

الكيمياء العامة

الفرقة: الأولى

الشعبة: أولى اساسى علوم

المادة: كيمياء غير عضوية

القائم بالتدريس: د. هيثم فوزى عساف

الكيمياء العامة

الفصل الاول: بنية الذرة

الفصل الثاني: الروابط الكيميائية

الفصل الثالث: الغازات

الفصل الرابع: الأحماض والقواعد

الفصل الأول

بنية الذرة

1-1 تطور نموذج الذرة وبعض الحقائق التجريبية التي أدت إلى هذا التطور

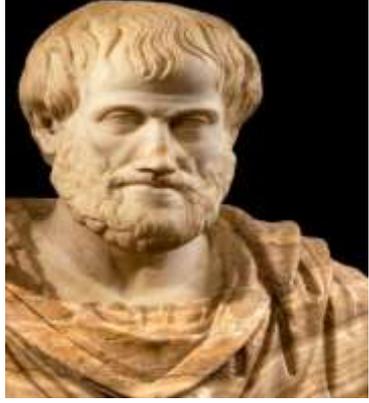
2-1 الجهود التي أدت إلى تطور نظرية بور الذرية والوصول للنظرية الحديثة

3-1 النظرية الذرية الحديثة

1-1 تطور نموذج الذرة وبعض الحقائق التجريبية التي أدت إلى هذا التطور

1-1-1 النظريات القديمة عن الذرة

منذ القدم حاول الإنسان التعرف على ماهية المادة ، وكان الفلاسفة هم أصحاب السبق في البحث والتفكير عن ماهيتها، وكانت كل محاولاتهم بالطبع مجرد تفكير عقلي بعيداً عن أي تجارب عملية. خلال هذه الفترة من العصور الإنسانية المبكرة ظهرت العديد من الأفكار والتصورات الغريبة التي كانت منبثقة من نظريتين مشهورتين في تلك الفترة، النظرية الأولى تنص على أن التقسيم المتتالي للمادة سيتصل ويستمر ولن ينتهي، بمعنى أننا لن نصل في النهاية إلى أجزاء دقيقة غير قابلة للانقسام، بينما النظرية الثانية تنص على أن التجزئة المتتالية للمادة ستؤدي في النهاية إلى الحصول على دقائق غير قابلة للانقسام تسمى الذرات.



أرسطو

في القرن الرابع قبل الميلاد قدم أرسطو مفهوما مختلفا للذرة وزعم أن كل المواد مهما اختلفت طبيعتها تتألف من أربع مكونات هي الماء والهواء والتراب والنار وتختلف نسب هذه المكونات من مادة إلى أخرى وظل هذا الاعتقاد هو السائد لمدة 2000 عام.



النار



التراب

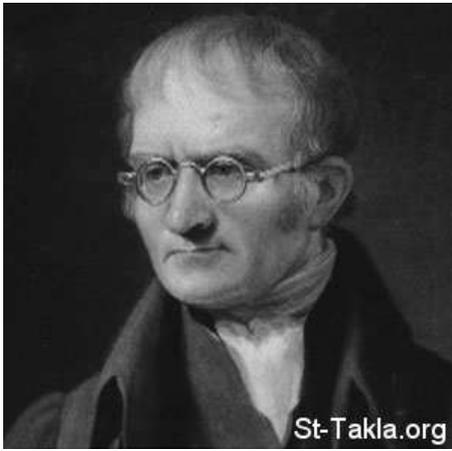


الهواء



الماء

2-1-1 نموذج دالتون (1803)



جون دالتون

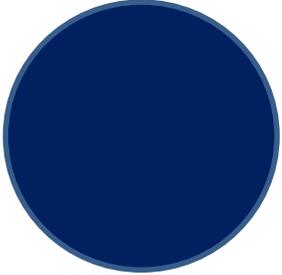
أقترح جون دالتون نظريته الذرية للمادة وقال فيها أن الذرة كرة صماء مصمتة متناهية في الصغر ذات كثافة عالية تشبه كرة البلياردو، وتتخلص فروض نموذج دالتون للذرة في الآتي:

تتكون المادة من العديد من الجسيمات الغير قابلة للتجزئة تسمى الذرات

تتميز كل ذرات العنصر الواحد بنفس الخواص (الحجم ، الشكل ، الكتلة)
وتختلف هذه الخواص باختلاف العناصر

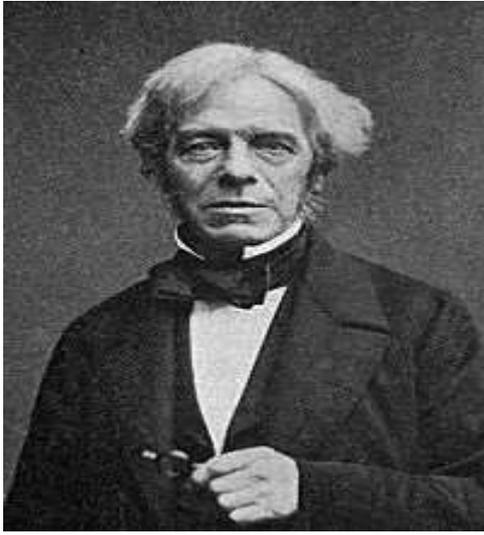
يحدث التفاعل الكيميائي عند تبديل وضعية الذرات وتحويلها من منظومة
لأخرى

أثبتت نظرية دالتون نجاحها من خلال تفسيرها لبعض الحقائق القائمة في ذلك الزمان مثل قانون بقاء الكتلة
(الذرات لا تفنى ولا تأتي من العدم) كما أنها استطاعت أيضا التنبؤ ببعض القوانين الغير مكتشفة حينها.



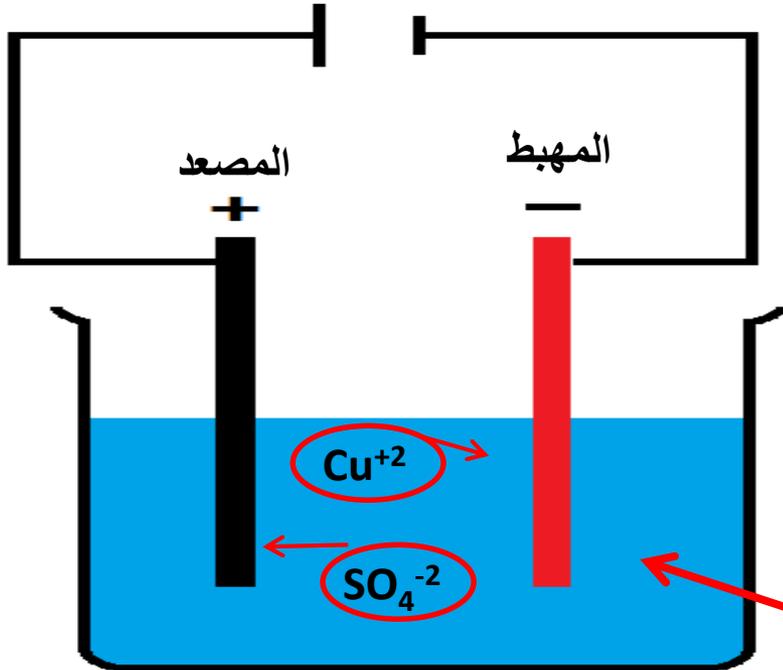
ذرة دالتون

3-1-1 تجارب التحليل الكهربى لفاراداي (1833)



مايكل فاراداي

قام فاراداي بعملية التحليل الكهربى لمركب كبريتات النحاس حيث وضع محلول كبريتات النحاس في كأس زجاجي ثم غمس به قطبين أحدهما موجب (مصعد) والآخر سالب (مهبط) فلاحظ ترسب ذرات النحاس عند المهبط واختفاء اللون الأزرق للمحلول



استنتج فاراداي أن الذرة تحتوي على شحنات كهربائية أدت إلى ترسب النحاس عند المهبط وبذلك خالف نظرية دالتون بأن الذرة كرة مصمتة حيث برهن أنها تحتوي شحنات كهربية

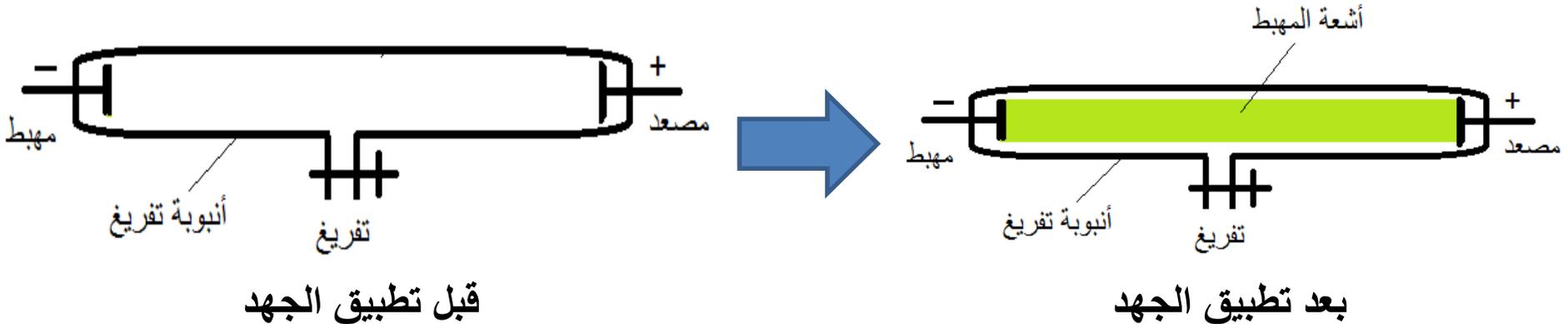
محلول كبريتات النحاس

4-1-1 تجارب التفريغ الكهربى خلال الغازات واكتشاف أشعة المهبط

لاحظ بلوكر أنه إذا تم تفريغ أنبوبة زجاجية من الغاز بحيث يصبح ضغط الغاز فيها أقل من 0.01 مم زئبق فإن الغاز يصبح موصلا للكهرباء إذا تعرض لفرق جهد مناسب. وإذا زيد فرق الجهد ليصبح 10000 فولت فإن وهجا لونه أصفر مخضر ينطلق متجها من الكاثود (المهبط) إلى الأنود (المصعد) ويسبب وميضاً لجدار أنبوبة التفريغ الزجاجية. هذا الوهج هو ما سمي بأشعة المهبط.



بلوكر



بداية من عام 1858 وحتى 1897 قام عدد من العلماء بدراسة أشعة المهبط وتلخصت نتائج دراساتهم في أن أشعة المهبط لها الخواص التالية:

(1) لا تتغير خواص أشعة المهبط بتغير الغاز المستخدم في التجربة أو بتغير المادة المصنوع منها الكاثود مما يثبت أنها تدخل في تركيب جميع المواد

(2) تتأثر بكل من المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي بطريقة تدل على أنها سالبة الشحنة

(3) تتكون من دقائق مادية صغيرة أطلق عليها اسم الإلكترونات

(4) تتحرك أشعة المهبط في اتجاه عمودي على سطح المهبط وفي خطوط مستقيمة

(5) تمتلك طاقة حركية

(6) تحدث وميضاً عند اصطدامها بجدار أنبوبة التفريغ أو عند اصطدامها بلوح من كبريتيد الخارصين

اكتشاف الجسيمات الموجبة والمتعادلة (البروتون, البوزيترون والنيوترون)

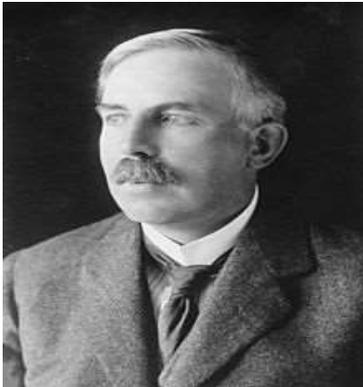
وجد أنه في حالة أنابيب التفريغ التي تم اكتشاف أشعة الكاثود بها يوجد أيضا أشعة موجبة الشحنة تتحرك في اتجاه مخالف لاتجاه الإلكترونات. أوضحت الدراسات أن هذه الأشعة الموجبة تتكون من دقائق أثقل بكثير من الإلكترونات ولها كتلة تساوى تقريبا كتلة ذرة الهيدروجين وقد أطلق عليها

اسم البروتونات



أندرسن

في عام 1932 اكتشف العالم أندرسن أن الذرة تحتوي أيضا على الكترونات موجبة الشحنة تعرف باسم **البوزيترونات** حيث أوضحت الدراسات أن **البوزيترون** له كتلة وشحنة الإلكترون إلا أن شحنته موجبة



رذرفورد

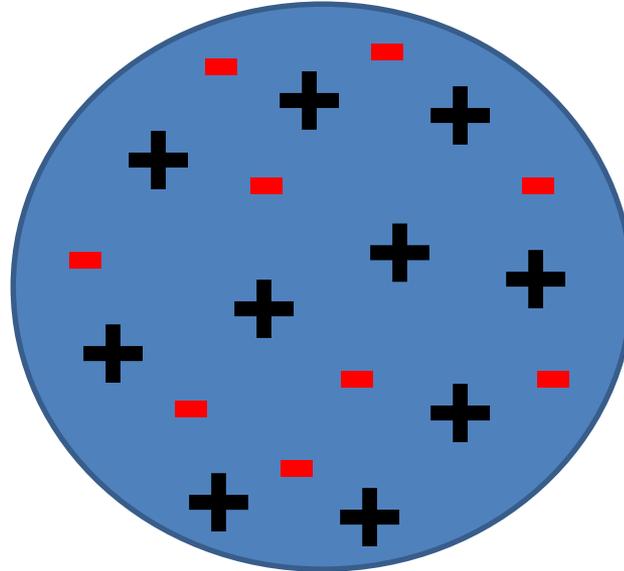
اقترح رذرفورد في عام 1920 أن الذرة تحتوي على جسيمات ليس لها شحنة كهربية ولكنها ذات كتلة تساوي تقريبا كتلة البروتون وسميت هذه الجسيمات **بالنيوترونات**

5-1-1 نموذج طومسون (1897)



طومسون

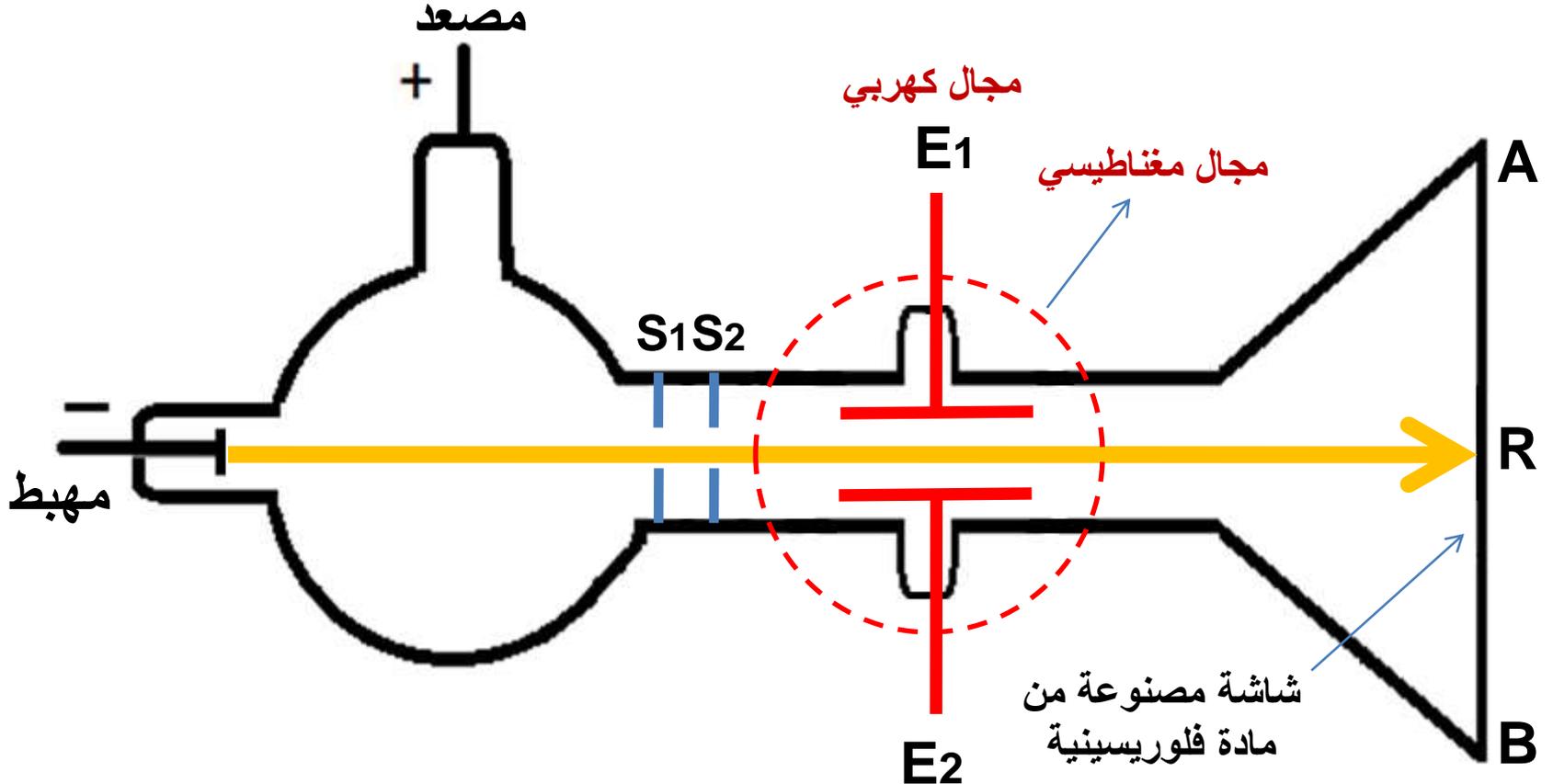
طبقاً لنموذج طومسون فإن الذرة عبارة عن جسم كروي من الكهرباء الموجبة التي تتخللها الإلكترونات السالبة كما تتخلل البذور ثمرة البرتقال بشكل يعطى نظام الكتروستاتيكي تتعادل فيه الشحنات الموجبة والسالبة مما يجعل الذرة متعادلة كهربياً.



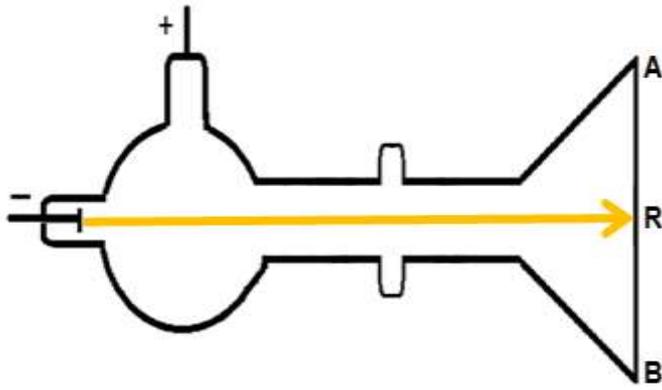
ذرة طومسون

6-1-1 تجربة طومسون لحساب النسبة بين شحنة الإلكترون وكتلته (e/m)

قام طومسون بعمل تجربة لحساب النسبة بين شحنة الإلكترون وكتلته (e/m) عن طريق تعريض شعاع دقيق من أشعة المهبط داخل أنبوبة تفريغ لتأثير مجالين متعامدين أحدهما كهربائي والآخر مغناطيسي

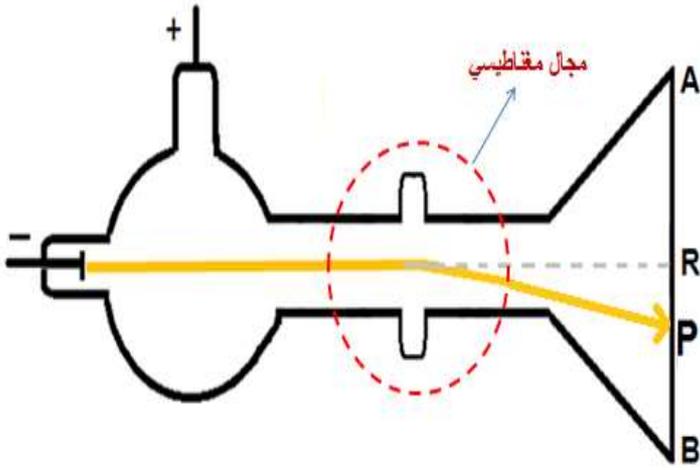


الحالة الأولى: عدم تطبيق أي من المجالين



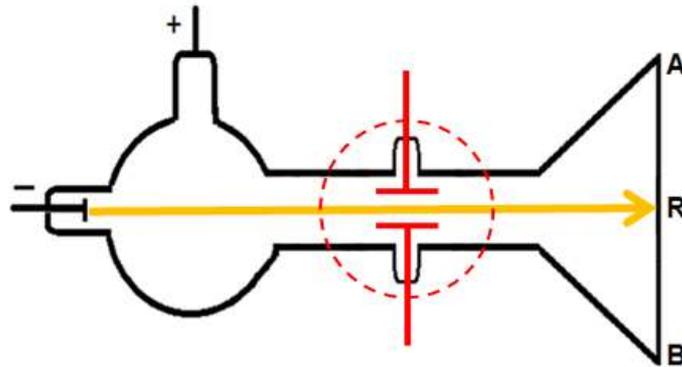
في هذه الحالة لن يحدث أي انحراف في مسار الشعاع الإلكتروني وسوف يصطدم بالشاشة عند النقطة (R)

الحالة الثانية: تطبيق المجال المغناطيسي فقط



في هذه الحالة فإن الشعاع الإلكتروني سوف يظل متحركا في خط مستقيم حتى دخوله دائرة تأثير المجال المغناطيسي حيث تتحول حركة الشعاع إلى حركة دائرية حتى يخرج من دائرة تأثير المجال المغناطيسي حيث يعود للحركة المستقيمة ويصطدم بالشاشة عند النقطة (P).

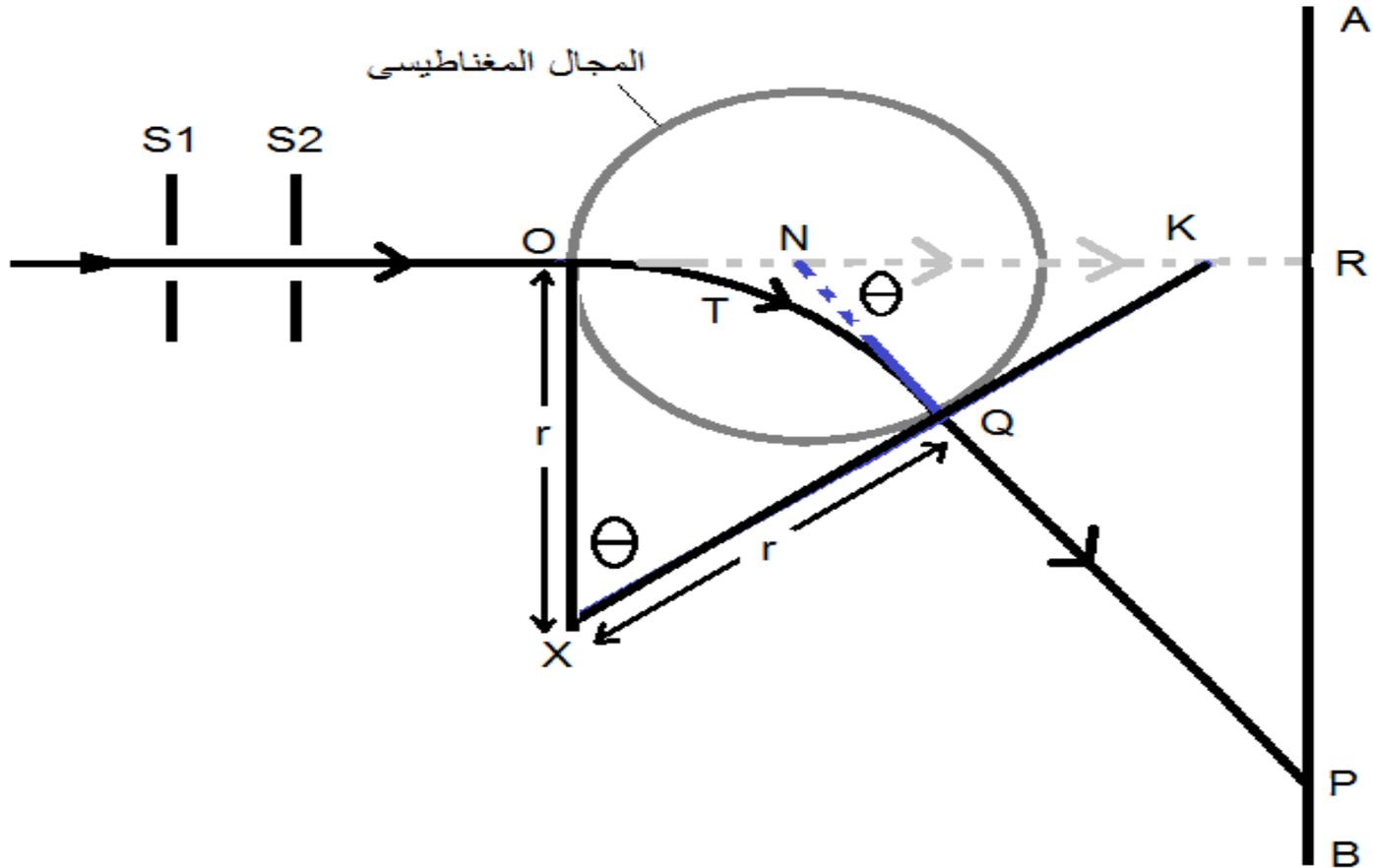
الحالة الثالثة: تطبيق كل من المجالين بحيث يتساويان في القوة



في هذه الحالة لن يحدث انحراف في مسار الشعاع الإلكتروني وسوف يعود ليصطدم بالشاشة عند النقطة (R)

الحالة الثانية: تطبيق المجال المغناطيسي فقط

يتحرك الشعاع في خط مستقيم حتى دخوله دائرة تأثير المجال المغناطيسي حيث تتحول حركة الشعاع إلى حركة دائرية حتى يخرج من دائرة تأثير المجال المغناطيسي حيث يعود للحركة المستقيمة ويصطدم بالشاشة عند النقطة (P).



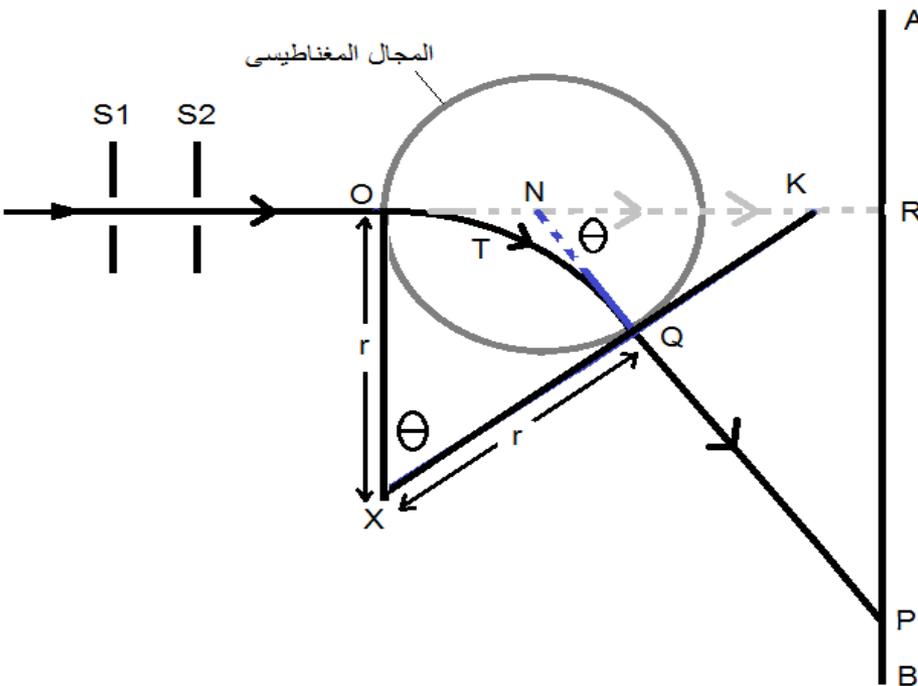
أثناء الحركة الدائرية للالكترونات داخل المجال المغناطيسي يكون كل إلكترون واقعا تحت تأثير قوتين متساويتين في القوة ومتضادتين في الاتجاه هما قوة الطرد المركزي (μ^2/r) وهي تدفع للخارج وقوة المجال المغناطيسي (Heu) وهي تجذب للداخل.

[e] هي شحنة الإلكترون ---- (m) هي كتلة الإلكترون ---- (u) هي سرعة الإلكترون
---(H) هي قوة المجال المغناطيسي ---- (r) هي نصف قطر المسار الدائري للإلكترون]

قوة الطرد المركزي = قوة المجال المغناطيسي

$$Heu = \mu^2/r \quad \longrightarrow \quad Heur = \mu^2 \quad \longrightarrow \quad e/m = u^2/Hur$$

$$e/m = u/Hr \quad (1)$$



في المثلثين (KQN) و (KOX) نجد أن الزاوية (OKX) مشتركة وكل من الزاويتين (KOX) و (KQN) عبارة عن زاوية قائمة, لذا فإن قياس الزاوية (KNQ) يساوى قياس الزاوية (KXO) ولذلك نرسم للزاويتين بالرمز θ

$$\tan\theta = OK/OX = RP/NR \quad \text{i.e.} \quad OK/OX = RP/NR$$

وحيث أن طول الضلع (OX) يساوى (r) وكذلك طول الضلع (OK) يساوى تقريبا طول القوس (OTQ) فإن:

$$OTQ / r = RP/NR \quad \text{or} \quad \boxed{r = OTQ \times (NR / RP)} \quad (2)$$

طول الضلع (RP) يمكن قياسه عمليا من الشاشة, أما طول الضلع (NR) والقوس (OTQ) فهي ثوابت في الجهاز تكون معروفة مسبقا وبذلك يتم معرفة قيمة (r) من المعادلة (2)

الحالة الثالثة: تطبيق كل من المجالين الكهربى و المغناطيسى بحيث يكونان متساويين فى القوة

فى هذه الحالة لن يحدث انحراف فى مسار الشعاع الالكترونى وسوف يعود لىصطدم بالشاشة عند النقطة (R) وتكون قوة المجال المغناطيسى (Heu) والذى تدفع الالكترون لأسفل مساوية لقوة المجال الكهربى (Ve/d) الذى تدفعه لأعلى.

حيث (V) هى فرق الجهد بين قطبي المجال الكهربى (E1 و E2) و (d) هى المسافة الفاصلة بينهما

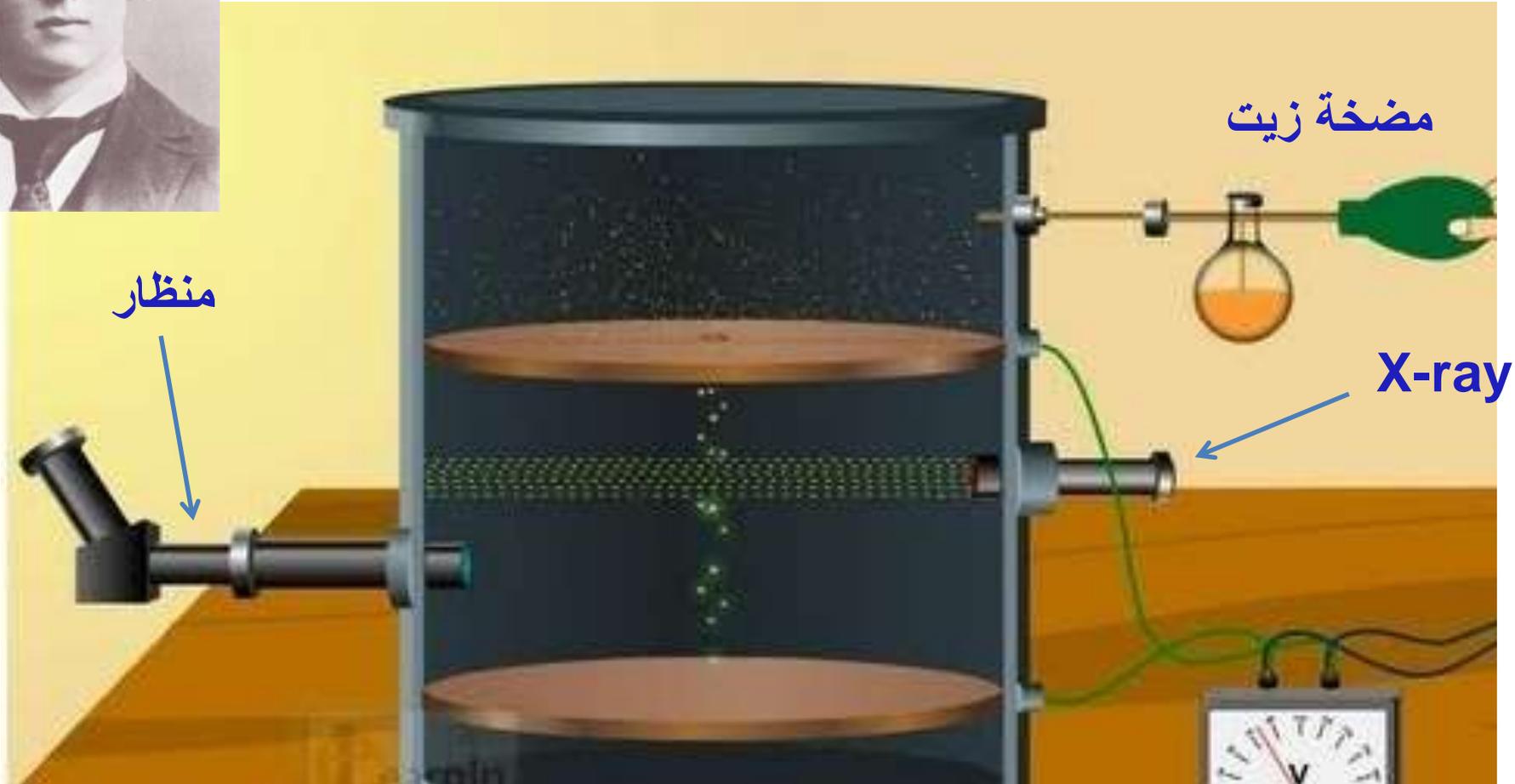
$$\text{Heu} = \text{Ve/d} \quad \text{i.e} \quad \text{Hu} = \text{V/d} \quad \longrightarrow \quad \boxed{u = \text{V/dH}} \quad (3)$$

يمكن معرفة قيمة (u) بسهولة من المعادلة (3)

بالتعويض عن قيم (r) و (u) فى المعادلة (1) تمكن طومسون من حساب (e/m) للالكترون ووجد أنها تساوى تقريبا (1.76 x 10⁸) كولوم لكل جرام

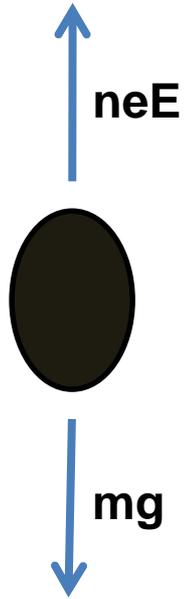
7-1-1 تجربة ميليكان لحساب شحنة الإلكترون (تجربة قطرة الزيت)

في عام 1909 قام العالم ميليكان بإجراء تجربته المشهورة لحساب شحنة الإلكترون.



