

مشتورات مجمع اللغة العربية الأردني

الكيمياء العامة

تأليف

فريدريك لونغو

ترجم هذا الكتاب وطبعه ساقية مجمع اللغة العربية الأردني
في نطاق مشروعه لترتيب النفاذ العلمي الجامعي

ترجمة الاساندة الثانية اسمائهم

الجامعة الأردنية

الجامعة الأردنية

الجامعة الأردنية

جامعة اليرموك

جامعة اليرموك

الدكتور مروان كمال

الدكتور عادل جرار

الدكتور رامي انزور

الدكتور سليمان سمع

الدكتور عدنان ابو صالح

شرف على الترجمة وراجعها الدكتور اسحق احمد فرحان .

(حقوق الطبع والترجمة : محفوظة لمجمع اللغة العربية الأردني)

GENERAL

CHEMISTRY

الكيمياء العامّة

مقدمة المترجمين

يسرنا ان نقدم هذا لكتاب المترجم في الكيمياء العامة وان نضعه بين ايدي دارسي الكيمياء وهو ثمرة من ثمرات الجهد البذء الذي يقوم به مجمع اللغة العربية الاردني والحقاء في الاردن بعية عادة الامور الي نصاها في موضوع تدريس لغوم باللغة العربية . فقد كان تدريس العلوم بلغة اجنبية وما يزال احد مظاهر التبعية العلمية التي تعاني منها ، والتي تأمل في التخلص منها بالجهود المستمرة والعمل الجاد .

غير ان هذه الخطوة ، وهي في بدايتها ، عرصة للتعثر شأنها في ذلك شأن اية تجربة في ميدان جديد ، ولذلك فهي بحاجة الى كل مساندة يمكن ان يمدها بها الغيورون على مصلحه هذه الامة ، دفع محاولات وضع اعراقهم واحتلاق الصعوبات التي تهدف الي وأدها قبل ان يشند عودها . وهي كذلك بحاجة الى من ينشر آثاها وينشر بها ويجمع لها من المال والخبرة ما يمكنها من ان تستمر وتتنامى .

ورغم ان المتطلع الى النتيجة قد يعجب بها وينسى في ذلك الممناكن والصعوبات التي كتفت تنفيذها ، فان ذكر بعض هذه الصعوبات ، او اضعاء يوضح مدى الجهود المطلوبة للاستمرار في هذه المسيرة ، فقد كان العثور على نمصطاح العلمي واتسمية العلمية المناسبة امرا يشغل بال المترجمين . فقد كان عليهم الاختيار من فوضى المصطحات المنتشرة في العالم العربي ، ولم يسعهم في ذلك كثيرا ما ظهر من المعاجم المحدودة . وكان عليهم في اختيار كثيرة ان يستدعوا مصطاحا جديدا متوخين لقب المعنى على قدر الاستماع . فاذا رست هذه المصطاحات وفي اناس بها كان خيرا ، والا فان النقد واقتراح البدائل كعيلان بالتعبير الى الامضل في المستقبل ، وتتمن نؤمن ان للممارسة العملية وحده هي لطريق الوحيد لارساء المصطاحات في صورتها النهائية في العلوم لمختلفة .

وكان على المترجمين ايضا ان يسعوا الى امكتهم ذلك الى وحدة لاسلوب وصريقة العرض حتى يخرج الكتاب بروح موحدة . وقد تبعت في التسميات قواعد الاتحاد العلمي للكيمياء

اليمنه والنطيقية مع الاحتفاظ ببعض الاسماء الشائعة ، و لامل ان ترسخ هذه الاسماء الاجنبية التي كتبت بالحروف العربية بتكرار استعمالها .

ومن الامور التي كنت مثيرة للقلق الخشية من ان لا يتمكن الفنون الطباعية المحلية من نقل ما في الكتاب من رسوم وصيغ واشكال بشكل متقن ، او ان لا تخرج بالكتاب في شكل جذاب للقارى .

وبرغم الصعوبات السابقة وغيرها ، فاننا نشعر بالاستيثار ونحن نقدم لدارسي الكيمياء كتابا ذا مستوى رفيع في محتواه ، وذا اخراج جيد ، آملين ان يكون فيه النفع العميم لهم في مهم عظيم الكيمياء بلقمتهم بدل ان يضرفوا جهدا وولغا غير يسيرين لفك مغالقة اللغة الاجنبية قبل الوصول الى جوهر الموضوع .

واته ولي تنويعي ...

المترجمون

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة المؤلف

مقدمة للطلبة

لعل محظيكم ، ان لم يكن جميعكم ، اسم الذين تبدلون اليوم دراسة العلوم في
الجامعة ، قد انتم سماع بعض الكلمات مثل الجزيء ، والالكترون ، والذرة .
ولعلكم قد تعرضتم لثل هذه المفاهيم حينما كنتم طلابا في مرحلة الدراسة
الابتدائية ، ورسم قلبي بوجود بعض الفوائد الناجمة عن التعرض المبكر لمادة العلم
الحديث ، الا انني اعتقد ان في ذلك خطرا من ناحيتين هامتين : (١) ان الصغار
لا يتقنون المعلومات التي يقدمها اليهم معلموهم ، بل يقبلون كل شيء يسمعون
من معلمهم . وهذا مغير نهجا لروح العلم الحديث الذي يتطلب دليلا تجريبييا
ليدعم النظريات والفروض ، و (٢) انه نتيجة لاحتزان الطالب للمفاهيم العلمية
في هذا الطور المبكر ، نقل الفرض الذي تمكنه من النظر الى الامور فتلد اصله
وموضوعة ، اذ يعود ان ينظر الى هذا الكون المادي نظرة متأثرة بمفاهيم
سبق ان تقبلها بدون نقد او تساؤل عندما كان صغيرا . فخل ما يمكن ان نقوله
الان لو انك تتعرض لمفاهيم الالكترونات او الذرة او الجزيء ، لأول مرة . هل يمكن
ان تقبل هذه الامتلاك القبلية دون ان تسأل : كيف عرفنا ان هذه الاشياء التي
لا نرى هي حقا موجودة ؟

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

نفسر كثيرا من الظواهر الطبيعية ، وان نتقيا بوثوعها بكثير من الدقة .
وقد وصفت في هذا الكتاب كثيرا من التجارب المهمة التي انضمت الى تطورات
كبيرة ، علمية وتقنية ، وفلسفية ، واجتماعية . وقد حاولت ان ابين كيف يستعمل
الكيميائي الحديث النظرية الكيميائية في مجالات التوضيح والتنبؤ والابتكار .
وسترى محي ان الكيميائي كثيرا ما ينجح في محاولته ، ولكن علينا ان نذكر ان
نظرياته ليست كاملة وانه كثيرا ما يفشل في بحثه العلمي . ان نظرياتنا الحاضرة ،
مهما تكن جيدة ومعقدة ، بحاجة الى تعديل ، وربما كما بحاجة الى نظرية حديثة
تحل جنريا محل نظرياتنا المعاصرة ، تماما كما علت النظرية الذرية الحديثة جنريا
محل نظرية الفلوجستون القديمة .

فريدريك لونجو

مقدمة للمعلم

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

وكررت في هذا الكتاب على الأشياء التي أعتقد أنها تكون المهام الفريدة للكيماوي : فتمت بوضوح مركب الجزيئات وتبين العلاقة بين الشكل الجزيئي والصفات الجزيئية من جهة ، والخواص المشاهدة للمادة من جهة أخرى ، ولبناء جسر بين العالم الميكروسكوبي الخيالي للذرات والجزيئات والعالم الماكروسكوبي الذي يمكننا رؤيته وشمه ولمسه . وقد اعتمدت أحيانا كثيراً على المعالجة التاريخية حيثما شعرت أنها لا تظمى المبدأ العلمي الذي أنوي التطرق إليه .

وتمت ترتيب تصول هذا الكتاب في وحدات مترابطة . فالمفصول الخمسة الأولي 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 : التفسيرية

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 ، ولديه يتم التعرف على مفهوم تركيز المحاليل والخواص المجموعية .

وتعطي قوانين الديناميكا الحرارية في الفصل في النمسل ١٠ . وتعطي التطبيقات عليها في الفصول ١١ ، ١٢ ، ١٣ . وقد استخدمت في تعريف مفهوم الطاقة الداخلية في الفصل ١٠ طريقة غير مألوفة وتأمل أن تكون اهتمت بها في الكيمياء أسهل فهما .

وبمعالج الفصلان ١٥ ، ١٦ موضوعين مترابطين هما الكيمياء العضوية والكيمياء الحيوية ، بينما يعيد الفصل ٢١ : كيمياء البيئة ، على مدى استيعابنا لمادة هذين الفصلين .

وليس من الضروري اتباع ترتيب الفصول الوارد في هذا الكتاب . غملاً هناك بديل يمكن الأخذ به ، وهو تقديم الفصل ٢٠ : الكيمياء النووية ، ليعطي في المرحلة الأولى من المساق . إذ يمكن إعطاؤه 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 .

والشعرتن الموضوعات في الفصول ١ إلى ١٠ ، و ١١ إلى ١٣ ، و ١٥ و ١٧ ، تكون في مجموعها المجد الأدنى للمادة التي يمكن إعطاؤها في مساق تحفيزي لطلبة العلوم والهندسة . وتشمل المواد المحذونة من هذه القائمة الكيمياء الحيوية (الفصل ١٦) ، والكيمياء غير العضوية النظرية منها وإزوصفية (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 المحذومة ومبهما .

ولو قدر لي أن أدرس مساق الكيمياء للطلبة المتخصصين في الآداب الشرية

وإدارة الأعمال لأخذت الفصول ٣٤١ - ٥٠٥ : ١٦ : ١٦ : ٢٠ - ٢١ ، وتعالج
الفصول ٣٤١ - ٥٠٥ و ١٦ نظرية الدرة ونظرية الربط ، كما ونعبر هذه
الفصول قلب الكيمياء بالأساس لكونها معروضة بشكل تاريخي مشرق ، ويناسب
مع الطلبة غير المتخصصين في حفل الكيمياء ، وتعالج الفصول ١٦ : ٢٠ : ٢٠ .
٢١ سمات الكيمياء الحيوية والصناعات والكيمياء التنبه : التي يجب أن يلتزم بها
جميع المتقنين .

فريدريك لونغو

« قائمة المحتويات »

الصفحة

الموضوع

الفصل الأول - الذرات والجزيئات - ١ - ١٠

١	مجهه الذرات:
٢	الاسس لعملية للتربية الذرية
٤	المركبة الذرية لذاتون
٧	ذاتون غايلاوسيك المحذرة والمركبة أفوغادرو
٩	الخلاصة
١٠	السطح ومبطل

الفصل الثاني - مفاهيم أساسية - ١٠ - ٤٥

١١	المعالم الفيزيائية
١٦	مركبة الوحدة في الحسابات
٢١	العدد بعدد
٢٢	الوزن الفيزيائي
٢٤	الوزن الفيزيائي المراسم وعدد أموغادرو
٢٦	الجزء - الأول - وعدد أموغادرو
٢٧	المركب والمبطل

الموضوع	الصفحة
عدد الذرات	٢٠
عدد النوى	٢٢
سعة الرقعة بين العضوية	٢٢
الزوايا المزدوجة	٢٣
مركبات الجبروتكس	٢٢
الأحماض السليقة	٢٤
الأحماض بين الأوكسجين	٢٤
أحماض الأحماض الأوكسجين	٢٥
المعادلة الكيميائية	٢٥
حساب كمية الزاد	٢٧
أسبابه وم...	٢٧

الفصل الثالث - الإلكترونات في الذرات - ٤٧ - ٨٩

٤٧	الإلكترونات والروابط الكيميائية
٤٨	مدل بور للجسيمات الجسدية
٤٨	معدلات الانتقالات
٥١	أكتشاف الذرة النووية
٥٢	الأسعة الكيميائية والعضوية والنوى
٥٤	مطيافية الكم
٥٦	الأنظمة الخفيفة المتفرقة
٥٧	نموذج بور للذرة الهيدروجينية
٦١	مطيافية بور والذرات الأخرى
٦١	الطيف المزدوج للإلكترونات
٦٦	مدل بور الثاني
٦٨	أعداد الكم
٦٩	أعداد الكم والأعداد النووية
٧٦	الذرات عديدة الإلكترونات
٨١	تفسير التراكيب للذرات الموجبة لذرة الهيدروجين
٨٧	أسئلة ومائل

الفصل الرابع - القانون المتحيز - ٩١ - ١١٢

٩١	معدلات التوزيع
٩٢	العدد المتحيز والتوزيع الدوري للعناصر

الفصل الخامس - نظرية التكافؤ - ١١٧ - ١٩٢

١١٧	ذرات الجزيئات
١١٩	تطور نظرية التكافؤ في القرن التاسع عشر
١٢٢	الالكترونات والتكافؤ
١٢٤	نظرية لويس - لانجموير في التكافؤ
١٢٥	تطبيقات على نظرية لويس - لانجموير في التكاثر
١٢٨	الرابطة الأيونية
١٢٩	الأمثلة المماثلة وتركيب لويس
١٣١	الروابط التساهمية المضاعفة
١٣٢	الرابطة المشاركة التساهمية
١٣٤	شكل الجزيئات استنادا إلى عوامل الشاغر الكهرومستاتيكي
١٣٤	عائلة IIIA
١٣٥	عائلة IVA
١٣٥	عائلة VA
١٣٧	عائلة VIA
١٣٧	عائلة VIIA
١٣٧	الشكل الجزيئي والروابط المضاعفة
١٣٨	قضية الرابطة
١٣٩	مقياس السالبة الكهربائية
١٤١	الرابطة الهيدروجينية
١٤٢	التزاوج وزوج الالكترونات المزاوجة عن مركزها (أو غير المبركة)
١٤٦	الجزيئات المفردة والرامفانطيسية
١٤٩	نظرية لويس ولانجموير وميكانيكا الكم
١٥٠	نظرية الفلك الجزيئي وجزيء H_2
١٥٣	جزيء He_2 غير ثابت
١٥٤	الجزيئات ذات الفترتين المتساويتين
	للدورة الثانية
١٥٦	جزيء H_2 لا يتكون

الموضوع	الصفحة
جزء B	١٦٢
جزء C	١٦٤
جزء A - F	١٦٥
جزيئات الدورة الثانية ذات الشحنة غير المتجانسة	١٦٦
الإفلاك الجزيئية للجزيئات عديدة الذرات	١٦٩
نظرية رابطة التكافؤ	١٧٢
جزء II و A: نظرية رابطة التكافؤ	١٧٣
II و A (نظرية رابطة التكافؤ)	١٧٥
توسيع نظرية رابطة التكافؤ بواسطة التهجين	١٧٨
المهجين انتلاي أو تهجين sp^2	١٨٤
المهجين الخطي	١٨٦
أسئلة ومسابقات	١٩٠

الفصل السادس - الحالة الغازية - ١٩٣ - ٢٤٢

١٩٣	مقدمة
١٩٤	الضغط ودرجة الحرارة
٢٩٥	خاصة الضغط
٢٩٨	سلوك الغازات تحت الظروف العادية
١٩٩	قانون بويل
٢٠٠	قانون شارل
٢٠٣	قانون دالتون للضغط الجزئي
٢٠٩	قانون الغاز المثالي
٢١٥	استعمال قوانين الغازات لتحديد الوزن الجزيئي
٢١٨	تمديد جزئي للغاز المثالي
٢١٨	المعادن الضمنية الجزيئية لضغط الغاز
٢١٩	السرعة المتوسطة وطاقات الحركة
٢٢١	المعادن الضمنية الجزيئية لدرجة حرارة الغاز
٢٢١	المعادن الضمنية الجزيئية لتكثيف الغازات
٢٢٢	المعادن الضمنية الجزيئية لتبخر الغازات
٢٢٢	ملائمة
٢٢٢	ملخص المعادلات العامة للغاز المثالي

٢٢٥	مقدمة للنظرية الحركية للغازات
٢٢٠	قانون جراهام : اختصار للنظرية الحركية :
٢٢٢	نقد لنموذج الغاز المثالي
٢٢٤	الحيود عن سلوك الغاز المثالي
٢٢٩	أسئلة ومائل

الفصل السابع - البلورات الصلبة - ٢٤٥ - ٢٨٤

٢٤٥	مقدمة
٢٤٦	استخدام الأشعة السينية في دراسة البنية البلورية
٢٥٦	الشبكة البلورية
٢٥٨	البلورات المتكعبة
٢٦٢	هاليدات السيزيوم
٢٦٢	تسمم قطر اللون أو تشتت على البنية البلورية
٢٦٤	الماس والجرافيت
٢٦٧	السلع والجلود
٢٧٠	بنية وروابط المعادن
٢٧٤	اتصالات المواصل
٢٧٩	طاقة التماس والفرط في المواد الصلبة البلورية
٢٨١	مستقبل التحليل محدود الأشعة السينية
٢٨٢	أسئلة ومائل

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

٢٨٥	مقدمة
٢٨٦	التحريك وضغط البخار المتعاقل
٢٨٨	مقاس ضغط البخار وحرارة التحرك
٢٩٥	الدالات الجزيئية لضغط البخار
	الانزاس وحرارة البخار
٢٩٦	أرسوء انبثاقه لمظاهر حالات المادة
٣٠٢	انظروب الدرجة
٣٠٥	انخاصية الشعيرة

٢٠٨	مشارنة بين المواد المتبلبة والسوائل والغازات
٢٠٩	التزريب في الحالات الصلبة والسائلة والغازية
٢١٠	الاختلاط المتتالي
٢١١	الترجيحيات: المواد المتبلبة غير المتبلورة أو السوائل الساكنة
٢١٥	مسئلة ومساائل

الفصل التاسع - الحالة الذائبة : المحاليل - ٢١٩ - ٢٢٧

٢١٩	مقدمة
٢٢٠	الخواص المميزة للمحلول
٢٢١	تكوين المحلول من وجهة النظر الجزيئية
٢٢٢	الجزيئية والمولالية والكسر المولي
٢٢٧	العوامل التي تؤثر على الذائبة
٢٢٣	ذائبة الغازات
٢٢٤	الخواص المترابطة للمحاليل
٢٢٥	الانحسارية والضغط الاسموزي
٢٢٦	الانحسار في درجة التجمد
٢٢٦	الانحسار في درجة الغليان
٢٢٨	العلاقات بين الخواص المترابطة
٢٣٠	تتأثر راولول والمحاليل التي تحتوي على مذابات مطابقة
٢٣١	المحاليل المثالية
٢٣٢	الحصول من النصف المثالي للمحاليل
٢٣٤	المواد الغروية
٢٣٧	الجزيئات الخفية في « المحاليل »
٢٣٠	مسئلة ومساائل

الفصل العاشر - الكيمياء الحرارية والدينامية الحرارية - ٢٣٩ - ٢٤٠

٢٣٩	مقدمة
٢٣٩	المادون الاول بالدينامية الحرارية
٢٣٩	الموضع وطاقة الوضع
٢٣٢	الحالة الحركية والطاقة الحركية
٢٣٣	الحالة الداخلية للجسم والطاقة الداخلية
٢٣٣	الطاقة الكلية ط
٢٣٤	أهمية الطاقة الداخلية في دراسة التفاعلات الكيميائية

الصفحة	الموضوع
٢٧٦	تأثير التغير وانحراف على الحالة الداخلية للنظام
٢٧٦	التسلسل والحرارة والمحدوي الحراري
٢٨٢	المعلاقة بين ΔH أو ΔG و ΔS
٢٨٥	الحرارة النوعية والسعة الحرارية الجزيئية
٢٩٢	التفسير الجبري للسعة الحرارية
٢٩٤	القياسات الحرارية : قياس كمية الحرارة والسعة الحرارية
٢٩٥	الحالة القياسية
٢٩٧	الحالة القياسية للمواد المختلفة :
٤٠٠	حسابات الكيمياء الحرارية
٤٠٤	تأثير ΔH بدرجة الحرارة
٤٠٦	القانون الثاني للدينامية الحرارية
٤٠٨	القانون الثالث للدينامية الحرارية
٤٠٩	الانتروپيا المطلقة S°
٤١١	حسابات التغير في الانتروپيا القياسية
٤١١	الدمج في الانتروپيا على درجة حرارة ثابتة
٤١٢	طاقة الجهد الكيميائي
٤١٤	استلزامه ومسائل

الفصل الحادي عشر - الاتزان الكيميائي - ٤٤١ - ٤٥٦

٤٤١	حالة الاتزان
٤٤٢	نصف الاتزان
٤٤٦	التعبير عن نصف الاتزان باستخدام الضغوط الجزيئية للغازات
٤٤٧	موانع لكمية عبارة نصف الاتزان
٤٤٧	حساب كميات المواد
٤٤٧	حساب كميات المواد
٤٤٩	استنتاج قانون من قانون فعل الكتلة
٤٥٠	إزاحة الاتزان : مبدأ لاشاتيه
٤٥١	تأثير الاتزان بتغير التركيزات
٤٥١	تأثير الاتزان بتغير الضغط
٤٥٢	تأثير الاتزان بالتغير في درجة الحرارة
٤٥٥	تأثير العامل المساعد
٤٥٦	حسابات الاتزان
٤٤٤	القوى الدافعة وطاقة الجهد الكيميائي

الموضوع	الصفحة
العلاقة بين ΔG° وثابت الاتزان K	٤٤٨
أسئلة ومسابقات	٤٥١

الفصل الثاني عشر - الكيمياء الكهربائية - ٤٥٧ - ٥٠٨

٤٥٧	مقدمته
٤٥٨	اكتشاف مصدر تيار كهربائي
	مستفهم
٤٦١	التيار الفولتي يندرج من تفاعلات الأكسدة والاختزال
	العمليات الكهروكيميائية :
٤٦٣	ما الذي يحدث الجهد الكهربائي
٤٦٣	تفاعلات التأكسد والاختزال
٤٦٧	قواعد لوزن معادلات التأكسد والاختزال
٤٧٠	الاوران الكيميائية المكافئة
٤٧٢	العملية
٤٧٦	التعطيل الكهربائي
٤٧٧	الخلايا المنعكسة وغير المنعكسة
٤٨٦	أمثلة لخلايا هوكس-هنت
٤٨٧	الجهد القياسي القياسي
٤٩١	الديناميات الحرارية للخلايا الفولتية :
٤٩٦	بالمركب التركيز على جهد الخلية : معادلة نيرنست
٤٩٩	ثابت الاتزان لتفاعلات الخلية
٥٠٢	كمية خلاصه
٥٠٤	أسئلة ومسابقات

الفصل الثالث عشر - الأحماض والقواعد والانتزاعات الأيونية -

٥٠٩ - ٨٥

٥٠٩	خواص الأحماض والقواعد
٥١١	نظرية الأحماض والقواعد
٥١١	السمات الأولية
٥١١	نظرية أرينوس للأحماض والقواعد
٥١٤	الحامل الأيوني للماء
٥١٥	أسئلة لم نجدها فيها نظرية أرينوس
٥١٦	نظرية النظام المذنب للأحماض والقواعد

الموضوع	الصفحة
نظرية بروسفند ولوري للأحماض والقواعد :	٥١٧
نظرية لوييس للأحماض والقواعد :	٥٢٢
الانتران الكيمائي ومأين الأحماض والقواعد	٥٢٤
دلالة أيون الهيدروجين H^+ (الرقم الهيدروجيني)	٥٢٢
تميل الأملاح	٥٢٧
تأثير الأيون المشترك والحاليل المنظمة	٥٢٣
ثابت حاصل الإذابة	٥٥١
الأحماض متعددة البروتونات	٥٥٤
المكواشف المؤخرة والرقم الهيدروجيني	٥٦٠
انعكاسية	٥٦١
العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية	٥٦٤
معادلة الأحماض والقواعد وتعيين ثابت التآين K_a	٥٦٥
الصورة الأكاديمية للحامضة	٥٧٢
الأحماض الأكسجينية	٥٧٤
القوة النفسية للأحماض القوية	٥٧٩
أسئلة ومبادئ	٥٨١

الفصل الرابع عشر - محاليل الألكتروليتات - ٥٨٧ - ٦١٦

مقدمة	٥٨٧
النوصل النوعي ، والنوصل المكافئ	٥٨٩
نفس جروش لنوميل الأيوني	٥٩٢
كلاروس بري صد ، في حركة جروش	٥٩٢
نظرية أرهينيوس لمحاليل الألكتروليتات	٥٩٥
كسر الأيون	٥٩٦
تعيين α وقيمة K_a من نتائج النوصيل	٥٩٧
كولراوش يكتشف الألكتروليتات قوية	٦٠٠
الألكتروليتات قوية	٦٠١
الألكتروليتات ضعيفة	٦٠٢
الخصائص المترابطة لمحاليل الألكتروليتات القوية	٦٠٣
تفسير الحدود المحفوظ في انخصائص المترابطة	٦٠٥
نظرية ديبي - هيكل :	٦٠٦
نظرية أونساجر لنوصل	٦١٠
تأثير عدم التماثل	٦١٠
تأثير الأمشرد أو السحب	٦١١

الموضوع	الصفحة
اصناف الالكترونيات	٦١٣
اسئلة ومائل	٦١٤

الفصل الخامس عشر - الكيمياء العضوية - ٦١٧ - ٦٩٩

مقدمة	٦١٧
النزول	٦١٩
تركيب الالكارات	٦١٩
اليونان والنشاكل	٦٢٠
السمية	٦٢٥
الانكسارات او الاوليفينات	٦٣٠
الانكسارات او الاستيلينات	٦٣٦
الكيمياء المقارنه للالكانات والالكينات والاكينات	٦٣٩
تفاعلات الاكينات والالكانات	٦٤٢
مزيد من المعنومات عن التركيب التجزيئي	٦٤٦
النشاكل الهندسي	٦٤٩
النشاكل الضوئي	٦٥١
قصة النزين العاطضة	٦٥٤
نظرية انكافو الحديثة والنزين	٦٦١
مشتقات النزين ونسبتها	٦٦٦
انجومات الرخيفة	٦٦٩
الكهولات	٦٦٩
الواقي الكاردوكسيلية	٦٧٣
الاستبرات	٦٧٥
الاميدات	٦٧٦
روامض o- الامينية والبيديات	٦٧٧
الميلرات الصناعية	٦٨٠
ميلرات الاضافة	٦٨٠
ميلرات ابيزيناوين الاضافة : اضافة ١ ٤ ٥	٦٨٥
ميلرات النكثف	٦٨٩
الخلاصة	٦٩٢
اسئلة ومائل	٦٩٢

الفصل السادس عشر - كيمياء الخلية الحية - ٧٠١ - ٧٤٨

مقدمة	٧٠١

الموضوع	الصفحة
جغرافية الخلية	٧٠٢
مركب حنض ذي 'وكسي ريبونوكليك' DNA	٧٠٤
نسخ DNA	٧١٢
التركيب الكامل	٧١٣
البروتينات وتركيب البروتين	٧١٣
الناسل HNA	٧٢٦
الشيفرة DNA وتحفيز البروتين	٧٢٨
ATP	٧٣١
المركب المضوئي	٧٣٥
السلاسل الجليكولي والتنفس	٧٣٨
تركيب الدهون والكربوهيدرات	٧٤٢
استقلابية ومسائل	٧٤٦

الفصل السابع عشر - الحركية الكيميائية = ٧٤٩ - ٨٠٧

مقدمة	٧٤٩
سرعة التفاعل وميكانيكية التفاعل	٧٥١
تأثير التركيز على معدل سرعة تفاعل ما :	٧٥٦
دراسات وتعليق الأولى	
قانون « معدل الكثرة » وتعبيرات معدل السرعة :	٧٥٦
تفاعلات الدرجة الأولى :	٧٦٠
فترة نصف الحياة $t_{1/2}$ للتفاعلات من الدرجة الأولى :	٧٦٢
تفاعلات ذات الدرجة الثانية :	٧٦٥
تفاعلات الدرجة الثالثة :	٧٦٧
الجرىلية	٧٦٧
التفاعلات من درجة نصف الحفز والحفز	٧٧٠
تأثير الحرارة على معدل سرعة التفاعل :	٧٧٩
نظرية الاصطدام معدل سرعة التفاعلات	٧٨٦
استغاني معادلة أرهينيوس	٧٩٢
الحفز ومعادلة أرهينيوس	٧٩٢
نظريته الحالة الانتقالية :	٧٩٤
الخطوة المحددة معدل السرعة :	٧٩٨
الحفز الإنزيمي	٧٩٩
استقلابية ومسائل	٨٠٢

الفصل الثامن عشر - العناصر الرئيسية للمجموعات المنتظمة -
٨٨٩ - ٨٨١

٨٠٩	مقدمة
٨١٠	الفئات التلوية - مجموعة 1A
٨١٢	التفاعلات الكيميائية للفئات
٨١٩	فئات التلويات الأرضية ، مجموعة 12
٨٢١	كربونات الكالسيوم ، الجير ، واسمنت بورتلاند
٨٢٢	عناصر المورد الكتلة الشاذة :
٨٢٤	مجموعة البورون والليثيوم ، مجموعة (13)
٨٢٦	البورون
٨٢٩	الليثيوم - عناصر الليثيوم في كل مكان
٨٣٢	مجموعة الكربون - سليكون ، مجموعة (14)
٨٣٥	السليكون الكيميائي
٨٣٦	نيبيديزات
٨٣٧	الكربون
٨٣٨	ثاني أكسيد الكربون ، حامض الكربونيك والكربونات :
٨٣٩	السليكون :
٨٤٦	مجموعة البروجين - نيوستور ، مجموعة (15) (15A)
٨٤٩	نيتريت النيوستور :
٨٥١	النيوستور
٨٥٤	عائلة الأوكسجين - النيتروجين ، مجموعة 16
٨٥٨	الأوكسجين
٨٦١	الكربون
٨٦٣	حامض الكربونيك
٨٦٥	الهالوجينات ، المجموعة 17 (17A)
٨٦٧	الخواص الكيميائية
٨٧٠	الفلور
٨٧١	العمليات الهالوجينات
٨٧٢	الفئات الثميلة - مجموعة 18
٨٧٥	الهيدروجين
٨٧٨	أسئلة ومسائل

الفصل التاسع عشر - الفئات الانتقالية - ٨٨٣ - ٩٤٤

الموضوع	الصفحة
عائلة IB :	٨٨٤
عائلة IIB :	٨٨٤
عائلة IIIB :	٨٨٦
عائلة IVB :	٨٨٦
عائلة VB :	٨٨٧
عائلة VIB :	٨٨٧
مجموعة VIIB :	٨٨٨
عائلة VIIIB :	٨٨٩
التركيب الانكروني لذرات الفلترات الانشعالية للنشآت والاكينيدات	٨٩٣
العالم فيرنر نظرية تكافؤ جديدة في المركبات غير العضوية :	٨٩٦
مسبة منفصلة للايونات المعقدة :	٩٠٢
الكيمياء الجسمة للايونات المعقدة :	٩٠٦
نظرية الرطب في الايونات المعقدة :	٩١٢
نظرية الروابط حسب التكافؤ والتهجين :	٩١٤
نظرية المجال البلوري	٩٢٢
العوامل التي تؤثر في انفعال المجال البلوري	٩٢٦
تمثيل الايونات المعقدة حسب نظرية المجال البلوري	٩٢٧
خاصية اللون	٩٣٠
نقد نظرية الانفعال البلوري :	٩٣٤
نظرية مجال المصصلات :	٩٣٥
استقله ومبادئ	٩٤٠

الفصل العشرون - الكيمياء النووية - ٩٤٥ - ٩٨١

٩٤٥	اكتشاف النشاط الانشعاعي
٩٤٨	اشعه α و β و γ
٩٥٠	المكتشف عن الاشعاع
٩٥١	معدل الناقص في النشاط الانشعاعي
٩٥٦	ملاسل التفكك الانشعاعي
٩٦٠	تحول العناصر الى عناصر أخرى :
٩٦١	المسارعات وتحول العناصر
٩٦٧	التحول بالتقاط بروترون :
٩٦٧	الانشطار النووي
٩٧١	الفاعلات النووية :

الموضوع	الصفحة
الثبات النووي والطاقة الراحلة	٩٧٣
الاندماج النووي :	٩٧٦
أسئلة ومسائل	٩٧٩

الفصل الحادي والعشرون - البيئة - ٩٨٣ - ١٠٠٥

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

ملحق ١ - القياسات العلمية والحسابات - ١٠١٩ - ١٠١٧

١٠٠٩	١ - ٢ - القياسات والأرقام المعنوية
١٠١١	١ - ٢ - الأرقام المعنوية والحسابات
١٠١٢	١ - ٣ - التقدير السريع
١٠١٤	١ - ٤ - اللوغاريتمات

ملحق ب - معاملات التحويل والنوابات الفيزيائية ١٠١٨ - ١٠٢٠

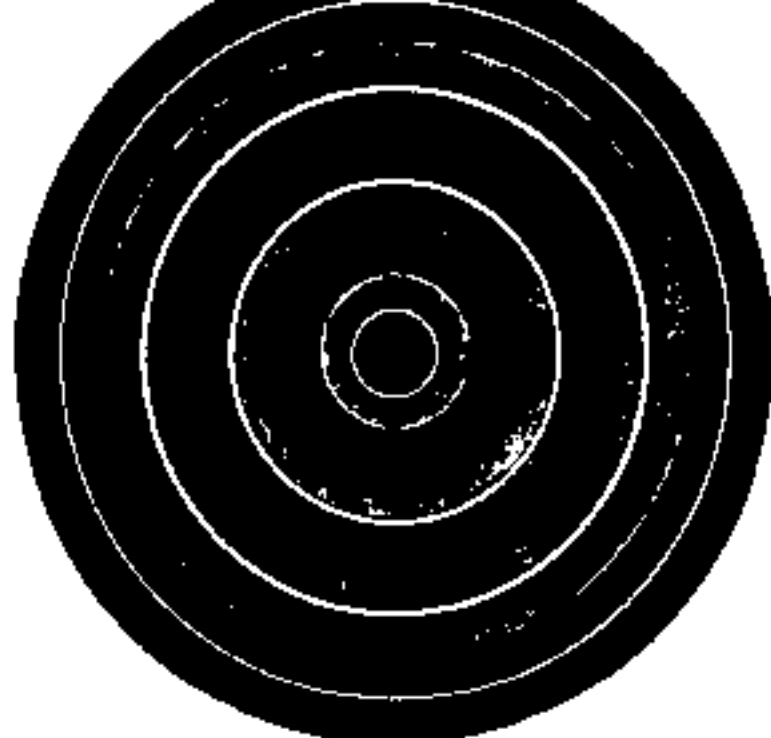
أجوبة لأسئلة مختارة - ١٠٢١ - ١٠٣٠

١٠٢١	التمل ١
١٠٢٢	انفصل ٢
١٠٢٢	التمل ٣
١٠٢٢	انفصل ٤
١٠٢٢	العسل ٥
١٠٢٣	التمل ٦
١٠٢٣	التمل ٧

المصفحة	الموضوع
١.٢٣	الفصل ٨
١.٢٤	الفصل ٩
١.٢٤	الفصل ١٠
١.٢٥	الفصل ١١
١.٢٥	الفصل ١٢
١.٢٦	الفصل ١٣
١.٢٦	الفصل ١٤
١.٢٦	الفصل ١٥
١.٢٧	الفصل ١٦
١.٢٨	الفصل ١٧
١.٢٨	الفصل ١٨
١.٢٩	الفصل ١٩
١.٢٩	الفصل ٢٠
١.٣٠	الفصل ٢١

تصويبات من ١٠٣١ - ١٠٣٢

— القاموس —



الفصل الاول

الذرات والجزيئات ATOMS AND MOLECULES

١ - أهمية الكيميائي

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

لا يشك احد الان في وجود الذرات والجزيئات ، ولكن هل كون « المادة تكون من ذرات » أمراً واضحاً بنفس الدرجة من الوضوح ؟ ان النظرية الذرية لقدباء انيولان امثال ديمفراط ولوسبوس لم يقبل بها ارسطو ، وبقيت مبعدة وفي طلي الكتمان مدة ٢٣٠٠ سنة ، وفي النهاية اعيد لها اعيانها 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 دالتسون ، بخصوص النظرية الذرية ، لم يكن هو الآخر مقبولا ، خلال النصف الأول للقرن التاسع عشر ، وهكذا فإن الطبيعة الذرية للمادة لم تكن أبدا واضحة للإنسان المشاهد .

١ - ٢ الأسس العملية للنظرية الذرية

THE EXPERIMENTAL BASIS OF THE ATOMIC THEORY

بعمد نشور التاريخي للنظرية الذرية المعاصرة على العديد من التجارب والملاحظات ، وأهمها تجارب التحلل ، كما فسرها بويل ، وتجارب كافورزييه في الوزن وتجارب بروست التحليلية .

لقد اصر روبرت بويل (١٦٢٧ - ١٦٩١) على اختبار التخمينات وذلك من خلال التجارب والملاحظات ، فلم يخل بالنظريات القديمة العارضة التي تقول بأن المادة تتألف من أربعة عناصر هي الهواء والغاز والنار والماء ، واعتبر ان العناصر هي فقط تلك المواد التي لا يمكن تحليلها الى مواد أبسط منها ، وقد دلت التجارب على وجود أكثر بكثير من ثلاثة أو أربعة 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 ، مثل للتحلل .

وبخلاف المركب عن الخليط (*mixture*) المكون من عدة عناصر ، ففي الخليط العناصر أو المكونات على خواصها المفردة ، بينما يتميز المركب بخواص تختلف عن تلك التي لعناصره ، فالحواء مخلوط من الاوكسجن والنيتروجين ، ويبد الجدار الانفسي للإنسان بعنصر الاوكسجين الموجود في هذا الخليط ، بينما هناك مركب من الاوكسجين والنيتروجين هو NO_2 (ثاني أوكسيد النيتروجين) وهذا غاز سام يسبب الوفاة في حالة استنشاقه .

وعبارنا العنصر والمركب لا نعنيان بالضرورة وجود الذرات أو الجزيئات لأن هاتين العبارتين تعبران التركيب التركي للمادة ، أن قطعة من الحديد التي يمكننا رؤيتها ولحمها هي عنصر ، إذ لا يمكن تجزئتها الى مواد أبسط بالطرق الكيميائية العادية ، وإن حبة من ملح الطعام يمكننا رؤيتها وفردنا يوحدها الى صوديوم وكلور هي ثنائي - مركب ، لذا فإن التمييز بين العنصر والمركب يعتمد على حقائق عملية مباشرة ولا يعتمد على وجود ذرات .

كانت نظرية الفلوجسون واحدة من أولى النظريات التي ظهرت في الكيمياء ، لكنوا تطورت الى نظرية عامة للتفاعلات الكيميائية بعد أن طرح اصلا لفسير الاختراق . كان يعتقد ان المراتب حينما يحترق تطلق سائلا يدعى الفلوجسون

(phlogiston - اللاهوت) وحلف وراءها رمادا هو المادة الاساسية مطروحا منها الفلوجستون . وفقدنا هذه النظرية الى انراض انه بالمكانتسا استعمالا المادة الفلوجستية الاساسية اذا جمعنا الرماد الباق والفلوجستون . نمثلا بتحول الخارصين الى رماد حينما نسخ في الهواء ، فعلى ضوء نظرية الفلوجستون فان الخارصين يطلق الفلوجستون :

تسخين

خارصين ← رماد الخارصين + فلوجستون

عندما عاملنا رماد الخارصين بمادة غنية بالفلوجستون فلان بإمكاننا استعادة الخارصين . فالفهم يعتبر مادة غنية بالفلوجستون حيث انه يترك كمية صغيرة من الرماد حينما يحترق . فلو ان رماد الخارصين عولج بالفحم لامكن استعادة الفلوجستون .

تسخين

رماد الخارصين + فحم ← خارصين

ونتيجة نظرية الفلوجستون بالنسبة للصحة . فالخارصين يمكن انتاجه عندما يسخن رماد الخارصين في وجود الفحم ، وقد امكن تفسير كثير من التجارب والتشابه على ضوء نظرية الفلوجستون وكانت هذه النظرية مقبولة لدى معظم كيميائي القرن الثامن عشر .

وهي النظريات العلمية الجيدة تقضي الى تنبؤات : فاما كانت هذه التنبؤات صحيحة ، فان النظرية تصبح مدعومة . اما اذا كانت هذه التنبؤات غاشلة ، فان تعديل النظرية او استبعادها يصبح امرا لازما .

وفي الجزء الاخير من القرن الثامن عشر ، اجري الطوائى لاموزيسه (1721 - 1791) تجارب استخدم فيها الاوكسجين وقد مكس هذه التجارب من دحض نظرية الفلوجستون . اعتمد لاموزيه في تجاربه على الميزان ووجد ان الكريت والفسفور يزداد وزنها حينما يحترقان في الهواء الطلق ، بل اهمهم ذلك انه لا يحدث تغير في الوزن حينما تجري التفاعلات الكيميائية او انه تجارب اخرى كالتقطر في اوعية مغلقة . ومن ثم دلت تجاربه على ان عملية الاحتراق لا تتضمن خسارة فلوجستون او غيره ، بالاضافة الى ان تجاربه في الازعجة المقلدة دعت المبدأ القائل بأنه « لا يحدث تغير في الوزن أثناء التفاعل الكيميائي » . وبالتالي أدت هذه الملاحظة الى صياغة حفظ الكتلة الهام : « لا يمكن خلق المادة ولا إتلافها ، ولكن يمكن تحويلها من حالة الى أخرى » .



الطون لافوازييه

وفي بداية القرن التاسع عشر ، شغل جوزيف لويس بروست . (١٧٥٤ - ١٨٢٦) ، وكلود لويس بيرثولوت (١٧٢٨ - ١٨٢٢) ، لمدة ثماني سنوات ، في جدال حول حقيقة تكوين المركبات . فقال بيرثولوت ان نسبة وزن العنصر الى وزن المركب غير ثابتة ، ولم يكن حينئذ معروفا انه يمكن لعنصرين ان يكونا أكثر من مركب واحد . فمثلا يكون القصدير ثنتين شائعتين من الأكسيد . أكسيد القصدير ، الذي يحتوي على ٨٨ بالغة من القصدير ، وأكسيد القصدير الذي يحتوي على ٧٩ بالغة من القصدير . ونتيجة تحليل أكسدي القصدير ، اللذين لم يكونا معروفين لبيرثولوت بأنهما خليط من مركبين متميزين ، فقد نال بيرثولوت إلى الاعتقاد بأن نسبة القصدير في هذين المركبين تتغير من ٧٩ إلى ٨٨ بالغة . أما بروست فقد عكس يدعى أن هناك نوعين من أكسيد القصدير يحتوي كل منها على عنصرين بنسب وزنية ثابتة . ان ابحاث بروست التحليلية الدقيقة جعلت العلماء يقبلون بما يسمى الآن قانون النسب الثابتة : ان النسب الوزنية للعناصر في المركب تبقى ثابتة . وقد كان لهذا القانون الاحدية الفالقة في تطور نظرية Dalton الذرية .

١ - ٢ الفرضية الذرية لـ Dalton

مع بداية القرن التاسع عشر ، أصبحت الحقائق التالية أموراً مسلماً بها وهي : وجود نوعين من المواد النقية : العناصر ومركباتها ، وأنه لا يصاحب أي تعامل

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 (J. Democritus) ، وأن ذرات العنصر الواحد متشابهة ومتساوية الكتلة ، وأن ذرات العناصر المختلفة لها كتل مختلفة ، ومع انديمقراط (Democritus) سبق الى ذكر الذرات قبل ٢٥٠٠ سنة ، وأن هذه الفكرة

مركباً ما غناها تكون ذرات غير قابلة للتخطيط (أي جزيئات) قد ظهرت ثانية في القرن السابع عشر في كتابات بويل وتيونس : إلا أنها لم تصبح مفهومًا متيناً إلا عندما ربط دالتون الذرات بالكتلة وبذلك أعطى الذرات خاصية يمكن على ضوءها تحديد خروجه .

لحسب النظرية الذرية لدالتون فإن العنصر يتألف من ذرات متشابهة ، أما المركبات فتتألف من اتحاداً محدداً بين ذرات مختلفة . وعندما تتحد العناصر لتكون مركباً ما غناها تكون ذرات غير قابلة للتخطيط (أي جزيئات molecule

حسب النسبة الحديثة) وخلال هذا التفاعل لا يحدث اختلاف في الكتلة ، أي أن مجموع كتل الذرات المتفاعلة يساوي كتلة الناتج ، أي الجزيء ، ونخلص 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 الى العلاقة بين وزني العنصرين لأنه لم يكن يحلل نتائجهم على ضوء المعالجة الذرية . فعلى أكسيدي القصدير وجد أن نسبة القصدير تبلغ ٨٨ بالإن في أكسيد القصدير و ٧٩ بالإن في أكسيد القصدير . ولو حسبنا وزن القصدير لكل غرام أكسجين في كل مركب ، نوجدنا أن ٧٩

تصدير لكل غرام أكسجين في أكسيد القصدير و ٢٧٢ غم قصدير لـ غرام أكسجين في أكسيد القصدير . وبذلك يكون النسبة بين وزني القصدير اللتين تتحدان بوزن ثابت من الأكسجين في المركبين هي ١ : ٢ .

وقد اكتشف دالتون أنه عندما يتحد عنصران ١ ، ٢ ليكونا أكثر من مركب واحد ، فإن نسبة وزن الكل وحدة وزنية من ٢ في المركبات المختلفة تكون دائماً نسبة عددية بسيطة . لقد مكنت النظرية الذرية دالتون . من فهم هذه العلاقة التي نسميها قانون التصيب المتضاعفة .

الجدول ١ - ١ : بيان قانون النسب المتضاعفة

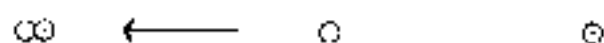
مركبات تحتوي على كربون وهيدروجين	النسبة المئوية لوزن الكربون	غرامات كربون لكل غرام هيدروجين
ميثان	٧٥ر٠	٢ر٠٠
إيثيلين	٨٥ر٨	٦ر٠٠
مركبات تحتوي على نيتروجين وأوكسجين	النسبة المئوية لوزن النيتروجين	غرامات نيتروجين لكل غرام أوكسجين
أوكسيد النيتروز (الغاز المضحك)	٦٣ر٦	١٧٥
أوكسيد النيتريك	١٦ر٧	٨٧٧ر٠

وبين الجدول ١-١ التاليين آخرين استخدمهما دالتون بنفسه لثبت قانون النسب المتضاعفة ، فوزن الكربون لكل وحدة وزن هيدروجين في الميثان بالنسبة للوزن في الإيثيلين هو ٢ر٠٠ : ٦ر٠٠ أو ١ : ٣ . كما أن وزن النيتروجين لكل وحدة وزن نيتروجين في أوكسيد النيتروز بالنسبة لوزن النيتروجين لكل وحدة وزن أوكسجين في أوكسيد النيتريك هو ١٧٥ : ٨٧٧ر٠ أو ١ : ٥ .

وعند تبين دالتون من اكتشاف قانون النسب المتضاعفة أنه كان يعتمد على الفظرية الذرية ، فإذا 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 .

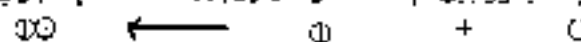
ومضى دالتون في تطوير مقياس للوزن الذري الذي ثبت خطؤه فيما بعد ، لأنه افترض أن دقائق الغازات الشائعة تحتوي على ذرات مفردة . وقد كتب الداعاء بين الهيدروجين والاكسجين على النحو التالي :

ذرة هيدروجين + ذرة أوكسجين ————— جزئية ماء



لها عن معامل النيتروجين مع الهيدروجين فقد كتب :

ذرة هيدروجين + ذرة نيتروجين ————— جزئية أمونيا



لقد استعملت رموز داليون للعناصر O ، K ، H : ياترموز C ، N ، P ، S ، Cl ، Ca ، Mg ، Fe ، Cu ، Zn ، Mn ، Mo ، B ، Si ، Al ، Na ، Li ، Rb ، Cs ، Sr ، Ba ، La ، Ce ، Pr ، Nd ، Sm ، Eu ، Gd ، Tb ، Dy ، Ho ، Er ، Tm ، Yb ، Lu ، Sc ، Ti ، V ، Cr ، Mn ، Fe ، Co ، Ni ، Cu ، Zn ، Ga ، Ge ، As ، Se ، Br ، Kr ، Rn ، Xe ، Ar ، Ne ، He .
وقد اُحصاء الدالون بعد ذلك وحده وزنية واحدة لذرة الهيدروجين و حسب على ضوء ذلك الاوران النسبية للعناصر الاخرى المعروفة ، وذلك تمكن من تعيين نسبة وزن الاوكسجين الى الهيدروجين في الماء ، وكثفت A : ١ وذلك لانه اعتمد خطأ على اعتباره ان صيغة الماء هي OH ، ونبها لتحديد ذرة 'اوكسجين' مع ذرة هيدروجين ، وكذلك عين الوزن النسبي بثمانية وحدات لذرة الاوكسجين +

وباستخدام نفس الأسلوب ، عين دالتون (18) وحدات ثقل ذرة نيتروجين ،
كما وحسب أوزان ذرات العناصر المعروفة في ذلك الوقت وتكن عددها عشرين .
ولم تكن هذه الأوزان متفقة مع تلك التي اقترحها الكيميائي 'الشعر برزيليوس' ،
لكن هذا الاختلاف لم يفهم إلا عندما قبل العلماء بفكرة كون جزيئات 'العناصر'
العازية الشائعة تحتوي على ذرتين .

١ - قانون غايوساك للحدود المتحدة وفرضية اقواساكو

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

اكتشف جوزيف لويس غابيلوساك (١٧٧٨ - ١٨٥٠ م) ، في تجاربه على تفاعلات الغازات ، قانون الحجم المحدث الذي نصه : عندما يتفاعل غازان أو أكثر ، فإنه يمكن التعبير عن نسب الحجم المتفاعلة بنسب عددية بسيطة ، شريطة أن تقاس هذه الحجم في نفس درجة الحرارة والضغط . فمثلا :

$$2 \text{ حجم هيدروجين (غاز) } + 1 \text{ حجم أوكسجين (غاز) } \rightarrow 2 \text{ حجم بخار ماء ،}$$

$$2 \text{ حجم أول أوكسيد الكربون } + 1 \text{ حجم أوكسجين } \rightarrow 2 \text{ حجم ثاني أوكسيد الكربون}$$

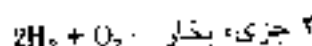
١ حجم هيدروجين + ١ حجم كلور = ٢ حجم غاز حمض الهيدروكلوريك
لتوضيح مشاهدات غاييلوساك بناء على وجود المرات ٤ افترض امبيدوسوم
امونادرو (١٧٧٦ - ١٨٥٦) في عام ١٨١١ ما يلي : (١) **تدري الحجوم**
التساوية من الغازات في نفس درجة الحرارة والضغط نفس العدد من الجزيئات،
(٢) **تدري جزيئات العناصر الغازية التساوية** على ذرتين .

ان مبدأ هذه غالبوساك بخصوص امتداد حجم من الهيدروجين مع حجم
اوكسجين لتكون حجم من البخار ، لوحظ لاوغادرويان جريسن هيدروجين اتحادا
مع جزئ اوكسجين لتكون جزئي بخار . لكن بناء على قانون النسب الثابتة

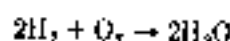
فإن جزئي البخار يجب أن يحتوي على نفس عدد ذرات الأوكسجين ؛ وبذلك لا بد أن يحتوي جزيء الأوكسجين الأساسي على أكثر من ذرة أوكسجين (إذا كانت الذرات غير شاذة للنحطيم) .

افترض اموغادرو أن جزيء الأوكسجين يتألف من ذرتي أوكسجين كما كان باستطاعته أن يختار أي عدد زوجي مثل O_2 ، O_4 ، O_6 ، ... وبناء على مفروض أن الحجم المتساوية من الغازات تحتوي على نفس العدد من الجزيئات يمكنه كتابة :

٢ جزيء هيدروجين + ١ جزيء أوكسجين → ٢ جزيء بخار
وكذلك يفترض أن جزيء الهيدروجين والأوكسجين يتحدون كل منهما على ذرتين



وبما أن جميع جزيئات بخار الماء متشابهة وأن الذرات غير شاذة للنحطيم فإن صيغة جزيء الماء لا بد وأن تكون H_2O وأن التفاعل بين الهيدروجين والأوكسجين يصبح



بناء على هذه الصيغة للماء ، H_2O ، وعلى أن نسبة وزن الهيدروجين إلى الأوكسجين في الماء ١ : ٨ ، استنتج اموغادرو أنه لا يسد وأن تكون ذرات الأوكسجين أثقل بـ ٨ مرة من ذرات الهيدروجين ، (كانت نتيجة القياسون مختلفة حيث افترض أن كتلة ذرة الأوكسجين تبلغ ٨ مرات أثقل من ذرة الهيدروجين وذلك اعتماداً على صيغته للماء HO) .

أن المرحبة القائلة بأن الأحجام المتساوية من الغازات تحتوي على عدد متساوية من الجزيئات وأن جزيئات العناصر الغازية المتساوية تحتوي على ذرتين هي تفسير اموغادرو لتفاوت غايوساك في الأحجام المتحددة وذلك على ضوء النظرية الذرية لدمتون .

أن فرضية اموغادرو ، التي بدت لدانتون متعارضة مع النظرية الذرية ، غدت في النهاية الفكرة التي نظمت الكيمياء وجعلت منها علماً عديداً ولكن بقي تفسير اموغادرو غير مقبول لمدة خمسين سنة بعد اقتراحه ، عندما تمكن الكيميائيون من تطوير نظام منسق للأوزان الذرية ، ودراسة نظمه للعناصر ، أدت بالنتيجة إلى تطوير الجدول الدوري .

١ - ٥ الخلاصة

اعتمد تطور مفاهيم الذرات والجزيئات على اكتشاف مبادئ عديدة :

- ١ - في الطبيعة نوعان من المواد ، العناصر والمركبات (بويل) .
 - ٢ - قانون حفظ الكتلة : لا يمكن خالي المادة ولا انفصالها * (لافوازييه)
 - ٣ - قانون النسب الثابتة : ان 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 بأعداد بسيطة (غايولوساك) .
- ان هذه الملاحظات التي ضمنت في قوانين ربما لا تكون في حد ذاتها مذهشة، إلا أنها مكنت دالتون واموغاسرو من تصور الذرات والجزيئات التي نؤمن بها في الوقت الحاضر ونجزم أن المادة تتكون منها .

استنباط ومسائل :

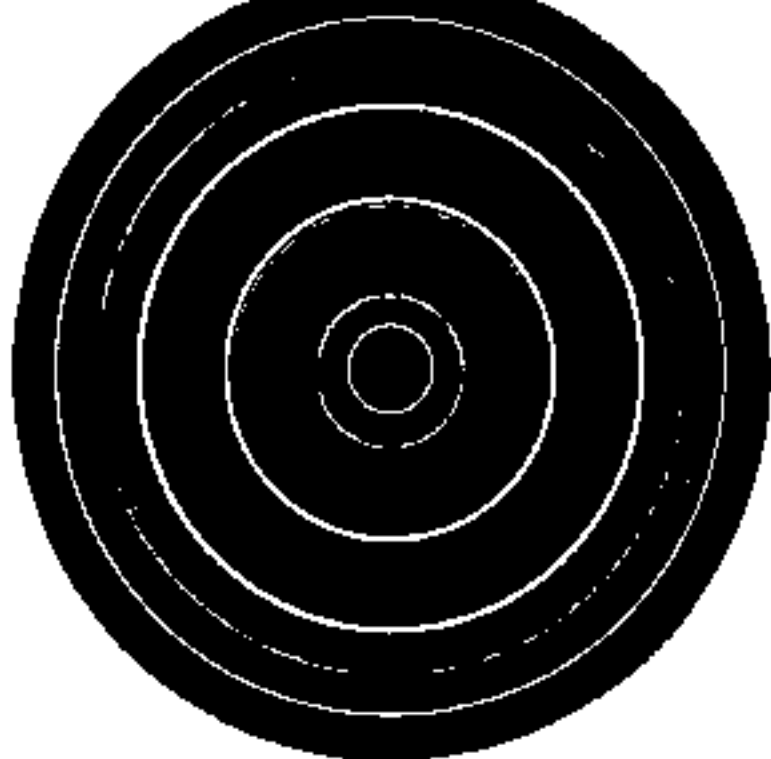
١ - ١ أعطى بويل تعريفاً تجريبياً واضحاً للعنصر وبذلك أصبح التمييز بين العنصر والمركب حقيقة . لماذا كان هذا مهماً في تطوير النظرية الذرية الحديثة ؟

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 سخن غاز المغنيسيوم في الهواء أو في الأوكسجين غاثه بخنق مكونا مسحوقاً أبيض . قال كيميائيو القرن الثامن عشر بأن المغنيسيوم قد أطلق غلوجستونه أو أنه أصبح بنون غلوجستون . اقترح تجربة بسيطة لنحسب نظرية الغلوجستون في هذه الحالة .

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

١ - ٥ يعطى حجم واحد من مركب غازي يدعى الهيدرازين حجماً واحداً من نيتروجين وحجبتين من الهيدروجين . ويتألف الهيدرازين من النيتروجين والهيدروجين فقط ، وأن نسبة وزن الهيدروجين في المركب هي ١٢ بالمائة . اكتب معادلة تزن تطبيقاً لمبدأ لافوازييه لهذا التفاعل . (ب) افترض أن غاز النيتروجين يحتوي على أربع ذرات لكل جزيء وأن جزيء غاز الهيدروجين يحتوي على ذرتين فكم ذرة من كل من النيتروجين والهيدروجين توحد في جزيء واحد من الهيدرازين ؟ (ج) اعتمدنا على الفروض الواردة في (ب) احسب وزن ذرة النيتروجين بالنسبة لذرة الهيدروجين (د) اعتمدنا على المعلومات الواردة في هذا السؤال . هل من الممكن أن يحتوي جزيء النيتروجين على عدد عردي من الذرات ؟ لماذا ؟ (هـ) من المسلم به الآن أن كلا من الهيدروجين والأوكسجين يحتوي على ذرتين ؟ احسب على ضوء ذلك وزن ذرة النيتروجين بالنسبة لذرة الهيدروجين .



الفصل الثاني

مفاهيم أساسية

BASIC CONCEPTS

١ - ١ النظام المتري THE METRIC SYSTEM

ابتكر الكيميائيون نظاماً للتسمية لمساعد في تصنيف المواد المختلفة والمعرف عليها ، وعلاوة على ذلك ، فقد وجد العلماء أنه من المناسب استخدام نظام واحد للقياس لكي يصبح ما يشره عالم في روسيا أو فرنسا أو الولايات المتحدة مفهوماً لدى العلماء في جميع أنحاء العالم . والنظام العلمي المقبول عالمياً هو النظام المتري ، وهذا هو أيضاً النظام الرسمي لدى جميع البلدان عدا الولايات المتحدة وكندا ، إذ يستخدم المهندسون الأمريكيون النظام الإنجليزي في حين يتبنى العلماء الأمريكيون النظام المتري . إن الفائدة الرئيسية للنظام المتري تكمن في أنه يعتمد على الأساس العشري الذي يسهل العمليات الحسابية .

إن المقاييس الأساسية لأي نظام هي الطول ، والكتلة والزمن ، أما المساحة والادجم ودرجة الحرارة ، فقد اشتقت من المقاييس الأساسية . نعد اعتمدت المقاييس أملاً على أشياء سهلة التداول ، ولكننا نستخدم الآن معيار أدق وأكثر نظوراً ،

إن وحدة الطول هي المتر (م) وتعرف عملاً بدلالة طول موجة الضوء الأحمر

البرنتالي المتبعث من قنار الكريغون (٨٦) عندها يحدث خلاله تفريغ كهربائي .
 ويبلغ طول موجة هذا الضوء $\frac{1}{165.763773} \text{ م}$ ، وبعبارة أوضح فإن

انتر يساوي ٢٩٠٣٧ أنش .

ووحدة الكتلة هي الكيلوغرام (كغم) ، ومقياس هذه الكتلة هو اسطوانته
 دالاس - اريديوم محفوظة في المؤسسة الدولية للعلوم والمعتبر في تيفير بفرنسا .
 ويساوي الكيلوغرام ٢٠٤٦.٢ باوند .

ووحدة الزمن هي الثانية الفلكية (ث) وهي بالوفة لدى الجبجج اذ
 يستخدمها العلماء وغيرهم . ونعرف وحدة الزمن في النظامين المتري والانجليزي
 بالجر الصغير جدا $\frac{1}{31556925947}$ من السنة الاستوائية لمسلم ١٩٠٠ .

ويمكن تعريف جميع وحدات الطول المترية بدلالة المتر (م)

$$\begin{aligned} 1 \text{ كيلو متر (كم)} &= 1000 \text{ م} = 10^3 \text{ م} \\ 1 \text{ سنتيمتر (سم)} &= \frac{1}{100} \text{ م} = 10^{-2} \text{ م} \\ 1 \text{ ملليمتر (مم)} &= \frac{1}{1000} \text{ م} = 10^{-3} \text{ م} \end{aligned}$$

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

وترد معاني المقاطع (البادئات) المستخدمة في انتظام المتري في الملحق
 (ب) ، الجدول ب ١ . وهناك عوامل هامة لتحويل الطول من النظام المتري الى
 الانجليزي والعكس هي :

$$1 \text{ م} = 39.37 \text{ انش} \quad 1 \text{ انش} = 2.54 \text{ سم}$$

ويمكن تعريف جميع وحدات الكتلة المترية بدلالة تكيلوغرام .

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

$$1 \text{ ملليغرام (ممم)} = \frac{1}{1000} \text{ غم} = \frac{1}{1000000} \text{ كغم} = 10^{-6} \text{ كغم}$$

$$1 \text{ كغم} = 10^3 \text{ غم}$$

ويعرف الغرام تقريبا بكتلة ٢ نقطة ماء بمنسكية من «قطارة عين» عادية ،
وهناك عاملان هذان لتحويل الكتلة من النظام المتري الى الانجليزي وبالعكس .

$$١ \text{ كغم} = ٢.٢٠٤٦ \text{ باوند}$$

$$١ \text{ باوند} = ٤٥٣.٥٩ \text{ غم}$$

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

$$١ \text{ انش}^٢ = ٦.٤٥١٦ \text{ سم}^٢ \quad \text{أو} \quad ١ \text{ انش}^٢ = ٦.٤٥١٦ \text{ سم}^٢$$

$$١ \text{ م}^٢ = ١٥٥٠ \text{ انش}^٢ \quad \text{أو} \quad ١ \text{ م}^٢ = ١٥٥٠ \text{ انش}^٢$$

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

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

$$١ \text{ انش}^٣ = ١.٦٦٨ \text{ سم}^٣ \quad \text{أو} \quad ١ \text{ انش}^٣ = ١.٦٦٨ \text{ سم}^٣$$

$$١ \text{ م}^٣ = ١٠٠٠ \text{ ل} \quad \text{أو} \quad ١ \text{ م}^٣ = ١٠٠٠ \text{ ل}$$

وهناك وحدات حجم خاصة في النظام المتري . 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 ١٠٠ سم^٣ ، لكنه تبين ان
حجم اللتر يساوي ١٠٠.٠٢٨ سم^٣ ، لكننا يمكن ان نعتبر حجم اللتر (ل) مساويا
١٠٠ سم^٣ ما عدا في الحالات التي نتوخى فيها للدقة . أما معامل التحويل
المتري ، الانجليزي للحجم فهو :

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

ويستخدم العلبيون المئائيس المئوية والطلنة 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

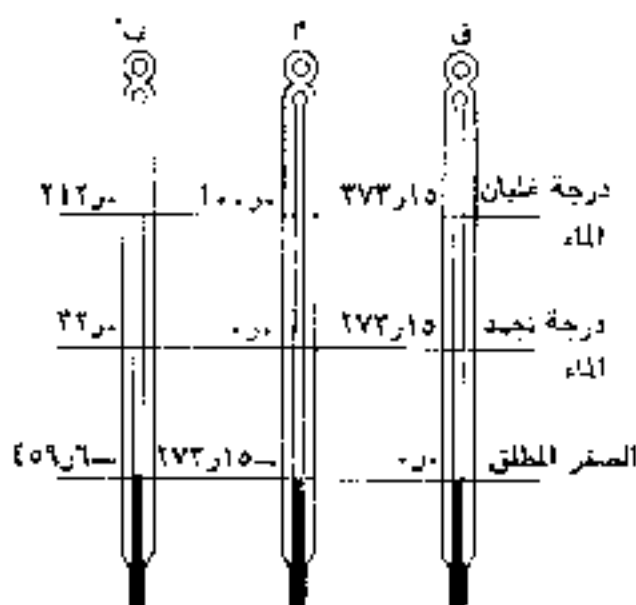
يساوي مقدار الدرجة على المقياس المتوي ، لكن المقياس المطلق قد ازيد بمقدار 273.16° بحيث يقابل الصفر المطلق صفر ق (ك) ، وبذلك تكون درجة تجمد الماء 273.16° في ودرجة غليان الماء 373.16° ق .

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

الدرجة الفهرنهایتية ، ثم ان درجة تجمد الماء تزدل 32° على مقياس فهرنهايت وصغرا على المقياس المتوي ، لذا عند تحويل الدرجات المتوبة ($^\circ$ م) لدرجات فهرنهايت ($^\circ$ ف) نضرب درجة الحرارة المتوبة بـ $\frac{9}{5}$ ثم بضافه 32° (انظر الشكل

(١ - ٢)

الشكل (١ - ٢) : مقارنة لمقياس الحرارة



المثال (١ - ٢) : ما الذي يقابل 90° ف على كل من المقياسين المتوي والمطلق؟

الحل : 90° ف تساوي 58° ف فوق درجة تجمد الماء (90° م - 32° م) ، وبما ان فهرنهايت يساوي $\frac{5}{9}$ الدرجة المتوبة ، فان 58° ف تمثل فقط

$$\frac{5}{9} \times 58 = 32.22^\circ \text{ م او } 32.22^\circ \text{ ف}$$

لتحويل درجة الحرارة من فهرنهايت الى مئوية (١٠) بفرج ٣٢ ° فـ من درجة الحرارة الفهرنيتية (٣٢ -) ثم (١٠) ضرب الناتج في $\frac{5}{9}$ ويكون الناتج درجة الحرارة على المقياس المئوي . هناك معادلة لهذا التحويل وهي :

$$م = (٣٢ -) \times \frac{5}{9}$$

لايجاد درجة الحرارة على المقياس المئوي نضيف ١٦ ٢٧٣ ° الى درجة الحرارة المئوية .

$$ق = م + ٢٧٣ = ٢٧٣ + ٣٢ = ٣٠٥ = ٣٠٥$$

المثال (٢ - ١) : حول ٥٠٠ ق الى درجات مئوية وفهرنيتية .

الحل :

لتحويل من درجات مطلق الى درجات مئوية كما يلي

$$م = ق - ٢٧٣ = ٢٧٣ - ٥٠٠ = ٢٢٧$$

لتحويل ٢٢٧ ° درجات الحرارة المئوية فوق درجة تجمد الماء . وننزل

درجة تجمد الماء على مقياس فهرنهايت ٣٢ ° فـ . لذا فان درجة الحرارة الفهرنيتية تكون ما يكافئ ال ٢٢٧ ° م مضافا اليها ٣٢ ° فـ . وبما ان الدرجة المئوية تساوي $\frac{1}{9}$ درجة فهرنهايت ، لذا نضرب ٢٢٧ ° م في $\frac{9}{5}$ لايجاد المكافئ ل

٢٢٧ ° م بالدرجات الفهرنيتية ، $\frac{9}{5} \times ٢٢٧$ يساوي ٤٠٨ ° فـ ، وهي عدد درجات

فهرنيت فوق درجة تجمد الماء . ولايجاد درجة الحرارة بالفهرنيت يضاف ٣٢ ° فـ الى ٤٠٨ ° فـ ،

٢٢٧ ° م = ٤٠٨ ° فـ + ٣٢ ° فـ = ٤٤٠ ° فـ . اما التحويل للتحويل من مئوي الى فهرنهايت فهو

$$ف = م \times \frac{9}{5} + ٣٢ = ٢٢٧ \times \frac{9}{5} + ٣٢ = ٤٤٠$$

والتحويلات في ايامنا هذه ضرورة للجميع ، من ربة البيت حتى المهندس .

وسنطلب التحويلات طريقة منهجية في التفكير وهذه ننظر حسب الممارسة ، ومن المنفذ للناجر الذكي والعالم الناحي والمهندس ان يكون باسئطاعتهم 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 تستخدم الأرقام فقط ، او تتعلق جميع قياساتنا بالوحدات التي تنسب الأرقام لكما تخضع لقوانين الجبر .

فالكمية المعطاة مثل ١٥ غم يمكن أن تكون ناتج ضرب ١٥ في غم ، وهذا النوع من الضرب يخضع لقوانين الجبر . فمثلا .

$$١٥ \text{ غم} \times \frac{٢ \text{ مل}}{١ \text{ غم}} = ١٠.٢ \text{ مل}$$

$$١٥ \text{ غم} \times ٧٤ \text{ غم} = ٢٧٧ \text{ غم}^٢$$

$$\frac{٥ \text{ سم} \times ١٠ \text{ ث}}{٥٠ \text{ سم} \times ٥٠ \text{ ث}} = \frac{٥٠ \text{ سم}}{٥٠ \text{ سم}}$$

$$\frac{٥ \text{ غم}}{٣ \text{ سم}} \times \frac{٦ \text{ سم}}{٣ \text{ سم}} = \frac{٢٠ \text{ غم} - ٣ \text{ سم}}{٢ \text{ سم}} = ٢٠ \text{ غم}$$

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 وسنورد معاملات تحويل اخرى في الملحق والجدول ب - ٢ .

المثال (٢ - ٢) :

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

$$١ \text{ انش} = ٢.٥٤ \text{ سم}$$

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

$$٢٠ \text{ انش} \times \frac{٢.٥٤ \text{ سم}}{١ \text{ انش}} = ٥٠.٨ \text{ سم}$$

لاحظ الغاء الوحدات . فلو اننا خطا فسيقا على ٢.٥٤ ، اي ضربنا في

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

ومن المهم ملاحظة أن المعامل $\frac{٢٥٤ \text{ سم}}{١ \text{ أنش}}$ يساوي الوحدة ، ١ يان البسط

يساوي المقام ، إذا نحن في حساباتنا نحول ٢٠ أنش إلى مكافئها ، ٥.٠ سم ، وذلك بغرب ٢٠ أنش في الوحدة . وكذلك فإن $\frac{١ \text{ أنش}}{٢٥٤ \text{ سم}}$ يساوي الوحدة ، وعندما

تحويل الطول بالمستقيمرات إلى طول بالانشات فاننا نستخدم هذه الوحدة

فمثلا ١٠ سم تساوي بالانشات

$$١٠ \text{ سم} = \frac{١ \text{ أنش}}{٢٥٤ \text{ سم}} \times ٢٩٤ \text{ أنش}$$

المثال (٢ - ٤) :

حول ٥ قدم إلى ما يكافئ بالمليمترات

الحل :

يجب أن نضرب ٥ قدم في الوحدة أو بالوحدات المتتالية وذلك لكي نحول القدم إلى مليمترات . فلو أننا ضربنا بأي معامل عدا الوحدة فاننا سنقع في خطأ لأن النتيجة لن تكون مكافئة بالطول لقيمة اقدام . فلعل هذه المسألة يجب أن نستخدم معامل تحويل بحيث يحول الوحدة الإنجليزية إلى وحدة مقيسة . سنستخدم ١ أنش = ٢٥٤ سم ، لذا سنحول ٥ قدم إلى انشات ، وبالتالي الانشات إلى سنتيمترات ، وأخيرا السنتيمترات إلى مليمترات .

$$١ \text{ قدم إلى انشات} : ٥ \text{ قدم} \times \frac{١٢ \text{ أنش}}{١ \text{ قدم}} = ٦٠ \text{ أنش}$$

$$\text{انشات إلى سنتيمترات} : ٦٠ \text{ أنش} \times \frac{٢٥٤ \text{ سم}}{١ \text{ أنش}} = ١٥٢٤ \text{ سم}$$

$$\text{سنتيمترات إلى مليمترات} : ١٥٢٤ \text{ سم} \times \frac{١٠ \text{ ملم}}{١ \text{ سم}} = ١٥٢٤ \text{ ملم}$$

كل من المعاملات ، $\frac{١٢ \text{ أنش}}{١ \text{ قدم}}$ ، $\frac{٢٥٤ \text{ سم}}{١ \text{ أنش}}$ ، $\frac{١٠ \text{ ملم}}{١ \text{ سم}}$ يساوي الوحدة ، وذلك

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

يمكن إجراء خطوات الحساب السابقة في خطوة واحدة

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

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

وقد ان نستمع نأكد انك بدأت بالانتقال فكرة الوحدات وذلك سلك السؤاير ٢ - ٥ - ٢ - ٦ . استخدم خطوة الحل الواحدة ، وتأكد من ان 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 درج الى سنتيمترات (١ ميل = ٥٢٨٠ قدم) .
الجواب : ٨٠٥٠٠ سم او ٨٠٥ درج × ١٠ سم
المثال (٢ - ٦) :

حول ٥ انش الى انجسترومات .

الجواب :

$$١٢٧ \times ١٠^٩ ، انجسترومات (٥) .$$

هناك ميزتان هامتان لطريقة الوحدات في حل المسائل . سرعتها ونحصرها الدائري . فعند اعداد مسألة ما يجب استخدام الوحدات المناسبة بحيث تكون وحدات الجواب حميلة 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 نهنل الوحدات في الحل ، لنرى ما سيحدث حينما نهم الحل باهميل

الحقائق :

$$١ قدم = ١٢ انش$$

$$١ انش = ٢٥٤ سم$$

الحل :

$$٢٠ \times \frac{١٢}{١} \times \frac{١}{٢٥٤} = ٩٤٤ سم$$

نلو اما استخدمنا الان الوحدات في الحل نستطيع ان نحل الثاني مع

صحيح -

$$٢٠ قدم \times \frac{١٢ انش}{١ قدم} \times \frac{١ انش}{٢٥٤ سم} = \frac{١١٦٦ قدم - انش}{٢٥٤ سم} = ٩٤٦ انش / سم$$

نضع انما لم نحول الاقدام الى سنتيمترات، لئلا يجب ان نستخدم المطلوب $\frac{١ انش}{٢٥٤ سم}$

لتحصل علم النتيجة المطلوبة ،

$$٢٠ قدم \times \frac{١٢ انش}{١ قدم} \times \frac{١ انش}{٢٥٤ سم} = \frac{٩٤٦ قدم - انش}{٢٥٤ سم} = ٦١٠ سم$$

صحيح انه مع التمرين القليل يصبح طريقة الوحدات بسيطة جدا - ونرى
 المثال التالي مفسدا اخر لهذه الطريقة .

المثال (٢ - ٨) : حول ٢٥٠٠ سم الى باردات -

الحقائق : ٢٥٤ سم = ١ انش

٣٦ انش = ١ باردة

الحل : ٢٥٠٠ سم $\times \frac{١ انش}{٢٥٤ سم} \times \frac{١ باردة}{٣٦ انش} = ٢٨٢ باردة$

ما معنى المعامل ؟ وحدة ؟ هو عدد الانشات لكل سنتيمتر ، ماو اما معنى
 ١ انش على ٢٥٤ سم سينجح ٢٩٤٠ انش / سم ، ويكون حاصل ضرب
 ٢٥٠٠ سم في الانشات لكل سنتيمتر وهذا يعطينا الغول بالانشات ، والآن حد
 المعامل ب ، وبمثل عدد الباردات لكل انش ، $\frac{١ باردة}{٣٦ انش} = ٢٧٨٠٠ باردة /$

انش - وذلك عندما نصرب عدد الانشات $\times ٢٥٠٠$ في المعامل ب $\frac{١}{٢٥٤ سم}$

سنحول الانشات الى باردات ، دعنا نلقي نظرة على الحل المختصر ،

$$٢٥٠٠ سم \times \frac{٣٩١ انش}{١ سم} \times \frac{٢٧٨٠٠ باردة}{٣٦ انش} = ٢٨٢ باردة$$

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

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

١٩ $= ٣٩٤ \times ١٠ انش$

المثال (٢ - ١٠) : حول ١٥ ميل / ساعة إلى كم/ساعات / ثانية .

الحل : يجب ، عبر الوحدات من كل من البسط والمقام ، حول الأمتار إلى الكيلومترات في البسط والمقامات إلى الثواني في المقام .

$$\frac{15 \text{ ميل}}{\text{ساعة}} \times \frac{5280 \text{ قدم}}{1 \text{ ميل}} \times \frac{12 \text{ أنش}}{1 \text{ قدم}} \times \frac{1 \text{ م}}{39.37 \text{ أنش}} \times \frac{1 \text{ كم}}{1000 \text{ م}} = \frac{1 \text{ ساعة}}{3600 \text{ ثانية}}$$

$$= 6.707 \text{ كم/ث}$$

المثال (٢ - ١١) : احسب عدد الأمير المترية أي ٢ في الجال القريب الواحد (دول ٢) .

معرف : ١

١ ميل = ٥٢٨٠ قدم . ومن ثم

١ ميل ^٢ = ٥٢٨٠ × ٥٢٨٠ قدم ^٢ . وكذلك

١ قدم = ١٢ أنش

(قدم ^٢ = ١٢ ^٢ أنش ^٢)

١ م = ٣٩.٣٧ أنش

١ م ^٢ = ٣٩.٣٧ ^٢ أنش ^٢

$$\text{الحل : ١ ميل}^2 \times \frac{15280 \text{ قدم}^2}{1 \text{ ميل}^2} \times \frac{144 \text{ أنش}^2}{1 \text{ قدم}^2} \times \frac{1 \text{ م}^2}{158503 \text{ أنش}^2} = 9.47 \times 10^{-4} \text{ م}^2$$

المثال (٢ - ١٢) : صلح كتفه الماء ٦٢ أرطال/قدم ^٢ : اظلم الجليدي . حول هذه الر كتفه بالوحدات المترية . غرامات لكل سنتيمتر مكعب أو غرامات

لكل مليليفر .

الحل : يجب تحويل الوحدات في البسط إلى غرامات والامداد المتعد في المقام إلى سمسمترات مكعبة .

$$\frac{62 \text{ أرطال}}{\text{قدم}^2} \times \frac{454 \text{ غم}}{1 \text{ أرطال}} \times \frac{1 \text{ قدم}^2}{144 \text{ أنش}^2} \times \frac{1 \text{ أنش}^2}{2.54 \text{ سم}^2}$$

$$\frac{62 \text{ أرطال}}{\text{قدم}^2} \times \frac{454 \text{ غم}}{1 \text{ أرطال}} \times \frac{1 \text{ أنش}^2}{144 \text{ أنش}^2} \times \frac{1 \text{ أنش}^2}{2.54 \text{ سم}^2} = 1.01 \text{ غم / سم}^3$$

ان النتيجة ١.٠١ غم/سم ^٣ متوقعة لأن كتلة ١ سم ^٣ من الماء معروفة بأنها ١ غم . ان حلول المسائل في هذا الكتاب تتطلب ثلاثة أرقام معنوية ويمكن إجراؤها باستخدام المسطرة الحسبة . ويعرض المحقق (بحث أونيا عن الأرقام المعنوية : والتقدير المربع ، والخطأ ، وعدم التأكد ، وحسابات ضمن اللوغاريتمات ، مساعدتك في جميع الحسابات العلية والهندسية .

نبدو متابعة تطور الكيمياء من الناحية التاريخية مشوّقة ، لكنها من الناحية العملية ليست دائما كذلك . ذلك لأن كثيرا من الدراسات الهامة تم إجراؤها في وقت واحد وكان تأثيرها المشترك معتدوا ، الأمر الذي لا شجعنا على الخوض في تفسيرها في مثل هذا المساق التحضيري . ففي هذا البند سوف نعرض للأوجه الرئيسية للمفهوم المعصري للذرة ونظهر التسمية المعصرية والإنكار التي تصاحب هذه الصورة .

اعتبرت ذرة دالتون بسيطة وغير غللة للمجزئة . إلا أن أبحاث ال ٧٥ سنة الاخيرة قد جعلتنا نعتقد بأن الذرة معقدة ، وأنها تحتوي على عدة دقائق أولية ، نطلع في الحقيقة حوالي ٣٠ من الدقائق الذرية التي تم اكتشافها أو افتراض وجودها . وإن أهم ثلاثة منها هي البروتون والنيوترون والالكترون (الجدول ٢ - ١) . وللبروتون والنيوترون الكتلة نفسها تقريبا وهما أثقل بكثير من الالكترون وفي الحقيقة ، أن كتلة الالكترون تعتبر مقداراً مهملاً بالنسبة لكتلته البروتون أو النيوترون . أن كلا من البروتون والالكترون مشحون كهربائياً ، إلا أن النيوترون متعادل . وبما أن الشحنة على الالكترون تعادل تماماً شحنة البروتون فإننا نعتبر شحني هاتين الدقيقتين متساويتين ومختلفتين .

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

الشحنة	الكتلة النسبية	الرمز	الدقيقة
كبروساتاتيكية e.u. كولوم C			
$+1.6 \times 10^{-19}$	$+1$	1.67×10^{-27}	بروتون
صفر	صفر	1.67×10^{-27}	نيوترون
-1.6×10^{-19}	-1	9.1×10^{-31}	الالكترون
* مستخرج في الجد ٢ - ٥			

وشحنة الالكترون هي الوحدة الابتدائية للشحنة ، (e.u.) أي أصغر وحدة للشحنة الكهربائية في الطبيعة . ومجموع الشحنة على جسم ما يتحتم أن

يكون عددا صحيحا من مضاعفات شحنه الاكترون (أو البروتون) - والوحدة الانتدالية للشحنة صغيرة جدا : 1.6×10^{-19} كولوم .

وتحتوي نواة الذرة على البروتونات والنيوترونات وتدور الإلكترونات خارجها . اما النواة فتشكل جميع كتلة الذرة نظريا وشغل جزءا بسيطا من حجم الذرة . ويمكن التحقق من ذلك بمقارنة الانطار التقريبية للذرة والنواة .

$$\text{قطر الذرة} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ سم} \quad \text{قطر النواة} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ سم}$$

$$\text{قطر النواة} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ سم} \quad \text{قطر النواة} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ سم}$$

وبلغ قطر الذرة حوالي 10000 مرة أكبر من قطر النواة

وبماوي ان عدد الذرى 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 دالنون أن ذرات العنصر الواحد لها نفس الكتلة . لكننا نعرف الآن أن ذرات العنصر الواحد يمكن أن يكون لها كتل مختلفة ومع ذلك فإن ذرات التي لها نفس العدد الذري لها صلات كيميائية متطابقة حتى وإن كانت مختلفة في الكتلة .

وهناك ذرات مختلفة تحتوي كل منها على بروتون واحد وهي :

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

النوع	الرمز	عدد البروتونات	نسبة الوفرة الطبيعية
بروتوم ^1H أو H	1	سفر	99.985
ديوتيريوم ^2H أو D	1	1	0.015
تريتيوم ^3H أو T	1	2	مفر

* رمز عنصر الهيدروجين H ، أما الرقم العلوي فيبين عدد الكتلة (مجموع
ويعتبر البروتون النظير الأكثر شيوعا للهيدروجين ويشار إليه في
الخالب بالهيدروجين .

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

برونيم ودوبيريوم وترينيوم ، وهذه الأيونات لها ذرات لعنصر واحد وهو الهيدروجين ، لكن كتل انويتها مختلفة لكونها تحتوي على أعداد مختلفة من النيوترونات في انويتها (الجدول ٢ - ١) . يعرف البروتوم والديوتيريوم والترييوم بالنظائر ، أي انها ذرات تحتوي على نفس العدد من البروتونات ولكنها تختلف في عدد النيوترونات ، النظائر هي ذرات لنفس العنصر ولها نفس العدد الذري ولها بالطبع نفس السلوك الكيميائي لكنها تختلف في الكتلة .

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

الجدول (٢ - ٢) : نظائر الاوكسجين .

نظير	تركيب النواة		النسبة المئوية في الطبيعة %
	بروتونات	نيوترونات	
¹⁶ O	٨	٨	٩٩.٧٦
¹⁷ O	٨	٩	٠.٠٤
¹⁸ O	٨	١٠	٠.٢٠

2.4 ATOMIC WEIGHT

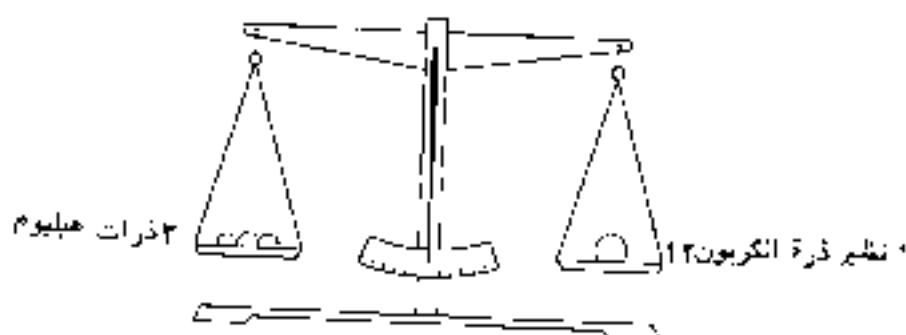
٢ - ٤ الوزن الذري

ان وزن الذرة الواحدة ، لأي عنصر ، متناه في الصغر ، حيث 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^{-23} غم ، وكتلة ذرة الذهب 3.27×10^{-22} غم . ان اصغر كتلة يمكننا قياسها بسهولة في مخبر الكيمياء هي الميكروغرام ، وتكتب 10^{-6} غم أو ١ ميكروغرام . ولن نأمل في يوم من الأيام ان نستطيع تعيين كتلة ذرة واحدة بواسطة الوزن المباشر .

ويعرف الوزن الذري للعنصر بمعدل كتلة ذرات ذلك العنصر بالنسبة لكتله

نظير الكربون ^{12}C الأكثر شيوعاً ، التي عيّنت كتلتها بالدقة ١٢ وحدة كتلة ذرية (١.١) . ولو أمكن ، القيام بنجراً ، مقارنة مباشرة بين كتلة ذرة ما وبين تلك التي للنظير ^{12}C ، فنضع نظير ^{12}C في كفة ميزان ونضع في الكفة الأخرى عدداً من ذرات العنصر الأخر لتوازنه . لو جئنا في حالة الهيليوم مثلا He ، أن ثلاث ذرات تكفي لموازنة كتلة ذرة واحدة من نظير ^{12}C . وبالتالي فإن ذرة هيليوم واحدة لها ثلث كتلة ذرة نظير ^{12}C ، أو أن ذرة الهيليوم لها كتلة ٤ وحدات كتلة (الشكل ٢ - ١٢) . وبالاتسار في تجربة الوزن المخفية نجد أن ثلاث ذرات اوكسجين تكفي لمعادلة أربعة نظائر ^{12}C ، وبالتالي فإن الاوكسجين يعطي ١٦ وحدة كتلة على مقياس ^{12}C . وينتسب الطريقة تقارن جميع العناصر بمقياسنا نظير ^{12}C ونجد كل الذرات المفردة .

الشكل (٢ - ١) : كتلة ذرة الهيليوم بالمقارنة مع نظير الكربون ^{12}C .



وبما أنه يستحيل المضي على هذا النحو لأن موازيننا ليست دقيقة إلى الحد المطلوب لتحديد كتلة عدد قليل من الذرات ، لذا فلتد طوّرنا مفهومًا أسهل عملياً وهو : الوزن الذري العرّامي أو الذرة العرّامية (ذرة شم) .

٢ - ٥ الوزن الذري العرّامي وعدد أفوغادرو

GRAM-ATOMIC WEIGHT AND AVOGADRO'S NUMBER

إن الوزن الذري العرّامي هو الوزن الذري لعنصر ما بالغرّامات ، وبما أن جميع العناصر تقريباً توجد في الطبيعة على شكل خليط من النظائر ، لذا فإن الأوزان الذرية العرّامية الحقيقية ليست في العادة أعداداً صحيحة ، لكنها قريبة من الحالات تكون قريبة جداً من الأعداد الصحيحة ، ذلك لأن أحد النظائر

العنصر يوجد بنسبة عالية جدا ، فالهيدروجين برونيزم $11 \pm$ يوجد لغايته 99.3% بالثقة ، لذا يكاد يكون الوزن الذري الغرامى للهيدروجين 1 غم (1.00794 ± 0.00001) والوزن الذري الغرامى للاوكسجين 16 غم (15.9994 ± 0.0003) هو الاكثر شيوعا . ومن ناحية ثانية غاز الهيدروجين الذري الغرامى لتكوير 2.016 غم (2.0159 ± 0.0001) بالثقة على الترتيب ان الذرة الغرامية لاي عنصر تحتوي على نفس عدد الذرات للذرة الغرامية من اي عنصر اخر . ولان ذرة الكربون اقل ب 12 مرة من ذرة الهيدروجين ، فان عدد ذرات الكربون في 12 غم كربون يساوي عدد ذرات الهيدروجين في 1 غم هيدروجين . ولقد تم تعين عدد الذرات في الذرة الغرامية على عدد كثير من النسخة من هذه الجارب متعددة . وهذا العدد انتهى في انقبر الجبر اليه بعدد امونادرو N_A وذلك نظيدا لميزياني القرن الثامن عشر الايطالي الشهير ليديو امونادرو . وفي الفصول التالية سوف نصف بعض الطرق التي تم بواسطتها تعيين N_A . وانسب قيمة تم التوصل اليها حتى الان هي 6.022×10^{23} .

ولو ان الولايات المتحدة قد غطيت بالتساوي بعدد امونادرو من حبات الرمل لوصل عنى طبقة الرمل ١٠ اقدام تقريبا .

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

$$\frac{12.01115 \text{ غم}}{6.022 \times 10^{23} \text{ ذرة}} = 1.99 \times 10^{-23} \text{ غم/ذرة}$$

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

$$1 \times 10^{-6} \text{ غم كربون} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ ذرة}}{12 \text{ غم كربون}} = 5 \times 10^{16} \text{ ذرة}$$

$$= 5. \text{ الف مليون مليون ذرة}$$

٢ - ٦ الجزيء ، المول ، وعدد أفوغادرو

MOLECULE, MOLE, AND AVOGADRO'S NUMBER

كما أن الذبذبة المفردة لعنصر ما هي الذرة فإن الذبذبة التصغيري المركب من مناصر ما هو الجزيء ، والجزيء عبارة عن تجميع من الذرات جسيطة بعضها في شكل ثابت نسبياً بواسطة قوة شبيهة نوعاً ما تدعى الرابطة الكيميائية *chemical bond* . أن المسافة بين ذرتين متجاورتين في جزيء ما لا

تزيد مطلقاً عن ٣ إلى ١١ Å = ١.٠٠٠.٠٠٠.٠٠٠ سم = ١.٠ - ١٠ سم .

والوزن الجزيئي هو مجموع كتل الذرات في الجزيء كما نضج من الصيغة الجزيئية للمركب . وعلى سبيل المثال فإن 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 الغرامى (يعنى غرام مول أو ببساطة مول) هو الوزن الجزيئي بالغرامات . ومن ثم فإن مولاً واحداً من CH_4 يزن ١٦ غم . ومن المهم جداً أن نتذكر أن الكيمياء يستخدم في حديثه المادى بعبارة الوزن الجزيئى ليعني به الوزن الجزيئى الغرامى . وهذا بالطبع لا يحدث أي تباس .

وكما أنه يوجد N_A ذرة في الذرة الغرامية الواحدة لأي عنصر فإنه يوجد كذلك جزيء في مول واحد لأي مركب . ففي ١٦ غم من CH_4 ١ مول واحد يوجد N_A من جزيئات CH_4 وفي ٩٨ غم من H_2SO_4 ١ مول واحد يوجد N_A من جزيئات H_2SO_4 . ووزن الجزيء المفرد بالغرامات يمكن حسابه بقسمة الوزن الجزيئى الغرامى على N_A .

$$\text{وزن جزيء واحد من } \text{CH}_4 = \frac{16 \text{ غم}}{\text{مول}} \times \frac{1 \text{ مول}}{6.02 \times 10^{23} \text{ جزيء}} = 2.67 \times 10^{-24} \text{ غم / جزيء}$$

$$\text{وزن جزيء واحد من } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{98 \text{ غم}}{\text{مول}} \times \frac{1 \text{ مول}}{6.02 \times 10^{23} \text{ جزيء}} = 1.63 \times 10^{-22} \text{ غم / جزيء}$$

لقد بدأ تعبير المول يأخذ معنى شهولياً ، فالأول يمكن أن يستخدم الآن كمرادف لعدد أفوغادرو ، إذ نقول ١ مول من الإلكترونات أو مول من ذرات الصوديوم ليعني بالنزيب : ٦.٠٢ × ١٠^{٢٣} الكرونت د ٦.٠٢ × ١٠^{٢٣}

ذرات صوديوم . كما يمكننا التحدث عن مول من كلوريد الصوديوم . وهذا مركب لا يوجد فيه جزيئات (بنائاً كلوريد الصوديوم من أيونات أو ذرات مستحقة) . فعندما نذكر " مول من كلوريد الصوديوم " قلنا تعني كمية من هذا المركب تحتوي على 6.02×10^{23} أو N_A أيونات صوديوم وكذلك N_A أيونات كلوريد . أن المميز بين المركبات التي تتألف من أيونات والمركبات التي تتألف من جزيئات سيصبح أكثر وضوحاً حينما نشرح أنواع المركبات الكيميائية وطبيعة الرابطة الكيميائية في الفصل الخامس . لكنه من المهم الآن أن نلاحظ فقط أن مولاً واحداً من مركب ما يعني ما مجموعه N_A من جزيئات ذلك المركب .

٢ - ٧ الرموز والصيغ SYMBOIS AND FORMULAS

استخدم العلماء رموز العناصر كاختصار لها وسواءً نكتب هذه الرموز جزءاً من مفرداتك كلها فتفهم في دراسة الكيمياء . وهناك قائمة كاملة باسماء العناصر ورموزها على الوجه الداخلي لغلاف هذا الكتاب .

وهناك معلومات ضخمة يمكن استيعابها من الرمز . فالرمز NaCl على عنصر ، ويمكن أن يمثل ذرة من عنصر ما إذا كان هذا الرمز جزءاً من صيغة مركب كيميائي . أن صيغة الميثانول هي CH_4O ، وهذه تعني أن المركب يتكون من كربون وهيدروجين وأوكسجين وأن نسبة الذرات هي ١ : ٤ : ١ . وكذلك نسبة ذرات الحديد إلى الكلور في FeCl_3 هي ١ : ٣ .

أن الوزن الجرامي لـ صيغة المركب هي الوزن الخارج عن حاصل جمع الأوزان الذرية الغرامية للذرات التي تظهر في صيغته . على الميثانول CH_4O ، يوجد ١٦ غم لكل ذرة غرامية واحدة كربون ، ٤ غم لكل أربع ذرات غرامية هيدروجين ، ١٦ غم لكل ذرة غرامية واحدة أوكسجين ، وهذا يكون المجموع ٣٢ غم . وفي هذه الحالة يكون وزن الصيغة الجرامية مساوياً لوزن الجزيئي الجرامي ، وهذا صحيح فقط عندما يظهر الصيغة المعطاة العدد الحقيقي للذرات في جزيء المركب ، وتدعى مثل هذه الصيغة بالصيغة الجزيئية . والصيغة الأولية (*empirical formula*) : تظهر أصغر نسبة عددية بسيطة للذرات المتعامر المختلفة في المركب . فالصيغة الأولية للبنزين CH ، نظهر أن نسبة ذرات الكربون إلى ذرات الهيدروجين هي ١ : ١ ، بينما تبين الصيغة الجزيئية للبنزين ، C_6H_6 ، أن هناك ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين في كل جزيء

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

ان الصيغة الكيميائية للمركب ملينة بالمعلومات ، وسوف نتعلم كيف نستخلصها . نمثلا يمكن ان نعين بالتجربة العملية ان كلوريد الصوديوم يتكون من ٢٩.١ بالمئة صوديوم و ٦.٩ بالمئة كلور من حيث الوزن . وحيث اننا نؤمن بان الذرات موجودة وان ذرات عنصر معين تتميز بمعدل كتلة معين ، فان النسبة الوزنية للعناصر ستمكننا من تعيين النسبة بين عدد الذرات في المركب . ويمكن تبين ذلك بوضوح بمثال .

المثال (٢ - ١٤) : احسب نسبة ذرات الصوديوم الى ذرات الكلور في كلوريد الصوديوم من النسب الوزنية المعطاة .

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

$$\text{صوديوم : } 29.1 \text{ غم} \quad \text{Na} \times \frac{1 \text{ ذرة غرامية}}{23 \text{ غم}} = \frac{29.1 \text{ ذرة غرامية}}{23}$$

$$\text{كلور : } 6.9 \text{ غم} \quad \text{Cl} \times \frac{1 \text{ ذرة غرامية}}{35.5 \text{ غم}} = \frac{6.9 \text{ ذرة غرامية}}{35.5}$$

لقد وجدنا نسبة الذرات الغرامية والذرات في كلوريد الصوديوم على النحو التالي ١.٧١ Na الى ١.٧١ Cl . وحدث اننا نؤمن بان الذرات غير قابلة للتقسيم ، لذا فاننا سنختصر هذه النسبة الى نسبة عددية بسيطة فنحصل على ١ : ١ ، وبذلك تكون صيغة كلوريد الصوديوم هي NaCl ، وهذه تتطلب ان تكون نسبة الذرات ١ : ١ .

ونكتب صيغة كلوريد المغنيسيوم على النحو MgCl₂ ، 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 تضمن التركيب الوزني للمركب ، ذلك لان وزن اى عنصر في كمية معينة من المركب يمكن حسابه بسهولة من الصيغة كما يتضح في المثال ٢ - ١٤

المثال (٢ - ١٤) : احسب وزن الرصاص في ٥.٠ غم من كربونات الرصاص $PbCO_3$.

الحل : أولاً ، احسب وزن الصيغة الغرامية لكربونات الرصاص :

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

يبلغ وزن الصيغة الغرامية ٢٦٧ غم ، ونسبة ٢٠٧ غم رصاص . لهذا فإن ٢٦٧ غم $PbCO_3$ = ٢٠٧ غم Pb . هذا هو معامل التحويل الذي يستخدم في تحويل وزن كربونات الرصاص الى ما يكافئها من وزن الرصاص .

$$٥.٠ \text{ غم } PbCO_3 \times \frac{٢٠٧ \text{ غم } Pb}{٢٦٧ \text{ غم } PbCO_3} = ٢.٨٨ \text{ غم } Pb$$

إن العامل ٢٠٧ غم Pb يساوي ٢٦٧ غم $PbCO_3$ ، وهذا يعني أنه

يوجد ٢٦٧ غم رصاص في كل غرام من $PbCO_3$. لذا فإن خمسة امعاك ٢٦٧ غم رصاص 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 الأولية وكذلك الجزيئية إذا كان وزنه الجزيئي الغرامي يساوي ٣٢ .

الحل : نحسب أولاً نسبة الذرات الغرامية لكل عنصر :

$$\text{هيدروجين : } ١٢.٥ \text{ غم } H \times \frac{١ \text{ ذرة غرامية } H}{١ \text{ غم } H} = ١٢.٥ \text{ ذرة غرامية}$$

$$\text{نيتروجين : } ٨٧.٥ \text{ غم } N \times \frac{١ \text{ ذرة غرامية } N}{١٤ \text{ غم } N} = ٦.٢٥ \text{ ذرة غرامية}$$

وبما أن أصغر نسبة عددية بسيطة بين الهيدروجين والنيتروجين هي ١:٢ ، فإن الصيغة الأولية هي H_2N . وكذلك فإن الصيغة الجزيئية يجب أن تحتوي على الهيدروجين والنيتروجين بنفس النسبة ٢ : ١ ، وبذلك فإن الصيغة الجزيئية يمكن أن تكون H_2N و H_4N_2 و H_6N_3 ، الخ . وبما أن تلك تكون الأوزان الجزيئية الغرامية ١٦ غم ، ٣٢ غم ، ٤٨ غم ، الخ ، وبما أن الوزن

الجزئي الغرامي هو ٢٢ غم ، فإن الميعة الجزيئية يجب ان تكون H_2N_2 .
 يجب ان يكون واضحا ان الوزن الجزيئي الغرامي لا بد وان يكون عددا
 بسيطاً متضاعفا لوزن الميعة الأولية . حاول حل المسائل التالية (الاجابة
 الصحيحة بمطابقة)

المثال (٢ - ١٦) : متالف النظرون من 29.62 بآلته كربون و 7.47 بالآلة
 نيتروجين . عن صغره الاولية .
 تجواب : C_2F_4

المثال (٢ - ١٧) : المتكون حامض الحليك الناضج في الخل من 4 بالآلة
 كربون ، 6.77 بالآلة هيدروجين و 2.72 بالآلة اوكسجين من حيث الوزن ،
 عين الميعة الاولية .

اب ا اذا كان الوزن الجزيئي الغرامي 60 غم فما هي الميعة الجزيئية ؟
 التجواب : CH_3COOH .
 اب ا $C_2H_4O_2$ يكتب عدده CH_3COOH .

٢ - ٨ عدد التأكسد OXIDATION NUMBER

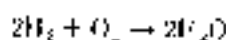
تتبع نظرية الرطب الكيميائي (الفصل ٥) التفاعلات الكيميائية بدلالة
 المكسب ، والخسارة او مساهمة الالكترونات الذرات المعنية . ان عدد
 الإلكترونات التي تخسرها ذرة معينة او تكسبها ، او تساهم بها عندما تكون
 روابط كيميائية مع ذرات أخرى يسمى عدد التأكسد . ان العنصر التي تكسب
 الالكترونات لها عدد تأكسد سالب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

المثال (٢ - ١٨) : مركب ملح الطعام من عناصره :



نلاحظ ان كل ذرة صوديوم تعطي الكترونا واحدا لذرة كلور . وبذلك
 تكون ذرات متحوتة ، او أيونات ، ويكون بالتالي عدد التأكسد لابون الصوديوم ،
 Na^+ . ولبون الكلوريد : Cl^- . ا و ١ - على الترتيب .

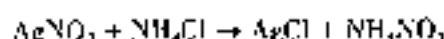
المثال (٢ - ١٩) : انظر حالة احترافي الهيدروجين الذي يكون الماء :



تكون جزيئات الماء في هذه الحالة بواسطة الرابطة التساهمية ، اي

بواسطة مشاركة الإلكترون في كل رابطة ، حيث يساهم كل ذرة هيدروجين
بتكروني واحد في حاصل الربط بينما يساهم كل ذرة اوكسجين بتكرونيين ،
وحيث انه وجد ان ذرات الاوكسجين لها قدرة جذب للإلكترونات تفوق تلك التي
لذرات الهيدروجين ، فقد اعتبرت ذرة الاوكسجين سالبة بالنسبة للهيدروجين في
جزئي الماء ، لذا فان عدد تأكسد الاوكسجين هو -٢ وذلك الذي للهيدروجين
هو + ١ .

وكثيرا ما تسلك مجموعة من الفترات سلوكه انذرة المردة في التفاعلات
الكيميائية ، ومجموعة الذرات هذه التي يمكنها ان تنتقل كوحدة واحدة وتظهر
عدد تأكسد ثلثا تدعى **الجذور** . فأيون النترات ، NO_3^- ، وأيون الامونيوم ،
 NH_4^+ ، هما جذران ويتنقلان عادة خلال التفاعلات الكيميائية دون تغير في
عدد التأكسد :



ان اعداد التأكسد للعناصر الشائعة والجذور بيته في الجدولين (٢ - ٤)

و (٢ - ٥) ، واستعمالها في حل المسائل ، سوف يصبح الامر بالوقت لك دون
الرجوع الى الجداول . لاحظ ان بعض العناصر مثل الاوكسجين : الراسق ،
الفلزات ، القصدير ، والحديد يظهر أكثر من عدد تأكسد واحد .

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

١ +	٢ +	٣ +	٤ +
H ⁺ هيدروجين	Fe ²⁺ حديد	Al ³⁺ ألومنيوم	Sr ⁴⁺ سترونيوم
Na ⁺ صوديوم	Zn ²⁺ زنك	Fe ³⁺ حديد	
K ⁺ بوتاسيوم	Co ²⁺ كوبالت	Cr ³⁺ كروم	
Ag ⁺ فضة	Mg ²⁺ مغنيسيوم		
Cu ⁺ نحاس	Cu ²⁺ نحاس		
NH ₄ ⁺ أمونيوم	Hg ₂ ²⁺ زئبق ١		
	Hg ²⁺ زئبق ٢		
	Fe ³⁺ حديد		
	Sr ²⁺ سترونيوم		
	Cs ⁺ كروم		
	Ra ²⁺ راديوم		

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

٢ -	٢ -	١ -	
PO_4^{3-} فوسفات	O^{2-} أكسيد	F	فلوريت
	S^{2-} كبريتيد	Cl ⁻	كلوريد
	SO_3^{2-} كبريتيت	Br	بروميد
	SO_4^{2-} كبريتات	I	اودود
	CO_3^{2-} كربونات	NO_2^-	نيتريت
	SiO_4^{4-} سيليكات	NO_3^-	نترات
	CrO_4^{2-} كرومات	OH	هيدروكسيد
	$Cr_2O_7^{2-}$ ثاني كرومات	ClO	هيبوكلوريت
	O_2^{2-} فوق أكسيد	ClO_2^-	كلورات
		ClO_3^-	بيروكلورات
		ClO_4^-	بيرومغنات
		MnO ₂	

WRITING FORMULAS

٢ - ٩ كتابة الصيغ

بما ان مركبات العناصر متعادلة كهربائيا ، لذا تحدد العناصر بحيث لا يكون هناك شحنة ناتجة . ويجب ان نتذكر هذا المبدأ دائما عند كتابتنا صيغ المركبات .
فمثلا يكتب صيغه فوسفات الصوديوم هكذا : Na_3PO_4 ، وذلك لان ايون الصوديوم احادي الشحنة بينما ايون الفوسفات ثلاثي الشحنة ، لذا نلزم ثلاثة ايونات صوديوم لتعادل ايونا واحدا من الفوسفات . والبك بعض الاثلة على الاخرى على ذلك :

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

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

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

وكما نعلمنا من غرضية امونغندرو في الفصل الاول ، فان جزيئات كثير من العناصر الغازية الشائعة تتوى على درتين . وبعض الامثلة الواضحة على ذلك هي : O_2 , N_2 , H_2 , F_2 , and Cl_2 .

2.1 NOMENCLATURE

INORGANIC COMPOUNDS

٢ - ١٠ تسمية المركبات غير العضوية

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

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

Binary compounds

المركبات المزدوجة

يحتوي المركب المزدوج على عنصرين فقط .

التسمية : ينسق اسم المركب المزدوج من اسم الفلز (او العنصر ذي العدد الفلكي

الموجب) زائداً حتى اسم اللافلز (العنصر ذي التأكسد السالب) مضافاً اليه المقطع يد :

اسم الفلز + حتى اسم اللافلز + اللاحقة يد

كلوريد الصوديوم : NaCl

بروميد البوتاسيوم KBr

أكسيد الكالسيوم : CaO

وإذا كان فلز 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 اللاحقين : وز ، يك) .

بروميد الزئبق (I) (او بروميد الزئبقوز) Hg_2Br_2

بروميد الزئبق (II) (او بروميد الزئبقيك) HgBr_2

كلوريد القصدير (II) (او كلوريد القصديروز) SnCl_2

كلوريد القصدير (IV) (او كلوريد القصديريك) SnCl_4

Hydroxide compounds

مركبات الهيدروكسيد

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

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

هيدروكسيد الصوديوم : NaOH

هيدروكسيد الكالسيوم : Ca(OH)_2

هيدروكسيد الحديد (II) Fe(OH)_2

هيدروكسيد الحديد (III) Fe(OH)_3

الاحماض الثلاثة

الاحماض الثلاثة عبارة عن مركبات حامضية الخافضات تسبب مائل كثير من العناصر ، ونحدر في معظم الاحماض على الهيدروجين بالانتماء الى عنصر او جزأ له عدد تأكسد سالبة .

الاحماض غير الاوكسجينية

التسمية القديمة التي تستخدم اللاحقين : **وز ، بك** .

الاسم يتكون من ربط البادئة : **هيدرو** ، واللاحقة : **يك** ، التي شق اسم

العنصر الهام

حامض + هيدرو + شق اسم العنصر الهام + : حمض الهيدروكلوريك
مثلا : HCl هي حامض هيدرو - كلور - بك ، حامض الهيدروكلوريك ،
 HBr هو حامض الهيدروبروميك ، H_2S هو حامض الهيدروكبريتيك ،
وعندما لا يعمل HCl ، HBr ، H_2S ، كاحماض ، فلها تدعى كلوريد -
الهيدروجين ، بروميد الهيدروجين ، كبريتيد الهيدروجين .

الاحماض الاوكسجينية

التسمية : بالنسبة للاحماض (مثل HNO_3) التي تحتوي على اوكسجين ،
استخدم شق اسم العنصر الهام زائدا لللاحقة : **وز او بك** ، ونخل (وز ا علم
ذرات اوكسجين اقل من (بك) ، مبدنا بكلمة حامض .

حامض النتروز HNO_2 حامض الكبريتوز H_2SO_3

حامض النيتريك HNO_3 حامض الكبريتيك H_2SO_4

ولقد يكون عنصر احبنا اكثر من حمضين اوكسجنيين . مثلا يكون الكلوراربع
احماض اوكسجينية : $HClO$ ، $HClO_2$ ، $HClO_3$ ، $HClO_4$ ، واكثر هذه
الاحماض شيوعا هو $HClO_3$ ، ويدعى **حامض الكلوريك** ، ويدعى $HClO_4$ ،
التي نحوي على ذرتي اوكسجين فقط ، **حامض الكلوروز** ، ويتكون اسم الحامض
الذي يحتوي على ذرة اوكسجين واحدة اكثر من حامض - بك باستخدام المقطع
فوق - ، وعندما يكون هناك ذرة اوكسجين واحدة اقل من العدد في حامض -
وز يستخدم المقطع **هيو** - .

حامض البيروكلوروز $HClO$

حامض الكلوروز $HClO_2$

حامض الكلوريك $HClO_3$

حامض موني انكرويك ، HClO_4 .

أملاح الأحماض الأوكسجينية

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

الجذر . وإذا كان الجذر ناتجا عن حامض — وُزْعَان اسم الملح ينتهي بـ — يت ،

أما إذا كان الجذر ناتجا عن حامض — يك فان اسم الملح ينتهي بـ — ات .

نترات الصوديوم :

نتج الجذر NO_3^- من HNO_3 : حامض النيتريك ، وحب أن أحماض

يك تعطي أملاح — ات فان الاسم هو نترات الصوديوم .

كبريت الحديد (II) FeSO_4

(ان عدد تأكسد Fe هو + ٢) ، ويأتي الجذر SO_4^{2-} من H_2SO_4 (حامض

الكبريتوز) : وحيث أن أحماض — وُزْعَان تعطي أملاح — يت فان الاسم يكون

كبريت 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) .

أحماض هيبو — — وُزْعَان أملاح (هيبو — — يت) ، بينما تعطي أحماض — — وُزْعَان

أملاح (وُزْعَان — — ات) على الترتيب . فعلا اسم NaClO هو هيبوكلوريت

الصوديوم ، واسم KClO_4 هو فوق كلورات البوتاسيوم .

١١ المعادلة الكيميائية THE CHEMICAL EQUATION

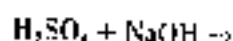
سعر الرموز عن المتماثل بينها سعر الصيغ عن مركبات العناصر والمعادلات

الكيميائية . مثل التفاعلات الكيميائية للعناصر ومركباتها . ونعتمد أهم قاعدة لكتابة

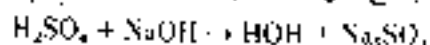
المعادلات الكيميائية على قانون حفظ الكتلة الذي ينطبق على جميع التفاعلات با

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

نكتب صيغ جميع المواد المتفاعلة على الجهة اليسرى للسهم ،



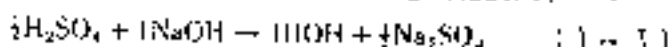
بنفسه يكتب جميع جسيمات المواد الناتجة عن تفاعل هيدروكسيد الصوديوم .



وبعض نواحي تعامل ما بالتحريك ، لكن يمكننا التمييز بصورة جيدة وذلك استنادا على قيمة التكافؤ التي يعطون في هذا التحليل لسنوات عديدة .

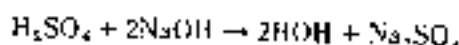
وحيث أن تكون حفظ الكتلة ينطبق على التفاعلات الكيميائية ، فإنه يجب علينا موازنة المعادلة بحيث يكون عدد ذرات أي عنصر واحدا على طرفي التسم.

يمكننا موازنة المعادلة أعلاه باستخدام المعامل في قبل كل من Na_2SO_4 و H_2SO_4 والمعامل قبل NaOH و HOH :



ومن المألوف استخدام أرقام أعداد صحيحة كعوامل في التفاعلات

الكيميائية ؛ لذا يمكننا كتابة المعادلة أعلاه كما يلي :



إن معامل H_2SO_4 و Na_2SO_4 هو ١ ، وهذا لا يكتب طالما ولكنه ينتمي ضمناء.

وكلا المعادلتين تعطينان نفس المعلومات ؛ ففي الأولى تكون النسبة الجزيئية

للمواد المتفاعلة ١ : ٢ ؛ أما في الثانية فإن النسبة هي ٢ : ٢ ؛ وكلاهما على نفس الدرجة من العائد .

ويمكن تفسير المعادلة (٢ - ١) بدلالة الجزيئات أو المولات ؛ أو الغرامات

ربطنا المعادلة أنه عندما يتفاعل H_2SO_4 مع NaOH ؛ فإن مولا واحدا من

Na_2SO_4 يتحد مع ٢ مول من NaOH وينتج ٢ مول من HOH ومول واحد من

Na_2SO_4 . وإذا حسبنا الأوزان الجزيئية العرامية لهذه المواد يتبين لنا أن

٩٨ غم من H_2SO_4 ١١١ مول ؛ سحدا مع ٨٠ غم من NaOH ٢١ مول ؛ وينتج

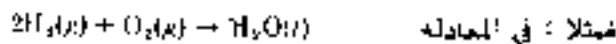
٣٦ غم من HOH ٢١ مول و ١١٢ غم من Na_2SO_4 (١١١ مول) ؛ لاحظ أن

الكتلة قد حفوظ عليها ؛ ٩٨ غم + ٨٠ غم = ٣٦ غم + ١١٢ غم ؛ وأن عدد

الذرات أو الذرات العرامية لكل عنصر محفوظة كذلك ؛ أما عدد الجزيئات أو

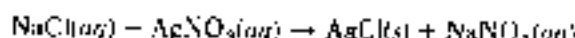
المولات فإنه غير محفوظ إلا في حالة الصدفة .

ويمكن أن يبين المعادلات الكيميائية كذلك الحالة الطبيعية للمواد المختلفة .



يتبين أن H_2 و O_2 غازان أما H_2O فهو سائل . وهناك تسميات أخرى

شمل (s) ، (aq) و (c) وتعنى هذه صلب ، مذاب في الماء (مائي) ، و صلب بلوري بالترتيب . تبين المعادلات الكيميائية التالية الحالات الطبيعية للمواد المعينة .



٢ - ١٢ حساب كميات المواد STOICHIOMETRY

من المهم جدا ان نعلم كيف نحصل على معلومات تحليلية من المعادلات الكيميائية ، ويسمى الحساب الذي نمسك على معادلة كيميائية ما حساب كميات المواد ، نحن ندفع في الامثلة التالية التي نعمل على مسائل محاولة لحساب كميات المواد .

المثال (٢ - ١٠) : عندما يسخن الحديد في وجود غاز الكلور يتكون مادة صلبة وتبين من التحليل العنصري لهذا المركب ان صيغته الأولية هي FeCl_3 ، كلوريد الحديد (III) ، او كلوريد الحديدك . احسب : ١ : عدد مولات الكلور اللازمة لتحصير ١٠ مول من FeCl_3 ، ٢ : اب ا وزن الكلور اللازم لتحصير ١٠٠ غم من FeCl_3 .

المعادلة : $\text{Equation: Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$

المعادلة الموزونة : $\text{Balanced equation: } 2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$

الحل : تبين المعادلة الموزونة ان ٣ مول كلور تنتج ٢ مول FeCl_3 ، لذا فان **معامل التحويل هو**

$$3 \text{ مول } \text{Cl}_2 = 2 \text{ مول } \text{FeCl}_3$$

بالنسبة للجزء (١) ، 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 :

$$10 \text{ مول } \text{FeCl}_3 \times \frac{3 \text{ مول كلور}}{2 \text{ مول } \text{FeCl}_3} = 15 \text{ مول } \text{Cl}_2$$

وبالنسبة للجزء (٢) ، يجب ان نحسب عدد الغرامات من Cl_2 اللازمة

لتحصير ١٠٠ غم من FeCl_3 . بدأ بتحويل ١٠٠ غم من FeCl_3 الى مولات من FeCl_3 ، ثم نحول المولات من FeCl_3 الى ما يكافؤها من مولات Cl_2 ، وبعدها يمكن بسهولة حساب غرامات Cl_2 من عدد مولات Cl_2 .

والأوزان الجزيئية الغرامية لكل من FeCl_3 و Cl_2 هي ١٦٢.٢ غـم و ٧١.٠ غـم على الترتيب : أو

$$1 \text{ مول } \text{FeCl}_3 = 162.2 \text{ غـم } \text{FeCl}_3$$

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

$$100 \text{ غـم } \text{FeCl}_3 = \frac{1 \text{ مول } \text{FeCl}_3 \times 162.2 \text{ غـم } \text{FeCl}_3}{162.2 \text{ غـم } \text{FeCl}_3}$$

$$16.17 \text{ مول } \text{FeCl}_3 \times \frac{2 \text{ مول } \text{Cl}_2}{1 \text{ مول } \text{FeCl}_3} = 32.34 \text{ مول } \text{Cl}_2$$

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

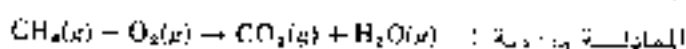
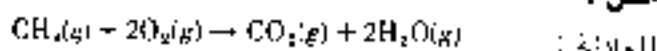
وبغسل اجراء ما سبق في معادلة واحدة :

$$100 \text{ غـم } \text{FeCl}_3 \times \frac{1 \text{ مول } \text{FeCl}_3}{162.2 \text{ غـم } \text{FeCl}_3} \times \frac{2 \text{ مول } \text{Cl}_2}{1 \text{ مول } \text{FeCl}_3} \times \frac{71.0 \text{ غـم } \text{Cl}_2}{71.0 \text{ غـم } \text{Cl}_2}$$

$$= 65.7 \text{ غـم } \text{Cl}_2$$

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

الحل :



نبين المعادلة الموزونة ان مولا واحدا من CH_4 يضيغ 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 .

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

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

سكتنا نحول ١٠٠ غـم CH_4 الى ما يكافؤها من وزن H_2O

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

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

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

المثال (٢ - ٢٢) : يتفاعل المغنيسيوم ببطء مع الماء البارد وينتج غاز الهيدروجين وهيدروكسيد المغنيسيوم . (١) اكتب لذلك معادلة كيميائية موزونة . (ب) ما هو عدد غرامات هيدروكسيد المغنيسيوم التي يمكن ان تنتج عن ٥٠ غم مغنيسيوم ؟
 ج : اذا كانت كثافة الهيدروجين ٨.٢٨ ر. غم/لتر ما هو حجم الغاز الناتج من ٥٠ غم مغنيسيوم ؟ (د) كم عدد ذرات المغنيسيوم (ليست ذرات غرامية) المتزمنة لتخفيض ٥٠ غم من هيدروكسيد المغنيسيوم ؟

الحل : (١) 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 - نسمي احصاء الاوزان الجزئية القرامية واكتب عدد الغرامات لكل مادة في المعادلة الموزونة .

Mg	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow$	Mg(OH)_2	$+ \text{H}_2$	
١	٢		١	١	مولات
٢٤	$36 = 18 \times 2$		58	٢	غرامات

وتبيننا العلاقة بين Mg و Mg(OH)_2 . محسب المعادلة الموزونة . نجد ان

مولا واحداً 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 $\text{Mg(OH)}_2 = 24 \text{ غم } \text{Mg}$. ويمكننا استخدام هذا المعامل

لتحويل ٥٠ غم من Mg الى ما يكافئها من وزن Mg(OH)_2 .

$$50 \text{ غم } \text{Mg} \times \frac{58 \text{ غم } \text{Mg(OH)}_2}{24 \text{ غم } \text{Mg}} = 118.3 \text{ غم } \text{Mg(OH)}_2$$

اجابتي من المعادلة الموزونة ان مولا واحداً من Mg يعطي مولا واحداً من H_2

وان ٢٤ غم Mg يعطي ٢ غم H_2 ، وبالتالي يكون معامل التحويل ٢٤

غم $\text{Mg} = 2 \text{ غم } \text{H}_2$. ثم يمكننا استخدام هذا المعامل لحساب وزن H_2 الناتج

من ٢٤ غم Mg ، ويمكنه باستخدام الكمامة المعطاة حساب حجم H_2 .

$$H_2 \text{ غم } 1.0 = \frac{H_2 \text{ غم } 2}{Mg \text{ غم } 24} \times Mg \text{ غم } 1.0$$

وبما أن اللتر الواحد من H_2 وزن ٠.٠٨٢٨ غم ، لذا يكون معلوم
التحويل ٠.٠٨٢٨ ل H_2 غم ١ ، وبالتالي يمكن استخدام هذا
المعامل في حساب حجم الـ ١.٠ غم H_2 :

$$H_2 \text{ ل } 1.0 = \frac{H_2 \text{ ل } 1.0 \times H_2 \text{ غم } 2}{H_2 \text{ غم } 0.0828}$$

وبحسب إجراء هذا الحساب في معادلتنا واحدة :

$$H_2 \text{ ل } 1.0 = \frac{H_2 \text{ ل } 1.0 \times 2 \text{ غم } 2}{Mg \text{ غم } 0.0828 \times 24}$$

(د) يتبين من المعادلة الموزونة أن ٥٨ غم من $Mg(OH)_2$ 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 $Mg(OH)_2$ إلى ذرات
غرامية من Mg ، ثم نحول الذرات الغرامية من Mg إلى ذرات Mg :

$$1.0 \text{ غم } Mg(OH)_2 \times \frac{1 \text{ ذرة غرامية Mg}}{58 \text{ غم } Mg(OH)_2} \times \frac{231.0 \times 60.2}{24 \text{ ذرة غرامية Mg}}$$

$$= 231.0 \times 60.2 \text{ ذرة Mg}$$

ومن المهم أن نعود على الحسابات التي نتضمن تفسير المعادلات الكيميائية.
نأكد أنك نرى كل ما جاء في الأمثلة المحولة والامتلة غير المحولة في هذا السند .
أعط اهتماما خاصا للأسئلة (٢٩-٢) إلى (٣٢-٢) .

المثال (٢ - ٢٣) : ينتج عن احتراق الأوكتان C_8H_{18} أحد مكونات الجازولين (غاز CO_2 والماء H_2O) وتكتب المعادلة غير الموزونة على النحو
 $C_8H_{18} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

كم يبلغ حجم نتي أكسيد الكربون الناتج عن احتراق ١ كغم أوكتان ؟ : نضع
كثافة غاز ثاني أكسيد الكربون ١.٩٨٥ غم/ل . ، الجواب : ١٦٦٩ ل .

أسئلة ومسابقات

٢ - ١ : (أ) احسب نصف قطر الأرض ، ومحيطها بالسنتمترات والآنسغرامات ،
أخذ في الاعتبار أن الأرض كرة يبلغ قطرها حوالي ٧٩١٨ ميلا . (ب)

احسب مساحة سطح الأرض بالسيسيمترات المربعة والاميل المربعة .
 ١ - احسب حجم الأرض بالسيسيمترات المكعبة . اللترات . الأمتار -
 المكعبة . والاميل المكعبة .

٢ - ٢ : تعرف الكثافة بأنها كتلة وحدة الحجم من المادة . يزن قدم واحد من
 الحديد ١١٩ بوند . احسب (أ) وزن قدم ٢ واحد حذفت بالغرامات
 والكيلوغرامات . (ب) كثافة الحديد بالعلاقات لكل مليلتر .

٢ - ٢ : يبلغ معدل سرعة جري الاوكسجين تحت الظروف الجوية العادية حوالي
 ١٠٠ ميل/ساعة . احسب سرعته بالسيسيمترات في الثانية .

٢ - ٤ : ان درجة الحرارة المريحة للغرفة هي ٧٠ ف ، وبلغ درجة حرارة
 الانسان ٩٨.٦ ف ، حول درجتي الحرارة التي ما يعادلها على تيفاسين
 القوي والمطلق .

٢ - ٥ : ان درجة حرارة الصفر هي -٢٧٣.١٦ م : او سلبا نقل درجة حرارة
 بين النقطتين اسف . ما هي الدرجة التي يتبادل الصفر المطلق على كل من
 المتناسق المطلق والسيلزيوس .

٢ - ٦ : عرفت الوزن الذري ، والوزن الذري الغرامي ، العدد الذري ، واسفير .
 ٢ - ٧ : تم التعرف على ستة نظائر للسوديوم ، ^{23}Na ، اعداد كتلة لها هي
 ٢١ ، ٢٢ ، ٢٣ ، ٢٤ ، ٢٥ ، ٢٦ . غذا كان العدد الذري للسوديوم ١١ .
 ما عدد البروتونات ، النيوترونات والالكترونات في كل صير .

٢ - ٨ : باستخدام افتراض الذرة والنواة المعطاة في هذا الكتاب ، احسب نسبته
 حجم نواة الى حجم النواة ، احجم الكرة = (نق ٢٠) .

٢ - ٩ : تبلغ كتلة ذرة بورون واحدة ، ^{10}B ، مرة اصغر من كتلة ذرة واحدة
 من كرسون ١٢ . (أ) احسب وزن ٥٠ ذرة بورون بـالغرامات .
 (ب) ما هو عدد ذرات النيوترون التي تكفي لاحداث انحراف على جبال
 نصل حاسبيه الى ١ ميكروغرام .

٢ - ١٠ : احسب عدد المولات في (أ) ٢٠٠ غم H_2SO_4 (ب) ٥٠٠ غم H_2O ،
 (ج) ٨٥٠ غم كلور : Cl_2 . اضعي بجدول الاوزان الذرية المتضمن
 المعطاة على عملة هذا الكتاب .

٢ - ١١ : يزن (أ) ل اوكسجين تحت الظروف الجوية العادية ٢٩ ر غم ، ويرن
 (أ) من اوكسيد كربون غازي ١٤ ر غم . (أ) استخدم مرسية اموغادرو

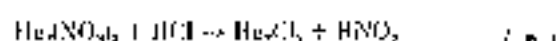
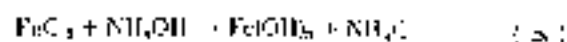
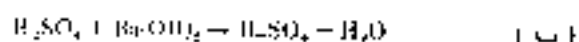
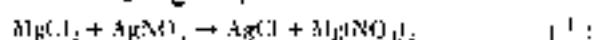
٦. ثم ، عين الصيغة الأولية والجزئية للمركب .

٢ - ٢٤ : باستخدام أعداد الكتلة للنظائر والمعلومات المنعطة في الجدولين
٢ - ٢ و ٢ - ٣ : احسب معدل الوزن المذري - الغراسي الموجود في
الطبيعة (أ) هيدروجين : أ ب الأوكسجين .

٢ - ٢٥ : اكتب صيغ (أ) بروميد الجيدروجين ، (ب) أملاح كرومات الصوديوم ،
(ج) كرومات الدوناسيوم (د) سايكات الفضة (هـ) (و) كبريتات
النحاس (ز) (ح) كبريتات الزئبق (ط) (ي) كبريتات الأمونيوم ،
(ج) كبريتيد الرصاص (د) (هـ) أكسيد الحارصين ، (و) يوديد
الكالسيوم ، (ز) هيدروكسيد الباريوم ، (ح) نترات المغنيسيوم ، (ط)
نترات الفضة (ي) (ن) كبريتات الزئبق (هـ) (س) كلوريدات
الحديد (و) (شر) بروميد القصدير (ط) (ات) بروميد الكروم (ايت) ،
(ث) نترات الألومنيوم .

٢ - ٢٦ : سم المواد التالية : (أ) $HBrO_3$ ، (ب) $NaBr$ ، (ج) KCl ،
(د) $AgClO_3$ ، (هـ) $CaClO_3$ ، (و) Hg_2Cl_2 ، (ز) NH_4NO_3 ،
(ح) $Pb(NO_3)_2$ ، (ط) $Zn(OH)_2$ ، (ي) CaI_2 ، (ل) MgO_2 ،
(م) H_2SO_4 ، (ن) $SuSO_4$ ، (س) $CrSiO_3$ ، (ش) $Al_2(CrO_4)_3$ ،
(ث) $FePO_4$ ، (ب) $Na_2Cr_2O_7$ ، (ج) $Ca(NO_3)_2$.

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



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



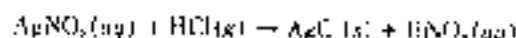
أ. زن المعادلة

ب. ما عدد مولات الأوكسجين اللازم لحرق 1.0 مول أوكتان تماماً ؟

ج. ما وزن CO_2 الناتج عندما يتم حرق 1.00 جم أوكتان ؟

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

نترات النخبة المتني مع كلوريد الهيدروجين :



١١) رن المعادلة

ا ب : ما هو عدد مولات AgNO_3 المتلزم لإنتاج ٥.٠٠ 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 خالص كلوريد الفوسفور ، PCl_5 ، لثلاث كلوريد الفوسفور ،

PCl_3 ، وغاز الكلور ، Cl_2 .

١) اكتب معادلة كيميائية موزونة لهذا التفاعل .

ا ب : كم عدد غرامات Cl_2 التي يمكن تحضيرها عند تحلل ١٠٠ غم

PCl_5 ؟

ج : إذا نتج ٥ غم Cl_2 خلال تحلل عيه من PCl_5 ، كم يبلغ عدد مولات

PCl_5 المتناخلة ايضاً ، وكم عدد غرامات PCl_3 التي تخطلت ؟

٢ - ٢١ : يحترق فلز الحديد مع لهب عندما يسحق في غاز الكبريت ، ويتنجم كلوريد

الحديد (II) .

١) اكتب معادلة موزونة للتفاعل .

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

بلاوند حديد ؟

ج : تبلغ كتلته غاز الكلور ١٦٦ غم/ل ، ما حجم غاز الكلور اللازم لحرق

١٠٠ بلاوند حديد ؟

٢ - ٢٢ : يتحلل قوي أوكسيد الهيدروجين إلى غاز الأوكسجين والماء .

١) اكتب معادلة كيميائية موزونة لهذا التفاعل .

ب : ما وزن غاز الأوكسجين الناتج عن تحلل ٥.٠٠ غم قوي أوكسيد

الهيدروجين ؟

ج : كم عدد جزيئات الأوكسجين المتناخلة عن تحلل ٥.٠٠ غم قوي أوكسيد

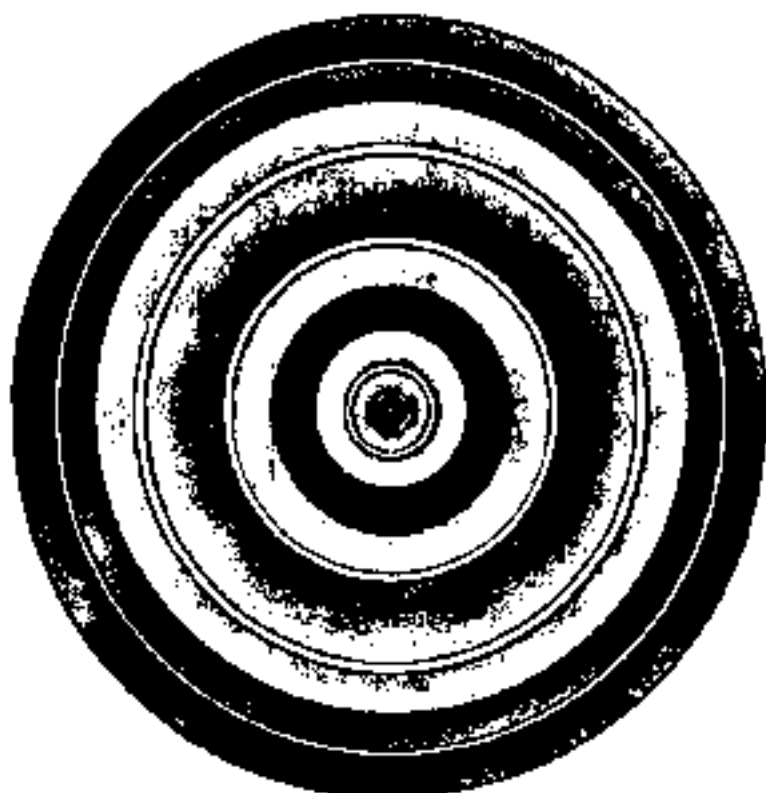
الهيدروجين ؟

٢ - ٢٣ : يمتص عنصر الكبريت عند حرقه غاز ثاني أوكسيد الكبريت .

١) حدد في الاعتبار أن جزيئات الكبريت المحترق تتألف من ثنائي ذرات ،

أي أن الجزيء يتألف من ثنائي ذرات . اكتب معادلة كيميائية موزونة

لهذا الإحراق .



الفصل الثالث

الإلكترونات 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 مبدأ للكيما ، كما يمكن اعتبار القرن العشرين ، أنه قرن الإلكترون ، وهو أحد الدفئتين المكونتين للذرة وقد برز هذا المفهوم بالتحليل الطيفي ، كما أدى إلى مفهوم جديد للتفاعلات الكيميائية.

٢ - ١ الإلكترونات والروابط الكيميائية ELECTRONS AND CHEMICAL BONDS

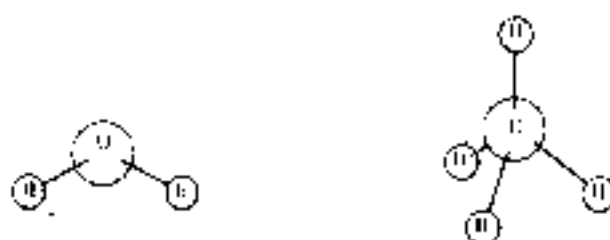
لقد تم عرض الصورة الأساسية لتركيب الذرة في الفصل ٢ ، حيث وضعنا الفجوات المهمة التي أدت إلى النموذج الذري المعاصر . ومن المهم أن ندرك لماذا نهتم بهذا النموذج وبسلوك الإلكترونات في الذرات والجزيئات .

كن نموذج Dalton بسيطاً جداً : حيث أصبحت مدارية كرات دقيقة ، لكن

هذا النموذج البسيط لم يكن بمقتوره نفس الرابطة الكيميائية اذ تتكون الذرات بطريقة ما من تكوين جزيئات ، أي تجمعات ثلثة تكون فيها الذرات مرتبطه 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° . وتسمى الميثان ترتبط ذرة الكربون بأربع ذرات هيدروجين ويمكن اعتبارها واقعة على رؤوس محسم رباعي الوجه منتظم وتكون ذرة الكربون في المركز (الشكل ٣-١) .



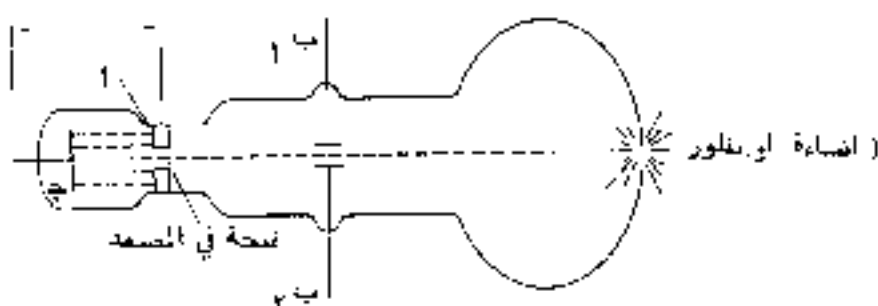
الشكل (٣ - ١) : أشكال جزيئات الماء والميثان .

تجد عمدا انه في كثير من المركبات المختلفة ترتبط ذرة الكربون بأربع ذرات مرتبه حلقيا في هرم رباعي الوجه ، ومع ذلك ، ترتبط ذرة الاوكسجين بذرتين اُخريين وتكون زاوية الرابطة حوالي 105° . لذا فان القوة العاملة بين الذرات تسبب عمل روابط ذات عدد ثابت وروابا ثابتة ، ومن هذه القوة منبع الرابطة الكيميائية . ولاننا بان الالكترونات الخارجية في الذرات هي التي تقوم بالدور الهام في عمل هذه الروابط ، لذا يركز الكيميائيون جل اهتمامهم على التركيب الالكتروني للذرات .

IDENTIFICATION OF THE ELECTRON

٢ - ٢ تعريف الإلكترون

يمكن اسح الشعاع الماهط (Cathode rays) غير المرئية في جهاز كاثدي يظهر في الشكل (٣ - ٢) .



الشكل ٢ - ١ : أنبوبة المهبط لنوسون

يدعى هذا الجهاز "أنبوبة المهبط" ، ومعنى الاسم الأصلي لأنبوبة الصورة في جهاز التلفزيون العصري . يقع القطب ج على الساحة اليسرى لأنبوبة المهبط ويتصل بالقطب السالب لحذر غولجي عال . وبدا هو يمثل المهبط . وثناء عمل أنبوبة المهبط بواسطة مضخة عالية الفعالية ، ويربط أنبوبان ١ ، ج بمصدر فولطى آخر مثبت في عنق أنبوبة المهبط ، يتصل بالقطب الموجب لمصدر فولطى عال ويسمى المصعد ، وهناك فتحة في مركزه . فحينما يسحب جميع الهواء من أنبوبة المهبط بواسطة مضخة عالية الفعالية ، ويربط الأنبوب ١ ، ج بمصدر فولطي عال ، يتبع ضوء عند النقطة ج في نهاية الأنبوبة . ويبدو أن الطبقة تولد أشعة غير مرئية تنبعث من المهبط وتسير من خلال الفتحة في المصعد حيث تضغط في زجاج الطرف الآخر لأنبوبة المهبط ، الأمر الذي يجعل الزجاج يضيء أو بفلور . في أواخر القرن التاسع عشر ، لم يستطع العلماء أن يتأكدوا من حقيقة أشعة المهبط . هل هي سبل من الدقائق ثم أيا موجات كهرومغناطيه شبيهة بالضوء العادي . طرح حريزف جون نوسون (١٨٥٦ - ١٩٤٠) هذا السؤال في عام ١٨٩٠ . وبين أن منطقة الفلور يمكن تحريكها إلى أعلى أو إلى أسفل وذلك بوسيل القرصين (ب١ ، ب٢ في الشكل ٢ - ٢) بطارية ذات مجال كهربائي صغير . فعندما يكون القرصين سالباً تحرك النقطة ج إلى أسفل وعندما يكون القرصين ب سالباً تحرك ج إلى أعلى ، ويبين الانحراف أن أشعة المهبط سالبة . بالإنعانة إلى ذلك ، كن نوسون يعلم بأن الأشعة تنحرف بفعل المجالات المغناطيسية ، الأمر الذي يؤكد بأن الأشعة سالبة كهربائياً . وقد استنتج نوسون أن أشعة المهبط عبارة عن دقائق مشحونة بشحنة سالبة ، ويمكن من

صاحب نسبة الشحنة إلى الكتلة $\frac{K}{Y}$ وذلك من مقدار انحراف الأشعة على كى

المجاثن الكهربائي والمغناطيسى . وفي تجارب أخرى مدالية : تمكن من تعيين انشحنة ي للدقيقة + تدعى الآن الإلكترون (.

أما السيم الحالية للنسبة $\frac{K}{Y}$ والاشحنة ي غنى 1.75×10^{-18} كولوم/غرام ،

و 1.75×10^{-18} كولوم ، على الترتيب .

المثال (٢ - ١) باستخدام نسبة الشحنة إلى الكتلة $\frac{K}{Y}$ و انشحنة للإلكترون :

احسب الكتلة للإلكترون الواحد .

الحل : ان الشحنة على الإلكترون الواحد هي ي . هذا عرنا ان الكتلة لكل وحدة

شحنة ، نضرب الكتلة بالشحنة ي فتعین كى ان النسبة $\frac{K}{Y}$ هي انشطة

لكل وحدة كتلة و $\frac{K}{Y}$ هي الكتلة لكل وحدة شحنة .

الحبيبة المعطاة : ي = 1.75×10^{-18} كولوم / إلكترون

$$\frac{K}{Y} = \frac{1}{1.75 \times 10^{-18} \text{ كولوم/غم}} = \frac{1}{1.75 \times 10^{-18} \text{ غم / كولوم}}$$

$$K \times Y = \frac{K}{Y}$$

$$= (1.75 \times 10^{-18} \text{ كولوم / إلكترون}) \times \frac{1}{1.75 \times 10^{-18} \text{ غم / كولوم}}$$

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

ان حراس أشعة المهبط لا تعتمد على المواد المستخدمة في بناء أنبوبية

المهبط . فالتعبه سكتبلغ 1.75×10^{-18} كولوم / غرام سواء كانت الانحباب من الذي

الفضائى أو الفضة أو اي فلز آخر . فقد أوضح نيمون ان الإلكترون هو احد

مكونات المادة ، وافترض ان الذرات عبارة عن كرات موجبة متجانسة الكثافة

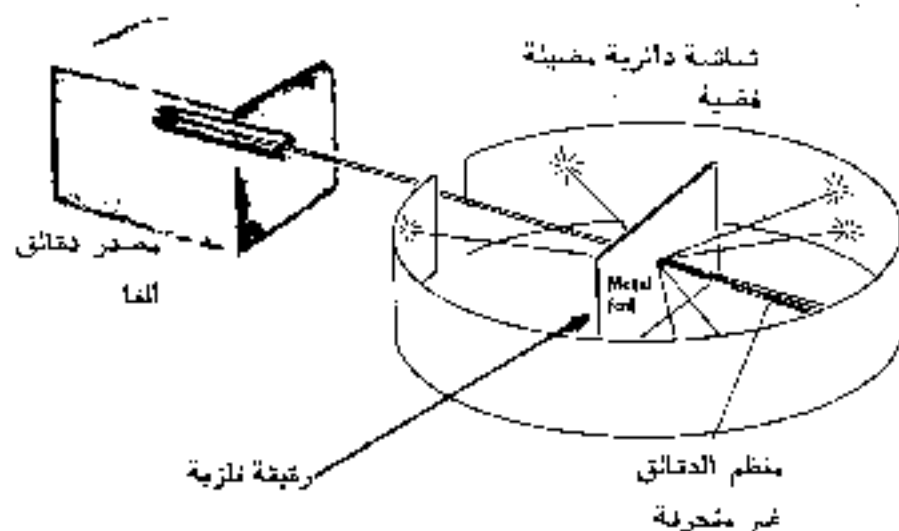
وان الإلكترونات منغمسه ببناء ان النموذج الذري لنيمون ، الذي دعي بالانجليزية

"grapes in Jeilo model," قد فسر نتائج تجاربه على اشعة المهبط ، لكنه لم يقد في تعليل التفاعلات الكيميائية للعناصر او طبيعة الرابطة الكيميائية .

٣ - ٢ اكتشاف الذرة النووية DISCOVERY OF THE NUCLEAR ATOM

لقد درس ايرنست رذرفورد (١٨٧١-١٩٣٧) ، احد طلبة تومسون ، الانبعاث المستمر لاشعة الفا (a) وبيتا (B) وجاما (Y) الناتج عن العناصر المشعة ، وبين ان اشعة a عبارة عن سيل سريع من ايونات الهيليوم ، He^{2+} . وفي عام ١٩٠٩ ، كان H هانس جيجر و E ايرنست مارسدين ، يذبحان النش في خواصر دتلقى a في مختبرات رذرفورد بجامعة كمبريدج (الشكل ٢-٣) ، وعند وصف هذا العمل وما يفسنه في المعتقد التلقى من محاضرة القاها رذرفورد في الاكاديمية الملكية في ١٩١١ .

" كنت في الايام الاولى قد شاهدت تشتت دتلقى a ، وقد فحص الدكتور جيجر هذا التشتت في مختبري بالتفصيل ، ووجد ان التشتت يكون عادة ضئيلا في رقائق الفلزات الثقيلة وبمقدار درجة واحدة تقريبا ، جاني يوما جيجر وقال " الا نضن ان مارسدين ، الفتى الذي امره على المواد المشعة ، عليه ان يبدأ في بحث بسيط ؟ " وقلت انني فكرت بهذا الامر ايضا ، " لماذا لا تدعه بحث في انحلال



الشكل (٢ - ٣) : تشتت دتلقى الفا

نشئت دقائق ٥ على درجة كبيرة ؟ ذلك يعني كنت أؤمن بأن الإحتمال غير وارد ذلك لعلمنا بأن دقبة ٥ عبارة عن دقبة ثقيلة وسريعة وطائها كبيرة جدا . علو أخذنا بأن النشئت ناتج عن التأثير المجتمعة لعدد من النشآت الصغيرة ؛ لاكننا ان نسين ان نرمة نشئت دقائق ٥ الى الخلف صغيرة جدا . واذكر انه بعد يومين او ثلاثة ، جاءني جبر وبانفعال شديد قال : « لقد بكنا من المشهور على بعض دقائق ٥ مشتتة الى الخلف ... كسان هذا أغرب حدث في حياتي ، ويشبهه في غرابسته ان تطلق قذيفة ١٥ أنش على قطعة من الورق فترتد القذيفة اليك . وبالتالي ذلك : نسبت في هذا النشئت 'الارتدادى' لا بد وأن يكون ناتجا عن تصادم مفرد . وعندما اجريت بعض الحسابات ، تبينت انه من المستحيل الحصول على شيء بهذا المقدار إلا اذا فكرت بنموذج تكون فيه معظم كتلة الفرء متركزة في نواة دقيقة .

وبما أن معظم دقائق ٥ يرت 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 دالزون أو نموذج مسون التي تعتبر فيها المادة متجانسة انكافه ، تمثل هذه الفرات لا يمكنها أحداث انحراف ضفى لدقائق ٥ . هذا وقد اوضحت حسابات رذرفورد أن ائجزء من 'الذرة' الذي يمكنه أحداث الانحرافات الكبيرة لا بد وأن يكون كظما للغاية ويحمل شحنة موجبة . وأخيرا شبه رذرفورد انذرة 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 بحوالى 10^{-10} سم والقطر الذرى بحوالى 10^{-8} سم ، أي ١٠٠٠٠ مرة أكبر من القطر النووي .

٢ - ٤ الاشعة الكهرومغناطيسية والضوء المرئي

ELECTROMAGNETIC RADIATION AND VISIBLE LIGHT

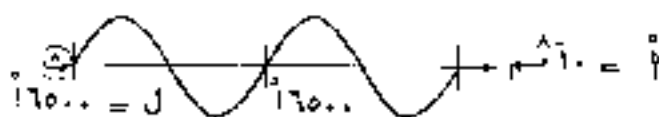
الضوء المرئي الذى نسميه عيوننا هو الاشعة كهرومغناطيسية ، ويظهر في الطيف الكهرومغناطيسي المبين في الشكل (٢-٤) ان الجزء المرئي منه يقع في شريط ضيق . وان اشعة الشمس مكون طبعا مريضا ، لكننا لا نتمكن من رؤية الاشعة الا في حدود ضيقة . وينتج عن الاشعة الكهرومغناطيسية في حركتها مجالان : كهربائي ومغناطيسي .



الشكل (٣ -) : الطيف الكهرومغناطيسي .

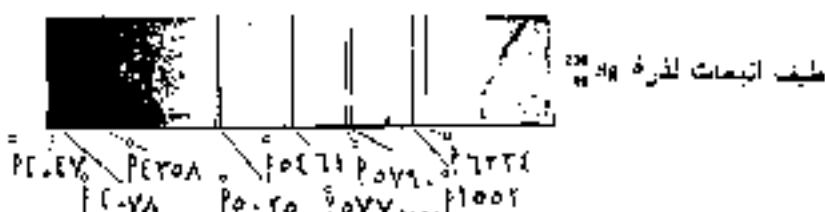
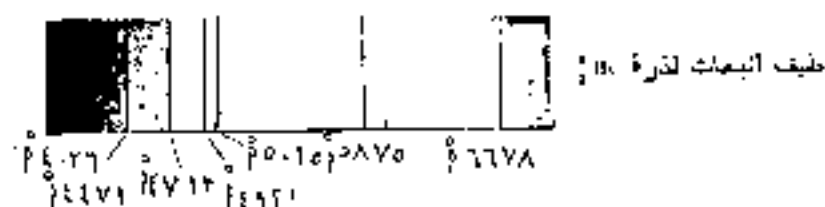
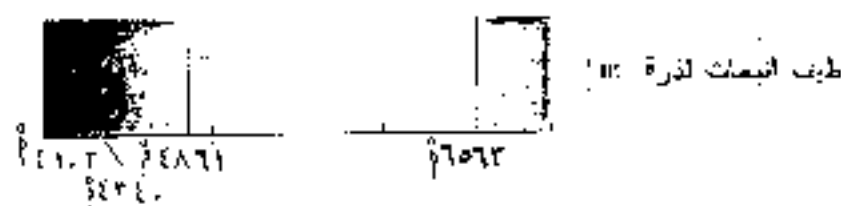
وهذه الأشعة عبارة عن موجات متحركة على الدوام ، ويمكن تمييز هذه الأشعة بواسطة طول موجتها وسمعتها من ، وما الضوء بمستوى أشعة كهرومغناطيسية مرئية ذات أطوال موجية تقع بين 400 nm و 700 nm .
 وقد وجد عمليا أن سرعة الضوء في الفراغ تبلغ $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.
 سم / ث بنفس النظر عن طول موجته ، ويمكن حساب التردد للأشعة الكهرومغناطيسية من طول موجتها وسرعة الضوء، ويعرف التردد بعدد الأمواج التي تعبر نقطة ما في الثانية .

المثال ٣ - ٢ : احسب تردد الأشعة الحمراء التي يبلغ طول موجتها 650 nm .
 اعتبر سرعة الضوء $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

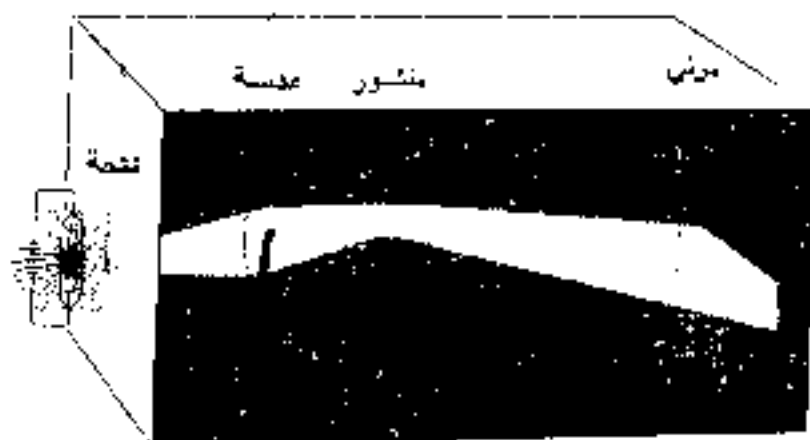


الحل : نضع الأشعة في كل ثانية $3 \times 10^8 \text{ m}$. ويبلغ عدد الأمواج التي لها طول موجي 650 nm $3 \times 10^8 \text{ m}$ وسنحسب نقطة ما في الثانية.

$$f = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{650 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.6 \times 10^{14} \text{ Hz}$$



الشكل (٢ - ٥) : طيف الانسعة المرئية يستعمل للكشف عن الأحمر .
والخطوط الموجية المميزة المنبعثة تظهر فوق صورة الطيف المتصل .



لوحة فوتوغرافية
الشكل (٢ - ٦) : جهاز لدراسة طيف الانبعاث للهيدروجين .

ط = هـ = $(1.58 \times 10^{-14} \text{ متر} \cdot \text{ث}) (7.6 \times 10^{-14} \text{ ث})$
 $= 7.6 \times 10^{-14} \text{ متر لكل فوتون}$
 وطاقة مول واحد من الفوتونات هي الطاقة الإجمالية (ج) الموجودة في
 عدد أفوغادرو N_A من الفوتونات :

$$\text{ط ج} = N_A \times \text{ط} = (6.02 \times 10^{23}) (7.6 \times 10^{-14} \text{ متر} \cdot \text{ث})$$

 $= 4.57 \times 10^{10} \text{ سعر}$

٣ - ٦ الأطياف الخطية للعناصر LINE SPECTRA OF THE ELEMENTS

بعد أن اخترع روبرت بنسون وجيريسف كيرشوف المطياف (1859) ،
 أخذ العلماء بدراسة الضوء المنبعث من العناصر عندما تسخن إلى درجة التوهج
 أو 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 1868 ، تمكن الفلكي الفرنسي جانسن P. J. C. Janssen من رصد
 الطيف الشمسي . وبعد بعد التحليل الطيفي الدقيق ، أن أحد الخطوط لا يمكن
 أرجاعها إلى أي من العناصر المعروفة على الأرض ، وبذلك أعطى هذا الخط
 إلى عنصر جديد ، هيليوم ، وقد أخذ هذا الاسم من الكلمة اليونانية هيليوس
 وتعني « الشمس » .
 وبين الشكل (٣ - ٥) طيف الانبعاث المرئي للذرة الهيدروجين . هناك خطوط
 دقيقة (مجموعة بالمر) عند 6563 Å (أحمر) ، 4861 Å (أزرق) ، 4340 Å
 (بنفسجي) ، 4101 Å (بنفسجي) . وبين الشكل (٣ - ٦) رسما للجهاز العملي
 المستخدم في تعيين طيف الانبعاث للهيدروجين ، وغايات أخرى . وللحصول على
 طيف تبعث بوسج الغاز بواسطة مصدر عالي الفولطية ، حيث يبدأ الغاز الموجب
 ببعث صرا ، يمكن مصلته إلى مكوناته الملونة بواسطة منشور . وعند اصطدام

هذه المكونات المنصولة بالوحدة جودوغرافية : يسج خمس ديزر مختلفة الألوان ، تدل على الأطوال الموجية المختلفة .

عند إجراء تجارب امتصاص الضوء ، يتم الحصول على نتيجة انعكاسية .

تجربة طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين

تجربة طيف الامتصاص لذرة الهيدروجين

٣٦٥٦٢ ٤٨٦١ ٤٣٤٠ ٣٩٧٠
١١٠١

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

عندما مرت حزمة من الضوء « الأبيض » عبر شق من غزل الهيدروجين الناري ، فإن جميع الضوء يمر إلا عند الأطوال الموجية ٣٦٥٦٢ ، ٤٨٦١ ، ٤٣٤٠ ، ٣٩٧٠ . ويكون الوحدات الجودوغرافية لتجارب الانبعاث والامتصاص عبارة عن صور متعاكسة الشكل (٣ - ٧) . وفي خلال تجارب الانبعاث ، تنبعث طاقة على شكل ضوء عند طول موجي معين ، أما في خلال تجارب الامتصاص ، يمتص امتصاص الضوء الذي له نفس الطول الموجي (أو الطامة) فقط .

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

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

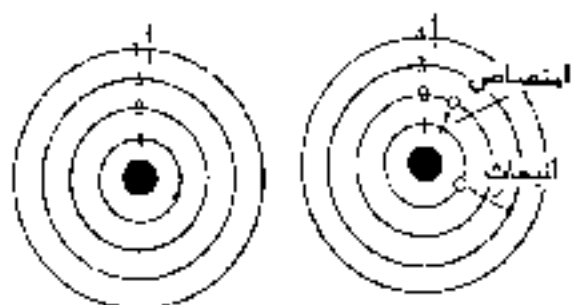
١ - عرف فيزيائيون الإلكترون بأنه دقيقة سالبة الشحنة وهو أحد مكونات المادة (١٨٩٨) .

٢ - قدم بلانك نظرية الكم لتأثير الكهروضوئية (١٨٩٩) .

٣ - قدم رادرفورد نموذجاً على وجود الذرة النوية (١٩١١) :

جمع نيلز بور (١٨٨٥ - ١٩٦٢) هذه الأفكار فترجمها إلى نموذج للذرة يمكنه من حساب مواقع الخطوط في طيف الهيدروجين . وكان نموذجه مفيداً جداً في تفسير الخصائص الكيميائية والفيزيائية للعناصر .

الرغم n يجب أن يكون عددا صحيحا : فان كلا من الطاقة ونسبة التقلص
يجب أن يأخذا تهما شامة ومحددة .



(أ) ذرة هيدروجين بور .
ويمكن أن يكون الإلكترون في
مدارات دائرية أو في حالات
ناينة .

(ب) آلية الامتصاص
والانبعاث .

الشكل (٢ - ١) : ذرة هيدروجين (بور)

بالتمويس عن قيم الثوابت في المعادلة (٢ - ٢) ينتج

$$E_n = - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} = - \frac{2.179 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2}$$

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

الطاقة E_n إلكترون فولت	نصف قطر مدار الإلكترون (معادلة (١ - ٢))	الانطار	n
-13.6 eV	$0.529 \text{ \AA}$	K	1
-3.4 eV	$2.12 \text{ \AA}$	L	2
-1.51 eV	$4.76 \text{ \AA}$	M	3
-0.85 eV	$8.48 \text{ \AA}$	N	4
-0.54 eV	$13.2 \text{ \AA}$	O	5
-0.38 eV	$19.0 \text{ \AA}$	P	6
-0.28 eV	$26.5 \text{ \AA}$	Q	7
صفر	∞	—	∞

* ان طاقة الإلكترون عندما يكون على مسافة اللانهاية من النواة هي صفر ، وان الطاقة عند
اية مسافة معلومة تكون أقل ، وبهذا تكون جميع مقادير الطاقة سالبة وتفرز من الصفر عندما
يقتررب نصف القطر r من اللانهاية .

بين الجدول (٢ - ١) مستويات الطاقة وتختلف أقطار مدارات الإلكترون لذرة الهيدروجين بحسبة من معادلي بور (٢-١) و (٢-٢) . عندما يكون الإلكترون في المدار الأول ، أو الأدنى : $n = 1$ ؛ يكون نصف قطره ٥٢٩.٠ $\text{\AA}$ ويكون طاقته - ١٣.٦٠ eV .

وبما ان نصف قطر مدار ما عبارة عن مصاعمت المقدار $\frac{h^2}{(2\pi)^2 m e^2}$ ، فان هذا المقدار يسمى وحدة نصف قطر بور ويرمز له بالحرف ، a_0 . وللمهولة يكتب المعادلة (٢-١) على النحو $r = n^2 a_0$ حيث $a_0 = ٥٢٩.٠ \text{\AA}$. ويمكننا استخدام الطاقات المصاحبة لمدارات الإلكترون في حساب ترددات الخطوط في طيف الهيدروجين . كما وان مقارنة الترددات العنيفة مع تلك المحسوبة يكون بمثابة الامتحان لحدي صحة نموذج بور .

وحسب نموذج بور ، ينبعث فوتون الضوء عندما يسقط إلكترون ما من مدار ما الى آخر أدنى ؛ ويكون طاقة الفوتون المنبعث مساوية للفرق بين طاقته الإلكترون في المدار الأعلى وطاقته في المدار الأدنى ؛ يمكننا نظرية بور من حساب طاقة الفوتونات المنبعثة ؛ ومن هذه الطاقة يمكن حساب التردد والطول الموجي . لنحسب طاقة الفوتون المنبعث من ذرة الهيدروجين عندما يسقط الإلكترون من المدار الثالث ($n = 3$) الى المدار الثاني ($n = 2$) . يكون الفرق في الطاقة

$$\Delta E = E_3 - E_2$$

وبالاعتماد بالجدول (٢-١) :

$$\Delta E = - ٥٧٨٨٩ \text{ eV} \times ١٠^{-1٩} - - ١٣.٦٠ \text{ eV} \times ١٠^{-1٩} = ١٣.٢٢٢ \text{ eV} \times ١٠^{-1٩}$$

سر لنا :

$$\Delta E = ٧٢٢٤٢ \text{ eV} \times ١٠^{-1٩} \text{ eV}$$

فيكون طاقة الفوتون المنبعث عندما يسقط الإلكترون من المدار الثالث الى الثاني ٧٢٢٤٢ eV $\times ١٠^{-1٩}$ eV . وباستخدام معادلة بلانك يمكن حساب تردد الفوتون :

$$E = hf$$

$$f = \frac{E}{h} = \frac{٧٢٢٤٢ \text{ eV} \times ١٠^{-1٩} \text{ eV}}{٦.٦٢٦ \times ١٠^{-3٤} \text{ eV} \cdot \text{s}} = ١.٠٩٧ \times ١٠^{1٥} \text{ s}^{-1}$$

$$= ٩٨٦ \text{ eV} \times ١٠^{-1٩} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$$

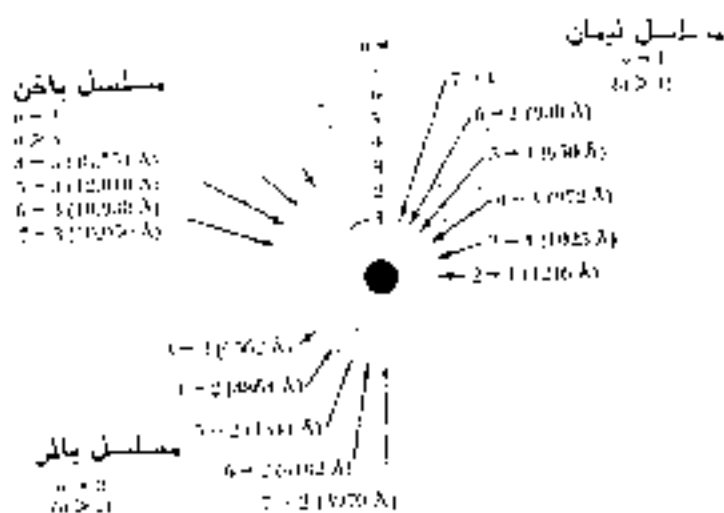
(207) . وقد وجد أيضا ان الإلكترونات في المدار الثاني والمدارات الاعلى تكون مجموعات فرعية نسبى المدار الواحد ؛ ان توجد مجموعتان فرعيتان في المدار الثانى ، تسع احدهما على الاكثر للإلكترونين ، بينما تسع الأخرى على الأكثر لثمانى الإلكترونات ، وتوجد ثلاث مجموعات فرعية في المدار الثالث وتسع مجموعات فرعية في المدار الرابع ؛ وهكذا هذه النتائج المجدول (٢-٣) وبين الشكل (٣-١) نماذج بور لبعض الذرات الانتال . لاحظ ان المدار الاول للآطار K لا يتسع لأكثر من إلكترونين ، ويكون المداران الاول والثانى في ذرة النيون مملوئين ، اذ يوجد إلكترونات في الآطار K ونسبة الإلكترونات في الآطار .

الجدول (٢-٣) : ملخص الانتقال من $n = ٢$ الى $n = ١٠$ ذرة الهيدروجين (مستأسل بالمر) .

الانتال	سعر ١٠٠٠ ت	ت ١٠٠٠ ت	$\Delta = E_2 - E_1 =$ طيفيون	
			طيفيون	س ١٠٠٠ ت
$n = ٣ \rightarrow n = ٢$	٠.٧٢٢٢٢	٤.٥٦٨٦	٣.٨٤٦٤	٢.٨٤٦٤
$n = ٤ \rightarrow n = ٢$	٠.٩٧٦٤١	٦.١٦٦٩	٥.١٩٠٢٩	٣.١٦٦٩
$n = ٥ \rightarrow n = ٢$	١.١٣٧٠	٦.٩٠٦٩	٥.٧٦٩٩	٣.٩٠٦٩
$n = ٦ \rightarrow n = ٢$	١.١٥٧٤٥	٧.٢٠٩٠	٦.٠٥١٥	٤.٠٥١٥
$n = ٧ \rightarrow n = ٢$	١.١٩٥٧٠	٧.٥٥١٣	٦.٣٥٥٦	٤.٣٥٥٦
$n = ٨ \rightarrow n = ٢$	—	—	—	—
$n = ٩ \rightarrow n = ٢$	—	—	—	—
$n = ١٠ \rightarrow n = ٢$	—	—	—	—

ان ذرة النظام الشمسى لردفورد وبور ، النسبى نظورتي في العقدين الاولين من القرن العشرين ، امت الى توحيد المبادئ ونغم انضمام لكثير من الخصائص ، ومع ذلك كان لنموذج بور عيوبه . وبناء على مبادئ التيزياء الكلاسيكية ، يمكن تبين ان الشحنة المتسارعة ، او بمعنى اخر الشحنة التي تتحرك في مسار محد ، يجب ان تشع طاقة . وقد وضع الفيزيائيون نظريمة

يقول ان اى الكترون يتحرك حول النواة لا بد وان يفقد طاقة بالانحساع ، وان
 ياخذ مساراً لولبياً حول النواة . وطبعى ان هذا لا يحدث ، لكن ذرة بور لم
 تكن مدعومة بنظرية واضحة ، فلم يكن مثيراً للدهشة ان يكون نجاح نظرية
 بور في تفسير طيف الهيدروجين غير قابل للتطبيق لاي عنصر آخر . فقد فشل
 حتى في معالجة ذرة الهيليوم البسيطة التي تحتوي فقط على إلكترونين ونواة

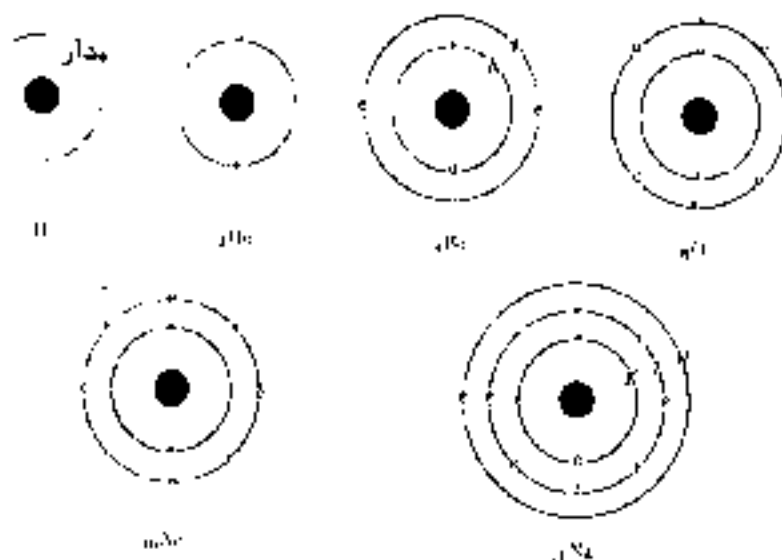


الامتداد (3-2) : 10.2 eV : انتقال الإلكترون بين المدارات الأضلاع يبعث عنها مسلسلة
 ليمان ، وبالمار ، وباخن لذرة الهيدروجين .

أدت بنت الأبحاث النظرية المستمرة ان نموذج بور دقيق فقط بالنسبة للنظام
 الذري الذي يحتوي على نواة والكترون واحد بدور حولها مثل ذرة الهيدروجين ،
 و ذرة الهيليوم ، He^+ ، و ايون الليثيوم ، Li^+ ، هذا ومع تقدم التقنية
 ثبت ان الحواجز المفردة في طيف الهيدروجين عبارة عن خطين مزدوجين ، او
 ثنائى ، ومع ان نظرية بور قد عادت ، الا ان الحاجة الى معالجة اخرى أصبحت
 ضرورية ومطلبة .

الجدول (٣-٢) : التركيب الإلكتروني للذرة بالنسبة لبور *

المدار	الاصار	أكثر عدد الكرونات في المدار	التمجع في المدارات الفرعية
1 = "	K	٢	٢
٢ = "	L	٨	٦ + ٢
٣ = "	M	١٨	١٠ + ٦ + ٢
٤ = "	N	٣٢	١٤ + ١٠ + ٦ + ٢



الشكل (٣ - ١) : نماذج بور لذرات الهيدروجين والهيليم ، والليثيوم ، والبيريوم ، والأكسجين ، والنيون ، والفلز ، والديوم .

٢ - ١ الطبيعة الموجية للإلكترونات THE WAVE NATURE OF ELECTRONS

إن الإلكترونات في ذرة بور لها اصناف اعطار ذبنة وحالات ممانه محسده تملها ، وعلى ضوء اكتشافين في العشرينات من هذا القرن ، تبين انه من المستحيل انجزم بحاله الامر الكائنه في ذرة ما او جريء ما ، ففي عام ١٩٢٤ ، اقترح نوبس دي بروجلي بأن الإلكترونات يحتمل أن يكون لها خصائص موجية ، وقبل ذلك به ٢٥ عاما ، خمس ماكس بلانك بأن الامواج الضوئية لها بعض الطبيعة اندائنبيه ،

واشتر الموجة مارا من الفوتونات ، أو الكمات . اما دي بروجلي ، فقد اقترح ان يكون المتكس صحيحا كذلك : اي ان الدقائق الصغيرة ربما كن لها خصائص موجية . وقد عي طول موجة الالكترون الذي كان يعتبر اني ذلك الحين بخواصه كدقيقة : وقد توصل الي معادلة بسيطة تربط طول موجة الالكترون بكمليه (ك) وسرعته (س) وهي :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{حيث: } \lambda = \text{الرخم} = \text{ع وحيث } (h) \text{ عبارته عن ثابت بلانك .}$$

ولقد اثبت صحة فرضية « دي بروجلي » عندما وجد ان اشعاع الالكترون مخضع لظاهرة الحيود (diffraction) ، وهذه ظاهرة خاصة بالامواج .

المثال ٢ - ٤ : حسب طول الكترون ما يتحرك بسرعة ، يبلغ نصف سرعة الضوء ، **الحل :** نحل السؤال : نحتاج نقيم ، كلمة الالكترون ، ه ، س . بلسنج كلمة "الكترون 1.6×10^{-19} غم" و ثابت بلانك $h = 6.625 \times 10^{-34}$ س . نلج سرعة ثانية : او 3×10^8 ابرغ . ثانية) . وتبلغ سرعة الضوء في الفراغ 3×10^{10} سم/ث .

وفي هذا الح من الانسب استخدام ثابت بلانك بوحدة (ابرغ . ثانية) بدلا من (س . ثانية) . فاستخدم معادلة دي بروجلي ، تحسب طول الموجة لـ للالكترون :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.625 \times 10^{-34} \text{ ابرغ . ثانية}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ غم} \times 3 \times 10^8 \text{ سم/ث}} = 1.38 \times 10^{-10} \text{ ابرغ . ثانية}$$

$$\text{ولان الابرغ} = 10^{-10} \text{ م} \quad \text{سم} = 10^{-2} \text{ م} \quad \text{سم} = 10^{-2} \text{ م} \quad \text{سم} = 10^{-2} \text{ م}$$

يجد ان :

$$\lambda = 1.38 \times 10^{-10} \text{ م} = 1.38 \times 10^{-8} \text{ سم} = 1.38 \times 10^{-8} \text{ سم}$$

وهذا الالكترون له طول موجة يسوي اشعه جاما .

اسم (هيرنريخ هيزنبرغ) بمشاركته هامة فوردها في الاسطر التالية . فقد ادت احده للنظرية على التركيب الذري ، الى مبدأ عدم التأكد ، الذي ينس على استخلاص تعيين موقع وسرعة الالكترون معا وبدقة . وفي الحقيقة ان هذا المبدأ ينطبق على جميع الاجسام ، الا انه يصبح ذا شأن بحسوس فقط عندما تكون الكتلة صغيرة جدا . وهذا لا ينح عن عدم دقة الجهاز المستخدم في التجربة بل يرجع الى التقييد الاساسي في انطبيعته .

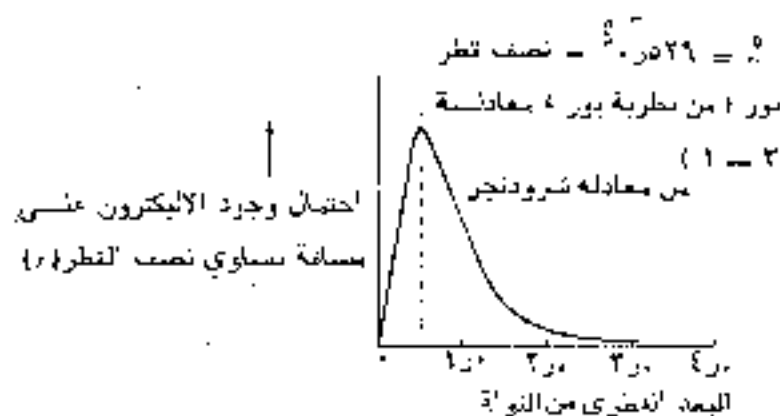
يمكن فهم مبدأ عدم التأكد من المثال التالي . افترض انه طلب منك قياس سمك ورقة بواسطة متر خشبي غير مرقم . طبعي ان النتيجة ستكون خطأ ولا معنى لها . ولكن تكون النتيجة مقبولة ، يجب ان تستخدم أداة مدرجة بوحدات نقل عن سمك الورقة . وبالمثل ، لكي نقيس الكترون ما او نعين موقعه ، يجب علينا استخدام متر مدرج بوحدات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

ان نعين موقع الكترون ما بواسطة تفاعله مع الفوتونات يشبه الى حد ما قياس طول غرفة ما بواسطة جرامة . فافترض اننا للجرامة عبر الغرفة يمكننا ان نرى ان ابعاد الغرفة هي ٢ جرامة طولاً و ٢ جرامة عرضاً . ولكن بعد الانتهاء من القياس من بدري ما ستكون عليه حالة الغرفة (او طاقة الالكترون) ؟ على مثل غرضية دي بروجلي ومبدأ هيرنريخ في عدم التأكد ، افترض انهم شرودنجر (١٩٢٧) معادلة موجية لوصف سلوك الالكترون :

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

ان معادله شرودنجر معقدة وهي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية ويسمى حلها ، وقد استخدمت لتبين المظاهر الكيفية الهامة فقط وفي المعادلة ψ (بى) : تدعى الدالة الموجية، ويمكن اعتبارها ثابتة ، سعة موجة الالكترون m كتلة الالكترون . فمعادلة شرودنجر تصف على الالكترون الطبيعة الموجية

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



الشكل (٣ - ١١) : الإلكترون في ذرة الهيدروجين يمكن أن يكون على
أبعاد مختلفة عن النواة .

وباستخدام نظرية بور ، المعادلة (٣-١) ، يمكننا تعيين نصف قطر الإلكترون بدقة في أي مدار لذرة الهيدروجين . وتبعاً لذلك تكون اتساق أقطار المدارات ، الأولى ، الثانية والثالث $1.06 \text{ \AA}$ ، $4.76 \text{ \AA}$ ، $10.32 \text{ \AA}$ ، ولا تأخذ أي مسافات أخرى . كما نجد من معادلة شرودنجر أن الموقع الأكثر احتمالاً للإلكترون في ذرة الهيدروجين غير المهيجه يكون على مسافة نصف قطرية $0.529 \text{ \AA}$ ، أو $0.529 \text{ \AA}$ من النواة ، كما أن هناك احتمالاً لوجوده على مسافات أخرى (الشكل ٣ - ١١) . وفي ضوء هذا ، يجب أن نكتفي بنظرية ما نسمح لنا بحسب الموقع المحتمل للإلكترونات في الذرات . وبذلك تكون أحسن النماذج الذرية ، هي معادلات رياضية مجردة تصف الخواص المذبذبة والسلوك ضمن الحد النظري لهذا عدم التأكد . أما نموذج بور للذرة فهو محدود للغاية . ولنوضح الصورة الموجبة - الميكانيكية للإلكترون في ذرة ما ، دعنا نجري تجربة خيالية (مستحيلة الفعالة الأدنى لذرة الهيدروجين) . " نأخذ صورة " ذرة مفردة الف الرات . على نفس اللوح الفوتوغرافي نحصل على عدة مواقع مرفقة متكررة . تظهر النتيجة الفرضية في الشكل (٣ - ١٢) حيث يظهر النقط التي تمثل الإلكترون على شكل سحابة كروية ممتلئة ، وكثافة الإلكترون حول النواة . ملاحظ أنه لا يوجد نصف قطر ولا أقطار للذرة . وللمسهولة ، تخيل الكيميائيون

اسطحاً وهمية تكون عليها الكثافة الإلكترونية ثابتة حول النواة ، ومن ثم مرناً
 ينكمش عن اشكال هذه الاسطح الوهمية . فبالنسبة للالكترون في الحالة — الأدنى
 لذرة الهيدروجين (ground-state) تكون الاسطح ذات الكثافة الإلكترونية
 الثابتة كروية ومتماثلة حول النواة . ففى الشكل (٢-١٢ ب) نرى سطحاً ذا
 كثافة — ثابتة واحتمال وجود الإلكترون بداخله يبلغ ٩٠ بالمئة . ويبلغ قطر هذه
 الكرة التخيلية حوالى 4.7×10^{-9} . وعندما ينضم الالكترون في ذرة الهيدروجين
 ضاقه ، يرتفع الى حالات قد تأخذ فيها سحبه الالكترون شكلاً مختلفاً .

...أمر: $\hat{p}$



(١)

(ب)

الشكل (٢-١٢) : الالكترون في المدار (١s) للهيدروجين .

٣ - ١٠ أعداد الكم QUANTUM NUMBERS

ان الحل الرياضي لمعادلة شرودنجر للالكترونات في الذرات لا يمكن ابرازه
 في هذا المستوى التمهيدى ، لكن يمكن الاستدلال من نتائج الحل التمهيدى خاصة
 عندما ندرس اترابطة الكيميائية والشكل الجزيئى . فبالاستخدامنا لتصور
 الموجية — الميكانيكية للالكترونات في الذرات ، يمكننا ان نبدا في استيعاب علاقة
 الالكترونات في تكوين الروابط بين الذرات . وكذلك ، من شكل معادلة الالكترونات
 الناتجة من معادلة شرودنجر ، يمكننا التنبؤ بشكل الجزيء ، اي ترتيب الذرات
 في الجزيئات وزوايا الربط ، وسوف نركز على ذرة الهيدروجين شئى ، فمن
 المفيد ، كونها أبسط حالة وتشكل اساس 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 (٢-١) و (٢-٢) حيث يكون غيما المتغير الواحد n إما حل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين ذاته فطالب عزيزة ثلاثة أعداد كم ، وهذه أعداد صحيحة تنسق طاقة وموقع الإلكترونات المحسب وتساوي سحابة الإلكترونات . ويجب تعيين عدد كم رابع آخر للإلكترون لأن أعداد الكم الثلاثة الناتجة نظريا من حل معادلة شرودنجر لا تكفي لتفسير جميع الخواص المشاهدة للذرات في الذرات . لذا تم إدخال عدد الكم الرابع ليسد هذا القصر ، وسمي عدد الكم المغزلي لأن الإلكترون يمكن تعينه كما لو كان يغزل حول محوره أثناء تحركه حول النواة ، كما يبدو أنه يغزل في واحد من اتجاهين ويوضح عدد الكم الرابع اتجاه الغزل .

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

عندما يتم حل معادلة شرودنجر بالنسبة لذرة الهيدروجين ، نجد أن طاقة الإلكترون المداري المنفرد نعين فقط بعدد الكم الرئيسي n . وفي الحقيقة ، أن الطاقة التي يعينها معادلة شرودنجر تساوي الطاقة التي تعين نظرية بور لذرة الهيدروجين .

$$E_{n, l, m} = E_n = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2} \quad (3-1)$$

حيث l هي الشحنة على النواة . وفي حالة الهيدروجين $l = 0$ ، لذا لا نظير في العائلة (٣-٢) . وبدعى عدد الكم n كذلك مستوى طاقة الإلكترون ، وكما ارتفع مستوى الطاقة ، كلما ارتفعت طاقة الإلكترون . ويمكن أن يعطى للعدد الكم الرئيسي أية قيمة صحيحة موجبة ، فبعبارة أخرى ١ : ولذا فإن $l = 0$ في مستوى الطاقة الأول ، وهذا يمثل المدار s في ذرة بور . ويحل عدد الكم الرئيسي محل الأحرف الكبيرة المخصصة للأطراف في وصف بور ، ويكون أعلى عدد للذرات يمكن أن يشغل أي مستوى طاقته n مساويا $2n^2$. إذا يكون أقصى عدد للذرات في مستوى الطاقة الأول هو ٢ : وفي الثاني ٨ ، وهكذا ، كما استنتج بور (انظر الجدول ٣ - ١) .

ويعين عدد الكم الزخم الزاوي : Angular momentum quantum number (١) الزخم الزاوي للإلكترون . وأهم من ذلك أنه يعين شكل سحابة الإلكترون ،

ويوجد عدد انكم الرئيسي ، يعين l معدل المسافة r بين الالكترون والنواة على النحو التالي :

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

وبما ان $\frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \text{نصف قطر بور } a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ، يمكن

كتابة المعادلة على النحو :

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

حيث $n : l =$ اعدادكم

$Z =$ العدد الذري = الشحنة على النواة

$m =$ كتلة الالكترون

$e =$ شحنة الالكترون

$\hbar =$ انجسبروم

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

اذا كنا في نفس الوقت نعرف قيمة الطاقة بدقة ، ونعطينا المعادلة (٣-٢) قيمة الطاقة بدقة ، وطبقا لمبدأ عدم التأكد ، لن نتمكن ايضا من تعيين موقع الالكترون بدقة ، لذا لن نتمكن من حساب المسافة التي تفصل الالكترون عن النواة بدقة ، لكن يمكننا حساب معدل المسافة الفاصلة .

يمكن ان يأخذ عدد الكم الزخم الزاوي l ، اي قيمة صحيحة من صفر الى $(n-1)$ ، ففي مستوى الطاقة الاول $l = 1$ تساوي صفر ، لان اعلى قيمة لها تساوي $1 - 1 = 0$ ، وفي مستوى الطاقة الثاني تكون اعلى قيمة لعدد الكم l هي 1 لان $2 - 1 = 1$ ، لذا يمكن ان تكون قيم l في مستوى الطاقة الثاني صفر و 1 .

مثال ٢ = ٥ : احسب معدل المسافة الفاصلة بين نواة الهيدروجين والالكترون في مستوى الطاقة الاول .

الحل : في مستوى الطاقة الاول $n = 1$ ، $l = 1$ ، $l = 0$ ، ان شحنة التساوية تساوي $1 + 1 = 2$ ، صفر $1 = n$ ، $1 = Z$ ، $1 + 1 = 2$ ، فالمعوض في المعادلة

(٣-٢) ينتج :

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

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

لكن حسب $\frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = \text{نصف قطر بور } \hat{a}_0 = 0.529 \text{ \AA}$ ، لذا يكون

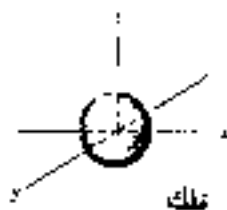
$$0.529 \text{ \AA} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.2645 \text{ \AA}$$

ويبلغ معدل المسافة المتصلة في مستوى الطاقة الأول مرة أكبر من نصف قطر بور ، ولا يمكن اعتبار الإلكترون ثابتاً على مسافة $0.2645 \text{ \AA}$ ، لذا ربما يكون الإلكترون في لحظة ما على مسافة أقرب أو أبعد من النواة ، ولكن معدل المسافة هو $0.529 \text{ \AA}$. ويجب أن لا نخلط بين المسافة المتصلة والمسافة الأكثر احتمالاً ، فكما درسنا سابقاً ، فإن المسافة الأكثر احتمالاً للإلكترون عن النواة تساوي تماماً نصف قطر بور .

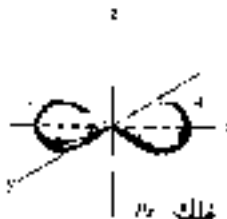
وفي الوصف الميكانيكي الكمي ثلاثي الأبعاد في الذرات نشير إلى الفلك الذي يستقر فيه الإلكترون . إن لفظ المدار الذي استخدم في بحث نظرية بور ، يضمن الحركة في مسار دائري أو كروي ، لكن لفظه تلك لا يضمن هذا المفهوم . ويعين الفلك بواسطة قيمة l : فعندما تكون $l = 0$ ، يكون الإلكترون في فلك s . وفي هذه الحالة يعتقد احتمال وجود الإلكترون فقط على عميل البعد عن النواة ، وتكون أسطح كثافة الإلكترون الثابتة وسحابة الإلكترون الذي يدور في فلك (s) ، كروية ومتماثلة حول النواة (انظر الشكل ٣-٣) . ففي مستوى الطاقة الأول ، عندما تكون قيمة $l = 1$ ، يكون النوع الوحيد للفلك هو فلك p ، ويسمى انفلك s لمستوى الطاقة الأول فلك $(1s)$ دلالة على أن $n = 1$ ، $l = 0$.

وفي مستوى الطاقة الثاني يمكن أن تكون قيمة l صفراً ، أو ١ ، فإذا كانت قيمة $l = 0$ ، يكون الفلك $2s$ ، أي أن $n = 2$ ، $l = 0$ ، ويكون الفلك كروياً ومتماثلاً حول النواة . وعندما تكون $l = 1$ ، يقال إن الإلكترون في فلك p ، وهناك ثلاثة أملاك p في كل مستوى أعلى من الأول . ويدعى انفلك p لمستوى الطاقة الثاني الفلك $(2p)$ ، ويعني أن $n = 2$ ، $l = 1$. وفي هذه الأملاك ، نشفل أسطح كثافة الإلكترون الثلاثة حجوماً على طرفي النواة ،

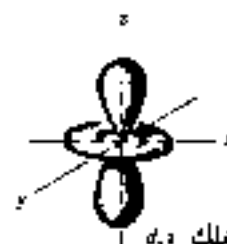
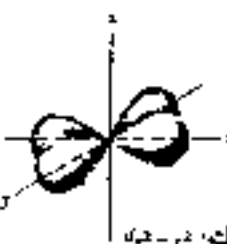
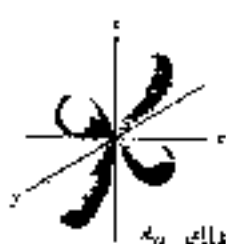
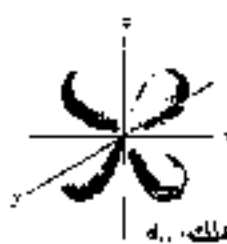
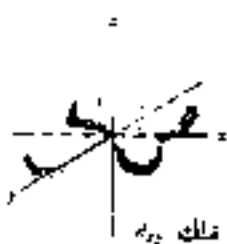
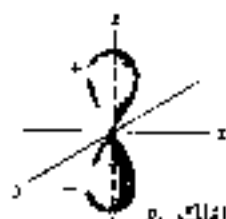
وتشبه سحب الإلكترون لأفلاك P الشكل B ، ويبين الشكل (٢-١٣ ب) أفلاك P الثلاثة لمسئوي الطاقة الثاني ، لاحظ أن هذه السحب تقع في اتجاهات المجاور : x ، y ، z وتكون متعامدة بعضها على بعض .



شكل ١. (أ)



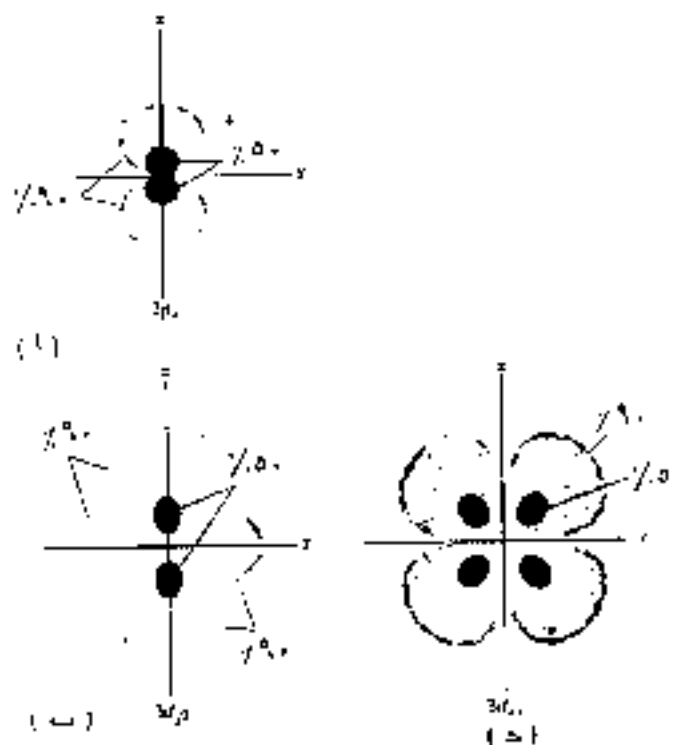
شكل ٢. (ب)



شكل ٣. (ج)

الشكل (٢-١٣) : أسطح كثافة الإلكترونية ثابته .

ويبين الشكل (٢-١٤ أ) مقطعاً عرضياً لمسجلة الإلكترون في انفساء $2p_x$ ، وتمثل خطوط كثافة الإلكترون الثابتة تلك الأسطح التي تحتوي على



الشكل (٢ - ١) : مقاطع عرضية للكثافات الإلكترونية في أفلاك $3d - 2p$

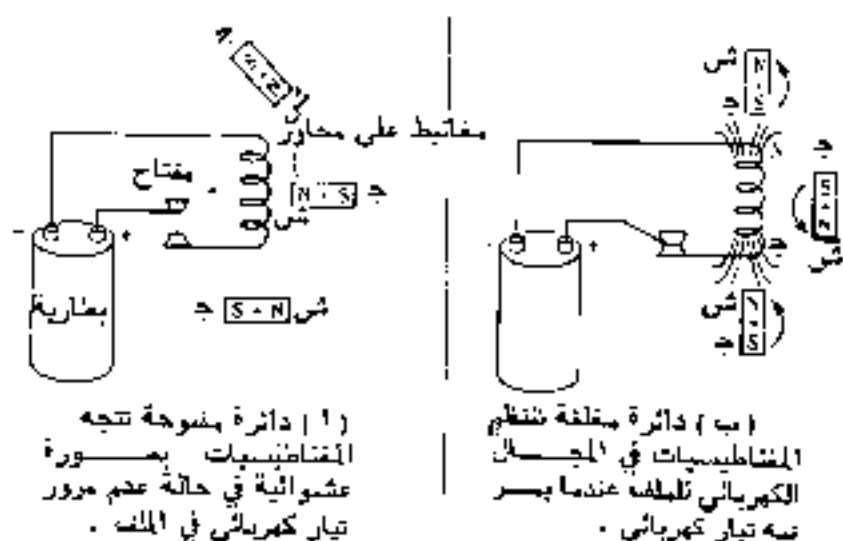
٥. بالنتيجة و ٩. بالنتيجة من مساحة الإلكترون .

وفي مستوى الطاقة الثالث ، $n = 3$ ، تكون أعلى قيمة لعدد الكم l هي ٢ . ومن ثم ، ففي حال $n = 3$ ، يمكن أن تكون $l = 0$ ، وتعطي الفلك $3s$ ، $l = 1$ ، وتعطي أفلاك $3p$ ، $l = 2$ ، وعندما تكون $l = 2$ ، $n = 3$ ، يدعى الفلك d ، وهناك خمسة من هذه الأفلاك في جميع مستويات الطاقة فوق الثاني . ويبين الشكل (٢ - ٣) أشكالاً ثلاثية الأبعاد لسحب الإلكترون 'فلاك d في مستوى الطاقة الثالث . وتشبه أربعة من سحب الفلاك (٢ - ٤) الخمسة ، أربع أوراق برسيم مرسومة بإبعاد ثلاثة ، ويمثل الخامس مساحة $2p_z$ مع كعكة مستديرة حول النصف . ويبين الشكل (٢ - ٣) (ب) مقطعين عرضيين لسطحي كثافة إلكترون ثانية لاثنتين من هذه الأفلاك .

وعندما تكون $l = 3$ ، نتحدث عن أفلاك f . وهناك سبعة أفلاك f في جميع مستويات الطاقة فوق $n = 3$. أن محبة الإلكترون فلك f معتدة الشكل كثيراً ولن تبين هنا . ولكن أفلاك f مهمة لأنها تساعدنا في فهم خواص

مغناطيس الأرض الناعمة (اللانثانويد $lanthanoid$)

ويميز عدد الكم المغناطيسي m اتجاه سحابة الإلكترون في المجال المغناطيسي ، ولكي نفهم لماذا يجب أن نتجه سحابة الإلكترون في المجال المغناطيسي ، ففكر أن أي شحنة متحركة مثل الإلكترون في الذرة ، يكون لها مجال مغناطيسي عمودي على اتجاه حركتها ، وهذا هو أساس علم المغناطيسيات الكهربائية ، فحينما يجري تيار كهربائي في ملف سلكي يتولد عنه مجال كهربائي ، ونتيجة لذلك يحدث الملف انحرافا في مغناطيس مجاور ، أو يمكن أن ينحرف هو بتأثير مغناطيس ما ، كما هو مبين في الشكل (٢ - ١٥) .



الشكل (٢ - ١٥) : تأثير المجال المغناطيسي على توجيه المغناطيسيات .
وحركة الإلكترونات تجعلها تشبه المغناطيسيات ، لذا فهي تتأثر بالمجالات

ولأن الإلكترون شحنة متحركة ، لذا تتأثر حركته وكذلك سحابة الإلكترون بالمجال المغناطيسي . ويمكننا تصور أن المجال المغناطيسي يجعل سحابة الإلكترون تأخذ اتجاهات جديدة في الفراغ ، وبسبب طبيعة الإلكترون في الذرة فإن السحابة تأخذ اتجاهات ثابتة ومحددة ، وهذه الاتجاهات هي قطب التي تكون متناسبة ، وهذه تتفق مع القيم المختلفة المتاحة لعدد الكم المغناطيسي m ، التي يمكن أن تأخذ جميع القيم الصحيحة في المدى من $-l$ عبر الصفر وإلى $+l$. فعندما يكون $m = l$ ، $l = 1$ ، $l = 2$ ، تأخذ m القيمة ١ ، ويكون عدد القيم

$n = l + 1 = m + 1 = 0$ ، ويمكن أن يشغله الكترونان . لهذا مغزلان متعاكسين ، لذا يمكن إعادة صياغة مبدأ الاستثناء لباولي كالتالي : يمكن أن يشغل تلك الواحد الكترونان ذوا مغزلين متعاكسين . نرسم عدد الكم

3	2	1	0
1	0	0	1
1	0	0	1

الالكترون الأول

الالكترون الثاني

أو بصورة مختصرة $1s^2 He$ يعني أن في تلك $1s$ ، الكترونين ذوي مغزلين متعاكسين أو مغزلين مزدوجين . لاحظ أن مستوى الطاقة الأول يملأه غلط الكترونان ، وهذا يتشبه مع القاعدة التي نقول أن أقصى عدد للالكترونات في مستوى طاقة هو معين هو $2n^2$

٣ - ٢٢ الذرات عديدة الالكترونات MULTIELECTRON ATOMS

يفترض أن تستقر الالكترونات في الذرات عديدة الالكترونات في أنفلاك شبيهة بأنفلاك الهيدروجين ، وتكون الدوال الموجية للذرات عديدة الالكترونات عبارة عن دوال موجية - معدلة للهيدروجين. ونعين الالكترون بأربعة أعداد كم n, l, m, s ، ونعين أعداد الكم هذه الدالة الموجية للالكترون وطاقتها تماماً كما في ذرة الهيدروجين . ونعين طاقة الالكترون في الذرات عديدة الالكترونات بواسطة قيمتي n, l ، وذلك على عكس الذرة وحيدة الالكترون ، حيث تعين طاقة الالكترون فيها بواسطة قيمة n فقط ، كما يبين في المعادنة (٣-٢) . وفي الشكل (٣-٦) تجد مقارنة لطاقات الأنفلاك للهيدروجين ، والليثيوم والمليبيوم ، حيث يتضح أن اعتماد الطاقة على عدد كم الزخم الزاوي l يزداد ، كلما زاد العدد الذري Z .

أن تعيين أعداد الكم الأربعة لكل الكترون في ذرة ما ، يعادل تعيين التركيب الالكتروني في الذرة . قبل أن ندرس تعيين أعداد الكم للالكترونات في الذرات ، يجب أن نأخذ في الاعتبار مبدأ أوغباو * Aufbau principle الذي ينص على أنه عند تعيين التركيب الالكتروني للحالة الأدنى (الحالة غير المهيجة) لذرة ما ، يمكننا أن نضيق كما لو كانت الالكترونات جميعها قد نزلت من النواة ثم حارت

* الاسم مشتق من الالمانية بمعنى الانشاء أو البناء .

معدلاً واحداً نحو الآخر حسب الإفلاك المتاحة ، حيث تمثّل افلاك الطاقة الأدنى
 أولاً . والشكل (٢ - ١٧) عبارة عن رسم تخطيطي يساعد في تذكر الترتيب
 المنبع عند ملء الإلكترونات للإفلاك المتاحة في الذرات عدا ذرة الهيدروجين . إن
 الترتيب المأخوذ من الرسم التخطيطي هو : $1s, 2s, 2p, 3s, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s$.
 ... الخ . ومع أن هذا الترتيب يغفل أحياناً ، إلا أنه عمومياً مقبول .

الطاقة بـالكيلوكالوري



7-2-141

الكتلة التركيبية: $Z = 3$ ، العدد الذري

الحل :

لأول الكترونين نفس اعداد الكم التي لالكترونني الهيليوم الجينين—
 سابقتها . والثالث يذهب الى $2s$ ($n = 2, l = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2}$)
 حيث تم اختيار $s = -\frac{1}{2}$ ليمثل الشحنة الأدنى لعدد الكم المعزلي . ويكون
 التركيب الإلكتروني لليثيوم هو $1s^2 2s^1$.

ان طاقة الفلك $2s$ اقل من طاقة الفلك $2p$ ، ويكون الغريب التصاعدي للطاقة الفلكية ضمن أي مستوى طاقة هو $s < p < d < f < \dots$ (أر ،

Y - 2, 544

الكتيب التركيب: (الإلكترونات للكربون) 2 = 6 .

الحل :

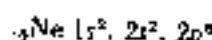
في هذه الحالة ، تملأ الإلكترونات الاربعة فلكي $2s$ و $2p$ ، وهناك
الكروان زيادة مهيجان لاملاك $2p$ التي ملي في المابقة ، لكن يوجد ثلاثة افلاك
 p متكافئة ، فهل نضع الالكترونات في نفس الفلك p ، أم نوزعها في فلكين
متفصلين ؟ في حالة الطامة الادنى تكون الكروانات p في افلاك منفصلة كما
هو موضح بقاعدة هوند (Hund's rule) لني نقول : نملأ الالكترونات الى عدم
الازدواج ، او ان تكون مغايرتها متوازية ، او ان يكون لها نفس عدد الكم المغزلي.
وهذا ينطبق لان الالكترونات متشابهة في شحنتها وتتفاعل مع بعضها ، فلو وجد
الكروان في فلك واحد ، لكان التفاعل كبيرا ، لذا يميل الالكترونات لشغل افلاك
مختلفة لتبقى متباعدة ما أمكن . وبسبب التفاعل ، فال ازدواج ، او اشغال
نفس الفلك ، يحتاج لطاقة ، ومن ثم يكون الرصف الالكتروني للكربون كمايلي:

$$s(C: 1s(\uparrow, \downarrow), 2s(\uparrow, \downarrow), 2p_x(\uparrow, -), 2p_y(\uparrow, -), 2p_z(-, -))$$

الترتيب الذي تتبعه
الالكترونات في ملء
الاملاك المتاحة

العدد	n	l	m	s
1.	1	0	0	$\frac{1}{2}$ -
2.	1	0	0	$\frac{1}{2}$ +
3.	2	0	0	$\frac{1}{2}$ -
4.	2	0	0	$\frac{1}{2}$ +
5.	2	1	0	$\frac{1}{2}$ -
6.	2	1	0	$\frac{1}{2}$ +
7.	2	1	1	$\frac{1}{2}$ -
8.	2	1	1	$\frac{1}{2}$ +
9.	2	1	2	$\frac{1}{2}$ -
10.	2	1	2	$\frac{1}{2}$ +

١ و ١٠ تتزوج مع الالكترونات الخامس والسادس والسابع ، وتكون تية ٥.
لها + $\frac{1}{2}$ ، وفيما يلي ترتيب النوصف الالكتروني الكامل للالكترونات العشرة
في النيون ، يذهب الالكترونات الخمس والاثمن الى الفلك $2p_x$ ،
وبذهب الالكترونات العاشر والسادس والثمن الى الفلك $2p_y$ ،
ويذهب السبع والعاشر الى $2p_z$. لاحظ انه اصطلح على اعتبار $\frac{1}{2}$
انظمة ذات الطاقة الاقل ، ويكون التركيب الالكتروني للنيون بعد ما جاء اعلاه
كما يلي :



المثال (٣ - ٩) :

اكتب التركيب الالكتروني للسكانديوم ، $Z = 21$

الحل :

يكون للالكترونات العشرة الاولى نفس التركيب الالكتروني للنيون ، وتبدا
الالكترونات الثمانية التالية الفالية افلاك $3s$ ، $3d$ ، وحسب ما جاء في الشكل
 $3 - 17$ فان الفلك الذي سيبدا بعد ذلك هو $4s$ ، اي ان الالكترونات
الثلاثين يذهبن الى $4s$ ، اما الالكترون الباقى فسبذهب الى واحد من افلاك

٣٥ . ويكون التركيب الإلكتروني للسكندريوم كما يلي

$1s^2$	$2s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6$	$4s^2, 3d^1$
[He]	[Ne]	[Ar]	
2e	10e	18e	

ويعتمد الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر على التركيب الإلكتروني للذرات . أما مواقع العناصر في المجموعات والدورات للترتيب الدوري موضح في الشكل التالي : وهذا الترتيب للعناصر ينهم غلط على ضوء التركيب الإلكتروني .

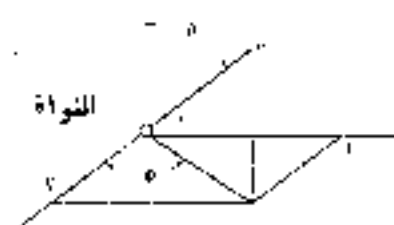
٣ - ١٢ الشكل الرياضي للدوال الموجية لذرة الهيدروجين

إن حل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين ينتج عنه دالة تحتوي على أعداد الكم n, l, m كمعاملات . ومن هذه الدالة يمكن إيجاد الدوال الموجية للفلك : بالمعويض بضم معينة لأعداد الكم ، فمثلاً بالنعويض $n = l + 1 = m + 1$. نحصل على الدالة الموجية للفلك $1s$: ويرمز لها بـ $\psi(1s)$. وبمن الجدول (٢ - ٤) هذه الدالة الموجية مع الدوال الموجية لأفلاك $2s$ و $2p$: حيث يحدد الدوال بالاحداثيات القطبية ونسب التناف المركز وبمن موضع الإلكترون بدلالة بعده عن التناف r والمزاويتين θ و ϕ اللتين تظهران في الشكل المجاور للجدول . ويرمز الرمز r في الدوال الموجية نصف قطري بور وهو 0.529×10^{-8} سم ، وتمثل Z العدد الذري ، وبالنسبة للهيدروجين $Z = 1$ ، ويمكن استخدام هذه الدوال الموجية للأنظمة ذات الإلكترون الواحد مثل $He^+, Li^+, Be^{++}, \dots$ الخ . لكن في هذه الحالات Z لا تساوي الوحدة .

إن احتمال وجود الإلكترون في نقطة ما ضمن الكرة يتناسب مع مربع الدالة الموجية للفلك عند تلك النقطة ، على الحالة الثانية ، يكون الإلكترون المنفرد لذرة الهيدروجين في فلك $1s$. ويعتمد احتمال وجود إلكترون ما عند نقطة معينة (r, θ, ϕ) على قيمة $\psi^2(1s)$ عند النقطة (r, θ, ϕ) ومن النعم في الدالة $\psi(1s)$ في الجدول (٢ - ٤) ، يبين أنها لا تعتمد على الزوايا ، أي لا تظهر θ و ϕ في الدالة . وهذا يدل على أن مربع الدالة الموجية للفلك $1s$: $\psi^2(1s)$ وهو احتمال وجود الإلكترون عند نقطة ما في فلك $1s$.

المجدول (٢ - ٤) : الدوال الموجية لذرة الهيدروجين .

ψ	تلك	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	0	0	1
$\psi(2s) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	2s	0	0	2
$\psi(2p_z) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \cos \phi$	$2p_z$ or $2p_0$	$1 \pm$	1	2
$\psi(2p_x) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} r e^{-Zr/2a_0} \sin \theta \sin \phi$		0	1	2
$\psi(2p_y) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} r e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$	$2p_y$			

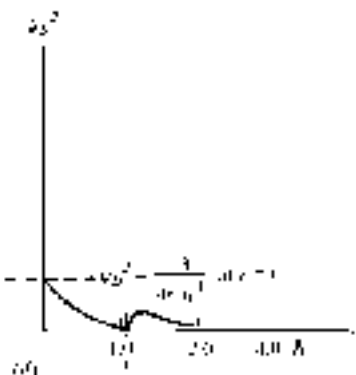
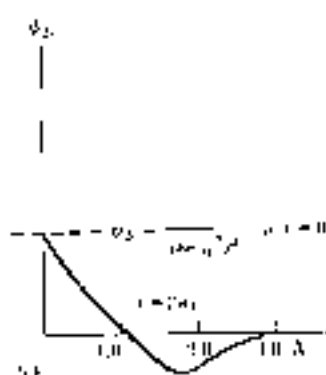
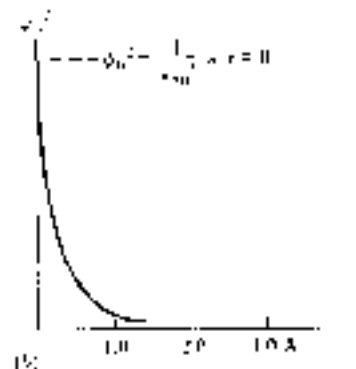
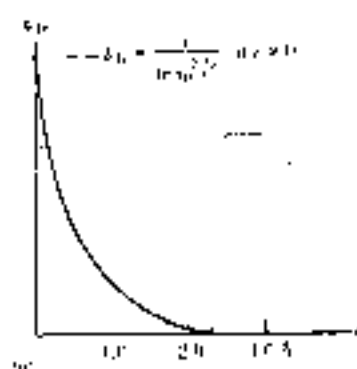


$$0 < \theta < 180^\circ$$

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

يعتمد فقط على المسافة التي تفصل الإلكترون عن النواة . وبعبارة أخرى : تكون لتلك ψ كروياً مماثلاً ، أي أن محابه 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 بحسن قيمتها القصوى ، $\frac{1}{\pi}$ ، عند $r = 0$ ، ومقارب لصفر بالتوزيع كمحور انحناء . $\psi^2(1s)$ $\rightarrow 0$ ، عندما $r \rightarrow \infty$ ، وتبين المعادلة الرياضية التي تصف تلك $\psi(1s)$ ان $\psi(1s)$ ، ومن ثم $\psi^2(2s)$ ، تساويان صفراً عندما $r = 0$ ، لكن من الناحية العملية يكون كل من $\psi(1s)$ و $\psi^2(1s)$ مساوياً للصفر عندما يكون $r > 4a_0$ ، ويكون احتمال وجود الكرون ما في تلك $1s$ على مستويات أكبر من $1s$ احتمالاً صغيراً (انظر السؤال ٢ - ١٧) .

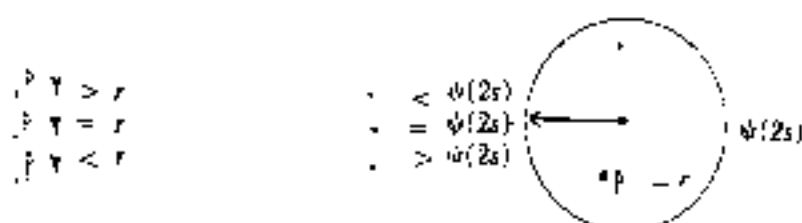
كذلك لا تظهر الدالة الموجية لتلك $2s$ علاقة زاوية ، وفي الحقيقة لا يظهر لأي تلك s علاقة زاوية ، ومن غرض الدالة الموجية لتلك $2s$ في الجدول (٢ - ٤) ، تبين انه يمكن ان تكون موجبة أو صغراً أو سالبة ، معتمدة على



الشكل (٤-١٨) : دوال ψ و ψ^2 مقابل r

قيمة r ، وهذا بسبب المعامل $\frac{Z^3}{a^3}$ ، فعندما يكون المعامل $\frac{Z^3}{a^3} = 2$ موجباً ، يصبح $\psi(2s)$ موجبة ، وهذا يتفق مع القول أنه عندما تكون قيمة Z أقل من ٢ ، تكون $\psi(2s)$ موجبة وذلك لأن المعامل $\frac{Z^3}{a^3} = 2$ موجب وحيث أن $2 = 1$ لفرة الهيدروجين ، فإن $\psi(2s)$ تكون موجبة لجميع قيم r التي تقل عن ٢٢ ، ٠٨٠٨١ ، وباستخدام نفس التحليل ، نستنتج أن $\psi(2s)$ تساوي صفراً عندما $r = 6$ ، وتصبح سالبة عندما تكون r أكبر من ٢٢ ، ٠٨٠٨١ ، ولتصور الدالة الموجية $\psi(2s)$ تخيل سطح كرة بنصف قطر ٠٨٠٨١١ ، في داخل هذا السطح وحارج السطح $\psi(2s)$ تكون سالبة ، ونهاها على السطح تكون شبة $\psi(2s)$ مساوية للصفر ، ويوصف ذلك $2s$ بأن له سطحاً عقدياً كروياً على مسافة ٠٨٠٨١١ أي عندما تساوي $\psi(2s)$ صفراً ، واحتمال وجود الإلكترون عند نقطة ما في تلك $2s$ يساوي مربع انداله الموجية $\psi(2s)$ عند تلك النقطة ، ويكون قيمة $\psi(2s)$ موجبة أو صفراً ، حيث تكون $\psi(2s)$ موجبة أو سالبة ، ويكون $\psi^2(2s)$ موجبة ، عندما يكون $\psi(2s)$ صفراً وتكون $\psi(2s)$ صفراً ، وهذا يعني أن هناك احتمالاً لوجود الإلكترون على مسافات أقل أو أكبر من ٢٢ ، ٠٨٠٨١ لكن الاحتمال

سيكون صفرا على مسافة r أما فلانما ،



نخطيط $\psi(2s)$ مقابل r و $\psi^2(2s)$ مقابل r مبينة في الشكل ١٨—٣ ج و د. ومع ان العبارة الرياضية للنك (2s) تبين ان $\psi(2s)$ يمكن ان يمتدوي بالضبط صفرا فقط عندما $r = 1$ و $r = \infty$ ، ولكل الاغراض العملية فلانها تصبح قيمتها صفرا عندما r تكون مساوية لـ او اكبر من r ، وهذا يعني ان احتمال وجود البكترون في نك (2s) على مسافة ابعد من r من النواة هو احتمال صغير جدا .

ان المدة الدائرية في الدالة $\psi(2s)$ تبرز من العبارة الجبرية $2 - Zr/a_0$ في الدالة الموجية . وللانلاك الثلاثة $2p$ عقد مستوية التي تنشأ من العوامل المثلثية في الحوال الموجية لهذه الانلاك وللفلك $2p$ عقدة في المستوى xy بسبب عامل θ جتا θ في هذه الدالة الموجية (انظر الجدول ٢—٤) . ولتبين كيف انه يوجد عقدة في مستوى xy ، علينا ان نبرهن ان $\psi(2p)$ تساوي صفرا في هذا المستوى . وفي المستوى yz تكون الزاوية ϕ اما 90° او 270° . وفي كلتا الحالتين ، فان جتا ϕ تساوي صفرا ، وبما ان جتا ϕ عبارة عن مضروب فيه في الدالة الموجية ، لذا تكون قيمة $\psi(2p)$ في المستوى yz صفرا . عندما تساوي ϕ 90° او 270° ، وبالنسبة للعاملين المثلثين في $\psi(2p)$ ، يمكننا تبين ان لهذين الفلكين مستويين عمديين في المستويين xy ، yz على الترتيب ، ويكون إشارة الدالة الموجية مختلفة على جانبي المستويات العمودية ، وعلى سبيل المثال تكون $\psi(2p)$ سالبة لجميع قيم x سالبة ، ودرجة لجميع قيم x الموجبة . انظر المسألة ٣—١٨ .

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

هو صفر وبين الشكل (٣ - ١٤) سحب الإلكترون التي تمثل مربعات دوال غنك $2p_z$ وهي تنبئ الشكل 8 كما ذكر سابقا .

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

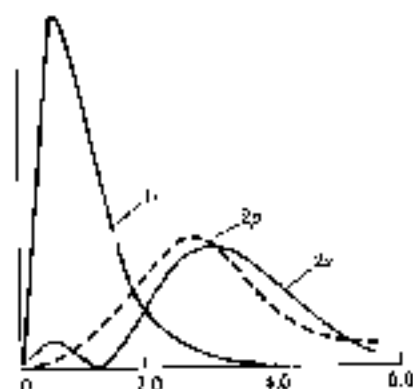
الشكل (٣ - ١٩) :

رسم الاحتمال نصف القطري

مقابل (٢) .

$\psi^2 r^2$

الاحتمال نصف القطري



المسافة نصف القطرية من النواة

وجود الإلكترون في إطار كروي ذي سمك متناه في الصغر $[dr]$ على بعد (r) من النواة . وهذا الاحتمال نصف القطري يساوي حاصل ضرب الدالة الموجية متد ψ^2 ، وحجم الإطار $4\pi r^2 dr$. وعندما يكون الإطار الكروي رقيقا جدا فإن الحجم يتناسب طرديا مع المساحة السطحية $4\pi r^2$ ، ويعرف الاحتمال نصف القطري عند ذلك بأنه $4\pi r^2 \psi^2$. ويظهر الشكل (٣ - ١٩) الاحتمال النصف قطري للدوال الموجية $1s$ ، $2s$ ، $2p$. ويواصل الشكل ١١-٣ الاحتمال نصف القطري للإلكترون ($1s$) منفردا (١) .

النظري للإلكترون (١) منفردا (١) .

وبمع أن اندالة الموجية ψ يمكن أن يكون لها قيمة محددة في النواة حيث $r = 0$ ، فإن الاحتمال نصف القطري يكون دائما صفرا في النواة لأن عنصر الحجم $4\pi r^2 dr$ يساوي صفرا عندما يكون $r = 0$ ، وتوضح القيمة العظمى في شكل الاحتمال نصف القطري في الشكل (٣ - ١٩) ، المسافات

التي يكون احتمال وجود الإلكترون عندها أكبر ما يمكن . لاحظ أن الإلكترون في
 مستوى الطاقة الأول يكون احتماله الأقصى أقرب إلى النواة من الإلكترون في
 مستوى الطاقة الثاني . وتكون القيمة القصوى للاحتمال نصف انعطري للإلكترون
 في ذرة الهيدروجين مساوية لـ $\frac{1}{2}$ أو لنصف قطر بور $0.529 \text{ \AA}$. (انظر
 المسألة ٢ - ١٩) .

أسئلة ومسائل

١-٢ : يتل بأن كتلة الإلكترونات حول نواة ذرة ما يمكن إهمالها بالنسبة لكتلة

النواة . احسب كتلة الإلكترونات والنواة في ذرة من (أ) ${}^4_2\text{He}$ ،

(ب) ${}^{238}_{92}\text{U}$ (ج) ${}^{12}_6\text{C}$. استخدم المعلومات المعطاة في الجدول

(٢ - ١) بالنسبة لكل البروتون والنيوترون والإلكترون .

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

٢-٤ : نطع طول موجة الضوء الأخضر حوالي $5000 \text{ \AA}$. احسب الطاقة

بالسرعات ل ١١ مليون واحد لهذا الضوء (أ) بول واحد من الفوتونات .

٢-٥ : كيف نسر دور الخطوط الدقيقة المشاهدة في طيف الانعكاس للهيم روجين وعناصر غازية أخرى ؟

٢-٥ : (أ) باستخدام الجدول (١-٣) ، عين الفرق في الطاقة بين الكرون في

مستوى الطاقة الثالث والآخر في الرابع . (ب) كم يبلغ طول موجة الأشعة المنبعثة

عندما يسقط الكرون ما من مستوى الطاقة الرابع إلى المستوى الثالث ؟

(ج) هل هذه الأشعة مرئية ؟ (د) بالاستناد إلى الشكل (١-٣) بين لأي

سلسلة خطوط تنتمي هذه الأشعة ؟ .

٢-٦ : احب بناء على دراسة المعاملتين (٢ - ١) و (٢ - ٢) والجدولين

(٢ - ١) و (٢ - ٢) : (أ) ماذا يحدث للفرق بين أنصاف الانطباع

المسوح بها مدارات الإلكترون في ذرة الهيدروجين عندما يزداد مستوى

الطاقة n ؟ قارن $r_1 - r_2$ مع $r_2 - r_3$ ومع $r_3 - r_4$. (ب) ماذا يحدث

للفرق في الطاقات المسوح بها لمدارات المتجاورة عندما تزداد n ؟ قارن

$r_1 - r_2$ مع $r_2 - r_3$ مع $r_3 - r_4$ مع $r_4 - r_5$. (ج) ماذا يحدث للفرق في

طول موجة الخطوط المنبعثة عندما تسقط الإلكترونات من مدارات يكون فيها

n إلى المدار الأول ؟ (د) ارسم طيف انبعاث كينيا لمجموعة بالسر ،

وبين ماذا يحدث عندما يصبح n كبيراً جداً .

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

٢-٨ : (أ) على ضوء فرضية دي بروجلي المسبحة ، في أن الإلكترون له

خصائص موجية ، كيف يمكن تعديل نموذج بور لذرة الهيدروجين ؟ (ب)

لماذا نعتبر معادلة شرودنجر وصفا أفضل لحرك الإلكترونات في الذرات

من نموذج بور ؟

٩-٣ : (أ) ماذا يعني عدد الكم الرئيسي « ؟ (ب) إذا كان الكرون ما سي
مسموئ طائة عال جدا ؛ قيمة « عالية) هل من الممكن ان يكسبون
الالكترونون قريبا حد من النواة ؟ هل من المحتمل ان يكون الالكترونون قريبا
جدا من النواة ؟

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

١١-٣ : صف وارسم « محاذيات الالكترونات » للالكترونات الـ $2p$ و $3d$.

١٢-٣ : عرف (١) مدا الاستثناء لباولي و (ب) مبدأ أوفباو ؛ اذكر قاعدة هوند .

١٣-٣ : اعط اعداد انكم الاربعة لكل الكرون في الفرة العنيدة (غير الهيدروجين)

* ل : (أ) N ؛ (ب) Z ؛ (ج) $(Z - 1)$ ؛ (د) $(Z - 2)$ ؛ (هـ) $(Z - 3)$.

١٤-٣ : اكتب التركيبات الالكترونية للذرات التالية للعناصر العال : (أ) H ؛ (ب) He ؛ (ج) Li ؛ (د) Be ؛ (هـ) B ؛ (و) C ؛ (ز) N ؛ (ح) O ؛ (ط) F ؛ (ي) Ne ؛ (ك) Na ؛ (ل) Mg ؛ (م) Al ؛ (ن) Si ؛ (س) P ؛ (ع) S ؛ (ف) Cl ؛ (ق) Ar ؛ (ك) K ؛ (ل) Ca ؛ (م) Sc ؛ (ن) Ti ؛ (س) V ؛ (ع) Cr ؛ (ف) Mn ؛ (ق) Fe ؛ (ك) Co ؛ (ل) Ni ؛ (م) Cu ؛ (ن) Zn ؛ (س) Ga ؛ (ع) Ge ؛ (ف) As ؛ (ق) Se ؛ (ك) Br ؛ (ل) Kr ؛ (م) Rb ؛ (ن) Sr ؛ (س) Y ؛ (ع) Zr ؛ (ف) Nb ؛ (ق) Mo ؛ (ك) Tc ؛ (ل) Ru ؛ (م) Rh ؛ (ن) Pd ؛ (س) Ag ؛ (ع) Cd ؛ (ف) In ؛ (ق) Sn ؛ (ك) Sb ؛ (ل) Te ؛ (م) I ؛ (ن) Xe ؛ (س) Ba ؛ (ع) La ؛ (ف) Ce ؛ (ق) Pr ؛ (ك) Nd ؛ (ل) Pm ؛ (م) Sm ؛ (ن) Eu ؛ (س) Gd ؛ (ع) Tb ؛ (ف) Dy ؛ (ق) Ho ؛ (ك) Er ؛ (ل) Tm ؛ (م) Yb ؛ (ن) Lu ؛ (س) Hf ؛ (ع) Ta ؛ (ف) W ؛ (ق) Re ؛ (ك) Os ؛ (ل) Ir ؛ (م) Pt ؛ (ن) Au ؛ (س) Hg ؛ (ع) Tl ؛ (ف) Pb ؛ (ق) Bi ؛ (ك) Po ؛ (ل) At ؛ (م) Rn ؛ (ن) Fr ؛ (س) Ra ؛ (ع) Ac ؛ (ف) Th ؛ (ق) Pa ؛ (ك) U ؛ (ل) Np ؛ (م) Pu ؛ (ن) Am ؛ (س) Cm ؛ (ع) Bk ؛ (ف) Cf ؛ (ق) Es ؛ (ك) Fm ؛ (ل) Mn ؛ (م) Si ؛ (ن) Al ؛ (س) Mg ؛ (ع) Na ؛ (ف) Ne ؛ (ق) F ؛ (ك) O ؛ (ل) N ؛ (م) C ؛ (ن) B ؛ (س) Be ؛ (ع) Li ؛ (ف) He ؛ (ق) H .

١٥-٣ : عن معدل المسافة بين النواة والالكترون في ذرة الهيدروجين اذا كان

الالكترون في (أ) تلك $2p$ ؛ (ب) تلك $3p$ ؛ (ج) تلك $3d$.

١٦-٣ : كانت درجات تقرير مخبر لمجموعة من الطلاب ٨٥ ، ٧٥ ، ٨٠ ، ٥٥ ، ٦٥ ، ٩٠ ، ٦٥ ، ٦٠ ، ٦٥ ، ٧٥ ، ٨٠ ، ٨٥ ، ٧٥ ، ٦٥ .

(أ) ارسم علاقة بين عدد الطلاب الذين حصلوا على درجة معينة وذلك

الدرجة . (ب) ما هي الدرجة الاكثر احتمالا ؛ ما الدرجة التي بها الحصول

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

الدرجة الاكثر احتمالا مضطحة كثيرا عن المعدل ؟ (هـ) هل يكون المسافة

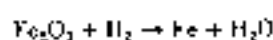
الاكثر احتمالا للالكترون عن النواة مختلف كثيرا عن معدل المسافة الفاصلة ؟

١٧-٣ : (أ) احسب قيمة ψ لـ (ب) لـ $1s$ ؛ (ج) لـ $2s$ ؛ (د) لـ $2p$ ؛ (هـ) لـ $3s$ ؛ (و) لـ $3p$ ؛ (ز) لـ $3d$ ؛ (ح) لـ $4s$ ؛ (ط) لـ $4p$ ؛ (ي) لـ $4d$ ؛ (ك) لـ $4f$ ؛ (ل) لـ $5s$ ؛ (م) لـ $5p$ ؛ (ن) لـ $5d$ ؛ (س) لـ $5f$ ؛ (ع) لـ $6s$ ؛ (ف) لـ $6p$ ؛ (ق) لـ $6d$ ؛ (ك) لـ $6f$ ؛ (ل) لـ $7s$ ؛ (م) لـ $7p$ ؛ (ن) لـ $7d$ ؛ (س) لـ $7f$ ؛ (ع) لـ $8s$ ؛ (ف) لـ $8p$ ؛ (ق) لـ $8d$ ؛ (ك) لـ $8f$ ؛ (ل) لـ $9s$ ؛ (م) لـ $9p$ ؛ (ن) لـ $9d$ ؛ (س) لـ $9f$ ؛ (ع) لـ $10s$ ؛ (ف) لـ $10p$ ؛ (ق) لـ $10d$ ؛ (ك) لـ $10f$ ؛ (ل) لـ $11s$ ؛ (م) لـ $11p$ ؛ (ن) لـ $11d$ ؛ (س) لـ $11f$ ؛ (ع) لـ $12s$ ؛ (ف) لـ $12p$ ؛ (ق) لـ $12d$ ؛ (ك) لـ $12f$ ؛ (ل) لـ $13s$ ؛ (م) لـ $13p$ ؛ (ن) لـ $13d$ ؛ (س) لـ $13f$ ؛ (ع) لـ $14s$ ؛ (ف) لـ $14p$ ؛ (ق) لـ $14d$ ؛ (ك) لـ $14f$ ؛ (ل) لـ $15s$ ؛ (م) لـ $15p$ ؛ (ن) لـ $15d$ ؛ (س) لـ $15f$ ؛ (ع) لـ $16s$ ؛ (ف) لـ $16p$ ؛ (ق) لـ $16d$ ؛ (ك) لـ $16f$ ؛ (ل) لـ $17s$ ؛ (م) لـ $17p$ ؛ (ن) لـ $17d$ ؛ (س) لـ $17f$ ؛ (ع) لـ $18s$ ؛ (ف) لـ $18p$ ؛ (ق) لـ $18d$ ؛ (ك) لـ $18f$ ؛ (ل) لـ $19s$ ؛ (م) لـ $19p$ ؛ (ن) لـ $19d$ ؛ (س) لـ $19f$ ؛ (ع) لـ $20s$ ؛ (ف) لـ $20p$ ؛ (ق) لـ $20d$ ؛ (ك) لـ $20f$ ؛ (ل) لـ $21s$ ؛ (م) لـ $21p$ ؛ (ن) لـ $21d$ ؛ (س) لـ $21f$ ؛ (ع) لـ $22s$ ؛ (ف) لـ $22p$ ؛ (ق) لـ $22d$ ؛ (ك) لـ $22f$ ؛ (ل) لـ $23s$ ؛ (م) لـ $23p$ ؛ (ن) لـ $23d$ ؛ (س) لـ $23f$ ؛ (ع) لـ $24s$ ؛ (ف) لـ $24p$ ؛ (ق) لـ $24d$ ؛ (ك) لـ $24f$ ؛ (ل) لـ $25s$ ؛ (م) لـ $25p$ ؛ (ن) لـ $25d$ ؛ (س) لـ $25f$ ؛ (ع) لـ $26s$ ؛ (ف) لـ $26p$ ؛ (ق) لـ $26d$ ؛ (ك) لـ $26f$ ؛ (ل) لـ $27s$ ؛ (م) لـ $27p$ ؛ (ن) لـ $27d$ ؛ (س) لـ $27f$ ؛ (ع) لـ $28s$ ؛ (ف) لـ $28p$ ؛ (ق) لـ $28d$ ؛ (ك) لـ $28f$ ؛ (ل) لـ $29s$ ؛ (م) لـ $29p$ ؛ (ن) لـ $29d$ ؛ (س) لـ $29f$ ؛ (ع) لـ $30s$ ؛ (ف) لـ $30p$ ؛ (ق) لـ $30d$ ؛ (ك) لـ $30f$ ؛ (ل) لـ $31s$ ؛ (م) لـ $31p$ ؛ (ن) لـ $31d$ ؛ (س) لـ $31f$ ؛ (ع) لـ $32s$ ؛ (ف) لـ $32p$ ؛ (ق) لـ $32d$ ؛ (ك) لـ $32f$ ؛ (ل) لـ $33s$ ؛ (م) لـ $33p$ ؛ (ن) لـ $33d$ ؛ (س) لـ $33f$ ؛ (ع) لـ $34s$ ؛ (ف) لـ $34p$ ؛ (ق) لـ $34d$ ؛ (ك) لـ $34f$ ؛ (ل) لـ $35s$ ؛ (م) لـ $35p$ ؛ (ن) لـ $35d$ ؛ (س) لـ $35f$ ؛ (ع) لـ $36s$ ؛ (ف) لـ $36p$ ؛ (ق) لـ $36d$ ؛ (ك) لـ $36f$ ؛ (ل) لـ $37s$ ؛ (م) لـ $37p$ ؛ (ن) لـ $37d$ ؛ (س) لـ $37f$ ؛ (ع) لـ $38s$ ؛ (ف) لـ $38p$ ؛ (ق) لـ $38d$ ؛ (ك) لـ $38f$ ؛ (ل) لـ $39s$ ؛ (م) لـ $39p$ ؛ (ن) لـ $39d$ ؛ (س) لـ $39f$ ؛ (ع) لـ $40s$ ؛ (ف) لـ $40p$ ؛ (ق) لـ $40d$ ؛ (ك) لـ $40f$ ؛ (ل) لـ $41s$ ؛ (م) لـ $41p$ ؛ (ن) لـ $41d$ ؛ (س) لـ $41f$ ؛ (ع) لـ $42s$ ؛ (ف) لـ $42p$ ؛ (ق) لـ $42d$ ؛ (ك) لـ $42f$ ؛ (ل) لـ $43s$ ؛ (م) لـ $43p$ ؛ (ن) لـ $43d$ ؛ (س) لـ $43f$ ؛ (ع) لـ $44s$ ؛ (ف) لـ $44p$ ؛ (ق) لـ $44d$ ؛ (ك) لـ $44f$ ؛ (ل) لـ $45s$ ؛ (م) لـ $45p$ ؛ (ن) لـ $45d$ ؛ (س) لـ $45f$ ؛ (ع) لـ $46s$ ؛ (ف) لـ $46p$ ؛ (ق) لـ $46d$ ؛ (ك) لـ $46f$ ؛ (ل) لـ $47s$ ؛ (م) لـ $47p$ ؛ (ن) لـ $47d$ ؛ (س) لـ $47f$ ؛ (ع) لـ $48s$ ؛ (ف) لـ $48p$ ؛ (ق) لـ $48d$ ؛ (ك) لـ $48f$ ؛ (ل) لـ $49s$ ؛ (م) لـ $49p$ ؛ (ن) لـ $49d$ ؛ (س) لـ $49f$ ؛ (ع) لـ $50s$ ؛ (ف) لـ $50p$ ؛ (ق) لـ $50d$ ؛ (ك) لـ $50f$ ؛ (ل) لـ $51s$ ؛ (م) لـ $51p$ ؛ (ن) لـ $51d$ ؛ (س) لـ $51f$ ؛ (ع) لـ $52s$ ؛ (ف) لـ $52p$ ؛ (ق) لـ $52d$ ؛ (ك) لـ $52f$ ؛ (ل) لـ $53s$ ؛ (م) لـ $53p$ ؛ (ن) لـ $53d$ ؛ (س) لـ $53f$ ؛ (ع) لـ $54s$ ؛ (ف) لـ $54p$ ؛ (ق) لـ $54d$ ؛ (ك) لـ $54f$ ؛ (ل) لـ $55s$ ؛ (م) لـ $55p$ ؛ (ن) لـ $55d$ ؛ (س) لـ $55f$ ؛ (ع) لـ $56s$ ؛ (ف) لـ $56p$ ؛ (ق) لـ $56d$ ؛ (ك) لـ $56f$ ؛ (ل) لـ $57s$ ؛ (م) لـ $57p$ ؛ (ن) لـ $57d$ ؛ (س) لـ $57f$ ؛ (ع) لـ $58s$ ؛ (ف) لـ $58p$ ؛ (ق) لـ $58d$ ؛ (ك) لـ $58f$ ؛ (ل) لـ $59s$ ؛ (م) لـ $59p$ ؛ (ن) لـ $59d$ ؛ (س) لـ $59f$ ؛ (ع) لـ $60s$ ؛ (ف) لـ $60p$ ؛ (ق) لـ $60d$ ؛ (ك) لـ $60f$ ؛ (ل) لـ $61s$ ؛ (م) لـ $61p$ ؛ (ن) لـ $61d$ ؛ (س) لـ $61f$ ؛ (ع) لـ $62s$ ؛ (ف) لـ $62p$ ؛ (ق) لـ $62d$ ؛ (ك) لـ $62f$ ؛ (ل) لـ $63s$ ؛ (م) لـ $63p$ ؛ (ن) لـ $63d$ ؛ (س) لـ $63f$ ؛ (ع) لـ $64s$ ؛ (ف) لـ $64p$ ؛ (ق) لـ $64d$ ؛ (ك) لـ $64f$ ؛ (ل) لـ $65s$ ؛ (م) لـ $65p$ ؛ (ن) لـ $65d$ ؛ (س) لـ $65f$ ؛ (ع) لـ $66s$ ؛ (ف) لـ $66p$ ؛ (ق) لـ $66d$ ؛ (ك) لـ $66f$ ؛ (ل) لـ $67s$ ؛ (م) لـ $67p$ ؛ (ن) لـ $67d$ ؛ (س) لـ $67f$ ؛ (ع) لـ $68s$ ؛ (ف) لـ $68p$ ؛ (ق) لـ $68d$ ؛ (ك) لـ $68f$ ؛ (ل) لـ $69s$ ؛ (م) لـ $69p$ ؛ (ن) لـ $69d$ ؛ (س) لـ $69f$ ؛ (ع) لـ $70s$ ؛ (ف) لـ $70p$ ؛ (ق) لـ $70d$ ؛ (ك) لـ $70f$ ؛ (ل) لـ $71s$ ؛ (م) لـ $71p$ ؛ (ن) لـ $71d$ ؛ (س) لـ $71f$ ؛ (ع) لـ $72s$ ؛ (ف) لـ $72p$ ؛ (ق) لـ $72d$ ؛ (ك) لـ $72f$ ؛ (ل) لـ $73s$ ؛ (م) لـ $73p$ ؛ (ن) لـ $73d$ ؛ (س) لـ $73f$ ؛ (ع) لـ $74s$ ؛ (ف) لـ $74p$ ؛ (ق) لـ $74d$ ؛ (ك) لـ $74f$ ؛ (ل) لـ $75s$ ؛ (م) لـ $75p$ ؛ (ن) لـ $75d$ ؛ (س) لـ $75f$ ؛ (ع) لـ $76s$ ؛ (ف) لـ $76p$ ؛ (ق) لـ $76d$ ؛ (ك) لـ $76f$ ؛ (ل) لـ $77s$ ؛ (م) لـ $77p$ ؛ (ن) لـ $77d$ ؛ (س) لـ $77f$ ؛ (ع) لـ $78s$ ؛ (ف) لـ $78p$ ؛ (ق) لـ $78d$ ؛ (ك) لـ $78f$ ؛ (ل) لـ $79s$ ؛ (م) لـ $79p$ ؛ (ن) لـ $79d$ ؛ (س) لـ $79f$ ؛ (ع) لـ $80s$ ؛ (ف) لـ $80p$ ؛ (ق) لـ $80d$ ؛ (ك) لـ $80f$ ؛ (ل) لـ $81s$ ؛ (م) لـ $81p$ ؛ (ن) لـ $81d$ ؛ (س) لـ $81f$ ؛ (ع) لـ $82s$ ؛ (ف) لـ $82p$ ؛ (ق) لـ $82d$ ؛ (ك) لـ $82f$ ؛ (ل) لـ $83s$ ؛ (م) لـ $83p$ ؛ (ن) لـ $83d$ ؛ (س) لـ $83f$ ؛ (ع) لـ $84s$ ؛ (ف) لـ $84p$ ؛ (ق) لـ $84d$ ؛ (ك) لـ $84f$ ؛ (ل) لـ $85s$ ؛ (م) لـ $85p$ ؛ (ن) لـ $85d$ ؛ (س) لـ $85f$ ؛ (ع) لـ $86s$ ؛ (ف) لـ $86p$ ؛ (ق) لـ $86d$ ؛ (ك) لـ $86f$ ؛ (ل) لـ $87s$ ؛ (م) لـ $87p$ ؛ (ن) لـ $87d$ ؛ (س) لـ $87f$ ؛ (ع) لـ $88s$ ؛ (ف) لـ $88p$ ؛ (ق) لـ $88d$ ؛ (ك) لـ $88f$ ؛ (ل) لـ $89s$ ؛ (م) لـ $89p$ ؛ (ن) لـ $89d$ ؛ (س) لـ $89f$ ؛ (ع) لـ $90s$ ؛ (ف) لـ $90p$ ؛ (ق) لـ $90d$ ؛ (ك) لـ $90f$ ؛ (ل) لـ $91s$ ؛ (م) لـ $91p$ ؛ (ن) لـ $91d$ ؛ (س) لـ $91f$ ؛ (ع) لـ $92s$ ؛ (ف) لـ $92p$ ؛ (ق) لـ $92d$ ؛ (ك) لـ $92f$ ؛ (ل) لـ $93s$ ؛ (م) لـ $93p$ ؛ (ن) لـ $93d$ ؛ (س) لـ $93f$ ؛ (ع) لـ $94s$ ؛ (ف) لـ $94p$ ؛ (ق) لـ $94d$ ؛ (ك) لـ $94f$ ؛ (ل) لـ $95s$ ؛ (م) لـ $95p$ ؛ (ن) لـ $95d$ ؛ (س) لـ $95f$ ؛ (ع) لـ $96s$ ؛ (ف) لـ $96p$ ؛ (ق) لـ $96d$ ؛ (ك) لـ $96f$ ؛ (ل) لـ $97s$ ؛ (م) لـ $97p$ ؛ (ن) لـ $97d$ ؛ (س) لـ $97f$ ؛ (ع) لـ $98s$ ؛ (ف) لـ $98p$ ؛ (ق) لـ $98d$ ؛ (ك) لـ $98f$ ؛ (ل) لـ $99s$ ؛ (م) لـ $99p$ ؛ (ن) لـ $99d$ ؛ (س) لـ $99f$ ؛ (ع) لـ $100s$ ؛ (ف) لـ $100p$ ؛ (ق) لـ $100d$ ؛ (ك) لـ $100f$ ؛ (ل) لـ $101s$ ؛ (م) لـ $101p$ ؛ (ن) لـ $101d$ ؛ (س) لـ $101f$ ؛ (ع) لـ $102s$ ؛ (ف) لـ $102p$ ؛ (ق) لـ $102d$ ؛ (ك) لـ $102f$ ؛ (ل) لـ $103s$ ؛ (م) لـ $103p$ ؛ (ن) لـ $103d$ ؛ (س) لـ $103f$ ؛ (ع) لـ $104s$ ؛ (ف) لـ $104p$ ؛ (ق) لـ $104d$ ؛ (ك) لـ $104f$ ؛ (ل) لـ $105s$ ؛ (م) لـ $105p$ ؛ (ن) لـ $105d$ ؛ (س) لـ $105f$ ؛ (ع) لـ $106s$ ؛ (ف) لـ $106p$ ؛ (ق) لـ $106d$ ؛ (ك) لـ $106f$ ؛ (ل) لـ $107s$ ؛ (م) لـ $107p$ ؛ (ن) لـ $107d$ ؛ (س) لـ $107f$ ؛ (ع) لـ $108s$ ؛ (ف) لـ $108p$ ؛ (ق) لـ $108d$ ؛ (ك) لـ $108f$ ؛ (ل) لـ $109s$ ؛ (م) لـ $109p$ ؛ (ن) لـ $109d$ ؛ (س) لـ $109f$ ؛ (ع) لـ $110s$ ؛ (ف) لـ $110p$ ؛ (ق) لـ $110d$ ؛ (ك) لـ $110f$ ؛ (ل) لـ $111s$ ؛ (م) لـ $111p$ ؛ (ن) لـ $111d$ ؛ (س) لـ $111f$ ؛ (ع) لـ $112s$ ؛ (ف) لـ $112p$ ؛ (ق) لـ $112d$ ؛ (ك) لـ $112f$ ؛ (ل) لـ $113s$ ؛ (م) لـ $113p$ ؛ (ن) لـ $113d$ ؛ (س) لـ $113f$ ؛ (ع) لـ $114s$ ؛ (ف) لـ $114p$ ؛ (ق) لـ $114d$ ؛ (ك) لـ $114f$ ؛ (ل) لـ $115s$ ؛ (م) لـ $115p$ ؛ (ن) لـ $115d$ ؛ (س) لـ $115f$ ؛ (ع) لـ $116s$ ؛ (ف) لـ $116p$ ؛ (ق) لـ $116d$ ؛ (ك) لـ $116f$ ؛ (ل) لـ $117s$ ؛ (م) لـ $117p$ ؛ (ن) لـ $117d$ ؛ (س) لـ $117f$ ؛ (ع) لـ $118s$ ؛ (ف) لـ $118p$ ؛ (ق) لـ $118d$ ؛ (ك) لـ $118f$ ؛ (ل) لـ $119s$ ؛ (م) لـ $119p$ ؛ (ن) لـ $119d$ ؛ (س) لـ $119f$ ؛ (ع) لـ $120s$ ؛ (ف) لـ $120p$ ؛ (ق) لـ $120d$ ؛ (ك) لـ $120f$ ؛ (ل) لـ $121s$ ؛ (م) لـ $121p$ ؛ (ن) لـ $121d$ ؛ (س) لـ $121f$ ؛ (ع) لـ $122s$ ؛ (ف) لـ $122p$ ؛ (ق) لـ $122d$ ؛ (ك) لـ $122f$ ؛ (ل) لـ $123s$ ؛ (م) لـ $123p$ ؛ (ن) لـ $123d$ ؛ (س) لـ $123f$ ؛ (ع) لـ $124s$ ؛ (ف) لـ $124p$ ؛ (ق) لـ $124d$ ؛ (ك) لـ $124f$ ؛ (ل) لـ $125s$ ؛ (م) لـ $125p$ ؛ (ن) لـ $125d$ ؛ (س) لـ $125f$ ؛ (ع) لـ $126s$ ؛ (ف) لـ $126p$ ؛ (ق) لـ $126d$ ؛ (ك) لـ $126f$ ؛ (ل) لـ $127s$ ؛ (م) لـ $127p$ ؛ (ن) لـ $127d$ ؛ (س) لـ $127f$ ؛ (ع) لـ $128s$ ؛ (ف) لـ $128p$ ؛ (ق) لـ $128d$ ؛ (ك) لـ $128f$ ؛ (ل) لـ $129s$ ؛ (م) لـ $129p$ ؛ (ن) لـ $129d$ ؛ (س) لـ $129f$ ؛ (ع) لـ $130s$ ؛ (ف) لـ $130p$ ؛ (ق) لـ $130d$ ؛ (ك) لـ $130f$ ؛ (ل) لـ $131s$ ؛ (م) لـ $131p$ ؛ (ن) لـ $131d$ ؛ (س) لـ $131f$ ؛ (ع) لـ $132s$ ؛ (ف) لـ $132p$ ؛ (ق) لـ $132d$ ؛ (ك) لـ $132f$ ؛ (ل) لـ $133s$ ؛ (م) لـ $133p$ ؛ (ن) لـ $133d$ ؛ (س) لـ $133f$ ؛ (ع) لـ $134s$ ؛ (ف) لـ $134p$ ؛ (ق) لـ $134d$ ؛ (ك) لـ $134f$ ؛ (ل) لـ $135s$ ؛ (م) لـ $135p$ ؛ (ن) لـ $135d$ ؛ (س) لـ $135f$ ؛ (ع) لـ $136s$ ؛ (ف) لـ $136p$ ؛ (ق) لـ $136d$ ؛ (ك) لـ $136f$ ؛ (ل) لـ $137s$ ؛ (م) لـ $137p$ ؛ (ن) لـ $137d$ ؛ (س) لـ $137f$ ؛ (ع) لـ $138s$ ؛ (ف) لـ $138p$ ؛ (ق) لـ $138d$ ؛ (ك) لـ $138f$ ؛ (ل) لـ $139s$ ؛ (م) لـ $139p$ ؛ (ن) لـ $139d$ ؛ (س) لـ $139f$ ؛ (ع) لـ $140s$ ؛ (ف) لـ $140p$ ؛ (ق) لـ $140d$ ؛ (ك) لـ $140f$ ؛ (ل) لـ $141s$ ؛ (م) لـ $141p$ ؛ (ن) لـ $141d$ ؛ (س) لـ $141f$ ؛ (ع) لـ $142s$ ؛ (ف) لـ $142p$ ؛ (ق) لـ $142d$ ؛ (ك) لـ $142f$ ؛ (ل) لـ $143s$ ؛ (م) لـ $143p$ ؛ (ن) لـ $143d$ ؛ (س) لـ $143f$ ؛ (ع) لـ $144s$ ؛ (ف) لـ $144p$ ؛ (ق) لـ $144d$ ؛ (ك) لـ $144f$ ؛ (ل) لـ $145s$ ؛ (م) لـ $145p$ ؛ (ن) لـ $145d$ ؛ (س) لـ $145f$ ؛ (ع) لـ $146s$ ؛ (ف) لـ $146p$ ؛ (ق) لـ $146d$ ؛ (ك) لـ $146f$ ؛ (ل) لـ $147s$ ؛ (م) لـ $147p$ ؛ (ن) لـ $147d$ ؛ (س) لـ $147f$ ؛ (ع) لـ $148s$ ؛ (ف) لـ $148p$ ؛ (ق) لـ $148d$ ؛ (ك) لـ $148f$ ؛ (ل) لـ $149s$ ؛ (م) لـ $149p$ ؛ (ن) لـ $149d$ ؛ (س) لـ $149f$ ؛ (ع) لـ $150s$ ؛ (ف) لـ $150p$ ؛ (ق) لـ $150d$ ؛ (ك) لـ $150f$ ؛ (ل) لـ $151s$ ؛ (م) لـ $151p$ ؛ (ن) لـ $151d$ ؛ (س) لـ $151f$ ؛ (ع) لـ $152s$ ؛ (ف) لـ $152p$ ؛ (ق) لـ $152d$ ؛ (ك) لـ $152f$ ؛ (ل) لـ $153s$ ؛ (م) لـ $153p$ ؛ (ن) لـ $153d$ ؛ (س) لـ $153f$ ؛ (ع) لـ $154s$ ؛ (ف) لـ $154p$ ؛ (ق) لـ $154d$ ؛ (ك) لـ $154f$ ؛ (ل) لـ $155s$ ؛ (م) لـ $155p$ ؛ (ن) لـ $155d$ ؛ (س) لـ $155f$ ؛ (ع) لـ $156s$ ؛ (ف) لـ $156p$ ؛ (ق) لـ $156d$ ؛ (ك) لـ $156f$ ؛ (ل) لـ $157s$ ؛ (م) لـ $157p$ ؛ (ن) لـ $157d$ ؛ (س) لـ $157f$ ؛ (ع) لـ $158s$ ؛ (ف) لـ $158p$ ؛ (ق) لـ $158d$ ؛ (ك) لـ $158f$ ؛ (ل) لـ $159s$ ؛ (م) لـ $159p$ ؛ (ن) لـ $159d$ ؛ (س) لـ $159f$ ؛ (ع) لـ $160s$ ؛ (ف) لـ $160p$ ؛ (ق) لـ $160d$ ؛ (ك) لـ $160f$ ؛ (ل) لـ $161s$ ؛ (م) لـ $161p$ ؛ (ن) لـ $161d$ ؛ (س) لـ $161f$ ؛ (ع) لـ $162s$ ؛ (ف) لـ $162p$ ؛ (ق) لـ $162d$ ؛ (ك) لـ $162f$ ؛ (ل) لـ $163s$ ؛ (م) لـ $163p$ ؛ (ن) لـ $163d$ ؛ (س) لـ $163f$ ؛ (ع) لـ $164s$ ؛ (ف) لـ $164p$ ؛ (ق) لـ $164d$ ؛ (ك) لـ $164f$ ؛ (ل) لـ

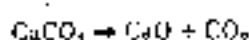
٢٩٤٠ (١٠٠) : احسب الاحتمال نصف النظري $4\pi m^2$ لاكترون ماغني
 تلك ١٠ للهيدروجين على المسافات ٢.٥ ، ٥.٠ ، ٧.٥ ، ١٠.٠ ،
 ١٢.٥ ، ١٥.٠ و ١٧.٥ (ب) ارسم علاقة لهذه الاحتمالات نصف النظرية
 مع r (ج) على اية مسافة تقع القيمة العظمى للاحتمالات نصف
 النظرية ؟ (د) استخدم طريقة التفاضل لتعيين المسافة التي يكون عندها
 الاحتمال نصف النظري اكبر ما يمكن .

٢٩٤٠ : (أ) استخدم $\psi(5) = 0$ و $\psi(1) = 1$: احسب قيم كل من $\psi(2p_z)$ و
 $\psi(2p_x)$ للقيم $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 180^\circ$.
 (ب) اعمل جدولاً يشمل على θ : $\psi(2p_z)$ ، $\psi(2p_x)$ ،
 (ج) ارسم علاقة $\psi(2p_z)$ مع θ وعلاقة $\psi(2p_x)$ مع θ .
 (د) ارسم علاقة $\psi(2p_z)$ مع θ وعلاقة $\psi(2p_x)$ مع θ .
 مبرهن على حساب التكريرات

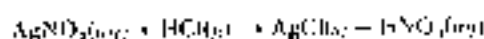
٢٩٤٠ : يمكن اختزال خام الحديد Fe_2O_3 الى الفلز بالمعالجة بنفسمان
 للهيدروجين .



(١) زن المعادلة (ب) كم من خام الحديد (بالتكولوجرامات) يلزم
 لتخفيض ٥ طن حديد ؟ (ج) ما هو حجم غاز الهيدروجين اللازم لاختزال ٥
 طن من خام الحديد اذا كانت كثافة غاز الهيدروجين ٨.٠٠٨ غم / لتر ؟
 ٢٩٤٠ : عند تسخين كربونات الكالسيوم ، تتحلل الى اكسيد الكالسيوم وثاني
 اوكسيد الكربون



(١) زن المعادلة (ب) كم عدد جزيئات CO_2 التي يمكن انتاجها من
 نحلل ٥٥٥ غم $CaCO_3$ ؟ (ج) كم عدد غرامات CaO الناتجة كذلك؟
 ٢٩٤٠ : بخنوي مطول مائي على ١٥٠ غم من $AgNO_3$ لكل لتر ، (أ) كم عدد
 مولات HCl ، (ب) كم عدد جزيئات HCl اللازمة لترسيب $AgNO_3$
 جميعها في ٥٢.٥ مل من هذا المحلول ؟ ان معادلة التفاعل هي :





1 - اكتشاف الدورية DISCOVERIES OF PERIODICITY

في ال ٢٥ سنة الأولى من القرن التاسع عشر ، تم اكتشاف ٢٠ عنصرياً جديداً ، وبازدياد عدد العناصر المعروفة ، أصبحت التنبؤات الفيزيائية والكيميائية بين بعضها جلية . وقد بحث الكيميائيون عن مبدأ طبيعي يمكن بواسطة وضع العناصر التنبؤية في مجموعة . ففي ١٨٦٧ ، وجد دويميرنر Dobereiner أنه 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 الاتفاق والاختلاف (الجدول ٤ - ١) . وبعد ١٠٠ سنة أخرى (في ١٩١٣) اكتشف المبدأ الذي أدى إلى الترتيب المعاصر للعناصر على مسد هـ ، جـ ، جـ هـ ، هـ ، هـ ، H. Moalev وهو :

أن خصائص العناصر عبارة عن حوالٍ دورية لاعدادها الذرية .
وتد اعتمد اكتشاف هذه الدورية أو القانون الدوري على التحاليل مسبقين :

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

الجدول (٤ - ١) : ثلاثيات دوبيرفر.

٢٢	كرويت	٣٥	كلور	٤٠	كالسيوم	٧	ليديوم
٧٩	سفيينيوم	٨٠	بروم	٨٨	سترانشيوم	٢٢	صوديوم
١٢٨	سلينيوم	١٢٩	يود	١٢٧	باريوم	٣٩	بوتاسيوم
٨١	المعدل	٨٢	المعدل	٨٩	المعدل	٢٢	المعدل

التروية التي نحوي ثوابها على عدد معين من البروتونات مساو لعدد الإلكترونات التي تدور حولها .

لقد جرت أول محاولات هامة لتصنيف العناصر بعد مؤسس كلاسرو (١٨٦٠) ، حيث قسم الكيميائي الإيطالي Cannizzaro كاتيونات أو أثناء المؤتمرات انتاع كثير من الحضور بصحة فرضية أموغادرو (تحتوي جزيئات الغازات الثمانية على فترتين) . غائت المعارضة على الأوزان الذرية للأكسجين ، والكربون ، والنيروجين وعناصر أخرى (الفصل ١) ، وأصبح ممكنا ترتيب العناصر ترتيبا ذا معنى على أساس أوزانها الذرية . وسنرى أن ترتيب العناصر بالنسبة لزيادة أوزانها الذرية يكاد يكون مطلقا لذلك الذي يعتمد على العدد الذري ، وأن الترتيب المعتمد على أحدهما بمثل الترتيب المعتمد على الآخر .

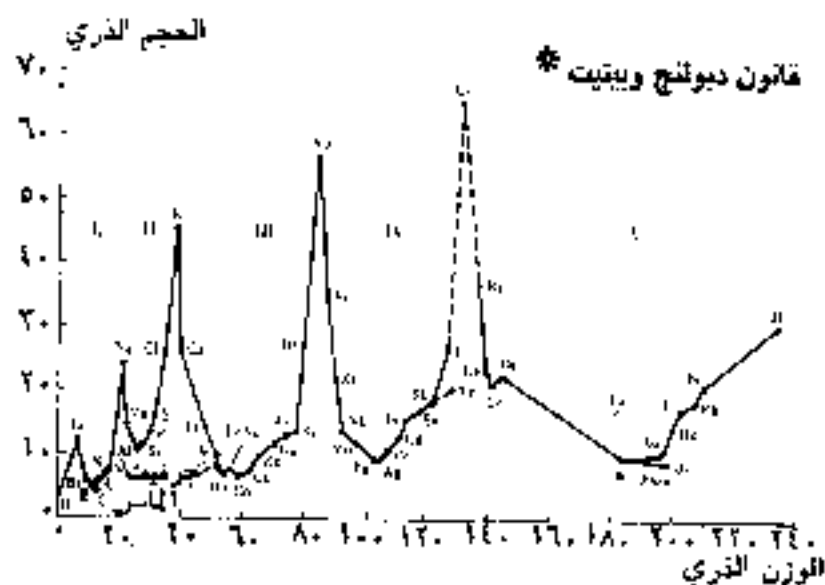
وفي ١٨٦٨ ، قسم الكيميائي الإنجليزي نيولاندز Newlands ، التابع لباحثاهم أعضاء الجمعية الكيميائية بلندي ، بعنوان قانون الثمانية وأسباب العلاقات العددية بين الأوزان الذرية . وقد أعد جدولاً رتب فيه العناصر حسب أزيدة الوزن الذري ، كما حاول تبين أن كل عنصر ثابت في المجموعة يظهر تكراراً في الخواص المشابهة . ول سوء الحظ ، كان في ذلك الوقت كثير من العناصر غير مكتشفة ، الأمر الذي أضفى على قانون الثمانية بعض العموش ، كما مدت أفكار نيولاندز غير واضحة لكثير من زملائه . الذين بدورهم لم يشجعوه على الاستمرار بأبحاثه . وقد تم سنيل هذا الموقف غير العادل بعد ١٩ سنة ، في ١٨٨٧ ، عندما منحه الجمعية الملكية مدالية ديتي بعد ٥ سنوات من منح مندليف وماير المداليسه نفسها لأعنيارهما مكتسفي القانون الدوري .

وقد اكتشف كل من ديميري ايفانوفتش مندوليف Mendeleev (روسي) وجوليوس لوثار ميهير Lothar Meyer (ألماني) مستقلين أن العناصر يمكن ترتيبها على أساس أوزانها الذرية . وعندما مرتب العناصر حسب الوزن الذري ،

Source	Group I		Group II		Group III		Group IV		Group V		Group VI		Group VII		Group VIII	
	Rh	RO	RO	RO	RO	RO	RH	RO	RH	RO	RH	RO	RH	RO	RH	RO
1																
2	H = 1															
3	Rh = 23															
4	K = 79															
5	Rh = 63															
6	Rh = 85															
7	Ag = 108															
8	Ag = 135															
9																
10																
11	Ag = 199															
12																

الشكل ٤ - ١ : ترتيب وتوزيع الذي يظهر الدورات الدورية العناصر الكهرومغناطيسية .

سعر / غم ، كما قدر الوزن الذري للاندسيوم بـ ١١٣ ، وتبلغ القيمة المقبولة في الوتث الحاضر ١١٢ (١١) .



الوزن الذري $\times$ الحرارة النوعية = ٦٢
كما وضعه ج. ن. ماير ١٨٧٠ *

الشكل ٤ - ٢ : الحجم الذري مقابل الوزن الذري .

نضع الحرارة النوعية المخرجة للاندسيوم ٠.٥٥ ، سعر/غم لذا يكون ورتة الذري
الغرامى = $\frac{٦٢}{٠.٥٥} = ١١٣$.

لقد علمت نتوآت مندليب الدقيقة على شد الانتباه ، كما ان قوة مبدأ
الترتيب الدوري للعناصر بلغت أشدها .

كما ماير ، الذي قام باكتشاف القانون الدوري مستقلاً ، 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 طبيعياً ان يعطى كل عنصر
رقماً يدل فقط على موقعه في المسلسل الذى يعتمد على تزايد في الوزن الذري ،
ولم يكن هناك اي مدلول طبيعي حقيقى لفهوم العدد الذري عندما بدأ استخدامه ،
لكن بعد ان افترض رذرفورد النظام الشمسى للذرة مع توانوا الدقيقة ، قدر أن

نذكر الخواص الكيميائية والفيزيائية بانتظام ، او بطريقة دورية . وبين الشكل (٤-١) ترتيب مندليف الذي يظهر 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 او العائلة نفسها .
الجدول (٤ - ٢) : تدرجات مندليف .

أبكا الألومنيوم * (جاليوم) أبكا العليبيكون (جيرمانيوم)				
التقدير	الاكتشاف	التقدير	الاكتشاف	
١٨٧١	١٨٧٥	١٨٧١	١٨٨٦	الحامضية
٦٨	٦٩٩	٧٢	٧٢٫٣٣	الوزن الذري
٥٩	٥٩٢	٥٥	٥٤٫٧	الكثافة ، غم / مل
٢	٣	٤	٤	المكافؤ أو عدد التكافؤ
غم / ٠٫٩١	٠٫٨٩	٠٫٧٣	٠٫٧٧	الحرارة النوعية سحر / غم
منخفضة	٣٫١	...	...	درجة الانصهار ، م°
سيفتة الاوكسيد				
صبغة الكلوريد				
.....		١٫٧	١٫٧٠٣	كثافة الاوكسيد غم / مل
.....		١٠٠	٨٦	درجة انصهار الكلوريد

وبما أن الزرنيخ والفسفور متشابهان ، فقد وضعهما في مجموعة ٥ ، ونترك أماكن شافرة في المجموعتين ٣ - ٤ ، حيث نبدأ محسباً بوجود عنصرين غير مكتشفين في السلسلة ٥ (انظر الشكل ٤ - ١) ، ولم نقبأ بالأوران الخفية لهذين العنصرين غير المكتشفين فحسب ، به نبدأ أيضاً بخواصهما الكيميائية والفيزيائية .
وبين الجدول ٤ - ٢ بصورة دقيقة نبؤاته لهذين العنصرين اللذين يعرفان الآن باسم جاليوم وجرمانيوم .

واعتمدت نبؤات مندليف في ترتيبه على منحى التغيرات في السلسلات او الدورات (الصنوف المتوازية) والمجموعات (الاعمدة الرأسية) . ونحن نقوم

* أبكا : مأخوذة من السنسكريتية وتعني «أول» ، او «أقبل» .

تكون شحته النووية قريبة جدا من نصف الوزن الذري :

$$Z \approx \frac{1}{2} (\text{الوزن الذري})$$

وبالعلاقة تكتمل من العناصر ، يكون نصف الوزن الذري مساويا للعدد الذري . مثلا النيكلوم وزنه الذري ٦٠ وهو الثاني في الترتيب ، والكربون وزنه الذري ١٢ ، وهو السادس في الترتيب والاكسجين ١٦ وهو الثامن ، والكبريت ٣٢ وهو السادس عشر وينطبق هذه القاعدة على الدورين التالية والثالثة ، لذا يمكن توسيع المعادلة (٤ - ٢) كما يلي :

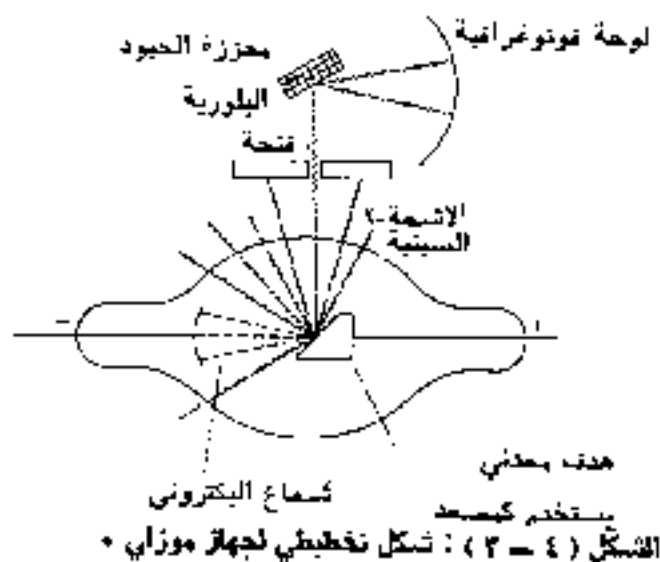
$$Z \approx \frac{1}{2} (\text{الوزن الذري}) = \text{العدد الذري}$$

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

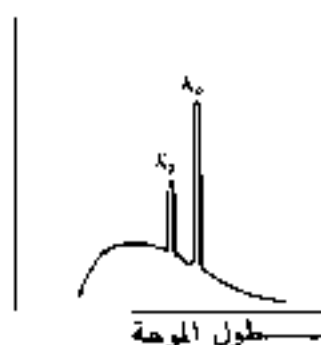
$$Z = \text{شحنة النواة} = \text{العدد الذري} = ne$$

لقد جاء اثبات هذه الفرضية نتيجة ابحاث موزلي على تحليل الاشعة السينية (x-rays) الناتجة عندما تسقط اشعة المهبط على الفلزات . فعندما تستخدم العناصر الفلزية كأهداف لاشعة المهبط ، التي هي اشعة الكترونية (الصفحة ٤) ، ينبعث عنها طيف الاشعة السينية . ويوجد عادة خطان شديدا للبعدان 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 انطراكا ،



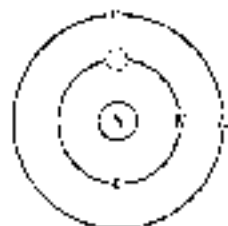
الكثافة الضوئية



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

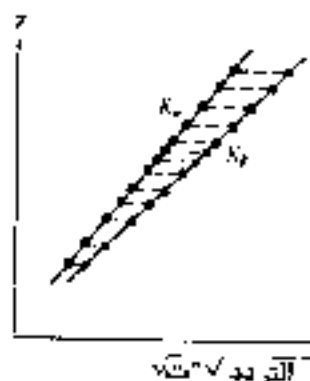
حيث ينطلق الإلكترون من خارج الذرة ، ويمتلئ المكان الشاغر في إطار K عندما يسقط إلكترون في مستويات الطاقة الأعلى للذرة إلى إطار K ، مما يسبب في انبعاث الأشعة السينية (شكل ٤ - ٥) .

و كما يبين من المعادلة (٣ - ٣) ، تعتمد طاقة الإلكترون ما في الذرة على الشحنة النووية Z ، التي عرّفها رذرفورد بالعدد الذري . وكلما ازدادت الشحنة النووية ، تزداد قوة ربط الإلكترون ، ومن ثم تعتمد طاقة وتتردد الأشعة السينية ، المتبعثة عن الأهداف الفلزية ، على العدد الذري للعنصر الهدف . وقد وجد موزلي أن التردد ، ومن ثم طاقة الخطتين اللامعيتين لمختلف الأشعة السينية ، تزداد بطريقة منتظمة كلما ازداد العدد الذري . وكما يظهر من الشكل (٤ - ٦) ، فإن علاقة الأعداد الذرية مع الجذور التربيعية للترددات لأي من الخطتين هي خطية لجميع العناصر الـ ٢٨ التي جربها موزلي . وبعد نشر



(أ) ينطلق الإلكترون في إطار K بواسطة اشعاع المبعوث
(ب) يشترك الانطلاق في إطار K
(ج) ينبعث شعاع سيني عندما يسقط إلكترون من مدار أعلى إلى إطار K

الشكل (٤ - ٥)



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

اللامعين في طيف الشعاع السيني .

أبحاث موزلي في ١٩١٣ ، أصبح واضحاً أن خواص العناصر هي دوال دورية لأعدادها الذرية .

أن ترتيب العناصر بالنسبة للعدد الذري يكاد يكون مطابقاً لترتيبها بالنسبة للوزن الذري ، لكن يوجد هناك قليل من الفروق الهامة . فالاتباع الحقيقي للنظام الوزن الذري ، يضع انبوتاسيوم قبل الأرجون ، والنيكل قبل الكوبالت والبود قبل التيلوريوم :

... و (٥٨,٩٣) Co ، (٥٨,٧) Ni و و (٢٩,٩٤٨) Ar و (٢٩,٩) K

و و (١٢٧,٦٠) Te ، (١٢٦,٩٠) I .

أما الترتيب بالنسبة للعدد الذري ، فسينتج عنه قلب هذه الأزواج :

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

لقد وجد متدليل أنه من الضروري تعبير مكان أزواج معينة من العناصر اختيارياً في ترميزه الدوري الذي يعتمد على الأوزان الذرية ، وذلك لكي يحصل على العناصر المتشابهة في مجموعة واحدة . أما عن ترتيب العناصر بالنسبة للعدد الذري ، فلن تكون هناك حاجة لتغيير أماكنها . وينص القانون الدوري المعاصر ، على أن خواص العناصر هي دوال دورية لأعدادها الذرية .

٤ - ٢ التركيب الإلكتروني للذرات والقانون الدوري

بما أن العدد الذري يساوي عدد الإلكترونات في الذرة ، فقد أضلفت

مساهمات موزلي الى الأدلة المتزايدة الأخرى حقيقته تحكم التركيب الإلكتروني للذرة في "خواص" كيميائية وفيزيائية للعناصر ومركباتها ، ويعتمد أن عناصر العائلة الواحد تخضع لتفاعلات كيميائية متشابهة لأن لها نفس التركيبات الإلكترونية .

بين الشكل (٧-٤) النموذج الحالي للترتيب الدوري ، وغد قسم إلى أربع مناطق سميت " s " و " p " و " d " و " f " ، وهناك سبع دورات (صفوف) : - ويميز التركيب الإلكتروني لأول عنصر في كل دورة بالرمز ns^2 ، حيث " n " هو أعلى مستوى طاقة مشغول في الدورة ، وبين كذلك رغم الدورة - تمثلا ، تركيبة الهيدروجين في الدورة الأولى هو $1s^1$ ، ولثيتيوم في الدورة الثانية هو $2s^1$ ، وسوديوم في الدورة الثالثة هو $3s^1$ ، وتسمى الأعمدة المجموعات أو العائلات ، وبلاحظ أن هناك عائلات ١ وعائلات ٦ ، حيث يسمى أعضاء العائلات ١ العناصر العادية ، ويسمى أعضاء العائلات ٦ العناصر الانتقالية أو العناصر الفلزية . واستتابة . وسوف نخصص معظم مجلنا في هذا الفصل لخواص العناصر العادية .

المجدول (٤ - ٢) : الدورة الثانية

$2s^1$	$1s^2$	$2s^2$			
$2s^2$	$1s^2$	$2s^2$			
$2p^3$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$
$2p^4$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$
$2p^5$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$
$2p^6$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$
$2p^7$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$
$2p^8$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	$2p^2$	$2p^3$

يوجد في الدورة الأولى عنصران فقط ، ويرجع ذلك إلى أن مستوى الطاقة الأول يمكن ملؤه بالإلكترونين فقط . الهيدروجين $Z = 1$ ، يجب أن يكون تركيبه الإلكتروني $1s^1$ في الحالة الأرضية ، وهيليوم He ، $Z = 2$: يجب أن يكون في الحالة $1s^2$ ، حيث يمثل مستوى الطاقة الأول بالإلكترونين .

والليثيوم هو العنصر التالي ، وعدد الذري ٣ : لذا يجب أن يذهب الإلكترون الثالث إلى مستوى الطاقة الثاني ، ويكون وصف الليثيوم هو $2s^1 1s^2$. وهناك

الجدول الدوري للعناصر

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 1.00794	He 4.00260																
Li 6.941	Be 9.01218																
Na 22.989769	Mg 24.304																
K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.955912	Ti 47.88	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938045	Fe 55.845	Co 58.933195	Ni 58.6934	Cu 63.546	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.64	As 74.9216	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.80
Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90584	Zr 91.224	Nb 92.90638	Mo 95.94	Tc 98	Ru 101.07	Rh 102.9055	Pd 106.42	Ag 107.8682	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.710	Sb 121.757	Te 127.60	I 126.90547	Xe 131.29
Cs 132.90545	Ba 137.327	La 138.9047	Hf 178.49	Ta 180.94788	W 183.84	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.222	Pt 195.083	Au 196.966569	Hg 200.59	Tl 204.384	Pb 207.2	Bi 208.9804	Po 209	At 210	Rn 222
Fr 223	Ra 226	Ac 227	Ku 238														

Ce 140.12	Pr 140.90765	Nd 144.242	Pm 144.9126	Sm 150.36	Eu 151.964	Gd 157.25	Tb 158.92534	Dy 162.50	Ho 164.93032	Er 167.259	Tm 168.934	Yb 173.045	Lu 174.967
Th 232.0377	Pa 231.03688	U 238.02891	Np 237.04817	Pu 244.06422	Am 243.06138	Cm 247.07035	Bk 247.07035	Cf 251.0832	Es 252.0832	Fm 257.10	Md 258.10	No 259.10	Lw 261.10

Atomic weights of the elements

البيانات (1-2) : الجدول الدوري للعناصر (كتلة $^{12}\text{C} = 12.0000$ وحدة)

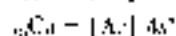
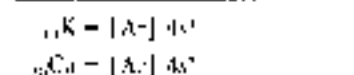
ثانيه عناصر في الدورة الثانية ، وهي تتوافق مع الذرات التي تحتل مستويات
 الإلكترونات ذات الطاقة الاعلى اذالك $2s$ أو $2p$. ويمتلئ مستوى الطاقة
 الثاني بـ ذرة النيون ، لذا يكون النيون العنصر الأخير في الدورة الثانية . وبهذا
 الإلكترونات في الدورة الثالثة سـل، اذالك $3s$ و $3p$. ويكون الصوديوم ،
 $_{11}\text{Na}$: العنصر الأول في الدورة الثالثة ، أما العنصر الثامن والاخير فهو
 الأرجون ، $_{18}\text{Ar}$. أما تراكيبها الإلكترونية نرى :



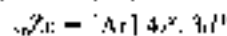
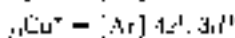
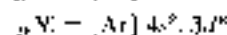
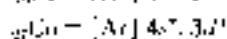
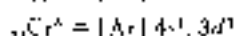
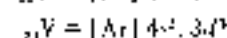
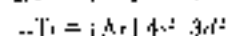
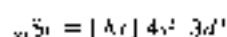
وتكمل الدورة الأولى عندما يمتلئ مستوى الطاقة الأول . وتكمل الدورة
 ثانية عندما يمتلئ مستوى الطاقة الثاني ، وتكمل الدورة الثالثة قبل أن يمتلئ
 مستوى الطاقة الثالث . والأرجون ، الذي ليس له إلكترونات في اذالك $3d$ ،
 هو العنصر الأخير في الدورة الثالثة . ان العنصر الأول في الدورة الرابعة هو
 البوتاسيوم ، وله تركيب الأرجون والإلكترون واحد في اذالك $4s$.



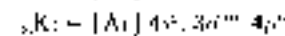
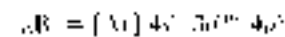
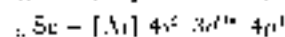
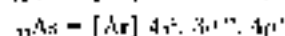
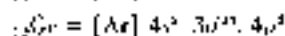
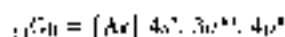
الجدول (٤ - ١) : الدورة الرابعة .



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 تقريباً ، ومع تفحصنا التراكيب الإلكترونية للذرات من البوتاسيوم إلى الكرونيوم ، أي الدورة الرابعة ، نلاحظ أن هذه الأفلاك تكون قد امتلأت . وبين الجدول (٤ - ٤) عناصر الدورة الرابعة . وقد قسم إلى أجزاء d و p و s . وبذلك هذا على أن الكترونات النفاث تسهل الأفلاك الأعلى : s و p و d ، وهي الإلكترونات ذات الطاقة الأعلى . وتعين الكترونات التكافؤ الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناصر .

وتكون العناصر العشرة للدورة الرابعة ، بدءاً من سكاكندريوم : Sc إلى الزنك Zn سلسلة الفلزات الانتقالية الأولى . والعنصر العشرة ، موجودة على وجود عشرة إلكترونات يمكن أن تشغل أفلاك d الخمسة . ويوجد علاوة على ذلك سلسلتان لعناصر الفلزات

الانتقالية : السلسلة الثالثة ، من إيريوم : Ir إلى كاديوم : Cd ، والسلسلة الخامسة . والسلسلة الثالثة ، من ثاليوم : Tl إلى زينك : Zn ، ونص في الدورة السادسة .

ونشير العلامات النجمية بجانب (d) و (p) في الجدول (٤ - ٤) إلى أن تراكيبها الإلكترونية لا تتماشى تماماً مع التوانين المعطاة في الشكل (٣ - ١٧) . فقد نترجح أن يكون تركيب الكروم $3d^4 4s^2 [Ar]$ ، لكنه اكتشف أن الأفلاك الأكثر ثباتاً هي ما يكون من مجموعات فيها المثبتة وفيها النصف الممتلئة . وبالرجوع إلى التركيب $3d^5 4s^1 [Ar]$ نجد ظلي ذرة الكروم $4s$ و $3d$ نصف ممتلئين ، وكذلك يمكن وصف تركيب النحاس بـ $3d^{10} 4s^1 [Ar]$ ، لكن التركيب $3d^{10} 4s^2 [Ar]$ هو المفضل لأنه يتضمن تلك $4s$ نصف - ممتلي ، وأفلاك $3d$ ممتلئة تماماً .

وتحتوي الدورة الخامسة على ١٨ عنصراً ، أن طاقة الأفلاك $5s$ و $4d$ و $5p$ متساوية تقريباً ، وهناك الإلكترونات في تلك $5s$ للروبيديوم : Rb = $5s^1 [Kr]$ ، فإذا تفحصنا العناصر الـ ١٧ التالية حسب تزايد العدد الذري ، نلاحظ أن أفلاكها $5s$ و $4d$ و $5p$ تملأ بالتوالي وذلك حسب المبادئ المبينة في نهاية الفصل . والعنصر الأخير في الدورة الخامسة هو الفار النبل زنون : $Xe : Xe = 5p^6 5s^2 4d^{10} [Kr]$.

الجدول (٥ -) : الدورة السادسة *

$_{36}Kr = [Xe] 4d^5$
$_{37}Rb = [Xe] 5s^1$
$_{38}Sr = [Xe] 5s^2$
$_{39}Y = [Xe] 4f^1, 5d^1, 6s^2$
$_{40}Zr = [Xe] 4f^1, 5d^2, 6s^2$
$_{41}Nb = [Xe] 4f^4, 5d^1, 6s^2$
$_{42}Mo = [Xe] 4f^5, 5d^1, 6s^2$
$_{43}Tc = [Xe] 4f^5, 5d^2, 6s^2$
$_{44}Ru = [Xe] 4f^6, 5d^2, 6s^2$
$_{45}Rh = [Xe] 4f^7, 5d^3, 6s^2$
$_{46}Pd = [Xe] 4f^9, 5d^1, 6s^2$
$_{47}Ag = [Xe] 4f^10, 5d^1, 6s^2$
$_{48}Cd = [Xe] 4f^12, 5d^1, 6s^2$

$_{49}Ti = [Zr] 6p$
$_{50}Pb = [Hg] 6p^2$
$_{51}Bi = [Hg] 6p^3$
$_{52}Po = [Hg] 6p^4$
$_{53}At = [Hg] 6p^5$
$_{54}Rn = [Hg] 6p^6$

-Lanthanides, or inner transition metals

$_{57}La = [Xe] 4f^1, 6s^2$
$_{58}Ce = [Xe] 4f^2, 6s^2$
$_{59}Pr = [Xe] 4f^3, 6s^2$
$_{60}Nd = [Xe] 4f^4, 6s^2$
$_{61}Pm = [Xe] 4f^5, 6s^2$
$_{62}Sm = [Xe] 4f^6, 6s^2$
$_{63}Eu = [Xe] 4f^7, 6s^2$
$_{64}Gd = [Xe] 4f^7, 5d^1, 6s^2$
$_{65}Tb = [Xe] 4f^9, 6s^2$
$_{66}Dy = [Xe] 4f^{10}, 6s^2$
$_{67}Ho = [Xe] 4f^{11}, 6s^2$
$_{68}Er = [Xe] 4f^{12}, 6s^2$
$_{69}Tm = [Xe] 4f^{13}, 6s^2$
$_{70}Yb = [Xe] 4f^{14}, 6s^2$
$_{71}Lu = [Xe] 4f^{14}, 5d^1, 6s^2$

وتبدأ الدورة السادسة بالليثيوم ، Na ، وله إلكترون واحد في غلاف

٦٤ . وطائفة الافلاك $6s$ و $5d$ و $4f$ متساوية تقريبا ، وعدد الإلكترونات التي يمكن أن تشغل هذه الافلاك هي ٢٢ ، لذا تحتوي الدورة السادسة على ٣٢ عنصر : من Ca إلى Rn .

إن خواص العناصر ال ١٤ من سيريوم ، Zr ، إلى لوتيتيوم : Lu ، تتشابه كثيرا مع اللانثانوم ، La ، واللانثانوم هو العنصر الثالث في الدورة السادسة ، ومثل ذلك يكون أول فلز اسفالي لهذه الدورة ، وتدعى العناصر ال ١٤ التالية اللانثانيدات أو العناصر الانتقالية الداخلية . ويميز التشابه في هذه العناصر إلى أن إلكتروناتها التكافؤية تشغل افلاك $4f$ ، وأن اتصاف انطباعها الأيونية للأيونات + ٣ تساوت تقريبا من العنصر الأول حتى الأخير ، وبذلك تكون الدورة السادسة هي الأولى التي تشغل فيها الإلكترونات افلاك f في الحالة الأدنى للذرات .

وتظهر التركيبات الإلكترونية لعناصر الدورة السادسة في الجدول (٤ - ١٥) وهي مضافة إلى إجراء s ، d ، و f و p موضحة بذلك الافلاك التي تكون مشغولة بالإلكترونات التكافؤية ذات الطاقة - الأعلى .

وتبدأ الدورة السابعة بالعنصر المشع فرانسسيوم ، Fr ، ويتبعه راديوم : Ra . يبدأ العنصر التالي اكتينيوم : Ac ، سلسلة الفلزات - الانتقالية الرابعة ، وتدعى العناصر ال ١٤ التالية اكتينييدات ، وكلها تشبه الاكتينيوم ، ويرجع ذلك إلى أن إلكتروناتها التكافؤية تشغل افلاك $5f$. وإن اتصاف انطباع الأيونات السابعة متساوية تقريبا . وتشبهه الأكسيدات باللانثانيدات . والعنصر الأثقل والأخير في سلسلة الاكتينييدات محصر صفاء - ويدعى لورانسسيوم : Lr .

ويميز اكتينيوم ، Ac ، نظرا انتقاليا : أما الفلز الانتقالي التالي فسيكون عدده الذري ٨٩ + ١٤ وذلك لوجود الأكسيدات ال ١٤ في الدورة السابعة : ١ : أو ٢ ، ولقد أعلن عن تحضير العنصر ١٠٤ بادئون من الروس والأمريكان ، وسمي خورساثومنيوم : Ku ، أو اكتينيوم ؛ وذلك لأنه يقع في العائلة ٤ ب تحت الهافنيوم في الترتيب الدوري . ويمثل اكتينيوم وخورساثومنيوم الفلزين الانتقاليين الوحيدين المعروفين في الدورة ؛ ومنه - فرانسيزم وراديوم العنصرين الحاديين الوحيدين المعروفين ، أو العنصرين في المدوعات ١ : في الدورة السابعة . لذا فإن الدورة السابعة غير مكتملة بعد ، أما ذرات العناصر فوق يوتونيوم : Po ، في الترتيب الدوري ، فإن ثوبتها

غير ثابتة ومن ذلك إلى عناصر أخرى بواسطة النحل النووي . ويتبع من النحال النووي كمية حالته من الطاقة ، وهي تشكل أسس تقابل اليوراتيوم ٢٣٥ الذرية بـمحطات الطاقة . وسنرجع إلى الكيمياء النووية ، التي تبحث في تحولات انبعاث الذرية ، في الفصل العشرين .

٤ - الدور في التركيب الإلكتروني

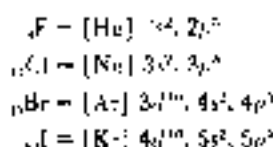
PERIODICITY IN ELECTRONIC STRUCTURE

إن اعتماد القانون الدوري على العدد الذري فهو تنجيم جميل مع النظرية الذرية المعاصرة للذرة ؛ وبطريق هذا عندما نقارن التركيب الإلكتروني للعناصر ضمن العائلة الواحدة ، ففي الجدول (٤ - ٦) نرى التركيب الإلكتروني للعائلة السليكونية ؛ $1s^2$: وعائلة الفلزات القلوية ؛ وعائلة الفلزات القلوية ؛ (٤ - ٦) .

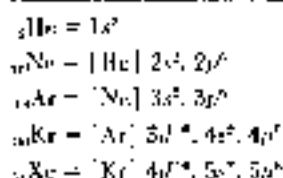
وهناك تركيب إلكتروني مميز لكل عائلة ؛ فللعائلات ns^2, np^2 ونعازلها ns^2, np^4 ، وللعائلات النبوية ns^1 ، حيث تمثل n دورة العنصر ويسمى من الطاقة الأعلى المنقول .

الجدول (٤ - ٦) : التركيب الإلكتروني ضمن العائلات .

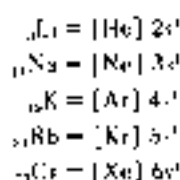
(VIIA) الهالوجينات



(0) الغازات النبيلة



(IA) المعادن القلوية



٤ - اتجاهات في التكاثر أو عدد التأكسد

TRENDS IN VALENCE OR OXIDATION NUMBER

كان مندليف يعتقد بأن صيغة الاوكسيد مميزة للمجموعة أو العائله .
جميع عناصر المجموعة ١ تكون اوكاسيد صيغتها R_2O ، مثل Na_2O ، K_2O ، Ag_2O ، وعناصر المجموعة ٢ تكون اوكسيد صيغتها RO ، مثل BeO و MgO و ZnO ، ويؤكد الشكل (٤ - ١) ، وهو ترتيب مندليف ، هذا السلوك لان صيغة الاوكسيد لكل مجموعة أو عائله مكتوبة على رأس كل عمود .

ورقم المجموعة أو العائله يساوي اعلى عدد تأكسد يظهر في عمود في العائله ، اننا نعطي عدد تأكسد -٢ للأوكسجين ، ثم نستخدم القواعد المبينة في الفصل ٢ ، يجب أن تظهر عناصر المجموعة ٢ اعداد تأكسد +٢ ، وبذلك يكون عدد التأكسد مميزا للمجموعة ، ويظهر كثير من العناصر أكثر من عدد تأكسد واحد ، لكن القيمة الاعلى لعدد التأكسد تكون دالة دوريه للعدد الذري ، وإذا كتبنا صيغ الهيدريدات لمجموعة ما ، فإنه يظهر اتجاه آخر لعدد التأكسد ، وبين الجدول (٤ - ٧) صيغ هيدريدات الدورة الثانية ، حيث يعطى الهيدروجين عدد اللازمات يعطى الهيدروجين عدد تأكسد +١ ، وتكون اعداد تأكسد اللازمات سالبة ، ان اشارة التأكسد اختبارية الى حد ما ، لكنها معتمدة على دليل بأن ذرات الفلز تعطي الكترونات لذرات الهيدروجين بينما تخذ اللازمات الكترونات من ذرات الهيدروجين ، ومن ناحية اخرى : يمكن القول بأن اللازمات تتفاعل مع الالكترونات أكثر من الهيدروجين ، وعندما تتفاعل مع الهيدروجين ، تصبح فترات التنز موجبة نسبيا ، وتظهر الفترات سالبة مع الالكترونات أقل من الهيدروجين ، وفي المبدأ ، CH_4 ، يساوي انكربون والهيدروجين في تفاعلها مع الالكترونات ، لذا لا بدود عدد تأكسد الكربون بـ ستة اشارة .

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

الهيدريد	عدد التأكسد
LiH	- ١
B ₂ H ₆	- ٢
BeH ₂	(٢ +)
CH ₄	٤
NH ₃	- ٣
OH ₂	- ٢
F ₂	- ١

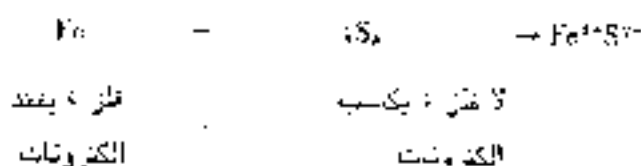
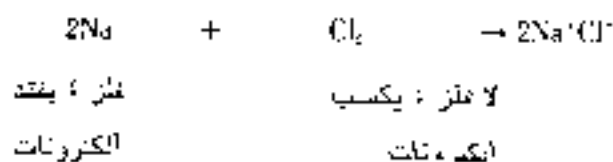
BeH₂ غرض ٤ فالتركيب لم يعطى مطابقا .

ويمكن تفسير اعداد التأكسد المبينة في الجدول (٤ - ٧) على ضوء التركيبات الإلكترونية (الجدول ٤ - ٣) . وعندما يتعامل كل من الليثيوم والبريليوم والفلورين مع الهيدروجين ، فانها تفضل الى تركيب الغاز النبيل هيليوم . $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ، وذلك بعددتي الإلكترون : والكرونيين وثلاثة الكترونات على الترتيب : منها تحصل العناصر الباقية من الدورة الثانية على تركيب الغاز النبيل خنون ، $2p^4 1s^2 2s^2 2p^6$: عندما يتعامل مع الهيدروجين ، ونعطى ذرات الهيدروجين إلكترونات تكافؤ تلك الاماكن الشاغرة في اذلاك $2p$ للكترون والفلورين والأكسجين والفلور .

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

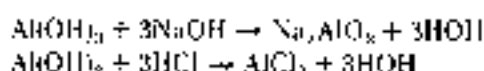
٤ - ٦ الفلزات والالافلزات

ان اوتابع ميوزات العناصر الفلزية نسطحها اللامع ، وبوصفيتها انعكاسي لحرارة والكهرباء ، ميل الفلزات الى غنى الكترونات في تفاعلاتها الكيميائية ؛ وذلك بمعنى اعداد تأكسد موجبة ممتازة .



وبالإضافة إلى ذلك فإن هيدروكسيدات الفلز مثل NaOH و Mg(OH)_2 و Ba(OH)_2 قلوية ، أما اللافلزات فنظهر أعداد تأكسد سالبة ، ويكون هيدروأكسيداتها — مثل حامض الكبريتك : $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ أو H_2SO_4 ، وحامض النيتريك ، PO(OH)_3 أو H_3PO_4 ، وحامض الأيتريك $\text{NO}_2(\text{OH})$ أو HNO_3 حامضية .

وعندما نمر بدورة ما — نلاحظ انتقالا تدريجيا من العناصر الغازية إلى السائلة ، وبمثل الخط المنقطع في الشكل ٤١ — ٧ الفصل بين الفلزات واللافلزات ، أما العناصر الفاصلة والواقعة على الخط المنقطع ، فإن خواصها تتوسط بين الفلز واللافلز . وعلى سبيل المثال ، يمكن أن يمتثل هيدروكسيد الألومنيوم كحامض أو كقاعدة .



وتكون أعضاء عائلة الفلزات — القارية اقوى القواعد ، وتكون أعضاء عائلة الهالوجينات اقوى الاحماض . ولأجل هذا ، نعتبر عناصر المجموعة ١ الأكثر فلزية ، وتكون هذه العناصر شديدة الفاعلية ، إذ لا يمكن وجودها في حالتها العنصرية الفعلية في الطبيعة ، ذلك لأنها تتأكسد بسهولة ، أي أنها تفقد إلكتروناتها بسهولة . وكذلك ، لا يمكن وجود الهالوجينات في حالتها العنصرية في الطبيعة ، وذلك لأنها تفتقر بسهولة ، أي أنها تكسب إلكترونات مكونة مركبات الهاليد .

ومع مرور الزمن ، أننا عندما نمر عبر دورة ما من اليسار إلى اليمين ، نجسده تسلسلا ثابتا في الخواص ، من فلزية عالية إلى لافلزية عالية (انظر الشكل ٤١-٧) . وعندما نتحرك إلى أسفل في مجموعة ما ، تصبح العناصر أكثر فلزية .

واستناداً لهذه الاتجاهات ، يكون السيزيوم أكثر العناصر غلظية ، والفلور أكثر العناصر لافلزية . (يحتمل أن يكون الفرانشيوم أكثر غلظية من السيزيوم ؛ لكنه نادر لدرجة أن خواصه لم تدرس بصورة كافية) .

٤ - ٧ الاتجاهات في الخواص الفيزيائية

سننحصر الآن الاتجاهات في خواص معينة للعناصر ، وذلك لكي نوضح جوانب الترتيب الدوري . وسنكتفي الخواص التي نقتصرها من فهم السلوك الكيميائي للعناصر ، وسنستأمنها في الفصول التالية . وعند هذا الحد ، سوف نحصر اهتمامنا بالعناصر العادية ، أو العائلات ١ في الترتيب الدوري . أما الاتجاهات في خواص العناصر الانتقالية فنسبجها في الفصل ١٩ .

نصف القطر الذري

كما فوهنا في الفصل ٣ ، لم نعد نأمل في تعيين الموضع الدقيق للإلكترون ما في ذرة ما ، لذا يكون من الخطأ التفكير في نصف قطر ذرة ما ، بأنه المسافة من النواة إلى أبعد الكروين . وبدلاً من ذلك ، يمكننا تعريف نصف قطر ذرة ما ، بأنه نصف المسافة بين ذرتين متماثلتين في رابطة كيميائية . ويبين الجدول (٤ - ٨) أطوال روابط جزيئات الهيدروجين والهالوجينات ونصف الأقطار الذرية المحسوبة .

