



# الكيمياء العامة (I)

كيمياء عامة (I)

القائم بالتدريس

د. محمد عبد الصبور فهمي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي

2023/2022

## بيانات الكتاب

الكلية: التربية بالگردقة

الفرقة: الأولى

التخصص: عام رياضيات

تاريخ النشر:

عدد الصفحات:

المؤلفون:

المحتوى

.....	الفصل الأول <u>4</u>
.....	الفصل الثاني <u>32</u>
.....	الفصل الثالث <u>39</u>

## الفصل الاول

### بنية الذرة

لقد حاول العديد من علماء الفيزياء والكيمياء ربط الحقائق ليخرجوا بتصوير صحيح لحقيقة الذرة , وقد أخذت هذه الحقائق تتوالى في القرن التاسع عشر والقرن العشرين وكانت النتيجة هي الوصول للنظرية الذرية الحديثة التي تمثل الوصف الأدق للذرة والتي استطاعت تفسير كل الظواهر التي لها علاقة بتركيب الذرة, وكان كل ذلك ثمرة لجهود العديد من العلماء في فترات زمنية مختلفة. في هذا الفصل سوف نتناول كيفية تطور النموذج الذري من النماذج البدائية وصولاً للنموذج الذري الحديث وسوف نعرض بعض الحقائق التجريبية التي أدت الى هذا التطور كما أننا سوف نتناول النظرية الذرية الحديثة ببعض من التفصيل.

### 1-1-1 تطور نموذج الذرة و بعض الحقائق التجريبية التي أدت الى هذا التطور

#### 1-1-1 النظريات القديمة عن الذرة

منذ القدم حاول الانسان 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 الى الحصول على دقائق غير قابلة للانقسام تسمى الذرات. في القرن الرابع قبل الميلاد قدم أرسطو مفهوماً مختلفاً للذرة وزعم أن كل المواد مهما اختلفت طبيعتها تتألف من أربع مكونات هي الماء والهواء والتراب والنار وتختلف نسب هذه المكونات من مادة الى أخرى وظل هذا الاعتقاد هو السائد لمدة 2000 عام.

#### 2-1-1 نمذج دالتون (1803)

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 ) و تختلف هذه الخواص باختلاف

العناصر.

◀ يحدث التفاعل الكيميائي عند تبديل وضعية الذرات وتحويلها من منظومة لأخرى.



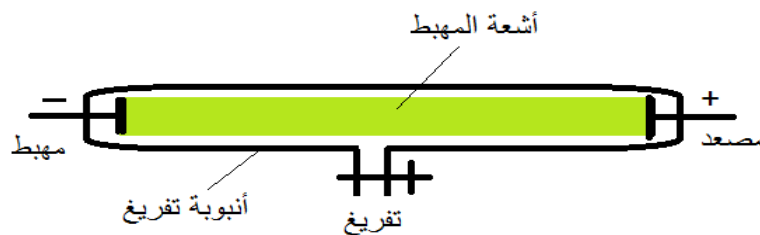
أثبتت نظرية دالتون نجاحها من خلال تفسيرها لبعض الحقائق القائمة في ذلك الزمان مثل قانون بقاء الكتلة (الذرات لا تفنى ولا تأتي من العدم) كما أنها استطاعت أيضا التنبؤ ببعض القوانين الغير مكتشفة حينها.

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

من خلال تجارب فاراداي في التحليل الكهربى تم الإشارة إلى وجود علاقة بين الماده والكهرباء واحتواء ذرات العناصر على جسيمات ذات شحنة كهربية. قام فاراداي بعملية التحليل الكهربى لمركب كبريتات النحاس ( $CuSO_4$ ) حيث وضع محلول كبريتات النحاس في كأس زجاجي ثم غمس به قطبين أحدهما موجب (مصعد) والآخر سالب (مهبط) فلاحظ ترسب ذرات النحاس عند المهبط و اختفاء اللون الأزرق للمحول فاستنتج فاراداي أن الذرة تحتوي على شحنات كهربائية أدت الى ترسب النحاس عند المهبط وبذلك خالف نظرية دالتون بأن الذرة كرة مصمتة حيث برهن أنها تحتوي شحنات كهربية كما قدم بذلك دليل على أن الشحنة الكهربية ليست فيضا مستمرا بل تتكون من جسيمات محددة .