عند سقوط قطرة الزيت في الفضاء المتأين بين اللوحين (A) و (B) فإنها سوف تتحمل بالشحنة الكهربائية

في حالة عدم تطبيق المجال الكهربائي فان سرعة قطرة الزيت لأسفل (U_d) تتناسب مع القوة (mg) التي تؤثر لأسفل حيث (m) هي كتلة قطرة الزيت و (g) هي عجلة الجاذبية الأرضية



$$U_d \propto mg \quad (4)$$

في حالة تطبيق المجال الكهربائي فان هناك قوتين تؤثران على قطرة الزيت, الأولى لأسفل وهي (mg) والثانية لأعلى وهي (neE) حيث (e) هي شحنة الإلكترون و (E) هي شدة المجال الكهربائي و (n) هي عدد الالكترونات الملتصقة بقطرة الزيت

إذا افترضنا أن شدة المجال الكهربائي كبيرة بحيث تتحرك القطرة لأعلى ($mg < neE$) فإن سرعة حركة قطرة الزيت لأعلى (U_u) تتناسب مع الفرق بين القوتين.

$$U_u \propto (neE - mg) \quad (5)$$

$$U_d / U_u = mg / (neE - mg) \quad (6)$$

من 4 و 5 نجد أن

وهذه المعادلة يمكن إعادة ترتيبها لتصبح في الصورة التالية

$$ne = (mg/E) \times (1 + (u_u / u_d)) \quad (7)$$

(g) و (E) معلومة أما (u_d) و (u_u) فيتم حسابها عمليا باستخدام التلسكوب وبالتالي لمعرفة قيمة (ne) من المعادلة (7) فإننا نحتاج لمعرفة وزن قطرة الزيت (m)

طبقا لقانون ستوكس فان سرعة سقوط قطرة كروية (U_d) ذات نصف قطر (r) وكثافة (d) تحت تأثير الجاذبية الأرضية (g) خلال غاز كثافته (S) تعطى بالمعادلة:

$$U_d = 2gr^2d/9S \quad (8)$$

في حالة تجربة قطرة الزيت فان سرعة سقوط قطرة الزيت تعرف بالتلسكوب كما قلنا سابقا ولذلك فانه بمعرفة كثافة الزيت و لزوجة الهواء يمكننا حساب نصف قطر قطرة الزيت من المعادلة (8).

$$m = (4/3) \pi r^3 d \quad (9) \quad \text{ويكون حساب وزن قطرة الزيت طبقا للمعادلة التالية:}$$

$$U_d / U_u = mg / (neE - mg) \quad \Rightarrow \quad \frac{U_d}{U_u} = \frac{mg}{neE - mg}$$

$$U_d neE - U_d mg = U_u mg \quad \Rightarrow \quad U_d neE = U_d mg + U_u mg$$

$$U_d neE = mg (U_d + U_u) \quad \Rightarrow \quad ne = \frac{mg (U_d + U_u)}{U_d E}$$

$$ne = \frac{mg}{E} \times \frac{(U_d + U_u)}{U_d} \Rightarrow \frac{U_d}{U_d} + \frac{U_u}{U_d} = 1 + \frac{U_u}{U_d}$$

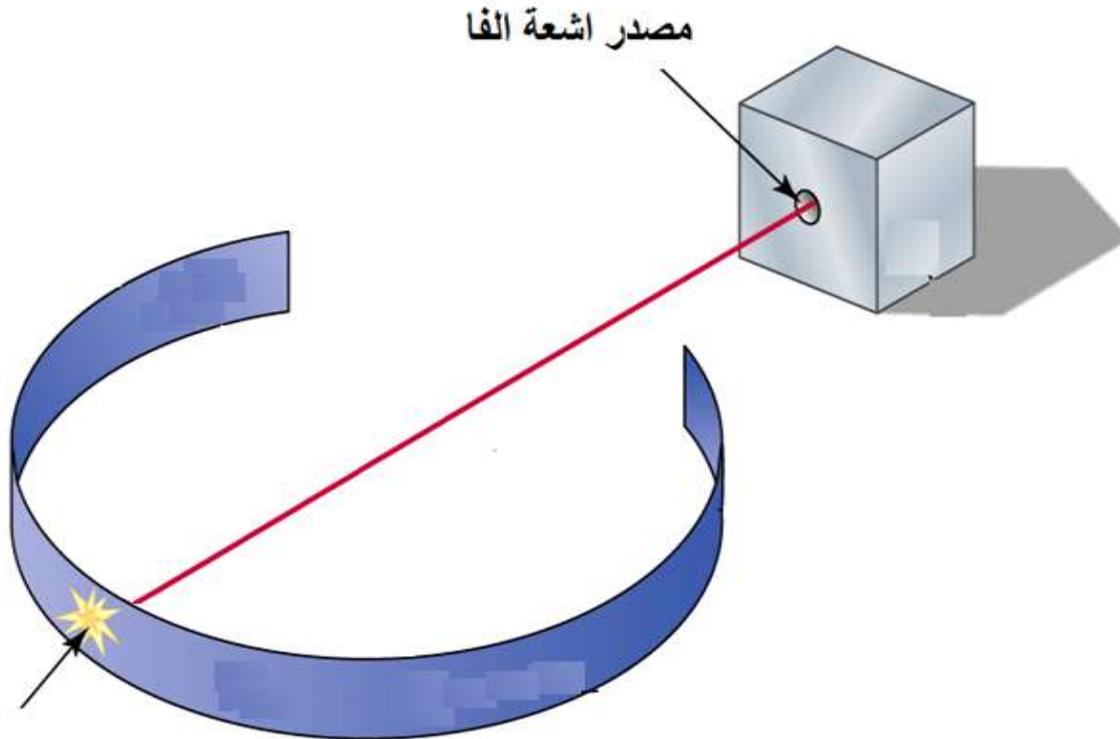
$$ne = \frac{mg}{E} \left(1 + \frac{U_u}{U_d} \right)$$

بالتعويض من المعادلة (9) فى المعادلة (7) فان مليكان تمكن من حساب (ne) للإلكترون,
وبإعادة التجربة عدة مرات والحصول على قيم مختلفة ل (ne) بسبب اختلاف قيمة (n)
فى كل مرة فان مليكان تمكن من حساب قيمة (e) للإلكترون حيث وجد أن قيم (ne) التى
حصل عليها عبارة عن مضاعفات لقيمة ثابتة هي قيمة (e) وقد وجد أنها تساوى
 (1.602×10^{-19}) كولوم

بعد معرفة كل من (e/m) و (e) للإلكترون فإنه أصبح من السهل حساب كتلة الإلكترون
حيث أنها تساوى تقريبا (9.1 x 10⁻²⁸) جرام

8-1-1 تجربة رذرفورد ونموذجه الذري

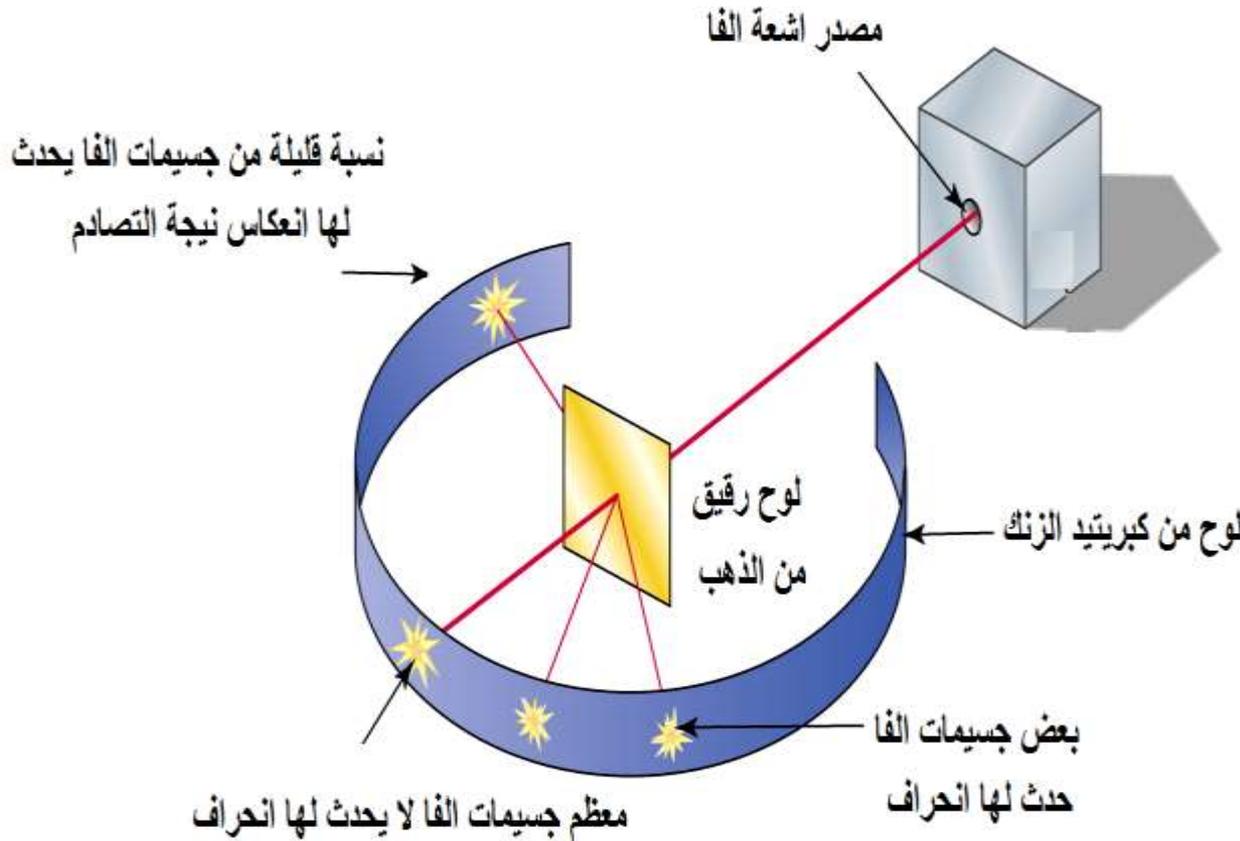
سمح رذرفورد لجسيمات ألفا أن تصطدم بلوح معدني مبطن بمادة كبريتيد الخارصين بدون وجود أي عوائق (حيث أن جسيمات ألفا يمكن اعتبارها ذرات هليوم فقدت إلكترونين ولذا فإن جسيمات ألفا تحمل شحنتين موجبتين)



قام رذرفورد بتحديد عدد
ومكان جسيمات ألفا عن
طريق الومضات التي
تظهر على جدار اللوح
المعدني

أعاد رذرفورد التجربة ولكن بعد وضع صفيحة من الذهب بحيث تعترض أشعة ألفا

ظهر أثر معظم جسيمات ألفا في نفس المكان الأول الذي ظهرت فيه قبل وضع صفيحة الذهب مما يدل على أن معظم جسيمات ألفا مرت من شريحة الذهب دون أن تتأثر طاقتها الحركية



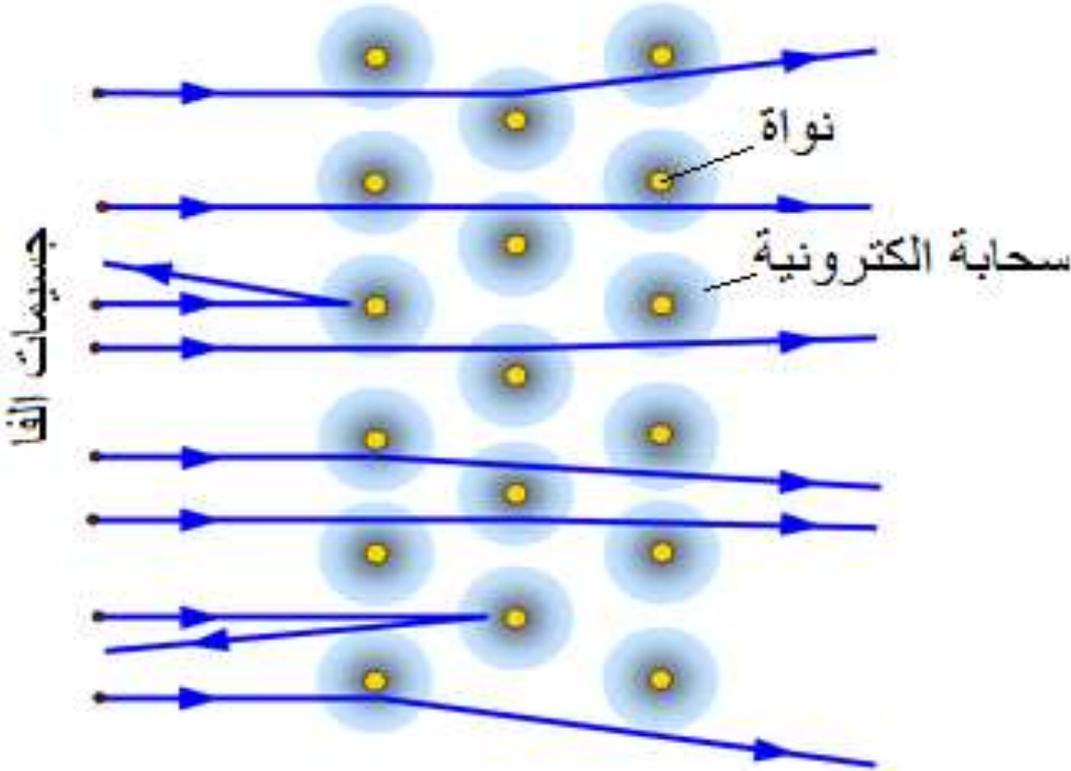
نسبة قليلة من جسيمات ألفا لم تنفذ وارتدت في عكس مسارها وظهرت ومضات على الجانب الآخر من اللوح

ظهرت بعض الومضات على جانبي الموقع الأول

الاستنتاجات التي توصل إليها رذرفورد

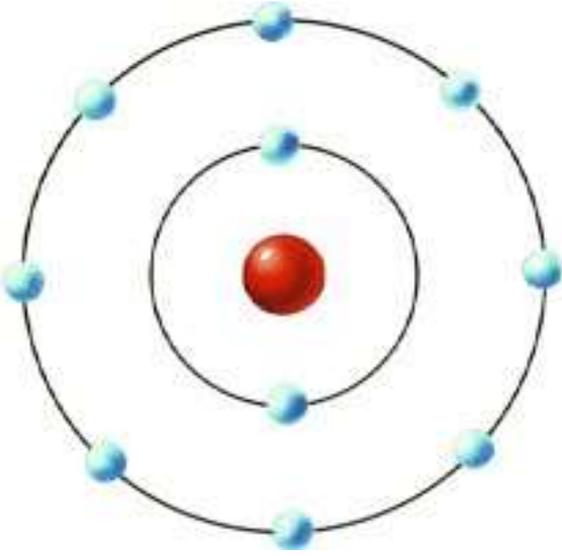
عدم انحراف أغلب الجسيمات دليل على وجود فراغ كبير في الذرة

انحراف بعض جسيمات ألفا انحرافا بسيطا يدل على احتواء الذرة على بعض الجسيمات الثقيلة والمشحونة بشحنات موجبة وأن جسيمات ألفا تكون قد اقتربت منها مما تسبب في تنافر بسيط معها وبالتالي كان سببا في ذلك الانحراف



الانحراف الكبير الذي عانته القلة البسيطة من جسيمات ألفا سببه تمركز الجسيمات الموجبة الشحنة بالذرة في وسطها مما سبب الانحراف الكلي لجسيمات ألفا المصطدمة بمركز النواة

نموذج رذرفورد



ذرة رذرفورد

في ضوء نتائج دراسته لتشتت أشعة ألفا تمكن رذرفورد من وضع نموذج ذري أكثر تطوراً وعمقا من سابقه, حيث اقترح التالي:

الذرة فراغ هائل تتوسطه نواة مركزية تدور حولها وبعيدا عنها بمسافات كبيرة الكتلونات سالبة الشحنة

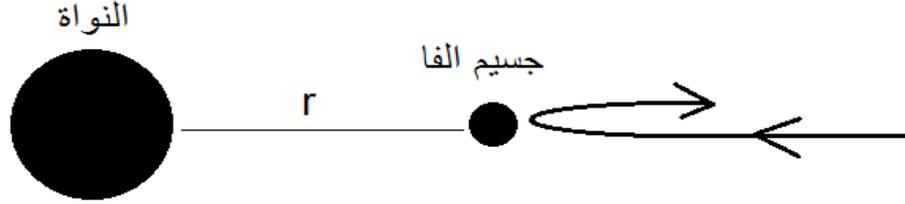
تتركز كتلة الذرة في النواة التي تحتوي على الشحنات الموجبة

الذرة متعادلة كهربيا لأن عدد الشحنات الموجبة في النواة يساوي عدد الشحنات السالبة التي تدور حولها

أثناء دوران الإلكترون حول النواة تنشأ قوة طرد مركزية تعادل قوة جذب النواة للإلكترون

تقدير حجم نواة الذرة

تمكن رذرفورد, بناءا على نتائج تجاربه على رقائق الذهب
وأشعة ألفا, من تقدير حجم نواة الذرة كما يلي



نفرض أن كتلة جسيم ألفا هي (m) وشحنته الموجبة ضعف قيمة شحنة الإلكترون أي $(2e)$
وسرعه (V) ونفرض أن شحنة نواة الذهب (ze) حيث (z) هي العدد الذري للذهب وهو يساوي
79 و (r) هي المسافة التي يحدث عندها تنافر يؤدي إلى انعكاس مسار جسيم ألفا بزاوية 180
درجة حيث تصبح عندها طاقة الحركة لجسيم ألفا $(1/2 mV^2)$ مساوية لقوة التنافر بين جسيم

ألفا والنواة $(2ze^2/r^2)$

$$1/2 mV^2 = 2ze^2/r^2$$

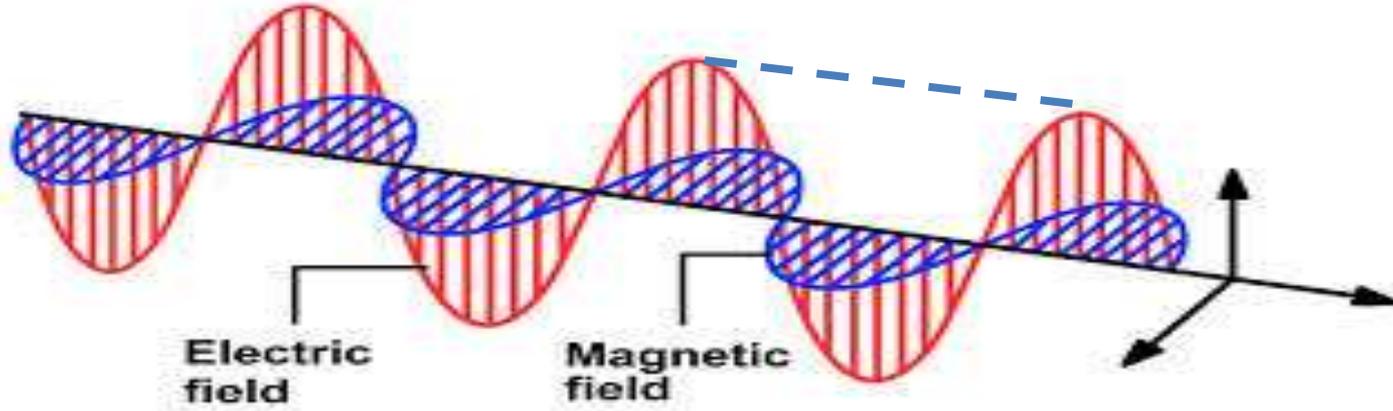
$$r^2 = 4ze^2/ mV^2$$

وقد وجد ان (r) تساوى (10^{-11}) سم, وبالتالي فان نصف قطر النواة يجب ان يكون أقل من ذلك

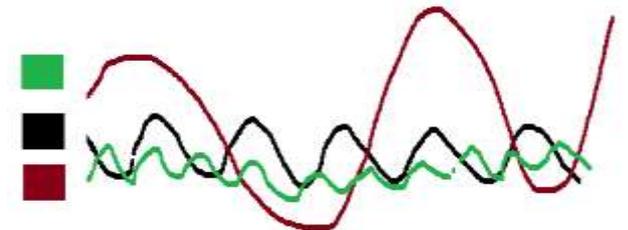
ويتراوح بين 10^{-12} و 10^{-13} سم

9-1-1 نظرية الكم والطيف الذري

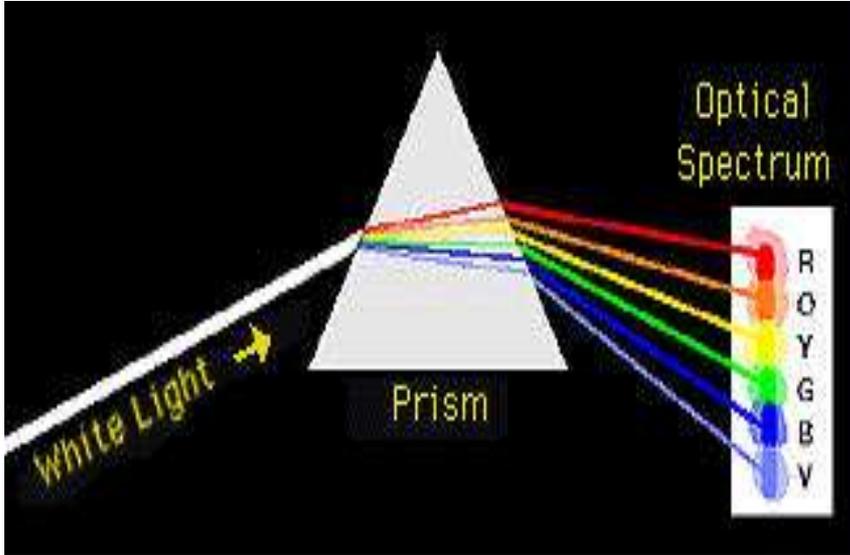
يتكون الإشعاع الكهرومغناطيسي من مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتذبذبان عموديا على اتجاه انتشار الإشعاع



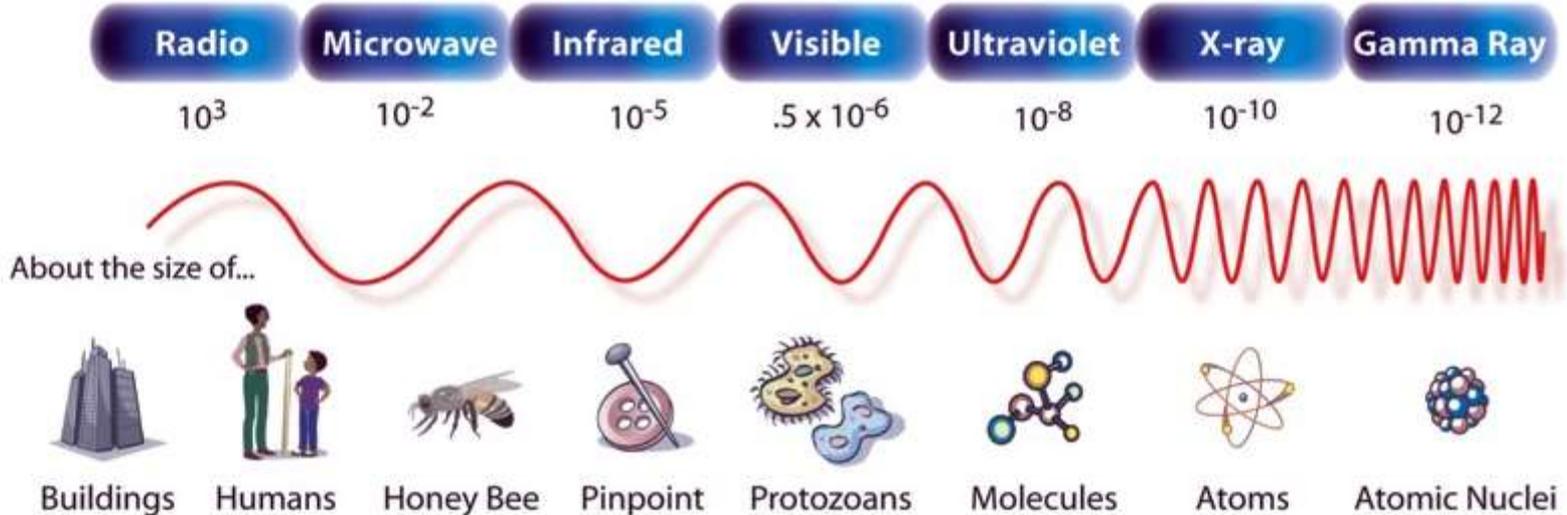
تتميز الأشعة الكهرومغناطيسية بطول موجي λ (المسافة بين قمتين متتاليتين أو قاعين متتاليتين للموجة) وتردد ν (عدد الذبذبات في الثانية الواحدة) ويكون لكل إشعاع الطول الموجي والتردد الذي يميزه يتكون الطيف الكهرومغناطيسي من حزمة من الأشعة الكهرومغناطيسية والتي يتميز كل منها بطول موجي وتردد خاص به

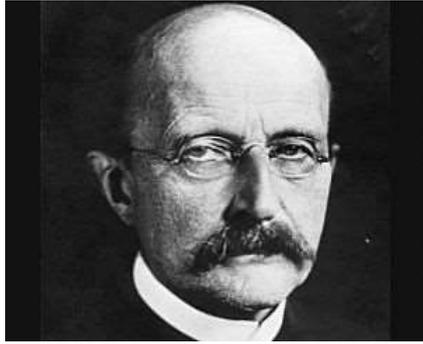


يتم تحليل الطيف الكهرومغناطيسي باستخدام المنشور أو محزوز الحيود والذي يعمل على تحليله على أساس ان لكل طول موجي زاوية انحراف معينة



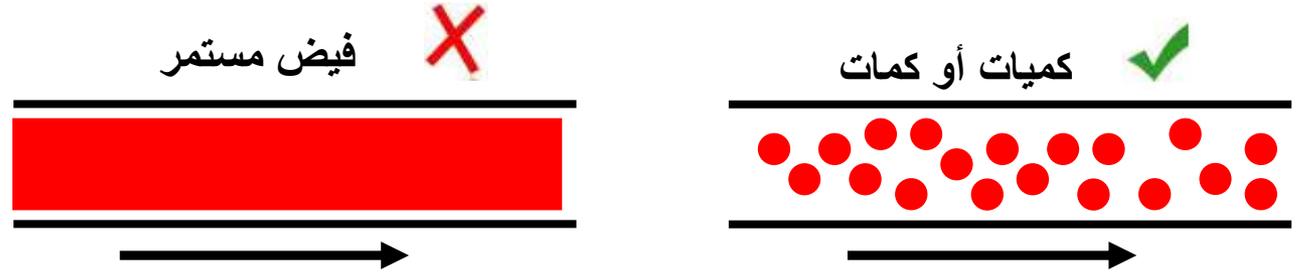
Wavelength
(meters)





ماكس بلانك

تمكن ماكس بلانك من إثبات أن الشعاع الكهرومغناطيسي ليس فيضا أو تيارا مستمرا وإنما يكون في صورة كميات يعرف كل منها باسم كوانتا أو كم الطاقة



حيث h هي ثابت بلانك و ν هي التردد

$$E = h\nu$$

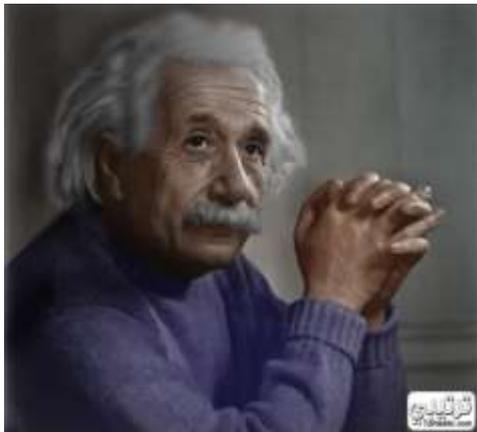
و طاقة كل كم E هي:

ثم قام أينشتين بعد ذلك بإضافة هامة جدا حيث اقترح أن الشعاع الكهرومغناطيسي يتكون من دقائق متناهية في الصغر أطلق عليها الفوتونات وأشار إلى أن طاقة كل فوتون (E) تكون كالتالي:

$$E = mc^2$$

حيث (m) هي كتلة الفوتون و (c) هي سرعة الإشعاع

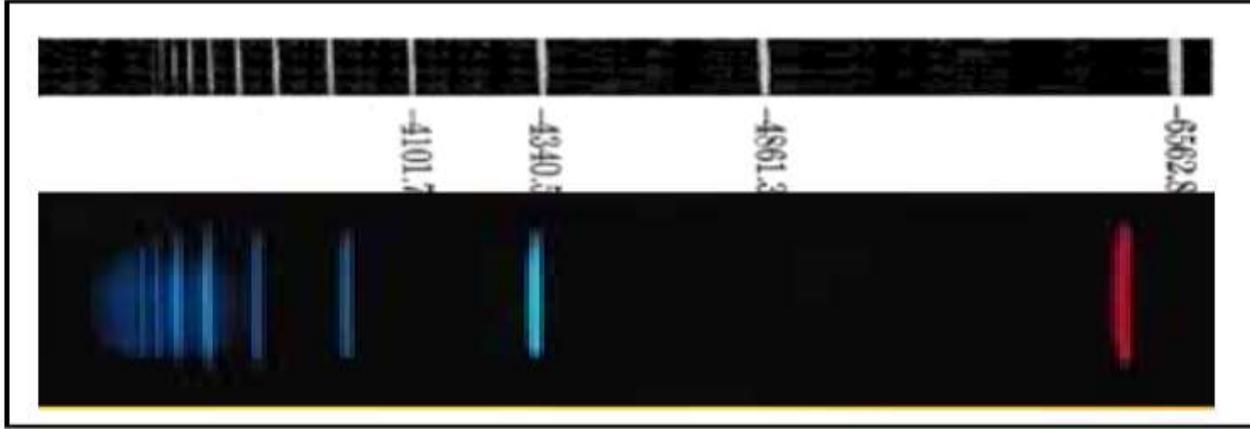
وبذلك يكون للإشعاع الكهرومغناطيسي طبيعة مزدوجة موجية وجسيمية



أينشتين

الطيف الذري

وجد أنه عند تسخين جزيئات الغاز أو ذرات العناصر فإنه ينتج إشعاع كهرومغناطيسي عند تحليله نحصل على عدد من خطوط الطيف المتوازية في مناطق مختلفة (أطوال موجية مختلفة)



الطيف الخطي لذرة الهيدروجين

ويعرف هذا الطيف بالطيف الذري الخطي وهو يختلف من عنصر لعنصر آخر ولقد لوحظ كذلك أن الذرات عديدة الإلكترونات لها أطيف أكثر تعقيدا

من الدراسات التجريبية وجد أن هناك علاقة بين الطيف الذري للذرات المثارة وتركيبها وتركزت الدراسات النظرية على الذرات البسيطة وأهمها ذرة الهيدروجين من أجل فهم هذه العلاقة

استطاع العالم ريدبرج عمل معادلة عامة يمكن تطبيقها على ترددات خطوط الطيف المشاهد لذرة الهيدروجين

حيث R تعرف بثابت ريدبرج ويساوى 109678 سم⁻¹

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad \text{و}$$

بوضع قيم صحيحة مناسبة لكل من n_2 ، n_1 يمكن حساب الترددات التي توافق ترددات خطوط الطيف

المختلفة الخاصة بذرة الهيدروجين

The hydrogen series

Names	Wavelength Ranges	Formulas	
Lyman	Ultraviolet	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 2, 3, 4, \dots$
Balmer	Near ultraviolet and visible	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 3, 4, 5, \dots$
Paschen	Infrared	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 4, 5, 6, \dots$
Brackett	Infrared	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 5, 6, 7, \dots$
Pfund	Infrared	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6, 7, \dots$

1-1-10 نموذج بور



بوهر

وجد بور أن هناك تعارض بين رؤية رذرفورد للذرة وبين النظرية الكهرومغناطيسية لماكسويل والتي تقول بأن الجسم المشحون يفقد جزء من طاقته تدريجياً أثناء حركته، وهذا يعني أن الإلكترونات سوف تقترب من النواة حتى تسقط فيها وتختفي المادة وهذا غير منطقي بالمرّة

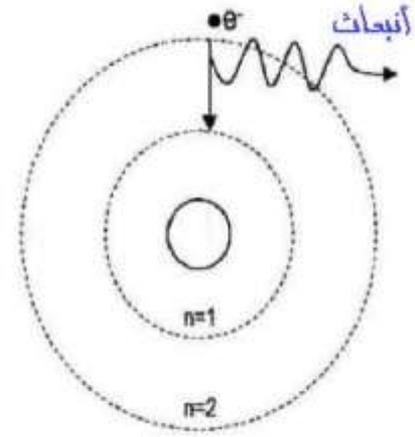
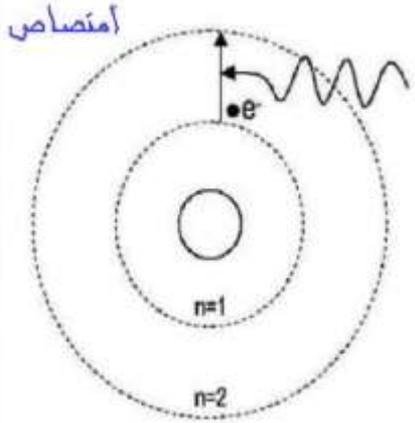
قام بور بوضع تصوره للذرة بعد أن قام بالتوفيق بين فروض رذرفورد و النظرية الكهرومغناطيسية حيث استخدم فروض رذرفورد وأضاف عليها الآتي:

● يدور الإلكترون حول النواة في عدد محدد من مستويات الطاقة الثابتة والمحددة دون أن يفقد أو يكتسب طاقة في الحالة العادية للذرة

● لكل إلكترون أثناء دورانه حول النواة طاقة معينة تتوقف على بعد مستوى الطاقة الذي يدور فيه عن النواة حيث تتزايد طاقة المستوى بزيادة نصف قطره

● أكبر عدد لمستويات الطاقة في الحالة العادية للذرة سبعة مستويات يعبر عن طاقة كل مستوى بعدد صحيح يسمى عدد الكم الرئيسي.