الجدول (٤ - ٨)

الجزئي،	طول الرابطة Å	نصف القطر الذري ، Å
H-H	١.٠٨	٠.٥٥
F-F	١.٤٢	٠.٧٢
Cl-Cl	٢.٠٢	١.٠١
Br-Br	٢.٣٠	١.١٥
I-I	٢.٦٦	١.٣٣

يبين الجدول (٤ - ٩) نصف الأقطار الذرية لعدد من العناصر العادية في تناقصها 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 1.13	Be 0.90	B 0.80	C 0.77	N 0.73	O 0.74	F 0.72	Ne 1.12
3	Na 1.56	Mg 1.36	Al 1.25	Si 1.17	P 1.10	S 1.09	Cl 1.01	Ar 1.54
4	K 1.96	Ca 1.26	Ga 1.26	Ge 1.22	As 1.16	Se 1.16	Br 1.15	Kr 1.69
5	Rb 2.16	Sr 1.92	In 1.44	Sn 1.38	Sb 1.38	Te 1.35	I 1.35	Xe 1.90

عبر دورة ما ، ويزداد بمرور اسفل دورة ما .

وبرجع العناصر في نصف القطر ، دورة ما : الى الـ إلكترونات التكافؤ تخضع لقوة جذب أكبر واكبر كلما ازدادت شحنة النواة : مما يؤدي الى انقصر نصف القطر . ولنوضح : دعنا نأخذ بعين الاعتبار الدورة الثالثة . ان جميع عناصر الدورة تتألف لها التركيب الداخلي اليون : $1s^2, 2s^2, 2p^6$.

ويمكن تمثيل المصوديوم بـ $3s^1$ [Ne] والماغنسيوم بـ $3s^2$ [Ne] ، وهكذا . ونؤكد التماثل العنيفة ان التركيب الداخلي للنيون في عناصر الدورة الثالثة . لا ينفذ كثيرا سلسلة الإلكترونات الى املاك $3s$ و $3p$. ويزداد العدد الذري ، نرداد الشحنة على التركيب الداخلي ، وذلك لازدياد عدد البروتونات في النواة بينما يفسر عدد الإلكترونات التركيب الداخلي ، وبسبب : ١ : تنسب .

فيتم جذب الإلكترون التكافؤ $3s$ للمصوديوم بشحنة + 1 على التركيب الداخلي ، طرا لووجد 11 بروتون في النواة و 1٠ إلكترونات في مستوى الطاقة الاول والثاني للتركيب الداخلي . أما في الماغنسيوم ، فنكون شحنة التركيب الداخلي + 2 (١٢ بروتوناً محاطة بـ ١٠ إلكترونات لاملاك $1s$ و $2s$ و $2p$) ، وبذلك يكون كل من الكتروني $3s$ لفرة الماغنسيوم متجذبا بواسطة التركيب الداخلي الذي يحمل شحنة + 2 ، الامر الذي يجعل

الكتروني التكافؤ $3s$ للماغنسيوم اقرب للنواة ، وبذلك يصبح نصف قطر ذرة الماغنسيوم اصغر من نصف قطر ذرة المصوديوم . ويزداد شحنة التركيب الداخلي عبر الدورة ، وبذلك تظهر ذرات الدورة تفتاها في نصف القطر الذري . وعندنا ننحرك اسفل العائلات ، نرداد مستويات طاقة الكترونات التكافؤ للعناصر : يسبب حتى شحنة التركيب الداخلي ثابتة . ويكون الكترون التكافؤ في

الليثيوم في مستوى الطاقة الثاني فوق تركيب داخلي ذي شحنة 1.4 (2 برونون + الكرونين) ، لذا يجذب الكرونا ملك 1.4 الكرون التكافؤ عن غرض جذب انتواف . أما العنصر التالي في العائلة ، صوديوم ، فيكون الكرون اسكافؤ فيه في مستوى الطاقة الثالث فوق تركيب داخلي ذي شحنة 1.4 (11 برونون + 1.4 الكرون) . وتكون الكرونات كل عنصر تلع في مستوى الطاقة الاعلى التالي ، وذلك تكون الكرونات التكافؤ أبعد عن التواف .

ونستطيع ان ندرك الآن لماذا تتلخص الطبيعة الفيزية للعناصر اذا تحركنا عبر الدورة ، وتزداد اذا تحركنا اسفل المجموعة . ذلك لان شحنة التركيب الداخلي تزداد عبر الدورة ، ونميا لذلك تزداد قوة الجذب على الكرونات التكافؤ . أما عندما نتحرك اسفل المجموعة ، فتبقى شحنة التركيب الداخلي ثابتة . وبما ان الكرون التكافؤ يكون في مستوى الطاقة الاعلى ، لذا يسهل انتزاعه من المسطر .

الجدول (٤ - ١٠) : جهود التأين للدورة الثانية وعائلة ١٤

الدورة الثانية	التركيب الإلكتروني في مستوى الطاقة الثاني	جهود جهد التأين كيلو سعر/مول	عائلة ١٤	حالة الكرون التكافؤ	جهود التأين كيلو سعر/مول
Li	$2s^1$	١٢٤	Li	$2s^1$	١٢٤
Be	$2s^2$	٢١٧	11Be	$3s^1$	١٢٠
B	$2s^2 2p^1$	١٩٠	K	$4s^1$	١٠٠
C	$2s^2 2p^2$	٢٦١	Rb	$5s^1$	٩٥
N	$2s^2 2p^3$	٢٤٠	Cs	$6s^1$	٩٠
	$2s^2 2p^4$	٢١٥			
F	$2s^2 2p^5$	٤٠٢			
Ne	$2s^2 2p^6$	٥٠٠			

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

منعزله ، ويمكن اعتبار ذرة الغاز منعزله اذا كان الغاز تحت ضغط منخفض .
ويمكن معيّل الثأين بها على : $X(g) + IP \rightarrow X^+(g) + e^-$

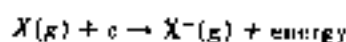
مع انه ورغم وجود شوائب عديدة ، إلا أن جهد الثأين يزداد عادة عبر الدورة
وبقل أسفل المجموعة - ويكون الاتجاه معاكسا تماما لاتجاه نصف القطر الذري .
وهذا ليس مجرد صدفة . اذ كلما اقترب الالكترونون من النواة كثت الطائفة
اللازمة لتزعيه اكبر . وعبر دورة ما ، تتناقص انصاف الانطرار الذرية ، وتزداد
تبعا لذلك جهود الثأين ، أما اذا تحركنا أسفل مجموعة ما ، فان نصف القطر
الذري يزداد ، وتبعاً لذلك ينقص جهد الثأين ، كما هو مبين في الجدول (١-١) .
جذب الالفة للالكترونات

تتناقص باستمرار جهود ثأين عناصر عشلة الفلزات المتلوية (IA) كلما
ازداد العدد الذري ، هذا هو الاتجاه السائد ضمن العائلات ، لكن هذا الاتجاه
يخرف أحيانا . فمثلا ، ناليوم ، II العنصر الاخير لعائلة (IIIA) ، له جهد
ثأين أعلى من أي عنصر في العائلة ما عدا البورون .

ومع هذا ، يكون جهد - الثأين بشكل عام موازيا لصفة اللافلزية للعناصر :
أي كلما ازداد جهد الثأين (الزيادة العائقة للفلز في شزع الالكترون) - تصبح
العناصر أكثر لا فلزية في سلوكها الكيميائي . أن أكثر العناصر فلزية وهما
 Cs و Rb ، أنها جهدا ثأين منخفضة ، كما أن اللافلزات أوكسجين ، وكلاور
وفلور لها جهود ثأين عالية .

جذب الالكترونات Electron affinity

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



وكما تشرح التسمية فهو يقيس جذب ذرة ما لالكترون ما . تكون اللافلزات
أيونات سالبة ثلثته ، أما الهالوجينات (VIIA) وبعض اعضاء عائلتي VA و VIA
فلهما تراكيب داخلية عالية الشحنة ، اذا أدى توى جذب عالية على الالكترونات
المضامة ، ونشغل الالكترونات الزائدة أماكن شاغرة في إغلاك p . أما
الفلزات ، فتكون شحنت تراكيبها الداخلية منخفضة نسبيا ، وبذلك تكون تهم
جذب الالكترونات ميب منخفضة او حتى صفرا .

وينصح أن جذب الألفة للإلكترون لا بد أن يزداد عبر دورة ما ، ويقط أسفل مجموعة ما . وبين الجدول (٤-١١) قيم جذب الإلكترون لمعدة عناصر ، ويظهر أن هذا الذي ندرجته مسبقا ، لكن مع وجود بعض التباين . وعلى سبيل المثال ، يبدو أن الفيتين للأكسجين والفور فلان ، لكن هناك ازدياد بشكل عام عبر دورة ٢ . ومع أنه لا يوجد اتجاه واضح في عائلة 1A ، إلا أنه يبدو وجود هيكل عام لانخفاض جذب الإلكترون أسفل أية عائلة . ولأسوء الخط ، يصعب قياس جذب الإلكترون ، إذ لا تتوفر معطيات كافية لعمل اختبار جيد . ومع ذلك بسامعنا هذا المفهوم كثيرا في المنيل عن الخواص الكيميائية للعناصر .

الجدول (٤-١١): مقايير جذب الإلكترون لبعض العناصر ، كيلو سعر / مول

الدورة	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H 1						
2	Li 3 Be 4	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
3	Na 11 Mg 12	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
4	K 19 Ca 20	Ca 20	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
5	Rb 37 Sr 38	Sr 38	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53

٤ - A الفريولنت : مساهمة من الترتيب الدوري

FRIGONS: AN ASSISTANT FROM THE PERIODIC TABLE

في الجزء الأول من هذا القرن ، استخدمنا الأمونيا وثاني أكسيد الكبريت والبروبان كموائيل مجردة في المبردات الكهربائية للأغراض التجارية والمنزلية على حد سواء . والأمونيا ، NH_3 ، سامة وثاني أكسيد الكبريت سام وأكّال [corrosive] ، والبروبان قابل للاحتراق بشكل خطير . لذا كانت الحاجة ملحة لمركب غازي عديم الرائحة وغير أكّال ومهل الأمونيا . وكذلك كان من الضروري أن لا يكون غالي الثمن ليسهل قبوله .

كيف يتم البحث عن هذا المركب ؟ لقد رجح توماس بيدجلى الأصغر ، المهندس الأمريكي ، إلى الترتيب الدوري ، ولاحظ أن الثلاثينات النوافذة على بين الترتيب الدوري هي وحدها التي تكون مركبات فلزية على درجة حرارة الغرفة ، وأن قابلية هذه المركبات للاشتعال تقل من اليسار إلى اليمين . والأربع أن مركبات الهالوجين تستعمل كمبيطات للهب . ولاحظ أيضا أن مركبات

العناصر الثقيلة سامة أكثر من سبيل علم . قارنه هذه الملاحظات الى الاعتقاد بان مركبات الفلور مع لا فلزات اخرى اخف ستكون مبررات جيدة . وبعد سنتين من العمل المحوري ، استطاع ان يحضر ويفحص مجموعه من المركبات تعرف الآن باسم الفريونات Freons . وهذه هي مركبات الكربون والفلور والكلور ، مثل CF_4 و CCl_3F . ولها خواص يريد نموذجية وتستخدم الآن دون سواها مقرب في التبريد واجهزة تكيف الهواء .

اسئلة ومسابل

- ١ - (أ) اذا كانت فرضية افوغادرو ضرورية لتطوير الترتيب الدوري ؟ (ب) لماذا تم اكتشاف القانون الدوري سريعا بعد ان تم قبول فرضية افوغادرو ؟
- ٢ - (أ) اكتب التركيب الالكتروني لعنصر بولونيوم Po . (ب) الى ايه عائلة تنتمي Po ؟ كيف يتضمن التركيب الإلكتروني ذلك ؟ (ج) اكتب الصيغ المحتملة لكل من الهيدريدات والأكاسيدات والامحاض الاكسجينية لـ Po . (د) هل يكون عدد تأكسد البولونيوم موجبا أم سالبا في الهيدريد ؟ لماذا ؟

- ٣ - (أ) ماهي أهمية العدد الذري عندما استخدم لأول مرة ؟ (ب) ماهي العلاقة بين العدد الذري وشحنة النواة ؟ (ج) ما هي العلامة التي اكتشفها موزي وأدت الى القانون الدوري المعاصر ؟ (د) عرف القانون الدوري المعاصر ؟ كما جاء به مندليف وميلر . ا هـ عرف القانون الدوري المعاصر ؟

- ٤ - (أ) يقسم الترتيب الدوري المعاصر المبين في الشكل (٤ - ٧) ، الى مناطق تسمى ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ، ٧ ، ٨ ، ٩ . ما هي أهمية هذه التسمية ؟
- ٥ - (أ) فسّر المعنى ونقط مثلا على كل مما يلي (أ) فلز عادي ، (ب) فلز عادي ، (ج) فلز انتقالي ، (د) عنصر انتقالي داخلي ، (هـ) لا نائييد ، (و) اكتبيند .

٦ - باعتبار أن الدورة السابعة تحتوي ٣٢ عنصرا (١) ما العدد الذري للعنصر الأول العادي في الدورة الثامنة ؟ (ب) ما العددان الذريان لأول عنصر انتقالي في الدورة التالية وآخر عنصر انتقالي فيها .

- ٧ - (أ) ما هي التراكيب الالكترونية المميزة لكل من (١) عائلة IIIA ، (ب) عائلة IVA ، (ج) عائلة VIA ، (د) عائلة الصنف ؟
- ٨ - (أ) ماذا تعني عبارة التركيب الداخلي ؟ (ب) كيف تتغير شحنة التركيب الداخلي عبر دورة ما من اليسار الى اليمين ؟ (ج) بين انجساد ، حدة -

التركيب الداخلي لعائلة ما ، وذلك بأخذ شحنات التركيب الداخلي لعناصر

تمثله HA

٩-٤ : (١) اكتب التركيب الإلكتروني لعنصر فرانسسيوم Fr . (ب) الى

أى عائلة ينتمي ؟ كيف يظمن التركيب الإلكتروني ذلك ؟ اكتب الصيغ

المحددة لكل من الهيدريدات والكبريتيدات والبروميديات . (د) هل

عنصر كند فرانسسيوم حامضي ؟ لماذا ؟

١٠-٤ : ما هى العائلة التى لم تكن مكتشفة عندما اقترح مندليف الترتيب

الدوري للعناصر ؟

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

(أ) S, Cl, Ne, Se, Al

(ب) H, F, Se, I, Pb

١٢-٤ : اربط (أ) اتجاهات نصف القطر الذري مع الاتجاه في جذب الإلكترون ،

(ب) اتجاه جهد التأين الى اتجاه الخواص الفلزية : (ج) الاتجاه في نصف

القطر الذري والاتجاه في الخواص الفلزية .

١٣-٤ : إذا كان رمز العنصر المجهول ${}_{113}^{214}At$ تعني غير مكتمل ele) .

وكتبت النسبة المئوية بالوزن للأوكسجين ١٠.٠ في أحد أكاسيد الثالوم ،

عين الصيغة الأولية للأوكسيد الذي يشانه At

١٤-٤ : لم يحضر العنصر ١١٣ ولم يكتشف بعد . باستخدام مبدأ الدوربة ،

مأخوذاً من الكثافة ، درجة الانصهار ، حالة الأكسدة وصعوبة الأكسدة

والكربيد .

الانصهار .

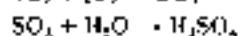
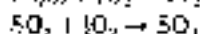
١٥-٤ : باستخدام الجدول (٩-٤) ، تنبأ بمدى انصاف قطار الكالسيوم

والزئبق والسدس .

تمرين على حساب الكميات

١٦-٤ : من مجموعة التفاعلات الكيميائية التالية ، عين عدد الباوندات من

حامض الكبريتيك التى يمكن ان تنتج من ١ كم

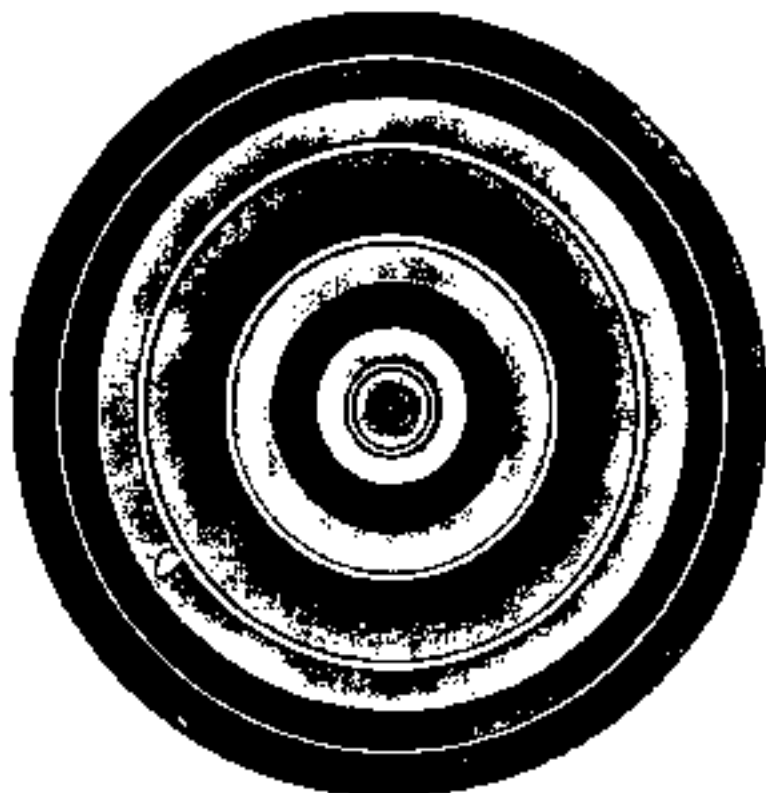


١٧-٤ : يتفاعل البروم Br_2 مع الحديد ليكون مركباً يحتوي على ٨١

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

١٨-٤ : عندما يحترق الكربون في غرفة من الاوكسجين ، ينتج عنه حوالي ١٤١ كيلوجرام لكل مول ، مع ان التكوين العنصري ينتج ٧٠.٩ كيلو سعر لكل مول (٢٢٢غم) ، نادا احتوت عينة من الفحم على ١٨٢ بالمئة كربون عنصري و ٣٢ بالمئة كبريت عنصري ، والباقي مواد غير قابلة للاشتعال . (ا) كم من الحرارة ينتج عن كل واحد من هذا الفحم ؟ ما الوزن (بيلغرامات) 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 مساوي ٨٩٢.٠ و ٢.٠٥ جم / لتر ، بالتقريب ، وذلك تحت نفس الظروف من الحرارة والضغط . ويكلف المركب العضوي من كربون وهيدروجين واوكسجين فقط . وبلغ النسبة المئوية بالوزن لكل من الكربون والهيدروجين ٥٢.٢ و ١٣.٢ ، بالتقريب (ا) بالاستعانة بقوانين انحلال المذابات ، عين الوزن الجزيئي للمركب . (ب) عين الصيغة الأولية للمركب . ا ج ا ما هي الصيغة الجزيئية ؟



الفصل الخامس

نظرية التكافؤ

VALENCE THEORY

٥ - ١ بنان الجزيئات THE ARCHITECTURE OF MOLECULES

يمكن الكيميائيون باستخدام أدوات التحليل الحديثة ووسائله الفيزيائية من استنتاج أن الجزيئات لها بنية محددة وتكون أنواع الذرات ، ومواقعها النسبية ، والمتماسكات بينها متطابقة ، في جميع جزيئات المركب الواحد . فمثلاً ، في جزيء الأمونيا ، NH_3 ، تتصل ذرة نيتروجين مع ثلاث ذرات هيدروجين ، ويكون شكل الجزيء ، كالتصویر ، إذ تقع ذرات الهيدروجين الثلاث على زوايا القاعدة ، بينما تقع ذرة النيتروجين على رأس الهرم . وتنبأ كيرك دافيسون لـ $\text{N}-\text{H}$ تسوي 107° ، والمتماسك بين ذرة النيتروجين وأي من ذرات الهيدروجين تساوي 107° . وهناك كثير من الجزيئات التي يكون فيها الهيدروجين ثلاث روابط وينسج جزيئاً هرمياً الشكل .

وفي جزيء الماء ، تتصل ذرتا هيدروجين مع ذرة اوكسجين فنتج جزيء
مقدي زواياه $H-O-H$ ، 105° ، والمسافة بين ذرة الاوكسجين و اى
من ذرتي الهيدروجين $1.1 \text{ \AA}$. وتكون ذرة الاوكسجين رابطتين في كثير من
المرات مما يسبب انثناء حولها بزوايه 105° تقريبا .

وواضح ان هناك بعض التفسيرات للطريقة التي تكون فيها ذرات معينة
اماطا محددة من التشكيلات . غلابد من وجود قوة موجهة تعمل على ذرات
الجزء غنفسيب في ان تأخذ الذرات تشكيلا محدد . 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
التجاذبية التي تعمل على ربطهما . ويكون المسانه الفاصلة بين المركز والمركز بين
ذرتين في الرابطة الكيميائية عادة اقل من $2 \text{ \AA}$. وتكاد لا تزيد عن $4 \text{ \AA}$. وتمثل
الرابطة الكيميائية شكلا ثابتا ، وتبعاً لذلك نلزم طاقة لفصل الذرتين المرتبطتين
عن بعضهما . وتقارح الطاقة اللازمة لكسر رابطة كيميائية ما من 20000 الى
 200000 سعر لكل جول من الروابط (1 eV روابط) .

وللتفسير كيف تتكون الروابط الكيميائية ، دعت الحاجة لافتراح كثير من
النظريات ، وهذه بعض نظريات التكافؤ . و اى نظرية تكافؤ جيدة يجب ان تجيب عن
ثلاثة اسئلة اساسية :

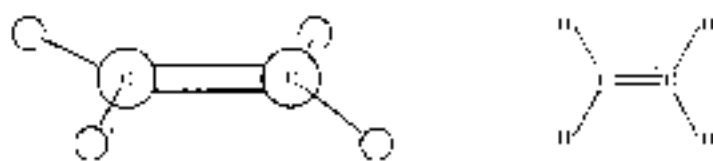
- (١) لماذا تتكون الرابطة الكيميائية ؟
 - (٢) لماذا يكون الذرات المختلفة عددا مختلفا من الروابط ؟
 - (٣) لماذا يكون هناك ترتيب محدد للذرات ضمن الجزيء ؟
- ان عبارة التكافؤ غير واضحة الى حد ما . فعندما نقول ان تكافؤ العنصر
س يساوي ٣ ، يمكن ان تعني بان العنصر س يكون مرتبطا بثلاث ذرات اخرى ،
او ان العنصر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

ومن ثم يكون عدد الروابط مساويا لعدد الذرات المرتبطة . والآن خذ في الاعتبار
ذرة الكربون في الايثيلين ، C_2H_4 (الشكل ٥ - ١) . يكون المركب مسنوبا ،
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 : ندل نظريات التكافؤ على وجود رابطة مزدوجة بين ذرتي 'كربون' . واستنادا الى التعريف الثاني يكون تكافؤ الكربون ٤ . وكثيرا ما تستخدم عبارة التكافؤ لتعنى عدد الروابط التي تكونها الذرة ، وهذا لا يعنى بالضرورة عدد الذرات الاخرى المرتبطة بها . لذا يكون تكافؤ الكربون عادة ٤ .



(١) كل ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات اخرى



(٢) يوجد رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون الاثيلين

المشكلة (٥ - ١) : الربط في الاثيلين

٥ - ١ تطور نظرية التكافؤ في القرن التاسع عشر

'استنادا' الى التحليل 'عنصري' ، 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 اميغالرو ، ٤٤ . وذلك اذا اخذنا انوزن الاجزئي للهيدروجين ٢ وحدة وزنية . تمكنا هذه النتائج من تعيين الصيغة الجزيئية للبروبان وهي C_3H_8 . ارجع الى طريقة تعيين الصيغ الكيميائية .

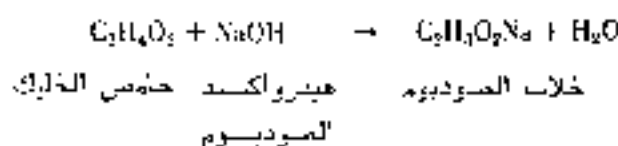
ان ما قلناه حتى الان لا يعطي اي دليل على ترتيب 'المسافات' في جزيء البروبان ، ويمكننا اعتبار جزيء ما كحدثه فجاء عدد معين واتوا مع معنى من الذرات مرتبط غير محدد . لكن الان ، عندما يقول كيميائي ان جزيئات المركب

الواحد متساوية ، يعني بنفك وجود عدد متساو من ذرات العناصر ذاتها في كل جزيء ، وأن الذرات لها تشكيل محدد .

هذا مفهوم التركيب الجزيئي الداخلي ، في منتصف القرن التاسع عشر ، يأخذ شيئاً من الاهتمام . لكن كثير من العلماء الرواد شعروا بأن تعيين مواقع الذرات في الجزيء ، أمر خارج عن مدى أي تجربة تفطر على البزل .

كانت عادة الكيميائيين العاملين في فصل الكيمياء العضوية تحليل المركب بواسطة طريقة انتقطة ، نفعراً أو تبديراً أكبر عدد من تقاضات المركب . ولم يكن الهدف من هذه الصيغ تحليل التركيب الجزيئي ، لكن مع معظم حجم المعرفة في التفاعلات الكيميائية ، أصبح زايماً احداث علاقة بين الصيغ انتقطة

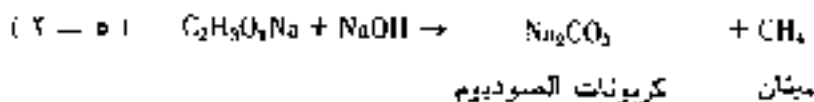
وتركييب الجزيء ، أخذ مثلاً حامض الخليك ، $C_2H_4O_2$: الذي كان عـدد درس بشكل جيد منذ سنة ١٨٥٠ . عرف حامض الخليك بتضاعلانه العديدة ، فهو يفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم ليكون مركباً استبدلت فيه احدى ذرات الهيدروجين الاربع بذرة صوديوم :



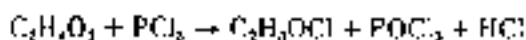
الجدول (٥ - ١) : الصيغ الجزيئية والانتقطة .

المركب	الصيغة الجزيئية	الصيغة الانتقطة
ميثان	CH_4	CH_4
كلوروفورم	$CHCl_3$	$CH \cdot Cl_3$
تحليل الحطب	CH_4O	$CH_3 \cdot O \cdot H$
كحول الحبوب	C_2H_6O	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot H$
نـر الميثيل	C_2H_6O	$CH_3 \cdot O \cdot CH_3$
نـر الابليل	$C_4H_{10}O$	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$
حامض الخليك	$C_2H_4O_2$	$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot H$
ايتلين	C_2H_4	$CH_2 \cdot CH_2$

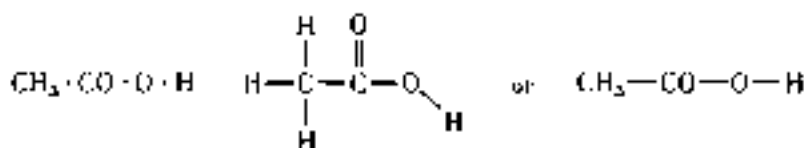
الاصيغة المنطقية التي سميت على هذا التفاعل فقط سنكتسبون
 $C_2H_3O_2-H$. وتعني النقطة في الصيغة أن إحدى ذرات الهيدروجين
 مدمجة كيميائياً مع الذرات الأخرى ، أي أن ذرة هيدروجين واحدة ، فاعملت ،
 ويتضح التاسع فإن خلاص الصوديوم ، مع مزيد من $NaOH$ ، ينتج كربونات
 الصوديوم والميثان ،



غذاً اعتبرنا الميثان ، CH_4 ، مشتقاً من $C_2H_3O_2Na$ لظهور أن ذرة
 كربون واحدة وذرتي أوكسجين انفصلتا كمجموعة واحدة وحل محلها ذرة
 هيدروجين منردة . على ضوء هذا ، نجد أن الصيغة المنطقية لـ $C_2H_3O_2Na$
 لابد أن تكون CH_3-CO_2Na ، وهذه إذا أدخمت في المعادلة (٥ - ١) ، تتطلب
 أن تكون صيغة حامض الخليك CH_3-CO_2-H . ويتفاعل حامض الخليك
 مع خامس كلوريد الفوسفور ، حيث نحل ذرة كلور منردة محل ذرة هيدروجين
 وذرة أوكسجين ، أو مجموعة هيدروكسيل :



استناداً إلى هذا التفاعل فقط ، سنكون الصيغة المنطقية لحامض الخليك
 هي C_2H_3O-OH . وهذه توضح أن مجموعة الهيدروكسيل اعتبرت كوحدة . وإذا
 أخذنا بالإعتبار التفاعلات الثلاثة معاً ، ستكون أفضل صيغة منطقية
 لأننا ندرس جميع التفاعلات ، أن متاربة بين هذه الصيغة ، التي أقررت في
 البداية في منتصف القرن التاسع عشر على أساس الدليل الكيميائي وحسنه
 والفلسفة المركبة الحديثة المقبولة لحامض الخليك ، تظهر التوافق بشكل
 مدعش .

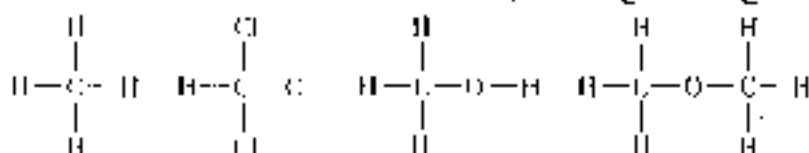


الصيغة التركيبية

الصيغة المنطقية

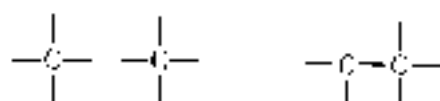
لقد قدم التفسير التركيبي للصيغ المنطقية في سنة 1858، على يد الكيميائي الألماني فريدريك أوغاست كيكولي : الذي كان يؤمن بأن « الفريه (الكاتو) » عبارة عن خاتمة أساسية للذرة ؛ يجب أن تكون ثابتة مثل وزن الذرة نفسها » .
 ونظير بعض الصيغ المنطية التي استخدمت في منتصف القرن التاسع عشر في بعض العناصر أنه يمكن أن تمثل نفسها بعدد ثابت من ذرات أخرى ، فيتمثل الهيدروجين بذرة أخرى واحدة ؛ بينما يتمثل الأوكسجين عادةً بذرتين أخريين ، لذا فنقول بأن الهيدروجين يكون رابطة واحدة فقط ، بينما يكون الأوكسجين رابطتين . وكذلك ، يكون الكلور رابطة واحدة ويكون الكربون أربع روابط .
 وقد أدى استخدام الصيغ المنطقية إلى مفهوم الكافو ؛ الذي يتطلب فوراً مركباً محدداً ضمن الجزئ .

إن تركيب غاز الميثان والكلوروفورم وكحول الخشب وغاز المينز كما تستنتج من الصيغ المنطقية في الجدول (٥ - ١) هي



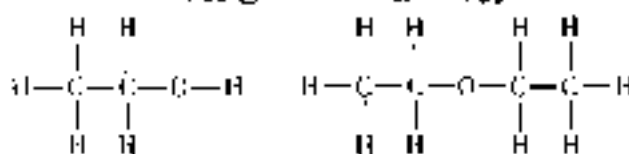
غاز المينز كحول الخشب كلوروفورم غاز الميثان

وعند كتابة الصيغ لمزيد من مركبات الكربون مثل كحول الأثيل واثيل الأثيل ، يتطلب الأمر مرضية أخرى . إذ يمكن أن تكون ذرة الكربون روابط مع ذرات كربون أخرى . يمكن أن يكون زوج من ذرات الكربون المتصلة بما مجموعه ثماني روابط ؛ لكن إذا ارتبط الزوج معاً ، فإنه يتطلب ١٠ روابط مع ذرات أخرى .



زوج مرتبط ، زوج منفصل ،

ست روابط غير نامية ثمانية روابط غير نامية

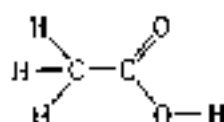


كحول الأثيل

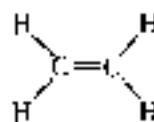
اثيل الأثيل

وبين الجدول (٥ - ١) ان الصيغتين الجزيئيتين لكحول الاثيل والـ
 الـ (متشابهتان) لكن الفرق في الصيغتين التمثيليتين يعكس حقيقة ان المركبين
 مختلفان الى درجة كبيرة في خواصهما الكيميائية والفيزيائية . يدعى المـ
 التي لها نفس الصيغ الجزيئية ، لكن تختلف صيغها التركيبية ايسومرات (isomers)
 وتسمى الصيغ التركيبية او المقطعية الخواص المختلفة للايسومرات وتسمى الصيغ
 التركيبية ايضا كيف ان المواد التي لها صيغ مختلفة تكون متشابهة . ان كحول
 المثل وكحول الاثيل - CH_3O و C_2H_5O ، لهما نفس الخواص وذلك لوجود
 المجموعة $C-O-H$ في كلا التركيبين . ويشابه اثر المثل والـ : لان صيغتهما
 تبين وجود مجموعة $C-O-C$.

لقد اضطر كيكولي لاختراع مفهوم الرابطة المضاعفة ، كي يدعم رايه في ان
 تكافؤ اله ذرة هو ثابت ، فانه يمكن اعطاء اخر مركبين في الجدول (٥ - ١)
 تسمين مركبتين تتشبان مع هذا التكافؤ الثابت في حالة استخدام الروابط
 المضاعفة كما يلي :



جليس الخليك



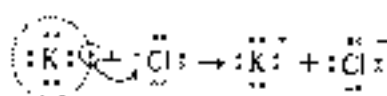
الـ

نحن الرابطة ازدوجة بين الكربون والاكسجين في جليس الخليك على
 التكافؤ ٢ للاوكسجين و ٤ للكربون ، بينما تتوافق على تكافؤ ٤ للكربون في
 الـ وذلك بوصول ذرتي الكربون برابطة مزدوجة . ومع ذلك هناك امثلة كثيرة
 لم تذكر هنا ، وينعمر معها الدماغ عن الهد ، لكن الإنكار التركيبية ومنهـ
 الرابطة المضاعفة الذي ينتج عنها علامة للغيبة في الكيمياء المعاصر .

٥ - ٣ الإلكترونات والتكافؤ :

لكن نقتل من نظرية التكافؤ المبرهن السابع عشر انى النظرية المعاصرة ،
 يجب ان تسمح فيها علانيتين هامتين . نعى الترتيب الدوري لتدليق (الذكر
 ١ - ١) ، ظهرت صيغ الاوكسيد والهيدريد كخاصية مميزة للعائلة الكيميائية .
 فلا بد ان يعنى هذا ان التكافؤ ذو المقدرة على الربط ، هو خاصية مميزة للعائلة

الكيميائية . ومن ١٨٩٨ الى ١٩١١ ، كملت ابحاث العلماء : ج . هـ . ج . هـ . وايرنست رذرفورد وفيلز بور وهفري بورلي تستحق الثناء معلا ، لانها اوضحت ان التركيب الالكتروني للذرة ، هو ايضا خاصية مميزة لعناصر العائنه . لذا ادى اندماج هاتين العلاقتين الدوريتين الى استنتاج انه يمكن تعيين تناقض ابيه ذرة بواسطة تركيبها الالكتروني . كما ان الالكترونات الخارجيه ، التي يمتلكونها داخله في الربط ، سميت تبعاً لذلك الكترونات التكافؤ . وفي ١٩١٦ - بعد ان تم تطوير النظام التسمي للذرة بور ورفرفورد : راي وونتر كوسيل ان الذرات تبيل للوصول الى التركيب الالكتروني للغاز البارد في تفاعلاتها الكيميائية . وقد اصبح هذا الاقتراح يدعى قاعدة الثمانية ، لان الحصول على تركيب الغاز الناصر يعني وجود ثمانية الكترونات في اطار التكافؤ . وانبات كوسيل انه عند حدوث تفاعل كيميائي ما ، تنتقل الكترونات من ذرة الى اخرى وتكون النتيجة ان نحصل كلا الطرفين على تركيب يمثل تركيب الغاز البارد (rare-gas) ، مثلاً ، خض بالاعبار تحول البوتاسيوم والكلور الى كلوريد البوتاسيوم :



لقد حصل كل من ايون البوتاسيوم والكلوريد على ترتيب مماثل تركيب الارغون ، وذلك بوجود ثمانية الكترونات في الاطار الخارجي او اطار التكافؤ ، كما تربط 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 تنوب ، 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 يمكن استخدامها في تفسير تكون المركبات الايونية وغير الايونية . انهم لم يربوا لانجموير كل على حدة ان قاعدة الثماني لا تتطلب الانفصال الكامل للالكترونات من ذرة الى اخرى . وذكر لويس (١٩٢٢) انه يمكن ان تسمى

ذرتان مع قاعدة التبادلية أو القاعدة التبادلية ، تسمى ملط بواسطة النقل الإلكترونيات 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 للأطراف الخارجيين لكلا الذرتين ٥ . كما ليس لويس أن الرابطة الكيميائية بين ذرتين سيع من مشاركة الكترونين ، وفي أغلب الأحيان ، ينتج عن مشاركة أزواج الكترونية من الرابطة التركيب النهائي لكل ذرة في الرابطة ، لكن هذا ليس دائما . هيدروجين يكون جزيئات ذات إلكترونين فقط في الأنوار الخارجى ، ويكون البورون مركبات ذات ٦ إلكترونات في المدار الخارجى ، كما يمكن أن يكون غنى المدار الخارجى للفوسفور ١٠ الكترونات . وتظهر ذرات ككسبر من الفلزات الانتالية ميلا لمشاركة ٦ أزواج الكترونات مع ذرات أخرى ، وذلك يكون في مدارها الخارجى ١٢ الكترونا . لكن جميع الروابط تنتج عن مشاركة زوج من الإلكترونات . وقد اعتقد لويس أنه « حتى قاعدة الأفضل هي أساسية أكثر من قاعدة الثماني » .

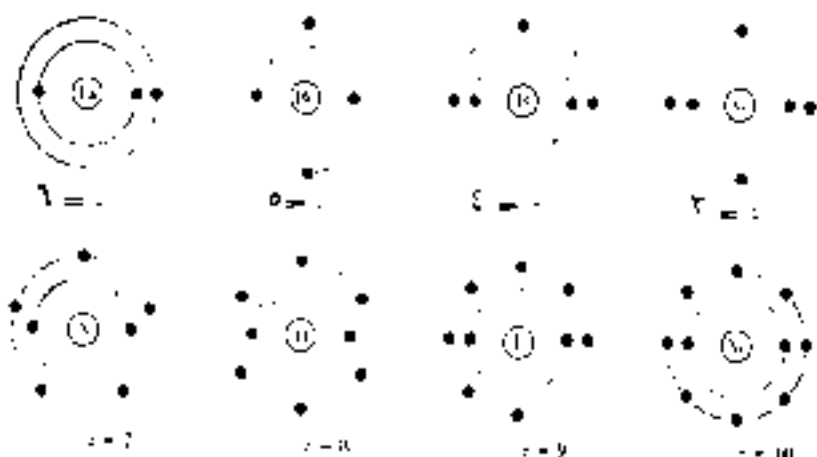
٥ - ٦ تطبيقات على نظرية لويس - لانجموير في التكافؤ

مع أن نظرية لويس - لانجموير ، التي اعتمدت على نموذج بور وذرغورد الفخر ، أعطت بواسطة نظرية ميكانيكا الكم الأكثر واقعية ، إلا أن تركيبات لويس للجزيئات لا تزال تستخدم بشكل واسع حتى يومنا هذا . يمثل جزيء الهيدروجين بشكل بسيط جدا ، لكل ذرة هيدروجين إلكترون واحد ، وعندما تكون رابطة ، تشارك الذرتان زوج الإلكترونات بشكل متساو .

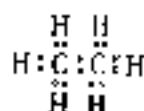


وبعزى مكون الجزيء H_2 إلى ميل الذرتين لتفصيل إلى تركيب غازي سائل ، وفي هذه الحالة تشارك كل من الذرتين زوج الإلكترونات وتعمل كل منهما لتركيب المعليوم .

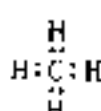
١١ نماذج بور - رفرغورد لذرات عناصر الدورة الاولى هي:



لاحظ ان الاطار الداخلي لكل ذرة في الدورة يحتوي على الكترونين ، وهذا الاطار مكمل ، وتعتبر الكتروناته خاملة كيميائيا . اما الكترونات المدار التالي فتكون هي خط المواجهة للربط ، ويعتبر الاطار الثاني اطار التكافؤ لعناصر الدورة الثانية . ويدعى جزء الذرة الذي يحوي نواة والكترونين داخليين التركيب الداخلي للذرة (كيرنل أو ركوز) ، ويبقى على ما هو عليه أثناء التحولات الكيميائية . لذا يمكن تمثيل ذرات الدورة الثانية بطريقة ايسط وذلك باغفال الاطار الداخلي . ولكى يتضح الكربون ، C ، مع قاعدة الثماني ، لا بد وان تكسب اربعة الكترونات لتكمل اطار التكافؤ ، ويمكن ان يتم ذلك بمشاركة الالكترونات مع اربع ذرات اخرى كما في الميثان : CH_4 ، ايثان : C_2H_6 ، وكثير من مركبات الكربون الاخرى .

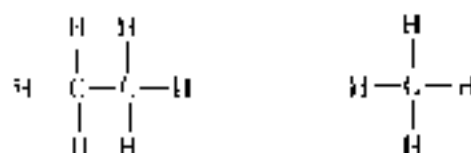


ايثان

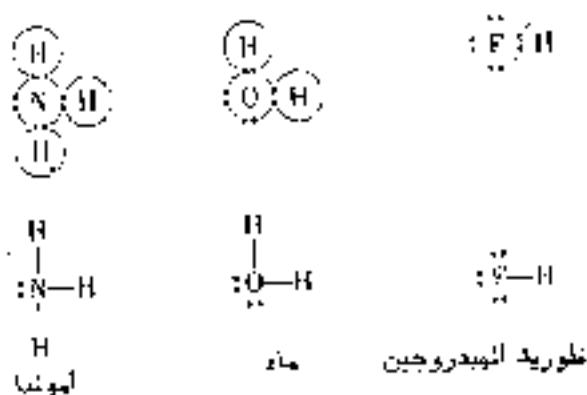


ميثان

نلاحظ ان التركيبين الالكترونيين للميثان والايثان يسمحان لذرتي الكربون وذرات الهيدروجين ان تصل الى تركيب الغاز النادر . وللسهولة ، تستعمل خطا بين رموز العناصر لتمثل رابطة زوج الالكترونات بين ذرتين .



وهذا يصور كيف كان العاملون في حقل الكيمياء العضوية يمثلون الحزبات في القرن التاسع عشر ، لكن يمثل الخط الآن رابطة تتضمن وجود الكروتيين يعملان بطريقة أو بأخرى على ربط الذرين معا .
 أن يكون روابط زوج الإلكترونات - في مركبات النيتروجين والاكسجين والفلور ، يمكن أن تعرى كذلك ليظهر للتمشي مع قاعدة الثماني أو لوصولها لمركب الغاز النادر . ويوضح هذا بواسطة تراكيب لويس المبينة في الشكل (٥ - ٢) ، حيث تشارك كل ذرة معينة بالكرون واحد لكل زوج ربط مسن الإلكترونات ، ويكون زوج الإلكترونات أثنان مشتركاً بين الذرين ، ويدعى هذا النوع من الروابط **رابطة تساهمية** (*covalent bond*) .



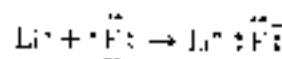
الشكل (٥ - ٢) : تراكيب لويس للامونيا والماء وفلوريد الهيدروجين .

سخرى ذرات النيتروجين والاكسجين والفلور على أكثر من أربع ذرات في أطار تكامل هنتل الربط . مثلاً ، تحتوي ذرة النيتروجين على خمسة إلكترونات حول تركيبها الداخلي ، لذا فهي تحتاج إلى ثلاثة إلكترونات فقط لتكمل أطار التكامل . وفي الأمونيا ، الشكل ٥ - ٢ ، تشارك ذرة النيتروجين ثلاثة أزواج إلكترونات مع ثلاث ذرات هيدروجين ، وبالإضافة ، هناك زوج منفرد لا يشارك ، ويشار عادة إليه بعبارة زوج غير رابط . وفي جزيء الماء ، يظهر الاكسجين (nonbonding)

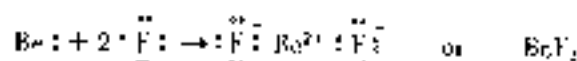
زوجين غير رابطين ، بينهما سطر ذرة الفلور في HF ثلاثة أزواج غير رابطة نرى ان هناك أربعة عناصر في الدورة الثانية - كربون وبيروجين وأوكسجين ، وعلور يمكنها ان تكون روابط تساهمية ، اما العنصر الأخير في الدورة فهو الغاز النسل ، نيون ، الذي لا يكون مركبات . وتحتوي القسرات النيسة ، هليوم ، نيون ، أرجون ، زينون ، ورايون ، على ، ثمانية الكترونات في اطرها 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 قلزي مع عنصر لا قلزي ، يكون المركب الناتج عادة أيونياً . وأول عنصرين في الدورة الثانية - ليد و Be هما فلزان ، ويسيل هذان العنصران للوصول لتركيب الغاز النسل هيليوم ، He ، بدلا من ns^2 . فنقتد الهليوم الكترونا واحدا في تفاعلاته الكيميائية مع اللافلزات ويكون مركبات أيونية . فضلا ، في تفاعله مع الفلور ، ويسهل الفلور بسهولة الكترونا منفردا ليكمل به مداره التكافؤي . ويحصل النيتروجين الكترونا لدرجة الفلور ، حيث يصل النيتروجين تركيب الهليوم ، كما يصل الفلور تركيب النيون . وتصبح كل ذرة مشحونة ، وينتج بذلك مركب أيوني هو فلوريد الليتوم .

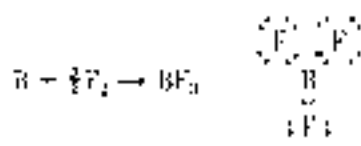


ويتفاعل البريليوم بطريقة مماثلة ، لكن نضع ذرة البريليوم الواحد - بدلا من الكترونيين عندما يكون مركبات أيونية



في نظرية نويس ، يعزى الربط اساسا في المركبات الأيونية الى قوى الجذب الكهروستاتيكية البسيطة ، التي تنتج عن الذرات المشحونة بشحنات متعاكسة . وتكون الروابط الأيونية أقوى من الروابط التساهمية ، ويعني بهذا ان الفصل اللازم لفصل الأيونين في الرابطة الأيونية اكبر من الشغل اللازم لفصل ذرتين في الرابطة التساهمية . ويدعى الشغل او الطاقة اللازمة لكسر الرابطة ، طاقة كسر - الرابطة ، D . وتبلغ طاقة كسر الرابطة للمركبات الأيونية البسيطة مثل

NaCl حوالي ٢٠٠٠٠٠٠ سم/مول ، بينما تقع طاقة كسر الرابطة لمعظم المركبات التساهمية في المدى بين ٥٠٠٠٠ و ١٠٠٠٠٠ سم/مول .
 أما البورون العنصر الثالث للدورة الثانية ، فيعتبر شاذاً لأن وجود ثلاثة إلكترونات في إطار التكافؤ لذرة البورون يجعل البورون في بازلق ، فلكي يحصل على تركيب الغاز السائد sp^2 ، يلزمه التخلص من ثلاثة إلكترونات ، لكن من الضائق . ولكي يصل إلى تركيب الغاز السائد sp^3 ، يلزمه الحصول على خمسة إلكترونات . لذا ، يقوم البورون بحل وسط في كثير من مركباته حيث يكون مركبات تساهمية بسنة إلكترونات فقط : ثلاثة رواج ، في إطار تكافؤ . يعطى التركيب الإلكتروني لـ BF_3 ذرات الفلور ثمانية كاملة ، في حين تحصل ذرة البورون على سداسي .



أن تركيب مركبات البورون يدعم قول لويس أن قاعدة الثنائي أكثر أساسية من قاعدة الثماني . فكما سترى ، يكون البورون غالباً مركبات يكمل فيها ثمانية ، لكنه لا يكون مثلاً مركبات B^{3+} أيونية .

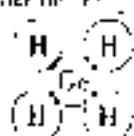
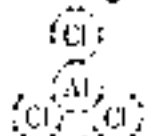
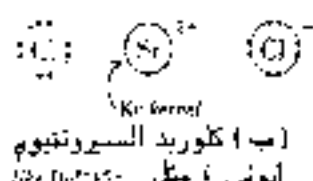
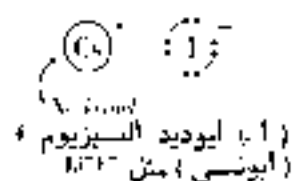
٥ - ٨ العلاقات العكسية وترتيب لويس

مع أننا اخترنا مركبات عناصر الدورة الثانية لنبين التطبيق على طريقة لويس — لاتجوز ، إلا أنه يمكن تطبيق الانجاسات الدورية العادية والعلاقات العكسية ، وبذلك يمكن رسم تركيب لويس المثابة من مركبات العناصر الأخرى (انظر الشكل ٥ - ٣) .

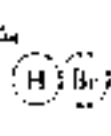
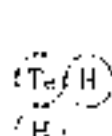
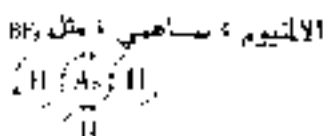
٥ - ٩ الختام

يتم تركيب لويس لـ (١) H_2S و (٢) PCl_3

الحل : (١) أن لذرة الكبريت ستة إلكترونات تكافؤ تحيط بحورها وبتركيبها الداخلي Kernel ١ - وتحتاج إلى إلكترونين آخرين لأكمل الثمانية . أما ذرة



(د) جزيئي ، تساهمي (ج) ثلاثي كلوريد-



(ز) برومين الهيدروجين (و) ثيوريد الهيدروجين (هـ) الزئبق ، تساهمي ،

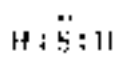
تساهمي مثل HF تساهمي ، مثل H_2O مثل NH_3

الشكل (٥ - ٣) : تراكيب لويس .

الهيدروجين ، فلها إلكترون تكافؤ واحد ، لذا فهي تحتاج إلى إلكترون آخر
لتحسّن لتراكيب الغاز النادر هيليوم .



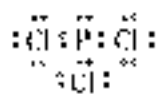
ويمكن أن يكفي كل من الكبريت والهيدروجين بها لو كُنّ الكبريت
رابطتين تساهميتين مع ذرتي هيدروجين :



(ب) ارسم تراكيب نقط الإلكترونات مبيّنا الإلكترونات التكافؤ للفوسفور
والكلور



بما أن الفوسفور يحتوي على خمسة إلكترونات في إطار التكافؤ ويحتوي
الكلور على سبعة ، لذا يمكن أن تكمل الذرات الثمانية لو أن الفوسفور كُنّ
ثلاث روابط تساهمية مع ثلاث ذرات كلور :

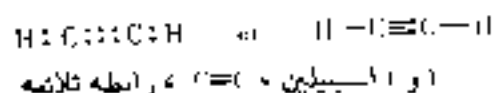
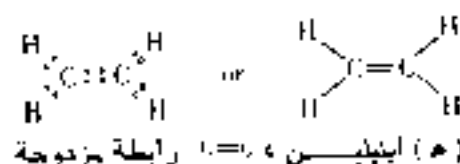
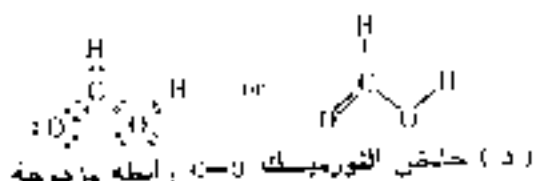
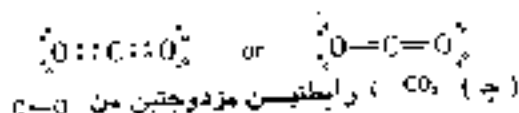
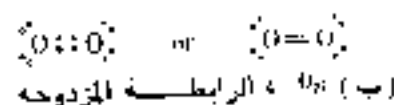
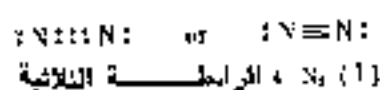


ولكي نرسم تراكيب لويس ، يجب أن نرسم تمازج بورر لكل ذرة ، مبيّنا

والتي ترسم تراكيب لويس ، يجب أن ترسم نماذج بور لكل ذرة ، وبينما عدد الإلكترونات في إطار التكافؤ ، وبمدها ترتب الإلكترونات التكافؤ بحيث يحصل كل منها على تركيب الغاز النادر .

٥ - ٤ : الروابط التساهمية المضاعفة MULTIPLE COVALENT BONDS

عندما ترتبط ذرتان بأكثر من رابطة واحدة ، نقول بأنه يوجد رابطة مضاعفة . إن عناصر الدورة الثانية ، كربون ونيروجين وأوكسجين (والى حد ما ، فوسفور وكبريت من الدورة الثامنة) ، يمكنها أن تكون روابط مضاعفة ، وبالنسبة لنظرية لويس ولاتجموير ، فإن الرابطة المضاعفة هي الرابطة التي تتكون من ذرتين تتشاركان بزوجين أو أكثر من الإلكترونات . واستخدام الرابطة المضاعفة يمكننا من رسم تراكيب لويس ، بحيث تتشبي مع قاعدة الثماني . ويمكن البرهنة على وجود الرابطة المضاعفة ، كما سترى ، من الخواص الفيزيائية لهذه الرابطة . ويبين الشكل (٥ - ٤) أمثلة على المركبات ذات الربط المصاعف .



الشكل (٥ - ٤) : الروابط المضاعفة

وبين الجدول (٥ - ٤) أطوال الرابطة وطاقتات التكسير للروابط المفردة والمزدوجة والثلاثية ، ويمكن تفسير النتائج لو أننا افترضنا كيف يعمل زوج الإلكترونات على ربط ذرتين . إن وجود زوج الإلكترونات بين ذرتين ينص ، من

التأثير بين التوائين الموجبيين ، وعلاوة على ذلك ، ينجذب زوج الإلكترونات بواسطة التوائين ، والنتيجة لوجود زوج الإلكترونات هي : التجذب الخاص بين الذرتين . كما أن وجود أكثر من زوج إلكترونات واحد يعمل على زيادة التجذب ، أي يزيد قوة الرابطة وتقتصر المسافة الفاصلة بين الذرتين المرسلتين ، ويظهر هذا بوضوح من نتائج الجدول ٥ - ١ ، وبالمقارنة مع الرابطة المفردة نجد أن ذرتي الرابطة المزدوجة يتكبدان اقرب من بعضهما ، كما ينزم طانة أكبر لكسر الرابطة بينهما . ولنفس السبب ، نجد أن الرابطة الثلاثية اقصر ولها طاقة أكبر لكسرها .

٥ - ١٠ الرابطة المتشاركة المساهمة THE COORDINATE COVALENT BOND

الجدول (٥ - ٢) : تأثير عدد أزواج الإلكترونات الرابطة على طول الرابطة وطاقة الكسر

طاقة الكسر بلكيلو سعر لكل مول من الروابط	طول الرابطة Å	الرابطة	النوع مثال
٨٠	١.٥٤	C_2H_6	مفردة إيثان ، $-C-C-$
١٤٥	١.٣٤	C_2H_4	مزدوجة إيثيلين ، $C=C$
١٩٨	١.٢٠	C_2H_2	ثلاثية إيثيلين ، $-C \equiv C-$
٧٩	١.٤٢	C_2H_5-OH	مفردة كحول الإيثيل ، $-C-O-$
١٧٣	١.٢٢	$CH_3-C(=O)-CH_3$	مزدوجة أسيتون ، $C=O$
٦٦	١.٤٧	H_2N-CH_2COOH	مفردة حمض أميني ، $-C-N-$
١٤٧	١.٣٨	HCN	ثلاثية نيتروجين ، $C \equiv N$
٢٠٩	١.١٦	$CH_3C \equiv N$	ثلاثية نيتريد الميثيل ، $-C \equiv N$

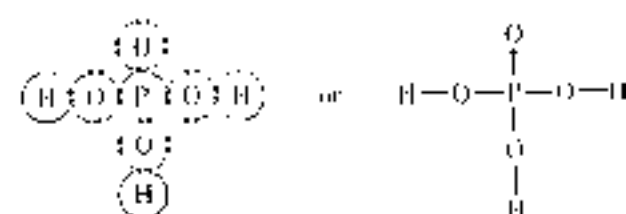
لكي نرسم تراكيب مقبولة لكثير من المركبات غير العضوية النشطة ، تستعمل نظرية لويس - لانجموير الرابطة المتشاركة المساهمة ، ففي الرابطة المتشاركة المساهمة ، نسوم ذرة واحدة بالإلكترونين لتكوين زوج الإلكترونات

الرابعة ، وعند تكوينها ، تكون الرابطة المشاركة تساهمية مشبهة بماذا ؟
 الرابطة المشاركة العادية .

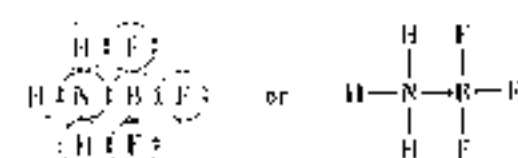
فبالتسوية H_2SO_4 و H_3PO_4 و $HClO_4$ وكثير من المركبات
 الأخرى ، يتحيز رسم تراكيب لويس ، التي تتشبه مع قاعدة التمثيل ، بدون
 استخدام الرابطة المشاركة التساهمية في جزيء H_2SO_4 ، تربط ذرة
 الكبريت بأربع ذرات أوكسجين ، بحيث ترتبط ذرة أوكسجين برابطتين مشاركتين
 عاديتين ، بينما ترتبط الأخرى بواسطة رابطتين مشاركتين تساهميتين . أن
 تركيب لويس لـ H_2SO_4 ومركبات أخرى تظهر تكافؤ تساهميا بينها الشكل
 (٥ - ٥) ، حيث تمثل النقاط الكروونات (من الأوكسجين) ومثل الذوائر
 المنحوخة الصغيرة الكروونات (من الكبريت) ، وفي الحقيقة لا نستطيع تمييز
 مصدر الإلكترونات ، ونستخدم الرموز المختلفة لغرض الحد فقط . وتبذل
 الرابطة المشاركة التساهمية بواسطة سهم يجه بعيدا عن الذرة التي تساهم
 بزوج الإلكترونات . لاحظ أن كل ذرة في التراكيب تحصل على تركيب الغاز
 النادر .



(١) H_2SO_4



(٢) H_3PO_4



(٣) $\text{NH}_3 \text{BF}_3$

الشكل (٥ - ٥) : تراكيب لويس بروابط مشاركة تساهمية .

٥ - ١١ شكل الجزيئات استناداً الى عوامل التناظر الكهروستاتيكي

يمكننا التنبؤ عن أشكال الجزيئات بدقة مقبولة وذلك باستخدام المفهوم البسيط من الكهربائية الساكنة : الشحنات المتشابهة تتنافر . علو تخيلنا أن أزواج الإلكترونات في إطار التكافؤ لفترة ما ، حرة الحركة في كرة وهمية ، مثلها سوف تعتمد عن بعضها الى أقصى قدر ممكن ، وذلك لأنها شحنات سالبة تتنافر فيما بينها . ويجعلها التناظر تأخذ اتجاهات معينة ، الامر الذي يؤثر في شكل الجزيء ، كما سنبين بالمثل .

عقبة IIIA

البورون والالومنيوم في كثير من مركباتهما ، عائلة IIIA ، ثلاثيا التكافؤ مثل BF_3 و $AlCl_3$. ويحتوي اطارا التكافؤ في كل من البورون والالومنيوم

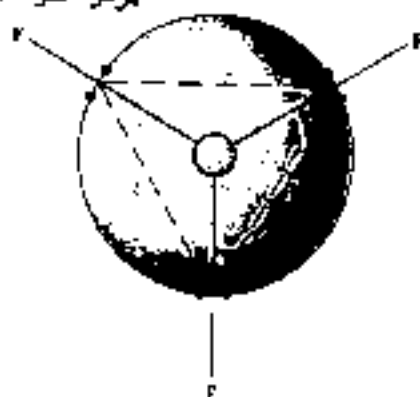


(أ) مثلث متساوي

الاضلاع داخل كرة، حيث يلتقي مركز المثلث مع مركز الكرة .



(ب) منظر علوي



(ج) تركيب BF_3 مستو

الشكل (٥ - ٦) : تظهر الاعتبارات الكهروستاتيكية أن مركبات البورون والالومنيوم ، ثلاثيا التكافؤ ، تكون مستوية .

على ثلاثة أزواج إلكترونات غنتط ، ففي حالة وجود ثلاثة أزواج إلكترونات على سطح كرة ، عموم شتفر عن بعضها ونحرك الى نشاط تطل رؤوس مثلث متساوي الاضلاع ، اي تكون المسافة بين هذه النقاط اكبر ما يمكن . ويعنى هذا ان تواف المثلث المتساوي الاضلاع ، وثلاثة أزواج الإلكترونات ، تقع في مستوى واحد . وحيث ان الروابط تتكون بواسطة مشاركة أزواج الإلكترونات ، لذا ستكون كدرات المرتبطة بالالومنيوم أو البورون في مستوى واحد . واستنادا للنسب الصحيح لنظرية الشافر الكهروستاتيكي ، تكون جزيئات البورون والالومنيوم ، ثلاثيات التكافؤ ، في مستوى واحد ، وتكون الزوايا كذا : 120° كما هو مبين في الشكل (٥ - ١٦) BF_3 .

عائلة IVA

في كثير من المركبات ، تحتوي اطر التكافؤ للذرات على اربعة أزواج من الإلكترونات ، ويعنى الشافر الكهروستاتيكي ان الترتيب المناسب لأزواج الإلكترونات الأربعة في اطار كروي هو الجسم الهرمي ، حيث تشغل أزواج الإلكترونات الأربعة رؤوس مجسم رباعي ذي أوجه مسموية مرسوم داخل كرة ؛ انظر الشكل ٥ - ١٧ . ويمجد شكل الجزيء على عمده أزواج الإلكترونات الداخلة في الربط ، وبالنسبة لعناصر العائلة IVA ، التي تكون عادة اربع روابط متماثلة ، تكون جزيئاتها ذات هرم رباعي فمثلا تتكون جزيئات CH_4 ، CCl_4 ، $SiCl_4$ بحيث يكون فيها ذرة المجموعة IVA في مركز هرم رباعي الأوجه منتظم ، وتقع اربع ذرات اخرى على اثرؤوس (انظر الشكل ٥ - ٧ ب) وتبلغ زاوية الرابطة $Cl-Si-Cl$ 109° وهي القيمة الموصفة لهرم رباعي الأوجه منتظم .

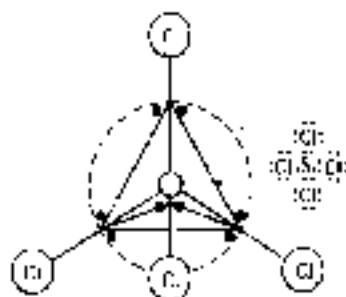
عائلة VA

في بعض مركبات عناصر المجموعة VA ، مثل NH_3 ، PCl_3 ، يستخدم في الربط ثلاثة أزواج غنتط من أزواج الإلكترونات الأربعة . وبما ان أزواج الإلكترونات تكون في وضع هرم رباعي الأوجه ، لذا سيكون شكل جزيء الامونيا هرميا ، حيث يشكل ذرات الهيدروجين الثلاث المقامدة ، في حين تقع ذرة النيتروجين على الرأس ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٧ ج) . وحيث ان تركيب الامونيا يعتمد على ترتيب المجسم الرباعي الأوجه لأزواج الإلكترونات الأربعة حول ذرة النيتروجين ، لذا يتوقع ان تكون زاوية الرابطة $H-N-H$ 109° ،

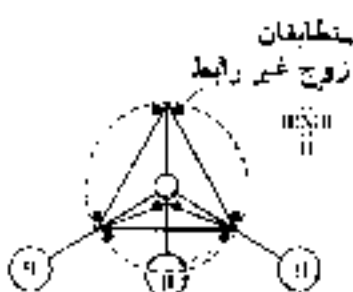
وهذه قريبة من القيمة البالغة 107° . وبسبب وجود زوج الإلكترونات غير
المشارك في إطار التكافؤ ، فإن جزيء الأمونيا : NH_3 ، يمكنه التفاعل مع
البروتون ، H^+ ، مكونا أيون الأمونيوم ، NH_4^+ ، ذا الشكل الرباعي
الإوجه ، واندي بنسبه CH_4 و $SiCl_4$. وتبلغ زاوية الرابطة $H-N-H$
في أيون الأمونيوم 109° ، وهذه توافق القيمة التي تثباتنا بها .



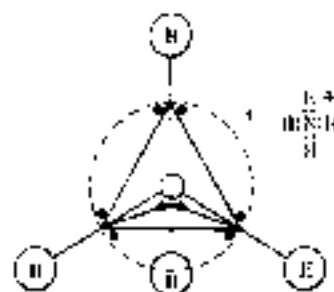
(١) شكل منتظم رباعي
السطوح داخل كرة . مركزا
الشكل الرباعي والكرة



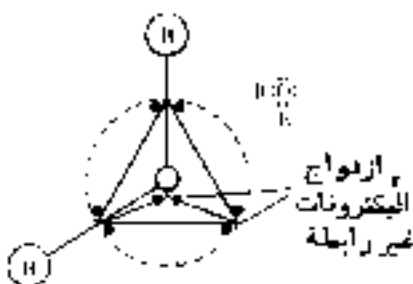
(ب) تركيب يمثل جزيء
الرباعي السطوح .



(ج) تركيب هرمي يمثل جزيء
الأمونيا أو جزيء الـ NH_3 .



(د) أيون الأمونيوم رباعي
الاسطح



(هـ) جزيء H_2O له زاوية .



(و) جزيء هاليد الهيدروجين
التثاني الذرة مثل HF ، HCl ، الخ

الشكل (٥ - ٧) : تركيب بأربع أزواج من الإلكترونات في إطار التكافؤ .

عائلة VIA

يكون لهيدريدات العائلة (VIA) المنصبع الجزيئية H_2O ، H_2S ، H_2Te :
 ... ، انج . وسأ أن انذرات في هذه الحالات تكون أطرها التكافؤية مكعبة بأربعة
 أزواج إلكترونات ، لذا لا بد أن يكون زوجان غير راطلين حول كل من ذرات
 المجموعة (VIA) . الامر الذي يجعلنا نتنبأ بأن يكون الجزيئات H_2O و H_2S
 و H_2Te ، زاوية أو منحنية وتبلغ قيمة زاوية الرابطة 91.9° ، تقريباً ، كما
 هو مبين في الشكل ١٥ - ٧ . الجزيء الماء ، وتبلغ الزاوية $H-O-H$
 حوالي 104.4° ، وهذه قريبة من القيمة المتنبأ بها ، وتكون الجزيئات
 $H-S-H$ و $H-Te-H$ منحنين ، في حين تكون زاوية الرابطة
 قريبة من 90° .

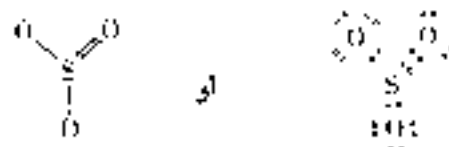
عائلة VIIA

إن هاليدات الهيدروجين ثنائية الذرات ، إذا لا بد أن تكون جزيئاتها خطية:
 وبين الشكل ١٥ - ٧ و) شكل HF الإلكتروني ، حيث يؤكد على وجود
 ثلاثة أزواج من الإلكترونات غير الرابطة أو غير المشاركة حول ذرة الفلور ،
 وكما سنرى ، أن وجود أزواج الإلكترونات غير المشاركة في جزيء ما يؤثر على
 خواصه الكيميائية والفيزيائية .

الشكل الجزيئي والروابط المضاعفة

Molecular geometry and multiple bonds

عندما يوجد الروابط المضاعفة ، يمكننا التنبؤ بتركيب الجزيء إذا اهتمنا
 واحداً من زوجي الإلكترونات الرابطة المزدوجة . وعلى سبيل المثال ، يكون
 تركيب لوسر لي SO_2 هو

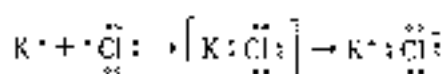


فإذا اهتمنا واحداً من زوجي الإلكترونات الرابطة المزدوجة ($S=O$) نجد
 ثلاثة أزواج إلكترونات فقط في أطراف التكافؤ لذرة الكبريت . وهذا يعني أن
 تركيب SO_2 سيكون مشابهاً لـ BF_3 المستوي ، وفي الحقيقة أن جزيء SO_2
 يسنو ويأخذ شكل مثلث متساوي الاضلاع تكون فيه ذرة الكبريت في المركز
 وذرات الاوكسجين على الزوايا .

نظرية لويس — لانجموير مجتمعة مع فكرة بسيطة من الالكتروستاتيكا ،
 يمكننا من التنبؤ بشكل الجزيئات بصورة جيدة . ويمكن استخدام نفس النوع من
 التعليل ، لنفس عن اشكال ايونات الفلزات الانتقالية ، مثل $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
 و $\text{Fe}(\text{OH})_6^{4+}$ ، حيث يكون عدد ازواج الالكترونات في اطار التكافؤ
 ستة في الغالب بدلا من اربعة .

٥ - ١٢ قطبية الرابطة BOND POLARITY

لنخضع المسئلة ، صنف الكيميائيون الروابط الى ايونية وتساهيلية ،
 والرابطة التساهيلية 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 تكون ذات طبيعة وسط .
 ان اتررب نظرة الى الرابطة التساهيلية الخالصة تكمن في انجزيئتها ذات .
 الذرتين المتشابهتين ، مثل H_2 و F_2 و Na_2 . وفي هذه الحالات تكون
 للذرتين قوة جذب متماثلة للالكترونات الربط ، وتنتج مشاركة متساوية . اما في
 مركبه مثل كلوريد البوتاسيوم ، فيمكن افتراض تكون رابطة وسط عندما يزدوج
 الكترولن التكافؤ المفرد نكرة البوتاسيوم مع واحد من الكترولونات التكافؤ السبعة
 لذرة الكلور .



وسملي

وبما ان الكلور له قوة جذب للالكترونات تفوق تلك التي للبوتاسيوم ، لذا
 لن يكون زوج الالكترونات مشتركا بالتساوي . وفي الحقيقة ، يمكننا ان نعتبر في
 هذه الحالة ، وقوع زوج الالكترونات تحت سيطرة ذرة الكلور ، مما يجعل
 الرابطة في KCl ايونية . ومع ان الكيميائيين يعتبرون K^+Cl^- مثال المركب
 الايوني ، الا ان التعليل يشير الى كون Cs^+F^- « اكثر ايونية » ، وذلك لان
 السيزيوم له قوة جذب للكترون اقل من البوتاسيوم ، كما ان الفلور له قوة
 جذب اعلى من الكلور . ويكون النتيجة ان سيطرة فلور F^- في Cs^+F^- على
 زوج الالكترونات اكبر من تلك التي لايون Cl^- في K^+Cl^- .

وسهل الروابط في الجزيئات التي تتألف من ذرتين مثل KCl و CeF الحالات المتماثلة - وعندما تشترك ذرتان مختلفتان يزوج من الإلكترونات ، ينتج عن ذلك رابطة قطبية ، حيث يكون لأحدى الذرتين قوة جذب أكبر للإلكترونات ، مما يجعل زوج الإلكترونات يتجه نحوها ، لكنه لا يكون واقفا تحت سيطرتها تماما كما هو الحال في الرابطة الأيونية . ويكون مركز شحن زوج الإلكترونات غير واقع في منتصف الرابطة - ونعتبر الرابطة القطبية مساهمة مع بعض الصفة الأيونية .

وفي الجزيء H_2 ، يقع زوج الإلكترونات الرابط في منتصف المسافة بين الذرتين المرتبطتين :



تكون الروابط في جزيء HCl وجميع الجزيئات الأخرى التي تتألف من ذرتين متماثلتين غير قطبية ، ويتجه زوج الإلكترونات الرابط في HCl إلى 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 شطب موجب كهربائيا ، وشطب سالب كهربائيا ، لذا نقول أن جزيء HCl ثنائي الاستقطاب الكهربائي (electric dipole) .

٥ - ١٢ مقياس السالبية الكهربائية THE ELECTRONEGATIVITY SCALE

يمكن ليناس بولنج تحليله 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 الرابط ، وبشكل عام ، فإن السالبية الكهربائية تتبع نفس الاتجاه الذي يديه انجذب الإلكترونات . إذ عندما يتفاعل عنصران لهما سالبية كهربائية مختلفة كثيرا ، فإنه ينتج عنهما

مركبات عالية القطبية أو أيونية ، إما في حالة تشابه السالبة الكهربائية لهما ،
 فإن المركبات اثنان تكون غير قطبية . وقد ثبت بالنجربة العملية أنه عندما
 يكون الفرق في السالبة الكهربائية لعنصرين أكبر من ١.٧ : فإن المركب الناتج
 يكون أيونياً .

إن الاتجاهات في السالبة الكهربائية المبينة في الجدول (٣ - ٥) هي تلك
 التي نتوقعها على ضوء المعطيات التي درسناها عن الاتجاهات الدورانية في
 خواص العناصر . وأن خاصية السالبة الكهربائية تكون أدنى ما يمكن للغازات ،
 لذا تتناقص السالبة الكهربائية بالاتجاه إلى أسفل في المجموعة وترداد عكس
 الدورة . وأعلى سالبة كهربائية هي لعنصر الفلور ، أما أدنى سالبة كهربائية
 (أو أعلى كهربائية موجبة) فهي لعنصر السيزيوم .

يكون جميع الروابط بين ذرات العناصر المختلفة قطبية ، لأن ذرات العناصر
 المختلفة ، تختلف في التجذب الإلكتروني والسالبة الكهربائية . ونظهر ذرة العنصر
 الأكبر سالبة كهربائية قوة جذب أكبر على زوج الإلكترونات الربط ، لذا يتحرك
 زوج الإلكترونات مبتعداً عن نقطة منتصف الرابطة . إما في حالة سبائوي

الجدول (٣ - ٥) : قيم السالبة الكهربائية لبعض العناصر المشائعة

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			

السالبات الكهربائية كما هي الحال في الكربون والهيدروجين ، وكذلك في اليود
 والهيدروجين ، ننتج روابط تكاد تكون تساهمية تماماً . 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 إلى حد يمكن إهمالها. وعندما تكون للذرتين المرتبطتين، قوى جذب الكتروني مختلفة، نمائاً أو سالبيتا كهربائية مختلفة، كما يحصل عندما يتحد غاز من أي من المجموعتين 1A أو 2A مع لا غز من مجموعة 6A أو 7A، فإن ذرة اللافلز تكاد تسطر تماماً على زوج الإلكترونات. وينتج عن ذلك رابطة أيونية.

المثال (٥ - ٢) : مستخدماً قيم السالبية الكهربائية في الجدول (٥ - ٣)،

(أ) رتب الروابط التالية حسب ازدياد القطبية : ثم عين (ب) أي روابط أيونية، (ج) أي روابط غير قطبية، (د) حدد الأطراف الموجبة والسالبة للروابط التساهمية القطبية : (١) $As-F$ (٢) $As-I$ (٣) $Li-I$ و (٤) $B-As$ و (٥) $Na-Cl$.

الحل : حسب الفرق المطلق في السالبية الكهربائية للعناصر في كل رابطة :

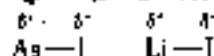
$As-F$ (٢) : ١.٨ ، $As-I$ (٥) : ٠.٥ ، $Li-I$ (٤) : ٠.١ ، $B-As$ (٢) : ٠.٤ ، $Na-Cl$ (٣) : ٠.٩ .

(أ) يكون الترتيب حسب ازدياد القطبية هو نفسه حسب ازدياد الفرق في السالبية الكهربائية : $As-I$ ، $As-F$ ، $Li-I$ ، $B-As$ ، $Na-Cl$.
(ب) أن الروابط في $As-I$ و $Na-Cl$ أيونية لأن الفرق في السالبية الكهربائية أكبر من ١.٧ .

(ج) أن الرابطة في $B-As$ غير قطبية، لأن الفرق في السالبية الكهربائية يساوي صغراً .

(د) أن الرابطين التساهمين القطبيين فقط هما $As-I$ و $Li-I$:

١ $B-As$ غير قطبي، وأما $As-F$ و $Na-Cl$ فرابطان أيونيان .

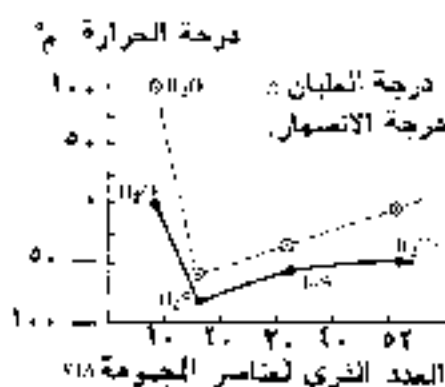


THE HYDROGEN BOND

٥ - 1٤ الرابطة الهيدروجينية

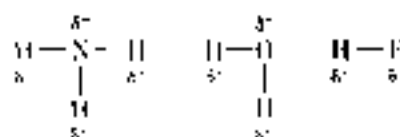
الماء هو السائل الشائع على الأرض، وعادة لا نعتبره شاذاً في أي حال من الأحوال. ومع هذا، تظهر الدراسات الدقيقة التي أجريت على السوائل أن الماء، هيدريد الأوكسجين، غير عادي إلى حد كبير، وفي الحقيقة، تظهر هيدريدات العناصر الثلاثة ذات السالبية الكهربائية الأعلى، NH_3 و H_2O

و HF ، خواص شاذة ، ونجد أن درجات الغليان ودرجات الانصهار لهذه المواد ، أعلى من تلك التي يتنبأ بها على أساس الاتجاهات العائلية. وبين 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 H_2O ، فالتنازلي أن درجات الغليان ودرجات الانصهار تزداد بازدياد العدد الذري . ويتوقع أن تكون درجة انصهار H_2O فوق درجة انصهار H_2S التي هي (- ٨٣ م) وأن درجة غليان H_2O أقل من درجة غليان H_2S وهي (- ٦٢ م) . وسنرى في الفصول القادمة ، كيف أن كثيراً من خواص H_2O تعتبر شاذة . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن NH_3 تشذ عن هيدرات العائلة VA ، ويشذ HF عن هيدرات العائلة VIIA ؛ كما يظهر كل من NH_3 و HF خواص مشابهة للماء في كثير من الأمور .

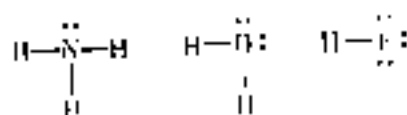


الشكل (٥ - ٨) : السلوك الشاذ للماء

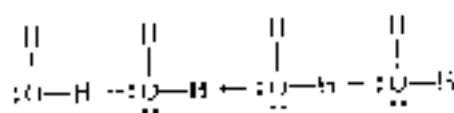
إن الأسبكت الكهربائية للنيروجين والأكسجين والفلور عالية جداً ، الأمر الذي يجعل روابط الهيدريدات عالية القطبية .



وبالإضافة إلى ذلك ، فإن لهذه المركبات أزواج الكرونات غير رابطة :



وسا أن الجزيئات تكون مستقطبة ، لذا فهي تتجاذب ؛ يجذب الطرف السالب لأحد الجزيئات ، الطرف الموجب لجزيء آخر ، وعندما تقترب الجزيئات من بعضها ، يمكن أن يشارك بصورة ضعيفة ، زوج غير رابط لأحد الجزيئات ، مع ذرة هيدروجين لجزيء قريب ، وينتج عن ذلك رابطة هيدروجينية :



ونعتقد أنه يوجد في الماء تجمعات من خمسة أو ستة جزيئات H_2O ، مرتبط بعضها بواسطة روابط هيدروجينية .

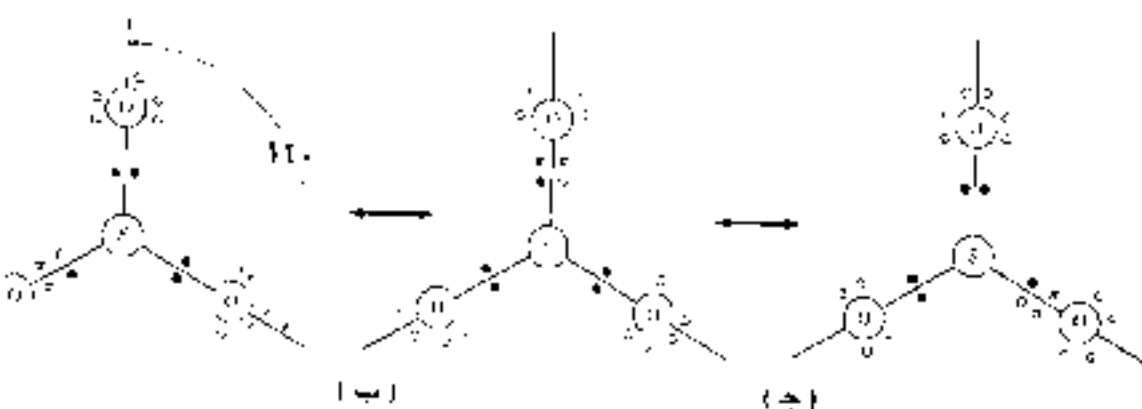
وتبلغ طاقة الرابطة ، لرابطة تساهمية بين الهيدروجين والنتروجين ، أو الأوكسجين أو الفلور حوالي ١٠٠-٤٠٠ سعر / مول ، ويكون طول الرابطة ١.٠-١.٥ أنجستروم . بينما تبلغ الرابطة الهيدروجينية مع النتروجين ، أو الأوكسجين أو الفلور حوالي ٥٠٠٠ سعر/مول ، ويكون طول الرابطة حوالي ٣ أنجستروم . ونلاحظ أن الرابطة الهيدروجينية أطول وأضعف من الرابطة التساهمية ، لكن يمكن تعيين تأثيرها بسهولة في كل خاصية يمكن قياسها .

٥ - ١٥ : القواوح وزووج الالكرونات المزاحة عن مواكزها (أو غير المهكزة) :

RESONANCE AND DELocalIZED ELECTRON PAIRS

أن جرى ، ثالث أوكسيد الكبريت ، SO_3 ، مستو وشبه في شكله شكل BF_3 . ويمكن اعتبار ذرة الكبريت واقعة في مركز مثلث متساوي الاضلاع ؛ وذرات الاكسجين على الرؤوس . وجميع روابط (٤) ؛ لها أطوال متساوية ، وكل رابطة من روابط (O=S-O) لها زاوية تساوي ١٢٠ م°. وعندما نحاول كتابة تركيب « لويس » لجزيء SO_3 ، نجد أنه (لكي نتشبع مع قاعدة الثماني ، لابد أن نكون واحدة من الروابط (٥) رابطة مزدوجة (انظر الشكل ٥-٩) .

وهذا يعني أن واحدة من روابط $S-O$ هي اقصر وأقوى من الرابطتين الأخرتين، لكن تبين جميع الدلائل أن الروابط $S-O$ الثلاث في SO_2 متشابهة . لذا لا يكون تركيب لويس المبسط وصفا جيدا لجزيء SO_2 . ولكي نمثل جزيء SO_2 بدقة أكثر ، نقول بأن التركيب الإلكتروني الصحيح لجزيء SO_2 يتألف من التركيب البنية في الشكل (٥ - ٩) إلى ج ١ . أن الروابط $S-O$ ليست مفردة ولا هي مزدوجة ، بل تكون وسطا بين الروابط المفردة والمزدوجة . فنربط كل من $S-O$ بزوج من الإلكترونات يتركز بين القترتين ، كما توجد صفة ربط نصافية في جزيء SO_2 وذلك لوجود زوج الإلكترونات غير مركز ، وهذا لا ينحصر بين ذرة أوكسجين واحدة وذرة الكبريت المركزية بل يكون حرا في التحرك عبر الجزيء ، مضيفا بذلك قوة لكل من الروابط $S-O$ ، وبين في الشكل (٥ - ٩) أزواج الإلكترونات المركزة بنقط ودوائر صغيرة ، ويشير لأزواج الإلكترونات « غير المركزة » بالرمز π . وتظهر الإلكترونات π في مواضع مختلفة في التركيب الذي يمثل SO_2 وذلك للتأكيد على أن الإلكترونات π غير المركزة تساهم في قوة كل رابطة $S-O$. ولقد ثبت وجود ربط اضافي غير جزيء SO_2 ، من أن رابطة $S-O$ في هذا الجزيء اقصر من الرابطة المفردة الاعادية ولطول من الرابطة المزدوجة .



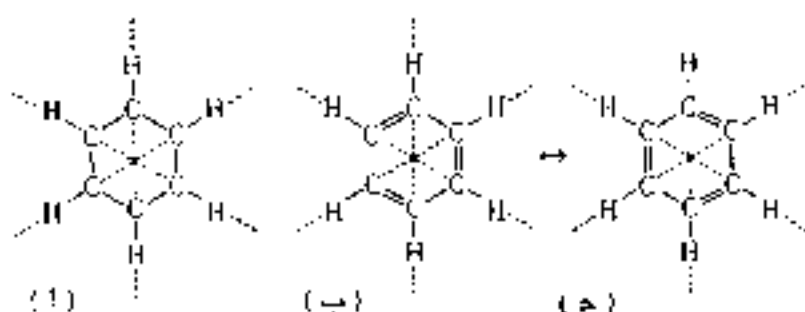
الشكل (٥ - ٩) : التركيب التراجحية لجزيء SO_2 .

عندما يجب أن نرسم أكثر من تركيب لويس واحد وذلك لتمثيل جزيء ، مما بدقة أكبر ، نقول أن الجزيء يظهر تراجوحا . وهذا لا يعني أن الجزيء يبدل بسرعة تركيب لويس من واحد إلى آخر ، لكن التراجوح يعني أن تركيب لويس لا

يكفي لتمثيل جزيء ما لان بعض ازواج الالكترونات الرابطة غير متركزة ونساهـ
في رباط اكثر من ذرتين في الجزيء . والفراوح ببساطة ما هو الا نموذج لتمثيل
ذلك ، كما لا يمكن فصل اي من تراكيب لويس على حدة .

وقد استخدم السهم المعكس في الشكل (٥ - ٩) للجمع بين تراكيب لويس
التي تدل على المحتوى اللحظي ، كما تعطي التركيب الالكتروني المقبول للجزيء
ويدل السهم ذو الراسين على الفراوح ، وتدعى التراكيب المفردة (ب ، د ، هـ)
تراكيب الفراوح .

ويوجد كثير من الامثلة على الفراوح في التراكيب الكيميائية - قايوم النترات ،
 NO_3^- ، وايون الكربونات ، CO_3^{2-} اللذان لهما نفس شكل SO_4^{2-} ، عبارة
عن مثالين لمادتين شالعتين ، كما يوجد امثلة كثيرة للمواد العضوية التي تظهر
تراوحا ، واحد الامثلة الهامة ، البنزين ، C_6H_6 فهو معروفة بشكله السداسي



الشكل (٥ - ١٠) : التركيب الفراحي للبنزين .

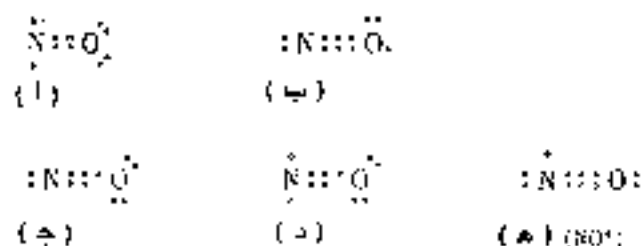
المستوى المنتظم ، حيث تشغل ذرات الكربون الست الرؤوس الستة للشكل
السداسي ، أما ذرات الهيدروجين الست ، فتقع على خطوط خارجة من مركزات
الشكل السداسي ومارة بالرؤوس (انظر الشكل ١٠ - ٥) . ان كل ذرة كربون
ترتبط بذرة هيدروجين واحدة وذرتي كربون ، ولكي نحصل على تركيب الغاز
التأخر ويكون لدينا ثمانية الكترونات في اطار التكافؤ ، لا بد ان تكون كل ذرة
كربون رابطة مزدوجة واحدة . ويمكن الحصول على ذلك بواسطة تمثيل البنزين
بروابط مزدوجة ومفرده بالتبادل بين حلقة ذرات الكربون ، ولأسوء 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 139 pm ،

وهي قيمة متوسطة بين رابطة C—C مفردة (1.54 Å) ورابطة C=C مزدوجة (1.34 Å). لذا لا يكون تركيب لويس منفردا صالحا لتمثيل الجزيء ، وبذلك يظهر البنزين تراوحا ، وتظهر تراكيب التراوح الرئيسية للبنزين في الشكل (5-10 ب ، ج) وكما أفترح على ضوء محتوى تراكيب التراوح ، فإن كل رابطة من روابط C—C تكون وسطا بين الرابطة المفردة والرابطة المزدوجة ، وهناك ثلاثة أزواج الكترونية غير مركزية تساهم في الربط الاثناسي لثلاث الكربون في حلقة البنزين .

5 - 16 الجزيئات المفردة والبارامغناطيسية

ODD MOLECULES AND PARAMAGNETISM

يكون النيتروجين والاكسجين كثيرا من المركبات ، وبسطها هو اوكسيد النيتريك ، NO ، جزيء من ذرتين ، وبما ان النيتروجين له خمسة الكترونات تكافؤ ، والاكسجين له ستة ، لذا يستحيل ان تكون جميع الكترونات الربط في جزيء NO مزدوجة ، ويمكن رسم تركيب لويس أحدهما برابطة مزدوجة والاخر برابطة ثلاثية .



الشكل (5-11) : تراكيب لويس للجزيئين NO و NO⁺

ولا يتبقى أي منهما مع قاعدة الثنائي ، لان النيتروجين ، في الحالة الاولى يعطي من نقص في الالكترونات ، بينما يكون للاكسجين في الاخرى زيادة في الالكترونات (الشكل 5-11 ب ، ج) . وينتطلب لتدليل المفاهيم ان تكون

الرابطية في جزيء NO وسطا بين الرابطية المزدوجة والرابطية الثلاثية ، ويمثل الشكل (٥ - ١١ ج) جزيء NO بخمسة إلكترونات ربط مما يعطى « ٢٫٥ » رابطية ، وهذا التركيب افضل من كل من « أ » و « ب » ، لكنه لا يزال غير منمّش مع قاعدة الثماني .

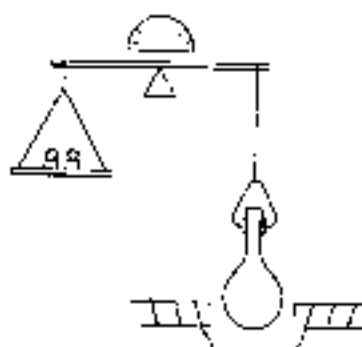
وكثير من المركبات ، يكون لها عدد منفرد من الإلكترونات الربط ، وقد دعاها لويس الجزيئات المفردة ، ومن الطبيعي أن لا تكون متشعبة مع قاعدة الثماني . ويكون المواد التي تتألف من مركبات مفردة بارامغناطيسية دائما ، ويرجع ذلك لوجود إلكترونات غير مزدوجة ، مما يجعل مثل هذه المواد تنحذب للمجال المغناطيسي . كما تعتبر قوة جذب المادة البارامغناطيسية إلى المجال المغناطيسي مقبلا لكثافة الإلكترونات غير المزدوجة في العينة البارامغناطيسية . لذا يمكن تعيين عدد الإلكترونات غير المزدوجة في جزيء ما بواسطة وزن المصادة البارامغناطيسية مرة في وجود مجال مغناطيسي وأخرى في غيابه . ويستخدم لهذا الغرض (Gouy balance) .

ونوضح تجارب ميزان (غوي) ، أن أوكسيد النيتريك له إلكترون غير مزدوج واحد ، لذا يبدو أن الشكل (٥ - ١١ ج) هو تركيب جيد لجزيء NO ، بحيث يظهر رابطة وسطا بين الرابطية المزدوجة والثلاثية ويكون له إلكترون منفرد . ويمكننا رسم تركيب أخرى ، مثل الشكل (٥ - ١١ د) بأكثر من إلكترون واحد غير مزدوج ، وهذه التركيب لا تتفق مع مشاهداتنا ويجب استبعادها .

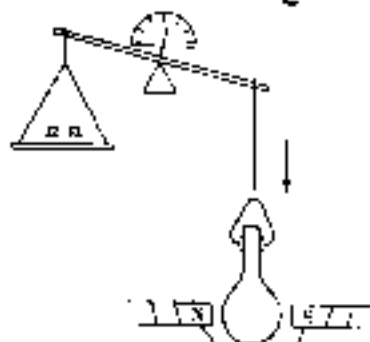
ويميل NO في تفاعلاته لفقدان إلكترون ليكون أيون NO⁺ ، الدايامغناطيسي + Diamagnetic . وتبين طول الرابطة وطاقة كسر الرابطة أن الربط في أيون NO⁺ أقوى منه في جزيء NO :

المركب	طول الرابطة (Å)	طاقة كسر الرابطة (كيلوسعر)
NO	١٫١٥	١٦٢
NO ⁺	١٫٠٦	٢٤٠

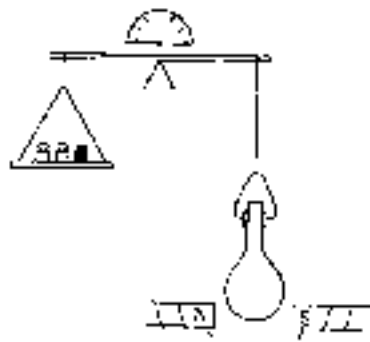
يتبين من هذا الدليل أن تكون أيون NO⁺ من جزيء O يكون محسوبا بتكون رابطة ثلاثية ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ١١ هـ) . وفي نموذج لويس « لا يون NO⁺ » نحصل كل ذرة على تركيب الغاز النادر ، وليس غريباً أن يكون الأيون أكثر ثباتاً من الجزيء . وبما أن الإلكترونات جميعها مزدوجة ، فإن



(أ) المغناطيس الكهربائي
مقطع ، العينة متوازنة



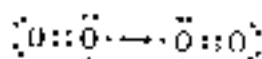
(ب) المغناطيس الكهربائي
يعمل ، العينة غير متوازنة ،



(ج) المغناطيس الكهربائي
يعمل ، العينة متوازنة بالاضافة
وزن اضافي

الشكل (٥ - ١٢) : ميزان (فوي) . 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 - ١ ب) تراكيب لويس لجزيء O_2 التي تتبش مع قاعدة الثماني ، وبتقياً تركيب لويس بأن يكون O_2 برابطة مزدوجة في هذا الجزيء . ولأسوء الحظ ، أن O_2 بارامغناطيسي ، وتوضع تجارباً وجسود الكترونيين غير مزدوجين لكل جزيء . ويمكننا رسم تركيب لويس لجزيء O_2 برابطة مزدوجة مع وجود الكترونيين غير مزدوجين ، لكن الطريقة مصطنعة وغير مرضية .



ويعتبر وصف ميكانيكا الكم لجزيء الاوكسجين (الفند ٥ - ٢٢) مرضياً

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 ناعلمها كبيرة بحيث لا يتم وجودها لفترة أكبر من جزء من الثانية . وهذه المواد غالبا ما تكون مواد وسيطة خلال التفاعلات الكيميائية . ومعنى بالمواد الوسيطة ، تلك المواد التي تتكون خلال التفاعلات تتحول إلى نواتج نهائية ويمكن ملاحظتها بطرق كثيرة وتشمل الأمثلة على الجزيئات الكيميائية . ونعني بالمواد الوسيطة ، تلك المواد التي تتكون خلال التفاعل ثم تتحول إلى نواتج نهائية ويمكن ملاحظتها بطرق كثيرة . وتشمل الأمثلة على الجزيئات المفردة شديدة الفعالية التي يمكن ملاحظتها OH و CH_3 و CH . ونوضح النقطة المفردة وجود الكترول غير مزدوج ، وتدعى هذه المواد وكثير من الجزيئات المفردة الثابتة بالجذور الحرة أو الجذور (*free radicals or radicals*)

٥ - ١٧ نظرية لويس ولانجهوير وميكانيكا الكم

تعتبر نظرية لويس ولانجهوير للتكافؤ مفيدة جدا في ربط التركيب الجزيئي والخواص المساهمة للمادة . ومع أن هناك كثيرا من المشاكل التي لم تنكس نظرية لويس - لانجهوير من حلها ، فإن ضعفها الخطير يكمن في استخدامها نموذج بور للذرة لاشتقاق التركيب الإلكتروني للجزيئات . إذ يعتبر نموذج بور الإلكترونات دقائق تتحرك في مدار محدد حول النواة ، لكن التجارب بينت أن الإلكترونات في الذرات لها خاصية المذبذبة والموجة . لذا لا بد لنظرية التكافؤ الواقعية أن تأخذ في الاعتبار الطبيعة الموجبة للإلكترونات ، 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 لانجهوير في أنهما تتطلبان

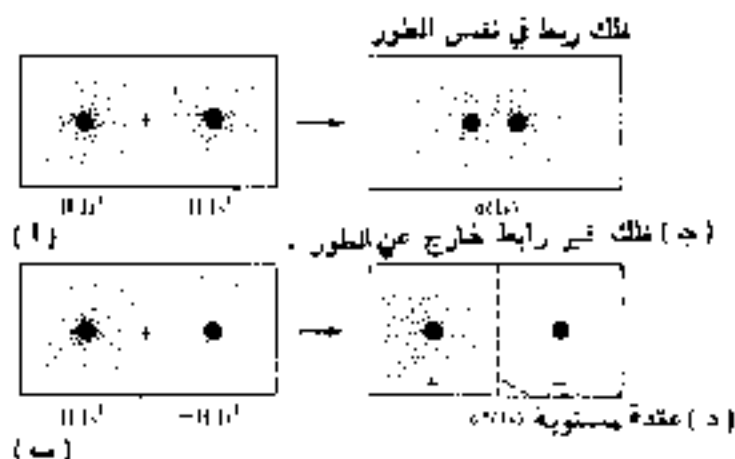
مهارة رياضية اعلى من مستوى الطلاب الجامعي في المرحلة الاولى ، لكن يمكن الوصول لفهم جيد لمحتوى هاتين النظريتين دون الحاجة الى الرياضيات ولتبسيط الشرح ، سنعتبر الجزيئات صغيرة نسبياً وموجودة في الحالة الغازية؛ حيث لا يتأثر الربط لداخلي بين الذرات بالجزيئات المجاورة . اما في حالتى الصلابة والسائلة ، حيث تكون المسافة بين الجزيئات صغيرة ، فيمكن ان يؤثر الربط في داخل جزيء ما بالجزيئات المجاورة الى حد كبير ، لذا سنحاشي هذا التعقيد .

٥ - ١٨ نظرية الفلك الجزيئي وجزيء H_2

THE MOLECULAR ORBITAL THEORY AND THE H_2 MOLECULE

اذا اعتبرنا الطبيعة الموجية للالكترونات في الذرات ، يمكننا استيعاب كيفية تكون الاملاك الجزيئية من الاملاك الذرية عندما تقترب ذرتا هيدروجين . عندما تقترب ذرتا هيدروجين من بعضهما تدريجياً ، يحصل تغير مستمر في الكثافة الالكترونية حول نواتيهما . ويكون موقع الالكترونات في ذرتي الهيدروجين — المنفردتين في فلكي $1s$. وعندما تقترب الذرتان من بعضهما ، تكون الدالتان الموجبتان لفلكي $1s$ المنفردتين اما في نفس الطور فتتوحدان بعضهما بعضاً ، واما ان تكونا في طورين مختلفين فتتداخلان وتتلأحيان ، وهذا هو سلوك الموجات تهما كما هو مبين في الشكل (١٣-٥) . وينتج عن تفاعل فلكي $1s$ الفردين بطريقتين مختلفتين فلكان جزيئتان مختلفتان . يكون احدهما فلك الربط الجزيئي : الذي ينتج عن التوبة في نفس الطور للفلكين الفردين . وعندما يشغل الالكترونات فلك الربط الجزيئي ، يكون هناك احتمال كبير لوجود الالكترونين بين الذرتين المرتبعتين . ويعمل تركيز الشحنة بين الذرتين على انجاس 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 $1s$ ذاتا خارجين من الطور ، يحدث تداخل تعطيبي ويتكون فلك جزيئي غير رابط . وعندما يشغل الكترونات فلكا غير رابط تصبح الكثافة الالكترونية بين الذرتين ضئيلة للغاية . كما ان احتمال وجود الالكترون على المستوى المعتمد على الرابطة والمربتمتصف

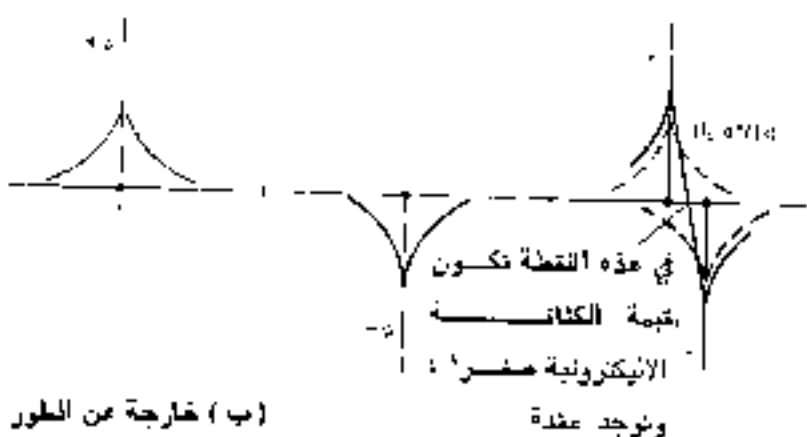
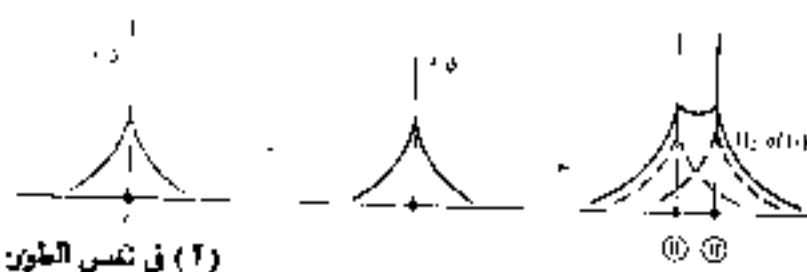


الشكل (٥ - ١٢) : تكوين أفلاك جزيئية ل : H_2 .

المسافة بين الذرتين يساوي صفراً ، ويمثل المستوى عقدة في أفلاك الجزيئي ، وتكون الكثافة الإلكترونية على العقدة تساوي صفراً ، كما تكون إشارة الفلك بخلافه على جانبي العقدة ، ويعني ذلك الشكل (٥ - ١٢ ب) . وعندما يتفصل الإلكترونات فلكاً غير رابط ، ينتج « جزيء » غير ثابت ويحتل إلى درانه المنفصلة ، ويكون طاقة الفترات المتصلة أقل من طاقة الجزيء .

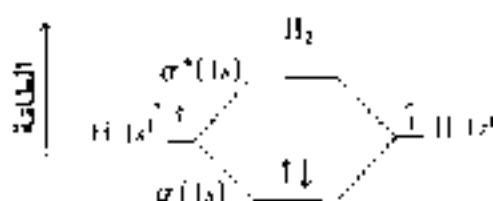
استخدمنا في الشكل ٥ - ١٢ ، الرمز $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$ للملكين الرابط وغير الرابط على الترتيب . أن الفلك الجزيئي σ (سيجما) ، أو الرابطة ، هي تلك التي يكون فيها الكثافة الإلكترونية متماثلة على محور الرابطة ، حيث لا يكون هناك اختلاف واضح فيما لو دار الجزيء ، حول محور الرابطة . ويكون الملكان الرابط وغير الرابط من نوع σ عندما يكونان من فلكي $1s$. ويغير الفلك الجزيئي غير الرابط تسميته σ^* وتقرأ هكذا : (سيجما ستار) ، وسير شكل ٥ - ١٤ طريقة أخرى مفيدة لتصوير تكون الأفلاك الجزيئية من الأفلاك الذرية . فعند رسم الدوال الموجية ψ مع المسافة r عن النواة ، نرى كيف يعبر الدوال الموجية بانعكاس التوافيق . فعندما يكون الدالتان الموجيتان الفريتان أو الملكان في نفس الطور ، يعمى أحدهما الآخر ، ويكون ملك الربط σ ، المبث بخط محتم في الشكل (٥ - ١٤) ذا قيمة عالية بين الذرتين . وتمثل الخطوط المنقطعة الملكين الذريين الأسليبين للذرتين . وإذا كان الملكان الفريتان للذرتين المقربتين خارجين عن الطور ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ١٤ ب) ، فإنه ينتج ملك جزيئي σ^* غير رابط ، وتكون الكثافة الإلكترونية بين الذرتين

ضئيلة للغاية . كما ينتج مفدة في منتصف المسافة بين التواتين عند تكون فللك غير رابط . وهذه الكثافة الضئيلة بين التواتين ؛ يكون الجزيء غير ثابتتهما يشغل الإلكترونان فللك σ^* ، الأمر الذي يجعل مثل هذا الجزيء، يحلل لذاته . ويمكن تطبيق كل من مبدأ الاستثناء لياولي ، وقاعدة هوند ، وهذا أوغلو للإلكترونات لافلاك الجزيئية تبها كما في الافلاك الذرية . أما عند اعتبارنا الجزيئات الأكثر تعقيدا ، فسوف تستخدم المبادئ التي وعيناها عند دراسة



الشكل (٥ - ١٤) : تكوين الافلاك الترابطة وغير الرابطة .

وصف ميكانيكا الكم للإلكترونات الذرات . على 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 فللك $\sigma(1s)$ له طاقة أدنى ، ويجب أن يكون للإلكترون الثاني منزل مختلف عن الأول وذلك تشبهاً مع مبدأ الاستثناء لياولي . ويظهر الوصف الإلكتروني لجزيء H_2 في الشكل (٥ - ١٥) ، يوضح الشكل



الشكل (٥ - ١٥) : الاملاك الجزيئية للهيدروجين H_2

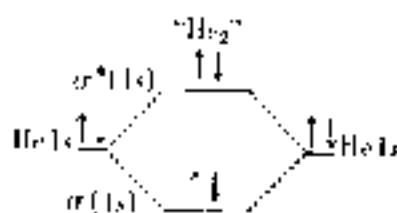
تكون فلكين جزيئيين من فلكين ذريين ، كما ان طاقة الفلك الجزيئي $\sigma(1s)$ هي الأدنى ، وتكون طاقته اقل من طاقة الذرتين منفصلتين . وتكون طاقته الفلك الجزيئي $\sigma^*(1s)$ اعلى من طاقة الذرتين منفصلتين . وعندما يشغل الفلك $\sigma(1s)$ الكترونين ، يعتبر الفلك ممتلئاً ، كما ان الرابطة المفردة بين ذرتي الهيدروجين ناتجة عن ان الفلكين الجزيئيين $\sigma(1s)$ الرابطين شغلتهما الكترونان .

وكما ذكرنا سابقاً ، ان وجود الالكترون في فلك الربط يسمح لجمع الكتلة الالكترونية بين الذرتين وينتص الساتر النووي ، مما يجعل الحزى ثلثاً عندما يكون المسافة التي تفصل بين النواتين صغيرة . وليس من الضروري لنفسك الربط ان يحتوي على الكترونين ل يحدث الربط ويجب ان تتوه بان وجود اكترون واحد في فلك الربط سيؤدي الى تكون جزئ ثابت . فالحزى الايوني H_2^+ يعتبر ثلثاً ، حيث يكون فيه الكترون مفرد في الفلك الجزيئي $\sigma(1s)$. وكما نفوض ، فان الرابطة بين ذرتي الهيدروجين في H_2^+ اضعف من الرابطة في H_2 . يتبين هذا من الرابطة الامول في H_2^+ (١.٦١ ا.و) وطاقة الرابطة الأدنى (٦١ كيلو سعرا . وجود الكترون مفرد في فلك الربط يمثل الساتر النووي للحد الذي يسمح بتكون رابطة كيميائية . ولو قلنا انه يوجد رابطة مفردة بين الذرتين في H_2 ، لوجب ان نعرف بوجود نصف رابطة في H_2^+ . وسنجد حزينات اخرى توجد فيها نصف رابطة . ان مفهوم رابطة الالكترون الواحد يتعارض مع ماعده انشائي للويس ، وسنكون مغداً في فهم الربط في حزينات بسطة اخرى .

٥ - ١٩ : جزئ HHe_2 غير ثابت THE He_2 MOLECULE IS UNSTABLE

من المسلم به ان الهيليوم لا يكون جزيئاً من ذرتين . ويمكننا استنتاج هذا الامر : اذا اعتبرنا الكيفية التي تتكون فيها الاملاك الجزيئية في He_2 ، وكيفية

اشتغالها بالالكترونات ، (انظر الشكل ١٦-٥) . فبما ان العدد الذري للهيليوم هو ٢ ، يكون تركيبه الالكتروني $1s^2$ ، وعندما تقترب ذرتان ونحاذ انلاكهما الذرية بالتفاعل ، يتكون الفلكان الجزيئيان $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$ تماما كما في H_2 . لكن في هذه الحالة ، يوجد اربعة إلكترونات ستشغل الانلاك الجزيئية . يذهب اول الكترونين الى فلك الربط الجزيئي $\sigma(1s)$ ، بينما يذهب المزدوج الثاني الى الفلك الجزيئي غير الرابط $\sigma^*(1s)$. وبما ان كلا الفلكين مملئان ، يمدى تأثير الفلك غير الرابط الفاسح عن فلك الربط ، وبذلك تكون النتيجة عدم تكون رباط بين الذرتين ، ومن ثم لا يتكون جزيء He_2 .



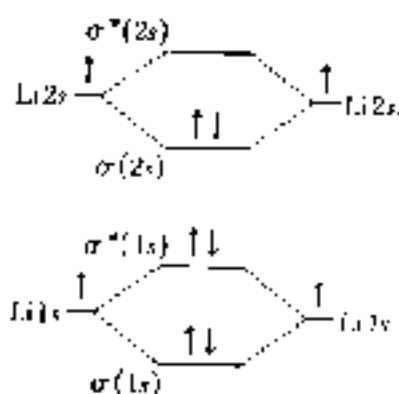
الشكل (١٦ - ٥) : الانلاك الجزيئية لـ He_2 .

٥ - ٢٠ الجزيئات ذات الذرتين المتماثلتين للدورة الثانية

HOMONUCLEAR DIATOMIC MOLECULES OF THE SECOND PERIOD

تكون جميع عناصر الدورة الثانية : ما عدا الليثيوم والبيروم : حرمات ذات ذرتين في الحالة الغازية ، وقد يكون الجزيء Li_2 غير مألوف ، لكنه يوجد في البخار فوق التليفيوم انفلزي عندما يسخن حتى ٥٠٠ إلى ٦٠٠ ° ك . اما الجزيئات N_2 ، O_2 ، F_2 فهي مألوفة ، لكن الجزيئات غير المألوفة B_2 ، C_2 ، و Be_2 هي ايضا جزيئات ثابتة . ويعتبر الربط في B_2 ضعيفا ، ويمكن تعطيل ذلك بمر طول الرابطة على جدا (٢٦٨ پ) ، وطاقة الربط منخفضة ٢٥ كيلو - سمر/مول : ، وبلغ معدل مساهمة الكترون $2s$ عن المواد في ذرة الليثيوم حوالي ٢٠٪ ، ومن ثم : فبما كان طول الرابطة في B_2 هو ٢٦٨ پ ، ينبغي ان الكترون $2s$ في الليثيوم المفردتين لا يتفاعل بقوة . ان معدل نصف قطر الكترون في فلك $2s$ لذرة الليثيوم يقرب من ٥٢ پ . فيوضح على ضوء هذه الحقائق ان الربط في Li_2 يعتمد بشكل رئيسي على تفاعل على $2s$ الفردين . وسدو ان كل ذرة في الجزيء توجد عند نقطة الكثافة الالكترونية الاعلى القاديه من الكترون $2s$ لشركتها .

ويمكن تصور تكون جزيء Li_2 بالسماح لذرتي الليثيوم بالاضراب حتى تصل المسافة الناصلة بينهما $2.67 \text{ \AA}$ ، فيكون فلوكا $1s$ التماثل الجزيئين $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$ ، لكن بالإضافة الى ذلك ، ستأخذ في الاعتبار يكون التماثل الجزيئين من التماثل الذريين لمستوى الطاقة التماثل ، ففي التماثل $2s^2.1s^2$ ، يمكن أن يتوحد فلوك $2s$ في نفس الطور وينتج عفويا تلك جزيئيا حسي رابط ، $\sigma(2s)$ ، أو يمكن أن يتوحد في غير الطور ليكونا تلك الجزيئي غير الرابط ، $\sigma^*(2s)$ ، ويظهر شكل (٥ - ١٧) تلك الجزيئية المتوقعة لجزيء Li_2 .



الشكل (٥ - ١٧) : : الاملاك الجزيئية ل : (Li_2) (

يكون الاملاك الجزيئين $\sigma(1s)$ و $\sigma^*(1s)$ ممتلئين ، وبذلك يتلأش تأثيرهما ، ويوجد رابطة مفردة في جزيء Li_2 نتيجة الربط بواسطة الفلك الجزيئي الرابط $\sigma(2s)$ ، أما تلك غير الرابط ، $\sigma^*(2s)$ ، فهو غير مشغول ، ولان التفاعل بين فلوكي $1s$ لذرتي الليثيوم ضعيف جدا ، لذا يمكن اقتراح صورة اخرى للرابطة التكبيانية ، وينتج يكون الرابطة عن تفاعل فلوكي $2s$ المفردتين ، ونكون 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 ، وان الالكترونات الخارجيه أو زوج التكافؤ ، هي الالكترونات الداخلة في الربط ، وسوف نعرض لهذه الفكرة بتفصيل أكثر في البند (٢٤) .

٢٢-٥ : جزيء Be₂ لا يتكون

The Be₂ MOLECULE DOES NOT FORM

إن عنصر البريليوم Be : $1s^2 2s^2$ ، لا يكون جزيئاً من ذرتين . وبذلك ذرة البريليوم الكهرونا واحداً أكثر من ذرة الليثيوم . وبمراجعة إلى شكل الفلك الجزيئي لـ Be₂ ، وبالمثل الشكل (١٧-٥) ، نثبت بجلء سبب عدم تكون جزيء Be₂ . إذ أن الإلكترونات الإضافية لجزيء Be₂ ستملأ الفلك الجزيئي $\sigma^*(2s)$. وبذلك يكون لكلا ريط اثنين سلوعين $\sigma(1s)$ و $\sigma(2s)$ ، ولكلا عدم ريط $\sigma^*(1s)$ و $\sigma^*(2s)$. اثنان سلوعين ايضاً ، وتكون النتيجة عدم وجود ريط .

وتكون العنصر الثلاثة التالية للدورة الثانية جزيئات من ذرتين ، وبظهور الجزيئات : Be₂⁺ رابطة مفردة ، C₂ رابطة مزدوجة و N₂ رابطة ثلاثية . وسوف نلاحظ ان ريط في جزيء O₂ ، انذي على ضوءه ، سنفسر سبب ضبعة الريط في Be₂ ، C₂ و N₂ .

٢٣-٥ : جزيء O₂

يشمل الريط في O₂ ستة عشر الكترونات ، فالافلاك الاربعة الناتجة من تفاعل الفلكين الذريين 1s و 2s تكون طائفتها اعلى من ذلك انتاجة من افلاك 2p الثرية . لذا ستملأ هذه الافلاك اولا ، وذلك استنادا لمبدأ اوفباو . ستملأ الافلاك الجزيئية الناتجة من التمكن الذريين 1s و 2s ، ثمانية الكترونات ، كما هو مبين في الشكل (١٧-٥) . ويجب ان نعي نوع الافلاك الجزيئية الناتجة من تفاعل افلاك 2p . وذلك لنهم الريط الكلي في O₂ .

نستلوي طائفة افلاك p لثلاثة في الذرات المتصلة ، ونس هذا من الشكل (١٨-٥) . حيث رسمت افلاك الاوكسجين الذرية حسب ازدياد طائفتها . ففي الحالة الادنى ، يكون التركيب الالكتروني لسفرة الاوكسجين $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ و $1s^2$ ، كما هو مبين في الشكل (١٨-٥) حيث تمثل المربعات الافلاك . ان الافلاك 1s و 2s اعتمادا تكون مملوءة تتسلسل بالاتسار $\uparrow$ ، اما الفلكان $2p_x$ و $2p_y$ فيكونان نصف مملوءين ويمثلان بالاعلمة $\uparrow\downarrow$. ونظهر جميع الافلاك غير المملوءة بمربعات فارغة الشكل .



الشكل (٥ - ١٨) : سعة الإفلاك لفترة الأكسجين

وعندما تقترب ذرنا اوكسجين : يمكن أن نتصور ما حدث في الليثيوم بحيث ينتج عن فلكي 1s و 2s أربعة أفلاك جزيئية $\sigma(2s)$ ، $\sigma^*(2s)$ ، $\sigma(1s)$ ، $\sigma^*(1s)$ ، لتتصور أيضاً ، ان محور الاقتراب للذرتين هو المحور x لنظام المحاور ذات الأبعاد الثلاثة . وعند اقتراب الذرتين ، يمكن أن يكون فلكا 2p في نفس الطور أو خارجين عن الطور . فإذا كانا في نفس الطور ، ينتج فلك ربط جزيئي ، ويزيد احتمال وجود الكترونين بين الذرتين المرتبطتين . أما إذا كان الفلكان خارجين عن الطور ، فينتج فلك جزيئي غير رابط . وفي هذه الحالة ، تنقص الكثافة الالكترونية بين الذرتين وينتج مستوى عقدي في منتصف المسافة بينهما ويعتمد مع محور الرابطة .

وأي نسوعب الاقتراب في نفس الطور وفي ذلك الذي يكون خارجا عنه

لفلكي 2p ، يجب أن نتذكر أن كل أفلاك 2p الثلاثة لها مساحة الالكترونية على شكل كرتين متصلتين ، ويفصلهما مستوى عقدي يمر عبر النواة . وتكون إشارة الفلك موجبة على أحد جانبي المستوى وسالبة على الجانب الآخر ، ويطلب اقتراب فلكي 2p 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 خارجا عن الطور ، وينتج فلك غير رابط . وتنتج هذه

التفاعل في الشكل (٥ - ١٩) . ويكون الأتلاك الناتجة عن تفاعل الفلكين الفرين $2p_x$ من نوع ، لأن شكلهما لا يتغير عندما يدور الحزى ، حول محور الرابطة ، أي حول محور x . ويلف الكيبيتين " يكون تلك σ مماثلاً بالنسبة للدوران حول محور الرابطة " .

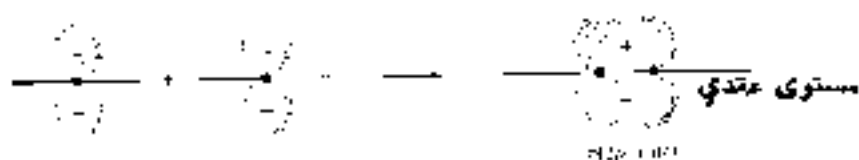


(أ) اقتراب في نفس الطور الفلكي $2p_x$

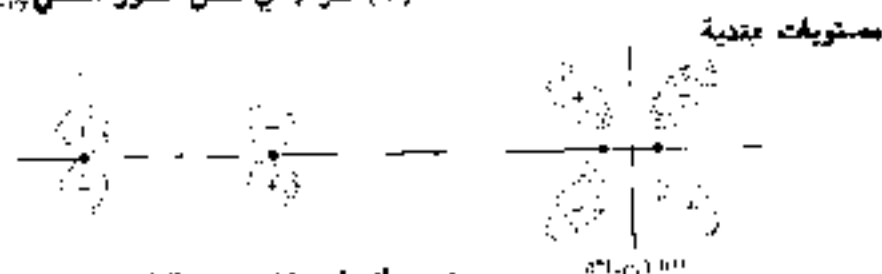
الشكل (٥ - ١٩) : تكوين الاتلاك الجزيئية من فلكي $2p_x$ الذرية .

نرى أن الاتلاك $1s$ ، $2s$ ، و $2p_x$ تكون ستة اتلاك جزيئية يمكن أن تتسع ل ١٢ الكرونا فقط . وبما أن ذرة الأوكسجين تحتوي على ١٦ إلكترونات حول النواة ، لذا يجب إيجاد منسق فلكي لإربعة إلكترونات زيادة على الأقل . ولذا نأخذ بالاعتبار تفاعل الفلكين $2p_x$ و $2p_y$ ، عندما يقتربا فترسمان على المحاور يكون هناك الفلكان الذريتان متعامدين مع محور المحور x وكذلك متعامدين مع بعضهما . وكما نرى ، فإن كل زوج من الاتلاك $2p_x$ واتلاك $2p_y$ يعطى اتلاك جزيئية بتطابقة برابطة وبغير رابطة . ولذا نأخذ بالاعتبار الفلك $2p_y$ أولاً . يقترب الذرتان باتجاه محور x ، ويتعامد الفلكان $2p_y$ على هذا المحور ويكونان موازيين ، أي أنهما يضربان بحيث يتفاعل الجزء الموجبة معاً وكذلك الأجزاء السالبة . وينتج عن اقتراب الفلكين الفرين في نفس الطور فلك جزيئي رابط (الشكل ٥ - ١٠) . لاحظ ازدياد الكثافة الإلكترونية في هذه الحالة فوق وأسطح محور الرابطة وليس على محور الرابطة الذي يقع في مستوى عقدي . وبفضل المستوى العقدي مستوى يكون احتمال وجود الإلكترون فيه صفر ، ونفسر إشارة الفلك بالمرور عبر المستوى العقدي .

إن تلك الجزئتي الناتج عن تفاعل الفلكين $2p_y$ لا يكون متماثلا بالنسبة للدوران حول محور الرابطة . كما أن الدوران بـ 180° يبدل الجزء الموجب لتلك في تلك الذي يبدله الجزء السالب . انظر الشكل (٥ - ١٠) . ومن ثم لا يكون الفلك المذكور فلك π بل فلك $\pi/2$. وبما أنه فلك ربط أيضا : وينتج عن الفلكين الذريين $2p_y$: لذا يرمز له بالرمز $\pi(2p_y)$. كما أن الفلك الجزئي π لا يكون متماثلا بالنسبة للدوران حول محور الرابطة .



(١) اقتراب في نفس الطور الفلكي $\pi/2$



(٢) اقتراب خارج عن الطور الفلكي π

الشكل (٥ - ٢) : تكوين الانفلاك الجزيئية من انفلاك $2p_x$ الذرية .

ويظهر الاقتراب الخارج عن الطور لتلكين الذريين $2p_x$ في الشكل (٥ - ٢ - ١) حيث يكون نقص في الكثافة الإلكترونية بين الذرتين المتوسمتين ؛ لذا ينتج مستوى عقدي عمودي على محور الرابطة . وينتج عن هذا التفاعل (الافلاكين الذريين $2p_x$) فلك غير رابط لا يتماثل بالنسبة للدوران حول الرابطة ، ويرمز له بالرمز $\pi^*(2p_x)$ ويرمز له بالرمز π ساي بمقام $2p_x$.

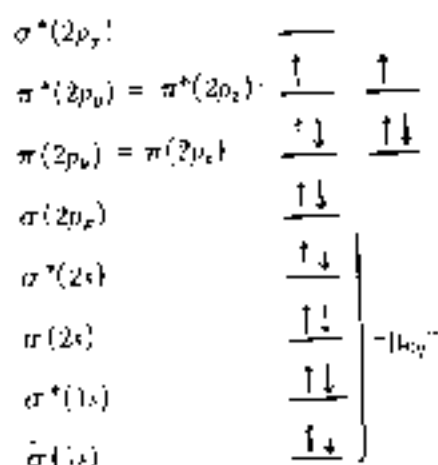
وسنعمل لذا $2p_x$ مع بعضهما بنفس الطريقة التي بساغل بها ذلك : $2p_y$. كما نرجح سلفا ، فدرمان بحيث يكونان متوازيان وينتج عنهما فلك الرباط $\pi(2p_y)$ والفلك غير رابط $\pi^*(2p_y)$. وبشأنه فلك $\pi(2p_y)$ مع الفلك $\pi(2p_x)$ ويتساوون في الطاقة ؛ وكذلك ساي في الطاقة ؛ يمكن

أن ترتيب الانتلاك الجزيئية حسب ازدياد الطاقة هو $\sigma(1s) : \sigma^*(1s) :$
 $\pi(2p_y) = \pi(2p_z) : \pi^*(2p_y) = \pi^*(2p_z) : \sigma(2p_x) : \sigma^*(2s) : \sigma(2s)$
 $\pi^*(2p_x)$ و $\pi^*(2p_z)$ ، لاحظا أننا وصفاً الطلكن π الرابطين
 على نفس المستوى وكذلك بالثلاثة فلكني « π » غير الرابطين ، وذلك لأن
 كل زوج له نفس الطاقة ، الشكل ٥ - ١٢١ . وهذا له مدلول هام في وصف
 MO لجزيء O_2 ، كما أنه من المهم أيضاً ملاحظة أن الفلك غير الرابط σ^*
 الناتج عن التفاعل الخارج عن الدوران الفلكي $2p_z$ ، يكون متطابقاً على من
 طاقة الفلكين غير المرتبطين الناتجين عن التفاعل الخارج عن الدوران لفلكني p
 الآخرين .

والآن لتوزيع الإلكترونات O_2 الستة عشر على الانتلاك الجزيئية التي تم وصفها .
 نذهب الإلكترونات الستة الأولى لامتلاك σ على النحو : $\sigma(1s) : \sigma^*(1s) :$
 $\sigma(2s) : \sigma^*(2s)$ ، هما كما في « Be_2 » ، ولا يسج عن ذلك أي ربط .
 ويذهب الإلكترونات التاليان إلى فلك $\sigma(2p_x)$ ، وبذلك يصل عدد الإلكترونات إلى
 عشرة . نشأ الآن تلازواج التماثلية للطاقة : $\pi(2p_y)$ و $\pi(2p_z)$. انفسر
 يمكننا أن نرى أن الإلكترونات ، بما أنه يبقى ٦ إلكترونات ، لذا سيطر هذا
 الزوج من الاملاك ، تكن يجب أن نمنحه للتربيط الذي سيطر به . فإذا ذهب
 الإلكترون الأول لفلك $\pi(2p_y)$ ، لا بد وأن يذهب الثاني لفلك $\pi(2p_z)$
 انفسر دي يساويه في الطاقة ، وذلك لأن
 الإلكترونات متقار ، وحسب قاعدة هوند ، نقول أن الإلكترونين سيكون لهما
 نفس المغزل .

وبوجود إلكترونين زيادة ، سيبدأ الفلكين $\pi(2p_y)$ و $\pi(2p_z)$.
 وهذا يمتس مع نظرية MO في تحليل ١٤ إلكترونات . ويجب أن يذهب الإلكترونات
 التاليان للفلكن ذوي الطاقة الأعلى التاليين ، المتساويين في الطاقة $\pi^*(2p_y)$
 و $\pi^*(2p_z)$. وعلى ضوء قاعدة هوند ، سنضع الإلكترون واحد في كل فلك .
 ولأن لفلكي الربط الذي نقبأ به من وصف نظرية MO لجزيء O_2 :
 فلكني الانتلاك الجزيئية الأربعة الأولى أي تأثير للربط ، هما كما في
 جزيء « Be_2 » . أما الاملاك الثلاثة التالية ، فتكون متطابقة تماماً وهي ثلاث
 ربط . وهذا يعني الاوكسجين ثلاث روابط ، لكن جزءاً من هذا الربط يلقى
 بواسطة اشغال فلكني σ^* . وبما أنه يوجد إلكترونان في هذين الفلكين غير

(درجة الرابطة = $\frac{\text{عدد الكترولونات الرابطة}}{\text{عدد الكترولونات عدم الرابطة}}$) .



نجد أنه غير ميسور تحليل التارامقناطيسية في جزيء الأوكسجين بواسطة
نظرية لويس ، بينما يزعم نظرية MO خلاصتها لهذه المشكلة ، كما تقدم
أحداثيات واضحة لكثير من خواص جزيء O_2 . إن نجاح نظرية MO في
عدد الحالة المعروفة تماماً ، كان عاملاً حاداً إذ كسب لها انصاراً كانوا يساندون
مفاهيم الرابطة القديمة .

إن نظام MO الذي استخدمه لتفسير الرابطة في O_2 ، يمكن استخدامه
لتفسير الرابطة في F_2 وفي عدم وجود Ne_2 . وبعد إحداث بعض التعديلات
الطفيفة عليه ، يمكن استخدام هذه الاملاك الجزيئية لكل من B_2 ، و N_2 ،
و N_2 ، غنى الجزيئات الثلاثة الأخيرة ، يرفع الفلك الجزيئي من $\pi(2p)$ إلى
طاقة أعلى بحيث بدلاً التلكان الرابط $\pi(2p)$ و $\sigma(2p)$ المتساويين
في الطاقة أولاً . وفي ذرات البورون والكربون والنيروجين تكون املاك $2s$
و $2p$ متقاربة في الطاقة ، ونتيجة لذلك ، تكون الاملاك الجزيئية الناتجة عن
هذه الاملاك الذرية مقاربة بالطاقة كذلك ، ويكون لفلكي $\sigma(2s)$ و $\sigma(2p_z)$
ثلاثة إلكترونات مملئة في نفس الحيز . ونساعا للتمثيل الحامل بين إلكترونين
 $\sigma(2s)$ و $\sigma(2p_z)$ ، يأخذ الفلك $\sigma(2p_z)$ مستوى طاقة أعلى في B_2 ،
 $\pi(2p)$ و $\pi(2p)$ عنه في O_2 .

الجدول ٥ - بعض خواص جزيء O_2 وأيوناته

جزيء أو الأيون	طول الرابطة - كلو سيم / مول	طاقة الرابطة كلو سيم / مول	درجة الرابطة	الخواص المغناطيسية
O_2	١٢١.١	١١٨	٢	بارامغناطيسي
O_2^+	١٢١.٢	١٤٩	٢ ١/٢	بارامغناطيسي
O_2^-	١٢٢.٨	١٠٠	١ ١/٢	بارامغناطيسي
O_2^{2-}	١٤٩	٠٠٠	١	غير مغناطيسي

٥ - ٢٤ جزيء O_2

بما أن التركيب الإلكتروني لذرون هو $1s^2 2s^2 2p^4$ ،
لذا لا بد من إحلال عشرة إلكترونات في B_2 . وسوف تملأ الـ ٨ إلكترونات

الاولى الاملاك انجزية الاربعة حتى $\sigma(2s)$. وحسب الشكل (٥ - ٢٢) يكون المكان غير المملوءين التاليين هما زوج املاك الربط المتساوية في الطاقة $\pi(2p_x)$ و $\pi(2p_y)$. وحسب قاعدة هوند ، يشغل الالكترونات المتيسل هذين المثلثين فرديا . لذا يكون التركيب في جزيء B_2 كما يلي :

$$[\sigma(2p_z)]^1, [\pi(2p_x)]^1, [\pi(2p_y)]^1, [\sigma^*(2s)]^2, [\sigma(2s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(1s)]^2$$

وتكون النتيجة وجود الكترونين متردين في تلك الربط ، وبما ان درجة الربط في C_2 هي ١ ، ولوجود الكترونين متردين في الجزيء ، لذا يكون جزيء C_2 ذا رابط مفرد وبارامغناطيسيا .

ان الرابطة بين ذرتي البورون هي رابطة π . وسنارة التسلسل (٥١ - ١٣) ، (٥١ - ١٩) و (٥١ - ٢٠) تبين ان الكتلة الالكترونية بين الذرتين المتصلتين بفك الربط π ، ان تكون كبيرة كما في الكتلة الالكترونية بين الذرتين المتصلتين بفك الربط σ . ويوجد في تلك π عدة في اتجاه محور الرابطة ، بينما تبلغ الكثافة الالكترونية لفك σ اكبر قيمة في اتجاه محور الرابطة . يعني ذلك ان المناظر بين خواتم لتردين 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 ان بحوى جزيء B_2 على الكترونين متردين ويكون بارامغناطيسيا ، ويكون طول الرابطة كبيرا . ٥٩ و تكون طاقة الرابطة ضئيلة نسبيا ٦٩ كيلوسعر/مول .

٥ - ٢٥ جزيء C_2

ان العدد الذري للكربون هو ٦ ، لذا يكون تركيبه الالكتروني $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1$. كما يكون في جزيء C_2 ، ١٢ الكترونا . وباستخدام الاملاك الجزئية المبينة في الشكل (٥ - ٢٢) نجد ان التركيب الالكتروني لجزيء C_2 هو .

$$[\sigma(2p_z)]^2, [\pi(2p_x)]^2, [\pi(2p_y)]^2, [\sigma^*(2s)]^2, [\sigma(2s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(1s)]^2$$

وتكون جميع الاملاك المتشغلة مملوءة ، كما لا يوجد الكترونات غير مزدوجة . وبما لذلك ، نتوقع ان يكون جزيء C_2 دايامغناطيسي وبلغ درجة الرابطة منه ٢ ، كما يدل ذلك الربط π على ثبات جزيء C_2 . ونجد من التجربة

أن C داياميناتيسي ، ويبلغ طول الرابطة $1.13 \text{ \AA}$ ، كما وتكون طاقة الرابطة $150 \text{ كيلو سعر / مول}$. تكون طاقة الرابطة لجزيئات C_2 ذات الرابطة π المزدوجة ضعف تلك التي لجزيء B_2 . التي تكون ذراتها مرتبطتين برابطة π مفردة . ويبدو أن نظرية MO تتفق تماماً مع الحقائق المعروفة .

٥ - ٢٦ جزيئات F_2 - N_2

تلت التجارب والملاحظات أن N_2 ثلث جداً ، وأن حرشاة خامه تحت الظروف العادية . أن طول رابطته صغير جداً ، كما أن طاقه رابطته عالية وهو غير مغناطيسي (داياميناتيسي) ويتفق هذا مع تنبؤات MO لهذا الجزيء ، التي بين أن N_2 له رابطة ثلاثية ، وعلى النقيض من N_2 ، يكون O_2 نشطا جداً ، ويكون الربط في F_2 ضعيفاً تقريباً ، كما يتبين من طول الرابطة العالي ومناقة الرابطة الضعيفة ، ويلخص الجدول (٥ - ٥) صفات الربط لجزيئات تناصر الدورة الثمانية التي تتألف من ذرتين ، وعلى الطالب أن يبين أن نظرية MO تتفق مع نتائج N_2 ، ومع حقيقة كون N_2 غير موجود (انظر المسألة ٥ - ١٢) .

الجدول (٥ - ٥) : ملخص لقيم جزيئات الدورة الثمانية ذات الذرتين المتجانستين .

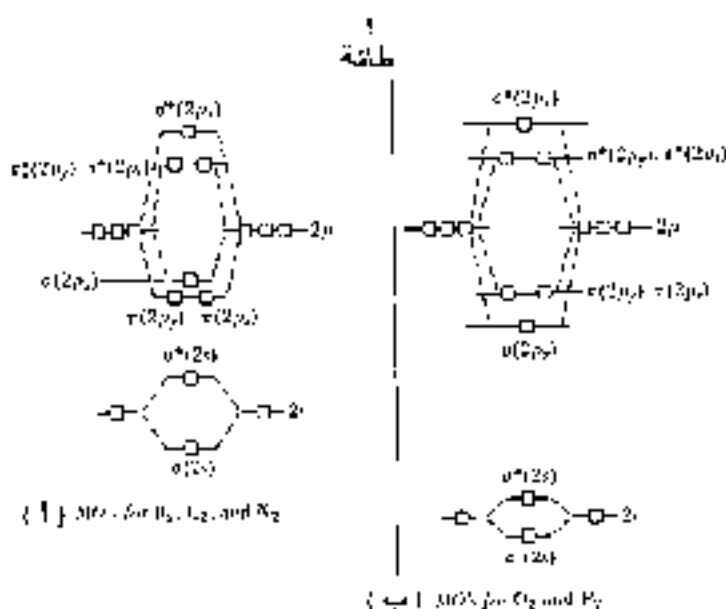
جزيء	طاقة الرابطة كيلو سعر / مول	طول الرابطة ، درجته	الغناطيسية
Li_2	٢٥	٢٦٨	لا
B_2	٦٩	١٥٩	نعم
C_2	١٥٠	١٢٩	لا
N_2	٢٢٥	١١٠	لا
O_2	١١٨	١٢١	نعم
F_2	٢٦	١٤٤	لا

— الجزيء لا يتكون

٢٧ - جزيئات الدورة الثانية ذات الذرتين غير المتجانستين

HETERONUCLEAR DIATOMIC MOLECULES OF THE SECOND PERIOD

إن نظرية MO البسيطة المستخدمة لتوضيح الربط في الجزيئات ذات الذرتين المتجانستين مثل O_2 و N_2 يمكن استخدامها كذلك في الجزيئات ذات الذرتين غير المتجانستين ، مثل CN ، CO ، NO حيث لا يكون الذرتان متطابقتين ، تكون طاقات MO في NO و CO لها نفس التركيب كما في CO و CN كما هو مبين في الشكل ١ - ٢٢ . ويكون الفلك الجزيئي $\sigma(2p)$ على طاقة أعلى من تلك التي للفلك $\pi(2p)$ ، أن مستويات طاقة NO تشبه تلك التي لـ O_2 ، حيث يكون الفلكان $\pi(2p)$ أعلى في الطاقة من $\sigma(2p)$ (شكل ١ - ٢٢ ب) .



وتلخص خواص الربط في CN ، CO و NO في الجدول ١ - ٦ .
 لاحظ أن أول أكسيد الكربون ، CO ، له تركيب إلكتروني مماثل لجزيء N_2 ، أي أنه يحتوي على نفس العدد من الإلكترونات (١٤ إلكترونات) ، وكذلك تتشابه خواص الربط بينهما إلى حد كبير ، فهو يشبه N_2 ، من حيث أن ملئته رابطته عالية جداً وطول رابطته قصير ، ويلغى تأثيرات الأملاك الجزيئية الأربعة الأولى ، التي

مكون ملوثة ، بعضها بعضا ، لذا يكون الربط بسبب وجود نسبة الكترولونات في اماكن الربط الثلاثة $\pi(2p_x)$ ، $\pi(2p_y)$ ، $\pi(2p_z)$ ، ولكون هذه الاملاك ملوثة ، تتركز الرابطة في CO ثلاثية ، ويكون الجزيء مغناطيسي . اما في CN ، ذيل عدد الكترولونات يتكون واحد عن جزيء CO ، لذا يكون في جزيء NO عدد غمدى من الكترولونات (3-1) ، ويكون CN تبعاً لذلك مغناطيسياً . وبسببه وصف NO له ذلك الذي في CO ، ما عدا ان الفلك الاعلى المسغول ، تلك الربط $\pi(2p_x)$ ، نصف ممتلئ فقط ، لذا تكون درجة الرابطة في 2 ، ويكون طاقه رابطة CN اقل من تلك التي لرابطة CO الثلاثية . وعندما نعالق CN مع CN^- نجد ان الايون اكثر غملاً ، وتبين التجارب ان CN^- غير مغناطيسي . ويبلغ طول رابطة CN^- 1.17 Å ، وهي اقل من تلك التي للجزيء CN غير المشحون . ويمكن التنبؤ على اساس MO ، ان اضاف الكترولون التي جزيء CN سيسبب زيادة درجة الرابطة من 2 الى 3 ، وذلك لان فلك الربط $\pi(2p_x)$ سيصبح مستلماً ، الامر الذي يسبب تقصير طول الرابطة وازالة انارامغناطيسية في جزيء CN .

وبشكل اوكسيد النيتريك واحد من الجزيئات التي لا يمكن من رسم تركيب لويس ، لها وبوجود 15 الكترولونات ، يعتبر 11 منها الكترولونات تكافؤ ، يستحيل رسم تركيب يمشى مع قاعدة الثماني (راجع ما جاء عنها سابقاً) ، اما نظريه MO ، فهي تحل مشكلة الربط في اوكسيد النيتريك بسهولة ودقة وسبب الحدود (5-6) وحيد نسبة الكترولونات في اماكن الربط $\pi(2p_x)$ ، $\pi(2p_y)$ و $\pi(2p_z)$ والكترولون واحد في فلك $\pi^*(2p_x)$ غير الرابط ، أي يكون النتيجة وجود خمس الكترولونات ربط في جزيء NO ، ويبلغ درجة رابطة NO 2.5 ، ونسبه كل من طاقه رابطة وطول رابطة NO تلك التي في جزيء CN ، التي يكون درجة رابطته 2.5 .

وباساً لنا مخصص جميعي نظرية MO ، من اعصار ايون NO^+ ، الذي يحتوي على 14 الكترولون ، اذ يتكون بتزج كترولون من فلك $\pi^*(2p_x)$ لحرى ، NO ، (ان نزاع الكترولون من هذا الفلك غير الرابط يجب ان يسبب تروية الربط ، وقد نزع هذا السبب الرابع من حقيقة ان طول رابطة NO^+ اقصر من مثيله في جزيء NO ، يكون لايون NO^+ رابطة ثلاثية $[\sigma(2p_x)]^2$ ، $[\pi(2p_y)]^2$ ، $[\pi(2p_z)]^2$ ، وحيث ان الكترولونات مزدوجة ، لذا فهو غير مغناطيسي ، كما

نبت بالملاحظة ، فإن بين خواص الرمت في NO و NO⁻ في الجدول (٥٤) ،
الجدول ٥ - ٦ الاقلاك الجزئية لبعض الخزيئات ذات الذرتين غير المتجانستين

TABLE 3.6 MOLECULAR ORBITALS FOR SOME HETERONUCLEAR DIATONICS

	١٣ (CN ⁻) الالكترونات	١٤ (CN ⁻) الالكترونات	١٥ (NO) الالكترونات	١٤ (NO ⁻) الالكترونات
$\sigma^*(2p_z)$	—	—	—	$\sigma^*(2p_z)$
$\pi^*(2p_x)$	—	—	↑	—
$\sigma(2p_z)$	↑	↑	↑	↑
$\pi(2p_x)$	↑	↑	↑	↑
$\sigma^*(2s)$	↑	↑	↑	↑
$\sigma(2s)$	↑	↑	↑	↑
$\sigma^*(1s)$	↑	↑	↑	↑
$\sigma(1s)$	↑	↑	↑	↑
طاقة الرمت				
أكلي / سم / مول	١٨٨	٢٥٦	١٦٢	١٦٢
طول الرابطة ١	١٨٨	١١٣	١١٥	١١٥
درجة الرمت	٢ ÷	٢	٢	٢
المتناظسية	سم	٧	سم	٧

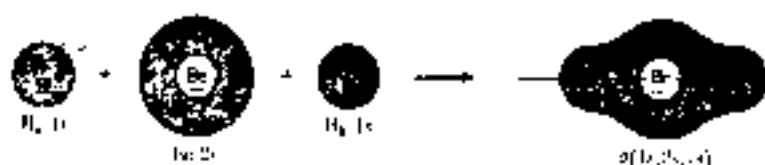
الجدول (٥٤) : الاقلاك الجزئية لبعض الخزيئات ذات الذرتين غير المتجانستين

MOLECULAR ORBITALS FOR POLYATOMIC MOLECULES

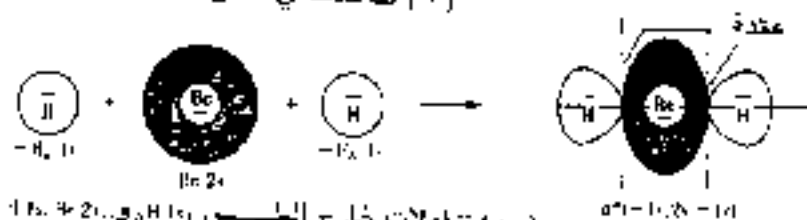
يعتبر تطبيق نظرية (MH) سهلاً ، خاصة لجزيئات الدورة الثانية التي تتكون من ذرتين ، ومن دورية سلوك العناصر ، يمكن أن نقدر بأن الربط فيها يتشابه مع شباعتها من الجزيئات الأسفل ، أي أن الأفلوك الحرسية لكل من Na_2 و Cs_2 ، مشابهة لتلك التي في Li_2 ، كما وأن الأفلوك الجزيئية لكل من Bi_2 و F_2 متشابهة لتلك التي في F_2 . وبالإضافة إلى ذلك ، فقد اتبعت نظرية (MO) نجاحها في التفسير "سطحاً في الجزيئات عديدة الذرات . وفي هذا التند سنمعرض/بايجل للجزيء ثلاثي الذرات BeH_2 ، هيدريد البيريليوم ، وربما كان سبب عدم الحصول على BeH_2 في الحالة الغازية حتى الآن ، هو التفاعلية الشديدة لهذا الجزيء . وقد يشبه في تركيبه جزيء BeF_2 ، وهاليدات أخرى لعائلة الأرض القاعدية (III) . لذا نذكر معرفتها بهذه الجزيئات ، بدليل يمكننا من البحث في BeH_2 .

الخارج عن الطور لهذه الاملاك : يمكن ان يؤدي الى املاك غير رابطة مستويات
عندية معتمدة على محوري الرابطة $B\sigma-H$ ، كما هو مبين في الشكل
(٤٣ - ب) .

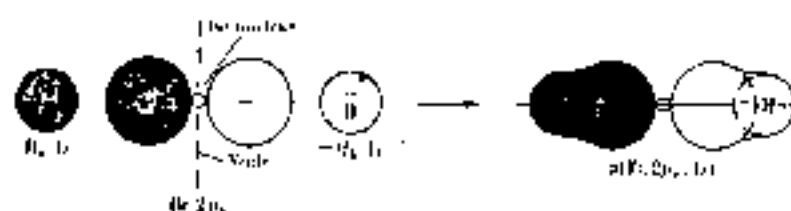
يمكن ان ساعد املاك $H 1s$ انضما مع واحد من املاك $B\sigma 2p$.
تسبب التفاعلات في نفس الطور والخارجة عن الطور فلكي σ ، احدهما
رابطا والاخر غير رابط ، وينتج هذا في الشكل (٤٣ - ج و د) . فجميع
الاملاك الجزيئية لـ $B\sigma H_2$ التي تم بحثها هي املاك σ جزيئية لانها متماثلة
بالنسبة للدور ان حول محور الرابطة . ونسب التفاعلات في نفس الطور في زيادة
اسحنة الالكترونات بين ذرة البريلوم وذرتي الهيدروجين : مما ينتج فلكا جزيئيا
رابطا ، بينما ينتج عن التفاعلات الخارجة عن الطور عدد من الذرات المنجورة :



(١) تفاعلات في نفس الطور $H 1s, Be 2s$



(ب) تفاعلات خارج الطور $H 1s, Be 2s$



(ج) تفاعلات في نفس الطور $H 1s, Be 2p$



(د) تفاعلات خارج الطور

الشكل (٤٣ - هـ) : الاملاك الجزيئية لـ $B\sigma H_2$

بما ينقص الشحنة الإلكترونية بين ذرة البريليوم وذرتي الهيدروجين ، الأمر الذي يؤدي إلى تكون تلك جزيئي غير رابط .

وعندك أربعة إلكترونات تكافؤ لاحتلالها في جزيء BeH_2 . أصل يأتي من ذرة البريليوم ، بينما يأتي الآخران من ذرتي هيدروجين . وتشغل الإلكترونات الأربعة أدنى غلكتين جزيئيين . أما تلك أدنى طاقة فهو $\sigma(1s, 2s, 1s)$ وأما الثاني الذي يليه فهو $\sigma(1s, 2p, 1s)$ (الشكل ٢٣-٥) وهذا ، والفلكين يمثلان ويمتدان حول الجزيء بكامله .

إن وصف MO للربط في BeH_2 يختلف كثيرا عن وصف لويس . الذي حدد وجود الإلكترونين بين الذرتين المرتبطتين ، وإن كل زوج الإلكترونات يعمل منفصلا عن الآخر في ربط ذرة هيدروجين واحدة مع ذرة البريليوم . لذا تكون رابطتا لويس متساويتين .

ويعبر انكلك الجزيئي "لأدنى طاقة" $\sigma(1s, 2s, 1s)$ ، تلك ربط ، ويشمل الجزيء كأكمله ، كما هو مبين في الشكل (٢٣-٥) . ويختلف هذا عن صورة لويس للجزيء التي تحدد وجود زوج الإلكترونات بين ذرتين مرتبطتين ($\text{H} : \text{Be} : \text{H}$) . كما يبين نموذج لويس وجود زوجين من الإلكترونات المحددة ، في BeH_2 ، وينتج عنهما رابطتان متساويتان . أما نظرية MO ، فتبين وجود رابطتين لكنهما غير متساويتين . ومن الأمور التي تعتبر أكثر أهمية ، أن كل تلك جزيئي يمتد لتشمل الجزيء بكامله ؛ أي أن تلك الربط الجزيئي في BeH_2 تشمل ثلاث ذرات ، أي أن كل زوج الإلكترونات يساهم في ربط الجزيء كأكمله . وهذا المفهوم ، تبين نظرية MO أن الإلكترونات الربط غير محددة ، أي لا ينقسم ويحدد زوج الإلكترونات من ذرتين مرتبطتين ؛ بل يكون هرا في الحركة عبر الجزيء ، ويضيف إلى الربط الإجمالي . كما وسبق صورة MO للجزيء مع الطبيعة الموجبة للإلكترونات .

ولنتحدث من جانب آخر نظرية MO ، الذي ربما كان واضحا ، إلا أنظم يذكر بالتعميل . أن عدد الإلكترونات الجزيئية الناتج يساوي مجموع عدد الإلكترونات الذرية المعنية . لقد استخدمنا بالنسبة لجزيء BeH_2 فلكي $1s$ وفلكي $2s$ Be و $1s$ H ، أي ما مجموعه أربعة فلاك . ونتج عنها أربعة أدنى طاقة جزيئية ثنائيات منها σ وثنائ σ^* . ويمكن أن ننصير ، أن نظرية MO مستصح معتقدها عندما ننتج جزيئات تحتوي على عدد كبير من الذرات أو تحتوي على

ذرات ثقبلة ، وسبب هذا التعميد هو وجود عدد كبير من الإلكترونات التكافؤ ، وبالتالي عدد كبير من الأتلاك الذرية التي لا بد وأن يؤخذ في الاعتبار ، عتسد استثنائي الأتلاك الجزيئية بدعة ، ومع هذا ، وباستخدام الحدس الكيميائي إكما فعلا، لدى أعمالك فك (3) (4) ، وباستخدام العتول الألكترونية ذات السرعة العالية ، يسمي الكيميائيون في تطبيق نظرية MO على الجزيئات الكبيرة ويظهرون قسما كبيرا من نتاج .

٥ - ٢٩ نظرية رابطة التكافؤ THE VALENCE-BOND THEORY

لقد تطورت نظرية رابطة التكافؤ (VB) من نظرية MO ، كما وسعتير "عطر الشانكي الكمي لنظرية لويس ولانجوير ، ذكر لويس أنه عندما يكون الكرونا ذرين مخافتين زوجا مشتركاً ، فإنه ينج رابطة كيميائية - والمبدأ

البسيط والهام لنظريه VB هو أنه عندما يداخل تلاك نصف مملئين على ذرين مختلفين - فإنه ينج رابطة كيميائية ، وذلك يكون الأتلاك الأقربيه المحدوية علو: أنواع إلكترونات غير متاحة للربط . ويسأل الشكل (٥ - ٢٩) ثلاث صور لربط ذري جزئي، H_2 ، ويسمى تركيب لويس لجزئي H_2 مشاركة زوج الإلكترونات . والنسبة لنصور نظرية VB ، يداخل تلاك H_2 نصف المملئين عندما تتعرب ذرا الهيدروجين ، حيث يتكون الجزئي ، أما نظرية لويس ولانجوير فتعتمد على ذرة بور ، التي أعترت فيها الإلكترونات دفائق صغيرة مشحونة بحرك في أطراف ذات اتصال انطرا ناهية حول النواة ، بينما نمتد نظرية VB على نموذج ميكانيكا - الكم للذرة ، التي يكون لانترومانها الطبيعة الموجية والندفعية ويجب أن يكون واضحة، أن نظريه VB عبارة عن إعادة لنظرية لويس ولانجوير في الربط الكيميائي على ضوء نموذج ميكانيكا الكم للذرات الربطة . وفي نظرية MO ، تتكون أتلاك جزيئية جديدة من الأتلاك الذرية عندما تتعرب الذرات من بعضها ، ويشمل الأتلاك الجزيئية الجزئي بكاماله . وسعري رابطه VB أن تلاك الربط الجزيئي متغير بزوج من الإلكترونات منها يكون التلاك الجزيئي غير الرابط فارغا .

(أ) تركيب زوج الإلكترونات

(حسب نظرية لويس)

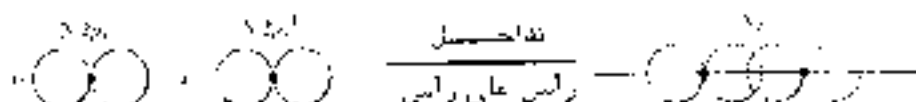


أ ج | نظرية المدارات الجزيئية
(ب) تركيب تلك رابطة التكافؤ
molecular orbital
تكون المدارات الجزيئية من المدارات
الذرية .

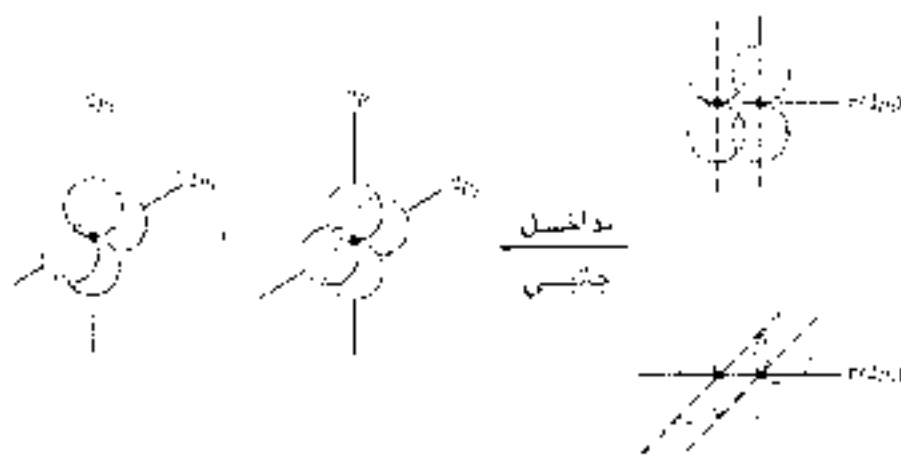
النموذج (٢ - ٤) : ثلاثة تمثيلات للربط في

٥ - ٢٠ : جزيئا ، و ٨ : نظرية رابطة التكافؤ

لنأخذ في الاعتبار جزيئي N_2 و O_2 بالنسبة لتصوير نظرية VB - ٧٨ .
التركيب الإلكتروني لذرة النيتروجين : $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$: يحتوي



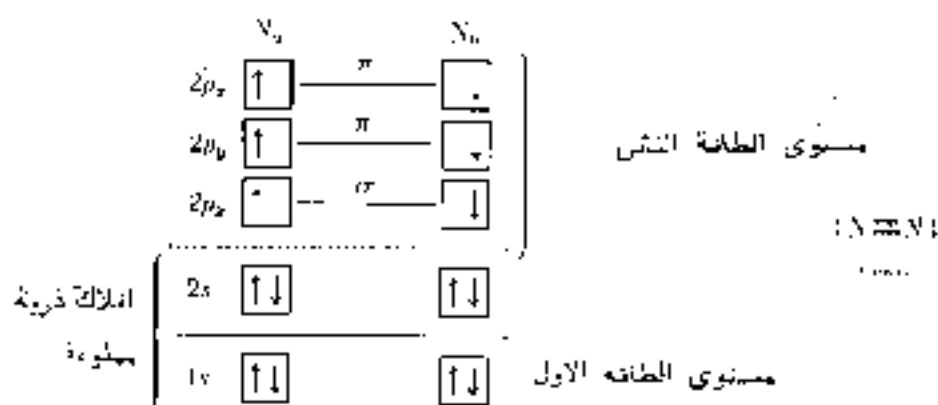
ويتكون في نفس الوقت رابطتان π نتيجة دخال زوج مدارات $2p_y$
وزوج مدارات $2p_z$



على ثلاثة أفلاك نصف ممثلة يمكن استخدامها في الرابطة ، وعندما يفسد ريب
الذوران في اتجاه المحور السطحي (axis) ، تتكون رابطة تنبثق من داخل الفلكين $2p_x$:

وينتج عن التداخل رأساً على رأس للفلكين الذريين $2p_x$ فلك رابطة
ممثلة بالنسبة للذوران حول محور الرابطة ، لذا ينتج عن تداخل $2p_x-2p_x$
رابطة π ، أما التداخل بالنسبة لأفلاك $2p_y$ الذرية الأخرى ، فنحدث
جانبياً بدلاً من رأساً على رأس ، وينتج عن ذلك رابطتان أخريتان ، لكليهما غير
مماثلتين بالنسبة للذوران حول محور الرابطة ، ومن ثم ينتج عن التداخل
الجانبى لفلكي $2p$ رابطة π .

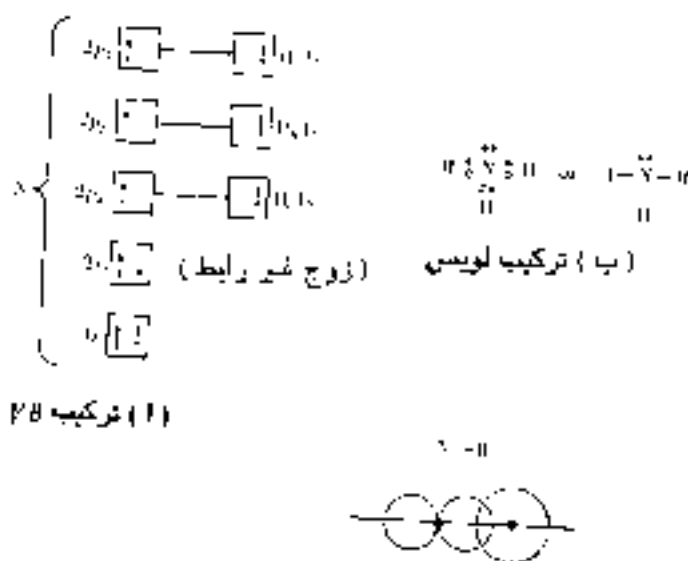
ويمكن تمثيل الرابطة المقترح بواسطة النظرية بصورة مرئية وذلك برسم
بنيل الأفلاك الذرية بـرسمات ، وتبين الاسم في المربعات تعبئة الأفلاك ، ويوضح
اتجاه السهم تنبة معزل الإلكترون : ويعني السهم $\uparrow$ أن $s = +\frac{1}{2}$ ويعني
 $\downarrow$ أن $s = -\frac{1}{2}$ ، كما ويكـون فلـكاً ذا $2s$ في ذرة النيتروجين
ممتلئين ، لذا فهما غير مشمولين بالربط في جزئ N_2 ، وتندخل أزواج أفلاك
 $2p$ الثلاثة لتكوين ثلاث روابط ، ويمثل هذه بواسطة خطوط مستقيمة تمثل
بـ المربعات ، لاحظ الشابه بين تركيب VB وتركيب لوبيس لجزيء N_2 .
حيث يوجد في تركيب لوبيس ثلاثة أزواج الإلكترونات مشاركة ، كما يوجد على
كل ذرة زوج من الإلكترونات غير المشاركة أو غير الرابطة ، وهذه تقابل
الإلكترونات عبر الرابطة لفلكي $2s$ الممتلئين في وصف VB لجزيء N_2 .



صورة VB لجزيء N_2

ويتم وصف جزئ O_2 بواسطة VB وذلك بتمثيل الأفلاك بـرسمات

لا يوجد مدلول في نظرية لويس ولا يجدير يؤدي لذلك ، وما أن نظريته VB تستخدم أملاك VB لذرة اينتيرجين في الرابطة ، وحيث أن هذه الأملاك تتعامل على بعضها ، لذا لا بد أن يكون جزيء NH_3 الناتج هرمي الشكل ، ويكون كل رابطة $N-H$ متعامدة على الاثنين الآخرين ، كما وتكون جميع زوايا الرابطة $H-N-H$ مساوية لـ 90° . وتبين التجارب العملية أن جزيء NH_3 هرمي وأن زوايا الرابطة $H-N-H$ قريبة من 90° . ويمكننا إجراء تعديل بسيط على نظرية VB ، يدعى **التجهين** ، من تفسير كون زوايا الرابطة أكبر من 90° . وسنعرض لموضوع التجهين (*Hybridization*) في البند التالي .

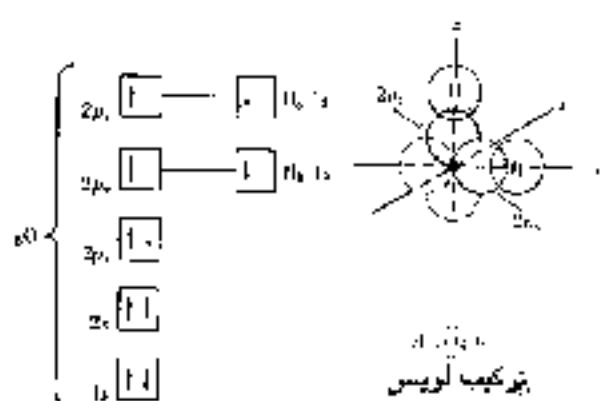
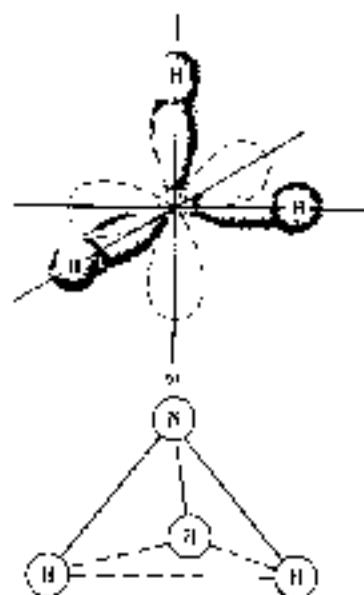


الشكل (٥ - ٢٥) : الرابطة في NH_3

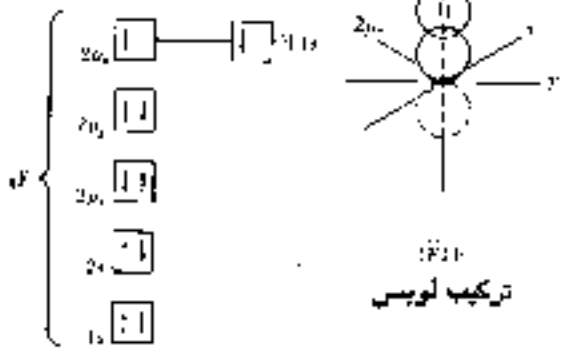
تبين وصف المربعات عوضاً عن الأملاك لكل من H_2O و HF في الشكل (٥ - ٢٦) ، وينتج كذلك التشابه بين تركيب VB ولويس : يتبين في نظريته رابطتين $H-O$ متسانتين وزوجين من "إلكترونات" غير رابطة على ذرة الاوكسجين في جزيء H_2O .

ومع ذلك ، تشير مركبة VB إلى أن جزيء H_2O منحني ؛ حيث استخدم اثنان من أملاك p المتعامدة لذرة الاوكسجين في تكوين رابطتين ،

$H-O$. لذلك ستكون زاوية الربط $H-O-H$ مساوية لـ 90° . هذا وقد اظهرت التجربة أن جزيء H_2O منحني ، ولكن زاوية الربط $H-O-H$ تساوي 104.5° . وبما أن HF يتألف من ذرتين ، لذا لا بد وأن يكون خطيا (linear) . وقد بينت كل من VB وفرايب لويس وجود رابطة مفردة بين الذرتين وثلاثة أزواج من إلكترونيات غير الربط ، كما وسنت نظرية VB أن الرابطة تتكون بسبب تداخل $H\ 1s$ و $F\ 2p$ ، لذا تكون رابطة σ .



(أ) تركيب VB لجزيء H_2O



(ب) تركيب VB لجزيء HF

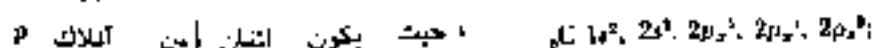
الشكل (٢٦ - ٥) : الربط في H_2O و HF

نرى أن تشابه نظرية VB مع نظرية لويس ولا يجوز أن يمكن الكيميائي من الحصول على فكرة سريعة بخصوص الربط في جزيء ما . ولتطبيق نظرية VB ، يحتاج الكيميائي إلى وصف ميكانيكا كم جيد للذرات المفردة ، حيث

يؤخذ في الاعتبار الطبيعة الموجية والنتيجة للإلكترونات . بينما يحتاج الكيميائي عند تطبيقه نظرية لوبس ولانجموير الى وصف بور جيد للذرات المنفردة ، حيث اعتبرت الإلكترونات دقائق بسيطة تتحرك في اطراف ذات انصاف اعتبار ثابتة . ان الميزة العملية الرئيسية لنظرية VB على نظرية لوبس ولانجموير (لا غرضنا) هي في تمكيننا من التنبؤ عن شكل الجزيئات ، كما وانها مفعلة اكثر من الناحية الفلسفية ، حيث تأخذ بالاعتبار الطبيعة الموجية والدقائقية للإلكترونات في الذرات . وتختلف كلا النظريتين : VB ، ولوبس ولانجموير ، عن نظرية MO ، في خاصية هامة جدا ، وهي : أن الإلكترونات الرابطة تعتبر محددة بين الذرتين المرتبطتين . أما في تصور MO ، فينتج عن الاملاك الذرية املاك جزيئية ، تمتد لتشمل الجزيء بأكمله ، وتنتشر الإلكترونات حول الذرات جميعها في الجزيء ، مما يظهر صورة MO اقرب الى الوصف الحقيقي للإلكترونات في الجزيئات .

٥ - ٢٢ : توسيع نظرية رابطة - التكافؤ بواسطة التهجين

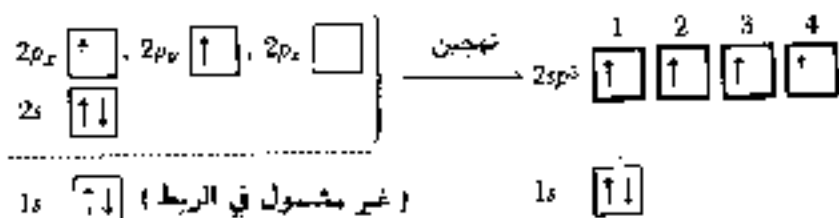
لقد درسنا ان جزيء الميثان CH_4 يأخذ شكل الهرم الرباعي الواجه ، ونسبنا ذلك على ضوء نظرية التفاضل الإلكتروني . وتكون روابط $C-H$ الأربع في الميثان متشابهة بوجهة نظر نحو رؤوس الهرم مع وجود ذرة الكربون في المركز ، علو حاولنا تفسير الرابطة في CH_4 على ضوء نظرية VB البسيطة توقعنا في مشكلة ، ان تركيب الحالة الأساسية للذرة الكربونية هو :



نصف ممتلئين ويمكنهما الدخول في الرابطة بواسطة الدداخل مع فئكن نصف ممتلئين لفرعين آخرين ، ويكفينا التنبؤ بأن الكربون سيكون ثنائي الذرة ، وسيكون جزيئات مثل CH_2 : توجد CH_4 تحت ظروف خاصة وهي خطية ذات فعالية شديدة جدا ، وذرات زاوية رابطة $H-C-H$ تساوي 90° . وهناك طريقة لتفسير الرابطة في CH_4 ، وهو ان نفرض انه خلال التفاعل يرفقي الكترون واحد في تلك $2s$ الى تلك $2p$ الفارغ ، وبذلك يصبح تركيب الكربون $1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ مع وجود أربعة املاك نصف ممتلئة ، يمكنها

ان ترتبط مع أربع ذرات هيدروجين لتكون CH_4 . وبفسر ارتقاء الكترون تلك $2s$ الى $2p$ التكافؤ الرباعي للكربون ، لكنه لا يوضح شكل جزيء CH_4 . وفي هذه الحالة تنتج واحدة من روابط $C-H$ من 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 ، وملاوة 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 الرابطة في CH_4 بوضوح ، إذا مزجنا $C\ 2s$ مع أفلاك $C\ 2p$ الثلاثة لينتج أربعة أفلاك مهجنة متساوية . ويعبر التهجين طريقة رياضية ، حيث تخرج الدوال الموجبة للأفلاك الذرية المختلفة لينتج أفلاك تهجين متساوية . كما وأن التهجين لا يزيد أو ينقص عدد الأفلاك ، لكنه يغير عددها . ولكي نوضح الرابطة في الميثان ، نأخذ تلك $C\ 2s$ وأفلاك $C\ 2p$ الثلاثة حيث ينتج أربعة أفلاك متماثلة . وبما أن كل فلك ناتج له خاصية ثلاثة أضعاف $2p$ وربع $2s$ لذا نعين الأفلاك المهجنة sp^3 وحالة التفاعل المهجن نعلمي :



(الحالة الأدنى للكربون)

(حالة تفاعل الكربون)

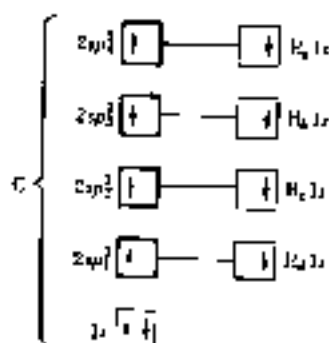
وينتج المهجين أربعة أفلاك متساوية من $2s$ وأفلاك $2p$ الثلاثة . وحسب قاعدة هوند ، تنوع أن يكون كل فلك مهجن نصف مستلي ، حيث تتسوزع الإلكترونات الأربعة على الأفلاك الأربعة المتساوية في الطاقة . وبمقارنة ذرة كربون الحالة الأدنى مع ذرة الكربون المهجنة ، نلاحظ وجود قوتين دافعتين في صالح السجين : (١) تشغل الإلكترونات التفاضل الأربعة أفلاكاً منفصلة ، الأمر الذي ينفص قوى التنافر ، و (٢) تزداد قدرة الكربون على الرابطة . وتكون أفلاك التهجين sp^3 الأربعة ذات سلة متجهة لاتمهسا مشقعة من أفلاك p ، وينتج الانجاء الأكثر ملائمة عندما يتجه كل فلك نحو رأس هرم رباعي منتظم ،

كما هو مبين في الشكل (٥ - ٢٧) . وفي هذه الحالة تتمكن الإلكترونات ، التي تنافر مع بعضها ، من تحاشي بعضها أكثر ما يمكن .

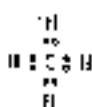


(ب) الاتجاهات النسبية لأفلاك sp^3 الأربعة (المناطق السالبة غير موضحة)
(أ) شكل فلك sp^3

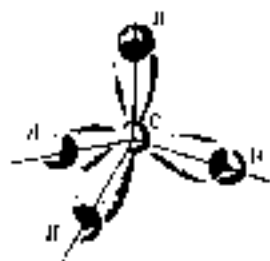
المشكل (٥ - ٢٧) : أفلاك sp^3 الهجينة



(أ) تركيب VB



(ب) تركيب لويس



(ج) نموذج VB

المشكل (٥ - ٢٨) : الرابطة في CH_4

ويمكن استخدام ذرة الكربون المهجنة في نموذج VB لمعطيل الربط. نسي CH_4 ، وبين الشكل (٢٨ - ٥) وصف المربعات البديلة للأفلاك في الربط . ويتضمن الربط في CH_4 بالنسبة لنظرية VB بداخل أفلاك $2sp^3$ للكربون مع الأفلاك الهيدروجين $1s$. ونرى كذلك التشابه بين تركيب VB ولويس .

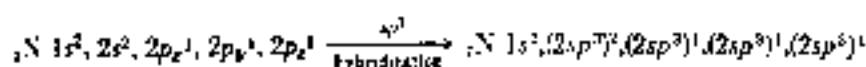
ومع أننا عالجتنا مشكلة CH_4 كما لو أن تهجين ذرة الكربون ، وتكون روابط C-H خطونان منفصلتان ، لكن يجب التأكيد أنه في التفاعل الكيميائي لتكوين الميثان فإن هاتين الخطونتين لا تقابلان . كما لا يوجد دليل على وجود ذرة كربون مفردة في الحالة المهجنة $(sp^3)^1$ ، $(sp^2)^2$ ، $(sp)^3$ ، $(sp^2)^4$ ، $(sp)^5$ ، $(sp^2)^6$ ، $(sp)^7$ ، $(sp^2)^8$ ، $(sp)^9$ ، $(sp^2)^{10}$ ، $(sp)^{11}$ ، $(sp^2)^{12}$ ، لكن إعطائنا مثل هذه الحالة ، يمكننا من تفسير تركيب جزيئات الكربون العديدة . وتبين زوايا الرابطة لمشتقات الميثان المألوجينية ، ومشتقات ميثان أخرى ، أن الإحلال لا يغير تركيب الميثان بشكل ملحوظ ، كما يبقى التهجين sp^3 :

زاوية	رابطة	مركب
109.4°	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	CH_4
109.4°	$\text{F}-\text{C}-\text{F}$	CF_4
109.1°	$\text{F}-\text{C}-\text{H}$	CH_3F
108.1°	$\text{F}-\text{C}-\text{F}$	

لقد استخدمنا لذي بحثنا NH_3 و H_2O ، أفكار VB البسيطة لوصف الربط . كما نعرضنا أن الربط كل من نتيجة بداخل أفلاك الهيدروجين $1s$ ، وأفلاك النيتروجين أو الأوكسجين $2p$ ، وقد أهملنا في كل حالة أفلاك $2s$ الملوئة . انظر الشكل ٥ - ٢٥ والشكل ٥ - ٢٦ . وعندما أخذنا في الاعتبار CH_4 ، أجرنا تكافؤ الكربون الرباعي ، أن تراعي احتمال اشتراك فلقي $2s$ في الربط . نلو 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 أفضل بين النظرية والتجربة .

في الحالة الأدنى ، تحتوي ذرة النيتروجين على ثلاثة أفلاك p نصف مملئة ، ونتوقع استنادا إلى أفكار VB البسيطة أن يكون النيتروجين ثلاثي

الذرية وأن الزوايا بين الروابط تساوي 90° . ويكون النيتروجين ثلاث روابط،
لكننا نعرف أن زوايا الرابطة تساوي 109.5° . وباستخدامنا التهجين sp^3
نحصل على أربعة أفلاك متكافئة على ذرة النيتروجين، مهيأة إلى رؤوس هرم
رباعي منتظم . وبما أنه علينا أن نضع خمسة إلكترونات في أفلاك sp^3
الأربعة ، فلا بد أن يكون أحد الأفلاك مملوفاً ، والثلاثة الأخرى نصف ممتلئة :



الحالة الأدنى

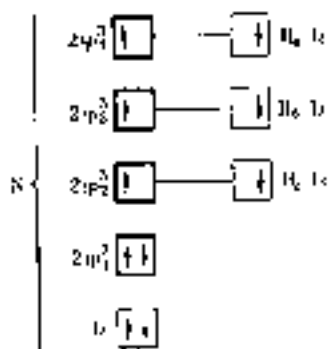
حالة الفاعل

وتوجد في النموذج المهيّن ذرة نيتروجين ثلاثية التكافؤ وزوج من إلكترونات
غير الرابطة ، لن الزاوية $H-N-H$ المقترحة في جزيء NH_3 تساوي
 109.5° 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 ملك $2sp^3$ غير الرابطة لذرة النيتروجين في جزيء NH_3 . وبأخذ
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 نموذجاً لجزيء H_2O وذلك باستخدامنا ذرة الأكسجين
المهيّنة sp^3 . - ينتج عن التهجين أربعة أفلاك sp^3 متكافئة ، وبما أنه
يوجد ستة إلكترونات في مدار التكافؤ للأكسجين ، لذا لا بد أن يكون هناك
مملوفاً تماماً وآخران نصف ممتلئين . وسيحتل الأفلاك نصف الممتلئين في الرابطة
بتداخلهما مع فلكين $1s$ نصف ممتلئين لذرتي هيدروجين ، كما هو مبين في
الشكل (٥ - ٣٠) ، وباستخدام ذرة الأكسجين المهيّنة تكون زاوية الرابطة
 $H-O-H$ المقترحة 104.5° ، وتكون القيمة للجزيئات في الحالة الغازية
قريبة من 105° ، لذا نرى أن النظرية في اتفاق جيد مع النتيجة العملية .
وعلاوة على ذلك ، فعندما يتجدد الماء مكوناً بلورات جليد ، تكون زاوية الرابطة
 $H-O-H$ مملوفاً تماماً 109.5° .

لقد كان التهجين المشتمل على أفلاك sp^3 مفيداً جداً في تفسير التركيب
للكثير من المركبات ، خاصة في مركبات الهيدروكربون وشتمقتها ، وهو مفيد
أيضاً في فهمنا لتركيب وسلوك الأيونات المعقدة المكونة من الفترات الانتقالية .



(1)



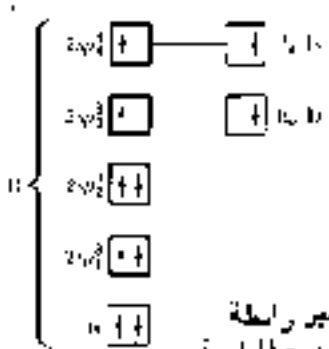
(ب)



(ج)

الشكل (٢٩ - ٥) : صورة VB لمركب NH_3 و NH_4^+ باستخدام

sp^3 المهجن على فترة نيتروجين .



في الحالة غير رابط في تلك الحالة

(1)

(ب)

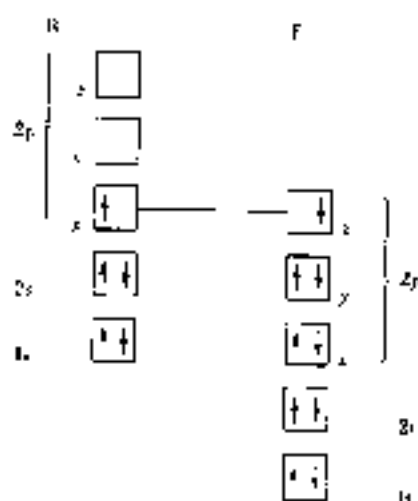
الشكل (٣٠ - ٥) : صورة VB لجزيء H_2O باستخدام sp^3 المهجن

على فترة أكسجين .

* ٢٢ : التهجين الثلاثي أو تهجين sp^2

TRIGONAL OR sp^2 HYBRIDIZATION

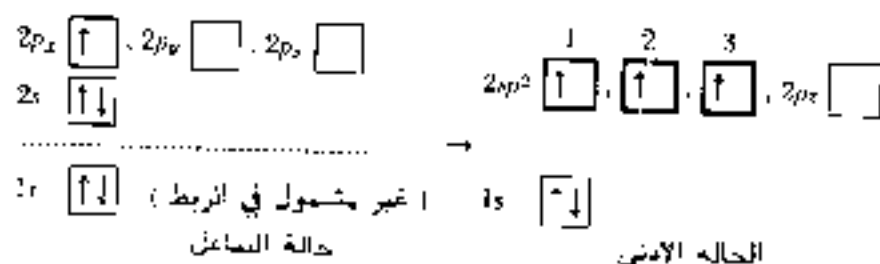
إن أبسط مركب يتكون من عناصر البورون والفلور هو BF_3 ، وتركيبه مستوفٍ لمبادئ عال . كما ويمكن اعتبار ذرة البورون موجودة في مركز مثلث متساوي الاضلاع مع وجود ذرات الفلور على رؤوسه الثلاثة . إن جميع أطوال الرابطة $B-F$ متساوي 130 Å ، كما وأن كلًا من الزوايا $F-B-F$ متساوي 120° . ويتبين هذه المعرفة العملية ، يمكن أن نشق بـسان البورون والفلور سيكونان جزئي $B\frac{1}{2}$ من ذرتين ، ويكون لذرة البورون التركيب الإلكتروني ذو الحالة الأدنى $B 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ وللفلور $F 1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^2$. كما وأن نداخل تلك $2p_x$ نصف الممتلئة للبورون مع $F 2p_y$ سينتج عنهما مع نظريته VB لتكوين الرابطة . وبين الشكل (٥ - ٢١) صف المربعات المبدلة للإلكترونات ل BF الافتراضي .



الشكل (٥ - ٢١) : الربط في BF_3 الافتراضي

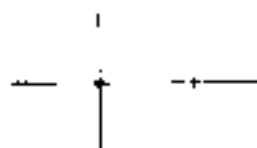
إن مشكلة تفسير لماذا يكون البورون ثلاث روابط لا تأتي من نظرية لويس ولا من نموذج بور للذرات ، وبما أن العدد الذري للبورون هو ٥ ، لذا يظهر في نموذج بور للبورون ثلاثة إلكترونات متكافئة في إطار التكافؤ ، وبذلك يمكن أن يكون البورون ثلاث روابط .

ومن وجهة نظر ميكانيكا الكم ، فإن حقيقة كون البورون ثلاثي التكافؤ ، تشير الى ضرورة اشتراك الكترون 2s في الربط ، وملاوة على ذلك ، وبما ان الروابط الثلاث في BF_3 متشابهة ، فانه يقترح تهجين افلاك s و p . وفي هذه الحالة ، نعتبر نهجين فلك 2s ، ولكي 2p فقط ، لاننا نحتاج الى ثلاثة املاك لربط متكافئة . (عند بحثنا CH_4 ، اخبرنا فلك 2s وثلاثة افلاك 2p لاننا نحتاج الى مجموعة اربعة افلاك لربط متكافئة .) وبما ان صفة كل فلك ناتج عبارة عن فلك ، وثلاثي p ، لذا تمثل النهجين sp^3 ونقرأ هكذا sp^3 two . وبسبب شكل الجزيء الناتج ، ندعى افلاك sp^3 ايضا بالافلاك الثلاثية . ونبدأ يلي تبين مقارنة الحالة الاذني وحالة التفاعل المهجن للبورون .



ونرى كذلك ، انه في حالة التهجين يكون التماثل الالكتروني افضل وقابلة الربط اكبر ، ويوجد الان ثلاثة املاك نصف ممتلئة متكافئة : كما وستتوسع افلاك sp^3 الثلاثة في مستوى واحد ، وتساوي الزاوية بين محوري أي زوج من الافلاك 109.5° ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٢ ب) . وهذا النوع من الاملاك الذرية هو المطلوب تماما لتوضيح الربط في BF_3 وجزيئات اخرى مركبات البورون ، حيث تتداخل افلاك $2p_x$ نصف الممتلئة الثلاثة لغزرات الطور مع كل من املاك $2sp^3$ نصف الممتلئة للبورون . ويبين الشكل (٥ - ٣٢) وصف المربععات البديلة لاملاك الربط في BF_3 .

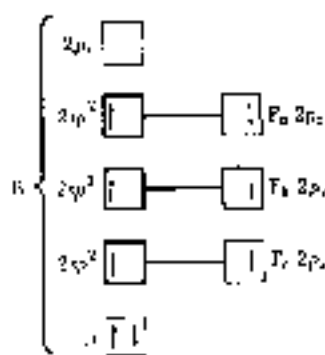
ان نهجين sp^3 الذي يفسر الربط في BF_3 مفيد في كثير من المركبات والايونات الاخرى ، مثل اثيلين $CH_2 = CH_2$. وينزين C_6H_4 ، وثلاث اوكسيد الكبريت SO_3 ، وايون النترات NO_3^- . وتكون هذه مسدوية وتبلغ زوايا الربط فيها 120° ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٣) . وسنأخذ بعين الاعتبار نظرية VB بالتفصيل لكل من الاثيلين واليغزين في الفصل الخامس عشر .



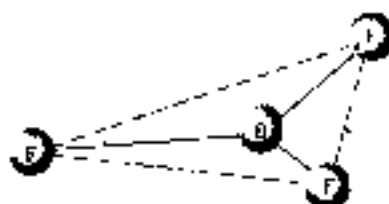
(أ) هجين sp



(ب) ثلاث هجن sp مع
عقد سالبة مخرقة

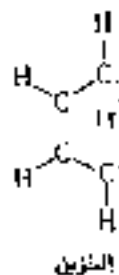
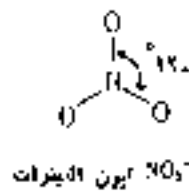
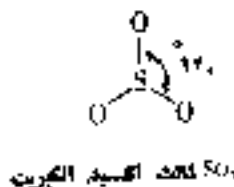
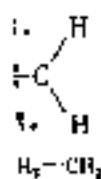


(ج) الرابطة في BF_3



(د) BF_3 المستوي

الشكل (٥ - ٢٢) : تهجين sp^2 للبورون وصورة VB لـ BF_3



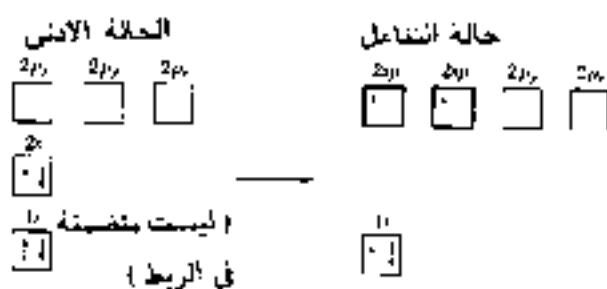
التشكل (٥ - ٢٢) : فراكيب تظهر تهجين sp^2 .

٥ - ٢١ - التهجين الخطي أو sp HYBRIDIZATION LINEAR, OR

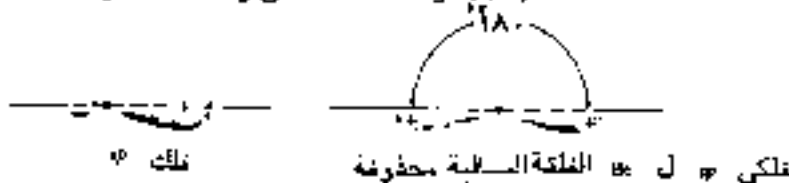
يظهر اعضاء عائلة الارض القلوية (IIA) تكافؤ بسيط لوى ٢ ، فمثلا
الجرات ثنائية الهاليد ، MgF_2 ، $CuCl_2$ ، $SrBr_2$ و BaI_2 ،
قد درست في الحالة الغازية ، وحلت النتائج العملية ان شكل هذه الجزيئات
ثلاثية الذرات الخطي . ولم يتم تحضير ثاني هاليد البريليوم ، اول عضو لعائلة

(IIA) ، حتى الآن ، لكننا نقرض أنه علنًا يتم الحصول عليه سيكون شكله خطيا .

والتركيب الإلكتروني لجميع أعضاء العائلة IIA هو فلزك ، ملوئ فوق التركيب الداخلي للغاز النادر (راجع ما مر سابقا) . وبما أنه لا يوجد أملاك نصف ممتلئة في الحالة الأدنى ، فإن تطبيق نظرية VB لا يتضح بسرعة ، ومع ذلك ، ولكون هذه العناصر تكون مركبات ثنائية الذرية مع وجود رابطتين ممتثلتين ، فإن ذلك يشير إلى وجود تهجين . ففي حالة Be ، تنجح الأملاك المهجنة من فلزك 2s بمرور واحد من أملاك sp ، وذلك لحاجتنا إلى وجود فلزك للربط . وبفان الشكل (٥ - ٣٤) الحالة الأدنى وحالة التفاعل المهجنة لذرة البريليوم ، حيث يكون التناظر الإلكتروني أقل في الحالة المهجنة ، مما يزيد من قابلية الربط . وضع فلزك sp على نفس الخط ، نكتهما في اتجاهين متعاكسين ، بحيث يكون محورهما زاوية ١٨٠° ، كما هو مبين في الشكل (٥ - ٣٤ ب) . ويظهر وصف المربعات الافتراضي للكملة من BeH₂ و BeF₂ في الشكل (٥ - ٣٥) ، حيث بداخل فلزك البريليوم sp المهجنات مع فلزك 2p لذرتي هيدروجين لتكوين BeH₂ الخصى . ومسمع فلزك 2p لذرتي فلور لتكوين BeF₂ الخطي .

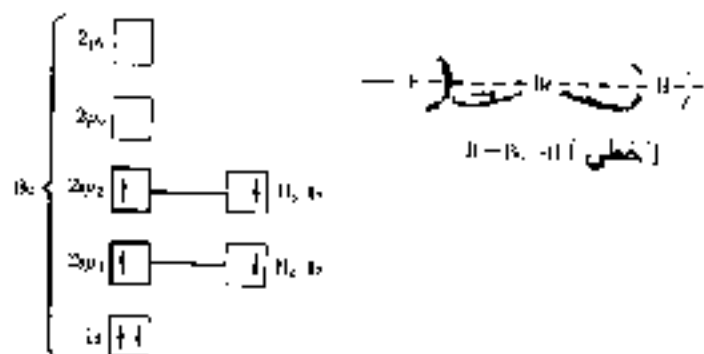


(١) مقارنة الحالة الأدنى وحالة التفاعل ل Be

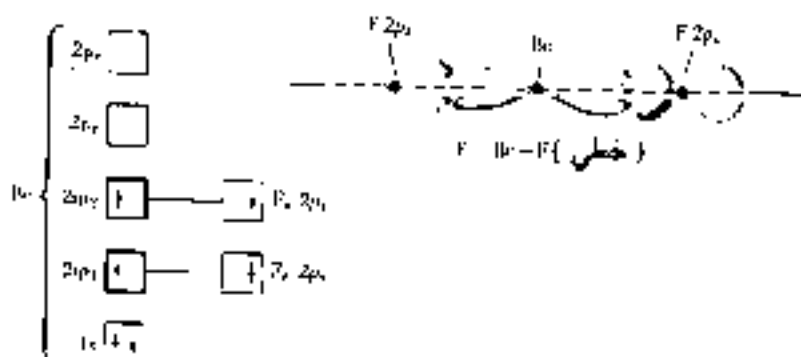


(ب) أملاك sp الخطية .

الشكل (٥ - ٣٤) : تهجين sp للبريليوم .



(أ) نماذج sp لـ BH_3 مبنية على أساس تهجين sp



(ب) نماذج sp^2 لـ BF_3 مبنية على أساس تهجين sp^2

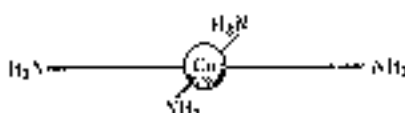
الشكل (٥ - ٢٥) : وصف بتوزيع الإلكترونات في صناديق و تركيب sp^2 لكل من BH_3 و BF_3 .

الجدول (٥ - ٧) : خلاصة (الانحلال الهجينة)

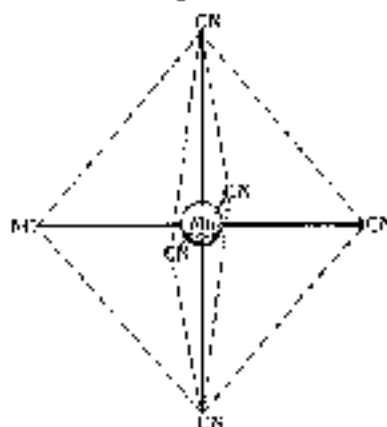
مثال	زاوية الترابط	الشكل الجزيئي	عدد الروابط	مجهين
CCl_4	١٠٩ - ٢٨	رباعي مسطح الاوجه	٤	sp^3
BF_3	١٢٠	ثلاثي المستوي	٣	sp^2
$MgCl_2$ (جوي)	١٨٠	خطي	٢	sp
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	٩٠	مربع مستوي	٤	d^9sp^2
$Mn(CN)_6^{3-}$	٩٠	ثماني مسطح الاوجه	٦	d^5sp^3

كان الشك أن شكل BH_3 و BF_3 خطيين وذلك لوجود غلطي sp المهجين على ذرة البوريلوم المركزية ، وكذلك كانت الحالة مع تراكيب لبيديئات ارض قلوية اخرى وهاليدات - فمثلا ، يتضمن $MgCl_2$ مهجين كل من غلك $3s$ و $3p$ على ذرة الماغنيسيوم ، حيث تكون فلكين مهجين $3sp$ نصف ممتلئين - وبنداخل هذان الفلكان مع غلطي $3p$ نصف ممتلئين لفرستي

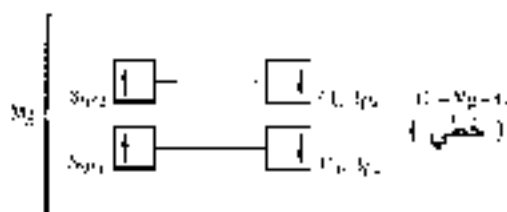
كربون ، وبذلك يتكون الجزيء الخطي $\text{Cl}-\text{Mg}-\text{Cl}$: كما هو مبين في الشكل (٥ - ٢٦) .



هجين مستوى مربع لـ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ d_{sp^2}



هجين ثنائي الأسطح لـ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ d_{sp^2}



الشكل (٥ - ٢٦) : وصف المربعات لأكسيدات MgCl_2

تظهر ذرة الكربون كما رأينا ، تهجين sp^3 و sp^2 . في الإسييلين ، $\text{HC}\equiv\text{CH}$: ومركبات كربون أخرى تشتمل على روابط ثلاثية ، ويمكن نفس تركيب الجزيئات إذا افترضنا أن الكربون يهر تهجين sp . لذا يكون الجزيء خطيا ، $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. وكلما كان لدينا جزيئات عديدة الذرات خطية : ستتنوع وجود هجين sp : وستتمسك لتوصيلات الربط في الإسييلين في الفصل ١٥ .

لقد بحثنا التهجين المشغل على فلكي ، و μ . وهذا النوع مسمن التهجين له أهمية خاصة عند دراسة جزيئات العناصر الخفيفة . أما مع العناصر الأثقل ، مثل الفلزات الانتقالية ، فنشترك أفلاك d في الربط ، وسيتم بحث تطبيق نظرية VB بالنسبة لأيونات الفلز الانتقالي في الفصل ١٩ . ويظهر الجدول (٥ - ٧) خلاصة لبعض أنواع التهجين المتفاعلة والربط والخواص التركيبية التي تنعكس على الجزيئات .

امثلة ومسائل

٥ - ١ : ما الاسطة الرئيسية التي لا بد أن يجلب عليها بواسطة نظرية تكافؤ جيدة ؟

٥ - ٢ : بدأ كيميائيو فرع الكيمياء العضوية في منتصف القرن التاسع عشر بكيفية صيغ منطقية لتفسير التفاعلات الكيميائية للمركبات .

(أ) كيف دلت هذه الصيغ على ترتيب ذري معين في جزيء ما ؟

(ب) لماذا فشلت النظرية المقضية للتكافؤ التي طورها علماء الكيمياء العضوية ، عند محاولة تطبيقها على المركبات غير العضوية ؟

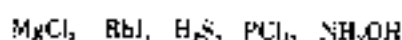
٥ - ٣ : متى وكيف بدأ العلماء يعتقدون بأن الالكترونات الخارجية للذرات تتعلق بالتكافؤ أو خواص الربط ؟

٥ - ٤ : (أ) ما هي المعطيات الأكثر أهمية لنظرية لويس ولانجموير في التكافؤ ؟

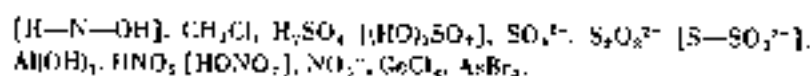
(ب) ماذا يعني لويس بالمعبارة « أن قاعدة الاثنين هي أكثر أساسية من قاعدة الثمانية » ؟

(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 :



16

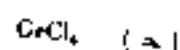


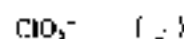
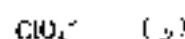
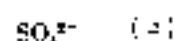
(أ) أي المركبات يتطلب روابط تساهمية تعاونية ؟

(ب) أي التراكيب تكون بارامغناطيسية ؟

(د) لماذا يتطلب وجود الذرات في تراكيب لويس لتفسير روابط CO_2 متشابهة ؟

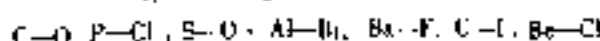
٥ - ٦ : استخدم اثر الذلزل الالكتروني للتنبؤ من اشكال ما يلي :





٥ - ٧ : باستخدام السالبيات الكهربائية المعطاة في الجدول (٥ - ٣) :

(أ) رتب الروابط التالية حسب ازدياد القطبية :



(ب) هل توجد فيها روابط أيونية ؟

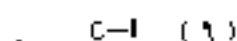
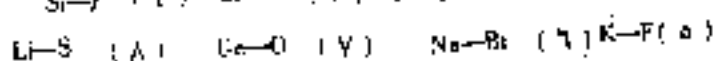
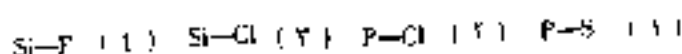
٥ - ٨ : باستخدام القيم في الجدول (٥ - ٣) ، اربط الروابط التالية حسب

ازدياد القطبية .

(أ) عين الطرفين الموجب والسالب δ^+ و δ^- ؟

(ج) أي الروابط أيونية بالنسبة لقيم السالبة الكهربائية ؟

(د) هل يوجد روابط غير قطبية ؟



٥ - ٩ : باستخدام الشكل (٥ - ٨) ، قدر درجتي غليان وانصهار الماء فيما لو

كان الربط الهيدروجيني غير موجود .

٥ - ١٠ : (أ) ما الفرق الرئيس بين نظرية لويس ولايجوير ونظرية MO

و VB من جهة أخرى ؟

(ب) ما الفرق بين نظرية MO ونظرية VB ؟

(ج) ما النظريات الجديدة التي نشبه إلى حد كبير نظرية لويس ولايجوير ؟

لماذا ؟

٥ - ١١ : بين تركيب لويس ، و تركيب VB وتركيب MO للجزيئين O_2

و N_2 . اذكر 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 الإلكتروني للجذور الحرة التالية .



(ج) : $O=C-H$ حيث يوجد في كل منها إلكترون غير مزدوج

واحد .

٥ - ١٢ : يعتبر جزيء N_2 ثابتاً بشكل غير طبيعي ، كما وأن طول رابطته

قصير ، بينما يكون الربط في F_2 ضعيفاً نسبياً ، ولا يتكون جزيء Ne_2 .

باستخدام المخططات في الشكل (٥ - ١٢) ، بين أن نظرية MO تنفق

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 و PH_3 و H_2S

(لا تستخدم التهجين الفلكي) .

(ب) اكتب زاوية الربط في NH_3 و H_2O و PH_3 و H_2S على الترتيب

بينما تكون زاوية الربط في PH_3 و H_2S 92° . هل تعتقد أن

تلكي Δ تكون لها دور هام في الربط في PH_3 و H_2S ؟

(ج) باستخدام تراكيب لويس ونظرية المنعكس الإلكتروني ، تنبأ عن تركيب

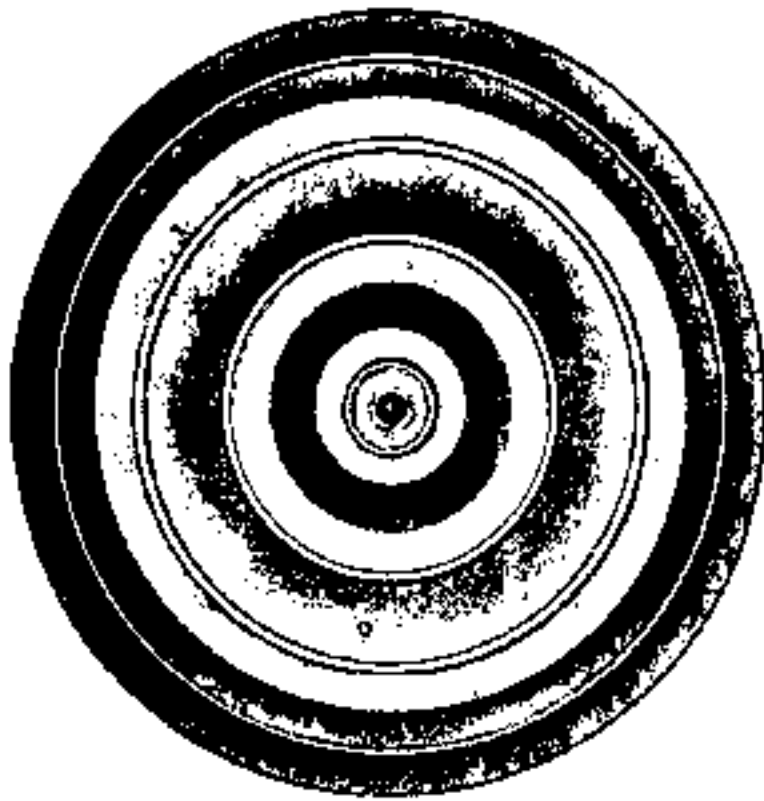
$GeCl_4$.

(د) باستخدام نظرية VB ، تنبأ عن تركيب $GeCl_4$.

٥ - ١٥ : باستخدام نظرية VB ، وضح أن تركيب $AlCl_3$ يسو له ثلاث

روابط $Al-Cl$ متكافئة وزوايا رابطته 120° .

٥ - ١٦ : بين تركيب لويس و VB للجزيء الخفي MgF_2 .



الفصل السادس

الحالة الغازية

THE GASEOUS STATE

INTRODUCTION

٦ - ١ مقدمة

إذا تحولنا بدي سخامة عدد الذرات والجزيئات الموجودة في كمية معينة بلموسة من مادة ما فإنه قد يبدو من المستحيل ، للوهلة الأولى ، أن نفسر خواص المادة من خلال قراتها وجزيئاتها ، كذلك فإنه من غير الواقعي أن نحدد عدد الطرق التي يمكن للجزيئات أن تؤثر بها على بعضها بعضا بحركتها-سما وبخواصها الكهربائية والمغناطيسية ، إلا أننا نستطيع أن نلجأ إلى نظريات الاحصاء لتربط بين العديد من خواص المواد الصلبة والسائلة ، وبين طبيعة الجزيئات والذرات ، وقد أدى مثل هذا الارتباط ، إلى ظهور نظرية للذرات ، لأن أصغر كمية من الغاز تمثل في الواقع نموذجاً احصائياً مثالياً .

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 المتقدم ، ويتميز الغاز بسجوعة تامة ، حيث يملأ الإناء الذي يشغله ، كما يذلل ضغطا متساويا على جدرانه ، بينما فشلت السوائل والمواد الصلبة سلوكا مطلقا .

٦ - ٢ الضغط ودرجة الحرارة TEMPERATURE AND PRESSURE

يعتبر الضغط ودرجة الحرارة لعاز من أهم خواصه ، ويسهل قياس هاتين الخاصتين ، وهما بدورهما ترتبطان مباشرة يكسّر من الخواص المجهرية والعيانية للغازات . فمثلا ، غاز الأكسجين عند درجة حرارة ٢٥° م وضغط ٧٦٠ مم زئبق يمكن قياس كثافته ، وهي صفة عيانية (١٣.١١ جرام / لتر) . كذلك يمكن قياس السرعة المتوسطة لجزيئاته ، وهي صفة مجهرية لجسيمات الغاز الدقيق .

أحوالى ٥٠٠ ر. م. / ثانية أو ٣٠ ميل / ثانية ؛
ولقياس درجة حرارة الغازات بمر استعمال مقياس كيلفن أفضل من المقياس المئوي لأسباب سنشرحها عند مناقشة قانون شارل .
أما ضغط الغاز فيعبر عنه بعدد طرق مختلفة نذكر منها : رطل / بوصة مربعة ، بوصة زئبق ، سنتيمتر زئبق ، ملليمتر 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)

$$\text{الضغط (ض)} = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} = \frac{F}{A}$$

وطبقا لقانون الحركة الثاني لنيوتن فإن القوة المؤثرة على جسم ما هي حاصل ضرب كتلة هذا الجسم في تسارع حركته ؛

$$F = m a$$

ووزن جسم ما هو القوة الناتجة من تحركه في مجال الجاذبية ويمكن حسابه بضرب كتلة هذا الجسم في تسارع الجاذبية ؛

(٦ - ٢)

$$W = m g$$

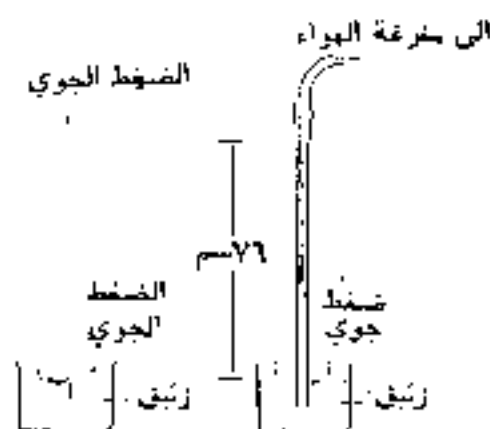
والعلاقة الأخيرة تبين أن وزن الجسم وكتلته ليسا متساويين وإنما يتناسبان

فما سبباً طرفياً ، إلا أننا نستعمل التعبيرين بنفس المعنى . وبالتعويض عن القوة في المعادلة (١) بتيبينها من المعادلة (٢) سنستخرج أن الضغط الذي تتدله كتلة مقدارها k على سطح مساحته (m) يساوي :

$$P = \frac{k \cdot g}{m}$$

٦ - ٣ قياس الضغط : THE MEASUREMENT OF PRESSURE :

يعبر البارومتر الزئبقي مبراراً يمكننا من قياس ضغط الهواء في الجو . فإذا وضعنا أنبوبة زجاجية رأسياً في كأس من الزئبق (انشكـل ٦ - ١) ، فإن الغازات الموجودة في الجو المحيط بالأنبوبة تؤثر على السطح التكني للزئبق في داخل الأنبوبة وخارجها . عندئذ فإن ارتفاع الزئبق داخل الأنبوبة وخارجها يتساوىان ويظهر النظام عندئذ متزاناً .



الانشكـل (٦ - ١) : البارومتر كميزان لقياس ضغط الهواء في الجو .

فإذا قمنا بتوصيل الأنبوبة بعد ذلك بمصخة نخرج لنفرغ من الهواء المرتفع الرأس داخلها . وذلك لأن قوة الهواء الجوي المؤثرة على سطح الزئبق خارج الأنبوبة بقيت ثابتة بعبقصة الأنبوبة المؤثرة داخلها . وفي النهاية وعند تفريغ الأنبوبة تمام من الهواء فإن مستوى الزئبق داخل الأنبوبة يرتفع حتى يصل إلى حوالي ٧٦ سم رأسياً . عند ذلك يتساوى ضغط الهواء الجوي على سطح الزئبق مع الضغط الناتج عن عمود الزئبق على نفس السطح . أي أن

الضغط من زئبق ولا يمكن لعمود الزئبق أن يرتفع أو ينخفض وذلك لأنه
بحسب ضغط عمود الزئبق تكون قد حسنا الضغط الجوي .

ونضغط عمود الزئبق بساوي قوة هذا العمود مقسومة على المساحة التي
تؤثر عليها هذه القوة . ولحساب هذه القوة نوجد حاصل ضرب كتلة عمود
الزئبق في تسارع الجاذبية :

$$ق = ك \cdot ت ، الوزن = ك \cdot د$$

أما الكتلة فيمكن حسابها بمعونة حجم عمود الزئبق وكثافته :

$$ك = ح \cdot ك$$

ولما كان عمود الزئبق على شكل انبوبة اسطوانية فإن حجمه يساوي
(طنق^١ ع)

ولذلك فإن الكتلة هي

$$ك = (طنق^١ ع) \cdot ك$$

والقوة تساوي :

$$ق = ك \cdot د = [(طنق^١ ع) \cdot ك] \cdot د$$

والمساحة التي تؤثر عليها هذه القوة هي مساحة قاعدة الأنبوبة الاسطوانية
وتساوي (طنق^٢) ، فبالتمويض في المعادلة (٦ - ١) فإنه يمكن حساب
الضغط من العلاقة :

$$ض = \frac{ق}{م} = \frac{ك \cdot د}{م} \quad (٦ - ١٢)$$

أو من العلاقة :

$$ض = \frac{ق}{طنق^٢} = \frac{[(طنق^١ ع) \cdot ك] \cdot د}{طنق^٢} \quad (٦ - ١٣)$$

وبانتظر إلى العلاقة (٦ - ١٣) يضح لنا أن الضغط يتناسب طرديا مع
كتله وحدة المساحة لأن تسارع الجاذبية (د) مقدار ثابت
ض $\propto \frac{ك}{م}$ ، د = مقدار ثابت .

لذلك فإننا يمكن أن نمر عن الضغط بوحدات رطل / بوصة مربعة أو
كيلو جرام / متر مربع . فعمود الزئبق الذي ارتفاعه ٧٦ سم زئبق أو ٢٩.٩
بوصة مربعة تكون كتلته ١٤.٧ رطلا ، وبذلك فإن متوسط الضغط الجوي يساوي

لأر ١١ رطلا / بوصة مربعة .

وبالتنصلر المعادلة (٦ - ٣ ب) فإن :

$$\text{ض} = \text{ع} \times \text{د} \quad (٦ - ١)$$

وحيث أن كثافة الزئبق (ث) وتسارع الجاذبية (د) كيمتان ثابتتان فإن :

الضغط يتناسب طرئياً مع ارتفاع عمود الزئبق :

$$\text{ض} = \text{ع}$$

وهكذا فالتا يمكن أن نعبر عن وحدات الضغط ببوصه زئبق (أو سنتيمتر

زئبق) أو ملليمتر زئبق أو قدم ماء . وقد اصطلح على أنه عند التعبير عن ارتفاع

عمود الزئبق أن يعتبر الارتفاع الذي يصل اليه العمود إذا كانت درجته

حرارة الزئبق تساوي صفراً مئوية ، لأن كثافة الزئبق وبالتالي ارتفاع العمود

يعتمد على درجة حرارته . وعند الضرورة يمكن حساب الضغط ، باعتبار القوة

المؤثرة على وحدة المساحة ، من ارتفاع عمود الزئبق أو من حساب الإجمالي

المؤثرة على البوصة المربعة .

إن الوحدات الفعلية للضغط يجب أن تكون باستخدام وحدات القوة

والمساحة . ففي النظام المتري يعبر عن القوة بالداين (حرام سنتيمتر/ثانية^٢) ،

والمساحة بالسنتيمترات المربعة . فيستخدم العلاقة (٦ - ١) ض = ع × د

يمكن حساب الضغط : القوة المؤثرة على وحدة المساحة . نرى التجربة المبينة

بالعمود ع = ٧٦.٠٠ سم ، وكثافة الزئبق (ث) عند درجة صفر مئسيوي

١٢.٥٩٥٥ جرام / سم^٣ ، وتسارع الجاذبية د = ٩٨.٠٢ سم / ثانية^٢ فإن :

$$\text{ض} = ٧٦.٠٠ \text{ سم} \times ١٢.٥٩٥٥ \text{ جرام} / \text{سم}^٣ \times ٩٨.٠٢ \text{ سم} / \text{ثانية}^٢$$

$$= \frac{١٢.٥٩٥٥ \times ٧٦.٠٠ \times ٩٨.٠٢}{١٠٠٠} \text{ جرام} = \frac{٩٠.٠٢ \times ٧٦.٠٠}{١٠٠٠} \text{ جرام} = ٦.٨٤١٦ \text{ جرام} / \text{سم}^٢$$

$$= ١٠.١٣ \text{ داي} / \text{سم}^٢$$

$$\text{أي أن } ٧٦ \text{ سم زئبق} = ١٠.١٣ \text{ داي} / \text{سم}^٢$$

ولما كان متوسط الضغط الجوي عند سطح البحر يستطيع حمل عمود

زئبق يساوي ضغطاً جويًا واحدًا وإذا كان ضغط الغاز ٣٨٠ ملم زئبق (تور)

فإن ضغط العنبر الذي يكتسبه ٧٦٠ ملم زئبق يساوي ضغطاً جويًا واحدًا . وإذا

كان ضغط الغاز ٣٨٠ ملم زئبق فإنه يساوي في 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 تفاسل يساوي ٢٠٠ ملم زئبق (تور) ،
احسب الضغط بمعمر منه (١) بدالين / سم^٢ ب (٢) رطل / قدم^٢ ب (٣) بوحدات
الضغط الجوي .

الحل : (١) باستعمال المعادلة (٦ - ٤) يمكننا حساب الضغط بدالين / سم^٢
ض = ع ث هـ = (٢٠٠ سم) (١٣.٦٠ جرام / سم^٣) (٢.٢٨٠٣ سم^٣ / نانومتر^٢)
= ٢.٦٦ × ١٠^{-٢} دالين / سم^٢

ويمكن الاجابة بطريقة اخرى وذلك بتحويل ٢٠٠ ملم زئبق الى دالين / سم^٢
بستعمال العلاقة ٧٦٠ ملم زئبق = ١.٠١٣ × ١٠^{-٢} دالين / سم^٢

$$\text{ض} = \frac{٢٠٠ \text{ ملم زئبق} \times ١.٠١٣ \times ١٠^{-٢} \text{ دالين / سم}^2}{٧٦٠ \text{ ملم زئبق}} = ٢.٦٦ \times ١٠^{-٢} \text{ دالين / سم}^2$$

ب (٢) وناك ضغط ٧٦٠ ملم زئبق (تور) يكافئ ١٤.٧ رطل / بوصة^٢ فان

$$\text{ض} = ٢٠٠ \text{ ملم زئبق} \times \frac{١٤.٧ \text{ رطل / بوصة}^2}{٧٦٠ \text{ ملم زئبق}} = ٣.٨٧ \text{ رطل / بوصة}^2$$

ج (٣) ضغط ٧٦٠ ملم زئبق يكافئ ١٠.١٣ ضغط جوي :

$$\text{ض} = ٢٠٠ \text{ تور} \times \frac{١ \text{ ضغط جوي}}{٧٦٠ \text{ تور}} = ٠.٢٦٣ \text{ ضغط جوي}$$

٦ - سلوك الغازات تحت الظروف العادية

THE BEHAVIOR OF GASES UNDER ORDINARY CONDITIONS

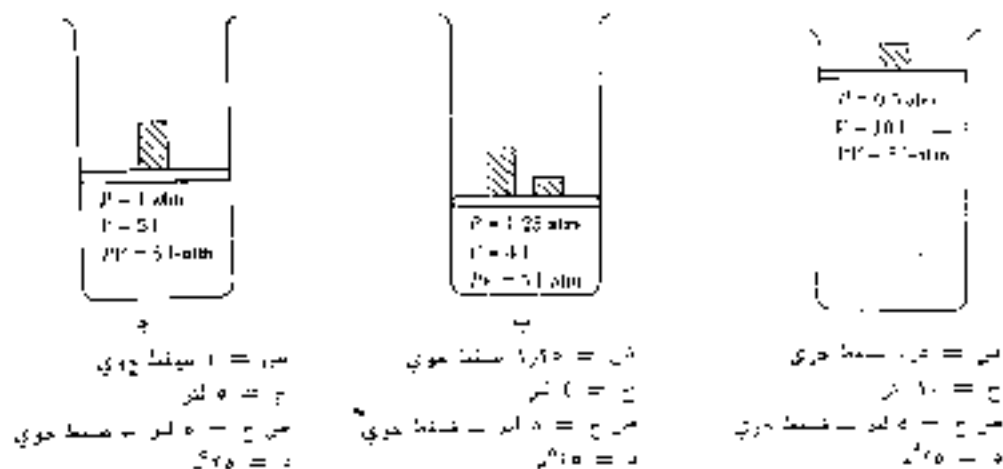
يمكن شرح العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة حرارته وحجمه ، بقوانين رياضية
بسيطة عديدة ، مبنية على تجارب عملية تعتمد على الخواص المرئية للغازات .
وتنحى مباهة وفي نفس هذا الفصل سنجد ان لهذه القوانين اساساً يتفق مع
الخواص المجهرية والجزيئية للغازات .

قانون بويل Boyle's law

في الجزء الأخير من القرن السابع عشر ، أجرى العالمان الإنجليزيان روبرت بويل (١٦٢٧ - ١٦٩١) وروبرت هوك (١٦٣٥ - ١٦٧٩)
 Robert Hooke مدة تجارب باستخدام مضخة هوائية أدت في النهاية إلى اكتشاف علاقة بسيطة وهامة : « عند ثبوت درجة الحرارة فإن حاصل ضرب حجم كمية ثابتة من الغاز في ضغطه يساوي مقدارا ثابتا » . وقد سميت العلاقة بقانون بويل ويمكن التعبير عنها رياضيا :

ح ص = مقدارا ثابتا عند ثبوت درجة الحرارة (١ - ٥)
 ويلاحظ أن العلاقة (١ - ٥) تصبح عند ثبوت درجة الحرارة وكمية الغاز ،

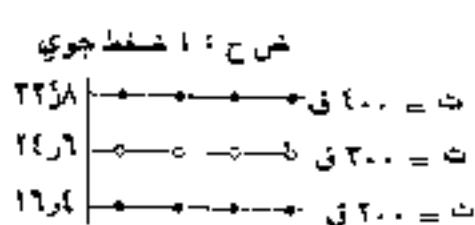
والشكل (١ - ٦) يوضح سلوك الغازات طبقا لقانون بويل : فالغاز يحتوى على مقدار ثابت من غاز ثبتت درجة حرارته عند ٢٥°م أما الحجم الاساسي لهذا الغاز فهو ٥ لتر وضغطه ١ ضغط جوي . فعند زيادة ضغط الغاز الى ٢ ضغط جوي فإن حجمه ينقص الى ٢ لتر ، وإذا خففت الضغط الى ١/٢ ضغط



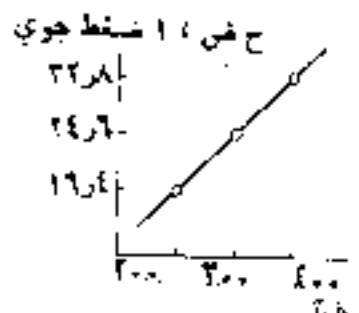
الشكل (١ - ٦) : سلوك قانون بويل

جوي فإن حجم الغاز يزداد الى ١٠ لتر . أما حاصل ضرب ضغط الغاز بحجمه يبقى ثابتا . فمقدار ثابت عند ثبوت درجة الحرارة ، وما دام ضغط الغاز منخفضا (أقل من أو يساوي ١ ضغط جوي) ودرجة حرارته مرتفعة (أكثر من ٠°مطلق) فإن ح ص يبقى ثابتا ، والواقع أن حاصل ضرب

حجم الغاز $\propto$ ضغطه (ح $\propto$ ض) يناسب طردياً مع درجة حرارته ، ويبقى مقداراً ثابتاً طالما لم نغير درجة الحرارة (الشكل ٦ - ١٢) . ويبين الشكل (٦ - ٣ ب) ان هذا المقدار (ح $\propto$ ض) هو دالة خطية لدرجة الحرارة ، وهذه الملاحظة هامة عند التعامل بالتفصيل فيما بعد مع النظرية الجزيئية للغازات .



ض ، ضغط جوي
(١) حاصل ضرب (ض ح) لمول واحد من الغاز يساوي مقداراً ثابتاً إذا 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 لمول واحد من الغاز

قانون شارل Charles' law

يتعرض الهواء الجوي وجميع الغازات الأخرى لتغيرات كبيرة في الحجم لدى تسخينها عند ضغط ثابت . وقد أجرى العالمان (Charles) و (Gay-Lussac) دراسات مكثبة على هذا السلوك للغازات انتهت بها يعرف الآن بقانون شارل . أما التمدد الحراري الذي نعرض له المسواد الصلبة والسائلة ، فيمكن إهماله في كثير من الأحيان لأنه يسبب زيادة بسيطة في الحجم ، كما ينضح من الجدول (٦ - ١) ، الذي يقارن الزيادة في حجم ١ ملمتر من كل من الهواء والماء والحقنة عند التسخين من درجة صفر ملوي إلى ١٠٠ درجة تحت ضغط جوي .

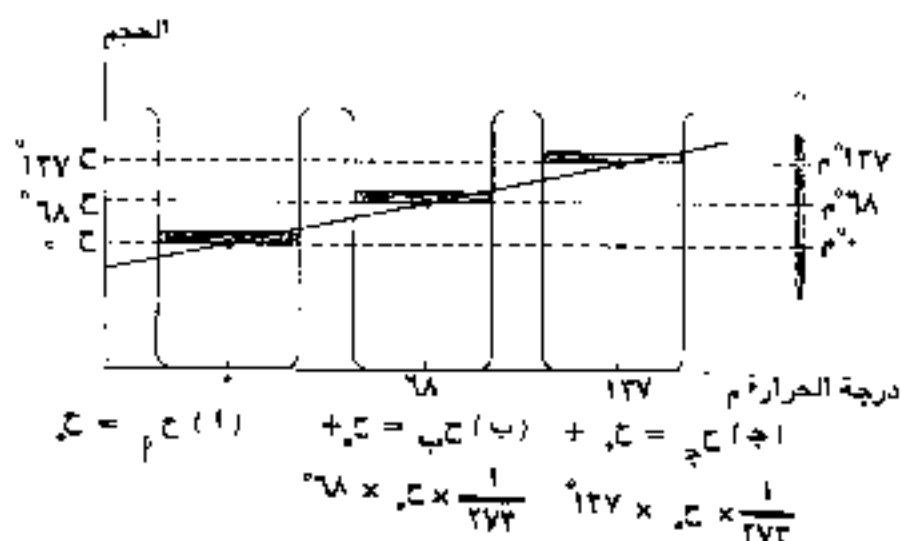
إذا تتبعنا تأثير الحرارة على حجم غاز كالفيتروجين ، مضغوط في وعاء ، بواسطة مكبس حر الحركة ، لإبقاء الضغط ثابتاً ، فانتا نجد أن : حجم الغاز في البداية عند درجة الصفر المئوي (ح) يزداد طردياً بارتفاع درجة الحرارة أي أن :

$$ح \propto د$$

الجدول (٦ - ١) : تأثير الحرارة على حجم معين من غازات مختلفة .

المادة	الحجم بـملييلتر		التغير في الحجم	
	عند الصفر المئوي	عند درجة ١٠٠ °م	ملييلتر	النسبة المئوية %
هواء	١٠٠	١٣٧	٣٧	٣٧ %
ماء	١٠٠	١٠٤	٤	٤ %
حديد	١٠٠	١٠٣	٣	٣ %

وتزداد الغاز بتقدير $\frac{1}{273}$ من حجمه (ح) عند درجة الصفر المئوي لارتفاع درجة حرارته درجة مئوية واحدة مع ثبوت الضغط (٦ - ٤) . وبذلك فإن حجم الغاز (ح) عند حرارة (د) يعادل حجمه عند الصفر المئوي (ح) مضافا اليه التغير في الحجم الناتج من ارتفاع درجة الحرارة من الصفر المئوي الدرجة (د) :



الشكل (٦ - ٤) : تأثير الحرارة على حجم الغاز .

$$C = C + \text{التغير في الحجم}$$

(٦ - ٦)

$$C = C + C \times \frac{1}{273}$$

ونفس العلاقة (٦ - ٦) بقانون شارل . فما المقدار $\frac{1}{273}$ فيمعرن

بمعامل التمدد الحجمي . وسيرمز له بالرمز α وبذلك يمكن كتابة المعادلة (٦ - ٦) بطريقة أخرى كالآتي :

$$\begin{aligned} & \text{ج} = \text{ج}_0 + \alpha \text{ ج}_0 \Delta \text{د} \\ \text{أو} \quad \text{ج} = \text{ج}_0 (1 + \alpha \Delta \text{د}) \end{aligned} \quad (٦ - ٦)$$

وتد وجد أن العديد من الغازات مثل الأكسجين ، والهيدروجين ، والنيتروجين ، والنتادر ، وثاني أكسيد الكربون ، وثالث أكسيد الكبريت ، والارجون وغيرها لها تقريبا نفس القيمة لمعامل التمدد الحجمي أي $\frac{1}{273}$.

المثال (٦ - ٦) : مقدار من الغاز حجمه ١٥٠ مل عند درجة الصفر المئوي .

احسب حجم هذا المقدار عند تخينه الى درجة ٢٥°م مع ثبوت ضغطه .
الحل : ج = ١٥٠ مل
 $\text{د} = ٢٥^\circ\text{م}$

وبالتعويض في المعادلة (٦ - ٦) نحصل على الحجم عند درجة ٢٥°م :

$$\text{ج} = ١٥٠ + (٢٥ \times ١٥٠ \times \frac{1}{273}) = ١٦٩ \text{ مل } ٢٥^\circ\text{م}$$

ولذا 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 ان انخفاض درجة الحرارة الى ٢٧٣°م يؤدي من الوجهة النظرية الى تلاشي حجم الغاز وتعرف هذه الدرجة بالصفر المطلق وتسوي بالتحديد - ٢٧٣°م . ويمكن حسابها من المعادلة (٦ - ٦) ،

بالتعويض عن α بالقيمة صفر وحل المعادلة لإيجاد $\Delta \text{د}$ كما يلي :

$$\text{د} = - 273 = \text{صفر مطلق} + \text{ج} (1 + \frac{\text{د}}{273} \times \text{صفر مطلق})$$

وهذا صحيح من الوجهة النظرية فقط أما عمليا فإن جميع الغازات تتحول الى سوائل قبل الوصول الى درجة -273°C ، لذلك بالاضافة 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) . وبستخدم علماء مركز التبادلات الفيزيائية الاسمى حجم مقدار ثابت من غاز كمقياس أولى الانشاء ميزان حرارة تبادلي ، تستخدم قراءته لتصحيح قراءات موازين الحرارة الأخرى .

ويمكن تبسيط المعادلة (٦ - ٦) باستعمال مقياس كلفن او مقياس درجة الحرارة المطلقة حيث يرمز لهذه الدرجة بالرمز (دق) لتمييزها عن الدرجة المئوية (د م) أي ان العلاقة بين المقياسين :

$$\text{دق} = \text{د م} + 273 \quad \text{أو} \quad \text{دق} = \text{د م} - 273 \quad (٦ - ٨)$$

لنعويض من المعادلة (٦ - ٨) في المعادلة (٦ - ٦) نجد ان :

$$C = \frac{1}{273} \cdot C_1 + C_2 \quad (\text{دق} - 273)$$

$$C = C_2 + \frac{1}{273} \cdot C_1 \quad \text{دق} - 273$$

$$C = \frac{C_1}{273} \quad \text{دق} \quad (٦ - ٩)$$

والمعادلة (٦ - ٩) تبين انه « يناسب 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 النقص الاسطلاحى لقانون شارل ويكتب عادة كما يلي :

$$C = \text{ثابت} \times \text{دق} \quad \text{حيث} \quad \text{دق} = \text{مقدار ثابت}$$

$$\text{حيث المقدار الثابت} = \frac{C_1}{273} \quad \text{من المعادلة (٦ - ٩)}$$

قانون دالتون للضغط الجزئية . Dalton's law of partial pressures

كان من الاهتمامات الرئيسة لتعلم دالتون دراسة الظروف الخاصة

والجوية . ولتد احتفظ لمدة ٥٧ عاماً مكتب خاص دون فيه « ملاحظات على الطقس » ، ووصف فيه بعض الأجهزة المستعملة في قياس الظروف المناخية ، كقياس درجة الحرارة ، وقياس الضغط الجوي ، وقياس درجة تشبع الهواء بخار الماء الجوي . وادت دراسته لتكوين الهواء الجوي التي ومع النظرية الذرية التي سبقت مناقشتها . كما ان دراسته لتغير ضغط بخار الماء في النجر ادت الى اكتشافه لعلاقة أولية بسيطة بين الضغط الكلي لخليط غازي . وقد وجد ان درجة تشبع الهواء الجوي بخار الماء معتمد فقط على درجة الحرارة . فعند درجة ٢٥°م يكون أعلى ضغط يحل اليه بخار الماء هو ٢٤ ملم زئبق . وهذا يعني انه اذا ... سيج الماء ان ينظر داخل وعاء مغلق ، فلن ضغط بخار الماء يصل الى حد أقصى مقداره ٢٤ ملم زئبق عند درجة ٢٥°م . وبذلك اذا كان الهواء موجودا داخل الوعاء وضغطه يساوي ٧٦٠ مم زئبق فان الضغط الكلي = ٢٤ + ٧٦٠ = ٧٨٤ مم زئبق . فاما اذا كان الوعاء مفرغاً من الهواء وضغطه ... صفراً فان الضغط الكلي في هذه الحالة يساوي ضغط بخار الماء (٢٤ مم زئبق) . وقد أجرى دالمون التجربة باستعمال غازات أخرى وحصل على نفس النتيجة . فعندما اذا احتوى الوعاء على غاز النيتروجين وضغطه ٥٠٠ مم زئبق غني بوجود الماء يرتفع الضغط الى ٥٢٤ مم زئبق عند درجة ٢٥°م . وعلى اساس هذه الدراسات فقد استنتج ان « **الضغط الكلي لخليط من الغازات يساوي مجموع ضغوط الغازات المكونة لهذا الخليط** » .

فلتأخذ مثلا ثلاثة اوعية مليئة بغازات ، سعة كل منها لتر واحد ، وعند نفس درجة الحرارة ، أحدها يحتوي على غاز النيتروجين عند ضغطه ١٠٠ جوي ، والثاني يحتوي على غاز الاكسجين بضغط ١٥٠ 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 (١٢٥٠ جوي) . ويعرف ضغط غاز بذاته في خليط من الغازات بالضغط الجزئي . وبذلك فانه يمكن صياغة قانون دالمون للضغوط الجزئية على النحو التالي « **الضغط الكلي من خليط من الغازات يساوي مجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات** » ويمر عنه رينغب في حالة خليط يحتوي على عدد (٢) من الغازات .

$$(٦ - ١١)$$

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

نأخذنا فيما مضى ثلاثة قوانين ، استنتجت من تجارب عملية ، لتبين سلوك الغازات في الظروف العادية . وقد عبرنا عن هذه القوانين رياضياً لما في ذلك من أهمية علمية ، ومنعطي الآن بعض الأمثلة ، التي تبين استعمالات هذه القوانين ، في الحسابات .

المثال (٦ - ٢) :

كمية من غاز الأكسجين حجمها ٠.٠٥ لتر عند درجة ٢٥°م ، ويحتويها بخار يتحكم فيه مكبس حر الدركة . خفض ضغط الغاز ، مع ثبوت درجة حرارته ، من ١.٠ الى ٠.٢٠ جوي . أوجد الحجم النهائي للغاز .

الحل : ١ - يطبق قانون بويل لأن التغير في الضغط قد حدث مع ثبوت درجة حرارته :

ح ض - مقدار ثابتاً

لذلك ، فإن النتيجة الابتدائية لحاصل الضرب ح ض ، تساوي النتيجة النهائية :

$$ح ض = ح ص = مقدار ثابتاً$$

$$١.٠ \text{ جوي} \times ٠.٠٥ \text{ لتر} = ٠.٢٠ \text{ جوي} \times ح$$

$$ح = \frac{٠.٠٥ \text{ لتر} \times ١.٠ \text{ جوي}}{٠.٢٠} = ٠.٢٥ \text{ لتر}$$

الحل : ٢ - يمكن حل هذه المسألة بطريقة أخرى وذلك باعتبار أن حجم الغاز يتناسب عكسياً مع ضغطه ، أي أن انخفاض الضغط يؤدي إلى زيادة في الحجم عند ثبوت درجة الحرارة . لذلك ، وببساطة ، يمكننا أن نضرب الحجم الأصلي في نسبة الضغوط ، وهي أكبر من واحد ، في هذه الحالة ، لأن الحجم النهائي بعد تخفيض الضغط أكبر من الحجم الأصلي :

$$ح = ٠.٠٥ \text{ لتر} \times \frac{١.٠ \text{ جوي}}{٠.٢٠ \text{ جوي}} = ٠.٢٥ \text{ لتر}$$

المثال (٦ - ٣) : كمية من الهواء حجمها ٢.٠٠ لتر عند ضغط ١ جوي ودرجة ٢٥°م سخنت ، مع ثبوت الضغط ، إلى درجة ١٠٠°م ، احسب الحجم النهائي ؟

الحل : ١ - يطبق قانون شارل لأن التسخين هنا مع ثبوت الضغط :

أ = مقدار ثابت

ج = مقدار ثابت x

حيث x هي درجة الحرارة المطلقة ، ومن هذه العلاقة :

$$\frac{C}{V} = \text{المقدار الثابت}$$

لذلك فإن القيمة الابتدائية للمقدار $(\frac{C}{V})$ تساوي القيمة النهائية لنفس

$$\text{المقدار د} (\frac{C}{V})$$

$$\text{فيكون } \frac{C}{V} = \frac{C_1}{V_1} = \frac{C_2}{V_2} \quad \text{مقدار ثابتا}$$

$$\frac{C}{V} = \frac{C_1}{V_1} = \frac{C_2}{V_2} \quad \text{مقدار ثابتا}$$

$$C = 250 \text{ لتر}$$

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 درجتى الحرارة ، وهي أكبر من واحد في هذه الحالة ، لأن الحجم النهائي يجب أن يكون أكبر من الحجم الأصلي لارتفاع درجة الحرارة :

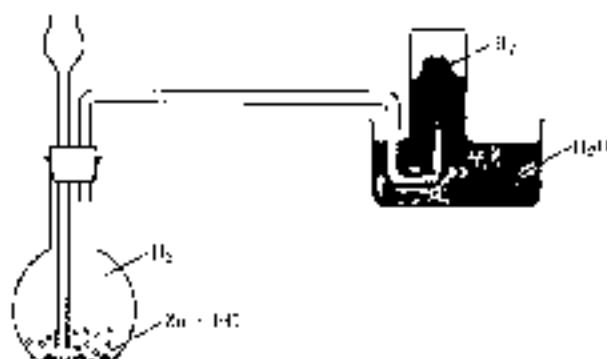
$$C = 250 \text{ لتر} \times \frac{273 \text{ درجة مطلقة}}{298 \text{ درجة مطلقة}} = 229 \text{ لتر}$$

المثال (٦ - ٥) : كمية من غاز الهيدروجين حجمها ١٠٠ لتر عند درجة ١٠٠°م وضغط ١٠٠٠ جوي ، وبالسربيد والضغط أصبحت درجة الحرارة صفرا مئويا والضغط ٢٠٠ جوي . احسب الحجم النهائي ، (يمكن تعطيل في قانوني بويل وشارل كلا على حدة) .

الإجابة : لما كان حجم الغاز يتناقص بنفس إحداثي درجة الحرارة ونسبة ارتفاع الضغط ، ولإيجاد الحجم النهائي نضرب الحجم الأصلي للغاز في النسبة بين القيم النهائية والأساسية لدرجة الحرارة والضغط ، وكلاهما أقل من واحد :

$$C = 100 \text{ لتر} \times \frac{273 \text{ درجة مطلقة}}{273 \text{ درجة مطلقة}} \times \frac{1000 \text{ جوي}}{200 \text{ جوي}} = 141.6 \text{ لتر}$$

الحل : الغاز المتجمع هو في الواقع خليط من الهيدروجين وبخار الماء ،
والحد الأدنى لضغط بخار الماء يعتمد فقط على درجة الحرارة . باستخدام
الجدول (ب ٤) في الفهرس (ب) نجد أن ضغط التبوع لبخار الماء عند درجة



المسألة (٦ - ٥) : جمع الهيدروجين

٢٠م يساوي ١٧ر٤ مم زئبق ، وباستعمال قانون دالتون ، يمكننا حساب الضغط
الجزئي للهيدروجين (في ظروف التجربة) :

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{H}_2} = 760 - 23.8$$

$$= 736.2 \text{ مم زئبق} - 17ر٤ \text{ مم زئبق} = 720 \text{ مم زئبق}$$

أي أن حجم غاز الهيدروجين هو ٥٢٢ مل عند ضغط ٧٢٥ مم زئبق ودرجة
٢٩٣ درجة مطلقة ، والمطلوب هو إيجاد حجم الغاز عند ضغط ٧٦٠ مم زئبق
ودرجة ٢٧٣ درجة مطلقة . فلارتفاع ضغط الغاز من ٧٢٥ مم إلى ٧٦٠ مم زئبق
ينسبب في انخفاض الحجم . ولذلك نضرب الحجم ٥٢٢ مل بنسبة الضغطين
التي هي أقل من واحد . كذلك فإن تبريد الغاز من درجة ٢٩٣ ينقص حجمه
بنسبة نسبة ارتفاع الضغط . كذلك فإن تبريد الغاز من درجة ٢٩٣ إلى ٢٧٣
درجة مطلقة يؤدي إلى نقصان الحجم بنسبة انخفاض درجة الحرارة :

ح ١ حجم الهيدروجين الجاف عند درجة الصفر المئوي وضغط ١ جوي (=

$$٥٢٣ \text{ مل} \times \frac{٧٢٥ \text{ سم زئبق}}{٧٦٠ \text{ سم زئبق}} \times \frac{٢٧٢ \text{ درجة مطلقه}}{٢٩٣ \text{ درجة مطلقه}} = ٤٧٢ \text{ مل}$$

٦ - ٥ قانون الغاز المثالي : THE IDEAL-GAS LAW

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 :

$$P \times V = nRT$$

حيث P = ر مقداراً ثابتاً .

وتحسب قيمة R باستخدام فرض افوجادرو الذي ينص على أن ٥ الحجم المساوية 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 R عند درجة حرارة ٢٧٢.١٦ درجة مطلقه ، وضغط ١ جوي وحجم ٢٢.٤١٤ لتر ، فإن $R = ٨٢.٠٥$.
 لتر جوي / درجة مطلقه :

$$R = \frac{P \times V}{nT} = \frac{1 \text{ جوي} \times 22.414 \text{ لتر}}{1 \text{ مول} \times 273.16 \text{ درجة مطلقه}}$$

$$R = ٨٢.٠٥ \text{ لتر جوي / درجة مطلقه}$$

يقضح مما سبق أن قيمة (R) أو الثابت على كتلة أي عدد المولات فيه .
 نحجم من غاز مقدار ٤٤.٨٢٨ لتر في الظروف القياسية يحتوي على ٢ مول ،
 وتكون $\frac{P \times V}{nT} = ٨٢.٠٥$.
 وبينما ١٩.٢٠٧ لتر من غاز في الظروف القياسية يحتوي على ١ مول وتكون $\frac{P \times V}{nT} = ٨٢.٠٥$.

قيمة $\frac{C \times P}{D}$ هي مضمومة على عدد المولات تساوى مقدارا ثابتا (٨٢.٥ - ر. ل. جوي / مول درجة مطلقية) كما هو واضح من الجدول (٦ - ٢) .

الجدول (٦ - ٢) : قيمة $\frac{C \times P}{D}$ هي للهواء الجاف ،

عدد المولات	الضغط الجوي (ق.س)	درجة الحرارة المطلقة (ك)	الحجم بالتر (ح)	$\frac{C \times P}{D}$ ر. ل. جوي
٠.١	١ ر.س	٢٧٣	٠.٢٢٤	٠.٨٢
٠.١	١ ر.س	٣٠٢	٠.٢٢٦	٠.٨١
٠.١	١ ر.س	٣٧٢	٠.٢١٠	٠.٨٣
٠.٢	١ ر.س	٢٧٢	٠.٥١٠	٠.٨٥
٠.٢	١ ر.س	٣٠٢	٠.٢٦٠	٠.٨٦
٠.٢	١ ر.س	٣٧٢	٠.٢٣٦	٠.٨٢
المتوسط = ٠.٨٢				

وبمكننا ان نخرج عند المولات (٥) في المعادلة (٦ - ١٢) وذلك نحصل على القانون العام للغاز المثالي :

$$\begin{aligned} \frac{C \times P}{D} &= \text{ر. ل. جوي / مول} - \text{درجة مطلقية} \\ \text{أو } C \times P &= \text{ر. ل. جوي} \times D \times \text{ (٦ - ١٢)} \\ \text{أو } C \times P &= R \times D \\ \text{ر. ل. جوي / مول} &= \text{درجة مطلقية} \times \text{نسبة ثابت الغاز} ، \text{ وفي التعبيريننا} \\ \text{سنحصل قيمة } R &= ٠.٨٢ . \end{aligned}$$

وقد اظهرت القياسات الحقيقة جدا انه لا يوجد غاز يتبع قانون الغاز المثالي تماما ، الا ان الحيدود عن هذا القانون في الظروف العادية يمكن اهماله عادة . وكلما ارتفعت درجة حرارة الغاز وانخفض ضغطه اتسبب سلوكه اكثر نحو اتباع قانون الغاز المثالي . وإذا افترضنا وجود غاز يتبع هذا القانون تحت كمال الظروف فإن هذا الغاز يسمى بالغاز المثالي . ويمكن فهم الحيدود عن قانون الغاز المثالي على اساس تفاعلات جزيئات الغاز مع بعضها كما ستري في جزء لاحق من هذا الفصل .

وسنتفق المعادلة (٦ - ١٢) : من قانوني بويل وشارل لنوضح ان قانون الغاز المثالي يعتمد اساسا على تحريك 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 ٢ ، حيث الضغط والحجم ودرجة الحرارة تساوي ض_٢ ، ح_٢ ، و ٢ . فإذا كانت المعادلة (٦ - ١٢) تنطبق على هذا الغاز فإن ح_١ ض_١ مساوي مقداراً ثابتاً لكمية معينة من الغاز ، وبصرف النظر عن الظروف ، فإن قيمة المقدار ح_١ ض_١ لا تتغير ويجب أن تكون ثابتة في كلتا الحالات ١ و ٢ ، وبذلك يجب أن نستطيع إثبات أن :

$$\frac{H_1 \text{ ض}_1}{\text{ض}_1} = \frac{H_2 \text{ ض}_2}{\text{ض}_2} \quad (٦ - ١٤)$$

ولاستنتاج العلاقة (٦ - ١٤) ، لنفرض أن انتقال الغاز من الحالة ١ إلى الحالة ٢ يحدث على خطوتين (انظر شكل ٦ - ٦) . الخطوة الأولى ونموذج عند مرحلة متوسطة ٢ ، وفيها يتم الضغط إلى قيمة نهائية ض_٢ مع ثبوت درجة الحرارة . وفي الخطوة الثانية يبقى الضغط ثابتاً وتتغير درجة الحرارة حتى تسلي إلى قيمة نهائية ٢ . وبذلك يمكن تطبيق قانون بويل على الخطوة الأولى :

$$H_1 \text{ ض}_1 = H_2 \text{ ض}_2 \quad (٦ - ١٥)$$

ونطبق قانون شارل على الخطوة الثانية :

$$\frac{H_2 \text{ ض}_2}{\text{ض}_2} = \frac{H_3 \text{ ض}_3}{\text{ض}_3}$$

$$\frac{H_2 \text{ ض}_2 + H_3 \text{ ض}_3}{\text{ض}_3} = H_3 \quad (٦ - ١٦)$$

في المعادلة (٦ - ١٥) ض_٢ من ضغط الغاز في المرحلة المتوسطة ٢ ، وهو يساوي أيضاً الضغط النهائي لأن الخطوة الثانية حدثت مع ثبوت الضغط ،

$$\text{ض}_٢ = \text{ض}_٣$$

وفي المعادلة (٦ - ١٥) يمكن التعويض عن ح_٢ بالمقدار ح_٣ لأن الخطوة الأولى في الانتقال من الحالة ١ إلى الحالة ٢ قد تمت مع ثبوت درجة الحرارة : (ح_٢ = ح_٣) ، وبإعادة كتابة المعادلة (٦ - ١٥) مع وضع ض_٢ = ض_٣ نحصل على العلاقة :

(٦-١٨) :

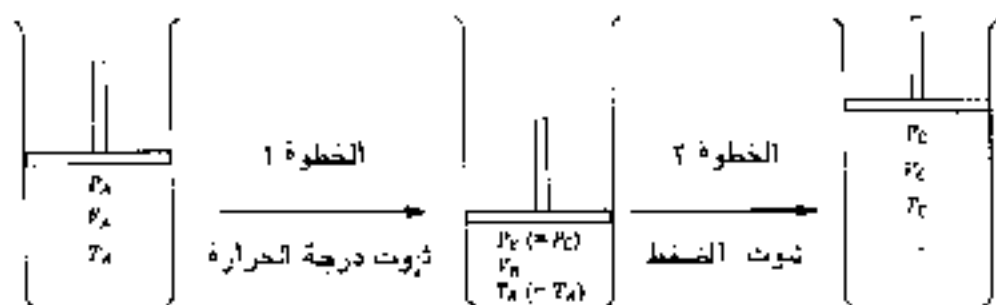
$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

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

p_a
 v_a
 T_a

(ب) الحالة الوسيطة

$p_b (= p_a)$
 $v_b (= v_a)$
 T_b

(ج) الحالة النهائية

p_c
 v_c
 T_c

الشكل (٦-٦) : المقدار $\frac{p v}{T}$ مقدار ثابت في حالة الغازات المثالية

نابع قانون بويل وشارل *

وبالتعويض عن قيمة p من المعادلة (٦-١٩) في المعادلة (٦-١٨) :

نحصل :

(٦-٢٠) :

$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

$$\text{أو } \frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}$$

والمعادلة الأخيرة هي النتيجة التي نحاول إثباتها ، وهي تؤكد أنه في حالة

الغازات التي تسلك وفق قانون بويل وشارل تكون قيمة المقدار $\frac{p v}{T}$ ثابتة

ونسمى هذه الغازات بالغازات المثالية *

سنحاول الآن تحليل قانون الغاز المثالي ، المعادلة (٦-٢٠) ؛ لنبين أنه

يمكن اختصاره إلى المعادلات التجريبية التي اشتق منها - غطيت للمعادلة (٦-٢٠)

عندما تكون كتلة غاز أو عدد مولاته n ودرجة حرارته T ثابتة فإن $p v$ يجب

أن يساوي مقدارا ثابتا ، ما يتفق وقانون بويل ، كذلك إذا كان ضغط الغاز p

وعدد مولاته n ثابتا ، فإن الحجم v يتناسب طرديا مع درجة الحرارة T .

ج = د و $\frac{P}{V} = \frac{P_0}{V_0}$ (ثابت) ، مما يتفق وقانون شارل .

كذلك : فان قانون الغاز المثالي يبين ان ضغط الغاز يجب ان يتناسب طرديا مع درجة حرارته عند ثبوت الحجم . وان كنا لم نستخدم شرط ثبوت الحجم هذا عند اثبات المعادلة (٦ - ١٤) ، الا اننا يمكن ان ننظر الى هذه النتيجة الاخيرة ، على أساس انها استنتاج نظري ، من قانون الغاز المثالي الامر الذي يمكن التحقق من صحته بالتجربة .

ونصح 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) ما هو مقدار الضغط في وعاء سعته ٠.٠٠٢٠ لتر ويحتوي على ٢.٠٠ مولات من غاز الهيليوم عند درجة - ٣٠° م ؟
الحل : نطبق قانون الغاز المثالي (المعادلة ٦ - ١٤) فنجد :

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{2.00 \text{ مول} \times 8.314 \text{ جول/ك.مول} \times 273 \text{ ك.}}{0.0020 \text{ لتر}} = 2.48 \times 10^5 \text{ ن/م}^2$$

أو ١١.٩٠ جوي

المثال (٦ - ٩) : أعد المثال (٦ - ٥) بتطبيق قانون الغاز المثالي :

الحل : المطلوب في ذلك المثال هو إيجاد الحجم النهائي باستخدام قانون الغاز المثالي ؟

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

درجة الحرارة النهائية هي الصفر المتوي ، والضغط النهائي يساوي ٥ جوي . ولحساب الحجم النهائي يجب معرفة عدد المولات n ، وحيث ان هذا العدد لا يتغير باختلاف درجة الحرارة والضغط ، فانه يمكن حسابه من الظروف الاساسية وهي $P_1 = 1.00$ جوي

$$P_1 = 1.00 \text{ لتر} ، V_1 = 373 \text{ درجة مطلقة} .$$

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

1. مول جوي $\times 10$ لبر

۸۲.۰۰ لبر / مول جوي / $\times 273$ درجه مطلقه $\times 273$ درجه مطلقه $\times 82.00$ لبر.

$$\frac{2 \times 2 \times 2 \times 2 \times 2}{231.0 \times 760.2} = \text{جزئي} / \text{مول} \times 289.0 \text{ ر.م.} \text{ — مول}$$

$$= 1.74 \times 231.0 \text{ جزئي}$$

الحل ٢ : يمكن حل المسألة في خطوات واحدة بالتدخل $\frac{2}{231.0} = \frac{2}{760.2} = \frac{2}{289.0}$ مباشرة
في قانون الغاز المثالي :
$$\frac{P \times V}{R \times T} = n = \frac{W}{M} = \frac{W}{231.0}$$

٦ - ٦ استعمال قوانين الغازات لتحديد الوزن الجزيئي

USING THE GAS LAWS TO DETERMINE MOLECULAR WEIGHT

نعتبر طريقة تعيين 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 اي غاز يشغل حجما قدره ٢٢.٤ لتر في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة . وبذلك غايته لتحديد الوزن الجزيئي لغاز ما ، علينا قياس أو حساب وزن ٢٢.٤ لتر منه في الظروف القياسية .

المثال (٦ - ١١) : كمية من بخار هيدروكربون وزن ٧.٥٢ جرام وتشغل حجما قدره ٢.٣١ لتر في الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة ، احسب الوزن الجزيئي لهذا المركب الهيدروكربوني (يتكون من كربون وهيدروجين) .

الحل : الواضح ان المطلوب هو وزن ٢٢.٤ لتر في الظروف القياسية ، وذلك يمكن حسابه بسهولة لاننا نعلم وزن ٢.٣١ لتر :
$$\frac{7.52 \text{ جم} \times 22.4 \text{ لتر} / \text{مول}}{2.31 \text{ لتر}} = 73.0 \text{ جم} / \text{مول}$$

أي ان الوزن الجزيئي الجرامي = ٧٣.٠ جم/مول

المثال (٦ - ١٢) : كمية من غاز حجمها ٢.٥٥ لتر عند درجة ٢٥ م و ضغط 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 . ونحسب يصل الغاز الى درجة الحرارة

القياسية يجب أن يبرد من 25°C إلى درجة الصفر المئوي ، لذلك قل حجمه سينقص بمقدار النسبة بين درجتي الحرارة ؛ وهذه يجب أن تكون أقل من واحد . ولكي يحل ضغط الغاز إلى الضغط القياسي يجب تخفيفه من 872 مم زئبق إلى 760 مم زئبق ، وبالتالي يزداد حجم الغاز بمقدار النسبة بين الضغطين وهذه يجب أن يكون أكثر من واحد :

الحجم في الظروف القياسية للضغط درجة الحرارة

$$= 2.55 \text{ لتر} \times \frac{273 \text{ درجة مطلقة}}{298 \text{ درجة مطلقة}} \times \frac{872 \text{ مم زئبق}}{760 \text{ مم زئبق}} = 2.66 \text{ لتر}$$

هذا يعني أن 6.5 جرام من هذا الغاز تشغل حجماً قدره 2.66 لتر في الظروف القياسية ويجب أن نحسب وزن 2.66 لتر تماماً كما فعلنا في المثال (٦ - ١١) :

$$\frac{6.5 \text{ جم}}{2.66 \text{ لتر}} \times \frac{2.66 \text{ لتر}}{1 \text{ مول}} = 2.46 \text{ جم / مول}$$

أي أن الوزن الجزيئي الجرامي = 2.46 جم / مول .

يمكن حل المثالين (٦ - ١١) و (٦ - ١٢) بتطبيق قانون الغاز المثالي .
بالتمويض عن كتلة الغاز وضغطه (غس) وحجمه (ح) درجة حرارته (د)
وجميعها معروفة ، نحسب عدد المولات ثم يمكن حساب الوزن الجزيئي بقسمة كتلة الغاز على عدد المولات .

المثال (٦ - ١٢) : المطلوب حل المثال (٦ - ١٢) باستخدام قانون الغاز المثالي .

الحل : احسب عدد المولات (د) :

$$D = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{760 \text{ مم زئبق} \times 2.55 \text{ لتر}}{0.082 \text{ لتر جوي / مول درجة مطلقة} \times 298 \text{ درجة مطلقة}}$$

$$= 0.12 \text{ مول}$$

(لاحظ تحويل وحدات الضغط من ملليمتر زئبق إلى وحدات الضغط الجوي)

نحن نعلم الآن أن كتلة 6.5 جم من هذا الغاز تساوي 0.12 مول ، والوزن الجزيئي هو ناتج قسمة هذه الكتلة على عدد المولات :

$$(ج) : \text{الوزن الجزيئي} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{عدد المولات}} = \frac{6.5 \text{ جم}}{0.12 \text{ مول}} = 54.2$$

$$= \frac{6.5 \text{ جم}}{0.12 \text{ مول}} = 54.2 \text{ جم / مول}$$

المثال (٦-١٤) : إذا كانت كثافة غاز الكلور عند درجة ٢٠° م وضغط ١ جوي تساوي ٢.٩٦ جم/لتر - احسب الوزن الجزيئي للكلور .

الحل ١ : كثافة الغاز هي كتلته التي تشغل حجماً قدره ١ لتر . ومن قانون الغاز المثالي نستطيع حساب عدد المولات في اللتر حيث أننا نعلم درجة الحرارة و الضغط ض :

$$\frac{1 \text{ جوي} \times \text{التر}}{\frac{P}{RT}} = \frac{m}{M} = \frac{2.96 \text{ جم}}{M} \\ 0.082 \text{ لتر جوي / مول درجة مطلقة} \times 293 \text{ درجة مطلقة} = 0.014 \text{ مول}$$

لما الوزن الجزيئي يمكن حسابه بقسمة كتلة لتر من الغاز (٢.٩٦ جم) على عدد المولات في اللتر :

$$\frac{2.96 \text{ جم / لتر}}{0.014 \text{ مول / لتر}} = \frac{m}{n} = \frac{K}{g} = 214 \text{ جم / مول}$$

الحل ٢ : سبق أن علمنا أن :

$$\frac{K}{g} = \frac{m}{n} \quad \text{فيكون} \quad \frac{K}{g} = \frac{m}{n}$$

وبالتعويض عن $\frac{K}{g}$ في قانون الغاز المثالي $P \times V = n \times R \times T$ ينتج أن :

$$P \times V = n \times R \times T \quad \frac{K}{g} = \frac{m}{n}$$

$$\frac{K}{g} = \frac{m}{n} \quad \text{فيكون} \quad \frac{K}{g} = \frac{m}{n}$$

حيث $\frac{K}{g}$ هي كثافة الغاز (ث) معبراً عنها بالجرام / لتر ، وأخيراً نحصل على العلاقة

$$\frac{P \times V}{RT} = \frac{m}{M} \quad (٦ - ٢٠)$$

وهكذا ، يمكن حل المثال ٦ - ١٤ باستعمال المعادلة (٦ - ٢٠) :

ج = $\frac{296 \text{ جم/لتر} \times 0.82 \text{ لتر} - \text{جوي/مول} - \text{درجة مطلق} \times 293 \text{ درجة مطلق}}{1 \text{ جوي}}$

= 71 جم / مول

وتطبق المعادلة (٦ - ٢٠) طريقة مبسطة لحساب الوزن الجزيئي أو الكتلة لغاز 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 بلبتر واحد من الهواء يحتوي على 2×10^{21} 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 وصفه او نموذج جزيئي للغاز المثالي .

Molecular implications from gas pressure

المعنى الجزيئي لضغط الغاز

ثبت من التجارب ان للغاز ضغطا متساويا في جميع اجزائه . ولما كانت الغازات تتكون من جزيئات غائبة تستنتج ان هذه الجزيئات لا بد وان 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 للابقاء على درجة الحرارة ثابتة ، غائبا 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 المجزي المنفرد للغاز قد يتعرض لتغير في سرعته نتيجة التصادم ، بينما تبقى السرعة المتوسطة لجميع جزيئات الغاز ثابتة . فمادتصادم جزيئان وتنتج عن تصادمهما زيادة في سرعة احدهما فان الاخر يجب ان يتعرض لتغير في السرعة . والدليل على ذلك انه اذا تغيرت السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز ينتج عنها تغير في قوة وتعدد 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 يتناقض مع العشوائية التوزيع الجزيئي الذي ندرسه فلو توقع أن هناك مدى كبيراً للسرعة في أبسط 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.

$$\bar{c} = \frac{c_1 + c_2 + \dots + c_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i$$

حيث $\bar{c}$ = السرعة المتوسطة

$$c_1 + c_2 + \dots + c_N = \text{سرعات الجزيئات } 1, 2, 3, \dots, N$$

$$N = \text{عدد جزيئات الغاز}$$

وسهياً كذلك حساب متوسط مربع السرعة c وتساوي حاصل جمع

مربعات سرعات جميع الجزيئات مقسوماً على العدد الكلي للجزيئات :

$$\overline{c^2} = \text{متوسط مربع السرعة}$$

$$\overline{c^2} = \frac{c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_N^2}{N}$$

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i^2$$

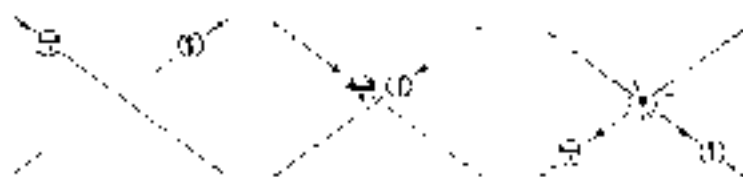
ونلاحظ أن متوسط مربع السرعة $\overline{c^2}$ ليس مطلباً لمربع متوسط السرعة

$$\overline{c^2} \neq (\bar{c})^2$$

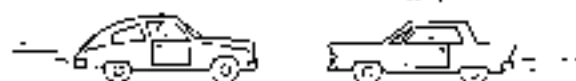
$$\sqrt{\frac{1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2 + 6^2 + 7^2 + 8^2 + 9^2 + 10^2}{10}} = \bar{v}$$

$$\sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} v_i^2} =$$

الا انه لاغراض دراسة الغازات يمكن اعتبار كلا القسيتين $\bar{v}$ و $\bar{v}^2$ متساويتين تقريبا ، ويمكن اخلال احدهما محل الاخرى احيانا . (لاحظ ان استعمال الخط فوق الرمز ، يعني القيمة المتوسطة لمقدار تحت الخط ، فمثلا $\bar{v}$ نرمز الى السرعة ، بينما $\bar{v}^2$ تعني السرعة المتوسطة ، والمقدار $\bar{v}$ يعني مربع السرعة بينما $\bar{v}^2$ تعني متوسط مربع السرعة .



(١) تخضع الجزيئات لاصطدامات مرنة . وبذلك يكون مجموعه الطاقة الحركية ثابتا قبل الاصطدام وبعده .



(ب) اصطدام السيارات ليس مرنا . فالطاقة الحركية استخدمت في الشئ ، التشقق ، او الكسر ، الخ . . . وفي توليد حرارة .

الشكل (٦ - ٧) : الاصطدامات المرنة وغير المرنة .

وحيث ان السرعة المتوسطة لجزيئات غاز ثابتة ، فنحن نستنتج ان متوسط طاقة الحركة الانتقالية مقدار ثابت ايضا . وطاقة الحركة هي الطاقة النسبية بشكها جسم ما نتيجة حركته . فاذا كان مركز ثقل جسم يشترك بالنسبة الى

نقطة ملاحظة افتراضية لأن هذا الجسم يتحرك حركة انتقالية وله طاقة حركة انتقالية . وسرعة وكلمة جسم ما تحددان قيمة طاقة الحركة الانتقالية لهذا الجسم كما نرى من المعادلة التالية :

$$\text{طاقة الحركة الانتقالية} = \frac{1}{2} K \bar{c}^2$$

حيث K = كتلة الجسم ، $\bar{c}$ = سرعته

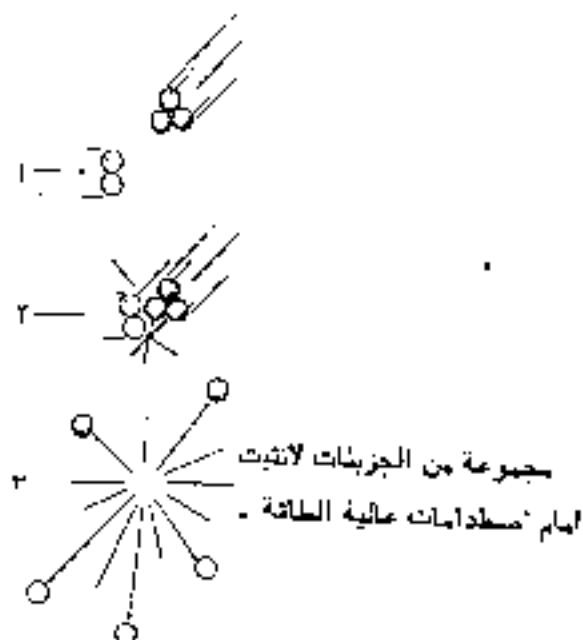
لذلك فإذا بقيت السرعة المتوسطة لجزيئات غاز ثابتة ، فإن متوسط طاقة الحركة يبقى ثابتا . وتسمى الاصطدامات التي لا ينتج عنها تغير في متوسط طاقته حركة الأجسام المتصادمة بالاصطدامات المرنة . فكمما نرى في الشكل (٦ - ٧) ، فإن جزيئات الغاز تتعرض لاصطدامات مرنة بينما السيارات لا تتعرض بالطبع لمثل هذه الاصطدامات . فلذا اصطدمت سيارتان فإن طاقته الحركة الانتقالية نفسها تعمل للقيام بعمل ما (كسر أو شقوق أو تنقي) ، أو لتولد حرارة . وبعد التصادم فإن كلا السيارتين تملكان من الطاقة أقل مما كان قبل التصادم . وبما يؤكد مرونة اصطدامات جزيئات الغازات أن ضغطها داخل وعاء مغزول يبقى ثابتا .

المعاني الضمنية الجزيئية لدرجة حرارة الغاز : Molecular implications from gas temperature

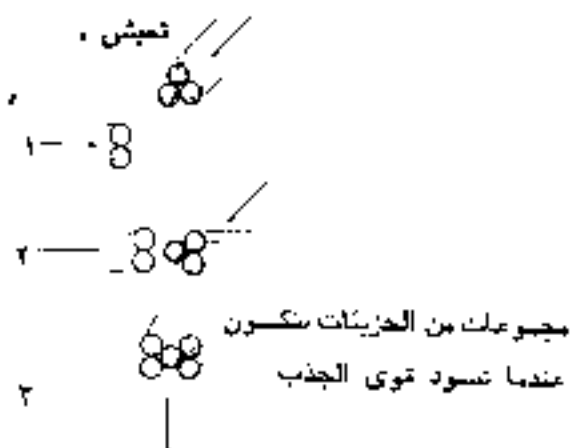
إذا رفعنا درجة حرارة كمية من غاز محصور في إناء ، وكان هذا الغاز يتبع قانون الغاز المثالي ، فإن ضغط هذا الغاز سيزداد طرديا . ولما كان تفسيرنا للضغط أنه يحدث نتيجة اصطدامات جزيئات الغاز مع جدران الإناء المحتوي عليه ، فإن ازدياد الضغط هنا يعني تزايد تعدد هذه التصادمات مع ارتفاع درجة الحرارة . وللجزيئات عند درجة الحرارة الأعلى ، سرعة متوسطة أعلى ، وبالتالي طاقة حركة أعلى . وهذا التأثير لدرجة الحرارة على الضغط ، يؤدي إلى استنتاج أن طاقة الحركة لجزيئات الغاز تتناسب طرديا مع درجة الحرارة .

المعاني الضمنية الجزيئية لتكثيف الغازات Molecular implications of the condensation of gases

كان من المعتاد لفترة طويلة ، أن غازات النيتروجين والأكسجين والارجون والهيدروجين وغيرها غازات « غير قابلة للتكثيف » ، لأن ضغط هذه الغازات لا



(١) مجموعات الجزيئات ذات درجة الحرارة العالية لا



(ب) مجموعات الجزيئات ذات درجة الحرارة المنخفضة تكون ثابتة - وتطيرات السائل قد تتكون -

الاستنتاج (٦ - ٨) : قوى الجذب يمكن أن تشيخ في تكون مجموعات من الجزيئات -

يؤدي الى اسالتها . فلذا 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 .

إن عملية تحويل الغاز الى سائل في الظروف العادية ، تؤدي الى نقص هائل في الحجم . مثلاً : عند أسالة ١٠٠٠ مليلتر من البخار فإن حجم الماء الناتج ١٦٠ مليلتر فقط (عند درجة ١٠٠°م وضغط ١ جوي) .

ماء	← ١٠٠°م	بخار	
	١ جوي		
١٦٠		١٠٠٠	الحجم بالملتر :
١٦٠		١٦٠	الوزن بالجرام :

أي أن حجم بخار الماء يساوي تقريباً ١٧٠٠ مرة قدر حجم كتلة مساوية من الماء . فلذا كنا نؤمن بوجود الجزيئات ، فلما نستنتج أن متوسط البعد بين هذه الجزيئات في بخار الماء يجب أن يكون أكثر منه بكثير في الماء السائل . إلا أن هذا التباعد بين جزيئات الماء في بخار الماء ، لا يعني عدم وجود قوى جذب بينها ، والا لما تكون الماء السائل أبداً نتيجة تكثيف البخار ، ولكن ، طالما أن طاقة الحركة للجزيئات كبيرة ، فإن قوى التجاذب بينها غير قادرة على نجسها في مجموعات ثابتة ، قادرة على البقاء ، رغم اصطدامات الجزيئات . وإذا حدث أن تكونت مجموعات جزيئية صغيرة في البخار فإنها تتباعد فوراً بتأثير الاصطدامات القوية مع الجزيئات الأخرى . ويتخفيض درجة الحرارة، فتمن طاقة الحركة للجزيئات في البخار تنفس ، وبالتالي فإن قوى التجاذب بين الجزيئات تصبح قادرة على التغلب على التأثير الحركي للاصطدامات ، فتبدأ مجموعات كبيرة من الجزيئات بالتكوين 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 . فلذا كان الغاز لا يتكثف ذاته من الطبيعي أن نستنتج أن قوى الجذب هذه لا وجود لها أو أنها ضعيفة جداً . ولما كان من الصعب جداً تكثيف العديد من الغازات العادية ، فلما نفهم من ذلك أن جزيئات الغازات العادية التي تتبع قانون الغاز المثالي لا تبدل قوى جذب فيما بينها .

المعنى الضمنية الجزيئية لمقايضة الغازات للانضغاط Molecular implications from gas compressibility

المعروف ان للغازات قابلية كبيرة للانضغاط . هذه الحقيقة تعودنا الى استنتاج ان حجم جزيئات الغاز يجب ان تكون اقل بكثير من الحجم الذي يشغله الغاز . ويؤكد ذلك انه عند اسالة الغازات فإن حجم السائل الناتج (وهو بحسب طبيعنا على نفس المقياس 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 ان لها كتلة وليس لها حجم . والمقصود من هذه التسمية ان جزيئات الغاز المثالي لا يبذل قوى تنافر فيما بينها ، وبذلك فإنه اذا اختصرت المسافة بين نقاط الكتلة الافتراضية هذه فإنها تنطبق ، بينما لا ينطبق ابدا نقاط مراكز الجزيئات الحقيقية . فعندما تصل المسافة بين مراكز الجزيئات الى اقل من 3 وحدات انجستروم 10^{-10} م ، كما في السوائل والمواد الصلبة ، تقارب الشحنات الالكترونية من بعضها ويصبح التنافر بين الجزيئات عاليا جدا . عند ذلك نحاج الى قوة عظيمة لنجعل الجزيئات تقترب من بعضها اكثر . كما في حالة الغازات وفي الظروف العادية ، حيث متوسط المسافة بين الجزيئات يقرب من 10 وحدات انجستروم ، فإن 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 .

ملخص المعالم الهامة للغاز المثالي : A summary of the important features of the ideal gas

- 1 - يمكن تخصيص انخواص الجزيئية للغازات المثالية بما يلي :
خاصية عيانية : يتبع الغاز المثالي العلاقة : $pV = nRT$
- 2 - خواص مجهرية :
1 - 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 متساويان نابيان عند تثبيت درجة الحرارة .
 د — متوسط طاقة الحركة الانتقالية (ط ح) يتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة T ، و عكسيا مع m .

٦ — ٨ مدونة للأطروحة الحرارية الغازات : INTRODUCTION TO KINETIC THEORY OF GASES

استطاع العديد من علماء الكيمياء والفيزياء ، استنتاج 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 الغاز المثالي مشابه لذلك الذي سبق وصفه . فإذا كان هناك عدد من نقاط كتلة (جزيئات غاز) وكتلة كل منها (ك) ومتوسط مربع سرعتها $\bar{c^2}$ ، في داخل اناء مكعب طول ضلعه l ، فإن الضغط كذا وصفه العالم

$$\text{برنولي : } P = \frac{1}{3} \frac{m \bar{c^2}}{V}$$

ونلاحظ ان حجم الغاز V المحتوي في وعاء مكعب طول ضلعه l يساوي l^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 يذكر أن معدل الضرب $\bar{c^2}$ يتناسب طرديا مع متوسط طاقة الحركة $\frac{1}{2} m \bar{c^2}$ ،

$$P = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{V} \sum \frac{1}{2} m \bar{c^2} \right)$$

$$\text{أو } P = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{V} \sum \frac{1}{2} m \bar{c^2} \right) = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{V} \sum \frac{1}{2} m \bar{c^2} \right) \quad (٦ — ٢٣)$$

وحتى تكون العلاقة عملية أكثر ، وترتبط بين سرعة الجزيئات ودرجة الحرارة وبين طاقة الحركة ودرجة الحرارة ، فائتاً يجب أن نحول المعادلتين (٦-٢٢) و (٦-٢٣) من معادلتين ثنائييّن على عدد الجزيئات ، الى معادلتين تحتويان على عدد المولات . ويتحقق ذلك يجعل $\frac{1}{3}$ مساوية لعدد أفوجادرو . وبذلك فإن المقدار ح ض في المعادلتين (٦-٢٢) و (٦-٢٣) سيكون مساوياً للمقدار ح ض في معادلة الغاز المثالي في حالة مول واحد ، ح ض = r و من المعادلة (٦-٢٢) :

$$\text{ح ض} = \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} \cdot \frac{1}{\overline{v^2}}$$

ومن المعادلة (٦-٢٣) :

$$\text{ح ض} = \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} \cdot \frac{1}{\overline{v^2}}$$

فلاحظ أن المقدار $\frac{1}{3}$ هو وزن عدد أفوجادرو من الجزيئات ، وهو يساوي الوزن الجزيئي الجرامي ج ، والمقدار $\frac{1}{3}$ ط ح يساوي متوسط طاقة الحركة لمول واحد ط ح . وهكذا :

$$\text{ح ض} = \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} \cdot \frac{1}{\overline{v^2}} \quad \text{وكذلك} \quad \text{ح ض} = \frac{2}{3} \cdot \overline{v^2} \cdot \frac{1}{\overline{v^2}}$$

ومن قانون الغاز المثالي ومن المعادلتين الأخيرتين نحصل على علاقتين هامتين .

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} &= r \quad \text{أو} \quad \frac{2}{3} \cdot \overline{v^2} = r \\ \frac{2}{3} \cdot \overline{v^2} &= r \quad \text{أو} \quad \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} = r \end{aligned} \quad \begin{aligned} (٦-٢٤) \\ (٦-٢٥) \end{aligned}$$

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 .

وعنّاك اصطلاح آخر للتعبير عن سرعة جزيئات الغاز نجدر بنا ملاحظته ، هو جذر متوسط مربع السرعة root-mean-square first velocity ويساوي الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة :

$$\sqrt{\frac{5 \times 10^3}{2}} = \sqrt{2500} = 50 \text{ م/ث} \quad (26-6)$$

جذر متوسط مربع السرعة يساوي تقريبا متوسط السرعة $\bar{c}$. وباستخدام طرق لا سبيل لناغشتها على مستوى الكيمياء العامة التي ندرسها ؛ يمكن أن نسين أن :

$$\sqrt{\frac{5 \times 10^3}{2}} = \frac{5}{2} \times \frac{1}{\bar{c}} = \bar{c} \quad (27-6)$$

وبمقارنة المعادلتين (26-6) و (27-6) نرى أن $\bar{c} = 1.86 \times 10^3$ م/ث.
المثال (6-10) : احسب (أ) جذر متوسط مربع السرعة للهيدروجين H_2 عند درجة / ٣٠٠ درجة مطلقا ، (ب) متوسط طاقته الحركية لجزيئات الغاز .

الحل : (أ) نبدأ بتطبيق المعادلة (26-6) :

$$\sqrt{\frac{5 \times 10^3}{2}} = \bar{c}$$

$300 =$ درجة مطلقا ؛ جـ ٢ جرام /مول ؛ وتكن إذا استعملنا قيمة $\bar{c} = 1.86 \times 10^3$ م/ث جوي / مول ، درجة مطلقا ، ناتنا نحصل على النتيجة بوحدات غير معقولة لأن وحدات السرعة يجب أن تكون وحدات طول/زمن مثل سم/ثانية .

$$\sqrt{\frac{5 \times 10^3 \times 2}{1.86 \times 10^3}} = \bar{c} \quad \text{جرام / مول}$$

ولكن مشكلة الوحدات يمكن حلها بإعادة النظر في تقييمنا للمقدار $\bar{c}$ ، فقد حصلنا فيما سبق على قيمة $\bar{c}$ بوحدات لمر جوي / مول درجة مطلقا . لأننا استعملنا في = ١ جوي ، ج = ٢٢٤١٤ لمر . ولكن نحصل على بوحدات تتناسب مع مثل هذه المسألة الحالية يجب أن نستعمل وحدات دابن / سم للضغط هي ، ووحدات سم للحجم ج ، أي أننا نستخدم وحدات سم . جم . ثانية للمقدار $\bar{c}$. ففي الظروف القياسية يشغل كل ١ مول من غاز مثالي حجما قدره ٢٢٤١٤ سم . فالضغط الجوي انقياسي يساوي ١.٠١٣ × ١٠ دابن/سم ، والحجم ج = ٢٢٤١٤ سم ، ودرجة الحرارة = ٢٧٣.١٦ درجة مطلقا ، وعدد

المولات = ١٤ ليكون :

$$R = \frac{1.12 \times 10^{-1} \text{ دايين} / \text{سم}^2 \times 22411 \times 10^{-2} \text{ سم}^2}{273.16 \text{ درجة مطلقة} \times 1 \text{ مول}} = \frac{2.5}{1} \text{ ح ض} \text{ فيكون}$$

$$R = 8.314 \times 10^{-1} \text{ دايين سم} / \text{مول درجة مطلقة} .$$

يعتبر الداين وحدة القوة في نظام المستقر جرام ثابته ،
عندما تؤثر قوة مقدارها دايين واحد على جسم خلال مسانه مقدارها 1 سم ، فإن
كمية الطاقة المبذولة تساوي 1 إيرغ ، أي أن الأيرغ = 1 دايين سم ، فتكون :

$$R = \frac{10^{-7} \times 8.314}{\text{داين سم} / \text{مول درجة مطلقة}}$$

$$R = 8.314 \times 10^{-7} \text{ إيرغ} / \text{مول درجة مطلقة}$$

أن تقيم المندرجة و وحدات سم جرام تنبته بين أن وحدات R هي طاقة/
مول درجة مطلقة ، وهذا المفهوم ضمنيًا من المعادلة (٦ - ٢٥) حيث $\frac{1}{T} \text{ طح} =$
R ، وحدات طح هي طاقة / مول ونكي نحصل على معادلة منجبة فسان
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 - ٢) ، فبعض القيم تستخدم كعمليات تحويل سهلة
من نظام للطاقة إلى آخر :

$$8.314 \text{ جول} = 8.314 \times 10^{-7} \text{ إيرغ} = 8.314 \text{ جول} \\ = \text{كالوري} / \text{سعر} 1$$

الجدول (٦ - ٢) : قيم R ووحداتها

$$8.314 \text{ ر. لير جوي} / \text{مول درجة مطلقة}$$

$$8.314 \times 10^{-7} \text{ إيرغ} / \text{مول درجة مطلقة}$$

$$8.314 \text{ جدول} / \text{مول درجة مطلقة}$$

$$1.987 \text{ كالوري} / \text{مول درجة مطلقة}$$

نعود الآن للإجابة على المثال (٦ - ١٥) لتدورول على قيمة جدر متوسط

$$\sqrt{\frac{3}{c}} = \sqrt{\frac{4}{c}}$$

مربع السرعة باستخدام المعادلة (٦ - ٢٦) ، فنجد أن قيمة R المناسبة تسمى القيمة بوحدات الأبرخ (جم سم / ثانية) وذلك تكون وحدات جسيمات متوسط مربع سرعة جزيئات غاز الهيدروجين عند درجة ٢٠٠ درجة مطلقه (كيلفن) هي السنتيمتر / ثانية :

$$\left\{ \frac{\left[\frac{1.0 \times 8.314}{\text{مول درجة مطلقه}} \right] \times \left[\frac{\text{جم سم}^2 / \text{ثانية}^2}{\text{مول درجة مطلقه}} \right]}{\frac{1}{2} \left[\frac{\text{جم}^2 / \text{مول}}{\text{ثانية}^2} \right]} \right\} = \sqrt{\frac{4}{c}}$$

$$= \left[\frac{1.0 \times 8.314}{\text{مول درجة مطلقه}} \right] \times \left[\frac{\text{جم سم}^2 / \text{ثانية}^2}{\text{مول درجة مطلقه}} \right] = \frac{1}{2} \left[\frac{\text{جم}^2 / \text{مول}}{\text{ثانية}^2} \right]$$

$$= 1.0 \times 8.314 \text{ جم سم}^2 / \text{ثانية}^2$$

(ب) يمكن حساب متوسط طاقة الحركة لمول واحد من غاز الهيدروجين عند درجة ٢٠٠ درجة مطلقه من المعادلة (٦ - ٢٥) :

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

وبنقل الكيلبتون استخدام الكالوري كوحدة طاقة : لذلك ما نحتاجه من عن R بالقيمة ١.٩٨٧ كالوري $\times$ ٢٠٠ درجة مطلقه = ٨٩٤ كالوري / مول درجة مطلقه .

$$E = \frac{3}{2} \times \frac{1.987 \text{ كالوري}}{\text{مول درجة مطلقه}} \times 200 \text{ درجة مطلقه} = 894 \text{ كالوري/مول}$$

وقد طورت النظرية الحركية الجزيئية للغازات كثيرا حيث تم إيجاد علاقات كمية بين العدد من الخواص الجزيئية وبين خواص عيانية يمكن قياسها ، فعلى سبيل المثال ، يمكننا حساب متوسط المسافة التي تقطعها الجزيئات عينا بين اصطداماتها ، وعدد الاصطدامات التي يحدث بين الجزيئات ، وكذلك عدد

الاستخدامات التي تقوم بها التجزيئات على جدار الإناء خلال فترة زمنية معينة . كما يمكن حساب التكبير من الخواص الجزئية الأخرى وأنواع أن من أهم أساليب تطور النظرية التجزئية للغازات أن الغاز يعتبر نموذجاً احصائياً متكهماً حيث يوجد عدد هائل من نوع واحد في حركة عشوائية تماماً . لذلك فإن التوقعات الاحصائية والتي هي في حالة المجموعات الصغيرة ليست إلا تخمينات جيدة ، تصبح قوانين في حالة نظم جزيئات الغازات ، وستطور مفهومنا للتجزيئية الحركية الجزئية للغازات في الفصل السابع عشر .

٦ - ٩ : قانون جراهام : اختبار للنظرية الحركية :

GRAHAM'S LAW: A TEST OF THE KINETIC THEORY

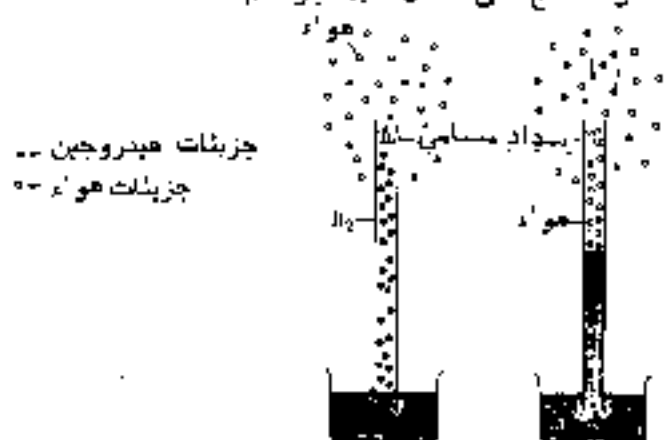
تنص المعادلة (٦ - ٢٦) على أن جذر متوسط مربع سرعة غاز ، يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لوزنه الجزيئي . ومعتبر الدراسات التي أجراها العالم توماس جراهام (١٨٠٥ - ١٨٦٩) على انتشار الغازات عبر غشاء مسامي اختباراً تجريبياً لهذه المعادلة :

$$\frac{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{v}{c}}}{\sqrt{\frac{3}{2} \frac{v}{c}}} = \sqrt{\frac{2}{2}} = 1$$

والمقدار $\sqrt{\frac{3}{2} \frac{v}{c}}$ ثابت عند ثبوت d وهو الشرط الذي تحقق في تجارب العالم جراهام ، فإذا جمع غاز الهيدروجين فوق سطح الماء في أنبوبة تحتوي على سداس مسامي عند نهايتها العليا (الشكل ٦ - ٩) فإن الماء يرتفع أعلى الأنبوبة ، وتفسر ذلك أن غاز الهيدروجين ينتشر خارج الأنبوبة وخلال مسام السداد ويحل محله الهواء الذي ينتشر إلى داخل الأنبوبة ، ولكن انتشار غاز الهيدروجين أسرع من انتشار الهواء ، لذلك فإن الضغط داخل الأنبوبة يصبح أقل من الضغط الجوي . ونتيجة لذلك فإن الماء يرتفع أعلى الأنبوبة . وعندما يبقى جراهام انضغط ثلثاً أثناء التجربة وجد أن النسبة بين الحجم الأساسي والحجم النهائي لغاز الهيدروجين تساوي عكس النسبة بين الجذور التربيعية لكثافة الغازات :

$$\sqrt{\frac{\text{كثافة الهواء}}{\text{كثافة الهيدروجين}}} = \frac{\text{حجم الهيدروجين}}{\text{حجم الهواء}}$$

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 مقبولة في ظروف منشبهة) . ويبين الجدول (٦ - ٤) بعض النتائج التي حصل عليها جراهام .



الشكل (٦ - ٩) : يرتفع مستوى الماء لأن الهيدروجين ينفذ بسرعة أكبر من طول الهواء مكانه

الجدول (٦ - ٤) : نتائج انتشار غاز في الهواء .

الغاز	حجم الغاز حجم الهواء	كثافة الهواء كثافة الغاز
CH_4	١.٣٤	١.٣٤
CO	١.٠١	١.٠٢
H_2S	٠.٩٥	٠.٩٢
SO_2	٠.٦٨	٠.٦٧

ويعبر عن هذه النتائج رياضياً كما يلي :

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right) = \frac{t_2}{t_1} \quad (٦ - ٩)$$

حيث V و t تمثلان في الواقع الحجوم المنتشرة في وحدة الزمن أي أنها معدلات تدفق الحجوم الغازات خلال السداد المسامي . وفي تجربة جراهام فإن

لا الغازين يتدفقان في نفس النسبة الزمنية ، وبذلك فإن نسبة الحجوم هي في الواقع نسبة معدلات تدفق الحجوم ، ويمكن كتابة المعادلة (٦ - ٢٨) باستعمال المعدلات بدلا من الحجوم .

$$(٦ - ٢٩) \quad \left| \frac{V_1}{V_2} \right| = \frac{\text{معدل تدفق ١}}{\text{معدل تدفق ٢}} = \frac{V_1}{V_2}$$

كذلك ، من المعادلة (٦ - ٢٠) : $V = \frac{S}{\rho} \times \rho$ ، فإن الوزن الجزيئي لعنصرين متناسب طرديا مع كثافته . فإذا قورن بين غازين تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة ، فإن النسبة بين كثافتهما تساوي النسبة بين أوزانها الجزيئية :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\frac{S_1}{\rho_1} \times \rho_1}{\frac{S_2}{\rho_2} \times \rho_2} = \frac{S_1}{S_2}$$

وبالتعويض عن هذه النتيجة في المعادلة (٦ - ٢٩) ، نحصل على قانون جراهام وينص على أنه : « تتناسب معدلات انتشار الغازات تناسبها عكسيا مع الجذور التربيعية لأوزانها الجزيئية » ، أو عندما يداخل غازا لا ينتشر ، فإن النسبة بين معدلات انتشارهما تساوي عكس النسبة بين الجذور التربيعية لأوزانها الجزيئية .

$$(٦ - ٣٠) \quad \left| \frac{V_1}{V_2} \right| = \frac{\text{معدل تدفق ١}}{\text{معدل تدفق ٢}} \quad \text{قانون جراهام}$$

ولذا كان معدل انتشار الغاز يساوي طرديا مع متوسط أو جذر متوسط مربع سرعة جزيئاته ، سالعوين في المعادلة (٦ - ٣٠) :

$$\left| \frac{V_1}{V_2} \right| = \frac{\sqrt{V_1}}{\sqrt{V_2}} \quad \text{قانون جيس على التجارب العملية}$$

ونفس المعادلة الأخيرة أن : جذر متوسط مربع سرعة غاز متناسب عكسيا مع وزنه الجزيئي ، وهذه نتيجة لتجارب العالم جراهام . ويتوقع أنه إذا طبقنا النظرية الحركية على غازين (و ب) متداخلين بالانتشار فلنأخذ نحصل على :

للغاز أ

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{v_{rms}}{v_{rms}} = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

للغاز ب

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{v_{rms}}{v_{rms}} = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

القانون نظري

$$\left(\frac{v_{rms}}{v_{rms}} \right) = \frac{\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{v_{rms}}{v_{rms}}}{\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{v_{rms}}{v_{rms}}}$$

هذا هو قانون جراهام المنطبق من النظرية الحركة وهو على اتفاق كامل مع القانون المنطبق من نتائج التجارب العملية مما يؤكد صحة هذه النظرية .

المثال (٦٦-٦) : احسب النسبة بين معدلات انتشار HCl و Cl_2 .

الحل ٢ : بتطبيق العلاقة (٦٦-٦) : $v_{rms} = 71 \text{ جم/مول}$

و $v_{rms} = 40 \text{ جم/مول}$

$$\frac{v_{rms}}{v_{rms}} = \left(\frac{71}{40} \right) = \left(\frac{v_{rms}}{v_{rms}} \right) = \frac{\text{معدل تدفق } HCl}{\text{معدل تدفق } Cl_2}$$

أي أن غاز كلوريد الهيدروجين HCl ينتشر بسرعة أكثر ١.٧٦ مرة من سرعة انتشار غاز الكلور Cl_2 .

٦ - ١٠ نقد لنموذج الغاز المثالي :

A CRITIQUE OF THE IDEAL-GAS MODEL

إن النموذج المثالي للغاز المثالي يوصف وصفا كاملا بالمعادلة $pV = nRT$ ، أما على المستوى الجوهري فقد تصورنا الجزيئات «نقطة كتلة» تتحرك حركة مبرمجة عشوائية دون أي قوى جذب أو تنافر بينها ، وفي الحقيقة فإن الغاز في الظروف القياسية يساوي ٣٤ وحدة أنجستروم^٣ ، وهذا يعني أن الصورة المجهرية صحيحة إلى حد معقول ، فبالرغم من أن جزيئات الغاز ليست «نقطة كتلة» إلا أن حجمها صغير جدا بالمقارنة بحجم الإناء الذي يحويها مما يجعل القوى المؤثرة فيها بينها ضعيفة جدا ، وبمعنى حسابية بسيطة يظهر أن متوسط المسافة بين جزيئات الغاز في الظروف القياسية (م.م.د) يساوي ٣٤ وحدة أنجستروم^٣ ولذا كان طول جزيء الغاز ٢ أنجستروم^٣

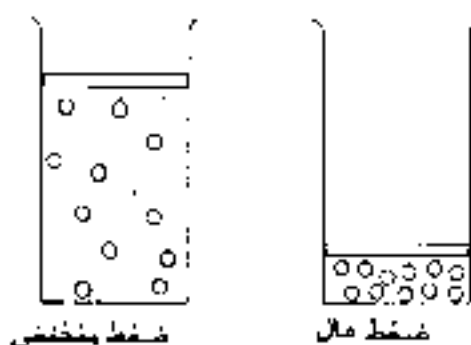
تقريبا فان متوسط المسافة بين هذه الجزيئات يعادل ١٧ مرة طول الجزيء، نسي الظروف القياسية وهذا التباعد بين الجزيئات يجعل قوى التجاذب فيها بينها بسيطة جدا .

ومن يؤكد ان جزيئات الغازات تبذل فيما بينها قوى تجاذب في جميعها يمكن أسالها ولو لم يكن هناك مثل هذه القوى لاستحال تحولها الى سائل او مواد صلبة .

DEVIATIONS FROM IDEAL-GAS BEHAVIOR

٦ - ١١ انحراف عن سلوك الغاز المثالي

ليس هناك غاز حقيقي يمكن ان يطابق في جميع الظروف نموذج الغاز المثالي ان الذي تصورتاه ، فبتخفيض درجة الحرارة وارتفاع الضغط يكون حيود الغاز الحقيقي عن السلوك المثالي ملموسا ، والتفسير الجزيئي لهذه الملاحظات بسيط تماما ، فعند ارتفاع الضغط تقترب الجزيئات فنتقل المسافة فيما بينها ، ويصيح حجمها جزءا ملموسا من الحجم الذي يحتويها ، فلا يمكن اعتبارها نقاط كتلة : انظر الشكل ٦ - ١٠ .

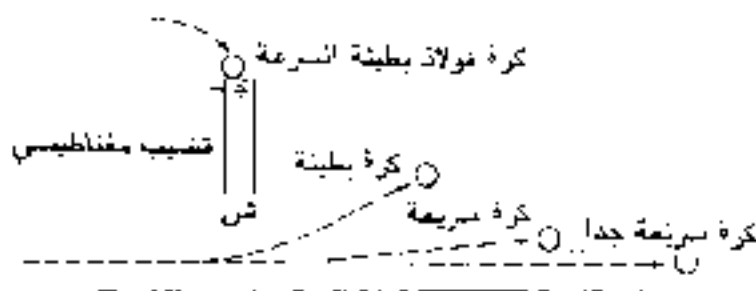


الشكل (٦ - ١٠) : عندما يكون الضغط عاليا ، فان حجم الجزيئات يكون كسرا ملموسا من حجم الوعاء .

كذلك : من اختفى متوسط المسافة التي تفصل بين الجزيئات يزيد من قوى الجذب فيما بينها ويجعلها غير مهملة القيمة ، فتأثير يكونو ابعاد انكواكسب المسبارة 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 ينتقلان مع الواقع: (١) لجزيئات الغاز الحقيقي حجم ولا يمكن اعتبارها مجرد « نقاط كتلة » و (٢) جزيئات الغاز الحقيقي قبل قوى جذب فيها رتبها . وهاتان حقيقتان يجب ان تؤخذا في الاعتبار عند الضغط المربع .

