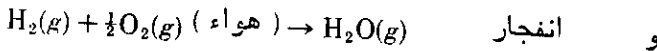
وعلى سبيل المثال :



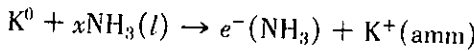
وإذا صهر هيدريد الصوديوم وحل كهربائيا يتصاعد الهيدروجين عند المصعد ، وهذا يبرهن على أنه كان في حالة التأكسد السالبة في الهيدريد .



وتفاعل الفلزات القلوية مع الماء يصحبه انفجار ، ذلك لان الهيدروجين — المتكون مصدوب بانطلاق كميات كبيرة من الحرارة تؤدي الى اشتعاله في الهواء بشكل متفجر .

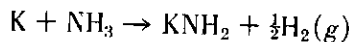


ومن الواضح ان هذه الفلزات يجب ان تحفظ بعيدا عن الماء والرطوبة ، لذا فهي تحفظ عادة مغمورة في الهيدروكربونات السائلة مثل الكاز .
وتذوب الفلزات القلوية في الامونيا السائلة النقية ، لتكون محلولات ثابتة ، لونه ازرق اذا كان مخففا ، ويكتسب لونا برونزيا ان كان مركزا . وقد نالت هذه المحاليل اهتماما كبيرا اذا افترض ان الكاتيونات التكافؤ تتحرر من ذرات الفلز وتكون في المحلول على شكل الكاتيونات مذابة *solvated* .



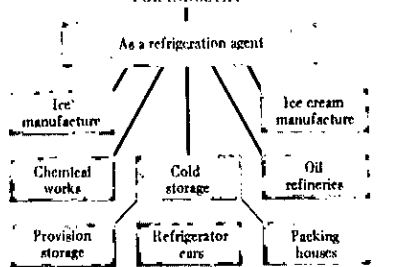
أيون مذاب في الكاتيون
الامونيا السائلة مذيب

وتقوم بعض الاملاح والسطوح المعدنية بفعل حفاز على محاليل الفلزات القلوية في الامونيا ، فيحدث تفاعل يشبه ما يحدث بين الفلزات القلوية والماء .

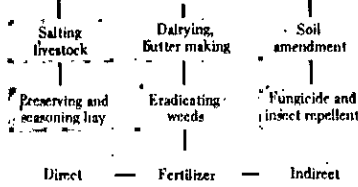


أميد بوتاسيوم

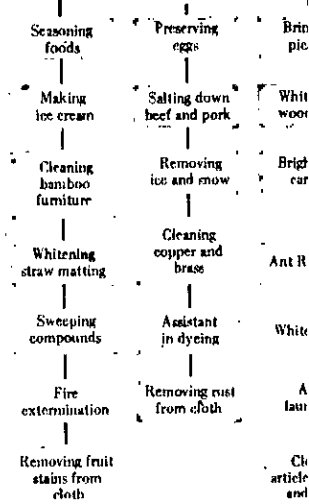
FOR INDUSTRY



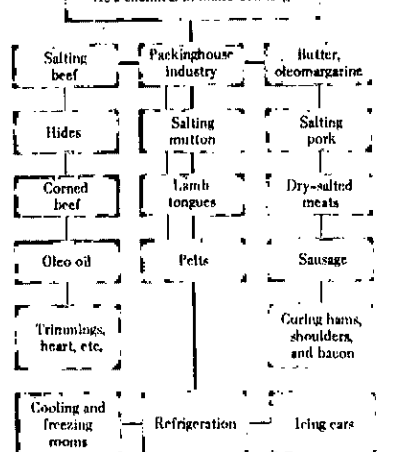
FOR AGRICULTURE



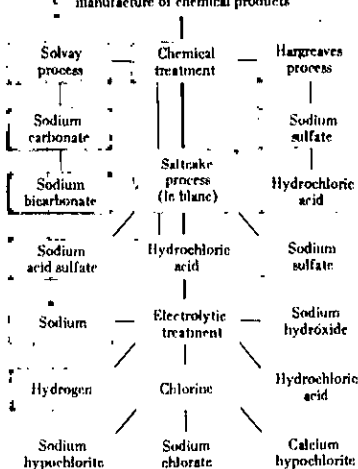
FOR THE HOME



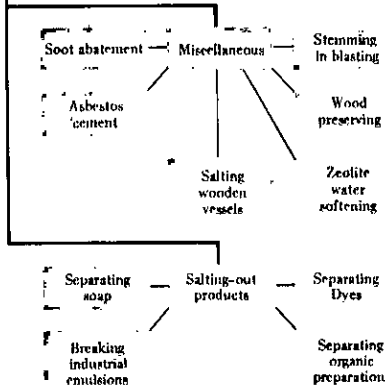
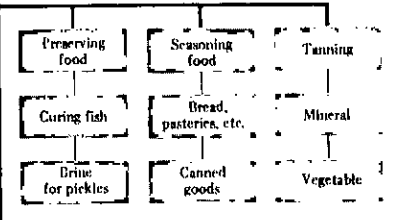
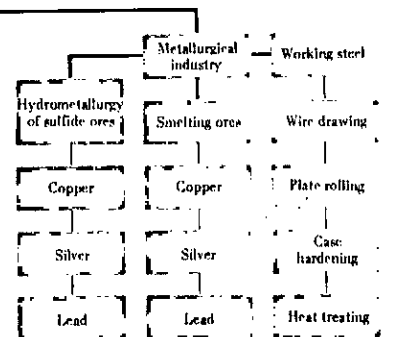
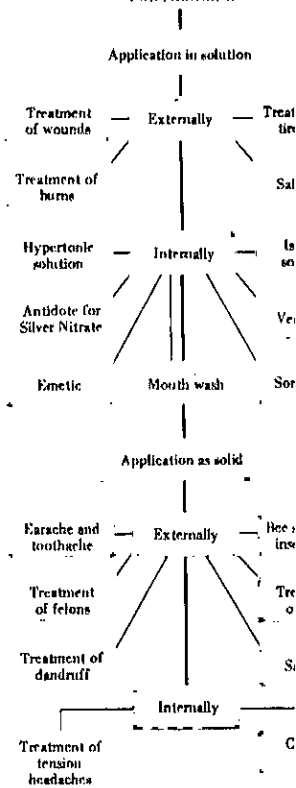
As a chemical in manufacturing



As a raw material for manufacture of chemical products



FOR MEDICINE



ويوجد في هذا المحلول أيون الأميد NH_2^- الذي يقابل أيون الهيدروكسيد OH^- . ويعد ملح الطعام من أهم الخامات المعدنية ، فهو مادة أساسية لاستمرار جميع الكائنات الحية ، كما أنه من المواد التي لا تستغني عنها الصناعة . ونجد أن ما يضاف منه للطعام لا يتعدى جزءا ضئيلا مما يستهلك الإنسان منه ، فكما يظهر من الشكل ١٨ - ٢ ، فإن NaCl مصدر غني لكثير من المواد .

فبلد كالولايات المتحدة يستخرج منه ما يقارب ٢٠ مليون طن سنويا (الشكل ١٨ - ٣) وهو يستخدم لإنتاج الهيدروجين والكلور وهيدروكسيد الصوديوم ، وفلز الصوديوم وكربونات الصوديوم ، وهي كلها مواد أساسية لصناعات متعددة . ويستخدم فلز الصوديوم لإنتاج رباعي إيثيل الرصاص المادة المانعة للضربات التي تضاف لوقود آلات الاحتراق الداخلي . كذلك فإن كربونات

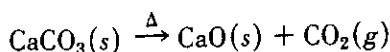


الشكل (١٨ - ٣) منجم للملح تحت الأرض (في تكساس)

الصوديوم أوسع المواد القاعدية استعمالا في الصناعة ، فيستهلك منها في الولايات المتحدة وحدها ٨ مليون طن سنويا ، يحضر جزء كبير منها بطريقة سلفاي Solvay process . .

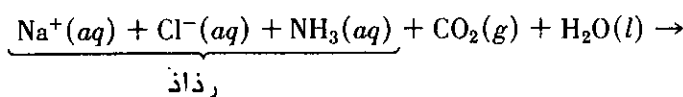
وهذه العملية الصناعية مثالية في أن جميع موادها الأولية (حجر الجير والملح والامونيا والماء) رخيصة ، وفي أن جميع النواتج الثانوية قابلة لاعادة الاستغلال ، أو أن لها في حد ذاتها قيمة تجارية .

يتفكك حجر الجير CaCO_3 بالحرارة ليكون الجير الحي CaO وثاني أكسيد الكربون

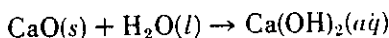


خطوة ١ — يمرر ثاني أكسيد الكربون في برج يتم فيه اختلاطه مع محلول يرش من أعلاه ، ويحتوي على NaCl و NH_3 (الشكل ١٨ — ٤) . وتوجد في المحلول الواصل الى اسفل البرج عدة ايونات تكونت نتيجة لتفاعل الملح والامونيا وثاني أكسيد الكربون .

خطوة ٢ —

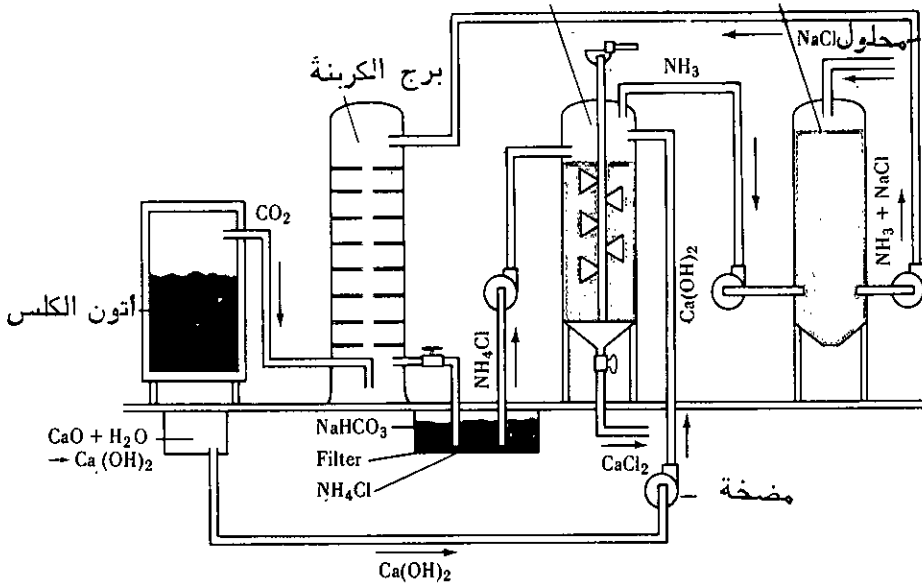


يمكن أن تتكون من هذه الايونات اربعة املاح هي NaCl ، NaHCO_3 ، NH_4Cl و NH_4HCO_3 لكن اقلها ذوبانا هو بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 الذي يترسب من المحلول المركز تاركا وراءه محلولاً من كلوريد الامونيوم NH_4Cl . وفي الخطوة التالية من طريقة سلفاي تجري معالجة محلول NH_4Cl بهيدروكسيد الكالسيوم المتكون باذابة الجير (من خطوة ١) في الماء .



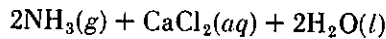
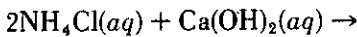
ونتيجة لذلك يتحرر غاز الامونيا NH_3 من كلوريد الامونيوم NH_4Cl .

خلاطة للملح والامونيا وحدة استرجاع للامونيا



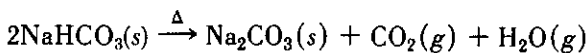
الشكل (١٨ - ٤) طريقة سلفاي . ثاني اوكسيد الكربون يتكون في الفرف ويمر الى برج الكربنة حيث يختلط مع NaCl و NH_3 والماء . وبذلك يتكون المركب المرغوب : بيكربونات الصوديوم مع NH_4Cl .

خطوة ٣ —

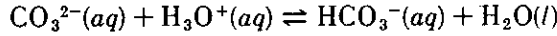


ويعاد استغلال الامونيا في العملية ، اما كلوريد الكالسيوم CaCl_2 فانسه يجفف ويبيع ليستخدم كمادة مزيله للماء سواء في الصناعة ام في مختبرات البحث العلمي .

اما بيكربونات الصوديوم فانها اما ان تستخدم مباشرة او تحول الى كربونات صوديوم



وتعد كربونات الصوديوم ثاني أهم قاعدة بعد أوكسيد الكالسيوم CaO ،
وترجع خواصها القاعدية الى وجود أيون CO_3^{2-} الذي يتفاعل كما يلي :



وللبوتاسيوم والليثيوم أهمية تجارية ، الا أن عنصري روبيدوم وسيزيوم
لا يستخدمان على نطاق واسع .

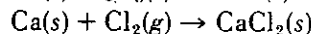
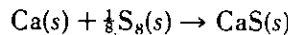
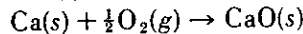
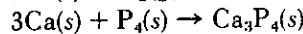
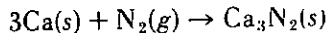
١٨ - ٣ فلزات القلويات الأرضية ، مجموعة ١٢

THE ALKALINE-EARTH METALS, GROUP IIA

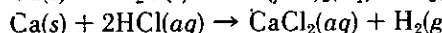
ان فلزات القلويات الأرضية أكثر قساوة وأعلى كثافة ، ولها درجات
انصهار وغليان أعلى من الفلزات القلوية . وحيث أن كل ذرة من ذرات القلويات
الأرضية تسهم بالكروني تكافؤ ، فان الذرات في البلورة الفلزية ترتبط بصورة
أقوى ..

وبشكل عام ، فان تفاعلات فلزات القلويات الأرضية مشابهة لتفاعلات
الفلزات القلوية ، لكنها أقل شدة . فبينما نجد أن الصوديوم يفقد بريقه
بسرعة في الهواء، ويتفاعل بعنف مع الماء البارد ، فان المغنيسيوم ، وهو الفلز
القلوي الأرضي المجاور ، يفقد قليلا من لمعانه في الهواء ، كما أن تفاعله مع الماء
البارد يكاد لا يدرك .

ويمكن تمثيل نموذج تفاعلات القلويات الأرضية مع مجموعة (١٢) بتفاعلات
الكالسيوم مع العناصر المختلفة كما هو مبين



ومع بعض المركبات البسيطة ، على النحو التالي :



الجدول (١٨ - ٢) بعض صفات القلوئيات الارضية

درجة الفلين °م	درجة الانصهار °م	الكثافة غم / سم ^٣	جهد القطب (فولت)	طاقة التأيين كيلو سعر		أيوني	نصف القطر (أ)		التركيب الإلكتروني	توافر في القشرة الأرضية نسبة الوزن %	الوزن الذري	العنصر
				$M^{+}(g) \rightarrow M^{2+}(g) + e^{-}$	$M^{0}(g) \rightarrow M^{+}(g) + e^{-}$		في البلورة المغزوية	في الغاز				
١٥٠٠	١٣٥٠	١٨٦	١٧٠ + ٤٢٠	٢١٥	٠٣١	١٠١٢	[He] 2s ²	٠٠٠٠٠٢	٩٠١٣	Be	بيريليوم	
١١١٠	٦٥١	١٧٥	٢٣٧ + ٣٤٧	١٧٦	٠٦٥	١٠٦٠	[Ne] 3s ²	٢٠٩	٢٤٣٢	^{١٢} Mg	مغنيسيوم	
١١٧٠	٨١٠	١٥٥	٢٨٧ + ٢٧٤	١٤١	٠٩٩	١٠٩٧	[Ar] 4s ²	٣٦٣	٤٠٠٨	Ca	كالمسيوم	
١١٥٠	٨٠٠	٢٠٦	٢٨٩ + ٢٥٣	١٣١	١٠١٣	٢٠١٥	[Kr] 5s ²	٠٠٠٢٢	٨٧٠٦٣	^{٣٨} Sr	سترونشيوم	
١١٤٠	٨٥٠	٢٠٦	٢٩٠ + ٢٩	١٢٠	١٣٥	٢٠٢٢	[Xe] 6s ²	٠٠٥١	١٣٧٠٣٦	^{٥٨} Ba	باريوم	
٩	٩٦٠	٤٥٨	٢٩٢ + ٢٣٣	١٢٢	١٥٨	٢٠٥٨	[Rn] 7s ²	١٠ × ١٣	(٢٢٦)	^{٨٨} Ra	راديوم	

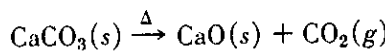
ورغم أن أكاسيد وهيدروكسيدات وكربونات القلويات الأرضية قواعد قوية، إلا أنها أضعف وأقل ذائبية من المركبات المقابلة للقلويات . وبشكل عام فإن أملاح القلويات الأرضية أقل ذوباناً من أملاح القلويات المقابلة . ويمكن تفسير الاختلافات في كيمياء فلزات مجموعتي IA و IIA في ضوء التركيب الإلكتروني وشحنة اللبّاب . يجذب الكترونات التكافؤ s في القلويات الأرضية نحو شحنة لبّاب مقدارها $2+$ ، بينما يجذب الكترون التكافؤ الوحيد s في القلويات نحو شحنة لبّاب مقدارها $1+$. لذلك فإن القلويات الأرضية لا تفقد الكترون التكافؤ بنفس السهولة ، ولذلك فهي عوامل مختزلة أضعف من الفلزات القلوية .

ويمكن أيضاً أن نفسر الاختلاف بين المجموعتين في الخواص الطبيعية (الجدول ١٨ — ١ والجدول ١٨ — ٢) بالاعتماد على نفس الأساس .

كربونات الكالسيوم ، الجير ، واسمنت بورتلاند :

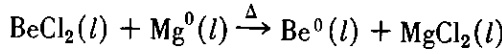
Calcium carbonate, lime, and portland cement

الكالسيوم أوغفر عناصر مجموعة IIA ، وهومن ناحية الوفرة سادس عنصر في القشرة الأرضية . فهو يوجد بشكل كربونات كالسيوم منتشرة على عدة صور، فالجبر الجيري $CaCO_3$ هو المكون الرئيسي للصخور الرسوبية . ونتيجة للضغط الهائلة الناتجة عن الركام البركاني يتحول الحجر الجيري الى رخام ، وهو أصلب وأكثر من الحجر الجيري ، ويمكن صقله . كذلك فإن كالكسيت هو صورة نقية من $CaCO_3$ ، ويوجد على شكل بلورات قاسية شفافة . كذلك فإن حجر الطباشير الأبيض اللين صورة أخرى من كربونات الكالسيوم . تستعمل كربونات الكالسيوم بصورة رئيسية لإنتاج الجير CaO ويصل إنتاجه في الولايات المتحدة الى عشرات الملايين من الأطنان سنوياً ، ويتم ذلك في أفران كبيرة أو بصورة بدائية .

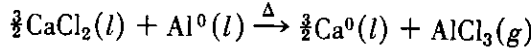


ويستخدم معظم الجير في البناء كمكون رئيسي للملاط والمونة والاسمنت المسلح . ويستخدم أيضاً لإزالة السليكات من الخامات المعدنية أثناء عمليات

التنقية . ويستغل كذلك لانتاج مسحوق إقصار لتبيض الاقمشة تهيدا لصبقها . ويمكن أن تحضر جميع الفلزات القلوية الأرضية بالتحليل الكهربائي لكلوريداتها المصهورة . ويمكن كذلك تحضيرها باختزال مركباتها بالمغنيسيوم والالنيوم .



و

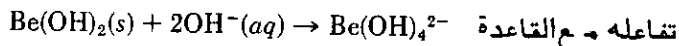
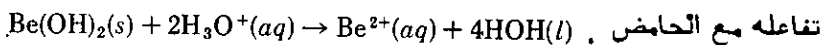


ومن بين هذه الفلزات ينفرد المغنيسيوم بأن له قيمة صناعية ، فهو يستخدم في صناعة بعض السبائك ، وكعامل مختزل في بعض عمليات تنقية المعادن . ويستخدم البريليوم بصورة رئيسية في صنع السبائك ، أما السترونتيوم والباريوم فلهما استخدامات محدودة . ويستخدم الراديوم المشع في معالجة الاورام السرطانية . وفي الحقيقة فان غاز رادون الناتج من تفكك الراديوم هو الذي يستخدم في المعالجة ، وهذا الغاز هو اثقل عنصر في المجموعة المعروفة بالفلزات الخاملة أو الغازات النبيلة (المجموعة صفر) ، وهو غاز مشع .

١٨ - ٤ عناصر الدورة لثانية الشاذة :

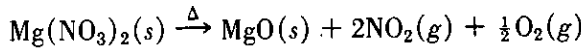
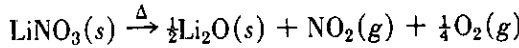
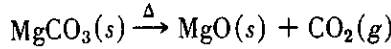
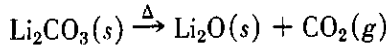
THE ANOMALOUS SECOND PERIOD

تردد الصفة الفلزية في عناصر المجموعتين IA و IIA بالاتجاه في المجموعة نحو الأسفل . ولذلك فان سيزيوم وفرنسيوم وباريوم اقوى الفلزات ، كما ان مركباتها ايونية الى حد عال . أما العناصر الخفيفة ، ليثيوم وبريليوم فان صفاتها الفلزية ليست بارزة جدا ، كما ان مركباتها تساهمية الى حد ما ، فتغلب صفة الايونية في مركبات ليثيوم ، بينما تغلب صفة التساهمية في مركبات بريليوم . فمثلا مصهور BeCl_2 موصل ضعيف للكهرباء ، اما هيدروكسيد بريليوم فانه يتصرف كتقاعدة أو كحامض ، أي انه امفوتيري .



وهكذا نجد ان بريليوم وليثيوم يشذان عما هو متوقع لهما بالانتماء للمجموعتين اللتين تضمّان الفلزات النشطة .

وبالمثل نجد أن جميع عناصر الدورة الثانية تختلف قليلا عن العناصر الاثقل في مجموعاتها ولا يتفاعل ليثيوم بنفس الشدة التي نجدها في القلويات الاخرى ، وهو مشابه للمغنيسيوم في صفاته الطبيعية والكيميائية ، فهو مثله عنصر خفيف ، قاس ، ويتفاعل ببطء مع الماء البارد . كذلك فان كربونات ونترات الفلزات القلوية ثابتة باستثناء Li_2CO_3 و LiNO_3 التي تتحلل بالتسخين مثلها في ذلك مثل املاح المغنيسيوم المقابلة .

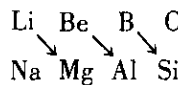


ويكون بريليوم مركبات تساهمية ، وله هيدروكسيد أمفوتيري . وكما سيتبين لنا ، فان خواصه الكيميائية اكثر شبها بخواص الالمنيوم (مجموعة IIIA) وابتعد عن خواص شركائه في المجموعة . كذلك فان بورون ، العنصر الاول في مجموعة IIIA يشبه سليكون (مجموعة IVA) . وقد تبين لنا من دراسة الكيمياء العضوية ان الكربون العنصر التالي في الدورة الثانية ، يتمتع بخواص متفردة ، فبالاضافة الى كونه مختلفا عن عناصر مجموعة IVA ، فهو يمتاز بقدرته على تكوين سلاسل .

والعناصر الباقية من الدورة الثانية ، وهي نيتروجين وواوكسجين وفلور ، عناصر عالية السالبية ومركباتها عالية القطبية ، وهيدريداتها قادرة على تكوين روابط هيدروجينية .

والنتيجة المستخلصة من ذلك كله ان الدورة الثانية تضم عددا من عناصر ذات صفات غير متوقعة . وقد اشير بشكل جلي الى التشابه القطري السذي تبديه العناصر الثلاثة الاولى من الدورة :

ليثيوم يشبه مغنيسيوم ، وبريليوم يشبه الومنيوم ، وبورون يشبه سليكون



ويعود هذا التشابه القطري الى أن نسبة الشحنة الى نصف القطر نمي
أيوني العنصرين المتشابهين متماثلة تقريبا .

١٨ — ٥ مجموعة البورون والالنيوم ، مجموعة (١٣)

THE BORON-ALUMINUM FAMILY, GROUP IIIA

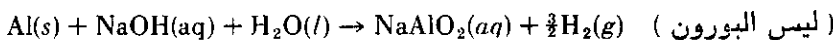
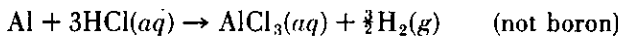
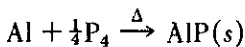
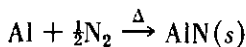
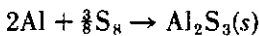
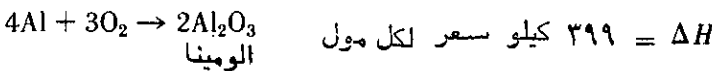
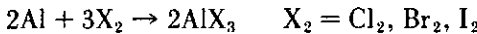
يكون البورون بلورة تساهمية قاسية جدا ، وذات مقاومة كهربائية عالية .
وجميع مركبات البورون تساهمية ، وأوكسيده وهيدروكسيده حامضيان . وهكذا
فإن البورون لا فلز ، بعكس باقي عناصر المجموعة التي توصف بأنها أشباه
فلزات ، أي متوسطة بين الفلز واللافلز . فهي تشبه اللافلزات في أن الأوكسيد
والهيدروكسيد أمفوتيريان ، وفي أن مركباتهما تساهمية ، إلا أنها تشبه الفلزات
في أنها لينة نسبيا ، ولها درجات انصهار منخفضة ، و سطح لامع ، وقابلية
للطرق ، وتملك قدرة توصيل كهربائية عالية .

يمكن تفسير الخواص الكيميائية لعناصر مجموعة IIIA على ضوء الشحنة
الايونية العالية ، وقطر اللباب القليل kernel radius (انظر الجدول (١٨—٣)) لذلك تلزم
كمية كبيرة من الطاقة لطرد ثلاثة الكترونات من حول لباب الذرات لصفه وعلو
شحنته .

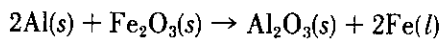
لذلك فإن هذه العناصر تكون روابط بالمشاركة في الالكتونات ، أي أنها تكون
روابط تساهمية .

وتمثل تفاعلات مجموعة البورون والالنيوم بتفاعلات الالنيوم التالية :

تفاعلات الالنيوم



ويجدر بنا ان نلاحظ بعض التفاصيل والاستثناءات المرتبطة بهذه التفاعلات . فالألومنيوم عنصر ثابت الى حد كبير في الهواء ، والفضل في ذلك راجع الى تكوين غطاء واقى من الاوكسيد يحول بينه وبين مزيد من التأكسد . لكن اذا سخن في الاكسجين فانه يشتعل ، مطلقا كمية كبيرة جدا من الطاقة ، على شكل ضوء وحرارة ، (لذا فهو يستعمل في صناعة لمبات التصوير المبرقة) . واذا عرض مخلوط من الألومنيوم المسحوق وأوكسيد الحديد (III) ، وهو الخليط المدعو ثرميت الى لهب ، فان الألومنيوم يختزل أوكسيد الحديد ، وتكون الحرارة الناتجة كافية لصهر الحديد .



ويستخدم هذا الخليط للحام . ويمكن ان تتكون فلزات أخرى بنفس الطريقة التي يتكون بها الحديد .

وتوجد كلوريدات وبروميديات الألومنيوم والجاليوم على شكل جزيئات ثنائية مثل Al_2Cl_6 ، وفي يوديد الثاليوم فان اليود موجود غالبا على شكل الايون I_3^- بدلا عن ثلاثة ايونات يوديد I^- منفصلة . وهذا يعني ان ثاليوم موجود في حالة التأكسد +١ اي $Tl^+I_3^-$.

وعندما يتفاعل ثاليوم مع الاوكسجين والكبريت على درجات حرارة عالية يظهر بحالة التأكسد +١ ويكون Tl_2O و Tl_2S ، وعي مركبات أكثر أيونية من Tl_2O_3 و Tl_2S_3 التي تتكون في حالة التأكسد +٣ . هيدروكسيد ثاليوم $TlOH$ قاعدة قوية غير أمفوتيرية . ومن الجدير بالملاحظة ان البورون لا يتفاعل مع الحوامض أو القواعد .

وبصورة عامة فان بورون وثاليوم يظهران أكبر قدر من الشذوذ عن السلوك العادي لعناصر مجموعة IIIA . فالبورون لا فلز بشكل جلي ، والثاليوم يسلك كفلز في حالة تأكسد +١ مكونا مركبات أيونية ، وهيدروكسيديا قاعديا .

Boron

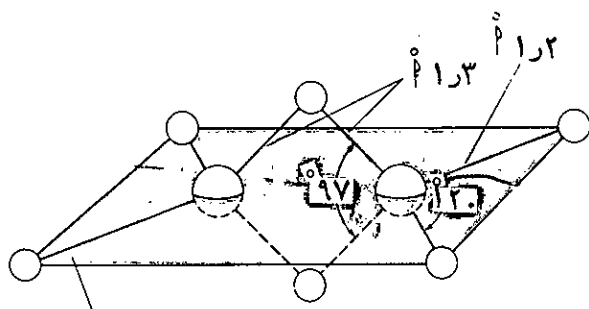
البـورون

يتبين من الجدول (١٨ - ٣) ان البورون عنصر نادر الوجود ، ويوجد غالبا بشكل بوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ، رباعي بورات الصوديوم عشرة مائي ، وهو مادة قيمة . كما يوجد أيضا على شكل حامض أورثوبوريك H_3BO_3

الذي يستخدم لانتاج الزجاج المضاد للهب ، ومادة تزجيج الخزف الصيني ، ومادة الميناء للطلاء enamel ويخضر عنصر البورون بالتحليل الكهربائي للاوكسيد المصهور . غير ان البورون العنصري لا يستخدم على نطاق واسع .

وتعرف هيدريدات البورون باسم بورانات boranes ، وأبسطها B_2H_6 ، ومنها $B_{10}H_{14}$. وقد لقيت هذه المركبات اهتماما لاسباب عملية ونظرية . ويصحب تكوين هذه المركبات امتصاص كميات كبيرة من الحرارة ، وهذا يعني عدم ثباتها بالنسبة للعناصر المكونة لها . كما ان لها حرارة احتراق عالية ، وتحترق متفجرة في الهواء الرطب . وهذه الفاعلية العالية توحي بأنها قد تكون وقودا صالحا للصواريخ ، لكن لم تثبت فائدتها في هذا المجال .

وكل المحاولات التي بذلت لتحضير BH_3 أدت الى تكوين B_2H_6 ، وهو تركيب يشبه تركيب الايثان C_2H_6 : ومع اننا نستطيع تفسير طريقة الربط في الايثان بسهولة ، لان فيه ١٤ إلكترون تكافؤ تكون سبعة روابط تساهمية ، الا ان من الصعب تفسير الربط في B_2H_6 الذي فيه ١٢ إلكترون تكافؤ فقط . ولكن اذا نظرنا الى بناء جزيء B_2H_6 (الشكل ١٨ - ٥) فاننا نلمس طريقا للحل .



سطح يحتوي ذرتين B ، وأربع ذرات H

الشكل (١٨ - ٥) : بناء ثنائي بوران B_2H_6

في هذا البناء تقع ستة من الذرات في مستوى واحد . وهي ذرتا بورون وأربع ذرات هيدروجين . أما ذرتا الهيدروجين المتبقيتان فتقع واحدة منهما فوق هذا المستوى ، وتقع الاخرى اسفله ، وتكون كل منهما قنطرة هيدروجين بين ذرتي

البورون . وهكذا فإن كل ذرة بورون مرتبطة بأربع ذرات هيدروجين واقعة على زوايا مجسم رباعي الإوجه منتظم ، إلا أن الروابط ليست جميعها متساوية . إذ يبلغ طول رابطة B—H في القنطرة ١٣٣ رانجستروم ، بينما طول رابطة B—H المتجهة للزاوية ١٩١ رانجستروم . والرابطة الأقصر هي تساهمية عادية ، بينما تكون الرابطة الأطول أقرب إلى الرابطة الهيدروجينية . وبمعنى آخر فإن فتر ثنائي بوران في الالكترونات عوض بتكوين قنطرة هيدروجينية .

الجدول (١٨ — ٤) بعض هيدرات البورون

الصيغة العامة	المركب	الصيغة	درجة الغليان °م
B_nH_{n+4}	ثنائي بوران	B_2H_6	٩٣—
	خماسي بوران ٩	B_5H_9	٥٨
	عشاري بوران ١٤	$B_{10}H_{14}$	٢١٣
B_nH_{n+6}	رباعي بوران	B_4H_{10}	١٦
	خماسي بوران ١١	B_5H_{11}	٦٥
	عشاري بوران ١٦	$B_{10}H_{16}$	

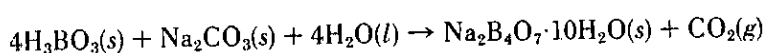
أما البورانات ذات الوزن الجزيئي العالي فليست مبلهرات من BH_3 . فكما يتبين من الجدول ١٨ — ٤ فإن نسبة بورون هيدروجين تتغير تغيرا كبيرا . فمثلا هناك مركبان بكل منهما ٥ ذرات بورون ، لكن بأحدهما تسسع ذرات هيدروجين وفي الآخر إحدى عشرة ذرة . كما أن تركيب هذه البورانات أكثر تعقيدا من تركيب ثنائي بوران ، إلا أن وجود قناطر هيدروجينية عام فيها كلها . ويكون البورون مع النيتروجين مركبات غريبة تذكرنا ببناء الجرافيت والماس والبنزين (انظر الشكل ١٨ — ٦) . فإذا سخن بورون في جو من الأمونيا أو النيتروجين تكون نيتريد صلب أبيض صيفته الأولية BN ، وله تركيب مشابه للجرافيت .

وإذا تم التسخين تحت ضغوط عالية تحول نيتريد بورون إلى مركب يدعى

بورازون ذي صلابة عالية ، وتركيب يشبه تركيب الماس .
 واذا عولج ثنائي بوران بالامونيا تكون مركب شبيه بالبنزين هو بورازول
 $B_3N_3H_6$ يدعى احيانا البنزين غير العضوي .

ويعتبر التشابه بين هذه المركبات ومركبات الكربون دليلا قويا على قوة
 النظرية الالكترونية الحديثة للتكافؤ ، فالبورون والنيتروجين مجاوران للكربون
 في الدورة الثانية ، والذرات الثلاثة جميعها تستخدم نفس الافلاك الذرية
 لتكوين افلاك جزيئية . وبالإضافة لذلك فان الرابطة $B-N$ مساوية الكترونيًا
 للرابطة $C-C$ (٣) الكترونات تكافؤ من البورون وخمسة من النيتروجين مقابل
 أربع الكترونات تكافؤ من كل ذرة كربون) . فالتشابه اذا مرده الى انه تتكون
 نفس الافلاك الجزيئية ، وتماثل بنفس المقدار في كلا النوعين من المركبات .

واكثر هيدروكسيدات البورون شيوعا هو $B(OH)_3$ ، المعروف باسم حامض
 اورثوبوريك ، والذي يكتب عادة H_3BO_3 . وهو حامض ضعيف
 $(K_1 = 7 \times 10^{-10})$ ، كما انه بخلاف هيدروكسيدات عناصر مجموعة
 IIIA غير أمفوتيري . ويمكن تحويله الى بوراكس بالتفاعل مع كربونات
 الصوديوم ، ويتم ذلك على نطاق صناعي .

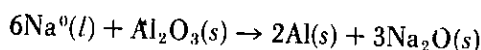


Aluminum, aluminum, everywhere

اكتشف الألومنيوم عام ١٨٢٥ ، وظل حتى نهاية القرن التاسع
 عشر شيئا غريبا غالبا ، يستخدم لصناعة الحلبي . وقد يبدو هذا الامر غريبا
 لان النظر في الجدول ١٨ - ٣ يدلنا على أن الألومنيوم عنصر متوافر في القشرة
 الأرضية . وفي الواقع فانه اكثر الفلزات توافرا ، اذ يدخل في تكوين معظم انواع
 الصخور والطيني على شكل سليكات منها فليسيار $KAlSi_3O_8$ وكاولين
 $H_4Al_2Si_2O_9$. ويوجد ايضا على شكل بوكسيت وهو الومينا المائية
 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ، ومن هذا الاخير يستخلص الألومنيوم صناعيا .

ومنذ اوائل ايام اكتشافه ، عرف أن للألومنيوم خواصا مثالية لكثير من اوجه
 الاستعمال ، الا انه لم يكن ممكنا ايجاد طريقة للحصول عليه من خاماته . وقد
 حاول الكثيرون ، ومنهم سير همفري داني الحصول عليه بالتحليل الكهربائي ،
 لكن هذه المحاولات باءت بالفشل .

وحتى عام ١٨٦٦ كان الالومنيوم يحضر باختزال الاوكسيد بالصوديوم .

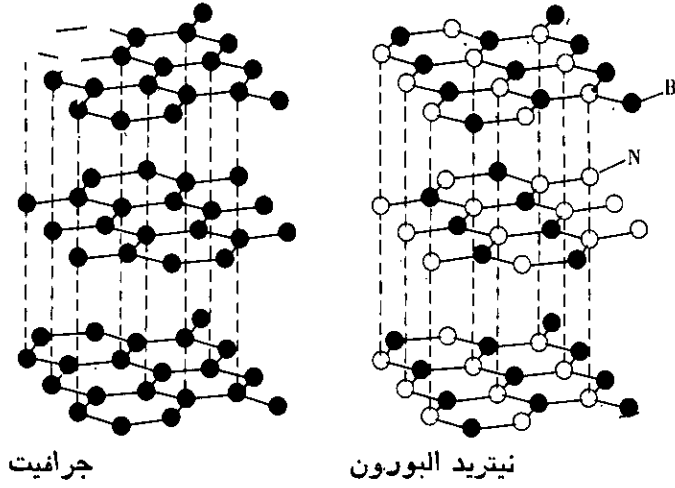


ونظرا لارتفاع تكاليف الصوديوم نفسه وخطورة استخدامه ، فان اسعار الالومنيوم ظلت عالية . والخام الرئيسي للالومنيوم هو الالومينا وهو اكسيد ألومينيوم يذوب في الحوامض أو في القواعد . غن ان التحليل الكهربائي للمحاليل المائية الناتجة يعطي الهيدروجين على القطب السالب والاكسجين على القطب الموجب ، أي ان العملية تؤدي لتحليل الماء . ومن الواضح انه للحصول على الالومنيوم يجب تحليل الاوكسيد النقي المصهور ، فاذا عرفنا ان هذا الاوكسيد ينصهر على درجة ٢٠٥٠° م ادركنا صعوبة ذلك من الناحية العملية . ذلك ان العملية تتطلب كميات كبيرة من الوقود ، كما ان المواد اللازمة لتحقيق ذلك محدودة ومكلفة (الفولاذ ينصهر تحت ٢٠٠٠° م) .

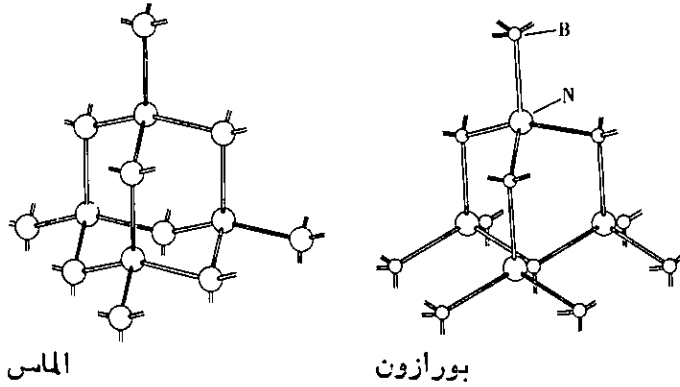
وفي عام ١٨٨٦ توصل شابان هما بول هيرولت الفرنسي وشارل هول الامريكي ، دون اتصال بينهما ، الى الحل الذي يكمن في اذابة الالومينا في أحد خامات الالومنيوم التي تنصهر على درجة أقل ، وهو كريوليت Na_3AlF_6 . ينصهر كريوليت على ١٠٠٠° م ، كما انه أيوني لذلك فان مخلوطا مصهورا منه ومن بوكسيت يتحلل كهربائيا ويعطي الالومنيوم .

وتتضح الملامح الرئيسية لطريقة هيرولت — هول من الشكل ١٨ — ٧ . يستخدم وعاء من حديد الصلب مبطن بالجرافيت قطبا سالبا ، بينما يكون القطب الموجب من قضبان كبيرة من الجرافيت تتدلى داخل مصهور $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_3\text{AlF}_6$. ويتكون الالومنيوم النقي على القطب السالب ، ويهبط الى القعر ، ويسحب من مخرج خاص . وقد ادى اكتشاف هذه الطريقة الى تحويل الالومنيوم الى مادة متوافرة ، وادى ذلك الى هبوط سعره من ١٢ دولارا الى ٢٥ سنتا لكل باوند .

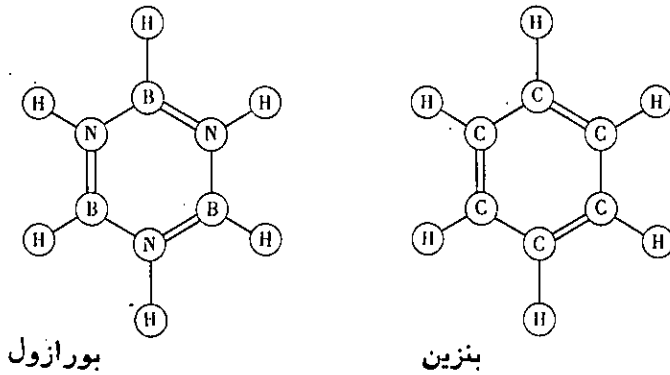
للألومنيوم خواص كثيرة جذابة . فهو رخيص ، متوافر مقاوم للتآكل ، ومظهره جميل . كما ان كثافته منخفضة ، وتوصيله الكهربائي عال ، واذا سبك مع كميات قليلة من النحاس أو فلزات أخرى اكتسب متانة تجعله منافسا للفولاذ . لذلك فان الالومنيوم حل محل الفولاذ والنحاس والخشب في استعمالات كثيرة ، ابتداء من أسلاك توصيل الكهرباء الى علب المشروبات . ونستدل على مدى



(أ) مقارنة بين الجرافيت وميريد البورون



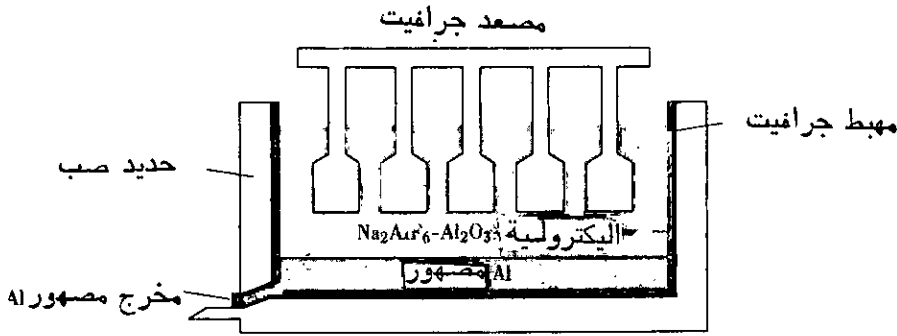
(ب) مقارنة بين الماس والبورازون



(ج) مقارنة بين البورازول والبنزين

الشكل (١٨ - ٦) : مركبات البورون النيتروجينية تشبه تركيبات الكربون

استخدامه من ادراكنا بأن الولايات المتحدة تنتج منه سنويا ثلاثة ملايين طن ،
ولا شك أن انتاجه عالي في العالم بوجه عام .
وحيث أن الالومنيوم يدخل في كل صناعة رئيسية تقريبا ، فإن مستوى انتاجه
في بلد ما مؤشر على القوة الاقتصادية لهذا البلد .



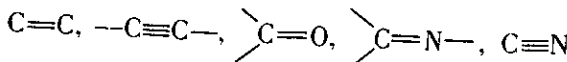
الشكل (١٨ - ٦) طريقة هول وهيرولت

١٨ - ٦ مجموعة كربون - سليكون ، مجموعة (١٤)

THE CARBON-SILICON FAMILY, GROUP IVA

أدت دراسة كيمياء الكربون - الكيمياء العضوية - أكثر من غيرها الى
تعميق فهمنا لطبيعة الروابط الكيميائية . كما أننا نجد أن نصف كيميائي العالم
هم من المختصين بالكيمياء العضوية، ويصرفون اوقاتهم في تحضير ودراسة مركبات
جديدة للكربون . وتعود كثرة وتنوع مركبات الكربون الى صفات فريدة ثلاثة
هي : -

- ١ - للكربون قدرة كبيرة على تكوين سلاسل .
 - ٢ - يكون الكربون روابط مضاعفة .
 - ٣ - هيدريدات الكربون (هيدروكربونات) ثابتة جدا ، وخاملة تقريبا .
- وهكذا يمكن أن تتكون جزيئات تحتوي على آلاف من ذرات الكربون . كما
اننا نجد الكربون مشتركاً في روابط زوجية وثلاثية :



ويؤدي التنوع في المجموعات التي يمكن أن تتصل بالهيكل الكربوني الى عدد هائل من مركبات ذات خواص كيميائية وفيزيائية متميزة . ومع أن الكربون ليس أوفر العناصر ، الا انه يوجد بكميات كبيرة مركزة على شكل نقي أو في مركبات . وقد استعمل الجرافيت كصبغ أو كوقود منذ ١٥٠٠ سنة على الأقل ، وفي الحقيقة فإن الاسم مشتق أصلا من كلمة يونانية معناها « يكتب » . وينتشر الكربون في عدد كبير من بقاع العالم على شكل جرافيت وفحم ، منه نوع فحم انثرايسيت الذي يحتوي على ٩٠٪ كربون ، وفحم طري فيه ٦٠ - ٧٠٪ وهو ذو قيمة عالية . وأهم مركبات الكربون الرئيسية في الطبيعة حجر الجير والبتروول والغاز الطبيعي .

والسليكون هو ثاني العناصر توافرا في القشرة الأرضية ، لكنه يوجد في مركبات فقط ، فنجد أن معظم صخور القشرة الأرضية مكونة من سليكات الحديد والمغنيسيوم والكالسيوم والالمنيوم . وكما أن الكربون هو العنصر الرئيسي في العالم العضوي الحي ، فإن السليكون هو العنصر الرئيسي في العالم غير العضوي ، عالم الجباد .

والجرمانيوم أقل عناصر مجموعة IVA توافرا ، ويحصل عليه من خامس جرمانيك ، وهو كبريتيد للحديد والنحاس والجرمانيوم ، ويوجد بكميات هامة في جنوب افريقيا . ويحصل على الفلز أيضا من بقايا استخلاص الخارصين والرصاص من خاماتها . وأهم استعمالات الجرمانيوم عمل أشباه الموصلات للصمامات المستخدمة في الاجهزة الالكترونية ، وهي التي حلت محل الصمامات المفرغة .

عرف التصدير والرصاص واستخدما منذ الاف السنين ، وقد ورد ذكرهما في الكتابات القديمة . وكان اثرياء الرومان يستعملون اوعية للطبخ مصنوعة من الرصاص ، لانها تعطي الطعام مذاقا حلوا (يرجع السبب في ذلك الى آسيتات الرصاص $Pb(C_2H_3O_2)_2$ المسماة سكر الرصاص لحلاوتها) . وفي الحقيقة فإن معظم مركبات الرصاص سامة ، وهناك آراء تقول أن هذا التقليد أدى الى تسمم طبقة القادة والزعماء بشكل عام مما أسهم في سقوط الامبراطورية الرومانية .

استخدم القصدير في صناعة أنواع البرونز في بلاد فارس قبل الميلاد بثلاثة الاف سنة ، وقد وجدت أدوات وعدد واسلحة وقطع زينة للبيوت مصنوعة منه .

الجدول (٨-٥) : بعض خواص عناصر مجموعة ١٤

درجة الفلان ° م	درجة الانصهار ° م	الكثافة غم / سم ^٣	جهد التأين (فولت) $M^0 \rightleftharpoons M^{2+}(uu) + 2e^-$	طاقة التآين الرابعة كيلو سمر $M^{3+}(g) \rightarrow M^{4+}(g) + e^-$	نصف القطر التساهمي (Å)	التوزيع الإلكتروني	تؤاثر في التأثير الارضية بالوزن %	الوزن الذري	العنصر
* ٤٨٢٧*	* ٢٥٧*	* ٢٢٦ * ٢٥١	٠٠٠٠	١٤٨٧	٠.٧٧	[He] 2s ² , 2p ²	٠.٢	١٢.٠١١	C كربون
٢٢٥٥	١٤٢٠	٢.٢٢	٠٠٠٠	١٠٤١	١.١٧	[Ne] 3s ² , 3p ²	٢٧.٧	٢٨.٠٨٦	Si سيلكون
٢٧٠٠	٦٥٩	٥.٢٥	٠٠٠٠	١٠٣٠	١.٢٢	[Ar] 3d ^{١٠} , 4s ² , 4p ²	٠.٠٠٠٧	٧٢.٥٩	Ge جرمانيوم
٢٣٦٠	٢٣٢	٧.٢٨	٠.١٤٠	٩٣٩	١.٤١	[Kr] 4d ^{١٠} , 5s ² , 5p ²	٠.٠٠٤	١١٨.٦٩	Sn قصدير
١٧٥٥	٢٢٧	١١.٣	٠.١٢٦	٩٧٦	١.٥٤	[Xe] 4f ^{١٤} , 5d ^{١٠} , 6s ² , 6p ²	٠.٠٠١٥	٢٠٧.١٩	Pb رصاص

* الجرافيت .

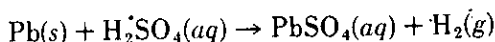
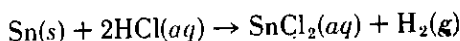
* الماس .

ويتم استخلاص القصدير الآن من خام كاسيترايت SnO_2 المتوافر في بوليفيا،
بينما يستخرج الرصاص من خام جالينا PbS .

Chemical behavior

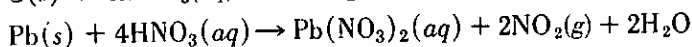
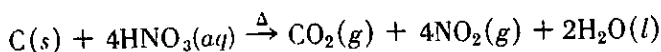
السلوك الكيميائي :

تتدرج خواص عناصر هذه المجموعة من اللافلزات الى الفلزات ، ويتضح هذا من النظر الى الخواص المدرجة في الجدول ١٨ - ٥ . فالكربون والسليكون لافلزات كما تؤكد خواصهما الكيميائية والطبيعية ، والجرمانيوم شبه فلز ، بينما القصدير والرصاص فلزات . وكما هو متوقع فان المقاومة الكهربائية للكربون والسليكون عالية جدا ، بينما هي منخفضة للقصدير والرصاص ، ويتوسط في ذلك الجرمانيوم . كذلك يتضح التدرج من دراسة تفاعلات هذه العناصر ، فالكربون والسليكون والجرمانيوم لا تتأثر بالحوامض المخففة غير المؤكسدة ، لكن القصدير والرصاص تسلك كالفلزات وتطلق الهيدروجين .

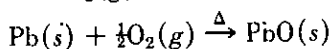
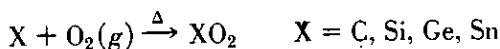


ونلاحظ أن للعنصرين الفلزيين في هذه المجموعة حالة تأكسد ثابتة هي +٢ ،
بالاضافة الى حالة التأكسد +٤ .

ويتأكسد الكربون بحامض النيتريك المركز لتكوين ثاني اوكسيد الكربون
الجزئي ، بينما يتأكسد كل من القصدير والرصاص بنفس الحامض لتكوين
املاح ايونية .

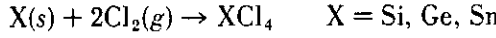


وفي وجود كمية وافرة من الاوكسجين تتفاعل جميع عناصر هذه المجموعة
لتكون ثاني اوكسيد العنصر ما عدا الرصاص الذي يكون اوكسيديا ادنى ، مما
يتفق مع صفته الفلزية البارزة .



وثاني أوكسيد الكربون وثاني أوكسيد السليكون أكاسيد حامضية ، بينما أكاسيد العناصر الباقية أمفوتيرية .

ونلاحظ سلوكا مشابها لدى تفاعل عناصر المجموعة مع الهالوجينيدات التي تشبه الاوكسجين في انها عوامل مؤكسدة قوية .



ولا يتحد الكربون مباشرة مع أي من الهالوجينات عدا الفلور الذي يكون . كما ان الرصاص يظهر طبيعته الفلزية بتكوين هاليدات أيونية مثل مع أنه يشذ عن ذلك مع الفلور حيث يكون مركبا تساهميا هو رباعي فلوريد الرصاص .

Hydrides

الهيدريدات :

من الطبيعي أن نتوقع أن يكون السلوك الكيميائي لعناصر مجموعة IVA مشابها لكيمياء الكربون ، لذلك فقد كان من أحلام كثير من الكيميائيين أن يتمكنوا من تحضير مركبات مناظرة للالكانات والالكينات والكحوليات والحوامض الكربوكسيلية وغيرها، يأخذ فيها السليكون أو الجرمانيوم أو القصدير محل الكربون . غير أنه اتضح أن هذه الأحلام غير قابلة للتحقيق . ذلك أن قدرة عناصر هذه المجموعة على تكوين سلاسل أساسها الروابط التساهمية ، تهبط بسرعة بازدياد الوزن الذري . فمع أنه يبدو أنه لا نهاية لقدرة الكربون على إنشاء السلاسل ، فإن أعلى هيدريد للسليكون هو Si_6H_{14} ، وأعلى مركب مناظر للجرمانيوم هو Ge_3H_8 بينما يكون القصدير والرصاص هيدريدات بسيطة مثل SnH_4 و PbH_4

كما يبدو أن القدرة على تكوين روابط مزدوجة أو ثلاثية محصورة في ذرات الكربون ، فلم يتم تحضير مركبات مناظرة للإيثيلين والاسيتيلين .

وبخلاف الالكانات فإن هيدريدات العناصر الأخرى تغدو غير ثابتة كلما ازداد الوزن الذري ، فنجد أن SnH_4 و PbH_4 تتفكك عند ١٥٠ و ٠ م علي التوالي .

وبالإضافة لذلك فإن هذه الهيدريدات تشتعل بسرعة في الهواء وتتميه بسرعة في جو رطب . وهكذا يبدو أن وجه الشبه الوحيد بين الالكانات وهيدريدات العناصر الأخرى ينحصر في الصيغة العامة وهي M_nH_{2n+2} .

لقد درسنا معظم كيمياء هذا العنصر الحيوي في الفصلين ١٥ و ١٦ . كما أن تركيب شكلية البلورين المهمين موضح في الشكلين ٧ - ١٥ و ٧ - ١٦ . وفي هذا الفصل نحصر اهتمامنا في الجانب غير العضوي والجانب الصناعي لكيمياء الكربون .

يظهر من الجدول (١٨-٥)، أن كثافة الماس أعلى بكثير من كثافة الجرافيت، لذلك فإن تطبيق قاعدة لوتشاتلييه يوحي بأن بالإمكان تحويل الجرافيت الى ماس باستخدام ضغط عال .

جرافيت $\rightleftharpoons$ ماس

٢٢٦ ٣٥١ الكثافة غم/سم^٣

وفي عام ١٨٩٣ قام هنري موانسان بتطبيق هذا الاقتراح بطريقة مبتكرة ، وذلك بخلط قطع صغيرة من الجرافيت النقي مع حديد مصهور وتبريده بسرعة بفمره في ماء بارد . وعندما اذاب الحديد بإضافة حامض حصل على ماسات صغيرة تكونت بفعل التقلص السريع للحديد الذي ولد الضغط الكافي لحدوث التحول . ويصنع الماس الآن في جهاز يستطيع احداث ضغط مقداره ١٠٠٠ جـيـوي . ويستعمل الماس الناتج بهذه الطريقة لعمل اجزاء الالات الثابتة والقاطعة .

يتم سنويا انتاج مئات الملايين من اطنان فحم الكوك بالتقطير الاتلافي للفحم الطري . وهذه الطريقة تتلخص في تحميص الفحم بمعزل عن الهواء فتتبخر الاجزاء المتطايرة ويتبقى فحم الكوك . والمواد المتطايرة مهمة وقيمة ، ومنها الامونيا وغاز الاستصباح وقطران الفحم الذي تستمد منه مواد لصناعة الاصباغ والبلاستيك والعقاقير والمتفجرات . ويستخدم معظم الكوك عاملا مختزلا في اعمال تنقية المعادن ، ويذهب اكثر من ثمانين بالمائة منه لانتاج الحديد الصلب . ويستغل قسم من الكوك كوقود لادارة التوربينات الضخمة في محطات توليد الكهرباء . لذا فان الكربون عنصر لا غنى عنه في المجتمع الحديث ، فنحن نستخدمه لانتاج الفولاذ والكهرباء وهما من اهم السلع الضرورية .

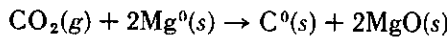
ثاني اوكسيد الكربون ، حامض الكربونيك والكربونات :

Carbon dioxide, carbonic acid, and the carbonates

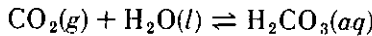
يوجد ثاني اوكسيد الكربون في الجو بنسبة ٠.٣٪ فقط من ناحية الحجم، لكنه ابعد من أن يكون عديم الاهمية . فثاني اوكسيد الكربون والماء هما الخامتان لعملية التركيب الضوئي التي تحدث في بلاستيدات النباتات الخضراء وتؤدي لتكوين الكربوهيدرات ، المادة الغذائية الضرورية لجميع الكائنات الحية .

وحتى حلول هذا القرن كان معدل ازالة ثاني اوكسيد الكربون من الهواء بالتركيب الضوئي مساويا لمعدل تكونه نتيجة تنفس الحيوانات والنباتات وحرق المواد ذات الاصل الكربوني . ونشأت عن ذلك حالة ثابتة ، جعلت تركيز ثاني اوكسيد الكربون الجوي ثابتا . لكن ، نتيجة لنمو وانتشار الصناعات الثقيلة ، والنقل الجوي ، وانتشار السيارات ، فان تركيز ثاني اوكسيد الكربون آخذ في الازدياد ، لكنه لم يصل بعد الى مستوى الخطورة .

وثاني اوكسيد الكربون غاز عديم اللون والرائحة ، اكثف من الهواء مرة ونصف مرة . وهو غاز خامل نسبيا على درجات الحرارة العادية ، لكن على درجات مرتفعة يمكن أن يقوم بدور عامل مؤكسد . فمثلا بعد اشعال المغنيسيوم في الهواء يمكن أن يستمر اشتعاله في جو من ثاني اوكسيد الكربون .



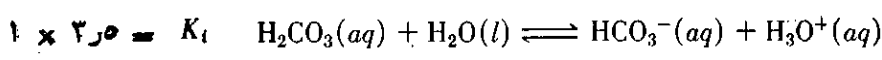
ويذوب ثاني اوكسيد الكربون قليلا في الماء ، ويكون محلولاً حامضياً يمكن أن يعزى اثره لتكون حامض الكربونيك .



ويمكن أن نذيب كميات أكبر من ثاني اوكسيد الكربون بزيادة ضغطه ، وهذا هو اساس التحضير الصناعي للمشروبات الغازية . وحيث أن الدرجة الحرجة لثاني اوكسيد الكربون هي ٣١° م ، فانه يمكن أسالته على درجة حرارة الغرفة . فاذا دفع السائل خلال فتحة ضيقة يتبخر حالا . وحيث أن العملية سريعة جدا فان الحرارة اللازمة للتبخير تستمد من ثاني اوكسيد الكربون نفسه ، وتؤدي

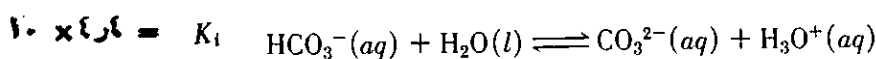
عملية التبريد السريعة لتكثيف البخار الى صلب يدعى الثلج الجاف . وتكون درجة الحرارة — ٧٨ م عند ضغط جوي واحد ، لذا فهو ابرد كثيرا من الثلج العادي . وحيث انه يتسامى ولا ينصهر ، فان له ميزة كبيرة كمادة للتبريد .
وحامض الكربونيك ضعيف يتأين على مرحلتين مكونا ايونات بيكربونات و كربونات .

خطوة ١ :



ايون بيكربونات

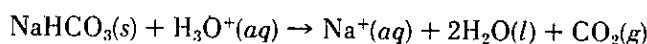
خطوة ٢ :



ايون كربونات

ولاملاح بيكربونات وكربونات أهمية كبيرة ، ونجد أن كربونات الفلزات القلوية فقط تذوب في الماء . وقد ذكرنا سابقا طريقة سلفاي لانتاج NaCO_3 NaHCO_3 ومن الكربونات المهمة صناعيا الحجر الجيري ، ومن الناحية العملية تعد كربونات الصوديوم والكالسيوم اهم القواعد المستخدمة في الصناعة .

وبيكربونات الصوديوم NaHCO_3 احد مكونات مسحوق الخبز الذي يكون فقاعات من CO_2 في العجين او مخلوط الكعك مما يحسن شكله ومذاقه . ويتكون ثاني اوكسيد الكربون في المسحوق بتفاعل البيكربونات مع حامض غير سام مثل حامض الطرطريك .



Silicon

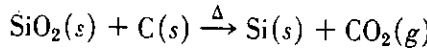
السيليكون :

يختلف العضو الثاني في مجموعة IVA اختلافا جوهريا عن الكربون ، ففي حين أن اهم مييزات كيمياء الكربون هي تكوين السلاسل ، فان اهم مييزات كيمياء السيليكون هي تكوين سلاسل بالاشتراك مع عنصر اخر . فمعظم مركبات

السليكون يشترك فيها الاوكسجين ، وتركيبها الاساسي عبارة عن سلسلة من ذرات سليكون واوكسجين بالتبادل .

والسليكون مادة صلبة قاسية هشة ، لونها رمادي، ولها بريق معدني خفيف . ويتبلور السليكون على طريقة بلورة الماس ، وله مقاومة كهربائية عالية . وهو، مثل الكربون ، غير نشط على درجات الحرارة العادية ، ويتصرف كعازل .

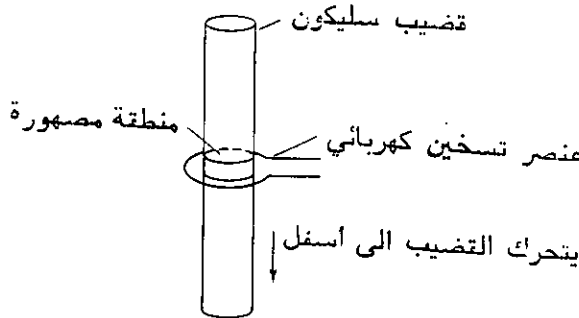
ويمكن تحضير السليكون باختزال ثاني اوكسيد السليكون (السليكا) باستخدام الكربون او فلز نشيط الصوديوم والمغنيسيوم . والطريقة الصناعية هي تسخين مع الكوك في فرن كهربائي



وحيث أن معظم استهلاك السليكون في صنع سبائك الفولاذ ، فان معظم السليكون يحضر باختزال مخلوط من السليكا وخام الحديد .

ولانتاج سليكون نقي يجب الحرص في ضبط نسبة السليكا لفحم الكوك ، فإذا زادت نسبة الكوك تكون كربيد السليكون SiO_2 (كاربورندم) وهو مادة قاسية جدا تستخدم كمادة حاكاة ، بينما اذا قلت نسبة الكوك فان السليكون الناتج يكون ملوثا بالسليكا .

وقد وجد ان السليكون يكون ملوثا باثار ضئيلة حتى في ظروف مضبوطة بدقة ولذلك فان السليكون اللازم لصناعة اشباه الموصلات ، حيث تلزم درجة فائقة من النقاء ، ينقى بطريقة خاصة نفهم تفاصيلها بالرجوع للشكل ١٨ — ٨ . تمرر طبقة منصهرة ببطء شديد خلال العينة المراد تنقيتها ، فتميل الشوائب

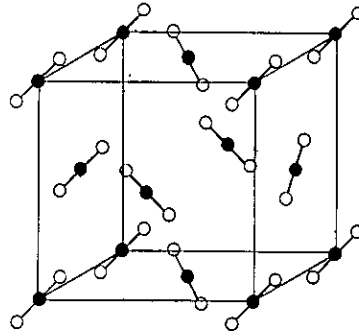


الشكل (١٨ — ٨) في التصفية الطبقيّة تميل الشوائب الى التجمع في المنطقة المصهورة عندما تتحرك الى أعلى أو أسفل القضيب .

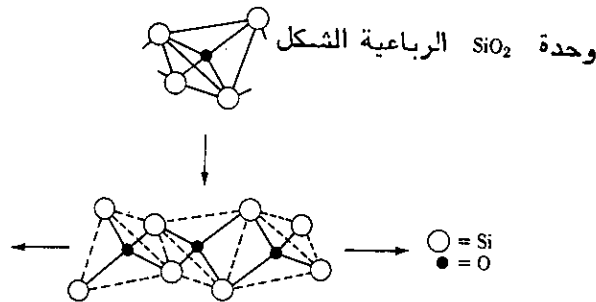
للتجمع في الطبقة المظهورة .. لذلك فان عدة عمليات من هذا النوع تؤدي للحصول على سليكون نقاوته ٩٩.٩٩٩٩٩٩٩٩٪ .

اذا استثنينا استخدام السليكون في انتاج الفولاذ والترانزستور فاننا لا نجد له استعمالات أخرى مهمة .

ويختلف ثاني اوكسيد السليكون SiO_2 وثاني اوكسيد الكربون CO_2 الى درجة لا نتوقعها في اوكسيدي عنصرين ينتميان لمجموعة واحدة . ينضهر CO_2 على - ٥٧ م ، بينما ينصهر SiO_2 عند ١٧٠٠ م . بينما يتكون ثاني اوكسيد الكربون الصلب (الثلج الجاف) من جزيئات محدودة خطية الشكل هي CO_2 تربطها قوى فان دير فال ضعيفة (الشكل ١٨ - ١٩) ، فان كل وحدة



(١) التركيب البلوري لثاني اكسيد الكربون الصلب (الثلج الجاف)



(ب) السليكا عبارة عن بلورة من اشكال رباعية مكثفة .

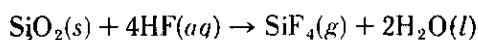
الشكل (١٨ - ٩) : مقارنة بين التركيب البلوري ل SiO_2 و CO_2 .

في السليكا مرتبطة تساهميا بأربع وحدات أخرى مماثلة على زوايا مجسم رباعي
الوجه منتظم tetrahedral بحيث تقع على كل زاوية ذرة أوكسجين
(الشكل ١٨ - ٩ ب) .

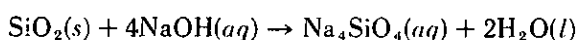
وأكثر أشكال السليكا انتشارا هو كوارتز الذي يمتد فيه الترتيب السابق
في اتجاهات ثلاثة دون حد . وهكذا فإن السليكا يكون بلورات لها تركيب بلورة
الماس ، بينما يكون ثاني أوكسيد الكربون بلورة ترتبط فيها الجزيئات المنفصلة
بقوى فان دير فال .