● في الحالة المستقرة للذرة يدور الإلكترون في مستوى الطاقة المناسب لطاقته وعند إثارة الذرة (إكساب الذرة طاقة سواء بالتسخين أو بالتفريغ الكهربائي) يقفز الإلكترون مؤقتا من مستوى طاقته إلى مستوى طاقة أعلى (يتوقف على مقدار الكم المكتسب من الطاقة)



بعد وقت قصير جدا يفقد الإلكترون نفس الكم الذي اكتسبه من الطاقة وتتحول الذرة تلقائيا من حالة الإثارة إلى الحالة الأرضية المستقرة (يعود الإلكترون من المستوى الأعلى إلى مستواه الأصلي) و ينبعث هذا الكم من الطاقة في صورة إشعاع من الضوء بطول موجي وتردد محدد مما ينتج طيفا خطيا مميزا

وتكون طاقة الفوتون المنبعث على شكل طيف كهرومغناطيسي تساوي فرق الطاقة بين المستويين

$$h\nu = E_b - E_a$$

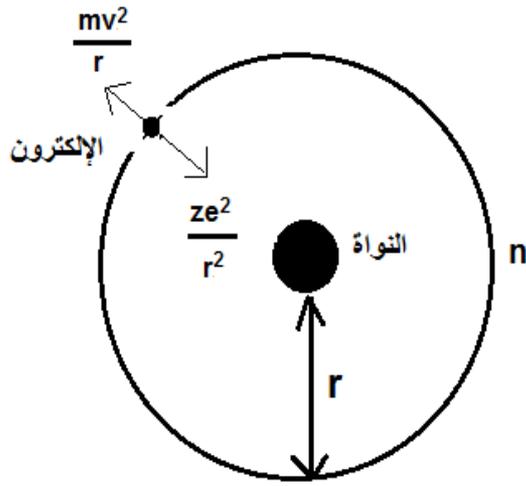
● لا ينتقل الإلكترون من مستوى إلى آخر إلا إذا كانت كمية الطاقة المكتسبة أو المفقودة مساوية لفرق الطاقة بين المستويين

● أثناء دوران الإلكترون حول النواة يكون العزم الزاوي له (mVr) مضاعفات القيمة $h/2\pi$

$$mVr = \frac{nh}{2\pi}$$

حيث (h) هي ثابت بلانك (m) هي كتلة الإلكترون (V) سرعة الإلكترون (r) هي نصف قطر المدار و (n) رقم صحيح يمثل رقم الكم الأساسي أو رقم المدار

حساب أنصاف أقطار المدارات الإلكترونية



نفرض ان كتلة الإلكترون (m) وشحنته (e) يتحرك في مدار كروي نصف قطره (r) بسرعة (v) حول نواة شحنتها (ze) أثناء دوران الإلكترون حول النواة تتعادل قوتان هما قوة الطرد المركزي (mv^2/r) وقوة التجاذب (ze^2/r^2)

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow mv^2 = \frac{Ze^2}{r} \Rightarrow (1) \quad r = \frac{Ze^2}{mv^2}$$

بالتعويض عن (r) بقيمتها من المعادلة (1) تصبح المعادلة (2) كالتالي:

$$(2) \quad mVr = \frac{nh}{2\pi}$$

طبقا لفروض بوهر السابقة

$$\frac{mVze^2}{mV^2} = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow V = \frac{2\pi ze^2}{nh} \Rightarrow (3) \quad V^2 = \frac{4\pi^2 z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4m\pi^2 z e^2}$$

بالتعويض عن (V^2) بقيمتها من المعادلة (3) في المعادلة (1) نجد أن:

حساب الطاقة الكلية للإلكترون

الطاقة الكلية للإلكترون (E) تساوي مجموع طاقتي الوضع ($-ze^2/r$) والحركة ($mv^2/2$) وتأخذ طاقة الوضع الإشارة السالبة لأنها تمثل الشغل المبذول على الإلكترون لجلبه من اللانهاية (حيث طاقة الوضع تساوي صفر) إلى مسافة (r) من النواة

$$E = \frac{-Ze^2}{r} + \frac{mv^2}{2}$$

ولكن

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{r}$$

$$E = -mv^2 + \frac{mv^2}{2} = \frac{-mv^2}{2}$$

ولكن

$$v^2 = \frac{4\pi^2 z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

$$E = \frac{-4m\pi^2 z^2 e^4}{2n^2 h^2} = \frac{-2m\pi^2 z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

من هذه المعادلة نجد أن طاقة الإلكترون تزداد كلما ابتعدنا عن النواة أي كلما زادت قيمة (n)

حساب الفروق في الطاقة بين المدارات

عندما ينتقل الإلكترون من غلاف ذو رقم كمي (n_1) إلى آخر ذو رقم كمي (n_2) فإن الفرق في الطاقة بين المستويين (ΔE) تكون كالتالي:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{-2m\pi^2 z^2 e^4}{n_2^2 h^2} - \frac{-2m\pi^2 z^2 e^4}{n_1^2 h^2}$$

$$\Delta E = \frac{-2m\pi^2 z^2 e^4}{h^2} \times \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \longrightarrow \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

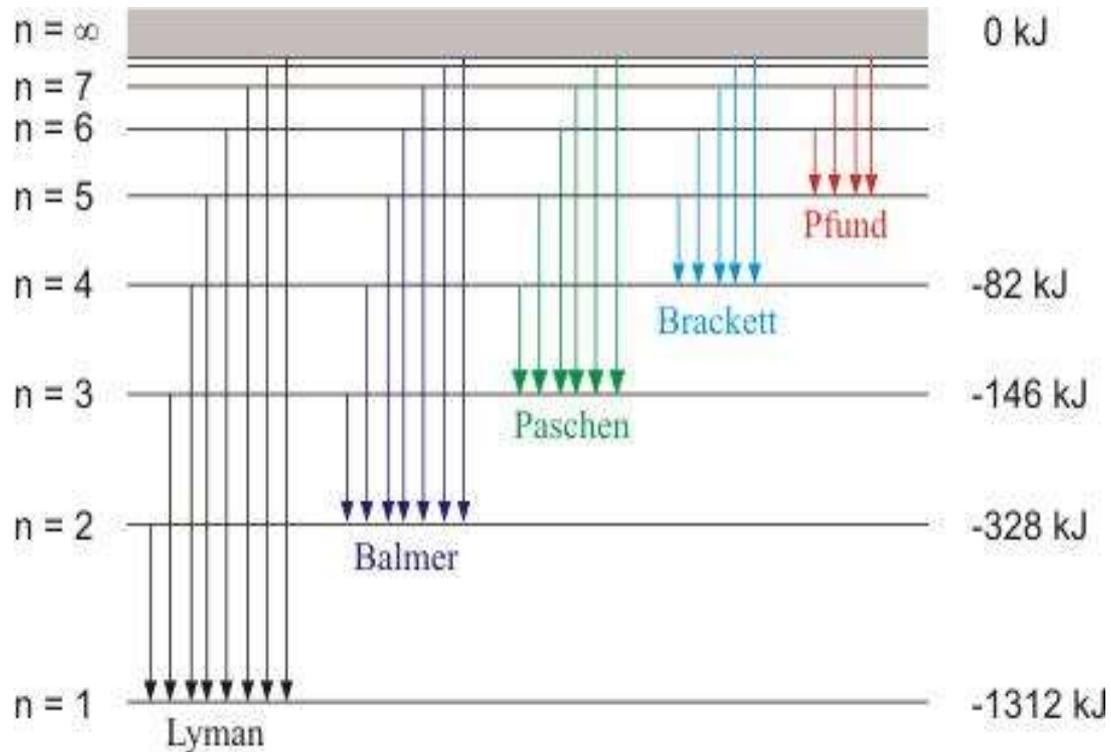
$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{-2m\pi^2 z^2 e^4}{h^2} \times \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{-2m\pi^2 z^2 e^4}{h^3 c} \times \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \longleftrightarrow = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ \u00d7}$$

هذه المعادلة تشبه معادلة رايدبرج

وعند حساب قيمة الكسر $(2\pi^2mz^2e^4/h^3c)$ وجد أنها تساوى 109678 سم⁻¹ وهى نفس قيمة ثابت رايدبرج (R) مما اعتبر نصرا كبيرا لبور

وبذلك يكون بور قد استطاع تفسير طيف ذرة الهيدروجين باستخدام هذه المعادلة, فمثلا تنشأ سلسلة ليمان عندما يقفز الإلكترون من مستويات الطاقة 2 أو 3 أو 4 أو 5 أو 6 أو 7 إلى المستوى رقم 1



تشير النظرية إلى معرفة موضع الغلاف الإلكتروني وسرعه الإلكتروني فيه بدقة وهذا غير ممكن و لا يتفق مع مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج

لم يهتم بور في دراساته بالطبيعة الموجية للإلكترون واعتبره جسيم مادي فقط وقد ثبت أن الإلكترونات تشبه الضوء في أن لها طبيعة مزدوجة (موجية وجسيمية).

استعمل بور مستويات مسطحة (أي في مستوى واحد) وهذا يعني أن ذرة الهيدروجين مسطحة وهذا عكس الحقيقة, فالذرة لها اتجاهات ثلاثة في الفراغ.

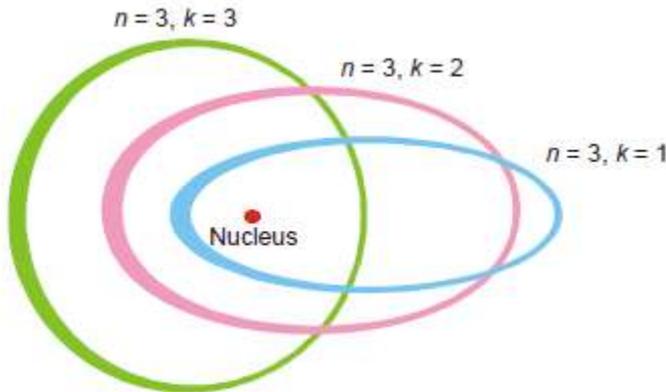
لم تنجح نظرية بور في تفسير الأطياف الأكثر تعقيدا من طيف ذرة الهيدروجين أي أطياف الذرات التي بها أكثر من إلكترون.

تعديل نظرية بور (تعديل سمر فيلد)

تبعاً لنظرية بور فإن الإلكترون عندما يسقط من طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أدنى فإنه يشع خطاً طيفياً واحداً ولكن باستخدام أجهزة طيفية ذات قدرة تحليلية كبيرة تبين أن كل خط طيفي يتكون على الأقل من خطين طيفيين لا يفصل بينهما إلا مسافة ضئيلة جداً

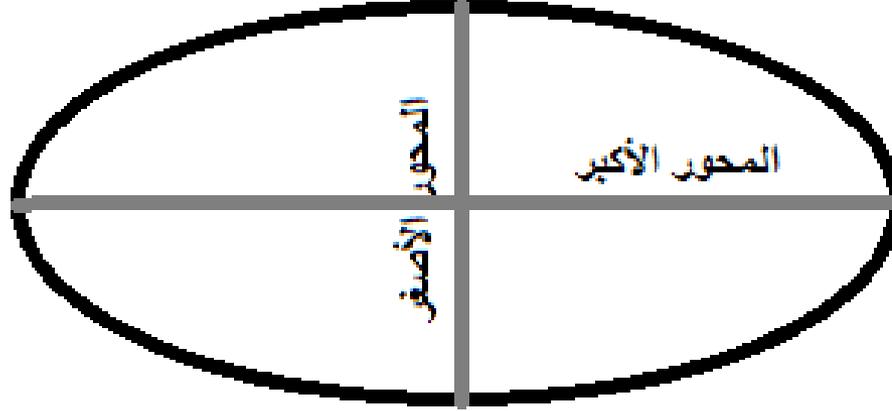
تقدم سمر فيلد بإجراء تعديل في نظرية بور مبنياً على أن كل مستوى من مستويات الطاقة التي أنتجها نموذج بور تشتمل على عدد من المستويات الفرعية يساوي رقم المستوى

المستوى الأول = 1 مستوى فرعي المستوى الثاني = 2 مستوى فرعي
المستوى الثالث = 3 مستوى فرعي المستوى الرابع = 4 مستوى فرعي



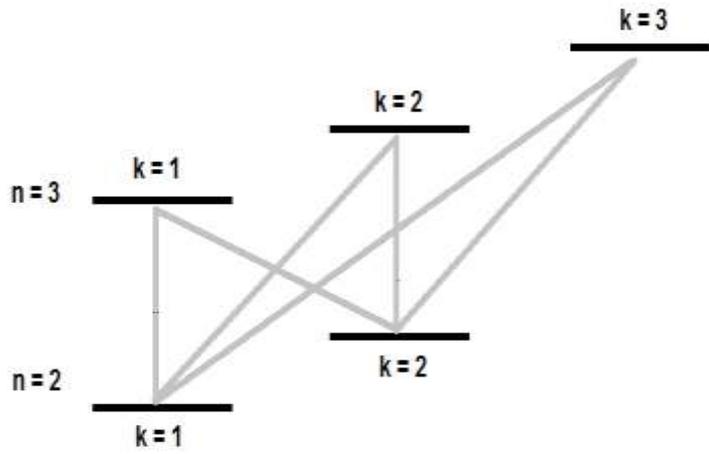
وقد أشار سمر فيلد إلى أنه لأي قيمة محددة لرقم الكم الأساسي n فإن عدد المدارات التي يتحرك فيها الإلكترون يكون واحد فقط منها دائري والباقي يكون بيضاوي

وأوضح سمر فيلد أن لكل مدار بيضاوي محورين عموديين على بعضهما البعض وهما محور كبير والآخر صغير

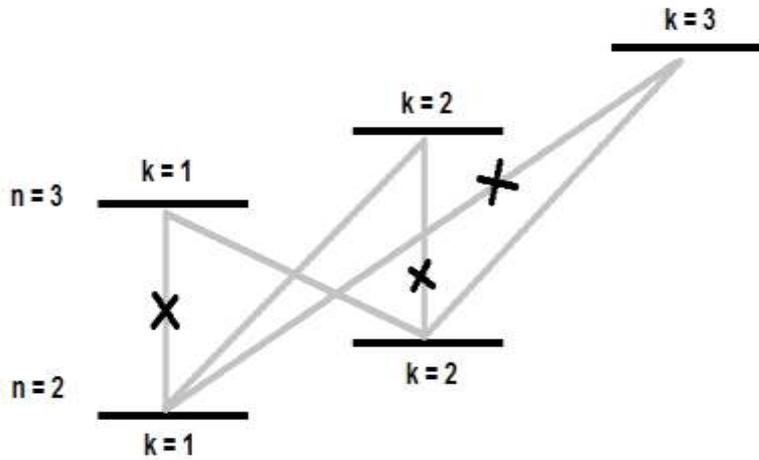


ولتحديد طاقة المدار البيضاوي أدخل عددا كميًا جديدًا يعرف بعدد الكم الأسموزي (K) وهو عبارة عن عدد صحيح يعبر عن طاقة الإلكترون في المدار البيضاوي (رقم المستوى الفرعي) ولقد وجد أن النسبة بين n و K هي النسبة بين طول المحور الأكبر وطول المحور الأصغر للمدار البيضاوي الذي يتحرك فيه الإلكترون.

$$\frac{n}{k} = \frac{\text{طول المحور الأكبر}}{\text{طول المحور الأصغر}}$$



وقد أمكن تفسير ظهور عدد من الخطوط الطيفية باستخدام عدد الكم الأسموزي, فمثلا, عند انتقال الإلكترون من الغلاف الثالث حيث ($n=3$, أي يحتوي على ثلاث مدارات فرعية) إلى الغلاف الثاني حيث ($n=2$, أي يحتوي على مدارين فرعيين) فإنه يحتمل وجود ستة انتقالات تبعا لقيم K



ولكن وجد عمليا أن عدد هذه الخطوط يكون أقل من ذلك. للحصول على توافق بين النتائج العملية والاستنتاجات النظرية افترض سمرفيد أن الانتقال من مدار فرعي خارجي إلى مدار فرعي داخلي يتم إذا كان الفرق بين أعدادها الكمية الأسموزية يساوي $1+$

وهذا معناه ان عدد الخطوط ثلاثة وليس ستة وهو ما ثبت بالتجربة

2-1 الجهود التي أدت الى تطور نظرية بور والوصول للنظرية الذرية الحديثة

1-2-1 الطبيعة الموجية للإلكترون (معادلة دي براولي)

اعتبر دي براولي أن كل جسم متحركة تصاحبه موجة (سميت بالموجة المادية أو موجة دي براولي) وتمكن دي براولي من اشتقاق معادلة يمكن منها حساب طول هذه الموجة (λ) كالتالي:

بلانك اينشتين

$$E = h\nu \longrightarrow E = mc^2 \longrightarrow$$

دي براولي

لذلك يكون

$$mc^2 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \longrightarrow mc = \frac{h}{\lambda} \longrightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{mc}}$$

اعتبر دي براولي أن هذه العلاقة تصلح لكل الأجسام المتحركة وليس الفوتونات فقط واستنتج منها أن هناك علاقة عكسية بين الموجة المصاحبة للجسم وكمية تحركه (كمية التحرك = الكتلة X السرعة)

واستنتج دى براولى أن الموجة المصاحبة للجسم لا يمكن قياسها إلا فى حالة الأجسام المتناهية فى الصغر مثل الالكترونات, أما الأجسام الكبيرة فان الموجة المصاحبة لها يكون لها طول متناهي فى الصغر لا يمكن قياسه

مثال

جسم كتلته 100 جرام يتحرك بسرعة قدرها 1000 سم/ثانية يكون طول الموجة المصاحبة له كالتالى:

$$\lambda = \frac{6.6256 \times 10^{-27}}{100 \times 1000} = 6.6256 \times 10^{-32} \text{ cm}$$

وهذا الطول الموجى متناهي فى الصغر بحيث لا يمكن قياسه عمليا

أما الموجة المصاحبة للإلكترون فى ذرة الهيدروجين فإنها كالتالى:

$$\lambda = \frac{6.6256 \times 10^{-27}}{9.1091 \times 10^{-28} \times 2.188 \times 10^{-8}} = 3.32 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

كتلة الإلكترون سرعة الإلكترون

وهذا الطول الموجى يمكن قياسه عمليا

عند تطبيق معادلة دى براولى على الالكترونات فانه يتضح أن خاصية الجسيم للإلكترون معبرا عنها بكمية الحركة (mv) ارتبطت بالخاصية الموجية للإلكترون معبرا عنها بالطول الموجى λ خلال ثابت بلانك (h) ومن ثم يمكن اعتبار الإلكترون جسيم ذو طبيعة مزدوجة (جسيمية وموجية) وليس جسيم فقط

2-2-1 مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج



هايزنبرج

تبعاً لقاعدة عدم التأكد لهايزنبرج فإنه من المستحيل أن نعرف في نفس الوقت كمية الحركة والمكان لجسيم متحرك وهذه القاعدة تم التعبير عنها رياضياً كما يلي :

$$(\Delta x) (\Delta mv) \geq h/2\pi$$

حيث (Δx) تمثل مقدار عدم التأكد بالنسبة لمكان الإلكترون أما (Δmv) فتمثل مقدار عدم التأكد بالنسبة لكمية الحركة, أي أنه إذا تم تحديد مكان الإلكترون تحديداً دقيقاً فإنه لا يمكن تحديد كمية حركته بدقة والعكس صحيح.

1-2-3 المعادلة الموجية للإلكترون (معادلة شرودنجر)



شرودنجر

هي معادلة تعبر عن حركة الإلكترون كجسيم له طبيعة موجية بدلا من نظرية بوهر التي تعتبر أن الإلكترون عبارة عن جسيم فقط وهذه المعادلة الجديدة اشتقت بواسطة العالم شرودنجر وتعرف بمعادلة شرودنجر

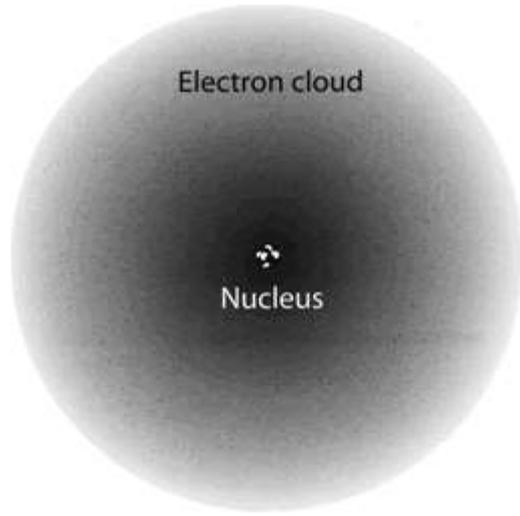
$$\frac{d^2 \psi}{dX^2} + \frac{d^2 \psi}{dY^2} + \frac{d^2 \psi}{dZ^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

حيث m كتلة الإلكترون ، E الطاقة الكلية له (طاقة حركة ، طاقة وضع) ، U هي طاقة الوضع للإلكترون و ψ تعرف بالدالة الموجه أو السحابة الإلكترونية

بحل معادلة شرودنجر رياضياً تم التوصل إلى ثلاثة أعداد تصف حركة الإلكترونات في الذرة (بالإضافة إلى عدد رابع أضيف لاحقاً) عرفت بأعداد الكم

3-1 النظرية الذرية الحديثة

1-3-1 شكل الذرة طبقاً للنظرية الحديثة



الذرة وفقاً للنظرية الحديثة

الذرة في النظرية الحديثة تتكون من نواة تحتوي على الشحنة الموجبة وتتركز فيها معظم كتلة النواة حيث تكون هذه النواة محاطة بالإلكترونات سالبة الشحنة والتي تتحرك بسرعة كبيرة جداً مكونة ما يعرف بالسحابة الإلكترونية

1-3-2 أعداد الكم والشكل الفراغي للدويرات

بحل معادلة شرودنجر رياضياً تم التوصل إلى أعداد الكم التي تصف حركة الإلكترونات في الذرة والتي يمكن بواسطتها تعيين احتمالات العثور على الإلكترون في مكان معين وفي فترة زمنية معينة ومحددة هذه الأعداد هي كالتالي:

أ - عدد الكم الرئيسي (n)

يدل على مكان الغلاف أو مستوى الطاقة, كما يبين حجم السحابة الالكترونية وهو عدد صحيح دائما ولا يأخذ القيمة صفر وقيمه تتراوح بين 1 ، 7

رقم المستوى	الأول	الثاني	الثالث	الرابع	الخامس	السادس	السابع
الرمز	K	L	M	N	O	P	Q
عدد الكم الرئيسي	1	2	3	4	5	6	7

عدد الإلكترونات التي يتشعب بها كل مستوى طاقة أساسي يساوى ضعف مربع رقم الغلاف ($2n^2$) وعلى هذا الأساس فإن المستوى الثالث يتشعب بـ 18 إلكترون ($2 \times 9 = 18$) ولا ينطبق هذا القانون على مستويات الطاقة الأعلى من الرابع لأن الذرة تصبح غير مستقرة إذا زاد عدد الإلكترونات في أي مستوى عن 32 إلكترون

ب - عدد الكم الثانوي (l)

هو عدد يحدد مستويات الطاقة الفرعية (تحت المستويات) في كل مستوى طاقة رئيسي وعددها يساوي رقم المستوى الرئيسي التابعة له ولا يزيد عدد مستويات الطاقة الفرعية في أي مستوى طاقة أساسي - بعد المستوى الرابع - عن أربعة. و يرمز للمستويات الفرعية بالرموز (S, P, d, F) وهي مختلفة عن بعضها اختلاف ضئيل في الطاقة كالتالي:

$$F > d > P > S$$

عدد الكم الثانوي عبارته عن عدد صحيح موجب دائما ويكون أقل من n ويأخذ القيم (0, 1, 2, 3)

عدد الكم الأساسي	عدد الكم الثانوي	أي يوجد مدار واحد s
1 = n	صفر	أي يوجد مدار واحد s
2 = n	صفر, 1	أي يوجد مدارين p, s
3 = n	صفر, 1, 2	أي يوجد ثلاث مدارات d, p, s
4 = n	صفر, 1, 2, 3	أي يوجد أربع مدارات f, d, p, s

ج - عدد الكم المغناطيسي (m)

هو العدد الذي يحدد شكل الاوربتالات واتجاهاتها في الفراغ , حيث إن عدد الاتجاهات لكل اوربتال يساوى $(2l + 1)$ حيث (l) هي قيمة عدد الكم الثانوي, وتتراوح قيمة عدد الكم المغناطيسي بين $(-l)$ و $(+l)$.

في حالة تحت المستوى (s) تكون $(m = 2 \times 0 + 1 = 1)$ ولذا فإن المستوى

(s) له اتجاه واحد في الفراغ وعلى هذا الأساس فإن له شكل كروي حول النواة

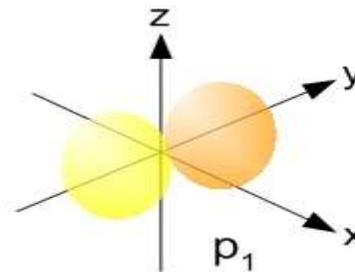
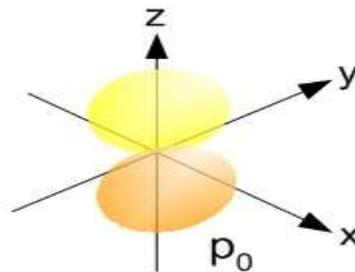
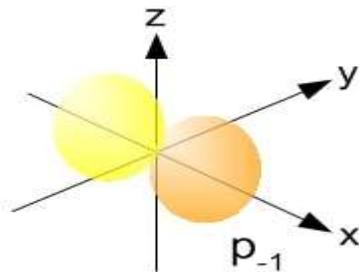
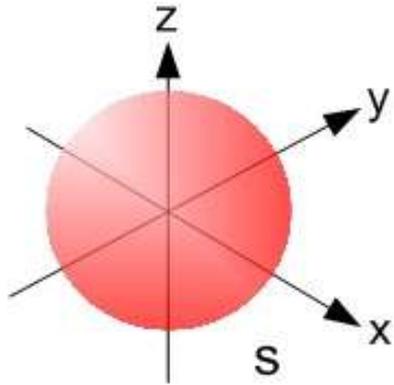
في حالة تحت المستوى (p) تكون $(m = 2 \times 1 + 1 = 3)$ ولذا

فإن المستوى (p) له ثلاث اتجاهات في الفراغ حيث يتكون الدوير P من انتفاخين

أو شكلين كرويين متلامسين مع بعضهما و كل انتفاخ يستطيع أن يحتوي على

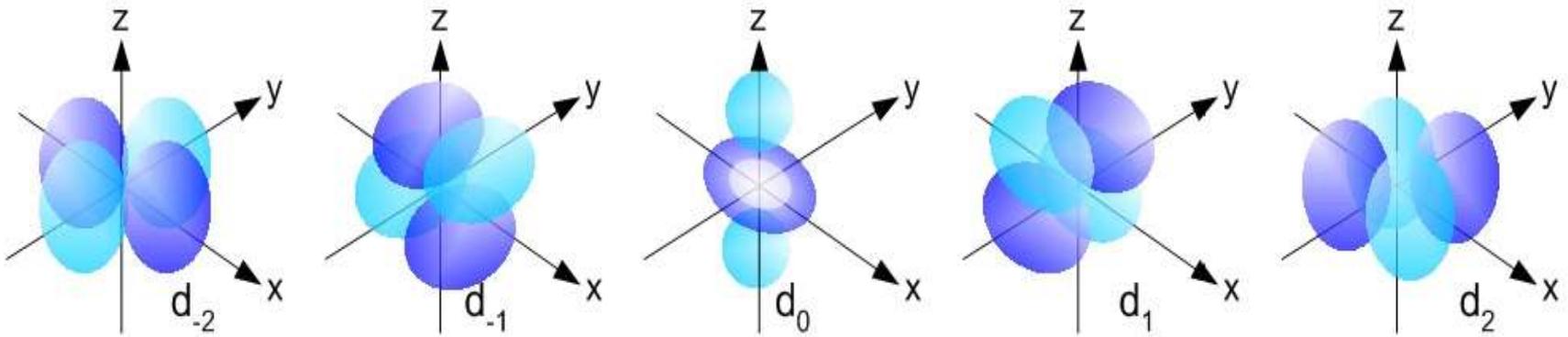
الكترن وهذه الانتفاخين ينفصلان عن بعضهما بواسطة تقاطع يكون من الصعب

تواجد الالكترن فيه.



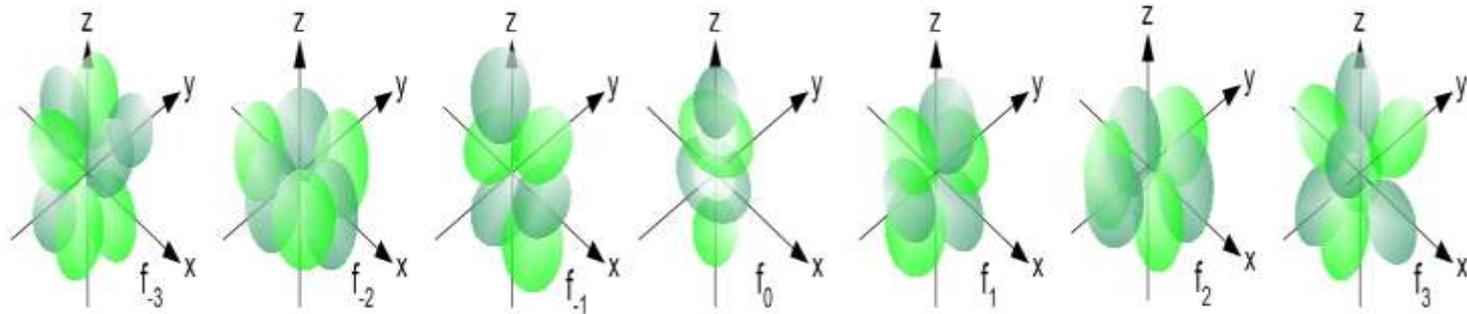
في حالة تحت المستوى (d) تكون $m = 2 \times 2 + 1 = 5$ ((+2, +1, 0, -1, -2) ولذا فإن

المستوى (d) له خمس اتجاهات في الفراغ



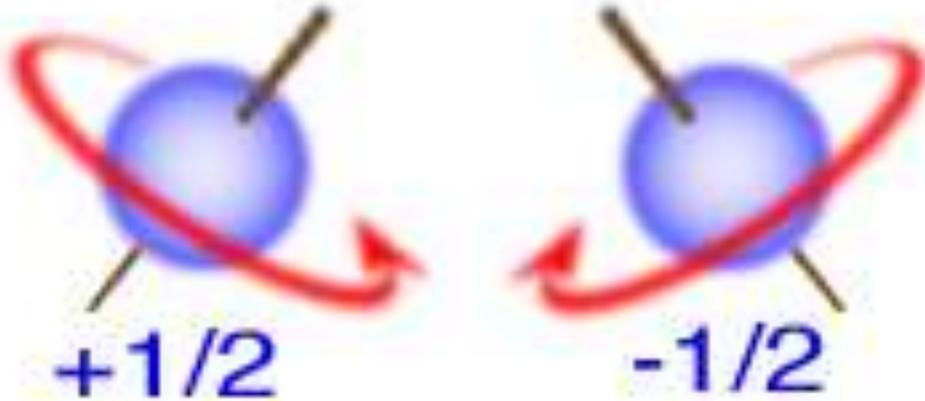
في حالة تحت المستوى (f) تكون $m = 2 \times 3 + 1 = 7$ ((+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3) ولذا فإن

المستوى (f) له سبع اتجاهات في الفراغ

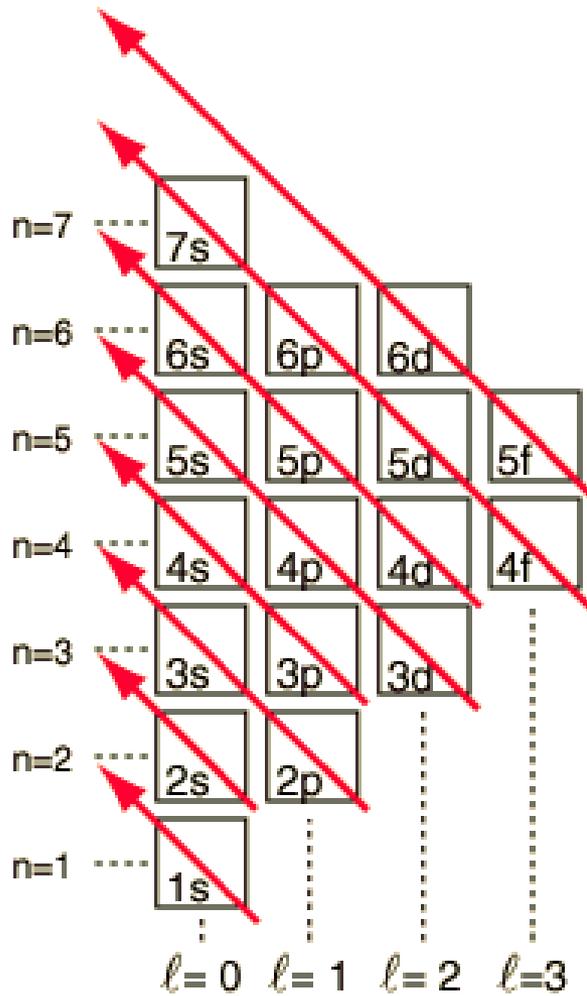


د- عدد الكم المغزلي (s)

هو عدد يحدد نوع حركة الإلكترون المغزلية حول محوره وتكون حركة الدوران المغزلية لأحد الإلكترونين مضادة لحركة الإلكترون الآخر فإذا كان أحد الإلكترونين يدور في اتجاه عقرب الساعة فإن الإلكترون الثاني يدور عكس اتجاه عقرب الساعة مما يقلل من قوى التنافر بين الإلكترونين ويكون لعدد الكم المغزلي قيمتان هما $(+1/2)$ و $(-1/2)$



3-3-1 التوزيع الإحتمالي للإلكترونات في الذرة



◀ توزيع الطاقة الإلكترونية داخل الذرة

تبعاً لقاعدة فيسفر والتي تحدد الطاقات النسبية للدويرات المختلفة فإن الإلكترون يدخل في الدوير ذو $(n+1)$ الأقل حيث n هي الرقم الكمي الأساسي و l هي الرقم الكمي الثانوي وفي حالة الاختيار بين دويرين لهما نفس قيمة $(n+l)$ فإن الإلكترون يدخل الدوير ذو n أقل

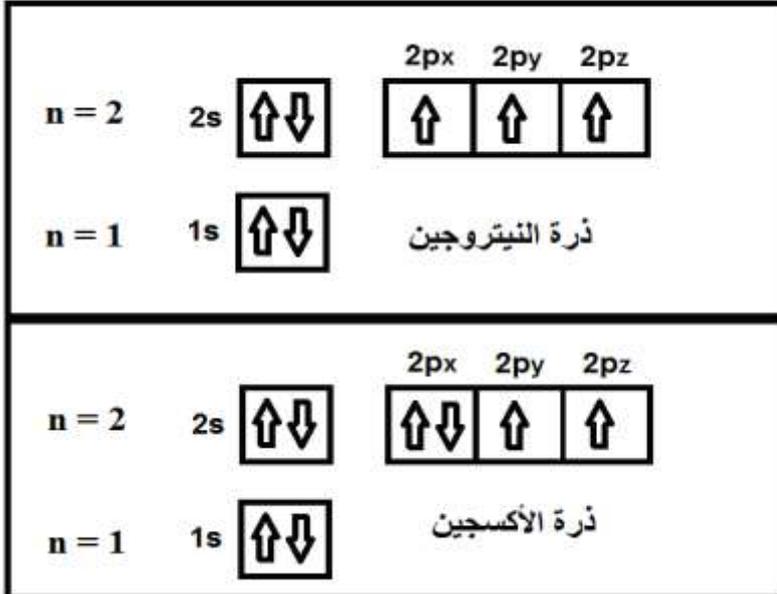
يتضح من الشكل أن ترتيب المستويات الفرعية داخل الذرة من حيث الطاقة يكون كالتالي:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s$
 $< 5f < 6d < 7p$