وعند درجة الحرارة المنخفضة يقل متوسط سرعة وطاقة حركة الجزيئات ، وينسحب قوى التجاذب فيما بينها ملحوظة . ويمكن مقاربة ذلك بكرة حديدية نندرج امام قطب مغناطيسي كما في الشكل (٦ - ١١) . فمتدما تتحرك الكرة ببطء يتغير مسارها بشكل واضح ، حتى ان الكرة البطيئة جدا ، يمكن ان تتجذب نحو القطب ، وتتوقف هناك . وبالمثل عند انخفاض درجة حرارة الغاز ، حيث تقل سرعة الجزيئات ، تصبح 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 .

و قد دعت هذه الملاحظات العالم **فان دير فالز** van der Waals الى اقتراح قانون للغاز يأخذ في الاعتبار ان جزيئات الغاز الحقيقي تحت قوى جذب وتؤثر فيها بينها فكانت العلاقة التي يوصل اليها تقول واجد من الغاز هي :

$$p = \frac{1}{2} \rho v^2 \left(1 - \frac{a}{v} + \frac{b}{v^2} \right)$$

حيث ρ : كثافة الغاز ، v : سرعة الجزيئات ، a : ثابت يعتمد على تركيب الجزيئات ، لذلك فان لها قيمة خاصة بكل غاز . فقيم a للغازات الشبيلة منخفضة لانخفاض قوى التجاذب بين جزيئاتها بينما نجد هذه القيم مرتفعة نسبيا في حالة الغازات القابلة للتكثف مثل الماء H_2O ، والنشادر NH_3 وثاني اكسيد الكبريت

SO_2 ، لأن قوى الجذب بين جزيئاتها مرتفعة . أما الثابت (ب) فيرجع لتأثير الجزيئات الحقيقية عندما نقل المسافة بينها ، بمعنى أن حجم هذه الجزيئات يجب أن يؤخذ في الاعتبار عندما يكون حجم الإناء صغيراً . وبشكل عام فإن قيمة ب تزداد بزيادة عدد الذرات في جزيء الغاز . والواقع أن حجم مول واحد من سائل يعبر قيمة مقربة معذولة ثابتة من دبر غاز (ب) لأن 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 غاز دبير غاز .

الغاز	٩ ، (ب) - جوي / مول	٩ ، (ب) - لتر / مول
He	٠.٠٣٤١	٠.٠٢٢٧
Ar	١.٣٥	٠.٠٢٢٢
O ₂	١.٣٢	٠.٠٢١٢
N ₂	١.٣٨	٠.٠٢٩٤
H ₂ O	٥.٤٦	٠.٣٠٥
NH ₃	٤.١٧	٠.٣٧٩
SO ₂	٦.٧١	٠.٥٦٤
CCl ₄	٢.٣٦	٠.١٣٨٢
CO ₂	٢.٦٠	٠.١٢٨

وبشكلنا أن نعبر بمعادلة غاز دبير غاز صيغة « صححة » لقانون الغاز المثالي . فالصيغة (٦ - ٥) تصحح الضغط ، والقيمة (ب) تصحح ^٢ح

الحجم . ولذلك ، فليس من المستغرب أن تعطي هذه المعادلة وصفاً لسليوت الغاز ، أدق من الوصف الذي يعطيه قانون الغاز المثالي . والجدول (٦ - ٦) يتوزن بين القيم الملحوظة لحاصل الضرب ح x ض لمول واحد من غاز الفينروجين عند درجة ٢٧°م وتحت ضغوط مختلفة والقيم المحسوبة لنفس المقدار ينطبق قانون الغاز المثالي ومعادلة غاز دبير غاز .

$$(ب) : اضرب $\left(\frac{1}{C} + A - B\right)$ في M و$$

$$M = \frac{B}{C} - \frac{A}{(B-C)}$$

تساوي مخلص عن قيم B و C من الجدول (٦ - ٥) :

$$\text{ض} = 0.82 \text{ ر، لتر جوي / مول كتلفن} \times 298 \text{ كتلفن} \\ 100 \text{ ر، لتر / مول} = 212 \text{ ر، ٠.٠٠٠ لتر / ميل}$$

$$212 \text{ لتر جوي / مول} \\ 222 \text{ جوي} = \frac{100 \text{ ر، لتر / مول}}{212 \text{ ر، ٠.٠٠٠ لتر / ميل}}$$

ولما كان الضغط المقيس عمليا تحت هذه الظروف مساويا ٢٢١ جوي - نحلز القيمة الفائقة عن تطبيق معادلة فان دير فالز تتفق مع القيمة الحقيقية بينما القيمة المحسوبة من قانون الغاز المثالي بعدة عن هذه القيمة الحقيقية .
لذا حساب حجم الغاز بتطبيق معادلة فان دير فالز غيو أكثر صعوبة لأنها تؤدي للحصول على ثلاثة قيم للحجم لكل ضغط ودرجة حرارة : لأن المعادلة من الدرجة الثالثة :

$$C^3 - \left(B + \frac{a}{C^2} \right) C + \frac{a}{C} = 0$$

وعند حل المعادلة فان قيمتين من ثلاث قيم للحجم تكونان لا معنى لهما
(راجع المسألة رقم ٦ - ٣٣) .

أسئلة ومسابقات :

- ٦-١ : من خواص التي تميز الغازات عن اللطائف المتكثفة (السوائل والمواد الحبيبة) ؟
- ٦-٢ : عمود من الزئبق ارتفاعه ٧٥ سم وعند درجة الصفر المئوي يسند على الضغط الجوي . ا) بتطبيق المعادلة (٦ - ٤) احسب الضغط بوحدة الداين / سم . واحسب الضغط بوحدة (ب) الجرام / سم^٢ ا ح ا رطل/بوصة مربعة ا د) بوصة زئبق ا هـ) مم زئبق (و) حوي
- ٦-٣ : احسب النفط الذي يذله عمود ماء ارتفاعه ٢٠ قدما وكثافته ١.٠٢٠ جم / مل وذلك بوحدة جوي ووحدة مم زئبق .
- ٦-٤ : احسب الضغط الذي يبذله عمود زئبق ارتفاعه ٦٠ سم وعند درجة ٥٠ ° .
- كثافة الزئبق عند درجة ٥٠ ° م تساوي ١٣.٦ جم/مل
- ٦-٥ : كمية من غاز الأرجون حجمها ٥٠٠ مل عند ضغط ٢٠٠ جوي تمتددت 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 تصاعدت 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 ١٢٠٠ مل ، احسب الحصة عند ارتفاع الضغط الى ٢٥٠٠ مم زئبق مع ثبوت درجة الحرارة .
- ٦-٨ : سخنت كمية من غاز حجمها ٢٠٠ لتر مع ثبوت ضغطها عند ٢٠ جوي ، فارتفعت درجة حرارتها من ٥٠ ° م الى ٥٠ ° . احسب الحجم بعد التسخين .
- ٦-٩ : حجم كمية من غاز الهيليوم ١٠ لتر عند ضغط ١٠٠ جوي ودرجة ٥٠ ° م ، فما هو حجمها في الظروف القياسية (طبق قانون بويل وشارل) .

١١-٦ : حجم كمية من غاز ثاني أكسيد الكربون ١٥٠ مل عند درجة ٢٠° م
 ونسقط ٧٦٠ مم زئبق ، احسب حجم هذه الكمية في الظروف القياسية
 (ا م ض د) .

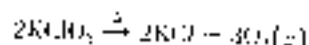
١١-٦ : كمية من غاز النيتروجين حجها ١٠٠ لتر عند ضغط ٢٠٠ جوي ،
 اختلطت مع ٢٠٠ لتر من غازي النيتروجين عند ضغط ٢٠٠ جوي ،
 مع ثبوت درجة الحرارة ، وبذلك أصبح الحجم النهائي ٣٠٠ لتر (ا)
 احسب الضغط الجزئي لكل من النيتروجين والأكسجين (ب) احسب
 الضغط الكلي للخليط .

١٢-٦ : اذا اختلط ١٠٠ لتر من الهيدروجين عند ضغط ٥ جوي مع ٢٠٠
 لتر من الأرجون عند ضغط ٣ جوي داخل وعاء حجمه ٢٥٠ لتر دون تغير
 في درجة الحرارة ، احسب (ا) الضغط الجزئي النهائي لكل من
 الهيدروجين والأرجون (ب) الضغط الكلي .

١٣-٦ : في إحدى تجارب تحضير غاز الأكسجين جمع الغاز في خنجر مقلوب
 فوق سطح الماء عند درجة ٢١° م ، فكان الضغط داخل الخنجر ٥٧٥ تور
 ، ثم زلق الخنجر في الماء ، وحجم الغاز في الخنجر ١٧٦ مل ، (ا) ما هو الضغط الجزئي
 للأكسجين في الخنجر ؟ احسب (ب) حجم الأكسجين الجاف تحت الظروف
 القياسية (د) عدد مولات الأكسجين التي جمعت .

١٤-٦ : احسب الضغط الذي تبذله ٥٠٠ جرامات من غاز الكلور
 عند درجة ٤٠٠ كلفن في إناء حجمه ٢٥٠ لتر ، ا طبق قانون الغاز المثالي ،
 ١٥-٦ : عند جمع غاز النيتروجين في زجاجة مقلوبة فوق سطح النترين عند
 درجة ٢٦ م كان الضغط داخل الزجاجة ٨٠٠ مم زئبق ، وحجم الغاز
 ٢٥ مل ، (ا) احسب الضغط الجزئي للنيتروجين (ب) احسب عدد
 مولات غاز النيتروجين وبخار اليورين في الزجاجة ، ا ضغط بخار النترين
 عند درجة ٢٦ م يساوي ١٠٠ مم زئبق) .

١٦-٦ : يمكن تحضير الأكسجين من انتحلال الحراري لمادة كلورات البوتاسيوم
 طبقا للمعادلة :



(ا) كم عدد مولات الهيدروجين التي شح من تفاعل ٥٠٠ جرام من
 الخارجين مع كمية زائدة من الكلور ؟ .

٢٣-٦ : (أ) 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 : (أ) احسب جذر متوسط مربع السرعة بالملم/ثانية لجزيئات كل من غاز الهيليوم He وغاز الكلور Cl_2 وذلك عندما تكون عدد الجزيئات في الظروف القياسية (ب) احسب متوسط طاقاة الحركة بالاراج والكالوري (السعر) لجزيء واحد ولجول واحد لكل من هذين الغازين في الظروف القياسية . (ج) 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 ثلوثيداتها سداسية . احسب النسبة بين معدلات انتشار $^{235}UF_6$ و $^{238}UF_6$

٢٦-٦ : اذا كانت كمية غاز في الظروف القياسية تساوي ١.٧٤ جم / لتر احسب وزنه الجزيئي .

٢٧-٦ : احسب كثافة غاز الايثيلين C_2H_4 في الظروف القياسية STP .

٢٨-٦ : كمية من غاز هيدروكربوني وزن ٠.٠٥ جرام وحجمها ٢.٢٠ لتر عند درجة $20^\circ C$ وضغط ٧٥٥ مم زئبق . احسب الوزن الجزيئي للهيدروكربون .
٢٩-٦ : احسب (أ) عدد جزيئات غاز مثالي موجودة في ٠.٠١ لتر عند درجة $25^\circ C$ وضغط ١.٠٠ حوي (ب) متوسط المسافة بين الجزيئات ، وذكر 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 ٠.٠١ مول من ثاني اكسيد الكربون في اناء مسعته ٠.٥٥ لتر عند درجة $60^\circ C$ معادلة بنطبق (أ) قانون الغاز المثالي (ب) معادلة فان دير فالز (راجع الجدول ٦ - ٦) .

٣٢-٦ : معادلة فان دير فالز لعدد N من جزيئات غاز هي :

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{a}{V^2} - \frac{bN}{V}$$

احسب تطبيق هذه المعادلة : درجة حرارة خمس مولات من الأرجون في مختبر
سمنه ١٠٠ لتر وبحث ضغط ١٥٠ جوي .

٢٢-٦ : تطبيق معادلة فان دير فالز احسب حجم مول واحد من رابع كلوريد

الكربون CCl_4 عند درجة ١٢٠٠ م° وضغط ٥٠ جوي . (تتطلسب
احابة هذه المسألة عل معادلة من الدرجة الثالثة في ح ، وغلبا ما يكون
الحل الاسرع لهذا النوع من المعادلات بالمحاولة ، لذلك استخدم الحجم
المحسوب من قانون الغاز المثالي كتخمين أول منذ المحاولة .)

٢٤-٦ : (أ) من الحقائق العلية أن « مولا واحدا من الهيدروجين تحت ضغط
٥٠ جوي يشغل حجما قدره ٢٢٫٤ لتر عند درجة الصفر المئوي » ،

ويشغل ٢٦٫٤ لتر عند درجة ٥٠ م° ، و ٣٠٫٤ لتر عند درجة ٢٠٠ م° .
استخدم هذه الأرقام لإيجاد قيمة الصفر المطلق بالدرجات المئوية سائيا .

(ب) احسب معامل التمدد الحجمي (α) لغاز الهيدروجين .

٢٥-٦ : إذا كان غاز ثاني اكسيد الكربون (CO_2) يتبع قانون الغاز المثالي

افتراضا : فاحسب كثافة هذا الغاز (أ) عند درجة ٥٥ م° وضغط ٧٨٠
بور (ب) عند درجة ٧٥ م° وضغط ١٠٠٠ بور .

٢٦-٦ : أ) كثافة الهواء تساوي ٢٫٢ جرام/لتر تقريبا وذلك في الظروف الجوية

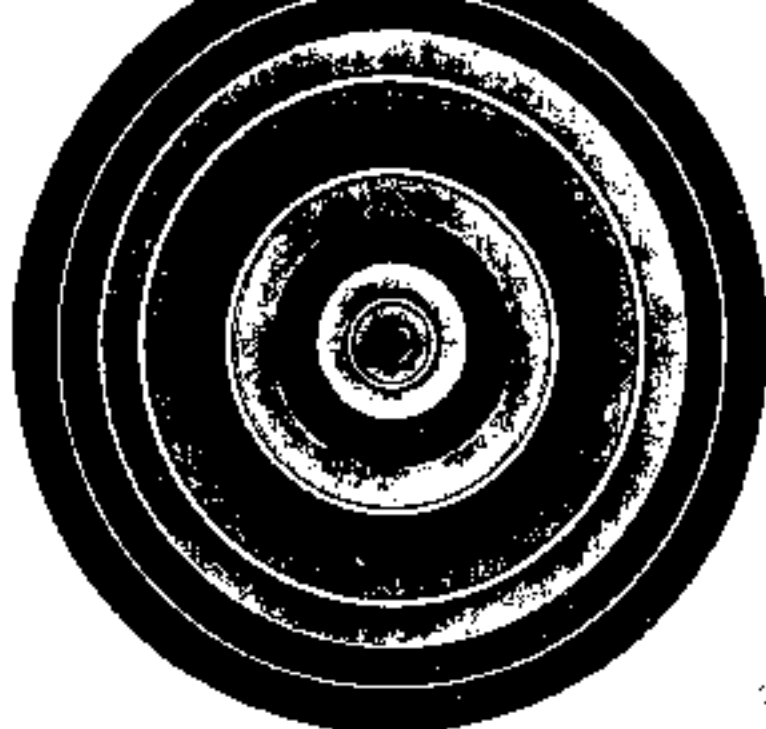
العادية (٧٠ فهرنهيت و ٣٠ بوصة زئبق) ، احسب متوسط الوزن الجزيئي

للغواء . (ب) يمكن اعتبار الهواء الجوي مكونا من خليط من نيتروجين

والاكسجين والأرجون بنسبة مئوية جزيئية تقريبية هي ٧٨ ، ٢١ ، ١٪

على التوالي . احسب متوسط الوزن الجزيئي للهواء من هذه النسبة

المئوية وشارن القيمة الناتجة بالنتيجة في الجزء ٥ .



الفصل السابع

البلورات الصلبة

CRYSTALLINE SOLIDS

٧ - مقدمة

ان بعضا من المواد المتلوة تمها في حياتنا اليومية مواد صلبة . ومن اوضح ان خواص الطبيعية للمواد الصلبة صلابتها ، وعدم قابليتها للانضغاط عمليا . فالمادة المسنة يمكن ان نتحمل تورا او ضغطا ، ونعرض معه لتغير مؤقت وظهيف في الشكل ، وبجرد زوال هذا الضغط فانها تعود الى ابعادها الاصلية ، شريطة ان لا يكون هذا الضغط كبيرا . والكثير من المواد الصلبة بلورية ، اي انها تتشكل باشكال ثلاثية الابعاد ، او عديدة السطوح ، وتكون كبيرة بدرجة تكفي لرؤيتها بالعين المجردة . ف ملح الطعام Na^+Cl^- يتكون من مكعبات ، والكبريت من بطورات منتظمة معينة الشكل ، والزررد من منشورات طويلة سداسية الوجة ، اما معدن النحاس فبلوراته شائبة . ويعتبر الشكل البلوري لمادة ما خاصية مميزة ، اذ ان جميع بطورات المادة الواحدة لها نفس الزوايا بين سطوحها ، وهكذا فانه من الممكن ان نتعرف على التركيب الكيميائي للمادة عن طريق قياس زوايا سطوح بلوراتها .



الشكل (٧ - ١) : صورة
فوتوغرافية لبلورات الكوارتز .

والأحجار الكريمة التي اكتشفت منذ أقدم العصور ، ليست إلا مسود ذات أشكال بلورية جميلة . وليس من المستغرب أنه منذ تلك العصور كان هناك حدس حول سبب شكلها الخارجي المنتظم ، ففي القرن السابع عشر ذهب روبرت هوك Robert Hooke إلى الاعتقاد بأن بلورتها نتجت عن حزم منتظمة من أجسام اسطوانية ، أو مستديرة أو أي أجسام أخرى منتظمة الأشكال . وقد ادعى أنه « ليس هناك شكل منتظم لا يستطيع هو تقليده بتركيبه من مصاصات أو كريات بالإضافة إلى واحد أو اثنين من أجسام أخرى » .

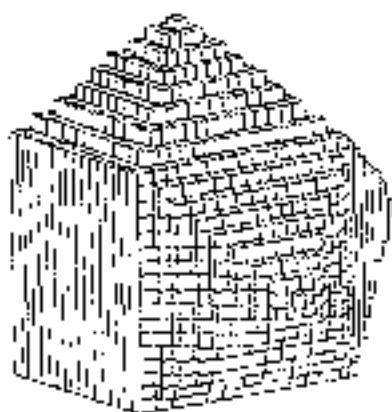
وعندما بدأ العلماء ، في القرن التاسع عشر ، يتقنون النظرية الذرية : أخذوا بفرضون أن التماذج الملحوظة للمواد البلورية هي نتيجة تنظيم على المستوى الجوهري . فإلحاح رينيه هوي René Haüy من جامعة باريس استنتج — أن النمط الخارجي المنتظم للبلورات أنها بعكس ترتيباً منظماً للذرات والجزيئات داخل البلورة ، والشكل (٧ - ٢) يبين النموذج الذي عرضه للتركيب البلوري . أما الدليل العملي على أن للبلورات ترتيباً جوهرياً ، فسيؤجل حتى دراسة تطور النظرية الموجبة للسوء ، واكتشاف الأشعة السينية .

٧ - ٢ استخدام الأشعة السينية THE USE OF X-RAYS IN THE STUDY OF CRYSTAL STRUCTURE في دراسة البنية البلورية

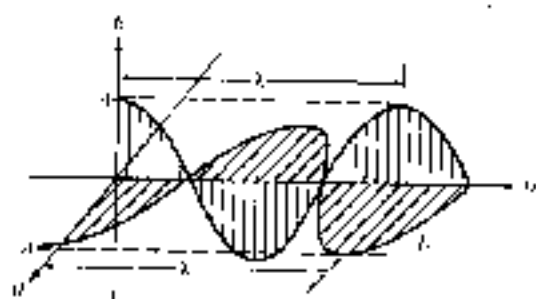
اكتشف الأشعة السينية ألخالم وفلهلم كونراد رونتجن W Konrad Röntgen في عام ١٨٩٥ . وبعد عشرين عاماً من اكتشافها أصبحت أهم وسيلة لدراسة التركيب البلوري على مستوى الذرات . ولقد تمهيد كيف يمكننا باستخدام الأشعة

السينية تعين مواضيع الذرات في البلورات ، يجب ان نعلم ان هذه الاشعة هي موجات كهرو مغناطيسية مثل الضوء . فعندما يتحرك شعاع ضوئي في الفضاء ، فإنه يخلق مجالاً كهربائياً ومجالاً مغناطيسياً على شكل موجات متحركة ، ويكون المجال الكهربائي عمودياً على اتجاه الشعاع . أما المجال المغناطيسي فيتمدد عمودي على كلا الاتجاهين : اتجاه الشعاع واتجاه المجال الكهربائي كما هو مبين في الشكل (٧ - ٢) . ونسمى أعلى قيم للمجالين الكهربائي والمغناطيسي تسببها الموجة « بالسعة » (١) أما المسافة بين قمتين متتابعتين فتسمى « بطول الموجة » (٢) .

واشعة الضوء المتوافقة الطور in phase أي التي تتطابق القيم القصوى لموجاتها ، يتوى بعضها بعضاً ، أما الاشعة التي تتطابق القيم القصوى مع القيم الدنيا لموجاتها : وتعرف بالاشعة غير المتوافقة out of phase : فثابتاً للفهم بعضها بعضاً . وهذه الظاهرة تشبه تماماً إضافة اقتراني الجيب أو جيب التمام رياضياً . فعند إضافة دائتي جيب متوافقتي الطور نأخذنا بتولين بعضها بعضاً ، أما اذا كانتا غير مترافقتين فنطفي أحدهما الأخرى (انظر الشكل ٧ - ٦) . ونسمى ظاهرة تقوية أو إلغاء الاشعة الكهرومغناطيسية « بالداخل » . فنعلمها نستقط الاشعة السينية على سطح «نوري» فان الذرات تتفرق الاشعة السينية في جميع الاتجاهات لتعمر موجاتها وعنايم طاقتها . وبسبب تكرر الدخالات فان الاشعة المنتشرة scattered rays يمكن كشفها فقط في زوايا معينة ، والاشعة السينية المنبعثة تتميز بـ « بنيت حبيبية او انعطافات » diffraction pattern . يعتمد على تركيب البلورة وعلى طول موجة



الشكل (٧ - ٢) : نموذج هوي
لبلورة (حوالي سنة ١٨٠٠ م) .



الشكل (٧ - ٣) : انعكاس كهرومغناطيسي *

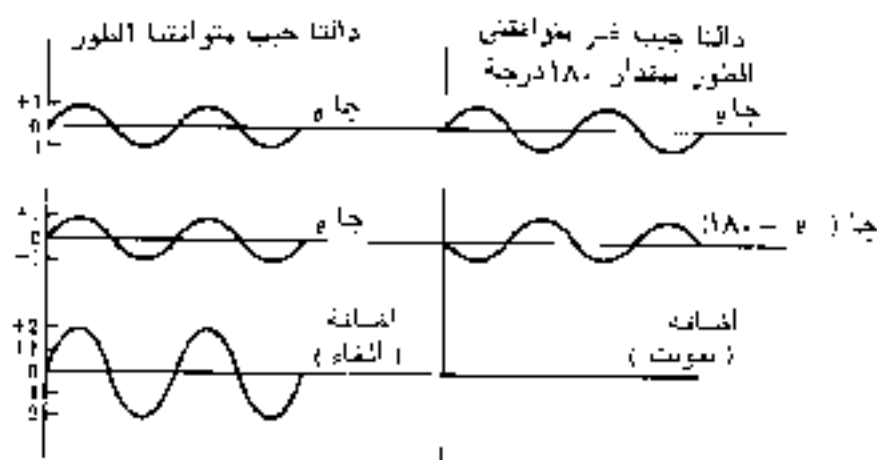
الإشعة السينية ، فإذا كان طول الموجة معروفاً يمكن استنتاج التركيب الذري للبلورة من « نمط الحيود » * والشكل (٧ - ٥) يعرض صيغة فرتوغرافية لنمط حيود الإشعة السينية الناتج عن بلورة بيرل $\text{De}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

ويمكن معاملة حيود الإشعة السينية ندي سقوطها على سطوح الطورات . على أساس أنه انعكاس ولكن مع قيود معينة ، فعندما يسقط الضوء العادي على سطح أملس لبلورة فإن الإشعة تنعكس بحيث تكون زاوية الانعكاس مساوية لزاوية السقوط ، كما هو واضح من الشكل (٧ - ٦) . كذلك عندما تسقط الإشعة السينية على سطح بلوري ، فإن زاوية الانعكاس تساوي زاوية السقوط ، إلا أنه بسبب تأثيرات تحدث للإشعة ، فإن الانعكاس يحدث فقط عند زوايا معينة قليلة ، ونعتمد الزاوية التي تنعكس عندها الإشعة السينية على طول الموجة λ والبعد L بين صفوف الذرات في البلورة . وفي أوائل القرن العشرين اشتق تعلم راج W. F. Bragg مع ابنه W. L. Bragg

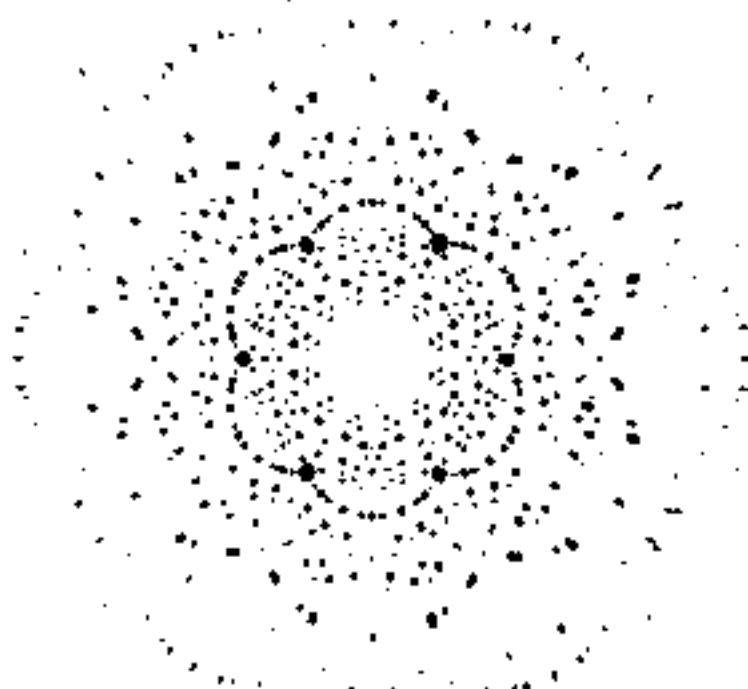
العلاقة التالية بين طول الموجة والبعد L بين صفوف الذرات في البلورة :

$$\text{معادلة براج} \quad \frac{2\lambda}{L} = n$$

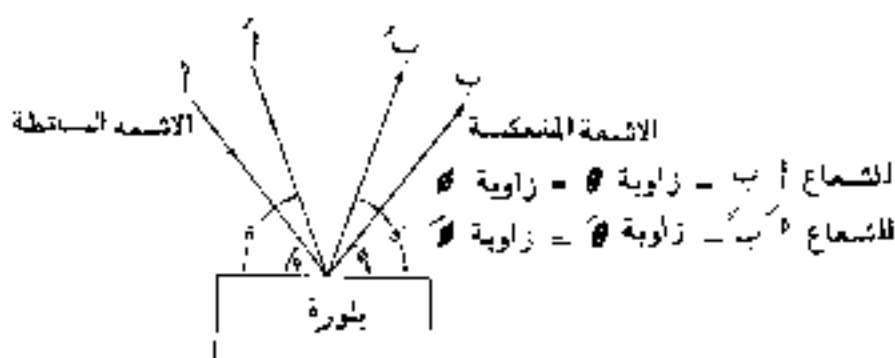
حيث n عدد صحيح يسمى « بالترتبة » وسيقتض معناه في الجزء التالي عند اشتقاق معادلة راج . وهذه المعادلة هي تعبير مبسط ومختصر بين الشرط الذي يجب أن يتحقق حتى تنعكس الإشعة السينية ، لذلك فمعالما بالشكل للمعادلة بشرط براج *



الشكل (٧ - ٤) : اضافة دوال الجيب اساسي لفهم ظاهرة الحيود



الشكل (٧ - ٥) : نموذج حيود الاشعة السينية ل لوي *Laue x-ray* حصل عليه بواسطة باورة من البيرل (*beryl*)



الشكل (٧ - ٦) : انعكاس الضوء العادي

والاستغناء معادلة براج نلتقطر للشكل (٧ - ٧) الذي يبين منظر 'جانبيا' لمجموعة من سطوح مسوية لذرات في شبكة بلورية *crystalline lattice* أ و ب و ج نيل أشعه سينية سائطة متوافقة انطور ، ك و ب و ك نيل الأشعة السينية المسطحة . وحتى يمكن ملاحظة الانعكاس يجب أن تكون الأشعة المنبعثة متوافقة انطور ، وبشكل عام لن يحدث ذلك لأن المسافات التي نجتازها الأشعة خلال البلورة ليست متنسوية الطول . فالمساق ر ب' أطول من المساق ر' و إ بمسافة تساوي ه ر س ، ونفك فإن الشعاعين ك' و ب' سيكونان غير متوافقي انطور مما يؤدي الى إلقاء الأشعة المنعكسة فلا يمكن ملاحظتها . أما إذا كانت المسافة ه ر س مساوية لعدد صحيح من أطوال الموجة ، ن أ ، مثلا من الشعاعين إ و ب' سيكونان متوافقي الطور ، وعندئذ يحدث التعزيز ، ويمكن ملاحظة انعكاس الأشعة السينية ، لذا فإن شرط حدوث التعزيز هو :

$$2h \sin \theta = n\lambda \quad (٧ - ٦)$$

وعند تعبر الزاوية θ من مسفر الى 90° فإن شرط التعزيز يمكن تحيينه عدة مرات ، أي أنه توجد عدة زوايا يكون ه ر س عندها مساويا لعدد صحيح من أطوال الموجة .

ويمكن بسهولة إيجاد علاقة بين المسافة ه ر س والبعد العمودي ن بين سطوح الذرات والزاوية θ . فالشعاع أ ساقط على السطح ه بزاوية سقوط θ . والبعد ه و عمودي على الشعاع أ كذلك البعد ن و عمودي على السطح ه . ولما كانت الزاوية θ هي الزاوية المحصورة بين تقاطع الشعاع أ والسطح

هـ فهي أيضا الراوية المحصورة بين العمودين عنهما . لذلك فإن الزاوية هـ و ر
والزاوية ر و س تساوي الزاوية 0 ومن الشكل ٧ - ٦

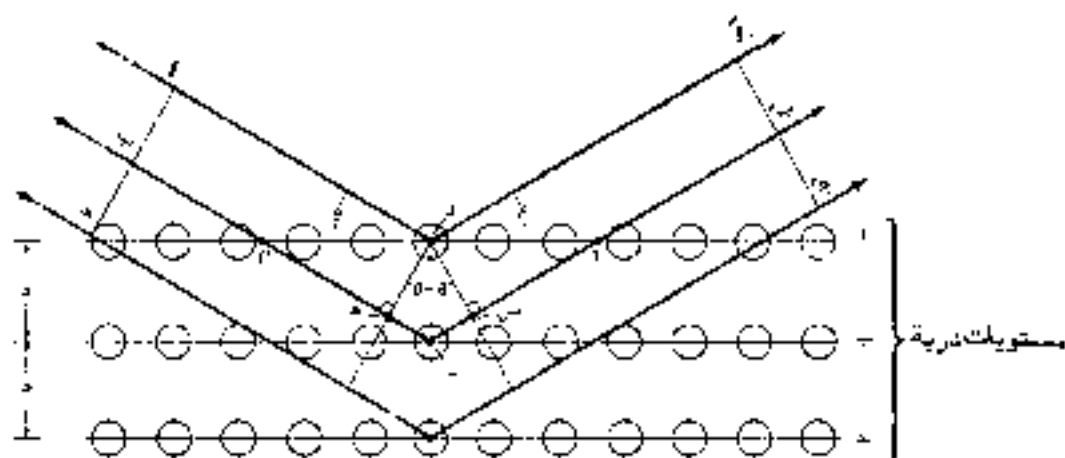
$$\text{حـ} \theta = \frac{r}{l} = \frac{r}{l} = \theta$$

$$\text{اي ان } h = l \text{ حـ} \theta$$

والمسافة r يساوي ايضا ل حـ 0 اذك :

$$h = r + r \sin \theta = 2l \text{ حـ} \theta$$

$$\theta = \frac{h}{2l}$$



الشكل (٧ - ٧) : اشعاعات سينية تسقط على فتحة.

وطبقا لتعميلة (٧ - ٦) فإن التعزيز يحدث فقط عندما تكون هـ r مس مساوية
لعدد صحيح من اطوال الموجة . وبدمج المعادلتين (٧ - ٦) و (٧ - ٢) يمكن
ان نعين الشرط الواجب توافرها حتى ينشأ ملاحظة انعكاس الانعكاس المتسوية
عن السطح البلورية :

$$(٧ - ٢)$$

$$n \lambda = 2l \text{ حـ} \theta$$

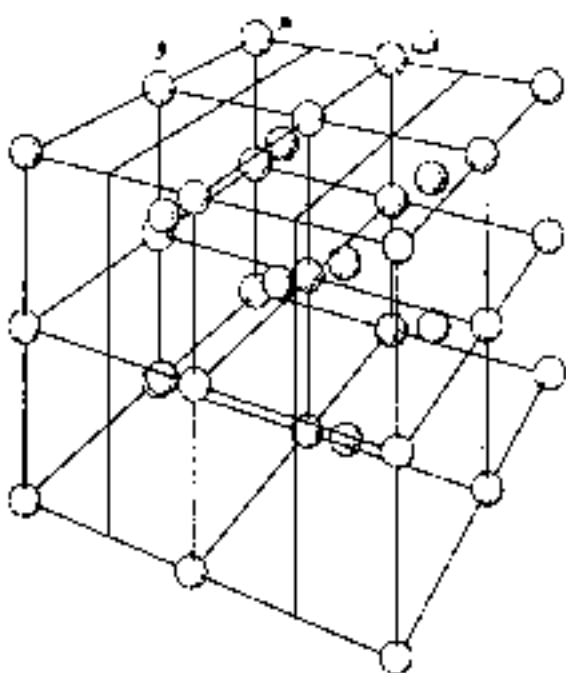
$$\text{او حـ} \theta = \frac{n \lambda}{2l}$$

معادلة راجع ٧ - ٢ ب :

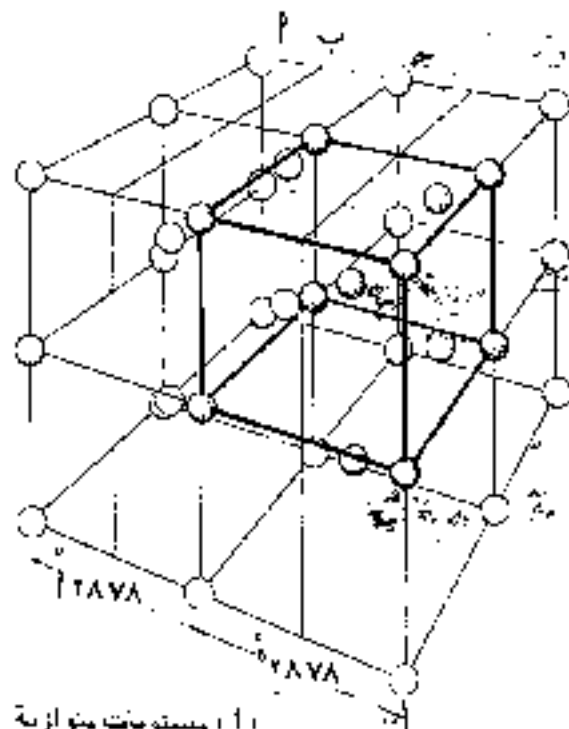
والمعادلة ٧ - ٤ ب تعني أن انعكاس الأشعة السينية يمكن أن يحدث عند زوايا جيوبها تساوي $\frac{\lambda}{4L}$. ولأن L عدد صحيح ، فإن عدد هسبلد $\frac{\lambda}{4L}$ الزوايا محدود .

ويمكن فهم مغزى معادلة براج من الشكل التالي :

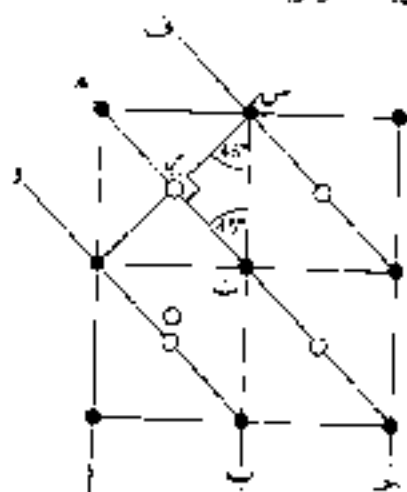
المثال (٧-١) : لأحد الأشكال البلورية لمعدن الكروم شبكة مكعبة ، فالبؤرة



(ب) مستويات قطرية



(أ) مستويات متوازية



الشكل (٧-٨) : تركيب الكروم

(ج) منظر عمودي لشبكة بلورية مكعبة (من الكروم)

كلها تتكون من مكعبات بها درة في كل مركز وفي كل مركز كما هو مبين في الشكل (٧-٨). وطول كل ضلع من أضلاع المكعب يساوي ٢٨٧٨ أنجستروم $\text{\AA}$. احسب الزاوية التي يحدث عندها انعكاس للاشعة السينية إذا كان طول الموجة $\lambda = 1.54 \text{\AA}$ (١) بواسطة المستويات a, b, c الموازية لواجه المكعب في الشكل (٧-٨) ، (ب) بواسطة المستويات الفطرية a, b, c, d في الشكل (٧-٨) ب ٢ . أخرج جميع الحسابات لانعكاس من الدرجة الأولى (حيث $n = 1$).

الحل (١) : المسافة العمودية بين مستويين مثل a, b, c, d ... الخ تساوي $\frac{1}{4}$ طول ضلع المكعب .

$$d = \frac{a}{4} = \frac{2878}{4} = 719.5 \text{\AA}$$

وسنطبق معادلة براغ : $n\lambda = 2d \sin \theta$

$$\text{ح } \theta = \sin^{-1} \left(\frac{n\lambda}{2d} \right) = \sin^{-1} \left(\frac{1 \times 1.54}{2 \times 719.5} \right) = 0.107^\circ$$

وباستخدام الجداول الرياضية نجد أن الزاوية التي يساوي جيبها 0.107° هي 6.1° . إذن $\theta = 6.1^\circ$ أي أن المستويات الفترية التي يفصل بينها بعد $1.54 \text{\AA}$ تعكس الاشعة السينية ذات الطول الموجي $1.54 \text{\AA}$ عند زاوية 6.1° .

(ب) يمكن حساب المسافة العمودية بين مستويات من النوع a, b, c, d باستخدام منادى بسيطة في علم المثلثات . فالتشكل (٧-٨) يمثل منظرا علويا لبذرة وبيمين شبكة من أربع وحدات . والمسافة r من هي اقصر مسافة بين المستويات العمودية ولتفك فهي تساوي d في معادلة براغ . والمثلث abc من متساوي الساقين طول قاعدته $2878 \text{\AA}$. فتطبيق نظرية

جيبثاغورس ينتج :

$$r^2 = (abc)^2 + (bcd)^2 \quad \text{حيث } r = \text{مسافة}$$

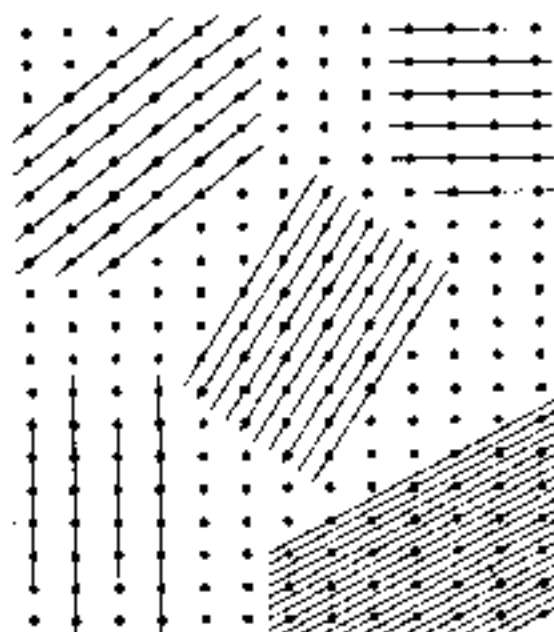
ولكن

$$r^2 = (abc)^2 + (bcd)^2 = (2878)^2 + (2878)^2 = 16180000$$

$$r = 4022.4 \text{\AA}$$

وزاوية تساوي 22.3° مع المستويات المتوازية و ϵ ، h ، f .

ومعادلة براج هي العلاقة التربيعية لتحديد التركيب البلوري من حيود الأشعة السينية . فمن قياس الزوايا التي تنعكس عندها الأشعة السينية ، يمكن حساب المسافات بين المجموعات المختلفة للمستويات الذرية المتوازية . ولما كانت شدة الانعكاس تعتمد على « الكثافة الذرية » للمستوى ϵ ، حيث تزداد شدة انعكاس الشعاع بزيادة عدد الذرات في وحدة المساحة لمسطح العاكس ϵ ، فإن قياس الشدة يمكننا من تعيين الكثافة الذرية لمستويات البلورة . ففى الشكل (٧ - ١٠) نرى نمواً للجسيمات في أحد وجوه البلورة ، ومن هذا المكمل نستطيع أن ندرك أن شدة الانعكاسات ستلاحظ من مجموعة المستويات المتوازية (أ) لأن الكثافة الذرية لجميع المجموعات الأخرى أقل منها لهذه المجموعة . كذلك : لأن شدة الانعكاس تعتمد على العدد الذري وهو عدد الإلكترونات المحيطة بالنواة . فالعناصر الخفيفة تعطي انعكاسات ضعيفة نسبياً كالهيدروجين الذي يكاد لا يمكن كشفه بالتحليل بالأشعة السينية ، أما أيونات البوتاسيوم K^+ ، وأيونات الكلوريد Cl^- ، فهي متشابهة التركيب الإلكتروني ،



الشكل (٧ - ١٠) : مجموعات متنوعة من المستويات في بلورة .

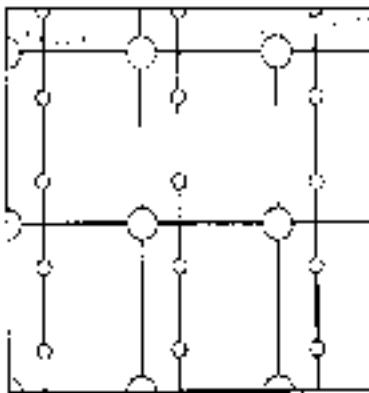
لذلك فإن شدة الانعكاسات من بلورة كلوريد البوتاسيوم KCl ، تعتمد على الكثافة الذرية للمستويات العاكسة وليس على طبيعة الجسيمات في المستويات ، أما الذرات المتقبة جدا ، مثل الزئبق والرصاص والذهب ، فتؤدي إلى منع بالغة الحدة في نمط حيود الأشعة السينية .

وتؤدي دراسة الزوايا ، والشدة النسبية للانعكاسات ، إلى تحديد النمط التركيبي لبلورة وموضع كل ذرة فيها ، لدرجة أنه إذا كانت البلورة مكونة من جزيئات ، فإن نمطها بالأشعة السينية يعادل نمط تركيب الجزيئات ، لأنه إذا كان تحديد موضع كل ذرة في البلورة ممكنا ، فإن هذا يؤدي إلى معرفة المواقع النسبية للذرات في جزيئات البلورة . والشكل (٧ - ١١) يبين مواقع الذرات بالنسبة لبعضها بعضا في تركيب بلوري أمراصي عليها كانت المسافة بين الذرات المتقاربة المترابطة في جزيء واحد فتراوح بين ١ و ٢ أنجستروم (١) ، لذا فمن السهل تحديد الذرات المترابطة . كذلك يظهر الشكل (٧ - ١٢) نفس ترتيب الذرات نافصا خطوط الشبكة مع اظهار الروابط بين الذرات في الجزيء .

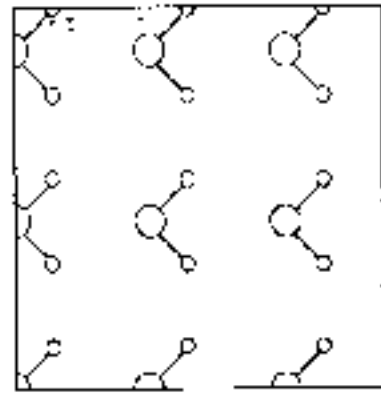
٧ - ٢ الشبكة البلورية

أدت الدراسات باستخدام الأشعة السينية إلى الحصول على دليل على أن الذرات والجزيئات في البلورة تكون نمطا ثلاثي الأبعاد متكررا و دوريا . حيث ، وحدة النمط في كل بلورة تتكرر لا نهائيا في ثلاثة اتجاهات لتنتج التركيب البلوري . ويبدو ذلك مشابها لورق الجدران حيث يتكرر فيه نموذج ثنائي الأبعاد بشكل لا نهائي في اتجاهين لينتج عنه تصميم معين ويعرف النمط الأساسي للبلورة بالشبكة الوحدة أو الخلية الوحدة . وتوجد عدة طرق مكافئة لاختيار الخلية الوحدة في بلورة ولكن غالبا ما يكون أحدها سهل للمصور . فالشكل (٧ - ١٢ ب) يمثل نفس البلورة باختبارات مختلفة متكافئة للخلية الوحدة في كل حالة ، ومن الاختبارات الثلاثة تبدو الوحدة ٢ من الشكل (٧ - ١٢ ج) أبسط وأسهل للتصور .

يقوم علم فحص البلورات بالأشعة السينية بتحديد أبعاد الخلية الوحدة ومواقع الذرات في داخلها . وتتراوح أنواع الشبكات التي تتكون منها البلورات بين ثلاثية الميل غير متماثلة ، ومكعبة متماثلة ، فالخلية الوحدة ثلاثية الميل تختلف أطوال جوانبها الثلاثية وكذلك الزوايا المحصورة بينها غير متساوية ولا تساوي أي منها ٩٠° . بينما أطوال جوانب الخلية الوحدة المكعبة متساوية

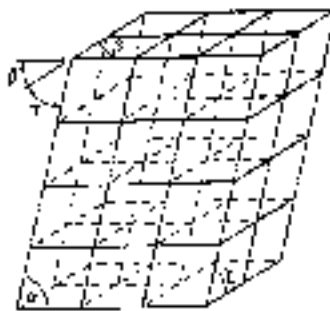


(أ) منظر جانبي للترتيبات
الذرية في بلورة افتراضية .

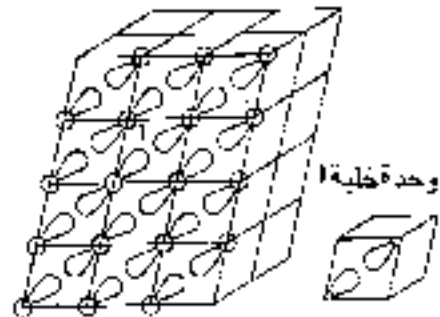


(ب) منظر جانبي للترتيبات
الذرية في بلورة افتراضية .
ويبين انشاكل الروابط الكيميائية .

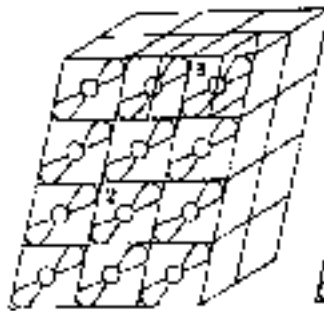
الشكل (٧ - ١١) : التحليل بالأشعة السينية يمكننا من تعيين التركيب الجزيئي .



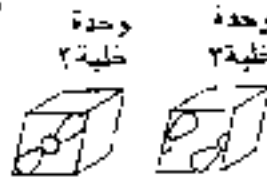
(أ) بلورة خالية



(ب) دقات عند نقاط
تقاطع الشبكة (وحدة بلورية
مطللة)



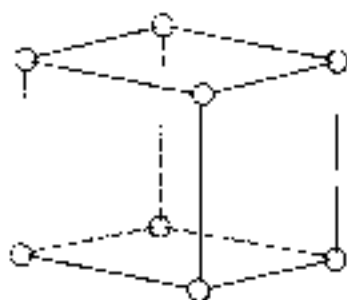
(ج) دقات بعيدة عن نقاط
تقاطع البلورة (وحدتان بلوريتان
مختلطان مظهران)



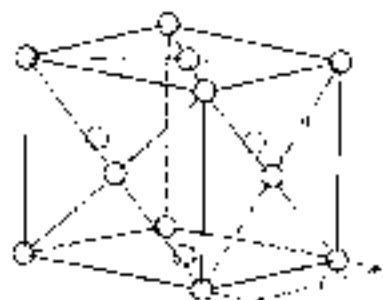
الشكل (٧ - ١٢) : الشبكة البلورية .

وجميع الزوايا المحصورة بينهما تساوي 90° . وستدرس المواد التي تكون بلورات مكعبة بشيء من التفصيل .
٧ - ٤ البلورات المكعبة *cubic unit lattices*

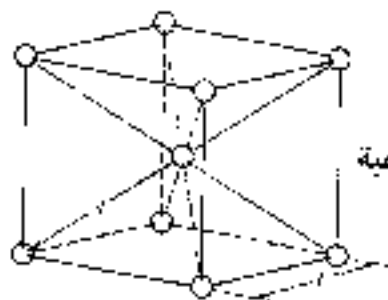
توجد ثلاثة احتمالات لتنظيم وحدات الشبكة المكعبة كما يتبين من الشكل (٧ - ١٢) . ففي النظام المكعب البسيط *simple cubic system* نجد أن الذرات تشغل أركان المكعب فقط . وفي المكعب المركزي الوجوه *face-centered cube* تشغل الذرات مركز كل وجه من أوجه المكعب وكذلك كل أركانه . أما في المكعب المركزي الجسم *body centered cube* فتشغل الذرات أركان المكعب ومركزه . غالباً ما تسمى هذه البلورات ، وكثير من المعادن ، بتبلور وتكون شبكات مركزية الوجوه . ولجدول (٧ - ١) يبين أبعاد وحدة الخلية لبعض هذه العناصر كما يبين نصف القطر الذري محسوباً على أساس نصف أقرب بعد بين ذرتين في البلورة . وبين الشكل (٧ - ١٢ ب) أن أقرب بعد l هو المسافة من مركز الوجه المربع الذي طوله l إلى ركن هذا الوجه . أما نصف القطر r فهو يساوي $\frac{l}{4}$ ويمكن التمسك أن $l = 4r$.
: المثال رقم ٧ - ٥ .



(أ) مكعب بسيط



(ب) وحدة شبكة بلورية مركزية الوجوه .



(ج) وحدة بلورية مكعبة مركزية الجسم .

الشكل (٧ - ١٢) : شبكات وحدات بلورية مكعبة

الجدول (٧ - ١) : أبعاد الشبكة بوحدة الأينشتاين لبعض البورات
المكعبة .

المنصر	طول الشبكة	نصف القطر الذري
	الوحدة = ل	نق
	الخلية الوحدة مركزية الوجه : $\frac{4}{\sqrt{3}} \text{ل} = \text{نق}$	

Ne	١.٥٢	١.٦٠
Ar	٥.٤٢	١.٩٢
Cu	٣.٦٠	١.٢٧
Au	٤.٠٧	١.٤٤

الخلية الوحدة مركزية الجسم : $\frac{4}{\sqrt{3}} \text{ل} = \text{نق}$

Li	٣.٥٠	١.٥٢
Na	١.٣٠	١.٨٦
K	٥.٢٠	٢.٢٥
Rb	٥.٦٢	٢.٤٣
Cs	٦.٠٥	٢.٦٢

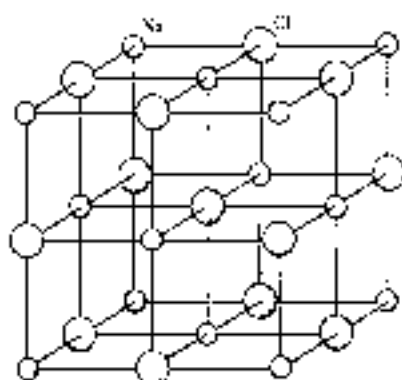
ناتج من النظرية مثل Li يعطى على شكل شبيكات مكعبة ، مركزية الجسم ، والجدول (٧ - ١) يبين أطوال الخلية الوحدة وانصاف اتسار هذه العناصر . ونصف القطر يساوي نصف المسافة من المركز الى ركن الخلية الوحدة . أي $\text{نق} = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ل} = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ل} = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ل}$ (١)

راجع المسألة (٧ - ٥) .

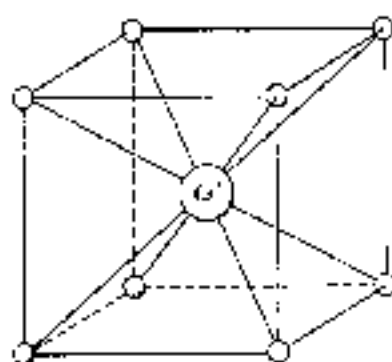
وهائذات المعادن المقلوبة ، باستثناء كلوريد السيزيوم CsCl ، وروبيد السيزيوم CsBr ، ويوديد السيزيوم CsI ، تتأثر على شكل شبكة مكعبة ، مشابهة لتلك الهيئة لكلوريد الصوديوم ، في الشكل (٧ - ١٤) . حيث كل أيون صوديوم محاط بستة أيونات كلوريد على أبعاد متساوية ، وبالعكس صحيح . وطول وحدة خلية كلوريد الصوديوم يساوي ٥.٢٨Å ، أي ما يعادل

ضعف اقرب مسافة بين ايونات الصوديوم Na^+ والكلور Cl^- ، وإذا ركزنا لحظة على ايونات الصوديوم وحدها في الشكل (٧ - ١٤) وتجاهلنا ايونات الكلوريد ، فأننا نستطيع ان نرى ان ايونات الصوديوم تكون مكمما مركزي الوجه . كذلك فان ايونات الكلوريد تكون مكممة مركزية الوجه ، ولو انها ليست بنفس درجة وضوح البنية المكونة من ايونات الصوديوم ، أي ان بلورة كلوريد الصوديوم تكون من شبكتين مكممتين مركزيي الوجه متداخلتين ، احدهما لايونات الصوديوم Na^+ والاخرى لايونات الكلوريد Cl^- . وليس هناك زويج مفرد من ايونات الصوديوم Na^+ والكلوريد Cl^- لان كل ايون كلور على ايسار متساوية من اقرب ستة ايونات صوديوم ، والعكس صحيح . كذلك لا يوجد خزيئات في بلورات كلوريد الصوديوم NaCl . والصفة NaCl لها تمثل فقط النسبة بين الذرات الموجودة في المادة النقية ، وليس عدد الذرات في الجزيء الواحد .

ويمكننا ان نعين كثافة البلورة من ابعاد وكثمة الخلية الوحدة . مكثمة الخلية الوحدة نمتد على عدة الذرات والايونات فيها . فإذا تمنا بعد العدد انكلى للايونات في الشبكة الوحدة لكلوريد الصوديوم NaCl كما هو مبين على الشكل (٧ - ١٤) ، فأننا نجد ان كلا من ايونات الصوديوم في الاركان مشترك بين ثلثي وحدات خلية لان ثمانية مكعبات تلتقي عند ركن في الشبكة ، وهذا يعني ان كل ايون صوديوم في احدى الاركان يسهم في الواجهات بنهن ايون في الخلية الوحدة . و يوجد ايون صوديوم في مركز كل وجه من الوجوه الستة ، ولما كان كل وجه مقدسه خليتان فان الايون الموجود في كل وجه من الوجوه يشارك بنصف ايون في الخلية الوحدة . وبذلك يكون لدينا ثمانية اركان كل منها يشارك بنس ايسون وستة وجوه كل منها يشارك بنصف ايون ، أي انه يوجد أربعة ايونات صوديوم في الخلية الوحدة ، اما ايونات الكلور فهي موجودة على حواف وفي مركب المركز المكعب . وحيث ان كل حافة تقسمها اربع خلايا ، فان الايون الموجود على الحافة يشارك برع ايون في الخلية الوحدة . اما ايون الكلور الموجود في المركز فليس مشتركاً . ولما كان لكل خلية اثنتا عشرة حافة فان العدد الكلي لايونات الكلور في الخلية الوحدة يساوي أربعة أي يساوي عدد ايونات الصوديوم . وهذا متوافق من صيغة كلوريد الصوديوم NaCl التي نعين 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

وسمعة عدد الأيونات وأبعاد الخلية الوحدة من الممكن أن نحسب كثافة بلورات كلوريد الصوديوم NaCl ، فكلية الخلية الوحدة هي مجموع كتل أربعة أيونات صوديوم وأربعة أيونات كلور ، وكتلة الأيون الواحد ليست إلا السيزون انذري الجرامي مقسوما على عدد أفوجادرو ، أما الحجم فهو حجم مكعب طول ضلعه ٥٦٢٨ Å :

كتلة الخلية الوحدة = ٤ (كتلة أيون الصوديوم + ٤) (كتلة أيون الكلور)

$$= \frac{4 \times 22.99 \text{ جرام صوديوم}}{6.02 \times 10^{23} \text{ أيون}} + \frac{4 \times 35.45 \text{ جرام كلوريد}}{6.02 \times 10^{23} \text{ أيون}}$$

$$= 389 \times 10^{-23} \text{ جرام}$$

حجم الخلية الوحدة = $U = (0.718 \times 10^{-8} \text{ سم})^3$

$$= 1.782 \times 10^{-24} \text{ سم}^3$$

$$\text{كثافة كلوريد الصوديوم} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} = \frac{2.89 \times 10^{-23} \text{ جم}}{1.782 \times 10^{-24} \text{ سم}^3}$$

$$= 1.62 \text{ جم / سم}^3$$

كثافة كلوريد الصوديوم المعينة بالطرق التقليدية هي 2.16 جم/سم^3 .
وإذا بدأنا بقية مضبوطة لكثافة المادة الصلبة المتبلورة وأبعاد الخلية الوحدة
يمكننا أن نحسب عدد انوجانرو Z . وفي الحقيقة ، أن هذه الطريقة تعبر عن
أدق الطرق لحساب عدد انوجانرو .

هاليدات السيزيوم

للكلوريد السيزيوم بنية ملورية تشبه لكلوريد الحاديوم ، أما هاليدات
السيزيوم الأخرى فلها بنية مختلفة . فشبكة بروميد السيزيوم مكعبة ولكنها
ليست مركزية الوجه (الشكل ٧ - ١٤ ب) ، كل ركن مشغول بأيون بروميد
بينما مركز كل مكعب يشغله أيون سيزيوم Cs^+ . وكل من الأيونات الأيونات
السالبة (والكاتيونات) الأيونات الموجبة منفصلة تكون شبكة مكعبة بسيطة ،
وهذا يتضح من دراسة الشكل (٧ - ١٤ د) ، حيث نرى أن مكعب بسيط يتكون
من أيونات Cs^+ يظهر جليا . وعدد أيونات السيزيوم Cs^+ وأيونات البروميد
 Br^- في الخلية الوحدة (الشكل ٧ - ١٤ ب) يساوي واحدا لكل منها : وذلك لوجود
ثمانية أيونات بروميد Br^- عند كل ركن ، وأيون سيزيوم Cs^+ غير مشترك في المركز .
ويجدد أن نلاحظ أن كل أيون سيزيوم Cs^+ محاط بثمانية أيونات بروميد على
أبعاد متساوية وتعرف هذه الأيونات بأنها (أقرب جارات الأيون المركزي) وعددها
يعرف بالعدد التنسيقي « coordination number » للذرة المركزية ، نفس
بروميد السيزيوم $CsBr$ وكلوريد السيزيوم $CsCl$. ويوجد السيزيوم CsI
من العدد التنسيقي يساوي ثمانية . أما في الشبكة من طراز كلوريد الصوديوم
فالعدد التنسيقي يساوي ستة (انظر الشكل ٧ - ١٤) .

٧ - نصف قطر الأيون ON CRYSTAL STRUCTURE

وتأثيره على البنية البلورية

يكون جميع الذرات متماثلة في بلورة أي عنصر بـ . ونصف قطر الذرة هو

مساواة نصف المسافة بين أقرب لرتين . أما في البلورة الأيونية فيكون الأيون والكانيون مختلفين ، وبالرغم من عدم وجود صعوبة في تعيين المسافة بين أيونات مغناطيسية بالأشعة السينية ، إلا أنه لا يمكننا أن نعين دون التباس مدى إسهام كل أيون في هذه المسافة . فمقارنة الأعداد الناتجة من بلورات أيونية لمراد مثل فلوريد الصوديوم NaF ، كلوريد البوتاسيوم KC ، وبروميد الروبيديوم RbBr ، ويوريد السيزيوم CsI وأكسيد الثليوم (الزرا) استطاع العلماء لينس باونج Linus Pauling أن يشرح فيها مجموعة من أنصاف الأقطار المبينة بالجدول (٧ - ٢) . ويمكن استعمال أنصاف أقطار الأيونات (مقدّر المسافة بين أيونين متقاربين في بلورة . ولدى مقارنة الجدول (٧ - ٢) بالجدول (٤١ - ٩) يتبين أن : الكاتيونات بشكل عام أصغر من الذرات التي انشعبت منها ، كما أنها بالمقارنة مع عناصر نفس الفترة في الجدول الدوري أصغر كثيراً من الأنيونات .

وللتسوية بين أنصاف أقطار الكانيون والأيون نأخذ /نق١ علائمة هامسة بالتركيب البلوري للمواد الأيونية فإذا كان الكانيون صغيراً بالنسبة للأيون كما

في كلوريد الصوديوم NaCl ويوريد الصوديوم NaI فإن العدد التضيقي لأيون المعدن يساوي ستة . أما إذا كانت أنصاف الأقطار متقاربة كما في كلوريد السيزيوم CsI فإن العدد التضيقي يساوي ثمانية . أي أن الكاتيونات الأكبر نستطيع أن تتنوع عدداً أكبر من الأيونات المجاورة . وفي الواقع يمكن التنبؤ بالعدد التضيقي بدقة معقولة من معرفة قيمة النسبة نق٢ للإلحاح التي

تحمل أيوناتها شحنات متساوية مثل Na^+Cl^- و $\text{Zn}^{2+}\text{O}^{2-}$. فإذا كانت نق٢

يساوي أو أكبر من ٧٣٢ . أو أكثر فإن العدد التضيقي يساوي ثمانية ، وإذا كانت هذه النسبة بين ٤١٤ و ٧٣٢ . فالعدد التضيقي يساوي ستة ، وفي حالة

النسبة الأقل من ٤١٤ . فالعدد التضيقي يساوي أربعة ، مثلاً : نق٣

يساوي ٠.٢ . لكبريتيد الزنك ZnS والعدد التضيقي يساوي أربعة .

الجدول (٧ - ٢) : اتصاف أقطار أيونات بعض العناصر ، بوحدات
الأنجستروم ،

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	Sr 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			
	(١.٤٩)	(NH ₄ ⁺)	(٢.٧٤)	(Zn ²⁺)	

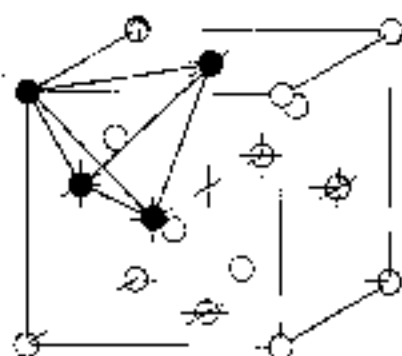
DIAMOND AND GRAPHITE

٧ - ٦ الماس والجرافيت

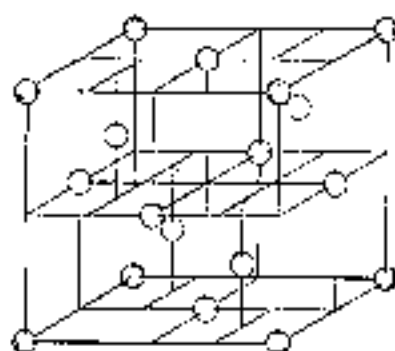
يوجد عنصر الكربون في الطبيعة على شكلين بلورين هما : الماس والجرافيت ، وقد عيّن براج تركيب الماس عام ١٩١٣ ووجد أن الخلية الوحدة هي تطويع المكعب مركزي الوجه : الشكل (٧ - ١٥ أ) . فلذا نظرنا إلى الخلية الوحدة في الشكل كنظام متناسق ثلاثي الأبعاد ثمانية التماثية المعتادة ، نرى أنه بالإضافة إلى الذرات الموجودة في أركان ومراكز كل وجه يوجد أربع ذرات داخلية في مراكز أربع ثنائيات غير متجاورة . وكما نرى من الشكل (٧ - ١٥ ب) . فلذا نظرنا إلى الخلية الوحدة في الشكل كنظام متناسق ثلاثي الأبعاد ثمانية التماثية المعتادة ، نرى أنه بالإضافة إلى الذرات الموجودة في أركان ومراكز كل وجه يوجد أربع ذرات داخلية في مراكز أربع ثنائيات غير متجاورة . وكما نرى من الشكل (٧ - ١٥ ب) ، فإن كل ذرة داخلية تقع في مركز

هرم رباعي الأوجه منظم عند رؤوسه أربع ذرات كربون أخرى . وتضمم
 الرابطة الرباعية لبنية الماس من الشكل (٧ - ١٥ د) .

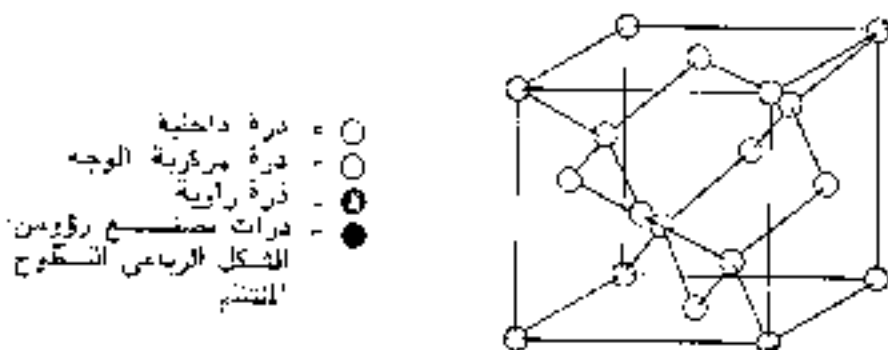
وتركيب الماس يذكرنا بتركيب الهجزيات التي يظهر فيها الكربون
 النهجين sp^3 بأربع روابط تساهمية موجهة نحو رؤوس هرم رباعي الأوجه
 منظم . وأقصر مسافة بين ذرتي كربون في الماس هي ١٥٤ $\text{\AA}$ وهي نفس
 المسافة كما في جزيء الايثان $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ والعديد غيره من مركبات الكربون ورمز
 ذرات الكربون في الماس تساهميا على مدى البلورة كونه خليًا تساهميا عمالما
 يعرف بالبنية الشبكية التساهمية *covalent-network lattice* .



(د) اكل ذرة داخلية تقع في مركز الشكل
 الرباعي المسطوح المنظم



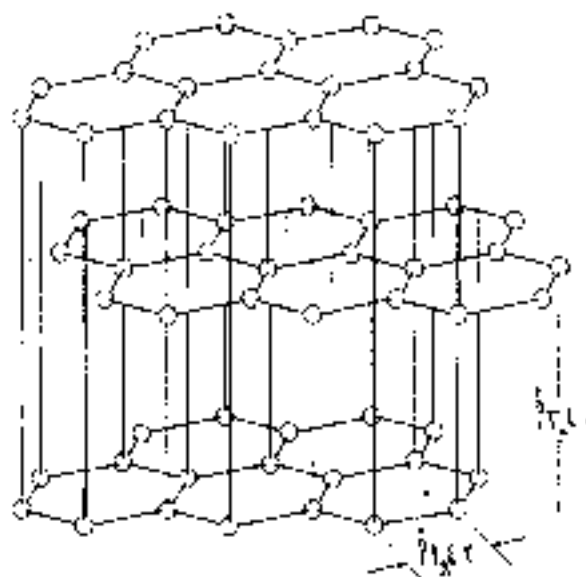
(ف) الوحدة الخلية للماس عبارة عن
 صورة معدلة لمكعب مركزي
 الوجه .



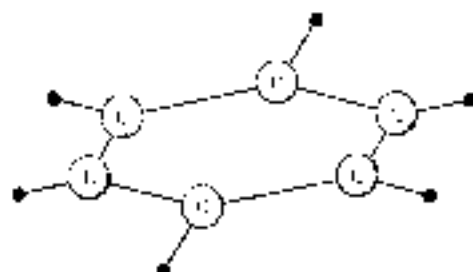
(ج) الرابطة في شكل الرباعي
 المسطوح ، في مركب الماس .

الشكل (٧ - ١٥) : وحدة خلية تركيب الماس

والخشب مادة ماسية جدا تستعمل للتطعيم والحفر والخشب. كذلك فلان المواد الأخرى التي لها نفس التركيب الرباعي الفصاهي مثل الماس غالبا ماسية جدا ، وذلك مثل الكاريدورنم ، 5C ، carborandum ؛ وهو مادة خاكة مشهورة تستعمل لصنفرة الخشب ، وسحق المعادن ، ونحو الأدوات الفاطعة . وعندما يوجد عنصر في أكثر من شكل بلوري يقال انه بديل ظاهرة « تعدد الشكل البلوري » *polymorphism* . فالكربون متعدد الشكل البلوري لأنه يوجد في شكلين



(١) : التركيب الماسي للجرافيت



أ ب / مرسوم C_6H_{12} جزئ - مسطوي الذ - سطح : الجرافيت والسورين
ليهما تركيب جسيما . وسنذكر الكربون sp^2 : أو تهجين : لايب
في الحالاتين .

الشكل (٧ - ١٦) : التركيب البلوري للجرافيت

بلوريين : الماس والجرافيت . وترتيب ذرات الكربون في مستويات وبداخل
هذه المستويات تشغل الذرات رؤوس شبكة مكونة من أشكال سداسية
منظمة . وكما نرى من الشكل (٧ - ١٦) فإن الشبكة المستوية تشبه السلاك
سور مزرعة الدجاج . فكل ذرة كربون متصلة بثلاث ذرات أخرى وجميع الزوايا
بين الروابط تساوي ١٢٠° . ومن الواضح أن الكربون في شبكة انجرايفيت
يظهر سهجين ثلاثي التماثل (trigonal hybridization) كما في البنزين .
وهطول الرابطة بين ذرتي الكربون في الجرافيت تساوي ١٤٢ Å وهذا قريب
جدا من طول الرابطة التساهمية في البنزين ومتساوية .

ويربط الذرات بروابط ضاهية في داخل المستويات في شبكة ناشئة
الابعاد مما ينتجها في مكانها يصلاته . والمساواة بين هذه المستويات تساوي
٣٤٠ Å . ولكن الروابط بينها اضعف بكثير من الروابط بين الذرات ، لذلك ،
فاذا ضغط على الجرافيت فإن هذه المستويات تتحرك على الانزلاق بسهولة
بعضها بعضا مما يجعل من الجرافيت كتسم نزلي جيد (lubricant) .

وعند نقاس المتأوية الكيرالية للجرافيت في مستوى مائل المستويات
انداسية ، نجد انها تساوي ١-١٠ أوم سم (١ سم) ، أما اذا قيمت
المتأوية في مستوى عمودي على هذه المستويات نحصيها أكثر من ألفية السابطة
بمقدار ٢٥٠٠ ضعف . كذلك ، فإن الخواص الأخرى للجرافيت مثل القوة
الميكانيكية والتوصيل الحراري ، نعتمد على اتجاه التماس . والجرافيت ليس
مريدا في هذا المجال ، فإن تلكثير من المواد الصلبة خواص نعتمد على الاتجاه
الذي قيس فيه وذلك بسبب التسليم الذري لهذه المواد . أما خواص الغازات
والسوائل فانها لا نعتمد على الاتجاه الذي نقاس فيه لأن الحركة العشوائية
الذرات والجزيئات يجعل جميع هذه الاتجاهات في هذه المواد متكافئة . وعندما
لا نعتمد خواص المادة على الاتجاه فانها تعرف بمادة « متساوية الخواص »
(isotropic) . ونظريا ، فإن معظم المواد البلورية متباينة الخواص
(anisotropic) لأن خواصها نعتمد على اتجاه القياس خلال البلورة .

٧ - ٧ الثلج والجليد

الكشف الثلجية (Snowflakes) هي شكل خاصة للجليد تتكون على
شكل بلورات بالغة الصغر عندما يتحول بخار الماء الى مادة صلبة مباشرة دون
المرور بالحالة السائلة (الشكل ٧ - ١٧) . ونذكر ان الكشف الثلجي على

ارتفاعات عالية في الهواء الجوي حيث تنخفض درجة الحرارة وضغط بخار الماء ، والكثير من السحب المرتفعة تتكون من كسف ثلجية متطورة ، أما الجليد والثلج العادي فيتكون عند تبريد الماء السائل الى درجة لسفر المئوي حيث يتحول الى مادة صلبة .

وقد جذب تكوين الكسف الثلجية انتباه الامميين من العلماء بسبب اهمية الثلج للتربسيب بشكل عام ، فالمعتقد ان الكثير من المطر ، حتى في فصل اتمسب ، يبدأ بتكوين كسف ثلجية في طبقات الهواء الجوي اعلى اباردة ، وان التمهال يحدث عندها ينسقط الكسف الاثقل في اتجاه الارض ، لذلك ، فان مهم تكوين الكسف الثلجية سيكون خطوة نحو التحكم في الطقس .

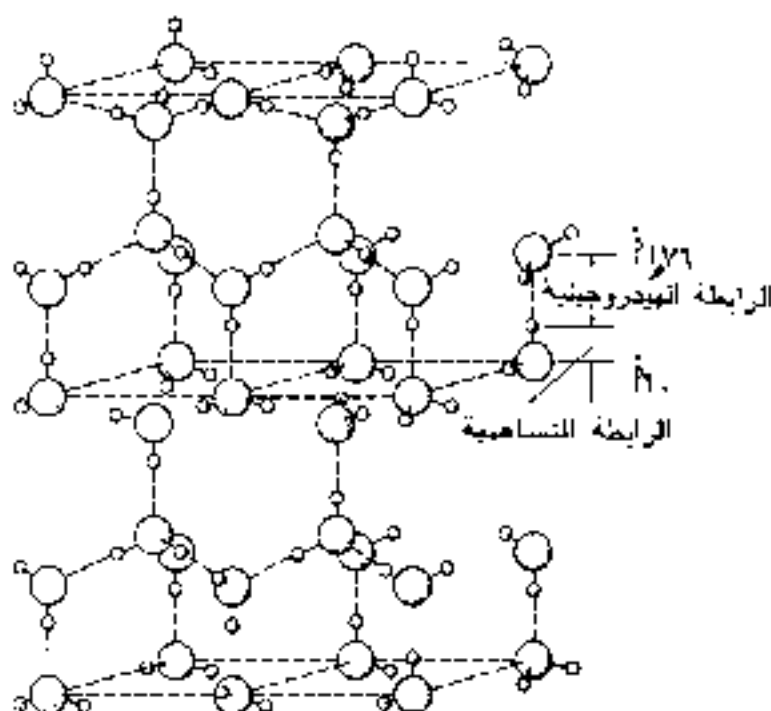
وبالرغم من الاختلاف المظهري بين الجليد والكسف الثلجية الا انه على المستوى الجزيئي فان التركيب البلوري لهما متماثل ، فقد اظهرت الدراسات بالاشعة السينية ان ذرات الاكسجين في جزيء H_2O في الثلج والجليد تكون ترتيباً متماثلاً لتركيب الماس ، فكل ذرة اكسجين يمكن اعتبارها في مركز هرم رباعي الوجوه منظم بأربع ذرات اكسجين اخرى على رؤوسه كما هو مبين في الشكل ٧ - ١٨ . والمسافة من مركز الهرم الرباعي الى كل من رؤوسه تساوي ٢٧٦ م . وقبلاً بين المسافة بين مركز الهرم الرباعي والاركن الاربعة توجد ذرة هيدروجين على مسافة ١ م وذران اخريان على مسافة ١٧٦ م . وحول الرابطة التساهمية $O-H$ في الماء ساوي حوالي ١ م . اما المسافة ١٧٦ م فهي طول الرابطة الهيدروجينية التي سبقت مناقشتها . وفي الواقع ، فاننا نعلم ان نعين مواقع ذرات الاكسجين باستخدام تحارب الاشعة السينية لدراسة تركيب الجليد ، الا اننا لا نستطيع ان نعين



الشكل (٧ - ١٧) : صورة فوتوغرافية للكسف الثلجية .

مواقع ذرات الهيدروجين ذلك لأن استقطارية الاشعة السينية تعتمد على الكثافة الالكترونية حول النواة ، ولما كان العدد الذري للهيدروجين يساوي واحداً فإن الكثافة الالكترونية حول نواة الهيدروجين منخفضة جداً مما يجعل استقطارية الاشعة غير ملحوسة ، لذلك ، فإنه لا بد من استخدام تجارب أخرى لتحديد مواقع ذرات الهيدروجين .

ويعود الفرق بين مظهر بلورات الثلج والجليد (الثلج العادي) الى كيفية تكوين كلا الشكلين للماء المنثور . فبلورة الثلج قد تتكون على سطح قطعة صغيرة جداً من الغبار ، ولما كانت جزيئات الماء نظيفة جداً فعند امتصاصها على سطح قطعة الغبار تبدأ في التحكم في توجيه الجزيئات الاضاعية 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 جداً



الشكل (٧ - ١٨) : تركيب الجليد .

من بعضها فعتما تبدأ بلورة صغيرة جدا في التكوين لهاها تكون محاطة بالمديد
 من خزيئات الماء H_2O لذا فان احتمال نمو البلورة في اتجاه واحد ينظر هو
 احصل محدود جدا .

٧ - ٨ بنية وروابط المعادن THE STRUCTURE AND BONDING IN METALS

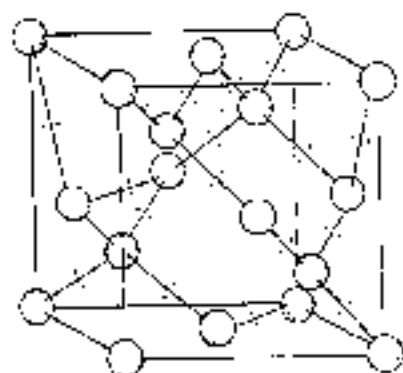
يبين الجدول (٧ - ١) ان المعادن تكون شبكات بلورية بسيطة نسبيا ،
 والروابط بين ذرات المعدن في هذه الشبكات تلقى الضوء على الخواص المميزة
 للمعدن . ولقد كل من اقدم المحاولات لشرح روابط المعادن وخواصها ، تلك التي
 عرضت نور اكتسبها الإلكترون : والمعروفة باسم " نموذج غاز الإلكترونات
 الحرة " *free electron-gas model* . وفي هذا النموذج تكون إلكترونات
 التكافؤ منفصلة عن الخرات الام ، وحرة الحركة خلال شبكة المعدن . ومنحت
 إلكترونات التكافؤ حركة عشوائية مصطدمة بأيونات المعدن وبسبب هذه التشابه
 لجدران انواع المحوى على غاز . وبذلك فان شبكة المعدن ينظرها " غاز " مكون من
 الإلكترونات التكافؤ الحرة . وننتج الروابط لان غاز الإلكترونات انقلب ينقل من
 قوى الشافر بين ايونات المعدن الموجبة في الشبكة ، ولان كل إلكترون يحرك خلال
 البلورة ككل يسهم في الرابطة بين كل زوج من الايونات في شبكة المعدن .

ويقارن الشكل (٧ - ١٩) بين الشبكة الناعية والشبكة الأيونية
 والشبكة المعدنية . وفي الشبكة الناعية : مثل الماس ، تكون إلكترونات
 التكافؤ ضمن الروابط بين الذرات ، حيث تتسلم كل ذرة زوجا من الإلكترونات ،
 أما في الشبكة الأيونية فتنقل الإلكترونات من العنصر المعدن الى العنصر اللا
 معدن ، والشبكة الناتجة ساءت بفعل قوى التجاذب الألكتروستاتيكية القريبة بين
 الأيونات المتجاورة ، المختلفة الشحنة ، وأخيرا في الشبكة المعدنية يمثل " نصف
 المنتظم من الأيونات الموجبة غاز من الإلكترونات السالبة " التي تربط الأيونات
 ببعضها .

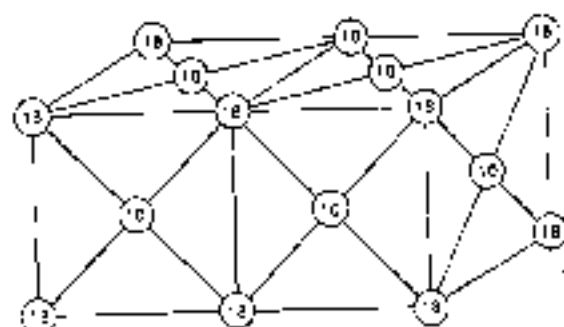
ويشرح نموذج " الإلكترونات الحرة " سبب جودة التوصيل الكهربائي
 للمعادن ، وسبب عدم حدوث أي تغير في المعدن عند مرور التيار الكهربائي ،
 وانخفاض درجة توصيل الكهربائي للمعادن عند ارتفاع درجة حرارتها . فعند
 توصيل قطعة معدنية بطارية ينتج مجال كهربائي في هذه القطعة ويجذب
 الإلكترونات نحو الجانب الموجب بينما يصددها الجانب السالب ، وهكذا فان غاز
 الإلكترونات الحرة ، يحرك في الاتجاه المعاكس ويولد تيار كهربائي . وعند فصل
 القطعة المعدنية عن البطارية لا نلاحظ أي تغير في خواص المعدن لان البطارية

نحقق الإلكترونات عند القطب السالب وتزولها عند القطب الموجب فلا يحدث أي تغيير في خواص الشلعة المعدنية . وعند رفع درجة الحرارة فإن الأيونات في الشبكة تبدأ في التذبذب بتردد وسعة أعلى ، فعندما تتحرك الإلكترونات خلال الشبكة تزداد تصادماتها مع الأيونات ، وبذلك تزداد المقاومة لسريان الإلكترونات وتقل درجة التوصيل الكهربائي .

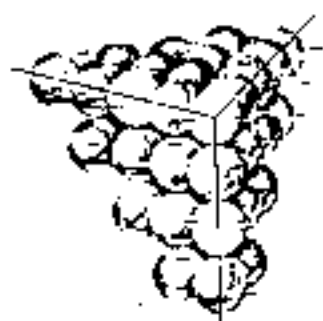
ولا شك أن أياً من هذا لاحظ ، عند تحريك الهواء الساخن بملعقة فضية:



(أ) شبكة سداسية لتثيرة
الماس . فتركز الإلكترونات في
الروابط السداسية في الشبكة
السداسية لترتيب الماس .



(ب) شبكة أيونية لكوريد
الصوديوم NaCl . تركسيز
الإلكترونات في الأيونات في
الشبكة الأيونية . يوجد ١٨
إلكترونات في طبقات ١ و ٢ و ٣
الإلكترونات في طبقة ٤ .

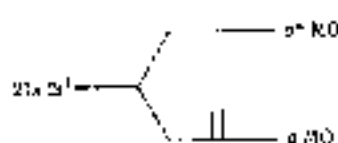


(ج) شبكة معدنية .
تتحرك الإلكترونات عشوائياً
الصف المنظم للأيونات الموجبة .

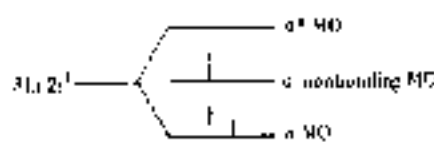
الشكل (٧ - ١٩) : مقارنة بين الشبكات السداسية والأيونية والمعدنية .

ان التوصيل الحراري للمعدن هو ايضا جيد . ففي نموذج « غاز الالكترونات الحرة » كما في نموذج « الغاز المثالي » يتناسب متوسط طاقة الحركة الانتقالية للالكترونات مع درجة الحرارة . فعند رفع درجة حرارة جزء من القطعة المعدنية ترتفع طاقة الحركة الانتقالية للالكترونات في هذا الجزء وتنتقل هذه الطاقة الحرارية الزائدة بسرعة الى الاجزاء الاخرى من المعدن بواسطة الالكترونات التي تتحرك بسرعة متوسطة تقدر بحوالي 10^{10} سم/ث عند درجة حرارة الغرفة . ان نموذج « غاز الالكترونات الحرة » يشرح العديد من خواص المعادن شرحا كفيًا ، ولكن لان هذا النموذج لا يأخذ في الاعتبار الخواص الموجية للالكترونات ، فانه لا يدهشنا انه يعطي دائما نتائج كمية جيدة . وفي الحقيقة اننا نستطيع ان نفهم الحالة المعدنية فهما افضل : اذا استوعبنا ميكانيكا الكم (quantum-mechanics) ، لانها تعتمد على ان للالكترونات خواص موجية . ولنفهم صورة ميكانيكا الكم لمعدن بجيبان تذكر كيف تؤدي الاغلاك الذرية للذرات المنفصلة الى املاك جزيئية . فعنصر الليثيوم Li يكون جزيئا مثالي الذري في الحالة الذرية . ففي صورة الفلك الجزيئي لجزيء Li_2 يتكون فلك جزيئي رابطة (bonding molecular orbital) ، وفلك جزيئي مضاد رابطة (antibonding molecular orbital) ، ونتيجة لتشابك الاملاك الذرية $2s$ لكل من الذرات المنفصلة ، كما يظهر من الاشكال (٥ - ١٧) و (٧ - ٢٠) . والفلك الرابطة وحده هو الذي يمتلئ لوجود الكتروني تكافؤ فقط ، واحد من كل من الفلكين لذريرين المساهمين $2s$ تفري النيليوم . فاذا نظرت الى رابطة الجزيء الافتراضي ثلاثي الذرية Li_3 ، فائنا نجد لدينا ثلاثة املاك جزيئية مكونة من ثلاثة املاك ذرية . فلهذا طائفة : فلك الرابطة هو الفلك الرابطة واعلاها طاقة الفلك ضد الرابطة ووسطها فلك غير رابطة (nonbonding orbital) والاملاك الجزيئية الثلاثة تستطيع ان تستوعب ما مجموعه ستة الكترونات (لا ان الموجد فقط ثلاثة الكترونات ، وكما يظهر من الشكل (٧ - ٢٠ ب) ، فان اثنين منهما سيغسلان الفلك الرابطة وواحد سيغسل كما في شبكة معدنية عادية ، فان الفارق في الطاقة يكون ضئيلا جدا ، لدرجة ان انتقال من الطاقة يكفي لنقل الكترون من فلك معين الى فلك اخر اعلى منه . فاذا

نصورتا عينة من معدن النيونم تحتوي على عدد من الذرات هو 2×10^{23} كما هو مبين في الشكل (٧ - ٢٠) فإن هذا الجزيء الضخم سيحتوي على 2×10^{23} من الأفلاك الجزيئية نفعها يسقط بالكترونين ، وكل فلك جزيئي يمتد على طول صف ذرات النيونيم ، لذلك فهو يساهم في رابطة الصف كله . والالكترون في واحد من هذه الأفلاك يحتمل أن يتواجد في أي نقطة في هذا الصف . (وبهذا المعنى فإن الصورة التي ترسمها ميكانيكا الكم نقشه نموذج عار الالكترونات الحرة ، حيث الالكترونات حرة في الحركة عبر الشبكة المعدنية كلها . ولما كان عدد الأفلاك كبيرا جدا ، ومارق الطاقة صغيرا جدا ، فإن رسمنا تخطيطيا لمستويات الطاقة (الشكل ٧ - ٢٠) سيؤدي الى خزمة من خطوط متقاربة . لذلك فإن نموذج ميكانيكا الكم يسمى بنموذج الخزمة *band model* . وكما نسمي قبان الالكترونات الموجودة في الأفلاك الاعلى طاقة وحدها يمكن أن تؤدي الى التوصيل الكهربائي ويجب أن يكون هناك سريان للالكترونات في اتجاه واحد . وكلا الالكترونين الموجودين في فلك جزيئي مسليء ببلان للنفا متباعدين بقدر الامكان ، فإذا تحرك احدهما جهة القرب ، يتحرك الآخر جهة الشرق ، وانعكس صحيح . لذلك فإن الالكترونات الموجودة في الأفلاك الجزيئية الممتلئة (التي نحدي عيسى الكرونين) لا تساهم في السريان حتى في وجود مجال كهربائي . وهذا معني



(أ) الأفلاك الجزيئية للحرية
الشكل الذري ذفا .



(ب) الأفلاك الجزيئية للجزيء
الثلاثي الذرية ذفا .



(ج) نموذج الخزمة ، الأفلاك
الجزيئية للنيون المعني ذفا .



(د) نموذج الخزمة لمادة عازلة .

الشكل (٧ - ٢٠) : النموذج الجزيئي للمعادن والمواد العازلة .

ان الالكترونات المنفردة الموجودة في انلاك جزيئية نصف ممثلة هي وحدها التي تساهم في التوصيل الكهربائي للمعدن .

ان الصورة التي رسمناها لجزيء الليثيوم تحتوي على حزمة من انلاك جزيئية متقاربة نصفها يحتوي على الكترونين ونعنها خال . وهذه صورة جيدة الا انها ليست دقيقة ، لان ملء نصف الانلاك بجميع الالكترونات يعني ان الانكسار لا معدن وغير موصل للكهرباء . ولكني تفسر توصيل المعادن للكهرباء يجب ان توجد الكترونات منفردة في بعض الانلاك الجزيئية ، وذلك ممكن ، لان الالكترونات الموجودة في اعلى الانلاك الجزيئية الممتلئة في الحزمة يمكن ترقيةها بسهولة الى الانلاك الجزيئية الخالية الاقل طاقة ، اذ ان كمية الطاقة اللازمة لذلك قليلة . اما الالكترونات الموجودة في اسفل الانلاك الجزيئية الممتلئة فلا يمكن ترقية اليها الى الانلاك الجزيئية الخالية لان كمية الطاقة اللازمة لذلك كبيرة جدا ، غير اننا نعلم ان الالكترونات النكافؤ تستطيع المرور الى الصف كله ، كما في نموذج غازل الالكترونات الحرة ، الا انه في الصورة التي رسمناها يمكننا انكم يساهم الالكترونات الحرة ، الا انه في الصورة التي رسمناها يمكننا انكم يساهم بحاصبة التوصيل في الليثيوم ، وغيره من المعادن ، هي اذن بسبب الفجوة الممتلئة في الطاقة التي تفصل اعلى الانلاك الجزيئية الممتلئة عن اقل الانلاك الخالية في الحزمة . وكما نبين من الشكل (٧ - ٢٠ د) ، فان فجوة الطاقة (energy gap) بين الانلاك الممتلئة والخالية مادة عازلة تكون كبيرة جدا ، لذا لا توجد الكترونات منفردة ولا يحدث توصيل . وبسبب كبر فجوة الطاقة في المادة العازلة هو ان الانلاك الجزيئية في هذه المادة تنتج من انواع مختلفة من الانلاك الذرية في ذرات الشبكة مما يؤدي الى حزم ذات طاقة مختلفة . والالكترونات الموجودة في حزمة ممتلئة لا يمكن رفعها الى حزمة اعلى خالية ، وذلك لا نستطيع المادة توصيل التيار الكهربائي .

SEMICONDUCTORS

٧ - ٩ انصاف الموصلات

ان انابيب الفراغ Vacuum tubes هي عناصر 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 موصله وهو صمام الكتروني في اتجاه واحد الا انه يتميز عن انابيب المراع بأنه يعمل دون تشغيل بالحرارة ،
 وهو بسيط وأصغر من هذه الانابيب ويتطلب القليل جدا من الطاقة .
 وتُصنع المواد نصف الموصلة من سليكون نقي جدا يضاف اليه كميات ضئيلة جدا من الالومنيوم أو الفسفور ، فالسليكون من المجموعة IVA^{16} ، بينما الالومنيوم من المجموعة $IIIA^{13}$ ، والفسفور من المجموعة V^{15} . والسليكون النقي مادة عازلة ذات توصيل كهربائي منخفض ، وعندما يعالج بإضافة كميات ضئيلة من الالومنيوم نسبة جزء في عشرة ملايين جزء فإن مقاومته انكهربائية تنخفض من 10^{16} اوم الى 10^2 اوم .

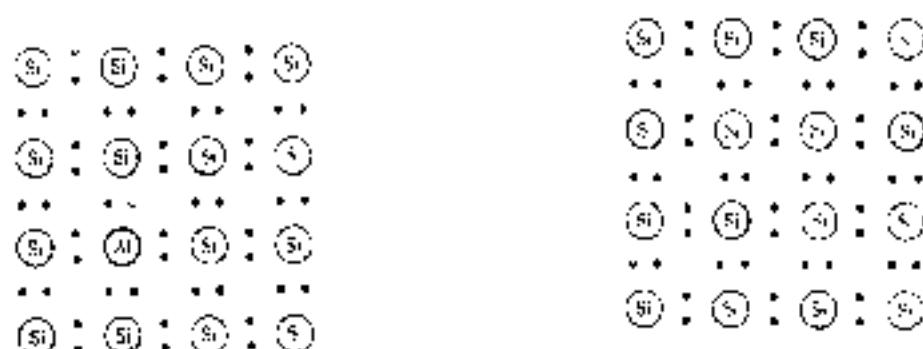
والسليكون أربعة إلكترونات تكافؤ ويكون لطوره مشابهة للهيدروجين ، أي ان كل ذرة سليكون مرتبطة بأربع ذرات أخرى بروابط تساهمية تتكون كل منها من الكترونين كما يظهر في الرسم التخطيطي المبين في الشكل (٧ - ١٢) . وسنحاول فحص التركيبة التي بواسطتها تسبب إضافة كمية ضئيلة من عناصر المجموعة $IIIA^{13}$ أو IVA^{16} الى السليكون النقي زيادة التوصيل الكهربائي بشكل لا يتناسب مع الكمية المضافة .



١٢٧

الشكل (٧ - ١٢) : انصاف الموصلات الموجبة والسالبة .

فعندما نحل ذرة ألومنيوم محل ذرة سليكون في الشبكة ، فلننا يمكن ان نساهم بثلاثة الكترونات فقط في الرابطة . وان شكل (٧ - ٢١ ب) يبين ذرة ألومنيوم داخل شبكة السليكون وتوصل هذه الذرة بذرات السليكون حولها برّبع روابط ، ثلاث منها ثنائية الالكترونات كما في الروابط المعتادة ، والرابعة تتكون من الكترون واحد وفراغ . ويستطيع أي الكترون مجاور ان يملأ هذا الفراغ مسببا فراغا جديدا . فالنتيجة النهائية ان هذا الفراغ يستطيع الانتشار خلال الشبكة كما يظهر من الشكل (٢١ - ج) ، وانتقال هذا الفراغ في اتجاه واحد يكافئ انتقال الكترون في الاتجاه المضاد . ويسمى نصف الموصل ذو

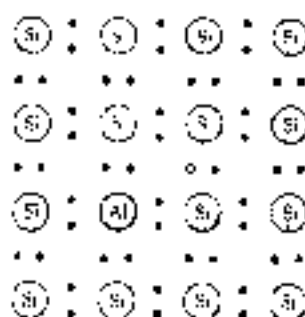
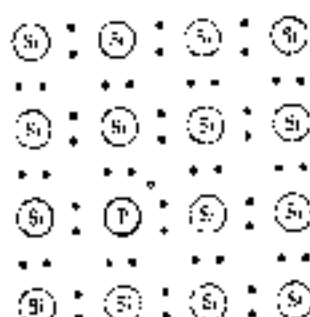


(ا) سليكون نظيف .

(ب) شبكة سليكون بداخله ذرات المنيوم .

د - فراغ

د - الكترون من ذرة Al



(د) ذرة فوسفور تقسب غسي زيادة الالكترونات في شبكة

د - السيليكون .

د - الالكترونات من ذرة P

(ج) الفراغ الموجود اتصالا على

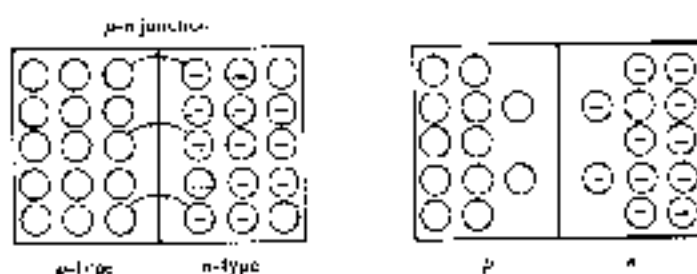
Al ينتقل الي ذرة Si المجاورة .

الشكل (٧ - ٢١) : انصاف الموصلات الموجبة والسالبة .

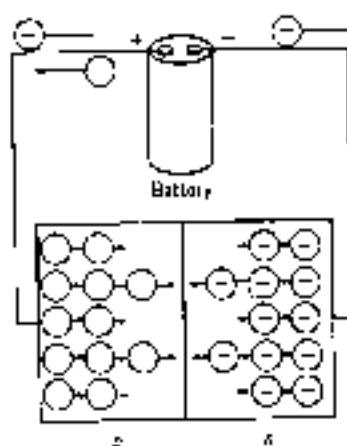
النقص في الكثرونات التكافؤ ، أي الذي فيه فراغات ، بنصف موصل موجب
أو من نوع *positive or p-type semiconductor* .

وبمعالجة السليكون بإضافة الفوسفور إليه ، 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 الإلكترون
الزائد غير مرتبط بالحكم في الذرة فيتحرك داخل خلية السليكون . ويسمى هذا
النوع من انصاف الموصلات بنصف الموصل السالب أو من نوع *n* . الشكل (٧ - ١) .

ولدى توصيل نصف موصل موجب باخر سالب ، فإن اتصالهما

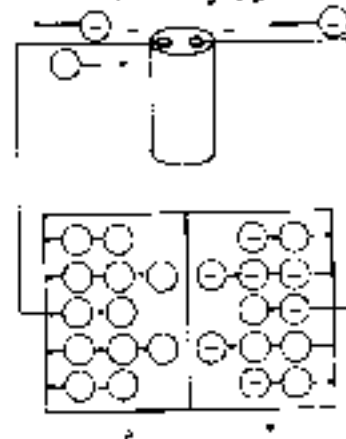


(أ) ترانزستور مكون من نصف
الموصل من نوع *p* و *n* .



(ب) نستطيع الإلكترونات أن
تجري من *n* إلى *p* .

(ب) بعض الإلكترونات الزائدة
والفراغات تقترب وتتحد
بعضها قرب وصلة *p-n* .



(د) الإلكترونات لا تستطيع
المرير من *p* إلى *n* .

الشكل (٧ - ٢) : وصلة *p-n* تسمح جريان الإلكترونات في اتجاه واحد فقط

يسمح بمرور التيار الكهربائي في اتجاه واحد فقط . فعند موضع اتصالها قد تسري الزيادة في الإلكترونات من نصف الموصل السالب الى الموجب، وتنتج لذلك فإن بعض الإلكترونات الزائدة والفراغات تستنفذ قرب موضع اتصالها كما هو مبين في الشكل (٧ - ٢٢) ب ، . وذلك يجعل نصف الموصل السالب مشحونا بشحنة موجبة ونصف الموصل الموجب مشحونا بشحنة سالبة . فإذا وصلنا الآن القطب السالب لبطارية بنصف الموصل السالب والقطب الموجب بنصف الموصل الموجب ، كما هو مبين في الشكل (٧ - ٢٢ د) ، فإن الإلكترونات ستصحب في انصاف الموصلات السالبة ، وتنتج الفراغات في انصاف الموصلات الموجبة . والإلكترونات الزائدة والفراغات تتزاح بعضها في اتجاه بعض تحث تأثير المجال الكهربائي الناتج عن البطارية ، وعند موضع الاتصال فإنها تلغى بعضها بعضا ، بحيث يقام توازن كهربائي ، ويمرر التيار . فلذا عكسنا القطبية ، فإن الإلكترونات تصحب في نصف الموصل الموجب والفراغات في نصف الموصل السالب ، مما يؤدي الى استبعاد سريع لكلا النوعين (الإلكترونات والفراغات) . وعندئذ فإن نصف الموصل يشبه العازل ولا يمرر تيار كهربائي . وباختصار فإن الإلكترونات يمكن أن تمر عبر موضع اتصال انصاف الموصلات الموجبة بالسالبة وليس العكس ، بمعنى أن مكان الاتصال هذا يملك وكأنه انبوبة تقرب أي أنه صمام لمرور الإلكترونات في اتجاه واحد .

وأجهزة انصاف الموصلات المعروفة باسم « ثيرستور » يمكن صنعها على شكل رقائق صغيرة جدا . ولما كان تشغيلها لا يتطلب حرارة فإن دائرة راديو ثيرستور المعنوعة من الحالة الصلبة فعيل فور ادارتها ، والأهم من ذلك ، أن هذه الدائرة تستهلك طاقة أقل من الدوائر التي تستعمل فيها التليبي



الشكل (٧ - ٢٢) : نموذج حزمة لانصاف موصلات تمت معالجتها

المفراغ .

ومع أن السليكون أكثر المواد استعمالاً لصنع اتصالات الموصلات ، إلا أنه ، بشكل عام ، يمكن معالجة العناصر النقية جداً من المجموعة ٤ ↑ IV مثل IIIA ، مثل الألومنيوم ، والنجاليوم Ga والاندسيوم In لصنع اتصالات موصلة موجبة ، أو تعالج بعناصر من المجموعة ٥ ↓ VA مثل الفوسفور P والزرنيخ As ، والانتيمون Sb لصنع اتصالات موصلة سالبة .

ويمكن شرح سلوك اتصالات الموصلات باستخدام « نموذج الحزمة » . فالواقع أن نصف الموصل ليس إلا مادة عازلة عولجت بأضافة كمية قليلة من مادة أخرى كشائبة . فإذا كانت المادة المضافة ناقصة الإلكترونات مثل الألومنيوم نشأت حزمة من الفلاك جزئية غير ممتلئة وذات طاقة منخفضة ، وتصبح هذه الحزمة مفتوحة لعبور الإلكترونات مزدوجة من حزمة العازل كما يتبين من الشكل (٧ - ٢٣ أ) . وتسمى مجموعة الفلاك الجزئية التي تنتج عن المعالجة بالألومنيوم بحزمة الشائبة *impurity band* . أما عند إضافة مادة غنية بالإلكترونات مثل الفوسفور فنشأ حزمة من الفلاك جزئية ممتلئة وذات طاقة عالية كما يتبين من الشكل (٧ - ٢٣ ب) . فيمكن عندئذ رفع الإلكترونات في حزمة الشائبة إلى الفلاك غير الممتلئة للعازل فينتج التوصيل .

٧ - ١٠ طاقة التسامي والترباط

SUBLIMATION ENERGY AND

THE BONDING IN CRYSTALLINE SOLIDS في المواد الصلبة البلورية

التسامي هو عملية تحول المادة الصلبة إلى بخار مباشرة . فإذا مرضنا أن متوسط المسافة الفاصلة بين جسيمات البخار مرفوع لدرجة عدم وجود قوى ملبوسة فيما بينها ، فإن الطاقة اللازمة للتسامي يجب أن تكون مساوية للشغل اللازم للتغلب على القوى التي تمسك بين جسيمات المادة في الشبكة البلورية . لذلك ، فإن الطاقة اللازمة لتسامي مادة صلبة بلورية هي مقياس جيد لقوى التجاذب العاطلة بين هذه الجسيمات .

وتكون طاقة التسامي للمواد الأيونية البلورية عالية جداً : حوالي ٢٠٠ كيلو كالوري / مول في كثير من الحالات (انظر الجدول (٧ - ٣)) . وكذلك ، فإن قوى كبيرة تعمل في شبكات البلورات التساهمية مثل الماس والجرافيت . لذلك

عندما تكون الروابط الأيونية أو التساهمية شبكة هائلة ، فإن الطاقة اللازمة لفصل الوحدات الأيونية أو الذرية من البلورة الصلبة تكون مرتفعة جدا .
 وطاقة التماس للمعادن مرتفعة تماما وتتناسب تقريبا مع عدد الكروونات التكافؤ . ويمكن تفسير ذلك بالنظر الى كلا النموذجين ، نموذج غاش الألكترونات الحرة ، ونموذج رابطة الفلك الجزيئي molecular orbital bond : يمكن فيها الكروونات غير متمركزة تماما ، ويساهم كل الكرون في ربط كل زوج ممكن من الذرات في الشبكة ، وهذه الروابط المتعددة تسبب في أن تكون طاقة التماس للمعادن مرتفعة نسبيا .

الجدول (٧ - ٤) : طاقة التماس ، كيلو كالوري / مول

بلورات جزيئية	بلورات شبكة تساهمية	بلورات معدنية	بلورات أيونية
Ar ١٥٨	كربون ، جرافيت ١٧١٦٩٨	K ٢٠٩	NaCl ١٨١٦
I ₂ ٨٧٦	كربون ، الماس ١٧٦٢٤٥	Cu ٨١٥٢	KCl ١٦٥٤
P ₄ ١٢١٢	سليكون ٨٨٠٤	Ag ٦٩١٢	LiBr ١٨٤٦
H ₂ O ١٢١٥ *		Au ٨٢٢٩	NaI ١٦١٩
CO ₂ ٨١٧		Fe ٩٦٦٨	
		W ٢٠١٦	

* ذرات هيدروجينية

أما الشورات المكونة من جزيئات صغيرة مثل CO₂ ، H₂O ، أو الأرجون ، فلها طاقة تماس منخفضة ، مما يبين أن القوى الوحيدة التي تربك الجزيئات في حوائجها في الشبكة هي القوى الضعيفة فيما بين الجزيئات .
 وتنقسم البلورات الجزيئية الى قسمين ، بلورات غاز دير فالز وبلورات ذات رابطة هيدروجينية . ففي بلورات « غاز دير فالز » فإن قوى التجاذب العاملة هي نفسها التي تطلب احلال ثابت « غاز دير فالز » لتفسير قوى التجاذب بين جزيئات الغازات . وقوى « غاز دير فالز » هي قوى كهربية ضعيفة ، فيها عدا الرابطة الهيدروجينية التي تسبب حيود جزيئات الغاز الحقيقي عن سلوك الغاز المثالي

وتتكون مسئلة من اسالة الغازات والنحول الى الحالة العلية ، والتجاذب بين الجزيئات الطيبة هو مثال لمثال قوي « فان دير فالز » .

ويعتبر الملح مثالا لبطورة 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 أعلى من طاقات التماسي لغيرها من البلورات الجزيئية .

٧ - مستقبل التحليل بحجود الاشعة السينية THE FUTURE FOR X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

ان قوة الاشعة السينية للدراسات البلورية تستخدم الان لتوضيح بنية جزيئات بيولوجية معتدة بغرض الحصول على فهم اوضح للعمليات الحياتية اذا استطعنا تعيين بنية الجزيئات المتضمنة من هذه العمليات . ويمكن قياس اهمية هذه الدراسات اذا علمنا انه في عام ١٩٦٢ قد انقسمت جائزة نوبل في الكيمياء بين العالم ماكس بيرريتز Max F. Perutz لتعيينه بنية هيموجلوبين الحصول (الوزن الجزيئي = ٦٥,٠٠٠) ، والعالم جون كندرو John C. Kendrew لتعيينه بنية هيموجلوبين بروتين العضل (الوزن الجزيئي = ١٧,٠٠٠) ، ونسب نفس العام تسلم العلماء فرانز كرك Francis H. C. Crick وجيسي واتسون James D. Watson ، وموريسي ونكز Maurice H. F. Wilkins ، جائزة نوبل في الطب والشرع وذلك للاستنتاج الرائع فاء على دراسات بالاشعة السينية « ان جزيء حامض الدنوكسى ريبونيك (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 العلية .

مسئلة ومسائل :

٧-١ : (أ) ما وجه الشبه الاساسى بين الموجات الضوئية والاشعاعية السينية ؟ (ب) وما الاختلاف الرئيسى بينهما ؟

٧-٢ : ما 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 مستويات البلورة . لماذا يعتبر ذلك غير صحيحاً ؟ (ب) ما هو الحيود ؟ ارجع الى كتاب نيهيدي في الفيزياء .

٧-٤ : باستعمال المعلومات الموجودة في الجدول (٧ - ١) ارسم رسوماً تخطيطية للخلايا الوحدة للارجون واليوتاسيوم منصفنا الاسماء .

٧-٥ : (أ) بين ان نصف القطر الذري (نق) لعنصر متبلور في وحدة مكعبة مركزية الوجه يساوي $\text{نق} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$

حيث a طول المكعب (انظر الشكل ٧ - ١٢) .

(ب) بين ان نصف القطر الذري لعنصر متبلور في وحدة مكعبة مركزية الجسم يساوي : $\text{نق} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$

(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 ٥٣٤.٥ جم / سم^٣ . تساوي ٥٣٤.٥ جم / سم^٣ . استعمال المعلومات الموجودة في الجدول (٧ - ١) لتحمين (أ) عدد ذرات الليثيوم في الخلية الوحدة و (ب) عدد اتموجاندر .

٧-٨ : باستخدام الجدول (٧ - ٢) والخواص المبينة في البند (٧ - ٥) ما هي الاعداد النسبية للمركبات التالية : (أ) LiF ، (ب) LiF ، (ج) CaF_2 ، (د) CaO ، (هـ) SrSO_4 ، (ز) MgO .

٧-٩ : وحدة الخلية للماس هي عبارة عن نظير لوحدة مكعبة مركزية الوجه . (أ) ما الفرق بين وحدة مكعبة مركزية الوجه حقيقية ووحدة الماس المكعبة ؟

(ب) كم عدد الفترات الموجودة في وحدة الخاس المكعبة ؟
 ١٠-٧ : على أساس الفينة البلورية للجرافيت (٢) لماذا يكون الجرافيت
 شحم تليق جيداً (ب) لماذا يكون منسلين الخواص ؟

٧ - ١١ : يقال ان بلورات الجليد والفنج بنية تشبه الخاس . لماذا يعني ذلك ؟
 (تارن بين مواقع ذرات الاكسجين في الجليد بذرات الكربون في الخاس)
 ١٢-٧ : كيف يشرح نموذج غاز الإلكترونات الحرة (٢) ارتباط الايونات في
 الشبكة المعدنية مع بعضها بعضاً (ب) التوصيل الكهربائي والحراري
 الجيد للمعادن ؟

١٣-٧ : كيف يشرح نموذج الحزمة (٢) ارتباط في المعادن (ب) لماذا يوجد
 جزء صغير فقط من الإلكترونات المتكافؤ منسباً للتوصيل الكهربائي او
 الحراري ؟

١٤-٧ : (١) ما الفرق بين المعادن والمواد العازلة طبقاً لنموذج الحزمة ؟ (ب)
 كيف تحول المعالجة عازلاً الى نصف موصل ؟
 ١٥ - ٧ : افكر مسبقاً المواد التالية تؤدي الى نصف موصل سالب
 . n-type أم موجب p-type ؟

(١) Si معالج بإضافة Ga ، (ب) Si معالج بإضافة As ، (ج) Ga معالج
 بإضافة In ، (د) Ge معالج بإضافة Al .

١٦-٧ : ارسم رسماً تخطيطياً لما يلي : (١) شبكة جيرمانيوم (٢) شبه
 الخاس (معالجة بإضافة In و (ب) شبكة سليكون Si معالجة بإضافة As
 ١٧-٧ : اشرح لماذا تستطيع الإلكترونات ان تسري في اتجاه واحد فقط عبر
 مخرج اتصال نصف الموصل الموجب بالسالب
 . p-n junction

١٨-٧ : كيف يشرح نموذج الحزمة التوصيل الكهربائي في (١) انصاف الموصلات
 الموجبة p-type و (ب) انصاف الموصلات السالبة n-type

٧ - ١٩ : (١) ما المقصود بنوى فلن درس مالز (ب) كيف تؤثر هذه النوى
 على خواص الفلزات ؟ (ج) اشرح هذه العبارة : جميع المواد تظهر قوى
 فان دير فالز لانه يمكن تشكيلها جميعها بما فيها الفلزات النقية .

٧ - ٢٠ : صف واعط مثالاً لكل من (١) شبكة بلورية تساهمية : (ب) بلورة
 أيونية : (ج) بلورة فان دير فالز جزيئية : (د) بلورة جزيئية ذات رابطة

هيدروجينية .

٢١ - ٧ : على أساس طبيعة الرابطة والاعداد المعطاة في الجدول (٧ - ٢) ،

رتب المواد التالية ترتيباً تصاعدياً بالنسبة لطاقة التماسك (أ) معدن

الصوديوم Na ، (ب) أكسيد المغنيسيوم MgO ، (ج) السليكون

Si ، (د) أول أكسيد الكربون الصلب (جزيء CO قطبي) ، (هـ) الثلج

الجاف $(\text{CO})_2$ (جزيء خطي) ، $5 = 2 = 5$ ، (ز) النشادر NH_3 .

تدرب على حساب كميات المواد

٢٢ - ٧ : يوجد الكثير من العناصر التهينة في مياه البحر على شكل مركبات ،

والنسب المئوية لتتجاس ، والفضة ، والذهب على التوالي هي 10×5 ،

$10^{-1} \times 6 \times 10^{-10}$ ، كم عدد الذرات الجرابية الموجودة من كل

عنصر في طن من ماء البحر ؟

٢٣ - ٧ : يتفاعل الخارصين مع حمض الكبريتيك المخفف لينتج غاز الهيدروجين

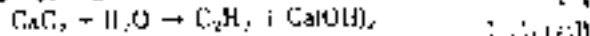
وكبريتات الخارصين (أ) اكتب معادلة موزونة تمثل هذا التفاعل . (ب)

كم عدد جزيئات الهيدروجين H_2 التي نتج من تفاعل ١٠٠ جم من

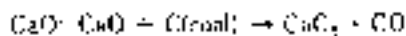
الخارصين مع كمية زائدة من حمض الكبريتيك ؟ (ج) ما هي حجم

الهيدروجين الناتج عند درجة ٢٥ م وتحت ضغط ٧٥٠ تور ؟

٢٤ - ٧ : يمكن الحصول على غاز الاستيلين من تفاعل كربيد الكالسيوم حسب



التفاعل :



ونسب صناعة كربيد الكالسيوم بتسخين خليط من الفحم وأكسيد الكالسيوم :

(أ) زن المعادلتين السابقتين ، كم عدد جرامات (ب) الفحم + النسبة

النوعية الوزنية للكربون في الفحم ٨٠٪ (ج) أكسيد الكالسيوم CaO

اللازمة لإنتاج ١٥٠ لتر من الاستيلين عند درجة ٢٥ م وضغط ١٠٠ جوي .

٢٥ - ٧ : عند معالجة الخارصين بحمض الهيدروكلوريك يتكون كلوريد الخارصين

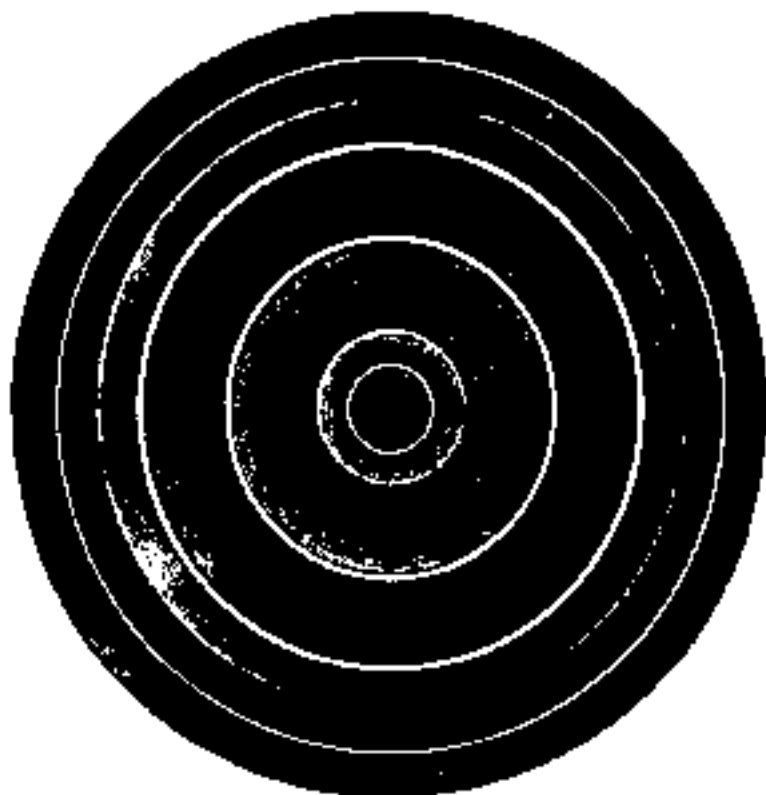
وغاز الهيدروجين . (أ) اكتب معادلة موزونة لهذا التفاعل ، (ب) كثافة

غاز الهيدروجين ٠.٠٨٢٨ جم / لتر ، ما هو حجم الغاز المتولد من تفاعل

١٠٠ جم من الخارصين ؟ (ج) إذا تكون ٢٠٠ جم من كلوريد الخارصين

في تفاعل : فكم عدد مولات الخارصين التي تطلت 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 ونقارنها بالحالتين الصلبة والسائلة للمادة ، يجب ان نقتصر بعض الشيء الميزة السائلة للغازات : والمواد الصلبة ، والسوائل ، تلك الملامح التي يعرفها كل فرد ، فالغازات ليس لها شكل ولا حجم وتجري بسهولة باستخدام ضغط ، وكذلك السوائل تجري بسهولة : الا انها مثل المواد الصلبة ، لها حجم محدود ، فمثلا تشعل ١٨ جراما من الماء حجما قدره ١٨ مليلترا ، و ١٨ جراما من النخل تشغل حجما قدره ١٩.٧ مليلترا . ولكن ١٨ جراما من بخار الماء تشغل حجما غير محدود : فحجم بخار الماء يساوي حجم الماء الذي يحويه بها كان هذا الحجم كبيرا . ونعرف المادة الصلبة بقساوتها وببها للحفاظ 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، تنخفض 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، تنخفض عند تحولها من صلب إلى سائل إلى غاز. وكما سئى، فإن هناك العديد من الخواص التي تبين التوضع الوسيط للسوائل وأي نموذج جزئي جيد للحالة السائلة يجب أن يتجلى فيه هذا الوضع.

٨ - ٢. التبخر وضغط البخار في التوازن : 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 نسكتها من الهروب من قوى التجاذب التي بدلتها الجزيئات المجاورة لها. ويمكننا أن نتصور جزيئا قرب السطح طرد من السائل نتيجة تصادم مع جزيء سريع جدا، كما يظهر من الشكل (٨-١).

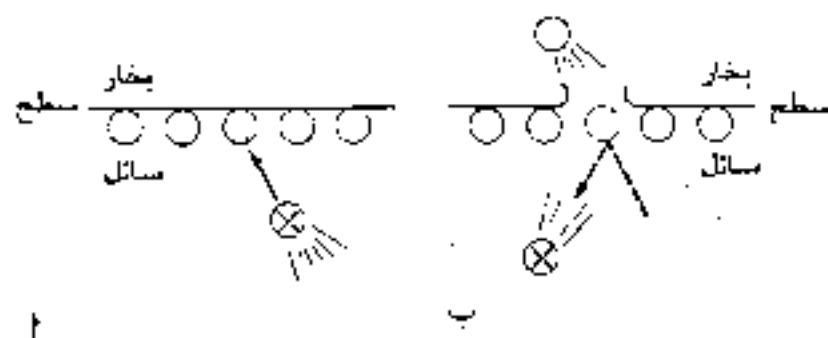
وتد تعللنا من الفصل السادس أن متوسط سرعة حركة الجزيئات وطاقتها يزداد بارتفاع درجة الحرارة. لذلك، ليس من المستغرب أن سرعة تبخر السائل تزداد بارتفاع درجة حرارته. فمعادل طرد الجزيئات من سطح السائل إلى الحالة البخارية يجب أن يزداد بازدياد متوسط سرعة وطاقتهم حركة هذه الجزيئات. فعند درجات الحرارة الأعلى يكون هناك جزء أكبر من الجزيئات قد بلغت طاقتهم الحركية حدا كافيا للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات في الشكل التالي :

ولما كان من الضروري أن تصل الجزيئات إلى سطح السائل قبل هروبا، 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 اياما كاملة، فإن كمية الماء نفسها إذا سكبت على الأرض، تبخر 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 اتزانى أعلى منه في الماء ، وضغط البخار الاتزانى لسائل هــو
الضغط الذي يصل إليه البخار فوق سطح سائل في أثناء معكم القفل ومثبت
المحرارة .

ويعتمد ضغط البخار الاتزانى لسائل نقي على درجة الحرارة وحدها .
فعندما تبت درجة حرارة سائل نقي في وعاء مقفل ، فإن ضغط البخار يصل إلى
قيمة ثابتة . ولشرح ذلك على أساس الصورة الجزيئية ، تفترض أن الجزيئات
تهرب من السائل إلى حيز البخار بقوة البخار حولها بطريقة عشوائية . وكلما
زاد عدد الجزيئات في البخار زادت بدا في التصاميم بعضها ، وخلال هذه التحركات
العشوائية تحصل بعض الجزيئات على ممرات تسبب عودتها إلى الحالة
السائلة . وأخيراً فإن التعداد في البخار يصل إلى قيمة يكون عندها عدد
الجزيئات العائدة إلى السائل يساوي العدد الهارب إلى البخار ، وعند هذه
النقطة يكون عدد الجزيئات أو المولات في البخار ثابتاً ، ولما كانت درجة الحرارة ،
وكذلك حجم البخار ثابتين في وعاء مغلق مقفل مثبت الحرارة ، فإن الضغط
يكون أيضاً ثابتاً . ويمكن فهم ذلك أيضاً منطلياً قانون الغاز المثالي الذي يخضع
له العديد من الإبرة ، حيث
$$P = \frac{nRT}{V}$$
 ، فإذا كانت n ، R ، T ، V ح
ثابتة فإن الضغط P أيضاً ثابت .

لنستعرض الآن الشرح أعلاه المتعلق بحقيقة ثبوت ضغط البخار الاتزانى عند ثبوت
درجة الحرارة ، فعلى المستوى المبني الملحوظ ، نحن لا نرى الجزيئات



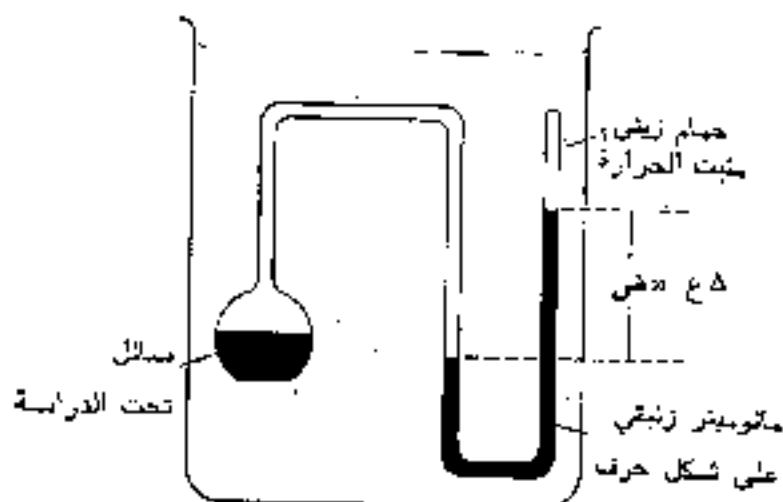
الشكل (٨ - ١) : هروب جزيء من السائل إلى البخار باستخدامه بجزيء
له طاقة عالية .

المنفصلة تعرب من سطح السائل وتعود اليه ، وانها تستطيع فقط ان نعين ان ضغط البخار فوق سطح السائل المثبت الحرارة يساوي مقداراً ثابتاً او مستقراً *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 ، لذا يتوجب علينا ان نبنى صورة ديناميكية ميكروميكوبية . وفي هذه الحالة نختار الاتزان الديناميكي *dynamic equilibrium* ، حيث تحدث مهلتان جزيئيتان متعاضدتان ، احدهما هروب من السائل والاخرى عودة اليه بنفس المعدل ، فيصل ضغط البخار فوق سطح السائل الى قيمة ثابتة . ويعتبر مفهوم الاتزان مفيداً جداً في شرح العديد من الظواهر الكيميائية وسنستعمله فيما بعد مرة اخرى .

MEASUREMENT OF VAPOR PRESSURE AND THE HEAT OF VAPORIZATION

٢ - ٨ قياس ضغط البخار وحرارة التبخر

نوجد طرق عديدة لقياس ضغط البخار السائل . والشكل (٢ - ٨) يبين رسماً تخطيطياً للجهاز المستخدم لقياس ضغط البخار بطريقة مباشرة . فيوضع السائل في وعاء زجاجي مغفل ومتصل بمانومتر زئبقي على الشكل (٢ - ٨) .



الشكل (٢ - ٨) : قياس ضغط بخار السائل

وتغير المجموعة كلها في حمام مثبت الحرارة ، ويمكن التحكم في درجة حرارته ،
 ويعين ضغط بخار السائل ، عند درجة حرارة معينة ، بقياس الفرق بين ارتفاعات
 أعمدة الزئبق في الأنبوبة (أ) وبين الجدول (أ - ١) والجداول (٢ - ٨) نتائج قياسات من هذا النوع لبعض السوائل ، ومن هذه النتائج يتضح أن لدرجة
 الحرارة تأثيراً كبيراً على ضغط البخار السائل . وبشكل تقريبي ، فإن ضغط
 أبخر الاتزان ينضاعف عند كل ارتفاع في درجة الحرارة قدره 10°C . وغالباً
 يمكن التعبير بدقة عن اعتماد ضغط البخار على درجة الحرارة بواسطة دالة
 لوغاريتمية :

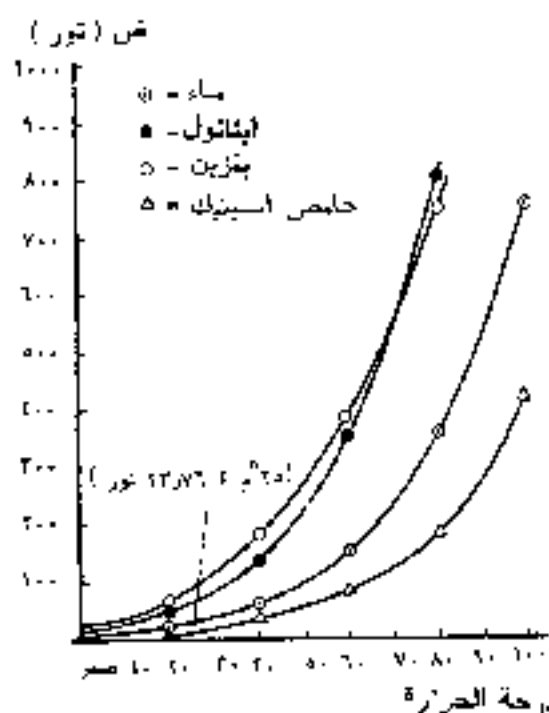
$$\log p = \log p_0 - \frac{A}{T}$$

(٨ - ١)

$$\log p = \log p_0 - \frac{A}{T} \times \frac{1}{2.303} \quad \text{أو} \quad \log p = \log p_0 - \frac{A}{2.303 T}$$

(٨ - ٢)

حيث p : ب توازن تعتمد قيمتها على طبيعة السائل ، وكما ستطرى فإن
 للثابت p علاقة بدرجة الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من سائل . فإذا اعتبرنا أن



الشكل (٨ - ٢) : تأثير الحرارة على ضغط البخار الاتزاني .

لوزي $\log$ كم تغير تابع ومنغير مستقل ؛ على التوالي ، غسيفنج بالفارنة ان المعادلة (٢ - ٨) هي معادلة خط مستقيم :

$$\log_{10} = \log_{10} - \frac{1}{2.303} \times \frac{b}{a}$$

ص = ب + م س معادلة الخط المستقيم

الجدول (٨ - ١) : ضغط البخار الاتزانى مقبىسا بالتور (مم زئبق) لبعض السوائل الشائعة .
درجة الحرارة °م

حرارة التبخير كلثوري / مول	١٠٠	٨٠	٦٠	٤٠	٢٠	صفر	
٩٧٠٠	٧٦٠٠٠	٣٥٥٨	١٤٩٢٨	٥٥٣٢٤	١٧٥٣٥	٤٥٧٩	ماء H_2O
٩٤٤٨	١٦٩٠٠	٨١٢٦	٣٥٢٧	١٣٥٢	٤٣٩	١٢٢	ايتانول C_2H_5OH
٧٣٦٠	—	٧٥٧٦	٣٩١٧	١٨٢٧	٧٤٧	(صلب)	بنزين C_6H_6
٥٨١٠	٤١٧٨	٢٠٢٢	٨٨٩	٣٤٨	١١٧	(صلب)	حمض الخليك CH_3COOH

نبرسم علاقة بين لوزي $\log$ على المحور العمودي ، $\frac{1}{T}$ على المحور السيني ،
نرسم على خط مستقيم ميله = م = $-\frac{b}{2.303}$ ، ونقاطه مع المحاور

العمودي = لوزي $\log$. والشكل (٨ - ٤) يبين رسما للعلاقة بين لوزي $\log$ ، $\frac{1}{T}$
للبنزين باستخدام النتائج من الجدول (٨ - ١) . والرسم عبارة عن خط
مستقيم ميله = - ١٦٣٢ ونقاطه (غير مبين على الرسم) يساوي ٧٥٥١ .
فبالنعويض بقيمة الثوابت لوزي $\log$ في المعادلة (٨ - ٢) نحصل على
معادلة خاصة بالبنزين :

$$\log_{10} = 7551 - \frac{1632}{T}$$

ونستطيع ان نستخدم هذه المعادلة لحساب ضغط البخار للبنزين السائل

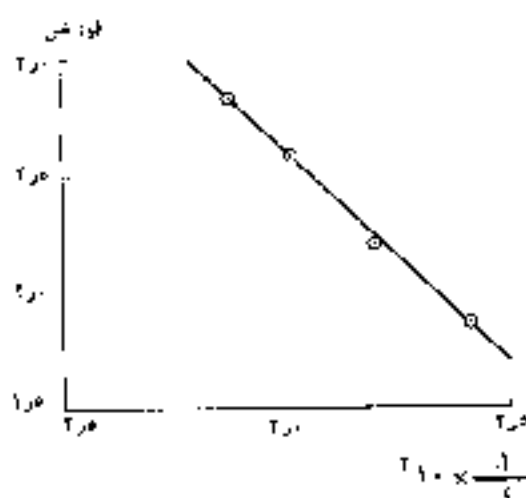
عند أي درجة حرارة بين صفر و 80°C . بالمعادلة صحيحة فتطرق هذا الجانب لأنها اشتقت من نتائج الحدود (٨ - ١) ، الذي يعطي درجات الحرارة بين صفر و 80°C .

ويمكننا أن نبين باستخدام النظرية الديناميكية الحرارية أن للثابت ب علاقة بتحدد الأدنى لكمية الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من مسائل عند ضغط ثابت . فعندما يتبخر الماء عند الضغط الجوي ، فإن العملية تحدث عند ضغط ثابت . والواقع أن غليان أي مسائل عند الضغط الجوي هو عملية تبخير عند ضغط ثابت ، وتعرف الحرارة المرتبطة بهذه العملية بحرارة التبخير . والعلاقة الرياضية التي تربط بين ب وحرارة التبخير هي :

$$B = \frac{H_{\text{تبخير}}}{M}$$

حيث M هي نغلي الحرارة عند ضغط ثابت وفي المعادلة (٨ - ٣) M تعني حرارة التبخير ، H ثابت الغاز الذي يجب أن يكون وحدته هنا هي طاقة مول كلفن . ولما كانت الحرارة تقاس عادة بالكالوري ، فإن قيمة M التقى —بتمثيلها في هذه المباشرة هي 1987 كالوري / مول . كيلفن .

ونسى حرارة التبخير (بتخ) ، أيضا بالتغير في المحتوى الحراري ويرمز لها بالرمز ΔH والرمز ΔH يعني المحتوى الحراري ΔH مع نرمز لحرارة التبخر أو المحتوى الحراري للتبخير وبذلك فإن المعادلة (٨ - ٣) يمكن أن تكتب :



الشكل (٨ - ١) : رسم علاقة لو غس على المحور الصادي و $\frac{1}{T}$ للبخير على المحور السيني

$$B = \frac{\Delta T}{\Delta T} \quad (A-1)$$

يمكن كتابة المعادلة (A-2) :

$$L_{\text{و.ض}} = L_{\text{و.ض}} \times \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{\Delta T} \times \frac{\Delta T}{\Delta T} \quad (A-3)$$

ونبين المعادلة (A-5) أن رسم العلاقة بين $L_{\text{و.ض}}$ ، $\frac{1}{\Delta T}$ سيؤدي إلى خط مستقيم ميل يساوي $\frac{\Delta T}{\Delta T} = 23.04$ م

$$\text{الميل} = \frac{\Delta T}{\Delta T} = 23.04 \quad (A-6)$$

وكما لاحظنا من قبل فإن قيمة الميل تساوي 1632 وذلك من رسم الاعداد الخاصة بالبنزين في الشكل (A-1) . ونطبق المعادلة (A-5) فاننا نحصل على قيمة المحتوى الحراري لتبخير البنزين ، وتساوي 7480 كالوري/مول :

$$1632 = \frac{\Delta T}{\Delta T} \times \frac{\Delta T}{\Delta T}$$

$$= 1632 \times 23.04 \text{ م} = 1987 \times 23.04 \times 1632 = 7468 \text{ كالوري/مول}$$

ويمكن تعيين المحتوى الحراري للتبخير (مع ت) بقياس الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من البنزين بالتسخين المباشر إلى درجة 80°م ، فنحصل على نتيجة تساوي 7360 كالوري/مول . ويفسر الاختلاف بين النتيجةين بأنه في حالة هذا القياس المباشر لتعيين المحتوى الحراري للتبخير فإن التجارب تجري عند درجة واحدة ، أما باستخدام نتائج ضغط البخار عند درجات حرارة مختلفة ، فإن قيمة المحتوى الحراري للتبخير تمثل المتوسط على مدى درجات الحرارة التي تمس عند ضغط البخار . والجدول (A-1) في العمود الأخير يعطي قيم حرارة التبخير المعينة بالطريقة المباشرة .

المثال (A-1) : لحساب المحتوى الحراري لتبخير الكحول الإيثيلي باستعمال قيم ضغط البخار الاتزان عند درجة الصفر المئوي وعند 80°م المبينة في الجدول (A-1) .

الحل : هنا نحتاج فقط للمعادلة (A-5) لحل هذا المثال :

$$L_{\text{و.ض}} = L_{\text{و.ض}} \times \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{1}{\Delta T} \times \frac{\Delta T}{\Delta T}$$

أولاً ، عند الصفر المئوي نعوض عن صر = ١٢ر٢ تور ودرجة الحرارة البضنة = ٢٧٣ كيلفن .

$$(أ) \quad \text{لو } ١٢ر٢ \text{ تور} = \text{لو } ١ - \frac{٥ \text{ م.م.}}{٢ر٣.٣} \times \frac{١}{٢٧٣} \text{ كيلفن}$$

ثم نكتب معادلة أخرى عند درجة ٨٠ م حيث نعوض عن درجة الحرارة و = ٣٥٢ كيلفن والضغط صر = ٨١٢ر٦ تور .

$$(ب) \quad \text{لو } ٨١٢ر٦ \text{ تور} = \text{لو } ١ - \frac{٥ \text{ م.م.}}{٢ر٣.٣} \times \frac{١}{٣٥٢} \text{ كيلفن}$$

ويطرح (أ) من (ب) نحذف الثابت لو ١ ، ويتبقى مجهول واحد هو ٥ م.م. ،
المحتوى الحراري للتبخير (أو حرارة التبخير) .

$$\text{لو } ٨١٢ر٦ - \text{لو } ١٢ر٢ = \left(\frac{١}{٣٥٢} \times \frac{٥ \text{ م.م.}}{٢ر٣.٣} - \left(\frac{١}{٢٧٣} \times \frac{٥ \text{ م.م.}}{٢ر٣.٣} \right) \right)$$

$$\text{لو } \frac{٨١٢ر٦}{١٢ر٢} = \frac{\frac{٥ \text{ م.م.}}{٢ر٣.٣}}{\left(\frac{١}{٣٥٢} - \frac{١}{٢٧٣} \right) \text{ كيلفن}}$$

وبالتعويض عن صر = ١٩٨٧ كالوري / مول كيلفن ولو = $\frac{٨١٢ر٦}{١٢ر٢}$ = لو ٦٦ر٦

= ١٨٢٢ ، نحصل على قيمة ٥ م.م. :

$$\frac{١٨٢٢ \times ٢ر٣.٣ \times ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول كيلفن}}{\frac{١}{٢٧٣} - \frac{١}{٣٥٢} \text{ كيلفن}} = ٥ \text{ م.م.} = ١٠.١٠٠ \text{ كالوري / مول}$$

لاحظ أن القيمة الوسطية ٥ م.م. المحسوبة هنا أعلى بقليل من القيمة غسي

الجدول (٨ - ١) ، فالأخيرة هي قيمة ٥ م.م. عند درجة غليان الإيثانول .

المثال (٨ - ٢) : باستخدام المحتوى الحراري لتبخير الماء والمعطى في الجدول

(٨ - ١) ودرجة الغليان المعتادة ، احسب ضغط البخار الانثاني للماء

عند درجة ٩٠ م° .

الحل : نحتاج مرة أخرى لتطبيق المعادلة (٨ - ٥) . أولاً نعوض عن

$$\Delta \text{ مح } = ٩٧٠٠ \text{ كالوري / مول}$$

$$\text{لوز} = \text{لوز} - \left[\frac{\Delta \text{ مح}}{٢٣٠.٣} \times \frac{١}{s} \right]$$

$$= \text{لوز} - \frac{٩٧٠٠ \text{ كالوري / مول}}{٢٣٠.٣ \times ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول كيلفن}} \times \frac{١}{s}$$

ثم نعوض في المعادلة بدرجة الغليان المعتادة ، أي نعوض عن $s = ٣٧٣$ كيلفن

$$\text{عند } s = ٧٦٠ \text{ نور}$$

$$\text{لوز} = ٧٦٠ - \frac{٩٧٠٠ \text{ كالوري / مول}}{٢٣٠.٣ \times ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول كيلفن}} \times \frac{١}{٣٧٣ \text{ كيلفن}}$$

ولذلك الجهد الوحيد في المعادلة الأخيرة هو لوز° ، فبحل هذه المعادلة نحصل

$$\text{عنى قيمة لوز} = ٨٥٦٤$$

بالتعويض عن لوز و $\Delta \text{ مح}$ في المعادلة (٨ - ٥) نحصل على دالة

تستطيع أن نعين منها s عند أية قيمة لدرجة الحرارة ، وانعكس صحيح ،

$$\text{لوز (نور)} = ٨٥٦٤ - \frac{٩٧٠٠}{s}$$

$$\text{حيث } ٢٢٢٠ = \frac{\Delta \text{ مح}}{٢٣٠.٣}$$

يمكننا الآن أن نعين ضغط البخار عند درجة ٩٠° م بالتمويض عن $s = ٣٦٣$ كيلفن وإيجاد لوز :

$$\text{لوز} = ٨٥٦٤ - \frac{٩٧٠٠}{٣٦٣} = ٢٧٢٤$$

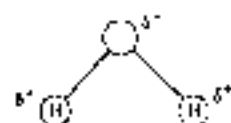
$$s = ١٧١٤ = ١٠ \times ١٠^{٥٧٢٤} = ٥٣٠ \times ١٠ = ٥٣٠ \text{ تور}$$

والنتيجة التي نحصل عليها بالقياس العملي لضغط بخار الماء عند درجة ٩٠° م هي ٥٢٦ تور .

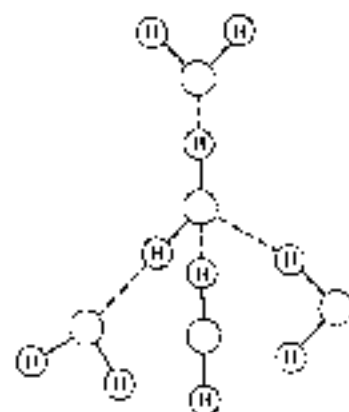
٨ - الدلالات الجزيئية لضغط البخار الأتراني وحرارة التبخر :

MOLECULAR IMPLICATIONS OF EQUILIBRIUM VAPOR PRESSURE AND THE HEAT OF VAPORIZATION

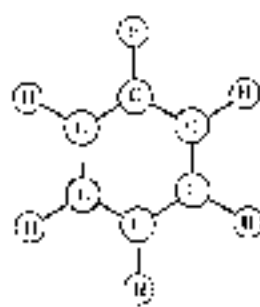
أن يكون متوسط المسافة التي تفصل بين جزيئات المادة في الحالة السائلة من ٢ إلى ١٢ أن في الحالة البخارية فتنخفض هذه المسافة إلى ١٠ أو ١٠٠ ضعف ، فالقوى بين جزيئات البخار مبهمة ، وعند هروب جزيء من "حالة" المسئلة إلى حالته البخارية ، فإنه في الواقع يهرب من قوى التجاذب الموجودة بين جزيئات السائل ، وضغط البخار الأتراني هو مقياس مباشر لعدد الجزيئات التي هربت من السائل إلى البخار الموجود في الحيز المخلق مؤتمه ، اعتمادا تكون القوى بين الجزيئات مرتفعة ، كما في حالة الجزيئات القطبية والجزيئات التسري بها رابطة هيدروجينية ، يكون ضغط البخار الأتراني منخفضا . بمقارنة الماء



(١) جزيء الماء انشلاسي القطبية .



(أ) الرابطة الهيدروجينية في تركيب الماء .



(A) أبنزين جزيء متماثل، وهو جزيء غير قطبي .

الشكل (٨ - ٥) : ضغط البخار يتأثر بالقوى التي بين جزيئية ، أي القوى التي بين الجزيئات .

الانطباع الجزئي بالمميز غير القطبي ، في الجدول (٨ - ١) ، نجد أن ضغط بخار الماء أقل في جميع درجات الحرارة . ويفسر ذلك بأن جزيئات الماء ثلاثية الانطباع ، ومشاركة في رابطة هيدروجينية (الشكل ٨ - ١ و ب) . وتنتيجة لذلك فإن التقوى بين جزيئات الماء السائل تكون مرتفعة بشكل غير عادي ، مما يجعل الرقبة في هروبها ، مقبسة بضغط البخار الاتزاني ، منخفضة تماما . أما جزيئات الهيزين فهي غير قطبية كهربائيا وليس بينها رابطة هيدروجينية ، وبذلك فإن الرقبة في هروبها ، مقبسة بضغط البخار الاتزاني ، مرتفعة إذا قورنت بالماء عند نفس درجة الحرارة .

ويعرف المحتوى الحراري للتبخير (أو حرارة التبخير) ، بأنه الطاقة أو الحرارة اللازمة لتبخير مول واحد من السائل عند ضغط ثابت . وعلى المستسوى الجزيئي تعتبرها الطاقة اللازمة لزيادة متوسط المسافة الفاصلة بين الجزيئات من ٢ أو ٣ إلى ٢٠ أو أكثر . فعندما تكون القوى العاملة متساوية بين الجزيئات كبيرة فإن 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 . لحرارة التبخير للماء تساوي ٩٧٠٠ كالوري / مول ، بينما للبنزين (بالرغم من أنه يتكون من جزيئات أثقل) فهي تساوي فقط ٧٣٦٠ كالوري / مول .

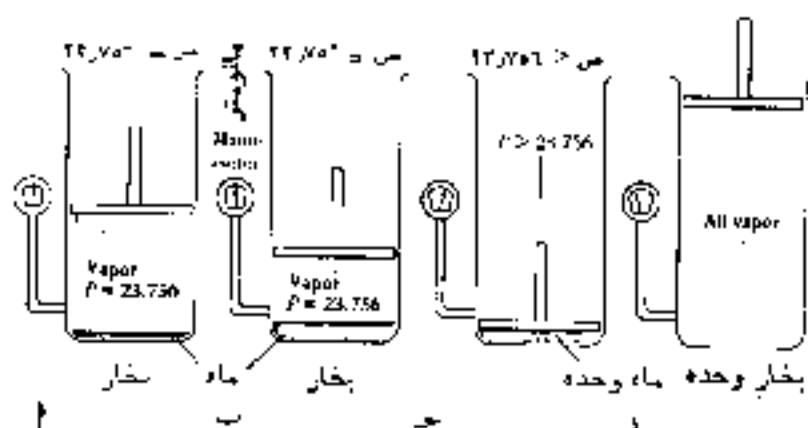
٨ - ٥ الرسوم البيانية لظواهر حالات المادة PHASE DIAGRAMS

إن الرسم البياني الذي يبين العلاقة بين ضغط البخار الاتزاني ودرجة الحرارة هو في الواقع رسم يبين الظروف التي يمكن أن يوجد فيها السائل وبخاره معا ، في حالة اتزان . حسلا ، يمكن للماء وبخاره أن يوجد معا عند درجة حرارة ٢٥ م° إذا كان ضغط البخار يساوي ٢٣٧٦ تور ، وعند ٤٠ م° إذا كان الضغط يساوي ٥٥٣٢ تور ، أو عند ١٠٠ م° إذا كان الضغط يساوي ٧٦٠ تور . وجميع الأزواج المذكورة لتقيم الضغط ودرجة الحرارة هي نقاط على منحنى للماء في الشكل (٨ - ٣) . نكل نقطة على المنحنيات في هذا الشكل تمثل ظروفا لدرجة الحرارة والضغط يمكن عنده للسائل وبخاره أن يوجد معا .

وعندما يكون السائل وبخاره في حالة اتزان عند درجة حرارة مثبتة ، فإن

ضغط البخار أيضا يبقى ثابتا ، ولا يمكن لضغط مثل هذا النظام (السائل وبخاره) ان يتغير الا اذا 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 . واذا 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 ، اما ضغط البخار فلم يتغير (الشكل ٨ - ٦ ا و ب) . فإذا استطعنا ان نبقي ضغطا خارجيا ثابتا اعلى من 23.76 تور ، مع ضبط درجة الحرارة عند 25°C ، فان كل البخار سيتكثف ويبقى السائل وحده . اما اذا خفضنا الضغط الخارجي الى اقل من 23.76 تور فسيبخر جميع السائل ويبقى البخار وحده (الشكل ٨ - ٦ ج ، د ، هـ) . أي ان الماء وبخاره يمكن ان يوجد سويا عند درجة 25°C فقط اذا كان الضغط 23.76 تور . وهكذا ، فلكل درجة حرارة يوجد قيمة واحدة لضغط البخار المتعادل ، والعكس صحيح . كذلك ، لكل قيمة لضغط البخار المتعادل ، توجد قيمة واحدة لدرجة الحرارة . فإذا ثبتت درجة الحرارة فان ضغط البخار لا يمكن ان يتغير . فالمنحنى و أ في الشكل (٨ - ٧) يمثل الظروءة التي يمكن ان يوجد عندها الماء وبخاره سويا في اتزان ثابت . ويسمى هذا المنحنى نقطة الغليان لأنه يمثل

من > ٢٣.٧٥٦



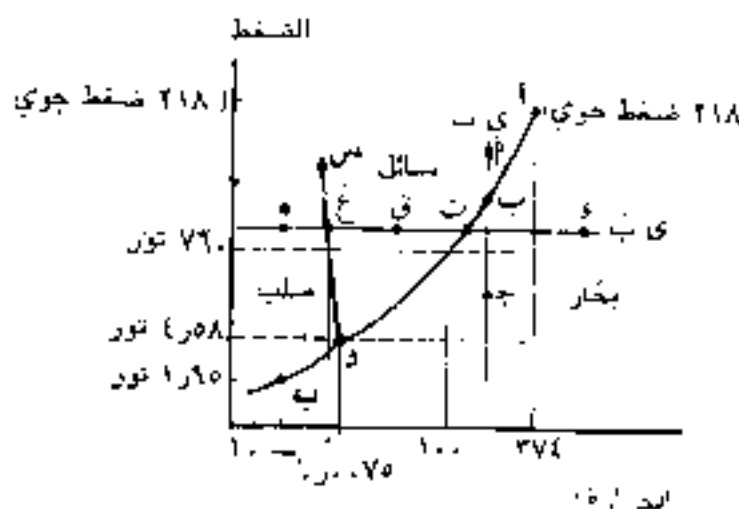
الشكل (٦ - ٨) : تأثير الضغط على حالة H_2O في درجة 25°C .

درجات غليان الماء عند صغوط معينة . فالماء يغلي في درجة 100°C إذا كان الضغط مساويا 760 نور . وتعرف درجة الغليان هذه عند 760 نور بدرجة الغليان n المعنادة n . ودرجة الغليان عند 22.76 نور مساوي 25°C .

والمواد الصلبة ضغط بخار أيضا ، إلا أنه في معظم الحالات منخفض لدرجة أن تبخر هذه المواد يكون أمرا غير ملحوظ ، ولكن التبلل من المواد الصلبة السائقة يتبخر بسرعة كبيرة . ويعرف تبخر المادة الصلبة بالتسامي (*sublimation*) .

فالتلج والجليد يختفيان من الأرض نتيجة انصاهيهما في الأيام التي تسجل فيها درجة الحرارة إلى ما دون درجة التجمد . وكذلك المركب العضوي بارادايكزوروتزين *Paradichlorobenzene* يتسامي بمعدل ملموس عند درجة حرارة الغرفة ، لذلك فكرت العثة (المعروفة بكرات التفتانين) المصنوعة من هذا المركب تتضايل إلى أن تختفي . والتلج الجاف المصنوع من ثاني أكسيد الكربون مثال لمادة تتعرض للتسامي السريع حيث أن كتلة من التلج الجاف تزن خمسين رطلا تتبخر في حوالي ثماني ساعات في غرفة مفتوحة .

ويكون الشكل المناسب لمادة ما في حالة انزان مع بخاره في وعاء مغلق ، إذا كانت درجة الحرارة ثابتة ، هنا كما في السوائل . ونستطيع أن نحصل على مجموعة لازواج من قيم درجات الحرارة وضغط البخار يمكن للتلج وبخار الماء أن يوجدأ عندها سويا في حالة انزان ثابت . ويعتمد ضغط البخار لمادة صلبة على



الشكل (٨ - ٧) : الرسم البياني لحالة H_2O .

درجة الحرارة كما في حالة المسائل . ويمكن استعمال المعادلة (٨ - ٥) لتحليل هذه الأرقام كما يمكن حساب المحتوى الحراري أو حراره التماسك المشابهة للمحتوى الحراري للتبخير .

لقد ناقشنا حالات الاتزان بين بخار وسائل وبين بخار وصلب . كذلك ، فإنه يمكن للموائ 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 والمائل . وتعرف عملية تحول الصلب إلى مائل بعملية « الانصهار » *fusion or melting* ، لذلك فإن كل نقطة على المنحنى و س تمثل نقطة انصهار .

ولا تتأثر درجة الانصهار تأثيرا ونسجا بالتغير في الضغط كما هو مبين من ان الخط و س رأسي تقريبا ، فدرجة انصهار الماء هي ٠.٠٧٥°م . تحسب ضغط بخار المساوي ٤٥٨ تور . وعندما ينمسر الثلج في الضغط الجوي المصاد ، ٧٦٠ تور ، فإن درجة الانصهار تساوي صفرا مئوية ، أي ان مقدار التغير في درجة الانصهار يساوي ٠.٧٥°م فقط . بينما اذا قلنا هذا التغير بنائير نفس الزيادة في الضغط من ٤٥٨ الى ٧٦٠ تور على درجة الغليان نجد أنها ترتفع من صفر مئوي الى ١٠٠°م ، أي أن الزيادة هنا تساوي ١٠٠°م (انظر الخط و أ في الشكل (٨ - ٧) .

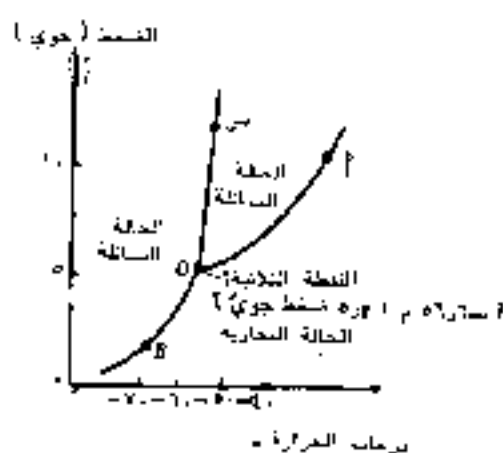
ويمثل النقطة و في الشكل (٨ - ٧) الظروف التي يمكن أن يوجد فيها الصلب والمائل والبخار سويا ، وتسمى بالنقطة الثلاثية (*triple point*) . ففي حالة الماء تكون النقطة الثلاثية عند درجة ٠.٧٥°م وضغط ٤٥٨ تور ، أي أن للاثقال السائلة والصلبة للماء ضغط بخارية متساوية عند درجة ٠.٧٥°م . أما عند درجات الحرارة الأخرى فتكون الضغوط البخارية للصلب والمائل غير متساوية .

والشكل (٨ - ٧) هو رسم بياني لأطوار الماء . ويمثل هذا الرسم ملخص مريح لنتائج دراسة تأثير تغيرات الحرارة والضغط على حالة تجمع ماد معينة . والخطوط و أ ، و ب ، و س تمثل الظروف التي تحدث عندها عمليات التبخير ، والتسامي ، والانصهار على التوالي . ومن وجهة نظر أخرى ، فإن هذه الخطوط تمثل ظروف الاتزان بين اثنين من الأطوار الثلاثة المحتملة . فالخط و أ يمثل درجات الحرارة والضغط التي عندها يوجد البخار والمائل سويا ، والنقطة و ب ،

و س يمثلان الظروف التي عندها يوجد البخار والصلب ، والسائل والصلب
على التوالي مسويا . والأجزاء البعيدة عن الخطوط تمثل الظروف التي يوجد
عندها مظهر واحد فقط . ففي الجزء المرموز له بالرمز (غ) يمكن أن توجد
الحالة البخارية فقط ، أما الجزء المرموز له بالرمز (ض) فتوجد الحالة الصلبة
فقط ، وعند (س) توجد الحالة السائلة فقط .

ويعرف الخط (ا ب) بخط ثبوت درجة الحرارة *isotherme* لأن كل
نقطة عليه لها نفس قيمة درجة الحرارة . ويتتبع هذا الخط من أعلى إلى أسفل
يمكننا أن نبحث تأثير خفض ضغط بخار الماء مع تثبيت درجة الحرارة . فلننظر
! على الخط (ا ب) نرى أنه يمكن أن يوجد ثقب الماء على شكل سائل فقط .
ويعتد بخفض الضغط عبر (ب) نصل إلى النقطة (ج) حيث يبدأ المبحر في التمدد
لأن النقطة (ج) تقع على منحنى نقطة الغليان (ا ب) ، ولا يحدث أي تغير آخر في
الضغط طالما أن كلا الشكلين (السائل والبخار) يوجدان مسويا . وعندما يتبخر
السائل تماما ، فإن الضغط ينخفض إلى قيمة أقل من (ج) ، مثلا إلى النقطة (د)
على الخط (ا ب) .

أما الخط (ا ب) فيعرف بخط ثبوت الضغط *isobare* لأن كل نقطة
عليه تمثل نفس الضغط . فعند النقطة (د) يمكن للبخار فقط أن يوجد . وإذا بدأ
تبريد البخار عبر الخط (ا ب) يبدأ السائل في التكون عند الوصول إلى درجة الحرارة



الشكل (٨ - ٨) : الرسم البياني لحالة CO_2

المبينة بالنقطة ز. وطالما أن السائل والبخار يوجدان سوياً في أن واحد فلا يحدث تغير في درجة الحرارة حتى يازالة الحرارة . وعندما يتحول كل البخار إلى سائل تنهبط درجة الحرارة مرة ثانية إلى درجة أقل على الخط ي ب ولكن ب مثلاً حيث يمكن للسائل وحده أن يوجد . وسيؤدي استمرار التبريد إلى تكون الثلج عند الوصول إلى درجة الحرارة المبينة بالنقطة ح ، ومرة ثانية تنهبط درجة الحرارة ثابتة حتى يتحول كل السائل إلى ثلج ، عندئذ يمكن أن يبرد الثلج إلى درجة حرارة أقل من ج ، ولكن ه مثلاً .

ويجب أن يكون واضحاً أنه في حالة وجود مظهرين لمادة ما معاً ، فإن معرفة درجة الحرارة نثبت الضغط والعكس صحيح . مثلاً ، يمكن للماء ومخاره أن يوجدوا معاً عند درجة 20°C ، والضغط عند هذه الدرجة ، مقروءاً من الرسم البياني للظواهر ، يساوي 17.5 تور ، أو إذا وجد الصلب والبخار معاً عند ضغط يساوي 2 تور ، فإن درجة الحرارة ، مقروءة من الرسم البياني للأطوار يساوي -5°C . وإذا وجد ثلاثة مظاهر معاً نثبت درجة الحرارة والضغط ، درجة الحرارة $= 0.01^{\circ}\text{C}$ ، والضغط $= 4.58$ تور . أما إذا وجد مظهر واحد فإن كلا من الضغط ودرجة الحرارة يتغيران مستقلان .

والظروف اللازمة لتكوين الثلج هي نفس ظروفه الاتزان بين بخار الماء والجليد كما هي جينية بالمنحنى و ب . لذلك ، يجب أن تكون درجة الحرارة أقل من 0.01°C وضغط البخار أقل من 4.58 تور حتى يتكون الثلج . فإذا برد بخار الماء في الجو بينما بقي الضغط أعلى من 4.58 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 أنه 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 تماماً . فبالنسبة لجميع المواد الأخرى تقريباً تزداد درجة الانصهار بارتفاع الضغط . وهذا يتضح من الرسم البياني للظواهر ثنائي أكسيد الكربون (الشكل ٨-١٧) حيث تنحني نقطة الانصهار موجب الميل ، بمعنى أن درجة الانصهار تزداد بارتفاع الضغط . كما يلاحظ أن ثاني أكسيد الكربون السائل غير ثابت عند ضغط أقل من 2 تور جوي ، ولذلك لا يمكن لثاني أكسيد الكربون الصلب أن يتمسك

تحت الضغط الجوي ولكنه يتسامى .

CRITICAL CONDITIONS

٨ - ٦ الظروف الحرجية :

يمكن الحصول على مظهر الحالة السائلة لمادة ما ، في انقلاب ، بضغط مظهر الحالة الغازية لهذه المادة . وكما نبين من الرسم البياني لمظاهر الحالات، فإنه عند ضغط بخار الماء في درجة حرارة الغرفة حتى تصل قيمة الضغط إلى ٢٥ تورنريسا فإنه يتحول إلى سائل أي أن البخار يتكثف . كذلك ، يمكن تكثيف غازات وبخيرة أخرى في درجات الحرارة العادية مثل النشادر NH_3 وثنائي أكسيد الكربون CO_2 ، وثنائي أكسيد الكبريت SO_2 . إلا أن معظم الغازات المكونة للهواء الجوي لا يمكن تكثيفها بمجرد ضغطها وإنما يجب تخفيض درجة حرارتها لكي تتكثف . فمثلا ، لا يمكن تكثيف غاز الأكسجين عند درجة حرارة أعلى من $-183^{\circ}C$ ، والنيتروجين عند درجة أعلى من $-196^{\circ}C$. وتسمى هذه الدرجات بدرجات الحرارة الحرجة *critical temperatures* لهذه الغازات . ونعرف درجة الحرارة الحرجة ، بصورة مبسطة للغاية ، بأنها الدرجة التي يستحيل تكثيف أو سالة غاز عند درجة أعلى منها . وهي أيضا الدرجة التي لا يمكننا التمييز بين سائل وبخار عند درجة أعلى منها ، فعند تعدي الدرجة الحرجة لمادة وهما على الضغط المبدول عليها ، لا يتكون سطح يفصل بين سائل وبخار وإنما يمكن ملاحظة مظهر مائع واحد للمادة وهو إما 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 ، لزيادة الضغط على غاز عند درجة أعلى من الدرجة الحرجة نتجتنا من نظره إلى وضع شبيه بسائل ولكن دون ملاحظة أي تكثف ، ودون تكون أي سطح يفصل بين السائل وبخاره الذي تكون منه .

لمثالي 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 تحصنا أنبوبة زجاجية شمعية مختومة وداخلها ثنائي أكسيد الكربون السائل تلاحظ أنه في درجة حرارة الغرفة يوجد سطح علالي (الشكل ١) فاصل واضح . وعند تسخين الأنبوبة بمجرد التمس بختفي هذا السطح فجأة . وإذا بردت الأنبوبة إلى أقل من $31^{\circ}C$ يعود هذا السطح الهلالي للظهور فجأة بنفس السرعة التي اختفى بها .

والضغط الحرج *critical pressure* هو : الحد الأدنى للضغط اللازم لاسالة غاز تكوين سطح فاصل عند الدرجة الحرجة « . ويعرف حجم مول واحد لمادة عند درجتها وشغلها الحرجين بالحجم الحرج *critical volume* . ويشار الى الضغط الحرج والحجم الحرج والدرجة الحرجة جميعا بالثوابت الحرجة *critical constants* . وبين الجدول (٨ - ٢) ان حرجات الحرارة الحرجة للمواد ترتبط بوضوح بالقوى بين الجزيئات . فإذا كانت هذه القوى ضعيفة كما في الهليوم ، تكون الدرجة الحرجة منخفضة . وهذا يعكس الحقيقة القائلة انه يجب ان ينخفض الطاقة الحركية انخفاضا هائلا قبل ان تستطيع القوى الضعيفة بين الجزيئات ان تؤدي الى تكوين الحالة السائلة . اما الدرجة الحرجة لنماء 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 القطب ورابطة هيدروجينية .

الجدول (٨ - ٢) : الثوابت الحرجة

المادة	الدرجة الحرجة °C ، كلفن	الضغط الحرج طن/سم ² ، جوي	الحجم الحرج سم ³ ، مل
He	٥.٢	٢.٢٦	٦٠
H ₂	٣٢.٢	١٢.٨	٦٨
CO ₂	٣١.١	٧٣.٠	٦٥
NH ₃	٦٠.٦	١١٢.٣	٧٢
C ₆ H ₆	٥٦.١	٢٧.٩	٢٥٦
H ₂ O	٦٤٧.٣	٢١٧.٧	٥٧

٨ - ٧ التوتر السطحي : SURFACE TENSION

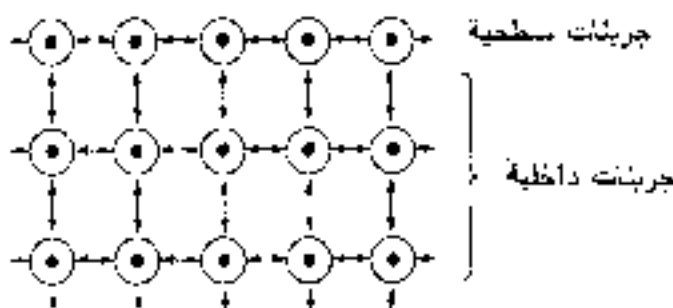
تقاوم جميع السوائل تمدد سطوحها . فالتقطرة الصغيرة من سائل زئبق الى الشكل الكروي لان نسبة مساحة السطح الى الحجم في الكسرة اقل منها في أي شكل هندسي آخر . مساحة سطح مكعب حجمه ١ سم

تساوي 6 سم بينما مساحة سطح كرة لها نفس الحجم تساوي 196 سم² .
وفي بعض الحالات تكون مقاومة التمدد كبيرة لدرجة أن أشياء كثيفة لا نستطيع اختراق السائل ولكنها تطفو على سطحه . فمن الممكن أن تطفو ابرة صلب نظيفة أو شاشة معدنية على سطح الماء النقي إذا وضعت بعناية على السطح .

ونحن نعتقد أن مقاومته سطح السائل للتمدد ناتجة عن أن الجزيئات عند السطح ، بخلاف الجزيئات في داخل السائل ، تتعرض لقوى غير متعادلة بين الجزيئات (الشكل ٨ - ٩) . كنتيجة لذلك ، فإن جزيئات السطح تنجذب إلى أسفل تجاه معظم السائل مما يؤدي إلى شد في جزيئات السطح . وتعرف هذه الظاهرة بالتوتر السطحي .

الجدول (٨ - ٩) : التوتر السطحي عند درجة ٢٠° م

المادة	تطبيقاتها	التوتر السطحي داين / سم
الماء	قطبية جدا	٧٢.٧٥
حمض الخليك	قطبية	٢٧.٦
الاسيتون	قليلة القطبية	٢٣.٧
الهكسان	غير قطبية	١٨.٤
الإثير الأثيري	قليلة القطبية	١٧.٠



الشكل (٨ - ٩) : الجزيئات السطحية فتشرب بقوة إلى أسفل ،
والجزيئات الداخلية تؤثر عليها قوى متعادلة .

والتوتر السطحي مقياس جيد للقوى بين الجزيئات ، وهي تكون عاملة في السوائل ، فالتجارب (٨ - ٢) تبين قيم التوتر السطحي لبعض السوائل الثلاثة ، ونجد 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 σ .

وتعبر قوة التنظيف الخاصة بالماء 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 تتغلغل سطح محلول الصابون وتذوب فيه . أي أن توتر سطح السائل ينخفض بزيادة الصابون أو المنظف فتتغير القادورات . فالتوتر السطحي لمحلول الصابون هو حوالي ٢٥ داين / سم ، أما التوتر السطحي لمحلول منظف حديث فتساوي ٢٥ داين / سم ، بينما تساوي حوالي ٧٢ داين / سم للماء النقي .

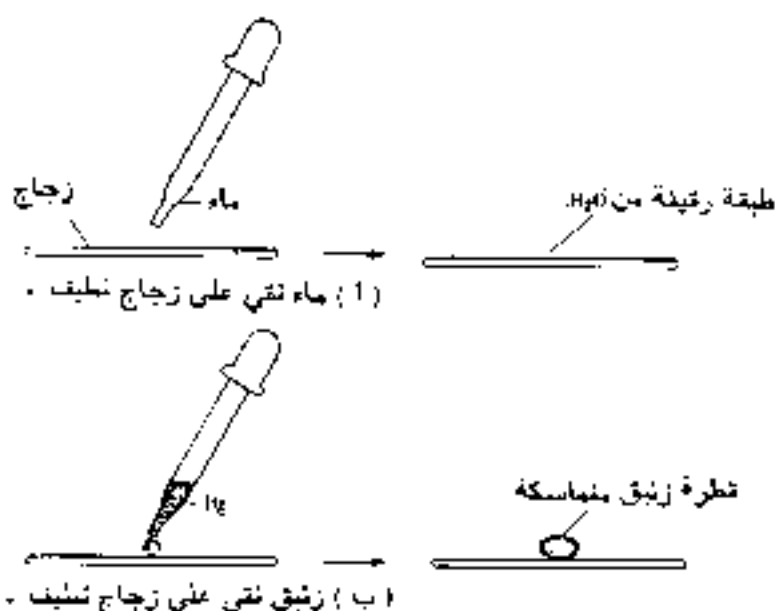
٨ - ٢ الخاصية الشعرية : CAPILLARY ACTION

إن التوتر السطحي لسائل هو المسبب للخاصية الشعرية أو الارتفاع أو الانخفاض التفاضلي للسوائل في الأنابيب ذات الأقطار الصغيرة ، مثل الأوعية الدموية وساق النباتات . فنعلمنا بفهم انبوبة زجاجية في كأس ماء فإن مستوى السائل داخل الأنبوب 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 الزيت السائل ينخفض في أنبوبة زجاجية . وهذه الملاحظات تبين أن الخاصية الشعرية تعتمد على طبيعة المركب 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 .

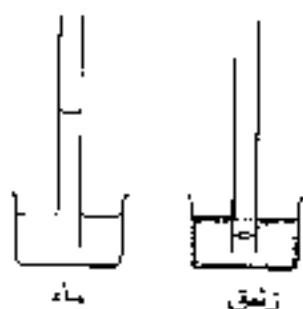
ويرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية الزجاجية لأن جزيئاته تنجذب بشدة بواسطة السطح الزجاجي ، وهذا التجاذب أقوى من التجاذب بين جزيئات الماء نفسها . وبذلك نستطيع أن نقول « الماء يبلل السطوح الزجاجية التخلقية » .

تتمدما توضح قطرة من الماء النقي على سطح زجاجي نظيف فإنها تنتشر وتكون طبقة رقيقة ، أما إذا وضعت قطرة ماء على سطح من الشمع فلننتشر قطرات « قنحيت » لأن الماء لا يبلل الشمع . والزئبق لا يبلل الزجاج لذلك تكون قطرات صغيرة متماسكة على مثل هذا السطح (الشكل ٨ - ١٠) . كذلك فإن السطح الفاصل للزئبق في الانابيب الزجاجية يكون محدبا لأنه لا يبلل الزجاج . أمما السطح الفاصل للماء في الانابيب الشعرية الزجاجية فيكون مقعرا لأن الماء يبلل الزجاج (الشكل ٨ - ١١) .

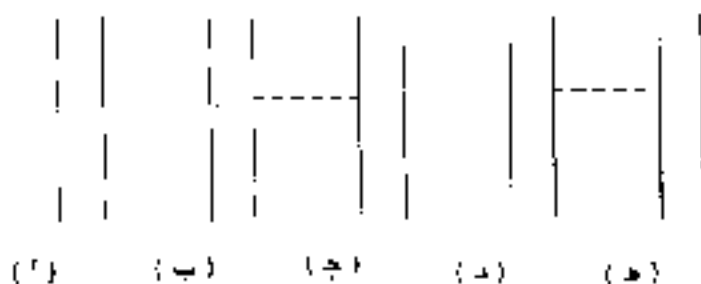
ويمكننا الآن أن نبحث كيف أن اجتماع التوتر السطحي وبليل السطح يسببان الارتفاع في الانبوبة الشعرية . ففي الشكل (٨ - ١٢ أ) نتصور أن الانبوبة الشعرية قد وضعت في الماء وأنه في اللحظة الأولى يكون مستوى الماء في الانبوبة مسطحا تماما . إلا أنه يحدث تبليل السطح وبسبب تعلق السائل على جدران الانبوبة (الشكل ٨ - ١٢ ب) . ويؤدي ذلك إلى تمدد سطحي ، إلا أن التوتر السطحي المؤثر على طول المحيط يسبب ارتفاع السائل في محاولة لتقليل مساحة السطح . وهكذا يبلل التوتر السطحي لمسوية السطح (الشكل ٨ - ١٢ ج) . ومرة ثانية يبلل الماء الجدران ويتسلى ، 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 تانسيم النوتر السطحي وبطل السطح .

من خلال مقاومته لتعدد السطح ، يسب ارتفاع السائل مرة أخرى . الشكل ٨ - ١٢ د و هـ . فالارتفاع في الانبوبة الشعرية يعود اذا للتبديل والذون السطحي . وهكذا تستمر هذه العملية حتى تتساوى قوة الجاذبية الارضية المؤثرة على السائل الى اسفل مع القوة التي تسبب ارتفاع السائل .

ونلاحظ اننا شرحنا حركية الارتفاع في الانابيب الشعرية كعقبة تحدث على ظواهر بسيطة وتوضيحا . ولكن الواقع ان تأثير التبديل والتوتر السطحي يحدثان كثيرا ، وأن السائل يرتفع بسلاسة في الانبوبة الشعرية .

ويمكن نرح انخفاض سطح السائل في الانابيب الشعرية بطريقة مماثلة .

تكون كثافة الحالة الصلبة والحالة السائلة لمدة ما مرتفعة ومساوية تقريبا ، بينما كثافة البخار (تحت نفس الظروف تقريبا) منخفضة جدا . ويتضح ذلك من الجدول (٨ - ٤) حيث نرى ميبا 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 » ويمساوي 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 حجبا 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 ميتين ضعفا للمسافة الفاصلة بين أي من المظهرين الآخرين (السائل والصلب) .

ويكون انصهار الصلب الى سائل مسدوما بزيادة في الحجم تساوي ١٪ تقريبا وهذا يعني أن متوسط المسافة الفاصلة بين الجسيمات يزيد بمعدل ٢ - ٣٪ . إلا أن هذه الزيادة صغيرة جدا إذا قورنت بالزيادة في متوسط المسافة بين الجسيمات ، أعني التي تحدث عند تحول سائل أو صلب إلى بخار تحت الظروف الجوية المعتادة .

أن المقارنة بين قيم الكثافة في الحالات الثلاث تعطينا صورة جزيئية تبين أن متوسط المسافة الفاصلة بين الجسيمات يزداد بانتقال المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة إلى الحالة الغازية . وهذا يتضح من الجدول (٨ - ٤) ، ميبا عدا الماء الذي يعتبر شاذا . وهكذا فالمسافة المتوسطة بين الجسيمات في موقع متوسط . فمن حيث الكثافة ، والحجم النوعي ، ومتوسط المسافة بين اقرب الجزيئات فإن السائل يبدو مشابها أكثر للصلب منه للغاز .

الجدول (٨ - ٤) : كثافة الحالات المختلفة للماء وحمض الخليك والبنزين

عند النقاط الثلاثة

متوسط المسافة					
المادة	النقطة	الحالة	الكثافة	الحجم النوعي	القاسم بين
	الثلاثية م		حجم/سم ³	سم ³ /جم	أقرب الجزيئات
الماء	٠.٠٧٥	صلب	٠.٩١٧	١-٠.٩	٣٢٥
H ₂ O		سائل	٠.٩٩٨	١.٠٠٢	٣١١
		بخار	٠.٠٠٠٤٨٥	٢٠٦٠٠٠	٩٨٣
حمض الخليك	١٩٦	صلب	١.١٤٤	٠.٨٧٥	٤٥٩
CH ₃ COOH		سائل	١.٠٥١	٠.٩٦١	٤٥١
		بخار	٠.٠٠٠٣٠٢	٣٣١٠٠	١٤٩
البنزين	٥٥	صلب	٠.٩٦٨	١.٠٣٣	٥١٢
C ₆ H ₆		سائل	٠.٨٩٩	١.١١١	٥١٤
		بخار	٠.٠٠٠١٤٨	٨٧١٠	٩٦٧

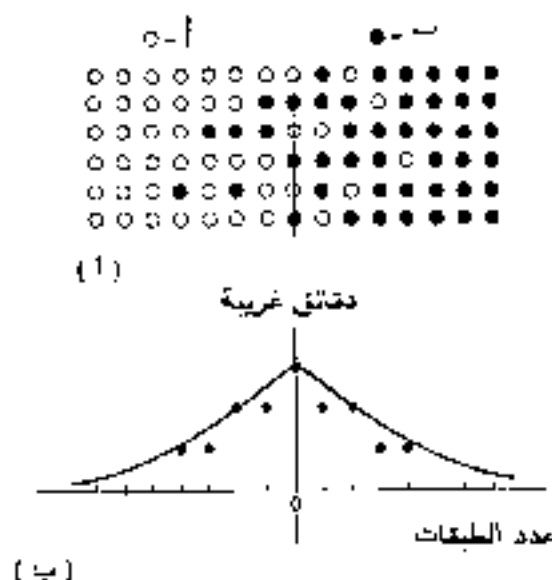
الترتيب في الحالات الصلبة والسائلة والغازية :

Order in the solid, liquid, and gaseous states

لقد سبق أن ناقشنا تحليل المواد العلية البلورية ودرجة الترتيب الرفعية التي تبينها هذه التجارب . فقد بينت أن بعض السق البلورية تحتفظ بها المادة الصلبة حتى بعد انصهارها ، وبقل الترتيب في الحالة السائلة بارتفاع درجة الحرارة . فالسائل 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 مصلها ، يبين أن الحالة السائلة أقرب للمادة الصلبة المختلطة منها للحالة الغازية .

تحتفظ المواد الصلبة ، بصورة عامة ، بشكلها ومظهرها لفترة غير محدودة ، فإذا وضع سطحان صليبان نظيفان في تلامس مباشر فلا يحدث عليهما أي نقص للمادة عبر حدودهما لمسافات ، أما إذا لُحِمَ معدنان ، فإن علامة اللحام الحادة تبقى مرئية ، مما يعني أن حركة الجسيمات (الأيونات أو الذرات أو الجزيئات) في المادة المذابة تكون محدودة جدا إلى درجة يمكن إهمالها . فقد تنجذب جسيمات المادة الصلبة حول مواضع ثابتة ولكنها لا تتحرك .

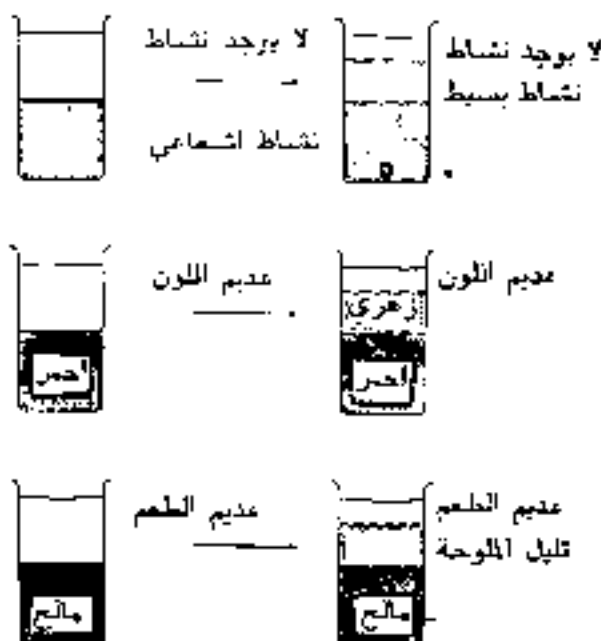
إن خلط الأجسام الصلبة يحدث بشكل بطيء فقط خلال الطبقات الذرية القليلة القريبة من السطح البيني . فالشكل (٨ - ١٢) يبين صورة ثنائية السطح للاتصال بين مائتين بلوريتين صلبتين (أ و ب) ، فمن الواضح أنه عند السطح البيني هناك احتمال متساو لوجود جسيمات من أ و ب ، وكأول ما ابتعدنا عن هذا السطح يقل بسرعة احتمال وجود جسيمات مزاحة ، وبمجرد أن نبتعد عن السطح بمسافة ١٠ - ١٥ طبقة ذرية أو جزيئية ، فإن الاختلاط أيجاد أي جسم مزاح معدوم . والشكل (٨ - ١٢ ب) هو تمثيل بياني لكيفية تناقص عدد الجسيمات المزاحة مع زيادة البعد عن السطح البيني .



الشكل (٨ - ١٢) : دقائق الجسم الصلب ثابتة فعليا .

ونؤكد الصورة التي رسمناها على الثبات الفعلي لجسيمات الحالة الصلبة . وعلى التقيض من ذلك ، فإنه من المستحيل البدء على سطح بيتسي واضح بين غازين مختلفين لمدة $\frac{1}{100}$ من الثانية ، فالغازات تختلط تلقائيا

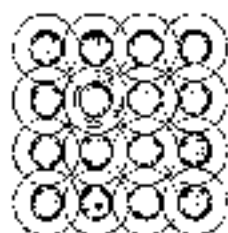
أو تتداخل بسرعة كبيرة في حين أن الخلط التلقائي في حالة السائل لا يتم بنفس السرعة كما في الحالة الغازية ولكن ليس هناك صعوبة في ملاحظته في فترة قصيرة (دقائق) ففي الفحارب التي اشتملت فيها مواد مشعة أو ملونة أو ذات مذاق معين ، ووضعت في البداية في أجزاء محددة من السوائل ، وجد أن الاختلاط التلقائي في النهاية جعل السائل متجانسا (الشكل ٨ - ١٤) . وإن هذه الملاحظات البسيطة نعطينا فكرة تبصرنا بالعمليات الجزيئية التي تحدث في حالات المادة الثلاثة . فقد استنتجنا أن الجسيمات في المادة الصلبة تعجز عن الحركة ، أو أنها محدودة الحركة في أجزاء صغيرة جدا . والواقع أننا نستطيع أن نقول ، وتقريباً معقول ، أن جسيمات المادة الصلبة تبقى عند نقطة ثابتة . أما جسيمات الغازات والسوائل فلها حركية محدودة يدلل قدرة هذه المظاهر على



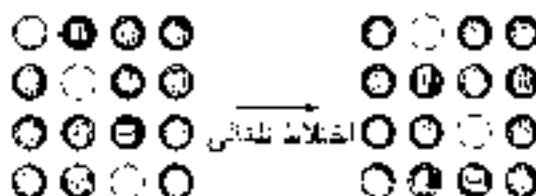
الشكل (٨ - ١٤) : الاختلاط بين الجزيئات في الحالة السائلة .

الاختلاط التلقائي . فالغازات تخطط تلقائيا بسرعة بسبب المسافة الكبيرة التي تفصل بين جزيئاتها . والتصادمات بين جزيئات الغازات ليست نسبيا متكررة الحوادث وبذلك تستطيع الجزيئات أن تتحرك مسافة طويلة قبل أن يتعرض مسارها للحيد أو الانعكاس . أما في الحالة الصلبة ، فليس هناك مجال للحركة . حيث يستطيع الجسم أن يتحرك فقط لمسافة جزء من الانجستروم (10^{-10} سم) قبل أن يتعرض لقوى شائعة شديدة سبب الجاذبات الإلكترونية للجسيمات المجاورة مما يجعله يعود إلى موضعه الأصلي . وهكذا يتحرك الجسم داخل وخارج موضعه باستمرار وبسرعة ؛ أي أنه ينفرد حركة تذبذبية حول موضع ثابت ، ولا يستطيع الهروب من المنطقة المحددة له بسبب قوى التفاعل مع الجسيمات المجاورة له من كل جانب ، انظر الشكل (٨ - ١٥) .

أن كثافة السائل أقل بقليل من كثافة المظهر الصلب لنفس المادة . وهذا يبين أن جسيمات السائل تكون أيضا قريبة من بعضها . فعلى المستوى الجزيئي ، قد نلاحظ أن للسائل بنية بلورية منتظمة بها جزء صغير من الجزيئات منقود من



(١) جسيمات المادة الصلبة تتذبذب في حركة حول موضع ثابت لا تستطيع أن تغادره .



(ب) قراغات وجزيئات السائل تبادل المواضع وينتج من ذلك الاختلاط .

الشكل (٨ - ١٥) : الانتشار في المسائل يعتمد على وجود فراغات أو ثغوب .

مواقعها في الشبكة (انظر الشكل ٨ - ١٥ ب ١ . وتسمى المواقع غير المشغولة في الشبكة بالفراغات أو الثغوب ، وتقل هذه الفراغات من انظام البنية مما يفسر الحصول على اتجاه حيود منتشرة للأشعة السينية في حالة المسوائل . كذلك فإن وجود الفراغات يظل من الكثافة ويفسر الاختلاف التفاضلي للمسوائل . ذلك ان جزيئات المسائل تستطيع ان تتحرك وبسبب هذه الفراغات دون التعرض لقوى تنافر قوية ، أي ليست هناك رغبة في هذه الحالة في إعادة الجزيء الى موقعه الأصلي . وهكذا نستطيع ان نرى الوضع الديناميكي في حالة المسوائل حيث الجزيئات والفراغات سيبادل مواقعها . ويكون الاختلال التفاضلي للمسوائل 'سرعة عند درجات الحرارة المرتفعة حيث الكثافة أقل مما يعنى وجود فراغات أكثر عند درجات الحرارة الأعلى .

انما نعلم ان السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز تزداد بارتفاع درجة الحرارة ، فإذا كان هذا ينطبق أيضا على المسوائل ، فإن الاختلاف التفاضلي الذاتي للمسوائل يجب ان يكون أسرع عند درجة الحرارة الأعلى ، وذلك لسببين : (١) للجزيئات سرعة أعلى (٢) وجود فراغات أكثر . وقد انتشرت الملاحظات على حسبيات صغيرة : (١) ذرها حوالي ١٠-١٠ سم (٢) ان حركتها في مسالك مسكن دون تحريك سحر اتجاهها وسرعة باستمرار . وكان اول من لاحظ ذلك هو عالم النبات روبرت براون Robert Brown في عام ١٨٢٧ ، حيث استخدم الميكرو-سكوب لمراقبة هذه الجسيمات . لذلك سمي حركة الجسيمات هذه بالحركة البراونية Brownian motion . ونعبر الى تصاميم الجسيمات بجزيئات المسائل . وقد ادت دراسة الحركة البراونية الى استنتاج ان قيم متوسط الطاقة الحركية وجذر متوسط السرعة للجسيمات الدقيقة والجزيئات التي تصدمها تساوي القيمة

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3}{2} \times \text{ثابت} \times \frac{1}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2} \times \frac{RT}{m}}$$

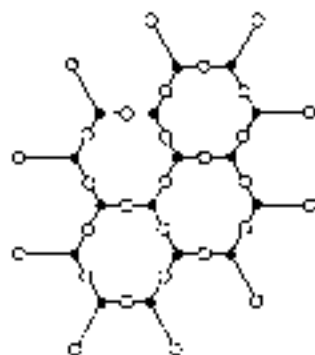
وهكذا فإن جزيئات المسائل لها معدل سرعة كبيرة ، وبذلك فإن الاختلاف التفاضلي نسبيا حالة المسائل ايضا منه في الغازات ، ليس لأن جزيئات المسائل أقل سرعة من جزيئات الغاز ، ولكن لأن معدل المسافة التي يقطعها جزيء المسائل بين الاصطدامات أقل من المسافة التي يقطعها جزيء الغاز . وسنرى أخرى : فإن الجزيء في المسائل معرض دائما لقوى الجذب والطرود من الجزيئات المجاورة ، ولذا فإنه يتحرك ويتحرك بصورة مستمرة عن مكانه المستمر .

٨ - ١٠ : الزجاجيات : المواد الصلبة غير المتبلورة أو السوائل المسكنة

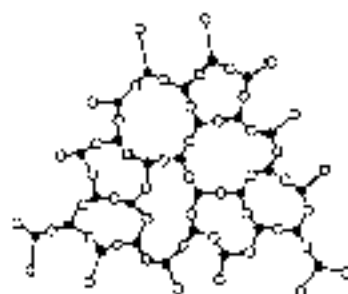
GLASSES: THE NONCRYSTALLINE SOLIDS OR IMMORPHIC LIQUIDS

تتميز المادة الصلبة بالتساوية وبأن لها شكلاً محدداً وحجماً محدداً ولا رغبة لها في التبريد تحت ضغط خارجي . وقد نأشأ في الفصل السابع المواد الصلبة المتبلورة التي تعطي (نمط حيود) محدداً وتكون درجة انصهارها محددة تماماً . إلا أن هناك العديد من الأمثلة للمواد الصلبة التي تعطي نمط حيود منتشر وتعرض للتطبيق أكثر من الانصهار ، ومن أهم هذه المواد التار ، والبلاستيك ، والزجاج العادي . عند رفع درجة حرارة هذه المواد فإنها تتحول من الحالة الصلبة إلى السائلة بالتدريج على مدى درجة حرارة يصل إلى 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 الحركة ، فعدم الانتظام الموجود في بنية السائل يبقى عند تكون الزجاج حيث الجسيمات لا تكون كاملة الترتيب تقريباً كما في الحالة المتبلورة . وكثيراً ما يشار للزجاجيات بمسائل فوق المبردة .

ويظهر الفرق بين الزجاج والصلب المتبلور بدراسة شكلية لثاني أكسيد السيليكون SiO_2 (انظر الشكل ٨ - ١٦) . فالمظهر المتبلور هو الكوارتز quartz ، وفي هذا المظهر توجد حلقة بنية 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 الروابط $Si-O$ متساوية .
 أما في الزجاج فتكون الحلقات غير منتظمة وتحتوي على أعداد مختلفة من
 الذرات ، كما تكون الروابط $Si-O$ مختلفة .

السلسلة ومسائل :

٨-١ : (أ) لهذا تعتبر الحالة المسائلة حالة وسط بين الحالتين الغازية والصلبة
 المطلوبة ؟ (ب) اذكر أرقاماً لبعض المواد النقية تبين أن للحالة المسائلة
 خواصاً وسطاً (استعمل المعلومات الموجودة في هذا الفصل وفي مصادر
 أخرى) .

٨-٢ : إذا احتوي وعاء مغلق على ماء عند درجة $25^{\circ}C$ ، فإن ضغط
 بخار الماء يصل إلى قيمة ثابتة تساوي 23.8 تور . عند هذه النقطة نقول
 أن الماء وبخاره في حالة اتزان ديناميكي رغم عدم حدوث تغيير ظاهر داخل
 الوعاء . اشرح ذلك .

٨-٣ : (أ) إذا ترك كأس مليء بماء الشرب على مائدة مطبخ فانه يتبخر شيئاً
 ولا يحدث ذلك إذا وضعت نفس كمية الماء في صندوق صغير محكم الغل
 (مانع للهواء) وعند نفس درجة الحرارة . اشرح . (ب) إذا ترك $\frac{1}{4}$ لتر
 من الماء على مائدة في مطبخ محكم الغل وكانت درجة الحرارة $27^{\circ}C$ ، فهل
 يتبخر الماء جميعه ، ابعاد المطبخ هي $2.5 \times 6 \times 4$ متر وضغط بخار الماء
 المتبادل عند درجة $27^{\circ}C$ يساوي 26.8 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 أية فروق بينهما .

٨-٥ : حرارة تبخير غاز التبريد الفريون CF_3Cl : ١٢ From ١٢ تساوي 39.9
 كالوري/جم . ودرجة غليته المتعادلة تساوي $-29.8^{\circ}C$. فبتطبيق
 المعادلة (٨ - ٥) عين الضغط ، بوحدات الجوي ، الذي تستطيع ملغرات
 السريد أن تتحملة عند اطفاء التلابة في يوم صيف دافئ ($20^{\circ}C$) .

٨-٦ : (أ) ارسم العلاقة بين لو ش و $\frac{1}{T}$ مستخدماً الأرقام الخاصة بالماء في
 الجدول (٨ - ١) . (ب) عين ميل الخط الناتج . (ج) احسب القيمة
 المتوسطة للمحتوى الحراري للتبخير من الميل الناتج .

٧-٨ : استخدم الإرقام الخاصة بالابلثول في الجدول (٨ - ١) لرسم علاقته بين لوزى ميسء وعين المحتوى الحراري للتبخير .

٨ - ٨ ارسم مخططا اجماليا لرسم المظاهر لحضى الخليك مستعملا الإرقام في الجدول (٨ - ١) . النقطة الثلاثية تحدث عند درجة ١٦٦° م وضغط ٩٦ تور . درجة الغليان المعنادة تساوي ١١٨.٥° م . خفض الخليك السلب اكثر كثافة من المسائل .

٨-٩ : املأ العلاقة بين المحتوى الحراري للتبخير والمحتوى بين التجزئات اشر الى الأرقام في الجدول ٨ - ١ .

٨-١٠ : مخبر اسطوانتي يقفله مكبس متحرك اذا كان ارتفاع المكبس ٢ سم ونصف قطره ٢ سم ، ويحتوي على ماء الى ارتفاع ٩ سم عند درجة ٢٥° م . (أ) ما وزن H_2O الموجود في المسائل وفي البخار الموجود فوق المسائل ؟ (ب) ما ضغط بخار الماء عند خفض المكبس الى ارتفاع ١.٥ سم مع ثبوت درجة الحرارة ؟ (ج) ما أوزان H_2O الموجودة في الماء والبخار بعد خفض المكبس الى ١.٢ سم ؟ (انظر القروض التي قد تستخدمها لحل الجزء (د)) .

٨-١١ : الضغوط البخارية للثلج تساوي ٥٧٩ و ٧٧٦ تور عند الصفر المئوي ودرجة - ٢٠ م على التوالي . طبق المعادلة (٨ - ٥) لحساب متوسط المحتوى الحراري للنسائي خلال هذا المدى لدرجات الحرارة .

٨-١٢ : الثلج الجاف CO_2 صلب ، له ضغط يساوي ٥.٥ تور جوي عند درجة - ٧٨ م ، وضغط ٥٦٦ تور عند درجة ٢٠° م . احسب المحتوى الحراري للنسائي (انظر المسألة ٨ - ١١) .

٨-١٣ : (أ) باستخدام الاعداد المعطاة في الجدول (٨ - ١٣) م ، ارسم تخليطا لمظاهر ناتج اكسيد الكربون . تحدث النقطة الثلاثية عند درجة - ٥٦.٦° م وضغط ١٢.٥ تور جوي .

(ب) من هذا الرسم اشرح لماذا ينسلى الثلج الجاف في الظروف الجوية العادية . (ج) تحت أية ظروف من الضغط ودرجة الحرارة من الممكن ان يكون المسائل ثابتا ؟

الجدول (م ٨ - ١٢) : ضغط البخار

د° م	هـ ، جوي	هـ ، م	سائل	هـ ، جوي
٩٠ -	٠.٣٦٧	٥٠ -		٦.٧٤
٨٠ -	٠.٣٨٣	٤٠ -		٦.٩٢
٧٠ -	٠.٣٩٥	٣٠ -		١٤.١
٦٠ -	٠.٤٠٣	٢٠ -		١٩.٤

١٤٨٨ : (أ) عرف درجة الحرارة ، الضغط الحرج ، الحجم الحرج ، (ب) لماذا يعتبر من التسهيل أن نقول أن الدرجة الحرجة هي الدرجة التي بعدها يستحيل سالة الغاز ؟

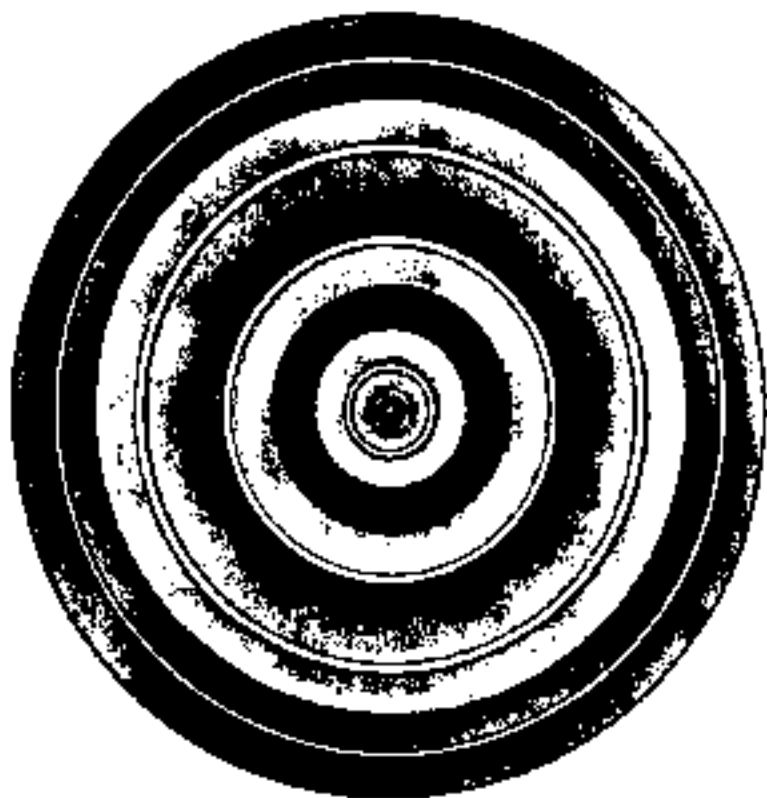
١٤٨٩ : هل توجد أية علاقة ظاهرية بين قوى الجذب بين الجزيئات ودرجات الحرارة الحرجة المسجلة في الجدول (م ٨ - ١٢) ؟ اشرح .

١٤٩٠ : (أ) ما هو التوتر السطحي ؟ (ب) ما التعريف الدقيق له ؟ (ج) ما وحدات التوتر السطحي ؟ (د) كيف يؤدي التوتر السطحي إلى تأثير الانبوبة الشعرية ؟ (هـ) هل توجد أية علاقة ظاهرية بين قطبية الجزيئات والتوتر السطحي ؟

١٤٩١ : ما هي خواص الحالة السائلة التي (أ) تشبه الغازات أكثر من المواد الصلبة (ب) تشبه المواد الصلبة أكثر من الغازات ؟

١٤٩٢ : (أ) اشرح لماذا يحدث الاختلاط الذاتي (التلقائي) في المعسرات والسوائل . (ب) اشرح لماذا يكون الاختلاط الذاتي ممكناً في الحالة الصلبة .

١٤٩٣ : (أ) كيف يكون زجاج مشابهاً لمسائل ؟ (ب) كيف يكون زجاج مشابهاً لمادة صلبة مبلورة ؟ (ج) اعط ثلاثة أمثلة لمثل الزجاج (غير الزجاج العادي) .



الفصل التاسع

THE DISSOLVED STATE

٩ - ١ مقدمة

نعرف 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 الممتزجة له ، فمثلاً إذا خلط
 الصوديوم والبروم على درجة حرارة الغرفة يكونان محلولاً سائلاً بالرغم
 من أن الصوديوم والبروم يكونان في الحالة الصلبة على درجة حرارة الغرفة .
 وغالباً ما تعرف الحالة الطبيعية للمحلول بحالة المكون الذي تكون نسبته غالبية
 ويسمى بالمذيب *solvent* . أما المكون الأقل نسبة فيسمى بالمذاب *solute* .
 وسنركز في هذا الفصل على المحاليل الثنائية *binary solutions* في الحالة
 السائلة أي المحاليل السائلة الثنائية أي التي لها مكونان .

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 ويضخ 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 وتري مظهراً واحداً للمخلوط . يسمى هذا المخلوط مخلوطاً متجانساً homogeneous mixture ولا نلاحظ ميلاً لمكونات المخلوط لأن تفصل 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 الجري فيما بينها partially miscible ، والمثل على ذلك محلول أسيتات الإيثيل ethyl acetate $(C_2H_5-O-CO-CH_3)$ مع الماء يكون هذان المركبان محلولاً على درجة حرارة الغرفة لذا كانت نسبة أسيتات الإيثيل في المخلوط أقل من ٧٩٪ . أما إذا كانت نسبة أسيتات الإيثيل أعلى من ٧٩٪ فنلاحظ وجود طبقتين (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 ذوب البلورة وبصرغ 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 متجانساً . والخواص الكيميائية والفيزيائية للمحاليل هي مجموعة خواص مكوناتها البقية . فمثلاً يتفاعل الماء في المحلول معها 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 ووتر سطحي لا يختلف كثيراً عما نلناه انتمى . كذلك فان محلول كبريتات النحاس يوصل التيار الكهربائي كما يوصله مسور في مادة كبريتات النحاس ونستطيع ذكر العديد من خواص المحلول المشابهة لخواص مكوناته في الحالة النقية اي غير الذائبة .

واذا ترك المحلول معرضاً للجو لفترة طويلة ، فان الماء يتبخر وتبقى مادة كبريتات النحاس الصلبة . نستنتج من ذلك انه من الممكن فعل مكونات محلول كبريتات النحاس في الماء بطريقة التبخر . وهكذا فان مخلوط كبريتات النحاس والياء يصير محلولاً لكونه محتالاً كذلك فانه لا يوجد جبل لا يتصلب مكونات هذا المحلول عن بعضها بالرغم من انه يمكن فعلها باحدى الطرق الفيزيائية كالتبخر مثلاً ، وان خواص هذا المحلول هي مجموعة خواص مكوناته اي الماء وكبريتات النحاس .

سنتطبع الان بطبقص ما سلف ذكره عن المحلول بما يلي : المحلول هو مخلوط من مكونان او اكثر ويشترط فيه : ١ - ان يكون متجانساً ٢ - ان لا يوجد لديه الميل للانفصال الى مكوناته ، ٣ - امكانية تغير نسبة مكوناته (اي التركيز) ٤ - خواصه هي عبارة عن مجموعة خواص مكوناته .

٩ - ٢ تكوين المحلول من وجهة النظر الجزيئية :

THE FORMATION OF A SOLUTION FROM A MOLECULAR POINT OF VIEW

نحدثنا في السند السابق عن الخواص الرئيسية للمحاليل The macroscopic properties . هذه الخواص نابع لنا فرصة التمييز بين المحلول والمخلوط والمركب النقي . ولكن هذه الخواص لها علاقة بمكونات هذه المحاليل على المستوى الجزيئي . فحيث ان المحلول المزوج جيداً يصير متجانساً كيميائياً فانه بترتيب على ذلك ان تكون جزيئات المذاب منتشرة في المذيب . ففي محلول مخفف من الايسونون $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ في الماء تكون جزيئات الايسونون منتشرة بطريقة عشوائية في المحلول . وكل جزيء من الايسونون محاط بجزيئات اقلية 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 ب وجزيئات ب تفضل أن ترتبط مع جزيئات مثيلة من ب ويؤدي ذلك إلى ظهور طبقتين من السائل ١ الشكل ٩ - ١ ب - نستنتج من ذلك أن المحلول يمكن أن يتكون إذا توافرت قوى جذب كافية بين جزيئات المذيب والمذاب ولكن إذا كانت هذه القوى مثالية جداً فإن ذلك قد يؤدي إلى حدوث تفاعل كيميائي . فمثلاً حين خلط غاز الكلور مع غاز أول أكسيد الكربون يتكون مركب يسمى بالفوسجين COCl_2 . وهكذا فإن تكوين المحلول هو خطوة متوسطة يتم فيها الربط بين جزيئات المذيب والمذاب ولكن هذا الربط ليس بالثابت ولا يمكن منعه . والاثبات على ذلك هو إمكانية الحصول على مكونات المحلول في الحالة النقية بعد تكوين المحلول .

٩ - ٤ الجزيئية MOLALITY والمولية MOLALITY

والكسر المولي MOLE FRACTION

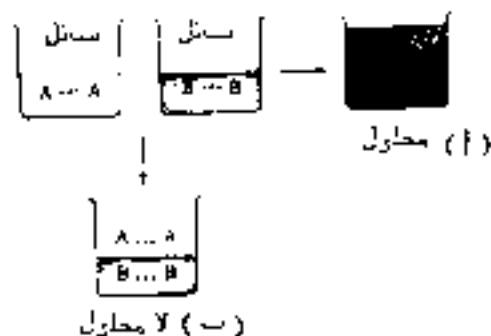
يعبر عادة عن تركيز المحلول بوحدة كتلة المذيب في وحدة حجمية . ولكن التعبير عن التركيز بدلالة عدد الجزيئات أو نسبة المولات في وحدة حجمية له معنى أهم . وأكثر هذه الاصطلاحات شيوعاً هي الجزيئية والمولية والعبارة والكسر المولي . ويمكن حساب الجزيئية والمولية من الكتلة ونسبة مكونات المحلول . وتكون كتلة المحلول في المحلول المضمنة جداً ، قريبة من كتلة المذيب النقي . أما المولية والكسر المولي فيمكن حسابهما من معرفة النسبة المئوية لمكونات المحلول فقط . ويسمى الجزيئية للمحلول : ويسمى لها بالرمز ج : وعدد مولاته المذاب في محلول حجمه لتر واحد . فمثلاً 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 يحتوي على ١٠٪ بالوزن من نترات الفضة وكتافته ١.٠٦ جم / ملتر . احسب جزيئية المحلول (ج) ، احسب جزيئية المحلول (ج) يجب تحويل الأرقام المعطاة إلى وحدات الجزيئية ، أي عدد مولات نترات الفضة في لتر من المحلول . وقد أعطيت كتلة المحلول بوحدة الجرامات مقسومة على ملترات المحلول الذي يحتوي على ١٪ بالوزن من نترات الفضة . فإذا ضربنا الكتلة بنسبه وزن نترات الفضة في المحلول : نحصل على وزن نترات الفضة في كل ١ ملتر من المحلول .

ممبنا من المحلول لدراسته ، نرى أن عدد الجزيئات فيه كيمس وثابت وكالم للدراسة ، ونحن نقول أن عدد الجزيئات ثابت ، فالتا نقصد بذلك أنه ثابت في حدود طرق القياس التي نستعملها . فإذا ما تذكرنا أن أكثر الأجهزة حساسية لا يستطيع قياس تغيرات أقل من 10^{-6} جم ، وهذا يعادل ٢٢٠٠ جزيون من جزيئات الماء أي 3×10^{23} جزيء وإلى عدد جزيئات الماء مسمى اسم^٢ هو 3×10^{23} فالتا نرى أن الجهاز لا يستطيع قياس تغيرات في حدود ٢٢٠٠ جزيون من جزيئات الماء ، ونحن نلاحظ أن هذا المقدار إذا فورن بجموع عدد الجزيئات في السنتيمتر المكعب الواحد يعتبر صغيرا جدا ، وهو يقابل سيرا أقل من ١.٠٠٠٠٠٠٠٠٪ وهي نسبة بسيطة . لذا فالتا نستطيع القول بأن عدد الجزيئات ثابت .

ونعزى أسباب ذائبة بعض المواد وعدم ذائبة بعضها الآخر إلى القوى بين جزيئية *intermolecular forces* والمثبيل على ذلك ، قوى فان دير فالز ، والرابطة الهيدروجينية . تكون القوى بين

جزيئية قوية في المادة السائلة القوية أو المادة الصلبة القوية وهذا يجعل الجزيئات تنفصل عن بعضها أي تتبخر بسرعة . ونحن نخلط مركبات مختلفة من جزيئاتها ثلثتي مع بعضها وإذا ما نكون محلول من هذه المركبات فإن قوى الربط بين الجزيئات التي كونت المحلول يجب أن تفوق قوى الربط بين جزيئات المذيب من ناحية وبين جزيئات المذاب من ناحية أخرى . والشكل ١ - ١ يوضح عبارة الإذابة . في هذا الشكل كاسل أحدهما يحتوي على السائل ^١ والآخر يحتوي على ^٢ وهو المذاب . فإذا تكون محلول من ^١ و ^٢ فإن ذلك يعني أن قوى الربط بين جزيئات ^١ و ^٢ ممثلة في ^١ ... ^٢ يجب أن تكون بنفس القوية أو أعلى من قوة الجذب بين جزيئات ^١ ... ^١ أو ^٢ ... ^٢ الشكل ١ - ١ . وإذا كانت قوى الجذب ^١ ... ^٢ أضعف من ^١ ... ^١ أو ^٢ ... ^٢ فإن المركبات



الشكل (١ - ١) : خطوات تكوين المحلول

٩- ١ رجم من المحلول ١٠ رجم نترات فضة ١٠ رجم نترات الفضة

$$\frac{10 \text{ رجم نترات الفضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} \times \frac{10 \text{ رجم نترات فضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} = 10 \text{ رجم نترات فضة}$$

ويمكن إيجاد عدد مولات نترات الفضة في كل ملتر من المحلول بقسمة وزن نترات الفضة في كل ملتر من المحلول على الوزن الجزيئي للجرامم لنترات الفضة :

٩- ١ رجم نترات الفضة ١ مول نترات الفضة ١ مول نترات الفضة

$$\frac{10 \text{ رجم نترات الفضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} \times \frac{10 \text{ رجم نترات فضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} = 10 \text{ رجم نترات فضة}$$

ويمكن الآن إيجاد عدد مولات نترات الفضة في كل لتر من المحلول أي أي الجزيئية (ج) مضربه الجواب السابق في ١٠٠٠ حيث أن هناك ١٠٠٠ ملتر في كل لتر .

$$\frac{10 \text{ رجم نترات الفضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} \times \frac{10 \text{ رجم نترات فضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} = 10 \text{ رجم نترات فضة}$$

$$\frac{10 \text{ رجم نترات الفضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} \times \frac{10 \text{ رجم نترات فضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} = 10 \text{ رجم نترات فضة}$$

وبالتالي يمكن إجراء الحسابات السابقة في خطوة واحدة :

$$\frac{10 \text{ رجم نترات الفضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} \times \frac{10 \text{ رجم نترات فضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} \times \frac{10 \text{ رجم نترات فضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} = 10 \text{ رجم نترات فضة}$$

$$\frac{10 \text{ رجم نترات الفضة}}{10 \text{ رجم نترات فضة}} = 10 \text{ رجم نترات فضة}$$

وتعرف المولالية (مو) بعدد المولات من المذاب في كل كجم من المذيب . ويمكن حساب المولالية من النسبة المئوية للمكونات لخط . والكثافة غير ضرورية في هذه الحالة ، لأن المولالية ليست معرفة بالنسبة للحجم . ومن الممكن حساب الأوزان النسبية للمذاب والمذيب باستخدام النسبة المئوية للأوزان أو 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 يمكننا من حساب اوزان هيدروكسيد الصوديوم والماء في كل جرام من المحلول . ففى ١ جم من المحلول يوجد ٠.١٠ جم من هيدروكسيد الصوديوم و ٠.٩٠ جم من الماء ، ونسطيع استعمال وحدة ٠.١٠ جم هيدروكسيد الصوديوم / ٠.٩٠ جم ماء كنقطة بداية لحساب مولالية المحلول .

عدد جرامات هيدروكسيد الصوديوم في كل جرام من الماء :

٠.١٠ جم هيدروكسيد الصوديوم / ٠.٩٠ جم هيدروكسيد الصوديوم

٠.٩٠ جم ماء / ١ جم ماء

فإذا غسما على الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم نحصل على عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم في كل جرام من الماء :

$$\frac{٠.١١ \text{ جم هيدروكسيد الصوديوم}}{١ \text{ جم ماء}} \times \frac{١ \text{ مول هيدروكسيد الصوديوم}}{٤٠ \text{ جم هيدروكسيد الصوديوم}}$$

$$= \frac{٠.٠٠٢٧٨ \text{ مول هيدروكسيد الصوديوم}}{١ \text{ كجم ماء}}$$

ويمكننا الآن حساب عدد مولات NaOH في كل كجم من المذيب (وهو الماء) ، اي المولالية ، اذا ضربنا في ١٠٠٠ :

$$\frac{٠.٠٠٢٧٨ \text{ مول NaOH}}{١ \text{ كجم ماء}} \times \frac{١٠٠٠ \text{ جم ماء}}{٢٧٨} = \frac{١ \text{ مول NaOH}}{٢٧٨ \text{ كجم ماء}}$$

ينتج ان المولالية $m = ١/٢٧٨$

ومن الممكن اجراء الحسابات السابقة في خطوة واحدة :

$$\frac{٠.١٠ \text{ جم NaOH}}{٠.٩٠ \text{ جم H}_2\text{O}} \times \frac{١ \text{ مول NaOH}}{٤٠ \text{ جم NaOH}} \times \frac{١٠٠٠ \text{ جم H}_2\text{O}}{٢٧٨ \text{ مول NaOH}} = \frac{١ \text{ مول NaOH}}{٢٧٨ \text{ كجم H}_2\text{O}}$$

فيكون $m = ١/٢٧٨$

وتعتبر الجزيئية وال몰الية وحدتي تركيز لهما قيم مختلفة في معظم الاحيان .
فالجزيئية هي عبارة عن وحدة تركيز وزن حجم ، أما المولالية فهي وحد قوزلوزن .
وتحسب الجزيئية من معرفة وزن المذاب في حجم معين من المحلول ، أما المولالية
فتعتمد على نسبة وزن المذاب الى وزن المذيب . وبما أن حجم المحلول يعتمد على
درجة الحرارة فإن الجزيئية تعتمد على درجة الحرارة . أما المولالية فلا تتأثر
بأي تغير في درجة الحرارة لأن الوزن لا يتغير بتغير درجة الحرارة .

والوحدة الثالثة التي نسعمل للتعبير عن تركيز المحاليل هي الكسر المولي
(mole fraction) ، ويرمز لها بالرمز x_{mo} وهي عدد مولات المكون مقسومة
على مجموع المولات في المحلول ؛ أي مولات المذاب والمذيب . ويتضح لنا أن
هذه الطريقة للتعبير عن التركيز ليس لها وحدات حيث أنها تنتج عن قسمة مول
على مول . والكسر المولي كالمولالية هو عبارة عن وحدة وزن وزن ولذا مانه
لا يعتمد على درجة الحرارة ومن الممكن حسابه من النسبة المئوية لكوستات
المحلول .

المثال (٩ - ٢) :

احسب الكسر المولي لهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) والماء (H_2O) في
المحلول المذكور في المثال ٩ - ٢ .

الحل : الكسر المولي لهيدروكسيد الصوديوم يسوجب التعريف هو :

$$x_{NaOH} = \frac{\text{عدد مولات NaOH (٢٥)}}{\text{عدد مولات NaOH (٢٥)} + \text{عدد مولات } H_2O}$$

$$= \frac{NaOH (٢٥)}{H_2O (٢٥) + NaOH (٢٥)}$$

حيث ٥ عدد المولات

وبما أن المحلول يتكون من ١٠٪ NaOH بالوزن ، فإن هناك 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 :

$$\text{س.م.} = \frac{0.25 \text{ مول}}{0.25 \text{ مول} + 0.75 \text{ مول}} = \frac{0.25}{1.0} = 0.25$$

وهكذا فانكسر المولي للنماء هو

$$\text{س.م. (النماء)} = \frac{0.75}{0.25} = \frac{H_2O}{NaOH + H_2O} = 3.0$$

ويجب ملاحظة أن مجموع الكسور المولية لمكونات المحلول يساوي واحدا .

ويمكن معرفة الكسر المولي للنماء من الكسر المولي للمذاب وذلك بطرحه من 1 :

$$1 - \text{س.م.} = \text{س.م. ليهيدروكسيد الصوديوم}$$

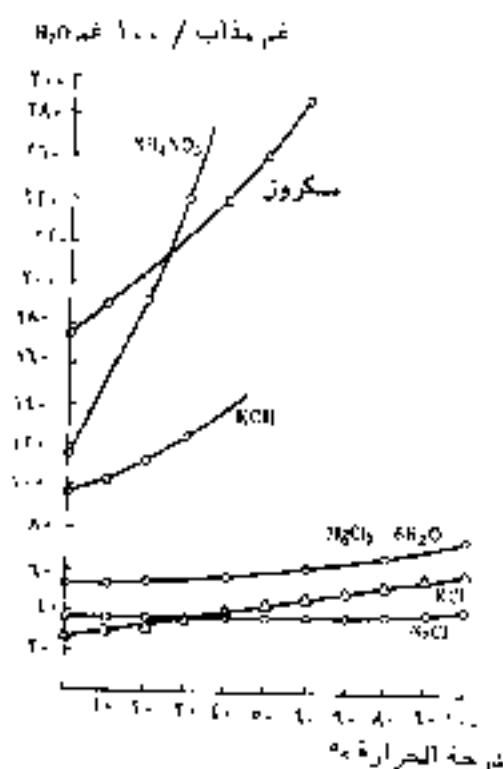
$$1 - 0.25 = 0.75$$

٩ - ٥ العوامل التي تؤثر على الذائبية FACTORS AFFECTING SOLUBILITY

تعرف الذائبية بمقدار تركيز المادة في المحلول الذي يحتوي على كمية معينة 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 أضفنا ٤٠ جراما من ملح الطعام إلى ١٠٠ جم من الماء تبقى ٤ جرامات من ملح الطعام غير ذائبة . أي أن المحلول يحوي على ٤ جرامات فائضة من ملح الطعام . وهذا المحلول يعتبر مشبعًا بمادة كلوريد الصوديوم NaCl وتركيز محلول كهذا المحلول يسمى بالتركيز المشبع أي الذائبية . وتؤثر ذائبية المواد الصلبة بالمتغيرات في درجة الحرارة ويوضح الشكل (٩-١) تأثير درجة الحرارة على ذائبية بعض المواد الصلبة في الماء . لاحظ من هذا الشكل أن الذائبية عامة تزداد كلما زادت درجة الحرارة . وانقل على ذلك الكسر (Sucrose) ونترات الأمونيا NH₄NO₃ 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 فياضلنة بلورة اليه أو تحريكه أو تركه لفترة طويلة فتتبلور الكمية الفائضة من المادة المذابة ويعود المحلول إلى درجة ذوبانه العادية .

وتذوب المركبات الأيونية عادة في مذيبات مثل الماء والكحول الميثيلي والأمونيا السائلة ولا تذوب هذه المركبات في مذيبات مثل الايثان والبنزين ورابع كلوريد الكربون . ويعود السبب في ذلك الى أن جزيئات الماء والكحول الميثيلي والأمونيا قطبية وعليها مراكز لشحنات كهربائية موجبة وسالبة (الشكل ٩ - ٢) . ولذا فان الموائن القطبية الأخرى تكون فعالة في إذابة المركبات الأيونية . أما جزيئات الايثان والبنزين فهي غير قطبية ولذا فإن تكون فعالة في إذابة المركبات الأيونية . ويعود السبب في وجود المراكز التي تحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة الى الاختلاف الكبير في الكهروسالبية بين الذرات المرتبطة: الأكسجين والهيدروجين من ناحية (في جزيء الماء مثلا) والنيتروجين والهيدروجين من ناحية أخرى (في جزيء الأمونيا مثلا) . وبما ان هناك اختلافا بسيطاً في الكهروسالبية لذرتي الكربون والهيدروجين



الشكل (٩ - ٢) : ذائبية بعض المواد الممتصة الشحنة ، في الماء ، في درجات حرارة مختلفة .

فإن أي رابطة بين هاتين الفرعين مسكون 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) . فلرابطة بين الكربون والكلور بحسب أن تكون قطبية وذلك للفرق الكبير بين الكهروسالبية للذرتين ؛ ولكن الجزيء ليس له خواص قطبية ، ويعود السبب في ذلك إلى أن ذرات الكلور الأربعة موزعة في هذا الجزيء بطريقة منتظمة حول ذرة الكربون ، وهذا الانتظام يؤدي إلى إلغاء لمعالية القطبية في كل رابطة . أي أن المحصلة للروابط الأربعة تساوي صفر . وإذا كان رابع كلوريد الكربون كائني السوائل غير القطبية يكون غير فعال في إذابة المركبات الأيونية .

كذلك نأتنا نجد أن السوائل القطبية تذيب المركبات القطبية الأخرى ، فمثلا تذيب المركبات القطبية (غير الأيونية) كالألوتيا والكحول الميثيلي في الماء . ويذيب السكر الذي يعتبر مادة غير أيونية في الماء والكحول الميثيلي ولا يذوب في الإيثان ورابع كلوريد الكربون والجزيين . أما المركبات غير القطبية فتذوب في السوائل غير القطبية فمثلا تذيب الشحوم والزيوت التي هي عبارة عن هيدروكربونات غير قطبية في البنزين والإيثان ورابع كلوريد الكربون . وهكذا فإن المركبات القطبية تذيب في المذيبات القطبية والمركبات غير القطبية تذيب في المذيبات غير القطبية . أي أن الشبيه يذيب المشابه .

ويمكن تفسير عملة الذوبان على مستوى الحزيمات وذلك من خلال فهم القوى الكهربائية التي تعمل بين الجزيئات (أو الأيونات) . وسنحاول الآن توضيح



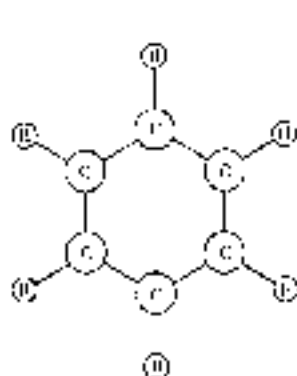
الشكل (٩ - ٣) : بعض الجزيئات القطبية .

عنينة ذوبان كلوريد الصوديوم NaCl في الماء من خلال فهم القوى الكهربائية الموجودة .

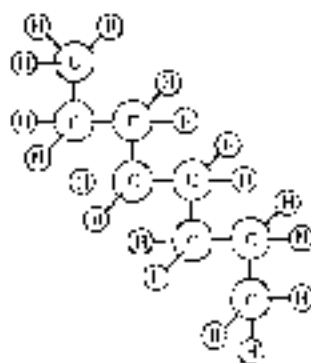
هناك حقيقة معروفة وهي ان الاجسام المشحونة تمارس قوى متبادلة . وقد وجد كولوم علاقة كمية لهذه القوى وهي . تتجاذب كل شحنتين كهربيتين مع بعضهما او تنافران عن بعضهما بقوة تتناسب مع حاصل ضرب شحنتهما وعكسيا مع مربع المسافة بينهما .

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \text{ق = الشحنة الأولى} \times \frac{\text{الشحنة الثانية}}{\text{مربع المسافة}}$$

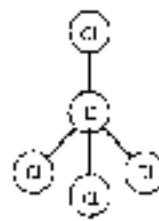
حيث أن q_1 ، q_2 قيمتا الشحنتين ، r المسافة بين مركزي الشحنتين و F عز ثلث العزل الكهربائي ϵ *dielectric constant* وهو ثابت بدون وحدات ويعتمد على الوسط الذي توجد فيه الشحنتان ففي الفراغ $\epsilon = 1$ (والجدول (٩-١) يعطي ثابت العزل الكهربائي لبعض المواد التي تستعمل كعوازل . ونلاحظ من الجدول ان ثابت العزل يزيد مع زيادة قطبية المذيب . فالماء له ثابت عزل اعلى من الكحول الميثيلي وذلك لان الماء اكثر قطبية من الكحول الميثيلي . كذلك فان المذيبات غير القطبية كالبنزين تنزل بثابت عزل كهربائي منخفض مقارنة مع ثابت العزل للمواد القطبية . وهكذا فاننا نختار عادة مذيبا له ثابت عزل كهربائي مرتفع لاذابة المركبات الايونية والقطبية . فلتعتبر الآن السطح البيني



بنزين C_6H_6
(Aromatic ring)



أوكتان C_8H_{18}
(A staggered chain of 8 carbon atoms)



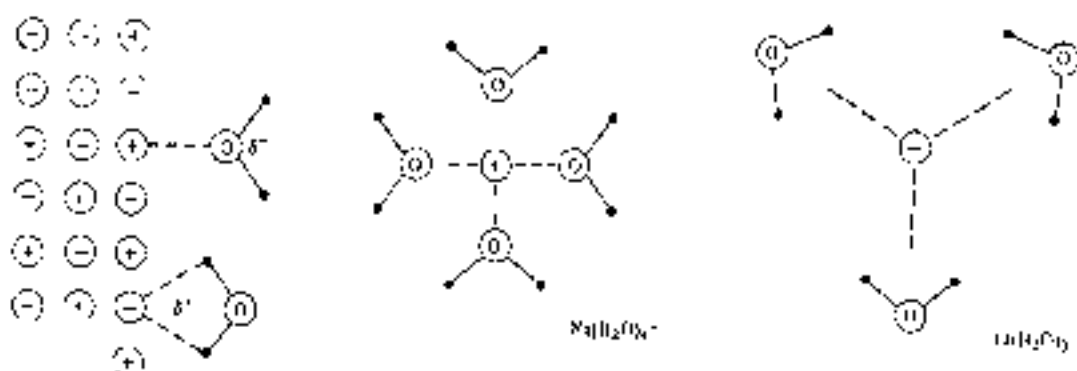
رباع كلوريد الكربون

المشكل (٩ - ٤) : بعض الجزيئات غير القطبية .

(interface) بين المادة الصلبة الأيونية Na^+Cl^- والمادة أثناء عملية الإذابة . علينا سلفاً أثناء بحث الروابط الأيونية والمواد المصنوعة الأيونية أن الروابط الأيونية هي أقوى الروابط المعروفة وأن عملية فصل أيون من التركيب البلوري الأيوني يحتاج إلى تخليص قوى الجذب بين الأيونات . وجزء الماء يستطيع أن يعمل ذلك على السطح البلوري للمادة Na^+Cl^- . والشكل (٩ - ٥ ب) يصور جزئ الماء القطبي مهاجماً الأيونات على السطح . نلاحظ المسالك من جزئ الماء يجذب إلى أيونات الصوديوم الموجبة Na^+ . وكلما زاد اقتراب ذرات الأكسجين تعمل هذه الذرات على تعادل جزء من الشحنة الموجبة التي يحملها الأيون بقوة الجذب حسب قانون كولوم ، وبالتالي يؤدي ذلك إلى انخفاض كمية لقوى الجذب بين هذا الأيون Na^+ والأيونات السالبة الأخرى في البلورة . وهكذا يصبح بالإمكان فصل الأيون عن سطح البلورة وبالتالي دخوله في الحالة السائلة (مع الماء) .

الجدول (٩ - ١) ثابت العزل الكهربائي لذيات شائعة عند ٢٥°م

التركيب	ثابت عزل
غير قطبي :	
ميكلو هيكسان C_6H_{12}	٢,٠١٥
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	٢٤,٦٣
نيتروبنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	٢٤,٨٢
ماء H_2O	٧٨,٥٤
أمونيا سائلة NH_3	٢٢,٠٢ (عند - ٣٣°م)



(ب) جزيئات H_2O تحيط بالأيونات في المحلول ، ونعادل شحناتها جزئياً ، ونظراً لذلك فإن الميل لأعداد الاتحاد بين Na^+ و Cl^- .
 (أ) جزيئات H_2O تعادل الشحنة الأيونية وتقلل من إمكان ارتباط الأيونات التي على السطح .

الشكل (٩ - ٥) : قدرة ذوبان بطورة أيونية بمذيب قطبي .

وحيث يدخل الأيون Na^+ إلى الماء يرتبط به عدد كبير من جزيئات الماء أي يصبح مهيأ (hydrated) (الشكل ٩ - ٥ ج) . وهذا سائلي يؤدي إلى انحلال أكثر 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 . وضعنا سابقاً أنه حسب قانون كولوم تتناسب القوة الكهربائية بين الأجسام المشحونة 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 وبؤدي ذلك إلى تكوين المحلول .

ومن الممكن أيضاً تفسير ذوبان المركبات القطبية في المذيبات القطبية بنفس الطريقة . فالمركبات القطبية ترتبط مع بعضها بمشابا بقوة التجاذب الكهربائي بين الأقطاب أو بالرابطة الهيدروجينية . وحين نوضح 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 تنقسم طرديا مع ضغط الغاز . وهذا المصنف يعتبر طبيعيا بالنسبة لمحاليل الغازات في السوائل . وتقل ذائبية الغاز مع زيادة درجة الحرارة ، على عكس ذائبية السوائل والمواد الصلبة ، التي تزداد بزيادة درجة الحرارة . مثلا حين نقلي الماء يقل تركيز الأكسجين فيه ، ومن الواضح أن قذف مياه ساخنة إلى جداول المياه الطبيعية قد يؤدي إلى تدمير حيياة 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 = ١000 غم	ض $\times 10^{-3}$ ثابت
١٧٥	٠.٠٠٣٠٧	١.٧٥
٣٠٠	٠.٠٠٥١٠	١.٦٧
٦١٩	٠.٠٠٦٨٨	١.٦٦
٦١٠	٠.٠١٠٠	١.٦٤
٧٦٠	٠.٠١٢٨	١.٦٨

الجدول (٩ - ٢) تأثير الحرارة على ذائبة * الغازات في الماء * * *

الغاز	٠ م	١٠ م	٢٥ م	٥٠ م	١٠٠ م
	٠.٠٠٩٦٠	٠.٠٠٠٨٧٣	٠.٠٠٠٧٨٣	٠.٠٠٠٧١٧	٠.٠٠٠٧١٥
	٠.٠٠١٠٥	٠.٠٠٠٨٣٠	٠.٠٠٠٦٤٧	٠.٠٠٠٤٨٥	٠.٠٠٠٤٢٣
	٠.٠٠٢١٢	٠.٠٠١٧٠	٠.٠٠١٢٨	٠.٠٠٠٩٣٣	٠.٠٠٠٧٥٨
	٠.٠٧٦٥	٠.٥٣٣	٠.٢١٢	٠.١٩٦	

الغازات الثلاثة الأخرى . ويعود السبب في ذلك إلى أن نيترو أكسيد الكربون يتفاعل مع الماء ليكون حامض الكربونيك .
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
 كذلك الحال بالنسبة لغازي كلوريد الهيدروجين HCl والامونيا NH_3 فان ذائبتهم في الماء عملية وذلك لتفاعلها مع الماء .

٩ - ٦ الخواص المترابطة للمحاليل COLLAGATIVE PROPERTIES

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 التيزيائية 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 انخفاض في درجة تجمد الماء (المذيب) والمثال على ذلك محلول السكر الذي تنخفض في درجة تجمد الماء (المذيب) مقدار ١٨٦ درج م° ، وأن هذا الانخفاض يتناسب طردياً مع عدد مولات المذاب الموجودة في المحلول . أي أن

* الذائبة يعطاه بعدد مولات الغاز لكل لتر من الماء .

* * ضغط الغاز فوق المحلول أو في جوي .

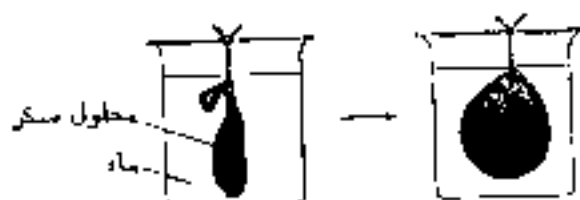
١ - يول من المذاب في ١ كجم من الماء بسبب انخفاض في درجة مجمد الماء بمقداره ١.٨°م بعض النظر عن طبيعة المادة المذابة .

وهناك ثلاث خواص مترابطة أخرى ستدرسها في هذا الفصل وهي :
الارتفاع في درجة الغليان ، والانخفاض النسبي في ضغط البخار ، والضغط الاسموزي . وسرى أيضا أن من أهم تطبيقات الخواص المترابطة للمحاليل فعين الموزن الجزيئي للمذاب . وقد كان الضغط الاسموزي أول خاصية مترابطة تدرس بكل جرائعها ، 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 بإسهاب 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 فوته يعود إلى المذيب فقط ، وأن المذاب يكون على هيئة جزيئات غير مشحونة ، أي ليس أيونات . وفي نهاية الفصل ، سنبعث التأثيرات المعقدة الناجمة عن مواد مذابة متطايرة ، أما الخواص المترابطة للمحاليل الأيونية ، فسنبحث في الفصل الرابع عشر .

الاسموزية والضغط الاسموزي Osmosis and osmotic pressure

نعم جدران الخلايا الحيوانية والنباتية أغشية شبة منمذدة ، فهي شبيهة بالنسبب الماء من خلالها ولكننا نتحدث من حربه مرور المواد الأخرى : هذه الظاهرة ، أي انتشار المذيب دون المذاب خلال غشاء ، لوحظت في منتصف القرن الثامن عشر وسُميت بالاسموزية . وقد أجرى انعام الفرنسي ديترو وشبيه بحريات عنها وهو الذي أعطاهما هذا الاسم .



الشكل (٩ - ٦) : الاسموزية . يمر الماء خلال امعاء الخنزير الذي يعتبر غشاء شبه منفذ .

عندما عُبئت اوعية 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 . و اذا
 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 دينروثيه
 ان الضغط الناتج يتناسب مع تركيز المحلول داخل الامعاء . وهذا الضغط في
 الحقيقة وكما هو معروف الان يتناسب مع الترق في التركيز . اي اذا وضمنا
 محلولين من السكر في الكأس بدلا من الماء النقي وكان تركيز هذا المحلول مساويا
 لتركيز المحلول في الامعاء نلاحظ ان الماء لا يتغسل كما في الحالة السابقة . اما
 اذا كان تركيز محلول السكر في الكأس اقل من تركيز محلول السكر في الامعاء ؛
 ينتقل من الكأس الى الامعاء حتى يتساوى تركيز المحلولين . و اذا وضع محلول
 سكر في الكأس والماء النقي في الامعاء نلاحظ ان الماء ينقل من الامعاء الى
 الكأس .

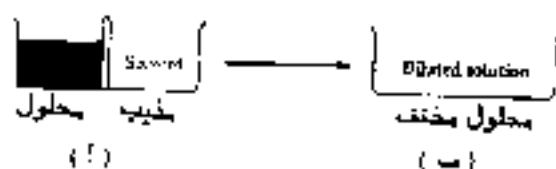
هذه التجربة توضح ان المذيب ينتقل في اى اتجاه خلال الغشاء شبه منفذ
 طالما ان هناك فرقا بين تركيز المحلولين داخل الغشاء وخارجه .

و اذا حصل مذيب ومحلول بواسطة غشاء شبه منفذ ؛ فان المذيب ينتقل
 الى المحلول . اي انه يوجد دائما ميل الى زيادة مخيف المحلول .

والشكل (٩ - ٧) بين وعاءين متصلين الى جزأين . وضع في جزء مذيب نقي

ووضع في الجزء الاخر محلول ملون لنفس المذيب . فادما رجع الفصل يحضر
 يلاحظ ان المذيب النقي والمحلول يختلطان كليا ويؤدي ذلك الى تكوين محلول
 اكثر مخفلا من المحلول الاصلي . اي ان الميل لهذا النظام هو الاختلاط الكلي .
 والسؤال الان هو : كيف يمكن ان يختلط المذيب والمحلول الاصلي اذا

كانا مقصولين بغشاء شبه منفذ علما بان الطريقة الوحيدة للاختلاط هي انتقال
 التركيز = $\frac{1}{2}$ هو التركيز = $\frac{1}{2}$ هو



الشكل (٩ - ٧) : الميل الطبيعي للاختلاط

المذيب . الجواب على هذا السؤال واضح : المذيب انقلى يجب أن يمر من خلال الفناء الى المحلول والعمليه العكسية أي انتقال المذيب من المحلول الى المذيب التقي لايمكن ان تؤدي الى اختلاط كلي . أي ان الاسموزيه تؤدي الى الاختلاط . ويمكن تعريف الضغط الاسموزي بعد تأمل تجربه من نوع آخر . فالتشكل (٩ - ٨) يبين خلية الضغط الاسموزي مقسومة الى جزأين ، بواسطة غشائية منفذ . والجزء الذي يوجد به المحلول مجهز بانبوبية ، لحمل مكبها ، يمكن استعماله لزيادة الضغط على المحلول . وفي الجزء الخاص بالمذيب يوجد انبوية شعريه في وضع مبدئي ، فأي تغير بسيط في حجم المذيب يؤدي الى ارتفاع كبير لمستوى



للشكل (٩ - ٨) : خلية ضغط اسموزي .

الجدول (٩ - ١) : تأثير التركيز على π *

ط جوي	م مول / لتر	ط لتر من جوي / مول
١٢٦	٠.٥٨٨	٢٢.٨
٢٠٠	٠.٨٠٩	٢٤.٧
٢٧٥	١.١٩	٢٣.١
٤٠٤	١.٧٩	٢٢.٦

* محاليل سكرور مائية عند درجة ١٥° م . (ط يجب أن تساوي م)
و تساوي ٢٣.٦ لتر جوي / مول عند ١٥° م

الجدول (٩ - ١٠) : تأثير الحرارة على π

ض جوي	د كلغم	ض جوي / كلغم
٦٤٩ر	٢٧٣	٠.٢٣٧ر
٦٦٦ر	٢٨٠	٠.٢٣٧ر
٦٨٤ر	٢٨٩	٠.٢٣٧ر
٧٢١ر	٢٩٥	٠.٢٤٤ر
٧٤٦ر	٣٠٩	٠.٢٤١ر

لنسل داخل هذه الانبوبة . وكما نعلم يميل المذيب الى الانتقال الى المحلول .
 فاذا وصعت اوزان على المكبس فإن 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 الأنبوبة 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 (π) وكان العالم 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 - ١٠) و (٩ - ٥) وهي
 توضح أن π يتناسب طرديا مع التركيز ودرجة الحرارة في المحاليل المخففة. »

وبإدخال ثابت تناسب k نحصل على العلاقة

$$\pi = kCT \quad (٩ - ١)$$

وأول من أوضح التشابه بين تصرف الضغط الاسموزي للمحاليل المخففة
 وضغط الغاز المثالي العالم الكيميائي المراتدي (توماس 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 سكرز مائي تركيزه ٠.٢٩٤ مول ($\frac{\text{ط}}{\text{لتر}}$) يجب أن تساوي ر ت « وتساوي ٠.٢٤١ر ض
 جوي / كلغم عند درجة ٢٩٤ر. »

الضغط الاسموزي للمحاليل المخففة

$$P = RCT$$

والضغط للغاز المثالي ض $P = CRT$ حيث $C = \frac{n}{V}$ أو $C = \frac{g}{M \cdot V}$

وحيث نجد قيمة ثابت التناسب ك في المعادلة ٩ - ١ نجد أنها مساوية لقيمته الثابت R وهو ثابت الغاز المثالي . وهكذا فإن التماثل يعتبر تقريبا كاملا في المعادلتين .

المثال (٩ - ١) : الضغط الاسموزي لطول من السكر مركز ٩.٥/٨٨ جري عند ١٤ م يساوي ١.٢١ ضغط جوي . احسب ثابت التناسب ك في المعادلة ٩ - ١ .
الحل : $P = CRT$

$$C = \frac{P}{RT} = \frac{1.21 \text{ جري}}{0.082 \text{ لتر} \cdot \text{جري} / \text{مول} \cdot \text{ك} \cdot 287 \text{ كلفن}} = 5.1 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

والمعادلة ٩ - ١ هي حلالة الدراسات المهمة التي اجراها بغير على الضغط الاسموزي للمحاليل المخففة وهي في الحقيقة معادلة تجريبية ولحقها ادوات ايضا من النظرية الديناميكية الحرارية .

ويوضح هذا الاستنتاج نقطة هامة : فالمعادلة (٩ - ١) ليست الا معادلة تقريبية تنطبق فقط على المحاليل المخففة وهناك معادلات اكثر تعقيدا يجب استخدامها للحصول على قيم دقيقة للضغط الاسموزي حين يكون التركيز ذا قيمة عالية . ويريد ان نوضح هنا انه حين تلتق معادله تجريبية من نظرية فيزيائية فان التقريب يستخدم للتغلب على الصعوبات الرياضية . وهذا التقريب يحد من الشرور التي يمكن استخدام المعادلة فيها . فبدراسة الاستنتاج النظري للمعادلة نستطيع ان نعرف حدود استخدام المعادلة التجريبية ويتفصح لنا الطريق للحصول على قياسات لها معنى وتحليل افضل للنتائج . فمثلا نعلم ان المعادلة (٩ - ١) تنطبق بدقة على المحاليل الاكثر تحفقا ولذا فان حساب الازان التجريبية من هذه المعادلة يكون اكثر دقة في المحاليل المخففة .

المثال (٩ - ٥) :

وجد تغير ان الضغط الاسموزي الذي ينتجه محلول مثلي بحوي

على ١٩٩٤ رجم من السكر في ١٠٠ مللتر من المحلول يساوي ٧٠٤ ر جوي على درجة ١٥ م ، وان الضغط الذي ينتجه محلول يحتوي على ٢٨٢ ر جم من السكر في ١٠٠ مللتر من المحلول على نفس درجة الحرارة يساوي ٢٥٢ ر جوي احسب الوزن الجزيئي للسكر (سكروز) من المعلومات المعطاة .

الحل : باستخدام المعادلة ٩ - ١ : $\frac{P}{P^\circ} = \frac{n}{N}$ ، نحصل على :

$$\frac{P}{P^\circ} = \frac{n}{N} \Rightarrow \frac{252}{704} = \frac{n}{N}$$

وعند المولات $n =$ الوزن الجزيئي N

$$\text{نقص المعادلة طح} = \frac{P}{P^\circ} \times \frac{N}{n}$$

$$\text{اي ان } \frac{P}{P^\circ} = \frac{N}{n} \Rightarrow \frac{252}{704} = \frac{N}{n}$$

وباستخدام القيم المعطاة للمحلول الاول نحصل على

$$\frac{252}{704} = \frac{N}{n} \Rightarrow \frac{252}{704} = \frac{N}{\frac{288 \text{ رجم}}{232 \text{ جم/مول}}}$$

الوزن الجزيئي $N = \frac{288 \text{ رجم} \times 232 \text{ جم/مول}}{704} = 96 \text{ رجم/مول}$

وبما ان القيمة المقبولة للوزن الجزيئي للسكر (سكروز) هي

$$342 \text{ رجم/مول} \Rightarrow \text{هناك خطأ في القيمة يعادل } \frac{342 - 96}{342} \times 100 = 72\%$$

واذا استخدمنا القيم المعطاة للمحلول الثاني الاكثر تركيزا نحصل على

$$\text{الوزن الجزيئي } = \frac{252 \text{ رجم}}{2.64 \text{ مول}} = 96 \text{ رجم/مول}$$

$$\text{اي ان الخطأ زاد الى ما يعادل } \frac{342 - 96}{342} \times 100 = 72\%$$

$$\text{الوزن الجزيئي } = \frac{252 \text{ رجم}}{2.64 \text{ مول}} = 96 \text{ رجم/مول} \Rightarrow \text{اي ان الخطأ زاد الى ما يعادل } \frac{342 - 96}{342} \times 100 = 72\%$$

Raoult's law **فانسون راول**

في اواخر القرن التاسع عشر درس فرنسوا ماري راول تأثير المذيب على درجة انحدار والضغط البخاري للمحاليل الثقبية 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 الآن بـ **قانون راول** . وهو :

الانخفاض النسبي في الضغط البخاري $\left(\frac{P^\circ - P}{P^\circ} \right)$ يساوي الكسر المولي للمذيب في محلول مخفف .

ويكن التعبير عن التغير بالعلاقة الرياضية :

$$S_2 = \frac{S_1 - S_2}{X_2} \quad (3-9)$$

وعلى ما يعبر عن ناتون راؤول بالعلاقة

$$S_2 = S_1 - X_1$$

وبمثل S_2 الكسر المولي للغيب . ويمكن اشتقاق المعادلة (٩ - ٤) من المعادلة (٩ - ٣) وذلك بوضع (١ - S_1) بدلا من S_2

المثال (٩ - ٦) :

لاحظ راؤول في إحدى تجاربه أنه حين إذابة ٢٧.٦ جم من بنزالدهيد C_2H_5O في ١٢٨ جم من إيثيل إثير C_2H_5O عند ١٨° م كان انحناء البخاري للإثير يساوي ٣٥٢ تور علما بأن الضغط البخاري للإثير النقي يساوي ٤.٤ تور على نفس درجة الحرارة . هل هذه المشاهدات متوافقة مع المعادلة ٩ - ٣ ؟

الحل : لكي نجد على هذا السؤال يجب أن نحسب الكسر المولي للبنزالدهيد ونرى الانخفاض النسبي للضغط البخاري .

الكسر المولي للبنزالدهيد (المذاب) $S_2 =$

$$= \frac{\text{مولات بنزالدهيد}}{\text{مولات بنزالدهيد} + \text{مولات إثير}}$$

$$= \frac{27.6}{27.6 + 128}$$

$$\text{ولكن } S_2 = \text{مولات بنزالدهيد} = \frac{27.6}{27.6 + 128}$$

$$= \frac{27.6 \text{ جم}}{155.6 \text{ جم}} = 0.177 \text{ مول}$$

$$S_2 = \text{مولات إثير} = \frac{128}{155.6}$$

$$= \frac{12.8 \text{ غم}}{74 \text{ غم/مول}} = 171 \text{ مول}$$

$$\therefore \text{س } 7 = \frac{+26.0}{171 + 26.0} = 0.130$$

ويمكن حساب الانخفاض في الضغط البخاري من قيم الضغط البخاري

المطاف:

$$\text{ض}^{\circ} - \text{ض} = 352 - 4.4$$

$$\text{ض}^{\circ} = \frac{129}{4.4} = 29.3$$

$$\therefore \text{هكذا فإن س } 7 = \frac{\text{ض} - \text{ض}^{\circ}}{\text{ض}^{\circ}}$$

فهذه النتيجة تتوافق مع قانون راؤول .

وفي المثال التالي (٩-٧) سيوضح لنا أنه بالإمكان تقدير الوزن الجزيئي للمذيب معرفة قيمة الانخفاض النسبي في الضغط البخاري . ولكن يجب أن ننوه أنه من السهل الحصول على قيم دقيقة للأوزان الجزيئية باستخدام هذه الطريقة . والسبب في ذلك يعود إلى أن قانون راؤول ينطبق فقط على المحاليل المخففة في هذه المحاليل فإن الضغط البخاري للمذيب لا يختلف كثيراً عن الضغط البخاري للمذيب النقي . ولذا فإن من الصعب الحصول على قيمة دقيقة للفرق بين الضغطين من ض أي أن قيمة ض - ض لا تكون دقيقة .

المثال (٩ - ٧) :

حين إذابة ٣ جم من عينة من مذاب غير متطاير في 100 جم من الماء كانت قيمة الضغط البخاري للمطول تساوي 31.81 تور عند ٢٠° م . احسب الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب علماً بأن ضغط بخار الماء النقي على نقطة الانتران عند ٢٠° م يساوي 31.82 تور .

الحل : حسب قانون راؤول (المعادلة ٩-٣) :

ض^٠ - ض

الكسر المولي للمذاب س_٢ = $\frac{\text{ض}^0 - \text{ض}}{\text{ض}^0}$

$$\frac{0.5 / 1.5}{0.5 / 1.5 + 0.5 / 1} = \frac{0.5}{0.5 + 0.5} + \frac{\text{ض}^0 - \text{ض}}{\text{ض}^0} = 0.5$$

حيث ج الوزن الجزيئي للماء = 18 جم

ج^٠ الوزن الجزيئي للمذاب

وبوضوح القيم المغطاة في المعادلة (٩-٣) والسر في الحل لإيجاد ج^٠ ، نحصل على :

$$\frac{0.5 / 1.5}{0.5 / 1.5 + 0.5 / 1} = \frac{21.82 - 21.71}{21.82} = \frac{100}{18}$$

وبطل المعادلة نجد قيمة ج^٠ الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب = 182 جم .
لاحظ انه بالرغم من ان الصقطين ض^٠ و ض معلومان لدرجة ارتفاعهم
معروفة فان الفرق بينهما ض^٠ - ض ويساوي 11 ار ، تور معلوم نقط لرقمين
معنويين وهكذا فال الوزن الجزيئي للمذاب معلوم فقط لرقمين معنويين وليس
لثلاثة كما هو معطى .

Freezing-point depression

الانخفاض في درجة التجمد

نفسنت التجارب الاولى التي اجراها راؤول على المحاليل التحسري عن
ظاهرة كانت معروفة جيدا وهي ان درجة تجمد المحاليل المنخفضة اقل من درجة
تجمد المذيب النقي . وبالتعبير عن التركيز بعدد مولات المذاب بين راؤول ان
الانخفاض في درجة التجمد هي خاصية مترابطة للمحاليل .

وبعتمد الانخفاض في درجة التجمد Δ_f حلول مخفف على التركيز الجزيئي
للمذاب وطبيعة المذيب ولا يعتمد على طبيعة المذاب . والانخفاض في درجة
تجمد أي محلول مخفف متناسب طرديا مع المولالية للمذاب وتعطى بالعلاقة

$$K = 1.5 - 1.0 \quad (5-9)$$

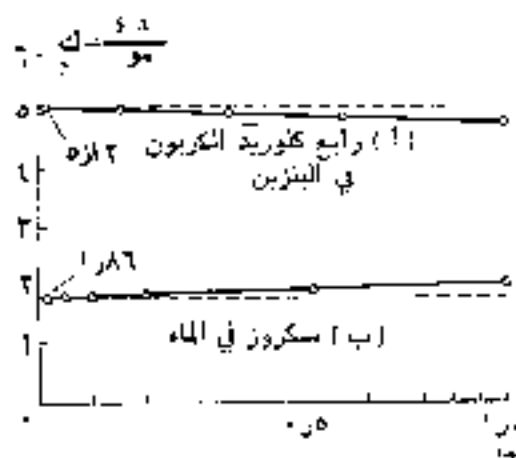
أما K فهو ثابت التناسب ويدعى الثابت المولالي للانخفاض في درجة التجمد وهو الانخفاض في درجة التجمد لكل مول من المذاب في 1 كجم من المذيب ومن الجدول (٩-٦) نلاحظ أن هذا الثابت يعتمد على المذيب .

وهكذا فإن الثابت المولالي لدرجة التجمد هو مقدار الانخفاض في درجة التجمد الذي يطرا على محلول تركيزه 1 م إذا كان الانخفاض في درجة التجمد يعطى بالمعادلة (٩-٥) لمحلول تركيزه يعادل 1 مولا واحدا ، وفي الحقيقة إن حيودا عن هذه المعادلة يلاحظ لتركيزات أقل من هذا التركيز 1 م . ويبين الشكل (٩-٦) العلاقة بين $\frac{\Delta T}{m}$ مع m لمحلولين هما رابع كلوريد الكربون في البنزين ومحلول السكر في الماء . من المعادلة (٩-٥) يجب أن تكون $\frac{\Delta T}{m}$ ثابتة بثبوت m

ويجب أن تعطى خطا انحناء متماثا بمساوي صنرا . ولكن الشكل الذي هو عبارة عن نتائج تجارب عملية يبين أن كلا المحلولين يظهران حيودا عن المعادلة (٩-٥) . وهذا الحيود مستمر ويمكن إهماله لتركيز أقل من ١ مولا . وهكذا فإن الأوزان الجزيئية التي تحسب من تجارب درجة التجمد لمحاليل تركيزها أقل من ١ مولا يمكن الاعتماد عليها .

الجدول (٩-٦) : ثابت الانخفاض في درجة التجمد المولالي :

المذيب	(درجة التجمد°م)	K_f درجة - كغم مذيب / مول مذات
بنزين	٥.٥	٢.١٥
كلور Camphor	١٧٨.٤	٣٧.٧
سيكلوهكسان	٦.٥	٢.٠٥
نفتالين	٨.٠٢	٦.٩
ماء	١.٨٦	١.٨٦



الشكل (٩-٨) : مقارنة بين نتائج درجة التجمد وبين التوقعات .

المثال (٩-٨) :

وجد أن درجة تجمد محلول مكون من ٦٦٤ غم أسيتون مذاباً في ١٠٠ غم من الماء تساوي $- ٢.١^{\circ} \text{C}$. احسب الوزن الجزيئي للأسيتون

الحل : يمكن حل هذه المسألة بالتعويض في المعادلة (٩-١٥) :

$$\Delta T = K_f \cdot m$$

نأخذ المظلة للانخفاض في درجة التجمد أي $\Delta T = 2.1^{\circ} \text{C}$ تساوي الفرق بين درجة تجمد الماء النقي 0°C ، ثم ودرجة تجمد المحلول ، إذن $\Delta T = 2.1^{\circ} \text{C}$. ونجد قيمة K_f من الجدول (٩-٥) فيكون $K_f = 1.86^{\circ} \text{C}$.

ونعرف المولالية بأنها عدد مولات المذاب في ١ كجم من المذيب . فمستخدماً افتراضاً محلولاً يحتوي على m غرام من المذاب الذي وزنه الجزيئي J ، مذاباً في E غرام من المذيب ، فنجد مولات المذاب يساوي $\frac{m}{J}$ ، وعدد كيلو غرامات المذيب يساوي $\frac{E}{1000}$.

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كجم المذيب}} = \frac{\frac{m}{J}}{\frac{E}{1000}} = \frac{m}{J} \cdot \frac{1000}{E}$$

أي أن $m = \frac{m}{J} \cdot \frac{1000}{E}$

وبالتعويض في المعادلة (٩ - ٦) القيم $\gamma_1 = 1644$ غم / غم $\gamma_2 = 100$ غم / غم ، نحصل على :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\text{غم مذاب}}{\text{كغم ماء ج}}$$

وباستعمال المعادلة (٩-٥) نستطيع حساب ج_١

$$\gamma_1 = \gamma_2 \times \frac{\text{ك}}{\text{ك}} = 100 \times \frac{1644}{100}$$

$$\text{أي أن } \gamma_1 \text{ درجة} = 1644 \times \frac{\text{درجة كغم ماء ج}}{\text{مول مذاب}} \times \frac{1644}{100} \times \frac{\text{غم مذاب}}{\text{كغم ماء ج}}$$

فيكون ج_١ = ٥٧ غم / مول استون !

ولحل هذا النوع من المسائل يمكن أن نموض المعادلة (٩-٦) في المعادلة (٩-٥) لتحصل على ج_١ مباشرة .

$$\gamma_1 = \gamma_2 \times \frac{\text{ك}}{\text{ك}} = 100 \times \frac{1644}{100}$$

$$\text{فإن } \gamma_1 = 100 \times \frac{1644}{100} = 1644 \text{ غم / ك د (٩-٦)}$$

فلذا عوضنا في المعادلة (٩-٧) نحصل على الوزن الجزيئي للاسيتون مباشرة :

$$\gamma_1 = \frac{100 \times 1644 \times 1644}{100 \times 100} = 1644 \text{ غم / مول} - 57 \text{ غم / مول}$$

والوزن الجزيئي الحقيقي للاسيتون ٥٨ غم / مول . ولكي نحصل على قيمة

أكثر دقة الوزن الجزيئي يجب الحصول على قراءة أكثر دقة للانخفاض في درجة التجمد . ففي هذا المدى من التركيز تعطى طريقة الانخفاض في درجة التجمد أوزاناً جزيئية تكون الشك فيها أقل من ١٪ .

Balling-point elevation

الارتفاع في درجة الغليان

يوجد أن المذاب في المحلول بسبب ارتفاعاً في درجة غليان المحلول ، لانخفاض درجة التجمد . والارتفاع في درجة غليان المحلول المنخفض يتناسب طردياً مع تركيز المذاب كما هو الحال في الانخفاض في درجة التجمد . ويعبر عن

مركز المذاب بالمولالية . لها معادلة الارتفاع في درجة التليان تتنبه المعادلة

$$(9-5) \quad \Delta T = K_f \times m$$

حيث K_f ثابت الارتفاع المولالي في درجة التليان وهو يشبه K_b ولترسمكون
عدة أقل من قيمة K_b .

وبتمويض التعريف الرياضي للمولالية المعطى بالمعادلة (9-6) في المعادلة
(9-5) وإعادة تنظيم المعادلة نحصل على معادلة مقيدة جدا لتعيين الوزن
الجزيئي من قياسات ΔT .

$$M = \frac{1000 \times K_f}{\Delta T \times w} \quad (9-9)$$

وهذا أعطيت فم K_f لخصيات مختلفة في الجدول (9-7) . وعامة يكون الانخفاض
في درجة التجمد أعلى من الارتفاع في درجة التليان للمحاليل التي لها نفس التركيز
والنسب في ذلك أن K_f يكون عادة أعلى من K_b .

المثال (9-9) :

يقلى محلول يتكون من ٥.٥0 غم من مادة عضوية مذابة في ٢٧.٥ غم
من CCl_4 عند $81.5^\circ C$. احسب : (أ) مولالية المحلول ، ب) الوزن
الجزيئي للمذيب .

الحل : K_f لـ CCl_4 : رابع كلوريد الكربون تساوي ٥.٥0 ودرجة غليانه العادية
تساوي $76.8^\circ C$. فالارتفاع في درجة التليان = $81.5 - 76.8 = 4.7^\circ C$
وبالتعويض في المعادلة (9-9) نحصل على $m = 0.5$ ودرجة كغهديب $\times$ مول

$$4.7 = \frac{1000 \times K_f \times m}{M \times w}$$

مول مذاب

$$4.7 = \frac{1000 \times 5.5 \times 0.5}{M \times 27.5}$$

٩٩٠ مول مذاب كغم مذيب

ب) ولحساب M نستعمل المعادلة (9-9) :

$$M = \frac{1000 \times K_f}{\Delta T \times w} = \frac{1000 \times 5.5}{4.7 \times 0.5} = 234$$

$$= 234 \text{ غم / مول}$$

٩. ذلك رتبان مغنيمان فقط في هذه الحسابات . لـ ٩٥

الجدول (٩ - ٧) : القابض المولالي للأوتشاع في درجة الغليان

الغليان	درجة الغليان ، م	كغم مليل / مول مذاب
رابع كلوريد الكربون	٧٦.٨	٥٠
بنزين	٨٠.٠	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 خامسة مترابطة في محلول ، يعنى وجود الخواص الأخرى . وقد استطاع أن يحقق ذلك بتطبيق نظريته ديناميكية حرارية صعبة . وسنحاول أن نجد العلاقات التي تربط بين الخواص المترابطة بطريقة كمية .

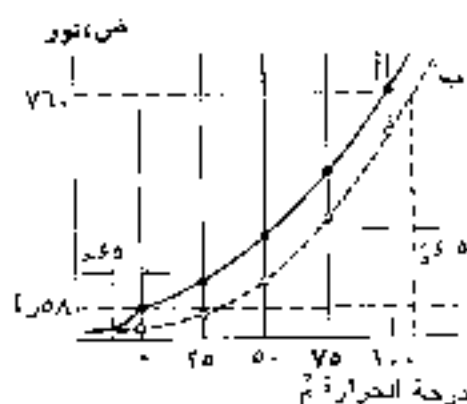
لنفترض أننا نعلم قانون راؤول : $\Delta T = K_f \cdot m$ ، فهذا التعبير نفقون راؤول يقول أن ضغط بخار المذيب في محلول ما يكون دائماً أقل من ضغط بخار المذيب النقي لأن m يكون دائماً أقل من واحد . وإذا رسمنا العلاقة بين ضغط البخار ، للماء النقي ودرجة الحرارة عند 25°C ، 50°C ، 75°C ، و 100°C نحصل على المنحنى 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 مب في الشكل (٩-١٠) . فحسب قانون راؤول يكون ضغط بخار المحلول على كل من درجات الحرارة أقل من ضغط بخار المذيب . ويوجد الماء بظهوريه 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 . ويعنى ذلك أن درجة تجمد المحلول أقل من صفر $^\circ\text{C}$ ، لأن ضغط بخار المحلول أقل من ضغط بخار المذيب النقي .

وعلى الطرف الآخر لننتقن نرى أن ضغط بخار الماء يحصل ٧٦. شـمـور عند ١٠٠°م. ولكن ضغط بخار المحلول اقل من ٧٦. تور شد ١٠٠°م. ويجب أن يسحب المحلول إلى درجة أعلى من ١٠٠°م قبل أن يبدأ في الغليان لأن ضغط بخار المحلول انخفض (أي صار اقل من ضغط بخار المذيب). ولذا فإن المحلول سينبلي على درجة أعلى من الدرجة التي يغلي عليها المذيب النقي.

ولكي تكمل الصورة لنعتبر خلية الضغط الاسموزي المبينة في الشكل (٨-٩). ففي الخلية يفصل المشاء شبه النفذ بين المذيب النقي والمحلول ويسمح هذا المشاء بسريان المذيب فقط. وحسب قانون راؤول فإن المذيب انسي له ضغط بخار أعلى من ضغط البخار للمذيب في المحلول. ويرسب على ذلك تفرغ المذيب من خلال المشاء شبه المنفذ إلى المحلول. وهكذا تحدث الاسموزية. وبهذا تكون قد استعققتنا بطريقة كمية ثلاث خواص أخرى مبينتين بخاصية واحدة وهي قانون راؤول. وباستخدام النظرية الدينامية الحرارية يمكن استنتاج علاقات رياضية مبينتين بقانون راؤول. وهذه العلاقات أعطيت في بداية هذا الفصل

كمثالين تجريبيين: $\Delta T = K_f \cdot m$ و $\Delta P = K_p \cdot m$ هــر = كـمـو

وهذا ما فعله فانت هوف. فمعالجته لهذا الامر تضمنت اشتقاق معادلات أكثر دقة لتعويض المترابطة للمخاليل. وبين أن المعادلات البسيطة للخواص المترابطة والتي نحدثنا 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 متطيرة

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:

$$P_1 = \text{ضغط بخار المذيب فوق المحلول} = P_1^0 \cdot X_1$$

$$P_2 = \text{ضغط بخار المذاب فوق المحلول} = P_2^0 \cdot X_2$$

ويمكن باستعمال قانون دالتون للضغوط الجزئية كتابة معادلة لضغط

المخار الكلي .

$$P_{\text{كلي}} = P_1 + P_2 = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2$$

المثال (٩-١٠):

احسب ضغط البخار لكل من الماء والكحول الايثيلي وكذلك ضغط البخار الكلي لمزيج محلول مكون من ١٠٠ غم من كحول الايثيل في ١٠٠ غم من المحلول عند ١٩ م . علماً بأن ضغط البخار للماء والكحول الايثيلي عند ١٩ م يساوي ١٩.٣ (مور و مور) تور على التوالي .

الحل: ضغط بخار الماء يعطى بالمعادلة

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1 = 19.3 \times \frac{\frac{1}{18}}{\frac{1}{18} + \frac{1}{46}} = 12.2 \times \frac{1}{2.2} = 5.5 \text{ تور}$$

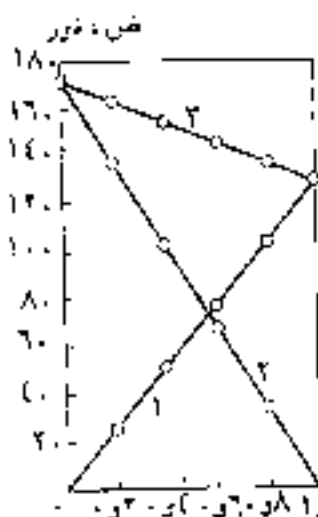
وضغط البخار للكحول الايثيلي (C_2H_5O) وزنه الجزيئي = ٤٦ غم / مول :

$$P_2 = P_2^0 \cdot X_2 = 17.4 \times \frac{\frac{1}{46}}{\frac{1}{46} + \frac{1}{18}} = 12.2 \times \frac{1}{2.2} = 5.5 \text{ تور}$$

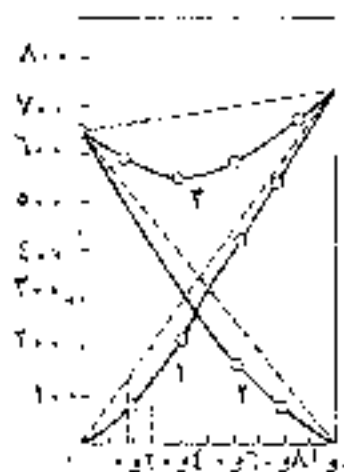
$$\text{فالضغط الكلي} = P_1 + P_2 = 17.4 + 5.5 = 22.9 \text{ تور}$$

إذا تكون محلول من مركبين متشابهين كيميائيا ومتطابقين فال كلا المركبين يخضعان لقانون راؤول وعلى جميع التركيزات ، وبالرغم من وجود حيود عن القانون في معظم الحالات إلا أن قانون راؤول اكتسب معنى خاصا حين يطبق على خواص المحاليل ، ويعتبر المحلول مثاليا إذا خضع المذيب لقانون راؤول . ومن الممكن تفسير الحيود عن المثالية باعتبار القوى المختلفة العاملة بين الجزيئات (والأيونات) التي تكون المحلول . ماذا كان ضغط البخار للمحلول أقل من المتوقع من قانون راؤول (حيود سالب) فان ذلك يعني أن القوى بين الجزيئية في المحلول أقوى من القوى بين المكونات النقية منفردة . وذلك يعني أن

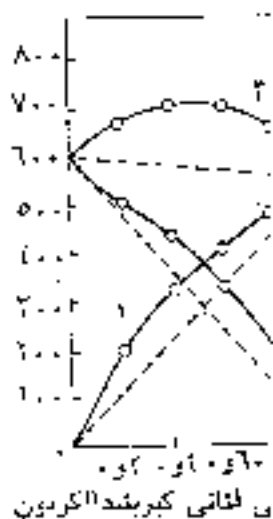
(ب) ضغط البخار لمحلول استوف
كلزورغورم في درجة ٥٥ م . انضغط
الجزيئي للكلوروفورم يساوي ١ ،
وللأستون ٢ . والضغط الكلي
يساوي ٢ .



(أ) ضغط بخار محلول من ثنائي
بروميد الأنيولين وثاني بروميد
البروبينين في درجة ٨٥ م .
الضغط الجزيئي لثنائي بروميد الأنيولين
٢ - وثنائي بروميد البروبينين ١ -
انضغط الكلي .



الكسر المولي للكلوروفورم



محاليل ثنائي كبريتيد الكربون
لستول في درجة ٣٥ م

المشكل (٩ - ١١) : ضغط البخار فوق المحاليل الزوجية المكونة من سائل

منظاير بذوب ذوبانا تاما في السائل الثاني .

ميل الجزئي للهروب من المحلول يقل وبالتالي فإن ضغط البخار للمحلول يقل من المتوقع ، وإذا كان ضغط البخار للمحلول أكثر من المتوقع (حيود موجب) فإن ذلك يعني أن القوى بين الجزيئية في المحلول أضغط من القوى بين المكونات النقية منفردة ، أي أن ميل الجزئيات للهروب من المحلول تزيد وبالتالي فإن ضغط البخار للمحلول أعلى من المتوقع ، والشكل (٩ - ١١) يبين المحاليل-م التي تخضع لقانون راؤول (مخصى ٢) وذلك التي لها حيود سالب من قانون راؤول (محتسب ب) . أما مخصى ١ فبين المحاليل التي لها حيود موجب .
والمحاليل التي تحيد عن قانون راؤول فلها تحيد أيضا عن قوانين الخواص المترابطة الأخرى . وهذه النتيجة طبعاً متوقعة لأن الخواص المترابطة تعتمد بعضها على بعض .

٩ - ٩ الانحراف عن التصرف المثالي للمحاليل

DEVIATIONS FROM IDEAL-SOLUTION BEHAVIOR

٩-١١-١ الشكل (١١-١١) . ضغط البخار فوق محلول بكتير من الإيثانول $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ والكلوروفورم CHCl_3 لتركيزات مختلفة من المحلول . ونرى من هذا الشكل أن ضغط البخار للمكونات أقل من الضغط المتوقع فيها لقانون راؤول وعلى كل التركيزات ، فمثلاً حين يكون الكسر المولي للكلوروفورم ٠.٢٦ ، فإن ضغط البخار عليه يساوي ١٣٠ تور . وهذا الضغط أقل بكثير من ٢١٠ تور المتوقع من قانون راؤول ، أي أن المحلول يتصرف وكأن تركيز الكلوروفورم أقل بكثير من ٠.٢٦ كسر مولي . فإذا كان المحلول مثلياً حصل ضغطه البخاري إلى ١٣٠ تور حين يكون كسر المولي ٠.١٥ فقط ، أي أن التركيز الفعلي للكلوروفورم في هذا المحلول الحقيقي ٠.١٥ كسر مولي بالرغم من أن التركيز المقاس ٠.٢٦ كسر مولي . والفارق بين التركيز الفعلي والتركيز المناس يلاحظ في الخواص المترابطة للنظيرين في السريان عند تركيزات مختلفة ، وقد أعطيت النتائج في الجدول (٩-١١) . فحين يكون تركيز المحلول ٠.٣٧ مول يحتل الانخفاض في درجة التجمد المحسوب من المعادلة (٩-٩) أن الانخفاض المقيس بنسبة ١٪ ، ولكن على التركيزات الأعلى للمحلول نلاحظ أن الانخفاض في درجة التجمد المقيس أقل بكثير من الانخفاض المحسوب من المعادلة (٩-٩) . ونستطيع تفسير هذه النتائج بنموذج

التركيز الفعال للمحاليل ، والتركيز الفعال هو قمة التركيز المحسوب من قانون الخامسة المترابطة باستعمال نتائج قياس الحامض ، فمثلا انتركيز الفاصل لحلول البنزوين في البنزين يمكن حسابه من الانخفاض في درجة التجمد على مركز معين ، فعن يكون التركيز انجيني المحلول ٥٨٩ ورمول ننخفض درجة التجمد بمقدار ٢.٧٢٧ م وعليه يكون التركيز الفعال المحلول :

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{2.727}{0.5} = 5.454$$

والتركيز الفعال للمحلول يسمى عادة بالفعالية أو النشاط activity أو ويرمز له بالحرف *a* ، وفي اغلب الاحيان يستعمل مبادل النشاط activity coefficient γ ليحتصر فيكونت المحلول ، ومعامل النشاط γ ويرمز له بالحرف γ ، هو نسبة القيمة المئوية للخصبة المترابطة الى القيمة المحسوبة من المعادلات ، ويرتبط النشاط ومعامل النشاط بالعلانية البسيطة التالية :

$$a = \gamma \times \text{concentration} \quad \text{أو} \quad a = f \times \text{concentration}$$

والمعادلات التالية تعرف بمعامل النشاط بدلالة اي خاصية جسمية colligative property

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} \quad \text{أو} \quad \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\text{ضغط البخار (المقاس)}}{\text{ط (المتين)}} \quad \text{أو} \quad \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\text{المحسوبة}}{\text{ضغط البخار (المحسوب)}} \quad \text{أو} \quad \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{\text{المحسوبة}}{\text{ط (المحسوب)}}$$

الجدول (٩ - ٨) : الانخفاض في درجة التجمد لحلول بنزوين

$C_6H_5NO_2$ في البنزين C_6H_6

التركيز م	المحسوبة		التركيز م
	المعادلة (٩ - ٥)	المقاسة (١)	
(٣)	(٢)	(١)	(٣)
١.٢٧	٢.٦٩٩	٢.٨٩	١.٢٧
٥.٨٩	٢.٠١	٢.٧٢٧	٥.٨٩
٨.٦٨	٤.٥٨	٢.٩١٥	٨.٦٨
٢.٠٤	٤.٥٨	٢.٩١٥	٢.٠٤
٢.٠٤	١.٠٢	٨.٠١٥	٢.٠٤

المثال (٩ - ١١) :

احسب معامل النشاط والنشاط لمطول نيتروبنزين في البيرين تركيزه ٨٩٨ مول (مو) . اسمعيل الذوايح الجدول (٩ - ٨) .
 كج للبيرين = ٥١٠ م .

الحل : معامل النشاط هو :

$$a = \frac{\Delta \text{ الضغط}}{\Delta \text{ الضغط}} = \frac{\Delta \text{ الضغط}}{\Delta \text{ الضغط}} = \frac{3965}{458} = 8.63$$

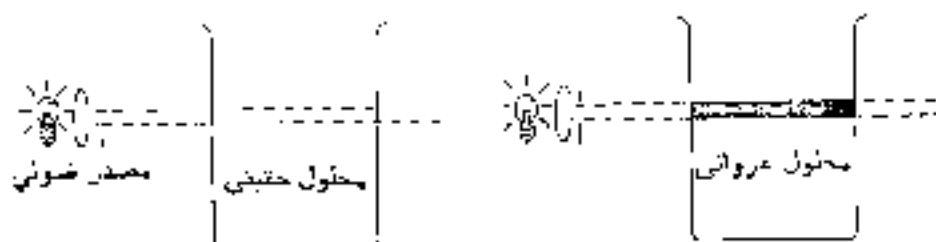
والنشاط هو : $a \times m = 8.63 \times 0.898 = 7.74$ م .

وطبعا حسب تعريفنا الرياضي على النشاط والتركيز الفعلي بمفعلان (النظر الى العمود الاخير في الجدول (٩ - ٨) والتفسير الحقيقي لحيود المحاليل عمن قوانين الخواص المترابطة مفتحته في الفصل الرابع عشر .

colloids

٩ - ١٠ المواد الغروانية

حين نضئ مصباح المبردة في ليلة كثيرة الضباب يستد معقم النصف - و
 بواسطة قطرات الماء الدقيقة . وقطرات الضباب المصغرة هي كتل
 صغيرة من الماء لم تدمط على الارض باربعها مع جزيئات الهواء . فالحساب
 مثل على انتشار قطرات السلال الحقيقة في الغاز . والمظهر المنشر لا يكون
 منشرا على هيئة جزيئات منفردة كما هو الحال في المحاليل الحقيقية . وعلى أية
 حال يكون الضباب ثابتا وحتاسا . وعندما يكون المظهر المنشر دقائق مادة
 جمالة او مادة صلبة في انجاز يسمى بالايرومول aerosol . ويسمى
 نادة التاجه عن انتشار دقائق مادة في مادة اخرى بالمادة الغروانية colloid .
 والايرومول هو نوع خاص من المواد الغروانية . وقد ينتج المادة الغروانية عن
 انتشار مادة صلبة او سائلة او غريبة في مادة سائلة او صلبة . ولا يوجد هناك
 اثلة على انتشار مادة غازية في مادة غازية . واغلب المواد الغروانية
 من الحمول او العكر sols وهي دقائق صلبة منتشرة في سائل .
 اما الجل او الجيلاتين gels فينتج عن تعلق دقائق سائلة في مادة صلبة .



(أ) الشعاع لا يرى عندما ينتشر
إليه على زاوية ٩٠° ، حيثما يمر من خلال
محتول حقيقي .

(ب : الشعاع يرى) عندما ينظر إليه
على زاوية ٩٠° ، حيثما يمر من خلال
محتول غروائي ، لأن الشعاع ينتشر
في جميع الاتجاهات بواسطة الدقائق
الغروائية .

الشكل (٩-١٢) تأثير نيندال

وينج المستحلب *emulsions* عن معلق دقائق مثل في سائل آخر لا تختلط
معها . والامتد على هذه الأنواع من المواد الغروائية مدونة في الجدول (٩-٩) .
وتد تبدو المواد الغروائية مثل المحاليل الحقيقية ولكن يمكن التمييز بينهما بسهولة
وذلك بمرير حزمة ضوئية خلالها ، فإذا راقبنا الحزمة الضوئية جنباً إلى جنب
من خلال المحلول الحقيقي الذي يتكون من جزيئات منفردة منتشرة ولكن الضوء
ينتشر في المادة الغروائية في جميع الاتجاهات حيث أنها تتكون من تجمع آلاف من
الجزيئات . وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة نندال *Tyndall effect* والشكل (٩-١٢) .
يبين هذه الظاهرة لوصول الصابون في الماء .

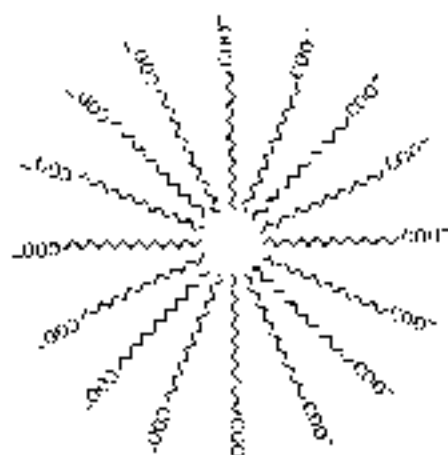
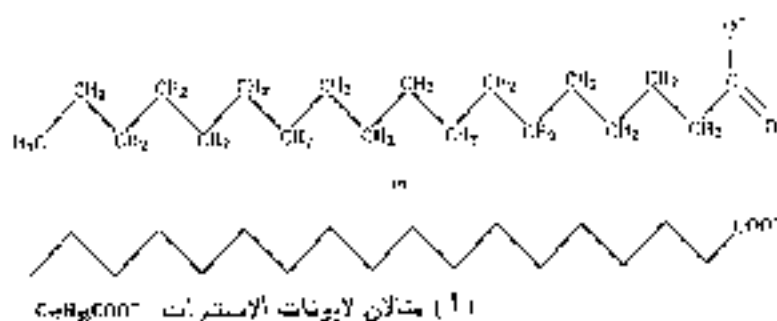
وفي دقائق المادة الغروائية تكون نسبة السطح إلى الكتلة عالية جداً . وهذا
يؤدي إلى تثبيت المادة الغروائية ويسبب الدقائق المنتشرة من التلظ لأن سطوح
التلظ الغروائية مشحونة فهي تتنافر وذلك يمنع تكون تجمع
كبيرة تد يؤدي إلى تكوين مظاهر منعصمة . ولكن في الأجسام الكبيرة حيث
نسبة السطح إلى الكتلة صغيرة نلاحظ ظاهرة التلظ . والدقائق الغروائية
الصغيرة ليس لها نسبة سطح إلى كتلة عالية تسمح بتجميع شحنة عالية .
وتعتبر محاليل الصابون والمزلفات الصغائية صولات . ومن أنواع

الصابون مستيرات الصوديوم Sodium stearate . وايون الاستيرات عبارة من سلسلة هيدروكربونية طويلة ومثانية في احد اطرافها كما هو مبين في الشكل (٩-١٣) ، والطرف الثاني COO- يسمى طرف الكاربوكيلات *carboxylate* ، وهذا الطرف يجذب جزيئات الماء القطبية ويسمى عادة بالطرف المؤلف للماء *hydrophilic* . اما السلسلة الهيدروكربونية — فهي غير قطبية تطرد جزيئات الماء وتسمى بالكارهة للماء *hydrophobic* . وحين يمزج مستيرات الصوديوم مع الماء يكون ايون الاستيرات اجساما كروية غروانية صغيرة يكون طرفها الكاربوكيلات على السطح وطرف الهيدروكربون متجهاً نحو المركز كما هو مبين في الشكل (٩-١٣) ب ١ . وقد يقصص حوالي ١٠٠ جزيء في هذا التجميع الذي يسمى بالجزيء الغرواني *micelle* .

والمُنظفات الصناعية الحديثة مثل سداك لوريل الصوديوم *sodium lauryl sulforate* تكون ايضا جزيئات غروانية ، والمنظفات مثل الصابون فيها سلسلة هيدروكربونية غير قطبية منفصلة بطرف قطبي ، وفي مركب مكون من جزيئات مخزوي على جزء طويل او كبير غير قطبي مرتبط في نهايته بجزء ايوني او قطبي ، يعمل الى تكوين تجمعات والنواتج انتشار غرواني .

الجدول (٩ - ٩) : انواع المواد الغروانية

النوع	المظهر المنتشر	الوسط	لمثلة
صول	صلب	سائل	المحلول في الماء
جل (هلام)	سائل	صلب	الجلو (اوبال) خيلانين
بسئليب	سائل	سائل	الزيت مع الخب
ايروسول	سائل	غاز	الضباب ، التقيوم
	صلب	متر	الدخان



(ب) تجمع كروي لأيونات الأملاح يهرب بالجزيء الغرواني .

الشكل (٩ - ١٤) : المصابون بشكل جزيئات الغروانية .

Macromolecules in "solution"

الجزيئات الضخمة في « المحاليل »

فلذا إن الحقائق المنتشرة في المحلول الحقيقي هي الجزيئات المتفرقة بينما الحقائق المنتشرة في المادة الغروانية هي تجمعات كبيرة . وهذا هو الفرق بين المحلول الحقيقي والمحلول الغرواني . أما الجزيئات الضخمة مثل البوليمرات، الصناعية (بولي إيثيلين ، بولي فينيل الكلوريد ، ... الخ) والمخاط والبرمات الحيوية (DNA ، RNA ، بروتين ، والبوليسكرايد) فهي جزيئات منفردة ولكن لها الخواص الميزالية للسواد الغروانية . والجزيء الواحد قد يكون في حجم الجزيء الغرواني micelle أو أكبر منه كثير . مثلاً هيوجلوبين

الإنسان عبارة عن جزيء شحم طوله ٧٥ أ وسمكه ٤٠ أ ووزنه الجزيئي الجرامى ٦٨.٠٠٠ . 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 الغروائية في غاية الأهمية لفهم تصنيع المطرات الصناعية ودراسة العمليات الكيميائية الحيوية . ويمكن استخدام الضغط الاسموزي للحاليل الغروائية لتحديد الوزن الجزيئي للنهجات الغروائية أو الجزيئات الضخمة . ولا يوجد خاصية مترابطة أخرى حساسة كالضغط الاسموزي لفرض تعيين الوزن الجزيئي . وسنوضح هذه النقطة في المثال (٩ - ٢٠) .

الجدول (٩ - ١٠) : الأوزان الجزيئية لبعض البروتينات

البروتين (المصدر)	بالإنجستروم (أ)	الوزن الجزيئي
رايمونوكيناز (بتكريس العجل) Ribonuclease	٠٠٠	١٤.٠٠٠
ميوجلوبين (عمل الحصان) Myoglobin	٠٠٠	١٧.٠٠٠
لاكتوجلوبيولين (بروتين الحليب) Lactoglobulin	٢٥ × ١٢٠	٣٨٥.٠
البومين (سروتين البيض) Albumin	٣٠ × ١٢٠	٦٥٧.٠
هيموجلوبين (كريات الدم الحمراء في الحصان) Hemoglobin	٤٠ × ٧٥	٦٨.٠٠٠
فibrinogen (ملازما العجل) Fibrinogen	٣٠ × ٧٠٠	٢٤٠.٠٠٠
أحد أنواع الفيروس	١٥٠ × ٢٠٠٠	٨.٠٠٠.٠٠٠

المثال (٩ - ٢٠) :

احسب الضغط الاسموزي والانخفاض في الضغط البخاري عند ٢٥°م لمحلول يكون من ٠.٠٥ غم من زلال البيض في ١٥٠ سم ماء .
الحل : الوزن الجزيئي لزلال البيض يساوي ٥٧.٠ غم (الجدول ٩ - ١٠)

وتمرضى بأن حجم الحلول المكون من ٥ غم من زلال البيض و ١٥٠ غم سماء
ساوى ١٥٥ مل لأن كثافة البيض مساوي تقريبا وحدة .
وباستعمال المعادلة (٩-٢) يمكن حساب الضغط الاسموي ،

$$\pi = \frac{\text{غم م} \times \text{و} \times ٥}{\text{ح} \times \text{ح}} = \frac{٠.٨٢ \times \text{لتر جوي/مول كلفن} \times ٢٩٨ \text{ كلفن}}{١.٥٥ \text{ لتر} \times ٤٥٧.٠٠ \text{ غم}}$$

$$\pi = ٠.١٧ \text{ بر جوي}$$

$$\pi = ١٢ \text{ تور}$$

والانخفاض في ضغط البخار حفر جدا وقياسه صعب . ويضع ذلك مسي
الحسابات التالية :

$$\frac{\Delta \text{ض}}{\text{ض}} = \frac{\text{م}}{\text{م} + \text{م} + \text{م}}$$

$$\Delta \text{ض} = \text{ض} \times \frac{\text{م}}{\text{م} + \text{م} + \text{م}} = \frac{٠.٨٢}{١.٥٥ + ٠.٨٢} \times \frac{٤٥٧.٠٠ \text{ غم} / \text{غم}}{٤٥٧.٠٠ \text{ غم} / \text{غم} + ١٥٠.١ \text{ غم} / \text{غم} + ١٨ \text{ غم}}$$

$$\Delta \pi = ١٠ \times ٠.١٠ = ١ \text{ تور}$$

أي أن ض من ض = ص

نزلال البيض يحفض الضغط بمقدار ٠.٠٠٠٠١ تور ، أي أنه لا يوجد انخفاض
في ضغط البخار لأن هذا التدرج من الانخفاض لا يمكن قياسه بدقة .

اسئلة ومسابا

- ٩ - ١ - ١ - اذكر الاختبارات اللازمة لاثبات أو دحض العبارة التالية :
- المزيج المنجانس والمكون من شراب واحد من السكر و ١٠٠ غم من الكحول الميثيلي يكون محلولاً حقيقياً ولا يكون مركباً .
- ب - اذكر الاختبارات التي تساعد في معرفة هل المولاد مركب أم محلول .
- ٩ - ٢ - إذا اذنا ٧٥ مل من الكحول في كمية كمية من الماء لتكوين ١٠٠ مل من محلول الماء والكحول . أي المكونين المذاب وذيبها 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 للإصلاح .
- ٩ - ٥ - إذا افترضنا وجود محلول مكون من مركبين أ و ب فهل هذا يعني أن قوة التجاذب بين جزيئات أ و ب أكبر منها بين جزيئات أ و أ أو ب و ب .
- اشرح .
- ٩ - ٦ - جد قيمة كل من المولالية والمحلل والسكر المولي لكل من المذيب والمذاب في المحاليل المائية التالية :
- ١ - ٥١٪ بالوزن $KMnO_4$
- ب - ٥٠ غم من كلوريد الصوديوم في ١٧٥ غم من الماء
- ج - ٥٠ غم من السكروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ في ٥١٠ غم 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 والسكر المولي لكل من المذيب والمذاب والجزيئية بالتركيز الجزيئي في المحاليل التالية :
- ١ - محلول مائي من H_2SO_4 تركيزه ٥٠٪ بالوزن H_2SO_4 . علمان
- كثافة المحلول ١.٨٤ غم/لتر .

ب - محلول ملحي من السكرور $C_6H_{12}O_6$ تركيزه ١٩٪ بالسوزن
سكرورز وكثافته ١.٠٨ ر.م / لتر .

ج - محلول مكون من ٢٢ ر.م $NaOH$ و ٩٧ ر.م H_2O علما
بان حجم المحلول ١٠٠ مل .

٩ - عرف كلا مما يلي :

أ - الذائبة solubility

ب - المحلول المشبع saturated solution

ج - المحلول فوق المشبع supersaturated solution

٩ - ١٠ ذائبة المواد الصلبة في السوائل تزداد عمودا بارتفاع درجة الحرارة .
فسر ذلك باستخدام نظرية الحركة للجزيئات .

٩ - ١١ اذا علم ان ذرات العزل للماسين NH_3 و H_2O يساوي ١.٨٩ و ١.٦٩ بالترتيب
حلا بكون $C_6H_{12}O_6$ يساوي ٣٧ ر.م . فاستخدم الجدول ٩ - ١ اذكر
المحلول المتناسب لادابه كز منجما .

٩ - ١٢ اكتشف الملمس وليم هنري (صديق دالتون) ان ذائبة الغاز تتناسب
طرديا مع ضغط الغاز فوق سطح المحلول طبقا للعلاقة :

ج . $p = k \cdot c$ من قانون هنري

حيث k ثابت هنري هنري .

١ - باستخدام الجدول (٢-٦) احسب القبية الموزونة لذات قانون هنري
لمحلول الاكسجين في الماء عند $25^\circ C$.

ب - اذا علم ان k لغاز N_2 في الماء يساوي ٦.٤ $\times 10^{-4}$ مول/لتر
حوي عند $25^\circ C$ ، احسب ذائبة N_2 (مول/لتر) تحت ظروف
تضغط هنري .

ج - احسب حجم غاز السروجين (محبسا في الظروف المعيارية) الذائب في
ملتر واحد من الماء عند $25^\circ C$.

د - باستخدام الجدول (٢-٦) احسب ثابت هنري عند $25^\circ C$ م
: مول/لتر - غر (لكل من H_2 و N_2 و O_2 و CO_2)

٩ - ١٢

أ - وصف المقصود بخاصية المراطة colligative property

ب - اذكر و عرف الخواص الاربعة للمراطة التي نطرقنا لها في هذا الفصل

ج - تذكر أربع خواص غير مرآة للمحاليل .

٩ - ١٤ ناقش ماذا يمكن أن يحدث لدى وضع كوكس شبه منفذ بخوي على الماء النقي في وعاء يحتوي على محلول مركز من الملح .

٩ - ١٥ - باستخدام النتائج المعروفة في الجدول (٩-٤) احسب ΔT لكل تركيز

ونذكر أن $\Delta T = 2.88$ كلفين بم رسم العلاقة بين π/T والتركيز (أ) .

ب - احسب درجة صعود من المحل وبماوي $\Delta T / \Delta c$ أو $-\frac{\Delta(\pi/T)}{\Delta c}$

ج - ما وحدات ميل المنحنى .

د - ارجع للمعادلة (٩ - ١) بين ما هي دلالة المنحنى .

٩ - ١٦ - باستخدام النتائج المدونة في الجدول (٩-٥) احسب قيمة $\frac{\pi}{c}$ عند

كل درجة حرارة ونذكر أن التركيز (أ) = ٢.٩٤ ر . ج في حجم

الحالات . ثم ارمس العلاقة بين $\frac{\pi}{c}$ و ΔT .

ب - ما القيمة المتوسطة لميل المنحنى $\Delta \left(\frac{\pi}{c} \right) / \Delta T$

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 إذا كان

تركزه ٢.٩٤ ر . د . (انظر الى الجدول ٩ - ٥) .

٩ - ١٨ احسب الضغط الاسموزي لمحلول السكروز ذي التركيز ١٧ 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 اجابك على عدل ممت هرب ونتائج المثال (٩-٥) .

٩ - ٢٠ بالاعتماد على تفسير نظرية الحركية الجزيئية بين السبب في أن الضغط البخاري للسائل النقي أعلى من الضغط البخاري لنفس السائل في حال وجوده في محلول . افسر في اجابك الجزئيات الموجودة على سطح السائل النقي والوجود على سطح المحلول فقط .

٩ - ٢١ عرف بشكل دقيق المتسود من الانخفاض القمبي للضغط البخاري .

٩ - ٢٢ برهن أن الصيغتين التالفتين لغاز أول متكاملتان .

$$\frac{\text{ض} - \text{ض}^0}{\text{ض}^0} = \text{س} \cdot \text{س}_1 \quad \text{ض} = \text{س} \cdot \text{س}_1$$

٩ - ٢٢ احسب الضغط البخاري للمحلول المكون من ١.٠ غم من السكروز و ٧.٥ غم من الماء عند ٢٥° م .

٩ - ٢٤ اذا علمت أن ضغط بخار الماء في محلول مكون من ١.٧٩٢٠ غم من سكر

المالتيون $(C_6H_{12}O_6)$ مذاباً في ١٠٠ غم من الماء عند ٢٠° م أقل من ضغط البخار للماء النقي بما مقداره ٣.٠٧ ر. تـ احسب الوزن الجزيئي للسكر من الصيغة الجزيئية باستخدام المعلومات المعطاة عن ضغط البخار .
 علماً بأن ضغط بخار الماء على حالة الأيزان عند ٢٠° م يساوي ١٧.٥٣٥ تور . ما عدد الأرقام المعنوية التي نحصل عليها باستخدام المعلومات المعطاة عن ضغط البخار .

٩ - ٢٥ أ - حين اذابة ٢.٠ غم من مادة هيدروكربونية غير متطايرة في ١٠٠ غم من

البنزين ينخفض البخار إلى ٧٤ ر. تـ فإذا علم أن الضغط البخاري للبنزين النقي (C_6H_6) عند ٢٠° م يساوي ٧٦.٩٦ تور . احسب الوزن الجزيئي للمادة الهيدروكربونية .

ب - إذا علمت بأن النسبة الوزنية للسكريون في هذه الخلاصة يساوي ٩٤ ر. تـ ونسبة الهيدروجين ٥.٦ ر. تـ . جد الصيغة الأولية لهذه المادة .

ج - جد الصيغة الجزيئية الحقيقية لهذه المادة .

٩ - ٢٦ احسب ضغط بخار الماء في محلول مكون من ١.٠ غم جليسرول $C_3H_8O_3$

في ١٠٠ غم ماء عند ٢٠° م . ضغط بخار الماء عند ٢٠° م يساوي ١٧.٥٣٥ تور .

٩ - ٢٧ محلول يحتوي على ٨.٠ غم من مادة غير متأينة مذابة في ٢.٥ غم من الماء بنجيد على ٨٢ ر. تـ . احسب الوزن الجزيئي للمذاب .

٩ - ٢٨ باستخدام الجدول (٩ - ٢٨) احسب الوزن الجزيئي للمادة المداسة في كل من المحاليل غير الإلكتروليتية الموجودة في الجدول ، اذا علمت ان درجة تجمد البنزين النقي تساوي 5.5°C وثابت التجمد المولالي له تساوي 5.12°C م .

الجدول (٩ - ٢٨) ت: محلول غير الكتروليتي

المذاب (غم)	بنزين ١ غم ١	درجة التجمد $^{\circ}\text{C}$
١ - ٢٠	٢٥٠	٣.٥
ب - ٢٥	٢٠٠	٢.٢
ج - ٨٠	٤٠٠	٢.٢

٩ - ٢٩ احسب درجة التجمد لمحلول من الكحول الايثيلي والماء اذا علمت ان النسبة المئوية للكحول الايثيلي 10% في المحلول تساوي 20% ،

٩ - ٣٠ محلول مائي للسكروز $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ يتجمد على -1.92°C م . احسب النسبة المئوية للسكر في هذا المحلول .