ويرجع الاختلاف الحاد بين الأوكسيدين الى عجز ذرة السليكون عن تكوين
روابط ثنائية ، فهي بحاجة للارتباط بأربع ذرات أوكسجين لتصل الى التركيب
الالكتروني للغاز الخامل ، بينما يستطيع الكربون ان يصل الى هذا الوضع
بالاتصال بذرتين من الأوكسجين فقط ، وذلك باستغلال الروابط المزدوجة لتكوين
جزيئات منفصلة خطية هي $O=C=O$.

والسليكا حامض ، ولا يتفاعل مع الأحماض باستثناء HF الذي يتفاعل معه
ليكون SiF_4 ، وهذا التفاعل هو الأساس في خدش سطح الزجاج بقصد
الحفر .



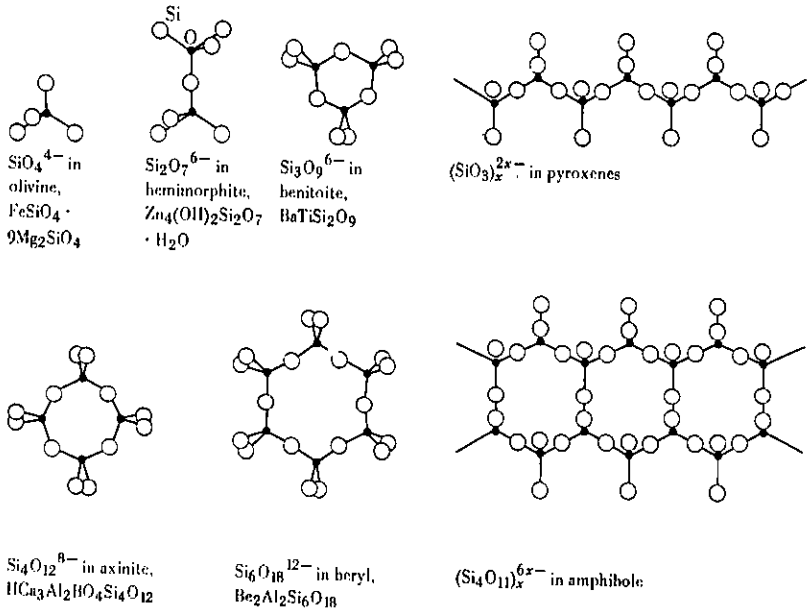
ويتفاعل SiO_2 مع القواعد القوية ليعطي سليكات .



وتتألف معظم المواد الصخرية في قشرة الأرض من سليكات الفلزات المألوفة،
وجميعها تحتوي على أيون SiO_4^{2-} المسمى سليكات أو بولي سليكات . وهذه
الأيونات ذات تركيب رباعي ، ويمكنها الارتباط بطرق متعددة لتعطي الأعداد
الكبيرة من المعادن المحتوية على سليكات . وبعض هذه المعادن يحتوي على
أيونات منفصلة ، وبعضها يحتوي على سلاسل عملاقة من السليكات غير
محدودة الطول .

وعندما تكون هذه السلاسل متوازية تكون المادة خيطية القوام مثل
الاسبستوس . وعندما تكون السليكات مرتبة بشكل طبقات يكون المعدن ليناً
مثل الميكا ، أما إذا كانت ممتدة في الأبعاد الثلاثة ، فإن المعدن يكون قاسياً جداً

مثل الكوارتز (انظر الشكل ١٨ - ١٠) .
 واهم استعمال للسليكا هو صناعة الزجاج . فالزجاج اللين المستخدم عادة



- (أ) أيونات السيليكات السالبة المتواجدة في خامات السليكات .
 (ب) سلاسل عملقة من أيونات ر السليكات السالبة المتواجدة في بعض خامات السليكات .

الشكل (١٨ - ١٠) : تركيب السليكا والايونات السالبة المتعددة السيليكات

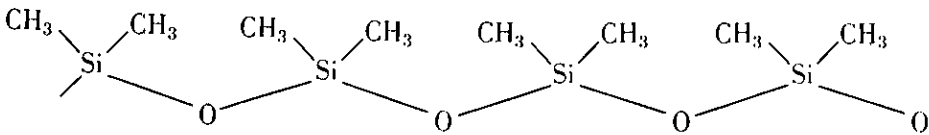
للفواخذ يعمل بصهر السليكا مع Na_2CO_3 و CaCO_3 ، وتكون النتيجة تكون مخلوط من سليكات الصوديوم والكالسيوم .

والزجاج اللين يتأثر بالقلويات ، ولان معامل تمدده عال ، فانه ينكسر اذا تعرض للحرارة فجأة ، ولذلك لا يمكن استخدامه في الفرن ، ولا للاغراض الصناعية ولا للاجهزة المخبرية . ولتلبية هذه الاحتياجات الاخيرة يستخدم زجاج بايركس او زجاج اخر مماثل يصنع من SiO_2 ، Al_2O_3 ، B_2O_3 .

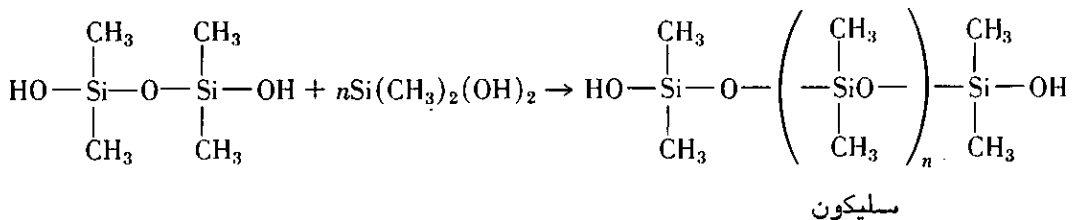
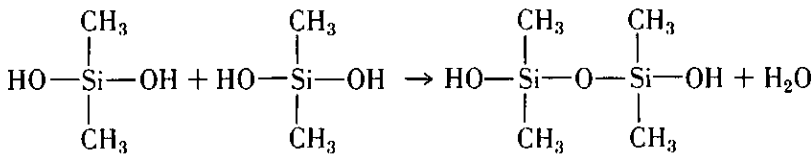
والزبوليت بولي سليكات معقدة التركيب ، وفيه ذرات الومنيوم (٣ +) مكان بعض ذرات السليكون (٤ +) ، ولذا فان هيكله العام يحمل شحنات سالبة ، وتتم معادلة هذا الفرق باجذاب ايونات موجبة . فاذا مرر في زيوليت محلول

ملحي مركز فان هذه الايونات الموجبة تستبدل بأيونات صوديوم ، اي تحصل عملية تبادل ايوني . وهذه القدرة على التبادل الايوني تجعل زيوليت مهماً لمعالجة الماء العسر الذي يحتوي على تركيز عال من ايونات كالسيوم ومغنيسيوم الذي يكون مع الصابون طفافوة غير ذائبة . فاذا مر الماء العسر خلال زيوليت استبدلت بأيونات الكالسيوم والمغنيسيوم وايونات الصوديوم ونتج الماء اليسر . والسبب في ذلك ان الاحماض العضوية في الصابون تكون املاح صوديوم ذائبة ، فلا تتكون طفافوة .

وثبات الرابطة $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ تجاه اثر الحرارة والمواد الكيميائية هو سر الخواص المرغوبة للمواد المعروفة باسم سليكونات ، او البولي سليكات العضوية . وفي هذه المركبات سلاسل عملاقة من ذرات Si و O بالتبادل ، وتحمل السلسلة مجموعتي ميثيل على كل ذرة سليكون .



ويمكن بالتحكم في طول السلسلة ومدى الترابط العرضي ان تحضر سليكونات زيتية او بلاستيكية او مطاطية ، وجميعها ثابتة حرارياً الى حد كبير . وتحضر السليكونات عادة ببلورة ثنائي هيدروكسي ميثيل سيلان ، وتنشأ الروابط العرضية بين السلاسل اذا ادخل مع الخليط قليل من ثلاثي هيدروكسي ميثيل سيلان .



لجدول (١٨ - ٦) بعض عناصر مجموعة (١٥) . ٧٨

العدد الذري	الوزن الذري	توافر في القشرة الأرضية %	التكوين الإلكتروني	نصف القطر التماسحي (أ)	طاقة التأيين الأولى (كيلو سعر)	درجة الانصهار	درجة الغليان	الكثافة غم / سم ^٣ (للمواد الصلبة)	المعصر
٦٧	١٤٠.٦٧	٠.٠٠٤٦	[He] 2s ² , 2p ³	٠.٧٤	٣٣٤	—	٢١٠ —	١٩٦ —	نيتروجين
٣٠	١٧٣.٨	٠.١١٨	[Ne] 3s ² , 3p ³	١.١٠	٢٤٣	٤٤١	٢٨٠ .	١٨٢	فوسفور
٧٤	٩٢.١٦	٠.٠٠٠٥	[Ar] 3d ^{١٠} , 4s ² , 4p ³	١.٢١	٢٢٦	٦١٥	٨١٤	٥٧٣	آرسين
١٢١	١٢١.٧٥	٠.٠٠٠١	[Kr] 4d ^{١٠} , 5s ² , 5p ³	١.٤١	١٩٩	١٣٠	١٣٨٠	٦٦٨	سبوتيمون
٢٠٨	٢٠٨.٩٨٠	٠.٠٠٠٠٢	[Xe] 4f ^{١٤} , 5d ^{١٠} , 6s ² , 6p ³	١.٥٢	١٦٨	٢٧١	١٤٧٠	٩٨٠	بيسموث

مجموعة نيتروجين - فوسفور ، مجموعة (١٥) (VA)

THE NITROGEN-PHOSPHORUS FAMILY, GROUP VA

كلما تحركنا عبر الجدول الدوري ندرى اليمين نرى تزايد عدد اللافلزات ضمن المجموعة ، فمثلا جميع عناصر مجموعة IA فلزات ، بينما يشذ بريليوم من مجموعة IIA في أن له بعض الخواص اللافلزية . ويزداد هذا الاتجاه رسوخا في مجموعات IIA و IIIA (بورون - كربون ، سليكون ، جرمانيوم) . ونجد أن سلوك عناصر مجموعة VA يغلب عليه الطابع اللافلزي . ومع أن العضو الأخير في المجموعة وهو بزموت يعتبر فلزا ، إلا أن مركباته في حالة تأكسد +٥ تسلك كمركبات اللافلزات .

والنيتروجين والفوسفور لا فلزات ، لكن الزرنيخ والانتيمون أشباه فلزات والبزموت فلز . وهذا التصنيف متفق مع حقيقة أن العناصر الأربعة الأولى تكون مواد صلبة جزيئية وحداتها N_2 ، P_4 ، As_4 ، Sb_4 ، أما بزموت فيكون بلورة فلزية .

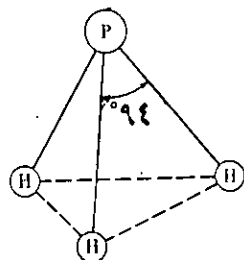
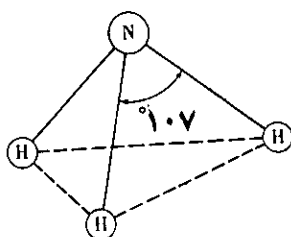
ليست عناصر هذه المجموعة متوافرة جدا (الجدول ١٨ - ٦) ، لكن النيتروجين لا يعتبر نادر الوجود ، وذلك لسهولة الحصول عليه من الهواء الذي يكون حوالي ٨٠٪ منه . والفوسفور هو أكثر عناصر هذه المجموعة توافرا ، ويوجد منتشرا بشكل واسع في القشرة الأرضية على شكل فوسفات صخري $Ca_3(PO_4)_2$ وإباتيت $CaF_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$. والخامات الرئيسية للعناصر الأخرى في المجموعة كلها كبريتيدات مثل As_2S_3 ، Sb_2S_3 ، Bi_2S_3 ، غير أن الزرنيخ والبزموت مثلها مثل النيتروجين يوجدان أيضا بشكل عتصري حر . وحيث أن عدد حالات التأكسد التي تظهرها عناصر هذه المجموعة كبير ، فإن كيمياءها متنوعة ومعقدة ، فالنيتروجين يظهر حالات تأكسد من -٣ إلى +٥ (الجدول ١٨ - ٧) . وأكثر حالات التأكسد شيوعا في المجموعة هي +٣ و +٥ التي تتفق مع التركيب الإلكتروني لامتلاك التكافؤ $ns^2 np^3$. وأكاسيد العناصر ذات +٥ حامضية ، وكما هو متوقع فإن الحامضية تقل من النيتروجين للبزموت . أما الأكاسيد ذات +٣ للنيتروجين والفوسفور والزرنيخ فهي أكاسيد حامضية ضعيفة ، بينما أوكسيد البزموت المقابل قاعدي مما يدل على أن البزموت يظهر سلوكا فلزيا في حالة التأكسد +٣ ، وسلوكا لا فلزيا في حالة التأكسد +٥ .

الجدول (١٨ - ٧) : مركبات نيتروجين في حالات تأكسد مختلفة

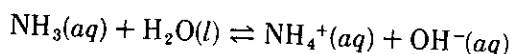
حالة التأكسد	المركب
٣ -	NH_3
٢ -	N_2H_4
١ -	N_2H_2
٠	N_2
١ +	N_2O
٢ +	NO
٣ +	HNO_2
٤ +	NO_2
٥ +	HNO_3

الجدول (١٨ - ٨) : هيدريدات ثلاثية لعناصر مجموعة ٥ ٢ .

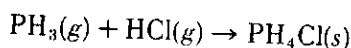
الصيغة	الاسم	درجة الغليان ف م
NH_3	أمونيا	٣٣ -
PH_3	فوسفين	٨٨ -
AsH_3	أرسين	٥٥ -
SbH_3	بستيين	١٨ -
BiH_3	بزموتين	٢٢ +



ويكون كل من العناصر هيدريدا جزيئه هرمي الشكل . ويبدو هيدريد النيتروجين (امونيا) شاذا بسبب الزوايا الهيدروجينية (الجدول ١٨ — ٨) . بسبب درجة غليانه وحرارة تصعيده المرتفعتان نسبيا ، فانه يستخدم في آلات التبريد . والامونيا قاعدة قوية نسبيا ، تستقبل البروتونات في وسط مائي .



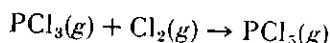
ويتفاعل فوسفين بصورة مشابهة ليعطي أيون فوسفونيوم PH_4^+ ، لكن ذلك لا يحدث في وسط مائي لان الفوسفين كقاعدة اضعف من الماء ، فيكون أيون فوسفونيوم PH_4^+ حامضيا قويا يمنح بروتونا للماء .



وهيدريدات العناصر الاخرى غير قطبية ، وتكاد لا تذوب في الماء ، وهي قواعد ضعيفة جدا . وهي غير ثابتة حراريا ، فيؤدي التسخين البسيط الى تفككه ارسين AsH_3 وستيبين SbH_3 الى عناصرهما .

وتظهر قابلية تكوين سلاسل في الهيدريدات في عنصرين فقط . فالنيتروجين يكون هيدرازين $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ والفوسفور يكون ثنائي فوسفين $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$. وكل من المركبين الاخرين شديد الفعالية ، وغير ثابت ، لذلك فنحن لا نجد في مجموعة VA مركبات مقابلة للالكانات ، وحتى لا نجد مقابلات للبورانات والسيلانات .

ومن أبرز الفروق بين النيتروجين والفوسفور قدرة الاخير على توسيع مستوى تكافؤه الى ١٠ أو ١٢ إلكترون ، بحيث يستطيع تكوين خمسة أو ستة روابط ، فمثلا يتفاعل PCl_3 مع Cl_2 ليكون الكلوريد الخماسي .



وبالاضافة لذلك هنالك مواد صلبة يوجد فيها الايون PCl_6^- ، وهناك انواع

اخرى من المواد يكون تكافؤ الفوسفور فيها ٥ أو ٦ . وتفسر قدرة الفوسفور هذه على أساس امكان استغلال افلاك d ، ذلك أن تركيبه الالكتروني هو $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3, 3d^0$. اي أن في مستوى التكافؤ خمسة افلاك غير مشغولة ، فيؤدي اشتراكها الى تمكين الفوسفور من توسيع مستوى التكافؤ ليصبح خماسي التكافؤ أو سداسيه .

Nitrogen fixation

تثبيت النيتروجين :

يوجد النيتروجين العنصري على شكل جزيئات N_2 في الجو ، وهو المكون الرئيسي لهواء التنفس . وقد سبق أن درسنا الروابط في جزيء النيتروجين ووجدنا أن في الجزيء رابطة ثلاثية ، وهذا يجعله شديد الثبات وخاملا كيميائيا .

وتستغل سنويا ملايين الاطنان من الامونيا والنترات وحامض النيتريك لصنع المتفجرات والاسمدة والبلاستيك وغيرها من المنتجات . غير أن كمية النيتروجين المثبت ، أي الموجود في مركبات ، ليست قادرة على مواكبة الاحتياجات الكبيرة للزراعة والصناعة ، لذلك فإن تحويل النيتروجين العنصري الى اشكال اكثر فائدة كان من الاهتمامات الاولى للعاملين في حقول الكيمياء والكيمياء الحيوية .

وفي اشهر طريقة صناعية لتثبيت النيتروجين ، وهي طريقة هابر ، يتفاعل N_2 مع H_2 على درجات حرارة وضغوط عالية لتكوين الامونيا ، التي يمكن عندئذ أن تحول الى مركبات نيتروجين اخرى وفي الكائنات الحية يستفاد من النيتروجين في اصطناع البروتينات ، ولكن النيتروجين العنصري لا يصلح غالبا لهذا الغرض . وهناك نوع من بكتيريا التربة له قدرة على تثبيت النيتروجين عندما يغزو النباتات البقولية ، ويكون عقدا على جذورها (الشكل ١٨ - ١١) . تحول هذه البكتيريا النيتروجين اولا الى امونيا تستخدم لانتاج البروتين . وقد اثارَت هذه العملية اهتمام الكيميائيين زمنا طويلا ، وذلك لانها تتم تحت ظروف هادئة . ويمكن أن نتصور الوفر الهائل الذي يمكن أن نحققه لو أمكننا تقليد البكتيريا على هذه الصورة ، لذلك فإن قدرا كبيرا من الابحاث يتجه نحو تحقيق هذا الهدف .

ويظهر في الشكل (١٨ - ١٢) تخطيط لتوضيح عملية هابر . يمر مخلوط نيتروجين - هيدروجين بنسبة مولات ١ : ٣ خلال وعاء الضغط بحيث يوضع تحت ضغط ٢٠٠ جو ، ثم تسخن الغازات الى ٥٠٠ م ، وتمرر فوق حفاز من الومنيا و K_2O محمولة في حديد مسامي . ويتم تحول ٢٠٪ من المخلوط الى أمونيا تفصل بالاسالة لان درجة غليانها



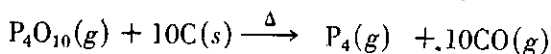
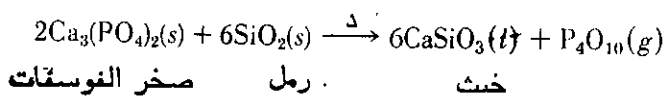
الشكل (١٨ - ١١) عقد على جذور النباتات البقية تحتوي على بكتيريا تثبيت النيتروجين

أعلى بكثير من درجات غليان الهيدروجين والنيتروجين . وتعاد الغازات غير المتفاعلة الى محيط التفاعل ، أما الأمونيا السائلة فتضخ للتعبئة في اسطوانات فولاذية .

ويتم سنويا انتاج عشرات الملايين من الاطنان ، يستخدم الجزء الأكبر منها في انتاج املاح أمونيوم (نترات وكبريتات وفوسفات) لتستخدم كمخصبات ، ويستخدم كلوريد أمونيوم في انتاج البطاريات الجافة . ويحول حوالي نصف الأمونيا المنتجة سنويا الى حامض نيتريك ، ومن ثم نترات أمونيوم ومتفجرات.

المادة التي تتوهج في الظلام ، وتشتمل تلقائيا في الهواء . وبقيت طريقه تحضيره سرا يحرصون عليه ، الى أن اثارت هذه المادة اهتمام روبرت بويل الذي نشر طريقة لتحضيره وسماه باسمه الذي اشتقه من أصل يوناني معناه « يحمل الضوء » .

والفوسفور على صورة فوسفات ذو أهمية بالغة للكائنات الحية . فتد مر معنا أن DNA الجزيء الحامل للصفات الوراثية والموجود في نواة الخلية مكون من سلسلة عملاقة من سكر وفوسفات ، ومثل هذا نجده أيضا في جزيئات انواع RNAs . كما أن ثلاثي فوسفات ادينوسين (ATP) يدخل في أهم عملية لنقل الطاقة داخل الخلية . والفوسفات مهمة أيضا كمادة بناء في العظام والإنسان . ويصنع الفوسفور الابيض باختزال الفوسفات الصخري بالكوك في وجود الرمل في فرن كهربائي عند ١٥٠٠ م (الشكل ١٨ — ١٣) . ويتم في التفاعل تحول الفوسفات الصخري الى خبث هو $CaSiO_3$ ، يضخ من اسفل الفرن ، و P_4O_{10} يصعد خلال فحم الكوك ويتم اختزاله الى فوسفور .

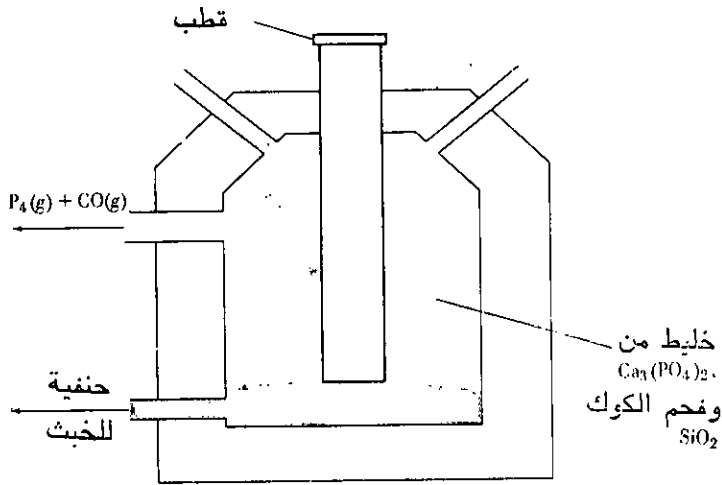


فوسفور أبيض

ويخرج الفوسفور الابيض وأول اوكسيد الكربون من الفرن الكهربائي على شكل غازات ، ويتم تكثف الفوسفور الابيض ويخزن تحت الماء لمنعته من الاشتعال .

ومن الجدير بالملاحظة أن الفوسفور الابيض مكون من جزيئات رباعية لها شكل هرمي ، بحيث ترتبط ذرة فوسفور بثلاث ذرات فوسفور أخرى ، فيكون المجسم الرباعي الاوجه منتظما (الشكل ١٨ — ١٤) .

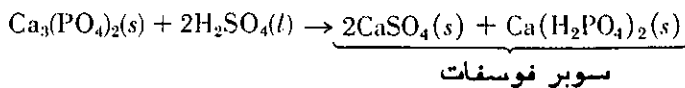
ويستمر هذا الترتيب الهندسي عندما يتفاعل P_4 لتكوين اوكسيد فوسفور (III) واوكسيد فوسفور (V) اي P_4O_6 و P_4O_{10} ففي الاول تتخذ ذرات الاكسجين مواقعها بين ذرات الفسفور لتكون P_4O_{10} وفي الثاني ترتبط اربع ذرات اكسجين أخرى بذرات الفسفور لتكون P_4O_{10} (الشكل ١٨ — ١٤)

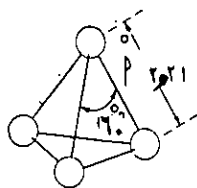


الشكل (١٨ - ١١) تحضير الفسفور بالفرن الكهربائي *

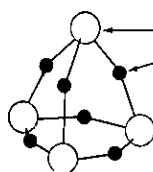
واكاسيد الفوسفور هذه هي اندريدات سلسلتين من الاحماض . واهمهم حامض مشتق من P_4O_{10} هو حامض فوسفوريك H_3PO_4 ، واهم حامض مشتق من P_4O_6 هو حامض فوسفوروز H_3PO_3 . ويدل بناء هـ هذه الجزيئات الذي سبق وصفه (ص) على ان H_3PO_4 ثلاثي القاعدية وعلى ان H_3PO_3 ثنائي القاعدية ، ذلك انه في الاخير ترتبط احدى ذرات الهيدروجين بذرة الفوسفور المركزية مباشرة ، ولذلك فهي ليست حامضية . ولا يشتعل الفوسفور الاحمر تلقائيا في الهواء ، وله درجة انصهار اعلى ، ونسقط بخار اقل مما للفوسفور الابيض . ويفسر هذا الاختلاف ان الفوسفور الاحمر صلب شبكي بينما الفوسفور الابيض جزيئي ، فهذا الاختلاف في التركيب يفسر خمول الفوسفور الاحمر النسبي ، وغير ذلك من الاختلافات . وللفسفور أهمية كبيرة للنباتات ، وتستمد على شكل فوسفات ، وتكمن أهميته في انه يدخل في كثير من المركبات الحيوية والعمليات الاساسية في الخلية الحية .

لذلك ليس غريبا ان نجد ان معظم الفوسفور المصنوع ينتهي الى صنـع حامض فوسفوريك واملاحه التي تستعمل كمخصبات . يجول الفوسفات الصخري مباشرة الى مخصب سوبر فوسفات بمعالجته بحامض الكبريتيك .

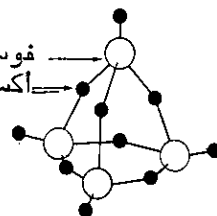




P_4

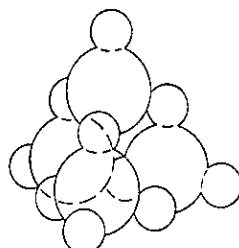
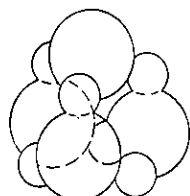
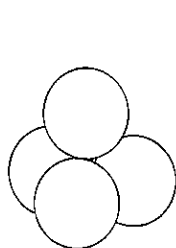


P_4O_6



P_4O_{10}

(أ) تراكيب P_4O_6 و P_4O_{10}



التركيب الاساسي

الرباعي لاربع ذرات ١

جزيء P_4O_6

جزيء P_4O_{10}

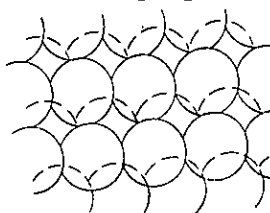
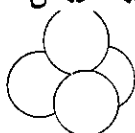
و P_4O_{10} ، باستخدام نموذج كروية يقطع

(ب) تراكيب جزيئات P_4O_6 و P_4O_{10}

نسبة لكل من O و P .

يسبب الفوسفور الابيض حروقا حادة

بطيئة الشفاء عندما تلامس الجلد .



فوسفور ابيض P_4 ، صلب جزيئي التراكيب
(ج) شكلان تأصليان للفوسفور ،

فوسفور احمر P_x ، صلب
تساهمي التراكيب

الشكل (١٨ - ١٤) تركيب الفسفور .

الأسرة الاوكسجين - الكبريت ، مجموعة

THE OXYGEN-SULFUR FAMILY, GROUP VIA

يتوافر الاوكسجين على وجه الارض اكثر من اي عنصر اخر . اذ يكون ٥٠٪ من وزن القشرة الارضية ، ويكون ٨٨٪ من وزن المحيطات ، بينما يتوافر في الجو بنسبة ٢٣٪ بالوزن . ويفوق عدد ذرات الاوكسجين في قشرة الأرض عدد

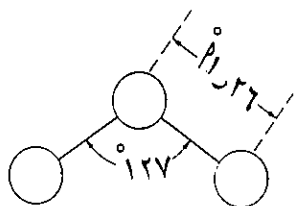
ذرات جميع العناصر الاخرى مجتمعة . ولا يتوافر الكبريت بكثرة ، لكنه واسع الانتشار ، سواء على شكل العنصر الحر ، ام على شكل كبريتيدات فلزية وكبريتات . اما باقي عناصر مجموعة VIA فهي نادرة الوجود . والبولونيوم اثقل عناصر المجموعة نادر الوجود ، وبالإضافة لذلك فهو مشع ، لذلك لم ينل من الدراسة ما نالته العناصر الاخرى . والسلينيوم والتليريوم لا فلزات ، لكن لثانيهما توصيلا كهربائيا عاليا مما يوحي لنا باعتباره شبه فلز . أما سلينيوم فان فيه ظاهرة التوصيل بالضوء ، أي انه اذا عرض للضوء تقل مقاومته الكهربائية كثيرا ، ويظل موصلا جيدا ما دام الضوء ساطعا عليه . وتقل قدرته على التوصيل كلما قلت شدة الضوء ، ويصبح توصيله منخفضا جدا في الظلام ، ولهذا العلاقة بين قدرته على التوصيل وشدة الضوء يستعمل في مقاييس الضوء والاجهزة الالكترونية .

وتوجد في الطبيعة كميات ضئيلة من السلينيوم والتليريوم على شكل سلينييدات Se^{2-} وتليريدات Te^{2-} لفلزات ثقيلة مختلطة مع كبريتيدات فلزات مثل Cu_2S و Ag_2S وغيرها لذلك فان Se و Te يستخلصان من باقي تنقية النحاس .

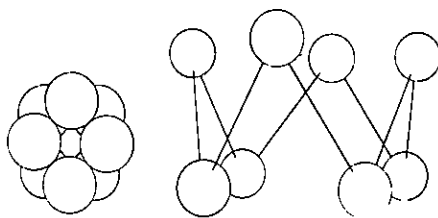
وتظهر عناصر مجموعة VIA في الحالة العنصرية في عدة صور . فالأكسجين الغازي يمكن أن يوجد بصورة O_2 أو O_3 (أوزون) . والكبريت المعيني ، الصورة البلورية الثابتة في الظروف العادية ، مكون من حلقات مغلضنة (الشكل ١٨ - ١٥) .

فاذا رفعت درجة الحرارة فوق ٩٦ م وثبتت هناك ، تحول الكبريت المعيني الى الشكل البلوري المنشوري ، الذي يحتوي ايضا على حلقات S_8 . فاذا رفع الكبريت الى درجة انصهاره ١١٩ م ، تكون سائل غير لزج مكون من جزيئات S_8 . وباستمرار التسخين تنكسر حلقات S_8 وتتكون سلاسل جزيئية طويلة فيصبح السائل لزجا . وعند درجة الغليان يكون بخار الكبريت جزيئات S_2 . والسلينيوم يشبه الكبريت في انه يكون ايضا جزيئات Se_8 . تكون كل العناصر هيدريدات XH_2 ، ونجد ان هيدريدات الكبريت والعنصرين التاليين حامضية في المحلول المائي ، وتزداد هذه الحامضية بزيادة الوزن الذري للعنصر . ويشذ هيدريد الاوكسجين (الماء) في كثير من خواصه

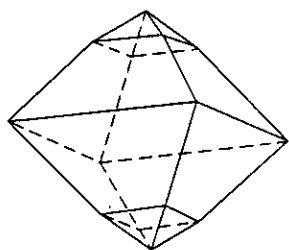
لانه قطبي ويكون روابط هيدروجينية بكثرة فنجد أن درجة انصهاره ودرجة غليانه وحرارة انصهاره وحرارة غليانه كلها عالية جدا مما يعكس وجود قوى شديدة بين الجزيئات . لكن الهيدريدات الأخرى تظهر الاتجاهات المتوقعة في خواصها الفيزيائية والكيميائية . وهي كلها شديدة السمية ، و كريهة الرائحة . فرائحة البيض الفاسد سببها هيدريد الكبريت H_2S ، الذي يعرف عادة باسم كبريتيد



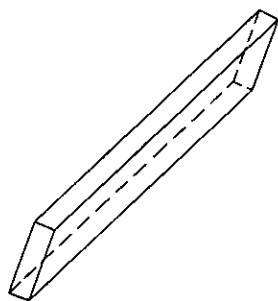
(أ) تركيب الاوزون



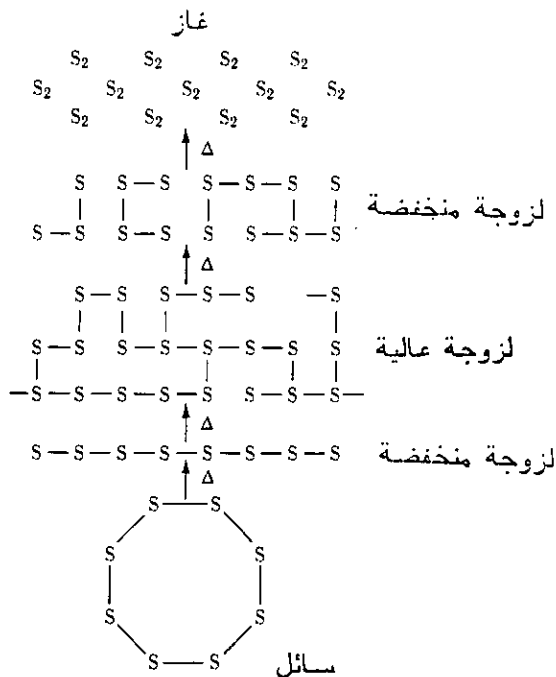
(ب) نماذج تركيب جزيء
الثماني



(ج) بلورات على شكل
معين من الكبريت .



(د) بلورات ابرية
من الكبريت .



(هـ) نموذج لتفسير التغيرات
الطبيعية التي تحدث
الكبريت السائل .

الشكل (١٨ - ١٥) التراكيب البلورية وأشكال التآصل للأكسجين والفسفور .

الجدول (١٨ — ٩) : بعض خواص مجموعة أوكسجين — كبريت • مجموعة ١٦ v١٨

الكتافة غم / اسم (للمواد الصلبة)	درجة الانصهار °م	درجة الذوبان °م	(كيارو سعر) $M^0(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$	المسالبة الكهربائية	نصف القطر (١) أيوني	تساهمي	التركيب الإلكتروني	توافر في القشرة الأرضية بالبوزن %	الوزن الذري	العنصر
١٨٣ —	٢١٨ —	٣١٣	٣	٣	١٣٥	٠.٧٤	[He] 2s ² , 2p ⁴	٤٦.٦	١٥.٩١٤	أو كسجين ^٨ O
٢٠.٧	٤٤٤.٦	١١٩	٢٤.٩	٢.٥	١٣٨.٤	١.٠٤	[Ne] 3s ² , 3p ⁴	٠.٥٢	٣٢.٠٦٤	كبريت ^{١٦} S
٤٧٩	٦٨٨	٢١٧	٢٢.٤	٢.٤	١٦٩.٨	١.١٧	[Ar] 3d ^{١٠} , 4s ² , 4p ⁴	٦-١.٠ × ٩	٧٨.٩٦	سلينيوم ^{3٤} Se
٦٢٥	١٣٩.٠	٤٥٢	١٠.٧	٢.١	٠.٠٠	١.٢٧	[Kr] 4d ^{١٠} , 5s ² , 5p ⁴	٧-١.٠ × ١.٨	١٢٧.٦٠	تيلوريوم ^{5٢} Te
		١٩٤		...	...	(١.٥٣)	[Xe] 4f ^{١٤} , 5d ^{١٠} , 6s ² , 6p ⁴	٨-١.٠ × ٣	(٢١٠)	بولونيوم ^{8٤} Po

الهيدروجين . وباستثناء هيدريدات الهالوجينات ، تعد هيدريدات هذه المجموعه اكثر ثباتا واقل غايلية من هيدريدات المجموعات الاخرى .
ولا تبرز هنا ظاهرة تكون السلاسل كما هو الحال في تكون الالكانات والسيلانات ، فهي محدودة جدا هنا بسبب انخفاض تكافؤ العناصر ، وربما يكون فوق اوكسيد الهيدروجين $H-O-O-H$ هو المثال الوحيد .

الاوڪسجين

Oxygen

يمكن أن ندرج كثيرا من موضوعات هذا الكتاب تحت عنوان كيمياء الاوكسجين : ومن الامثلة على ذلك : نظرية الاحماض والقواعد ، الماء ، الكحولات ، والرابطة الهيدروجينية ، الاحتراق والتأكسد والاختزال ، والغازات ، التركيب الضوئي والتنفس ، الاكسيد والهيدروكسيدات والكربونات والسليكات والفوسفات والكبريتات غير العضوية . ويمكن أن نقول أن جميع ما درسناه تقريبا يرتبط مباشرة بالاوڪسجين أو مركبه الشهير ، الماء . لذلك فانتا في هذا البند سنكتفي بدراسة بعض خواص الاوكسجين غير العادية .

كما يظهر الجدول ١٨ — ١٠ ، فان حوالي ٢٠٪ من حجم الهواء اوڪسجين ، بينما المكون الرئيسي هو النيتروجين . وتوجد في الهواء كميات قليلة من أرغون وثاني اوكسيد الكربون ، واثار ضئيلة من الغازات النبيلة ، والاوزون والهيدروجين .

ويمكن أن يسال الهواء ، ويفصل الى مكوناته الغازية بالتقطير التجزيئي (الشكل ١٨ — ١٦) ، وهذه هي الطريقة الصناعية لتحضير الاوكسجين والنيتروجين والغازات النبيلة . ويمكن تحضير عينة أنقى من الاوكسجين بالتحليل الكهربائي للمحاليل المائية لبعض الالكتروليتات ، لكن هذه الطريقة اكثر تكلفة . وتتم المحافظة على نسبة الاوكسجين الثابتة تقريبا في الهواء باتزان يشمل التركيب الضوئي الذي يولد O_2 ، والتنفس والاحتراق وغيرها من صور التأكسد التي تستهلك O_2 . لذلك فان اي تغيير في البيئة يؤدي الى تغيير في معدل اي من هذه العمليات ، يمكن أن تكون نتائج خطيرة على الكائنات الحية العليا التي تعتمد على O_2 لانتاج ATP في الخلايا .

وتنتج كميات الاوزون الضئيلة في الهواء من تحول O_2 الى O_3 السذي

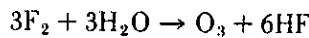
الجدول (١٨ - ١٠) التركيب الوسيط للهواء الجاف

النسبة المئوية		الغاز
وزن	حجم	
٧٥ر٥١	٧٨ر٠٩	نيتروجين
٢٣ر١٥	٢٠ر٩٥	أوكسجين
١ر٢٨	٠ر٩٣	ارغون
٠ر٠٤٦	٠ر٠٣	ثاني أوكسيد الكربون
	٠ر٠٠١٨	نيون
		كريبتون *
	٠ر٠٠٢٥	هيليوم
		زينون
	* *	رادون
	٥- ١٠ × ٥	هيدروجين
	٦- ١٠ × ١	أوزون O ₃

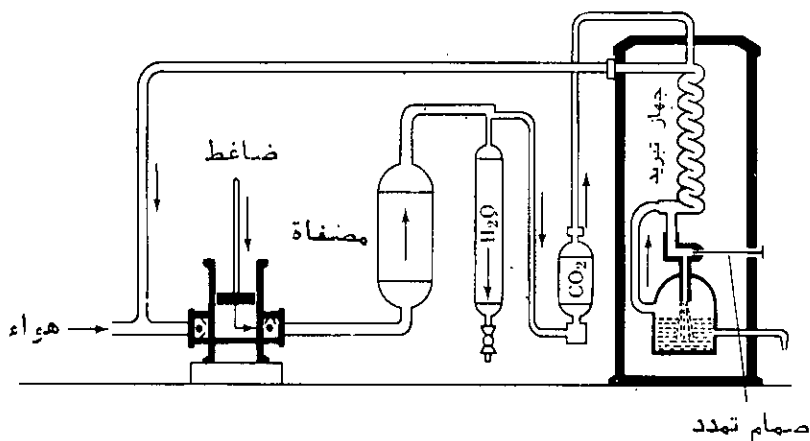
* هذه الغازات مرتبة حسب تركيزها تنازليا .

* * رادون العنصر المشع اقل الغازات تواغرا في الهواء .

يساعد عليه الاشعاع فوق البنفسجي والعواصف الكهربائية . والاوزون عامل مؤكسد قوي ، ويمكن تحضيره كيميائيا بتفاعل الماء مع الفلور .



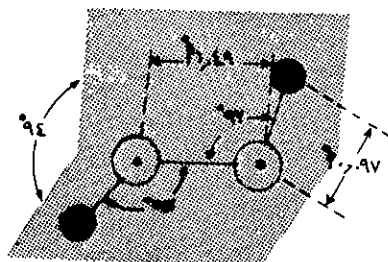
وبين الشكل ١٨ - ١٥ تركيب جزئي الأوزون . وفوق أوكسيد الهيدروجين H₂O₂ . أحد مركبات الأوكسجين غير العادية . ورغم أن وزنه الجزيئي مساو للوزن الجزيئي لـ H₂S ، إلا أنه ينجم عن عند ٩٠° م ويغلي عند ١٥٠° م ، وله ثابت عزل يساوي ٩٣ عند ٢٥° م بالمقارنة مع ٧٨ للماء . وهو أكثر قطبية من الماء وفيه روابط هيدروجينية كثيرة .



الشكل (١٨ - ١٦) : تسييل الهواء • يضغط الهواء ويصفى • ويمكن إزالة بخار الماء وثاني أكسيد الكربون كسوائل لأن الدرجة الحرارة لكل منها منخفضة • ويسمح للغازات الأخرى بالمرور في جهاز تبريد ويسمح لها بالتمدد حيث يبرد الهواء أكثر • ويستخدم الهواء المبرد لتخفيض درجة حرارة الهواء الداخل وأخيرا تبرد درجة حرارة الهواء به مقدار كاف لتسييله •

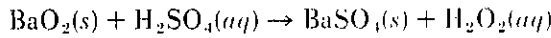
ولكل هذه الصفات فهو يمكن أن يكون مذيبا مثاليا للمواد الأيونية والقطبية؛ إلا أنه لا يستخدم لهذا الغرض بسبب قدرته العالية على الأكسدة مما يجعله خطرا •

وحالة تأكسد الأوكسجين في H_2O_2 هي ١ - ، وحيث أن مركبات الأوكسجين ذات حالة تأكسد ٢ - أكثر ثباتا فإن هذا يفسر قدرة H_2O_2 العالية على الأكسدة • غير أن هذا المركب يسلك أيضا كعامل مختزل ، حيث يتكسبون الأوكسجين الجزيئي ، فكما يظهر فإن الأوكسجين أكثر ثباتا في حالة التأكسد صفر منه في حالتي التأكسد ١ - ، ٢ - •

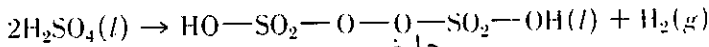


وفي فوق اوكسيد الهيدروجين رابطة O—O مفردة ، وهي ايضا موجودة في فوق الاكاسيد الايونية للفلزات القلوية ، وفي كثير من المركبات التساهمية مثل حامض بيروكسي كبريتيك $\text{HOSO}_2\text{—O—O—SO}_2\text{OH}$ وحامض بيروكسي استيك $\text{CH}_3\text{—CO—O—OH}$

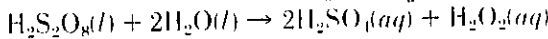
ويحضر فوق اوكسيد الهيدروجين بتفاعل فوق اوكسيد الباريوم مع حامض الكبريتيك



ويحضر صناعيا بتميؤ حامض بيروكسي كبريتيك الذي يحضر بالتحليل الكهربائي لحامض الكبريتيك النقي .



حامض بيروكسي كبريتيك



حامض بيروكسي كبريتيك

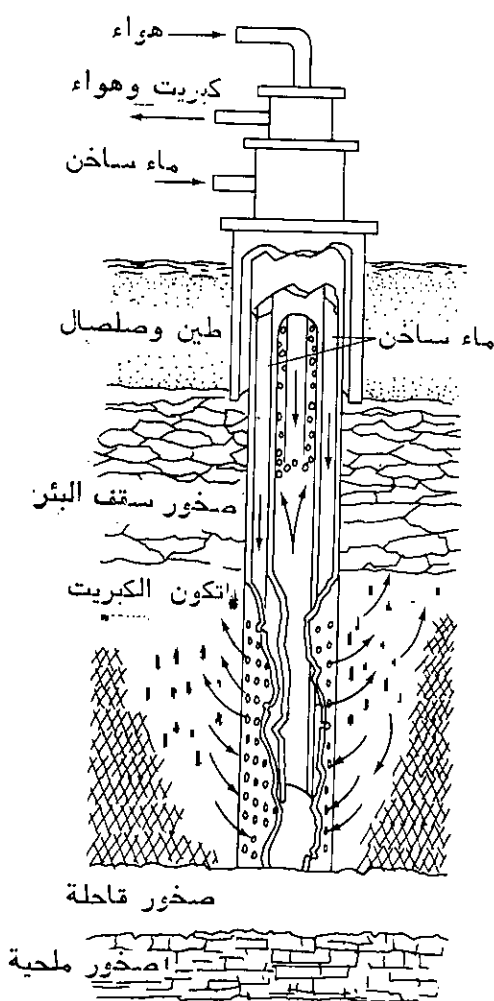
ويستعمل فوق اوكسيد الهيدروجين كعامل ازالة أو قصر الالوان ، لان كثيرا من المواد الملونة تفقد لونها بالتأكسد . وينتشر استعماله لتغيير الوان الشعر واليابف الانسجة الطبيعية كالقطن والصوف . وهو عامل مؤكسد قوي وشديد الخطورة اذا كان تركيزه ٩٠٪ ، فيستخدم مع الهيدرازين ، وهو عامل مختزل قوي ، كوقود للصواريخ .

Sulfur

الكبريت

يعد الكبريت واحدا من اربعة مواد اساسية للصناعات الكيميائية (الثلاثة الاخرى هي NaCl والفحم ، والحجر الجيري) . ويجدر بنا أن نضيف الماء والهواء ، لكنها تحذف لتوافرها غالبا دون حدود ، وأن كانت قيمتها وحرية الحصول عليها اصبحت مؤخرا موضع اهتمام ، وذلك بسبب الوعي العالمي لآخطار تلوث البيئة . ويعتقد أن ترسبات الكبريت الموجودة في القشرة الارضية تكونت بتحليل

CaSO_4 بتأثير بعض البكتيريا . وتوجد هذه الترسبات عادة على اعماق تتراوح بين ٢٠٠ و ٢٠٠٠ قدم تحت سطح الارض تحت طبقات رملية لا تساعد على استخراجها بالطرق المعتادة للمتعددين . وبسبب عام ١٨٩٠ ابتكر هيرمان فراش (١٨٥١ - ١٩١٤) طريقة لاستخلاص الكبريت بصهره تحت الارض ، ودفع السائل المصهور نحو السطح . ففي هذه الطريقة تدفع ثلاثة انابيب متركزة خلال ثقب يحفر ليصل الى ترسبات الكبريت (الشكل ١٨ - ١٧) . يدفع الماء الساخن الى اعلى من درجة غليانه تحت الضغط خلال الانبوب الخارجي ، بينما يدفع الهواء الساخن خلال الانبوب الداخلي . فيؤدي الماء



الشكل (١٨ - ١٧) طريقة « فراش » للحصول على الكبريت .

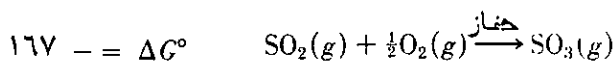
الساخن الى صهر الكبريت بينما يكون الهواء مع الكبريت المصهور رغوة تصعد في الانبوب الاوسط . وقد ادت هذه الطريقة الى رفع إنتاج الكبريت الى ٢٢٠.٠٠٠ طن عام ١٩٠١ بينما كان قبل ذلك حوالي ٧٠٠٠ طن فقط . ويبلغ الانتاج العالمي الان اكثر من ١٥٠٠ مليون طن .

ويتفاعل الكبريت مباشرة مع كل الفلزات عدا الذهب والبلاتين ، وعند تفاعله يكون كبريتيدات ، تكون حالة تأكسده فيها - ٢ . ويتفاعل ايضا مع كثير من اللافلزات لتكوين مركبات تكون حالة تأكسده فيها +٤ او +٦ ، كما يظهر حالات تأكسد - ١ و +٢ ولكن بشكل نادر .

Sulfuric acid

حامض الكبريتيك

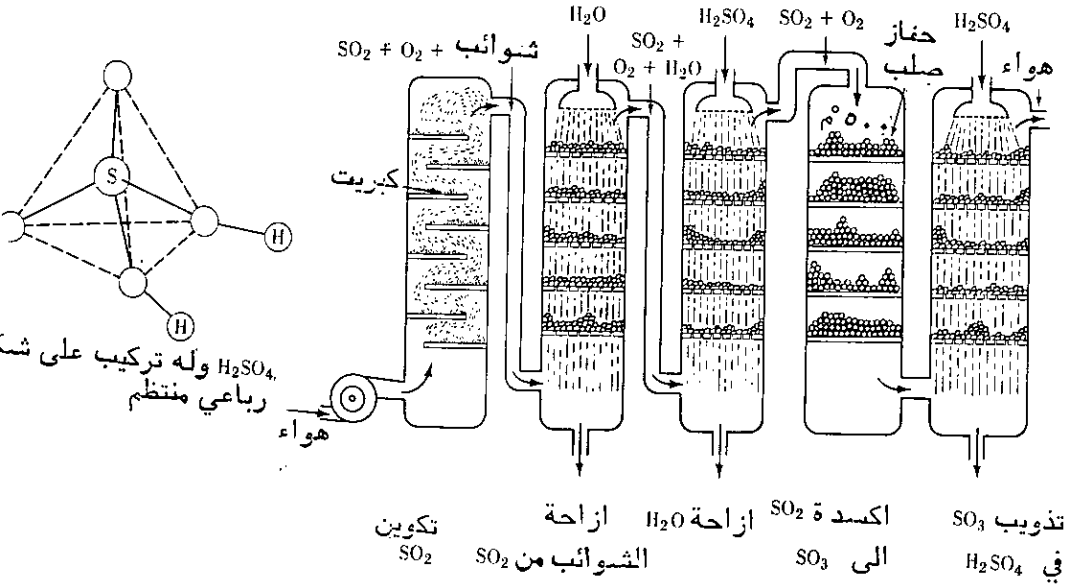
يدخل حامض الكبريتيك بشكل ما في انتاج معظم المواد المصنوعة تقريبا ، ويعتبر مستوى انتاجه دليلا على القدرة الصناعية لاي بلد . وتعود وفرة استعماله الى رخصه ، وتنوع تأثيره الكيميائي ، فهو عامل مؤكسد ، ومزيل للماء dehydrating agent ، ويدخل في تحضير كثير من المشتقات العضوية . كما انه يعمل كحفاز في تفاعلات كثيرة ، بالاضافة الى كونه الكتروليتا قويا . وكل من هذه الصفات ذات اهمية صناعية . يصنع معظم حامض الكبريتيك بطريقة التلامس ، بينما تحضر نسبة قليلة منه بطريقة قديمة تدعى طريقة الغرف الرصاصية . وكلا الطريقتين تؤديان للتأكسد المحفز لـ SO_2 ، ففي طريقة التلامس يتأكسد SO_2 عندما يلامس سطحا صلبا ، بينما يتم التأكسد في طريقة الغرف الرصاصية في جو غازي متجانس . وفي طريقة التلامس يحرق الكبريت في وفرة من الهواء ليتكون SO_2 (الشكل ١٨ - ١٨) ، وهذا تفاعل طارد للحرارة وليس بحاجة لحفاز . يرشح الغاز SO_2 لازالة الغبار ويغسل بالماء لازالة الشوائب التي تقلل من حياة الحفاز . ويسخن الغاز المنقى ويمرر مع الهواء فوق الحفاز حيث يحصل تأكسد SO_2 ، وهو ايضا تفاعل طارد للحرارة .



نلاحظ ان تأكسد SO_2 الى SO_3 مؤات بحسب الديناميكا الحرارية ،

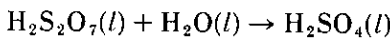
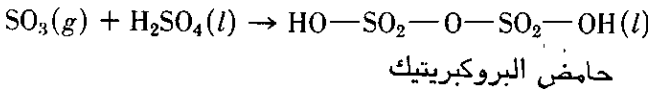
الا انه لا يحدث بصورة ملحوظة دون وجود حفاز .

وثالث اوكسيد الكبريت هو اندريد الكبريتيك ، لكن SO_3 لا يذوب بسهولة في الماء ، وانما يتكون ضباب دقيق لدى خلطهما . لذلك ففي طريقة التلامس



الشكل (١٨ - ١٨) طريقة التلامس لصناعة H_2SO_4 .

يذاب غاز SO_3 في حامض كبريتيك نقي فيتكون حامض بايروكبريتيك $H_2S_2O_7$ ، الذي يحول لحامض كبريتيك بالتخفيف بالماء .



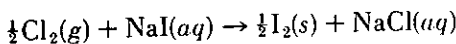
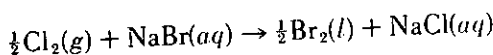
و

وبالاضافة لتحضير حامض الكبريتيك فان SO_2 يستخدم لقصر الالوان . وتعود قدرته على قصر الالوان الى انه عامل مختزل ، وهو اللطف من فوق اوكسيد الهيدروجين ، الذي يعود فعله في القصر الى الاكسدة . ويستخدم

ايضا لصناعة ملح « الهيبو » $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ أو ثيوكبريتات الصوديوم المستخدم في تثبيت الصور الفوتوغرافية ، حيث يقوم أيون ثيوكبريتات بالارتباط بأيونات الفضة التي لم تتم اثارته بالتعرض للضوء ، والتي يجب ازلتها عن لواح التصوير . ويزوب المركب المعقد المكون تاركا وراءه الفضة التي نتجت عن الاختزال بأثر الضوء وهكذا تظهر الصورة .

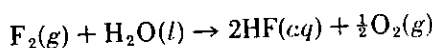
١٨ — ٩ الهالوجينات ، المجموعة ٧ أ VIIA (THE HALOGENS, GROUP VIIA)

تنتشر الهالوجينات انتشارا واسعا في القشرة الارضية ومياه المحيطات ، وهي لا توجد حرة لانها لا فلزات ذات نشاط عال . وباستثناء الفلور فان جميع الهالوجينات تستخرج من مياه المحيط أو غيره من محاليل الملح المناسب . ويحتوي ماء البحر على نسبة ضئيلة جدا من اليوديدات ، لكن كثيرا من الاعشاب البحرية تركز هذه الاملاح في اجسامها ، لذا فان الاعشاب البحرية مصدر رئيسي لليود . والمصادر الرئيسية للفلور هي الفلدسبار CaF_2 وكريولايت Na_3AlF_6 . يحضر الكلور بالتحليل الكهربائي لمحلول الملح أو مصهور NaCl (اشارة لصفحة سابقة) وهو بدوره يستخدم لتحرير البروم واليود من البرومييدات واليوديدات .



ويعد تحرير البروم واليود تفاعل تأكسد — اختزالا غير منعكس ، وهو يبرز خاصية مفيدة في سلسلة الهالوجينات اذ يستطيع هالوجين خفيف أن يطرد هالوجينا اثقل من الهاليد ، فالبروم يطرد اليود من يوديد لكنه غير قادر على طرد الكلور من كلوريد .

ولا يمكن استخدام الفلور لطرد الكلور من محلول الملح لان الفلور يتفاعل بشدة مع الماء في المحلول ويتكون الاوزون والاكسجين .



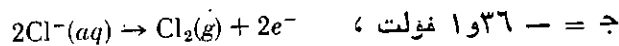
الجدول (١٨ — ١١) : بعض خواص الهالوجينات السالبة الكهربية

طاقة التأين الأولى					نواير في		العنصر	
الحالة في الظروف العادية	درجة التآي	درجة الانصهار	(كيلوسم) $X^0(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$	المسالبة الكهربية	نصف القطر ($\text{\AA}$)	الانتمية %		
				(X)	تساهمي : أيوني	التركيب الإلكتروني	وزنه الذري	
غاز أصفر خفيف	١٨٨ -	٢٢٣ -	٤٠.١	٤٠	١٣٤	٧٢	٠.٧٠	١٨٩٩٨٤
غاز أصفر مخضر	٢٤٦ -	١٠٢ -	٢٩٩	٣٠	١٨٠	٩٩	٠.١٥	٣٥٥٤٣
	٥٨	٧٠ -	٢٧٢	٢٨	١٩٠	١١٤	٠.٠٠١٦٢	٧٩٩٩.٩
صلب بنفسجي		*	٢٤٠	٢٥	٢٢٣	٢٣٣	٠.٠٠٠٣	١٢٦٩٠.٤٤
سائل أحمر							*	(٢١١)
								$[Xe] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2, 6p^5$
								$[He] 2s^2, 2p^5$
								$[Ne] 3s^2, 3p^5$
								$[Ar] 3d^{10}, 4s^2, 4p^5$
								$[Kr] 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$
								ssF
								ssI
								$ssBr$
								$ssCl$

* عنصر اصطناعي .
* يتسامى

وكما يظهر الجدول (١٨ — ١١) فإن الفلور أكثر العناصر سالبية ، لذا فليس غريبا أن نجد أنه عامل مؤكسد قوي جدا . فيستطيع الفلور أن يطرد الكلور من NaCl المصهور . يحضر الفلور بالتحليل الكهربائي لمصهور فلورييد البوتاسيوم الهيدروجيني KHF_2 (الانيون F^-) وتجري عملية التحليل في وعاء من النحاس مزود بأقطاب جرافيت . ويؤدي الفلور المتكون أولا الى تأكسد سطح النحاس ، لكن طبقة CuF_2 تكون واقية له من التأكسد المستمر .

يجمع الفلور على القطب الموجب ويخرج الهيدروجين على القطب السالب لذا فالعملية بالنتيجة هي تحلل HF المذاب في KF (الشكل ١٨ — ١٩) . يستدل على الفروق في قدرة الهاليدات على التأكسد للهالوجينات الحرة من جهود التأكسد المعيارية .

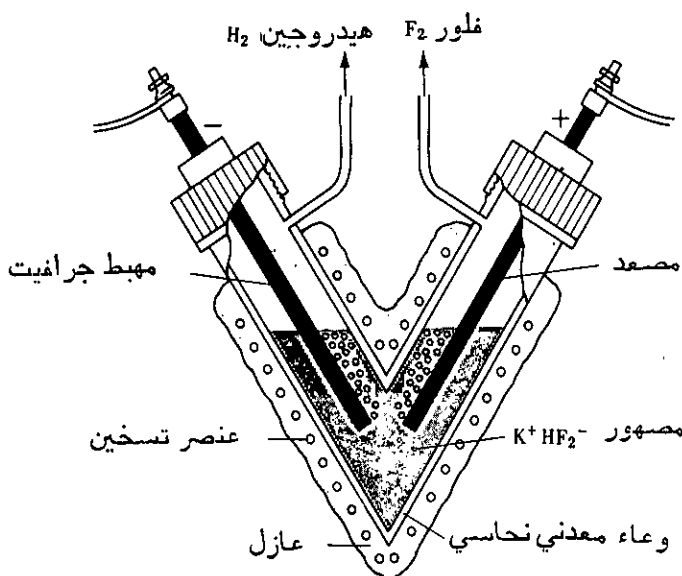


وتزداد قيمة جهد التأكسد من F^- الى I^- ، وهذا يدل على أن I^- اسهل الهاليدات في التأكسد . ولا نعرف أية مواد كيميائية لها القدرة على اكسدة F^- الى F_2 ، لكن يوجد عدد كبير نسبيا من العوامل المؤكسدة الضعيفة نسبيا التي لها القدرة على اكسدة I^- الى I_2 .

Chemical properties

الخواص الكيميائية

تظهر بعض الخواص المهمة للهالوجينات في الجدول ١٨ — ١١ . نلاحظ في هذا الجدول ان التركيب الالكتروني لمستوى التكافؤ هو ns^2, np^5 ، لذا فان الوصول للتركيب الخاص بالغاز الخامل يتم بسهولة باضافة الكترون لتكوين ايون هاليد X^- . وتوجد الهالوجينات في الحالة العنصرية بشكل جزئيات ثنائية F_2, Cl_2 ، وهكذا . وأثقل عناصر المجموعة وهو استانتين عنصر اصطناعي



التحليل الكهربائي لفلوريد البوتاسيوم الهيدروجيني KHF_2

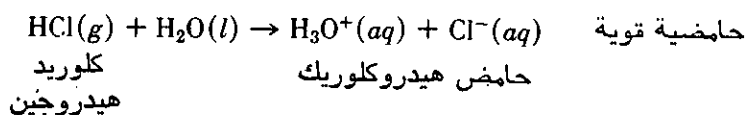
الشكل (١٨ — ١٩) : انتاج F_2 بالطرق الكهروكيميائية .

لأول مرة سنة ١٩٤٠ ، ونظائره مشعة .

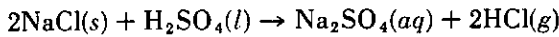
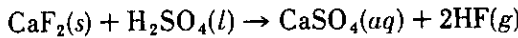
والهالوجينات كمجموعة أكثر مجموعات العناصر سالبية ، وتتفاعل مع كل عناصر الجدول الدوري باستثناء الغازات النبيلة والفلزات النبيلة كالبلاتين . والفلور عامل مؤكسد قوي لدرجة أنه يستطيع تكوين مركبات مع زنون وكربتون . وتكون الهالوجينات مركبات مع كثير من الفلزات ، وفي الحقيقة أن اسمها العام اشتق أصلاً من أصول يونانية تعني « مكون الملح » .

واوكسيدات وهيدروكسيدات الهالوجينات حامضية ، فحامض بيركلوريك $HClO_4$ أقوى الحوامض المألوفة ، وجميع هيدريدات الهالوجينات مركبات تساهمية ثابتة ، وهي غازات في درجات الحرارة العادية (يشار لهيدريدات الهالوجينات عادة باسم هاليدات الهيدروجين ، لأن الهيدروجين هو الشق الموجب وحالة تأكسده +١ ، ذلك أن المتفق عليه أن تشير كلمة هيدريد إلى الهيدروجين بحالة التأكسد - ١) .

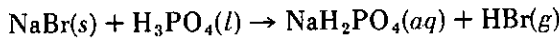
إذا ذابت هاليدات الهيدروجين في الماء تمنح له بروتونا وتكون محاليل



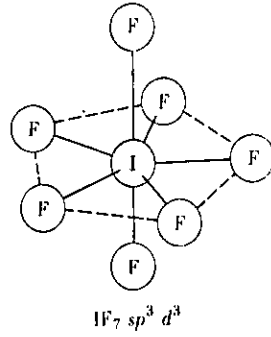
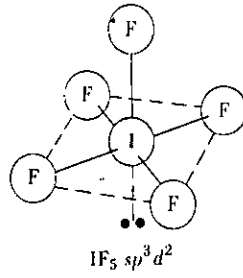
ويدعى محلول كلوريد الهيدروجين في الماء حامض الهيدروكلوريك . وتكون هاليدات الهيدروجين الاخرى احماض هيدروكلوريك، هيدروبرميك وهيدرويوديك . ويشذ حامض هيدروفلوريك في أنه حامض ضعيف نسبيا ($K_1 = 1.0 \times 10^{-3}$) بينما باقي هذه الحوامض كاملة التآين ، وترداد قوة الحامض من HF الى HI . يمكن تحضير هاليدات الهيدروجين بالاتحاد المباشر للعناصر ، لكن في حالة الفلور والكلور يكون التفاعل عنيفا جدا وخطرا . وحيث أن البروم واليود يتفاعلان مع الهيدروجين ببطء فان هاليدات الهيدروجين تحضر عادة بتفاعل هاليدات الفلزات مع حامض معدني غير متطاير ، وتفلت الهاليدات على شكل غازات .



ولا يمكن استخدام حامض الكبريتيك لتحضير HBr و HI من الاملاح المقابلة لانه يؤكسدها مكونا Br₂ و I₂ على التوالي . لذا يستخدم حامض الفوسفوريك لانه كعامل مؤكسد اضعف كثيرا من H₂SO₄ .



ويكون كل من الهالوجينات باستثناء الفلور سلسلة من الاحماض الاوكسجينية مثل HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄ وتكون هذه الاحماض املاحا عديدة . وبالإضافة لذلك تكون الهالوجينات مركبات فيما بينها ، تتحد فيها ذرة من هالوجين مع عدد فردي من ذرات هالوجين اخر في IF₅, IF₇, ICl, BrF₅, BrCl, ClF₃ . ويمكن تفسير تكوين هذه المركبات بافتراض اشتراك أفلاك d² في تكوين الروابط ، فمثلا في خماسي فلوريد اليود يحصل التهجين sp³d³ لتكوين ستة أفلاك متماثلة موجهة نحو زوايا منشور ثنائي الاوجه ويكون شكل IF₅ هرميا ذا قاعدة مربعة . لكن اذا اعتبرنا زوج الالكترونات المفرد تتضح الهندسة الثمانية للجزيء . وفي IF₇ يكون اليود سبعة روابط بتهجين sp³d³ ويكون للجزيء شكل هرم مزدوج خماسي القاعدة ، وهو الصورة المتوقعة لهذا النوع من التهجين . وهنا نلاحظ ان لليود



القدرة على توسيع مستوى تكافئه ليتسع لاربعة عشر الكترونا .

Fluorine

الفلور

انسجاما مع الاتجاه الملاحظ في عناصر الدورة الثانية ، يظهر الفلور سلوكا يختلف عن الهالوجينات . ويعود هذا السلوك غير العادي لصغر قطر ذرته ، ولتركيبه الالكتروني مما يجعله اكثر سالبيه من اي عنصر اخر ، وغير قادر على توسيع مستوى تكافئه . لذا يظهر بحالة التأكسد — ١ فقط في كل مركباته. كذلك لم يحضر للفلور اية احماض اوكسجينية او املاح لها .

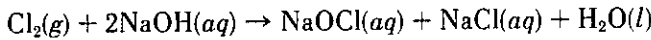
والفلور عامل مؤكسد قوي جدا مما يجعل خزنه مشكلة خطيرة . كذلك فان هيدريد الفلور هو هاليد الهيدروجين الوحيد الذي يكون روابطه هيدروجين فتجتمع جزيئاته باعداد تصل في اقصاها الى ستة جزيئات في السائل النقي ، ولذلك تبرز في HF النقي السائل الخواص الطبيعية التي تصحب في العادة وجود قوى كبيرة بين الجزيئات .

Uses of the halogens

استعمالات الهالوجينات

من أهم استعمالات الفلور صناعة غازات التبريد المعروفة باسم فريونات Freon . كذلك يستغل في صنع البوليمرات مثل تفلون Teflon . كذلك استخدم في معاجين الاسنان بشكل NaF و SnF_2 للمحافظة على الاسنان من التلف .