### 1-1-4 تجارب التفريغ الكهربى خلال الغازات واكتشاف أشعة المهبط (الإلكترونات)

كان العالم بلوكر (1858) من أوائل من أشار إلى وجود أشعة المهبط عن طريق دراسة التفريغ الكهربى خلال الغازات ( انظر شكل 1-1), حيث لاحظ 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.



## شكل (1-1) أنبوبة التفريغ

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 ببلوح من كبريتيد الخارصين

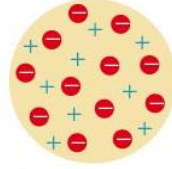
### اكتشاف الجسيمات الموجبة والمتعادلة (البروتون, البوزيترون والنيوترون)

أدى اكتشاف الإلكترون الى محاولات عديدة لاكتشاف الوحدة المناظرة ذات الشحنة الموجبة حيث وجد أنه في حالة أنابيب التفريغ التي تم اكتشاف أشعة الكاثود بها يوجد أيضاً أشعة موجبة الشحنة تتحرك في اتجاه مخالف لإتجاه الإلكترونات. أوضحت الدراسات أن هذه الأشعة الموجبة تتكون من دقائق أثقل بكثير من الإلكترونات ولها كتلة تساوي تقريباً كتلة ذرة الهيدروجين وقد أطلق عليها رذرفورد اسم البروتونات. في عام 1932 اكتشف العالم اندرسن أن الذرة تحتوي أيضاً على الكثرونات موجبة الشحنة تعرف باسم البوزيترونات حيث أوضحت الدراسات أن البوزيترون له كتلة وشحنة الإلكترون إلا أن شحنته موجبة.

اقترح رادرفورد في عام 1920 أن الذرة تحتوي على جسيمات ليس لها شحنة كهربائية ولكنها ذات كتلة تساوي تقريباً كتلة البروتون وسميت هذه الجسيمات بالنيوترونات. في عام 1932 استطاع العالم شادويك اكتشاف الوجود الفعلي للنيوترون في الذرة وذلك بواسطة تسليط اشعة ألفا على صفائح رقيقة من عنصر البريليوم او البورون حيث تنطلق النيوترونات. وقد أوضحت التجارب أن النيوترون يكون غير مشحون كهربائياً وكتلته تكون أثقل قليلاً من كتلة البروتون.

### 1-1-5 نموذج طومسون (1897)

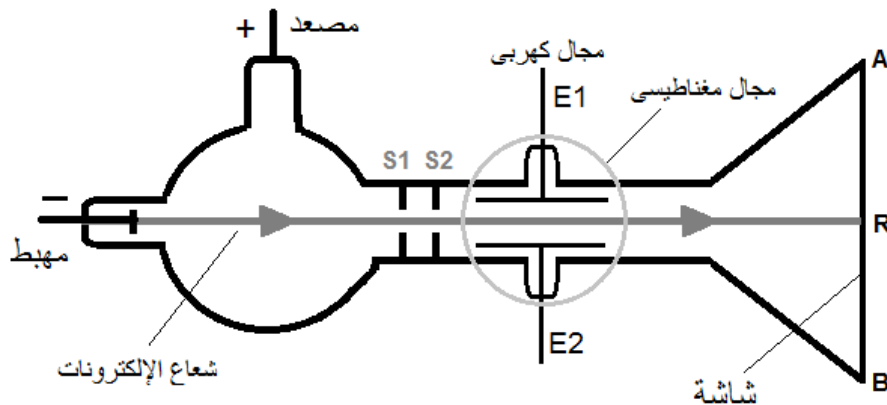
طبقاً لنموذج طومسون فإن الذرة عبارة عن جسم كروي من الكهرباء الموجبة التي تتخللها الإلكترونات السالبة كما تتخلل البذور ثمرة البرتقال بشكل يعطى نظام الكتروستاتيكي تتعادل فيه الشحنات الموجبة والسالبة مما يجعل الذرة متعادلة كهربياً