٩ - ٣١ محلول مائي للكحول الايثيني $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ تركيزه 1% من الوزن النوعي له يساوي 97% . احسب درجة تجمد المحلول .

٩ - ٣٢ محلول يتكون من 54.5 غم من مذاب في 1 كم من الماء يغلي عند 100.36°C م . احسب الوزن الجزيئي للمذاب .

٩ - ٣٣ محلول يتكون من 25.0 غم من مذاب في 200 غم من الماء وكثافته 1.08 غم/سم ^{3} عند 25°C م . وجد ان درجة غليان هذا المحلول تساوي 100.36°C م احسب ما يلي :

أ - الوزن الجزيئي للمذاب

ب - ضغط البخار للماء في المحلول

ج - درجة تجمد المحلول

د - الضغط الأسموزي للمحلول ، ا علما بأن ضغط البخار للماء النقي عند ٢٥° م سنوي ٢٣٧٥٦ مليم

٩ - ٢٤ عند اذابة ٥٨٦٦ غم من كلوريد الصوديوم في ١٠٠ غم من الماء يتجمد عند اذابه ٥٨٦٤ غم من كلوريد الصوديوم في ١٠٠ غم من الماء يتجمد المحلول الناتج عند - ٢٧٢° م ، احسب ما يلي :

١ - الوزن الجزيئي لكلوريد الصوديوم باستخدام درجة تجمد المحلول ومن صيغته .

ب - علل النتائج التي حصلت عليها في ١ .

د - ما درجة تجمد ١٠٠ غم من محلول Na_2SO_4

٩ - ٢٥ عند تحليل مركب كيميائي وجد انه يحتوي على النسب التالية بالوزن :

عند تحليل مركب كيميائي وجد انه يحتوي على النسب التالية بالوزن :

٤٠.٧ / كربون ، ٥.٩ / هيدروجين ، ٥٤.٢ / أكسجين . وعند اذابة ١.٨ غم من هذا المركب في ١٠٠ غم من الماء وجد ان درجة غليان المحلول تساوي ١٠٠.٥٢° م .

٢ - من الصيغة الأولية للمركب .

ب - احسب الوزن الجزيئي للمركب

د - عين الصيغة الجزيئية الحقيقية للمركب .

٩ - ٢٦ مركب يحوي على الكربون والهيدروجين والاكسجين بالنسب الوزنية التالية : للكربون ٦٥.٦٥٪ والهيدروجين ٢.٢٢٪ . وعند اذابة ٤.٥ غم من هذا المركب في ٢٥ غم من البنزين وجد ان درجة تجمد المحلول تساوي ١.٨° م . جد الصيغة الجزيئية للمركب واحسب درجة غليان المحلول .

٩ - ٢٧ بين ثابت هوفمان بأن وجود حامض ، مرتبطة واحدة يعني وجود الخواص المتراضة الأخرى . كيف يمكنك ان تفسر ان وجود انخفاض نسبي لضغط البخار يرتبط بانخفاض في درجة التجمد وارتفاع في درجة الغليان .

٩ - ٢٨ اذا امتزجنا ان هادني الكلوروفورم والبروموبنزين وهما من المواد غير متطايرة تكونا محلولاً مثالياً عند ١٤° م . احسب ضغط البخار لكل مكون من مكونات المحلول اذا علم ان الكسر المولي للكلوروبنزين عند ١٤° م

يساوي ٦٥٥ ر. مع العلم بأن ضغط البخار للكلوروبنزين النقي يساوي ٩٣٩٤ تور وللبروموبنزين يساوي ٤٩٥٨ تور عند ١٤٠° م
٩ - ٣٩ محلول يكون من ملتين متطابقتين أ ، ب يخضع لقلون راؤول . فلذا كان ضغط البخار عند ٢٥° م يساوي ١٠٠ تور و ٢٥٠ تور للمادتين أ و ب على التوالي :

١ - احسب ضغط البخار لكل من أ و ب في المحلول حين يأخذ الكسر المولي للمادة ب القيم التالية : ٢/٤ ، ٣/٤ ، ٤/٤ ، ٥/٤ ، ٦/٤ ، ٧/٤ ، ٨/٤ ، ٩/٤ ، ١٠/٤
ب - ارسم العلاقة بين ضغط البخار للمادة أ في المحلول مع الكسر المولي للمادة ب ، ثم ارسم العلاقة بين ضغط البخار للمادة ب في المحلول مع الكسر المولي للمادة ب ، وارسم أيضاً العلاقة بين الضغط الكلي مع الكسر المولي للمادة ب .

٩ - ٤٠ كيف نميز بين المحلول الحقيقي والمادة الخروانية

أ - في المختبر

ب - بالتعريف .

٩ - ٤١ أعط مثالا على كل من :

أ - الصول (العكر) : ب - جل (الجيلاتين) - ج - الإبرومسول :

د - المستحلب .

٩ - ٤٢ استخدم الأمثلة المعطاة في الجدول (٩ - ٩) -

٩ - ٤٣ ما أهم عامل في تثبيت الانتشار الغروي .

ما أهم عامل في تثبيت الانتشار الغروي .

٩ - ٤٤ باستخدام المجهر الحقيقي جدا نستطيع حساب عدد دقائق المادة الخروانية

في حجم معين . فإذا افترضنا بأن ٠.٠٠ غم من زيت بذرة القطن الذي كثافته ٩٢٦ غم/سم^٣ مزجت مع ١.٠ غم من الماء . وباستخدام المجهر الحقيقي تبين أن هناك ١٠٠٠ دقيقة مجهرية من الزيت في كل ١ ميكرومتر (أي في كل ١٠ لترات) .

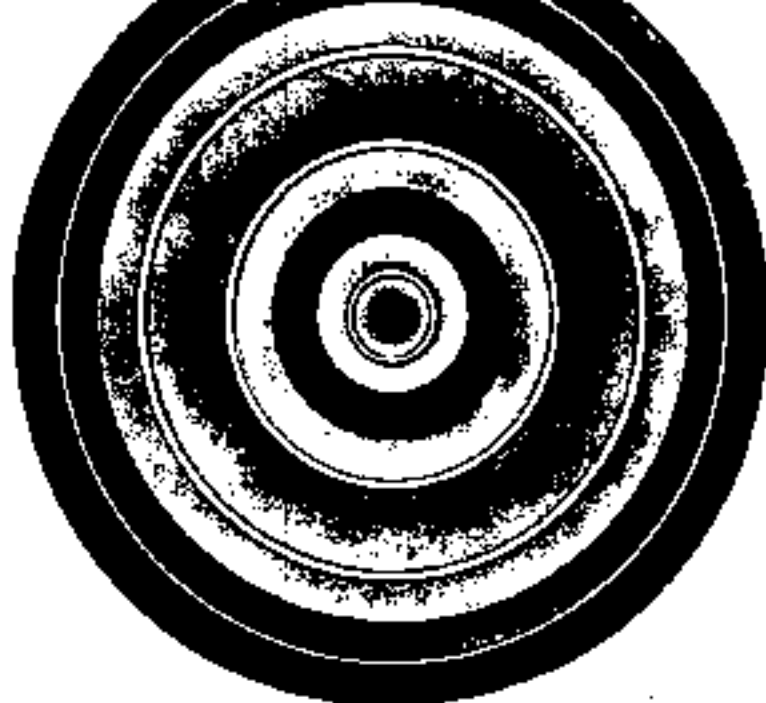
أ - احسب حجم وتطر الدقيقة إذا افترضنا أن لها شكلا كرويا منتظما .

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
شروانيه (اعتمد على تعريف المحلول الحقيقي والمادة الشروانية لعدم
احاطتك) .

٩ - ٤٥ - جد ضغط البخار ، درجة النجمه ، درجة الغليان ، الضغط الامهوزي
لمحلول يتكون من ١٠٠ غم رايوبيريكليز (الجدول ٩ - ١) منتشرة في ١٠٠
غم من الماء عند ٢٥° م .

ب - ما الخامية المترابطة التي تعتبر ملائمة لحساب الوزن الجزيئي
للجزيئات الضخمة .



الفصل العاشر

الكيمياء الحرارية والدينامية الحرارية

THERMOCHEMISTRY AND THERMODYNAMICS

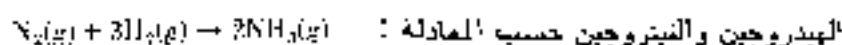
INTRODUCTION

١٠ - مقدمة

يحتف العلماء طويلاً عن مبدأ يكون دليلاً على حدوث تفاعل كيميائي
محدد . ذلك ان الحصول على هذا المبدأ الذي يكتفينا دون اجراء التجربة من ان
نقرر ما اذا كانت ملامح كيميائيتين ستتفاعلان تلقائياً يؤثر علينا كثيراً من الوقت
والجهد والتكلفة . وفي هذا الفصل سنتناول اهتماماً خاصاً بالعوامل التي نتحكم في
شدة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الطبيعية الأخرى . فهناك طريقتان
استخدمتا للوصول الى هذا الهدف : أحدهما تركز على مبدأ التركيب الجزيئي
للبراد والآخرى تعتمد على قانونين عملين في الدينامية الحرارية . فالبدأ الأول
وهو نظري بحث وبؤدي الى القنن بإمكانية حدوث تفاعل وذلك بالقسم الجيد
لتركيب المواد والروابط المختلفة القائمة فيما بينها . وهذه المحاولة المنطوية
لحل المسألة نشر نتائج وقد بحثنا أسسها في الفصل الخامس ، الا انها لم

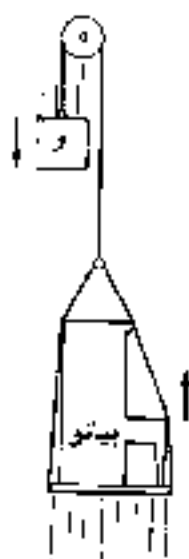
تعط نتائج جيدة إلا في حالات التفاعلات البسيطة مثل : $H + H \rightarrow H_2$. ولكن علينا ان ننتبه الى ما فكرناه وعتبناه وهو انه اذا ما قمنا العالم الجزيئي الخفي فانه باستطاعتنا التنبؤ بالتفاعلات الكيميائية ونتائجها التي يمكن من خلالها .

اما الطريقة الانبثائية الحرارية للتنبؤ بحدوث التفاعلات الكيميائية فنختلف عن الناحية الفلسفية عن الطريقة الجزيئية ، وهذه الطريقة متطورة وناجحة جدا . باستخدام المبادئ العلمية القانون الاول والقانون الثاني للدينامية الحرارية نجد ان علما غاملا 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 نحضر الامونيا في الصناعة بتفاعس



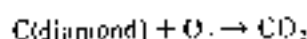
وباستخدام جداول الكميات الكيميائية الكيميائية نستطيع ان نستنتج بأنه حين ضغط غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين بنسبة ١ : ٣ على درجة ٥٠٠°م وتحت ضغط كلي ١٠ جوي ، نال الضغط الجزيئي للامونيا يصل الى ٢٠٠٠ جوي ، وان كمية الحرارة الناتجة عن هذا التفاعل تساوي ١٣٣٧ كيلومتر .

والاستنتاجات التي تم التوصل اليها من الدينامية الحرارية جاءت دون اجراء الى الافتراض بوجود ذرات وجزيئات ، اي انه باستطاعتنا التنبؤ بدقة عن



الشكل (١٠ - ١) : الجسم
شبه بمحرك طاقة لانه قادر على بذل
شغل وذلك برفع البياتو .

حدوث التفاعلات الكيميائية دون معرفة تركيبه الجزيئات المشتركة في هذه التفاعلات . ولكن علم الدينامية الحرارية موزعة لا يبين مع الاسف الوقت المطلوب لاجداث التحول الكيميائي - مثلاً يتنبأ علم الدينامية الحرارية بأن اكسدة النحاس (وهو نوع من بلورات تنقية من الكربون) تحت ظروف عادية من الممكن ان يحدث أي ان التفاعل تلقائي . وبمعنى آخر يتنبأ علم الدينامية الحرارية بأن التفاعل التالي يحدث على درجة حرارة الغرفة



ولكننا نعلم جيداً بأن هذا التفاعل لا يحدث بسرعة من الممكن ملاحظتها تحت الظروف العادية . أي ان هذا التفاعل يستغرق وقتاً طويلاً جداً لكي يحدث . كذلك يتنبأ علم الدينامية الحرارية بأن غاز الهيدروجين يتفاعل مع غاز الاكسجين ليعطي الماء ولكننا نعلم انه من الممكن خلط مزيج من هذه الغازات في غارورة زجاجية الى ابد غير محدود ولكننا نعلم ايضاً ان هذا الخليط نشط الى درجة الخطيرة : فإذا ما اعطى الخليط شرارة حرارية او كهربائية بوجود مواد ممتصة مثل البلاصوم Pde فانه يؤدي الى انفجار وينتج الى ماء . وكيفية الطاقة الناتجة وكمية الماء الناتجة ايضاً من الممكن حسابها بدقة تامة - علم الدينامية الحرارية . ولكن الوقت اللازم لاجداث هذا التغير ليس بالمستطاع حاسبه بهذه الطريقة .

١٠ - ٢ القانون الاول للدينامية الحرارية

THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS

نعرف الطاقة بأنها قدرة الجسم على اداء شغل *energy* والمثال على ذلك ، الجسم المبين في الشكل (١٠ - ١) يحتوي على كمية طاقة لانه قادر على رفع بيانو ، أي ان لديه القدرة على اداء شغل . وكما ستري فيما بعد ، فان الطاقة الكلية لأي جسم تعتمد على موضعه ، وحالة حركته ، والحالة الداخلية ، والتركيب الكيميائي والكتلة .

الموضع وطاقة الموضع *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 مستويته في المجال الأرضي يؤدي إلى شغل (رفع البليانو مثلا) . فالحاء الذي يسقط عن سد يمكن استخدامه لتوليد الكهرباء والماء الذي يسقط على دولاب (ناعورة) من الممكن استخدامه لتدير آلات . وهناك أيضا مجالات توى عبر مجالات الجاذبية الأرضية ، وكل منها يمكن استخدامه لاداء شغل . فالجسم المشحون يميل إلى التحرك في مجال كهربائي والجسم المغنط يميل إلى التحرك في مجال مغناطيسي . وهذه الاجسام يمكن استخدامها بطريقة مناسبة لإنتاج شغل . وعلى العموم ، فالطاقة التي يمتلكها جسم ما بحكم وضعه فسي مجال ما تسمى بطاقة الوضع ، وسيرمز لها بالرمز ط . ونستطيع الحديث عن أنواع عديدة من طاقة الوضع كمطاقة الوضع الجاذبية ومطاقة 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 :

$$\text{الطاقة الحركية} = \frac{1}{2}mv^2$$

حيث ط ، الطاقة الحركية ، و m كتلة الجسم و v سرعته .
والجسم الذي له طاقة وضع بحكم وضعه في مجال كهربائي أو مغناطيسي
له أيضا طاقة حركية إذا كان هذا الجسم في حالة حركة .

علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين

Einstein's mass-energy relationship

شياً أينشتاين (Einstein) بأنه من الممكن تحويل الكتلة إلى طاقة ، وأن العلاقة بينهما يمكن تمثيلها بمعادلة بسيطة . فإذا تحول جسم كتلته K إلى طاقة فإن كمية الطاقة الناتجة E تعطى بالمعادلة :

$$E = mc^2$$

حيث c أو c : فسر إلى سرعة الضوء في الفراغ وسماوي 3×10^{10} سم/ث . فإذا عبرنا عن الكتلة بالجرامات فإن E يكون بوحدات غمسم /ث

في أرغ اذكر أن 1.8×10^9 أرغ = 1987 سعر = 0.8202 (التر، جوي) واستخدم معادلة اينشتاين نستطيع أن نحسب الطاقة الناتجة عن تحويل جسم كتلته 1 غم ، وتساوي 9. $\times 10^9$ أرغ وهذه الكمية من الطاقة تكافئ 11.4 طن من مادة تي. إن. تي TNT المتفجرة . وقد ثبتت محسنة معادلة اينشتاين في آب عام 1945 حين ألقت أمريكا (في اواخر الحرب العالمية الثانية) القنابل الذرية على هيروشيما وناغازاكي في اليابان ! .

ريغاسكي في اليابان ! .

الدالة الداخلية للجسم والطاقة الداخلية

The internal condition of a body and internal energy

الحالة الداخلية لأي جسم يشير إلى حالته الكيميائية والطبيعية وصفت 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 لذا كان في حاله حركة . فقد تكون طاقته الموضع للجسم مساوية لطاقة حركته ولكن اذا كان الجسم ساخنا يمكن استخدامه كمصدر للطاقة لتسيير آلة حرارية واذا كان الجسم باردا يكون اقل كفاءة من الجسم الساخن . وطاقة الجسم تعتمد على درجة حرارته وكذا على مكوناته . ونرى أن حرف 1 كغم من الفحم يعطي حرارة أكثر من الحرارة التي يعطيها حرف 1 كغم من أول أكسيد الكربون وبهذا فإن كمية النسل 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 ورمز لها بالرمز U 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 :

Total energy E

الطاقة الكلية ط

الطاقة الكلية لجسم - هي مجموع الساقات المختلفة التي ذكرنا سابقا . أي أن الساتة الكلية = طاقته الموضع + الطاقة الحركية + الطاقة الداخلية + طاقة التكلفة

$$ط = ط_{\text{موضع}} + ط_{\text{حرك}} + ط_{\text{داخ}} + ط_{\text{تكلفة}}$$

ويمكن التعبير عن القانون الأول للديناميكية الحرارية بطرق مختلفة ولكن أشهر تعبير هو الذي يقول إن الطاقة الكلية لأي جسم أو نظام معزول تبقى ثابتة . ونستطيع التعبير عن ذلك بالمعادلة :

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + \dots + U_n \quad \text{ثابتا} .$$

ويعرف النظام المعزول بالنظام الذي يكون معزولا كلياً عما يحيط به أي أن الكتلة والطاقة لا تمر عبر الحدود بين الجسم المعزول وما يحيط به وليس لتظام تأثير على ما يحيط به ولا يتأثر به . انظر الشكل ١٠ - ٢ . وهذه العبارة لا تعني أن طاقة الوضع أو الطاقة الداخلية يجب أن تبقى ثابتة . فطاقة الوضع في نظام معزول قد تزيد ولكن هذه الزيادة يجب أن تكون محسوبة بنقص مساوٍ في الطاقة الداخلية أو الطاقة الحركية أو في طاقة الكتلة للجسم . والمثال على

نظام معزول U = ثابت dU = صفر	المحيط	الشكل (١٠ - ٢) : في النظام المعزول ، لا يدخله ولا يخرج منه في كتلة أو طاقة .

نظام معزول ، $U = \text{ثابت}$ ، $dU = \text{صفر}$.

ذلك ، أو اختفت كتلة ما في نظام معزول بحسب ذلك تغير في الخواص الداخلية للنظام كالحرارة والضغط ، الخ والنتج في طاقة الكتلة هذه يصحبه زيادة في الطاقة الداخلية للنظام وبهذا يبقى الطاقة الكلية لجسم ثابتة .

١ - ٢ أهمية الطاقة الداخلية في دراسة التفاعلات الكيميائية

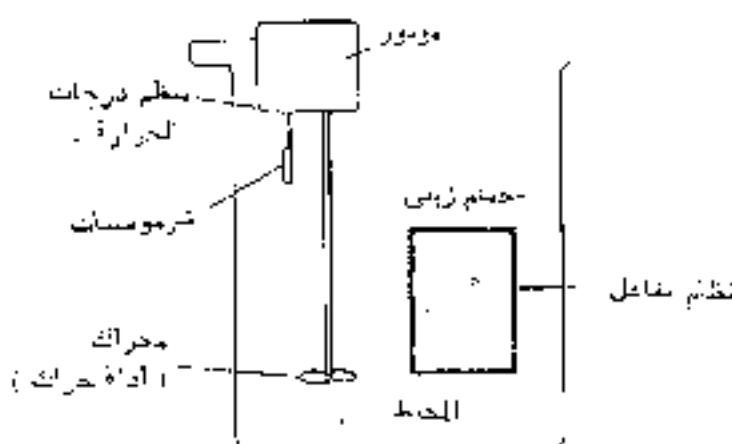
THE IMPORTANCE OF INTERNAL ENERGY IN THE STUDY OF CHEMICAL REACTIONS

القانون الأول للميكانيكا الحرارية أو الديناميكية الحرارية يتيح لنا أن نصل إلى استنتاجات محددة عن الجسم المعزول ولكن مع الأسف لا نستطيع أن نجري مشاهدات على نظام حقيقي معزول ، فلكي ندرس أي نظام يجب أن يكون باستطاعتنا التحري عن خواصه ويتطلب هذا دائماً 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 فإنه ليس بالإمكان التحرر عن خواص النظام الحقيقي المعزول مع أننا نحاول عملياً إيجاد ظروفه قريبة من ظروف النظام المعزول في القياسات الحرارية الكالوريومترية للتفاعلات الكيميائية . وفي معظم التجارب الكيميائية لا يهتم الكيميائيون بالانظمة المعزولة . غالباً ما ندرس التفاعل الكيميائي في جهاز حراري ثابتة مثل حمام زيت (الشكل ١ - ٢) . ونحن نسير المتفاعل فإن كمية الحرارة قد تفتح ويمتنعها حمام الزيت أو قد يكون التفاعل ماصاً للحرارة وبالتالي فإنه يمتص الحرارة من حمام الزيت . وفي كلا الحالتين يبقى حمام الزيت درجة الحرارة ثابتة بواسطة جهاز ضابط للحرارة (ترموستات) . وهكذا فإن حمام الزيت يبقى درجة الحرارة الداخلية للنظام ثابتة وبؤدي ذلك إلى تغير الخواص الأخرى للنظام مثل الضغط ، والمكونات وسماخ التكسار ، الخ . ويعني ذلك أن الطاقة الداخلية تتغير . وبما أن النظام ليس متحركاً أثناء التفاعل أو بعد انتهائه وبما أن طاقة وضعه لا تتغير عن الطاقة الحركية وطاقة الوضع للنظام يتبعان ثابتين . كذلك فإنه لا يوجد تغير للكتلة يمكن قياسه أي أن طاقة الكتلة تبقى ثابتة . وهكذا يبدو واضحاً أن التغير في الطاقة الكلية يساوي التغير في "طاقة الداخلية" . وهذا صحيح لعظم التفاعلات الكيميائية . والطاقة الكلية للنظام هي : $ط = ط_1 + ط_2 + ط_3 + \dots$

والتغير في الطاقة يساوي مجموع التغير في كل نوع من الطاقة

$$\Delta ط = \Delta ط_1 + \Delta ط_2 + \Delta ط_3 + \dots$$



الشكل (١ - ٢) . دراسة التفاعل في محيط من حمام زيتي بدرجة حرارة

ثابتة

ونتيجة لذلك ستغير الطاقة الداخلية ولكن دون حدوث شغل نتيجة لهذا التفاعل سواء على النظام أو بواسطة النظام المتفاعل ، وذلك لأنه ، بموجب التعريف يتطلب القيام بشغل تحريك الجسم أو حدوث تغير في موضعه . فالشغل يعبرف بأنه حاصل ضرب القوة التي تؤثر على الجسم (ق) في المسافة (ف) التي يتحركها الجسم تحت تأثير هذه القوة : أي أن

الشغل = القوة $\times$ المسافة التي يتحركها الجسم

$$\text{ش} = \text{ق} \times \text{ف} \quad W = F \times s \quad (1-1)$$

وبحين يحدث تفاعل داخل وعاء مغلق فإنه لا يسمح بحركة الوعاء أو أي جسم صلب به . فالمسافة التي يتحركها الجسم مساوي صفرا ومن المعادلة (1-1) نرى أنه لم ينتج أي شغل .

والعملية التي وصفناها تحدث عادة تحت حجم ثابت وفي مثل هذه العمليات لا ينتج أي شغل وهكذا فمن القانون الأول للدينامية الحرارية (المعادلة 1-3) نكون كمية التغير في الطاقة الداخلية للعمليات التي تحدث تحت حجم ثابت مساوية لكمية الحرارة الناتجة أو الممتصة . أي أن

$$\Delta U = q \quad \text{ش} = 0$$

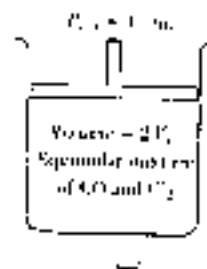
وحيث أن ش = صفرا تكون :

$$\Delta U = q \quad (1-4)$$



ص خارجي = 1 جوي
الحجم = ج ابتدائي

CO
Cl₂



ص خارجي = 1 جوي

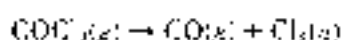
الحجم = 2 ج ابتدائي

مزيج مساوي الجزيئية من CO و Cl₂

(الشكل 1-1) : عند هذا يتشكل مركب COCl₂ ، يتحرك المكبس إلى

أعلى وينتج شغل على المحيط .

ويعنى ذلك ان الحرارة الناتجة او الممتصة في العمليات التي لا ينتج عنها تغير في الحجم تساوى التغير في الطاقة الداخلية ، وكثيرا ما تحدث العمليات ذات الاهمية عند الكيميائيين تحت ضغط ثابت . فالفاعلات الكيميائية والتغيرات الطبيعية الاخرى ، مثل الانصهار والتبخر والتسامي ، تدرس غالبا في وعاء مفتوح وتحت الضغط الجوي الثابت ، فحين تحدث العمليات تحت ضغط ثابت ينتج شغل وينقل حرارة ويكون التغير في الطاقة الداخلية يساوي — ش حسب المعادلة (١٠ - ٢) . وحين يحدث تفاعل بهذه الطريقة فان ضغط النظام يبقى ثابتا ويتربط على ذلك تغير في حجم النظام على وجه العموم . فعلى سبيل المثال ينفك غاز النوسجين COCl_2 ، وهو غاز سام يستعمل في الحروب ، الى غازين هما CO و Cl_2 حسب المعادلة



فإذا بقي الضغط الكلي ثابتا ومساويا للضغط الاولي فان حجم النظام يجب ان يتضاعف وهذا طبعا يتطلب شغلا . فإذا أجرى التفاعل في اسطوانة مجهزة بمتكيس يتحرك بحرية يؤدي التفاعل الى ارتفاع المتكيس ضد الضغط المحيط به . اي ان حتما يتحرك ضد قوة الاحتكاك فان شغلا يحدث على المحيطات ا تغير الشكل (١٠ - ٢) .

واذا نتج عن التفاعل نقص في عدد مولات الغاز فان المتكيس 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

$$Q_p = \Delta H + P \Delta V$$

(١٠ - ٦)

وترمز Q_p الى الحرارة الناتجة او الممتصة على ضغط ثابت وبشير ΔH الى

الى الشغل الذي يبذل لتغيير حجم النظام المتفاعل . وحين يتغير حجم النظام تحت ضغط المحيط الليت يمكن أن نشق من المعادلة (١٠ - ٤) العلاقة :

الشغل = الضغط الخارجى $\times$ التغير في الحجم
 $\text{كي} = \text{ش} = \text{ض} \times \Delta \text{ح}$
 ويرمز ض الى الضغط المحيط الثابت ، $\Delta \text{ح}$ يرمز الى التغير في الحجم .
 واذا حدث التفاعل تحت ضغط جوي فان المعادلة تصبح :

$\text{ش} = \text{ض} \times \Delta \text{ح}$
 ويرمز 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 ١.٠١ مللتر . وحجم ١ غم من الماء يساوى ١.٠٠ مللتر . ويكون التغير في الحجم نتيجة لانصهار الجليد مساويا للفرق بين الحجم النهائي ح_٢ والحجم الاولي ح_١ اي أن :

$\Delta \text{ح} = \text{ح}_2 - \text{ح}_1 = ١.٠ - ١.٠١ = -٠.٠١ \text{ مللتر} = -٠.٠٠١ \text{ لتر} .$
 الشغل = $\Delta \text{ح} \times \text{ض} = (١) \text{ جوي} \times (-٠.٠٠١ \text{ لتر}) = -٠.٠٠١ \text{ لتر.جوي}$
 ويمكن تحويل الشغل من وحدات لتر ، جوي الى سعرات باستعمال ثابت قانون الغاز المثالى من بوحدات لتر ، جوي ووحداث السعر

من = ٠.٨٢ رنتر . جوي / مول درجة مطلقته = ١٩٩١ سعر / مول مطنسة وهكذا فان العلاقة بين لتر ، جوي وسعر تكون

٠.٨٢ ر. لتر . جوي = ١٩٩١ سعر

وباستعمال هذه العلاقة لحساب الشغل الش (ش) بالسعرات نحصل على :

$-٠.٠٠١ \text{ لتر.جوي} \times ١٩٩١ \text{ سعر}$

الشغل = ش = $\frac{-٠.٠٠١ \times ١٩٩١}{٠.٨٢} = -٠.٢٣٤ \text{ ر. لتر جوي}$

٠.٨٢ ر. لتر جوي

في الاشارة السابقة هنا نشير الى أن النظام قد ضغط وبمعنى اخر يبذل المحيط

تدخل على النظام .

وهكذا فإنه حين حدوث عملية تحت ضغط خارجي ثابت كما هو في المثال (١٠-١)

يعطى الشغل بالعلاقة $\delta W = p \Delta V$ ، ونصبح المعادلة (١٠-٦) كالآتي :

$$\delta Q = \delta U + p \Delta V \quad (10-7)$$

حيث δQ الحرارة الناتجة ، δU الطاقة الداخلية ، $p \Delta V$ الشغل الخارجى ،
 δW الشغل الخارجى في الحجم .

وإذا تمدد نظام غازي بسرعة ضد ضغط خارجي ثابت فإن ضغط الغاز في النظام لا يساوي الضغط الخارجى . ولكن إذا وضع النظام الغازي في أسطوانة مجهزة بكبس محرك بحرية وسخن الغاز ببطء شديد ، فإن الضغط الخارجى والضغط الداخلى يكونان متساويين ، في جميع اللحظات أثناء عملية التسخين . وهكذا فإننا نستطيع تجنب عن الضغط الداخلى للنظام بالضغط الخارجى في المعادلة (١٠-٨) ، أي أنه في العمليات البطيئة جدا يكون $\delta Q = \delta U + p \Delta V$

$$\text{أي أن : } \delta Q = \delta U + p \Delta V \quad (10-8)$$

و نرمز δQ إلى الضغط الداخلى للنظام ، للعمليات البطيئة جدا .

وميزة المعادلة (١٠-٩) أنه باستطاعتنا أن نقرب δQ بمعادلة الحالة التي تصف النظام في حالة الاتزان . ففي أثناء ضغط غاز الأكسجين ببطء شديد بدون النار في حالة اتزان ويمكن حساب ضغطه من قانون الغاز المثالي :

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (10-9)$$

والحرارة المنطلقة في عمليات بطيئة جدا على ضغط ثابت تسمى بتغير

الاحتوى الحرارى ΔH ويرمز لها بالرمز ΔH

ويعرف المحتوى الحرارى H بدلالة الطاقة الداخلية والضغط وحجم النظام وعلى وجه التحديد تعطى بالعلاقة :

$$H = U + pV$$

ومن هذا التعريف نستطيع بسهولة أن نبين أن δH لأي عملية بطيئة جدا تساوي

$$\delta H = \delta U + p \Delta V \quad (10-10)$$

بالمعادلة : $\delta H = \delta U + p \Delta V$ (ج δQ)

و حين يكون الضغط الداخلى للنظام متساويا أثناء عملية ما تصبح المعادلة (١٠-١١)

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (10-11)$$

وبمقارنة الشق الأيمن في المعادلتين (١٠-٩) و (١٠-١٢) نرى أن كمية الحرارة
و في العمليات البطيئة جدا التي تحدث تحت ضغط ثابت تساوي التغير في
المتنوى الحراري للنظام أي أن

$$\Delta H = q_p \quad (10-12)$$

المثال (١٠-٢) : افترض أن ١ مول من الأكسجين على درجة ٢٥°م وتحت
ضغط جوي وضع في أسطوانة مغلقة ومجهزة بمكبس يتحرك بحرية وسخن الغاز
بطء إلى ٥٠°م ونتيجة لذلك تمدد الغاز تحت الضغط الجوي الثابت ، احسب

١ - الحجمين الأولي والنهائي للنظام

ب - الشغل بوحدة السعر

ج - احسب ΔU و ΔH علما بأن كمية الحرارة اللازمة لهذه
التعبئة تساوي ١٧٥ سعرا .

الحل : يخضع غاز الأكسجين لتطور الغازات العام : $p = \text{const}$ في
ويمكن حساب الحجم الأولي V_1 الذي يشغله ١ مول من الغاز على درجة ٢٩٨
مطلقة و $p = 1$ ضغط جوي كما يلي :

$$p = 1 \text{ ضغط جوي}$$

$$V_1 = 1 \text{ مول} \times 0.082 \text{ لتر جوي/مول مطلقة} \times 298 \text{ مطلقة}$$

$$V_1 = \frac{p \cdot V_1}{R \cdot T_1} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 298}{0.082 \cdot 298} = 1 \text{ لتر جوي}$$

$$T_1 = 298 \text{ ك}$$

ويمكن حساب الحجم النهائي V_2 عند التسخين إلى درجة ٢٢٢°م مطلقة :

$$V_2 = \frac{p \cdot V_2}{R \cdot T_2} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 222}{0.082 \cdot 222} = 1 \text{ مول} \times 0.082 \text{ لتر جوي/مول مطلقة} \times 222 \text{ مطلقة}$$

$$V_2 = 1 \text{ مول} \times 0.082 \text{ لتر جوي/مول مطلقة} \times 222 \text{ مطلقة}$$

$$V_2 = 0.082 \cdot 222 = 18.4 \text{ لتر}$$

$$b - \text{ الشغل} = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) = 1 \cdot (18.4 - 1) = 17.4 \text{ لتر}$$

وبما أنه في العمليات البطيئة يكون $q_p = \Delta H$

$$\text{يكون الشغل} = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1) = 1 \cdot (18.4 - 1) = 17.4 \text{ لتر}$$

لاحظ أن ΔH تعني دائما (الحجم النهائي - الحجم الأولي) ، ولا تعني الفرق

بين الحجمين وهكذا فإن Δ ح قد يكون موجبا أو سالبا .

الشغل = (ح - ح_ج) ض = 11 ض جوي $\times (26.5 - 24)$ لترا = 2 لترا = 2 لتر جوي
 - 2 لرا لتر جوي $\times 1.19$ سعر = 51 سعر

2 - ولكي نحسب التغير في الطاقة الداخلية نستعمل القانون الأول للميكانيكا الحرارية (المعادلة 10 - 13)

$\Delta U = \Delta$ ض + Δ ط و بما أن Δ = 175 سعر ، Δ ض = 51 سعر ،
 إذن Δ ط = 175 سعر - 51 سعر = 124 سعر .

ولحساب ΔH يجب أن نلاحظ أن العملية بطيئة جدا وتجرى تحت ضغط ثابت ولذا تكون في هذه الحالة ΔH مساوية لـ ΔU أي $\Delta H = 175$ سم - و
 وبإمكاننا أيضا أن نستعمل المعادلة (10 - 12) والحصول على نفس النتيجة
 لقيمة ΔH

$\Delta H = \Delta$ ض + Δ ح + Δ ط و Δ ح = 51 + 124 = 175 سعر
 6 - 10 العلاقة بين ΔH و ΔU

THE RELATIONSHIP BETWEEN ΔU AND ΔH

تعتبر كمية الحرارة المنطلقة من تفاعل كيميائي مهمة للمهندس الكيميائي الذي يصمم التجهيزات للصانع الكيميائي . فكمية الحرارة المنطلقة تؤثر على تصميمه للأدوات وكذلك على اختيار المواد المناسبة . فعادة كانت حرارة التفاعل عملية جدا يتوجب على المهندس أن يضمن تصميمه للصانع نظام تبريد واختيار مواد سبب عدم درجات الحرارة العالية . وهكذا يتضح لنا أن معرفة كمية الحرارة المنطلقة نتيجة لحرق الوقود أو تحفيز مفرعات يعتبر أمرا هاما .

ونما رأينا سابقا تكون حرارة التفاعل على حجم ثابت مساوية للقيمة ΔU وحرارة التفاعل على ضغط ثابت مساوية للقيمة ΔH وهذه القيم يمكن الحصول عليها من تجارب قياس الحرارة (الكالوريمترية) التي سننحدث 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 Δ ط و Δ ح صغيرا ولا يمكن قياسه . ولكن حين تعتبر تفاعلات غازية تنقسم تغيرا كبيرا في الحجم فهناك احتمال أن يكون الفرق بين ΔH و Δ ط مهماً بالاعتبار ولا يمكن إهماله .

ولكن نوضح هذه النقطة سنحتل تعريف H المعطى بالمعادلة (10 - 10)

المحتوى الحراري $H = \Delta$ ط + Δ ض ح

بالتغير في المحتوى الحراري $\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$ (المعادلة ١٠ - ١٤) والمعادلة (١٠ - ١١) تبين أن $\Delta H = \Delta U$ حين يكون $\Delta (PV)$ مساويا للصفر ، وقيمة $\Delta (PV)$ تكون صغيرة جدا اذا لم يتسبب ذلك او لم ينتج غازات أثناء التفاعل الكيميائي وتغير من تفاعلات المحاليل تقع ضمن هذا التصنيف .

ويمكن أن نجد تعبيراً مكانياً للمعادلة (١٠ - ١٤) في حالة التفاعلات الغازية وهذا التعبير بين أن الفرق بين ΔH و ΔU هو $\Delta n_g RT$ حيث Δn_g ترمز الى التغير في عدد مولات الغاز أثناء التفاعل الكيميائي على درجة حرارة ثابتة .

لنعتبر نظاماً غازياً ضغطه الأول P_1 وحجمه الأول V_1 . وبعد حدوث التفاعل يكون الضغط النهائي P_2 والحجم النهائي V_2 . ومن قانون الغاز المثالي نستطيع كتابة العلاقات : $P_1 V_1 = n_1 RT$ ، $P_2 V_2 = n_2 RT$.

وأثناء التفاعل يتغير عدد المولات من n_1 الى n_2 . وحيث أن التغطية بحرية على درجة حرارة ثابتة يكون التغير في حاصل ضرب الضغط والحجم $\Delta (PV) = P_2 V_2 - P_1 V_1 = n_2 RT - n_1 RT = \Delta n_g RT$.

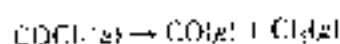
وبحين نعبر عن هذه القيمة في المعادلة (١٠ - ١٤) نحصل على العلاقة

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (PV) = \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (10 - 15)$$

والمعادلة (١٠ - ١٥) تبين أن الفرق بين ΔH و ΔU هو التغير في عدد مولات الغاز الذي يحدث أثناء التفاعل الكيميائي وهذه المعادلة تنطبق أيضاً على المحاليل الغبرائية مثل التبخر والتكثيف والانصهار — وكذلك تنطبق أيضاً على التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة التي تتضمن إلى جانب الغازات مواد صلبة أو سائلة أو محاليل .

المثال (١٠ - ٣) : تبين إذا كانت ΔH تساوي ΔU في التفاعل الآتي :



الحل : في هذه الحالة يكون التغير في عدد مولات الغاز إذا وصل التفاعل إلى النهاية مساوياً :

الحل : ٥٥ : $\Delta H = 1 - 0 = 1$. إذن $\Delta H \neq \Delta ط$ ،

$$\Delta H = \Delta ط + مرفق اي أن $\Delta H = \Delta ط$$$

$$= 199 \text{ سعر/مول كلغم} \times 273 \text{ كلغم}$$

والفرق بين ΔH و $\Delta ط$ هو الفرق بين $\Delta ط$ للتفاعل و $\Delta ط$ للتفاعل

أي $\Delta ط$ ($\Delta ط$ للتفاعل) - $\Delta ط$ ($\Delta ط$ للتفاعل)

$$= \Delta ط \times مرفق - \Delta ط \times مرفق$$

ولكن $\Delta ط$ $\Delta ط$ $\Delta ط$ $\Delta ط$ (توازن حجم 1 مول من الماء و حجم مول من بخار الماء عند 100 م°)

أي أن $\Delta ط$ $\Delta ط$ $\Delta ط$ $\Delta ط$ ($\Delta ط$ القانون انعام للغازات)

$$\Delta H = \Delta ط + مرفق اي $\Delta H = \Delta ط$$$

وبتفصيل الطريقة نستطيع ان نثبت ان الكمية $\Delta H = \Delta ط$ لمادة تنسابى يساوي - مرفق .

١٠ - ٧ الحرارة النوعية والسعة الحرارية الجزيئية

SPECIFIC HEAT AND MOLAR HEAT CAPACITY

يحتاج 1 غم من الماء الى 1.129 سعر من الحرارة لرفع درجة حرارته من 19 م° الى 20 م° . ونجد ان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 غم من الماء من 19 م° الى 20 م° تساوي 1.129 . سعر وكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارته من 19 م° الى 20 م° تساوي 1.129 . سعر . وان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 غم من الماء درجة مئوية واحدة تختلف باختلاف درجة حرارته . ولكننا نجد ان هذه الكمية من الحرارة تساوي تقريبا 1 سعر وهكذا نستطيع القول ان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 غم من الماء درجة مئوية واحدة تساوي تقريبا 1 سعر . كذلك فان كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 غم من الماء درجة مئوية واحدة تساوي تقريبا 1 سعر . وكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 1 غم من اي مادة درجة مئوية واحدة تسمى بالحرارة النوعية ويرمز لها بالرمز C_p ولها وحدات سعر / غم .

يجب ان نفوه هنا مرة أخرى ان الحرارة النوعية للماء تساوي ١.١٢٦ ر.سعر/غم على درجة ١٠ م° وتساوي ٠.٩٨٥١ ر.سعر/غم على درجة ٥٠ م° وتساوي ٠.٦٤٠ ر.سعر/غم لهذا السائل بين درجتى ٠ م° و ١٠٠ م° .

المثال (١٠ = K) : احسب عدد السعرات اللازمة لرفع درجة حرارة ١٥٥ م° غم من الزئبق على درجة ٢٥ م° الى ١٠٠ م° علما بان الحرارة النوعية للزئبق تساوي ٠.٢٢٢ ر.سعر / غم .

الحل : كمية الحرارة = الكتلة $\times$ الحرارة النوعية $\times$ الميعر في درجة الحرارة

$$= K \times C_p \times \Delta T$$

$$= ١٥٥ \text{ م}^\circ \times ٠.٢٢٢ \text{ ر.سعر / م}^\circ - \text{غم} \times (١٠٠ - ٢٥ \text{ درجة})$$

$$= ٢٨٧٧ \text{ ر.سعر}$$

المثال (١٠ = K) : اذا وضعنا ١٠٠ م° غم من النيكل Ni عند ٩٩٩٠ م° في وعاء معزول يحتوي على ٨٠٠ م° غم من الماء عند ٢٠٠ م° فكم درجة حرارة النظم على نقطة الاتزان ٢١١١ م° . احسبه الحرارة النوعية للنيكل .

الحل : كمية الحرارة التي تفقدها النيكل تساوي في القيمة كمية الحرارة

التي اكتسبها الماء .

أي ان كمية الحرارة التي تفقدها النيكل = - كمية الحرارة التي اكتسبها الماء والاشارة السالبة هنا تشير ان الى ان جسم قد يبرد والجسم الاخر ارتفع درجة حرارته .

$$(K \times C_p \times \Delta T) = - (K \times C_p \times \Delta T) \text{ ماء}$$

$$١٠٠ \text{ م}^\circ \times C_p \times (٢١١١ - ٩٩٩٠ \text{ م}^\circ)$$

$$= - (٨٠٠ \text{ م}^\circ \times ٠.٢٢٢ \text{ ر.سعر / م}^\circ - \text{غم} \times (٢٠٠ - ٢١١١ \text{ م}^\circ) \text{ درجة})$$

وبالحل يصبح

$$\text{الحرارة النوعية للنيكل } C_p = ٠.١١٢ \text{ ر.سعر / م}^\circ - \text{غم}$$

عرفنا الحرارة النوعية بانها : **قياس لكمية الحرارة لكل غرام من المادة .**

ولكن ١ غم من مادة ما لا يحتوي على نفس العدد من الجزيئات من مادة اخرى ، لذا قلنا ليس بالامكان استخدام الحرارة النوعية للمواد المختلفة كخاصية للمقارنة . ولذا دائما لايجاد خاصية يمكن استعمالها للمقارنة بين المواد المختلفة . وينسب

في هذه الخاصية ان نحوي على نفس العدد من الجزيئات لكي تكون المارنة 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 *molar heat capacity* C ويرمز لها بالرمز C أو C_p

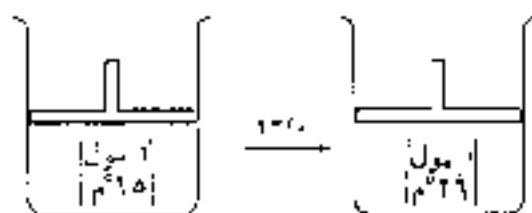
و $C_p = \frac{Q}{m \Delta T}$ $\times$ الوزن الجزيئي الجرامى .
 و C_p لها وحدات سعر / مول درجة . ولكي نحصل على كمية الحرارة المنقصة في تبريد أو تسخين ١ مول من مادة ما نلتنا بضرب السعة الحرارية في السعة في درجة الحرارة (ΔT) . وتعطى كمية الحرارة Q بالمعادلة :

$$Q = m C_p \Delta T$$

وإذا كان عدد مولات المادة n فإن كمية الحرارة تصبح

$$Q = n C_p \Delta T$$

وهناك نوعان هامين من السعة الحرارية : الأولى تسمى بالسعة الحرارية



(أ) عندما يسخن الغاز تحت حجم ثابت لا يحدث شغل



(ب) عندما يسخن الغاز تحت ضغط ثابت يحدث شغل ضد الضغط الجوي .

الشكل (١٠ - ١٥) : الفرق بين C_p و C_v بدلالة شغل التمدد خلال

عملية ثابتة للضغط .

على الحجم الثابت (س) أو (ج) والآخرى السعة الحرارية على الضغط الثابت (س) أو (ج). ونعرف س_ج 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_ج أعلى من قيمة س_س وذلك لأنه أثناء عملية التسخين التي تجري على ضغط ثابت يمتد النظام ونتيجة لذلك نستعمل الحرارة الممنوعة لرفع درجة حرارة النظام وكذلك لهذا شغل ضد ضغط المحيطات الثابت (الشكل ١٠ - ٥). وفي حالة المواد الصلبة والسائلة تكون قيمة س_س مساوية تقريبا لقيمة س_ج وذلك لأن التمدد الحراري للسوائل والمواد الصلبة منخفض جدا. وعلى سبيل المثال قيم س_س للجليد عند ٥°م تساوي ٨٧٩.٨ سعر/مول وقيمة س_ج تساوي ٨٧٨.٨ سعر/مول على نفس الدرجة وكذلك قيمة س_س للبراق على درجة ٢٥°م تساوي ١٧٩.٦٦ سعر / مول درجة ؛ وقيمة س_ج تساوي ١٧٨.٥ سعر / مول درجة. وهذا صحيح طبعا في حالة السوائل والمواد الصلبة. ونظرا لأن السوائل والمواد الصلبة تتمدد الى درجة صغيرة جدا حين تسخن حتى ولو اجريت العملية تحت ضغط ثابت، وكمية الحرارة الممنوعة تستهلك جميعها تقريبا لرفع درجة حرارة المادة السائلة أو الصلبة. أما في حالة الغازات فالوضع مختلف. فكما نعلم بتمدد حجم الغاز الى درجة كبيرة أثناء عملية تسخين الغاز تحت ضغط ثابت ولذا نوقع أن يكون الفرق بين س_س و س_ج كبيرا. ومثالا على ذلك غاز الأكسجين ؛ قيمة س_س لهذا الغاز على درجة حرارة الغرفة تساوي ٧.٥ سعر/مول - د بينما قيمة س_ج تساوي ٥.٦ سعر/مول - د. وهكذا فإن قيمة س_س اكبر مسن قيمة س_ج بحوالي ١.٩. وغالبا ما تكون قيمة س_س اكبر من قيمة س_ج بحوالي واحدتين، نستطيع أن نخمن ما بحثناه سابقا بالمعادلتين التاليتين :

للمواد الصلبة والسائلة : $S_s - S_g \approx 0$

والغازات $S_s - S_g = 2 \text{ سعر / مول درجة}$

ومن النظرية الميكانيكية الحرارية نستطيع أن نثبت أن الفرق بين السعة الحرارية تحت الضغط الثابت (س_ج) والسعة الحرارية عند الحجم الثابت (س_س) للغاز المثالي تساوي قيمة ثابت الغاز R أي تساوي ١.٩٨٧ سعر/مول

الجدول (١٠ - ١) : قيم من المواد مختلفة

نترات (من من = من ج = ٢)	مدي درجة الحرارة (كلفن)	من ض ، كالوري / ١ مول -
H ₂ (g)	٢٠٠ - ٧٠٠	٦٨٢
O ₂ (g)	٢٠٠ - ٧٠٠	٦٩٤
N ₂ (g)	٢٠٠ - ٤٠٠	٦٩٤
CO ₂ (g)	٢٠٠ - ٤٠٠	٦٩٦
He(g)	٢٠٠ - ١٠٠٠	٤٩٦٨
Ne(g)	٢٠٠ - ١٠٠٠	٤٩٦٨
Ar(g)	٢٠٠ - ١٠٠٠	٤٩٦٨
CO ₂ (l)	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٠٨١١
NH ₃ (g)	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٠٨٥٦
CH ₄ (g)	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٠٥٤
H ₂ O(g)	٢٠٠ - ٤٠٠	٨٠٠٤
HCl(g)	٢٠٠ - ٧٠٠	٦٦٠١
Cl ₂ (g)	٢٠٠ - ٧٠٠	٧٢٧١

السوائل	(من من = من ج)	
الماء H ₂ O(l)	٢٧٢ - ٢٧٢	١٨٠٤
الكحول الايثيلي (C ₂ H ₅ OH)	٢٥٠ - ٢٥٠	٢٧١
بنزين (C ₆ H ₆)	٢٨٠ - ٢٨٢	٢٤٢
حامض الاسيتيك (CH ₃ COOH)	٢٨٥ - ٢٩٠	٢١٨

المراد الملح من من = من ج

كربون (جرافيت)	٢٥٠ - ١٠٠٠	٢٠٧
مائي	٢٥٠ - ١٠٠٠	١٩٥
H ₂ O جليدي	٢٢٠ - ٢٧٣	٨٨٧
NaCl	٢٠٠ - ٤٠٠	١١٨٨

$$= 298 \text{ سعر} .$$

ب - أثناء عملية التسخين على ضغط ثابت يمتد الغاز ضد الضغط الجوي الثابت وقيمة الشغل تساوي $P \Delta V$. لذا يجب أن نحسب التغير في الحجم أي ΔV ثم نحسبه الشغل بالسرعات :

التغير في الحجم = الحجم النهائي - الحجم الأولي $\Delta V = V_2 - V_1$
وتحت هذا الضغط المنخفض يخضع غاز الأكسجين لغاتون الغاز المثالي .
وهكذا يمكن حساب الحجم النهائي V_2 والاولي V_1 من القانون العام للغازات المثالية :

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

الحجم النهائي V_2 $\frac{P_1}{P_2}$ $\frac{T_2}{T_1}$ V_1 T_1

1 جزي ض ض 1 جزي

$$= 0.05 \text{ لتر} .$$

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

الحجم الأولي V_1 $\frac{P_2}{P_1}$ $\frac{T_1}{T_2}$ V_2 T_2

1 ض جزي ض ض 1 ض جزي

$$= 0.06 \text{ لتر}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\Delta V = 0.05 - 0.06 = -0.01 \text{ لتر}$$

$$\text{الشغل} = P \Delta V = 1 \text{ ض جزي} \times 0.01 \text{ لتر} = 0.01 \text{ لتر ض جزي}$$

والآن نحول قيمة الشغل من وحدات لتر جزي الى وحدات السرعات .

$$\text{وكما نذكر } 0.01 \text{ لتر جزي} = 199 \text{ سعر}$$

$$\text{الشغل} = \frac{0.01 \text{ لتر جزي} \times 199 \text{ سعر}}{0.01 \text{ لتر جزي}} = 199 \text{ سعر}$$

من (P) نرى أن الفرق بين كمية الحرارة $Q_{\text{ض}}$ (199 سعر) وكمية الحرارة

$Q_{\text{د}}$ (298 سعر) يساوي 119 سعراً ، وهذا يعود الى كمية الشغل المبذولة

أثناء تمدد الغاز تحت ضغط جوي ثابت .

ج - حسب التعريف SH و SH و SH تساوي SH و SH تساوي SH ط

(انظر المعادلتين (1-5) ، (1-12) . وهكذا يكون يمكننا معادلات

لحساب SH و SH ط التسخين أو التبريد نظام ما :

(١٧ - ١٠)

أي أن $\Delta H_f = \Delta H_v = 5$ سعر / مول

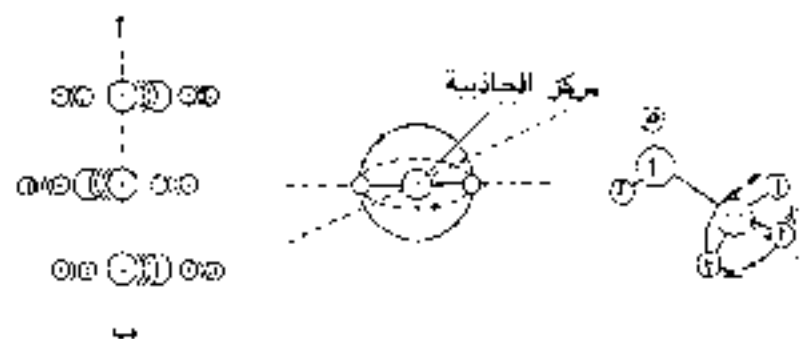
(١٨ - ١٠)

وإن $\Delta = 5$ سعر / مول

Molecular interpretation of heat capacities

التفسير الجزيئي للسعة الحرارية

نلاحظ أن الفرق بين السعة الحرارية لمادة وأخرى عال جدا . فالسعة الحرارية للجليد قرب درجة الانصهار تساوي ٩ سعر / مول مطلقا، بينما السعة الحرارية للهيم heme - وهو الجزيء الصانع في الهيموجلوبين تساوي تقريبا ١٧ سعر / مول مطلقا . وقد عسرت القدرة (أو السعة) على انصاف 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 ، تستحدثان وتدفعان إلى الصعود بالتسخين ، نلاحظ الشكل (١٠ - ٦) . وحين تقترب المادة من درجة الانصهار تزيد



(١٠ - ٦) الاهتزاز للجزيئات موضع اتزان في الجسم الصلب . ولكنها تهتز ذهابا وإيابا من خلال هذه المواضع .

(ب) الدوران . ذرات الجزيء يمكن أن تدور حول مركز الجاذبية .

(ج) الدوران الداخلي الذرات ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ تدور حول محور يصل الذرتين ١ ، ٢ والذرات ٣ ، ٤ تدور حول محور يصل الذرتين ٣ ، ٤ ساكنة تقريبا بالنسبة إلى ١ ، ٢ ، ٣ .

الشكل (١٠ - ٦) : حركة الجزيئات في شبكة بلورية .

سعة اهتزاز الجزيء ، وحين تنصهر المادة قد تصل سعة الاهتزاز الى النهاية . وبعبارة أخرى يفلت الجزيء ويهرب من موضعه في الشبكة البلورية . حين تنصهر البلورة يصبح الجزيء طليقا وغير محدد بموضع في الشبكة البلورية . والحرارة التي تمتصها جزيئات السائل بعد ذلك تنوعب فقط على شكل حركات اهتزازيه ودورانية بل ايضا على شكل حركة انتعالية . أي تستطيع الجزيئات أن تتحرك وتخلي مكانا محبنا لركة فراغا قد يملأه وقد لا يملأه جزيء آخر ، وكلها ارتفعت درجة حرارة السائل بزيادة عدد الفراغات . ولكي يفلت الجزيء من الجزيء المجاور له ويترك وراءه فراغا يجب أن يتغلب هذا الجزيء على القوى البين جزيئية الحاذية التي تربطه بالجزيئات الأخرى . وهكذا فإن جزءا كبيرا من الحرارة يستخدم لخلق هذه الفراغات . ونتيجة لذلك ستكون التسمية الحرارية للسائل اعلى من السعة الحرارية للمادة الصلبة لان جزيئات السائل لها حرية حركة معينة بالرغم من انها محددة .

و حين يسخر السائل ويمكن السحر تكون الجزيئات الغازية منصهرة عن

الجدول (١٠ - ٢) : مقارنة بين السمات الحرارية الجزيئية (سي)
المواد (د.عز / دول كلفن)

المواد الصلبة والموا السائلة

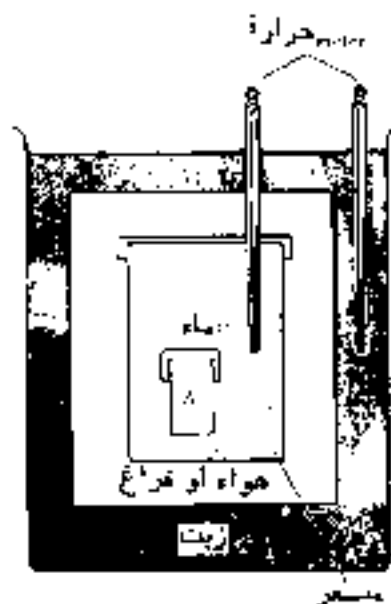
المادة	د.م	السائل	البخار	د.م	الصلبة	السائلة
ماء	H ₂ O	100	18	8.6	صفر	9.0
كلور	Cl ₂	23—	16	7.9	—	—
زيتون	Xe	108—	10.7	2.0	—	—
ثنائي أكسيد الكبريت	SO ₂	صفر	2.7	9.3	75—	16.5
رابع كلوريد الكربون	CCl ₄	25	21.4	19.86	—	—
بنزين	C ₆ H ₆	—	—	—	5	21.8
اول أكسيد الكربون	CO	—	—	—	20.5—	12.0

بعضها بعضا بمعاملات كبيرة نسبيا . وكمية الحرارة التي يمتصها الغاز تستوعب في الحركات الدورانية والاهتزازية والانتقالية للجزيئات . وهكذا فان جزيئات الغاز لا تتطلب حرارة تذكر للتغلب على التقوى التي بين جزيئية الضعيفة . ونتيجة لذلك مستقل قدرة (أو سعة) المادة على امتصاص الحرارة حين تتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية (أي من سائل إلى 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 المنصبة أو المنطلقة أثناء تفاعل كيميائي كمية من السهل الحصول عليها مبدئيا . فبالإمكان ان ندع التفاعل يحدث في وعاء معزول حراريا يسمى السعير (بحيث تكون سعته الحرارية معلومة بدقة . والشكل ١٠ - ٧ يبين مسعر تفاعل معزول حراريا *calorimeter* . ويوضع المواد المتفاعلة في اناء كالقنبلة أـ مصنوع من الفولاذ الذي لا يسدا ومغمور في كمية من الماء معلومة الوزن . وحين حدوث التفاعل تشتغل الحرارة المنطلقة إلى الماء ويؤدي ذلك إلى تغير في درجة حرارته . وبعد انتهاء



الشكل (١٠ - ٧) : مسعر معزول حراريا

التفاعل تصل درجة الحرارة الى حالة ثابتة ، ويمكن التحكم في حمام الزيت المحيط بالإناء أوتوماتيكيا بحيث تبقى درجة حرارته مساوية دائما لدرجة حرارة 'نقاء' . وهذه العملية تؤدي الى تقليل كمية الحرارة المفقودة من الماء حيث ان انتقال الحرارة من جسم الى جسم يتطلب عمقا في درجة الحرارة بين الجسمين .
والتعبير في درجة حرارة المسعر يتمثل بحساب حرارة التفاعل ، وتطبيق المعادلة (١٠ - ١٤) لهذا الغرض نحصل على حرارة التفاعل ،

$$\text{حرارة المفاعل} = Q_c - Q_f$$

وسا أن المفاعل يحدث في قنبلة صلبة أي أن الحجم يبقى ثابتا فان كمية الحرارة في هذه الحالة مساوي التغير في الطاقة الداخلية Q_p و 'المحاسبية' للتفاعل الكيميائي .

$$\text{حرارة التفاعل} = Q_c = Q_p$$

وباستعمال المعادلة (١٠ - ١٢) نستطيع حساب ΔH للتفاعل من معرفة قيمة تفاعل Q_p

وهكذا نرى أنه باستخدام القياس المسعري للتفاعل نستطيع الحصول على قيم Q_c و Q_p و ΔH من

ونقاس الحرارة لتوعية للمادة مباشرة بقياس الارتفاع في درجة حرارة العنبر وذلك عن طريق انتقال كمية معينة من الطاقة اليها . ولكن هذه التجربة تعتبر شائعة خاصة اذا اردنا تعيين السعة الحرارية للمادة على مدى كبير من درجات الحرارة . ولحسن الحظ فان نظير المسعر الاوتوماتيكي الذي يعطي نتائج سريعة للسعة الحرارية تسمح بتعيين السعة الحرارية على درجات حرارة مختلفة .

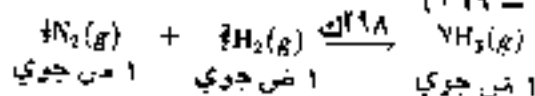
١٠ - ٩ الحالة القياسية STANDARD STATE

تعتمد كمية الحرارة المنطلقة او الممتصة اثناء تفاعل كيميائي على درجته الحرارة التي يحدث عليها التفاعل . نحين يتكون ١ مول من الامونيا من عناصرها على درجة حرارة المعرفة ينتج ١١ كيلو سعر من الحرارة ، واذا جرى التفاعل على درجة ١٥٠° م وعلى الدرجة التي نحضر عليها الامونيا صناعيا ينطلق ١٤

كيلو سعر لكل مول واحد من الأمونيا ، وهناك عوامل أخرى تؤثر على حرارة التفاعل . والضغط يؤثر ولكن لدرجة صغيرة ، ولذا نأخذنا سنهمل تأثيره فحديثنا . ومعتمد كمية الحرارة على الحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة والنتيجة . فلذا تكون ١ مول من الماء السائل من عناصره الهيدروجين H_2 والأكسجين O_2 يتطلق ٦٨ كيلو سعر من الحرارة . ولكن إذا تكون بخار الماء فإن كمية الحرارة المنطلقة في هذه الحالة تساوي ٥٨ كيلو سعر ، وحتى نعتقد الأمر أكثر فإن كمية الحرارة المنطلقة نمتد أيضا على الشكل البلوري للمواد المتفاعلة . فعين يحرق ١ مول من الكربون الماسي في جو من الأكسجين تكون قيمة الحرارة الناتجة ٩٤ كيلو سعر بينما يتطلق ٩٠.٥ كيلو سعر حين يحرق ١ مول من الكربون الجرافيتي ، كذلك إذا حدث التفاعل في محلول فإن كمية الحرارة تعتمد على تركيز المواد المتفاعلة وعلى طبيعة المذيب ، وبما أن حرارة التفاعل حساسة للظروف التي يحدث عليها التفاعل يجب علينا أن تكون حذرين حين نذكر كمية حرارة لهذا التفاعل ، أي أنه يجب علينا أن نذكر الظروف التي يحدث عليها التفاعل ، ومن أجل أن نحقق ذلك نأخذنا نستعمل معادلات كيموحرارية *thermochemical equations* والمعادلات الكيموحرارية تعطي درجة الحرارة والضغط والحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة وكذلك تعطي التغير في المحتوى الحراري بالإضافة إلى وزن المادنة .

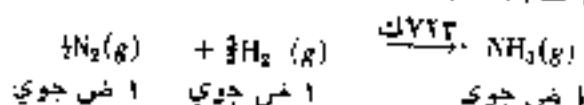
ويمكن وصف التفاعلات التي تحدثنا عنها في هذا البند بالمعادلات الكيموحرارية التالية :

المعادلة (١٠ - ١١)



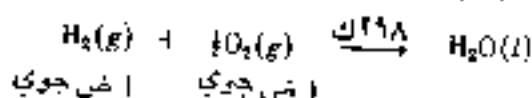
$$\Delta H^\circ = 29.8 = -11.0 \text{ كيلو سعر / مول}$$

المعادلة (١٠ - ١٢)



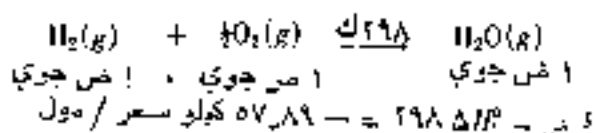
$$\Delta H^\circ = 77.2 = -12.7 \text{ كيلو سعر / مول}$$

المعادلة (١٠ - ١٣)

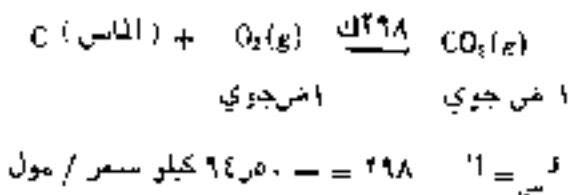


$$\Delta H^\circ = 29.8 = -68.3 \text{ كيلو سعر / مول}$$

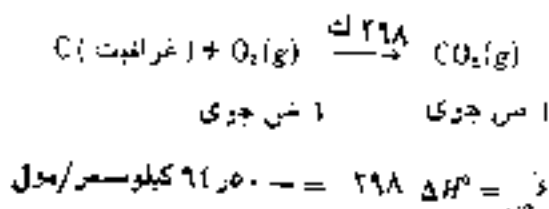
المعادلة (١٠ - ٢٠ ب)



المعادلة (١٠ - ٢١)



المعادلة (١٠ - ٢٢ ب)



ونريد أن نشير هنا إلى أن الحالة الطبيعية لكل مادة قد اشير إليها بالرموز غ للحالة الغازية و ل للحالة السائلة و ص للحالة الصلبة وفي حالة البلورات نستعمل الحرف ب - لها اذا كان هناك أكثر من شكل بلوري واحد للمادة فيجب أن يكتب اسم الشكل البلوري كاملاً . وتكتب درجة الحرارة عادة فوق السهم وفي أسفل الرمز يكتب التعبير في المحتوى الحراري . وتكتب الحرارة تعطى تحت ضغط ثابت ، وهكذا فإنها ستكون مساوية لقيمة التعبير في المحتوى الحراري . وسأنا كمية الحرارة أو التعبير في المحتوى الحراري حساس للظروف التي يحدث عندها التفاعل ، فقد تم تبني نظام دولي لظروف قياسية يقاس عندها التعبير 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 $298,15$ مطلقاً
 (٢٥ م) وعلى ضغط يساوي ١ ض جوي .

الجدول (١٠ - ٢) : حرارة تكوين المواد القياسية عند ٢٥°م

كل ١٠٠ عند ٢٩٨

كلفن (كيلوسعر)

المادة

جميع العناصر - - - - -			كلفن (كيلوسعر)
$N_2(g)$	(غ)	٥٧٨٠ -	
$H_2O(l)$	(س)	٦٨٣٢ -	
$HCl(g)$	(غ)	٩٢.٦ -	
$SO_2(g)$	(غ)	٧٠.٩٦ -	
$SO(g)$	(غ)	٦٤٤٥ -	
$H_2S(g)$	(غ)	٤٨٢ -	
$H_2SO_4(l)$	(س)	١٩٣٩١ -	
$NO(g)$	(غ)	٢١٦٠ -	
$NO_2(g)$	(غ)	٨٠.٦ -	
$N_2O_4(g)$	(غ)	٢٣١ -	
$NH_3(g)$	(غ)	١١.٠٤ -	
$PCl_3(g)$	(غ)	٧٣.٢٢ -	
$PCl_5(g)$	(غ)	٩٥٣٥ -	
$CO(g)$	(غ)	٢٦.٤٢ -	
$CO_2(g)$	(غ)	٩٤.٠٥ -	
CH_4	ميثان (غ)	١٧٨٩ -	
C_2H_6	إيثان (غ)	٢٠.٢٤ -	
C_3H_8	بروبان (غ)	٢٤.٨٢ -	
C_4H_{10}	ن - بويلن (غ)	٢٤.٨٢ -	
C_4H_{10}	إيسوبويلن (غ)	٣١.٤٥ -	
C_5H_{12}	ن - بنتان (غ)	٣٥.٠٠ -	
C_6H_{14}	ن - هكسان (غ)	٣٩.٩٦ -	
C_7H_{16}	ن - هيبتان (غ)	٤٤.٨٩ -	
C_8H_{18}	ن - اوكتان (غ)	٤٩.٨٣ -	

* الاختاري الحراري لتكوين عنصر ما يجب ان يكون صفرا وذلك وفقا لتعريف المحتوى الحراري العنصر - خلافاً ٢

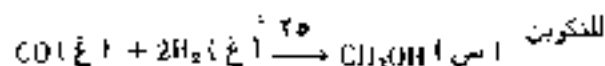
٢٩٨ -

$C_2H_4(g)$	إيثيلين	(غ)	١٢٥٠
$C_2H_6(g)$	بروبيلين	(غ)	١٢٨٨ —
$C_2H_5(g)$	أسيثيلين	(غ)	٥٤١٩ —
CCl_4	رابع كلوريد الكربون	(س)	٣٣٣٠ —
CH_3OH	ميثانول (الكحول الميثيلي)	(س)	٥٧٠٢ —

المسائل : يكون السائل في الحالة القياسية تحت ضغط ١ ض جوي ، وعلى درجة ٢٩٨.١٥ مطلقة .

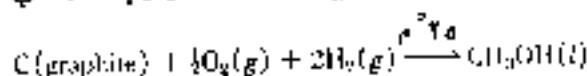
المواد الصلبة : تكون المواد الصلبة في الحالة القياسية حين تكون في الشكل البلوري الأكثر ثباتا وبحد ضغط جوي واحد وعلى درجة ٢٩٨.١٥ مطلقة . والمثال على ذلك الكربون ، الحالة القياسية للكربون هي الجرافيت وليس الماس . والحرارة القياسية قد نختار بطريقة عشوائية ، ولكن في معظم الحالات تم التعرف على أن يكون درجة الحرارة القياسية ٢٩٨.١٥ مطلقة .

وحين تكون مادة في الحالة القياسية من عناصرها الموجودة في حالة قياسية أيضا تسمى كمية الحرارة الناتجة أو الممتصة في تفاعل التكوين هذا بالاحتوى 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 لبست المحتوى الحراري القياسي للتكوين



$\Delta H_f^\circ = - ٢٠٧.٦$ كيلوسم / مول ١ ض جوي ١ ض جوي

والسبب في ذلك أن الميثانول لم يتكون من عناصره في حالته القياسية . أما التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الثاني وهو تكوين الميثانول من عناصره في الحالة القياسية فيبذل التغير في المحتوى الحراري القياسي لتكوين الميثانول



١ جوي ١ جوي

$\Delta H_f^\circ = - ٥٧٠.٢$ كيلوكيلوري / مول

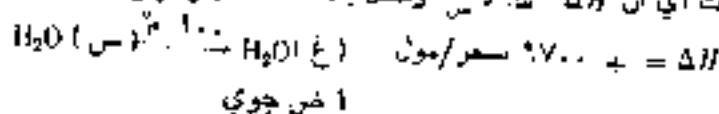
الجدول (١٠) يعطى المحتوى الحراري القياسي للتكوين لعدة مواد .

وباستعمال ΔH_f° ٢٩٨ كما سنرى بعد قليل سيكون باستطاعتنا حساب

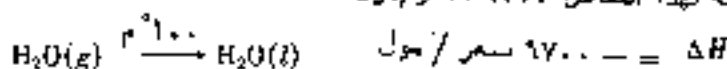
تعبيرات المحتوى الحراري الشاسية للعديد من التفاعلات الكيميائية .
 لاحظ ان القيم المعطاة في الجدول ١٠ - ١٢ هي لمركبات حيث ان المحتوى
 الحراري الشاسي لتكوين العناصر يجب ان يساوي صفرا .

تساببات الكيمياء الحرارية THERMOCHEMICAL MANIPULATIONS

التغير في المحتوى الحراري ΔH لعملية ما يجب ان يساوي في القيمة
 التغير في المحتوى الحراري للعملية العكسية ولكن بإشارة معكوسة
 أي $\Delta H = - \Delta H$. فمثلا حين يتبخر الماء ببطء عند درجة غليانه العادية
 يحتاج الى ٩٧٠٠ سعر/مول من الحرارة . وهذه العملية تحدث تحت ضغط
 ثابت أي ان ΔH س . د س . ويمثل بالمعادلة الكيميائية التالية :

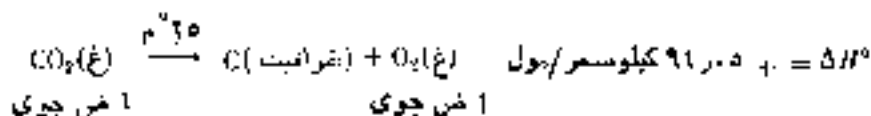
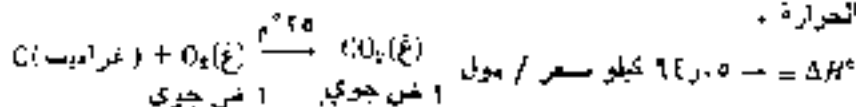


والعملية العكسية هي تكثف بخار الماء ببطء تحت نفس الظروف . وينبعث
 نتيجة لهذا التفاعل ٩٧٠٠ سعر/مول .



فإذا لم يكن التغير في المحتوى الحراري لهاتين العمليتين متساويا في القيمة
 ومتعاكسا في الإشارة ستنجح طاقة . أي انه باستطاعتنا توليد طاقة باستخدام
 هذا النوع من العمليات . ولكن فوضح هذه النقطة مستمرض بان ١٠٠٠
 سعر / مول من الحرارة ننج عن عملية تكثيف غاز ونحتاج عملية تبخير سائل
 هذا الغاز الى ٩٠٠٠ سعر/مول من الحرارة . فاصبح بالامكان تبخير ١ مول
 من سائل عند ١٠٠ م باعطائه ٩٠٠٠ سعر من الحرارة ومن ثم تكثيف هذا
 البخار والحصول على ١٠٠٠٠ سعر من الحرارة . ويفتح من هاتين العمليتين
 زيادة في الطاقة تساوي ١٠٠٠ سعر (١٠٠٠٠ - ٩٠٠٠) . وبما انه لم
 يحدث تغيرات كمية اخرى لتعوض عن هذا التغير (الزيادة في الطاقة) فان
 هذا يعتبر نفاقضا واضحا مع القانون الاول للدينامية الحرارية الذي يقول ان
 الطاقة الكلية للكون يجب ان تبقى ثابتة . فالعملية التي تحدثنا عنها مستحيلة .
 ونخضع التفاعلات الكيميائية لهذا المبدأ البسيط ايضا . فحين حرق الكربون
 الى ثاني اكسيد الكربون CO_2 يبعث ٩٤٠٠ كيلو سعر من الحرارة . وحين
 تحول ثاني اكسيد الكربون الى كربون وكسجين يمتص ٩٤٠٠ كيلو سعر من

الحرارة .



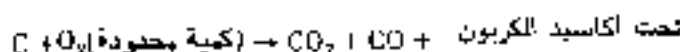
ومن خلال هذا التحليل تستنتج مبدا غالبا وهوان التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الكيميائي في نفس القبة بغض النظر عن عدد الخط-سواء للتفاعل التي تؤدي الى تكوين النواتج . وهذا المبدأ يسمى بقانون هيس للجمع الجبري الحراري الثابت *Hess's law of constant heat summation* . ويعني هذا القانون ان حرارة اي تفاعل لا تتغير سواء اعتبرنا التفاعل نتيجة لسلسلة من التفاعلات المرحلية او اعتبرناه خطوة واحدة تؤدي من المراتب المتفاعلة للنواتج . وهذا المبدأ يتطلب القانون الاول للدينامية الحرارية .

وتستطيع استعمال تائون هيس لحساب التغير في المحتوى الحراري للتفاعلات الكيميائية بمعرفة حرارة التكوين للمواد ΔH والمعطاة في الجدول (١ - ٣) .

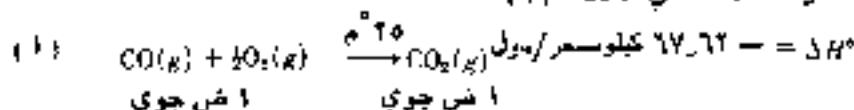
المثال (١٠ - ١١) : احسب ΔH° لتكوين اول اكسيد الكربون CO عند ٢٥ م° .

الحل : يستحيل تعيين حرارة التكوين القياسية ΔH°_f لغاز اول اكسيد الكربون عمليا بطريقة مباشرة . لان تفاعل الكربون مع كمية محدودة مسخن

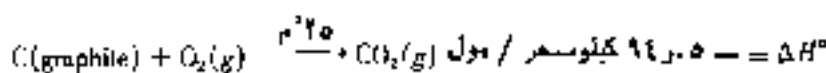
الاكسجين يعطي خليطا من اكاسيد الكربون :



ولكن بالامكان فصل اول اكسيد الكربون من الخليط وحرقة للحصول على المعلومات المعطاة في المعادلة (١)

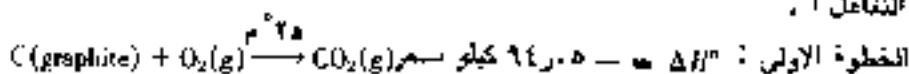


وحين يحرق الكربون مع كمية كافية من الاكسجين نحصل على المعلومات المعطاة في المعادلة (ب)

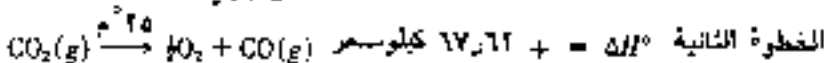


1 م 1 جوي

ومن هاتين المعاملتين الكيموحراريتين باستطاعتنا تصور تكوين أول أكسيد الكربون في خطوتين - الخطوة الأولى هي التفاعل ب والخطوة الثانية عكس التفاعل أ ،

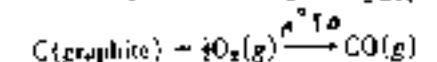


1 م 1 جوي



1 م 1 جوي 1 م 1 جوي

وبالجمع الجبري للخطوتين نحصل على تفاعل تكوين CO(g) من عناصره



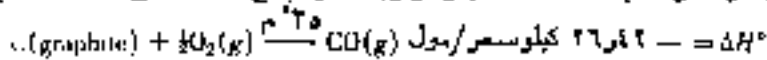
1 م 1 جوي

وبعدا لثابرو هيس فإن التغير في المحتوى الحراري لجموع الخطوتين يجب أن

يساوي حرارة التكوين للغاز CO عند 25 م .

أي أن ΔH° للغاز CO = $-94.5 + 17.62 = -76.88$ كيلوسعر ،

ويمكن الآن كتابة المعادلة الكيموحرارية لتكوين (ع أ CO على النحو التالي :



1 م 1 جوي

ويمكن تطبيق قانون هيس على أي تفاعل شريطة أن تكون حرارة التكوين

ΔH° مطلوبة لجميع المركبات المشتركة في التفاعل ، ويمكن أن نبرهن على أن

قانون هيس يعطى بالعلاقة التالية :

$$\Delta H^\circ (\text{نقراً من اليسار إلى اليمين}) = \sum \Delta H_f^\circ - \sum \Delta H_f^\circ$$

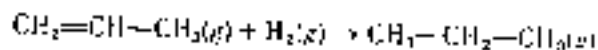
المتفاعلة النواتج حرارة التفاعل

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 البروبين .



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 أولاً حرارة التكوين للمواد المتفاعلة والناتجة من الجدول (١٠-٢) :

$$\Delta H_f^\circ \text{ لغاز البروبان } = - ٢٨.٢٨ \text{ كيلو سعر / مول}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ لغاز البروبين } = + ٨.٨٨ \text{ كيلوسعر}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ لغاز الهيدروجين } = \text{ صفر } .$$

وبتعمييض في المعادلة (١٠ - ٢٢) نحصل على قيمة حرارة التفاعل :

$$\Delta H^\circ = - ٢٨.٢٨ + ٨.٨٨ - ٠ = - ١٩.٤٠ \text{ كيلوسعر} .$$

ولحساب ΔH° ط_٢ نستخدم العلاقة (١٠ - ١٥) وهي :

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ \text{ ط} + \Delta H^\circ \text{ ر في ٢ ع}$$

$$\text{أو } \Delta H^\circ = \Delta H^\circ \text{ ط} + \Delta H^\circ \text{ ر في ٢ ع}$$

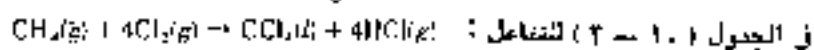
$$\Delta H^\circ \text{ ط} = \Delta H^\circ - \Delta H^\circ \text{ ر في ٢ ع} = - ١٩.٤٠ - ٠ = - ١٩.٤٠ \text{ كيلوسعر}$$

$$\Delta H^\circ \text{ ط} = - ١٩.٤٠ \text{ كيلوسعر} = - ١٩.٤٠ \text{ كيلوسعر / مول كلفن } \times ٢٩٨ \text{ كلفن } = - ٥.٧٨ \text{ كيلوسعر / مول كلفن}$$

$$= - ٥.٧٨ \text{ كيلوسعر / مول كلفن} = - ٥.٧٨ \text{ كيلوسعر / مول كلفن} \times ٢٩٨ \text{ كلفن} = - ١.٧٢ \text{ كيلوسعر / مول كلفن}$$

$$= - ١.٧٢ \text{ كيلوسعر / مول كلفن} = - ١.٧٢ \text{ كيلوسعر / مول كلفن}$$

المثال (١٠ - ١٢) : احسب ΔH° و ΔH° ط_٢ عند ٢٥ م° باستعمال النتائج المدونة



الحل : باستعمال المعادلة (١٠ - ٢٢) نحصل على

$$\Delta H^\circ = - ١٠٠.٠ - ٤(- ٩٢.٣٠) - (٠ + ١٧٩.٩) = - ١٠٠.٠ + ٣٦٩.٢ - ١٧٩.٩ = ٨٩.٣ \text{ كيلوسعر}$$

$$= ٨٩.٣ \text{ كيلوسعر}$$

ولحساب ΔH° ط_٢ نستخدم المعادلة (١٠ - ١٥)

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ \text{ ط} + \Delta H^\circ \text{ ر في ٢ ع} = ٨٩.٣ - ٠ = ٨٩.٣ \text{ كيلوسعر}$$

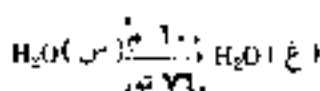
$$\Delta H^\circ \text{ ط} = ٨٩.٣ - ٨٩.٣ = ٠ \text{ كيلوسعر / مول كلفن} = ٠ \text{ كيلوسعر / مول كلفن}$$

لاحظ انه حين عوضنا في المعادلة (١٠ - ٢٢) لإيجاد قيمة ΔH° ضربنا حرارة التكوين ΔH_f° للوادر Cl_2 و HCl بمعاملاتها كما نظهر في المعادلة الموزونة، كذلك لاحظ ان التفاعلات المدونة في الجدول (١٠ - ١) بحطاة بوحدات كيلو سعر / مول مولذا يتوجب مراعاة ذلك حين نعوض لإيجاد Δ طر .

المثال (١٠ - ١٤) : اذا علم ان حرارة التكوين القياسية لبخار المساء 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 التبخر :



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 التكوين ΔH_f° للماء غ $H_2O(l)$ و $H_2O(g)$ عند 100° م تختلف قليلا مع القيم المعطاة في الجدول (١٠ - ٢) لان ΔH_f° هي حرارة التكوين القياسية عند 25° م وليس عند 100° م .

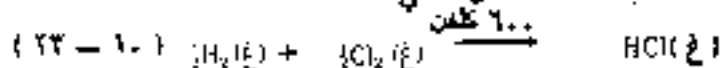
١٠ - ١١ قانون ΔH بدرجة الحرارة :

باستعمال حرارة التكوين للواد المختلفة كذلك المدونة في الجدول (١٠ - ٢) نستطيع حساب التغير في المحتوى الحراري القياسي للمعقد من التفاعلات ولكن عند 25° م . وبشكلنا الحصول على التغير في المحتوى الحراري للفاعل ما على اية درجة حرارة اخرى وذلك باستعمال قيم حرارة التكوين القياسية والسمية الحرارية من المواد المختلفة ، وسنوضح ذلك في امثلة معينة . والمبدأ الذي مرفكر عليه هذه الحسابات هو قانون هيس الذي يقول بان 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 .

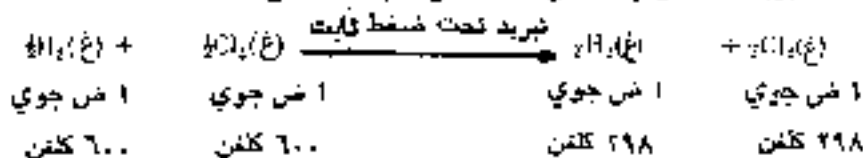
الحل : نريد حساب ΔH° للتفاعل التالي :



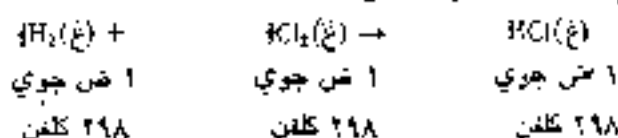
١ ض هوي ١ ض جزي ١ ض جزي

نبدأ قانون هيس فان 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 إلى غاز HCl عند ٦٠٠ كلفن بإجراء الخطوات الثلاث التالية :

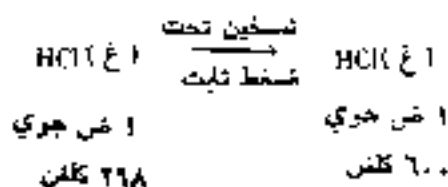
١ - تبريد H_2 و Cl_2 من ٦٠٠ كلفن إلى ٢٩٨ كلفن



٢ - تفاعل H_2 و Cl_2 عند ٢٩٨ كلفن



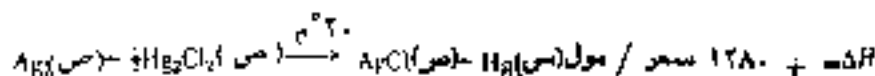
٣ - تسخين الناتج HCl من ٢٩٨ كلفن إلى ٦٠٠ كلفن



فري أن حمضية التفاعلات الثلاثة هي تكون غاز HCl على الظروف القياسية وعند ٦٠٠ كلفن ، وهذا يكافئ التحويل المعطى بالمعادلة (١٠ - ٢٣) ، وحسب التغير في المحتوى الحراري للتفاعلات الثلاثة يكافئ حرارة التكوين القياسية (أي التغير في المحتوى الحراري القياسي) لغاز HCl عند ٦٠٠ كلفن .

ويطبق المادلة (١٠ - ١٧) نعين التغير في المحتوى الحراري لميليني التبريد والتسخين (الخطوتين ١ و ٣) ، أما التغير في المحتوى الحراري للخطوة الثالثة فهو عبارة عن حرارة التكوين القياسية لغاز HCl عند ٢٩٨ كلفن .

تمت دراستها كانت طاردة للحرارة . ولكن المسألة ، مع الأسف لم يمت بهـذه السهولة . فقد تم اكتشاف تفاعلات تلقائية ماصة للحرارة (أي أن ΔH للتفاعل موجب) . ومثال على ذلك التفاعل -



ويوضح من ذلك بأن التغير في المحتوى الحراري ΔH ليس المعيار الصحيح لتقرير ما إذا كان التفاعل يسير تلقائياً أم لا . ولذا يترجب علينا أن نبحث عن مبدأ جديد .

نلاحظ من خبرتنا البشرية على جميع المستويات أن العمليات الطبيعية التي تحدث في عالمنا يساهبها زيادة في عدم الانتظام أو التوضى ، نحين لا نعتني بالزهور الموسوعة في اصيص ترى أن هذه الزهور تلتزم في النمو وتنمو من حولها الحشائش والاعشاب الضارة ومن ثم تنثر بذورها بين الاعشاب لتكون جذورا جديدة بين جنود الامشابه ، والبيت كذلك يحتاج دائما الى تنظيف وترتيب . وحين نضع كمية صغيرة من برمنجنات البوتاسيوم في كأس ونغيب اليها الماء تنوب البلورات الأرجوانية في الماء ببطء . وبعد فترة من الزمن نرى أن الماء وبرمنجنات البوتاسيوم اختلطا جيدا . ولها العملية العكسية وهي عدم الاختلاط (أي العمل) فلا تحدث أبدا . وخبرتنا هذه تبين أنه يوجد ميل طبيعي للاختلاط لو زيادة عدم الانتظام في أي نظام . وقد لا يبدو هذا صحيحا بالنسبة للاقلية الحيوية ، والتي تكون بنيتها منتظمة وتزداد في الانتظام كلما نمت . ولكن هذه الزيادة في الانتظام التي تحدث في الغلاف الحيوي *biosphere* تعبر قائمة بخارئة بالزيادة المائلة 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 احد عبارات القانون الثاني للدينامية الحرارية : في جميع الأنظمة المعزولة يوجد ميل للوصول إلى الحالة القصوى من عدم الانتظام . وكل عملية تلقائية تحدث في نظام معزول يساهبها زيادة في عدم الانتظام . ربما أن الكون يعتبر نظاما معزولا فأي عملية تحدث فيه يجب أن يساهبها زيادة محضة في عدم الانتظام أو التوضى أو الاختلاط العشوائي وحين يصل النظام إلى نقطة النهاية العظمى من عدم الانتظام

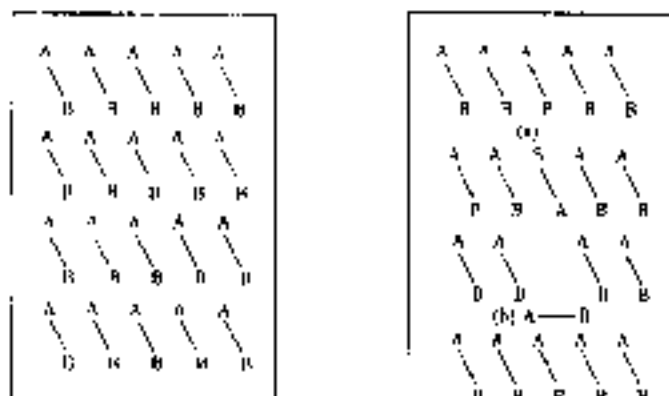
يتوقف عن التعبير على المستوى المرئي . أي أن الضغط ودرجة الحرارة وسعائل التكسر وجميع الخواص المرئية الأخرى تصبح ثابتة . وعندها نقول أن النظام في حالة اتزان . ومن الضروري الربط بين حالة الاتزان وفكرة عدم الانتظام (الإنتروبي) الأنثى . وقد سميت الكمية التي تقيس درجة عدم الانتظام (الإنتروبي) *entropy* ويرمز لها عادة بالرمز *S* . ويمكننا الآن التعبير عن القانون الثاني للديناميكا الميكانيكية بعبارة جديدة : إنتروبي النظام المعزول تميل للوصول إلى الحالة القصوى ، وحين يكون النظام في حالة اتزان يكون في أقصى حالة عدم الانتظام أو الإنتروبي .

وهكذا فإن المعيار لتلقائية التفاعلات هو الزيادة في الإنتروبي ، فسمائي تتعامل تلقائي في نظام معزول يجب أن يصاحبه زيادة في الإنتروبي . وبإجراء حسابات التغير في الإنتروبي للمحليات الطبيعية والكيميائية نستطيع أن نقرر دون إجراء التجربة ما إذا كانت العملية تلقائية أو غير تلقائية .

١٠ - ١٢ القانون الثالث للديناميكا الحرارية

THE THIRD LAW OF THERMODYNAMICS

إذا كانت إنتروبي المادة مقياساً لدرجة عدم الانتظام فيها فإن إنتروبيها المدة النقية الكاملة الانتظام تساوي صفراً . وقانون الديناميكا الحرارية الثالث



عدم انتظام منسبب من ارتفاع درجة الحرارة . انتظام كامل في درجة صفر كلفن الجزئي . قد دار بحيث خرج عن النصف . المنتظم والجزئي . قد هاجر من موضعه في البلورة .

الشكل (١٠ - ١) : النظام وعدم النظام في بلورة

يقول بأن انتروپيا البلورة الصلبة الكاملة تساوي صفرا عند درجة صفر كلفن وترمز لها بالرمز S_0 ، وهكذا فإن S_0 = صفرا للبلورة النامة (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 سمة عالية . وبعض الجزيئات الاخرى قد تدور في موضعها وتتسبب في تراصف غير مستقيم للجزيئات . فعند الانتظام على المستوى الجزيئي يزيد كلما ارتفعت درجة الحرارة وهذا يؤدي الى زيادة الانتروپيا . فانترويا اى مادة يجب ان تكون موجبه فوق درجة الصفر المطلق ، انظر الشكل (١٠ - ٨) .

١٠ - ١٤ الإنتروپيا المطلقة S^0 THE ABSOLUTE ENTROPY S^0

حيث اعطينا التفسير الجزيئي للسعة الحرارية (البند ١٠ - ٧) وبطرقنا 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 - ١) يعطي الانتروپيا المطلقة لبعض المواد في حالتها انصافية عند 25°C . وقد تم حسابها بقياس السمات الحرارية لهذه المواد . لاحظ ان للمناصر لا تساوي صفر .

لقد استخدمنا النظرية الجزيئية في الملائمة السابقة لانه يسهل علينا باستخدام هذا التفسير الربط بين التغير في الانتروپيا والتغير الحثيثي والفيزيائي . ولكن القيم الحثيثية للانتروپيا المطلقة S^0 والمذونة في الجدول (١٠ - ١) تم حسابها من التعريف التالي والذي لا يعتمد على وجود الجزيئات :

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{أو} \quad dS = \frac{dq}{T} \quad \left(\text{نقرا من اليسار الى اليمين} \right)$$

حيث dS تغير الانتروپيا النهائي في الصغر الذي يرافق نقل كمية من الحرارة متناهية في الصغر q او (dq) عند درجة الحرارة T . ونحت 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 مستعرض لذلك في مسائل متقدمة . ويمكن ان نعرف ان هنالك علاقة بسيطة تربط بين S° و ΔG° وكيف نستخدم لحساب التغير في الانتروبيا الذي يرافق التغيرات الكيميائية والفيزيائية .

الجدول (١٠ - ٤) : الانتروبيا المطلقة S° للمواد عند 25°م^*

S°	المادة	S°	المادة
سعر / مول - كلفن		سعر / مول - كلفن	
١٩.٠	$\text{O}_2(\text{g})$ الاكسجين	١٥١.١	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
١٩.٥	$\text{CH}_4(\text{g})$ ميثان	١٦٧.٢	$\text{H}_2(\text{O}(\text{l}))$
٥١.٨٥	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ ايثان	١٦٦.٢	$\text{HCl}(\text{g})$
٦٤.٥١	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ بروبان	٥٩.٤٠	$\text{SO}_2(\text{g})$
٧١.١٠	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ ن - بيوثان	٦١.٢٤	$\text{SO}_3(\text{g})$
٧٠.٤٢	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ ايسوبيوثان	١٩.١٥	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$
٨٣.٢٧	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ ن - بثنان	٥٠.٢٤	$\text{NO}(\text{g})$
٩٢.٤٥	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ هكسان	٥٧.١٧	$\text{NO}_2(\text{g})$
١٠١.٦٤	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ هبتان	٧٢.٧٢	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$
١١٠.٨٢	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ اكتان	٤٦.٠١	$\text{NH}_3(\text{g})$
٥٢.٤٥	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ ايثيلين	٧٤.٤٩	$\text{PCl}_3(\text{g})$
٦٣.٨٠	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ بروبين	٨٤.٢٣	$\text{PCl}_5(\text{g})$
٤٨.٠٠	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ اسيثيلين	٤٧.٣٠	$\text{CO}(\text{g})$
٥١.٢٥	$\text{CCl}_4(\text{l})$ رابع كلوريد الكربون	٥١.٠٦	$\text{CO}_2(\text{g})$
٣.٠٣	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ ميثانول	٤٥.٧٧	$\text{N}_2(\text{g})$
		٢١.٢١	$\text{H}_2(\text{g})$
		٥٣.٢٩	$\text{Cl}_2(\text{g})$

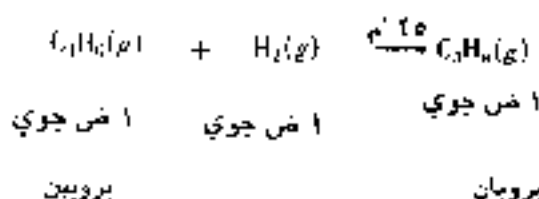
* كل المواد في حالتها القياسية

١٠ - ١٥ حسابات التغير في الإنتروبي القياسية

نحساب التغير في الإنتروبي القياسي ΔS° لتفاعل ما نستخدم قيم الإنتروبي المطلقة القياسية S° ، والتغير ΔS° يعطى بالمعادلة :

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{تولج}} - S^\circ_{\text{تفاعل}} \quad \text{نحسب التغير في الإنتروبي القياسي لتفاعل عند درجة حرارة غسار}$$

المثال (١٠ - ١٦) : احسب التغير في الإنتروبي القياسية لتفاعل هدرجة غسار 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 إيجاد ΔS° بقمويض قيم S° للمواد المتفاعلة والنواتجة ، وتحصل على قيم S° من الجدول (١٠ - ٢٤)

$$\Delta S^\circ = 6(51) - (6(88) + 12(166)) = -121 \text{ كلس / كلس}$$

لاحظ أن ؟؟ لتغير الهيدروجين لا تساوي صفراً .

التغير في الإنتروبي على درجة حرارة ثابتة

حين ننصهر أو نغلي مادة ما في وعاء مفتوح تبقى درجة الحرارة ثابتة أثناء هذه العملية ، فكلنا يعلم بأن الجليد ينصهر عند صفر م° والماء يغلي عند ١٠٠ م° . وهناك العديد من المواد الأخرى التي لها درجة انصهار أو غليان حادة ، وبما أن الإنتروبي مقياس لدرجة عدم الانتظام فإنه لا يبدو غريباً أن يؤدي الانصهار أو التبخر إلى زيادة كبيرة في إنتروبي المادة ، ويمكن حساب تغير الإنتروبي لهذه العمليات بسرعة ، في باستخدام العلاقة $\Delta S^\circ = \frac{q}{T}$ أو $\Delta S^\circ = \frac{q}{T}$ (١٥ - ٢٥) .

حيث : كمية الحرارة المنتصة ، و درجة الحرارة المطلقة التي تحدث

الرمز G ، والتغير في هذه الكمية يساوي $\Delta H - T \Delta S$ عند درجة الحرارة الثابتة . وبالتحديد $G = H - TS$ والتغير في G يعطى بالعلاقة التالية ونقرأ من اليسار إلى اليمين

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

وعند درجة الحرارة الثابتة في $T_1 = T_2$ أي T_1 فيكون :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (10 - 11)$$

وأخيراً نقول أن المعيار للتلقائية العمليات عند درجة الحرارة والضغط الثابتين هو أن تكون ΔG سالبة . فإذا حدث تفاعل عند درجة حرارة ثابتة ونحت ضغط ثابت نقل G أي تكون ΔG سالبة . وحين يصل التفاعل إلى حالة الاتزان تصبح G ثابتة أي أن ΔG يساوي صفراً .
وفي الفصل الحادي عشر سنوضح علاقة طاقة الجهد الكهربائي مع حالة الاتزان الكهربائي وسنوضح كيف يمكن حساب ثابت الاتزان من النتائج الكيموحرارية .

الجدول (10 - 6) : المعيار الدينامي الحراري للتلقائية .

الكمية	حالة النظام	التغير في الكمية
الانتروبيا S	معزول	$\Delta S > 0$
طاقة الجهد الكهربائي G	درجة حرارة وضغط ثابتين	$\Delta G < 0$

مسئلة ومسائل

١٠١ : ١ - عسر ماذا نعني بالعبار ة : الزمن ليس متغيرا بشروعا في التفاضلية الحرارية .

ب - هل جميع التفاعلات الشفائية تحدث في عسر .

١٠٢ : ١ - عرّف الطاقة .

ب - ميز ما المتصور بكل من الطاقة الحركية وطاقة الوضع .

ج - أعط مثلا عن الاجسام التي تملك انواعا مختلفة من طاقة الوضع .

١٠٣ : ١ - ماذا نعني بالطاقة الداخلية .

ا - ماذا نعني بالطاقة الداخلية .

ب - ماهي اشمال عبارة للقانون الاول للدينامية الحرارية .

ج - لماذا بالامكان ان نعتبر الطاقة الداخلية كون غيرها لدراسة تفاعل كيميائي عسادي .

١٠٤ : ١ - اصعب الشغل اثناج عن تمدد جسم من ٥٠٠ لتر الى ١٠٠٠ لتر تحت ضغط جوي .

ب - ما الشغل اثناج في انشائه الداخلية اذا امتص الجسم ١٥٠٠ سعر انشاء عسادية التمدد .

ج - اذا كان الجسم برن ٥٠٠ غم ورتع من مستوى سطح الارض ١٠٠ قدم

في نفس الوقت الذي يمدد فيه كذا في ١ ويمتص الحرارة كذا في ب : مسا

مقدار التغير في الخلفة الكلية للجسم تحت هذه الظروف . ا - تسلسار

الجانبية الارضية يساوي ٩٨٠ سم/ث٢) .

١٠٥ : اخذت عينة من ٢٠٠ جول من الاكسجين ووضعت في اسطوانة مزودة

بكبس 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 لخمسة الحجم الاول . باستعمال القانون العام للغازات : جد كسلا

يساوي يساوي :

١ - الحجم الاول للغاز

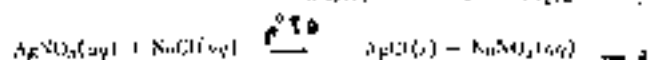
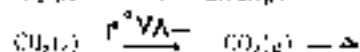
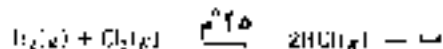
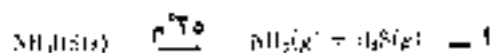
ب - الحجم النهائي للغاز

ح - التسخن المذكور على البخار في الأسطوانة

د - درجة حرارة النغز النهائية .

هـ - ما التغير في الطاقة الداخلية إذا فقد الأكسجين ٢١٠٠ سعر التبريد عملية التبريد .

١٠-٦ : هل هنالك اختلاف بين ΔH = د ط في كل من العمليات التالية :



١٠-٧ : أ - احسب كمية الحرارة بالسعرات اللازمة لرفع درجة حرارة ١ غم من الحديد من ٢٠°م إلى ٨٥°م علماً بأن الحرارة النوعية للحديد تساوي ٠.٠٦٠ سعر/غم .

ب - ماهي كمية الحرارة المنبعثة عند تبريد ٢٠٠ غم من الماء من درجة غليانه العادية إلى ٢٠°م .

١٠-٨ : ماهي كمية الحرارة بالسعرات اللازمة لتحويل ٣٠٠ غم من الجليد في درجة - ١٠ م إلى 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 الزئبق عند ١٠٠°م .

١٠-١٠ : إذا علم أن الحرارة النوعية للتصدير ٠.٥١٠ ر. سعر/غم، احسب حرارة

الحرارة النهائية حين يمزج ٢٠ غم من التصدير عند ٩٥°م مع ٧٥ غم من الماء على ١٦.٣°م في وعاء معزول .

١٠-١١ : عند وصفت ٦٣ ر. من الفضة في درجة حرارة ٩٦.٧١ م في وعاء معزول مع ٦١.٢٢ غم من الماء في درجة حرارة ٢٠°م : أصبحت الحرارة النهائية ٢٠.٣٩°م .

(أ) احسب الحرارة النوعية للفضة ؛ و (ب) احسب الوزن المبدئي المتقرى للفضة باستخدام قانون دمولنج وبيني ؟

١٠-١٢ : باستعمال المعادلات المعطاة في المسألة ١٠ - ٦ احسب الفرق بين ΔH و ΔU لكل مولي من H_2O :

١ - بفك مول واحد من $NH_4HS(s)$

ب - تكوين ٢٠٠ مول من H_2O

ج - تسلي ٠.٠٥ مول من الجليد الجاف .

د - مرسيب ٢٠٠ مول من كلوريد الفضة .

١٠-١٢ : باستعمال الجدول ١٠-١ احسب قيمة ΔU لكل من العمليات التالية :

١ - باستعمال الجدول ١٠ - ١ احسب قيمة ΔU لكل من العمليات التالية :

١ - تسخين ٢٥٠ غم من $Ar(g)$ من درجة التجهد الى درجة انغليش

على نفس الحجم .

٢ - تبريد ١٠٠ غم من الماس من $٧٥^\circ C$ الى $١^\circ C$ على نفس الحجم .

ب - احسب قيمة كل من كمية الحرارة Q والمحتوى الحراري ΔH في كل من

العمليات التالية :

١ - تسخين ٢٥٠ مول من غاز النيتروجين عند $٢٥^\circ C$ الى $١٠٠^\circ C$ تحت

نفس الضغط .

٢ - تبريد ١٠٠ غم من الكحول الايثيلي من $80^\circ C$ الى $٢٠^\circ C$ تحت نفس

الضغط .

ج - احسب التغير في المحتوى الحراري ΔH لكل من العمليات المعطاة في ١

د - احسب التغير في الطاقة الداخلية ΔU لكل من العمليات المعطاة في ١ .

١٠-١٤ : اذا علم ان السعة الحرارية لمسرر ساوي ١٥٠٨ سعر/كلفن على درجة

حرارة الغرفة ، فعند حرق ٠.٠٥ غم من مادة هيدروكربونية الموزن الجزيئي لها

ساوي ١١٧ غم / مول ارتفعت درجة الحرارة من $٢٥.١٥^\circ C$ الى $٢٧.٥١٣^\circ C$.

٢ - احسب كمية الحرارة الناتجة لكل غرام من المادة الهيدروكربونية .

١٠-١٥ : ١ - ما المتسود بالمعادلة الكيميائية

ب - احسب حرارة الاحتراق ΔH لكل مول من المادة .

ج - اذا علم ان اثناء الاحتراق في المسعر هو عبارة عن وعاء صلب ومغلق ، هل

تكون حرارة الاحتراق في هذه الحالة مساوية لـ ΔH ام لا ، اشرح .

د - اذا علم ان حرق مول واحد من المادة الهيدروكربونية يشاعف ٢٥ مرة عدد

المولات الغازية ، احسب ΔH و ΔU لاحتراق مول واحد عند $٢٥^\circ C$.

— ما المقصود بالمعادلة الكيموحرارية thermochemical equations

بـ — 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 الحديدك اذا علم ان ضيق غاز الكلور يساوي ١٠ ض جوي ودرجة الحرارة ٢٥ م .

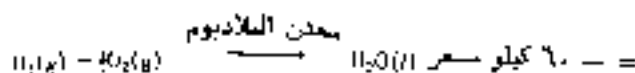
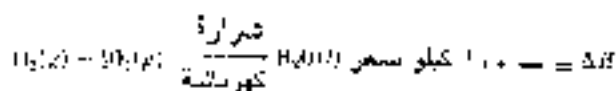
١٠-١٦ : بين لماذا يعتبر الاتفاق بين علماء الكيمياء الحرارية على مجموعة من الظروف انقياسية أمراً ضرورياً .

١٠-١٧ : حين ينصهر ١٠٠ غم من البنزين الصلب يبطء يحتاج الى ٣٠٣٠ سعر .

حين ينصهر ١٠٠ غم من البنزين السلب يبطء يحتاج الى ٣٠٣٠ سعر .

وضح لماذا يستحيل انطلاق أكثر من ٣٠٣٠ سعر عند اعادة ١٠٠ غم من البنزين للسائل الى الحالة السلبة تحت نفس الظروف .

١٠-١٨ : برهن على أن المعنويات المعطاة في المعادلات التالية تبست صحيحة تماماً :



١ افترض ان الحرارة التي تولدت عن الحرارة الكهربائية تساوي ١٠٠٠ سعر .

١٠-١٩ : بالرجوع الى التعريف المقصود من حرارة التكوين القياسية ΔH_f° كيف

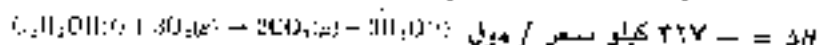
تبين أن حرارة التكوين القياسية للعنصر يجب أن تساوي صفراً .

١٠-٢٠ : برهن أن قانون هس ينحصر الى المعادلة ١٠ - ٢٢ .

١ — بالنسبة الى الجدول ١ - ٣ : احسب قيمة حرارة التكوين للكحول الابنيلي

$C_{10}H_{18}O$ عند ٢٥ م . اذا علم ان حرارة الاحتراق القياسية للكحول

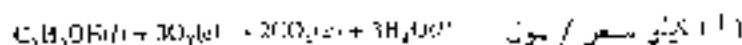
الابنيلي تساوي - ٢٢٧٧ كيلو سعر / كلفن .



بـ — احسب حرارة التكوين لثقلالين $C_{10}H_{16}$ عند ٢٥ م اذا علم ان حرارة

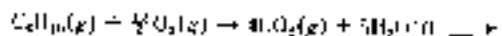
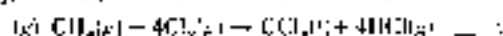
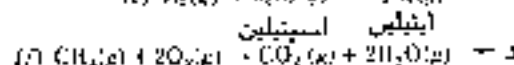
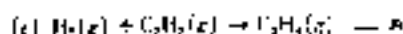
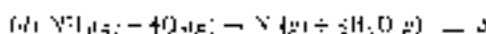
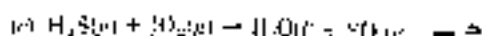
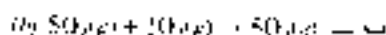
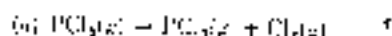
الاحتراق القياسية تساوي - ١٢٢٨ كيلو سعر / مول .

٢١-١٠ : باستخدام الجدول ١٠-٢ ، احسب قيمة حرارة التكوين للكحول الإيثيلي ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) عند 25°C ، إذا علم أن حرارة الاحتراق القياسية للكحول الإيثيلي تساوي -227 كيلو سعر / كلفن ؟



(ب) : احسب حرارة التكوين للنفتالين عند 25°C ، إذا علم أن حرارة الاحتراق القياسية للمولي -1228 كيلو سعر / مول

٢٢-١٠ : باستخدام الجدول ١٠-١ ، اوجدول ١٠-٢ ، احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي ΔH° لكل من التفاعلات التالية عند 25°C .



إيزوبيوتان

٢٣-١٠ : باستخدام الجدول ١٠-١ ، اوجدول ١٠-٢ ، احسب التغير في المحتوى الحراري ΔH° عند 25°C كل من التفاعلات و (أ) في السؤال (٢٢-١٠) وإذا علم أن حرارة التبخر القياسية لرابع كلوريد الكربون تساوي 7551 سعر/مول على درجة غليانه العادية التي تساوي 76.75°C .

٢٤-١٠ : باستخدام الجدول (١٠-١) ، احسب التغير في المحتوى الحراري المرافق لكل من العمليات التالية :

أ - تبخير 1 مول من نوبل أكسيد الهيدروجين تحت الظروف القياسية عند 25°C .

ب - مكثف ٢٠٠ مول من الكلوروفورم (CHCl₃) عند ٢٥ °م .

الجدول (١٠ - ٢٤)

المركب	حرارة التكوين ΔH° عند ٢٩٨ كلفن
H ₂ O(g)	- ٢١٨.٤
H ₂ O(l)	- ٢٤١.٨
CHCl ₃ (g)	- ٢٤.٠
CHCl ₃ (l)	- ٢١.٥

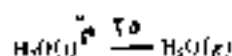
١٠- ٢٥ : ١ - ارسم شكل مقرب من العلاقة بين الانتروبيا S والزمن لنظام معزول يقرب من حالة الاتزان وبمعلها بعد فترة t .

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 - ٢٤) احسب التغير في الانتروبيا انتيائية S° عند ٢٥ م للتفاعلات المعطاة في السؤال ١٠ - ٢٢ .

١٠- ٢٧ : باستخدام الجدول (١٠ - ٢٤) احسب انتروبيا تبخر الماء (H₂O) عند ٢٥ °م .



١٠- ٢٨ : تحت نفس الظروف ونفس المواد وجد ان انتروبيا التبخير (سائل غاز) أعلى من انتروبيا الانصهار (صلب سائل) . علل .

١٠- ٢٩ : ١ - احسب التغير في الانتروبيا المرافق لتبخير ١ مول من حامض المبرواتيك (CH₃CH₂COOH) عند درجة غليانه العادية (١١١ °م) ، اذا علم ان التغير في المحتوى الحراري المرافق لتبخير مول واحد على درجة غليانه العادية يسوي ١٠.١ سعر / مول .

ب - احسب تغير الانتروبيا المرافق لتجمد مول واحد من الامونيا المسالمة

NH_4Cl تحت ضغط ثابت إذا علم أن سائل الأمونيا يتجمد عند -78°C

تحت ضغط ثابت ويطلق كمية من الحرارة تساوي 1.8 سعر/غم .

هل الإشارة التي حصلت عليها صحيحة ؟

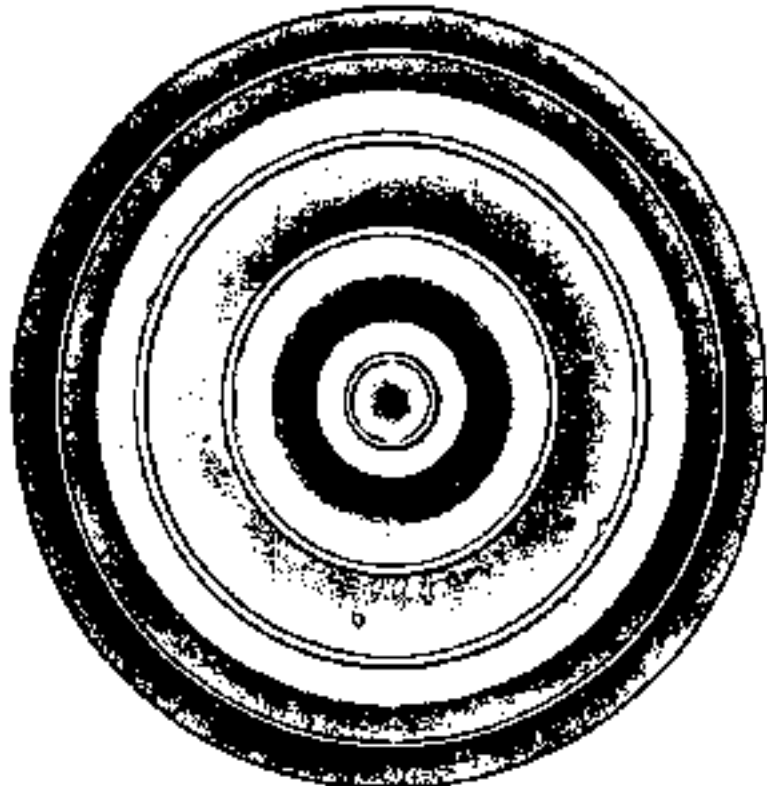
الإسماء على حسابك هل نعهد بأن التجهيد يؤدي الى زيادة الانتظام ثم

نقسانه ؟

١٠-٣٠-٩ - ما العلاقة بين طاقة الجهد الكهربائي G والعمليات الطيفية ،

ب - اكتب σ كلاً للفاعلات المعطاة في السؤال : ١٠-٣٢-٢ .

استخدم اجابات كل من الاسئلة ١٠-٣٢-١ و ١٠-٣٢-٢ في هذه الحسابات .



الفصل الحادى عشر

الاتزان الكيميائى

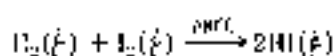
CHEMICAL EQUILIBRIUM

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 تبقى جسما او نظاما عند درجة حرارة ثابتة ونحتفظ بضغط 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 للشاهد وكأن النظام وصل الى حالة سكون ، اي ان القوى الكيميائية متزنة والخواص الفيزيائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار وتركيز المواد الكيميائية في النظام،

أصبحت هيئتها ثابتة فلم يعد هذا النظام يخضع للتغير الكيميائي . وعندها نقول ان النظام « في حالة اتزان كيميائي » واحكامنا بهذا النظام يقول لنا بان خواص النظام انكيميائي عند الاتزان لا تتغير ، ولكن مثلاً للتغلبه انذرية والجزيئية للمادة ينتاج مع فكرة وجود حالة سكون حتمية .

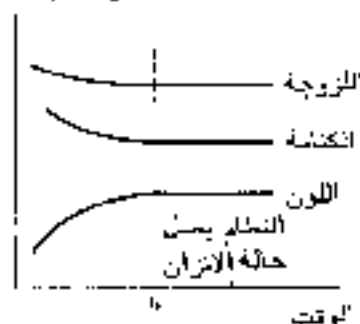
ولكي نعمل هذا الشاخص ستعبر مزيجاً غازياً نسطاً يتكون من الهيدروجين واليود H_2, I_2 . هذان الغازان يتفاعلان عند $٧٠٠^{\circ}C$ ويكونان يوديد الهيدروجين HI طبقاً للمعادلة :



وقد وجد ان المواد المتفاعلة لا تضيئ كلياً وان تركيز الغازات الثلاثة يصل الى حالة ثابتة ، وطالما بقيت درجة الحرارة ثابتة لا يحدث اي تغير على النظام بمخز قياسه .

والسؤال الان هو : هل بالمستطاع اقتناع انفسنا بان العمليات الكيميائية التي يشترك بها جزيئات مختلفة قد توقفت لا ، من وجهة النظرية الخرية والنظرية الحركية للغازات ، ستكون الاجابة على هذا السؤال بالنفي تبعاً - فحزيبات الغاز في الحظوظ تتحرك بسرعة ، وطريقه عشوائية ، ونرظم مع بعضها بسرار ، فالنظام بين جزيئات الهيدروجين واليود سيمؤدي الى تكوين يوديد الهيدروجين . واصطدام جزيئات يوديد الهيدروجين مع جزيئات اخرى ومع جدران الوعاء قد يؤدي الى تشكل انما الى عناصره . فالنظام الكيميائي الموجودة في حالة اتزان يبدو وكأنه في حالة سكون ، وذلك لان خواصه المرتبة الى المتبسة ثابتة . ولكن الجزيئات وهي لا ترى بالعين المجردة تستمر في

الخواص الفيزيائية



الشكل (١١ - ١) : جميع الخواص الطبيعية للنظام لتصبح ثابتة، عندما يصل النظام حالة الاتزان الكيميائي .

منى هذه الحالة ملاحظ ان تركيز النيتج $[H]$ مرموع الى قوة تساوي معاملها كما يظهر في المعادلة المتوزونة ، وكذلك تركيزات المواد المتفاعلة مرفوعة أيضا الى قوة تساوي معاملها ، كما يبدو في المعادلة المتوزونة ، وفيمة ان عبارة المتفاعل ما لا تعتبر سمير التركيز الاولي للمواد المتفاعلة والنتيجة ، فيمكننا مثلا ان نبدأ التفاعل بعدد مولات يساوي من الخوازل الثلاثة او تبدأ بخايزي H_2 و H و نسبة ٢ : ١ : ١ مول او نبدأ بخايز H وحده ، ولكن حين يصل النظام الى حالة

نران نحد ان قيمه $\frac{[H]^2}{[H_2][H]}$ واحدة لجميع الحالات ، ويبدو هذا

وكذلك في العمود الاخير من الجدول (١١ - ١) اي ان قيمة $\frac{[H]^2}{[H_2][H]}$ تكون دائما ثابته بخض النظر عن التركيزات الاولية للمواد المتفاعلة والنتيجة ، كذلك نلاحظ في الجدول (١١ - ١) ان قيمة العلاقات الاخرى لا تكون ثابتة (لاحظ العمود قبل الاخير في الجدول) ، يوضح لنا ما سبق اننا نستطيع ان نكتب علاقة لأي تفاعل يصل الى حالة الاتزان وقيمة هذه العلاقة لا تعتمد على الكميات الاولية للمواد المتفاعلة والنتيجة ، وتسمى هذه العلاقة بثابت الاتزان K ويرمز لها بالرمز التالي :

الجدول (١١ - ١) : التفاعل : $2H_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ ،

التركيز الاولي

$[H_2]$	$[H]$	$[H_2O]$
١١ر١٨	٩ر٩٨	صفر
صفر	صفر	٩ر٩٩
١١ر٣٦٧	٧ر٥١٠	صفر
١١ر٣٦٧	٧ر٥١٠	٩ر٥٣٣

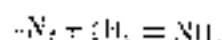
التركيز في حالة الاتزان

$[H_2]$	$[H]$	$[H_2O]$	$\frac{[H_2O]^2}{[H_2][H]}$	$\frac{[H_2O]^2}{[H_2][H]}$
١٦ر٨٨٢	١ر٧٥٧	٢ر٩٠٧	٨ر١٨	٥٤ر٧
٢ر٥٣١	٤ر٧٩	٢ر٩٧٩	٨ر٠٨	٥٤ر١
١٢ر٥٤٤	٧ر٣٨	٢ر٥٦٥	٤٥ر٧	٥٤ر٥
١٥ر٦٦٩	٩ر٤٢	٢ر٧٦٩	٧ر٣٩	٥٤ر٦

ويمكن أن نوضح نبات دار باعتبار نظام جزئي آخر مبين في الجدول (١١-٢) .
على هذا النظام المكون من المعادلات N_2 و H_2 و NH_3 نحدث التفاعلات
التالية :



ويمكن تمثيل التفاعلين بمعادلة واحدة :



وهذه المعادلة تسمى أن التفاعل يصل إلى حالة الاتزان . ونستطيع هذا
النظام نستطيع الحصول على تركيزات المعادلات الثلاثة عند الاتزان . ونحسب
النسب عن التركيزات الأولية نجد أن ثار يكون دائما ثابتا طالما بقيت درجة الحرارة
ثابتة :

$$\text{ثار} = \frac{[NH_3]_{\text{ثار}}^2}{[N_2]_{\text{ثار}} [H_2]_{\text{ثار}}^3} = ٧١٢ \text{ عند } ٤٠٠^\circ \text{م}$$

فإذا خُلب غاز N_2 و H_2 بنسبة مولية ١ : ٣ تحت ضغوط كلية مختلفة ،
ووصل هذا الخليط إلى حالة الاتزان عند ٤٠٠°م ، نحصل على النتائج المبينة في
الجدول (١١-٢) . ونلاحظ من هذا الجدول أن مقدار ثار لا يغير دائما بالرغم
من أن الضغط الكلي (مجموع) ازداد خمسة أضعاف وإن نسبة الأمونيا ازدادت
أربعة أضعاف تقريبا .

وبين هذا المثال بوضوح أنه بالرغم من أن التركيزات في حالة الاتزان تتغير
بغير الضغط الكلي ، فإن ثابت الاتزان ثار لا يتغير طالما بقيت درجة الحرارة
ثابتة . لأن ثار يعتمد على درجة الحرارة كما سنرى فيما بعد .

الجدول (١١-٢) : التفاعل : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ عند ٤٠٠°م

الضغط الكلي (مجموع جوي)	النسبة المئوية للأمونيا عند الاتزان	ثار
١.	٣٨.٥	٧١٢
٢.	١٠.٩	٧١٢
٥.	١.١	٧١٢

١١ - ٢ التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام الضغوط الجزئية للغازات

THE EQUILIBRIUM CONSTANT IN TERMS OF PARTIAL PRESSURES

تعبّر عن ثابت الاتزان ثار باستخدام التركيزات الجزئية للمواد المتفاعلة والمتولدة . وفي هذه الحالة يرتفع التركيز الى مود المتعامل للمادة كما يظهر في المعادلة الموزونة ، ويمكن استعمال الضغوط الجزئية في حالة التفاعلات الجزئية بدلا من التركيز المولي .

فمثلا للتفاعل : $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ نستطيع كتابة ثابت الاتزان بطريقتين :

$$\text{ثار} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = K_c \quad \text{أو} \quad K_p$$

$$\text{ثار} = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = K_p \quad \text{أو} \quad K_c$$

وتشير الأقواس [] في الطريقة الاولى الى قيم التركيز عند الاتزان بوحدة الجزيئية .

وفي الطريقة الثانية يشير الى الضغط الجزئي للغاز . وقد يكون ثار مختلفين عددا ولكنها يعطيان معلومات متكافئة عن الاتزان في النظام .

ويمكن ان نحصل على العلاقة بين ثار K_p و K_c باستخدام القانون العام للغازات $PV = nRT$ أي :

$$\frac{P}{V} = \frac{n}{V} RT \quad \text{ويمكن كتابة هذا القانون بالشكل التالي :}$$

والذبة $\frac{n}{V}$ هي التركيز الجزيئي للغاز . إذن التركيز الجزيئي للغاز يساوي الضغط الجزئي للغاز مقسوما على حاصل ضرب ثابت الغاز R في درجة الحرارة المطلقة (كلفن) . أي أن :

$$\text{حيث أن ثار} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

$$\text{و} [\text{NO}_2] = \frac{P_{\text{NO}_2}}{RT} \quad \text{و} [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{RT}$$

وكذلك $[N_2O_4] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ مولى في لتر}$

$$\frac{1.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0$$

وبالتعويض يمكن تحويز المركبات في المعادلة (١١ - ١) إلى ضغوط :

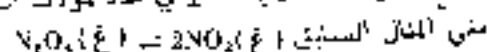
$$K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{N_2O}^2} = \frac{1}{4} \times \frac{P_{N_2O_4}}{P_{N_2O}^2} = \frac{1}{4} \times \frac{P_{N_2O_4}}{P_{N_2O}^2}$$

أي أن $K_p = \frac{1}{4} \times \frac{P_{N_2O_4}}{P_{N_2O}^2}$

ونستطيع تعميم العلاقة لنطبق على جميع التفاعلات الغازية وفي هذه الحالة :

ثالث = ثاسي (مولى) $\times 10^{-2}$

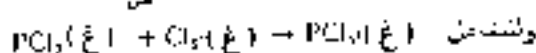
حيث 10^{-2} مساوي للضغط في عدد مولات الغاز .



لأن $K_p = K_c$ ثاسي = ثاسي

وللتفاعل : $H_2Si(g) + NH_3(g) \rightleftharpoons NH_4HS(s)$ ثاسي = ثاسي - ثاسي = ثاسي

أي أن ثاسي = K_c ثاسي = ثاسي



$$K_p = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

من ثاسي = ثاسي = ثاسي

RULES FOR WRITING

١١ - قواعد كتابة عبارة ثابت الاتزان

THE EQUILIBRIUM-CONSTANT EXPRESSION

Stoichiometry

حساب كميات المواد

المعلومات الأولية التي يجب معرفتها لأي نظام كيميائي تتضمن صيغ جميع المواد المتفاعلة والنواتجة ، ومن ثم كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل ، فتدون هذه المعلومات لا يمكن إجراء أي حسابات ذات معنى ، وللحصول على هذه المعلومات

سماحاً بدرجة كبيرة ، بمقادير حفظ الكتلة ، الذي يعتبر عملاً في حدود الخطأ التجريبي ، وتعطيل الدراسات المسطحة للعديد من التفاعلات الكيميائية مؤشرات إنشؤ بدقة ، التي حد ما ، بتواتر تفاعلات جديدة غير سجيبة .

وهناك أربع قواعد يجب مراعاتها حين إجراء حسابات ثابت الاتزان :

١ - يجب أن نوصف المعينة الكيميائية بوضوح وذلك بكتابة معادلة كيميائية موزونة ، لأن عبارة ثابت الاتزان وقبينة يعتمدان على الطريقة التي تكتب بها

المعادلة الكيميائية معطلا للتفاعل : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
 يمكن صيغته ثابت الاتزان كما يلي : $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

وإذا كتبت المعادلة على الوجه التالي : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

تكتب صيغة ثابت الاتزان كما يلي : $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

وبالمثل : ثابت $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

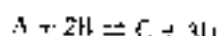
وإذا كتب التفاعل الأول بصورة : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ أي :

كون ثابت $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

أي أن ثابت $K = \frac{1}{\text{ثابت}}$

٢ - يظهر مركبات المواد الناتجة عند نقطة الاتزان في النسب وبنسب تركيزات المواد المتفاعلة في التفاعل .

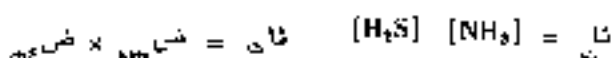
٣ - المعامل الذي يظهر أمام المادة المتفاعلة أو الناتجة في المعادلة الموزونة يصبح أس تركيز في علاقة ثابت الاتزان . والمثال على ذلك التفاعل



لهذا التفاعل $K = \frac{[\text{C}][\text{D}]^3}{[\text{A}][\text{B}]^2}$

٤ - لا يظهر تركيز المادة الصلبة أو المادة المسالة النقية (وليس المحلول) في

علاقة ثابت الاتزان . وذلك لأن تركيز المادة المتغيرة لا يتغير على درجة الحرارة الثابتة .
والمثال على ذلك التفاعل :



ويجب أن نتذكر دائما النقاط التالية عن ثابت الاتزان لتفاعل ما :

- 1 - حين تحسب ثابت الاتزان تأخذ تركيزات المواد عند الاتزان .
- 2 - ثابت الاتزان ثابت تقريبا عند درجة الحرارة الثابتة .
- 3 - قيمة ثابت الاتزان تقل على مدى سير التفاعل . فإذا كانت قيمته أي قيمة ثار عالية فإن ذلك يعني أن التفاعل يسير إلى درجة كبيرة . أي أن تركيزات المواد الناتجة عند الاتزان عالية . وإذا كان ثار صغيرا فإن ذلك يعني أن تركيزات المواد الناتجة عند الاتزان منخفضة .

11 - اشتقاق ثا من قانون فعل الكتلة DERIVATION OF K FROM THE LAW OF MASS ACTION

يتضمن قانون فعل الكتلة بأن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طرديا مع تركيز المواد المتفاعلة . فسرعة تكون H₂ من غازي H₂ و I₂ طبقا للمعادلة
$$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$$

أي أن سرعة التفاعل $\propto [\text{H}_2] [\text{I}_2]$
ويمكن كتابة معادلة السرعة بعد إدخال ثابت التناسب للسرعة (ثا س) كما يلي :

$$\text{سرعة التفاعل} = \text{ثا} [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

حيث ثار ثابت التناسب ويسمى بثابت سرعة التفاعل . وإذا كانت قيمة كبيرة فإن سرعة التفاعل تكون عالية .

وباستخدام هذه الأمثلة يمكن اشتقاق ثا للتفاعل بسيط كما يلي :



لنعتبر التفاعل التالي :

حيث س₁ سرعة التفاعل بين A و B

و س₂ سرعة التفاعل بين C و D

ومن قانون عمل الكتلة يمكن كتابة معادلي السرعة للتفاعلين المتضادين :
 سرعة التفاعل الأمامي $s_1 = \frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt}$
 سرعة التفاعل العكسي $s_2 = \frac{1}{[C]} \frac{d[C]}{dt}$
 وعند الاتزان تصبح التركيزات ثابتة أي أن $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = 0$ الخ .

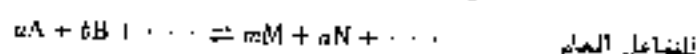
ويعني ذلك أن سرعتي التفاعلين المتضادين s_1 و s_2 أصبحتا متساويتين
 أي أن $s_1 = s_2$ عند الاتزان .

$$\text{وكذلك } \frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{[B]} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{[C]} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{[D]} \frac{d[D]}{dt}$$

والنسبة $\frac{[C]}{[A]} / \frac{[D]}{[B]}$ يجب أن تكون ثابتة . ونعرف هذه النسبة ثبات الاتزان K

$$\text{أي أن } \frac{[C]}{[A]} / \frac{[D]}{[B]} = K = \text{ثابت} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

ويمكن تعميم اشتقاق قانون عمل الكتلة كما يلي :



($a, b, \dots, m, n$ معاملات المواد المتفاعلة والنتيجة)

ثابت الاتزان K يساوي

$$K = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

١١ - إزاحة الاتزان : مبدأ لاشاتيليه 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 لاشاتيليه . وباستخدام هذا المبدأ يمكن التنبؤ بتأثير تغير الظروف على النظام المتوازن .

وقبل أن نبحث أمثلة معينة نود أن نستعرض اللغة الكيميائية الخلطة التي نستخدمها حين نبحث تطبيق مبدأ لاشاتيليه . نحين يتعرض نظام في حالة اتزان لاضطراب (أي حين يقع عليه جهد) يسمح النظام في حالة عدم اتزان للحلقات

وجيزة . ويتفاعل هذا النظام كيميائيا حتى يستعيد اتزانه . وطفة الكيميائيين .
 نقول ان جهدا وقع على النظام وتسبب في ازالة 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 لاشاتيبير سنبحث العوامل المختلفة وتأثيرها على النظام
 الكيميائي المتزن .

Concentration changes

تأثر الاتزان بتغير التركيزات :

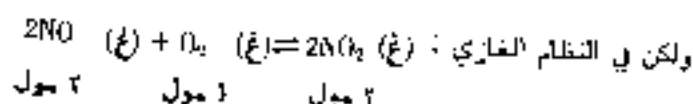
لنعتبر التفاعل الكيميائي التالي : $(\text{غ}) \text{Cl}_2 + (\text{غ}) \text{PCl}_3 \rightleftharpoons (\text{غ}) \text{PCl}_5$.
 اذا زاد تركيز Cl_2 يعني ذلك ان جهدا وقع على هذا النظام المتزن . ويحاول
 النظام تخفيف هذا الجهد الذي وقع عليه وذلك بازالة Cl_2 المضاف . ويمكن اتباع
 ذلك بتفاعل Cl_2 مع PCl_3 وتكوين PCl_5 . اي ان اضافة Cl_2 ستؤدي
 الى تقليل عدد مولات PCl_3 وزيادة عدد مولات PCl_5 . وستتفاعل جزء كبير من
 جزيئات Cl_2 التي اضيفت ، مع PCl_3 الموجودة أصلا ، لتكوين PCl_5 ، ويستمر هذا
 التفاعل حتى يصل الى حالة اتزان جديد . وهكذا فان الاتزان يتزاح الى اليسار .
 وذلك لا يعني ان كمية ثابت الاتزان ثارت قد تغيرت .
 ويحدث عكس الوضع السابق اذا زاد تركيز PCl_3 . اذ يتشكل جزء من
 جزيئات هذه الكمية المضافة ، ويكون جزيئات كل من PCl_3 و Cl_2 . اي ان الاتزان
 يتزاح الى اليمين .

وتقليل التركيز في المواد يؤدي أيضا الى ازالة الاتزان لمثلا اذا ازيلت كمية
 من PCl_5 من النظام المتزن فان ذلك يؤدي الى ازالة الاتزان الى اليمين .

Changes in pressure

تأثر الاتزان بتغير الضغط

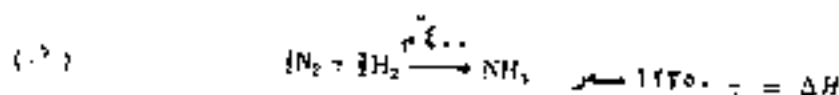
يؤثر الضغط على النظام الكيميائي الذي يكون جزء منه أو كله في الحالة
 الغازية ، ويحدث تغير في عدد مولاته الغازية أثناء تفاعله . لمثلا في التفاعل
 الغازي : $(\text{غ}) 2\text{H}_2 + (\text{غ}) \text{I}_2 \rightleftharpoons (\text{غ}) 2\text{HI}$ يحدث تغير في عدد مولات الغاز اثناء
 التفاعل ، ولذا فان هذا التفاعل لا يتأثر بتغير الضغط . (عدد مولات المتفاعلات
 المتعادلة $2 \text{ مول } \text{H}_2 + 1 \text{ مول } \text{I}_2 = 2 \text{ مول } \text{HI}$ وعدد مولات الغاز الناتجة تساوي
 2 مول HI .



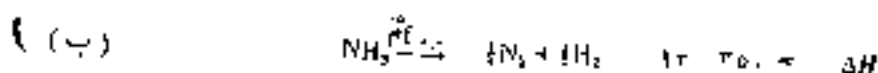
يحدث تغير في عدد المولات (٢ مول ناتج و ٣ مول متفاعلات) انضغاطه ،
ولهذا نتوقع ان يكثر هذا النظام بغير الضغط . فاذا ارداد ضغط النظام سيؤدي
فك الى اراحة الاتزان لان ٢ مول من NO_2 لها ضغط اقل من ٢ مول من NO
+ ١ مول من O_2 عند نفس درجة الحرارة وتحت ضغط كلى واحد . وهكذا فان
النظام سيتفاعل عند الجهد الذي وقع عليه يتكون NO_2 . واذا قل الضغط الواقع
على النظام سيتزاح الاتزان الى اليسار وذلك يتكون O_2 و NO .

تأثير الاتزان بالتغير في درجة الحرارة : **Changes in temperature**

يؤثر التغير في درجة الحرارة على التوازن 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 نسبة ثابت الاتزان بالاضافة الى تغير تركيز المواد .
فحين نرفع درجة حرارة نظام في حالة اتزان يصبح التفاعل الماص للحرارة
هو المفضل فهذه هي الطريقة الوحيدة التي يخفض بها النظام تأثير الجهد الواقع
عليه . نمثلا التفاعل التالي : تفاعل طارد للحرارة :



حين يرفع ٢/٣ مول هيدروجين مع ١/٢ مول نيتروجين ليعتبرا ١ مول من
الامونيا بنهمت ١٢٣٥٠ سعرا حراريا .
اي ان التفاعل العكسي فهو تفاعل ماص للحرارة :



اي ان تفكك ١ مول من الامونيا يؤدي الى امتصاص ١٢٣٥٠ سعرا حراريا .
فحين نرفع درجة حرارة التفاعل يكون تفاعل تفكك الامونيا (٦) هو المفضل .
وهذا يؤدي الى تكوين كمية اضافية من النيتروجين والهيدروجين واختفاء غاز
الامونيا . واذا خفضت درجة الحرارة فان التفاعل الطارد للحرارة (٥) سيكون
هو التفاعل المفضل ويؤدي الى تكوين مزيد من الامونيا .

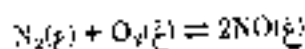
ونفاثر التغير في درجة الحرارة على قيمة ثابت الاتزان مبيّن في الجدول (١-٣) فمن الواضح أن ثاير يتأثر إلى حد كبير بدرجة الحرارة ، وفي هذه الحالة تفصل قيمة ثاير كلما ازدادت درجة الحرارة ، ونفاثر درجة الحرارة على قيمة ثاير يعتمد على قيمة ΔH° للتفاعل . فإذا كان التفاعل طارداً للحرارة أي ΔH° سالبة فإن ذلك يؤدي إلى انخفاض قيمة ثاير كلما زادت درجة الحرارة وإذا كان التفاعل ماصاً للحرارة أي ΔH° موجبة فإن قيمة ثاير تزداد كلما ازدادت درجة الحرارة .

وهناك علاقة تجريبية تربط بين ثابت الاتزان معبراً عنه بالضغط الجزئية ثاير ودرجة الحرارة ، فقد لوحظ في الحالات التي درست بأن العلاقة بين ثاير ودرجة الحرارة تعطى بعلاقة أسية : ثاير = $p \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$ حيث Q = درجة الحرارة المطلقة .

ويمكن كتابة العلاقة اللوغاريتمية التالية :

$$\log \text{ ثاير} = \log p - \frac{Q}{RT} \quad (11-5)$$

حيث p ، ب ثلثان تجريبيين ، والثابت p قد يكون سالباً أو موجباً . فإذا رسمنا العلاقة بين ثاير مع $1/T$ نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $(-p/R)$ والشكل (11-2) يبين رسماً للعلاقة بين ثاير مع $1/T$ للتفاعل :



ويمكن أن تبن باستخدام النظرية الدينامية الحرارية بين ميل الخط المستقيم هذا له علاقة مع حرارة التفاعل القياسية ΔH° وهذه العلاقة للتفاعل المذكور هي :

$$\text{الميل} = -p/R = -\frac{\Delta H^\circ}{2303} \quad (11-6)$$

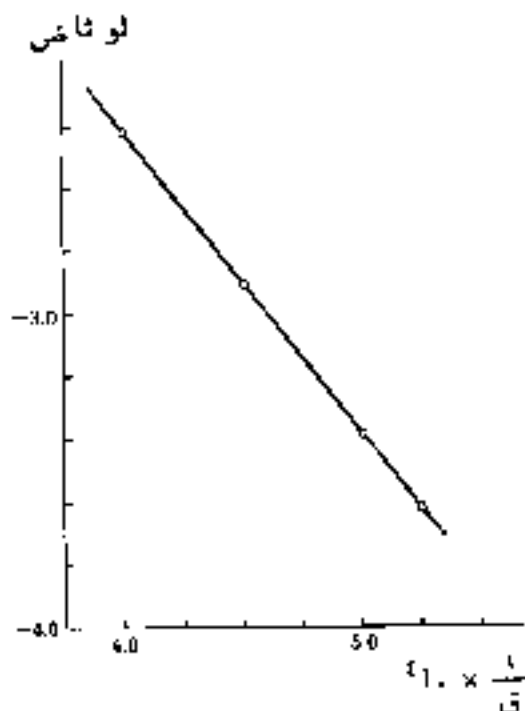
حيث p ثابت الغاز . وبمعويض المعادلة (11-6) في المعادلة (11-5) نحصل على :

$$\log \text{ ثاير} = \frac{\Delta H^\circ - p}{2303 \cdot R} \quad (11-7)$$

وبين الشكل (11-2) أن قيمة الميل = -9500 قى كلفن . وبالتعويض في

المعادلة (11-6) نحصل على

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= -2303 \cdot R \cdot (\text{الميل}) = -2303 \times 1.984 \times 9500 \text{ سعر/مول كلفن} \times \\ &= -42300 \text{ سعر/مول كلفن} \times 9500 \text{ قى كلفن} \\ &= -40185000 \text{ سعر} \end{aligned}$$



الشكل (١١ - ٢) : رسم بياني يبين علاقة ثا عى مع $\frac{1}{T}$ في مدى درجة

الحرارة ١٩٠٠ إلى ٢٥٠٠ في للتفاعل : $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$

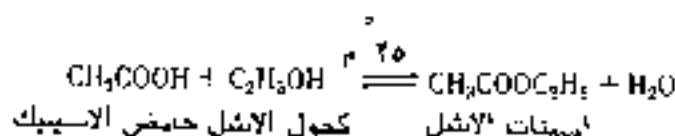
أي أن معدن قبة ΔH° بين درجتى الحرارة ١٩٠٠ كلفن و ٨٠٠ كلفن يساوي - ١٠٤٢٠٠ سعر . إذن باستطاعتنا الحصول على ΔH° للتفاعل الكيميائي بدون استخدام طريقة قياس حرارة التفاعل (كالوريمترية) . ونم ΔH° التي نحسب بهذه الطريقة تتفق مع نتائج الطرق المسعرية ولكنها ليست بنفس الدقة .

The effect of a catalyst

تأثير العامل المساعد

حين يضاف العامل المساعد إلى نظام متفاعل بكميات قليلة نسبياً يؤدي ذلك إلى تغير في السرعة التي يصل بها النظام إلى حالة الاتزان ، والعامل المساعد لا يتأثر كيميائياً . فعين إضافة العامل المساعد للنظام مخزن فإن ذلك لا يؤثر على تركيز المواد في النظام . أي أن العامل المساعد يؤثر فقط على السرعة التي يصل إليها النظام إلى حالة اتزان .

وسنوضح ذلك بالمثال التالي :



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = K = 25$$

ان هذا التفاعل قد يتطلب اسابيع قبل ان يصل الى حالة الاتزان ، ولكن بإضافة HCl المبه ، يصل هذا التفاعل الى حالة اتزان في زمن اقل بكثير . ولكن تركيز المواد المتفاعلة والمانجة وثابت الاتزان لا تتأثر . وحامض الهيدروكلوريك الذي أضيفه كعامل مساعد لهذا التفاعل ، يسمى **بعامل مساعد متجانس** ، لان لنفسه يظهر 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 .

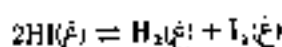
وفي هذه الحالة يكون معدن التنجستون **عاملًا مساعدًا غير متجانس** لان مظهره يختلف عن مظهر المادة المتفاعلة . وتستعمل العوامل المساعدة غير المتجانسة في الصناعة على نطاق واسع .

CALCULATIONS WITH THE EQUILIBRIUM CONSTANT

١١ - ٧ حسابات الاتزان

يعبر عن ثابت الاتزان للتفاعلات الكيميائية إما باستخدام التركيزات الجزيئية للمواد وفي هذه الحالة ترمز له بالرمز K_c (أو K_c) أو باستخدام الضغوط الجزيئية للمواد وفي هذه الحالة ترمز له بالرمز K_p (أو K_p) ، والحسابات في الحالتين تختلف اختلافا بسيطاً .

المثال (١١ - ٢) : احسب ثابت التفاعل :

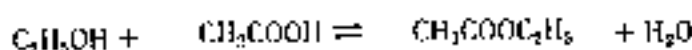


إذا كان خليط المواد عند الاتزان يحتوي على ١.٢٥ و ١.٠ مول/لتر H_2 و ٢.٥٦ و ١.٠ مول/لتر HI ،
الحل : بما ان تركيز المواد عند الاتزان معلوم فيمكن حل المسئلة مباشرة بالنموذج في ثابت الاتزان

$$K_c = \frac{([I_2] + [I_2]_{\text{aq}})}{[I_2]_{\text{aq}}^2} = \frac{(1.0 \times 10^{-2} + 1.0 \times 10^{-2})}{(1.0 \times 10^{-2})^2} = 200$$

المثال (١١ - ٢) : إذا كان ثابت الاتزان للتفاعل التالي يساوي ٤٠٠

إذا كان ثابت الاتزان للتفاعل التالي يساوي ٤٠٠



إيثيل الأسيتات حمض الأسيتيك الكحول الإيثيلي

احسب تركيز إيثيل الأسيتات إذا كان تركيز كل من المواد الأخرى عند الاتزان

يساوي ٠.٥ مول / لتر .

الحل :

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]_{\text{aq}} [H_2O]_{\text{aq}}}{[C_2H_5OH]_{\text{aq}} [CH_3COOH]_{\text{aq}}} = 400$$

$$\frac{[CH_3COOC_2H_5]_{\text{aq}} (0.5)}{0.5 \times 0.5} = 400$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{\text{aq}} = 0.5 \times 0.5 = 0.125 \text{ مول / لتر}$$

المثال (١١ - ٣) : افترض التفاعل التالي : $2A \rightleftharpoons B + C$

حين وضع ٠.٥ مول من A في وعاء حجمه ٠.٥ لتر انخفض عدد مولات

A إلى ٠.٢ بعد الاتزان . احسب

الحل : تبدأ بكتابة ثابت الاتزان كالتالي :

$$K_c = \frac{[B]_{\text{eq}} [C]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}^2}$$

الجزء الصعب في هذه المسألة هو تعيين تركيز A و B و C عند الاتزان

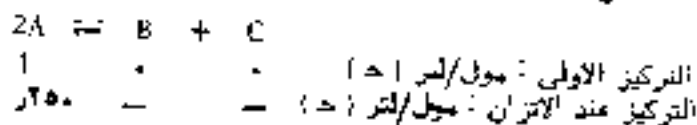
وبعدها يصبح حساب ثابت K سهل .

عدد مولات A التي تفاعلت = عدد المولات عند البداية - عدد المولات عند الاتزان = ١.٠٠ - ٠.٢٥٠ = ٠.٧٥٠.

ومن المعادلة نرى أن ٢ مول من A يعطي ١ مول من B و ١ مول من C. أي أن عدد مولات B أو C الناتجة يساوي ١/٢ عدد مولات A المتفاعلة أي $\frac{1}{2} \times ٠.٧٥٠ = ٠.٣٧٥$ مول وحجم الوعاء يساوي ١.٠ لتر إذن التركيز بعد الاتزان يساوي عدد المولات بعد الاتزان ،
 $[A] = ٠.٢٥$ ، $[B] = ٠.٣٧٥$ ، $[C] = ٠.٣٧٥$
 وبالنموذج في ثابت الاتزان نحصل على

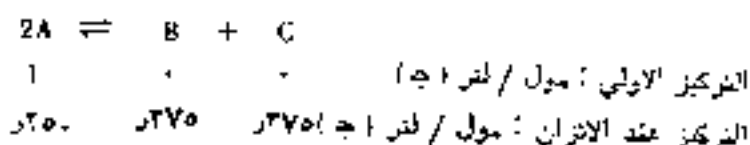
$$K_c = \frac{[B][C]}{[A]^2} = \frac{(٠.٣٧٥)(٠.٣٧٥)}{(٠.٢٥)^2} = ٥.٦٢٥$$

ومن المستحسن عادة كتابة التركيزات المعطاة للمواد المشتركة في الاتزان الكيميائي تحت معادلة التفاعل . ففي الحالة التي يجتازها تتبع الخطوات التالية:



وهذا لا يعطي تركيز B و C عند الاتزان . والتركيز الأولي هو التركيز قبل البدء في التفاعل أو قبل الوصول إلى حالة الاتزان . وإذا كان التركيز الأولي والنسبة المولية للمواد المتفاعلة والناتجة معلوما نستطيع إيجاد التركيز بعد الاتزان للمواد المتفاعلة والناتجة بمعرفة تركيز أحدها بعد الاتزان . ففي المثال المعطى أعطيت المعادلة الكيميائية والتركيز الأولي : $[A] = ١.٠$ ، $[B] = ٠$ ، $[C] = ٠$. وكذلك التركيز [A] بعد الاتزان . ومن [A] قبل الاتزان و [A] بعد الاتزان استطعنا معرفة كمية [A] التي تفاعلت : [A] الأولي - [A] بعد الاتزان = ١.٠ - ٠.٢٥٠ = ٠.٧٥٠ مول .

ومن المعادلة الكيميائية تعلم أن كل ٢ مول تتفاعل من [A] ينتج ١ مول من B و ١ مول من C . فإذا تفاعل ٠.٧٥٠ مول من [A] ينتج ٠.٣٧٥ مول من كل من B و C . وهكذا يمكن أن نكمل تعبئة الفراغ تحت المعادلة .



بعد ذلك يمكن حساب ثابت الاتزان من السطر الثاني تحت المعادلة .

المثال (١١ - ٥) :

خليطاً غازي H_2 و I_2 في وعاء عند 700° مطلقاً وتركيز 1110 رمول/لتر و 995 رمول / لتر على التوالي فوجدنا أن تركيز H_2 (غ) عند الاتزان يساوي 288 رمول / لتر . احسب K_c للتفاعل :

$$H_2(غ) + I_2(غ) \rightleftharpoons 2HI(غ)$$

الحل : الجزء الصعب في حل هذه المسألة هو إيجاد التركيز عند الاتزان لكل من المواد المتفاعلة والنتيجة . فمن المعادلة الكيميائية نرى أن عدداً متساوياً من مولات H_2 و I_2 يتفاعل ولكل ١ مول من H_2 أو I_2 ينتج ٢ مول من HI لذلك يجب أن نحسب أولاً عدد مولات H_2 التي تفاعلت وبمدها نستطيع حساب تركيز I_2 و HI عند الاتزان . ومن هذه المعلومات بالإضافة إلى تركيز H_2 العلوم عند الاتزان نستطيع حساب K_c .

١ — عدد مولات H_2 المتفاعلة في لتر = تركيز H_2 الأولي — تركيز H_2 عند الاتزان

$$= 1110 - 288 =$$

$$= 822 \text{ رمول / لتر}$$

٢ — عدد مولات I_2 التي تفاعلت يساوي عدد مولات I_2 التي تفاعلت في اللتر وهذه تساوي 822 رمول/لتر .

٣ — تركيز I_2 عند الاتزان = التركيز الأولي — عدد مولات I_2 التي تفاعلت/لتر

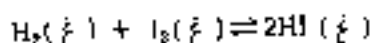
$$= 995 - 822 =$$

$$= 173 \text{ رمول / لتر}$$

٤ — عدد مولات HI التي تكونت يساوي ضعف عدد مولات H_2 التي تفاعلت

أي أن $[HI]$ عند الاتزان = 2×822 رمول/لتر = 1644 رمول/لتر .

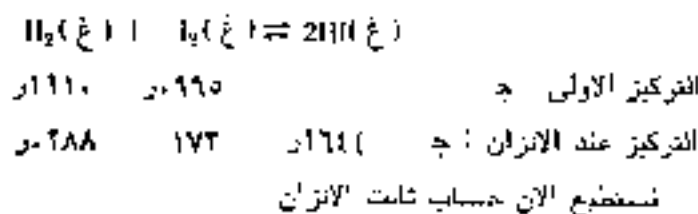
دعنا نرتب نوا المعلومات المعطاة :



التركيز الأولي : جـ 1110 995

التركيز عند الاتزان : جـ 288 173 1644

وبعد الحصول على التركيز بعد الاتزان لجميع المواد نكتبها تحت المعادلة



$$K_c = \frac{[\text{HI}]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{eq}} [\text{I}_2]_{\text{eq}}} = \frac{(1.66)^2}{0.288 \times 0.172} = 54.5$$

المثال (١١ - ٦) :

في التفاعل الغازي $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ الضغط الجزئي لكل غاز يساوي ٧٥ رض جوي . احسب ثابتي

الحل :

$$K_c = \frac{[C]^2 [D]}{[A] [B]} = \frac{(75)^2 \times (75)}{75 \times 75} = 75$$

المثال (١١ - ٧) :

حين وضع غاز N_2O_4 في وعاء مغلق عند 25°C تفكك ويوصل الى حالة الاتزان طبقا للمعادلة : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{غ}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{غ})$
 ثابتي = ١٤٠ ار عند 25°C .

وتد وحد ان الضغط الكلي للغاز في الوعاء يساوي ٢٠٠ رض جوي . احسب الضغط الجزئي لكل غاز .

الحل : لحل هذه المسألة يجب ان تخضع الضغط الجزئية للغازين لقانونيين رياضيين هما :

$$\frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = K_c$$

وكانون دالتون للضغط الجزئية

$$P_{\text{كل}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

وبالحل الاتي للمعادلتين نحصل على $P_{\text{H}_2\text{O}}$ و P_{N_2}

$$P_{\text{كل}} = 140 \text{ mmHg} = P_{\text{كل}} = 200 \text{ mmHg جوي}$$

وبالتعويض نحصل على :

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{كل}}} = 0.40 \quad \text{المعادلة (1)}$$

$$200 \text{ ضغط جوي} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ أو } P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$2 = P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{المعادلة (2)}$$

وبتمويض المعادلة (2) في (1) نحصل على :

$$0.40 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \text{ أو } P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.80 \text{ mmHg} = 200 \text{ mmHg جوي} = 200 \text{ mmHg جوي}$$

وباستعمال الحل العام للمعادلة التربيعية نحصل على $P_{\text{H}_2\text{O}}$ و P_{N_2} :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-140 \pm \sqrt{140^2 + 4 \times 200 \times 0.40}}{2} = 0.80 \text{ mmHg}$$

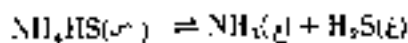
$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.80 \text{ mmHg جوي}$$

$$P_{\text{N}_2} = 200 \text{ mmHg جوي} - P_{\text{H}_2\text{O}} = 200 - 0.80 = 199.2 \text{ mmHg جوي}$$

المثال (11-8) :

وضعت كمية من مادة NH_4HS الملبية في وعاء مغرغ من الهواء ومقتل عند

25°C . ففككت طبقا للمعادلة :



عاشا علم ان ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل عند 25°C يساوي 11.1 ،

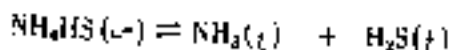
احسب الضغوط الجزئية للغازات بوحدة Torr .

* لاحظ ان NH_3 سمي هنا من المعادلة التريبية وحدى فتمتد بها مادة 3 مولى مولاتها

الحل : NH_4HS مادة صلبة تركيزها ثابت ولذا فإنها لا تدخل في صيغة الاتزان
ثاني

$$\text{ثاني} = \text{ض} \text{NH}_3 \times \text{ض} \text{H}_2\text{S}$$

اكتب المعلومات المعطاة تحت معادلة التفاعل :



الضغط الاولي : صفر صفر موجود
الضغط عند الاتزان : — — موجود

بما ان NH_3 و H_2S يتكونان بكميات متكافئة من المولات فان الضغط الجزئي
للكلازين يكون متساويا عند الاتزان

$$\text{ض} \text{NH}_3 = \text{ض} \text{H}_2\text{S}$$

ونستطيع الان كتابة ثاني على النحو التالي :

$$\text{ثاني} = \text{ض} \text{NH}_3 \times \text{ض} \text{H}_2\text{S} = \text{ض} \text{H}_2\text{S}^2 = 0.111$$

$$\text{ض} \text{NH}_3 = \sqrt{0.111} = 0.33 \text{ ر ض جوي} = \text{ض} \text{H}_2\text{S}$$

الضغط بوحدة تور = 33 ر ض جوي $\times 760$ تور / ر ض جوي = 250 تور

المثال (١١ - ٩) :

وسعت كمية من NH_4HS الصلبة في ورق بخوي على 5 ر ض جوي مسن
الامونيا على 25 م . ما الضغط الجزئي لكل من غازي الامونيا وكبريتيد الهيدروجين
حين يصل التفاعل الى حالة الاتزان ؟
ثا = 11 ر . عند 25 م . ومعادلة التفاعل هي :



اذا لم يكن NH_3 موجودا قبل بدء التفاعل فيكون ض NH_3 مساويا
لض H_2S . ولكن في هذه الحالة سيكون ضغط الامونيا اكبر من ضغط H_2S

بمقدار ٥٠ ص جوي فالمعادلة تبين ان H_2S و NH_3 يتكونان بنسبة مولية ١ : ١ - اي ان



نكتب الان المعلومات المعطاة تحت معادلة الاتزان :



الضغط الاولي : ص جوي
الضغط عند الاتزان : ص جوي
و ثابت الاتزان لهذا التفاعل :

$$\{2\} \quad \text{ثابت} = \frac{\text{ص } NH_3}{\text{ص } H_2S} = ١١١$$

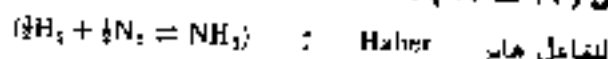
نمضي الان عن التركيزات عند الاتزان في المعادلة ب

$$\text{ثابت} = \frac{\text{ص } NH_3}{\text{ص } H_2S} = ١١١$$

$$\text{ص } H_2S = ١٧٠ \text{ ر جوي}$$

$$\text{ص } NH_3 = ١٧٠ + ٥٠ = ٢٢٠ \text{ ر جوي}$$

$$\text{المثال (١١ - ١٠) :$$



ثابت يساوي ٢٦٦ ر عند ٣٥٠°م ويساوي ٦٥٩ ر عند ٤٥٠°م . احسب :

(١) ثابت عند كل درجة حرارة (ب) ΔH° للتفاعل .

الحل : العلاقة بين ثابت و ثابت للتفاعلات انعكاسية هي :

$$\text{ثابت} = \frac{\text{ثابت}}{\text{ثابت}} = ٢٥٠$$

وتعطى ΔH° في لتر - ص جوي . وللتفاعل المذكور

$$\Delta H^\circ = \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \right) \Delta H^\circ$$

$$\Delta H^\circ = \text{ثابت} = \frac{\text{ثابت}}{\text{ثابت}} = ٢٥٠$$

وعند درجة ٣٥٠°م أو ٦٢٢ كلن : ثابت = ٢٦٦ = ٢٢٢ × ٠.٨٢ × ٠.٨٢ × ٢٦٦

وعند درجة ٤٥٠°م أو ٧٢٢ كلن : ثابت = ٦٥٩ = ٧٢٢ × ٠.٨٢ × ٠.٨٢ × ٦٥٩

ب - المعادلة ١١ - ΔH° تعطى العلاقة بين ثابت و ΔH°

$$\text{لو ثاير} = \text{لو ١} - \frac{\Delta H^\circ}{230.2 \text{ ق}} \quad (\text{بالسعر})$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{722 \times 1987 \times 230.2} = \text{لو ١} - \text{لو ٢٦٦ ر}$$

وعند ٧٢٢ كلفن :

$$\frac{\Delta H^\circ}{722 \times 1987 \times 230.2} = \text{لو ١} - \text{لو ٠.٦٥٩ ر}$$

وبالطرح نحصل على :

$$\text{لو ٢٦٦ ر} - \text{لو ٠.٦٥٩ ر}$$

$$= \frac{\Delta H^\circ}{722 \times 1987 \times 230.2} + \frac{\Delta H^\circ}{722 \times 1987 \times 230.2}$$

$$\left(\frac{1}{722} - \frac{1}{230.2} \right) \frac{\Delta H^\circ}{1987 \times 230.2} = \frac{0.266 \text{ ر}}{0.659 \text{ ر}}$$

ومن ذلك ينتج $\Delta H^\circ = -12495 \text{ سعر}$

من حل المثال المذكور نحصل على المعادلة العامة

$$\text{لو} \frac{\text{ثاير}}{\text{ثاير}} = \frac{\Delta H^\circ}{230.2} \left(\frac{1}{\text{ق}_1} - \frac{1}{\text{ق}_2} \right)$$

حيث : ثاير = ثابت الاتزان عند ق_1

ثاير = ثابت الاتزان عند ق_2

١١ - القوى الدافعة وطلقة الجهد الكيميائي

تسمى القوى التي تسبب التغير في الانظمة أو تسبب التفاعل، بالتوى الدافعة
مثلا نستط الاجسام تحت تأثير قوة الجاذبية وهي القوة الدافعة في هذه

الحالة وتنفد الاجسام طاقة جهنسمى بطاقة جهد الجاذبية. والاجسام المشحونة نتجانب وتتنافر وتنفد طاقة جهد كهربائي ، والقطب الشمالي لاي مغناطيس يجذب القطب الجنوبي لمغناطيس آخر ويفقد القطبان طاقته جهد . يتضح لنا مما سبق ان جميع الاجسام تميل للوصول الى اقل طاقة جهد ممكنة . وهكذا لا يبدو غريبا ان يطور مبدأ طاقة الجهد لبشبل التفاعلات الكيميائية . فالنظام المتفاعل ينفد طاقة جهد كيميائي أثناء تفاعله . فحين حدوث تفاعل كيميائي عند درجة حرارة ثابتة ونحت ضغط ثابت فنحن في طاقة الجهد الكيميائي للنظام المتفاعل . ونرمز عادة الى طاقة الجهد الكيميائي بالرمز H أو G وللتغير في طاقة الجهد الكيميائي بالرمز ΔH أو ΔG وبالرجوع الى الكليات التي درستها سابقا نجد ان:

$$H = TS + G \quad \text{أو} \quad G = H - TS \quad (11 - A)$$

حيث H = المحتوى الحراري

T = درجة الحرارة المطلقة

S = الأنروبيا

والتغير في طاقة الجهد الكيميائي تساوي التغير في الكمية $H - TS$ أي ان

$$\Delta G = \Delta(H - TS) \quad \text{أي} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11 - B)$$

أو

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{أي} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11 - C)$$

وبما أننا سنحسب ΔG عند درجة حرارة ثابتة . تصبح المعادلة (11 - B)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{أي} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11 - D)$$

وفي التفاعلات التي تحدث وتكون درجة حرارتها الأولية مساوية لدرجة

حرارتها النهائية وضغطها الأولي مساويا لضغطها النهائي مثل قيمة ΔG لها .
 وبعد أن يصل التفاعل إلى حالة اتزان تصبح ΔG ثابتة ولا تتغير طالما بقى
 التفاعل في حالة اتزان . أي أن التغير في طاقة الجهد الكيميائي يكون سالبا أو
 يساوي صفرا . إذن ΔG يجب أن تكون سالبة لأي تفاعل يحدث عند درجة
 حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت و ΔG تساوي صفرا للتفاعل عند الاتزان . ويجب
 أن نذكر هنا أن التغير في طاقة الجهد الكيميائي مرتبطة بالتغير في الإنتروبيا .
 فقد علمنا سابقا أن التغير في الإنتروبيا يجب أن يكون موجبا لأي عملية تحدث
 في نظام معزول . وقد علمنا الآن أن التغير في طاقة الجهد الكيميائي يجب أن
 يكون سالبا لأي عملية كيميائية تحدث عند درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت .
 ويجب أن لا يبدو غريبا أن تكون ΔG مرتبطتين فكلاهما يعتبر مقياسا
 لظرفية التفاعلات الكيميائية .

١ - إذا حدثت عملية في نظام معزول تزيد قيمة S (الفصل العاشر)

٢ - إذا حدثت عملية على درجة حرارة وضغط ثابتين تقل قيمة ΔG .

ونعتبر طاقة الجهد الكيميائي ΔG عملية لأن معظم التغيرات تجري عند
 درجة حرارة ثابتة وعلى ضغط ثابت .

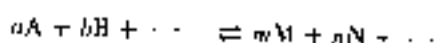
ويمكن حساب التغير في طاقة الجهد الكيميائي ΔG للتفاعلات التي تجري
 على ضغط ثابت باستخدام معادلة مشتقة من مبادئ الدينامية الحرارية .
 وتسمى هذه المعادلة أبسولترم التفاعل (خط ثبوت درجة حرارة التفاعل)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{أو} \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (11 - 11)$$

حيث ΔG = التغير في طاقة الجهد الكيميائي المتساوي

و T = درجة الحرارة المطلقة

و Q = ناتج quotient التركيز أو الضغط . قمثلا للتفاعل العام :



حيث a, b, m, n = المعاملات التي تدخل في الحسابات الكيميائية للمواد
 المتفاعلة والنتيجة ، وهكذا يمكن تعريف Q هكذا :

ضوء المثال (11-11) ، لأن التفاعل حدث منذ درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط ثابت يجب أن تكون قيمة ΔH° سالبة . وعند أي درجة حرارة معطاة (في هذه الحالة 25°C) يجب أن يكون ΔG° ، ΔH° ، ΔS° في المعادلة (11-11) ثابت . أي أن النقص في طاقة الجهد الكيميائي شائر فقط بقيمة ΔH° ، تكاليفات قيمة ΔS° . صار ميل التفاعل المعنى للحدوث أكبر ، فإذا كان ضغط N_2O النهائي Δ ض جوي بدلا من 1.0 ض جوي تكون قيمة ΔG° 1.0 وهذا يجعل ΔG° 0

نساوي -1.6 وتكون قيمة $\Delta G^\circ = -385.0$ سعرا ، وهو نقص في طاقة الجهد الكيميائي أكبر مما لو كان ضغط N_2O يساوي 1.0 ضغط جوي ، وبالإمكان التنبؤ بأثر تغير الضغط على التفاعل بمجرد النظر إلى المعادلة الكيميائية للتفاعل . فحين يكون ضغط (أو تركيز) المواد المتفاعلة عاليا ، بالنسبة للمواد الناتجة ، يكون ميل التفاعل للسير من اليسار إلى اليمين . أي أن انخفاضا أكبر في طاقة الجهد الكيميائي سيحدث ، حين يسير التفاعل بهذا الاتجاه ، أي أن ΔG° ستكون أكثر سالبة ، وهذا بالضبط المعنى الذي تعطيه المعادلة (11 - 11) .

11 - 9 العلاقة بين ΔG° وثابت الاتزان K_{eq}

THE RELATIONSHIP BETWEEN ΔG° AND K_{eq}

حين يكون التفاعل في حالة اتزان تكون ΔG° ثابتة أي أن ΔH° و ΔS° صفراً .
نعمد الاتزان تصبح المعادلة (11 - 11) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0$$

$$\Delta H^\circ = T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -23.02 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S^\circ = 11.2 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad (11-12)$$

وحين تحسب Q من قيم التركيز أو الضغوط الجزئية عند الاتزان نصبح بالتعريف ثابت الاتزان ثا .

$$\Delta \text{ط}^\circ = - RT \ln \text{ثا}$$

$$\text{أو } \Delta \text{ط}^\circ = - 2304 \text{ كلفن في لوجا (11-12)}$$

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 تعطى سابقاً . حسابها سابقاً من الجداول المغطاة . ويظهر لنا الآن الفائدة من كتابة هذه الجداول . حيث أنها يمكن أن تعطينا قيمة ثابت الاتزان لتفاعل ما دون إجراء تجارب إضافية .

المثال (11-12) : للتفاعل : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ عند ٢٥ م° ،

$$\Delta \text{ط}^\circ = - 1291 \text{ سعرا ، احسب ثا}^\circ$$

$$\text{الحل : } \Delta \text{ط}^\circ = - RT \ln \text{ثا}^\circ$$

$$\text{أو لو ثا}^\circ = \frac{-\Delta \text{ط}^\circ}{RT} = \frac{-(1291)}{2304 \times 298 \times 1.687 \times 10^{-3}}$$

$$\text{لو ثا}^\circ = 927$$

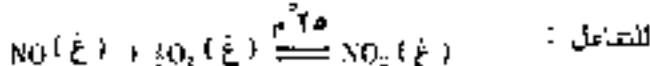
$$\text{ثا}^\circ = 8885$$

$$\text{أو ثا}^\circ = \frac{\text{ثا}^\circ}{\text{ثا}^\circ} = \frac{927}{8885}$$

علينا أن ثا^{٢٥} هو ثابت الضغط عند الاتزان

المسألة 11-13

استعمل جداول النتائج الكيموحرارية لحساب $\Delta \text{ط}^\circ$ و ثا^{٢٥}



المعطيات التي تستعمل هي : $\Delta H^\circ = - 57 \text{ كلفن في } \Delta \text{ط}^\circ$

و ٥ ط ج = - ٢٣٠.٣ / مولي لو غاض

الحل : من الجدول ١٠ - ٢ نستطيع حساب ΔH°

حرارة التكوين القياسية لغازي NO و NO_2 هي ٢١٦.٠ كيلو سعر / مول
و ٨٠.٩ كيلو سعر / مول على التوالي ، وطبعاً حرارة التكوين القياسية للمتغير
الأكسجين O_2 تساوي صفراً ،

نستطيع حساب ΔH° للتفاعل المذكور اعلاه باستخدام العلاقة :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ - \sum \Delta H_f^\circ \quad (\text{نقرأ من اليمين إلى اليسار})$$

نتج متفاعل

$$= ٨٠.٩ - ٢١٦.٠ = ١٣٥.١ \text{ كيلو سعر} = - ١٣٥.١ \text{ سعر}$$

ويمكن أيضاً حساب ΔS° باستعمال الجدول (١٠ - ٤) . والانتروبيا المطلقة
لكل من NO و NO_2 هي ٥٠.٣٤ و ٥٧.٤٧ ، و ٤٩.٠٠ سعر / مول كلن ،
على التوالي . فلنغير في الانتروبيا القياسية للتفاعل السابق هو :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ - \sum S^\circ$$

حاصل متفاعل

$$= ٥٧.٥٧ - [٥٠.٣٤ + ٢(٤٩.٠٠)] = - ٤١.٢٧ \text{ سعر/كلن}$$

ونستطيع الآن حساب ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$= - ١٣٥.١ - [٢٩٨ \times (- ٤١.٢٧)] = - ٨٤٦.٤ \text{ سعر}$$

ولحسابنا نستعمل العلاقة $\Delta G^\circ = - RT \ln K$ في لول غاض

$$\text{أو } \Delta G^\circ = - ٢.٣٠٣ \text{ مولي لو غاض}$$

$$\text{لذلك } \ln K = \frac{- \Delta G^\circ}{RT} = \frac{- ٨٤٦.٤}{٢.٣٠٣ \times ٢٩٨} = ١.٢٨٢$$

لذلك $K = ٣.٥٨$

$$\text{لونا} = 612 = 6 + 612$$

$$\text{ناض} = 10 \times 10 = 135 \times 10$$

وبما أن نا كبير جدا فإن التوازن ستكون مفضلة جدا في هذا التفاعل، أي أن التفاعل يسير باتجاه اليمين إلى درجة كبيرة . والحقيقة أن نا كبير جدا لدرجة أنه سيكون صعبا اكتشاف أي تركيز للمادة المتفاعلة عند الاتزان .

مسئلة ومسابل

١١ - اذكر ما يلي :

١ - قانون فعل الكتلة . ب - مبدأ لاشاتيليه

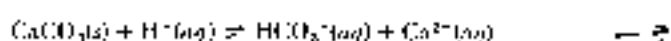
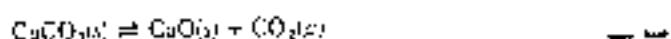
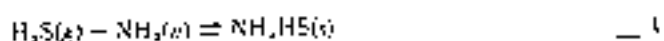
١٢ - كيف نستطيع أن نقرر بتجربة عملية وحول التفاعل الكيميائي إلى حال الاتزان ؟

ب - وماذا عن طاقة الجهد الكيميائي ط - عندما يكون النظام في حالة اتزان ؟

١٣ - كيف يمكن أن نثبت أنه حين يصل التفاعل الكيميائي $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ حالة الاتزان سيمر I_2 و H_2 في التفاعل ؟ أي كيف نستطيع اثبات أن الاتزان ديناميكي .

١٤ - اعرّف : - العامل المساعد ب - وعلى ضوء تعريف العامل المساعد وضع لماذا لا يستطيع العامل المساعد التأثير على تركيز أو ضغط المواد الموجودة في حالة اتزان .

١٥ - اكتب ثابت الاتزان لكل من التفاعلات التالية :



١١ - ٦ كثافة هيدروكربيد الإونيوم النقي NH_4HS تساوي ١.١٧ غم/سم

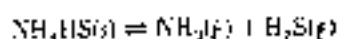
١ - احسب حجم ١.٠٠ جم من NH_4HS

ب - احسب عدد المولات في ١.٠٠ غم و ٢.٠٠ غم من المادة .

ج - اقسام عدد مولات ١.٠٠ غم على حجم ١.٠٠ غم - كرر العملية لعدد مولات ٢.٠٠ غم .

د - هل هذا النقي (أي ج) يثبت أن تركيز المظهر النقي لا يعتمد على كتلته ؟

هـ - لمر إذا لا يظهر تركيز NH_4HS في صيغة ثابت الاتزان للتفاعل :



١١ - ٧ للتفاعل $CH_3OH(g) = CH_3CO(g) + 2H_2(g)$ $\Delta H^\circ = - ٢٠.٢$ كيلو سعر. من خلال

مبدأ لاشماتليه نسر ماذا يحدث لتركيز المواد عند الاتزان ولثابت الاتزان عند

١ - زيادة الضغط على النظام ؛ ب - رفع درجة الحرارة ؛ ج - زيادة الضغط

الجزئي للغاز CO ؛ د - زيادة تركيز CH_3OH - اضيف عامل مساعد .

١١ - ٨ اعتبر التفاعل : $2HI(g) = I_2(g) + H_2(g)$ ΔH° لهذا التفاعل سالبة

ماذا يحدث للتركيزات عند الاتزان ولثابت الاتزان إذا :

١ - خفض الضغط تدريجيا ب - نقص تركيز I_2 ج - زعمت درجة

الحرارة ؛ د - اضيف عامل مساعد .

١١ - ٩ اعتبر النظام المتزن $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ $\Delta H^\circ = + ١٢٠$ كيلو سعر / مول .

١ - اكتب ثابت الاتزان لهذا التفاعل - ب - ماذا يحدث للضغط الجزئي للغاز

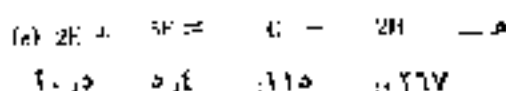
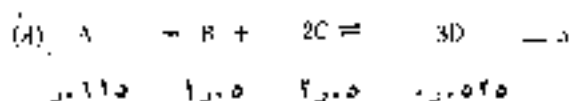
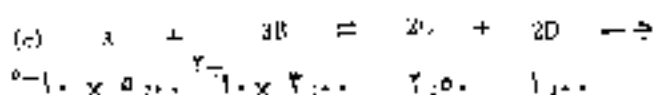
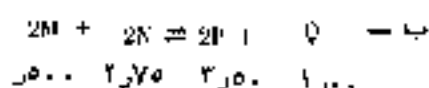
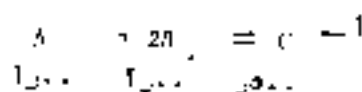
CO_2 إذا نقص حجم النظام تدريجيا ؟ ج - ماذا يحدث لتركيز المواد

الصلبة CaO و $CaCO_3$ حين نزل حجم النظام تدريجيا ؟ د - ما هو تأثير

رفع درجة الحرارة على CO_2 وثاني

١١ - ١٠ لكل من المعادلات التالية ادرجت التركيزات عند الاتزان (بوجدت

مول/لتر) أسفل المعادلة . اكتب معنونة ثابت الاتزان واحسب
هذه التفاعلات .



- ١١ - اعتبر التفاعل $2M + 2N \rightleftharpoons 2P + D$. وضع ١٠٠ مول من كل من N و M 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 - اعتبر تفاعل الاتزان الغازي : $A + B \rightleftharpoons 2C$ عند ٢٥ م : غطي إحدى التجارب كانت الضغوط الحزنية الأولية لكل من A و B ٣٧٥ . في جوي وعند الاتزان وجد أن الضغط الجزئي للغاز D يساوي ٥٠٠ . احسب :

أ - الضغط الجزئي عند الاتزان لكل غاز في التفاعل .
ب - ثابت الاتزان ثا_ص .

ج - ثابت الاتزان ثا_ق (المعادلة ١١ -)
د - ماذا يحدث للضغط حين يغير التفاعل ؟

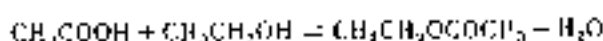
- ١٣ - اعتبر الاتزان : $A + B \rightleftharpoons C$. في إحدى التجارب كانت التركيزات الأولية لكل من A و B ٥٠٠ . وتركيز D عند الاتزان ٤٠٠ . احسب التركيز عند الاتزان لكل من المواد الداخلة في التفاعل .
ب - احسب ثابت الاتزان

١١ - ١٤ اعتبر تفاعل الاتزان الغازي $2A + B \rightleftharpoons C + 2D$ عند 50°C في إحدى التجارب كان الضغط الجزئي الأولي للغاز A ١٠٠ ار. ضمن جوي وللغاز B ٣٧٥ ار. ضمن جوي . ووجد أن الضغط الجزئي عند الاتزان للغاز B ٣٧٥ ار. ضمن جوي . احسب :

- الضغط الجزئي عند الاتزان لكل من الغازات A و B و C و D .
- احسب K_p و K_c للتفاعل .

١١ - ١٥ اعتبر تفاعل الاتزان الغازي $A + B \rightleftharpoons C + D$ ، ووجد أن التركيز المولي لكل من المواد المتفاعلة والنتيجة ١٠٠ ار. ، ووجد أن تركيز D عند الاتزان ١٢٢ ار. . احسب التركيزات عند الاتزان وثابت الاتزان K_c

١١ - ١٦ حين يتفاعل حمض الأسيتيك CH_3COOH مع كحول الإيثيل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ينتج استرات الإيثيل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ والماء طبقاً للمعادلة :



وفي إحدى التجارب وجد أن التركيز الجزئي للمواد المختلفة عند الاتزان كان كما يلي :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = ١٠٠ \text{ ار.} \quad \text{و} \quad [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = ٢٥٠ \text{ ار.}$$

$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3] = ٣٠٠ \text{ ار.}$ و $[\text{H}_2\text{O}] = ٢٢٣ \text{ ار.}$ احسب K_c لهذا التفاعل .

١١ - ١٧ لتفاعل الاتزان الغازي $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ يساوي α عند ٤٥°C م و β عند ٦٢°C م .

أ - باستعمال المعادلة $\alpha = \beta$ احسب التغير في المحتوى الحراري القياسي القياسي لهذا التفاعل بين درجتي الحرارة المشار إليهما .

ب - باستعمال المعادلة $\alpha = \beta$ احسب التغير في طاقة الجهد الكيميائي القياسي (القياسي) عند كل درجة حرارة .

١١ - ١٨ K_p لتفك N_2O_4 عند ٢٥°C ، يساوي ٥٧٧ ار. .

وضع ٥٠٠ ار. غم من غاز N_2O_4 في دورق حجمه ٢٠٠ مل وضعت درجة الحرارة عند ٢٥°C م .

أ - احسب عدد مولات N_2O_4 التي وضعت في الدورق .

ب - ماذا سيكون تركيز N_2O_4 ان لم يتفكك .

ج - احسب التراكيز والنسب المئوية لكل غاز عند الاتزان .

د - احسب K_c من الضغوط الجزئية للغازات عند الاتزان واستعمل المعادلة ١١ - ٤ .

١١ - ١٩ اذا وضع الغازان SO_2 و O_2 في اناء تفاعل وكان الضغط الجزئي لكل منهما ١.٠ ضغط جوي قبل بدء التفاعل

ووجد ان الضغط الكلي عند الاتزان يساوي ١.٨٩ ضغط جوي عند ١٠٠٠ م .
١ - احسب الضغط الكلي الاولي .

ب - احسب الضغوط الجزئية للغازات الثلاثة عند الاتزان .
ج - ما قيمة K_p

١١ - ٢٠ $K_c = ٤٠$ للتفاعل $2\text{HI}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$ يساوي ٦٦.٩ عند ٤٤٨ م^٢ ،
 $K_p = ٥٠٠$ عند ٣٥٠ م .

١ - باستعمال المعادلة ١١ - ٧ احسب ΔH° للتفاعل بين درجتى الحرارة المنخفضتين .

ب - هل إشارة ΔH° لهذا التفاعل تتفق مع مبدأ لانتاتيه ؟

ج - احسب ΔG° لهذا التفاعل عند ٤٤٨ م و ٣٥٠ م .

د - احسب ΔG° وليس ΔG° للتفاعل التالى عند ٣٥٠ م^٢
 $2\text{HI}(g) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{I}_2(g)$ (استعمل المعادلة ١١ - ١١)
٥ ضغط جوي ١٠ ضغط جوي ١٠ ضغط جوي

١١ - ٢١ أعطت قيم K_c للتفاعل $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ في الجدول ١١ - ٢١ و $\frac{1}{P}$

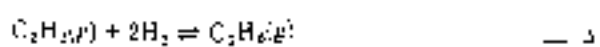
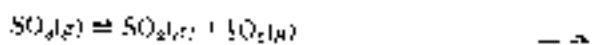
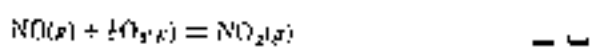
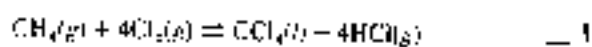
١ - ارسم العلاقة بين $\ln K_c$ و $1/P$ و K_p و $\frac{1}{P}$

ب - من قيمة الميل slope احسب ΔH° .

ج - احسب ΔG° عند كل درجة حرارة

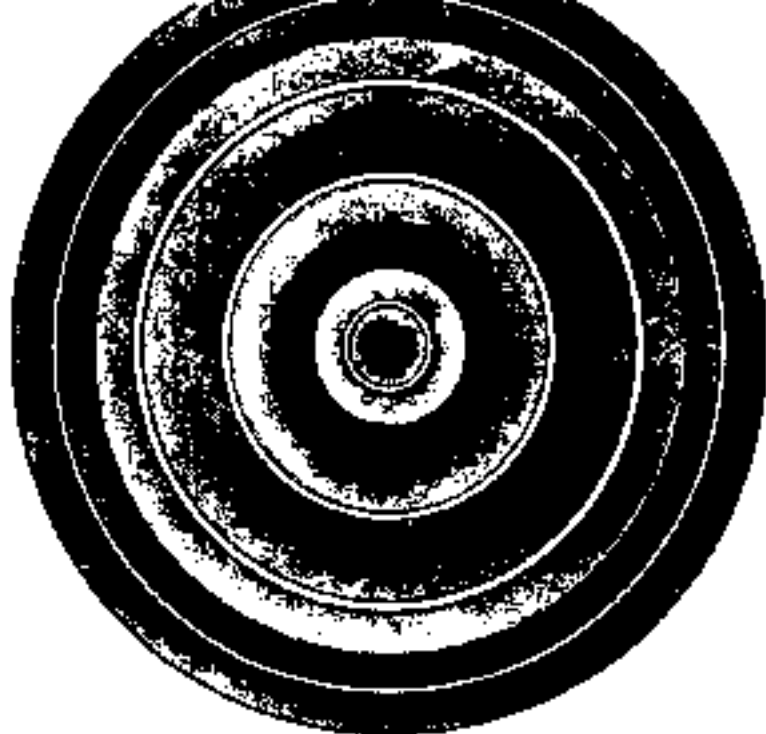
د - باستعمال المعادلة ١١ - ١٠ احسب ΔG° عند كل درجة حرارة .

١١ - ٢٢ استعمل قيم ΔH° و ΔG° المعطاة في الجدولين ١٠ - ٢ و ١٠ - ٤ لاحتساب ثابت واتر لكل من التفاعلات التالية عند ٢٥ م^٢ .



الجدول ١١ — ٢١

درجة الحرارة °	ثاني
٢٥	١٤١
٣٥	٢٠٣
٤٥	٢٦٨



الفصل الثاني عشر

الكيمياء الكهربائية

ELECTROCHEMISTRY

INTRODUCTION

١١ - ١ مقدمة :

تدبركون من الامثل تسمية الكيمياء الكهربائية بـكيمياء الإلكترونات لأنها ترمز إلى دراسة العمليات الكيميائية التي تتضمن الإلكترونات. ويظهر ذلك موضوع كتابتنا في هذا الفصل.

عند علم مندليف Mendeleev باستنتاجات ج. طومسون J. J Thomson's عن طبيعة الأشعة الكاثودية، حاول أن يضع الإلكترون في مكانه المناسب في جدولته الدوري، مصرًا على أن الإلكترون أخف العناصر جميعًا. وقد يبدو فلسفتك سخيفًا هذه الأيام، إلا أن الإلكترونات فعلاً خواص كيميائية تجعلها شبيهة بالذرات. وبالرغم من أن الإلكترونات نشطة للغاية، حتى أنها في العادة لا يمكن أن توجد مركبات عالية في أي نظام كيميائي، إلا أن النشادر (الأمونيا) والأملاح والاهيئات وبعض الكهولات والاثيرات مذابوب الإلكترونات، تمامًا كما تذابوب (الأيونات)، وبذلك ندرسها في المذلول. إن دراسة الإلكترونات المذابوبه

solvated (المرتبطة بجزيئات المذيب) مجال نشط جداً للإبحاث . وانفتاح المقترية على هذه الأبحاث ذات أهمية عظمى في تطوير التفاعلات الذرية ، ولإشعاع الناتج عن انقسام الذرة ينتج الكترونات بين ذوايها في موائى مبردة . كما أن دراسة خواص الإلكترونات المذبذبة تدلّ على ضوءها على طبيعة البوصير الإلكتروني في الموصلات اللامعدنة .

وفي هذا الفصل سنتعامل مع تفاعلات الإلكترونات عند المسطوح البينية ، حيث يجري اتصال مواد ذات تركيب كيميائي مختلف . وهنا من الممكن أن تسبب التفاعلات الكيميائية التلقائية سريان الكترونات خلال الدائرة الكهربائية التسي تشمل المسطوح البينية . وبالعكس ، فإنه من الممكن أن تسبب حدوث تفاعل يصد عن الكترونات ، يستخدمها نابرا مسدداً من البطارية ، وجم هـذا النار من الألكترونات يمر خلال سطح بينى ، ويسمى مثل هذا التفاعل بالتحليل الكورساي .

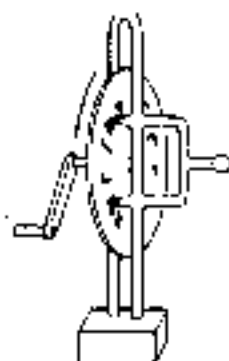
THE DISCOVERY OF A SOURCE OF CONTINUOUS ELECTRIC CURRENT

١٢ - ٢ اكتشاف مصدر غير كهربائي مستمر

كانت دراسة التيارات الكهربائية حتى أواخر القرن الثامن عشر محدودة جداً . 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 النمساوي لوجي جالفاني Luigi Galvani يقوم بنجرا ، بعض التجارب الروسنة على تحفيز العضلات فرك بالعدنة ضفدعة مشرحة . وحين لمس أحد مساعديه نهايات الأسلاك مسكين انتفضت النصفان بشدة . كما لاحظ آخر أن سيقان الضفدعة انتفضت أيضاً ، عندما كان الالكترود مرفقاً . وقد سبب البحث المستمر في هذا التأثير أن الانقباض يمكن أن يحدث بواسطة البرق من العاصفة الكهربائية . والأهم من ذلك أن جالفاني وجد أن عمل السلك ينقض عند وضع العصب على اتصال بمعدنين مختلفين مثل النحاس والفضة .

بشرط أن يكون المعدنان ايضا على اتصال في نقطة أخرى ، ويبدو أن ذلك ذكره
بدائير اثنى عشر المئاة الاندلس الكهربائي electrici : فشرح تجارب سميت
الضفدعة على أساس الكهرباء الحيوانية : فقد اعتقد أن الياف الاعصاب تنتج
الكهرباء التي تجعل العضلات تنقبض .

وقد انارت تجارب جالفاني على سيقان الضفدعة اعيناهم البسفاندرو فولتا
Alessandro Volta العالم الفيزيائي الذي كان قد سبق وعمل على
باستخدام الالكترودودور والمكثفات الكهربائية واخترع الكروموترا قادرا على قياس

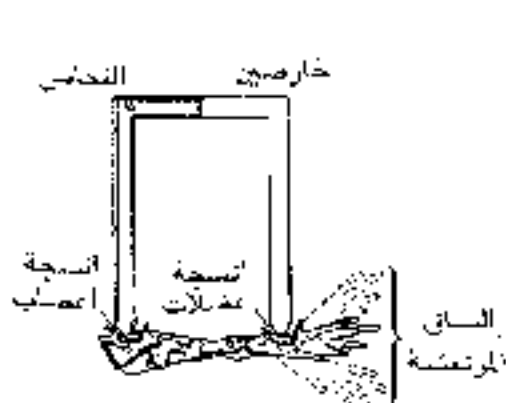


الالكترودودور

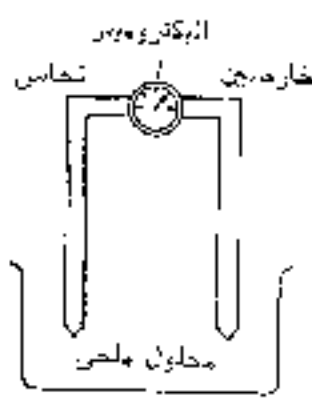


الالكترودودور

المشاكل (١٢ - ١) : الالكترودودور



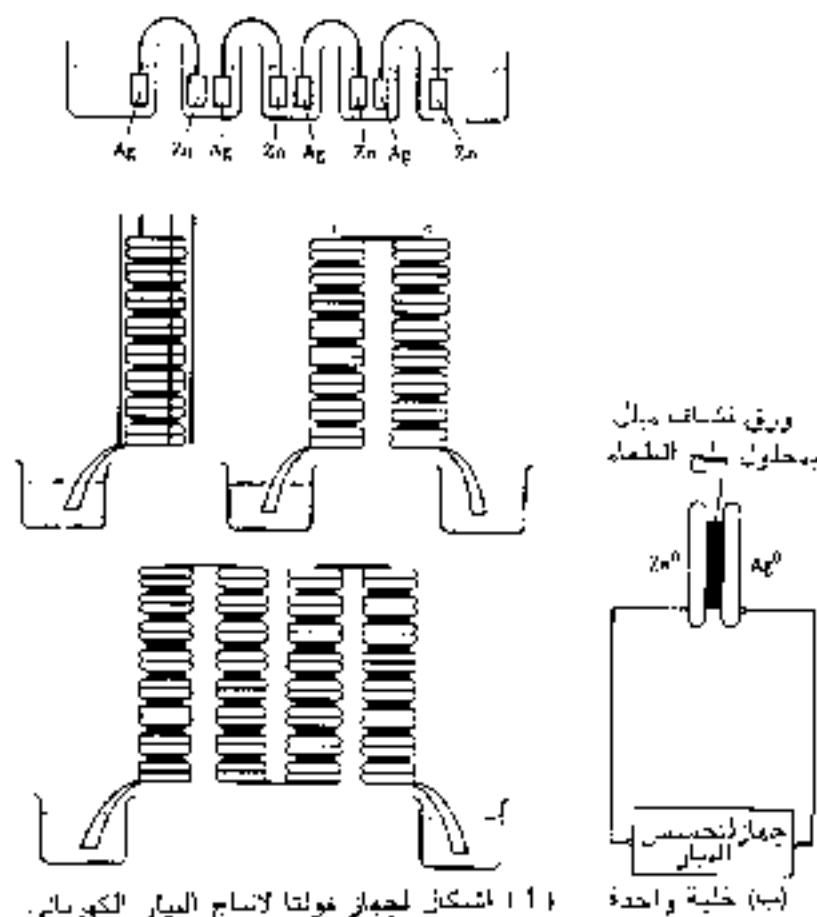
٢



ب

المشاكل (١٢ - ٢) : الدوائر المتكاملة

كميات صغيرة جداً من الكهرباء . وقد توصل فولتا أخيراً إلى أن مصدر الكهرباء في ظاهرة سلق الصفعة هو اتصال المعدنين المختلفين . أما سلق الصفعة فمحدثان هذين : (١) هي زيادة حساسة للاسودال على النيكل الكهربائي (٢) هي عامل جيد للكهرباء بسبب وجود الأملاح في العصارة الحيوانية . ويكون المعدنان المختلفان مع سلق الصفعة دائرة كهربائية كاملة بغير الشكل (١٢ - ١٣) ، وقد استعمل فولتا سلق الصفعة بمحلول ملح الطعام والالكترومتر فحصل على فيل كهربائي (الشكل ١٢ - ٢ ب) ، ثم كانت الخطوة التالية لفولتا وهي استنار بمصدر مستمر للتيار الكهربائي بفعل عمود من الأقراص المتبادلة من الفضة ، وورق النشاف المثلل بمحلول ملح الطعام ، والخارصين (انظر الشكل ١٢ - ٢) . وقد أحدث عمود فولتا صدمة كهربائية مستمرة شديدة عندها

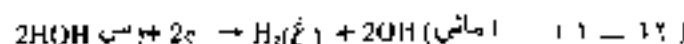


الشكل (١٢ - ٢) : عمود فولتا أو البطارية

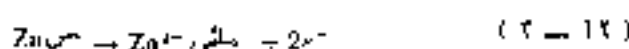
وضع اسمها على قمة العمود وآخر في محلول الملح . أما اليوم فيسمى عمود فولتا « بالبطارية » وكل وحدة في البطارية تعرف « بالخلية » . ففي عمود فولتا كانت الخلية تتكون من قرص واحد من خارصين : أي قطب كهربائي ، وقرص واحد من النشء ، أي قطب كهربائي آخر ، ويفصل بين القطبين قرص من ورق النشاف المثلل بمحلول ملح الطعام . ولقد نتج عن أبحاث فولتا واحد من أهم الاكتشافات العلمية في التاريخ فلم يكن من الممكن أن تنمو الحضارة الحديثة أو تبقى بدون الطاقة التي سدها بها التيار الكهربائي المستمر . وقد تقدمت جميع العلوم : وخصوصا الكيمياء والفيزياء ، عندما سريعا بمجرد وجود مصدر للتيار الكهربائي المستمر . إن اكتشاف فولتا قد غير حقا مجرى التاريخ . ومن المهم أن نتذكر كيف كانت حالة العلوم الطبيعية أيام أبحاث فولتا . فقد سقت نعرف طوحيثيون على الإلكترون يعرفون من الزمان . وكانت الكهرباء مصدر سائل لا وزن له ، كما أن دالتون لم يكن قد نشر نظريته الذرية . ولم يكن قد طور الأساس النظري لعلم خلية كهربائية أو عمود كهربائي . ولم يكن لدى العلماء الأوائل أدراك أن الأيونات تحمل تيارا كهربائيا خلال محلول ملح ؛ وأن الإلكترونات مسئولة في الموصلات المعدنية . وفي الحقيقة ، لم يكن مفهوم الأيونات الثانية موجودا . فلم نعلم هناك حاجة لكل هذا المفهوم حتى بدأ العلماء يبحثون التأثيرات الكيميائية التي تنتج عندما يمر تيار كهربائي عبر محلول الأملاح .

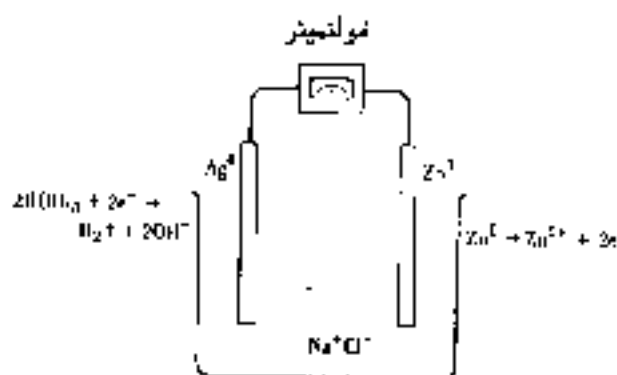
١٢ - ٣ التيار الفولتي ينتج BY OXIDATION-REDUCTION REACTIONS من تفاعلات الأكسدة والاختزال

لم يلاحظ فولتا (أو حتى الآن لم يسجل) أن تفاعلات كيميائية عند انعطاف الخارصين والنشء بسبب توليد التيار في بطاريته . فمن المعروف تماما اليوم أن مصدر التيار هو تفاعل كيميائي عند سطح كل قطب . والشكل (١٢ - ٤) يصور ما هو مكتفي خلية في بطارية فولتا . وفي هذه الخلية ينتج النشاء عند قطب الفضة غاز الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل :



أما قطب الخارصين فهو يستهلك تدريجيا منتجا أيونات الخارصين كما في التفاعل :





الشكل (١٢ - ٤) : مكافئ خلية واحدة من بطارية فولتا

والتفاعل الذي يحدث طبقاً للمعادلة (١٢ - ٤) 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 - ٤) : تفاعل تأكسد لأن المادة المتفاعلة تفقد إلكترونات ويكون قطب الحارمين هو الأنود في بطارية فولتا ، والأنود هو القطب الذي يحدث عنده التأكسد . ونحدث تفاعلات التأكسد والاختزال آتياً ونكون مزدوجة ، وغالباً ما يشار إليها بأنصاف تفاعلات التأكسد هذه الحفيفة . وعندما يمكن حدوثها عند نقاط مختلفة فإن تأثيرهما المتوافق ينتج تياراً كهربائياً . فأحد أنصاف التفاعلات (الاختزال) يسحب الإلكترونات والنصف الآخر يدفعها . وهذا هو المبدأ النظري للخللايا الغالوانية أو الجالوانية ، ونسمى هذه الخللايا بالخللايا الكهروكيميائية إذ ينتج تيار كهربائي نتيجة تفاعل كيميائي في داخل هذه الخللايا .

ELECTRICAL UNITS

١٢ - ٤ الوحدات الكهربائية :

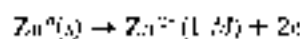
يجب أن نفاتش أولاً كيف تعرف كميات الكهرباء (الوحدات الكهربائية) . فوحدة الكهرباء أو الشحنة الكهربائية التي يستعملها الكيميائي غالباً هسسى الكولوم coulomb . وهي وحدة كبيرة جداً بالنسبة لشحنة الإلكترون حيث يعادل الكولوم الشحنة الموجودة على (٦.٢٤ × ١٠^{١٨}) من الإلكترونات . ويعبر التيار الكهربائي كمية الشحنة 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 أنه عند مرور كولوم واحد عبر موصل لمدة ثانية واحدة ينتج تيار يساوي أمبيراً واحداً . ويسمى التيار أيضاً بالأمبيرية *amperage* .

والوحدة الكهربائية الأخرى الوحيدة التي سوف نحتاج إليها هي الفولت (v) نسبة إلى اسم فولتا . وإن تعريفها بدقة أصعب بكثير من تعريف الكولوم والأمبير عند هذا المستوى . ولكننا نعرف من الاستعمال العادي ، أن الفولتية أو الجهد الكهربائي voltage علامة بالقوة التي يسرى خلالها التيار . ولذلك ، كثيراً ما يسمى الجهد الكهربائي بخلية بالقوة الدافعة الكهربائية (ق. د. ك.) (emf) . إلا أن الجهود الكهربائية في الواقع ليس قوة ولكنه مقابله للتدفق المبدؤ لتتحريك كمية شحنة من نقطة إلى أخرى . وبالرغم من ذلك فإنه من المريح أن نعتبر أن القوة الدافعة بسبب التيار الكهربائي ، وفي العادة لا يتجسم عن تلك أي خطأ عندما نزم ١ جول أو ٢٣٦ ر. كالوري لتحريك شحنة مقدارها ١ كولوم من نقطة إلى نقطة ب ، يجب استعمال بطريه أو مصدر آخر للتيار الكهربائي نه قوة دافعة تساوي فولتا واحداً .

١٢ - ما الذي يحدث الجهد الكهربائي WHAT PRODUCES VOLTAGE

يعتمد الجهد الكهربائي لخلية كهروكيميائية على المواد التي تتكون منها . فعمود قولتا بولد تقريباً أر. فولت لكل خلية في العمود . وفي عمود دانيل (الشكل ١٢ - ٥) ، يتم قطب نحاس في محلول تركيزه ١ جزيئي لكبريتات النحاس $CuSO_4$ في مقسم الخلية ، وقطب خارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين $ZnSO_4$ تركيزه ١ جزيئي في مقسم آخر من الخلية . وينفصل مقسماً الاقطاب بغشاء مسامي . وعند انتقال الدائرة و مرور التيار ، تختزل أيونات النحاس Cu^{2+} عند قطب النحاس : $Cu^{2+}(1M) + 2e^- \rightarrow Cu^0(s)$ ، ويحول الخارصين Zn إلى أيونات خارصين Zn^{2+} عند قطب الخارصين :



ويكون انحداء سريان الإلكترونات نحو قطب النحاس ، ولأن الاختزال يحدث عند قطب النحاس ، فهو الكاثود والخارصين هو الأنود . والقوة الدافعة الكهربائية

لعمود دانيال تساوي تقريبا ١.١ فولت .

وعند انحلال مقسم قطب الخارصين محل مقسم قطب الفضة (الشكل ١٢ -

٥ ب) ، يصبح التحاس هو الإثود وتعدري الالكترونات بعيدا عن قطب التحاس ،
والقوة الدافعة الكهربائية تساوي تقريبا ١.١٦ فولت .

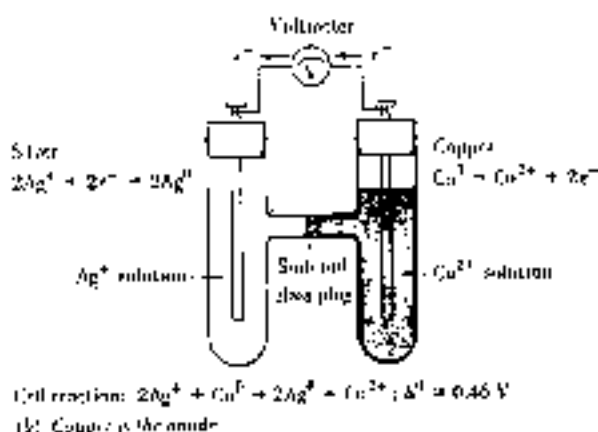
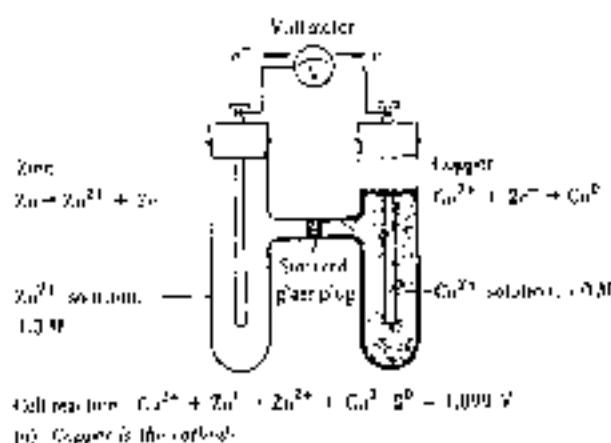
ولكن نفهم هذه الملاحظات فلننظر الى ما يحدث في مقسم قطب التحاس مع

بقاء دائرة الخلية مفتوحة ، انه لا يمكن للتيار ان يسري عندئذ . وحاسم يتعرف ان

أيونات التحاس يمكن ان تستهلك (الشكل ١٢ - ٥ . عمود دانيال) ، كما يمكن

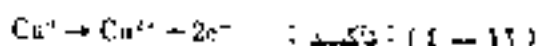
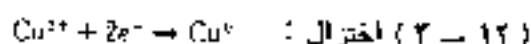
ان تولد (الشكل ١٢ - ٥ ب) ، خلية التحاس والفضة) ، وذلك اعتمادا على

طبيعة القطب المختار . ومن المعقول ان يسايرنا شك في انه في دائرة مفتوحة



الشكل (١٢ - ٥) : خلايا فولتية بأقطاب نحاسية

عندما لا يكون قطب النحاس متصلاً بقطب آخر ؛ فإن سطح النحاس يمكن أن يسري عليه تفاعل اختزال وتأكسد .



ولا يمكن أن يستمر أي من التفاعلين إلى حد كبير لأن كلا منهما سيؤدي إلى توليد قطب عالي الشحنة ؛ وهي نتيجة لم تلاحظ . تستنتج من ذلك أنه في دائرة مفتوحة فإن السطح السبني 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 يملك ككاثود أو أنود جمع قطب الخارجين ؛ كما في حالة مورد دانيال ؛ يكون النحاس هو الكاثود لأنه تحت هذه الظروف يكون لأيونات النحاس Cu^{2+} ميل أكبر من أيونات الزنك Zn^{2+} لاكتساب الإلكترونات . نبيها تختزل أيونات النحاس Cu^{2+} (المعادلة 12-3) تستهلك الإلكترونات عند قطب النحاس فيحل سطحها إلكترونات تسري من قطب الزنك حيث تتحول ذرات الزنك إلى أيونات Zn^{2+} . وكنتيجة لذلك

فليس هناك مجمع للشحنة عند أي من القطبين ؛ وسنطبع بفاعلات الإقطاب أن تستمر حتى يصبح تركيز أيون النحاس منخفضاً جداً أو حتى يستهلك قطب الزنك .

وفي الدائرة التي يزدوج قطب النحاس بقطب فضة (الشكل 12-5 ب) يكون النحاس هو الأنود لأن لأيونات الفضة Ag^+ ميلاً أكبر من أيونات النحاس Cu^{2+} لاكتساب الإلكترونات . فتزاد الإلكترونات عند سطح النحاس وتستهلك عند سطح الفضة . وتؤدي هذه التفاعلات إلى سريان مستمر للإلكترونات من قطب النحاس إلى قطب الفضة .

وعندما يترن قطب النحاس بقطب نحاس آخر مشابه ، لا يسري أي تيار لأن للمسطوح البينية المتعائلة في الدائرة ببساطة مساوية لاكتساب الإلكترونات (انظر الشكل 12-6 أ) . وإذا غبرنا تركيز محلول كبريتات النحاس في أحد المقاسم نلحق وجود تيار ويكون السريان في اتجاه يميل إلى مساواة تركيز كبريتات النحاس في كلا المقاسمين . ونسمى الخلايا التي تولد تياراً بسبب الفارق

في تركيزات الالكترونات بين المقسمين « خلايا التركيز » (انظر الشكل ١٢ - ٦ ب) concentration cells

ملخص :

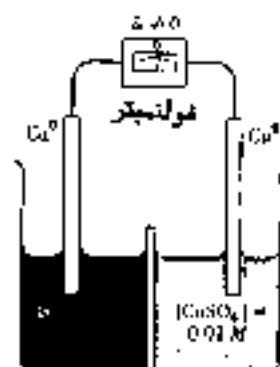
١ - الشرط الاساسي للخلية الفولتية : سطحان بينان مختلفان في دالة كهرديية يكونان خلية فولتية .

٢ - شرط الجود الكهرديي العالي : يعتمد الجود الكهرديي على الفرق بين مثل السطحين البينين لاختلاف الالكترونات . فكلما ازداد هذا الفرق كان الجود الكهرديي اعلى .

٣ - شرط التيار العالي : انما كانت مواد السطوح البينية موصلة جيدة للكهرباء كان التيار عاليا .



(١) وجهاز متساويان .
عندما يكون القطبان من نفس المعادن ، ويكون المحلولان متساويان في التركيب والتركيز : فانه لا يتولد فرق جهد .



(ب) خلية تركيز .

مع ان القطبين مصنوعان من نفس المعدن ، وكسلا الحجرين يحتويان محلول $CuSO_4$ ، فانه يمكن ملاحظة سريان تيار كهرديي لان تركيز كل من المحلولين مختلف عن الارض وهكذا فالسطوح البينية للأقطاب مختلفة .

الشكل (١٢ - ٦) : اختلافات التركيز تسبب سريان التيار

١٢ - ٦ تفاعلات التأكسد والاختزال

OXIDATION-REDUCTION REACTIONS

التفاعلات الكيميائية التي نشتم انتقال الكترونات من مادة لآخرى تنتج تيارات كهربائية في الخلايا الغولتية . وتسمى التفاعلات التي يتم فيها انتقال الكترونات بتفاعلات التأكسد والاختزال *oxidation-reduction or redox reactions* ومنفرد في هذا البند القواعد اللازمة لوزن المعادلات التي تصف تفاعلات التأكسد والاختزال .

التأكسد هو فقدان الكترونات في تفاعل كيميائي ، والاختزال هو اكتساب

الالكترونات في تفاعل كيميائي . معنى التفاعل : $\text{Na}^0(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$

يتأكسد الصوديوم أي أنه يفقد الكترونا : $\text{Na}^0 \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$

ويختزل الكلور ، أي أنه يكتسب الكترونا : $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$

ويمكن التأكسد دائما مصحوبا باختزال ، ويجب أن يكون فقدان أحد الأنواع

للالكترونات (التأكسد) مصحوبا دائما باكتساب النوع الآخر لعدد متساو 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 .

ويعبر الأكسجين أكثر المواد المؤكدة شيوعا . نقل تفاعلات الاحتراق هي

لتفاعلات تأكسد واختزال ، يكون الأكسجين فيها هو العامل المؤكسد :

وفي كل هذه التفاعلات يغير غاز الأكسجين O_2 عدد تأكسده من صفر

إلى +٢ . وهذا لا يعني بالضرورة أن كل ذرة أكسجين تكتسب الكترونين خلال

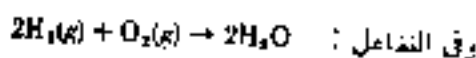
التفاعل . فعدد التأكسد يمثل شحنة مريضة ولكننا نستطيع أن نربط بينه وبين

العدد الحقيقي للالكترونات المتقونة من نوع إلى آخر نمط في حالة تكوّن

مركبات أيونية فهي التفاعل : $2\text{Na}^0(s) + \text{Br}_2(l) \rightarrow 2\text{NaBr}(s)$

يكون المركب الناتج ، وهو بروميد الصوديوم NaBr ، صلبا أيوني ، ويمكن

التحلل بالاشعة السينية انتقال الكترونات من ذرات صوديوم إلى ذرات بروم .



يكون المركب الناتج مساهميا . ولأن للأكسجين خاصية اجتذاب الإلكترونات أكثر مما للهيدروجين (الجدول ٥ - ٣) ، فإن هناك احتمالا أكبر لوجود الكرومات الرابطة التساهمية عند ذرة الأكسجين منه عند ذرة الهيدروجين . ولا يتم التمثال دائم للأنكرومات من الهيدروجين إلى الأكسجين . ولكن وبالرغم من ذلك ، مانا نقول أن اعداد التأكسد للأكسجين والهيدروجين هي -٢ و +١ على التوالي ، وكما ستري ، فإن هذه الشكيلة مريحة لوزن تفاعلات التأكسد والاختزال .

وحتى نقرر ما اذا كان تفاعل ما هو تفاعل تأكسد او اختزال ، يجب أن نبين انه يحدث تغيير في عدد التأكسد نتيجة هذا التفاعل (انظر الجداول ٢-٢ و ٢-٥) لمعرفة اعداد التأكسد الشائعة) فإذا لم يحدث أي تغيير لأي من الأنواع المتفاعلة ، فإن التفاعل ليس من تفاعلات التأكسد والاختزال . فعلى سبيل المثال ، تفاعل معدن النحاس مع حامض النيتريك المركز HNO_3 ، والمعادلة غير الموزونة لهذا التفاعل هي :

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2(g) + H_2O$$

ومن الجداول (٢ - ٤) و (٢ - ٥) فإن اعداد تأكسد الهيدروجين مس من والأكسجين هي +١ و -٢ على التوالي ، وعدد التأكسد للنحاس Cu^0 يساوي صفرا ، أما الناتج $Cu(NO_3)_2$ فيحتوي على نحاس عدد تأكسده +٢ ، وذلك لأن أيون نترات NO_3^- عدد تأكسده -١ ، ولما كان المركب $Cu(NO_3)_2$ عديم الشحنة ، فإن عدد تأكسد النحاس Cu في $Cu(NO_3)_2$ يجب أن يساوي +٢ .

وحامض النيتريك مركبة متعادل كهربائيا ، والهيدروجين في الحالة +١ والأكسجين في الحالة -٢ . ولكي يكون المركب متعادلا يجب أن يكون النيتروجين في الحالة +٥ : أي أن الشحنة الشكيلة formal charge النهائية على ذرة هيدروجين ، وذرة نيتروجين وثلاث ذرات أكسجين يجب أن تساوي صفرا .

$$+١ + ٥ + ٣(-٢) = \text{صفرا}$$

$$٥ + ٣ =$$

وفي جزيء ثاني أكسيد النيتروجين ، NO_2 ، المتعادل ، يكون النيتروجين في الحالة +٤ ، فالشحنة التمهله الشكيلة على ذرة نيتروجين وذرتي أكسجين يجب أن تساوي صفرا .

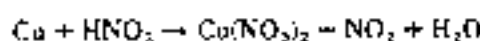
$$٤ + ٢(-٢) = \text{صفرا}$$

من $\frac{1}{2} = 1$

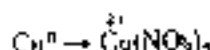
ولذلك ، تعتمد تفاعل حامض النيتريك HNO_3 ، لينتج NO_2 ، بتغير عدد الأكسدة للنيتروجين من $+5$ إلى $+4$ ، وهذا كسب شكلي لالكترون واحد ؛ وبذلك فإن حامض النيتريك HNO_3 هو العامل المؤكسد ، ويعترض النحاس لتغير في عدد الأكسدة من صفر إلى $+2$ ، أي لفقد الكترونين ، وبذلك فإن النحاس هو العامل المختزل . ووزن معادلة تمثل تفاعل تأكسد واختزال بعضي اختيار معاملات متكافئة بحيث يكون عدد الالكترونات المفقودة مساوياً لعدد الالكترونات المكتسبة .

المثال (١٢ - ١) :

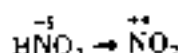
زن معادلة اكسدة النحاس بحامض النيتريك :



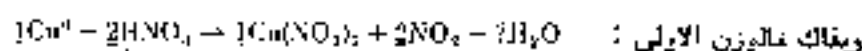
الحل : نكتب كل ذرة نحاس الكترونين :



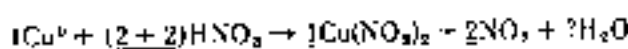
ونكتسب كل ذرة نيتروجين شكلياً الكترونات واحداً :



وحسب وزن الفقد والاكسب يجب أن تستعمل نسبة Cu^0/N كنسبة ١ : ٢ ،



تثبت هناك مشكلتان . تحامض النيتريك بسلك كعامل مؤكسد ، وفي هذا الحصار يندرج جزئين من NO_3^- لكل ذرة نحاس تتأكسد ، ولكن حامض النيتريك يقدم ايضاً ايونين من NO_3^- مقابل كل ايون نحاس Cu^{2+} يتكون لذلك ، فنكل ذرة نحاس تتأكسد نحتاج الى اربعة جزيئات من حامض النيتريك ، اثنان منها لتتأكسد واثنان للتعادل الكهربائي . فالمعادلة الآن :



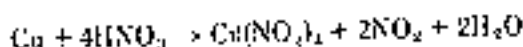
ونكي نعين قيمة معامل H_2O نعد ذرات الاكسجين في طرفي المعادلة ؛ وهذا العدد يجب أن يتساوى في معادلة موازنة نهائية (نظرية Dalton الذرية) . فعلى الجانب الأيسر يوجد الاكسجين في اربعة جزيئات من حامض النيتريك اي

يوجد ١٢ ذرة أكسجين . وعلى الطرف الأيمن ، وبدون عد الماء ، توجد ١٠ ذرات أكسجين :

$$\text{الطرف الأيسر : } 12 = 3 \times 4$$

الطرف الأيمن (دون عد الأكسجين في الماء) : $10 = 2 \times 5$

أي أن الطرف الأيمن ينقصه ذرتا أكسجين ، وبذلك نعمل H_2O يساوي ٢ .
وتكون المعادلة المتوازنة تماما هي :



دقق : للتأكد من عدم وجود أخطاء ، عد ذرات الهيدروجين في طرفي المعادلة ، وهذا العدد يجب أن يكون متساويا في الطرفين .

قواعد لوزن معادلات التأكسد والاختزال :

١ — اكتب معادلة غير متوازنة تشمل جميع المواد المتفاعلة والنتيجة .

٢ — عين التغييرات في حالة التأكسد (عدد التأكسد) .

٣ — عين النسبة بين المعاملات المتكافئة للعوامل المؤكسدة والمختزلة فقط ووزن المعادلة مبدئيا .

٤ — انحصر المعادلة وقرر ما إذا كان للمادة المؤكسدة أو المختزلة أي دور كيميائي آخر ، فإذا كان الأمر كذلك ، فإن المعامل المتكافئ يجب أن يعدل ليناسب هذا الدور . وفي المحاولات الأولى لنعلم وزن معادلات التأكسد والاختزال قد يكون من الحكمة أن تكتب صيغة النوع المتفاعل مرتين إذا كان له دوران .

٥ — زن ذرات الأكسجين .

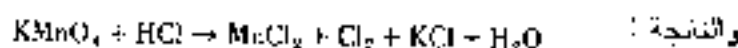
٦ — دقق الوزن بعد ذرات الهيدروجين

المثال (١٢ — ٢) :

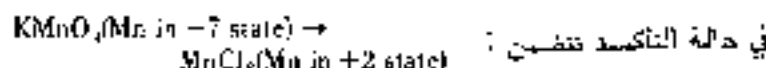
نفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع حامض الهيدروكلوريك HCl وينتج كلوريد البوتاسيوم ، وغاز الكلور ، وكلوريد البوتاسيوم ، وماء ، (أ) ما هي المادة المؤكسدة ؟ (ب) ما هي المادة المختزلة ؟ (ج) اكتب معادلة كيميائية متوازنة لهذا التفاعل .

الحل : عند اجابة هذه الاسئلة سننتج القواعد الخاصة بوزن معادلات التأكسد والاختزال المذكورة سابقا .

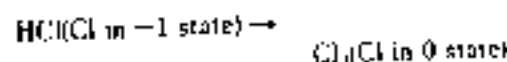
١ - نكتب معادلة غير متوازنة مع التأكد من أنها تشمل جميع المواد المتفاعلة



٢ - باستعمال الجداول (٢ - ٤) و (٢١ - ٢٥) نجد أن التغيرات التي حدثت



أن كل ذرة منجنيز Mn قد اكتسبت خمسة إلكترونات ، وكذلك :



فكل ذرة كلور منحت إلكترون واحد .

الاجابة (أ) : برمجات البرنسيوم KMnO_4 هي العامل المؤكسد

(ب) : حمض الهيدروكلوريك HCl هو العامل المختزل (يفقد إلكترونات)

٣ - يمكن وزن المعادلة مبدئياً باستعمال نسبة $\frac{\text{KMnO}_4}{\text{HCl}} = \frac{5}{1}$.

نستعمل هذه النسبة اكتساب الإلكترونات بواسطة KMnO_4 مساوياً لفقدائها بواسطة HCl . وهذا يعني أيضاً أن معاملات القوانج

MnCl_2 و Cl_2 يجب أن يكون ١ و ٢/٥ على التوالي .



٤ - نضع خط تحت معاملات الأجزاء (المواد) التي تضمنها التغيير في حالة

التأكسد . ولما كان معامل المادة المتفاعلة KMnO_4 يساوي ١ ، فإن معامل

المادة الناتجة KCl يجب أن يساوي ١ ، فهذان هما الأركان التوحيديان

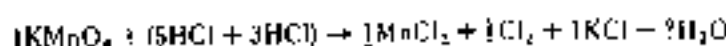
اللذان يخطوئان على سوتاسيوم ، نستطيع الآن أن نكتب :



لاحظ أن HCl هو العامل المختزل لأنه ينتج Cl_2 ، ولكن HCl

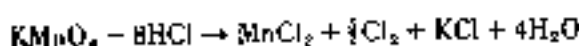
يجب أيضاً أن يقدم أيونات Cl^- لكلوريد المنجنيز وكلوريد البوتاسيوم .

وهذا يتطلب ٣ جزيئات أخرى من حمض الهيدروكلوريك HCl



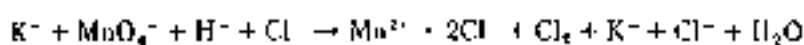
٥ - يوجد أربع ذرات أكسجين في الطرف اليسر ولا يوجد أي ذرة في الطرف الأيسر (ذلك مع تجاهل الماء الذي لم يتم اختيار معامل له حتى الآن) . لذلك فإن المعامل المكافئ للماء يجب أن يساوي ٤ .

الجواب (ج) : المعادلة النهائية هي :

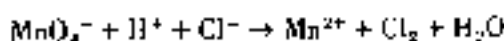


٦ - عدد ذرات الهيدروجين في كلا الطرفين متساوي (ثمانية) .

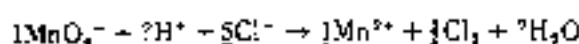
وتجدر الملاحظة أنه كان من الأسهل أن نزن المعادلة السابقة إذا اعتبرنا نقط الأنواع التي تضمنها التفاعل الكيميائي . فلنفاعل بين MnO_4^- و HCl يتم في العادة في الماء . وعندما نذيب KMnO_4 في هذا المذيب فإنها توجد على شكل أيونات K^+ و MnO_4^- : كذلك ، فإن HCl يوجد على شكل أيونات H^+ (أو H_3O^+) وأيونات Cl^- كما أن التوائج MnCl_2 و KCl أيونية . فبأخذ هذه الحقائق في الاعتبار عند كتابة المعادلة ، يكتب :



ويمكن تبسيط المعادلة بالمقارنة بين المواد المتفاعلة والنتيجة . فأيون 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^- متفاعلة فإن 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 سابقاً ولكننا لسنا في حاجة (إن نؤكد الدور المزدوج لمعاملين الهيدروكلوريك HCl) ، ولكننا فقط نهتم بدوره كمعامل مختزل . وتبقى نسبة معاملات العامل المؤكسد MnO_4^- والعامل المختزل Cl^- كنسبة ١ : ٥ . والوزن المبدئي للمعادلة يؤدي إلى :



ويبين من فحص هذا الوزن البدئي 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 : $MnO_4^- + 2H^+ + 5Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + 5Cl_2 + 4H_2O$

ولتدقيق الوزن النهائي لمعادلة أيونية بسيطة تجمع الشحنة الأيونية على طرفي المعادلة . فإذا كانت متساوية فالمعادلة موزونة . ففي هذه الحالة ، الشحنة في كل من الطرفين = + ٢ . ففي طرف المواد المتفاعلة : $- ٨ + ٢ = ٥ - ٨ + ١ = ٢$ وفي طرف المواد الناتجة الشحنة ببساطة هي + ٢ .

١٢ - ٧ الأوزان الكيميائية المكافئة : CHEMICAL EQUIVALENT WEIGHTS

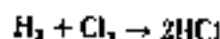
متى ما يعرف حساب كميات المواد في تفاعل كيميائي يمكن معرفة أوزان المواد المتفاعلة التي تتحد . ونكون هذه الأوزان متساوية « كيميائيا » . فمثلا لحساب كميات المواد المتفاعلة من H_2SO_4 و KOH في التفاعل الكيميائي :



نجد أن مولا واحدا ، أو ٩٨ جرام من H_2SO_4 تتفاعل مع ٢ مولا أو ١١٢ جرام من KOH . وبذلك فإن ٩٨ جراما من H_2SO_4 و ١١٢ جراما من KOH يتكافئان كيميائيا . كذلك لأن مولا واحدا أو ٩٨ جراما من حامض الكبريتيك تطلق 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 نأخذ مقياسا مميذاً فإن تعبير « المكافئ الكيميائي » يبقى غامضا . أما إذا اعتبر وزن عنصر معين مكافئا كيميائيا فميسرا ، فإن وزن أي مادة نستطيع أن نتحد مع أو تنتج من وزن مكافئ للمادة القياسية أيضا وزنا مكافئا .

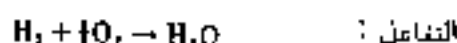
ونقد تم اختيار الهيدروجين ليكون هذه المادة القياسية . كذلك ، اعتبر وزنه الذري (١.٠٠٨) جرام هو الوزن المكافئ القياسي . وورن أي عنصر أو مركب يتفاعل مع ٤ أو ينتج من ٤ أو ينتج (١.٠٠٨) جراما من الهيدروجين ، هو

أيضا وزن مكافئ ، وبالنظر الى التفاعل :

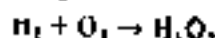


نرى أن (٢٥٤) جرام من الكلور تتفاعل مع ٨ - ١٠٠ جرام من الهيدروجين ، لذلك فإن الوزن المكافئ للكلور هو (٢٥٤) جرام . وبالنظر الى تفاعلات أخرى نرى أنه في العادة يكون ٨ جرام من الأكسجين و ١٩ جرام من الفلور و ٢٢ جرام من الصوديوم أوزاناً متكافئة على أساس تعريف ٨ جرام من الهيدروجين .

ويجب أن نذكر أنه لحساب الأوزان المكافئة لا بد من معرفة التفاعل الكيميائي ، فمثلاً ، الوزن المكافئ للأكسجين مادة يساوي ٨ جرام كما يبين

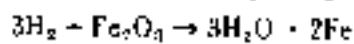


أما من التفاعل التالي فالوزن المكافئ للأكسجين يساوي ١٦ جرام :

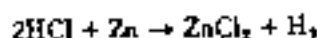


لأن وزن الأكسجين الذي يتحد مع ٨ جرام من الهيدروجين يساوي ١٦ جرام . والغرض من هذه المناقشة أنه لما كان للعديد من العناصر والمركبات أكثر من وزن مكافئ واحد ، فانه يلزم معرفة المعادلة الموزونة وكميات المواد المتفاعلة قبل البدء في حساب الوزن المكافئ .

وعندما يشترك الهيدروجين في تفاعل تأكسد واختزال فانه يكتب أو يفتقد إلكترونات أو يفتقد إلكترونات واحداً لكل ذرة ، أو عدد أفوجادرو من الإلكترونات لكل ذرة جرامية . ففي التفاعل :



تفتد ذرة الهيدروجين شكلها إلكترونات واحداً . أما في التفاعل :



فإن ذرة الهيدروجين تكتسب إلكترونات واحداً . وهكذا نرى أن ذرة الهيدروجين الواحدة تتعرض لتغير في الإلكترونات يساوي ١ أو - ١ . فالوزن المذري الجرامي للهيدروجين (الذي تم اختياره كوزن مكافئ قياسي) ، يتعرض لتغير مقداره ١ أو ٢ من الإلكترونات .

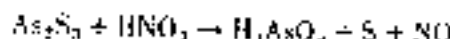
وفي تفاعلات التأكسد والاختزال يحسب الوزن المكافئ الجرامي بقسمة الوزن المصغى الجرامي على عدد مولات الإلكترونات التي يكتبها أو يفتدها وزن ميني جرامي واحد :

$$\frac{\text{الوزن المصغى}}{\text{عدد مولات الإلكترونات المكتسبة أو المفقودة}} = \text{المكافئ}$$

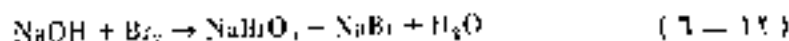
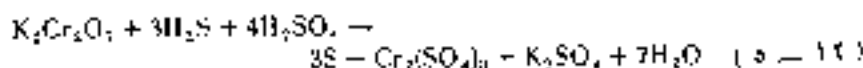
ففي التفاعل :



يكون الوزن المكافئ للمركب H_2S مساويا $\frac{34}{2} = 17$ جرام ،
والوزن المكافئ للمركب HNO_3 يساوي $63 = 17$ جرام . وفي التفاعل :



فإن الوزن المكافئ للمركب $\text{As}_2\text{S}_3 = 246 = 246$ جرام لأن كل ذرة زرنيخ
 As وكل ذرة كبريت S تفقد إلكترونين ، وبذلك يفقد الوزن المصغري
عشرة إلكترونات . والوزن المكافئ لحامض النتريك $\text{HNO}_3 = \frac{63}{2} = 31.5$
جرام . وهكذا نرى من المعادلتين أن الوزن المكافئ لحامض النتريك
يعتمد على التفاعل . وذلك ينطبق على الكثير من المركبات والعناصر .
وكامثلة أخرى للتفاعلات نلتأخذ التفاعلات الآتية :



ففي المعادلة (5 - 12) نحسب الأوزان 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
إلا أن الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك H_2SO_4 ، في هذا التفاعل ، يتطلب
بعض الدراسة . ذلك لأننا 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 ، أو 49 جراما
من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. فبينما لم يكن من الضروري أن نزن المعادلة لتعيين الأوزان
المكافئة للعوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة ، نجد أننا يجب أن نزن المعادلة
لتعيين الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك لأنه غير مشترك في عمليات التأكسد
والاختزال في التفاعل . ومن هذه المعادلة الموزونة يتبين أن 4 مولات من
 H_2SO_4 تتفاعل مع 3 مولات من H_2S ، لذلك فحسب الوزن المكافئ لحامض
الكبريتيك H_2SO_4 بالتابع الطريقة الآتية :

$$\frac{17 \text{ جم } H_2SO_4}{1 \text{ مكافئ}} \times \frac{1 \text{ مول } H_2SO_4}{98} \times \frac{1}{2} = \frac{98}{17} \times \frac{1}{2} \times 17 \text{ جم } H_2SO_4$$

$$= \frac{98 \times 17}{2} \text{ جم } H_2SO_4 = 833 \text{ جم } H_2SO_4$$

وفي المعادلة (١٢-٦) ، فإن مفهوم الوزن المكافئ ، يفقد فائدته ، ومن الأفضل استعمال العلاقة بين المولات ، إلا أنه يمكن حساب الأوزان المكافئة لكل من العوامل المؤكسدة والمختزلة . ففي هذه الحالة يسلك البروم كعامل مؤكسد وكعامل مختزل :

البروم عامل مختزل : $Br_2 \rightarrow 2BrO_3^-$ والوزن المكافئ = ١٦٠ جم = ١٦ جم
والبروم عامل مؤكسد : $Br_2 \rightarrow 2Br^-$ والوزن المكافئ = ١٦٠ جم = ٨٠ جم
ويمكن حساب الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم NaOH من المعادلة الموزونة ، فهو الوزن الذي يشترك مع ١٦ جراماً من العامل المختزل البروم ، أو ٨٠ جراماً من العامل المؤكسد البروم .

Normality

العبارة

العبارة (ع) هي تحديد لتركيز المحلول . ونعرف بأنها « عدد مكافئات المادة الذابة في لتر واحد من المحلول » .

المثال (١٢ - ٣) :

ما عبارة محلول يخزني على ١٠٠ جم من ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في اللتر ؟ (الحساب على أساس المعادلة ١٢ - ٥) .
الحل : من المعادلة ١٢ - ٥ : الوزن المكافئ للمادة $K_2Cr_2O_7$ يساوي ٤٩ جم ،
لأنه عند تفاعلها مع H_2S تكتسب ٦ مولات من الإلكترونات لكل وزن صبغي واحد :

$$\text{المكافئ} = \frac{292}{6} = 49 \text{ جم/مكافئ} ،$$

ويمكن حساب العبارة كما يلي :

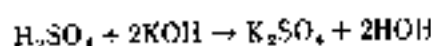
$$ع \text{ مكافئ/لتر} = \frac{\text{عدد الأوزان المكافئة/لتر من المحلول}}{1}$$

$$\frac{2.4 \text{ جم مكافئ} / \text{لتر}}{49 \text{ جم } K_2Cr_2O_7} \times \frac{100 \text{ جم } K_2Cr_2O_7}{1 \text{ لتر}} = \text{المكافئ}$$

أذن $x = 2.4$

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 عبارة محلول انحاض

الحل : الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك هو نصف الوزن الجزيئي الجرامي، لان كل مول واحد منه ينتج ٢ مولا من ايون الهيدروجين . فالمكافئ $= \frac{18}{2} = 9$ جم وبسرفة الوزن المكافئ يمكن حساب العيارية :

$$49.8 \text{ جم مكافئ} = \frac{100 \text{ مل}}{1 \text{ لتر}} \times \frac{\text{مكافئ}}{49 \text{ جم } H_2SO_4} \times \frac{15 \text{ جم } H_2SO_4}{75 \text{ مل}}$$

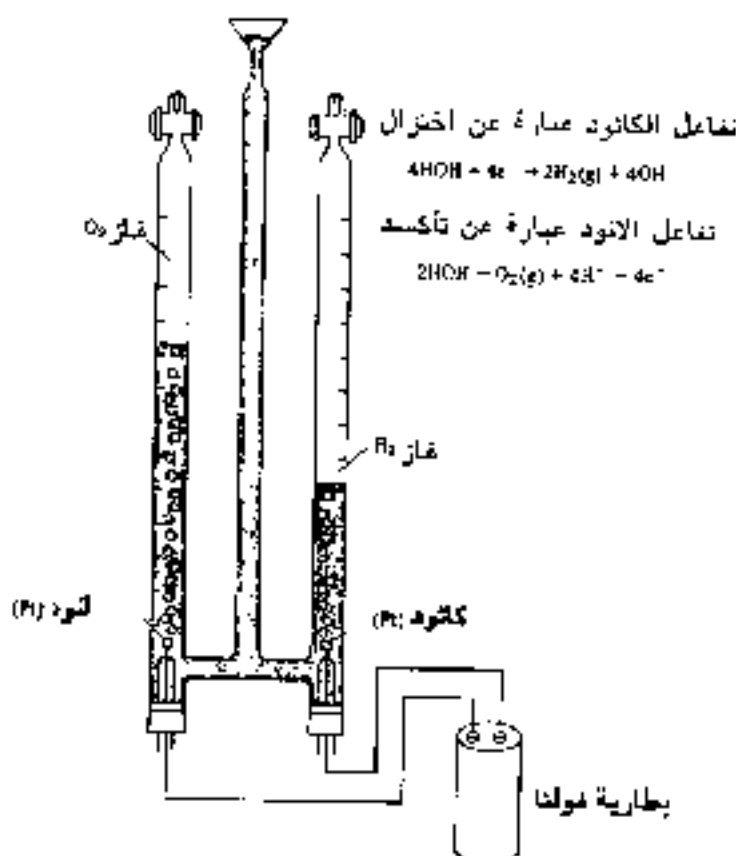
أذن : $x = 2.7$

١٢ - ٨ التحليل الكهربائي : ELECTROLYSIS

التحليل الكهربائي هو عبارة عن تفاعلات كيميائية يسببها مرور التيار الكهربائي في المواد . وقد بدأ العلماء بدرسته بعد أن عرفت أوروبا بطارية فولتا . وقد سميت الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات الكهكوية بسبب مرور التيار الكهربائي * بخلايا التحليل الكهربائي * . وكان بين أول التقارير دراسة التحليل الكهربائي للماء الى هيدروجين وأكسجين التي قام بها العالمان الانجليزيان نيكلسون وكارلرلي Nicholson and Carlisle في عام ١٨٠٠ ، انشك (١٢-٧) . وفي نفس الوقت تقريبا استطاع السير همفري دافي Sir Humphry Davy أن يعمل عناصر الصوديوم والبوتاسيوم النشطة جدا بالتحليل الكهربائي لمصهور هيدروكسيداتهما . بالإضافة الى ذلك ، فقد حصل بطريقة مماثلة على صبيح

المعادن القلوية الأرضية فيها عدا البريليوم beryllium والراديوم radium . وهكذا منح علم الكيمياء زخما هائلا حيث ازداد عدد العناصر المعروفة بسرعة .

وقد كان عمل دالمبي في حد ذاته يمثل اضافة هامة للعلم ، ولكن قيل دائما ان اعظم اكتشاف له كان هو مايكل فاراداي (١٧٩١ — ١٨٦٧) Michael Faraday . كذلك فقد بدأ تجاربه في مجال الكهرباء ، وكان يعود باستمرار الى الفضول عن هذا المجال ، بعد جولات له في مجالات اخرى . فقد اكتشف علاقات كمية بين الشحنة الكهربائية واوزان المواد المستهلكة والنتيجة بالتحليل الكهربائي . وقد اخست استنتاجاته قيبا يسمى بـ : قانوني فاراداي الاول والثاني للتحليل الكهربائي .



الشكل (١٢ - ٧) : التحليل الكهربائي للماء



مايكل فارادي أثناء العمل
في مختبرات المعهد الملكي



مايكل فارادي
(1791 - 1867)

القانون الأول : كتلة أي مادة مشرركة في تفاعل عند قطب كهربائي تتناسب

طردياً 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 .

أما اليوم فنحن نعرف أن هذه القوانين ليست مستقلة ، فقد أجـرى

فاراداي تجاربه في التحليل الكهربائي قبل التعرف على الإلكترون ، وبيـرروز

الالكترون ككيان مشترك في جميع تفاعلات التحليل الكهربائي يمكن أن نخـتصر

تقونى فاراداي للتحليل الكهربائي الى عبارة واحدة .

فلننظر الى التحليل الكهربائي لمحلول حامض الكبريتيك ، ان الشكل (١٢-٧)

يمثل خلية تحليل كهربائي موصلة بحيث يمكن جمع الغازات الناتجة منفصلة

عند مسطح الاقطاب لقياس حجوما . ومن الضروري وجود قطبين من رقائق

البلاتين الخامل وموصلين سطارية فولتية ، معتمد مرور التيار يتصاعد غاز

الهيدروجين عند الكاثود وغاز الاكسجين عند الانود . ويتكون كمية مـساوي

الهيدروجين مقدارها 1.0×10^{-4} جم لكل كولوم يمر بالخلية . لذلك

لكي ينتج وزن ذري جرامي أو ١٠٠.٧٩٧ جم من الهيدروجين فإنه يلزم (٩٦٤٨٧ كولوم ، كما يظهر من العملية الحسابية البسيطة التالية :

$$1 \text{ كولوم} \times 100.797 \text{ جم هيدروجين} = 96487 \text{ كولوم}$$

$$1.447 \times 10^{-4} \text{ جم هيدروجين}$$

وكثيرا ما ينتج غاز الهيدروجين عند المهبط خلال التحليل الكهربائي للمحاليل المائية للعديد من الأملاح . وقد وجد دائما أن ٩٦٤٨٧ كولوم تنتج ١٠٠.٧٩٦ جم من هذا الغاز ، فإذا تذكرنا أن الوزن الذري الجرامي للهيدروجين يحتوي على $\frac{1}{16}$ (١.٠٠٨ × ١٠^{-٢٤}) من ذرات الهيدروجين يمكننا حلب الشحنة على الإلكترون بافتراض أن الكترون واحد يتفاعل مع أيون هيدروجين في التحليل الكهربائي :



وعلى هذا الأساس تكون نسبة أيونات الهيدروجين H^+ إلى الإلكترونات ١٢-٧ هي ١ : ١ . ولما كانت ٩٦٤٨٧ كولوم تلزم لمعادلة H^+ هي ١.٠٠٨ × ١٠^{-٢٤} أيون هيدروجين فإن ٩٦٤٨٧ كولوم يجب أن تكون هي الشحنة على ١.٠٠٨ × ١٠^{-٢٤} من الإلكترونات وبذلك تكون شحنة الإلكترون هي :

$$n = 96487 \text{ كولوم} / 1.008 \times 10^{-24} \text{ إلكترونات}$$

$$= 1.6021 \times 10^{-19} \text{ كولوم/ إلكترونات}$$

وكما ينتج ١٠٠.٨ جرام من غاز الهيدروجين عند التحليل الكهربائي لحلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ينتج ٨.٠٠ جرام من غاز الأكسجين بمعنى أن ٨.٠٠ جرام من غاز الأكسجين يجب أن تقترن بعدد أفوجادرو من الإلكترونات . ويكون التفاعل عند الأتود لإلكترون واحد هو :



أي أن عدد أفوجادرو ، أو مول واحد ، من الإلكترونات يتولد مع كل ١/٢ مول H^+ أو ٨.٠٠ جرام من الأكسجين .

ووزن المادة الناتج بمرور ٩٦٤٨٧ كولوم عند قطب ما (المكثود) أثناء التحليل الكهربائي هو « الوزن الكهروكيميائي المكافئ » . وهو عبارة عن وزن المادة الكيميائية الذي يقترن بعدد أفوجادرو من الإلكترونات . على التحليل الكهربائي

المحلول حامض الكبريتيك يكون ١٠.٨ جرام من الهيدروجين و ٨٠.٠ جرام من الأكسجين ٢ أوزان كهروكيميائية مكافئة ٥ . ووحدة الشحنة ٩٦٤٨٧ كولوم هي وحدة هامة جدا في الكيمياء الكهربائية ونسمى الفاراداي ، أي أن فاراداي (٩٦٤٨٧ = ١) كولوم .

والجدول (١٢ - ١) يبين نواتج التحليل الكهربائي لخمسة الكتروليتات . والمقارنة بين العمودين الثالث والرابع تبين أن وزن كل سائح يتناسب طرديا مع النسبة 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 (١٠.٨) 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) جرام من الكلور لكل فاراداي واحد . وبالمقارنة بين العمود الثالث والخامس نرى أن ٩٦٤٨٧ كولوم أو فاراداي واحد ، ينتج وزنا كهروكيميائيا مكافئا واحدا لكل من النواتج ، والعمود الخامس يظهر تفاعلات الخلية كتفاعلات الكروم واحد أو فاراداي واحد ، لذلك فإن كمية كل مادة متقاربة في هذه التفاعلات يجب أن تكون وزنا كهروكيميائيا مكافئا واحدا . وهذا يتفق مع قانون فاراداي الثاني . ويمكن جمع قانوني فاراداي في عبارة واحدة أسهل وهي « مرور ٩٦٤٨٧ كولوم خلال محلول الكتروليت يؤدي إلى تحليل ، أو تصاعد ، أو ترسيب وزن كهروكيميائي مكافئ من المادة عند كل قطب (اليكترود) » . ولغرض الحسابات فله من المهم تذكر العلاقات بـ « كولوم والامبير / ثانية » ، والفاراداي ، والوزن الكهروكيميائي المكافئ ٩٦٤٨٧ كولوم = ٩٦٤٨٧ أمبير ثانية = ١ فاراداي = ١ مكافئ .

وتبين هذه المعادلات أن الوزن المكافئ لأي مادة يساوي كيميائيا عدد أمواجها من الإلكترونات الذي يمتلك شحنة مقدارها (٩٦٥٠٠) كولوم أو أمبير / ثانية تقريبا .

ويظهر الجدول (١٢ - ٢) 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 لـ كلوريد الصوديوم هنا جدا من الناحية الصناعية ،

الجدول ١٢ - ١ : نواتج التحليل الكهربائي في محاليل مختلفة *

تفاعل الخلية على أساس مكافئ واحد	الوزن الناتج ٢ جم		الناتج عند الأتود	الناتج عند الكاتود	(1) الميكروكروكيت	
	بالمسحوق ١٩٢٩٧٤ كوكوم	بالمسحوق ٩٦٤٨٧ كوكوم				
$AgNO_3(aq) + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + HNO_3(aq)$	$\begin{matrix} Ag \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ٢١٦ \\ ١٦ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Ag \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ١٠٨ \\ ٨ \end{matrix}$	$\begin{matrix} O_2 \\ Ag \end{matrix}$	$\begin{matrix} AgNO_3 \end{matrix}$
$HCl(aq) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$	$\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ٢٠.١٦ \\ ٧١.٠٢ \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ١٠.٠٨ \\ ٣٥.٥٢ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} HCl \\ H_2SO_4 \end{matrix}$
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	$\begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ٢٠.١٦ \\ ١٦ \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ١٠.٠٨ \\ ٨.٠١ \end{matrix}$	$\begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_2SO_4 \\ CaSO_4 \end{matrix}$
$\frac{1}{2}CuSO_4(aq) + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow \frac{1}{2}Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + \frac{1}{2}H_2SO_4(aq)$	$\begin{matrix} Cu \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ١٢٧.٠٢ \\ ١٦ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cu \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ١٢.٧٠ \\ ٨ \end{matrix}$	$\begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cu \\ CuSO_4 \end{matrix}$
$\frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}H_2SO_4 \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g)$	$\begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ٢٠.١٦ \\ ١٦ \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_2 \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ١٠.٠٨ \\ ٨ \end{matrix}$	$\begin{matrix} O_2 \\ H_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Dilute NaCl \\ Concentrated NaCl \end{matrix}$
$\frac{1}{2}H_2O + NaCl(aq) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) + NaOH(aq)$	$\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ٢٠.١٦ \\ ٧١.٠٢ \end{matrix}$	$\begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ١٠.٠٨ \\ ٣٥.٥٢ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} Concentrated NaCl \\ Molten pure NaCl \end{matrix}$
$NaCl(aq) \rightarrow Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$	$\begin{matrix} Na \\ Cl_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ٤٦ \\ ٧١.٠٢ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Na \\ Cl_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} ٢٣ \\ ٣٥.٥٢ \end{matrix}$	$\begin{matrix} Cl_2 \\ Na \end{matrix}$	$\begin{matrix} Molten pure NaCl \end{matrix}$

نقد ينتج غازات H_2 ، Cl_2 ، و O_2 ومعدن الصوديوم ، وهيدروكسيد الصوديوم $NaCl$. ويمكن التحكم في التواتج بضبط تركيز كلوريد الصوديوم . كذلك فقد امشعل التحليل الكهربائي في إنتاج العديد من العناصر وفي طلاء، ونبقة المعادن (الفخاس) ، والالومينيوم ، وانخرصين ، والكاديوم ومعدن أخرى كثيرة يتم انتاجها بالتحليل الكهربائي لأملاحها .

المثال (١٢ - ٤) : ما التيار (الأمبيرية) اللازم لمرور (٥ ص) فاراداي (ف) خلال محلول لمدة ساعتين ؟

الحل : حيث أن $1 \text{ ف} = 96500 \text{ ك}$ فنحن نحتاج الى $5 \times 96500 = 482500 \text{ ك}$ لمر في خلال $2 \times 3600 \text{ ث}$ ، فإذا قسمنا عدد الأمبيرات ، ثانية اللازمة على عدد الثواني التي يسري خلالها التيار ، تحصل على التيار اللازم .
 $5 \times 96500 \div 7200 = 66.94 \text{ ث}$

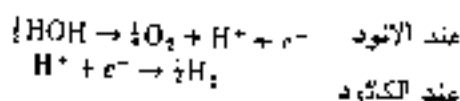
المثال (١٢ - ٦) : احسب : عدد جرامات الكلور Cl_2 الناتجة عند مرور 96500 كولوم في محلول حامض الهيدروكلوريك HCl ، واحسب (ب) حجم الهيدروجين H_2 المنصاعد عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة (م ض د) 96500 كولوم بشح وزنا مكافئا واحدا من الهيدروجين عند الكاثود ووزنا مكافئا من الكلور عند الأنود : انود $2e^- \rightarrow Cl_2$ ، كاثود $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ من هذه المعادلات يتضح أن كل جرام ذري واحد من كل من الهيدروجين والكلور يقترن بعدد اموجادرو من الإلكترونات (96500 كولوم) . لذلك غلاوزن المكافئ، للهيدروجين يساوي 1.01 جم ، والوزن المكافئ للكلور هو 35.5 جم .

الحل : (أ) 96500 كولوم ننتج وزنا مكافئا واحدا ، أو 35.5 جم من الكلور Cl_2 (ب) وسينتج 1.01 جم من الهيدروجين وهذا هو الوزن المكافئ ونصف الوزن الجزيئي ، والغاز المنصاعد يشغل حجما مقداره 12.2 لتر/مول عند (م ض د) . لذلك فإن حجم 1.01 جم من الهيدروجين ($1/11$ مول) هو 1.1 لتر عند (م ض د) .

المثال (١٢ - ٧) : إذا مر تيار كهربائي شدته (2.0 أ) في محلول مائي لحامض الكبريتيك H_2SO_4 لمدة ساعتين ، احسب (أ) وزن الأكسجين (ب) حجم الهيدروجين الناتج عند (م ض د) .

الحل : عدد مكافئات الأكسجين الناتجة عند الأنود سبساوي عدد مكافئات

الهيدروجين عند الكاثود :



ويعتمد عدد المكافئات فقط على عدد الكولومات أو (الأمبير.ثانية)، فكل (٩٦٥٠٠)

كولوم أو ١ ف. ث. ينتج مكافئ واحد من الأكسجين والهيدروجين .

عدد ف. ث. = ٢ (٢٦٠٠ × ٢٦٠٠) = ١٣٦٠٠ ف. ث.

عدد المكافئات = (٢٦٦٠٠) ف. ث. × $\frac{1 \text{ مكافئ}}{١٣٦٠٠ \text{ ف. ث.}}$ = ١٩٦٥٠٠

لذلك ، ينتج ٢٢٤ و. مكافئ من الأكسجين والهيدروجين .

(٢) من تفاعل الأنود يتضح أن ٤/١ مول أو ٨ر.٠٠ جم من الأكسجين تشح

بواسطة عدد الفجادر من الإلكترونات (٩٦٥٠٠ كولوم) ، لذلك تكون

٨ر.٠٠ جم هي الوزن المكافئ للأكسجين .

وزن الأكسجين = ٢٢٤ ر. مكافئ × $\frac{٨ر.٠٠ \text{ جم أكسجين}}{١ \text{ مكافئ}}$ = ١٧٩٦ جم أكسجين

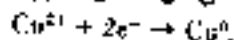
(ب) حجم مكافئ واحد من الهيدروجين عند (م غ د) هو (١١٢) (لتر

(انظر المثال ١٢ - ٢) : حجم الهيدروجين = ٢٢٤ ر. مكافئ × $\frac{١١٢ \text{ لتر هيدروجين}}{١ \text{ مكافئ}}$

= ٢٥١ لتر هيدروجين

المثال (١٢ - ٨) : احسب عدد الساعات اللازمة لتيار مقداره (٢٢ ر. ٤)

ليرسب ١٢٧ جم من النحاس من محلول كبريتات نحاس، علماً بأن التفاعل



عند الكاثود هو :

الحل : معادلة التفاعل عند الكاثود تبين أن المكافئ هو ١ البوزن الذري ، لأن

ضعف عدد الفجادر من الإلكترونات ينتج وزناً ذرياً جرامياً واحداً من النحاس

المكافئ، = $\frac{٦٣.٥ \text{ جم}}{٢} = ٣١.٧٥ \text{ جم}$

ويستلزم الحل بأن نعين أولاً عدد الأمبير.ثانية اللازمة لترسيب ١٢٧ جم

من النحاس . ثم نقسم عدد الأمبير . ثانية على الأمبير (التيار) المستخدمة

(٤) لتعيين الزمن اللازم لترسيب ١٢٧ جم من النحاس . لذلك ، أولاً نحول

الوزن ، ١٢٧ جم من النحاس، إلى مكافئات ثم نحول المكافئات إلى (أمبير.ثانية) :

$$127 \text{ جم نحاس} \times \frac{\text{مكافئ}}{96500 \text{ ث}} = \frac{386000 \text{ ث}}{21750 \text{ جم نحاس مكافئ}}$$

(386000 ث. تلزم لترسيب 127 جم من النحاس ، والزمن اللازم لم—رور
386000 ث. عندما يكون التيار 24 أمبير :

$$\frac{386000 \text{ ث}}{24 \text{ أمبير}} \times \frac{1 \text{ ساعة}}{3600 \text{ ث}} = 3.68 \text{ ساعة}$$

المثال (١٢ - ٩) :

كم عدد الالكترونات المنضمة في التحليل الكهربائي المذكور في المثال (١٢ - ٨) .
الحل : لما كانت 127 جم من النحاس تمثل ٤ مكافئات لان الوزن المكافئ
لنحاس يساوي 21750 جم ، فان 1 ف تمر في الخلية . وكل فارادي يمثل
 96500×2 من الالكترونات :
 $4 \times 96500 \times 2 = 772000$ الكترونا

لذلك ، فان المار 2 $\times 772000$ الكترونا تكون منضمة منذ كل قطب . وقد كل يمكن
الحل في خطوة حسابية واحدة :

$$127 \text{ جم نحاس} \times \frac{1 \text{ ف}}{31750 \text{ جم نحاس}} \times \frac{96500 \times 2 \text{ الكترون}}{1 \text{ ف}} = 772000 \times 2 \text{ الكترونا}$$

المثال (١٢ - ١٠) :

إذا لزم 965 كولوم لانتاج 0.12 جم من معدن المغنيسيوم بالتحليل
الكهربائي لمصهور ملح مغنيسيوم ، فما الوزن المكافئ للمغنيسيوم ؟
الحل : نعلم ان 0.12 جم من مغنيسيوم تنتج لكل 965 كولوم ، ويجب ان نحسب
عدد جرامات المغنيسيوم التي تنتج لكل 96500 كولوم ، لان هذه الكمية مسن
الشحنة تفج مكافئا واحدا من القوة :

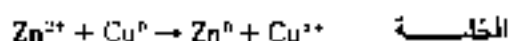
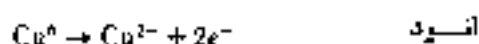
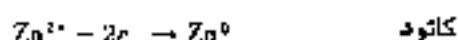
$$\frac{0.12 \text{ جم مغنيسيوم}}{965 \text{ كولوم}} \times \frac{96500 \text{ كولوم}}{1 \text{ مكافئ}} = \frac{12 \text{ جم مغنيسيوم}}{1 \text{ مكافئ}}$$

فالوزن المكافئ = 12 جم .

١٢ - ٩ الخلايا المتكسمة وغير المتكسمة

REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE CELLS

عندما تصبح الخلية الفولتية غير قادرة على إعطاء جهد يقال بانها ميتة ، وهذا يعني أن التفاعلات الكهروكيميائية المسؤولة من توليد الجهد قد انتهت أو وصلت إلى حالة اتزان ، فإذا ماتت الخلية لأن التفاعلات الكهروكيميائية قد وصلت إلى حالة اتزان ، يكون من الممكن إعادة توليدها أو اعادة شحنها . والتفاعلات الكيميائية في مثل هذه الخلايا تتمعكس عند توصيلها بجهد خارجي أعلى قليلا في اتجاه معاكس بحيث يكون اتجاه التيار هو عكس الاتجاه أثناء التفريغ التفائلي . ففي خلية دانيال (الشكل ١٢ - ٥) تسري الإلكترونات في اتجاه قطب النحاس أثناء التفريغ التفائلي للخلية ، والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي ١.١٩ فولت ، والتفاعلات التي تحدث هي المبينة . فعندما نطبق قوة دافعة كهربائية خارجية أعلى من ١.١٩ فولت ، تسري الإلكترونات في اتجاه قطب الزنك وتتمعكس التفاعلات الكهروكيميائية :



وبذلك يمكن إعادة توليد جميع المواد التي استهلكنا أثناء العمل التفائلي للخلية . ولأنه من الممكن إعادة شحن خلية دانيال لذا تسمى « بمتكسمة » .

الجدول (١٢ - ٢) : التفاعلات الكهروكيميائية في عمود فولتا

التفاعلات التفائلية عند الإقطاب	التفاعلات تحت تأثير قوة كهربائية دافعة خارجية معاكسة
قطب الزنك (أنود) :	قطب الزنك (أنود) :
$\frac{1}{2}\text{Zn}^0 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+} + e^-$	$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$
قطب النحاس (كاثود) :	قطب النحاس (كاثود) :
$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2e^-$

أما عمود فولتا فيتوقف عن إمداد الفيار لأن المفاعلات الكهروكيميائية فيه تنتهي . وعندما نطبق قوة دافعة كهربائية خارجية معاكسة على عمود فولتا ويتعكس الفيار ، فإن التفاعلات عند سطوح الأقطاب لا تنعكس وإنما تحدث تفاعلات مختلفة كلياً ، وهذا واضح من النظر إلى الجدول (١٢ - ٢) . أي أن عمود فولتا لا يمكن إعادة توليده أو شحنه بتطبيق قوة دافعة كهربائية خارجية . ولذلك يقال « أنه غير منعكس » .

١٢ - ١٠ : خلية خلايا فولتية عامة

تعتبر الخلية (البطارية) الجافة أحد هذه الأمثلة ويصورها الشكل (١٢ - ٨) . ورمز البطارية الجافة عند توقفها عن العمل ، فالتفاعلات التلقائية المبينة في الشكل (١٢ - ٥) هي تفاعلات غير منعكسة . وتولد الخلية الجافة الجيدة ١.١ فولت تقريباً .

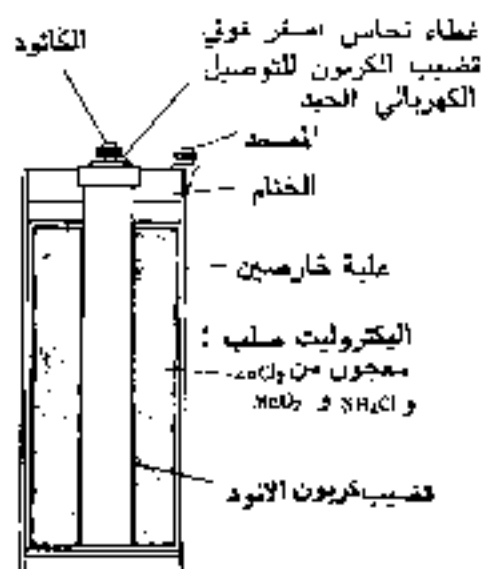
تحتوي بطارية الرصاص المعتادة (المركب الرصاصي) المستعملة في السيارات تتكون كل خلية من رقبته من معدن الرصاص (الأنود) وأخرى من أكسيد الرصاص (الكاثود) مغمورين في محلول سائل حامض الكبريتيك تركيزه ١٥٪ . وتعطي البطارية الجيدة ٢ فولت من كل خلية . البطارية المسلوكة العفوية تحتوي على ست خلايا ، وتستطيع بذلك أن تولد ١٢ فولتاً . ويمكن شحن البطارية بعدد مراتها لأن التفاعلات عند الأقطاب المسلوكة 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 رقبته . الرصاص . أما تفاعل الكاثود فهو : $PbO_2 + H_2SO_4 + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2OH^-$ فيكون تفاعل الخلية النهائي هو : $Pb^0 + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$ ومن الواضح أن حامض الكبريتيك يستهلك أثناء العمل التلقائي للبطارية ، وهذا يؤدي إلى نقص ملحوظ في كثافة محلول حامض الكبريتيك ، الأمر الذي يساعدنا على تحديد حالة البطارية .

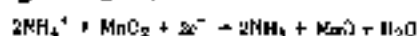
وهناك نوع آخر من الخلايا قد استحوذ على كثير من الاهتمام ، وذلك هو « خلية الوقود » . فهذه الخلايا يمكن أن تتقارب ضباب الطاقة الذي يحدث عندما تستعمل الحرارة الناتجة من احتراق الفحم أو أنواع الوقود الأخرى للتقسيم بشغل . وخلايا الوقود تنتج طاقة من نفس تفاعل التأكسد والاختزال الذي

يحدث أثناء الاحتراق ، والعامل المؤكسد في خلايا الوقود هو عادة الهواء ، أما العوامل المختزلة فهي الوقود المعتاد مثل الفحم والزيت والهيدروجين ، والهروبان والبيوتان ، مما هي اذن بيئة خلية الوقود ؟

تتأثر حرارة تفاعل الاحتراق التي تستعمل كطاقة لقيادة المحركات عالية الفقد الشائعة ، مثل محركات البنزين والديزل والبخار . ومن نظرية الديناميكية الحرارية نعرف أنه من المستحيل أن يحول محرك حراري الطاقة الحرارية تحويلا كاملا إلى شغل ، فبعض الحرارة تفقد دائما إلى الأوساط المحيطة . وتحت الظروف العملية العادية يكون الحد النظري لتحويل الحرارة هو ٢٥٪ أما عمليا فهو أقل من ذلك بكثير . وإذا كان من الممكن تخفيض تفاعل الاحتراق مثل التفاعل الكهروكيميائي في الخلية ، فمما نستطيع أن نحول الطاقة الكيميائية إلى شغل دون أن تكون الحرارة وسيطا ، وليس هناك حد نظري لتحويل الطاقة الكيميائية إلى شغل ، وبذلك فحديث لا يوجد فقد احتكاكي ، نستطيع أن نحول الطاقة الكيميائية تماما إلى شغل نافع .

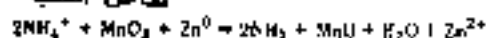


معدلات التفاعل تتفاعل الكاثود



تفاعل الانود: $\text{Zn}^0 + \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

تفاعل الخلية

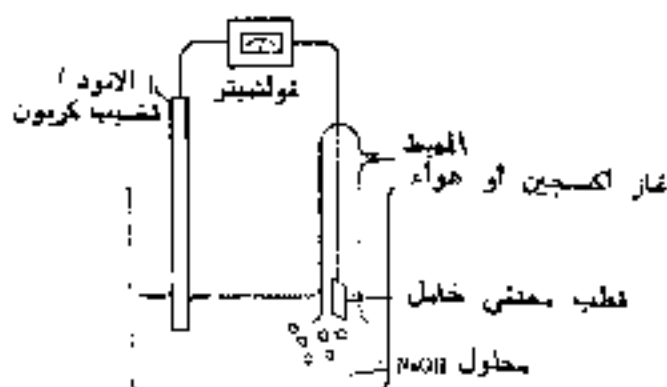


الشكل (١٢ - أ) : خلية لانكلايشيه الجافة

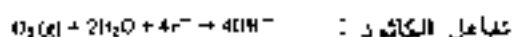
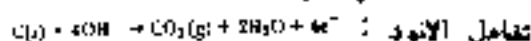
فيالنظر الى احتراق الفحم (الجرانيت) :



وبصحب هذا التفاعل تغير في طاقة الجهد الكيميائي مقداره ٩٤ كيلو كالوري/مول من الكربون . وهذا تداعل تاكسد ، اختزال وقد وجد أنه من الممكن فصل نصف تفاعل التاكسد عن نصف تفاعل الاختزال (انظر الشكل ١٢ - ٩) .

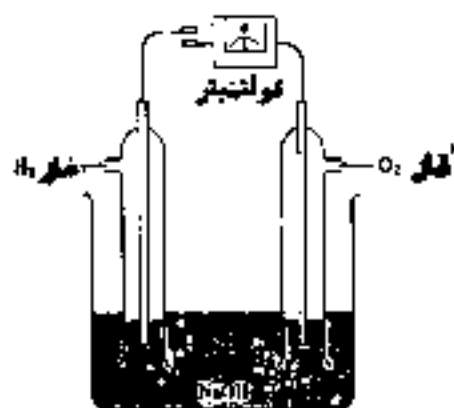


معادلات التفاعل

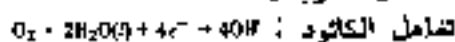
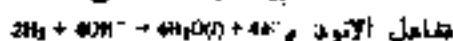


الشكل (١٢ - ٩) : خلية وقود (كربون - هواء)

فانود الكربون أو الفحم يتأكسد الى CO_2 وتستهلك أيونات OH^- الناتجة من الهكسروكسيد NaOH ، ولكن أيونات OH^- بدورها ، يعاد إنتاجها ، باختزال الأكسجين ، عندها يسرر الهواء خلال محلول NaOH ، على قطب قضى خامل ، وفي جزء لاحق من هذا الفصل سنبين أن الحد النظري للفولت لهذه الخلية يساوي تقريباً (١.١) فولت . أما عملياً ، فإن جهد خلية الوقود ، المتكونة من الكربون والهواء ، يمثل الحد النظري ، فقط خلال التفريغ الأولي ، ثم يهبط بعد ذلك بمستوى منخفض جداً . نلاحظ أن هذه الخلية باحكام دون عيوب لتسببت في حدوث ثورة في استخدام الطاقة ، ولكن حتى الآن ، لم يستطع العلماء التغلب على العيوب الفنية . وقد درس العديد من خلايا الوقود الأخرى ، إذ تتضمن

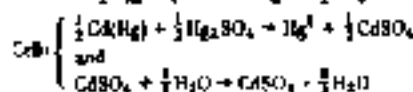
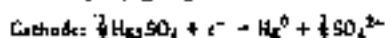
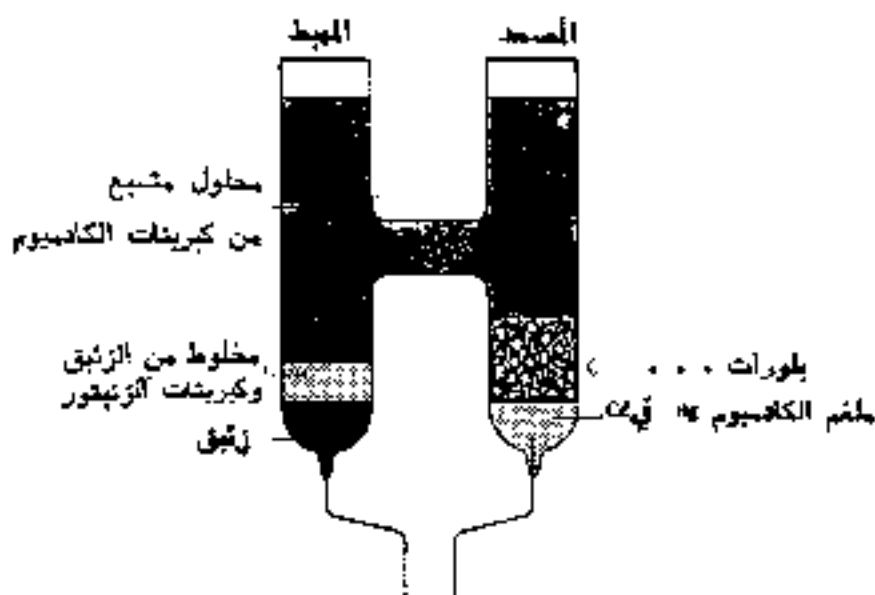


إمكانيات التفاعل :



تفاعل الخلية : $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$; $\Delta G^\circ = -56.7 \text{ kcal/mol}$

التشكل (١٢ - ١٠) : خلية وقود (هيدروجين وأكسجين)



التشكل (١٢ - ١١) : خلية ويستون القياسية

كلها ، تقريبا الاكسجين (الهواء) ، كعامل مؤكسد ، وأنواعا أخرى من الوقود ، كعوامل مختزلة . ولقد كانت خلية الوقود التي تستخدم الهيدروجين والاكسجين (انشكال ١٢ - ١٠) ، أكثر الخلايا التي تعرضت لدراسة مستبضة تماما ؛ وهذه الخلايا استخدمت فعلا في مركبات الفضاء :

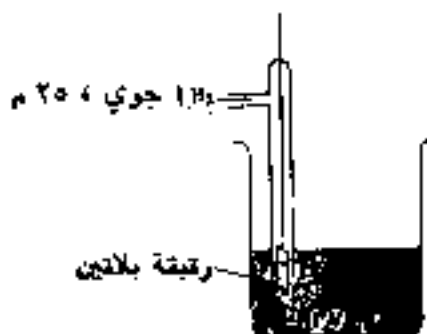
وتد سبق ان ناقشنا بعض الخلايا الفولتية الهامة عمليا . وهناك خلايا أخرى صنعت أساسا كمقاييس في القياسات الفولتية . وأكثر الخلايا شيوعا في هذا المجال هي خلية وستون *Wesson cell* وهي تولد ١.١٨١٠ فولت عند درجة ٢٥°م إذا كانت متقنة التركيب .

١٢ - ١١ الجهد القطبي القياسي

STANDARD ELECTRODE POTENTIALS

يسمى القطب « بالقياسي » إذا كانت جميع المواد المشتركة في تفاعل القطب في حالاتها القياسية . وقد عرفت الحالات القياسية للغازات النقية والسوائل والمواد الصلبة نيسا سبق . أما الحالة القياسية لمذاب في محلول فهي أن يكون تركيزه وحدة الجزيئية (١ جزيلى) .

نفس حالة قطب الهيدروجين القياسي *standard hydrogen electrode* (أو ا.ق. ه. في) ، (SHE) الموصوفه وحده في النشك (١٢ - ١٢) ، ثم متصلا باقطاب قياسية أخرى في الشكال (١٢ - ١٣) ، يمر غاز الهيدروجين النقي في حالته القياسية (١ جزي) ، ٢٥°م على قطب من رقيقة بلاتين ، موضوعة بشكل

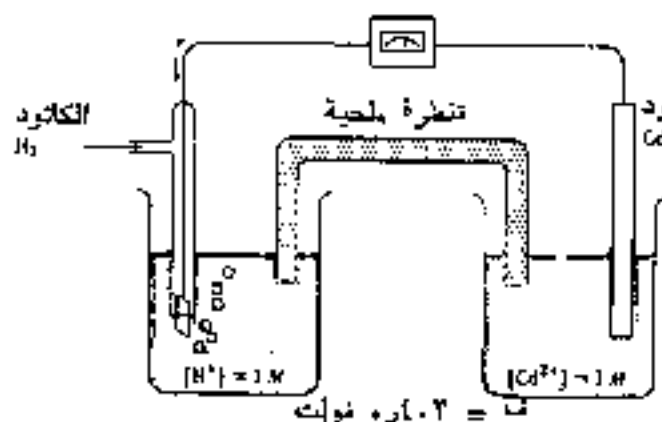


معادلات التفاعل :

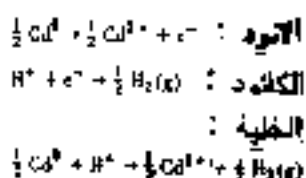
At an anode: $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e^-$ تفاعل الأنود

At a cathode: $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ تفاعل الكاثود

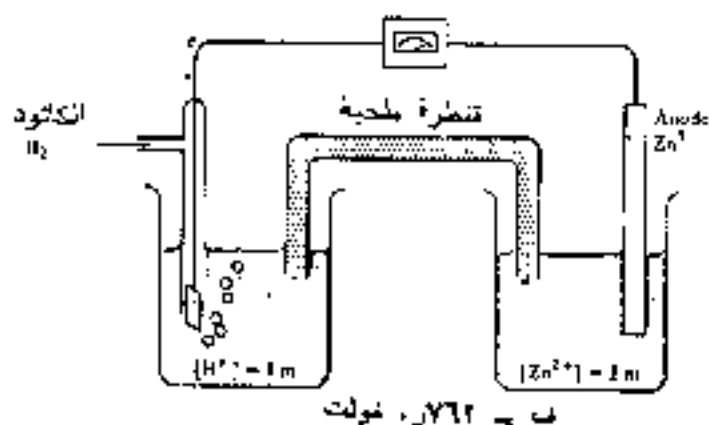
الشكال (١٢ - ١٢) : قطب هيدروجيني قياسي



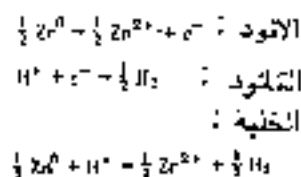
معادلات التفاعل :



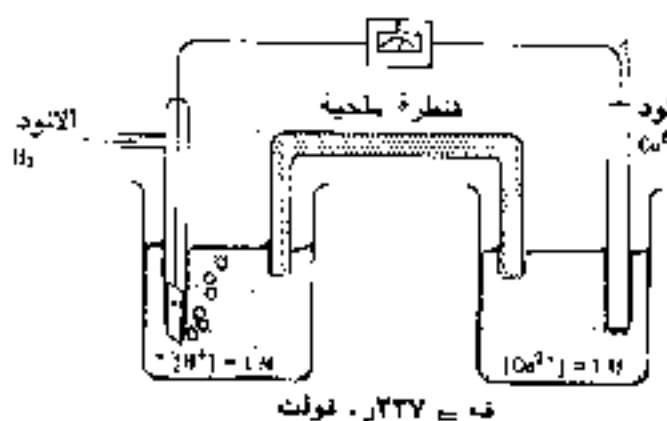
(أ) خلية هيدروجين - كاديوم



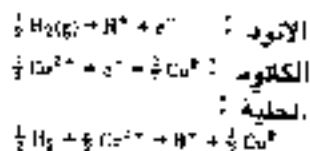
معادلات التفاعل :



(ب) خلية هيدروجين - خارصين



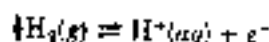
معادلات التفاعل :



(ج) خلية هيدروجين - نحاس

الشكل (١٢ - ١٣) : خلايا قياسية

بجعلها تنغمر سائما في حامض الهيدروكلوريك (١ جزيني ٩٥ م ١) ، ومحاطة بغزل الهيدروجين ، فعندما يكون هذا القطب منفصلا ، فإن التفاعل :



يصل الى حالة الاتزان سريعا ، عند سطح انبلائين . 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 بقطب مناسبة من الكاديوم والزرنيخ والنحاس ، ويكون ق. ه. ق. (SHE) ، والكاثود في الخلايا مع اقطاب الكاديوم والزرنيخ ، أما في الخلية مع النحاس فهو الانود ، ويبين على الشكل التفاعلات وقيم الفولت المتولدة من هذه الخلايا ، وتتصل بقاسم الاقطاب بيمتها بواسطة « فنترة منحنية » ، وهي عبارة عن انبوبة تحتوي على ملح مثل كلوريد البوتاسيوم KCl او نترات الامونيوم NH_4NO_3 مذاب في جل gel ، والفنترة موصلة جيد الا انها تبقى المحاليل منفصلة .

وقد عرفت للقوة الدافعة الكهرليية 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 $\mathcal{E}^\circ$ ، وبالإشارة الى الشكل (١٢ - ١٣) نستطيع ان نكتب :

$$\mathcal{E}_H^\circ = 0.00 \text{ فولت} ، \mathcal{E}_Z^\circ = 0.76 \text{ فولت} ، \mathcal{E}_Cu^\circ = 0.34 \text{ فولت}$$

وبلاحظ ان جهد التأكسد القياسي $\mathcal{E}^\circ$ لقطب النحاس سالب ، مما يعني ان قطب النحاس سيكون هو الكاثود عند اتصاله مع SHE . فقيم $\mathcal{E}^\circ$ هي قيم جهد تأكسد بالنسبة لقطب SHE ، فإذا كان القطب موصلا للاختزال أي اذا كان هو الكاثود عند اتصاله مع SHE ، فإن قيمة $\mathcal{E}^\circ$ تكتب سالبة ، وقد تم قياس مجموعة كبيرة من جهود قياسية يشار إليها بجهد SHE . والارقام المبينة في الجدول (١٢ - ٣) تسمى جهود تأكسد قياسية لان تفاعلات الاقطاب مكتوبة كتفاعلات تأكسد . فإذا كانت الاقطاب مواقع لتفاعلات التأكسد عند اتصالها مع SHE ، فإن الجهود تكون موجبة ، أما اذا كانت الاقطاب مواقع

اختزال فلان جهود التأكسد تكون سالبة .

والجهود المبينة في الجدول (١٢ - ٢) 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 - ٢) : جهود التأكسد القياسية عند درجة (٢٥°م) .

المقطب	تفاعل القطب	نولت
$Zn^{0} Zn^{2+}$	$Zn^{0} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-}$	٠.٧٦٢
$Fe^{0} Fe^{2+}$	$Fe^{0} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^{-}$	٠.٤٤١
$Cd^{0} Cd^{2+}$	$Cd^{0} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^{-}$	٠.٤٠٣
$Pb^{0} PbSO_4(s), SO_4^{2-}$	$Pb(s) + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2e^{-}$	٠.٣٥٥
$Ni^{0} Ni^{2+}$	$Ni^{0} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^{-}$	٠.٢٣٦
$Ag^{0} AgI(s), I^{-}$	$Ag^{0} + I^{-} \rightleftharpoons AgI + e^{-}$	٠.١٥٩
$Pb^{0} Pb^{2+}$	$Pb^{0} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^{-}$	٠.١٢٦٥
$H_2^{0} H^{+}$	$H_2(g) \rightleftharpoons 2H^{+} + 2e^{-}$	٠.٠٠٠
$Ag^{0} AgBr(s), Br^{-}$	$Ag^{0} + Br^{-} \rightleftharpoons AgBr(s) + e^{-}$	٠.٠٧١١
$Ag^{0} AgCl(s), Cl^{-}$	$Ag^{0} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl(s) + e^{-}$	٠.٢٢٢
$Cu^{0} Cu^{2+}$	$Cu^{0} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^{-}$	٠.٢٣٧
$I_2^{0} I^{-}$	$I_2 \rightleftharpoons 2I^{-} + 2e^{-}$	٠.٥٣٦
$Ag^{0} Ag^{+}$	$Ag^{0} \rightleftharpoons Ag^{+} + e^{-}$	٠.٧٩٩
$Br_2 Br^{-}$	$Br_2 \rightleftharpoons 2Br^{-} + 2e^{-}$	١.٠٦
$Cl_2 Cl^{-}$	$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^{-} + 2e^{-}$	١.٣٦

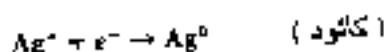
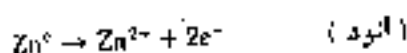
I Activity = 1.

المثال (١٢ - ١١) :

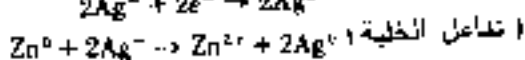
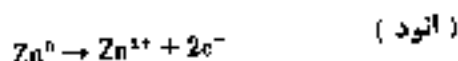
إذا اتصل قطب الفضة والخارصين القياسي ليكونا خلية - (أ) ما هي لتفاعلات التي تحدث عند الأقطاب ، (ب) ما هو تفاعل الخلية ، (ج) ما هو جهد (نولتية) الخلية ، (د) هل ستتأثر الخلية بزيادة تركيز Ag^{+} ، وإذا كان الإجابة بنعم ، فكيف ؟

الحل : (أ) نلاحظ من الجدول (١٢ - ٢) أن للخارصين جهد تأكسد تياسي أعلى من الفضة بمعنى أن له رغبة أكبر في التأكسد تحت هذه الظروف القياسية . لذلك ، يكون قطب الخارصين هو الأنود وقطب الفضة هو الكاثود . وتفاعلات

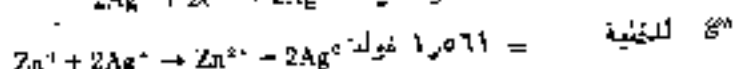
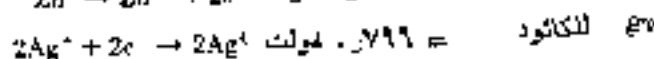
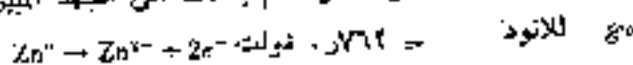
الاقطاب هي :



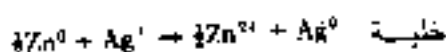
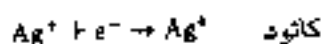
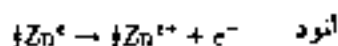
(ب) تفاعل الخلية هو « مجموع » تفاعلات الاقطاب، الا ان تفاعلات الاقطاب لا يمكن جمعها الا اذا احتوت على نفس العدد من الالكترونات ، لذلك نضرب معادلة تفاعل الانود في ٢ او معادلة تفاعل الكاثود في (١) لم نحصل على :



(ج) يمكن حساب جهد (فولتية) الخلية من الاعداد المبينة في الجدول ١٢ - ١ ، حيث الجهود مدونة لتفاعلات التأكسد التي تحدث لو كان جميع الاقطاب مساعد (أنودات) . فإذا كان ملوك قطب معين مثل الكاثود ، فإن إشارة قيمة الجهد (الفولتية) يجب أن تعكس . ففي هذا المثال ، يكون الانود $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$ والكاثود هو Ag^+/Ag^0 . والجهد المكون لقطب Ag^+/Ag^0 هو ٧٩٩ فولت يجب أن تنعكس اشارته ثم يضاف الى الجهد المبين لقطب



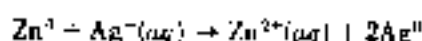
وبلاحظ أن قيمة الجهد لا تتغير معها تغير حساب كميات المواد ، فإذا كتب تفاعلات الاقطاب كالتالي :



فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية تبقى ١٥٦١ فولت . أي أن جهد الخلية لا يمكن أن يتأثر بالطريقة التي نختارها لتبين تفاعل الخلية على الورق . والحساب الذي يؤدي الى جهد خلية سالب يعني أننا قد اخترنا الانود والكاثود اختياراً غير صحيح ، وأن تفاعل الخلية هو عكس التفاعل الذي اخترناه . ففي الخلية السابقة ، لو أننا جعلنا قطب الفضة هو الانود ، 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 انفسه $[Ag^+]$ يمكننا ان نطبق
جدا لوتشاتييليه على تفاعل الخلية :



نجد ان الزيادة في $[Ag^+]$ ستسارع في التفاعل مما يؤدي الى زيادة الجهد ،
كذلك فان التقليل من Zn^{2+} سيؤدي الى زيادة جهد الخلية . ويلاحظ اننا في
هذا التفاعل نستطيع ان نغير فقط تركيزات ايونات Ag^+ وايونات Zn^{2+} ،
ولا نستطيع ان نؤثر في تركيزات المظاهر المصبة النشطة مثل Ag^0 و Zn^0 .
١٢ - ١٢ : الديناميات الحرارية للخللايا الفولتية :

THERMODYNAMICS OF VOLTAGE CELL

يمكن تشغيل الخلايا الفولتية بسهولة عند درجة حرارة وضغط ثابتين ،
تحت هذه الظروف يكون الشغل الكهربائي ش w_{el} الناتج عن تفرغ الخلية
مساويا للانخفاض في طاقته الوضع الكيميائية :

$$\text{ش} = - \Delta G$$

وبالتعريف فان الشغل الكهربائي مساوي للجهد مضروباً في الشحنة Q
التي تتحرك تحت تأثير هذا الجهد .

$$\text{ش} = Q \times \mathcal{E}$$

وتكون وحدات الشغل بالجول ، اذا كانت $\mathcal{E}$ بالفولت ، ووحدات Q هي
الكولوم . بمعنى انه يمكن اعتبار الجول مساويا للفولت كولوم :
ش (جول) = $Q \times \mathcal{E}$ (فولت . كولوم)

وفي الكيمياء الكهربائية فانه من الاسهل ان نميز عن الشحنة الحرة خلال تشغيل
الخلية بالمكافئات . فعند مرور n مكافئ فان الشحنة مساوية لـ nF حيث
فا (F) تساوي الشاردي او ٩٦٥٠٠ كولوم :

$$(١٢ - ٨)$$

$$\text{ش} = Q \times \mathcal{E}$$

$$\text{ش} = nF \times \mathcal{E}$$

وخلال عمل الخلية انبثاقية فإن العلاقة بين المتص في طاقة الوضع الكيميائية والحد هي :

$$\Delta G = -nFE$$

$$(12-9)$$

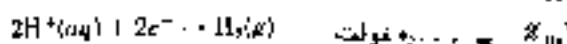
$$\Delta G = -463$$

ونستطيع ان نعمل المعادلة (12-9) الحساب ΔG لتفاعل خلايا عند معرفة الجهد ، وبلامكن نستطيع ان نستخدم المعادلة (12-9) لتحديد جهد خلية ان كانت الاعداد الكيميائية الحرارية معروفة .

المثال (12-11) :

احسب التغير في طاقة الوضع الكيميائية للمحل المحلل لخلية تتكون من
3) هيدروجيني قياسي SHE وتقطب كاديوم قياسي .

الحل : بما كان جهد التأكد لتقطب $Cd|Cd^{2+}$ هو الاعلى فهو الانود :



وكذلك فان تفاعل الخلية وجهد الخلية : $2H^+(aq) + Cd \rightarrow Cd^{2+}(aq) + H_2(g)$

$$E^\circ = 0.403 - 0.000 = 0.403 \text{ فولت}$$

ومن المعادلة (12-9) فان التغير في طاقة الوضع الكيميائية هو :

$$\Delta G = -nFE^\circ$$

$$\Delta G = -463$$

ولما كان الخلية قياسية وقبلا E° فولت هي في الواقع جهد قياسي ، فان التجه الحسوبه ΔG ستكون هي التغير القياسي في طاقة الوضع الكيميائية ΔG° .

كذلك ، فمن الطريقة التي كتبت بها تفاعلات الانقطب والخلية ، فان هيدروجين

المعادلات (12-9) ، فبالعويض في المعادلة (12-9) نحصل على :

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \text{ مكافئ} \times \frac{96485 \text{ كولوم}}{\text{مكافئ}} \times 0.403 \text{ فولت} = -77700 \text{ جول} = -77.7 \text{ كيلوجول}$$

ولان 1 (فولت-كولوم) يساوي 1 جول فان :

$$\Delta G^\circ = -77700 \text{ جول} = -77.7 \text{ كيلوجول}$$

وسمى قيم ΔG° عادة بالكافوري ، والملائمة بين الكافوري والجول هي :

$$1 \text{ كيلوجول} = 2.39 \times 10^3 \text{ جول}$$

$$\Delta G^\circ = - 777.0 \text{ جول} \times \frac{1987 \text{ كالوري}}{8314 \text{ جول}} = - 1876.0 \text{ كالوري}$$

المثال (١٢ - ١٣) :

عند درجة ٢٥° م : تقعر طاقة الوضع الكيميائية ، للتفاعل بين H_2 و O_2 في الظروف القياسية بمتدار - 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 المعادي للهيدروجين :

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$$

 ولذلك فإن ΔG° لتفاعل خلية وقود الهيدروجين ولا حراق الهيدروجين يجب أن يتساويا .

منطبق المعادلة (١٠ - ٢٧) : نستطيع أن نحسب ΔG° بالأعداد الحرارية الكيميائية :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

وهذا بين قوة نظرية الدينامية الحرارية . فمى يمكننا من حساب الجهد من أعداد ليست لها علاقة واضحة به . فقيم ΔH° نتج من تجارب الاحتراق ، وقيم ΔS° من قياسات الحرارة النوعية . ولكن بحساب الكيما الحرارية الكيميائية ΔH° ΔS° لتفاعل يمكن أن يحدث في خلية نستطيع أن نقدر الجهد ، فالمستعمل ارقام ΔH° المغطاة في الجدول (١ - ٢) وقيم ΔS° من الجدول (١٠ - ١) نحصل على :

$$\Delta G^\circ = - 6822.0 \text{ كالوري} - 298 \text{ كلن} - 39.0 \frac{\text{كالوري}}{\text{مول كلفين}}$$

$$= - 6770.0 \text{ كالوري}$$

ولنحسب جهد خلية وقود الهيدروجين ، تطبق المعادلة (١٢ - ٨) ، ولكن بعد تحويل ΔG° الى وحدات جيل :

$$1987 \text{ كالوري} = 8314 \text{ جول}$$

$$\Delta G^\circ = - 6770.0 \text{ كالوري} \times \frac{831 \text{ جول}}{1919 \text{ كالوري}} = - 2376.0 \text{ جول}$$

$$\text{وبإعادة ترتيب المعادلة (١٢ - ٨) ينتج : } \Delta G^\circ = - \frac{\Delta G^\circ}{nF}$$

أو الخلايا القياسية التي تحدث تفاعلات الخلية فيها تحت الظروف القياسية :

وبالمعنى عن $\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -E^\circ = -2.27 \text{ فولت}$ وعن $Q = 2$:

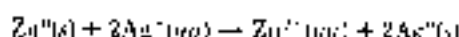
$$E = \frac{-2.27 \text{ فولت}}{2 \times 96500 \text{ كولوم / مكافئ}} = -1.185 \text{ فولت / كولوم}$$

$$E = \frac{1.185 \text{ فولت} \cdot \text{كولوم}}{2 \text{ كولوم}} = 0.5925 \text{ فولت}$$

١٢ - ١٢ : تأثير التركيز على جهد الخلية : معادلة نيرنست

EFFECT OF CONCENTRATION ON CELL VOLTAGE: THE NERNST EQUATION

لما كان سار الخلية التوليفية ينولد متفاعل كيميائي فإنه ليس من المستغرب أن يعتمد الجهد على تركيز أنواع المواد في التفاعل ، ففي المثال (١٢ - ١١) ، استخدمنا هذا لوتشائيه لاستنتاج تأثير تغيير التركيز على جهد خلية النفضة والخرصين ، وفي ذلك المثال كان التفاعل الذي سبب سريان التيار هو :



وأي تغيير عملي دائما أكبر لهذا التفاعل سيؤدي إلى زيادة جهد الخلية - ومن مبدأ لوتشائيه استنتجنا أن زيادة تركيز Ag^{+} ، وانقصر في تركيز Zn^{2+} ، سيمهاتين أدناهما أكبر لتفاعل الخلية ، وسيؤدي ذلك إلى زيادة جهد الخلية ، وقد كن الاستنتاج الذي وصلنا إليه بتطبيق مبدأ لوتشائيه صحيحا ، لأنه كفى فقط ، فلا نستطيع أن نحسب الجهد الحقيقي للخلية بتطبيق مبدأ لوتشائيه ، ونعمل ذلك ، يجب أن نعود إلى نتائج الدينامية الحرارية ، فسن دراستنا للدينامية الحرارية للتفاعلات الكيميائية : تعلمنا أن العلاقة بين التغير في الجهد انكيميائي والتركيز هي :

$$\Delta G^\circ = -nF E^\circ + RT \ln Q \quad (12 - 11)$$

حيث Q هي معامل التركيز أو الضغط ، فإذا عرف التغير في طائفة الوضع الكيميائية ΔG° لنساعل كيميائي ، يمكن حساب التغير في طائفة الوضع

تحت ظروف تركيز محاللة تطبيق 'المعادلة (١١ - ١١) .

وبتمويض المعادلة (١٢ - ٨) في المعادلة (١١ - ١١) يمكن أن نحصل على معادلة تربط بين الجهد وتركيزات المواد المتفاعلة والنتيجة في تفاعل خلية

$$n\mathcal{E} = -n\mathcal{E}^0 - RT \ln Q$$

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 حديد الخلايا عند درجة ٢٥ °م ، فإن المعادلة (١٢ - ٨) تختصر

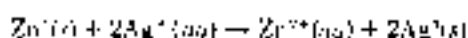
$$\text{المى : } \mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad (12 - 11)$$

ولكى نحصل على 'المعادلة (١٢ - ١١) من المعادلة ١٢ - ٨ نعوض عن

$R = 8.314 \text{ جول / مول } \cdot \text{كلفن}$ ، $T = 298.15 \text{ كلفن}$ ، $\mathcal{F} = 96485 \text{ كولوم}$ ، $\ln Q = 2.303 \times \log Q$ في المعادلة (١٢ - ١١) ، أما المقدار ٠.٥٩١٦ Q فيظهر كحد تصحيحي للحماس القياسي $\mathcal{E}^0$ ويفسر حقيقة أن الخلية قد لا تكون خلية تباينية جهدها $\mathcal{E}^0$ ويساوي هذا الحد التصحيحي صفراً عندما تعمل الخلية تحت ظروف الحالة القياسية .