ويستعمل الكلور بشكل رئيسي كعامل قصر مؤكسد ، وفي هذا المجال يستخدم العنصر الحر أو مركب غير ثابت مثل CaOCl_2 (مسحوق القصر) . كذلك تحضر مبيضات الغسيل بامرار الكلور في محلول هيدروكسيد الصوديوم .

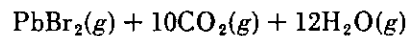
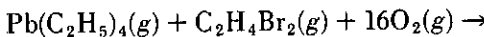


هيبوكلوريت

صوديوم

ويستخدم الكلور أيضا للقضاء على البكتيريا في تنقية المياه . وكل استعمالاته هذه تعتمد على فعله المؤكسد .

ويستغل معظم البروم في صناعة ١ ، ٢ - ثنائي برومو ايثان الذي يعرف عادة باسم بروميد ايثيلين ، وهو احد مكونات المخلوط المانع للضربات الذي يضاف للجازولين . والمركب الرئيسي في هذا المخلوط هو رباعي ايثيل الرصاص الذي يساعد في منع الاشتعال غير المنتظم داخل اسطوانة الالة ، ولو استعمل دون بروميد ايثيلين فان PbO الصلب يترسب على جدران الاسطوانات . لكن بروميد ايثيلين يحول الرصاص الى PbBr_2 وهو مركب متطاير يمر خلال انبوب العادم (الى الجو) .



ويعد بروميد الفضة الحساس للضوء اهم اجزاء فلم التصوير . فعندما ياتثر بسقوط الضوء عليه يمكن ان يختزل الى فضة تظهر بلون اسود . وتتناسب الكمية المختزلة مع شدة الضوء ، لذلك فان اجزاء الجسم المتراوحة بين الفاتح والغامق تحدث اثارا مختلفة وتظهر لها صورة .

ولليود أهمية لصحة الانسان . وفي الاماكن التي لا يوجد فيها في الغذاء بشكل طبيعي فان اضافته امر ضروري لتلافي اضطرابات الغدة الدرقية التي تفرز هرمونا يتحكم في الايض والنمو . ولهذا السبب تضاف للمح المائدة كمة قليلة من NaI . واليود الذائب في الكحول ، او ما يعرف بصبغة اليود ، مطهر مفيد للجروح البسيطة .

١٨ — ١٠ الغازات النبيلة — مجموعة صفر THE NOBLE GASES, GROUP 0

هذه المجموعة اكثر مجموعات العناصر خمولا . فالعناصر الثلاثة الاخيرة منها فقط تكون مركبات ، ولكن مع العناصر ذات السالبية العالية جدا . والارغون هو اوفر هذه العناصر ، ويوجد بنسبة ١٪ حجما في الهواء ، وقد اكتشفه وليام رامزي لأول مرة عندما مرر عينة من النيتروجين المحضر من الهواء فسوق مغنيسيوم مسخن .

ووجد رامزي ان الغاز المتبقي خامل ، ولا يشبه ايا من الغازات المعروفة ، وسماه ارغون ، وهي كلمة تعني في اصلها « الخامل » . وقد وجد بالتحليل الادق ان الغاز المتبقي مخلوط من غازات خاملة يسود فيه الارغون ، واما الغازات الاخرى في هيليوم ونيون وهي اخف من ارغون ، واثان اثقل منه هما زينون وكريبتون . ولم يكن الهيليوم جديدا فقد سبق ان تأكسد وجوده في الطبقات الخارجية من الشمس قبل اكتشافه على الارض ، وذلك بالوسائل الطيفية ، فذرات الهيليوم المثارة تصدر طيفا لا يشبه طيف اي من العناصر التي كانت معروفة حينئذ .

وقبل نهاية القرن التاسع عشر ، تمكن رامزي من اكتشاف وجود الهيليوم على الارض ، وبذلك كان له الفضل في اكتشاف كل عناصر هذه المجموعة عدا رادون ، وهو عنصر نبيل مشع ينتج من تفكك ذرات الراديوم .

تظهر اهم خواص هذه العناصر في الجدول ١٨ — ١٢ . ونجد ان لها درجات انصهار ودرجات غليان منخفضة ، كما ان حرارات انصهارها وتبخرها اقل مما لاي مواد اخرى . وكل هذه الخواص تشير الى انه تلزم قوى ضعيفة للتغلب على قوى الجذب بين الجزيئات .

وحيث ان المحاولات الاولى لتحضير مركبات للغازات النبيلة باءت بالفشل ،

الجدول (١٨ - ١٢) : بعض خواص الفلزات النبيلة

التركيز النسبي $100 \approx Ar$ في الهواء	جهد التآين الأول كيلو سعر/مول $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$	المحتوى الذراري (كيلو سعر/مول)	درجة الانصهار	حرارة التبخّر	درجة الانصهار °م	درجة التآين °م	الوزن الذري	المصدر
٠.٥٥	٥٦٦	٠.٢	٤٠٠٠	٢٦٨٩	—	* ٢٧١٩	٤٠.٣	هيليوم ^4He
٠.١٦	٤٩٦	٠.٤٥	٠.٨	٢٤٥٩	—	٢٤٨٧	٢٠.١٨٤	نيون ^{20}Ne
١.٠	٢٦٢	١.٥١	٠.٢٧	١٨٦	—	١٨٩٢	٣٩.٩٤٦	أرغون ^{36}Ar
10^{-1}	٢٢٢	٢.٣٠	٠.٢٦	١٥٣	—	١٥٧	٨٣.٨٠	كريبتون ^{36}Kr
10^{-1}	٢٧٩	٢.٣	٠.٤٩	١٠.٧	—	١١٢	١٣١.٣١	زينون ^{54}Xe
10^{-1}	٢٤٧	٢.٩	٠.٨	٦٢	—	٧١	(٢٢٢)	رادون ^{86}Rn

* للهيليوم نقطة ثلاثية عند $271.9^\circ K$ و $21^\circ K$ ضغط جوي

فاتها توصف أيضا بالغازات الخاملة ، ويفهم خمولها بالنظر الى تفاصيل التركيب الالكتروني لذراتها . فتركيب مستوى التكافؤ فيها هو ns^2, np^6 ، أي أن أنلاك المستوى مملوءة تماما بحيث لا يوجد الا ميل ضئيل جدا لتكوين روابط مع ذرات أخرى . فلا تعرف أية مركبات للهيليوم والنيون والارغون ، لكن العناصر الاثقل تتفاعل مباشرة مع الفلور فيكون زينون المركبات XeF_2, XeF_4 و XeF_6 كذلك يتفاعل كريبتون ورادون لتكوين فلوريدات .

ويظهر الجدول (١٨ — ١٢) أيضا أن طاقة التأين لكل من العناصر الثلاثة الثقيلة مقارنة لما هو مألوف في العناصر الفاعلة ، وهكذا لا يبدو غريبا أن الفلور، أكثر العناصر سلبية ، قادر على أكسدة الغازات الخاملة الثقيلة .

وقد حضر أول مركب لغاز خامل من قبل نيل بارتليت سنة ١٩٦٢ بتفاعل Xe مع فلوريد البلاتين $PtF_6(VI)$ ، وهو عامل مؤكسد قوي جدا ، وقادر مثلا على تحويل الاوكسجين الجزيئي الى O_2^+ $PtF_6(s) + O_2(g) \rightarrow O_2^+PtF_6^-(s)$ وحيث أن طاقتي التأين للاوكسجين والزينون متساويتان تقريبا ، فإن بارتليت اعتقد وعن حق بأن من الممكن تحضير $XePtF_6$. ومنذ عام ١٩٦٢ وصف كثير من تفاعلات زينون وكريبتون ويظهر الجدول (١٨ — ١٣) بعض المركبات التي تم تحضيرها ، وبعض خواصها .

ويعتمد استعمال هذه الغازات على صفة الخمول فيها ، فالهيليوم حل محل الهيدروجين في ملء البالونات والمناطيد . ويذكر أن منطاد هندنبرج كان آخر سفينة فضاء ملئت بالهيدروجين ، وقد انفجرت فوق ليكهرست في نيوجرسي سنة ١٩٣٧ بعد قيامها برحلة عبر الاطلسي . ويستخدم الهيليوم أيضا للوصول الى درجات حرارة منخفضة جدا قريبا من الصفر المطلق ، فالهيليوم السائل يغلي عند $-268.9^\circ C$ أو $-423^\circ F$ ، لكنه استخدم للوصول الى درجة تقارب $-273.15^\circ C$.

ويستخدم أرغون كستار غازي اثناء عمليات اللحام التي تجري على فلزات شديدة النشاط كالمغنيسيوم ، وذلك لمنع اشتعال الفلز وتكوين الاوكسيد والنيتريد . كذلك تتم بعض عمليات تعليب الاغذية تحت ستار من غاز الارغون لمنع تلفها . كذلك يستخدم الارغون في المصابيح الكهربائية ، فتملأ به ليمنع تسامي فتيلة التنجستن المتوهجة ، الامر الذي يحدث لو كان المصباح مفرغا . وتستخدم غازات أخرى في أنابيب الاعلان (نيون) ، لأنها تتوهج بمرور تيار ذي جهد عال .

الجدول (٢٨ — ٣) : بعض مركبات زينون وكريبتون .

المركب	تفاعل التحضير	حالة التأكسد	درجة الانصهار للتكوين ° م	المحتوى الحراري كيلو سعر / مول
XeF ₂	Xe + F ₂	٢ +	١٤٠	٤٠ —
XeF ₄	Xe + 2F ₂	٤ +	١١٤	٧٠ —
XeF ₆	Xe + 3F ₂	٦ +	٤٨	١٠٠ —
XeOF ₄	XeF ₆ + 3H ₂ O	٦ +	٢٨ —	٩٦
XeO ₃	XeF ₆ + 4H ₂ O	٦ +	*	
CsXeF ₇	CeF + XeF ₆	٦ +		
F ₂	Kr + F ₂	٢ +	* *	

HYDROGEN

الهيدروجين :

في عام ١٨١٥ ، لاحظ الكيميائي الانجليزي وليام براوت William Prout ١٧٨٥ — (١٨٥٠) أن الاوزان الذرية لمعظم العناصر تقرب من أن تكون مضاعفات صحيحة للوزن الذري للهيدروجين ، ولذلك اعتقد أن الهيدروجين هو المادة الاوليّة البسيطة التي تتكون منها جميع العناصر الاخرى . وقد كانت هذه الفرضية دافعا للتدقيق في الاوزان الذرية ، وتبين أن هناك حالات كثيرة لا يكون فيها السوزن الذري مضاعفا عدديا صحيحا للوزن الذري للهيدروجين . ولو أدرك الكيميائيون آنذاك أن ذرات العنصر الواحد قد تكون ذات اوزان مختلفة لاكتسبت فرضية براوت انصارا كثيرين ، لكن ، وكما نعلم ، فإن اكتشاف وجود النظائر لم يتم

* يتنجر

** يتدلل في درجة حرارة الغرفة

الا في القرن العشرين . ومن ناحية النظائر فانها تمتلك أوزانا تكاد تكون مضاعفات عددية صحيحة لوزن ذرة الهيدروجين . وحيث أن احتمال حدوث ذلك بمحض الصدفة أمر مستبعد ، فلا بد من تفحص الامر بعناية اكبر .

واكثر العناصر توازنا في الكون هو الهيدروجين ، فهو موجود بين الشمس ، كما أن الشمس الحديثة العهد مكونة من ١٠٠٪ هيدروجين تقريبا . وشمسنا نفسها تحتوي على ما يقارب ٩٩٪ من وزنها هيدروجينيا . وتقول احسدى النظريات المعتمدة أن العناصر تتكون من غاز فضائي مكون في معظمه من الهيدروجين . وتحدث قوى الجذب الهائلة انضغاطا في الغاز ، فيؤدي ذلك الى ارتفاع درجة الحرارة والضغط الى حدود تفوق الوصف . وعند ١٠ درجة مطلقة تبدأ عملية اندماج الهيدروجين وتتكون العناصر الثقيلة . والعملية الرئيسية التي تتم في الطبقات السطحية من الشمس هي تحويل الهيدروجين الى هيليوم ، لكن تتكون نظائر ثقيلة اخرى مثل الحديد .

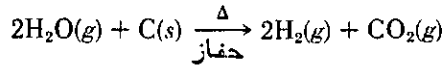
أما العناصر الثقيلة جدا فانها تتكون في فترة لاحقة اثناء تطور النجم . وهكذا نجد أن فرضية براوت قد بعثت من جديد في الافكار المتعلقة بفيزياء الفضاء ، لكن براوت اعتبر أن العناصر الثقيلة مكونة من الهيدروجين بطريقة بلمرة غسمر واضحة ، أما النظرية الحديثة فانها توضح أن التحول يتم عن طريق الاندماج النووي ، ويتطلب كميات هائلة من الطاقة .

ويشغل الهيدروجين أيضا مكانا خاصا في الجدول الدوري . فقد يبدو أن مكانه الطبيعي مع الفلزات القلوية لان مستوى تكافئه يحتوي على الكترون واحد ، الا انه اذا فقد هذا الالكترون لا يصل الى وضع الغاز الخامل . كما أن قطر ذرته اصغر بكثير مما في الفلزات القلوية ، وطاقة تأينه أعلى من نطاقات تأينها بكثير ، فنواة الهيدروجين المكونة من بروتون وحيد تشد اليها الالكترون الوحيد بقوة كبيرة . وفي حالة التأكسد +١ يساهم الهيدروجين بالالكترون ليكون مع عنصر آخر رابطة ، ويصل الى التركيب الالكتروني للهيليوم ، وهذا بعكس الفلزات القلوية ، فحالة التأكسد +١ في الهيدروجين توجد في مركبات تساهمية . وكذلك يصل الهيدروجين الى تركيب الهيليوم في حالة التأكسد -١ ، مثلا Na^+H^- . وتوحي كل هذه الصفات بأن للهيدروجين كثيرا من صفات الهالوجينات ، لكن هناك اختلافات ابرزها في تفاعلات الهيدريدات والهاليدات . فمثلا يكون كل من الهيدروجين والكلور في حالة التأكسد -١ عند تفاعل كل منهما مع الصوديوم ،

لكن NaH يتفاعل مع الماء ليكون غاز H_2 بينما يذوب NaCl دون حدوث تفاعل .

ويوضع الهيدروجين عادة مع مجموعة IA في الجدول ، وأحيانا يلحق بمجموعتي IA و VIIA في نفس الوقت .

ويمكن تحضير هيدروجين نقي جدا بالتحليل الكهربائي لكثير من محاليل لالكتروليتات المائية ، وغالبا تستعمل محاليل مخففة من H_2SO_4 . لكن هذه الطريقة مكلفة جدا حين يكون المراد تحضير كميات كبيرة من الهيدروجين ، لذلك فإن معظم الهيدروجين يحضر صناعيا باختزال بخار الماء بفحم الكوك مع وجود



حفاز . وحيث أن CO_2 أوكسيد حامضي ، لذا يمكن فصله عن الهيدروجين بدفع الغازات الناتجة خلال محلول قلوي ، فيتفاعل ليكون ملحا غير متطاير ، ويبقى الهيدروجين في الحالة الغازية .

ويمكن الحصول على كميات صغيرة من الهيدروجين وبسرعة بفعل الإخماض المعدنية على بعض الفلزات النشطة ، فالتصدير والخاصين والحديد وغيرها من العناصر المألوفة تملك قدرة اختزال كافية لتحرير الهيدروجين من المحلول الحامضي .

لقد سبق أن درسنا تفاعلات الهيدروجين مع كثير من العناصر والمركبات ، واطلعنا على الخواص العامة والخاصة للمواد الناتجة من مثل هذه التفاعلات . وإذا عدت إلى محتوى البنود التي سلفت أدركت ما للهيدروجين من الأهمية الكبيرة في عالم الصناعة . فهو يستخدم في عمليات تنقية المعادن كمختزل لبعض الأكاسيد مثل Cu_2O و ZnO و WO_3 . كذلك تستهلك كميات كبيرة من الغاز في عملية الاختزال المحفزة للزيوت النباتية لتحضير الدهون الصلبة المستخدمة في الغذاء . وربما كان أهم مجال صناعي يستخدم فيه الهيدروجين هو تثبيت النيتروجين بطريقة هابر Haber . كذلك تستخدم كميات لا بأس بها كوقود وفي عمليات اللحام .

أسئلة ومسابقات

١٨-١ : (ا) قارن بين الخواص الكيميائية للفلزات وأشباه الفلزات والفلزات .

ب (قارن بين الخواص الفيزيائية للفلزات واللافلزات .

١٨-٢ : ما هي الخواص الكيميائية والفيزيائية التي تفيد في التمييز بين الفلزات واللافلزات ؟ أعط أمثلة .

١٨-٣ : اكتب معادلات كيميائية للتفاعلات التي تحدث عند :

١ (اسقاط قطعة بوتاسيوم في الماء .

ب (اسقاط قليل من هيدروكسيد البوتاسيوم في الماء .

ج (تحليل محلول ملح الطعام كهربائيا .

د (تحليل مصهور ملح الطعام كهربائيا .

١٨-٤ : بين أن أيون البيكربونات أمفوتيري .

١٨-٥ : قابل بين الجدول ١٨ - ١ والجدول ١٨ - ٢ لتوضيح أسباب انخفاض

نشاط الفلزات القلوية الأرضية بالنسبة للفلزات القلوية .

١٨-٦ : أعط معادلة لتفاعل سترونشيوم مع :

١ (نيتروجين

ب (كبريت

ج (بروم

د (ماء

هـ (أمونيا

١٨-٧ : (ا) اعمل جدولا ببعض الخواص الطبيعية والكيميائية لعناصر الدورة

الثانية التي تظهر شذوذا عن عناصر المجموعة التي تنتمي إليها .

ب (فسر سبب شذوذ هذه العناصر

١٨-٨ : ما هي العلاقة القطرية ؟ وما أسبابها ؟

١٨-٩ : لماذا لا يمكن الحصول على الألومنيوم بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي

لاحد أملاحه ؟

١٨-١٠ : فسر سبب ازدواج البوران BH_3 ليكون ثنائي بوران B_2H_6 .

١٨-١١ : ارسم تركيب بورازول . هل تتوقع ان يظهر هذا المركب خمولا يشابه

ما يعرف عن البنزين . فسر .

١٨-١٢ : ما هي أهم ثلاثة فلزات من ناحية انشائية وعمرانية ؟
 ١٨-١٣ : ما هو أهم فرق بين الكربون وعناصر مجموعة IVA الأخرى ؟
 ١٨-١٤ : كيف يمكنك أن تبرهن أو تنقض ما يقال من أن الماس كربون عنصري ؟
 ١٨-١٥ : ما هي الاستخدامات الرئيسية للسليكون والجرمانيوم ؟
 ١٨-١٦ : لماذا يظهر الرصاص حالة تأكسد +٢ وليس +٤ في تفاعلاته مع
 Cl_2 , Br_2 , and I_2

١٨-١٧ : يستخدم فحم الكوك لاختزال السليكا SiO_2 الى سليكون عنصري .
 هل من الممكن استخدام السليكون لاختزال CO_2 الى كربون ؟ وضح .
 ١٨-١٨ : كربيد السليكون مادة قاسية جدا . ما تركيبها البلوري ؟

١٨-١٩ : على أساس ما تعلمناه عن انخفاض درجة التجمد وضح مبدأ تجمع
 الشوائب في الطبقة المنصهرة خلال عملية التنقية الطبقيّة للسليكون .

١٨-٢٠ : وضح الروابط في جزيء ثاني اوكسيد الكربون الخطي $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
 وذلك على ضوء نظرية التكافؤ .

١٨-٢١ : تتكون السليكونات بعملية بلمرة تكثف لثنائي هيدروكسيد ثنائي
 ميثيل سيلان . بين كيف ان ادخال كمية صغيرة من ثلاثي هيدروكسيد
 ميثيل سيلان يؤدي لتكون روابط عرضية .

١٨-٢٢ : ماذا كانت اشهر طريقة لتثبيت النيتروجين لاغراض الزراعة قبل
 استخدام المخصبات الكيميائية الصناعية ؟

١٨-٢٣ : ما هي اهم طريقة صناعية لتثبيت النيتروجين ؟ لماذا لا يكفّ الكيميائيون
 عن البحث عن طرق جديدة ؟

١٨-٢٤ : ٢٤ (١) قارن هيدريدات مجموعات IA IVA VIA فيما يتعلق
 بفعاليتها الكيميائية وحامضيتها (أو قاعديتها) وثباتها .

ب (اى عناصر هذه المجموعات تظهر ميلا لتكوين هيدريدات سلسلية ؟
 اعط امثلة .

١٨-٢٥ : وضح الاختلاف بين خواص الفوسفور الابيض والاحمر على ضوء
 طريقة تجمع الذرات في كل منهما .

١٨-٢٦ : اكتب معادلات كيميائية للتفاعلات

١ () حامض فوسفوريك مع وفرة من NaOH .

(ب) حامض الفوسفوروز مع وفرة من NaOH .

١٨-٢٧ : السلينيوم مادة شبه موصلة . ماذا يعني هذا على ضوء ما ذكر في البند ٧ - ٩ ؟

١٨-٢٨ : لماذا لا تظهر في جدول ١٨ - ٩ قيم لانصاف اقطار الايونات لتليريوم وسلينيوم وبولونيوم ؟

١٨-٢٩ : هيدريد الاوكسجين مركب غريد جدا . ولو لم يوجد هذا المركب في الطبيعة فانتا كنا سنلجأ الى صنعه . اعمل جدولاً بأهم صفاته المتفردة .

١٨-٣٠ : لماذا لا تكون عناصر مجموعة VIA مركبات بشكل سلاسل ؟

١٨-٣١ : ما هو حجم الهواء الجاف اللازم لانتاج :

(أ) لتر ارغون ؟

(ب) لتر نيون ؟

١٨-٣٢ : ما هي العمليات التي تؤدي الى المحافظة على تركيز الاوكسجين الثابت في الهواء ؟

١٨-٣٣ : (أ) ارسم صيغة نقط للاوزون

(ب) وضح تركيب الاوزون على ضوء نظرية التكافؤ .

١٨-٣٤ : ما هي الصفات التي يتشابه فيها H_2O_2 مع الماء ؟ ما هو أهم وجه للاختلاف بينهما ؟

١٨-٣٥ : من تركيب H_2O المبين في هذا الفصل . هل تعتقد بوجود تهجين sp^3 بشكل كبير في ذرات الاوكسجين ؟ وضح .

١٨-٣٦ : اكتب معادلات تفسر سلوك H_2O_2 كعامل مختزل أو كعامل مؤكسد .

١٨-٣٧ : اعمل جدولاً بأهم المواد الأولية غير العضوية في الصناعة . واثّر الى الاستعمالات الرئيسية لكل منها .

١٨-٣٨ : (أ) ما هي الصعوبات الرئيسية التي تصادف لدى تحويل الكبريت الى حامض كبريتيك بطريقة التلامس ؟

(ب) لماذا يشترط ان يكون SO_2 نقياً تماماً قبل الشروع بأكسده ؟

١٨-٣٩ : اكتب معادلة تفسر فعل ملح الهيبو على هاليد الفضة غير المختزل على لوح التصوير الفوتوغرافي .

١٨-٤٠ : ما هي الخاصية الكيميائية التي تجعل SO_2 مهما في الصناعة ؟

١٨-٤١ : على ضوء المعلومات الواردة في الجدول ١٨ - ١١ فسر كيف أن

هالوجينا خفيفا يطرد آخر أثقل منه من الهاليد ولا يحدث العكس أبدا .
٤٢-١٨ : اذكر ادلة فيزيائية وكيميائية لتوضيح ان الفلور هو اكثر العناصر
سالبية .

٤٣-١٨ : لماذا يجب ان نستعمل KHF_2 المصهور الخالي تماما من الماء
لتحضير F_2 بالتحليل الكهربائي ؟

٤٤-١٨ : في الجدول ١٨ - ١١ لا تظهر لليود درجة انصهار ، وانما قيل انه
يتسامى . هل يعني هذا ان اليود السائل لا يمكن ان يوجد ؟

٤٥-١٨ : اذا كان كل من HCl و HBr و HI متأينة تماما في الماء . كيف يمكنها
القول بأن HI هو الحامض الاقوى بينها ؟

٤٦-١٨ : بين تفاعل H_2SO_4 مع

١ (CaF_2)

ب ($MgCl_2$)

ج ($NaBr$)

د (KI)

٤٧-١٨ : في $BrCl_3$ ثلاثي كلوريد البروم يستخدم تهجين sp^3d وتنتج خمسة
افلاك متكافئة . تنبأ بتركيبه اعتمادا على نظرية تنافر الالكترونات
(بند ٥ - ١١) .

٤٨-١٨ : ما هي استعمالات كل هالوجين ؟

٤٩-١٨ : كيف يفسر خمول الغازات النبيلة اعتمادا على التركيب الالكتروني
لذراتها ؟

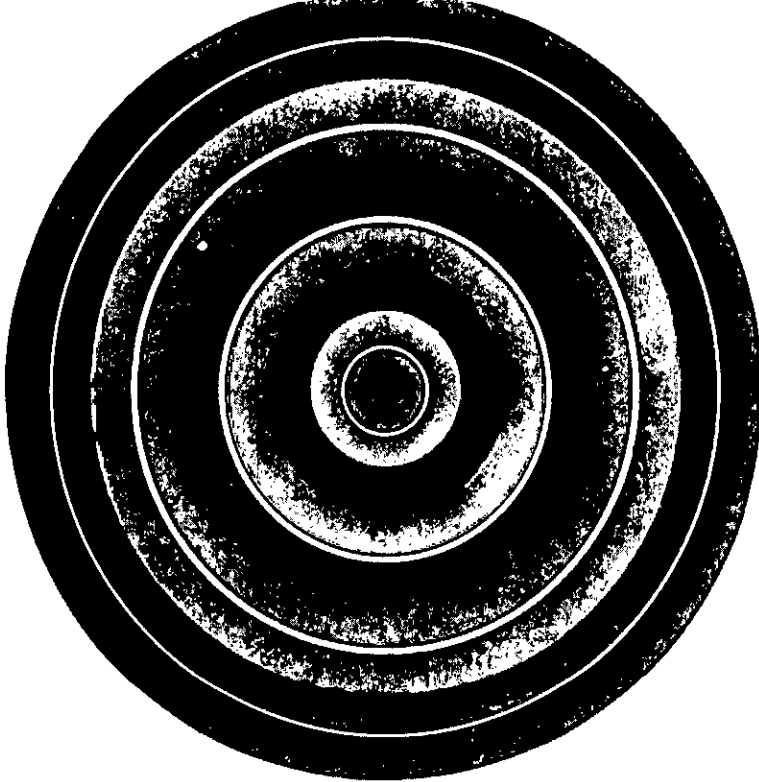
٥٠-١٨ : لماذا نجد من المعقول ان يتفاعل الفلور مع الهالوجينات الثقيلة ؟

٥١-١٨ : هل جميع الغازات النبيلة نادرة الوجود ؟

٥٢-١٨ : ١ (ما هي فرضية براوت ؟

ب (هل هي مقبولة في العلم الحديث ؟ وضح

٥٣-١٨ : ما هي الخاصية التي تجعل الهيدروجين مهما في الصناعة ؟ وضح .



الفصل التاسع عشر

الفلزات الانتقالية

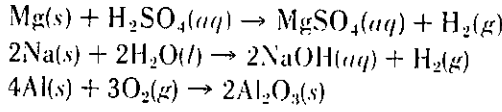
THE TRANSITION METALS

١٩ - ١ الخواص العامة :

سندرس في هذا الفصل ، العناصر الفلزية الانتقالية، أي أعضاء عائلات B ، في الجدول الدوري . فإذا تتبعنا الترتيب الدوري للعناصر بحسب أعدادها الذرية، فإن أول فلز انتقالي نصادفه هو سكانديوم $_{21}\text{Sc}$ ، وهو الثالث في الدورة الرابعة . والعناصر التسعة التي تليه وتنتهي بالخارصين $_{30}\text{Zn}$ هي أيضا فلزات انتقالية . وتوجد أيضا عشرة فلزات انتقالية في كل من الدورة الخامسة ، والدورة السادسة .

تتميز كل هذه الفلزات بالصلابة، والبريق الفلزي ، وب توصيل عال للكهرباء والحرارة ، وبدرجات انصهار وغليان عالية ، أي أنها تمتلك الخواص الطبيعية التي تقترن عادة بالفلزات . غير أنها تختلف اختلافا واضحا عن الفلزات

الرئيسية في الخواص الكيميائية . فالفلزات الرئيسية، التي تقع في مجموعات IIA, IA, HIA. عوامل مختزلة جيدة ، لأنها تفقد الكترونات بسهولة ، وتتأكسد اثناء التفاعلات .



وبالمقابل نجد أن الفلزات الانتقالية في مجموعات IB و IIB و IIIB مختلفة كثيرا في نشاطها .

عائلة IB : Family IB

تمتاز فلزات العائلة IB وهي النحاس والفضة والذهب بذهولها الكيميائي . لذلك فهي تستخدم لعمل النقود والحلي ، ويشار اليها عادة باسم « فلزات العملة » .

يوجد الذهب والفضة في الحالة الحرة في الطبيعة ، ويحصل على النحاس بسهولة باختزال خاماته . وتظهر هذه الفلزات في حالة التأكسد +1 ، غير أن هذا هو وجه الشبه الوحيد مع فلزات IA كالصوديوم والبوتاسيوم ، حيث أن الأخيرة عوامل مختزلة نشيطة جدا . ويتأكد هذا من النظر الى الجدول ١٩-١ ، ويظهر منه أن جهود تأكسد فلزات العملة سالبة بعكس جهود تأكسد فلزات IA الموجبة العالية القيم .

فبينما تتفاعل الفلزات القلوية بشدة مع الماء، نجد أن الذهب لا يتأثر به، وأن كان النحاس والفضة يتعرضان لبعض التآكل البطيء في الماء إذا وجد الاوكسجين أيضا .

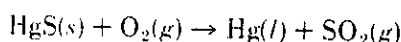
عائلة IIB : Family IIB

نجد أن كيمياء عناصر هذه العائلة بسيطة نسبيا ، وذلك لان عدد حالات التأكسد المشاهدة محدود . فالزئبق يوجد في حالة التأكسد +٢ في الايون Hg^{2+} وفي حالة التأكسد +١ في الايون ثنائي الذرة Hg_2^{2+} . ونجد ان الخارصين والكاديوم يظهران حالة التأكسد +٢ فقط ، وهما يفوقان الزئبق فيفاعليتهما،

الجدول (١٩ - ١): العناصر الانتقالية ، وتظهر بعض جهود التأكسد .

Period	VIII B									
	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	Fe	Co	Ni	IB	II B
4	²¹ Sc Very high	²² Ti High	²³ V 1.5	²⁴ Cr 0.557	²⁵ Mn 1.029	²⁶ Fe 0.409	²⁷ Co 0.23	²⁸ Ni 0.28	²⁹ Cu -0.340	³⁰ Zn 0.763
5	³⁹ Y Very high	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	⁴⁶ Pd -0.7	⁴⁷ Ag† -0.799	⁴⁸ Cd 0.403
6	⁵⁷ La† +2.4	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	⁷⁸ Pt -1.2	⁷⁹ Au† -1.42	⁸⁰ Hg -0.851
7	⁸⁹ Ac†									

ويؤكد هذا النظر الى جهود التأكسد في الجدول ١٩ - ١ .
ويمكن اختزال مركبات الزئبق الى الزئبق العنصري بالتحلل بالحرارة
في وجود الهواء او الاوكسجين . والخام الرئيسي للزئبق هو كبريتيد الزئبق



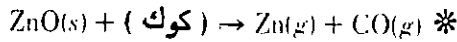
(سنابار) HgS . الذي يمكن تحويله الى زئبق بالتحميمص في الهواء .
وللزئبق قيمة خاصة لانه الفلز السائل الوحيد الخامل . فهو يستعمل في
صورة مفتاح كهربائي في كثير من الاجهزة المستخدمة لضبط درجة الحرارة ،
فحين يسخن يتمدد ، ويفلق دائرة كهربائية فيؤدي ذلك الى ايقاف عمل مـرـن
او سخان ، فاذا برد نتيجة لذلك تقلص وقطع الدائرة الكهربائية مما يؤدي الى
اعادة تشغيل مصدر التسخين ، وهكذا .

وتوجد خامات الخارصين والكاديوم ZnS و CdS مختلطة فـسـي
الطبيعة . وبالنظر الى قيم جهود التأكسد (الجدول ١٩ - ١) فاننا لا نتوقع
ان تتحول هذه الى الفلزات بالتحميمص ، فهذه العملية تحولها الى الاوكسيد .

تحميمص

$$2\text{ZnS}(s) + 3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{ZnO}(s) + 2\text{SO}_2(g)$$

وحيث ان هذا الاوكسيد ثابت حراريا ، لذا يجب ان نعرضه لفعل عامل
مختزل جيد اذا اردنا الحصول على الفلز .



ويستخدم كل من الخارصين والكاديوم لعمل اغطية واقية لكثير من الاشياء المصنوعة من الفولاذ كالاسلاك والعلب واغطية المرطبات .

Family IIIB

عائلة IIIB :

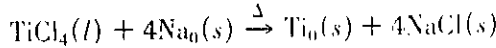
وجد ان عناصر سكانيديوم ويوتريوم ولانثانوم واكتينيوم ، من أكثر الفلزات الانتقالية نشاطا ، اذ ان لها جهود تأكسد تقارب جهود تأكسد الفلزات القلوية ، ولذا فهي تتفاعل بنشاط شديد مع الماء . وهي تظهر بحالة التأكسد + ٣ فقط ، ومركباتها تشبه مركبات الالومنيوم في عائلة IIIB .

Family IVB

عائلة IVB :

في هذه العائلة نجد تيتانيوم وزركونيوم وهافنيوم ، وهي توجد في الطبيعة بنسبة اعلى من الرصاص أو النحاس ، الا ان فصلها من خاماتها يتطلب عوامل مختزلة قوية جدا . ولهذا فان هذه الفلزات غالية الثمن نسبيا .

فمثلا يتطلب الحصول على تيتانيوم في الصناعة ان يختزل TiCl_4 بأخذ الفلزات القلوية أو القلوية الارضية ، وهذه بدورها مرتفعة التكلفة .



ونظرا لقوة فلزيتيتانيوم ودرجة انصهاره العالية جدا ، فقد استغله المهندسون لصناعة محركات الصواريخ . كذلك فانه يستخدم على شكل الاوكسيد TiO_2 ذي اللون الابيض الثابت ، فيدخل في الدهانات والبلاستيك والمطاط .

يظهر تيتانيوم حالات التأكسد + ٢ ، + ٣ ، و + ٤ . لكن مركباته في + ٤ فقط ثابتة في وجود الهواء أو الاوكسجين .

يتساوى زركونيوم وهافنيوم في قطر الذرة ، ولهما خواص كيميائية متماثلة تقريبا ، لدرجة ان من الصعب جدا فصلهما عن بعضهما . وكلاهما يظهران بحالة تأكسد + ٤ لكن زركونيوم يظهر ايضا في + ٣ التي تتأكسد بسهولة الى الحالة + ٤ .

* لاحظ ان للغازين SO_2 و CO الناتجين في عمليات التعدين اثارا ضارة على البيئة اذا سمح لهما بالتسرب اليها .

Family VB

عائلة VB :

كل عناصر هذه العائلة — فاناديوم ونيوبيوم وتنتالوم ، تظهر حالة التأكسد + ٥ . لكن فاناديوم يظهر أيضا حالات تأكسد أخرى ، فنجد مركبات مثل $VOCl_3$, $VOCl_2$, $VOCl$ و VSO_4 التي تكون فيها حالة التأكسد + ٥ ، + ٤ ، + ٣ ، + ٢ على التوالي . لكن نيوبيوم يظهر حالتي التأكسد + ٣ و + ٥ فقط ، بينما يظهر تنتالوم بحالة تأكسد + ٥ فقط .

وبالنظر الى جهود التأكسد العالية لهذه الفلزات ، فان الخمول الملاحظ فيها غير متوقع . فمثلا نجد ان جهد تأكسد فاناديوم ضعف جهد تأكسد الخارصين ، ومع ذلك فهو لا يتأثر بالاحماض المعدنية القوية ، ولا بموادمل مؤكسدة قوية مثل الكلور والبروم .

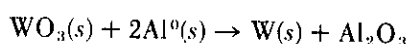
ومن مجالات الاستعمال الواضحة لهذه الفلزات اذا ان تستخدم لصنع اوعية مقاومة للتآكل ، فنتتالوم يستعمل لصنع اوعية لنقل الكيمائيات النشيطة . كذلك يستخدم كخيوط جراحية للعمليات خصوصا ان كانت ستبقى مدة طويلة . وكذلك في آلات طب الاسنان . اما فاناديوم فيضاف للفولاذ لتقليل التآكل ، ولاضفاء قوة عليه .

Family VIB

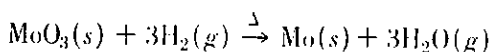
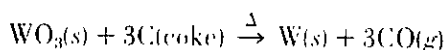
عائلة VIB :

تشتهر عناصر هذه العائلة — كروم ومولبدن ، وتنجستن — بمقاومتها الفائقة للتآكل . واذا اعتبرنا جهد تأكسد الكروم الذي يزيد عن جهد تأكسد العنصر النشط كادميوم ، فان من المستغرب ان لا يتأكسد الكروم بسهولة . لكن الفحص الدقيق يبين ان سطح الكروم يغطي بطبقة من الاوكسيد تحميه من مزيد من التأكسد .

الفلزات الثلاثة في هذه العائلة قاسية جدا ، ولها درجات انصهار عالية ، وتضاف عادة للفولاذ لتحسين خواصه . فمثلا الفولاذ الذي لا يصدأ يحتوي على ١٠٪ كروم . ويستخدم التنجستن في عمل فتيل المصباح الكهربائي . يحصل على الفلزات الثلاثة من خاماتها بطريقة تعتمد على استعمال الالومنيوم ، فيخلط الخام المسحوق مع مسحوق الالومنيوم ، ويسخن المخلوط حتى يشتعل ، فيختزل الالومنيوم الخام الى الفلز الحر .

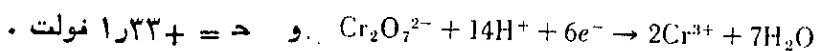


ويحضر تنجستن ايضا باختزال الاوكسيد WO_3 بالكربون ، اما مولبدين فيحضر باختزال الاوكسيد MoO_3 بالهيدروجين .

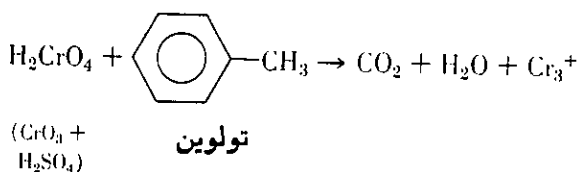
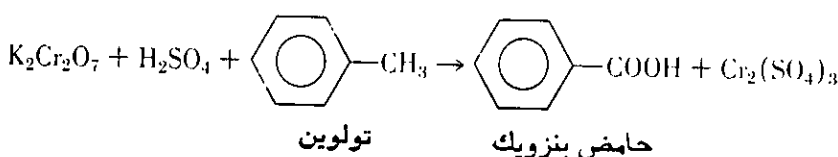


تظهر كل هذه العناصر حالات تأكسد من +٢ الى +٦ ، وحالة +٦ هي اكثرها شيوعا في مركبات تنجستن ومولبدين ، اما الكروم فيكون ايضا كثيرا من المركبات في حالة تأكسد +٣ .

وتعد مركبات الكروم في حالة +٦ عوامل مؤكسدة ممتازة ، ومن امثلتها داكرومات بوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وكرومات بوتاسيوم $KCrO_4$ وحامض كروميك H_2CrO_4 . وجهد التأكسد لـ $Cr^{3+} | Cr_2O_7^{2-}$ في وسط حامضي هو +١.٣٣ فولت .



وتستخدم هذه المركبات عادة لأكسدة المواد العضوية الى حد معين .



ويحضر حامض كروميك باذابة CrO_3 في H_2SO_4 . ويستخدم هذا المخلوط في المختبر لتنظيف الاواني الزجاجية .

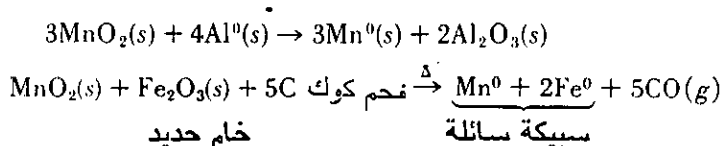
Family VIIB

مجموعة VIIB :

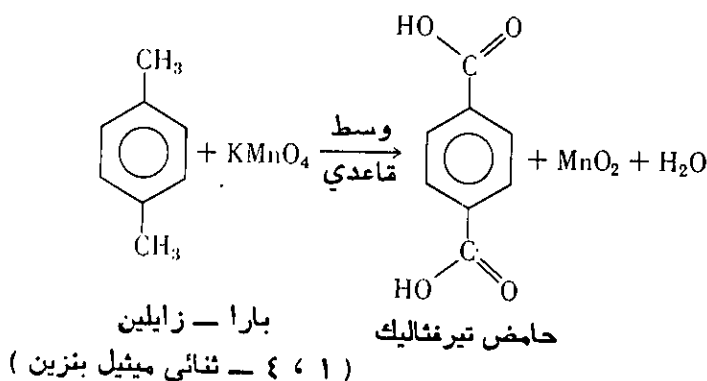
ان المنغنيز هو العنصر الوحيد الشائع في هذه العائلة ، أما تكنيشيوم فلا

يوجد في الطبيعة ، فهو، عنصر مصطنع يتكون اثناء انشطار يورانيوم* . وهو عنصر مشع له فترة نصف حياة قصيرة ، وقد كان اول عنصر اصطناعي . والعنصر الوحيد الذي نال دراسة وافية هو المنغنيز ، الذي يعد العنصر الثالث عشر من حيث الوفرة في القشرة الارضية . وهو يكون مركبات بحالات تأكسد +٢ ، +٣ ، +٤ ، +٧ ، لكنه في الواقع يظهر جميع حالات التأكسد بين +٢ و +٧ .

يوجد المنغنيز في الطبيعة بصورة رئيسية بشكل الخام بايرونولوزايت ، الذي يتكون في معظمه من MnO_2 . ويمكن اختزاله بالالومنيوم ، لكنه يختزل عادة مع خام الحديد ، لان معظم المنغنيز يستعمل في صناعة الفولاذ المقاوم للأكسدة .



والمنغنيز في حالة التأكسد +٧ مثل $KMnO_4$ عامل مؤكسد قوي ، يستخدم في أكسدة كثير من انواع المركبات العضوية الى حد معين ، فمثلا يؤكسد زايلين الى حامض تيرفثاليك ، احد المركبات اللازمة لصناعة داكرون .



Family VIIIB

عائلة VIIIB :

توجد في هذه العائلة تسعة عناصر ، تصنف عادة الى مجموعة الحديد ،

* سيبحث الانشطار النووي في الفصل ٢٠ .

وتشمل : الحديد والكوبالت والنيكل في الدورة الرابعة ، ومجموعة البلاتين ، في الدوريتين الخامسة والسادسة ، وتشمل روثينيوم ، روديوم ، بالاديوم ، اوزميوم اريديوم وبلاتين .

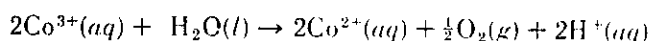
وتتميز فلزات عائلة البلاتين بخصولها الشديد ، وهي تستخدم لصنع الحلي ، ولعمل ادوات مخبرية لا تتآكل وتستخدم لاجراض خاصة . اما فلزات مجموعة الحديد ، فانها ذات اهمية صناعية كبيرة .

الجدول (١٩ - ٢) : خواص مجموعة الحديد .

العنصر	التركيب الالكتروني	الوزن الذري	نصف القطر r ذري	ايوني
حديد ${}^{56}\text{Fe}$	$3d^6, 4s^2$	٥٥.٨٥	١٢٦	٠.٧٦
كوبالت ${}^{57}\text{Co}$	$3d^7, 4s^2$	٥٨.٩٣	١٢٦	٠.٧٤
نيكل ${}^{58}\text{Ni}$	$3d^8, 4s^2$	٥٨.٧١	١٢٥	٠.٧٢

وهي تتميز بأن لها أنصاف اقطار ذرية وايونية متشابهة ، فلا غرابة اذا ان نجد لها خواص كيميائية متشابهة رغم انها تنتمي الى مجموعة افقية (الجدول ١٩-٢) يظهر الحديد عادة في حالة تأكسد + ٣ ، ورغم انه ليس من الصعب تحضير مركبات يكون فيها الحديد في حالة تأكسد + ٢ . الا ان من الواجب ان نحرص على منع تأكسدها بالهواء الى حالة + ٣ .

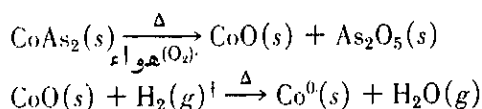
يظهر كل من كوبالت ونيكل في حالتي التأكسد + ٢ و + ٣ في مركباتهما ، لكن حالة + ٢ اكثر ثباتا في هذين العنصرين . وفي الواقع فان Co^{3+} عامل مؤكسد قوي مثل الاوزون ويستطيع اكسدة الماء .



تظهر التراكيب الالكترونية للذرات في حالتها الثابتة انه اذا فقدت ذرة الحديد ثلاثة الكترونات تصبح فيها افلاك d نصف مملوءة ، بينما يلزم أن يفقد كوبالت

ونيكل اربعة وخمسة الكترونات على التوالي للوصول الى نفس الوضع المتميز بالثبات .

يوجد عدد من الخامات الهامة للحديد والكوبالت والنيكل . فيوجد كوبالت متحدًا مع الزرنيخ في سمالايت $CoAs_2$ وكوبالتايت $CoAsS$. تحمص هذه الخامات لتعطي CoO الذي يختزل للفلز .

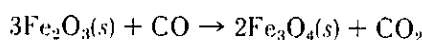


وتعالج خامات نيكل بطريقة مشابهة ، لكن عملية التنقية تشمل خطوة غير عادية . فبعد أن يحول الخام الى الفلز يبقى الكثير من الشوائب ، فيصهر الفلز ويمرر فيه غاز CO ، فتتكون مادة متطايرة هي كاربونيل نيكل $Ni(CO)_4$ درجة غليانها $43^\circ C$. فاذا سخن كاربونيل نيكل لدرجة حرارة عالية تفكك الى نيكل نقي وغاز CO .

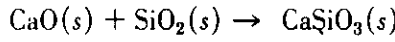
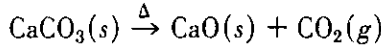
تعتبر عملية تنقية خام الحديد من اهم العمليات الصناعية لان الحديد مادة رئيسية في الاقتصاد القومي لاي بلد . وتشمل عملية التنقية اختزال الخامات الى صورة غير نقية من الفلز تسمى حديد الصب ، ومن ثم تنقية هذا الحديد وسبكه مع عناصر مختلفة لتكوين انواع الفولاذ .

يوجد من خامات الحديد نوعان هاما هما هيماتيت Fe_2O_3 وماجنيتايت Fe_3O_4 ، وقد سبق وصف اختزالهما بتفصيل كبير ، ومع أن التفاعلات التي تجري معقدة ، إلا ان الرئيسية منها بسيطة جدا . يطحن الخام ويخلط مع حجر الجير $CaCO_3$ والكوك ، ثم يسخن في فرن لافخ يعمل دون توقف . وتضاف شحنات المخلوط من أعلى الفرن فيما يصعد من أسفله تيار شديد من الهواء الساخن .

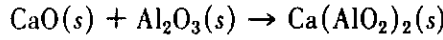
يؤدي تأكسد الكوك الى تكوين غاز CO . وترتفع درجة الحرارة الى حد كبير (الشكل ١٩ - ١) يؤدي لتفكك $CaCO_3$ الى CaO و CO_2 . واثناء هبوط الشحنة في الفرن يقوم CO باختزال الخام تدريجيا الى فلز الحديد . فاقرب قمة الفرن حيث تكون درجة الحرارة حوالي $2000^\circ C$ تحدث اول خطسوة اختزال .



وإثناء هبوط الشحنة في مناطق أكثر سخونة ، يحصل اختزال الى FeO ثم الى Fe^0 . وخلال ذلك فإن الشوائب التي كانت في الخام ، مثل السليكا والالومينا ، تتفاعل مع CaO الناتج من حجر الجير .

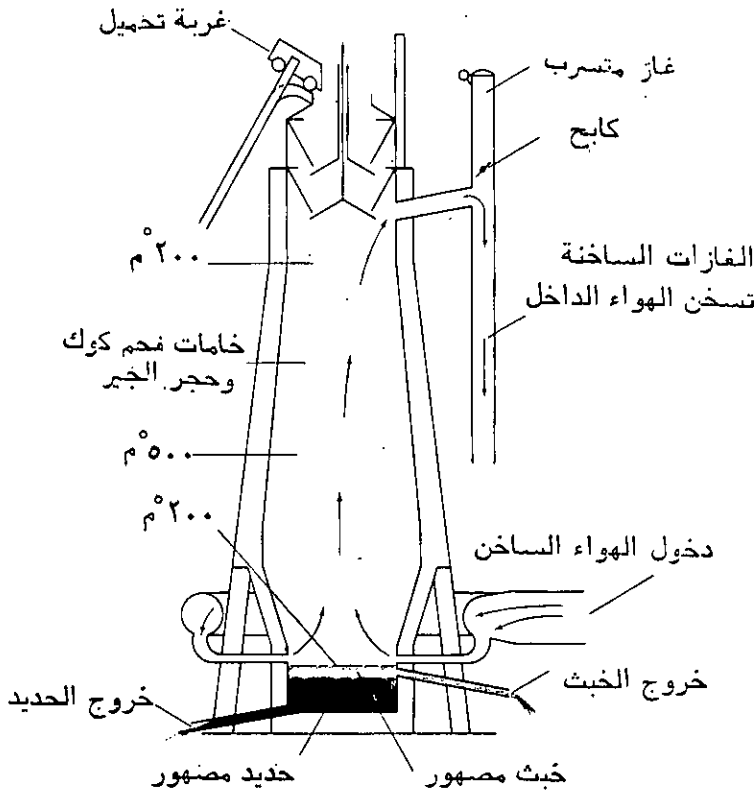


سليكات كالسيوم



ألومينات الكالسيوم

وقرب قاع الفرن تصل درجة الحرارة الى حوالي $2000^\circ C$ ، لذا فإن الحديد وأملاح الكالسيوم (الخبث) تتحول الى سوائل ، ويطفو الخبث السائل فوق الحديد المصهور . ويسحب الخبث بالتدريج (الشكل ١٩ - ١) ، بينما يؤخذ



الشكل (١٩ - ١) الفرن اللافتح .

الفلز من مخرج آخر . وباستطاعة النوع الحديث من الفرن اللاصق ان ينتج حوالي ٣٠٠٠ طن يوميا . ويسمى الحديد الناتج من الفرن اللاصق حديد صب ، وهو غير نقي فيحتوي على ما يقارب ٤٪ من الكربون ، وكمية مماثلة من شوائب اخرى كالفسفور والالومنيوم والسليكون . ويوجد الكربون الزائد على شكل Fe_3C ، وهو يجعل الحديد هشاً ، لذا فحديد الصب غير نافع دون عمليات تنقية اضافية .

وهناك عدة طرق لتنقية حديد الصب ، وتحويله الى فولاذ ، وهي جميعاً تحول الشوائب الى اكاسيد بعضها يخرج بشكل غازات ، وبعضها الاخر يتفاعل ليكون خبثاً غير ذائب ، فالشائبة الرئيسية (الكربون) تحول الى CO_2 . لكن بعد ان يصبح الحديد نقياً تضاف له كمية محسوبة من الكربون وبعض الفلزات الاخرى لتكوين فولاذ يتمتع بصفات خاصة .

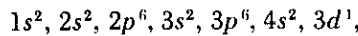
١٩ - ٢ التركيب الالكتروني لذرات الفلزات الانتقالية :

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF TRANSITION-METAL ATOMS

ومن المفيد تفحص التراكيب الالكترونية للفلزات الانتقالية ، ونجد منها في الجدول ١٩ - ٣ التراكيب الالكترونية لسلسلة الفلزات الانتقالية الاولى . ويعتبر مستوى التكافؤ فيها ممثلاً لما في الفلزات الانتقالية في الدورتيين الخامسة والسادسة .

اول عناصر هذه السلسلة هو سكانديوم ، ويمثل كما يلي : —

اول عناصر هذه السلسلة هو سكانديوم ، ويمثل كما يلي : —



اي ان له قلباً بتركيب ذرة ارغون وثلاثة إلكترونات تكافؤ ، اثنان منهما إلكترونات $4s$ ، والثالث الكترون $3d$. لاحظ ان ملء افلاك d — يزداد بازدياد العدد الذري ، كما ان اشغال الافلاك الممتلئة بالمربعات يعبر عنه بالاسهم لبيان اتجاه الدوران .

وكما اوضحنا في الفصل ٤ ، فان طريقة ملء افلاك d منتظمة الا في الكروم والنحاس . ففي هذين العنصرين يبرز الميل نحو افلاك d نصف مملوءة او افلاك

d مملوءة تماما ، بينما يصبح غلك $4s$ نصف مملوءة . ومن ناحية مبدئية غان الكـتـرونات d في الفلزات الانتقالية تعتبر الكـتـرونات تكافؤ بالاضافة الى الكـتـرونات غلك s الخارجي .

ومن اهم خواص الفلزات الانتقالية تعدد حالات التأكسد ، فمعظمها يظهر أكثر من حالي تأكسد ، بينما تقتصر الفلزات العادية على حالة تأكسد واحدة او حالتين على أكثر تقدير : مثلاً Na ، $(1+)$ ، Ba ، $(2+)$ ، Al ، $(3+)$ ، Pb ، $(2+)$ ، $(4+)$.

وكما يظهر الجدول في ١٩ — ٢ فان عدد حالات التأكسد المختلفة يزداد من ١ في حالة سـكـانـديـوم $(3+)$ الى ٦ في حالة منغنيز $(2+)$ ، $(3+)$ ، $(4+)$ ، $(5+)$ ، $(6+)$ ، $(7+)$ ، ومن ثم يهبط الى ١ في الخارصين $(2+)$. وسبب تعدد حالات التأكسد ان طاقة الكـتـرونات $3d$ وطاقة الكـتـرونات $4s$ متماثلة تقريبا ، وان عددا من الكـتـرونات المستويين تشترك في تكوين الروابط . وهبوط العدد بعد المنغنيز يفسر بأنه نتيجة للثبات النسبي لنصف القطر الذري ، فالاضافة المستمرة للكـتـرونات d لا تحدث الا تغييرا طفيفا في نصف القطر . وحيث ان الشحنة النووية تزداد ، فان الالكـتـرونات تخضع لقوى جذب متزايدة .

ومن الضروري مقارنة انصاف الاقطار الذرية المبينة في الجدول ١٩ — ٣ مع انصاف الاقطار الموجودة في الجدول ٤ — ٩ للدورة الثالثة التي تتألف من عناصر عادية فقط . ويتضح من هذه المقارنة ان تغييرا طفيفا يحدث في نصف القطر بالتحرك من سـكـانـديـوم الى خارصين . كما ان العناصر من ^{24}Cr الى ^{29}Cu لها نفس نصف القطر . لذلك فان طاقات التأين المبينة في الجدول ١٩ — ٣ تعكس اثر الشحنة النووية المتزايدة ، فالتزايد المستمر في الطاقة الضرورية لاراحة الكـتـرون نتيجة لتزايد قوة جذب النواة . وعلى ذلك فهناك انخفاض عام في نشاط العناصر عبر سلسلة من الفلزات الانتقالية .

١٩ — ٢ اللانثانات والاكـتـينيـدات : THE LANTHANIDES AND ACTINIDES

اول عنصر في سلسلة الفلزات الانتقالية الثالثة هو لـنـثـانـوم ^{57}La ، وهو في نفس المجموعة مع سـكـانـديـوم ^{21}Sc ، يـتـريـوم ^{39}Y واكـتـينيـوم ^{89}Ac . غير ان بينه وبين هافنيوم ^{72}Hf وهو ثاني عضو في سلسلة الفلزات الانتقالية الثالثة ، اربعة عشر عنصرا تسمى اللانثانات او العناصر الارضية النادرة .

وهذه العناصر اعضاء في سلسلة من العناصر الانتقالية الداخلية . وبالرجوع الى الجدول ٤ - ٥ نشاهد التراكيب الالكترونية لهذه العناصر ، ونشاهد ان افلاك $4f$ تشغل تدريجيا بازياد العدد الذري . وجميع هذه العناصر تظهر حالة تأكسد $+3$ ، ولذا يمكن وضعها في مجموعة IIIe ، غير ان حالات تأكسد $+2$ و $+4$ تظهر ايضا .

على امتداد العناصر الاربعة عشر ينقص نصف القطر حوالى ٢ . انجستروم ، وهذا الفرق اقل بكثير مما نجد بين عنصرين عادين متجاورين مثلا ^{55}Cs (١٢٦) و ^{56}Ba (١٢٧) ومساو تقريبا للفرق بين عنصرين انتقاليين متجاورين ، مثلا ^{39}Y (١٨٠) و ^{40}Zr (١٨٥) . وبسبب انخفاض قيمة ما يعرف بالتقلص اللثاني ، ويشير الى التغير الطفيف في نصف القطر . فان للعناصر الانتقالية الداخلية صفات طبيعية وكيميائية متشابهة تقريبا . وحيث ان هذه الفلزات توجد مع بعضها في الطبيعة ، فان من الصعب فصلها وتنقيتها . وترتكز الطرق المتبعة في الفصل على اختلاف في صفة ما .

يعد اكتينيوم العنصر الاول في السلسلة الانتقالية الرابعة ، وهو الوحيد المعروف من هذه السلسلة (الدورة ٧ من الجدول الدوري غير كاملة) . وكما في لثانوم الذي يقع فوقه في الجدول ، تلي اكتينيوم اربعة عشر عنصرا من سلسلة انتقالية داخلية تدعى اكتينيدات . وتظهر هذه العناصر تغيرا في حالات التأكسد اكثر مما يشاهد في اللثانات . وجميع الاكتينيدات مشعة ، وكل العناصر التي يزيد عددها الذري عن ٩٢ تتفك بسرعة كبيرة ، فلا يوجد اي منها في الطبيعة . وقد تم الحصول على هذه العناصر الاثقل اصطناعا باندماج انوية اصغر في المسارعات النووية .

ونظرة لندرة العناصر التالية لليورانيوم ، فان خواصها الكيميائية والطبيعية لم تدرس جيدا ، لكن يفترض ان تكون خواصها شبيهة بخواص اللثانات .

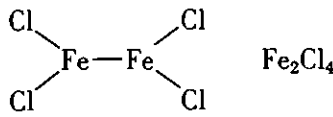
١٩ - ٤ العالم فيرنر نظرية تكافؤ جديدة في المركبات غير

العضوية :
WERNER AND A VALENCE THEORY
FOR INORGANIC COMPOUNDS

بيننا في الفصلين ٥ و ١٥ كيف ان نظرية البناء في الكيمياء العضوية ، المعتمدة على افتراض وجود تكافؤ واحد ثابت لكل عنصر ، أدت الى خطوات رائعة في العلم (وذلك رغم ان هذا الافتراض لم يكن صحيحا) . غير ان افتراضا مماثلا

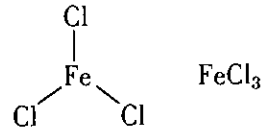
اعاق تقدم الكيمياء غير العضوية .

فعندما طبق هنا مبدا ثبات التكافؤ ، كانت الصيغ المشتقة على اساسه غير صحيحة . فمثلا يكون الحديد والكلور مركبين هما كلوريد حديدوز وكلوريد حديديك ، صيغتهما الاوليتان $FeCl_2$ و $FeCl_3$ على التوالي . فاذا فرض ان للحديد تكافؤا ثابتا هو ٣+ ، اي انه يكون دائما ثلاثة روابط ، فاننا سنضطر لكتابة الصيغ التالية : —



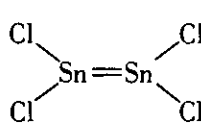
كلوريد حديديك
وزنه الجزيئي ٢٥٣.٦

و



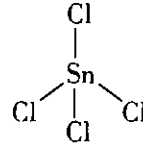
كلوريد حديدوز
وزنه الجزيئي ١٦٢.٣ غم

وهذا سيعني ان الوزن الجزيئي لكلوريد الحديدوز اكبر من الوزن الجزيئي لكلوريد الحديديك ، وهو ما اثبتت التجارب عدم صحته . ومثل ذلك الحال في كلوريد قصديروز وكلوريد قصديريك . وفيما يلي الصيغ المستتاة من مبدا ثبات التكافؤ (٤) .



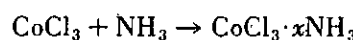
كلوريد قصديريك
، صيغة أولية $SnCl_2$

و

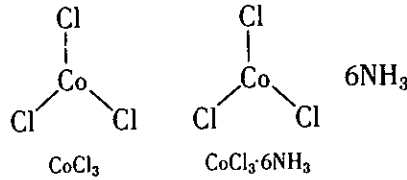


كلوريد قصديروز
، صيغة أولية $SnCl_4$

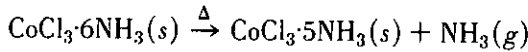
ومن الواضح ان مركبات القصدير هذه تقابل مركبات الكربون ، والقصدير والكربون ينتميان لنفس المجموعة ، والتشابه بينهما متوقع . ولكن وكما نسي حالة كلوريدات الحديد ، فان هذه الصيغ ليست صحيحة . لكن الحال بالنسبة للمركبات المعقدة للفلزات الانتقالية وصل الى حد السخف . فمثلا بدا ان كلوريد كوبالتيك $CoCl_3$ يكون مركبات تحتوي على امونيا ، دعيت امونيات .



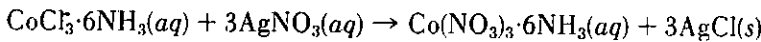
واكثر هذه المركبات احتواء على الامونيا هو $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ، ولذلك افترض الكيميائيون ان ذرة كوبالت متصلة مباشرة بثلاث ذرات كلور في كل من $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ و CoCl_3 وذلك ليحافظوا على مبدأ ثبات تكافؤ الكوبالت (٣)



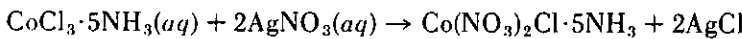
لكن حيرتهم تبدت في ترتيب جزيئات الامونيا الستة حول CoCl_3 . ومع انهم لم يدهشوا حين وجدوا سداسي امونيا يتحول الى خماسي امونيا بالتسخين .



الا انهم عجبوا لاختلاف تفاعل المركبين مع نيترات الفضة . فحين يضاف محلول نترات الفضة لمحلول كلوريد كوبالت سداسي امونيا يترسب جميع الكلوريد على شكل كلوريد فضة .



لكن اضافة مماثلة الى محلول كلوريد كوبالت خماسي امونيا تؤدي لتوسيب ثلثي الكلور فقط على شكل كلوريد فضة .



وقد كان من الصعب تفسير هذا الاختلاف اعتمادا على التراكيب المقبولة انذاك للامونيات . وقد ظهرت مثل هذه الملاحظات في حالة مركبات فلزات انتقالية اخرى ، مثل $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ و $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. فمثلا كان من الصعب بشكل خاص تفسير مكان يعرف بالاملاح المزدوجة مثل $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 4\text{KNO}_3$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

وفي عام ١٨٩٣ تصدى الكيميائي السويسري الفرد ورنر (١٨٦٨ — ١٩١٩) لمشكلة بناء المركبات غير العضوية ، وقدم وجهة نظر جديدة . فبعد ان درس الخواص المعروفة لامونيات عدد من املاح الفلزات الانتقالية رفض فكرة ثبات

التكافؤ . وادت به دراسته الحريضة لخواص عدد من معقدات الامونيا السى
الامتناع بأنه يمكن ان يفسر خواصها بأن يفترض بأن الفلز في مركز ايون معقد
كبير . لناخذ مثلا الامونيات الاربعة المختلفة لنيتريت كوبالت ، وهي التي تظهر
في الجدول ١٩ - ٤ .

الجدول (١٩ - ٤) : صيف ورنر لعدد من الاملاح المعقدة

المركب	صيغة شيرنر المعقد	شحنة الايون	التوصيل الكهربائي للجزيء الفرامي وحدات اعتبارية
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$	$3 +$	٤٤٠
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$	$2 +$	٢٥٠
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$	$1 +$	٩٠
$\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$		.

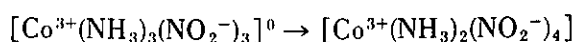
افترض ورنر ان كل ايون كوبالت مركزي مرتبط مباشرة بستة جزيئات او
ايونات ، ووضع هذه كلها مع ايون Co^{3+} المركزي داخل اقواس مربعة . ففي
الملح الاول سداسي الامونيا ستة جزيئات امونيا مرتبطة بأيون كوبالت Co^{3+}
المركزي ، وحيث ان جزيء الامونيا متعادل ، فان شحنة الايون المعقد $3 +$. وفي
المركب الثاني خمسة جزيئات امونيا ، وايون NO_2^- مرتبطة بالايون المركزي ،
فيكون صافي الشحنة $2 +$. وهكذا تحل ايونات NO_2^- محل جزيئات امونيا
داخل الايون المعقد ، ولدى حدوث ذلك تتناقص شحنة التجمع الناتج باستمرار
من $3 +$ الى صفر . وجزيئات الامونيا وايونات NO_2^- ومثلها مما يرتبط بالايون
المركزي لتكوين الايون المعقد تدعى متصلات . وهذه المتصلات موجودة ضمن
محيط التعاون الذي تحدده الاقواس المربعة . كما ان عدد المتصلات داخل
محيط التعاون دعي باسم عدد التعاون الخاص بالايون المركزي .

وافترض ورنر ان كل ايون فلز يمتلك تكافؤا اوليا و اخر ثانويا . واعتبر التكافؤ
الثانوي مساويا لعدد التعاون ، وان هذا التكافؤ يمكن اشباعه بواسطة جزيئات

أو أيونات ، بينما يمكن اشباع التكافؤ الأولي-بأيونات فقط . لذا ففي الأمونيات الأربعة لنيتريت كويات نجد دائما ثلاثة أيونات NO_2^- لتشبع التكافؤ الأولي لأيون Co^{3+} ، لكنها قد تكون داخل أو خارج محيط التعاون . ويحتوي محيط تعاون الكويات دائما على ستة متصلات (جزيئات أو / وإيونات) .