ذرة طومسون

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

في سنة 1897 قام العالم طومسون (Thomson) 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 كهربى والآخر مغناطيسى كما هو موضح بالشكل 2-1



شكل 2-1

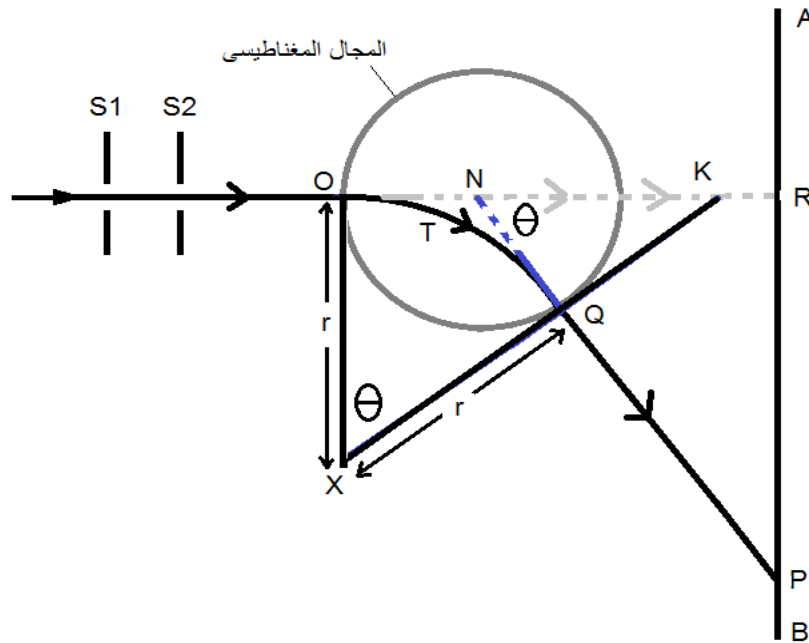
يتكون الجهاز المستخدم من انبوبة تفريغ زجاجية تحتوى على كاثود وأنود, حيث تخرج الإلكترونات المنطلقة من الكاثود عن طريق فتحة في الأنود ثم يتم تركيزها في صورة شعاع مفرد عن طريق الحاجزين ( $S_1$ ) و( $S_2$ ). يسير الشعاع في خط مستقيم حتى يصطدم بالشاشة ( $AB$ ) محدثاً وميضاً عند النقطة ( $R$ ) حيث أن هذه الشاشة مصنوعة من مادة فلوريسينية (مثل كبريتيد الزنك أو بلاتينوسيانيد الباريوم) تحدث وميضاً عند اصطدام الإلكترونات بها. في مسار الشعاع الإلكتروني يوجد في الجهاز المستخدم إمكانية تطبيق مجال كهربى ومجال مغناطيسى متعامدان على بعضهما وموازيان لإتجاه الشعاع الإلكتروني. لتوضيح كيف تمكن طومسون من حساب ( $e/m$ ) للإلكترون سوف نفترض ثلاث حالات مختلفة لعمل الجهاز:

### الحالة الأولى: عدم تطبيق أي من المجالين الكهربى أو المغناطيسى

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

### الحالة الثانية: تطبيق المجال المغناطيسى فقط انظر الشكل 3-1

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



شكل 3-1

أثناء الحركة الدائرية للإلكترونات داخل المجال المغناطيسى يكون كل إلكترون واقعا تحت تأثير قوتين متساويتين في القوة ومتضادتين في الاتجاه هما قوة الطرد المركزي ( $\mu u^2/r$ ) وهى تدفع للخارج وقوة المجال المغناطيسى (Heu) وهى تجذب للداخل.

$$\text{قوة الطرد المركزي} = \text{قوة المجال المغناطيسى}$$

$$Heu = \mu u^2/r \quad \text{or} \quad e/m = u/Hr \quad (1)$$

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



من المعادلة (1) نجد أنه لحساب قيمة  $(e/m)$  فإنه يجب أولاً معرفة قيمة كل من  $(r)$  و  $(u)$  أما  $(H)$  فهي معلومة من الجهاز.