المثال (١٢ - ١١) :

في المثال (١٢ - ١١) : عيب الجهد القياسي $\mathcal{E}^0$ لخلية الفضة وانخارمين ووجدت قيمته = ٠.٥٦١ فولت . كما استنتج من مبدأ لوتشاتيليه أن زيادة تركيز أيون الفضة تسبب زيادة في الجهد . اختبر هذا الاستنتاج بحساب قيمة $\mathcal{E}^0$ لخلية الفضة والانخارمين عند درجة ٢٥ °م وهي التي نحصل من الخلية القياسية فقط بأن $[Ag^+] = 0.01 \text{ مول / لتر}$ جزئياً .



تفاعل الخلية :

الحل : لإيجاد معامل التركيز لتفاعل المصين في المعادلة السليمة.

$$\frac{1}{2.303} = \frac{1}{2.303} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{[Zn^{2+}][Ag^+]^2}{[Zn(s)][Ag(s)]^2} = Q$$

ومعادلة التفاعل بين أن التفاعل يتضمن إلكترونين ، لذلك $z = 2$ ،
فيالتعويض في معادلته نبرنسنت :

$$E = \frac{13.6 \times 2^2}{n^2} \text{ لو } Q$$

فاننا نحصل على :

$$E = 1.5611 \text{ فولت} - \frac{13.6 \times 2^2}{2} \times \frac{1}{2.025} = 1.5611 \text{ فولت} - 0.2996 \text{ فولت} = 1.2615 \text{ فولت}$$

$$E = 1.5611 \text{ فولت} - 0.105 \text{ فولت} = 1.4561 \text{ فولت}$$

أي أن زيادة تركيز أيونات الفضة $[Ag^+]$ من ٠.١ إلى ١.٥ مولي جزئي بسبب
زيادة في الجهد مساوي ٠.١ فولت تقريبا ، وللتدقيق البسيط في معادلة نبرنسنت ،
يسمى ذلك ، أن النقص في تركيز أيونات الخارصين Zn^{2+} ، يؤدي إلى زيادة في
الجهد .

لاحظ أن قيمة E لخلية الخارصين والفضة القياسية ، ستكون $\frac{1}{2}$ أو ١ ؛
و لاحظ أن لو عايرتم ١ = صفرا ، وأن معادلة نبرنسنت تقول أن جهد الخلية E
يساوي E° عندما تكون الخلية قياسية .

تكون الخلية قياسية .

المثال (١٢ - ١٥) :

في خلية كاديوم وغار انهيدروجين تسود الظروف التالية

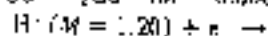
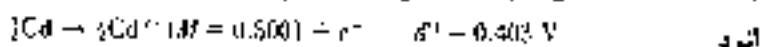
$$P_{H_2} = 1 \text{ كيلن} ، P_{Cd} = 1 \text{ كيلن} ، [H^+] = 1 \text{ جوى} ، [Cd^{2+}] = 0.01$$

(أ) اكتب معادلاتفاعل الاقطاب (ب) اكتب معادلة لتفاعل الخلية
واحسب جهد خلية الكاديوم وغار الهيدروجين القياسية ، (ج) احسب جهد
الخلية تحت الظروف المذكورة في بداية المسألة .

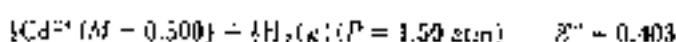
الحل : لما كان للقطب Cd/Cd^{2+} جهد ساكنه قياسي أعلى ، فإنه سيكون الأنود
تحت ظروف الحالة القياسية ، وسنضمن بأنه الأنود أيضا تحت الظروف المذكورة ،
فإذا كن نضيفنا غير صحيح فإن الجهد المحسوب سيكون سلبا ولكن القيمة

ستكون صحيحة .

(ب) التفاعلات على أسس مكافئ واحد هي :



(ج) التفاعل الخلية هو مجموع تفاعلات الأقطاب :



أجـ (د) من تفاعل الخلية نستطيع أن نكتب قيمة Q :

$$\frac{\frac{1}{2}(1.00 \times 10^{-3})(1.000)}{1.20} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{[\text{H}^{+}]} = Q$$

وبالتمويض في معادلة نيرنست (١٢ - ١١) نحصل على :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q = 0.403 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{\frac{1}{2}(1.00 \times 10^{-3})(1.000)}{1.20}$$

$$E = 0.403 + 0.0839 = 0.487 \text{ فولت}$$

والقيم الموجودة في المعامل Q قد تبدو مربكة لأننا نعوض بالتركيزات الجزيئية والضغط بها . والواقع أن Q يجب حسابها من نشاطات التركيزات التفاعلية للأنواع المشاركة في التفاعلات . ملاحظة التركيزات الجزيئية للمواد المذابة وضغوط الغازات ليست إلا قيما تقريبية للنشاطات التي لا وحدات لها .

وبتحليل الخلية على أساس مبدأ لوتشاتلييه نحصل على نتيجة كمية تتفق مع نتيجة الحساب باستخدام معادلة نيرنست :

١٢ - ١١ ثابت الاتزان لتفاعلات الخلية THE EQUILIBRIUM CONSTANT FOR CELL REACTIONS

عندما تموت الخلية فإن جهدها = صفراً ، أي إن $E = 0$ صفراً . فإذا كانت الخلية المبنية بتمسكة ، فإن التفاعل المسؤول عن الجهد يكون في حالة

الانزان ويكون معامل التركيز Q مساويا لثابت الاتزان (انظر المعادلة ١١ - ١٢) ومن تحليل معادلة بيرنست يمكن أن نرى أننا نستطيع تعيين ثوابت الاتزان من نتائج

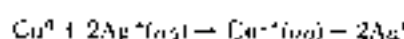
$\% = \frac{0.092}{2} - \%$ لو Q معادلة بيرنست
 فى الخلية المتعكسة المبينة " = صفر ، Q مساوي ثابت الاتزان
 وباجراء هذه التعويضات يصبح معادلة بيرنست : صفر = $\frac{0.092}{2} - \%$ لو Q

$$\text{أو } \% = \frac{0.092}{2} \text{ لو } Q \quad (12 - 12)$$

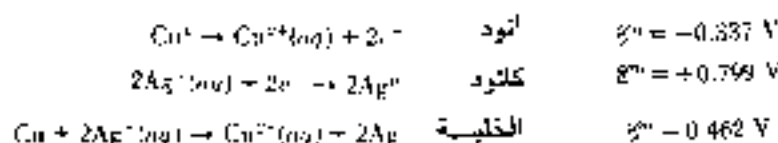
وبكثنا المعادلة ١٢ - ١٢ من حساب ثوابت الاتزان للتفاعلات التأكسد والاختزال من جهود التأكسد القياسية .

المثال (١٢ - ١٦) :

احسب ثابت الاتزان للتفاعل :



الحل : نستطيع أن نعرف على هذا التفاعل كتفاعل لخلية التحاسى والفضة ، وتفاعلات الأقطاب هي :



وبتعويض في المعادلة (١٢ - ١٢) :

$$\text{لو } K = \frac{\mathcal{E}^0}{0.092} = \frac{0.462 \times 2}{0.092} = 10.71$$

$$K = 10.71 \approx 10 \times 1.1 = 10.7 \approx 10.7 \times 10^1 = 107$$

ونتيجة ثابت الاتزان هنا كبيرة جدا ونعنى أن التفاعل يميل بقوة الى تكوين التوليع Cu^{2+} ، Ag^0 . نعلم محلول مملح من املاح الفضة على انصصال

بمعدن نحاس سيختزل كل النفضة . ولا تبقى كمية ملموسة من ملح النفضة في المحلول .

CONCLUSION

١٢ - ١٥ كلمة ختامية :

لقد كانت الدراسات الكهروكيميائية هامة جدا في تطوير انجياة الحديد نظريا وتكنولوجيا ومن حيث التكيف . فلنتمور مثلا كيف كانت الحياة ستكون بدون الطاقة الكهربائية . ان علماء اليوم والمهندسين مهتمون جدا بتطوير مصادر جديدة للطاقة ؛ وطرق مختلفة لخرن هذه الطاقة . ولكي نتفادي طوثر جونا ، وفي نفس الوقت نفي باحتياجات الناس ، فان الكيمائيين الكهربائيين يبحثون طرق تحويل الطاقة الكيميائية الى شغل . وان نوعية الحياة انبثريسة ، وحتى استمراريتها ، تعتمد على نجاح هذه المحاولات .

اسئلة ومسابئل

١٢-١ : ما الفرق الاساسي بين تقصيرات فولتا ودلفاني لتجارب ومسابئل سيتحان الضفدسة ؟

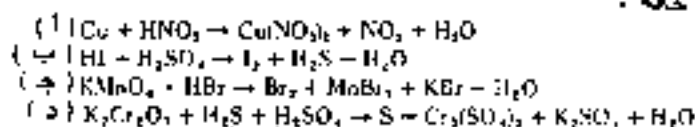
١٢-٢ : اعط اسبابك لتأييد أو معارضة أن ال عمود فولتا هو أكثر الاكتمالات العلية أهمية خلال القرون الثلاثة الاخيرة ؟

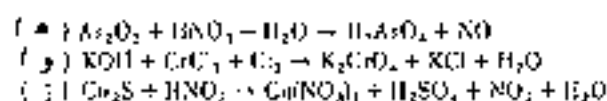
١٢-٣ : الشكل (١٢ - ٦) يصور قلبه تركيز . فاذ كانت القوة التي تولد التيار بسبب الميل لمساواة تركيز Cu^{2+} في كل قسم ، فاي جانب هو الانود ؟

١٢-٤ : ما الملامح الرئيسية لنخلة الفولفية المقادرة على انتاج جهد عال ومبار

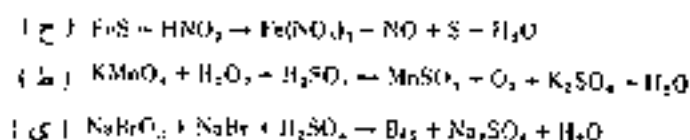
١٢-٥ : مرتب (١) التأكسد ، (ب) العامل المؤكسد ، (ج) العامل المختزل .

١٢-٦ : من المعادلات التالية، تعرف على العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل حالة .

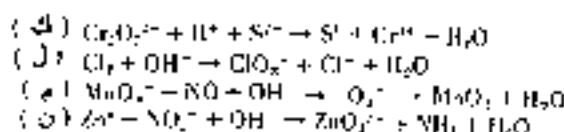




لاحظ أن كلا الحنمرين في Cr_2S_3 يتعرضان لتغيير شكلي في حالة التأكسد.



في المثال (ي) ناتج التأكسد مشابه لناتج الاختزال .



١٢-٧ : احسب الاوزان المكافئة للعوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة في كل من التفاعل في المسئلة (١٢ - ٦) .

١٢-٨ : احسب عبارة (أ) محلول يتكون من (١٠٠ ج) جرام — من حمض النيتريك في ٥٠٠ مل من المحلول وطبقا للتفاعل (أ) في المسئلة (١٢-٦) ،
(ب) ٢٢ جرام من HBr من محلول يتفاعل طبقا للمعادلة (ج) في المسئلة (١٢-٦) ، (ج) ٢٥٠ جرام من H_2O_2 في ١٥ مل من محلول يتفاعل طبقا للمعادلة (ط) في المسئلة ١٢-٦ ، (د) ١٠٠ جرام من H_2SO_4 في ٥٠ مل من محلول يتفاعل طبقا للمعادلة (ط) في المسئلة ١٢ - ٦ .

١٢-٩ : احسب عبارة كل من المحاليل التالية ، مع مراعاة الرجوع الى الجزء المناسب في المسئلة ١٢-٦ للتفاعل الذي يشترك فيه الحديد :

- ٢٥٠ جرام من HNO_3 في ٥٠٠ مل من المحلول [الجزء (ا)]
- ٢٥٠ جرام من HNO_3 في ٥٠٠ مل من المحلول [الجزء (هـ)]
- ٣٠٠ جرام من $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في ٢٥٠ مل من المحلول [الجزء (جـ)]
- ٥٠٠ جرام من CrCl_3 ٧٥٠ مل من المحلول [الجزء (و)]
- ١٠٠ جرام من H_2O_2 ٢٥٠ لتر من المحلول [الجزء (ط)]
- ٢٤٠ جرام من NaBrO_3 ١٧٥ لتر من المحلول [الجزء (ي)]

١٢-١١ : كم غزاداي في كل من (١ - ١٠٠ هـ ١٧ كولوم) (ب) تيار ٥ أمبير بعد مدة ٢/١ يوم (ج) ١٠٠٠٠٠ أمبير ثانية ؟

١٢-١١ : محلول نترات فضة $AgNO_3$ في الماء تركيزه ٠.٠١ م ، تعرض لترين منه للتحليل الكهربائي بواسطة تيار ثابت مقداره ١.٠٠٠ أ. أمبير لمدة ١٠.٠ ساعات (أ) اكتب معادلات الأنود والكاثود والخلية . (ب) كم وزن معدن الفضة المترسب عند الكاثود ؟ (ج) كم حجم غاز الأكسجين الجاف المتصاعد عند الأنود مقياساً في الظروف القياسية (م ص د) ؟ (هـ) ماهي معيارية أيون الفضة في المحلول عند نهاية التحليل الكهربائي ؟

١٢-١٢ : محلول كبريتات نحاس $CuSO_4$ في الماء حله كهربائياً لمدة ٠.٠٠١ ساعات نتج ١.٠٠ جرام من معدن النحاس . (أ) اكتب معادلات الأنود والكاثود والخلية ، انظر الجدول ١٢ - ١ . (ب) ما هي متوسط التيار ؟ (ج) ماهو وزن وحجم الأكسجين الناتج في الظروف القياسية (م ص د) ؟ (هـ) كم وزن $CuSO_4$ الذي يتحلل ؟

١٢-١٣ : بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي لحمض الكبريتيك المخفف باستعمال تسار ثابت مقداره ١.٥٠ أ. أمبير لمدة ١.٢٥ ساعة ، كان حجم الهيدروجين المتجمع فوق المحلول يساوي ٨٧ مل ، والضغط الكلي للغاز فوق المحلول ٧٥٥ تور . ودرجة حرارته ٢٢ م ، وخسفت بخار المحلول ١٨ تور . بفرض أن معادلة تفاعل الكاثود هي : $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ احسب الشحنة على الإلكترون بالكولوم .

١٢-١٤ : مر تيار ثابت لمدة ٢.٠ 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 المحلول ؟ (ب) كم عدد جرامات معدن النحاس الناتجة ؟ (ج) احسب حجم الأكسجين الجاف الناتج عند درجة ٢٥° م و ٧٧٠ تور (د) كم كانت الأمبيرية (التيار) خلال التحليل الكهربائي ؟

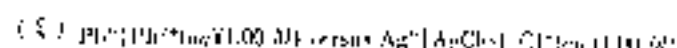
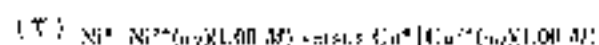
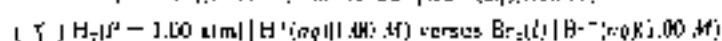
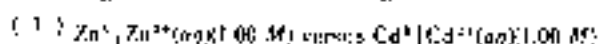
١٢-١٥ : (أ) اشرح أساس التفاعلات الكيميائية ، ما الفرق بين الخلايا المنعكسة وغير المنعكسة ؟ (ب) لماذا يكون عمود فولتا غير منعكس ؟ (ج) لماذا تكون الخلية الجافة (الشكل ١٢ - ٨) غير منعكسة ؟

١٢-١٦ : يكون احتراق الجرافيت تحت الظروف القياسية محسباً بانخفاض

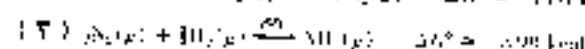
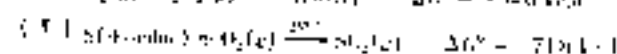
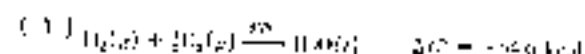
في ملحة الوضع الكيمائية مقداره - ٩٤ كيلو كالوري / مول من الجرافيت ،
عما هو الحد الأقصى للجهود لخلية وقود الكربون والاكسجين التي تعمل
تحت ظروف الحالة القياسية ؟ (انظر المعادلة ١٢ - ٩) .

١٢-١٧ : عرف (ا) انتطاب القياسي و (ب) الخلية القياسية ، (ج) ارسم
رسما تخطيطيا لخلية قياسيه مستعلا أي قمتين من الجدول (١٢ - ٣) مع
العناية ببيان الأجزاء . (د) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية .

١٢-١٨ : (أ) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية لخلايا فولتية تتكون من
ازواج الانطاب الميمنة في أسفل المسانه ، (ب) احسب جهد الخلية لكل
منها . (ج) احسب التغير في طاقة الوضع الكيمائية التي تصحب مرور
١ مول من احدى من الشحنة في ظروف الحالة القياسية في كل حالة .



١٢-١٩ : قيس التغير في ملحة الوضع الكيمائية القياسية ΔG° بطرق قياس
الحرارة لتفاعلات التأكسد والاختزال المبينة فيما بعد (أ) فإذا تم ابتكار
خلايا فولتية مكن فيها هذه التفاعلات مؤونة عن القوة الدافعة
الكهربائية : فما هي قيمة الجهد ؟



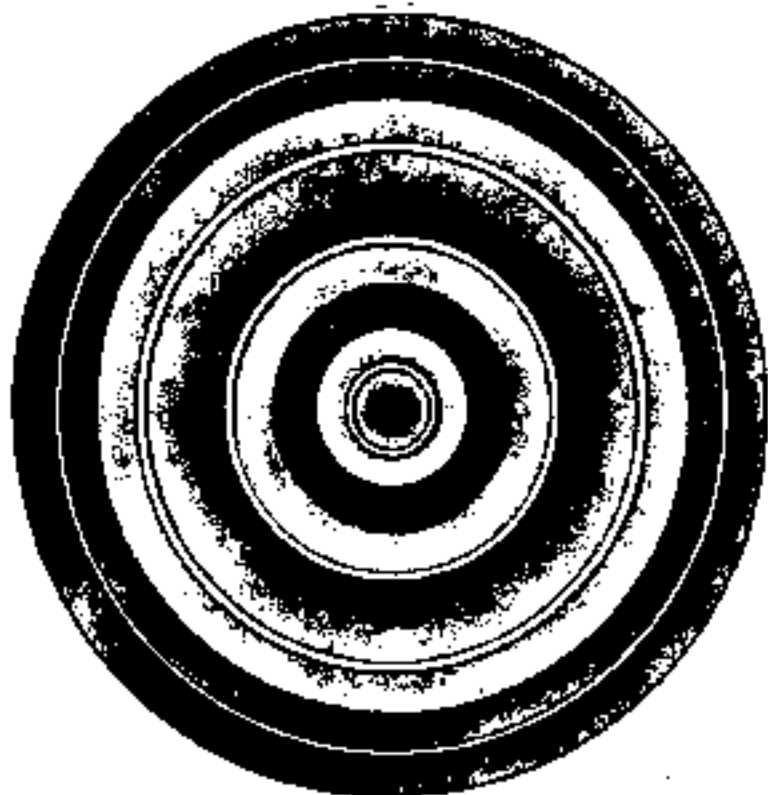
(ب) ارسم رسما تخطيطيا لخلية فولتية ممكنة يكون فيها التفاعل (٢) هو
تفاعل الخلية ، بين الانود والكاثود .

١٢-٢٠ : خلية فولتية مكون من قطب فضة $\text{Ag}^{+} | \text{Ag}^{\circ}$ فيه مركزير ايونات الفضة
 Ag° يساوي ٥٤٠ جرامي ، وقطب $\text{Ni}^{2+} | \text{Ni}^{\circ}$ فيه مركزير ايونات
النيكل Ni^{2+} هو ١٥٠ جرامي . (ا) ارسم الخلية رسما تخطيطيا
(ب) اكتب معادلات الانود والكاثود والخلية على أسس مكاني واحد .
(ج) احسب القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية . (د) احسب

نابت 'الإنزان لتتاعن النطية (هـ) احسب القوة الدافعة الكيراثية للخلية المذكورة (و) احسب النعير في طاقة الوضع الكيراثية/يسسة على اساس الساعلات كما كتبت في الجزء ا ب (ز) هل تتفق قيم % و % الناتجة في الاجزاء ا ج د و ا هـ) على الدوالي مع مبدأ لوفستاتليه ؟

٢١-٢٢ : كير المسائنه (١٢ - ٢٠) مع الخلايا التالية :

- (أ) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}^{+}(\text{aq}) (1.00 \text{ M}) \text{ versus } \text{H}_2(\text{g}) (P = 1.00 \text{ atm}) | \text{H}^{+}(\text{aq}) (5.0 \text{ M})$
 (ب) $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) (0.10 \text{ M}) \text{ versus } \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) (0.010 \text{ M})$
 (ج) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) (0.10 \text{ M}) \text{ versus } \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) (0.010 \text{ M})$
 (د) $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Br}^{-}(\text{aq}) (0.010 \text{ M}) \text{ versus } \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) (0.010 \text{ M})$



الفصل الثالث عشر

الأحماض والقواعد والاتزانات الأيونية

ACIDS, BASES, AND IONIC EQUILIBRIA

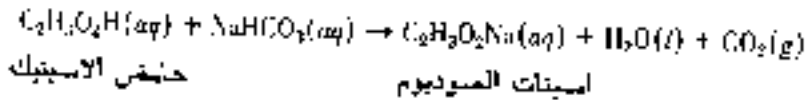
١٢ - ١ خواص الأحماض والقواعد

THE PROPERTIES OF ACIDS AND BASES

عرفت الأحماض منذ وقت طويل على أنها مركبات غير عادية ، وأكثر
حامية معروفة لهذه المركبات هي مذاقها الحامض ، ولكن خواصها علمية أخرى
كثيراً قد اكتشفت لهذه المركبات ، ومن الأمثلة على ذلك ذوبان الحديد والتصدير
والحارصين وملزات أخرى كثيرة في الأحماض مسحوية بنحور غاز الهيدروجين
وذلك طبقاً للمعادلة :

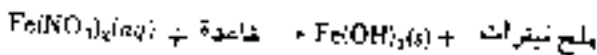


كذلك تتفاعل الأحماض مع الكربونات مسببة طرد غاز ثاني أكسيد الكربون .
وتتفاعل الخل (حامض الأسيتك) مع هودا الخبز NaHCO_3 يعتبر
مثالا جيدا على هذا النوع من التفاعلات .



وتسبب بعض الأحماض تغيرا في لون بعض المركبات العضوية ، وتسمى
هذه المركبات عادة بالكواشف حيث أنها تستعمل للكشف عن وجود الحامض .
ومثال على ذلك ؛ عباد الشمس الذي يتغير لونه من الأزرق إلى الأحمر في وجود
الحامض ، وكذلك مركب نيلول مثاليين الذي يتغير من اللون الأحمر إلى
معيم اللون في وجود انحامض .

وتستعمل الأحماض في كثير من التفاعلات التي تجرى في المحاليل كعوامل
مساعدة ، أي أن الأحماض ضبت في انغالب زيادة في سرعة التفاعل دون أن
تستهلك في التفاعل . وقدرة انحامض على تنشيط المعامل مقياس لقوته كحامض .
والمركبات التي تعادل تأثير الأحماض اكتشفت لأول مرة في رماد النباتات ،
وسميت بالقلوية وهي مأخوذة من العربية من القلي وهو نوع من النباتات .
والآن تسمى هذه المواد القواعد . والمحاليل المائية للقواعد لها ملمس لزج
ومذاق مر كالحصون . ومن القواعد العلية الأمونيا والمعلون وبالكربونات الصونا
وتتفاعل القواعد مع محاليل مائية لاملاح الفلزات الثقيلة لمكون هيدروكسيدات
غير ذائبة ، مثال على ذلك ؛



وبما أن القواعد تعكس تأثير الأحماض ، فإن الكواشف اللونية عندما
تتفاعل القواعد مع الأحماض ويستتفد الحامض من بيئة المفاعل ؛ أي أنها تتسبب
في تغير لون عباد الشمس من الأحمر إلى الأزرق ، وتعطي تونا ورديا لمحللول
النيلول مثاليين . وحين تترج كميّات متكافئة من انحامض والقاعدة ينتج محلول
متعادلا ، ولا يسبب هذا المحلول انتاج طرد غاز الهيدروجين أو غاز ثاني أكسيد
الكربون حين يضاف الخارصين أو بالكربونات السوداء له . وليس له تأثير

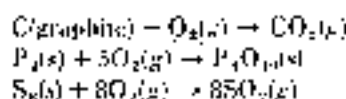
على لون عماد الشمس أو لون الفينوفثالين . وليس له الملبس اللزج أو المذاق الحامض أو المر . وقد يكون طعم هذا المحلول مالحا لان الحوامض والقواعد تتفاعل مع بعضها لتكوين املاح .

١٢ - ٢ نظريات الاحماض والقواعد THEORIES OF ACIDS AND BASES

Early speculations

التفكيريات الاولى :

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 ساء غيا بعد الاكسجين ، ان عددا من المواد الحامضية تتكون من اتحاد الاكسجين مع انلازمات . أمثلة على ذلك : -



والاكسيد ، CO_2 ، P_4O_{10} ، SO_2 تمطي محاليل حامضية حين تنذاب في الماء . وقد اخطأ لاموازيبه حين اشار الى ان جميع الاحماض تحتوي على اوكسجين . وفي عام ١٨٠٨ استطاع السير همفري ديفي ان يبين من خلال تجاربه عنمية ان غاز كلوريد الهيدروجين HCl يكون حامض الهيدروكلوريك حين يذوب في الماء ، وهذا الحمض لا يحتوي على اوكسجين ، وبذت نظرية لاموازيبه انذاك تنقذ الدعم . وببداية عام ١٨١٦ استطاع ديفي ان يحل اللغز ويبين ان الهيدروجين وليس الاكسجين هو العنصر المميز لجميع المركبات الحامضية . وقد لانسى استنتاج ديفي قبولا تدريجيا حيث انه بعد اجراء العديد من التجارب تمت صحة نظرية الهيدروجين .

نظرية ارينيوس للاحماض والقواعد

The Arrhenius theory of acids and bases

استطاع المعلم ارينيوس في اواخر القرن التاسع عشر تطوير نظرية تتعلق

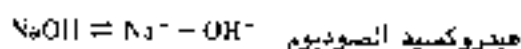
بنسب المذلل الالكتروليتية ، وهي تنقسم الالاماض والقواعد انظر الى الباب ١١ . وكانت اطروخته الرئيسية لهذه النظرية هي انه حين اذابة الاملاح والالاماض والقواعد في الماء تتأين جزيئات المذيب جزئيا ، أو تنفصل الى ايونات ،



أرينيوس Svante Arrhenius

وهذه تجعل المحلول بوصلا للتيار الكهربائي ، وهكذا فان هذه المذلل لها قدرة غير عادية على التوصيل الكهربائي .

وقد عرف أرينيوس 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 المذلل المائية ، ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية : —



وحسب نظرية أرينيوس ينتج التفاعل عن اتحاد ايون الهيدروجين H^+ مع ايون الهيدروكسيد OH^- ليكون الماء طبقا للمعادلة :

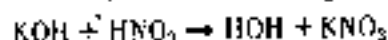


تعاادل

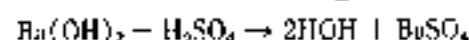
أمثلة على تفاعلات التعادل :



ملح ماء حامض قاعدة

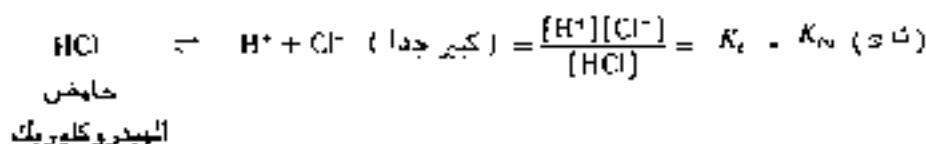
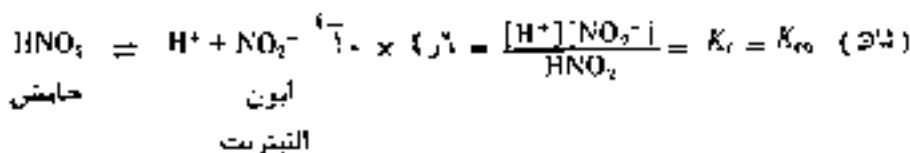
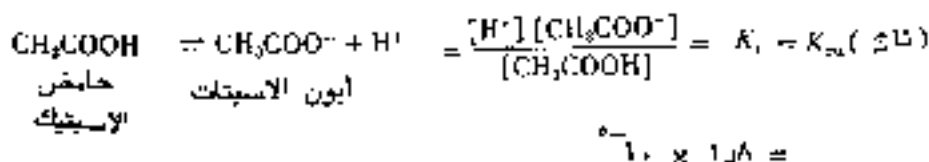


ملح ماء حامض قاعدة



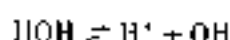
ملح ماء حامض قاعدة

وقد طبق أرنست في نظريته كيمياء . فقد أوضح أن ثابت الاتزان للتفاعل الأيوني هو مقياس مباشر لقوة الحامض . فكلما زاد ثابت الاتزان زاد تركيز أيونات الهيدروجين . والتي أمثلة على ذلك .



نرى أن ثابت الاتزان K_a أو ثابت الحامض النيتروز أعلى ٢٥ مرة من ثابت الاتزان لميون حامض الأسيتيك . أي أن حامض النيتروز أقوى من حامض الأسيتيك وثابت الاتزان لميون الحامض أو القاعدة يسمى بثابت التاين ويرمز له بالرمز K_a

كان أرينيوس يعلم بأن أنقى ماء بالإمكان الحصول عليه لديه قابلية لتوصيل التيار الكهربائي ، ولكي يفسر هذه الظاهرة اقترح أن الماء يتأين إلى درجة صغيرة ويعطي أيونات H^+ و OH^- طبقا للمعادلة



وثبت الأتزان لهذا التآين يعطى بالمعادلة



$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_w \text{ (ثابت)}$$

ويجب أن يكون تركيز H^+ و OH^- متساويا في الماء النقي لأنها يتكونان بنسبة مولية 1 : 1 وقد وجد أن تركيز كل منهما عند $25^\circ C$ مساوي 1.0×10^{-7} مول/لتر أي أن $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ مول / لتر

وبوضع هذه القيم في المعادلة 2 - 12 نحصل على :



$$\frac{(1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7})}{[H_2O]} = K_w \text{ (ثابت)}$$

ومن الممكن أن نعين تركيز الماء من المعادلة 1 - 12 ، فإذا خكون 1.0×10^{-7} مول / لتر من أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيد فإن 1.0×10^{-7} مول/لتر من الماء قد استهلك وكما نعلم 1 مول من الماء أو 18.0 غم من الماء يمثل 55.5 مول . فإذا استهلك 1.0×10^{-7} مول من 55.5 مول فإن تركيز الماء يبقى تقريبا ثابتا .

ولذا ، نستطيع كتابة المعادلة 2 - 12 ، على النحو التالي .

$$K_w [H_2O] = [H^+][OH^-] \text{ ثابت}$$

وحاصل تآين الماء $[H^+][OH^-]$ يعتبر ثابتا ، بمباستعمال تركيز H^+ وتركيز OH^- عند $25^\circ C$ نحصل على ثابت جديد قيمته 10^{-14} عند $25^\circ C$ هو ثابت تآين الماء

$$K_w = K_{eq} [HOH] = [H^+][OH^-]$$

اي ان $[H^+][OH^-] = 10^{-14} \times 10^{-14} \times 10^{-14} \times 10^{-14} = 10^{-14}$ عند $25^\circ C$ ملاحظ ان الحاصل $[H^+][OH^-]$ لا يمكن ان 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 (١٢ - ١) :

احسب تركيز OH^- في محلول 3.0×10^{-2} جزيئي من حامض الهيدروكلوريك عند $25^\circ C$ مالحل : بما ان حامض الهيدروكلوريك يتأين كليا فان تركيز H^+ يساوي 3.0×10^{-2} جزيئي .

اي ان ٣ مول من HCl تنتج ٣ مول من H^+ طبقا للمعادلة $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (تركيز H^+ الناتج عن تآين الماء صغير جدا بالنسبة للكمية ٣ مول الناتجة عن تآين HCl ولذا بهمل)
الحاصل الايوني للماء

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \times 10^{-14} = K_w$$

وبتعويض قيمة $[H^+] = 3.0 \times 10^{-2}$ مول / لتر نحصل على

$$[OH^-] = 10^{-14} \times 10^{-14} = 3.3 \times 10^{-17}$$

اي ان $[OH^-] = 3.3 \times 10^{-17}$ مول / لتر

استئلة لم تحب عليها نظرية أرنيوس

Questions unanswered by the Arrhenius theory

يوجد هنالك نقص في نظرية أرنيوس ، ويمكن تلخيص ذلك في ما يلي :

- ١ - النظرية محدودة للمحاليل المائية ،
- ٢ - هنالك مواد كالألومينا وبعض المركبات النيتروجينية الأخرى التي لا تحتوي على مجموع الهيدروكسيل ، ولكن عند اذابتها في الماء تكون محلول قاعديا
- ٣ - هنالك بعض الأملاح التي لا تكون محاليل متعادلة حين اذابتها ولا تستطيع

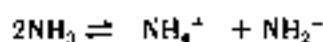
النظرية تفسر ذلك . فمثلا ملح الحامض الضعيف أمينات الصوديوم وهو لا يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل يعطي محلولاً قاعدياً في الماء وملح القاعدة الضعيفة كلوريد الأمونيوم NH_4Cl الذي لا يحتوي على أيونات هيدروجين متبقية يعطي محلولاً حامضياً عند ذوبانه في الماء .

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 الأيون الموجب (الكاتيون) المميز للمذيب ، وإن القاعدة هي أية مادة تمنح الأيون السالب (أنيون) المميز للمذاب .

والمذبات غير الماء التي تمت عليها الدراسة تتضمن الأمونيا السائلة NH_3 وسائل ثنائي أكسيد الكبريت SO_2 . كل من هذه المذيبات يتأين ليكون الأيون الموجب والأيون السالب

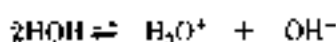


أيون الأميد أيون
الأمونيوم



أيون أيون
الكبريتيت الكبريتيت

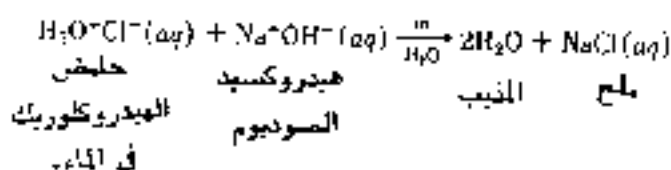
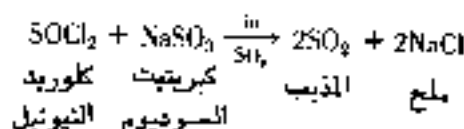
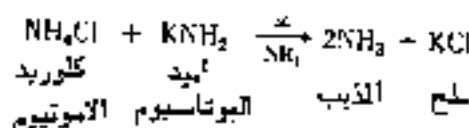
ونستطيع تبثيل تأين الماء بمعادلة مماثلة



أيون أيون
الهيدروكسيد الهيدرونيوم

وأيون الهيدرونيوم هو عبارة عن أيون هيدروجين ممتص ، أو بروتون ممتص

hydrated أي بروتون مرتبط بجزيء ماء ، فهو الايون الموجب للمذيب الماء وطبقا لنظرية النظام المذيب للاحماض والقواعد يعرف تفاعل التفاعل بالتحكيم الايون الموجب مع الايون السالب ليكون المذيب والملح .
أمثلة على ذلك :



لاحظان NH_4^+ و H_3O^+ هي عبارة عن بروتونات متميئة ، ففي سائل الأمونيا يكون البروتون مذابا في الأمونيا $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ وفي الماء يكون البروتون مذابا في الماء $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ بالرغم من أن نظرية النظام المذيب تعم نظرية أرينيوس للاحماض والقواعد ويمكن أيضا تطبيقها على الأنظمة غير المائية ، إلا أنها لا زالت غير قادرة على تفسير تصرف بعض المواد كتواعد في المحاليل المائية بالرغم من عدم وجود مجموعة الهيدروكسيل بهما . وبالإضافة الى ذلك يوجد هناك مواد تحتوي على أيون NH_4^+ ولكنها تتصرف كتواعد في الأمونيا . وعلى أية حال فإن نظرية النظام المذيب تعتبر مفيدة جدا في مقارنة وتصنيف التفاعلات في الوسط غير المائي .

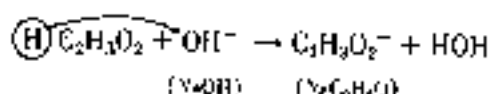
نظرية برونستد ولوري للاحماض والقواعد :

The Bronsted-Lowry proton theory of acids and bases

اقترح العالمان برونستد ولوري في مطلع القرن العشرين تعريف لاحماض

بأنه المادة التي يمكن أن تمنح برونوتا ، وأن القاعدة هي المادة التي تكتسب برونوتا .

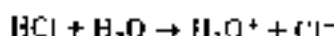
هذا التعريف الجديد للحامض والقاعدة لا يتناقض مع نظرية أرينيوس .
فإنه وفقا لهذا التعريف لا زال حامض أرينيوس حامضا ، وقاعدة أرينيوس قاعدة .
عندئذ يتفاعل حامض الأسيتيك مع هيدروكسيد الصوديوم فإنه يعطي برونوتا لهيدروكسيد الصوديوم .



وحسب قاعدة برونستد ولوري يعتبر هيدروكسيد الصوديوم قاعدة لأنه يكتسب البروتون وليس لاحواته على أيون الهيدروكسيد . وقد أكتبت نظرية برونستد ولوري على دور المذيب كحامض أو كقاعدة . فعند يذوب كلوريد الهيدروجين HCl ذو الرابطة التساوية 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 مادة بحامض الهيدروكلوريك يكون متائنا الى درجة كبيرة في الماء . هذه الملاحظة تبين أن المذيب يعتبر أكثر من مستودع لتئين 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 طبقا لنظرية أرينيوس .
يكتسب البروتون الذي يمنحه HCl بسهولة ليكون أيون الهيدرونيوم H₃O⁺ وفي مذيبات أخرى لا يكون انتقال البروتون بهذه السهولة وفي هذه المذيبات

باعتبار محلول HCl حامضاً ضعيفاً .

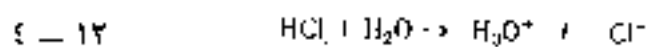
وهكذا نرى أنه طبقاً لتعريف برونستيد ولوري يعتبر HCl هو الحامض

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 مقابلها ، حسب

نظرية برونستيد ولوري . وكذلك على ذلك نأخذ التفاعل التالي :



١٣ — ٤

القاعدة الحامض
المقابلة المقابل

فحسب هذه المعادلة يفقد HCl البروتون ويتحول إلى القاعدة المقابلة Cl^- ،

وبالمقابل تكتسب القاعدة H_2O البروتون ويتحول 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 أثرنا

إلى اتجاه التفاعل في المعادلة ١٣ — ٤ يسهم مفرد لتبين أن التفاعل غير عكسي .

وكثير من الحموض المعدنية المعروفة مثل HNO_3 و H_2SO_4 و $HClO_4$ تتأين

سليماً تماماً في الماء وتسمى هذه الأحماض بالأحماض القوية . ولكن حتى عند اذابة

حامض الأسيتيك في الماء ، نرى أن توسيل محلوله للتيار الكهربائي يكون ضعيفاً

وهذا يشير إلى عدم وجود أدوات كافية ، وعلى هذا على أن معظم حامض

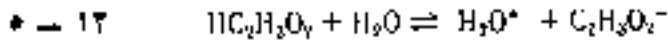
الأسيتيك الذائب يبقى في الحالة الجزيئية .

ولدى تفاعل مثل هذا الحامض مع القواعد ، نلاحظ أن التفاعل يصل إلى

حاله الاتزان ، وعندها يكون معظم الحامض في الحالة الجزيئية . ويمكن سبيل

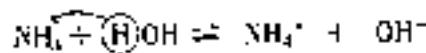
هذا التفاعل في التام يساهم في إثبات أن التفاعل عكسي ، كما هو مبين في

المعادلة التالية :



القاعدة	الحامض	القاعدة	الحامض
المقابلة	المقابل		

والقاعدة المقابلة في هذا التفاعل هي أيون الاسينات $C_6H_5O_7^-$. وبمقارنتها مع القاعدة المقابلة في التفاعل (١٣ - ٥) أي أيون الكلوريد Cl^- ، نرى أن أيون الاسينات 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 يعرف الماء كحامض وقاعدة . فمثلاً حين إذابة غاز الأمونيا في الماء يصبح المحلول قاعدياً ويمكن تمثيل هذا التفاعل حسب نظرية برونستد ولوري بالمعادلة التالية : -

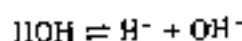


قاعدة	حامض	حامض	قاعدة
مقابلة	مقابل		

في هذه الحالة يفقد الماء بروتونا ، وتكتسبه الأمونيا ، لذا يعتبر الماء في هذه الحالة حامضاً وتعتبر الأمونيا قاعدة .

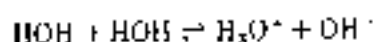
وهذا التفاعل لا يصير حتى النهاية ، ويتضح ذلك من انخفاض قدرة محلول الأمونيا على التوصيل الكهربائي ويشير ذلك إلى أن عدد الأيونات الموجودة في المحلول قليلة نسبياً .

والماء والمواد المثيلة الأخرى التي لها القدرة على فقد أو اكتساب البروتونات في آن واحد تسمى بالمواد الأمفبروتونية *amphiprotic* . ولقد عرّف أرينيوس



القدرة المنخفضة جدا للماء على توصيل التيار الكهربائي بمعادلة التالية. —

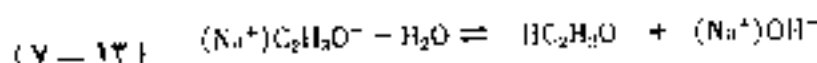
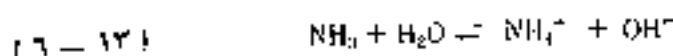
أما نظرية برونستد ولوري فتفسر هذه الخاصية بانتقال البروتون من جزيء ماء إلى جزيء آخر لأن الماء يعتبر مادة أمفيبروتونية .



ويعبر عن الحاصل الأيوني للماء طبقا لنظرية برونستد ولوري بالعلاقة :

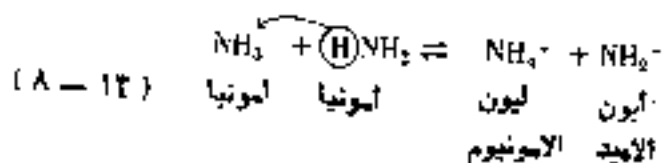
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ عند } 25^\circ \text{ م} .$$

والفرق الرئيسي بين نظرية برونستد ولوري ونظرية أرينيوس هو تعريف القاعدة . فنظرية برونستد ولوري تمنحنا الوسيلة لتفسير قاعدية مركبات كثيرة مثلا الأمونيا ومركبات نيتروجينية أخرى وكذلك قاعدة الأيونات التي لا تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل . نحن إذ ذاك أي من هذه المواد في الماء تكتسب بروتونا منه وتحمل أيون الهيدروكسيد . والمعادلات التالية توضح كيف تتصرف هذه المواد كتواعد طبقا لنظرية برونستد ولوري وذلك باكتساب بروتون من الماء : —



القاعدة	الحامض	الحامض	القاعدة
المقابل		المقابل	المقابل

ونظرية برونستد ولوري تنطبق على أي نظام يحتوي على مذيب قادر على إعطاء أو اكتساب بروتونات . وتتضمن هذه الأنظمة المذيبات العالية مثل الـ الأمونيا والكحول الإيثيلي وحامض الأسيتيك بالإضافة إلى الماء . وانفصال البروتون في هذه المذيبات يمكن تمثيله بالمعادلات التالية : —

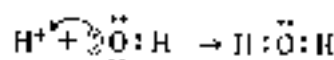


وبما أن الكحول الإيثيلي يعتبر حامضاً ضعيفاً وأيون الأيتوكسيد قاعداً قوية فإن الاتزان الممثل في المعادلة 12 - 9 يسير باتجاه اليسار إلى درجة كبيرة .

نظرية لويس. للأحماض والقواعد :

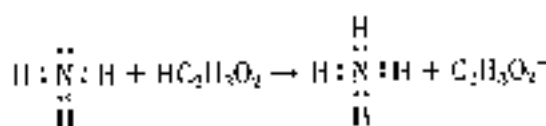
The Lewis theory of acids and bases

تعتبر القواعد من وجهة نظر لويس وهو أحد رواد النظرية الإلكترونية للروابط ، بأنها الجزيئات أو الأيونات التي لها القدرة على منح زوج من الإلكترونات لتكوين الروابط التساهمية ، وأن الحامض هو المكتسب لهذه الإلكترونات . وجميع المواد التي تنطبق عليها نظرية لويس نطبق عليها كل من نظريتي أرينيوس وبرونسند ولوري . ولكن نظرية لويس أضحت العديد من المواد إلى قائمة الأحماض والقواعد ، بحسب نظرية أرينيوس يعتبر تفاعل الحامض والقاعدة اتحاد أيوني H^+ و OH^- ليكونا جزيء الماء ، ولكن بحسب نظرية لويس يعتبر هذا التفاعل تفاعل حامض وقاعدة لأن أيون H^+ يكتسب زوجاً من الإلكترونات من OH^- لتكوين رابطة تساهمية طبقاً للمعادلة التالية : -



وحسب نظرية برونسند ولوري يعتبر تفاعل الأمونيا مع حامض الأسيتيك تفاعل حامض وقاعدة لأن الحامض يفقد بروتوناً لتكتسبه القاعدة (الأمونيا) ، أما بالنسبة لنظرية لويس فيعتبر هذا التفاعل تفاعل حامض وقاعدة لأن هذا التفاعل يتضمن تكوين رابطة تساهمية تكون نتيجة منح الأمونيا زوجاً من

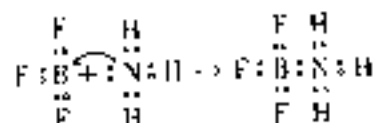
الالكترونات لحامض الاسفيك كما في المعادلة التالية : —



البيئات الامونيوم

ونظرية لويس نجد في تعريفها للاحماض والقواعد لتتفاعل بعض المركبات القسبي لا تنفصل عن مفاعلاتها لنقل إلكترون . مثل على ذلك ثلاثي فلوريد البورون BF_3 الذي يعتبر مركبا ناقصا الكترونيا . ففي هذا المركب يحتوي البورون على ستة الكترونات فقط في مدار التكافؤ .

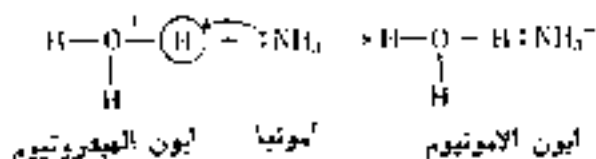
ويوجد هنالك مركبات مثل الامونيا تحتوي على ثلاث روابط بالاضافة الى زوج من الالكترونات غير مرتبط ، ويمكن ان يتفاعل غاز الامونيا مع ثلاثي فلوريد البورون طبقا لنظرية لويس ويمثل التفاعل بالمعادلة التالية : —

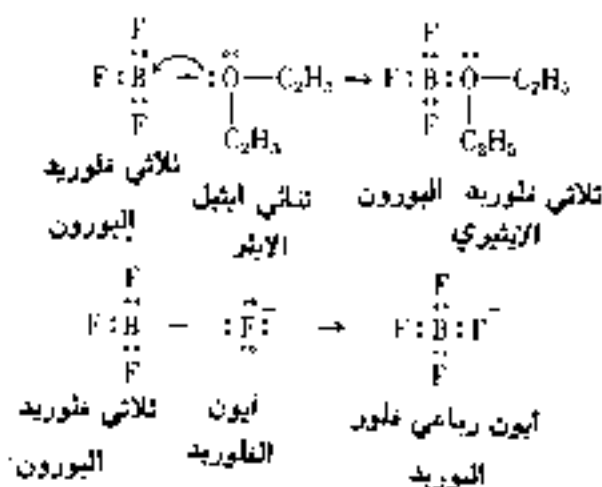


قاعدة حامض

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 ، وهوامض لويس بينها خاصية رئيسية مشتركة وهي انه يوجد لديها مداد جزئي بسطوع اكتساب زوج من الالكترونات . والتفاعلات التالية تمثل تفاعلات حامض وقاعدة حسب تعريف لويس : —



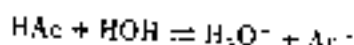


١٢ - ٢ الاتزان الكيميائي وقابلية الأحماض والقواعد :

CHEMICAL EQUILIBRIUM AND THE IONIZATION OF WEAK ACIDS AND BASES

منستعرض في هذا البند أمثلة عديدة ، لتوضيح إمكانية تطبيق مبادئ الاتزان الكيميائي التي قدمت في الباب الحادي عشر ، على تأيين الأحماض والقواعد الضعيفة . وسنركز في بحثنا هذا على تعريف برونستد ولوري لكل من الأحماض والقواعد .

نحن نضعك حامض ضعيف مثل حامض الأسيتيك $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ أو HAc في الماء يتكون أيون الهيدرونيوم ويحلل التفاعل بسرعة إلى حالته الاتزان :



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل باستخدام الصيغة التالية :-

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{HOH}]} = K$$

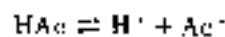
وبما أن عدد مولات الماء لا يتغير بدرجة كبيرة أثناء التفاعل فإنه بإمكاننا اعتبار تركيزه ثابتاً ، وبذلك تصبح الصيغة الجديدة لثابت الاتزان :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_{\text{ac}}[\text{HOH}] = K_1$$

و $K_{ac} [HOH]$ كمية ثابتة تعرف بثابت التآين ويرمز لها بالرمز K_a وثابت التآين يعتبر مقياساً لقدرة الحامض الذائب على تكوين أيونات الهيدروجين أي أن ثابت التآين مقياس لقوة الحامض + وكثير من الكيميائيين يكتبون بكتابة H^+ لأيون الهيدروجين بدلاً من H_3O^+ ، ونعم منه عادة أن H^+ منسوبة في المطلق الثاني - وهكذا نستطيع الآن التعبير عن ثابت الاتزان باستخدام الصيغة الجديدة التالية : -

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = K_a$$

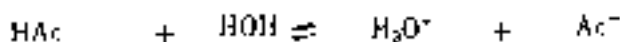
وهي نفس الطريقة التي يكتب بها ثابت التآين في حالة استخدام نظرية أرينيوس . وذلك لأن ثابت حامض الأسيتيك يعبر عنه بالمعادلة التالية :



المثال (١٢ - ٢) :

يتأين محلول من HAc تركيزه ١.٠٠ ج. بنسبة ١.٣٤٪ على درجة ٢٥° م احسب : $[H^+]$ ، $[Ac^-]$ ، K_a المحل : -

اكتب أولاً معادله التآين ثم ضع تحتها الحقائق المطلوبة عن المواد المتفاعلة والنتيجة : -

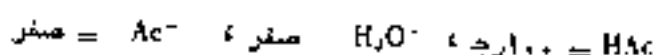


التركيز الأولي ج. ————— ج. ————— ج. ————— التركيز الأولي ج.

التركيز عند الاتزان ج. ١.٣٤ × ١.٠٠ و ١.٣٤ × ١.٠٠ ————— ١.٠٠ — ١.٠٠ × ١.٣٤ ج. التركيز عند الاتزان ج. ١.٣٤ = ١.٣٤ ج. ١.٣٤ = ١.٣٤ ج. ١.٣٤ = ١.٣٤ ج.

اكتب على انسطر المشار اليه بالتركيز الأولي قيم التراكيز كما لو أن محلول HAc لم يتأين . ففي هذه الحالة ستكون كمية HAc ١.٠٠ مول في كل لتر من المحلول وتركيزه ١.٠٠ ج. ، أما تركيز الماء فلا يظهر في الصيغة المبسطة عن ثابت التآين ، وأما تركيز H_3O^+ فهو ليس صفراً لأنه يوجد دائماً كمية من H_3O^+ في الماء ولكن هذه الكمية صغيرة جداً إذا ما قيست بالنسبة للكمية التي مستنتج عن تآين HAc ، ولذا فإن تركيز H_3O^+ سيكون تقريباً مساوياً لصفراً .

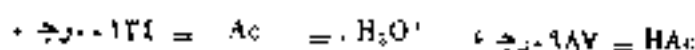
أما بالنسبة لتركيز Ac^- فهو أيضا محال لصفر ، وهكذا وكما هو مبين في السطر الأول تحت التفاعل تكون التراكيز كما يلي : -



وفي الحقيقة لا يتأين حامض الأسيتيك إلى حد كبير في المحاليل المائية بل يصل إلى حالة الاتزان وبسرعة ، والسؤال الآن هو : ماهي التراكيز حين يصل التفاعل إلى حالة الاتزان ، وعادة نحصل على هذه التراكيز بمعرفة التراكيز الأولية ، والمعادلة الكيميائية لتفاعل التآين ، وبعدها نكتب التراكيز عند الاتزان في السطر التالي تحت معادلة التفاعل .

نحسب المعلومات المعطاة في المثال (١٢ - ٢) يتأين HAc بنسبة ١.٣٤٪ وهكذا يقل تركيزه بنسبة ١.٣٤٪ أي أنه يتغير من ٠.١٠ م إلى ٠.٠٩٨٧ م .

و نبين معادلة التفاعل أن H_2O 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 ١.٣٤٪ من حامض الأسيتيك الذي يعادل ٠.٠١٣٤ م . مول من حامض الأسيتيك يتفاعل وينتج عن ذلك ٠.٠١٣٤ م مول من Ac^- و ٠.٠١٣٤ م مول من كل لتر من المحلول وهكذا وكما هو مبين على السطر الثاني تحت معادلة التفاعل ستكون التراكيز عند الاتزان كما يلي : -



ولحساب ثابت التآين نكتب أولا صيغة ثابت التآين كما يلي : -

$$K_t = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

ومن ثم نعوض عن التراكيز المختلفة عند الاتزان ونجد قيمة K_t

$$K_t = \frac{(0.0134)^2}{0.0987} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ م }^2 / \text{لتر}$$

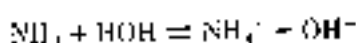
لاحظ أن تركيز HAc عند الاتزان يساوي تقريباً التركيز الأولي ولذا فإننا باستطاعتنا استخدام التركيز الأولي لحامض الأسيتيك عوضاً عن تركيز الحامض عند الاتزان لحساب ثابت التأيين، وسيكون في هذه الحالة مثلك خطأ بسيط جداً في النتائج يمكن إهماله :

$$[\text{HAc}]_{\text{eq}} \text{ عند الاتزان} \approx [\text{HAc}]_{\text{الأولي}} = 0.100$$

$$K_1 = \frac{(0.00134) \times (0.00134)}{0.100} = 1.8 \times 10^{-5}$$

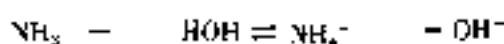
المثال (١٢ - ٣) :

وحد أن ثابت تأين الأمونيا NH_3 وهي إحدى القواعد الضعيفة يساوي ثابت تأين حامض الأسيتيك عند 25°C .



$$K_1 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

احسب تركيز أيون الهيدروكسيد وتركيز أيون الأمونيوم وتركيز الأمونيا ونسبة تأين الأمونيا في محلول تركيزه 0.100 M عند 25°C .
الحل : تتبع نفس الخطوات التي اتبعت في المثال السابق وذلك بكتابة المعادلة، ثم التراكيز الأولية والتراكيز عند الاتزان :



التركيز الأولي ج : 0.100 0.100 0 0
التركيز عند الاتزان ج : 0.0987 0.0013 0.0013 0.0013
بين السطر الأولي تحت المعادلة التراكيز الأولية وهي 0.100 M للأمونيا ، 0.100 M لأيون NH_4^+ ، وتقريباً صفر لأيون الهيدروكسيد OH^- أما الماء فلست بحاجة إلى معرفة تركيزه ، وعند الوصول إلى حالة الاتزان نجد أن كنسراً من الأمونيا القاعدة الضعيفة قد تأين ، ونرمز لهذا التكسر بالرمز α (وعبارة يكون تركيز الأمونيا التي ثابت بمساوي 0.0987 M) ، وبذلك يصح تركيزها

عند الوصول الى حالة الاتزان مساويا (٣٠٠ - ٣٠٠) وهذا هو الفرق بين الكمية الاولى والكمية التي تفاعلت من الامونيا وتبين المعادلة الموزونة التي نصف هذا التفاعل بان تفاعل (١ مول) من NH_3 ، ينتج عنه (١ مول) من NH_4^+ ، وايضا (١ مول) من OH^- وبما ان (٣٠٠ + ٥) مول / لتر من الامونيا قد تفاعل تكون الكمية الناتجة من NH_4^+ والمساوية لكمية OH^- هي (٣٠٠ + ٥) مول / لتر . وقد كتبت التراكيز عند الاتزان على السطر الثاني تحت المعادلة . وبالتعويض بقيم التركيز وثابت الاتزان نستطيع حساب الكميات المطلوبة كالآتي : -

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b$$

$$\frac{10^{-5} \times 10^{-5}}{300 - 10^{-5}} = \frac{10^{-5} \times 10^{-5}}{300 - 10^{-5}} = 10^{-5} \times 10^{-5}$$

وبذلك نكون قد حصلنا على معادلة تربيعية : -

$$x^2 - 10^{-5}x + 10^{-10} = 0$$

ويمكن حل هذه المعادلة باستخدام الصيغة العامة لحل المعادلات التربيعية : -

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

وفي هذا المثال نجد ان : -

$$a = 1, b = 10^{-5}, c = 10^{-10}$$

$$x = \frac{-10^{-5} \pm \sqrt{(10^{-5})^2 - 4(1)(10^{-10})}}{2(1)} = 10^{-5}$$

$$x = \frac{-10^{-5} \pm \sqrt{(10^{-5})^2 - 4(1)(10^{-10})}}{2(1)} = 10^{-5}$$

نستطيع اجمال القيمة $10^{-1} \times 26$ في حائلتنا نظرا لان

$$(10^{-1} \times 26) \gg (10^{-1} \times 6)$$

$$\frac{(-10 \times 2.4) \pm (10 \times 6)}{2} \Rightarrow \alpha$$

$$\frac{(-10 \times 1.55) \pm (10 \times 6)}{2} =$$

وايضا نستطيع اجمال $(10^{-1} \times 6)$ نظرا لان

$(10^{-1} \times 6) \gg (10^{-1} \times 1.55)$. وبذلك نستطيع الحصول على قيم α :

$$10^{-1} \times 1.55 \pm = \frac{10^{-1} \times 1.55}{2} = \alpha$$

ونعتبر فقط قيم α الموجبة مع اجمال القيم السالبة لانه ليس لها معنى فيزيائيا . اما الان وبمعرفة قيمة α فاننا نستطيع حساب التراكيز عند الاتزان .
 من السطر الثاني تحت المعادلة : —

$$[NH_3] = 2.0 - 3.0 = 2.0 - 0.775 \times 2.0 = 0.45$$

$$= 3.0 - 0.222 = 2.777$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 2.0 = 0.775 \times 2.0 = 1.55$$

لاحظ ان تركيز الامونيا عند الاتزان اقل قليلا من تركيزها الاولي :

$$[NH_3] \text{ عند الاتزان} = 2.777 \text{ ج} . [NH_3] \text{ اولى} = 3.0 \text{ ج} .$$

واذا ما تذكرنا بان تركيز الحامض الضعيف او القاعدة الضعيفة يتاثر الى حد قليل جدا بالتاين يصبح بالامكان تبسيط العمليات الحسابية بافتراض ان تركيز الامونيا عند الاتزان يساوي تركيزها الاولي اي ان : $[NH_3] \text{ اولى} = [NH_3] \text{ عند الاتزان}$.

اي اننا نهمل ثنين $[NH_3]$ وبالنموذج في صيغة ثابت الاتزان : —

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = K_b$$

$$0.45 = \frac{(1.55)(1.55)}{3.0} = 10^{-1} \times 1.55$$

$$0.775 \pm = \alpha$$

وهذه هي نفس النتيجة التي حصلنا عليها بحل المعادلة التربيعية
وهكذا بإمكاننا تبسيط الحسابات بهذه الطريقة . وكقاعدة عامة يمكن أهمل
النقص في تركيز الحامض الضعيف أو القاعدة الضعيفة ، الذي ينتج عن تأين
الحامض أو القاعدة ، إذا كان حاصل تسمية التركيز الجزيئي (α) على ثابت

الاتزان مساويا أو أكبر من ١٠٠٠ . أي إذا كانت $\frac{\alpha}{K_1} \geq 1000$ ، ففي هذه
الحالة بالإمكان أهمل تأثير التأين .

لاحظ أنه يجب اعتبار التركيز وثابت التأين معا ، ففي الحالة التي يكون فيها
التركيز منخفضا قد يكون كسر التأين عاليا حتى للحوامض والفوائد الضعيفة .
ونطبق القاعدة الآن على محلول تركيزه (١٠٠ رجم) ، $K_1 = 1.8 \times 10^{-4}$ ،
أي المثال (١٣ - ٢) .

$$\frac{\alpha}{K_1} = \frac{100}{1.8 \times 10^{-4}} = 5.5 \times 10^5$$

وبما أن $\frac{\alpha}{K_1}$ هنا أكثر من ١٠٠٠ فإنه باستطاعتنا أهمل النقص في تركيز
حامض الأسيتيك الناتج من تأينه . وهذا واضح من التعامل في المثال ١٣ - ٢
حيث $[HAc]$ الأولى = $[HAc]$ الاتزان .

كذلك في المثال ١٣ - ٣ نجد أن $\frac{\alpha}{K_1} = \frac{100}{1.8 \times 10^{-4}} = 5.5 \times 10^5$ أي أن
 $\frac{\alpha}{K_1} > 1000$ ، وطبقا للقاعدة السابقة نستطيع أهمل النقص في تركيز
الأمونيا الناتج من التأين . وبين جدول ١٣ - ١ ثوابت التأين للمعينة من
الاحماض والفوائد وستوضح معنى الأرقام في الأعمدة K_1 و K_2 في البنود
(١٣ - ٨) .

المثال (١٣ - ٤) :

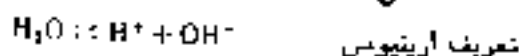
احسب تركيز أيونات الهيدروجين في محلول ١٠٠ رجم من حامض
الهيدروسيانيك HCN ، عند ٢٥° م ، علما بأن ثابت الاتزان لهذا الحامض
يساوي 7.2×10^{-10} .
الحل : - لحل هذه المسألة نحسب تركيز $[H^+]$ عند الاتزان مباشرة وليست

الجدول (١٣ - ١) : نوابت المثمين للأحماض والقواعد الضعيفة عند ٢٥° م.

الحامض	الصيغة الجزيئية	K	K	K
الفورميك	HCOOH	1.77×10^{-4}		
الأسيتيك	CH ₃ COOH	1.75×10^{-5}		
المبروبيونيك	C ₃ H ₇ 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 ₂ PO ₄	1.6×10^{-7}		
الكبريتيك	H ₂ SO ₄	قوي		
الكبريتوز	H ₂ SO ₃	1.7×10^{-2}		
الزرنيخيك	H ₄ AsO ₄	5.0×10^{-7}		
البوريك	H ₃ BO ₃	5.8×10^{-9}		
الكرونيك	H ₂ CO ₃	6.52×10^{-7}		
هيدروسيانيك	HCN	7.2×10^{-4}		
هيدروكبريتيك	H ₂ S	7.9×10^{-8}		
القواعد				
أمونيا	NH ₃	1.76×10^{-5}		
ميثيل أمين	CH ₃ NH ₂	4.0×10^{-4}		
إثيلين	C ₂ H ₅ NH ₂	4.3×10^{-4}		
بيريدين	C ₅ H ₅ N	6.1×10^{-4}		

مروربا حساب كسر التاين α للحصول على $[I^{+}]$ عند الاتزان . ويمكن كتابة:
 انتراكيز الاونية والتراكيز عند الاتزان تحت المعادلة كما هو مبين أدناه : —

أن يكون تركيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد متساويًا وذلك طبقا لتفاعل التفتك التالي :-



تعريف برونستد لوري $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
أما قيمة الحاصل الأيوني عند ٢٥° م فهي :-

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{ويكون } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ م}$$

ويتغير الحاصل الأيوني مع التغير في درجة الحرارة ، فعلى درجة صفر م يساوي الحاصل الأيوني حوالي 10^{-15} وعلى درجة ٦٠° م يساوي تقريبا 10^{-13} . وبين الجدول ١٢ - ٢ K_w على درجات حرارة مختلفة .
الجدول (١٢ - ٢) : K_w للماء على درجات حرارة مختلفة

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad \text{درجة الحرارة } ^\circ\text{م}$$

درجة الحرارة $^\circ\text{م}$	K_w
٠	1.0×10^{-15}
١٠	1.0×10^{-14}
٢٠	1.0×10^{-14}
٥٠	1.0×10^{-13}
٦٠	1.0×10^{-13}

ويعطي تركيز أيون الهيدروجين في المحاليل المائية عادة بقرمز pH ويسمى أحيانا الرقم الهيدروجيني . ويعرف بأنه سالب لوغاريتم نشاط أيون الهيدروجين (نشاط أيون الهيدروجين بحث سابقا) ، وسنعتبر في الحالات

التي سنعرض لها بأن نشاط أيون الهيدروجين يساوي تركيزه وهكذا على pH تصبح سالب لو غارتم تركيز أيون الهيدروجين أي أن :-

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad 13 \text{ --- } 10$$

ويمثل الحرف p سالب لو غارتم * ونستطيع بالمثل كتابة pOH و pK_a و pK_b

$pOH = -\log [OH^-]$ و $pK_a = -\log K_a$ و $pK_b = -\log K_b$ و $11 \text{ --- } 13$ وعلى درجة ٢٥° م يساوي تركيز أيون الهيدرونيوم للماء النقي 1×10^{-7} وهكذا فإن pH للمحلول تساوي ٧ ، ويمكن حسابها كالآتي :-

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1 \times 10^{-7}) = 7 \quad Y = (7 - 0) = 7$$

أي أن pH المحلول المتعادل تساوي ٧ على درجة الحرارة العادية و pOH كذلك تساوي ٧ ، أما pK_a فيساوي ١٤ ويمكن استنتاج ذلك بالحسابات البسيطة التالية :-

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad 12 \text{ --- } 14$$

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad 13 \text{ --- } 12$$

وسبب وضع الان فكرة pH وذلك بحل عدد من الأمثلة :-

المثال (١٣ - ٥) :

احسب pH لمحلول حامضي على درجة ٢٥° م إذا كان تركيز أيون

الهيدروجين لهذا المحلول يساوي 1.0×10^{-12} ج
الحل : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1.0 \times 10^{-12}$
 $\text{pH} = 12$

المثال (١٢ - ٦) :

احسب pH و pOH لمحلول HCl تركيزه 1.0×10^{-3} م
الحل : يتفكك HCl كلياً في الماء وهكذا يكون $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-3}$

$\text{pH} = -\log 1.0 \times 10^{-3} = 3$
ويمكن استخدام المعادلتين $14 - 12 = 12$ أو $14 - 3 = 11$ لحساب pOH
وباستخدام المعادلتين $14 - 12 = 12$:

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$ أو $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$
أي أن $11 = 14 - 12 = \text{pOH}$
وباستخدام المعادلة $14 - 12 = 12$ يمكن الحصول على نفس النتيجة
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-12}$

$$11 = -\log [\text{OH}^-] = -\log \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-12}} = -\log 1.0 \times 10^{-2} = 2$$

$$\text{pOH} = -\log 1.0 \times 10^{-2} = 2$$

المثال (١٣ - ٧) :

الرقم الهيدروجيني pH لبلازما الدم تساوي ٧.٤ عند 25°C
احسب $[\text{OH}^-]$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]$
هل لبلازما الدم حامضية أم قاعدية أم متعادلة ؟
الحل :

$\text{pH} = 7.4$ و $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
أي أن $7.4 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
 $1.0 \times 10^{-7.4} = 1.0 \times 10^{-7.4} = 1.0 \times 10^{-7.4} = [\text{H}_3\text{O}^+]$

ويمكن حساب $[OH^-]$ باستخدام الحاصل الأيوني للماء : -

$$[OH^-] [H_3O^+] = K_w$$

$$[OH^-] \times 10^{-10} \times 3.9 = 10^{-14}$$

$$10^{-14} \times 3.9 = [OH^-]$$

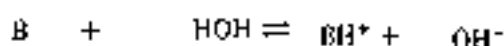
بما أن $[OH^-]$ أعلى قليلاً من $[H_3O^+]$ فإن بلازما الدم قاعدية إلى درجة طفيفة .

المثال (١٣ - ٨) :

احسب قيمة pH لمطول قاعدي تركيزه ٢٠٠ ر. ج. علماً بأن ثابت تأين الحامض يساوي 10^{-7} .

الحل : -

نكتب أولاً المعادلة التي تمثل تأين الحامض ومن ثم نكتب التراكيز الأولية والتراكيز عند الاتزان كما فعلنا سابقاً . وبما أن مفتاح الحل هنا هو أن نجد تركيز OH^- عند الاتزان فنلذع $[OH^-] = 10^{-7}$ م . ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة التالية : -



التراكيز الأولى (جـ) : م م م م

التراكيز عند الاتزان (حـ) : م م م م

$$\text{بما أن } \frac{10^{-7}}{10^{-10} \times 2} = 10000 < 1000 \text{ فإنه باستقائنا أهمل}$$

قيمة م بالنسبة إلى ٢٠٠ م ويكون تركيز القاعدة عند الاتزان يساوي تركيزها الأولي تقريباً . وبعد ذلك نموض في معادلة ثابت الاتزان : -

$$\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = K_1$$

$$\text{أو } \frac{10^{-7}}{200} = 10^{-10} \times 2$$

$$10^{-10} \times 400 = 10^{-7}$$

$$10^{-10} \times 40000 = 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-12}$$

ويمكن الآن حساب قيمة كل من pOH و pH

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (1.0 \times 10^{-12})$$

$$= 12 - 0 = 12 \quad \text{أو} \quad 12 = 12.0 - 0.0$$

ومن المعادلة ١٢ - ١٤ يمكن حساب pH

$$\text{pOH} - 14 = \text{pH} \quad \text{أو} \quad 12 - 14 = \text{pH}$$

ويلاحظ من قيمة pOH نحصل على :

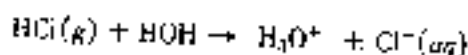
$$\text{pH} = 14 - 12.0 = 2.0$$

HYDROLYSIS OF SALTS

١٢ - ٥ تجلٍ الأملاح

حين يتفاعل حامض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم ينتج ملح وهو NaCl وعند إذابة هذا الملح في الماء نحصل على محلول متعادل وثباته الهيدروجيني pH يساوي ٧ على درجة ٢٥ ° م . وهذا الحال ينطبق على أي ملح ينتج من تفاعل حامض قوي مع قاعدة قوية .

ولكن الأملاح التي تنتج من تفاعل قاعدة قوية مع حامض ضعيف تعطى محلولاً مائياً قاعدياً . والأملاح التي تنتج من تفاعل حامض قوي مع قاعدة ضعيفة تعطى محلولاً حامضياً . ولكنه ليس بالامر السهل التنبؤ فيما إذا كان ملح الحامض الضعيف والقاعدة الضعيفة سيعطي محلولاً حامضياً أم قاعدياً . ففي هذه الحالة يجب أن نأخذ بعين الاعتبار - كما سترى بعد قليل - ثابت التأيين لكل من الحامض والقاعدة . والجدول ١٣ - ٢ يلخص هذه المشاهدات . ويمكن فهمها بسرعة من خلال نظرية برونستد ولوري ، للاحماس والتواعد . حين يذوب HCl في الماء يعطي محلولاً يحتوي على أيونات H_3O^+ و Cl^-

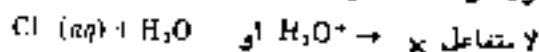


قاعدة حامض قاعدة حامض
مقابلة مقابل

(١٣ - ١٤)

هذا التفاعل ليس عكسياً لأن Cl^- قاعدة ضعيفة جداً ولا نستطيع أن ننتزع بروتوناً من H_3O^+ أو H_2O .

(١٤ - ١٥)



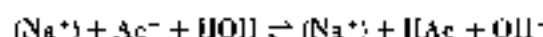
الجدول (١٣-٢) : الرقم الهيدروجيني pH لبعض محاليل الأملاح .

أصل الملح	pH للمحلول المائي	أمثلة
حامض قوي + قاعدة قوية	≈ 7 (معتدل)	$NaCl$ ($NaOH + HCl$) KNO_3 ($KOH + HNO_3$)
حامض ضعيف + قاعدة قوية	< 7 (قاعدى)	$NaAc$ ($NaOH + HAc$) KCN ($KOH + HCN$)
حامض قوي + قاعدة ضعيفة	> 7 (حامض)	NH_4Cl ($NH_3 + HCl$)
حامض ضعيف + قاعدة ضعيفة	مختلف	NH_4CN ($NH_3 + HCN$) NH_4Ac ($NH_3 + HAc$)

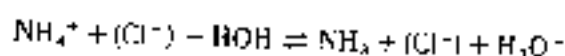
والحامض HCl حامض قوي لأن Cl^- لا يتفاعل مع الماء والتفاعل المعطى في المعادلة (١٣ - ١٤) لا يسير إلى اليسار . وعملية التفاعل مع الماء تنسى بالتبسيط ، ونستطيع القول بأن HCl حامض قوي لأن أيونات الكلوريد لا تتبسط (المعادلة ١٣ - ١٥) وأن ١ مول من HCl يعطي ١ مول من H_3O^+ في المحلول المائي . وعند ذوبان $NaOH$ في الماء تتحرك أيونات الصوديوم والهيدروكسيد بقليل من الحرية . وتعتبر $NaOH$ قاعدة قوية لأن أيونات Na^+ تعتبر حامضاً ضعيفاً جداً ولا تتبسط . وأن 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 لأن أيونات الصوديوم Na^+ وأيونات الكلوريد Cl^- لا تتبسط ولكن محلول أمينات الصوديوم يعطي محلولاً قاعدياً لأن أيونات الأمينات الصلبة تعتبر قاعدة حسب تعريف برونستد ولوري .

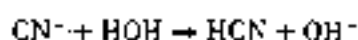
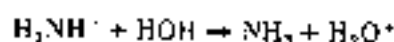
فلنكون الإسبتات يستطيع اكتساب بروتون من المذيب في المحلول وجميع الأيونات السالبة (أنيونات) للاحماض الضعيفة تتبسط . أما أيون الصوديوم في ملح أمينات الصوديوم لا يتبسط وهكذا فلن نلج المحلول سيكون قاعدياً . ويمكن تمثيل تفاعل التبسيط بالمعادلة التالية : —



أما كلوريد الأمونيوم فيكون محلولاً حامضياً وذلك لأن أيون الأمونيوم NH_4^+ يعتبر حامضاً حسب تعريف برونستد ولوري . ويتشكل عام جميع الأيونات الموجبة (كاثيونات) للقواعد الضعيفة نسبياً ، أي أنها تستطيع اكتساب بروتونات من الخبيث . وملح كلوريد الأمونيوم هو عبارة عن أيونات NH_4^+ التي نسبياً وأيونات Cl^- غير القادرة على التقيؤ . 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 يتبعان ، وفي هذه الحالة لا بد من معرفة ثوابت التأيين لمعرفة ما إذا كان المحلول الناتج حامضياً أم قاعدياً . مثال على ذلك : — ملح سيانيد الأمونيوم NH_4CN وهو ملح NH_3 و HCN ، فكلا الأيونين بقياً NH_4^+ يعطي بروتوناً للخبيث و CN^- يكتسب بروتوناً من الخبيث ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلتين : —



وبما أن CN^- نسبياً بدرجة أكبر من NH_4^+ سيكون محلول NH_4CN في الماء قاعدياً . ولكن هناك أملاح أخرى لحوامض ضعيفة وقواعد ضعيفة تعطى محاليل حامضية . وكقاعدة عامة إذا كان K_1 للقاعدة الضعيفة أكبر من K_1 للحامض الضعيف فإن الملح الناتج عنهما يعطي محلولاً قاعدياً . مثلاً K_1 للامونيا يساوي (1.8×10^{-4}) و K_1 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_1 للقاعدة .

وتفاعلات التحيؤ للأملاح هي تفاعلات اتزان ونستطيع تحليل محاليل أملاح الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة على أساس مبادئ الاتزان الكيميائي . و مرة أخرى سنطبق هذه المبادئ بأمانة عددية .

المثال (١٢ - ٩) :

احسب تركيز أيون الهيدروكسيد لحلول NaAc ، تركيزه ٠.١ م . ج .
الحل : - في هذه الحالة نحتاج نعط الى اعتبار تميؤ أيون الاسيتات لان أيون
الصوديوم لا يتفاعل .



ونبات الإتزان لهذا التفاعل يعطى بالعلاقة : —

$$\frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{HOH}]} = K_{eq}$$

وبما ان درجة التميؤ قليلة لان تركيز الماء يبقى ثابتا ويمكن كتابة الصيغة بن
جديد على النحو التالي : —

$$\frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = [\text{HOH}] K = K_a$$

ويسمى K_a ثابت التميؤ . وبما ان $[\text{OH}^-]$ تساوي $\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ في المعاديل

التي فان ثابت التميؤ K_a يساوي $\frac{K_w}{K_1}$ ويمكن اثبات ذلك كما يلي : —

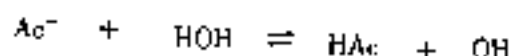
$$\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]} = (K_w'[\text{H}_3\text{O}^+]) \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = K_a$$

والكمية $\frac{[\text{HAc}]}{([\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-])}$ تساوي $\frac{1}{K_1}$ لمليخ HAc
(١٣ - ١٧)
 $\frac{K_w}{K_1} = K_a \therefore$

والمعادلة (١٣ - ١٧) تنطبق على أي حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة .
وثابت التوازن للمليخ NaAc عند درجة ٢٥ °م يحسب كالآتي : —

$$10^{-14} \times 1.75 \times 10^{-5} = \frac{K_w}{K_1} = K_a$$

وبعد أن حصلنا الآن على ثابت التنبؤ للتفاعل المعطى نستطيع أن نحل المسألة بطريقة الاتزان التي اتبعت في المسائل السابقة.



التركيز الأولي ج: ————— م. م. م. م. —————
التركيز عند الاتزان ج: ————— م. م. م. م. —————
نفترض أن $[\text{OH}^-]$ عند الاتزان يساوي م. هذا التركيز يجب أن يكون

أيضا مساويا لتركيز HAc لأن نسبة المولات هي ١ : ١ وبما أن قيمة K_a منخفضة جدا فإن كمية Ac^- سيكون قليلا وتركيز Ac^- بتأثير لدرجة لا تكاد تذكر ، وهكذا فإنه باستطاعتنا إهمال قيمة م. بالنسبة لـ ١٠٠ م. ويكون تركيز Ac^- عند الاتزان مساويا لتركيزها الأولي تقريبا .

ويمكن أن نستعمل في حالة تفاعلات التنبؤ نفس المياس الذي استخدم في

حالة الأحماض الضعيفة والتواعد القوية . فإذا كان $\frac{1}{K_a} < 1000$ ،

باستطاعتنا اعتبار تركيز الأيون المتنبية عند الاتزان مساويا تقريبا لتركيزه

$$\text{الأولي} ، \text{ وفي المسألة السابقة} \frac{100}{10 \times 5.46} = \frac{1}{K_a} = 1.82 \times 10^{-2} \approx 1.000$$

الآن وبالتعويض في صيغة ثابت التنبؤ يمكن إيجاد قيمة م. .

$$\frac{1}{100} = 1.82 \times 5.46 = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = K_a$$

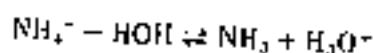
$$\text{م} = 1.82 \times 7.46 = 10^{-1} = [\text{OH}^-] .$$

المثال ١٢ - ١٠ :

إذا أردنا تحضير محلول من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl بحيث تكون قيمة pH لهذا المحلول مساوية ٠.٠٠ عند ٢٥° م . احسب تركيز المحلول الذي يجب تحضيره .

الحل : NH_4Cl هو ملح لحامض قوي وتاعدة ضعيفة ، وفي هذه الحالة

الأيونات المتفجرة على التنبؤ هي أيونات NH_4^+ لها أيونات Cl^- فهي غير متدرة على التنبؤ .



وبمعرفه نسبة pH يصبح بالإمكان حساب تركيز أيونات H_3O^+ .

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

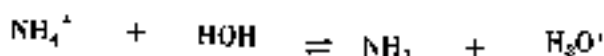
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{NH}_3 = 1.0 \times 10^{-10} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

ويمكن أن نفترض أن تركيز NH_4^+ لم ينقص كثيرا بعد التنبؤ وذلك لأن ثابت التنبؤ للملح NH_4Cl صغير جدا . ويمكن حساب ثابت التنبؤ على النحو التالي : —

$$1.0 \times 10^{-10} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-10}} = \frac{K_w}{K_a} = K_b$$

كل هذه الاعتبارات دونت أسفل معادلة التنبؤ كما هو موضح أدناه : —



التركيز الأولي
التركيز عند الاتزان
وبالتعويض في معادلة ثابت التنبؤ : —

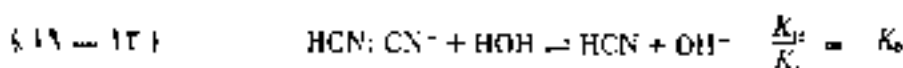
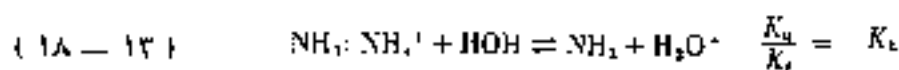
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b$$

$$\frac{(1.0 \times 10^{-10})(1.0 \times 10^{-10})}{1.0 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$\text{NH}_4\text{Cl} = 1.0 \times 10^{-10}$$

المثالين (١٣ - ٩) و (١٣ - ١٠) وضمانه كل من NH_4Cl و NaAc

وهي املاح لحامض ضعيف وقاعدة قوية ، وحامض قوي وقاعدة ضعيفة على التوالي . اما في حالة الاملاح NH_4CN و NH_4Ac وهي املاح لاحماض ضعيفة وقواعد ضعيفة ، فان تيممها على ثابتي التاين للحامض والقاعدة . تمثلا في حالة تيمم 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 تيمم CN^- اعلى من ثابت تيمم NH_4^+ ونستطيع ذلك بالتعويض للمعادلتين ١٣ - ١٨ و ١٢ - ١٩ .

$$10^{-10} \times 10^{-5} = \frac{10^{-10} \times 10^{-5}}{10^{-10} \times 10^{-5}} = \frac{K_b}{K_a} = \text{CN}^- \quad K_e$$

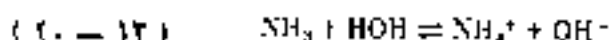
$$10^{-10} \times 10^{-5} = \frac{10^{-10} \times 10^{-5}}{10^{-10} \times 10^{-5}} = \text{NH}_4^+ \quad K_e$$

وهكذا فان التفاعل المعبر عنه بالمعادلة (١٣ - ١٩) هو التفاعل الغالب ويعطى محلولاً قاعدياً .

١٢ - ٦ تأثير الايون المشترك والمحاليل المنظمة :

THE COMMON-ION EFFECT AND BUFFER SOLUTIONS

الاتزان الايوني في المحاليل يعتبر كأي اتزان كيميائي اخر ويمكن اراحته بتغيير تركيز أي من المواد المتفاعلة او الناتجة . ولكي نوضح ذلك (مفردس) نأثر اضافة محلول NH_4Cl الى محلول NH_3 . نأخذ محلول الامونيا يمثل الاتزان بالمعادلة : —



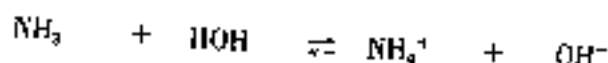
وبإضافة NH_4Cl يرتفع تركيز أيون الأمونيوم وسيخرج النظام عن حالة الاتزان للحلة وجيزة - وحسب مبدأ (لانتالبييه) (سينراج) النظام ليخفف من الجهد الذي واقع عليه نتيجة إضافة NH_4Cl أي أنه سيتفاعل ليستهلك أيونات NH_4^+ التي أضيفت - وهذا يعني أن إضافة NH_4Cl إلى محلول NH_3 سيؤدي إلى إزاحة الاتزان إلى اليسار وبالتالي سيؤدي إلى انخفاض في تركيز $[\text{OH}^-]$ وزيادة في تركيز $[\text{NH}_4^+]$ ويمكن توضيح ذلك بتأثير الأيون المشترك - هذا حسابيا باستعمال المعادلة التالية : -

المثال ١٣ - ١١ :

احسب تركيز OH^- وقيمة pH لمحلول من الأمونيا بمقدار ١.٠ م
ان أضيفت إليه كمية من محلول NH_4Cl تركيزها (٢.٠ م) علما بأن تركيز الأمونيا الأولي يساوي ١.٠ م .

الحل : -

نكتب معادلة التفاعل أولا ومن ثم ندون أسفلها التراكيز الأولية والتراكيز عند الاتزان : -



التركيز الأولي (م) : ١.٠ م ٢.٠ م ٠ م
التركيز عند الاتزان (م) : ٠.٠ م ٢.٠ م ١.٠ م

التركيز الأولي لأيون NH_4^+ يساوي تركيز NH_4Cl الذي أضيف لأن NH_4Cl يتأين كلياً - وكل (مول) منه يعطي (مول) 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 تفاعل NH_3 تساوي س أيضاً - وهكذا فإن تركيز NH_4^+ الكلي عند الاتزان هو س + ٢.٠ م . بعد ذلك نفرض هذه القيم في معادلة ثابت الاتزان كالتالي : -

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{أي أن } 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2.0 + s)(s)}{(1.0 - s)}$$

(١٣ - ٢١)

والآن لدينا معادلة تقريبية يمكن حلها بالتعويض في الصيغة العامة لحل المعادلة التربيعية ، أو يمكن تبسيط الحل كما فعلنا سابقاً باهتلال قيمة S بالنسبة التي ١٠٠ في حالة الأمونيا حيث أن درجة تأين الأمونيا قليلة جداً خاصة في حالة وجود NH_4Cl وكذلك يمكن اهتلال قيمة S بالنسبة إلى ٢٠٠ في حالة NH_4^+ ويصبح تركيز أيون NH_4^+ يساوي ٢٠٠ مرة تقريباً عند الاتزان . وبالتعويض في المعادلة (١٢ - ٢١) نحصل على قيمة تركيز أيون OH^-

$$\frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-2}} = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} \quad \text{أي أن } S = 1.0 \times 10^{-2}$$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ ج.}$$

ويمكن أن نثبت أن تركيز OH^- في محلول من الأمونيا تركيزه ١٠٠ مرة قبل إضافة NH_4Cl يساوي 1.8×10^{-5} ج. ويوضح من ذلك أن تركيز OH^- انخفض إلى درجة كبيرة عند إضافة محلول NH_4Cl إلى محلول NH_3 الأصلي . هذا المثال يوضح عددياً مبدأ لاثباتييه وتأثير الأيون المشترك . ولحساب $[H_3O^+]$ نستخدم K_w كما هو موضح أدناه :

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{أو} \quad \frac{K_w}{[OH^-]} = [H_3O^+]$$

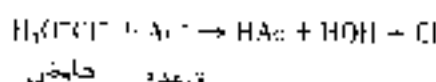
وبالتعويض عن كل من K_w و $[OH^-]$ بقيمتها نحصل على قيمة $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ ج.}$$

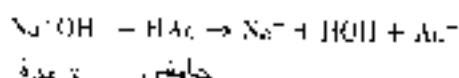
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 1.0 \times 10^{-12} = 12 - \log 1.0 = 12$$

يشير إلى المحلول الذي يتكون من قاعدة ضعيفة وملح هذه القاعدة أو يتكون من حامض ضعيف وملح هذا الحامض بالمحلول المنظم *buffer solution* وذلك لأن هذا المحلول يقاوم التغير في قيمة pH . والامثلة على هذه المحاليل هي HAc مع $NaAc$ كذلك NH_4Cl مع HCl و $NaCN$ مع HCN . وعند إضافة كميات قليلة من الحامض أو القاعدة إلى هذه المحاليل المنظمة يؤدي ذلك إلى تغيير بسيط في قيمة pH المحلول مقارنة بالمحاليل غير المنظمة . ويمكن

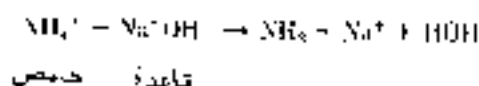
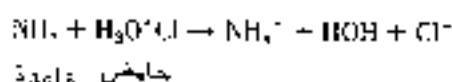
نظم هذا التصرف بالاستناد الى نظرية برونستد ولوري + ففي 'المحلول المنظم' الذي يحتوي على HAc مع $NaAc$ يتصرف HAc كحامض و Ac^- كقاعدة . فاذا اصغنا حامض HCl الى هذا المحلول المنظم يتفاعل الحامض مع القاعدة Ac^- ويقل تركيز H_2O^+ 'لصاف طبقا للمعادلة التالية' :-



واذا اصغنا قاعدة مثل $NaOH$ الى المحلول المنظم تتفاعل القاعدة مع الحامض HAc ويؤدي ذلك الى تقليل تركيز ايون H_3O^+ 'لصاف طبقا للمعادلة التالية' :-



وفي المحلول المنظم 'المكون من NH_4^+ و NH_3 ' يتفاعل الحامض مع القاعدة NH_3 وتتفاعل القاعدة مع الحامض NH_4^+ طبقا للمعادلات



الامثلة من (١٣ - ١٢) الى (١٣١ - ١٥) ستوضح لنا ان المحلول المنظم يقاوم التغير في pH المحلول .

المثال (١٣ - ١٢) :

احسب قيمة pH لمحلول HAc اذا علم ان تركيزه يسوي (٠.٠١ م) .

الحل :-

بالتعويض في صيغة ثابت التوازن للحامض نحصل على H_3O^+ ومن ثم

نحصل على قيمة pH .

$$\frac{\text{مس}}{\text{ر.م}} = 10^{-1.8} \quad \frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = 8.$$

$$\text{مس} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1.8} \text{ ج.}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-1.8} = 1.8 - 2 = 0.2$$

المثال (١٣-١٤) :

إذا اتصف ر.م ١٠٠ مل من محلول NaOH تركيزه ٢٠٠ ر.م أي ١٠٠ مل من محلول HAc تركيزه ٢٠٠ ر.م . احسب قيمة pH للمحلول الناتج .

الحل :

حين يمزج محلول HAc مع محلول NaOH فإن جزءاً من المحلول سيتفاعل وحتى نقرر إلى أية درجة تتفاعل المحلولان فيجب أن نحسب أولاً عدد مولات الحامض وعدد مولات القاعدة كالتالي :

$$\text{عدد مولات الحامض} = \frac{200 \text{ ممول}}{100 \text{ مل}} \times 90 \text{ مل} = 18 \text{ ممول}$$

$$\text{عدد مولات القاعدة} = \frac{200 \text{ ممول}}{100 \text{ مل}} \times 10 \text{ مل} = 2 \text{ ممول}$$

فيمزج ١٨ ممول من الحامض NaOH مع ٢ ممول من القاعدة يتفاعل ٢ ممول من الحامض وذلك طبقاً للمعادلة :



عدد المولات الأيونية = ٢٠٠ ر.م

عدد المولات المتبقية = ٢٠٠ ر.م

بعد أن يحدث التفاعل يبقى ١٦ ممول من HAc ويتكون ٢ ممول من Ac^- ، والنجم الكلي لهاتين المادتين هو ١٠٠ مل (٩٠ مل + ١٠ مل) . ويمكن الآن حساب تركيز HAc وتركيز Ac^-

$$[HAc] = \frac{0.16 \text{ مول}}{1.1 \text{ لتر}} = 0.16 \text{ ج}$$

$$[Ac^-] = \frac{0.2 \text{ مول}}{1.1 \text{ لتر}} = 0.2 \text{ ج}$$

ويمكن حساب تركيز H_3O^+ كما فعلنا في المثال (١٢ - ١٣) :

$$\frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]} = K_a \quad \text{أي أن } 1.0 \times 10^{-5} = \frac{0.2}{0.16}$$

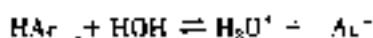
$$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ م}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = 4.94 = 4.94$$

وبالمقارنة مع المثال (١٢ - ١٣) نرى أن قيمة pH للمحلول قد تغيرت من ٢.٧٢ إلى ٢.٩٤ ؛ عند إضافة NaOH إلى محلول الحامض HAc . وهذا التغير في قيمة pH هو تغير كبير ؛ والسبب في هذا التغير هو أن المحلول غير منظم . وسنرى بعد قليل ماذا يحدث لترقم الهيدروجيني لمحلول منظم عند إضافة نفس الكمية من القاعدة NaOH إليه .

المثال (١٣-١٤) :

احسب pH للمحلول المنظم الذي يتكون من الحامض HAc وتركيبه ٢.٠ ج وملح الحامض NaAc الذي تركيزه يساوي ٢.٠ ج أيضا .
الحل : يمكن حساب pH لهذا المحلول المنظم وذلك ملبء في كتابة معادلة التوازن لحامض HAc والخذ بعين الاعتبار أن الملح NaAc قد انحلت في المحلول المتزن كمية من الأيون المشترك Ac^- .



$$2.0 \text{ ج} \quad \quad \quad 0.0 \text{ ج} \quad \quad \quad 0.0 \text{ ج} \quad \quad \quad (\text{ج})$$

$$\text{التركيز عند الاتزان : } 2.0 \text{ ج} + 0.0 \text{ م} - 0.0 \text{ م} = 2.0 \text{ ج}$$

وبالتعويض في معادلة ثابت التوازن يمكن حساب م :

$$\frac{[A_0^-] + 0.001 \text{ م.س.}}{[HA_0]} = \frac{[H_3O^+]}{[HA_0]} = K_1$$

نلاحظ ان $\frac{[A_0^-]}{[HA_0]} \approx 1000$ ، اذن نستطيع اھمل م.س. بالنسبة الى ٠.٠٠١ م.س.

$$K_1 = \frac{0.001 \text{ م.س.}}{0.001 \text{ م.س.}}$$

— لقد حصلنا على علاقته هامة وهي $K_1 = \text{م.س.}$ - محين مزج حامض ضعيف مع ملحه بنسبه مولية ١ : ١ ، فان تركيز ايون الهيدروجين يساوي ثابت التاين للحامض . وعلى هذا الاساس يكون $pH = pK_1$

في ان : $[H_3O^+] = \text{م.س.} = 10^{-1} \times 10^{-1} = 10^{-2}$ ج .

$$pH = -pK_1 = -\log 10^{-2} = 2 \text{ لو } 10^{-2} = 10^{-1} = 10^{-2}$$

نلاحظ ان pH للمحلول المنظم الذي تركيز الحامض HA_0 فيه يساوي ٠.٠٠٢ م.س. اعلى من pH لمحلول حمض منظم لنفس الحامض ونفس التركيز . وطبعاً هذا ،لأن الملح المنظم $Na^+A_0^-$ عبارة عن قاعدة حسب تعريف برونستد ولوري .

وفي المثال التالي سنرى ان pH للمحلول المنظم المذكور في المثال ١٣-١٤ يتغير بدرجة بسيطة حين اضافة قاعدة اليه .

المثال (١٢ - ١٥) :

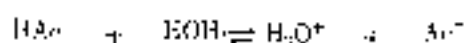
احسب pH للمحلول الناتج عن اضافة ١٠٠ مل من محلول $NaOH$ تركيزه يساوي ٠.٠٢٠ م.س. الى ٩٠٠ مل من المحلول المنظم المذكور في المثال (١٣ - ١٤) .

الحل : حين تضاف قاعدة الى محلول منظم تتعادل كميه مكافئة من الحامض طبقا



للمعادلة :

ومن المثال ١٢ — ١٣، تعلم ان ١٠.٠ مل من ٢.٠٠ جـ NaOH تحتوي على ٢.٠٠ ر مول من NaOH وان ٩.٠ مل من ٢.٠٠ جـ HAc تحتوي على ١.٨ ر مول من HAc . وبعد التفاعل تستهلك القاعدة ويبقى فائض من الحمض HAc كمية ١.٦ ر مول وينتج عن عملية التفاعل ٢.٠ ر مول من أيونات Ac^- . أي أنه نتيجة لهذا التفاعل ارتفع عدد مولات Ac^- من ١.٨ ر مول إلى ٢.٠ ر مول ونقص عدد مولات HAc من ١.٨ ر مول إلى ١.٦ ر مول . والحجم الكلي للمحلول أصبح ١٠.٠ لتر (٩.٠ + ١.٠ مل) . وهكذا يكون التركيز الأولي « الأولي » للأيون Ac^- يساوي ٢.٠٠ جـ . والآن يمكن اتباع نفس الخطوات التي اتبعت في المثال ١٢ — ١٤ وذلك بالبدء في كتابة معادلة التأيين ومن ثم كتابة التراكيز الأولية والتراكيز عند الاتزان .



التركيز الأولي (جـ) : ٢.٠٠ ر م — ١.٦ ر م

التركيز عند الاتزان (جـ) : ٢.٠٠ ر م + ١.٦ ر م —

ومرة أخرى نعمل من بالنسبة إلى ١.٠ ر م و ٢.٠٠ ر م ومن ثم نعوض في صيغة ثابت التأيين على النحو التالي :

$$\frac{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}]} = K_1 \quad \text{أي أن } 1.٨ \times 1.٠ = \frac{2.00}{1.6}$$

$$\text{اذن من } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.6}{2.0} \times 1.٨ = 1.٤٣ \times 10^{-4}$$

نلاحظ ان $[\text{H}_3\text{O}^+]$ كان يساوي قبل اضافة القاعدة 1.٠×10^{-7} جـ | المثال ١٢ — ١٤) وبعد اضافة القاعدة أصبح 1.٤٣×10^{-4} ، أي ان التغير في تركيز H_3O^+ صغير جداً . ومن الممكن حساب pH للمحلول :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1.٤٣ \times 10^{-4}) = 3.٨٥$$

وهكذا تغيرت pH للمحلول من ٤.٧٤ إلى ٣.٨٥ بعد اضافة القاعدة . أي أن اضافة القاعدة إلى المحلول المنظم يسبب في تغير بسيط في pH (١.١ ر وحدة) .

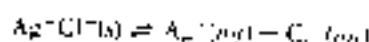
بينما إذا كان المحلول غير منظم فإن التغير في pH يساوي ١٢ر١ وحدة وهو أكثر بكثير من ١١ر١ .

ووجود المحاليل المنظمة في الطبيعة معروف . جميع الأحياء تحافظ على الرقم الهيدروجيني pH في نظامها بفضل المحلول المنظم . مثلاً pH لدم الإنسان يساوي ٧٢٥ر٧ وإذا تغير بها قيمته $\pm ٢ر٠$ وحدة قد يؤدي المسمى الرشد . ولذا فإن وجود محلول منظم في الدم يعتبر في غاية الأهمية .

١٢ - ثابت حاصل الإذابة :

THE SOLUBILITY-PRODUCT CONSTANT

اعتبرنا في حديثنا السابق المواد الألكتروليتية السهلة الذوبان فقط . ولكن حين إضافة ملح شحيح الذوبان إلى الماء يحدث اتزان بين المذاب غير الذائب والمذاب الموجود في المحلول (أي الذائب) . وعند ذلك يقال أن المحلول مشبع . فلدينا الآن اتزان غير متجانس بين الأيونات في المحلول والمنسحق غير الذائب . مثلاً حين إضافة كلوريد الفضة $AgCl$ المطبق الذوبان إلى الماء يحدث اتزان بين $AgCl$ الصلب والأيونات Ag^+ و Cl^- طبقاً للمعادلة :



وثابت الاتزان في هذه الحالة يعطى بالمعينة التالية :

$$\frac{[Cl^-][Ag^+]}{[AgCl(s)]} = K$$

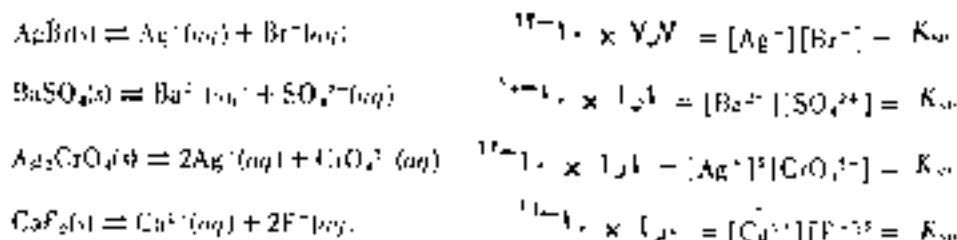
وبما أن $AgCl$ موجود في الحالة الصلبة فإن تركيزه سيكون ثابتاً . وفي هذه الحالة يمكن كتابة معادلة ثابت الاتزان على النحو التالي :

$$[Cl^-][Ag^+] = [AgCl(s)] K$$

والمضروب $[AgCl(s)] K$ تسمى ثابت حاصل الإذابة ويرمز له بالرمز K_{sp} أو K_{so}

أي أن $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ أو

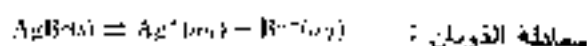
وقيمة K_{sp} لكوريد الفضة عند $25^\circ C$ م يساوي 1.0×10^{-10} وهذا يمثل الحد الأعلى لمضروب تركيز الأيونين Ag^+ و Cl^- ، فحين يكون المحلول مشبعًا بكوريد الفضة تكون قيمة مضروب الأيونات تساوي 1.0×10^{-10} وأمثلة أخرى على ذلك :



المثال (١٢ - ١٦)

إذا كانت ذائبية $AgBr$ مساوي 1.75×10^{-5} غم في كل لتر من المحلول ، احسب ثابت حاصل الإذابة (نادر)
الحل : نجد أولاً ذائبية $AgBr$ بوحدات مول / لتر ،

$$\frac{1.75 \times 10^{-5} \text{ غم/لتر}}{188 \text{ غم/لتر}} = \frac{\text{الذائبية جم / لتر}}{\text{وزن الصيغة غم/مول}} = \frac{\text{الذائبية (مول / لتر)}}{188 \times 10^{-5} \text{ مول / لتر}} =$$



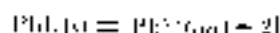
من المعادلة نرى أن كل ١ مول يذوب من $AgBr$ يعطي ١ مول من Ag^+ و ١ مول من Br^- في المحلول ، وبما أن عدد المولات التي ذابت من $AgBr$ في كل لتر من المحلول يساوي 1.0×10^{-5} فيجب أن يكون عدد مولات كل من Ag^+ و Br^- في المحلول يساوي 1.0×10^{-5}

وبالتعويض في معادلة ثابت حاصل الإذابة نحصل على قيمة K_{sp} :

$$1.0 \times 10^{-10} = (1.0 \times 10^{-5}) \times (1.0 \times 10^{-5}) = [Ag^+][Br^-] = K_{sp}$$

المثال (١٣ - ١٧) :

إذا علم أن ثلث حاصل إذابة PbI_2 يساوي 1.39×10^{-4} عند 25°C ،
احسب ذائبته عند 25°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 لتعادله :



أي أن ذائبية PbI_2 تساوي جزئية (التركيز الجزئي) Pb^{2+} وجزئية ٢
تساوي ضعف جزئية I^- .
لفترض أن س = $[\text{Pb}^{2+}]$ = ذائبية PbI_2
كذلك ؟ س = $[\text{I}^-]$
وبالتعويض في K_{sp} نجد قيمة س :

$$[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = K_{sp}$$

$$\text{أي أن } 1.39 \times 10^{-4} = \text{س} \times (٢ \text{ س})^2 = ٤ \text{ س}^3$$

$$\text{أي } ٤ \text{ س}^3 = 1.39 \times 10^{-4}$$

$$\text{وس}^3 = 3.47 \times 10^{-5}$$

$$\text{س} = 3.26 \times 10^{-2} \text{ مول / لتر} = \text{ذائبية } \text{PbI}_2 \text{ الجزئية} .$$

والآن نحسب الذائبية بالافراصات في لتر من المحلول

$$\text{الذائبية (غم/لتر)} = 3.26 \times 10^{-2} \text{ مول/لتر} \times (٤٦١ \text{ غم/مول})$$

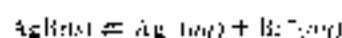
$$= 1.5 \times 10^{-1} \text{ غم/لتر} = ١.٥ \text{ غم/لتر} .$$

والإتزان بين الأملاح الشحيحة الذوبان وإيوناتها الذائبة حساس لإضافة
أملاح سهلة الذوبان أو أحماض تحتوي على أيون مشترك مع الملح الشحيح
الذوبان ، وعادة ما يستخدم تأثير الأيون المشترك ليخفض ذائبية المركبات
الشحيحة الذوبان كما هو موضح في المثال التالي :

المثال (١٤ - ١٨) :

إذا أضفنا كمية كافية من HBr إلى محلول AgNO_3 بحيث أصبح التركيز
النهائي لأيون H^+ يساوي ٠.١ م ، احسب تركيز Ag^+ الذي تبقى في المحلول .

الدل : حين يضاف HBr الى AgNO_3 يتكون الملح AgBr الشحيح الذوبان.



وتابت الذائبة K_{sp} لـ AgBr او 1.0×10^{-13}

نستطيع الان حساب $[\text{Ag}^+]$ بمعرفة تارة K_{sp} وتركيز Br^- المضاف

$$1.0 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

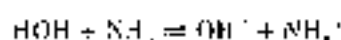
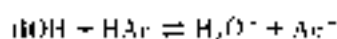
$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-13}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ مول/لتر}$$

وهذه القيمة تمثل ايضا ذائبة AgBr تحت هذه الظروف . لاحظ هنا

ان ذائبة AgBr قد تنخفض الى حد كبير من ذائبيتها في الماء ؛ 1.3×10^{-6} .
والنسب في ذلك يعود ماعدا الى تأثير الايون المشترك Br^- (الذي يزيح الاتزان الى اليسار ضمن الذائبة) .

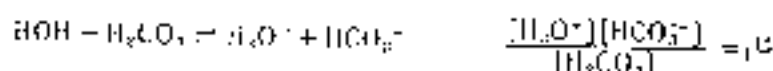
١٢ - ٨ الاحماض متعددة البروتونات POLYPROTIC ACIDS

في المئين (١٢-١٣) و (١٣-١٦) ايضا ، ادر الاتزان الكيميائي على
المحاليل التي تحتوي على احماض وقواعد ضعيفة احادية البروتونات ، وفي هذه
الحالات يقتل بروتون واحد من الحامض الى القاعدة اثناء التفاعل .



وهناك العديد من الاحماض "شائعة" التي تحتوي على اكثر من بروتون .
وبالمثل سنتطرق منع اكثر من بروتون واحد ؛ ومن الامثلة على ذلك : حامض
الكربونيك H_2CO_3 وحامض الهيدروكربونيك H_2S وحامض الفسفوريك H_3PO_4
وحامض الكبريتيك H_2SO_4 : يجميع هذه الاحماض سأل على عدة خطوات .

دعنا نخفض أولاً حامض الكربونيك الذي يبرهن جليفا للمعادلة :

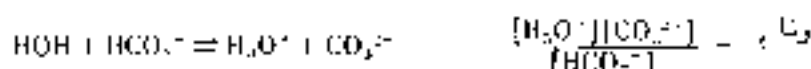


ثابت تأين البروتون الأول اعطى الرمز K_1 ، أما تأين ايون البيكربونات HCO_3^-

الجدول (١٣ - ٤) : حاصل الذابة لبعض الأملاح المشبعة الذوبان عند ٢٥ °م

الذوبان - ج	أو ثابت الذائبية ثاق أو K_{sp}
AgCl	1.0×10^{-10}
AgBr	5.0×10^{-13}
AgI	1.0×10^{-16}
Ag_2S	1.0×10^{-48}
BaF_2	1.0×10^{-7}
BaSO_4	1.0×10^{-9}
CaCO_3	1.0×10^{-9}
CaF_2	1.0×10^{-10}
PbCl_2	1.0×10^{-5}
PbI_2	1.0×10^{-8}
PbS	1.0×10^{-28}
PbSO_4	1.0×10^{-8}
MgS	1.0×10^{-8}
FeS	1.0×10^{-23}
CoS	1.0×10^{-21}
NiS	1.0×10^{-21}
CuS	1.0×10^{-36}
ZnS	1.0×10^{-24}

يعطى بالمعادلة التالية :



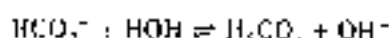
و هنا ، يرمز الى ثابت تأين الحامض في الخطوة الثانية ، وهكذا فإن الحامض متعدد البروتونات يتميز بثابت تأين لكل خطوة تأين .

وثابت التآين للخطوة التالية أقل من ثابت التآين للخطوة السابقة عموماً

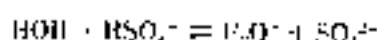
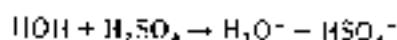
في H_2CO_3 تآين حيث $K_1 = 1.5 \times 10^{-7}$ ، $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$

وهذا مبرهن طبعاً ، اذا أخذنا بعين الاعتبار القوى الكهربائية المتنافسة

العاملة ، فبعد أن يحدث التآين الأول لحامض الكربونيك يتكون الايسسرون المتحدون HCO_3^- ، ثم ان عملية امتزاج بروتون بحمل شحنة موجبة فيؤرخل شحنة سالبة تستكون أكثر صعوبة وذلك بسبب التجاذب بين شحنات البروتون والايون السالب . وهكذا يكون تآين K_2 ، وبالإضافة الى ذلك يستطع ايون البايكروونات اكتساب بروتون كما هو الحال في الايونات السالبة التي تنتج عن تأين الأحماض الضعيفة حيث تصرف هذه الايونات كقواعد :



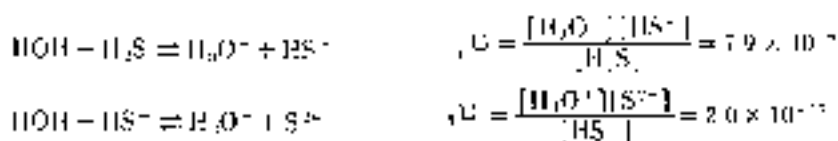
وكما نعلم فان بايكروونات الموديوم NaHCO_3 تستعمل لمعادلة حموضه المعدة وذلك لان أيون HCO_3^- ينشوعب الريادة في حموضة او قاعدية المعدة . ويمكن حامض الكبريتيك كذلك أن يعطي بروتونين من كل جزيء ، ومن هذا الحامض يدعى حامض ثنائي البروتونات diprotic acid ، ويعاين طبقاً للمعادلتين التاليتين



ثابت التآين : ثانياً $K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$

ويتأين الحمض كلياً في الخطوة الأولى ولهذا فليس له ثابت تأين أول من الماء . أما أيون الكبريتات الهيدروجيني (إليكبريتات) فخلاً يتأين شيئاً ما، وله ثابت تأين، ولكنه حامض أقوى من HAc فثابت تأين HSO_4^- يساوي 1×10^{-2} ومحلول NaHSO_4 الذي تركيزه ٠.٢ ج يتأين على درجة حرارة الغرفة بنسبة ٦٪. بينما نجد أن نسبة تأين HAc تحت نفس الظروف تساوي فقط ١٪ . وقد دونته ثوابت الاتزان لبعض الحوامض متعددة البروتونات في الجدول (١٢-١١) .

أما كبريتيد الهيدروجين H_2S فهو غاز تحت الظروف العادية . وله رائحة القبيض المألوف . ويحترق 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 ثابت K_1 كبير ولكن ثابت K_2 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 . ومنطبقاً الآن معادى الاتزان الكيميائي عنى محلول H_2S كمثال على تأين الاحماض الضعيفة متعددة البروتونات .

المثال (١٢ - ١٩) :

احسب pH و HS^- و $[\text{S}^{2-}]$ لمحلول H_2S المشبع علماً بأن تركيز المحلول المشبع يساوي ٠.١ م عند 25°C .
الحل : حين نكون نبيهاً : K_1 أكبر ١٠٠٠ ضعف أو تساوي ١٠٠٠ ضعف من ثابت K_2 . نستعملنا أعمالنا (أي اذا كانت $\frac{K_1}{K_2} > 1000$) .

ففي حالة H_2S نعمل تارة ، لأن كمية H_2O^+ المتكونة في خطوة التآين الثانية صغيرة جداً بالنسبة لكمية H_2O^+ التي تكون نتيجة التآين في الخطوة الأولى ، ولذا نستطيع إهمالها ، ففي هذه الحالة نعامل الحامض وكأنه حامض أحادي البروتون تماماً كما نعامل حامضاً ضعيفاً مثل HAc .



التركيز الأولي (ج) : $1.0 \times 10^{-2} M$ ————— $1.0 \times 10^{-2} M$

التركيز عند الاتزان (ج) : $1.0 \times 10^{-2} M$ ————— $1.0 \times 10^{-2} M$

نفترض أن تركيز H_2O^+ يساوي x ، (لاحظ أن مزيداً من H_2O^+ يتكون في الخطوة الثانية ، كما أن جزءاً من HS^- يستهلك ، ولكن درجة التآين في الخطوة الثانية صغيرة جداً ويمكن إهمالها ، $\frac{x}{1.0 \times 10^{-2}} < 5\%$)

نعوشر الآن في معادلة ثابت الاتزان تماماً كما فعلنا في الأمثلة السابقة :

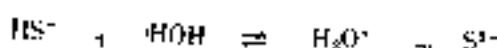
$$\frac{[H_2O^+][HS^-]}{[H_2S]} = K_1$$

$$\frac{x \cdot x}{1.0} = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$\text{أو : } x = [H_2O^+] = [HS^-] = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log [H_2O^+] = -\log (1.0 \times 10^{-4}) = 4 = 5 - 0.5$$

لحساب تركيز أيون الكبريتود S^{2-} يجب اعتبار التآين في الخطوة الثانية ، بعض النشر من ديبه تارو شام :



$$1.0 \times 10^{-2} M \quad \rightleftharpoons \quad 1.0 \times 10^{-4} M \quad \text{التركيز الأولي : (ج) } 1.0 \times 10^{-2} M$$

$$\text{التركيز عند الاتزان : (ج) } 1.0 \times 10^{-4} M + 1.0 \times 10^{-4} M \quad \rightleftharpoons \quad 1.0 \times 10^{-2} M - 1.0 \times 10^{-4} M$$

إذا افترضنا ان صي مول من S^{2-} سيكون لكل لتر من المحلول عند حدوث التدين في الخطوة الثالثة وقد أهمنا الكمية التي كبرت من H_2O^+ حيث انها صغيرة جدا مقارنة مع 1.0×10^{-6} ، وكذلك أهمنا الكمية التي استهلك من HS^- لنفس السبب . وبالتعويض في ثابت التاين الثاني :

$$K_2 = \frac{[S^{2-}][H_2O^+]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{أي أن } \frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8}$$

$$\text{ومن هنا : } [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$$

لاحظ ان تركيز $[S^{2-}]$ يساوي ثابت التاين للخطوة الثانية .
ويمكن تسميها نفس الطريقة حل مسائل تتعلق باحماض متعددة البروتون .

أملاح الهوامس المتعددة البروتونات تسمى سببا كأملاح الأحماض الأحادية البروتون ولكن في حالة أملاح الأحماض المتعددة البروتونات ينتج أكثر من ملح واحد . مثلا H_2S يعطي $NaHS$ و Na_2S والدادان يسميان بليكبريتيد الصوديوم وكبريتيد الصوديوم على التوالي . أما حامض الفسفوريك فيعطي NaH_2PO_4 ، $NaHPO_4$ ، and Na_3PO_4 والأملاح التي تحتوي على هيدروجين مثل $NaHS$ ، NaH_2PO_4 ، NaH_2PO_4 تسمى أملاحا حامضية *acid salts* ولأنها تحتوي على هيدروجين فهي قابلة للتاين وجميع هذه الأملاح تسمى وتصرف أما كقواعد أو كاحماض .

حساب تركيز $[H_2O^+]$ المحاليل الأملاح الحامضية معقد . ولكن في بعض الحالات الخاصة بأملاح الأحماض ثنائية البروتون يمكن تقدير تركيز أيون الهيدروجين مباشرة ان لا يكون المحلول مخففا جدا أو مركزا جدا . ويعمل تركيز أيون الهيدروجين تحت هذه الشروط بالعلاقة :

$$[H_2O^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (14 - 15)$$

وبذلك للأحماض التي يقع تركيزها بين 10^{-1} و 10^{-14} .

المثال (١٤ - ١٥) :

احسب pH لمحلول $NaHS$ الذي تركيزه يساوي 0.25 م .

الحل :

نأخذ لوغاريتم المعادلة (٢٢-) :

$$\text{لو } [H_3O^+] = \sqrt{\text{لو } K_a \cdot \text{لو } C}$$

$$\text{اي-لو } [H_3O^+] = -\text{لو } \sqrt{K_a \cdot C}$$

$$\text{اي } pH = -\text{لو } \sqrt{10^{-7} \cdot 10^{-2}} = -\text{لو } 10^{-4.5} = 4.5$$

$$\text{اذن } pH = 4.5$$

وبالتعويض لقيمة $K_a = 10^{-7}$ و $C = 10^{-2}$ ،

نحصل على pH المحلول ،

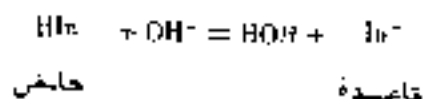
$$pH = -\text{لو } (10^{-7} \cdot 10^{-2}) = -\text{لو } 10^{-9} = 9$$

$$= 9$$

١٢ - 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 الملونة للرقم الهيدروجيني . والكواشف عبارة عن أحماض أو قواعد من نوع بروستيدولوري . ويمكن ان نرى للكانشف في المحلول الحامضي بالرمز HIn وفي المحلول القاعدي بالرمز In^- طيفاً للبعائد :



ويختلف لون الحامض HIn عن لون القاعدة In^- . ويسمى الكاشف الجيد بان لونه كحامض HIn يختلف كلياً عن لونه كقاعدة In^- . وهين

بغير الرقم الهيدروجيني ويحول الكاشف من HIn إلى In^- فان تغيراً كبيراً في اللون يرافق ذلك .

ويعطي الجدول ١٢-٥: بعض الكواشف الشائعة الاستعمال في تقدير الرقم الهيدروجيني للمحاليل .

ولا نستطيع أن 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 يختبر بثلاثة كواشف وأعطى النتائج التالية : بغير المحلول لون عباد الشمس الى اللبون الأحمر ($\text{pH} > 8$) . أما الكاشف الأزرق فيتحول الى اللون الأصفر ($\text{pH} > 8$) . والكاشف الثالث أحمر الميثيل يتغير الى اللون الأحمر ($\text{pH} > 4$) . وهذه التجربة تدل على ان pH للمحلول يقع بين ٢.٨ و ٢.٢ .

الجدول (١٢ - ٥) : الكواشف المراتبة

اسم الكاشف	مدى pH الذي يحدث فيه التغير	التغير في اللون
حامض البيرك	٢.٢ - ٢.٨	عديم اللون - أصفر
أزرق الميثون	٢.٨ - ٢.٢	أحمر - أصفر
أحمر الميثيل	٢.٢ - ٢.٨	أحمر - أصفر
أزرق البروموثيمول	٢.٨ - ٢.٢	أصفر - أزرق
فينولفثالين	٨.٢ - ١٠.٠	عديم اللون - وردي
أصفر الزرارين	١٠.٠ - ١٢.٠	أصفر - بنفسجي

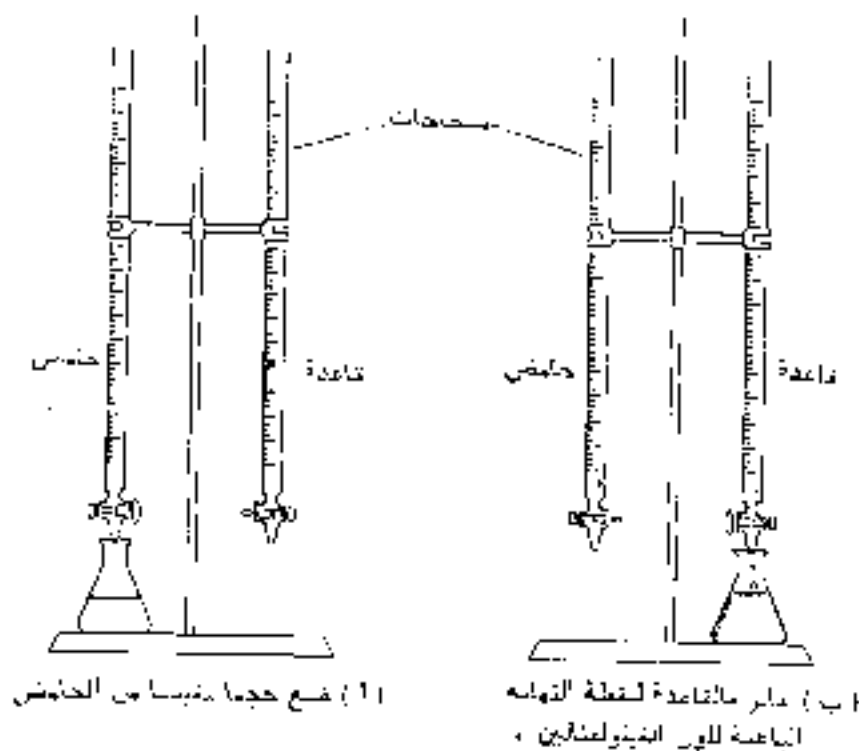
Titration

المعايرة

سواءً كانت استعمل محلول معلوم تركيزه بدقة (أي محلول قياسي) لتعيين تركيز محلول آخر يسمى بالمعايرة . وأخرى لتحديد المحاليل بدقة بواسطة سدادية أو بواسطة أدواتها لظن منظم ومخرجة بوجهات (أ. ب. ج. د. هـ) وتيسر

الاحجام الى حوالي ١-٢ مل . رسم عملية معايرة الحامض بالقاعدة ، يحدد حجم معين من الحامض ويضعه في قورق مخروطي ، ومن ثم اضافة محلول غباسي من القاعدة باستعمال سحاحة لهذا الغرض (انظر الشكل ١٢ - ١١ ، ونفس النقطة التي يتعادل عليها الحامض والقاعدة بنقطة النهاية أو نقطة المعادل *rad point* ويمكن استعمال كائنه ملائم للتعرف على هذه النقطة .

وحيث نعاير حامضا قويا بقاعدة قوية تقع نقطة النهاية بين ٧٠ و ٩٠ فحين يصل التفاعل الى نقطة النهاية يكون عدد مكافئات الحامض مساويا لعدد مكافئات القاعدة . ويمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذه الحالة باستخدام



الشكل (١٢ - ١) : معايرة حامض / قاعدة

الكاشف فينولفثالين ، ويعتبر الميزرمانكي من الكواشف المشارة لهذا النوع من المبادر ، وذلك لأنه سفير لونه ، يوضح من عديم اللون إلى اللون الأزرق ، في هذه المنطقة من pH ، أي بين ٧ و ٩ . ويتم المعايرة بإضافة محلول قاعدي معلوم تركيزه ، هذا ، وعناية إلى محلول الحامض الذي نريد تعيين تركيزه والنقطة التي يتغير عندها لون المحلول إلى الأزرق الضائع نقطة النهاية . ومعنى هذه النقطة يكون عدد مكافئات الحامض مساويا لعدد مكافئات القاعدة .

وبما أن ١ مكافئ من أي حامض يعادل ١ مكافئ من أية قاعدة فإن ذلك يعني أن أي عدد من مكافئات الحامض يعادل نفس العدد من مكافئات القاعدة .

عدد مكافئات الحامض = عدد مكافئات القاعدة

$$\frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{الغيارية غ}} = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{لتر}}$$

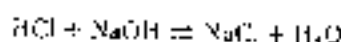
$$\text{أي أن ' غ' } = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{الحجم باللتر}} \times \text{عدد المكافئات}$$

وبما أن عدد مكافئات الحامض عند نقطة النهاية يجب أن يساوي عدد مكافئات القاعدة ، فإنه يمكننا أن نكتب :

$$\begin{aligned} \text{غ (حامض)} \times \text{حجم (الحامض) باللتر} &= \text{غ (قاعدة)} \times \text{حجم (القاعدة) باللتر} \\ \text{أو غ (حامض)} \times \text{حجم (الحامض) باللتر} &= \text{غ (قاعدة)} \times \text{حجم (القاعدة) باللتر} \\ \text{أو غ (حامض)} \times \text{ح} &= \text{غ (قاعدة)} \times \text{ح} \end{aligned}$$

المثال (١٢ - ٢١) :

أصيب حجم محلول HCl الذي تركيزه ٣٠ غ اللتر لمعادلة ٣٠ مل من محلول NaOH تركيزه ٢٠ غ



الحل :

$$\text{غ (حامض)} \times \text{ح} = \text{غ (قاعدة)} \times \text{ح}$$

والتعويض في هذه العلاقة :

$$20 \times \text{ع حامضي} = 20 \times 20$$

$$\text{اذن ع حامض} = 20 \text{ مل}$$

١٢ - ١٠ العلاقة بين القوة الدافعة الكهربية EMF والرقم الهيدروجيني pH

يمكن قياس الرقم الهيدروجيني للمحاليل باستخدام خلية فولتية قابلة للانعكاس (reversible cell) تحتوي على قطب حاسي لايتوسيات الهيدروجين ، وفي هذه الخلية تتغير القوة الدافعة الكهربية 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 ايون الهيدروجين :



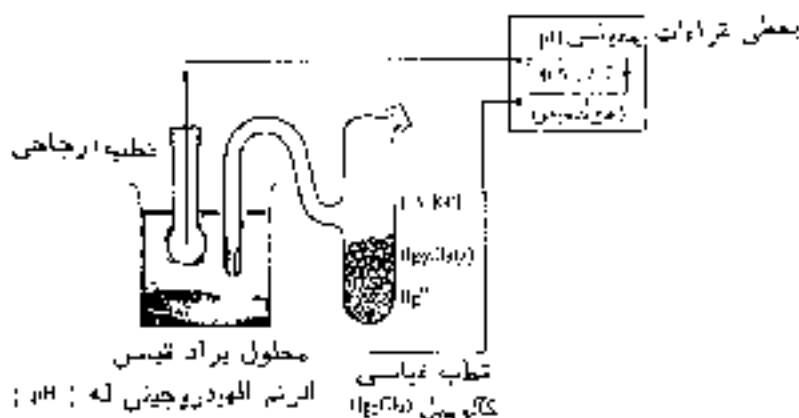
ويمكننا باستخدام معادله نيرنست (المعادله ١٢ - ١١) حساب افسره

$$\text{للدافعة الكهربية لقطب الهيدروجين عند } 25^\circ \text{م} \\ \text{لقوة الدافعة الكهربية ق.د.ك.} = - \frac{0.05916}{n} \log [\text{H}^+(\text{aq})] \\ \text{حيث } n = 1$$

وبما ان $\text{pH} = -\log [\text{H}^+(\text{aq})]$ واذا ابقي ضغط الهيدروجين يساوي ١ ش
يجري يمكن كتابة المعادلة على النحو التالي :

$$\text{ق.د.ك.} = -0.05916 \times \text{pH} \quad (12 - 12)$$

توضح هذه المعادلة علاقة بسيطة بين جهد القطب والرقم الهيدروجيني للمحلول pH . وقد تم تطوير أنواع مختلفة من أجهزة قياس الرقم الهيدروجيني pH meters . وتعطي هذه الأجهزة قراءات مباشرة وسريعا للرقم الهيدروجيني للمحلول . ويتم القياس منقسم قطبين اثنين في المحلول ليرأس الجهد ومن ثم يحول الجهد الى قراءة مباشرة للرقم الهيدروجيني على الجهاز . ويوجد بعض التحديدات المهمة التي ان تم تؤخذ بعين الاعتبار اقبلت الى ماوي ، وهي :



الشكل (١٣ - ٢) : القطب الزجاجي وطريقة استعماله لقياس pH

المحلول .

١) يجب استعمال غاز هيدروجين نقي جدا + ٢) يجب أن يبقى الغاز تحت ضغط ثابت داخل غلاف القطب + ٣) يجب قياس ضغط الغاز بدقة .

وقد حل الآن القطب الزجاجي *glass electrode* مكان قطب الهيدروجين لقياس الرقم الهيدروجيني . ويتميز هذا القطب بأنه صغير الحجم ومقتل وبخثوي بداخله على محلول حامضي موضوع في اناء زجاجي (الشكل ١٣-١٢) . وحين يوصل القطب الزجاجي مع قطب آخر غابل للانعكاس مثل قطب كالوميل *saturated calomel electrode* ويغمس في المحلول + يكون القطبان خلية فولتية حساسة لتغير pH . ويبين الشكل ١٣ - ٢ خلية فولتية مكونة من القطب الزجاجي وقطب قياس له قوة دافعة كهربائية ثابتة . ونحت الظروف المثالية يؤثر التغير في pH المحلول على القطب الزجاجي فقط ويتناسب الجهد المقاس مع pH

١٢ - ١١ معايرة الأحماض والقواعد ومعيّن ثابت التفين تاريخ

ACID-BASE TITRATIONS; DETERMINATIONS OF K

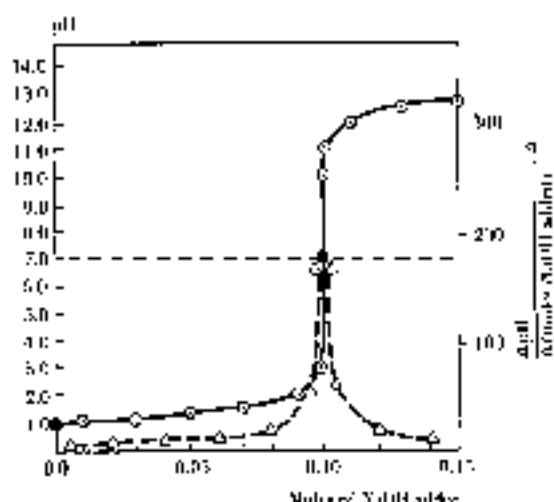
يمكننا تتبع التغير في الرقم الهيدروجيني للمحاليل pH حين يضاف القاعدة تدريجيا الى الحامض أو بالعكس وذلك باستعمال الكواشف المرئية . ويمكننا كذلك تعيين الرقم الهيدروجيني للمحلول pH باستمرار أثناء إضافة القاعدة الى

الحامض وذلك باستعمال جهاز قياس pH . وبين الجدول (١٢-٦) انخفض في pH حين يضاف محلول من NaOH إلى محلول من HCl تركيزه ٠.١ م. ج . وهو مثال على معايرة حامض قوي بـقاعدة فويبيسسية . وتلاحظ من الجدول أن pH تزيد من ١.٠٠ لمحلول الحامض الذي أمي ٧.٠٠ حين يضاف كمية مكافئة من القاعدة إلى الحامض . وتركيز H_2O^+ في محلول ٠.١ م HCl يساوي ٠.١ م HCl حامض قوي ويتبين كغاسبي أن $pH = -\log 0.1 = 1$. وحين أضفنا ٠.٥ مول لكل لتر من NaOH يتعادل ٠.٥ مول ويتبقى ٠.٥ مول لكل لتر من HCl غير متعادل .

الجدول (١٢ - ٦) : انخفض في pH محلول HCl تركيزه ٠.١ م حين إضافة محلول NaOH له :

ملاحظات	pH	عدد مولات NaOH المضافة
محلول حامض	١.٠٠	٠.٠
	١.٠٥	٠.١
	١.١٦	٠.٢
	١.٢١	٠.٥
	١.٥٢	٠.٧
	٢.٠٠	٠.٩
	٢.٣١	٠.٩٥
	٢.٠٠	٠.٩٩
شيف متعادل	٢.٠٠	٠.٩٩٩
	٧.٠٠	١.٠٠
	١٠.٠٠	١.٠٠١
	١١.٠٠	١.٠١
	١٢.٠٠	١.١٠
	١٢.٤٨	١.٢٠
مادة زائدة	١٢.٧٠	١.٥٠

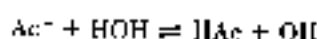
ويكون تركيز H_2O^+ عند هذه النقطة ٥ مروج وتكون pH المحلول — لو ٥.٥ —
 ١٢.١ كما هو مبين في الجدول (١٢ — ١٦). وكلما اقترب المحلول من نقطة
 التعادل تزداد قيمة pH سريعا بلضافة NaOH. لاحظ انه في البداية حين
 اضيف ٠.١ ممول من NaOH زادت pH المحلول من ١.٠ إلى ١.٥ أي
 حدث تغير في pH المحلول مقدار ٥.٥ وحدة لكل ٠.١ ممول أي ٥ وحدات لكل
 ممول. ولكن عند اضافة ٥.٥ ممول من NaOH حين يكون ٩.٠٪ من الحمض
 متعادلا (أي بعد اضافة ٠.٩ ممول من NaOH) تلاحظ أن pH تغير من ٢.٥ إلى
 ٢.٢١. وهذا تغير ٢.٢١ وحدة لكل ٥.٥ ممول اضيف من NaOH أي ١٢ وحدة
 لكل ممول اضيفه من NaOH. وعند نقطة التعادل يصل معدل التغير في pH
 إلى ٢.٥٥٠ وحدة لكل ممول يضاف من NaOH. وبعد التعادل نلاحظ أن معدل
 التغير في pH يبدأ في الانخفاض. وكان التغير في pH المحلول بالقرب من
 نقطة التعادل يكون حاداً فانه يصبح من السهل تعيين نقطة التعادل. ولذلك
 يرسم العلاقة بين pH وعدد مولات القاعدة المضافة. والشكل (١٣ — ١٦) يمثل
 رسماً للنتائج المذكورة في الجدول (١٢ — ١٦). ففي هذا الشكل يمثل الخط المنحني
 المتغير في pH المحلول حين تصاف القاعدة NaOH. وعلى نقطة التماثل يصبح
 الخط قريباً من خط مستقيم أي أن التغير يساوي تقريباً صلاً نهاية. أما الخط



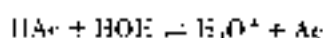
الشكل (١٣ — ١٦) : وندى المعايرة. تغير pH المحلول حين اضافة
 NaOH إلى محلول من HCl تركيزه ٠.١ م

المنقط في الشكل ١٣-٣) فيمثل منحنى التفاضل ، وهو رسم للعلاقة بين التغير في pH ، أي لكل مول واحد أضيف من NaOH . وتوجد نقطة نهاية عظمى حادة على هذا المنحنى تمثل نقطة التعادل ، فمن السهل ان نعين نقطة النهاية ؛ المعادل ١ من منحنى التفاضل .

يجب ان نلاحظ هنا ان نقطة معادل الحامض القوي مع القاعدة القوية تقع على pH = ٧ (انظر الشكل ١٣ - ٤) . ولكن حين معايرة حامض ضعيف مع قاعدة قوية فان نقطة المعادل تقع على pH اكتر من ٧ . ويمكن تفسير ذلك بمعرفة الاملاح التي ستكون في الحالتين . قبل الحامض القوي والقاعدة القوية مثلا NaCl لا ينفية ويكون محلوله متعادلا . ولكن الملح الناتج عن تعادل حامض ضعيف مع قاعدة قوية مثل NaAc يعطي محلولاً قاعدياً لان ايون الاسيتات يتفكك طبقاً للمعادلة هكذا :



وهكذا فان المحلول الناتج يكون قاعدياً ورقمه الهيدروجيني اكبر من ٧ . وتنتج معايرة حامض HAc تركيزه ٠.١ مolar مع NaOH محولة في انجسول ١٣ - ٧ ويمكن حساب pH المحلول أثناء عملية المعايرة بالطرق التي وصفتها في الامثلة العديدة . فممكن حساب pH الحامض قبل البدء في المعايرة باستخدام ثابت التأيين للحامض ، ولكي نراجع ذاكرتنا نجعل كتابته هكذا :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

نجد ان تركيز H_3O^+ في محلول HAc تركيزه ٠.١ مolar يساوي 1.34×10^{-4} وان pH المحلول تساوي ٣.٨٧ . وعند اضافته كميات قليلة من NaOH يتعادل بعض الحامض ، والمحلول الناتج يكون مزيجاً من HAc و NaAc . ويمكن حساب pH لهذا المحلول بامثاله محلولاً منظماً لانه يحوي على حامض ضعيف وملح الحامض المتعادل . مثلاً ، اذا اضيفت ٠.٣ مول من NaOH الى ١ لتر من محلول الحامض الذي تركيزه الاولي يساوي ٠.١ مolar يتكون تقريبا ٠.٣ مول

من HAc ويبقى من الحمض $\overline{\text{HAc}}$ 0.7 و مول . وباستعمال ثابت التوازن للحمض نستطيع حساب pH للمحلول . وببسيط الحزن نجد 'ولا علاقة

$$\text{ببساطة بين } [\text{H}^+] \text{ والنسبة } \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

ولنبدأ بإيجاد الثابت التوازن للحمض الضعيف HAc :

$$K_a = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

الجدول (١٣ - ٧) التغيير في pH محلول HAc تركيزه 0.1 م حين يضاف إليه محلول من NaOH

ملاحظات	pH	عدد مولات NaOH
محلول انحامض	٤.٨٧	0
	٤.٧٩	0.1
	٤.٣٨	0.2
	٤.٧٤	0.5
	٥.11	0.7
	٥.٧	0.9
	6.٠٢	0.95
متعادل	6.٧٤	0.99
	7.00	0.9915
	7.٧٤	0.999
$\text{HAc} = \text{نقطة التكافؤ}$	٨.٨٧	1.00
	10.00	1.001
	11.00	1.009
	12.00	1.018
	12.48	1.20
	12.70	1.50

وإذا أخذنا لوغاريتم طرفي المعادلة وضرناها في (١ -)

$$\frac{[Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]} \quad \text{أو} \quad \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

نضع أن $pH = -\log [H_3O^+]$ ، وكذلك $pOH = -\log [OH^-]$ ،

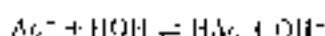
$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{أو} \quad \frac{[Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H_3O^+]}{[OH^-]}$$

$$\text{أو} \quad pH = pOH - \log \left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]} \right) \quad \text{أو} \quad pH = ١٤ - ٢٤ = ١٢$$

ويمكن استعمال المعادلة ١٢ - ٢٤ لحساب pH على التوسل المسمى

نقطة التعادل ، فحين يكون عدد مكافئات HAc مساويا لعدد مكافئات NaOH
يصبح المحلول مكونا من NaAc فقط .

وفي هذه الحالة يجب استخدام معادلة التنبه لحساب pH طبقا للمعادلة:



$$\frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{[H_2O]}{[H_2O]} = \frac{\text{ثابت التنبه}}{\text{ثابت التأيين}} \quad \text{أو} \quad \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{K_b}{K_a}$$

فعند نقطة التعادل يصبح تركيز NaAc ١٠٠٪ . ويمكن حساب pH لهذا
الحلول باستخدام ثابت التنبه K_b .

$$\frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} = \frac{K_b}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ م}$$

$$pOH = 4.85 \quad \text{أو} \quad 10.15 = pH = -\log [H^+] \quad \text{أو} \quad [H^+] = 7.1 \times 10^{-11} \text{ م}$$

ويحسب pH فوق نقطة التعادل بمعرفة تركيز NaOH المتبقى ، مثلا حين يضاف ١٠.١ مل من NaOH فان تركيزه المتبقي يساوي ٠.١ م. حول /لتر وهكذا يكون pOH للمحلول ٣ ، pH مساوي 11 - ٣ أي ٨ (انظر اني الجدول ١٢ - ٧) .

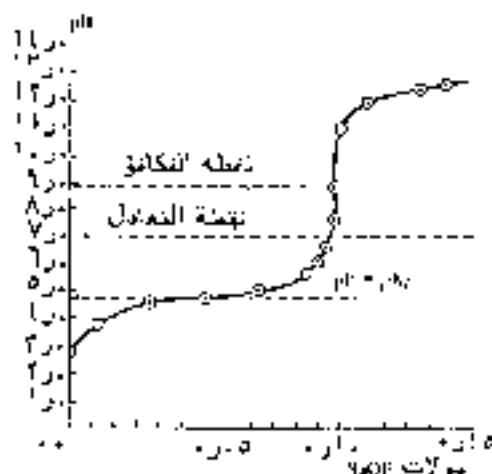
والشكل (١٢ - ١) يبين رسما للتمنح الذويه في الجدول ١٢ - ٧ والنتيجة التي يتعادل عليها نصف الحامض لها أهمية خاصة ، لانه على هذه النقطة يساوي تركيز Ac^- و HAc ومن المعادلة ١٢ - ٢٤ يتضح ان $pH = pK_1$ او K_1 او K_a .

$$pH = pK_1 - \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

$$pK_1 = pH \pm 1 = \frac{[Ac^-]}{[HAc]} \text{ أي } [HAc] = [Ac^-] \text{ عندما } pH = pK_1$$

لان : لو ١ = صفر .

يتضح لنا من هذه المعادلة انه بإمكاننا تعيين K_1 لنا من الاحماض الضعيفة بتبسي pH المحلول عند النقطة التي يتعادل عليها نصف الحامض ، وهذه على الطريقة الشائعة لتعيين K_1 للاحماض الضعيفة .

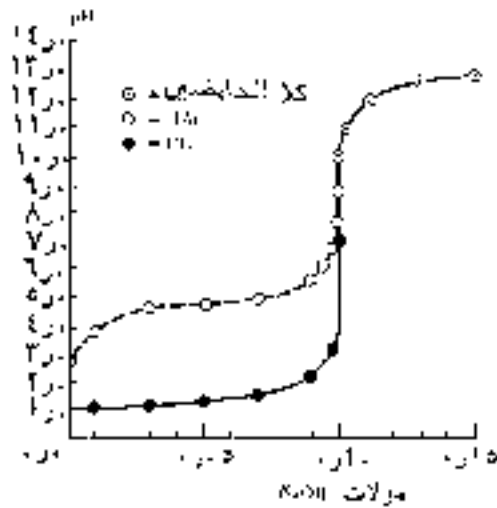


(الشكل ١٢ - ١) : منحني معايرة : تغير pH المحلول عند إضافة NaOH

المحلول ٠.١ م. تركيزه HAc أرج .

والشكل ١٣ - ٥ يبين منحنيات المعايرة لحامضي HCl و HAc ، تلاحظ أن الزيادة في pH عند إضافة $NaOH$ إلى المحلول HAc ، كذلك تلاحظ أن pH المحلول حامضي HAc تكون دائما أعلى قبل الوصول لنقطة التكافؤ وبعد نقطة التكافؤ يمسر الخطان معا ، كذلك ملاحظ أن نقطة المعادل $pH = ٧$ لحامض HAc تقع قبل نقطة التكافؤ وأن المحلول يكون قاعديا عند نقطة التكافؤ .

$$pH = ٨.٨٧$$



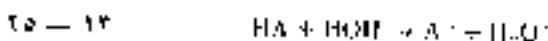
الشكل (١٣ - ٥) : مقارنة بين منحنى معايرة الأحماض الضعيف ومعايرة الحمض القوي .

ومنحنى المعايرة للأحماض الأحادية البروتون تشبه منحنى المعايرة لحامضي HCl و HAc ، أما منحنى المعايرة للأحماض ضعيفة مع حامض قوي هي صوفا مرآة لمنحنى معايرة الحمض الضعيف بالقاعدة القوية .

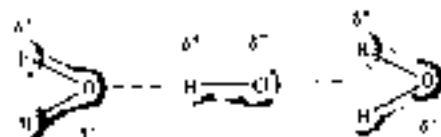
١٢ - ١٢ الصورة الميكانيكية للحمضية

A MECHANISTIC PICTURE OF ACIDITY

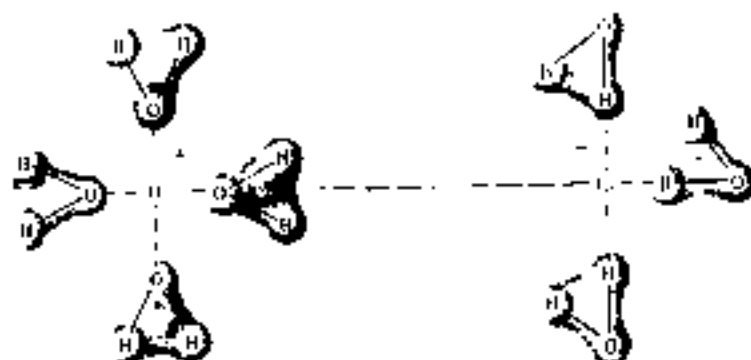
تعتمد قوة الحامض من وجهة نظر فرونسبيد ولوري على ميل التفاعسسل الممثل بالمعادلة ١٣ - ٢٥ للحدوث



وتمثل A^- الأيون السالب (أنيون) والذي قد يكون ذرة مثل Cl^- أو شعاع مثل CO_3^{2-} . ويعل هذا التفاعل للحدوث يعتمد على قوة الرابطة $H-A$ والتي يجب أن تكون ضعيفة ويحصل كذلك على ثبات الأيون السالب A^- المتكون . متكون الأيون الهيدرونيوم H_3O^+ يتطلب طاقة كافية لكسر الرابطة $H-A$. وكما نرى بعد قليل تتوفر هذه الطاقة نتيجة لتكوين الأيون المبدأ والبروتون المبدأ .
والرابطة $H-A$ رابطة قطبية . والروابط القطبية قوية نسبيا ولا تكسر بسهولة . ولكن يجب أن لا نسي أن قوة التماس في التفاعل تعتمد على جزيئات المذيب . فلذا أدنا غاز HCl في البقزين وهو مذيب غير قطبي يكون المحلول السام غير حامض . ولكن حين يذاب HCl في الماء ، وهو مذيب قطبي ، تنجذب جزيئات الماء إلى الرابطة القطبية $H-Cl$ (انظر إلى الشكل ١٢ - ١٦)
ويؤدي هذا التجذب إلى تعادل الشحنة الجزئية الموجبة على ذرة الهيدروجين في جزيء HCl بواسطة شحنة الأكسجين السالبة في جزيء الماء . كذلك تعادل الهيدروجين وهو الجزء الموجب في جزء الماء الشحنة الجزئية السالبة



(أ) رابطة H بينية تضعف بفعلها مع جزيئات الماء .



(ب) رابطة H بينية تنكسر وينتج عن ذلك أيونات متباعدة .

الشكل (١٢ - ١٦) : دور الماء في تآين الأحماض .

الموجودة على ذرة الكلور . وبذلك تصبح الرابطة HCl أقل قطبية وبؤدي ذلك إلى اضعافها . ويمكن أن تنكسر الارتباط مع جزيء من الماء لديه طاقة عالية . هذه العملية تسمى بالهيدراتة *hydration* وتكون طاردة للحرارة . انظر إلى الشكل ١٣-٦ ب ١ . وعليه التنبؤ يؤدي عودة إلى ثبات الأيونات لأنها تسبب في انتشار *dispersion* الشحنة الكهربائية . والتجاذب بين زوج من الأيونات الصغيرة أقل بكثير من التجاذب بين الأيونات الغير منبثة .

وهكذا نرى أن قوة الحمض تعتمد على التفاعل بين جزيئات الحمض وجزيئات المذيب . جزيئات المذيب غير القطبية لا تنجح الرابطة القطبية $H-Cl$ بينما تهاجمها جزيئات الماء . والتفاعل القوي بين جزيئات المذيب وجزيئات الحمض يضعف الرابطة $H-A$ وينتج ذلك ارتباط مع جزيئات المذيب التي لديها طاقة كافية لكسر الرابطة . وتوافر الطاقة لهذه العملية من العملية الأخيرة وهي السيل : التي تؤدي أيضا إلى ثبات الأيونات المذكورة .

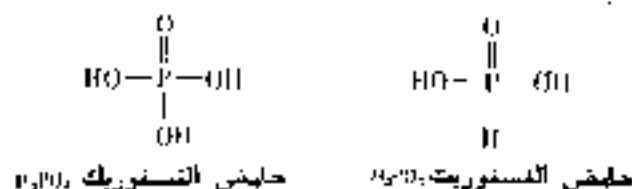
وصورة برونستيد ولوري التي نحدثنا عنها لتفاعل المذيب والحمض معر قوة الحموضة للحمض التنسبه الذرة ثلثا ثابت ثابث للاحماض الهيدروكلوريك ينسبه يزيد من HF إلى III . ويعتبر حمض الهيدروكلوريك حامضا ضعيفا وثابت K_a لهذا الحامض تساوي 7×10^{-4} . فتقوة الرابطة $H-X$ يقل كلما زاد العدد الذري للذرة في مجموعة الهالوجين أي يقل من أعلى إلى أسفل . كذلك يزيد حجم الأيون السالب بنفس الاتجاه ويصبح الأيون السالب قاعدة أضعف . هذه العوامل تسر كيف أن HF هو أضعف حامض و HI أقوى حامض من مجموعة الهالوجينية الثلاثية الذرة .

OXYACIDS

١٣ - الإحماض الأكسجينية

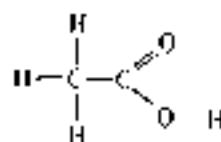
هناك العديد من المركبات الحامضية تحتوي على هيدروجين والأكسجين بالإضافة إلى عنصر لا فلزي . وقد وجد أن ذرة الهيدروجين التي تأتي في هذه

الاحماض تكون دائما مرتبطة بذرة أكسجين في الجزيء ، لنفحص مركب حامض الفسفوريك، H_3PO_4 وحامض الفسفوروز H_2PO_3 ، نلاحظ ان لدى جزيء لكل من الحامضين ثلاث ذرات هيدروجين ، ولكن حامض الفسفوريك حامض ثلاثي البروتونات ، وحامض الفسفوروز ثنائي البروتونات ، وبمقارنته مركبهما انجزين نرى ان الثلاث ذرات من هيدروجين في حامض الفسفوريك مرتبطة مع ذرات الاكسجين ، اما في حامض الفسفوروز فموجود ذرة هيدروجين مرتبطة مع ذرة المبدى كما هو موضح ادناه :



وفي الاحماض الاكسجينية ننان نتمذ ذرات الهيدروجين المتصلة مع ذرة الاكسجين المرتبطة مع الذرة المركزية اللائقية برابطة احادية مثل الفسفور والكبريت والنيروجين والكلور .

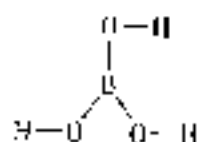
وعظم الاحماض العضوية تحتوي على ذرات هيدروجين غير حاطبة فمثلا حامض الاسيتيك $C_2H_4O_2$ يحتوي على ذرة هيدروجين حاطبة واحدة



حامض الاسيتيك $C_2H_4O_2$

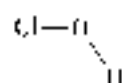
والذرة الحاطبة لحامض الاسيتيك مرتبطة مع ذرة الاكسجين ، ولكي نؤكد هذه الحقيقة فلننا تكتب الميعة الجزيئية لهذا الحامض CH_3CO_2H او نوزله HAc حيث Ac^- هي مجموعة الاسيتات CH_3COO^- .

وقد استنتج العالم لابناس بولنج Linus Pauling بعد دراسة ثابت التآين لعدد كبير من الأحماض الأكسجينية أن قوة الحامض الأكسجيني تعتمد على عدد ذرات الأكسجين غير المرتبطة بذرات هيدروجين . فمثلا يعتبر كثر من حامض البوريك وحامض $HClO_4$ حامضا ضعيفا لأن تركيبها الجزيئي يحتوي على ذرات أكسجين غير مرتبطة بذرات هيدروجين .



H_3BO_3 : حامض البوريك

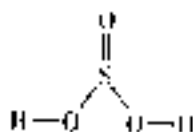
$$3-1. \times 9.1 = 8.7$$



$HClO_4$: حامض الهيبوكلور

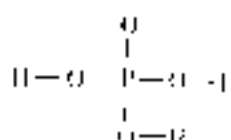
$$3-1. \times 27.1 = 8.7$$

والأحماض التي لا تحتوي على ذرات أكسجين غير مرتبطة بذرات هيدروجين لها ثابت تأين في حدود 10^{-10} . أما الأحماض التي لديها ذرة أكسجين واحدة غير مرتبطة بذرة هيدروجين تكون ذراتها أعلى بكثير . فمثلا حامض الكبريتوز وحامض النيتروزيك لها ثابت تأين في حدود 10^{-4} .



H_2SO_3 : حامض الكبريتوز

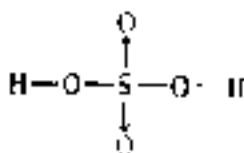
$$2-1. \times 17.1 = 8.7$$



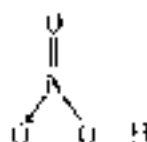
H_3PO_4 : حامض الفسفوريك

$$2-1. \times 17.1 = 8.7$$

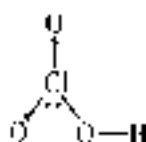
أما الأحماض التي تحتوي على فردين أو أكثر من الأكسجين غير منضلفة مع ذرات هيدروجين متغير احماضا قوية ، وتآين مائتا سبأ في المائتة المائبة ، ومن الأمثلة على ذلك : حمض الكبريتك والنيتريك والكلوريك والهيبوكلوريك .



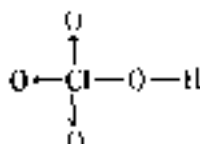
حامض الكبريتيك، H_2SO_4



حامض النيتريك، HNO_3



حامض الكلوريك، HClO_4



حامض البيروكلوريك، HClO_5

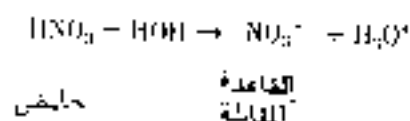
وقوة الأحماض الأكسجينية تتعلق بحالة التأكسد (رقم التأكسد) للذرة المركزية . والأحماض الكلورواكسجينية نوضح هذه النقطة (انظر الجدول ١٢ - ٨) . فثمة الحمض تزيد كلما زاد رقم التأكسد للذرة المركزية . وبما أن رقم التأكسد في حالة الأحماض الأكسجينية يعتمد على عدد ذرات الأكسجين الغير مرتبطة بذرة هيدروجين فتصبح مقارنة قوة الأحماض بأي من الطريقتين متكافئة .

لنتفحص الآن مجموعة من الأحماض الأكسجينية ذراتها المركزية تتبع نفس المعادلة من العناصر في الجدول اندوري ولها حالة التأكسد نفسها . نجد أن قوة

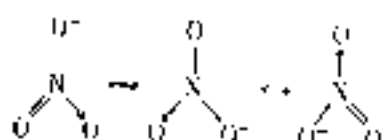
الجدول (١٢ - ٨) قوة الأحماض ورقم التأكسد للذرة المركزية .

الحامض	التصيفة	رقم تأكسد الذرة المركزية	K_1
هيبوكلوروز	HClO	١ +	$7-1. \times 3$
كلوروز	HClO_2	٣ +	$7-1. \times 1$
كلوريك	HClO_3	٥ +	١ .
هيبوكلوريك	HClO_4	٧ +	١ .

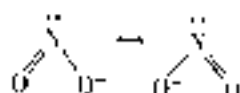
الحامض مثل كلما اتجهنا من الأعلى في الجدول الدوري إلى الأسفل ، وعنده
 نتيجة متوقعة لأن العناصر بهذا الاتجاه تصبح أكثر فلزية ، فإذا اتجهنا من أعلى
 إلى أسفل عند ميل هذه العناصر لتكوين هيدروكسيدات قاعدية ، ونفس
 الأسباب تدفع أن تزيد قوة الأساس كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين في الدورة
 في الجدول الدوري ، وذلك لأن الخواص الفلزية تزيد بهذا الاتجاه ، فتتصرف
 العناصر الأكسجينية للدورة كقوة تزيد من H_2O إلى H_2O_2 إلى H_2O_3 إلى
 H_2O_4 ويمكن الرصد بين قوة الحامض الأكسجيني وبين التركيب الإلكتروني
 القاعدية المعادة ، فالقاعدة المثالية لحمض النيتريك هي أيون النترات



وأيون النترات قاعدة ضعيفة جدا وليس لها أي ميل يمكن قياسه لاكتساب
 بروتون ، وهذا لا نعريف يمكن أن يفسر جزئيا على أساس أن الشحنة السالبة
 مبددة أو غير مثبتة على ذرة واحدة بواسطة النيتين *resonance* ، ويمكن
 كتابة ثلاث صيغ بمتابئة متكافئة لأيون النترات ،



وتمثل صيغة الترابط بين الذرات هي محصلة التوزيع النهائية الثلاث
 بحيث تكون الشحنة السالبة موزعة على ثلاث الذرات الأربع ، ونتيجة لذلك يند
 لأن السلي لاكتساب بروتون أي أنه قاعدة ضعيفة جدا ، أما القاعدة المثالية
 لحامض النيتروز HNO_2 وهي أيون النيتريت NO_2^- فلها دون شك خواص
 قاعدية ، ويمكن أن يكتب لهذا أيون بـ



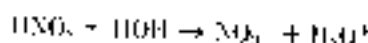
والشحنة السالبة هنا ستمر على الذرات الثلاثة ولكن ليس بنفس الممر الذي ستمر فيه في حالة أيون البيرات لاحظ هنا وجود زوج من الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة النيتروجين . وأيون النيتريت ستمر كقاعدة ضعيفة وذلك بكتسب زوجين من الماء .

لقد عسرت نظرية الربط العطلة بين الحامض القوي وعدد ذرات الأكسجين غير المرتبطة بذرات الهيدروجين . فكلما زاد عدد هذه الذرات يزيد انبساط الشحنة السالبة وهذا بالتالي يؤدي إلى انخفاض القوة القاعدية للأسمون الأكسجيني السالب oxyanions . ففي الأيونات الأكسجينية يزيد قاعدية الأيونات الأكسجينية السالبة إذا سمرنا من ClO_4^- إلى ClO_3^- إلى ClO_2^- إلى ClO^- . وسرارة قوة الحامض إذا سمرنا من HClO_4 إلى HClO_3 إلى HClO_2 إلى HClO .

١٣ - ١٤ القوة النسبية للأحماض القوية

THE RELATIVE STRENGTHS OF STRONG ACIDS

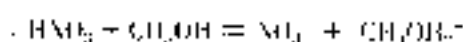
تعتبر الأحماض HCl و HI و H_2SO_4 و HNO_3 و HClO_4 من الأحماض القوية لأنها تتأين بنسبة ١٠٠٪ في الماء . وبما أن نسبة أساها متساوية فهذه الأحماض فإن لهذه الأحماض نفس القوة . وهذا المعرف غير مفوض لأن قوى الروابط المتشعبة ليست متساوية في هذه الأحماض . والسبب في ذلك هو أن الماء المذيب يعتبر ساعدة قوية نسبياً لديه انقذرة على جعل التفاعل يسر حتى لنهائيه يسمى هذه الظاهرة تأثير التنسوية ، طباء leveling effect . لهذا ، وهكذا فإن تفاعل هذه الأحماض مع الماء غير ممكن ، غملاً بمتساوية حامض النيتريك في الماء وتنتج التفاعل كلياً إلى أيون



قاعدة حامض

نستنتج مما نشاهد أن قوة الحامض النسبة . وسنجد على قوة لتأخذه التي تتنازل معها الحامض .

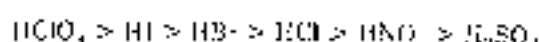
وإذا اردنا ان نعين مرتبة قوة الحامض فيجب ان نختار مقياسا للحامض اسمف قاعدة من انما مثل الكحول الميثيلي CH_3OH ، فالكحول الفينيلي قاعدة ضعيفة جدا . وسأعزل الحامض مع الكحول الميثيلي (المذيب) بذاته الفاعل مع الماء ، ولكن التفاعل في هذه الحالة لا يسير الى التمام ، فمثلا تتفاعل حمض النيتريك مع الكحول الميثيلي ويكون نترس الميثونسيوم .



أيون الميثونسيوم قاعدة حامض
حامض قوي

والتفاعل هذا يصل الى حالة اتزان وبذلك نستطيع تقدير قوة الاسزان لحامض النيتريك .

وبمراعاة الاحماض في محاليل غير مائية نستطيع قياس القوة النسبية للاحماض . فند وجد ان حمض البروكسريك HClO_4 أقوى حامض في المحيطة المذكورة اعلاه . وهذا ليس غريبا ، لان هذا الحامض بصري على ثلاث ذرات اكسجين غير مرتبطة بذرات هيدروجينية . وقد وجد ان مرتبة قوة الاحماض التي تدان في الماء بنسبة ١٠٠٪ كالتالي :



وتجربست قوة هذه الاحماض في تواجد اول ذرة من الماء . وسعرد الاختلاف في قوة هذه الاحماض الى الاختلاف في البنية الداخلية لها .

اسئلة ومسابيل

١٣-١ : اكتب الخواص الكيائية والعيزيائية الخاصة بالاحماض والقواعد :

١٣-٢ : (٢) - قبل عام ١٧٨٠ كل الأكسجين يسمى dephlogisticated air

لماذا غير لاموازيه هذا الاسم الى اكسجين ؟

اسأ: كيف بين ديفي أن "النسبة" اكسجين « خطأ ؟

١٣-٣ : عرفه الحامض حسب (أ) نظرية اربنيوس (ب) نظرية النظام

المذيب : (ج) نظرية بروستيد ولوري : (د) نظرية لوبيس . اى من هذه

التعريفات يتضمن أكثر عدد من المركبات .

١٣-٤ : بين كيف يكون متفاعل NaOH مع HCl في محلول الماء متفاعل

حامض مع قاعدة حسب (أ) نظرية اربنيوس : (ب) نظرية النظام المذيب

(ج) نظرية بروستيد ولوري : (د) نظرية لوبيس .

١٣-٥ : هل يمكن اعتبار متفاعل HNO_3 مع البيريدين $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ في الماء متفاعل

حامض مع قاعدة حسب (أ) نظرية اربنيوس : (ب) نظرية النظام المذيب

(ج) نظرية بروستيد ولوري : (د) نظرية لوبيس .

١٣-٦ : اكتب معادلات لتفاعل حامض مع قاعدة حسب تعريف بروستيد

ولوري مشيراً الى الحامض وقاعدته المتقلبة والقاعدة وحامضها المتقلب .

١٣-٧ : ما هو تأثير الايون المشترك ؟ اعط امثلة معينة مع المعادلات .

١٣-٨ : ماهو المحلول المظلم ؟ اعط مثالا معيماً موضحاً كيف يعمل المحلول

المنظم .

١٣-٩ : باستخدام الجدول ١٣ - ٥ اعط تقديراً لترقم الهيدروجيني pH في

الحاليل التالية :

أ - في محلول اللون حامض البكريك أصفر ولون عباد الشمس أحمر

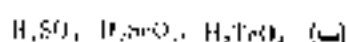
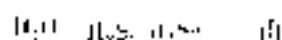
ب - في محلول Ba^{2+} لون أزرق النيمول وأحمر الميثيل أصفر والميثينولفثالين

عديم اللون .

ج - في محلول Zn^{2+} البروموثيمول أزرق ولون أصفر البزارين أصفر

١٣-١٠ : ذاً أنشيف 5.35×10^{-3} م من محلول حمض وكسيد الصوديوم الى 6.16×10^{-3}

- مل من محلول ٠.٠٣ ن. مع HCl ما هي عيارية محلول KOH ؟
- ١٢-١١ : (أ) لماذا نستطيع استعمال قطب غاز الهيدروجين لفحاسب pH ؟
 ب - ماهو القطب الرجاسي ولماذا يستعمل ؟
 ١٢-١٢ : ترتيب الأحماض التالية حسب زيادة قوة الحامض



- (د) اذكر القاعدة التي استعملتها في كل حالة من الحالات أ ، ب ، ج .

- ١٣-١٢ : محلول من حامض أحادي البروتون تركيزه ٠.١٥٥ م / لتر .
 احسب pH ، $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، $[\text{OH}^-]$ لهذا المحلول عندما يثاين كلياً في الماء .

- ١٢-١٢ : احسب : (أ) $[\text{OH}^-]$ ، (ب) $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، (ج) pH لمحلول من KOH تركيزه ٠.٢٥٠ م .
 ١٢-١٥ : احسب ثابت ثاين لحامض ضعيف أحادي البروتون إذا كان تركيزه ٠.٠٥٠ م و pH له ٤.٧٣٥ .

- ١٣-١٦ : حامض البنزويك حامض ضعيف أحادي البروتون . إذا كانت نسبة ثاين محلول منه تركيزه ٠.١٠٠ م عند ٢٥° م تساوي ١/٢٠٠٠ احسب :
 (أ) $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، (ب) pH ، (ج) K_a للحامض عند ٢٥° م
 ١٢-١٧ : احسب نسبة ثاين محلول الأمونيا و $[\text{OH}^-]$ عند التراكيز التالية :
 (أ) ٠.١٠٠ م ، (ب) ٠.٠١٠ م ، (ج) ٠.٠٠١ م .

(ثابت ثاين الأمونيا = 1.8×10^{-5})

- (د) كيف ستأثر نسبة الثاين حين يخفف المحلول
 (هـ) كيف ستأثر $[\text{OH}^-]$ بتخفيف المحلول
 (و) هل الإجابات في د و ه متناقضة . وضح
 ١٢-١٨ : احسب pH و pOH لمحلول ٠.٣٥٠ م HCN عند ٢٥° م .
 ثابت الثاين معطى في الجدول ١٢ - أ .

- ١٢-١٩ : احسب pH و pOH لمحلول القاعدة بيريدين تركيزه ٠.٥٠٠ م عند ٢٥° م . $K_b = 1.0 \times 10^{-4}$

- ١٢-٢٠ : احسب pH و pOH لمحلول ٠.١٢٥ م من حامض الأسيتيك

١٢-٢١ : احسب درجة تأين محلول ١.٠ ر.ج NaCl .

١٢-٢٢ : احسب pH و pOH للمحاليل المنضبة التالية :

(أ) ٥.٠ ر.ج H_2SO_4 و ٥.٠ ر.ج NaOH

(ب) ٥.٠ ر.ج NH_3 و ٥.٠ ر.ج NH_4Cl

(ج) ما العلاقة بين pH و pK_a لمحلول في ١ ؟

(د) ما العلاقة بين pOH و pK_b لمحلول في ب ؟

١٢-٢٣ : احسب pH لمحلول مخفف يتكون من ٥.٠ ر.ج NH_3 و ٢.٠ ر.ج

NH_4Cl قبل وبعد إضافة ٥.٠ ر.ج من HCl إلى لتر من المحلول

المنظم .

١٢-٢٤ : احسب pH و pOH و $[\text{HS}^-]$ و $[\text{S}^{2-}]$ لمحلول ٠.١ مول/لتر H_2S

١٢-٢٥ : احسب $[\text{S}^{2-}]$ في محلول مشبع من Na_2S عند $\text{pH} = ٠.١$.

تركيز H_2S في المحلول المشبع تساوي ٠.١ ر.ج

١٢-٢٦ : قدر pH لمحلول ١٥ ر.ج NaHCO_3

١٢-٢٧ : احسب K_{a} لكل من الأملاح التالية ، (أعطيت ذاتية كل ملح

بالمولات في كل لتر من المحلول عند درجة حرارة الغرفة)

(أ) PbCl_2 الذاتية 1.0×10^{-4}

(ب) Ag_2S الذاتية 1.0×10^{-49}

(ج) BaSO_4 الذاتية 1.0×10^{-9}

١٢-٢٨ : باستعمال قيم K_{a} الممثلة في الجدول ١٢ - ٤ احسب ذاتية

كل من الأملاح التالية بالغمادات لكل لتر :

(أ) AgCl (ب) BaF_2 (ج) PbI_2

١٢-٢٩ : إذا اضيف محلول من AgNO_3 المركزة نقطة نقطة إلى محلول

يتكون من ٠.١ ر.ج NaBr و ١.٠ ر.ج NaCl ماهو الراسب الذي

سينتكون أولاً AgBr أم AgCl ؟ (افترض انه لا يحدث تغير في

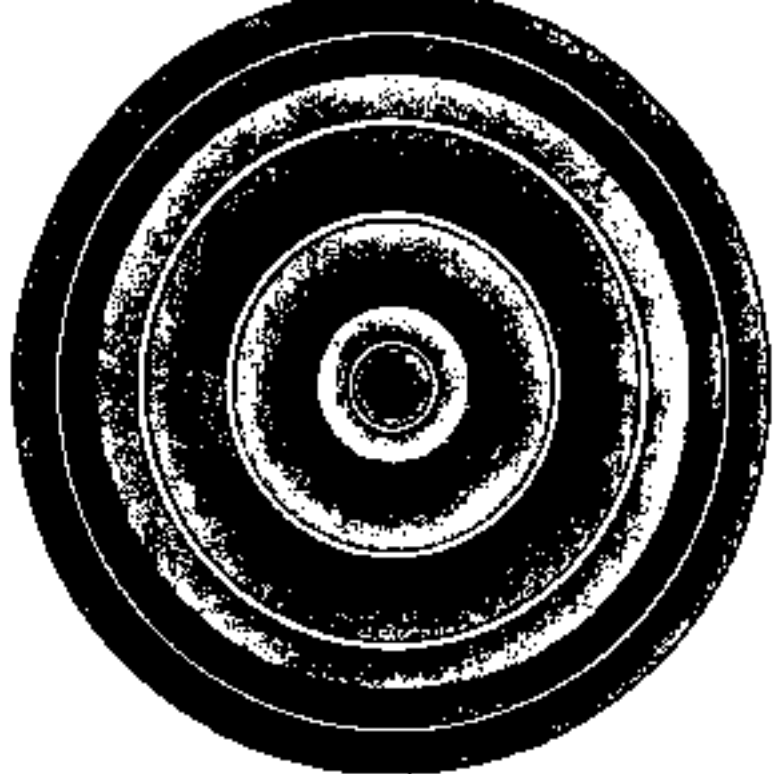
الحجم عند إضافة AgNO_3) .

١٢-٣٠ : احسب أقل تركيز من Fe^{2+} يسبب ترسيب FeS من محلول

مشبع بالعناصر H_2S علماً بأن الرقم الهيدروجيني لمحلول pH

تساوي ٠.١ .

- ١٢ - ٤٦ : أ) اعمل رسماً بيانياً كما في مسألة (١٢ - ٢٣)، التي يمسسها
 النعيرات في الـ pH المحلول ٢٠.٠ ر. ج ميثيل الأحمر عند اضافته HCl.
 انظر جدول ١٢ - ١ لمعرفة K_a .
 ب) كم عند المكافاة من HCl اللازمة لمعادلة المتأين ؟
 ج) ما هو مقدار pH عند نقطة التعادل أو انتهائه ؟



الفصل الرابع عشر

محاليل الالكتروليتات

ELECTROLYTE SOLUTIONS

١١ - ١ مقدمة :

لقد درمنا فيما سبق الكيمياء الكهربائية ونظريات الاحماض والقواعد . وفي كثير من النقاط ندخلت هذه الفرائد ، وكان ذلك ضمن الحدود التي كنا نتعامل في كلا الحالتين مع محاليل الكتروليتية ؛ أي مع محاليل تومل التيسر الكهربائي . ففي الفصل الثاني عشر تعلمنا ان تفاعلات كيميائية تحدث عند سطوح الأقطاب عندما يمر تيار كهربائي في محاليل الكتروليتية وفي هذا الفصل سنبين كيف ان التوصيل ودراسات الخواص المترابطة قد اديا إلى التسمية الصورية الحديثة التي لدينا عن المحاليل الألكتروليتية . وسنركز اهتمامنا الأكبر هنا على طبيعة محلول الألكتروليت لا على الأقطاب .

بعد اضافة كمية صغيرة من الكتروليت (ملح ، أو دايكس ، أو قاعدة) إلى الماء أو بعض 'مذيبات' الأخرى فإن معظم المخارص الطبيعية للمذيب تكاد لا تتأثر ،

إلا أن التوصيل الكهربائي يزداد زيادة غير متناسبة ، ويظهر ذلك بوضوح من الأرقام المبينة في الجدول (١٤ - ١) التي تتألف من توصيل محاليل الكتروليتية ، ومحاليل لا كتروليتية ، ومواد عازلة ، ومعادن ، فتوصيل المحاليل الألكتروليتية ، ليس مختلفا عن توصيل المذيب النقي ، بينما توصيل المعادن يزيد عن توصيل محلول الألكتروليتات بأكثر من مليون مرة ، ولكن بمقارنة توصيل المحاليل الألكتروليتية بمعظم الفلزات فإن توصيل الأولى أعلى ، 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}		النسبة المئوية الوزنية		المذاب	المذيب
محلول	مذيب نقي	من ١ جزء مذاب	من ١٠ جزء مذاب		
محاليل الكتروليتات					
١٠ ^{-١} × ١.٠	١٠ ^{-١} × ٧.٥	٠.٣٧	٠.٣٧	HCl	H ₂ O
١٠ ^{-١} × ١.٠	١٠ ^{-١} × ٧.٥	٠.٦	٠.٦	HAc	
١٠ ^{-٢} × ١.٠	١٠ ^{-١} × ٧.٥	٠.٧	٠.٧	KCl	
محاليل لا الكتروليتات					
١٠ ^{-١} × ٧.٥	١٠ ^{-١} × ٧.٥	1٧	1٧	سكروز	H ₂ O
المعادن					
التوصيل النوعي عند درجة ٢٠ °م (أوم . سم) ^{-١}	التوصيل النوعي* عند درجة ٢٠ °م (أوم . سم) ^{-١}		العزل		
١٠ ^{-١} × ٢.٥	١٠	١٠	زجاج	١٠	فضة
١٠ ^{-١} × ١.٥	١٠	١٠	مطاط فاس	١٠	نحاس
١٠ ^{-١} × ١.٥	١٠	١٠	خشب	١٠	ذهب
١٠ ^{-١} × ٧.٥	١٠	١٠	ماء نقي	١٠	الومنيوم

* يرد تعريف التوصيل النوعي في البند (١١ - ٢) .

سين أن توصيل المحلول يزيد ٥٠٠٠ ضعف على توصيل الماء النقي ، ولكن
 اصابة ١٧٪ وزناً من مادة لا الكربونية مثل السكر أو تكاد لا تؤثر في التوصيل .

١٤ - التوصيل النوعي SPECIFIC CONDUCTANCE AND EQUIVALENT CONDUCTANCE والتوصيل المكافئ .

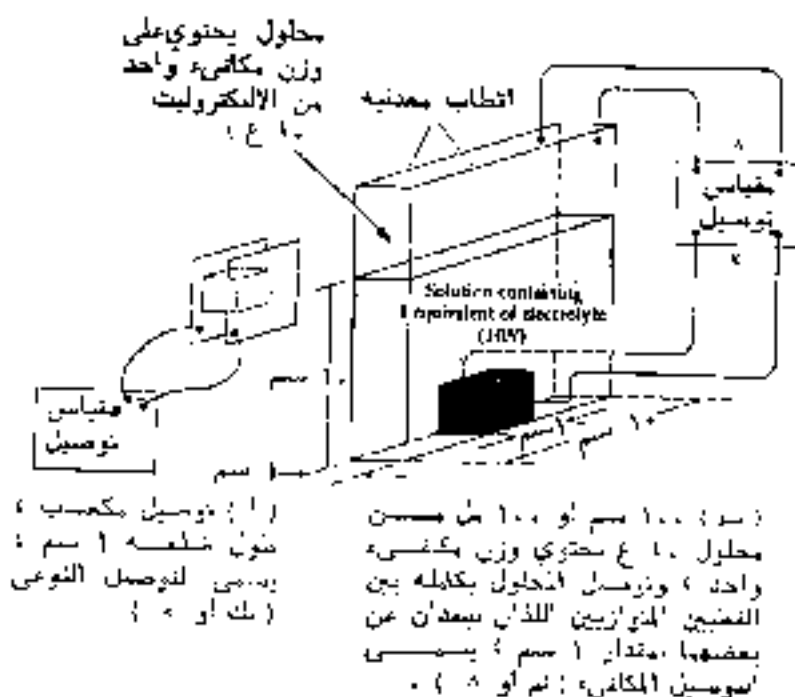
يسمى التوصيل الكهربائي للمواد بشكل عام بدلالة التوصيل النوعي
 κ specific conductance ، ونرمز له بالرمز (κ) ، ولكن عند التعامل مع
 محاليل الكربونية فإن تبين التوصيل الكهربائي بدلالة التوصيل
 المكافئ Λ equivalent conductance ، ونرمز له بالرمز (Λ) ، بمعنى أفضل
 للارتباط .

والتوصيل النوعي (κ) مادة ما هو توصيل مكعب من المادة طول ضلعه
 سنتيمتر واحد وموضوع بين أقطب منصلة اتصالاً كاملاً بأي زوج من وجوه
 المكعب المتقابلة . وطريقته قياس التوصيل النوعي مبينة في الشكل (١٤ - ١)
 والوحدات هي (اوم . سم)^{-١} : ونقرأ : κ مطلوب اوم سنيمتر .

أما التوصيل المكافئ (Λ) فهو توصيل حجم من محلول يحتوي على
 مكافئ واحد من الكتروليت مذاب فيه . ويوجد علاقة بسيطة تربط بين κ و Λ ،
 فالتوصيل النوعي κ هو التوصيل لكل سنتيمتر مكعب (أو مليلتر) ، فحسب κ
 في حجم المحلول الذي يحتوي على مكافئ واحد نحصل على Λ بالتعريف :
 التوصيل المكافئ = التوصيل / مكافئ

$$\text{التوصيل المكافئ} = \frac{\text{التوصيل}}{\text{ملييلتر}} \times \frac{\text{ملييلتر}}{\text{مكافئ}} = \frac{\kappa}{\Lambda} \times 1000 \quad (١٤ - ١)$$

ويمكن احتساب الحجم لكل مكافئ (Λ) من عيارية المحلول κ وهي عدد
 المائونات في لتر من المحلول . وذلك فإن المطلوب العيارية (κ / Λ) هو عدد
 الفترات لكل مكافئ ، ويكون $1000 \times (\kappa / \Lambda)$ هو عدد المائونات لكل



الشكل (١٤ - ١) : التوصيل النوعي والنوع المكافئ .

مكافئ ، وهو ما عبرنا عنه بالرمز (ج) في المعادلة (١٤ - ١) :

(١ - ١٤)

ج = ١٠٠٠ / غ

لذلك وبالتعويض من المعادلة (١٤ - ٢) في المعادلة (١٤ - ١) نحصل

على :

(٢ - ١٤)

$$\text{فن} - \frac{1000}{\text{غ}} \times \text{تم} = \frac{1000}{\text{غ}}$$

ويكون وحدة التوصيل المكافئ هي $\frac{\text{سم}}{\text{مكافئ أوم}}$ ، ويسمى

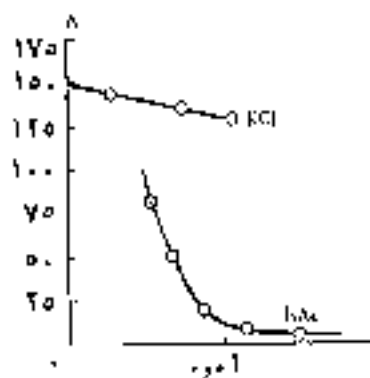
وحدة كولراوش (كسو) أو *kohlrausch unit* وبين الشكل (١٤ - ١ ب)

الفرق بين تم و فن .

يبين الشكل (١٤ - ٢) العلاقات البنائية بين التوصيلات المكافئة لحلولي

الكرومات والبيدرية . فالتوصيل المكافئ للمحاليل المائية لكلوريد البوتاسيوم

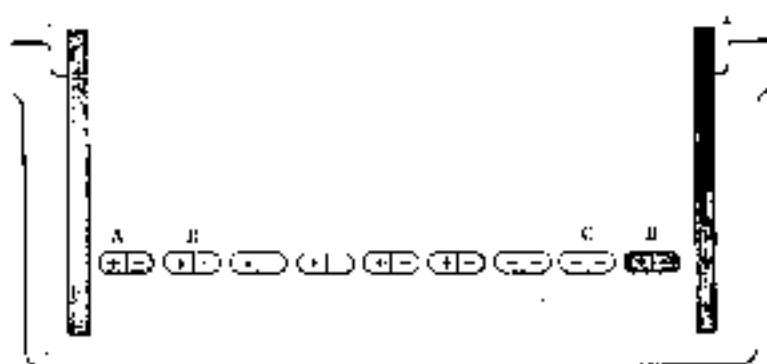
KCl على جدا عند جميع التركيزات ، ويزداد قليلا كلما انخفض التركيز . أما



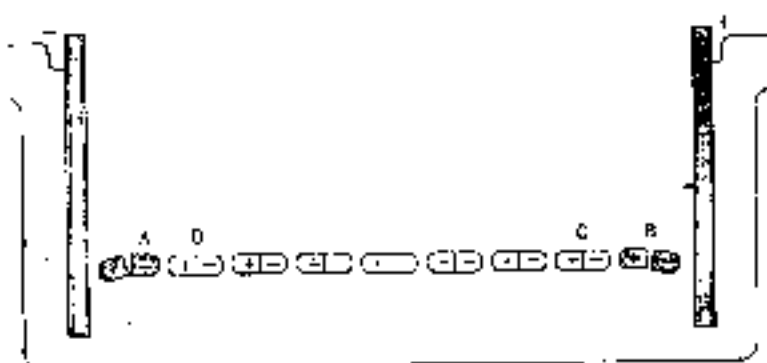
الشكل (٦٤ - ٢) : التوصيل المكافئ للإلكتروليت نوعي نموذجي
، والإلكتروليت ضعيف نموذجي ، HAc .

التوصيل المكافئ، لحاليل حامض الخليك لهو منخفض عند جميع التركيزات الأعلى من ٠.٠١ م، ويزداد بشكل حاد عندما ينخفض التركيز إلى أقل من ٠.٠١ م. ونسمى الإلكتروليتات ذات التوصيل العالي مثل KCl بالإلكتروليتات القوية ، أما الإلكتروليتات ذات التوصيل المنخفض مثل HAc فنسمى بالإلكتروليتات الضعيفة .

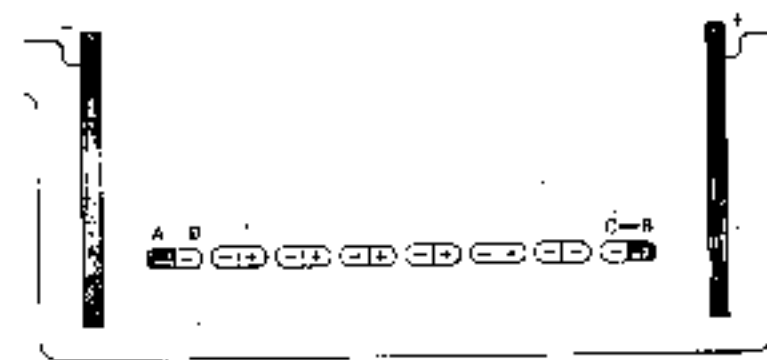
وعندما تبدد منحنيات التعادل على استقامتها حتى العيارية صفر ، فسيان المنافع مع المحور العادي يسمى بالتوصيل المكافئ عند تخفيف لا نهائي (الم : ، ونفسر ثم بأنها القيمة الافتراضية التي كان يمكن أن يصل إليها التوصيل المكافئ لو أن جسيمات الإلكتروليت كانت مفصولة عن بعضها بمسافات كبيرة لا نهائية ، وللاغراض العملية فعندما تفصل جسيمات القاذب في محلول مائي لا إلكتروني بمسافة متوسطة مقدارها ٢٠٠ Å (محلول ٠.٠١ م، ع. ١) من المحلول في هذه الحالة يكون مخففاً تخفيفاً لا نهائياً والتوصيل المكافئ عندئذ تم يساوي التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي تقريباً . فمثلاً ، قيمة قم لمحلول ٠.٠١ م كلوريد البوتاسيوم KCl هي ١٤٨.٩ ؛ بينما القيمة التي نتج من مد المنحنى على استقامته إلى تخفيف لا نهائي قم هي ١٤٩.٨ ؛ أي بعارق يعادل ٠.٧٪ .



(أ) أولا : ينسحب المجال الكهربائي في ترتيب الجزيئات انعطية .



(ب) ثم ينسحب المجال الكهربائي في ترتيب الجزيئات المنعكسة .



(ج) الأجزاء المشحونة تعيد ارتباطها قبل إعادة ترتيبها .

الشكل (١٤ - ٣) : حركة جرونس .

انتسبين نصل الى نقطة فتدها يبدأ بمران التيار . ويؤكد فان رسما للعلاقة بين الجهد والتيار كان يجب ان يأخذ الشكل (١٤-١) : حيث يبين ان التيار يساوي صفرا حتى يصل الجهد الى حد ادنى معين ، عند ذلك يبدأ تنزق جزئيات المذاب وتتكون ايونات ويسرى التيار .

وقد قام كلاوزيوس R. Clausius بتحليل نتائج حصل عليها لمخطيئ للكتروليتيك ، وفي عام ١٨٥٧ بين انه عند رسم علاقة بين التيار او الجهد ينتج خط مستقيم عند بدء على استقامته يصل الى تيار مساوي صفرا اذا كان الجسم المستعمل يساوي صفرا . انظر الشكل (١٤ - ١) ب . وهذه الختينة لا تتفق مع فرض جروتس لانها تعني ان الايونات موجودة عند اقل الجهود بل هي موجودة حتى عند ما يكون الجهد يساوي صفرا . اي ان المحال للكهربالسي الخارجي لا يولد ايونات . فافرض كلاوزيوس ان الجسيمات المشحونة تنبع من اصطدامات نشطة بين جزيئات الالكتروليت وجزيئات المذاب . وسبب الاصطدامات الفعالة تتكك جزيئات الالكتروليت الى ايونات . وعند اي تركيز للالكتروليت يجب وجود جزء صغير من الايونات في حالة اتزان . الا ان حسدا التفسير لم يلق كثيرا من الانباع على الرغم من وجود دليل قوي يؤيد وجود الايونات .



الشكل (١٤ - ١) : مقارنة بين حركية جروتس والتجربة .

١٤ - نظرية أرهينيوس لحاليل الألكتروليت :

THE ARRHENIUS THEORY OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

حاول العالم السويدي سڤانسي أرهينيوس Svante Arrhenius أن يفسر ظاهرة "الترسيب" العالي لحاليل الألكتروليت ، مما يفترض في "طروحة الذكور" عام ١٨٨٤ أن الأيونات المكونة من التفكك الجزيئي للمذاب تكون دائماً موجودة في محاليل الألكتروليت . ولم تعجب آراؤه بمتخذه كثيراً لذلك فقد قرر أولاً بحاحه مع بعض النجفطات ، إلا أن أفكاره قد اكتسبت في النهاية قبولاً واسعاً .

كانت استنتاجات أرهينيوس مبنية أولاً على تفسير تأثير التخفيف على قيمة التوسيل المكلف (م) (أنظر الشكل ١٤ - ٢) . وبملاحظة أن (م) تزداد مع انخفاض التركيز استنتج أن جزءاً أكبر من الألكتروليت يكون في الحالة الأيونية في المحاليل الأكثر تخفيفاً . ومع وجود أيونات أكثر فإن التوسيل يزداد ، واقترح أن جزيئات الألكتروليت تكون في حالة أنزان مع الأيونات ، مثل



وإن مثل هذا الأنزان يتجه نحو اليمين بالتخفيف .

ولبحث الآن اقترح أرهينيوس على ضوء مبدأ لوتشليبييه . أن نظام الأنزان : مثلما لهذا المبدأ ، يصرّف تجاه أي جهد يقع عليه بطريقة تؤدي إلى خفض ذلك الجهد إلى الحد الأدنى . ماذا دفعنا نظام أنزان كيميائي فائتاً تخفض من عدد حسابات المذاب في وحدة الحجم . ولكن تخفف من تأثير هذا "الجهد على نظام الأنزان بشن الألكتروليت وبذلك يزداد عدد الجسيمات وهذا يخفف إلى الحد الأدنى تأثير التخفيف ؛ وبذلك فإن اقترح أرهينيوس سبق مع مبدأ لوتشليبييه .

ومن الطبيعي أنه لكل عملية أنزان كيميائي يمكن كتابة ثابت أنزان غلمبية

$$\frac{[A^-][M^+]}{[MA]} = \text{ثابت} \quad (14-2)$$

وتد سبق لها بالذات ثابت الأنزان لمبنيات الثابن التي يسمى عندها ثابت الذي ثاب أو K_1 في الفصل الثالث عشر . وكان على أرهينيوس أن يوجد طريقة لتعيين ثابت الثابن : ه ثاب أو K_1 ؛ ليشرح نظريته .

توصل أرهنيوس الى استنتاج هام آخر يتعلق بالتوصيل الكافي، عند حالة التخفيف اللانهائي، فعند التمريرات المنخفضة جداً، أي عندما يصبح المحلول مخففاً تخفيفاً لانهائياً يكون تفكك الألكتروليت الى أيونات كاملاً، لذلك يجب أن يصل قيمة التوصيل المكثري، الى أقصى حد عند حالة التخفيف اللانهائي. وبين الشكل (١٤ - ٥) أن (نم) تزداد بثبات مع تخفيف المحلول، ويمكن الحصول على (تم) بعد خط العلاقة بين (نم) والتركيز على امتداد منحنى يصل الى تركيز صفر كما يتبين من الشكل (١٤ - ٥)، فقيمة (تم) عند أي تركيز أعلى من الصفر تكون أقل من (تم) لأن المذاب ليس متأيئاً تماماً كاملاً، وتجد إذاً أننا في كلا الحدين النهائيين : أن أحدهما عندما يكون المذاب جزئياً تماماً، فلا يكون هناك توصيل وتكون تم = صفراً، والآخر عندما يكون المذاب متأيئاً تماماً كاملاً فتكون تم = تم = الحد الأقصى.

وقد اقترح أرهنيوس أن الكسر α الذي يمثل الجزء المتأين من المذاب

تحمل عليه من العلاقة $\frac{تم}{تم} = \alpha$ ، فإذا كان المذاب جزئياً تماماً فإن $\alpha = \frac{تم}{تم}$

$$\alpha = \frac{صفر}{تم}$$

= صفراً ؛

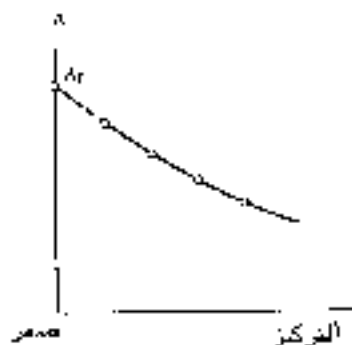
وإذا كان متأيئاً تماماً، فإن $\alpha = \frac{تم}{تم} = \frac{تم}{تم} = ١$.

ويمكننا أن نلخص أفكار أرهنيوس بدقة كما يلي :

- ١ - توجد حالة اتزان بين الأيونات وجزئيات المصدر في محلول الألكتروليت.
- ٢ - عند التخفيف اللانهائي يكون المذاب متفككاً تماماً الى أيونات.
- ٣ - الجزء الموجود من الأيونات يتناسب مع التوصيل الكافي.

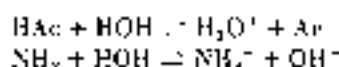
٤ - الكسر أو درجة التفكك α للألكتروليت يساوي $\frac{تم}{تم}$

وهناك عيبان رئيسيان في نظرية أرهنيوس هما : (١) أنه أهمل دور المذاب في التأيين، و (٢) أنه لم يدرك أن بعض الألكتروليتات متأيئة تماماً عند جميع



المشكل (١٤ - ٥) : تم منح من امتداد الخط على استقامته الى حالة التركيز = صفراً .

التركيزات . ولقد بينا بوصوح في الفصل السابق دور المذيب عندما كنا نعالج معادلات لتأين الأحماض والقواعد :



وفي حالة المواد الأيونية مثل KCl و NaNO_3 فان الكيميائي الحديث لا يمكن أن يكتب معادلة شين اقتران ما بين جزيئات وأمونات على الشكل :



لان KCl أيونية كلورية نقية ومتجانسة ، فلا وجود لجزيئات KCl في المحلول امثلة له في الطول وسيدور من المـحـل أن هـك اـزائـا بـسـ جـرئـات KCl وإيوناتها .

١٤ - ٦ تعيين قيمة α وقيمة ثابت (K) من نتائج التوصل

إذا كانت أفكار أرهينيوس صحيحة ، فاننا نستطيع أن نمارن بين مساواة مختلفة مدالة بتركيزات متساوية ونعين ايها الأكثر تفككا باستعمال قياسات الترسيل وحدها . فمثلا ، لحامض الخليك وحامض احمادي كلور حامض الخليك ينتجان متشابهتان ولكن الأخير هو الأقوى بكثير . وهذا مفهوم على أساس نتائج الفوصليل في الجدول ١٢-١١ . فللحامضين تقريبا نفس قيمة α ، ٠.٣٩٠ كـو . وعند عيارية ٠.١ مـ.ع فان α هم تساوي ٤٨ كـو لحامض الخليك وتساوي ٢٦ كـو لحامض احمادي كلور حامض الخليك أي أن كسر التأين للأخير اكبر بكثير ، وتركيز

أيون الهيدروجين H^+ أعلى .

الجدول (١٤ - ٢) : مقارنة بين حامضين عند درجة ٢٥°م وعند تركيز ٠.٠٠١ م

الالكترونات	اتزان التثفك	تم ، كو	تم $\frac{تم}{تم + كو} = ٥$
حامض الخليك	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	(أ)	$٠.١٢٢ = \frac{٤٨}{٢٩.٠}$
احادي كلور حامض	$CH_2ClCOOH \rightleftharpoons CH_2ClCOO^- + H^+$	(ب)	$٠.٦٧٤ = \frac{٢٦٢}{٢٩.٠}$

ويمكن استعمال كسر التثفك لحساب ثابت التأيين كما يتضح من المثال الامس .

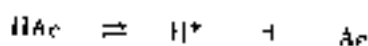
المثال (١٤ - ١) :

إذا كان التوصيل المكافئ (تم) لمحلول حامض الخليك ٠.٥ م ، ع يساوي ٧٤ كو ، بينما تم يساوي ٢٩.٠ كو عند درجة ٢٥°م .
احسب (أ) كسر التثفك (ب) ثابت التأيين . لاحظ أن المعيارية والجزيئية متساويتان في هذه الحالة .

$$\frac{تم}{تم + كو} = ٥$$

$$٠.١٨٩ = \frac{٧٤}{٢٩.٠ + ٢٩.٠}$$

ولمعيّن ثا K، نكتب معادلة التأيين وتبين أرقام المركز بعضها :



التركيز الأصلي ، ع صفر صفر صفر

التركيز عند الاتزان ، ع ٠.٥ ٠.٥ ٠.٥
تركيز HAc قبل التأيين يساوي ٠.٥ م ، وعند الاتزان يكون جزء معين قد تأين . فإذا كن ٠.٥ مول من الحامض HAc موجودا في كل لتر قبل التأين وكانت α تمثل كسر التأيين ، فإن كمية HAc المتبقية بعد التأيين تساوي ٠.٥ - α م ، يعني أن ٠.٥ مول قد تأينت ، وكل مول يتأين من الحامض يتكون مول واحد من كل من H^+ و Ac^- ، وعند الاتزان يوجد $\frac{٥.٥ \alpha}{١}$ مول

من كل H^+ و Ac^-

ولما كان ثلث الايزمان H_2O K يعبر عنه بالعلامة :
فدلتعويض عن التركيزات عند الاتزان نحصل على :

$$\frac{2 \times 0.05}{n-1} = \frac{0.05 \times 0.05}{0.05 - 0.05} = \text{ثان}$$

$$\text{بالسموينة عن } 5 = \frac{\text{نم}}{\text{نم}} = 189 \text{ مر. :}$$

$$\text{ثان} = \frac{(0.05 \times 189) \times 0.05}{1 - 189} = 10 \times 189 = 1890$$

الجدول (١٤ - ١٥) : اختبار لمرض اربيتيوس *

نم	١٠ ×	١٠ ×	١٠ ×
٢٥٢٩	٢٢٢١	٧٢٨	٧٥٩
٣١٦٢	٩٢٦٠	٣٨٩	٨٤٦
٣٩٥٢	٦٠	٦٠	٨٤٣
١٠٠٠	٨٠	٣	٨٤٤
٤٩٤	٢٢	٦٠	٨٥٣

ويشكل علم فان ثلث الثمن ثا لخاص احادي الناعدية مثل خامس الخلف

$$\text{HAc} \text{ بساوي } \left(\frac{\text{نم}}{\text{نم}} \right) \times \frac{\text{ثان}}{\text{نم}} = \frac{2 \times 0.05}{0.05 - 0.05}$$

* مكتبر وشيد لومكس ، مجلة الجمعية الكيميائية الاسرية ، الجزء ٥٢ ، صفحة ١٥٢٩ ، ١٩٢٩ ،
طبعه بلان من صاحب الحق .

حيث ج مثل التركيز الجزيئي أو الجزيئية . وبإستعمال المعادلة (١٤ - ٨) ؛ يمكننا حساب ثابت التأين لعناصر الخلية عند تركيزات أخرى ، وهكذا حصلنا على الأرقام المبينة في الجدول (١٤ - ٢) ؛ وقد بينت النتائج أن قيمة λ^∞ تقريبا ثابتة ، مما يؤيد فرض أرهينوس . كذلك نجد ملاحظة أن قيمة λ^∞ تزداد كلما انخفض تركيز HAr .

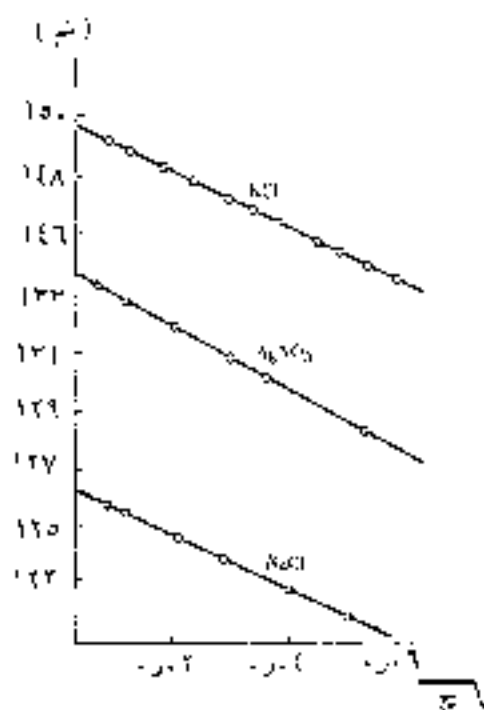
١٤ - ٧ : كولراوش يتكشف الكتروليتات قوية

KOLRAUSCH DISCOVERS STRONG ELECTROLYTES

فيما بين عامي ١٨٦٩ ، و ١٨٨٠ ، أجرى الفيزيائي الألماني كولراوش (١٨٤٠ - ١٩١٠) تجارب عملية ، أدت إلى التمييز بوضوح بين الكتروليتات القوية والكتروليتات الضعيفة . وقد أجريت هذه التجارب حين لم يكن معروفًا أن أملاحا مثل كلوريد الصوديوم أيونية في الحالة الحسنة . وكان معاليم العلماء يعتقدون أن جميع المواد حبيشة بشكل رئيسي ، وأن الأيونات لا توجد إلا تحت ظروف خاصة جدا ونحت تركيزات متناهية نيلها .

وتبين الفارق بين الكتروليتات القوية والضعيفة من الأشكال التي توضع العلاقة بين التوصيل المكافئ والتركيز . ففي الشكل (١٤ - ٢) ، يمثل كلوريد البوتاسيوم KCl ككرونيًا قويا نموذجيا . فتوصيله عال عند جميع التركيزات ، وكلما ازداد تركيز كلوريد البوتاسيوم KCl ينخفض التوصيل المكافئ ، قليلا أقل من قيمة التوصيل عند التخفيف اللانهائي (نم) ، ويمثل شأخز الخلية الكتروليتات الضعيفة ، فتوصيله ينخفض نسبيا عند جميع التركيزات ، وعند تركيز أقل من (١.٠) يرتفع التوصيل المكافئ ارتفاعا حادا كلما نقص التركيز . كما أن الكتروليتات القوية تكون متفككة تفككا كاملا عند جميع التركيزات ، فلا يوجد انزلاق بين التجزيئات والأيونات في هذه الحالة . ونطيسق فرض أرهينوس على نتائج إسميل للكتروليتات القوية التي درسها كولراوش يعطينا قيمة مختلفة « لتواتر الأيون » ، انظر الجدول (١٤ - ٢) .

وقد لاحظ كولراوش أيضا أن التوهيل المكافئ للكتروليتات القوية دالة مستقبه للحدز التريمي تركيز المحلول المخففة :



الشكل (١٤ - ٦) : رسم بين العلاقة بين $\sqrt{C}$ و E للالكتروليتات القوية في الماء .

ب - ثم لا تتأثر كثرة $\sqrt{C}$ بالتغير في التركيز . وهذه الالكتروليتات تخضع لفاتون كولراوش (م.م. = م.م. - $\sqrt{C}$) : ولا تطيع نظرية أرهنيوس .

ج - يكون المذاب في حالة تآين كامل ، ولا يوجد أي تآين بين الجزيئات والأيونات ، والواقع أنه لا توجد جزيئات مذاب متعادلة في محاليل الالكتروليتات القوية .

٢ - الكتروليتات ضعيفة :

١ - تكون قيمة $\sqrt{C}$ من ١٥ إلى ٢٠ عند التركيزات العالية .

ب - تتبع هذه الالكتروليتات نظرية أرهنيوس ولكنها لا تطيع قانون كولراوش (المعادلة ١٤ - ٦) .

هـ - يكون المذاب في الحالة الجزيئية بصورة رئيسة ، ولكن توجد أيونات في حالة تآين مع الجزيئات ، $MA = M^+ + A^-$ ، وينحرف هذا التآين نحو اليسار مع زيادة التخفيف وبسبب زيادة حادة في قيمة $\sqrt{C}$ في المحاليل المخففة .

١٤ - ٨ : الخصائص المترابطة لمحاليل الإلكتروليتات القوية :

COLLIGATIVE PROPERTIES OF STRONG ELECTROLYTE SOLUTIONS

يرتبط سؤال هام هنا ، وهو أنه إذا كانت الإلكتروليتات القوية متأييئة تماماً ولا تستترك في أنزاع مع الجزيئات ، فلماذا تنخفض تم مع زيادة التركيز ؟ وأحسن إجابة لهذا السؤال هي بتفسير نتائج تجاربه أوسلي الخواص المترابطة ؛ ذلك أن مولا واحداً من مذاب مثل كلوريد الصوديوم المعروف بأنه كامل التآين في المحلول ، يجب أن يسبب انخفاضاً في درجة التجمد يساوي ضعف ما يسببه مول واحد من مذاب مثل السكر في المحلول المعروف بأنه جزيئي . فلنذكر ما درسنا سابقاً أن العلاقة بين الانخفاض في درجة التجمد ΔT_f وبين التركيز هي :

$$\Delta T_f = k_f \cdot m \quad \text{أو} \quad \Delta T_f = k_f \cdot \frac{n}{g} \quad (١٤ - ٨)$$

حيث k_f : الثابت المولالي لانخفاض درجة التجمد

m : المولالية

وبالنسبة للإلكتروليتات القوية ، يجب أن تكون قادرين على حساب الانخفاض في درجة التجمد بإدخال عامل α يعبر عن عدد الأيونات المكونة من كل مول من الإلكتروليت .

$$\Delta T_f = k_f \cdot \alpha \cdot \frac{n}{g} \quad \text{أو} \quad \Delta T_f = k_f \cdot \alpha \cdot m$$

٢ لكلوريد الصوديوم
٣ لكلوريد الكالسيوم

ومن ناحية نظرية ، يجب أن نذكر على انخفاض من محلول كلوريد الصوديوم يساوي ضعف الانخفاض الناتج من محلول سكر في نفس التركيز لأن كل مول من كلوريد الصوديوم NaCl يعطي ٢ مول من أيونات Na^+ و Cl^- . وبين الجدول (١٤ - ٥) التوزيع العملي والنظري لقيم α لمحاليل السكر وكلوريد الصوديوم عند تركيزات متعددة . (ك : للبناء عند درجة صفر م تساوي ١٨٦ درجة / مول) . كذلك يتضمن الجدول قيم الانخفاض في درجة التجمد لكل مول من المذاب $\frac{\Delta T_f}{g}$ وهي قيمة يجب أن تكون ثابتة ولا تعتمد على التركيز . نفس حالة السكر يجب أن تساوي الثابت المولالي لانخفاض درجة التجمد :

$$\Delta T_{\text{جم}} = K_{\text{جم}} \cdot m \text{ و } \frac{\Delta T_{\text{جم}}}{m} = K_{\text{جم}} = 1.86$$

وفي حالة كلوريد الصوديوم NaCl يجب أن تساوي ضعف $K_{\text{جم}}$:

$$\Delta T_{\text{جم}} = 3.72 = \frac{\Delta T_{\text{جم}}}{m} \cdot 2 = 2 K_{\text{جم}} = 3.72$$

يتضح من الجدول ١٤ أنه بالرغم من أن القيم الناتجة لمحاليل الكروز
تتفق تماما مع القيم المحسوبة نظريا، إلا أن الانخفاضات في درجات تجمد محاليل
كلوريد الصوديوم NaCl تحيد بشكل واضح عن القيم المحسوبة من النظرية .
لمجميع القيم أقل من القيم النظرية ، كذلك ، فإن قيمة الانخفاض في درجة التجمد
لكل جزيء $\frac{\Delta T_{\text{جم}}}{m}$ تتناقص ببطء مع زيادة التركيز .

أن نتيج تجارب الانخفاض في درجة التجمد على محاليل كلوريد الصوديوم
تمثل نموذجا لنتائج جميع تجارب الخصائص المترابطة على محاليل
الالكتروليتات القوية . فجميع قيم الخصائص المترابطة لمحاليل الألكتروليتات القوية
أقل من القيم المتوقعة من القوانين البسيطة التي درست في الفصل التاسع .
١ - الانخفاض النسبي في ضغط البخار :

$$\text{نس (المذاب)} = \frac{P_{\text{مذاب}}}{P_{\text{محلول}}} = \frac{P_{\text{محلول}} - P_{\text{مذاب}}}{P_{\text{محلول}}} = \frac{\Delta P}{P_{\text{محلول}}}$$

$$\pi = cRT \text{ أو } \pi = \text{عدد ثابت} \times m \text{ ر يلاق } \pi = cRT$$

الجدول ١٤ - نتائج تجارب محاليل مائية للسكروز وكلوريد الصوديوم

المولالية	٠.١	٠.١	٠.١	٠.٢	٠.٥
المحسوبة	المحسوبة	المحسوبة	المحسوبة	المحسوبة	المحسوبة
سكروز :					
$\frac{\Delta T_{\text{جم}}}{m}$	١.٨٦	١.٨٦	١.٨٦	١.٨٦	١.٨٦
$\frac{\Delta T_{\text{جم}}}{m}$	١.٨٦	١.٨٦	١.٨٦	١.٨٦	١.٨٦
NaCl					
$\frac{\Delta T_{\text{جم}}}{m}$	٣.٧٢	٣.٧٢	٣.٧٢	٣.٧٢	٣.٧٢
$\frac{\Delta T_{\text{جم}}}{m}$	٣.٧٢	٣.٧٢	٣.٧٢	٣.٧٢	٣.٧٢

٢ - الانخفاض في ذرحة التجمد $\Delta T_f = K_f \cdot m$ كـ جـ أو $\Delta T_f = K_f \cdot m$:

٤ - الارتفاع في درجة الغليان $\Delta T_b = K_b \cdot m$ كـ جـ أو $\Delta T_b = K_b \cdot m$:

١٤ - تفسير التغير في الخصائص المترابطة :

EXPLANATION OF THE OBSERVED DEVIATIONS OF COLLAGATIVE PROPERTIES

تعتمد الخصائص المترابطة على تركيز المذاب فقط وليس على طبيعة هذا المذاب ، فإذا قبلنا بصحة معادلات الخصائص المترابطة ، نستنتج أن التركيز السام للمذاب في محاليل الألكتروليتات أقل من التركيز الحقيقي جـ ، ونستطيع أن نفسر حيود القيم الملحوظة عملياً عن المحسوبة نظرياً بحركات تقتصر بصورة واضحة عدد الأيونات في المحلول دون أن تسبب تكون جزيئات .

إن قوى التجاذب الألكتروستاتيكية فيما بين الأيونات قوية حتى في المسافات الطويلة مثلاً إذا كانت المسافة التي تفصل بين جزيئين غير مشحونين مسس السكروز هي ١٠٠ Å ، فإن قوى التجاذب بينهما لا تزال موجودة وتصل إلى ١٠^{-٦} دين . ولكن إذا انفصل أيون صوديوم عن أيون كلوريد بنفس المسافة ، فإن قوة التجاذب الألكتروستاتيكية تساوي ٢ × ١٠^{-٦} دين ، أي أنه من الواضح أن القوى العاطلة بين الأيونات ضخمة جداً ، بالمقارنة بالقوى التي تعمل بين الجزيئات غير المشحونة . وكنسجة لهذه القوى ، فإن الأيونات لا تتحرك حركة مستقلة بل تكون في حركتها متأثرة بالأيونات المجاورة . وقد تؤدي قوى التجاذب هذه إلى أن الأيونات المنفصلة مسافات قصيرة ١٠ Å قد تتحرك كوحدة واحدة ولو أنه لا يوجد دليل لوجود روابط تساهمية فيما بينها . وتتحرك هذه الوحدات المسماة "تجميعات" aggregates مع بعضها إلى أن تنفصل بفعل اسطوانات قوية مع جسيمات أخرى . لذلك ، فإن التركيز الفعال للأيونات قد يكون أقل من التركيز الحقيقي وتكون قيم الخصائص المترابطة للمحاليل الألكتروليتات أقل من القيم المتوقعة على أساس النظرية .

وعندما يتخفص تركيز الألكتروليت ويصبح المحلول مخففاً جداً فإن القسم العملية الناتجة من التجارب تتفق أكثر مع القيم النظرية (انظر الجدول ٤ - ٢) ، لأن متوسط المسافة التي تفصل بين الأيونات يزداد ، وبالتالي تتخفص قوى التجاذب

فيها بينها . وبلا حظ من هذا التفسير على أسس الجسيمات (الميكروسكوبية) والمبنى على تحليل نتائج إحدى الخصائص المترابطة : يفهم أيضا اللاحقة
الناشئة عن التجربة وهي أن التوصيل المتأقوى (تم) للالكتروليتات المذوبة منخفضة
بزيادة تركيز المذاب وذلك رغم عدم تكون جزيئات . وكما نلاحظ من الشكل (١٤) —

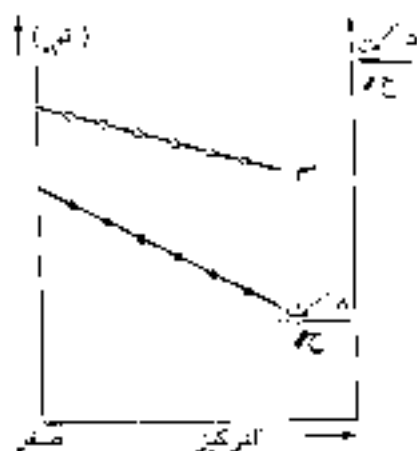
٧ : ١٤ : فإن $\frac{\sigma}{C}$ يزداد عندما يزداد تركيز الإلكتروليت . ويعزى

ذلك إلى استجمعات الأيونية التي تخفض عدد الجسيمات بشكل عام وكذلك عدد
الجسيمات المتحركة لأن بعضها ملـ ٢١٠ ... ٧٤٠ يكون متعادلا ولا يوصل التيار
الكهربائي .

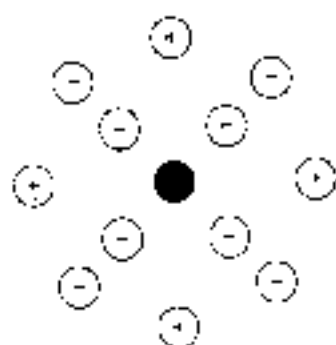
١٤ — ١٠ : نظرية ديبي — هكل : (THE DEBYE-HÜCKEL THEORY)

في عام ١٩٢٣ ، أعطى العالمان بيتر ديبي و إريك هكل Peter Debye and Erich Hückel
نظرياً لحيود فهم خاصة من الخصائص المترابطة في محاليل مختلفة للالكتروليتات قوية . وانظروا نموذجاً بسيطاً كأساس
لجميع حساباتهم . فركزا انتباههما على كاتيون في محلول منصهره محاطاً
بنيونيك وكاتيونات أخرى . ولكن ، لأن الأيونات المتشابهة الشحنة تتنافر فيما
بينها ، بينما الأيونات المختلفة الشحنة تتجاذب فيكون هناك و مرة من الأيونات
بحوار الكاتيون : انظر الشكل (١٤ — ٨) . وبالمثل ، تمسوا أنيوناً مركزياً وكأنه
محاط بالعديد من كاتيونات وانيونات الأخرى ، ولكي في المتوسط سيكون هناك
أكثريه من الكاتيونات حول الأنيون . ولتبسيط هذا النموذج ، فقد نظروا إلى
الأيونات المحيطة بالأيون المركزي كجزء من سحابة أيونية مستمرة ، كما هو مبين
في الشكل (١٤ — ٨ ب) . ثم باستعمال طرق استاتيكية ودينامية حرارية اعتدوا
قدر ديبي وهكل القوة الألكتروليتية المؤثرة بين كل زوج ممكن في المحلول .
ومسراً أن القوة الألكتروليتية مرتبطة بالتركيز الفعال للالكتروليت في المحلول .
فكلما زادت القوة تنخفض التركيز الفعال للالكتروليت ، لأن القوة مسببة تكوين
مجموعات . وقد حمل تحليلهم للقوى الألكتروليتية حساب النشاط أو التركيز
الفعال للالكتروليت في المحلول أمراً ممكناً . (راجع البند ٩ — ٩) .

وقد استنتجنا علاقة نحلل أسسها وهي علاقة معقدة إلا أنها في المحاليل
المائية للالكتروليتات عند درجة ٢٥ ° م تخسر إلى :



الشكل (١٢-٧) : تجمع الأيونات بخاض الوصل المكافئ وانخفاض درجة الذوبان لجزء .



أ : كلتيون محاط بصورة متساوية بالأيونات .



ب : الأيونات المحيطة يمكن انشراحها كسحبية أيونية ه من شحنة مخالفة .

الشكل (١٢-٨) : نموذج دينامي هيكلي لأحلول الألكتروليت .

$$L_{0.9} = 0.9 \text{ م.م} \quad \text{حيث } L = \text{معامل النشاط}$$

م.م = شحنة الكاتيون

م.م = شحنة الأنيون

في م.م القوة الأيونية

والقوة الأيونية تساوي $\frac{1}{4}$ مجموع حاصل ضرب الجزيئية في مربع الشحنة لكل أيون في المحلول :

$$\frac{1}{4} = \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad c_i = 10^{-2} \text{ مولى}$$

فالقوة الأيونية للالكتروليت يتكون من أيونات بنسبة 1 : 1 ، مثل $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ أو $\text{H}^+ \text{Cl}^-$ تساوي التركيز الجزيئي .

المثال (١٤ - ٢) :

احسب (أ) القوة الأيونية ، (ب) معامل النشاط و (ج) النشاط أو التركيز اسماعل محلول ٠.١ م ج كلوريد حديوم .

$$\frac{1}{4} = \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad \text{الحل : (أ)}$$

تركيزات كل من أيونات Na^+ و Cl^- تساوي ٠.١ م و ج :

$$\frac{1}{4} = [1(1)^2 + 1(1)^2] \times 0.1 = 0.1$$

$$\text{(ب) } \log \gamma_{\pm} = -0.509 \times |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$= -0.509 \times [1(1)] \sqrt{0.1} = -0.1609$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.1609} = 0.6889$$

(ج) النشاط = معامل النشاط $\times$ التركيز

$$= 0.6889 \times 0.1$$

$$= 0.06889$$

المثال (١٤ - ٣) :

احسب (أ) القوة الأيونية و (ب) معامل النشاط للمركب K_2SO_4 في محلول ٠.١٥ م . في هذه الحالة ق لن تساوي تركيز الالكتروليت .

الحل : (أ) التركيز الجزيئي لأيونات البوتاسيوم يساوي ضعف تركيز الملح ، بينما تركيز SO_4^{2-} يساوي نصف تركيز الملح .

$$\gamma = \frac{1}{4} \times 0.3 \times \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

$$0.05 = \frac{1}{4} \times \left[\frac{0.2 \times (1+1)}{8} + \frac{0.1 \times (2-1)}{8\sqrt{2}} \right] =$$

$$(ب) لو (ط) = 0.05 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \times \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right|$$

$$= 0.05 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \times \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \times 0.05 = 0.05$$

$$ط = 1 - 0.05 = 0.95 = 1 - 0.05 \times 0.05 = 0.95$$

باستخدام معادل النشاط يمكن ان نحصل على تقديرات جيدة لتقييم الخصائص المترابطة لتحليل الاكروماتيات .

المثال (١٤ - ٤) :

احسب الضغط الاسموزي لمحلول مائي لكبريت الصوديوم تركيزه ٠.٢ 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 ج/ كلوريد صوديوم يساوي ضعف التركيز الجزيئي التركيز = $0.2 \times 2 = 0.4$ ج/ و $\pi = \text{التركيز} \times R \times T$

$$= 0.4 \times 0.082 \times 298 = 9.95$$

(ب) في الواقع يجب ان نستعمل التركيز الفعال (النشاط) للحصول على تقدير افضل لقيمة π . متطابق معادلة ديبي - هينكل مع تذكر ان القوة الايونية تساوي الجزيئية في حالة الاكروماتيات التي تكون نسبته ١ : ١ من ايوناتها :

$$\text{لو (ط) } = 0.05 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \times \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \times \text{التركيز}$$

$$= 0.05 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \times \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \times 0.2$$

$$\text{لو (ط) } = 0.71$$

$$ط = 1 - 0.05 = 0.95 = 1 - 0.05 \times 0.05 = 0.95$$

الضغط الاسموزي يساوي : $\pi = \text{ط} \times \text{التركيز} \times R \times T$

$\rho_{H_2} = 0.085$ مول / لتر ، $\rho_{H_2} = 0.085$ لتر - جوي / مول - كيلن ٢٩٨.١ كيلن)
 $\rho_{H_2} = 0.085$ جوي

القيمة الناتجة من التجارب العملية للضغط الاسموي تساوي $\rho_{H_2} = 0.085$ جوي
 أي أن هذه القيمة أكثر قرباً لنقطة التجريبية من القيمة الناتجة من النظرية
 البسيطة ($\rho_{H_2} = 0.085$ جوي) وبشكل عام ، عندما تستعمل التركيزات الفعلية بدلا
 من التركيزات في معادلات الخصائص المربطة ، فإن النتائج تكون على اتفاق
 أفضل مع التجربة العملية .

١٤ - ١١ : نظرية أونساجر للتوصيل :

ONNAGER'S THEORY OF CONDUCTANCE

فقدما تجارب الخصائص المترابطة إلى 'استنتاج أن جميع الأيونات يحدث
 في 'المحلول' ، كذلك منذ بدأت بهم لهذا يحفز الموصال 'الكافي' عندما يبردا
 مركز الأيونات .

وقد استطاع لارمي أونساجر مبتدئا بنموذج ديباي - هوكلي لمحاكاة
 الأيونات ، أن يشتق قانون كولراوش التجريبي ، (المعادلة ١٤ - ٦) من
 النظرية . وبدأ بأن هناك تأثيرين مخففين للتوصيل هما : تأثير عدم التماثل
 asymmetry effect وتأثير الاستشراد electrophoretic effect . هجرة
 الجزيئات المعلقة في المجال الكهربائي ، وكلا التأثيرين لا يتفهمان بخوبى جزئيات .

asymmetry effect

تأثير عدم التماثل

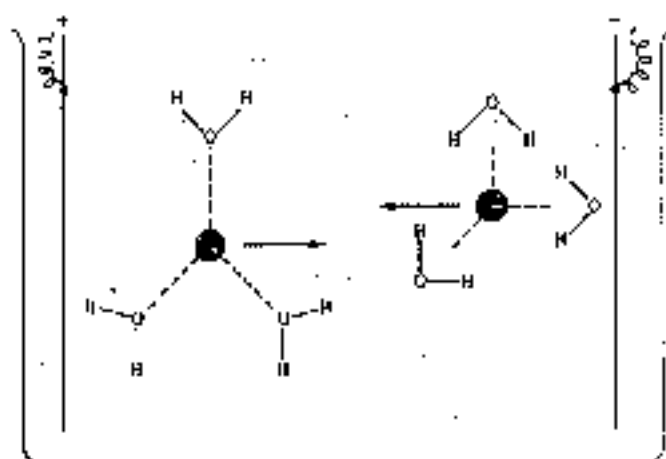
نظر أونساجر إلى تأثير السحابة الأيونية على أيون متحرك . ففي
 نوى نظام الانزاح يكون السحابة الأيونية بمثابة حول الأيون المركزي ، (انظر
 الشكل ١٤ - ٩) ، لها في وجود مجال كهربائي متحرك الكاتيون المركزي باتجاه
 الكاثود ، بينما تتحرك السحابة الأيونية السالبة تجاه الأنود . وبذلك ، فعندما
 يؤثر مجال على نظام الانزاح ، يترك الأيون والسحابة الأيونية ، في اتجاهين
 متضادين ، مما يؤدي إلى القضاء على تباطؤ السحابة الأيونية ، حول الأيون المركزي ،
 كما ينقص من الشكل (١٤ - ٩ ب) . وبذلك فإن مركز الشحنة الأيونية
 السالبة لا يتأخر كثيرا على الأيون المركزي ، وبسبب عدم التماثل فإن السحابة
 الأيونية تتركز بقوة جذب على الكاتيون وتقاوم هجرته تجاه القطب السالب ،
 وذلك يخفف التوصيل بسبب عدم التماثل .

تأثير الاستشراد أو السحب : The electrophoretic, or drag, effect

تتأثر أيونات مذيب آخر منخفض للتوصيل ، بكل أيون بالإضافة الى كونه بذلك محلة ايونية يكون « مذابوا » solvated أي مرتبطا بجزيئات المذيب ، وذلك ، عندما يتحرك اتيون فان جزيئات المذيب المرتبطة به تتحرك معه ، وفي نفس الوقت يتحرك تيار من الكاتيونات « المذوبة » في الاتجاه المضاد ، أي ان الانيونات المذوبة الكبيرة « تسحب » ضد اتجاه تيار من الكاتيونات



الشكل (٩ - ١٤) : تأثير عدم التماثل ، تصبح التصادمات الأيونية غير متماثلة حول الأيون المركزي عندما يتحرك في المجال الكهربائي .



الشكل (١٤ - ١٠) : تأثير الاستشراد أو السحب

وبالعكس . وبذلك فإن حركة الأيونات تمرض لقوية متبادلة فيلتفخض —
 التوصل بتأثر الاستشراد أو السحب (انظر الشكل ١٤ - ١٥) .
 وعندما ينخفض تركيز الألكتروليت فإن تأثير عدم المعائل والاستشراد يجب
 أن يتلاشيا . لأن شحنة السحابة الأيونية تعتمد على تركيز الألكتروليت ، فعند
 التخفيف اللانهائي لا وجود للسحابة الأيونية . أما تأثير الاستشراد فليس مهما
 في المحاليل المخففة جدا لأن الأيونات المخططة المشحونة ليست تربية بدرجة
 كافية لسحب أي « سحب متساوم » $resistive\ drag$ على بعضها البعض ، فبسي الحاليسه الاقتراضيه —
 للتخفيف اللانهائي يحتوي تأثير الاستشراد . ولما كان كلا التأثيرين يتناقصان
 مع انخفاض التركيز ، فإن الصورة التي رسمها أونساجر والتي نعكس أن
 التوصل المكافئ يزداد بانخفاض التركيز ، بصورة تنفق مع التجربة .
 بأخذ كلا التأثيرين في الاعتبار، وبدون افتراض أن الأيونات وحزبات كما
 فعل أرميشتيس ، استطاع أونساجر أن يشتق المعادلة التي تنبأ بأن (ثم) يجب
 أن تنقص مع زيادة التركيز . ومعادلة أونساجر هذه لها نفس صيغة كولراوش
 التجريبية :

$$\kappa_m = \kappa_m^0 - A \sqrt{c} \quad \text{معادلة كولراوش (١١ - ١٦)}$$

$$\kappa_m = \kappa_m^0 - \frac{A_2 \kappa_m^0}{\eta \sqrt{c}} + \frac{A_3 \kappa_m^0}{\eta^2 \sqrt{c}} \quad \text{معادلة أونساجر (١١ - ١٤)}$$

حيث ϵ = ثابت العازل dielectric constant

حيث η = لزوجة المذيب

حيث T = درجة الحرارة

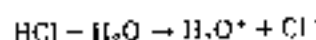
وتبين كلا المعادلتين ، أن (ثم) تنقص كدالة خطية الجذر التربيعي
 للتركيز . لذلك فمعادلة أونساجر النظرية صحيحة الصيغة ، بالإضافة إلى أنها
 أيضا ، تتنبأ بسل الخط الذي يبين العلاقة بين (ثم) و $(\sqrt{c})$. فبمقارنة المعادلتين

(١٤ - ١٦ و ١٤١ - ١٤٢) يتبين ان الميل التجريبي (experimental slope) يجب ان يكون مساويا للجزء المحصور بين القوسين في المعادلة (١٤ - ١٦) . وهذا الجزء يساوي مقدار غاما ، عند درجة حرارة معينة لمذيب معين ، ويسمى **الميل اونساجر** ، وقد وجد في مئات من الاختبارات التجريبية لهذه النظرية ان الناتج من التجربة مساو لميل اونساجر .

١٤ - ١٢ : اصناف الكتروليتات : CATEGORIES OF ELECTROLYTES

يمكن تصنيف الكتروليتات على اساس قياسات التوصيل وقياسات freezing وكمائية اخرى ، الى : الكتروليتات حقيقية ، ومحتقة ، وقوية ، وضعيفة . والكتروليتات الحقيقية عبارة عن املاح مثل $NaCl$ و KNO_3 و CsI ... الخ ، وهي ايونية في الحالة البلورية والمتصهرة ، وفي الحالة المنصهرة حيث يكون قابلية الايونات للحركة مرتفعة ، فوصل هذه الاملاح ، التيار الكهربائي . وسنعمل سادس الاشعة السببية : لتربيع وجود الايونات في الحالة المبردة ومن نتائج تطارب اشعة السببية : انه بالنسبة للذرة المعدلة ، يكون االكسبون منضما في الكتروليتات ، والايون به زيادة في الكتروليتات . مثلاً : في كلوريد السوديوم $NaCl$ الصلب المبلر يكون عدد الكتروليتات في ايون الصوديوم Na^+ : ٢ : ١ : وفي ايون الكلوريد Cl^- : ١ : ١ : وهذا بسن التفاعل الكتروليتات ككل تقريباً من Na^+ الى Cl^- . وكلوريد السوديوم الكتروليت حقيقي لانه يذين جوهرياً .

اما الكتروليتات المحتقة فهي مركبات تساهمية ، مثل HCl و HAc ... الخ ، وهذه تلك القدرة على التفاعل مع المذيبات لتنتج ازمواً مشحونة . مثلاً :



محامض الهيدروكلوريك ، وهو مركب تساهمي ، يتفاعل مع الماء ليكون سوتوتا معياً وايون كلوريد . ويلاحظ ان HCl الغازي او السائل النقي ليس ايونياً ولا حمض . واسا بسج المحامض فقط عندما يتفاعل HCl مع الماء ، لذلك ،

يجب أن لا يشار إلى كلوريد الهيدروجين HCl الذي يحلض الهيدروكلوريك وإنما حامض الهيدروكلوريك هو محلول مائي لكلوريد الهيدروجين HCl .
والإلكتروليتات القوية هي المواد الذائبة : التي يؤدي ذوبانها إلى محاليل ذات توصيل مكافئ عال (تم > ١٠) عند التركيزات العادية . والإلكتروليت القوي قد يكون حقيقيا أو محتملا ، وهنا يجب أن يؤخذ الذائب في الاعتبار .
مثلا : كلوريد الصوديوم HCl إلكتروليت قوي في الماء ولكنه الكرواليسست ضعف في التيتروبنزين . وهناك بعض الأمثلة الأخرى للإلكتروليتات قوية مثل : كلوريد الصوديوم في الماء و HCl في الماء ، وهيدروكسيد رابع مثيل الأمونيوم $NOH(CH_3)_4$ في الماء ، وحميد البوتليوم KNH_2 في الأمونيا السائلة .
وأخيرا ' الإلكتروليتات الضعيفة هي مواد مذابة تؤدي ذوبانها إلى محاليل ذات توصيل مكافئ منخفض (تم < ١٠) عند التركيزات العادية . وفي العمدة يكون المذاب جزيئيا أو متجمعا بشكل كبير . وهنا مرة ثانية ، يجب أن يؤخذ المذيب في الاعتبار . وحتى الإلكتروليتات الضعيفة يكون ضعيفا في مذيب معين .
وبعض أمثلة الإلكتروليتات الضعيفة هي HCl في الإيثانول ، HAc في الماء ، $NaCl$ في النيتروبنزين ، القشاصر في الماء ، والكحولات في الماء .

المسئلة ومسائل

- ١٤-١ : (أ) من المحاليل الإلكتروليتات توصيل عال بالمقارنة بالمعادن ؟ دعم إجابتك بالأرقام .
- (ب) لماذا نعتبر أن محاليل الإلكتروليتات توصلا عاليا ؟
- ١٤-٢ : (أ) ميز بين التوصيل النوعي والتوصيل المكافئ . (ب) ما هي المعلومات المطلوبة لحساب التوصيل المكافئ ، فحلول إلكتروليت .
- ١٤-٣ : احسب التوصيل المكافئ لأربعة محاليل إلكتروليتات في الجدول ١٤-١ ، علما بأنه في كل حالة مول واحد من الإلكتروليت يساوي مكافئا واحدا .
- ١٤-٤ : كيف تحصل على التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائي (تم) لمحلول إلكتروليت قوي ؟ وما مفراء الشبهى ؟ لماذا نيس من الممكن الحصول على قيمة تم للإلكتروليت ضعيف مثل HAc بنفس طريقة إلكتروليت قوي مثل KCl ؟ اظهر انشكال ١٤ - ٢ .

- ١٤-٥ : لماذا قرر كلاويديوس أن حركة جروتس للأصويل كانت غير صحيحة ؟
- ١٤-٦ : (أ) ما هي الملامح الأربعة البارزة لنظرية ارهينيوس للالكتروليتات ؟
(ب) لماذا اعتبرت ثورية ذلك الوقت ؟
- ١٤-٧ : باستعمال الشكل (١٤ - ٢) : اشرح K_1 لحمض HAc . ثم للحامض تساووي ٢٩١ كز . استعمال قيمة m لمحللول ٠.١ م . ع لحسابها K_1 .
- ١٤-٨ : باستعمال الارتام في الجدول (١٤ - ٢) احسب K_1 لحمض احمادي كأيون حامض الخليك عند درجة ٢٥ م .
- ١٤-٩ : عل انجاه قيم m القيمة لحامض الخليك في الجدول (١٤ - ٢) متافض للآخر . توقع من نظرية ارهينيوس ؟ اشرح .
- ١٤-١٠ : (أ) ارسم العلاقات بين m و $\sqrt{m}$ لفلوريد الليثيوم $LiCl$ ونترات الفضة $AgNO_3$ مستخدماً الارتام في الجدول (١٤ - ١٠) التي تم الحصول عليها عند درجة ٢٥ م . صغ الرسمين في ورقة واحدة (ب) سميد الخطوط على استعملها قدر قم لكل ملح .
- ١٤-١١ : لماذا لا تنطبق نظرية ارهينيوس للالكتروليتات على الالكتروليتات القوية التي درسها كولراوش ؟
- ١٤-١٢ : اذا افترضنا ان K_1 متفكك تماماً في محلول مائي فاحسب ذمرت و m في المحلول تركيزه ٢.٠٪ وزناً لكبريتات البوتاسيوم .

الجدول (١٤ - ١٠)

التركيز c ع	α انم %	$AgNO_3$ كز
٥.٠٠ م	١.٦٤	١٢٧.٢
٥.٠٠ م	١.٢٢	١٣١.٢
١.٠ م	١.٢٤	١٣٠.٥
١.٠ م	١.٧٣	١٢٤.٨
٢.٠ م	١.٤٧	١٢١.٢
٥.٠ م	١.٠١	١١٥.٢
١.٠ م	٩.٥٦	١٠.٩١

[اعتبر التركيز مساويا للنشاط (التركيز انفعلي) .

١٤-١٣ : احسب الضغط الاسموزي عند درجة ٢٥° م لحلول كلوريد صوديوم

تركيزه ١٥٪ وزنا - كتامة هذا المحلول تساوي ١١ ارأ جم/مل ، ومعلمل

النشاط لكلوريد الصوديوم في المحلول يساوي ٠.٧٢٤ .

١٤-١١ : احسب القوى الايونية للمحاليل التالية : (١) ٠.١ م ج CoCl_2

(ب) ٠.١ م ج CaSO_4 (ج) ٠.٢ م ج Na_2PO_4 (د) ٠.١ م ج

LaCl_3 (هـ) ٠.١ م ج NaCl و ٠.١ م ج CaSO_4 (و) ٠.٢ م ج

KNO_3 و ٠.١ م ج $\text{Cu(NO}_3)_2$.

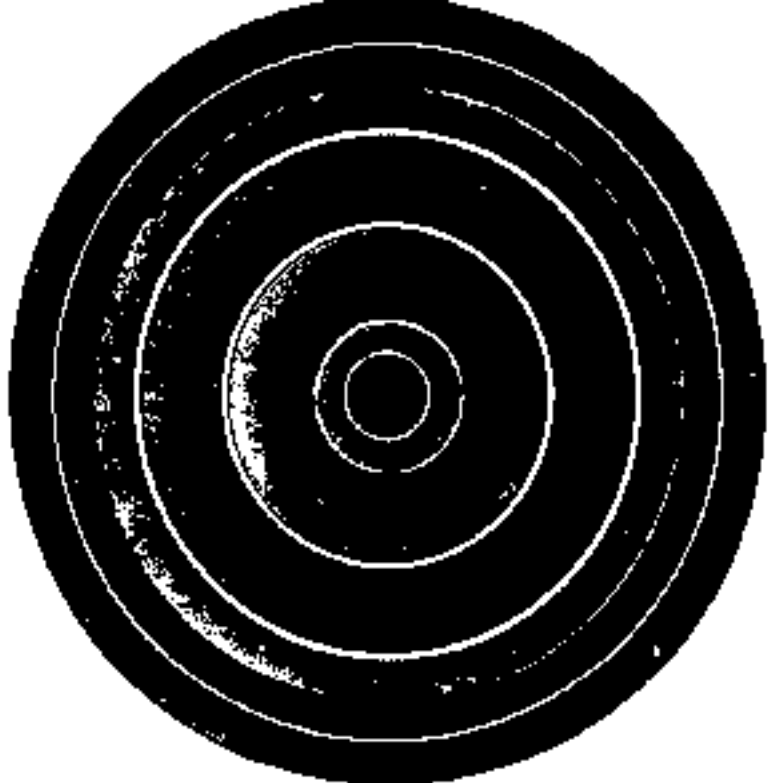
١٤-١٥ : ممتخبها المعادلة (١٤-٩) ، احسب معامل النشاط (١) لكلوريد

البوتاسيوم KCl في محلول ٠.١ م ج (ب) Na_2SO_4 في محلول ٠.٥ م ج ،

(ج) AgNO_3 في محلول ٠.٢ م ج .

١٤-١٦ : احسب الضغط الاسموزي ، عند درجة ٢٥° م لمحلول KNO_3

٠.٥ م ج .



الفصل الخامس عشر

الكيمياء العضوية

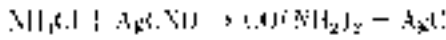
ORGANIC CHEMISTRY

١٥ - ١ مقدمة :

كانت الكيمياء العضوية قبل عام ١٨٢٨ ، تعلق بدراسة المركبات التي يتجها الكائنات الحية ، من نباتات وحيوانات . وكل الكيميائيين يعتقدون أن هناك ضرورة لقوة حيوية لتحضير هذه المواد . ولكن في عام ١٨٢٨ ، وبينما كان الكيميائي الألماني Friedrich Wöhler يدرس تفاعلات مواد السيلانات لتحضير سيانات الأمونيوم ، حصل على مادة اليوريا $CO(NH_2)_2$ ، وهي المادة نفسها الموجودة في بول الثدييات ، بدلا من مركب سيانات الأمونيوم الذي كان يوضع الحصول عليه .

التفاعل الذي كان يقوم به : $NH_4Cl + AgCN \rightarrow NH_4CN + AgCl$
 كلوريد رصاصات سيانات كلوريد
 النخلة الأمونيوم الفضة الأمونيوم

التفاعل الذي حصل .



اليوريا

أ نجد الملاحظة هنا بأن سبائك الامونيوم واليوريا لها المعادلة الجزيئية نفسها (CON_2H_4) ، ولم يؤد تحضير اليوريا الى القساء الحالي على فكرة القوة "الحوية" *antitism* ؛ ولكنه كان بداية للقساء عليها ، وفي خلال العشرين سنة التالية تمكن العلماء من تحضير العديد من المركبات العضوية ؛ حاسه تحضير خابض الاسفوك من قبل هيرمان كولبي Hermann Kolbe (1818 - 1884) ، وتحضير الميثان والاسيتيلين والعديد من المركبات العضوية من قبل مارسيلين بيرتلو Marcelin Berthelot (1827 - 1907) ، وبدا انكيميائيون بعد ذلك يدركون بأن المركبات الناتجة من السبائك والمصنوعات يمكن انتاجها في المختبر تحت ظروف مختلفة سببا مما يجري في داخل النبات والحيوان . وفي عام 1850 نظى العلماء عن نظرية القوة الحوية *principle of vitalism* ، واصبح حقل الكيمياء المختص بتحضير المركبات العضوية حقلًا متميزًا ، واضمح المنعالم ، من حقول البحث العلمي .

لم نعد الكيمياء العضوية مقتصرة على : المنتجات الطبيعية ؛ اي المركبات التي تنتجها الكائنات الحية ، بل اسبحبت تعنى بدراسة مركبات الكربون عامة ، ومن العلوم ان مركبات الكربون تدخل في العديد من التفاعلات الكيميائية ، مثل : تفاعلات الحوامض والبرواعد ، والأكسدة والاختزال ، والظاهرة وغير ذلك كثير من التفاعلات الاخرى . ويوجد هناك مدى واسع لخواصها الطبيعية ؛ فبعض مركبات الكربون ذات قوة تساوى قوة الامولاد ؛ في حين ان بعضها منها تكون عي حالة سائل كالكاء ، وهائلت مركبات كربونية تؤدي الى مقدار الوعي ؛ او ربما تكون سامة ؛ في حين ان بعضها قاتلة مبيدات او اصباغ ؛ وكذلك حال بعضها موصل جيد للكهرباء ؛ في حين ان بعضها منها مازل وقير موصل للكهرباء . وقد نعلم الكيمياء العضوي انطلاقة بين خواص مركبات الكربون الطبيعية ومركبتها الجزيئي ، وبما انه يعرف تفاعلات هذه المركبات ؛ فيمكنه تحضير المواد لتتناسب مع حاجات ونواذ معينة . ونجد ان معظم الصناعات انشائية ؛ تعتمد الى حد كبير على مهارة الكيمياء المختص في الكيمياء العضوية .

ان المواد الاولية التي نعتمد بها الكيماوي العضوي " سحرد " تستخلص عادة من البترول، الذي هو عبارة عن مزيج من مركبات غازية، وسائلية، او صلبة ، موجودة في صخور رسوبية في مختلف احاء العالم . ويحسد العلماء ان المحيطي التسرون تكون من بقايا نباتات مائية او حيوانات عشب قبل بلايين السنين . وعندما ماتت هذه الكائنات او الحيوانات نجعت بنديها وتكون فوق طبقات من الطين الرسوبي والرمل ، وقد تكون البترول من هذه المواد العضوية من جراء الضغط والحرارة المعاكسين التذوب نتجا عن عملية الفتح والاصفاخ في الفترة الارضية .

ويحتوي البترول على الالف المركبات المختلفة ولكن لجزء الرئيسي منها ، هو الهيدروكربون ، التي هي عبارة عن مركبات من عنصري الكربون والهيدروجين فقط . وتختلف صفات الهيدروكربونات باختلاف وزنها الجزيئي ، فتتصلب الهيدروكربونات وزنا هي حديدات تكون في حالة غاز ، وتستعمل كوقود لغرن (تطبخ او للمياه ، اما الهيدروكربونات الاثقل ، وهي التي تحتوي على جزيئات مؤلفة من) - ١٠ ذرات كربون، فتستعمل كوقود حارولين لمحرك الاحتراق الداخلي . واما المركبات الاثقل من هذه، فتستعمل كوقود خلم او كزيوت تشحيم او اسفلت . ويمكن فر هذه المواد بالتقطير، لانتاج مركبات هيدروكربونية مسماة مخففة، يستعمل الكيماوي العضوي استعمالها في انتاج المطاط الصناعي ، والبلاستيكات ، والاصباغ ، والاسجة وغير ذلك كثير من المواد المهمة .

STRUCTURE OF THE ALKANES

١٥ - ٢ مركبات الالكانات

تتركب مركبات الالكانات من عنصري الكربون والهيدروجين فقط . ان مركبات الميثان CH_4 ، والاثان C_2H_6 ، والبروبان C_3H_8 ، هي اقل الالكانات وزنا جزيئا . وهذه المركبات الثلاثة غازات ، ونسق بعادلاتها مع المعادلة العامة لالكانات C_nH_{2n+2} ، فني الميثان $n=1$ ، $2n+2=4$ ، اي ان سرمة الميثان هي CH_4 . وحيث ان $n=2$ ، $2n+2=6$ ، والبروبان، فان صيغة البروبان هي C_3H_8 . ونرسل هي ذرة كربون في الجزيء من مجموعة الالكانات باربع ذرات اخرى كما هو مبين في احدون (١٥-١) المركبات الميثان ، والايثان ، والبروبان . فني الميثان ترتبط فره الكربون المفردة باربع ذرات من الهيدروجين ، وفي الايثان ترتبط

ذرة الكربون مع ثلاث ذرات هيدروجين وذرة الكربون الأخرى ، وفي السرومان 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 . مما أن ذرة الكربون يمكن أن تكون روابط مع ما لا يزيد عن أربع ذرات أخرى ، فلذا نقول أن المنشرة على ربط الكربون في مجموعة الألكانات مشبعة ، ولهذا نسمي الألكانات بالهيدروكربونات المشبعة *saturated hydrocarbons* .

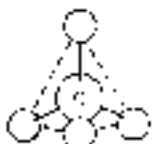
ولا نعرف أى حد لعدد ذرات الكربون التي يمكن وجودها في جزيء الألكانات، فبعضها يحاذي على أكثر من مائة ذرة كربون . وبالإستطاعة تحضير مركبات نحاذي على أكثر من هذا العدد إذا استدعت الحاجة إلى ذلك ، عن طريق استعمال الوسائل المعروفة للكيميائي العضوي، حيث أن الكربون بطبيعته يكون سلاسل ، وهذه الخاصية تبرزه عن العناصر الأخرى .

بحثنا مسبقاً 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 ٩٠-١٠٩ أنجستروم ، وكل زاوية $H-C-H$ تساوي ١٠٩°٠٩' .

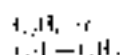
وكذلك شرحنا تكافؤ الكربون في الميثان ، وتركيب الجزيء ، بناء على نظرية التهجين *hybridization theory* . ويتجهين sp^3 ، يكون لدى ذرة الكربون أربعة أفلاك متكافئة للربط ، وهذه الأفلوك وضع رياضي السطوح في الفضاء . وتتبع بقية الألكانات في تركيبها نفس النمط المتبع في تركيب الميثان ويمكن شرحها بناء على التهجين sp^3 لذرة الكربون .

يمكن اعتبار الإيثان C_2H_6 وكأنه مركب مشتق من الميثان كما تبين الصورة التالية :

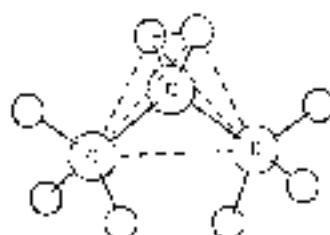
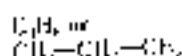
الجدول (١٥ - ١)

المركب	الصيغة	التركيب
الميثان	CH_4	

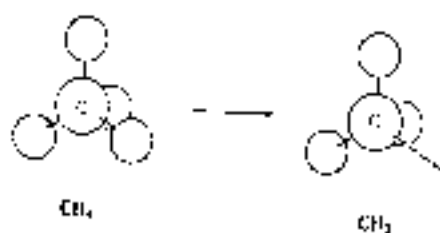
الإيثان



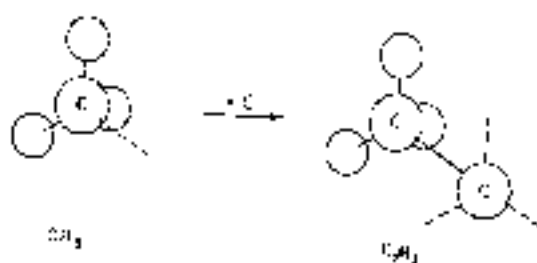
البروبان



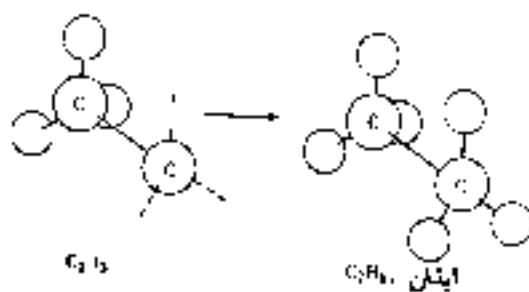
نظلي إحدى ذرات الهيدروجين من الإيثان وموضع مكانها ذرة من الكربون .
 ثم نربط ثلاث ذرات هيدروجين حول ذرة الكربون بموضع رباعي السطوح tetrahedral . لهذا يمكن أعضاء الإيثان وكأنه أحد مشتقات الميثان ، حيث بدلت فيه إحدى ذرات الهيدروجين بمجموعة CH_3 ، وتسمى هذه **بمجموعة الميثيل أو جذر الميثيل methyl radical** . ونعتبر كل ذرة كربون في الإيثان وكأنها تقع في مركز الجسم الرباعي السطوح tetrahedron ، كما هو مبين في الجدول (١٥-١) . وأما البروبان الأربعة الواقعة حول كل ذرة كربون مركزية في الإيثان ، فباحتها ثلاث ذرات من الهيدروجين وذرة من الكربون . وتتساوى جميع أطوال الروابط بين الكربون والهيدروجين $\text{C}-\text{H}$ وطول كل منها يساوي ٩.١ أنجستروم . وأما الرابطة بين ذرتي الكربون $\text{C}-\text{C}$ مطولها ١.٥٤ أنجستروم ، وجميع الزوايا متساوية مقدار كل منها 109.5° .



ضع ذرة كربون مكانها



ثم اربط ثلاث ذرات هيدروجين بمثل رباعي حول ذرة الكربون الجديدة

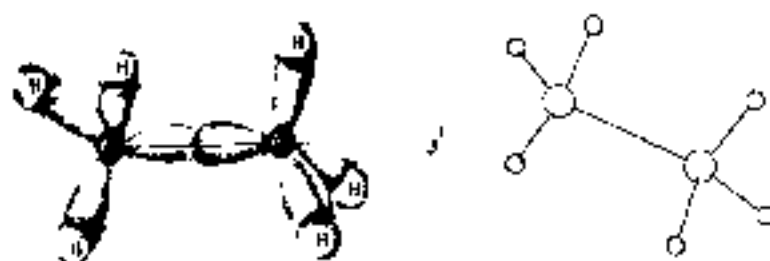


اربعة افلاك تدور على ذرة الكربون

ويمكن تفسير التركيب الجزيئي للايثان بواسطة التهجين sp^3 ، فحالة انحدار
 لذرة الكربون هي $1s^2, 2s^2, 2p^2, 2p^1, 2p^1$ ،
 وحالة التهجين sp^3 تكون $(sp^3)_1, (sp^3)_2, (sp^3)_3, (sp^3)_4$ ،
 وتكون رابطة سيجما σ بين ذرتي الكربون بواسطة بداخل 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 ،
 وذرات هيدروجين .

الشكل (١٥ - ٣) : التنظيم الرباعي المسطوح للبروبان

هو جين في الشكل ١٥-١١. ويتداخل كل من الايثانك انفسه انفسه من نوع sp^3 مع تلك ذرة هيدروجين من نوع $1s$ لتكوين سدة روابط $C-H$ الشكل ١٥-١٢ .

وبأني اسويان من حيث الوزن الجزيئي بعد الايثان مباشرة $CH_3-CH_2-CH_3$ ، اذ يترك البرونان في الايثان موجود CH_3 في وسط الجزيء ، وفي البرونان ، تقع كل ذرة كربون في مركز الجسم الرباعي السطوح ، حيث ان ذرة الكربون المركزية ، ترتبط بذرتين من الكربون وذرتين من الهيدروجين ، أما ذرات الكربون المتطرفتان ، فترتبط كل منهما مع ثلاث ذرات من الهيدروجين وذرة من الكربون ، وتنتج للبرونان الرباعي السطوح ذرات الكربون الثلاث في البرونان ، ليست على نفس الخط (الحدود ١٥-١١) ، والشكل ١٥-١٣ ، فزاوية الرابطة $C-C-C$ تضارب 109° ، وهي القيمة المتوقعة للجسم الرباعي المنتظم . وكل من زوايا الروابط $H-C-H$ و $C-C-H$ تساوي 109° ، ومول كل رابطة $C-H$ تساوي 101° ، في حين يساوي طول كل رابطة $C-C$ 154° ، كما هو الحال في الايثان .

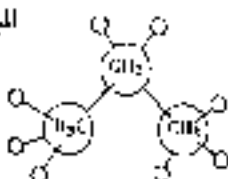
BUTANE AND ISOMERISM

١٥-٤ البوتان ، والتشاكل

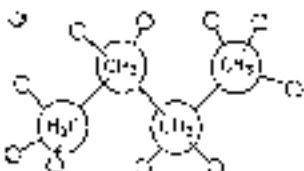
العضو التالي في مجموعة الألكانات هي البوتان ذات السيف C_4H_{10} ولكن هناك مركبان معروفان لهما نفس الصيغة الجزيئية ، أي ان هناك متشاكلين للبوتان . احدهما يطلق على -أ.م.م. والآخر على -أ.م.م. ، فكل منهما يكون غازا على درجة الحرارة العادية .

يسمى أحد هذين المركبين تورمان بوتان (٥ - بيوتان) (أي بيوتان هندي) ويسمى الآخر ايسوبيوتان (أي بيوتان متشكل) ، ففي ن - بيوتان ترتبط ذرات الكربون الأربع في سلسلته ، ويمكن اعتبارها كبروبان مرتبط بمجموعة ميثيل في الموضع النهائي . وأما ايسوبيوتان فيمكن اعتباره كبروبان مرتبط بمجموعة ميثيل في الموضع الوسطي ، ويشار إلى ن - بيوتان باسم هيدروكربون ذي سلسلة مستقيمة بينما يشار إلى ايسوبيوتان باسم هيدروكربون ذي سلسلة متفرعة . ومن المهم أن ذرات الكربون في الهيدروكربون ذي السلسلة المستقيمة لا تقع في خط مستقيم .

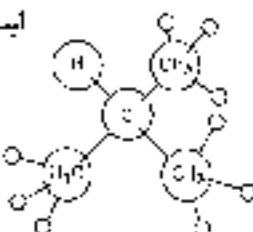
المربوبان



ن - بيوتان



ايسوبيوتان



وتستمر صيغة الترميم الرمزي المسطوح للالكانات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مع زيادة عدد ذرات الكربون في جزيء الألكان ، فكل زوايا الروابط تقارب 109° ، وطول كل من روابط C—C يساوي $1.54 \text{ \AA}$ وطول كل من روابط C—H يساوي $1.09 \text{ \AA}$ ، ولكن إمكانية التفرع وعدد التشكلات الميكانيكية يتزايد بسرعة . فبنظر البيوتان C_4H_{10} متشاكلين ويظهر البنزين C_6H_6 ثلاثة أشكال (الشكل 10 - 14) ، وهناك ٣٥ متشكلا للنفثان $C_{10}H_{22}$ وحوالي ٧٠ مليون متشاكل ممكن لتتراكونتان $C_{20}H_{42}$.

وعندما نفهم تركيب الألكانات يصبح مناسباً استعمال حيف أكثر إيجازاً للكتابة بسرعة ، وعلى سبيل المثال ن - بيوتان ، $CH_3-CH_2-(CH_2)_2$ ، ايسوبيوتان $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ ، وايسونفان يكون $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-CH_3$.

NOMENCLATURE

التسمية :

إن تركيب الحزيمات العشوية يمكن أن يصبح معقداً جداً ، فقد عرفت في مرحلة مبكرة ضرورة إيجاد تسمية مناسبة لجعل أكثر من أسماء المركبات العشوية معتبة

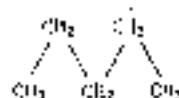
على أسماء الألكانات العادية و ذات السلسلة المستقيمة، ويبين الجدول (١٥-٢) أسماء الألكانات العشرة الأولى . ويلاحظ أنه بعد البيوتان ، نبتق بادئة كل اسم من العدد اليوناني أو اللاتيني، الذي يبين عدد ذرات الكربون في الجزيء . أما لاحقة الاسم $-ane$ فبين أن المركب هو ألكان . وهكذا يكون أوكتان مركب نحوي جزيئته على ثماني ذرات كربون في السلسلة . ويجب أن تحفظ أسماء الألكانات العشرة الأولى عن ظهر قلب لأن تسمية المركبات في الكيمياء العضوية تعتمد إلى حد كبير عليها .

الجدول (١٥ - ٢) : أسماء الألكانات العشرة الأولى .

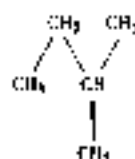
المركب	الرمز
ميثل	CH_4
إيثان	C_2H_6
بروبان	C_3H_8
بيوتان	C_4H_{10}
بتان	C_5H_{12}
هكسان	C_6H_{14}
هبتان	C_7H_{16}
أكتان	C_8H_{18}
نونان	C_9H_{20}
ديكان	$C_{10}H_{22}$

وفي التسمية المنهجية يعتمد اسم المركب العضوي على عدد ذرات الكربون في أطول سلسلة كربونية . ويبين الشكل (٥-١) الهيكل الكربوني لشكل البنزان الذي يسمى إيثوبينان ؛ ولكن الاسم السويقتان ليس اسما منهجيا ، إن أطول سلسلة له أربع ذرات كربون ؛ ولهذا فهو أحد مشتقات البيوتان ولديه مجموعة ميثل $-CH_3$ مستبدلة على السلسلة . وهذا يجب أن يبين الاسم مكان ارتباط مجموعة الميثيل ، فإذا تمنا توزيع ذرات الكربون في السلسلة من الشمال إلى

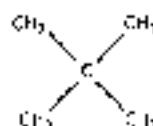
نظائر البنتان



البنتان العادي

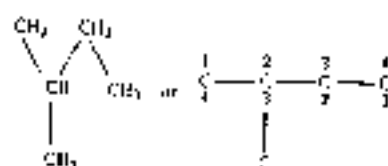


إيزوبنتان (٢ ميثيل بيوتان)



نيو بنتان (٢،٢ - ديميثيل البروبان)

الشكل (١٥-٤) : نظائر البنتان



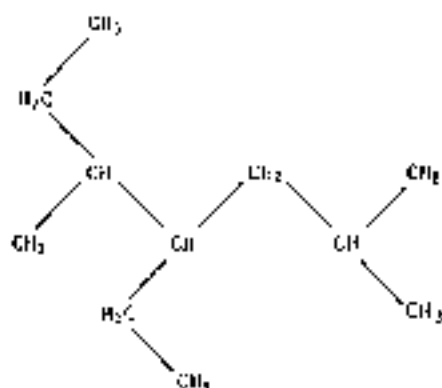
الشكل (١٥-٥) : ببتول ٢ - ببتول بيوتان $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$. وقد حذفت

ذرات الهيدروجين عن قصد .

البنتان ، 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 (١٥-١٥) هو ٢ - ميثيل بيوتان-
 ويعني الاسم ان هذا المركب اكان (— ان) ، وان اطول سلسلة تحتوي على
 اربع ذرات كربون (بيوت —) ، وانه يوجد بدبل عبارة من مجموعة ميثيل تقع
 على ذرة الكربون رقم ٢ (١ - ميثيل) .

والحقيقة انه في هذه الحالة نعتبر النسبية ٢ - ميثيل بيوتان زائدة عنه
 الحاجة، لانه لا يمكن أن يكون هناك أي ميثيل بيوتان غير ٢ - ميثيل بيوتان . ان
 ذرتي الكربون الداخلتين متكافئتان وكل منهما يجب ان تعتبر ذرة كربون رقم ٢ .
 ولما فرنا الكربون المتطرفتان ١ و ٤ فهما كذلك متكافئتان ، اذا استبدلنا
 مجموعة ميثيل على اي منهما فلن ينتج ١ - ميثيل بيوتان ، او ٤ - ميثيل



او



C

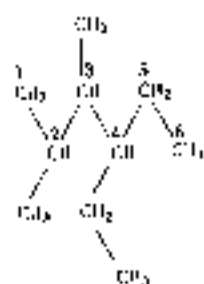
C

الشكل (١٥ - ٦) : طريقان لتمثيل ٢ ، ٥ - ديميثيل - ٤ إيثيل هيكسان .

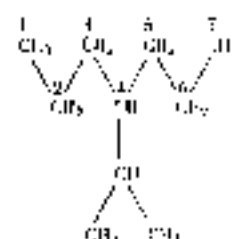
ذرات الهيدروجين ليست مبينة في الشكل .

بيوتان بل ٤ - بنتان ، لأن أطول سلسلة تحتوي على خمس ذرات كربون ، لهذا فالبيثيل بيوتان الوحيد الممكن هو ٢ - ميثيل بيوتان .

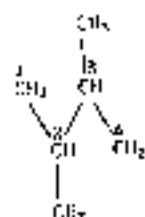
وبين الشكل (٥١-٦) ، الكاتا يحتوي على ١١ ذرة كربون ، ولتسمية هذا المركب ننسحب عن أطول سلسلة كربونية ، وهذه السلسلة تحتوي على سبع ذرات كربون ، فلهذا يكون المركب هيكسان . وإذا بدأنا بالترقيم من الشمال إلى اليمين نحصل على بدائل على ذرات الكربون ذات الأرقام ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ، أما إذا بدأنا بالترقيم من اليمين إلى الشمال فنحصل على بدائل على ذرات الكربون ذات الأرقام ٢ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ، وحيث أن أصغر مجموعة من الأرقام هي ٢ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ، فلذا نبدأ بالترقيم من اليمين إلى الشمال . والبدايل على ذرات الكربون ٢ و ٤ و ٥ هما مجموعتا ميثيل . ولما البديل على ذرة الكربون ٤ فيحتوي على ذرتي كربون واسمه إيثيل (من الإيثان C_2H_6) ، فاسم هذا المركب إذن ٢ ، ٤ ، ٥ ثنائي ميثيل



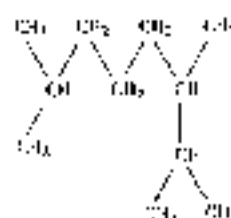
(ب) ٢ ، ٤ ، ٥ - ثايمثيل
إثيل هيكسان



(أ) ٤ - إيزومرويل هيكسل



(د) ٢ ، ٤ - ثايمثيل بيوتان



(ح) ٢ ، ٤ ، ٦ - ثنائي
ميثيل الاوكتان

(الشكل (٥١-٧) : مركبات بعض الألكانات مع أسمائها المنهجية

٤ - إيثيل الهيبتان 2,5-dimethyl-4-ethylheptane . لاحظ ان عدد المرات التي يظهر فيها بديل الميثيل بتبين بالباقة n تلي n او - di ، ولا يكفي كتابة 2,5-methyl البدائل . والاسم ٤ إيثيل - ٢ ، ٥ - ثنائي ميثيل الهيبتان 4-ethyl-2,5-dimethylheptane يمكن قبوله ولكنه من المعتاد تسمية "صفر بديل" أولاً .

لقد رأينا ان مجموعات الميثيل ، $-CH_3$ ، والإثيل ، $-C_2H_5$ ، تعمل كبدائل . وكذلك تعمل جذور عضوية أخرى كبدايل وتشتق اسمائها من الإلكانات المحتوية على نفس العدد من ذرات الكربون . فان $-C_3H_7$ يسمى بروبيل ، $-C_4H_9$ يسمى بيوتيل ، ألخ . وهناك جذران مشتقتهما من البروبان ، أحدهما هو جذر n - بروبيل $-CH_2-CH_2-CH_3$ والآخر هو جذر الإيسوبروبيل

$$\begin{array}{c} | \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$$

وبين الشكل (٤-٧) الكاتات أخرى واسماءها المنهجية .

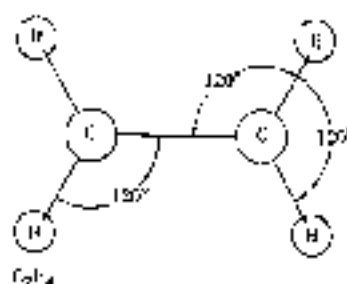
ALKENES, OR OLEFINS

الإلكينات 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} ويسمى **الكينات أو أوليفينات** .

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 - أ) .

نوحى هندسة جزيء الإيثيلين ، بأن sp^2 ، أو التهجين الثلاثي ، يتضمن في الربط . والحالة الأساسية الإلكترونية لذرة الكربون هي $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ وحالة $2p^2$ المهجنة هي $2p_x^1, 2p_y^1, (sp^2)^0, (sp^2)^0, (sp^2)^0$. وكذلك أفلاك sp^2 تقع تقريباً على نفس مستوى طاقة $2p$ المهجنة . ولهذا ، وبناء على قاعدة هوند ، فإن الإلكترونات لنلا أفلاك sp^2 الثلاثة وثلث $2p$ واحد بعد الآخر ، كما يوجد أربعة أفلاك نصف ممتلئة في الحالة المهجنة . ان محاور أفلاك sp^2 متحدة



النسكل (١٥ - ٨) : الإيثيلين جزئيء مستو متماثل .

المستوى ، كما أن الزوايا بين المحاور المتجاورة فيها نسليوي ١٢٠° (انظر —
النسكل ١٥ - ١٩) . ومحور الفلاك $2p_z$ غير المنهج عمودي على سطح مسطح
افلاك sp^2 (النسكل ١٥ - ٩ ب) .

وكما نرى فإن افلاك sp^2 ، ستكون مهبة لتشكل روابط سيجما σ ،
وسيتكون تلك sp^2 متضمنا في رابطة باي π . وبين النسكل (١٥ - ١٠) كيف
تتضمن افلاك sp^2 في ربط جزئيء الإيثيلين ، وتكون كل ذرة كربون ، روابط σ
مع ذرتي هيدروجين ، بواسطة تراكب افلاك sp^2 للكربون مع افلاك $1s$
للهدروجين . وتتماسك ذرتا الكربون كذلك بواسطة رابطة σ المكونة من
تراكب overlap افلاك sp^2 على كل ذرة كربون . ولوجود افلاك $2p_z$
النصف المعبأة ، فإن ذرات الكربون متضمنة أيضا في تكوين رابطة باي π
(النسكل ١٥ - ١٠ ب) ، يوجد رابطة مزدوجة بين ذرات الكربون ، ونحن نرى
العادة نكتب صيغة الإيثيلين هكذا : $H_2C=CH_2$. ولكن جميع التماسيل المبينة
في النسكل (١٥ - ١) متضمنة .

والإيثيلين هو أبسط عضو في سلسلة الألكينات . ونعتبر أعضاء هذه السلسلة
غير مشبعة ، لأن كل ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات أخرى ، والحد الأقصى
لعدد الذرات التي يمكن أن يربط معها الكربون هو أربعة كما هو الحال نسبي
سلسلة الألكانات .

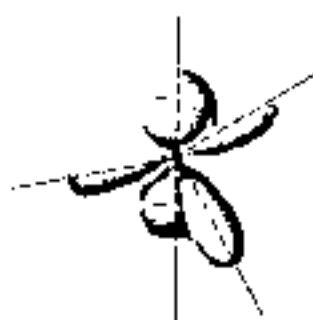
والعضو التالي في سلسلة الألكينات يسمى برويلين C_3H_6 . وكما نرى
الاسم فهناك ثلاث ذرات كربون ورابطة ثنائية في الجزئيء . ويمكن اعتبار
البرويلين كإيثيلين حلت مجموعة ميثيل محل إحدى ذرات الهدروجين التي فيه .



بـ - الثلاثة أفلاك $3p$ هجينة

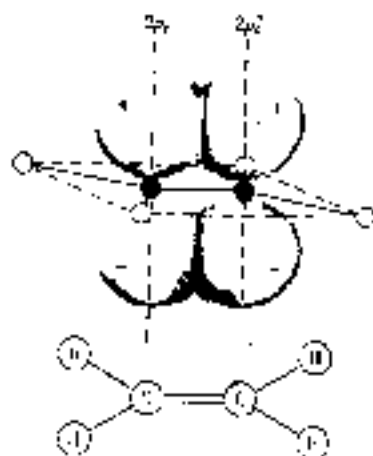


١ - فلك هجين $1s$



جـ - محور فلك $2p$ عمودي على مستوى أفلاك $2p$

الشكل (١٥ - ٩) : التهجين ثلاثي التماثل ، أو تهجين sp^3



بـ - مكون رابطة π بداخل أفلاك $2p$ المتوازية على ذرات الكربون المجاورة



١ - تركيب رابطة π في الأثيلين

الشكل (١٥ - ١٠) : الروابط في جزيء الأثيلين

ويمكن تفسير تركيب الجزيء حول الترابط الناشئة في حدود نهج sp^3 (انظر الشكل ١٥ - ١١ : . ويعنى هذا ان كل الذرات في جزيء البروبيلين تقع في نفس المستوى باستثناء برونوتات مجموعة الميثيل ، ونحفظ مجموعة الميثيل بالشكل الرباعي الاسطويح للالكينات .

ولعلك قد قدرت نفسك ، ان العضو التالي في سلسلة الالكينات انما هو مركب سيوبلين ، C_4H_8 ، ويوجد ثلاث تركيبات الكينية بخلافتهقابل الصيغة C_4H_8 ، فاذا اعتبرنا البيوتلين كأحد مشتقات البروبيلين قبلكاننا ان نرى امكانية وجود المشتكالات الثلاثة ، اذ يمكننا ان نضع مجموعة ميثيل بدلا من ذرة هيدروجين على اى من ذرات الكربون الثلاثة في البروبيلين ، كما هو مبين في الشكل (١٥-١٢) . (التالى من مشتكالات البيوتلين : ١ ، ٢) يحويان على سلاسل مستقيمة من اربع ذرات كربون ، في حين ان واحدا من المشتكالات (ب) منحرف ويحوي على ثلاث ذرات كربون في اطول سلسلة له . وتنبع اسماء الالكينات ذات الازواج الجزئية الاعنى صيغة التسمية التي طورت للالكينات . فالبنين . هو الالكين ذو خمس ذرات كربون ، C_5H_{10} ، وهكسين هو الكين ذو ست ذرات كربون ، C_6H_{12} . وهله جرا . واذا اخذنا فلم رصاص وورقة ، وبدلنا برسم بعض المركبات فم نجد ان عدد المشتكالات الممكنة للالكينات ، تزداد سرعة مع زيادة الوزن الجزيئي . ومرة اخرى فان التعقيدات التركيبية الناتجة تتطلب منا تسمية منهجية .

لدرير الاسم المناسب لالكين معين ، يجب عليك (١) ايجاد اطول سلسلة من الذرات المحيوية على الرابطة الثانية ؛ (٢) ترتيب ذرات الكربون بحيث يكون موضع الرابطة الثانية سلا بلا منفر رقم يمكن ؛ و (٣) بيان اسماء ومواقع جميع البدائل .

ان انطين ليس بالاسم المنهجي الاول عضو من سلسلة الالكينات ، ولكنه هو الاسم الذي يستعمله الكيميائيون عادة ، اما الاسم الصحيح نشتق من الاتكان الذى يحوى على نفس عدد ذرات الكربون ، وهذا هو الايثان . فنضيف الى المقطع ايث - المتعلق - ين كلاحقة فنحصل على ايثين وهو الاسم المنهجي للمركب وبالطريقة نفسها فان التسمية المنهجية للبروبيلين والبوتيلين هي بروبيين وبيوتين على التوالي . ومن المقبول استعمال الاسماء الشائعة كاثيلين وبروبيلين للالكينات ذات الوزن الجزيئي المنخفض ولكن يجب استعمال الاسم المنهجي

للمركبات ذات الوزن الجزيئي العالي .

ملحوظة : يمكن أن يكون الاسم المشتق عاما أو محليا ، ولكنه يختلف عن الاسم المنهجي لأنه

لا يرتبط مع التركيب .

ويظهر الشكل ١٥ - ١٢ الأسماء المنهجية لمشتقات C_nH_{2n} ومنه نرى أن ١ -

بيوتين (الشكل ١٥ - ١٢) فيه أربع ذرات كربون في السلسلة المحتوية

على الرابطة الثنائية ، وتعني البادئة ١ - أن الرابطة الثنائية تربط ذرتي الكربون

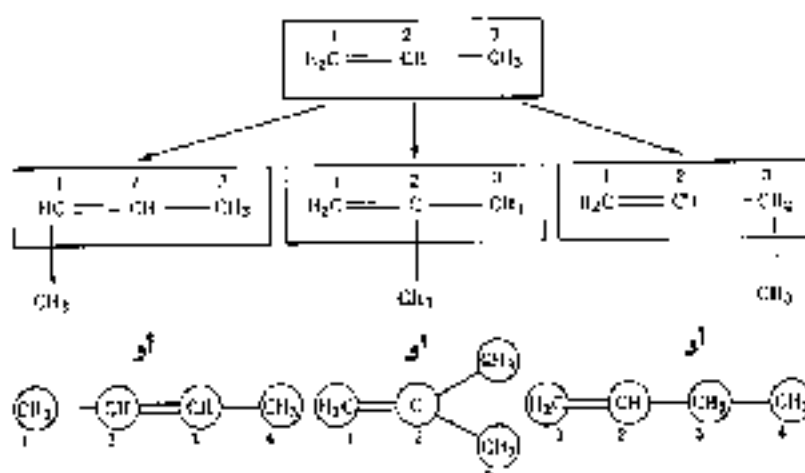
١ و ٢ . ولذا ابتداء العد من الميمين إلى الشمال لكن الاسم ٣ - بيوتين +



أو



الشكل (١٥ - ١١) : بروبيين (بروين)

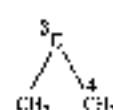
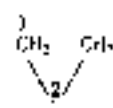


(ج) ١ - بيوتين (ب) ٢ - ميثيل بروين (ف) ٢ - بيوتين C_4H_8

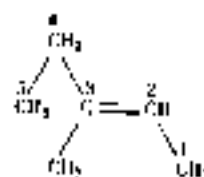
الشكل (١٥ - ١٢) : البيوتين (البيوتين)

لذا فإن ١ - بيوتين و ٢ - بيوتين هما اسمان لتركيبين متطابقين ولكن حسب
العرف المسموع وهو القياسي باختيار أصغر رقم ممكن يكون ٢ - بيوتين غير
مصحح .

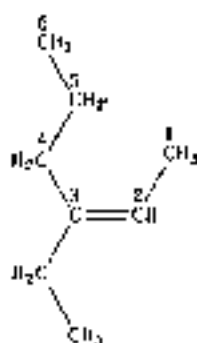
ويكون الشكل (١٥-١٢) المركب ٢ - بيوتين الذي يحتوي على سلسلة
مكونة من أربع ذرات كربون ورابطة ثنائية من ذرتي الكربون ٢ و ٣ . تحتوي
على سلسة في ٢ - ميثيل بروبين ، على ثلاث ذرات كربون ، ورابط ثنائي يربط
ذرتي الكربون النهائية والمتوسطة (الرقم ٢) . وهناك مجموعته ميثيل على ذرة
الكربون رقم ٢ . (البادئة ٢ - لا تشير الى موقع الرابطة الثنائية) ، ولا حاجة
في البروتين للانتقال الى موقع الرابطة الثنائية (ويبين الشكل (١٥-١٣))
التركيبات واسماء الاكينات الأكثر تعقيدا .



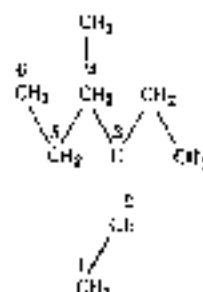
أ ب (٢ ، ٢) ثنائي ميثيل - ٢ بيوتين



١ (٢ - ٢) ميثيل - ٢ - بيوتين



١ (٢ - ٢) ميثيل - ٢ - بيوتين



١ (٢ - ٢) ميثيل - ٢ - بيوتين

الشكل (١٥ - ١٣) : تركيب وتسمية بعض الاكينات

الإلكاينات أو الأسيتيلينات

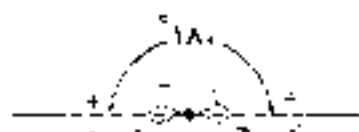
ALKYNES, OR ACETYLENES

الاسيتيلين هو هيدروكربون قابل للاحتراق ويشتمل عادة للحام . وصيغته الجزيئية هي C_2H_2 ، وهو أول عضو في سلسلة من المركبات تدعى بالإسيتيلينات أو الإلكاينات ذات الصيغة العامة C_nH_{2n-2} .
وتدل دراسات التركيب الجزيئي على أن C_2H_2 جزيء خطي مما يوحي بأن ذرة الكربون قد تكون بنفسية في تهجين sp كما هو الحال في BeF_2 و $MgCl_2$.

ولندارت الأشكال الإلكترونية لحالة الأساس الإلكتروني وحالات تهجين sp ، للكربون :

حالة الأساس الإلكتروني : $C: 1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$

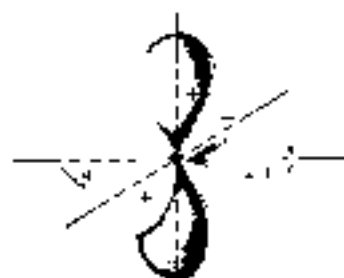
حالة تهجين : $C: 1s^2, (sp)^1, (sp)^1, 2p_y^1, 2p_z^1$



(ب) أفلاك هجينة - ذرة للكربون



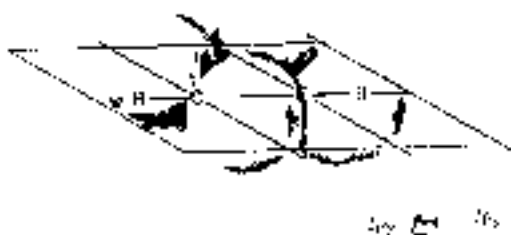
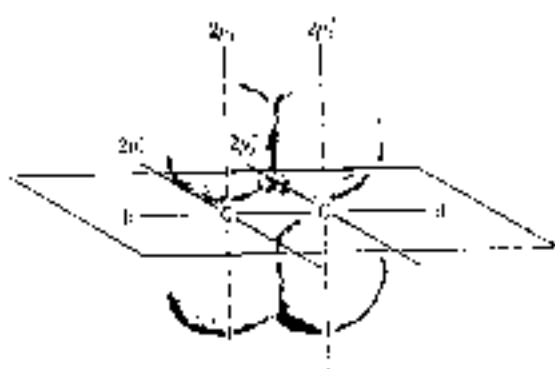
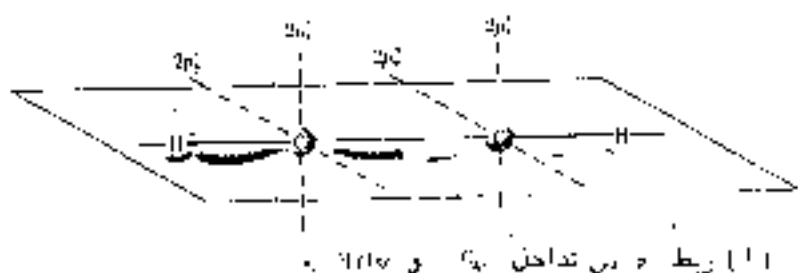
(أ) ذرة هجين - sp



(ج) مزيج من أفلاك رابطة ، الأجزاء السالبة من ذرة المهجن محذوفة

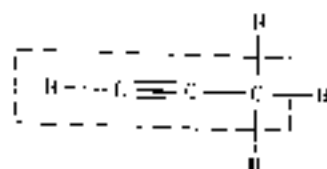
الشكل (١٥ - ١٤) : أفلاك الترابط في الكربون المهجن sp .

وكما هو مبين في الشكل (١٥ - ١٤) ، فإن قلبي التهجين sp يقعان على خط مستقيم واحد ، ووضعهما متالي لتفسير تركيب الأسيتيلين ، أضف إلى ذلك أن هناك فلكن sp غير متجهين على كل ذرة ، وهذان الفلكنان باستطاعتهما مركز روابط باي π بواسطة التركيب المتوازي ، وكما سنرى ترتبط ذرات الكربون في الأسيتيلين برابطة واحدة من نوع سيجما σ و رابطتين من نوع باي π ، ولذا يقول الكيميائيون بأن الأسيتيلينات (أو الإلكانات) تحتوي على رابطة ثلاثية $H-C\equiv C-H$.

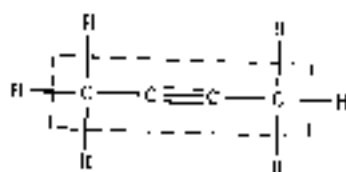


الشكل (١٥ - ١٤) : الروابط في الأسيتيلين C_2H_2

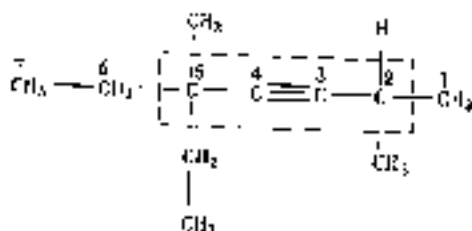
نرى في الشكل (١٥ - ١١) كيف يكون % فلكا sp لكل ذرة كربون ، التركيب الخفي لرابطة سيجما σ لمركب الأسيتيلين ، يكون ذرناً الكربون رابطة سيجما σ كربون - كربون بمركب أملاك sp ، وكل ذرة كربون ترتبط بواسطة رابطة سيجما σ مع الهيدروجين بمركب sp الكربون مع الهيدروجين ، وكذلك بين الشكلان ١٥ - ١٥ ب و ج كيف بمركب



(١) بروميان



(٢) بيوتايين



(٣) ٥ - ثنائي ميثيل - ٢ - إيثيل - ٣ - ميثاين

الشكل (١٥ - ١٦) : تركيب وتسمية بعض الألكاينات ، ويلاحظ ان الجزء الخطي من كل جزيء قد وضع داخل صندوق .

أغلاك $2p_x$ و $2p_y$ لتكوين روابط باي π

وتميز المركبات الاستيلينية أو **الأكينات** رابطته الكربون - كربون الثلاثية .
وقسم هذه المركبات بطريقة مماثلة لتسمية الأكينات ، إذ يعطى اسم الاستيلين
المثبتي ؛ على اسم 'الأكن' المنافر ، وهو 'إثن' ، ويستعمل 'اللاحق' - 'أين'
للدلالة على أن المركب هو الأكين . وهكذا يكون اسم الاستيلين 'إيثين' . وبين
الشكل (١٥ - ١٦) ، أسماء بعض الأكينات ذات الوزن الجزيئي الأعلى مع
تركيباتها المنظرة .

الكيمياء المقارنة للأكانات ، THE ALKANES, ALKENES, AND ALKYNES والأكينات والأكينات :

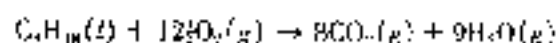
تختلف السلاسل الهيدروكربونية الثلاث للأكانات والأكينات والأكينات
كثيراً في صفاتها الكيميائية . فالأكانات تعبر مشبعة وغالباً ما يشار إليها باسم
سارافينات *paraffins* ، وتعني هذه التسمية « النبة ضعيفة » . ومن هذه
الأسماء يمكن أن نستنتج أن الأكانات هي فسبباً غير نشطة في التفاعل .

تفاعلات الأكانات : Reactions of the alkanes

بما أن الأكانات تسعمل عادة كوقود ، إذ يمكن اعتبار عملية الاحتراق لها
من أهم تفاعلات هذا النوع من المركبات . وينتج عن عملية الاحتراق هذه :
 CO_2 و H_2O كغازات ، شريطة بوانر كمية كافية من الأكسجين .



مثال

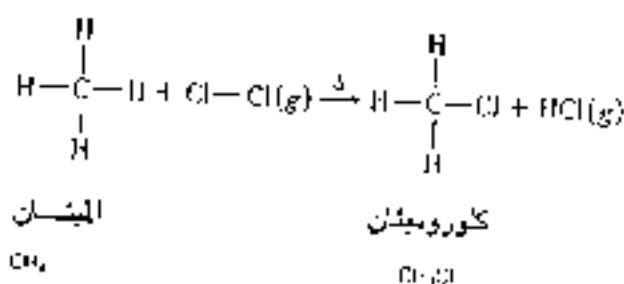


أكنان

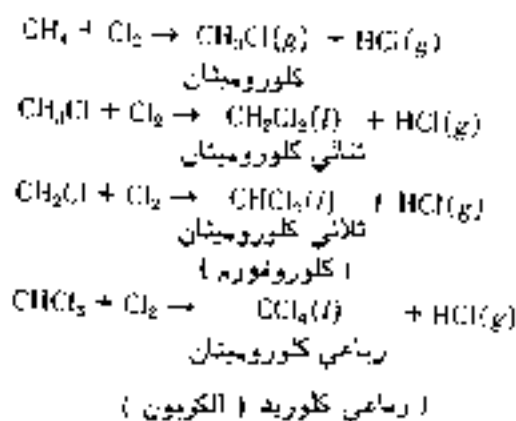
وهذه هي أنواع التفاعلات التي تحدث في الآلة الغازية . ومن سوء الحظ
أن الأحوال في هذه الآلة لا تسمح بالاحتراق الكامل ولهذا يتكون أول أكسيد

الكربون المصاحبة CO وينسرب إلى الجو . وإضافة إلى ذلك ، فإنه نتيجة لمرجات الحرارة العالية ، ويسبب أن الهواء ذو المستعمل للاحتراق ، فإنه ينتج أكاسيد النيتروجين NO و NO₂ خلال عملية الاحتراق الداخلي للهيدروكربونات . وهذه الأكاسيد هي خواص غازية سريعة التفاعل ، ومضرة جدا للكائنات الحية ، وكذلك فهي أحد أسباب تلوث الهواء الذي في جو منطقتنا ، إذ تلوث هذه الغازات الهواء الجوي والمجري المائية .

وتستعمل الألكانات لإنتاج المذيبات المهيئة ، فمثلا يتفاعل الميثان مع الكلورين لإنتاج أربعة مشتقات مفيدة ، ويعتبر التفاعل بين الميثان والكلورين مثلا على تفاعل الإبدال ، وهو تفاعل مميز للألكانات .



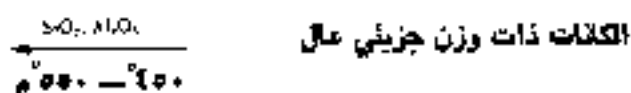
لاحظ أن التفاعل يتطلب على تبديل ذرة هيدروجين بذرة كلور . ولكي يتم هذا التفاعل يجب أن يقطع رابطة C-H ورابطة Cl-Cl ، ويكون تفاعل الإبدال عادة بطيئا ويحتوي على نتاج غازي ثانوي مثل HCl(g) . ويمكن أن يجري التفاعل بين الميثان والكلور حتى يستبدل جميع ذرات الهيدروجين وقد نعلمنا التحكم بهذا التفاعل لكي يتمكن من إنتاج أي ناتج نرغب فيه :



وتعتبر البيانات الأربع المعالجة بالكحول مذيبات مفيدة لأذابة الربريت والقطر ، وكذلك هناك صفات محدودة للكثروغوروم الذي كان يستعمل على نطاق واسع لأغراض طبية حتى وقت قريب . وينتج الإيثان والبروبان كذلك مذيبات مفيدة عند معالجتها بالهالوجينات .

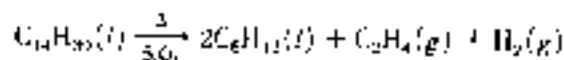
ويكون الغازولين على الاكثفية من خليط من الكافيات متفرعة السلاسل ، وهيدروكربونات غير مشبعة ، محتوية على ذرات كربون بنزوح عددها ما بين 12 و 14 . ويعتبر الجزء الكبير من البترول الطبيعي من الكافيات ، ذات اوزان جزيئية أعلى بكثير من هذا ، مما يجعلها غير صالحة كوقود للسيارات . وبحول كيمابو المبرول أجراء البترول ذات الاوزان الجزيئية العالية الى مواد ذات وزن جزيئي أقل ، ومتفرعة السلاسل ، وغير مشبعة ، وذلك بالاحتلال الحراري *pyrolysis* ، والتكسير الكساي ، أو التفكك ، الذي يتم بتسخين المواد الى درجات حرارية عالية . فبحول الاحتلال الحراري التكتات ذات الاوزان الجزيئية العالية ، في غياب الاكسجين أو الهواء ، الى وقود اكثر قوة للالات الغازولينية ، وإلى مواد اولية ثمينة لصناعات المطاط واللاستيكات والانسجة .

وبوجه عام ، عندما تمرر البخرة التكتات ، عالية الوزن الجزيئي الساخنة ، فوق حواجز (عوامل مساعدة) مثل السيليكا SiO_2 ، أو الألومينا Al_2O_3 ، تحدث سلسلة معقدة من التفاعلات على سطح الحاضر (العامل المساعد) ، مما يؤدي الى فصل الروابط الكيميائية ، واعادة تنظيم الذرات وتجزيد البروتونات . وهذا يؤدي الى الناتج النهائي ، الذي هو عبارة عن مزيج من التكتات والتكتات متفرعة السلاسل ، وميثان ، وهيدروجين .



التكتات + الكثات متفرعة السلاسل + ميثان + هيدروجين

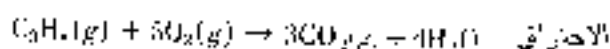
ويمكن زيادة انتاج احد المركبات باختيار الظروف المناسبة للانتقال الحراري . وبما أن جزيئات كبيرة تكسر الى جزيئات اصغر ، فإنه يطلق عادة على عملية الاحتلال الحراري للبترول : اسم *cracking* ، والتك مثلاً ، محدداً على هذا التفاعل المتضمن :



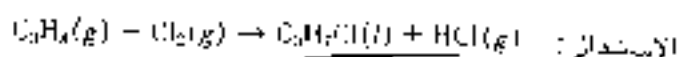
إيثيلين هكسين تتراديكان

يحضر الإيثيلين ، وهو أهم مادة أولية في صناعة البلاستيكات ، بواسطة التكسير البخاري ، الذي يتم بخفيف تركيز بخار الهيدروكربون بخار الماء ، ثم تسخينه على حوالي ٩٠٠°م . ومن المواد الأخرى ، ذات القيمة في الصناعات الكيماوية ، والتي نحضر بنفس الطريقة : البروبيلين ، البنتادايين والإيسوبرين . يستعمل الإيثيلين والبروبيلين لصناعة بلاستيكات البولي إيثيلين ، والبوليسبروبيلين . ويستعمل البنتادايين والإيسوبرين في صناعة المطاط الصناعي . وسبقت هذه المواد في السند (١٥ - ١٦) .