◀ قواعد توزيع الإلكترونات داخل الذرة

مبدأ البناء التصاعدي

وهو ينص على أن الإلكترونات لا بد أن تملأ المستويات الفرعية ذات الطاقة المنخفضة أولاً ثم المستويات الفرعية ذات الطاقة الأعلى ومثال على ذلك ذرة الزنك التي تحتوى على 30 إلكترون، يكون توزيعها بين المستويات الفرعية وفقاً للترتيب التالي:



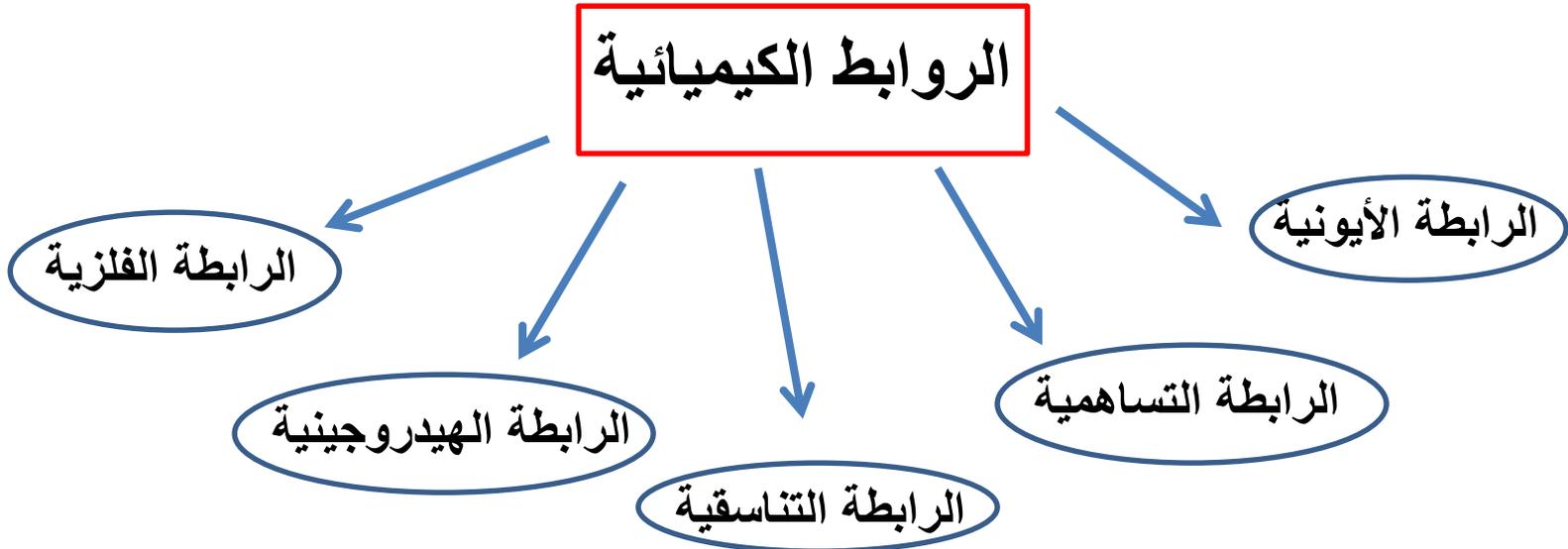
قاعدة هوند

تنص على أنه لا يحدث ازدواج بين إلكترونين في مستوى فرعى معين إلا بعد أن تشغل أوربتالاته فرادى أولاً

الفصل الثاني

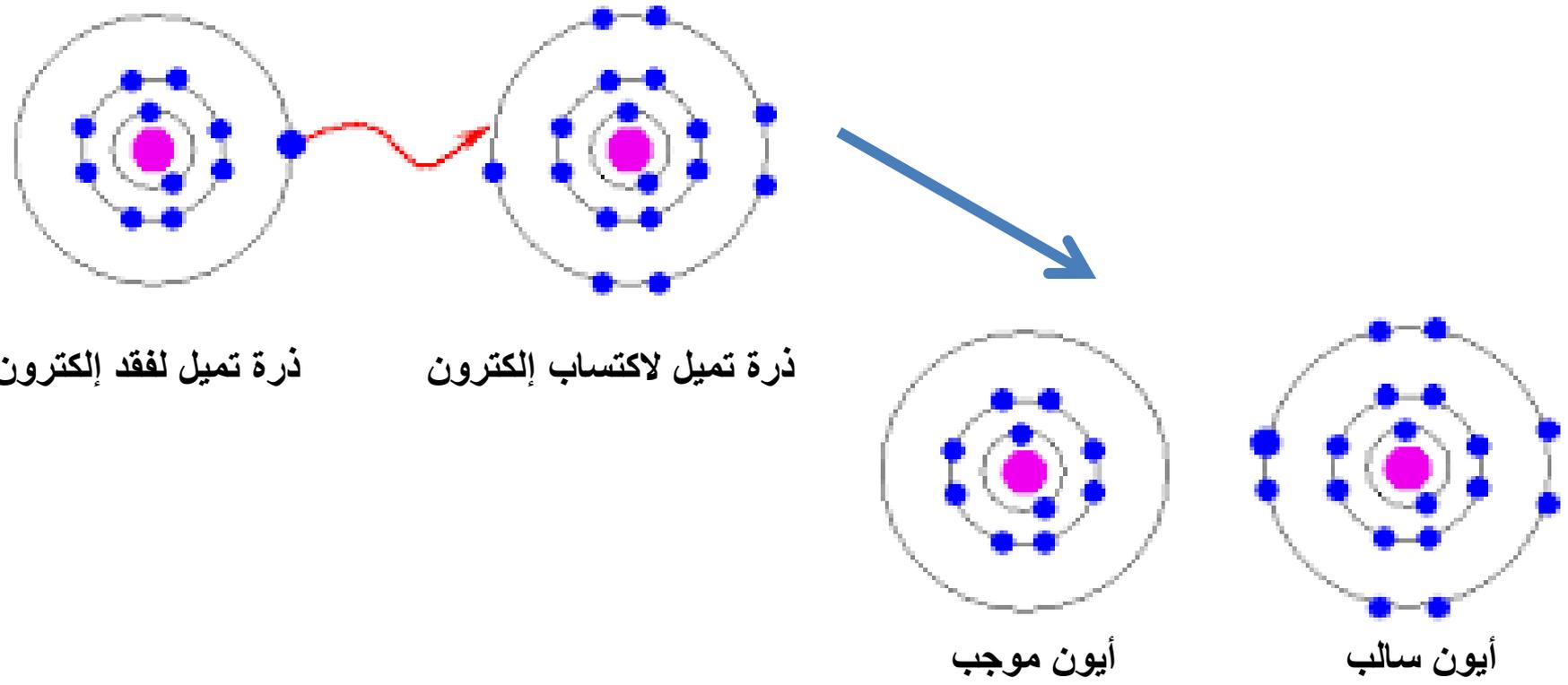
الروابط الكيميائية

جميع العناصر المعروفة (فيما عدا العناصر النبيلة) في الظروف العادية تدخل في تفاعلات كيميائية ليصبح تركيبها الإلكتروني مشابه للتركيب الإلكتروني لأقرب غاز خامل (يكون مستوى الطاقة الخارجي لها مكتمل بالإلكترونات) وذلك عن طريق فقد أو اكتساب أو المشاركة بالإلكترونات وهذا هو ما يؤدي إلى حدوث التفاعلات وتكوين الروابط الكيميائية

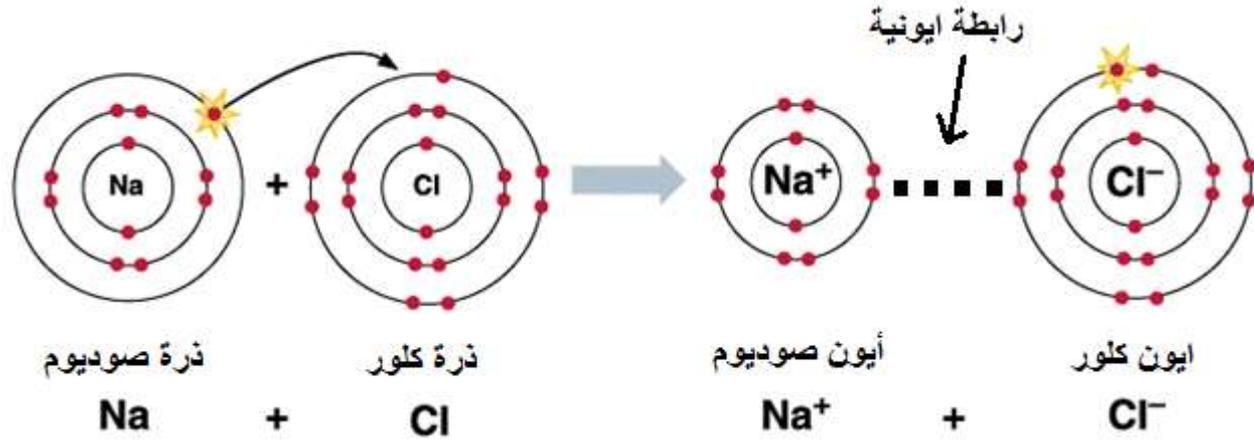


الرابطة الأيونية

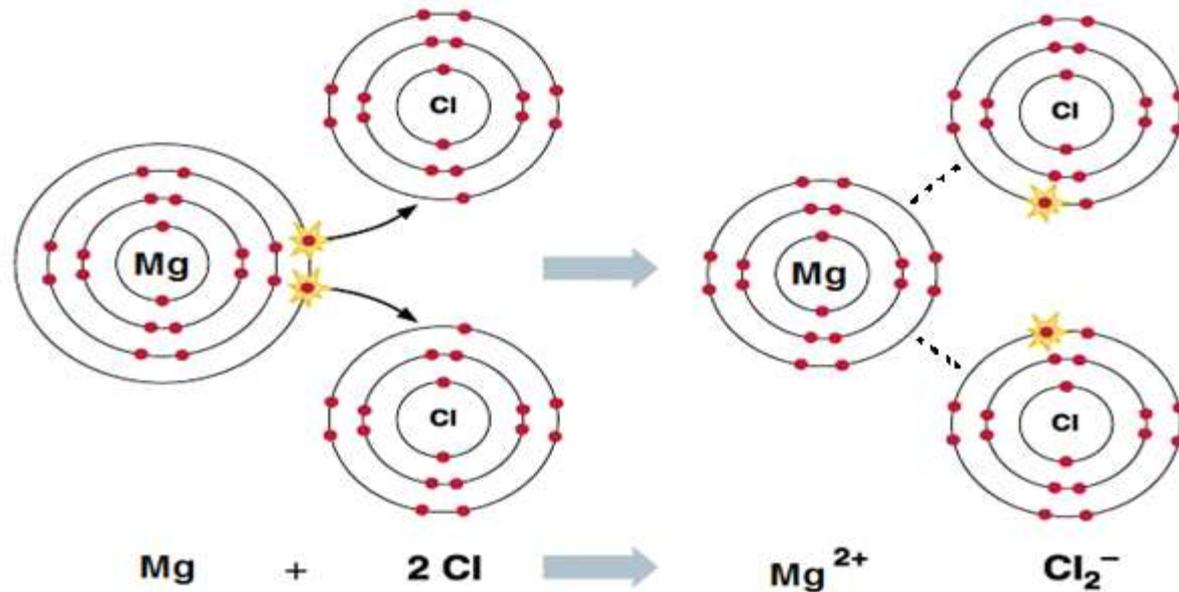
هذه الرابطة تتكون نتيجة انتقال الإلكترونات من ذرة تميل لفقد الإلكترونات وتتحول إلى ايون موجب إلى أخرى تميل لاكتساب الإلكترونات وتتحول إلى ايون سالب بحيث يصل كلاهما بمداره الخارجي إلى التركيب الإلكتروني للغاز الخامل القريب منه ثم يحدث تجاذب كهروستاتيكي بين كل من الأيون السالب والأيون الموجب وتتكون الرابطة الأيونية



جزيء كلوريد الصوديوم (NaCl) يتكون باتحاد ذرتي الصوديوم والكلور

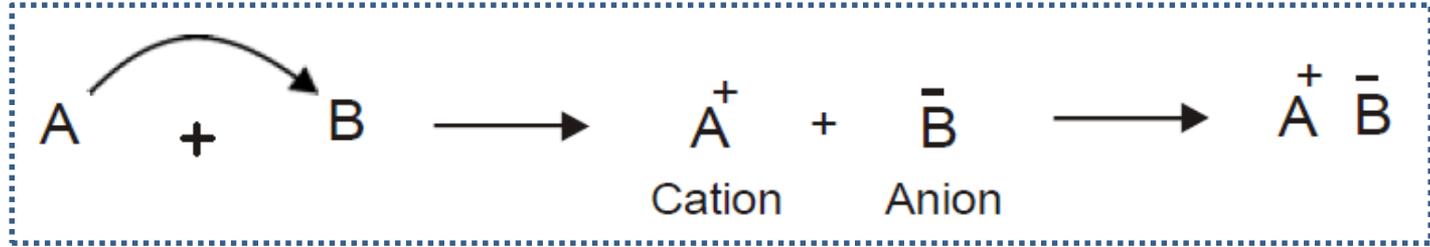


جزيء كلوريد الماغنسيوم (MgCl₂) يتكون باتحاد ذرتي كلور وذرة ماغنسيوم



شروط تكوين الرابطة الأيونية

لنفرض تكون الرابطة الأيونية بين الذرتين A و B كالتالي:

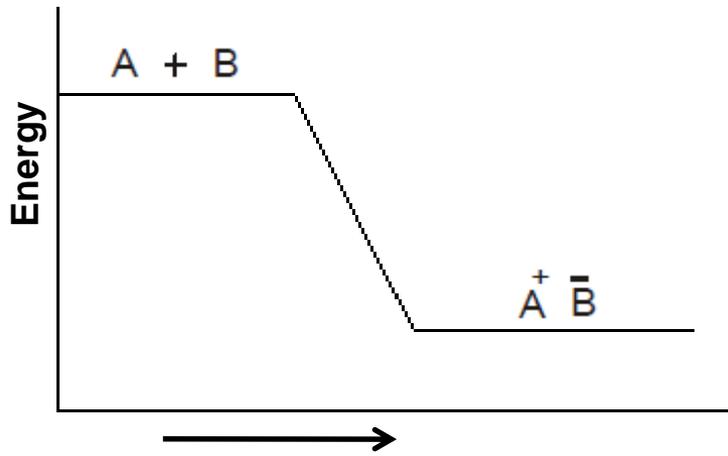


1- عدد الكترولونات التكافؤ

الذرة التي تفقد الكترولونات يجب أن يحتوى مستوى تكافؤها على 1 أو 2 أو 3 الكترولونات أما الذرة التي تكتسب الالكترولونات فيجب أن يحتوى مستوى تكافؤها على 5 أو 6 أو 7 الكترولونات في مستوى تكافؤها. ولذلك تعتبر ذرات عناصر المجموعات (1A - 2A - 3A) فى الجدول الدوري هى الأنسب لتكون ذرات فاقدة للالكترولونات بينما عناصر المجموعات (5A - 6A - 7A) الأنسب لتكون ذرات مكتسبة للالكترولونات

1A	2A	3A	5A	6A	7A
1 H 1.008					
3 Li 6.939	4 Be 9.012	5 B 10.811	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998
11 Na 22.990	12 Mg 24.312	13 Al 26.981	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453
19 K 39.102	20 Ca 40.08	31 Ga 69.72	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	49 In 114.82	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904
55 Cs 132.905	56 Ba 137.34	81 Tl 204.37	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)

2- تقليل الطاقة



تتم عملية تكوين الرابطة الأيونية وفقا للخطوات التالية:

(أ) إزالة الإلكترون من الذرة (A) وهي عملية تحتاج

لطاقة (عملية ماصة للطاقة) $(A - e^- \rightarrow A^+)$

(ب) إضافة الإلكترون إلى الذرة (B) وهي عملية ينتج عنها طاقة (عملية طاردة للطاقة) $(B + e^- \rightarrow B^-)$

(ج) حدوث التجاذب الكهروستاتيكي بين الايون الموجب (A^+) والايون السالب (B^-) وهي عملية ينتج عنها طاقة (عملية طاردة للطاقة)

لكي تتكون الرابطة الأيونية, لا بد وان تكون الطاقة الناتجة من الخطوات (ب) و (ج) أكبر من الطاقة المستهلكة في الخطوة (أ) ويتضح ذلك من تكوين كلوريد الصوديوم



وتكون المحصلة كالتالي: $187 + 85 - 119 = 153 \text{ kcal}$

أي أن عملية تكوين الرابطة الأيونية ينتج عنها فقد في الطاقة الكلية قدرة (153 kcal) ولذلك تتكون الرابطة الأيونية في كلوريد الصوديوم

3- وجود فرق في السالبية الكهربائية

لكي تتكوين الرابطة الأيونية بين الذرتين (A) و (B) لا بد أن يكون بينهم فرق في السالبية الكهربائية قدره 2 أو أكثر, فنجد مثلا في حالة كلوريد الصوديوم تكون السالبية الكهربائية للصوديوم (0.9) والسالبية الكهربائية للكلور (3) وبذلك يكون الفرق (2.1)

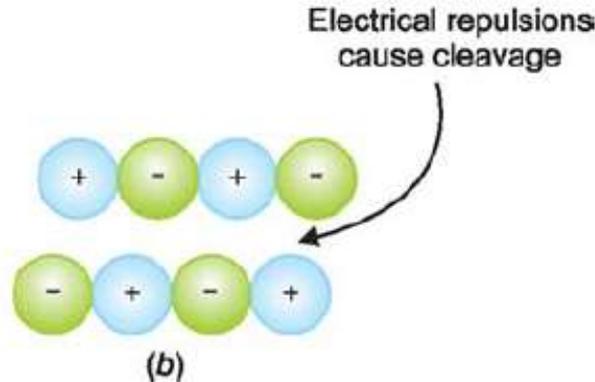
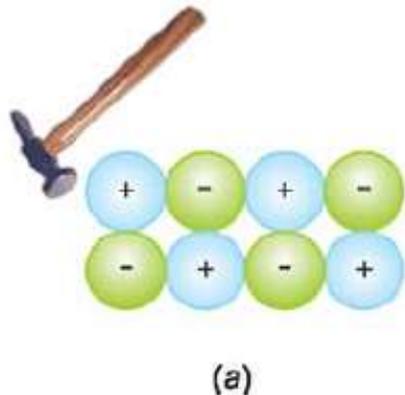
الخواص المشتركة للمركبات الأيونية

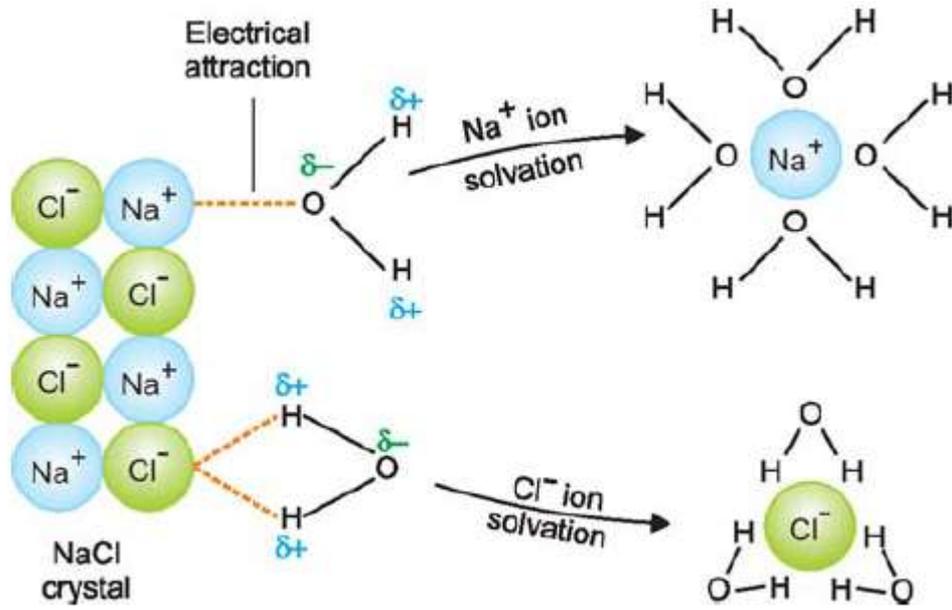
1 - المركبات الأيونية تكون صلبة عند درجة حرارة الغرفة بسبب قوة الرابطة الأيونية

2 - تتميز المركبات الأيونية بدرجات انصهار وغليان عالية بسبب قوة الرابطة الأيونية

3 - تتميز بلورات المركبات الأيونية بأنها صلبة وهشة (hard and brittle)

يكون سبب صلابة البلورات هو قوة الرابطة الأيونية, أما الهشاشة فترجع لحدوث إزاحة للطبقات الأيونية بالنسبة لبعضها عند تعرضها لقوة ميكانيكية خارجية وهو ما يؤدي لحدوث تنافر بين الأيونات المتشابهة الشحنة وبالتالي تبتعد الطبقات عن بعضها





4 - تذوب المركبات الأيونية في المذيبات القطبية مثل الماء ولا تذوب في المذيبات الغير قطبية مثل البنزين

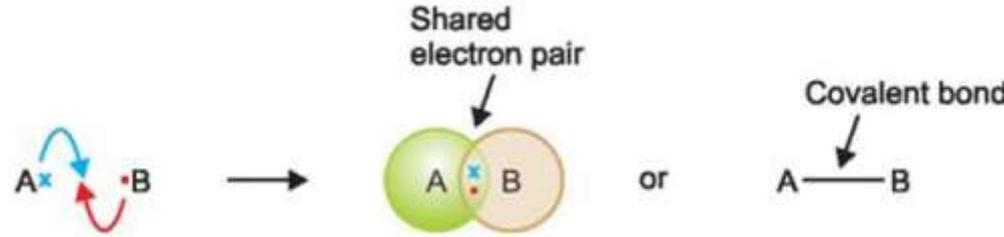
5 - في الحالة الصلبة يكون توصيل المركبات الأيونية للكهرباء ضعيف بينما تكون مصاهيرها ومحاليلها المائية موصلة جيدة بسبب سهولة حركة الايونات

6 - الرابطة بين الأيونات المختلفة الشحنة ما هي إلا تجاذب الكتروستاتيكي وعلى هذا فإن هذه الرابطة ليس لها اتجاه معين في الفراغ كما أنها ليست جامدة ولهذا فليس للمركبات الأيونية أي تماثل فراغي

7 - تفاعلات المركبات الأيونية تكون سريعة لأنها تحدث بين الايونات

الرابطة التساهمية

الرابطة التساهمية هي الرابطة التي تتكون نتيجة اشتراك ذرتين في إلكترونين أحدهما من إحدى الذرتين والآخر من الذرة الأخرى وذلك بغرض وصول كلا الذرتين للتركيب الثماني في المدار الذري الأخير



المركبات التي تحتوي على الرابطة التساهمية تسمى مركبات تساهمية

شروط تكوين الرابطة التساهمية

1- عدد الكترولونات التكافؤ

كل من الذرتين الداخلتين في الرابطة التساهمية يجب أن تحتوي على عدد 7 أو 6 أو 5 الكترولونات في مستوى تكافؤها بحيث تشارك بعدد 1 أو 2 أو 3 الكترولونات لتكوين روابط تساهمية حتى تصل للتركيب

الثماني

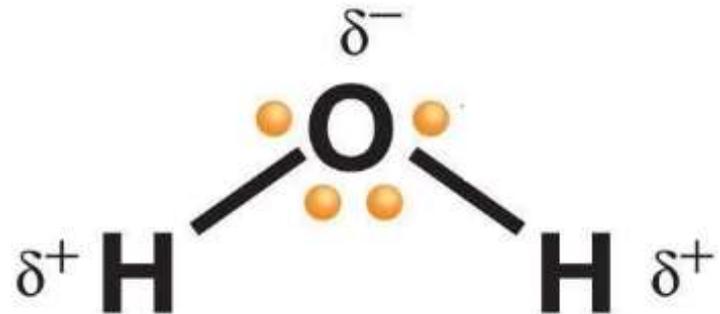
2- تساوى أو تقارب السالبية الكهربية

لكي تتكون الرابطة التساهمية بين ذرتين لابد أن يكون لهما نفس السالبية الكهربية (ذرات عنصر واحد) أو أن يكون الفرق بينهما في السالبية الكهربية صغير بحيث يمكن تشارك الإلكترونات بينهما دون التحول إلى أيونات سالبة وموجبة

في حالة تكون الرابطة التساهمية بين ذرتين لعنصرين مختلفين فإن الرابطة التساهمية تسمى رابطة تساهمية قطبية بسبب الإزاحة الجزئية للإلكترونات الرابطة ناحية الذرة الأكثر سالبية

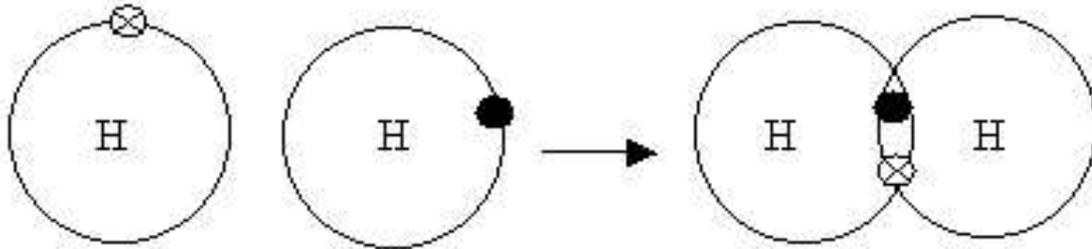


Non-Polar

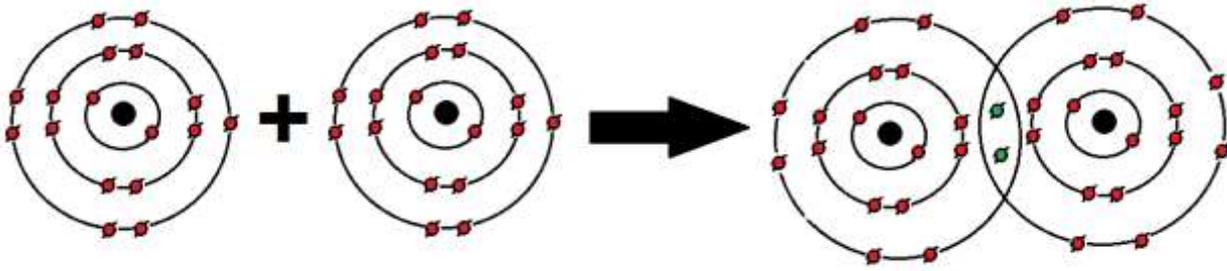


Polar

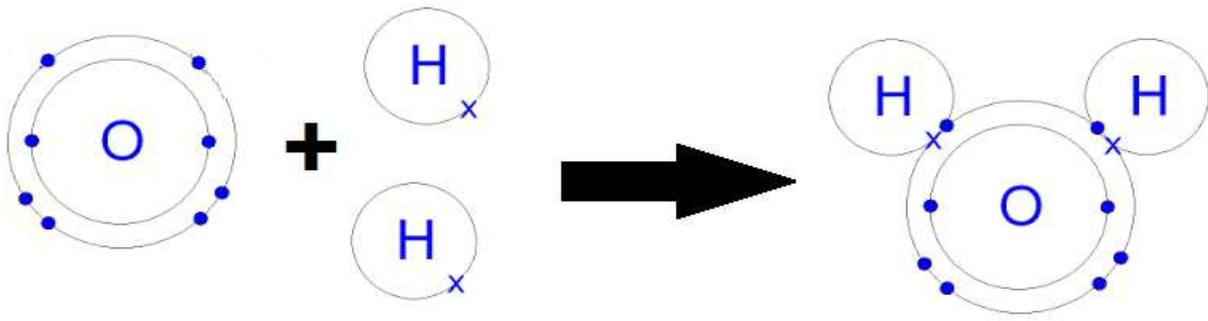
أمثلة لبعض المركبات التساهمية



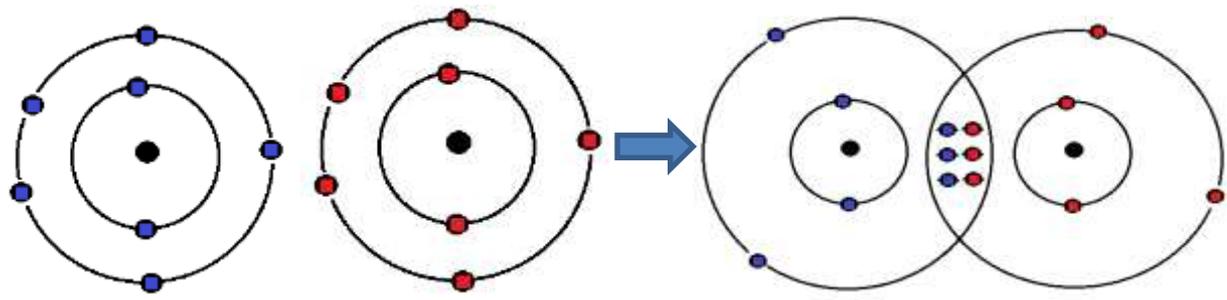
جزيء الهيدروجين



جزيء الكلور



جزيء الماء



جزيء النيتروجين

الخواص المشتركة للمركبات التساهمية

1 - المركبات التساهمية تكون في الغالب غازات وسوائل أو تكون مواد صلبة ناعمة لحد ما عند درجة حرارة الغرفة بسبب ضعف الترابط بين الجزيئات

(weak intermolecular forces between the molecules in the solid crystal lattice)

2 - المركبات التساهمية تكون لها درجات انصهار وغلجان منخفضة بسبب ضعف الترابط بين جزيئات المركبات التساهمية



3 - المركبات التساهمية تتميز بالنعومة وليس الصلابة بسبب ضعف الترابط بين الجزيئات كما أنها ليست هشة بسبب عدم وجود قوى تنافر بين الطبقات البلورية

4 - تذوب المركبات التساهمية في المذيبات الغير قطبية البنزين ولا تذوب في المذيبات القطبية مثل الماء

5 - المركبات التساهمية لا توصل التيار الكهربائي لعدم احتوائها على ايونات في أي حالة من حالاتها

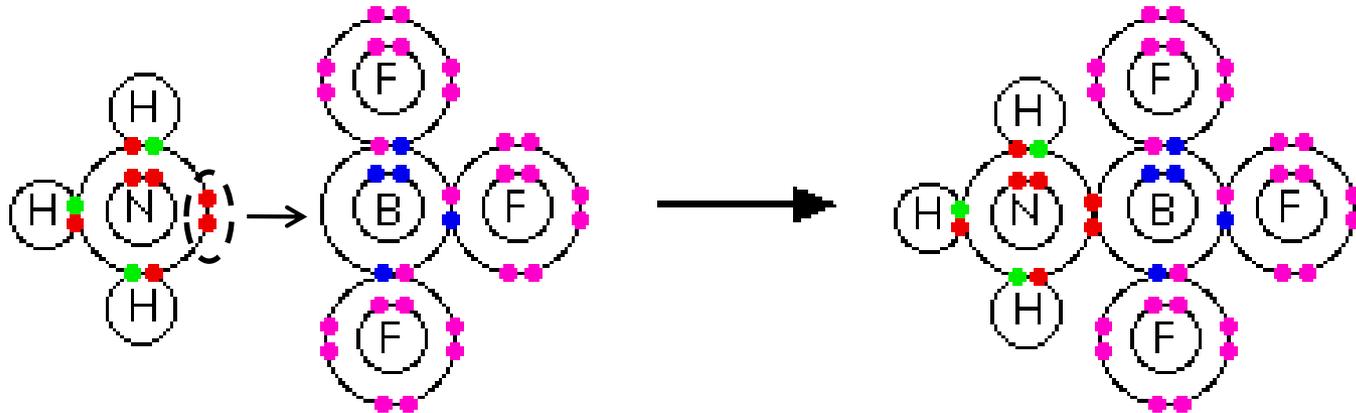
6 - الرابطة التساهمية ذات اتجاه محدد في الفراغ كما أنها جامدة وتتماسك فيها الذرات ببعضها عن طريق التساهم الإلكتروني وليس عن طريق خطوط قوى كهروستاتيكية وعلى هذا فترتيب الذرات في الفراغ والشكل الفراغي للجزيء سيكون واضحا في المركبات التساهمية

7 - تفاعلات المركبات التساهمية تكون بطيئة بسبب غياب التجاذب الالكتروستاتيكي بين الجزيئات المتفاعلة

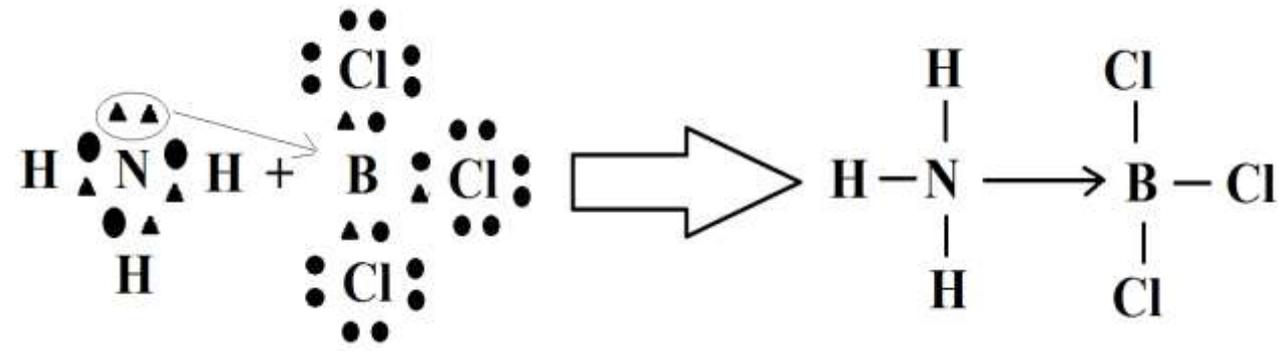
الرابطة التناسقية

يعتبر الترابط التناسقي نوع خاص من الترابط التساهمي غير ان الكترولونات الرابطة فى هذه الحالة تكون على حساب ذرة دون الأخرى, حيث تقوم إحدى الذرات من جانبها بإعطاء الزوج المشترك من الإلكترونات (الذرة المعطية) دون أن تفقده كلية وتقوم الذرة الأخرى باستقبال هذا الزوج من الإلكترونات (الذرة المستقبلة) وبذلك تصل كل من الذرتين لتركيب الغاز الخامل القريب منها. من الأمثلة على تكوين الرابطة التناسقية الإتحاد بين النشادر وثالث كلوريد البورون كما يلي:

يرمز للرابطة التناسقية بسهم يتجه من الذرة المعطية إلى الذرة المستقبلة ويسمى زوج الإلكترونات الذي أعطته الذرة المعطية إلى الذرة المستقبلة بالزوج الوحيد



من الأمثلة على تكوين
الرابطة التناسقية الإتحاد
بين النشادر وثالث فلوريد
البورون



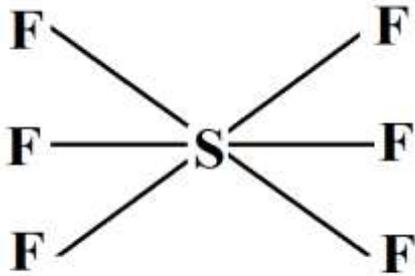
من الأمثلة أيضا الإتحاد بين
النشادر وثالث كلوريد البورون