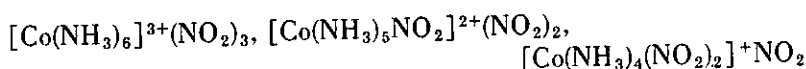
ونستطيع أن نفهم التوصيل الكهربائي لمحاليل نيتريتات كويات المبين في الجدول (١٩ - ٤) على ضوء الصيغ التي اقترحها ورنر . ذلك أن قدرة أي الكتروليت على توصيل التيار الكهربائي تتناسب طرديا مع عدد الأيونات الموجودة في المحلول ، ومع شحناتها ، وأي انخفاض في أي منها يظهر أثره في انخفاض التوصيل الكهربائي . فعندما يحل NO_2^- محل NH_3 في محيط التعاون تقل شحنة الأيون المعقد ، وكذلك يقل عدد الأيونات السالبة خارجه ، لأن المتصلات ترتبط بالأيون المركزي تساهميا ، لذلك تنخفض قيمة التوصيل المولي .

وقد بين ورنر أيضا أن الأملاح المزدوجة مثل $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ لا تعدو أن تكون أعضاء في سلسلة مركبات نيتريت كويات . فإذا أخذنا المركب الأخير في الجدول ١٩-٤ ، فإننا نجد أن إحلال NO_2^- محل جزيء أمونيا آخر يؤدي إلى تحويل المعقد المتعادل إلى أيون سالب .



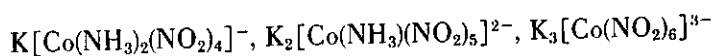
واستنتج ورنر أن الملح المزدوج $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ يمكن أن يمثل بصورة أفضل على النحو التالي : $\text{K}^+ [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ وقد أدخل في سلسلة أمونيات نيتريت كويات سبعة مركبات تقع ضمن أنواع ثلاثة :

١ - محيط التعاون يشكل أيونا موجبا (كاتيون)

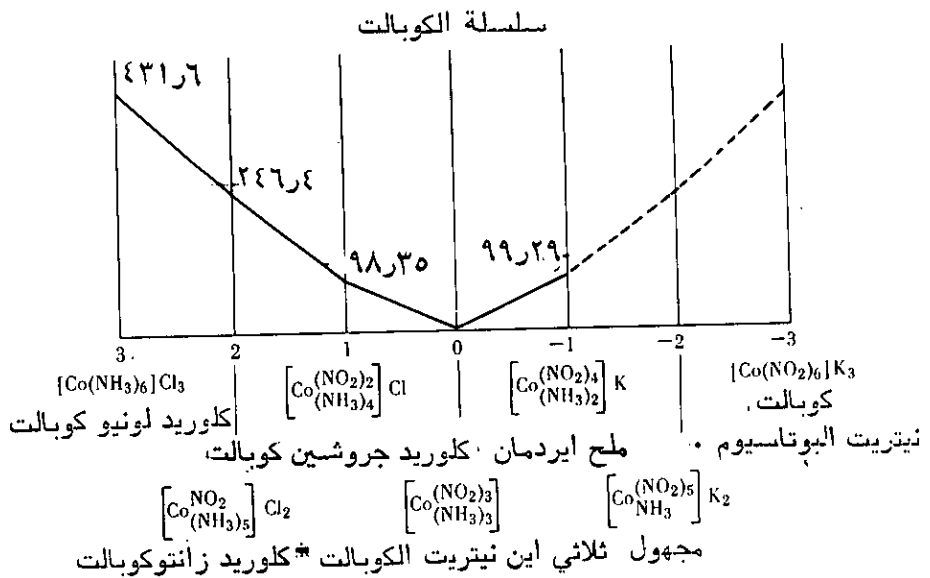


٢ - محيط التعاون متعادل . $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$

٣ - محيط التعاون يشكل أيونا سالبا (أنيون)



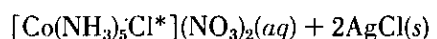
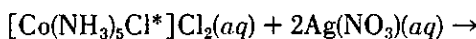
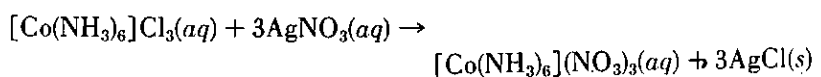
وفي جميع هذه المركبات توجد في محيط التعاون ستة متصلات حول أيون Co^{3+} المركزي ولدى انتقالنا من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{K}$ إلى $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$ تزداد الشحنات والايونات ونتوقع أن يزداد التوصيل الكهربائي ، وهذا ما يحدث فعلا . وقد لعب التوصيل الكهربائي دورا رئيسيا في جعل ورنر يتوصل الى تركيب مقنع للمركبات المعقدة للفلزات الانتقالية . ويتضح توصيل -أمونيات نيتريت كوبالت من الشكل (١٩ - ٢) .



الشكل (١٩ - ٢) : درجة توصيل المركبات المعقدة للكوبالت

· باستخدام صيغ فر :

فاذا عدنا الى سداسي أمونيا وخماسي أمونيا كلوريد كوبالت ، فاننا نستطيع أن نفهم سلوكهما المختلف تجاه نيترات الفضة اذا كتبنا معادلات التفاعلات باستخدام صيغ ورنر .



ففي حالة الامونيئات السداسية يترسب جميع الكلوريد فوراً لأن جميع الكلور موجود خارج محيط التعاون وعلى شكل أيونات . أما في الأمونيئات الخماسية ، فإن أيون كلوريد واحد يوجد داخل محيط التعاون ، ويرتبط بالكوبالت تساهمياً ، ويبقى خارج محيط التعاون أيونا كلوريد فقط ، أي ثلثا الكلوريد ، وهذا ما يترسب بالتفاعل مع نترات الفضة .

وقد قام ورنر بتوسيع نظريته لتشمل جميع الفلزات الانتقالية في معقدات أخرى مثل المائيات $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ والسيانيدات $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، وكثير غيرها يكون فيها عدد التعاون مختلفاً عن ٦ . وقد بين أن لمعظم الفلزات عدد تعاون ٤ أو ٦ ولكن هناك أمثلة لعدد تعاون ٢ أو ٨ ، وأقل من ذلك لأعداد تعاون ٣ ، ٥ و ٧ .

١٩ - ٥ تسمية منظمة للأيونات المعقدة :

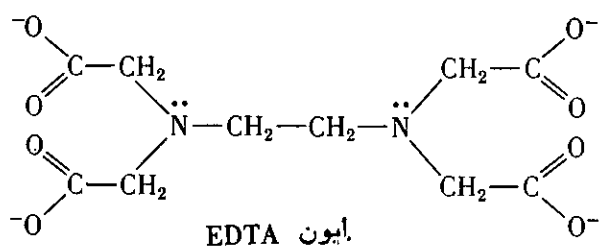
A SYSTEMATIC NOMENCLATURE FOR COMPLEX IONS

من المهم أن نعرف معاني بعض التعابير التي تستخدم عادة في وصف الأيونات المعقدة . محيط التعاون وحدة تشمل الأيون المركزي وكل المتصلات المرتبطة به ، وتوضع صيغة محيط التعاون عادة ضمن اقواس مربعة ، مثلاً $[Ag(NH_3)_2]^+$ و $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وضمن محيط التعاون توصف الذرة المتصلة مباشرة بالأيون المركزي بالذرة المانحة .

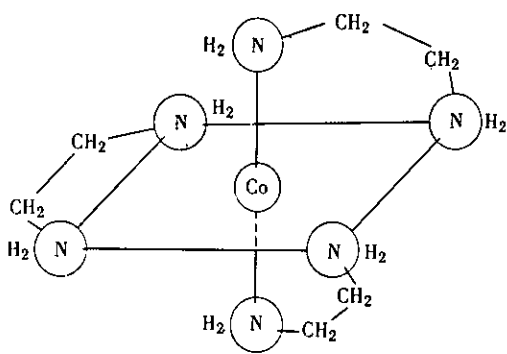
ففي $[Ag(NH_3)_2]^+$ تكون المانحة N ، وفي $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ تكون الذرة المانحة O . ويكون في الذرة المانحة زوج من الإلكترونات غير مرتبط ، ويتضح هذا من كتابة بناء لويس لكل من NH_3 و H_2O .

ومن المتصلات الأخرى المألوفة CO ، CN^- ، F^- ، Cl^- ، NO_2^- ، وفي كل منها يوجد على الأقل زوج غير مرتبط من الإلكترونات . ويطلق اسم الذرة المانحة على الذرة المرتبطة مباشرة بالأيون المركزي ، لأنها تقوم بمنح زوج من الإلكترونات لتكوين الرابطة مع الأيون المركزي ، الذي يعد مستقبلاً .

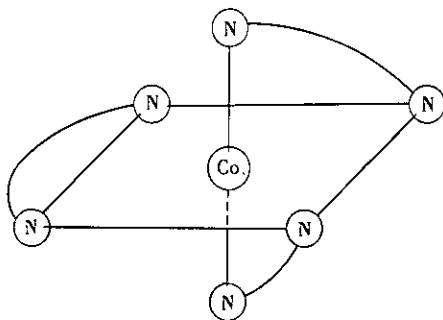
أما عدد التعاون ، فهو عدد الذرات المانحة المرتبطة بالأيون المركزي . فعدد التعاون في $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ هو ٤ ، وفي $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هو ٦ . وفي هاتين الحالتين يكون عدد التعاون مساوياً لعدد المتصلات أيضاً ، ولكن ذلك ليس صحيحاً في كل الأحوال ، ذلك أن بعض المتصلات (مثل إيثيلين ثنائي أمين $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$) يقدم ذرتين مانحتين من كل جزيء ، ولذا فإن الأيون

$$\begin{array}{c}
 \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2 \\
 \parallel \\
 \text{O} \\
 \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2 \\
 \parallel \\
 \text{HO}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \ddot{\text{N}} \\
 | \\
 \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\
 | \\
 \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\
 \parallel \\
 \text{O} \\
 \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\
 \parallel \\
 \text{O} \\
 \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\
 \parallel \\
 \text{O}
 \end{array}
 \quad (\text{EDTA})$$


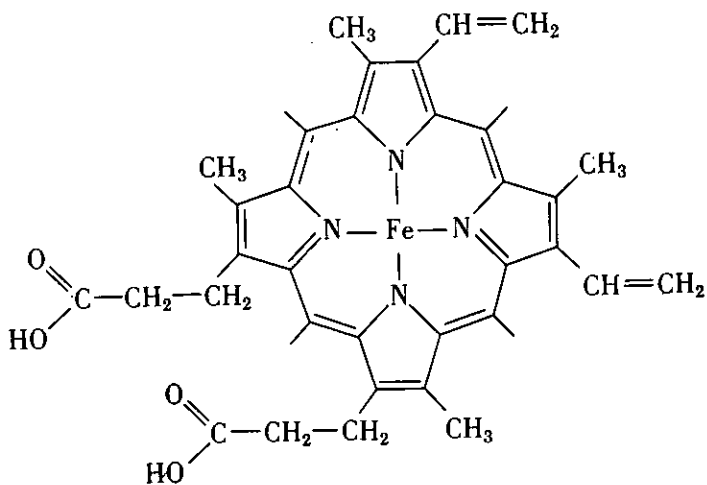
توصف كلابة مثل ايتلين ثنائي أمين الذي فيه ذرتان مانحتان بأنها ذات سنين ، وحين توجد ثلاث ذرات مانحة توصف الكلابة بذات الاسنان الثلاثة . ومن ذوات الاربع أسنان كلابة تكون مع $Fe(II)$ المعقد المعروف باسم هيم ، وهو مركز النشاط في جزيء هيموجلوبين (الشكل ١٩ - ٤) ، ويوجد الحديد فيه في حالة تأكسد +٢ . وتقع ذرة الحديد في مركز التركيب المستوى المعروف



or



الشكل (١٩ - ٣) تركيب $[Co(H_2N-CH_2-CH_2NH_2)]^{3+}$



الشكل (٩ - ٤) تركيب الهيم Fe(II)

باسم بوزنيرين، الذي تقوم فيه ذرات النيتروجين الاربع بمنح الالكترونات للحديد.
 لها EDTA الذي يحتوي جزيئه على ست ذرات مانحة فيدعى ذا ستة
 اسنان .

وتتبع طريقة تسمية المركبات غير العضوية النظام الذي اقترحه فيرنر، ومن
 القواعد المفيدة في هذه الطريقة ما يلي : —

١ — اسماء المتصلات المألوفة هي فلورو (F^-) ، كلورو (Cl^-) ، برومو
 (Br^-) ، يودو (I^-) ، سيانو (CN^-) ، نيترو (NO_2^-) ، نيتريتو
 (ONO^-) ، نيتراتو (ONO_2^-) هيدروكسو (OH^-) ، أوكسو (O^{2-}) ،
 اميدو (NH_2^-) ، اوكلانو ($O_4C_2^{2-}$) ، امينو (NH_3) وماء و
 (OH_2) . وقد كتبت صيغ هذه المتصلات بوضع الذرة المانحة السى
 اليسار .

٢ — عند تسمية الايون المعقد سواء كان موجبا أم سالبا أم متعادلا ، تذكر اسماء
 المتصلات قبل اسم الفلز : $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ هو ايون سداسي امينو حديد

(III)

٣ — في حالة وجود أكثر من نوع من المتصلات في محيط التعاون ، اتفق على تسمية
 المتصلات الايونية ثم المتعادلة $[FeCl_2(H_2O)_4]^+$ يسمى ايون ثنائي كلورو
 رباعي ماء وحديد (III) . وتعامل الكلابات بنفس الطريقة .

٤ — عندما يكون محيط التعاون كاتيونا أو متعادلا يستعمل الاسم العادي للفلز
 المركزي متبوعا برقم روماني ليدل على حالة التأكسد كما ذكر اعلاه ، وكما
 في $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ وهو ايون رباعي ماء ونحاس (II) . فاذا كان
 محيط التعاون انيونا تضاف النهاية (١ ت) لاسم الفلز المركزي مع استبقاء
 الرقم الروماني ليدل على التكافؤ ، مثلا $[Cu(CN)_4]^{2-}$ هو ايون رباعي
 سيانو نحاسات (II) .

٥ — عند تسمية مركب يذكر اسم الانيون أولا ثم يتبعه اسم الكاتييون حسب
 قواعد التسمية المعتادة $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ هو كلوريد سداسي أمين
 كوبالت (III) ، و $K_3[Co(ONO)_6]$ هو سداسي نيتريتو كوبالتات
 (III) بوتاسيوم .

ويبين الجدول ١٩ — ٥ بعض الامثلة لتطبيق هذه القواعد .

الجدول (١٩ - ٥)

الصيغة الكيميائية	الاسم
كاتيونات معقدة	كلوريد سداسي أمينو كوبالت (III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	أيون ثنائي نترات رباعي أمينو بلاتين (IV)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{ONO}_2)_2]^{2+}$	أيون ثنائي أمينو فضة (II)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	فوق كلورات ثنائي كلورو رباعي مادوكروم (III)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$	كبريتات ثلاثي إيثيلين ثنائي ديامين كوبالت (III)
$[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$	رباعي هيدروكسي ثنائي أمينو بلاتين (IV)
جزيئات متعادلة	ثلاثي نيريتو ثلاثي أمينو الكوبالت (III)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_4]$	سداسي نيريتو كوبالتان (III) البوتاسيوم
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	أيون سداسي يودو بلاتينات (IV)
أيونات معقدة	سداسي كلوريد قصديرات (IV) الصوديوم
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	
$[\text{PtI}_6]^{2-}$	
$\text{Na}_2[\text{SnCl}_6]$ *	

* Sn. ليس فلزا انتقاليا ، ولكن قواعد التسمية تنطبق عليه .

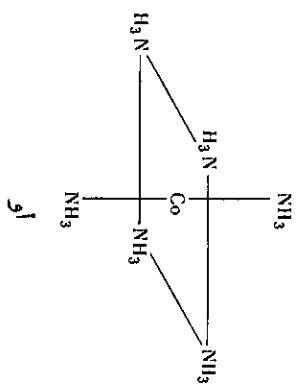
١٩ - ٦ الكيمياء المحسمة للأيونات المعقدة :

STEREOCHEMISTRY OF COMPLEX IONS

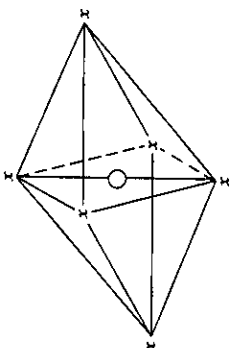
توصل ورنر Werner الى نتيجة مهمة اخرى، وهي ان محيط التعاون في مركب معقد لفلز انتقالي يكون مرتبا بشكل هندسي مجدد . فالفلزات ذات العدد التعاوني ٦ تكون أيونات معقدة بهندسة ثمانية السطوح . وحينها يكون عدد التعاون ٤ يسود شكلان هندسيان هما رباعي السطوح ، والربيع المستوي . ولعددي التعاون ٢ و ٨ يكون ترتيب الايون خطيا أو عشري السطوح — على التوالي (الشكل ١٩ — ٥)

وبافتراض وجود ذرة الفلز في المركز توصل فيرنر الى اماكن وجود متشكلات هندسية ، وهي ايونات معقدة لها نفس الصيغة الجزيئية لكن تختلف في بنائها وخواصها . فبين ان من الممكن وجود بنائين — هنديسين للايون المعقد $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. ولهم هذه النقطة نشير الى الشكل ١٩ — ٦ الذي يبين ثمانى السطوح منتظما ، وتساوى فيه الرؤوس الستة .

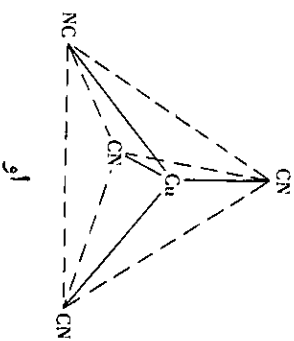
ويظهر هذا التساوي من أن ادارته ٩٠ ° حول أي محور تعيده الى وضع مماثل للاول . فادارته حول محور ٣ - ٥ تحدث التبادل بين الرؤوس ١، ٢، ٣، ٤ . كذلك فان المقاطع العرضية الرئيسية للثماني المنتظم مثل ١، ٢، ٣، ٤ و ٤، ٣، ٢، ١



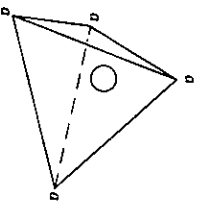
أو



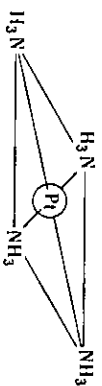
الوجوه
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ثمانية



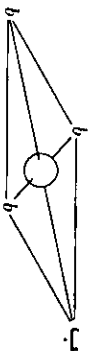
أو



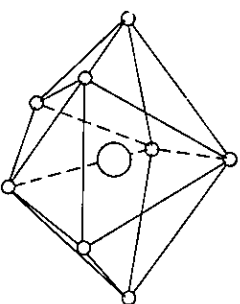
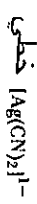
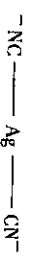
الوجوه
 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ رباعي



أو

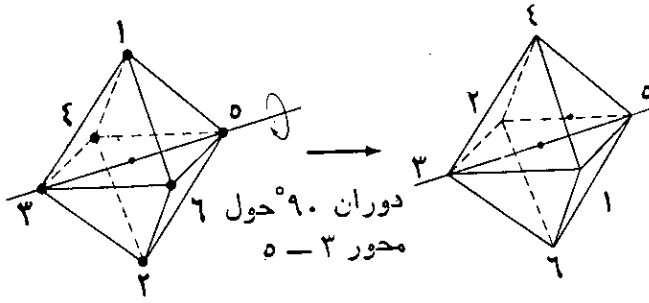


المستويات الرباعية
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



الانثي عشر
 $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$

الشكل (١٩ - ٥) أشكال الايونات المعقدة



الشكل (١٩ - ٦) : دوران الثماني الوجوه المنتظم بمقدار ٩٠° حول أي محور ينتج عنه شكل جديد مكافئ

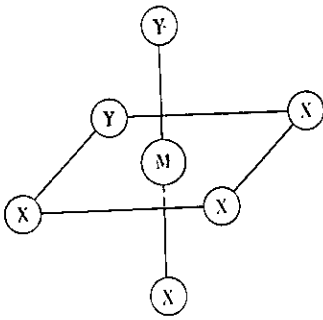
٦، ٥ مربعات ، ويكون أي رأس مجاورا لاربعة رؤوس أخرى . فمثلا الرأس ٥ مجاور للرؤوس ١ ، ٦ ، ٢ ، ٤ ، ومضاد للرأس ٣ ، وسنستعمل التماثل المختصرة مج ومض للدلالة على هذين المعنيين .

ويتضح مما سبق ان أيونا معقدا بصيغة MX_4Y_2 سيكون له بنسـاءان مختلفان . فالمتصلتان Y قد تكونان في وضع مجاور ، أو في وضع مضاد (وليست هناك اوضاع أخرى) ، ونصف المركب المعقد بأنه مج أو مض ، كما يتضح في الشكل ١٩ - ١٧ و ب . والترتيبان مج ومض يمثلان كيانين متميزين لهما خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة . فمثلا مج - $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ذو لون بنفسجي بينما مض - $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ذو لون أخضر .

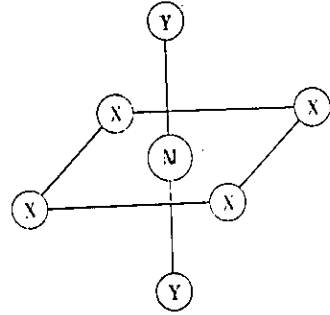
كذلك فان معقدا صيغته العامة $[M(X_2Y_2Z_2)]^n$ مثل $[Cr(Br_2(NH_3)_2(H_2O)_2)]^+$ يمكن ان يوجد بعدة اشكال هندسية ، فكل متصلة يمكن ان تكون مجاورة أو مضادة لواحدة مثلها كما يظهر في الشكل ١٩ - ١٨ و ب ..

وقد يكون جزيئا الامونيا متضادين بينما Br و H_2O متجاوران كما في شكل ١٩ - ٨ ج . وقد تكون H_2O و Br متضادة وتكون ازواج المتصلات الأخرى متجاورة كما في الشكل ١٩ - ٨ د ه . لذلك فالمركب السابق خمسة تشكلات هندسية .

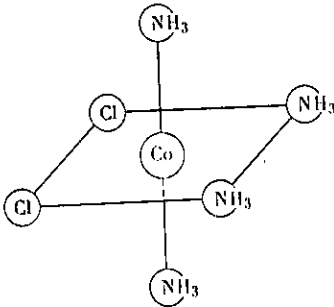
كذلك فان المعقدات الثمانية الناتجة عن ارتباط كلابتين بسنين أو ثلاثة تظهر نوعا جديدا من التشكل هو التشكل الضوئي ، وفيه تكون بين المتشكلات علاقة كالتي بين الجسم وصورته في مرآة مستوية ، الا ان الجسم والصورة لا يتطابقان ، فنقول انها صورة مرآة غير متطابقة .



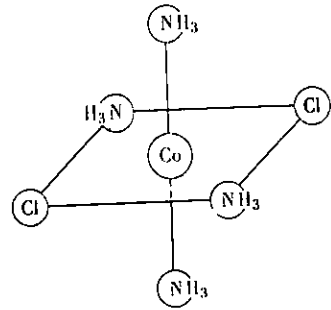
پ مج MX_4Y_2



ب مض MX_4Y_2



ج مج $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
بنفسجي

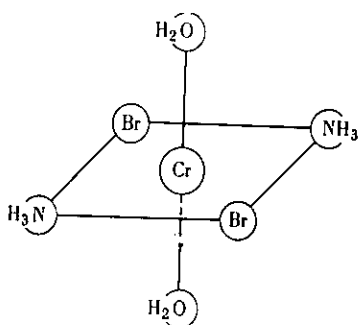


د مض $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
اخضر

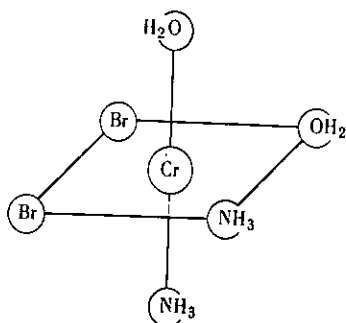
الشكل (١٩ - ٧) : التشاكل الهندسي •



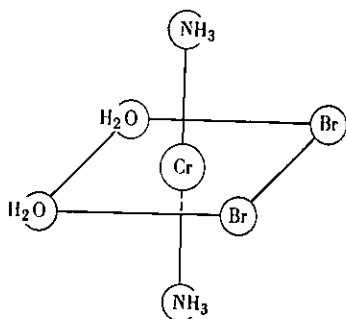
الفرد فيرنر



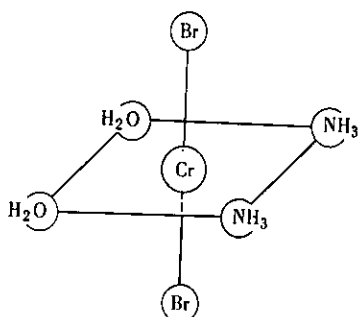
(أ) جميعها مض



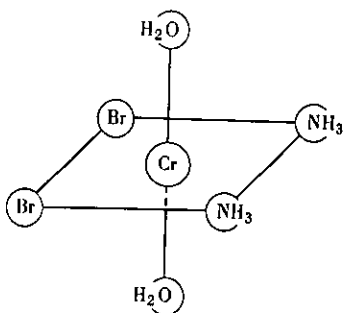
(ب) جميعها مج



(ج) مض H_2O و مج NH_3



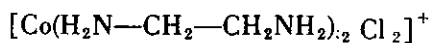
(د) مج Br ، مض H_2O و NH_3



ه مض H_2O ، مج NH_3 و

الشكل (١٩ - ٨) التشاكل الهندسي لـ $[\text{Cr}(\text{Br}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2)]^+$

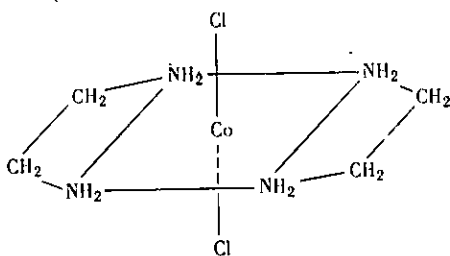
وتظهر في الشكل (١٩ - ٩) ثلاثة متشكلات لايون



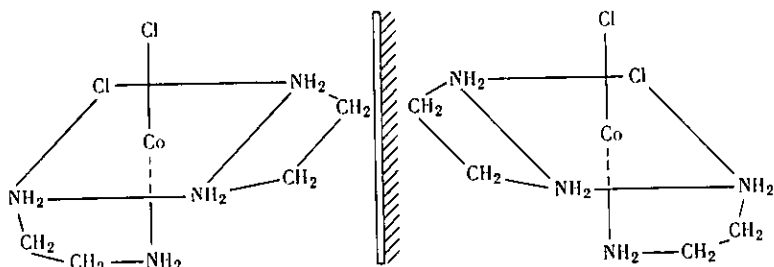
او $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، وفي واحد منها تكون ذرات الكلور في وضع مضاد ،

وفي الاثنين الاخرين تكونان في وضع مجاور ، لكننا نجد أن المتشككين الاخيرين هما

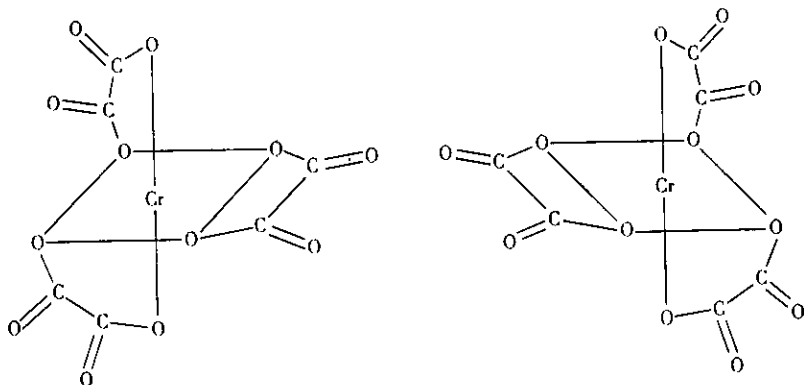
صورتنا مرآة غير متطابقتين ، اي متشككان ضوئيان .



(أ) مض ثنائي كلورو المتشاكل .



(ب) مع ثنائي كلورو المتشاكلان الضوئيان .



(ج)

الشكل (١٩ - ٩) : يوجد ثلاث صور متشاكل ل $[Co(Cl_2en)_3]^{3+}$ اثنان منها متشاكلان ضوئيان

وقد حان الوقت لتفسير تعبير التشكل الضوئي ، اذ ان احد المتشكليين المذكورين يدير مستوى الضوء المستقطب يمينا ، والاخر يديره يسارا ، اوباتجاه عقارب الساعة وعكس ذلك . وبوجه عام اذا كانت صيغة معقد $[M(X_2(BD)_2)]$ او $[M(XY(BD)_2)]$ حيث BD تمثل كلابة ذات سنين ، فان للمركب ثلاث متشكلات ، اثنتان منها نشطان ضوئيا ، تكون فيهما متصلتا X او Y و Y في وضع مجاور . وقد حصل ورنر فعلا على متشكلات ضوئية للمركب

$[Co(ClNH_3en_2)]^{2+}$ وكان Cl و NH_3 في وضع مجاور في كليهما كذلك فإن وجود ثلاثة كلابات كل منها بسنين كما في أيون ثلاثي أوكسالاتو كرومات (III) يؤدي الى تشكل ضوئي كما يبين الشكل (١٩ - ٩ د) فالمتشكلا صورتا مرآة غير متطابقتين . وإذا فكل معقد ثنائي صيغته العامة $[M(BD)_3]$ يمكن أن يظهر تشكلا ضوئيا .

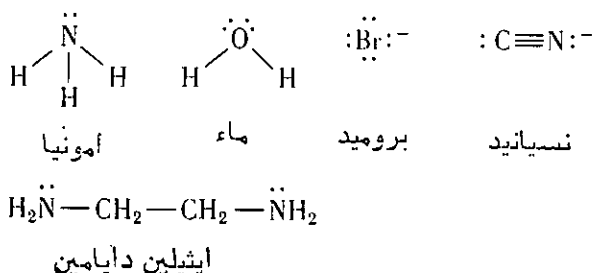
مما سبق نرى أن ورنر استطاع استنباط تركيب الايونات المعقدة بالفحص الدقيق لخواصها الكيميائية والفيزيائية . وقد توصل لنتائج هذه قبل استخدام الطرق الحديثة ، كحيود الاشعة السينية ، التي تعطي معلومات دقيقة عن مواقع الذرات في الجزيء . ومنذ العام ١٩١٥ تجمعت لدى الكيميائيين معلومات كثيرة عن المركبات المعقدة ايدت وجهات النظر التي توصل لها ورنر بطريق التحليل غير المباشر لخواص متعلقة بالتركيب الجزيئي . وقد ادت نظرية ورنر للكيمياء غير العضوية ما ادته نظرية كيكولة للكيمياء العضوية قبل ذلك بأربعين عاما . وقد كان معمل فر في زيوريخ محجا للكثير من الطلاب ، وقد نال جائزة نوبل سنة ١٩١٣ .

١٩ - ٧ نظرية الربط في الايونات المعقدة :

THE BONDING THEORY OF COMPLEX IONS

حين قدم ورنر نظريته عن تركيب الايونات المعقدة ، عام ١٨٩٣ ، لم يكن الالكترولون قد اكتشف بعد ، ولم تكن نظرية الربط قد بنيت على التركيب الالكتروني للذرات . ولم تكتسب نظرية الربط الالكترونية انصارا ، الا بعد وقت ——— حصول ورنر على جائزة نوبل سنة ١٩١٣ . وفي العشرينات ، اقترح الكيميائي البريطاني نيفيل غنسنت سجويك (١٨٧٣ - ١٩٥١) ، الرابطة التساهمية التعاونية ، وكان غرضه الرئيسي من ذلك ، ان يوفق بين اراء ورنر ونظرية لويس — لانجمر ، في الروابط . فقد اتضح له ان الذرات المانحة في جميع المتصلات او الكلابات ligands or agents تحتوي في مستوى تكافؤها على زوج واحد على الاقل من الالكترونات غير المرتبطة . ولذلك اقترح ان كل ذرة مائعة تستغل زوجا من هذه الالكترونات مقدمة بذلك الالكترونين الضروريين لتكوين رابطة مع الذرة المركزية . وسميت الرابطة الناتجة رابطة تساهمية تعاونية ، وقد سبق بحثها في الفصل ٥ .

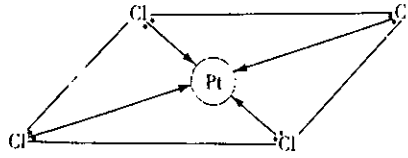
فمثلا اقترح سجويك بناء للايون $[PtCl_4]^{2-}$ كالمين في الشكل ١٩-١١ حيث يدل السهم على أن ايون Cl^- يسهم بكلا الالكترونين اللازمين لكل رابطة مع البلاتين .



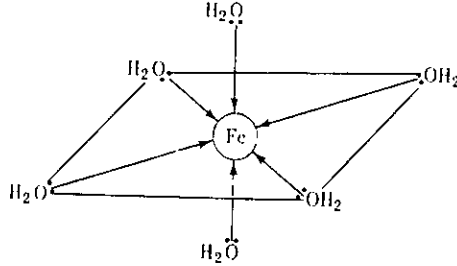
وفي حالة المعقدات الثمانية مثل $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ اقترح سجويك تراكيب تقوم فيها الذرات الملتحة من المتصلات الستة بتقديم أزواج الالكترونات لانشاء ستة روابط غزلا — متصلة كما يظهر في الشكل ١٩ — ١٠ ب ، ج . وجميع هذه التراكيب تحقق قاعدة الاثنين التي اعتبرها لويس أهم جزء في نظرية الروابط ، غير أن بعض ملامح التراكيب التي اقترحها سجويك لم تكن معقولة .

فإن ذلك يعني أحداث شحنة كلية على الفلز تكون قيمتها عالية الى حد غير فاذًا سلمنا بأن المتصلات تقوم بتقديم جميع أزواج الالكترونات ، واطمي . ومن الاعتراضات البارزة ما اعتمد على مقارنة قيم الحساسية البارامغناطيسية لايونات مثل $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. فنبهوجب رأي سجويك تقدم المتصلات للمعقد أزواجًا من الالكترونات ، ولذلك فإن عدد الالكترونات المفردة فيه مساو لعددها في ايون الحديد Fe^{3+} ، وإن هذا العدد يجب أن يكون نفسه في أي معقد للحديد . غير أن تعيين الحساسية المغناطيسية يظهر أن في $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ خمسة الكترونات مفردة ، بينما يوجد الكترون مفرد واحد في $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

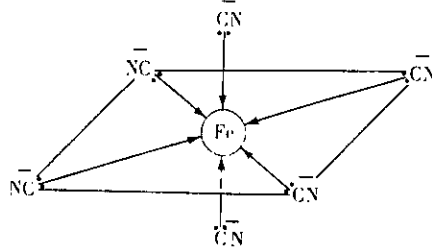
وهناك نقطة ضعف أخرى في ما اقترحه سجويك ، وتظهر عند النظر في معقدات النيكل . فأيون Ni^{2+} يكون معقدات مع NH_3 و CN^- : و $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ وهي رباعية السطوح ومربعة على التوالي . وبالإضافة لذلك فإن الأول بارامغناطيسي نظرا لوجود الكترونين مفردين ، بينما الثاني دايما



(أ) المربع المستوي — $PtCl_4^{2-}$ أربع روابط تساهمية تعاونية



(ب) ثماني الوجوه $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ست روابط تساهمية تعاونية



(ج) ثماني الوجوه $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ست روابط تساهمية تعاونية

الشكل (١٩ — ١٠) : تراكيب معجوك للأيونات المعقدة .

مغناطيسي ، فليس فيه الكترونات مفردة .
وبالمثل فان الاختلاف في التركيب وفي الحساسية المغناطيسية لهذين المعقدتين لا يمكن فهمه في ضوء الروابط التساهمية التعاونية .

١٩ — ٨ نظرية الروابط حسب التكافؤ والتهجين :

APPLICATION OF VALENCE-BOND AND HYBRIDIZATION THEORY

تظهر الغالبية العظمى لمعقدات الفلزات الانتقالية بأحد ثلاثة تراكيب : رباعي السطوح ، ومربع مستوي ، وثمانى . وفي رباعي السطوح والمربع توجد أربعة متصلات ويقال أن عدد تعاونها أربعة ، بينما تعاون الثمانى ستة . وتمكننا نظرية

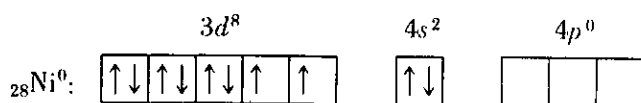
التكافؤ للربط من تفسير الخواص التركيبية والمغناطيسية لهذه المعقدات بحسب الترتيب الالكتروني للذرات المركزية .

تظهر التراكيب الالكترونية لذرات العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة في الجدول (٤ - ٤) .

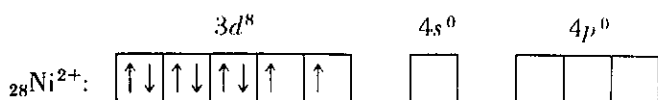
ومن الاهمية بمكان هنا ان نعرف الخواص الفراغية لافلاك d ، فهي تعيننا في فهم هندسة هذه المعقدات ، ولذلك نبين طريقة تمثيل فلك $3d_{x^2-y^2}$ وفلك $3d_{z^2}$ في الشكل (١٩ - ١١) .

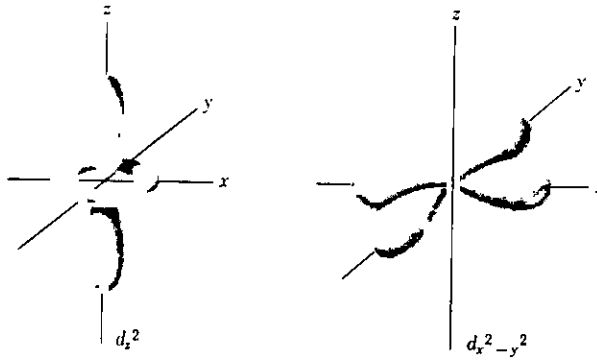
ونلاحظ هنا ان اعلى كثافة الكترونية في فلك $3d_{x^2-y^2}$ تكون على امتداد محوري x و y ، بينما تكون الكثافة الالكترونية على اعلاها في فلك $3d_{z^2}$ على امتداد محور z . فعندما ندرس المعقد المربع المستوى لايون رباعي كلوريم بلاتينات (IV) $[PtCl_4]^{2-}$ ، فائنا نضع المتصلات على زوايا المربع اي على محاور x و y التي تتطابق مع القطرين ، لذلك فان المتصلات تتفاعل بقوة مع فلك $3d_{x^2-y^2}$. وعندما ندرس معقدا ثمانيا لث سداسي سيانوس حديدات (III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ فائنا نتصور المتصلات على امتداد المحاور الثلاثة x و y و z ، لذا فانها تتفاعل بشدة مع كل من فلكي $3d_{x^2-y^2}$ و $3d_{z^2}$.

لناخذ المعقدين $[Ni(CN)_4]^{2-}$ و $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ لنرى كيف تعلل نظرية التكافؤ للربط ما راينا من اختلافهما في التركيب وفي الصفات المغناطيسية . فنحسن نجد من الجدول ٤ - ٤ ان التركيب الالكتروني لذرة Ni^0 يمكن ان يمثل على شكل قلب ارغون مضافا اليه عشرة الكترونات من افلاك $3d$ و $4s$.



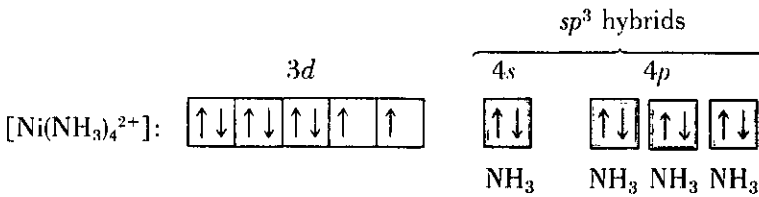
وحيث ينتقل نيكل الى حالة تأكسد +٢ ، يزول الكترونا $4s$ فيصبح Ni^{2+} وفيه افلاك فارغة هي فلك $4s$ وثلاثة افلاك $4p$.





الشكل (١٩ - ١١) : أفلاك $3d_{z^2}$ و $3d_{x^2-y^2}$

يبين القياس أن تركيب $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ رباعي السطوح ، ونحن نعرفه مثل هذا التركيب يمكن أن يفسر على أساس تهجين sp^3 . ففي هذه الحالة يهجن فلك $4s$ وثلاثة أفلاك $4p$ لتكوين أربعة أفلاك sp^3 متكافئة ومتجهة نحو زوايا رباعي السطوح . وتتلقى الأفلاك الهجينة أزواج الإلكترونات من المتصلات الأربعة . ونمثل المعقد بطريقة المربعات والاسهم كما يلي ، مع الإدراك بأن الإلكترونات الموجودة في أفلاك sp^3 مستمدة من ذرات النيتروجين في جزيئات الأمونيا .



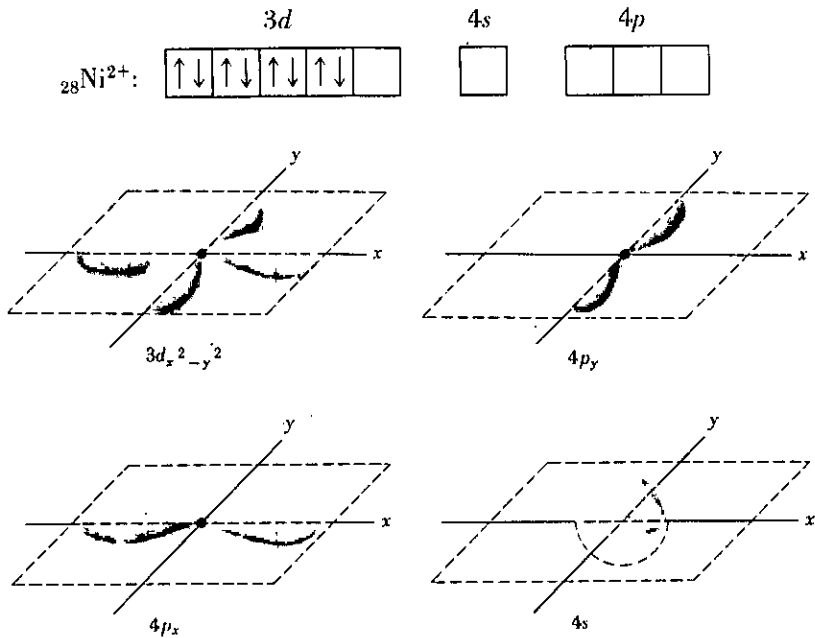
وهذا الوصف مشابه لما رأينا في آراء سجويك والرابطة التساهمية التعاونية غير أن هناك فرقاً مهماً يكمن في أننا أوضحنا هندسة الأيون ، ونستطيع أن نقرر فيها إذا كان باراً مغناطيسياً أم لا . فإذا فحصنا المربعات نجد الكترونين مفردين في أفلاك d ، لهذا فإن المعقد باراً مغناطيسي ، وهو ما تؤيده التجارب الخاصة بالحساسية المغناطيسية .

يبدو لنا أن هذا الاتجاه مفيد ، لذا سنحاول تفسير المعقد الآخر $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ذي التركيب المستوى رباعي الاضلاع (رباعي الاضلاع قد يكون مربعاً أو

منستطيلا . في هذه الحالة لا يتفق التركيب مع تهجين sp^3 المقترن برباعي السطوح . وقد سبق أن بين في حالات كثيرة أن تهجين افلاك $3d_{x^2-y^2}$ و $4s$ ، $4p_x$ ، $4p_y$ يعطي أربعة افلاك متكافئة تقع كثافتها الالكترونية على امتداد محوري x و y . وحيث أن محاور جميع الافلاك المشتركة في التهجين تقع في المستوى $x - y$ ، فلا غرابة في أن يؤدي التهجين الى أربعة افلاك في نفس المستوى (الشكل ١٩ - ١٢) .

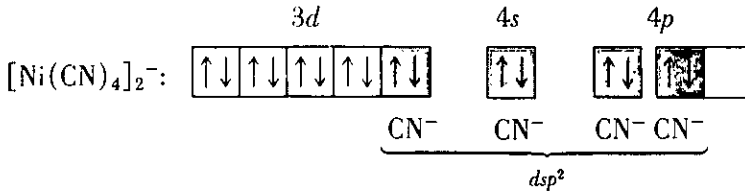
ونلاحظ أن فلك $3d_{x^2-y^2}$ يتميز بكثافة الكترونية عالية على امتداد محوري x و y ، لذا فمن الطبيعي أن يشترك في مثل التهجين المقترح الذي يشار اليه بأنه تهجين dsp^2 أي أن أربعة افلاك ذرية (واحد d وواحد s واثنان p) تكون أربعة افلاك هجينة متكافئة .

يظهر التركيب الالكتروني للايون البسيط Ni^{2+} أن كل فلك من افلاك $3d$ يحتوي على الكترون واحد على الأقل ، فلكي نوfer فلك $3d$ فارغا ليشترك في التهجين ، وليستقبل زوجا من الالكترونات من الذرة الماتحصة . نتصور أن الالكترونين المفردين يزودجان ليصبح التركيب كما يلي :



الشكل (١٩ - ١٢) : المحاور $3d_{x^2-y^2}$ ، $4p_y$ ، $4p_x$ و $4s$ كل في المستوى نفسه

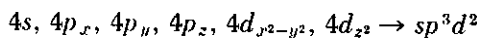
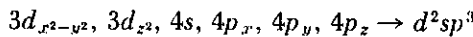
وباستقبال أربعة أزواج من الإلكترونات من المتصلات الأربعة CN^- يصبح التركيب الإلكتروني للمعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ كما يلي :



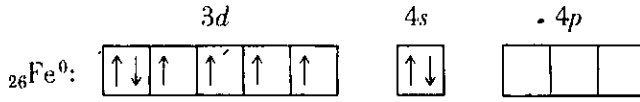
وهذا التركيب لا يفسر الشكل المربع المستوى للمعقد فحسب ، بل ينتبها بأن المعقد سيكون ديا مغناطيسي ، فليس فيه إلكترونات مفردة .

والآن سنستخدم نفس الأساس لمحاولة فهم المعقدات ذات الهندسة الثمانية السطوح . في هذه المعقدات تلزم ستة أفلاك ذرية لتستوعب ستة أزواج من الإلكترونات تقدمها الذرات المانحة في المتصلات . ولا شك أن أقوى الروابط تنشأ بالاندماج الأقصى بين أفلاك الفلز وأفلاك المتصلات . ولنذكر أن أقصى كثافة الكترونية لأفلاك $3d_{x^2-y^2}$ و $3d_{z^2}$ تكون على امتداد محاور x ، y و z ، وحيث أن المتصلات ترتبط مع الفلز على امتداد هذه المحاور ، فإن لهذين الفلكن أهمية خاصة في بحث خواص المعقدات الثمانية (الشكل ١٩ - ١٣) . بالإضافة لذلك فإن أفلاك $4p$ الثلاثة ستكون مهمة في هذا المجال لأن كثافتها الإلكترونية القصوى تقع على امتداد المحاور الثلاثة .

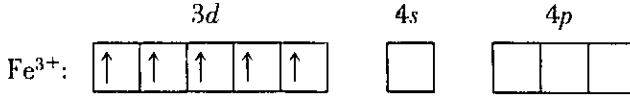
وبهذا فإن لدينا خمسة أفلاك ، إلا أننا بحاجة إلى ستة أفلاك متماثلة ، لذا فإننا نستغل فلك $4s$ الذي لا يتمتع باتجاه خاص . لذا نقول بأن الرسيط في المعقدات الثمانية ناتج عن تهجين فلكي d وفلك s وثلاثة أفلاك p ، وهو ما يعبر عنه بالرمز d^2sp^3 عندما يكون فلكا d من مستوى منخفض عن مستوى s و p ، أو الرمز sp^3d^2 عندما يكون مستوى فلكي d أعلى من مستوى أفلاك s و p . فمثلا في الدورة الرابعة يمكن أن يشمل التهجين أيما من مجموعتي الأفلاك التاليين .



وحيث أن التركيب الإلكتروني لذرة الحديد (كما في الجدول ٤ - ٤) هو

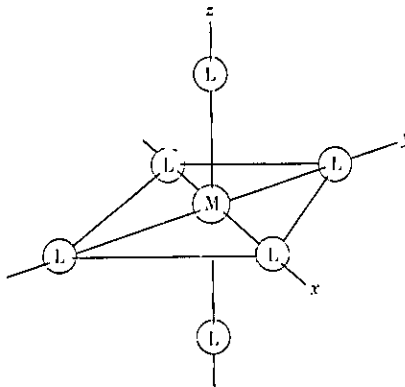


فإن أيون Fe^{3+} يكون :

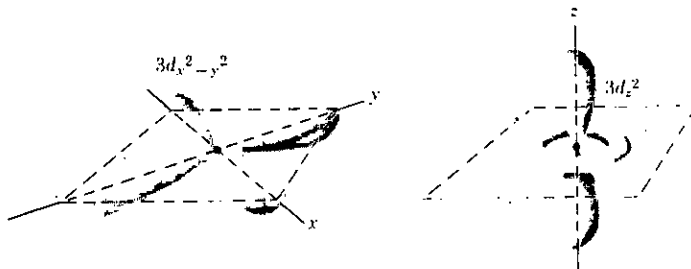


لايون سداسي سيانو حديدات (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ حساسية مغناطيسية

تتفق مع الكترون مفرد واحد ، بينما لايون سداسي امين (III) $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



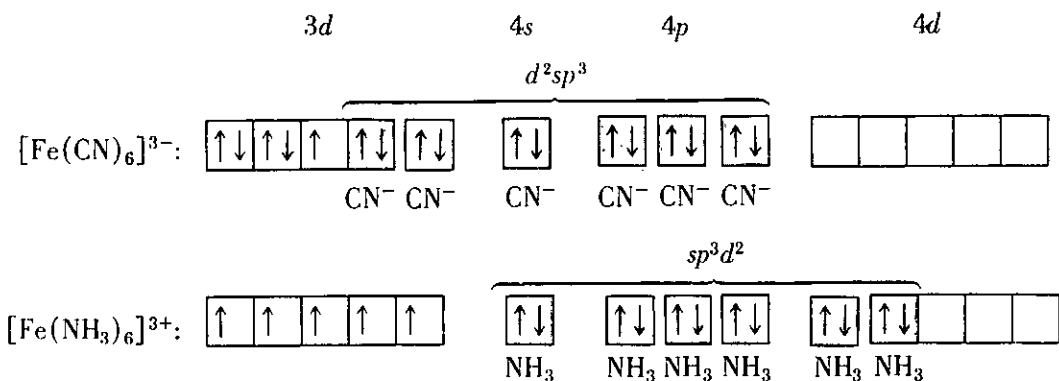
(أ) المتصلات تقع على محاور x ، y ، z



(ب) أفلاك $3d_{x^2-y^2}$ لها أعلى الكثافات على محاور الربط

الشكل (١٩ - ١٣) : أن أفلاك $3d_{x^2-y^2}$ و $3d_{z^2}$ مهمة جدا في تفسير الروابط في الايونات المعقدة الثمانية الوجوه

حساسية مغناطيسية تتفق مع خمسة إلكترونات مفردة . كذلك فان أيون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ثابت جدا فليس من السهل زحزحة مجموعة سيانيد من المعقد بينما الايون $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ غير ثابت ، ويمكن زحزحة NH_3 بسهولة واحلال مجموعة اخرى محلها . ويمكننا تفسير التركيب والخواص المغناطيسية والكيميائية لهذين الايونين اذا اعتبرنا أن وجود تهجين d^2sp^3 في الاول و sp^3d^2 في الثاني . ونمثل المعقدين بطريقة المربعات والاسهم كما يلي :



نلاحظ انه في مركب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ أجبرت الإلكترونات 3d على الازدواج ، ولتحقيق هذا يلزم قدر من الطاقة لان الإلكترونات تحاول بشكل عام أن يتجنب بعضها بعضا . وطاقة الازدواج هذه تعوض بشكل تام ، بل ويزيد عنها ما يستفاد من طاقة نتيجة تكون الروابط القوية جدا بين $\text{Fe}^{3+} \text{ CN}^-$. ونلاحظ هنا ان التعبير عن معقد السيانيد بـ sp^3d^2 يظهر وجود الكترون مفرد واحد ، وهذا يتفق مع نتائج التجارب .

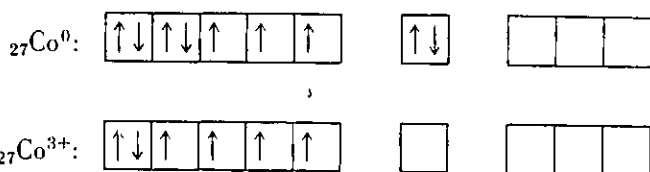
لكن في $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ يشمل التهجين افلاك 4d ذات نصف القطر الاعلى نسبة لافلاك 3d ، والرابطة بين الايون المركزي وجزيء الامونيا ليست في مستوى قوة الرابطة $\text{Fe}-\text{CN}$ ، لذا فان معقد السيانيد اكثر ثباتا من معقد الامين . واعتماد تهجين sp^3d^2 للمعقد الاخير يترك لذرة الحديد خمسة ايونات مفردة ، مما يتفق مع نتائج تجارب الحساسية المغناطيسية .

يدعى ايون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ الذي قرناه بتهجين d^2sp^3 معقدا داخليا لان افلاك 3d الاقرب للنواة استخدمت فيه ، بينما يدعى ايون $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ذو

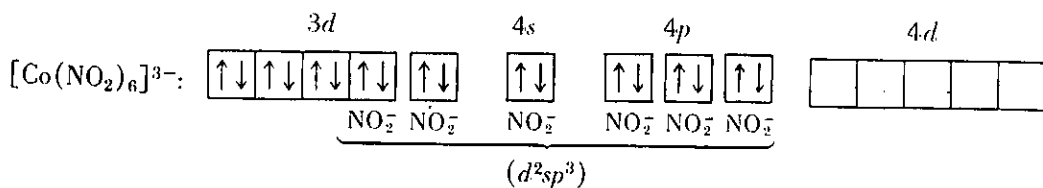
التهجين sp^3d^2 الذي استخدمت فيه افلاك $4d$ ، معقدا خارجيا .
وهكذا نرى أن نظرية التكافؤ للربط وفكرة التهجين تمكنان من تعليل الخواص
الكيميائية والمغناطيسية وبناء الايونات المعقدة .

المثال (١٩ - ١)

يكون كوبالت في حالة التأكسد +٣ معقدات سداسي نيترو وسداسي أمين ،
وكلاهما ثنائي . علل حقيقة أن معقد نيترو أكثر ثباتا من معقد أمين ، وأن الاول
دايا مغناطيسي ، بينما الثاني بارا مغناطيسي .
الحل : اكتب التركيب الإلكتروني لـ Co^0 وللايون البسيط Co^{3+} .



وحيث أن كلا المعقدين ثنائي ، فإن أمامنا خيارين هما d^2sp^3 و sp^3d^2
وحيث أن $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ دايا مغناطيسي ، فإنه يبدو أن الإلكترونات المفردة
في الايون البسيط Co^{3+} قد اجتمعت أزواجا ، وتكون معقد داخلي بتهجين



وحيث أن $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ثنائي وبارا مغناطيسي ، فأننا نفترض تهجين—
 d^2sp^3 ومعقد خارجي . ولا يحدث تغيير في افلاك $3d$ للأيون Co^{3+} ،
بحيث يحتوي الايون المعقد على أربعة إلكترونات مفردة .
ونجد بالتجربة أن المعقد الخارجي sp^3d^2 المكون مع الامونيا اقل ثباتا من
المعقد الداخلي المكون مع النيترو ، وهو أمر متوقع .
وتكون الفضة معقدات بعدد تعاون ٢ مثل $[Ag(NH_3)_2]^+$ و $[Ag(CN)_2]^-$ ،

ويكون شكلها خطيا — أي أن الذرة المركزية والذرتان المانحتان على خط واحد .



وقد تعلمنا في الفصل ٥ أن الجزيئات الثلاثية الخطية مثل BeF_2 و MgCl_2 تفسر على أساس تهجين sp ، وبمثل ذلك نفسر بناء الايونات المعقدة الخطية ذات عدد التعاون ٢ .

وهكذا نجد أن نظرية التكافؤ للربط تتفق مع نظرية سجويك في بعض وجهات النظر . ففي كلتا الحالتين تهمل طبيعة المتصلة بماعدا المتطلب المتعلق بوجود زوج من الالكترونات غير المرتبطة في مستوى التكافؤ . غير أن نظرية التكافؤ اكثر فائدة لانها تمدنا بعلاقة بسيطة بين التركيب الالكتروني للفلز المركزي من ناحية والبناء الهندسي والخواص الكيميائية والمغناطيسية للمعقدات من ناحية اخرى . غير أن ما تقدمه نظرية التكافؤ يظل تفسيرا وصفيا للمعطيات التجريبية .

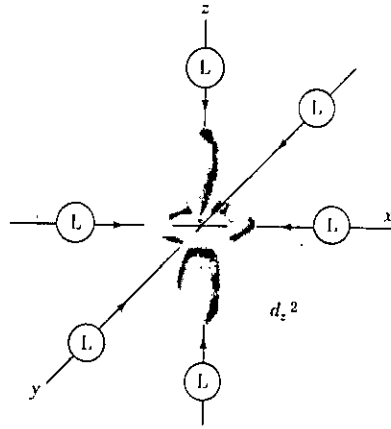
١٩ — ٩ نظرية المجال البلوري :

THE CRYSTAL-FIELD THEORY

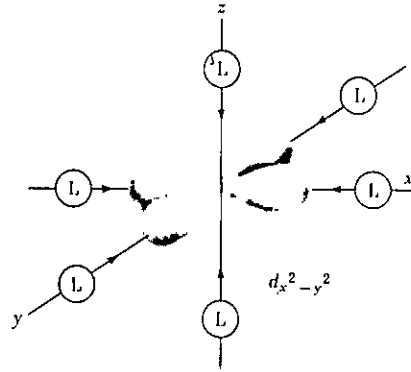
تفسر نظرية المجال البلوري الخواص البنائية والفيزيائية والكيميائية لمعقدات التعاون بمثل ما تفسرها نظرية التكافؤ ، لكنها بالاضافة الى ذلك تعطي الوانها وصفاتها الطيفية . وبخلاف نظرية التكافؤ ، فإن نظرية المجال البلوري تبرز اثر طبيعة المتصلة في تقرير خواص الايونات المعقدة للفلزات الانتقالية .

وبموجب هذه النظرية فإن المتصلات تنجذب للذرة المركزية وترتبط بها بقوى الكتروستاتيكية ، والنقطة الاساسية في النظرية هي الاثر الكهربائي للمتصلات لدى اقترابها من افلاك d الخمسة في ايون الفلز الانتقالي . تتأثر الالكترونات في افلاك d بالمجال الكهربائي السالب للمتصلات ، فترتفع طاقة هذه الافلاك ، لكن لا يحدث فيها كلها تأثير متساو . ولنفهم ذلك ننظر الى الشكل ١٩—١٤ الذي يبين معقدا ثمانيا .

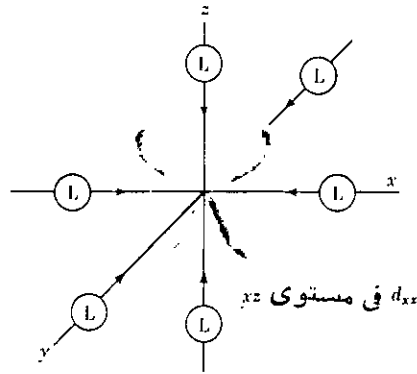
تقترب المتصلات على امتداد محاور x ، y ، و z ، لذا فإن اثرها الاكبر يقع على افلاك $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} لان هذين الفلكين يمتازان بوجود أعلى كثافة الكترونية على امتداد المحاور . أما افلاك d_{xy} و d_{xz} و d_{yz} التي تقع



(أ)



(ب)

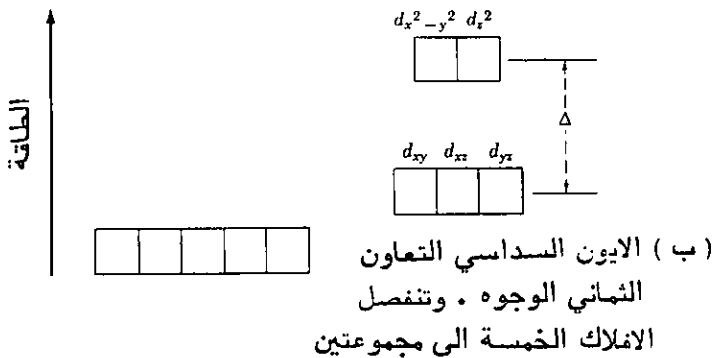


(ج)

الشكل (١٩ - ١٤) : المتصلات لها تأثير على أفلاك d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ لأكبر من الثلاثة أفلاك d

كثافتها الإلكترونية العالية ما بين المحاور ، فانها لا تجس بقوة الاثر الكهربائي للموصلات . وهكذا فان المجال الكهربائي للموصلات يفصل افلاك d ، اي ان افلاك في الايون المعقد لم تعد لها كلها نفس قيمة الطاقة ، بينما كانت جميعها ذات طاقة واحدة في الايون البسيط ، اي انها كانت متساوية الطاقة . وبمعنى اخر فان التأثير الكهربائي للموصلات يزيل هذا التساوي ، وتنفصل افلاك d الى مجموعتين ، احدهما مكونة من فلكي $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} وتكون اعلى طاقة ، والاخرى من افلاك d_{yz} و d_{xy} و d_{xz} وتكون ادنى طاقة . ويكون الفرق في الطاقة بين هاتين المجموعتين هو طاقة الفصل البلوري ، ويرمز له بالرمز Δ .

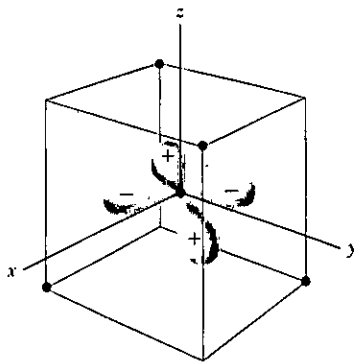
ويبين الشكل ١٩ — ١٥ افلاك d الخمسة المتساوية الطاقة ، بينما يظهر اثر الموصلات عليها في الشكل ١٩ — ١٥ ب . ويظهر هذا الشكل ان جميع افلاك d ترتفع طاقاتها ، لكن اكثرها تأثرا هي افلاك $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} التي تصبح اعلى طاقة من الافلاك المثبتة التي تضم افلاكاً ثلاثة متساوية الطاقة ، ويرمز لهذه المجموعة بالرمز t_{2g} ، وهو رمز له اصول لا تعنينا هنا كثيرا ، وبالمثل فان المجموعة العليا يرمز لها بالرمز e_g ، وهو مثل الرمز الاول اصلا ، وان كان حرف t يرمز الى ثلاثة وحرف e يرمز الى اثنين .



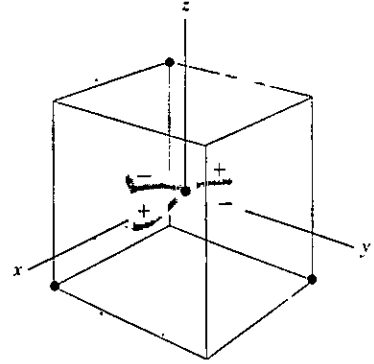
(أ) الايون غير المعقد . الافلاك
الخمسة المتساوية الطاقة

الشكل (١٩ — ١٥): جميع افلاك d ترتفع طاقتها بوجود الموصلات ولكن ليس بمقادير متساوية . وينتج عن هذا انفصالها الى مجموعتين .

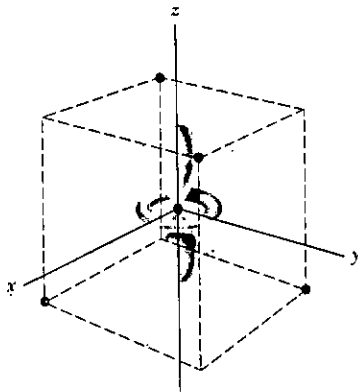
وكما ذكرنا يرمز للفرق بين المستويين في الطاقة بالرمز Δ .
لقد بينا كيف تتفاعل المتصلات الستة في المعقد الثماني مع أفلاك d للفلز المركزي غير أن طريقة الانفصال تختلف عن ذلك في المعقدات التي يكون فيها عدد التعاون مختلفا عن ٦ . ففي المعقدات الرباعية السطوح تكون طريقة الانفصال معاكسة تماما ، فالمجموعة الثلاثية d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} و d_{yz} تصبح أعلى طاقة بينما المجموعة الثنائية $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} تكون أدنى طاقة . وتفهم طبيعة هذا الانفصال من الشكل ١٩ - ١٦ ، ونترك إدراك تفاصيلها للطالب (انظر أيضا المسألة ١٩ - ٢٧) .



مقشابهة d_{xy} (d_{yz} و d_{xz})



$d_{x^2-y^2}$



d_{z^2}

الشكل (١٩ - ١٦) : المعقد الرباعي الوجوه يفصل أفلاك d بصور مختلفة فالنقط السوداء تمثل المتصلات . لاحظ أن أفلاك d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ موجهة بـمين المتصلان .

كما ان الانفصال في المعقدات المربعة المسطحة اكثر تعقيدا ، ولن نتعرض له
هنا .

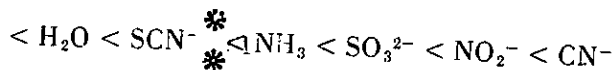
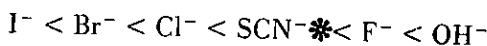
وكما تلاحظ ، فلم نبحث الان في الاثر الذي يمكن ان تحدثه المتصلات في افلاك $4p$ او $4s$. ففي المعقدات الثمانية ترتفع طاقة هذه الافلاك بسبب المجال الكهربائي للمتصلات ، ولا مجال للانفصال في مستوى s حيث يوجد فلك واحد .
وحيث ان افلاك p متساوية في الطاقة ، وتقع على امتداد المحاور x ، y ،
و z ، فانها تتأثر بنفس المقدار ، وترتفع طاقاتها بنفس المقدار (في المعقدات
الثمانية) ، لذا فهي تحافظ على التساوي في الطاقة . وبالنسبة فان الاثر المهم
لمجال المتصلات في المعقد الثماني ينحصر في احدث الانفصال في افلاك d .