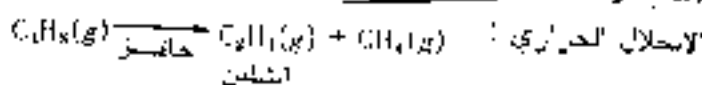
والخلاصة أن هناك ثلاثة تفاعلات مهمة تتعرض لها **الإلكينات** :



الاحتراق



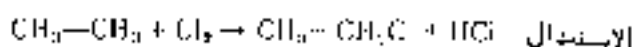
الإستبدال



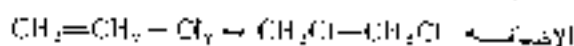
الاحتلال الحراري

تفاعلات الإلكينات والإلكينات : Reactions of the alkenes and alkynes

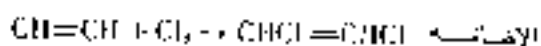
تفاعلات الإلكينات المميز هو **الإستبدال** ، وأما التفاعل المميز للهيدروكربونات غير المشبعة ، والتي تنضم الإلكينات والإلكينات ، فهو **الإضافة** . قسارن تفاعلات الإيثان ، الإيثيلين والإستين مع Cl_2 :



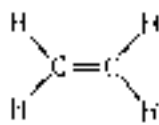
الإستبدال



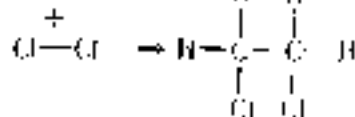
الإضافة



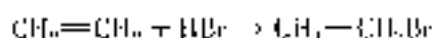
الإضافة



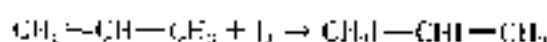
نتناول أن الكلور يضاف عبر الرابطة الثنائية



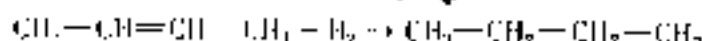
ولا نتج بمفاعلات الإضافية للهيدروكربونات غير المتشعبة أي نواتج ثانوية غازية ، في حين نتج تفاعلات الاستبدال للالكينات نواتج إضافية ، ويمكن أن نصاب الهالوجينات ، الهيدروكسيدات والهيدروجين عبر الروابط الثلاثية والتلاتية :



برومولتان

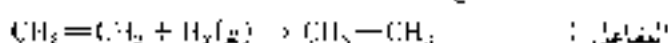


١ : ٢ - ثنائي اىودوروبان



ان هدرجة الأوليفينات Hydrogenation of olefins عملية هامة في

صناعة الإغذية، ومع أن هدرجة الايثين ليست مهمة بحد ذاتها ولكنها توضح



ايثيلين

ايثان

تدول الزيوت النباتية التي هي عبارة عن خليط من المركبات السائلة غير

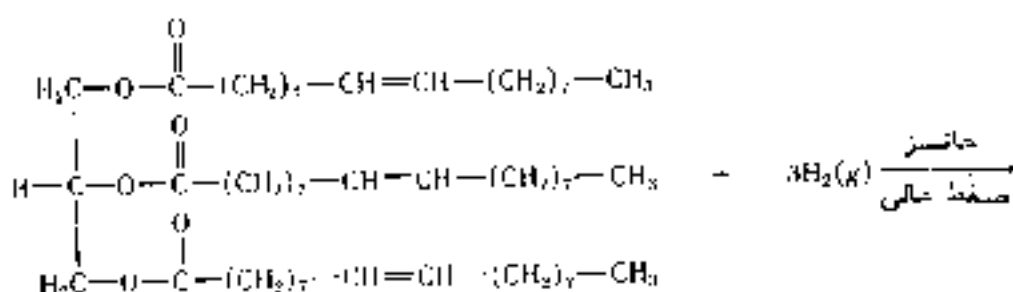
المتشعبة إلى مركبات صلبة مشبعة، بواسطة إضافة الهيدروجين بوجود حفاز

وسعت ضغط مرتفع ، ويعتبر جليسريل تراي أوليت *glyceryl trioleate*

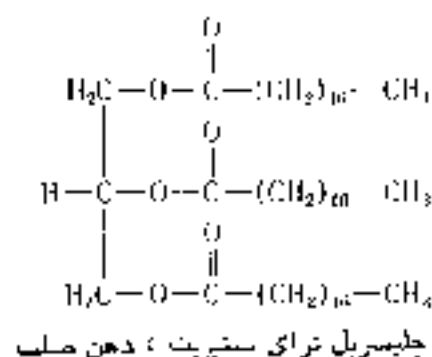
أحد المكونات الأساسية في الزيوت النباتية ، وهناك زيوت أقل اشباعا وتسمى

عادة *polyunsaturated* المعطشى ، وتبين المعادلات التالية هدرجة

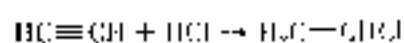
الجليسريل تراي أوليت *glyceryl trioleate*



جليسريل تراي أوليت (من مكونات الزيوت النباتية)



بدون انهدرجة يفصل زيت الفسقى في زبدة الفسقى ويطعمو على سطح
 المرطبات : ولهذا تساعد هدرجة الزيت على ابقاء زبدة الفسقى متجانسة
 : محضنة) . ونقد كانت الزيوت النباتية المهدرجة مثل كريسكو وسبراى مرغوبة
 جدا الى ان اكتشف علماء الكيمياء الحيوية العلاقة بين الدهون المشبعة وامراض
 الدورة الدموية . ولذا تفعل في وقتنا الحاضر ربة البيت الواعية لا تخطار
 الكوليسترول استعمال النعم غير المشبع : الزيوت العطشى) للطبخ .
 ويمكن التحكم في الاسماة في الروابط الثلاثية بحيث تحدث تدريجيا

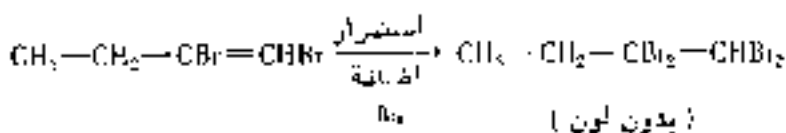
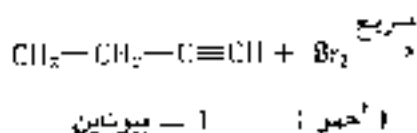
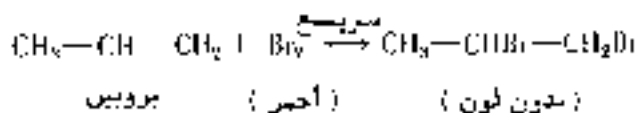


اسيتيلين كلوراييد
 (كلوروايثين)

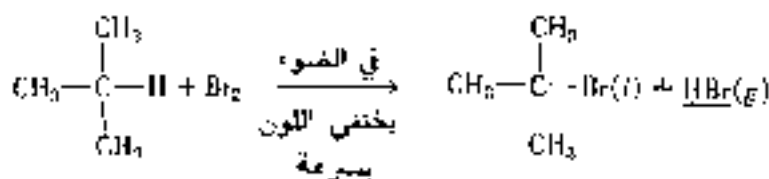
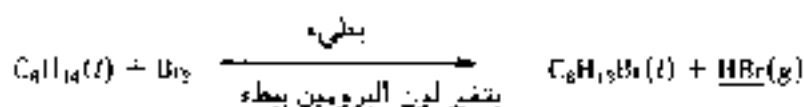


1 : اثنائي كلورايثان

نكس اكثر النوارق الكيميائية وضوحا بين الهيدروكربونات المشبعة وغير
 المشبعة في مقدرة هيدروكربونات غير المشبعة على التعرض لتفاعلات الاضافة
 الخى يمكن استعمالها لتمييز بين الالكانات والالكينات او الالكاينات . فمعالجة
 محلول البرومدين Br_2 الاحمر في رباعي كلوريد الكربون مع هيدروكربون غير
 مشبع (الكين او الكاين) : يخفض لون البرومدين بسرعة بسبب الاضافة
 السريعة المبرومين عبر الرابطة الثنائية او الثلاثية .



وننتج من هذه التفاعلات ناتج واحد فقط هو زيت بدون لون ، وعند معالجة نفس مطلق البرومين مع الكان يحصل عادة تفاعل استبدال بطيء جدا ، مما يجعل لون البروم الاحمر يتغير ببطء . وفي الضوء الساطع تتفاعل بعض الألكانات ، مثل الأيسوبيوتان ، بسرعة مع البروم . ويبرهن اتبعات غاز HBr الحامض والذي لا يذوب كثيرا في رباعي كلوريد الكربون على ان البروم قد تفاعل مع الألكان . وعلى سبيل المثال :



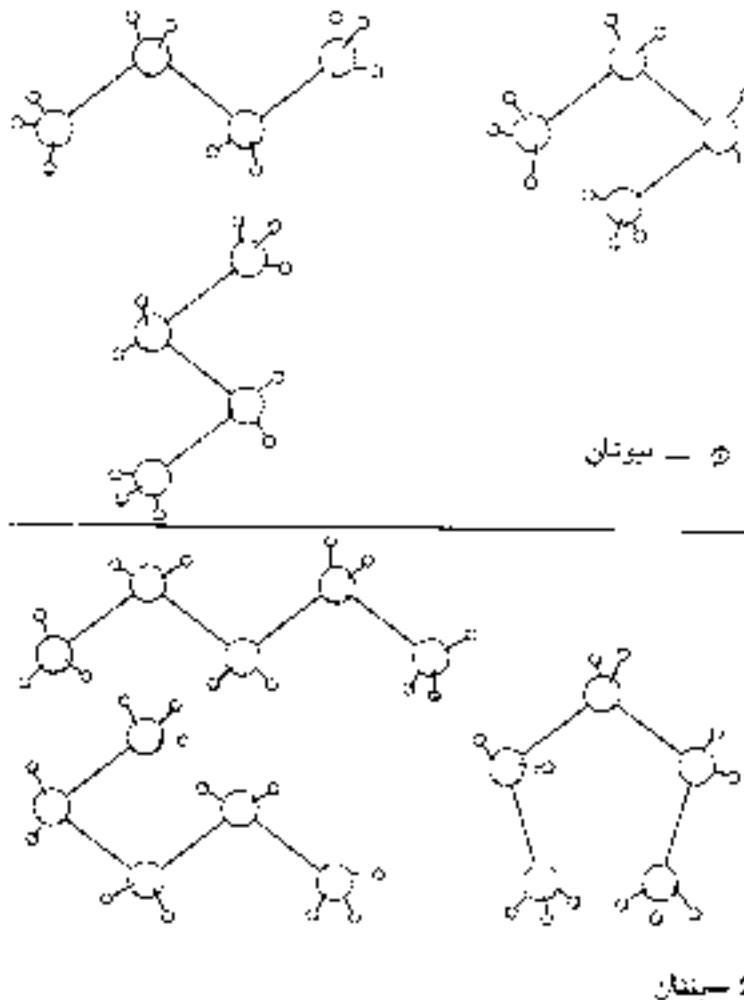
ايسوبيوتان

٢ - بروم - ٢ - ميثيل بروبان

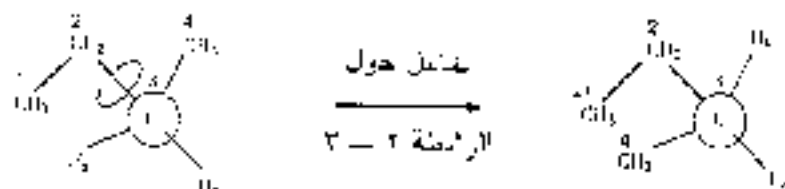
(٢ - ميثيل بروبان)

التفاعل الاول هو التفاعل العاذي البطيء بين الكان و Br_2 ، وفي التفاعل الثاني ، الذي يحدث بسرعة في الضوء الساطع ، يدل اتبعات متتابع الغاز ، على وجود الكان .

ان شكل تركيب الميثان ، والايثان والبروبان هو اصلا على هيئة هرم رباعي السطوح ونحدد المواضع النسبية للذرات بهذا النموذج . فاذ انتقلنا الى الجيوتان والالكانت الاعلى ، نجد هناك اكثر من ترتيب ممكن للذرات في خلال النموسودج الرباعي السطوح ، فنقول بعبارة اوضح ان لجزيئات كهذه اكثر من ٥ تشكيل « واحد . ونسى التنظيمات الخفيفة « تشكيلات « . وبين الشكل (١٥-١٧)

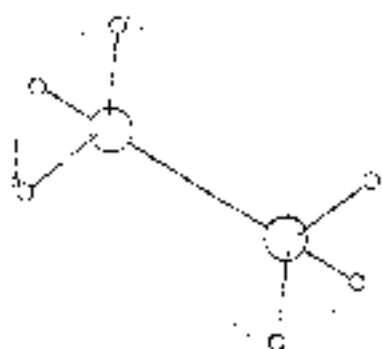


الشكل (١٥-١٧) تشكيلات ن - بروتان و ن - بنتان .

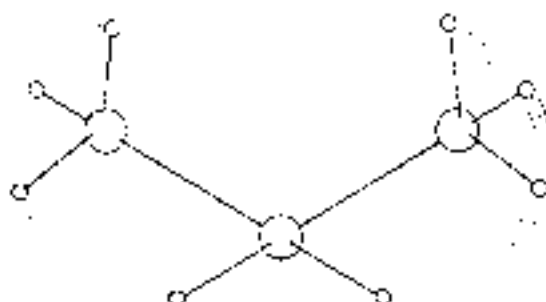


الشكل (١٥ - ١٨) : التحريك

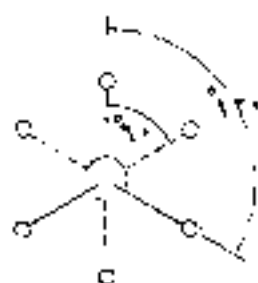
بين الفسيفسافات لمركب ن - بيوتان



(١١) إيثان



ب : إيثان



ج : إيثان

الشكل (١٥ - ١٩) : الدوران

« الحر » حول رابطة C-C في
الأمكانات .

ثلاث تشكيلات **أ** - **بيوتان** و **ز** - **بنزين** ، ولا تعتبر تشكيلات البيوتان (والبنزين) مركبات مختلفة ، لان النحول من واحد الى اخر يحدث بسهولة ، والطاقة التي تمتلكها هذه الجزيئات تجعلها تتناوب باستمرار بين التشكيلات الممكنة . وبما ان جزيئات الالكانات تنقلب باستمرار ، فانها يكون من الممكن ان يصعب الكا طويلة ، كثيرة المعرج ، في خلال النموذج الرباعي السطوح لهذه الجزيئات .

وينطوي النحول من تشكيل الى اخر على دوران حول رابطة كربون - كربون . ونرى هذا في الشكل ١٥-١٨ : حيث ان الدوران حول رابطة $C-C$ في البربان يمر بتشكيله الخيلى . ويحدث هذا النوع من التغير بسهولة كبيرة ونقول ان الدوران حول رابطة $C-C$ الاحادية غير مقيد . ويعني عدم مقيد الدوران حول رابطة $C-C$ في الالكان ، ان ذرات الهيدروجين ليست مثبتة في مواقعها ، كما هو مبين للابنان والبروبان في الشكل (١٥-١٩) .

وفي الحقيقة يواجه الدوران حول اي رابطة بعض المقاومة وعلى درجات الحرارة المنخفضة جدا ، حوالى درجة الصفر كـ ، عندما يحوي الجزيئات على طاقة ضئيلة جدا ، يمكن فوجد الجزيئات في التشكيل المنفصل . لكن بما ان الطاقة المطلوبة للدوران قليلة جدا ، فنحن ان هناك حرية دوران حول رابطة $C-C$ الاحادية على درجات الحرارة العادية .

وبين الشكل ١٥ - ١٩ ، نهوضا للابنان كما يظهر حوالى درجة الصفر كـ ، اذا نظرنا الى اسفل على الرابطة $C-C$ ، اثنا نرى ذرة كربون واحدة ملط وتكون الاخرى مختفية . اما ذرات الهيدروجين الست ، فتكون مرتبة وهي



(أ) سيس - ٢٤١ - ثنائي	(ب) ترانس - ٢٤١ -
كلورو ايثيلين ، درجة	دايكولورو ايثيلين ، ودرجة
الغليان ٦١ م° الكثافة ١.٢٩	الغليان ٨٤ م° الكثافة
غم/سم ^٣	غم/سم ^٣

الشكل (١٥ - ٢٠) : سيس - ترانس *Cis-trans* او التشاكل الهندسي

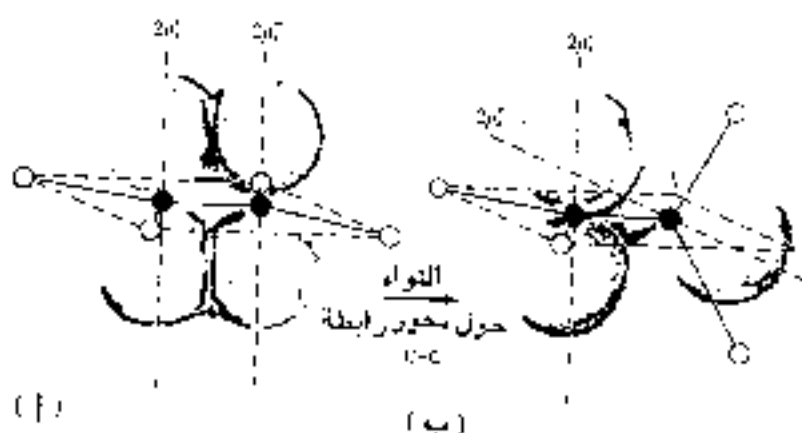
الجانبى والقطري .

مبينة في التشكيل المتفصل بعيدات عن بعضها بقدر ما هو ممكن في حدود التركيب
الرباعي السطوح للجزء .

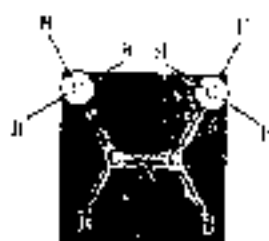
Geometric isomerism

التشكيل الهندسي

يؤدي ادخال رابطة مزدوجة لسي جزئي الى خفض بادلالت الموضع التي يمكن
لذرات الجزئي، القيام بها لان الدوران حول رابطة C-C المفردة بنقيده . لهذا
فيمكن ان يكون للجزيئات ذات الصيغة الجزيئية الواحدة والربط الداخلي الواحد
تركيبات مختلفة . مثلاً ، هناك مركبان باسم ١ ، ٢ ، ٣ - ثنائي كلوراينثيلين
(الشكل ١٥ - ٢٠) . وعندما تكون ذرات الكلورين على جانب واحد مسمين
الرابطة المزدوجة نحصل على تشاكل جانبي *cis isomer* ، وعندما نكونان على
جانبيين متضادين من الرابطة المزدوجة نحصل على تشاكل قطري *trans isomer* .
وتختلف السمات 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 مقيد الدوران حول الرابطة المزدوجة في حدود نظرية الربط
المعطاة في ليند (١٥ - ٦) للايثيلين . ويبين الشكل (١٥ - ١٢١) افلاك $2p_z$
غير المهجنة على ذرات الكربون في الايثيلين . وبما ان محاورها متوازية فهي



الشكل (١٥ - ٢١) : عندما تحتوي الرابطة المزدوجة C=C بحيث لا
يعود الجزئي في نفس المستوى ، فان التداخل بين افلاك π يتقلص وبذا تنكسر
رابطة باي π .



سببي - ٢ - بيوتين



نرانز - ٢ - بيوتين

الشكل (١٥ - ٢٢)

التشكل الهندسي لـ ٢ - بيوتين ، المستطيلات اعلاه تتضمن ذرات الجزيئات التي تقع في مستوى واحد بسبب حركتها الدورانية المحدودة حول رابطة

تتراكب لحد كبير وتكون رابطة باي π ، وإذا قوى الجزيء ببطء حول الرابطة، فيمكن تقليل التراكب بين أفلاك $2p$ وهكذا على π م يكون التراكب في حده الأدنى ، أي أن الرابطة باي π تنعدم بعد ذلك ، كما هو مبين في الشكل ١٥ - ٢١ ب .

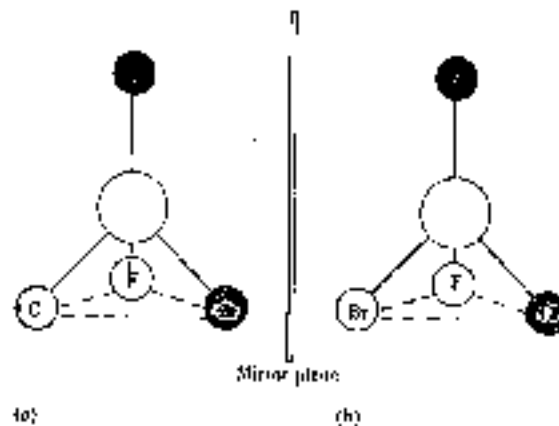
ويسمح تنظيم الذرات في الجزيء الأكثر ثباتا بالحد الأعلى من تراكب أفلاك الربط . لهذا، فإن أكثر التنظيمات ثباتا للأينيلين مستو، وأي محاولة للويه خارج المستوى، تقاوم بشدة . ونتيجة لهذا ، فمن الممكن أن تكون هناك إيثيلينات مستقبلية تبدي تشاكلا جانبيا - قطريا ، ومتى وجدت رابطة كربون - كربون مزدوجة في جزيء ، 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 انسطوح نوع آخر ممكن من المتشاكل لمستقات
الامتلاكات . فعندما ترتبط ذرة كربون مع أربع ذرات أو جذور مختلفة يصيبها
بالإمكان الحصول على تركيبين مختلفين . ويصور الشكل (١٥) — ١٢٣ المتشاكلين
الاشين لتطوروكلوروبروميثان CHFCIBr ، وهذان المتشاكلان هما
صورتان متطابقتان غير متراكبتين .

تسمى ذرة الكربون المرتبطة مع أربع ذرات أو مجموعات مختلفة بهذه الطريقة
ذرة كربون لا متماثلة *asymmetric*

ورب كان من الصعب أن نرى أن التركيبين في الشكل (١٥) — ٢٣ مختلفان .
أنه أسهل بكثير رؤية الفارق، ونعم هذا النوع من المتشاكل باستعمال النمساذج
النزبية، لأن هذه الظاهرة نتيجة عن ثلاثية أبعاد الجزيء . نفكر أن مفتاح هذا
النوع من المتشاكل هو أن الجزيئات لا يمكن أن تكون متراكبة . يمكننا أن نعمل
نمساذج ذرية للمركب CH_3FBr أو المركب CHF_3Cl وتكون النمساذج صورا
متطابقة، ولكن النمساور المتطابقة هذه ليست متراكبة ولا تمثل جزيئات مختلفة .
يسمى المتشاكل الناتج عن ذرة كربون لا متماثلة بالمتشاكل الضوئي، لأن الفرق
الوحيد لصفات المتشاكلات الطبيعية هو تأثيرها على الضوء .

وكما هو مبين في الشكل (١٥) — ٢٤ ، ينتج الضوء متجهات كهربائية



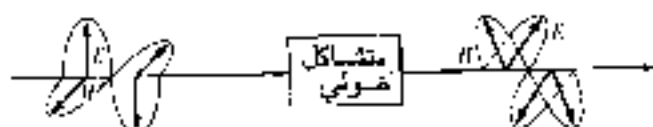
الشكل (١٥ — ٢٣)

المتشاكلان الضوئيان لـ CHFCIBr تطوروكلوروبروميثان

ومغناطيسية مجالية بتعامدة أثناء تحركها في الفضاء . وعندئذ
يخترق شعاع ضوئي عينة من متشاكل ضوئي ، بدور اتجاه المجالات الكهربائية
والمغناطيسية (انظر الشكل ١٥ - ٢٤) ، فتحدد هذه المتشاكلات بدور المجالات
باتجاه عقرب الساعة ، في حين يدورها الآخر في عكس اتجاه عقرب الساعة ولكن
بنفس المدى . نسمى هذه الخاصة من المتشاكل الضوئي بقوة الدوران الضوئية .

optical rotatory power وبين الجدول (١٥ - ٣) بعض خواص

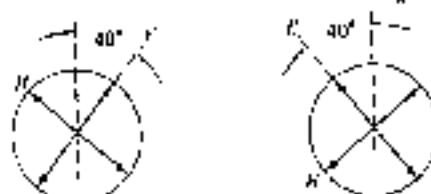
المتشاكلات الضوئية النشطة للمركب (١ - هايدروكسي - ٢ - ميثيل بيوتان) ،
وبين كذلك تركيب أحد المتشاكلات . وقد أشير إلى ذرة الكربون اللانمتازلة
بنجمة ، وتدل الإشارة (+) قبل الاسم بأن المتشاكل يملك قوة اندوران في اتجاه
عقرب الساعة .



(أ) عندما يمر حزمة ضوئية من خلال عينة من متشاكل ضوئي فإن اتجاه المجال
الكهربائي والمغناطيسي ينور .



(ب) أن تذبذب المجال الكهربائي (E) يحدث في المستوى العمودي قبل أن تمر
الموجة من خلال العينة .



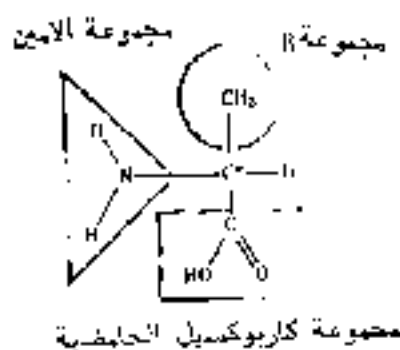
(ج) وبعد أن تمر الموجة الضوئية من خلال العينة ، فإن المستوى الذي يتذبذب
فيه المجال الكهربائي يكون قد دار .

الشكل (١٥ - ٢٤) دوران المجال الكهربائي والمغناطيسي بمتشاكل

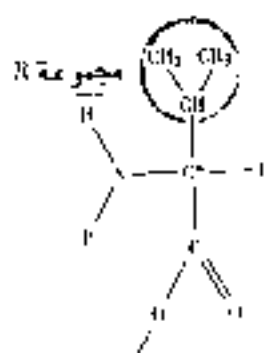
ضوئي .

وبين الجدول (١٥ - ٣) أن الصفات كلها متطابقة باستثناء طاقة الدوران النسوية التي تكون متساوية ولكن متعاكسة للمتناكبين .

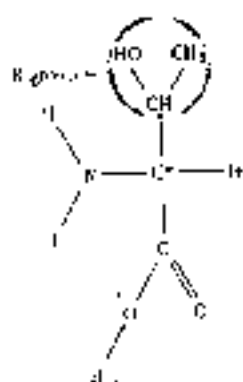
وهناك حوالي عشرين حامضاً أمينياً من أنواع (α -) التي تنتج منها انخلاق الحية بروتينات . وتحتوي هذه الحوامض على ذرة كربون لا متماثلة ، وقد بينت صيغ أربعة من هذه الحوامض في الشكل (١٥ - ٢٥) . ولسبب غير معروف ،



(١) الامين



(٢) ا غاليين



(٣) تري أوبين

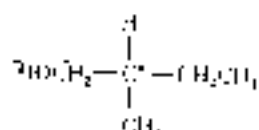


(٤) سيسنوادين

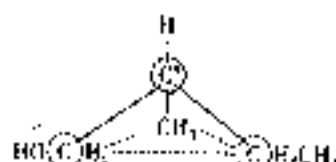
الشكل (١٥ - ٢٥) : الحوامض amino - الامينية

هناك واحد فقط ، من المتشاكلين الضوئيين الممكنين ، يحضر بواسطة الخلايا الحية ، ويستعمل لانتاج البروتينات . وسعود الى الحوامض الامينية والبروتينات في البند (١٦ - ٥) .

الجدول (١٥ - ٢) : صفات المتشاكلات الضوئية للمركب ١ - هيدروكسي - ٢ - ميثيل بيوتان



أو



(١ - ٢) - هيدروكسي - ٢ -

ميثيل بيوتان ،

المتشاكل الايسر للدوران

(١ + ٢) - هيدروكسي -

٢ - ميثيل بيوتان ،

المتشاكل ايمن الدوران

الصيغة

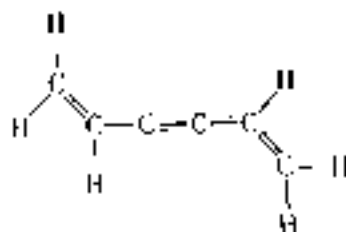
قوة الدوران للغرام الواحد	١٠ - ٩٠° (في اتجاه دوران عقارب الساعة)	١٠ - ٩٠° (في عكس اتجاه دوران عقارب الساعة)
درجه الغليان ° م	١٢٨	١٢٨
الكثافة ، غم/سم ^٣	٠.٨١٦	٠.٨١٦
معامل الانكسار	١.٤١٠٨	١.٤١٠٨

THE BENZENE MYSTERY

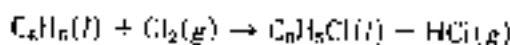
١٥ - ١٠ قصة البنزين الغامضة

البنزين ، واحد من اهم المركبات في جميع انواع الكيمياء ، وهو لا لون له وقدر لنبحر . وقد اكتشفه مايكل فارادي Michael Faraday في

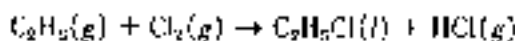
عام ١٨٢٥ في زيت الحوت المتحلل حرارياً ، وعندها بدأ الكيميائيين دراسة خواص هذا المركب ازدادت خبرتهم ، فقد دلت تحليل عناصره بأنه مكون من كربون وهيدروجين فقط ، وأن نسبة الكربون فيه تساوي ٩٢,٦٪ فحددوا له الصيغة التحريمية CH . وحيث أن لتراً من بخار البنزين على ٢٥°C و ٩٧,٩ غرام بنزين ٤,١٩ غرام ، فإن وزن الجزيء منه يساوي ٧٨ غم ، ولهذا فإن الصيغة الحتمية للبنزين هي C_6H_6 ، أن 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 للتفاعلات الإضافية بسرعة . ولكن الغريب أن البنزين كان خاضعاً نسبياً كالكانات ، وهذه المركبات المشبعة خاضعاً لتفاعلات التبادل البطيئة :



بنزين

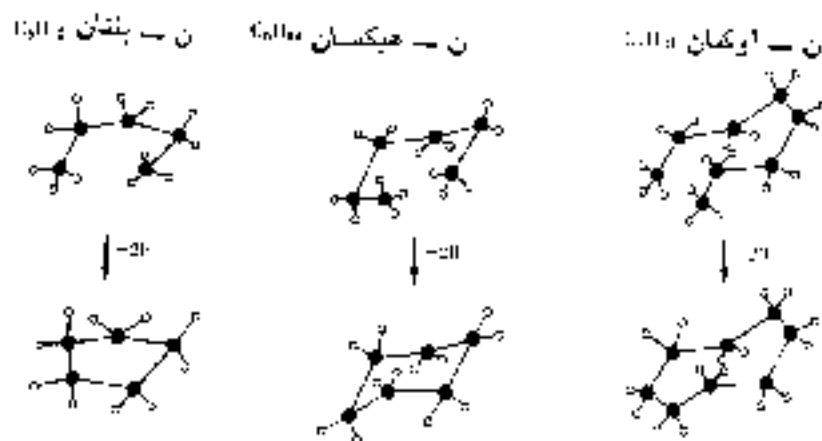


بنزين

اعتبروا كذلك التركيبات الحلقية Cyclic ، أن نسبة الهيدروجين للكربون في هذه المركبات أقل منها في الهيدروكربون ذات السلسلة المستقيمة لأن اثنين من روابط التكافؤ ضروريان لتكوين الحلقة في هذه المركبات ، فمثلاً نسبة الهيدروجين للكربون في مائكلوبنتان هي ٢ : ١ ، بالضبط كما هي في البنزين بالرغم من أنه لا يوجد أي عدم تشبع في مائكلوبنتان (انظر الشكل ١٥ - ٢٦) ، والحلقة تخفض نسبة الهيدروجين للكربون بدون إدخال أي روابط ثنائية أو ثلاثية : ويتوقع أن يخضع الكان الحلقي الناتج لتفاعلات التبادل ، ولكن نسبة الهيدروجين للكربون في الكانات الحلقية لا تزال غير منخفضة للدرجة

الموجودة في البزيرين . ونذا لا يمكن أن يكون البزيرين الكائنا حلقيا 'cycloalkane' .
 كان البزيرين لعلماء الكيمياء في القرن التاسع عشر بمثابة 'حجية' : ما هو
 المركب الذي ينسبه مركبا غير متشبع ('ي له مثل سيفغنه) وبذلك سلوك المركب
 المتشبع ؟ حلت هذه الاحجية بعد رؤيا رآها فريدريك أوجست كيكولي ـ مؤن
 سغرادونيسي ، اكر مبكر في الكيميائيين التركيبيين في القرن التاسع عشر ، سنة
 18٦٥ كتب كيكولي التقرير التالي :

كنت جالسا ، اكتب في كتابي ، ولكن عملي لم يتقدم مرة أخرى ، فقد كانت
 افكاري في مكان اخر . دورثكرسي بنجاح النار وغفوت مرة أخرى رايت الفرات
 تيرافص امام عيني ، ولكن هذه المرة بقيت المجموعات الصغيرة منزوية في الخلفية .
 كنت انظر بعين بصيربي التي زاوها حدة كثرة مشاهداتي التي من هذا النوع . لقد
 تعلقت عيني بتركيبات اكبر من الفرات ، ذات مشكلات متعددة في صفوف طويلة ،
 تتلاحق احداث وتدور وتلف كالأمعى . لكن انظر ما هذا ؟ لقد امسكت احدي
 'الاناسي' سارها واخذ هذا الشكل بلف هازا اجماع عملي . بطرمة عين استيقظت ،
 وهذه المرة لمضيت بقية الليل اكر في نتائج الرضية التي تخيلتها .
 لبننا نتعلم كيف نحلم ، فترسا وجدنا الحقيقة ... ولكن لنكن حذرين
 فلا ننشر احلامنا قبل ان تكون قد وضعتا البرهان بعقل يقظان * .



(ج) سيكلو اوكان $C_{10}H_{16}$ (ب) سيكلو هيكسان C_6H_{12} (١) سيكلو بنزان C_4H_8

الشكل (١٥ - ٢٦) : مقارنة بين الاكانات العادية والاكانات الحلقية .

* ملأت من : 73,1301 11898, J. Chem. Soc. , 1900, 11898, 11899, 11900, 11901, 11902, 11903, 11904, 11905, 11906, 11907, 11908, 11909, 11910, 11911, 11912, 11913, 11914, 11915, 11916, 11917, 11918, 11919, 11920, 11921, 11922, 11923, 11924, 11925, 11926, 11927, 11928, 11929, 11930, 11931, 11932, 11933, 11934, 11935, 11936, 11937, 11938, 11939, 11940, 11941, 11942, 11943, 11944, 11945, 11946, 11947, 11948, 11949, 11950, 11951, 11952, 11953, 11954, 11955, 11956, 11957, 11958, 11959, 11960, 11961, 11962, 11963, 11964, 11965, 11966, 11967, 11968, 11969, 11970, 11971, 11972, 11973, 11974, 11975, 11976, 11977, 11978, 11979, 11980, 11981, 11982, 11983, 11984, 11985, 11986, 11987, 11988, 11989, 11990, 11991, 11992, 11993, 11994, 11995, 11996, 11997, 11998, 11999, 12000, 12001, 12002, 12003, 12004, 12005, 12006, 12007, 12008, 12009, 12010, 12011, 12012, 12013, 12014, 12015, 12016, 12017, 12018, 12019, 12020, 12021, 12022, 12023, 12024, 12025, 12026, 12027, 12028, 12029, 12030, 12031, 12032, 12033, 12034, 12035, 12036, 12037, 12038, 12039, 12040, 12041, 12042, 12043, 12044, 12045, 12046, 12047, 12048, 12049, 12050, 12051, 12052, 12053, 12054, 12055, 12056, 12057, 12058, 12059, 12060, 12061, 12062, 12063, 12064, 12065, 12066, 12067, 12068, 12069, 12070, 12071, 12072, 12073, 12074, 12075, 12076, 12077, 12078, 12079, 12080, 12081, 12082, 12083, 12084, 12085, 12086, 12087, 12088, 12089, 12090, 12091, 12092, 12093, 12094, 12095, 12096, 12097, 12098, 12099, 12100, 12101, 12102, 12103, 12104, 12105, 12106, 12107, 12108, 12109, 12110, 12111, 12112, 12113, 12114, 12115, 12116, 12117, 12118, 12119, 12120, 12121, 12122, 12123, 12124, 12125, 12126, 12127, 12128, 12129, 12130, 12131, 12132, 12133, 12134, 12135, 12136, 12137, 12138, 12139, 12140, 12141, 12142, 12143, 12144, 12145, 12146, 12147, 12148, 12149, 12150, 12151, 12152, 12153, 12154, 12155, 12156, 12157, 12158, 12159, 12160, 12161, 12162, 12163, 12164, 12165, 12166, 12167, 12168, 12169, 12170, 12171, 12172, 12173, 12174, 12175, 12176, 12177, 12178, 12179, 12180, 12181, 12182, 12183, 12184, 12185, 12186, 12187, 12188, 12189, 12190, 12191, 12192, 12193, 12194, 12195, 12196, 12197, 12198, 12199, 12200, 12201, 12202, 12203, 12204, 12205, 12206, 12207, 12208, 12209, 12210, 12211, 12212, 12213, 12214, 12215, 12216, 12217, 12218, 12219, 12220, 12221, 12222, 12223, 12224, 12225, 12226, 12227, 12228, 12229, 12230, 12231, 12232, 12233, 12234, 12235, 12236, 12237, 12238, 12239, 12240, 12241, 12242, 12243, 12244, 12245, 12246, 12247, 12248, 12249, 12250, 12251, 12252, 12253, 12254, 12255, 12256, 12257, 12258, 12259, 12260, 12261, 12262, 12263, 12264, 12265, 12266, 12267, 12268, 12269, 12270, 12271, 12272, 12273, 12274, 12275, 12276, 12277, 12278, 12279, 12280, 12281, 12282, 12283, 12284, 12285, 12286, 12287, 12288, 12289, 12290, 12291, 12292, 12293, 12294, 12295, 12296, 12297, 12298, 12299, 12300, 12301, 12302, 12303, 12304, 12305, 12306, 12307, 12308, 12309, 12310, 12311, 12312, 12313, 12314, 12315, 12316, 12317, 12318, 12319, 12320, 12321, 12322, 12323, 12324, 12325, 12326, 12327, 12328, 12329, 12330, 12331, 12332, 12333, 12334, 12335, 12336, 12337, 12338, 12339, 12340, 12341, 12342, 12343, 12344, 12345, 12346, 12347, 12348, 12349, 12350, 12351, 12352, 12353, 12354, 12355, 12356, 12357, 12358, 12359, 12360, 12361, 12362, 12363, 12364, 12365, 12366, 12367, 12368, 12369, 12370, 12371, 12372, 12373, 12374, 12375, 12376, 12377, 12378, 12379, 12380, 12381, 12382, 12383, 12384, 12385, 12386, 12387, 12388, 12389, 12390, 12391, 12392, 12393, 12394, 12395, 12396, 12397, 12398, 12399, 12400, 12401, 12402, 12403, 12404, 12405, 12406, 12407, 12408, 12409, 12410, 12411, 12412, 12413, 12414, 12415, 12416, 12417, 12418, 12419, 12420, 12421, 12422, 12423, 12424, 12425, 12426, 12427, 12428, 12429, 12430, 12431, 12432, 12433, 12434, 12435, 12436, 12437, 12438, 12439, 12440, 12441, 12442, 12443, 12444, 12445, 12446, 12447, 12448, 12449, 12450, 12451, 12452, 12453, 12454, 12455, 12456, 12457, 12458, 12459, 12460, 12461, 12462, 12463, 12464, 12465, 12466, 12467, 12468, 12469, 12470, 12471, 12472, 12473, 12474, 12475, 12476, 12477, 12478, 12479, 12480, 12481, 12482, 12483, 12484, 12485, 12486, 12487, 12488, 12489, 12490, 12491, 12492, 12493, 12494, 12495, 12496, 12497, 12498, 12499, 12500, 12501, 12502, 12503, 12504, 12505, 12506, 12507, 12508, 12509, 12510, 12511, 12512, 12513, 12514, 12515, 12516, 12517, 12518, 12519, 12520, 12521, 12522, 12523, 12524, 12525, 12526, 12527, 12528, 12529, 12530, 12531, 12532, 12533, 12534, 12535, 12536, 12537, 12538, 12539, 12540, 12541, 12542, 12543, 12544, 12545, 12546, 12547, 12548, 12549, 12550, 12551, 12552, 12553, 12554, 12555, 12556, 12557, 12558, 12559, 12560, 12561, 12562, 12563, 12564, 12565, 12566, 12567, 12568, 12569, 12570, 12571, 12572, 12573, 12574, 12575, 12576, 12577, 12578, 12579, 12580, 12581, 12582, 12583, 12584, 12585, 12586, 12587, 12588, 12589, 12590, 12591, 12592, 12593, 12594, 12595, 12596, 12597, 12598, 12599, 12600, 12601, 12602, 12603, 12604, 12605, 12606, 12607, 12608, 12609, 12610, 12611, 12612, 12613, 12614, 12615, 12616, 12617, 12618, 12619, 12620, 12621, 12622, 12623, 12624, 12625, 12626, 12627, 12628, 12629, 12630, 12631, 12632, 12633, 12634, 12635, 12636, 12637, 12638, 12639, 12640, 12641, 12642, 12643, 12644, 12645, 12646, 12647, 12648, 12649, 12650, 12651, 12652, 12653, 12654, 12655, 12656, 12657, 12658, 12659, 12660, 12661, 12662, 12663, 12664, 12665, 12666, 12667, 12668, 12669, 12670, 12671, 12672, 12673, 12674, 12675, 12676, 12677, 12678, 12679, 12680, 12681, 12682, 12683, 12684, 12685, 12686, 12687, 12688, 12689, 12690, 12691, 12692, 12693, 12694, 12695, 12696, 12697, 12698, 12699, 12700, 12701, 12702, 12703, 12704, 12705, 12706, 12707, 12708, 12709, 12710, 12711, 12712, 12713, 12714, 12715, 12716, 12717, 12718, 12719, 12720, 12721, 12722, 12723, 12724, 12725, 12726, 12727, 12728, 12729, 12730, 12731, 12732, 12733, 12734, 12735, 12736, 12737, 12738, 12739, 12740, 12741, 12742, 12743, 12744, 12745, 12746, 12747, 12748, 12749, 12750, 12751, 12752, 12753, 12754, 12755, 12756, 12757, 12758, 12759, 12760, 12761, 12762, 12763, 12764, 12765, 12766, 12767, 12768, 12769, 12770, 12771, 12772, 12773, 12774, 12775, 12776, 12777, 12778, 12779, 12780, 12781, 12782, 12783, 12784, 12785, 12786, 12787, 12788, 12789, 12790, 12791, 12792, 12793, 12794, 12795, 12796, 12797, 12798, 12799, 12800, 12801, 12802, 12803, 12804, 12805, 12806, 12807, 12808, 12809, 12810, 12811, 12812, 12813, 12814, 12815, 12816, 12817, 12818, 12819, 12820, 12821, 12822, 12823, 12824, 12825, 12826, 12827, 12828, 12829, 12830, 12831, 12832, 12833, 12834, 12835, 12836, 12837, 12838, 12839, 12840, 12841, 12842, 12843, 12844, 12845, 12846, 12847, 12848, 12849, 12850, 12851, 12852, 12853, 12854, 12855, 12856, 12857, 12858, 12859, 12860, 12861, 12862, 12863, 12864, 12865, 12866, 12867, 12868, 12869, 12870, 12871, 12872, 12873, 12874, 12875, 12876, 12877, 12878, 12879, 12880, 12881, 12882, 12883, 12884, 12885, 12886, 12887, 12888, 12889, 12890, 12891, 12892, 12893, 12894, 12895, 12896, 12897, 12898, 12899, 12900, 12901, 12902, 12903, 12904, 12905, 12906, 12907, 12908, 12909, 12910, 12911, 12912, 12913, 12914, 12915, 12916, 12917, 12918, 12919, 12920, 12921, 12922, 12923, 12924, 12925, 12926, 12927, 12928, 12929, 12930, 12931, 12932, 12933, 12934, 12935, 12936, 12937, 12938, 12939, 12940, 12941, 12942, 12943, 12944, 12945, 12946, 12947, 12948, 12949, 12950, 12951, 12952, 12953, 12954, 12955, 12956, 12957, 12958, 12959, 12960, 12961, 12962, 12963, 12964, 12965, 12966, 12967, 12968, 12969, 12970, 12971, 12972, 12973, 12974, 12975, 12976, 12977, 12978, 12979, 12980, 12981, 12982, 12983, 12984, 12985, 12986, 12987, 12988, 12989, 12990, 12991, 12992, 12993, 12994, 12995, 12996, 12997, 12998, 12999, 13000, 13001, 13002, 13003, 13004, 13005, 13006, 13007, 13008, 13009, 13010, 13011, 13012, 13013, 13014, 13015, 13016, 13017, 13018, 13019, 13020, 13021, 13022, 13023, 13024, 13025, 13026, 13027, 13028, 13029, 13030, 13031, 13032, 13033, 13034, 13035, 13036, 13037, 13038, 13039, 13040, 13041, 13042, 13043, 13044, 13045, 13046, 13047, 13048, 13049, 13050, 13051, 13052, 13053, 13054, 13055, 13056, 13057, 13058, 13059, 13060, 13061, 13062, 13063, 13064, 13065, 13066, 13067, 13068, 13069, 13070, 13071, 13072, 13073, 13074, 13075, 13076, 13077, 13078, 13079, 13080, 13081, 13082, 13083, 13084, 13085, 13086, 13087, 13088, 13089, 13090, 13091, 13092, 13093, 13094, 13095, 13096, 13097, 13098, 13099, 13100, 13101, 13102, 13103, 13104, 13105, 13106, 13107, 13108, 13109, 13110, 13111, 13112, 13113, 13114, 13115, 13116, 13117, 13118, 13119, 13120, 13121, 13122, 13123, 13124, 13125, 13126, 13127, 13128, 13129, 13130, 13131, 13132, 13133, 13134, 13135, 13136, 13137, 13138, 13139, 13140, 13141, 13142, 13143, 13144, 13145, 13146, 13147, 13148, 13149, 13150, 13151, 13152, 13153, 13154, 13155, 13156, 13157, 13158, 13159, 13160, 13161, 13162, 13163, 13164, 13165, 13166, 13167, 13168, 13169, 13170, 13171, 13172, 13173, 13174, 13175, 13176, 13177, 13178, 13179, 13180, 13181, 13182, 13183, 13184, 13185, 13186, 13187, 13188, 13189, 13190, 13191, 13192, 13193, 13194, 13195, 13196, 13197, 13198, 13199, 13200, 13201, 13202, 13203, 13204, 13205, 13206, 13207, 13208, 13209, 13210, 13211, 13212, 13213, 13214, 13215, 13216, 13217, 13218, 13219, 13220, 13221, 13222, 13223, 13224, 13225, 13226, 13227, 13228, 13229, 13230, 13231, 13232, 13233, 13234, 13235, 13236, 13237, 13238, 13239, 13240, 13241, 13242, 13243, 13244, 13245, 13246, 13247, 13248, 13249, 13250, 13251, 13252, 13253, 13254, 13255, 13256, 13257, 13258, 13259, 13260, 13261, 13262, 13263, 13264, 13265, 13266, 13267, 13268, 13269, 13270, 13271, 13272, 13273, 13274, 13275, 13276, 13277, 13278, 13279, 13280, 13281, 13282, 13283, 13284, 13285, 13286, 13287, 13288, 13289, 13290, 13291, 13292, 13293, 13294, 13295, 13296, 13297, 13298, 13299, 13300, 13301, 13302, 13303, 13304, 13305, 13306, 13307, 13308, 13309, 13310, 13311, 13312, 13313, 13314, 13315, 13316, 13317, 13318, 13319, 13320, 13321, 13322, 13323, 13324, 13325, 13326, 13327, 13328, 13329, 13330, 13331, 13332, 13333, 13334, 13335, 13336, 13337, 13338, 13339, 13340, 13341, 13342, 13343, 13344, 13345, 13346, 13347, 13348, 13349, 13350, 13351, 13352, 13353, 13354, 13355, 13356, 13357, 13358, 13359, 13360, 13361, 13362, 13363, 13364, 13365, 13366, 13367, 13368, 13369, 13370, 13371, 13372, 13373, 13374, 13375, 13376, 13377, 13378, 13379, 13380, 13381, 13382, 13383, 13384, 13385, 13386, 13387, 13388, 13389, 13390, 13391, 13392, 13393, 13394, 13395, 13396, 13397, 13398, 13399, 13400, 13401, 13402, 13403, 13404, 13405, 13406, 13407, 13408, 13409, 13410, 13411, 13412, 13413, 13414, 13415, 13416, 13417, 13418, 13419, 13420, 13421, 13422, 13423, 13424, 13425, 13426, 13427, 13428, 13429, 13430, 13431, 13432, 13433, 13434, 13435, 13436, 13437, 13438, 13439, 13440, 13441, 13442, 13443, 13444, 13445, 13446, 13447, 13448, 13449, 13450, 13451, 13452, 13453, 13454, 13455, 13456, 13457, 13458, 13459, 13460, 13461, 13462, 13463, 13464, 13465, 13466, 13467, 13468, 13469, 13470, 13471, 13472, 13473, 13474, 13475, 13476, 13477, 13478, 13479, 13480, 13481, 13482, 13483, 13484, 13485, 13486, 13487, 13488, 13489, 13490, 13491, 13492, 13493, 13494, 13495, 13496, 13497, 13498, 13499, 13500, 13501, 13502, 13503, 13504, 13505, 13506, 13507, 13508, 13509, 13510, 13511, 13512, 13513, 13514, 13515, 13516, 13517, 13518, 13519, 13520, 13521, 13522, 13523, 13524, 13525, 13526, 13527, 13528, 13529, 13530, 13531, 13532, 135

استعمل كيكولي بهذا التكافؤ الثابت في تطوير الصيغة التركيبية للبنزين وكان قد وجد هذا المبدأ متبراراً جداً عندما استعمله مع مركبات كربونية أخرى . و مرة أخرى ألح على أن تكافؤ الكربون يجب أن يكون دائماً مساوياً ٤ ، كان تبشيره الأولي لتרכیب البنزين بشبه قطعة من السجق كما هو مبين في الشكل (١٥ - ١٦) ، حيث نبشت ذرة الكربون كتقطعة سحق عليها أربع انتفاخات ، كسل انتفاخة تعمل كموقع تكافؤ ، وهكذا تطوي الرابطة الثلاثية بين ذرتي كربون على الأساس المتبادل بين انتفاختين (مواقع التكافؤ) على كل ذرة كربون ، وندل كل نقطة في صيغة المركب على النقطة التي نستطيع أن نكون 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 امتيلاً لصيغة كيكولي السجعية مع استعمال الرموز الحديثة ، ويمكن أن ترى بسهولة كيف تطورت فكرة البنزين انطلق في عقله ، لقد أمضى هذا السؤال غيباً بعد أن تطوّر التمثيل التركيبي للبنزين ، اقترح كيكولي بالمالى توكباً حلزانياً بشعاً يحضوي على روابط ثنائية واحادية متناوبة كما هو مبين في الشكل (١٥ - ٢٧ ج) ، ولكن أخيراً شاع التمثيل

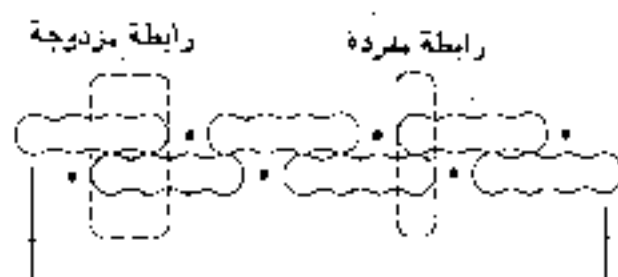


فريدريك أوغست كيكول

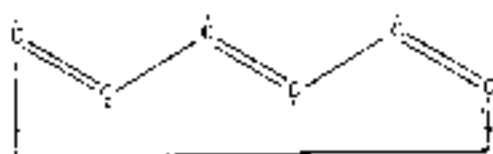
Friedrich August Kekulé von Strudobitz

السداسي للبزين المبين في الشكل (١٥ - ٢٧ د) ولا يزال يستعمل حتى الآن. ويشار إليه بحق باسم **تركيب كيكولي** .

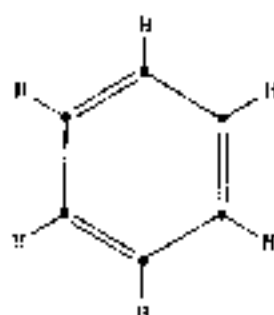
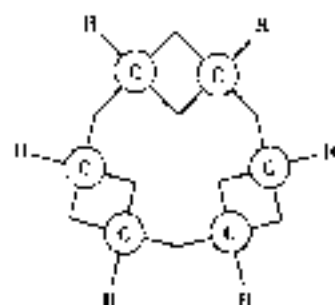
مع أن تركيب كيكولي (الشكل ١٥ - ٢٧ د) يقسم كثيراً من صفات البتزين



(أ) صيغة كيكول المسجقة للبزين (١٨٦٦)



أ ب : صيغة كيكول المسجقة باستعمال رموز حديثة (قارن مع (٢) أعلاه)



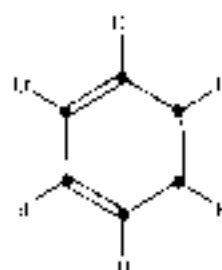
(د) التمثيل السداسي للبزين (ج) صيغة كيكول الحلقية (١٨٦٦)

الشكل (١٥ - ٢٧) : تركيب كيكولي للبزين .

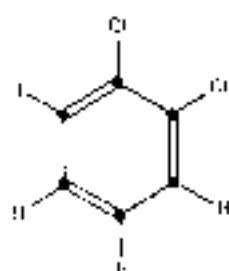
الكيميائية والطبيعية ، ولكنه في الواقع لا يوضح كلياً لغز البنزين ، وهو في الواقع يؤدي إلى تساؤلات أكثر مما يؤدي إلى اجوبة . فإذا كان للبنزين تركيباً سداسي مع روابط ثنائية وأحادية متساوية بين ذرات الكربون فالغا تفرع بميزات معينة لشتته .

مثلاً ، يتفاعل البنزين مع الكلورين ليصح مركبات ابدال مع ما بين واحد إلى ست ذرات كلورين ، C_6H_5Cl ، $C_6H_4Cl_2$ ، الخ . واحد هذه المشتقات التناحية الابدال يسمى أورثودايكلوروبنزين ، وتعني البانة أورثو أن ذرتي كربون مجاورتين في حلقة البنزين تحلان بدائل . ويمكننا باستعمال تركيب ككوني رسم تركيبين مختلفين لـ أورثو دا يكلوروبنزين .

عاشكل (١٥-٢٨) يبين ذرتي الكلورين كبائل على ذرتي كربون مرتبطتين برابطة تناحية في حين يبين الشكل (١٥-٢٨ ب) ذرتي الكلورين على ذرتي كربون مرتضن برابطة أحادية . ولكن حتى في ١٨٦٠ و ١٨٧٠ كان الكيمياءيون



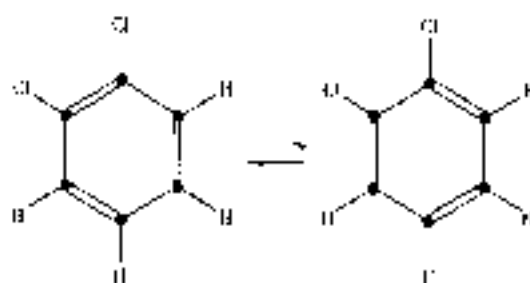
(a)



(b)

الشكل (١٥ - ٢٨) : هل يمكن أن يكون هناك شكلان لتركيب أورثودايكلوروبنزين .

العضويون يعرفون أن مركبا واحدا فقط، الأرتودايكلوروبينزين يمكن تحضيره . وكان واضحاً أن كل موقع على نواة البنزين مكافئ كيميائياً بحيث أن التركيبين البنزين في الشكل (١٥-٢٨) هما تماثلان مختلفان لجزيء واحد . لقد تقدم العديد من الاقتراحات لتوضيح الحقيقة ، بأن تركيباً واحداً فقط يمكن أورتودايكلوروبينزين يمكن تحضيره ، ولقد اقترح كيكولي وجود ذبذبة سريعة بين التركيبين ، بحيث ترتبط ذرتا الكربون المتجاورتان برابطة أحادية في لحظة ، وبعد ذلك برابطة ثنائية كما هو مبين في الشكل (١٥ - ٢٩) ، وهذا يفسر التكاثر الكيميائي لكل المتواضع على نواة البنزين ، وكذلك الحقيقة بأن هناك مركبا واحداً فقط لأرتودايكلوروبينزين يمكن تحضيره .



الشكل (١٥ - ٢٩) : مقترح كيكولي للتذبذب السريع في تركيب البنزين .

وعندما تعلم الفيزيائيون والكيميائيون الثيرمائيون في القرن العشرين كيفية قياس المسافة بين الذرات في داخل الجزيء ، أشاروا إلى نقطة ضعف أخرى في تركيب كيكولي ، فطول جميع روابط كرمون - كرمون انستة في البنزين يساوي (١٣٩ رآ) . ولكن من خلال دراسة جزيئات أخرى ، يتوقع أن تكون الروابط الأحادية أطول من الروابط الثنائية .

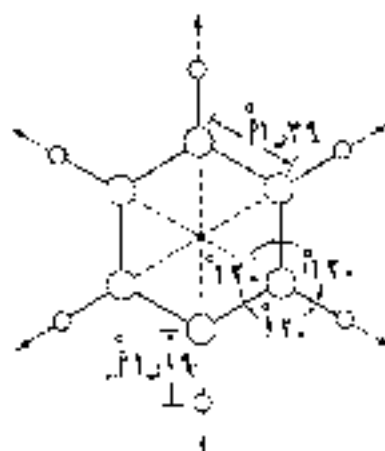
ففي الألكانات يساوي طول رابطة $C-C$ الأحادية ١٥٤ رآ دائماً ، في حين يساوي طول الرابطة $C=C$ الثنائية ١٣٤ رآ دائماً . فلو كان تركيب كيكولي تمثلاً جيداً لجزيء البنزين لوجب أن يكون هناك ثلاث روابط قصيرة بين أزواج ذرات الكربون الثلاث المرتبطة بالروابط الثنائية، وثلاث روابط طويلة بين أزواج ذرات الكربون الثلاث المرتبطة بالروابط الأحادية ، وهذا ليس صحيحاً .

وعناك نمطة ضعف أكثر وضوحاً في نظرية الكيمياء العضوية وهي مبنيّة على الحقيقة ، المذكورة سابقاً ، ذلك أن البنزين خامل نسبياً ويتعرض للإبدال ، ولا يملك كما يجب أن يملكه مركب غير مشبع ، وهذا لا يفسره تركيب كيكولي ، ولم توجد لجنة مرضية لهذا الأمر إلى أن تم تطوير نظرية التفاضل الحديثة المبنيّة على ميكانيكية الكم .

١٥ - ١١ نظرية التفاضل الحديثة والبنزين

MODERN VALENCE THEORY AND BENZENE

قبل أن ننحصر التركيب الإلكتروني للبنزين ، لراجع ما هو معروف عن هندسة جزيء البنزين ، لتد معلوماً بواسطة الطرق الحديثة لاحتداد التركيب الجزيئي: أن التركيب الذي اقترحه كيكولي ، بالنسبة للهيكس ، قريب جداً من الواقع ، فجزيء البنزين مسطح ، ويمكن اعتبار ذرات الكربون الست وائتعة على رؤوس سداسي مسطح منظم ، وهكذا تكون ذرات الهيدروجين الست وائتعة في مستوى واحد ، على اشعاعات منشئة من مركز الشكل السداسي ومارة خيالاً ذرات الكربون ، ويمكن اعتبار أن ذرات الهيدروجين تكون شكلاً سداسياً بنفسها ، وكما هو مبين في الشكل (١٥ - ٣٠) ، فإن طول كل من روابط كربون - كربون يساوي ١٣٩ ، وطول كل من روابط كربون - هيدروجين ، يساوي ١١٩ .



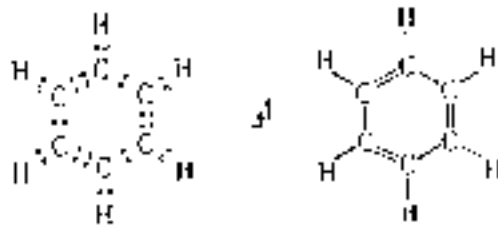
الشكل (١٥ - ٣٠) تركيب البنزين .

وترتبط كل ذرة كربون مع ثلاث ذرات في نفس المستوى ، وكل زاوية من زوايا الروابط تساوي 120° بالضبط .

ويمكن رسم تركيب لويس للبنزين بسهولة بحيث يتفق مع القاعدة الثمانية في حدود التركيب المعروف للجزء . وبين الشكل (١٥ - ٣١) تركيب لويس التقطي والالكتروني المكافئ ، لتركيب كيكولي . لكن لتفسير صفات البنزين الكيميائية والفيزيائية فان تركيب لويس واحد ليس اصالح من تركيب كيكولي واحد لانه كذلك يحتوي على روابط احادية وثلاثية متناوبة في الحلقة .

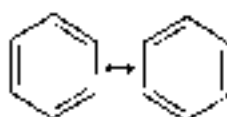
لهذا بدأ الكيميائيون بكتابة تركيبات تزاوجية فيها ثلاثة ازواج من الالكترونات غير متمركزة . وبين الشكل (١٥ - ٢٢) تركيبين رنينيين resonance structures . ولا يوجد للتركيبات وجود مستقل واحسن تمثيل للجزء البنزين هو تركيب هجين لهما التركيبين ، (يستعمل السهم ذو الراسين للدلالة على التهجين) .

يوحي التهجين بأن هناك الكترونات تكافؤ معينة غير متمركزة ، أي ان الكترونات تكافؤ معينة غير مقيدة بالنطقة المحدودة بين زوج معين من الذرات المترابطة . الا ان هناك ثلاثة ازواج من الكترونات التكافؤ غير المتمركزة في البنزين .



الشكل (١٥ - ٣١) : تركيب لويس للبنزين .

وقد ذكرنا آنفاً ، ان الترابط في جزيء البنزين يمكن تفسيره في حدود نظرية رابطة — لتكافؤ والتهجين . ولكن يوحي التركيب الهندسي للبنزين في التحال بأن الكربون منضم في sp^2 ، أي التهجين المثلثي (البند ٥ - ٣٣) ، والعدد الذري للكربون يساوي ٦ ، لهذا فان التشكيل الالكتروني لحالة الاساس هو $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$. ولكن يظهر ارتباط المثلثي يجب ان يكون هنالك تهجين . وسنبين هذا بواسطة مخطط صندوقي كما ستعلمنا



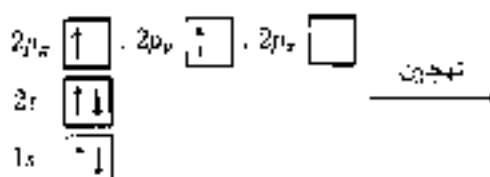
الشكل (١٥ - ٢٢) : الترنين في تركيب البنزين أو البنزين كتهجين للتركيب

الرئيسية .

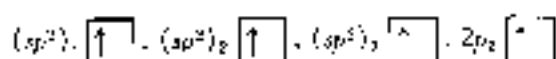
في الأسفل أ انظر الشكل (١٥ - ٢٣) . ان ذرات الكربون في البنزين هي في نفس شكل التهجين لذرات الكربون في الايثيلين والالكينات الاخرى ولكن ، كما سنرى ، يختلف الترابط كليا .

ونستعمل الانلاك المهجنة sp^2 الثلاثة لتكوين ثلاثة روابط سيجما σ بين ذرة كربون معينة وثلاث ذرات اخرى ، وبالتحديد ، ترتبط كل ذرة كربون مع ذرتي كربون اُخريين وذرة هيدروجين بواسطة انلاك sp^2 الثلاثة . وكما بحث سابقا ، عندما يحدث تهجين sp^2 ، تكون جميع الذرات المقاربة في نفس المستوى وتكون جميع الروابط متساوية 120° . وهذا هو المطلوب لانتاج التركيب المعروف للبنزين . وبين الشكل ١٥ - ٢٤ ا و ب جزء من جزيء البنزين للتأكيد

الكربون في حالة الاساس

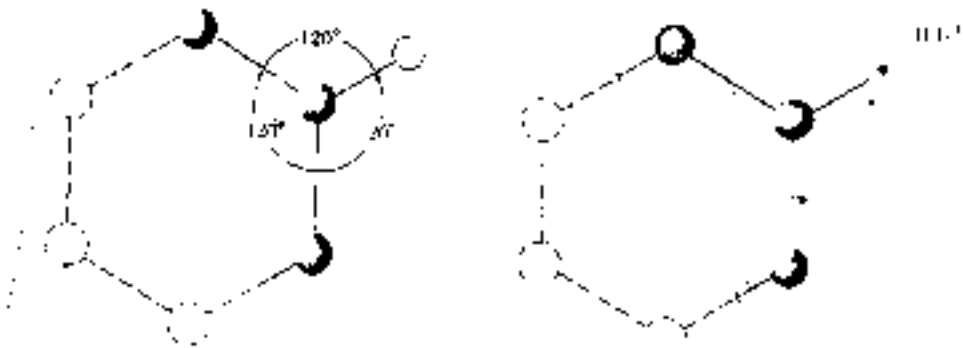


نتفاعل : حالة sp^2 للكربون .

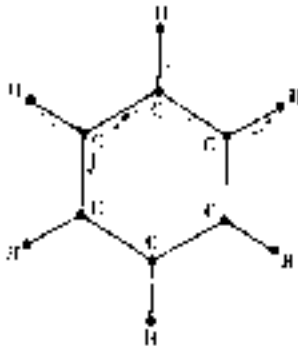


الشكل (١٥ - ٢٣) : التهجين ينتج حالة sp^2 للكربون .

على أن كل ذرة كربون مترابطة مع ثلاث ذرات أخرى في نفس المستوى . وبين الشكل ١٥ - ٢٤ جميع روابط سيجما σ في جزيء البنزين . ولا ينهي رابط سيجما σ قصة الترابط في البنزين . وفي الحقيقة فإن أكثر مظاهر هذا الجزيء، ومסתنته روعة هو وجود تلك $2p_z$ غير المنهجين على كل واحدة من ذرات الكربون . وبين شكل (١٥-٢٤) أن محاور أفلاك غير المنهجية عمودية على مستوى الجزيء، وبفاء على نظرية رابطة - التكاثر، يمكن لزوج من أفلاك p_z الذرية المتوازية نصف الممتلئة أن يكون روابط باي π . ولكن هناك ستة أفلاك نصف ممتلئة بإمكانها أن تكون ثلاثة روابط باي



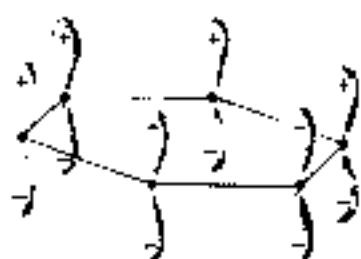
(ب) وبحصل الربط من تراكب الأفلاك π^+ (١) ثلاثة ذرات مرتبطة بكل ذرة كربون .
 الثلاث لذرة كربون معينة مع أفلاك π^+
 لذرتي الكربون المتجاورتين ومع تلك π^-
 لذرة الهيدروجين .



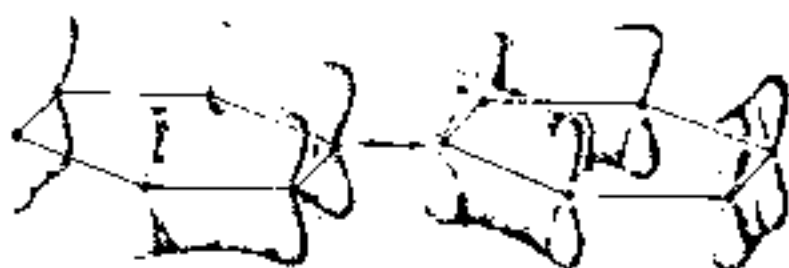
(ج) شكل رابطة سيجما σ في البنزين .

الشكل (١٥ - ٢٤): روابط وتركيب البنزين .

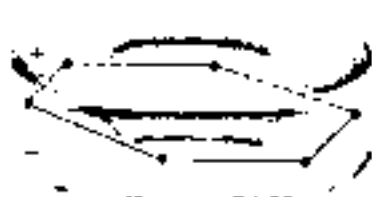
π بطريقتين مختلفتين ، كما هو مبين في الشكل ١٥ - ٢٥ ب . وهذا هو تركيب رابطة π الكثافة المكاني، لتركيب كيكولي ولويس للبنزين . و مرة أخرى فإن مفهوم الفراوج بالإلكترونات غير المتحركة ضروري لتفسير أن كسلة رابطة C—C متكافئة وأن حصة البنزين متساوية تماماً .
وتعتبر نظرية الأملاك الجزيئية أكثر قبولاً فبقا عليها وضع افلاك p الذرية إنسية ، مع افلاك جزيئية . وتكون الأملاك الجزيئية الثلاثة ذات أقل طاقنة



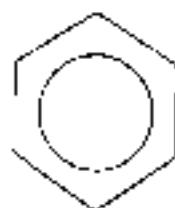
(أ) الإفلاك الذرية المسماة 2p



(ب) تراكيب الروابط التكافؤية في البنزين .



(ج) تلك الجزيئية المنخفضة الطاقة ١٢p الذي يربط جميع ذرات الكربون .



(د) رمز البنزين الذي يؤكد تغير مواضع الإلكترونات التكافؤ .

الشكل (١٥ - ٢٥) : رابطة π في البنزين .

هي افلاك ترابط في حين تكون الافلاك الثلاثة انثالية مضادة الترابط . وتحتل الالكترونات الستة ، التي احتلت بالاصل الافلاك الذرية $2p_z$ ، افلاك الترابط الثلاثة ذات اقل طاقة في البنزين . ويبين شكل (١٥-٣٥) هـ افلاك الجزيئي باي " " ذا اقل طاقة المتكون من تفاعل متطور لافلاك $2p_z$ الستة المنفصلة المبيعة في الشكل (١٥-٣٥) . وسيحط اثنان من الالكترونات هذا الفلاك الجزيئي ، وتذهب الاربعة المتبقية الى الفلكين الجزيئيين التاليين الاعلى وهما من نوع افلاك الترابط . وتتميز نظرية الافلاك بأنها تبين بشكل صحيح ان جميع الروابط بين اذواج C-C متكافئة . ويحيط الفلك الجزيئي مجموعة الحلقة بكاملها على نحو متماثل غيرتبط 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 الكيمائيون 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 الكيمائيون كمية تحطير العديد من مشتقات الفينيل المبيدة كالاسبرين ، والستائرين . يستعمل في صناعة المطاط اصطناعي واللاستيكات) ، وكريبات الصمغ ، و TMT والانيلين يستعمل في صناعات الصباغ والصبويع . ويتبنى الاسم بتسمية مشتقات البنزين وتركيب بعض مشتقاته الهامة :

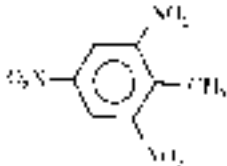
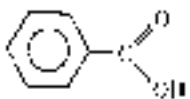
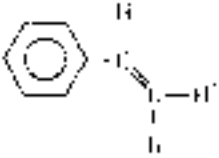
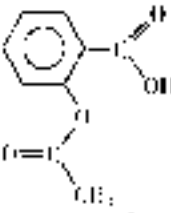
يبين الجدول (١٥-١) تركيب وتسمية عدد من المشتقات المستعملة بكثرة . اولها ، ما يسمى مادة تولوين ، وهو ببساطة عبارة عن بنزين مع استبدال واحدة من ذرات الهيدروجين بجذر ميثيل . ومن الطبيعي ان يسمى غير الكيميائي هذا المركب ميثيل بنزين . ولكن الاسم الزائع ليس له علاقة بالتركيب فهو يسمى دائما تولوين . لاحظ كذلك ان الاسماء الزائفة لمشتقات الهيدروكسي والامينو للبنزين ليس لها علاقة بالتركيب . هالغيتول يستعمل عادة للدلالة على هيدروكسي بنزين والانيلين يستعمل للدلالة على امينو بنزين .

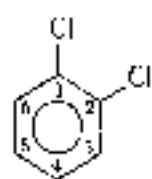
وعندما يكون هناك اكثر من ميثيل واحد على تواتر البنزين فيجب تحديدهم مواضع البدائل . فمثلاً هناك ثلاثة ممكنة من ثنائي كلوروبنزين . فبعد وضع اول

ذرة كلورين على الحلقة ، نجد هناك ثلاثة مواقع ممكنة للذرة النائية ، أي كما يلي : على ذرة كربون مجاورة ، أو على بعد ذرتي كربون ، أو على بعد ثلاث ذرات كربون . فعندما يحدث الاستبدال على ذرة الكربون المجاورة ينتج مشتق derivative : أورتو x الشكل (١٥ - ٢٦) . وبين الشكل (١٥ - ٢٦ ب و هـ) مشتقات « متا » و « بارا » .

ويعتبر نظام التزيم الحلقي المستعمل في تسمية مشتقات البنزين أسلوباً أكثر منهجية وفائدة . ففي الشكل (١٥ - ٢٦) أعطيت ذرة الكربون على القمة الرقم ١ ، وكل المواقع الأخرى رُقمت بالتتابع باتجاه حركة عقرب الساعة . آخرنا التزيم بانواع اتجاه عقرب الساعة لأن هذا يبعطي أصغر الأرقام

الجدول (١٥ -) بعض مشتقات البنزين

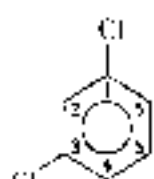
		
تولوين	نيترو بنزين	
		٦ : ٤ : ٢ ثلاثي نيترو تولوين أو
كلورو بنزين	حامض البنزويك	٦ : ٤ : ٢ ثلاثي نيترو ميثيل البنزين
		
فينول	كلورو بنزين (كرات العبا)	ستايرين
هيدروكسي بنزين		
أنيلين	أسبيرين	
	حامض أسيتيل ساليسيك	



(أ) أورثو ثنائي كلورو

بنزين ١، ٢ ثنائي

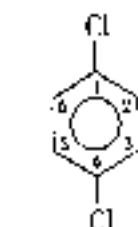
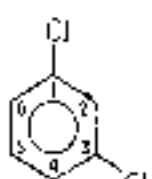
كلورو بنزين .



(ب) ميتا ثنائي كلورو

بنزين ١، ٣ ثنائي

كلورو بنزين



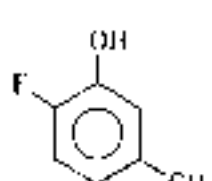
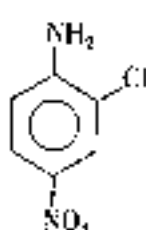
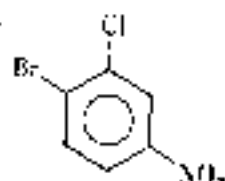
(ج) باراف ثنائي كلورو

بنزين ١، ٤ ثنائي

كلورو بنزين .

الشكل (١٥ - ٣٦) : ثنائي كلورو بنزين .

لذرات الكربون التي تحمل البدائل ١ . ففي حالة أورثو ثنائي كلوروبنزين ، يحدث الاستبدال على ذرات الكربون ١ ، ٢ . ويُعدا يسمى هذا المركب أيضاً ١ ، ٢ - ثنائي كلوروبنزين . وكذلك يسمى باراف ثنائي كلوروبنزين (الشكل ١٥ - ٣٦ ج) ١ ، ٤ ثنائي كلوروبنزين أيضاً . وفي حالة مشتقات البنزين المعدلة يصبح من الضروري استعمال التسمية البنية على نظام التفرع الحلقي . وتستخدم تسمية (أورثو - ميتا - بارا) فقط لمشتقات البنزين ثنائية الاستبدال . وهناك أمثلة على مشتقات بنزين ثلاثية الاستبدال معطاة في الشكل (١٥ - ٣٧) . وقد حضرت مشتقات للبنزين بتع فيها استبدال على أربعة مواقع ، وخمسة ، وحتى على كل المواقع الستة .



(أ) ٢ - برومو - ٥ - (ب) ٤ - كلورو - ٤ - نيترو - ٢ - أمين أو ٢ - ١ - ٢ - برومو - ٥ -

بنزين كلورو بنزين

٢ - أمينو - ٥ - نيتروكلورو بنزين

٣ - كلورو - ٤ - برومو - ٤ - نيترو بنزين

ميثيل فينول

الشكل (١٥ - ٣٧) مشتقات بنزين ثلاثية التفرع .

ويسمى الجذر الناتج عن استئصال ذرة هيدروجين من البنزين بمجموعة فينيل C_6H_5- ، وهي مشابهة للميثيل ، الإيثيل ، إلخ ويمكن أن تكون كينيل . ومن المسموح به (مع أنه مخالف للعرف) أن يسمى كوروفينيل باسم كلوريد الفينيل ، ويمكن تسمية النالين باسم فنيلامين وكذلك الفينول يمكن أن يسمى هيدروكسيد الفينيل . ويبين الجدول (١٥-١) أن ستايرين يسمى أصلاً فينيل أثيل .

FUNCTIONAL GROUPS

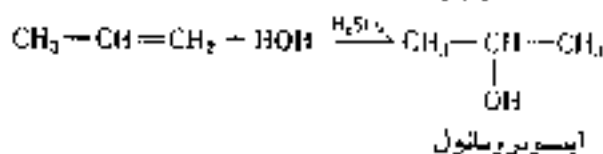
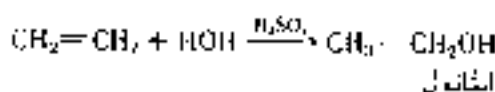
١٥ - ١٢ المجموعات الوظيفية

إن تفاعلات الهيدروكربونات (الكانات ، والكينات وينزين) محدودة نوعاً ما ، ولكن عندما يطعم أغلب هذه الهيدروكربونات ببعض البدائل ، المستعملة كمجموعات وظيفية ، تحدث أنواع من التفاعلات الهامة جداً . وتبحث فقط المجموعات الوظيفية التي نعدنا لدراسة الجلمـرات الاصطناعية الهامة للصناعة الكيميائية (الطاطم والبلاستيكات) ، والجزئيات العملاقة لنظية الحبة (البروتينات و DNA ، RNA) .

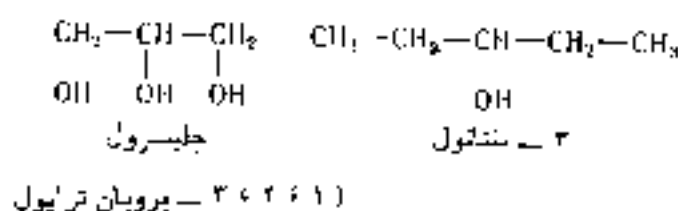
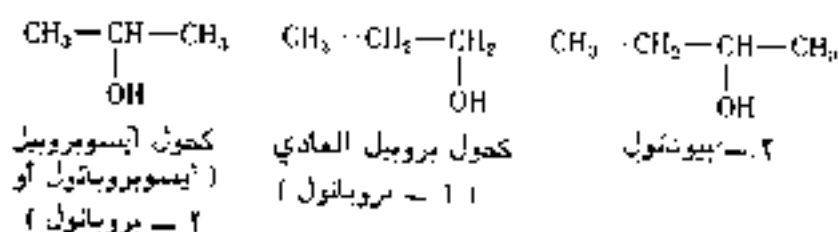
Alcohols

الكحوليات :

الكحوليات هي المركبات التي تكون فيها المجموعة الوظيفية جذر الهيدروكسي ، $-OH$. يحضر كحول الميثيل ، أو ميثانول CH_3-OH بالتقطير الانلامي للخشب ، ولهذا كان يسمى كحول الخشب ، والميثانول سام مميت ، يشهب في وفاة العديد من الضحايا الذي يخطئونه بكحول الإيثيل . ويتكون كحول الإيثيل ، أو إيثانول CH_3-CH_2-OH نتيجة تخمير السكر والنشا بواسطة خميرة ، وحيث أن النشا نشيق عادة من حبوب مذلفة لذا يسمى الناتج كحول الحبوب ، ويمكن أيضاً تخمير الإيثانول، وكحولات أخرى مثل ن - بروبانول ، إيسوبروبانول ، ون - بيوتانول بواسطة نهيئ الإلكينات بوجود حامض :



تصنف **اللاحة** 'ا- ول 'ب في السمية المنهجية للدلالة على وجود مجموعة هيدروكسي . حيث ان $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ يحتوي على ذرتي كربون فيكون من مشتقات ايثان . وتسمية الكحول المناظر نضيف اللاحقة 'ا- ول 'ب على الاسم ويصبح الاسم المنحى : ايثانول . ويشار الى موقع مجموعة هيدروكسي برقم سلسلة الكربون في الكحولات ذات الازان الجزيئية العالية :

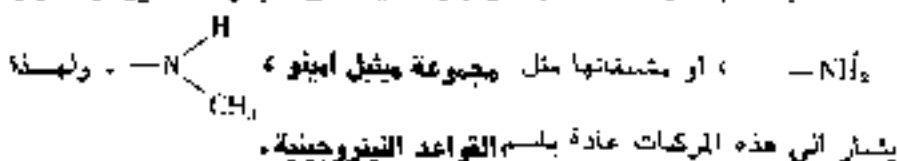


والكحولات تشبه الماء في التركيب والخواص ، ومن المفيد اعتبارها بمثابة مشتقات للماء . ان حريء الماء منحى ، وهناك زوجان من الالكترونات المفردة للرباط في مستوى طاقة تكافؤ الاكسجين . اما الرابطة الهيدروجينية فهي واضحة وبين الشكل (١٥-٣٨) الكحولات السبطة منحنية في روابط $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ وان هناك زوجين من الالكترونات المفردة للرباط على ذرات الاكسجين في الكحولات . ونظهر الكحولات القرباط الهيدروجيني، وتعرض لتفاعلات تكررنا بتفاعلات الماء .

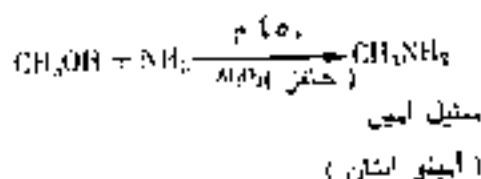
Amines

الامينات :

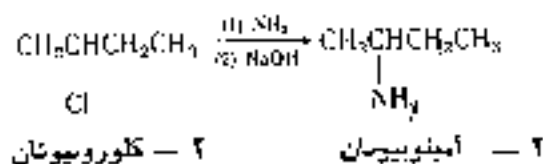
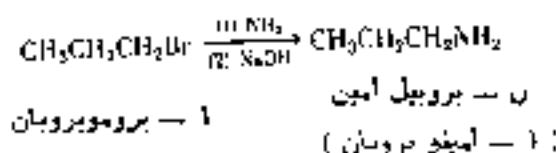
تحتوي على القواعد العضوية والنيوكيائية على مجموعة الامين او الاينو



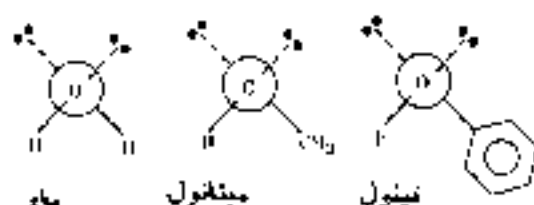
وبحضر **الميثيل أمين** صناعيا يتفاعل الميثانول مع الأمونيا على درجة حرارة عالية .



ويمكن نحفر الأمينات ذات الأوزان الجزيئية الأعلى من المعادلات المناظرة بتفاعلها مع الأمونيا وقاعدة قوية :



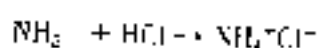
والنسبة المنهجية للأمينات عملية مباشرة ؛ وقد بينت في المعادلات أعلاه لإنتاج ٢ - أمينوبروبان . أولا ، جد طول سلسلة كربونية نحصل مجموعا الأمين الوظيفية . ثم ابدأ بترقيم المسلسلة في الاتجاه الذي يعطي ذرة الكربون حامل الأمين أصغر عدد . ففي هذا المثال ، بما أن السلسلة تحتوي على أربع ذرات



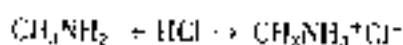
النسك (١٥ - ٢٨) : مقارنة بين تركيبي الماء والكحول .

كربون ، اذن يكون المركب أحد مشتقات البيوتان ، وتكون مجموعة الامينو على الكربون رقم ٢ .

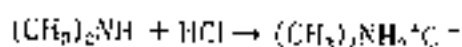
ويكى اعتبار الامينات سقالة مشتقات من الامونيا ، NH_3 ، التي استبدلت فيها واحدة ، او اثنتان ، او ثلاث ذرات هيدروجين بجذور عضوية - وفي ضوء هذا ، يجب ان لا نستغرب ان تكون الامينات قواعد قوية وتتفاعل مع الحوامض لتكوين املاح شبيهة بأملاح الامونيوم :



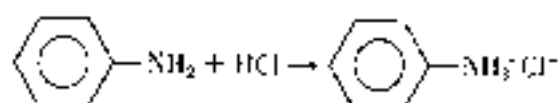
كلوريد الامونيوم امونيا



كلوريد الميثيل امونيوم ميثيل امين



كلوريد ثنائي الميثيل امونيوم ثنائي ميثيل امين



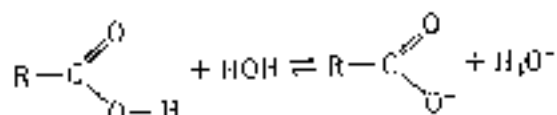
كلوريد فينيل امونيوم فينيل امين
(كلوريد الانطوبوم) (انيلين)

وتحتفظ الامينات بالتركيب الهرمي للامونيا ، كما هو مبين في الشكل (١٥-٣٩) ، حيث توجد مقارنة بين ثمرتها ، وميثيل امين والانيلين ، ويعطى وجسود زوج الالكترونات المساعدة للترابط على ذرة النيتروجين خاصية القاعدة .



الشكل (١٥-٣٩) : مقارنة بين تركيب الامونيا والامينات .

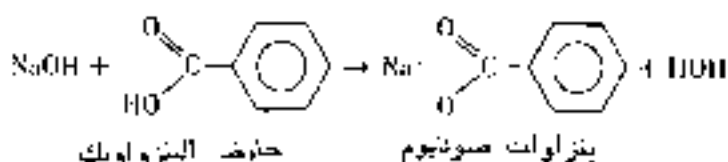
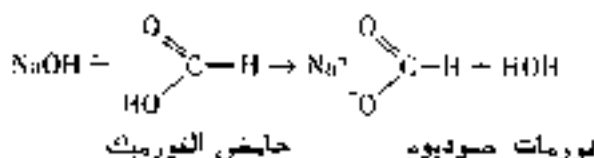
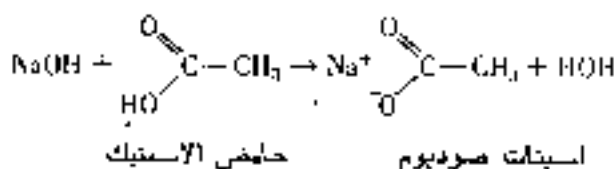
تحتوي الحوامض العضوية الأكثر شيوعاً على المجموعة الحامضية الكربوكسيلية المبنية لحامض الأسيتك ، وحامض البنزويك ، والحامض الأميني *alanine* في الشكل (١٥-٤٠) . وبما أن الرابطة القطبية O—H في مجموعة الحامض الكربوكسيلية ، فإن هذه المجموعة تعمل كمعطية بروتون وتنتج محلولا حامضيا :



وفي الفصل ١٢ ، يبين أن ثابت التأيين ثابت لحامض الأسيتك هو 1.8×10^{-5} . وتتراوح قيمة ثابت الحوامض الكربوكسيلية من 10^{-1} إلى 10^{-10} : مما يجعل هذه المركبات تعسر حوامض معتدلة إلى 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) ؛ لهذا ، يمكن تفسير تركيب المجموعة الحامضية الكربوكسيلية في حدود النهجين *sp²* أو النهجين المثلثي .

وتتفاعل الحوامض الكربوكسيلية ، كما هو الحال في الحوامض العضوية ، مع القواعد لتكوين الأملاح :





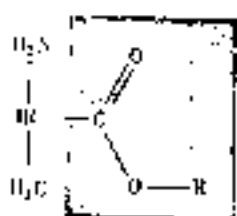
(١) حامض الفورميك

$$10 \times 18 = 180$$

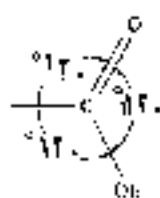


(٢) حامض الخليك

$$10 \times 18 = 180$$



(٣) البروتين

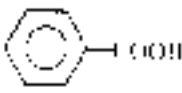


(٤) مركب حامض
الكربوكسيل ستيروئيد

الشكل (١٥ - ٤٠): المجموعة الحامضية الكربوكسيلية .

ويحمل كثير من الأحماض الشائعة ذات الوزن الجزيئي المنخفض أسماء شائعة وغير مشتقة من الإلكترات المناظرة ، وتشمل هذه ، حامض الفورميك ، HCOOH ، وحامض الخليك CH_3COOH ، وحامض البيروبيرويك ، $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ، أما الاسم المنهجي للحامض فيشتق من الألكان الذي يناظره بمفعلاً ، يحتوي حامض الخليك على درجتين كربون ، والألكان ذو درجتين كربون هو إيثان . فكل نفع الاسم المنهجي للحامض الكربوكسيلي نضيف * بك * لاحقة لاسم الألكان بالاضافة إلى استعمال كلمة حامض ، وهكذا يسمح الاسم المنهجي لحامض الخليك ، حامض الإيثانويك . ويعطى الجدول (١٥ - ٥) الأسماء الشائعة والمنهجية لبعض الحوامض المألوفة . وفي هذا الجدول كتبت المجموعة الحامضية الكربوكسيلية - COOH ، وغالباً ما تكتب CO_2H - وكما يمكن أن يتدر من المعادلات المعطاة لتفاعلات الحوامض الكربوكسيلية مع القواعد ، تستبدل اللاحقة - بك باللاحقة - ات لسمية الأملاح الناتجة ، وهكذا يكون ملح حامض الخليك ، أسيتات ، ويكون ملح حامض البيروبيرويك ، بيروبيروات .

الجدول (١٥ - ٥) : أسماء الحوامض الكربوكسيلية المنطوقة .

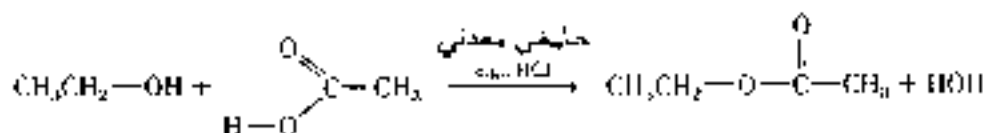
الاسم المنتهي	الاسم الشائع	عدد ذرات الكربون في : السلسلة	المركب
حامض الميثانويك	حامض الفورميك	١	HCOOH
حامض الإيثانويك	حامض الأسيتيك	٢	CH_3COOH
حامض البروبانويك	حامض البروبيريك	٣	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
حامض البيوتانويك	حامض البيوتيريك	٤	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
حامض البنزويك	حامض البنزويك		

Esters

الإستيرات :

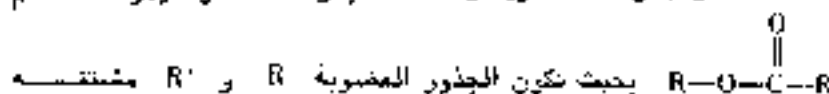
تتعرض الحوامض لتفاعلات هامة جدا مع الكحولات ، ويسمى ناتج هذا التفاعل إستر . وينتج من التفاعل بين كحول الإيثيل و حامض الأسيتيك :

الإستر الذي يسمى إيثيل أسيتات .



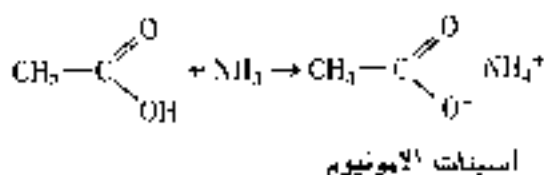
إيثيل أسيتات ، أسفر (إيثيل إيثانوات)
 حامض الأسيتيك (حامض الإيثانويك)
 كحول الإيثيل (إيثانول)

ومحفز الحوامض المعدنية مثل HCl و H_2SO_4 تكوين الإستيرات : والماء
 أحد نواتج التفاعل . ويجب ألا يخلط بين هذا التفاعل وتفاعلات الحوامض مع
 المواد ، عاكتر ليس ملحاً . ويمكن إعطاء مجموعة الإستر الرمز العام

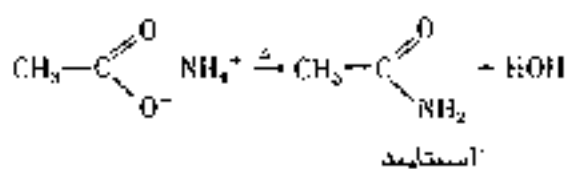


من الكحول ومن الحامض بالتوالي . وقد أعطينا الأمثلة في الجدول (١٥-٦) .

هبالك مجموعة أخرى هامة من المركبات هي الأميدات ، وتنتج من تفاعل
 الحوامض الكربوكسيلية مع الأمونيا والأمينات ، وأول ناتج يكون عندما يتفاعل
 حامض الأسيتيك مع الأمونيا هو ملح ، أسينات الأمونيوم :

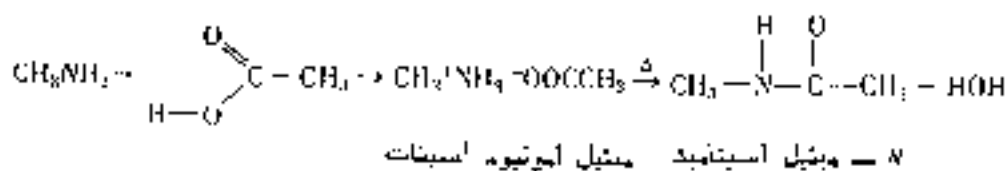


وعند تسخين مبيات الأمونيوم ، يتكون الأميد ، بالإضافة إلى جريء من الماء



ويسمى الأميد بإسقاط اللاحقة — يك أو — ويك من اسم الحامض وإضافة
 — اميد ، وهكذا نسمى الأميدات المشتقة من حوامض البروبونيك والبيوتانويك
 بالاسماء بروبتاميد ومبيوتاميد على التوالي .

وعندما يتفاعل أحد الأمينات وهو أحد مشتقات الأمونيا ، مع حمض
 كربوكسيلي ، ينتج أميد بديل . ويؤدي تفاعل "مبثبل أمين" أو حامض الأسيتيك إلى
 إنتاج N — مبثبل أسيتاميد . وندل N — مبثبل في الاسم أن ذرة النتروجين
 تحمل البديل مبثبل .



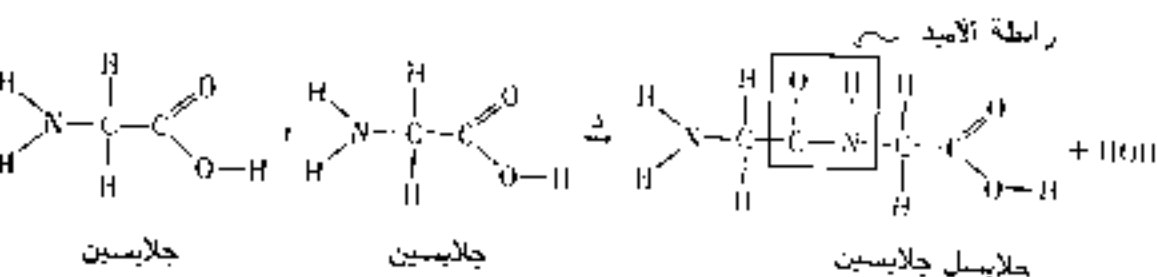
والصيغة العامة للاميد هي $R-N\begin{matrix} H \\ | \\ O \\ | \end{matrix}C-R'$ ، بحيث يمكن ان تكون R R' هيدروجينا أو جذرا عضويا .

الجدول (١٥ - ٦): امثلة على الاميدات

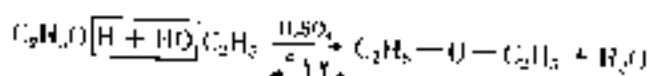
الصيغة	الاسم	الحامض	مشتقة من الكحول
$CH_3(CH_2)_3-O-C(=O)-CH_3$	ن - م بروبيل استيقات	حامض الاسيتيك	ن - بروبانول
$CH_3-O-C(=O)-CH_2CH_2CH_3$	ميثيل سيورات	حامض البيوتانويك	ميثانول
$CH_3CH_2-O-C(=O)-C_6H_5$	ايثيل بنزوات	حامض البنزويك	ايثانول

٥- حوامض α -الامينية والبيبتيدات Alpha-amino acids and peptides

تحتل حوامض α -الامينية ، التي هي نواتج بناء البروتينات ، كلا من مجموعة امينو والمجموعة الحامضية الكربوكسيلية . وتترتبط مجموعة امينو بذرة كربون مجاورة للمجموعة الكربوكسيلية . ونسمى 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 :

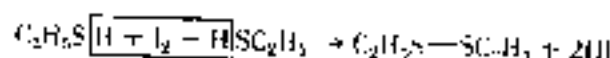


وعندما يتكون احد من حوامض α الامينية ، يسمى المركب بببتيد *peptide* فالتركيب جلايسيل جلايسين الناتج من تفاعل جزئين من الجلايسين المبين اعلاه ، يسمى بببتيد مزدوج *dipeptide* والبروتينات هي عبارة عن بوليمر سلاسل مشتقة من تلك من حوامض α الامينية . وهناك مجموعات وظيفية اخرى مهمة بالنسبة للكيمياء العضوية ، ولكن سوف ندرسها باي تفصيل وليس الجدول (٧-١٥) المجموعات الوظيفية الاكثر أهمية بها في ذلك بعض ما لم نبحثه ، وبيان الجدول (٨-١٥) مجموعات وظيفية يمكن اشتقاقها من تلك المغطاة في الجدول (٧-١٥) يمكن الحصول على الاثير بازالة الماء من الكحول :



داي اثير ايثيل

والسلفيدات المزدوجة يمكن اشتقاقها من الكيولات بالاكسدة بالايودوسين المتعصري .



داي اثير ايثيل سلفايد

الجدول (١٥ - ٧) : المجموعات الوظيفية

المجموعة الوظيفية	الاسم	مثال	الاسم
$R-OH$	هيدروكسي	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	٢ - بروبانول
$R-NH_2$	أمين	$CH_3CH_2-NH_2$	إيثيل أمين
$R-COOH$	حامض كربوكسيلي	CH_3CH_2-COOH	حامض البروبانويك
$H-C(=O)-H$	ألدهيد	$CH_3-C(=O)-H$	إسيتالدهيد
$R-C(=O)-R'$	كيتون	$CH_3-C(=O)-CH_3$	إسيتون
$R-SH$	نيول	CH_3-SH	ثيوميثان
$R-NO_2$	نايترو	$C_6H_5-NO_2$	(ميثيل مبركبتان) نايترو بنزين

الجدول (١٥ - ٨) : مجموعات وظيفية مشتقة

المجموعة الوظيفية	الاسم	مثال	الاسم
$H-C(=O)-R'$	إستر	$CH_3-O-C(=O)-C_6H_5$	ميثيل بنزوات
$R-N-C(=O)-H$	أميد	$CH_3-CH(NH_2)-C(=O)-CH_3$	إيسوبروبيل بروباناميد
$R-O-R'$	إثير	$C_2H_5-O-C_2H_5$	داي إيثيل إثير
$R-S-S-R'$	مثال	$C_2H_5-S-S-C_2H_5$	داي إيثيل سلفايد

وسترى مدى أهمية المجموعات الوظيفية عند دراسة البوليمرات الصناعية في
البند التالي ودراسة الكيمياء الحبة في الفصل ١٦ .

INDUSTRIAL POLYMERS

١٥ - ١١ البوليمرات الصناعية

يعتبر انتاج البوليمرات الصناعية في الدرجة الثانية بعد انتاج الفولاذ ، كدليل
على حيوية النظام الاقتصادي في أي دولة . ففي عام ١٩٧٠ كان الانتاج العالمي
للـبوليمرات ، والمطاط والبلاستيكات يقدر بخمسة ملايين طن تساوي قيمتها ١
بليون من الدولارات . وتستعمل هذه المواد الصناعية في كل نـتاج يمكن تخيله :
عجلات ، نسيـجة ، ألعاب ، دهانات ، هياكل سيارات ، شبابيك ، طلاء ، أكليس ،
أبواب (للمـسكرة بدلا من الحـحاس والحديد) ، الخ . . . وتبتكر بـوليمرات جديدة
يـومياً وتختبر وتكتشف لها استعمالات جديدة .

ويبين عند النظر في استعمالات البوليمرات أن هذه المواد لابد أن تكون قوية ،
مستقرة وخالصة كيميائياً . ولكن ، بناء على الاستخدامات ، ربما أردنا تغيير
بعض الخواص الأخرى . مثلاً ، إذا أردنا أن تصنع شـاكاً مستخدماً إلى بـوليمر
ضعيف وثابت تجاه الحرارة وخامل كيميائياً ، كذلك نريده أن يكون بلا لون ،
وصلباً ، ولا يذوب . لما إذا أردنا صناعة كرة البسلة مستخدماً إلى بـوليمر ثابت
وخامل كيميائياً ولكن أيضاً مر ، مطاط ومضاد للتآكل . لقد استطاع كيميائيو
البوليمرات أن يربطوا بين التركيب الكيميائي لجزيء البوليمر وبين خواصه الطبيعية .
وهكذا أوجد كيميائيو البوليمرات لأحجر الفلاسفة الحقيقي . وفي هذا القسم سنبحث
بعض البوليمرات الصناعية الهامة .

Addition polymers

بوليمرات الإضافة

نظماً في البند ١٥-٨ أن التفاعل المميز للـالكينات هو الإضافة . فـترات
الكربون في الرابطة الثنائية ترتبط مع ثلاث ذرات أخرى فقط ، وهكذا باستطاعة
جزيئات الهالوجينات والهيدروهالوجينات والهيدروجين أن تضيف عبر الرابطة
الثنائية لإنتاج مركبات مشبعة . ومن الأهمية البالغة أن جزيئات الـالكين بإمكانها
أن تضيف لتعديها تحت الظروف المناسبة ، فتحت ضغط وحرارة مرتفعين ويوجد
الأكسجين يتعرض الـإيثيلين إلى البلمرة بالإضافة . وفي هذا القسم سنضيف

كلها متساوية وكان مركز البادئ، عالياً ، يتكون العديد من السلاسل القصيرة أي منخفضة الوزن الجزيئي ، وعندما يكون تركيز البادئ منخفضاً ، يتكون عدد قليل من السلاسل الطويلة ، أي مرتفعة الوزن الجزيئي . وهكذا تصبح نسبة البادئ، إلى المونمر هي العامل الرئيسي المتحكم بطول السلسلة في تفاعل البلمرة .

المثال (١٥ - ١) :

جد متوسط الوزن الجزيئي لبولي إيثيلين المتكون
 ١ - عندما تكون النسبة المولية للمونمر البادئ، هي ٥ : ١٠٠ و
 ب - عندما تكون النسبة ٥ : ٧٥٠ .

الحل : ١ - متؤدي جزيئات البادئ، الخمسة إلى بدء خمس سلاسل بلمرات . وفي المعدل ستحتوي كل سلسلة على ٢٠ فضلة مونومر . ووزن كل فضلة $\text{C}_2\text{H}_4 = 28$ غم ، فيكون متوسط الوزن الجزيئي

٢٠ فضلة / سلسلة $\times 28$ غم / فضلة = ٥٦٠ غم / سلسلة = متوسط الوزن الجزيئي .

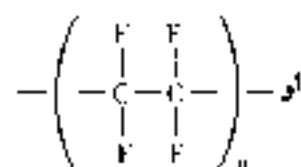
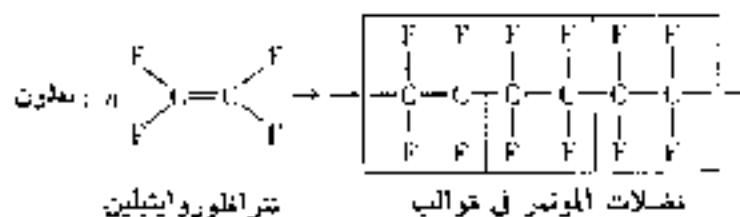
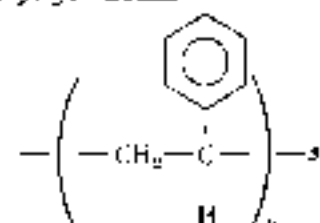
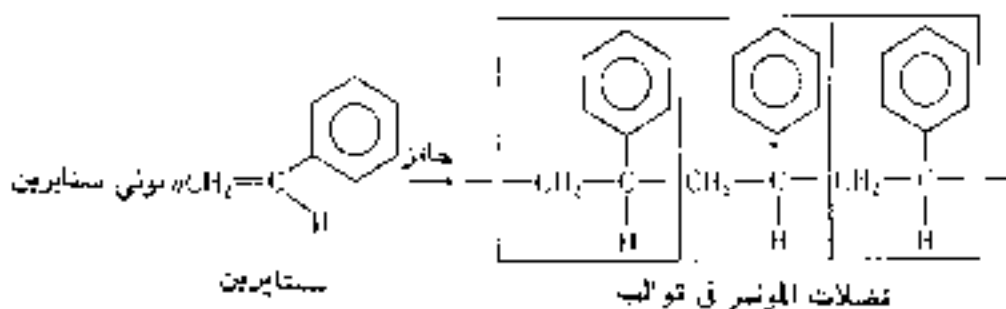
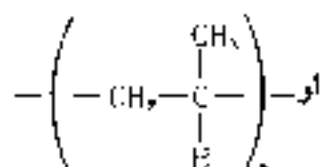
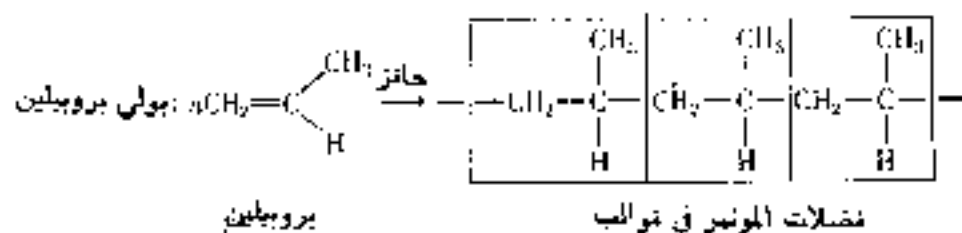
ب - باستعمال نفس المنطق سيكون هناك ١٥٠ فضلة بالسلسلة بالمعدل وهكذا يكون متوسط الوزن الجزيئي :

١٥٠ فضلة / سلسلة $\times 28$ غم / فضلة = ٤٢٠٠ غم / سلسلة = متوسط الوزن الجزيئي .

ويمكن اعتبار بلمرات فضلة كثيرة أخرى كمشتقات من بولي إيثيلين :
 مثلاً ، بولي بروبيلين ، بولي ثايل كلورايد ، بولي ستايرين ، أورلون ، ساران وتفلون . ويبين الجدول ١٥ - ٩ التفاعلات لتكوين بعض هذه البلاستيكات وصفاتها الخاصة واستعمالاتها .

الجدول (١٥) - ٩: مبيدات الآفات

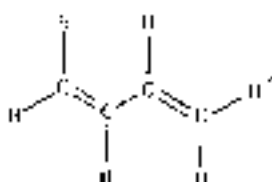
المبيد	الصيغة	الاسم	المبيدات المبيدة	الاستخدامات
بولي إيثيلين بولي بروميد بولي فثيل كلور أيد ١٢١٢	C_2H_4 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ C_2Cl_2	إيثيلين أو الإثيل بروميد أو برومين فثيل كلور أيد أو كلورو إيثين	مدين : خفيف الوزن أكثر مقلوبه للحرارة من المولي إيثيلين مدين : مقاوم للحك سهل الصنيع	غواير ، سمكة أدوات مقلوبة (دوارق ، الخ) نظام للأرض والحيوان أدوات جاذبة صمغ
بولي ستايرين أورلون نظرون سارلان	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	ستايرين أو فثيل إيثين كلورو إيثين أو ستايرين إيثين فثيل إيثين فثيل إيثين فثيل إيثين	سهل : ناعم تجوي : سهل الصنيع يمكن نفعه الي خفيف مقاوم للحرارة : غير قابل للاشتعال مستحي : قوي : حيث باصتق المشاء بنفسه	سبايك تسجئة اكربون مطانة لأدوات المبيد تخليق الاصطناعية



مبهمات البيوتاديين بالإضافة : أضفئة ١ ، ٤

Radicalary addition polymers: 1,4 addition

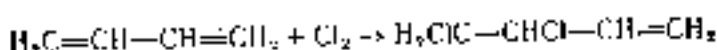
يسمى الجزيء العضوي المحتوي على رابطتين مزدوجتين باسم " دايين *diene* ".
وعندما تتصل الروابط المزدوجة رابطته كربون - كربون مفردة ،
تكون لتفاعلات الإضافة للجزيئات غير المشبعة صفة خاصة جدا . واسهل حالة
للدراسة هي ١ ، ٣ - بيوتاديين .



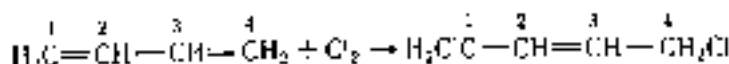
أو



فعندما يضاف جزيء واحد فقط من هالوجين للبيوتاديين ، قد نتوقع أن تتم
الإضافة عبر رابطة ثنائية :



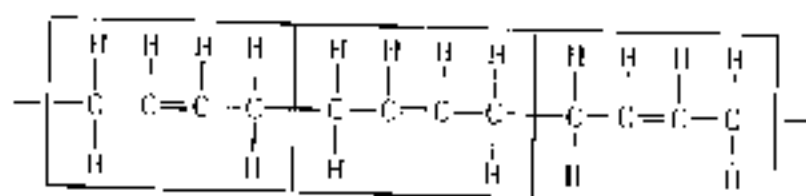
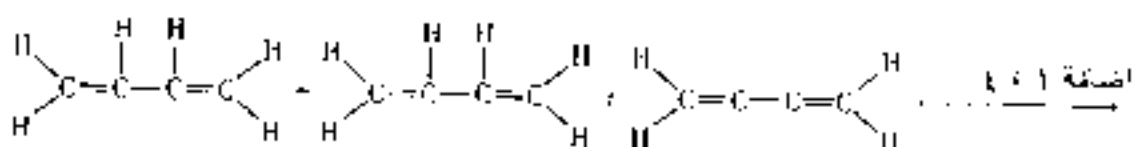
يجري هذا التفاعل ولكنه ليس تفاعل الإضافة الرئيسي للبيوتاديين ، حيث
يسيطر تفاعل أضفئة ١ ، ٤ :



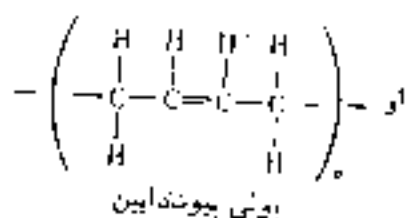
ففي أضفئة ١ ، ٤ ، تضيف ذرات الكلورين لذرات الكربون المنفرعة (١ و ٤) ،
وتتحول الرابطة الثنائية إلى الوسط . ويتعرض البيوتاديين لأضفئة ١ ، ٤
مع المألوحفات والهيدروهلبدات والهيدروجين .

ويستعمل ١ ، ٣ - بيوتاديين ، كالإيثيلين ومشتقاته ، لتحضير البلمرات .

ونكس في هذه الحالة ، ينتج سلسلة بلمرة غير مشبعة لأن الإضافة تحدث بواسطة ١ ، ٤ :

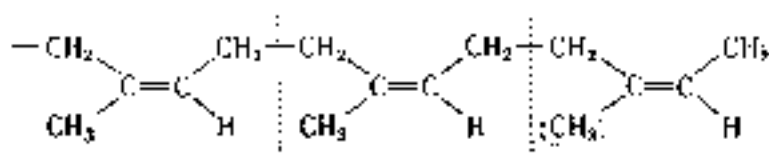
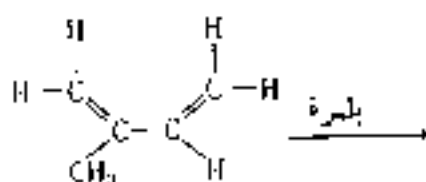


فضلات موسر البيوتاديين في متوازي مستطيلات



إن البولي بيوتاديين مطاط ، لين ، ضعيف القوة ، ويصبح لزجا عند التسخين ولهذا لا يتبد كثيرا بدون معالجة .

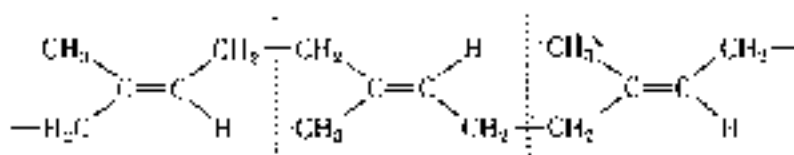
ومشبه لدولي بيوتاديين الاصطناعي المطاط الطبيعي (لانتكس) بمفاته الطبيعية وتركيبه . فالمطاط الطبيعي هو بلمر الايسوبرين أو ٢ - ميثيل بوتلاتين ، $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$. وفي اللانتكس الطبيعي تضيف وحدات الايسوبرين لبعضها بحيث تكون مجموعة ميثيل وفرة الهيدروجين على نفس الحالب من الرابطة اثنائية في البلمر الناتج :



المطاط الطبيعي

شكل جانبي ١

وسنجد بعض الاشجار جوتا - بيرتشا ، التي تقع فيها مجموعات السبيل
 وذرات الهيدروجين في جهات متقابلة من الرابطة الثنائية :

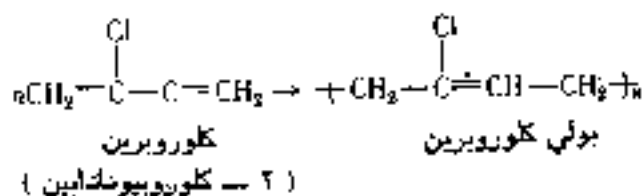


جوتا سبيرتشا

(شكل قطري)

وعند مقارنة المطاط الطبيعي وجوتا - بيرتشا نرى اهمية التشكل الهندسي ،
 فالمطرات منطلقة من الناحية الكيميائية ولكن لها صفات مختلفة كثيرا ، والمطاط
 الطبيعي له مميزات عديدة مرغوبة وقيمة في حين ان الجوتا - بيرتشا ، الذي لا
 يكره ، له اعمالات محدودة .

ولا يملح البولي بيوندايين ولاتكس المطاط الطبيعي ، بولي (سيس - ٢ -
 ميثيل بيوندايين) بدون معالجتهم . فكل طالب (امريكي) يعرف قصة اكتشاف
 تشارلز جودير للكبريت *vulcanization* . كان المطاط مسنعا
 منذ عدة قرون وكانت هناك محاولات عديدة لاستخدامه خاصة في ملابس المطر
 والاحذية . ولكن لسوء الحظ ، كان المطاط الطبيعي يصبح قسفا في برودة الشتاء
 ولزجا في حرارة الصيف . موجد جودير ان اضافة الكبريت الى المطاط يقلل من

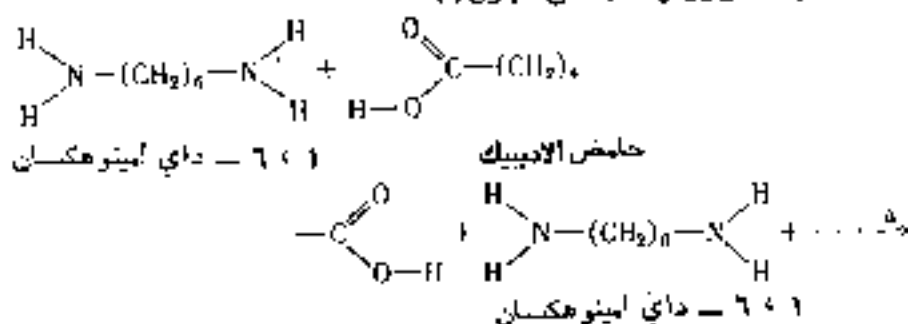


ومطاط بولي كلوروبرين أغلى من المطاط الطبيعي وليس بنفس قوته . انه كذلك ليس ملائماً لصناعة المجالات أو أي استخدامات تكون فيها القوة ومقاومة الحك ذات أهمية كبرى . ولكن بما انه أقل ذوباناً في الزيوت والجارولين ، تصنع الخراطيم المستعملة في نقل وضح هذه السوائل من بولي كلوروبرين .

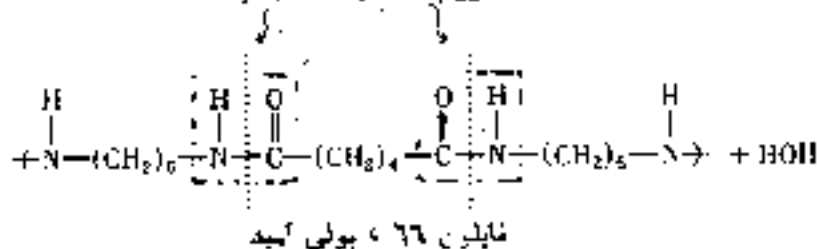
مبهمات التكثيف : Condensation polymers

يبين. نحصل المبادئ لتفاعلات الاضافة المنتجة ليليمرات الايبولين ، والسيونداين ومشتقاتهما بأن الناتج الوحيد هو الملمر . ويمثل النايلون والداكرون انواعاً مختلفة من الملمرات . يتنج النايلون عندما يتفاعل حامضاً عضوياً ثنائياً انتاعدة ودائي أمين ويشابك الملمر ببعضه بواسطة روابط الاميد الاسهلابة ويسمى بولي اميد .

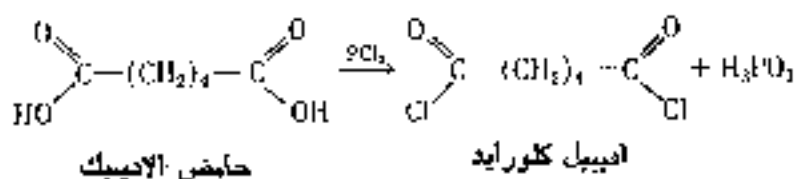
واكثر انواع النايلون يسمى هو نايلون ٦٦ ، الذي يتكون عند الملمرة المشتركة لحامض الايبيك و ٦ ، ٦ - داي امينو هكسان فكل من هذه المومرات فيها ٦ ذرات كربون ولذا يسمى نايلون ٦٦ :



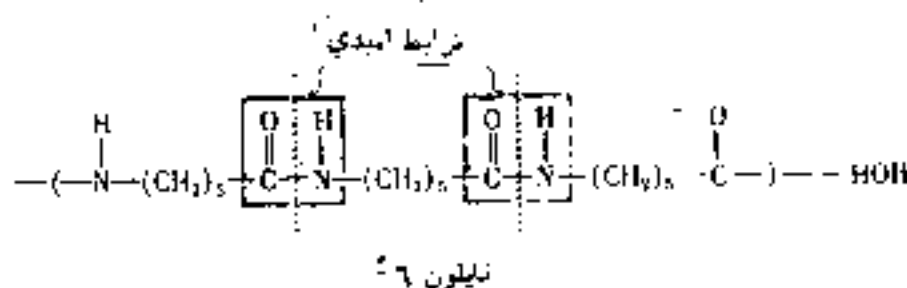
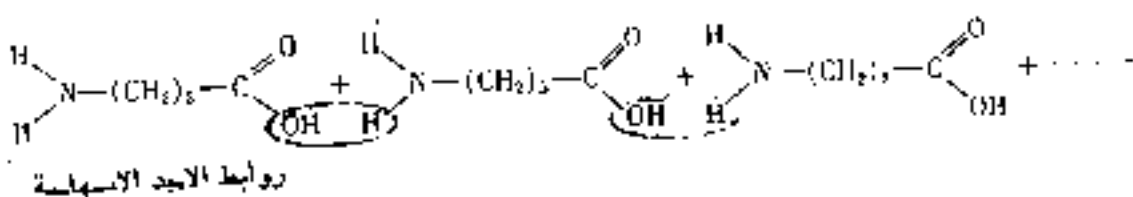
روابط الاميد الاسهلابة



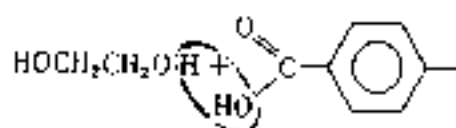
لاحظ ان تحضير نايلون ٦٦ ينتج ماء بالاضافة الى الملمر ، ويقول الكيميائيون ان الماء قد « انفصل » خلال التفاعل . ونسب التفاعلات المتضمنة انفصال الماء او جريء صغير آخر بتفاعلات التكثيف ، ولهذا يعتبر النايلون كملمر تكثيف . وعند استعمال حامض الاديبيك ، بالفعل يستعمل اديبيك كلورايد . ويستبدل مجموعة - HO في الحامض الكاربوكسيلي بكلورين في هذا المركب :



يتفاعل اديبيك كلورايد بسرعة خائفة مع ٦ ، ٦ - داي امينو هكسان لتكوين نايلون ٦٦ . وفي هذه الحالة يتفصل HCl أثناء التكثيف . ونايلون ٦٦ ، 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 - داي امينو هكسانويك ايد :

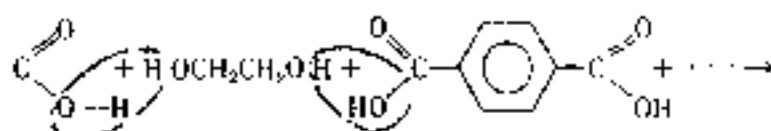


ويشبه تحضير نايلون ٦ تحضير البروتينات . تستعمل الخلية الحبيبة
 حامض - γ - الأيمينية لتكوين البروتينات التي هي عبارة عن بولي اميدات ؛
 ٦ - أمينوهكسانويك أسيد هو حامض - γ - أميني .
 ودائرون مبلمر تكثف يتكون من تفاعل حامض ثنائي القاعدة ، حامض
 تيرثاليك ، مع دايول ، مثل الكحول اثنائي ، إيثيلين جلايكول :

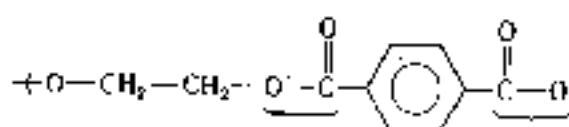


إيثيلين جلايكول

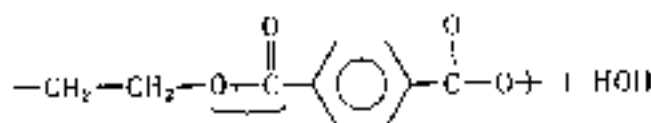
(١ : ٢ - اثنين دايول)



حامض تيرثاليك



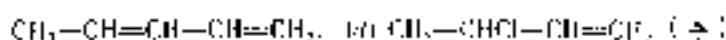
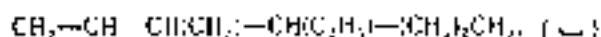
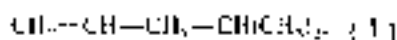
، روابط الاستر الاسهابية



ويتكون الداكرون عندما يكون الحامض والكحول روابط استر اسهابية ،
 والداكرون هو بولي استر، ومرة أخرى يكون، التفاعل اسرع بكثير اذا حصل
 الحامض من انكلورايد المناظر ، $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\text{OCl}$ ،

١٥-١ : أرسم تركيبات التشكلات الانكينية لـ C_5H_{10} واعط اسماءها ؟

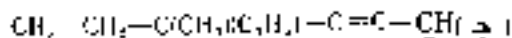
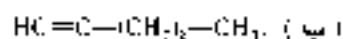
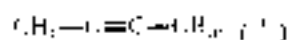
١٥-٩ : سم التركيبات الآتية



١٥-١٠ : فسر تركيب الاسيبلين والانكينات في حدود نظرية رابطة التكافؤ .

استعمل الرسم .

١٥-١١ : سم التركيبات الآتية :



١٥-١٢ : أرسم جميع تشكلات هكسان المكنة واعط اسماءها .

١٥-١٣ : ما الفرق الاساسي بين تفاعلات الانكثات والهيدروكربونات غير

المشبعة ؟ بين الطرق بئال .

١٥-١٤ : (أ) كيف تخسر مونوكلوروايثان وهكساكلوروايثان من ايثان ؟

(ب) كيف نحضر هذه المركبات من ايثيلين ؟ اعط معادلات لكل التغيرات

الكيميائية .

١٥-١٥ : ادينا سائل عضوي يمكن ان يكون اما ان - اوكتان او ٢ - هكسين .

ماهي الفحوص التي يمكن ان نقوم بها لتقرير أي من هذين المركبين هو

السائل ؟ اعط معادلات لأي فحص كيميائي .

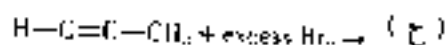
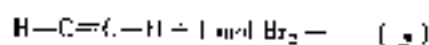
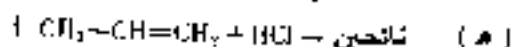
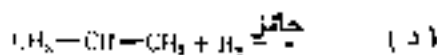
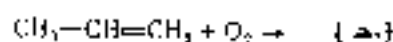
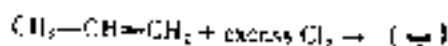
١٥-١٦ : هيدروكربون غازي نسيمه انكيسون فيه ٨٢.٧٪ بالوزن وكثافته

الغاز على درجة ٢٥° م و ٧٥٥ تور تساوي ٢.٢٦ غم/لتر . هل هذا

المركب كان ام هيدروكربون غير مشبع .

١٥-١٧ : ما مائدة التكسير في صناعة البترول ؟

١٥-١٨ : أعط النواتج وأوزان المعادلات للتفاعلات التالية :



١٥-١٩ : ماهي الاستعمالات الصناعية الهامة للهيدروجين ؟

١٥-٢٠ : (أ) كيف نحضر نابل كلوريد من الايثيلين ؟ (ب) ماهو الاسم المنهجي لنابل كلوريد ؟

١٥-٢١ : (أ) لماذا تظهر المركبات الأوليفينية التشاكل الهندسي ؟ (ب) هل للمشاكلات الهندسية خواص طبيعية وكيميائية مختلفة ؟ (ج) أعط مثالين : على الأقل ، لدعم أجلبك لجزء (ب) .

١٥-٢٢ : أعط اسما وارسم كل الفركيبات والجزئات المتناسجة مع الصيغة المحطة اعناه . لاحظ بأنه في العديد من الحالات هناك إمكانية للتشاكل

الجزئي ، الهندسي و/أو الصوري : (أ) C_3H_6 ، (ب) C_3H_8 ،

(ج) C_4H_8 ، (د) C_5H_{10} ، (هـ) C_5H_{12} ، (و) C_6H_{14} ، (ز)

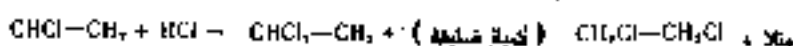
$\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$ ، (ح) $\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$ ، (ط) ٢ - هايدروكسي بتان ،

(ك) $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CO}^+$ (الأمين) ، (ل) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ، (م) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ واعتبر

OH الفركيبات العطية) .

+ في الواقع ، حسب قاعدة ماركونيكوف ، تفاعلات الإضافة تتضمن غزلات بسيطة مثل HCl -

، PBr₃ ، يضيف الهيدروجين إلى ذرة الكربون من الرابطة الثنائية التي ترتبط بسبقا بهيدروجين أكثر



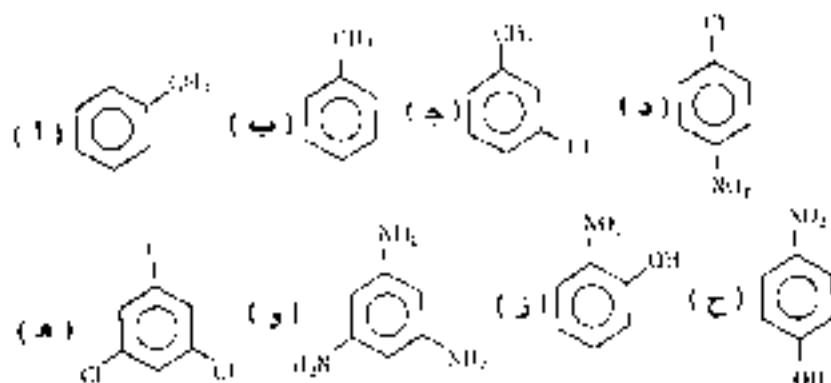
١٥-٢٢ : اعمل رسال ٢ - كلورو - ٢ بنئين ، وبين أي من خرات الجزيء

متحدة السنوي . هل يظهر هذا التركيب تشكلا جانبيا - نظريا ؟

١٥-٢٤ : لماذا كان البنزين غامضا بالنسبة لكيمائي القرن التاسع عشر ؟

١٥-٢٥ : (١) ارسم تركيب لويس وتركيب راسطة التكافؤ للبنزين . (ب) لماذا تمتاز نظرية الإملاك الجزيئية أو نظرية راسطة التكافؤ على نظرية لويس في تفسير تركيب البنزين ؟

١٥-٢٦ : اسم المركبات التالية :



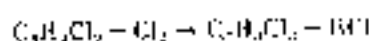
١٥-٢٧ : يظهر الفينول ، C_6H_5OH ، ترابط هيدروجيني بين الجزيئات

(١) استعمل الرسم للتوضيح ، (ب) يظهر تركيب (ج) في السؤال رقم

١٥-٢٦ ترابطا هيدروجينيا بين الجزيئات فحين لا يظهره (ز) فسر ذلك .

١٥-٢٨ : يوجد ثلاثة متشكلات ل داي كلوروبنزين . فعند معالجة داي

كلوروبنزين بالكلورين ينتج ترائي كلوروبنزين :

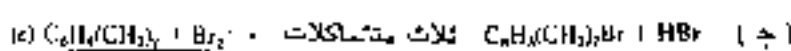
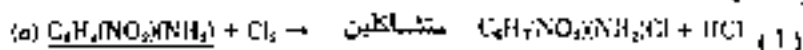


ماهو تركيب متشكل داي كلوروبنزين الذي ينتج متشككين مختلفين من

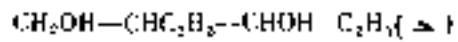
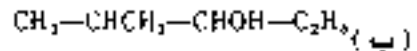
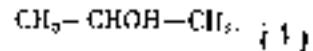
تراي كلوروبنزين ؟

١٥-٢٩ : استنتج من الملومات التالية التركيب الصحيح للمركبات التي

بأسفلها خط :



١٥-٢٠ : اسم المركبات التالية :



١٥-٢١ : أعط تركيبات كل الكحولات ذات الصيغة $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

١٥-٢٢ : أعط تركيبات المركبات التالية :

(أ) ١ - بيوتانول ،

(ب) ١ - هايدروكسي بيوتان ،

(ج) ٤ - هايدروكسي بيوتين - ١ ،

(د) ٢ - هكسانول ،

(هـ) ٤ ، ٢ - داي هايدروكسي هيكسان ،

(و) هيكسان - ٢ ، ٤ - دايول .

١٥-٢٣ : بين كيف تتشابه الكحولات والفينولات مع الماء بالتركيب وكيف تشترك بالترابط الهيدروجيني .

١٥-٢٤ : اكمل المعادلات التالية ، وسم النواتج العضوية :

(أ) حامض الأسيتيك + كحول أيسوبروبيل -

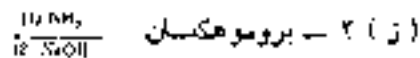
(ب) حامض الأسيتيك + أيسوبروبيل أمين -

(ج) حامض هكسانويك + ١ - بيوتانول -

(د) حامض بروماتويك + داي ميثيل أمين -

(هـ) حامض بنزويك + إيثيل أمين -

(و) حامض بروماتويك + داي ميثيل أمين -

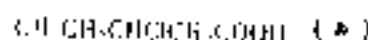
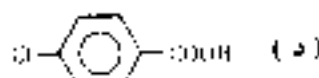
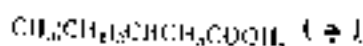
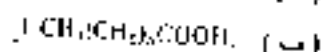
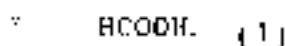


(ح) حامض بنزويك + NaOH -

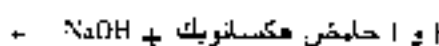
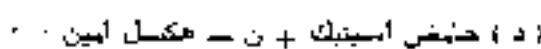
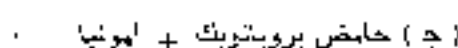
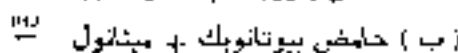
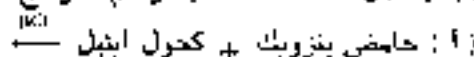
(ط) ٢ - ميثيل انيلين + HCl -

١٥-٢٥ : بين التركيب الهرمي للأحماض ونراي ميثيل أمين .

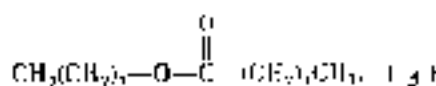
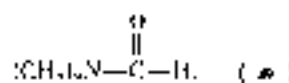
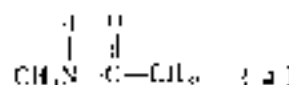
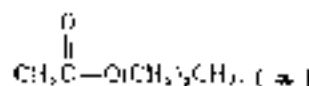
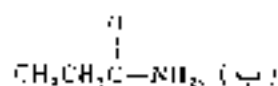
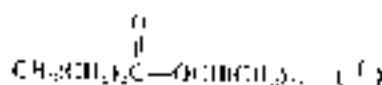
٢٦-١٥ : سم المركبات التالية :



٢٧-١٥ : اكمل المعادلات التالية وسم النتائج المضوية :



٢٨-١٥ : سم المركبات التالية :



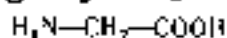
١٥-٢٩ : اكتب معادلة لتحضير كل من المركبات المعطاة في السؤال ١٥ - ٢٨ .

١٥-٤٠ : (أ) اكتب معادلة لتفاعل جزيئين من الخاضع الأميني الآتين ،



، لانتاج داي بيتايد ،

(ب) بين أنه من الممكن الحصول على نوعين داي بيتايد مختلفين من



جلابسين ، والآتئين ،

١٥-٤١ : بين التركيبات الجزيئية للمركبات التالية :

(أ) داي ميثيل إيثر ،

(ب) ميثيل إيثيل إيثر ،

(ج) داي إيسوبروبيل إيثر ،

(د) ميثيل - ن - بروبيل

داي سلفايد ،

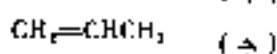
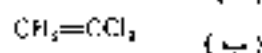
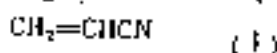
(هـ) بيوتانول ،

(و) ميثيل إيثيل كيتون .

انظر الى الجداول ١٥ - ٧ و ١٥ - ٨ .

١٥-٤٢ : ميزواعطشالا على مبلهر اضافة ومبلهر تكثيف .

١٥-٤٣ : اعط المعادلة لمبلهر :



(د) اعط الاسماء الشائعة للبوليمرات الناتجة عن هذه التفاعلات .

١٥-٤٤ : كيف يمكن التحكم بطول سلسلة المبلهر ؟

١٥-٤٥ : (أ) اعط معادلة لتكوين نايلون ٤ و نايلون ٤ .

(ب) ما وجه الشبه بين النايلون والبروتين ؟ هل النايلون مبلهر اضافة ؟

١٥-٤٦ : (أ) اعط معادله لتكوين بولي استر فنجاري .

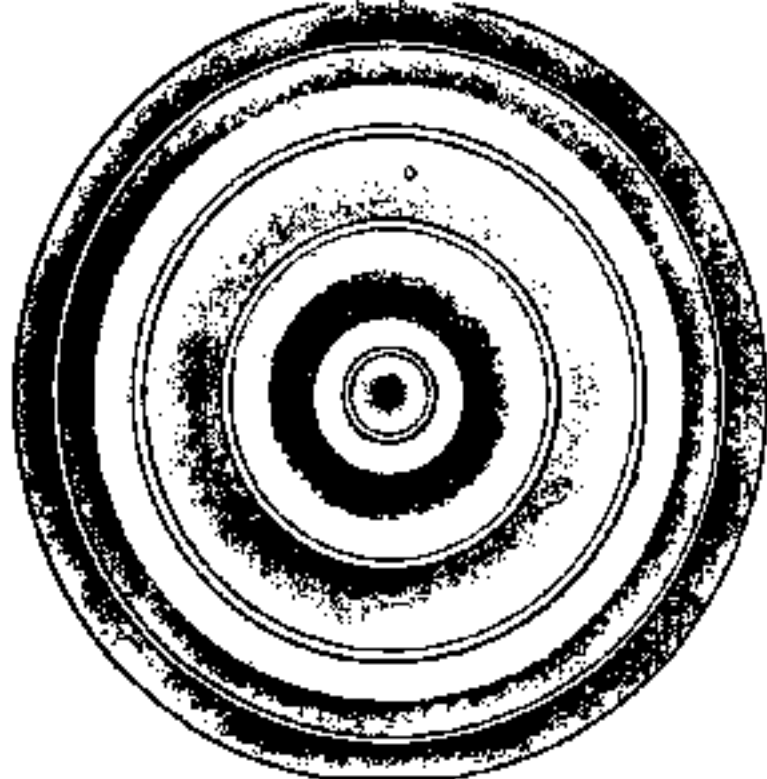
(ب) هل البولي استر مبلهر تكثيف ؟

١٥-٤٧ : بين المعادلات لمبلهر ١ ، ٢ ، ٣ - بيوتادايين ، أيسوبرين ، كلوروبرين ،

و ٤ - يروموبيوتادايين - ١ ، ٢ ، ٣ .

١٥-١٤ : ماهو الدور الكيميوي للكبريت في كبرنة اللاتكس ؟

١٥-١٤ : لماذا يستعمل كلوريد اذيبيل بدلا من حامض الازديك في صناعة صناعسة
التابلون 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 ذرات 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 ١٠٠٠ - ١٠٠٠٠ سم . وقد بين البيولوجيون أن هناك تشابها كبيرا بين هذه الخلايا مهما كان مصدرها . فهناك نقاط تشابه بين خلية البكتيريا المفردة مع الخلية من نسيج أي حيوان من الثدييات ، وكذلك على ذرية بكتيريا حيوانية من الملامح العامة كخليفة من قبله . هناك تشابه في المظهر وفي التركيب الكيميائي ، وفي النشاطات بين كل الخلايا .

ودراسة الكيمياء ، والتركيب والتفاعلات للمخزيئات الخاصة بالخلية الحية ،
المسمى البيولوجيا الجزيئية ، هو موضوع هذا الفصل .

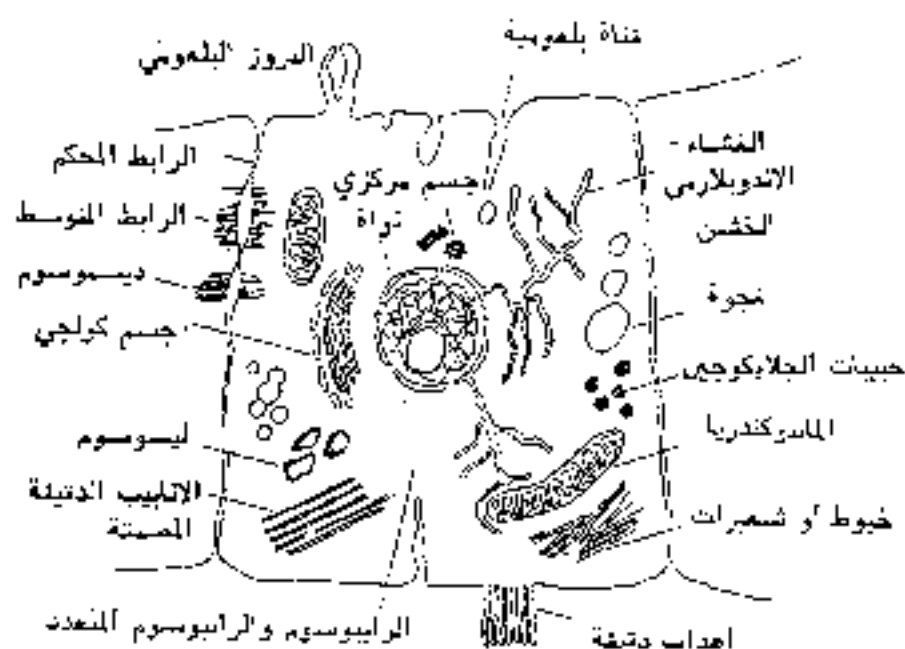
THE GEOGRAPHY OF THE CELL

١٦ - ٢ جغرافية الخلية

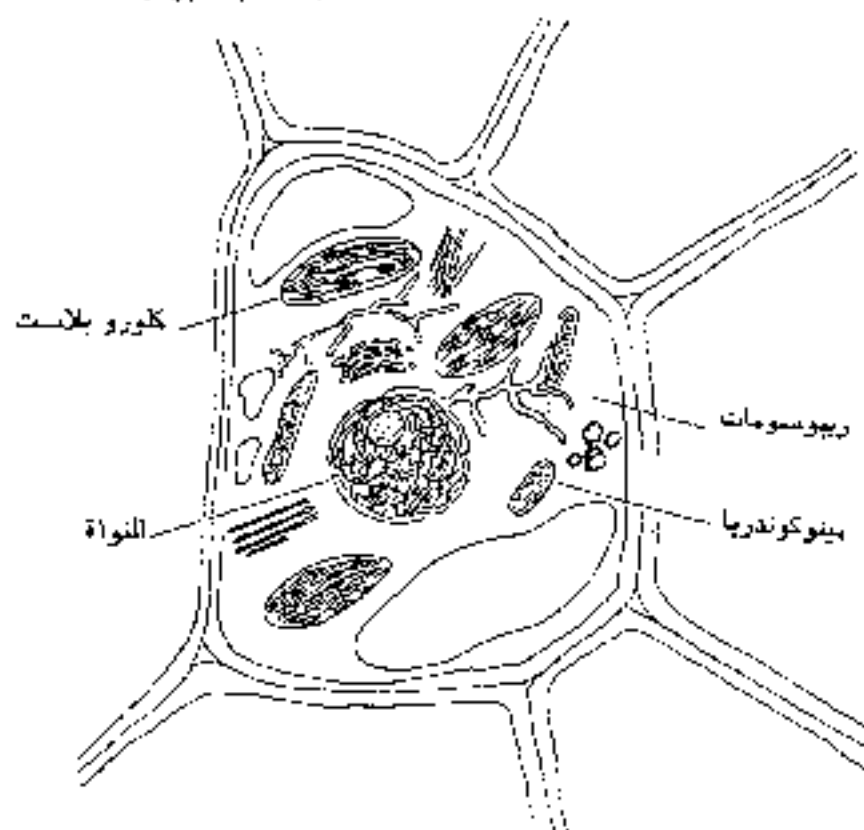
كما يستعمل الخُرخ خريطة إقليم ما ليعين موقع قصصه ، كذلك يستعمل
الكيميائي الحيوي « خريطة » خلية ليبحث أين يقع قصة البيولوجيا الجزيئية .
تسمى التركيبات داخل الخلية التي لها أدوار خاصة في القصص « جسيمات
عضوية » *organelles* . وهناك أنواع منها مختلفة وكثيرة ، كما نبيّن
الانكشاف العامة لخلايا الحيوان والنبات المينة في الشكل (١٦-١ أ و ب) . ولكل
قسم عضوي وظيفة هامة (خاصة به) ولكننا سنحصر انتباهنا فقط في النواة ،
وميتوكوندريا ، *mitochondria* وكوروبلاست *chloroplasts* والريبوسومات
ribosomes الشكل (١٦-١ أ و ب) .

ويمكن مقارنة الخلية بمصنع يعمل ذاتيا ، تحت رقابة ما يشبه الحاسب
الإلكتروني في النواة . فالنواة ، أي محطة القيادة ، تحتوي على معلومات لتطوير
وتشغيل الخلية . والمعلومات تختبئ كبرايها في جداول جزيئية طويلة تسمى
حامض دي أوكسي ريبونوكليك (DNA) deoxyribonucleic acid .
وتحتاج الخلية إلى طاقة لتقوم بتعليمات النواة ، وتستق هذه الطاقة بنفس
الطريقة التي يشتق بها المحرك الجازولين طاقته : أي تأكسد ويزود مناسب .
يسبب المحرك الجازولين تأكسد الجازولين داخلها بواسطة الاحتراق السريع
جدا مع الأكسجين . ويجب استعمال الطاقة الناتجة في الحال لقيادة المكاس
إلى أسفل وإدارة المحرك . ومن المستحيل استعمال أكثر من نسبة مئوية ضئيلة
من مجموع الطاقة تحت هذه الظروف .

ويحدث تأكسد الوقود في الخلية داخل الميتوكوندريون ، وهي أكثر معالمة
من محركات الجازولين لأن انتكسيدات الميتوكوندريون تتم في حشرات صغيرة
ومحكمة . وبحسب الطاقة الكيميائية التكالبة المشتقة من الوقود في ما يسمى
بجزيئات ادينوسين راى موسفين *adenosine : triphosphate (ATP)*
وهي مرتفعة الطاقة . وهذه الجزيئات صغيرة نسبيا وبإمكانها التحلل بسرعة
داخل الخلية معطية الطاقة للمواقع التي تحتاجها للمعينات الخلوية . وسيتسم



(أ) خلية حيوانية معقدة



الشكل ١٦ - أ

(ب) خلية نباتية

تركيب وشفاعلات ATP بالتفصيل في البند (١٦-٨) .

والكلوروبلاست عبارة عن جسيمات عضوية توجد في خلايا النباتات الخضراء ولونها الأخضر ناصع عن وجود جزيء الكلروفيل . ويمتص الكلروفيل والاصباغ الأخرى في الكلوروبلاست الطاقة الضوئية من الشمس كي تستعمل لإنتاج ATP وجلوكوز ، وكاربوهيدرات أخرى بالإضافة إلى أكسجين جزيئي .

ويمكن رؤية النواة ، والميتوكوندريا والكلوروبلاست تحت ميكروسكوب ضوئي جيتدكن الريدوسومات ، التي تساوي قطرها ٢٣٠. أنقط ، صغيرة جدا حتى أنها لم تكتشف إلا بعد تطوير الميكروسكوب الإلكتروني . وهي تظهر كأجسام كروية صغيرة جدا (في الشكل ١٦ - ١ ' أ و ب) . وتربل النواة الإرشادات لتحضير البروتين إلى الريدوسومات على شكل جزيء خاص ، يسمى المراسل RNA أو (mRNA) . ثم يصيب mRNA تحصيل جزيء بروتيني معين من مخزن الدواض الأمينية الموجودة في سيموبلازم الخلية . لقد بحثنا حتى الآن الوظائف العامة للجزيئات العضوية البارزة جدا وسنعطي في باني هذا الفصل بعض التفاصيل عن تركيب وشفاعلات بعض هذه الجزيئات .

١٦ - ٣ تركيب حامض دي أوكسي ريبونوكليك DNA

THE STRUCTURE OF DEOXYRIBONUCLEIC ACID (DNA)

مخزن المعلومات المطلوبة لتطوير الكائنات في داخل كروموسومات النواة . ويمكن رؤية الكروموسومات تحت ميكروسكوب ضوئي عادي . يحتوي كل كروموسوم على عدد كبير من الجينات ، أو الوحدات الوراثية ، التي تحدد خواص الكائن . ويختلف عدد الكروموسومات في النواة مع اختلاف النوع ؛ فالإنسان عنده ٢٣ ، وذئابة الفاكهة عندها ٤ ، والفرس عندها ١٠ ، والبومفة عندها ٣ .

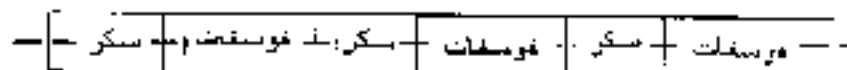
وعندما تنطج الخلية تنقسم النواة وتتكون خليتان . ننسلم كل خلية وليدة نفس عدد الكروموسومات التي كانت تمتلكها الخلية النراج ، وتتضاعف .

الكروموسومات قبل أن يتم انقسام الخلية ، حتى يكون لكل خلية جديدة تهيئة كاملة من الكروموسومات للعمل لتوظفنى المناسب .

وعلى المستوى الجزيئي ، يسيطر كل كروموسوم جزيئا واحدا عملنا من الجزيء دي أوكسي ريبونوكليك (DNA) ويقع وزن هذه الخيوط العملاقة في حدود بلون أو أكثر .

ويمكننا رؤية الكروموسومات المصاعبة تحت الميكروسكوب وهي تنقسم ثلاثاوي عند انقسام الخلية . فإذا كانت الكروموسومات عبارة عن جزيئات DNA عملاقة ، فجب أن يكون باستطاعة جزيئي DNA أن يضاعف نفسه ويتقسم .

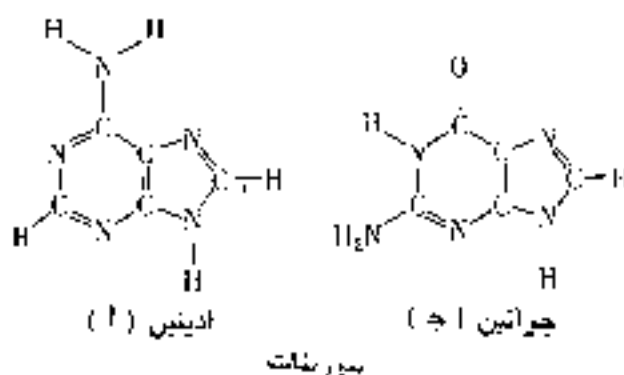
فما هو التركيب الجزيء الذي يمكنه أن يضاعف نفسه ، ويحكم بالوراثة ، ويحتوي على معلومات كافية لتنظيم النشاط الخلوي ؟ اعطى الاجابة عن هذا السؤال عام ١٩٥٣ جيمس د. واتسون ومرفيس ه. س. كريك (اللذين حازا على شهادة توبل عام ١٩٦٢) : فحزري DNA هو عبارة عن لولب مزدوج من جدلتي جزيئين عملاقين . وكل جدلة هي عبارة عن سلسلة تكون منها جزيئات السكر (دي أوكسي ريبوز) وجذور الفوسفات ومالات متناوبة . مزدوج من جدلتي جزيئين عملاقين . وكل جدلة هي عبارة عن سلسلة من جزيئات السكر (دي أوكسي ريبوز) وجذور الفوسفات حتى تكونان وصلات متناوبة .



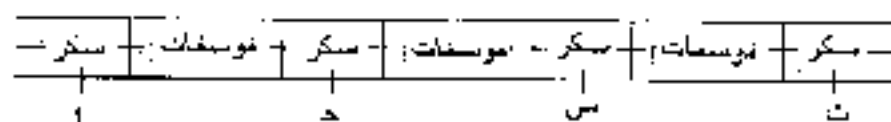
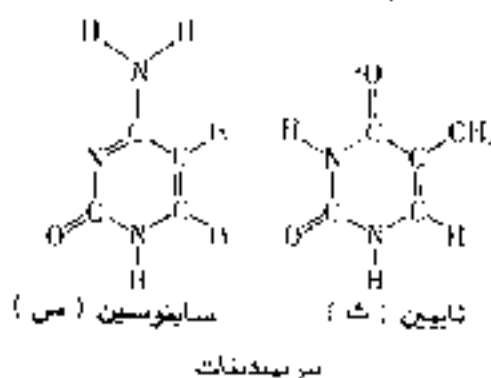
ويمكن اعتبار السلسلة كنترتبط مخاطمسي مسجلة عليه المعلومات لتطوير الخلية والكائن ، وتخزن المعلومات كيميائيا بواسطة جزيئات مدعى قواعد النروجينية مترابطة مع الفضالة residue الفكرية من سلسلة السكر - والفوسفات . وتكون القواعد النتروجينية اخرى القعة الحزبية والنوتيبه الذي تظهر على السلسلة يكون الرساله الجزيئية . وهناك اربع قواعد نيتروجينية اثنين منها بيرينيل ، وهي جزيئات مكونة من حلقتين :

والانيمال 'نرمورث' (س) : ه ثلاثاوي النيتروجينية ، باكاسا الاشارة الى مواقعها على سلسلة السكر والفوسفات واكامل تمثيل قسم من جدلة

وحدة DNA :



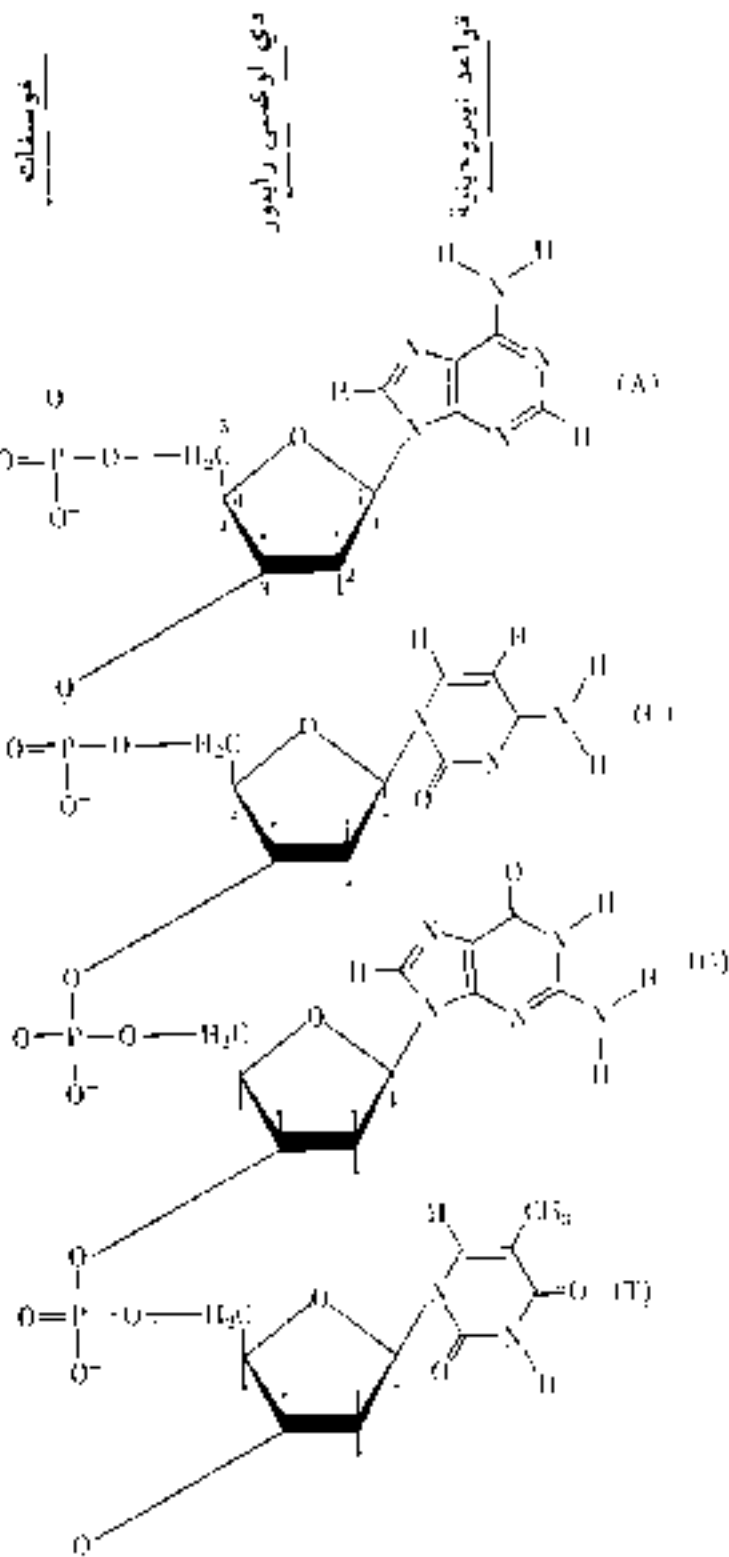
والثنان بيريميدينات وهي جزئيات مكونة من حلقة واحدة .



التمثيل (١٦ - ٢)

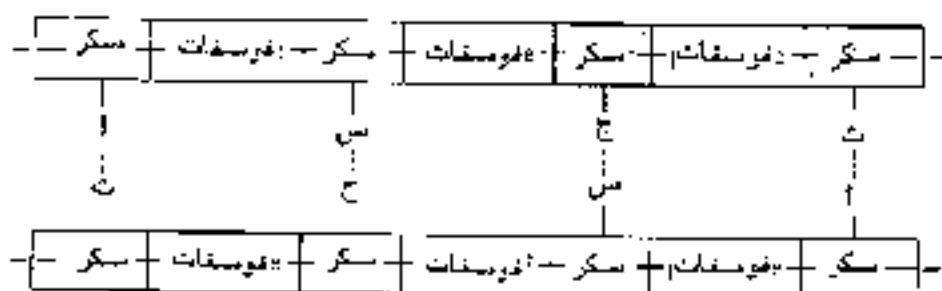
وبين الشكل ١٦ - ٢ التفاصيل الكيميائية لهذا الجزء من DNA أحادي الجذيلة . لاحظ أن صلب السكر - فوسفات يتضمن روابط بين الفوسفات والمواقع ٣ ، ٥ على تركيب السكر الحلقي ، دي أوكسي ريبوز ، وترتبط القاعدة الأمينية مع ذرة الكربون رقم 1 في دي أوكسي ريبوز ، وتكون الرابطة دائما مع ذرة نيتروجين في القاعدة .

وتتكون جذيلة DNA الثنائية عندما يكون القواعد على جذيلتين أحديتين متجاورتين روابط هيدروجينية ، وكما وجد واتسون وكريك عندما

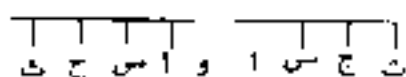


DNA به ۴ (A - T - G - C) گانه می باشد

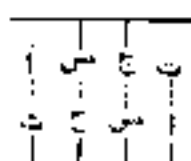
بدءا بعمل نماذج ذرية لمجموعة من DNA فان القواعد يجب ان تتكون مرتبة بطريقة معينة . يتوالى كريك « وجدنا انه لا يمكن ترتيب القواعد بالطريقة التي نريدها ، فالقواعد الاربع تلائم التركيب في اوضاع معينة فقط . وفي كل زوج يجب ان تكون واحدة كبيرة (بدورن او واحدة صغيرة (بيريميدين) « . وبالتحديد استنتج واتسون وكريك ان سايتوسين « س » يكون روابط هيدروجينية مع جوانين « ج » من الجديلة المكملة « وان ادينين « ا » يكون دائما روابط هيدروجينية مع ثايمين « ث » :



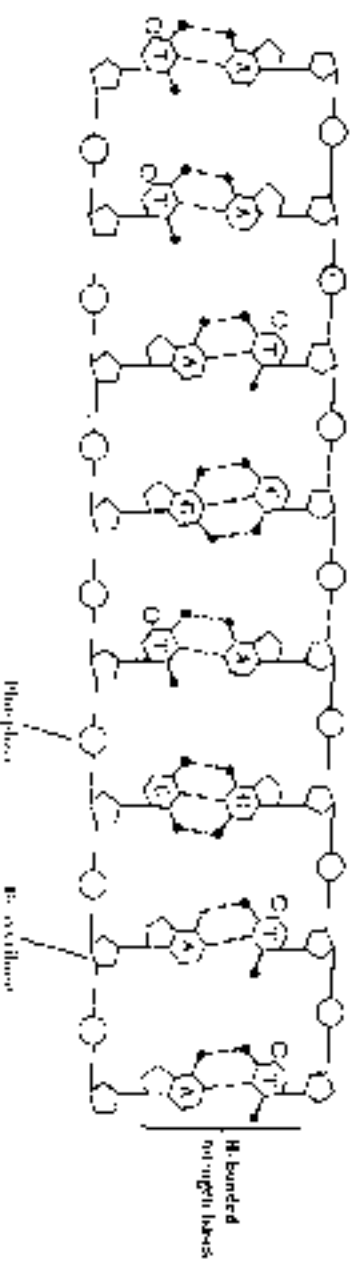
وحيث انه من المهم ان صلب التركيب هو سلسلة من بقايا السكر والفوسفات المتبادلة ، فبشكل يمثّل بدائل DNA المفردة اعداد كائلي :



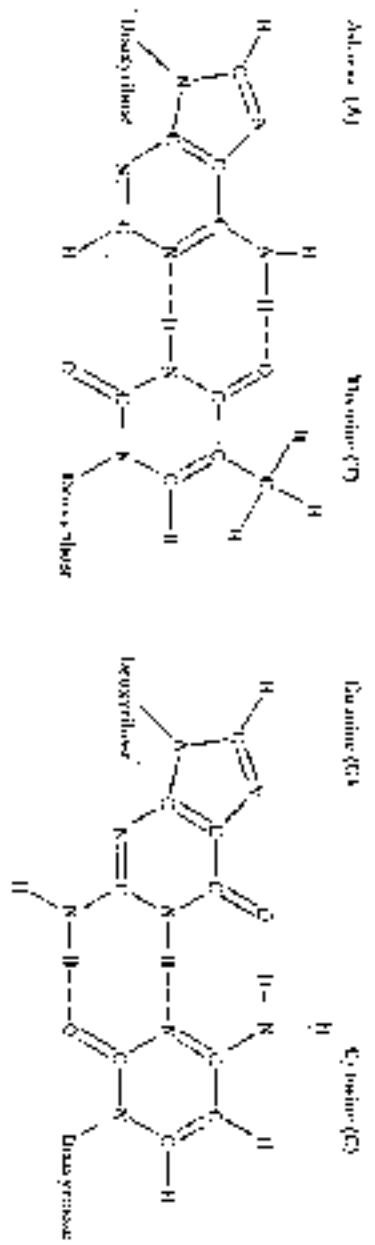
وتكون الجدائل المزدوجة



ولان ادينين « ا » و ثايمين « ث » يكونان زوجا مترابطا بروابط هيدروجينية يقال انهما زوجا قواعد متكاملة . كذلك سايتوسين « س » وجوانين « ج » يعتبران زوجي قواعد متكاملة . ويعطى الشكل 16 - 17 و ب ، تفاصيل اكثر عن الفرابط الهيدروجينية في جزء من جديلة DNA مزدوجة .



(١) تكون جديلة DNA المزدوجة بواسطة للرباط الهيدروجيني *



الشكل (١٦ - ٢) :

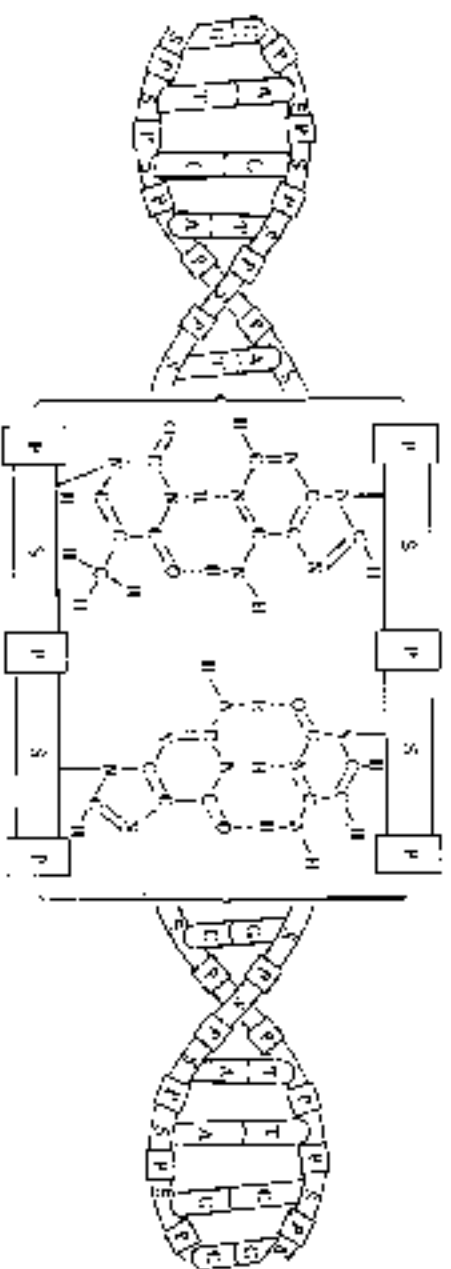
(ب) تشكيل الرباط الهيدروجيني بين أزواج قواعد نيتروجينية متكاملة *

وقد افترض واتسون وكريك ان كل جديلة من تركيب DNA تكون بشكل لولب وانسرا الى جزئي DNA نفسه بوصفه لولبا مزدوجا ، ويتعرض اللولب الى التواء كامل في اتجاه عقارب الساعة مع كل ١٠ قواعد مزدوجة، وهذا يساوي ٣.٤^١ من الالتواء في الانجسروم على طول اللولب . وقد فسر الشكل اللولبي في نموذج . اثنون وكريك التنظيم في شكل حيود الاشعة السينية x-ray diffraction التي دلت على مسافة متكررة في البلورة تبلغ ٣.٤^١ ، وهذا يعادل ٣.٤^١ من الالتواء في الانجسروم على طول اللولب . وقد فسر ازدواج جوانين مع ساييتوسين وادينين على تابين نتائج نسب القواعد التي حصل عليها ابروين تشارجاف Erwin Chargaff من جامعة كولومبيا عندما فك جزئي DNA من مدة كائنات حية (عجل ، وسلطعون ، وطحالب ، وفيروس)

الجدول (١٦ - ١) : محتوى القاعدة النيتروجينية لـ DNA من كائنات حية * مختلفة :

النوع	مصدر النسيج	أ	ج	س	ث	١	ج
					ث	ث	س
عجل	ثايوس	٢٩.٠	٢١.٢	٢١.٢	٢٨.٥	١.٠١	١.٠٠
سلطعون	كل التسميع	٤٧.٢	٢.٧	٢.٧	٤٧.٢	١.٠٠	١.٠٠
طحلب	كلوروبلاست	٢٨.٢	١٢.٢	١١.٣	٢٨.١	١.٠٠	١.٠٩
(بوجلينا)							
فيروس	الشكل النسخ	٢٦.٣	٢٢.٢	٢٢.٣	٢٦.٤	١.٠٠	١.٠٠
(كوليفاج س ١٧٤)							

١ عملت المعلومات في حول بالمانة



٤١١)



(ب) (٢٠٨٥)

البنية (١٦ — ١٧) للحمض النووي DNA الخلية

وحدد محتوى القاعدة النيتروجيني لكل فضلة ، فوجد أن عدد مولات الجوانين والسيتوسين متساوية دائماً $\left(\frac{G}{C} = 1 \right)$ وأن عدد مولات الأدينين

والثايمين متساوية دائماً كذلك $\left(\frac{A}{T} = 1 \right)$. ويخلص الجدول ١٦ - ١ المعالم

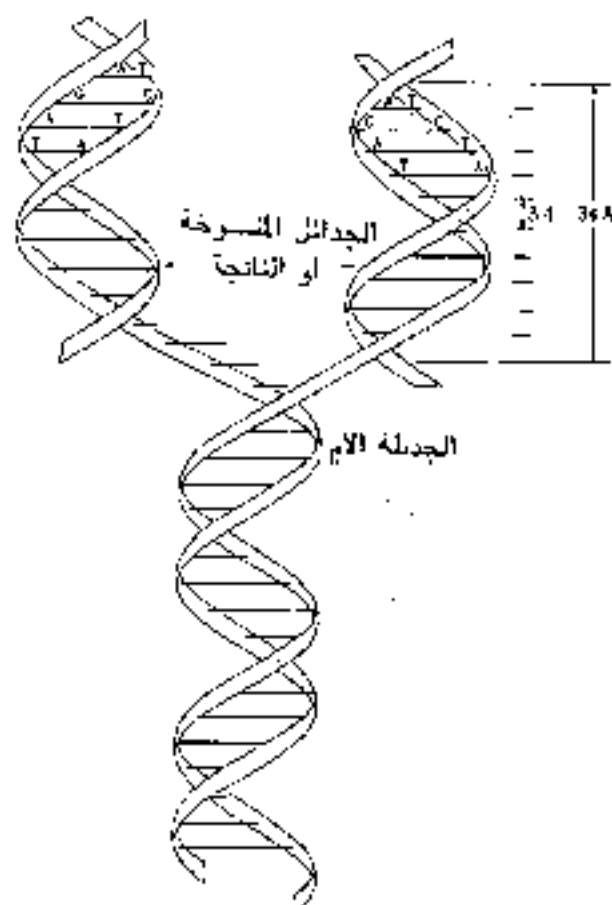
الهاية لعمل تشارجاف .

وفي نموذج واتسون - كريك ج - س و ' ت هي أزواج قواعد متكاملة .
ولهذا يعتبر النموذج منسجماً مع نتائج تشارجاف *Chargaff* ، ويبين الشكل ١٦ - ٢ تمثيلان للولب DNA المزدوج .

REPLICATION OF DNA

١٦ - ٢ نسخ DNA

استنتاج واتسون وكريك أن يفسر بواسطة نموذج اللولب المزدوج ، كيفية محافظة النواة على تحكمها بنمو الخلية وانقسامها . فإثناء انقسام الخلية العادي والمسمى مايتوسيس *mitosis* تنتج خليتان جديدتان من أم واحدة وتحتوي كل خلية وليدة على نفس العدد من الكروموسومات كالأم. لهذا ، إذا كان DNA هو المادة الجزيئية للكروموسومات ، فيجب أن يتمكن من إعادة إنتاج نفسه بدقة . وقد افترض واتسون وكريك أن باستطاعة لولب DNA المزدوج أن ينحل وينقسم إلى جدائل مفردة . فعند حدوث الانحلال ، تعمل الجداول المفردة كقوالب لتحضير جدائل مكتملة جديدة (الشكل ١٦ - ٥) .
وعنها تنكشف قاعدة عن انحلال وانفصال الجديلة المزدوجة ، ترتبط معها بواسطة رابطة هيدروجينية قاعدة مكتملة جديدة . وعندما يكمل لولب DNA الفتوح المزدوج انحلاله يكون قد تكون جزيئان جديدان من DNA مزدوج الجداول . وتورث واحدة من الجداول في كل جديلة مزدوجة من DNA الفتوح ، أما الجديلة الثانية فتكون جديدة . ويكون الجزيئان الجديدان من DNA مزدوج الجداول متطابقين كل مع اخته ومع الفتوح . وهذا يفسر أن معلومات الكروموسومات الوراثية ستنقل بدقة إلى خلايا جديدة أثناء الانقسام الخلوي . وتسمى هذه العملية التي يتكون بواسطتها DNA جديد بالنسخ *replication* .



الشكل (١٦ - ٥) نسخ DNA

REPLICATION OF DNA

المركبة الكامل

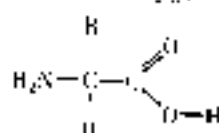
عرفت في الحال قوة نموذج وانسون وكريك المقترح لتركيب ونسخ DNA وقد اكدت نجارب الخمس عشرة سنة الماضية فرضياتهما الاصطفية . وسنرى في البند (١٦-١٧) كيف يتحكم DNA بالنشاطات الخلوية بواسطة ارسال معلومات الى الخلية لتكوين البروتين .

١٦ - ٥ البروتينات وتركيب البروتين :

PROTEINS AND PROTEIN STRUCTURE

نحتل البروتينات مرتبةً منوَسَطًا في دراسة البيولوجيا الجزيئية ، ولها اعمدة كبيرة كمواد كيميائية وتركيبية في الخلية الحية - ومن البروتينات «الانزيمات»

الجدول (١٦ - ٢) : هوامض α الامينية



الصيغة العامة

مجموعة الجذر	الرمز	الاسم	
$-\text{H}$	Gly	Glycine	جلايسين
$-\text{CH}_3$	Ala	Alanine	الالانين
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Val	Valine	فالفين
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Leu	Leucine	لوسين
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$	Ile	Iso leucine	ايسولوسين
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CHCOOH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Pyr	Proline	برولين
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	Phe	Phenylalanine	فينيل الالانين
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	Tyr	Tyrosine	تايروسين
$-\text{CH}_2-\text{SH}$	CysH	Cysteine	سيسفين
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH(CH}_2\text{SS-CH}_2\text{CHCOOH)} \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Cys S-S-Cys	Cystine	سيسفيناين
$-\text{CH}_2-\text{OH}$	Ser	Serine	سيرين
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$	Thr	Threonine	ثريونين
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	His	Histidine	هستيدين
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	Asp	Aspartic acid	حامض الاسبارك
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$	AsnNH ₂	Asparagine	اسبارجين

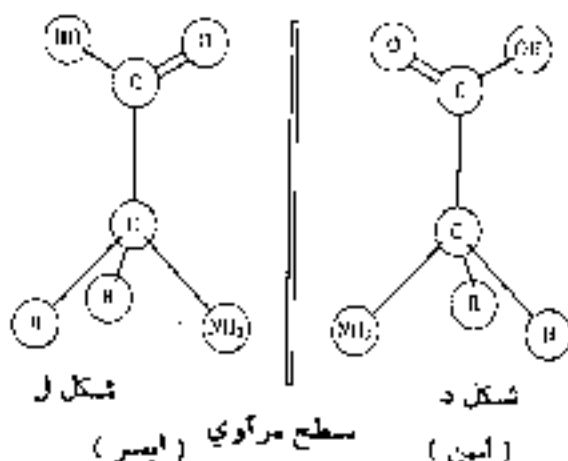
الجدول (٦٦ - ٢) : حوامض α الأمينية (تكملة)

الاسم	الرمز	مجموعته الجذر
حامض الجلوتاميك	Glu	Glutamic acid
جلوتامين	Gln(NH ₂)	Glutamine
لايسين	Lys	Lysine
أرجينين	Arg	Arginine
تريبتوفان	Try	Tryptophan
ميثيونين	Met	Methionine

التركيب الكامل^١

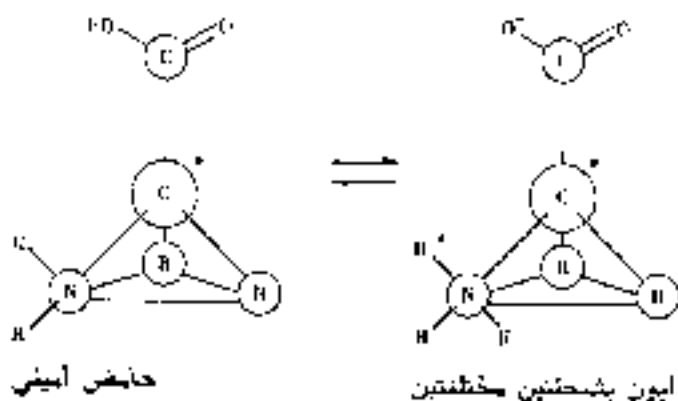
التي يحفز الكثير من التفاعلات الخلوية ، وبعض «الهormونات» ، التي تنظم انفاعلات الحيوية ، و « (الاجسام المضادة) » ، التي تقاوم مفعول العوامل الخطرة للخلية ، و « (المنسج الانتقاضي) » ، كالميرسين في العضلات ، و « (الافشاء الخلوي) » ، الذي يحكم حركات المواد الى ومن الخلية ، و « (العوامل القذفية) » مثل انهيوجلوبين - ومع ان وظائف البروتينات المختلفة متعددة الاشكال ولكنها على المستوى الجزيئي عبارة عن مميزات بروتني اميد من حوالي ٢٠ حامضاً اミノاً . وهي الامينه اسمائها وتركيبها في الجدول (٦٦ - ٢) . والصيغة العامة لحوامض α - الامينية هي $H_2N-CH(R)-COOH$ وبما انها جميعها تحتوي على ذرة كربون غير متماثلة ، فكل حوامض α - الامينية التي تستعملها الطبيعة لتكوين البروتينات نشيطة ضوئياً ما عدا ايسلها ، وهو جلايسين : H_2N-CH_2-COOH ، وانه لمن الطريف ان واحدة فقط من التراكيبات الضوئية شيع ويستعمل في تركيب البروتينات . ويسمى هذا^٢

بالشكل الأيسر أو « ليفو » أما الشكل الأيمن أو « ديكسترو » للحوامض الأمينية
فلا يستعمل لتركيب الحوامض الأمينية .

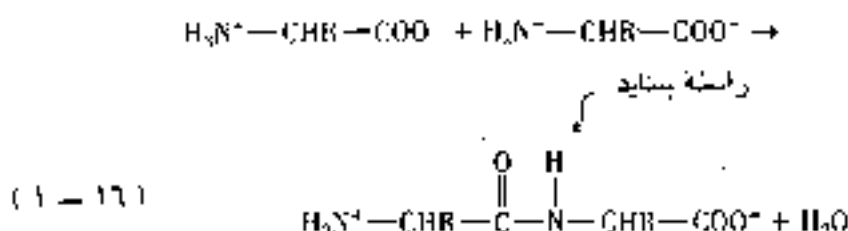


هذه الصفة الظاهرية للطبيعة التي تجعل الكائنات الحية (أيسرى) أدت
إلى الكثير من التكهنت لدى العلماء ولدى كتاب الروايات العلمية ، ينطج
بعد دراسة التركيب الجرونتي وتفاعلات الإنزيمات أن هناك دلالة لكل الكائنات
من أسنعمان شكل واحد من المنشكلات الضوئية للحوامض الأمينية ، مثل ما
أنه من الأسهل صناعة أدوات معينة إذا كان كل تسنن إما أيمن أو أيسر ، ولكن
ليس واضحاً ما يمتاز به عالمنا الليفو على علم ديكسترو لو وجد ، فإذا اكتشفت
حياة خارج الأرض فربما كانت ديكسترو .

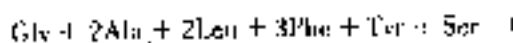
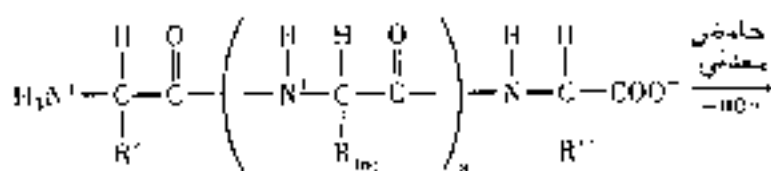
وتوجد حوامض α-الأمينية تحت الظروف البيولوجية العادية كذوات
بشخصتين مختلفتين ، ويعطى بروتين موقع الحامض الكاربوكسيلي إلى مجموعة
الامينو ، ويحول الجزيء إلى أيون مزدوج -



وبين التركيب العام لحمض - α الأميني ، وأيونه ذي الشحنتين ، عدم تماثل ذرة الكربون المركزية ، ويحضر البروتينات من حوامض α الأمينية بواسطة تفاعل تكثيف يؤدي إلى أحماد :



ويسمى هذه « رابطَة ببتايد » *peptide bond* ، ويمكن لهذا التفاعل ان يستمر حيث يمكن ان يضاف الحوامض الامينية لاي من طرفي الداي ببتايد المين في المعادلة (١٦-١) ، وتكون البروتينات بتكوين المراتب من حوامض - امينية بواسطة وصلات ببتايد . والبروتينات هي بولي ببتيدات ذات وزن جزيئي عال . وينتشر الى تسلسل الحمض الاميني في البروتين باعتبار « ترتيبية » الاولى (١) ، وأنه من السهل تحديد محتوى الحمض الاميني في البروتين لانه من الممكن تحليل البروتين بالماء لاجل الحوامض الامينية المفردة ، لتعتبر مثلاً بروتينا صغیراً يحتوي على ١٠ بقايا حامضية امينية ، في ديكاببتايد : سينج القيسسول (١٠ حوامض امينية لكل جزيء، ويمكن فصل الحوامض الامينية وتحديد نوعها ، وهذا يحد منه عن عدد كل نوع من الحوامض الامينية في الديكاببتايد :



١٠ جزيئات حوامض امينية

لكل جزيء ديكاببتايد

(١٦ - ٢)

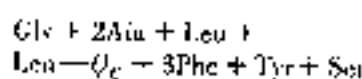
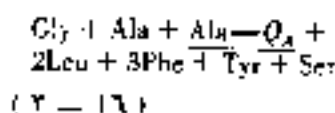
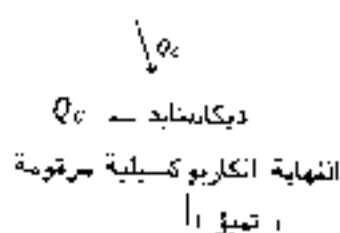
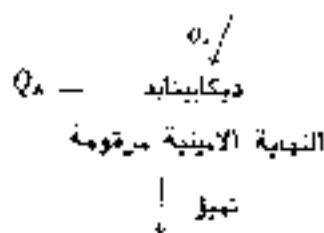
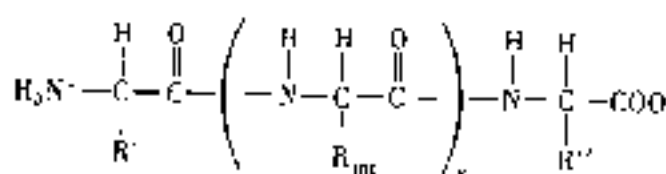
ويعطى الديكاستايد في المعادلة (١٦ - ٢) صيغة عامة . ويحمل الرمز R' الجذر النحوي المرتبط مع بقية الحامض الأميني على النهاية الأمينية للديكاببتايد ، وهو الجذر المرتبط مع بقية الحامض الأميني على نهاية الحامض الكربوكسيلية ، وتمثل R_{int} الجذور المرتبطة مع بقايا الحوامض الأمينية الداخلة النهائية .

بما أننا نعرف عند هذه النقطة من التحليل محتويات الحامض الأميني للديكاببتايد ، فقد خطونا خطوة باتجاه تحديد التركيب الأولي ، فلتحديد تسلسل الحوامض الأمينية لنا الكبريتيون الحيويون إلى جميع أنواع الحيل الكيميائية .

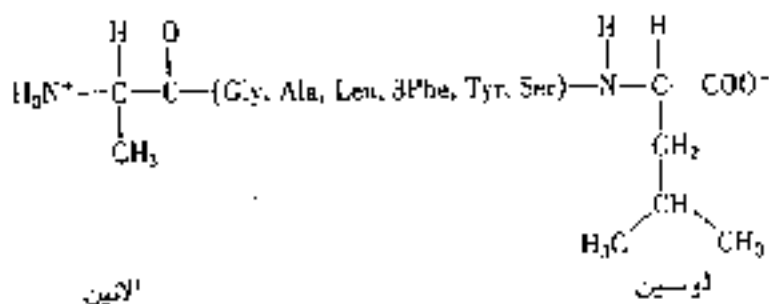
ومن الممكن معالجة البولي بيببتات بمفاعلات خاصة تفاعل فقط مع النهاية الأمينية H_2N- أو فقط مع النهاية الكربوكسيلية $-COO^-$ ، فلبروتين .

ولا تزان هذه المفاعلات بالحق ولهذا يمكن الاستفادة منها كمعطيات بيانية لتحديد البتايا الأمينية في نهاية سلسلة البولي بيبتايد . ليكن Q_A يرمز إلى مفاعل البتايا الأمينية في نهاية سلسلة البولي بيبتايد . ويمكن Q_C مفاعلا يرتبط مع النهاية الكربوكسيلية .

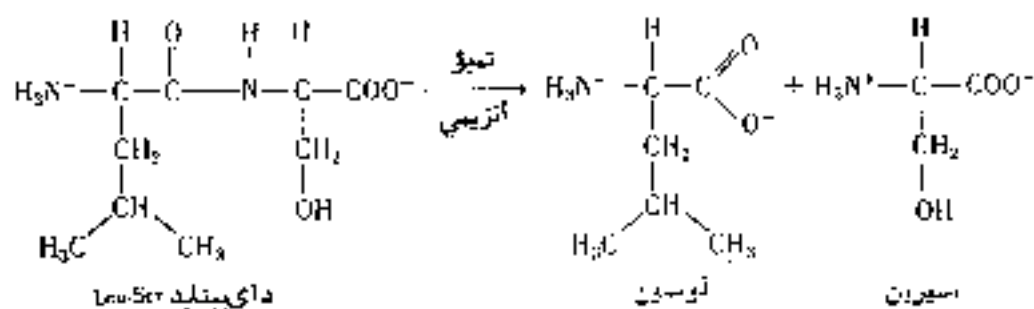
سنفاعل الديكاببتايد مع Q_A ونمى الببتايد . وسيعطينا هذا ١٠ حوامض أمينية ولكن واحدا فقط سيحمل الطاقة البيانية Q_A . وسيكون هذا هو الواحد الموجود على النهاية الأمينية للديكابتايد الاصطناعي . فبعد أن تجري تفاعلات مشابهة مع Q_C ، سنعرف كذا الحوامض الأمينية الطرفية ، دعونا نرى ماذا يمكن حدوثه للديكاببتايد الافتراضي :



من المعادلة (١٦) - (١٧) انه بعد المعالجة مع Q_1 متبوعة بالنبيذ وجد
 أن واحدا من بقايا الالانين مرتبط مع Q_1 ؛ لهذا ؛ فإن الالانين هو بقية
 الحامض الأميني الموجودة على النهاية الامينية للديكابتايد . وكذلك فإن المعالجة
 مع Q_2 متبوعة بالنبيذ تبين ان لوسين موجود على النهاية الكاربوكسيلية ،
 وبذا يصبح تركيب الديكابتايد أكثر تحديدا :



تركيب البقايا الداخلية حسب العرف بداخل اقواس لتبين ان ترتيبها غير معروف .
 ويستعمل الكيميائيون الحويرون الانزيمات أيضا لنهيء السلاسل الفرونتقية .
 وفي هذه الحالة ؛ يمكن أن يكون النزيل محددا جدا ويحدث على وصلات بيتايد
 محبته . فمثلا يهجم انزيم وصله البينايذ المكونة عندما ترتبط النهاية الامينية
 لسيرين مع النهاية الكاربوكسيلية للوسين .



ونؤدي معالجه هذا الديكابتايد مع الانزيم الي السيؤ على أي رابطه
 Leu-Ser يمكن أن نوجد . ويمكن بعد ذلك تحليل القطع من التسيؤ الانزيمي وهكذا
 يسر وضوح تركيب الديكاسايد . افرض ان هذا السيؤ الناتج عن الانزيم ينتج
 تترابنيد وعكسابنايد مر ، انديكابنايد الاصلي ؛

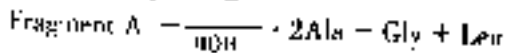
Decapeptide + Leu- Ser hydrolyzing enzyme → fragments A and B

ديكابينيد

انزيم هيدراز

نضع " و" ب

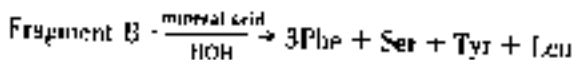
حايض معدني



قطعة ١

مرايينيد

حايض معدني



شظية ب

هكسابيتايد



لا ينس بولنج. Linus Pauling

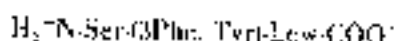
الذي حصل على جائزة نوبل

عسى ١٩٥٤ و ١٩٦٧ مع

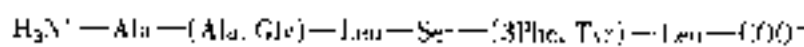
نموذجه للولب الفا البروتيني.

يظهر الالانين في القطعة (١) فقط ، انني تحتوي ايضا اللوسين ، وبها انه نعرف ان الالانين كان موجودا في الاصل في انبائه الامينية للديكابينيد ، لهذا يجب ان يكون المتزامنات (١) قطعه (١) $\text{H}_2\text{N-Ala-(Ala-Gly)-Leu-COO}^-$

وتكون فضلات السرين واللويسين على النهاية الامنية والنهاية الكربوكسيلية من اليكساببتامد قطعة (ب) :



كانت القطع 'أ' في النديكابينيد الاولى مرتبطة بواسطة رابطة وليدة يجب ان يكون مركب النديكابينيد كما يلي :



قطعة (أ)

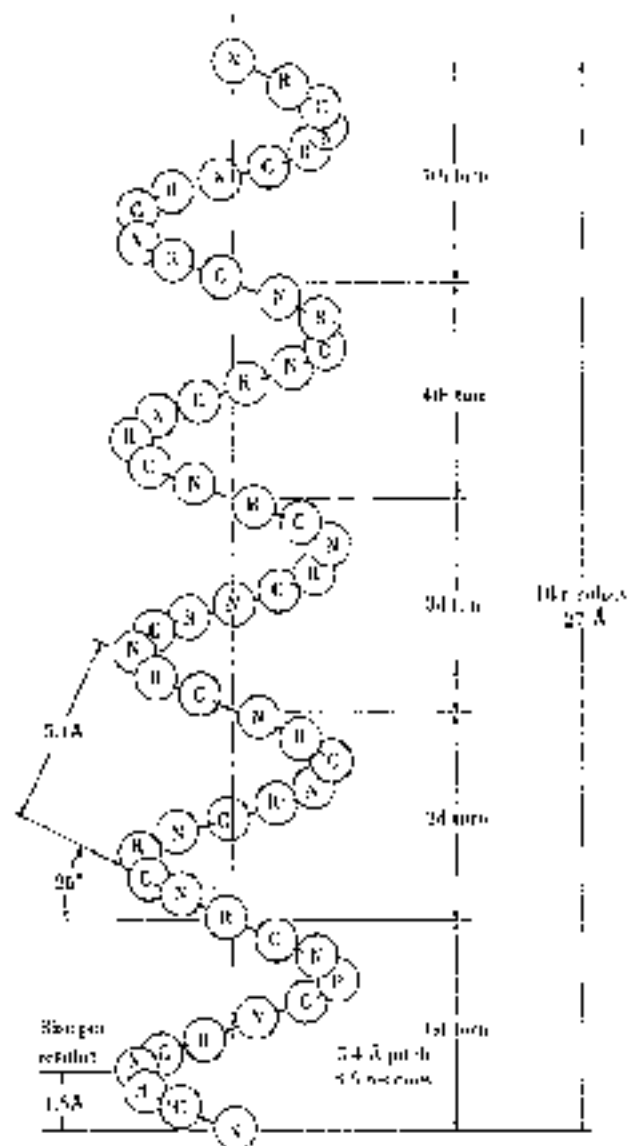
قطعة (ب)

ويستعمل انزيمات اخرى محددة يمكن احداث قطع اخرى وتحليلها بعد التمييز الكامل والفصل

اذا جمعنا النتائج مع بعضها يمكننا استنتاج التسلسل الكامل للبرولي بيتيد . وهناك معلومات اضافية كثيرة في السؤال ١٦ ص ١٠ لتحديد تسلسل الحامض الاميني الكامل للنديكابينيد الذي تبخته هنا . ويمكن للشخص ان يتصور ان التحليل الكامل لبروسين عادي يحتوي على مئات من فضلات الحوامض الامينية يتطلب سنوات من العمل . لقد عمل فريدريك سانجر *Frederick Sanger*

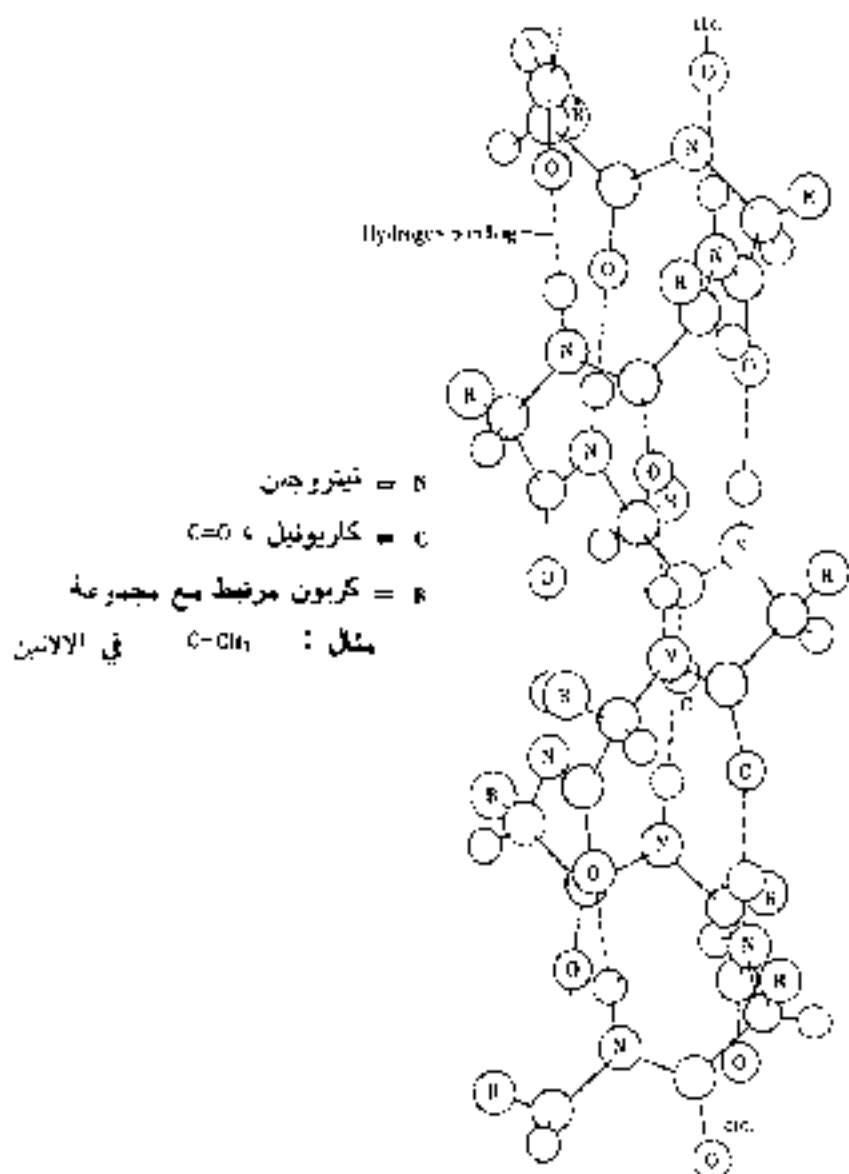
١٩١٨ - ١٩١٩ في جامعة كامبرج . سنوات نشرت التركيب الاولى للبروسين الصغير نسبيا وهو (اسولن) : الذي يحتوي فقط على ٥٦ فضلة حامض امينية . وقد حدد التركيب الاولى للانزيم المبيد للبكتيريا لايبوزايم المكون من ١٢٩ فضلة حامض امينية (الشكل ١٦ - ٦) بواسطة الجهدون المشتركة *Pierre Jolles* اميرجولي من جامعة باريس وروبرت ي . كافيلاند

Robert E. Canfield من جامعة كاليفورنيا . والتركيب الاولى للبروسين ليس العملية التركيبية الوحيدة ذات الاهمية عند اعتبار وظيفته البيولوجية فالروابط الهيدروجينية وقوى فان ديرفال تجعل جزيئات البروتينات الطويلة منتظري ومنتظري مكونة اشكالا مهمة لهاها الكيمائية الحيوية . ويدعى الشكل الذي يأخذه البرولي بناد نتيجة للعوامل الهيدروجينية بالتركيب الثانوي . وفي عام ١٩٥١ بين لانس بولج وروبرت كوري بواسطة دراسات الاشعاع السينية ان هناك تركيبا لوليا لبروتينات معينة : ان تأخذ سلسلة البولوى يتخذ شكل لولب مغزول يدور دورة كاملة في اتجاه عقرب الساعة لكل ٣٦٠ درجة فضلة حامض اميني . وهذا التركيب ، ويسمى لولب ألفا ، هو التركيب الثانوي



١١) مخطط سلسلة بولي بيبيدي في شكل α الحلبي

الشكل (١٦ - ٧٧): الحلبي α



ب- اتقنيت شكل α -اللولبي بواسطة
 الترابط الهيدروجيني الذي يؤدي إلى
 التركيب الثانوي - مثال مجموعة
 الدوائر المخلقة ذرات كربون.

الشكل (١٦ - ٧ ب) : لوالب ألفا .

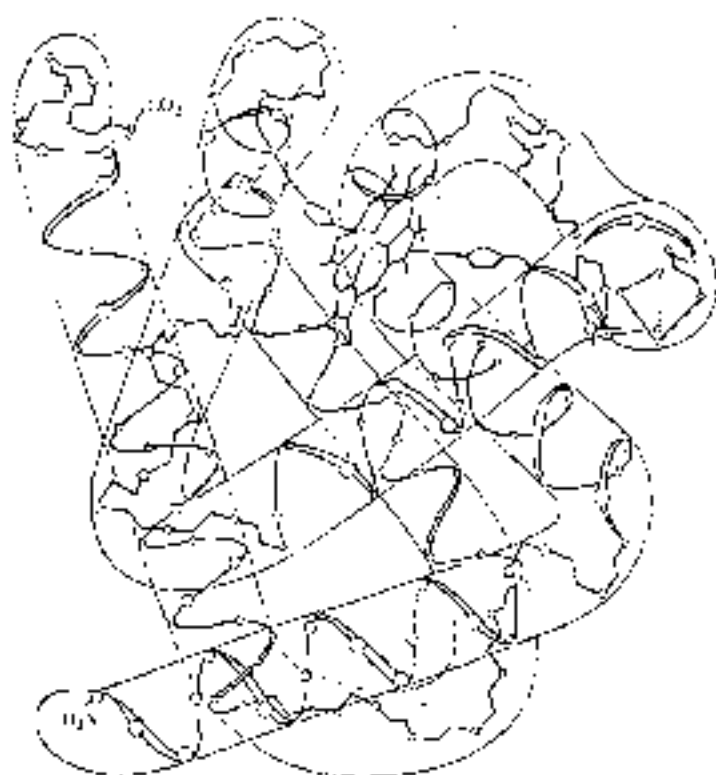
الرئيسى للبروتون . وبين الشكل ١٦ - ١٧ مفصل تقطعة من لولب . يؤدي
 الرابط الهيدروجينى بين مجموعات الكاربونيل والامينو ، المتجاورة في التركيب
 اللولبى ، الى تثبيت اللولب كما هو مبين في الشكل ١٦ - ٧ ب .

وسا ان هناك قوى فان ديرفال غير متعادلة حتى في التركيب اللولبى
 الثانوى فقد يسبب ذلك تعرضه للانطواء ، ويسمى الشكل الناتج بالتركيب

الثلاثى . وهكذا ينتج التركيب الاولى من الرابط الاسمانى *tertiary*

وينتج التركيب الثانوى من الرابط الهيدروجينى . ولما التركيب الثلاثى ينتج من
 قوى فان ديرفال الضعيفة . ويبين الشكل ١٦ - ٨ التركيب الثلاثى
 لبيجتيين ، بروتين عضلى منضم في النفس . لاحظ ان الطى مترابك
 على التركيب الثانوى .

وتكون بعض البروتينات في تركيبها الثلاثى مجموعات من وحدتين او اربع



المشتمل (١٦ - ٨) : التركيب الثلاثى للموجزتين . يركز التركيب الثلاثى
 المنطوى على التركيب الثلاثى اللولبى . لم يبين الشكل الاولى بالتفصيل .

أو مست وحدات والهيولوجيين هو مجموعة من أربعة جزيئات بروتينية
لؤلؤة تشبه متحدة الميخروطيين . ونسمى المجموعة ، بالتركيب الرباعي ، وهي
مدمجة أيضا بوجودها لقوى فان دير فال.

MESSANGER RNA

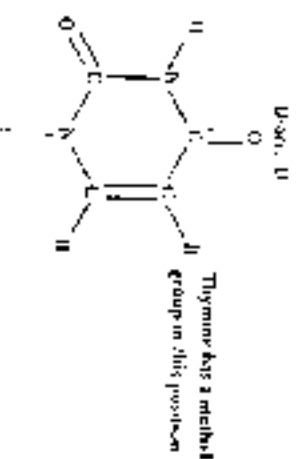
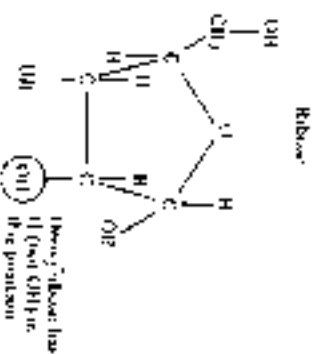
١٦ - ٦ الناقل DNA

متمدد حبلت ووظيفة بروتين معين في النهاية على تركيبه الأولى . فحلت
جالات بيولوجية يأخذ البروتين تلقائيا اتكالا توليه أو تولوية ، فينطوي ،
ويندمج ، ويعتمد نابع هذه الأحداث ، غلط على تسلسل الحامض الأميني ،
ومطبوقة أخرى أكثر وضوحا نقول ان التركيب الأولى يحدد تركيبات البروتين
النسبية والثلاثة والرابعة . وهذه التناصل التركيبية حاسمة بالنسبة لمهمة
البروتين المعروفة . لان النسخ الامين لتسلسل الحامض الأميني
حوى للخلية ، وكما مفرى ، غال اساج البروتين يقع تحت تأثير غير المباشر
للمورثات genes

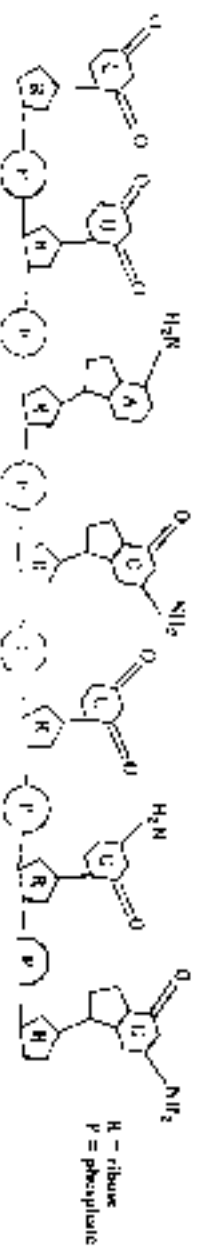
ويحتوى كل مورث على المعلومات لتسلسل كامل لبروتين مفرد . ويعني
هذا على المستوى الجزيئي ان DNA الموجود في النواة مكون من قطع معلومات
عديدة ، وكل قطعة سيز باعتبارها مورثا ، ويحكم المورث تسلسل الحامض
الامينى لبروتين مفرد .

وكما انما في البند (١٦ - ٢) فان التواعد النيتروجينية المترابطة مع
سلسلة السكر - فوسفات في جزيء DNA هي الحاملات الحقيقية
للمعلومات . ويحدد ترتيبها على جزيء DNA ترتيب الحوامض الامينية نسبي
جزيء البروتين . والى DNA موجود في النواة ونحضر البروتينات على
البروتينومات خارج النواة . فكيف تنقل النواة المعلومات الى موقع التحضير ؟

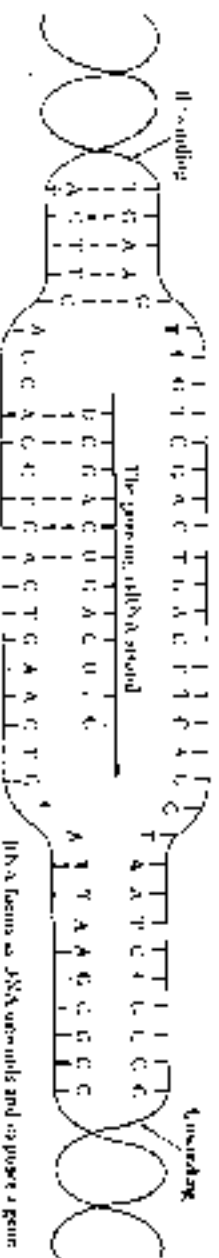
المعلومات في المورث هي رسالة جزيئية يجب ارسالها الى البروتينومات
لكي يصحح سلاسل التحضير البروتين الصحيح . ولتحقيق هذا ، يعمل المورث
ككاتب لتحضير جزيء mRNA بمعنى ribonucleic acid RNA حامض ريبونوكليك .



١٤) التركيب ريبوز و ثوراسيل يشبهه قريب دى اوكسي ريبوز و ثايمين و بلانز الي



(ب) جيله mRNA المردة . يحل يوراسيل محل ثايمين ويحل ريبوز محل دى اوكسي ريبوز .



١٥) يتم تركيب mRNA أثناء ملك الجذائى و يحتوى الى mRNA على المعلومات الكافية لجين مفرقة .

التمثيل (١٦ - ١٩) الامام الذركية و mRNA

ويشبه تركيب هذا الحامض تركيب DNA ولكنه يحتوي على القاعدة النيتروجينية يوراسيل بدلا من ثايمين، وبغنى بموذهما افتقرتي من وحدات حبيبات وريبوز مبدلة ابدلا من وحدات الفوسفات ودي أوكسي ريبوز مبدلة في DNA ، وتوجد في ميهنهما البيولوجية كجذيلة واحدة . واليوراسيل هو عبارة عن بريميدين وهكذا انه ليس شكل ثايمين ، والريبوز ، مثل دي أوكسي ريبوز ، سكر حتى ذو خمس ذرات كربون ، ولكن يحتوي على ذرة اكسجين أكثر من دي أوكسي ريبوز . والتركيب العسسمام لهذه السكريات مشابه الى حد كبير . وبين الشكل ١٦ - ١٩ تحضير موراسيل وريبوز كما بين الشكل ١٦ - ١٩ ب قطعة من خزي mRNA والتركيب mRNA ينك ثولب DNA المزدوج ويصبح المصورث او النخلة التي نسيج مكشومة . وبماثل التحضير الحقيقي لـ mRNA التحضير النسخي لـ DNA وتكشف قطعة DNA منظره لمورث وتعمل كقالب لتحضير (الشكل ١٦ - ١٩ ج) ، وحيث ان mRNA يحمل المعلومات من مورث مفرد فقط ، فهو اقصر كثيرا من جذلة DNA ، ولكن مع هذا تعتبر جزيئات mRNA عملاقة بالمقاييس العادية ، ويصل اوزانها الجزيئية الى حدود ١٠ . ويتحدد التسلسل القاعدي لـ mRNA بالتسلسل القاعدي للمورث على DNA . ويكون ريبوب القواعد في جذيلة mRNA مكملا للمورث للاحتفاظ بالمعلومات الكروموسومية أثناء تحضير mRNA . وبعد تحضير mRNA ، ينقل من الفواة ويصبح مرتبطا مع الريبوسومات حيث يبدأ عملية تحضير البروتين .

١٦.٧ الشيفرة DNA وتحضير البروتين

THE CODE AND PROTEIN SYNTHESIS

حدد ترتيب القواعد على خزي mRNA تسلسل احماض الاميني في جزء البروتين المحضر على الريبوسومات . وما انه يوجد فقط اربع قواعد مختلفة على جذيلة mRNA وأكثر من ٢٠ حامضا امينيا مختلفا في البروتين القاعدي ، فلا يمكن ان يكون هناك تناظر واحد الى واحد بين القواعد لتبرووجينية والحوامض الامينية وقد ضمن الفيزيائي الامريكي جورج جامو George Gamow ١٩٤١ - ١٩٦٨ ان تسلسل الحامض الاميني محدد بواسطة شفرة ثلاثية triplet code على خزي mRNA ،

وان مجموعة من ثلاث قواعد ايبينية متجاورة شبيهة او « كلمسة » تدل على حامض اميني مفرد . وحيث ان هناك اربع قواعد مختلفة : وان الكلمة تتكون من ثلاث قواعد ، « يمكن ان يكون ٤ ، اي ٦٤ ، كلمة مختلفة سهل خوانمفس ايبينية معينة . وهذه الكلمات اكثر كثير مما يلزم لتفسير بروتين مفرد . واذ يعطى الشيفرة المزدوجة المكونة من اربع قواعد نيروجينية ٤ ، او ١٦ كلمة مختلفة فقط ، فهذا لا يكفي لتفسير بروتين يتكون من حوالي ٢٠ من فضائل الحوامض ايبينية مختلفة .

لقد فك علماء البيولوجيا الجزيئية الشيفرة الثلاثية لجزيء mRNA وبين الجدول ١٦ - ٣ المتوفرة بين ثلاثيات التعداد النيروجينية والحوامض ايبينية .

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 تخفير بروتين . وعندما تصبح جديله mRNA مرتبطة مع الريبوسومات ،

الجدول (١٦ - ٣) : الشيفرة الوراثية :-

UUU } Phe	UUC } Ser	UAU } Tyr	UGU } Cys
UUA }	UUA }	UAC }	UGC }
UUA }	UUA }	UAA }	UGA } ?
UUA }	UUA }	UAG }	UGG } Trp
CUU }	CUU }	CAU }	CGU }
CUU }	CUU }	CAC }	CGC }
CUU }	CUU }	CAA }	CGA }
CUU }	CUU }	CAU }	CGU }
AUU }	AUU }	AUU }	AGU }
AUU }	AUU }	AUU }	AGU }
AUU }	AUU }	AAA }	AGA }
AUU }	AUU }	AAG }	AGG }
GUU }	GUU }	GAU }	GAU }
GUU }	GUU }	GAC }	GAC }
GUU }	GUU }	GAA }	GAA }
GUU }	GUU }	GAG }	GAG }

انظر الى الجدول ١٦ - ٣ لرموز اختصار الحوامض ايبينية

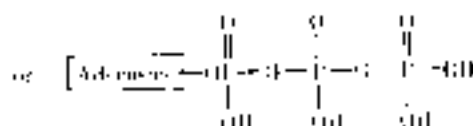
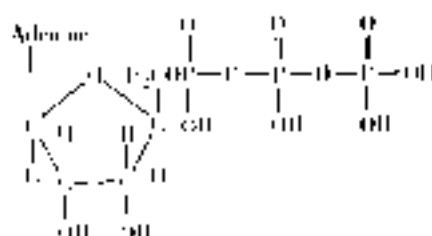
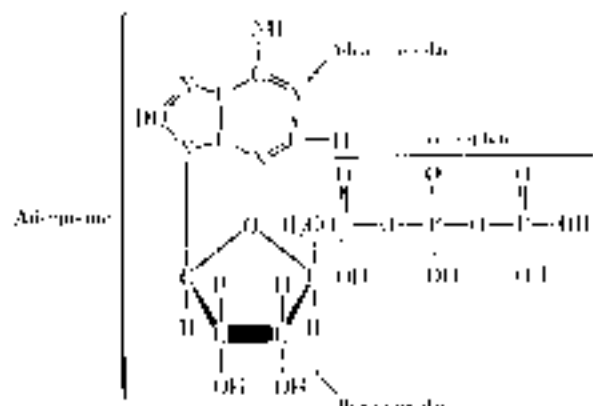
يجلب اليها الحوامض الامينية بواسطة جزيئات RNA اصغر بكثير وتسمى RNA النقل transfer RNA : (tRNA) . وتحتوي كل tRNA على مجموعة ثلاثية من القواعد المكملة لكودون حامض اميني على mRNA ، فمثلا ، احد كودونات mRNA لالفالين هو (خوانين ، يوراسيل ، يوراسيل) ، يجلب فالين الى موقع mRNA هذا بواسطة tRNA ذات الكودون المضاد anticodon CAA (سايروسين ، ادينين ، ادينين) . تكمل كودون tRNA المضاد كودون mRNA .

وقد نخدمت العملية الكاملة لتحضير البروتين في الشكل ١٦ - ١٠ ، التي تبين ان mRNA يحضر في النواد مع استعمال DNA كقالب وينقل مد ذلك خارج النواة ويصبح مرصفا مع الريبوسومات . وثناء تحرك الريبوسومات على سلسلة mRNA نفرا تسلسل الحامض الاميني لتحضير بروتين كامل . وتحضر جزيئات tRNA الحوامض الامينية الى الريبوسومات اثناء تحركها على جديلة mRNA وتخدم الحوامض الامينية داخل سلسلة البروتين النامية . وبعد ان تكون tRNA قد افرزت راكمها الحامض الاميني تخرج الى السايوبلازم ، ثم نجد حامضا امينيا آخر وتعود بعد ذلك الى سطح الريبوسوم .

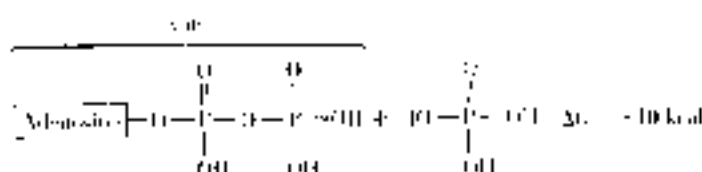
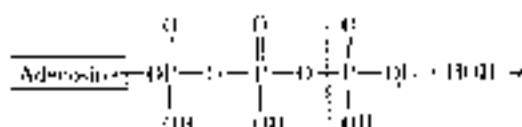
١٦ - ATP

مع DNA ، ونقل RNA ، وتحضير البروتينات ، ومنس الخلايا العضلية ، واشعاع ذنب الفار ، والعديد من النشاطات الخلوية تعتمد كلها على تفاعلات كيميائية تحتاج الى طاقته endergonic . ويتم هذه التفاعلات التي تحتاج الى طاقة لانها مقترنة بتفاعلات منتجة للطاقة exergonic والمفاعل الرئيسي المنتج للطاقة في الخلية هو تيمؤ ادينوسين ترائي موسمقات ATP (الشكل ١٦ - ١١) . يتكون ATP من ادينين ، ريبوز ، وسلاسل فضلات عرسمانية . ويتم تجمع ادينين وريبوز بدور الفضلات القوسمانية ادينوسين adenosine . وعند تيمؤ ATP ينتج ادينوسين داي فوسفات ADP و H_2PO_4 ، ويطلق بنفس الوقت ١٠ كيلوكالوري/مول من الطاقة الكيميائية الكامنة . ويزدوج تيمؤ ATP في التفاعلات البيولوجية

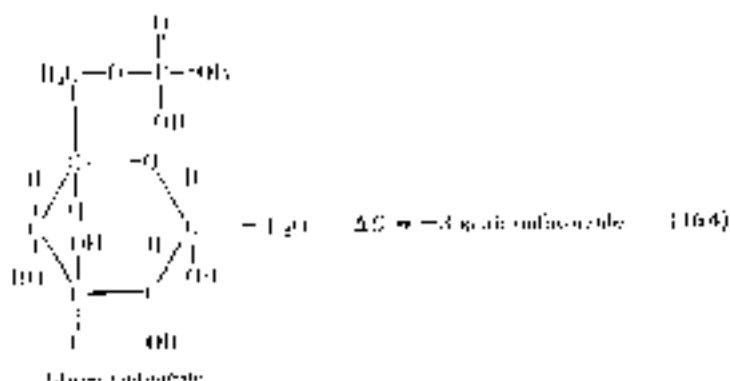
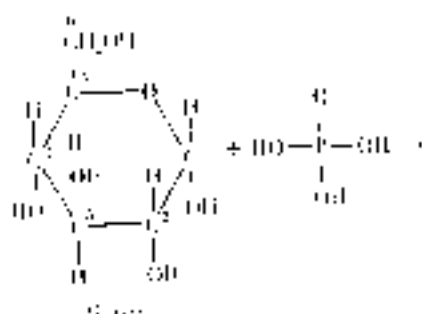
(١) . تفاعل ثلاثي غوسفات أدينوسين بعدة صور :



(ب) تفاعل وينج ثنائي غوسفات أدينوسين $\rightarrow$ ٢ ٤ ١٠ كيلو سعر من الطاقة .



الشكل (١٦ - ١١) : تركيب ونمو ATP



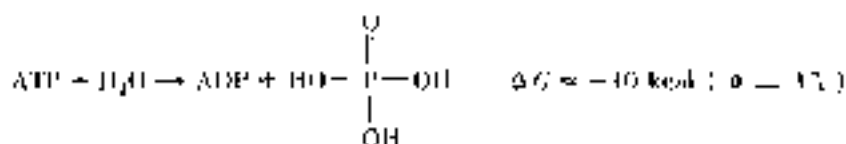
تابع الشكلى (١٦٣ - ١١٩)

ازدواجاً وثيقاً بانشغالات المستعملة للطلقة . وهكذا يمكن استعمال طاقته
التسييل (١٠ كيلوكالوري/مول) كقوة دافعة للتفاعل . وعلى سبيل المثال : لتفطر
أى التكدس الخلوي للجلايوز المنتج للطلقة . لتفطر الجلايوز للأكسيد
(في الخلية) يحول أولاً إلى جلايوز ٦ - ثيوسفات :

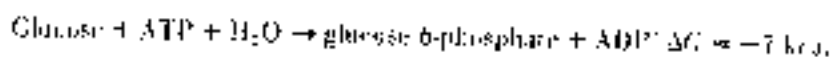
(۱) مثلثات مختلفه لادینوسین برای قه صفحات ATP

(ب) نهی ATP یحلی اډینوسین های فوسفات + ATP و ۱۰ جملوکلوری من الطاقة

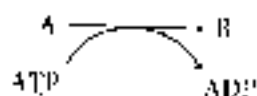
يحتاج هذا التفاعل لمادة ويحدث فقط لأنه ممدوح مع ATP :
الذي هو منتج للطاقة .



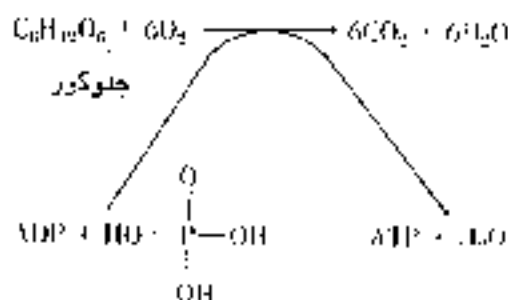
التفاعل الأساسي لفسفرة الجلوكوز هو حاصل جمع المعادتين (١٦ - ٤) و (١٦ - ٥) :



وهكذا يساوى سعر الطاقة الكيميائية الكاملة للتفاعل الصافي - ٧ كلوكالوري ، ولهذا تكون العملية المزدوجة ممكنة . ويعتبر ترميل ATP اهم مصدر للطاقة للعمليات البيولوجية . ويحصل ازدواج نسبي ATP مع التفاعلات المستعملة للطاقة في كل الكائنات الحية وفي كل اخلايا . ويسمى الكيمائيون الحيويون الى التفاعلات المزدوجة بسهم مقلع ينصل مع السهم المستقيم في معادلة التفاعل الكيميائي :



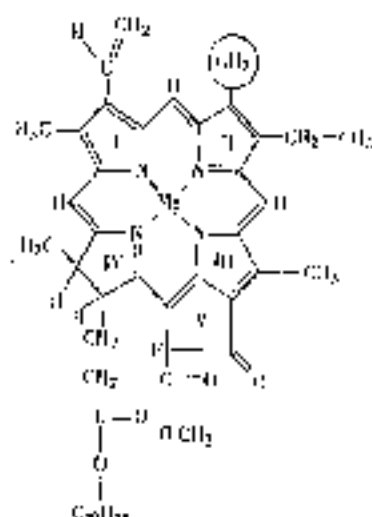
وتعمل الكلوروبلاستات والميتوكندريا باستجاء لد الخلية ب ATP . ونحتوي الكلوروبلاستات على جزيئات ممتعة للنضو نحس الطاقة الشمسية ، وهذه تستعمل بدورها لانتاج كاربوهيدرات مثل الجلوكوز والنتشاء في الخلية ؛ وخاصة في الميتوكندريا . وتعرض هذه التواتح الى تأكسد مضبوط ، يطلقه الطاقة الشمسية التي كانت قد حسنت في عملية التركيب الضوئي photosynthesis . وان اكار من ٥٠ / من الطاقة الناتجة عن ايتاكسيد الميتوكندريا للكاربوهيدرات يستولي عليها مرة اخرى اثناء تحول ADP الى ATP بواسطة تفاعلات منتظمة يحدث على جدار الميتوكندريا الداخلي .



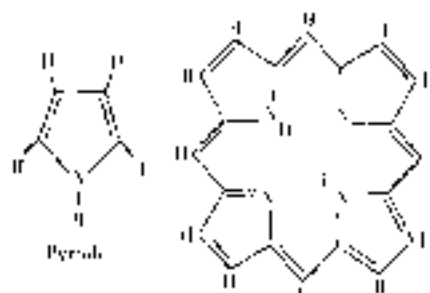
يمثل التركيب الضوئي عملية بيولوجية تطورت على مدى الدهر لاستغلال طاقة الشمس . ويعتمد معظم البيولوجيين بأنه من المستبعد أن تكون الحياة قد أتت إلى حيز الوجود في غياب الأشعة التي تهيئها الضوء المرئسي *visible light*. إذ تحتوي هذه الأشعة بالحبط على الطائفة الصحيحة لتنشيط الحزيمات وجعلها أكثر فعالية، فتتكرر الروابط الكيميائية ونسب حدوث المضاعلات المحتاجة للطاقة . فلولا وجود الضوء المرئي لما كان بالإمكان تكوين الحزيمات العضوية الكبيرة المنظمة التي هي الميزات الرئيسية للأنظمة البيولوجية .

إن جزيئات المصبغة الرئيسية في الكلوروبلاست هي الكلوروفيلات . تعمل هذه الجزيئات ككثيفات قوية حيث تمتص بشدة الأشعة الزرقاء والحمراء من أطراف الطيف المرئي . ويبين الشكل ١٦ - ١٤ تركيب جزيء الكلوروفيل الأكثر شيوعاً . وكل جزيئات الكلوروفيل هي بورفيرينات *porphyrine* وأبسط بورفين هو سورغين (الشكل ١٦ - ١٤ ب) وتحتوي البورفيرينات على بقايا أربعة جزيئات بيرول تصلها مع بعضها ذرة كربون واحدة وتركيب البورفيرين متبادل كلياً ، أي أنه يحتوي على روابط منفردة ومزدوجة متبادلة . تمتص الجزيئات المتبادلة الكبيرة الضوء المرئي داخلاً ، وهكذا فليس غريباً أن تكون الطبيعة قد اختارت الكلوروفيلات ، التي هي بورفيرينات مغنيسيوم ، كالموامل الرئيسية لتجميع الضوء لعملية التركيب الضوئي .

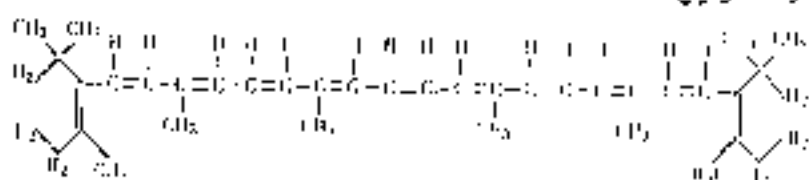
بالإضافة إلى الكلوروفيلات ، تحتوي الكلوروبلاستات على أصباغ مساعدة تمتص الضوء الأخضر قرب منتصف الطيف المرئي . والكاروتين هو واحد من الأصباغ المساعدة الرئيسية ، ويبين الشكل ١٦ - ٢٢ ج ، تركيبه وطيفه الإنعصافي . وكذلك يبين الشكل نفسه الأطياف الإنعصافية لبعض مساعدين آخرين ، الفايكوبيريرين والفليكوسيانين . وعند أخذها سوياً ، كلوروفيل ، كاروتين ، فايكوبيريرين والفليكوسيانين تمتص الضوء من الطيف الضوئي بأكمله . وتقل الأصباغ المساعدة الطاقة الضوئية إلى الكلوروفيلات ، الشيء الذي يجعل جهاز التركيب الضوئي للعمل ، وتتضمن الخطوات الأولى في عملية التركيب الضوئي ناكسد الماء . وتستعمل الطاقة الشمسية التي تجمعتها



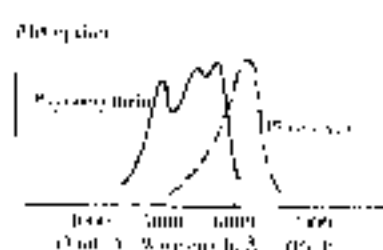
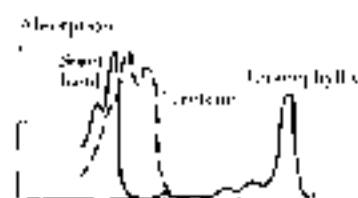
(أ) : كلوروفيل ^أ (تسجل - دل
بمجموعة CHO بمجموعة
في كلوروفيل ب) . كل الزوايا هنا
عدا تلك المشار إليها ب γ تحتلها
ذرات كربون .



(ب) : تركيب بورفين
المكون من أربع حلقات بـ CH_2 - CH_2
في كل الزوايا هنا عدا
تلك المشار إليها ب γ تحتلها
ذرات كربون .



(د) : تركيب كرومين
التهلثين تحتلها ذرات كربون .
كل الزوايا على التحلثات في

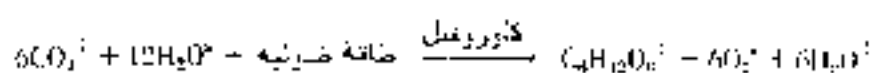


(د) : لطيف الامتصاصية لثلاثة أنواع من أصباغ كلوروبلاستات . (أ) :
كلوروبلاستات : كاروتينويدات (٢١٤) غايكوبيرثيونات و غايكوسيتينات .

الشكل (١٦ - ١٢) : الأصباغ الجامعة للضوء في الكلوروبلاستات

أصبغ الكلوروبلاستات لتحرية جزئيات الماء من ذرات الهيدروجين ، منتجة أكسجين جزئي . وبعد حدوث هذا ، تنتقل ذرات الهيدروجين إلى جزئ شبي أكسيد الكربون ، مما يسبب اختزال CO_2 إلى كاربوهيدرات . وهناك مما اضطررت النباتات الرليستات في العملية ، والتركيب الضوئي الكامل للكاربوهيدرات والأكسجين عملية متعددة ذات خطوات عديدة وغير مفهومة مكابها ، ولكن التفاعل الإجمالي بسيط نسبيا .

(١٦ - ٦)



تكتب هذه المعادلة اختصاريا لتكون مول واحد من الجلوكوز . لاحظ أيضا أن ذرات الأكسجين في CO_2 و H_2O قد مرت لكي تدل المعادلة على الدقة المعروفة بأن الأكسجين الجزئي مشتق من الماء .



وفي النهاية يتحول CO_2 إلى كاربوهيدرات وماء عندما يتقبل الـ CO_2 ، في تفاعلين مستحق بالسرعة : ذرات الهيدروجين التي كانت قد مرت من جزئيات الماء :

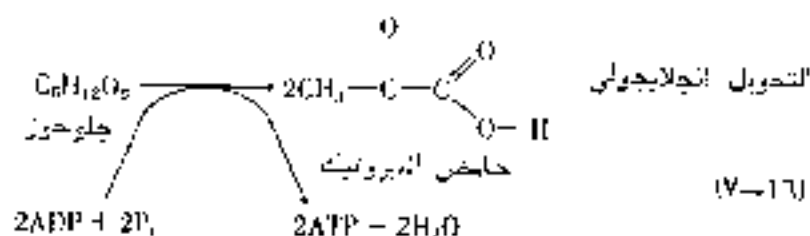


وتحرر خلايا النبات الكاربوهيدرات وتستهلكها لتحقيق ATP عندما تطلب النشاطات الخلوية امدادات من الطاقة . وكذلك عندما يتبع الحيوانات النباتات تستعمل الكاربوهيدرات المنجة من النبات كمصدر لـ ATP . ان الحياة كلها مدعومة بالكائنات الحية من التركيب الضوئي . واي تهديد لهذه الكائنات يمكن ان يؤدي إلى عدم توازن كيميائي وخطير خطير في الغلاف الحيوي biosphere يؤدي في النهاية إلى أرض قاحلة .

GLYCOLYSIS AND RESPIRATION

تخزن الكربوهيدرات في الخلال تحسب طاقة . وعندئذ وبواسطة عملية انحلال تحدث بصورة رئيسية على الميتوكوندريا ، عند الطاقة اللازمة لتحرير ATP . وسابق جزيئات ATP المنصهرة نسبيا الى مواقع في الخلية تحتاج الى الطاقة . والكربوهيدرات هي التي لا حساسي للطاقة في انفسه التي يطلق ATP كلها مئة من نطاقه .

وهناك مرحلتان رئيسيتان لانحلال الكربوهيدرات . التحول الجلايكولي والتنفس . والتحول الجلايكولي لا هوائي *anaerobic* لأنه لا يحاج الى اكسجين ، والتنفس هوائي *aerobic* . والتحول الجلايكولي يسمى أيضا التخمير *fermentation* : وهو يحدث في السليولازم خذرج الميتوكوندريا . وفي هذه العملية ينكسر الجلوجوز وهو سكر ذو ست ذرات كربون الى خزينين من حامض البيرونيك المحتوي على ثلاث ذرات كربون ، $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$. وفي نفس الوقت هناك صبي انتاج هو جزيئات من بواسطة تفاعلات مزدوجة .



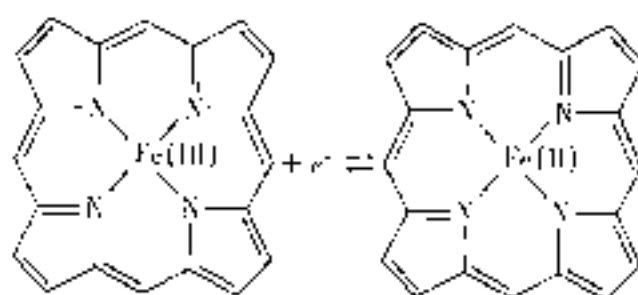
ونلخص هذه التفاعلات ، غير المتوازنة ، المظاهر الهامة فقط للتحويل الجلايكولي ، وبمثل الرمز P_i حامض البيرونيك او « الفوسفات غير العضوي » كما يسميه البيوكيميائون . والتحول الجلايكولي يحدث جدا ومعروف بأنه يتألف من ١١ خطوة مختلفة محفزة بالانزيمات . فالخطوات الاولى تحتاج الى طاقة وكذلك تحتاج الى مدخول من خزينين ATP ، وتنتج اربع جزيئات في الخطوات التالية الاخرى بحيث يكون حاصل الانتاج خزينين ATP .

وتعمل الخلايا العضلية على الطاقة أثناء التمرين السريع بواسطة التحول
 التجليحولي ، وكثير من الكائنات الحية المجهرية ، مثل الكوسفريشيوم بوتينديوم
Clostridium botulinum ، والبكتيريا الشائعة تفتق كمل
 حاجتها من ATP بهذه الطريقة . ويعرف الجميع ان مصانع الجعة والمخابز
 ، مثل خمير الخبز ، فتتكاثر الخميرة عند خلطها بماء العجين أو عصير
 الفواكه المحتوي على السكر ، وتنتج عملية التخمر حامض البيروفيك الذي
 بدوره يتفكك لإنتاج الإيثانول و CO_2 والرائحة المميزة للمخبز تنسب جزئياً
 عن وجود الإيثانول في العجين غير المخبور .

وننتقل حامض تيروفيك وهو ناتج إنتحول الجلاليحولي في الخلايا الهوائية،
 إلى المايكوكونديريا حيث يحدث التنفس أو ويكون التنفس من تحلل أغلى
 لحامض البيرونيك المنتج لـ CO_2 متبعاً سلسلة من تفاعلات تأكسد واختزال
 يخترل فيها في النهاية $2K^{+}$ كسجين الجزئي إلى ماء ، ونتيجة للاختزال الجلاليحولي
 والنفس يسبح ، جزئياً من ATP لكل جزئي حلوجون يستعمل .

ويسمى الجزء العلوي من عملية اختلال حامض البيروفيك : الذي يحدث
 أثناء عملية التنفس : بحلقة كريبس *Krebs cycle* تكريفاً لحامل شهادة
 نوبل السيد هانس كريبس *Sir Hans Krebs* : الذي اكتشفها حوالي عام
 1937 . وفي هذه الحلقة تطلق ذرات الهيدروجين في حامض البيرونيك وينقل
 إلى جزيئات أنزيمات مساعدة *coenzyme* حيث تتحول هناك وتنتقل
 ذرات الكربون الثلاث في حامض البيرونيك إلى جزيئات CO_2 ، وتنتقل إلى
 خارج الخلية . والحلقة كرسى سهلة التكيف ، فيمكنها أن تتقبل الدهون وحتى
 البروتينات كالمادة المنوثة بأنزيم معين ؛ ولكنها تستعمل الكاربوهيدرات عندما
 يوجد . ويبدأ الأنزيم المساعد المختزل الناتج في حلقة كريبس سلسلة من
 تفاعلات التأكسد واختزال المحفزة بالإنزيمات ، التي تسبب نقل ذرات
 الهيدروجين إلى الأكسجين الجزئي ثم يتكون الماء ، واختزال الأكسجين هذا يدخل
 فيه الإنزيمات مسابنوكروم *cytochrome* كوسيط وهذه الإنزيمات تُولف تسمى
 الواقع الجدار الداخلي للمايكوكونديريا . ويسمى الموقع اسمع التنشيط في
 المسابنوكرومات ، الذي هو عبارة عن يوريفيرين جديد باسم هيم *heme* ،
 ويرتبط مع سلسلة الرونيكية من جزيء المسابنوكروم (أنظر إلى الشكل ١٦-١٣) ،
 ويعرض الأنزيم إلى تفاعلات تأكسد واختزال عكسية أثناء التنفس لأنه بإمكان ذرة
 * الأنزيم المساعد هو عبارة عن جزئي صغير نسبياً يقبض الأنزيم .

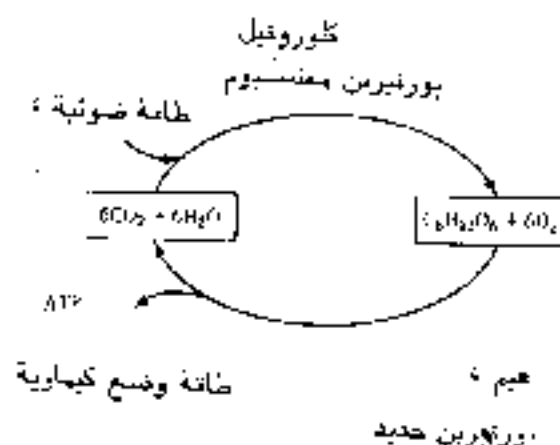
الحديد أن يوجد في حامين من التأكسد .



وهناك على الأقل أربع ساييتوكرومات مشتركة في عملية التأكسد ، نكل منها جهد تأكسد مذلف قليلا . وغير الإلكترونات من واحد الى الآخر في سلسلة من التفاعلات المتتالية . وتتم عمل طائفة الواسع الكيمائية المطلقة من هذه التفاعلات لانتاج

ويمكن اعتبار الساييتوكرومات ككواء من الاوعية لنقل الإلكترونات وتنظيم الساييتوكرومات في داخل الميتوكونديريا بتربيب متنازلي بالنسبة لجهد التأكسد . سر الإلكترونات المرودة من نهاية واحدة بواسطة انزيمات مساعدة مخزلة انتجت في حلقة كربسي من ساييتوكروم الى الآخر وأخيرا الى جزيء أكسجين بخلول الى ماء .

وبحدث التأكسد الخلوي للجلاوجور لانتاج CO_2 و H_2O أثناء الانحلال الجلايجولي والتنفس بواسطة خطوات كيميائية محددة يتحكم بها ويكون مزدوجة مع لتفاعلات المنتجة لـ ATP . وفي هذه الطريقة تكون الطاقة الكيميائية مأثرة بكيفيت صغيرة يسهل الإستفادة منها . أما التأكسد السريع فيمكن حدوثه عند اختراق الجلاوجور في الهواء اذ تنطلق الطاقة المقومرة بسرعة فائقة بحيث يصعب حصر هذه الطاقة بفعالية . وبالإضافة لذلك ، نأذا حصل تأكسد الجلاوجور بسرعة في الخلية احيية ، فنسب الحرارة المائتة حرر كيميائي . وفي عمية الانحلال الجلايجولي - التنفس - نستعمل أكثر من 75% من الطاقة الكامنة الكيميائية المنتجة عن تأكسد الطوجور نسي التكوين المبرامن لـ ATP . ان احسن الانقلاها كفاية لا تزيد عن نصف كفاية



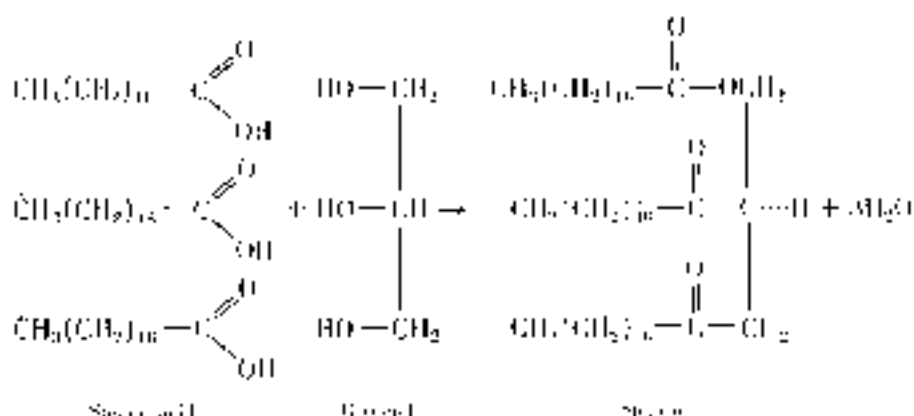
الشكل (١٦ - ١٤) : المدة الحلقية للمركب النووي والتنفس

هيم موجود في خلايا الدم الحمراء ، الأكسجين الجزيئي من الرئتين إلى الخلايا حيث يحدث التنفس .
ولقد اُخضعت الصورة الأجمالية لتركيب النووي والتنفس في الشكل ١٦-١٤ الذي يبين الطبيعة الحلقية للعملية ويؤكد على أن النتيجة الصافية هي إنتاج ATP من الطاقة الضوئية .

١٦ - ١١ تركيب الدهون والكربوهيدرات

THE STRUCTURE OF FATS AND CARBOHYDRATES

لقد عالجنا بعضاً من أهم العمليات الخلوية وذكرنا البروتينات والسكريات (كربوهيدرات) والدهون . وهذه هي المركبات الكيميائية التي تكون مع الماء أكثر المواد وجوداً في الخلية . وقد بحث تركيب البروتينات في البند ١٦-٥ ، والدهون أنتجة عندما يكون المتحول الخلوي عالياً هي استرات جلسرول ،
 $CH_3OH-CHOH-CH_2OH$. وحوامض كاربوكسيلية طويلة السلسلة تسمى حوامض دهنية *fatty acids* . والستيرين *Stearin* دهن نموذجي ،
منشق من الجليسرول وهو حامض طويل السلسلة ذو ١٨ ذرة كربون يسمى حامض الستريك *Stearic acid* : $CH_3(CH_2)_{16}COOH$



وحامض السيريك حامض متبع لانه لا يوجد في الجزيء رواسط كربون - كربون مزدوجة ، وهكذا يكون الدهن المنسحق من حامض الستريك ، سميرين ، دهني مشبع .

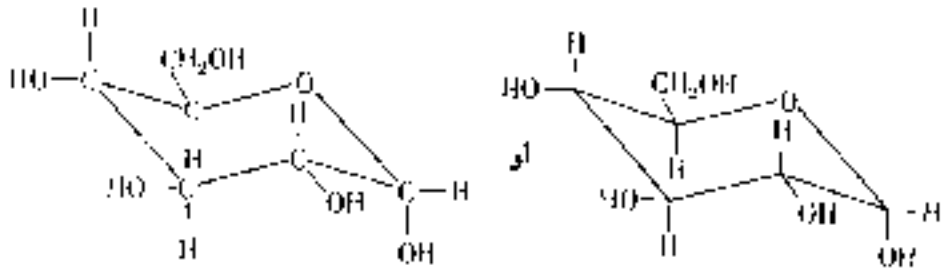
ويكون العديد من الحوامض الدهنية الاخرى دهونا مسـمع الجنبـرول . ويحتوي جميع الحوامض العسوية الموجودة في الطبيعة على عدد مزدوج من ذرات الكربون ؛ ولكن هناك كثير من الحوامض العسوية الطبيعية غير مشبعة . وحامض الاوليك *Oleic acid* يمثل على هذه المجموعة . وقد بحث هذا الحامض في صفحة ١٨٠ . وحامض الاوليك هو عبارة عن حامض ذي ١٨ ذرة كربون وسلسلة مستقيمة فيها رابطة مزدوجة بين ذرات الكربون التاسعة والعاشرة في السلسلة :

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ، والحوامض الدهنية الاخرى تمثل حوامض لينوليك *linoleic acids* ، تحتوي على أكثر من رابطة مزدوجة في السلسلة الكربونية . وتتلخص هذه الحوامض الدهنية بنحوه عدم الشبع . *polyunsaturated fats* وهي موضع اهتمام كبير لدى الاشخاص الذين يراقبون نوع غذائهم .

وتكون الخلية الدهون عندما يكون اخذ الطعام اكثر مما هو لازم للوظائف الفسيولوجية للكائن الحي . فنحن نرى هذه الدهون وتنفعل في اوقات السيام . ولكن لسوء الحظ انه في العديد من المجتمعات الحديثة لا يوجد هناك وقت للصيام والاضاعه عدد خفض نشاط المستهلك للطاقة نتيجة للمكنة . ونتيجة لذلك أصبحت السمنة ، المخزون الزائد عن اللازم للدهون ، مشكلة عامة في البالغين

بعد سن الخامسة والعشرين .

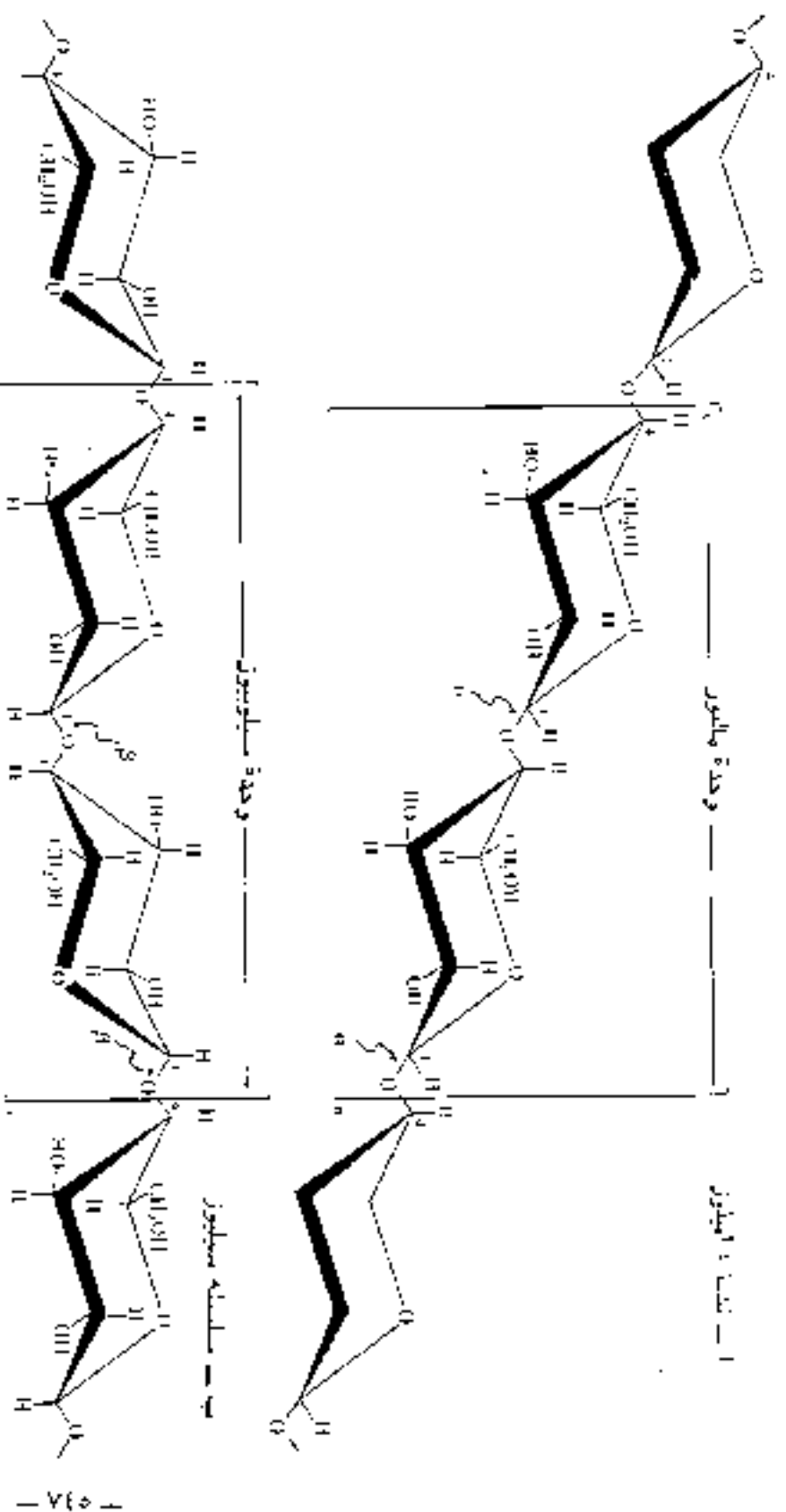
تتكون كذلك من إنجلوجوز والسكريات والانشوبات وهي المواد الناتجة أثناء عملية التركيب الضوئي ، فالجلوجوز هو عبارة عن جزيء سكر يحتوي على ست ذرات كربون ، ويوجد عادة كتركيب حلقي ، وهناك خمس ذرات كربون وذرة أكسجين في الحلقة .



جلوجوز $C_6H_{12}O_6$ Glucose التركيب رباعي المسطوح حول كل ذرة كربون .

وهناك عدد كبير من السكريات الأخرى ولكن سوف لا نبحثها هنا ، وبمستطوع الجلوجوز التيلمر لتكوين البولي سكاريدات *polysaccharides* . فعندما يتحد جزيئان من الجلوجوز مع بعضهما يكون داي سكاريد *disaccharide* وثلاثة تعطي تري سكاريد *trisaccharide* وهكذا . والانشوبات هي عبارة عن بولي سكاريدات ضخمة وكالدهون تخزن من قبل الخلية كاحتياطي طاقة .

والسيلوز ، بولي سكاريد آخر ، وهو النشيط التركيبي في الخلايا النباتية ويكون حائط الخلية والأقسام الأخرى التي تتطلب القوة والضمول التكويني . والخشب ، والقطن ، والكتان ، والقش ، وعرنوس الفرة ومواد كثيرة أخرى غنية بالسيلوز . ويختلف السيلوز والنشاء بطبيعة التوصلة بين السكريات التي تكونها ، وبين الشكل ١٦ - ١٥ أ و ب ، من الوحدة بين بقايا السكر البسيطة في النشاء يختلف عن تلك الموجودة في السيلوز . نفس السيلوز مدار فضلات السيلوز المنجورة ١٨٠° بالنسبة لبعضها ، في حين يكون لكل وحدة في تركيب النشاء نفس الاتجاه النسبي والطبيعة التفضيلية للانزيمات المشاركة في عملية التفاعل الحيوي *metabolism* يجعل هذا الاختلاف السيلوز غير



الشكل (١٦ - ١٥) : بوليمر سكاريدات نشاء وسليولوز

قليل للتيضم من قبل معظم الكائنات الحية لأن الإنزيمات المعوية المتعددة لا تستطيع تكسير السيليلوز إلى سكريات بسيطة . غالبكتيريا النافطة في المملك المعوي للنمل الأبيض الذي يقرص الخشب تحول السيليلوز إلى جلوجوز وحوامض أمينية بسيطة مما يجعل هذا النوع من النمل قادرا على المعيشة على غذاء من الخشب . إن المعالي الضمفيه لهذا التحول واضحة جدا فهناك الكثير من الباحثين يقومون بدراسة البكتيريا التي تستطيع تحويل السيليلوز إلى سكريات بسيطة وحوامض أمينية . ولك أن نتخيل كمية الغذاء التي يمكن الحصول عليها من شجرة السكرية *saccharid tree* .

اسئلة ومسابيل

- ١٦-١ : ما النشاطات الهامة التي تحدث (ا) في التـنـوـاة : (ب) على الريبوسومات ، (ج) في الكلوروبلاستات و (د) في الميتوكوندريا ؟
- ١٦-٢ : تحول الطاقة هو جهاز تحول الطاقة من شكل الى اخر . اى من الجسيمات العضوية التي تحدث في هذا العمل يمكن اعتبارها محاولات للطاقة ؟
- ١٦-٣ : وجد سارجون ان اعداد فصليات الاديئين واليسمين واعداد فصليات الميتايريسين والجوانتين في DNA متساوية . كيف يعمل نموذج وانسون - كريك هذه الحقيقة .
- ١٦-٤ : ارسم قطعة من DNA فيها الترتيب القاعدي كما يلي : سامتوسين ، جوانين ، جوانين ، ثايمين ، حوائين ، وادنتين ارسم الجدولة المكملـه لهذه القطعة .
- ١٦-٥ : تبين مראات الاشعة السطية بان هناك مسافة متكررة تساوي ٣٤ Å في جزيء DNA بين ان هذا يعادل ١.٠ Å من الالتواء في التجمسروم اذا كان DNA لوليا .
- ١٦-٦ : كيف يعمل جزيء DNA حسب وانسون - كريك الانتسام الخلوي العادي *transcription* السبب لانتاج خلتيتي وليدين محتويين على نفس

المعلومات الوراثية كالتسج ؟

١٦-٧ : ١١ ما الوصلة الكيميائية التي هي الاساس في تركيب البروتين ؟
(ب) صف ماهو المعنى تركيب البروتين (الاولي) الثانوي ، الثالثي ،
الرابعي .

١٦-٨ : باستعمال الجدول ١٦ - ٢ بين تفاصيل التركيب الاولي للبولي ببتايد :
١٦-٩ : ١١ : استعمل الجدول ١٦ - ٢ والشكل ١٦ - ٦ ، بين تفاصيل
التركيب الاولي للايوسرايم من فضلة ١٠ الى فضلة ١٥ ، بين مجموعات
المختلفة في فضلات الحامض الاميني ، (ب) بين بواسطة رسم
الذرات المتخفية كيف ترتبط فضلة ٣٠ مع فضلة ١١٥ في تركيب اللابوزايم
الاولي ، ماهي التثيلات الاخرى الموصولة بنفس الطريقة ؟

١٦-١٠ : في السند ١٦ - ٥ سحت طريقة تحديد التركيب الاولي للديكاببتايد ،
واعطيت معلومات كافية لإواقع اربعة الى عشرة حوامض أمينية يطلب
تحديددها . ان المعلومات الثنائية مع ما اعطي في النص تسمح بتحديد
سلسلة الحامض الامين بأكمله ، من المعروف ان انزيم *سبب*
يؤ وصلته *Tyr-Phe* (ولبس *PhaTyr*) الببتيدة ، وعند معالجة
الديكاببتايد مع *E2* ينتج قطعتان : *C* وهي تراي ببتايد و *D* وهي
هيكساببتايد . ويؤدي سبؤ *C* الكلي الى اثنين من *Phe* وواحد *Ala*
في حين يؤدي سبؤ *D* الكلي الى اثنين من *Ala* وواحد من كل من
Tyr ، *Gly* ، *Leu* ، *Ser* ، *Pha* ، *Tyr* ، وبعد وضع بطاقة بيانات بواسطة (١)
يخرج سبؤ غير انزيمي سريع (في حامض ضعيف) للديكاببتايد ما يلي *Ala* ،
داي ببتايد *E* ، وهيكساببتايد *F* . وعند تبؤ *E* نتج *Ala* و *Gly* و *Ala* ونجح
من *F* : اثنين من *Ala* وواحد من *Ser* وثلاثة من *Phe* وواحد
من *Tyr* . ما هو التركيب الاولي الكامل للديكاببتايد ؟ استعمل الجدول
١٦ - ٢ ، بين التركيب الاولي الكامل للبولي ببتايد .

١٦-١١ : اوجد مبادئ *mRNA* ، *tRNA* ، *rRNA* في تخضير البروتينات .
١٦-١٢ : ماهو البرئي بوليد المتناظر لمقطع *mRNA* .
١٦-١٣ : (ا) أعط البرئي سببانات المتناظرة للترتيب القاعدي *GGCAGACCCG*
و *UCCUACUG* على *DNA* .
ب د ماهو ترتيبان *mRNA* لتعداد المكمل لمقطع *DNA* هذه

(ح) ماهى انكودونات المضادة من جزئات tRNA المتظرة لكل قطعه ؟

١٦-١٤ : ما الفرق الكيمائية الرئيسية بين DNA و RNA ؟

١٦-١٥ : (ا) اسطر تركيب ATP ، (ب) كيف يمكن هذا حدوث التفاعلات الكيمائية الحيوية ؟

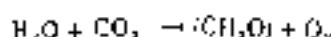
١٦-١٦ : ماهى التغيرات الكيمائية التي تحدث أثناء (ا) الانحلال الجلايجولى و (ب) التنفس ؟

١٦-١٧ : جيد طانة التكوين الكيمائية الكاملة (ΔG°) لـ $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ و جلوجوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ هى -91.7 — -57.7 و -256 كيلوكلورات على التوالي ، (ا) احسب تغير انطاته الكيمائية الكليته لاحتراق ١ مول من الجلوجوز ، (ب) نفع انطية ١.٠ مولا من ATP لكل مول من الجلوجوز المتفاعل حيويًا ، تستطيع كل مول من ATP تقديم ١.٠ كيلو كالوري من الطاقة الكيمائية الكليته بواسطة التيفق منها تحتاج الخنة طاقة . ماهى عمليات التاكسد الخلوى للجلوجوز ، او بصورة اخرى ماهو الجزء من انطاته الكيمائية نتيجة تاكسد ١.٠ مول واحد من الجلوجوز الذى يسمح متاحًا من تيفق ١.٠ مول ATP ؟

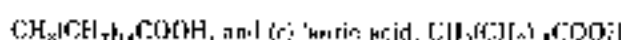
١٦-١٨ : (ا) ما الخطرتان الكيمائيتان الهمتان في عملية التركيب الضوئى ؟ (ب) ما الحزيتان الاكتر اهمية في عملية التركيب الضوئى ؟

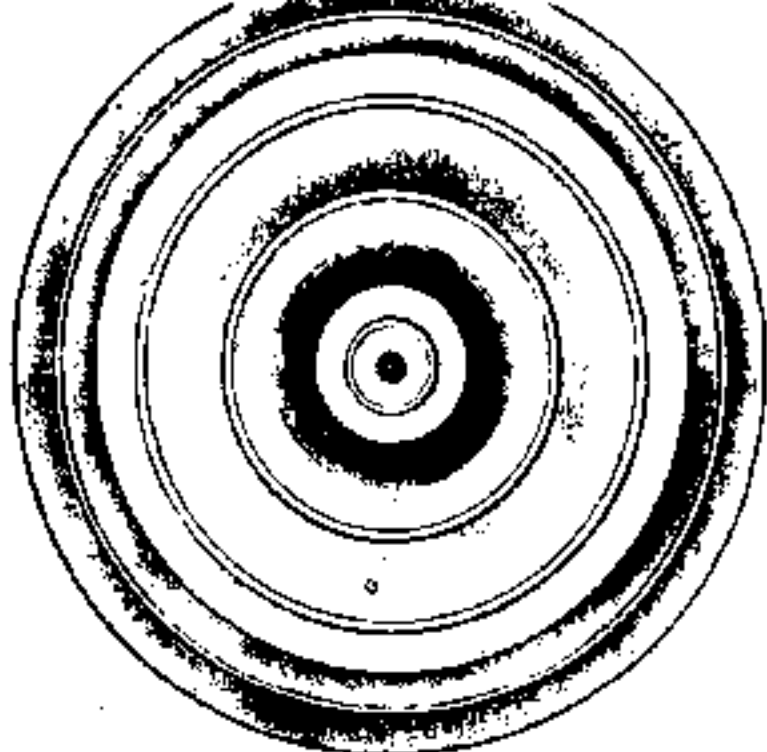
١٦-١٩ : (ا) ما النتجة الصائبة للحظه لتي تحتسبسوي على التميلتن « المضادين » التركيب الضوئى والانحلال الجلايجولى — التنفس ؟

(ب) ماهى انواع الجزئات المشابهة المتضمنة في كل عملية ؟
١٦-٢٠ : ابحث تجرية يمكنك بواسطتها انكث او تقيد ان H_2O هو مصدر غاز الاكسجين المتكون في عملية التركيب الضوئى ؟



١٦-٢١ : ارسم تركيب الدهن المتكون من جليسيرول و
(ا) حامض ليفوليك $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
و (ب) حامض اللوريك





الفصل السابع عشر

الحركية الكيميائية

CHEMICAL KINETICS

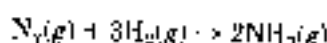
١٧ - ١ مقدمة

يعتبر الكثير من التفاعلات الكيميائية ذات نائدة صناعية لما تنتجه هذه التفاعلات من منووعات لها مردود هام على الاقتصاد العام . ويدرس الكيميائيون والمهندسون الكيميائيين هذه التفاعلات لإيجاد الظروف التي تؤثر على انداجها وسرعنها . فالحصول على معلومات أوفى عن سبب وكيفيه حدوث هذه التفاعلات هو الخطوة الأولى لتطوير طرق أجدي وأفضل لتكيف الكيميائي لحاجتنا .

بحثنا في الفصل الحادي عشر ، تأثير الحرارة والضغط والتركيز، والخواص على نتائج التفاعل المتعادل . وفي هذا الفصل ستوجه اهتمامنا لكيفية تأثير هذه العوامل لنفسها على سرعة التفاعل الكيميائي . ونسمي الخطوات التي تتحول بواسطتها المواد المتفاعلة إلى منتجات « ميكانيكية التفاعل » نأذا ما عرغمت ميكانيكية التفاعل فيالامكان إيجاد أفضل الظروف لجعل تفاعل معين يؤدي إلى

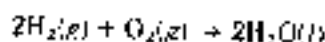
انتاج أكبر في وقت اقصر ؛ وقد امتد لأرأسه ميكانيكة التفاعلات لتطوير العديد من النظريات المتعلقة بالتفاعلات الكيميائية . لذا فان هذا الموضوع ذو أهمية من الناحيتين النظرية والعملية .

لقد استعملنا المعادلات الكيميائية لوصف التفسير الإجمالي الذي يحدث خلال التفاعل الكيميائي ، مثلاً عندما يتفاعل النيتروجين والهيدروجين لإنتاج الأمونيا مكتوب

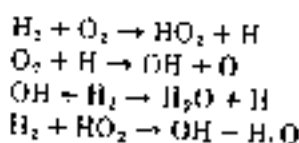


ولكن هل هذا التفاعل سريع أم بطيء ؟ هل يحدث هذا التفاعل بخطوة واحدة أم بعدة خطوات ؟ لا يمكننا الإجابة عن هذه الأسئلة من معادلة التفاعل الكيميائي لوحدها حيث ان هذه المعادلة تشير ببساطة الى ما يلي :

يتفاعل الهيدروجين والنيتروجين بنسبة جزيء من الهيدروجين الى ثلاثة جزيئات من النيتروجين ويتكون جزيئان من الأمونيا لكل ثلاثة جزيئات من الهيدروجين . لذلك فان المعادلة الكلية للتفاعل ، لا تبين تفاصيل التحولات الكيميائية . ان من الخطأ تفسير هذه المعادلة بان ثلاثة جزيئات من الهيدروجين وجزيئاً من النيتروجين يتحدان في وقت معين لتكوين جزيئين من الأمونيا . والحقيقة ان الهيدروجين والنيتروجين يتعرضان لعدد من التحولات السريعة قبل ان يتكون الأمونيا . لهذا نعتبر المعادلة الكلية للتفاعل أبسط بكثير من ميكانيكة التفاعل . نيتلاً نوصف عملية تكوين الماء عادة بمعادلة بسيطة ومعروفة :



ولكن في الحقيقة يتعرض الهيدروجين والأكسجين لعدد من التحولات قبل تكوين الماء . ومع ان التفاعل الكيميائي للتفاعل بين الهيدروجين والنيتروجين بسيط ولكن ميكانيكة هذا التفاعل معقدة للغاية . ويمكن وصف بعض الخطوات بسلسلة من المعادلات الكيميائية التي نمر عن ميكانيكة التفاعل والمعتقد بانها كما يلي :



من الزامع أو هناك عدداً من الأمثلة غير العادية مثل: $(\text{OH}^- + \text{H})$ ،

تكون أثناء التحولات ، أن هذه الأمثلة المتوسطة أو المتوسطة
intermediates : سرعة التفاعل : يجب أنها خفي متأخرة بعد

تكوينها . ولهذا فإن تركيزها يكون دائماً منخفضاً جداً : بحيث لا يمكن اكتشافها
بالمواضع العادية .

وبين سلسلة الأمثلة المعطاة ميكانيكية التفاعلات : ما نصور حدوثه
على المسار التجزيئي : حيث يمثل التحولات الجزئية المفصلة ما يعتمد حدوثه
عند تحول المواد المتفاعلة إلى منتجات . أما معادلة التفاعل الكيميائية للتفاعل
الكيميائي بمعنى المعادلات والمساجات ونعطي النسب الوزنية المناسبة في التحول
الكيميائي الاحتمالي . لهذا فهي عبارة عن وصف عياني (ميكروسكوبي)
للتحول الكيميائي لا يعتمد على الخواص الذرية أو الجزيئية .

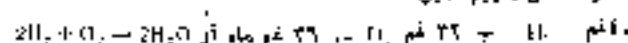
ويستند الحصول على أكثر المعلومات الميكانيكية لنفس الكيمياء
عن طريق دراسة كيفية تأثير ظروف التفاعل على سرعته وكميات فواتح التفاعل
وسيكون اهتمامنا الرئيسي في هذا التحول دراسة تأثير الفترات في التركيب
والحرارة على سرعة التفاعل . وسنحاول كذلك ترجمة نتائج دراسة سرعة
التفاعل إلى وصف ميكانيكية التفاعل الكيميائي .

١٧ - ٢ سرعة التفاعل وميكانيكية التفاعل

THE REACTION RATE AND REACTION MECHANISMS

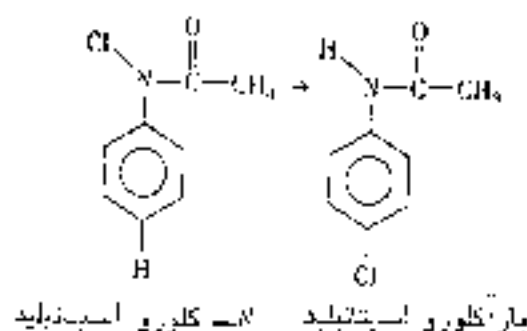
نرجع عبارة الحركة الكيميائية إلى قياس سرعة التفاعلات ، ونفسرها
بالنسبة إلى ميكانيكية التفاعلات . ويمكن تعريف سرعة التفاعل بأنها سرعة
ظهور الناتج . أو بأنها سرعة اختفاء المادة المتفاعلة . ولكن ، وكما سنرى فيما
بعد : أن هذين التعريفين أساساً متساويين بالضرورة ، وإذاً اخترنا تعريف سرعة
التفاعل على أنها سرعة ظهور ناتج ، لوجب علينا أن نقبس تركيز المتفاعل على
فترات محددة ، وفي هذه الحالة يكون سرعة التفاعل مساوية لزيادة تركيز الناتج

المعادلة الوزنية يمكن أن تكون دالة القتل بدلاً من عدد المولات ، فهي لا تعتمد ، في حقيقة
الامر ، على مفهوم المولي



في وحدة زمنية معينة .

فنتخذ تفاعلاً ذا حسابات كمية بسيطة $A \rightarrow B$ ، مثل تفاعل إعادة تنظيم مركب N - كلوروإستيليد N -chloroacetanilide ويمكننا تعريفه معدل سرعة التفاعل بمعدل سرعه ظهور الناتج B = براكثورواستنانيليد = B. parachloroacetanilide .



معدل سرعة التفاعل = معدل سرعة ظهور الناتج

افرض ان تركيز الناتج هو ج في اللحظة الزمنية (ت) او ج في اللحظة الزمنية (ت) ، ما الزيادة في تركيز ج في الوحدة الزمنية هي :

$$\frac{\Delta [ج]}{\Delta ت} = \frac{[ج]_2 - [ج]_1}{ت_2 - ت_1}$$

وعذا حسب التعريف ، هو معدل سرعة التفاعل :

$$\text{معدل السرعة} = \frac{\Delta [H]}{\Delta ت} \quad (١٧ - ٢)$$

ولو اننا ادعينا تعريفنا معدل سرعة التفاعل انه معدل سرعة تناقص تركيز المتفاعلات في الوحدة الزمنية ، لكنت سرعة التفاعل كما يلي :

$$\text{السرعة} = - \frac{\Delta [A]}{\Delta ت}$$

وقد اسمعنا الإشارة السالبة لكن تكون قيمة السرعة ايجابية حيث ان

و [ل] التي تساوي [ل] = [م] يجب أن تكون سالبة إذا كان "ل" هو المعامل
 أن وحدات السرعة هي دائما مولات في اللتر في الوحدة الزمنية كالمولات في اللتر
 / الثانية أو مولات في اللتر / دقيقة .
 ويمكن عمل تعريفات مماثلة لتفاعلات أكثر تعقيدا . فمثلا ، يمكن تعريف
 معدل سرعة تفاعل تفكك أكسيد الهيدروجين بأنها معدل سرعة اختفاء فوق
 أكسيد الهيدروجين H_2O_2 أو معدل سرعة ظهور أي من المصا H_2O أو
 الأكسجين O_2



أنه من الضروري تعريف السرعة بالتحديد قبل الشروع بإجراء أي مسكن
 الحساب . ففى هذه الحالة ستكون سرعة اختفاء فوق أكسيد الهيدروجين التسا
 $H_2O_2(g)$ مساوية لدرجة تكون الماء أي أن سرعة اختفاء H_2O_2 = سرعة
 تكون H_2O أو :

$$- \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} \quad \dots \dots (17-2)$$

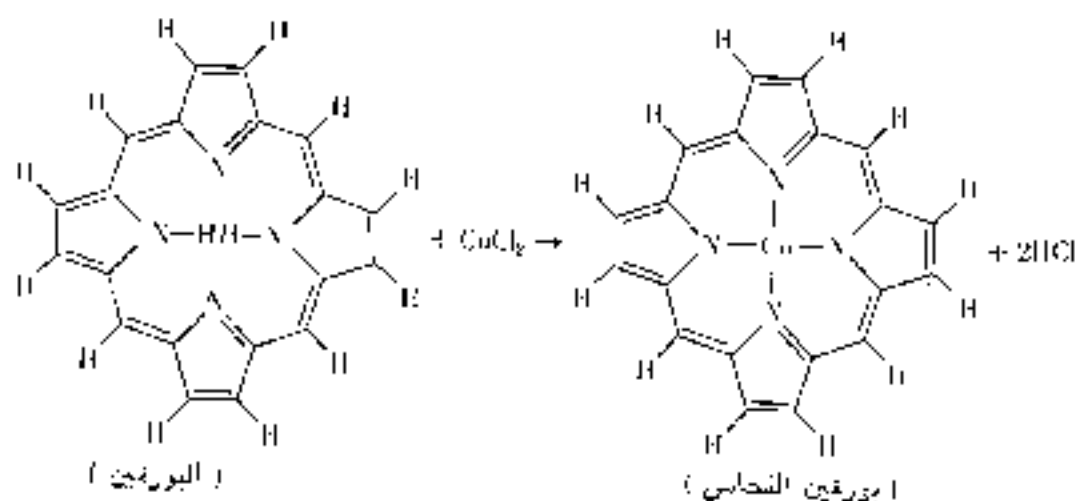
وكذلك يجب أن مولا من الأكسجين يتكون نتيجة تفكك مولين من فوق أكسيد
 الهيدروجين H_2O_2 ، فإن سرعة تكون الأكسجين O_2 مساوي نصف سرعة
 اختفاء H_2O_2 :

$$- \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} \quad \dots \dots (17-3)$$

يمكن اعتبار المعادلتين (17-2) و (17-3) صحيحتين فقط إذا كان تحويل
 إلى منتجات لا سخاله وجود مركبات متوسطة مدامده ، فإذا كسبون
 سلسلة من المركبات المتوسطة التي تصدر لمدة طويلة قبل
 أن تحول إلى أكسجين وماء فموت لا يكون معدل سرعة اختفاء فوق أكسيد
 الهيدروجين مساويا لدرجة ظهور الماء . أنه ليس من الضروري أن يكون معدل
 سرعة ظهور المنتج مساويا أو متناسبا مع معدل سرعة اختفاء المتفاعل ، وإذا
 كان هناك متاعلان أو أكثر فإن معدلات سرعة اختفائهما 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 تحصل عليها عمليا فنكون قد حصلنا على دليل قاطع ليكنائكية التفاعل .

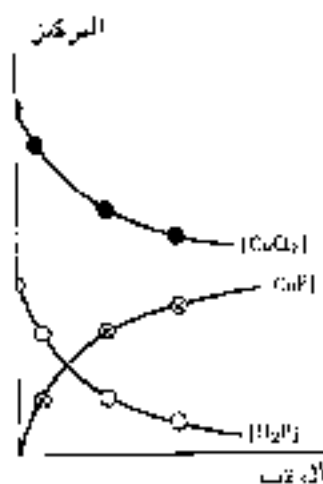
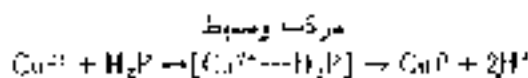
نعتبر التفاعل بين كلوريد النحاس $CuCl_2$ والبورفين .



يحل أيون $Cu(II)$ في هذا التفاعل محل اثنين من البروتونات في مركز جزيء البورفين ويتكون نحاس البورفين .

وحيث أن البروتونين الواقعين في مركز جزيء البورفين يمكن استبدالهما بمن المعداد أن يعطى للبورفين المركز ، والنحاس البورفيني هو :
وينقص تركيز Cu^{2+} و PH_2 أثناء هذا التفاعل بسرعة وينعكس المعدل ، في حين يزداد تركيز CuP بمعدل سرعة مساوية ومعاكسة لمعدل سرعة اختفاء أي من المادتين المتفاعلتين ، ويبقى التركيز الكلي للبورفينات $CuP + PH_2$ ثابتا .
(انظر الشكل 17 - 1)

نستنتج من هذه الملاحظات أن هذا التفاعل بسيط نسبيا على المستوى الجزيئي وبأنه بواسطة المقابلة المباشرة بين أيون Cu^{2+} وجزيء البورفين لتكوين مركب وسيط يؤدي إلى إنتاج CuP في الحال .



النتيجة (١٧ - ١) : نتائج تجربته كان فيها تركيز CuCl_2 في البدء ضعف تركيز PH_3 ، كان معدلًا سرعته اختفاء CuCl_2 و PH_3 متساويين وكانت سرعة ظهور CuP مساوية ولكن معاكسة لسرعة اختفاء CuCl_2 و PH_3 .

ويكون الحريء الناتج CuP مباشرة من المركب البسيط وهكذا يتكون CuP و 2H^+ بسرعتين متعادلتين .

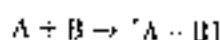
ويجب أن نبتكر ميكانيكيات تفاعل مختلفة عندما يكون معدلات سرعة الظهور والاختفاء غير متساوية .

المثال (١٧ - ١)

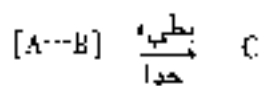
في تفاعل ما ، يمكن تمثيله بالمعادلة الإجمالية $A + B \rightarrow C$ يكون معدلًا سرعته اختفاء A و B متساويين ، ولكن في بداية التفاعل يكون هذان المعدلان اكبر من معدل سرعة ظهور C . والمطلوب أن نفرض ميكانيكية تفاعل تتسجم مع هذه الملاحظات .

الحل : حيث أن A و B يختلفان بنفس معدل السرعة ، فإنه يمكن التكون بأيهما بفعلا مباشرة مع بعضهما ، إلا أن المعدلات المتساوية لسرعة

اشتغالهما تكون غير مرتبطة وعرضية ، وهذا غير محتمل لانهما مادنا 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 ينفج 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 لتعليل هذا التفاعل خطأ او طوابق ويمكن ابتكار ميكانيكيات تفاعل أخرى ولكن الميكانيكة المقترحة هي ابسط طريقة لتفسير ظواهر هذا التفاعل والامكان فحصها بسهولة بحيث انه افترض التفاعل البطيء للمركب الوسيط يجب ان يصبح تركيزه مرتفعاً مع مضي الوقت الشيء الذي يمكن من استكمال تجربة لاكتشافه ، واذا لم يكتشف فيجب ان معدل ميكانيكية التفاعل المقترحة . وترداد معرفتنا بتفصيلات ميكانيكية التفاعل بازدياد معرفتنا بطبيعة التفاعل .
'عطدت الامثلة المذكورة اعلاه تبين كيفية استعمال الكيميائي لنتائج دراسة تفاعل معين للحصول على فهم ميكانيكية التفاعل . وتنبأ بمعدلات سرع التفاعلات الكيميائية مارا كبيراً بالنعيرات في تركيز المتفاعلات وحرارة التفاعل واستعمال الدوافع ، وهذا ايضا يمكننا من الحصول على حقائق أكثر من نتائج هذه النعيرات لتطوير ميكانيكية مفصلة للتفاعل .

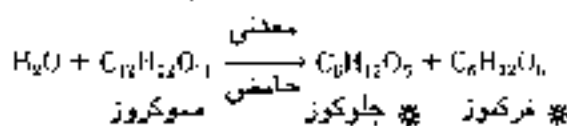
١٧ - ٢ تأثير التركيز على معدل سرعة تفاعل ما :

دراسات ولهمي Wilhelm's الاولى

EFFECT OF CONCENTRATION ON THE RATE OF A REACTION

في عام ١٨٥٠ نشرت اول دراسات كمية لمعدل سرعة التفاعلات الكيميائية للفيزيائي الالماني لودفيج ولهمي (١٨١٢ - ١٨٦٤) . لقد اكتشف هذا العالم

انه أثناء عملية ذوبان السوكروز sucrose في الماء ، يتحول السكر الى صيغة مختلطة تدعى بالسكر المنعكس invert sugar . ونعلم الان ان السوكروز هو سكر ثنائي يتحول عند تميؤه في محلول حامضي الى سكرين أحاديين هما الجلوكوز والفركتوز .



نذكر كلمة حامض فوق سهم المعادلة لانه حافز وليس احد المتفاعلات وجد ولعلنا ان معدل سرعة اختفاء السوكروز (س) تتناسب تناسباً طردياً مع درجة تركيزه : معدل سرعة اختفاء السوكروز = [س]
وحيث انه بالإمكان تحويل التناسب الى معادلة بواسطة استعمال ثابت التناسب يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$\text{Rate} = - \frac{\Delta[\text{S}]}{\Delta t} = k[\text{S}]$$

$$\text{معدل السرعة} = - \frac{\Delta[\text{س}]}{\Delta t} = k[\text{س}] \quad (17-6)$$

ويسمى ثابت التناسب ث ثابت معدل السرعة، ويزداد معدل سرعة التفاعل كلما ازدادت قيمة ثابت معدل السرعة ، ث .

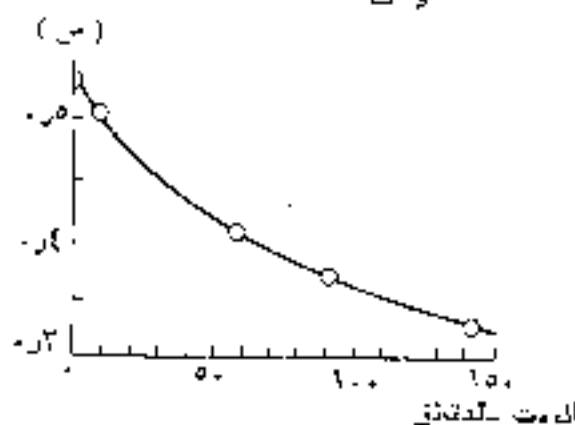
. وبين الشكل (17-1 ، ب) تخطيطين أحدهما لتركيز السكر مع الزمن والآخر لمعدل سرعة اختفاء السوكروز $\frac{\Delta[\text{س}]}{\Delta t}$ مع تركيز السكر نفسه . وبين كذلك الشكل (17-2 ، ب) ان معدل السرعة يتناقص بنسبة طردية مع تناقص تركيز السوكروز ، تبعاً للمعادلة (17-6) . وكذلك بالنظر الى المعادلة (17-6) فان قيمة معدل السرعة تساوي تماماً ميل الخط المبيّن 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 والفركتوز سكران أحاديان متساويان .

وأن محلولاً يحتوي على ٥٠ مول من السوكروز يتجلى ٢٠٠٠ مول من السوكروز في الدقيقة . وحيث أن معدل سرعة التنبؤ تتغير بتغير التركيز ، فإنه من الأفضل كتابة المعادلة بطريقة تفاضلية :

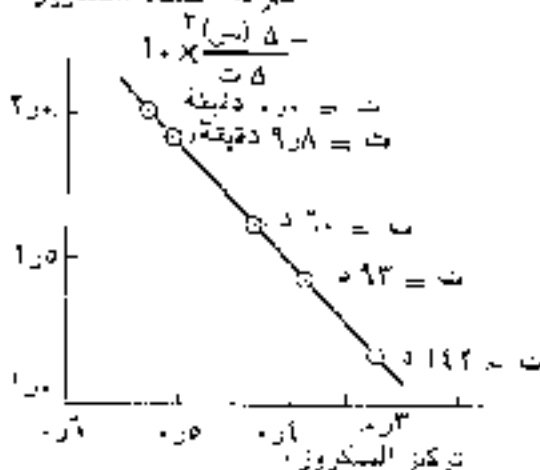
$$\text{Rate} = \frac{d[S]}{dt} = -k[S]$$

$$\text{معدل السرعة} = \frac{d[S]}{dt} = -k[S]$$



١ - رسم تركيز السكر مع الزمن ليس خطياً .

سرعة اختفاء السوكروز



ب - نخطط معدل السرعة مع تركيز انجلوكوز خطي والميل يساوي ثابت معدل السرعة .

الشكل (١٧ - ٢) : نخطط لمعطيات نمو السوكروز على درجة حرارة

٢٥ م في محلول فيه HCl يساوي ٠.٩٩

سنستعمل أدبيات الرمز المتناسقي ويمكن للطلبة غير الملمين بحساب التكامل

والتفاضل اعتبار الكمية $\frac{d[S]}{dt}$: $\frac{d[S]}{dt}$ نعني بمعدل السرعة الآتية ، او ممية

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} \quad \text{في لحظة معينة} .$$

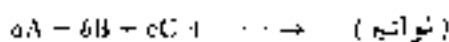
قانون « فعل الكتلة » وتعبيرات معدل السرعة :

The law of mass action and rate expressions

نصنص العملية 'المنظمة' لآليات تفاعل معدل سرعة تفاعل معين قانون « فعل الكتلة » الذي يصح على : ان معدل سرعة تفاعل ما تتناسب مع تركيز المواد المتفاعلة . وقد استعملنا هذا القانون سابقا عند بحثنا التوازن الكيميائي . فإذا طبقنا هذا القانون على تبيؤ السوكروز ، نكتب :

$$\text{Rate} = -k[S]^x[R,O]^y$$

لان السوكروز واذا مفاعلات وثنووقع ان نعهد 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 » للمفاعلات بصورة عامة ، وعلى سبيل المثال اذا كانت المعادلة الكمية بسيطة بالمعادلة التالية:
نواتج



فيكون تعبير معدل السرعة بناء على قانون « فعل الكتلة » :
معدل سرعة $\propto$ تركيز المتفاعلات .
اي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^x[B]^y[C]^z \dots$$

حيث $A : B : C$: متنوعات وجوانزو x, y, z : أسس الحدود التركيز . ويجب ان يحدد الكيميائي الذي يدرس قيمة حركية التفاعل قيمة k : وقيم x, y, z : وقد تكون قيم هذه الأسس صفراً أو أعداداً صحيحة موجبة أو سالبة أو كسوراً . ويسمى حاصل جمع أسس حدود التركيز قسماً المعادلة التجريبية لمعدل السرعة بدرجة التفاعل $\text{order of the reaction}$. فإذا كان حاصل الجمع يساوي 1 : يكون التفاعل من **الدرجة الأولى** ، وإذا كان حاصل الجمع يساوي 2 : يكون التفاعل من **الدرجة الثانية** وعلم جراً . وقد يبين ولهمي أن نيترو السوكروز تفاعل من الدرجة الأولى .

١٧ - ٤ تفاعلات الدرجة الأولى : FIRST-ORDER REACTIONS

يعتبر التفاعل من الدرجة الأولى إذا كان قانون معدل سرعته التجريبي يتبع الصيغة التالية :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_1[R]^1$$

أو ثابتاً $k_1 = \frac{(\text{سرعة التفاعل})}{[R]}$ وتكون $[R]$ في هذه المعادلة مساوية لتركيز المتفاعل في حين يعنى معدل السرعة إما معدل سرعة اختفاء المتفاعل أو معدل سرعة ظهور الناتج . ويمكن كتابة قانون معدل السرعة بصيغة تفاضلية بالنسبة لاختفاء المتفاعل كما يلي :

$$(17-17) \quad \frac{d[R]}{dt} = -k_1[R] \quad \text{معدل سرعة اختفاء المتفاعل}$$

وبالنسبة لظهور الناتج P

$$\frac{d[P]}{dt} = +k_1[R] \quad \text{معدل سرعة ظهور الناتج}$$

ويمكن تحويل المعادلة (17-17) : بواسطة طرق حساب التفاضل والتكامل الى الصيغة اللوغاريتمية المكافئة :

$$2.303 \log \frac{[R]}{[R]_0} = -k_1(t - t_0)$$

حيث ، $[R] =$ تركيز المتفاعل في اللحظة t .

و $[R]_0 =$ تركيز المتفاعل في اللحظة $t = 0$.

ويسمى الثابت k ثابت معدل السرعة من الدرجة الأولى؛ وكما يمكن تحديده من تحليل الوحدات للمعادلة (١٧ - ٨) فإن وحدات الثابت تكون بالوقت العكوس ، مثلا ثانية^{-١} ، دقيقة^{-١} ، ساعة^{-١} . وكذلك يكون مقدار معدل السرعة مقياسا مباشرا لـ سرعة التفاعل . ويستعمل ثابت معدل السرعة كدليل لمقارنة التفاعلات من ناحية الحركة الكيميائية . ويمكن استعمال المعادلة (١٧-٨) لتحديد تركيز المتفاعل أو الناتج لتفاعل ما في أي وقت أثناء التفاعل .

المسألة (١٧ - ٢) :

كان تركيز النيوكلوروز في بداية تجربة ، ٥٣٠ ممول / اللتر ، على درجة حرارة ٣٥°م . تم تبعا للنموذج على نفس درجة الحرارة في محلول يحتوي على ٩٩ ر . ممول / اللتر من كلوريد الهيدروجين HCl وكان ثابت معدل السرعة من الدرجة الأولى تحت هذه الظروف يساوي ٠.٠٤ ر دقيقة^{-١} . جد تركيز المتفاعل-نيوكلوروز والناتج نيوكلوروز بعد مضي ٦٠ دقيقة .

الحل : اكتب المعادلة (١٧ - ٨)

$$2.303 \log \frac{[R]_0}{[R]} = -k_1(t - t_0)$$

$$٢٣.٢ \log \frac{[R]_0}{[R]} = -k_1(t - ٠) \quad (١)$$

ولكن $t =$ تساوي الوقت في بداية التجربة :

$t =$ مضافا من الدقائق ، $t = ٦٠$ ر = ٥٣٠ ممول / مولار

نريد معرفة $[R]$ ، التي تساوي تركيز النيوكلوروز بعد ٦٠ دقيقة :

$t = ٦٠$ دقيقة ، $[R] =$ ممول

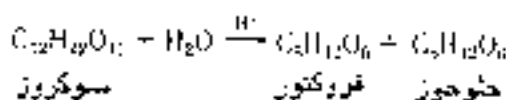
بالنعويض نصبح المعادلة (١٧ - ٨)

$$٢٣.٢ \log \frac{٥٣٠}{[R]} = -٠.٠٤ (٦٠ - ٠) \quad (٢)$$

نوس = ٠.٢٨٠ = ٠.٦٢٠ - ١

ممول = ١.٠ × ٠.٦٢٠ = ٠.٦٢ مول / اللتر = $[R] = ٤١٧$ ممول / اللتر

وهكذا يكون تركيز السوكروز ١٧ر٠ مول بعد سنتين دقيقة ويمكن استخراج تركيز الفروكتوز الناتج بواسطة فحص المعادلة الكتلة للتفاعل (المعادلة ١٧ - ٥) :



تبين المعادلة أن مولا واحدة من الفروكتوز تنتج لكل مول من السوكروز المتبقي، وحيث أن التركيز الأولي للسوكروز كان ٥٢٠ر٠ مول / اللتر والتركيز النهائي بعد ٦٠ دقيقة كان ١٧ر٠ مول / اللتر فإن الكمية التي تبيئت كانت ١١٣ر٠ مول / اللتر . لهذا فإن تركيز الفروكتوز (والجلوجوز كذلك) يساوي ١١٣ر٠ مول / اللتر :

تركيز الفروكتوز = النقص في تركيز السوكروز .
أو

$$\text{الفروكتوز} [F] = \Delta[S] = 520 - 407 = 113 \text{ م.م}$$

مرة نصف الحياه ١/٢ للتفاعلات من الدرجة الأولى

The half-life $t_{1/2}$ for first-order reactions

ت : للتفاعلات من الدرجة الأولى :

نفترض أننا نرغب في حساب الوقت اللازم لاستهلاك مادة متفاعله في تفاعل

من الدرجة الأولى ، أي بمعنى آخر حساب t عندما يكون $[R] = \text{صفرا}$.

التعويض في المعادلة (١٧ - ٨) ينتج :

$$\ln \frac{[R]}{\text{صفرا}} = \frac{k t}{2.303}$$

ويمكن تخفيض هذه المعادلة إذا كانت $t = \infty$ فقط ، لذلك فلأنه يلزم من الناحية النظرية أن يكون هناك وقت غير محدود لانتهاء أي تفاعل من الدرجة الأولى ، فإن هذا الوقت ليس حصة لهذا التفاعل يمكن أن يستفاد منها . ولكن الوقت اللازم لاختفاء قسم معين من التفاعل يختلف بين تفاعل وآخر ، ويحدد

التمهيديون في أغلب الاحيل مرة نصف الحياة $t_{1/2}$ وهي الوقت اللازم لتخفيض تركيز متفاعل الى النصف ، لهذا عندما يتخفص تركيز متفاعل من $(R_1 + R_2)$ الى R_1 يكون الوقت المتخفي $t_{1/2}$ مساوي $t_{1/2}$.
 فمن المعادلة (١٧ - ٨) علمنا بأن $[R_1] = \frac{1}{2} [R_1 + R_2]$ عندما تكون $t = t_{1/2}$

$$= \frac{1}{2} (R_1 + R_2) \quad \text{وبالتعويض ينتج أن :}$$

$$2.2 \times 10^{-2} \text{ لو } \frac{1}{2} = \frac{1}{2} (R_1 + R_2) \quad \text{كـ} \quad t_{1/2}$$

وبالتبسيط تصبح المعادلة :

$$2.2 \times 10^{-2} \text{ لو } \frac{1}{2} = \frac{1}{2} (R_1 + R_2) \quad \text{كـ} \quad t_{1/2}$$

وحيث أن $2.2 \times 10^{-2} \text{ لو } \frac{1}{2} = 693 \text{ - } R_1$ يكون :

$$\frac{693}{\text{كـ}} = \frac{1}{2} (R_1 + R_2)$$

وبين هذا وجود علاقة بسيطة بين ثابت معدل السرعة من الدرجة الاولى k_1 وتردد صاف التصادمات Z ، ملاحظ كذلك ان $t_{1/2}$ لا يعتمد على التركيز في التفاعل من الدرجة الاولى ، ويعني هذا ان تركيز المتفاعل سينخفض بمعدل النصف خلال كل مرة نصف حياة ، مهما كان التركيز في بداية الفترة .

المثال (١٧ - ٤)

جدت $t_{1/2}$ للتفكك الحافضي للسوكروز على درجة حراره 35°C . مستملا بالمعلومات في المثال ١٧ - ٢ .

الحل : استعمل المعادلة (١٧ - ٤) .

$$t_{1/2} = \frac{693}{k_1} = \frac{693}{1.7 \times 10^{-4} \text{ د.ث.}} = 4076 \text{ د.ث.}$$

المثال (١٧ - ٤)

بـ هو تركيز السوكروز بعد مفعلة على درجة 35°C (ا) لفترة نصف حياة واحدة (ب) لفترة خمس نصف حياة ، اذا كان التركيز الاولي 0.1 م.مول ؟

الحل : ا) بعد فترة نصف حياة واحدة ينقص التركيز الى النصف

$$0.1 \text{ م.مول} \rightarrow 0.05 \text{ م.مول}$$

ب) نفس التركيز الى النصف في كل فترة نصف حياة فبعد نهاية عشرة

نصف الحياة الأولى يكون التركيز ٥٠٠ م وبعد فترة نصف الحياة الثانية ينقص التركيز بالنصف ثانية :

$$\frac{1}{2} \times 500 \text{ م} = 250 \text{ م في فترة نصف حياة}$$

$$\text{أي } \frac{1}{2} \times 250 \text{ م} = 125 \text{ م} = \frac{1}{4} \times 500 \text{ م}$$

وفي نهاية فترة نصف الحياة الثالثة يصبح التركيز $\left(\frac{1}{8} \times 500 \text{ م} \right)$ وفي ن فترات نصف حياة يكون التركيز :

$$\frac{1}{16} \times 500 \text{ م حيث س هو التركيز في البدء ، بعد خمسة تصاعف حياة تكون}$$

$$\text{ن} - ٥ \text{ ويكون } \left(\frac{1}{32} \right) \times 500 \text{ م} = \left(\frac{1}{32} \right) \times 500 \text{ م} = 15.625 \text{ م}$$

المسألة (١٧ - ٥)

وجد أن تفاعل ذات المعادلة العامة $\text{A} \rightarrow \text{B}$ من الدرجة الأولى ووجد كذلك أن معدلات سرعة الظهور والاختفاء متنسوية وأن ثابت معدل السرعة $k = 1.0 \times 10^{-2} \text{ ث}^{-1}$ الثانية^{-١} .

ماذا كان التركيز الأولي للتفاعل A في تفاعل معين يساوي ٥٠ م/مول/الفر والتركيز الأولي للنتج ب صفراً ، جد (أ) تركيزات أ و ب بعد مضي ساعة من الزمن (ب) نصف حياة التفاعل .

$$\text{الحل : (أ) نستعمل المعادلة (١٧ - ٨)} \\ \text{لو } [\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{1 + k t} \quad \text{كـ (ت - ت)}$$

$$\text{بمريض ب} = 1 \text{ ساعة} = 3600 \text{ ث} \quad \text{م} = [\text{A}] - [\text{B}] = 0$$

$$[\text{A}] = [\text{B}] \text{ وبالحل للقيمة } [\text{A}] :$$

$$\text{لو } [\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{1 + k t} = \frac{[\text{A}]_0}{1 + 1.0 \times 10^{-2} \times 3600} = \frac{[\text{A}]_0}{4.6}$$

$$\text{لو } [\text{A}] - [\text{B}] = 0 \quad \text{لو } 1.0 \times 10^{-2} \times 3600 = 3.6$$

$$\text{لو } [\text{A}] = 1.0 \times 10^{-2} \times 3600 = 3.6 \quad \text{لو } 1.0 \times 10^{-2} \times 3600 = 3.6$$

$$[\text{A}] = 1.0 \times 10^{-2} \times 3600 = 3.6$$

وبما أن كل مول من A ينتج مولا من B ، يجب أن يساوي تركيز B الانخفاض

في تركيزاً .

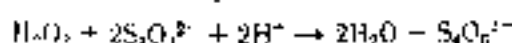
$$[A] - [A'] = 0.450 - 0.0089 = 0.441 \text{ م } \\ \text{(ب) من المعادلة (17) : } \\ \text{ت } \frac{1}{2} = \frac{0.441}{0.0089} = 57.8 \text{ ث.} \\ \text{ت } 1.0 \times 10^{-3} \text{ ث.}$$

اذن يخفى نصف المتفاعل بعد كل فترة 57.8 ث ففي نهاية الفترة الاولى (57.8 ث) يكون قد تفاعل نصف ا ، اي $\frac{1}{2}$ (0.45 م) مول في كل لتر ، بحيث يصبح تركيز ا = 0.225 م / المول . وفي نهاية الفترة الثانية (57.8 ث) يتفاعل نصف آخر تاركا $\frac{1}{4}$ (0.225 م) اي 0.112 م / المول / اللتر ، وهكذا .

17 - 5 : التفاعلات ذات الدرجة الثانية :

SECOND-ORDER REACTIONS

نحل بيروكسيد الهيدروجين Hydrogen peroxide يتفاعل مع ايون الثيوكبريتات thiosulfate ion في محلول حمضي ضعيف ، ومعادلة التفاعل او معادلة حساب الكميات لهذا التفاعل هي :



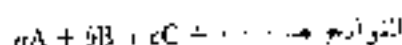
(ايون تيرابوينيت) (ايون ثيوكبريتات)

وتتكون معدل السرعة التحريسي لاختفاء $S_2O_3^{2-}$ على 25 م هو

$$\text{Rate} = -k_2[H_2O_2][S_2O_3^{2-}] \quad k_2 = 8.3 \times 10^{-3} \text{ l/mol.s}$$

ونناء على تعريفنا ، يعبر هذا التفاعل من الدرجة انقائية ، لان مجموع قوى حدود التركيز يساوي 2 ، ولا يوجد هناك اى علاقة واضحة بين درجة التفاعل وعوامل قياس الكميات .