الصفات المميزة لمركبات الترابط التناسقي

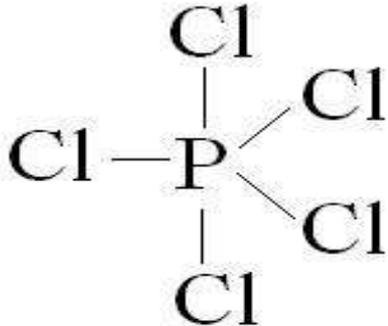
لا تختلف خواص هذه المركبات عن خواص المركبات التساهمية إلا في درجات الغليان والانصهار فإنها تكون أعلى من المركبات التساهمية وأقل من المركبات الأيونية, ولهذا يعتقد أن الرباط التناسقي يحوي رباطا تساهميا وآخر أيونيا ويمكن أن نتخيل ذلك بأن نفترض أن إلكتروننا واحدا انتقل من زوج الإلكترونات من الذرة المعطية إلى الذرة المستقبلة فتصبح بذلك الأولى أيونا موجبا والأخرى أيونا سالبا ثم بعد ذلك يكون كل من الإلكترون المنقول من الذرة المعطية والإلكترون المتبقي بجوار الذرة المعطية رباطا تساهميا

استثناءات لقاعدة الغلاف ذو الثماني الكترونيات في الترابط الذري

تبين أن الرقم الأقصى للإلكترونات في غلاف التكافؤ هو 8 ولكن العالم سيدجويك Sidgwick بين أن هذا الرقم يمكن أن يزيد في بعض الحالات الاستثنائية

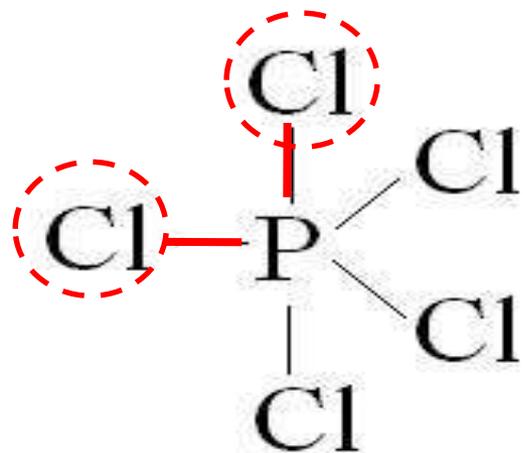


يكون عنصر الكبريت مركب سداسي الفلوريد وهو مركب ثابت وغازي حيث أن كل ذرات الفلوريد الستة ترتبط بذرة الكبريت المركزية عن طريق الروابط التساهمية وبهذا نجد أن كل ذرات الفلور يحيط بها الترتيب الثماني بينما يحيط بذرة الكبريت 12 إلكترون



مثال آخر نجده في حالة مركب خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 حيث تحاط ذرة الفوسفور بعشر الكترونيات

اقترح العالم سوجدن Sudgen أن عدد الإلكترونات في مدار التكافؤ لا يتعدى ثمانية إلكترونات على عكس ما اقترح سيدجويك ولقد فسر تكون المركبات مثل خامس كلوريد الفوسفور وسداسي فلوريد الكبريت على أساس أن بعض أو كل الذرات الهالوجينية ترتبط بالذرة المركزية عن طريق رابطة تحوي إلكترونًا واحدًا ويسمى هذا الإتحاد بالرباط المفرد



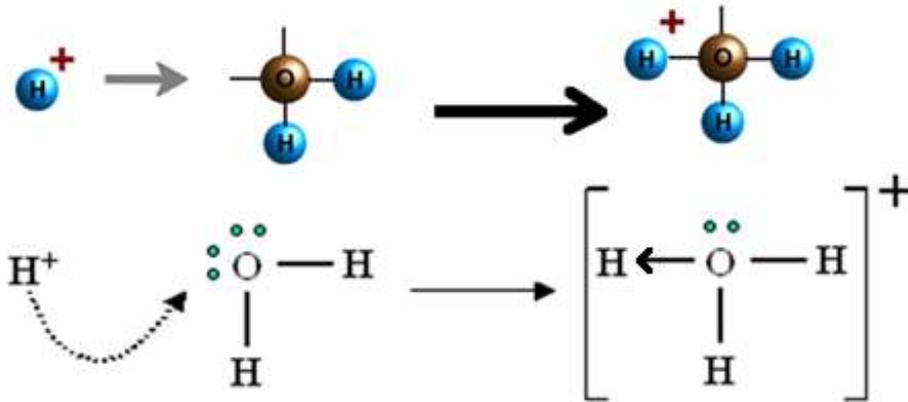
وطبقا لنظرية سوجدن فإن الذرة المركزية في خامس كلوريد الفوسفور لا تحاط بعدد عشر إلكترونات في المدار الخارجي ولكن الترابط يتم عن طريق ثلاث روابط تساهمية و رابطتين من النوع المفرد, وبذلك يكون عدد الإلكترونات المحيطة بذرة الفوسفور هو 8

مما يدل على صحة نظرية سوجدن حقيقة أن خامس كلوريد الفوسفور عندما يتفكك حراريا فإنه يعطي ثالث كلوريد الفوسفور وجزيء من الكلور مما يبين أن ذرتي جزيء الكلور كانتا تختلفان في ترابطهما عن الثلاث ذرات الأخرى

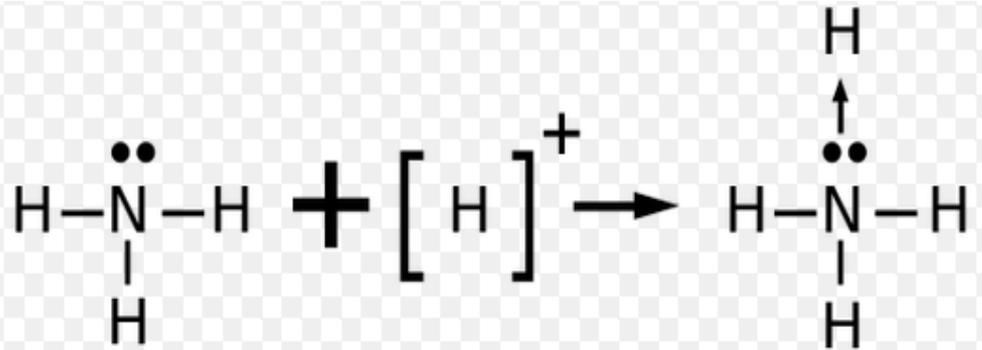


الرابطة الهيدروجينية

هناك نوع من الترابط يتم بين الجزيئات وبعضها وكذلك بين الذرات داخل نفس الجزيء عن طريق ذرة الهيدروجين وتختلف قدرة ذرة الهيدروجين على الترابط باختلاف نوعها



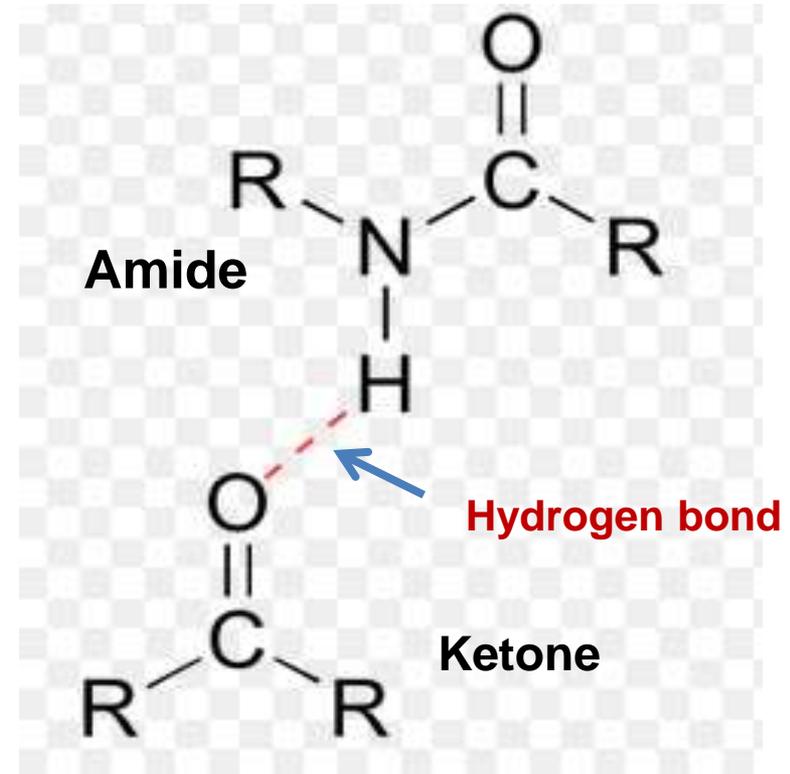
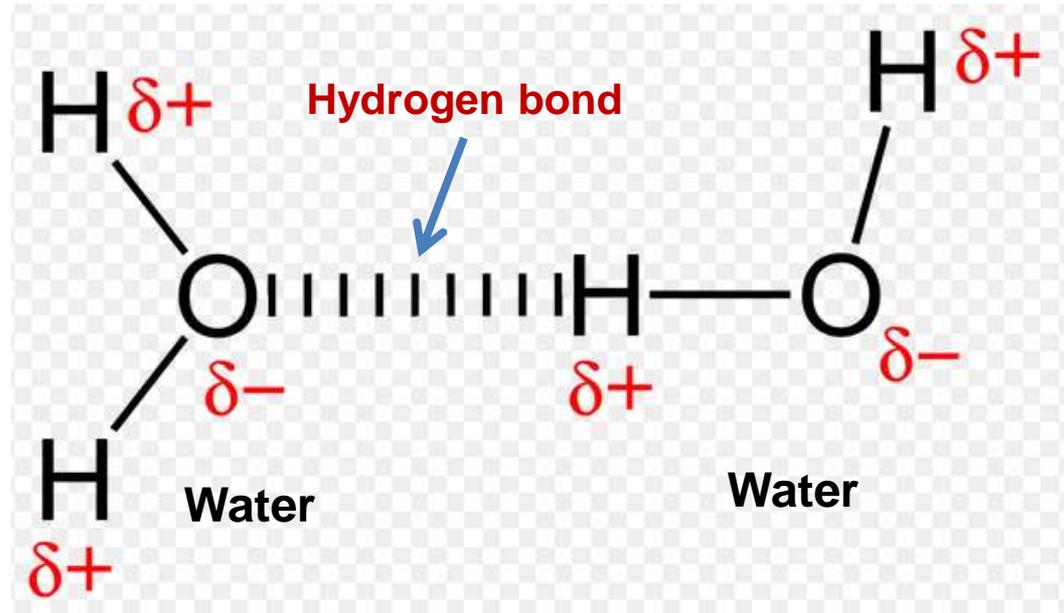
ايون الهيدرونيوم



ايون الأمونيوم

عندما تكون ذرة الهيدروجين في صورة أيون هيدروجين فإنها ستكون عبارة عن نواة خالية تماما من الإلكترونات ذات نصف قطر أصغر بآلاف المرات من نصف قطر أي ذرة أخرى مما يعطيها مقدرة عالية على الاقتراب من الذرات الأخرى والارتباط معها عن طريق الروابط التساهمية كما في حالة ايون الهيدرونيوم وايون الأمونيوم

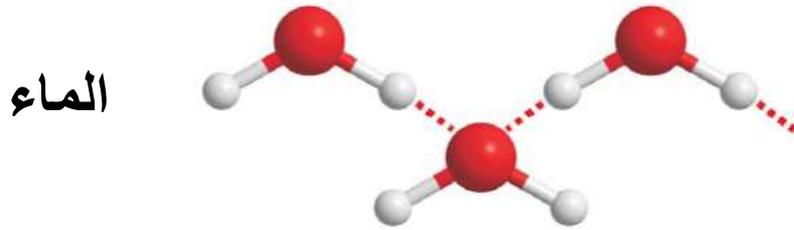
أما إذا كانت ذرة الهيدروجين تشترك في رباط تساهمي مع ذرة أخرى ذات سالبية كهربية عالية مثل الفلور ، الأكسجين ، الكلور أو النيتروجين فإنها تكون ذات قطبية موجبة عالية وتكون ذات مقدرة عالية على الارتباط مع ذرة أخرى في جزيء آخر مكونة رابطة ذات طبيعة كهروستاتيكية تعرف بالرابطة الهيدروجينية كما في حالة الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الماء أو بين الكيتونات والاميدات



أنواع الرابطة الهيدروجينية

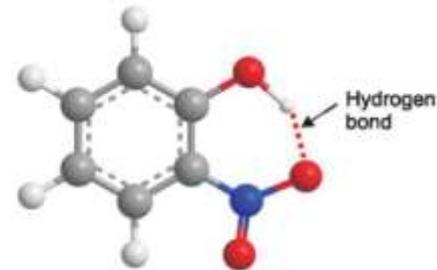
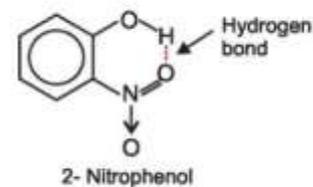
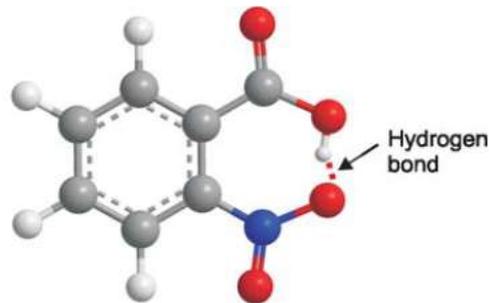
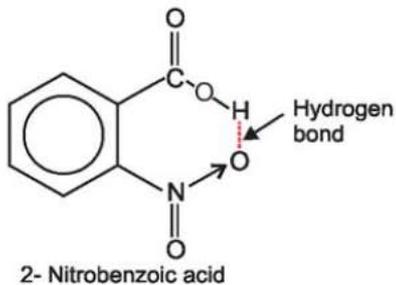
1- الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين مختلفين Intermolecular hydrogen bond

وهي التي تكون بين جزيئين مختلفين كما في حالة الرابطة الهيدروجينية في الماء وفلوريد الهيدروجين, وفي هذه الحالة تكون الرابطة الهيدروجينية مسؤولة عن بعض الخواص الفيزيائية للمركب مثل ارتفاع درجات الانصهار والغليان واللزوجة والتوتر السطحي



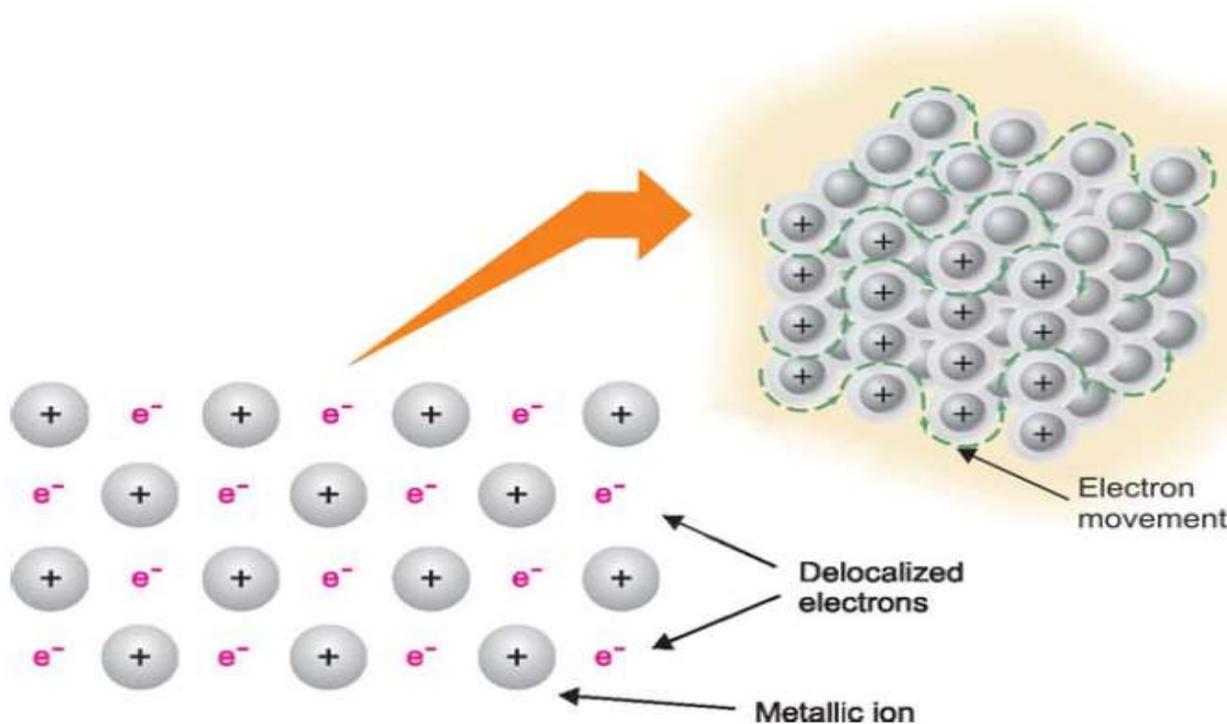
1- الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيء الواحد Intramolecular hydrogen bond

وهي التي تكون بين ذرة هيدروجين وذرة أخرى في نفس الجزيء, وفي هذه الحالة لا تتسبب الرابطة الهيدروجينية في تغير في الخواص الفيزيائية مثل درجات الانصهار والغليان واللزوجة والتوتر السطحي



الرابطة الفلزية

هناك العديد من النظريات التي تم وضعها لتفسير تكون الرابطة الفلزية وتعتبر نظرية بحر الالكترونات أو سحابة الالكترونات من أهم هذه النظريات, فطبقا لهذه النظرية تنشأ الرابطة الفلزية بين ذرات الفلز عن طريق ارتباط الالكترونات التكافؤ الخارجية لذرات الفلز مع بعضها مكونة سحابة الالكترونية تحيط بأنوية ذرات الفلز



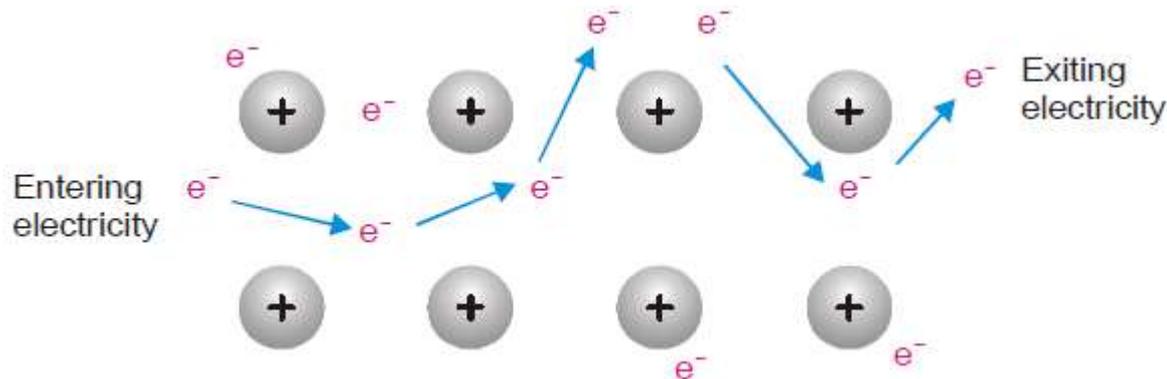
بعض خواص المعادن في ضوء نموذج السحابة الالكترونية

1- البريق واللمعان

عند سقوط الضوء على سطح المعدن فان ذلك يؤدي إلى إثارة الالكترونات المكونة للسحابة الالكترونية إلى مستويات طاقة أعلى ثم تفقد الالكترونات هذه الطاقة في صورة إشعاع له نفس التردد ويبدو الأمر كأن الضوء قد انعكس على سطح المعدن

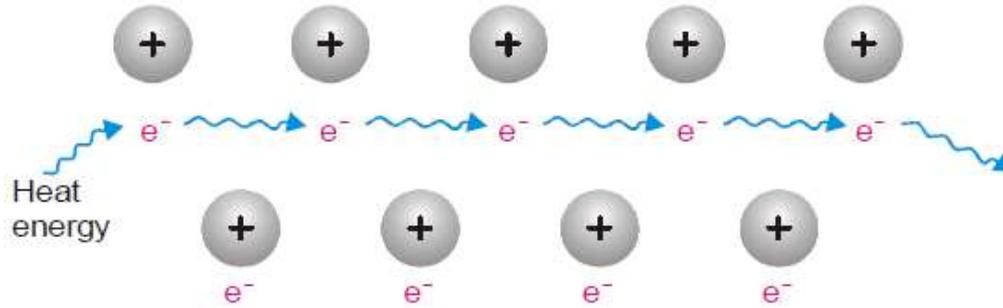
2- التوصيل الكهربى

طبقا لنموذج السحابة الالكترونية فانه عند تطبيق جهد كهربى على طرفى المعدن فان الكترونات السحابة الالكترونية تتحرك تحت تأثير هذا الجهد. ويكون المعدن أكثر توصيلا كلما كانت الكترونات السحابة الالكترونية الخاصة به أكثر حرية في الحركة (جذب اقل من الانوية الموجبة)

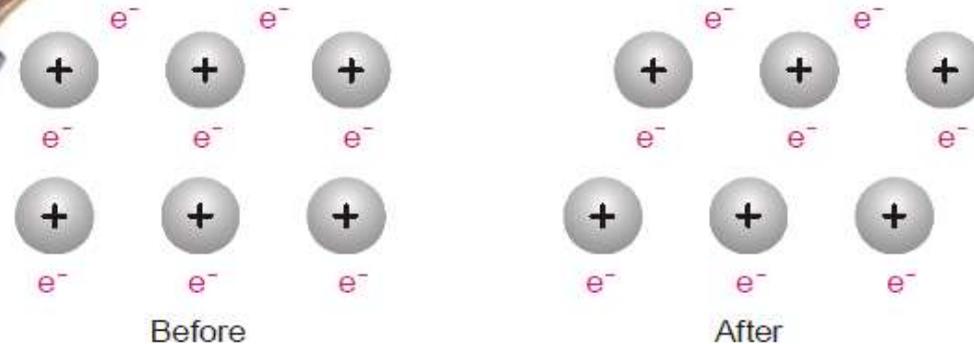


3- التوصيل الحراري

طبقا لنموذج السحابة الالكترونية فانه عند تسخين احد طرفي المعدن فان ذلك يؤدي إلى زيادة طاقة الحركة لالكترونات السحابة الالكترونية القريبة من هذا الطرف والتي تقوم بدورها بالاصطدام بالالكترونات المجاورة لها وتنقل لها هذه الطاقة المكتسبة وبهذه الطريقة تنتقل الطاقة الحرارية من احد طرفي المعدن إلى الطرف الآخر



4- قابلية الطرق والسحب



عند تعرض طبقات الايونات لذرات الفلز للإزاحة بالنسبة لبعضها البعض فان السحابة الالكترونية تقوم بتعديل وضعها بسرعة وتستعيد تناسق وتماسك الشبكة التكوينية للمعدن

Electronic theory of valence
Or Octet theory of Valence

النظرية الإلكترونية للتكافؤ (نظرية الثمانيات)

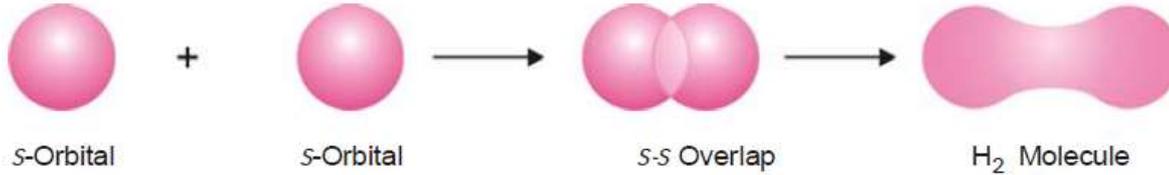
طبقا لهذه النظرية فإن ذرات العناصر تتحد مع بعضها لتكوين الروابط الكيميائية بغرض الوصول بعدد الإلكترونات في مدارها الخارجي لنفس عدد الإلكترونات في المدار الخارجي لذرة الغاز الخامل القريبة منها في العدد الذري (أي ثمانية الكترونات ماعدا الهيدروجين والليثيوم والبريليوم حيث يكون هذا العدد اثنين مثل ذرة الهليوم) ويتم ذلك عن طريق فقد أو اكتساب أو المشاركة بالإلكترونات وتنص النظرية على التالي:

” عند تكوين الروابط الكيميائية فان الذرات تتفاعل مع بعضها البعض عن طريق فقد أو اكتساب أو المشاركة بالإلكترونات بغرض الوصول للتركيب الإلكتروني لأقرب غاز خامل“

Noble gas	At. No.	Electrons in principal shells
He	2	2
Ne	10	2, 8
Ar	18	2, 8, 8
Kr	36	2, 8, 18, 8
Xe	54	2, 8, 18, 18, 8
Rn	86	2, 8, 18, 32, 18, 8

تختص هذه النظرية بتفسير تكون الرابطة التساهمية بين الذرات وطبقا لهذه النظرية فإن الرابطة التساهمية تتكون بين ذرتين عندما تقترب الذرات المفردة من بعضها ثم يحدث تداخل (overlap) بين السحابة الالكترونية لأحد الاوربتالات في مستوى التكافؤ لأحد الذرات مع السحابة الالكترونية لأحد اوربتالات التكافؤ في الذرة الأخرى

Formation of H₂ molecule



وطبقا لهذه النظرية فان هناك شروط لابد من توفرها لكي يحدث التداخل بين الاوربتالات وتتكون الرابطة وهي كالتالي:

1- يجب أن يحتوى الاوربتال المشترك في تكوين الرابطة على إلكترون واحد

2- لكي تتكون الرابطة التساهمية فان الذرات المحتوية على اوربتالات نصف ممتلئة يجب ان تقترب من بعضها بدرجة كافية وفي الاتجاه الصحيح

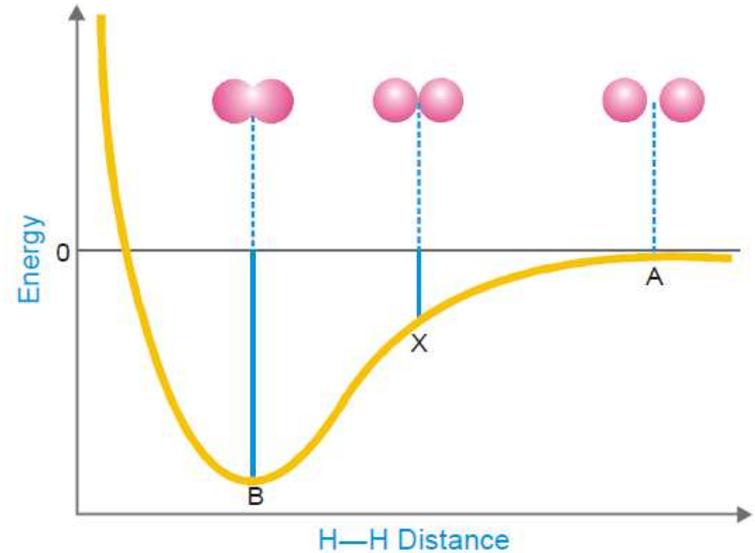
وبناء على ذلك فانه كلما زادت درجة التداخل بين الاوربتالات (the extent of overlap) كلما زادت قوة الرابطة المتكونة وهذا معناه أن العلاقة بين طول الرابطة التساهمية وقوتها علاقة عكسية

كما أن عملية تداخل الاوربتالات تكون مصحوبة بانطلاق طاقة تسمى طاقة الرابطة (Bond energy) أو طاقة التثبيت (stabilization energy) والتي تتناسب قيمتها تناسباً طردياً مع قوة الرابطة الناتجة حيث أن زيادة كمية الطاقة المنطلقة عند تكوين الرابطة يترتب عليه زيادة كمية الطاقة اللازمة لكسرها

نظرية رابطة التكافؤ وطول الرابطة التساهمية

1 طبقاً لنظرية رابطة التكافؤ فإنه عند تكوين الرابطة التساهمية فإن الذرات تقترب من بعضها لكي تصل لأقصى درجة من التداخل بين السحب الإلكترونية الخاصة بالاوربتالات والتي بعدها تبدأ قوى التنافر بين انويه الذرات في الظهور وتمنع المزيد من تقارب الذرات عند هذه النقطة تكون طاقة النظام اقل ما يمكن وتكون المسافة بين الذرتين هي طول الرابطة التساهمية

مثال على ذلك تكون الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين حيث يمثل الشكل العلاقة بين المسافة بين الذرتين وطاقة النظام حيث يلاحظ أن أقصى درجة من درجات الاستقرار تكون عند النقطة (B) وعندها تكون المسافة بين الذرتين هي طول الرابطة التساهمية بينهما



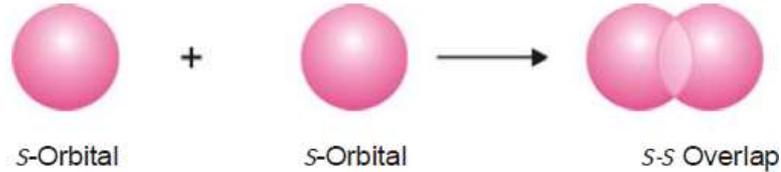
أنواع التداخل بين الاوربتالات ونوع الرابطة التساهمية

يوجد نوعين من الروابط التساهمية بناءا على طريقة التداخل بين الاوربتالات

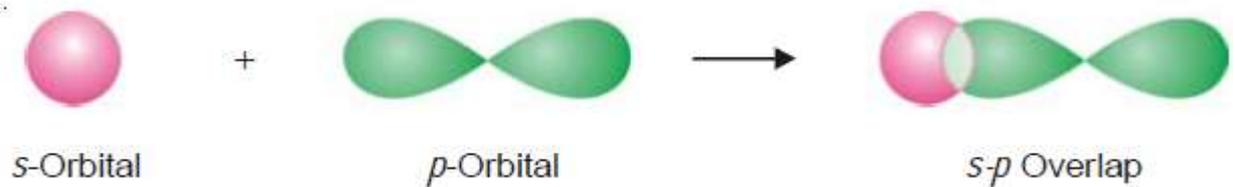
(1) Sigma (σ) Bond

وفي هذه الحالة يكون التداخل بين الاوربتالات بالرأس (head to head) وهو يحدث بثلاث طرق:

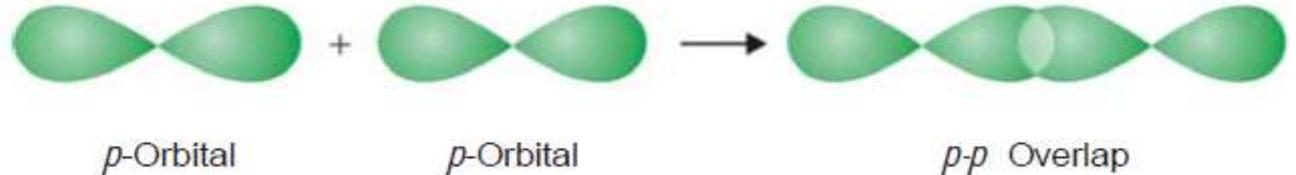
(a) s – s overlapping



(b) s – p overlapping

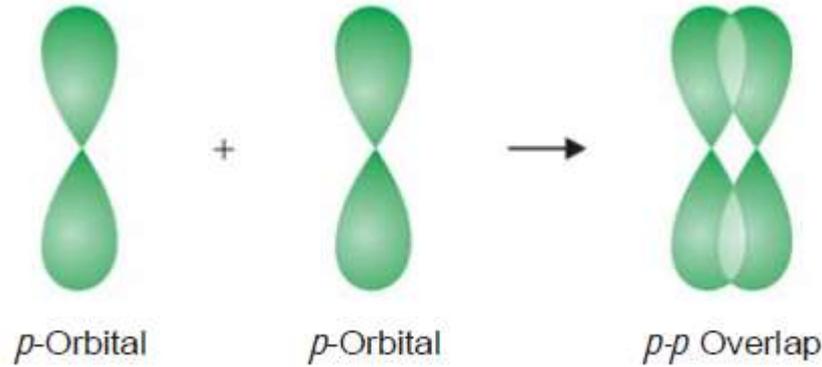


(c) p – p overlapping



(2) Pi (π) Bond

وفى هذه الحالة يكون التداخل بين الاوربتالات بالجانب (side by side)



ولان قوة الرابطة التساهمية تتوقف على درجة التداخل بين الاوربتالات فان الرابطة التساهمية من النوع سيكما تكون اقوي من الرابطة التساهمية من النوع باى بسبب شدة التداخل بين الاوربتالات في الحالة الأولى مقارنة بالحالة الثانية

الفصل الثالث الغازات

- تعريف المادة

المادة هي كل ما له كتلة ويشغل حيزا من الفراغ
ولها ثلاث حالات هي الصلب والسائل والغاز



صلب



سائل



غاز

- الحالة الغازية

1- قوانين الغازات

أ- قانون بويل (Boyl's Law)

هو القانون الذي يبين العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه عند ثبوت درجة الحرارة

حجم كمية معينة من الغاز يتناسب عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة

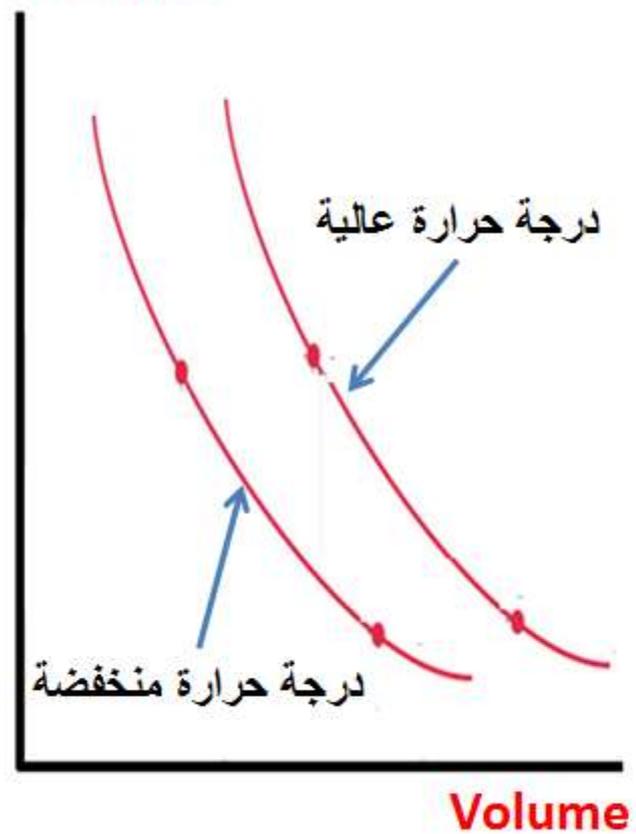
$$P \propto \frac{1}{V} \longrightarrow P = \text{Constant} \times \frac{1}{V}$$

$$PV = \text{Constant} \longrightarrow P_1V_1 = P_2V_2$$

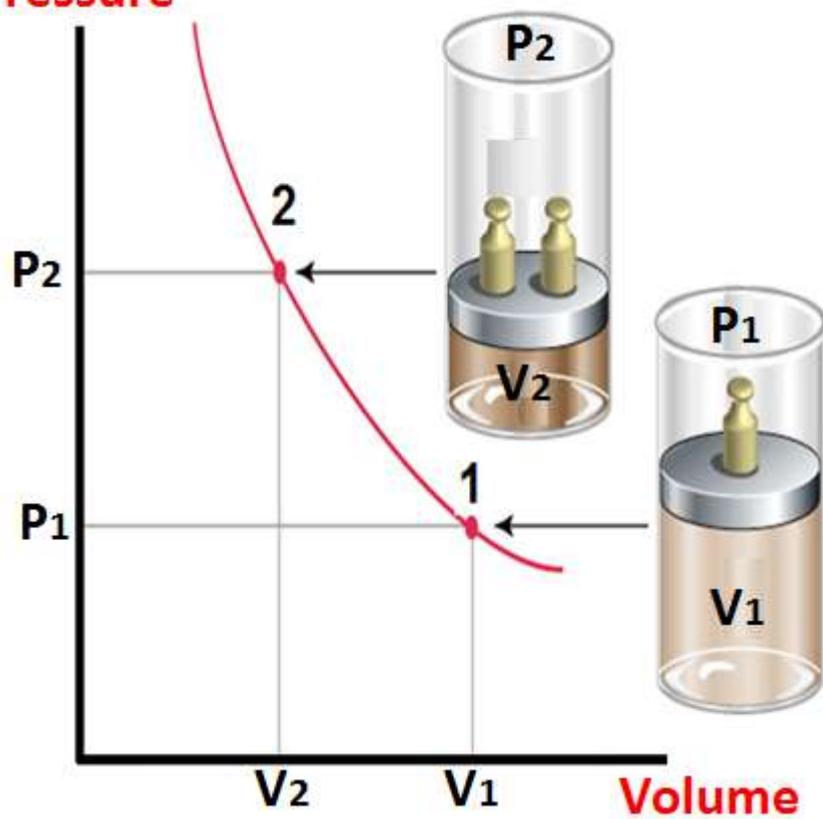
روبرت بويل 1627



Pressure



Pressure



(1) عند درجة حرارة ثابتة, إذا انخفض الضغط لربع قيمته الابتدائية فماذا سيحدث للحجم؟