١٩ - ١٠ العوامل التي تؤثر في انفصال المجال البلوري :

FACTORS INFLUENCING CRYSTAL-FIELD SPLITTING

بما ان انفصال المجال البلوري Δ ناتج عن التفاعل الالكتروستاتيكي بين
المتصلات السالبة والالكترونات في افلاك d لايون الفلز ، فان اي عامل يؤثر
في هذا التفاعل سيغير من قيمة Δ . واحد هذه العوامل الواضحة هو الشحنة
السالبة على المتصلة ، فعندما تكون المتصلة ايونا فان قيمة Δ تزداد بازدياد
كثافة الشحنة او نسبة الشحنة الى نصف القطر . لذلك فانه لاي ايون فلز معين
تزداد قيمة Δ بالانتقال من Br^- الى Cl^- الى F^- لان كثافة الشحنة
تزداد بهذا الترتيب . وبالإضافة لذلك نتوقع ان يحدث انيون ثنائي الشحنة
انفصالا اكبر مما يحدثه انيون احادي الشحنة .

وعندما تكون المتصلات متعادلة لكن قطبية ، فان اي عامل يزيد من قطبية
الجزء يؤدي الى ازدياد كثافة الشحنة في جانب من الجزيء ، وتستطيع مثل
هذه الجزيئات القطبية ان تحدث انفصالا كبيرا في افلاك d . واذا رتبنا
المتصلات الشائعة بحسب قيمة Δ المتزايدة نحصل على ما يلي :

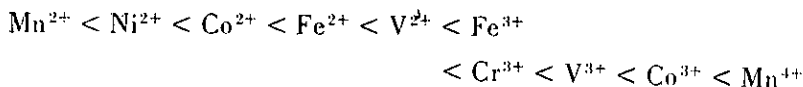


* الذرة المانحة هي S ، * * الذرة المانحة هي N

وتدعى هذه بالسلسلة الكيميائية الطيفية ، لان قيم Δ تستنبط من الدراسات الطيفية للأيونات المعقدة .

ونستنتج من هذه السلسلة مثلا أن انفصال المجال البلوري في $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ أكبر مما في $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

ومن الجدير بالذكر أن لايون الفلز المركزي اثرا هاما على قيمة Δ . فبازدياد الشحنة الموجبة على الايون يزداد قرب المتصلات من افلاك d ، وتبعاً لذلك يزداد التنافر بين الكترونات الطرفين ، لذا تزداد قيمة Δ بازدياد الشحنة الموجبة على الايون المركزي . ونستطيع وضع سلسلة من الايونات الفلزية تقابل السلسلة التي وضعت للمتصلات .

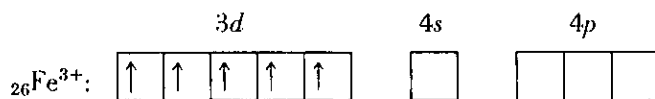


ومن هذه السلسلة نستنتج مثلا أن قيمة Δ للمعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ أكبر منها للمعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، وان قيمة Δ في $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ أكبر منها في $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

١٩ — ١١ تمثيل الأيونات المعقدة حسب نظرية المجال البلوري .

CRYSTAL-FIELD REPRESENTATIONS OF COMPLEX IONS

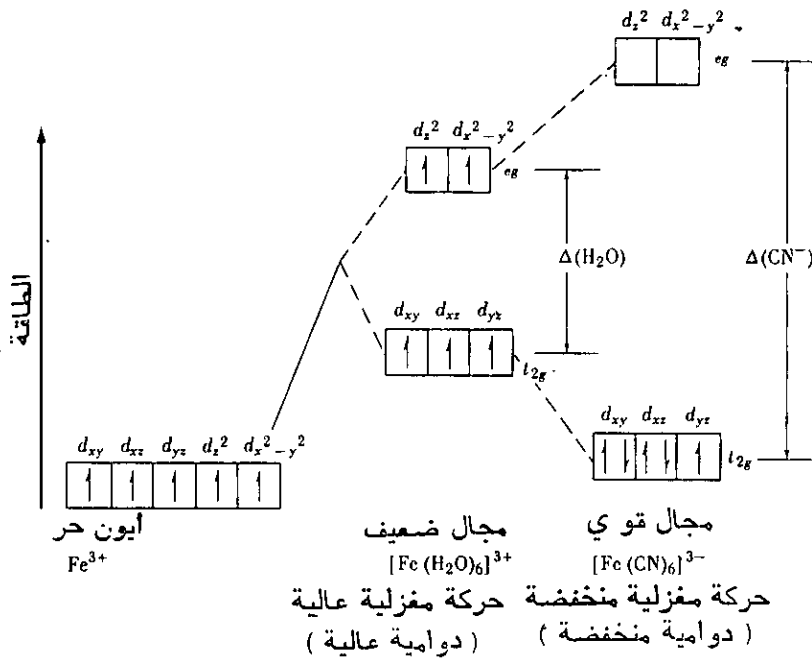
ولفهم الوسيلة التي نستخدم فيها النظرية لتفسير الخواص المغناطيسية والطيفية للأيونات المعقدة يجب أن نقرر اثر انفصال افلاك d على ترتيب الالكترونات في الايون المركزي ، ويتحقق لنا ذلك ببحث عدد من الامثلة . ففسي ايون Fe^{3+} البسيط يكون الترتيب الالكتروني كما يلي :



ويمكن ذكر هذا بتعبير مختصر هو Fe^{3+} ، حيث يفهم منه أن جميع الالكترونات

بمفردة بحسب قاعدة هوند . فعندما تحيط بهذا الايون متصلات ستة في معتد ثنائي تنفصل افلاك d الى مجموعتي t_{2g} و e_g . ففي أيونات مثل $[FeBr_6]^{3-}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ يكون الانفصال صغيرا نسبيا ، بينما يكون الانفصال كبيرا في أيونات مثل $[Fe(CN)_6]^{3-}$. وتظهر هذه التأثيرات المختلفة في الشكل ١٩ - ١٧ .

وبمعنى اخر فان المجال الضعيف الذي تحدته ستة جزيئات H_2O حول ايون Fe^{3+} تؤدي الى فصل قليل لمجموعي افلاك d ، بينما يحدث المجال القوي لمتصلات CN^- انفصالا كبيرا . وهذا الاختلاف في مقدار الانفصال يعني اختلافا في طريقة اشغال افلاك d في $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

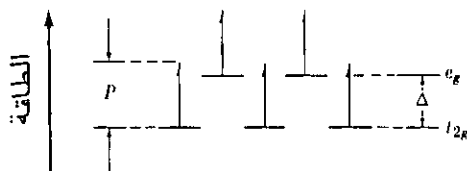


الشكل (١٩ - ١٧) : المجالات الضعيفة والمجالات القوية لمعقدات الحديد (III) $Fe(III)$

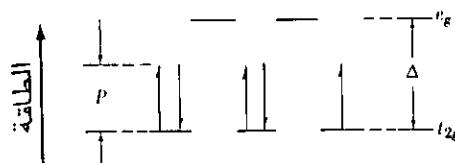
تتنافر الإلكترونات وتميل الى اشغال افلاك منفصلة ، اي انها تميل الى البقاء بمفردة . وتكون افلاك d الخمسة في الايون البسيط Fe^{3+} متساوية الطاقة ، وفي كل منها إلكترون واحد . وعندما يكون معتدا ثنائيا تنفصل افلاك d فلا تعود متساوية الطاقة . فاذا كان الانفصال بين t_{2g} و e_g

كبيراً ، فإن أفلاك t_{2g} تبعاً قبل أن يمكن لأي الكترول أن يدخل فلما من مجموعة e_g . وهذا بالضبط ما يحدث في $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (انظر الشكل ١٩ — ١٧) . أما في $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ فإن الانفصال يكون بسيطاً ، وتبقى الإلكترونات مفردة .

وأجبار الكترولين على اشغال نفس الفلك أمر يتطلب طاقة يمكن أن نسميها طاقة الازدواج ويحدث ذلك في الأفلاك السفلى t_{2g} عندما تكون قيمة Δ أعلى من الطاقة التي تلزم للتغلب على التنافر بين الإلكترونات ، أو طاقة الازدواج P . لذلك فالفرق $\Delta - P$ هو الذي يقرر توزيع الإلكترونات في أفلاك اللايون المعقد . ففي الشكل ١٩ — ١٨ أعطي طول الاسهم الممثلة لدوران الإلكترونات مدلولاً يمثل قيمة P . فعندما تكون قيمة Δ أقل من P ، أي



(أ) مجال ضعيف لا يون معقد مثل $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 $\Delta - P$ سالبة ولذلك لا يحدث ازدواج



(ب) مجال قوي لا يوجد معقد مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
 $\Delta - P$ موجب ولذلك يحدث ازدواج

الشكل (١٩ — ١٨) يحدث ازدواج في المجال القوي للايون المعقد لان مستلزمات الطاقة للازدواج أقل من مستلزمات الطاقة لرفع إلى أفلاك e_g العالية

عندما تكون $\Delta - P$ سالبا لا يحدث ازدواج .

أما حين تكون قيمة $\Delta - P$ موجبة فإن الازدواج يحدث في أفلاك t_{2g} قبل أي اشغال لأفلاك e_g . ونرى في الشكل الترتيب الإلكتروني في حالة مجال ضعيف وآخر قوي لا يون معقد فيه d^5 .

* تقرأ من الشمال إلى اليمين

وقد بيئت قياسات اجريت بميزان جوي أن $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ بارا مغناطيسيان مما يدل على وجود الكترولونات مفردة في كليهما . ومن هذه القياسات يمكن الجزم بوجود الكترولون مفرد واحد في الاول (سيانو) وخمسة الكترولونات مفردة في الثاني (ماو و) ، وهذا يتفق مع تنبؤات نظرية المجال البلوري (الشكل ١٩ - ١٧ والشكل ١٩ - ١٨) .

ونظهر الشكلان ١٩ - ١٧ و ١٩ - ١٨ الترتيبين الخاصين بأيون الفلز الانتقالي (d^5) وهو Fe^{3+} في حالة مجال قوي واخر ضعيف . ويمكن أن يرمز لهذين الترتيبين اختصارا كما يلي : $(t_{2g})^5, (e_g)^0$ و $(t_{2g})^3, (e_g)^2$ وليس هناك فرق في الترتيب للاعداد $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$ سواء كان المجال ضعيفا أم قويا (انظر المسألة ١٩ - ٣٠) . غير أن الايونات التي تمتلك ٤ - ٧ الكترولونات في افلاك d تظهر اختلافا في الترتيب تبعا لكون المجال ضعيفا أم قويا . فمثلا الايون d^4 مثل Fe^{2+} أو Co^{3+} يمكن أن يكون له الترتيب الاليكتروني التالي



مجال قوي ل d^4 اليكترونين t_{2g}^4, e_g^0 غير مزدوجين
مجال ضعيف ل d^4 مع أربع اليكترونات غير مزدوجة . t_{2g}^3, e_g^1

الشكل (١٩ - ١٩) طيف الامتصاص لكلوروفيل

والوصف الموجز للمجال الضعيف والمجال القوي للمعدنات d^4 هي على الترتيب $(t_{2g})^3, (e_g)^1$ and $(t_{2g})^4, e_g^0$.

THE PROPERTY OF COLOR

١٩ - ١٢ خاصية اللون

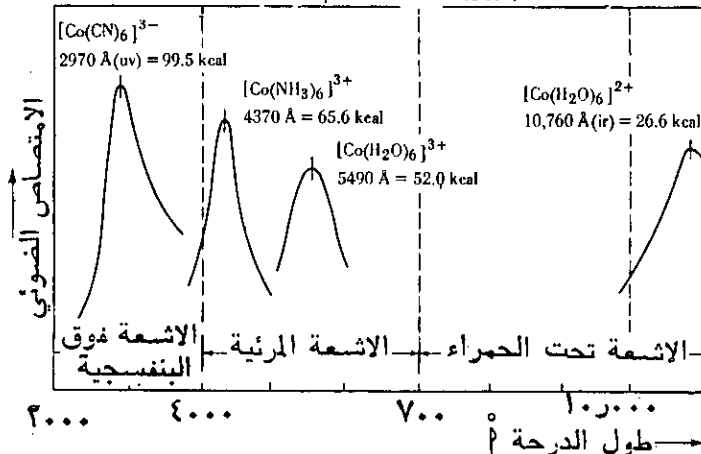
يعود لون أي مادة الى لون موجة الضوء الذي تعكسه او طولها ، فتظهر مادة حمراء بهذا اللون لانها تعكس اللون الاحمر، وتمتص الازرق والاخضر . فاذا اخذنا مادة تظهر حمراء في ضوء الشمس وسلطنا عليها شعاعا من الضوء الاخضر النقي فانها تظهر سوداء ، لانها لن تعكس أي جزء من الضوء . والجسم الاسود هو الذي يمتص جميع الالوان المنظورة الساقطة عليه ، والجسم الابيض هو الذي يعكس جميع الالوان المنظورة الساقطة عليه . فمثلا كلوروفيل ا ، الصبغة

أما مركبات تيتانيوم في الحالة d^2 مثل $TiCl_3$ و TiF_3 و TiO_2 التي ترتبها d^0 فهي جميعا غير ملونة .

وهناك الكثير من الامثلة التي تدل على أن معيار وجود اللون أو امتصاص الضوء المرئي مرتبط بوجود أفلاك d مشغولة جزئيا . وحيث أن امتصاص الضوء المرئي يعود إلى ارتقاء الإلكترونات من أفلاك t_{2g} إلى أفلاك e_g ، فمن الضروري وجود الكترونات في t_{2g} وفراغات في e_g . لكن في d^0 لا توجد الكترونات في أفلاك t_{2g} ، وفي d^{10} لا توجد أماكن خالية في أفلاك e_g . لذا فالأيونات ذات الترتيبين d^0 و d^{10} غير ملونة .

وهكذا فإن نظرية المجال البلوري ، بافتراض انفصال أفلاك d الناتج عن المجال الالكتروستاتيكي ، تقدم لنا طريقة لتفسير امتصاص الضوء المرئي . فالفرق في الطاقة بين t_{2g} و e_g يتأصل طاقة الفوتونات في الضوء المرئي أو ما حوله . ويمتص المعقد الثماني لفلز انتقالي هذا الضوء فترتقي بعض الالكترونات من أفلاك t_{2g} إلى أفلاك e_g . وفي الشكل ١٩ - ٢٠ ، الذي يبين امتصاص الضوء لأربعة أيونات معقدة للكوبالت ، يظهر طول الموجة على محور بينما تظهر الطاقة المقابلة على المحور الآخر . لاحظ أن طول الموجة يزداد من اليسار إلى اليمين ، بينما تزداد الطاقة المقابلة من اليمين لليسار ، وذلك لأن طاقة الفوتون تتناسب عكسيا مع طول الموجة (انظر معادلة بلانك ، البند ٣ - ٥)

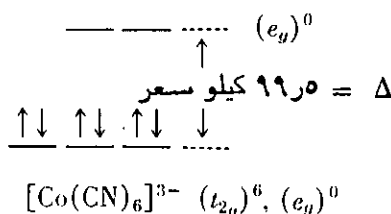
الطاقة ، كيلو سعر / مول $\leftarrow ٤٠٧$ كيلو سعر
 ٢٨٦ كيلو سعر $= ١٠٠٠$ $\leftarrow ٧٠٠٠$ $\leftarrow ٧١٣٨$ كيلو سعر $= ٤٠٠٠$



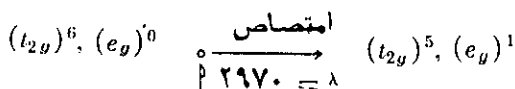
الشكل (١٩ - ٢٠) منحنيات امتصاص الضوء لفوق كلورات CoX_6

عندما يمتص الهيدروجين ضوءاً مرئياً يرتقي الكترونه الوحيد الى فلك ذري اعلى . ومن المعتقد كذلك ان الجزيئات والايونات تمتص الضوء (بماقي ذلك الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية) وترتقي الكتروناتها الى افلاك جزيئية اعلى طاقة .

وسنحاول تفسير الشكل (١٩ - ٢٠) على اساس انتقال الالكترونات . فمثلا $[Co(CN)_6]^{3-}$ له قمة امتصاص عند ٢٩٧٠ م ، وتقابل طاقة مقدارها ٩٩٥٠ كيلوسعر * . وهذا يعني ان ٩٩٥٠ كيلو سعر تلزم لترقية الكترون من حالة الثبات الى حالة اعلى طاقة في مول من $[Co(CN)_6]^{3-}$. وبموجب نظرية المجال البلوري يرتقي الالكترون من فلك t_{2g} الى فلك e_g ، لذلك فالفرق في الطاقة ، اي الطاقة الفاصلة بين t_{2g} و e_g هو ٩٩٥٠ كيلوسعر / مول وهي قيمة عالية . لذا ففي حالة الثبات في الظروف العادية تمتليء افلاك t_{2g} الثلاثة قبل ان تدخل اية الكترونات الى افلاك e_g ، ويكون الترتيب الالكتروني . $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هو $e_g^0 t_{2g}^6$. وحيث ان هناك ستة الكترونات في افلاك الثلاثة ، فالمركب دايا مغناطيسي .



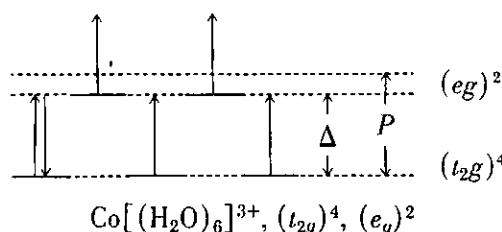
ويمثل تغير الترتيب الالكتروني الذي يحدث لدى امتصاص ضوء طول موجته ٢٩٧٠ م بأنه ارتقاء الكترون من افلاك t_{2g} الى فلك من e_g .



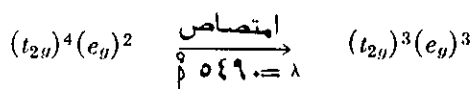
اما ايون سداسي ماء وكوبالت (III) $[Co(CN)_6]^{3-}$ ، فله قمة امتصاص في منطقة الضوء الاخضر عند ٥٤٩٠ م ، وتقابل ٥٢٠٠ كيلو سعر / مول . لذلك

* ١ مول فوتونات بطول موجة ٢٩٧٠ م تستطيع ان تعطي طاقة مقدارها ٩٩٥٠ كيلو سعر .

فالفصل بين أفلاك t_{2g} وأفلاك e_g قليل نسبيا بحيث يؤدي التناثر بين الإلكترونات الى منعها من الازدواج . وهذا موضح في الرسم التالي حيث تمثل اطوال الاسهم تناثر الإلكترونات P ، وهنا تكون P اكبر من Δ



لذلك فان $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بارا مغناطيسي وفيه اربعة الكترونات مفردة . ويمثل الانتقال الحادث لدى امتصاص هذا المعقد للضوء الاخضر كما يلي :



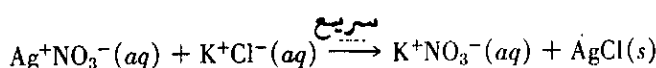
اما ايون «سداسي امين كوبالت (III)» ، فيمتص بين الاثنين السابقين ، مما يعني ان الانفصال في أفلاك d المتسبب عن NH_3 وسط بين ما تحدثه CN^- و H_2O . ونلاحظ ايضا ان لايون سداسي ماء وكوبالت (II) قمة امتصاص في منطقة الطاقة المنخفضة ، في منطقة تحت الاحمر عند ١٠٧٦٠ Å ، وهذا يظهر ان الانفصال يتناسب مع الشحنة على الايون المركزي . فالايون المركزي ذو الشحنة المنخفضة لا يقدر على اجتذاب المتصلات لتتقرب منه الى الحد الذي يستطيعه ايون Co(III) . وهكذا يكون التناثر بين الإلكترونات في أفلاك d والكترونات المتصلات اصفر ، ويكون الانفصال اصفر ايضا .

١٩ - ١٣ نقد نظرية الانفصال البلوري :

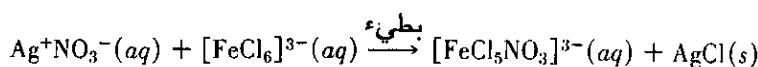
CRITIQUE OF CRYSTAL-FIELD THEORY

راينا ان نظرية المجال البلوري تفسر بشكل جيد تركيب الايونات المعقدة ، وصفاتها المغناطيسية والطيفية . لكن لسوء الحظ ، ليس من السهل قبول فكرة

ارتباط الكترولستاتيكي مجرد بين المتصلات والايون المركزي ، وهي الفكرة الرئيسية للنظرية . ذلك أن معظم المتصلات تبدو وكأنها مرتبطة تساهميا بالايون المركزي . فمن المألوف أن المواد التي تربطها قوى الكترولستاتيكية أو ما يسمى المواد الايونية مثل $AgNO_3$ و KCl تدخل في تفاعلات تبادل سريعة .



غير أننا نجد أن التفاعلات المتعاقبة التي تحدث في أيونات الفلزات المعقدة تفاعلات بطيئة .



وبموجب نظرية لويس — لانجمير . فإن هذا يعني أن المتصلة تسلك كما لو كانت مشتركة في رابطة من زوج من الالكترونات تربطها مع الايون المركزي . لذا فني هذا الامر بالذات نجد أن نظرية المجال البلوري مخالفة للواقع . ولكي تكون أي نظرية ربط جيدة ، فانها يجب أن تفسر بناء معتقدات الفلزات الانتقالية ، وخواصها الطبيعية والكيميائية على حد سواء . وأقوى النظريات التي وضعت لتفسير الايونات المعقدة للفلزات الانتقالية هي نظرية مجال المتصلات ، فهي تقدم تفسيراً شبه كمي لجميع خواصها ، الى جانب تفسيرها لخواصها الكيميائية بشكل جيد .

١٩ — ١٤ نظرية مجال المتصلات : THE LIGAND-FIELD THEORY

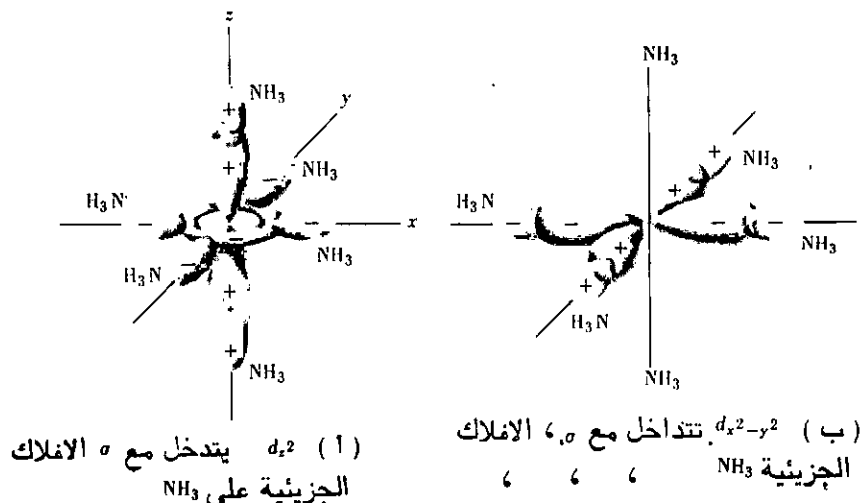
تعتبر هذه النظرية حالة خاصة من نظرية الافلاك الجزيئية التي قدمت في الفصل الخامس . وحيث أن استخدام هذه النظرية بشكل واف يتطلب استخدام مفاهيم رياضية متقدمة ، الى جانب ميكانيكا الكم ، فاننا سنقدم صورة وصفية فقط للطريقة كما تطبق على الايونات المعقدة الثمانية .

ولتفسير الربط بموجب نظرية الافلاك الجزيئية ، نهتم بأفلاك اليون المركزي ذات الخواص الهندسية الملائمة لتكوين روابط قوية بالاندماج مع افلاك المتصلات.

وفي أيون الفلز الانتقالي توجد تسعة أفلاك ذرية يمكن أن تعتبر أساسا لتكوين الروابط ، أي تسعة أفلاك تكافؤ . فمثلا في ^{26}Fe توجد خمسة أفلاك $3d$ وواحد $4s$ وثلاثة $4p$ ، ولها كلها طاقات متساوية تقريبا ، وتشارك كلها في تكوين الروابط .

وتندمج هذه الأفلاك مع أفلاك المتصلات لتكوين أفلاك جزيئية للمعقد ككل . وفي المعقدات الثمانية يوجد على الأقل فلک جزيئي (أو ذري) من كل من المتصلات الستة : لذا فتحت تصرفنا ١٥ فلکا تبني منها الأفلاك الجزيئية لمعقدات الفلز الانتقالي .

وبالنظر الى الشكل (١٩ - ٢١) نرى أن أفلاك $d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2} تتجه اثناها مناسباً للاندماج مع الأفلاك الجزيئية للمتصلات في المعقد الثماني ، لان جزيئات الامونيا الستة في هذا المعقد تقع على امتداد المحاور x, y, z . كذلك فان أفلاك $4p_z, 4p_y, 4p_x$ التي تقع على امتداد المحاور تستطيع الاندماج مع أفلاك المتصلات ، لذا فهي تشارك اشتراكا فعالا في الربط في المعقد الثماني .



الشكل (١٩ - ٢١) تفاعلات الربط وعدم الربط للأفلاك $3d_{xy}$ و p .

كما أن عدم وجود اتجاه محدد لفلك $4s$ يمكنه أيضا من الاشتراك في الربط . اما أفلاك d المتبقية (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) فهي تتجه بين المحاور ، أي بعيدا عن المتصلات ، وتفتقر للاتجاه الصحيح لاندماج قوى مع أفلاك المتصلات .

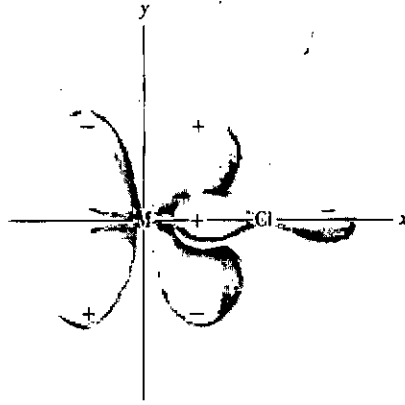
وينتج من الافلاك الذرية للستة $4p_z, 4p_y, 4p_x, 4s, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$ و افلاك المتصلات الستة اثنا عشر فلكا جزئيا : ستة منها افلاك رابطة σ وستة ذات طاقة اعلى وغير رابطة (σ^*) .

وبالعودة الى الشكل ٥ - ١٣ نذكر أن جميع افلاك σ تكون لها سحابات الكترونية متماثلة بالنسبة للدوران حول محور الرابطة ، وبمعنى اخر فان فلک σ الرابط « يكس » الكثافة الالكترونية بين الذرتين المرتبطتين ، بينما يتميز فلک σ^* غير الرابط بكثافة الكترونية منخفضة ، او ما يسمى « عقدة » ، في السحابة الالكترونية بين الذرتين .

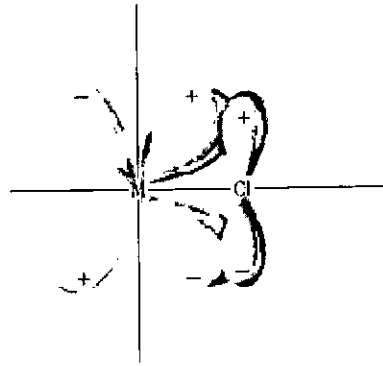
وكما ذكر اعلاه ، وتم توضيحه في الشكلين ١٩ - ١٤ و ٢ - ١٣ فان افلاك الفلز الثلاثة d_{xz}, d_{xy} و d_{yz} تتجه فيما بين اتجاهات المتصلات الستة في المعقد الثماني ، ولا تستطيع تكوين روابط σ ويتضح السبب في ذلك من الشكل ١٩ - ٢٢ حيث نرى ان فلک p_x للمتصلة (Cl^-) يمكن أن يندمج بنفس الفعالية مع الجزء الموجب والجزء السالب لفلک الفلز d_{xy} ، ونتيجة لذلك لا يحدث ربط .

ولذلك فان افلاك d الثلاثة للفلز المركزي توصف بأنها افلاك لا رابطة للدلالة على انها لا تشترك في تكوين روابط σ . لكن من الخطأ الباعث الافتراض بأن هذه الافلاك لا تستغل في الربط على الاطلاق ، فهي يمكن أن تستغل في تكوين روابط π (لنذكر أن افلاك π يمكن أن تكون رابطة (π) او غير رابطة (π^*)) وانها غير متماثلة بالنسبة للدوران حول محور الرابطة . وتظهر في الشكل ١٩ - ٢٢ رابطة π ناتجة عن الاندماج الجزئي بين فلک p_y من المتصلة مع فلک d_{xy} من أيون الفلز المركزي . وبالمثل يستطيع فلک d_{xz} و d_{yz} تكوين روابط π مع المتصلات المناسبة . لذا فان بعض الكيميائيين يشيرون لهذه الافلاك الثلاثة بتعبير افلاك π, π_{xy}, π_{xz} و π_{yz} .

تنقسم افلاك σ الاثنا عشر الى افلاك رابطة طاقتها منخفضة ، و افلاك غير رابطة عالية الطاقة . وتكون طاقة الافلاك الاربعة d_{xz}, d_{xy} و d_{yz} متوسطة كما يظهر من مستويات الطاقة النسبية في الشكل ١٩ - ٢٣ ب . لاحظ ايضا ان الافلاك الرابطة الستة ليست كلها متساوية الطاقة . وفي معقد ثماني تمثليء هذه الافلاك الستة ، لان في هذا المعقد ستة أزواج الكترونات على الاقل



(١) لا تتكون رابطة ، بتداخل $3d_{xy}$ والمتصلة للفلك p_x الموازية لمحور الربط . فالجزء الموجب من المتصلة للفلك $3d_{xy}$ يتداخل مع الجزء السالب والجزء الموجب من الفلك d للفلز بالتساوي ، ونتيجة لذلك لا يحدث ربط .

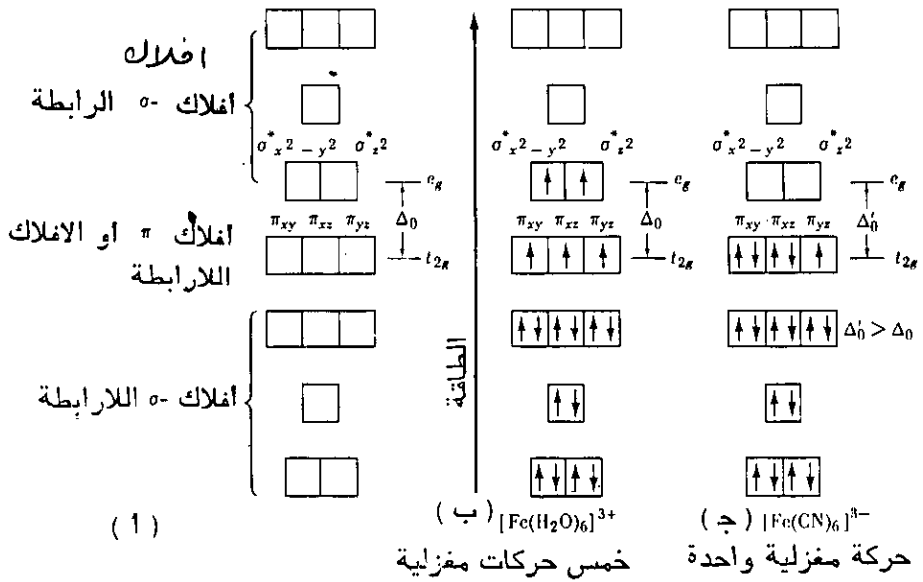


(ب) يمكن أن تتكون رابطة π بالتداخل مع متصلة فلك p_z العمودية على محور الربط .

الشكل (١٩ - ٢٢) تفاعلات الربط وعدم الربط ل $3d_{xy}$ مع فلك a_p .

تقدمها المتصلات الستة . لذلك فان أي الكروونات اضافية يجب أن تدخل في الافلاك غير الرابطة والافلاك اللارابطة . واقل الافلاك غير الرابطة طاقة مستمدة من الافلاك الذرية للمنصر d_{xy} ، d_{xz} و d_{yz} ، لذا يشار اليها

بالرموز $\sigma_{x^2-y^2}^*$ ، و σ_z^* ، ويشار إليها جماعيا بالرمز . وتفصل هذه
الافلاك عن الافلاك اللارلطة الثلاثية π_{xz} ، π_{xy} ، و π_{yz} طاقة تدعى طاقة
فصل مجال المتصلات Δ_0 بالقياس لطاقة فصل المجال البلوري Δ التي
ذكرت سابقا .



الشكل (١٩ - ٢٣) أشكال مستويات الطاقة للمعقدات الثمانية طبقاً لنظرية مجال المتصلات .

تظهر في الشكل ١٩ - ٢٣ ب و ج طريقة اشغال الافلاك لمعقد عالي الدوامية $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ومعقد منخفض الدوامية $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، وتكون طاقة فصل مجال المتصلات في الثاني أعلى مما هي في الاول .

وهذا الاختلاف يتسبب في اختلاف طريقة اشغال الافلاك ، ويؤدي للاختلاف في الخواص . ونرى هنا بوضوح التشابه في النتيجة بين استنتاجات نظريتي المجال البلوري ومجال المتصلات ، فكلتا التفسيرين يفترضان وجود طاقة فصل Δ أو Δ_0 ، تمكنا قيمتها من تحليل الخواص المغناطيسية والطيفية للمعقدات .

وإذا قارنا الشكلين (١٩ - ١٧) و (١٩ - ٢٣) يتضح لنا الفرق بين الاتجاهين .

ففي نظرية المجال البلوري صور الترابط بين الفلز والمتصلة على انه تجاذب الكتروستاتيكي ، الا ان نظرية مجال المتصلات تفترض تكون افلاك جزيئية من الافلاك الذرية وافلاك المتصلات ، وتعطي تفسيراً مقبولا للروابط في المركب المعتد .

ولذا تعد نظرية مجال المتصلات ، وهي تطبيق لنظرية الافلاك الجزيئية ، افضل وسيلة لفهم سلوك وخواص الايونات المعقدة للفلزات الانتقالية .

أسئلة ومسابيل

١٩-١ : ما الفروق الرئيسية بين الفلزات العادية والفلزات الانتقالية ؟
١٩-٢ : (١) ما التفاعلات الرئيسية التي تحدث اثناء اختزال خام الحديد في الفرن اللافح ؟

١٩-٣ : بالرجوع الى الجدول (١٩-٣) اكتب التركيب الالكتروني لكل من الايونات البسيطة $Ti(IV)$, $Ti(III)$, $Fe(III)$, $Fe(II)$
(ب) كم الكترونا مفردا في كل من هذه الايونات ؟

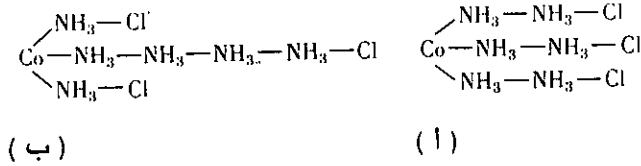
١٩-٤ : وضح المقصود بما يلي : متصلة ، ذرة مائحة ، محيط التعاون ، عدد التعاون ، كلابة ، متعدد الاسنان ، معقد داخلي ، معقد خارجي ، بارامغناطيسية ؟

١٩-٥ : (١) ما المقصود بالانكماش اللانثاني وما اثره على خواص اللانثانات ؟
(ب) هل لهذا الانكماش اثر على خواص عناصر اخرى ، وما هو هذا الاثر ان وجد ؟

١٩-٦ : عتمادا على التركيب الالكتروني بين السبب في تشابه خواص اللانثانات والاكينيديات ؟

١٩-٧ : عتد س.م. جورجنسن من كوبنهاجن (١٨٣٧ — ١٩١٤) على مبدأ التكافؤ الثابت في المركب $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ واقترح التركيب التسلسلي (١) .
لماذا لم يقترح تركيب (ب) ؟

خذ في الاعتبار تفاعل AgNO_3 مع المركب سداسي أمونيا والمركب خماسي أمونيا انظر J. B. Kaufman في [J. Chem. Educ. 36: 521 (1959)]



٨-١٩ : ماذا عني ورنر بالتعبيرين : التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ؟
٩-١٩ : (أ) وضح كيف اعتمد ورنر على التوصيل المولي لمركبات الفلزات الانتقالية ليصل الى تركيب الايونات المعقدة .

ب (افترض تركيبا ثمانيا للايونات المعقدة للملاح مزدوجة $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $\text{CrCl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، واعط تركيب ورنر لكل منها ، بين أيا منها سيكون له توصيل مولي أعلى .

١٠-١٩ : قبل ورنر لم يكن من السهل تفسير سبب ترسب جميع الكلور في سداسي أمونيا CoCl_3 عند اضافة AgNO_3 ، بينما يترسب ثلثا الكلور فقط في خماسي أمونيا CoCl_3 بين الفرق بين التفاعلين اعتمادا على تراكيب ورنر .

١١-١٩ : بين بالرسم متشكلا مع ومض لكل من (أ) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$

ب ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{BrCl}]^+$)

ج ($[\text{Fe}(\text{NO}_2)_4\text{F}_2]^{3-}$)

د ($[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Br}_2]^+$)

١٢-١٩ : في الايونات المعقدة الثمانية ذات الصيغة العامة $[\text{MX}_2\text{Y}_2\text{Z}_2]$ ، حيث تمثل X ، Y ، Z متصلات ، يمكن أن توجد متشكلات ضوئية وهي صور مرآة غير متطابقة . ارسم المتشكلات الضوئية لكل من $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^+$ و $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$ (تأكد من أن صور المرآة غير متطابقة ، اذ أن صور المرآة المتطابقة تمثل نفس التركيب) .

١٣-١٩ : (أ) ارسم المعقدات رباعية السطوح $[\text{VCl}_4]^0$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ، والمعقد الربع المستوي $[\text{PdCl}]^{2-}$.

ب — علل الروابط في البنائين الاولين اعتمادا على نظرية التكافؤ .

١٩-١٤ : مركبان لهما نفس الصيغة $K_2(PtCl_2Br_2)$. يعد هذا دليلا على ان الايون المعقد $[PtCl_2Br_2]^{2-}$ مربع مستو وليس رباعي السطوح

فسر .

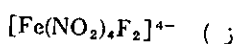
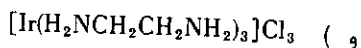
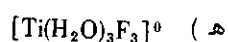
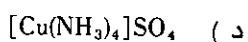
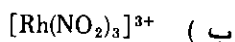
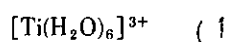
١٩-١٥ : كم شكلا مختلفا توجد للايون المعقد الثماني $[FeCl_3Br_3]^{4-}$ ؟ ارسمها .

١٩-١٦ : ارسم جميع متشكلات $[Cr(NO_2)_2(H_2O)_2(CN)_2]^-$ ، بما في ذلك المتشكلات الهندسية والضوئية ؟

١٩-١٧ : بين بالرسم جميع متشكلات $[Co(en)_3]^{3+}$ و $[CoI_2(en)_2]^+$. ضع دائرة حول المتشكلات الضوئية منها ؟

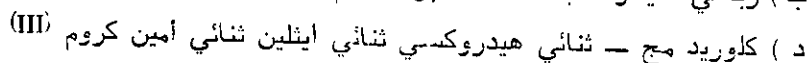
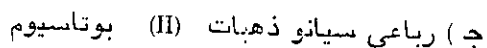
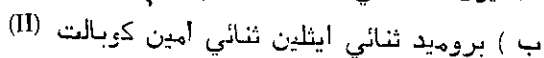
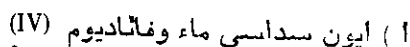
١٩-١٨ : بين بالرسم المتشكلات الضوئية لايون ايثيلين ثنائي امينو كوبالت (III) هل هناك متشكلات أخرى ؟

١٩-١٩ : اعط اسماء صحيحة للايونات والمركبات المعقدة التالية :



اي من هذه المعقدات يظهر تشكّل مج ، مض .

١٩-٢٠ : اعط صيغا بهوجب طريقة ورنر للايونات والمركبات المعقدة التالية :



١٩-٢١ : باستثناء ^{25}Mn تظهر العناصر ^{21}Sc الى ^{28}Ni حالة تأكسد

+ ٣ (جدول ١٩ — ٣) . فسر ذلك اعتمادا على التركيب الالكتروني

لذرات هذه العناصر .

١٩-٢٢ : الأيون $[Cu(CN)_4]^{3-}$ رباعي السطوح ، والأيون $[Ni(CN)_4]^{2-}$ مربع مستو :

(أ) ناقش طريقة الربط في هذين الأيونين اعتماداً على نظرية التكافؤ .

(ب) هل $[Cu(CN)_4]^{3-}$ بارامغناطيسي ؟

(ج) هل $[Ni(CN)_4]^{2-}$ بارامغناطيسي ؟

(د) كم الكترونا مفردا توجد في كل أيون .

١٩-٢٣ : (أ) ما نوع التهجين في معقد ثماني داخلي .

(ب) وضح كيف يكون الأيون المعقد الداخلي اقل بارامغناطيسية من الأيون المعقد الخارجي .

١٩-٢٤ : (أ) بين كيف أن الربط في $[Ag(NH_3)_2]^+$ الخطأ يفسر على أساس تهجين sp .

(ب) هل يمكن لهذا الأيون أن يكون بارامغناطيسياً ؟

١٩-٢٥ : كيف تعلق نظرية المجال البلوري ألوان الأيونات المعقدة ؟

١٩-٢٦ : ما العوامل التي تعتمد عليها قيمة طاقة فصل المجال البلوري ؟

١٩-٢٧ : تتنبأ نظرية المجال البلوري أنه للمعقدات رباعية السطوح تكون أفلاك

$d_{x^2-y^2}$ ، d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} أعلى طاقة من أفلاك d_{z^2} ، d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} استغل شكل

١٩ - ١٦ لتفسر ذلك .

(أ) اعط وصفاً للأيونات $[FeCl_4]^-$ و $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بموجب نظرية المجال البلوري .

١٩-٢٨ : (أ) ما العلاقة بين المجال الكهربائي للمتصلة وقيمة Δ ؟

(ب) ما العلاقة بين حالة تأكسد الفلز المركزي وقيمة Δ ؟

١٩-٢٩ : (أ) بين حسب نظرية المجال البلوري التركيب الإلكتروني للأيونات

المعقدة $[Co(CN)_6]^{3-}$ و $[Co(H_2O)_6]^{3+}$

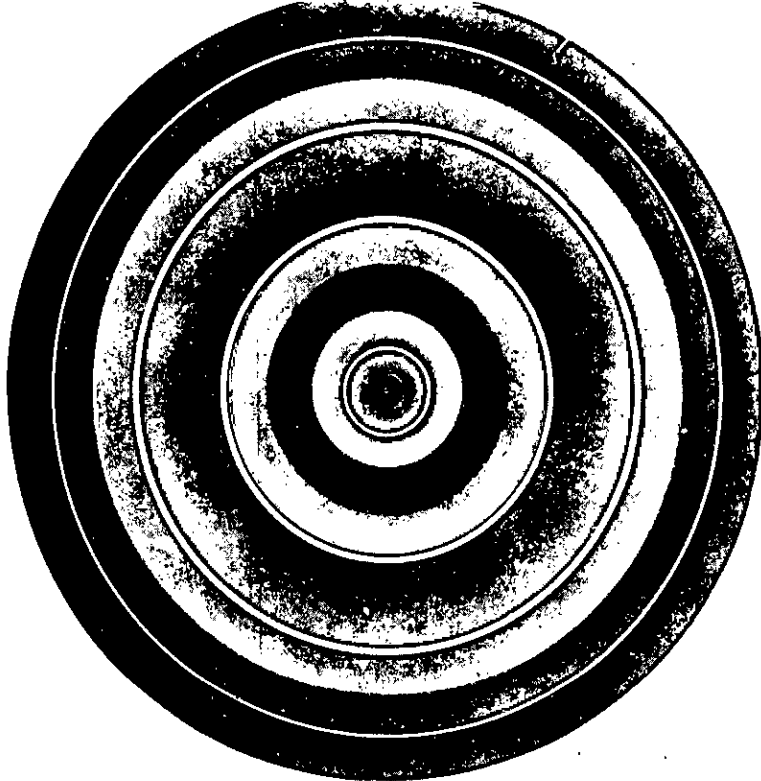
(ب) بين كذلك تركيبها الإلكتروني بموجب نظرية التكافؤ .

١٩-٣٠ : بين أنه لا يوجد فرق بين التركيب الإلكتروني في مجال قوى وآخر

ضعيف للأيونات d^1 ، d^2 ، d^3 ، d^8 ، d^9 ، d^{10}

١٩-٣١ : قارن نظريات التكافؤ ، والمجال البلوري ومجال المتصلات . ابرز فقط

القوة والضعف في كل منها .



الفصل العشرون

الكيمياء النووية

NUCLEAR CHEMISTRY

١٢٠ : اكتشاف النشاط الاشعاعي

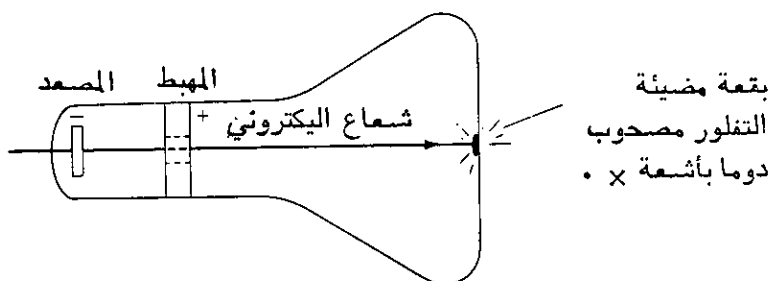
THE DISCOVERY OF RADIOACTIVITY

٥

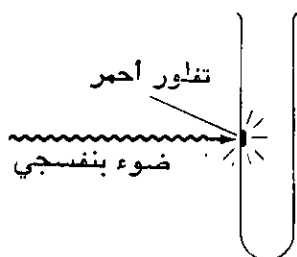
ادت التجارب التي اجريت على الانابيب المفرغة الى عدة اكتشافات هامة في الكيمياء والفيزياء منها التعرف على الالكترين ، واكتشاف اشعة اكسس (x) ، والنظائر ، كما ادت بصورة غير مباشرة الى اكتشاف النشاط الاشعاعي .
وتد سبق لنا ان بحثنا في ما قام به تومسون في انابيب الكاثود ، وما توصل اليه من ان اشعة الكاثود عبارة عن سيل من دقائق سالبة الشحنة ، او الكترونات (الفصل ٣) . وفي نفس الوقت ، في المانيا ، اكتشف وليم كونراد رونتجن (١٨٤٥ - ١٩٢٣) ان اشعاعا قويا (اشعة x) ينبعث من نقطة على سطح الزجاج في جدار

الانبوبة التي تصطدم بها اشعة الكاثود . وأشعة اكس تنفذ من المواد المكونة من العناصر الخفيفة ، لكن تمتصها العظام والفلزات الثقيلة ومركباتها . وبعد هذا الاكتشاف مباشرة ، اصبحت هذه الاشعة وسيلة تشخيص طبية ، وبمزيد من التقدم والتطوير استخدمت لدراسة التركيب البلوري والجزيئي (الفصل ٧) . والى جانب اشعة اكس يؤدي اصطدام الالكترونات بالزجاج الى تكوين ضوء مرئي ، فتشاهد نقطة مضيئة حيث تسقط وهذه الظاهرة تدعى التفلور (الشكل ١) . وحيث ان اشعة x والتفلور تكونا معا ، فان الفيزيائي الفرنسي انطون هنري بيكرل (١٨٥٢ - ١٩٠٨) اخذ على نفسه استطلاع وجود علاقة بينهما وخطا بذلك خطواته الاولى نحو نيل جائزة نوبل .

كان من المعروف ان كثيرا من المواد تتفلور عند تعرضها للضوء العادي او للضوء فوق البنفسجي . فمثلا عند تعرض الكلوروفيل الموجود في النباتات



(١) أشعة المهبط تولد ضوءا مرئيا وأشعة x عندما تصطدم باللوح الزجاجي



(ب) محلول كلوروفيل يصدر تفلورا احمر

الشكل (٢٠ - ١) : تحرى بيكرل امكانية تكون اشعة x غير المرئية دوما مع ظاهرة التفلور المرئي

الخضراء للضوء الأزرق والبنفسجي ، يتفلور ويظهر بلون احمر ساطع (الشكل ١ ب) . وكان هدف بيكرل أن يعرف ما اذا كانت المواد المتفلورة تصدر اشعة x ايضا ، وابتدأ لذلك بتجارب بسيطة . وحيث انه كان يعرف ان اشعة اكس تخترق الورق الأسود بينما يعجز عن ذلك الضوء العادي الناتج عن التفلور). فقد لف لوحا فوتوغرافيا بغلاف سميك من الورق الاسود ووضع فوقه عينة من مادة متفلورة ، وعرض الجميع للشمس . وقد سبب ضوء الشمس تظورا في المادة ، فاذا كانت اشعة اكس تنتج في نفس الوقت ، فانها حرة ان تخترق الورق الاسود وتسود اللوح الفوتوغرافي . وقد تعرض في دراسته الواسعة لسدد كبير من المواد المتفلورة مثل ZnS , CdS , $BaPt(CN)_4$ واخيرا اكتشف ان مركبات اليورانيوم مثل يورانيل كبريتات البوتاسيوم $K_2UO(SO_4)_2$ تسبب تسويد لوح التصوير . لكن الدهشة اصابته حين وجد ان مركبات اليورانيوم تسود اللوح المغلف حتى لو كان الجميع في درج مغلقة ، اي في الظلام .

وبعد ذلك بقليل اكتشف ايضا ان لمركبات الثوريوم نفس الاثر ، وما ان حل عام ١٩١٢ حتى كان قد تبين ان هناك ٣٠ عنصرا تصدر اشعاعا تلقائيا قويا ، ودعيت العناصر المشعة . وقد اثارت اكتشافات بيكرل خيال مدام كـوري (١٨٦٧ — ١٩٣١) التي قدمت من بولندا لدراسة الفيزياء في جامعة باريس حيث التقت بزوجها مستقبلا بيير كوري . وقد تعاون الزوجان في دراسة المواد المشعة ، وقد ادركا ان الاشعاع الذي يصدر عنها لا يتأثر بطريقتة اتحادها كيميائيا . او بحالتها الطبيعية او بدرجة الحرارة ، كذلك وجد ان اوكسيد اليورانيوم المنقى ليس مساويا في اشعاعه لل خام الذي يستخلص منه (بتشيلند) والسذي يحتوي على ٨٠٪ من الاوكسيد فقط . وكانت هذه النتيجة مهمة جدا ، اذ انها ادت الى النتيجة الحتمية وهي ان في البتشيلند عناصر مشعة اخرى غيـسـر اليورانيوم . وقد تمكن العالمان من عزل عنصر جديد مشع من البقايا السذي خلفت عن استخلاص اليورانيوم من البتشيلند ، وكان هذا العنصر مشابها لبزموت في خواصه الكيميائية ، وقد سمي هذا العنصر بـبولونيوم ، Po ، نسبة الى الموطن الاصلي لـدام كوري . وظهر ان هناك عنصرا مشعا اخر في هذه البقايا . وكانت خواصه الكيميائية مشابة للباريوم . وقد حصل العالمان على عينة غير نقية من كلوريد هذا العنصر ووجدوا انه اشد من اليورانيوم اشعاعا اذا ما قورن وزنان متساويان منهما ، وحيث انه يتوهج في الظلام فقد سمي

راديوم Ra . وللحصول على عينة اكبر من الراديوم ليتمكننا من دراسة خواصه، فقد ابتداء العمل بعدة طنان من بقايا البتشلند حيث يوجد الراديوم بكميات ضئيلة جدا . وبعد ثلاث سنوات من الاستخلاص والتنقية المجهدين حصلا على ا.ر. غم من كلوريد الراديوم . وحيث ان الراديوم كان قريب الشبه بالباريوم فقد اعتبرا انه عنصر من مجموعة القلويات الارضية ، وان عدد تأكسده + ٢ . وبالتحليل الكمي للكلوريد تمكنا من تعيين الوزن الذري له وهو ٢٢٥ (انظر المسألة ٢ - ٤) .

وقد تقاسم بيكرل وبيير وماري كوري جائزة نوبل للفيزياء عام ١٩٠٣ مكافأة لهم على اكتشافاتهم هذه .

٢٠ - ٢ : أشعة α و β و γ

α , β , AND γ RADIATION

اهم الدراسات التي اجريت على الاشعاع الصادر من المواد المشعة ، هو ما جرى في معمل ارنست رذر فوردي في كمبردج بين ١٩٠٠ و ١٩٢٠ . فقد توصل رذر فوردي ومعاونوه الى ان هذه المواد تصدر ثلاثة انواع مختلفة من الاشعاع : الفا (α) ، بيتا (β) وجاما (γ) . ووجد ان اشعة الفا متمسكة بسهولة من قبل الصفائح المعدنية بينما تفوقها اشعة β في الاختراق بمئة ضعف كذلك تنحرف اشعة α و β في المجالات المغناطيسية والكهربائية لكن اشعة γ لا تنحرف . وتدل طبيعة الانحراف على ان هذه الاشعاعات α سيل من الدقائق الموجبة ، بينما اشعة β سيل من الدقائق السالبة الاقل كتلة . وقد خمن رذر فوردي ان اشعة γ التي تفوق اشعة β في الاختراق تشبه اشعة اكس . وقد ثبتت صحة هذا التخمين ، فاشعة γ تسير بسرعة الضوء . كما ان كتلتها دون تسارع صفر . ويظهر الشكل (٢٠-٢) الملامح التي تميز كل انواع الاشعاع ومنه نجد ان اشعة α الاثقل من اشعة (β) تعاني انحرافا اقل بكثير لدى مرورها في المجال المغناطيسي . كما ان انحراف اشعة α و β في اتجاهين متضادين يدل على اختلاف شحناتها .

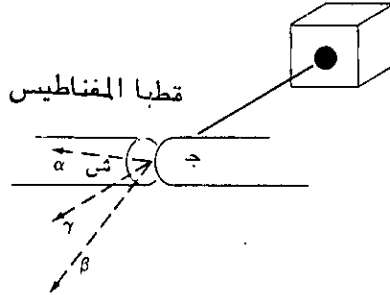
وقد لاحظ بيكرل ان خواص اشعة β و اشعة الكاثود متماثلة ، واستنتج ان اشعة β عبارة عن سيل من الالكترونات السريعة جدا .

قام رذر فوردي بقياس نسبة الشحنة الى الكتلة لاشعة α واستنتج بانها



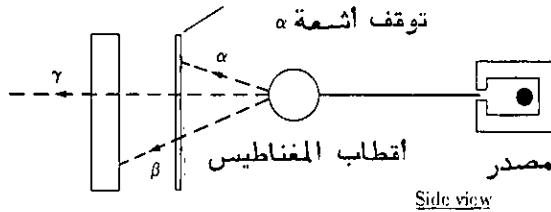
(اللورد رذرفورد)

مصدر يورانيوم داخل
صندوق رصاصي ثقيل



(أ) أثناء مرور الاشعة في المجال المغناطيسي تنحرف اشعة α الى أعلى
واشعة β الى أسفل وأما اشعة γ فلا تنحرف .

رقاقة معدنية
توقف اشعة α

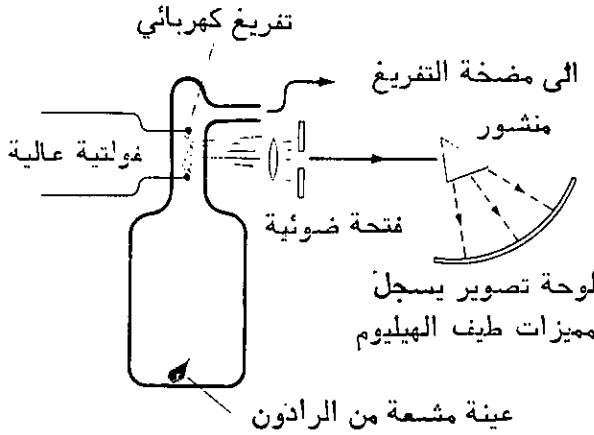


Side view

صفائح رصاص ثقيلة توقف اشعة β

(ب) اشعة γ عالية الاختراق ، بينما اشعة α أسهل أنواع الاشعة ايقاناً .

الشكل (٢٠ - ٢) : الملامح المميزة لاشعاعات α ، β ، γ .



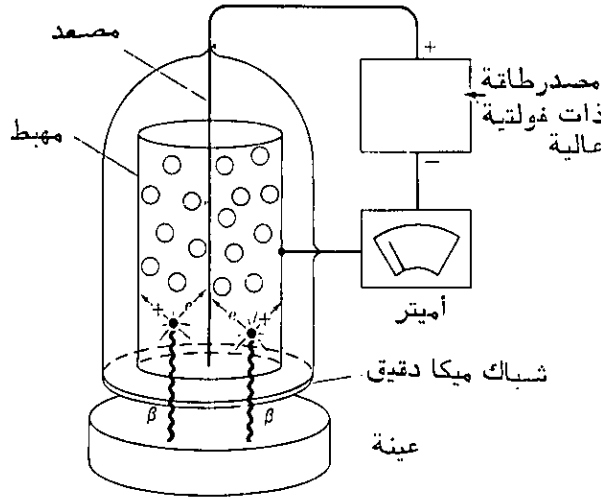
الشكل (٢٠ - ٣) : يمكن التحقق من أن اشعة α هي نفسها أيونات He^{2+}

قد تكون ايون جزيء هيدروجين H_2^+ او ايون هيليوم He^{2+} . فالنسبة السابقة واحدة في كليهما ، الا ان رذرفورد فضل He^{2+} لانه لاحظ وجود غاز هيليوم حيثما وجدت خامات يورانيوم و ثوريوم . وقد برهن على ذلك بتجربة اجراها مع واحد من تلاميذه هو توماس رويدز . فقد استخدم انبوبا ملحوما له جدران زجاجية رفيعة جدا ووضعا هذا الانبوب داخل انبوب اخر جدرانه سميكه ، لكنه مفرغ من الهواء (الشكل ٢٠ - ٣) . ووضعا فيه عينة من غاز رادون (مصدر α) ، وبعد عدة ايام مررا تفريغا كهربائيا ، وحصلا على الخطوط الطيفية الخاصة بالهيليوم . ذلك ان اشعة α اخترقت الجدران الرفيعة حتى وصلت خلال ايام الى تركيز يمكن الكشف عنه .

DETECTION OF RADIATION

٢٠ - ٣ : الكشف عن الاشعاع

تمتلك انواع الاشعاع الثلاثة طاقة عالية تجعلها قادرة على احداث تأين في الجزيئات والذرات التي تصطدم بها ، وهذا المبدأ هو اساس جميع الالات التي تستخدم للكشف عن اشعاعات α و β و γ . ومن اكثر هذه الكاشفات شيوعا عداد جايجر (الشكل ٢٠ - ٤) .
توضع المادة المشعة اسفل فوهة الانبوب المليء بغاز الأرجون . ويؤثر



الشكل (٢٠ - ٤) : عداد جايجر .

جهد عال بين السلك الاوسط (الانود) والاسطوانة المحيطة به (الكاثود) .
 فعندما تمر اشعاعات (β مثلاً) في الانبوب تسبب تأين ذرات الارجون لتكوين
 ايونات ارجون والكترونات تتحرك في اتجاهين متضادين نحو الاقطاب فيبيد
 الاميتر مرور تيار . وهناك نوع اخر من الكاشفات ، وهو عداد الوميض يعتمد
 عمله على ان بعض المواد تتفلور او تومض عند سقوط اشعة α او β و γ
 عليها . وفي هذا العداد تسجل الومضات في الدقيقة مثلا بواسطة خلية ضوئية
 ويتناسب عدد الومضات في الدقيقة مثلا مع شدة النشاط الاشعاعي للمينة .

٢٠ - ٤ : معدل التناقص في النشاط الاشعاعي

THE RATE OF RADIOACTIVE DECAY

سيبين لنا قرب نهاية هذا الفصل ان التركيب النووي لعنصر مشع يتغير
 عندما ينبعث منه اشعاع α او β . ذلك ان عدد البروتونات او النيوترونات
 يتغير ، ويقال ان العنصر تفكك او تحلل . ويتناقص معدل هذا التفكك بالتدريج
 باستمرار النشاط الاشعاعي للعنصر . وقد وجد ان هذا المعدل يتناسب
 طرديا مع كتلة العينة ، ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي :

... (٢٠ - ١)

معدل التناقص = λ

حيث λ ثابت التناسب ، ك الكتلة .

ولثابت التناسب وحدات هي معكوس الزمن . وتختلف قيمته من عنصر لآخر .
وتكتب معادلة (٢٠ - ١) كما يلي :

$$\text{المعدل} = \frac{\lambda}{\lambda} = \lambda \quad \text{حيث } \lambda = \dots\dots\dots (٢٠ - ٢)$$

$$\text{أو} \quad \lambda = \frac{\lambda}{\lambda} \quad \text{حيث } \lambda = \dots\dots\dots (٢٠ - ٣)$$

وبالتكامل نحصل على :

$$\ln m = -\lambda t + I \quad \text{حيث } I \text{ ثابت التكامل} \quad (٢٠ - ٤)$$

$\ln m = -\lambda t + I$ where k = proportionality constant or rate constant

m = mass

I = integration constant

t = time

ويمكن الحصول على قيمته بدلالة الكتلة بالتعبير عن كتلة العينة عند بدء التجربة (ك) ، أي أنه عندما تكون $\lambda = 0$ فإن $\lambda = 0$ وبالتعويض في معادلة (٢٠-٤) نجد أن ثابت التكامل يساوي $\ln m$. وهكذا نحصل على الشكل المناسب لقانون التفكك الإشعاعي :

$$\ln m = \frac{\lambda}{\lambda} \quad \text{حيث } \lambda = \dots\dots\dots (٢٠ - ٥)$$

حيث ك. هي الكتلة الابتدائية للعنصر المشع عند $\lambda = 0$.

ك هي الكتلة عند نهاية الزمن λ . و $\ln m$ (اللوغاريتم الطبيعي) .

ومن الواضح أن معادلة (٢٠ - ٥) مماثلة لمعادلة معدل تفاعل درجة أولى حيث تتناسب سرعة التفاعل طرديا مع تركيز مادة متفاعلة واحدة .
(انظر الفصل ١٧) .

وثابت التفاعل λ الذي يظهر في المعادلات ٢٠ - ١ الى ٢٠ - ٥ خاصية مميزة لعنصر مشع معين . فكلما زادت قيمة λ كلما كان معدل التفكك أسرع .

ويلجأ الكيميائيون العاملون بهذا الحقل الى تمييز العنصر المشع بما سمي فترة نصف الحياة (ن ١/٢) اى الزمن اللازم لتفكك نصف كتلة عينة من عنصر مشع . ونستطيع ان نتبين ان م و ن ١/٢ مرتبطان بالاعتماد على معادلة (٢٠ - ٥) ، فهما يمثلان وجهين للمعلومات معينة . فعند نهاية فترة نصف الحياة (ن ١/٢) تكون الكتلة ك = ١/٢ ك . وبالتعويض :

$$\text{لط} = \frac{\text{ك}}{\frac{1}{2} \text{ك}} = 2 \text{ ن } \frac{1}{2}$$

$$\text{او} \quad \text{ن } \frac{1}{2} = \frac{\text{لط}}{2} = \frac{0.7693}{2} \dots\dots (20-6)$$

وتظهر هذه المعادلة انه اذا عرفنا م امكنا ان نحسب ن ١/٢ وبالعكس . وتظهر كذلك ان فترة نصف الحياة مستقلة عن قيمة الكتلة الابتدائية ك .

المثال (٢٠ - ١)

ما النسبة المئوية من كتلة ابتدائية لعنصر مشع تبقى بعد مرور اربع فترات نصف حياة ؟

الحل : نفرض ان ك_٠ هي الكتلة الابتدائية .

بعد مرور اول فترة نصف حياة يتفكك ١/٢ ك ويبقى ١/٢ ك وبعد الفترة الثانية يتبقى ١/٤ ك (١/٢ ك_٠) او ٢(١/٢) ك وما يتبقى بعد مرور اربع فترات هو

$$\frac{1}{16} \text{ ك} = \left(\frac{1}{2}\right)^4 \text{ ك}$$

$$= 0.625 \text{ ر.ك.} \quad \text{او} \quad 62.5\% \text{ من الكتلة الابتدائية .}$$

ينتسخ من هذا المثال ان كتلة العنصر المشع المتبقية بعد ع فترة من فترات نصف الحياة هي (١/٢)^ع

المسألة (٢٠ - ٢)

لرادون فترة نصف حياة هي ٣٨٣ ر من اليوم . فاذا ابتدأنا بكتلة ابتدائية

مقدارها ١٠٠ غم ، فما الكتلة المتبقية بعد ١٠٠ أيام ؟

الحل :

$$P = \frac{K}{\lambda}$$

من الضروري ان نعين قيمة K عندما تكون $P = 10$ أيام .
 $K = 100$ غم ، $\lambda = 10$ يوم ومن معادلة $(20 - 6)$

$$P = \frac{100}{\lambda} = \frac{100}{3.83 \text{ يوم}} = 0.181 \text{ يوم}^{-1}$$

بالتعويض في معادلة $(20 - 6)$ نجد :

$$P = \frac{100}{K} = \frac{100}{(0.181 \text{ يوم}^{-1}) (10 \text{ يوم})}$$

$$K = \frac{100}{P} = \frac{100}{0.181} = 552.5$$

$$K = 164 \text{ غم}$$

وهذا الجواب (١٦٤ غم) معقول لان ١٠ أيام = ٢ فترة نصف حياة تقريبا . ففي فترتين اي ٧٦٦ يوما تكون الكتلة قد انخفضت الى $(\frac{1}{4}) \times 100 = 25$ غم وبعد فترات ثلاث اي ١١٤٩ يوما يتوقع أن تكون الكتلة المتبقية ١٢٥ غم .

يتخذ التنكك الاشعاعي لبعض العناصر أساسا لتقدير اعمار المكتشفات الاثرية ، والاحافير ، والخامات ، والنيازك ، وصخور القمر والارض . ومن العناصر المستخدمة لهذا الغرض بوتاسيوم ٤٠ ويورانيوم ٢٣٨ (الخامات والنيازك) وكربون ١٤ (للمكتشفات الاثرية والاحافير) .

ويعتقد العلماء أن هناك عوامل تحافظ على مستوى تركيز ^{14}C ثابتا في الجو . فالاشعة الكونية القادمة من الشمس تحول بعض ^{14}N الى ^{14}C ، ويوازن هذا التحول بتنكك ^{14}C الذي يتميز بفترة نصف حياة مقدارها ٥٧٠٠

سنة . ويدخل ^{14}C على شكل ثاني أوكسيد الكربون الى جزيئات الكربوهيدرات اثناء عملية التركيب الضوئي . وحيث أن الكربوهيدرات مادة غذائية رئيسية فان جميع الكائنات الحية تحتوي على مستوى تركيز ثابت من ^{14}C في اجسامها . ولدى موت الكائن الحي فانه يتوقف عن تناول الغذاء ، ويبدأ محتواه من بالتناقص التدريجي بمعدل يتفق مع المعادلة (٢٠ - ٥) . وقد وجد أن معدل الاشعاع للكربون المأخوذ من الكائن الحي هو اطلاق ١٥ دقيقة β كل دقيقة لكل غرام .