من الشكل (3-1) في المثلثين  $(KQN)$  و  $(KOX)$  نجد أن الزاوية  $(OKX)$  مشتركة وكل من الزاويتين  $(KQN)$  و  $(KOX)$  عبارة عن زاوية قائمة، لذا فإن قياس الزاوية  $(KNQ)$  يساوي قياس الزاوية  $(KXO)$  ولذلك نرسم للزاويتين بالرمز  $\theta$ .

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

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

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

طول الضلع  $(RP)$  يمكن قياسه عمليا من الشاشة، أما طول الضلع  $(NR)$  والقوس  $(OTQ)$  فهي ثابتة 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

في هذه الحالة لن يحدث انحراف في مسار الشعاع الالكتروني وسوف يعود ليصطدم بالشاشة عند النقطة  $(R)$  وتكون قوة المجال المغناطيسى  $(Heu)$  والتي تدفع الإلكترون لأسفل مساوية لقوة المجال الكهربى  $(Ve/d)$  التي تدفعه لأعلى.

$$Heu = Ve/d \quad \text{i.e.} \quad Hu = V/d$$

$$\text{Or} \quad u = V/dH \quad (3)$$

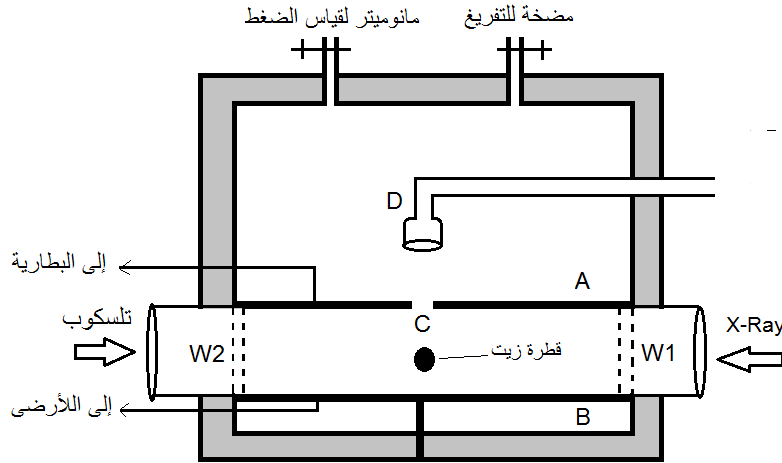
حيث  $(V)$  هي فرق الجهد بين قطبي المجال الكهربى  $(E1)$  و  $(E2)$  و  $(d)$  هي المسافة الفاصلة بينهما وبالتالي فإنه يمكن معرفة قيمة  $(u)$  بسهولة من المعادلة (3)

بالتعويض عن قيم  $(r)$  و  $(u)$  في المعادلة (1) تمكن طومسون من حساب  $(e/m)$  للإلكترون ووجد أنها تساوى تقريبا  $(1.76 \times 10^8)$  كولوم لكل جرام

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

فى عام 1909 قام العالم ميليكان (R.A. Millikan) بإجراء تجربته المشهورة لحساب شحنة الإلكترون. يوضح الشكل 4-1 التصميم المستخدم فى التجربة وهو عبارة عن إناء مغلق موضوع عند درجة حرارة ثابتة كما يمكن التحكم فى الضغط داخله.  $(D)$  عبارة عن رشاش يمكن الحصول بواسطته على قطرة من الزيت،  $(A)$  و  $(B)$  عبارة عن لوحين معدنيين أحدهما موصل ببطارية ذات فرق جهد عال والآخر أرضى كما

يحتوى اللوح (A) على فتحة (C) تدخل منها قطرة الزيت ويمكن غلق هذه الفتحة عند دخول قطرة زيت فى الفراغ بين (A) و (B) لمنع دخول المزيد من قطرات الزيت. النافذة (W1) يمكن منها إدخال أشعة اكس لإحداث تأين للهواء الموجود بين اللوحين (A) و (B) و النافذة (W2) عبارة عن تلسكوب لمراقبة حركة القطرة.