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{من قانون بويل}$$

$$\boxed{P_2 = \frac{x}{4}} \quad \leftarrow \text{فإن} \quad \boxed{P_1 = x} \quad \text{إذا كان}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \longrightarrow x V_1 = \frac{x V_2}{4} \longrightarrow V_1 = \frac{V_2}{4} \longrightarrow V_2 = 4 V_1$$

وهذا معناه أن الحجم سوف يزداد ليصبح أربعة أضعاف قيمته الابتدائية

(2) عينة من الغاز حجمها 2.5 لتر, ماذا سيكون حجمها الجديد إذا زاد الضغط الواقع عليها لضعف

قيمته الابتدائية عند درجة حرارة ثابتة؟

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \longrightarrow 2.5x = 2x V_2 \longrightarrow 2.5 = 2V_2$$

$$\longrightarrow \boxed{V_2 = 1.25 \text{ L}}$$

الحالة النهائية	الحالة الابتدائية
$P_2 = 2x$	$P_1 = x$
$V_2 = ?$	$V_1 = 2.5$

ب- قانون شارل (Charl's Law)



جاك شارل 1820

هو القانون الذي يبين العلاقة بين حجم الغاز ودرجة الحرارة عند ثبوت الضغط

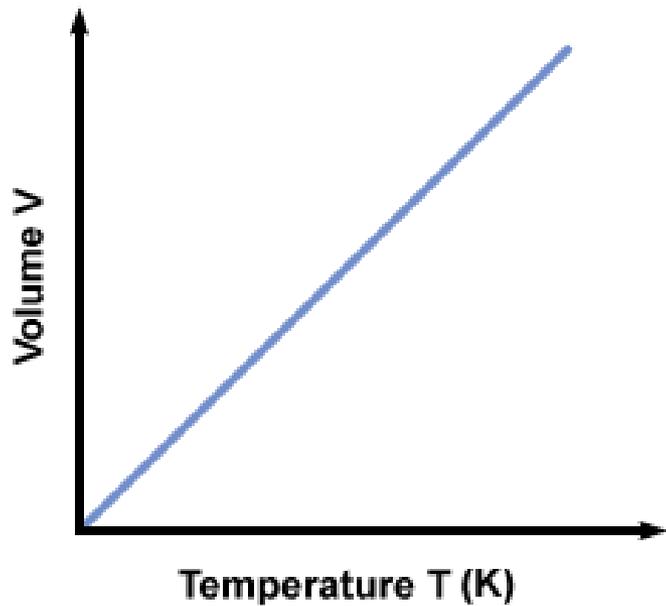
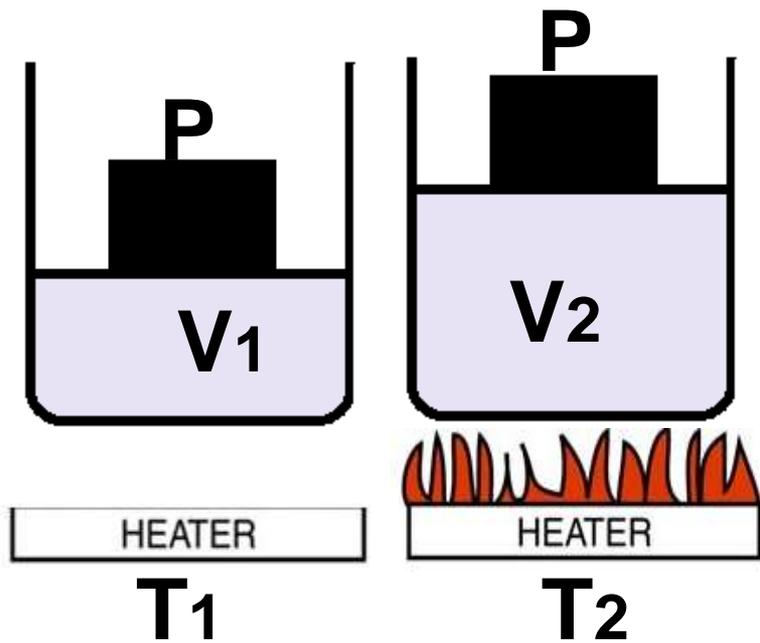
حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة

$$V \propto T \longrightarrow V = \text{Constant} \times T$$

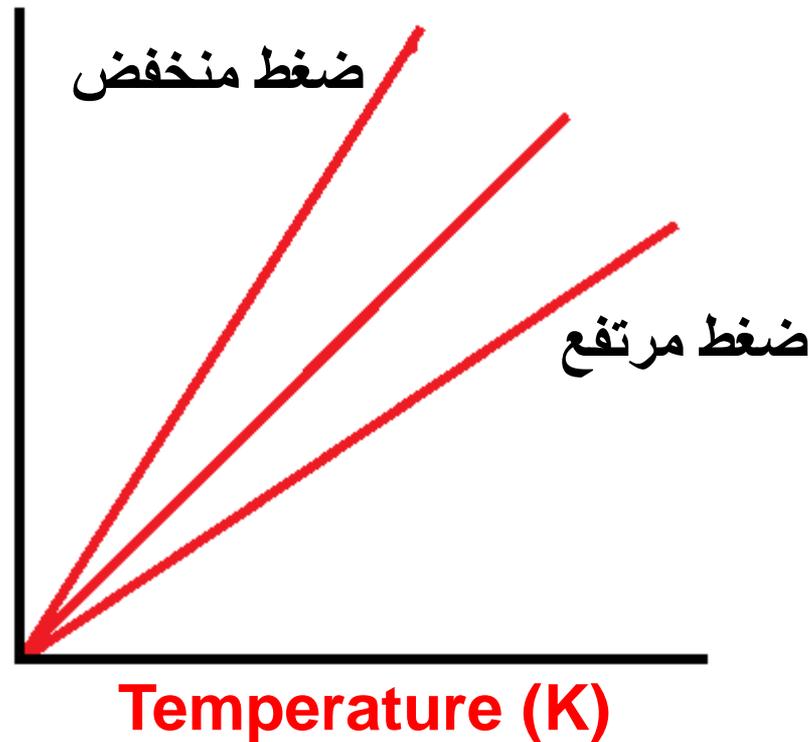
$$\frac{V}{T} = \text{Constant} \longrightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

يتغير حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت بمقدار $1/273$ من حجم الغاز عند الصفر المئوي إذا تغيرت درجة حرارته درجة واحدة مئوية

معامل تمدد الغاز



Volume



Temperature (K)

(3) إذا كان حجم كمية معينة من الغاز عند درجة حرارة 20 درجة مئوية هو 40 مل, فما هو حجم نفس الكمية عند درجة حرارة 50 درجة مئوية مع ثبات الضغط

$V_1 = 40 \text{ ml}$	$T_1 = 20 + 273 = 293 \text{ K}$	الحالة الابتدائية
-----------------------	----------------------------------	-------------------

$V_2 = ?$	$T_2 = 50 + 273 = 323 \text{ K}$	الحالة النهائية
-----------	----------------------------------	-----------------

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \longrightarrow \frac{40}{293} = \frac{V_2}{323} \longrightarrow V_2 = 44.1 \text{ ml}$$

(4) عينة من غاز الأكسجين تشغل حجما قدره 160 لتر عند درجة حرارة قدرها 91 درجة مئوية, احسب النقص في حجم عينة الأكسجين إذا انخفضت درجة الحرارة للصفر المئوي.

$V_1 = 160 \text{ L}$	$T_1 = 91 + 273 = 364 \text{ K}$	الحالة الابتدائية
-----------------------	----------------------------------	-------------------

$V_2 = ?$	$T_2 = 0 + 273 = 273 \text{ K}$	الحالة النهائية
-----------	---------------------------------	-----------------

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \longrightarrow \frac{160}{364} = \frac{V_2}{273} \longrightarrow \boxed{V_2 = 120 \text{ L}}$$

وبالتالي فان النقص في حجم غاز الأوكسجين يساوى 40 لتر (40 = 120 - 160)

ج- قانون الضغط (Law of pressure)

قانون جاي لوساك

هو القانون الذي يبين العلاقة بين ضغط الغاز ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم

ضغط الغاز يتناسب تناسباً طردياً مع درجة الحرارة عند ثبوت الحجم

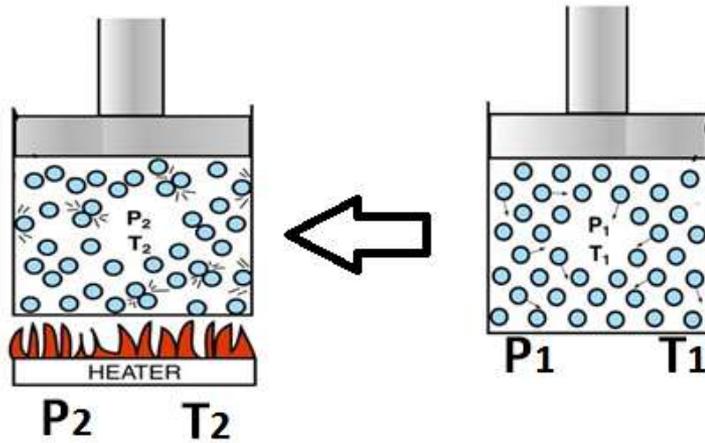
$$P \propto T \longrightarrow P = \text{Constant} \times T$$

$$\frac{P}{T} = \text{Constant} \longrightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

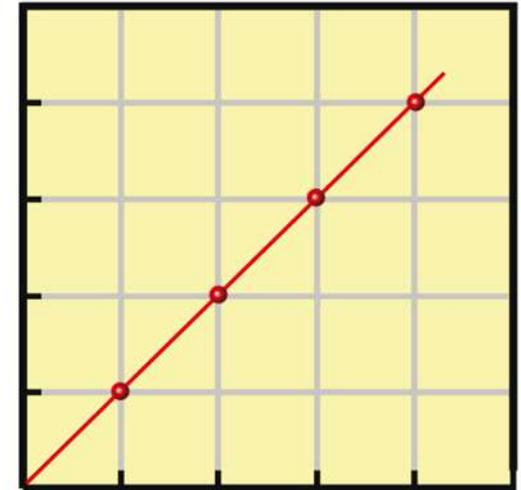
جوزيف جاي لوساك 1778

يتغير ضغط كمية معينة من الغاز عند حجم ثابت بمقدار $1/273$ من قيمة ضغط الغاز عند الصفر إذا تغيرت درجة حرارته درجة واحدة مئوية

معامل تغير الضغط



Pressure



Temperature (K)

(5) إذا كان ضغط الغاز داخل اسطوانة حجمها 20 لتر هو 6 جو عند درجة حرارة 27 درجة مئوية, فماذا ستكون قيمة الضغط داخل الاسطوانة إذا ارتفعت درجة الحرارة لتصبح 77 درجة مئوية.

$$\underline{P_1 = 6 \text{ atm}}$$

$$\underline{T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ K}}$$

الحالة الابتدائية

$$\underline{P_2 = ?}$$

$$\underline{T_2 = 77 + 273 = 350 \text{ K}}$$

الحالة النهائية

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \longrightarrow \frac{6}{300} = \frac{P_2}{350} \longrightarrow \boxed{P_2 = 7 \text{ atm}}$$

د- قانون الغازات المجمع (The combined gas law)

Boyle's Law $V \propto \frac{1}{P}$ (T, n constant)

Charles' Law $V \propto T$ (P, n constant)

Therefore, $V \propto \frac{T}{P}$ (n constant)

$$V = \frac{kT}{P} \quad (n \text{ constant}) \quad \longrightarrow \quad \frac{PV}{T} = k \quad \longrightarrow \quad \boxed{\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}}$$

The combined gas law

(6) إذا انخفضت درجة حرارة كمية معينة من الغاز لنصف قيمتها الابتدائية وزاد الضغط ليصبح ضعف قيمته الابتدائية, فماذا سيحدث لحجم هذه الكمية من الغاز؟

الحالة النهائية

$$P_2 = 2x$$

$$T_2 = 0.5y$$

$$V_2 = ?$$

الحالة الابتدائية

$$P_1 = x$$

$$T_1 = y$$

$$V_1 = ?$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \longrightarrow \frac{xV_1}{y} = \frac{2xV_2}{0.5y} \longrightarrow V_1 = 4V_2$$

$$\longrightarrow \boxed{V_2 = V_1/4}$$

وهذا معناه أن الحجم سوف يقل لربع قيمته الابتدائية

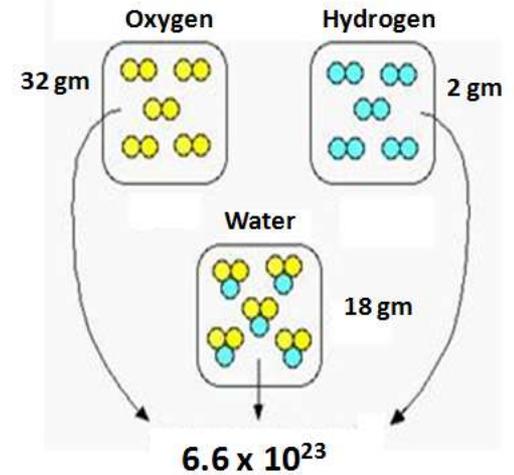
و- قانون افوجادرو

وجد عمليا انه عند ثبات درجة الحرارة والضغط فإن حجم الغاز يتناسب طرديا مع كميته (عدد المولات من الغاز)

$$V \propto n \quad (T \text{ and } P \text{ constant})$$

$$V = kn \longrightarrow \frac{V}{n} = k \longrightarrow \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

$$\text{If } V_1 = V_2 \quad n_1 = n_2$$



وهذا معناه أن الحجم المتساوية من الغازات المختلفة عند نفس الضغط ودرجة الحرارة تحتوى على نفس العدد من المولات أو الجزيئات

وجد بالتجربة أن الجرام الجزيئى (المول) من غاز ما يشغل حيزا قدره 22.4 لتراً فى م.ض.د وأن هذا الحجم يحوى 6.6×10^{23} جزيئاً من الغاز وهو ما يعرف بعدد افوجادرو ويرمز له بالرمز N .

(7) إذا كان حجم نصف مول من غاز يساوي 6 لتر عند درجة حرارة 25 درجة مئوية وضغط 2 جو، إذا تم إضافة ربع مول من الغاز عند نفس الضغط ودرجة الحرارة، فما هي قيمة الحجم الجديد؟

الحالة النهائية

$$n_2 = 0.5 + 0.25 = 0.75 \text{ mol}$$

$$V_2 = ?$$

الحالة الابتدائية

$$n_1 = 0.5 \text{ mol}$$

$$V_1 = 6L$$

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \longrightarrow \frac{6}{0.5} = \frac{V_2}{0.75} \longrightarrow \boxed{V_2 = 9L}$$

هـ- القانون العام للغازات

هو القانون الذي يبين العلاقة بين حجم وضغط ودرجة حرارة الغاز عند تغييرها معا

Boyle's Law	$V \propto \frac{1}{P}$	(T, n constant)	} By combination →	$V \propto \frac{nT}{P}$
Charles' Law	$V \propto T$	(n, P constant)		
Avogadro's Law	$V \propto n$	(P, T constant)		

$$V \propto \frac{nT}{P} \longrightarrow V = R \frac{nT}{P} \longrightarrow PV = nRT$$

Gas constant (pointing to R)

The ideal gas equation (under $PV = nRT$)

For one mole (n=1) → $PV = RT$

حساب قيمة الثابت العام للغازات (R)

يمكن تعيين قيمة هذا الثابت من المعادلة العامة كما يلي

$$PV = nRT \longrightarrow R = \frac{PV}{nT} \xrightarrow{\text{If } n=1} R = \frac{PV}{T}$$

إذا عوضنا عن الحجم باللترات والضغط بالجو فإن قيمة الثابت عند معدل الضغط ودرجة الحرارة يكون كالتالي:

$$R = 22.4 \times 1/273 = 0.082 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

فإذا عوض عن الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالجو فإن:

$$R = 22400 \times 1/273 = 82 \text{ cm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 22400 \times 1013250/273 = 8.314 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{cm}^3 \text{ atm} = 1013250 \text{ erg}$$

$$= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{J} = 1 \times 10^7 \text{ erg}$$

$$= 1.99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{cal} = 4.18 \text{ J}$$

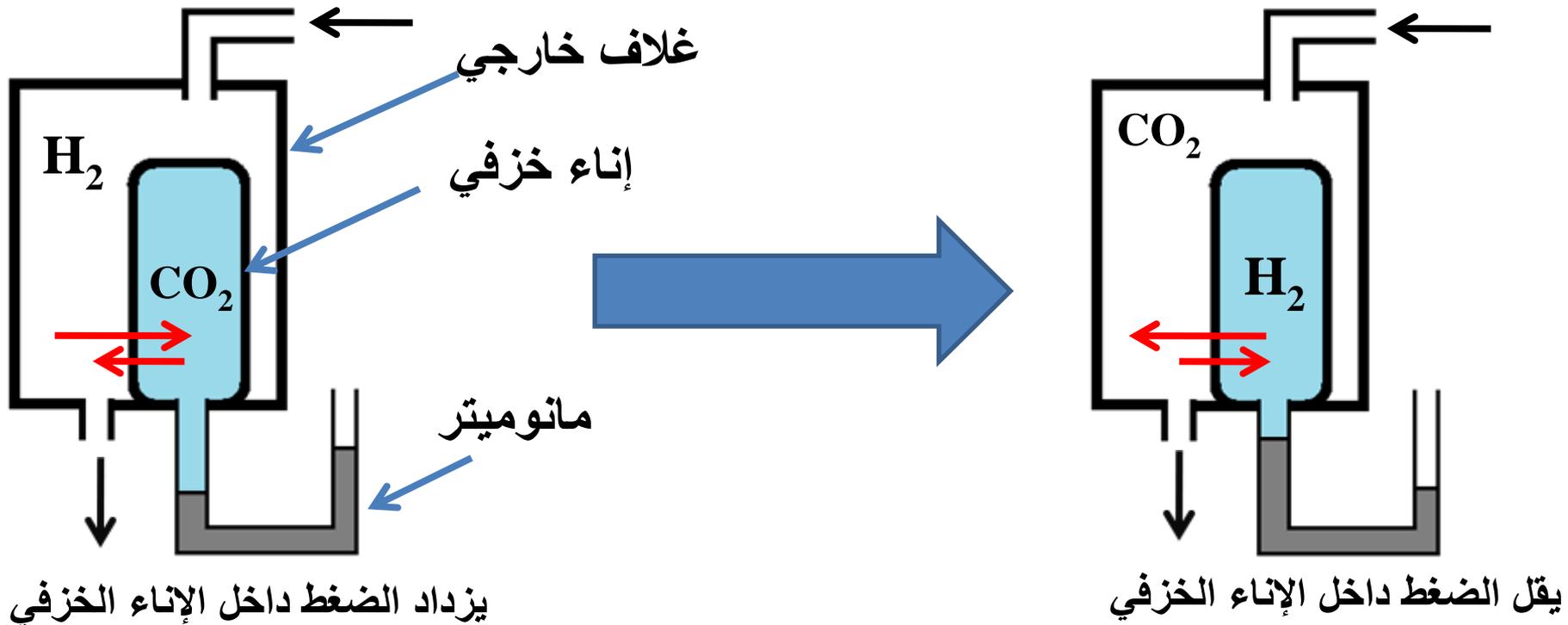
هـ- قانون جراهام لانتشار الغازات

انتشار الغازات هو قابلية الغاز لملئ أي حيز بانتظام تام, وقد وجد جراهام أن سرعة انتشار الغاز تتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز:

$$U \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$$

تجربة لتوضيح اثر الاختلاف بين الغازات فى سرعة الانتشار

تعتمد التجربة على أن غاز الهيدروجين أسرع فى انتشاره من غاز ثاني أكسيد الكربون



ويستخدم هذا القانون في تعيين الكثافة النسبية والأوزان الجزيئية للغازات بمقارنة سرعة انتشارها بسرعة إنتشار غاز معلوم الكثافة أو الوزن الجزيئي

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}} = \frac{\sqrt{d_1 \times 22.4}}{\sqrt{d_2 \times 22.4}} = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}}$$

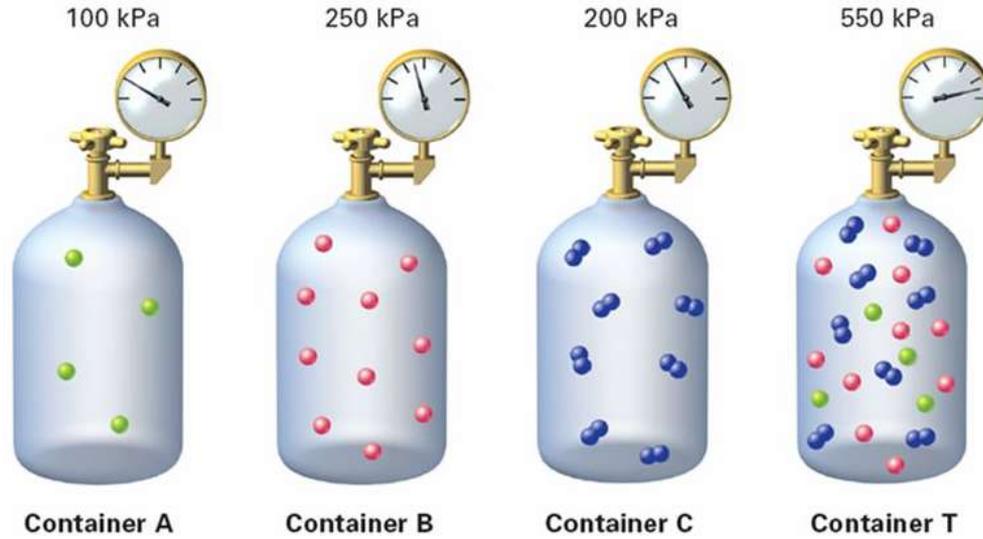
(8) احسب الوزن الجزيئي لغاز مجهول سرعة انتشاره تبلغ نصف سرعة انتشار غاز الأكسجين.

$$\frac{U_2}{U_1} = \frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}} \longrightarrow \frac{\frac{1}{2}}{1} = \frac{\sqrt{32}}{\sqrt{M_2}} \longrightarrow \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{32}}{\sqrt{M_2}} \longrightarrow \frac{1}{4} = \frac{32}{M_2}$$

$$\longrightarrow \boxed{M_2 = 128}$$

ز- قانون دالتون للضغوط الجزئية

إذا مزج غازان أو أكثر في حيز واحد وكانت الغازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها فإنها تختلط اختلاطاً تاماً مكونة مخلوطاً متجانساً ويكون الضغط الكلي لهذا المخلوط الغازي مساوياً لمجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة له



$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n$$

ويكون العدد الكلي للجزيئات الجرامية في المخلوط مساوياً لمجموع الجزيئات الجرامية للغازات المختلفة المكونة للمخلوط

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n$$

وتكون العلاقة بين حجم المحلول وضغط كل غاز وعدد جزيئاته طبقاً للقانون العام للغازات كالتالي:

$$P_1 V = n_1 RT \quad (1) \quad P_2 V = n_2 RT \quad (2) \quad P_3 V = n_3 RT \quad (3)$$

وبالجمع

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \dots)V = RT (n_1 + n_2 + n_3 \dots)$$

$$PV = nRT \quad (4)$$

وبقسمة المعادلة 1 على المعادلة 4

$$\frac{P_1 V}{PV} = \frac{n_1 RT}{nRT} \quad \Rightarrow \quad \frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n} \quad \Rightarrow \quad P_1 = \frac{n_1}{n} \times P$$

الكسر الجزئي للغاز 1 في المخلوط

وبذلك يكون من الممكن حساب الضغط الجزئي لأي غاز في مخلوط من الغازات من حاصل ضرب كل من الضغط الكلي لمخلوط الغازات والكسر الجزئي (n_1/n) للغاز المراد معرفة ضغطه الجزئي

(9) عينة من الغاز الطبيعي تحتوي على (8.24) مول من غاز الميثان و (0.421) مول من غاز الإيثان و(0.116) من غاز البروبان. إذا كان الضغط الكلي لمخلوط الغازات هو (1.37 atm), فما هو الضغط الجزئي لغاز البروبان

$$P_{\text{propane}} = \frac{n_{\text{Propane}}}{n_{\text{Total}}} \times P_{\text{Total}}$$

$$P_{\text{propane}} = \frac{0.116}{8.777} \times 1.37 = \boxed{0.0181 \text{ atm}}$$

حيود الغازات عن قوانينها

1- حيود الغازات عن قانون بويل

من قانون بويل $PV = \text{Constant}$

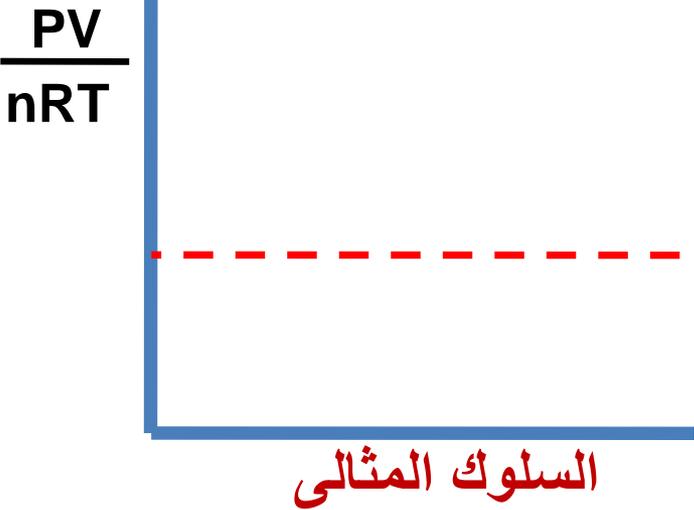
ومن القانون العام للغازات $PV = nRT$

وبالتالي فإنه في جميع الاحوال يكون

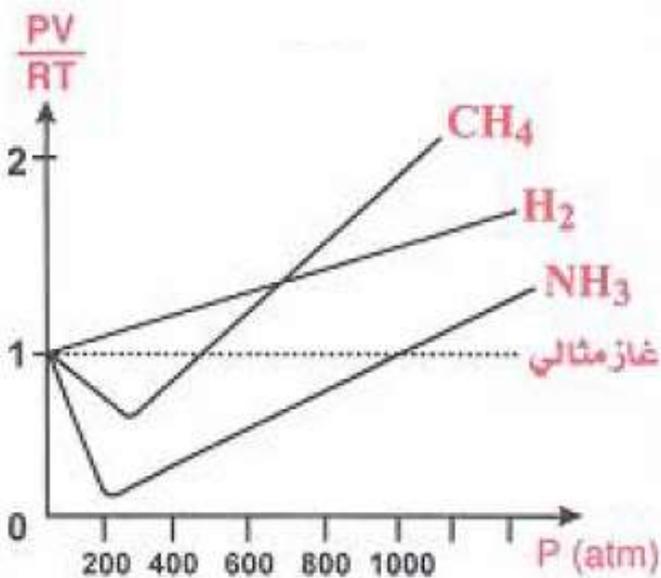
$$\frac{PV}{nRT} = 1$$

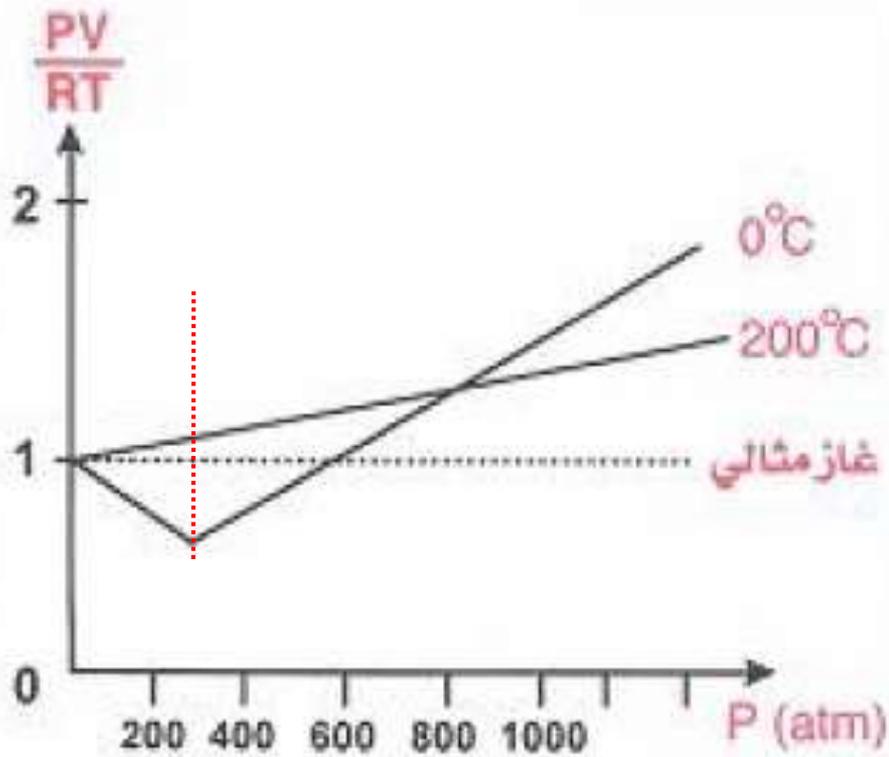
وهذا يعني أنه في حالة تغيير الضغط عند درجة حرارة ثابتة لنفس الكمية فإن الحجم يجب أن يتغير بحيث تبقى النسبة تساوي

الوحدة



ولكن وجد ان الغازات الحقيقية تحيد عن هذا السلوك المثالي وتتوقف درجة الحيود على طبيعة الغاز نفسه





كما وجد ان درجة الحيود تزداد بانخفاض درجة الحرارة وزيادة الضغط لنفس الغاز

يزداد الحيود بانخفاض درجة الحرارة (بفرض ثبات الضغط) وذلك لأن هذا الإنخفاض سيؤدي الى تقارب فيما بين جزيئات الغاز مما يعني تقلص في الحجم الذي تشغله هذه الجزيئات.

كما ان الحيود يزداد بزيادة الضغط بسبب صغر الحيز الذي تتحرك فيه الغازات بسبب الضغط المتزايد مما يؤدي الى ظهور قوى تنافر بين الجزيئات تتسبب في الحيود عن السلوك المثالي



شرح أسباب حيود الغازات عن قوانينها (معادلة فان دير فالس)

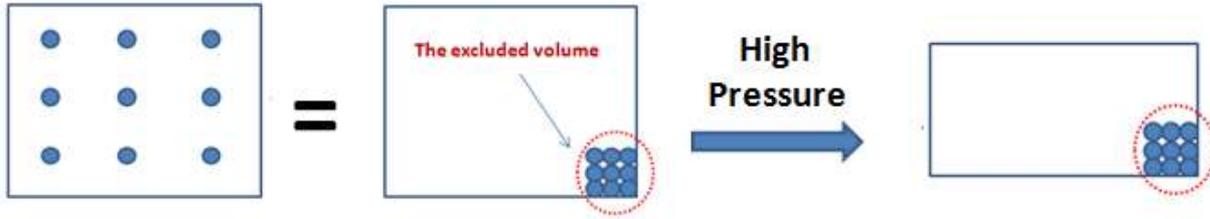
عزا الكيميائي فان دير فالس السلوك غير المتوقع للغازات الحقيقية إلى فشل العلاقة المشتقة ($PV = nRT$) لشرح السلوك الحقيقي للغازات بسبب إهمال شيئين في هذه العلاقة هما:

1- الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز نفسها

2- قوى التجاذب بين الجزيئات

وجد فان دير فالس أن العلاقة ($PV = nRT$) يجب أن تعدل بحيث يؤخذ في الاعتبار تأثير كل من الحجم وقوى الجذب لجزيئات الغاز

(1) الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز (تصحيح الحجم)



في الواقع ، فإن وجود جزيئات ذات حجم لا يمكن إهماله يعني أن حجمًا معينًا ، يسمى الحجم المستبعد (**the excluded volume**) غير متوفر حتى تتحرك الجزيئات فيه ولذلك لا بد من استبعاد هذا الحجم من الحسابات.