لكن الكربون المستمد من كائن حي مضى على موته زمن طويل سيشع بمعدل اقل من ذلك ، اذ أن عدد الدقائق المتحللة في الدقيقة يتناسب طرديا مع كتلة ^{14}C الموجود .

المثال (٢٠ - ٣)

حضرت عينة من الكربون من خشب سرو أثاري وجد في قبر فرعون في مصر . ووجد انها تعطي ٨ دقائق / دقيقة — غم . قدر زمن موت الفرعون ؟

$$\text{الحل : لو } P = \frac{K}{N}$$

من المعادلة (٢٠ - ٦) نستطيع الحصول على قيمة P من فترة نصف الحياة .

$$P = \frac{0.693}{N \times 5730} = \frac{0.693}{10 \times 5730} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ سنة}^{-1}$$

نفترض أن معدل الاشعاع عند بناء القبر كان ١٥ وحدة تحلل / دقيقة/غم

اذا : ك $\propto$ ٨ وحدة / دقيقة — غم

ك $\propto$ ١٥ وحدة / دقيقة — غم

$$P = 1.2 \times 10^{-5} \text{ سنة}^{-1}$$

بالتعويض في معادلة (٢٠ - ٥) نحصل على ما يلي :

$$\text{لط } \frac{10}{8} = (1.25 \times 10^{-4} \text{ سنة}^{-1}) \text{ ن}$$

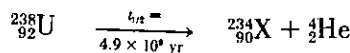
$$\text{أو } 1.25 \times 10^4 = \frac{10}{8} \text{ ن}$$

$$\text{أو ن} = 5150 \text{ سنة}$$

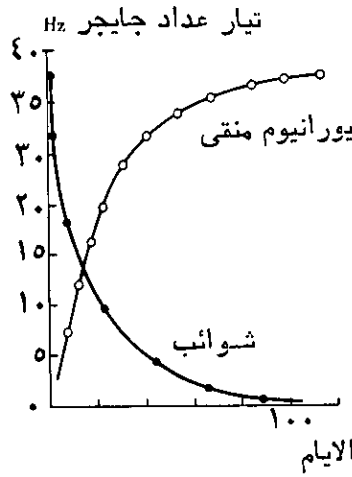
أي أن الزمن الذي مر منذ موت شجرة السرو التي أخذ منها الخشب هو 5150 سنة ، وهذا يعني أن القبر بني في 3170 ق.م ، وبذلك يكون تاريخ موت ذلك الفرعون في ذلك التاريخ أوبعد بقليل .

٢٠ - ٥ : سلاسل التفكك الإشعاعي RADIOACTIVE-DECAY SERIES

عندما تنقضي مركبات الثوريوم واليورانيوم بحرص ، نجد أن نشاطها الإشعاعي يقل ، بينما نجد أن النشاط الإشعاعي للشوائب التي فصلت منها عال جداً . ولدى ترك مركبات اليورانيوم والثوريوم المنقاة ، فإنها تستعيد نشاطها الأصلي ببطء ، بينما تفقد الشوائب نشاطها تدريجياً (الشكل ٢٠ - ٥) . وقد أدت هذه الملاحظات إلى الاستنتاج بأنه لا بد أن تفكك يورانيوم وثوريوم يؤدي لإنتاج عناصر أخرى مشعة ، تتفكك بسرعة لنظائر ثابتة . ولدى تحليل خامات اليورانيوم بدقة تبين أن هناك عدة عناصر مشعة مختلطة باليورانيوم . وتتكون هذه العناصر في سلسلة من الخطوات تبدأ بتفكك $^{238}_{92}\text{U}$ وتنتهي بتكوين نظير ثابت للرصاص وهو غير مشع $^{206}_{82}\text{Pb}$ وفي سلسلة تفكك $^{238}_{92}\text{U}$ تكون الخطوة الأولى مفقدة دقيقة α ، وهذا يعني أن نظير يورانيوم يفقد بروتونين ونيوترونين من نواته .

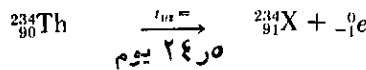


والعنصر الجديد « x » عدد كتلة يساوي 234 وعدد ذري يساوي 90 (لنذكر أن عدد الكتلة يساوي مجموع عدد البروتونات وعدد النيوترونات في النواة ، وأنه مساو تقريبا للوزن الذري للعنصر) . ويعرف العنصر الجديد من عدده الذري ،



الشكل (٢٠ - ٥) علاقة نشاط اليورانيوم المنقى وفصل الشوائب بالزمن .

وهو ثوريوم $^{234}_{90}\text{Th} = ^{234}_{90}\text{X}$. لكن ثوريوم ٢٣٤ مشع ، وينفكك سريعاً بإطلاق اشعاع β الذي يصحبه ازدياد العدد الذري دون تغير في عدد الكتلة . وتتكون دقائق β عندما يتحول النيوترون من النواة الى بروتون والكترون ويقذف الاخير كدقيقة β . ويمثل تفكك ثوريوم كما يلي :



وحيث أن العنصر المتكون له عدد ذري ٩١ ، فهو برتوانكتينيوم $^{234}_{91}\text{Pa}$ ، وهو ايضا عنصر مشع فتستمر السلسلة . وهكذا ففي سلسلة تفكك اشعاعي يؤدي فقد دقيقة α الى نقص العدد الذري وحدتين ، والى نقص عدد الكتلة ٤ وحدات ، بينما يؤدي فقد دقيقة β الى ازدياد العدد الذري وحدة واحدة ، ولا يحصل تغيير في عدد الكتلة .

وتظهر سلسلة التفكك الاشعاعي البادئة بيورانيوم ٢٣٨ في الجدول (٢٠-١) وفيها تكون كل خطوة تحولا نوويا ناتجا عن فقد دقيقة α او دقيقة β ، وتستمر العملية حتى يتكون نظير ثابت $^{206}_{82}\text{Pb}$ (رصاص ٢٠٦) . وتظهر النظائر في هذه السلسلة في العمود الاول بحسب ترتيب تكوينها ، وفي العمود الثاني نوع الاشعاع الذي يصحب تفكك النواة . ويظهر العمودان الثالث والرابع

التغيرات الحادثة نتيجة التحول النووي ، بينما يظهر العمود الخامس فترة نصف الحياة لكل نظير . وكمثال على تفسير المعلومات الواردة في هذا الجدول، نجد أن ^{214}Bi يتفكك باطلاق β ويكون ^{214}Po وليس في ذلك تغير في عدد الكتلة ، ولكن حيث أن نيوترونا قد تحول الى بروتون فإن العدد الذري يزداد بمقدار ١ . اضافة لذلك فإن فترة نصف الحياة لهذا النظير هي ١٩٧ دقيقة . ولا شك أن الجدول ٢٠ - ١ مبسط حيث أننا لم ندرج فيه طرق التفكك الاخرى المحتملة ، فمثلا يتفكك جزء صغير من ^{218}Po باطلاق β مكونا نظير استاتين ^{218}At . ويتفكك استاتين ٢١٨ باطلاق α ويظهر ^{214}Bi الذي يتفكك

الجدول (٢٠ - ١) : سلسلة تفكك ^{238}U

النظير	طريقة التفكك	التغير في عدد الكتلة	التغير في العدد الذري	فترة نصف الحياة
$^{238}_{92}\text{U}$	α	— ٤	— ٢	١٠ × ٤٩ سنة
$^{234}_{90}\text{Th}$	β	.	+ ١	٢٤ يوم
$^{234}_{91}\text{Pa}$	β	.	+ ١	١١٤ دقيقة
$^{234}_{92}\text{U}$	α	— ٤	— ٢	١٠ × ٢٣ سنة
$^{230}_{90}\text{Th}$	α	— ٤	— ٢	١٠ × ٨٣ سنة
$^{226}_{88}\text{Ra}$	α	— ٤	— ٢	١٥٩٠ سنة
$^{222}_{86}\text{Rn}$	α	— ٤	— ٢	٣٨٣ يوم
$^{218}_{84}\text{Po}$	α	— ٤	— ٢	٣.٥ دقيقة
$^{214}_{82}\text{Pb}$	β	.	+ ١	٢٦٨ دقيقة
$^{214}_{83}\text{Bi}$	β	.	+ ١	١٩٧ دقيقة
$^{214}_{84}\text{Po}$	α	— ٤	— ٢	١٠ × ١٥ ثانية
$^{210}_{82}\text{Pb}$	β	.	+ ١	٢٢ سنة
$^{210}_{83}\text{Bi}$	β	.	+ ١	٥ يوم
$^{210}_{84}\text{Po}$	α	— ٤	— ٢	١٤٠ يوم
$^{206}_{82}\text{Pb}$	ثابت			

كما هو مبين في الجدول ٢٠-١ . كذلك فان هناك طرقا اخرى محتملة في سلسلة تفكك ^{238}U ، ولم تدرج في الجدول. ويعتمد على سلسلة التفكك هذه في تقدير عمر الارض ، وافضل طريقة لفهم ذلك هي توضيحه بمثال :

المثال (٢٠ - ٤)

عينة من خامة معدنية يعتقد ان عمرها مماثل لعمر الارض ، تحتوي على ١ غم ^{238}U لكل ٨٣٨ ر. غم ^{206}Pb . ما هو عمر الارض ؟

الحل : احسب وزن ^{238}U اللازم لتكوين ٨٣٨ ر. غم من ^{206}Pb وهذا يعني انه يلزم ٢٣٨ غم ^{238}U لانتاج ٢٠٦ غم ^{206}Pb . لذلك فالوزن اللازم لانتاج ٨٣٨ ر غم ^{206}Pb هو :

$$^{238}\text{U} \text{ غم } ٢٣٨ \times \frac{٨٣٨ \text{ ر غم } ^{206}\text{Pb}}{٢٠٦ \text{ غم } ^{206}\text{Pb}} = ٩٦٨ \text{ ر غم } ^{238}\text{U}$$

نحسب كتلة اليورانيوم الابتدائية في العينة .

ك. = الكتلة الحالية + الكتلة التي حصل فيها التفكك

$$= ١٠٠ + ٩٦٨$$

$$= ١٩٦٨ \text{ ر غم } ^{238}\text{U}$$

نحسب قيمة λ ، ليورانيوم ^{238}U

$$١ = \frac{٠.٦٩٣}{\frac{١}{٥} \times ١٠ \text{ سنة}} = \frac{٠.٦٩٣}{١٠ \times ٠.١٥٤} = ١ - ١٠ \times ٠.١٥٤ = ١ - \text{سنة } ١ -$$

نحسب عمر الارض باستخدام معادلة (٢٠ - ٥)

$$\text{لظ ك.} = \frac{\text{ك.}}{\lambda} = \frac{٢٣٠.٣}{\frac{١}{٥} \times ١٠ \text{ سنة}} = \frac{٢٣٠.٣}{١٠ \times ٠.١٥٤} = ١٥٩$$

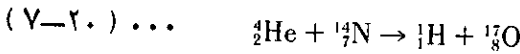
$$= \frac{١٩٧}{١٠ \times ٠.١٥٤} = ١٥٩$$

$$= ٤٣٨ \times ١٠^9 \text{ سنة} = ٤٣٨ \text{ بليون سنة تقريبا} .$$

٢٠ - ٦ تحول العناصر الى عناصر اخرى :

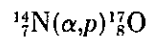
TRANSMUTATION OF THE ELEMENTS

مع ان جهود علماء الصنعة في البحث عن حجر الفلاسفة لم تسفر عن نجاح ، الا ان بداية القرن العشرين شهدت نجاح الكيميائيين والفيزيائيين حين توصلوا الى تحويل عنصر لآخر ، فقد لاحظ رذرفورد ان قذف النيتروجين بدقائق α ينتج ^{17}O .



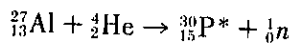
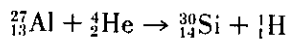
وقد كان هذا اول تحول يتم صناعيا . وتبع ذلك دراسة لاثر قذف العناصر بدقائق α ، وتبين ان جميع العناصر الخفيفة من بـورون الى بوتاسيوم (باستثناء اوكسجين و كربون) يمكن ان تتحول نتيجة لذلك .

مثل هذا التحول يرمز له بالرمز (α, p) دلالة على ان الهدف (نواة نيتروجين في هذه الحالة) يتعرض لاشعاع α ، وينتج من ذلك بروتونات . ولذلك فان تحول ^{14}N المبين في المعادلة $(٢٠ - ٧)$ يمكن ان يعبر عنه كما يلي :



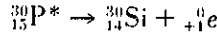
وقد لوحظ في احيان كثيرة ان البروتون الناتج يمتلك طاقة حركة اعلى مما كانت تمتلكه دقيقة α التي استخدمت كتنظيفة .

وفي عام ١٩٣٤ لاحظت ايرني كوري (ابنة بيير وماري كوري) وزوجها فردريك اول تحول صناعي يؤدي لتكون عنصر مشع . فقد وجد ان ^{27}Al يتحول بتاثير اشعاع α الى ^{30}Si عن طريق تفاعل (α, p) ، والى بتفاعل (α, n)



وقد دهشا حين وجد ان ^{30}P مشع ويتفكك باطلاق بوزيترون ، وهو

جسيم مماثل للالكترون في كتلته ، لكنه يحمل شحنة مساوية ومضادة لشحنة الالكترون .



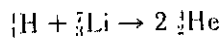
وقد كان هذا التفاعل أول مثال على النشاط الإشعاعي الحثي ، لكن تلتته بعد ذلك مئات من الأمثلة الأخرى .

٢٠ - ٧ المسارعات وتحول العناصر

ACCELERATORS AND TRANSMUTATION

نظرا لوجود شحنة موجبة عالية على نواة عنصر ثقيل ، فإنها تؤثر بقوة تنافر شديدة على دقائق α ، وبذلك تمنعها من الاقتراب الشديد منها . وقد انضج انه اذا اريد احداث تحويل في العناصر الثقيلة فمن الضروري أن تستعمل قذائف بطاقة حركة اعلى مما يتوفر في دقائق الفا المستمدة من المصادر الطبيعية . وقد تم في اوائل الثلاثينات تطوير مسارع بروتون في معمل رذرفورد ، وكان هذا المسارع قادرا على انتاج ايونات هيدروجين طاقاتها الحركية تصل الى ٣ (MeV) * . بينما طاقة دقائق الفا المستمدة من مصادر طبيعية لا تزيد على ٢٠٠٠ الكترون فولت . والبروتونات المسارعة اكثر فعالية كقذائف نووية لانها تمتلك طاقة حركية عالية ، وشحنتها الموجبة قليلة نسبيا .

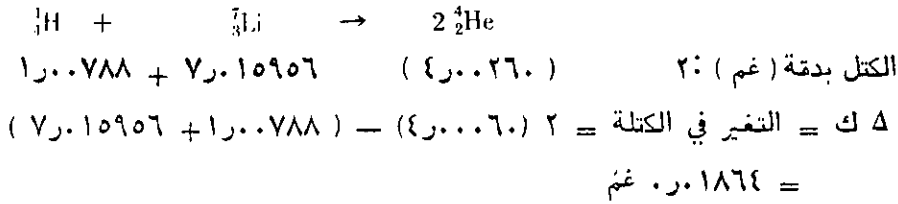
ومن أول التجارب التي استخدمت فيها البروتونات المسارعة كانت قذف ، الذي اعطى دقيقتين من الفا لكل ^7Li اصابتها بروتون .



وايونات الهيليوم الناتجة تمتلك طاقة اكثر بكثير من البروتونات التي

* وهكذا يناظر سرعة برونون مقدارها 2.4×10^8 سم / ث ، وتعادل ٨٪ من سرعة الضوء .

استخدمت ، وهذا الازدياد راجع الى تحويل قسم من الكتلة الى طاقة .
التفاعل :

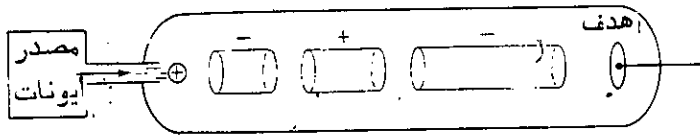


ومن معادلة اينشتاين $E = mc^2$ فان الطاقة المكافئة لكتلة ٠.٠١٨٦٤ ر. غم هي 1.7×10^{10} أرج لكل ذرة ليشيوم ، أو 1.7×10^8 لكل دقيقة α تتكون . وقد وجد بالتجربة ان قيمة الطاقة الحركية لدقائق α هي 1.38×10^8 أرج . وقد قام باحثون اخرون بتطوير انواع مختلفة من مسارعات الدقائق ، ولقد اصبحت :سماؤها مألوفة لمن يطلع على الصحف . ومن هذه المسارعات : السيكوترون ، والسكوترون ، والبناترون ، ومسارع فان دي جـسـراف ، والمسارعات الخطية .

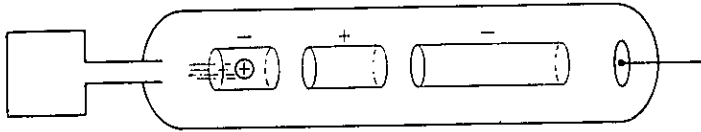
ويبين الشكل (٢٠ - ٦) مبدأ المسارع الخطي . يدخل ايون موجب أو الكترون الى حيز طويل مفرغ يحتوي على سلسلة من الاقطاب الانبوية ، وتتغير شحنة هذه الاقطاب بسرعة كبيرة باستخدام مصدر ذي تردد عال جدا . يدخل الايون الانبوب الاول ويندفع خلاله اثناء حمله شحنة سالبة ، ولدى وصوله عند نهاية الانبوب تنعكس الاقطاب ، فيصبح الانبوب الاول موجبا والثاني سالبا . وهكذا يسارع الايون نحو الانبوب الثاني في الفترة التي يمر بها خلال الفجوة بين الانبوبين .

وتتكرر هذه العملية في كل مرة يصل فيها الايون الى نهاية الكترود انبوبي ، وحيث انه يكتسب في كل مرة سرعة اضافية ، فان سرعته تزداد باستمرار . لاحظ ان الاقطاب الانبوية تصبح اطول بالتدريج بحيث يقضي الايون نفس الوقت في كل انبوب ، ويصل الى نهايته تماما في الوقت الذي تنعكس فيه شحنات الاقطاب .

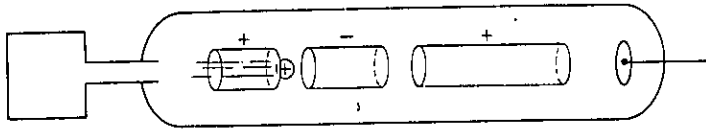
وتعتمد السرعة النهائية لدقيقة على عدد المرات التي تسارعت فيها ، اي على عدد الفجوات . ويزداد هذا العدد بزيادة عدد المرات التي يعكس فيها اتجاه الاقطاب ، وكذلك بزيادة طول الانبوب ، وقد تم استخدام كلا الطريقتين . فمثلا



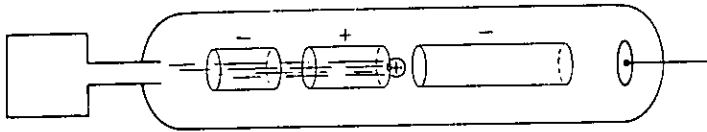
(أ) الأيون يدخل المسارع .



(ب) يتسارع الأيون داخل القطب الأنبوبي الأول



(ج) قطبية القطب تنعكس حينما يترك الأيون الأنبوب الأول ويبدأ بالتسارع مرة ثانية



(د) قطبية القطب تنعكس مرة ثانية ويتسارع الأيون المرة الثالثة .

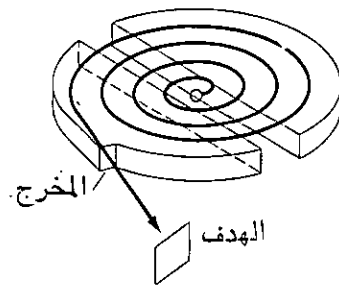
الشكل (٢٠ - ٦) مبدأ التسارع الخطي

كان طول المسارع الخطي الذي بني في جامعة ستانفورد في كاليفورنيا ميلين ، وهو قادر على إنتاج الكترونات بطاقة ١٠٠ بليون - الكترون - فولت .
أما في السيكلوترون فان الدقائق المشحونة تسارع أيضا بتغير شحنات الاقطاب كما في المسارع الخطي ، لكن بالإضافة لذلك تمرض الدقائق لمجال منطاطيسي قوي مما يجعلها تسير في مسار دائري (الشكل ٢٠ - ٧) . يدخل أيون موجب الى المركز بين قطبين كل منهما نصف دائري مجوف فيتسارع الأيون نحو السالب منهما .

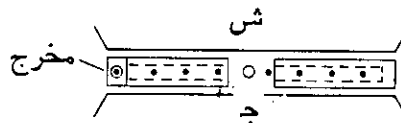
وفي نفس الوقت يبدأ الايون بالتحرك دائريا في مستوى مواز للاقطاب . وعند وصول الايون الى الفجوة بينهما تنعكس القطبية ، فيسارع الايون عبر الفجوة نحو القطب المقابل . وتكرر هذه العملية . وفي كل مرة يمر فيها الايون عبر الفجوة تزداد سرعته ، وكلما ازدادت السرعة تحرك الايون في مسارات اوسع ، وحين يصل قريبا من الجدار يجري تغيير مساره نحو فتحة يمر منها نحو الهدف .

في المسارع الخطي يحتاج الايون الى زمن ثابت ليمر خلال اي قطب انبوبي ، لان طول الانبوب متناسب مع سرعة الايون . كذلك في السيكلوترون فان الزمن اللازم ليتحرك الايون خلال مسار نصف دائري في قطب ، زمن ثابت ، لان محيط هذا المسار يزداد طرديا مع ازدياد سرعة الايون . وهكذا نرى ان المسارع الخطي والسيكلوترون يعتمدان في عملهما على نفس المبدأ ، لكن السيكلوترون اصغر حجما لان مسار الايون لولبي .

هناك حد للسرعة التي يمكن ان تصل اليها الدقائق في السيكلوترون ، وذلك راجع لازدياد الكتلة بموجب معادلات النسبية . فبموجب نظرية اينشتاين في النسبية تزداد كتلة الدقيقة كلما ازدادت سرعتها .



(أ) مسار الايون داخل السيكلوترون



(ب) منظر جانبي يظهر أقطاب المغناطيس

$$m = m_0 \frac{1}{(1 - v^2/c^2)^{1/2}} \quad \times \quad \frac{1}{\frac{1}{2} \left(\frac{v^2}{c^2} - 1 \right)} \quad \text{ك} = \text{ك} \times$$

(٩ - ٢٠)

ويمكن ان نرى من المعادلة (٩ - ٢٠) انه عندما تصبح السرعة ع قريبة من سرعة الضوء (س) ، فان كتلة الدقيقة ك تصبح اكبر بكثير من كتلتها الساكنة (ك٠) . ونظرا لهذا التزايد النسبي في الكتلة ، فان الزمن اللازم للايون ليكمل المسار نصف الدائري يتغير مما يفسد انتظام عمل السيكلوترون ، فلا تعود الايونات تصل الى الفجوة لدى تغير اتجاه الاقطاب ، ولذلك تهبط سرعــة الايونات بدلا من ان تسارع من جديد . ويتم التغلب على هذه العقبة في السيكلوترون المتوافق الذي الذي يتم فيه تغير معدل عكس الاقطاب بالتدريج ليوافق التغير النسبي في الكتلة ، وفي السنكروترون الذي تتم فيه زيادة قـوة المغناطيسات الخارجية باستمرار لتوافق الازدياد في الكتلة . وقد أدى تطويع المسارعات ذات الطاقة العالية الى تمكين العلماء النوويين من اجراء تجارب مستخدمين قذائف اثقل بالاضافة للبروتونات وايونات الهيليوم . فاستخدمت ايونات بورون وكربون ، ونيروجين ونيون في اصطناع نظائر وعناصر لا توجد في الطبيعة . وقد تم اصطناع حوالي ١٤٠٠ نظير تقريبا منها ٢٨٠ فقط توجد في الطبيعة . بينما تم الحصول على الباقي بتحويلات متنوعة .

لا توجد في الطبيعة عناصر عددها الذري اكبر من ٩٢ (يورانيوم) ، فان هذه العناصر لا توجد بكميات يمكن قياسها لان فترات نصف الحياة لها قصيرة جدا . وقد امكن باستخدام المسارعات اصطناع عدد من نظائر العناصر من ٩٣ - ١٠٤ او ما يدعى العناصر تالية اليورانيوم . والتفاعلات الخاصة بذلك مبينة في الجدول (٢٠ - ٢) . ومن الجدير بالذكر ان العناصر من ٩٠ (ثوريوم) الى ١٠٣ (لورنسيوم) تشكل السلسلة الثانية من عناصر الارض النادرة وتسمى اكتيدات .

اما كورشاتونيوم ، العنصر رقم ١٠٤ فهو عنصر من مجموعة IVB التي تضم ايضا العناصر التالية : تيتانيوم ، زركونيوم ، وهافنيوم .

الجدول (٢٠ - ٢): اصطناع العناصر تالية اليورانيوم

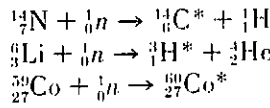
التعبير الرهزي للتفاعل	النواتج	التفاعل		العدد الذري	الهدف	نوع القذيفة	العنصر
${}_{92}^{238}\text{U}(\alpha, 2n){}_{93}^{238}\text{Np}$	${}_{93}^{238}\text{Np} + 2 \frac{1}{0}n$	$\frac{2}{1}\text{H}$	${}_{92}^{238}\text{U}$	٩٣			نبتونيوم ١
${}_{92}^{238}\text{U}(\alpha, 2n){}_{94}^{240}\text{Pu}$	${}_{94}^{240}\text{Pu} + 2 \frac{1}{0}n$	$\frac{4}{2}\text{He}$	${}_{92}^{238}\text{U}$	٩٤			بلوتونيوم ٢
${}_{94}^{239}\text{Pu}(\alpha, n){}_{95}^{241}\text{Am}$	${}_{95}^{241}\text{Am} + \frac{1}{0}n$	$\frac{4}{2}\text{He}$	${}_{94}^{239}\text{Pu}$	٩٥			امريكيوم ٣
${}_{94}^{239}\text{Pu}(\alpha, 3n){}_{96}^{241}\text{Cm}$	${}_{96}^{241}\text{Cm} + 3 \frac{1}{0}n$	$\frac{4}{2}\text{He}$	${}_{94}^{239}\text{Pu}$	٩٦			كوريوم ٤
${}_{96}^{244}\text{Cm}(\alpha, p, 2n){}_{97}^{243}\text{Bk}$	${}_{97}^{243}\text{Bk} + \frac{1}{1}\text{H} + 2 \frac{1}{0}n$	$\frac{4}{2}\text{He}$	${}_{96}^{244}\text{Cm}$	٩٧			بيركليوم ٥
${}_{92}^{238}\text{U}({}^{12}\text{C}, 5n){}_{98}^{243}\text{Cf}$	${}_{98}^{243}\text{Cf} + 5 \frac{1}{0}n$	$\frac{12}{6}\text{C}$	${}_{92}^{238}\text{U}$	٩٨			كاليفورنيو ٦
${}_{92}^{238}\text{U}({}^{14}\text{N}, 5n){}_{99}^{243}\text{Es}$	${}_{99}^{243}\text{Es} + 5 \frac{1}{0}n$	$\frac{14}{7}\text{N}$	${}_{92}^{238}\text{U}$	٩٩			اينشتاينيوم ٧
${}_{92}^{238}\text{U}({}^{16}\text{O}, 4n){}_{100}^{250}\text{Fm}$	${}_{100}^{250}\text{Fm} + 4 \frac{1}{0}n$	$\frac{16}{8}\text{O}$	${}_{92}^{238}\text{U}$	١٠٠			فيرميوم ٨
${}_{99}^{253}\text{Es}(\alpha, n){}_{101}^{256}\text{Md}$	${}_{101}^{256}\text{Md} + \frac{1}{0}n$	$\frac{4}{2}\text{He}$	${}_{99}^{253}\text{Es}$	١٠١			مندليفوم ٩
${}_{96}^{246}\text{Cm}({}^{13}\text{C}, 8n){}_{102}^{251}\text{No}$	${}_{102}^{251}\text{No} + 8 \frac{1}{0}n$	$\frac{13}{6}\text{C}$	${}_{96}^{246}\text{Cm}$	١٠٢			نوبليوم ١٠
${}_{98}^{252}\text{Cf}({}^{10}\text{B}, 5n){}_{103}^{257}\text{Lr}$	${}_{103}^{257}\text{Lr} + 5 \frac{1}{0}n$	$\frac{10}{5}\text{B}$	${}_{98}^{252}\text{Cf}$	١٠٣			لورنسيوم ١١
${}_{94}^{243}\text{Pu}({}^{22}\text{Ne}, 4n){}_{106}^{260}\text{ehf}$	${}_{106}^{260}\text{ehf} + 4 \frac{1}{0}n$	$\frac{22}{10}\text{Ne}$	${}_{94}^{243}\text{Pu}$	١٠٤			خورشاثوقيوم

٢٠ - ٨ التحول بالنقاط نيوترون :

TRANSMUTATION BY NEUTRON CAPTURE

ليس من الممكن زيادة الطاقة الحركية للنيوترونات في المسارعات ، لان النيوترون جسم غير مشحون . ومع ذلك فان النيوترونات قذائف ذات فعالية عالية في التحولات النووية . ذلك ان عدم وجود شحنة على هذه الدقائق يجعلها قادرة على الاقتراب من النواة دون التعرض للتناثر الالكتروستاتيكي ، وليست لذلك بحاجة الى الطاقة العالية الضرورية في التحولات التي تستخدم الايونات . اما النيوترونات البطيئة التي يحصل عليها بمرور النيوترونات خلال الماء الثقيل او الجرائيت ، فيمكن التقاطها بواسطة معظم النظائر تقريبا .

وهكذا فان النيوترونات كانت مفيدة جدا في تحضير نظائر مشعة للعناصر الاثقل . ومن اهم النظائر التي حضرت بواسطة التقاط النيوترونات كربون ١٤ ^{14}C ، تريتيوم ^3H ، وكوبالت ٦٠ ^{60}Co . وهذه النظائر الثلاثة مشعة ، وهذا سر فائدتها ، وتمثل التفاعلات التي تجري لاصطناعها كما يلي :



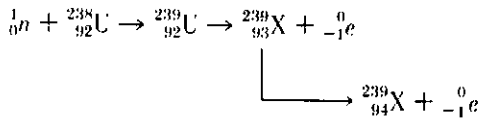
وقد تم تحضير الكثير من العناصر المشعة في المفاعلات النووية (الذرية) ، وهي كما سنرى مصادر نيوترونات غنية .

NUCLEAR FISSION

٢٠ - ٩ الانشطار النووي

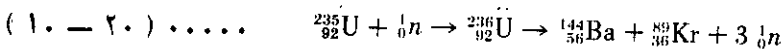
قبل عام ١٩٣٠ كانت التحولات الطبيعية والاصطناعية المعروفة تشتمل على تغيرات صغيرة في عدد الكتلة والعدد الذري ، كذلك فان التحولات المسببة بالنيوترونات كانت تتلخص في تكوين عنصر يزيد عدده الذري وحدة او وحدتين عن العنصر المستخدم هدفا . ثم ذكر انريكو فرمي (Enrico result ١٩٠١-١٩٥٤) ومعاونوه ان قذبة ذرة يورانيوم بالنيوترونات ادى الى تكوين ثلاثة نظائر على الاقل تنفك باشعاع β . ولتفسير هذه الظواهر افترضوا ان ذرة ^{238}U تلتقط نيوتريونا وتتحول الى ^{239}U الذي يتفكك باشعاع β الى عنصر ٩٣ ، ومن

ثم إلى عنصر ٩٤ .



لكن التحليل الكيميائي لنواتج قذوف اليورانيوم بالنيوترونات لم يقدم أي دليل على تكوين هذين العنصرين الجديدين . ومع ذلك اعتقد جميع العلماء تقريبا أن هذين العنصرين تكونا ولكن بكميات ضئيلة جدا ، دقت على الكشف الكيميائي . وقد ضللهم الاعتقاد الخاطيء بأن القذف بالنيوترونات يؤدي إلى تغيرات صغيرة جدا فقط في عدد الكتلة والعدد الذري .

غير أن التحليل الكيميائي الدقيق الذي قام به أوتوهان ومعاونوه في المانيا أدى إلى نتائج مذهشة . فقد بينوا أن قذف ${}^{238}\text{U}$ بنيوترونات أدى إلى تكوين باريوم ولانثانوم وسيريوم وهي عناصر ذات كتل تقارب ١٤٠ . وقد كان من دهشتهم أنهم أحجموا عن نشر ما توصلوا إليه مدركين أن هذه المشاهدات تعني أن القذف بالنيوترونات أدى إلى انشطار الذرة . ولذلك وسعوا افتراضهم ، وأضافوا أنه من الضروري تكون نظير كتلته تقارب ٩٨ ، فأعادوا فحص نتائج الانشطار وأثبتوا تكون عناصر سترونشيوم (٨٨) ، روبيديوم (٨٥) ، وكريبتون (٨٤) . وهذه النتائج تشير إلى أن ذرة ${}^{238}\text{U}$ تنشط إلى ذرتين أصغر ، واحدة كتلتها تقارب ١٤٠ ، والآخرى تتراوح كتلتها من ٨٥ إلى ٩٥ . غير أن مجموع عددي الكتلة للذرتين الأصغر لا يصل إلى ٢٣٨ لأن نيوترونين أو ثلاثة تتكون أثناء الانشطار . وقد أظهرت الدراسة المستمرة إلى أن ${}^{238}\text{U}$ ينشط عندما يقذف بنيوترونات سريعة ، بينما ينشط ${}^{235}\text{U}$ الذي يوجد في اليورانيوم الطبيعي بنسبة ٧٪ إذا قذف بنيوترونات بطيئة . وأحدى طرق انشطار ${}^{235}\text{U}$ العديدة تتم بالنقاط نيوترون والانشطار إلى باريوم ١٤٤ وكريبتون ٨٩ وثلاثة نيوترونات .



وفي الواقع فإن هناك عدة طرق لانشطار ${}^{235}\text{U}$ ، فقد تم التعرف على الكثير من ١٠٠ نظير لأربعين عنصرا مختلفا كنواتج لانشطار ${}^{235}\text{U}$ المسبب بالنيوترونات .

ويؤدي انشطار اليورانيوم الى اطلاق كميات هائلة من الطاقة . ومعظم هذه الطاقة تكتسبها نواتج الانشطار على شكل طاقة حركة ، وتتبدد بسرعة على شكل حرارة .

المثال (٢٠ - ٥) :

١ - باستخدام معادلة اينشتاين لتكافؤ المادة والطاقة $\Delta K \text{ س}^2$ احسب الطاقة المنبعثة عندما ينشطر مول واحد من ^{235}U بموجب المعادلة ٢٠ - ١٠ .

ب - اذا كان حرق الفحم يعطي 3×10^7 سعر / باوند تقريبا ، كم طننا من الفحم يلزم لانتاج نفس الكمية من الطاقة التي يطلقها انشطار مول واحد من ^{235}U ؟

الحل : الكتل الدقيقة للنظائر ^{144}Ba و ^{89}Kr ليست معروفة ، غير انها تقارب ١٤٣٩١ و ٨٨٩١ على الترتيب ، الكتلة الدقيقة للنيوترون هي ١.٠٠٨٦٦٥ او ١.٠٠٩ تقريباً . اما الكتلة الدقيقة لليورانيوم ٢٣٥ فهي ٢٣٥.٠٤٣٩١٥ او ٢٣٥.٠٤ تقريباً . لذلك فالفرق في الكتلة بين النواتج والمتفاعلات هو :

$$\Delta K = (K \text{ Ba}^{144} + K \text{ Kr}^{89} + 3 K \text{ n}) - (K \text{ U}^{235} + K \text{ n})$$

$$= K \text{ Ba}^{144} + K \text{ Kr}^{89} + 2 K \text{ n} - K \text{ U}^{235}$$

$$= 14391 + 8891 + 2(1.009) - 235.04 = 235.04$$

اذا عندما ينشطر مول من ^{235}U حسب المعادلة (٢٠ - ١٠) ، يتحول ٢٠.٠ غم الى طاقة

$$\Delta K \text{ س}^2 = 20.0 \text{ غم} \times (29979 \times 10^8 \text{ سم/ث})^2$$

$$= 1.8 \times 10^{10} \text{ ارج}$$

وحيث أن ٨١٣٤ $\times 10^7$ ارج = ١٩٨٧٢ سعرا

$$\therefore \text{ط} = 18 \times 10^{10} \times 1 \text{ راج } 19872 \times \text{سعر} \\ 81034 \times 10^7 \text{ راج} \\ = 43 \times 10^{12} \text{ سعرا} .$$

ب) حين ينشط مول من ^{235}U الى ^{144}Ba و ^{89}Kr تنطلق 43×10^{12} سعرا . لذا يمكننا تحويل هذه الطاقة الى مكافئها بأطنان الفحم ، حيث ان ١ باوند من الفحم يكافئ 3×10^6 سعرا تقريبا .

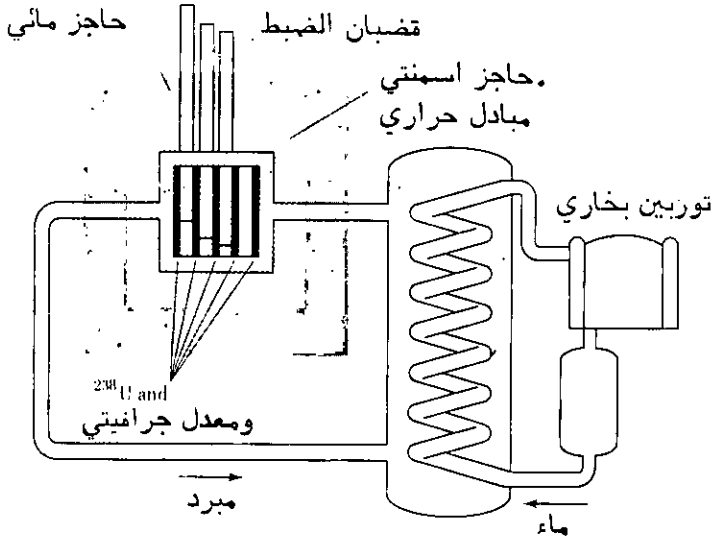
$$\frac{43 \times 10^{12} \text{ سعر}}{1 \text{ مول}} \times \frac{1 \text{ باوند فحم}}{3 \times 10^6 \text{ سعر}} \times \frac{1 \text{ طن فحم}}{2000 \text{ باوند فحم}} \\ = 717 \text{ طنيا} .$$

إذا فانشطار حوالي نصف باوند من ^{235}U يعطي نفس كمية الطاقة التي يعطيها حرق 717 طنا من الفحم .

ولهذا المردود العالي من الطاقة الناتج عن انشطار اليورانيوم تطبيقات صناعية ليست الان خافية على احد . كما ان سرعة اطلاق هذه الطاقة جعلت من عملية الانشطار اساسا لاسلحة فتاكة . ويظهر من المعادلة (٢٠ - ١٠) ان نيوترونا واحدا يشطر ذرة ^{235}U . وان ثلاثة نيوترونات تتكون في العملية . وهذه النيوترونات يمكن ان تلتقط بذرات ^{235}U مجاورة فتشطر وتؤدي الى تكوين تسعة نيوترونات . وباستمرار الانشطار يتكون تيهور من النيوترونات يمكن ان يؤدي الى اطلاق الطاقة بسرعة هائلة ، فيحدث انفجار ذري .

وفي كتلة صغيرة جدا من ^{235}U تتسرب معظم النيوترونات المتكونة دون ان تضرب انوية ^{235}U أخرى . لكن في كتل كبيرة فان على النيوترونات ان تنتقل مسافات اكبر خلال الكتلة قبل ان تتمكن من الامتلات ، ولذلك تزداد احتمالات التفاعلها . ولكي يحدث انفجار فلا بد من وجود حد ادنى من الكتلة تسمى الكتلة الحرجة ، وذلك لضمان تكون تيهور من النيوترونات .

وهكذا نرى ان انشطار يورانيوم ٢٣٥ متسلسل ، لان النواتج تتسبب في زيادة سرعة التفاعل .



شكل (٢٠ - ٢٨) المفاعل النووي .

بديلة تمثل الوقود النووي القابل للانشطار . غير ان النمو العالمي في السكان وما يرافقه من ازدياد معدل استهلاك الطاقة لكل فرد . سيجعل الوقود الانشطاري نفسه غير كاف ، ومعرضا للنضوب في المستقبل غير البعيد .

فالوقود الانشطاري الرئيسي ^{235}U موجود بنسبة صغيرة في اليورانيوم الطبيعي . وفي الوقت الحاضر يبدو ان افضل الطرق لزيادة احتياط الوقود النووي هي الاعتماد على المفاعل المولد السريع ويوصف هذا المفاعل بأنه سريع لانه لا يستخدم فيه ملطف لبطء سرعة النيوترونات ، وتفيد هذه النيوترونات السريعة في تحويل ^{238}U الى ^{239}Pu ، اي ان هذا المفاعل يولد وقوده بنفسه . فمثلا بني مفاعل مولد تجريبي في الولايات المتحدة يحتوي في مركزه على عينة من ^{235}U حجمها بحجم الكرة تحيط بها اغلفة من ^{238}U ، الذي تحول الى النيوترونات السريعة الى ^{239}Pu . وكان الغرض من هذا المفاعل التجريبي ان يصبح معدل توليد ^{239}Pu مساويا لمعدل استهلاك ^{235}U . ويمكن كذلك

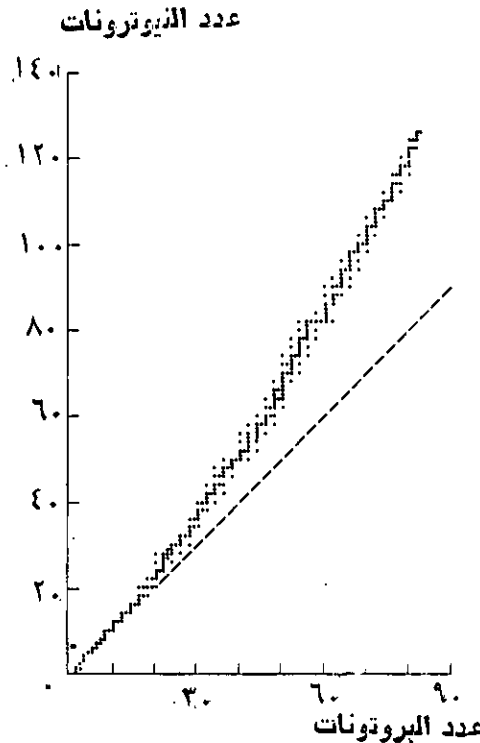
استخدام ثوريوم ^{232}Th كغلاف ، اذ انه يتحول بالنيوترونات السريعة الى القابل للانشطار . ويعتقد ان حل المشاكل التقنية المتعلقة بالمفاعل المولد السريع قد يساعد في توفير احتياجات الانسان للطاقة لمدى ١٠٠٠ عام . وقد طورت مثل هذه المفاعلات ونادى الكثيرون بايقافها لانها تهدد بانتشار البلوتونيوم المستخدم في الاسلحة النووية ، وبصعوبة ضبطه .

٢٠ - ١١ الثبات النووي والطاقة الرابطة :

NUCLEAR STABILITY AND BINDING ENERGY

يوجد في انوية العناصر الخفيفة الثابتة ، عدد متساو تقريبا من البروتونات والنيوترونات . غير أنه بازدياد كتلة العنصر تزداد نسبة النيوترونات الى البروتونات ، وتظهر هذه الحقائق في الشكل (٢٠ - ٩) الذي رسم فيه عدد النيوترونات مقابل عدد البروتونات لعدد من النظائر . نلاحظ أن الانحراف عن نسبة ١ : ١ يصبح واضحا عند عدد ذري ٢٠ - ٢٥ فأكثر . وفي هذا الشكل ، فإن النقط الواقعة على المنطقة المنعرجة أو حزام الثبات ، تمثل نظائر ثابتة ، أما النقط التي تقع خارج هذه المنطقة فتتمثل عناصر مشعة .

ومن المعتقد أن النيوترونات تخضع قوى التماسك الهائلة بين البروتونات المتكدسة في حيز النواة الضيق . ويبين الشكل (٢٠ - ٩) أن المحافظة على ثبات



الشكل (٢٠ - ٩) : عدد النيوترونات مقابل عدد البروتونات

النواة يتطلب المزيد والمزيد من البروتونات كلما ازداد العدد الذري . ولا تعرف
 أنوية ثابتة بعدد ذري ٨٤ (بولونيوم) أو أكثر ، إذ يبدو أنه مهما بلغت نسبة
 النيوترونات للبروتونات ، فمن المستحيل أن توجد أنوية ثابتة تحتوي على ٨٤
 بروتون أو أكثر .

وكتلة النواة الثابتة أقل من مجموع كتل الجسيمات النووية (بروتونات
 ونيوترونات) إذا أخذت منفصلة . فمثلا كتلة نواة الهيليوم أقل من
 مجموع كتل بروتونين ونيوترونين . فالوزن الذري الغرامي الدقيق للهيليوم هو
 ٤.٠٠٢٦٠٣ غم ، بينما مجموع كتل الجسيمات النووية في نواته هو ٤.٠٣٢٩٨٠
 غم . لذا فهناك فرق مقداره ٣.٣٧٧٠ ر. وهو يكافئ ٦٥٢٥٠ x ١٠ كيلو
 سعر . وهذا يعني أن ٦٥٢٥٠ x ١٠ كيلو سعر من الطاقة تنطلق عند اندماج
 بروتونين ونيوترونين لتكوين نواة هيليوم . وتدعى هذه الطاقة طاقة الربط ،
 وكلما كانت قيمتها أعلى كلما كانت النواة أكثر ثباتا .

وتتخذ طاقة الربط لكل جسيم نووي كمقياس لمقارنة ثبات النواة ، ويمكن
 حساب هذه القيمة كما يلي :

- ١ — يوجد الفرق بين كتلة النظير وكتلة الجسيمات في نواته مأخوذة منفصلة .
- ٢ — يحول هذا الفرق في الكتلة الى مكافئه من الطاقة .
- ٣ — يقسم مقدار الطاقة هذا على عدد الجسيمات النووية .

المثال (٢٠ - ٦) :

احسب طاقة الربط لكل جسيم نووي للنظير $^{56}_{26}\text{Fe}$ الذي يعرف بأن كتلته
 الدقيقة هي ٥٥٩٥٢٨٦ ر. وحدة .

الحل : يوجد في النواة ٢٦ بروتون و ٣٠ نيوترون ، ومجموع كتلتها على اساس
 مولي :

$$26 \times \text{ك} + 30 \times \text{ك} = 26 (1.007825 \text{ غم}) + 30 (1.008665 \text{ غم}) = 56.46717 \text{ غم}$$

والفرق بين كتلة النظير وهذا المجموع هو ٥٦٤٦٧١٧ ر. — ٥٥٩٥٢٨٦ ر. =
 ٥١٤٣١ ر. غم . وهو الفرق بين كتلة مول من النظير $^{56}_{26}\text{Fe}$ من جهة وكتلة
 ٢٦ مول بروتونات و ٣٠ مول نيوترونات من جهة أخرى .

ويحول هذا الفرق الى مكافئه من الطاقة بموجب معادلة اينشتاين $E = mc^2$ = ك س^٢

$$\begin{aligned}
 \text{ط} &= (29979 \times 10^8 \text{ سم/ث}^2) (51431 \text{ غم}) \\
 &= 46223 \times 10^8 \text{ غم} \cdot \text{سم}^2/\text{ث}^2 = 462 \times 10^8 \text{ ارج} \\
 &\text{وحيث أن } 8314 \times 10^8 \text{ ارج} = 1987 \text{ سمرا} \\
 &= 1987 \times 10^8 \text{ كيلوسمر}
 \end{aligned}$$

$$\text{ط} = 462 \times 10^8 \text{ ارج} \times \frac{10^3 \text{ كيلوسمر}}{8314 \times 10^8 \text{ ارج}} = 55.4 \text{ كيلوسمر}$$

كيلو سمر ،

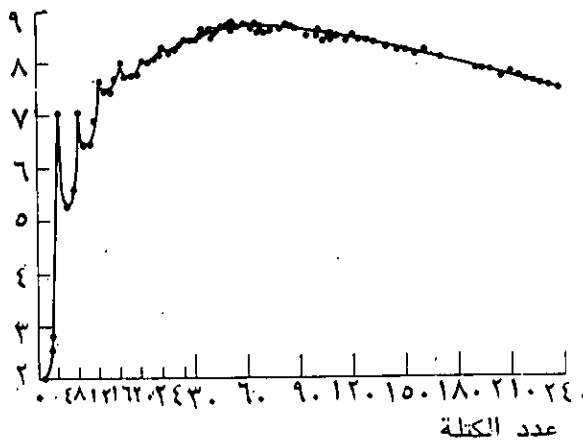
وهذا المقدار يساوي طاقة الربط لكل مول من $^{56}_{26}\text{Fe}$

ونحسب طاقة الربط لكل جسيم نووي بقسمة هذا المقدار على ٥٦ .

$$\begin{aligned}
 &10 \times 10^3 \text{ كيلوسمر} \\
 &= \frac{55.4 \times 10^3 \text{ كيلوسمر}}{56 \text{ جسيم نووي}}
 \end{aligned}$$

وفي الشكل (٢٠ - ١٠) رسم لطاقة الربط لكل جسيم مقابل اعداد الكتلة لمختلف النظائر . ونلاحظ ان لهذا الرسم نهية عظمى قرب عدد الكتلة ٥٥ ، وهذا يعني ان اكثر النظائر ثباتا هي التي تمتلك اعداد كتلة حوالي ٥٥ ، مثل حديد وكوبالت ونيكل .

طاقة الربط لكل جسيم نووي



الشكل (٢٠ - ١٠) طاقة الربط لكل جسيم نووي مقابل عدد الكتلة .

وبحسب هذه النتائج فإن النظائر الثقيلة جدا يجب أن تنشط الى نظائر اصغر ، بينما تندمج النظائر الخفيفة جدا الى نظائر اثقل . لكن وجود مبررات لهذه الاتجاهات لا يعني أن تفاعلات نووية من هذا النوع ستحدث تلقائيا . فكما أن مخلوطا من H_2 و O_2 يجب أن ينشط قبل أن يحدث فيه تفاعل ، كذلك فإن الانوية يجب أن تنشط قبل أن يحدث فيها انشطار او يحدث بينها اندماج . اما انشطار نظائر مثل ^{235}U و ^{239}Pu فإنه يبدأ بالتقاط نيوترون ، وبالانشطار تصبح طاقة الربط لكل جسيم للنظائر الناتجة عن ذلك كبيرة ، ولذلك فهي أكثر ثباتا .

ويعتقد أن القنابل الذرية التي فجرت فوق هيروشيما وناجازاكي في اليابان قرب نهاية الحرب الكونية الثانية ، يعتقد أنها أسلحة انشطارية استخدمت ^{235}U . ويعتقد أن ذلك تم بجمع قطعتين بواسطة مدفع داخل القنبلة بحيث كونت القطعتان الكتلة الحرجة ليبدأ تفاعل متسلسل متفرغ ، قوة الانفجار المصاحب له حوالي ٢٠٠٠٠ طن من TNT . وقد وصلت درجة الحرارة على سطح الارض الواقع تحت منطقة الانفجار مباشرة الى ٣٠٠٠°م . وقد سببت القنبلتان دمارا تاما في دائرة قطرها ٥ر . ميل ، ودمارا شديدا في دائرة قطرها ٥ ميل ، ونتج معظم الدمار عن موجات الضغط الناتج عن الانفجار وعن الحرارة الشديدة .

كذلك يستمر خطر الاضرار البيولوجية لمدة طويلة بعد تفجير قنبلة ذرية بسبب وجود نواتج انشطار مشعة مثل ^{137}Cs ، ^{131}I ، ^{90}Sr ، التي تهبط الى الارض في الغبار النووي . فعندما تهدأ الزوبعة الناتجة عن الانفجار النووي ويهبط الغبار النووي ، فإن كميات كبيرة من سترانشيوم ٩٠ تدخل اجسام الحيوانات آكلة الاعشاب كالابقار الحلوبة ، وحيث أن هذا النظير مشابه كيميائيا للكالسيوم فإنه يتركز في حليب البقرة . ثم يتركز ^{90}Sr في عظام واسنان الأطفال الذين يتناولون الحليب (مثله في ذلك مثل الكالسيوم) ، وهناك يتفكك معطيا اشعاعا قويا يمكن أن يحدث تغيرات خطيرة في الكروموسومات ويؤدي الى خلل وراثي .

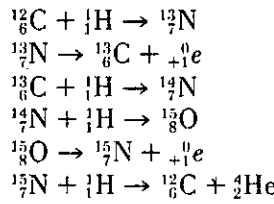
NUCLEAR FUSION

٢٠-١٢ الاندماج النووي :

يدل الشكل (٢٠ - ١٠) على أن تحول هيدروجين الى هيليوم أمر مفضل

لان طاقة الربط لكل جسيم نووي اعلى في الهيليوم منها في الهيدروجين . وتحول هيدروجين الى هيليوم هو تفاعل اندماج . ويعتقد أن الطاقة المنبعثة من الشمس والنجوم الاخرى تنتج من تحول هيدروجين الى هيليوم في سلسلة من التفاعلات النووية تدعى دورة الكربون . وتحدث هذه التفاعلات في باطن الشمس حيث تصل درجة الحرارة الى حد عال جدا (2×10^8 ك تقريبا) بحيث تعمري الذرات كليا من الكتروناتها .

دورة الكربون



والتفاعل الصافي هو تحول أربع أيونات هيدروجين الى ايون هيليوم و ٢ بوزيترون .

$$\text{طاقة } (6 \times 10^8 \text{ كيلو سعر تقريبا}) + 2 {}^0_{+1}e + {}^4_2\text{He} \rightarrow 4 {}^1_1\text{H}$$

وحيث أن التفاعل الصافي يخص الهيدروجين كمتفاعل وحيد فقد اشير لهذه العملية على انها « احتراق هيدروجين » ، و « حرق » باوند واحد — من الهيدروجين بهذه الطريقة يولد نفس كمية الطاقة الناتجة من الحرق التقليدي لـ ١٠٠٠ رطل من الفحم . وحينما كان الفحم مادة التدفئة الرئيسية كان يلزم حوالي ١٠ اطنان من الفحم سنويا لتدفئة بيت ، وهكذا فان الحرارة الناتجة من « الحرق » النووي لباوند واحد من الهيدروجين كافية لتدفئة مثل ذلك البيت لمدة عشرة قرون .

ومن الواضح أن للاندماج النووي ميزة على الانشطار النووي ، فان النجاح في تطوير مفاعل اندماجي سيقدم الحل الدائم لمشاكل الانسان المتعلقة بالطاقة ، لان تحت تصرفه مواد اندماج لا تنفذ ، كما أن معدل انتاج الطاقة في تفاعل الاندماج اعلى ، كما لا يصاحبه تكون نواتج مشعة تلوث البيئة .

لكن ضرورة توافر درجات حرارة عالية جداً لبدء الاندماج (تقدر بحوالي 2×10^7 ق) عتبة كبيرة ، كما ان صعوبات التحكم بالتفاعل لاستغلاله لانتاج الطاقة أمر ليس من السهل تجاوزه .

أما التفاعل الاندماجي دون تحكم وهو أساس التنبلة الهيدروجينية فان بداه يتم بتفجير انشطاري يستخدم ^{235}U . وحتى الان لم يكن ممكناً انشاء مفاعل لاندماج الهيدروجين ، فليس هناك من المواد المعروفة ما يتخمل درجة حرارة عالية كالتي ذكرت . فعند 2×10^7 ق تعود المادة جميعها الى حالة بلازما ، حيث الذرات معزولة من الكثرونات ، ولا توجد الا الايونات الموجبة والالكترونات الحرة . غير أن هناك آمالاً بأنه قد يمكن حصر بلازما الهيدروجين داخل مجالات مغناطيسية قوية (في « زجاجة مغناطيسية ») وأن ذلك سيكون فاتحة لتحقيق الاندماج النووي لانتاج الطاقة .

الجدول ٢٠ — ٣ : الكتل الدقيقة لبعض الجسيمات (وحدة وزن ذرية)

١٠٠٧٩٧ر	بروتون p
١٠٠٨٦٦٥ر	نيوترون n
٤٠٠٢٦ر	الفا $\alpha, {}^4_2\text{He}$
٢٠١٤١٠ر	ديوتيريوم ${}^2_1\text{H}$
١٢ر٠٠٠٠٠	كربون ${}^{12}_6\text{C}$
١٥ر٩٩٤٩١	اوكسجين ${}^{16}_8\text{O}$
٠ر٠٠٠٠٥٤٩	الكترون ${}^0_{-1}e$

اسئلة ومساائل

٢٠-١ : (أ) لماذا افترض بيكرل أن المواد التي تتفلور تطلق أيضا أشعة $\times$ ؟

(ب) ما الوسيلة التجريبية التي فحص بها فرضيته ؟

(ج) صمم تجربة تستعمل فيها عداد جايجر — ميلر لتفحص هذه الفرضية.

(د) اذكر أدوات منزلية حديثة يمكن أن تستخدم لفحص هذه الفرضية .

٢٠-٢ : وجد الزوجان كوري أن الإشعاع المنبعث من المواد المشعة لا يتأثر

بصورة الاتحاد الكيميائي . ما الذي يبرهنه هذا عن أثر الكتلونات التكافؤ

على طاقة النواة ؟

٢٠-٣ : لماذا استنتج الزوجان كوري أن اليورانيوم ليس العنصر المشع

الوحيد في خام اليورانيوم ؟

٢٠-٤ : وجد الزوجان كوري أن للراديووم خواص تشبه الباريوم . افترض

أن راديوم عنصر قلوي ارضي واحسب وزنه الذري من المعلومات التالية:

عندما تضاف كمية زائدة من AgNO_3 لمحلول يحتوي على ٠.٠٥٣٠ ر. غم

كلوريد راديوم ، يتكون راسب من AgCl وزنه ٠.٠٥١٢ ر. غم .

٢٠-٥ : صف طريقتين عمليتين للتمييز بين :

(أ) شعاع α وشعاع β .

(ب) شعاع α وشعاع γ .

(ج) شعاع β وشعاع γ .

٢٠-٦ : كيف برهن رذرفورد أن اشعة α مكونة من أيونات هيليوم ؟

٢٠-٧ : (أ) ما هو المبدأ الذي على أساسه يكشف عداد جايجر — ميلر عن

الإشعاع ؟

(ب) كيف يعمل عداد الوميض ؟

(ج) الغرفة السحابية وغرفة الفتحات (لم تشرح في الفصل ٢)

تستعمل أيضا للكشف عن الدقائق العالية الطاقة والإشعاع ، ما هو

مبدأ عملها ؟

٢٠-٨ : ما هو الجزء الكسري الباقي من عينة مشعة بعد :

(أ) نصف فترة نصف الحياة .

(ب) فترتي نصف حياة .

(ج) أربع فترات نصف حياة .

٩-٢٠ : صوديوم ٢٢ مشع وله فترة نصف حياة مقدارها ٢٦.٠ سنة . ما

الجزء الكسري الباقي من عينة من ^{22}Na بعد .

(أ) ٢٦.٠ سنة .

(ب) ٢٠.٥ سنة .

(ج) ١.٤٠ سنة .

١٠-٢٠ : عينة من كلوريد الصوديوم بها آثار قليلة من ^{22}Na أعطت قراءة

مقدارها ٢٠ وحدة دقيقة . في عداد جايجر — ميلر . . وبعد أن فحصت

ثلاثية بعد مضي وقت كانت قراءة العداد ١٤٣ وحدة / الدقيقة . ما

الوقت الذي مضى بين القراءتين (ن $\frac{1}{4}$ = ٢٦.٠ سنة) .

٢٠-١١ : (أ) كربون ١٤ المشع يتفكك بإشعاع β ، ويتكون بعد أن تلتقط

نواة نيوترونين ١٤ نيوترونا . اكتب معادلة هذا التحول .

(ب) اكتب معادلة تفكك β لكربون ١٤ .

٢٠-١٢ : عينة ١٠.٠ ر. كربون من أداة خشبية اكتشفت في حفريات في روما .

أعطت ٨٧ وحدة في ١٠٠٠ دقيقة . عين عمر الأداة الخشبية .

٢٠-١٣ : أثناء حل المثال ٢٠ — ٤ افترض ضمنا أن النظائر بين ^{238}U و ^{206}Pb

في سلسلة تفكك ^{238}U موجودة بكميات قليلة جدا بالمقارنة مع ^{238}U

و ^{206}Pb . لماذا كان هذا الافتراض منطقيا ؟ (استعن بفترات نصف

الحياة في الجدول ٢٠ — ١)

٢٠-١٤ : اكتب معادلات موزونة لتمثل التحولات التالية :

(أ) ^{252}Fm يطلق دقيقة α .

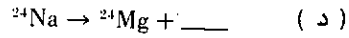
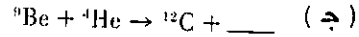
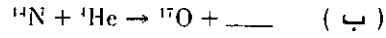
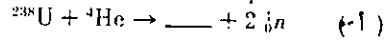
(ب) ^{115}Cd يطلق دقيقة β .

(ج) ^{138}Pr يطلق بوزيترونا .

(د) ^{214}Bi يطلق الكترونا .

(هـ) ^{210}Po يطلق نواة هيليوم .

٢٠-١٥ : اكمله وزن المعادلات التالية :



٢٠-١٦ : ما هي أوجه الشبه وأوجه الخلاف بين المسارع الخطي والسيكلوترون ؟

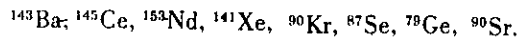
٢٠-١٧ : عند أي سرعة تصبح سرعة جسم أكبر بمقدار ٢٥٪ من كتلته عند السكون ؟

٢٠-١٨ : تريتيوم ، ^{14}C و ^{60}Co عناصر مشعة مفيدة تتفكك بإطلاق β . أعط معادلات تمثل :

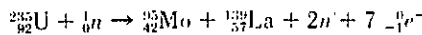
- (أ) تحضيرها من نظائر ثابتة .
(ب) تفككها .

٢٠-١٩ : لماذا افترض فيرمي أن قذف ^{238}U بالنيوترونات يعطي عناصر جديدة بأعداد ذرية ٩٤، ٩٣ و ٩٢ ؟

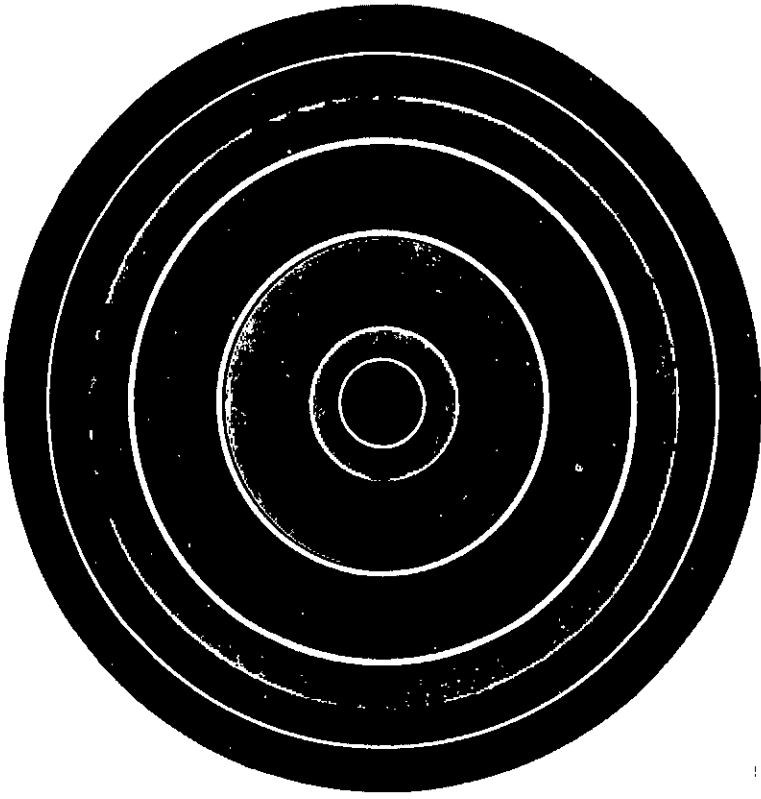
٢٠-٢٠ : أعط ثلاث معادلات تمثل كل منها انشطاراً محتملاً لـ ^{235}U ، واستخدم في كتابة هذه المعادلات النظائر التالية :



٢٠-٢١ : حل المثال ٢٠ - ١ باستخدام المعادلتين ٢٠ - ٥ و ٢٠ - ٦ .
٢٠-٢٢ : فيما يلي إحدى الطرق المحتملة لانشطار ^{235}U المسبب بالنيوترونات .



إذا كانت الكتل الدقيقة لـ ^{95}Mo و ^{139}La و ^{235}U وهي ٩٤٫٩٤٦ ، ١٣٨٫٩٥٥ و ٢٣٥٫١٠١ وحدة على التوالي . ما مقدار الطاقة الناتجة بالكيلو سعر / مول ^{235}U ؟



الفصل الحادي والعشرون

البيئة

THE ENVIRONMENT

٢١ - ١ آثار النمو السكاني :

يعتمد عدد افراد أي نوع من الاحياء على توافر الغذاء ، وعلى عدد الاعداء المفترسين في الطبيعة . وطالما بقي هذان العاملان ثابتين ، فان معدل الوفاة يتساوى مع معدل الولادة ويصل النوع الى مستوى ثابت . وبالنسبة للنوع الانساني فان مجموع سكان الارض قبل حوالي ١٠.٠٠٠ سنة كان حوالي ٥ ملايين (او ما يساوي سكان احدى المدن الكبيرة اليوم) وكان هذا العدد ثابتا تقريبا . وكان الانسان آنذاك صيادا يبحث عن غذائه ، ويعتمد في ذلك على ما يجده من الحيوانات والنباتات البرية، ولذا كان مصدر غذائه ثابتا بصورة تقريبية. ولا بد انه كان يحدث احيانا فصل نمو جيد مما زاد في توافر الغذاء ، الا ان هذا ما كان ليحدث اثرا كبيرا لان طرق اختزان الغذاء كانت بدائية جدا . وعلى عكس

ذلك فان فترات الجفاف أو الفيضانات وغيرها من الكوارث الطبيعية كانت تحدث مجاعات قامت بدور في الحد من النمو السكاني .