شكل 4-1

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

◀ فى حالة عدم تطبيق المجال الكهربى فان سرعة قطرة الزيت لأسفل ( $U_d$ ) تتناسب مع القوة ( $mg$ ) التى تؤثر لأسفل حيث ( $m$ ) هى كتلة قطرة الزيت و ( $g$ ) هى عجلة الجاذبية الأرضية

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

◀ فى حالة تطبيق المجال الكهربى فان هناك قوتين تؤثران على قطرة الزيت, الأولى لأسفل وهى ( $mg$ ) والثانية لأعلى وهى ( $neE$ ) حيث ( $e$ ) هى شحنة الإلكترون و ( $E$ ) هى شدة المجال الكهربى و ( $n$ ) هى عدد الالكترونات الملتصقة بقطرة الزيت .

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

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

من (4) و (5)

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

$$\text{So, from equation 6} \quad ne = (mg/E) \times (1 + (u_u / u_d)) \quad (7)$$

(g) و (E) معلومة أما (u<sub>d</sub>) و (u<sub>u</sub>) 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<sub>d</sub>) 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).

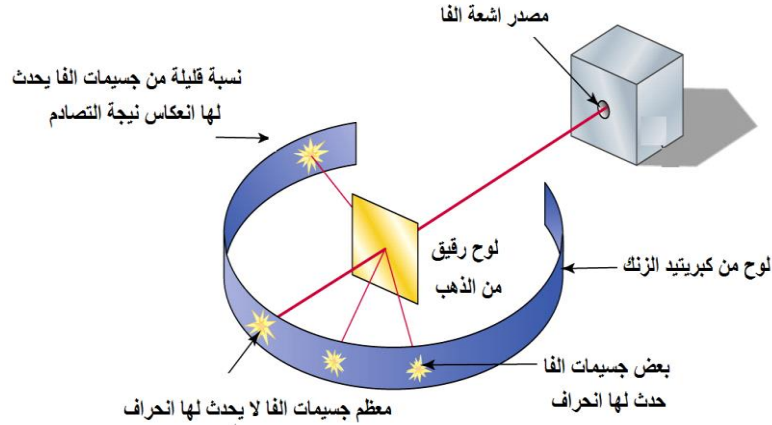
ويكون حساب وزن قطرة الزيت طبقا للمعادلة التالية:

$$m = (4/3) \pi r^3 d \quad (10)$$

بالتعويض من المعادلة (10) في المعادلة (7) فان مليكان تمكن من حساب (ne) للإلكترون, وبإعادة التجربة عدة مرات والحصول على قيم مختلفة ل (ne) بسبب اختلاف قيمة (n) في كل مرة فأن مليكان تمكن من حساب قيمة (e) للإلكترون حيث وجد أن قيم (ne) التي حصل عليها عبارة عن مضاعفات لقيمة ثابتة هي قيمة (e) وقد وجد أنها تساوي (1.602 x 10<sup>-19</sup>) كولوم

بعد معرفة كل من (e/m) و (e) للإلكترون فإنه أصبح من السهل حساب كتلة الإلكترون حيث أنها تساوي تقريبا (9.1 x 10<sup>-28</sup>) جرام

### 8-1-1 تجربة رذرفورد ونموذجه الذري



شكل 5-1

قام العالم رذرفورد بإجراء بعض من أبرز التجارب للوصول إلى حقائق عن تركيب الذرة, وقد اعتمد في تجاربه على استخدام جسيمات ألفا المنطلقة من مادة مشعة والتي يمكن اعتبارها ذرات هيليوم فقدت إلكترونيين ولذا فإن جسيمات ألفا تحمل شحنتين موجبتين