ولذلك فإن، **الحجم المثالي = الحجم الحقيقي + الحجم المستبعد**

عند الضغط العالي ، يتم تقليل الحجم الكلي بشكل كبير وفي هذه الحالة تزداد نسبة الحجم المستثنى إلى الحجم الكلي الذي يشغله الغاز

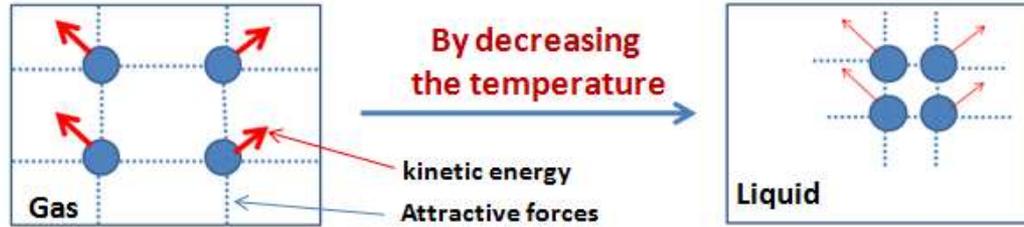
من أجل أخذ الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز في الاعتبار فانه تم استبدال الحجم (V) في قانون الغازات

حيث **b** هو الحجم المستبعد لمول واحد من جزيئات الغاز

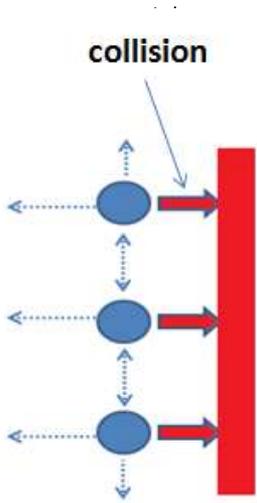
$P(V - nb) = nRT$ والذي يؤدي إلى:

الحجم المستثنى أو المستبعد هو كمية مميزة لكل غاز لأنه مرتبط بحجم جزيئات الغاز ويتم تحديده تجريبيًا

(2) قوى التجاذب بين الجزيئات (تصحيح الضغط)



يجذب كل جزيء جيرانه ليجذبهم نحوه، كما يجذب كل من هذه الجزيئات المجاورة جيرانه. ويتجلى هذا بوضوح من خلال ميل جميع الغازات إلى التكاثر لتتحول إلى سوائل عند درجات الحرارة المنخفضة بشكل كافي لجعل قوى الجذب (The attractive forces) هذه تتغلب على الطاقة الحركية لجزيء



يرجع ضغط الغاز إلى ضربات الجزيئات على جدران الوعاء المحتوي للغاز. بسبب التجاذب الجزيئي الذي يجذب الجزيء نحو الداخل، يتم استخدام بعض الطاقة للجزيء الذي هو على وشك ضرب جدار الوعاء في التغلب على هذا السحب أو الجذب نحو الداخل، لذلك، لن يضرب الجدار المقابل بنفس القوة، وسيكون الضغط المرصود الذي يتم قياسه أقل من الضغط المثالي المتوقع نظرياً.

الضغط المثالي = الضغط المرصود + قوى التجاذب

The attractive forces $\propto (\text{molecular density})^2$ → تربيع الكثافة بسبب حقيقة أن كل من الجزيئات المجاورة يعمل أيضا على جذب جيرانه

The attractive forces $\propto (n/V)^2$

The attractive forces = an^2/V^2 →

(n) هو عدد مولات الغاز ، V هو حجم الغاز
و (a) هو عامل التناسب أو معامل الجذب

وبذلك وبعد اخذ كل من حجم جزيئات الغاز وقوى التجاذب بين هذه الجزيئات في الاعتبار تصبح العلاقة الصحيحة كالتالي:

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

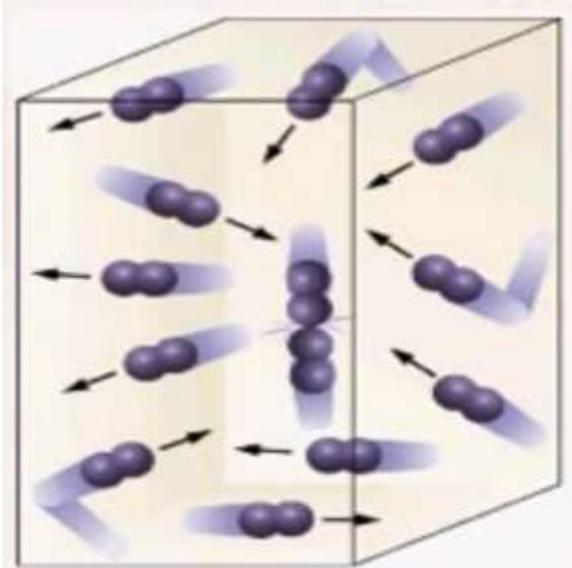
→ Van der waal's
equation

2- نظرية الحركة للغازات

تتمثل اهم فروض نظرية الحركة للغازات فى التالى:

1

يتكون الغاز من دقائق صغيرة تعرف بالجزيئات وهذه الجزيئات ذات حجم صغير إذا قورنت بالمسافات التى تفصل بينها أو الإناء الحاوى لها وهذه الجزيئات فى حركة مستمرة وتسير بسرعة كبيرة فى خطوط مستقيمة ولا تغير إتجاهها إلا إذا اصطدمت بجزيئات أخرى أو بجدار الإناء الحاوى للغاز



كمثال, يحتوى السنتمتر المكعب من الاكسجين عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط واحد جو على 27×10^{18} جزيئ تسير بمعدل **0.46 كيلو متر فى الثانية** كما أن كل جزيئ ينتقل مسافة تساوى **1000** مرة قدر قطره قبل أن يصطدم بجزيئ آخر

2

جزيئات الغاز تامة المرونة ومعنى ذلك أن سرعة الجزيئات وكذلك كمية تحركها لا تتغير باصطدامها ببعضها أو بجدار الإناء

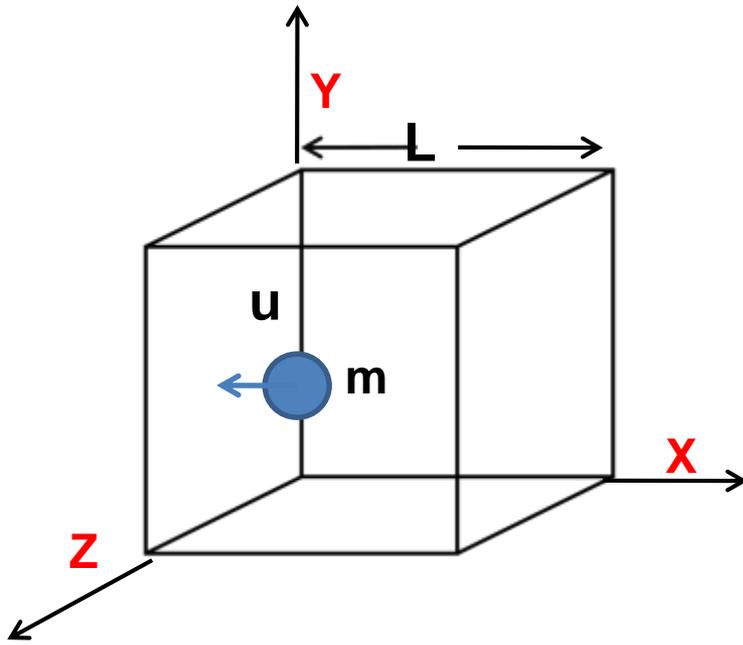
3

ضغط الغاز ينتج من تصادم جزيئات الغاز مع جدران الإناء الحاوي له وحيث أن إرتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة الجزيئات فإنه بزيادة درجة الحرارة يزداد عدد الصدمات ثم يزداد ضغط الغاز

4

جزيئات الغاز متباعدة إلى حد أن التجاذب بينها يكاد يكون منعدماً ولا تأثير له على حركة الجزيئات ولا على ضغطها على سطح الإناء

التعبير الكمي لنظرية الحركة

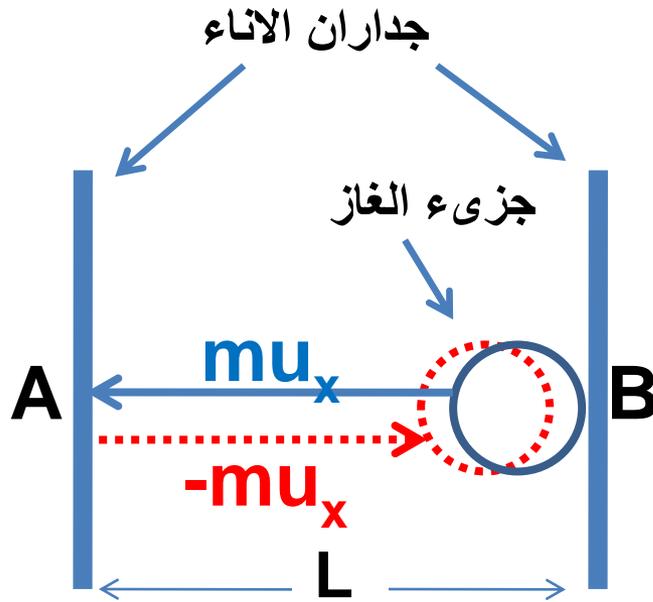


نتصور إنشاء على شكل مكعب طول ضلعه **1cm** يحتوى على كمية معينة من غاز عدد جزيئاته **N** وكتلة كل جزيء **m** ويتحرك كل جزيء بسرعة قدرها **u cm/s**. هذه السرعة يمكن أن تحلل إلى ثلاث مركبات هي **x, y, z** وكلها متعامدة وموازية لأضلاع المكعب

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

إذا تصورنا جزيئاً واحداً يصطدم بجدار المكعب في اتجاه المحور x وبسرعة u وبفرض أن عملية الإصطدام مرنة فإن الجزيء سوف يرتد في الإتجاه المعاكس بنفس السرعة السابقة مع عكس الإشارة (لأن الاصطدام مرن)

وبالتالي فإن:



كمية التحرك للجزيء قبل الإصطدام (mu_x)

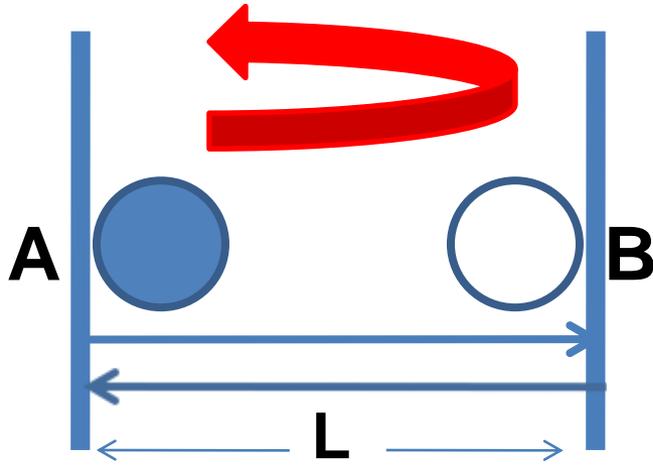
كمية للجزيء التحرك بعد الاصطدام $(-mu_x)$

(mu_x)

ويكون التغير في كمية التحرك في الإتجاه x لكل اصطدامه واحدة كالتالي:

$$mu_x - (-mu_x) = 2m u_x \quad (1)$$

المسافة التي يقطعها الجزيء بين كل تصادمين على الجدار A تساوي $2L$ وذلك لأنه بعد ان يصطدم بالجدار A لابد ان يقطع مسافة L حتى يصل الى الجدار B ثم يقطع المسافة L مرة اخرى حتى يصطدم بالجدار A الاصطدام التالي



وبالتالى يكون الزمن بين كل اصطدامتين على الجدار

A كالتالى:

$$\frac{2L}{u_x} = \text{الزمن}$$

ويكون عدد الاصطدامات فى الثانية الواحدة كالتالى:

$$\text{الزمن بين كل تصادمين} = \frac{1}{\frac{u_x}{2L}} \text{ تصادم فى الثانية} \quad (2)$$

من (1) و (2) نجد أن القوة الناتجة عن اصطدام جزيء واحد بالجدار A تكون كالتالي:

عدد الإصطدامات في الثانية الواحدة \times التغير في كمية التحرك في الإصطدام الواحدة

$$\frac{u_x}{2L} \times 2m u_x = \frac{m u_x^2}{L}$$

وعند الإياب سوف يتعرض الجدار المقابل (B) لنفس القوة بحيث يكون معدل التغير في كمية التحرك لكل ثانية للجزيء على السطحين (A, B) كالتالي:

$$= \frac{2m u_x^2}{L}$$

وبالمثل يمكن حساب التغير في كمية التحرك للجزئ الواحد في الثانية في الاتجاهات **Y** و **Z** حيث يكون مساوياً ($2mu_y^2/L$) و ($2mu_z^2/L$) بالترتيب.

ويكون التغير في كمية التحرك في الإتجاهات الثلاثة على جميع أوجه المكعب للجزئ الواحد هو:

$$2mu_x^2/L + 2mu_y^2/L + 2mu_z^2/L$$

$$= 2(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) m/L = 2mu^2/L$$

وطبقاً لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير في كمية التحرك يكون مساوياً للقوة المؤثرة، وبالتالي فإن القوة الناتجة عن ضربات الجزيء الواحد في الإتجاهات الثلاثة

(3)

$$F = 2mu^2/L$$

هي:



$$F = 2mNu^2/L$$

والقوة الكلية الناتجة عن عدد N من الجزيئات هي ←

$$P = \frac{F}{A}$$

وحيث أن الضغط يعرف بأنه القوة الدافعة على وحدة المساحات ←

بالتالى يكون الضغط الواقع على مساحة اوجه المكعب الستة كالتالى:

$$P = \frac{2mNu^2}{L} \div 6L^2 = \frac{2mNu^2}{6L^3} = \frac{1}{3} \frac{mNu^2}{L^3}$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{mNu^2}{V}$$

$$PV = \frac{1}{3} mNu^2 \quad (3)$$

ويمكن كتابة المعادلة (3) على الصورة الآتية

$$PV = \frac{1}{3} Nmu^2 \quad \longrightarrow \quad PV = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} mu^2$$

$$PV = \frac{2}{3} NK_e \quad \longrightarrow \quad K_e = \frac{1}{2} mu^2 = \begin{array}{l} \text{الطاقة الحركية} \\ \text{للجزيء الواحد} \end{array}$$

وباستبدال N بعدد أفوجادرو وهو عدد الجزيئات في المول الواحد (n) يمكن كتابة العلاقة السابقة كالتالي:

$$PV = \frac{2}{3} nK_e$$

الطاقة الحركية للجزيء الجرامى (المول)

وبإدخال فرض جديد وهو:

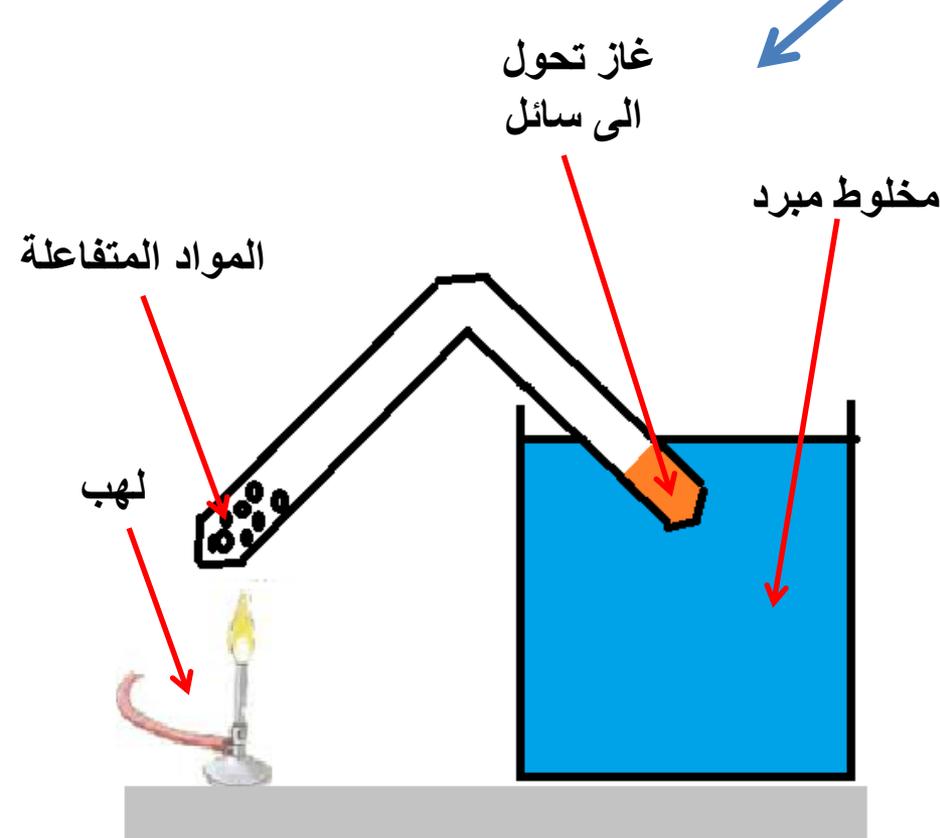
الطاقة الحركية لواحد مول في جميع الاتجاهات تساوي $\frac{3}{2}RT$

$$PV = \frac{2}{3}n \times \frac{3}{2}RT \longrightarrow PV = nRT$$

وبذلك نكون قد وصلنا إلى القانون العام للغازات مما يدعم فروض الحركة للغازات

3- إسالة الغازات

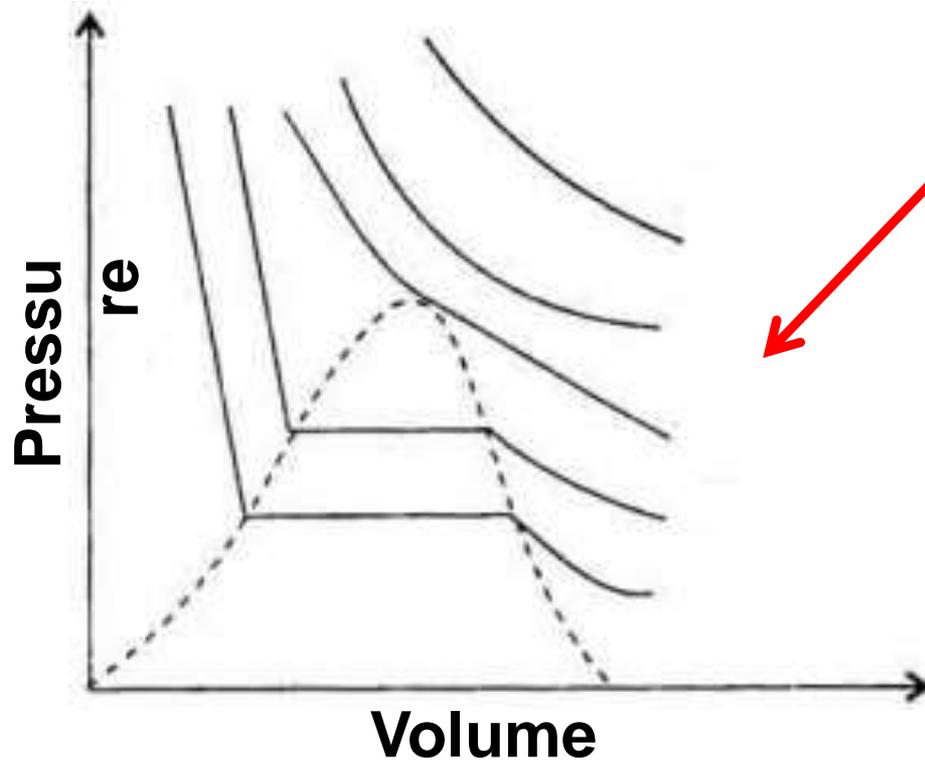
تمكن فراداي من إسالة عدد كبير من الغازات باستخدام الضغط والمخاليط المبردة وذلك باستعمال أنبوبة ملتوية ومقفلة يوضع في أحد طرفيها المواد التي يحضر منها الغاز أما الطرف الثاني فيغمر في مخلوط مبرد

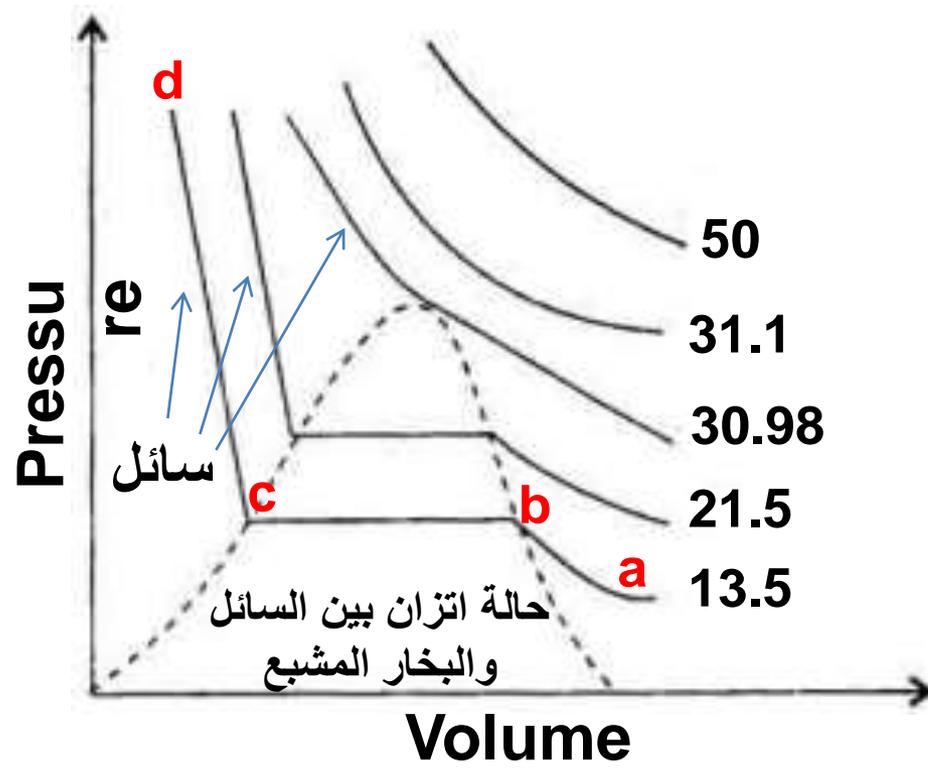


وجد فراداي أن بعض الغازات مثل الهيدروجين والنتروجين والأكسجين والهيليوم لا يمكن اسالتها بهذه الطريقة ولذلك فقد قسم الغازات إلى **غازات سهلة الإسالة** مثل النشادر وثاني أكسيد الكربون و**غازات صعبة الإسالة** سماها بالغازات الدائمة مثل النتروجين والأكسجين

وقد تمكن اندروز (1869) من اكتشاف السبب الذي من أجله لم يتمكن فاراداي من إسالة الغازات الدائمة وذلك من نتائج تجاربه باستخدام غاز ثاني أكسيد الكربون حيث قام بقياس التغير في حجم كمية معينة من الغاز مع التغير في الضغط في مدى من درجات الحرارة بين صفر و 50 درجة مئوية وقد رسمت هذه المنحنيات بيانياً وسميت

منحنيات اندروز





الجزء (ab) يقل الحجم بزيادة الضغط تبعاً لقانون بويل

عند النقطة (b) تبدأ الإسالة وينكمش الحجم بسرعة بينما يظل الضغط ثابتاً حتى تتم الإسالة عند

النقطة **C** حيث يمثل الجزء **bc** حالة الإتزان بين السائل والبخار المشبع

الجزء (cd) لا يحدث تغير يذكر في حجم السائل بزيادة الضغط

يشبه المنحنى الذى يمثل سلوك الغاز عند **21.5** درجة مئوية نفس المنحنى السابق ولا يختلف إلا فى أن الخط الأفقى (**cb**) الذى تحدث عنده الإسالة يكون أقصر كما أن الإسالة تحدث عند ضغط أعلى ويستمر قصر هذا الجزء من المنحنىات بارتفاع درجة الحرارة حتى يصبح نقطة على المنحنى الذى يمثل سلوك الغاز عند **30.98** درجة مئوية أما فى الدرجات التى تلو **30.89** كانت العلاقة بين الضغط والحجم تتبع قانون بويل إلى حد ما

من تلك المشاهدات تمكن أندروز من القول بأنه فى الدرجات التى تلو **30.89** لا يمكن إسالة غاز ثانى أكسيد الكربون مهما ارتفع الضغط أما فى الدرجات المنخفضة عنها فإن ضغطاً قدره **755** جو يكون كافى لإسالة الغاز

توجد لكل غاز درجة حرارة تعرف **بالدرجة الحرجة Critical Temperature** لا يمكن أن يسال الغاز فى الدرجة التى تعلوها مهما كانت قيمة الضغط المستعمل لذلك ولكى يمكن إسالة الغاز يجب أن يبرد الغاز أولاً إلى درجة أقل من درجته الحرجة قبل أن يضغط

ولذلك اتضح ان سبب عدم اسالة الغازات الدائمة هو أن درجات حرارتها الحرجة أقل من درجات حرارة المخاليط المبردة التى استعملت

2- حيود الغازات عن فرض افوجادرو

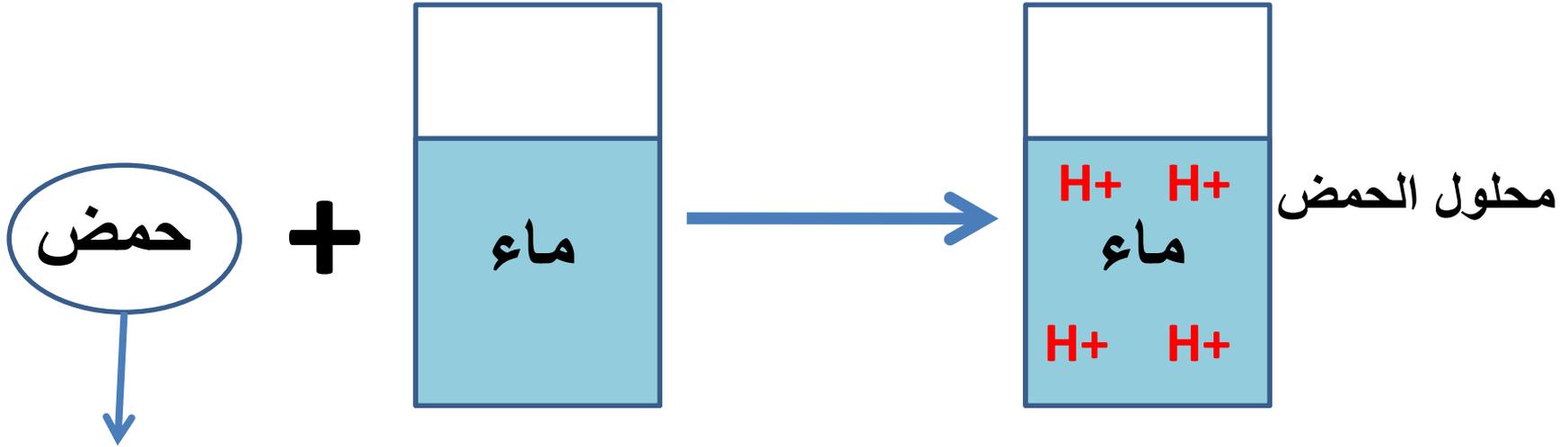
تحديد الغازات عن فرض افوجادرو حيث انه من حساب الحجم الذي يشغله الجزئ الجرامى من الغاز عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط واحد جو وجد أن الحجم الجزئى تقل قيمته عن 22.4 كلما قربت درجة حرارة الغاز من نقطة الإسالة كما يتضح من الجدول التالى:

الحجم الذى يشغله الجزئ الجرامى منه عند درجة الصفر وضغط واحد جو	الغاز
22.427 cm ³	هيدروجين
22.405 cm ³	نيتروجين
22.394 cm ³	أكسجين
22.264 cm ³	ثانى أكسيد الكربون
22.084 cm ³	نشادر
21.879 cm ³	كلوريد الإيثيل

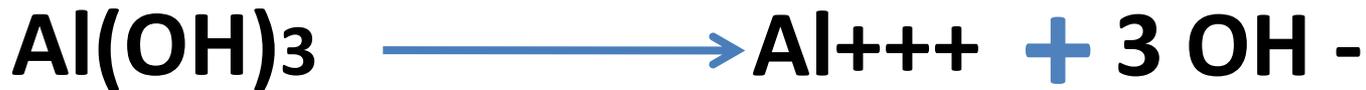
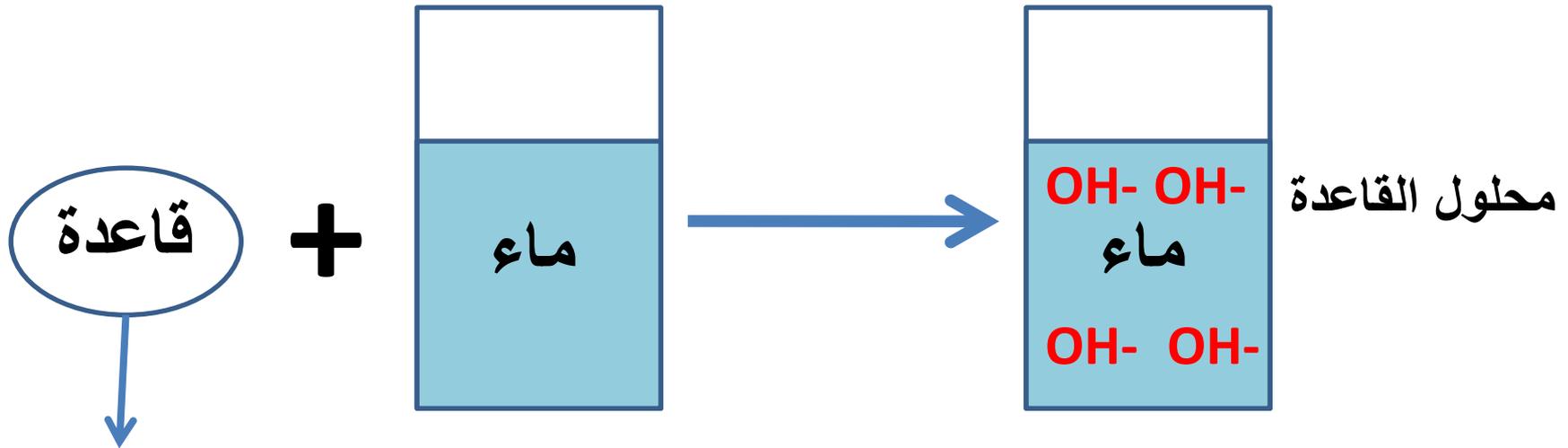
الفصل الرابع الأحماض والقواعد

1- المقصود بالأحماض والقواعد

أ- الحمض



ب- القاعدة



ج- قاعدية الحمض وحامضية القاعدة

قاعدية الحمض

عدد ايونات الهيدروجين التي يعطيها جزيء الحمض عندما يتفكك في الماء



يتفكك في ثلاث خطوات

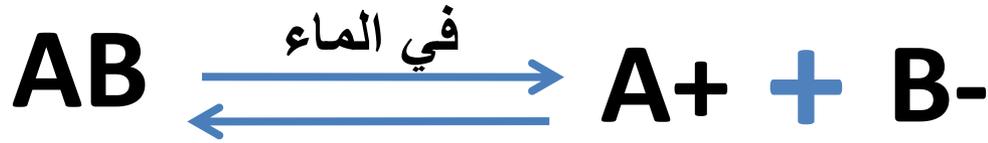
حامضية القاعدة

عدد ايونات الهيدروكسيل التي يعطيها جزيء القاعدة عندما يتفكك في الماء



يتفكك في خطوتين

د- قوة وضعف الحمض والقاعدة



حمض أو قاعدة

ثابت التفكك أو التأيين

$$K_a = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

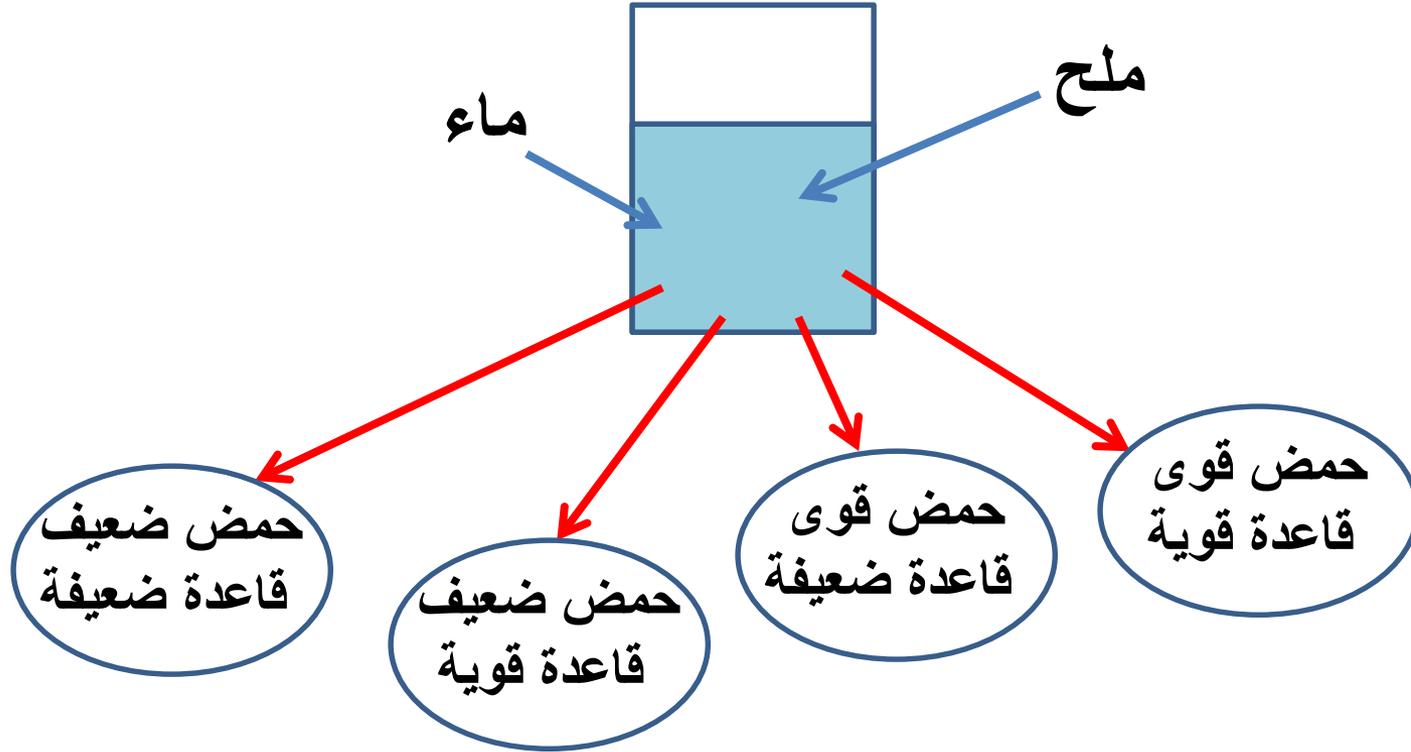
حمض أو قاعدة قوية ← تأين كامل وقيمة عالية لثابت التفكك



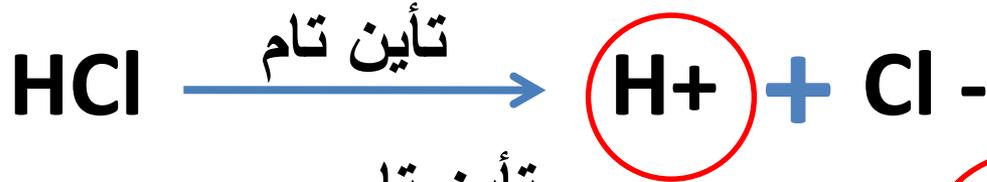
حمض أو قاعدة ضعيفة ← تأين ضعيف وقيمة منخفضة لثابت التفكك



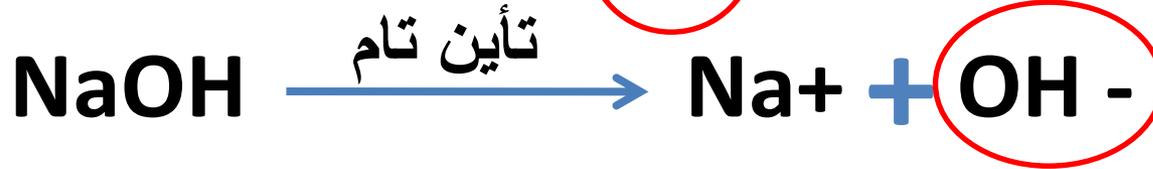
3- التميؤ



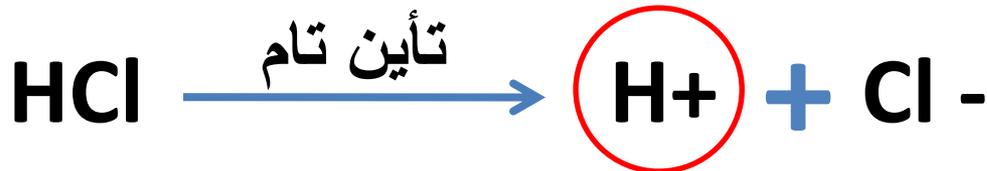
أ- ملح ناتج من تفاعل حمض قوى مع قاعدة قوية