وباكتشاف طرق الطبخ ، أصبح طعام الانسان سائغا اكثر ، الا ان الالم انها زادت من مصادر الغذاء . فالانسان قادر على استخلاص المواد المغذية من اللحم النقي وبعض انواع البندق والفواكه وغيرها . لكن بتطوير طرق الطبخ أصبح باستطاعته ان يستخلص الغذاء من العديد من الانسجة النباتية . فالطبخ ، يفكك الجدر السليولوزية في خلايا النباتات ويطلق المواد المغذية التي في داخلها ، وهو ما كان مقصورا على بعض الحيوانات التي كان باستطاعتها القيام بذلك دون طبخ .

وقد خطا الانسان اول خطوة عملاقة ليفهم كيف يستغل البيئة حين أصبح مزارعا قبل حوالي ٨٠٠٠ سنة . فقد دجن النباتات والحيوانات ورفع قدرة مصادره الغذائية بشكل حاد . وبالإضافة لذلك فقد تعلم أن يتعاون مع غيره في الصيد ، وكنتيجة لذلك قلل من أعدائه في الطبيعة بشكل كبير .

وحين أصبح الانسان في وضع كثر فيه غذاؤه وقل أعداؤه ، فان تزايد عدد النوع الانساني لم يعد خاضعا للتحكم . فازدادت أعداده وخصوصا حصول مجاري الانهار المهمة وانتشر كما لو كان عدوى مرض الى الداخل حيثما كانت توجد تربة غنية . وحيثما اتجه الانسان فان نوعا حيوانيا ما أصبح مهددا ، وكثير منها تعرض للانتراض . وبازدياد فهمه للطبيعة فان سيطرته على البيئة أصبحت تزداد احكاما ، واخذ يضحي بالغابات وارضى المراعي تحقيقا لرفاهه . وحين تعقدت التقنية التي ابتدعها اخترع آلات تدار بالاعشاب وأنواع الوقود الحفري . وقد أدى التقدم التقني الى زيادة محصول المزارع ، ودفع هذا باعداد السكان الى أعلى ، ومعها حصة الفرد من استهلاك الوقود . وبرزت المدن الكبيرة وأصبح هواؤها مملوءا بالدخان والغازات السامة . وأصبحت الانهار والبحيرات الكبيرة تزخر بمخلفات الصناعة ، والنفايات والافرازات ، ولم تعد قادرة على الوفاء بحاجات الاحياء المائية .

وهكذا فان النوع الانساني نفسه أصبح عامل تهديد خطير لسكان الارض من الاحياء (بما فيها الانسان نفسه) ، وأصبح اخطر من البراكين والزلازل ، والزحافات الثلجية ، والفيضانات والابوثة مجتمعة . لكن ولحسن الحظ ، فان الانسان ابتدا يتعلم الوسائل لمنع الدمار المحيط بالبيئة ولمحاولة اصلاح ما أفسد .

يظهر الجدول (٢١ - ١) كيف ارتفع عدد سكان العالم خلال الالفى عام
الاخيرة . ففي ايام المسيح كان هناك حوالي ٢٥٠ مليوناً مبعثرين فوق وجهه
الارض . وفي يومنا هذا يعيش مثل هذا العدد في روسيا وحدها ، وفي العالم كله
حوالي ٤ بلايين . ويتضاعف سكان العالم مرة كل ٣٥ أو ٤٠ سنة . وعلى نفس
معدل النمو الحالي ، فان العدد سيكون ٧ بلايين سنة ٢٠٠٠ ، و ٥٠ بليوناً
سنة ٢١٠٠ م . ولا شك ان قليلاً من التفكير في احوال مدن العالم المزدهمة في ايامنا
هذه يؤدي بنا الى الجزم بأن مثل هذا العدد امر لا يحتمل ، ولذا فلا بد من وقف
معدل النمو هذا بأي وسيلة . ويمكن التوصل لذلك اما بخفض معدل المواليد او
بزيادة معدل الوفيات ، فأي الخيارين سيتجه له الانسان ؟ وهو لا بد سيفقد
حتى الاختيار بين هذين اذا انتظر أكثر مما يجب .

الجدول (٢١ - ١) : نمو سكان العالم (١)

السنة الميلادية	عدد السكان (بلايين)
٢٥٠ ر .	
١٦٥٠	٥٠ ر .
١٨٥٠	١ ر
١٩٣٠	٢ ر .
١٩٧٥	٤ ر . **
٢٠٠٠	٥ ر ٧ **
٢١٠٠	٥ ر .

وكنتيجة لنشر السموم في بيئتنا وتغيير معالمها فنحن في نفس الوقت نبدد
خامتنا وارضينا الخصبة ومصادر الطاقة . ففي بلد كالولايات المتحدة ينتشر

(١) هـ . ف . دورن ، العلم ١٢٥ : ٢٨٣ (١٩٦٢)

** تقدير مقبول

** تخمين مبني على الاتجاهات الحالية .

سنوي في الجو حوالي ٢٠٠ مليون طن من الدخان والغازات السامة ، وتلقى
 راحة البلاد ١٠ ملايين سيارة تالفة ، ويضاف للنفايات ٢٠ مليون طن ورق ،
 ٣٠ مليون علب فارغة و ٣٠ مليون قنينة أو مرطبان ، و ١٠٠ مليون إطار
 سلع . كذلك فإن حصيلة المجاري حوالي ٢٠٠ مليون طن سنويا . وكثير من
 المواد الكيميائية السامة والحرارة الزائدة من المصانع تجد طريقها الى الانهار
 والبحيرات . وهذا كله يؤدي الى نشر القبح ، والتلوث بالاضافة الى انه يهدد
 المصادر الطبيعية للمادة والطاقة على حد سواء ، وهذه كلها محسوسة ،
 رغم ان وضع مصادر الطاقة وصل اخيرا الى حدود تثير القلق .

ولامر مثل ذلك الى حد ما في كثير من بقاع العالم ، وان اختلفت الصورة في
 مكان أو آخر . فهي كلها متجهة في نفس الطريق ، وليس امام سكان الارض
 شيء من الوقت ليتهاونوا في امر بدء الحملة ضد افساد البيئة . لذلك فقد برزت
 حازم عملية هدفها عكس الاتجاه الذي لمسناه ، ومن الجدير بالجميع ان يحيطوا
 بهذه الوسائل المقترحة للحل ، وأن ينتشر هذا الوعي على جميع المستويات .
 سخر المجتمع كله خطورة المشاكل البيئية ، ولينهض متكاثفا لتذليل التقنية التي
 يمكن ان نحسن نوع الحياة التي يحياها .

وفي البنود التالية سنحاول ان نحيط بالنواحي الكيميائية لبعض مشاكلنا
 حية وما يقترح لها من حلول .

٢١ - ٢ الهواء الجوي : OUR AIR

يظهر في الجدول ١٨ - ١٠ التكوين الغازي لعينة من الهواء النقي . غير
 ان الهواء الموجود فوق امدن أو المناطق التي تكثر فيها المصانع يحتوي على كثير
 من المكونات الاضافية التي تنتج من احتراق انواع الوقود في محطات التوليد
 والمصانع والمشاغل وآلات السيارات . وعندما يحرق الوقود الحفري مثل الغاز
 النعسي أو البترول أو الفحم ، فان النواتج الرئيسية هي ثاني اوكسيد الكربون
 والماء . وقد ازدادت نسبة CO_2 الجوي ١٣٪ خلال المئة سنة الماضية ، وفي
 نفس الفترة اضيف الى الاجسام المائية على سطح الارض 9×10^{11} جالوناً
 من الماء .

ولا يعد ثاني اوكسيد الكربون او الماء سامين ، لكن استمرار تزايد كمياتهما
 قد يؤدي الى احداث آثار خطيرة على المناخ . فثاني اوكسيد الكربون في الجو

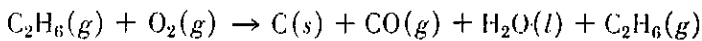
تقدر على أن يعمل كالزجاج في البيت الدافئ ، الذي يمرر اشعة الشمس ولا يسمح بمرور الاشعة تحت الحمراء . وفي البيت الزجاجي الدافئ تمتص النباتات اشعة الشمس المارة عبر الزجاج ، ثم تعيد اطلاق جزء مما امتصه كأشعة تحت حمراء لا تقدر على النفاذ الى الخارج .

لذلك فهذه الاشعة المحتجزة ترفع درجة الحرارة داخل البيت الزجاجي عن محيطه . ونفس الظاهرة تفسر ارتفاع درجة الحرارة داخل السيارة اذا كانت مغلقة ومعرضة لاشعة الشمس الساطعة . وكذلك فان ثاني اوكسيد الكربون ينقل الضوء المرئي في نفس الوقت الذي يحجز فيه الضوء تحت الاحمر ، لذا فان ارتفاع تركيزه في الجو قد يتسبب في احداث « اثر البيت الزجاجي » مما سيؤدي الى ارتفاع متوسط درجة حرارة الارض . واذا حدث هذا فقد تنصهر اجسام الجليد الكبيرة قرب القطبين وعلى قمم الجبال ، ويرتفع مستوى المحيطات لتفيض على مساحات واسعة من القارات ؛

كذلك فان درجات الحرارة الاعلى ستؤثر على انماط الترسيب ومعدلات سقوط الامطار والاحوال المناخية بشكل عام .

ورغم ان ظاهرة البيت الزجاجي قد تصبح على المدى البعيد اكثر نتائج التصنيع ضررا ، الا أن هناك خطرا اقرب يتمثل في النواتج الجانبية لعملية الاحتراق . فالوقود الحفري الذي نستعمله ليس كله كربونا نقيا أو هيدروكربونا نقيا . وانما توجد به كميات لا بأس بها من الكبريت ، وهذه تكون لدى الاحتراق غازي SO_2 و SO_3 ، وهما مادتان مؤذيتان ، يمكن أن تسببا ضررا بالغاً على الاغشية المخاطية في المجاري التنفسية .

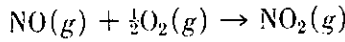
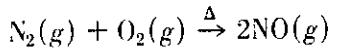
وعند الظروف المثالية ، اي عندما تكون هناك وفرة من الاوكسجين ، يؤدي حرق الوقود الحفري لتكوين CO_2 كمركب وحيد محتوي على الكربون . لكن في الظروف الفعلية يحصل احتراق غير كامل .



غير محترق سناج محدود

وتتكون حبيبات كربون عنصري وغاز اول اوكسيد الكربون ، وتبقى كميسة لا بأس بها من الوقود دون احتراق ، وتحمل الغازات الساخنة السناج والوقود

الى الجو . كما ان حرق الفحم يؤدي الى تكون كميات كبيرة من البقايا غير العضوية ، تسمى رمادا ، وهو ايضا يحمل الى الجو كغبار شديد القلوية .
في الاحوال الجوية العادية يعتبر النيتروجين خاملا ولا يتحد بالاكسجين ، لكن عند درجات الحرارة التي تسود لدى حرق الوقود ، وخصوصا في آلات الاحتراق الداخلي في السيارة ، يتحول النيتروجين الجوي الى اكاسيد ، ابرزها اوكسيد النيتريك NO ، الذي يتحول بسهولة الى ثاني اوكسيد النيتروجين NO₂ بالاتحاد مع مزيد من الاوكسجين .



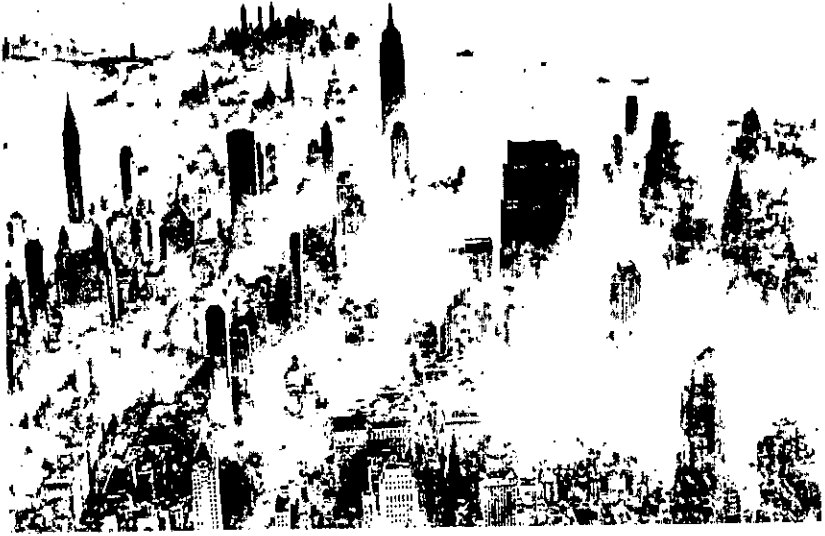
واكاسيد النيتروجين جميعها حامضية جدا وسامة .
وبكميات قليلة فان الغازات CO ، SO₂ ، SO₃ ، او NO₂ ، وحبيبات السناج لا تعتبر خطرا على الصحة ، لان عمليات الانتشار في الجو قادرة على توزيعها بعيدا وتقليل خطرهما . الا انه اذا اطلقت كميات كبيرة تبلغ آلاف او مئات الاطنان في منطقة ما خلال وقت قصير ، فان مقدرة الجو اعجز من ان تحدث انتشارا فعالا ، فنصل الى وضع يهدد الحياة . واذا حصل هذا الامر في الوديان حيث تحدث ظاهرة جوية تسمى الانعكاس ، فان الغازات السامة تحتجز وتمنع من التسرب فيتكون ما يعرف بالدخان الضبابي (الدخان) .

Smog

الدخان الضبابي :

في احوال جوية خاصة تختلط الغازات والحبيبات الناتجة من حرق الوقود (الدخان) مع الضباب لتكون طبقة قاتمة ندعوها الدخان الضبابي (دخاب)،وهو شديد الخطر على الصحة . يتكون الدخاب بصورة رئيسية في اجواء المسدن الكبرى ، لكن اول كارثة ناتجة عنه كانت في وادي ميوز في بلجيكا ، حين غطى المنطقة ضباب كثيف لمدة ستة ايام في اوائل ديسمبر ١٩٣٠ . وقد حدث هذا في حوض واد ضيق تحيطه التلال ، وكان يعج بصناعات عديدة منها افران الجير ، ومعامل تنقية الخارصين ، ومصانع الفولاذ ، ومعامل الطاقة ، ومعامل الزجاج ، ومعامل فحم الكوك ، ومصانع حامض الكبريتيك ، وكانت كلها تقريبا تعتمد

على الفحم اللين الغني بالكبريت كمصدر للطاقة . وبينما كانت هذه المصانع والمعامل تنفث سيمومها في الجو ، حدثت طبقة عاكسة اذ حجر الهواء البارد لا تنقل في حوض الوادي بواسطة طبقة من الهواء الساخن مرة فوطة . وتكون الضباب



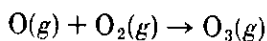
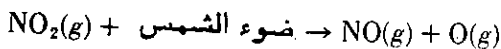
الشكل (٢١ - ١) : الدخان الضبابي للصناعات .

عند التقاء طبقتي الهواء واكفهرت السماء بالسناج والضباب وحبيبات الغبار ، التي امتازت فوقها اكاسيد الكبريت والنيروجين . وقد ادى ذلك الى اعتلال آلاف الناس بالآلام في الصدر ، وسعال وضيق في التنفس ، وتهيج في الجهاز التنفسي والعينين . وقد نجم عن ذلك حدوث اكثر من ٦٠ وفاة ، كان معظمها من بين اناس عانوا في السابق من اضطرابات في القلب او الرئة .

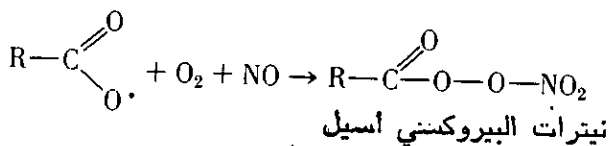
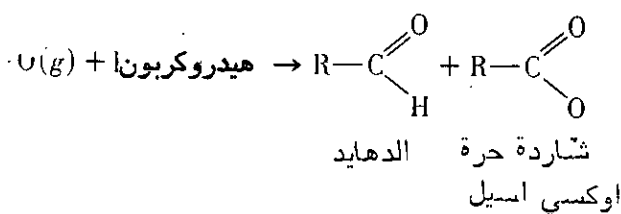
وقد حدثت كوارث دخابية اخرى ، كان اسواها ما حدث في لندن (١٩٥٢) حين توفي ٣٥٠ شخصا . وبشكل عام كانت الحوادث المتشابهة تحدث في المناطق المنخفضة المليئة بالصناعة ، وفي اوقات حدوث الانعكاس الحراري .

ومن ناحية كيميائية نميز بين نوعين من الدخاب . النوع الذي ذكر اعلاه او الدخاب الصناعي ، وهو خليط من الدخان والغازات السامة والضباب . اما الدخاب الضوئي الكيميائي فيحدث في المناطق التي تزدحم بالسيارات والشاحنات والباصات . وهذا النوع الاخير يبدأ حين يتعرض خليط من اكاسيد النيتروجين ،

والاوكسجين والهيدروكربونات لاشعة الشمس ، فيمتص NO_2 البني طاقة ويتفكك في تفاعل ضوئي . ويكون الاوكسجين المكون في الحالة الذرية وشديد الفعالية ، فيهاجم جزيئات الاوكسجين ويتكون اوزون .



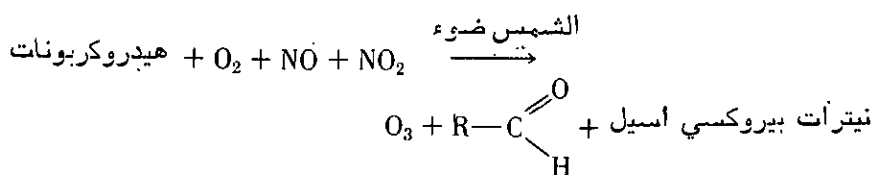
كما ان باستطاعته التفاعل مع الهيدروكربونات بادنا بسلسلة من التفاعلات تؤدي الى تكون عدة ملوثات عضوية مؤذية .



تحدث في الشاردة الحرة اوكسي اسيل عدة تحولات ، فتتكون في النهاية نترات بيروكسني اسيل PAN . وجميع هذه المواد ، PAN ، الدهايدات ، اوزون . هي المكونات الرئيسية لل دخاب الناتج عن السيارات ويحدث في المدن الكبيرة مثل لوس انجلس (الشكل ٢١ - ٢) .

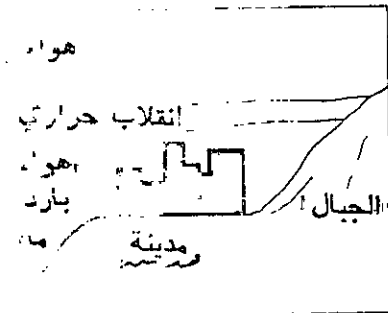
وتفاصيل التفاعلات التي تؤدي لحدوث الدخاب الكيميائي الضوئي معتدة تشمل ١٥ خطوة مستقلة على الاقل ، الا ان الجوانب الرئيسية للعملية يمكن ان تلخص كما يلي :

الهيدروكربونات واكاسيد النيتروجين الناتجة من الآلات التي تستخدم الجازولين والديزل تتحد مع الاوكسجين في ضوء الشمس لتكوين اوزون ، الدهايدات ، ونترات بيروكسني اسيل .





(ب) ضباب دخاني من السيارات في مدينة
لوس انجلوس .
(أ) يوم صاف في مدينة لوس انجلوس



(ج) مخطط يبين كيف يعمل الهواء للتسبب
الدخاني

الشكل (٢١ - ٢) :ضباب دخاني يحتجز بواسطة الانقلاب الحراري

في عام ١٩٧١ كان في فيلادلفيا ٢١ مليون سيارة صغيرة و ٧٠ مليون شاحنة . كانت هذه المركبات تستهلك ٤٥ مليون جالون من الجازولين و ٨٥٠٠٠ جالون من الديزل يوميا . وكانت تنفث الى الجو ١٠٠٠ طن من الهيدروكربونات غير المحترقة و ٣٠٠ طن اكاسيد نيتروجين ، و ٢٠٠٠ طن من اوكسيد الكربون . ويضاف لذلك ما تنتجه الصناعة — الفولاذ المعدني . السيليكا ، الفلوريدات ، المركبات العطرية ، وجميع اشكال الاجسام الصلبة الناعمة . كذلك فان معامل توليد الكهرباء كانت تحرق الفحم وتنفث ما يقرب ١٣ مليون طن سنويا من الكبريت في صورة SO_2 و SO_3 . وهذا يكفي جميع الكبريت الذي انتج ذلك العام بطريقة فراش .

وكلما ازداد عدد السكان ، فان ما يقذف للهواء يزداد بالتدريج . وحتى لو استخدمت معامل توليد طاقة اكثر فعالية وآلات سيارة اكثر فعالية ايضا ، فان تلوث الهواء مشكلة لا بد منها ان لم يبادر الناس الى التقليل من كميات الوقود الحفري التي يقومون بحرقها .

اثناء انهماكه في تحويل الطاقة والاراد الاولية الى نواتج ذات فائدة ، لم يكثر الانسان بها يحصل لمحيطه ، ولم يقتصد في استنزافه ، فقد تعامل مع بيئته وكأنها قادرة على استيعاب النفايات دون حدود ، وعلى انها قادرة على تنظيف نفسها بنفسها . واكثر ما كان ذلك واضحا في الانهار والبحيرات القريبة من المدن الكبرى ، فمع ان حجم الماء الموجود في هذه الشرايين الحيوية في انحاء العالم المختلفة يقارب 35×10^6 جالونا ، فان الانسان مد آثر التلوث الى جزء كبير منها . والظروف التي تؤدي الى تلوث الماء ، مثل الظروف التي تؤدي الى تلوث الهواء ، ناجمة عن التوسع التقني وامتداد الزراعة ، والنمو السكاني ، وهي امور اتسمت بالسرعة وعدم التنظيم وانعدام الضوابط .

وكمثال على ما يحصل حين تنعدم الدراسة المسبقة لاستخدام الماء ، وحين لا نوظف المعرفة التي لدينا في كبح جماح التلوث ، نذكر حالة بحيرة ايري ، التي يسكن على شواطئها ١٠ ملايين نسمة ، وتقوم عليها صناعات عملاقة ، ويستمد الجميع منها الماء اللازم . ففي كل يوم يؤخذ من البحيرة ٥٠٠ مليون جالون من الماء ، وتعاد لها مرة اخرى على درجة حرارة عالية ، وبها بعض مخلفات المجاري التي لم تعالج جيدا ، وكميات غير قليلة من المواد الكيميائية الصناعية .

وبالاضافة لذلك تتجمع في البحيرة كميات هائلة من الفوسفات من المنظفات المستخدمة في البيوت .

وتقدم المواد العضوية المستمدة من المجاري ، ومن المخلفات الصناعية غذاء للبكتيريا ، وحين تزداد نسبة المواد العضوية في الماء فان البكتيريا تزدهر وتستهلك الاوكسجين الذائب بمعدل سريع . ولذلك فان استمرار تحلل العضوية يستمر بواسطة انواع بكتيريا لا هوائية ، وينتج عن ذلك غازات كريهة الرائحة مثل كبريتيد الهيدروجين ، ومواد عضوية تحتوي على الكبريت ، وغاز ميثان . ويتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع كثير من أيونات فلزية مكونا كبريتيدات فلزية غير ذائبة وذات اللون قاتمة ، تطفو كخبث فوق السطح .

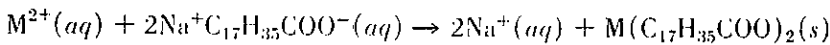
وحالة البحيرة هذه تزداد سوءا بتأثير الفوسفات التي تزيد من نمو الطحالب التي تعمق الحركة في البحيرة ، وتشكل لدى موتها غذاء وافرا للبكتيريا التي تستنزف الاوكسجين . وقد تبين ان الجزء الاوسط من البحيرة (حوالي ١٦ مليون فدان) يكاد يكون مأوه خاليا من الاكسجين ، ما عدا قرب

السطح الملامس للهواء . وهذه البحيرة التي كانت تشتهر بمائها الرقراق اللامع ، أصبح منظرها عكرا ، وتنبعث منها روائح التعفن ، ولم يبق من أنواع الاسماك العديدة التي كانت تستوطنها الا القليل ، القادر على العيش على مستوى منخفض من الاوكسجين وفي درجات حرارة اعلى .

Hard water

الماء العسر :

الماء « النقي » الذي يمكن ان نعتبره صالحا لمعظم الاغراض المنزلية والصناعية ، يجب ان يكون صافيا ، عديم الرائحة وخاليا من العوالق ، والطعم ، والميكروبات المسببة للأمراض . غير ان ماء الشرب الذي نستعمله ليس نقيًا كيميائيًا ، اذ ان الماء النقي كيميائيًا ربما لا يستساغ . والماء الرقراق المندفع من جدول بين الصخور يكون عادة متمتعًا بكل المزايا التي تجعله صالحا لاغراض الشرب . غير اننا نجد في هذا الماء مواد ذائبة مثل الغازات الجوية ، وآثار من NH_3 ، H_2S ، SO_2 ، CH_4 ، وكثير من الاملاح غير العضوية التي تستخلص من الصخور التي مر فوقها الماء ، وفيه ايضا اثار من المسود العضوية . غير انه اذا وصل تركيز بعض هذه المواد الى حد عال ، فان الماء لا يعود صالحا لاستهلاك الانسان او للصناعة ويقال عندئذ ان الماء عسر أو ملوث . ويرجع سبب عسر الماء الى وجود تراكيز عالية نسبيا من ايونات مثل Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Fe^{3+} ، اذ تتفاعل هذه الايونات مع الصابون وتكون مادة صلبة غير ذائبة او خث . ولذلك فالماء العسر يخفض قدرة الصابون على التنظيف .

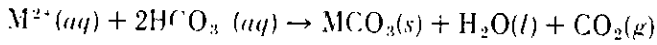


ستيرات صوديوم

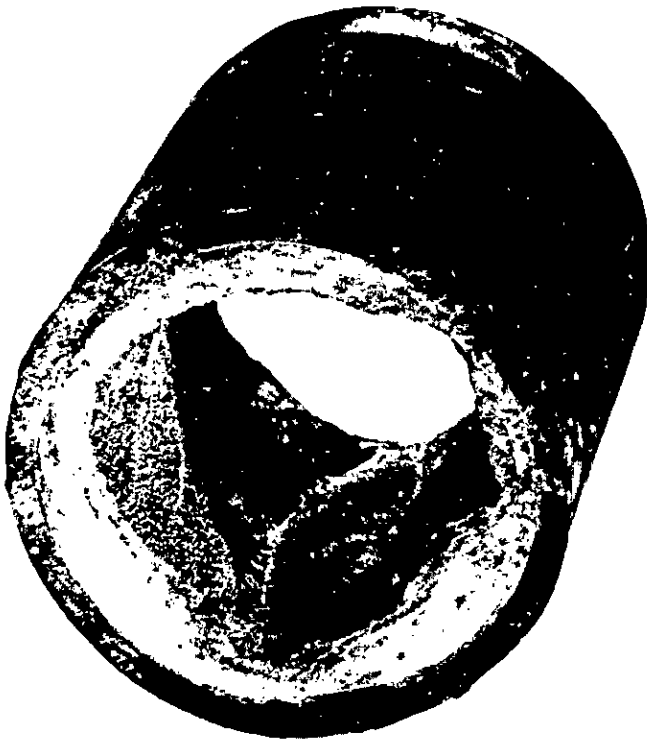
رغوة ستيرات

وفي المصانع بمختلف انواعها آلات تدار بالبخار ، ولادارتها يحول الماء الى بخار في محطات مركزية ، ويصل البخار منها الى الآلات لتجري الاستفادة منه ، ثم يعود الماء الناتج عن تكثفه الى مراجل ليعاد غليه . فاذا استخدم في محطة البخار ماء عسر يحتوي على كميات كبيرة من البيكربونات ، فان ذلك يؤدي الى الانسداد التدريجي في الانابيب ، والى الترسب على جدران المراجل ، بسبب تكون كربونات مغنيسيوم وكالسيوم وحديد .

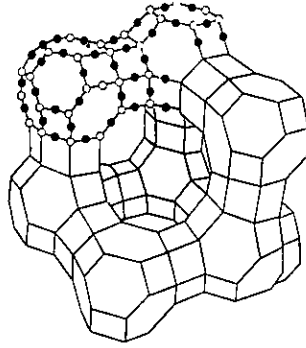
وتترسب هذه الكربونات من الماء العسر عند تسخينه ، ولنذكر أن نفس التفاعل هو سبب تكون الرواسب في أوعية المطبخ المستخدمة لغلي الماء .



ونذكر أبعاد هذه المشكلة من المثال الموضح بالشكل (٢١ - ٣)
يمكن جعل الماء يسرا باستعمال معادن تحتوي على سيليكات المنيوم تدعى زيوليت ، لها قوام مسامي وتحمل شحنات سالبة (الشكل ٢١ - ٤) . وتعادل هذه الشحنات السالبة بأيونات موجبة تتخذ مواقعها في فجوات المادة .
ويمكن استبدال ايون الصوديوم الموجود في هذه الفجوات بأيونات موجبة

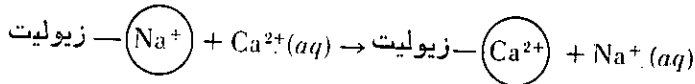


الشكل (٢١ - ٣) أنبوب مرجل يكاد يفلت بالترسبات .

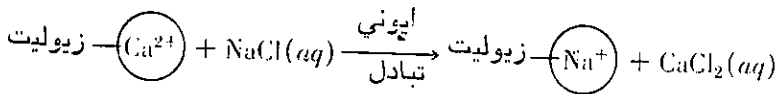


الشكل (٢١ - ٤) الاطار السالب للزيوليت ، وتظهر الفجوات الكبيرة التي تحجز الكاتونات ، وتمثل الدوائر المفتوحة ذرات الألمنيوم والسيليكون ، وتمثل الدوائر السوداء ذرات الأكسجين .

أخرى ، لذلك فلدى إمرار الماء العسر في زيوليت تأخذ أيونات Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Fe^{3+} محل أيونات Na^{+} ، ويكون الماء الخارج يسرا ، إذ أن وجود أيونات الصوديوم في الماء ليس ضارا ، فجميع أملاح الصوديوم المشهورة ذائبة .



في هذه العملية يتحول زيوليت صوديوم إلى زيوليت كالسيوم بالتبادل الأيوني .
وإذا أصبح زيوليت مشبعًا بالأيونات الثنائية الشحنة ، يجب أن يعاد إلى أصله بإمرار محلول مركز من .



ويتوفر الآن عدد كبير من المبلّرات الصناعية القادرة على التبادل الأيوني ، ويشار إليها باسم أصماغ التبادل الأيوني وهذه المواد جزيئات عضوية عملاقة ادخلت إليها في بعض المواقع مجموعات سالبة أو موجبة ، ونظرا لتعدددها وتنوع تركيبها فإن من الممكن إزالة جميع الأيونات من الماء لتكوين ماء خال من

الايونات . وقد لقيت هذه المواد استخدامات في المختبرات الكيميائية وفي تنقية الماء .

SEWAGE TREATMENT : معالجة المجاري :

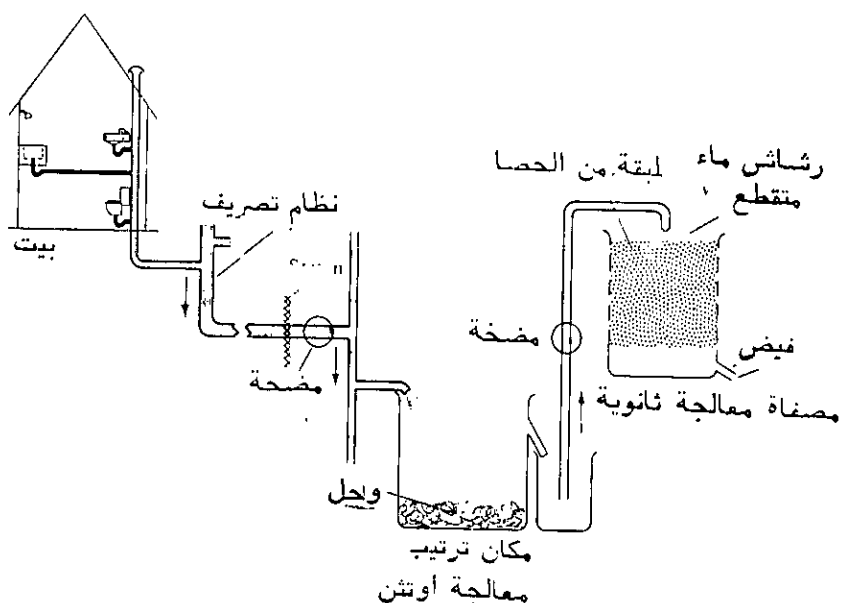
يتخلف عن مدينة كبيرة كمدينة فيلادلفيا حوالي ٥٠٠ مليون جالون من سائل المجاري يوميا . فلو القيت هذه الكمية دون معالجة الى ماء النهر القريب ، فانه سيتلوث الى حد خطير ، وستصبح تنقية هذا الماء في الاماكن التي يمر بها مستحيلة .

يصل الماء المستعمل في البيوت والمصانع عاجلا او آجلا الى البحيرات والانهار والابار ، وهكذا فاذا القيت مواد المجاري دون معالجة فانها قد تسبب خطورة على الصحة للملايين من الناس ، كما قد تهدد حياة الاسماك والحيوانات الاخرى ، وتخل بالتوازن البيئي للمنطقة بشكل عام .

وباستطاعة التقنية الحديثة ان تقدم لنا المعرفة الكافية لتحويل ماء المجاري الى ماء نقي يصلح للشرب غير ان العائق امام ذلك في كثير من الاحيان ارتفاع تكلفة العملية .

وفي معامل معالجة المجاري الحديثة تطبق طرق مشابهة لما يجري في الطبيعة : ترشيح وترسيب وتحلل بكتيري . يرشح ماء المجاري الداخل للمعمل بشبكة معدنية لازالة القطع الكبيرة التي قد تتلف المضخات ، ثم يمر الى احواض ترسيب كبيرة حيث تتجمع الشحوم والزيوت على السطح ، وترسب المواد الصلبة (الشكل ٢١ - ٥) . وتكون المواد الصلبة غالبا مواد عضوية ، لذا يجري عليها تحلل بكتيري جزئي اثناء وجودها في الاحواض . اما المواد الصلبة الدقيقة التي لا ترسب من تلقاء نفسها ، فانها ترسب باضافة املاح الومنيوم واملاح حديد مثل $Al_2(SO_4)_3$ و $FeCl_3$ التي تكون اكاسيد او هيدروكسيدات جيلاتينية قادرة على امتزاز المواد الصلبة الدقيقة . وبذلك تنتهي مرحلة المعالجة الاولى .

يرش الماء الخارج من المعالجة الاولى على طبقات سميكة من الحصى الذي تنتشر بين ارجائه البكتيريا ، التي تحدث تحللا يحول المواد العضوية العالقة او الذائبة الى مواد غير عضوية ثابتة وعديمة الرائحة ، وهذه المرحلة تدعى المعالجة الثانوية .



الشكل (٢ - ٥) معالجة المجاري .

ويؤدي تطبيق هاتين المرحلتين من المعالجة الى تخفيض المواد الصلبة العالقة ٢٥ - ٩٠ ٪ ، والمواد العضوية ٩٥ ٪ وتجري بعد ذلك معالجة الماء بالكلور لقتل البكتيريا الضارة قبل اخراج الماء من المعمل .

في معامل من نوع اخر تجمع العمليتان السابقتان في عملية واحدة ، اذ يدفع الهواء الى داخل احواض الترسيب لمساعدة البكتيريا الموجودة في الرواسب على تحليل معظم المواد العضوية الموجودة . وبعد ذلك تترك الاحواض لترسب ما تبقى من مواد عالقة ، ثم يؤخذ الماء من فوقها ويعتم بالكلور .

من أهم خطوات طرق معالجة ماء المجاري ازالة المواد العضوية . فكما ذكر سابقا يؤدي وجود تركيز عال من المواد العضوية الى نمو سريع للبكتيريا يؤدي لاستنزاف الاوكسجين . وهناك طريقة خاصة للتأكد من نوعية الماء المعالج ، وهي تعيين كمية الاوكسجين اللازمة لحدوث التحلل البيولوجي للمواد

العضوية المتبقية ، اي قياس مدى الحاجة للاوكسجين biochemical oxygen demand (BOD) فـإذا كانت قيمة BOD للماء الذي نطلعه من المعمل للنهر او البحيرة منخفضة ، فان هناك املا في احياء الانهار والبحيرات الملوثة . غير ان معالجة المجاري لا تتم على نطاق واسع في العالم ، ولا يزال الكثير من البلدان يلقي ماء المجاري دون معالجة

في البحيرات والانهار ، ولا شك أن مثل هذا الامر يجب أن يكون في مقدمة اهتمامات السلطات الحكومية في أي بلد .

اثر الكيمياءات الزراعية على البيئة :

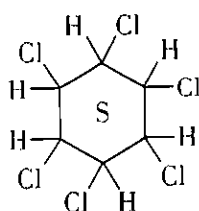
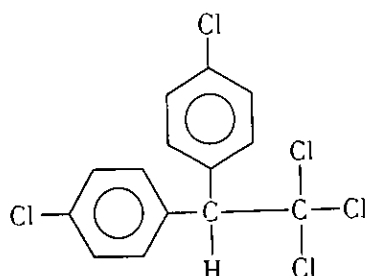
THE EFFECT OF AGRICULTURAL CHEMICALS ON THE ENVIRONMENT

حيثما بلغ التقدم الزراعي الآلي حدا كبيرا ، فإن ذلك يكون عادة مصحوبا باستخدام المبيدات الحشرية والمخصبات ، وقد أدى ذلك الى آثار مدمرة على البيئة . والمخصبات الغنية بالنيترات والفوسفات تتسرب الى المياه الجوفية لتحث فيما بعد اثارا ضارة (انظر البند ٢١ - ٤) . كذلك فإن انتشار الزراعة على مساحات واسعة ، ووجود محصول واحد على مساحات كبيرة جدا يوفر الفرصة لنمو الحشرات الضارة مما يستدعي استخدام المبيدات على نطاق واسع . وقد خيل للكثيرين في الأربعينات حين اكتشفت المبيدات العضوية مثل DDT أن نهاية الحشرات الضارة أصبحت وشيكة . الا انه كانت بين هذه الأنواع افراد تتمتع بمناعة طبيعية ضد هذه المبيدات ، فنجت ، وأصبح مجال نموها غير محدود بالمنافسة ، ولذلك عادت لتهدد المزارع من جديد وعلى نحو اخطر . وحتى مع التجديد المستمر في أنواع المبيدات لمحاولة الفوز في هذا السباق ، فإن الحشرات تؤدي حاليا الى فقد حوالي ٣٠٪ من المحاصيل الزراعية .

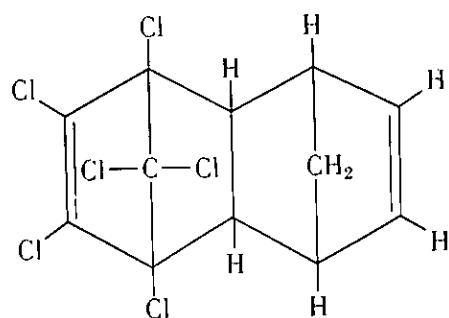
وحين استخدم DDT لأول مرة ، أصبح بسرعة اشتهر مبيد وعلى نطاق عالمي : الا انه لسوء الحظ مركب ثابت ولا يتحلل ، لذلك فتكاد لا توجد الان بقعة في العالم لا يكتشف فيها وجوده ولو بكميات ضئيلة . فهو يتجمع في التربة والماء والطبقات الدهنية لجميع الكائنات الحية . ومن ناحية ظاهرية لا يبدو انه يحدث أي ضرر للانسان ، فحتى لو ارتفعت نسبة ما يوجد منه في دهون الانسان الى حد كبير (٢٠٠ ضعف المتوسط) لا تظهر اثار فسيولوجية . وقد أدت الفحوص على الثدييات الأخرى الى نتائج مماثلة . الا اننا مع ذلك نجهل الاثار التي قد تنجم عنه على المدى البعيد . وبالإضافة لذلك فإن الاسماك والطيور وبعض الفقاريات الأخرى تظهر حساسية خاصة لـ DDT .

ونظرا لاستمرار تراكمه في البيئة ، ولأستمرار ظهور حشرات تتمتع بالمناعة ضده ، فقد أصبح استعماله محدودا ويخضع لسلطة القانون في كثير من البلدان ،

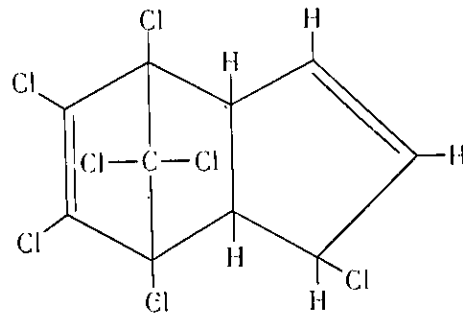
وخلت محله مبيدات عضوية تتحلل خلال يومين او ثلاثة . وعلى أي حال فنان المبيدات الكيميائية لن يكون بوسعها ابدا اباداة الافات الزراعية ، اذ سيكون هناك باستمرار من مجموع اعداد الحشرة بعض الافراد التي تتمتع بالمناعة . ويظهر في الشكل ٢١ - ٦ تركيب بعض المبيدات الحشرية الواسعة الانتشار . وقد اوصت لجنة حكومية استشارية في الولايات المتحدة سنة ١٩٦٣ بتطوير مواد كيميائية قادرة على مهاجمة آفات معينة ، لتتحلل بعدها لمواد آمنة . الا



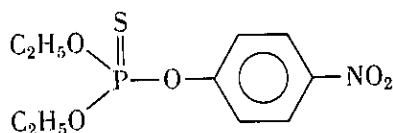
(ب) ليندان (من مشتقات البنزين) (١) ثنائي كلور وثنائي فينيل كلورو الايثان .



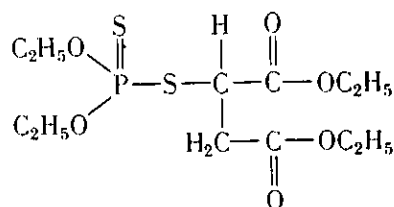
(ج) الدرين



(د) هيبتا كلور



(ه) باراثيون



(و) مالاثيون

الشكل (٢١ - ٦) : التركيب الجزيئي لبعض المبيدات الحشرية .

انها اوصت بتوجيه الأهتمام الأكبر نحو الطرق البيولوجية في محاربة الافات ،
كان تطلق ذكور فاعدة للقدره الجنسيه مما يحد من توالد الحشرات وخصوصا ان
كانت الحشرة تبيض مرة واحدة في حياتها . ومن الوسائل الاخرى استخدام
هرمونات خاصة ، توقف نمو اليرقات ، وتمنعها من التطور الى الحشرة الكاملة .
ومن غير المحتمل ان توجد افراد تتمتع بالمناعة ضد هذه الهرمونات ، لانها
لازمة اصلا للتطور الطبيعي للحشرة . ونظرا لاهمية طرق التحكم الهرموني ،
فقد انشأت فرق دولية لدراسة الموضوع والبحث فيه باشراف هيئة الامم
المتحدة .

POLLUTION ABATEMENT

الحد من التلوث :

قامت الامم المتحدة بتنظيم مؤتمر عمل للبيئة تم عقده في ستوكهولم بالسويد في
صيف ١٩٧٢ ، وضم ١١٣ دولة و ٣٧ وكالة دولية . وقد جهد المؤتمر لاعداد
خطة لجهد منسق لتحسين بيئة الانسان . ومع ان المصالح والارتباطات الدولية
حالت دون التقدم الحقيقي ، الا ان المؤتمر كان اول خطوة نحو حملة ضد التلوث .
ويجري الاعداد حاليا لمؤتمرات اخرى ، ويؤمل ان تتخذ اجراءات مفيدة قبل ان
يصبح الوضع غير قابل للعلاج .

وهناك العديد من الاقتراحات التي ترمي الى اعادة مسحة من الجمال
للبيئة سواء اليابسة او الماء . فلا بد انك سمعت عن تعابير « اعادة الاستغلال »
او « قابل للتحلل » او « ضبط المواد التي تنفثها المصانع » ، ولا شك ان لهذه
الاتجاهات بعض الآثار المفيدة ، ولكنها ليست موجهة نحو معالجة المشكلة
الاساسية وهي التلوث الذي ينتشر بسرعة والذي يصحبه تزايد مستمر في
متطلبات الطاقة للفرد الواحد .

وفي الجدول (٢١ - ١) راينا كيف نما عدد سكان العالم خلال الفي عام ،
والامر مختلف بالنسبة للبلدان المختلفة ، ففي الولايات المتحدة مثلا تضاعف
عدد السكان خلال اخر ٣٠ عاما ، بينما ارتفع استهلاك الطاقة في نفس الفترة
اربعة مرات .

ويمكن اعادة استغلال بعض المواد ، و انتاج ادوات من مواد قابلة للتحلل
بيولوجيا ، ويمكن ان يؤدي ذلك الى تقليل كميات النفايات في المدن الكبرى وفي
ما جاورها من اجسام مائية . الا ان هذا لا يعدو ان يكون معالجة سطحية

للمشكلة . ولعل التحكم في المواد التي تنفثها معامل توليد الطاقة والمصانع والعربات اقرب الى أن يكون علاجاً للمشكلة الحقيقية ، لكن الحل الحقيقي للمشكلة يعتمد على التقليل من استهلاك الطاقة والسبيل الوحيد لذلك هو تثبيت عدد سكان العالم و انتاج مواد اقل بالحد من احتياجات الفرد . ولا يعني هذا الهبوط بنوع أو مستوى الحياة ، لكن يعني أن يكون ما تنتجه من مواد من نوعية اعلى واشد تحملا واطول عمرا . فمثلا يمكن بناء بيوت جميلة مريحة لتعمر عدة قرون ، وبامكان التقنية المعاصرة أن تنتج سيارة تخدم ٢٠ أو ٣٠ سنة ، وادوات منزلية تعيش معك العمر كله . وكلما كانت جميع هذه الاشياء اطول عمرا كلما كانت بلغة الطاقة ارخص . وقد يلزم لصنعها ابتداء أن تصرف كمية من الطاقة اكبر من المعتاد ، لكن هذا يعوض بطول استخدامها ، وبنظافة البيئة من حولها . واذا امكنا أن نقلل استهلاكنا للطاقة فاننا سنخفض من كمية الحرارة و CO_2 والغازات السامة التي نطلقها في بيئتنا ، ونكون في نفس الوقت قد حفظنا موارد الطاقة المحدودة . وهكذا فان الدراسة الجادة للوضع السيء الذي يعاني منه العالم تؤدي الى الاستنتاج بأن الحفاظ على الطاقة هو الحل الوحيد لمشاكل تلوث البيئة .

ولذا فان القاعدة الاساسية للمهتمين بالبيئة هي التقليل من استهلاك الطاقة . ولهذا مظاهره المتعددة وان لم يكن ارتباطها مباشرا . فمثلا لا يجوز أن نستمر في استخدام صحون واكواب من الورق ، ليس فقط لانها تؤدي للتلوث ، ولكن لان استخدامها بلغة الطاقة تبذير .

وطبيعي ان تحول الانتاج نحو منتجات طويلة العمر سيؤدي الى تقليص الحاجة للايدي العاملة وسيؤدي الى مزيد من البطالة التي تعم الكثير من بلاد العالم وستزداد هذه الظاهرة باللجوء الى الآلية في الانتاج . لكن هذه المشاكل الاجتماعية ناجمة عن أنظمة اقتصادية جامدة لم تعد ملائمة ، فمن الضروري اذا ان يكون النظام الاقتصادي ناعما للمجتمع ، وأن يتطور مع التقدم التقني .

(أسئلة ومساائل)

٢١-١ : أذكر ثلاثة أمور تتعلق بالبيئة وتسبب لك ازعاجا . ما الذي تقترحه لمعالجة هذه الأمور ؟ هل العلاج الذي اقترحته يزيل المشكلة نهائيا أم ينقلها الى موقع جديد ليعاني منها اناس اخرون ؟

٢١-٢ : لو ثبت سكان العالم واستهلاك الطاقة عند مستويات ١٩٧٠ ، هل سيكون بالامكان التخلص من مشاكل التلوث ؟ وضع .

٢١-٣ : في عام ١٩٧١ كان في فيلادلفيا ٢ مليون سيارة . وقد حدد تشريع فدرالي كمية CO المعلقة للجو بـ ٢٣ غم / ميل لكل سيارة .

١ - في ضوء هذا التحديد ، لو قاد كل شخص سيارة ٢٠ ميلا / اليوم ، فكم طنا من CO تقذف لجو المدينة يوميا ؟

ب (يؤدي احتراق CO الى اطلاق ٢٦ كيلو سعر / مول . ما هو مقدار الطاقة الحرارية التي تضيع بسبب انبعاث CO .

٢١-٤ : يوجد في المتوسط ١٠٢.٠.٠.٠ ر. غم من المواد الحبيبية في كل متر مكعب من هواء المدن . فاذا كانت مساحة مدينة ١٣٠ ميل^٢ ، فاحسب كتلة المواد الحبيبية في جو المدينة لارتفاع ١٥ ميلا .

٢١-٥ : تتولد كميات كبيرة من SO₂ من حرق الفحم في معامل توليد الطاقة والبخار وغيرها . اقترح طريقة لاستخلاص SO₂ من غازات المداخن وتحويله الى H₂SO₄ الذي يعد من أهم الكيمائيات الصناعية . استخدم معادلات ومخططا لتوضيح فكرتك .

٢١-٦ : افرض ان محطة توليد طاقة تحرق يوميا ٦٠٠ طن من الفحم المحتوي ١٥٪ كبريت ، وان ٩٠٪ من الكبريت يتحول الى SO₂ . ما هو حجم SO₂ في م. ض. د ؟

٢١-٧ : يعتقد كثير من المهتمين بالبيئة أن ادخال سيارات البطارية سيكون أكثر ضررا للبيئة من سيارة الجازولين . وضع .

٢١-٨ : خلال المائة سنة الاخيرة ازداد تركيز ثاني أوكسيد الكربون الجوي ١٣٪ (أ) ما هي الاضرار المحتملة لذلك .

ب (ما العوامل الطبيعية التي تستهلك CO₂ .

ج - ماهي التجارب والملاحظات والابحاث التي يمكن أن تقوم بها لتقدير

كمية CO_2 التي نستطيع اضافتها للجو دون ان نغير من تركيبه
الحالي ؟

٩-٢١ : ١) ما هو السناج ، ولماذا يعتبر مؤذيا .

ب) كيف يمكن ان يمنع اطلاق السناج للجو .

ج) صمم تجربة لقياس متوسط وزن السناج لكل وحدة حجم من الهواء
(استخدم مخططا) .

١٠-٢١ : يوضح الجدول (١٨ - ١٠) مكونات الهواء « العادي » كيف يختلف
هذا عن هواء المدن ؟

١١-٢١ : يوجد في منطقة فيلادلفيا حوالي ٢١ سيارة ، معدل استعمالها
السني ١٠٨٠٠ ميل .

١) افرض ان السيارة تسير ١٢ ميلا لكل جالون جازولين . احسب اطنان
الجازولين المستهلكة سنويا .

ب) افترض ان ٩٠٪ من الجازولين (مقدرا بالاوكتان C_8H_{18} ث =
٧٠ غم / مل) يحترق كليا ، وان ٦٪ منه يتحول الى CO و H_2O ،
بينما يخرج الباقي دون احتراق . احسب بالاطنان وزن CO_2 ، CO ،
والجازولين المطلقة للجو .

١٢-٢١ : ١) ماهي المكونات والظروف الاساسية لتكوين الدخاب المسبب عن
 H_2O السيارات ؟

ب) ما الفرق بين الدخاب الصناعي والدخاب المسبب عن السيارات ؟

ج) هل يمكن ان تكون عمان عرضة لتكون الدخاب المسبب عن السيارات ؟
د) ما هو انسب فترات اليوم لتكون الدخاب ؟

١٣-٢١ : ١) كيف تفسد النفايات العضوية البحيرات والآبار كأماكن لعيش
السماك ؟

ب) ما هي مصادر التلوث بالفوسفات والنترات ؟

١٤-٢١ : ماذا نعني بالرمز المختصر BOD ، وكيف يقاس ؟ (اعتبر الاحتراق
في O_2

١٥-٢١ : ١) ماهي نواتج التحلل البكتيري للهوائي للمواد العضوية ؟

ب) ماهي نواتج التحلل البكتيري اللاهوائي للمواد العضوية ؟

ج) لماذا تعتبر النواتج في الحالة الثانية غير مرغوبة ؟

٢١-١٦ : مرت ١٠٠ مل من ماء عسر في طبقة زيوليت ، ووجد ان المطلق النهائي يحتوي على ٦٠ ر. غم NaCl / لتر . اذا كان التركيز الابتدائي NaCl ١٠ ر. غم / لتر ، كم مولا من الايونات الموجبة الشائبة (Ca^{2+} and Mg^{2+}) جرى استبدالها .

٢١-١٧ : كيف تؤدي ايونات بيكربونات الى تكوين رواسب المراحل ؟

٢١-١٨ : بين كيف تستخدم اصماغ التبادل الايوني في

١ (ا) ازالة الكاتيونات والانيونات غير المرغوب فيها من الماء .

ب - ازالة جميع الكاتيونات والانيونات .

ج (تحضير $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ $\text{NH}_4^+ \text{SCN}^-$)

٢١-١٩ : هل الماء الذي ازيلت منه جميع الايونات مماثل للماء المقطر ؟ وضح .

٢١-٢٠ : ماهي العمليات التي تستخدم في معالجة مياه المجاري ؟ ما اثر كل من المعالجة الاولى والثانية ؟

٢١-٢١ : متوسط ما يخلفه كل شخص في العالم حوالي ١٢٠ جالون من المجاري

و ٥ باوند من النفايات .

١ (ا) ما مجموع مخلفات العالم من ماء المجاري ، والنفايات ؟

ب (ا) اذا استمر هذا المعدل كم سيكون المجموع في سنة ٢٠٠٠ وفي سنة

٢١٠٠ (انظر الجدول ٢١ - ١)

ج (ا) اذا عرفنا ان الماء النقي يشكل ١٪ فقط من مجموع الماء على الارض .

هل تعتقد ان العالم سيواجه مصاعب كبيرة في القرن الحادي والعشرين ؟

وضوح .

٢١-٢٢ : في المدن معدل ما يتجمع من مياه المجاري يساوي ١٠٠ مليون جالون

لكل ٥٠٠٠٠ ساكن يوميا ، وفي كل مليون جالون يوجد طن واحد من

المواد المعلقة . كم طنا من المواد الصلبة يوجد في المجاري من مدينة

مثل نيويورك يوميا وسنويا . في اعتقادك كيف يتم التخلص من هذه

المواد الصلبة ؟

٢١-٢٣ : تنتج مدينة ٢٥ مليون جالون من مياه المجاري كل يوم . فاذا كان

مرشح يستطيع معالجة ٣٠٠٠٠٠ جالون يوميا لكل فدان من سطحه

لكل قدم من عمقه ، فما مساحة المرشح اللازم لمعالجة جميع مياه المجاري

المذكورة اذا كان عمقه ٨ قدم ؟

٢٤-٢١ : تفحص الشكل (٢١ - ٦) الذي يبين التركيب الكيميائي لاكتسر
المبيدات الحشرية شيوعا ، وقرر ان اثنين منها يمكن ان يتحطلا اسرع من
غيرهما .

٢٥-٢١ : لماذا تعتبر الطرق البيولوجية في مقاومة الافات الزراعية مفضلة على
للطرق الكيميائية ؟ عدد الاخطاسار التي يمكن ان تصاحب الطرق
البيولوجية .

٢٦-٢١ : لماذا تعد « اعادة استغلال » و « صناعة منتوجات قابلة للتحلل
البيولوجي » وسائل سطحية لمعالجة مشكلات التلوث ؟

٢٧-٢١ : يعتمد تقرير ما اذا كانت منطقة ما مزدحمة بالسكان على استهلاك
الطاقة لكل فرد . لماذا ؟

٢٨-٢١ : بشكل عام ، ماهي التغيرات التي يجب ان تحدث في الصناعة ، ومجال
العمل ، والبيوت حتى يمكن احداث تحسين في البيئة ؟
ما هي الخطوات الفورية التي يمكن اتخاذها ؟

ملحق أ

- القياسات العلمية والحسابات

أ- ١ - القياسات والارقام المعنوية

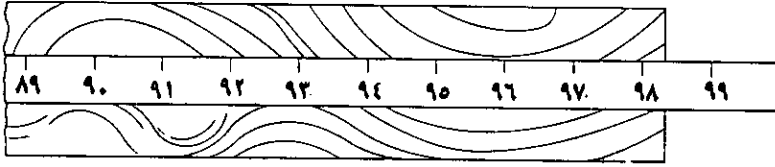
MEASUREMENTS AND SIGNIFICANT FIGURES

يرافق كل عملية قياس طبيعة عدم تأكد (uncertainty) ، وتعود درجة «عدم التأكد» الى مدى حساسية وسيلة القياس. فمثلا ، ان طول لوح من الخشب محدد بواسطة مسطرة مدرجة بالسنتيمترات غير مؤكد ، بحدود حوالي ٠,١ سم لانه يمكن قراءة المسطرة لحوالي ٠,١ سم فقط .

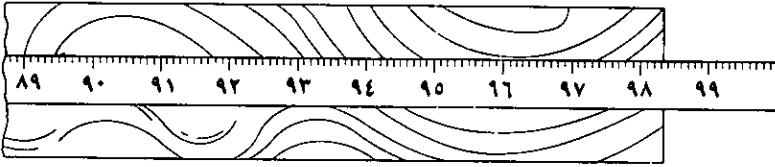
طول اللوحة المبينة في شكل (أ - ١) هو ٩٨,٣ سم ، وتقدير لهذا الطول جيد في الغالب في حدود ٠,١ سم . لدلالة هذا نكتب الطول بشكل : $98,3 \pm 0,1$ سم ، والذي يعني بأننا متأكدون من الرقمين الاولين من اليسار ، واننا متأكدون الى حد ما من الرقم الثالث ، ولكننا لسنا متأكدين اطلاقا من الرقم الرابع .

اذا استعملنا مسطرة مدرجة بالمليمترات فانه علينا أن نحصل على قياس أحسن للطول . يبين الشكل (أ - ١ ب) بأن طول اللوحة يقع بين ٩٨٣ و ٩٨٤ مليمتر (او ٩٨,٣ سم و ٩٨,٤ سم) وانه أكبر بثلاث $\frac{1}{3}$ مليمتر من ٩٨٣ ملم . وندل على طول اللوحة بواسطة المسطرة الثانية بأنه $983,3 \pm 0,1$ ملم و $98,33 \pm 0,01$ سم . يعني هذا بأن طول اللوحة يقع بين ٩٨٣,٢ و ٩٨٣,٤ ملم ، ولكن لا يوجد لدينا أي فكرة بقيمة الرقم المعنوي الخامس .

شكل (١ - ١) عدم التأكد في القياس يعتمد على جهاز القياس.



شكل ١ - ١/١ الطول = ٩٨,٣ + ٠,١ سم



شكل ١ - ١/٢ الطول = ٩٨,٣٣ مم أو ٩٨,٣٣ سم.

ان موازين الستوغرام في المختبر حساسة الى ٠,٠١ غم، ويعني هذا بان كتلة من ٠,٠١ غم تؤدي الى انحراف المؤشر بقسم واحد على المقياس. انه من المهم جدا معرفة حساسية الميزان، وانه من الهزل محاولة وزن عينة مقدارها ١٠ مغم على ميزان الستوغرام، لانه في هذه الحالة سيكون مقدار عدم التأكد في الوزن مساويا لوزن العينة، وسوف لا يكون هناك اي انحراف واضح للمؤشر. لكن ميزان الستوغرام مفيد جدا لوزن عينة من ١ غم فهنا تكون قيمة عدم التأكد ٠,٠١ غم في ١,٠٠ غم، أي ١ بالمائة من كتلة العينة.

تحدد حساسية جهاز القياس وحجم العينة عدد الارقام المعنوية التي يمكن بيانها لتجربة معينة. وباستعمال هذا المنطق، نرى ان كتلة عينة من ١ غم ثم وزنها على ميزان ستوغرام يجب ان تسجل بثلاثة ارقام معنوية، أي بشكل ١,٠٠ + ٠,٠١ غم. ان صدق هذه الملاحظة يمتد الى ٠,٠١ غم فقط.

يجب ان يعنى الشخص في التجارب الكمية بدقة (precision) وصحة القياس (accuracy). وهاتان العبارتان لا تعنيان نفس الشيء. فدقة القياس هي درجة امكانية استعادته بنتائج متطابقة، واما صحة القياس فهي درجة مطابقته للقيمة الحقيقية.

تبين التجربة التالية الفرق بين الدقة والصحة. وزنت عينة بدقة خمس مرات على فترات ١٥ دقيقة، وحصل على المعلومات التالية: ٥,١٢، ٥,١١، ٥,١٢، ٥,١٣، ٥,١٢ غم (المعدل ٥,١٢ غم). قورنت العينة بعد ذلك بمعايير وزن اساسية في المركز الوطني للمقاييس ووجد ان الوزن الحقيقي لها هو ٥,٢٤ غم. تدل هذه النتائج على ان الاوزان التي حصلنا عليها كانت دقيقة ولكن ليست صحيحة، اي ان النتائج كانت تستعاد ولكن لم تطابق بشكل جيد وزن العينة الحقيقي.

أ - ٢ الأرقام المعنوية والحساب

الجمع والطرح

عند جمع عدد من الأرقام التي حصل عليها من قياسات طبيعية، يكون عدم التأكد في المجموع مساوٍ لقيمة عدم التأكد في الرقم ذات أعلى قيمة من عدم التأكد.

مثال أ - ١ : اجمع 0.923 ± 0.002 ، 10.1 ± 0.2 سم ، مع 1.12 ± 0.02 سم .

الحل : قم بالعملية الحسابية وكأنك تتعامل مع أرقام مجردة لا يوجد فيها أي عدم تأكد .

$$\text{المجموع : } = 0.923 + 10.1 + 1.12 = 12.143$$

حيث ان أعلى قيمة عدم تأكد في هذه المجموعة هو $0.2 \pm$ ، فيجب تقريب المجموع الى $\frac{1}{10}$ سم :
المجموع $= 12.1$

بعد ذلك نشير الى عدم التأكد في المجموع .

$$\text{المجموع} = 12.1 \pm 0.2 \text{ سم}$$

وفي عملية الطرح يكون عدم التأكد في الناتج مساوٍ لعدم التأكد في العدد ذات أعلى قيمة من عدم التأكد .

مثال أ - ٢ : اطرح 0.931 ± 0.003 سم من 10.2 ± 0.1 سم

$$\text{الحل : الفرق} = 10.2 - 0.931 = 9.269$$

قرب الى $0.1 \pm$ سم لتحصل على $9.3 \pm$ سم ، وأشر الى عدم التأكد :

$$9.3 \pm 0.1 \text{ سم}$$

الضرب والقسمة

ان اسهل قاعدة يمكن اتباعها في الضرب والقسمة ، هي أن الناتج أو حاصل القسمة ، له نفس عدم التأكد ، كالرقم ذات أعلى قيمة من عدم التأكد ، والذي حصل منه على الناتج أو حاصل القسمة . هذه القاعدة البسيطة ليست صحيحة بصورة مطلقة ، ولكنها تفي بالمطلوب في معظم العمليات الحسابية .

مثال أ - ٣ : احسب ناتج ضرب 0.931 ± 0.003 في 10.2 ± 0.1 سم

$$\text{الحل : الناتج} = 0.931 \times 10.2 = 9.4962$$

افرض ان الناتج غير مؤكد لـ $0.1 \pm$ ثم قرب :

$$\text{الناتج} = 9.5 \pm 0.1 \text{ سم}^2$$

يجب الملاحظة هنا باننا افترضنا ان عدم التأكد بمقدار $0.1 \pm$ سم في الطول يؤدي

الى عدم تأكد مساو لـ ٠,١ سم^٢ في المساحة . هذا ليس صحيحا بصورة مطلقة . واذا استعملنا الطرق الصحيحة لحصلنا على عدم تأكد في المساحة مساو لـ $\pm ٠,١١$ سم^٢ ، وهذا قريب جدا من مقدار «عدم التأكد» الذي افترضناه .

اذا كان «عدم التأكد» في كلا الرقمين يساوي $\pm ٠,١$ أي انه اذا كنا قد حصلنا على الناتج $١٠,٢ \pm ٠,١$ سم و $٠,٩ \pm ٠,١$ سم ، يكون عدم التأكد في الناتج أكبر بكثير من $\pm ٠,١$ سم^٢ . وفي الحقيقة ، تكون $\pm ١,١$ سم^٢ . وهكذا نرى أن القاعدة البسيطة لتقدير عدم التأكد في الناتج (او حاصل القسمة) يمكن أن تؤدي الى نتائج ضعيفة .

أ - ٣ التقدير السريع

كل ما نحتاج اليه في أغلب الأحيان في مسائل الضرب والقسمة المعقدة هو تقدير بدلا من الجواب الدقيق . وبقليل من التدريب يمكن تبسيط العمليات الحسابية المعقدة بحيث نحصل على اجوبة سريعة ذات رقم او رقمين معنويين بدون استعمال الورقة والقلم .

مثال أ - ٤ : قدر الجواب للعملية الحسابية التالية :

$$\frac{٠,٢٦٦ \times ١٠١٧٢ \times ٠,٧٣٢}{٨١,٣ \times ١٧٢٤,٢}$$

الحل : حول جميع الارقام الى القوة ١٠ :

$$٣-١٠ \times \frac{\overset{(1-)}{٢,٦٦} \times \overset{(4+)}{١,٠١٧٢} \times \overset{(2-)}{٧,٣٢}}{\overset{(1+)}{٨,١٣} \times \overset{(3+)}{١,٧٢٤٢}}$$

الارقام الصغيرة داخل الدوائر هي قوى العشرة لكل رقم في القسمة الاصلية وتؤدي هذه الى ٣- قوة العشرة في القسمة . بعد ذلك حول كل رقم الى اقرب رقم كامل :

$${}^{2-}10 \times \frac{3 \times 1 \times 7}{8 \times 2} \approx {}^{2-}10 \times \frac{2,66 \times 1,0172}{8,12 \times 1,7}$$

تقريب

الان لدينا حاصل قسمة بسيط يقارب حاصل القسمة الحقيقي:

$${}^{2-}10 \times 1,3 \approx {}^{2-}10 \times 1 \frac{5}{16} = {}^{2-}10 \times \frac{21}{16} = {}^{2-}10 \times \frac{3 \times 1 \times 7}{8 \times 2}$$

والكسر يساوي $\frac{21}{16}$ اي $1 \frac{5}{16}$ او ما يقارب ١,٣. وهكذا يكون الجواب التقريبي ${}^{2-}10 \times 1,3$. وباستعمال المسطرة الحاسبة وثلاثة ارقام معنوية من حاصل القسمة الاصلي نحصل على ${}^{2-}10 \times 1,47$. والامثلة التالية استخدمت فيها طريقة التقريب.