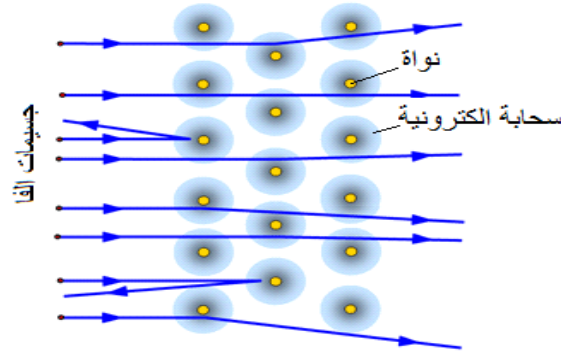
خطوات التجربة (انظر الشكل 5-1)

- سمح رذرفورد لجسيمات ألفا أن تصطدم باللوح المعدني المبطن بمادة كبريتيد الخارصين في عدم وجود شريحة الذهب
- قام رذرفورد بتحديد عدد ومكان جسيمات ألفا عن طريق الومضات التي تظهر على جدار اللوح المعدني
- وضع رذرفورد صفيحة من الذهب بحيث تعترض أشعة ألفا

#### المشاهدة

- 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.

وقد استنتج رذرفورد الآتي (لاحظ الشكل 6-1):



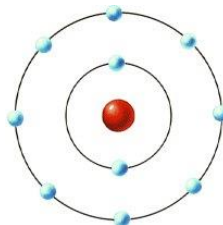
شكل 6-1

أولاً : عدم انحراف أغلب الجسيمات دليل على وجود فراغ كبير في الذرة .  
 ثانياً : انحراف بعض جسيمات ألفا إنحرافاً بسيطاً 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 سبباً في ذلك الانحراف  
 ثالثاً: الإنحراف الكبير الذي عانتة القلة البسيطة من جسيمات ألفا سببه تركز الجسيمات الموجبة الشحنة بالذرة في وسطها مما سبب الإنحراف الكلي لجسيمات ألفا المصطدمة بمركز النواة

### نموذج رذرفورد

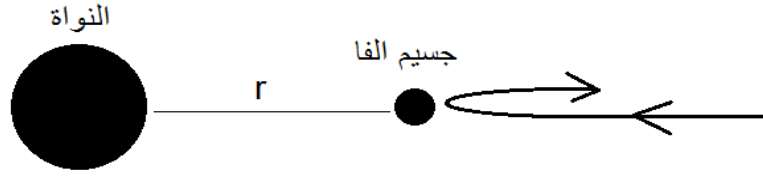
في ضوء نتائج دراسته لتشتت أشعة ألفا تمكن رذرفورد من وضع نموذج ذري أكثر تطوراً وعمقا من سابقه, حيث اقترح التالي:

- الذرة فراغ هائل تتوسطه نواة مركزية تدور حولها وبعيدا عنها بمسافات كبيرة الكترونات 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



ذرة رذرفورد

وقد تمكن رذرفورد, بناءً على نتائج تجاربه على رقائق الذهب وأشعة ألفا, من تقدير حجم نواة الذرة كما يلي  
 (انظر الشكل 7-1):



شكل 7-1

نفرض أن كتلة جسيم ألفا هي (m) وشحنته الموجبة ضعف قيمة شحنة الإلكترون أي (2e) وسرعته (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 الى إنعكاس مسار جسيم ألفا بزاوية 180 درجة حيث تصبح عندها طاقة الحركة لجسيم ألفا  $(1/2 mv^2)$  مساوية لقوة التنافر بين جسيم ألفا والنواة  $(2ze^2/r^2)$