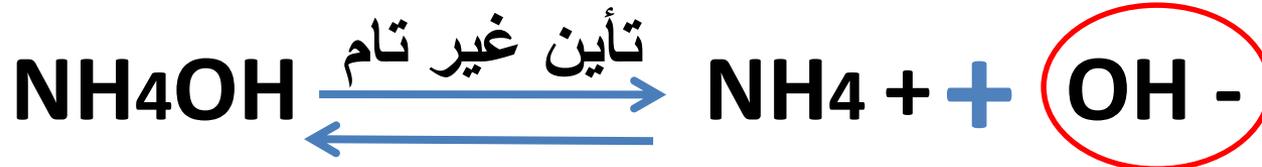
محلول متعادل



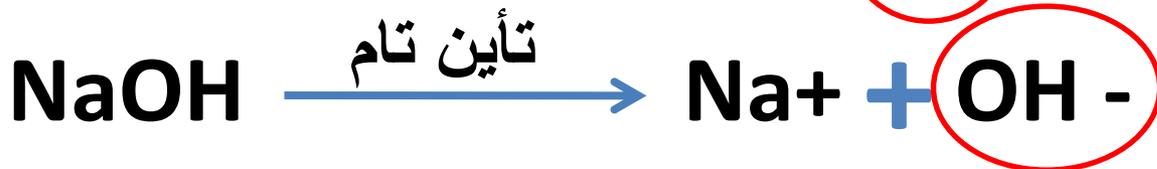
ب- ملح ناتج من تفاعل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة



محلول حمضي

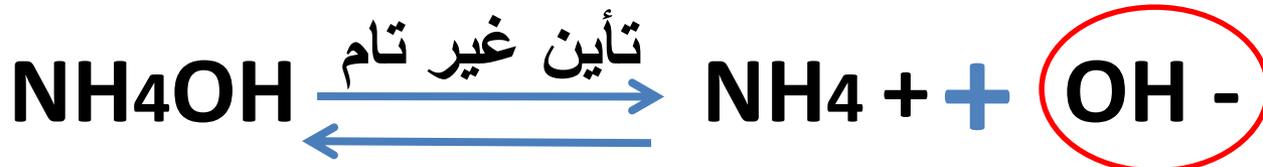
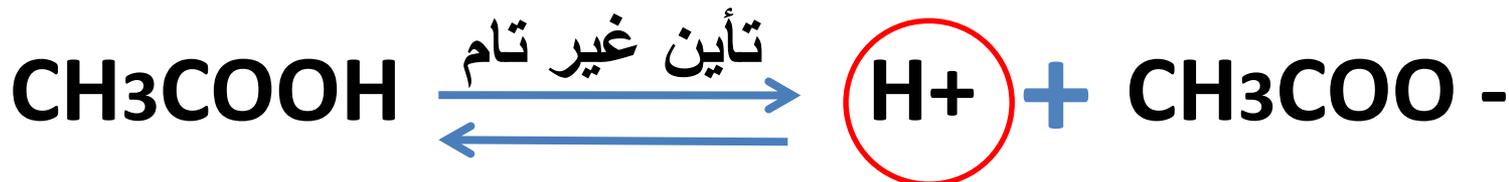


ج- ملح ناتج من تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية



محلول قاعدي

د- ملح ناتج من تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة



حمضي أو قاعدي أو متعادل

Complexes -6 المتراكبات

أ- الأملاح والأملاح المزدوجة

الشب



ملح مزدوج

ماء



ملح

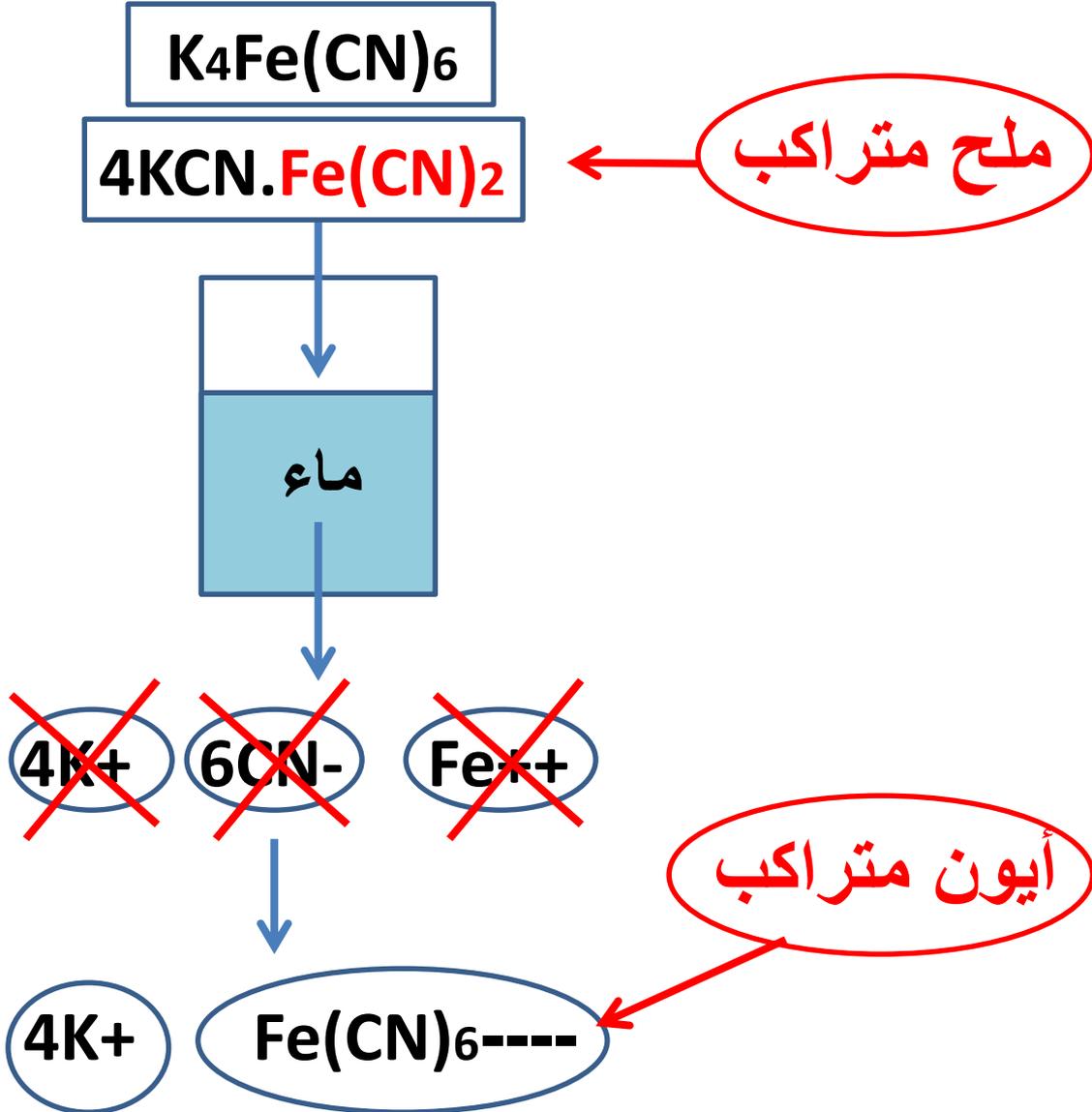
ماء



عند إذابة الأملاح المزدوجة في الماء فإنها تعطي الأيونات المكونة لها كما أنها تعطي التفاعلات المميزة لهذه الأيونات

ب- الأملاح المترابكة والأيونات المترابكة

حديدو سيانيد البوتاسيوم



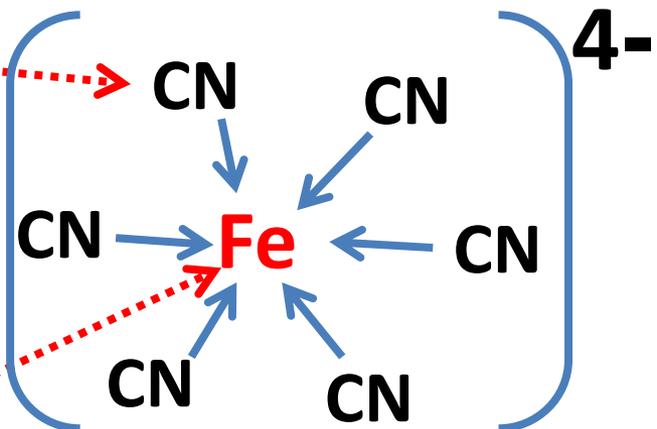
عند إذابة الأملاح المترابكة في الماء فإنها تعطى أيونين أحدهما أيون مترابك لا يتأين إلى مكوناته الأصلية

ج- نظرية تكوين المتراكبات وبعض التعريفات الهامة

تتكون الأيونات المتراكبة بإتحاد أيون موجب له القدرة على اكتساب الإلكترونات مع أيونات سالبة أو جزيئات متعادلة لها القدرة على إعطاء الإلكترونات

معطي الإلكترونات (الليجند)

Electron donor

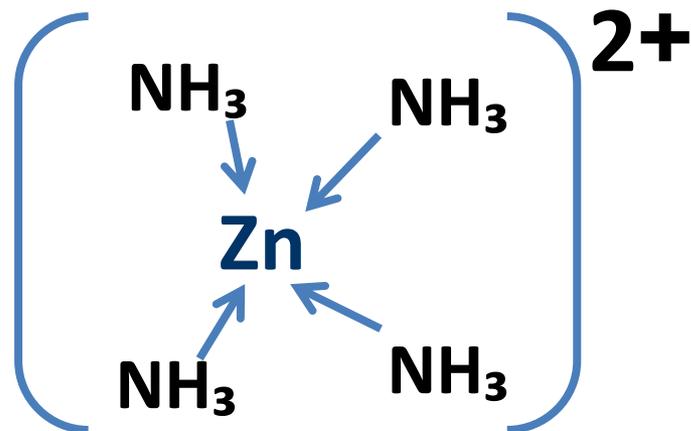
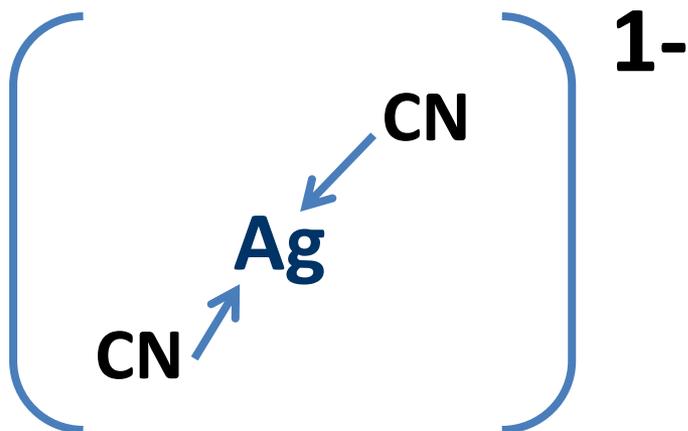


مكتسب الإلكترونات (النواة)

Electron acceptor



تتعين شحنة الأيون المترابك بالجمع الجبري لشحنة الأيون الموجب والليجنادات



عدد التناسق Coordination number هو عدد الليجنادات المرتبطة بالأيون المركزي

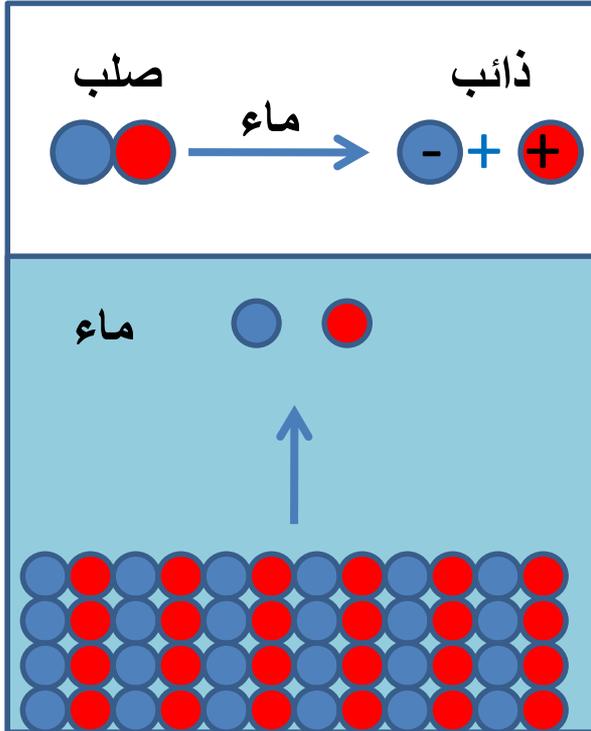
7- قاعدة حاصل الإذابة

أ- ثابت حاصل الإذابة

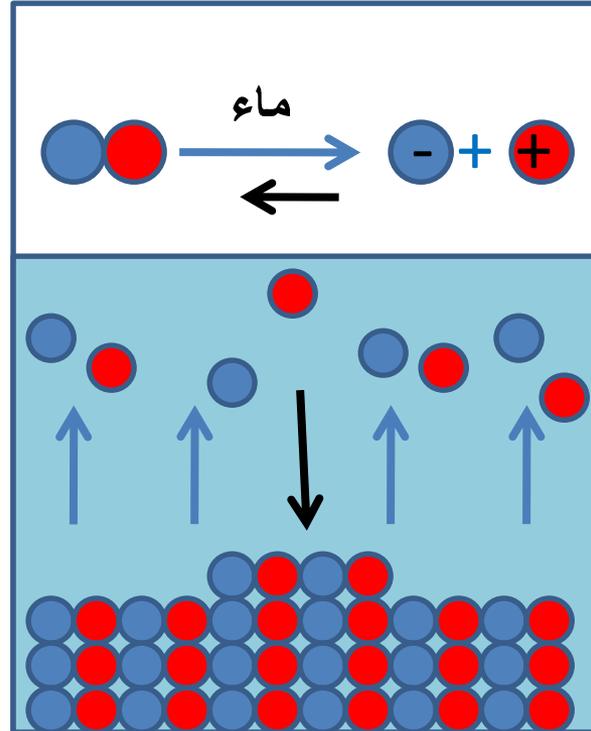
يذوب الإلكتروليت شحيح الذوبان في الماء إلى أن يعطى محلولاً مشبعاً من أيوناته يصبح في حالة اتزان مع المذاب الصلب
ملح شحيح الذوبان في الماء



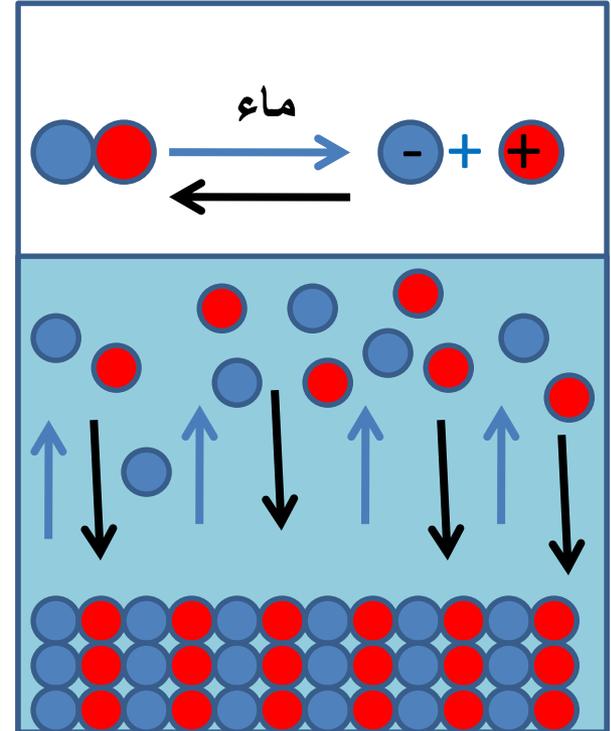
1



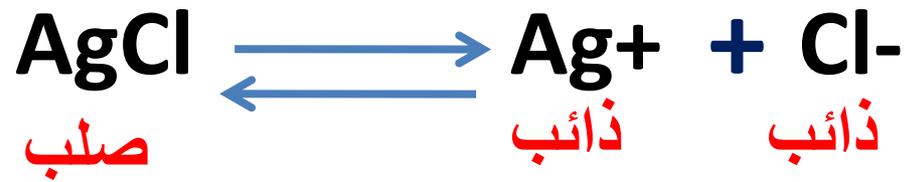
2



3



إذا اشتملت الصيغة الجزيئية للإلكتروليت على أكثر من أيون واحد من نوع واحد فإنه يجب رفع تركيز هذا الأيون في التعبير الخاص بثابت حاصل الإذابة إلى الأس المقابل



$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

ثابت →

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_c [\text{AgCl}] = K_{sp}$$

ثابت حاصل الإذابة

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

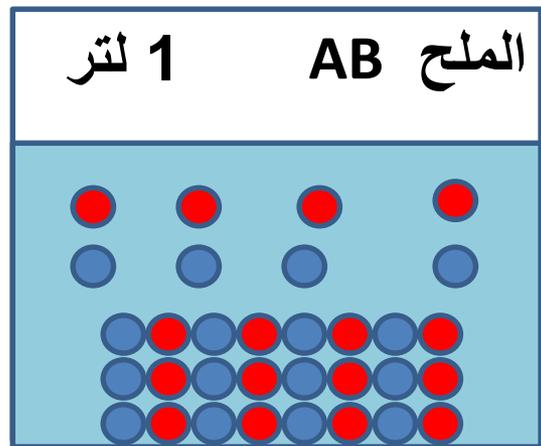


$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{2-}]^2$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

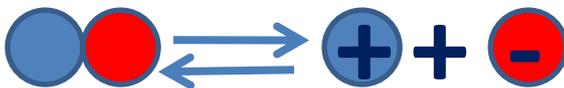
ب- حساب قيمة ثابت حاصل الإذابة باستخدام قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية



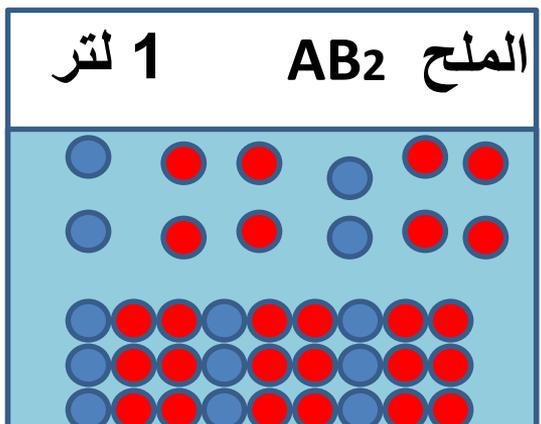
إذا كانت قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية للملح AB هي 4 جزيء جرامي لكل لتر فإن تركيز الأيونات يكون كالتالي:

عدد الأيونات في الصيغة الجزيئية \times قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية

$$[A] = 4 \quad [B] = 4$$



وبالتالي فإن: $K_{sp} = [A] [B] = 4 \times 4 = 16$



إذا كانت قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية للملح AB₂ هي 4 جزيء جرامي لكل لتر فإن تركيز الأيونات يكون كالتالي:

$$[A] = 4 \quad [B] = 2 \times 4 = 8$$

وبالتالي فإن: $K_{sp} = [A] [B]^2 = 4 \times 64 = 256$



مثال 1: احسب ثابت حاصل الإذابة لكرومات الفضة علما بأن قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية لها هي (1.3×10^{-4}) جزيء جرامي / لتر



$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 1.3 \times 10^{-4} = 2.6 \times 10^{-4}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$= (2.6 \times 10^{-4})^2 \times 1.3 \times 10^{-4} = 8.8 \times 10^{-12}$$

مثال 2: احسب ثابت حاصل الإذابة لكبريتات الباريوم علما بأن قابلية الذوبان له هي (2.42×10^{-3}) جرام/ لتر

يجب أولاً تحويل قابلية الذوبان للملح من **جرام/ لتر** إلى **جزيء جرامي/ لتر**

$$1.038 \times 10^{-5} = \frac{2.42 \times 10^{-3}}{233.4} = \text{قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية لكبريتات الباريوم}$$

الوزن الجزيئي لكبريتات الباريوم



$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.038 \times 10^{-5}$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = (1.038 \times 10^{-5}) \times (1.038 \times 10^{-5}) = 1.08 \times 10^{-10}$$

ج- حساب قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية باستخدام ثابت حاصل الإذابة

مثال 3: احسب قيمة قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية لكلوريد الفضة علما بأن قيمة ثابت حاصل الإذابة للملح هي (1.2×10^{-10})



نفرض أن قيمة قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية لكلوريد الفضة هي S

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2$$

$$S^2 = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$S = 1.1 \times 10^{-5}$$

قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية لكلوريد الفضة = 1.1×10^{-5} جزيء جرامي / لتر

مثال 4: احسب قيمة قابلية الذوبان الجزئية الجرامية لهيدروكسيد الحديد
علما بأن قيمة ثابت حاصل الإذابة له هي (1.1×10^{-36})



نفرض أن قيمة قابلية الذوبان الجزئية الجرامية لهيدروكسيد الحديد هي S

$$[\text{Fe}^{+3}] = S \quad [\text{OH}^-] = 3S$$

$$K_{sp} = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3 = S \times (3S)^3 = S \times 27S^3 = 27S^4$$

$$K_{sp} = 27S^4 \longrightarrow 27S^4 = 1.1 \times 10^{-36}$$

$$S^4 = 407 \times 10^{-40} \longrightarrow S = 4.5 \times 10^{-10}$$

قابلية الذوبان الجزئية الجرامية لهيدروكسيد الحديد = 4.5×10^{-10} جزيء جرامي / لتر

$$[\text{Fe}^{+3}] = 4.5 \times 10^{-10} \quad [\text{OH}^-] = 3 \times 4.5 \times 10^{-10} = 13.5 \times 10^{-10}$$

8- ترسيب الإلكتروليتات شحيحة الذوبان

لكي نقوم بترسيب اليكترووليت شحيح الذوبان فانه يلزم ان نخلط الايونات المكونة لهذا الالكتروليت بكميات معينة بحيث ان حاصل ضرب تركيز هذه الايونات كل مرفوع الى الاس المناسب (الحاصل الايوني للإلكتروليت) يزيد عن ثابت حاصل الاذابة لهذا الإلكتروليت

على سبيل المثال في حالة خلط محلول من نترات الفضة تركيزه 2×10^{-4} جزيء جرامي لكل لتر مع محلول آخر من كلوريد الصوديوم تركيزه 2×10^{-4} جزيء جرامي لكل لتر فانه يمكن ان نعرف ان كانت عملية الخلط سوف تؤدي الى ترسيب كلوريد الفضة ام لا عن طريق مقارنة الحاصل الايوني لكل من ايون الفضة وايون الكلور مع ثابت حاصل الاذابة لكلوريد الفضة

حيث ان الحجم قد تضاعف فان تركيز كل من ايون الفضة وايون الكلور سوف يقل للنصف

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 2 \times 10^{-4} / 2 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

ويكونا الحاصل الايوني لكل من ايون الفضة وايون الكلور كالتالى:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-8}$$

اما ثابت حاصل الاذابة لكلوريد الفضة فهو كالتالى:

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

من الواضح ان الحاصل الايوني اكبر من ثابت حاصل الاذابة وهذا معناه ان ايونات الفضة والكلور الذائدة عن قيمة ثابت حاصل الاذابة سوف تتحد مكونة راسب من كلوريد الفضة

بوجه عام اذا علم تركيز احد الايونات الداخلة فى تركيب ملح شحيح الذوبان وحاصل الاذابة لهذا الملح فانه يمكن حساب التركيز الذى يجب ان يتخطاه الايون الاخر لحدوث الترسيب

مثال:

إذا كان هناك محلول يحتوى على أيونات كرومات فما هو تركيز أيونات الفضة التي يجب تخطيها بإضافة نترات الفضة قبل ان تبدأ كرومات الفضة فى الترسيب اذا علمت ان:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ mol/L} \quad K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \times 10^{-12}$$



$$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 \times 0.01 = 9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = 9 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

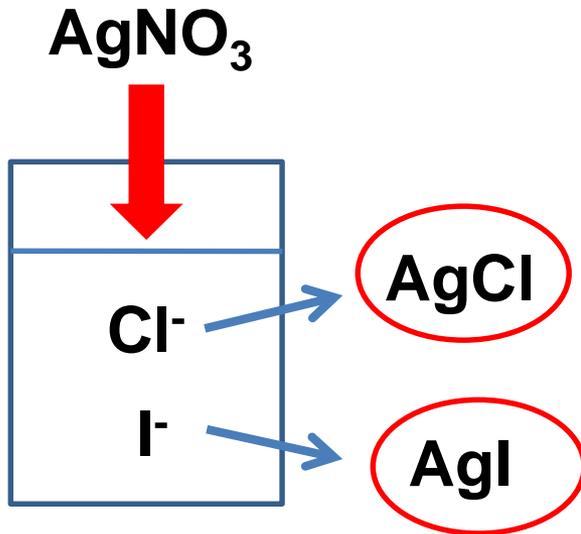
وهذا معناه انه لكي يحدث ترسيب لكرومات الفضة من محلول يحتوى على 01, جزيء جرامى من أيونات الكرومات فى اللتر يجب ان يزيد تركيز أيونات الفضة عن 3×10^{-5} جزيء جرامى فى

التر

9- الترسيب التجزيئي

عندما يكون زوج من الايونات مركبين عديمي الذوبان مع نفس الكاتيون او عندما يكون زوج من الكاتيونات مركبين عديمي الذوبان مع نفس الانيون فان المركب الاقل ذوبانا هو الذى يترسب اولاً عند اضافة المحلول المرسب الى المحلول المحتوى على الانيونين او الكاتيونين

مثال:



اذا كان لدينا محلول يحتوى على يوديد البوتاسيوم وكلوريد البوتاسيوم ثم اضيفت اليه نترات الفضة بالتدريج فإى الملح ين سوف يترسب اولاً الكلوريد ام اليوديد علماً بان:

$$[KI] = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$[KCl] = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$K_{sp}(AgI) = 1.5 \times 10^{-16} \quad K_{sp}(AgCl) = 1.2 \times 10^{-10}$$

تركيز ايون الفضة اللازم لبدء ترسيب يوديد الفضة يمكن حسابه كالتالى:

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1.5 \times 10^{-16} \quad [\text{Ag}^+] = 1.5 \times 10^{-16}/0.01 = \underline{1.5 \times 10^{-14}}$$

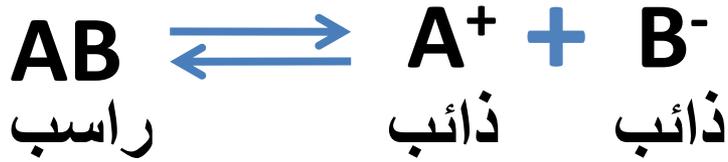
تركيز ايون الفضة اللازم لبدء ترسيب كلوريد الفضة يمكن حسابه كالتالى:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.2 \times 10^{-10} \quad [\text{Ag}^+] = 1.2 \times 10^{-10}/0.01 = \underline{1.2 \times 10^{-8}}$$

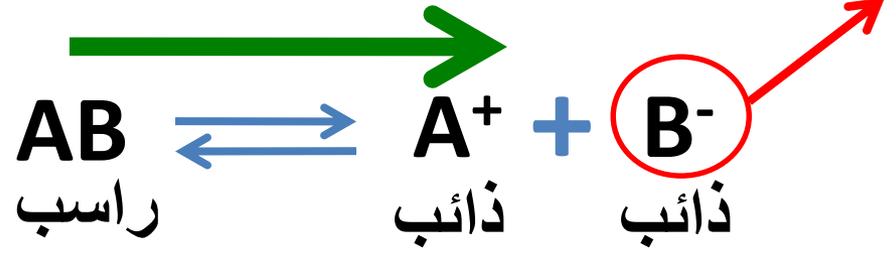
ومن هذه النتيجة يتضح ان تركيز الفضة اللازم لترسيب يوديد الفضة اقل من التركيز اللازم

لترسيب كلوريد الفضة وهذا معناه ان يوديد الفضة سوف يترسب اولاً

10- إذابة الرواسب



$$[A^+][B^-] = K_{sp}$$



$$[A^+][B^-] < K_{sp}$$

إذا أمكن جعل التركيزات الجزيئية الجرامية للأيونات **مرفوعة إلى الأسس المناسبة** أقل من ثابت حاصل الإذابة فإن الإلكتروليت الصلب يذوب حتى يصبح الحاصل الأيوني مساويا لحاصل الإذابة

التخلص من أحد الأيونات

تكوين أيون مترابك

تغيير شحنة الأيون

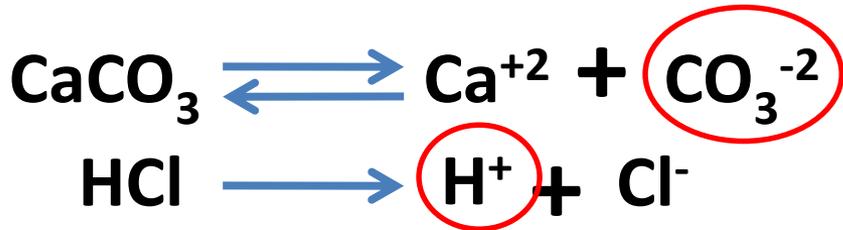
تكوين الكتروليت ضعيف

أ- إذابة الرواسب بتكوين الكتروليتات ضعيفة

كربونات الكالسيوم



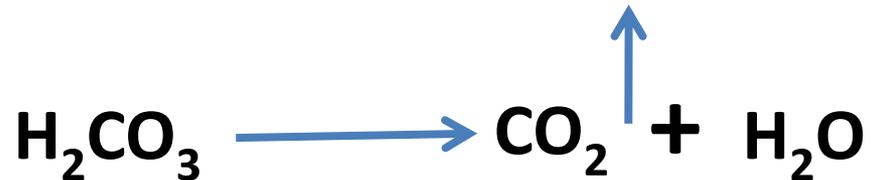
$$[\text{Ca}^{+2}][\text{CO}_3^{-2}] = K_{\text{sp CaCO}_3}$$



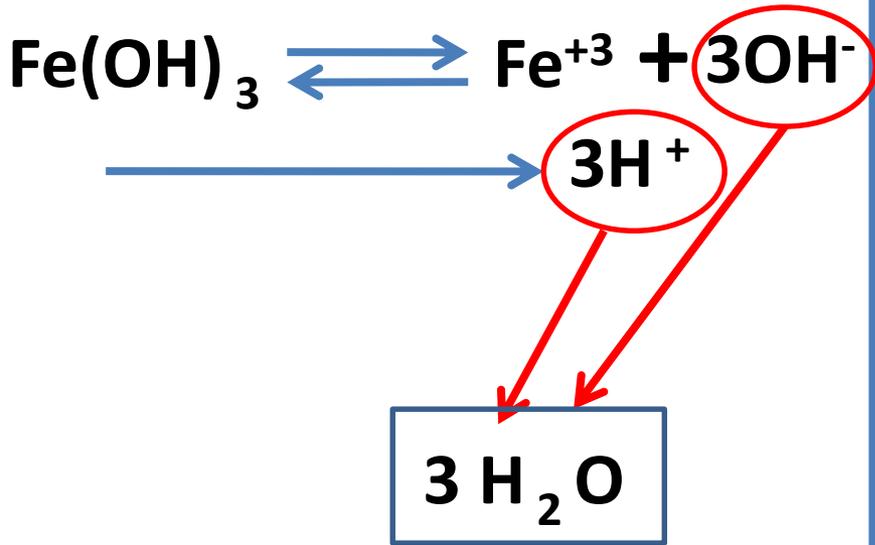
$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{HCO}_3^{-1}]} > K_{\text{HCO}_3^{-1}}$$



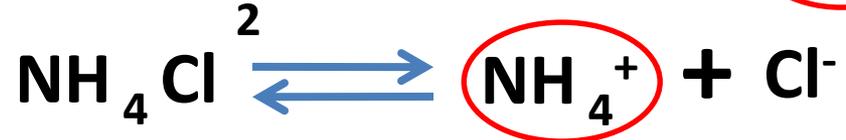
$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^{-1}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} > K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$



كما إن تكوين الماء (ضعيف التأيين)
يعمل على إذابة الكثير من
الهيدروكسيدات مثل هيدروكسيد
الحديد كمثل Fe(OH)_3



بالمثل يذوب هيدروكسيد المغنسيوم باستخدام
محلول مائي لكوريد الأمونيوم نتيجة تكون
هيدروكسيد الأمونيوم (الكتروليت ضعيف)



كما تذوب كبريتات الرصاص باستخدام محلول
يحتوى على ايون الخلات نتيجة تكوين خلات
الرصاص (الكتروليت ضعيف)



ب- إذابة الرواسب بتغيير شحنة الأيون

بعض الكبريتيدات تعطي تركيزات صغيرة من أيون الكبريتيد لدرجة أن الحاصل الأيوني يكون اقل من 1.1×10^{-23}



$$K = \frac{[\text{H}^{+}]^2 [\text{S}^{-2}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K [\text{H}_2\text{S}] = [\text{H}^{+}]^2 [\text{S}^{-2}]$$

الحاصل الأيوني لكبريتيد الهيدروجين

$$1.1 \times 10^{-23}$$

$$[\text{H}^{+}]^2 [\text{S}^{-2}] < 1.1 \times 10^{-23}$$

في هذه الحالة لا يتكون كبريتيد الهيدروجين ويتم إنقاص تركيز أيون الكبريتيد عن طريق أكسدته لكبريت عنصري

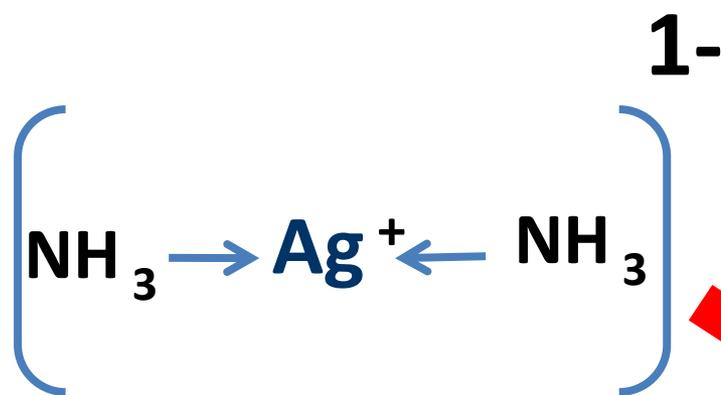


ولذلك نجد أن كبريتيد الرصاص كمثال يذوب في حمض النيتريك

ج- إذابة الرواسب نتيجة لتكوين أيونات مترابطة



عند إضافة محلول مائي للنشادر



$$K = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$