مثال: أ - ٥ :

$${}^{19}10 \times \frac{(\oplus) 1,802 \times (\ominus) 1,15 \times (\oplus) 7,02}{(\ominus) 9,65 \times (\oplus) 2,24} = \frac{190,2 \times 0,115 \times 2310 \times 7,02}{96500 \times 22,4}$$

ويكون الجواب التقريبي ${}^{18}10 \times 6$. وباستعمال المسطرة الحاسبة يكون الجواب لثلاثة اعداد معنوية ${}^{18}10 \times 6,09$.

مثال أ - ٦ :

$${}^210 \times \frac{(\ominus) 2,1100 \times (\ominus) 0,09}{(\oplus) 4,350 \times (\oplus) 3,8} = \frac{21100 \times 0,09}{4350 \times 0,038}$$

$${}^210 \times 0,625 = {}^210 \times \frac{10}{16} = {}^210 \times \frac{2 \times 5}{4 \times 4}$$

$${}^210 \times 6,25 =$$

وباستعمال المسطرة الحاسبة نحصل على الجواب $٦,٥٠ \times ١٠^٢$ لثلاثة ارقام معنوية .
هذا الاسلوب في الحساب ليس مفيداً فقط للحصول على حل تقريبي ولكنه يمكننا
كذلك من تقرير موقع فاصلة الكسر العشري عندما نستعمل المسطرة الحاسبة او
اساليب اخرى لا تحدد موقع هذه الفاصلة .

أ - ٤ اللوغاريتمات :

يسهل علينا الحساب بواسطة اللوغاريتمات اذا تذكرنا بان اللوغاريتم هو قوة عدد
للقاعدة ١٠ او للقاعدة e . فاذا كانت لوغاريتم س يساوي ١,٢٧٢ ، يكون الرقم س
هو $١٠^{١,٢٧٢}$

عندما نكتب لوس : ١,٢٧٢ ، نعني س = $١٠^{١,٢٧٢}$.
واذا كان لوغاريتم ص هو ٠,٦٧٣ يكون ص = $١٠^{٠,٦٧٣}$
حيث ان القوى تجمع عندما تضرب الاعداد ذات نفس القاعدة ، ولدينا س ص =
 $١٠^{١,٢٧٢} \times ١٠^{٠,٦٧٣} = ١٠^{١,٢٧٢+٠,٦٧٣} = ١٠^{١,٩٤٥}$

يكون لو الناتج س ص هو ١,٩٤٥ .
عندما يشكل رقمان معبر عنها بنفس القاعدة كسرا ، تطرح قوة المقام من قوة
البسط .

$$\frac{\text{س}}{\text{ص}} = \frac{١٠^{١,٢٧٢}}{١٠^{٠,٦٧٣}} = ١٠^{١,٢٧٢ - ٠,٦٧٣} = ١٠^{٠,٥٩٩}$$

ويكون لو الكسر $\frac{\text{س}}{\text{ص}} = ٠,٥٩٩ -$ وحيث ان اللوغاريتمات الموجبة فقط تدرج في
الدلائل ، فلايجاد الرقم المقابل للوغاريتم - ٠,٥٩٩ يجب ان نحوله الى فرق يحتوي
على رقم كامل :

$$١٠ - ٠,٥٩٩ = ٠,٤٠١$$

$$\frac{\text{س}}{\text{ص}} = ١٠ - ٠,٥٩٩ = ١ - ٠,٤٠١ = ١٠^{-٠,٤٠١} \times ١٠^{-١}$$

اللوغاريتم السالب - ٠,٥٩٩ يساوي $٠,٤٠١ - ١$ ، و $\frac{\text{س}}{\text{ص}}$ يساوي $١٠^{-٠,٤٠١} \times ١٠^{-١}$.
نحتاج الى ايجاد الرقم المقابل لـ $١٠^{-٠,٤٠١}$ لان $١٠^{-١}$ هو ٠,١ .

مثال أ - ٧ : جد لوغاريتم ٥١٩ .

الحل : لو ٥١٩ = لو (٥,١٩ $\times ١٠^٢$)

حيث ان لوغاريتم الناتج يساوي مجموع لوغاريتمات الارقام المختلفة في عملية الضرب، لو س ص ع = لو س + لو ص + لو ع .
 يكون: لو $(10^2 \times 5,19)$ = لو 10^2 + لو $5,19$.
 ولكن بالتعريف لو 10^2 هو قوة 10^2 للقاعدة 10 ، والذي هو 2 ، وهكذا لو $5,19$
 $= (لو 5,19) + 2$.
 لو $5,19 = 0,7152$ (من الجداول) .
 لو $5,19 = (0,7152) + 2 = 2,7152$.
 قبل اخذ لوغاريتم اي رقم حوله الى قوة 10 بمعامل ما بين 1 و 10 كل الارقام بين 1 و 10 لها لوغاريتمات بين صفر و 1 (انظر الجدول أ 10) .

مثال أ - ٨ : جد لو $0,00371$.

$$\text{الحل: } 0,00371 = 3,71 \times 10^{-3} \\ \begin{array}{cc} \text{معامل بين} & \text{قوة} \\ 10 & 10, 1 \end{array}$$

$$\text{لو } (3,71 \times 10^{-3}) = (لو 3,71) - 3$$

لو $0,00371$ هو لو $3,71 \times 10^{-3}$ ، لو $3,71$ يجب ان يقع بين صفر و 1 لان $3,71$ يقع بين 1 و 10 . و من جدول اللوغاريتمات نجد ان .

$$\text{لو } 3,71 = 0,5694 \text{ وهكذا فان .}$$

$$\text{لو } 0,00371 = (لو 3,71) - 3 = 0,5694 - 3 = -2,4306 . \\ \text{لاحظ ان لو } 0,00371 \text{ سالبا لان } 0,00371 < 1$$

مثال أ - ٩ : يعرف الرقم الهيدروجيني PH بأنه - لو $[H_3O^+]$ احسب $[H_3O^+]$ في محلول رقمه الهيدروجيني $1,56$.

$$\text{الحل: } PH = 1,56$$

$$- \text{لو } [H_3O^+] = 1,56$$

$$\text{لو } [H_3O^+] = -1,56 = -0,44$$

$$[H_3O^+] = 10^{-0,44} = 10^2 \times 10^{-0,44}$$

حيث ان اللوغاريتم او قوة الـ 10 تقع بين صفر و 1 ، يقع الرقم المناظر بين 1 و 10 .

ومن الجداول نجد ان الرقم المناظر للوغاريتم
٠,٤٤ هو ٠,٢٧٦. وهكذا:

$$[H_3O^+] = 2,76 \times 10^{-2} = 0,0276$$

يمكن تأكيد حدود قيمة اللوغاريتم بفحص
الجدول أ - ١. رقم قيمته بين ٠,٠٠٠٠٠١
(واحد بالمليون) و ٠,٠٠٠٠١ (واحد بالعشرة
الاف) يقع لوغاريتمه بين ٦ - و ٥ -.

فمثلاً لو ٠,٠٠٠٠٠٠٦٢ هو - ٥,٢٠٧٦ ،
ولوغاريتم الرقم ٢١٥ ، وهو رقم يقع بين ١٠٠ و
١٠٠٠ ، يجب ان يكون بين ٢ و ٣ ، ولو
٠,١١٥ ، وهو رقم يقع بين ٠,١ و ١ ، يجب ان
يكون بين ١ - وصفر .

جدول أ - ١

الرقم ن	لون
$10^{-6} = 0,000001$	٦ -
$10^{-5} = 0,00001$	٥ -
$10^{-4} = 0,0001$	٤ -
$10^{-3} = 0,001$	٣ -
$10^{-2} = 0,01$	٢ -
$10^{-1} = 0,1$	١ -
$10^0 = 1,0$	٠
$10^1 = 10$	١
$10^2 = 100$	٢
$10^3 = 1000$	٣
$10^4 = 10000$	٤
$10^5 = 100000$	٥
$10^6 = 1000000$	٦

يستعمل في اللوغاريتمات الطبيعية $e (= 2,71828)$ كقاعدة وغالبا تستعمل

الاختصار لن او لط بدلا من لو. حيث ان e أصغر من ١٠ ، يكون لوغاريتم عدد للقاعدة e اكثر من اللوغاريتم لنفس العدد للقاعدة ١٠. وفي الواقع ، اللوغاريتم للقاعدة e يكون دائما اكبر ب ٢,٣٠٣ مرة من اللوغاريتم للقاعدة ١٠. لن $s = ٢,٣٠٣$ لوس.

يقارن الجدول أ - ٢ لوغاريتمات بعض الارقام للقاعدتين.
جدول أ - ٢ مقارنة بين لوغاريتمات القواعد e و ١٠.

ن	لون	لن ن	لن ن لون
٢	٠,٣٠١٠	٠,٦٩٣١	٢,٣٠٣
٥	٠,٦٩٩٠	١,٦٠٩	٢,٣٠٣
١٠	١,٠	٢,٣٠٣	٢,٣٠٣
٢٥	١,٣٩٧٩	٣,٢١٩	٢,٣٠٣

ملحق ب معاملات التحويل والثوابت الفيزيائية

جدول ب - ١ : البادئات لقوى ١٠

١-١٠ (deci)	ديسي	(d) د
٢-١٠ (centi)	سنتي	(c) سم
٣-١٠ (mili)	ميلي	(m) مم
٦-١٠ (micro)	ميكرو	(u) مي
٩-١٠ (nano)	نانو	(n) نن
١٢-١٠ (pico)	بيكو	(p) پر
١٥-١٠ (femto)	فيمتو	(f) فر
٣١٠ (kilo)	كيلو	(k) كم
٦١٠ (mega)	فيجا	(M) مغ
٩١٠ (giga)	جيغا	(G) جم
١٢١٠ (tera)	تيرا	(T) تر

جدول ب - ٢ : معاملات التحويل

الطول :

$$\begin{aligned}
 ١ \text{ مي (ميكرومتر، سابقا ميكرون)} &= ١٠^{-٦} \text{ م} \\
 ١ \text{ سم (انجستروم)} &= ١٠^{-٨} \text{ م} \\
 ١ \text{ انش} &= ٢,٥٤ \text{ سم} \\
 ١ \text{ ميل} &= ١,٦١ \times ١٠^٥ \text{ سم} = ١,٦١ \text{ كم}
 \end{aligned}$$

الكتلة :

$$\begin{aligned}
 ١ \text{ رطل} &= ٤٥٣,٥٩ \text{ غم} \\
 ١ \text{ طن متري} &= ١٠^٦ \text{ غم} \\
 ١ \text{ كغم} &= ١٠٠٠ \text{ غم}
 \end{aligned}$$

الطاقة :

$$\begin{aligned}
 ١ \text{ جول} &= ١٠^٧ \text{ ايرغ} \\
 ١ \text{ كالوري} &= ٤,١٨٤ \text{ ج} = ٤,١٨٤ \text{ ايرغ} \\
 ١ \text{ لتر ضغط جوي} &= ٢٤,٢٢ \text{ كالوري}
 \end{aligned}$$

الحجم :

- ١ كوارت = $٩٤٦,٤ \text{ سم}^٣$
 ١ انش = $١٦,٣٨٧ \text{ سم}^٣$
 ١ لتر = $١٠٠٠ \text{ ميليلتر} = ١٠٠٠ \text{ سم}^٣$
 ١ ميليلتر = حجم ١ غم ماء ٤° م .

جدول ب - ٣ : الثوابت الاساسية

الرمز	الاسم	القيمة
c	سرعة الضوء *	$١٠ \times ٢,٩٩٧٩٢٥$ سم / ث
h	ثابت بلانك *	$١٠ \times ٦,٦٢٦٢$ - ^{٢٧} ايرغ / ث
k	ثابت بولتزمان *	$١٠ \times ١,٣٨٠٦٢$ - ^{١٦} ايرغ / ق - جزيء
e^-	الشحنة على الالكترون *	$١٠ \times ٤,٨٠٣٢٥$ - ^{١٠} esu
		$١٠ \times ١,٦٠٢١٩$ - ^{١٩} كولوم
m_e	كتلة الالكترون الساكنة *	$١٠ \times ٩,١٠٩٦$ - ^{٢٨} غم
m_p	كتلة البروتون الساكنة *	$١٠ \times ١,٦٧٢٦١$ - ^{١٤} غم
		M ١,٠٠٧٢٧٦٦
		n ١,٠٠٨٦٦٥٥
m_n	كتلة النيوترون الساكنة *	$١٠ \times ١,٠٢٢١٦٩$ - ^{٢٣} جزيئات / مول
N_A	عدد افوجادرو *	$٨٢,٠٥٥ \text{ سم}^٣$ - ضغط جوي / ق - مول
R	ثابت الغاز	$٠,٠٨٢٠٥٤$ لتر - ضغط جوي / ق - مول
		$٨,٣١٤٣$ جول / ق - مول
		$١,٩٨٧٢$ كالوري / ق - مول
V_0	حجم الغاز المعياري *	$١٠ \times ٢,٢٤١٣٦$ سم ^٣ / مول
	نقطة التجمد ($^\circ \text{ م}$)	$٢٧٣,١٥$ ق
	النقطة الثلاثية للماء (قاعدة $٢٧٣,١٦$ ق	
	مقياس درجة الحرارة الدولي)	
g	الجاذبية المعيارية	$٩٨٠,٦٥٥$ سم / ث ^٢
$\mathcal{F}$	ثابت فراداي *	$١٠ \times ٩,٦٤٨٦٧$ كولوم مطلق /
		الوزن المكافئ
eV	الالكترون فولت *	$١٠ \times ١,٦٠٢١٠$ - ^{١٢} ايرغ / جزيء
		$١٠ \times ٢,٣٠٦$ كالوري / مول

* قيم الثوابت الطبيعية هي تلك التي اوصت بها لجنة المقاييس الاساسية لأكاديمية العلوم الوطنية - المجلس الوطني للبحوث في امريكا.

جدول ب - ٤ : ضغط البخار المتعادل للماء

الضغط ، تور	درجة الحرارة ، °م
٤,٦	٠
٦,٥	٥
٨,٠	٨
٨,٦	٩
٩,٢	١٠
٩,٨	١١
١٠,٥	١٢
١١,٢	١٣
١١,٩	١٤
١٢,٧	١٥
١٣,٥	١٦
١٤,٤	١٧
١٥,٤	١٨
١٦,٣	١٩
١٧,٤	٢٠
١٨,٥	٢١
١٩,٧	٢٢
٢٠,٩	٢٣
٢٢,٢	٢٤
٢٣,٦	٢٥
٢٥,١	٢٦
٢٦,٥	٢٧
٢٨,١	٢٨
٢٩,٨	٢٩
٣١,٥	٣٠
٧٦٠,٠٠	١٠٠

اجوبة لاسئلة مختارة

الفصل ١

١ - ٤ (أ) ميثان ٠,٣٣٣ ، ايثيلين ٠,١٦٧ ، (ب) اكسيد النيتروز ٠,٥٧١ ، اكسيد النيتريك ٠,١٤ .

١ - ٥ (أ) بما ان الاحجام المتساوية تحتوي على نفس العدد من الجزيئات :
١ جزيء نيتروجين + ٢ جزيء هيدروجين $\rightarrow$ ١ جزيء هيدرازين ، (ب) ٤ ذرات N ، و ٤ ذرات H (جـ) ٧ : ١ ، (د) نعم (هـ) ١٤ : ١ .

الفصل ٢

٢ - ١ (أ) $٦,٣٧ \times ١٠^٨ \text{ سم} = د = ١,٢٧ \times ١٠^٩ \text{ سم}$ ، $ج = ٤ \times ١٠^٩ \text{ سم}$.
 $٦,٣٧ \times ١٠^٨ \text{ سم} = د = ١,٢٧ \times ١٠^٩ \text{ سم}$ ، $ج = ٤ \times ١٠^٩ \text{ سم}$.
(ب) المساحة : $٥,١٩ \times ١٠^٨ \text{ سم}^٢ = ٥,٠٩ \times ١٠^٨ \text{ سم}^٢$
(جـ) الحجم : $١,٠٨ \times ١٠^٢٧ \text{ سم}^٣ = ١,٠٨ \times ١٠^٢٤ \text{ سم}^٣ = ١,٠٨ \times ١٠^٢١ \text{ سم}^٣$
 $٣,٨١ \times ١٠^٢٢ \text{ سم}^٣$ قدم .

٢ - ٢ (أ) $٢,٠٤ \times ١٠^٢ \text{ كغم}$

٢ - ٣ $١,٧٩ \times ١٠^٤ \text{ سم} / \text{ث}$.

٢ - ٤ $٣٧,٠^\circ \text{ م}^\circ$ ، $٢١,١^\circ \text{ م}^\circ$.

٢ - ٢ ^{20}Nav : ١١٠ بروتون ، ٩ نيوترون ، ١١ الكترون .

٢ - ٨ $\frac{\text{حجم}}{\text{حجم}} \approx ١٠^٢$

٢ - ٩ (أ) $٤,٥ \times ١٠^٢٢ \text{ غم}$ ، (ب) $١,١١ \times ١٠^٢٧ \text{ ذرة}$.

٢ - ١٠ (أ) $٢,٠٤ \text{ مول}$

٢ - ١١ (أ) $١,١٣$

- ٢ - ١٣ (أ) 1.6×10^{-13} كولوم
 ٢ - ١٤ (ب) 0.720 غم ذرة .
 ٢ - ١٥ (أ) 2.01×10^{-23} ذرة .
 ٢ - ١٦ (ج) ٢ مول .
 ٢ - ١٧ (أ) 1.23×10^{-23} جزيء و 8.75×10^{-23} ذرة .
 ٢ - ١٨ (ب) 52.2 C ، 13.0 H .
 ٢ - ١٩ $MgBt_2$.
 ٢ - ٣٠ (ب) 34.2 غم Cl_2 .
 ٢ - ٣٢ (ب) 235 غم O_2 .

الفصل ٣

- ٣ - ١ $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ كجم ، $m_{nuc} = 1.67 \times 10^{-27}$ كجم غم للفلورين .
 ٣ - ٣ (أ) 0.862×10^{-19} كالوري ، (ب) 0.19×10^{-19} .
 ٣ - ٥ (أ) 0.25308×10^{-19} كالوري ، (ب) 18730 eV (ج) كلا ، اشعة
 دون الحمراء (د) باشن .
 ٣ - ١٥ (أ) 2.645 eV .
 ٣ - ١٦ (ب) 75 ، (ج) 73.12 .
 ٣ - ١٧ (أ) قيم $\psi^2 = 0.8397$ ، 0.3263 ، 0.0493 ، 0.007442 ،
 0.001124 ، 0.0563 ، 0.0846 ، 0.010 ، 0.0333 ، 0.010 .
 ٣ - ١٩ (أ) قيم $4\pi r^2 \psi^2 = 0.6595$ ، 0.251 ، 0.0863 ، 0.6195 ، 0.65 ،
 0.010 ، 0.0899 ، 0.010 ، 0.188 ، 0.010 .
 ٣ - ٢٠ (أ) قيم $\psi = 0$ ، صفر ، 0.30 ، 0.665 ، 0.60 ، 0.115 ، 0.90 ،
 0.133 ، 0.120 ، 0.115 ، 0.180 ، صفر .
 ٣ - ٢١ (أ) 6493 كجم ، (ج) 2.133×10^{-10} لتر
 ٣ - ٢٢ (ب) 3.34×10^{-23} جزيء (ج) 31.08 .

الفصل ٤ :

- ٤ - ٧ (أ) ns^2, np^1 ، (ب) ns^2, np^2 (ج) ns^2, np^6 ،
 ٤ - ١٣ ePt_2O_3 .
 ٤ - ١٦ 3.12 باوند
 ٤ - ١٧ (أ) $FeBr_3$.
 ٤ - ١٩ (ب) C_2H_6O ، (ج) C_2H_6O .

الفصل ٥

- ٥ - ٦ (م) هرمي (ب) زاوي (د) رباعي (هـ) رباعي (و) رباعي .
 ٥ - ٩ درجة الانصهار $\approx 100^\circ$ م ، درجة الغليان 75° م .

الفصل ٦

- ٦ - ٢ (أ) $1,006 \times 10^{-10}$ داین / سم^٢ ، (ب) 10.28 غم / سم^٢ .
 (ج) 2100 باوند / قدم^٢ (د) $29,72$ انش . زئبق (هـ) 755 مم زئبق = 755 تور ، (و) 993 . ضغط جوي .
 ٦ - ٥ 667 . ضغط جوي .
 ٦ - ٧ 395 ملم .
 ٦ - ٨ $2,32$ لتر .
 ٦ - ٩ $35,3$ لتر .
 ٦ - ١٠ $139,7$ ملم .
 ٦ - ١١ (أ) ضغط He = 667 . ضغط جوي ، ضغط N_2 = $1,33$ ضغط جوي .
 ٦ - ١٣ (ج) $0,0053$ مول O_2 .
 ٦ - ١٤ $0,933$. ضغط جوي .
 ٦ - ١٥ (ب) $0,00845$ مول N_2 ، $0,00131$ مول بنزين .
 ٦ - ١٦ (ب) $0,42$ ضغط جوي .
 ٦ - ١٧ (ب) $2,80$ لتر .
 ٦ - ١٨ (ج) $1,27 \times 10^{-10}$ جزیء .
 ٦ - ٢٢ (أ) سن = $24,66$ كم / ث ، سن = $11,04$ كم / ث ، سن = $60,8,1$ كم / ث^٢ .
 سن $rms = 33,23$ سم / ث .
 ٦ - ٢٤ (أ) He ، rms سن = $13,04 \times 10^{-10}$ سم / ث ، (ب) $1,35 \times 10^{-10}$ کالوري / جزیء 815 کالوري / مول .
 ٦ - ٢٥ $1,0043$.
 ٦ - ٢٦ $38,95$ غم / مول
 ٦ - ٢٧ $1,25$ غم / لتر
 ٦ - ٢٩ (أ) ن - $2,46 \times 10^{-10}$ جزیئات .
 ٦ - ٣١ (أ) $98,4$ سم ، (ب) $100,4$ ضغط جوي .

الفصل ٧

- ٧ - ٥ (ج) Cu : $1,27$ ، Rb : $2,43$ 10^6
 ٧ - ٦ (ب) $19,4$ غم / سم^٢
 ٧ - ٧ $6,06 \times 10^{-10}$ ذرة .
 ٧ - ٩ (ب) ٤ ذرات .
 ٧ - ٢٣ (ب) 1529 جزیء ، (ج) $37,86$ لتر .
 ٧ - ٢٤ (ب) 27600 غم ، (ج) 34400 غم .

الفصل ٨

- ٨ - ٣ (ب) نعم ، لان الضغط البخاري الناتج للماء اقل من $16,5$ تور .

٨ - ٤ ١٠٠٩٩ كالوري / جزيء .

٨ - ٥ ٧,٠٥ ضغط جوي

٨ - ١١ ١٢١٨٥ كالوري / جزيء .

الفصل ٩

٩ - ٦ (أ) ٨٢٢٤ م، ٠,٠١٤٦ س .

٩ - ٨ (أ) ١٠,٢٠ م، للمذاب، س = ١٥٥٢ + ٧,١٤٣ م .

٩ - ١٢ (أ) ١,٦٨ $\times 10^{-7}$ ، (ب) ٥,١١١ $\times 10^{-4}$ م، (ج) ١,١٤٤ $\times 10^{-5}$

لتر (د) $k_{H_2} = 1,٢٦ \times 10^{-7}$.

٩ - ١٧ ٠,٦٥٨ ضغط جوي .

٩ - ٢٣ ٢٣,٤ ثور

٩ - ٢٤ ١٨٤,٢ غم / مول

٩ - ٢٧ ٥١,٨ غم / مول

٩ - ٢٩ ١٠,١ م .

٩ - ٣٠ ١٤,٦ %

٩ - ٣١ ٩,٥٣ م .

٩ - ٣٥ (أ) $C_2H_3O_2$ ، (ب) الوزن الجزيئي ١١٨ غم، (ج) $C_4H_6O_4$

٩ - ٣٨ Br ١٧١ ثور، Cl ٦١٥,٣ ثور .

٩ - ٤٣ (أ) ٥,١٢ $\times 10^{-8}$ م، ٤,٦١ $\times 10^{-9}$ م .

(ب) ٦,٩٧ $\times 10^{-11}$ مول، ٤,٢٠ $\times 10^{-10}$ مول / كرية

٩ - ٤٥ (ب) H = ١٣,٢ ثور .

الفصل ١٠

١٠ - ٤ (أ) ١٢١ كالوري، (ب) ١٣٧٩ كالوري، (ج) $mgh = ٠,٣٥٦٩$.

١٠ - ٥ (أ) ٤٨,٨٧ لتر، (ج) ٥٩٢ كالوري .

(د) ١٤٩ ق، (هـ) ١٥٠٨ كالوري .

١٠ - ٧ (أ) ٢٧٦ كالوري .

١٠ - ٨ ٢٢٠٠٠ كالوري .

١٠ - ٩ ٤٠ م .

١٠ - ١١ (أ) ٠,٠٥٥٦، (ب) ١١٥ غم / مول

١٠ - ١٢ (أ) ١١٨٤ كالوري، (ب) صفر، (ج) ١٩٣٠ كالوري / ٥ مول، (د)

صفر .

١٠ - ١٣ (أ) ١٨٥ (١) كالوري، (ب) ١٣٠٠ (١) كالوري (ج) ٣١٠ (١)

كالوري (د) ٩٢٦ (١) كالوري .

١٠ - ١٤ (أ) ٧٥٣ كالوري / غم، (ب) ٨٨١٠٠ كالوري / مول . (ج) $\Delta U = q$ ،

(د) ٨٦١٠٠ كالوري / مول

- ١٠ - ٢١ (أ) ٦٦,٠٦ كيلو كالوري / مول .
 ١٠ - ٢٢ (و) ١٩١,٧٦ كيلو كالوري (ز) ١٠٣,٦٥ كيلو كالوري .
 ١٠ - ٢٣ (و) ١٩١,٦٤ كيلو كالوري (ز) ٩٣,٩٢ كيلو كالوري .
 ١٠ - ٢٦ (و) ١,٢٢ e.u (ز) ٢٧,٩٣ e.u
 ١٠ - ٢٩ (أ) ٢٤,٤ كالوري / مول . ق ، (ب) ٩,٤١ كالوري / مول . ق
 ١٠ - ٣٠ (و) ١٩١ كيلو كالوري (ز) ٩٥,٣- كيلو كالوري .

الفصل ١١

- ١١ - ١٠ ١٠,١٢٥ ، (د) ٠,٠٠٢٨٧ .
 ١١ - ١١ (ب) ٠,٦٢٥ .
 ١١ - ١٢ (ب) ١٠,٠ .
 ١١ - ١٣ (ب) ١٦,٠ (ج) ١٦,٠
 ١١ - ١٥ (ب) ٢,٥٥ .
 ١١ - ١٧ (أ) ١٤,٧٦ كالوري (ب) ٢٩٣ على ٤٥°م .
 ١١ - ١٩ (ج) ٠,٨٩٤ .
 ١١ - ٢٠ (أ) ٢٦٤٩ كالوري (ج) ٤٨٤٤ - و ٦٠٢٣ كالوري (د) ٦٥٦١ كالوري
 ١١ - ٢١ (ب) ٦٣,٠,٤ كالوري ، (ج) ١١٦٠ كالوري على ٢٥°م ، (د) ١,٧٨ كالوري / مول . ق على ٢٥°م .

الفصل ١٢

- ١٢ - ٦ (اعطيت معاملات المتفاعلات والنواتج فقط).
 (أ) ٤,١ ← ٢,٢,١ (ج) ٨,١ ← ١,٠, ١,٠
 (هـ) ٢, ٣ ← ٧, ٣ (ز) ٢,٣ ← ١,٠, ١,٠, ١,٠
 (ظ) ٢, ٥, ٣ ← ٨, ٩, ٥, ٢ (ك) ١٤, ١, ٣ ← ٧, ٢, ٣
 (م) ١, ٣, ٣ ← ١, ١, ١
 ١٢ - ٧ (أ) ٦٣ غم ، ٣١,٨ (ج) ٣١,٦ غم ، ٨٠,٩ غم .
 (هـ) ٢١ غم ، ٤٩,٥ غم (ز) ٦٣ غم ، ١٥,٩ غم .
 ١٢ - ٩ (أ) ٠,٧٩٣ N ، (ج) ٢,٤٥ N ، (هـ) ٠,٢٣٥ N
 ١٢ - ١٠ (ب) ٤,٠٣ غم ، (ج) ٠,٢١ لتر ، (د) ٠,٠٦٢٧ N
 ١٢ - ١٤ (ج) ٠,٣١٠ لتر على كل انود
 ١٢ - ١٦ ١,٠٢ فولت .
 ١٢ - ١٨ معادلة (١): (ب) ٠,٣٥٩ فولت (ج) ٨,٢٨ كيلو كالوري .
 معادلة (٢): (ب) ١,٠٦ فولت ، (ج) ٢٤,٤ كيلو كالوري .

١٢ - ٢٠ (ج) ١,٠٣٥ فولت ، (د) ٣,٦٣ × ١٠^{-١٢} (هـ) ٠,٩٩٥ فولت (و) ←
٢٢,٩ كيلو كالوري .

الفصل ١٣

١٣ - ٩ (أ) ٢,٢ الى ٥,٥ ، (ب) ٦,٣ الى ٨,٣ (ج) ٧,٦ الى ١٠,١ .
١٣ - ١٠ ٠,١١١٥ .

١٣ - ١٣ ٠,١٥٥ M ، ٦,٤٥ × ١٠^{-١٣} M ، ١,٨١ .

١٣ - ١٥ ٦,٧٨ × ١٠^{-١٠} .

١٣ - ١٦ ٢,٥١ × ١٠^{-١٠} M ، ٢,٦ ، ٦,٣ × ١٠^{-٥} .

١٣ - ١٧ ٠,٤٢٤ ، ٤,٢٤ × ١٠^{-١٠} M

١٣ - ١٨ ٤,٨٥ ، ٩,٢ .

١٣ - ١٩ ٩,٦٨ ، ٤,٣٢ .

١٣ - ٢٢ (ج) $pH = pK_i^0$ ، (د) $pOH = pK_i$ (d)

١٣ - ٢٣ ٩,٦٠ ، ٩,٤٥ .

١٣ - ٢٤ ٤,٠٥ ، ٥,٩٥ ، ٨,٨٩ × ١٠^{-٥} M ، ٢٠ × ١٠^{-١٥} M .

١٣ - ٢٦ ٨,٣٤ .

١٣ - ٢٧ (أ) ١,٦٤ × ١٠^{-٥} .

١٣ - ٢٨ (أ) ٠,٠٠١٨٢ غم / لتر

١٣ - ٢٩ AgBr .

١٣ - ٣٢ (ب) ١١,٢٣٨ .

١٣ - ٣٣ (ج) ١٠^{-٦} ، (هـ) ٠,١٦ M .

١٣ - ٣٤ ١٢,١ كيلو كالوري .

الفصل ١٤

١٤ - ٣ HCl ، Ku ٤١٢ ، HAc ، Ku ١٦,٣ ، KCl ، Ku ١١٤

١٤ - ٧ (٠,١ + ٠,٨) × ١٠^{-٥} .

١٤ - ٨ ١,٤ × ١٠^{-٣} .

١٤ - ١٢ ٨,٠٢ ، ٢,٢٤ ، ٢٢,١ تور .

١٤ - ١٤ (أ) ٠,١٠ ، (ج) ١,٥٠ ، (هـ) ٠,٥٠ .

١٤ - ١٥ (أ) ٠,٨٩ .

١٤ - ١٦ (أ) ٠,٢٤٤ ضغط جوي ، (ب) ٠,٢٢٧ ضغط جوي .

الفصل ١٥

١٥ - ٢ (أ) ٣ مشكلات (ب) ٨ مشكلات

١٥ - ٤ كلاهما حلقي

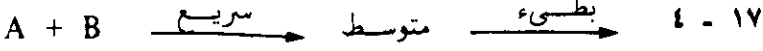
- ١٥ - ٦ (أ) ٢ - ميثيل - ٤ - إيثيل بنتان (ج) ٣، ٢ - ثنائي ميثيل اوكتان .
 ١٥ - ٨ - ٦ - مشكلات (بما في ذلك المشكلات القطرية والجانبية) .
 ١٥ - ٩ (أ) ٤ - ميثيل - ١ - بنتين (ب) ٣، ١ - بنتا داين .
 ١٥ - ١١ (ب) ١ - هكسائين .
 ١٥ - ١٢ - ٧ - مشكلات
 ١٥ - ١٦ - الكان .
 ١٥ - ١٨ (أ) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ،
 (ج) $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ،
 (هـ) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ، $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ ،
 (ز) $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$ ،
 (ط) $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$.
 ١٥ - ٢٠ (ب) كلور وايتين .
 ١٥ - ٢٦ (ج) ميتا او ٣ كلوروتولوين chlorotoluene - 3
 (هـ) ١ ، ٣ ، ٥ ثلاثي كلور وبنزين (نـ) ٢ - نايثرو فينول
 ١٥ - ٢٨ ١ ، ٢ - ثنائي كلورو بنزين
 ١٥ - ٢٩ (أ) ٤ - نايثرو إيثلين ، (ب) ١ ، ٤ - ثنائي نايثرو بنزين .
 (ج) ١ ، ٣ - ثنائي ميثيل بنزين
 ١٥ - ٣٠ (ب) ٢ - ميثيل - ٣ - بنتانول
 ١٥ - ٣٤ (أ) إيسوبروبيل أسيتات (ج) ن - بيوتيل هكسانوات
 (هـ) إيثيل أمونيوم بنزوات
 (ذ) ٢ - أمينو هكسان
 (ط) صوديوم بنزوات
 ١٥ - ٣٦ (أ) حامض الفورميك او الميثانويك (ج) حامض (ج) حامض ٢ -
 ميثيل هكسانويك (هـ) حامض ٣ - كلوروبنتانويك
 ١٥ - ٣٨ (أ) إيسوبروبيل بيوتانوات (د) N - ميثيل استياجيد

الفصل ١٦

- ١٦ - ١ (أ) نسخ DNA ، تركيب mRNA (ب) تركيب البروتين .
 (ج) التركيب الضوئي (ج) التنفس (تركيب ATP)
 ١٦ - ٣ يكون A روابط هيدروجينية لـ T فقط .
 ١٦ - ٥ $^{\circ}\text{P}34 / ^{\circ}\text{P}36 = ^{\circ}\text{P}10.6 / ^{\circ}\text{P}$
 ١٦ - ١٢ Phe-Phe, Pro-Glu(NH₂)-Ser, Gly-Asp-Thr-Leu
 ١٦ - ١٥ يوراسيل وريبوز في RNA
 ١٦ - ١٧ (أ) ٦٠٠ كيلو كالوري ، (ب) ٦٧٪
 ١٦ - ١٨ (ب) CO_2 ، H_2O كلوروفيل .

الفصل ١٧

١٧ - ٣ معدل السرعة = $\frac{-\Delta[H_2]}{\Delta t}$ معدل السرعة = $\frac{-\Delta[O_2]}{\Delta t}$ ، معدل السرعة = $\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$ +



١٧ - ٦ (ب) معدل السرعة = $k[A]^0[B]^1$

١٧ - ١٠ (أ) $10 \times 5,49$ ث؛ (ب) $10 \times 1,65$ ث.

١٧ - ١١ (أ) $[A] = 0,202$ ، $[B] = 0,098$ (ب) وقت غير محدود.

١٧ - ١٣ (أ) $10 \times 1,09$ ث ، (ب) 16560

١٧ - ١٤ (أ) $d[A]/dt = -k$ ، (ب) (٢) $d[A]/dt = -k[A][B][C]$

١٧ - ٢٠ (أ) $k_0 = 0,003$ مول / لتر - دقيقة

١٧ - ٢٤ يتضاعف معدل السرعة تقريبا كل $0,10$ ، $k_1 = 10 \times 12,28$ ث^{-١}

على $0,255$ ، $E_a = 14400$ كالوري.

١٧ - ٢٦ (١) $k_0 = 0,005$ ضغط جوي / دقيقة ، (ب) $k_0 = 0,102$ ضغط

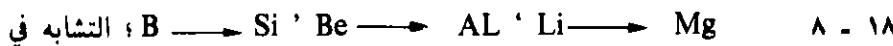
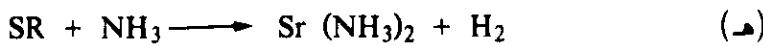
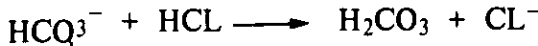
جوي / دقيقة ($0,50$).

١٧ - ٢٨ $E_a = 22,8$ كيلو كالوري / مول ، لو $14,6$.

الفصل ١٨

١٨ - ٢ التوصيل الكهربائي ، جهود التأين ، خاصة اجتذاب الالكترونات ، قوة

التأكسد. والاختزال ، حوضه الهيدروكسيدات ، الخ.



نصف القطر الذري.

١٨ - ١٠ جزيء BH_3 ناقص في الالكترونات

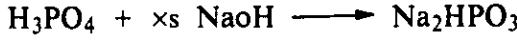
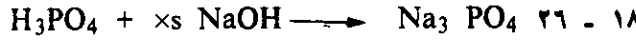
١٨ - ١٢ حديد ، المنيوم ، نحاس

١٨ - ١٤ احرق عينة ، موزونة ، وفاعل الغاز مع حجم معروف من القاعده المعيارية.

كمية القاعده المعادلة متناسبة مع كمية CO_2 المتكونة

١٨ - ١٨ تلميح: الكربون والسليكون من نفس العائلة.

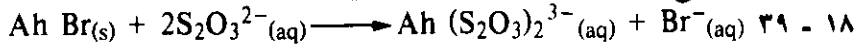
١٨ - ٢٠ كربون sp مهجن



١٨ - ٣١ (ب) 0.56×10^4 لتر هواء .

١٨ - ٣٣ (أ) $\text{H} \times \ddot{\text{O}} : \ddot{\text{O}} \times \text{H}$

١٨ - ٣٦ تلميح : البيروكسيد فيه اكسجين في حالة - ١ .



١٨ - ٤١ تلميح : قارن خاصة اجتذاب الالكترونات .

١٨ - ٤٥ انظر الى جزء ١٣ ، ١٤

الفصل ١٩

١٩ - ٣ $\text{Fe(II)} 3d^6, 4s^0$ الكترونات غير مقترنة

١ $\text{Ti(III)} 3d^1, 4s^0$ الكترون غير مقترن .

١٩ - ٥ (أ) خواص الانثيدات متشابهة لان انصاف الاقطار متشابهة .

١٩ - ٩ (ب) $\text{Na} [\text{CrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] ; \text{Na}_2[\text{CrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ المركب الثاني له

قدرة اعلى للتوصيل .

١٩ - ١٤ تلميح : هناك تركيب واحد ممكن لـ CH_2Cl_2 وهو رباعي السطوح .

١٩ - ١٩ (أ) ايون سداسي اكووتيتانيوم (III)

(ج) ايون ثلاثي نايترو روديوم (VI) (هـ) بوتاسيوم ثنائي اميد واكوو

نيكل (II)

١٩ - ٢٢ $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ هو Sp^3 ودايا مغناطيسي ، $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

dsp^2 ودايا مغناطيسي .

١٩ - ٢٣ (أ) $d^2\text{sp}^3$ من $d, 4s, 4p, a$ (ب) اقتران في sd يقلل البار

مغناطيسية .

١٩ - ٢٥ التنتلات من t_{2g} الى e_g تتطلب طاقة تقارب ضعف طاقة فون من الضوء

المرئي .

١٩ - ٢٨ (أ) تلميح : H_2O ماسك مجال ضعيف و CN^- ماسك مجال قوي .

١٩ - ٣٢ (أ) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: الست افلاك الترابط σ و π ممتلئة ؛

$\pi_{xz}, \pi_{yz}, \sigma_{x^2-y^2}, \sigma_{z^2}$ نصف ممتلئة .

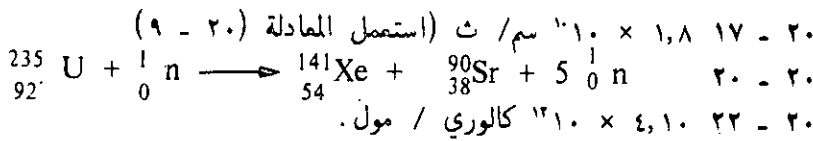
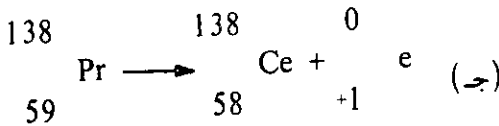
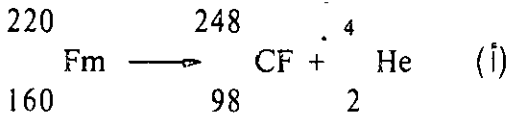
الفصل ٢٠

٢٠ - ٤ ٢٢٦ غم .

٢٠ - ٨ (ب) $\frac{1}{4}$

٢٠ - ١٠ ١,٢٦ سنة .

٢٠ - ١٢ ٤٤٦٠ سنة .



الفصل ٢١

- ٢١ - ٣ (أ) ١٠٦٠ طن CO (ب) ٨٠٩٧ × ١٠ كيلو كالوري .
 ٢١ - ٤ ٨٠٣ × ١٠ غم = ١٩٠٣ طن .
 ٢١ - ٦ ٥٠١٥ × ١٠ لتر .
 ٢١ - ١١ (أ) ٥٠٥٢ × ١٠ طن جازولين (ب) ١٠٥٣ × ١٠ طن CO₂ ، ٦٠٦٥ × ١٠ طن CO ، ٧٠٥٣ × ١٠ طن H₂O و ٢٠٢١ × ١٠ طن جازولين .
 ٢١ - ١٦ ٠٠٤٢٨ مول .
 ٢١ - ٢١ (أ) ٤٠٨ × ١٠ جالون ، ٢٠ × ١٠ باوند .
 ٢١ - ٢٣ ١٠٤ هكتار .

« تصويبات »

الخطأ	التصويب	الصفحة	السطر	ملاحظات
الكل	لكل	٥	٢٨	
$2H_2 + O_2$	$2H_2 + O_2 \rightarrow$	٨	١١	
أعابير	معايير	١١	١٢	
كفه	كغم	١٢	٢٠	
ال وحدة	الوحدة	١٦	٢	
١٠٠	١٠٠٠ م	٢٠	٤	
(٢)	(م) ٢	٢٠	٦	
تبدو	تبدو	٢١	١	

° رمز عنصر الهيدروجين H ، أما الرقم ٢٢ فبين عدد الكتلة (مجموع

°° ويعتبر البروتون النظير الأشهر شيوعاً للهيدروجين ويشار إليه في

الغالب بالهيدروجين .

عدد النيوترونات والبروتونات) ، في حين بين الرقم السفلي العدد الذري (عدد

البروتونات) .

°° عنصر محضر .

← التصويب

- رمز عنصر الهيدروجين H ، أما الرقم العلوي فيبين عدد الكتلة (مجموع عدد النيوترونات والبروتونات) ، في حين يبين الرقم السفلي العدد الذري (عدد البروتونات) .
- ويعتبر البروتيوم النظير الأكثر شيوعا للهيدروجين ويشار اليه في الغالب بالهيدروجين .
- عنصر محضر .

الخطأ	التصويب	الصفحة	السطر
الطبعة	الطبعة	٢٢	١٧
ان	أن	٣٣	١
الهيبوكلوروز	الهيبوكلوروز	٣٤	٢٧
وتعسي	وتعطي	٣٥	١٥
متأمل	معامل	٣٦	٣٦
(١ : ١)	$1 \frac{1}{4}$		
نبلغ	تبلغ	٤٢	١٨
يلغ	يلغ	٤٢	٢٤
الجزبي	الجزئي	٤٢	٢٤
٢ ١ ٠	٢ ١	٨٢	٦
٢	١	٨٢	٧
Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63	٩٣	٣
بنيان	بنيان	١١٧	٣
في	في	١٢٤	٢١
بالرؤس	بالرؤوس	١٤٥	١٥
الثاسية	الثانية	١٥٤	١٠
البللورات	البلورات	٢٤٥	٢
	عنوان الفصل السابع		

الخطأ	التصويب	الصفحة	السطر	ملاحظات
Be^{2+}	Be^{2+}	٢٦٤	٤	الجدول (٧ - ٢)
~~Mg^{2+}~~	Mg^{2+}	٢٦٤	٥	
—	الحالة الذائبة : (حالة الذوبان)	٣١٩		عنوان الفصل التاسع
المثال (٩ - ٢٠)	المثال (٩ - ١٢)	٣٥٨	١٩	
$\Delta \text{ض} = \frac{\Delta \text{ض}}{\text{ض}^2}$	$\Delta \text{ض} = \frac{\Delta \text{ض}}{\text{ض}^2}$	٣٥٩	٩	
$\text{س} = \frac{\text{ر. د}}{\text{ر. د} + \text{ر. د}}$	$\text{س} = \frac{\text{ر. د}}{\text{ر. د} + \text{ر. د}}$			
$\times ٢٣٥٨ =$	$\times ٢٣٥٨ =$	٣٥٩	١٠	
الطاقة الحركية طح	الطاقة الحركية = طح	٣٧٢	١٥	
$\text{د} = \text{س}$	$\text{د} = \text{س ح}$	٣٩٢	٢	
الخطوة الثالث	الخطوة الثالثة	٧٧٢	١٣	الشكل (١٧ - ٤)
فو أ	لو أ	٧٨١	٢٢	
—	الالنيوم : توافر الالنيوم في كل مكان	٨٢٩	١٧	عنوان فرعي
ائلة الاوكسجين	عائلة الاوكسجين	٨٥٤	١	عنوان
ستعمالات	استعمالات	٨٧١	١	عنوان
جزيئات	جزيئات	٩٠٦	٧	الجدول (١٩ - ٥)
مكان زر	مكان ترسيب	٩٩٧	٥	الشكل (٢ - ٥)
معالجة افتر	معالجة اولية	٩٩٧	٦	الشكل (٢ - ٥)
تصويبات من ١٠٣٢ - ١٠٣١	تصويبات من ١٠٣٣ - ١٠٣١			

V

Valence-bond theory,	نظرية التكافؤ في الربط
Valence electrons	الكترونات التكافؤ
van der Waals, J. C.,	فان دير وال، ج. س.
van der Waals' equation,	معادلة فان دير وال
constants for,	الثوابت
van't Hoff J. H.	فانت هوف، ج. ه.
Vapor pressure of water,	الضغط البخاري للماء
Vitalism,	الحيوية
Volt,	فولت
Volta, Alessandro,	فولتا، اليساندرو
Vulcanization,	الكبريتة

W

Water pollution,	تلوث المياه
Watson, James D.,	واتسون، جيمس
Wave equation,	معادلة موجبة
Wave functions for the hydrogen atom,	الدالة الموجبة لذرة الهيدروجين
Wave nature of electrons,	الطبيعة الموجية للإلكترونات
Wavelength,	طول الموجة
Werner, Alfred,	ويونر، ألفريد
Wilkins, Maurice H. F.,	ويلكنز، موريس
Wohler, Friedrich,	فوهلر، فريدريك
Work	شغل

X

X-ray.,	اشعة اكس
for crystal structure determination,	لتحديد التركيب البلوري

Standard state,
Standard temperature and
pressure,
Steel,
Stoichiometry
Sublimation,
energy of,
Sulfuric acid,
Supersaturated solutions,

الحالة المعيارية
درجة الحرارة والضغط المعياريين
فولاذ
حساب كميات المواد
تسامي
طاقة
حامض الكبريتيك
محاليل فوق مشبعة

T

Teflon,
Temperature scales,
Thermite,
Thermochemistry,
Thiol,
Third law of thermodynamics,
Third-order reaction,
Thomson, John Joseph,
Titration,
Transition metals,
electronic structure,
oxidation potentials,
Transition-state theory,
Tyndall effect,

تفلون
تدرّيج درجات الحرارة
رثرمايت
كيمياء حرارية
ثيول
القانون الثالث للديناميكا الحرارية
تفاعل من الدرجة الثالثة
تومسون، جون جوزيف
معايرة
معادن انتقالية
التركيب الإلكتروني
جهد التأكسد
نظرية الحالة الانتقالية
تأثير تندال

U

Uncertainty principle,
Unit method in calculations,

مبدأ عدم التاكّد
طريقة الوحدة في الحسابات

messenger RAN,	المرسال RNA
transfer RNA,	الناقل RNA
Ribosome,	ريبوسوم
Rontgen, Wilhelm Konrad,	رونجن، ويلهلم كونراد
Rubber,	مطاط
Rule of eight,	قاعدة الثمانية
Rule of two,	قاعدة الاثنين
Rutherford, Ernest,	روثفورد، ايرنست

S

Salt (NaCl),	ملح (NaCl)
Saran (polymer),	الساران (بوليمر)
Schroedinger , Erwin	شرودينجر، ايروين
Schroedinger equation	معادلة شرودينجر
Second law of thermodynamics,	القانون الثاني للديناميكا الحرارية
Second-order reaction,	تفاعل من الدرجة الثانية
Semiconductor,	شبه موصل
Sewage treatment,	معالجة مياه المجاري
Sidgwick, Nevil Vincent,	سيدجويك، نيفيل فنسنت
Sigma (σ) bond,	رابطة سيجما (σ)
Significant figures (calculations),	ارقام معنوية (حسابات)
Silicone,	سيليكون
Smog,	ضباب دخاني
Snow, crystal structure,	التركيب البلوري للثلج
Solar system atom,	ذرة نظام شمسي
Solubility of gases,	ذائبية الغازات
Solubility factors,	عوامل الذائبية
Solubility product constant,	ابت حاصل الذوبان
Solutions,	محاليل
Solvay process,	عملية سولفاي
Specific heat,	حرارة نوعية
Standard electrode potentials,	جهد الالكترود المعياري
Standard oxidation potentials	جدول جهد التاكسد المعياري
table,	

Positron,	بوزيترون
Potential energy,	طاقة كامنة
Pressure,	ضغط
Proteins,	بروتينات
biosynthesis,	اصطناع حيوي
primary structure,	تركيب اولي
secondary structure,	تركيب ثانوي
tertiary structure,	تركيب ثلاثي
Proton,	بروتون
Proust, Joseph Louis,	براوست ، جوزيف لويس
Prout, William,	براوت ، ولیم
Purine,	بيورين
Pyrimidine,	بيريميدين

Q

Quantum,	كم
Quantum numbers,	اعداد الكم
Quantum theory,	نظرية الكم

R

Radial probability,	الاحتمال القطري
Radical,	جذر
Radioactive decay,	التحلل الاشعاعي
series,	سلسلة
Raoult's law,	قانون راؤول
Rate of reaction,	معدل سرعة التفاعل
Rate controlling step,	الخطوة المحددة للسرعة
Rational formula,	صيغة منطقية
Replication of DNA,	نسخ DNA
Resonance,	تزاوج
Ribonucleic acid (RNA):	حامض ريبو نيوكلييك (RNA)

Oxygen-sulfur family,
Ozone,

عائلة الاكسجين والكبريت
اوزون

P

Paramagnetism,
Partial pressure
Pauli exclusion principle
Peptides,
Perutz, Max F.,
Petroleum,
Pfeffer, Wilhelm,
pH,
Phlogiston theory
Photon,
Photosynthesis,
Physical constants,
Pi (π) bond,
Pig iron,
Planck, Max,
Planck constant,
Polar bonds,
Polybutadiene,
Polyester,
Polyethylene,
Polymers,
 addition
 butadiene,
 condensation,
Polymorphism,
Polypropylene,
Polyprotic acids,
Polystyrene,
Polyvinyl chloride,
Portland cement,

بارامغناطيسية
ضغط جزئي
قاعدة بولي للاستبعاد
بببتيدات
بيروتز، ماكس
بتروول
بفيفر، ويلهلم
رقم هيدروجيني
نظرية الفلوجستون
فوتون
التمثيل الضوئي
ثوابت طبيعية
رابطة باي (π)
حديد غفل
بلانك، ماكس
ثابت بلانك
روابط قطبية
بولي بيوثا داينين
بولي استر
بولي اثيلين
بوليمرات
اضافة
بوتادايين
تكثيف
تعدد الصور
بولي بروبلين
حوامض متعددة البروتونات
بولي ستايرين
بولي فاينيل كلورايد
اسمنت پورتلاند

Neutron,	نيوترون
Nitric acid,	حامض النيتريك
Nitrogen fixation,	التثبيت النيتروجيني
Nitrogen - phosphorus family,	عائلة النيتروجين - فسفور
Noble gases,	الغازات النبيلة
compounds of,	مركباتها
Nomenclature,	التسمية:
coordination compounds,	المركبات التعاونية
inorganic compounds,	المركبات اللاعضوية
organic compounds,	المركبات العضوية
Normality,	التكافؤية، الغيارية
Nuclear atom,	ذرة نووية
Nuclear fission,	انشطار نووي
Nuclear fusion,	اندماج نووي
Nuclear reactor,	مفاعل نووي
Nucleons,	نيو كليونات
Nucleus, atomic,	النواة، الذرية
Nucleus (living cell),	النواة (خلية حية)
Nylon,	نايلون

O

Octet rule,	قاعدة المجموعة الثمان
Odd molecules,	جزيئات فردية
Olefins,	اوليفينات
Onsager's conductance theory,	نظرية انساجر للمواصلة
Orbital,	فلك
Organelle,	جسيم عضوي
Orlon,	اورلون
Osmosis and osmotic pressure,	الازموزية والضغط الازموزي
Ostwald process,	عملية اوستوالد
Overlap of orbitals,	تداخل الافلاك
Oxidation number,	عدد التأكسد
Oxidation-reduction,	تاكسد - اختزال
Oxyacids,	حوامض اكسجينية

Line spectra,
Logarithms,
(See also inside back cover)

اطياف خطية
لوغاريتمات

M

Macromolecules,
Mass-energy,
Measurement, uncertainties in,
Mechanism of reaction,
Mendeleev, Dimitri Ivanovich,
Metallurgy,
 aluminum,
 iron,
Metals:
 band model,
 free electron gas model,
 structure and bonding,
Metric system,
Meyer, Julius Lothar,
Micelle,
Mitochondria,
Mixture,
Molality,
Molarity,
Mole,
Mole fraction,
Molecular-orbital (MO) theory,
Molecularity,
Molecule,
Multiple covalent bond,

الجزئيات الضخمة
كتلة - طاقة
عدم التأكد في القياسات
ميكانيكية التفاعل
مينديلييف ، ديمتري ، ايفانوفيس
التعدين:
 الومنيوم
 حديد
المعادن:
 النموذج الشريطي
 نموذج الالكترون الحر الغازي
 التركيب والربط
النظام المتري
ماير ، جيوليوس ، لوثر
ايون غروي
المائتو كوندريا
مخلوط
التركيز الجزيئي الغرامي (في لتر مذيب)
التركيز الجزيئي الغرامي (في لتر محلول) المعيارية
مول
كسر مولي
نظرية المدار الجزيئي
نظرية المدار الجزيئية
جزيء
رابطة تساهمية متعددة

N

Nernst equation,

معادلة نيرنست

J

Joliot, Frederic,
Joliot, Irene,

جوليوت ، فريدريك
جوليوت ، ايرين

K

Kekule, Freidrich August,
Kendrew, John C.,
Ketone,
Kinetic energy,
Kinetic theory of gases,
Kohlrausch, Friedrich,
Kossel, Walter,

كيكولي ، فريدريك اوجست
كندرو ، جون
كيتون
طاقة حركية
النظرية الحركية للغازات
كوهالراوش ، فريدريك
كوسل ، ولتر

L

Langmuir, Irving,
Lanthanides,
 contraction,
Lavoisier, Antoine,
Law of conservation of mass,
Law of Dulong and Petit,
Law of mass action,
Law of multiple proportions,
Lead storage battery,
Leveling effect,
Lewis, G. N.,
 acid-base theory,
Ligand,
Lime

لانجموير ، أرفنج
اللانثانات
تقلص
لافوازييه ، انتوان
قانون حفظ الطاقة
قانون ديولونج وبيت
قانون فعل الكتلة
قانون النسب المتضاعفة
مر كم رصاصي
ظاهرة التساوي
لويس ، ج. ن.
نظرية الحوامض - القواعد
متصلة
جير

Heat capacity,	سعة حرارية
Heme,	هيم
Henry's law,	قانون هنري
Hess's law,	قانون هيس
Hund's rule,	قاعدة هوند
Hybrid orbitals,	افلاك مهجنة
sp, linear,	sp خطي
sp , trigonal,	sp مثلثي
sp , tetrahedral,	sp رباعي
Hybridization,	التهجين
Hydrogen	هيدروجين
Hydrogen bond,	رابطة هيدروجينية
Hydrogen peroxide,	فوق اكسيد الهيدروجين
Hydrolysis of salts,	تحيؤ الاملاح



Ice, crystal structure,	الثلج، تركيبه البلوري
Ideal gas,	غاز مثالي،
model for,	نموذج له
Ideal gas law,	قانون الغاز المثالي
deviations from	الانحراف عنه
Ideal solutions,	محاليل مثالية
Indicator, acid-base,	كاشف، حامض - قاعدة،
Insecticide,	مبيد حشرات
Internal energy,	طاقة داخلية
Ion exchange,	تبادل ايوني
Ionic bond,	رابطة ايونية
Ionic radius,	نصف قطر ايوني
Ionization constant,	ثابت التأين
Ionization potential,	جهد التأين
Isomer,	مستشكل
geometric,	هندسي
optical,	ضوئي

G

Galvani, Luigi,	جالفاني، لويجي
Gamma (Y), ray	اشعة جاما
Gas constant,	ثابت الغاز
Gay-Lussac, Joseph Louis:	جي لوساك، جوزيف لويس
gas law,	قانون الغازات
law of combining volumes,	قانون الحجم للغازات
Geiger, Hans,	جايجر، هانس
Geiger-Muller counter,	عداد جايجر مولر
Genetic code,	شيفره وراثيه
Glass,	زجاج
Glycolysis,	تحويل جلايكولي
Goodyear, Charles,	جودير، تشارلز
Gouy balance,	ميزان جيوي
Graham's law,	قانون جراهام
Gram atomic weight,	وزن ذري غرامي
Gram molecular weight,	وزن جزيئي غرامي
Graphite structure,	تركيب الجرافيت
Grotthuss conductance	ميكانيكية التوصيل لجروتوس
mechanism,	
Gutta-percha,	جوتا - برشا

H

Haber process,	عملية هابر
Half-life,	فترة نصف الحياة
Hall-Heroult process,	عملية هول - هيرولت
Halogens,	هالوجينات
Hardwater,	ماء عسر
Haüy, Rene,	هوي، رينيه
Heat,	حرارة

Electronegativity,	خاصية اجتذاب الالكترونات
Electrophoretic effect,	ظاهرة الاستشراد
Electrovalent Bond,	رابطة التكافؤ الكهربائي
Element,	عنصر
Enthalpy,	محتوى حراري
Entropy,	قصور حراري (الانتروبيا)
absoluto,	مطلق
Enzyme catalysis,	الحفز الانزيمي
Equivalent weight,	الوزن المكافئ
Esters,	الاستيرات
Ether,	اثير

F

Faraday, Michael,	فراداي، مايكل
Faraday's laws,	قانون فراداي
Fats,	الدهون
Fermentation,	تخمير
First law of thermodynamics,	القانون الاول للديناميكا الحرارية
First-order reaction,	تفاعل من الدرجة الاولى
Fluoresence,	تفلور
Formula,	صيغة
Frasch process,	عملية فراش
Free-electron-gas model for metals,	نموذج الغاز الالكتروني الحر للمعادن
Free energy (chemical potential energy)	الطاقة الحرة
Free radical,	جذر حر
Freezing point depression	انخفاض درجة التجمد
Freon,	فريون
Fuel cell	خلية وقودية
Functional groups table,	جدول المجموعات الوظيفية

Curie, Pierre,
Cycloalkane,
Cytochrome,

كوري، بيير
الكائنات حلقية
سايتوكروم

D

Dacron,
Dalton, John:
 atomic theory,
 law of partial pressures,
Davy, Sir Humphrey,
DDT,
de Broglie, Louis,
Debye-Huckel theory,
Deoxyribonucleic acid (DNA),
Diamagnetism,
Diamond structure,
Diborane, B H ,
Diffraction,
Dipole,
Disulfide,
DNA,
Dobereiner's triads,
Downs cell,
Dry cell,

داكرون
دالتون، جون:
 النظرية الذرية
 قانون الضغوط الجزئية
ديفي، سير همفري
د. د. ت.
دي برولي، لويس
نظرية ديبي - هوكل
حامض ديوكسي ريبو نيوكليك (DNA)
الدايا مغناطيسية
تركيب الماس
ثنائي بوران
حيود
ثنائي القطبية
ثاني كبريتيد
DNA
ثالث دوبرينر
خلية داونز
خلية جافة

E

Electrochemistry,
Electrolysis,
Electrolyte solutions,
Electron,
Electron affinity,
Electron delocalization,
Electron discovery,

الكيمياء الكهربائية
التحلل الكهربائي
محاليل الكتروليتية
الالكترون
الفة الكترونية
عدم تموضع الالكترونات
اكتشاف الالكترون

Chemical equation,	المعادلة الكيميائية
Chemical potential energy,	الطاقة الكيميائية الكامنة
Chlorophyll	كلوروفيل
Chloroplast,	كلوروبلاست
Chloroprene,	كلوروبرين
Chromosomes,	كروموسومات
Coinage metals,	معادن النقد
Colligative properties, of strong electrolytes	الخواص المجمعة للمواد قوية التحلل كهربائيا
Collision theory,	نظرية الاصطدام
Colloids,	الغرويات
Common ion effect,	تأثير الايون المشترك
Complex ions:	الايونات المعقدة
crystal-field theory,	نظرية المجال البلوري
ligand-field theory,	نظرية مجال المواسك
nomenclature,	التسمية
property of color,	خاصية اللون
stereochemistry,	الكيمياء الفراغية
valence-bond theory,	نظرية الربط التكافؤي
Compound,	مركب
Conductance:	توصيل
equivalent,	مكافئ
specific,	نوعي
Conversion factors,	عوامل التحويل
Coordinate covalent bond,	الرابطه التساهمية التعاونية
Coordination compounds,	المركبات التعاونية
nomenclature,	التسمية
Coordination number,	عدد التعاون
Coordination sphere,	دائرة التعاون
Coulomb unit,	وحدة كولومب
Coulomb's law,	قانون كولومب
Crick, Francis H. C.,	كريك، فرانسيس، هـ. س.
Crystal-field theory,	نظرية المجال البلوري
Crystal lattice,	النسق البلوري
Cubic crystals,	بلورات مكعبة
Curie, Marie,	كوري، ماري

Binding energy, nuclear,	طاقة الربط النووية
Biochemical oxygen demand (BOD),	الحاجة الكيميائية الحيوية للاكسجين
Bohr, Neils,	بوهر، نيل
Bohr model of the atom,	نموذج بوهر للذرة
Boiling point elevation,	ارتفاع درجة الغليان
Boltzmann factor	عامل بولتزمان
Bond order	درجة الربط
Bonding molecular orbitals,	المدارات الجزيئية الرابطة
Borazole,	بورازول
Boron-aluminum family,	عائلة البورون - الألمنيوم
Boyle, Robert,	بويل، روبرت
Boyle's law,	قانون بويل
Bragg W .H.,	براج، و. هـ
Bragg, W. L.,	براج، و. ل
Bragg equation,	معادلة براج
Branching chain reaction,	التفاعل المتسلسل المتفرع
Bronsted-Lowry acid-base theory,	نظرية برونستد لاوري للامحاض والقواعد
Buffer solution,	محلول ثابت الرقم الهيدروجيني

C

Calcium carbonate,	كربونات الكالسيوم
Calorimetry,	قياس الحرارة
Cannizzaro, Stanisla0,	كانيزارو، ستانسلاو
Carbohydrates,	الكاربوهيدرات
Carbon- 14 dating,	التأريخ بواسطة كربون - 14
Carbon-silicon family,	عائلة الكربون - السيليكون
Carboxylic acids,	الحوامض الكربوكسيلية
Catalysis,	الحفز
Cathode,	الكاثود، (المهبط)
Cathode tube,	انبوب كاثود
Charles' law,	قانون تشارلز
Chelate,	كلابي،
Chemical bond, definition	الرابطة الكيميائية، تعريف

Alkanes,	الالكانات
Alkenes,	الالكينات
Alkynes,	الالكينات
Alpha amino acids	الاحماض الامينية الفا - مادة امفوتيرية
Alpha (a) ray,	اشعة الفا
Aluminothermy,	الاختزال بمسحوق الالومنيوم
Amides,	الاميدات
Amines,	الامينات
Ampere,	امبير
Amphiprotic substance,	مادة مزدوجة الايونات
Amphoteric substance,	مادة امفوتيرية
Anode,	أنود، مصعد
Antibonding molecular orbitals,	افلاك جزيئية ضد الربط
Arithmetic, estimations in,	التقديرات في الحساب
Arrhenius, Svante:	ارهنوس، سفانتي
acid-base theory,	نظرية الاحماض والقواعد
electrolyte theory,	نظرية المواد المتحللة كهربائيا
equation for rate constants,	معادلة ثوابت التفاعلات
Asymmetry effect,	ظاهرة عدم التماثل
Atomic bomb,	القبلة الذرية
Atomic number,	العدد الذري
Atomic radius	نصف القطر الذري
Atomic weight	الوزن الذري
ATP	ATP
Aufbau principle,	قاعدة اوفباو
Avogadro's hypothesis,	فرضية افوجادرو
Avogadro's number,	عدد فوجادرو

B

Barometer,	باروميتر
Base,	قاعدة
Becquerel, Antoine Henri,	بيكيريل، انطوان هنري
Benzene,	بنزين
derivatives of,	مشتقاته
Berthollet, Claude Louis,	بيرثوليت، كلود لويس
Beta (B) ray,	اشعة بيتا

« الفهرس »

INDEX

A

Accelerator, particle

Acetylene

Acid

Acid-base theory:

Arrhenius,

Bronsted-Lowry

Lavoisier,

Lewis,

solvent-system,

Actinides,

Adenosine triphosphate (ATP),

Air pollution,

Alcohols,

Aldehyde,

Alkali metals,

Alkaline earth metal,

مصارع الدقائق

الاسيتيلين

حامض

نظرية الاحماض والقواعد:

ارهنينوس

برونستد لاوري

لافوازييه

لويس

مجموعة المذيبات

الاكتينيدات

ثلاثي فوسفات الادينوسين

تلوث الهواء

الكحولات

الالدهيدات

المعادن القلوية

المعادن الارضية القلوية