وللتعبير ، اذا كانت معادلة حساب الكميات (معادلة التكمال) هي :



يكون معدل سرعة اختفاء A كما يلي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2(A)^a(B)^b(C)^c$$

وإذا كان التفاعل من الدرجة الثانية ، يكون

$$x + y + z + \dots = 2$$

١٦- معدل معدل السرعة نسبيًا لتفاعلات الدرجة الثانية هما :

$$(16 - 17) \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]$$

$$(17 - 16) \text{ معدل سرعة التفاعل} = \frac{d[A]}{dt} = -k_2[A]^2$$

ويقال عن التفاعل الذي يعمل لناتج معدل السرعة الجين في المعادلة (16 - 17) بأنه من الدرجة الأولى لكل متفاعل A ، B ، ومن الدرجة الثانية أحيانًا ، وأما التفاعل الذي يعمل لقانون معدل السرعة الجين في المعادلة (17 - 16) ، يقال أنه من الدرجة الثانية معدل واحد ومن الدرجة الثانية احتماليًا . ويمكن الحصول على أشكال أكثر فائدة لهذه المعادلات عن طريق استعمال حساب التفاضل والتكامل ، ولكن سنكتفي الآن باستعمال هذه الأشكال كما هي .

يجب معادلات الدرجة الثانية بأن مضاعفة تركيز المتفاعلات سيؤدي إلى زيادة معدل السرعة بنسبة أربعة أضعاف . وهذه هي سنة من صفات تفاعلات الدرجة الثانية ويمكن الاستفادة منها في العمل التجريبي المتقصد منه إيجاد درجة تفاعل ما ، ويسمى محصر المعادلة (17-16) أو المعادلة (16-17) أنه مضاعفة تركيز تفاعل في مفاعل من الدرجة الأولى يؤدي فقط إلى مضاعفة معدل سرعة التفاعل k ، وأشار إلى ثابت معدل سرعة تفاعل من الدرجة الثانية بالترميز k_2 ، ويبين تحليل المعادلة (16-17) أو المعادلة (17-16) بأن وحدات k_2 هي لتر/مول² - ثانية أو بصورة أخرى : معكوس التركيز $\times$ معكوس الوقت (مول/تركيز $\times$ وقت) . وبالمعروض في المعادلة (17-16) ، يبين هذا :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]$$

$$\frac{\text{mol/l}}{\text{s}} = -k_2 \text{ mol/l} \times \text{mol/l}$$

نذلك ، نرى تكون الوحدات في الجانب الأيمن هي نفس الوحدات في الجانب

الأسير من المعادلة يجب ان يكون k_2 بالكرات / مول - ثانية .

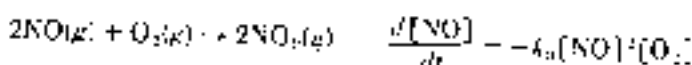
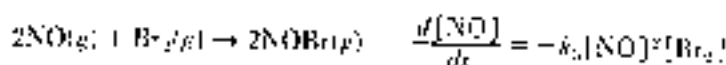
ان مفهوم نصف حياة لفاعل من الدرجة الثانية له معنى فقط عندما تكون التركيزات في تميز معدل السرعة مساوية في البداية . ففي هذه الاحوال يمكن بيان ان نصف حياة تفاعل من الدرجة الثانية متناسيه تناسبيا عكسيا مع تركيز المتفاعلات .

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 C}$$

وبهذا ندنا صبغه اخرى يميز تفاعلات الدرجة الثانية عن تفاعلات الدرجة الاولى : نصف حياة لفاعل لدرجة الاولى يمر ممتد على التركيز (معكالمه 17 - 9) : في حين ان نصف حياة تفاعل الدرجة الثانية يتناسب تناسبيا عكسيا مع التركيز .

تفاعلات الدرجة الثالثة : Third-order reactions

ان تفاعلات الدرجة الثالثة نادرة . وهناك بعض التفاعلات الغريبة المضمنة اكسيد النيتريك يظهر بأنها تسع حركة اندرجه الثالثة ، ومن بينها :



لقد وردت دلائل علميه عن بعض تفاعلات من الدرجة الثالثة في الجاهيل : واذن بعض كيميائيو الحركة يعتقدون ان هذه التفاعلات هي في الواقع من الدرجة الثانية .

MOLECULARITY

١٧ - ٦ الجزيئية :

ان تكون معدل سرعة التفاعل الكيمياءى نسيء يمكن تحليه ، ولهذا نقول انه يمكن ملاحظته تجريبياً . وبما اننا ونقول من حريية المادة ، ونحن نأخذ تخسر نتائجنا في ضوء هذه المعاني الصنية . ويقودنا معدل سرعة التفاعل التجريبي الى ميكانيكية التفاعل الفرضية ، وتنص على كل خطوة في هذه الميكانيكة عدداً محدداً من الجزيئات . ويسمى عدد جزيئات المتفاعل (المادة

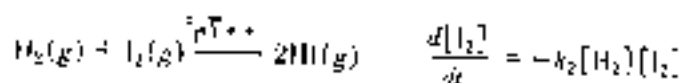
المفاعلة (المعتمدة في نظرية كيميائية بالجزئية *molecularity* ، وعلى سبيل المثال) يؤدي الانحلال الحراري للأسيتالدهيد CH_3CHO *unimolecular* إلى إنتاج الميثان والإيثان وأول أكسيد الكربون . ويمكن تفسير هذه الملاحظة التجريبية ، بواسطة ميكانيكة تكون من ثلاث خطوات ، نضمن جذور الميثيل الحرة انشطة التفاعل ، و Cl كـ مركبات بسيطة :

الخطوة الاولى : $\text{Step 1: CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}$

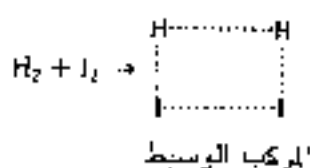
الخطوة الثانية : $\text{Step 2: CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CH}_3$

الخطوة الثالثة : $\text{Step 3: CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

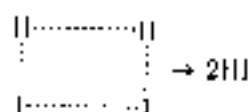
تضمن الخطوة الاولى جزئيا متفاعلا واحداً بالجزئية تساوي واحداً ، وتسمى الخطوة الاولى احادية الجزئية *unimolecular* ، واما الخطوات ٢ و٣ فكل منهما ثنائية الجزئية *binolecular* .
ولقد أجرى عدد من الباحثين ، عدة دراسات دقيقة على التفاعل بين الهيدروجين H_2 ، اليود I_2 . ويعتبر حساب كميات المواد لهذا التفاعل وتفاوت سرعته من الامور البسيطة :



وكان يعتقد سابقا وحتى وقت قريب ان هذا التفاعل يتم بواسطة ميكانيكة تنفس خطوة ثنائية الجزئية تؤدي الى مركب وسيط :



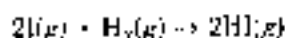
نتبعه عملية انحلال المركب الوسيط بخطوة احادية الجزئية :



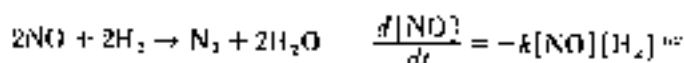
ولكن الدراسات الجديدة لهذا التفاعل اظهرت انه يتم في الغالب عن طريق
ميكانيكية ذات خطوتين ، تشمل الخطوة الاولى انحلال اليود : I_2 ، الى
ذرات :



تتبعها خطوة ثلاثية الجزيئات تؤدي الى الناتج :



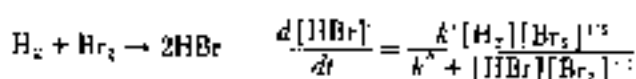
وحديث بالذکر ، ان كلا من الميكانيكيتين المذكورتين اعلاه متفقة مع حساب
كميات التفاعل وتقايم معدل السرعة ، ولكن التطورات الحديثة في اساليب
دراسة حركية التفاعل ، التي جعلت من الممكن متابعة التفاعلات البلقسية
السرعة ، ادت الى اخذ فكرة اكثر وضوحا عن ميكانيكية تفاعل الهيدروجين مع
اليود ، وهذه الاساليب اثبتت ان الميكانيكية القديمة لم تكن على سواب ،
نذكر رائنا ان الخطوة الواحدة في ميكانيكية تفاعل ربما تضمنت جزينا واحدا
او اثنين او ثلاثة . وتسمى الخطوة التي تتضمن جزينا واحدا : احادية
الجزيئية ، ويؤدي الفعل الاتي لجزيئين او ثلاثة الى خطوات متتالية
او لاثية الجزيئية ، على الترتيب . وحيث ان احتمال حدوث اصطدام ثلاثي الجزيئات
مخفض جدا ، لذا تكون الخطوات لاثية الجزيئات بطيئة جدا . ومن المفرد
عدم اعتبار الخطوات التي تتضمن تصادم اكثر من ثلاثة جزيئات لان اصطدامات
كثيرة بعيدة الاحتمال . وكذلك حيث قد يحتوي صافي التحول الكيميائي على
سلسلة من الخطوات ذات السرعات والجزيئات المختلفة ، يمكن ان تكون
درجة المعامل مساوية لعدد غير صحيح . ممثلا ، درجة انحلال الاسيتالدهيد
الحراري مساوي $3/2$ ، ودرجة التفاعل بين غازي NO و I_2 تساوي $5/2$:



وقد يكون قانون معدل السرعة التجريبي في بعض الحالات معقدا جدا

بحيث يصبح مفهوم درجة التفاعل ملامسا . ممثلا ، تفاعل الهيدروجين ، H_2

مع البروم ، Br_2 ، حيث حسب كميات المواد مشابهة لتفاعل الهيدروجين
البود ، معدل للتأية كما يتبين من قانون معدل السرعة

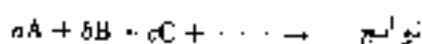


ومع هذا قلن انتمشاك التعبير الحسابي الدقيق لقانون معدل السرعة ،
يعطى كيميائي العركية وسيلة قوية لاستنتاج ميكانيكية التفاعل ، ويجب ان نكون
مكاثبة التفاعل ، التي هي عبارة عن نموذج ميكروسكوبي للتفاعل الكيميائي ،
منسجمة مع قانون معدل السرعة التجريبي وحساب الكميات للتفاعل المعنى .

١٧ - ٧ التفاعلات من درجة الصفر والخط

ZERO-ORDER REACTIONS AND CATALYSIS

بنص قانون معدل الكتلة على ان : معدل سرعة التفاعل يتناسب تناسباً
طردياً مع تركيز المتفاعلات (المواد المتفاعلة) . وفي ضوء هذا المبدأ المنطقي يبدو
غريباً جداً ان نجد لبعض المتفاعلات معدلات سرعة ، تظهر وكأنها لا تعتمد على
تركيز المتفاعلات . فمثلاً للتفاعل العام



يكون شكل القانون العام لمعدل السرعة

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_0[\text{A}]^x[\text{B}]^y[\text{C}]^z \dots$$

وتكون الدرجة (order) = ن مساوية لـ $x + y + z + \dots$

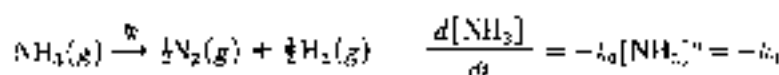
وفي كثير من التفاعلات $n = \text{صفر}$ ، أي ان التفاعل من درجة الصفر
وقانون معدل السرعة يظهر كما يلي

$$\text{Rate} = \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_0[\text{A}]^0[\text{B}]^0[\text{C}]^0 \dots \approx k_t$$

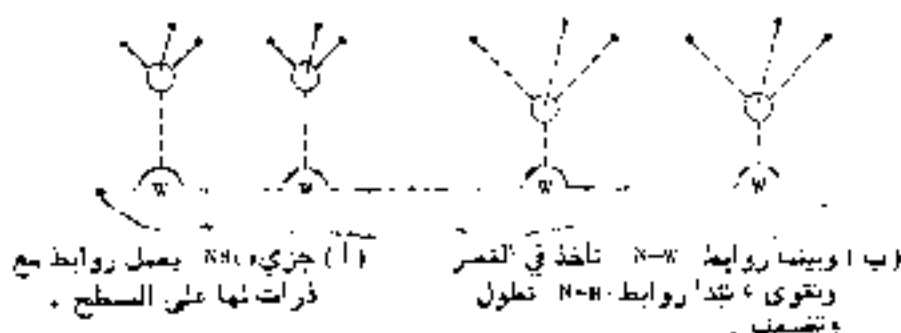
نذل انقوة الصغر لكل من حدود التركيز على ان معدل البرعة لابعثـفـا
على التركيز وهكذا يجري التفاعل بمعدل سرعة ثابت .

وتنصن معظم التفاعلات المعروفة من درجة الصغر على حافز ، اى على
عامل كيميائي بغير سرعة التفاعل الكيميائي بدون ان يحدث له حو في النتيجة اي
تفسر كيميائي . وتعتبر اغلب التفاعلات التي تحدث في المكائنات
الحبة مخفزة بحواجز برونيفية تدعى انزيمات .

ولا يظهر الحافز في معادلة حساب النويات ، لانه لا يطرا عليه اى تغير
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 .

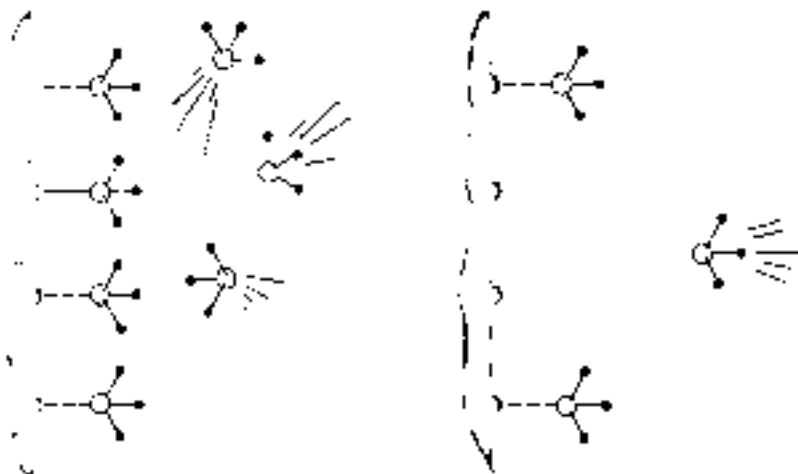
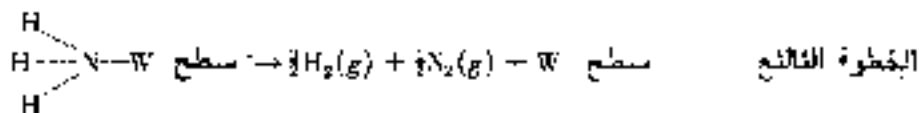
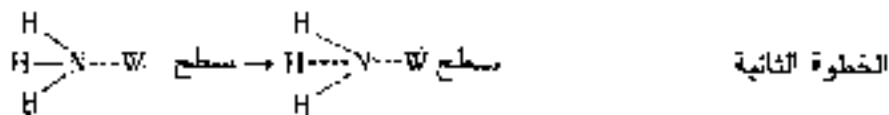
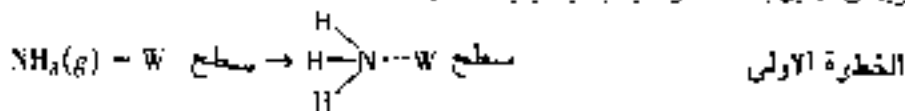


ومع هذا فان اى تغير في مساحة سطح التنجستون يؤدي الى زيادة في
معدل سرعة التفاعل . ومن الواضح انه لا بد ان هناك تفاعلا ما بين سطح
المعدن والتفاعل . نفترض ان هناك خطوة في ميكانيكية التفاعل تنطوي
تكوين رابطة بين جزيء من الامونيا وذرة من التنجستون على السطح (الشكل
١٧ - ٢) . وكذلك حيث ان الهيدروجين والنيتروجين يتكونان بسرعة في حالة
وجود التنجستون ، فليجب ان يكون هناك قطع سريع لروابط N-H بعد ان
يكون جزيء الامونيا رابطة على سطح التنجستون ، وربما انت الرابطة



الشكل (١٧ - ٢) : سطح التفاعل .

المكونة بين النيتروجين والتنجستون، إلى تطويل وإضعاف روابط $N-H$ في الأمونيا . وبمهما كان الحمل، فيجب أن يحدث قطع سريع لروابط $N-H$ و $N-H$. ويمكن تفسير سبب عدم احتمال انحلال الأمونيا فوق سطح التنجستون على مركز الأمونيا بقاء على الصورة المبينة في الشكل (١٧-٣) . فلنفرض أن جميع الموائع على سطح الحافز محتلة بالأمونيا على مستوى الضغط العادي . في هذه الحالة يميل الحافز بسرعة القصوى، لأن جميع ذرات التنجستون القادرة على تكوين روابط مع الأمونيا تفعل ذلك . وحيث أن التفاعل يجب أن يتضمن السطح، فإن أي زيادة في ضغط الأمونيا أو تركيزه لا تؤدي إلى زيادة في معدل سرعة التفاعل (انظر الشكل ١٧ - ٤) ويمكن تمثيل هذه الفرضية بالميكانيكية التالية :



(أ) سطح تنجستون غير 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 الأولى تكوين رابطة بين جزيء الأمونيا وكرة من التنجستون وتمثل الخطوة الثانية تطويل وإضعاف روابط $N-N$ وبتبع هذا قطع الروابط وتكوين الناتج في الخطوة الثالثة .

ويمكن محصر هذه الميكانيكية عن طريق إيجاد معدل سرعة انحلال الأمونيا تحت ضغوط منخفضة جدا لا يكون فيها سطح الحافز مشبها .

في هذه الظروف ، يجب أن يؤدي أي زيادة في الضغط إلى زيادة في معدل السرعة ، وهذا ما يلاحظ بالضبط . فعندها يكون تركيز الأمونيا منخفضا يكون معدل سرعة انحلال الأمونيا على سطح التنجستون متناسبا لتركيز الأمونيا ومساحة سطح التنجستون الحافز S_w .

$$\text{Rate} = k[NH_3]S_w = \text{معدل السرعة}$$

وسنستبدل تركيز الغازات بالضغط حيث أن ضغط أي غاز يتناسب مع تركيزه ، وحيث أن للغاز المثالي $pV = nRT$ و $pV = nRT$ تساوي التركيز بالمولات في اللتر ، و $p = \frac{nRT}{V}$ ، فلذا يمكن إعادة كتابة معادلة السرعة لانحلال الأمونيا كما يلي :

$$\text{Rate} = k[NH_3]S_w = k \frac{p_{NH_3}}{RT} S_w = \frac{k}{RT} p_{NH_3} S_w = \text{معدل السرعة}$$

$$= k' p_{NH_3} S_w \quad \text{حيث أن} \quad \text{where } k' = \frac{k}{RT}$$

وبما أن مساحة سطح التنجستون S_w لا تتغير أثناء تفاعل حفز معين فلذا تكون $kS_w = \text{كثبة ثابتة}$ ، ويكون معدل السرعة معتددا فقط على ضغط الأمونيا

معدل السرعة = ثابت $\times$ ضغط الأمونيا أي :

$$\text{Rate} = \text{const} \times p_{NH_3}$$

وكما ازداد ضغط الأمونيا ، كلما ازداد انحلال مراكز الحفز على سطح التنجستون ، إلى أن تصل إلى المرحلة التي تكون بها قد احتلت جميع مراكز الحفز بحيث لا يؤدي أي ازدياد بنسبة الضغط إلى تأثير على معدل سرعة

التفاعل . وفي هذه النقطة يكون التفاعل من درجة الصفر :
معدل السرعة على الضغط المنخفض = ثابتا × ضغط الامونيا

$$\text{Rate at low pressure} = \text{const} \times P_{\text{NH}_3}^0$$

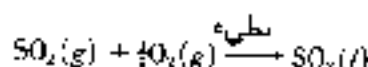
معدل السرعة على الضغط العالي = ثابتا × ضغط الامونيا

$$\text{Rate at high pressure} = \text{const} \times P_{\text{NH}_3}^0 = \text{const}$$

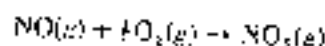
ونلاحظ حركية درجة الصفر عندما يحدث التفاعل بمعدل سرعة ملحوظ عند وجود الحافز فقط ؛ ولكي يكون الحافز مفيداً يجب ان يكون رابطة مؤقتة مع المفاعل . فعندما يكون الحافز مربوطاً كلياً لا تؤثر اى زيادته في تركيز التفاعل على سرعة التفاعل .

وبما ان انحلال الامونيا المحفز بالتنجس يكون على سطح الحافز ، يعتبر هذا الانحلال مثالا للحفز السطحي او الحفز غير المتجانس ، وبما اذا كان الحافز مذابا في طور التفاعل فيسمى بالحفز المتجانس .

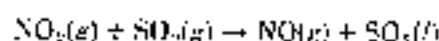
ومن الامثلة الهامة على الحفز المتجانس التأثير الحفزي لأكسيد النيتريك ، NO ، على تأكسد ثاني اكسيد الكبريت في عملية تحضير حامض الكبريتيك .
تعملية التأكسد المباشر لثاني اوكسيد الكبريت ، SO₂ ، بطيئة جداً .



ولكن اذا وجدت كميات ضئيلة من اكسيد النيتريك ، NO ، يسير التفاعل بسرعة كبيرة . وضمن ميكانيكية التفاعل بوجود هذا الحافز التأكسد السريع لأكسيد النيتريك NO .



تؤكسد ثاني اكسيد النيتروجين ، الذي يتكون بسرعة ، ثاني اكسيد الكبريت SO₂ مع تجديد الحافز :



وتعتبر كلا النخطونين اسرع بكثير من التفاعل بين SO_2 و O_2 ، مما يؤدي الى تعزيز في معدل سرعة التفاعل $d[SO_2]/dt$

وبين فحص ميكانيكية انحلال الامونيا واكسدة ثاني اكسيد الكبريت ان الحافز يشترك اشتراكا وثيقا في عملية التحويل الكيميائي الاجمالي وينعرض 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 الكيميائية الصناعية حوافز مختلفة او غير متجانسة ، وهناك جدوى اقتصادية من استعمال حوافز من النوع الثمين كالبلاتين ، ويرى هذا الاستشار الاول نظرا لامكانية الحصول على الناتج مع تخفيض ملحوظ في تكاليف العمل والطاقة والزمن اي مع تكاليف اجمالية منخفضة .

المقال ١٧ - ٦

ستعملا المعلومات المدرجة في الجدول ١٧ - ٦ 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 $\frac{[ب]}{t}$ او $\frac{[ب]}{\Delta t}$ ثابت فلهذا يكون التفاعل من درجة الصفر .
البرهان رقم (١) : في الفترة بين الصفر والخمس دقائق

$$\frac{[ب]}{\Delta t} = \frac{١٦.٠ \text{ ر. - صفر}}{٥ - صفر} = \frac{٣٢ \text{ ر.مول / لتر - دقيقة}}{٥}$$

الجدول (١٧-٦) : معطيات التفاعل $A \rightarrow B$

الوقت بالدقائق	[ب]
٠.٠	٠.٠
٥.٠	١٦.٠
٧.٠	٢٣.٤
١١.٠	٣٥.٢

في الفترة بين ٥ الى ٧ دقائق

$$\frac{+0.061}{2} = \frac{0.224 - 0.160}{5 - 7} = \frac{\Delta [B]}{\Delta t}$$

$$= 0.32 \text{ مول / لتر - دقيقة}$$

في الفترة بين ٧ الى ١١ دقيقة

$$\frac{0.198}{2} = \frac{0.352 - 0.224}{7 - 11} = \frac{\Delta [B]}{\Delta t}$$

$$= 0.32 \text{ مول / لتر - دقيقة}$$

البرهان رقم (٢) : اذا كان المعامل من درجة الصفر نستحكم المعادلة [ب]
= ك. ت

المسلك الزمني للتفاعل ، فعندها يكون الوقت خمس دقائق يكون :

$$0.160 \text{ مول / لتر} = \frac{0.32 \text{ مول / لتر - دقيقة}}{5 \text{ دقائق}}$$

فاذا كان هذا التفاعل حقا من درجة الصفر فيجب ان نحصل على نفس القيمة للثابت ك. ت مهما كانت المعلومات المستخدمة . ويتبين هذا من جدول خاص بالمعلومات المعطاة بعد ١١ دقيقة حيث يكون :

$$0.352 \text{ مول} = \text{ك. ت} (11 \text{ دقيقة})$$

$$\text{ك. ت} = 0.32 \text{ مول / لتر - دقيقة}$$

وحيث اننا حصلنا على نفس القيمة للثابت ك. ت ، فقد برهنا ان التفاعل من درجة الصفر . ولو كنا قد حصلنا المعلومات بمعادلة الدرجة الاولى - ٢٣٠.٢ لو [١] = 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 / لتر - دقيقة .

المذال ١٧ - ٧ :

مستعملا المعلومات المعطاة في الجدول (١٧-٢)، استنتج هل التفاعل من الدرجة الأولى أم من درجة الصفر ثم احسب قيمة ثابت التفاعل .
الحل : معدل سرعة تكوين ب ليس ثابتا ، ففي الفترة بين الصفر و ٩٨٢ دقيقة يكون

$$\frac{0.000351 \text{ مول / اللتر}}{0.000360 \text{ مول / اللتر} - 0.000351 \text{ مول / اللتر}} = \frac{0.000351}{0.000009} = 39000 \text{ دقيقة}^{-1}$$

وفي الفترة من ٩٨٢ الى ٥٩٦٠ دقيقة يكون

$$\frac{0.001966 - 0.000351 \text{ مول / اللتر}}{0.001966 - 0.000351 \text{ مول / اللتر}} = \frac{0.001615}{0.001615} = 1 \text{ دقيقة}^{-1}$$

$$= 0.000322 \text{ مول / اللتر} - 0.000351 \text{ مول / اللتر} = -0.000029 \text{ مول / اللتر}$$

وبما أن معدل السرعة ليس ثابتا فالتفاعل ليس من درجة الصفر ، (كان بإمكاننا اثبات أن معدل سرعة اختفاء أ ليس ثابتا ، وهذا يبين كذلك أن التفاعل ليس من درجة الصفر) . ويمكن اثبات أن التفاعل من الدرجة الأولى عن طريق استعمال معادلة الدرجة الأولى حيث يحصل على نفس القيمة للثابت ك ، لأي مجموعة من المعلومات المعطاة فللتفاعلات من الدرجة الأولى :

$$\frac{[A]_0}{[A]_t} = e^{kt} \quad \text{أو} \quad \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt$$

الجدول (١٧-٢) : معطيات التفاعل A → B

الوقت (بالدقائق)	[A]	[B]
0.00	0.000	0.000
982	0.000351	0.000351
5960	0.000836	0.001966
-	-	-

وبعد انتهاء ٩٨٢ دقيقة يكون

$$\text{ك} = \frac{23.3}{100.0} \text{ لو } = \frac{367.0}{982} \text{ دقيقة} = 0.3746 \text{ دقيقة}$$

وفي الفترة ما بين ٩٨٢ إلى ٥٩٦٠ دقيقة يكون:

$$\text{ك} = \frac{23.3}{8026} \text{ لو } = \frac{367.0}{9660} \text{ دقيقة} = 0.3796 \text{ دقيقة}$$

لاحظ أن [١] و [٢] منظران للتركيز والنوثة في بداية فترة الزمن . يعتبر هذا التفاعل من الدرجة الأولى لأن قيمة ثابت معدل السرعة ك، لا تتغير مهما كانت مجموعة المعلومات المستعملة . (يجب أن تحسب قيمة ك، مستعملًا المعلومات للفترة ما بين صفر و ٥٩٦٠ دقيقة) .

المثال ١٧ - ٨

استنتج الدرجة بالنسبة لكل من المتفاعلات والدرجة الإجمالية للتفاعل
 ا ب هـ النواتج : من المعلومات المعطاة في الجدول (١٧ - ٨) .
 الحل : عندما خسرعت قيمة تركيز ب وبقي [ا] ثابتا (التحريتان ١ و ٢)
 زادت قيمة معدل السرعة بنسبة أربعة أضعاف ما كانت عليه ، ويعني هذا أن

الجدول ١٧ - ٢ : المعلومات للتفاعل ا + ب —————> النواتج

التجربة	[ا]	[ب]	معدل السرعة الأولي مول / اللتر . دقيقة
١	٠.١٠٠	٠.١٠٠	٠.٠٠٠٢٥٢
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 ينسبة الى ا . عموما الدرجة الاكبر ، وتكون معادلة السرعة كما يلي :

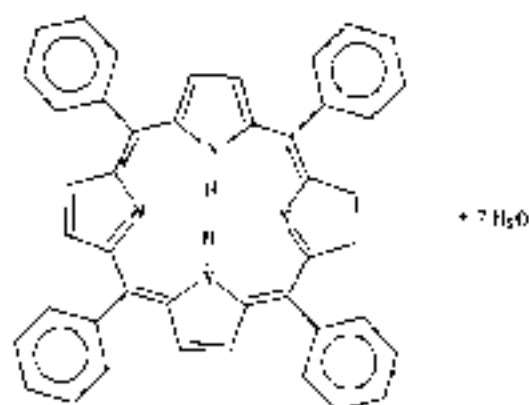
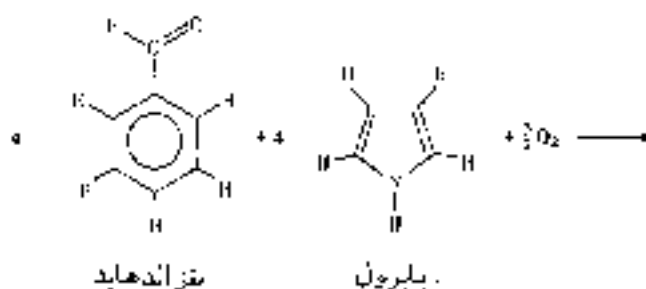
$$\text{معدل السرعة} = k [A]^n [B]^m = k' [A]^n [B]^m$$

وعليه تكون الدرجة الاجمالية للتفاعل هي الثلاثة .

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 .
فالميزاندهايد والسيرول يتفاعلان لانتاج البورفيرين .



فينر ' مينيثبروغين

ويحتاج هذا التفاعل مدة تزيد على ثلاثة أسابيع 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 . وكمثل على هذا عملية هابر للانتاج الصناعي للامونيا من النيتروجين والهيدروجين . فعلى ٢٥° م يكون المزيج من الهيدروجين والامونيا مستقرًا جدًا ، ولكن فوق ٤٠٠° م يحصل التفاعل بسرعة . وكذلك فان التفاعلات الكيميائية الحيوية تكون بطيئة جدًا على درجات الحرارة التي نقل عن درجة حرارة الجسم . وهناك بكتيريا معينة لا تظهر اي تكاثر على ٢٠° م في حين تنمو وتنقسم هذه البكتيريا وهذه عمليات كيميائية بمعدل سرعة يكاد لا يصدق على درجة ٣٧° م. فمثلا بكتيريا واحدة منفردة ، مثل كلوسفيريديوم ،وتوبولينوم ، التي تسبب مرضا قاتلا في الجهاز العصبي ، يمكنها ان تؤدي الى ٥ بلايين خلفا في حوالي ٣٦ ساعة .

ويسطي الجدول (١٧-١) 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 بمعدل ٦٨ تقريبا ، وبالانتقال من ٧٠٠ الى ٨٠٠ ك يزداد بمعدل ١٠٠ تقريبا . ان تأثير درجة الحرارة على معدل سرعة التفاعل صغير ولكنه دائما ملحوظ ولا يمكن اهماله حتى ولو كان تغير درجات الحرارة قليلا . وكقاعدة تقريبية ينضام نصف 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 $I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$ ، التفاعل $Rate = k_2[H_2][I_2]$

خ ، ك	$\frac{1}{T} \times 10^3$	ك ، ك / مول - ثانية	لو ك ، ك
٥٥٠	١٨١	1.0×10^5	٢٩٤٤ -
٦٣٠	١٥٩	1.0×10^5	٢١٦٦ -
٧٠٠	١٤٣	1.0×10^5	١٧٧٦ -
٨٠٠	١٢٥	١٢٥	١٠٩٦ -

معدل السرعة على 63° ، أي 1376×10 لتر / مول . ثانية بر
اكتشف أرهينيوس عام 1889 أن ثابت معدل السرعة ك يرتبط في حالات
مديدة بدرجة الحرارة المطلقة في بواسطة معادلة بسيطة نسبيا .

$$\ln k = -\frac{E}{T} + \ln A \quad \text{أو} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (13 - 14)$$

$$\ln k = -\frac{E}{2.303T} + \log A \quad \text{أو} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{E}{2.303RT} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (14 - 15)$$

يمكن تحويل المعادلة اللوغارتمية (14 - 15) إلى شكل أسّي عن طريق أخذ
المقابل اللوغارتمية لكل من جانبي المعادلة :

$$k = Ae^{-E/RT} \quad \text{حيث} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{E}{2.303RT} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (15 - 16)$$

وتعتبر المعادلتان (14 - 15) و (15 - 16) شكلين متكافئين لوصف
تأثير الحرارة على ثابت معدل السرعة ،
معادلة الخط المستقيم الرسية هي :

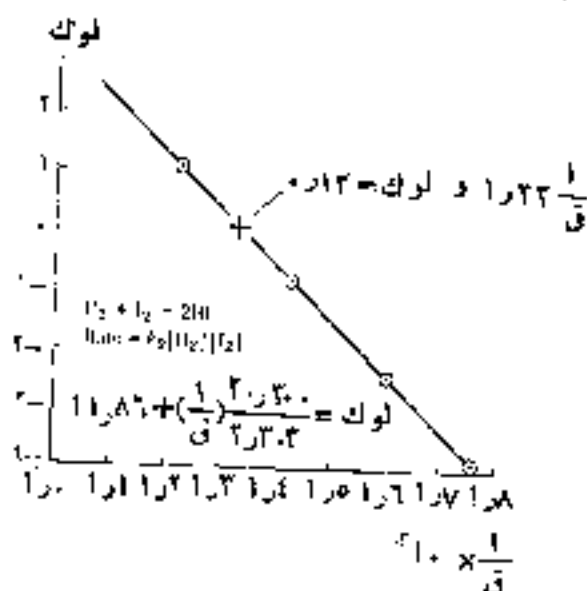
$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \text{حيث} \quad \ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (16 - 17)$$

فإذا رسمنا $\ln k$ ضد $1/T$ فسنحصل على خط مستقيم ذي ميل يساوي $-E/R$ ونقطع
بساوي $\ln A$. وإذا اعتبرنا $\ln k$ كالتغير التابع في المعادلة (16 - 17) و $1/T$
كالتغير المستقل فستكون هذه المعادلة أيضا في شكل معادلة الخط المستقيم

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad \text{أو} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{E}{2.303RT} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

وهكذا فإن رسم $\ln k$ ضد $1/T$ يجب أن ينتج خطا مستقيما ميل يساوي $-E/R$
ونقطع يساوي $\ln A$ إذا صحت معادلة أرهينيوس ، وكما هو ظاهر

فان رسم المعلومات في الشكل ١٧ - ٥ من الجدول (١٧ - ٤) لتفاعل أيونيد الهيدروجين HI بناء على المعادلة (١٧ - ١٤) يعطي خطا مستقيما .



الجدول (١٧ - ٥) : رسم المعلومات لتفاعل HI بناء على معادلة أرهينيوس (١٧ - ١٤) (انظر الى المثال ١٧ - ١٤) .

يتيح لنا تطبيق معادلة أرهينيوس الحصول على تقديرات جيدة لتوابت معدل السرعة على درجات حرارة مختلفة . ويمكن تقديره ولو ا في المعادلة (١٧ - ١٤) من طريق ايجاد ثابت معدل السرعة على درجتى حرارة او اكثر ويتعويض قيمه و لو ا التي نحصل عليها من تحليل معلومات تفاعل HI نحصل على

$$\text{لو ك} = \frac{2.300}{1.186} = \frac{2.300}{2.303} \quad (١٧ - ١٧)$$

(ب = ٢.٣٠٠ و لو ا = ١.١٨٦)

وننتج لنا المعادلة (١٧ - ١٧) حسب ثابت معدل السرعة لتفاعل على أي درجة حرارة ، وهذا احد الاساليب الهامة لمعادلات أرهينيوس . ويمكننا كذلك استنتاج معادلات من نوع المعادلة (١٧ - ١٧) لأي تفاعل اذا حصلنا على معدل توابت سرعته على درجتى حرارة .

المقال ١٧ - ٩ :

بمسئلا المعادلة (١٧ - ١٧) احسب ثابت معدل السرعة لتفاعل H₂ على ٧٥. كلفن +

الحل :

$$\text{لوك } 1 = \frac{20.200}{230.2} = 1186 + \frac{20.200}{750 \times 230.2}$$

$$= 1186 + 1174 = 2360$$

ك = 2360 لتر / مول - ثانية

ونبدو القيمة المحسنة معتدلة في ضوء المعلومات المعطاة في الجدول (١٧-١٤) ، حيث نتوقع أن يقع ثابت معدل السرعة على ٧٥. ك في مكان ما بين القيم المعطاة لدرجتي الحرارة ٧٥. و ٨٠. ك ، وهذا ما وجدناه بالحساب .

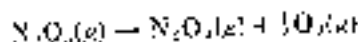
وبمكنا كذلك تقدير ك_٢ من الخط المرسوم بالشكل ١٧ - ٥ حيث رسم ك_٢ ضد خلوب درجة الحرارة . وبما أن مخلوب ٧٥. ك هو ١٣٣٣ × ١٠^{-٢} تكون قيمة لوك_٢ على الشكل المرسوم مناظرة لمخلوب ٧٥. ك ، أي حوالي ١٣.٢ .

$$\text{لوك } 2 = 13.2$$

$$\text{ك } 2 = 10^{13.2} = 1580 \text{ لتر / مول - ثانية} .$$

المقال ١٧ - ١٠ :

يعتبر انحلال خامس أكسيد النيتروجين المعطى في المعادلة الكلية :



تفاعلا من الدرجة الأولى ، ويناسب معدل سرعة اختفاء N₂O₅ تناسبا طرديا مع تركيزه :

$$\text{معدل سرعة الاختفاء} = \text{ك}_1 \text{N}_2\text{O}_5$$

وثابت معدل السرعة يساوي ١.٧٢ × ١٠^{-٢} في الثانية على ٢٥ م و ٢.٠٢ × ١٠^{-٢} في الثانية على ٦٥ م . احسب ثابت معدل السرعة على ٥٥ م

مستعملا معادلة ارهينيوس ، (القبة التجريبية على درجة الحرارة هذمتساوي
 $249 \times 10^{-1} \text{ ك}^{-1}$)

هناك طريقة لنحل هذا السؤال :

(١) يمكننا اشتقاق معادلة مثل المعادلة (١٧ - ١٧) وإيجاد معدل السرعة
 على 90°م بالتعويض ، او (٢) يمكننا رسم لوك_١ ضد $\frac{1}{T}$ وإيجاد ك_١ على
 95°م بواسطة الاستكمال البياني .

سيحل هذا السؤال بكلتا الطريقتين :

الحل ١ : عوض مجموعتي المعلومات في المعادلة (١٧ - ١٦)

$$\text{على } 95^\circ \text{م : لوك}_2 = 10 \times 172 = 1720 = \ln \frac{b}{230.2} + \frac{1}{298} \quad \text{لوك}_1$$

$$\text{على } 90^\circ \text{م : لوك}_1 = 10 \times 240 = 2400 = \ln \frac{b}{230.2} + \frac{1}{228} \quad \text{لوك}_2$$

يؤدي الحل الآن لهاتين المعادلتين الى :

$$b = 10 \times 244 \quad \text{و لوك}_2 = 1336$$

ويمكن كتابة المعادلة (١٧ - ١٦) خصيصا لتفاعل N_2O كما يلي :

$$\text{لوك}_1 = 1336 + \frac{10 \times 244}{230.2} = 1720$$

على 95°م ، ح = 318 : وبالتعويض :

$$\text{لوك}_1 = 1336 + \frac{10 \times 244}{230.2} = 1720 = 318 = \ln \frac{b}{230.2} \quad \text{لوك}_2$$

$$\text{ك}_1 = 10 \times 240 = 2400 = \ln \frac{b}{230.2} \quad \text{ك}_2$$

وهكذا نظهر قيمة ك_١ التي حملنا عليها بواسطة معادلة ارهينيوس بمنقطة
 اثباتا جيدا مع القبة التجريبية .

و يجب 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 للناتج ك اذا كان الناتجان ا 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 بيتاني يزيد عن $25^{\circ}C$ خارج مجال درجة الحرارة التي لدينا عليها قيم تجريبية لثوابت معدل السرعة . وحيث ان ب ولو ا حصلنا عليهما من المعلومات لدرجات الحرارة بين $25^{\circ}C$ و $65^{\circ}C$ يمكننا ان نثق باي ثابت معدل سرعة نحصله 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 .

المثال ٢ : يمكننا ايضا ايجاد ك على $45^{\circ}C$ من الرسم البياني للمعلومات ، فعندما يرسم لوك ضد $\frac{1}{T}$ ، ينتج خط مستقيم ومنه يمكننا الحصول على قيمة لوك عندما يكون $\frac{1}{T} = \frac{1}{318/1}$ بواسطة الاستكمال البياني . يبين الجدول ١٧ - ٥ القيم التجريبية للناتج ك على 298 و $238^{\circ}K$. نرسم لوك ضد $\frac{1}{T}$ ، نحصل على الرسم البياني المبين في الشكل ١٧-٦ . نرغب في الحصول على قيمة ك على $45^{\circ}C$ ، او $318^{\circ}K$. فعلى درجة الحرارة هذه $\frac{1}{T} = 318 \times 10^{-3}$ ونسبة لوك المناظرة لهذه القيمة هي 3.7 .

الجدول (١٧ - ٥) تأثير درجة الحرارة

ق ، ك	ك	لوك	$\frac{1}{T}$
$298^{\circ}C$ ($298^{\circ}K$)	1.74×10^{-3}	4.762	2.36×10^{-3}
$238^{\circ}C$ ($238^{\circ}K$)	2.40×10^{-3}	2.619	2.96×10^{-3}

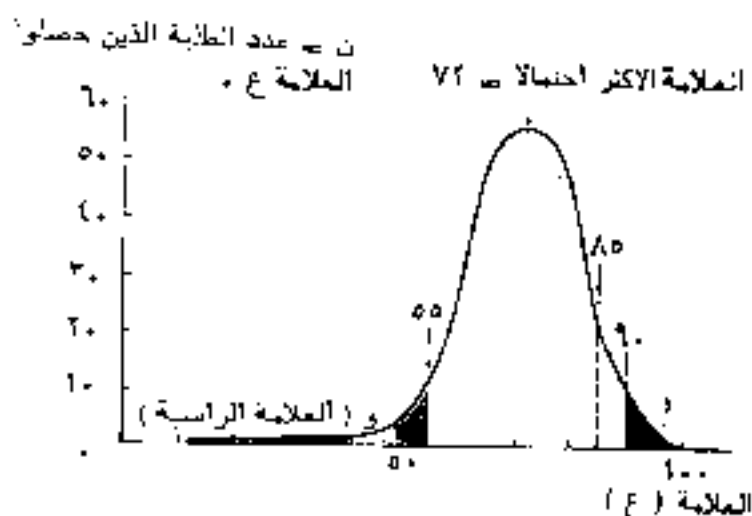
معينة . وفي هذه الحالة يعتبر جزئين في حالة اصطدام عندما تفصلهما مسافة نسوي مجموع نصف قطريهما ، وفي أي مسافة يفوق هذا يعتبر الجزئين غير متصادمين . وإذا افترضنا ضرورة اصطدام الجزيئات للتفاعل ، فانه يمكننا أن نقدر معدل السرعة للفاعلات الغازية ، لانه باستطاعتنا حساب عدد الاصطدامات ثنائية الجزيئات التي تحدث في عينة غازية . فاما ضمنا أن كل اصطدام ثنائي الجزيء يؤدي إلى تفاعل ، يمكننا أن نقدر الوقت الضروري لانتهام التفاعل ، ونبين أن هذا النحسين غير واقعي . وعلى سبيل المثال يقع في التتر الواحد من الغاز ، مثل الأكسجين ، على درجة الصفر المئوية وضغط جوي واحد حوالي 10^{21} اصطداما في الثانية ، وحيث أن هناك جريئين متحركين 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 2×10^{21} ، فذا سيكون معدل تصادم كل جزيء من 10^{42} (أي بليون واحد) في أزواج كل ثانية . ولذلك نقدر أن جميع التفاعلات المنتمية لغاز الأكسجين ، وغيره من الجزيئات البسيطة المشبعة ، تم بعد جزء ضئيل من الثانية . وهذا شيء لم يلاحظ ، والواقع أنه بقدر ضعف للغاية . فمن يجب أن نستنتج ، عدم حدوث تفاعل كيميائي نتيجة لكل اصطدام ، خنصة وأن العديد من التفاعلات الغازية المعروفة يحتاج إلى ساعات وربما أيام لاستكمالها ، وهكذا نستنتج أن جزءا ضئيلا من الاصطدامات يؤدي إلى تفاعل .

افترح أرهينيوس أن الاصطدام يؤدي إلى تحول كيميائي عندما تكسرون الجزيئات المتصادمة ذات سرعة عالية جدا ذنبا . ويظهر هذا الاقتراح مغفولا لأن الجزيئات ذات السرعة العالية أو الطاقة الحركية العالية تستطيع أن تعترض إلى اصطدامات فعالة مسببة انكسار الروابط واحداث تحولات كيميائية . ولهذا بناء على افراح أرهينيوس يجب أن يحوي الجزيء على حد أدنى من الطاقة الحركية لكي يتفاعل عند الاصطدام . ونسبي هذا الحد الأدنى بطاقة التنشيط *activation energy* وأعطي الرمز E_a . ونسبي الجزيئات ذات الطاقة الحركية المساوية لمطاقة التنشيط E_a أو تفوقها بجزيئات «منشطة» *activated* .

سخرنا النظرية الحركية كيف موزع السرعة والطاقت بين جزيئات غاز ما وسكفنا من حساب نسبة الجزيئات المنشطة . وعلى الرغم من أن تفاصيل عمل هذه النظرية يتطلب استعمال رياضيات معقدة ، إلا انه من السهل فهم نتائجها

واستعمالها . تتراوح الطاقة الحركية للجزيئات ، وثقل كمبدأ عام ، من الصفر الى ما لا نهاية ولكن يجب ان يكون هناك جزيئات قليلة جداً ذات طاقة حركية عالية جداً ، أو منخفضه جداً ولكن تكون معظم الجزيئات في مجال طاقة ضيق . كذلك ستجد ان هناك العديد من الجزيئات بنفس الطاقة . ويمكن تشبيه هذه الحالة بتوزيع علامات اختبار لفصل كبير ، اذ يكون هناك عدد قليل جداً 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 ممن الطلبة ممن حصلوا على نفس العلامة ، مثلاً سيكون هناك العديد من ٧٠ ، ٧١ ، ٧٢ . وبين الشكل (١٧ - ٧) رسماً نموذجياً لنتائج اختبار مجموعة كبيرة . لاحظ ان الحد الاعلى ، $E = ٧٢$ ، يعني ان اكبر عدد من الطلبة حصل على هذه العلامة اكثر من اي علامة اخرى ، وتسمى ٧٢ في هذه الحالة العلامة الأكثر تواتراً . واذا كانت ٩٠ الحد الأدنى لدرجة ١ ، يكون مجموع عدد درجات ١ متناسبا مع المساحة الغالبة على يمين $E = ٩٠$. وتكون نسبة العلامات ١ المساحة الغالبة مقسومة على مجموع المساحة الواقعة تحت المنحنى في الشكل .

اذا رسمنا عدد الجزيئات n التي لها طاقة حركية معينة ضد الطاقة الحركية (ط ح) نحصل على المنحنى الجبرسي المبين في الشكل ١٧ حـ .



الشكل (١٧ - ٧) : توزيع العلامات .

وكما هو واضح في الشكل فإن المنحنى ليس متماثلاً تماماً لأن النظرية تسمح للطاقة العكسوي بأن تساوي ما لا نهاية في حين يمكن للطاقة الدنيا أن تساوي النسر . ويمثل الحد الأعلى في المنحنى القيمة الأكثر احتمالاً للطاقة . وكما هو واضح أيضاً فإن معدل الطاقة τ أعلى قليلاً لأن المنحنى ليس متماثلاً حول الحد الأعلى ولكنها متزاح نحو الطاقات الأعلى . وفي الرسم تمثل τ طاقة التنشيط لمفاعل ما وهكذا تكون جميع الجزيئات المحتوية على هذه الطاقة أو أكثر منها مبنية في المساحة الغامقة على يمين τ في الشكل ١٧ - ٨ ، وإذا 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 الاحتمالية ، حيث أن هذه النسبة تساوي $e^{-E_0/RT}$

نسبة الجزيئات المنشطة = $e^{-E_0/RT}$

حيث E = أساس اللوغاريتم الطبيعي

R = ثابت قانون الغازات

T = درجة الحرارة المطلقة

١٧ - ٨

يسمى الحد الأسّي $e^{-E_0/RT}$ بعامل بولتزمان *Boltzmann factor* ،

وعادة يساوي هذا الحد نسبة الجزيئات المحتوية على الطاقات الواقعة ما بين

n = عدد الجزيئات

بطانة حركية τ ح

τ ح = الطاقة الأكثر احتمالاً τ ح

τ ح = معدل الطاقة

τ ح = طاقة التنشيط



τ ح : الطاقة الحركية

الشكل (١٧ - ٨) : توزيع الطاقة الإندونيرمي (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 $e^{-E/kT}$ وهذه النسبة متناسبة مع المساحة الواسعة تحت المنحنى على مابين ط - في الشكل (١٧ - ٨) .

ونسبة الجزيئات المحتوية على الحد الأدنى المساوي ٥٠٠٠ كالوري / الج م (٥٠٠٠ كالوري جزيء) (١٩٨٧ ر ١) كالوري : جزيء كلفن $\times ٢٩٨$ كلفن)
 $e =$

على درجة حرارة $٢٥^\circ \text{م} = ٢٩٨ \text{ كلفن}$

٨٩٤٤ =

١٠ x ٢٩٨ =

اي فقط حوالي ٠.٠٠٠٢١٥ من الجزيئات .

وكما رأينا درجة حرارة العينة الغازية كلما ازدادت نسبة الجزيئات المنشطة ، وهذا الامر واضح في الشكل (١٧ - ٩) الذي يبين توزيع الطاقة على درجتى حرارة مختلفتين . فعلى درجة الحرارة الاعلى ت م يكون المنحنى اعرض وتحول النقطة العظمى الى طاقة اعلى ، واهم من ذلك يزداد عدد الجزيئات المنشطة التي تتناسب مع المساحة الغائقة . ويظهر نتيجة فحص المعادلة ١٧ - ٨ كذلك بأن نسبة الجزيئات المنشطة تزداد كلما ازدادت درجة الحرارة ونبين الامثلة التالية المفهومات التي بحثناها اعلاه .

المسألة ١٧ - ١١ :

احسب نسبة الجزيئات المنشطة (أ) على درجتى الحرارة ٢٧ و ١٢٧ م لتفاعل تساوي فيه طاقة التنشيط ٦٠٠٠ كالوري / مول : (ب) على ٢٧ م اذا كانت طاقة التنشيط تساوي ١٢٠٠٠ كالوري / مول .

الحل : (أ) نستعمل المعادلة ١٧ - ١٨

نسبة الجزيئات المنشطة $= e^{-E/kT}$

$E_0 = ٦٠٠٠ \text{ كالوري / مول} = R = ١٩٨٧ \text{ كالوري / مول} = K$

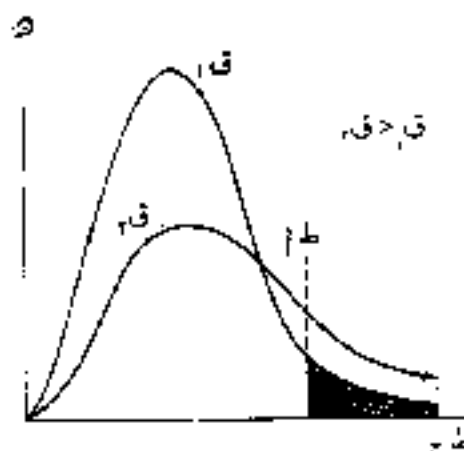
$T = ٢٧ = K$

$(٢٠ \times ١٠٩٨٧) / ٦٠٠٠ =$

الكسر = e

$e = 1 - ٥٠٠٠٠٠٠٠٠$ من الجداول الرياضية

نبين نتيجتنا بأنه على ٢٧ م يكون فقط ٤٥ من كل ١٠٠٠٠٠٠٠ جسيمات منشط . والان دعنا نرى ماذا يحدث بزيادة ١٠٠ درجة في درجة الحرارة



الشكل (١٧ - ٩) تأثير درجة الحرارة على توزيع الطاقة .

بنسبة الجزيئات المنشطة .

$$^{127} \text{ م} = ٤٠٠ \text{ ك}$$

$$\text{النسبة} = \frac{(1000 \times 1987)}{6000}$$

$$= ٧٥ \text{ م} = ٢٠٠٠٠٥٢$$

ولهذا فعلى درجة الحرارة ٤٠٠ ك يكون ٥٢ من كل ١٠٠٠٠٠ جزيء منشطة

أي ما يعادل زيادة نسبة التفاعل عشرة مرة مما كان عليه الرزم 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

المنشط .

$$\text{الكسر} = e^{-E/RT} = \frac{(300 \times 1987)}{12000} = ٢٠ \text{ م} = ٢٠ \times ١٠ = ٢٠٠$$

أي أن ٢١ جزيئا من كل ١٠٠ بلابين جزيء، يكون منشطة ، وبهذا يكون مضاعفة
طاقة التنشيط قد أدت إلى انخفاض عدد الجزيئات المنشطة بنسبة $\frac{1}{20000}$

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 لا نهاية .

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_١ والمعطاة بالقيمة $e^{-E_a/RT}$ أو $e^{-ط_١/RT}$.
 يمكن التعبير عن هذه الفكرة حسابيا كتناسب

$$ك \propto e^{-ط_١/RT}$$

$$k \propto e^{-E_a/RT}$$

وبإدخال ثابت التناسب ١ ، نكتب المعادلة

$$(١٧-١٩) \quad k = A e^{-ط_١/RT}$$

وبالمصورة المكانية :

$$(٢٠-١٧) \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

أو

$$(٢١-١٧) \quad \log k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \log A$$

رسم ٢٣٠٢

نعتبر هذه المعادلات مسورا مختلفة لمعادلة أرهينيوس ، فالمعادلة (٢١-١٧) شبه تماما المعادلة التجريبية (١٦-١٧) وعند مقارنة المعادلتين يتبين ان الثابت B في المعادلة (١٦-١٧) يساوي طاقة التنشيط مقسومة على ثابت فلوغون

الغازات R :

$$B = \frac{E_a}{R}$$

وحيث اننا تعلمنا كيفية حساب B ، يمكننا استعمال معادلة أرهينيوس لإيجاد طاقة التنشيط لتفاعل ما ، نرسم لوك ضد $\frac{1}{T}$ يعطينا خطا مستقيما

$$\frac{1}{T} \text{ أو } \frac{1}{T} = -\frac{E_a}{2.303R} \log k + \log A$$

المثال ١٧-٢٢

احسب طاقة التنشيط لتحلل N_2O_5 باستعمال المعلومات المعطاة في

المثال (١٧-١٠) :

الحل : حصلنا في المثال ١٧-١٠ على قيمة $k = 1.2 \times 10^{-4}$ ك

والمعادلة (١٧-٢٢) تربط ب و ط_١ :

$$B = \frac{ط_١}{R} = 1987 \text{ كالوري / جزيء} = ك$$

$$\text{أو } \text{ط} = \text{ب} = 1.24 \times 10^{-10} \text{ (١.٩٨٧ كـلوري / جزيء - ك)}$$

$$= 2.66 \times 10^{-10} \text{ كـلوري / جزيء .}$$

المثال ١٧ - ١٢

احسب طاقة التنشيط للفاعل $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

الحل : ابين الشكل (١٧) - ٥ رسم لوك ضد $\frac{1}{T}$. تحسب معادلة (١٧-٢١)

$$\text{ب. أن يساوي ميل هذا الرسم - } \frac{\text{ط}}{2.303 R} \text{ . ومن الشكل نحصل على}$$

$$2.303 R \text{ ط}$$

$$\text{ميل شبيهة - } 8.84 \times 10^4 \text{ كـ}$$

$$\frac{\text{ط}}{2.303 R} = \text{الميل} = -$$

$$2.303 R$$

$$\text{ط} = - (\text{الميل}) 2.303 R$$

$$= - 1 - 8.84 \times 10^4 \text{ كـ } 2.303 R : 1.987 \text{ كـلوري /}$$

جزيء - ك)

$$= 1.06 \times 10^5 \text{ كـلوري / جزيء .}$$

لقد استعملنا بواسطة استعمال نظرية أرهينيوس اعطاء قاعدة جزيئية

لمعادلة أرهينيوس ، فالتأكد ب مرتبط مع طاقة التنشيط . ويسمى الثابت A

عامل التكرار frequency factor وكان يعتقد في بداية تطوير الحركة

الكيميائية بأنه مساو لعدد الاصطدامات الحاصلة في انسيما المكعب في الثانية.

وقد ثبت أن هذا غير صحيح ولكن يعتقد الآن أن تعتمد على تكرار الاصطدامات

وعلى اتجاه الجزيئات في وقت الاصطدام .

الحفز ومعادلة أرهينيوس Catalysis and the Arrhenius equation

يعمل الحافز عن طريق تغيير ميكانيكية التفاعل الكيميائي ، فهي حالة

وجود الحافز يحصل التفاعل بواسطة سلسلة أسرع من الخطوات ويكون ثابت

معدل السرعة اعلى للتفاعل المحفز ، واذا فحصنا معادلة ارهينيوس نجد ان وجود الحافز يجب ان يؤدي الى انخفاض في طاقة التنشيط ؛ فعلى درجة حرارة ثابتة يكون $k_2 > k_1$ في توازن في معادلة ارهينيوس (لوك - ط ١ / ٣٠٢ رافى + لو ١) .

ويمكن تفسير زيادته بمعدل السرعة فقط اذا أدى الحافز الى تخفيض طاقة التنشيط E_a . ولهذا فالنسبة لمعادلة ارهينيوس تأثير الحافز هو لتخفيض طاقة التنشيط وهذا يؤدي الى ازدياد نسبة الحريثات المنشطه وزيادة معدل سرعة التفاعل . ويمكن فهم هذا في حدود الشكل (١٧-٨) . فكلما انخفضت قيمة E_a ، استحول الى الشمال في الرسم واستكبر المساحة المغامقة التي تمثل الحريثات المنشطة .

وبالخلاصة ، تفسر معادلة ارهينيوس كيفية تأثير درجة الحرارة والحافز في معدل سرعة التفاعل ، فزيادة درجة الحرارة في الواقع يغير طريقة توزيع الطاقة او تقسم الطاقة على الجزيئات ويزيد عدد الجزيئات ذات الطاقة الاكثر من E_a . انظر الشكل ١٧ - ٩ . وبينما لا يغير وجود الحافز طريقة توزيع الطاقة على الجزيئات ولكن له تأثير تيساري لانه يخفض طاقة التنشيط ، وزيادة درجة الحرارة او اضافة حافز يزيد عامل بولتزمان ، او بعبارة اخرى يزيد نسبة الجزيئات المنشطة .

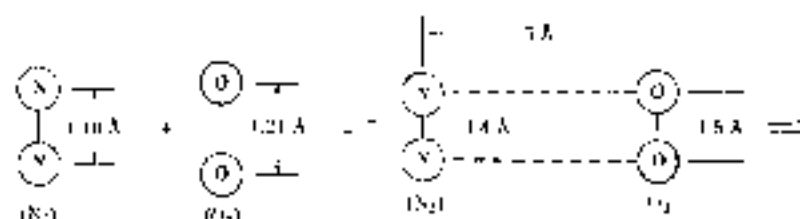
١٧ - ١٠ نظرية الحالة الانتقالية : TRANSITION-STATE THEORY

تتبع نظرية الاصطدام تفاعلا يحدث نتيجة اصطدام مناسب ، بين جزيئات المتفاعل التي هي عبارة عن كريات صلبة . وبالطبع فان هذه الصورة مبسطة جدا لان الجزيئات ليست عبارة عن كريات صلبة . وتعدل نظرية الحالة الانتقالية هذه الصورة لتعطي وصفا اكثر واقعية لما يحدث . فحسب هذه النظرية يصبح بكل جزيء سحابة لينة من اليكترونات التكافؤ valence . وعندما تبدأ هذه الجزيئات بالانفراج من بعضها تتأثر سحب اليكترونات التكافؤ لكل جزيء ، بالجزيء الاخر على مسافات كبيرة نسبيا ويالتصق على طول الروابط مما يؤدي الى بدء تغير شكل الجزيئات ، ولا يوجد هناك اي نقطة محددة لحدوث الاصطدام بل نمود نظرية الحالة الانتقالية تدولا مستمرا اثناء تقارب جزيئات

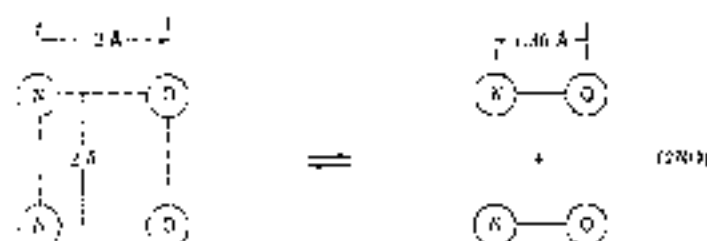
المتفاعل من بعضها مكونة تجمعا والنتيجة تتحول الى ناتج . ولكي يحدث التفاعل يجب ان نأخذ جزيئات المتفاعل شكلا محددا ولهذا فان اتجاهات الجزيئات وهى من تقارب من بعضها مهم .

يسمى هذا الشكل المحدد الحالة الانتقالية او المركب المنشط . وعندها يكون المركب المنشط يمكن ان يتحول اما الى نواتج او يبرد الى متفاعلات .

لنعتبر سلسلة افتراضية للتفاعل بين الاوكسجين O_2 والنتروجين N_2 لإنتاج NO ، فكما هو مبين في الشكل (١٧-١١) فان مسافات روابط اتوازن لجزيئات النتروجين والاكسجين هما ١.٠١ و ١.٢١ انجستروم على التوالي . فعندما تقترب انجزيئات من بعضها ، يزداد هذه المسافات طولا في حين تبدأ المسافات بين الذرات غير المرتبطة بالتقصص . وهذا يتم انحاز شكل الحالة الانتقالية بحيث تكون اطوال جميع الروابط اكبر بقليل من طول رابطة المتوازن التساهمية (الشكل ١٧ - ١١ ج) . وفي هذه المظلة يمكن ان يتكون الناتج NO او ان ترتد الحالة الانتقالية لمتفاعلين N_2 و O_2 .



(ا ب) N_2 و O_2 يبدآن بالاتقارب وروابط $N-O$ (١) جزيئات منفصاة كثيرا .
و $N-O$ تبدأ بالاستطالة .

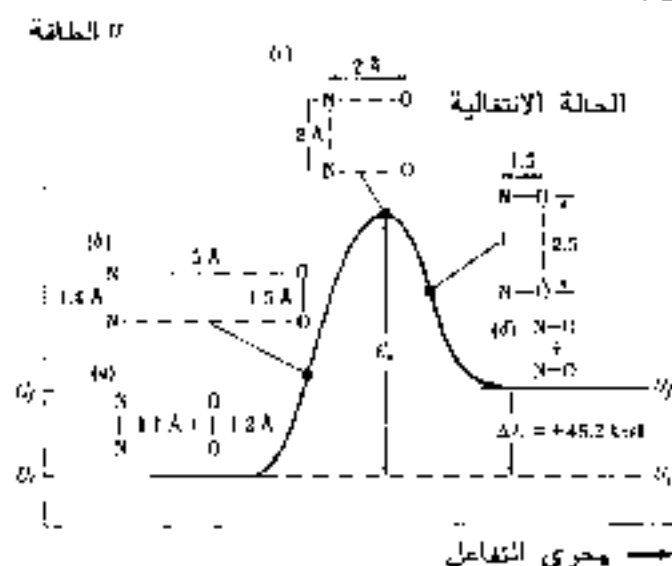


(د) قصرت روابط $N-O$ وتكونت النواتج .
ج : تكونت حالة انتقالية واصبحت جميع الروابط اطول بقليل من الروابط التساهمية .

الشكل (١٧ - ١٠) تحول كيميائي حسب نظرية التحول الانتقالي .

يجب أن تتغلب المواد المتفاعلة (المتفاعلات) على قوى التماسك انزوية للسحب الالكترونية وهي تقترن من بعضها، لهذا سيكون باستطاعة انجزيئات ذات طاقة الحركية العالية نسبياً الاقتراب من بعضها لمسافات كافية لتكوين الحالة الانتقالية . كذلك تكون طاقة الحالة الانتقالية أعلى بكثير من معدل طاقة المتفاعلات ، وتخفض الطاقة، عندما تنتفج الحالة الانتقالية الى نواتج او متفاعلات . ويمكن النظر الى مجرى التفاعل الكيميائي في ضوء تغيرات الطاقة التي تحدث عندما تقترن الجزيئات من بعضها . وبين الشكل (١٧-١١) رسم الطاقة ضد شكل الجزيئات وهي تتحول من متفاعلات الى نواتج ويسمى هذا الرسم مظهراً جانبياً للتفاعل . ويمثل معدل الطاقة في البداية على الرسمة الرمز U . وتستطيع الجزيئات التي تملك طاقة أعلى من المعدل فقط من الاقتراب لدرجة يمكنها تكوين الحالة الانتقالية . وعند اقتراب الجزيئات لطول روابط $O-O$ و $N-N$ ويزداد طاقة جميع المتروحين = الاوكسجين (انظر الى الشكل ١٧ - ١١ ب : . أخيراً ستكون الحالة الانتقالية المثلة بالحد الأعلى في مظهر جانبي للتفاعل . وإذا استمرت روابط $N-O$ بالانفصال فتتحول الحالة الانتقالية الى نواتج ، ولا نفرد الى المتفاعلات .

والفرق بين معدل طاقة المتفاعلات وطاقة الحالة الانتقالية يساوي طاقة

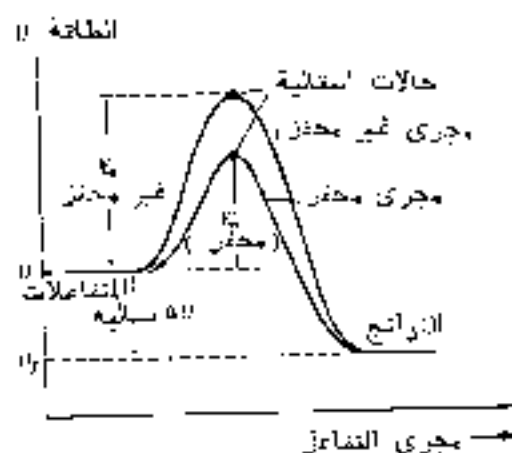


الشكل (١٧ - ١١) مظهر جانبي لتكوين NO . يمثل الحد الأدنى في الشكل (١٧ - ١٠)

التنشيط $\Delta H^\ddagger$. وتعتبر طاقة التنشيط في نظرية طاقة الانتقال كالحافز السدي بنوجب على التفاعلات مخطبه لكي تصبح نواتج .

والطاقة النهائية للنواتج هي U_f في حين يكون الفرق بين طاقة النواتج وطاقة التفاعلات مساويا ΔH وهو التغير الديناميكي الحراري للطاقة الحادث أثناء المعامل الكيميائي . وفي الحالة المعينة التي هي تحت الاعتبار فإن طاقة النواتج اعلى من طاقة التفاعلات ، بحيث تكون ΔU موجبة والتفاعل متصلا لحراره $endothermic$.

ويبين الشكل (١٧-١٢) مظهرا جانبيا لتفاعل طارد للحرارة : مع وجود وعدم وجود حافز . لاحظ أن الطاقة النهائية للنواتج اقل من الطاقة الاولية للتفاعلات وان ΔU : التغير الديناميكي الحراري للطاقة ، سالب ، وفي هذه الحالة فإن حافز طاقة التنشيط للملك المحفز $\Delta H^\ddagger$ اقل من طاقة التنشيط للملك غير المحفز ولذا فإن التفاعل المحفز اسرع . ولا يؤثر الحافز على ΔH ، بحسب نظرية الحالة الانتقالية يعجل ومسار التفاعل الى النهاية عن طريق تخفيض حاجز الطاقة الذي يجب ان تهر عليه التفاعلات . ولا يؤثر الحافز على ΔH لانه لا يغير طبيعه او تركيز الناتج النهائي . فالحافز يجعل التفاعل يسير بسرعة اكبر 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 نمر عليه التفاعلات . وبين 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 ببيكانيات متعددة الخطوات . وبضمن كل خطوة حالتها الانتقالية الخاصة بحيث يعطي المظهر الجانبي للتفاعل العددي من الحدود المعنية ، واحدا لكل حالة انتقالية . فلتعتبر واحدا يتضمن خطوتين .

الخطوة الأولى : $A + B \xrightarrow{P_1} \text{بواسطة تـ ١}$

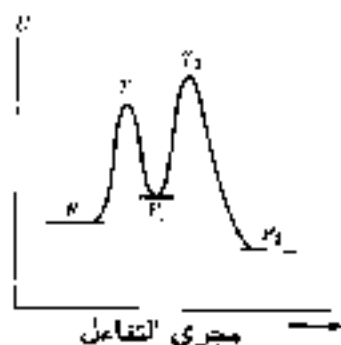
الخطوة الثانية : $\text{تـ ١} \xrightarrow{P_2} \text{بواسطة تـ ٢}$

التفاعل الإجمالي : $A + B \rightarrow P_2$

يمضي التفاعل ١ و ٢ لتكوين ناتج الخطوة الأولى ج . عن طريق الحالة الانتقالية ت ١ ، ثم في الخطوة الثانية يتحول ج ، إلى الناتج النهائي د . عن طريق الحالة الانتقالية ت ٢ .

وبين الشكل ١٧ - ١٣ مطورا جانبا للعملية ذات الخطوتين ، مظهر جانبا علويان مئاظران للحالتين الانتقالتين . وفي هذه الحالة تكون طائفة التنشيط للخطوة الثانية أكبر من طاقة التنشيط للخطوة الأولى . وهكذا يكون حاجز الطاقة للخطوة الثانية أكبر وتكون هذه الخطوة أبطأ من الخطوة الأولى .

وتسمى أبطأ خطوة في ميكانيكية التفاعل بالخطوة المحددة للسرعة ، ولا يمكن للتفاعل بأن يجري بسرعة أكبر من الخطوة المحددة للسرعة . وهذا ينطبق على كل العمليات وليس الكيميائية فقط . ولنفرض على سبيل المثال أننا قلنا



الشكل (١٧ - ١٣) مظهر جانبي لتفاعل ذو خطوتين مسلك التفاعل .

بدراسة زمنية لتخصير ستندويشات الهامبرغر في أحد المطاعم حيث يمكننا الحصول على النتائج التالية لمختلف الخطوات المؤدية الى انتاج الهامبرغر المطبوخ :

- ١ - تقطيع الخبز - ١٠ دقائق ،
- ٢ - غرم اللحمة بحيث يكفي الكمية لإنتاج ١٥ هامبرغر في الدقيقتين
- ٣ - تحضير صلصة الهامبرغر : ٥ في الدقيقتين
- ٤ - شوي الهامبرغر ، ٢ في الدقيقتين

وهكذا نلاحظ خطوة أي الخطوة المحددة لسرعته 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 أكبر واسخن . فإذا استأجر صاحب المطعم موظفين لتقطيع الخبز أو طحن اللحمة فسيؤدي هذا الى تكديس هذه الاصناف لأن موظف الصنف أو الخطوة المحددة للسرعة هي خطوة الشوي . وكذلك ففي التفاعل الكيميائي الذي المظهر الجانبي للتفاعل الممثل في الشكل ١٧ - ١٢ يمكن زيادة معدل السرعة الاجمالي فقط اذا زادت سرعة الخطوة المحددة للسرعة . وإيجاد حافز يؤدي الى تخفيض حاجس طاقة التنشيط للخطوة الثانية سيؤدي الى زيادة معدل سرعة التفاعل الاجمالية ، في حين أن تخفيض طاقته التنشيط للخطوة الاولى سوف لا يؤثر على معدل السرعة لاجمالي .

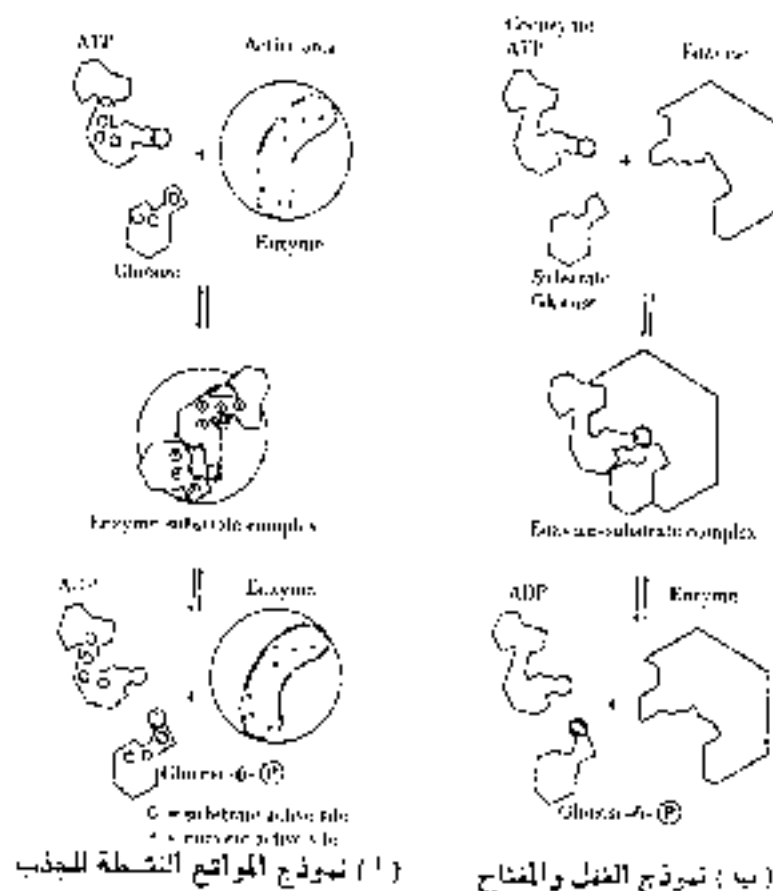
ENZYME CATALYSIS

١٧ - ١١ الحفز الإنزيمي :

لقد استخدمت الحركية الكيميائية بنجاح لتطوير طرق سريعة واقتصادية لتصنيع العديد من المواد النبية . ولقد اوجه انشاء دارسي الحركية الكيميائية مؤخراً الى استفاعلات المحفزة بواسطة الانزيمات وهي التي تحدث في الخلايا الحية . وهذا واحد من اكثر المواضيع اماراً في حدود البحث الكيميائي الحديث . نعلمنا في الفصل ١٦ ان الانزيمات هي بولى ببتيدات شحبة ذات اوزان جزيئية تساوي ٢٠٠٠٠ او اكثر . يحلل كل فضلة ببتيدية بديلاً عضوياً او مجموعة R (انظر اثن الجدول ١٦ - ٢٠) . وعندما يتطوي الإنزيم ليكون تركيباً ثلاثياً ،

تبرز مجموعات R النشطة في المحيط المائي للخلية ، ويعتقد أن التأثير الحثري للأنزيم ناجم عن ترتيب مجموعات R هذه على منطقة صغيرة من سطح الأنزيم المنطوي . أما الخمرة substrate وهو انجزيء الصغير الذي يؤثر عليه الأنزيم فيكون مثبتا على سطح الأنزيم بواسطة روابط هيدروجينية مع مجموعات R النشطة .

ويبين الشكل ١٧ - ١٤ سلسلة من الأحداث المفترضة خلال التحول



الشكل (١٧ - ١٤) : نماذج محتملة لتفاعل الأنزيمي ،

(أ) الجزيئات مرتبطة لمدة كافية تسمح للتفاعل بالحدوث فقط إذا كانت المواقع على المساحة النشطة من الأنزيم تتسجم مع الخمرة * ،

الانزيمي لمجموعة فوسفات من ATP إلى جلوكوز وهذا يبدأ عملية التحويل الجلايكولي (. ننجذب الخميرة والجلوكوز ، والانزيم المشترك ، ATP ؛ للانزيم لأن جزيئات الجلوكوز و ATP نأخذ شكلا معنا يجعلها تتلاءم مع نمط R على الموقع النشط ، ويتم التحويل السريع للفوسفات لأن نمط مجموعة R يتضمن توجيهها ملائما للخميرة والانزيم المشترك .

وهناك فرضيات أخرى حول تفاعل الانزيمات . النموذج القفص والمفتاح لراتنج (الشكل 1٧ — 1٤ ب) موضح لنفسه . ولأن ليس هناك نموذج واحد للنمط الانزيمي مقبول كليا ولكن العديد من العلماء يعملون في هذا الحقل ولذا فإن بمرفقنا تتحسن بسرعة .

أسئلة ومسابقات :

١٧-١ : عدد العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل ،
١٧-٢ : (١) ما هو الفرق بين المعادلة الكلية للتفاعل وميكانيكية التفاعل —————
الكيميائي ؟

(ب) اشرح لماذا عند دراستنا لتفاعل كيميائي ، نتعدل ميكانيكية التفاعل
وتصبح أكثر تفصيلاً ولكن لا تتغير معادلته الكلية .

١٧-٢ : أعط ثلاثة تعبيرات حسابية لمعدل سرعة التفاعل
في حدود الثلاثة الأنواع المختلفة

والتوضيح 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 H . وبالإضافة فإن معدل سرعة ظهور C أقل
من معدل سرعة اختفاء كل من A و B . وأخيراً فإن 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

النجربة	$[A]_0$	$[B]_0$	معدل السرعة الاولى مول / دقيقة
١	٠.١٠٠	٠.٥٠٠	٠.٠٠١٢٤
٢	٠.١٠٠	٠.١٠٠	٠.٠٠٢٦٨
٣	٠.٢٠٠	٠.١٠٠	٠.٠٠٤٦٨

بالنسبة لـ A و B والتفاعل الإجمالي .

ا ب) اكتب التعبير التفاضلي لمعدل سرعة التفاعل المذكور اعلاه .

١٧-٧ : من المعلومات المعطاة في الجدول م ١٧ - ٧ جد درجة التفاعل الدوامج : $A \rightarrow B$ بالنسبة لـ A و B . والتفاعل الإجمالي .

ا ب) اكتب التعبير التفاضلي لمعدل سرعة التفاعل .

١٧-٨ : اشرح بواسطة أمثلة العبارة التالية : يسمي لنا قانون فعل الكتلة أن تكتب علاقة حسابيه بين معدل سرعة التفاعل وتركيز المتفاعلات .

الجدول م ١٧ - ٧

النجربته	$[A]_0$	$[B]_0$	معدل السرعة الاولى مول / دقيقة
١	٠.١٥٠	٠.٢٠٠	٠.٠٠٠٢٨٠
٢	٠.٢٠٠	٠.٦٠٠	٠.٠٠٠١٥٨
٣	٠.٣٠٠	٠.١٥٠	٠.٠٠٠٠٩٨٩

١٧-٩ : ميز بين درجة التفاعل والجزئية ؟

١٧-١٠ : ثابت معدل سرعة الدرجة الاولى لتميؤ ميثيل استبات على ٢٥°C يساوي ٠.٢٦×١٠^{-٩} ثانية^{-١} .

(١) احسبت $\frac{1}{2}$ (ب) اذا بدأنا تفاعلا بحيث يكون تركيز ميثيل استبات

يساوي ٥٠٠ مول / اللتر : فما هي المدة الضرورية لتخفيض التركيز الى ٩٢٥ مول ؟

١٧-١١ : التفاعل $A \rightarrow B$ من الدرجة الاولى ، وثابت معدل سرعة التفاعل يساوي ٣٣٠×١٠^{-٥} ثانية^{-١} .

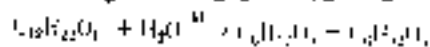
(١) اذا كان تركيز A الاول في تجربة معينة يساوي ٣٠٠ مول / اللتر وتركيز B الاول يساوي صفرا ، فما هي تركيزات A و B بعد مضي ٢٠٠ دقيقة ؟

ا ب : نظريا كم ينزم من الوقت لكي يختفي كل A .

١٧-١٢ : نحلل N_2O_5 الى NO_2 و NO من الدرجة الاولى على درجة

حرارة ٥٥ م $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$. وثابت معدل سرعة التفاعل يساوي 1.0×10^{-2} ثانية⁻¹ .

إذا كانت تركيزات N_2O_5 و NO_2 و NO هي ٥٠.٠، ١٥.٠ و ١٠.٠ مولار بالنوالي ، فما هي تركيزات جميع الاصناف بعد ١٠ دقائق؟
١٧-١٢ : التنبؤ الناقص للسكريز في محلول مائي لكلوريد الهيدروجين يتبع لحركية كيميائية من الدرجة الأولى . ويعني هذا أن معدل سرعة التفاعل



يعتمد فقط على تركيز السكريز . وثابت معدل سرعة التفاعل يساوي

6.34×10^{-5} ثانية⁻¹ . (١) احسب فترة نصف حياة التفاعل ؟ (ب)

كم من الوقت يلزم لتبليط ٦٥٪ من السكريز في محلول سكريز تركيزه يساوي ٠.١ مولار ؟ (ج) كرر القسم (ب) لمحلول تركيزه يساوي ٠.١ مولار .

١٧-١٤ : اكتب تعبير معدل السرعة لاختفاء النيسوسوع A في التفاعل



من الدرجة الأولى بالنسبة لجميع المتفاعلات (ج) من الدرجة الأولى 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 الأولى يعطي خطاً مستقيماً ذا ميل سالب . (١) ما هي درجة التفاعل ؟ (ب) إذا أعطى تخطيط فترة نصف الحياة خطاً انحنياً 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 المحفزة في أغلب الأحيان وكأنها غير معتمدة على تركيز المتفاعل .

١٧-١٨ : اشرح لماذا لا تسبب زيادة تركيز H_2O_2 في محلول يحتوي الانزيم بيروكسيدوز أي زيادة في معدل سرعة إنتاج O_2 .

١٧-١٩ : (١) ميز بين حافز غير متجانس وحافز متجانس . (ب) أعط مثلاً على كل منهما . (ج) هل يعتبر الانزيم حافزاً متجانساً أم

غير متجانس ؟ اشرح .

١٧-٢٠ : يمكن أن يكون التفاعل $A \rightarrow B$ من درجة الصفر أو من الدرجة

الاولى . (ا) 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	١٠٠
٥	٨٥
٨	٧٦
١١	٦٧
١٥	٥٥

١٧-٢١ : نشكل N - كلورو اسيتانالايد الى بنز كلور اسيتانالايد بوجود

حامض الهيدروكلوريك يمكن أن يكون من الدرجة الاولى أو من درجة

الصفر .

الجدول م ١٧ - ٢١

الوقت ، دقائق	(N - كلورو اسيتانالايد)
٠	٢٢٥
١٥	١٨١
٢٠	١٣٢
٤٥	٩٧

(أ) من المعلومات المعطاة في الجدول م ١٧ - ٢١ احسب درجة معدل سرعة التفاعل وثابته .

(ب) إذا كان التفاعل من درجة الصفر ارسم تركيز N مكلورو اسيتاليد ضد الوقت وإذا كان من الدرجة الأولى ، ارسم لوغاريتم تركيز N - مكلورو اسيتاليد ضد الوقت .

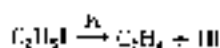
١٧-٢٢ : اشرح لماذا تسبب الزيادة في درجة الحرارة زيادة في معدل سرعة التفاعل الكيماوي .

١٧-٢٣ : (أ) مستعملا المعلومات في الجدول ١٧ - ٤ ، قرر إذا كانت قاعدة الإبهام الخاطئة بأن معدل سرعة التفاعل الكيماوي يتضاعف لزيادة في درجة الحرارة تساوي 10° م صحبة نسبيا أم لا ، (ب) هل التقديرات نسي هذه الحالة مرفوعة جدا أم منخفضة جدا ؟

١٧-٢٤ : ثابت معدل سرعة انحلال H_2O_2 في كاربون تترافلورايد يساوي 6.1×10^{-4} ثانية على 45° م . قدر ثابت معدل السرعة على 55° م . ومن ثم قدر طاقة التنشيط . (انظر الى السؤال ١٧ - ٢٢) .

١٧-٢٥ : ثوابت معدل سرعة التفاعل هي 1.0×10^{-4} ثانية على 50° م و 2.1×10^{-4} ثانية على 45° م . (أ) احسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل . (ب) احسب ثوابت معدل السرعة على 25° م .

١٧-٢٦ : (أ) مستعملا المعلومات في جدول م ١٧ - ٢٦ للتفاعل



قرر إذا كان التفاعل من الدرجة الأولى أم من درجة الصفر وجد ثابت معدل

الجدول م ١٧ - ٢٦

ت ، دقائق	ضغط H_2 ، ضغط جوي
٠.٠٠	٠.٠٠
٢.٠٠	٠.١٥
٥.٠٠	٠.٢٥
٨.٦٠	٠.٤٢

السرعة على 25°C ، (ب) إذا كانت طاقة التنشيط تساوي ٢٣١.٠ كالوري فما هو ثابت معدل السرعة على 50°C .

١٧-٢٧ : (ا) إذا تضاعف ثابت معدل سرعة التفاعل نتيجة الذهاب من 25°C إلى 50°C ، فما هي طاقة تنشيط هذا التفاعل ؟ (ب) هل تكون طاقة تنشيط تفاعل يتضاعف معدل سرعته نتيجة الذهاب من 25°C إلى 135°C مثل ذلك في الجزء (ا) .

١٧-٢٨ : حليض اسيتون دايكاربوكسيليك يحل في مخلوط مائي بحركية من الدرجة الاولى. ومعدل سرعة الاختفاء = k (حليض اسيتون دايكاربوكسيليك) . (١) ارسم لوك k ضد $\frac{1}{T}$ من ثوابت معدل السرعة التي تحمّل عليها على درجات الحرارة المذلثة بجدول ١٧-٢٨ . (ب) جد قيمة E_a و $\log A$. (ج) عبر عن ثابت معدل السرعة كدالة حرارية بمعادلة من شكل $k_1 = Ae^{-E_a/RT}$

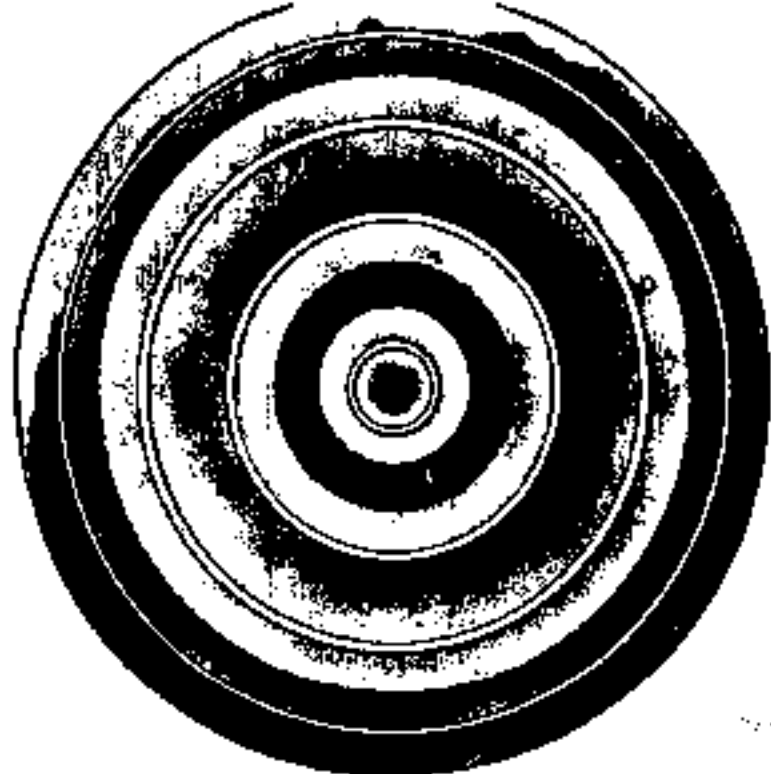
الجدول ١٧ - ٢٨

ت t ، م	k_1 ، ثانية ^{-١}
١٠	1.0×10^{-5}
٢٠	1.0×10^{-4}
٤٠	1.0×10^{-3}
٦٠	1.0×10^{-2}

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 أكثر واقعية من نظرية التصادم .



الفصل الثامن عشر العناصر الرئيسية للمجموعات المنتظمة

THE PRINCIPAL ELEMENTS OF THE
REGULAR FAMILIES

١٨ - ١ مقدمة :

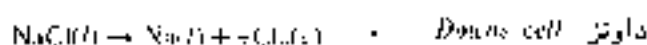
إن المجموعات المنتظمة والمعروفة بمجموعات أو عائلات A في الجدول الدوري ، يشار إليها بأنها منتظمة لأن خصائص عناصرها تظهر اتجاهات منتظمة ضمن العائلات أو الدورات ، أكثر مما تظهره العناصر الانتقالية للعائلات B . وقد سبق لنا بحث كثير من خواص عناصر المجموعات المنتظمة ، نكسنا في هذا الفصل سنقدم دراسة أكثر تفصيلاً لكيمياء هذه العناصر ، مع التركيز الخاص على العناصر ذات الأهمية التقنية . ومن المفيد هنا الرجوع إلى الجدول الدوري لتبين المواقع النسبية للعناصر والمجموعات ، مما يسهل فهم خواصها والتنبؤ بها .

H																		O	
IA	IIA																	III A	IV A
Li	Be																	C	N
Na	Mg																	O	F
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 فلزات شائعة . وهذا يعني انها عوامل مختزلة قوية جدا ، وأن كثيرا من الامداد تتفاعل معها ، كما ان مركباتها ايونية وتظهر غيبا جميعها حالة التأكسد + 1 . 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 املاح 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 ، لان الايون السالب في كل منها ، و NaCN مادة سامة لوجود ايون CN^- فيها .

وتنظرا لثبات ايونات الفلزات القلوية وخمولها ، فانها توجد في الطبيعة على شكل مركبات لا يسهل اختزالها الى الفلزات الا باستخدام كميات كبيرة من الطاقة .

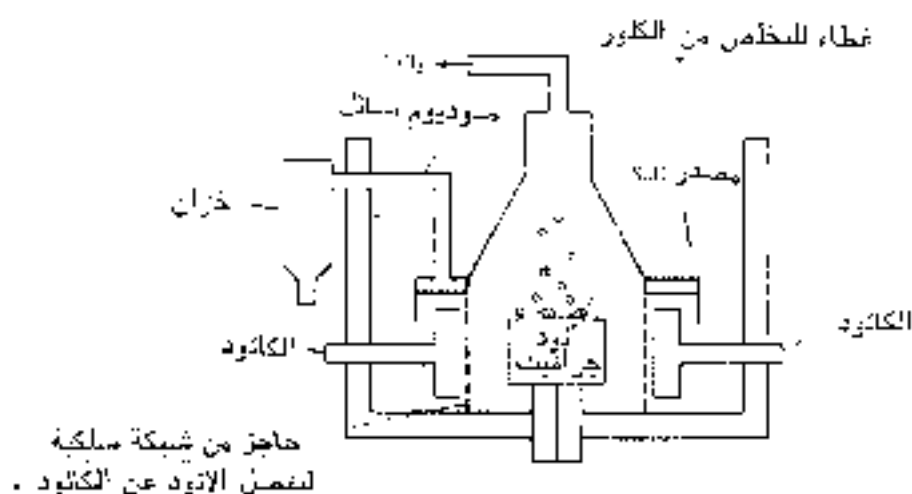
ومن الطرق المألوفة لاستخلاص الفلزات القلوية التحليل الكهربائي ، فمثلا يتم انتاج الصوديوم صناعيا بالتحليل الكهربائي لمصهور NaCl في خلاية



وفي اوائل القرن التاسع عشر قام سير همفري داني بتحليل بعض املاح الصوديوم والبوتاسيوم ، وحصل لأول مرة على الفلزين بلونهما الفضي ، وتوابعهما اللين . وبمثل هذه الطريقة تم الحصول على فلزات ليثيوم وروبيديوم

الجدول ١٨١ - (١)

المتغير	الوزن الذري	نسبة الأوزان %	النسبة الذرية	توافر في القشرة	التركيب الإلكتروني	في الظروف المعنوية	طاقة التأين	الكثافة غم / سم ³	درجة الانصهار °م	درجة انصهار °م
ليثيوم	٦.٩٣٩	٦٥.٠	٢٨٢	٢.٠٦٥	1s ² 2s ¹ 13+ 2s ¹	٥٥٥	١٢٤	٥٣	١٨٦	١٢٣٦
صوديوم	٢٢.٩٩٠	٢٨٢	٢٢.٩٩٠	٢.٨٢	[Ne] 3s ¹	١٠٩	١١٨	٩٧٥	٨٨٠	
بوتاسيوم	٣٩.٠٩	٢٥.٩	٣٩.٠٩	٢.٥٩	[Ar] 4s ¹	٢٣٥	٩٩٧	٨٩٦	٧٦٠	
روبيديوم	٨٥.٨٧	٢٩	٨٥.٨٧	٢.٩	[Kr] 5s ¹	٤٨٨	٦٤	١٥٣	٧٠٠	
سيزيوم	١٣٢.٩١	٧.٧	١٣٢.٩١	٧.٧	[Xe] 6s ¹	٢٦٧	٨٩.٥	١٩٠	٦٧٠	
غير مستقر	(٢٢٣)	٠.٠٠٠	(٢٢٣)	٠.٠٠٠	[Rn] 7s ¹	٢	٥	٤	٤	



الشكل (١٨ - ١) خلية دوانز

وسيزيوم . لكن ثرائسيوم المشع اكتشف كناتج لتفكك عنصر اكتينيوم ^{231}Ac

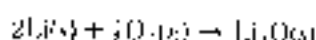


وحيث أن ما حصل عليه بهذه الطريقة كان ضئيلاً جداً ، فإن كل ما نعرفه عن هذا العنصر هو عدده الذري ، ووزنه التقريبي ، وأن صفاته الكيميائية مشابهة لسعات سيزيوم ، كما أنه عنصر مشع له فترة نصف حياة مقدارها ٢١ دقيقة .

ويظهر الجدول (١٨ - ١) أن الصوديوم والبيوتاسيوم من العناصر المتواجدة في القشرة الأرضية ، وأن الفلزات القلوية الأخرى نادرة الوجود .
ويبلغ من سعة انتشار الصوديوم أنه يمكن أن يوجد في أي مادة ، ما لم نتخذ احتياطات كافية لإزالته منها .

Chemical reactions of the metals : التفاعلات الكيميائية للفلزات

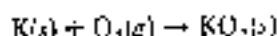
تتفاعل جميع الفلزات القلوية مع الأوكسجين . فالليثيوم يعطي الأوكسيد العادي الذي تكون فيه حالة تأكسد الأوكسجين = ٢ ،



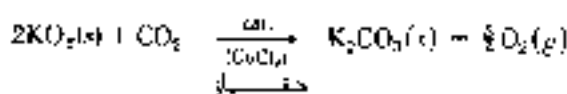
وفي وجود وفرة من الاوكسجين يتفاعل سيريوم لمعطي فوق اوكسيد يتميز
 الايون O_2^{2-} .



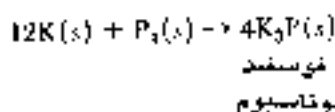
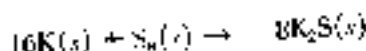
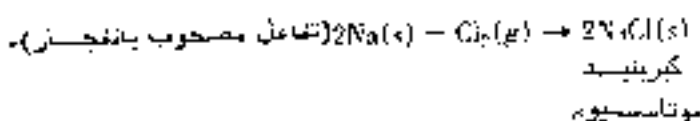
غير أن الفلزات الانشط وهي بوتاسيوم وروبيديوم وسيزيوم تكون اكسيد
 على تتميز بالايون O_2^- .



ونجد ان اوكسيد البوتاسيوم الاعلى يعطي الاوكسجين عند معالجه بانهسي
 اوكسيد الكربون . ونستفيد من هذا التفاعل لتعيد تزويد الهواء بالاوكسجين في
 الاجواء المحصورة كما في داخل الغواصات والطائرات انتي نخلق على ارتفاعات
 عالية جدا . فاما مرر CO_2 الناتج في هواء الزفير فوق KO_2 يتكسبون
 الاوكسجين .

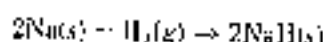


تتفاعل الفلزات القلوية بشدة مع الهالوجينات ، كما تتحد مباشرة مع الكبريت
 والموسدور .



وتفاعل الفلزات القلوية مع الهيدروجين وتكون هيدريدات مثل KH و NaH و LiH .

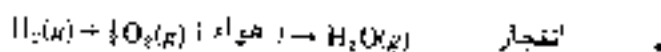
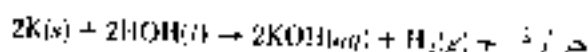
وعلى سبيل المثال :



وإذا حبر هيدريد الصوديوم وحلل كهربائياً يتصاعد الهيدروجين عند المعدن ، وهذا يبرهن على أنه كان في حالة الأكسدة السالبة في الهيدريد .

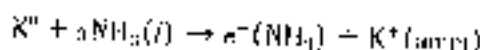


وبفعل الفلزات القلوية مع الماء يصحبه انفجار ، ذلك لأن الهيدروجين —الذي يكون محبوس بانطلاق كميات كبيرة من الحرارة تؤدي إلى اشتعاله في الهواء بشكل متكرر .



ومن الواضح أن هذه الفلزات يجب أن نحفظ بعيداً عن الماء والرطوبة ، لذا فهي نحفظ عادةً مغمورة في تيندروكربونات المنسالة مثل الكز .

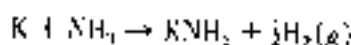
وتذوب الفلزات القلوية في الأمونيا السائلة النقية ، لتكون محلولات لونها أزرق إذا كان مخففاً ، ويكتسب لونها بروتانياً إن كان مركزاً . وقد نالت هذه المحاليل أهميتها كثيراً إذا افترضنا أن الإلكترونات الكافزة تفرج من ذرات الفلز وتكون في المحلول على شكل الكنروتات مذابة *solvated* .



أيون مذاب في الكنرون

الأمونيا السائلة مذيب

وتقوم بعض الأملاح والسطوح المعدنية بفعل حفاز على محاليل الفلزات القلوية في الأمونيا ، تحدث معادل ينسب ما يحدث بين الفلزات القلوية والماء ،



أميد بوتاسيوم

و يوجد في هذا المحلول أيون الأميد NH_2^- الذي يقابل أيون الهيدروكسيد OH^- . وبعد ملح الطعام من أهم الخامات المعدنية ، فهو مادة أساسية لاستمرار جميع الكائنات الحية ، كما أن من المواد التي لا نستغني عنها الصناعة . ونجد أن ما يضاف منه للطعام لا يمدى جزءا ضئيلا مما يستهلك الإنسان منه ، فكما يظهر من الشكل ١٨ - ٢ ، فإن NaCl مصدر غني لكثير من المواد .

تبتد كالولايات المتحدة يستخرج منه ما يقارب ٢٠ مليون طن سنويا (الشكل ١٨ - ٣) وهو يستخدم لانتاج الهيدروجين والكلور وهيدروكسيد الصوديوم ، وفلز الصوديوم وكربونات الصوديوم ، وهي كلها مواد أساسية لصناعات متعددة . ويستخدم فلز الصوديوم لانتاج رباعي إيثيل الرصاص المادة المائعة للصبغات التي تنسج لتودود آلات الاحتراق الداخلي . كذلك فإن كربوناته

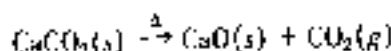


الشكل (١٨ - ٣) منجم الملح تحت الأرض (في تكساس)

الصوديوم اوسع المواد القاعدية استعمالا في الصناعة ، فيستهلك منها في الولايات المتحدة وحدها ٨ مليون طن سنويا ، يحضر جزء كبير منها بطريقة سلفاي . Solvay process .

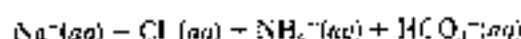
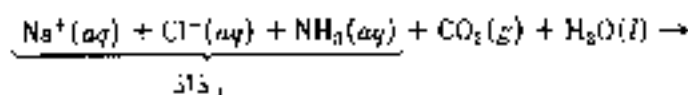
وهذه العملية انصاعية متألثة في ان جميع مرادها الاولى (حجر الجير والملح والامونيا والماء) رخيصة ، وفي ان جميع النواتج الثانوية قابلة لاعادة الاستغلال ، او ان لها في حد ذاتها قيمة تجارية .

ينتج حجر الجير CaCO_3 بالحراره ليكون الجير الحي CaO وثاني اوكسيد الكربون

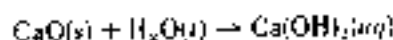


خطوة ١ - نمر ثاني اوكسيد الكربون في برج يتم فيه اختلاطه مع مطول يرش من اعلاه ، ويحفوي على NaCl و NH_3 (الشكل ١٨ - ٤) . ونوجد في المطول الواسل الى اسفل البرج عدة ايونات تكونت نتيجة لتفاعل الملح والامونيا وثاني اوكسيد الكربون .

خطوة ٢ -

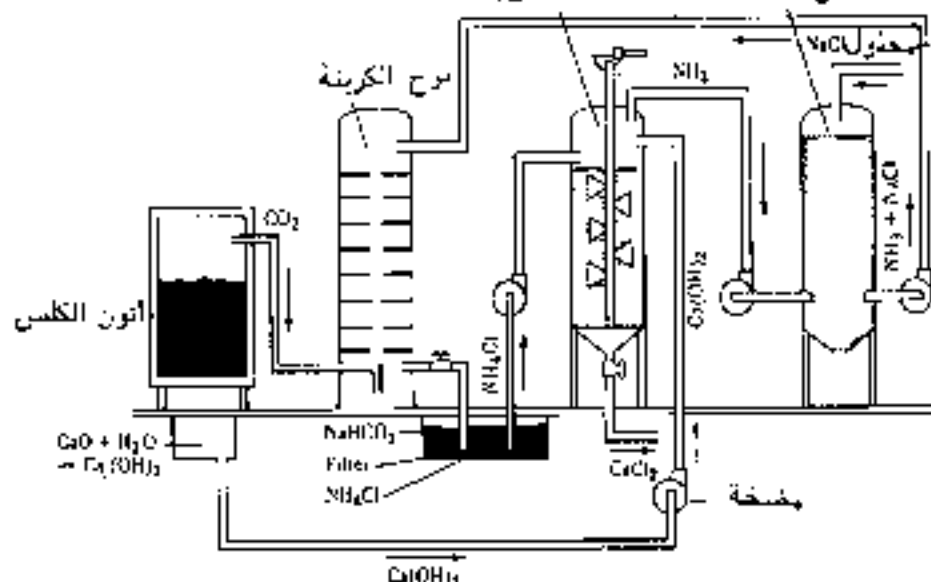


يمكن ان تكون من هذه الايونات اربعة املاح هي NaCl ، NaHCO_3 ، NH_4Cl و NH_4HCO_3 لكن امثها ذوبانا هو بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 الذي يترسب من المطول المركز تاركا وراءه محلول من كلوريد الامونيوم NH_4Cl . وفي الخطوة التالية من طريقة سلفاي تحري معالجة محلول NH_4Cl بهيدروكسيد النكسيوم المكون باذابة الجير (من خطوة ١) في الماء .



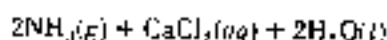
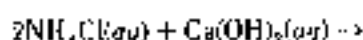
ونتيجة لذلك يتحرر غاز الامونيا NH_3 من كلوريد الامونيوم NH_4Cl .

خلاطة للملح والامونيا وحدة استرجاع للامونيا



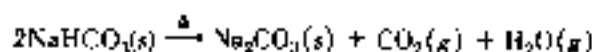
الشكل (١٨ - ١) طريقة سلفاي • ثاني أوكسيد الكربون يتكون فسي
الفرف ويمر الى برج الكربنة حيث يختلط مع NaCl و NH_3 والماء • وبذلك
يتكون المركب المرغوب : بيكربونات الصوديوم مع NH_4Cl •

خطوة ٣ -

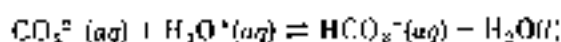


ويعاد استغلال الامونيا في العملية ، اما كلوريد الكالسيوم CaCl_2 فإنه
يجفف ويباع ليستخدم كمادة مزيله للماء سواء في الصناعة ام في مختبرات البحث
العلمي •

اما بيكربونات الصوديوم فإنها اما ان تستخدم مباشرة او تحول الى كربونات
صوديوم



وسعد كربونات الصوديوم ثاني أهم قاعدة بعد أوكسيد الكالسيوم CaO ،
ويرجع خواصها القاعدية الى وجود أيون CO_3^{2-} الذي يتفاعل كما يلي :



وللبيوتانيوم والليثيوم أهمية تجارية ، إلا أن عنصرى روبيديوم وسيزيوم
لا يستخدمان على نطاق واسع .

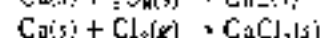
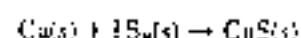
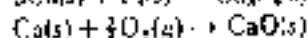
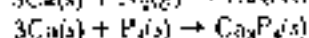
١٨ - ٣ فلزات القلويات الأرضية ، مجموعة ٢

THE ALKALINE-EARTH METALS, GROUP IIA

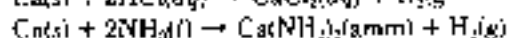
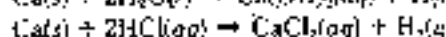
إن فلزات القلويات الأرضية أكثر تملّوة وأعلى كثافة ، ولها درجات
انصهار وغليل أعلى من الفلزات القلوية . وحيث أن كل ذرة من ذرات القلويات
الأرضية تسهم بإلكترونى تكافؤ ، فإن الذرات في البلورة القلوية تترسّط بصورة
أقوى .

وبشكل عام ، فإن تفاعلات فلزات القلويات الأرضية متشابهة لتفاعلات
الفلزات القلوية ، لكنها أقل شدة . فبينما نجد أن الصوديوم يفقد بريقه
سرعة في الهواء ، ويتفاعل بعنف مع الماء البارد ، فإن المغنيسيوم ، وهو الفلز
القلوي الأرضي الخور ، يفقد قليلا من لمعانه في الهواء ، كما أن تفاعله مع الماء
البارد يكاد لا يدرك .

ويمكن مبدئيا نموذج تفاعلات القلويات الأرضية مع مجموعة (٢) بتفاعلات
الكالسيوم مع العناصر المذابة كما هو مبين



ومع بعض المركبات البسيطة ، على النحو التالى :



الجدول ١٨١ - ٢) بعض صفات الكوارث الأرضية

درجة الانحلال م	درجة الانحلال م	جهد القطب (فولت)	طاقة التآكل كيلو سعر		نصف القطر (أ)	نوع التآكل في الطبيعة	تركيب الكهروكيميائي	نوع التآكل في الطبيعة	نسبة الوزن %	الوزن الذري	المصدر
			$M^{+}(aq) \rightarrow M^{0}(s) + e^{-}$	$M^{2+}(aq) \rightarrow M^{0}(s) + 2e^{-}$							
١٥٠٠	١٢٥٠	٢,٨٦	٢,٨٠	٤٢٠	٢,١٥	٠,٢١	١,١٢	[He] 2s ²	٠,٠٠٠٠٢	٤,٠١٣	He
١١١٠	٦٥١	٢,٢٧٥	٢,٢٢٧	٣٤٧	١,٧٦	٠,٦٥	١,٦٠	[Ne] 3s ²	٢,٠٩	٢٤,٣٢	مغنيسيوم
١١٧٠	٨١٠	٢,٥٥	٢,٥٨٧	٢٧٤	٢,٤١	٠,٨٩	١,٦٧	[Ar] 4s ²	٣,٦٣	٤٠,٠٨	كالميوم
١١٥٠	٨٠٠	٢,٦٦	٢,٥٨٩	٢٥٣	١,٣١	١,١٢	١,٦٥	[K] 4s ²	٠,٠٠٢٢	٨٧,٩٢	مسروبيوم
١١٤٠	٨٥٠	٢,٦٦١	٢,٦٠٠	٢٢٩	١,٧٠	١,٢٥	٢,٢٢	[Xe] 6s ²	٠,٠٨	١٣٧,٣٦	باريوم
٩	٩٦٠	٤,٥٥٨	٤,٩٢٢	٢٢٣	١,٢٢	١,٥٨	٢,٥٨	[Pu] 7s ²	١٠٠٠	٢٢٩,١	راديوم

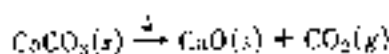
ورغم أن أكاسيد وهيدروكسيدات وكربونات القلويات الأرضية قواعد قوية، إلا أنها أضعف وأقل ذائبية من المركبات المتبللة للقلويات . وبشكل عام فإن أملاح القلويات الأرضية أقل ذوبالاً من أملاح القلويات المتبللة . ويمكن تفسير الاختلافات في كيمياء فلزات مجموعتي IA و IIA في ضوء التركيب الإلكتروني وشحنة اللبابة . ينجذب الكترونات التكافؤ في القلويات الأرضية نحو شحنة لباب مقدارها +2 ، بينما يتجذب الكترون التكافؤ الوحيد في القلويات نحو شحنة لباب مقدارها +1 . لذلك فإن القلويات الأرضية لا تتعد الكتروني التكافؤ بنفس السهولة ، ولذلك فهي عوامل مختزلة أضعف من الفلزات القلوية .

ويمكن أيضاً أن نفسر الاختلاف بين المجموعتين في الخواص الطبيعية (الجدول 1A - 1 والجدول 1A - 2) بالاعتماد على نقص الأساس .

كربونات الكالسيوم ، الجير ، واسمنت بورتلاند :

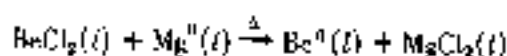
Calcium carbonate, lime, and portland cement

الكالسيوم أو فلز عناصر مجموعة IIA ، وهو من ناحية الذرة سادس عنصر في الفترة الأرضية . فهو يوجد بشكل كربونات كالسيوم مباشرة على عدة صور ، فالحجر الجيري $CaCO_3$ هو المكون الرئيسي للصخور الرسوبية . ونتيجة للضغط الهائلة الناتجة عن التراكب الميكانيكي يتحول الحجر الجيري إلى رخام ، وهو أصعب وأكثر من الحجر الجيري ، ويمكن صقله . كذلك فإن كالكسيت هو صورة نقية من $CaCO_3$ ، ويوجد على شكل بلورات غريبة شفافه . كذلك فإن حجر الطباشير الأبيض اللون صورة أخرى من كربونات الكالسيوم . تصنع كربونات الكالسيوم بصورة رئيسية لإنتاج الجير CaO ويحصل إنتاجه في الولايات المتحدة إلى عشرات الملايين من الأطنان سنوياً ، ويتم ذلك في أفران كبيرة أو بصورة يدائية .

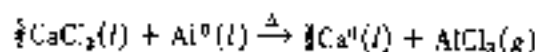


ويستخدم معمل الجير في البناء كمكون رئيسي للملاط والمونة والإسمنت المسلح . ويستخدم أيضاً لإزالة السليكات من الخلطات المعدنية أثناء عمليات

التنقية . ويستغل كذلك لانتاج مسحوق القصير لتبيض الأقمشة تبيداً لصبغها . ويمكن أن نحضر جميع الفلزات القلوية الأرضية بالتحليل الكهربائي لكربيداتها المصهورة . ويمكن كذلك تحضيرها باختزال مركباتها بالمغنيسيوم والاندزيم .



و

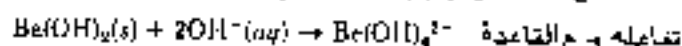
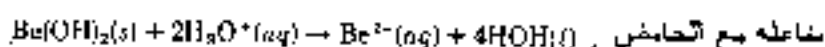


ومن بين هذه الفلزات ينفرد المغنيسيوم بأن له قيمة صناعية ، فهو يستخدم في صناعة بعض السبائك ، وكعامل مختزل في بعض عمليات تنقية المعادن . ويستخدم البريليوم بصورة رئيسية في صنع المباتك ، أما السترونتيوم والباريوم فهما استخدامات محدودة . ويستخدم الراديوم المشع في معالجة الأورام السرطانية . وفي الحقيقة فإن غاز رادون الناتج من تفكك الراديوم هو الذي يستخدم في المعالجة ، وهذا الغاز هو أثقل عنصر في المجموعة المعروفة بالغازات الخاملة أو الغازات الثابتة (المجموعة صفر) ، وهو غاز مشع .

١٨ - عنصر الدورة الثانية المشابه :

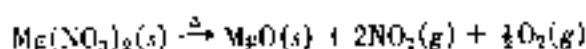
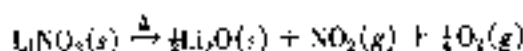
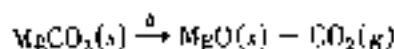
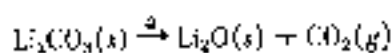
THE ANOMALOUS SECOND PERIOD

تزداد الصفه القلوية في عناصر المجموعتين IA و IIA بالاتجاه في المجموعة نحسب الاسفل . ولذلك فإن سيزيوم ومارتنسيوم وباريوم اقوى الفلزات ، كما ان مركباتها ايونية الى حد عال . أما العناصر الخفيفة ، لثيوم وبريليوم فإن صفاتها القلوية ليست بارزة جداً ، كما أن مركباتها تساهمية الى حد ما ، تنقلب صفه الايونية في مركبات لثيوم ، بينما نغلب صفه التساهمية في مركبات بريليوم . مثلاً مصهور BeCl_2 موصل ضعيف للكهرباء ، أما هيدروكسيد بريليوم فإنه يتصرف كتقاعدة أو كحامض ، أي انه امفونيري .



وهكذا نجد ان بريليوم ولثيوم يشذان عما هو متوقع لهما بالاتجاه للمجموعتين اللتين تضمّان الفلزات النشطة .

وبالمثل نجد أن جميع عناصر الدورة الثانية يختلف قليلا عن العناصر المتصلة في مجموعاتها ولا يتفاعل ليشيوم بنفس الشدة التي نجدها في القلويات الأخرى ، وهو مشابه للمغنيسيوم في صفاته الطبيعية والكيميائية ، فهو مثله عنصر خفيف ، قاسي ، ويتفاعل ببطء مع الماء البارد . كذلك فإن كربونات ونيترات الفلزات القلوية شائعة باستثناء Li_2CO_3 و LiNO_3 التي تتحلل بالتحسين مطلقا في ذلك مثل أملاح المغنيسيوم القابلة .

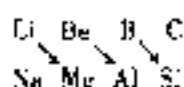


ويكون بريليوم مركبات تساهمية ، وله هيدروكسيد أمفوتيري . وكما سيتبين لنا ، فإن خواصه الكيميائية أكثر شبيها بخواص الألومنيوم (مجموعة IIIA) وأبعد من خواص شركائه في المجموعة . كذلك فإن بورون ، العنصر الأول في مجموعة IIIA يشبه سليكون (مجموعة IVA) . وقد تبين لنا من دراسة التكميل العضوية أن الكربون العنصر التالي في الدورة الثانية ، يجمع بخواص متفرقة ، فبالإضافة إلى كونه مخطئا عن عناصر مجموعة IVA ، فهو يمتاز بقدرته على تكوين سلاسل .

والعناصر الباقية من الدورة الثانية ، وهي نيتروجين وأوكسجين وفلور ، عناصر مائلة السالبة ومركبتها عالية القطبية ، وهيدريداتها تدرج على تكوين روابط هيدروجينية .

والنتيجة المستخلصة من ذلك كله أن الدورة الثانية تضم عددا من عناصر ذات صفات غير متوقعة . وقد أشير بشكل جلي إلى التشابه القطري السذي تدويه العناصر الثلاثة الأولى من الدورة :

ليثيوم يشبه مغنيسيوم ، وبريليوم يشبه ألومنيوم ، وبورون يشبه سليكون



ويعود هذا التشابه القطري الى ان نسبة الشحنة الى نصف القطر مماثلي
لنوني العنصرين المتشابهين من حيث تقريبا .

١٨ - ٥ مجموعة البورون والالمنيوم ، مجموعة (١٢)

THE BORON-ALUMINUM FAMILY, GROUP IIIA

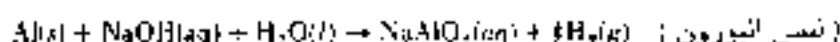
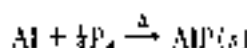
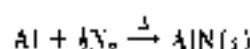
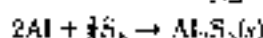
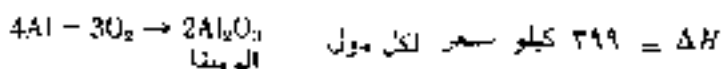
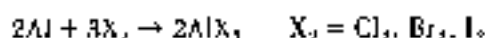
يكون البورون بلورة تساهمية قاسية جدا ، وذات مقاومة كهربائية عالية .
وجميع مركبات البورون تساهمية ، واوكسيده وهيدروكسيده حامضيان . وهكذا
فان البورون لا فلز ، بعكس باقي عناصر المجموعة التي توصف بأنها شبه فلز
فلزات ، أي متوسطة بين الفلز واللافلز . فهي تشبه اللافلزات في ان الاوكسيد
والهيدروكسيد أمفوتيريان ، وفي أن مركباتهما تساهمية ، الا انها تشبه الفلزات
في انها ليينة نسبيا ، ولها درجات انصهار منخفضة ، و سطح لامع ، وتابلية
للطرق ، وتملك قدرة توصيل كهربائية عالية .

يمكن تفسير الخواص الكيميائية لعناصر مجموعة IIIA على ضوء الشحنة
الايونية العالية ، وتطر الانساب القليلة (kernel radius) (١٨-٣) لذلك تلزم
كمية كبيرة من الطاقة لطرد ثلاثة إلكترونات من حول لب الذرات لصمره وعلو
شحنه .

لذلك فان هذه العناصر تكون روابط بالمشاركة في الإلكترونات ، أي انها تكون
روابط تساهمية .

وتتمثل تفاعلات مجموعة البورون والالمنيوم بتفاعلات الالمنيوم التالية :

تفاعلات الالمنيوم



المجدول ١٨٦ — ١٤: بعض خواص عناصر مجموعة ١١٨

طاقة الرباط										
ترجيح النظائر	ترجيح الامتصاص	الكثافة غم / سم ³	جود الثابت $M^{(9)} = M^{(2)}(e) + 2e$	الثابت كيلو مسعر $M^{(9)}(e) - e$	نصف القطر (١)		التركيب النظري	خواص في الفضة	وزنه النظري	العنصر
					مساهمي	أجنبي				
١٠٠	٢٢٠٠	٢٢٢٢	١٠٠٠٠	٨٧٠	٠.٨٢	* ٢٢١ [He] 2e, 2e	١٠.٨١	١٠.٨١	١٠.٨١	هيدروجين
٢٢٧	٢٦٠	٢٢٧٠	١٠٢٦	٢٦٠	١.٢٠	٠.٥٢ [Ne] 3e, 3e	٨.١٢	٨.١٢	٨.١٢	نيتروجين
٢٠٧	٢٠	٢٠٩٢	٠.٥٢	٧١٠	١.٢٦	٠.٢٦ [Ar] 3e, 3e	١٠.٢٦	١٠.٢٦	١٠.٢٦	جسيم
١٤٥	١٥٥	٧٢٢٩	٠.٢٢	٦٤٥	١.٢٥	٠.٢٨ [Kr] 4e, 4e	١١.٢٨	١١.٢٨	١١.٢٨	كروميوم
١٤٥٧	٢٠.٢	١١٨٨	* ٢٢٢	٦٦٠	١.٢٥	٠.٢٨ [Xe] 4e, 4e	١٢.٢٨	١٢.٢٨	١٢.٢٨	تاليوم

٦٨٢.٥٧٢

١٠.٨١

* نظراً لأن الأيونات مستقرة وعالية الشحنة تكون هذه العناصر عازلة كهربائية، غالباً لا يوجد في الفيزياء الكيميائية العادية.

* هذه القيمة لـ ٢٠.٢٨ [١٠.٨١] = ٢٢١

ويجدر بنا أن نلاحظ بعض التفاصيل والاستثناءات المرتبطة بهذه التفاعلات. فالألومنيوم عنصر نابت إلى حد كبير في الهواء ، والفصل في ذلك راجع إلى تكوين غطاء واقٍ من الأوكسيد يحول بينه وبين مزيد من التأكسد ، لكن إذا سخن في الأكسجين فإنه يشتعل بمطئقة كمية كبيرة جداً من الطاقة ، على شكل ضوء وحرارة ، (لذا فهو يستعمل في صناعة لمبات التصوير المبرقة) . وإذا عرض مخلوط من الألومنيوم المسحوق وأوكسيد الحديد (III) ، وهو الخليط المدعو ثرميت إلى لهب ، فإن الألومنيوم يختزل أوكسيد الحديد ، وتكون الحرارة الناتجة كافية لصهر الحديد .



ويستخدم هذا الخليط للحام . ويمكن أن تكون فلزات أخرى بنفس الطريقة التي يتكون بها الحديد .

وهذه كلوريدات وروميدات الألومنيوم والجاليوم على شكل جزيئات شائبة مثل Al_2Cl_6 ، وفي يوديد الثاليوم فإن اليود موجود غالباً على شكل الأيون I_3^- بدلاً من ثلاثة أيونات يوديد I^- متفصلة . وهذا يعني أن ثاليوم موجود في حالة التأكسد +١ أي I_3^{+2} .

وعندما يتفاعل ثاليوم مع الأوكسجين والتكبريت على درجات حرارة عالية يظهر بهالة التأكسد +١ ويكون Tl_2O و Tl_2S ، وعن مركبات أكثر أيونية من Tl_2O_3 و Tl_2S_3 التي تتكون في حالة التأكسد +٣ . وهيدروكسيد ثاليوم TlOH قاعدة ثوبية غير امنوتيرية ، ومن الجدير بالملاحظة أن البورون لا يتفاعل مع الحوامض أو القواعد .

وبصورة عامة فإن بورون وثاليوم يظهران أكبر قدر من الشذوذ عن السلوك انعادي لعناصر مجموعة IIIA . فالبورون لا علز بشكل جلي ، والثاليوم يسلك عكس في حالة تأكسد +١ مكوناً مركبات أيونية ، وهيدروكسيدياً قاعدياً .

Boron

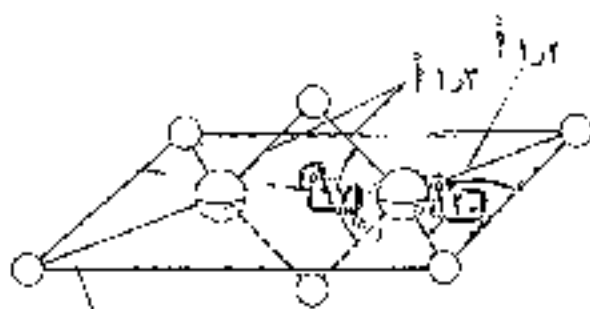
البورون

يتبين من الجدول (١٨) - ١٢ أن البورون عنصر نادر الوجود ، ويوجد غالباً بشكل بوراكس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ، رباعي بورات الصوديوم مشربة مائي ، وهو مادة قلبية ، كما يوجد أيضاً على شكل حامض أورثوبوريك H_3BO_3

الذي يستخدم لاصناع الزجاج المضاد للهب ، ومادة تزجيج الخزف الصيني ، ومادة
المنشاء للطلاء enagrel ويحضر عنصر البورون بالتحليل الكهربائي للاوكسيد
المصهور . غير أن البورون العنصري لا يستخدم عتلى نطاق واسع .

وتعرف هيدريدات البورون باسم بورانات boranes ، وبسيطها B_2H_6 ،
ومنها $B_{10}H_{12}$. وقد لقيت هذه المركبات اهتماما لاسباب عملية ونظريه .
ويصحب تكوين هذه المركبات امتصاص كميات كبيرة من الحرارة ، وهذا يعني
عدم ثباتها بالنسبة للعناصر المكونة لها . كما ان لها حرارة احراق عالية ،
وتحترق مستقرة في الهواء الرطب . وهذه القاعدية انعكاسية نوحى بانها قد تكون
وقودا صالحا للتعواريخ ، لكن لم تثبت فائدتها في هذا المجال .

وكل المحاولات التي بذلت لتحضر BH_3 اذت انى تكوين B_2H_6 ، وهو
تركيب مشابه تركيب الايثان C_2H_6 ، ومع اننا نستطيع تفسير طريقة الربط
في الايثان بسهولة ، لان فيه ١٢ الكترون تكافؤ تكون سبعة روابط تساهمية ،
الا ان من الصعب تفسير الربط في B_2H_6 الذي فيه ١٢ الكترون تكافؤ فقط .
ولكن اذا نظرنا الى بناء جزيء B_2H_6 (الشكل ١٨ - ٥) ملنا نلمس طريقا
للحل .



سطح بحوي ذرتين B ، واربعم ذرات H

الشكل (١٨ - ٥) : بناء ثنائي بوران B_2H_6

في هذا البناء نتع سعة من الفترات في مستوى واحد ، وهي ذرتا بورون واربعم
ذرات هيدروجين ، اما ذرتا الهيدروجين المتقيدان فنتع واحدة منهما فوق هذا
المستوى ، وتقع الاخرى اسفله ، وتكون كل منهما متشرة هيدروجين بين ذرتي

البورون . وهكذا فإن كل ذرة بورون مرتبطة بأربع ذرات هيدروجين واقعة على زوايا مجسم رباعي الأوجه منظم ، لا أن الروابط ليست جميعها متساوية ، إذ يبلغ طول رابطته $B-H$ في القنطرة ١٢٢ را انجستروم ، بينما طول رابطة $B-H$ المتجهة للزاوية ١١٩ را انجستروم . والرابطة الأقصر هي تساهمية عادية ، بينما مكون الرابطة الأطول اقرب الى الرابطة الهيدروجينية . وسعى آخر فان اقتر شائي بوران في الالكترونات عوض بتكوين قنطرة هيدروجينية .

الجدول (١٨ -) بعض هيدرات البورون

الصبغة الخاصة	المركب	الصيغة	درجة الغليان °م
B_2H_{10}	ثنائي بوران	B_2H_6	٩٣ -
	خماسي بوران ٩	B_5H_9	٥٨
	عشاري بوران ١٤	$B_{10}H_{14}$	٤١٣
B_6H_{12}	رباعي بوران	B_6H_{10}	١٦
	خماسي بوران ١١	B_5H_{11}	٦٥
	عشاري بوران ١٦	$B_{10}H_{16}$	

أما البورات ذات الوزن الجزيئي العالي فليست مظهرات من BH_3 .
 فكما يبين من الجدول ١٨ - ٤ فان نسبة بورون هيدروجين تدفّر ضخماً كبيراً .
 فمثلاً هناك مركبان بكل منهما ٥ ذرات بورون ، لكن بأحدهما سبع ذرات هيدروجين وفي الآخر إحدى عشرة ذرة . كما أن تركيب هذه البورات أكثر تعقيداً من تركيب ثنائي بوران ، إلا أن وجود تناظر هيدروجينية عام فيها كلها .
 ويكون البورون مع النيتروجين مركبات غريبة فذكرنا بناء الجرافيت والماس والنترين (انظر الشكل ١٨ - ٦) . فالذا سخن بورون في جو من الامونيا أو النيتروجين تكون نيتريد صلب أبيض صفغته الأولية BN ، وله تركيب مشابه للجرافيت .

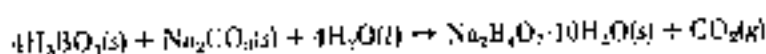
وإذا تم التسخين تحت ضغوط عالية نحول نيتريد بورون الى مركب يدعى

بورازون ذي صلابة عالية ، وتركيب يشبه تركيب الماس .

وإذا عولج ثنائي بوران بالأمونيا فكون مركب نسيبه بالنيزين هو بورازول $B_3N_3H_3$ يدعى أحيانا بالنيزين غير العضوي .

وبعتبر التشابه بين هذه المركبات ومركبات الكربون دليلا قويا على قوة النظرية الالكترونية الحديثة للتكافؤ ، فالبورون والتيتروجين مجاوران للكربون في الدورة الثانية ، والذرات الثلاثة جميعها تستخدم نفس الاغلاك الذريسة لتكوين اغلاك جزيئية . وبالإضافة لذلك فان الرابطة $B-N$ مساوية الكترونيا للرابطة $C-C$ (٣) الكترونات تكافؤ من البورون وخمسة من التيتروجين-مقابل أربع الكترونات تكافؤ من كل ذرة كربون [، فالتشابه إذا برده الى انه تتكون نفس الاغلاك الجزيئية ، وبلا بنفس المقدار في كلا النوعين من المركبات .

وأكثر هيدروكسيدات البورون شيوعا هو $B(OH)_3$ ، المعروف باسم حامض اورثوبوريك ، والذي يكتب عادة H_3BO_3 . وهو حامض ضعيف ($K_1 = 7.3 \times 10^{-9}$) ، كما انه بخلاف هيدروكسيدات عناصر مجموعة IIIA غير امفوتيري . ويمكن تحويله الى بوراكس بالتفاعل مع كربونات الصوديوم ، ويتم ذلك على نطاق صناعي .

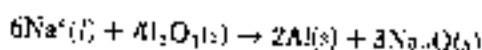


Aluminum, aluminum, everywhere

اكتشف الألومنيوم عام ١٨٢٥ ، وظل حتى نهاية القرن التاسع عشر شيئا غريبا غاليا ، يستخدم لصناعة الحلبي . وقد يبدو هذا الامر غريبا لان النخل في الجدول ١٨ - ٣ يظننا على أن الألومنيوم عنصر متوافر في القشرة الأرضية . وفي الواقع فانه اكثر الفلزات مواترة ، اذ يدخل في تكوين معظم انواع الصخور والطيني على شكل سيليكات منها فليسيار $KAlSi_3O_8$ وكنوليسن $H_4Al_2Si_2O_7$. ويوجد ايضا على شكل بوكسينت وهو الومينا المائية $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. ومن هذا الأخير يستخلص الألومنيوم صناعيا .

ومنذ اوائل ايام اكتشافه ، عرف ان 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 بالتخليط الكهربائي ، لكن هذه المحاولات باءت بالفشل .

وحني عام ١٨٦٦ كان الألومنيوم يحضر بإختزال الأوكسيد بالموديوم .

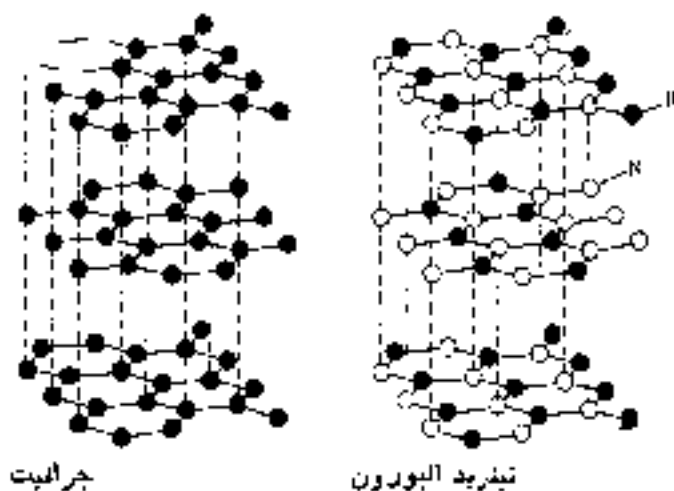


وتنظر 'لأرماع بكاليب الصوديوم نفسه وخطورة استخدامه ، فإن أسعار الألومنيوم طالت عالية ، والذات الرئيسي للألومنيوم هو الألومينا وهو أكسيد ألوميني يذوب في المحامض أو في القواعد . غن أن التحليل الكهربائي للمحاليل المائية الناتجة يعطي الهيدروجين على القطب السالب والأوكسجين على القطب الموجب ، أي أن العملية تؤدي لتحليل الماء . ومن الواضح أنه للحصول على الألومنيوم يجب تحليل الأوكسيد النقي المصهور ، فإذا عرفنا أن هذا الأوكسيد ينصهر على درجة ٢٠٥٠°م ارتكنا صعوبة ذلك من الناحية العملية ، ذلك أن العملية تتطلب كميات كبيرة من الوقود ، كما أن المواد اللازمة لتحقيق ذلك محدودة ومكلفة (الفولاذ ينصهر بحد ٢٠٠٠°م) .

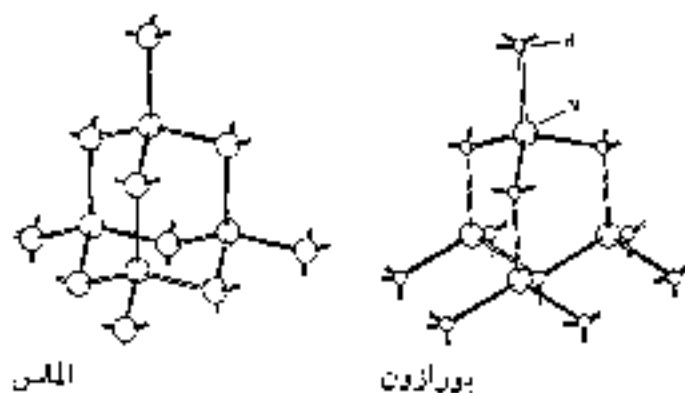
وفي عام ١٨٨٦ توصل شابان هما بول هيرولت الفرنسي وشارل هول الأمريكي ، دون اتصال بينهما ، إلى الحل الذي يكن في إذابة الألومينا في أحد خامات الألومنيوم التي تنصهر على درجة أقل ، وهو كريوليت Na_3AlF_6 . ينصهر كريوليت على ١٠٠٠°م ، كما أنه أبوي لذلك فإن مخلوطا مصهورا منه ومن بوكسيت يتحلل كهربائيا ويعطي الألومنيوم .

ومنذ الملاحج الرئيسية لطريقه هيرولت - هول من الشكل ١٨ - ٧ . يستخدم وعاء من حديد الصلب مبطن بطبقة نطا سالبية ، يشا بكون انقطب الموجب من قضبان كبيرة من الجرافيت تدلى داخل مصهور $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$ ويكون الألومنيوم النقي على القطب السالب ، ويهبط إلى القعر ، ويسحب من مخرج خاص . وقد أدى اكتشاف هذه الطريقة إلى تحويل الألومنيوم إلى مادة متوايرة ، وأدى ذلك إلى هبوط سعره من ١٢ دولارا إلى ٢٥ سنتا لكل باوند .

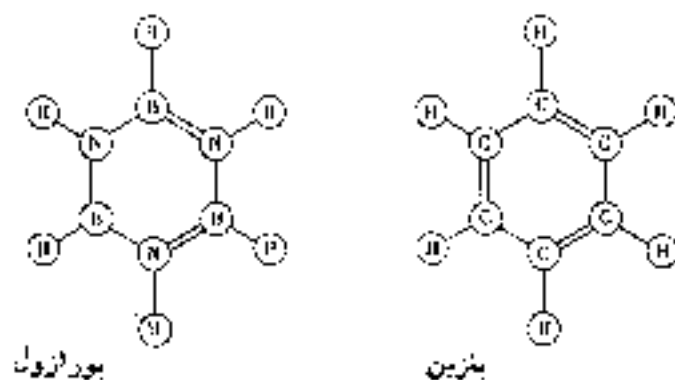
للألومنيوم خواص كثيرة جذابة . فهو رخيص ، متوافر مقاوم للتآكل ، ومطهره جميل . كما أن كثافته منخفضة ، وتوصيله الكهربائي عال ، وإذا سبك مع كميات قليلة من النحاس أو فلزات أخرى اكتسب صانة تجعله منافسا للفولاذ . لذلك فإن الألومنيوم حل محل الفولاذ والنحاس والخشب في استعمالات كثيرة ، ابتداء من أسلاك توصيل الكهرباء إلى علب البطاريات . وتستند على مدى



(أ) مقارنة بين الجرافيت وتيفريد البورون



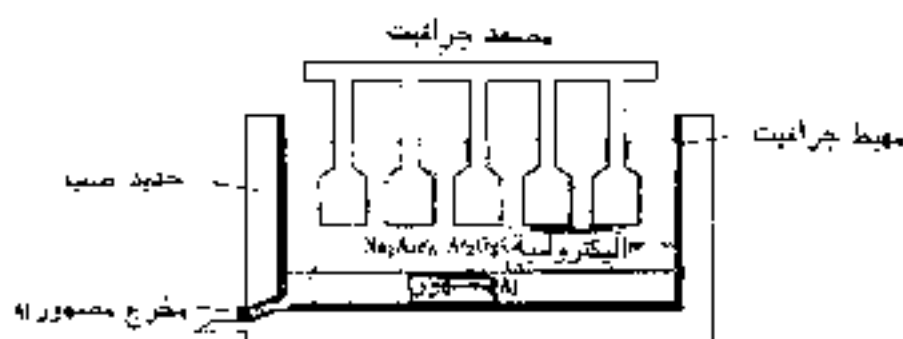
(ب) مقارنة بين الماس والبورازون



(ج) مقارنة بين البورازول والبنزين

الأنساق (١٨ - ٦) : مركبات البورون التيفريدية تشبه مركبات الكربون

استخدامه من ادراكنا بأن الولايات المتحدة تنتج منه مستويا ثلاثة ملايين طن ،
ولا شك أن انتاجه على في العالم بوجه عام ،
وحيث أن الألومنيوم يدخل في كل صناعة رئيسية تقريبا ، فإن مستوى انتاجه
في بلد ما يؤثر على القوة الاقتصادية لهذا البلد .



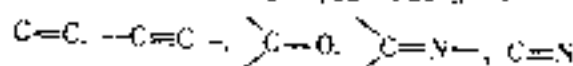
المشكل (١٨ - ٦) طريقة هول وهيرولت

١٨ - ٦ مجموعة كربون - سليكا ، مجموعة (١٤)

THE CARBON-SILICON FAMILY, GROUP IVA

أدت دراسة كيمياء الكربون - الكيمياء العضوية - أكثر من غيرها إلى
تصديق مهمنا لطبيعة الروابط الكيميائية . كما أننا نجد أن نصف كيميائي العالم
هم من المختصين بالكيمياء العضوية ، ويصرفون أوقاتهم في تحضير ودراسة مركبات
جديدة للكربون . وتعود كثرة وتنوع مركبات الكربون إلى صفات لمريدة 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 متساركا في روابط زوجية وثلاثية :



ويؤدي التنوع في المجموعات التي يمكن أن نتصل بالهيكل الكربوني الى عدد هائل من مركبات ذات خواص كيميائية وفيزيائية متميزة . ومع أن الكربون ليس ارفع العناصر ، الا انه يوجد بكميات كبيرة مركزة على شكل نقي أو في مركبات ، وقد استعمل الجرافيت كصمغ أو كزئود منذ ١٥٠٠ سنة على الأقل ، وفي الحقيقة من الاسم مشتق اصلا من كلمة يونانية معناها « يكتب » . وينتشر الكربون في عدد كبير من بقاع العالم على شكل جرافيت وصحم ، منه نوع فحم انتراسيت الذي يخترق على ٩٠٪ كربون ، وفحم طري فيه ٦٠ — ٧٠٪ وهو ذو قيمة عالية . واهم مركبات الكربون الرئيسية في الطبيعة حجر الجير والبترول والغاز الطبيعي .

والسليكون هو ثاني العناصر توافرا في القشرة الأرضية ، ولكنه يوجد في مركبات فقط ، نتجد أن معظم الصخور 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 الجياد .

والجرمانيوم أقل عناصر مجموعة IVA توافرا ، ويحصل عليه من خامس حرمانيت ، وهو كبريتيد للحديد والتحاس والجرمانيوم ، ويوجد بكميات هامة في جنوب امريكا . ويحصل على الفلز أيضا من بقايا استخلاص الفخارصين والرمال من خاماتها . واهم استعمالات الجرمانيوم عمل تشباه الموصلات للمسابات المستخدمة في الاجهزة الالكترونية ، وهي التي حلت محل المعاملات المعروفة .

عرف القصدير والرمال واستخدما منذ الألف السنين ، وقد ورد ذكرهما في الكتب القديمة ، وكان اترياء الرومان يستعملون اوعية للطبخ مصنوعة من الرمال ، لانها تعطي الطعام مذاقا حلوا (يرجع السبب في ذلك الى استتات الرمال $Pb(C_2H_3O_2)_2$ المسماة سكر الرمال لحلاوتها) . وفي المدينة فإن معظم مركبات الرمال سامة ، وهناك آراء تقول ان هذا التقليد أدى الى تسمم طبقة القادة والزعماء بشكل عام مما اسهم في سقوط الامبراطورية الرومانية .

استخدم القصدير في صناعة انواع البرونز في بلاد فارس قبل الميلاد بثلاثة آلاف سنة ، وقد وجدت أدوات وعدد واسلحة وقطع زينة للبيوت مصنوعة منه .

الجدول (٨-١) : بعض خواص عناصر مجموعة ٤A

العدد الذري	الرمز الكيميائي	الاسم	الوزن الجزيئي	النوع	التركيب البللوري	نصف القطر (Å)	كثافة (g/cm ³)	جهد الأيونisation (eV)	الذوبانية	درجة انصهار (°C)	درجة غليان (°C)
١٢	Mg	المغنيسيوم	٢٤.٣٠٥	فلز	كعبي	١.٦٠	١.٧٤	٧٣٨	غير قابل للذوبان في الماء	٦٤٨	١٢٥٠
٢٠	Ca	الكالسيوم	٤٠.٠٨	فلز	كعبي	١.٩٧	١.٥٥	٩٠٠	قابل للذوبان في الماء	٨٤٢	١٤٨٤
٢٨	Sc	اليتريوم	٤٤.٩٦	فلز	كعبي	١.٩٧	١.٥٥	٩٠٠	قابل للذوبان في الماء	١٥٣٥	٢٨٣٥
٣٨	Sr	السترونشيوم	٨٧.٦٢	فلز	كعبي	٢.٤٨	١.٢٦	٥٠٠	قابل للذوبان في الماء	١٠٨٣	١٣٨٢
٥٨	Ba	الباريوم	١٣٧.٣٣	فلز	كعبي	٢.٦٨	١.٠٠	٢٠٠	قابل للذوبان في الماء	٨٥٠	١٢٨٠
٨٨	Ra	الراديوم	٢٢٦.٠٢٥	فلز	كعبي	٢.٦٨	١.٠٠	٢٠٠	قابل للذوبان في الماء	٨٤٠	١٢٨٠

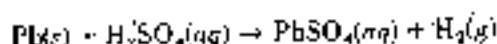
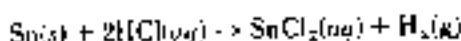
* الخرجات
* الخرجات

ويتم استخلاص القصدير الآن من خام كاسيترايت ، SnO_2 المتوافر في بوليفيا ، بينما يستخرج الرصاص من خام جالينا PbS .

Chemical behavior

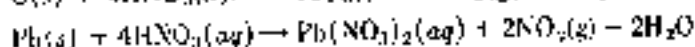
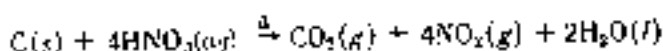
السلوك الكيميائي :

تتدرج خواص عناصر هذه المجموعة من اللانثانات إلى الفلترات ، ويضع هذا من النظر إلى الخواص المدرجة في الجدول ١٨ - ٥ ، فالكروم والسليكون لامتزات كما تؤكد خواصهما الكيميائية والطبيعية ، والجرمانيوم شبه فلز ، بينما القصدير والرصاص فلزات . وكما هو متوقع فإن المقاومة الكهربائية للكروم والسليكون عالية جداً ، بينما هي منخفضة للقصدير والرصاص ، ويترسب في ذلك الجرمانيوم . كذلك يتصعب التدرج من دراسة تفاعلات هذه العناصر ، فالكروم والسليكون والجرمانيوم لا يثائر بالخواص المخففة غير المؤكدة ، لكن القصدير والرصاص تلك كالفلزات وتطلق الهيدروجين .

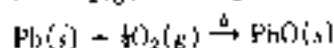
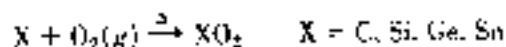


ونلاحظ أن للعنصرين الفلزيين في هذه المجموعة حالة تأكسد ثابتة هي +٢ ، بالإضافة إلى حالة التأكسد +٤ .

وبتأكسد الكربون نحافظ الفيريك المركز لتكوين ثاني أوكسيد الكربون الجزيئي ، بينما بتأكسد كل من القصدير والرصاص بنفس انحاض لتكوين أملاح أيونية .

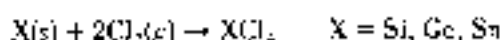


وفي وجود كمية وافرة من الأوكسجين تفاعل جميع عناصر هذه المجموعة لتكوين ثاني أوكسيد العنصر ما عدا الرصاص الذي يكون أوكسيداً أدنى ، مما يتفق مع صفته الفلزية البارزة .



وناقى أوكسيد الكربون وثاني أوكسيد السيليكون أكاسيد حامضية ، بينما أكاسيد العناصر السلبية أمفوتيرية .

ونلاحظ سلوكا مشابها لدى تفاعل عناصر المجموعة مع الهالوجينات التي تشبه الأوكسجين في أنها عوامل مؤكسدة قوية .



ولا يتحد الكربون مباشرة مع أي من الهالوجينات عدا الفلور الذي يكون كما أن الرصاص يظهر طبيعته الفلزية يتكوّن هاليدات أيونية منسل مع أنه يشذ عن ذلك مع الفلور حيث يكون مركبا تساهميا هو رباعي فلوريد الرصاص .

الهيدريدات : Hydrides

من الطبيعي أن نوقع أن يكون السلوك الكيميائي لعناصر مجموعة IVA مشابها لكيمياء الكربون ، لذلك غدت كان من أحلام كثير من الكيميائيين أن يتمكنوا من تحضير مركبات متماثلة للالكانات والالكينات والكحوليات والذوائض الكربوكسيلية وغيرها يأخذ عنها 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_4H_{10} ، وأعلى مركب متماثل للجرمانيوم هو Ge_4H_{10} بينما يكون القصدير والرصاص هيدريدات بسيطة مثل PbH_2 و SnH_4

كما يبدو أن القدرة على تكوين روابط مزدوجة أو ثلاثية محصورة في ذرات الكربون ، فلم يتم تحضير مركبات متماثلة للأيثيلين والاسيتيلين .

وبخلاف الألكانات فإن هيدريدات العناصر الأخرى تغدو غير ثابتة كلما ازداد الوزن الذري ، فنجده أن SnH_4 و PbH_4 تتفكك عند 150° و - 10° م على التوالي .

وبالإنسافه لذلك فإن هذه الهيدريدات تشتعل بسرعة في الهواء وتنبه بسرعة في جو رطب . وهكذا يبدو أن وجه الشبه الوحيد بين الألكانات وهيدريدات العناصر الأخرى يتحصّر في الصيغة العامة وهي M_nH_{2n+2} .

لقد درسنا معظم كيمياء هذا العنصر الحيوي في الفصلين ١٥ و ١٦ . كما أن تركيب شكله 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 لوتسائتييه يوحى بأن بالإمكان تحويل الجرافيت إلى ماس باستخدام ضغط عال .

جرافيت = ماس
٢٢٦ ٢٥١ الكثافة (غم/سم^٣)

وفي عام ١٨٩٣ قام هنري موانسان بتطبيق هذا الاقتراح بطريقة مبتكرة ، وذلك بخلط قطع صغيرة من الجرافيت النقي مع حديد معصور وقبريده بسرعة بغمسه في ماء بارد . وعندما أذاب الحديد بإضافة حامض حصل على سائل صغيرة تكونت بقليل انتقل السريع للحديد الذي ولد الضغط الكافي لأحداث التحول . ويصنع الماس الآن في جهاز يستطيع أحداث ضغط مقداره ١٠٠٠ جـمـوي . ويستعمل الماس الناتج بهذه الطريقة لعمل أجزاء الآلات الثقيلة والقاطعة .

يتم متوياً إنتاج مئات الملايين من أطنان حجم الكوك بالقطر الإثنائي للمقسم الطري . وهذه الطريقة تقتصر في تحميص الفحم بحزل عن الهواء فتتبختر الأجزاء المتطايرة ويتبقى حجم الكوك . والمواد المتطايرة مهمة وقيمة ، ومنها الأمونيا وغاز الاستصباح وطران الفحم الذي تستعمل منه مواد لصناعة الإسباج والبلاستيك والمطاط والمنفجرات . ويستخدم معظم الكوك عابلاً مختزلاً في أعمال تنقية المعادن ، ويذهب أكثر من ثمانين بالمائة منه لفتح الحديد الصلب . ويستعمل قسم من الكوك كوقود لإدارة التوربينات الضخمة في محطات توليد الكهرباء . لذا فإن الكربون عنصر لا غنى عنه في المجتمع الحديث ، فلهذا نستخدمه لإنتاج الفولاذ والكهرباء وهما من أهم السلع الضرورية .

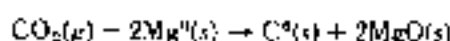
ثاني أكسيد الكربون ، حمض الكربونيك والكربونات :

Carbon dioxide, carbonic acid, and the carbonates

يوجد ثاني أكسيد الكربون في انجو بنسبة ٠.٣٪ فقط من ناحية الحجم، لكنه ابعد من أن يكون عديم الاعمه . فثاني اوكسيد الكربون والماء هما الخليتان لعملية التركيب الضوئي التي تحدث في بلاستيدات النبغات 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 تلبنة ، جعلت تركيز ثاني اوكسيد انكربون الجوي ثابتا . لكن ، نتيجة لغزو وانتشار المناخات الدافئة ، والنقل الجوي ، وانتشار السيارات ، فان تركيز ثاني اوكسيد الكربون أخذ في الازدياد ، لكنه لم يصل بعد الى مستوى الخطورة .

وثاني اوكسيد الكربون غاز عديم اللون والرائحة ، اكدف 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 .



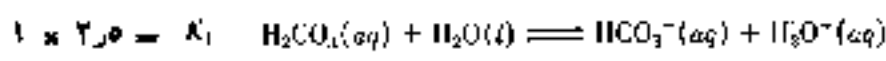
ويذوب ثاني اوكسيد الكربون قليلا في الماء ، ويكون محلولاً حامضيا يمكن أن يعزى اثره لتكون حامض الكربونيك .



ويمكن ان نذيب كميات اكبر من ثاني اوكسيد الكربون بزيادة ضغطه ، وهذا هو اساس التحضير الصناعي للمشروبات الغازية . وحيث ان الدرجة الحرجة لثاني اوكسيد الكربون هي ٣١°م ، فانه يمكن اساقفه على درجة حرارة الغرفة. فاذا دمع السائل خلال فتحة ضيقة يتبخر حالا . وحيث ان المصطبة سريعة جدا فان الحرارة اللازمة للتبخر تستمد من ثاني اوكسيد الكربون نفسه ، فتؤدي

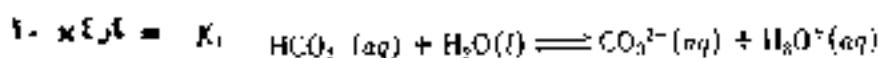
عملية التبريد السريعة لتكثيف البخار إلى سائل يدعى الثلج الجاف . ويكون درجة الحرارة - ٧٨ م عند ضغط جوي واحد ، لذا فهو أبرد كثيرا من الثلج العادي . وحيث أنه يتسامى ولا ينصهر ، فإن له ميزة كبيرة كمادة للتبريد . وحامض الكربونيك ضعيف يتأين على مرحلتين مكونا أيونات بيكربونات و كربونات .

خطوة ١ :



أيون بيكربونات

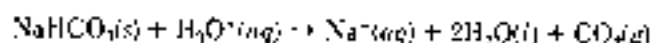
خطوة ٢ :



أيون كربونات

ولاملاح بيكربونات وكربونات أهمية كبيرة ، ونجد أن كربونات الفلزات القلوية تخطئ 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 أهم القواعد المستخدمة في الصناعة .

وبيكربونات الصوديوم NaHCO_3 أحد مكونات مسحوق الخبز الذي يكون قطاعات من CO_2 في المعجنات أو مخلوط الكعك مما يحسن شكله ومذاقه . ويتكون ثاني أكسيد الكربون في المسحوق بتفاعل البيكربونات مع حامض غير سام مثل خلص الطرطريك .



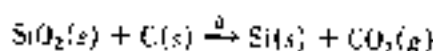
Silicon

السيليكون :

يختلف العنصر الثاني في مجموعة IVA اختلافا جوهريا عن الكربون ففي حين أن أهم جزيئات كيمياء الكربون هي تكوين السلاسل ، فإن أهم مميزات كيمياء السيليكون هي تكوين سلاسل بالاشتراك مع عنصر آخر . فمعظم مركبات

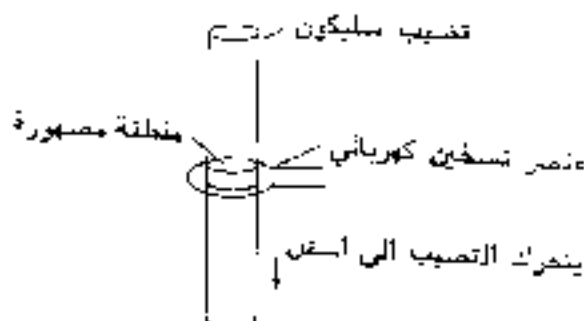
السليكون يشترك فيها الأوكسجين ، وتركيبها الاسمي عبارة عن سلسلة من ذرات سليكون وأوكسجين بالتبادل .

والسليكون مادة ملئة فاسية هشة ، لونها رمادي ، ولها بريق معدني خفيف . ويتبلور السليكون على طريقة بنورة الماس ، وله مقاومة كهربائية عالية . وغو ، مثل الكربون ، غير نشط على درجات الحرارة العادية ، ويصرف كلافز . ويمكن تحضير السليكون باختزال ثاني أوكسيد السليكون (السليكا) باستخدام الكربون أو فلز نشيط اتصديوم والمغنيسيوم . والطريقة الصناعية هي تسخين مع الكوك في فرن كهربائي



وحيث ان معظم استهلاك السليكون في صنع سائك الفولاذ ، فان معظم السليكون يحضر باختزال مخلوط من السليكا وخلم الحديد . ولانتاج سليكون نقي يجب الحرص في ضغط نسبة السليكا لفحم الكوك ، فإذا راعت نسبة الكوك تكون كربيد السليكون SiO_2 (كلوريندم) وهو مادة ناسية جدا تستخدم كمادة حلكة ، بينما اذا قلت نسبة الكوك فان السليكون الناتج يكون ملوثا بالسليكا .

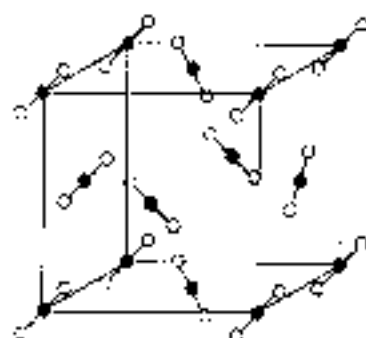
وقد وجد ان السليكون يكون ملوثا بآثار ضئيلة حتى في شروط مبسطة بدقه ولذلك فإن السليكون اللازم لصناعة اشباه الموصلات ، حيث نلزم درجة فائقة من النقاء ، يتق بطريفة خاصة تفهم نغاميلها بالرجوع للشكل ١٨ - ٨ . يمرر طبقه منصهرة ببطء شديد خلال انبينة المراد تنقيتها ، فتتبل اشوائب



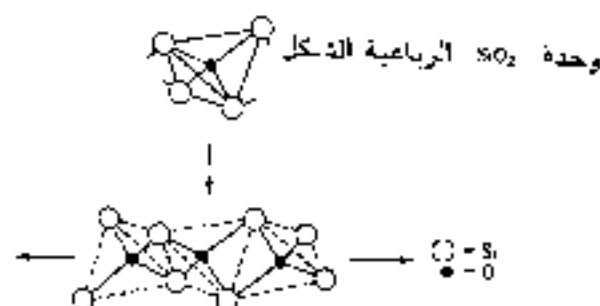
الشكل (١٨ - ٨) في التصفية الطبقة نوبل الشوائب الى التجمع في المنطقسة المذوبة عندما تنحرك الى أعلى لؤاسفل التضيق .

للتجصع في المنطقة المضمورة . لذلك فان عدة عمليات من هذا النوع تؤدي للحصول على سليكون نقاوته ٩٩.٩٩٩٩٩٩٪ .
اذا استثنينا استخدام السليكون في انتاج الفولاذ والترموسفور فاننا لا نجد له استعمالات اخرى مهمة .

ويختلف ثاني اوكسيد السليكون SiO_2 وثاني اوكسيد الكربون CO_2 الى درجة لا ندرجها في اوكسيدات عنصرين ينتميان لمجموعة واحدة . ينصهر CO_2 على $- ٥٧$ م° بينما يتحيز SiO_2 عند ١٧٠٠ م° . بينما يتكون ثاني اوكسيد الكربون الصلب (الثلج الجاف) من جزيئات محدودة حطية 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 عبرة عن بلورة من اشكال رباعية مكنفة .

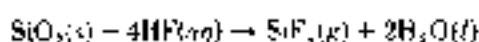
الشكل (١٨ - ٩) : مقارنة بين التركيب البلوري لـ CO_2 و SiO_2 .

في السليكا مرتبطة تساهمياً بأربع وحدات أخرى مماثلة تُسمى زوايا مجسم رباعي
الأوجه منتظم tetrahedral بحيث تقع على كل زاوية ذرة أكسجين
الشكل ١٨ - ٩ ب ،

وأكثر أشكال السليكا انتشاراً هو كوارتز الذي يحدد فيه الترتيب السابق
في اتجاهات ثلاثة دون حد . وهكذا فإن السليكا يكون بلورات لها تركيب بلورة
الماس ، بينما يكون ثاني أكسيد الكربون بلورة ترتبط فيها الجزيئات المنفصلة
بقوى فان دير فال .

ويرجع الاختلاف الحاد بين الأوكسجين إلى عجز ذرة السليكون عن تكوين
روابط ثنائية ، فهي بحاجة للارتباط بأربع ذرات أكسجين لتكمل إلى التركيب
الالكتروني للغاز الخامل ، بينما يستطيع الكربون أن يصل إلى هذا الوضع
بالانصال بذرتين من الأوكسجين فقط ، وذلك باستغلال الروابط المزدوجة لتكوين
جزيئات منفصلة خطية هي $O=C=O$.

والسليكا خامض ، ولا يتفاعل مع الأحماض باستثناء HF الذي يتفاعل معه
ليكون SiF_4 ، وهذا التفاعل هو الأساسي في خدش سطح الزجاج بقسو
الحفر .



ويتفاعل SiO_2 مع القواعد القوية ليعطي سليكات .

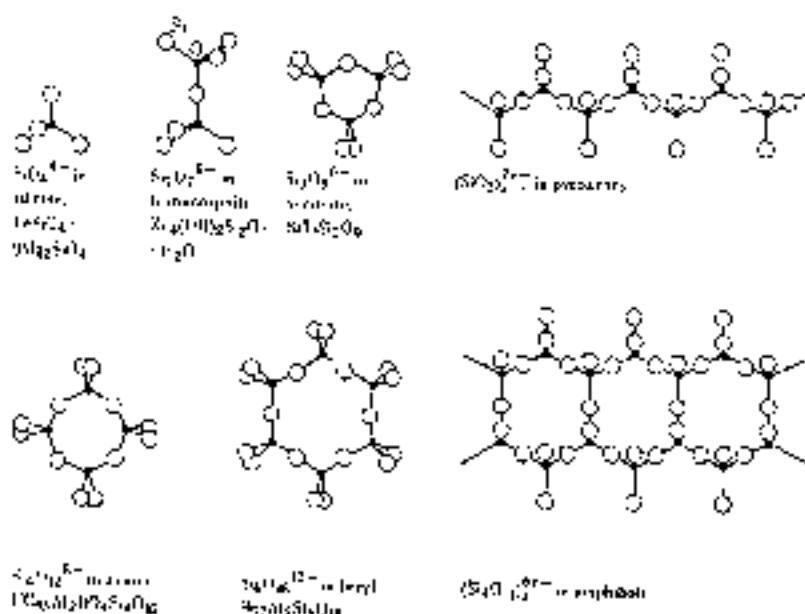


وتتألف معظم المواد المخترية في غشرة الأرض من سليكات الفلزات المائية،
وجميعها تحتوي على أيون SiO_4^{4-} المسمى سليكات أو بولي سليكات . وهذه
الأيونات ذات تركيب رباعي ، ويمكنها الارتباط بطرق متعددة لتعطي الأعداد
الكبيرة من المعادن المخترية على سليكات . وبعض هذه المعادن يحتوي على
أيونات منفصلة ، وبعضها يحتوي 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) .

وأهم استعمال للسليكا هو صناعة الزجاج . فالزجاج اللين المستخدم عادة



(أ) أيونات السيليكات السالبة
المتواجدة في حاميات السيليكات .

(ب) سلاسل عملاقة من أيونات
ر السيليكات السالبة المتواجدة في
بعض خامات السيليكات .

الشكل (١٨ - ١٠) : تركيب السليكا والأيونات السالبة المتعددة السيليكات

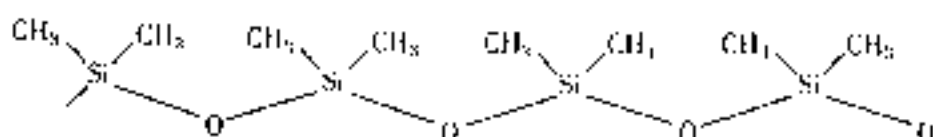
للتوائف يعمل بصهر السليكا مع Na_2CO_3 و CaCO_3 ، وتكون النتيجة تكون
مخلوط من سيليكات الصوديوم والكالسيوم .

والزجاج اللين يتأثر بالقلويات ، ولأن معامل تمدده عال ، فإنه يتكسر إذا
تعرض للحرارة فجأة ، ولذلك لا يمكن استخدامه في العسرن ، ولا للأغراض
الصناعية ولا للأجهزة المخبرية . ولتلبية هذه الاحتياجات الأخيرة يستخدم زجاج
بإيركس أو زجاج آخر مماثل يصنع من SiO_2 ، Al_2O_3 ، B_2O_3 .

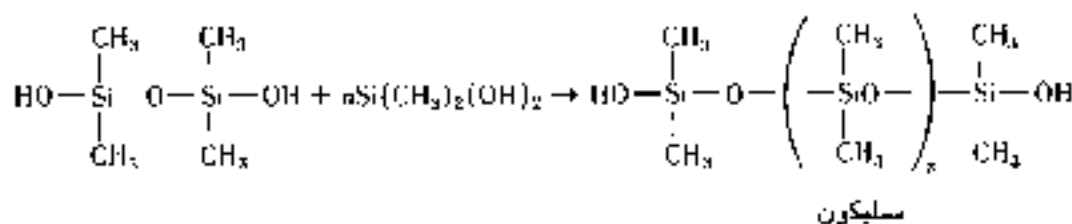
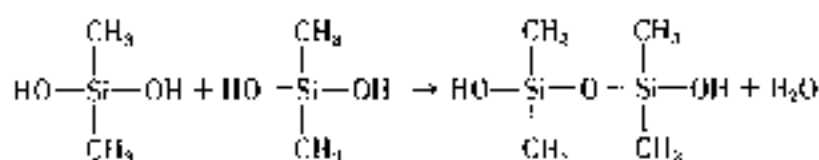
والزبوليت بولي سيليكات متعددة التركيب ، وفيه ذرات الألومنيوم ٢ هـ . يمكن
معظم ذرات السليكون (٤ هـ) ، مولداً غان هيكله العام يحمل شحنات سالبة ،
وقتم معادلة هذا الفرق باحتذاب أيونات موجبة . فإذا مرر في زيوليت محلول

لحلي مركز فان هذه الايونات الموجبة مستبدل بآيونات صوديوم ، اي نحصل عملية تبادل آيوني . وهذه القدرة على التبادل الايوني تجعل زيوليت مهماً لمعالجة الماء العسر الذي يحتوي على تركيز عال من آيونات الكالسيومومغنيسيوم الذي يكون مع الصابون طفأة غير ذائبة . فلذا يمر الماء العسر خلال زيوليت استبدلت بآيونات الكالسيوم والمغنيسيوم و آيونات الصوديوم وتنتج الماء اليسر . والسبب في ذلك ان الاحماض العضوية في الصابون تكون املاح صوديوم ذائبة ، فلا تكون طفأة .

وحدات الرباطة $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ تجاه اتر الحرارة والمواد الكيميائية هو سر الخواص المرغوبة للمواد المرونة بنم سليكونات ، او البولي سليكات العضوية . وفي هذه المركبات سلاسل عملاقة من ذرات Si و O بالتبادل ، وتحتل السلسلة مجموعتي ميثيل على كل طرف سليكون .



ويمكن التحكم في طول السلسلة ومدى الرباط العرضي من خضرة سليكونات زيتية او بلاستيكية او مطاطية ، وجميعها ثابتة حرارياً الى حد كبير . ونحضر الهذبات عادة بطورة ثنائي هيدروكسي ميثيل سيلان ، ونشأ الروابط العرضية بين السلاسل اذا ادخل مع الخليط قليل من ثلاثي هيدروكسي ميثيل سيلان .



لجدول (١٨ - ٦) بعض عناصر مجوعة (١٥) - ٢٩

المتنصر	الوزن الذري	بالوزن %	النوكليد الايزوتوبي	نصف القطر القساضي (fm)	طاقة التأيين الاولى (كيلو إلكترون)	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$	درجة تجمده $^{\circ}\text{C}$	الاختلاف في الوزن / اسم (للوزن الصليبية)
دوجين ^{10}B	١٠.٨١	١٩.٩١	^{10}B 24, 20	- ٧٤	٢٢٤	—	٢١٠ —	١٩٦ —
بريق ^{10}Be	١٠.٠١٢٨	١٨.٠١	^{10}Be 3٥, 30	١٠	٢٤٣	٤٤٦	٢٨٠	١٨٢
سكوت ^{10}Li	١٠.٠٠٥	٥.٠٠	^{10}Li 30, 25, 20	١٢.١	٢٢٦	٦١٥	٨١٤	٥٧٣
سكوت ^{10}He	١٠.٠٠١	١.٠٠	^{10}He 5٢, 50	١٤.١	١٩٩	١٣٠	١٢٨٠	٦٢٨
سكوت ^{10}H	١٠.٠٠٠٢	٢.٠٠	^{10}H 4٢, 40, 35, 30	١٥.٢	١٦٨	٢٧١	١٤٧٠	٩٨٠

مجموعة نيتروجين - فوسفور ، مجموعة (١٥) (VA)

THE NITROGEN-PHOSPHORUS FAMILY, GROUP VA

كما تحركنا عبر الجدول الدوري ندر البمين نرى تزايد عدد اللافلزات ضمن المجموعة ، نمثلا جميع عناصر مجموعة 1A فلزات ، بينما يشذ بريليوم من مجموعة 17A في أن له بعض الخواص اللافلزية ، ويزداد هذا الاتجاه رسوخا في مجموعات 11A و 11A (يورون - كروم) سليكون ، جرمانيوم) . ونجد أن سلوك عناصر مجموعة VA يغلب عليه الطابع اللافلزي ، ومع أن العنصر الأخير في المجموعة وهو بزموت يعتبر فلزا ، إلا أن مركباته في حالة تأكسده تسلك كمركبات اللافلزات .

والنيتروجين والفوسفور لا فلزات ، لكن الزرنيخ والانتيمون أشباه فلزات والبزموت فلز . وهذا التمييز يتفق مع حقيقة أن العناصر الأربعة الأولى تكون مواد سلبية جزيئية وحداتها N_2 ، P_4 ، As_4 ، Sb_4 ، أما بزموت فيكون بلورة فلزية .

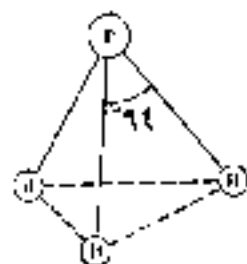
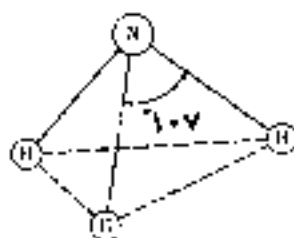
ليست عناصر هذه المجموعة متوافرة جدا (الجدول 1A - 6) ، لكن النيتروجين لا يعتبر نادر الوجود ، وذلك لسهولة الحصول عليه من الهواء الذي يكون حوالي 80٪ منه . والفوسفور هو أكثر عناصر هذه المجموعة توافرا ، ويوجد منتشرا بشكل واسع في القشرة الأرضية على شكل فوسفات صخري $Ca_3(PO_4)_2$ وابنتيت $CaF_2 \cdot Ca_3(PO_4)_2$. والخامات الرئيسية للعناصر الأخرى في المجموعة كلها كبريتيدات مثل Bi_2S_3 ، Sb_2S_3 ، As_2S_3 ، غير أن الزرنيخ والبزموت مثلها مثل النيتروجين يوجدان أيضا بشكل عثمري حر . وحيث أن عدد حالات التأكسد التي تظهرها عناصر هذه المجموعة كبير ، فإن كيمياءها متنوعة ومعقدة ، فالنيتروجين يظهر حالات تأكسد من -3 إلى +5 (الجدول 1A - 7) . وأكثر حالات التأكسد شيوعا في المجموعة هي +3 و +5 التي تتفق مع التركيب الإلكتروني لامتلاك التكافؤ $ns^2 np^3$. وأكاسيد العناصر ذات +5 حامضية ، وكما هو متوقع فإن الحامضية تقل من النيتروجين لبزموت . أما الأكاسيد ذات +3 للنيتروجين والفوسفور والزرنيخ فهي أكاسيد حامضية ضعيفة ، بينما أكسيد البزموت المتقبل قاعدي مما يسدل على أن البزموت يظهر سلوكا فلزيا في حالة التأكسد +3 ، وسلوكا لا فلزيا في حالة التأكسد +5 .

الجدول (١٨ - ٧) : مركبات نيتروجين في حالات تأكسد مختلفة

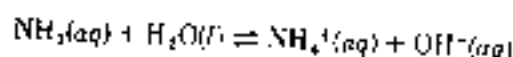
حالة التأكسد	المركب
- ٣	NH_3
- ٣	N_2H_4
- ١	N_2H_2
٠	N_2
+ ١	N_2O
+ ٢	NO
+ ٣	HNO_2
+ ٤	NO_2
+ ٥	HNO_3

الجدول (١٨ - ٨) : هيدريدات ثلاثية لعناصر مجموعة ٥ - ٦ .

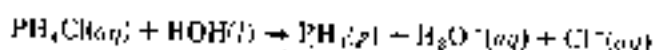
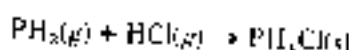
الصفة	الاسم	درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$
NH_3	أمونيا	- ٣٣
PH_3	فوسفين	- ٨٨
AsH_3	أرسين	- ٥٥
SbH_3	ستيبين	- ١٨
BiH_3	بيزموثين	+ ٢٢



ويكون كل من العناصر هيدريدا جزئيه هيمي الشكل . ويبدو هيدريد النيتروجين (أمونيا) شاذا بسبب الزوايا الهيدروجينية (الجدول ١٨ - ٨) بسبب درجة غليانه وحرارة تسعيده المرتفعتان نسبيا ، فانه يستخدم في آلات التبريد ، والامونيا قاعدة قوية نسبيا ، تستعمل البروفونات في وسط مائي .



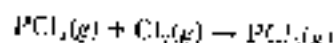
ويتفاعل فوسفين بصورة مشابهة ليعطي ايون فوسفونيوم PH_4^+ ، لكن ذلك لا يحدث في وسط مائي لان الفوسفين كقاعدة اضعف من الماء ، فيكون ايون فوسفونيوم PH_4^+ حامضيا قويا يمنح بروتونا للماء .



وهيدريدات العناصر الأخرى غير شطبية ، وتكاد لا تذوب في الماء ، وهي قواعد ضعيفة جدا . وهي غير ثابتة حراريا ، يؤدي التسخين البسيط الى تفككها 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 $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_3$. وكل من المركبين الآخرين شديد التفاعلية ، وغير ثابت ، لذلك نحن لا نجد في مجموعة VA مركبات مقابلة للالعائات ، وحتى لا نجد مقبلات للبوراتك والسيلانات .

ومن أبرز الفروق بين النيتروجين والفوسفور قدرة الأخير على توسيع مستوى تكامؤد الى ١٠ أو ١٢ الكترون ، بحيث يستطيع تكوين خمسة أو ستة روابط ، مثلا يتفاعل PCl_3 مع Cl_2 ليكون الكلوريد الضمائي .



وبالإضافة لذلك هناك مواد صلبة يوجد فيها الايون PCl_4^- ، وهناك انواع

اخرى من المواد يكون تكافؤ الفوسفور فيها ٥ أو ٦ . ونفس قدرة الفوسفور هذه على اساس اماكن استقلال افلاك d ، ذلك ان تركيبه الالكتروني هو $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4, 3d^0$ اي ان في مستوى التكافؤ خمسة افلاك غير مشغولة ، فيؤدي اشتراكها الى تمكين الفوسفور من توسيع مستوى التكافؤ ليصبح خاسي التكافؤ أو سداسيه .

Nitrogen fixation

تثبيت النيتروجين :

يوجد النيتروجين العنصري على شكل جزيئات N_2 في الجو ، وهو المكون الرئيسي لهواء النفس . وقد سبق ان درسنا الروابط في جزيء النيتروجين ووجدنا ان في الجزيء رابطة ثلاثية ، وهذا يجعله شديد الثبات وخاملا كيميائيا .

ونستغل سفويا ملايين الامطن من الامونيا والنيترات وحامض النيتريك لصنع المتجارات والاسمدة والبلاستيك وغيرها من المنتجات . غير ان كمية النيتروجين المتبت ، اي الموجود في مركبات ، ليست قادرة على مواكبة الاحتياجات الكبيرة للزراعة والصناعة ، لذلك فان تحويل النيتروجين العنصري الى اشكال اكثر غائدة كان من الاهتمامات الاولى للمعلمين في حقول الكيمياء والكيمياء الحيوية .

وفي اشهر طريقتيه صناعيه لتثبيت النيتروجين ، وهي طريقة هابر ، يتفاعل N_2 مع H_2 على درجات حرارة وضغوط عالية لتكوين الامونيا ، التي يمكن عندئذ ان 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 . وعند امارت هذه العملية اهتمام الكيميائيين زمنا طويلا ، وذلك لانها تتم تحت ظروف هائلة . ويمكن ان نتصور الومر الهائل الذي يمكن ان نحققه لو امكننا تقليد البكتيريا على هذه الصورة ، لذلك فان 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 نسخن الغازات إلى ٥٠٠ م ، وتمرر فوق حفاز من الومنيا و K_2O محلوله في حديد مسامي . ويتم تحول ٢٠٪ من المخلوط إلى أمونيا تقفل بالآلة لأن درجة غليانها

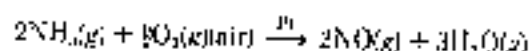


الشكل (١٨ - ١١) عقد على جذور النباتات البقية تحتوي على بكتيريا تثبيت النيتروجين

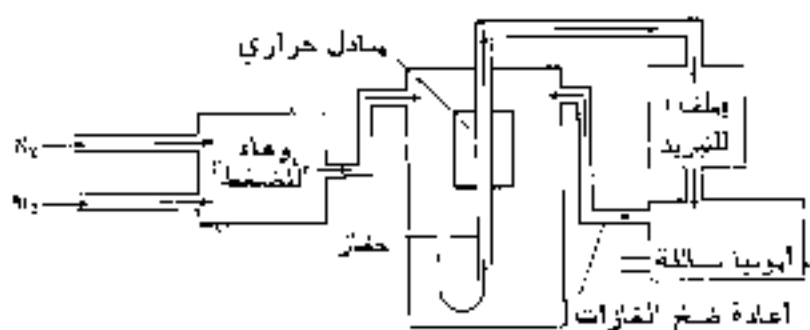
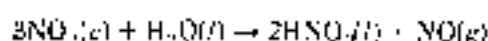
أعلى بكثير من درجات غليان الهيدروجين والنيتروجين ، وتعاد الغازات غير المتفاعلة إلى محيط التفاعل ، أما الأمونيا السائلة فتضخ للتعبئة في اسطوانات مولدية .

ويتم سنويا انتاج عشرات الملايين من الاطنن ، يستخدم الجزء الأكبر منها في انتاج أملاح أمونيوم (نترات وكبريتات وفسفات) لتستخدم كخصبات ، ويستخدم كلوريد أمونيوم في انتاج البطاريات الجافة . ويحول حوالي نصف الأمونيا المنتجة سنويا إلى حامض نيتريك ، ومن ثم نترات أمونيوم ومتفجرات .

ويصنع حامض النيتريك بطريقة أوستوالد : وهي أكسدة الأمونيا في وجود حفاز . تخلط الأمونيا (١٠٪) بالهواء ويسخن المخلوط إلى ٨٠٠ م تحت ضغط ١٠ جو + ويمرر فوق البلاتين . في الخطوة الأولى يتكون أكسيد نيتريك .



ويتأكسد أكسيد نيتريك إلى ثاني أكسيد نيتروجين الذي يذوب في الماء فينتكون HNO_3 ، ثم يعاد أكسيد نيتريك ليكون مزيدا من NO .



الشكل (١٨١ - ١٢) : طريقة هابر

وحامض النيتريك حامض قوي لأنه متاين تماما (١٠٠٪) في المحلول المائي . وهو أيضا عامل مؤكسد قوي يتفاعل مع الفلزات التي لا تذوب في حمض الهيدروكلوريك في الأحماض . وبالإضافة لاستخدامه كمصدر للنيترات المستعملة كخصبات فإنه يستخدم لإنتاج الأمبلاغ .

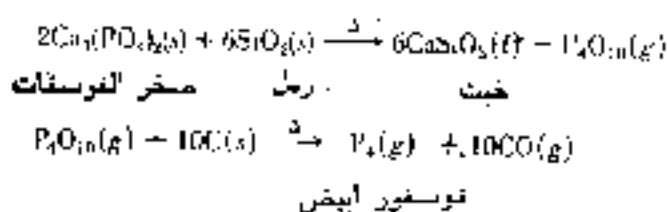
Phosphorus

الفوسفور :

يوجد الفوسفور العنصر في إحدى عشرة صورة ، ولكن أكثرها شيوعا الفسفور الأبيض والفسفور الأحمر والفسفور الأسود ، حضر المشينغلسين بالكهرباء في البداية الفوسفور الأبيض من البسول ، وعجفوا له هذه

المادة التي تنويع في الغلام ، وتشتمل على تليها في الهواء ، وبقيت طريقته بحضيرة
 سرا بهرصون عليه ، التي ان اثارته هذه المادة اهتمام روبرت بويل الذي نشر
 طريقة لتحضيره وسماه باسمه الذي اشتقه من اصل يوناني بمناه * بحبسـل
 الضوء » .

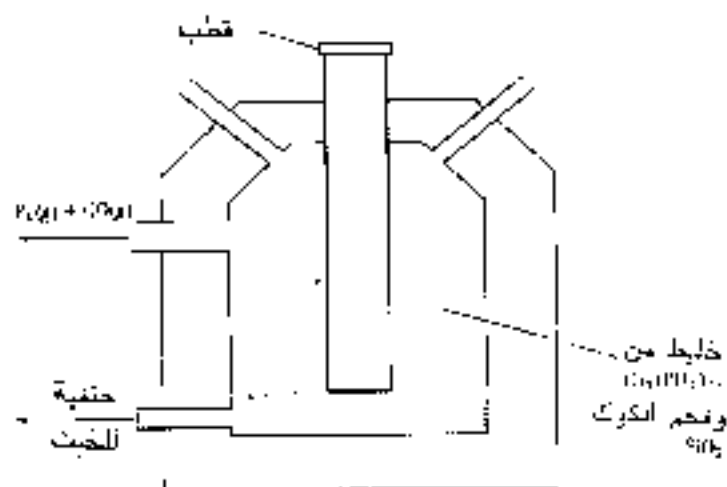
والفوسفور على صورة فوسفات ذو أهمية بالغة للكائنات الحية . فقد مر
 معنا ان DNA الجزيء الحامل للمصفات الوراثية والموجود في نواة الخلية مكون
 من سلسلة عملاقة من سكر وفوسفات ، ومثل هذا نجده ايضا في جزيئات انواع
 RNAs . كما ان ثلاثي فوسفات ادينوسين (ATP) يدخل في اهم عملية لتقليل
 الطاقة داخل الخلية . والفوسفات مهمة ايضا كمادة بناء في العظام والاسنان .
 ويصنع الفوسفور الابيض باختزال الفوسفات الصخري بالكوك في وجود
 الترمل في فرن كهربائي عند 1500 م (الشكل 18 - 19) . ويتم في التفاعل
 تحول الفوسفات الصخري الى خبث هو $CaSiO_3$ ، يضح من اسفل الفرن ،
 و P_2O_5 يصعد خلال نحم الكوك ويتم اختزاله الى فوسفور .



ويخرج الفوسفور الابيض وأول اوكسيد الكربون من الفرن الكهربائي على
 شكل غازات ، ويتم تكتف الفوسفور الابيض ويخزن تحت الماء لمنعته من
 الاشتعال .

ومن الجدير بالملاحظة ان الفوسفور الابيض مكون من جزيئات رباعية
 لها شكل هرمي ، بحيث ترتبط ذرة فوسفور بثلاث ذرات فوسفور اخرى ،
 فيكون الجسم الرباعي الالوجه منتظما (الشكل 18 - 19) .

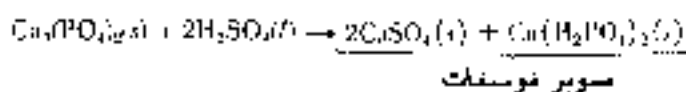
ويستمر هذا الترتيب الهندسي عندما يتفاعل P_4 لتكوين اوكسيد فوسفور
 (III) واوكسيد فوسفور (V) اي P_2O_3 و P_2O_5 ففي الاول تتخذ
 ذرات الاكسجين مواضعها بين ذرات الفسفور لتكون P_4O_6 وفي الثاني ترتبط
 اربع ذرات اكسجين اخرى بذرات الفسفور لتكون P_4O_{10} (الشكل 18-19)



الشكل (١٨ - ١١) تحضير الفسفور بالفورن الكهربائي *

واكاسيد الفوسفور هذه هي أنديدات ملبتين من الاحماض ، وأهم حامض مشتق من P_2O_5 هو حامض فوسفوريك H_3PO_4 ، وأهم حامض مشتق من P_2O_5 هو حامض فوسفوروز $H_4P_2O_7$ ، ويدل بناء هذه الجزيئات الذي سبق وصفه (من) على أن H_3PO_4 ثلاثي القاعدية وعلى أن $H_4P_2O_7$ ثلاثي القاعدية ، ذلك أنه في الأخير ترتبط إحدى ذرات الهيدروجين بذرة الفوسفور المركزية مباشرة ، ولذلك فهي ليست حامضية . ولا يشتمل الفوسفور الاحمر تلقائيا في الهواء ، وله درجة انصهار اعلى ، ونسقط بخار اقل مما للفوسفور الابيض ، ويفسر هذا الاختلاف أن الفوسفور الاحمر صلب شبيكي بينما الفوسفور الابيض جزيئي ، لهذا الاختلاف في التركيب يسر تحول الفوسفور الاحمر النسبي ، وغير ذلك من الاختلافات . والفوسفور أهمية كبيرة للنباتات ، وسنجد على شكل فوسفات ، وتكن أهميته في أنه يدخل في كثير من المركبات الحيوية والعمليات الأساسية في الخلية الحية .

لذلك ليس غريبا أن نجد أن معظم الفوسفور المصنوع ينتهي إلى تصنيع حامض فوسفوريك وألاحه التي تستعمل كمخصبات . تحول الفوسفات الصخري مباشرة إلى مخصب سوبر فوسفات بمعالجته بحامض الكبريتيك .





P_4

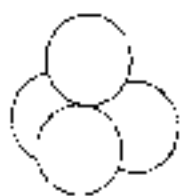


P_4O_6



P_4O_{10}

(١) تراكيب P_4O_{10} و P_4O_6



التركيب الاساسي
المربعي لاربعة ذرات

جزيء P_4O_6

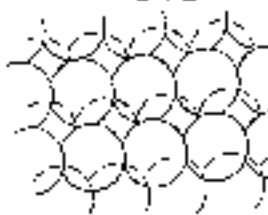


جزيء P_4O_{10}

و P_4O_6 ، باستخدام نموذج كروية بالتطابق

ب) تراكيب جزيئات P_4O_6 و P_4O_{10} :
نسبة شكل من ٢ و ١

يسبب الفوسفور الابيض حروقا حادة
بطيئة انشقاء عندما تلامس الجلد .



فوسفور ابيض P_4 ، صلب جزيئي التراكيب
(ج) شكلان ماصليان للفوسفور .

فوسفور احمر ، صلب
تساهمي التراكيب

الشكل (١٨ - ١٤) تركيب الفوسفور .

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 ٢٢٪ بالوزن . ويفوق عدد ذرات الاوكسجين في قشرة الارض عدد

درات جميع العناصر الأخرى مجتمعة ، ولا ينوافر الكبريت بكثرة ، لكنه واسع الانتشار ، سواء على شكل العنصر الحر ، أو على شكل كبريتيدات فلزية وكبريتات . أما باقي عناصر مجموعة VIA فهي نادرة الوجود . والبولونيوم انتقل عناصر المجموعة نادر الوجود ، وبالإضافة لذلك فهو مشع ، لذلك لم يزل من الدراميه ما نلاحظه العناصر الأخرى . والسليسيوم والتيريوم لا غزرات ، لكن لثابتهما توصلا كهربائيا غالبا مما يوحي لنا باعتبارهما شبه فلز . أما سليبيوم فإن فيه ظاهرة التوصيل بالقوة ، أي أنه إذا عرّض للقوة نقل مقاومته الكهربائية كثيرا ، ويظل توصلا جيدا ما دام الضوء ساطعا عليه . وتقل قدرته على التوصيل كلما قلت شدة الضوء ، ويصبح توصيله منخفضا جدا في الظلام ، وهذه العلاقة بين قدرته على التوصيل وشدة الضوء يستعمل في مقاييس الضوء والأجهزة الإلكترونية .

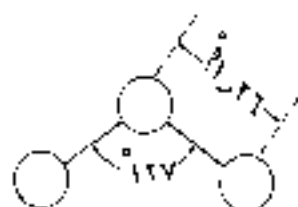
وتوجد في الطبيعة كميات ضئيلة من السليسيوم والتيريوم على شكل سليبيدات Se^{2-} وتيريديتات Te^{2-} لمغزرات ثقيلة مختلطة مع كبريتيدات مغزرات مثل Cu_2S و Ag_2S وغيرها لذلك فإن Se و Te يصنغظمان من باقي بقية النحاس .

ونظهر 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 مغلقة (الشكل ١٨ - ١٥) .

شاذًا تمت درجة الحرارة فوق ٩٦ م وثبتت هناك ، تحول الكبريت المعيني إلى الشكل البلوري المنشوري ، الذي يحتوي أيضا على حلقات S_8 . فذارفع الكبريت إلى درجة انصغاره ١١٩ م ، يكون سائل غير لزج مكون من جزيئات S_8 . وبانصغار السخين تنكسر حلقات S_8 وتكون سلاسل جزيئية طويلة فيصغ السائل لزجا . وعند درجة الغليان يكون بخار الكبريت جزيئات S_8 . والسليبيوم يشبه الكبريت في أنه يكون أيضا جزيئات Se_8 .

تكون كل العناصر هيدريدات XH_2 ، وجد أن هيدريدات الكبريت والتمصين التاليين حامضية في المحلول المائي . ونرداد هذه الحامضية بزيادة الوزن الذري للعنصر . ويشذ هيدريد الأكسجين (الماء) في كثير من خواصه

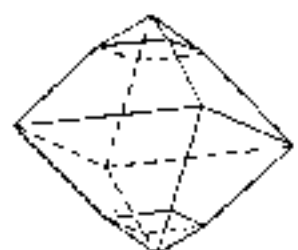
لأنه تغلبت ويكون روابطه هيدروجينية بكثرة فتجد أن درجة انصهاره ودرجة غليانه وحراره انصهاره وحرارة غليانه كلها عالية جدا مما يعكس وجود قوى شديدة بين الجزيئات ، لكن الهيدريدات الأخرى تظهر الاتجاهات المتوقعة في خواصها انفيريانية والكيميائية ، وهي كلها شديدة السمية ، وكريهة الرائحة ، فرائحة الأبيض الفاسد سببها هيدريد الكبريت H_2S ، الذي يعرف عادة باسم كبريتيد



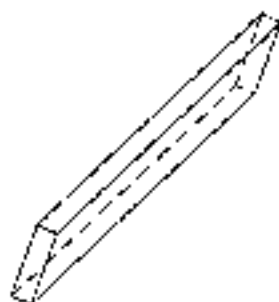
(أ) تركيب الأوزون



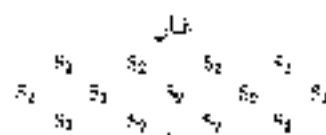
(ب) نموذج تركيب جزيئي
الناس



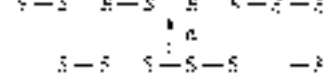
(ج) بلورات على شكل
مكعبين من الكبريت



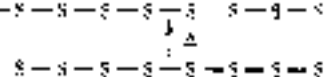
(د) بلورات إبرية
من الكبريت



لزوجته منخفضة



لزوجته عالية



لزوجته منخفضة



نموذج

(هـ) نموذج لتفسير التغيرات
الطبيعية التي تحدث
انكسار الضوء

الاشكال (١٨ - ١٥) الفواكيب البلورية والاشكال الفاصلة للأكسجين والفلور

المردول (١٨ - ٩) : بعض خواص مجموعة أوكسجين - كبريت - مضبوطة ١٩٨٩

المتغير	الوزن الذري	نواثر في المقسرة الأرضية بالوزن %	التركيب الأيونوني	نصف القطر (١)	(المعادلة) (كوا وسفر) $M^{(a)} \rightarrow M^{(a)} + e^-$	درجة الانصهار $^{\circ}C$	درجة انصهار المائيل $^{\circ}C$	التحليل غم / اسم للمواد الصلبة
أوكسجين O	١٥.٩٩٤	٢٦.٦	$[H_2O] 2e^-, 2O^2-$	١٧١ - ٢٣٥	٣	٥١٣	١١٨ - ١٨٢	
كبريت S	٣٢.٠٦	٥٢	$[S_8] 3e^-, 3S^2-$	٢٠٤ - ٢٨٨	٢	٢٤٩	١١٩ - ٢٢٤	
سيليكون Si	٢٨.٠٨٦	٢٦.٦	$[SiO_2] 4e^-, 4Si^4-$	٢١٢ - ٢١٨	٤	٢٢٤	٢١٧ - ٢٨٨	
فلورين F	١٩.٠	٢٦.٦	$[SiF_4] 4e^-, 4F^2-$	٢٣٧ - ٢٣٨	٤	٢٠٧	٢٥٢ - ٢٦٠	
مغنيسيوم Mg	٢٤.٣٠٤	٢٦.٦	$[MgO] 2e^-, 2Mg^2-$	٢٠٠ - ٢٠٠	٢	١٩٤		

الهيدروجين ، وبالمثل هيدريدات الهالوجينات ، نجد هيدريدات هذه المجموعة أكثر ثباتا وأقل فاعلية من هيدريدات المجموعات الأخرى .
ولا تبرز هنا ظاهرة تكون السلاسل كما هو الحال في تكون الألكانات والسيلانات ، فهي محدودة جدا هنا بسبب الخفاض تكافؤ العناصر ، وربما يكون فوق أكسيد الهيدروجين $H-O-O-H$ هو المثال الوحيد .

الأكسجين

Oxygen

يمكن أن ندرج كثيرا من موضوعات هذا الكتاب تحت عنوان كيمياء الأكسجين : ومن الأمثلة على ذلك : نظرية الأحماض والقواعد ، الماء ، الكحولات ، والرابطة الهيدروجينية ، الانحراف والتأكسد والاختزال ، الغازات ، التركيب الضوئي والتنفس ، الأكسيد والهيدروكسيدات والكربونات والسيليكات والفوسفات والكريفات غير العضوية . ويمكن أن نقول أن جميع ما ترسناه دافيا يرتبط مباشرة بالأكسجين أو مركبه السهر ، الماء . لذلك فالتنا في هذا البند سنكتفي بدراسة بعض خواص الأكسجين غير العادية .

كما يظهر الجدول ١٨ — ١٠ ، فإن حوالي ٢٠٪ من حجم الهواء أو أكسجين ، بينها المكون الرئيسي هو النيتروجين . وتوجد في الهواء كميات قليلة من أرجون ومائي أو أكسيد الكربون ، واثار ضئيلة من الغازات النبيلة ، والاوزون والهيدروجين .

ويجوز أن يسأل الهواء ، ويفصل إلى مكوناته الغازية بالنظر التجزيئي (الشكل ١٨ — ١٦) ، وهذه هي الطريقة الصناعية لمحضّر الأكسجين والنيتروجين والغازات النبيلة . ويمكن تحضير عينة نقى من الأكسجين بالتحلل الكهربائي لمحاليل المائية لبعض الألكتروليتات ، لكن هذه الطريقة أكثر تكلفة . ويتم المحافظة على نسبة الأكسجين الثابتة تقريبا في الهواء بغاز يشتمل التركيب الضوئي الذي يولد O_2 ، والتنفس والاحتراق وغيرها من صور التأكسد التي تستهلك O_2 . لذلك فإن أي تغيير في البيئة يؤدي إلى تغيير في معدل أي من هذه العمليات ، يمكن أن تكون نتائج خطيرة على الكائنات الحية العليا التي تعتمد على O_2 لإنتاج ATP في الخلايا .

وتتضح كميات الأوزون الضئيلة في الهواء من تحول O_3 إلى O_2 السذي

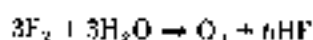
الجدول (١٨ - ١٠) التركيب المتوسط للهواء الجاف

النسبة المئوية		الغاز
حجمها	وزنها	
٧٨.٠٩	٧٥.٥١	نيتروجين
٢.٠٩٥	٢٣.١٥	أوكسجين
٠.٩٣	١.٢٨	أرغون
٠.٠٣	٠.٠٤٦	ثاني أوكسيد الكربون
٠.٠٠٨		نيون
		كريبتون *
٠.٠٢٥		هيليوم
		رنتون
		رادون
* *		هيدروجين
١.٠ × ٥		أوزون O ₃
١.٠ × ١		

* هذه الغازات مرتبة حسب تركيزها تنازلياً .

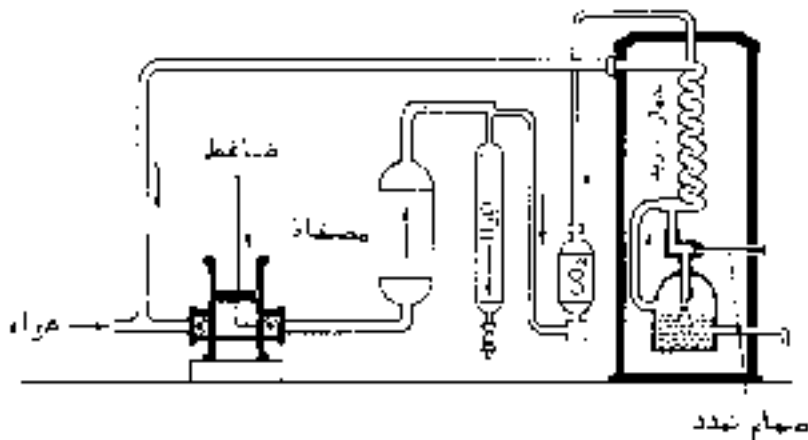
* * رادون العنصر المشع أقل الغازات توازناً في الهواء .

يساعد عليه الانسداد فوق البنفسجي والعواصف الكهربائية ، والاورون عامل مؤكسد قوي ، ويمكن تحضيره كيميائياً بتفاعل الماء مع الفلور .



وبين الشكل ١٨ - ١٥ تركيب جزيء الأوزون .

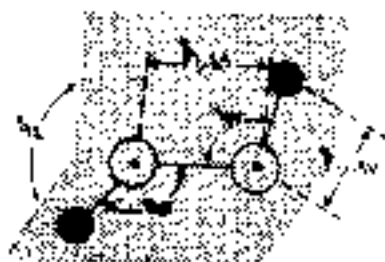
ونترك أوكسيد الهيدروجين H_2O أحد مركبات الأوكسجين غير العادية . ورغم أن وزنه الجزيئي مساو للوزن الجزيئي لـ H_2S ، إلا أنه ينصهر عند $٠.٩٠^\circ C$ ويغلي عند $١٥.^\circ C$ ، وله ثابت عزل يساوي ٩٢ عند $٢٥^\circ C$ بالمقارنة مع ٧٨ للماء ، وهو أكثر قطبية من الماء وفيه روابط هيدروجينية كثيرة .



المشكل (١٨ - ١٦) : تسهيل الهواء • بضغط الهواء وبصفي • ويمكن إزالة بخار الماء وثاني أكسيد الكربون كسوائل لأن الدرجة الدرجة لكل منها منخفضة • ويسمح للغازات الأخرى بالمرور في جهاز تبريد ويسمح لها بالتكثف حيث يبرد الهواء أكثر • يستخدم الهواء المبرد لتخفيض درجة حرارة الهواء الداخل وأخيراً يبرد درجة حرارة الهواء به قدر كاف لتسييله •

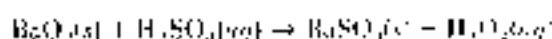
ولكن هذه الصفات فهو يمكن أن يكون مزيماً مثالياً للمواد الأيونية والقطبية ، إلا أنه لا يستخدم لهذا الغرض بسبب قدرته العالية على الأكسدة مما يجعله خطراً .

وحالة أكسيد الأوكسجين في H_2O_2 هي - ١ ، وحيث أن مركبات الأوكسجين ذات حالة الأكسدة - ٢ أكثر ثباتاً من هذا بخير قدرة H_2O_2 العالية على الأكسدة ، غير أن هذا المركب يسلك أيضاً كعامل مختزل ، حيث يتأكسد الأوكسجين الجزيئي ، فكما يظهر فإن الأوكسجين أكثر ثباتاً في حالة الأكسدة صفر منه في حالتي الأكسدة - ١ ، - ٢ .

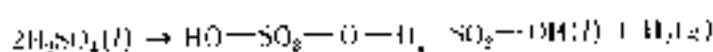


وي فوق أوكسيد الهيدروجين رابطة $O-O$ مفردة ، وهي أيضا موجودة في فوق الأكاسيد الأيونية للفلزات القلوية ، وفي كثير من المركبات التساهمية مثل حامض بيروكسي كبريتيك $HOSO_2-O-O-SO_2OH$ وحامض بيروكسي استيك $CH_3CO-O-OH$

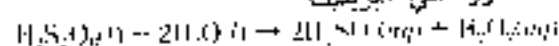
ويحضر فوق أوكسيد الهيدروجين بتفاعل فوق أوكسيد الباريوم مع حامض الكبريتك



ويحضر صناعيا بتميؤ حامض بيروكسي كبريتيك الذي يحضر بالتحيين الكهرائي لحامض الكبريتيك النقي .



حامض بيروكسي كبريتيك



حامض

بيروكسي كبريتيك

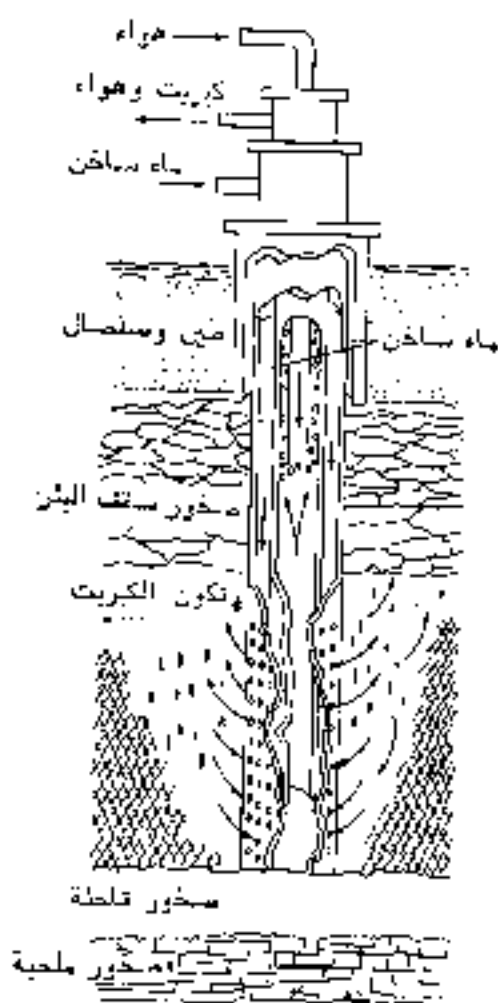
ويسعمل فوق أوكسيد الهيدروجين كعامل ازالة أو تضر الألوان ، لأن كثيرا من المواد الملونة تفقد لونها بالأكسدة . وينتشر استعماله لتطهير ألوان الشمع واليابس الأنسجة الطبيعية كالقطن والصوف . وهو عامل مؤكسد قوي وشديد الخطورة إذا كان تركيزه ٩٠٪ ، فيستخدم مع الهيدرازين ، وهو عامل مختزل قوي ، كمواد للحواريخ .

Sulfur

الكبريت

يعد الكبريت واحدا من أربعة مواد أساسية للصناعات الكيميائية الثلاثة الأخرى هي $NaCl$ والعمم ، والحجر الجيري ، ويجدر بنا أن نضيف الغازات الهوائية ، لكنها تخفف لتوافرها غالبا دون حدود ، وأن كانت قيمتها وحرية الحصول عليها أصبحت مؤخرا موضع اهتمام ، وذلك بسبب الوعي العالمي لأخطار تلوث البيئة . ويعتقد أن ترسبات الكبريت الموجودة في القشرة الأرضية تكونت بتحليل

CaSO_4 يتأثر بعض الكبريت ، وتوجد هذه الترسبات عادة على أعماق تتراوح بين ٢٠٠ و ٢٠٠٠ قدم تحت سطح الأرض تحت طبقات رملية لا تساعد على استخراجها بالطرق المعتادة للمعدن ، وبعد عام ١٨٩٠ ابتكر هيرمان فرائش (١٨٥٦ - ١٩١٤) طريقة لاستخلاص الكبريت بصهره تحت الأرض ، ودفع السائل المصهور نحو السطح ، ففي هذه الطريقة تدفع ثلاثة أنابيب متركزة خلال ثقب يحفر ليصل إلى ترسبات الكبريت (الشكل ١٨ - ١٧) ، يدفع الماء الساخن إلى أعلى من درجة غليانه تحت الضغط خلال الأنبوب الخارجي ، بينما يدفع الهواء الساخن خلال الأنبوب الداخلي ، فيؤدي الماء



الشكل (١٨ - ١٧) طريقة « فرائش » للحصول على الكبريت .

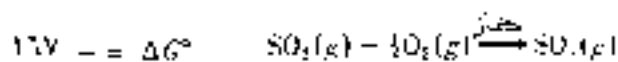
الساخن الى صهر الكبريت بينما يكون الهواء مع الكبريت المصهور رغوة تصعد في الاتوب الأوسط . وقد ادت هذه الطريقة الى رفع إنتاج الكبريت الى ٢٠٠-٢٢ طن عام ١٩٠١ بينما كان قبل ذلك حوالي ٧٠٠ طن فقط . وبلغ الإنتاج العالمي الآن أكثر من ١٥٠٠ مليون طن .

وبتفاعل الكبريت مباشرة مع كل الفلزات عدا الذهب والبلاتين ، وعند تفاعله بكون كبريتيدات ، يكون حالة تأكسده فيها - ٢ . ويتفاعل أيضا مع كثير من الانغزلات لتكوين مركبات فكور حالة تأكسده فيها +١ او +٢ ، كما يظهر حالات تأكسد -١ و +٢ ولكن بشكل نادر .

Sulfuric acid

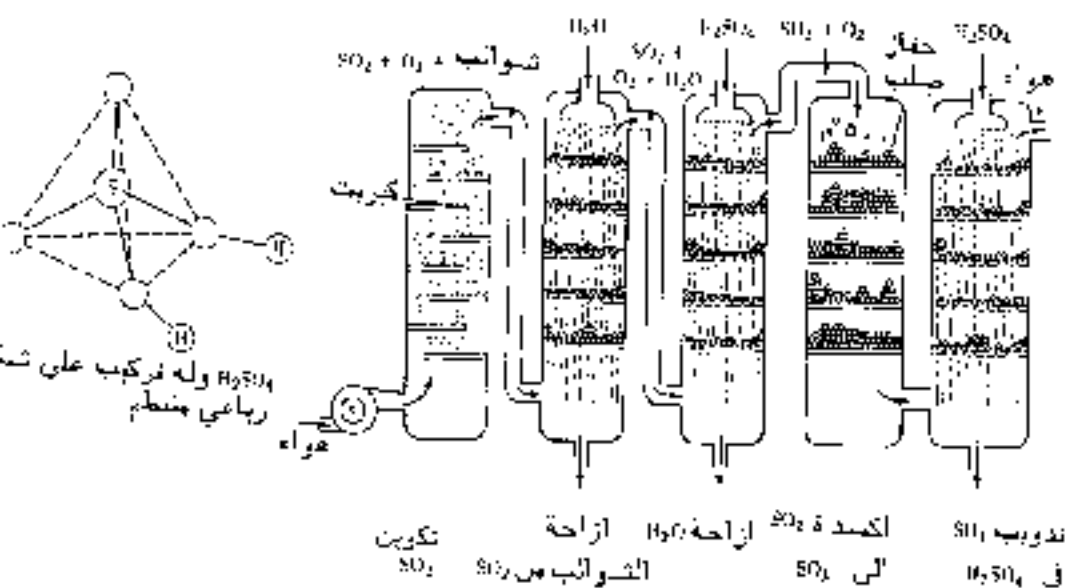
حامض الكبريتيك

يدخل حامض الكبريتيك بشكل ما في إنتاج معظم المواد المصنوعة تقريبا . ويعبر مستوى إنتاجه دللا على القدرة الصناعية لأي بلد . وتعود أهمية استعماله الى رخصه ، وتنوع تأثيره الكيميائي ، فهو عامل مؤكسد ، ومزيل للماء ، *dehydrating agent* ، ويتدخل في تحضير كثير من المشتقات العضوية . كما انه يعمل كحفاز في تفاعلات كثيرة ، بالإضافة الى كونه الكتروليتا قويا . وكل من هذه السمات ذات أهمية صناعية . يصنع معظم حامض الكبريتيك بطريقة التلامس . بينما يحضر نسبة قليلة منه بطريقة قديمة تدعى طريقة انفسرف الرصاصه . وكلا الطريقتين تؤحيان للتأكسد المحفز لـ SO_2 ، ففي طريقة التلامس يتأكسد SO_2 عندما يلامس سطحاً صلباً ، بينما يتم التأكسد في طريقة الغرف الرصاصية في جو غازي متجانس . وفي طريقة التلامس يحرق الكبريت في غرفة من الهواء ليتكون SO_2 (الشكل ١٨ - ١٨) ، وهذا تفاعل طارد للحرارة وليس حاجة لحفز . يرشح الغاز SO_2 لازالة الغبار ويفصل بالماء لازالة الشوائب التي تنقل من حمأة الحفز . ويسخن الغاز المتقى ويمرر مع الهواء فوق الحفز حيث يحصل تأكسد SO_2 ، وهو أيضا تفاعل طارد للحرارة .



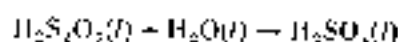
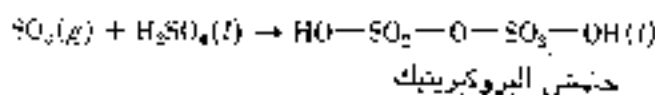
تلاحظ ان تأكسد SO_2 الى SO_3 مؤات بحسب الديناميكا الحرارية ،

ألا أنه لا يحدث بصورة ملحوظة دون وجود حفاز .
 وتنتج أوكسيد الكبريت هو أندريد الكبريتيك ، لكن SO_2 لا يذوب بسهولة
 في الماء ، وإنما يتكون ضباب دقيق لدى خلطهما . لذلك ففي طريقة الفلامس



الشكل (١٨ - ١٨) طريقة الفلامس لصناعة H_2SO_4 .

يذاب غاز SO_3 في حامض كبريتيك نقي لينتج حامض بيروكبريتيك
 $H_2S_2O_7$ ، الذي يحول لحامض كبريتيك بالتخفيف بالماء .

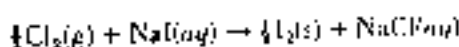
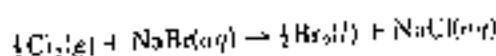


وبالإضافة لتخضير حامض الكبريتيك لمن SO_2 يستخدم لتصير الألوان .
 ونمود قدرته على تصير الألوان إلى أنه عامل مختزل ، وهو اللطيف من غسوق
 أوكسيد الهيدروجين ، الذي يعود تعله في التصير إلى الأكسدة . ويستخدم

أيضا 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 تنم اثارها بالتعرض للضوء ، والتي يجب ازلها عن لسوح التصوير . ويذوب المركب المعتقد المكون نازكا وراؤه الفضة التي نتجت عن الاختزال بأثر الضوء وهكذا تظهر الصورة .

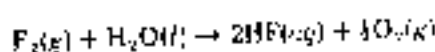
١٨ - الهالوجينات ، المجموعة V (VIIA) THE HALOGENS, GROUP VIIA

تنتشر الهالوجينات انتشارا واسعا في القشرة الأرضية ومياه المحيطات ، وهي لا توجد حرة لأنها لا فلزات ذات نشاط عال . وباستثناء الفلور فإن جميع الهالوجينات تستخرج من مياه المحيط أو غيره من مخاليل الملح المناسب . ويحتوي ماء البحر على نسبة ضئيلة جدا من اليوديدات ، لكن كثيرا من الأعشاب البحرية تتركز هذه الأملاح في أجسامها ، لذا فإن الأعشاب البحرية مصفرة يسمى لليود . والمصادر الرئيسية للفلور هي الفلسبار CaF_2 وكربولايت Na_3AlF_6 . يحضر الكلور بالتفحليل 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 متعكس ، وهو يبرز خاصية مبهدة في سلسلة الهالوجينات إذ يستطيع هالوجين خفيف أن يطرد هالوجينا أثقل من الهاليد ، فالبروم يطرد اليود من يوديد لكنه غير قادر على طرد الكلور من كلوريد .

ولا يمكن استخدام الفلور لطرد الكلور من محلول الملح لأن الفلور يتفاعل بشدة مع الماء في المحلول ويتكون الأوزون والأكسجين .



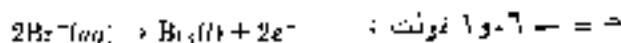
البيورول (١٨ - ١١) بعض خواص الهالوجينات السالبة الكهرومالية

طاقة التأين الأولى									
الحالة في التأثير في المعادلة	درجة التأين	درجة الامتصاص	(كيلوسيم) $X^{(n)} + X^{(n)} \rightarrow X^{(n+1)} + X^{(n-1)}$	السلبية الكهرومالية	نصف القطر ($\text{\AA}$)	نشاطه بأيون ($\text{\AA}$)	التركيب الذاتي	الأكسدة الأكسدة	وزنه الذري
غاز أحمر خفيف	١٨٨ -	٢٢٢ -	٤٠١	جـ	١٠٢٤	١٧٢	[He] $2s^2, 2p^2$	٧٠	١٨,٩٩٨٤
غاز أحمر مخضر	٢٢٤ -	١٠٩ -	٢٩٩	جـ	١٠٢٤	٢٩٩	[Ne] $3s^2, 3p^2$	٥١	٢٥,٩٨٤٢
صلب بنفسجي	٥٨ -	٧ -	٢٧٢	جـ	١٠٢٤	١٩٠	[Ar] $3d^5, 4s^2, 4p^2$	١٦٢	٧٩,٩٠٩
مثل أصفر	*	*	٢٤٠	جـ	١٠٢٢	٢٢٢	[Kr] $4d^5, 5s^2, 5p^2$	٠٠٠٠٠٠٢	٩٢,٩٠٩١
							[Xe] $5d^5, 6s^2, 6p^2$	*	١٣١,٩٠٩١

* عنصر اصطناعي
* يشع

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 فلوريوم - السوناسيوم الهيدروجيني KHF_2 (الأيون $F-H \cdots F^-$) وتجرى عملية التحليل في وعاء من النحاس مزود بأقطاب جرافيت . وبإدخال الفلور المتكون أولا إلى تأكسد سطح النحاس ، لكن طبقة CuF_2 تكون واقية له من التأكسد المستمر .

يجمع الفلور على القطب الموجب ويخرج الهيدروجين على القطب السالب لذا فالمعلية بالنتيجة هي تحلل HF المذاب في KF (الشكل ١٨ - ١٩) . يستدل على التروق في قدرة الهاليدات على التأكسد للهالوجينات الحرة من جهود التأكسد المعيارية .

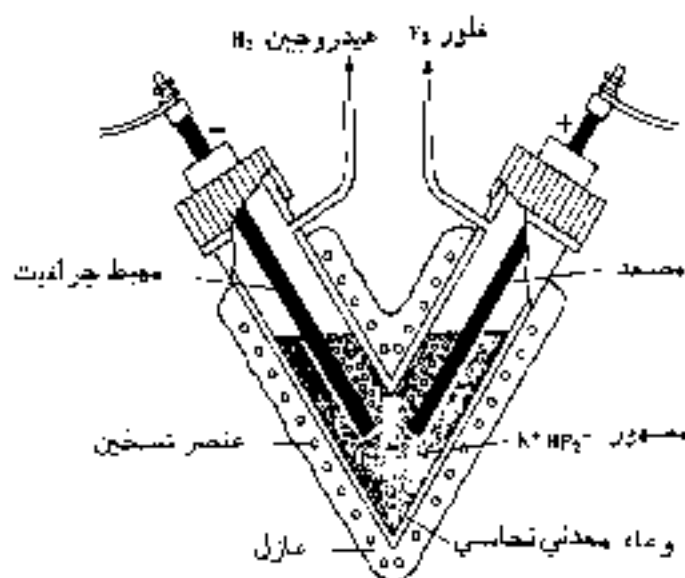


وتزداد قيمة جهد التأكسد من F^- إلى I^- ، وهذا يدل على أن I^- أسهل الهاليدات في التأكسد ، ولا نعرف أية مواد كيميائية لها القدرة على أكسدة F^- إلى F_2 ، لكن يوجد عدد كبير نسبيا من العوامل المؤكسدة الضعيفة نسبيا التي لها القدرة على أكسدة I^- إلى I_2 .

Chemical properties

الخواص الكيميائية

نظهر بعض الخواص المهمة للهالوجينات في الجدول ١٨ - ١١ . نلاحظ في هذا الجدول أن التركيب الإلكتروني لمسوى التكافؤ هو ns^2, np^5 ، لذا فإن الوصول للتركيب الخاص بالغاز الخامل يتم بسهولة بإضافة إلكترون لتكوين أيون هاليد X^- . وتوجد الهالوجينات في الحالة العنصرية بشكل جزيئات ثنائية F_2, Cl_2 ، وهكذا . وثقل عناصر المجموعة وهو استلخين عنصر اصطناعي



التحليل الكهربائي لفلوريد البوتاسيوم الهيدروجيني KHF_2

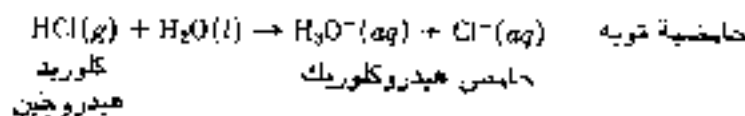
المشكل (١٨ - ١٩) : انتاج F_2 بالطرق الكهروكيميائية .

لاول مرة سنة ١٩٤٠ ، وتطوره مشعة .

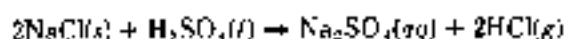
والهالوجينات كجموعة أكثر مجموعات العناصر سالبة ، وتتفاعل مع كل عناصر الجدول الدوري باستثناء الغازات النبيلة والغازات الشبلة كالبلازين . والفلور عامل مؤكسد قوي لدرجة أنه يستطيع تكوين مركبات مع زنون وكريبتون . ومكون الهالوجينات مركبات مع كثير من الفلزات ، وفي الحقيقة ان اسمها العام اشتق اصلا من اصول يونانية تعني « مكون الملح » .

واوكسيدات وهيدروكسيدات الهالوجينات حامضية ، لحامض بيركلوريك $HClO_4$ اقوى الحوامض المألوفة ، وجميع هيدريدات الهالوجينات مركبات تساهمية شائعة ، وهي غازات في درجات الحرارة العادية (يشار لهيدريدات الهالوجينات عادة باسم هاليدات الهيدروجين ، لان الهيدروجين هو الشق الموجب وحالة تأكسده +١ ، ذلك ان المتفق عليه ان تشير كلمة هيدريد الى الهيدروجين بحالة التأكسد - ١) .

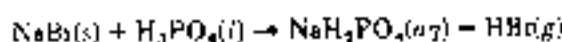
اذا ذابت هاليدات الهيدروجين في الماء تمنح له بروتونا وتكون محاليل



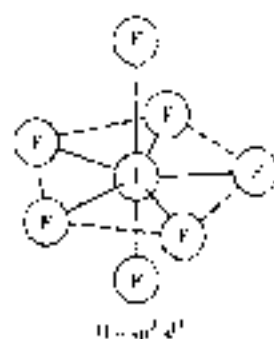
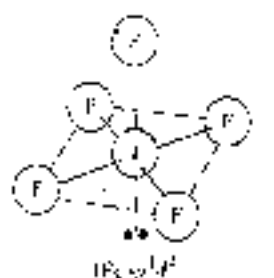
ويدعى محلول كلوريد الهيدروجين في الماء حامض الهيدروكلوريك . وتكون هاليدات الهيدروجين الأخرى أحماض هيدروكلوريك ، هيدروبريك و هيدروبيوتيك . ويشذ حامض هيدروفلوريك في أنه حامض ضعيف نسبياً $K_1 = 1.0 \times 10^{-4}$.
 هنا ينبغي هذه الحوامض كلها الذئى ، ويزداد قوة الحامض من HF الى HI .
 يمكن تحضير هاليدات الهيدروجين بالاتحاد المباشر للعناصر ، لكن في حالة الفلور والكلور يكون المعامل عنيفاً جداً وخطراً . وحيث أن البروم واليود يتفاعلان مع الهيدروجين ببطء فإن هاليدات الهيدروجين نحضر عادة بتفاعل هاليد ذلك الفلزات مع حامض معدني غير متطاير ، وتلك الهاليدات على شكل غازات .



ولا يمكن استخدام حامض الكبريك لتحضير HBr و HI من الأملاح المقابلة لأنه يؤكسدها مكوناً Br₂ و I₂ على التوالي . لذا يستخدم حامض الفوسفوريك لأنه كعامل مؤكسد أضعف كثيراً من H₂SO₄ .



ويكون كل من الهالوجينات باستثناء الفلور سلسلة من الأحماض الأوكسجينية مثل HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄ وتكون هذه الأحماض أملاحاً عديدة . وبالإضافة لذلك تكون الهالوجينات مركبات ثيميا بينها ، تتحد فيها ذرة من هالوجين مع عدد تسدي من ذرات هالوجين آخر
 IF₃, IF₅, ICl, BrF₃, BrCl, ClF₃ . ويمكن تفسير تكوين هذه المركبات بافتراض اشتراك أفلاك d² في تكوين الروابط ، أمثلاً في خماسي فلوريد اليود يحصل التهجين sp³d² لتكوين ستة أفلاك متماثلة موجهة نحو زوايا منشور ثماني الأوجه ويكون شكل IF₅ هرمياً ذا قاعدة مربعة . لكن إذا اعتبرنا زوج الإلكترونات الحرة تنضج الهندسة الثمانية للجزيء . وفي IF₅ يكون اليود سبعة روابط بتهجين sp³d² ويكون للجزيء شكل هرم مزعوج خماسي القاعدة ، وهو الصورة المتوقعة لهذا النوع من التهجين . وهنا نلاحظ أن لليود



القدرة على توسيع مستوى تكافئه ليسع لاربعة عشر الكترونا .

Fluorine

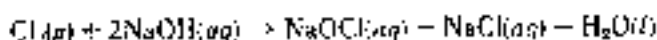
الفلور

انسجاما مع الاتحاد الملاحظ في عناصر الدورة الثانية ، يظهر الفلور سلوكا يختلف عن الهالوجينات . ويعود هذا السلوك غير العادي لصغر قطر ذرته ، ولتركيبه الإلكتروني مما يجعله أكثر سلبية من أي عنصر آخر ، وغير قادر على توسيع مستوى تكافئه ، لذا يظهر بحالة التأكسد - 1 فقط في كل مركباته. كذلك لم يحضر للفلور أية أحماض أو كسيفينية أو أملاح لها .

والفلور عامل مؤكسد قوي جدا مما يجعل خزنه مشكلة خطيرة . كذلك فإن هيدريد الفلور هو هاليد الهيدروجين الوحيد الذي يكون روابطه هيدروجين متجميع جزيئاته بإعداد فصل في أمتاعها إلى ستة جزيئات في السائل النقي ، ولذلك يبرر في HF النقي السائل الخواص الطبيعية التي تصحب في العادة وجود قوى كبيرة من الجزيئات .

من أهم استعمالات الفلور صناعة غازات التبريد المعروفة باسم فريونات Freon ، كذلك يستعمل في صنع البوليمرات مثل تفلون 'Teflon' ، كذلك استخدم في معاجين الاسنان بشكل NaF و SnF₂ للحفاظ على الأسنان من التلف .

ويستعمل الكلور بشكل رئيسي كعامل قاصر مؤكسد ، وفي هذا المجال يستخدم العنصر الحر أو مركب غير ثابت مثل CaOCl₂ (محموق القصر) . كذلك تحضر مبيضات العسل بالمرار الكلور في محلول هيدروكسيد الصوديوم .

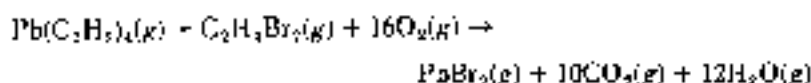


هيبوكلوريت

صوديوم

ويستخدم الكلور أيضا للقضاء على البكتيريا في تنقية المياه . وكل استعمالاته هذه تعتمد على نعله المؤكسد .

ويستعمل معظم البروم في صناعة ١ ، ٢ - ثنائي برومو إيثان الذي يعرف عادة باسم بروميد إيثيلين ، وهو أحد مكونات المخلوط المائع للضربات الذي يضاف للجازولين . والمركب الرئيسي في هذا المخلوط هو رباعي إيثيل الرصاص الذي يساعد في منع الاشتعال غير المنتظم داخل اسطوانة الآلة ، ولو استعمل دون بروميد إيثيلين فإن PbO الصلب يترسب على جدران الاسطوانات ، لكن بروميد إيثيلين يحول الرصاص إلى PbBr₂ وهو مركب متطاير يمر خلال أنبوب العادم إلى الجو .



وبعد بروميد الفضة انحلوس للضوء ، أهم أجزاء قلم التصوير ، فبمعدبايثر يسقط الضوء عليه يمكن أن يختزل إلى فضة تظهر بلون أسود . وتتناسب النكبة المختزلة مع شدة الضوء ، لذلك فإن أجزاء الجسم المتراوحة بين الفاتح والغامق تحدث انرا مختلفة وتظهر لها صورة .

والليود أهمية لصحة الإنسان . وفي الأماكن التي لا يوجد فيها في الغذاء بشكل طبيعي فإن أضافته أمر ضروري لتلافي اضطرابات التغذية المعدنية التي تفرز هرمونا يتحكم في الأيض والنمو . ولهذا السبب تضاف ملح المائدة كمية قليلة من NaI . والليود الذائب في الكحول ، أو ما يعرف بصيغة اليود ، مطهر مفيد للجروح البسيطة .

١٨ - ١٠ الغازات النبيلة - مجموعة صفر THE NOBLE GASES, GROUP 0

هذه المجموعة أكثر مجموعات العناصر خمولاً . فالعناصر الثلاثة الأخيرة منها فقط تكون مركبات ، ولكن مع العناصر ذات السالبية العالية جداً . والارغون هو أوفر هذه العناصر ، ويوجد بنسبة ١٪ حجماً في الهواء ، وقد اكتشفه وليام رامزي لأول مرة عندما مرر عينة من النيتروجين المحضر من الهواء مسسوق بفلجيسيوم مسخن .

ووجد رامزي أن الغاز المتبقي خامل ، ولا يشبه أيًا من الغازات المعروفة ، وسماه أرغون ، وهي كلمة تعني في أصلها « الخليل » . وقد وجد بالتقطيل الأدق أن الغاز المتبقي مخلوط من غازات خاملة يسود فيه الأرغون ، وأما الغازات الأخرى فهي هيليوم ونيون وهي أخف من أرغون ، واثنان أثقل منه هما زينون وكريبتون . ولم يكن الهيليوم جديداً فقد سبق أن تأكد وجوده في الطبقات الخارجية من الشمس قبل اكتشافه على الأرض ، وفنك بالوسائل الطيفية ، فذرات الهيليوم المثارة تصدر طيفاً لا يشبه طيف أي من العناصر التي كانت معروفة حينئذ .

وبل نهاية القرن التاسع عشر : تمكن رامزي من اكتشاف وجود الهيليوم على الأرض ، وبذلك كان له الفضل في اكتشاف كل عناصر هذه المجموعة عدا رادون ، وهو عنصر نبيل مشع ينتج من تفكك ذرات الراديوم .

تظهر أهم خواص هذه العناصر في الجدول ١٨ - ١٢ . وتجد أن لها درجات انصهار ودرجات غليان منخفضة ، كما أن حرارات انصهارها وتبخرها أقل مما لأي مواد أخرى . وكل هذه الخواص تشير إلى أنه تلزم قوى ضعيفة للتغلب على قوى الجذب بين الجزيئات .

وحيث أن المحاولات الأولى لتحضير مركبات للغازات النبيلة باءت بالفشل ،

الجدول (١٨ - ١٢) : بعض خواص العناصر الذرية

التركيز النسبي 100 = Ar في الهواء	جهد التأين الأول كيلو سعر/مول X ₁ - X ₂	الذرة المعنى الذري (مول)	حرارة الانصهار	درجة التليان °م	درجة الانصهار °م	الوزن الذري	العنصر
٥٠.٥٥	٥٦٦	٠.٠٢	١٠٠٠١	٢٦٨٩ -	* ٢٧١٩ -	٤	هيليوم He
٠.٠١٦	٤٩٦	٠.٢٥	٠.٠٨	٢١٥٩ -	٢٤٨٧ -	٢٠.١٨٤	نيون Ne
١.٠٠	٢٦٢	١.٥١	٠.٢٧	١٨٦ -	١٨٩٢ -	٢٩.٩٩٦	أرغون Ar
٠.٠٠٥	٢٢٢	٢.٢٠	٠.٢٦	١٥٢ -	١٥٢ -	٨٢.٨٠	كريبتون Kr
٠.٠٠١	٢٧٩	٢.٢٢	٠.٢٩	١٠.٧ -	١١٢ -	١٣١.٣١	زينون Xe
١٣.٠	٢٤٧	٢.٢٦	٠.٢٨	٦٢ -	٧١ -	٢٢٢.١	رادون Rn

* لا يكون نقطة لائقة لك - ٢٧١٩ م ° و ٢٦١ نقطة حرجي

فلها توصف أيضا بـالغازات الخاملة ، ويفهم خمولها بالنظر الى تفاصيل التركيب الالكتروني لذراتها . فتركيب مستوى التكافؤ فيها هو ns^2, np^1 ، أي أن تلك المستوي ملءة تماما بحيث لا يوجد إلا ميل ضئيل جدا لتكوين روابط مع ذرات أخرى . فلا نعرف أية مركبات للهيليوم والنيون والارغون ، لكن العناصر الأثقل تتفاعل مباشرة مع الفلور فيكون زيتون المركبات XeF_4, XeF_6 و XeF_2 كذلك يتفاعل كربينون وراذنون لتكوين فلوريدات .

ويظهر الجدول (١٨ - ١٢) أيضا أن طاقة التأين لكل من العناصر الثلاثة الثقيلة مقارنة لما هو مأثوف في العناصر المتفاعلة ، وهكذا لا يبدو غريبا أن الفلور أكثر العناصر سلبية ، فتنسج على أكسدة الغازات الخاملة الثقيلة .

وقد حضر أول مركب لغاز خامل من قبل نيل يارنليت سنة ١٩٦٢ بتفاعله مع فلوريد البلاتين $PtF_6 (VI)$ ، وهو عامل مؤكسد قوي جدا ، وتفاعل مثلا على تحويل الاوكسجين الجزيئي إلى $O_2^+ PtF_6^- (s)$ $PtF_6(s) + O_2(g) \rightarrow O_2^+ PtF_6^- (s)$. وحيث أن طائفتي التثني للاوكسجين والزينون متساويتان تقريبا ، فإن يارنليت اعتقد وعن حق بأن من الممكن تحضير $XePtF_6$. ومنذ عام ١٩٦٢ وصف كثير من تفاعلات زينون وكربينتون ويظهر الجدول (١٨ - ١٢) بعض المركبات التي تم تحضيرها ، وبعض خواصها .

ويستند استعمال هذه الغازات على صفة الخمول فيها ، فلهيليوم حل محلول الهيدروجين في ماء الباليونات والمتاطيد . ويذكر أن متباد هتجنبرج كان آخر سفينة مضاء ملئت بالهيدروجين ، وقد انفجرت فوق ليكهرست في نيوجرسي سنة ١٩٣٧ بعد نياها برحلة عبر الاطلسي . ويستخدم الهيليوم أيضا للوصول إلى درجات حرارة منخفضة جدا فريبا من انصهر المطلق ، فلهيليوم السائل يغلي عند $-268.9^\circ C$ أو $-273^\circ C$ ، لكنه يستخدم للوصول إلى درجة تقارب $-273.15^\circ C$.

ويستخدم ارغون كناتر غازي أثناء عمليات اللحام التي تجري على غازات شديدة انقشاط كالمغنيسيوم ، وذلك لمنع اشتعال الغاز وتكوين الاوكسيد والنتريد . كذلك تتم بعض عمليات تعليب الاغذية تحت ستار من غاز الارغون لمنع تلفها . كذلك يستخدم الارغون في المصابيح الكهربائية ، فمثلا به ليمنع نسامي قنبلة التنجستن المتوهجة ، الامر الذي يحدث لو كان المصباح مغرا . وتستخدم غازات أخرى في انابيب الاعلان (نيون) ، لانها تنوهج بمرور تيار دي جهد عال .

الجدول (٢٨ - ٣) : بعض مركبات زينون وكريبتون .

المركب	تفاعل التحضير	حالة التأكسد	درجة الانصهار للتكوين المحوى الحراري ° م	كيلو سعر / مول
XeF_2	$Xe + F_2$	٢ +	١٤٠	٤٠ —
XeF_4	$Xe + 2F_2$	٤ +	١١٠	٧٠ —
XeF_6	$Xe + 3F_2$	٦ +	٤٨	١٠٠ —
$XeOFl_4$	$XeF_6 + 3H_2O$	٦ +	٢٨ —	
XeO_3	$XeF_6 + 4H_2O$	٦ +	*	١٦
$CeXeF_7$	$CeF_3 + XeF_6$	٦ +		
F_2	$Kr + F_2$	٢ +	* *	

HYDROGEN

الهيدروجين :

في عام ١٨١٥ ، لاحظ الكيميائي الإنجليزي وليام براوت William Braut ١٧٨٥ —
 (١٨٥٠) أن الاوزان الذرية لمعظم العناصر تقرب من أن تكون مضاعفات صحيحة
 للوزن الذري للهيدروجين ، ولذلك اعتقد أن الهيدروجين هو المادة الأولية
 البسيطة التي تتكون منها جميع العناصر الأخرى . وقد كانت هذه الفرضية دائماً
 للتدقيق في الاوزان الذرية ، ولبين أن هناك حالات كثيرة لا يكون فيها السوزن
 الذري مضاعفاً صحيحاً للوزن الذري للهيدروجين - ولو أدرك الكيميائيون
 آنذاك أن ذرات العنصر الواحد قد تكون ذات أوزان مختلفة لاكتسبت فرضية
 براوت انتصاراً كبيرين ، لكن ، وكما تعلم ، فإن اكتشاف وجود النظائر لم يتم

* يتفجر

* * يتحلل في درجة حرارة الغرفة

الا في القرن العشرين . ومن ناحية الظواهر فانها تشكل اوزاناً تكاد تكون مضاعفات
عددية صحيحة لوزن ذرة الهيدروجين . وحيث ان احتمال حدوث ذلك ببعض
الصدفة امر مستبعد ، فلا بد من تفحص الامر بعناية اكبر .

واكثر العناصر توازناً في الكون هو الهيدروجين ، فهو موجود بين الشمس ،
كما ان الشمس الحديثة العهد مكونة من ١٠٠٪ هيدروجين تقريباً . وشمسنا
نفسها تحتوي على ما يقارب ٩٩٪ من وزنها هيدروجينياً . ونقول احسب
النظريات المعتمدة ان العناصر تتكون من غاز فضائي مكون في معظمه من
الهيدروجين . وتحدث قوى الجذب الهائلة انضغاطاً في الغاز ، يؤدي ذلك الى
ارتفاع درجة الحرارة والضغط الى حدود نفوق الموصف . وعند ١٠ درجة
مطلقة تبدأ عملية اندماج الهيدروجين وتتكون العناصر الثقيلة . والعليقة
الرئيسية التي تتم في الطبقات السطحية من الشمس هي تحويل الهيدروجين الى
هيليوم ، لكن تتكون ظواهر ثقيلة اخرى مثل الحديد .

اما العناصر الثقيلة جداً فانها تتكون في فترة لاحقة اثناء تطور النجم . وهكذا
نجد ان غرضية براوت قد بحثت من جديد في الانتثار المتعلقة بليزما الفضاء ،
لكن براوت اعتبر ان العناصر الثقيلة مكونة من الهيدروجين بطريقة بلورة غسيرة
واضحة ، اما النظرية الحديثة فانها توضح ان التحول يتم من طريق الاندماج
النووي ، ويطلب كميات هائلة من الطاقة .

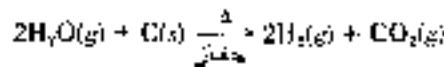
ويشكل الهيدروجين أيضاً مكاناً خاصاً في الجدول الدوري ، فقد يبدو ان
مكانه الطبيعي مع الفلزات القلوية لان مستوى تكافئه يحتوي على إلكترون
واحد ، الا انه اذا غنّد هذا الإلكترون لا يصل الى وضع الغاز الخامل . كما ان
تطور ذرته اصغر بكثير مما في الفلزات القلوية ، وطاقة تأينه اعلى . نطاقات
تأينها كثير ، فتواء الهيدروجين المكونة من بروتون وحيد تشد اليها الإلكترون
الوحيد بقوة كبيرة . وفي حالة التأكسد +١ يساهم الهيدروجين بالإلكترون ليكون
مع عنصر آخر رابطة ، ويصل الى التركيب الإلكتروني للهيليوم ، وهذا يعكس
الفلزات القلوية ، تحالة التأكسد +١ في الهيدروجين توجد في مركبات تساهمية .
وكذلك يعمل الهيدروجين الى تركيب الهيليوم في حالة التأكسد -١ : مثلاً Na^+H^- .

وتوحي كل هذه الصفات بأن للهيدروجين كثيراً من صفات الهالوجينات ، لكن
هناك اختلافات ابرزها في تفاعلات الهيدريدات والهاليدات . فمثلاً 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 .

وبوضع 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 الكتروليتات 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 أكسيد حامضي ، لذا يمكن فصله عن الهيدروجين بدفع الغازات الناتجة خلال محلول شاعدي ، 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 والخرامين والحديد وغيرها من العناصر المألوفة تملك قدرة اختزال كافية لتحرير الهيدروجين من المحلول الحامضي .

لقد سبق أن مررنا تفاعلات الهيدروجين مع كثير من العناصر والمركبات ، وأطلعنا على الخواص العامة والخاصة للمواد الناتجة من مثل هذه التفاعلات . وإذا عدت إلى محتوى البنود التي سلفت ادرجت ما للهيدروجين من الأهمية الكبيرة في عالم الصناعة . فهو يستخدم في عمليات تنقية المعادن كفضول لبعض الأكاسيد مثل Cu_2O و ZnO و WO_3 و Fe_2O_3 . كذلك تستهلك كميات كبيرة من الغاز في عملية الاختزال المحفزة للزيوت النباتية لتحضير الدهون الملبسة المستخدمة في الغذاء . وربما كان أهم مجال صناعي يستخدم فيه الهيدروجين هو تثبيت النيتروجين بطريقة Haber . كذلك تستخدم كميات لا بأس بها كوقود وفي عمليات اللحام .

مسئلة ومسائل

- ١٨-١ : ا) تارن بين الخواص الكيمائية للفلزات واشباه الفلزات والفلزات .
 ب) ا تارن بين الخواص الفيزيائية للفلزات واللافلزات .
- ١٨-٢ : ما هي الخواص الكيمائية والفيزيائية التي تتبد في التميز بين الفلزات واللافلزات ؟ اعط امثلة .
- ١٨-٣ : اكتب معادلات كيميائية للفاعلات التي تحدث عند :
 ا) اسقاط قطعة بوتاسيوم في الماء .
 ب) اسقاط قليل من هيدروكسيد البوتاسيوم في الماء .
 ج) تحليل محلول ملح الطعام كهربائيا .
 د) تحليل مسحوق ملح الطعام كهربائيا .
- ١٨-٤ : بين ان ايون البيكربونات امفوتيري .
- ١٨-٥ : قابل بين الجدول ١٨ - ١ والجدول ١٨ - ٢ لتوضيح اسباب انخفاض نشاط الفلزات القلوية الارضية بالنسبة للفلزات القلوية .
- ١٨-٦ : اعط معادلة لتفاعل سفرونشيوم مع :
 أ) نيتروجين
 ب) كبريت
 ج) بروم
 د) ماء
 هـ) اونييا
- ١٨-٧ : أ) اعمل جدولا ببعض الخواص التليمية والكيميائية لعناصر الدورة الثانية التي تظهر شذوذا عن عناصر المجموعة التي تنتمي اليها .
 ب) افسر سبب شذوذ هذه العناصر
- ١٨-٨ : ما هي العلالة للنظريه ؟ وما اسبابها ؟
- ١٨-٩ : لماذا لا يمكن الحصول على الالمنيوم بالتخليط الكهربائي لمحلول مائي لأحد املاحه ؟
- ١٨-١٠ : افسر سبب ازدواج اليوران BH_3 ليكون ثنائي يوران H_2BH_6 .
- ١٨-١١ : ارسم تركيب يورازول . هل تتوقع ان يظهر هذا المركب ضمولا يشابه ما يعرف عن البزين . افسر .

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 أن نيتروجين ما يقابل من أن الماس كربون عنصري ؟
 ١٨-١٥ : ما هي الاستخدامات الرئيسية للسليكون والجرمانيوم ؟
 ١٨-١٦ : لماذا يظهر الرصاص حالة أكسدة +٢ وليس +٤ في تفاعلاته مع CO_2 , H_2O , and I_2 ؟

١٨-١٧ : يستخدم حجم الكوك لاخترال السليكا SiO_2 الى سيليكون عنصري، هل من الممكن استخدام السيليكون لاخترال CO_2 الى كربون ؟ وضع .
 ١٨-١٨ : كربيد السليكون مادة قاسية جدا . ما تركيبها البلوري ؟

١٨-١٩ : على أساس ما نعلمناه عن انخفاض درجة التجمد وضع مبدأ تجمع الشوائب في الطبقة المنصهرة خلال عملية التنقية الطيفية للسيليكون .

١٨-٢٠ : وضع الروابط في جزيء ثاني أوكسيد الكربون الخطي $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ وذلك على ضوء نظرية التكافؤ .

١٨-٢١ : تتكون السيليكونات بعملية بلمرة مكثف لثنائي هيدروكسيد ثنائي ميثيل سيلان . بين كيف أن اندخال كمية صغيرة من ثلاثي هيدروكسيد ميثيل سيلان يؤدي لتكون روابط عرضية .

١٨-٢٢ : ماذا كانت أشهر طريقة لتثبيت النيتروجين لأغراض الزراعة قبل استخدام الأسمدة الكيماوية الصناعية ؟

١٨-٢٣ : ما هي أهم طريقة صناعية لتثبيت النيتروجين ؟ لماذا لا يكف الكيميائيون عن البحث عن طرق جديدة ؟

١٨-٢٤، ٢٤، ٢٤ : اشرح هيدريدات مجموعات IA IVA VIA فيما يتعلق بنمائها الكيميائية وحامضيتها (أو قاعدتها) ونشاطها .

ب) أي عناصر هذه المجموعات تظهر ميلا لتكوين هيدريدات سلسلية ؟ اعد امثلة .

١٨-٢٥ : وضع الاختلاف بين خواص الفوسفور الأبيض والأحمر على ضوء طريقته تجمع الفلزات في كل منهما .

١٨-٢٦ : اكتب معادلات كيميائية للتفاعلات

أ) حامض فوسفوريك مع وفرة من NaOH .

ب) : حابض الفوسفوروز مع وقرة من NaOH .

٢٧-١٨ : السليتيوم مادة شبه موصلة . ماذا يعنى هذا على ضوء ما ذكر في البند ٧ - ٩ ؟

٢٨-١٨ : لماذا لا تظهر في جدول ١٨ - ٩ قيم لانصاف انطار الايونات فلزيروم وسليسيوم وبولونيوم ؟

٢٩-١٨ : هيدريد الاوكسجين مركب نريد جدا . ولو لم يوجد هذا المركب في الطبيعة غائبا كما سفلجا الى صنتعه . اعمل جدولاً بأهم صفاته المقتردة .

٣٠-١٨ : لماذا لا يكون عناصر مجموعة VIA مركبات بشكل سائل ؟

٣١-١٨ : ما هو حجم الهواء الجاف اللازم لتأج : ١

١) لتر ارغون ؟

ب) : لتر نيون ؟

٣٢-١٨ : ما هي العمليات التي تؤدي الى المحافظة على تركيز الاوكسجين الثابت في الهواء ؟

٣٣-١٨ : ا رسم صفة نقط لوزون

ب) : وضع تركيب الاوزون على ضوء نظرية الكتف .

٣٤-١٨ : ما هي الصفات التي يشترك فيها H_2O_2 مع الماء ؟ ما هو أهم وجه للاختلاف بينهما ؟

٣٥-١٨ : من تركيب H_2O ١.١١١١ في هذا الفصل . هل تعتقد بوجود نهجين sp^1 بشكل كبير في ذرات الاوكسجين ؟ وضع .

٣٦-١٨ : اكتب معادلات تفسر سلوك H_2O_2 كعامل مختزل او كعامل مؤكسد .

٣٧-١٨ : اعمل جدولاً بأهم المواد الأولية غير المتوفرة في الصناعة . واثّر الى الاستعمالات الرئيسية لكل منها .

٣٨-١٨ : ١) ما هي الصعوبات الرئيسية التي تصادف لدى تحويل الكبريت الى حامض كبريتيك بطريقة الملامس ؟

ب) : لماذا يشترط ان يكون SO_3 نقياً تماماً قبل الشروع بانكسونه ؟

٣٩-١٨ : اكتب معادلة تفسر فعل ملح الهيبو على هاليد الفضة غير المختزل على لوح التصوير الفوتوغرافي .

٤٠-١٨ : ما هي الخاصية الكيميائية التي تجعل SO_3 مهما في الصناعة ؟

٤١-١٨ : على ضوء المعلومات الواردة في الجدول ١٨ - ١١ افسر كيف سلف ان

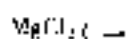
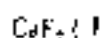
هالوجينا خفيفا بطرد آخر أثقل منه من الهاليد ولا يحدث العكس أبدا .
 ١٨-٤٢ : تذكر أدلة فيزيائية وكيميائية لتوضيح أن الفلور هو أكثر العناصر سالبية .

١٨-٤٣ : لماذا يجب أن نستعمل KHF المصهور الخالي تماما من الماء لتحضير F_2 بالتحليل الكهربائي ؟

١٨-٤٤ : في الجدول ١٨ - ١١ لا تظهر ثليود درجة انصهار ، وانها قيل انه يتسامى . هل يعني هذا أن الثيود السائل لا يمكن أن يوجد ؟

١٨-٤٥ : إذا كان كل من HCl و HBr و HI متأينة تماما في الماء . كيف يمكننا القول بأن HI هو الحامض الأقوى بينها ؟

١٨-٤٦ : من يتفاعل H_2SO_4 مع



١٨-٤٧ : في BBr_3 ثلاثي كلوريد البروم يستخدم تهجين sp^2 ونتج خمسة انفلاك متكئة . ثبتا بتركيبه اعتمادا على نظرية ظلال الإلكترونات (بند ٥ - ١١) .

١٨-٤٨ : ما هي الاستعمالات كل هالوجين ؟

١٨-٤٩ : كيف يفسر خمول الغازات النبيلة اعتمادا على التركيب الإلكتروني لفرانها ؟

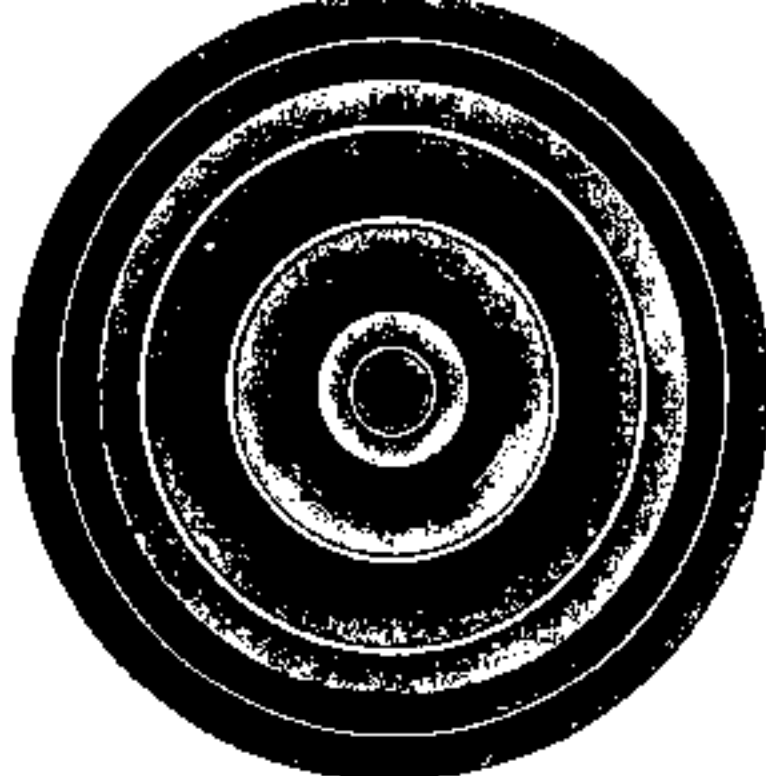
١٨-٥٠ : لماذا نجد من السهل أن يتفاعل الفلور مع الهالوجينات النبيلة ؟

١٨-٥١ : هل جميع الغازات النبيلة نادرة الوجود ؟

١٨-٥٢ : ما هي فرضية براوت ؟

(ب) هل هي مقبولة في العلم الحديث ؟ وضح

١٨-٥٣ : ما هي الخاصية التي تجعل الهالوجين مهما في الصناعة ؟ وضح .



الفصل التاسع عشر

الفلزات الانتقالية

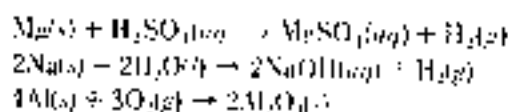
THE TRANSITION METALS

١٩ - ١ الخواص العامة :

سندرس في هذا الفصل ، العناصر الفلزية الانتقالية ، أي أيضاً عائلات B ، في الجدول الدوري ، فإذا لمبعض الترتيب الدوري للعناصر بحسب أعدادها الذرية ، فإن أول فلز انتقالي تصادفه هو سكانديوم Sc ، وهو الثالث في الدورة الرابعة ، والعناصر التسعة التي يليه وتسمى بالخارجيين Zn هي أيضاً فلزات انتقالية ، وتوجد أيضاً عشرة فلزات انتقالية في كل من الدورة الخامسة ، والدورة السادسة .

تتميز كل هذه الفلزات بالصلابة ، والبريق الفلزي ، وبوصول عال للكهرباء والحرارة ، وبدرجات انصهار وغليان عالية ، أي أنها تمتلك الخواص الطبيعية التي نقرن عادة بالفلزات . غير أنها تختلف اختلافاً واسعاً عن الفلزات

الرئيسية في الخواص الكيميائية ، فالفلزات الرئيسية ، التي تقع في مجموعات IIA, IIIA, IIA, عوامل مختزلة جيدة ، لأنها تفقد إلكترونات بسهولة ، وتتأكسد أثناء التفاعلات .



وبالتأثيل نجد أن الفلزات الانتقالية في مجموعات IB و IIB و IIIB مختلفة كثيراً في نشاطها .

عائلة IB : Family IB

تتألف الفلزات الانتقالية IB وهي النحاس والفضة والذهب بخصوبتها الكيميائية ، لذلك فهي مستخدمة لعمل النقود والحلي ، ويتشارك إليها عادة باسم « فلزات العملة » .

يوجد الذهب والفضة في الحالة الحرة في الطبيعة ، ويحصل على النحاس بسهولة بإختزال خامه . وتظهر هذه الفلزات في حالة التأكسد +1 ، غير أن هذا هو وجه الشبه الوحيد مع فلزات IA كالصوديوم والبوتاسيوم ، حيث أن الأخيرة عوامل مختزلة بسيطة جداً . ويتأكد هذا من الخطر إلى الجدول 19-1 ، ويظهر منه أن جهود تأكسد فلزات العملة سلبية بعكس جهود تأكسد فلزات IA المتوقعة المتعالية القيم .

نفسياً تتفاعل الفلزات الثقيلة شدة مع الماء ، نجد أن الذهب لا يتأثر به ، وإن كان لتداس وانسدة يتعرضان لبعض التآكل البطيء في الماء إذا وجد الأوكسجين أيضاً .

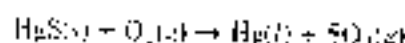
عائلة IIB : Family IIB

نجد أن كيمياء عناصر هذه العائلة بسيطة نسبياً ، وذلك لأن عدد حالات التأكسد المشاهدة محدود ، فالزئبق يوجد في حالة التأكسد +2 في الأيون Hg^{2+} وفي حالة التأكسد +1 في الأيون ثنائي الذرة Hg_2^{2+} . ونجد أن الخارصين والكاديوم يظهران حالة التأكسد +2 فقط ، وهما يقومان الزئبق في ثأليتهما ،

الجدول (١٩ - ١): العناصر الانتقالية ، ونظائر بعض جهود الأكسدة -

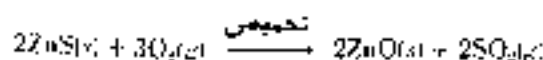
Element	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII					IB	IIB
						Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
4	γ Sn Very high	γ Ti High	γ V 1.5	γ Cr 2.557	γ Mn 1.029	γ Fe 0.439	γ Co 0.23	γ Ni 0.28	γ Cu -0.346	γ Zn 1.763		
5	γ Y Very high	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	γ Pd -0.7	γ Ag ⁺ -0.799	γ Cd 1.403		
6	الذهب -2.4	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	γ Pt ⁺ -1.2	γ Au ⁺ -1.42	γ Hg ⁺ -0.851		
7	البلاديوم											

ويؤكد هذا النظر الى جهود الأكسدة في الجدول ١٩ - ١ .
ويمكن اختزال مركبات الزئبق الى الزئبق العنصري بالمثل بالحرارة
في وجود الهوا ، أو الاوكسجين - والخنم الرئيسى للزئبق هو كبريتيد الزئبق

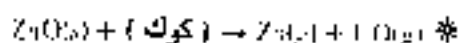


(سنايلر + HgS) الذي يمكن تحويله الى زئبق بالتحميص في الهواء .
وللزئبق قيمة خاصة لانه الغاز السائل الوحيد الخامل . فهو يستعمل في
موترة مفتاح كهربائي في كثير من الاجهزة المستخدمة لضبط درجة الحرارة ،
محبس يسخن يهدد ، ويخلق دائرة كهربائية فيؤدي ذلك الى إيقاف عمل فرن
أو سخان ، فإذا برد نتيجة لذلك تنفصل وتقطع الدائرة الكهربائية مما يؤدي الى
إعادة تشغيل مصدر التسخين ، وهكذا .

وتوجد خامات الخارصين والكاديوم ZnS و CdS مختلطة ببعض
الطينية . وبالنظر الى قيم جهود الأكسدة (الجدول ١٩ - ١) فاننا لا نتوقع
ان نحول هذه الى الفلزات بالتحميص ، فهذه العملية تحولها الى الاوكسيد .



وحيث ان هذا الاوكسيد ثابت حرارياً : لذا يجب ان نعرضه لعمل عامل
مختزل جيد اذا اردنا الحصول على الفلز .



ويستخدم كل من الخارسين والكاسيوم لعمل اغطية واقية لكثير من الاشياء المصنوعة من الفولاذ كالاسلاك والعلب واغطية المرطبات .

Family IIIB

عائلة IIIB :

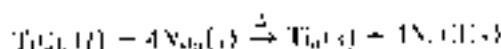
وجد ان عناصر سكانيوم ويوروبيوم ولانثانوم وaktinidium ، من أكثر الفلزات الانتقالية نشاطا ، ان كان لها جهود تأكسد تقارب جهود تأكسد الفلزات القارية ، ولذا فهي تتفاعل بنشاط شديد مع اداء . وهي تظهر بحالة التأكسد +3 فقط ، ومركبتها تتسمه مركبات الانوجوم في عائلة IIIB .

Family IVB

عائلة IVB :

في هذه العائلة تجد نيتايوم وزركونيوم وهافنيوم ، وهي توجد في الطبيعة بنسبه اعلى من الرصاص او النحاس ، الا ان فصلها من خامتها يتطلب عوامل مختزلة قوية جدا . ولهذا فان هذه الفلزات غالية الثمن نسبيا .

عمثلا يتطلب الحصول على نيتايوم في الصناعة ان يخلل TiCl_4 ياخذ الفلزات القلوية او القلوية الارضية ، وهذه بدورها مرتفعة التكلفة .



ونظرا لقوة فلزيتانيوم ودرجة انصهاره العالية جدا ، فقد استغنى عنه المهندسون لصناعة محركات الصواريخ . كذلك فانه يستخدم على شكل الاوكسيد TiO_2 ذي اللون الابيض النديت ، فيعزل في الدهانات والبلاستيك والمطاط .

يشير نيتانيوم حالات التأكسد +2 ، +3 ، +4 ، و +5 . لكن مركباته في (ب) فقط ثابته في وجود الهواء او الاوكسجين .

ينشأ زركونيوم وهافنيوم في قطر الذرة ، ولهما خواص كيميائية متشابهة فريفا ، لدرجة ان من الصعب جدا فصلهما عن بعضهما . وكلاهما يشبهان بحالة تأكسد (ب) لكن زركونيوم يظهر ايضا في +2 التي تفكك بسهولة الى الحالة +3 .

* لاحظ ان للفلزين 80 و 100 انتاجين في عمليات التعدين انلرا صارة على البيئة اذا سمح لهما بالتعريب اليها .

Family VII

عائلة VII :

كل عناصر هذه العائلة — فاناديوم وتيتانيوم ونيكلوم — تظهر حالة تأكسد + ٥ ، لكن فاناديوم يظهر أيضا حالات تأكسد أخرى ، منجد مركبات مثل $VOCl_3$ ، $VOCl_2$ ، و VO_2 التي تكون فيها حالة التأكسد + ٥ + ٤ + ٣ + ٢ على التوالي . لكن نيوبوم يظهر حالتي التأكسد + ٣ و + ٥ فقط ، بينما يظهر نيكالوم بحالة تأكسد + ٥ فقط . وبالنظر الى جهود التأكسد العالية لهذه الفلزات ، فإن الخمول الملاحظ فيها غير متوقع . فمثلا نجد ان جهد تأكسد فاناديوم ضعف جهد تأكسد الخارصين ، ومع ذلك فهو لا يتأثر بالاحماض المعدنية القوية ، ولا بمواصل مؤكسدة قوية مثل الكلور والبروم .

ومن بحالات الاستعمال الواضحة لهذه الفلزات اذا ان تستخدم لصنع 'وعية مقاومة للتآكل' ، نيكالوم يستخدم لصنع اوعية لنقل الكيبيليات النشطة . كذلك يستخدم كخيوط جراحية للعمليات خموما ان كانت تستقى مدة طويلة . وكذلك في الات طب الاسنان . أما فاناديوم فيضاف للفولاذ لتقليل التأكسد ، ولإعطاء قوة عليه .

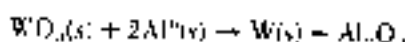
Family VIII

عائلة VIII :

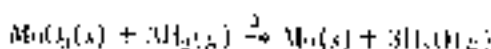
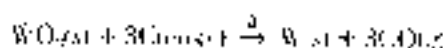
تشتهر عناصر هذه العائلة — كروم ونيكل وبلاديوم — بمقاومتها الفالقة للتآكل . واذا اخبرنا جهد تأكسد الكروم الذي يزيد عن جهد تأكسد العنصر النشط كاديوم ، فإن من المستغرب ان لا يتأكسد الكروم بسهولة . لكن القحس الدقيق يبين ان سطح الكروم ينشط بطبقة من الاوكسيد تحميه من مزيد من التأكسد .

الفلزات الثلاثة في هذه العائلة قاسية جدا ، ولها درجات انصهار عالية ، ويضاف عادة للفولاذ لتحسين خواصه . فمثلا الفولاذ الذي لا يصدأ يحتوي على ١٠٪ كروم . ويستخدم النجستن في عمل قنيل المصباح الكهربائي .

يحصل على الفلزات الثلاثة من خاماتها بطريقة تعتمد على استعمال الالومنيوم ، يخلط الخام المسحق مع مسحوق الالومنيوم ، ويسخن المخلوط حتى يشغل ، فيختزل الالومنيوم الخام الى الفلز الحر .

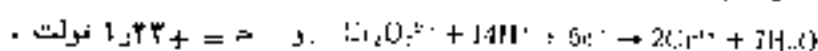


ويحضر تنجستن ايضا باختزال الاوكسيد WO_3 بالكربون ، اما موليبدن
فيحضر باختزال الاوكسيد MoO_3 بالهيدروجين .

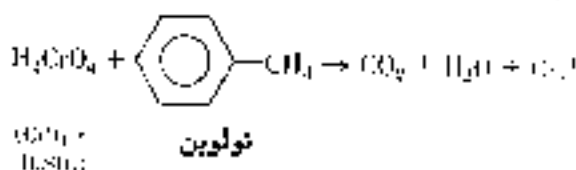
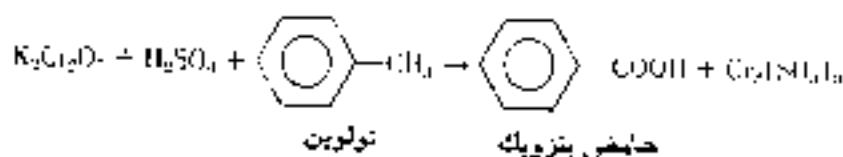


مظهر كل هذه العناصر حالات تأكسد من +٢ الى +٦ ، وحالة +٦ هي
اكثرها شيوعا في مركبات تنجستن وموليبدن ، اما الكروم فيكون ايضا كثيرا من
المركبات في حالة تأكسد +٣ .

ونعد مركبات الكروم في حالة +٦ عوامل مؤكسدة ممتازة ، ومن امثلتها
دايكرومات بوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وكرومات بوتاسيوم K_2CrO_4 وحامض
كروميك H_2CrO_4 . وجهد التأكسد $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ 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 ، ونستخدم هذا
المخلوط في المختبر لتنظيف الاواني الزجاجية .

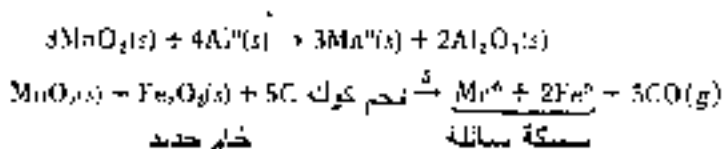
Family VIII

مجموعة VIII

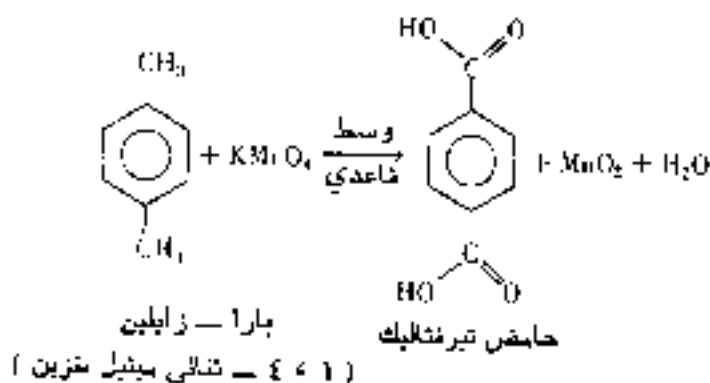
ان التفسير هو العنصر الوحيد المتأخر في هذه العائلة ، اما نيكيلسيوم فلا

يوجد في الطبيعة ، فهو عنصر مصطنع يتكون أثناء انشطار يورانيوم* . وهو عنصر مشع له فترة نصف حياة قصيرة ، وقد كان أول عنصر اصطناعي .
والعنصر الوحيد الذي نال دراسة وافية هو المنغنيز ، الذي يعد العنصر الثالث عشر من حيث الوفرة في القشرة الأرضية ، 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 بايرونزابت ، الذي يتكون في معظمه من MnO_2 . ويمكن اختزاله بالألومنيوم ، لكنه يخترق عبادة مع خام الحديد ، لأن معظم المنغنيز يستعمل في صناعة الفولاذ المقاوم للتآكل .



والمنغنيز في حالة التأكسد +٧ مثل $KMnO_4$ عامل مؤكسد قوي ، يستخدم في أكسدة كثير من أنواع المركبات العضوية إلى حد معين ، فمثلا يؤكسد زيلين إلى حامض بيرفثاليك ، أحد المركبات اللازمة لصناعة داكرون .



Family VIII

عائلة VIII :

توجد في هذه العائلة سبعة عناصر ، تنصف عدة إلى مجموعة الحديد ،

* سيبحث الانشطار النووي في الفصل ٢٠ .

ونشمل : الحديد والكوبالت والنيكل في الدورة الرابعة ، ومجموعة البلاتين ، في الدورتين الخامسة والسادسة ، ونشمل روثينيوم ، روديوم ، بالاديوم ، أوزميوم ايريديوم وبلاتين .

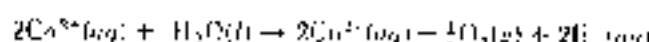
وتتميز ملزات عائلته البلاتين بخواصها الحديد ، وهي تستخدم لصنع الحلبي ، ولعمل أدوات مخبرية لا تتآكل وتستخدم لأغراض خاصة . لها فلزات بمجموعة الحديد ، فإنها ذات أهمية صناعية كبيرة .

الجدول (١٩ - ٢) : خواص مجموعة الحديد .

العناصر	التركيب الالكتروني	الوزن الذري	نصف القطر $\text{\AA}$	
			ذري	أيوني
حديد Fe	$3d^6 4s^2$	٥٥.٨٥	١.٢٦	٠.٧٦
كوبالت Co	$3d^7 4s^2$	٥٨.٩٣	١.٢٦	٠.٧٤
نيكل Ni	$3d^8 4s^2$	٥٨.٧١	١.٢٥	٠.٧٢

وهي تتميز بأن لها أنصاف أقطار ذرية وأيونية متشابهة ، فلا قرابة إذا أن نجد لها خواص كيميائية متشابهة رغم أنها تنتمي إلى مجموعة اقلية (الجدول ١٩-٢) يظهر الحديد عادة في حالة تأكسد + ٢ ، ورغم أنه ليس من السبب تحضير مركبات يكون فيها الحديد في حالة تأكسد + ٢ ، إلا أن من الواجب أن نحرمه على منع تأكسدها بالهواء إلى حالة + ٣ .

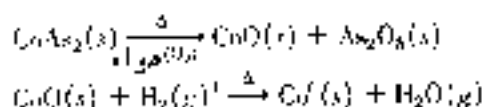
يظهر كل من كوبالت ونيكل في حالتي التأكسد + ٢ و + ٣ في مركباتهما ، لكن حالة + ٢ أكثر شيوعاً في هذين العنصرين . وفي الواقع فإن Co^{3+} عامل مؤكسد قوي مثل الأوزون ويستطيع أكسدة الماء .



تظهر التراكيب الالكترونية للذرات في حالها الشحنة أنه إذا خففت ذرة الحديد ثلاثة إلكترونات تصبح فيها أفلاك d نصف مملوءة ، بينما يلزم أن ينفذ كوبالت

ونيكيل أربعة وخمسة الكروونات على التوالي للوصول الى نفس الوضع المميز بالثبات .

يوجد عدد من الخامات الهامة للحديد والكوبالت والنيكل ، فيوجد كوبالت متعدد مع الزرنيخ في سبائك $CoAsS$ وكوبالتايت $CoAsS$. تخص هذه الخامات سمطي CoO الذي يخلو للفلز ،

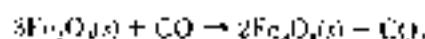


ونحتاج خامات سكل بطريقة مشابهة ، لكن عملية التفتية تشمل خطوة غير عادية . فبعد أن يحول الخام الى انفلز يبقى الكثير من الشوائب ، فيصهر الفلز ويمرر فيه غاز CO ، فيسكن مادة مضطربة هي كاربونيل نيكيل $Ni(CO)_4$ درجة غليتها $43^\circ C$ ، فإذا سخن كاربونيل نيكيل لدرجة حراره عاليه تفكك الى نيكيل نقي وغاز CO .

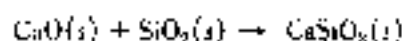
تعتبر عملية تنقية خام الحديد من اهم العمليات الصناعيه لان الحديد مسدود رئيسه في الاقتصاد القومى لاي بلد . ويشمل عملية التنقيه اخزال الخامات الى صورة غير نقية من الفلز يسمى حديد الصب ، ومن ثم تنقيه هذا الحديد وسبكه مع عناصر مختلفة لتكوين انواع السولاذ .

يوجد من خامات الحديد نوعان هائلان هما هيماتيت Fe_2O_3 وماجنييت Fe_3O_4 ، وقد سبق وصف اخزالهما بتفصيل كبير ، ومع ان التفاعلات الى تجري معقده ، الا ان الرأيهيه منها بسيطه جدا . يسخن الخام ويخلط مع حجر الجير $CaCO_3$ والكوك ، ثم يسخن في فرن لافج لعمل دون خزانف . ومضاف شحنات المخلوط من اعلى الفرن فيما يصعد من اسفله تيار شديد من التيارات الساخنه .

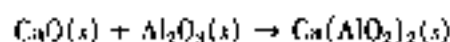
يؤدي تأكسد الكوك الى تكوين غاز CO . وترتفع درجة الحرارة الى حد كبير (التسخن $1600 - 1800^\circ C$) يؤدي لتفكك $CaCO_3$ الى CaO و CO_2 ، ومضاف هبوط الشحنه في الفرن يقوم CO باخمزال الخام مدفوحا الى فلز الحديد . فترقب قمة الفرن حيث تكون درجة الحرارة حوالي $2000^\circ C$ تحدث اول هبوط مسود اخزال .



وإنشاء هبوط الشحنة في مناطق أكثر سخونة ، يحصل اختزال إلى FeO ثم إلى Fe²⁺ ، وخلال ذلك فإن الشوائب التي كانت في الخام : مثل السليكا والألمينا ، تتفاعل مع CaO الناتج من حجر الجير .

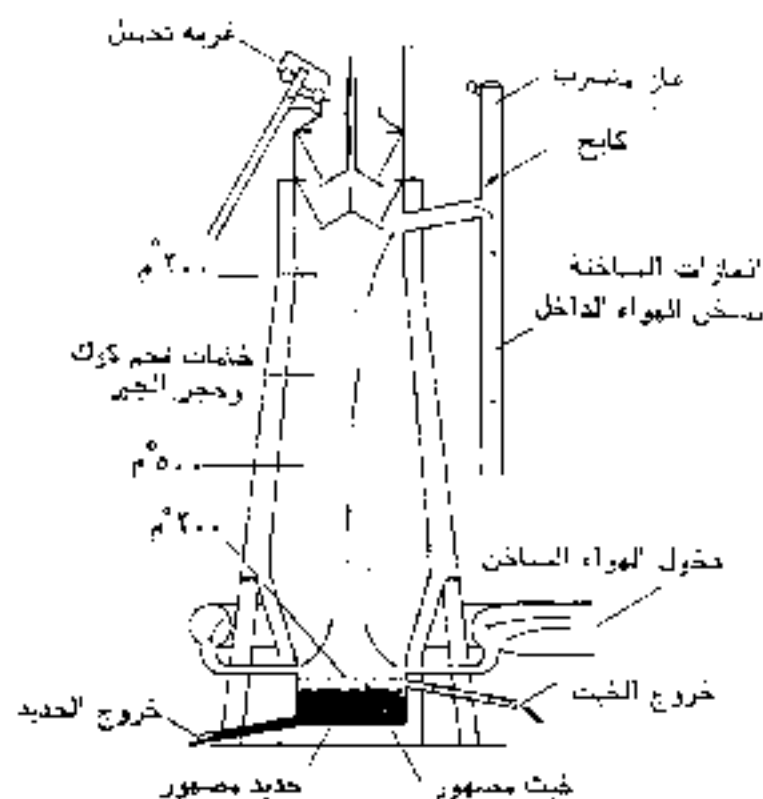


سليكات الكالسيوم



الألومينات الكالسيوم

وقرب قاع الفرن تصل درجة الحرارة إلى حوالي ٢٠٠٠°م ، لذا فإن الحديد والأملاح الكالسيوم (الخبث) تتحول إلى سوائل ، ويطفو الخبث السائل فوق الحديد المنصهر . وبسحب الخبث بالتفريغ (الشكل ١٩ - ٢٠) ، يتبقى يؤخذ



الشكل (١٩ - ٢٠) الفرن اللاقيح .

الفرز من مخرج آخر . وباستطاعة النوع الحديث من الفرن اللانح ان ينسجح حوالي ٢٠٠٠ طن يوميا . ويسمى الحديد الناتج من الفرن اللانح حديد صلب ، وهو غير تقى فيحتوي على ما يقارب ١٪ من الكربون ، وكمية مماثلة من شوائب اخرى كالفسفور والالومنيوم والسليكون ، ويوجد الكربون المترسب على شكل Fe_3C ، وهو يجعل الحديد صلبا ، لذا فحديد الصلب غير لينفع دون عمليات تنفيه اضافية .

وعندك عدة طرق لتفقية حديد الصلب ، ونحويله الى فولاذ ، وهي جميعا تحول الشوائب الى أكاسيد بعضها يفرج بشكل غازات ، وبعضها الاخر يتفاعل ليكون خبثا غير ذائب ، فالتلبيبة الرئيسية (الكربون) تحول الى CO . لكن بعد ان يصبح الحديد نقيا تضاف له كمية محسوبة من الكربون وبعض الفلزات الاخرى لتكوين فولاذ يتبع بصفات خاصة .

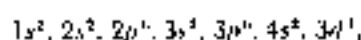
١٩ - التركيب الالكتروني لذرات الفلزات الانتقالية :

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF TRANSITION-METAL ATOMS

ومن المبدأ نخصص التركيب الالكتروني للفلزات الانتقالية : ونجد منها في الجدول ١٩ - ٣ التركيب الالكتروني لسلسلة الفلزات الانتقالية الاولى . ويعتبر مستوى التكافؤ فيها ممثلا لما في الفلزات الانتقالية في انشورتيهــــــــــــن الخامسة والسادسية .

أول عناصر هذه السلسلة هو سكانديوم ، ويمثل كما يلي : —

أول عناصر هذه السلسلة هو مسكانديوم ، ويمثل كما يلي : —



اي ان له غالبا تركيب ذرة اربعون وثلاثة الكترونات تكافؤ ، اثنان منها الكترونات 4s ، والثالث الكترون 3d . لاحظ ان ملء امداك 4s بـزداد بزيادة العدد الذري ، كما ان اشغال امداك الممتلئة بالمرعات يمر عنه بالاسهم لبيان اتجاه الدوران .

وكما اوضحنا في السهل ١ : عن طريقة ملء امداك 4s مستوية الا في الكروم والامحاس ، ففي هذين العنصرين يبرر الجول نحو امداك 4s نصف مملوء او امداك

الأجودى ١٩١ - ٢٠٣ السلسلة (الخطافية الأولى)

المصدر	المادة	نريد الكرومات الكاف	نصف قطر الذرة r	جهد الأيون الأولى (كيلو إلكترون)	حالات التأكسد
١٠١	١٠١	١	١٠١	١٠١	١
١٠٢	١٠٢	١	١٠٢	١٠٢	١
١٠٣	١٠٣	١	١٠٣	١٠٣	١
١٠٤	١٠٤	١	١٠٤	١٠٤	١
١٠٥	١٠٥	١	١٠٥	١٠٥	١
١٠٦	١٠٦	١	١٠٦	١٠٦	١
١٠٧	١٠٧	١	١٠٧	١٠٧	١
١٠٨	١٠٨	١	١٠٨	١٠٨	١
١٠٩	١٠٩	١	١٠٩	١٠٩	١
١١٠	١١٠	١	١١٠	١١٠	١
١١١	١١١	١	١١١	١١١	١
١١٢	١١٢	١	١١٢	١١٢	١
١١٣	١١٣	١	١١٣	١١٣	١
١١٤	١١٤	١	١١٤	١١٤	١
١١٥	١١٥	١	١١٥	١١٥	١
١١٦	١١٦	١	١١٦	١١٦	١
١١٧	١١٧	١	١١٧	١١٧	١
١١٨	١١٨	١	١١٨	١١٨	١
١١٩	١١٩	١	١١٩	١١٩	١
١٢٠	١٢٠	١	١٢٠	١٢٠	١
١٢١	١٢١	١	١٢١	١٢١	١
١٢٢	١٢٢	١	١٢٢	١٢٢	١
١٢٣	١٢٣	١	١٢٣	١٢٣	١
١٢٤	١٢٤	١	١٢٤	١٢٤	١
١٢٥	١٢٥	١	١٢٥	١٢٥	١
١٢٦	١٢٦	١	١٢٦	١٢٦	١
١٢٧	١٢٧	١	١٢٧	١٢٧	١
١٢٨	١٢٨	١	١٢٨	١٢٨	١
١٢٩	١٢٩	١	١٢٩	١٢٩	١
١٣٠	١٣٠	١	١٣٠	١٣٠	١
١٣١	١٣١	١	١٣١	١٣١	١
١٣٢	١٣٢	١	١٣٢	١٣٢	١
١٣٣	١٣٣	١	١٣٣	١٣٣	١
١٣٤	١٣٤	١	١٣٤	١٣٤	١
١٣٥	١٣٥	١	١٣٥	١٣٥	١
١٣٦	١٣٦	١	١٣٦	١٣٦	١
١٣٧	١٣٧	١	١٣٧	١٣٧	١
١٣٨	١٣٨	١	١٣٨	١٣٨	١
١٣٩	١٣٩	١	١٣٩	١٣٩	١
١٤٠	١٤٠	١	١٤٠	١٤٠	١
١٤١	١٤١	١	١٤١	١٤١	١
١٤٢	١٤٢	١	١٤٢	١٤٢	١
١٤٣	١٤٣	١	١٤٣	١٤٣	١
١٤٤	١٤٤	١	١٤٤	١٤٤	١
١٤٥	١٤٥	١	١٤٥	١٤٥	١
١٤٦	١٤٦	١	١٤٦	١٤٦	١
١٤٧	١٤٧	١	١٤٧	١٤٧	١
١٤٨	١٤٨	١	١٤٨	١٤٨	١
١٤٩	١٤٩	١	١٤٩	١٤٩	١
١٥٠	١٥٠	١	١٥٠	١٥٠	١

* حالات التأكسد غير المشبعة

له ميلوة صامدة ، بنيت يصبح تلك 45 نصف مليون . ومن ناحية مبدئية فإن
الكروونات ٤ في الفلزات الانتقالية تعبر الكروونات تكافؤ $2n-2$ إلى
الكروونات ٤ الخارجى .

ومن أهم خواص الفلزات الانتقالية تعدد حالات الأكسدة : فمعظمها يظهر
أكثر من حالتي أكسدة ، بينما تقتصر الفلزات العادية على حالة أكسدة واحدة أو
حالتين على أكثر تقدير : مثلاً $Na : (+1)$ ، $Ba : (+2)$ ، $Al : (+3)$ ، $Pb : (+2)$ ،
١٤ .

وكما يظهر الجدول في ١٩ - ٢ فإن عدد حالات الأكسدة المتعددة يزداد من
١ في حالة سكالديوم $(+3)$ إلى ٦ في حالة مَنغنيسيوم $(+7)$: $2+ , 3+ , 4+ , 5+ , 6+ , 7+$ ، ومن ثم ينحط إلى ١ في الخارصين $(+2)$. وسبب تعدد
حالات الأكسدة أن طامة الكروونات ٥ وطامة الكروونات ٤ متماثلة تقريباً ،
وإن عدداً من الكروونات المسئولين مشترك في تكوين الروابط . وهذا العدد
بعد التمييز ينسب بأنه نتيجة للثبات النسبي لنصف القطر الفري : بالإضافة
المستمرة للكروونات ٤ لا يحدث إلا تغييراً طفيفاً في نصف القطر ، وحيث
إن الشحنة النووية تزداد ، فإن الكروونات تنضغط لقوى جذب متزايدة .

ومن الضروري مقارنة أنصاف الأقطار الذرية المبينة في الجدول ١٩ ، ٢٠ مع
أنصاف الأقطار الموحدة في الجدول ٢ - ٩ للدورة الثالثة التي سأل من عناصر
زادته فقط ، ونسج من هذه المقارنة أن تغييراً طفيفاً يحدث في نصف القطر بالحرك
من سكالديوم إلى خارصين . كما أن العناصر من Cr إلى Cu لها نفس
نصف القطر . لذلك فإن طامات الثابت المبينة في الجدول ١٩ - ٢ تعكس انحراف
"شحنة النووية المرادفة" ، فالزيادة المستمرة في الطامة الضرورية لأحده
الكروان نتيجة لثبات قوى جذب "الزوا" . وعلى ذلك فهناك انخفاض عام في
نشاط العناصر عبر سلسلة من الفلزات الانتقالية .

١٩ - ٢ اللانثانيدات والإكتينيدات : THE LANTHANIDES AND ACTINIDES

أول عناصر في سلسلة الفلزات الانتقالية الثالثة هو لانتانوم ٥٧ ، وهو
في نفس المجموعة مع سكالديوم ٤٥ ، يترسيوم ٥٨ ، وإكتينوم ٨٩ .
غير أن بينه وبين هليسيوم ٢ He وهو على عصى في سلسلة الفلزات الانتقالية
الثالثة : أربعة عشر عنصراً يسمى الثنائيات أو العناصر الأرضية النادرة .

وهذه العناصر أعضاء في سلسلة من العناصر الانتقالية الداخلية . وبالرجوع إلى الجدول ٤ - ه نشاهد المراكيب الإلكترونية لهذه العناصر ، ونشاهد أن أفلاك $4f$ تفضل تدريجياً بإزدياد العدد الذري ، وجميع هذه العناصر تظهر حالة تأكسد ٢+ ، ولذا يمكن وضعها في مجموعة IIIe ، غير أن حالات تأكسد ٢+ و ٤+ تظهر أيضاً .

على امتداد العناصر الأربعة عشر ينقص نصف القطر من حوالي ٢٠ . ملحوظة : وهذا الفرق أقل بكثير مما نجد بين عنصرين متتابعين مجاورين مثلاً La (١٣٨) و Ra (١٣٧) ومسئولاً تقريباً للفرق بين عنصرين متتابعين مجاورين مثلاً La (١٣٨) و Zr (١١٥) ، وبسبب انخفاض ذمة ما يعرف بالتفصيص اللثاني ، ويشير إلى التغير الطفيف في نصف القطر . فإن العناصر الانتقالية الداخلية صفات طبيعية وكيميائية متشابهة تقريباً . وحيث أن هذه الفترات توجد مع بعضها في الطبيعة ، فإن من الصعب فصلها وتثبيتها ، ونركز الطرق المتبعة في انفصال على اختلاف في صفة ما .

بعد اكتشاف العناصر الأول في السلسلة الانتقالية الرابعة ، وهو الوحيد المعروف من هذه السلسلة ، الدورة ٧ من الجدول الدوري غير كاملة ؛ ، وكما في النظام الذي يقع عليه في الجدول ، نرى كينيويم أربعة عشر عموداً من سلسلة انتقالية داخلية تدعى اكتينيدات ، وتظهر هذه العناصر تغيراً في حالات التأكسد أكثر مما يشاهد في اللانثانات ، وجميع الاكتينيدات مشعة ، وكل العناصر التي يزيد عددها الذري عن ٩٢ تفكك بسرعة كبيرة ، فلا يوجد أي منها في الطبيعة ، وقد تم الحصول على هذه العناصر بالانقلاص اصطناعياً بالدمج النووية أصغر في المتسارعات النووية .

وسيلة لدراسة العناصر الدالية للبيورانيوم ، فإن خواصها الكيميائية والطبيعية لم تدرس جيداً ، لكن يفترض أن تكون خواصها شبيهة بخواص اللانثانات .

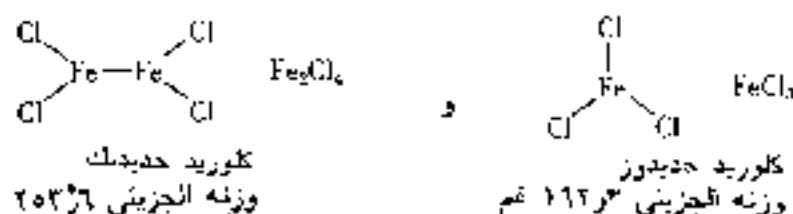
١٩ - العالم غريفر نظرية تكافؤ جديدة في المركبات غير

العضوية :
WERNER AND A VALENCE THEORY
FOR INORGANIC COMPOUNDS

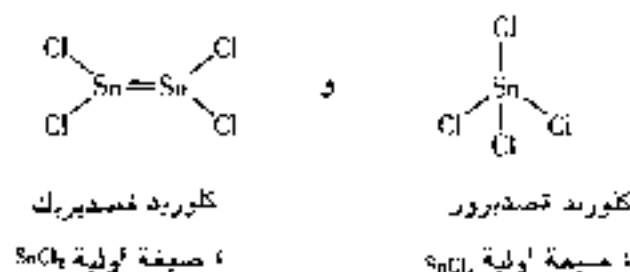
بنا في التسعين و ١٥ كيف أن نظرية البناء في الكيمياء العضوية ، المعتمدة على افتراض وجود تكافؤ واحد ثابت لكل عنصر ، أدت إلى خطوات رائدة في العلم (وذلك رغم أن هذا الافتراض لم يكن صحيحاً) . غير أن افتراضاً مماثلاً

اعتاق مقدم الكيمياء غير العضوية .

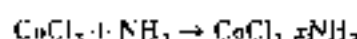
فعندما طبق هنا مبدأ التكافؤ ، كانت إنصيغ المشتقة على اسمها غير صحيحة . مثلاً يكون الحديد والكلور مركبين هما كلوريد حديدوز وكلوريد حديديك ، سيختارهما الأوليان $FeCl_2$ و $FeCl_3$ على التوالي . فإذا فرض أن للحديد تكافؤاً ثلثاً هو ٣ ، أي أنه يكون دائماً ثلاثة روابط ، فالحال سننظر لكاتبه الصيغ التالية : —



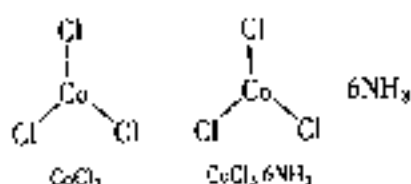
وهذا يسمى أن الوزن الجزيئي لكلوريد الحديدوز أكثر من الوزن الجزيئي لكلوريد الحديديك ، وهو ما أثبتت التحارب عدم صحته .
وجعل ذلك الحال في كلوريد قصديروز وكلوريد قصديريك . وعيما يلي الصيغ المستمدة من مبدأ شات التكافؤ (٤) .



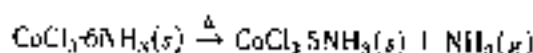
ومن الواضح أن مركبات القصدير هذه تقابل مركبات الكربون ، والقصدير والكوبون بنفسيان لنفس المجموعة ، والنشابة بينهما متوقع . ولكن وكما نرى حالة كلوريدات الحديد ، فإن هذه الصيغ ليست صحيحة ، لكن الحال بالنسبة للمركبات المعقدة للفلزات الانتقالية وعلى أن حد المسخف .
فمثلاً إذا أن كلوريد كوبالتيك $CoCl_3$ يكون مركبات محدوي على أمونيا ، دعيت أمينيات .



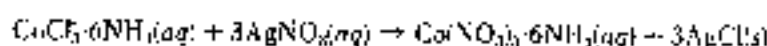
وأكثر هذه المركبات 'أشواء' على الأمونيا هو $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ، ولذلك افترض الكيميائيون أن ذرة كوبالت متصلة مباشرة بثلاث ذرات كلور في كل من CoCl_2 و $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ وذلك لمحة فخطوا على مبداء ثبات تكافؤ الكوبالت (٣)



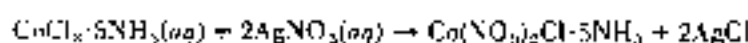
لكن حينهم نهدت في ترتيب جزيئات الأمونيا الستة حول CoCl_2 . ومع انهم لم يدعشوا حين وجدوا سداسي أمونيا يتحول الى خماسي أمونيا بالنسخون .



الا انهم عجبوا لاختلاف تفاعل المركبين مع تيفرات القضة . فحين يضاف محلول نترات الفضة لمحلول كلوريد كوبالت سداسي أمونيا يترسب جميع انكلوريد على شكل كلوريد فضة .



اكن اضافة مائتة الى محلول كلوريد كوبالت سداسي أمونيا يؤدي للتسبب ثلثي الكلور فقط على شكل كلوريد فضة .



يقدر كان من الصعب تفسير هذا الاختلاف اعتمادا على التراكيب المقبولة آنذاك للأمونيات . 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 ما كان يعرف بالاملاح المزدوجة مثل $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{KCl} \cdot 4\text{KNO}_3$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

وفي عام ١٨٩٣ تصدى الكيميائي السويسري ألفرد ورنر (١٨٦٨ - ١٩١٩) لمشكلة هذه المركبات غير العضوية ، وتقدم وجهة نظر جديدة . فبعد أن درس الخواص المعروفة للأمونيات عدد من املاح الفلزات الانتقالية رفض فكرة نبات

التكافؤ . وادت به دراسه الحريسة لخواص عدد من معقدات الامونيا الى الاعتقاد بأنه يمكن ان يفسر خواصها بأن يفترض بأن الفلز في مركز ايون معقد كبير . لتأخذ مثلا الامونيات الاربعة المخلقة لتيفريت كويات ، وهي التي تظهر في الجدول ١٩ - ١ :

الجدول (١٩ - ٤) : صيغ ورنند لعدد من الاملاح المعقدة

المركب	صيغة شيرنر المعقدة	شحنة الايون	الموصل الكهربائي للجزء الغرامي وحدات اعتيادية
$\text{Co}(\text{NO})_4\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH})_6]^{+}(\text{NO})_2$	2^{+}	٤٠
$\text{Co}(\text{NO})_4.5\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH})_5(\text{NO})]^{+}(\text{NO})_2$	2^{+}	٢٥٠
$\text{Co}(\text{NO})_4.4\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH})_4(\text{NO})_2]^{+}(\text{NO})_2$	1^{+}	١٠
$\text{Co}(\text{NO})_4.5\text{NH}_3$	$[\text{Co}(\text{NH})_5(\text{NO})]^{+}$		.

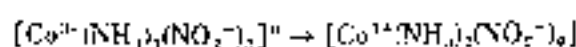
افترض ورنر ان كل ايون كويات مركزي مرتبط مباشرة بستة جزيئات او ايونات ، ووضع هذه كلها مع ايون Co^{3+} المركزي داخل اقواس مربعة . ففي الملح الاول سداسي الامونيا ستة جزيئات امونيا مرتبطة بتيون كويات Co^{3+} المركزي ، وحيث ان جزيء الامونيا متعادل ، فان شحنة الايون المعقد 2^{+} . وفي المركب الثاني . ستة جزيئات امونيا ، وايون NO^{-} مرتبطة بالايون المركزي ، فيتكون صافي الشحنة 2^{+} . وهكذا نحصل ايونات NO محل جزيئات امونيا داخل الايون المعقد ، ولدى حدوث ذلك نلاحظ شحنته التجميع الناتج باستمرار من 2^{+} الى صفر . وجزيئات الامونيا وايونات NO^{-} ومثلها مما يرتبط بالايون المركزي لتكوين الايون المعقد تدعى بمصلاص . 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 وآخر ثانويا . واعتبر التكافؤ الثانوي مساويا لعدد التعاون ، وان هذا التكافؤ يمكن اشباعه بواسطة جزيئات

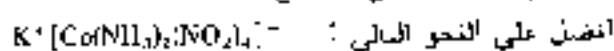
أو أيونات ؛ بينما يمكن اشتبايح التكافؤ الأولي بأيونات لمقط ، لذا فهي الأيونات الأربعة ثيبريت كويات نجد دائما ثلاثة أيونات NO_2^- لتشبع الشحاف الأولي Co^{3+} ، لكنها قد تكون داخل أو خارج محيط التعلون ، وبدتوي محيط تعاون الكويات دائما على ستة متصلات ا جزيئات أو / وايونات ؛ .

ونستطيع ان نفهم التوصيل الكهربائي لمحاليل نيتريتات كويات المن نسي الجدول (١٩ - ١٩) على ضوء الصيغ التي اقترحها ورنر ، ذلك ان قسده اي الكتروليت على توصيل انقيار الكهربائي تناسب طردنا مع عدد الأيونات الموجودة في المحلول ؛ ومع شحنتها ؛ واي انخفاض في أي منها يظهر اثره في انخفاض التوصيل الكهربائي . فعندما يحل NO_2^- محل NH_3 في محيط التعاون نصل شحنة الأيون المعتد ، وكذلك يقل عدد الأيونات السالبة خارجه ، لان المعصلات ترتبط بالأيون المركزي تساهميا ؛ لذلك ننخفض قيمه التوصيل المولي .