$$1/2 mv^2 = 2ze^2/r^2 \quad \text{i.e} \quad r^2 = 4ze^2/ mv^2$$

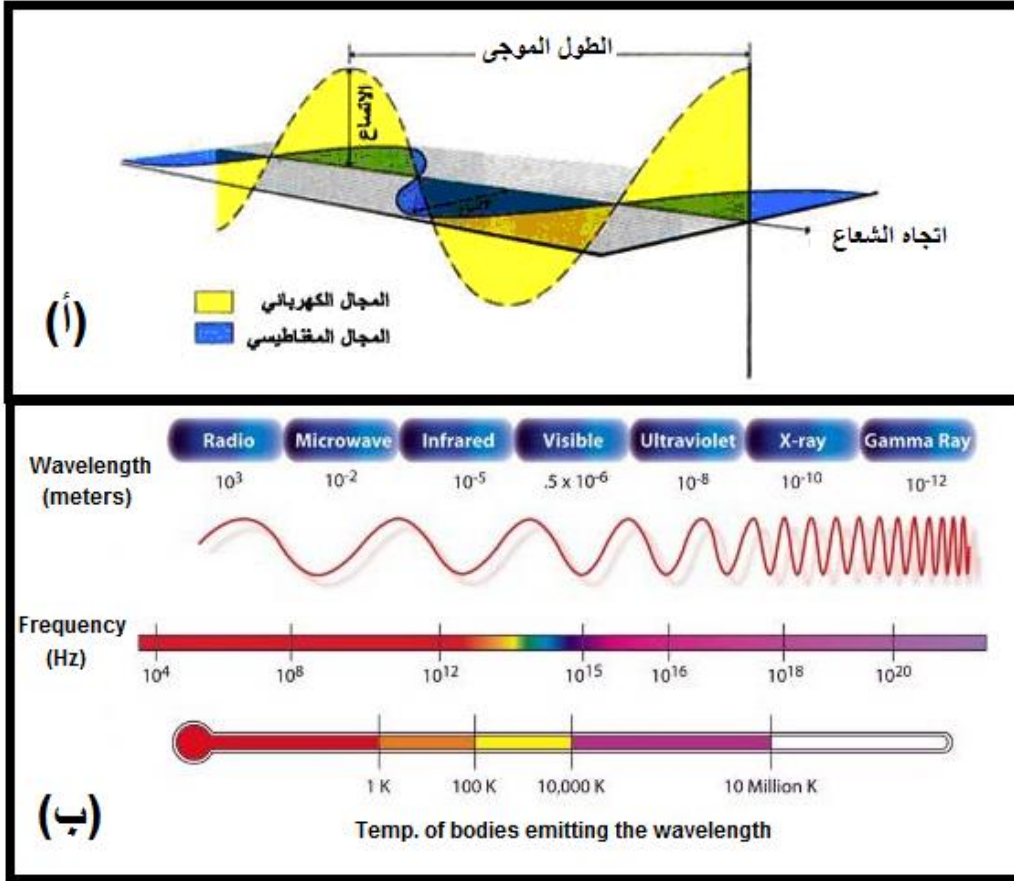
وقد وجد ان (r) تساوي  $(10^{-11})$  سم, وبالتالي فان نصف قطر النواة يجب ان يكون أقل من ذلك ويتراوح بين  $10^{-12}$  و  $10^{-13}$  سم

#### الاعتراض على نموذج رذرفورد

حسب نموذج رذرفورد فإن الذرة ليست متزنة ميكانيكيا حيث أنه نتيجة لدوران الإلكترون حول النواة فإنه حسب نظرية ماكسويل يشع أموجا كهرومغناطيسية ويفقد طاقته بشكل تدريجي وبالتالي يدور في مسار حلزوني حتى يسقط في النواة وينتهي النظام الذري وهذا لا يحدث.

#### 9-1-1 نظرية الكم والطيف الذري

يتكون الاشعاع الكهرومغناطيسي من مجال كهربى وآخر مغناطيسي يتذبذبان عموديا على اتجاه انتشار الاشعاع (انظر شكل 8-1 أ) والذي يوضح طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي. تتميز الاشعة الكهرومغناطيسية بطول موجي  $\lambda$  ( المسافه بين قمتين او قاعين للموجه) وتردد  $\nu$  (عدد الذبذبات في الثانية الواحدة ) ويكون لكل إشعاع الطول الموجى والتردد الذى يميزه (انظر شكل 8-1 ب). يتم تحليل الطيف الكهرومغناطيسي باستخدام المنشور أو محزوزة الحيود والذي يعمل على تحليله على أساس ان لكل طول موجى زاوية انحراف معينة.