وقد بين ورنر أيضا ان الاملاح المزدوجة مثل $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ، $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{KNO}_2$ ، $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{KNO}_2 \cdot \text{NH}_3$ مرميات نيتريت كويات ، فاذا احص المركب الاخير في الجدول (١٩ - ١٩) ، نلتا نجد ان احلال NO_2^- محل جريء أمونا اخر يؤدي الى تحويل المعقد المتعاقل الى ايون سالب .

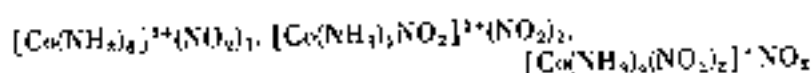


والسنجح ورنر ان الملح المزدوج $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ يمكن ان يمثل بصورة



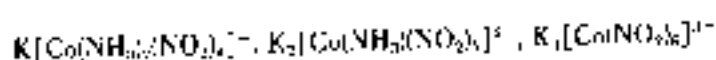
وقد اتمل في سلسلة أيونات نيتريت كويات سبعة مركبات تقع ضمن انواع ثلاثة :

١ - محيط التعاون يشكل أيونا موجبا (كاسون)

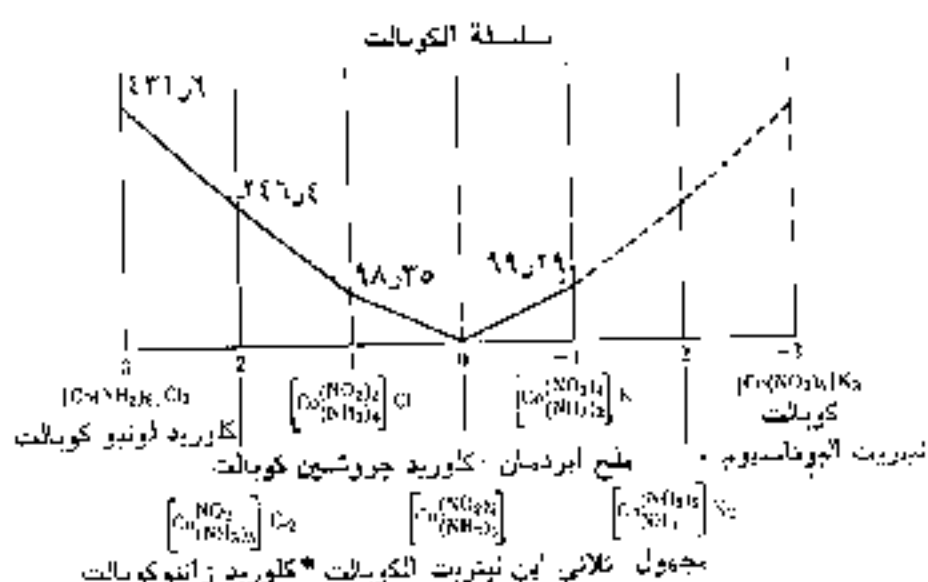


٢ - محيط التعاون متعاقل ، $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_3]^{+}$

٣ - محيط التعاون يشكل أيونا سالبا (أيون)

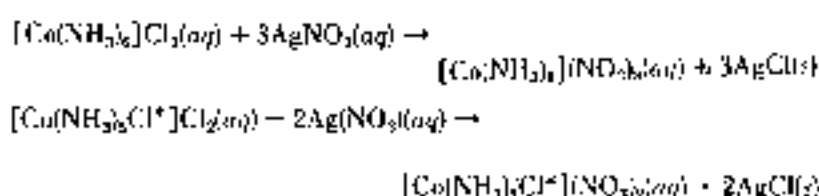


وفي جميع هذه المركبات يوجد في محيط الضعاف ستة منصفات حول أيون Co^{2+} المركزي ولدى انتقالنا من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{K}$ إلى $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}$ تزداد الشحنات والأيونات ونتوقع أن يزداد التوصيل الكهربائي ، وهذا ما يحدث فعلا . وقد لعب التوصيل الكهربائي دورا رئيسيا في جعل ورنر يتوصل إلى تركيب مفع للمركبات المعقدة للفلزات الانتقالية . ويتضح توصيل أمونيات نيتريت كويالت من الشكل (١٩ - ٢) .



الشكل (١٩ - ٢) لدرجة توصيل المركبات المعقدة للكويالت باستخدام صيغ ورنر .

فإذا عدنا إلى سداسي أمونيا وخماسي أمونيا كلوريد كويالت ، فائنا نستطيع أن نفهم سلوكهما المختلف تجاه بيرات الفضة إذا 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 الأمينيئات الخماسية ، فإن أيون كلوريد واحد يوجد داخل محيط المماسون ، ويرتبط بالكربيلات تساهمياً ، ويبقى خارج محيط التعاون ؛ ولذا كلوريد فقط ، أي لنا انكلوريد ، وهذا ما يترسب بالتفاعل مع نيفرات النضة .

وقد قام ورنر بتوسيع نظريته لتشمل جميع الفلزات الانتقالية في معقدات أخرى مثل المائيات $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ والسيانيدات $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، وكثير غيرها يكون فيها عدد التعاون مختلفاً عن 6 ، وقد بين أن لمظم الفلزات عدد تعاون 6 أو 6 ولكن هناك امثلة لعدد تعاون 2 أو 8 ، وأقل من ذلك لأعداد تعاون 3 ، 5 و 7 .

١٩ - ٥ تسمية منظمة للأيونات المعقدة :

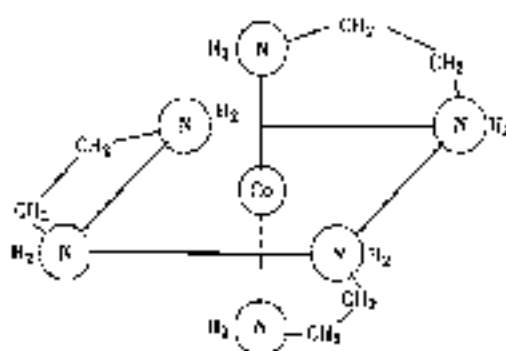
A SYSTEMATIC NOMENCLATURE FOR COMPLEX IONS

من المهم أن نعرف معاني التعابير التي نستخدم عادة في وصف الأيونات المعقدة . محيط التعاون وحدة تشمل الأيون المركزي وكل المنظمات المرتبطة به ، وتوضع صيغة محيط التعاون عادة ضمن أقواس مربعة ، مثلاً $[Ag(NH_3)_2]^+$ و $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وضمن محيط التعاون نوصف الذرة المتصلة مباشرة بالأيون المركزي بالذرة المانحة .

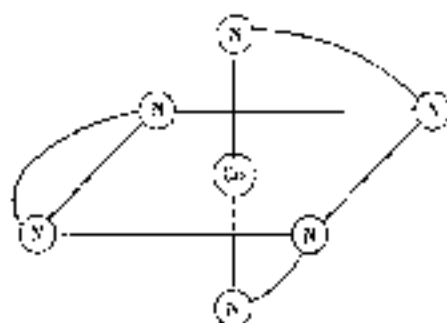
فمثلاً $[Ag(NH_3)_2]^+$ تكون المتحة N ، وفي $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ تكون الذرة المتحة O . ويكون في الذرة المتحة زوج من الإلكترونات غير مرتبط ، ويوضح هذا من كلفة بناء لويس لكل من NH_3 و H_2O .

ومن المنظمات الأخرى المألوفة NO_2^- ، Cl^- ، F^- ، CN^- ، CO ، وفي كل منها يوجد على الأقل زوج غير مرتبط من الإلكترونات . ويطلق اسم الذرة المتحصة على الذرة المرتبطة مباشرة بالأيون المركزي ، لأنها تقوم بمنح زوج من الإلكترونات لتكوين الرابطة مع الأيون المركزي ، الذي يعد مستقبلاً .

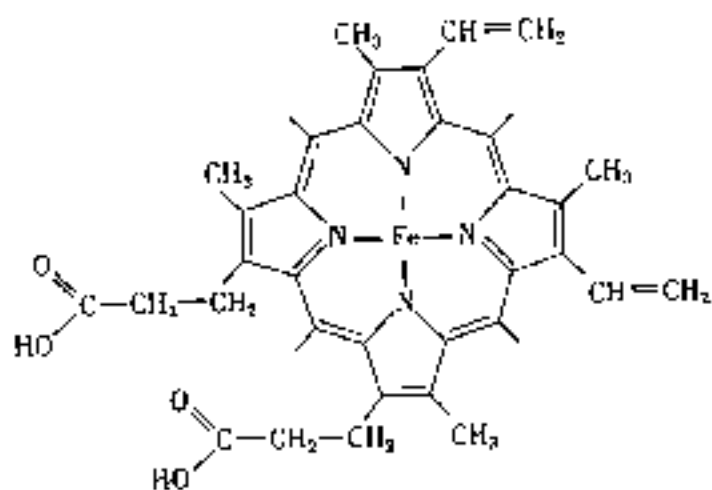
أما عدد التعاون ، فهو عدد الذرات المانحة المرتبطة بالأيون المركزي ، فعدد التعاون في $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ هو 4 ، وفي $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هو 6 . وفي هاتين الحالتين يكون عدد التعاون مساوياً لعدد المتصلات أيضاً ، ولكن ذلك ليس صحيحاً في كل الأحوال ، ذلك أن بعض المتصلات (مثل إيثيلين ثنائي أمين $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$) يقدم ذرتين مانحتين من كل جزيء ، ولذا فإن الأيون



or



الشكل (١٩ - ٣) تركيب $[Co(H_2N-CH_2-CH_2NH_2)]^{2+}$



الشكل (٩ - ٤) تركيب الهيم $Fe(II)$

باسم يوزغرين، الذي يقو به ذرات النيتروجين الاربع بنج الالكترونااتلخديده .
 اما EDTA الذي يحتوي جزئيه على ست ذرات مانحة قيدي ذامتة
 اسنن .

ونبع مارقة تسميه المركبات غير العضوية النظام الذي اقترحه غيرنر، ومن
 القواعد المفيدة في هذه الطريقة ما يلي : -

١ - أسماء المتصلات المائونه هي كلورو (F^-) ؛ كلورو (Cl^-) ؛ برومو
 (Br^-) ؛ يودو (I^-) ؛ سيلو (CN^-) ؛ نيترو (NO_2^-) ؛ نيتريتو
 (ONO^-) ؛ نيتراو (ONO_2) ؛ هيدروكسو (OH^-) ؛ أوكسو (O^{2-}) ؛
 اميدو (NH_2) ؛ أوكسلانو (O_4C^{2-}) ؛ امينو (NH_2) ؛ وماء و
 (OH_2) . وقد كتبت صيغ هذه المتصلات بوضع الدرة المانحة السى
 اليسار .

٢ - عند تسمية الايون المعقد سواء كان موجب ام سالبا ام متعادلا ، نذكر اسماء
 المتصلات قبل اسم الفلز : $[Fe(NH_4)_6]^{3+}$ هو ايون سداسي امينو حديد

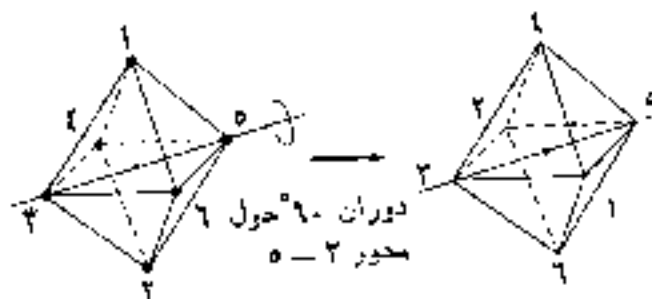
(II)

٣ - في حلة وجود اكثر من نوع من المتصلات في محيط التعاون ، اتفق على تسمية
 المتصلات الايونية ثم المتعادلة : $[FeCl_4(H_2O)_4]^-$ يسمى ايون ثنائي كلورو
 رباعي ماء وحديد (III) ، وتعامل الكلمات بنفس الطريقة .

٤ - عندما يكون محيط التعاون كاسونا او متعادلا يستعمل الاسم العادي للفلز
 المركزى متوفا برمه روماني ليدل على حالة التأكسد كما ذكر اعلاه ، وكما
 في $[Cu(OH)_4]^{2-}$ وهو ايون رباعي ماء ونحاس (II) ، فاذا كل
 محيط التعاون انيونا تضاف النهاية () ت الاسم الفلز المركزى مع اسنفاء
 الرقم الروماني ليدل على التكافؤ ، مثلا $[Cu(CN)_4]^{2-}$ هو ايون رباعي
 سيانج نحاسات (II) .

٥ - عند تسمية مركب بذكر اسم الايون اولا ثم يقع اسم الكايسون حسب
 قراعد التسمية المعتادة : $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ هو كلوريد سداسي امين
 كويات (III) ، و $K_3[Co(ONO)_6]$ هو سداسي نيتريتو كوياتات
 (III) يوناسيوم .

وربين الجدول ١٩ - ٥ بعض الامثلة لتطبيق هذه القواعد .



الشكل (١٩ - ٦) الدوران النهائي الوجه المنتظم بمقدار ٩٠° حول أي محور ينتج عنه شكل جديد متكافئ

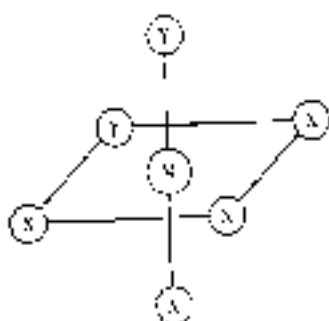
٦٠٥ مربعات ، ويكون أي رأس مجاورا لربعة رؤوس أخرى . فمثلا الرأس ٥ مجاور للرؤوس ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ومضاد للرأس ٦ ، ومستعمل النعائير المختصرة مع ومض للدلالة على هذين المعنيين .

وينصح مما سبق ان ايونا محقدا بصيغة MX_4Y_2 سيكون له بناءان مختلفان ، فالعنصران Y قد تكونان في وضع مجاور ، او في وضع مضاد ، وليست هناك اوضاع اخرى) ونصف المركب المعتد بأنه مع او مض ، كما ينتج في الشكل ١٩ - ١٧ و ب . والترتيبان مع ومض يمثلان كيانين متمايزين لهما خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة . فمثلا مع - $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ذو لون بنفسجي بينما مض - $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ذو لون اخضر .

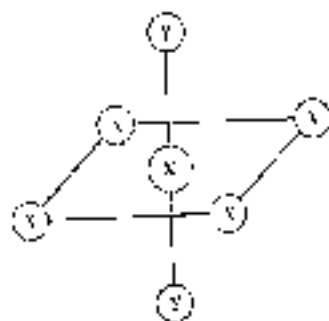
كذلك فان معقدا صيغته العامة $[MX_3Y_2Z_3]$ (أمثلة $[C-Br_3(NH_3)_2(H_2O)_3]^+$ يمكن ان يوجد بعدة اشكال هندسية ، مثل منفصلة يمكن ان تكون مجاورة او مضادة لمواحد مثلا كما يظهر في الشكل ١٩ - ١٨ و ب .

وقد يكون جزئا الايونيا متساويين بينما H_2O و Br مجاوران كما في شكل ١٩ - ٨ ج . وقد يكون H_2O و Br مضادة وتكون ازواج المتصلات الاخرى مجاورة كما في الشكل ١٩ - ٨ دوه . لذلك فالمركب السابق خمسة تشكيلات هندسية .

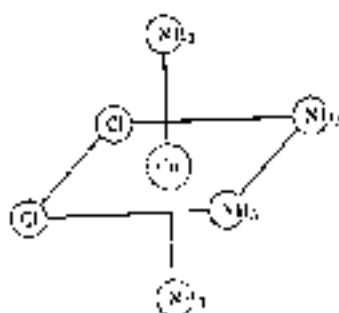
كذلك فان المعقدات النهائية الناتجة عن ارتباط كلاً من بسفين او ثلاثة تظهر نوعا جديدا من الشكل هو الشكل الضوئي : وفيه نكون بين المشكلات علاقة كالتي بين الجسم وصورة في مرآة مستوية ، الا ان الجسم والصورة لا يتطابقان ؛ فنقول انها صورة مرآة غير متطابقة .



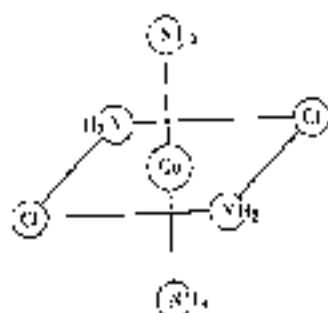
في مع $[NiX_4]^{2-}$



في مع $[NiY_4]^{2-}$



في مع $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
بنفس

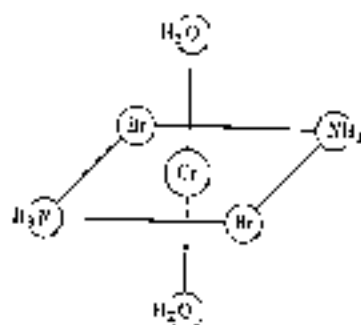


في مع $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
أختر

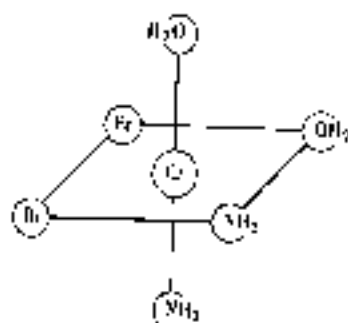
الذي (19 =) التماثل الهندسي •



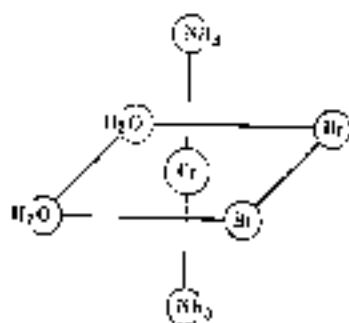
ألفرد فيرنر



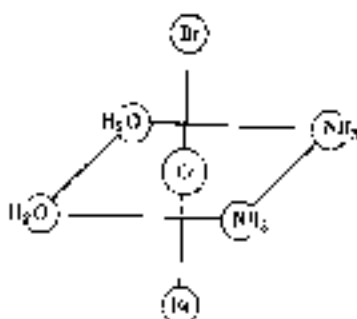
(أ) جميعها نفس



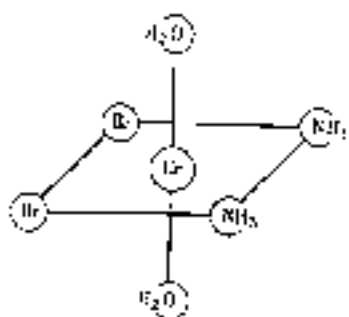
(ب) جميعها مع



(ج) مع NH_3 نفس H_2O و Br



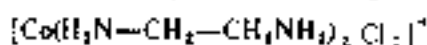
(د) مع Br نفس H_2O و NH_3



(هـ) مع H_2O و NH_3

الشكل (١٩ - أ) التشكل الهندسي لـ $[\text{Cr}(\text{Br}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2)]^+$

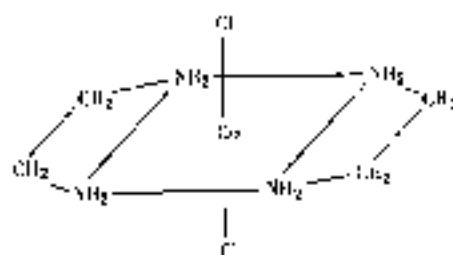
وتظهر نفي الشكل (١٩ - أ) ثلاثة متشكلات للأيون



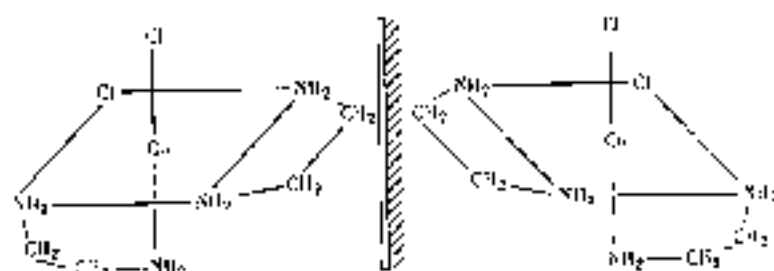
أو $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، وفي واحد منها تكون ثرتا الكلور في وضع متباد

وفي الاثنى الآخرين تكونان في وضع مجاور ، لكننا نجد أن المتشككين الآخرين هما

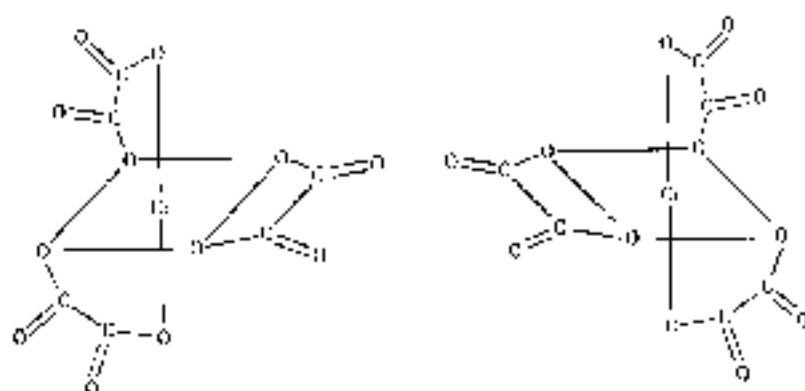
صورتا مرآة غير متطابقتين ، أي متشكلاين ضوئيان .



(أ) مص ثنائي كلورو المنشاكل .



(ب) مع ثنائي كلورو المنشاكلان الضوئيان .



(ج)

الشكل (١٩ - ٩) يوجد ثلاث صور منشاكلية لـ $[CoCl_2(en)_2]^{+}$
اثنان منها منشاكلان ضوئيان

وقد جان الوقت لتفسير تعبیر الشكل الضوئي ، اذا ان احد المشكلين المذكورين بدير مستوى الضوء المستقطب بينما ، والاخر يديره سيارا ، أو بجاء عوارب الساعة وعكس ذلك . وبوجه علم اذا كانت صيغة معقد $[M(X_2(BD)_2)]$ أو $[M(XY(BD)_2)]$ حيث BD تمثل كلابة ذات مسنن ، فان للمركب ثلاث منشاكلات ، اثنان منها نشطان ضوئيا ، تكون مبيها منطلبا X أو X و Y في وضع محاور . وقد حصل ورنر فعلا على منشاكلات ضوئية للمركب

$[Co(ClNH_3en)_2]^{2+}$ وكان Cl و NH_3 في وضع مجاور في كليهما كذلك كان. وجود ثلاثة كلات كل منهما ستين كما في أيون ثلاثي أوكسالاتو كرومات (III) يؤدي إلى شكل ضوئي كما يبين الشكل (١٩ - ٩) فالمتشكلا سورنا مرآة غير متطابقتين ، وإذا فكل معقد ثنائي صيغته العامة $[M(BD)_n]$ يمكن أن يظهر نسكلا ضوئيا .

مما سبق نرى أن ورنر استطاع استنباط تركيب الأيونات المعقدة بالفحص الدقيق إحصاءها الكيميائية والفيزيائية . وقد توصل لنتائجه هذه قبل استخدام الطريق الحديث : كحجود الأشعة السينية ، التي تعطي معلومات دقيقة عن مواقع الذرات في الجزيء . ومنذ العام ١٩١٥ تجمعت لدى الكيميائيين معلومات كثيرة عن المركبات المعقدة أبدت وجهات النظر التي توصل لها ورنر بطريق التحليل غير المباشر لخواص متعلقة بالتركيب الجزيئي . وقد أدت نظرية ورنر للكيمياء غير العضوية ما أدته نظرية كيكوله للكيمياء العضوية قبل ذلك بأربعين عاما .

ينبغي كان محفل غر في زيوريخ محجا للكثير من الطلاب ، وقد نال جائزة نوبل سنة ١٩١٢ .

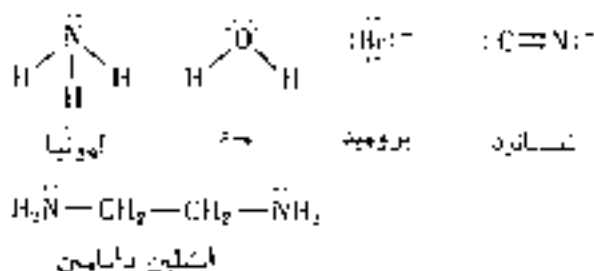
١٩ - ٧ نظرية الربط في الأيونات المعقدة :

THE BUNDING THEORY OF COMPLEX IONS

حين قدم ورنر نظريته عن تركيب الأيونات المعقدة ، عام ١٨٩٣ ، لم يكن الكيميائيون قد اكتشفوا بعد ، ولم تكن نظرية الربط قد نبتت على التركيب الإلكتروني للذرات . ولم تكن نظرية الربط الإلكتروني انتصرا ، إلا بعد وقت قصير من حصول ورنر على جائزة نوبل سنة ١٩١٢ .

وفي العشرينات ، اقترح الكيميائي البريطاني نيفيل فستل سجویك (١٨٧٢ - ١٩٥١) ، الرابطة التساهمية التعاونية ، وكان غرضه الرئيسي من ذلك ، أن يوفق بين آراء ورنر ونظرية لويس - لاتجير ، في الروابط ، فقد انضج له أن الذرات المانحة في جميع الفلزات أو الكلايات ligands or agents تحتوي في مستوى تكافؤها على زوج واحد على الأقل من الإلكترونات غير المرتبطة . ولذلك اقترح أن كل ذرة مانحة تستغل زوجا من هذه الإلكترونات مقدمة بذلك الإلكترونين الضروريين لتكوين رابطة مع الذرة المركزية . وسيت الرابطة الفاتحة رابطة تساهمية تعاونية ، وقد سبق بحثها في الفصل ٥ .

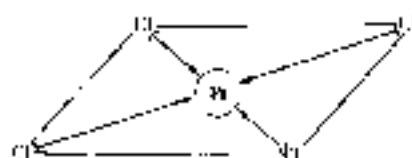
فمثلا اقترح سجويك بناء للأيون $[PtCl_4]^{2-}$ كاليمين في الشكل ١٩-١٠ حيث يدل السهم على أن أيون Cl^- يسهم بكلا الإلكترونين اللازمين لكل رابطة مع الملائين .



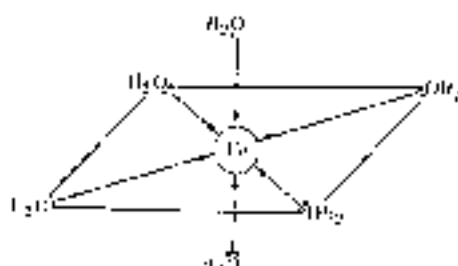
وفي حالة المعقدات التماثلية مثل $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ و $[Fe(CN)_6]^{4-}$ اقترح سجويك مراكيب يقدم فيها الفرات الملتحة من المفصلات السمة بتفصيل أزواج الإلكترونات لانشاء ستة روابط خزانة متمثلة كما يظهر في الشكل ١٩-١٠ ب ، ج ، وجميع هذه المراكيب مدققة قاعدة لانتين التي اعتبرها الميريس أهم جزء في نظرية الروابط ، غير أن بعض ملامح التركيب التي اقترحها سجويك لم تكن مقبولة .

فإن ذلك بعض أحداث شحنة كلية على الفرات يكون قيمتها غالبه الى حد غير نقذا مثلها بأن المفصلات تقوم بتقديم جميع أزواج الإلكترونات ، واقعى . ومن الاعتراضات البارزة ما اعتمد على مقارنة قيم الحساسية الباراف مغناطيسية لايسات مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. فموجب رأي سجويك مقدم المفصلات للمعقد أزواجها من الإلكترونات ، ولذلك فإن عدد الإلكترونات المعروفة فيه مساو لعددها في أيون الحديدك Fe^{2+} ، وإن هذا العدد يجب أن يكون نفسه في أي معقد للحديدك . غير أن تعيين الحساسية المغناطيسية يظهر أن في $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ خمسة إلكترونات معروفة ، بينما يوجد إلكترون مفرد واحد في $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

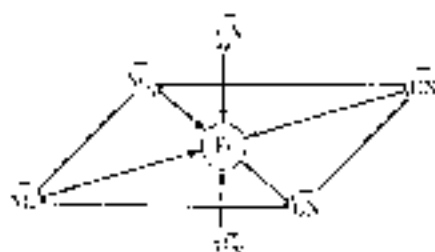
وهناك نقطة شعبة أخرى في ما اقترحه سجويك ، ويظهر عند النظر في معقدات النيكل ، فأيون Ni^{2+} يكون معقدات مع NH_3 و CN^- : و $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ وهي رباعية السطوح ومربعة على التوالي . وبالإضافة لذلك فالأول برا مغناطيسي نظرا لوجود إلكترونين مفردين ، بينما الثاني دايما



(أ) اربيع المنوي - PCl_4^{2-} أربع روابط تساهمية تعاونية



(ب) سداس الوجوه $Fe(H_2O)_6^{3+}$ ست روابط تساهمية تعاونية



(ج) سداس الوجوه $Fe(CN)_6^{3-}$ ست روابط تساهمية تعاونية

التمثيل (١٩ - ١٠) : تركيب مسجودك للأيونات المعقدة .

مختلبي : نظريته الكهرومغناطيسية ،
وبالمثل فإن الاختلاف في التركيب وفي الحماسية المغناطيسية لهذين
المعدنين لا يمكن فهمه في ضوء الروابط التساهمية التعاونية .

١٩ - ٨ نظرية الروابط حسب التكافؤ والتجهين :

APPLICATION OF VALENCE-BOND AND HYBRIDIZATION THEORY

تظهر الغالبية المظلمة لمعادلات الفترات الثلاثية بأحد ثلاثة تركيب : رباعي
المستطوح ، ومربع مسنوي ، وشاذي . وفي رباعي المستطوح والمربع يوجد أربعة
متصلبات ويقال أن عدد تعاونها أربعة ، بينما تعاون الشاذي ستة ، ويمكننا نظريته

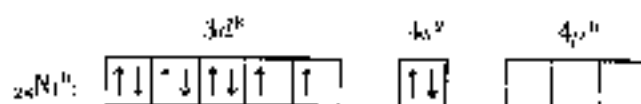
المتأثر للربط من تغير الخواص التركيبية والمغناطيسية لهذه المعقدات بحسب الترتيب الإلكتروني للذرات المركزية .

نظهر التركيب الإلكتروني لذرات العناصر الانتقالية في الدورة الرابعة في الجدول (٤ - ٤) .

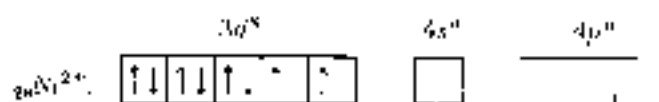
ومن الأهمية بمكان هنا ان نعرف الخواص الفراغية لـ $3d$ ، فهي تعيقنا في فهم هندسة هذه المعقدات ، ولذلك نبين طريقة تبليغ تلك $3d_{xy}$ ، $3d_{yz}$ ، $3d_{zx}$ في الشكل (١٩ - ١١) .

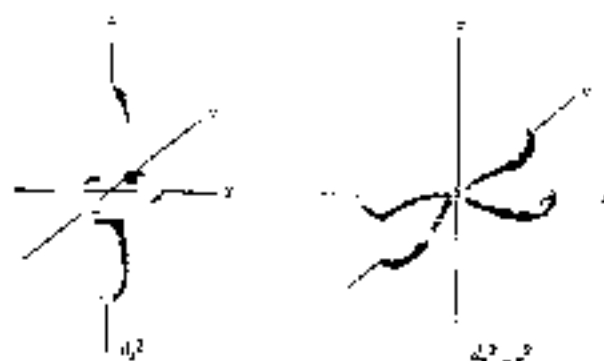
ونلاحظ هنا ان أعلى كثافة إلكترونية في تلك $3d_{xy}$ تكون على امتداد محوري x و y : بينما تكون الكثافة الإلكترونية على أعلاها في تلك $3d_{yz}$ على امتداد محور z . فعندما ندرس المعقد المربع المستوى لايون رباعي كلورين ، $[PtCl_4]^{2-}$ ، فإننا نضع المتصلب على زوايا المربع أي على محاور x و y التي تتطابق مع القطرين ، لذلك فإن المتصلبات تتفاعل بقوة مع تلك $3d_{xy}$. وعندما ندرس معقد ثنائي $3d_{yz}$ ، سداسي سيانيد حديدات (II) : $[Fe(CN)_6]^{2-}$ ، فإننا نضمر المتصلبات على امتداد المحاور الثلاثة x و y و z ، لذا فإنها تتفاعل بشدة مع كل من تلك $3d_{xy}$ ، $3d_{yz}$ و $3d_{zx}$.

لنأخذ المعقدين $[Ni(CN)_4]^{2-}$ و $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ لفرى كيف نحلل نظرية التماثل للربط ما رايضا من اختلافهما في التركيب وفي الصفات المغناطيسية . فنحن نجد من الجدول (٤ - ٤) ان التركيب الإلكتروني لذرة Ni^{0} يمكن ان يمثل على شكل ما يلي اربعون خطا الى عشرة إلكترونات من انلاك $3d$ و $4s$.



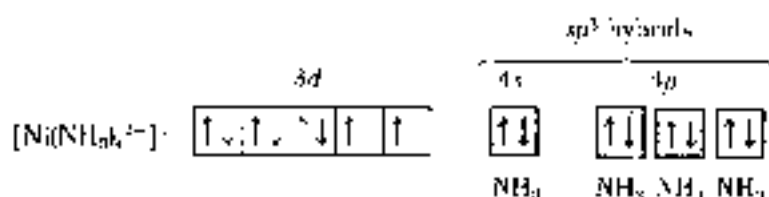
وحيث ينتقل نيكل الى حالة تأكسد + ٢ ، يزول إلكترونات $4s$ فيصبح Ni^{2+} وبه انلاك فارغة هي تلك $4s$ وثلاثة انلاك $4p$.





المشكل (١٩ - ١١) : أفلاك $3d$ و $4p$

يبين القياس أن تركيب $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ رباعي السطوح ؛ ونحن نعرف متسلسل هذا التركيب يمكن أن يفسر على أساس مهجين sp^3 ، ففي هذه الحالة بهجن تلك $4s$ وثلاثة أفلاك $4p$ لتكوين أربعة أفلاك sp^3 متكافئة ومتجهة نحو زوايا رباعي السطوح . وتتلفى الأفلاك الهجينة أزواج الإلكترونات من المنصلاات الأربعة ، ونمثل المعقد بطريقة المرسعات والاسهم كما يلي ؛ مع الإدراك بأن الإلكترونات الموجودة في أفلاك $3d$ مستمدة من ذرات النيكروم من جزئيات الأمونيا .



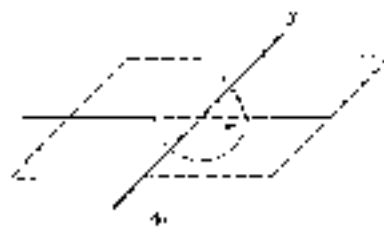
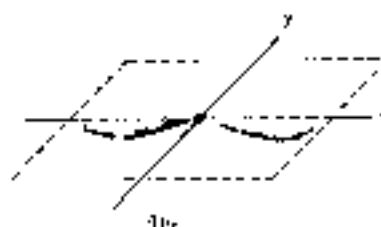
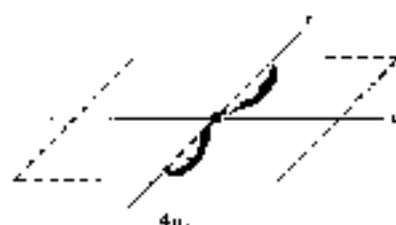
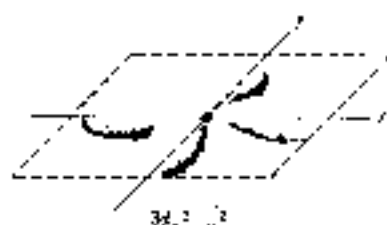
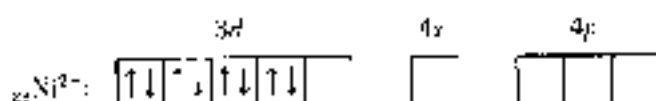
وهذا الوصف مشابه لما رأينا في آراء سجويك والرابطة التساهمية التعاونية غير أن هناك فرقاً مهماً يمكن في أننا أوضحنا هندسة الأيون ، ونستطيع أن نقرر فيها إذا كان بتراً مغناطيسياً أم لا . لذا نحصلنا المربعلة نجد الكروم من جزيئين في أفلاك d ، لهذا فإن المعقد بتراً مغناطيسي ، وهو ما تؤيده التجارب الخامسة بالخصائصية المغناطيسية .

يبدو لنا أن هذا الاتجاه مفيد ؛ لذا سنحاول تفسير المعقد الآخر $[Ni(CN)_6]^{4-}$ ذي التركيب المستوي رباعي الاضلاع رباعي الاضلاع قد يكون مربعاً أو

مستقبلاً) . في هذه الحالة لا يتفق التركيب مع نهجين sp^2 المقرون برباعي السطوح . وقد عبق أن بين في حالات كثيرة أن سجين أفلاك d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ يعطى أربعة أفلاك متكافئة تقع كثافتها الإلكترونية على امتداد محوري π و γ ، وحيث أن محاور جميع الأفلاك المشتركة في التهجين تقع في المستوى $\pi - \gamma$ ، فلا غرابة في أن يؤدي التهجين إلى أربعة أفلاك في نفس المستوى (الشكل ١٩ - ١٢) .

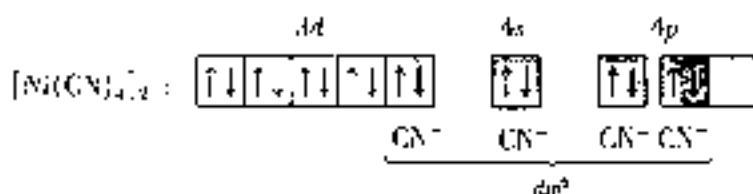
وتلاحظ أن فلك $d_{x^2-y^2}$ يتميز بكثافة الكترونية عالية على امتداد محوري π و γ ، لذا فمن الطبيعي أن يشترك في مثل التهجين المقترح الذي يسار إليه بأنه تهجين dsp^2 أي أن أربعة أفلاك ذرية (واحد d وواحد s واثنان p) تكون أربعة أفلاك هجينة متكافئة .

يظهر التركيب الإلكتروني للأيون البسيط Ni^{2+} أن كل فلك من أفلاك $3d$ يحتوي على إلكترون واحد على الأقل ، فلكي تفرغ فلك $3d$ فارغاً لم يشترك في التهجين ، وليس من المرجح أن الإلكترونات من الذرة المتبقية . ننتهي من أن الإلكترونين المفردين مزدوجان ليصبح التركيب كما يلي :



الشكل (١٩ - ١٢) : المحاور $3d_{x^2-y^2}$ ، $4p_x$ ، $4p_y$ و $4s$ كل في المستوى نفسه

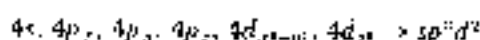
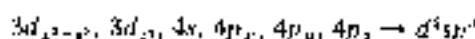
وباستقبال أربعة أزواج من الإلكترونات من المتصلات الأربعة CN^- يصبح التركيب الإلكتروني للمعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ كما يلي :



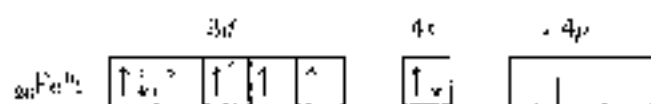
وهذا التركيب لا يفسر الشكل المربع المستوي للمعقد فحسب ، بل يتنبأ بأن المعقد سيكون ديا مغناطيسي ، فليس فيه إلكترونات مفردة .

والآن سنستخدم نفس الأسس لمحاولة فهم المعقدات ذات الهندسة الثمانية السطوح . في هذه المعقدات تلزم ستة أفلاك ذرية لتتغوب ستة أزواج من الإلكترونات فتقدمها الفترات المتاحة في المتصلات . ولا شك أن أقوى الروابط تنشأ بالاتجاه الأقصى بين أفلاك الفلز وأفلاك المعصلات . ولذا ذكر أن أندري شافعة إلكترونية لأفلاك $3d_{xy}$ و $3d_{z^2}$ تكون على أعداد محاور x ، y و z ، وحيث أن المتصلات مرتبط مع الفلز على امتداد هذه المحاور ، فإن لهذه الفلكي 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 .

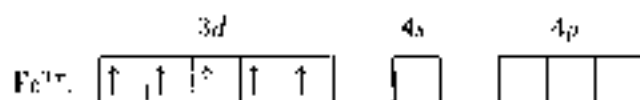
وبعدا من لعبنا خمسة أفلاك ، إلا أننا بحاجة إلى ستة أفلاك متباعدة ، لذا فمنا نستغل فلك $4s$ الذي لا يمنع باتجاه خاص . لذا نقول بأن الربط في المعقدات الثمانية تابع من نهجين فلكي d وفلك s وثلاثة أفلاك p ، وهو ما يعبر عنه بالرمز d^2sp^3 عندما يكون فلكا d من مستوى منخفض عن مستوى s و p ، أو الرمز sd^2p^3 عندما يكون مستوى فلكي d أعلى من مستوى أفلاك s و p ، فمثلا في الدورة الرابعة يمكن أن يشمل النهجين أيًا من مجموعتي الأفلاك التاليين .



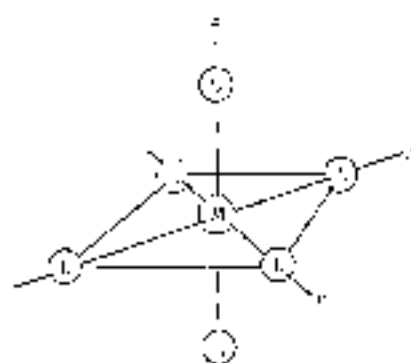
وحيث أن التركيب الإلكتروني لذرة الحديد (كما في الجدول ٤ - ٤) هو



فإن أيون Fe^{2+} يكون :



لايون سداسي سيلتو حديدات (III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ حلقية مغناطيسية
تتفق مع الكترون مفرد واحد ، بينما لايون سداسي أيون (III) $[\text{Fe}(\text{NH})_6]^{3+}$



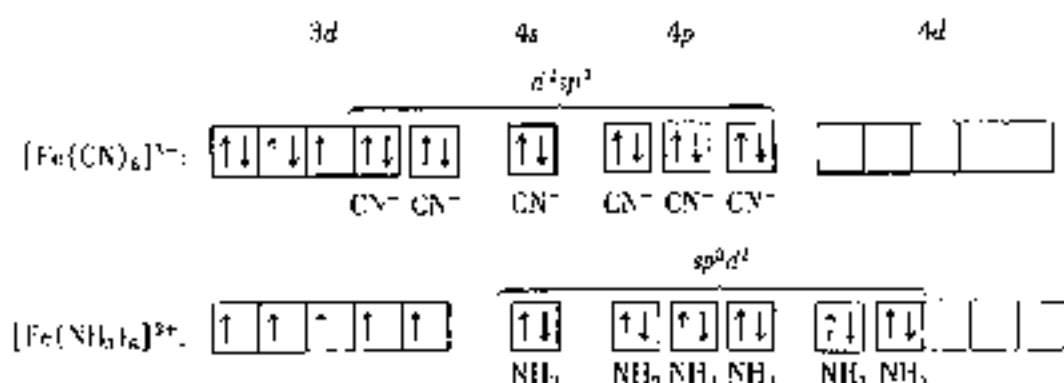
١ : ١ : المتصلات تقع على محاور x, y, z :



(ب) أملاك d_{xy} لها أعلى انكسارات على محاور الربط

المنقن (١٩ - ١٢) أن أملاك d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ مهمة جدا في تفسير الروابط في الايونات المعقدة النهائية الوجوه

حساسية مغناطيسية تتفق مع خمسة إلكترونات مفردة . كذلك فإن أيون $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ثابت جدا وليس من السهل زحزحة مجموعة سيانيد من المعقد بينما الأيون $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ غير ثابت ، ويمكن زحزحة NH_3 بسهولة واحلال مجموعة أخرى محلها . ويمكننا تفسير التركيب والخواص المغناطيسية والكيميائية لعددين الأيونين إذا اعتبرنا أن وجسود بهجين d^2sp^3 في الأول و sp^3d^2 في الثاني . ونمثل المعقدين بطريقة المربعات والاسهم كما يلي :



نلاحظ انه في مركب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ اجبرت الإلكترونات 3d على الأزواج ، ولتحقيق هذا يلزم قدر من الطاقة لأن الإلكترونات تحاول بشكل عام أن يتجنب بعضها بعضا ، وطاقة الأزواج هذه تعوض بشكل تام ، بل ويزيد عما ما يستفاد من طاقته نتيجة تكون الروابط القوية جدا بين CN^- و Fe^{4+} . ونلاحظ هنا أن التفسير عن معقد السيانيد بـ sp^3d^2 يظهر وجود إلكترون مفرد واحد ، وهذا يتفق مع نتائج التجارب .

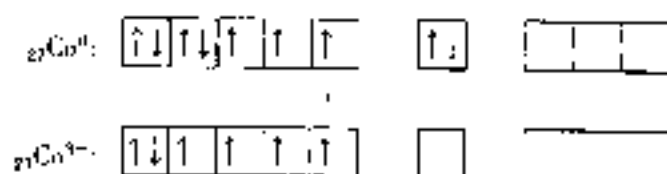
لكن في $[Fe(CN)_6]^{2-}$ يشمل التجهين أفلاك 4d ذات نصف الغطس الأعلى نسبة لأفلاك 3d ، والرابطة بين الأيون المركزي وجزيء الامونيا ليست في مستوى قوة الرابطة $Fe-CN$ ، لذا فإن معقد السانيد أكثر ثباتا من معقد الأمين . واعتماد تجهين sp^3d^2 للمعقد الأخير يفرك لفظة الحديد خمسة إلكترونات مفردة ، مما يتفق مع نتائج تجارب الدساسة المغناطيسية .

يدعى أيون $[Fe(CN)_6]^{4-}$ الذي تراه بهجين d^2sp^3 معقدا داخليا لأن أفلاك 3d الأقرب للتواة استغضبت فيه ، بينما يدعى أيون $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ ذو

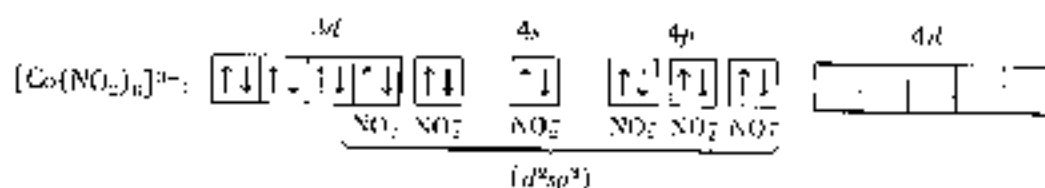
المهجين sp^3d^2 ان الذي استخدمت فيه افلاك $4d$: معقد خارجي .
وهكذا يرى أن نظرية الكافو للربط ومفكرة البجبر يمكن من تعلق الخواص
الكيميائية والمغناطيسية وبناء الانيونات المعقدة .

المثال (١٩ - ١)

يكون كوبالت في حالة التأكسد ٣+ معقدات سداسي نيترو وسداسي امين :
وكلاهما ثنائي ، علل حقيقة أن معقد نيترو أكثر شتات من معقد امين ، وأن الأول
دا بـ ٠ ساطع من يسها الثاني دا بـ مغناطيسي .
الحل : اكتف التركيب الإلكتروني لـ Co^{3+} وللايون البسيط Co^{3+} .



وحيث أن كلا المعقدين ثنائي ، فإن اميننا خيرين هما d^2sp^3 sp^3d^2
وحيث أن $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ دا بـ مغناطيسي ، فله يبدو أن الإلكترونات المفردة
في الايون البسيط Co^{3+} قد اجتمعت أزواجا ، وتكون معقد داخلي بنهجين



وحيث أن $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ثنائي وساط مغناطيسي ، فمنا نفترض نهجين
 d^2sp^3 ومعقد خارجي . ولا يحدث تغير 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 أقل 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 حطياً — أي أن الفرة المركزية والذرتان الملحقتان 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 الأيونات المعقدة الخطية ذات عدد التعاون ٢ .

وهكذا نجد أن نظرية التكافؤ للربط تتفق مع نظرية سحريك في بعض وجهات النظر . ففي كلتا الحالتين تهمل طبيعة المفصل بما عدا المتطلب المنطقي بوجود زوج من الإلكترونات غير المرتبطة في مستوى التكافؤ . غير أن نظرية التكافؤ أكثر غالبة لأنها تمدنا بملاحة بسيطة بين التركيب الإلكتروني للغاز المركزي من ناحية والبناء الهندسي والخواص الكيميائية والمغناطيسية للمعقدات من ناحية أخرى . غير أن ما تقدمه نظرية التكافؤ يظل مفسراً ومضياً للمعطيات التجريبية .

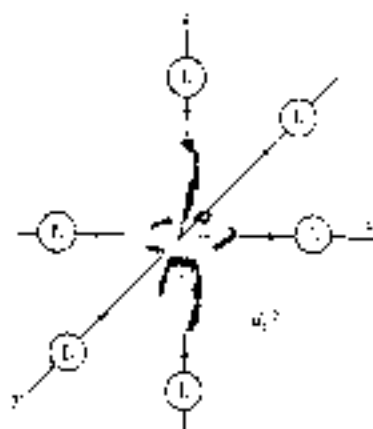
١٩ - ٩ نظرية المجال البلوري :

THE CRYSTAL-FIELD THEORY

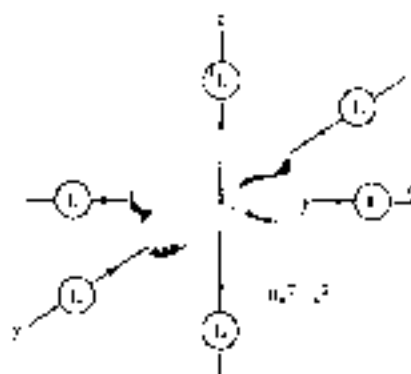
تفسر نظرية المجال البلوري الخواص البنيائية والفيزيائية والكيميائية لمعقدات التعاون بمثل ما تفسرها نظرية التكافؤ ، لكنها بالإضافة إلى ذلك تعلق الوانها ودرجاتها الفلينية . وبخلاف نظرية التكافؤ ، فإن نظرية المجال البلوري تبرز أثر طبيعة المنبلة في تقرير خواص الأيونات المعقدة للغزات الانتقالية .

وبوجب هذه النظرية فإن المتصلات تنحذب للفرة المركزية ويربط بها بقوى الكنروسستاتيكية ، والنتلة الأساسية في النظرية هي الأثر الكهربائي للمتصلات لدى انجذابها من أفلاك d الضمنية في أيون الفلز الانتقالي . تنشر الإلكترونات في أفلاك d بالمجال الكهربائي الناتج للمتصلات ، فنرفع طاقة هذه الأفلاك ، لكن لا يحدث فيها كلها تأثير مساو . ولنعمهم ذلك ننظر إلى الشكل ١٩-١ الذي يبين معقدة ثمانية .

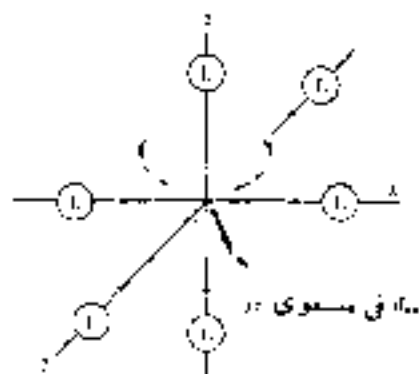
مقرباً المتصلات على امتداد محاور x و y و z ، لذا فإن أثرها الأكبر يقع على أفلاك d_{xy} و d_{yz} و d_{zx} لأن هذين الفلكين يمتازان بوجود أعلى كثافة الكترونية على امتداد المحاور . أما أفلاك d_{xy} و d_{yz} و d_{zx} التي تنحسب



(ا)



(ب)

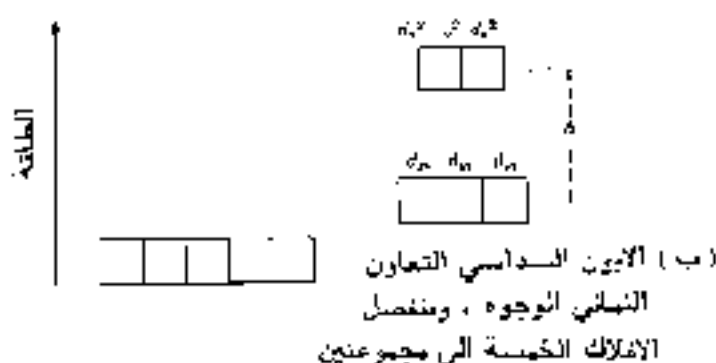


(ج)

التمثيل (١٩ - ١٤) : التداخلات لخوا تأثير على اقلاك a_1 و a_2 ل أكبر من الثلاثة اقلاك a_3

كثافتها الالكترونية العالية ما بين المجال ، فانها لا تحس بقوة الاثر الكهربائي للتصللات . وهكذا فان المجال الكهربائي للتصللات يفصل افلاك d ، أي ان افلاك d في الايون المعتمد لم تعد لها كلها نفس قيمة الطاقة ، بينما كانت جميعها ذات طاقة واحدة في الايون البسيط ، أي انها كانت متساوية الطاقة . ويسمى آخر مان التأثير الكهربائي للتصللات بزيل هذا التساوي ، ويفصل افلاك d الى مجموعتين ، احدهما مكونة من d_{α} و d_{β} وتكون اعلى طاقة ، والاخرى من افلاك d_{γ} و d_{δ} وتكون اثنى طاقة ، ويكون الفرق في الطاقة بين هاتين المجموعتين هو طاقة الفصل النووي ، ويرمز له بالرمز ϵ .

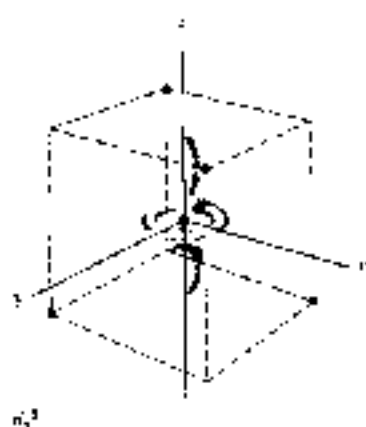
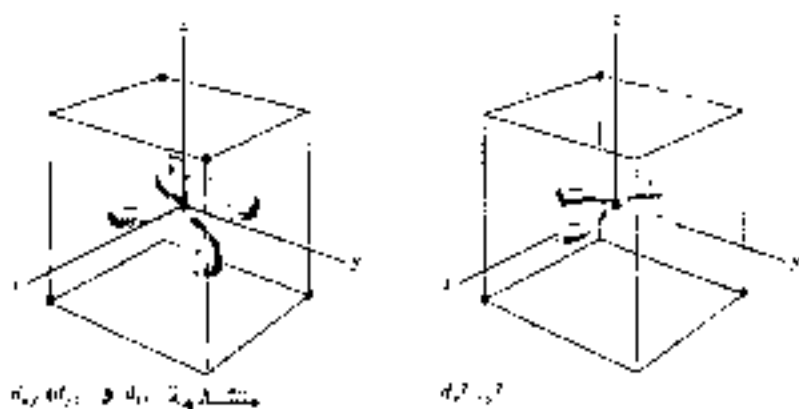
ويبين الشكل ١٩ - ١٥ افلاك d الخمسة المتساوية الطاقة ، بينما يظهر اثر التصللات عليها في الشكل ١٩ - ١٥ ب . ويظهر هذا الشكل ان جميع افلاك d ترتفع طاقاتها ، لكن اكثرها تأثيرا هي افلاك d_{α} و d_{β} التي تصبح اعلى طاقته من الافلاك المشتقة التي تضم افلاك ثلاثة متساوية الطاقة . ويرمز لهذه المجموعة بالرمز d_{α} ، وهو رمز له اصول لا نعتينا هنا كثيرا ، وبالمثل فان المجموعة العليا يرمز لها بالرمز d_{β} ، وهو مظهر الرمز الاول اصلا ، وان كل حرفه ، يرمز الى ثلاثة وحرفه ϵ يرمز الى اثنين .



(أ) الايون غير المعتمد . الافلاك الخمسة المتساوية الطاقة

الشكل (١٩ - ١٥) : جميع افلاك d ترتفع طاقتها بوجود التصللات ولكن ليس بمقادير متساوية . وينتج عن هذا انقسامها الى مجموعتين .

وكما ذكرنا يرمز للفرق بين المستويين لم الطاقة بالرمز Δ .
 لقد بسا كلف تفاعلات الانصلاص الستة في المعقد الرباعي مع أفلاك d للنظر
 المركزي غير أن طريقة الانفصال تختلف عن ذلك في المعقدات التي يكون فيها
 عدد المعاونين مختلفا عن ٦ . ففي المعقدات الرباعية المسطوح تكون طريقة
 الانفصال معاكسة تماما ، فالمجموعة الثلاثية d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} و d_{yz} تصبح
 أعلى طاقته بينما المجموعة الثلاثية d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} تكون أدنى طاقة . وبمعهم
 طبيعة هذا الانفصال من الشكل ١٩ - ١٦ ، ونترك إدراك تفصيلها للطالب
 (انظر أيضا المسألة ١٩ - ٢٧) .



الشكل (١٩ - ١٦) المعقد الرباعي الوجوه يفصل أفلاك d بصور مختلفة فالنقط
 السوداء تمثل المتصلات . لاحظ أن أفلاك d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} و d_{yz} موجهة بـ
 الاتصال .

كما ان الانفصال في المعقدات المربعة المبطحة اكثر تعقيدا ، ولن نعرض له
هنا .

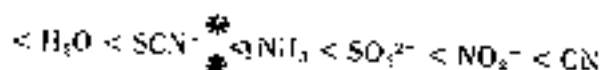
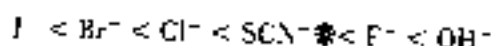
وكما نلاحظ ، غلم نبحث الآن في الاثر الذي يمكن ان تحدثه التصللات في افلاك
d او 4p . فعن المعقدات الثمانية ترتفع طاقة هذه الافلاك بسبب المجال
الكهربي للتصللات ، ولا مجال للانفصال في مستوى e حيث يوجد فلك واحد ،
وحيث ان املك m متساوية في الطاقة ، وتقع على امتداد المحاور x ، y
و z ، فلها تفاعل بنفس المندار ، وترتفع طاقاتها بنفس المندار (في المعقدات
الثمانية) ، لذا فهي تحافظ على التساوي في الطاقة . وبالنسبة فلن الاثر المهم
لجبال التصللات في المعقد الثماني يتحصر 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
التصللات السالبة والالكترونات في افلاك d لأيون الفلز ، فان اي عامل يؤثر
في هذا التفاعل سيغير من قيمة Δ . واحد هذه العوامل الواضحة هو الشحنة
السالبة على التصلل ، فعندما تكون المتصلة ايونا فان قيمة Δ تزداد بزيادة
كثافة الشحنة او نسبة الشحنة الى نصف القطر . لذلك فلان لأيون فلز معين
تزداد قيمة Δ بالانتقال من Br الى Cl الى F⁻ لان كثافة الشحنة
تزداد بهذا الترتيب . وبالإضافة لذلك ننويع ان يحدث انيون ثانى الشحنة
انفسا اكبر مما يحدثه اتيون احادي الشحنة .

وعندما تكون التصللات متعادلة لكن قطبية ، فان اي عامل يزيد من قطبية
الجزيء يؤدي الى ازدياد كثافة الشحنة في جانب من الجزيء ، وتسطيح مثل
هذه الجزيئات القطبية ان تحدث انفصالا كبيرا في افلاك d . واذا رتبنا
التصللات الشائعة حسب قيمة Δ المتزايدة نحصل على ما يلي :

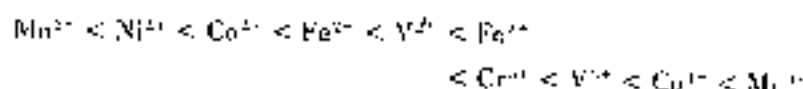


* القطر المتخطي هي S ، * القطر المتخطي هي N

وندعى هذه بالسلسلة الكيمائية الطبيعية ، لأن تيم Δ مستحيط مسـ من الدراسات الطيفية للأيونات المعقدة .

ونستنتج من هذه السلسلة مثلا أن اتصال المجال البلوري في $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ أكبر مما في $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

ومن الحدير بالذكر أن لأيون الفلز المركزي أثرًا هامًا على قيمة Δ . فبزيادة الشحنة الموجبة على الأيون يزداد قرب المتصلات من أفلاك d ، وبما لذلك يزداد التناثر بين الإلكترونات الطرفين ، لذا يزداد قيمة Δ . بلزوياد الشحنة الموجبة على الأيون المركزي ، وتستطيع وضع سلسلة من الأيونات الفلزية متايلن السلسلة التي وضعت للمتصلات .

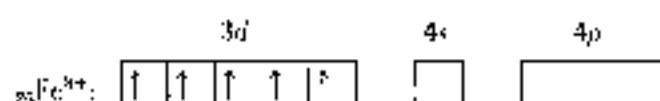


ومن هذه السلسلة نستنتج مثلا أن قيمة Δ للمعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ أكبر منها للمعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ، وأن قيمة Δ في $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ أكبر منها في $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

١٩ - ١١ تمثيل الأيونات المعقدة حسب نظرية المجال البلوري .

CRYSTAL-FIELD REPRESENTATIONS OF COMPLEX IONS

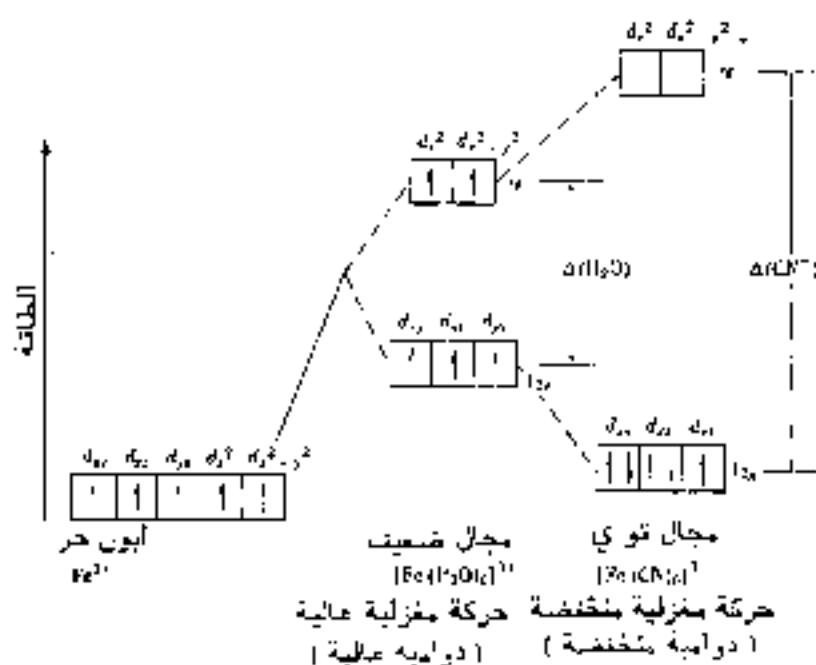
ولفهم الوسيلة التي نستخدم فيها النظريه لفهم الخواص المغناطيسيه والطيفية للأيونات المعقدة يجب أن نقرر أثر اتصال أفلاك d على ترتيب الإلكترونات في الأيون المركزي ، ويتحقق لنا ذلك ببحث عدد من الأمثله . على أيون Fe^{2+} البسيط يكون الترتيب الإلكتروني كما يلي :



ويمكن ذكر هذا بتمثيل مختصر هو Fe^{2+} ، حيث يفهم منه أن جميع الإلكترونات

بفرده بحسب قاعدة هوند . فعندما تحيط بهذا الايون بتصللات ستة في معتد نهائي تنفصل املاك d الى مجموعتي e_g و t_{2g} ، ففي ايونات مثل $[FeBr_6]^{3-}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ يكون الانفصال صغيرا نسبيا ، بينما يكون الانفصال كبيرا في ايونات مثل $[Fe(CN)_6]^{3-}$. وتظهر هذه التأثيرات المختلفة في الشكل ١٩ - ١٧ .

وبعض اخر فان المجال الضعيف الذي تحدثه ستة جزيئات H_2O حول ايون Fe^{3+} تؤدي الى فصل قليل لمجموعتي املاك d . بينما يحدث المجال القوي لتصللات CN^- انفصالا كبيرا . وهذا الاختلاف في مقدار الانفصال يعني اختلافا في طريقة اشغال املاك d في $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

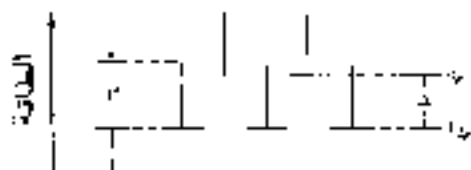


الشكل (١٩ - ١٧) : المجالات الضعيفة والمجالات القوية لمعقدات الحديد $Fe(II)$

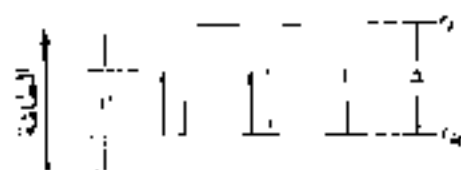
تتأخر الالكترونات وتميل الى اشغال املاك منعصلة ، اي انها تميل الى البقاء مفردة . وتكون املاك d الخمسة في الايون البسيط Fe^{3+} متساوية الطاقة ، وفي كل منها الكترون واحد . وعندما يكون معتدا ثمانيا تنفصل املاك d فلا تعود متساوية الطاقة . فاذا كان الانفصال بين e_g و t_{2g}

كبيراً ، فإن أفلاك d^6 شعباً قليل أن يمكن لأي الكثرين أن يدخل فلذا مـسـن
مجموعة e_g . وهذا بالضغط ما يحدث في $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (انظر الشكل ١٩ —
١٧) . كما في $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ فإن الانفصال يكون بسيطاً ، وبقي الإلكترونات
مفردة .

ولجبار الكترونيين على اشغال نفس الفلك ثم يتطلب طاقة يمكن أن تسببها
طاقة الازدواج ويحدث ذلك في الافلاك السفلى t_{2g} عندها 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
للايون المعتمد . ففي الشكل ١٩ — ١٨ اعطي طول الأسهم المنثلة لدوران
الإلكترونات مدلولاً يمثل قيمة P . فمتى تكون قيمة Δ أقل من P : أي



(أ) مجال ضعيف لا يون معتمد مثل $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$
 $\Delta - P$ سالبة ولذلك لا يحدث ازدواج



(ب) مجال قوي لا يوجد معتمد مثل $[Fe(CN)_6]^{3-}$
 $\Delta - P$ موجب ولذلك يحدث ازدواج

الشكل ب (١٩ — ١٨) يحدث ازدواج في المجال القوي للأيون المعتمد لان
مستويات الطاقة للازدواج أقل من مستويات الطاقة لارتفاع إلى أفلاك e_g
المعالية

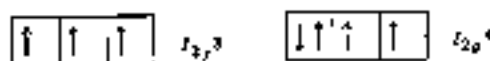
عندها تكون $\Delta - P$ سالبة لا يحدث ازدواج .

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 معتمد فيه d^5 .

نمراً من الشمال إلى اليمين

وتد ثبت قياسات أجريت بميزان جوي من $[Fe(CN)_6]^{2-}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ باراً بمقناطيسيان مما يدل على وجود إلكترونات مفردة في كليهما . ومن هذه القياسات يمكن الجزم بوجود إلكترون مفرد واحد في الأول (سياتو) وخمسة إلكترونات مفردة في الثاني (ماو و) ، وهذا ينفق مع تنبؤات نظرية المجال البلوري (الشكل ١٩ - ١٧ والشكل ١٩ - ١٨) .

ويظهر الشكلان ١٩ - ١٧ و ١٩ - ١٨ الترتيبين الخاصين بتيون الفلز الانتقالي (d^6) وهو Fe^{2+} في حالة مجال قوي وآخر ضعيف . ويمكن أن يبرز لوهذين الترتيبين اختصاراً كما يلي $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ و $(t_{2g})^3 (e_g)^3$ وليس هناك غرق في الترتيب للأعداد $d^1, d^2, d^3, d^4, d^5, d^6$ سواء كان المجال ضعيفاً أم قوياً (انظر المسألة ١٩ - ٢٠) . غير أن الأيونات التي نمتلك ٤ - ٧ إلكترونات في أفلاك d تظهر اختلافاً في الترتيب تبعاً لكون المجال ضعيفاً أم قوياً . فمثلاً الأيون d^4 مثل Fe^{2+} أو Cr^{2+} يمكن أن يكون له الترتيب الإلكتروني التالي



مجال قوي ل d^4 إلكترونيين مجال ضعيف ل d^4 مع أربع
غير مزدوجين $t_{2g}^3 e_g^1$ إلكترونات غير مزدوجة ، $t_{2g}^3 e_g^2$

الشكل (١٩ - ١٩) طيف الامتصاص لكأوروفيل

والوصف الموجز للمجال الضعيف والمجال القوي للمعدنات d^4 هي على الترتيب $(t_{2g})^4 (e_g)^1$ and $(t_{2g})^3 (e_g)^2$.

THE PROPERTY OF COLOR

١٩ - ١٢ خاصية اللون

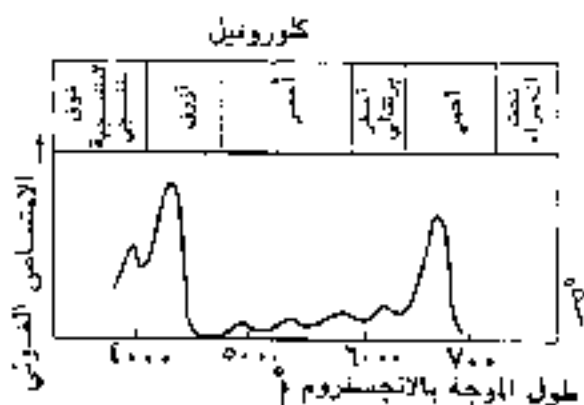
يعود لون أي مادة إلى لون موجة الضوء الذي تعكسه أو طولها ، فنظهر مادة حمراء بهذا اللون لأنها تعكس اللون الأحمر وتنتص للأزرق والأخضر . فمثلاً أخضنا مادة نلهم حمراء في ضوء الشمس وسلمنا عليها شماعة من الضوء الأخضر لنقي فانها تظهر سوداء ، لأنها لن تعكس أي جزء من الضوء . والجسم الأسود هو الذي يمتص جميع الألوان المنظورة الساطعة عليه ، والجسم الأبيض هو الذي يعكس جميع الألوان المنظورة الساطعة عليه . فمثلاً كلوروفيل أ ، الصبغة

الغاية للتركيب الضوئي ، ننصن الضوء ثرب طرقي الضوء المنظور (الشكل ٩ - ١٩) وعما الأزرق والأحمر لذا يظهر الكلوروفيل بلون أخضر ، وهو منطقة الخفيف المنظور المتوسطة التي يعكسها .

ويعزى امتصاص الضوء المنظور لفترات الإلكترونات في جزيئات أو ذرات مكونة للبناء . وقد سبق لنا في الفصل ٢ أن بعضنا أنفصل الضوء واتساعه من قبل ذرات الهيدروجين ، فعندما تنص فترة الهيدروجين فوتونا من ضوء مرئي ، مان الكرونها الوحيد يرتقي الى مستوى طاقة أو تلك أعلى . وبالتالي فعندما ينص ذرات أو جزيئات أخرى فوتونات ، فان بعض الإلكترونات ترتقي الى حالات أعلى طاقة . ففي معقدات الفلزات الانتقالية التي تكون عادة ملونة ، تعزى امتصاص الضوء المرئي لفترات تشترك فيها الكرونات أملاك d . وفي المعقدات الثمانية ترتقي الإلكترونات من أملاك t_{2g} الى e_g . ومن الدلائل التي تؤيد هذا الرأي ما يلاحظ من أن أيونات الفلزات الانتقالية d^0 و d^{10} تكون معقدات غير ملونة .

وكمثال فإن الترتيب الإلكتروني لحالة الأكسدة $+2$ لذرات مجموعة IB (نحاس - فضة - ذهب) هو d^{10} ، ونجد أن كثيرا من المركبات في حالة الأكسدة هذه غير ملونة مثل $CuCN$ و $AgCl$.

أما في حالات الأكسدة $+2$ و $+3$ فإن الأيونات تكون مركبات ملونة مثل $Cu(CN)_2$ أخضر ، AgF_2 بني ، و $Au(NO_3)_3$ أصفر . لنيباتيوم حالة أكسدة شائعة هي $+3$ و $+4$ وحالة $+2$ لها ترتيب d^1 ، ونجد أن مركبات نيتاتيوم في حالة الأكسدة هذه ملونة . مثلاً $TiCl_3$ بنفسجي ، و TiF_3 أحمر .

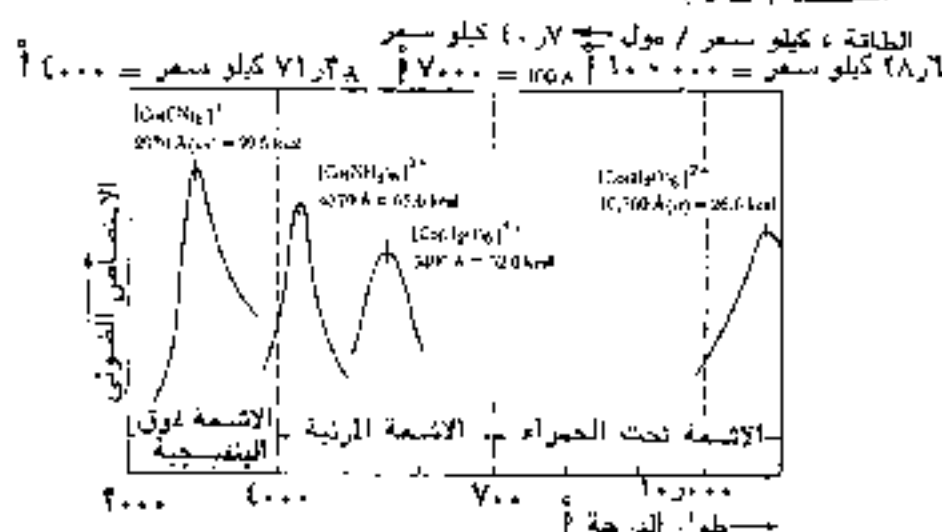


الشكل (١٩ - ١٩) طيف الامتصاص لكلوروفيل .

أما مركبات نيكايتيوم في الحالة d^8 مثل $TiCl_4$ و TiF_4 و TiO_2 التي غريبها d^0 فهي جميعا غير ملونة .

وهناك الكثير من الأمثلة التي تدل على أن معيار وجود اللون أو امتصاص الضوء المرئي مرتبط بوجود أملاك d مشغولة جزئيا . وحيث أن امتصاص الضوء المرئي يعود إلى ارتفاع الإلكترونات من أملاك d^0 إلى أملاك $d^1, d^2, \dots$ فمن الضروري وجود الكترونات في d^0 وعراغات في $d^1, d^2, \dots$ لكن في d^8 لا توجد الكترونات في أملاك $d^0, d^1, d^2, \dots$ وفي d^8 لا توجد أماكن خالية في أملاك $d^0, d^1, d^2, \dots$ لذا فالأيونات ذات الترتيبين d^8 و d^9 غير ملونة .

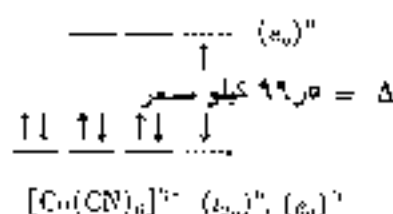
وهكذا فإن نظرية المجال البلوري ، بافتراض انفصال أملاك d الناتج عن المجال الإلكتروني ثابتتي ، تقدم لنا طريقة لتفسير امتصاص الضوء المرئي ، فالفرق في الطاقة بين d^0 و d^1 يتأصل طاقة الفوتونات في الضوء المرئي أو ما حوله . وينص المبدأ الثاني لفيزيائي هذا الضوء فترتقى بعض الإلكترونات من أملاك d^0 إلى أملاك d^1 . 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 متناسب عكسيا مع طول الموجة (انظر معادلة بلانك ، المبدأ ٢ - ٥)



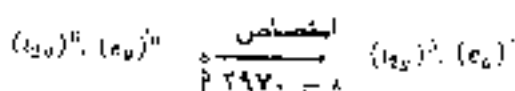
الشكل ١٩ (٢٠ - ٢١) منحنيات امتصاص الضوء لفوق كلورات CoX_3

عندما ينقص الهيدروجين ضوفا مرئيا يرتقي إلكترونه الوحيد إلى تلك ذري أعلى . ومن المعتقد كذلك أن الجزيئات والايونات تنقص الضوء أيضا ذلك الأشعة تحت الحمراء وتوق الانفجارية (وترتقى الكتروناتها إلى أملاك جزيئية أعلى طاقة .

وسنحاول تفسير الشكل (١٩ - ٢٠) على أساس انتقال الإلكترونات . مثلا $[Co(CN)_6]^{2-}$ له قيمة امتصاص عند ٢٩٧٠ Å ، وتقابل طاقة مدارها ٩٩٥٠ كيلوسمر ϵ . وهذا يعني أن ٩٩٥٠ كيلو سمر نلزم لترقية الكترون من حالة الماء إلى حالة أعلى طاقة في مول من $[Co(CN)_6]^{2-}$. وسوجب نظرية المجال البلوري يرتقي الإلكترون من تلك e_g إلى تلك t_{2g} ، لذلك فالفرق في الطاقة أي الطاقة الفاصلة بين e_g و t_{2g} هو ٩٩٥٠ كيلوسمر / مول وهي قيمة عالية . (إذا ففي حالة المثبات في الظروف العادية تهبط أملاك e_g الثلاثة نبل أن تدخل إلى الكترونات إلى أملاك t_{2g} ، ويكون الترتيب الإلكتروني . $[Fe(CN)_6]^{4-}$ هو $t_{2g}^6 e_g^0$. وحيث أن هناك ستة إلكترونات في أملاك الثلاثة ، فالتركيب دائما مقطاطيسي .



ويستل تغير الترتيب الإلكتروني الذي يحدث لدى امتصاص ضوء مؤون موجته ٢٩٧٠ Å بأنه ارتقاء الكترون من أملاك e_g إلى تلك من t_{2g} .



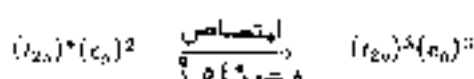
لذا أيون سداسي ماء وكوبالت (III) $[Co(CN)_6]^{3-}$ ، غلة قيمة امتصاص في منطقة الضوء الأخضر عند ٥٤٩٠ Å ، وتقابل ٥٢٠٠ كيلو سمر / مول ، لذلك

* ١ مول فوتونات بطول موجة ٢٩٧٠ Å تستطيع أن تعطي طاقة مدارها ٩٩٥٠ كيلو سمر .

فالفاصل بين d_{xy} و d_{xz} قليل نسبياً بحيث يؤدي التناثر بين الإلكترونات إلى منعها من الازدواج ، وهذا موضح في الرسم الثاني حيث تمثل أطوال الأسهم تناثر الإلكترونات P ، وهناك P أكبر من Δ



لذلك فإن $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ يتركب من d مغناطيسي وفيه أربعة إلكترونات مفردة .
ويمثل الانتقال الحادث لدى امتصاص هذا المعقد للضوء الأخضر كما يلي :



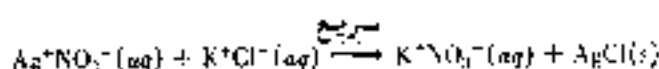
أما أيون سداسي أمين كبريتات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ، فيتميز بين الاثنين السابقين ، مما يعني أن الانتمال في أفلاك d المتسبب عن NH_3 وسط بين ما تحدثه CN^- و H_2O .
ونلاحظ أيضاً أن لأيون سداسي ماء وكبريتات (II) قوة امتصاص في منطقة الطاقة المنخفضة ، في منطقة تحت الأحمر عند 1.76×10^4 ، وهذا يظهر أن الانفصال بناسب مع الشحنة على الأيون المركزي ، فالأيون المركزي ذو الشحنة المنخفضة لا يقدر على اجتذاب المولات لتتقرب منه إلى الحد الذي يستلزمه أيون $Co(III)$. وهكذا يكون التناثر بين الإلكترونات في أفلاك d والإلكترونات المولات أصغر ، ويكون الانفصال أصغر أيضاً .

١٤ - ١٣ نقد نظرية الانفصال البلوري :

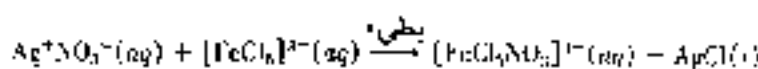
CRITIQUE OF CRYSTAL-FIELD THEORY

رأينا أن نظرية المجال البلوري تفسر بشكل جيد تركيب الأيونات المعقدة ، وصفاتها المغناطيسية والطيفية . لكن لسوء الحظ ، ليس من السهل قبول فكرة

ارتباط الكروموساتيكى مجرد بين المتصلات والايون المركزى ، وهي الفكرة الرئيسية للنظرية . ذلك ان معظم المتصلات تبدو وكأنها مرتبطة نساهميا بالايون المركزى . فمن المألوف ان المواد التي تربطها قوى الكروموساتيكية او ما يسمى المواد الايونية مثل $AgNO_3$ و KCl تدخل في تفاعلات تبادل سريعة .



غير اننا نجد ان التفاعلات المقابلة التي تحدث في ايونات الفلزات المعتسجة بفاعلات بطيئة .



وبموجب نظرية لويس — لانجمير . فان هذا يعني ان المتصلة مسلك كما لو كانت مشتركة في رابطة من زوج من الالكترونات تربطها مع الايون المركزى . لذا فاني هذا الامر بالدات نجد ان نظرية المجال البلوري مخالفة للواقع ، ولكي نكون اى نظرية ربط جيدة ، فانه يجب ان نعبر بناء معتدات الفلسفات الانفعالية ، وخواصها الطبيعية والكيميائية على حد سواء . وتؤدى النظريات التي وضعت لتفسير الايونات المعتدة للفلزات الانتقالية هي نظرية بحسب المتصلات ، فهي تقدم تفسيراً شبه كمي لجميع خواصها ، الى جانب تفسيرها لخواصها الكيميائية بشكل جيد .

١٩ — ١٨ نظرية مجال المتصلات : THE LIGAND-FIELD THEORY

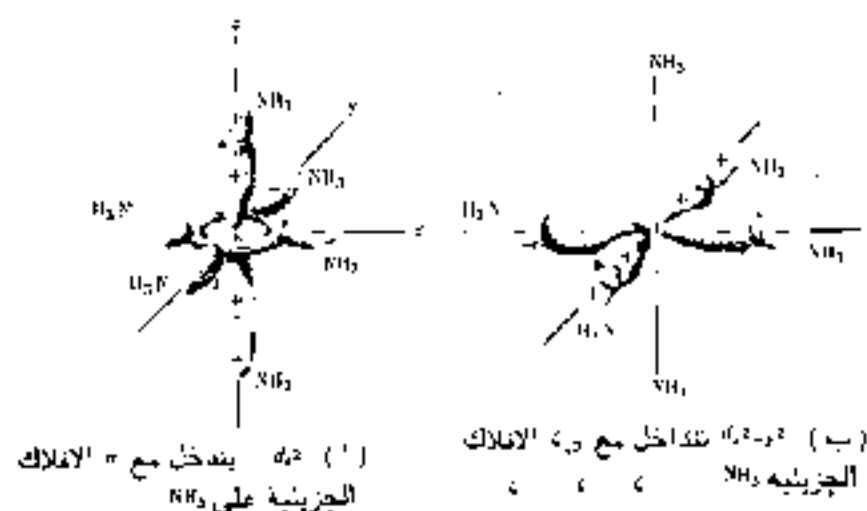
تعتبر هذه النظرية حالة خاصة من نظرية الافلاك الجزيئية التي قدمت في الفصل الخامس . وحيث ان استخدام هذه النظرية بشكل واقى يتطلب استخدام مفاهيم رياضية متقدمة ، الى جانب ميكانيكا الكم ، فاننا سنقدم صورة وصفية فقط للطريقة كما يتعلق على الايونات المعتدة النهائية .

ولتفسير الربط بموجب نظرية الافلاك الجزيئية ، نهتم بتلاك الايون المركزى 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 تكامل . فمثلا في Fe^{2+} توجد خمسة أفلاك $3d$ وواحد $4s$ وثلاثة $4p$ ، ولها كلها طاقات متساوية تقريبا ، ويشترك كلها في تكوين الروابط .

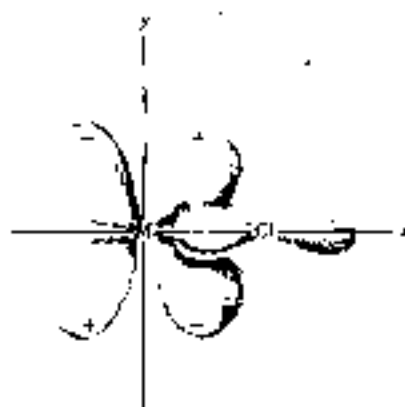
وتندمج هذه الأفلاك مع أفلاك المفصلات لتكوين أفلاك جزيئية لتتبعند ككل . وفي المعقدات الثمانية يوجد على الأقل ثلث جزيئي (أو ذري) من كل من المفصلات الستة ، لذا فتحت نصفنا ١٥ فلكا تبني منها الأفلاك الجزيئية لمعقدات الفلز الانتقالي .

وبالنظر إلى الشكل (١٩ - ٢١) نرى أن أفلاك d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} تتجه اتجاهها مناسباً للانجذاب مع الأفلاك الجزيئية للمفصلات في المعقد الثماني ، لأن جزيئات الأمونيا الستة في هذا المعقد تقع على امتداد المحاور x, y, z ، كذلك فإن أفلاك d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} التي تقع على امتداد المحاور تستطيع الانجذاب مع أفلاك المفصلات ، لذا فهي تشترك اشتراكا معالا في الربط في المعقد الثماني .



الشكل (١٩ - ٢١) تفاعلات الربط وعدم الربط للأفلاك $3d_{xy}$ و d_{yz} .

كما أن عدم وجود اتجاه محدد لفلك $4s$ يمكنه أيضا من الاشتراك في الربط . لها أفلاك d المتبقية (d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx}) فهي تتجه بين المحاور ، أي بعيدا عن المفصلات ، وتفتقر للاتجاه الصحيح لاندماج قوى مع أفلاك المفصلات .



(أ) لا تكون رابطة ، يتداخل $3d_{xy}$ والمفصلة لتلك $4p_z$ الموازية لمحور الربط ، فالجزء الموجب من المتصلة لتلك $4p_z$ يتداخل مع الجزء السالب والجزء الموجب من تلك $3d_{xy}$ للمز بالسماوي ، ونتيجة لذلك لا يحدث ربط .

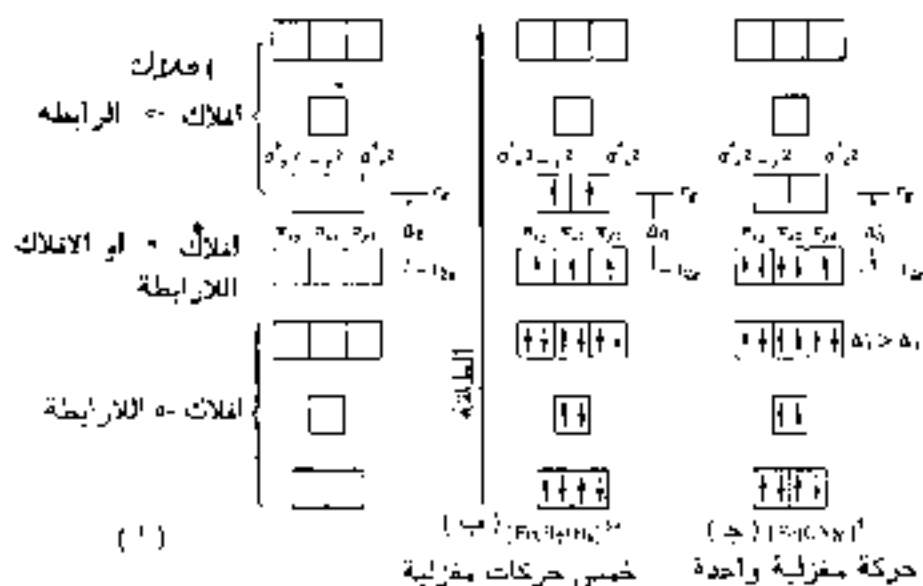


(ب) يمكن أن تكون رابطة $3d_{xy}$ بالتداخل مع متصلة تلك $4p_z$ العمودية على محور الربط .

الشكل (١٩ - ٢٢) تفاعلات الروط وعدم الربط لـ $3d_{xy}$ مع تلك $4p_z$.

تقديمها للمسلات الستة . لذلك فان أي الكترونات اضافية يجب أن تحصل في الاملاك غير الرابطة والاملاك الملائمة . والاملاك غير الرابطة طاقة مستمدة من الاملاك الذرية للعنصر $3d_{xy}$ $3d_{xz}$ و $3d_{yz}$ ، لذا يشار اليها

بالرموز $\sigma_{F^2}^2$ و $\sigma_{F^2}^2$ ، ويشار إليها جميعاً بالرمز ، وتصل هذه
 الاغلاك عن الاغلاك الذرئية الثلاثية π_{F^2} و π_{F^2} طاقة تدعى طاقته
 فصل مجال الاتصالات Δ بالتعبير لطاقة فصل المجال البلوري Δ
 التي ذكرت سابقاً .



الشكل (١٩ - ٢٣) أشكال مستويات الطاقة للمعقدات التماثلية طبقاً لنظرية مجال الاتصالات .

تظهر في الشكل ١٩ - ٢٣ ب و ج طريقة اشغال الاغلاك لمعقد على الدوامية $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ومعقد منخفض الدوامية $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، وتكون طاقة فصل مجال الاتصالات في النسبة اعلى مما هي في الاول .

وهذا الاختلاف يتسبب في اختلاف طريقة اشغال الاغلاك ، ويؤدي للاختلاف في الخواص ، وتري هنا بوضوح التساوي في النتيجة بين استنتاجات نظرية المجال البلوري ومجال الاتصالات ، فكلا التفسيرين يعترضان وجود طاقة فصل Δ او Δ ، يمكننا تمييزها من تعويل الخواص المغناطيسية والتطبيقية للمعقدات .

وإذا قارن الشكلين (١٩ - ١٧) و (١٩ - ٢٣) ينصح لنا الفرق بين الاتجاهين .

مع نظرية المجال البلوري صور الترابط بين الفلز والمنصبة على أنه يجاذب
الالكترونات ، إلا أن نظرية مجال المتصلات تفترض تكون 'ملاك جزيئية' من
الاملاك الذرية و'ملاك المتصلات' ، وتعطي تفسيراً مقبولاً للروابط في المركب
المعقد .

ولذا نعد نظرية مجال المتصلات ، وهي تطبق لنظرية الاملاك الجزيئية ،
أفضل وسيلة لفهم سلوك وخواص الايونات المعقدة للفلزات الانتقالية .

أسئلة ومسائل

١٩-١ : ما الفرق الرئيسية بين الفلزات العادية والفلزات الانتقالية ؟
١٩-٢ : ١ : ما التفاعلات الرئيسية التي تحدث أثناء انحلال خام الحديد في
الفرن اللاصق ؟

١٩-٣ : بالرجوع إلى الجدول (١٩-٢) اكتب التركيب الالكتروني لكل من
الأيونات البسيطة: $Ti(IV)$, $Ti(III)$, $Fe(III)$, $Fe(II)$
(ب) كم الكترونات مفرداً في كل من هذه الأيونات ؟

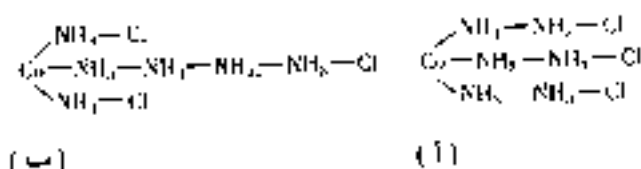
١٩-٤ : وضع المصدر ما يلي : مسله : ذرة مندة : محيط المعادن ، عدد
المعادن : كلاًه : معدن 'الأسن' . معقد داخلي ، معقد خارجي ،
مراغناطيسية ؟

١٩-٥ : ١ : ما التمسود بالانكماش الثاني وما أثره على خواص اللانثانات ؟
ب : هل لهذا الانكماش أثر على خواص عناصر أخرى ، وما هو هسطة
الآثر إن وجد ؟

١٩-٦ : عنيداً على التركيب الإلكتروني بين السبب في سببه خواص اللانثانات
والأكسيدات ؟

١٩-٧ : ١ : عديد ن.م. - حيرجسون من كرومهاجن : ١٨٢٧ - ١٩١٤ : على مبدأ
النكافو الثابت في المركب $CoCl_2 \cdot 6NH_3$ واقتراح التركيب المعطلي (١) .
لذا لم يقترح تركيب (ب) ؟

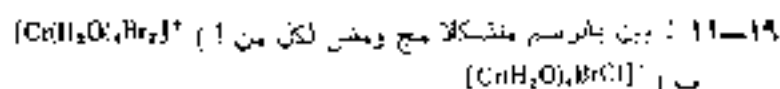
خضع في الأديبار مع AgNO_3 مع المركب سداسي أمونيا والمركب
خيماسي أمونيا انظر J. B. Kaufman في *J. Chem. Educ.* 36, 521 (1959).



١٩-٨ : إذا عثر ورنر بالمعبرين : التكافؤ الأولي والتكافؤ الذري ؟
١٩-٩ : اوضح كيف اعتمد ورنر على التوصل المولي لمركبات الفلزات الانتقالية
ليرسل إلى تركيب الايونات المعقدة .

ب : اشرح تركيبا لثانياً للأيونات المعقدة للإصلاح الأزواج
 $\text{CoCl}_4\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_4\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: واعط تركيب ورنر لكل منها ، بين
أيامها ، سيكون له يرسل مولي أعلى .

١٩-١٠ : قل ورنر لم يكن من السهل تفسير سبب ترسب جميع الكلور في
سداسي أمونيا CoCl_2 عند اضافته AgNO_3 ، بينما يترسب ثلث الكلور
فقط في خيماسي أمونيا CoCl_2 بين الفرق بين التفاعلين اعتمادا على
تركيب ورنر .



١٩-١٢ : في الأيونات المعقدة الثمانية ذات تصنيفه العام $[\text{MX}_2\text{Y}_2\text{Z}]$ ، حيث
مثل X ، Y ، Z متصلات ، يمكن أن توجد منشكلات ضوئية وهي
صور مرآة غير متطابقة . ارسم المنشكلات انشوائية لكل من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$
و $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Br}_2]^+$ (أكد من أن صور المرآة غير متطابقة . إذا كان
صور المرآة المتطابقة تمثل نفس المركب) .

١٩-١٣ : أ : ارسم المعقدات رباعية السطوح $[\text{VCl}_4]^{2-}$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$: والمعقد
الربع المستوي $[\text{PtCl}_2]^{2-}$.

ب - حل الروابط في البنائين الأولين اعتماداً على نظرية التكافؤ .

١٩-١ : مركبان هما نفس الصيغة $K_2[PtCl_2Br_2]$. بعد هذا دللاً على أن الأيون المعقد $[PtCl_2Br_2]^{2-}$ مربع مستوي وليس رباعي السطوح

مصر .

١٩-١٥ : كم شكلاً مختلفاً توجد الأيون المعقد النهائي $[FeCl_2Br_2]^{4-}$ ؟ ارسمها .

١٩-١٦ : ارسم جميع التشكلات $[Cr(NO_2)_2(H_2O)_2(CN)_2]^{-}$ ، بها فـ

ذلك التشكلات الهندسية والذوبية ؟

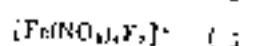
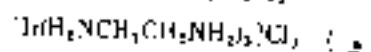
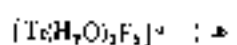
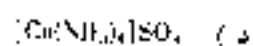
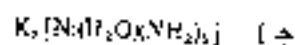
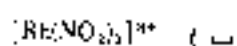
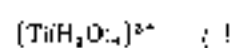
١٩-١٧ : بين بالرسم جميع التشكلات $[Co(en)_2]^{2+}$ و $[Co(en)_2Cl_2]^+$. ضع دائرة

حول التشكلات الدورانية منها ؟

١٩-١٨ : عيّن بالرسم التشكلات الضوئية لايون ثنائي ثنائي أمينو كوبالت(III) هل

هناك تشكلات أخرى ؟

١٩-١٩ . اعط اسماء صحيحة للأيونات والمركبات المعقدة التالية :



أي من هذه المعقدات يظهر تشكلاً مع ، متى .

١٩-٢٠ : اعط صيغاً بـرجب طريقه ورنر للأيونات والمركبات المعقدة التالية :

أ : أيون سداسي مائو غاتالديوم (IV)

ب : بروميد ثنائي إيثيلين ثنائي أمين كوبالت (II)

ج : رباعي مسائو ذهبات (II) يوناسيوم

د : كلوريد مع - ثنائي هيدروكسي ثنائي إيثيلين ثنائي أمين كروم (III)

١٩-٢١ : باستثناء Mn^{2+} تظهر العناصر d^5 إلى d^9 حالة تأكسد

٣ (جدول ١٩ - ٢) . فسر ذلك اعتماداً على التركيب الإلكتروني

لذرات هذه العناصر .

١٩-٢٢ : الأيون $[Cu(CN)_4]^{4-}$ رباعي المعطوح ، والأيون $[Ni(CN)_4]^{4-}$ مربع مسطح .

١ : ناقش طريقة الرمي في هذين الأيونين امتداداً على نظرية التكافؤ .

ب ا هل $[Cu(CN)_4]^{4-}$ باراً مغناطيسياً ؟

ج ا هل $[Ni(CN)_4]^{4-}$ باراً مغناطيسياً ؟

د ا كم إلكترونات مفرداً توجد في كل أيون .

١٩-٢٣ : ا ا ما نوع التهجين في معقد ثنائي داخلي .

ب ا وضح كيف يكون الأيون المعقد الداخلي أقل باراً مغناطيسية من الأيون المعقد الخارجي .

١٩-٢٤ : ا ا بدر كيف أن الرمي في $[Ag(NH_3)_2]^+$ الخطئ بفسر على أساس تهجين sp .

ب ا هل يمكن لهذا الأيون أن يكون باراً مغناطيسياً ؟

١٩-٢٥ : كيف تعال نظرية المجال البلوري الوالي الأيونات المعقدة ؟

١٩-٢٦ : ما التفرامل التي تعتمد عليها قيمة طاقة فصل المجال البلوري ؟

١٩-٢٧ : سبباً نظرية المجال البلوري أنه تلمحدرات رباعية المعطوح يكون انكسار

d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} أعلى طاقة من انكسار $d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2} استغل شكل

١٩ - ٢٨ لتفسر ذلك .

١ ا ا امل وصف الأيونات $[FeCl_4]^{-}$ ، $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بموجب نظرية المجال البلوري .

١٩-٢٨ : ا ا ما العلاقة بين المجال الكهربائي المبعثة وقيمة Δ ؟

ب ا ما العلاقة بين حاته أكسيد الفلز المركزي وقيمته Δ ؟

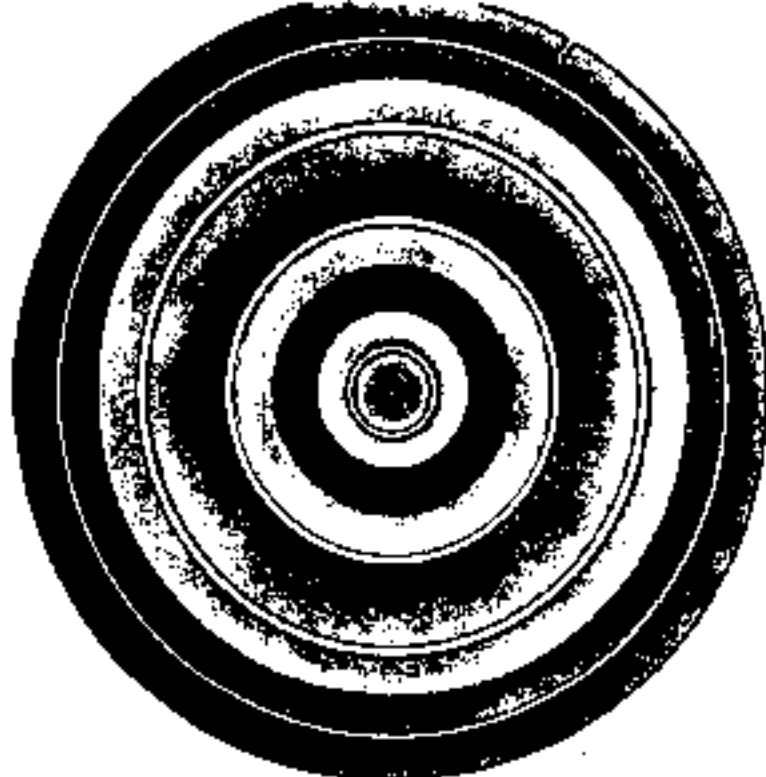
١٩-٢٩ : ا ا بين حسب سطرية المجال البلوري للتركيب الإلكتروني للأيونات المعقدة $[Co(CN)_6]^{3-}$ و $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

ب ا بين كذلك تركيبها الإلكتروني بموجب نظرية التكافؤ .

١٩-٣٠ : بين أنه لا يوجد فرق بين التركيب الإلكتروني في مجال قوى وأخرى

ضعيف لـ d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} ، $d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2}

١٩-٣١ : غارن نظريات التكافؤ ، والمجال البلوري ومجال المحلات ، ابرز فقط القوة والضعف في كل منها .



الفصل العشرون

الكيمياء النووية

NUCLEAR CHEMISTRY

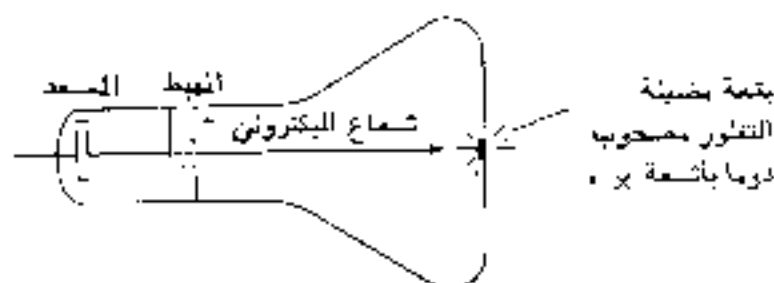
١٢٠ : اكتشاف النشاط الإشعاعي

THE DISCOVERY OF RADIOACTIVITY

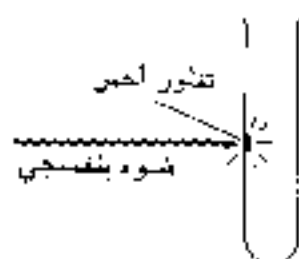
أدت التجارب التي أجريت على الإتاقيب المفرغة إلى عدة اكتشافات علمية في الكيمياء والفيزياء منها التعرف على الإلكترون ، واكتشاف أشعة أكسن ، و α و β و γ ، كما أدت بصورة غير مباشرة إلى اكتشاف النشاط الإشعاعي ، وقد سبق لنا أن بحثنا في ما قبله من تومسون في أنبوب الكاثود ، وما يؤصل إليه من أن أشعة الكاثود عبارة عن سيلين بفائق سالبية الشحنة ، أو الكترولونات (الفصل ١٢٠) وفي نفس الوقت في المتعبد ، اكتشف وليم كوبراد رونجس (١٨٤٥-١٩٢٣) أن أملاح ثوبيا (أشعة α) ينبعث من نقطة على سطح الزجاج في جدار

الأنبوبة التي نستخدم بها أشعة الكاثود ، وأشعة أكس منفذ من المواد المكونة من العناصر الخفيفة ؛ لكن تمتصها العظام والفلزات الثقيلة ومركباتها . وبعد هذا الاكتشاف مباشرة ، أصبحت هذه الأشعة وسيلة نستخدم طبية ؛ وازداد من التقدم والتطوير استخدمت لدراسة التركيب البنوي والجزئي (الفصل ٧) .
والر جانب أشعة أكس يؤدي اصطدام الإلكترونات بالزجاج الى تكوين ضوء مرئي ، فنشاهد نقطة مضيئة حيث تسقط وهذه الظاهرة تدعى انفلورسنت (التلألؤ) . وحيث ان أشعة x والتفلور تكونا معا ، فان الميزاشي الفرنسي انطون هنري بيكرل (١٨٥٩ — ١٩٠٨) اخذ على نفسه استطلاع وجود علامة بينهما وخفايا ذلك خطواته الاولى نحو نيل جائزة نوبل .

كان من المعروف ان كثيرا من المواد تنلور عند تعرضها للضوء العادي او للضوء فوق البنفسجي . فمثلا عند تعرض الكورونيل الموجود في النباتات



(١) أشعة المهبط تولد ضوءاً مرئياً وأشعة x عندما تصطدم بالذواج الزجاجي



(٢) محاولة كلوروفيل بمصدر تفلور اخضر

الشكل (٢٠ — ١) انحرى بيكرل امكانية تكون أشعة x غير المرئية دوما مع ظاهرة التفلور المرئي

انخفضت للضوء الأزرق والبنفسجي ، ينفلور ويظهر بلون احمر ساطع
 الشكل ١ به ١ . وكان هدف بيكرل ان يعرف ما اذا كانت المواد المنفورة تصدر
 اشعة ، وايد ذلك بتجارب بسيطة . وحيث انه كان يعرف ان اشعة
 اكس تحرق الورق الاسود بينما تعجز عن ذلك الضوء العادي الناتج عن الفلور)
 غطى نف لوحا فوسفوريا بغطاء سبك من الورق الاسود ووضع فوهة مبنسة
 من مادة منفورة ، وعرض الجميع للشمس . وقد سبب ضوء الشمس فلورا في
 المادة ، عاذا كانت اشعة اكس تنبع في نفس الوقت ، فاني حريه ان تختبر
 اثرات الاسود وسود اللوح الفوسفوري . وقد تعرض في دراسته الواسعة
 لعدد كبير من المواد المنفورة مثل ZnS ، CdS ، $BaPu(CN)_2$ واخيرا اكتشف ان
 مركبات اليورانيوم مثل يورانيل كبريتات اليوتاسيوم $K_2UO_2SO_4$ بسبب
 سواد لوح الفوسفور . تكن الدهشة لسابته حين وجد ان مركبات اليورانيوم
 سواد اللوح المتلف حتى لو كان الجميع في درج صنف ، اي في الظلام .

وبعد ذلك بقليل اكتشف ايضا ان لمركبات اليورانيوم نفس الاثر ، وما ان حل
 عام ١٩١٢ حتى كان قد تبين ان هناك ٣٠ عنصرا تصدر اشعاعا تلقائيا قويا ،
 ودعيت العناصر المشعة . وقد اثار اكتشافات بيكرل خلال مداه كوري
 ١٨٦٧ - ١٩٣١ التي قدمت من بولندا لدراسة الفيزياء في جامعة باريس
 حيث اذنت بزواجها مستقبلا بيير كوري . وقد تعاون الزوجان في دراسة المواد
 المشعة ، وقد ادركا ان الانشعاع الذي يصدر عنها لا يتأثر بطريقة احادها
 في سائيا . او بحالها الطبيعية او بدرجة الحرارة ، كذلك حدثت اوكسيد اليورانيوم
 ايس اس مسلويا في اشعاعه للخم الذي سنخلص منه (بشيلند) وانسذي
 انغوي على ٨٠٪ من الاوكسيد فقط . وكانت هذه النتيجة مهمة جدا ، لانها
 دلت ان النتيجة الحتمية وهي ان في النشعاع عناصر مشعة اخرى غامضة
 اليورانيوم . وقد حكن العالمان من عزل عنصر جديد مشع من البنتا الذي
 نقلت عن اسخلاس اليورانيوم من البشيلند ، وكان هذا العنصر مشابهها
 للبروم في خواصه الكيميائية ، وقد سمى هذا العنصر بولانيوم ، Po ، نسبة
 الى الموطن الاصلي لمدام كوري . وظهر ان هناك نصرا منعا اخر في هذه
 ايزلها . وكانت خواصه الكيميائية مشابهة للباريوم ، وقد حصل العالمان على
 عنه غير متتية من كنورد هذا العنصر ووحدا انه اشد من اليورانيوم اشعاعا
 انا ما قوري وزنان مساويين منها ، وحيث انه يوهج في الظلام منذ سبسي

راديوم Ra ، ولتحصول على عينة أكبر من الراديوم ليمكننا من دراسة خواصه؛
نبدأ العمل بعدة ٢٠٠٠٠٠ من بقايا البشبلند حيث يوجد الراديوم بكميات
نسيلة جدا . وبعد ثلاث سنوات من الاستخلاص والتنقية المجهدين حصلنا على
أر . غم من كلوريد الراديوم . وحيث ان الراديوم كل قريب النشبه بالباريوم
فقد اعتبرنا انه عنصر من مجموعة القويات الأرضية ؛ وأن عدد ذراته ٨٢ .
وبالتحليل الكمي للكلوريد سكرنا من تعيين الوزن الذري له وهو ٢٢٥ (انظر
المسألة ٢ - ٤) .

وقد تقاسم بيكرل وبيير وماري كوري جائزة نوبل للفيزياء عام ١٩٠٣ بكفاة
لهم على اكتشافهم هذه .

٢-٢ : اشعة α و β و γ

١٠. α AND γ RADIATION

أهم الدراسات التي أجريت على الإشعاع الصادر من المواد المشعة ؛
هو ما جرى في معمل أرنست رذرفورد في كمبردج بين ١٩٠٠ و ١٩٢٠ . وقد
توصل رذرفورد ومعاونوه الى ان هذه المواد تصدر ثلاثة أنواع مختلفة من
الإشعاع : α ، بيتا β وجاما γ . ووجد ان اشعة α لها قدرة
بسيطة من قبل الصائح المعدنية بقما يعرفها اشعة β في الانحراف شبه ضعف
كذلك تنحرف اشعة α و β في الحالات المغناطيسية والكهربائية لكن اشعة
 γ لا تنحرف . وبذل مليعة الانحراف على ان هذه الإشعاعات α سبل من
الدقائق الموجبة ؛ بينما اشعة β سبل من الدقائق السالبة الأقل كتلة . وقد
حين رذرفورد ان اشعة γ انشعرت فوق اشعة β في الاختراق تنبه اشعة
اكثر . وقد ثبتت صحة هذا التخمين ؛ فاشعة γ تسير بسرعة الضوء . كما
ان كلتيهما دون تسارع صفر . ويظهر الشكل (٢-٢٠) : الملامح التي تميز كل
أنواع الإشعاع ومنه نجد ان اشعة α الأقل من اشعة β تعانى 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 أن خواص اشعة β وأشعة الكنود مماثلة ؛ واستنتج
ان اشعة β عبارة عن سيل من الإلكترونات السريعة جدا .
ثم رذرفورد بقياس نسبة النفاذ الى الكتلة لاشعة α واستنتج بانها



(اللورد رutherford)

بمصدر يورانيوم داخل
صندوق رصاصي ثقيل



(١) أثناء مرور الأشعة في المجال المغناطيسي تنحرف أشعة α إلى أعلى
وأشعة β إلى أسفل وأما أشعة γ فلا تنحرف .

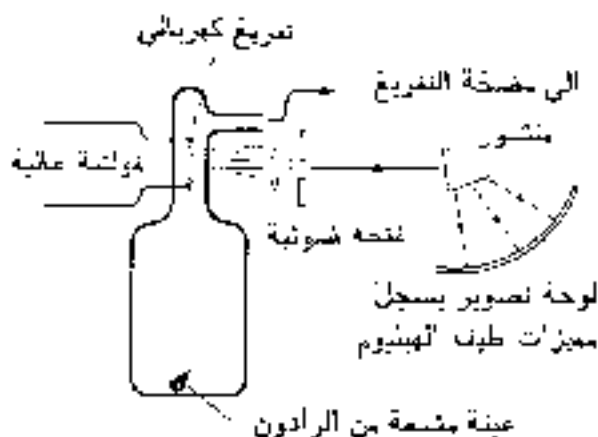
وتتبعه معدنية
توقف أشعة α



صفائح رصاص ثقيلة توقف أشعة β

ب : الأشعة γ عالية الاختراق ، بينما أشعة α تسبيل أنواع الأشعة أيقافا .

الشكل (٢٠ - ٢) : الملامح المميزة لأشعاعات α ، β ، γ .



الشكل (٢٠ - ٣) : يمكن التحقق من أن أشعة α هي نسيها أيونات He^{2+}

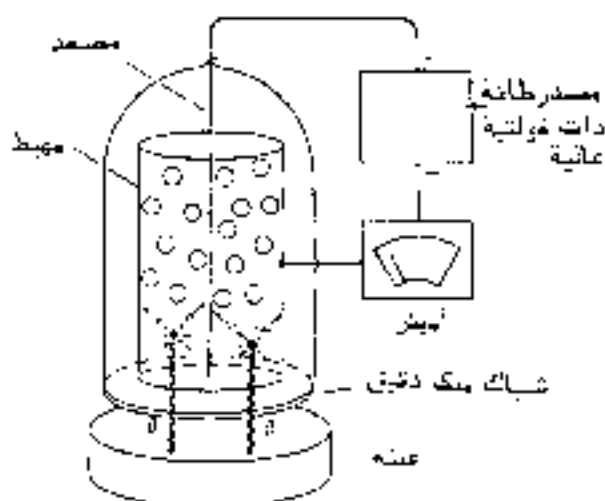
قد تكون أيون جزيء هيدروجين H_2^+ أو أيون هيليوم He^{2+} ، فالنسيمة المسافرة واحدة في كليهما ؛ إلا أن رذرفورد فضل He^{2+} لأنه لاحظ وجود مسار هيليوم حيثما وجدت خامات يورانيوم و ثوريوم . وقد برهن على ذلك بتجربة أجراها مع واحد من تلاميذه هو سوامس روبنز . فقد استخدما أنبوبا طحينا له جدران رقيقة رقيقة جدا ووضعوا هذا الأنبوب داخل أنبوب آخر جدرانه سميكه ؛ لكنه مفرغ من الهواء (الشكل - ٢٠ - ٣) . ووضعوا فيه عينة من غاز رادون (مصدر α) وبعد عدة أيام مررا تفريغا كهربائيا ، وحسلا على الضمطوط النخيلية الخاصة بالهيليوم . ذلك أن أشعة α اخترقت الجدران الرقيقة حتى وصلت خلال أيام إلى تركيز يمكن الكشف عنه .

DETECTION OF RADIATION

٢٠ - ٣ : الكشف عن الإشعاع

نمتلك أنواع الإشعاع الثلاثة طاقة عالية نجعلها قادرة على إحداث تآكل في الجزيئات والذرات التي نسلط بها ؛ وهذا المبدأ هو أساس جميع الآلات التي تستخدم للكشف عن اشعاعات α و β و γ . ومن أكثر هذه الكاشفات شيوعا عداد جايجر (الشكل - ٢٠ - ٤) .

توسع المادة المشعة أسفل فوهة الأنبوب المليء بغاز الأرجون . ويؤثر



الشكل (٢٠ - ٤) :عداد جايجر .

جيد حل بين تلك الاوسط (الانود) والاسطوانة المحيطة به (كاثود) .
 وعندما يمر اشعاعات (α مثلاً) في الأنبوب تسبب ثاين خرات الارجون لكوس
 ايونات ارجون والكروبات تحرك في اتجاهين متضادين نحو الاقطاب فيجس
 الالمير مرور بار . وهناك نوع آخر من الكاشفات : وهو عداد الوميفي يعتمد
 عمله على ان بعض المواد مفلور او يومض عند سقوط اشعة α او β و γ
 عليها . وفي هذا العداد تسجل الومضات في الدقيقة مثلاً بواسطة خلية صوتية
 وتناسب عدد الومضات في الدقيقة مثلاً مع شدة النشاط الانعاعي لثمنه .

٢٠ - ٤ : معدل الناقص في النشاط الاشعاعي

THE RATE OF RADIOACTIVE DECAY

سنبين لنا قرب نهاية هذا الفصل ان التركيب النووي لعنصر مشع يتغير
 عندما يسقط منه اشعاع α او β . ذلك ان عدد البروتونات او النيوترونات
 يتغير ، ويقال ان العنصر يتحلل او تحلل . ويناقص معدل هذا التحلل بالتدريج
 باستمرار النشاط الانعاعي لعنصر . وقد وجد ان هذا المعدل يتناسب
 طردياً مع كمية العنصر ، ويعبر عن ذلك رياضياً كما يلي :

معنى التناقص = $\frac{dK}{dt}$

حيث $\frac{dK}{dt}$ ثابت التناسب : ك الكتلة

ولثابت التناسب وحدات هي معكوس الزمن ، ونختلف قيمته من عنصر لآخر ،
ويكتب معادله (٢٠ - ١) كما يلي :

$$\frac{dK}{dt} = -kK \quad (20-1) \text{ ك}$$

$$\text{أو} \quad \frac{dK}{K} = -k dt \quad (20-2) \text{ ك}$$

ويتكامل يحصل على :

$$\ln K = -kt + I \quad \text{حيث } I \text{ ثابت التكامل} \quad (20-3)$$

$$\ln m = -kt + I \quad \text{where } k = \text{proportionality constant or rate constant}$$

$m = \text{mass}$

$I = \text{integration constant}$

$t = \text{time}$

ويمكن الحصول على قيمته بدلالة الكتلة بالتعبير عن كتلة العينة عند t :
"تجربة (ك) : أي أنه عندما يكون $t = 0$ فإن $K = K_0$ وبالمعنى في
معادله (٢٠ - ٣) نجد أن ثابت التكامل يساوي $\ln K_0$ وهكذا نحصل على
شكل التناسب لقانون التفتك الإشعاعي :

$$\ln \frac{K}{K_0} = -kt \quad (20-4) \text{ ك}$$

حيث K_0 هي الكتلة الابتدائية للعنصر المشع عند $t = 0$

K هي الكتلة عند نهاية الزمن t . ولما (اللوغاريتم الطبيعي) .

ومن الواضح أن معادله (٢٠ - ٤) مماثلة لمعادله معدل تفكك درجة
أولي حيث تتناسب سرعة التفاعل مقلوباً مع تركيز مادة متفاعلة واحدة
انظر الفصل ١٧ .

وثابت التفاعل k الذي يظهر في المعادلات (٢٠ - ١) إلى (٢٠ - ٥) خاصية
مميزة لعنصر مشع معين ، فكلما زادت قيمة k كلما كان معدل التفتك أسرع .

ويلجأ الكيميائيون المعاملين بهذا الحقل إلى تمييز العنصر المشع بما يسمى فترة نصف الحياة (ن) أي الزمن اللازم لمعكاف نصف كتلة عينة من عنصر مشع .
ونستطيع أن نبين أن M و N مرتبطان بالاعتماد على معادلة (٢٠ - ٥)
فيها يمثلان وحدتين معاومات معينة . فبعد نهاية فترة نصف الحياة (ن) يكون
الكتلة لك = $\frac{1}{4}$ لك .
وبالعكس :

$$\text{لحظ } \frac{1}{4} \text{ لك} = \text{ن} \text{ في}$$

$$\text{أو } \text{ن} \text{ في} = \frac{\text{لحظ } 2}{2} = \frac{0.693}{p} \dots\dots (20-6)$$

ونظهر هذه المعادلة أنه إذا عرفنا p يمكننا أن نحسب ن في وبالعكس .
والمهم كذلك أن فترة نصف الحياة مستقلة عن قيمة الكتلة الابتدائية لك .

المثال (٢٠ - ١)

ما نسبة البقية من كتلة ابتدائية لعنصر مشع تبقى بعد مرور أربع فترات نصف حياة ؟

الحل : نعرض أن عمر هي الكتلة الابتدائية .

بعد مرور أول فترة نصف حياة يتكافئ لك وبقى في كل وبعدها فترة الثانية
يبقى في $\frac{1}{4}$ لك . أو $\frac{1}{2}$ لك وبما يبقى بعد مرور أربع فترات هو

$$\frac{1}{16} \text{ لك} = \frac{\text{الكتلة}}{16}$$

$$= 6.25 \text{ مر.ك.} \quad \text{أو } 6.25\% \text{ من الكتلة الابتدائية .}$$

بنسج من هذا المثال أن كتلة العنصر المشع المتبقية بعد x فترة من فترات
نصف الحياة هي $\left(\frac{1}{2}\right)^x$ لك .

المسألة (٢٠ - ٢)

للرادون فترة نصف حياة هي ٣.٨٢ من اليوم ، فإذا ابتدأنا بكتلة ابتدائية

مقدارها ١٠٠ غم ، مما الكلة المنقية بعد ١٠ أيام ؟

الحل :

$$p = \frac{K}{K_0}$$

من الضروري ان نعين قيمة K عندما تكون $p = 10$ أيام ،

لذا $100 \approx 100$ غم ، $p = 10$ يوم ومن معادلة $(10 - 20)$:

$$p = \frac{100}{200} = \frac{100}{100 + 100}$$

بالتعويض في معادلة $(10 - 20)$ نحصل :

$$p = \frac{100}{K} = \frac{100}{100 + 100}$$

$$K = \frac{100}{100} = 100$$

لذا $K = 100$ غم .

وهذا الجواب (١٠٠) غم يمثل ان ١٠ أيام $p = 10$ من نصف حبيبات
مؤرخة . ففي فترة اي ١٠٠ يوما يكون الكلة قد انخفضت الى $(10 - 20)$ غم .
١٠٠ غم وبعد فترات ثلاث اي ١٠٠ يوما يتوقع ان تكون الكلة المنقية
١٠٠ غم .

يتخذ الشكل الأشعاعي لبعض العناصر أساسا لتقدير اعمار المكتشفات
الثرية ، والاحتير ، والخامات ، والنيارك ، وصخور القمر والارض ، ومن
العناصر المستخدمة لهذا الغرض بوتاسيوم ٤٠ وورانيوم ٢٣٨ ، الحامات
والنيارك وكربون ١٤ المكتشفات الثرية والاحتير .

ويعتقد العلماء ان هناك عوازل تحافظ على مستوى مركز ^{14}C ثابتا في
"الجو" ، فالانحة الكونية القادمة من الشمس تحول بعض ^{14}N الى ^{14}C ،
وبوازن هذا التحول بفكك ^{14}C الذي يتميز بفترة نصف حياة مقدارها ٥٧٠٠

سنة . ويحلل ^{14}C على شكل ثاني أكسيد الكربون إلى جزيئات الكربوهيدرات أثناء عملية التركيب الضوئي . وحيث أن الكربوهيدرات مادة غذائية رئيسية فإن جميع الكائنات الحية تحتوي على مستوى تركيز ثابت من ^{14}C في أجسامها ، ولدى موت الكائن الحي فإنه يتوقف عن تناول الغذاء ، وبدأ محتواه من ^{14}C بالتناقص التدريجي بمعدل يتفق مع المعادلة (٢٠ - ٥) . وقد وجد أن معدل الاضمحلال للكربون المأخوذ من الكائن الحي هو أمثلي ١٥ دقيقة ٥ كل دقيقة لكل غرام .

لكن الكربون المستمد من كائن حي مضي على موته زمن طويل سيُباع بمعدل أقل من ذلك ، إذ أن عدد الدقائق المحتللة في الدقيقة يتناسب طردياً مع كتلة ^{14}C الموجود .

المثال (٢٠ - ٢)

حضرت عينة من الكربون من خشب مروي آثاره وجد في قبر مرمون في مصر ، ووجد أنها تعطي ٨ دقائق / دقيقة - غم . قدر زمن موت المرمون ؟

$$\text{الحل : } \lambda = \frac{K}{A}$$

من المعادلة (٢٠ - ٦) نستطيع الحصول على قيمة λ من فترة نصف الحياة .

$$\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}} = \frac{0.693}{5730 \text{ سنة}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ سنة}^{-1}$$

تعرض أن معدل الاضمحلال عند ما، انقبر كان ١٥ وحدة سائل / دقيقة / غم

اذ . ك $\propto$ ٨ وحدة / دقيقة - غم

ك $\propto$ ١٥ وحدة / دقيقة - غم

$$8 - 1.21 \times 10^{-4} \text{ سنة}^{-1}$$

بالتعويض في معادلة (٢٠ - ٥) نحصل على ما يلي :

$$\text{لحظ } \frac{15}{8} = (1.732 \times 10^{-1}) \text{ سنة}^{-1} \text{ ن}$$

$$\text{أو } 1.732 \text{ لحو } \frac{15}{8} = (1.732 \times 10^{-1} \text{ سنة}^{-1}) \text{ ن}$$

$$\text{أو ن} = 5150 \text{ سنة}$$

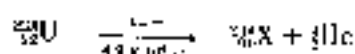
أي أن الزمن الذي مر منذ موت شجرة الترو التي أخذ منها الخشب هو 5150 سنة ، وهذا يعني أن القبر بني في 2170 ق م ، وبذلك يكون تاريخ موت ذلك الفرعون في ذلك التاريخ أوبعد بقليل .

RADIOACTIVE-DECAY SERIES

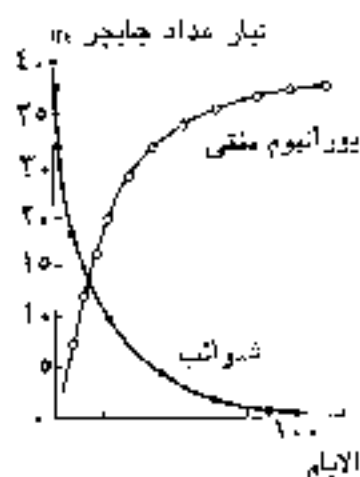
٢٠ - ٥ : سلاسل التحلل الإشعاعي

عندما نلقى مركبات الثوريوم واليورانيوم يحرص ، نجد أن نشاطها الإشعاعي يقل ، بينما نجد أن النشاط الإشعاعي للشوائب التي فصلت منها عال جداً . ولدى ترك مركبات اليورانيوم والثوريوم المخففة ، فتمها تستعيد نشاطها الأصلي ببطء ، بينما تعقد الشوائب نشاطها تدريجياً (الشكل ٢٠ - ٥) . وقد أدت هذه الملاحظات إلى الاستنتاج بأنه لا بد أن هناك يورانيوم وثوريوم يؤدي لانفاج عناصر أخرى مشعة ، تتفكك بسرعة لفترات ثابتة . ولدى تحليل خامسبات اليورانيوم بفترة زمنية أن هناك عدة عناصر مشعة مختلفة باليورانيوم . وتتكون هذه العناصر في سلسلة من الخطوات تبدأ بتفكك ^{238}U وتنتهي بتكوين نظير ثابت للرصاص وهو غير مشع ^{206}Pb

وفي سلسلة تفكك ^{235}U تكون الخطوة الأولى ذات دوتة α ، وهذا يعني أن نظير يورانيوم يفقد بروتونين ونيوترونين من نواته .

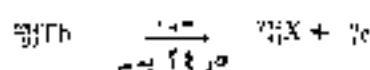


والعنصر الجديد α عدد كتلة يساوي 234 وعدد ذري يساوي 90 (لنفكر أن عدد الكتلة يساوي مجموع عدد البروتونات وعدد النيوترونات في النواة ، وأنه مساو تقريبا للوزن الذري للعنصر) . ويعرف العنصر الجديد من عدده الذري،



الشكل (٢٠ - ٥) علاقة نشاط اليورانيوم المنقى وفصل الشوائب بالزمن .

وهو ثوريوم ^{232}Th ، لكن ثوريوم ٢٣٢ مشع ، ويتفكك سريعاً لاطلاق اشعاع β الذي يصحبه ازدياد العدد الذري دون تغير في عدد الكتلة ، وتتغير دقائق β عندما يتحول النيوترون من النواة الى بروتون والكترون ويقذف الاخير كذريعة β . ويمثل مفكك ثوريوم كما يلي :



وحيث أن العنصر المتكون له عدد ذري ٩١ ، فهو بزمواكتينيوم ^{228}Pb ، وهو أيضاً عنصر مشع مستمر السلسلة ، وهكذا ففي سلسلة مفكك الشعاعي يؤدي فقد ذريعة α الى نقص العدد الذري وحدتين ، والى نفس عدد الكتلة ، وحدات ، بينما يؤدي فقد ذريعة β الى ازدياد العدد الذري وحدة واحدة ، ولا يحصل تغيير في عدد الكتلة .

ونظهر سلسلة التفكك الإشعاعي البادئة بيورانيوم ٢٣٨ في الجدول (٢٠-١) ، وبها تكون كل خطوة تحولاً نووياً ناتجاً عن فقد ذريعة α او ذريعة β ، ونسمر العنصر حتى يتكون نظير ثابت ^{206}Pb (رصاص ٢٠٦) . وتظهر النظائر في هذه السلسلة في العمود الاول بحسب ترتيب كونها ، 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 ان ^{214}Bi يمتلك باطلاق β^- ويكون ^{214}Po وليس في ذلك شعير في عدد الكتلة ؛ ولكن حيث ان نيوترونات قد تحول الى بروتون فان العدد الذري يزداد بمقدار ١ . اضافة لذلك فان فترة نصف الحياة لهذا النظير هي ١٩.٧ دقيقة . ولا شك ان الجدول ٢٠ - ١ مبسط حيث اننا لم ندرج فيه طرق التفكك الاخرى المحتملة ، فمثلا يتفك جزء صغير من ^{214}Po باطلاق α مكونا نظير استاتين ^{210}At . ويتفك استاتين ٢١٨ باطلاق α ويظهر ^{214}Bi الذي يتفك

الجدول (٢٠ - ١) : سلسلة تفكك ^{238}U

النظير	طريقته التفكك	التغير في عدد الكتلة	التغير في العدد الذري	فترة نصف الحياة
^{238}U	α	- ٤	- ٢	4.5×10^9 سنة
^{234}Th	β^-	٠	+ ١	٢٤.٥ يوم
^{234}Pa	β^-	٠	+ ١	١١.٤ دقيقة
^{234}U	α	- ٤	- ٢	2.3×10^5 سنة
^{230}Th	α	- ٤	- ٢	8.3×10^4 سنة
^{226}Ra	α	- ٤	- ٢	١٥٩٠ سنة
^{226}Ra	α	- ٤	- ٢	٢٨٢٢ يوم
^{222}Rn	α	- ٤	- ٢	٣.٨٠٥ دقيقة
^{218}Po	β^-	٠	+ ١	٣.٨٨ دقيقة
^{214}Pb	β^-	٠	+ ١	١٩.٧ دقيقة
^{214}Po	α	- ٤	- ٢	3.8×10^{-8} ثانية
^{210}Pb	β^-	٠	+ ١	٢٢ سنة
^{210}Bi	β^-	٠	+ ١	٥ يوم
^{210}Po	α	- ٤	- ٢	١٤٠ يوم
^{206}Pb	ثابت			

كما هو مبين في الجدول ٢-١ ، كذلك من هناك طريقا أخرى محتملة في سلسلة تنكك ^{238}U ، ولم تدرج في الجدول ، ويعتمد على سلسلة التنكك هذه في تقدير عمر الأرض ، وانسل طريقة لفهم ذلك هي توضيحه بمثال :

المثال (٢٠ -)

عينة من خابية معدنية يعتقد أن عمرها مماثل لعمر الأرض ، نحوي على $1 \text{ غم } ^{238}\text{U}$ لكل $828 \text{ غم } ^{206}\text{Pb}$ ، ما هو عمر الأرض ؟

الحل : احسب وزن ^{238}U اللازم لتكوين $828 \text{ غم } ^{206}\text{Pb}$ ، وهذا يعني أنه يلزم $238 \text{ غم } ^{238}\text{U}$ لإنتاج $206 \text{ غم } ^{206}\text{Pb}$ ، لذلك فالوزن اللازم لإنتاج $828 \text{ غم } ^{206}\text{Pb}$ هو :

$$828 \text{ غم } ^{206}\text{Pb} = \frac{238 \text{ غم } ^{238}\text{U}}{206 \text{ غم } ^{206}\text{Pb}} \times 828 \text{ غم } ^{206}\text{Pb} = 968 \text{ غم } ^{238}\text{U}$$

نحسب كتلة اليورانيوم الابتدائية في العينة ،

كـ = الكتلة الحالية + الكتلة التي حصل فيها التنكك

$$= 968 + 828$$

$$= 1796 \text{ غم } ^{238}\text{U}$$

نحسب قبة 1 : ليورانيوم 238U

$$1 = \frac{0.693}{\lambda \times 10^6 \times 10^6} = \frac{0.693}{\lambda \times 10^{12}} \Rightarrow \lambda = \frac{0.693}{10^{12}} = 6.93 \times 10^{-13} \text{ سنة}^{-1}$$

نحسب عمر الأرض باستخدام معادله $| 5 - 20 |$

$$\ln \frac{K_0}{K} = \lambda t \Rightarrow \ln \frac{238}{1} = \lambda t \Rightarrow t = \frac{\ln 238}{\lambda}$$

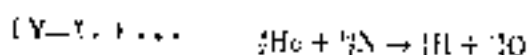
$$t = \frac{\ln 238}{6.93 \times 10^{-13}} = \frac{5.47}{6.93 \times 10^{-13}} = 7.89 \times 10^{12} \text{ سنة}$$

$$= 3.8 \times 10^9 \text{ سنة} = 3.8 \text{ بليون سنة تقريبا} .$$

٢٠ - تحول العناصر الى عناصر اخرى :

TRANSMUTATION OF THE ELEMENTS

مع ان جهود علماء الصنعة في البحث عن حجر الفلاسفة لم تسفر عن نجاح إلا ان بداية القرن العشرين شهدت نجاح الكيميائيين والفيزيائيين حين توصلوا الى تحويل عنصر لآخر ، فقد لاحظ رذرفورد ان نطف النيتروجين بدقائق α منتج ^{16}O .



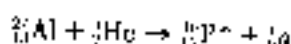
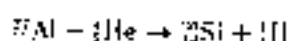
وقد كان هذا أول تحول يتم صناعيا ، وتبع ذلك دراسة لآثر نطف العناصر بدقائق α ، وبين ان جميع العناصر الخفيفة من سـورون الى بوتاسيوم (باستثناء اوكسجين وكربون) يمكن ان تتحول نتيجة لذلك .

مثل هذا التحول يرمز له بالرمز (α, p) دلاله على ان الهدف (نواة نيتروجين في هذه الحالة) يتعرض لاشعاع α ، وينتج من ذلك بروتونات . ولذلك فان تحول ^{14}N المبين في المعادلة ($^{14}\text{N} - \alpha, p$) يمكن ان يعبر عنه كما يلي :



وقد لوحظ في احيان كثيرة ان البروتون الناتج يمتلك طاقة حركة اعلى مما كانت تمنحه دقيقية α التي استخدمت كذقيقة .

وفي عام ١٩٣٤ لاحظت ليرني كوري (ابنة بير وماري كوري) وزوجها فردريك أول تحول هنعي يؤدي لتكون عنصر مشع . فتمت وجدا ان ^{27}Al يتحول بتأثير اشعاع α الى ^{30}Si عن طريق تفاعل (α, p) ، والى بتفاعل (α, n)



وقد دعينا حين وجدا ان ^{30}P مشع وينفك باطلاق بوزيترون ، وهو

جسيم ممثل للالكترون في كتلته ، لكنه يحمل شحنة مساوية ومضادة لشحنة الالكترون .



وقد كان هذا التفاعل أول مثال على النشاط الانعكاسي الحثي ، لكن تلتته بعد ذلك مئات من الأمثلة الأخرى .

٢٠ - ٧ التسارعات وتحول العناصر

ACCELERATIONS AND TRANSFORMATION

نظرا لوحود شحنة موجبة عالية على تواة عنصر ثقيل ، فإنها تؤثر بقوة تنافر شديدة على دقائق α ، وبذلك تمنعها من الاقتراب الشديد منها . وقد أصبح انه اذا اريد احداث تحويل في العنصر الثقيلة فمن الضروري ان يستعمل مذلف بطاقة حركية اعلى مما يكون في دقائق الفا المستمدة من المصادر الطبيعية . وقد تم في اوائل الثلاثينات تطوير مسارع بروتون في معمل رادفورد ، وكان هذا المسارع قادرا على انتاج ايونات هيدروجين طاقاتها الحركية تصل الى ٤ (MeV) . وبما طاقة دقائق الفا المستمدة من مصادر طبيعية لا تزيد على ٢٠٠٠ إلكترون فولت ، والبروتونات المسارعة أكثر تعالبا كذائف نووية لأنها تمتلك طاقة حركية عالية ، وسحبها الموجبة مذلة نسبيا .

ومن أول التجارب التي استخدمت فيها البروتونات المسارعة كانت فذف : الذي أعطى دقيقتين من ألفا لكل ١.١^٦ أصابها بروتون .



وايونات الليثيوم الناتجة تمتلك طاقة أكثر بكثير من البروتونات التي

٦٦٦ وهكذا فانظر سرعة بروتون مدارها ٢٠٠ م / ث ، و ١٠^٩ سم / ث ، وتفاعل ١/٨ من سرعة الضوء .

استخدمت ، وهذا الزيادة راجع إلى تحويل قسم من الكتلة إلى طاقة .
التفاعل :



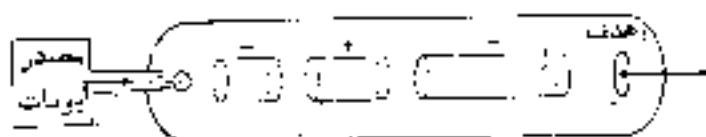
الكتل مدقة : غم ٢ : ٤٠٠.٢٦٠ : ١٥٩٥٦.٧ بر ٧٨٨.٧٨٨
ك = النقص في الكتلة = ٢ (٤٠٠.٦٠ - ١٥٩٥٦.٧٨٨) = ١٥٩٥٦.٧٨٨ بر
= ١٨٦٢ بر . غم

ومن معادلة أينشتاين $E = mc^2$ فإن الطاقة المكافئة لكتلة ١٨٦٢ بر . غم هي ١٨٨ x ١٠^٦ أرج لكل ذرة لثيوم ، أو ١٤٨ x ١٠^٦ لكل ذرة ثقيلة . نكنون . وقد وجد بالتجربة أن قيمة الطاقة الحركية لدقائق α هي ٣٨ x ١٠^٦ أرج . وقد علم بأنهم يحركون بتطوير أنواع مختلفة من مسارعات الدقائق ، ولقد أصبحت لهاؤها مألوفة لأن يطلع على الصحف . ومن هذه المسارعات : المسرعات النصبكوترون ، والمستكونرون ، والبنائرون ، ومسارح فان دي جـسـراف ، والمسارعات الخطية .

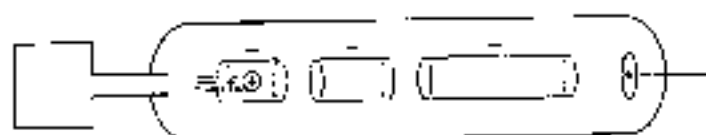
ويبين الشكل ١ - ٢٠ - ٦ مبدأ المسارع الخطي . يدخل أيون موجب أو إلكترون إلى حيز طويل مفرغ يحتوي على سلسلة من الانطابات الأنبوبية ، وتتغير شحنة هذه الانطاب بسرعة كبيرة باستخدام مصدر ذي تردد عال جدا . يدخل الأيون الأنبوب الأول ويندفع خلاله أثناء حيله شحنة سالبة ، ولدى وصوله عند نهاية الأنبوب تنعكس الانطاب ، فيصبح الأنبوب الأول موجبا والثاني سالبا . وهكذا يسارع الأيون نحو الأنبوب الثاني في الفترة التي مر بها خلال المعجوة بين الأنبوبين .

وتكرر هذه العملية في كل مرة يصل فيها الأيون إلى نهاية الكنودات الأنبوبية ، بحيث أنه يكتسب في كل مرة سرعة اضافية ، فإن سرعته تزداد باستمرار . لاحظ أن الانطاب الأنبوبية تصبح أطول بالتدريج بحيث يقضي الأيون نفس الوقت في كل أنبوب ، ويصل إلى نهايته تماما في الوقت الذي تنعكس فيه شحنات الانطاب .

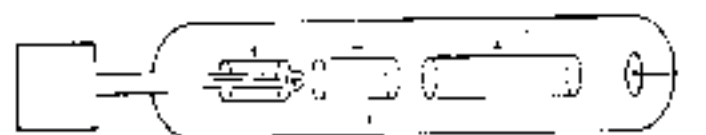
وبعد السرعة النهائية لدقيقة على عدد المرات التي مسارعت فيها ، أي على عدد الفجرات . ويزداد هذا العدد بزيادة عدد المرات التي يعكس فيها اتجاه الانطاب ، وكذلك بزيادة طول الأنبوب ، وقد تم استخدام كلا الطريقتين . مثلا



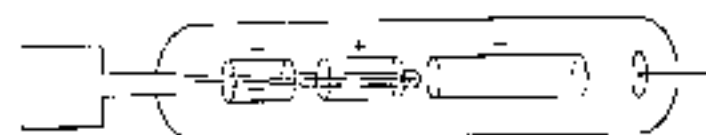
(أ) الأيون يدخل المسارع .



(ب) بتسارع الأيون داخل القطب الأيوني الأول



(ج) قطبية القطب تنعكس حينها يترك الأيون
الأيوني 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 بنى في جامعة ستانفورد في كاليفورنيا ميلين ،
وهم غادر على انماج الكروونات معلقة ١٠٠ بليون - انكترن - فولت .
أما في تسيلكونرون غال الدقائق المشحونة تسارع أيضا بتغير شحنات
الانقلاب كما في المسارع الخطى : تكن بالإضافة لذلك أمراض الدقائق لجسيمات
مناطيسية موي مما يجعلها تسير في مسار دائري (الشكل ٢٠ - ٧) . يدخل
أيون موجب الى المركز بين قطبين كل منهما نصف دائري مجوف فيسارع الأيون
نحو القطب منها .

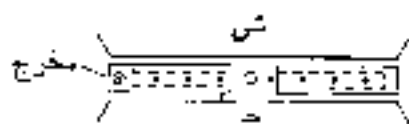
وفي نفس الوقت يبدأ الايون بالتحرك دائريا في مسيري مواريثا فلتطابق ، وبعد وصول الايون الى الفجوة بينهما منعكس القطبية ، فبمسار الايون عبر الفجوة نحو القطب المقابل ، وتكرر هذه العملية . وفي كل مرة يمر فيها الايون عبر الفجوة تزداد سرعته ، وكلما ازدادت السرعة تحرك الايون في مسار اوسع ، وحين يصل قريبا من الجدار يجري تغيير مساره نحو فتحة يمر منها نحو الهدف .

في المسار الخطي يحتاج الايون الى زمن ثابت ليمر خلال اي غلاف انبوبي ، لان طول الانبوب متناسب مع سرعة الايون . كذلك في السيكلوترون على الزمن اللازم ليتحرك الايون خلال مسار نصف دائري في غطب ، ومن ثمة ، لان محيط هذا المسار يزداد طرديا مع ازدياد سرعة الايون ، وهكذا نرى ان المسار الخطي والسيكلوترون يعتمدان في عملهما على نفس المبدأ ، لكن السيكلوترون اسفر حجما لان مسار الايون لولبي .

هناك حد للسرعة التي يمكن ان تصل اليها الذرات في السيكلوترون ، وذلك راجع لازدياد الكتلة بموجب معادلات النسبية . فيموجب نظرية أينشتاين في النسبية تزداد كتلة الذرة كلما ازدادت سرعتها .



(أ) مسار الايون داخل السيكلوترون



(ب) منظر جاذبي يظهر اقطاب المغناطيس

$$K = \frac{1}{m - m_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \times \quad \frac{1}{\frac{1}{4} \left(\frac{v}{c} - 1 \right)}$$

..... (٢٠ - ١٩)

ويمكن ان نرى من المعادلة (٢٠ - ١٩) انه عندما تصبح السرعة c قريبة من سرعة الضوء (c) فان كتله الدقيقة ك تصبح اكبر بكثير من كتلتها الساكنة (ك_٠) ونظرا لهذا الزايد التسمي في الكتلة ، فان الزمن اللازم للابون ليكمل المسار نصف الدائري يغير بما يفسد انظام عمل السيكلترون (فلان عمود الابونات تعمل اى الفجوة لدى تغير اتجاه الاقطاب ، ولذلك تهبط سرعة الابونات بدلا من ان تسارع من جديد . ويتم تعطب على هذه العقبة في السيكلترون المدامي الذي سم فيه مغير بمعدل عكس الاقطاب بالتدريج ليراعى التغير التسمي في الكتلة ، وفي السيكلترون الذي يتم فيه زيادة سرعة الانعطافات الخارجية باستمرار لنزول الاقطاب في الكتلة . وقد ادى تطويع المسارعات ذات الطاقة العالية الى تمكين العلماء الفيزيائيين من اجراء تحارب مستخدمين مذاتف اقل بالاهامة للبرونونات وايونات الهيليوم ، فاستخدمت يونات بروتون وكربون ، ونيتروجين ونيون في اصطناع بخائر وعناصر لا توجد في الطبيعة . وقد تم اصطناع حوالي ١٢٠ نظير تقريبا منها ٢٨ فقط توجد في الطبيعة . بينما ان الحصول على النوى معدلات متنوعة .

لا توجد في الطبيعة عناصر عددها الذري اكر من ٩٢ (يورانيوم) ، فان هذه العناصر لا توجد بكميات يمكن قياسها لان فترات نصف الحياة لها قصيرة جدا . وعند امكن باستخدام المسارعات اصطناع عدد من نظائر العناصر من ٩٣ - ١٠٤ او ما يدعى العناصر تالية اليورانيوم . والشعاعلات الخاصة بذلك مبنية في الجدول (٢٠ - ٢) . ومن الجدير بالذكر ان العناصر من ٩٠ (ثوريوم) الى ٩٣ (يورانيوم) تشكل السلسلة الثامنة من عناصر الارض الفادرة وتسمى اكنيدات .

اما كورنائونيوم ، العنصر رقم ١٠٤ فهو عنصر من مجموعة f^{14} التي تنتم ايضا العناصر التالية : بسمانيوم ، زركونيوم ، وهافنيوم .

الجدول (٢٠ - ٢): اصطناع العناصر ناليه الدورانيوم

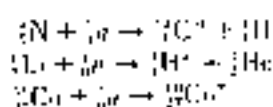
التفاعل	النواتج	النوع الدقيقة	العدد الذري الهدف	العنصر	التعبير الرمزي للتفاعل
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}U	٩٣	نيوترونوم ١
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}U	٩٤	بلوتونيوم ٢
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Am} + 2n$	(١)	^{236}Pu	٩٥	امريكيوم ٣
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Cm} + 2n$	(١)	^{236}Pu	٩٦	كوريوم ٤
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Bk} + 2n$	(١)	^{236}Pu	٩٧	سيركليوم ٥
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}Pu	٩٨	كاليفورنيو ٦
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}Pu	٩٩	امريكيوم ٧
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}Pu	١٠٠	فيرميوم ٨
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}Pu	١٠١	ميدانيوم ٩
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}Pu	١٠٢	نوبليوم ١٠
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}Pu	١٠٣	لوينسيوم ١١
$^{235}\text{U} + 2n \rightarrow ^{236}\text{Pu}$	$^{235}\text{Pu} + 2n$	(١)	^{236}Pu	١٠٤	خورثاسوميوم

٢٠ - ٨ التحول بالنقاط النيوترون :

TRANSUTATION BY NEUTRON CAPTURE

ليس من الممكن زيادة الطاقة الحركية للنيوترونات في المسارعات ، لان النيوترون جسم غير مشحون . ومع ذلك فان النيوترونات تدافق ذات فعالية عالية في المحولات النووية . ذلك ان عدم وجود شحنة على هذه الدقائق يجعلها قادرة على الاقتراب من النواة دون التعرض للمنافر الالكتروستاتيكي ، وليست لذلك بحاجة الى الطاقة العالية الضرورية في التحولات التي تستخدم الايونات . اما النيوترونات البطيئة التي يحمل عنييا بمرور النيوترونات خلال الماء الثقيل او الجرافيت ، يمكن انقاطها بواسطة معظم النظائر تقريبا .

وهكذا فان النيوترونات كانت مفيدة جدا في تحضير نظائر منسقة للعناصر الانقل . ومن اهم النظائر التي حصلت بواسطة التقاط النيوترونات كربون ١٤ ^{14}C ، سريوم ^{90}Sr ، وكوبالت ^{60}Co ، وهذه النظائر الثلاثة مشعة ، وهذا سر فائدتها ، وتمثل التفاعلات التي تجري لاصطناعها كما يلي :



وتم تحضير الكثير من العناصر المشعة في المفاعلات النووية (الذرية) ، وهي كما ترى مصادر راديونو 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 البسيطة بالنووترونات كانت متلخص في تكوين عنصر بزيادة عدد الذري وحدة او وحدتين عن العنصر المستخدم هدفهم ذكر انريكوفري (Enrico Fermi) ١٩٠١-١٩٥٤ اومعاونوه ان هناك ذرة يورانيوم بالنووترونات ادى الى تكوين ثلاثة نظائر على الانسلا تلك الشعاع β ، والشمس هذه الظواهر انشروا ان ذرة ^{235}U تنقسم بغير راديو ونحو الى ^{141}Ba الذي يسلك بالشمع β الى عنصر ٩٢ . ومن

ويؤدي انشطار اليورانيوم الى انطلاق كميات هائلة من الطاقة . ومعظم هذه الطاقة تكتبها يوانج الانشطار على شكل طاقة حركية ، وتبدد بسرعة على شكل حرارة .

المثال (٢٠ - ٥) :

١ - باستخدام معادلة أينشتاين لتكافؤ المادة والطاقة $E = mc^2$ ، احسب الطاقة المنبعثة عندما ينشطر مول واحد من ^{235}U . بموجب المعادلة ٢٠ - ١٠ .

ب - اذا كان حرق الفحم يعطي 2×10^4 سعر / باوند مغربيا ، كم طننا من الفحم نغرم لانجاج نفس الكمية من الطاقة التي يطلقها انشطار مول واحد من ^{235}U ؟

الحل : ١ : اكتب التفتحة للنظائر ^{235}U و ^{238}U . نسبت معروفة : غيراتها سارب $1(391)$ و 88991 على البروب : الكتلة الذبقتبة لليونيرون هي 235.04392 أو 235.04391 تقريباً . أما الكتلة الذبقتبة لليورانيوم 238 فهي 238.02891 أو 238.02890 تقريباً . لذلك فالفرق في الكتلة بين التوانسج والمتفاعلات هو :

$$E = (m_{\text{U}} - m_{\text{Ba}} - m_{\text{Kr}} - m_{\text{He}})c^2$$

$$= (235.04392 - 88.991 - 92.92182 - 4.002603)c^2$$

$$= 0.021787 \text{ ك.م.} \times 9 \times 10^{16} \text{ م.م.}^2/\text{ث.م.}^2$$

$$= 1.958 \times 10^7 \text{ ك.م.}^2/\text{ث.م.}^2$$

اذا عندما ينشطر مول من ^{235}U حسب المعادلة (٢٠ - ١٠) ، ييجول 1.958×10^7 ك.م. على شكل طاقة .

$$E = 1.958 \times 10^7 \text{ ك.م.}^2/\text{ث.م.}^2 = 1.958 \times 10^7 \times 4.184 \times 10^3 \text{ ك.م.}^2/\text{ث.م.}^2$$

$$= 8.1 \times 10^{10} \text{ ك.م.}^2/\text{ث.م.}^2 = 8.1 \times 10^{10} \text{ ك.م.}^2/\text{ث.م.}^2$$

$$\therefore \text{ط} = 1.8 \times 10^{10} \times 1 \text{ راج} \times 1.9872 \times 10^{10} \text{ سعر} \\ 8.134 \times 10^7 \times 1 \text{ راج} \\ = 1.46 \times 10^{12} \text{ سعر}.$$

ب) حين ينشطر مول من ^{235}U إلى ^{141}Ba و ^{92}Kr منطلق 3×10^{12} سعرا . لذا يمكننا تحويل هذه الطاقة إلى مكافئها بأمتياف الفحم ، حيث أن ١ باوند من الفحم يكافئ 3×10^6 سعرا تقريبا .

$$\frac{3 \times 10^{12} \text{ سعر}}{1 \text{ مول}} \times \frac{1 \text{ باوند فحم}}{3 \times 10^6 \text{ سعر}} \times \frac{1 \text{ طن فحم}}{2000 \text{ باوند فحم}} \\ = 717 \text{ طنبا}.$$

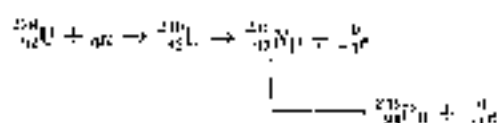
إذا فانشطار حوالي نصف باوند من ^{235}U يعطي نفس كمية الطاقة التي يعطيها حرق ٧١٧ طنبا من الفحم .

ولذا المردود العالي من الطاقة الناتج عن انشطار اليورانيوم تطبق في صناعة ليست الآن خاصة على أحد . كما أن سرعة إطلاق هذه الطاقة جعلت من عملية الانشطار أساسا لاسلحة فعاكة ، ويظهر من المعادلة (٢٠ - ١٠) أن النيوترون واحد ينشطر ذرة ^{235}U ، وأن ثلاثة نيوترونات تكون في العملية . وهذه النيوترونات يمكن أن تلتقط بذرات ^{235}U مجاورة فتشطر ، يؤدي إلى تكوين تسعة نيوترونات . واستمرار الانشطار يكون تدهور من النيوترونات يمكن أن يؤدي إلى إطلاق الطاقة بسرعة هائلة ، فيحدث انفجار نووي .

وفي كتلة صغيرة جدا من ^{235}U تنسرب معظم النيوترونات المكونة دون أن تنسرب أنوية ^{235}U أخرى . لكن في كتل كبيرة فإن على النيوترونات أن تنتقل مسافات أكبر خلال الكتلة قبل أن تتمكن من الإماتة ، ولذلك يزداد احتجابات النفاصلها . ولكي يحدث انفجار فلا بد من وجود حد أدنى من الكتلة تسمى الكتلة الحرجة ، وذلك لضمان تكون تدهور من النيوترونات .

وهكذا نرى أن انشطار يورانيوم ^{235}U يتسلسل ، لأن التوابع تنسحب في زيادة سرعة التفاعل .

نستغل طاقة النواة لانماح الطاقة اللازمة في الصناعة وفي البحوث . ويستخدم في المفاعل النووي أما ^{235}U أو بلوتونيوم ^{239}Pu . ويحصل على ^{235}U بنصفه من اليورانيوم الطبيعي : أما ^{239}Pu فيجب أن يحضر لأنه لا يوجد في الطبيعة . ويمكن أن يتم ذلك بتحويل النبتير الغالب لسورانيوم : ^{238}U بعملية دغذ بالنيوترونات



وكلا العنصرين ^{239}Pu و ^{235}U مشع لكن فترة نصف الحياء لكل منهما مألوفة . وحيث انهما ينشطان في تفاعل متسلسل عند دغذها بالنيوترونات ، نبدأ وقد دار معادلات المفاعلات النووية .

ويظهر في الشكل (٢٠ - ٨) رسم مخطي للمفاعل انشطاري . ولضمان الدائقة النيوترونات يجب أن يمتد بعد انطلاقها من الانوية المتشطرة ، ويتم ذلك بخلط الوقود مع الحرائيت الذي يهدي سرعة النيوترونات . والمواد التي تؤدي هذا الغرض تدعى مهدئة .

وقدرة المفاعل ، أو الطاقة التي ينتجها في وحدة زمن ، تعتمد على عدد النيوترونات المتعلقة . وهناك مواد كاديوم ، أن وضعت في المفاعل يمكنها انقاط الالكترونات ومنعها من أن تؤدي إلى انشطار ، ولذلك تصنع منها قضبان التحكم التي توضع في المفاعل . ويتم التحكم في قدرة المفاعل بنفسها إلى العمق المناسب في جسم المفاعل .

ويؤدي الانشطار في المفاعل النووي لتولد حرارة شديدة ، لذلك يمرر سائل نقلها . ومن المواد المستخدمة لذلك الصوديوم أو البوتاسيوم أو الماء لتغلي (D.O) ، وتقل الحرارة إلى مرسنات بحاره لتستعمل في توليد انطاقة الكهربائية .

والعالم متجه الآن نحو يوم تقضي فيه مصادر الوقود الحفري (الفحم والغاز الطبيعي والبرول) ، لذا نسيج لنفسه مصطرا نلاعضاد أكثر فأكثر على مصادر

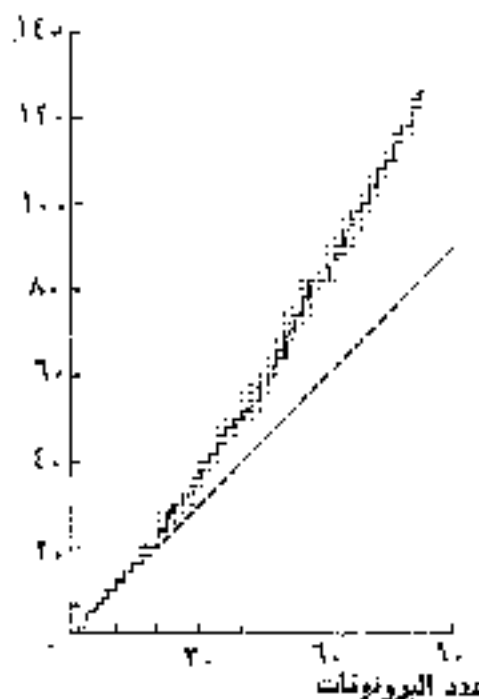
٢٠ - ١١ الثبات النووي والطاقة الرابطة :

NUCLEAR STABILITY AND BINDING ENERGY

يوجد في أنوية العناصر الخفيفة الثابتة ، عدد متساو تقريبا من البروتونات والنيوترونات . غير أنه بزيادة كتلة العنصر تزداد نسبة النيوترونات إلى البروتونات ، وتظهر هذه الحقائق في الشكل (٢٠ - ٩) الذي رسم فيه عدد النيوترونات مقابل عدد البروتونات لعدد من العناصر . نلاحظ أن الانحراف عن نسبة ١ : ١ يصبح واضحا عند عدد ذري ٢٠ - ٢٥ مكثر . وفي هذا الشكل ، فإن النقط الواقعة على المنطقة المنعرجة أو حزام الثبات ، تمثل نظائر ثابتة ، أما النقط التي تقع خارج هذه المنطقة فتمثل عناصر مشعة .

ومن المعتقد أن النيوترونات تخضع قوى التشتت المماثلة بين البروتونات المتكسبة في حيز النواة الخفيف ، ويسمى الشكل (٢٠ - ٩) أن المحافظة على ثبات

عدد النيوترونات



الشكل (٢٠ - ٩) : عدد النيوترونات مقابل عدد البروتونات

لتجارة بتطالب المريد والمزبد من البروتونات كلما 'رُدد' العدد الذري ، ولا تعرف
 اربعة ثلثه معدد ذري ٨٤ (يوليوسزم ا أو اكثر) اذ يبدو انه مهما بلغت نسبة
 النيوترونات للبروتونات ، فمن المستحيل ان توجد اذرية ذاتة صوري على ٨١
 برونون او اكثر .

وكله النواة الثابتة اقل من مجموع كتل الجسيمات النووية (برونونسيت
 ونيوترونات) اذا اخذت منفصلة . مثلاً كتلة نواة الهليوم اقل من
 مجموع كتل بروتونين ونيوترونين . عالوزن الذري الغرامى المتبقى للهليوم هو
 ٢٦.٠٢٦٠٢ غم ، بقى مجموع كتل الجسيمات النووية في نواته هو ٢٦.٠٢٢٩٨٠ غم
 غم ، لذا فهناك فرق مقدار ٣.٣٧٧٠ غم . وهو يكافى ١٠ x ٦٥٢٥٠ كيلو
 سمر . وهذا يعنى ان ١٠ x ٦٥٢٥٠ كيلو سمر من الطاقة تنطلق عند اندماج
 برونونس ونيوترونين لتكوين نواة هليوم . وتدعى هذه الطاقة طاقة الربط ،
 وكلما كانت قمتها اعلى كلما كانت النواة اكثر ثباتا .

وننخذ طاقة الربط لكل جسيم نووي كقياسى 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 - ينقسم مقدار الطاقة هذا على عدد الجسيمات النووية .

المثال (٢٠ - ٢٦) :

احسب طاقة الربط لكل جسيم نووي للنظير $^{56}_{26}\text{Fe}$ الذي يعرف بأز كتله
 الدقيقة هي ٥٥.٩٥٢٨٦ وحدة ،

الحل : يوجد في النواة ٢٦ بروتون و ٣٠ نيوترون ، ومجموع كتلتها على اساس
 مولى :

$$26 \times 1.007276 + 30 \times 1.008665 = 56.46389 \text{ غم}$$

والفرق بين كتلة النظير وهذا المجموع هو ٥٦.٤٦٧١٧ - ٥٥.٩٥٢٨٦ = ٥٦.٥١٤٣١
 غم . وهو الفرق بين كتلة مول من النظير $^{56}_{26}\text{Fe}$ من جهة وكتلة
 ٢٦ مول برونونات و ٣٠ مول نيوترونات من جهة اخرى .

ويحول هذا الفرق الى مكافئه من الطاقة بموجب معادلة اينشتين $E = mc^2$ = ك س

$$\begin{aligned}
 \text{ط} &= (299792458 \times 10^8 \text{ سم/ث})^2 (0.0181838 \text{ غم}) \\
 &= 4.72222 \times 10^{16} \text{ غم} \cdot \text{سم}^2/\text{ث}^2 = 4.72 \times 10^{16} \text{ ارج} \\
 \text{وحيث أن } 8.314 \times 10^7 \text{ ارج} &= 1987 \text{ سعرا} \\
 &= 1987 \times 10^3 \text{ كيلو سعرا}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ط} &= 4.72 \times 10^{16} \times \frac{\text{ارج}}{\text{مول}} \times \frac{10^3 \text{ كيلو سعرا}}{8.314 \times 10^7 \text{ ارج}} \\
 &= 5.68 \times 10^9 \text{ كيلو سعرا}
 \end{aligned}$$

وهذا المقدار يساوي طاقة الربط لكل مول من ^{56}Fe .

وبحسب طاقة الربط لكل جسيم نووي يقسم هذا المقدار على 56 .

$$\begin{aligned}
 &10^9 \times 10^3 \text{ كيلو سعرا} \\
 &= \frac{5.68 \times 10^9 \text{ كيلو سعرا}}{56} \text{ جسيم نووي}
 \end{aligned}$$

وفي الشكل (٢٠ - ١٠) رسم لطاقة الربط لكل جسيم مقابل أعداد الكتلة لمختلف النظائر . ونلاحظ أن لهذا الرسم بهلية عظمى قرب عدد الكتلة ٥٥ ، وهذا يعني أن أكثر النظائر ثباتا هي التي تمتلك أعداد 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 انفطائر التفتلة جدا يجب ان تنفطر الى نظائس اصغر ، بينما تندمج النظائر الخفيفة جدا الى نظائر اقل . لكن وجود جبررات لهذه الاتجاهات لا يعني ان تفاعلات نووية من هذا النوع ستحدث تلقائيا . فكما ان مخلوطا من H_2 و O_2 يجب ان ينشط قبل ان يحدث فيه تفاعل ، كذلك فان الانوية يجب ان تنشط قبل ان يحدث فيها انشطار او يحدث فيها اندماج . اما انشطار نظائر مثل ^{235}U و ^{239}Pu فإنه يبدأ بالنقاط النيوترون ، والانشطار يصبح طاقة الربط لكل جسيم للنظائر الناتجة عن ذلك كبيرة ، ولذلك فهي اكثر ثباتا .

ويعتقد ان التفجير الذرية التي تجرت فوق هيروشيما وناجازاكي في اليابان قرب بداية الحرب الكونية الثانية ، يعتقد انها اسلحة انشطارية استخدمت ^{235}U . ويعتقد ان ذلك تم بجميع قطعسين بواسطة منفع داخل القنبلة بحيث كونت القطعتان الكتلة الخارجة ليبدأ تفاعل متسلسل متفرع ، قوة الانفجار المصاحبة له حوالي ٢٠,٠٠٠ طن من TNT . وقد وصلت درجة الحرارة على سطح الارض انواع تحت منطقة الانفجار مباشرة الى ٢,٠٠٠°م . وقد سميت القنبلمان دمارا تاما في دائرة قطرها ٥٠٠ ميل ، ودمارا شديدا في دائرة قطرها ١ ميل ، وتنتج 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 ، ^{90}Sr ، ^{238}Pu ، التي تهبط الى الارض في الغبار النووي . فعندما تهدأ الزويدة الناتجة عن الانفجار النووي ويهبط الغبار النووي ، من كميات كبيرة من مقرونشيموم ٩٠ تدخل اجسام الحيوانات ، كثة الامساك كالابقار الحلوبة ، وحيث ان هذا النظير مشابه كيميائيا للكالسيوم فإنه يتركز في حليب الدرة . ثم يتركز ^{90}Sr في عظام الانسان الاحفال الذين يشربون الحليب (مثله في ذلك مثل الكالسيوم) ، وهناك ينفك بمعطيا اشعاعا قويا يمكن ان يحدث تغيرات خطيرة في الكروموسومات ويؤدي الى خلل وراثي .

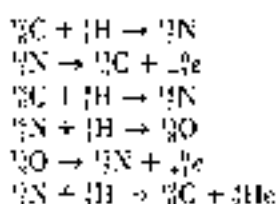
NUCLEAR FUSION

٢٠ - ١٢ الاندماج النووي :

بدل انشطار (٢٠ - ١٠) على ان نحول هيدروجين الى هيليوم امر مفضل

لأن المادة المرصدة لكل جسم نووي أعلى في الهيليوم منها في الهيدروجين ، ونحول هيدروجين إلى هيليوم هو تفاعل اندماج ، ويعتمد أن الطاقة المنبعثة من الانشطار والاندماج الأخرى تنتج من تحول هيدروجين إلى هيليوم في سلسلة من التفاعلات النووية تدعى دورة الكربون . وتحدث هذه التفاعلات في باطن الشمس حيث سطر درجة الحرارة إلى حد عال جداً $10^8 \times$ (قريباً) بحيث يعبري الأثرات كلها من الكربونانيا .

دورة الكربون



والتفاعل النهائي هو تحول أربع بروتات هيدروجين إلى أيون هيليوم و ٢ بوزترون .

$$\text{طاقة } 10^8 \times \text{ كيلو سعر تقريباً } 4 \text{ } {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + 2 \text{ } {}^0_{-1}\text{e}$$

وحسب أن العامل الصافي يخفى أنه هيدروجين كمتفاعل وحيد فقد اشتر لهذه تفاعله على أنها « احتراق هيدروجين » و « حرق » لبوتد واحد — من الهيدروجين بهذه الطريقة يولد نفس كمية الطاقة الناتجة من الحرق التقليدي لـ ١٠٠٠٠ طن من الفحم . وحينما كان الفحم مادة التدفئة الرئيسية كل يلزم حوالى ١٠ اطنان من الفحم ملوياً لتدفئة بيت ، وهكذا فمن الحرارة الناتجة من « الحرق » النووي لبوتد واحد من الهيدروجين كمية لتدفئة مثل ذلك البيت لمدة عشرة قرون .

ومن اتواضح أن الاندماج النووي موزع على الانتشار النووي ، فإن النجاح في تطوير مفاعل اندماجي سيقدم لحل الدائم لمشاكل الإنسان المتعلقة بالطاقة ، لأن هناك مفرقة مواد اندماج لا تنفذ ، كما أن معدل اندماج الطاقة في مفاعل الاندماج أعلى ، كما لا يساحبه تكون نوايع مشعة تلوث البيئة .

لكن ضرورة توليف درجات حرارة عالية جداً لبدء الاندماج (تقدر بحوالي 2×10^7 ك) عتبة كبيرة ، كما ان صعوبات التحكم بالتفاعل لاستغلاله لإنتاج الطاقة أمر ليس من السهل تجاوزه .

أما التفاعل الاندماجي دون تحكم وهو أسس التنبلة الهيدروجينية فإن مداهم بتفجير انشطاري يستخدم ^{235}U . وحتى الآن لم يكن ممكناً إنشاء مفاعل لاندماج الهيدروجين ، فليس هناك من المواد المعروفة ما يتخطى درجة حرارة عالية كالتي ذكرت . فعند 2×10^7 ك تعود المادة جميعها إلى حالة بلازما ، حيث الفرات معزولة من الإلكترونات ، ولا توجد إلا الأيونات الموجبة والإلكترونات الحرة . غير أن هناك أملاً بأنه قد يمكن دمج بلازما الهيدروجين داخل مجالات مغناطيسية قوية (في « زجاجة مخنمايسية ») وأن ذلك سيكون قاتحة لتحقيق الاندماج النووي لإنتاج الطاقة .

الجدول ٢ - ٣ : الكتل الحقيقية لبعض الجسيمات (وحدة وزن ذرية)

بروتون p	١.٠٠٧٩٧
نيوترون n	١.٠٠٨٦٦٥
الفا $\alpha, {}^4_2\text{He}$	٤.٠٠٢٦
ديوتريوم ${}^2_1\text{H}$	٢.٠١٤١٠
كربون ${}^{12}_6\text{C}$	١٢.٠٠٠٠
أكسجين ${}^{16}_8\text{O}$	١٥.٩٩٤٩١
الكربون ${}^{12}_6\text{C}$	١٢.٠٠٠٥٩٩

اسئلته ومسائل

٢٠-١ : (أ) لماذا افترض بكرل ان المواد اننى تتفكك بطلق ايضا اشعة γ ؟

ب : ما الوسيلة التحريمية التى فحص بها فرضيته ؟

ج : اصف تجربة سيعمل فيها عداد جايجر - ميلر لفحص هذه الفرضية .

د : اذكر ادوات منزلية حديثة يمكن ان تستخدم لفحص هذه الفرضية .

٢٠-٢ : وجد الزوجان كورى ان الانساع المنبعث من المواد المشعة لا ياتر

حسره الانساع الكهيسلى ، ما الذى يبرهنه هذا عن اثر الكثرونات التكاثر

على معانه النواة ؟

٢٠-٣ : لماذا استنتج الزوجان كورى ان اليورانيوم ليس العنصر المشع

لوحيد في حام اليورانيوم ؟

٢٠-٤ : وجد الزوجان كورى ان ثلراديوم خواص تشبه الباريوم ، افترض

ان راديوم عنصر قلوي ارضي واحسب وزنه الذري من المعلومات التالية :

عندما يخفف كمية رالدة من AgNO_3 لمحلول يحتوي على ٥٣.٠٠٠ غم

كلوريد راديوم - يتكون راسب من AgCl وزنه ٥١٢.٠٠٠ غم .

٢٠-٥ : صف طريقتين علميتين لتمييز بين :

أ : اشعاع α و اشعاع β .

ب : اشعاع α و اشعاع γ .

ج : اشعاع β و اشعاع γ .

٢٠-٦ : كيف برهن رذرمورد ان اشعة α مكونة من ايونات هليوم ؟

٢٠-٧ : (أ) ما هو المبدأ الذى على اساسه تكتف عداد جايجر - ميلر عن

الاشعاع ؟

ب : كيف يعمل عداد التيمبض ؟

ج : الغرفة السحبية بغرفة الفناءات : اشرح في العمل ؟

سيعمل ايضا لكتف عن الدقائق العالية الطاقة والاشعاع ، ما هو

مبدأ عمله ؟

٢٠-٨ : ما هو الحراء الكسري الهامى من عينة مشعة بعد :

١) نصف فترة نصف الحياة .

ب) اُغترتي نصف حياة .

ج) أربع فترات نصف حياة .

٢٠-٩ : صوديوم ٢٢ مشع وله فترة نصف حياة مقدارها ٢٦.٢ سنة . ما

الجزء المكسري الباقي من عينة من ^{22}Na بعد .

أ) ٢٦.٢ سنة .

ب) ٥٢.٠ سنة .

ج) ١٠٤.٠ سنة .

٢٠-١٠ : عينة من كلوريد الصوديوم بها ٢٠ غراماً من ^{22}Na أعطت قراءة

مقدارها ٢٠ وحدة دقيقة . في عداد جايجر — مبهر . . وبعد أن فحصت

ثانية بعد مضي وقت كانت قراءة العداد ١٤.٣ وحدة / الدقيقة . ما

الوقت الذي مضى بين القراءتين (ن) $\frac{1}{4}$ = ٢٦.٢ سنة) .

٢٠-١١ : (أ) كربون ١٤ المشع يتفكك ناشعاً β^- ، ويتكون بعد أن تلتصق

بواحدة نيتروجين ١٤ ليوترونات . اكتب معادلة هذا التحول .

ب) اكتب معادلة تفكك β^- لكربون ١٤ .

٢٠-١٢ : عينة ١.٠ ر. كرمون من أداة خشبية اكتشفت في حفريات في روما .

أعطت ٨٧ وحدة في ١٠٠ دقيقة . عين عمر الأداة الخشبية .

٢٠-١٣ : أثناء حل المثال ٢٠ - ١ افترض أننا أن النظائر بين ^{238}U و ^{238}Pu

في سلسلة تفكك ^{238}U موجودة بكميات قليلة جداً بالمقارنة مع ^{238}U

و ^{238}Pu . لماذا كان هذا الافتراض منطقياً ؟ اكتب بنسرات نصف

الحياة في الجدول ٢٠ - ب (١)

٢٠-١٤ : اكتب معادلات موزونة للمثال التحولات التالية :

١) ^{237}mAm يطلق ديفيه α .

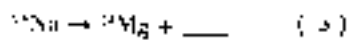
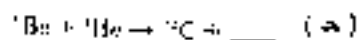
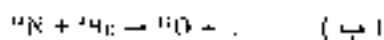
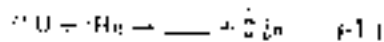
ب) ^{23}Cd يطلق ديفيه β^- .

ج) ^{23}Pr يطلق بوزيترونات .

د) ^{210}Bi يطلق الكرونا .

هـ) ^{238}Pu يطلق بواحدة هليوم .

١٥-٢٠ : اكمل وزن المعادلات التالية :



١٦-٢٠ : ما هي أوجه الشبه وأوجه الخلاف بين المسارع الخطي والسيكلوترون ؟

١٧-٢٠ : عند أي سرعة تصبح سرعة جسم كبير بمقدار ٢٥٪ من كتلته عند السكون ؟

١٨-٢٠ : فريسيوم : ^{22}Fr و ^{22}Ra عناصر مشعة مفيدة منفك بإطلاق α . اكتب معادلات تمثل :

١) تحصرها من نظائر ثابتة .

٢) تفككها .

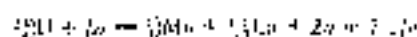
١٩-٢٠ : لماذا افترض فيرمي أن قذف ^{235}U بالنيوترونات يعطي عناصر جديدة بأعداد ذرية ٩٤ و ٩٢ ؟

٢٠-٢٠ : اكتب ثلاث معادلات تمثل كل منها انشطاراً محبلاً لـ ^{235}U ، واستخدم في كتابته هذه المعادلات النظائر التالية :

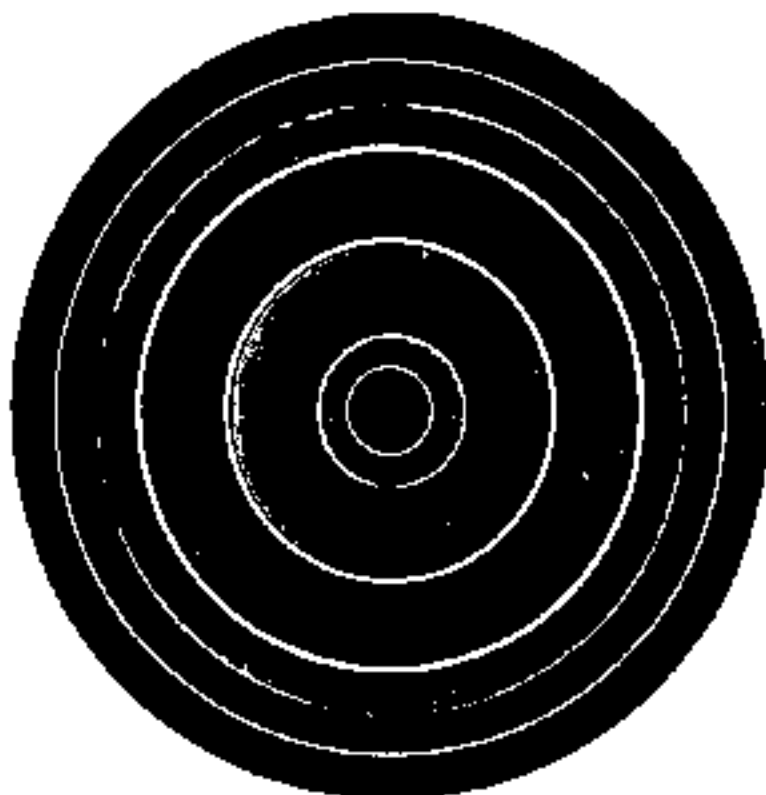


٢١-٢٠ : حل المثال ٢٠ - أ باستخدام المعادلتين ٢٠ - ٥ و ٢٠ - ٦ .

٢٢-٢٠ : مهيا بلي إحدى الطرق المحتملة لانشطار ^{235}U المسبب بالنيوترونات ،



إذا كانت الكتل الدقيقة لـ ^{235}U و ^{141}Ba و ^{92}Kr و ^1_0n وهي ٩٤.٩١٦ و ١٣٨.٩٥٥ و ٩٠.٩١٠ و ١.٠٠٨ وحدة على التوالي . ما مقدار الطاقة الناتجة بتلكيلو سمر / مول ^{235}U ؟



الفصل الحادي والعشرون

البيئة

THE ENVIRONMENT

٢٩ — ١ آثار الديم السكاني :

يعتمد عدد أفراد أي نوع من الأحياء على توافر الغذاء ، وعلى عدد الأعداء
الافترسي في طبيعته . وطالما بقي هذان العاملان ثابتين ، فإن معدل التوسعة
يساوي مع معدل الولادة ويصل النوع الى مستوى ثابت . وبالنسبة للسبع
الإنساني فإن مجموع سكان الأرض قبل حوالي ١٠,٠٠٠ سنة كان حوالي ٥
ملايين (أو ما يساوي سكان إحدى المدن الكبيرة اليوم) وكل هذا العدد ثابتا
تقريبا . وكان الإنسان آنذاك صادا يبحث عن غذائه ، ويعتمد في ذلك على ما
يحده من الحيوانات والنباتات البرية، ولذا كان مصدر غذائه ثابتا بصورة تقريبية .
ولا بد أنه كان يحدث أحيانا نقص نمو جيد مما زاد في توافر الغذاء ، إلا أن هذا ما
كان يحدث آنرا كثيرا لأن طرق تخزين الغذاء كانت بدائية جدا . وعلى عكس

ذلك لأن فترات المجتهد أو الفيضانات وغيرها من الكوارث الطبيعية كانت تحدث مجاعات ثابت بدور في الحد من النمو السكاني .

وبالكتشاف طرق الطبخ ، أصبح طعام الإنسان متنوعا أكثر ، إلا أن الأهم أنما زادت من مصادر الغذاء . فالإنسان قادر على استخلاص المواد المغذية من اللحم التي ، وبعض أنواع البندق والفواكه وغيرها . لكن بتطوير طرق الطبخ أصبح بإمكانه أن يستخلص الغذاء من العديد من الأسجة 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 الإنسان أول خطواته عملاقة ليقيم كيته بسفن البيئة حين أصبح يزارعها قبل حوالي 8,000 سنة . فقد دجن النباتات والحيوانات ورنع مصدره مصادر الغذاء بشكل حاد . وبالإضافة لذلك فقد علم أن يتعاون مع غيره في الصيد ، ونتيجة لذلك ظل من أعدائه في الطبيعة بشكل كبير .

وحين أصبح الإنسان في وضع أكثر غنى غذاءه ومن أعدائه ، فإن تزايد عدد النوع الإنساني لم يعد خاضعا للتحكم . فارتدات أعداده وخصوصا حصول مجاري الأنهار إلى و انتشر كما لم كان عدوي مرض إلى الداخل حيثما كانت توجد تربة غنية . وحيثما أجه الإنسان فإن نوعا حيوانيا ما أصبح مهددا ذو كثير من تعرض للانقراض . وبزيادة غنمه للطبيعة فإن سيطرته على البيئة أصبحت تزداد احتكما ، وأخذ يضحي بالنباتات والراضى المراعى لتحقيق لرفاهه . وحين تعمدت السفينة التي ابتدعها اختراع آلات حدار بالاختساب وبأنواع الوقود الحفري . وقد أدى التقدم التقني إلى زيادة محصول المزارع ، ودفع هذا بأعداد السكان إلى أعلى ، ومعها حصة الفرد من استهلاك الوقود . وبرزت المدن الكبيرة وأصبح هياكلها مسلوذا بالدخان والغازات السامة . وأصبحت الأنهار والبحيرات الكبيرة ملوثة بمخلفات الصناعة ، والنفقات والاضرابات ، ولم تعد قادرة على الوفاء بحاجات الأحياء المائية .

وهكذا فإن النوع الإنساني نفسه أصبح عامل تهديد خطير لسكان الأرض من الأحياء (بما فيها الإنسان نفسه) ، وأصبح أخطر من البراكين والزلازل ، والزحافات الثلجية ، والفيضانات والأوبئة مجتمعة . لكن ونحن الحظ ، فإن الإنسان أسدا يعلم الوسائل لمنع الدمار المحيط بالبيئة ولتحاوله إصلاح ما أسد .

يظهر الجدول (٢١ - ١١) كيف ارتفع عدد سكان العالم خلال الألف عام الأخيرة . ففي أيام المسيح كان هناك حوالي ٢٥٠ مليوناً مبعثرين فوق وجه الأرض . وفي يومنا هذا يمشي مثل هذا العدد في روسيا وحدها ، وفي العالم كله حوالي (بلايين) . ويتضاعف سكان العالم مرة كل ٣٥ أو ٤٠ سنة . وعلى نفس معدل النمو الحالي ، فإن العدد سيكون ٧ بلايين سنة ٢٠٠٠ ، و ٥ بلايين سنة ٢١٠٠ م . ولا شك أن غليلاً من التفكير في أحوال مدن العالم المزدحمة في أيامنا هذه يؤدي بنا إلى الجزم بأن مثل هذا العدد أمر لا يحتمل ، ولذا فلا بد من وقف معدل النمو هذا بأي وسيلة ، ويمكن التوصل لذلك إما بخفض معدل المواليد أو بزيادة معدل الوفيات ، فأي الخيارين سينتج له الإنسان ؟ وهو لا بد سيفقد حتى الاختيار بين هذين إذا انشغل أكثر مما يجب .

الجدول (٢١ - ١) : نمو سكان العالم (١)

السنة الميلادية	عدد السكان (بلايين)
١٦٥٠	٠,٢٥
١٨٥٠	٠,٥٠
١٩٢٠	١,٦
١٩٧٥	٢,٠
٢٠٠٠	٢,٠ (**)
٢١٠٠	٥,٠ (***)
	٥,٠ -

وكنتيجة لنشر السموم في بيئتنا وتغيير معالمها فنحن في نفس الوقت نبدد خامائنا وأراضينا الخصبة ومصادر الطاقة . ففي بلد كالولايات المتحدة ينشر

(١) ح. ق. دورن : العلم ١٢٥ : ٢٨٣ (١٩٦٢)

** تقدير مقبول

** تخمين مبني على الانبعاثات الحالية .

نحو ٢٠٠ مليون طن من الدخان والغبار السامة ، وثق
 ١٠ ملايين سيارة مائة : وبضائع للتفانيات ٢٠ مليون طن ورق
 ٣٠ مليون غبنة أو مرطبان ، و ١٠٠ مليون إطار
 - كذلك فإن حصيلة المجاري حوالي ٢٠٠ مليون طن سنويا ، وكثير من
 - كيميائية السامة والحرارة الزائدة من المصانع بعد طريقتها إلى الهواء
 - وهذا كله يؤدي إلى نشر الضجيج ، والنفوث بالاحتكاك إلى أنه تديد
 - الطبعية للمادة والطاقة على حد سواء : وهذه كلها محسوسة ،
 - كما أن وضع مصادر الطاقة وصل أخيرا إلى حدود غير الفنى .

ر الأمر مثل ذلك إلى حد ما في كثير من بقاع العالم : وإن اختلفت الصورة في
 ما أو أخرى . فهي كلها منجبة في نفس الطريق ، وليس أمام سكان الأرض
 من الوقت ليتبنوا في أمر بدء الخطم ضد افساد البيئة . لذلك فقد مرت
 حارب عهده هدفها عكس الاتجاه الذي لمناه : ومن الجدير بالجميع أن يحيطوا
 هذه الوسائل المفترجة للحل : وأن يتفكر هذا الوعي على جميع المستويات
 - المجتمع كله خطورة المشاكل البيئية ، ولبنهض سكانها للذلل الدونية التي
 - من نوع الحياة التي مجاها .

ول البتة التالية سنحاول أن نحدد النواحي الكيميائية لبعض مشاكلنا
 - وما يقترح لها من حلول .

٢١ - ٢ الهواء الجوي :

يسمى في الجدول ١٨ - ١٠ التكوين الغازي لعينة من الهواء النقي . غير
 - الهواء الموجود فوق المدن أو المناطق التي مكثر فيها المصانع يحتوي على كثير
 - التراكبات الاصطناعية التي تنتج من احتراق أنواع الوقود في محركات المولدات
 - والسفن والمشاغل والآلات السيارت . وعندما يحرق الوقود الحفري مثل الغاز
 - السمي أو البترول أو الفحم ، فإن النواتج الرئيسية هي ثاني أكسيد الكربون
 - وقد ازدادت نسبة CO₂ الجوي ١٢٪ خلال المئة سنة الماضية ، وفي
 - حس الحرارة اضيف إلى الأجسام المثبتة على سطح الأرض ١٠ ١٠ جالونا
 - من الماء .

ولا يعد ثاني أكسيد الكربون أو الماء سامين ، لكن استمرار تزايد كميتهما
 - يؤدي إلى أحداث آثار خطيرة على المناخ . فناني أكسيد الكربون في الجو

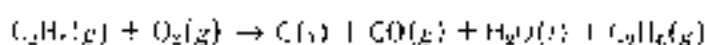
خادر على أن يعمل كالزجاج في البيت الدافئ ، الذي يمرر اشعة الشمس ولا يسمح بمرور الاشعة تحت الحمراء . وفي البيت الزجاجي الدافئ ، تمتص النباتات اشعة الشمس المارة عبر الزجاج ، ثم تعيد انطلاق جزء مما امتصه كاشعة تحت حمراء لا تقدر على المنفذ الى الخارج .

لذلك فهذه الاشعة المحتجزة ترفع درجة الحرارة داخل البيت الزجاجي عن محيطه . ونفس الظاهرة تسر ارتفاع درجة الحرارة داخل السيارة اذا كانت متفلة ومعرضة لاشعة الشمس الساطعة . وكذلك فان ثلثي اوكسيد الكربون ينقل الضوء المرئي في نفس الوقت الذي يحجز فيه الضوء تحت الاحمر ، لذا فان ارتفاع تركيزه في الجو قد يشجع في احداث « ثر البيت الزجاجي » مما سيؤدي الى ارتفاع متوسط درجة حرارة الارض . واذا حدث هذا فقد تنصهر اجسام الجليد الكبيرة قرب القطبين وعلى قمم الجبال ، ويرجع مستوى المحيطات ليعبض على مساحات واسعة من القارات !

كذلك فان درجات الحرارة الاعلى ستؤثر على انبساط الدرسب ومعدلات سقوط الامطار والاحوال المناخية بشكل عام .

ورغم ان ظاهرة البيت الزجاجي قد تصبح على المدى البعيد أكثر نداج العنصر ضررا ، الا ان هناك خطرا اقرب ينهل في التوائج الجانبية لمعتبسه الاحتراق . فالوقود الحفري الذي نستعمله ليس كله كربونا نقيا او هيدروكربونا نضا . وانما توجد به كميات لا بأس بها من الكبريت ، وهذه تكون لدى الاحتراق غازي SO_2 و SO_3 ، وهما مادتان مؤخضتان ، يمكن ان تسببا ضررا بالغا على الانسجة المخاطية في المجاري التنفسية .

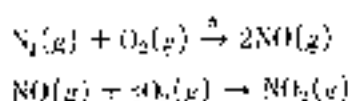
وعند انطوف المداية ، ي عندنا نكاي هناك ومرة من الاوكسجين ، يؤدي حرق الوقود الحفري لتكوين CO كبرك وحيد محوي على الكربون ، لكن في انطوف العملية يحمل احراق عر كمل .



غير محترق سجاج محدود

وتتكون حبات كربون عنصرى وغاز اول اوكسيد الكربون ، ونبقى كمية لا بأس بها من الوقود دون احتراق ، ونحمل الغازات الساخنة السجاج والوقود

الى الجو . فما ان حرق الفحم يؤدي الى تكون كميات كبيرة من البنابا غدير
 الفعالية . يسمى رمادا ، وهو ايضا يحترق الى الجو كغبار شديد الفلوية .
 في الاهدال الدوية العادية يعتبر النيتروجين خاملا ولا يتحد بالاكسجين ،
 لكن عند درجات الحرارة التي تسود لدى حرق اذوقود ، وخصوصا في آلات
 الاحتراق الداخلي في السيارة ، يتحول النيتروجين الجوي الى اكاسيد ، أبرزها
 اوكسيد النيتريك NO ، الذي يتحول سهوله الى ثاني اوكسيد النيتروجين
 NO₂ بالانحداد مع مزيد من الاوكسجين .

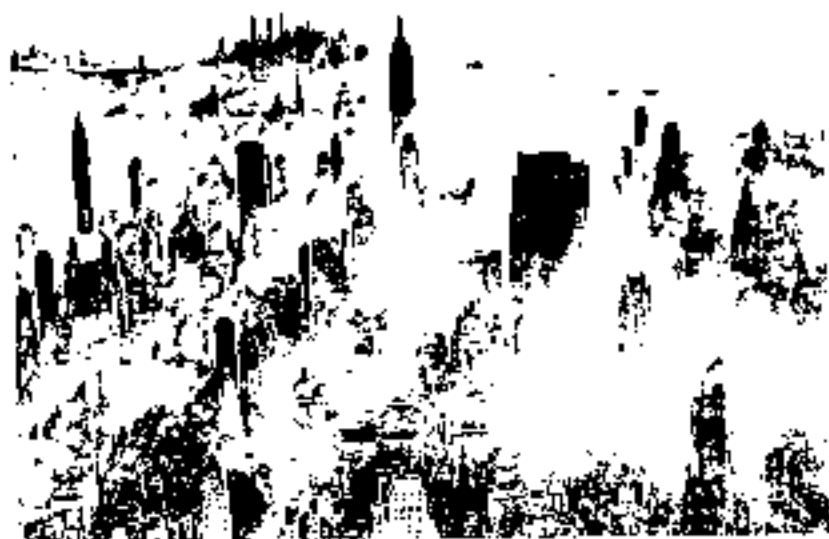


واكاسيد النيتروجين جميعها حلهنية جدا وسامة .
 وبكميات قليلة فان الغازات CO ، SO₂ ، SO₃ ، او NO₂ ،
 وحبيبات السناج لا تعتبر خطرا على الصحة ، لان عمليات الانتشار في الجو
 ماهرة على توزيعها بعيدا وتظليل خطرها ، الا انه اذا اطلقت كميات كبيرة بنوع
 الالب او مثلت الاطنان في منطقة ما خلال وقت قصير ، فان كثرة الجو اعجز
 من ان تحدث انتشارا فعلا ، فحصل الى وضع يتهدد الحياة . واذا حصل هذا
 الامر في الوديان حيث تحدث ظاهرة جوية تسمى الانعكاس ، فان الغازات
 السامة تحتجز وتنتج من السموم فتكون ما يعرف بالداخل الضبابي (الدخان) .

الداخل الضبابي : Smog

في ادوال جوية خاصة تختلط الغازات والهبوبات السامة من حرق اذوقود
 (الدخان) مع الضباب تكون طبقة قائمة تدعوها الدخان الضبابي (الضباب)وهو
 شديد الخطر على الصحة ، يتكون الدخان بصورة رئيسية في اجواء المدن
 الكبرى ، لكن اول كارثة ناجمة عنه كانت في وادي بيور في بلجيكا ، حين غطى
 المنطقة صباب كثيف لمدة ستة ايام في اوائل ديسمبر ١٩٣٠ . ومنذ ذلك
 في حوض واد ميوني تحبطه الثلج ، وكان يقع بساعات عديدة منها افران الجير ،
 ومعامل تنقية الخارصن ، ومسالع الفولاذ ، ومعامل الطاقة ، ومعامل الزجاج ،
 ومعامل نحم الكوك ، ومصانع حامض الكبريك ، وكانت كلها تقريبا تعتمد

على الرغم من الخفي بالكبريت كمصدر للطاقة ، وبينما كانت هذه المانع والمعايير حدثت سببها في الجو ، حدثت طبقة ساكنة أو حجب الهواء البارد للأدنى في حوض الوادي ، والسطح طبقة من الهواء الساخن مارة مريه ، وتكون الضباب



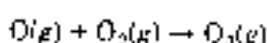
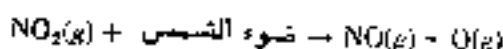
الشكل (٢١ - ١) : الدخان الضبابي للصناعات .

عند التقاء طيفي الهواء والكبريت السواء بالسناج والضباب وخيارات الغبار ، التي لمزجت غوتها أكاسيد الكبريت والنيتروجين ، وقد أدى ذلك إلى اعتلال آلات الناس بآلام في الصدر ، وسعال وخفق في التنفس ، ويهيج في الجهاز التنفسي والعيون ، وقد نجم عن ذلك حدوث أكثر من ٦٠ وفاة ، كان معظمها من بين الناس عمالوا في انساق من اضطرابات في الشعب أو اثرية .

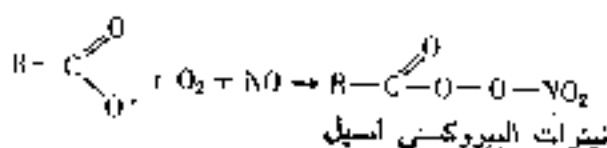
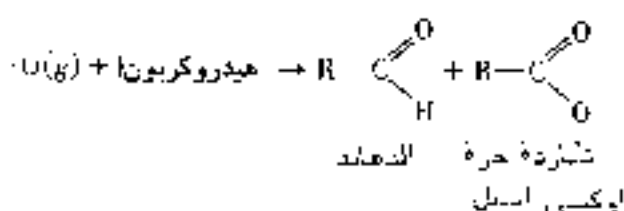
وقد حدثت كوارث خطيبة أخرى ، كان اسوأها ما حدث في لندن (١٩٥٢) حين توفي ٢٥٠ شخصا ، وشكلت عدم كبرت الحوادث المتشابهة يحدث في المناطق المزدحمة المليئة بالصناعة ، وفي أوقات حدوث الانعكاس الحراري ،

ومن ناحية كيميائية ليس بين نوعين من الدخان ، النوع الذي فكر فعلا أو الدخان الصناعي ، وهو خليط من الدخان والغازات السامة والضباب ، أيضا الدخان الضبابي الذي يهاجم في المناطق التي تزدحم بالسارات والصناعات والاصابات ، وهذا النوع الأخير يبدأ حين يتعرض خليط من أكاسيد النيتروجين ،

والإوكسجين والهيدروكربونات لأشعة الشمس ، فيمتص NO_2 التي طاعة ويتفكك في نفاذ ضوئي ، ويكون الإوكسجين الحرة في حاله الذرية وشديد التفاعلية ، مما ينجم جزيئات الأوكسجين ويكون أوزون .



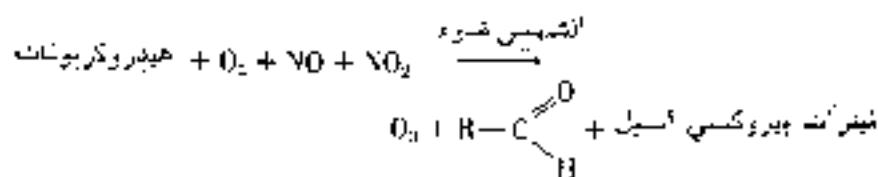
كما أن باستطاعته التفاعل مع الهيدروكربونات مادما سلسلة من التفاعلات تؤدي الى تكون عدة ملوثات عضوية مؤذية .



تحدث في الشاردة الحرة اوكسي اسيل عدة تحولات ، فيكون في النهاية تيرمت بيروكسي اسيل PAN . وجميع هذه المواد : PAN ، الدهاندات ، أوزون . هي المكونات الرئيسية للذباب الناتج من السيارات ويحدث في المساء الكثرة من لوسر اجلس (الشكل ٢١ - ٢) .

وتتأصل التفاعلات التي تؤدي لحدوث الذباب الكيميائي الضوئي معنده نشأ ١٥ خطوة منظمة على ثلاث ، الا ان الجواب الرئيسية المعنية يمكن ان يلخص كما يلي :

الهيدروكربونات والأكاسيد النيتروجين الناتجة من الآلات التي تستخدم الجازولين والديزل تتحد مع الأوكسجين في ضوء الشمس لتكــوّن أوزون ، الدهاندات ، ونيترات بيروكسي اسيل .



اتقاء اتملاكه في تحويل الطاقة والاراد الاولية الى نوانج ذاب غائدة ، لسم
يقترث الانسان بها يحمل لمحيطه ، ولم يقتصد في استنزافه ، فقد تعامل مع بيئته
وكثما غادره على استيعاب النفايات دون حدود ، وعلى انها غائدة على تنظيف
نفسها بنفسها . واكثر ما كان ذلك واضحا في الانهار والبحيرات القريبة من المدن
الكبرى ، غمغ ان حجم الماء الموجود في هذه الشرايين الحيوية في اتحاد العالم
المختلفة بقارب 3.5×10^6 جالونا ، فان الانسان مد اثار التلوث الى جزء
كبير منها ، والظروف التي تؤدي الى تلوث الماء ، مثل الظروف التي تؤدي الى
تلوث الهواء ، ناجمة عن التوسع التفتحي واخذاد الزراعة ، والنمو السكاني ،
وهي امور اصبحت بالسرعة وعدم التنظيم واعدام الضوابط .

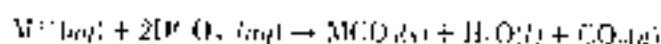
وكمثال على ما يحصل حين تنعدم الدراسة المسبقة لاستخدام الماء ، وحين
لا نوظف المعرفة التي لدينا في كبح جماح التلوث ، نذكر حالة بحيرة ايري ، التي
يتمكن على شواطئها 10 ملايين نسمة ، وتقوم عليها صناعات عملاقة ، ويسند
الجميع منها الماء اللازم . ففي كل يوم يؤخذ من البحيرة 800 مليون جالون من
الماء ، وتعاد لها مرة اخرى على درجة حرارة عالية ، وبها بعض مخلفات المجاري
التي لم تعالج جيدا ، وكميات غير قليلة من المواد الكيميائية الصناعية .

وبالاسافة لذلك نجيب في البحيرة كميات هائلة من الفوسفات من المنتجات
المستخدمة في البوت .

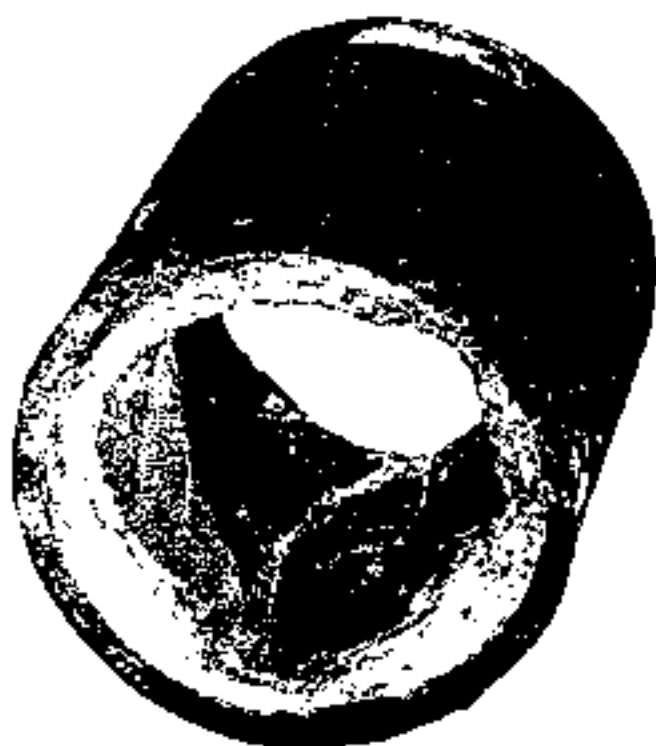
ونقدم المواد العضوية المستمدة من المجاري ، ومن الخلفات السنامية
غذاء للبكتيريا ، وحين نزداد نسبة المواد العضوية في الماء فان البكتيريا تزدهر
ونستهلك الاوكسجين الذائب بمعدل سريع . ولذلك فان استمرار نحلل العضوية
يشتت بواسطة انواع بكتيريا لا هوائية ، وينتج عن ذلك غازات كريهة الرائحة
مثل كبريتيد الهيدروجين ، ومواد عضوية تحتوي على الكبريت ، وغاز ميثان .
ويتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع كثير من ايونات مغذية مكونا كبريتيدات متروكة
غير ذائبة وذات ألوان قاتمة ، يضر كحش فوق السطح .

وخالة البحيرة هذه تزداد سواء بفائير الفوسفات التي تزيد من تـمـسـر
الطحالب التي تعمق الحركة في البحيرة ، وتشكل لدى مرتها غذاء وامسرا
للبيكتيريا التي تستنزف الاوكسجين . وقد تبين ان الجزء الاوسط من البحيرة
(حراني 161 مليون فدان) يكاد يكون مأواه خاليا من الاكسجين ، ما عدا ترب

ونترسب هذه الكربونات من الماء العسر عند تسخينه ، ولندرك أن مناس
الذائقة هـر سبب تكون الراسب في أوعية الطبخ المستخدمة لطفلي الماء .



ونذكر انحد هذه المشكلة من المثال الموضح بالشكل (٢١ - ٢)
يمكن جعل الماء يسرا بالانفعال معادن تحتوي على سيليكات المايزوم تدعى
زمويدت : لها قوام مسامي وتحمل كميات هائلة (الشكل ٢١ - ٤) ، وهذه اقل
هذه النجفات السائلة بـيـونـات مـوجـبه ننخذ مـواقـعـها في نـجـرات المـدـة .
ويمكن استبدال نـيـون الصـوديـوم الـمـوجـود في هـذه النـجـرات بـيـونـات مـوجـبه



الشكل (٢١ - ٢) الأنبوب مزجل يتكاد ينفق بالترسبات .

الأيونات ، وقد لذت هذه المواد استخدامات في المختبرات الكيميائية وفي سحبة الماء .

SEWAGE TREATMENT معالجة المجاري :

يخلف عن مدينته كبيرة كمدينة ميلادلفيا حوالي ٥٠٠ مليون جالون من سائل المجاري يوميا . يمر الفيت هذه الكمية دون معالجة الى ماء النهر القريب ، ناهي سبيلوث الى حد خطير ، ويصبح نتيجة هذا الماء في الأماكن التي يمر بها مسمما .

يصل الماء المستعمل في البيوت والمصانع عاجلا أو آخرا الى انحرافات وانهار والابار ، وهكذا فإذا انصب مواد المجري دون معالجة عنها قد تسبب خطورة على الصحة للملايين من الناس ، كما قد يهدد حياة الأسماك والحيوانات الأخرى ، ونخل والشوازن البيئي للمنطقة بشكل عام .

وباستطاعة التقنية الحديثة أن تقدم لنا المعرفة الكافية لتحويل ماء المجاري الى ماء نقي يصلح للشرب . إن العائق أمام ذلك في كثير من الأحيان يرتدع تكلفة المعالجة .

وفي مجال معالجة المجاري الحديثة نطبق طرق مشابهة لما يجري في الطباعة : نرسيح بمرسب ونحلل بكبرى . يرتفع ماء المجاري الداخل نهمين ينسكة معدنية لإزالة الشحوم والزيوت عن السطح ، وترسب المواد الصلبة (الفكل ٢١ - ٢٥) . وتكون المواد الصلبة غالبا مواد عضوية ، لذا يجري عنها تحلل بكتيري جزئي أثناء وجودها في الأحواض . أما المواد الصلبة الدقيقة التي لا ترسب من تلقاء نفسها ، مائها ترسب بإضافة أملاح الألومنيوم والأملاح الحديدية مثل $Al_2(SO_4)_3$ و $FeCl_3$ التي تكون أكاسيد أو هيدروكسيدات جيلابونية قادرة على امتزاز المواد الصلبة الدقيقة . وينتج ندهي مرحلة المعالجة الأولية .

يرسي الماء الخارج من المعالجة الأولية على طبقات سميكة من الحمى الذي سطر بين أرجائه الكبريتا ، التي تحدث تحللا بدول المواد العضوية العالقة أو الذائبة الى مواد غير عضوية ثابتة ومعدنية الرائحة . وهذه المرحلة تدعى المعالجة الثانوية .

في البحيرات والأنهار ، ولا شك أن مثل هذا الأمر يجب أن يكون في متناول
اهتمام السلطات الحكومية في أي بلد .

اثر الكمبيالات الزراعية على البيئة :

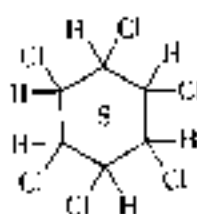
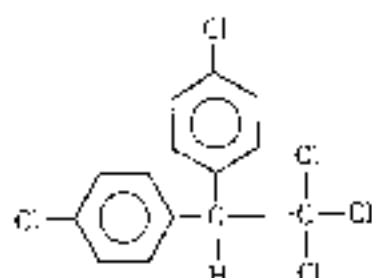
THE EFFECT OF AGRICULTURAL CHEMICALS ON THE ENVIRONMENT

حيثما بلغ التقدم الزراعي "آلي" جدا كبيرا ، فإن ذلك يكون عادة مصحوبا
بإستخدام المبيدات الحشرية والمخبرات ، وقد أدى ذلك إلى آثار مدمرة على
البيئة . والخصبات الفنية بالنباتات والغرسات تسرب إلى المياه الجوفية
لتحدث قبياسا شارا ضاراً (انظر اسند ٢١ - ١٤) . كذلك فإن أشجار الزراعة
على مساحات واسعة ، ووجود محصول واحد على مساحات كبيرة جدا يؤثر
المرعى 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 . إلا أنه كانت بين هذه
الأنواع أفراد نمت بسرعة طبيعية ضد هذه المبيدات ، فنجت ، وأصبح مجال
نموها غير محدود بالمساحة ، ولذلك بدأت لتهدد المزارع من جديد وعلى نحو
أخطر . وحتى مع التجديد المستمر في أنواع المبيدات لمحاولة الفوز في هذا
التسابق ، فإن الحشرات تؤدي حاليا إلى فقد حوالي ٣٠٪ من المحاصيل
الزراعية .

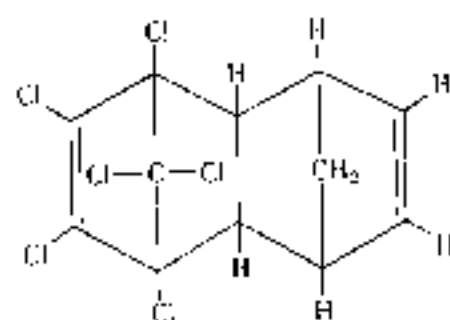
وحيث استخدم DDT لأول مرة ، أصبح سرعة انتشاره على نطاق
عالمي . إلا أنه لسوء الحظ مركب ثابت ولا يتحلل ، لذلك فنكاد لا نوجد الآن بقعة
في العالم لا يكسف عنها وحده ولو كميات ضئيلة ، فهو يتجمع في التربة والماء
والطبقات الدهنية لجميع الكائنات الحية . ومن ناحية ظاهرية لا يبدو أنه يحدث
أي ضرر للإنسان ، فحتى لو ارتفعت نسبة ما يوجد منه في دهون الإنسان إلى
حد كبير (٢٠٠ ضعف المتوسط) لا تظهر آثار سبولوجية . وقد أدت التحسينات
على الذئبات الأخرى إلى نتائج ماثلة . إلا أن مع ذلك فجهل الآثار التي قد
منجم عنها على المدى البعيد ، وبالإضافة لذلك فإن الأسماك والطيور وبعض
الفقاريات الأخرى يظهر حساسية خاصة لـ DDT .

ونظرا لاستمرار تراكبه في البيئة ، واستمرار ظهور حشرات ضارة بالمناعة
ضده ، فقد أصبح استعماله محدودا ويخضع لسلطة القانون في كثير من البلدان ،

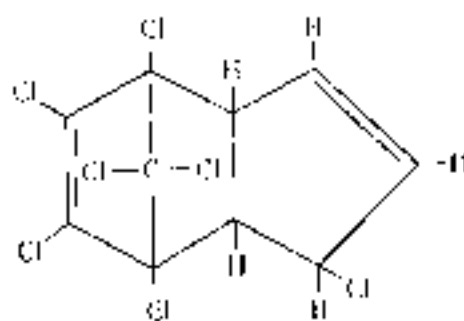
وحدات محله مبيدات عضوية تتحلل خلال يومين أو ثلاثة . وعلى أي حال فإن المبيدات الكيميائية لن يكون بوسعها أبدا إمداد الإمدات الزراعية ، إذ سيكون هناك باستمرار من محصول أعداد الحشرة بعض الأفراد التي تنمى بالمنفعة . ويظهر في الشكل (٢١ - ٦) تركيب بعض المبيدات الحشرية الواسعة الانتشار . وقد أوصت لجنة حكومية استشارية في الولايات المتحدة سنة ١٩٦٣ بتطوير مواد كيميائية قادرة على مهاجمة أمك معينة ، لتتحلل بعدها لمواد آمنة . إلا



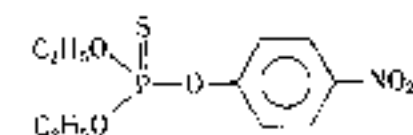
(١) ثنائي كلور وثنائي فينيل كلورو الإثيلان .
(٢) اليندات (من مشتقات البنزين)



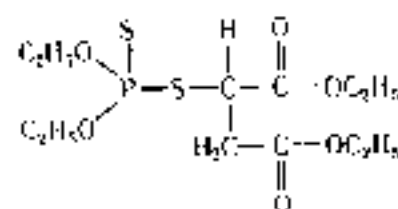
(٣) الدرين



(٤) هيبا كلور



(٥) باراثيون



(٦) مالاتيون

الشكل (٢١ - ٦) : التركيب الجزيئي لبعض المبيدات الحشرية .

أنها أوصت بتوجيه الاهتمام الأكبر نحو الطرق البيولوجية في محاربة الآفات ؛
 كان نطلق ذكور ماقدة للقدرة الجنسية مما يحد من توالد الحشرات وخصوصا أن
 كانت الحشرة تنضج مرة واحدة في حياتها . ومن الوسائل الأخرى استخدام
 هرمونات خاصة ، توقف نمو النيرقات ، ونمنعها من التطور إلى الحشرة المكافئة .
 ومن غير المفضل أن توجد أفراد ناعم بالآفة ضد هذه الهرمونات ، لأنها
 لا تملك أصلا للتطور الطبيعي للحشرة . ونظرا لأهمية طرق التحكم الهرموني ،
 فقد أنشأت فرق دولية لدراسة الموضوع والبحث فيه بالتشريف عينه الأسمى
 المصداق .

POLLUTION ABATEMENT

إنحد من التلوث :

قامت الأمم المتحدة بتنظيم مؤتمر عمل للبيئة تم عقده في سوكوهوم بالسويد في
 حيف ١٩٧٢ ، وضم ١١٢ دولة و ٢٧ وكالة دولية ، وقد جهد المؤتمرين لاعداد
 خطة لجهود متسقة لتحسين بيئة الإنسان . ومع أن المصلح والارتباطات الدولية
 حالت دون التقدم الحقيقي ، إلا أن المؤتمر كان أول خطوة نحو حملة ضد التلوث .
 ويجري الاعداد حاليا لمؤتمرات أخرى ، ويأمل أن تتخذ إجراءات جديدة قبل أن
 تصبح التلوث غير قابل للعلاج .

وهناك العديد من الاقتراحات التي ترمي إلى اعادة مساحة من الجمال
 للبيئة سواء اليابسة أو الماء . فلا بد أنك سمعت عن معايير « اعادة الاستغلال »
 أو « مائل للتحلل » أو « ضبط المواد التي تمنعها المسامح » ، ولا شك أن لهذه
 الاتجايدات بعض الآثار المفيدة ، ولكنها ليست بوجهة نحو معالجة المشكلة
 الأساسية وهي التلوث الذي ينتشر بسرعة والذي يحيطه تزايد مداهم في
 متطلبات الطاقة لتعدد الواحد .

وفي الجدول (٢١ - ١) رأينا كيف نما عدد سكان العالم خلال النى عام ،
 والامر مختلف بالنسبة للبلدان المختلفة ، ففي الولايات المتحدة مثلا تستأسف
 عدد السكان خلال آخر ٣٠ عاما ، بينما ارتفع استهلاك الطاقة في نفس الفترة
 أربع مرات .

ويمكن اعادة استعمال بعض المواد ، وتناج أدوات من مواد قابلة للتحلل
 بيولوجيا ، ويمكن أن يؤدي ذلك إلى تقليل كميات النفايات في المدن الكبرى وفي
 ما جاورها من أجسام مائية . إلا أن هذا لا يعدو أن يكون معالجة محدودة

للمشكلة ، ولعل التحكم في المواد التي نتجها معامل توليد الطاقة والمصانع والحديد اقرب الى ان يكون علاجا للمشكلة الحقيقية ، لكن الحل انظمي للمشكلة يعتمد على التظليل من استهلاك الطاقة . والسبيل الوحيد لذلك هو تثبيت عدد سكان العالم وانتاج مواد أقل بالحد من احتياجات الفرد . ولا يعني هذا التبرؤ بزرع او مسنوي الحياة ، لكن يعني ان يكون ما تنتجه من مواد من نوعه اعلى وانما محملا وأطول عمرا . فمثلا يمكن بناء بيوت جديلة مريحة لنهم عدة فروع ، ويمكن العنفة المعاصرة ان تدج سيارة سعة ٢٠ او ٢٠ سنة ، وادوات منزلة بعضك العمر كذا ، وكلما كثرت جميع هذه الانشاء أطول عمرا كلما كانت بلغة الطاقة اخص . وقد يلزم لاستعمالها ان نصرف كمية من الطاقة اكبر من المعدل ، لكن هذا يعرض بطول استخدامها ، وبمخاطفة البيئة من حرقها . وإذا افكنا ان نظل استهلاكنا لنظامنا نلتنا سنخفض من كونه للحرارة و CO_2 والغازات السامة التي نطلقها في بيئتنا ، ويكون في نفس الوقت قد حفظنا موارد الطاقة المحدودة . وهكذا عن الدراسة الجادة للوضع السيء الذي يعاني منه العالم تؤدي الى الاستنتاج بان الحفاظ على الطاقة هو الحل الوحيد لمشاكل تلوث البيئة .

ولذا من القاعدة الاساسية للمهنيين بالبيئة هي التظليل من استهلاك الطاقة . ولهذا من مظاهر المصعدة وان لم يكن ارتباطها مباشرا . فمثلا لا يحوز ان نستمر في استخدام صحون واكوابا من الورق ، ليس فقط لانها تؤدي للتلوث ، ولكن لان استخدامها بلغة الطاقة بدير .

وطبعي ان تحول الانتاج نحو النجاح ، طريقة العمل سيؤدي الى تنسيق الحاجة للابدي العامة وسيؤدي الى مزيد من البطالة الى نعم الكثير من بلاد العالم وستزداد هذه الظاهرة باللجوء الى الآلة في الانتاج . لكن هذه المشاكل الاقتصادية نابعة عن أنظمة اقتصادية جامدة لم تعد ملائمة ، فمن الضروري اذا ان يكون النظام الاقتصادي مائلا للمجتمع ، وان يتطور مع التقدم التقني .

(المسئلة ومسائل)

٢١-١ : ذكر ثلاثة امور متعلق بالبيئة وتسبب نك ارجاجا ، ما الذي مقترحهـ
لمعالجة هذه الامور ؟ هل العلاج الذي اقترحته يزيل المشكلة نهائيا ام
ينقلها الى موقع جديد ليعاني منها الناس اخرون ؟

٢١-٢ : لو ثبت مكان العالم واستهلاك الطاقة عند مستويات ١٩٧٠ ، هل
سيكون بالامكان التخلص من مشاكل التلوث ؟ وضع .

٢١-٣ : في عام ١٩٧١ كان في نيرلانديا ٢٠ مليون سيارة . وقد حدد بتريع
تقارنى كيمي CO المعلقة للهواء ٢٣ غم / ميل لكل سيارة .

ا- ما في سوء هذا التحديد ، لو قد كل شخص سيارة ٢٠ ميلا / اليوم ،
نكم طفا من CO تقذف لجر المدينة يوميا ؟

ب- يؤدي احتراق CO الى اطلاق ٢٦ كيلو سعر / مول . ما هو
مقدار الطاقة الحرارية التي تضيع بسبب اشعاع CO .

٢١-٤ : يوجد في المتوسط ١.٠٠١ ر. غم من المواد الحبيبية في كل متر مكعب
من هواء المدن . فإذا كانت مساحة مدينة ١٣٠ ميل^٢ ، فاحسب كمية
المواد الحبيبية في جو المدينة لارتفاع ١٠٠ ميلا .

٢١-٥ : تولد كميات كبيرة من SO_2 من حرق الفحم في معامل توليد الطاقة
والبخار وغيرها . اقترح طريقة لاستخلاص SO_2 من غازات المدخن
وتحويله الى H_2SO_4 الذي يعد من اهم الكيماويات لصناعية .
استخدم معادلات ومخططات لتوضيح فكرتك .

٢١-٦ : افرض ان محطة توليد طاقة تحرق بربا ٦٠٠ طن من الفحم الحثوى
١٠٪ كبريت ، وان ٩٠٪ من الكبريت يتحول الى SO_2 . ما هو حجم
 SO_2 في م. ط. د ؟

٢١-٧ : يعتقد كثير من المهندسين بالبيئة ان ادخال سيارات البطارية سيكون
اكثر ضررا للبيئة من سيارة الجازولين . وضع .

٢١-٨ : خلال المائة سنة الاخيرة ارداد تركيز ثاني اوكسيد الكربون الجوي ١٣٪
ا- ما هي الاضرار المحتملة لذلك .

ب- ما العوامل الطبيعية التي تستهلك CO_2 .

ج- ماهي التجارب والملاحظات والابحاث التي يمكن ان تقوم بها لتقدير

كمية CO_2 التي يستطيع اصداغنها للجوز دون أن تغير من تركيزه الحالي ؟

٢١-٩ : ا ما هو السنج ، ولماذا يدرس مؤديا .

ب : كيف يمكن أن يمنع إطلاق السنج للجوز .

ج : رسم مجرة لتباين متوسط وزن السنج لكل وحدة حجم من الهواء (استخدم مخططا) .

٢١-١٠ : يوضح الجدول (١٨ - ١٠) مكونات الهواء « العادي » كيف تختلف هذا عن هواء المدن ؟

٢١-١١ : يوجد في منطقة فيلادلفيا حوالي ٢٠ سيرة ، معدل استهلاكها السنوي ١٠٨٠٠ ميل .

ب : اعرس أن السيرة تسيّر ١٢ ميل لكل جالون جارونين . احسب اطلاق الجازولين المستهلكة سنويا .

ب : افترض أن ٩٠٪ من الجازولين (مقدرا ، الاوكتان « Cal ») تـ حـ لـ ا ر - غـ م / مل ؛ يحترق كليا ، وأن ٦٪ منه يتحول الى CO و H_2O ، بينما محرق الباقي دون احتراق . احسب بالاطلاق وزن CO_2 و CO ، و « جازولين » المعلقة للجوز .

٢١-١٢ : ماهي المكونات والفروقات الأساسية لتكوين الدخان المسبب عن H_2O السجائر .

ب : ا ما الفرق بين الدخان الصناعي والدخان المسبب عن تسجائر ؟
ج : هل يمكن أن تكون عيان عرقه لتكوين الدخان المسبب عن السيارات ؟
د : ما هو نصف غترات اليوم لتكوين الدخان ؟

٢١-١٣ : كيف تقصد التقلبات التعضوية البحيرات والأنهار كما يمكن لعبئ السبك ؟

ب : ما هي مسائل التلوث بالمواد صناعية والتفترات ؟

٢١-١٤ : ماذا تعني بالرمز المخصص BOD ، وكيف ينفاس ؟ ا اعتبر الاحتراق في O_2

٢١-١٥ : ا ما هي نواتج التحلل البكتيري نهوئي للمواد العضوية ؟

ب : ماهي نواتج التحلل البكتيري اللاهوائي للمواد العضوية ؟

ج : لماذا تعتبر التواتج في الحالة لثابتة غير متغيرة ؟

٢١-١٦ : صرت ١٠٠ مل من ماء عسر في طبقة زيوليت ، ووجد ان المحاليل النهائية بجثري-على ٦٠ ر. غم NaCl / لتر ، اذا كان التركيز الاسداني NaCl ١٠ ر. غم / لتر ، كم ميلا من الايونات الموجبة الفانيسية (Ca^{++} and Mg^{++}) جرى استبدالها .

٢١-١٧ : كيف تؤدي اربوات بركيونات الى تكوين راسب امزاجل ؟

٢١-١٨ : بين كيف تستخدم اصماغ التلال الايونى في

١ ازالة الكشونات والايونات نر المرغوب ميا من الماء .

ب - ازالة جميع انكثيونات والايونات .

ج ا حصير $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ $\text{NH}_4^+ \text{SCN}^-$

٢١-١٩ : هل الماء الذي تزيل به جميع الايونات معادل لماء المظفر ؟ وضح .

٢١-٢٠ : ماهي العمليات التى تستخدم في معالجة مياه الجري ؟ ما ابر كل من المعالجة الاولى والثانية ؟

٢١-٢١ : متوسط ما يخلقه كل شخص في العالم حوالي ١٢٠ جالون من المجري

و ٥ باوند من الفضلات .

١ ا ما مخبرو محطاب العالم من ماء المجري : والفضلات ؟

ب : اذا اسنبر هذا المعتل كم سيكون المجموع في سنة ٢٠٠٠ وفي سنة

٢١٠٠ : انشر الجدول ٢١ - ١ :

ج : اذا عرفنا ان الماء النقى يشكل ١/١ فقط من مجموع الماء على الارض .

هل تعتقد ان العالم سيواجه مصاعب كبيرة في القرن الحادي والعشرين ؟

وضح .

٢١-٢٢ : في المدن معدل ما يجمع من ماء المجري يساوي ٢٠٠ مليون جالون

لكل ٥٠٠٠٠٠ ساكن يونيا ، وفي كل مليون جالون يوجد طن واحد من

المواد المعلقة . كم فاما من المواد الصلبة يوجد في المجري من مدينة

مثل نيويورك يوميا وسوريا . في اعدادك كيف يتم التخلص من هذه

المواد الصلبة ؟

٢١-٢٣ : نتج مدينة در ٢ مليون جالون من مياه المجري كل يوم . فاذا كان

مرشح يستطيع معالجة ٣٠٠٠٠٠ جالون يوميا لكل فدان من سطحه

لكل قدم من عمقه ، فبا مساحة المرشح اللازم لمعالجة جميع مياه المجري

المذكورة اذا كان عمقه ٨ قدم ؟

٢١-٢٤ : نفحص الشكل (٢١ - ٦) الذي يبين التركيب الكيميائي لأكسـمـ
الميدات الحشوية شيوعاً ، وقرر أن اثنين منها يمكن أن ينطلقا أسرع من
غيرهما .

٢١-٢٥ : لماذا تعتبر الطرق البيولوجية في معالجة الآفات الزراعية منضلة على
الطرق الكيميائية ؟ عند الأخطار الفئ يمكن أن تصاحب الطرق
البيولوجية .

٢١-٢٦ : لماذا تعد ؟ أعداء اسمغلال « و ، صفاة بنتوجات قابلة للتحلل
البيولوجي « وسائل سطحية لمعالجة مشكلات القوط ؟

٢١-٢٧ : يعتمد تقرير ما إذا كانت منطقة ما مزدحمة بالسكان على استهلاكه
الطاقة لكل فرد ، لماذا ؟

٢١-٢٨ : بشكل عام ، ما هي التغيرات التي يجب أن تحدث في الصناعة ، ومجال
العمل ، والبيوت حتى يمكن أحداث تحسين في البيئة ؟
ما هي الخطوات الفورية التي يمكن اتخاذها ؟

ملحق أ

١ - القياسات العلمية والحسابات

أ - ١ - القياسات والارقام المعنوية

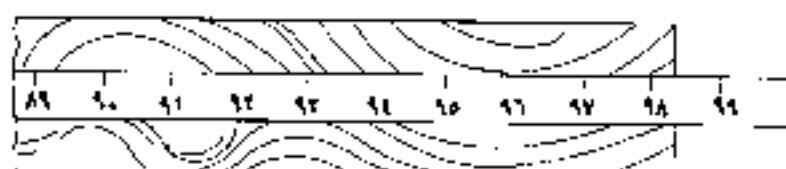
MEASUREMENTS AND SIGNIFICANT FIGURES

مراعى كل عملية قياس طبيعية عدم تأكد (uncertainty) ، وتعود درجة عدم التأكد إلى مدى حساسية وسيلة القياس . فمثلاً ، ان طول لوح من الخشب محدد بواسطة مسطرة مدرجة بالسنتيمترات غير مؤكد ، بحدود حوالي ٠.١ سم لأنه يمكن قراءة المسطرة نحوائي ٠.١ سم فقط .

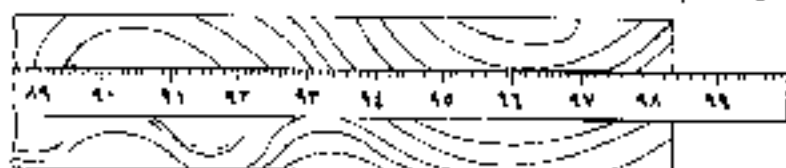
طول اللوحة المبينة في شكل (أ - ١) هو ٩٨.٣ سم . وتقدير لهذا الطول جيد في الغالب في حدود ٠.١ سم . لدلالة هذا نكتب ان طول شئك : ٩٨.٣ ± ٠.١ سم ، والذي يعني بأننا متأكدون من الرقمين الأولين من اليسار ، واننا متأكدون الى حد ما من الرقم الثالث ، ولكننا لسنا متأكدين اطلاقاً من الرقم الرابع .

إذا استخدمنا مسطرة مدرجة بالمليمترات فانه علينا أن نحصل على قياس أحسن لنصول . يبين الشكل (أ - ١ ب) بأن طول اللوحة يقع بين ٩٨٣ و ٩٨٤ مليمتر (أو ٩٨.٣ سم و ٩٨.٤ سم) وانه أكبر بثلاث $\frac{1}{4}$ مليمتر من ٩٨٣ ملم . ونبدل على طول اللوحة بواسطة المسطرة المنصورة الثانية بأنه ٩٨٣.٣ ± ٠.١ ملم و ٩٨.٣٣ ± ٠.٠١ سم . يعني هذا بأن طول اللوحة يقع بين ٩٨٣.٢ و ٩٨٣.٤ ملم ، ولكن لا يوجد لدينا أي فكرة بقيمة الرقم المعنوي الخامس .

نشكل (١ - ٢) عدم التأكد في القياس يعتمد على جهاز القياس.



شكل ١ - أ ١/٢ الطول = ٩٨.٣ - ٠.١ سم



شكل ١ - ب ١/٢ الطول = ٩٨.٣٣ سم ± ٠.٠١ سم

ان موازين الستوغرام في المختبر حساسة إلى ٠.٠١ غم، ويعني هذا بأن كتلة من ٠.٠١ غم تؤدي إلى انحراف المؤشر بقسم واحد على المقياس. انه من المهم جدا معرفة حساسية الميزان، وانه من المفضل محاولة وزن عينة مقدارها ١٠ غم على ميزان الستوغرام، لانه في هذه الحالة سيكون مقدار عدم التأكد في الوزن مساويا لوزن العينة. وسوف لا يكون هناك أي انحراف واضح للمؤشر. لكن ميزان الستوغرام معيد 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 الأرقام المعنوية التي يمكن بيانها نتيجة معينة، وبإستعمال هذا المطلق، 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 يتد الى ٠.٠١ غم فقط.

يجب ان يفسر الشخص في التجارب الكمية بدقة (precision) وصحة القياس (accuracy)، وهذان المبرتان لا تعنيان نفس الشيء. دقة القياس هي درجة امكانية استعادته بنتائج متطابقة، واما صحة القياس فهي درجة مطابقته للقيمة الحقيقية.

تبين التجربة التالية الفرق بين الدقة والصحة. ووزنت عينة بدقة خمس مرات على فترات ١٠ دقيقة، وحصل على المعلومات التالية: ٥.١٢، ٥.١١، ٥.١٢، ٥.١٣، ٥.١٢ غم (المعدل ٥.١٢ غم). فووزنت العينة بعد ذلك بمعايير وزن اساسية في المركز الوطني للمعايير ووجد ان الوزن الحقيقي لها هو ٥.٢٤ غم. ندل هذه النتائج على ان الاوزان التي حصلنا عليها كانت دقيقة ولكن ليست صحيحة، اي ان النتائج كانت متشعبة 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 $0.923 \pm$ ، $0.002 \pm$ ، $1.1 \pm$ ، $0.2 \pm$ سم : مع $1.12 \pm$ سم.

الحل : تم بالعملية الحسابية وكأنك تتعامل مع أرقام مجردة لا يوجد فيها أي عدم تأكد.

$$\text{المجموع : } 1.123 = 0.923 + 1.1 + 0.2 = 1.123$$

حيث أن أعلى قيمة عدم تأكد في هذه المجموعة هو $0.2 \pm$ ، فيجب تقريب المجموع إلى $\frac{1}{10}$ سم :
المجموع = 1.1

بعد ذلك ننظر إلى عدم التأكد في المجموع.

$$\text{المجموع} = 1.1 \pm 0.2 \text{ سم.}$$

وفي عتبة الطرح يكون عدم التأكد في الناتج مساوٍ لعدم التأكد في العدد ذات أعلى قيمة من عدم التأكد.

مثال أ - ٢ : اطرح $0.931 \pm$ من $0.003 \pm$ سم من $1.1 \pm$ سم.

$$\text{الحل : الفرق} = 1.1 - 0.931 = 0.169$$

قرب إلى 0.1 سم للحصول على 0.2 سم، وأشر إلى عدم التأكد.

$$0.1 \pm 0.2 \text{ سم}$$

الضرب والقسمة

إن أبسط قاعدة يمكن اتباعها في الضرب والقسمة، هي أن الناتج أو حاصل القسمة، نه نفس عدم التأكد. كأنرقم ذات أعلى قيمة من عدم التأكد، والذي حصل منه على الناتج أو حاصل القسمة. هذه القاعدة تبسطة ليست صحيحة بصورة مطلقة، ولكنها تعني بالمتطلبات في معظم العمليات الحسابية.

مثال أ - ٣ : احس ناتج ضرب $0.931 \pm$ ، $0.002 \pm$ في $1.1 \pm$ سم.

$$\text{الحل : الناتج} = 0.931 \times 0.2 = 0.1862$$

افرض أن الناتج غير مؤكد لـ 0.1 ثم قرب :

$$\text{الناتج} = 0.2 \pm 0.1 \text{ سم}$$

يجب الملاحظة هنا أننا افترضنا أن عدم التأكد بمقدار 0.1 سم في الطول يؤدي

الى عدم تأكد مساوي لـ ٠.١ سم^١ في المساحة. هذا ليس صحيح بصورة مطلقة. وإذا استعملنا المعرف الصحيحة لحصلنا على عدم تأكد في المساحة مساو لـ ± ٠.١١ سم^١ وهذا قريب جدا من مقدار «عدم التأكد» اندي افترضناه.

إذا كان «عدم التأكد» في كلا الرقمين يساوي ± ٠.١ أي أنه إذا كنا قد حصلنا على الناتج ١٠.٣ ± ٠.١ سم و ٠.٩ ± ٠.١ سم، يكون عدم التأكد في الناتج أكبر بكثير من ± ٠.١ سم^٢. وفي الحقيقة، تكون ± ١.١ سم^٢. وهكذا نرى أن القاعدة البسيطة لتقدير عدم التأكد في الناتج (أو حاصل تقسمة) يمكن أن تؤدي الى نتائج ضعيفة

أ - ٣ التقدير السريع

كل ما نحتاج اليه في أغلب الأحيان في مسائل الضرب والتقسمة المعقدة هو تقدير بدلا من الجواب الدقيق. وبقتيل من التدريب يمكن تبسيط العمليات الحسابية المعقدة بحيث نحصل على اجوبة سريعة ذات رقم او رقمين معنويين بدون استعمال ورقة والخطم.

مثال أ - ٤: قدر الجواب للعمليات الحسابية التالية:

$$\frac{٠.٢٦٦ \times ١.١٧٢ \times ٠.٧٣٢}{٨١.٢ \times ١٧٢٤.٣}$$

الحل: حول جميع الارقام ان القوة ١٠.

$$٢.٦٦ \times ١.١٧٢ \times ٠.٧٣٢$$

$$\frac{٢.٦٦ \times ١.١٧٢ \times ٠.٧٣٢}{٨١.٢ \times ١٧٢٤.٣}$$

الآرقام الصغيرة داخل الدوائر هي قوى العشرة لكل رقم في القسمة الاصلية وتؤدي هذه الى ٣٠ لقوة العشرة في القسمة. بعد ذلك حول كل رقم ان قرب رقم كامل

$$^{-10} \times \frac{3 \times 1 \times 7}{8 \times 2} \approx ^{-10} \times \frac{2,76 \times 1,0172}{8,14 \times 1,7}$$

تقريباً

الآن لدينا حاصل قسمة بسيط يقارب حاصل القسمة الحقيقي:

$$^{-10} \times 1,3 \approx ^{-10} \times \frac{5}{17} = ^{-10} \times \frac{21}{17} = ^{-10} \times \frac{3 \times 7}{8 \times 2}$$

والكسر يساوي $\frac{21}{17}$ أي $1 \frac{5}{17}$ أو ما يقارب 1,3 وهكذا يكون الجواب

التقريبي $^{-10} \times 1,3$. وباستعمال المسطرة الحاسبة وثلاثة أرقام معنوية من حاصل القسمة الأصلي نحصل على $^{-10} \times 1,87$.

والأمثلة التالية استخدمت فيها طريقة التقريب

مثال أ - 5 :

$$^{-10} \times \frac{(25)_{1,802} \times (1)_{1,15} \times (22)_{7,02}}{(10)_{9,75} \times (10)_{2,21}} = \frac{190,2 \times 1,15 \times 2210 \times 7,02}{97500 \times 22,1}$$

وهو يكون الجواب التقريبي $^{-10} \times 7$. وباستعمال المسطرة الحاسبة يكون الجواب
لثلاثة اعداد معنوية $^{-10} \times 6,09$

مثال أ - 6 :

$$^{-10} \times \frac{(5)_{2,1100} \times (1)_{5,09}}{(25)_{4,350} \times (2)_{3,8}} = \frac{21100 \times 5,09}{43500 \times 7,6}$$

$$^{-10} \times 1,720 = ^{-10} \times \frac{10}{17} \Rightarrow ^{-10} \times \frac{2 \times 5}{8 \times 8}$$

$$^{-10} \times 7,25 =$$

وباستعمال المسطرة الحاسبة نحصل على الجواب ٦.٥٠×١٠ لثلاثة ارقام معنوية .
هذا الاسلوب في الحساب ليس مبيدا فقط للحصون على حل تقريبي ولكنه يمكننا
كذلك من تقرير موقع فاصلة الكسر العشري عندما نستخدم المسطرة الحاسبة او
الآلياب اخرى لا تحدد موقع هذه الفاصلة .

أ - ٤ اللوغاريتمات :

يسهل علينا الحساب بواسطة اللوغاريتمات اذا تذكرنا بان اللوغاريتم هو قوة عدد
القاعدة ١٠ او للقاعدة ٥ . فادا كانت لوغاريتم من يساوي ١,٢٧٢ ، يكون الرقم من
هو $١٠^{١,٢٧٢}$

عندما نكتب لوس. ١,٢٧٢ ، نعني من $١٠^{١,٢٧٢}$.
واذا كان لوغاريتم من هو ٠,٦٧٣ ، يكون من $١٠^{٠,٦٧٣}$.
حيث ان القوى تجمع عندما نضرب الاعداد ذات نفس القاعدة ، لدينا من =
 $١٠^{١,٢٧٢} \times ١٠^{٠,٦٧٣} = ١٠^{١,٢٧٢+٠,٦٧٣} = ١٠^{١,٩٤٥}$

يكون لو الناتج من من هو ١,٩٤٥ .
عندما يشكل رقم من مبر عنها بنفس القاعدة كسرا ، نطرح قوة المقام من قوة
البسط

$$\frac{١٠^{١,٢٧٢}}{١٠^{٠,٦٧٣}} = ١٠^{١,٢٧٢ - ٠,٦٧٣} = ١٠^{٠,٥٩٩} \quad \frac{\text{من}}{\text{من}}$$

ويكون لو الكسر $\frac{\text{من}}{\text{من}} = ٠,٥٩٩$. وحيث ان اللوغاريتمات الموجبة فقط تدرج في
الدلائل ، فلايجاد الرقم المقابل للوغاريتم $٠,٥٩٩$ يجب ان نحوله الى فرق يحتوي
على رقم كامل :

$$٠,٥٩٩ - ١ = -٠,٤٠١$$

$$\frac{\text{من}}{\text{من}} = ١٠^{-٠,٤٠١} = ١٠^{١-٠,٤٠١} = ١٠^{٠,٥٩٩} \quad \frac{\text{من}}{\text{من}}$$

اللوغاريتم السالب $-٠,٥٩٩$ يساوي $٠,٤٠١ - ١$ و $\frac{\text{من}}{\text{من}}$ يساوي $١٠^{٠,٤٠١} \times$
 $١٠^{-١}$. نحتاج الى ايجاد الرقم المقابل لـ $٠,٤٠١$ لان $١٠^{-١}$ هو ٠,١ .

مثال أ - ٧ : جد لوغاريتم ٥١٩

الحل : لو ٥١٩ = لو (٥,١٩ $\times$ ١٠)

حيث ان لوغاريتم الناتج يساوي مجموع لوغاريتمات الارقام المختلفة في عملية الضرب، لو س ص ع = لو س + لو ص + نو ع .
 يكون : نو (٥.١٩ × ١٠) = لو ٥.١٩ + لو ١٠
 ولكن بالتعريف نو ١٠ هو قوة ١٠ للقاعدة ١٠ ، والذي هو ٢ ، وهكذا لو ٥.١٩ = (لو ٥.١٩) + ٢ =
 نو ٥.١٩ = ٠.٧١٥٢ (من الجدول) .
 لو ٥.١٩ = (٥.١٩) = ٣ - ٠.٧١٥٢ = ٢.٢٨٤٧
 قبل اخذ لوغاريتم اي رقم حوله الى قوة ١٠ يعامل ما بين ١ و ١٠ كل الارقام بين ١ و ١٠ لها لوغاريتمات بين صفر و ١ (انظر الجدول أ ١٠) .

مثال آ - ٨ : جد لو ٠.٠٠٣٧١

$$\text{الحل : } ٠.٠٠٣٧١ = ٣.٧١ \times ١٠^{-٣}$$

معامل بين قوة

١٠ ١٠ ١

$$\text{لو } (٣.٧١ \times ١٠^{-٣}) = (\text{لو } ٣.٧١) - ٣$$

لو ٠.٠٠٣٧١ هو لو ٣.٧١ - ٣ ، يجب ان يقع بين صفر و ١ لان ٣.٧١ يقع بين ١ و ١٠ ، و من جدول اللوغاريتمات نجد ان .

$$\text{لو } ٣.٧١ = ٠.٥٦٩٤ \text{ وهكذا فان .}$$

$$\text{لو } ٠.٠٠٣٧١ = (\text{لو } ٣.٧١) - ٣ = ٠.٥٦٩٤ - ٣ = - ٢.٤٣٠٦$$

لاحظ ان لو ٠.٠٠٣٧١ سالبا لان ٠.٠٠٣٧١

مثال أ - ٩ : يعرف الرقم الهيدروجيني PH بأنه - لو $[H_3O^+]$. احسب $[H_3O^+]$ في محلول رقمه الهيدروجيني ١.٥٦ .

$$\text{الحل : } PH = ١.٥٦$$

$$- \text{ لو } [H_3O^+] = ١.٥٦$$

$$\text{لو } [H_3O^+] = - ١.٥٦ = - ٢.٤٤$$

$$[H_3O^+] = ١٠^{-٢.٤٤} \times ١٠^٠$$

حيث ان اللوغاريتم او قوة الـ ١٠ تقع بين صفر و ١ ، يقع الرقم المناظر بين ١ و ١٠ .

ومن الجدول نجد ان الرقم المناظر للوغاريتم
١,٤١ هو ٢٥,٧٦ وهكذا:

$$١,٤١ = ٢٥,٧٦ = |H_2O^+|$$

يمكن تأكيد حدود قيمة اللوغاريتم بفحص
الجدول أ - ١. رقم نمته بين ١,٠٠٠٠٠١
(واحد بالمليون) و ١,٠٠٠٠٠١ (واحد بال عشرة
الاف) يقع لوغاريتمه بين - ٦ و - ٥.

نمثلاً لو ١,٠٠٠٠٠٠٦٢ هو - ٥,٢٠٧٦
ولوغاريتم الرقم ٢١٥ وهو رقم يقع بين ١٠٠ و
١٠٠٠ يجب ان يكون بين ٢ و ٣ و لو
١,١١٥ وهو رقم يقع بين ١,١ و ١,٢ يجب ان
يكون بين ١ و صفر

جدول أ - ١

الرقم ن	ن
$10^{-٦} = ١,٠٠٠٠٠١$	٦ -
$10^{-٥} = ١,٠٠٠٠١$	٥ -
$10^{-٤} = ١,٠٠٠٠١$	٤ -
$10^{-٣} = ٠,٠٠٠٠١$	٣ -
$10^{-٢} = ٠,٠٠٠١$	٢ -
$10^{-١} = ٠,٠١$	١ -
$10^0 = ١,٠$	٠
$10^1 = ١٠$	١
$10^2 = ١٠٠$	٢
$10^3 = ١٠٠٠$	٣
$10^4 = ١٠٠٠٠$	٤
$10^5 = ١٠٠٠٠٠$	٥
$10^6 = ١٠٠٠٠٠٠$	٦

يتعمل في اللوغاريتمات الطبيعية $e (= ٢,٧١٨٢٨)$ كقاعدة وغالبا نعمل

الاختصار لن أو لظ بدلاً من نو. حيث ان ع أصغر من ١٠ ، يكون لوغاريتم عدد للقاعدة ع أكثر من اللوغاريتم لنفس العدد للقاعدة ١٠. وفي الواقع ، اللوغاريتم للقاعدة ٣ يكون دائماً أكثر ب ٢-٣ مرة من اللوغاريتم للقاعدة ١٠ . لن س = ٣.٣٠٣ لوس.

يقارن الجدول أ - ٢ لوغاريتمات بعض الأرقام للمتعددتين .

جدول أ - ٢ مقارنة بين لوغاريتمات القواعد ع و ١٠ .

ن	لوس	لن ن	لي 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 : انبادئات لقوى ١٠

١٠ ^{-١} (deci)	ديسي	(d)
١٠ ^{-٢} (centi)	سنتي	(c)
١٠ ^{-٣} (mili)	ميلي	(m)
١٠ ^{-٦} (micro)	ميكرو	(u)
١٠ ^{-٩} (nano)	نانو	(n)
١٠ ^{-١٢} (pico)	بيكو	(p)
١٠ ^{-١٥} (fermi)	فيمنو	(f)
١٠ ^٣ (kilo)	كبيو	(k)
١٠ ^٦ (mega)	ميغا	(M)
١٠ ^٩ (giga)	جيجا	(G)
١٠ ^{١٢} (tera)	تيرا	(T)

جدول ب - ٢ : معاملات التحويل

الطول:

- ١ مي (ميكرومتر، مئابقا ميكرون) = ١٠^{-٦} م
- ١ سم = ١٠^{-٢} م (المستروم)
- ١ انش = ٢.٥٤ سم.
- ١ ميل = ١.٦١ × ١٠^٥ سم = ١.٦١ كم.

الكتلة:

- ١ رطل = ١٥٣.٥٩ غم.
- ١ طن متري = ١٠^٦ غم.
- ١ كغم = ١٠٠٠ غم.

الطاقة:

- ١ جول = ١٠^٧ ايرغ
- ١ كالوري = ٤.١٨٤ ج = ٤.١٨٤ ايرغ
- ١ لتر ضغط جوي = ٢٤.٢٢ كالوري.

الحجم:

١ كوارت = ٩٤٦,٤ سم^٣

١ انش = ١٦,٣٨٧ سم^٣

١ متر = ١٠٠٠ ميليلتر = ١٠٠٠ سم^٣

١ ميليلتر = حجم ١ غم ماء ٤ م

جدول ب - ٣ : الثوابت الأساسية

الرمز	الاسم	القيمة
c	سرعة الضوء *	2.997925×10^{10} سم / ث
h	ثابت بلانك *	6.62607×10^{-27} ابرغ / ث
k	ثابت بولتزمان *	1.38062×10^{-16} ابرغ / ج - جزيء
e	الشحنة على الالكترون *	4.80325×10^{-10} esu
		1.60219×10^{-19} كولوم
m _e	كتلة الالكترون الساكنة *	9.1096×10^{-31} غم
m _p	كتلة الميون الساكنة *	1.67261×10^{-24} غم
		1.67261×10^{-24} م
m _n	كتلة النيوترون الساكنة *	1.67493×10^{-24} م
N _A	عدد افوجادرو *	6.02317×10^{23} جزيئات / مول
R	ثابت تغاز	٨٢.٠٥٥ سم ^٣ - ضغط جوي / ق - مول
		٨٢.٠٥٥ لتر - ضغط جوي / ق - مول
		٨.٣١٤٣ جول / ق - مول
		١.٩٨٧٣ كالوري / ق - مول
V _c	حجم الغاز المعياري *	2.24136×10^{-2} سم ^٣ / مول
	نقطة التجمد (°م)	٢٧٣.١٥ ق
	النقطة الثلاثية لماء (قاعدة)	٢٧٣.١٦ ق
	مقياس درجة الحرارة الدولي	
μ	المغناطيسية الانعيارية	٩٨٠.٦٥٥ سم / ث ^٢
φ	ثابت فرايدي *	9.61877×10^9 كولوم مطلق / انوزن المكافئ
eV	الالكترون فولت *	1.60211×10^{-19} ابرغ / جزيء
		1.60211×10^{-19} كالوري / مول

* قيم الثوابت الطبيعية هي تلك التي درست بها لجنة المفاهيم الأساسية لأكاديمية العلوم لوطنية - المجلس الوطني للبحوث في أمريكا.

جدول ب - ٤ : ضغط البخار المتعادل للماء

الضغط ، تور	درجة الحرارة ، °م
٤,٦	٠
٦,٥	١
٨,٠	٢
٨,٦	٣
٩,٣	٤
٩,٨	٥
١٠,٥	٦
١١,٢	٧
١١,٩	٨
١٢,٧	٩
١٣,٥	١٠
١٤,٤	١١
١٥,٤	١٢
١٦,٣	١٣
١٧,٤	١٤
١٨,٥	١٥
١٩,٦	١٦
٢٠,٩	١٧
٢٢,٢	١٨
٢٣,٦	١٩
٢٥,١	٢٠
٢٦,٥	٢١
٢٨,١	٢٢
٢٩,٨	٢٣
٣١,٥	٢٤
٧٦,٠-١٠٠	١٠٠

اجوبة لاسئلة مختارة

الفصل ١

١ - ٤ (أ) ميثان ٠.٠٣٣٣ ، نيتروجين ٠.٠١٦٧ ، (ب) اكسيد النيتروز ٠.٥٧١ : اكسيد الميثان ٠.١١٤ .

١ - ٥ (أ) بما ان الاحجام التساوية تحتوي على نفس العدد من الجزيئات :
١ جزىء نيتروجين + ٢ جزىء هيدروجين — ١ جزىء هيدرازين ، (ب) ٤ ذرات ، N و ٤ ذرات H (جـ) ٧ : ١ ، (د) نعم (هـ) ١٤ : ١٤ .

الفصل ٢

٢ - ١ (أ) ر = ٦,٣٧ × ١٠ سم : د = ١,٢٧ × ١٠ سم : حـ = ٤ × ١٠ سم .
ر = ٦,٣٧ × ١٠ سم : د = ١,٢٧ × ١٠ سم : حـ = ٤ × ١٠ سم .
(ب) المساحة : ٥,١٩ × ١٠ سم^٢ = ٥,١٩ × ١٠ م^٢
(جـ) الحجم : ١,٠٨ × ١٠ سم^٣ = ١,٠٨ × ١٠ ل = ١,٠٨ × ١٠ م^٣ = ٣,٨٦ × ١٠ م^٣ قدم^٣ .

٢ - ٢ (أ) ٣,٠٤ × ١٠ كغم

٢ - ٣ ١,٧٩ × ١٠ سم / ث .

٢ - ٤ ٢١,١ م^٢ ، ٣٧,٠ م^٢ .

٢ - ٥ ^{٢٣}Na٧ : ١١ برونون ، ٩ نيوترون ، ١١ الكترون .

٢ - ٦ ٨ : ١٠ حجم

٢ - ٧ (أ) ٤,٥ × ١٠ سم^٣ ، عم ، (ب) ١,١١ × ١٠ ذرة .

٢ - ٨ (أ) ٢,٠٤ مول

٢ - ٩ (أ) ١,١٣

الفصل ٦

- ٦ - ٣ (أ) 1.0×10^{-6} داین / سم^٢، (ب) 1.28 غم / سم^٣.
 (ج) 2100 باوند / قدم^٢ (د) 29.72 انش - رثیق (هـ) 755 سم رثیق = 755 نور، (و) 0.993 ضغط جوي.
 ٦ - ٤ 0.667 ضغط جوي.
 ٦ - ٥ 295 مم.
 ٦ - ٦ 2.32 لتر.
 ٦ - ٧ 35.2 لتر.
 ٦ - ٨ 129.7 مم.
 ٦ - ٩ (أ) ضغط = 0.667 ، ضغط جوي، ضغط = 1.33 ضغط جوي.
 ٦ - ١٠ (ج) 0.052 مول O_2 .
 ٦ - ١١ 0.933 ضغط جوي.
 ٦ - ١٢ (ب) 0.00815 مول N_2 ، 0.00131 مول بنزين.
 ٦ - ١٣ (ب) 0.42 ضغط جوي.
 ٦ - ١٤ (ب) 2.80 لتر.
 ٦ - ١٥ (ج) 1.27×10^{-10} جزيء.
 ٦ - ١٦ (أ) سن = 2.66×10^6 / ث، سن = 11.04 / ث، سن = 1.08×10^8 / ث.
 ٦ - ١٧ سن = 33.23 / سم / ث.
 ٦ - ١٨ (أ) He rms سن = 13.04×10^3 / سم / ث، (ب) 1.45×10^{-11} کالوري / جزيء 815 کالوري / مول.
 ٦ - ١٩ 0.0043 .
 ٦ - ٢٠ 28.95 غم / مول.
 ٦ - ٢١ 1.25 غم / لتر.
 ٦ - ٢٢ (أ) ن = 2.46×10^{-10} جزيئات.
 ٦ - ٢٣ (أ) 18.4 سم، (ب) 10.4 ضغط جوي.

الفصل ٧

- ٧ - ١ (ج) Cu : 1.27 ، Rb : 2.43 ، P : 2.43 .
 ٧ - ٢ (ب) 19.1 غم / مم^٣.
 ٧ - ٣ 7.07×10^{-10} ذرة.
 ٧ - ٤ (ب) ٤ ذرات.
 ٧ - ٥ (ب) 1529 جزيء، (ج) 37.86 لتر.
 ٧ - ٦ (ب) 376.0 غم، (ج) 341.0 غم.

الفصل ٨

- ٨ - ٣ (ب) نعم، لان الضغط البخاري الناتج للماء اقل من 17.5 نور.

۸ - ۲ ۱۰۰۹۹ کالوري / جزيء .

۸ - ۵ ۷۰۵۵ ضغط جوي

۸ - ۱۱ ۱۲۱۸۵ کالوري / جزيء .

الفصل ۹

۹ - ۶ (أ) ۰۰۰۸۲۲۴ م . ۰۰۰۱۴۶ س .

۹ - ۸ (أ) ۰۰۰۱۰۰۰ م ، للذباب ، س = ۰۰۰۱۵۵۳ + ۰۰۰۱۴۳ م .

۹ - ۱۲ (أ) ۰۰۰۱۰۰۰ م ، (ب) ۰۰۰۱۱۱ م ، 10^{-7} م ، (ج) ۰۰۰۱۰۰۰ م ، 10^{-10} م .

لتر (د) $10^{-7} \times 1.26 = \lambda_{\text{m}}$.

۹ - ۱۷ ۰۰۰۶۵۸ ضغط جوي .

۹ - ۲۳ ۲۲.۴ ثور

۹ - ۲۴ ۱۸۴.۲ عم / مول

۹ - ۲۷ ۵۶.۸ عم / مول

۹ - ۲۹ ۰۰۰۱۰.۱ م^۲ .

۹ - ۳۰ ۰۰۰۱۴.۶ م .

۹ - ۳۱ ۰۰۰۹.۵۳ م .

۹ - ۳۵ (أ) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ، (ب) الورن الجريشي ۱۶۸ عم : (ج) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$.

۹ - ۳۸ Br ۱۷۶ ثور ، Cl ۶۱۵.۳ ثور

۹ - ۴۳ (أ) ۰۰۰۱۰۰ م ، 10^{-10} م ، ۰۰۰۱۰۰ م ، 10^{-10} م

(ب) $10^{-10} \times 7.97$ مول : $10^{-10} \times 1.40$ مول / كريبه

۹ - ۴۵ (ب) H = ۱۳.۳ ثور .

الفصل ۱۰

۱۰ - ۱ (أ) ۱۲۱ کالوري ، (ب) ۱۳۷۹ کالوري ، (ج) $\text{mg/h} = ۰.۳۵۶۹$.

۱۰ - ۵ (أ) ۴۸.۸۷ ثور ، (ج) ۵۹۳ کالوري

(د) ۱۴۹ ق ، (هـ) ۱۵۰.۸ کالوري .

۱۰ - ۷ (أ) ۲۷۶ کالوري .

۱۰ - ۸ ۲۲.۰۰ کالوري .

۱۰ - ۹ ۰۰۰۱۴.۰ م

۱۰ - ۱۱ (أ) ۰۰۰۵۵۶ م ، (ب) ۱۱۵ عم / مول

۱۰ - ۱۲ (أ) ۱۱۸۶ کالوري ، (ب) صفر : (ج) ۱۹۳۰ کالوري / ۵ مول ، (د) صفر .

۱۰ - ۱۳ (أ) (۱) ۱۸۵ کالوري ، (ب) (۱) ۱۳۰۰ کالوري (ج) (۱) ۳۱۰ کالوري

(د) (۱) ۹۲۶ کالوري .

۱۰ - ۱۴ (أ) ۷۵۳ کالوري / عم ، (ب) ۸۸۱۰۰ کالوري / مول . (ج) $50 = q$.

(د) ۸۶۱۰۰ کالوري / مول

١٢ - ٢٠ (ج) ١,٠٣٥ فولت ، (د) ٣,٦٣ × ١٠^{-٣} (هـ) ١,٩٩٥ فولت (و) ←
٣٦,٩ كيلو كالوري .

الفصل ١٣

١٢ - ٩ (أ) ٢,٢ الى ٥,٥ ، (ب) ٦,٣ الى ٨,٣ (ج) ٧,٦ الى ١٠,١ .
١٣ - ١٠ ١,١١٥ .

١٣ - ١٣ ١,٠١٥٥ × M^{-1} × ٦,٤٥ × ١,٨١ × M^{-1} .

١٣ - ١٥ ٦,٧٨ × ١٠^{-٣} .

١٣ - ١٩ ٧,٥١ × M^{-1} × ٢,٦ × ٦,٣ × ١٠^{-٣} .

١٣ - ١٧ ١,٤٣٤ × ١,٢٤ × M^{-1} .

١٣ - ١٨ ١,٨٢ × ٩,٢ .

١٣ - ١٩ ٩,٦٨ × ١,٣٣ .

١٣ - ٢٢ (ج) $pH = pK_a$ ، (د) $pOH = pK_b$.

١٣ - ٢٣ ٩,٦٠ ٩,٤٥ .

١٣ - ٢٤ ١,٠٥ × ٥,٩٥ × ٨,٨٩ × M^{-1} × ٢ × M^{-1} .

١٣ - ٢٦ ٨,٣٤ .

١٣ - ٢٧ (أ) ١,٦٤ × ١٠^{-٣} .

١٣ - ٢٨ (أ) ١٨٢ × ١٠^{-٣} غم / لتر

١٣ - ٢٩ $AgBr$.

١٣ - ٣٢ (ب) ١١,٣٣٨ .

١٣ - ٣٣ (ج) ١٠^{-٣} ، (هـ) ١,١٦ × M .

١٣ - ٣٤ ١٣,١ كيلو كالوري .

الفصل ١٤

١٤ - ٣ Ku ١١٤ ، KCl ، Ku ١٦,٣ ، HAc ، Ku ٤١٢ ، HCl .

١٤ - ٧ $(٠,١ + ٠,٨) \times ١٠^{-٣}$.

١٤ - ٨ $١٠^{-٣} \times ١,٤$.

١٤ - ١٢ ٢٨,٠٢ × ٢٢,٢٤ × ٢٢,١ نور .

١٤ - ١٤ (أ) ٠,٦٠ ، (جـ) ١,٥٠ ، (هـ) ٠,٥٠ .

١٤ - ١٥ (أ) ٠,٨٩ .

١٤ - ١٦ (أ) ٠,٢٤٤ ضغط جوي ، (ب) ٠,٣٢٧ ضغط جوي .

الفصل ١٥

١٥ - ٢ (أ) ٣ مشتكلات (ب) ٨ مشتكلات

١٥ - ٤ كلاهما حلقي

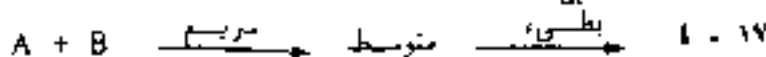
- ١٥ - ٩ (أ) ٢ - ميثيل - ٤ - إيثيل بنزان (ج) ٣، ٢ - ثنائي ميثيل أوكتان .
 ١٥ - ٨ - ٦ - مشتكلاب (د) في ذلك المشتكلات القطرية والجانبية) .
 ١٥ - ٩ (أ) ٤ - ميثيل - ١ - بنتين (ب) ٣، ١ - بنتا ديين .
 ١٥ - ١١ (ب) ١ - هكسين .
 ١٥ - ١٢ - ٧ - مشتكلات
 ١٥ - ١٦ - الكاس .
 ١٥ - ١٨ (أ) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (ج) $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ،
 (د) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ ، $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ ،
 (ز) $\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$ ،
 (ط) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$.
 ١٥ - ٢٠ (ب) كموز وايتين .
 ١٥ - ٢٦ (ج) ميتا او ٢ كلوروتونوس chlorotoluene - 3
 (د) ٣ ، ١ : ٥ ثلاثي كلور وبنزين (أ) ٢ - ثايرو فيول
 ١٥ - ٢٨ : ١ : ٢ - ثنائي كلورو بنزين
 ١٥ - ٢٩ (أ) ٤ - ثايرو ايتين . (ب) ١ ، ١ : ١ - ثنائي ثايرو بنزين .
 (ج) ١ : ٣ - ثنائي ميثيل بنزين
 ١٥ - ٣٠ (ب) ٢ - ميثيل - ٣ - بنتانول
 ١٥ - ٣٤ (أ) إيسوبروبيل امينات (ج) ن - بيوتين هكمانوات
 (د) إيثيل امونيوم بنزوات
 (ذ) ٣ - امينو هكسام
 (ط) صوديوم بنزوات
 ١٥ - ٣٩ (أ) حامض الفورميك او الميثانويك (ج) حامض (د) حامض ٢ -
 ميثيل هكسويك (هـ) حامض ٣ - كلوروبنتانويك
 ١٥ - ٣٨ (أ) اسوروبيل بيوتانات (د) N - ميثيل امتياجيد

الفصل ١٦

- ١٦ - ١ (أ) نسخ DNA ، تركيب mRNA (ب) تركيب البروتين .
 (ج) التركيب الضوئي (د) التنفس (تركيب ATP)
 ١٦ - ٢ يكون A روابط هيدروجينية لـ T فقط .
 ١٦ - ٥ = $\frac{360}{321} = 91.6\%$ / ؟
 ١٦ - ١٢ Phe-Phe, Pro-Glu(NH₂), Ser, Gly-Asp-Thr, Leu
 ١٦ - ١٥ يورسيل وريبوز في RNA
 ١٦ - ١٧ (أ) ٦٠٠ كيلو كالوري ، (ب) ٢٦٧
 ١٦ - ١٨ (ب) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ كلوروفيل

الفصل ١٧

$$١٧ - ٢ \text{ معدل السرعة} = \frac{-\Delta[H_2]}{\Delta t} = \text{معدل السرعة} = \frac{-\Delta[O_2]}{\Delta t} \text{ معدل السرعة} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$



$$١٧ - ٦ \text{ (ب) معدل السرعة} = k[A]^2[B]^1$$

$$١٧ - ١٠ \text{ (أ) } ١٠ \times ٥.١٩ \times ١٠^{-٢} \text{ ث: (ب) } ١٠ \times ١٦.٦٥ \times ١٠^{-٢} \text{ ث.}$$

$$١٧ - ١١ \text{ (أ) } [A] = ٠.٢٠٣ \text{ ; } [B] = ٠.٠٩٨ \text{ (ب) وقت غير محدود.}$$

$$١٧ - ١٣ \text{ (أ) } ١٠ \times ١٦.٠٨ \times ١٠^{-٢} \text{ ث. (ب) } ١٦٥٦٠$$

$$١٧ - ١٤ \text{ (أ) } d[A]/dt = -k[A][B][C] \text{ (ب) (٢) } d[A]/dt = -k$$

$$١٧ - ٢٠ \text{ (أ) } k_0 = ٠.٠٠٣ \text{ مول / لتر - دقيقة}$$

$$١٧ - ٢٤ \text{ يتضاعف معدل السرعة تقريبا كل } ١٠ \text{ ث. } k_0 = ١٢.٢٨ \times ١٠^{-٢} \text{ ث}^{-١}$$

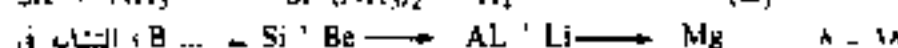
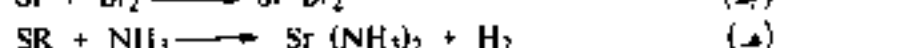
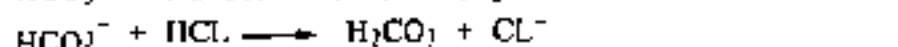
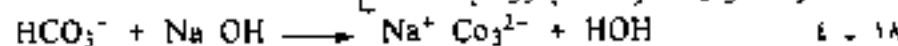
$$\text{على } ٢٥٥^\circ \text{ ، } k_0 = ١٤٤٠٠ \text{ كالوري.}$$

$$١٧ - ٣٦ \text{ (١) } k_0 = ٠.٠٠٢ \text{ ضغط جوي / دقيقة ، (ب) } k_0 = ٠.١٠٢ \text{ ضغط جوي / دقيقة (٥٠°م).}$$

$$١٧ - ٢٨ \text{ } F_{\text{H}} = ٢٢.٨ \text{ كيلو كالوري / مول ، لو } ١ = ١١.٦$$

الفصل ١٨

١٨ - ٢ التوصيل الكهربائي ، جهود التأين ، خاصية اجتذاب الالكترونات ، قوة التأكسد والاختزال : حوضه الهيدروكسيدات ، المح .



نصف القطر الذري .

$$١٨ - ١٠ \text{ جزيء } BH_3 \text{ ناقص في الالكترونات}$$

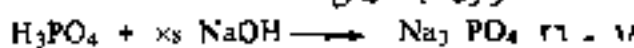
$$١٨ - ١٢ \text{ حديد ، المنيوم ، نحاس}$$

$$١٨ - ١٤ \text{ احرق عينة ، موزونة ، وفاعل العار مع حجم معروف من القاعد والمعادلة}$$

$$\text{كمية انتاعدة المعادلة متساوية مع كمية } CO_2 \text{ المتكون}$$

$$١٨ - ١٨ \text{ تلييح : الكربون والاسفيكون من نفس العائلة.}$$

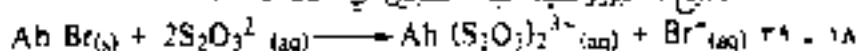
$$١٨ - ٢٠ \text{ كربون } sp \text{ مهجن}$$



١٨ - ٣٩ (ب) 0.06×10^{-10} متر هواء .



١٨ - ٣٦ تلميح : البيروكسيد فيه اكسجين في حالة - ١ .



١٨ - ٤١ تلميح : قارن خاصة اجتذاب الانكثرونات .

١٨ - ٤٥ انظر الى جزء ١٣ ، ١٤

الفصل ١٩

١٩ - ٣ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $3d^6, 4s^0$ الكثرونات غير مقترنة

١ $\text{Ti}(\text{III})$ $3d^1, 4s^0$ الكثرتون غير مقترن .

١٩ - ٥ (أ) خواص الانثيدات متشابهة لان انصاف الاقطار متشابهة .

١٩ - ٩ (ب) (أ) $\text{Na}[\text{CrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$; $\text{Na}_2[\text{CrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ المركب الثاني له

قدرة اعلى لتوصيل .

١٩ - ١٤ تلميح : هناك تركيب واحد ممكن CH_2Cl_2 وهو رباعي السطوح

١٩ - ١٩ (أ) ايون سداسي اكووتينايوم (III)

(ج) ايون ثلاثي نايثرو روديوم (VI) (هد) بوتاسيوم ثنائي اميد واكود

شكل (II)

١٩ - ٢٢ $[\text{Cu}(\text{CN})_6]^{3-}$ هو Sp^3 ودايا مغناطيسي ، $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

dsp^2 ودايا مغناطيسي .

١٩ - ٢٣ (أ) $d^2\text{sp}^3$ من $4s, 4p, 4d$ (ب) اقتران في $5d$ يقتل السارا

مغناطيسية .

١٩ - ٢٥ التنفلات من $2g$ الى $2g$ تتطلب حافة تقارب ضعف طاقة فوت من الضوء

المرئي .

١٩ - ٢٨ (أ) تلميح : H_2O ماسك مجال ضعيف و CN^{-} ماسك مجال قوي .

١٩ - ٣٢ (أ) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ است اقلاك الترافيد π و π^* مملكة ؛

π^* ، π ، π^* ، π ، π^* ، π نصف مملكة .

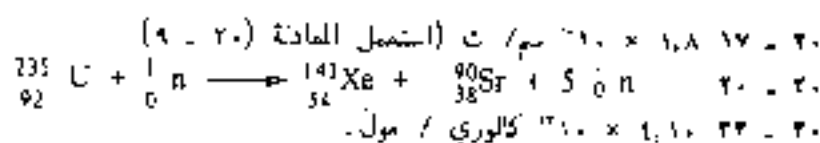
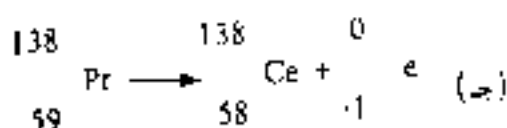
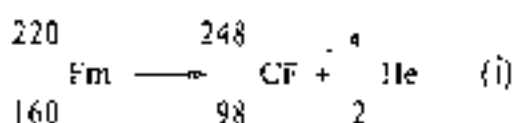
الفصل ٣٠

٣٠ - ١ 236 غم .

٣٠ - ٨ (ب) $\frac{1}{4}$

٣٠ - ١٠ ١، ٢٩ سنة .

٣٠ - ١٢ ٤٤٦٠ سنة .



الفصل ٢١

٢١ - ٢١ (أ) ١.٦٠ طن CO (ب) ٨.٩٧ × ١٠ كيلو كالوري.

٢١ - ٢١ ٨.٣ × ١٠ غم = ١٩.٣ طن.

٢١ - ٢١ ٥.١٥ × ١٠ لتر.

٢١ - ٢١ (أ) ٥.٥٢ × ١٠ طن حازولين (ب) ١.٥٣ × ١٠ طن CO₂ . ٦.٦٥ ×١٠ طن CO ، ٧.٥٣ × ١٠ طن H₂O و ٢.٢١ × ١٠ طن جازولين

٢١ - ٢١ ١٦ - ٤٢٨ . مول.

٢١ - ٢١ (أ) ٢.٨ × ١٠ جالون ، ٣ × ١٠ ياوند.

٢١ - ٢١ ٢٤ - ١٠.١ هكتار.

« تصويبات »

الخطا	التصويب	الصفحة	السطر	ملاحظات
الكل	الكل	٥	٢٨	
$2H_2 + O_2$	$2H_2 - O_2 \rightarrow$	٨	١١	
المعايير	معايير	١١	١٢	
كفه	كم	١٢	٢٠	
ال وحدة	الوحدة	١٦	٢	
١٠٠	١٠٠٠ م	٢٠	٤	
(٢١)	(م) ^٢	٢٠	٦	
تبدو	تبدو	٢١	١	

٢٢ رمز عنصر الهيدروجين H ، كما الرقم ٢٢ سحب فبين عدد الكتلة مجموع

٢٢ ويحصر المرونوم التظير الأيسر شيوتا للهيدروجين ويشار إليه في

المعالم بالهيدروجين

عدد النيوترونات والبروتونات (٤) في حين بين الرقم السفلي العدد الذري ا عدد

البروتونات فقط
٢٢ عند مخر

اقتصوب

• رمز عنصر الهيدروجين H ، أما الرقم العلوي فيبين عدد الكتلة / مجموع عدد النيوترونات والبروتونات ، في حين يبين الرقم السفلي العدد الذري (عدد البروتونات) .
 • ويعبر 'نيوترون' النطر الأكثر شيوعاً للهيدروجين ويشار إليه في الغالب بالهيدروجين .
 • "ع" عنصر محترق .

الخطأ	التصويب	الصفحة	المطر
انطبعة	الطبعة	٢٢	١٧
الان	ن	٢٣	١
الهيدروكلوروز	الهيدروكلوروز	٢٤	٢٧
وتعسي	وتعطي	٢٥	١٥
مماثل	بماثل	٢٦	٢٦
١ : ٢	١ : ٢		
نبلغ	نبلغ	٤٢	١٨
يلغ	يبلغ	٤٢	٢٤
الجزئي	الجزئي	٤٢	٢٤
١ ٢	١ ٢	٨٢	٦
٣	١	٨٢	٧
Fe = 56, Cu = 59, Ni = 59, Co = 63	Fe = 56, Cu = 59, Ni = 59, Co = 63	٩٣	٣
بذيان	بنيان	١١٧	٣
في	في	١٢٤	٢٦
بالرؤس	بالرؤوس	١٢٥	١٥
الثامية	الثانية	١٥٤	١٠
البثورات	البثورات	٢٤٥	٢
	عنوان الفصل السابع		

الخطأ	التصويب	الصفحة	المسطرة	ملاحظات
Be ²⁺ (٢)	Be ²⁺	٢٦٤	٤	الجدول (٧ - ٢)
Be ²⁺ (١)	Be ²⁺	٢٦٤	٥	
—	الحالة الذاتية : (حالة الذوات)	٣٦٩		عنوان الفصل التاسع
المثال (٩ - ٢٠)	المثال (٩١ - ١٢)	٣٥٨	١٩	
$\frac{د \text{ مس}}{د \text{ مس}} = \frac{د \text{ مس}}{د \text{ مس}}$	$\frac{د \text{ مس}}{د \text{ مس}} = \frac{د \text{ مس}}{د \text{ مس}}$	٣٥٩	٩	
$\frac{١,٥}{١,٥ + ١,٥} = \frac{١,٥}{١,٥ + ١,٥}$	$\frac{١,٥}{١,٥ + ١,٥} = \frac{١,٥}{١,٥ + ١,٥}$			
$\times ٢٢٥٨ =$	$\times ٢٢٥٨ =$	٢٥٩	١٠	
الطاقة الحركية طح	الطاقة الحركية طح	٣٧٢	١٥	
$د \text{ مس} =$	$د \text{ مس} =$	٢٩٢	٢	
الخطوة الثالث	الخطوة الثالثة	٧٧٢	١٣	الشكل (١٧ - ١١)
لو ا	لو ا	٧٨١	٢٢	
—	الالنيوم : توازن الالنيوم في كل مكان	٨٢٩	١٧	عنوان فرعي
اثلة الاوكسجين	عائلة الاوكسجين	٨٥٤	١	عنوان
سمالات	اسمالات	٨٧١	١	عنوان
حزيمات	حزيمات	٩٠٦	٧	الجدول (١٩ - ٥)
مكان در	مكان ترتيب	٩٩٧	٥	الشكل (٢ - ٥)
معالجة اقتر	معالجة اولية	٩٩٧	٦	الشكل (٢ - ٥)
تصويبات من ١٠٣٢ - ١٠٣١	تصويبات من ١٠٣٢ - ١٠٣١			

V

Valence-bond theory,	نظرية التكاثر في الربط
Valence electrons	الكثرونات التكاثر
van der Waals, J. C.,	فان دير وال، ج. س.
van der Waals' equation,	معادلة فان دير وال
constants for,	انثواب
van't Hoff J. H.	فانت هوف، ج. ه.
Vapor pressure of water,	انصاف اسخاري للماء
Vitalism,	الحياة
Volt,	فولت
Volta, Alessandro,	فولتا، اليساردو
Vulcanization,	الكبرنة

W

Water pollution,	تلوث الماء
Watson, James D.,	واتسون، جيمس
Wave equation,	معادلة موجية
Wave functions for the hydrogen	الدالة الموجة لذرة الهيدروجين
atom,	
Wave nature of electrons,	الطبيعة الموجية للإلكترونات
Wavelength,	طول الموجة
Werner, Alfred,	فونر، ألفريد
Wilkins, Maurice H. F.,	ويلكنز، موريس
Wohler, Friedrich,	فوهلر، فريدريك
Work	شغل

X

X-ray,	اشعة اكس
for crystal structure	لتحديد التركيب البلوري
determination,	

Standard state,	الحالة القياسية
Standard temperature and pressure,	درجة الحرارة والضغط القياسيين
Steel,	فولاذ
Stoichiometry	حساب كميات المواد
Sublimation,	تسامي
energy of,	صافه
Sulfuric acid,	حامض الكبريتيك
Supersaturated solutions,	محالين فوق مشبعه

T

Teflon,	تفلون
Temperature scales,	تدريج درجات الحرارة
Thermite,	وقرنايت
Thermochemistry,	كيمياء حرارية
Thiol,	تيول
Third law of thermodynamics,	لقانون الثالث للديناميكا الحرارية
Third-order reaction,	تفاعل من الترتيب الثالث
Thomson, John Joseph,	تومسون، جون جوزيف
Titration,	معايرة
Transition metals,	معادن انتقالية
electronic structure,	التركيب الالكتروني
oxidation potentials,	جهود التأكسد
Transition-state theory,	نظرية الحالة الانتقالية
Tyndall effect,	تأثير تيندال

U

Uncertainty principle,	مبدأ عدم التأكد
Unit method in calculations,	طريقة الوحدة في الحسابات

messenger RNA,	المرسلة 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,	روثرفورد، ايرست

S

Salt (NaCl),	ملح (NaCl)
Saran (polymer),	الसारان (بوليمر)
Schroedinger, Erwin	شرودنجر، ايروين
Schroedinger equation	معادلة شرودنجر
Second law of thermodynamics,	القانون الثاني للديناميكا الحرارية
Second-order reaction,	تفاعل من الدرجة الثانية
Semiconductor,	شبه موصل
Sewage treatment,	معالجة مياه المجاري
Sidgwick, Nevill Vincent,	سيدجويك، نيمبل فينسنت
Sigma (σ) bond,	رابطة سيجما (σ)
Significant figures (calculations),	ارقام معنوية (حسابات)
Silicone,	مبليكون
Smog,	ضباب دخاني
Snow, crystal structure,	اتتركيب البلوري للثلج
Solar system atom,	ذرة نظام شمسي
Solubility of gases,	ذائبة الغازات
Solubility factors,	عامل الذائبة
Solubility product constant,	ايت حاصل الذوبان
Solutions,	مالحين
Solvay process,	عملية سولفاي
Specific heat,	حرارة نوعية
Standard electrode potentials,	جهد الايكتود المعباري
Standard oxidation potentials	جدول جهد التاكسد المعباري
table,	

Positron,	موزيترون
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، وليام
Purine,	بيرين
Pyrimidine,	بيريميدين

Q

Quantum,	كم
Quantum numbers,	اعداد الكم
Quantum theory,	نظرية الكم

R

Radial probability,	الاحتمال الخطري
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 سطحية
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
ببتيدات
بيروتر، ماكس
بتروول
بفير، ويلهلم
رقم هيدروجيني
نظرية الفلوجستون
فوتون
التمثيل الضوئي
ثوابت طبيعية
رابطة باي (π)
حديد فحل
بلانك، ماكس
ثابت بلانك
روابط قطبية
بولي بيوتا ديين
بولي استر
بولي اثيلين
بوليمرات
 إضافة
 بوتاديين
 تكثيف
تعدد الصور
بولي بروبيلين
حوامض متعددة البروتونات
بولي ستايرين
بولي فاينيل كلورايد
اسمنت بورتلاند

Neutron,	نيوترون
Nitric acid,	حامض النيتريك
Nitrogen fixation,	التثبيت البيتروجيني
Nitrogen - phosphorus family,	عائلة النيتروجين - فسفور
Noble gases,	الغازات النبيلة
compounds of,	مركباتها
Nomenclature,	التسمية :
coordination compounds,	التركبات التنسيقية
inorganic compounds,	التركبات اللاعضوية
organic compounds,	التركبات العضوية
Normality,	التكافؤية ، العيارية
Nuclear atom,	ذرة نووية
Nuclear fission,	انشطار نووي
Nuclear fusion,	اندماج نووي
Nuclear reactor,	مفاعل نووي
Nucleons,	نوى كليونات
Nucleus, atomic,	النواة - اذرية
Nucleus (living cell),	النواة (حياة حية)
Nylon,	نايلون

O

Octet rule,	قاعدة اصبوحة الثمان
Odd molecules,	جزيئات فردية
Olefins,	وليفينات
Onsager's conductance theory,	نظرية انسابجر للموصلة
Orbital,	فلك
Organelle,	جسم منضوي
Orlon,	اورلون
Osmosis and osmotic pressure,	الارموزية والضغط الارموزي
Ostwald process,	عملية 'وستوالد
Overlap of orbitals,	تداخل الافلاك
Oxidation number,	عدد التأكسد
Oxidation-reduction,	تأكسد - اختزال
Oxyacids,	حوامض اكسجينية

Line spectra,	خطاف خطية
Logarithms,	لوغاريتمات
(See also inside back cover)	

M

Macromolecules,	الجرينات الضخمة
Mass-energy,	كتلة - طاقة
Measurement, uncertainties in,	عدم التأكد في القياسات
Mechanism of reaction,	ميكانيكية التفاعل
Mendeleev, Dimitri Ivanovich,	ميدفيييف، ديمتري، - بختومس
Metallurgy,	التعدين:
aluminum,	الومنيوم
iron,	حديد
Metals:	المعادن:
band model,	النموذج الشريطي
free electron gas model,	نموذج الإلكترون الحر الغازي
structure and bonding,	التركيب والربط
Metric system,	النظام المتري
Meyer, Julius Lothar,	ماير، جولوبوس، أوتو
Micelle,	أيون غروي
Mitochondria,	الميتوكوندريا
Mixture,	مخلوط
Molality,	التركيز المولي المبراسي (في لتر ماء)
Molarity,	التركيز المولي المبراسي (في لتر محلول) - قياسية
Mole,	مول
Mole fraction,	كسر مولي
Molecular-orbital (MO) theory,	نظرية المدار الجزيئي
Molecularity,	نظرية المدار الجزيئي
Molecule,	جزيء
Multiple covalent bond,	رابطة تساهمية متعددة

N

Nernst equation,	معادلة نيرنست

J

Joliot, Frederic,

جوليوت : فريدريك

Joliot, Irene,

جوليوت : ايرين

K

Kekule, Friedrich August,

كيكولي ، فريدريك أوغست

Kendrew, John C.,

كندرو ، جون

Ketone.

كيتون

Kinetic energy,

طاقة حركية

Kinetic theory of gases,

النظرية الحركية للغازات

Kohlrausch, Friedrich,

كوهاراوش ، فريدريك

Kossel, Walter,

كوسل ، ولتر

L

Langmuir, Irving,

لانجموير ، ايرفينج

Lanhanides,

اللانثانيدات

contraction,

تقلص

Lavoisier, Antoine,

لافوازييه ، انتوان

Law of conservation of mass,

قانون حفظ الطاقة

Law of Dulong and Petit,

قانون ديولونج وبتي

Law of mass action,

قانون فعل الكتلة

Law of multiple proportions,

قانون النسب المتضاعفة

Lead storage battery,

مرآة زجاج

Leveling effect,

ظاهرة التماثل

Lewis, G. N.,

لويس ، ج. ن.

acid-base theory,

نظرية الحمض - القواعد

Ligand,

متصلة

Lime

جير

Heat capacity,	سعة حرارية
Heme,	هم
Henry's law,	قانون هنري
Hess's law,	قانون هيس
Hund's rule,	قاعدة هوند
Hybrid orbitals,	اغلاق مهجنة
sp, linear,	sp خطي
sp ² , trigonal,	sp ² مثلثي
sp ³ , tetrahedral,	sp ³ رباعي
Hybridization,	التنجيب
Hydrogen	هيدروجين
Hydrogen bond,	رابطة هيدروجينية
Hydrogen peroxide,	فوق أكسيد الهيدروجين
Hydrolysis of salts,	تفكك الاملاح

I

Ice, crystal structure,	التلج ، تركيب 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 - قاعدية ،
Insecticide,	مبيد حشرات
Internal energy,	طاقة داخلية
Ion exchange,	سائل ايوني
Ionic bond,	رابطة ايونية
Ionic radius,	نصف قطر ايوني
Ionization constant,	ثابت ايتاني
Ionization potential,	جهد ايتاني
Isomer,	متساوي
geometric,	هندسي
optical,	ضوئي

G

Galvani, Luigi,	جالفاني، لويجي
Gamma (Y), ray	اشعة جاما
Gas constant,	ثابت الغاز
Gay-Lussac, Joseph Louis	جي لوبك، جوزيف لوس
gas law,	قانون الغازات
law of combining volumes,	قانون الحجوم للغازات
Geiger, Hans,	جيجر، هانس
Geiger-Muller counter,	عداد جيجر مولر
Genetic code,	شفره وراثيه
Glass,	زجاج
Glycolysis,	تحويل جلايكولي
Goodyear, Charles,	جوديير، تشارلز
Gouy balance,	ميزان غوي
Graham's law,	قانون غراهام
Gram atomic weight,	وزن ذري غرامي
Gram molecular weight,	وزن جزيئي غرامي
Graphite structure,	تركيب الجرافيت
Grotthuss conductance mechanism,	ميكانيكية التوصيل لجروتوس
Gutta-percha,	جوتا - بيرشا

H

Haber process,	عملية هابر
Half-life,	فترة نصف الحياه
Hall-Heroult process,	عملية هول - هيرولت
Halogens,	هالوجينات
Hardwater,	ماء عسر
Haüy, René,	هوي، رينيه
Heat,	حرارة

Electronegativity,	خاصية اجتذاب الإلكترونات
Electrophoretic effect,	ظاهرة الامتزاز
Electrovalent Bond,	رابطة التكاثر الكهربي
Element,	عنصر
Enthalpy,	محتوى حراري
Entropy,	تصور حراري (الانتروبيا)
absoluto,	مطلق
Enzyme catalysis,	الحفز الانزيمي
Equivalent weight,	الوزن المكافئ
Esters.	الاسترات
Ether,	اثير

F

Faraday, Michael,	فرادي - مايكل
Faraday's laws,	قانون فرادي
Fats,	الدهون
Fermentation,	تخمير
First law of thermodynamics,	القانون الاول للديناميكا الحرارية
First-order reaction,	تفاعل من الدرجة الاولى
Fluoresence,	تفلور
Formula,	صفة
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

Cune, Pierre,	كوربي، بيير
Cycloalkane,	الهكانات حلقية
Cytochrome,	ساينوكروم

D

Dacron,	داكرون
Dalton, John:	دالتون: جون.
atomic theory,	النظرية الذرية
law of partial pressures,	قانون الضغط الجزئية
Davy, Sir Humphrey,	ديفي، - سير همفري
DDT,	د. د. ت.
de Broglie, Louis,	دبي بروجلي، لويس
Debye-Huckel theory,	نصريه ديباي - هوكل
Deoxyribonucleic acid (DNA),	حمض ديوكي ريبو نيوكليك (DNA)
Diamagnetism.	الانديا مغناطيسية
Diamond structure,	تركيب قاسي
Diborane, B H :	ثنائي بوران
Diffraction,	حيود
Dipole,	ثنائي القطب
Disulfide,	ثنائي كبريتيه
DNA,	DNA
Dobereiner's triads,	ثالثات دوبريئر
Downs cell,	خلية داوس
Dry cell,	خلية جافة

E

Electrochemistry,	الكيمياء الكهربائية
Electrolysis,	التحلل الكهربائي
Electrolyte solutions,	محاليل الكتروليتية
Electron,	إلكترون
Electron affinity,	ألفة إلكترونية
Electron delocalization,	عدم توضع الإلكترونات
Electron discovery,	اكتشاف الإلكترون

Chemical equation,	معادلة الكيمائية
Chemical potential energy,	الطاقة الكيميائية الكامنة
Chlorophyll	كلوروفيل
Chloroplast,	كلوروبلاست
Chloroprene,	كلوروبرين
Chromosomes,	كروموسومات
Coinage metals,	معادن النقود
Colligative properties, of strong electrolytes	الخواص الجمعية للمواد قوة التحلل كهربائيا
Collision theory,	نظرية الاصطدام
Colloids,	المرويات
Common ion effect,	تأثير الايون المشترك
Complex ions	لايونات المعقدة
crystal field theory,	نظرية المجال البلوري
ligand-field theory,	نظرية مجال الربط
nomenclature,	التسمية
property of color,	خاصية اللون
stereochemistry,	الكيمياء الفراغية
valence-bond theory,	نظرية الرابطة التكافؤية
Compound,	مركب
Conductance	توصيل
equivalent,	مكافئ
specific,	نوعي
Conversion factors,	عوامل التحويل
Coordinate covalent bond,	الرابطة التساهمية المتعاوية
Coordination compounds,	التركيبات المتعاوية
nomenclature,	التسمية
Coordination number,	عدد تناسق
Coordination sphere,	دائرة التناسق
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,	الشبكة البلورية
Cubic crystals,	بلورات مكعبة
Curie, Marie,	كوري، ماري

Binding energy, nuc.ear.	طاقة الرابطة النووية
Biochemical oxygen demand (BOD),	حاجه التاكسيات الحيوة 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 الرابطة
Bonding molecular orbitals.	المدارات الخواصة للرابطة
Borazole,	بورازول
Boron-aluminum family,	عائلة البورون - الالومنيوم
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,	سلسلة التفاعل 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, Stanislaw,	كانيزارو - ستانسلو
Carbohydrates,	الكاربوهيدرات
Carbon- 14 dating,	التأريخ بواسطة كربون - 14
Carbon-silicon family,	عائلة الكربون - السيليكون
Carboxylic acids,	المحامض الكاربوكسية
Catalysis,	الحفز
Cathode,	الكاثود : (قطب -)
Cathode tube,	أنبوب كاثود
Charles' law,	قانون شارل
Chelate,	كلاتر
Chemical bond, definition	الرابطة الكيميائية : تعريف

Alkanes,	الالكانات
Alkenes,	الالكينات
Alkynes,	الالكينات
Alpha amino acids	الاحماض الامينية الفا - مامدة اموتيريه
Alpha (α) ray,	اشعة افا
Aluminothemy,	الاخرال بحوي الالوميوم
Amides,	الاميدات
Amines,	الامينات
Ampere,	امبير
Amphiprotic substance,	مادة مزدوجة الاموات
Amphoteric substance,	مادة اموتيريه
Anode,	أنود، مصف
Antibonding molecular orbitals,	افلاك حزميه ضد الرست
Arithmetic, estimations in,	القديرات في الغساب
Arrhenius, Svante	أرهنوس، سافق
acid-base theory,	نظرة الاحاص والقواعد
electrolyte theory,	نظرة المواء المتحللة كهربائيا
equation for rate constants,	معادلة توات التفاعلات
Asymmetry effect,	طهره عدم التائل
Atomic bomb,	القنبلة الذرية
Atomic number,	العدد الذري
Atomic radius	نصف القطر الذري
Atomic weight	الوزن المزي
ATP	ATP
Aufbau principle,	قاعدة ارمداو
Avogadro's hypothesis,	فرضية افوهادرو
Avogadro's number,	عدد افوهادرو

B

Barometer,	باروميتر
Base,	قاعدة
Becquerel, Antoine Henri,	بيكربيل، انطوان ميري
Benzene,	بنزين
derivatives of,	مشتقاته
Berthollet, Claude Louis,	برثوليت، كلود اويس
Beta (β) ray,	اشعة بيتا

« الفهرس »

INDEX

A

Accelerator, particle	سارع اذوائى
Acetylene	لاستيلين
Acid	حاسف
Acid-base theory:	طرية الاخاص والنقواعد.
Arrhenius,	ارهنشوس
Bronsted-Lowry	برونست لاويزى
Lavoisier,	لاوارييه
Lewis,	لوىس
solvent-system,	مجموعة المذيبات
Actinides.	الاكتيدات
Adenosine triphosphate (ATP),	ثلاثى فوسفات الادينوسين
Air pollution,	تلوث الهواء
Alcohols,	الكحوليات
Aldehyde,	الالدهيدات
Alkali metals,	امعادن اقلوية
Alkaline earth metal,	امعادن الارضية القلوية