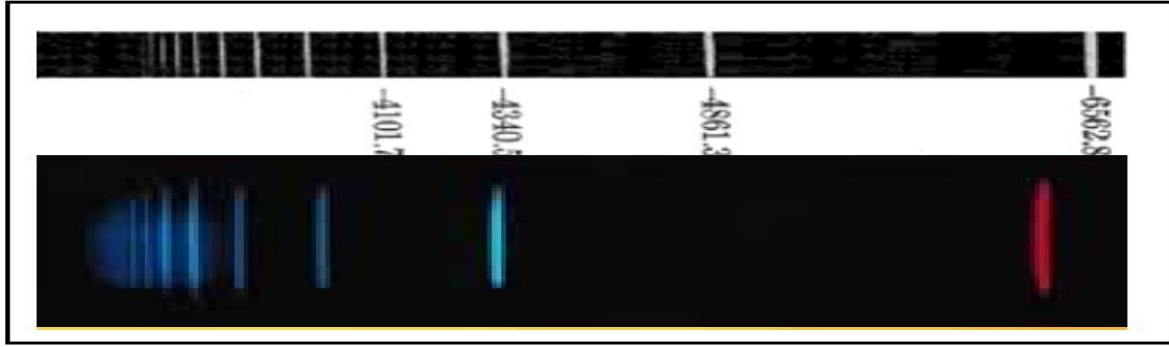


شكل 8-1

وقد تمكن ماكس بلانك من إثبات أن الإشعاع الكهرومغناطيسي ليس فيضا أو تيارا مستمرا وإنما يكون في صورة كميات يعرف كل منها بأسم كوانتا أو كم الطاقة و طاقة كل كم (E) تساوي  $h\nu$  حيث  $h$  هي ثابت بلانك و  $\nu$  هي التردد (i.e  $E = h\nu$ ). ثم قام أينشتاين بعد ذلك بإضافة هامة جدا حيث اقترح أن الإشعاع الكهرومغناطيسي يتكون من دقائق متناهية في الصغر أطلق عليها الفوتونات وأشار الى أن طاقة كل فوتون (E) تساوي  $(mc^2)$  حيث (m) هي كتلة الفوتون و (c) هي سرعة الإشعاع, وبذلك يكون للإشعاع الكهرومغناطيسي طبيعة مزدوجة موجية وجسيمية.

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



الطيف الخطي لذرة الهيدروجين (سلسلة بالمر)

من الدراسات التجريبية وجد أن هناك علاقة بين الطيف الذري للذرات المثارة وتركيبها الداخلي ولذلك فقد تركزت الدراسات النظرية على الذرات البسيطة وأهمها ذرة الهيدروجين من أجل فهم هذه العلاقة . أجريت محاولات عديدة لشرح خطوط طيف ذرة الهيدروجين وإيجاد العلاقة بين تردد هذه الخطوط ومن أهم هذه المحاولات محاولة العالم ريدبج حيث استطاع عمل معادلة عامة يمكن تطبيقها على ترددات خطوط الطيف المشاهد لذرة الهيدروجين.

$$\dot{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

(حيث R تعرف بثابت ريدبج ويساوي 109678 سم<sup>-1</sup>)

بوضع قيم صحيحة مناسبة لكل من  $n_2$  ،  $n_1$  كما هو موضح بالجدول التالي يمكن حساب الترددات التي توافق ترددات خطوط الطيف المختلفة الخاصة بذرة الهيدروجين بالتعويض بأرقام من 1 الى 5 نحصل على خطوط في سلاسل تعرف بأسماء مكتشفها.

### 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	$\kappa = R_H \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	$n = 6, 7, \dots$



**10-1-1 نموذج بور**

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 تتراد 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 مؤقتاً من مستوى طاقته  $E_a$  إلى مستوى طاقة أعلى  $E_b$  (يتوقف على مقدار الكم المكتسب من الطاقة) , بعد وقت قصير جداً يفقد الإلكترون نفس الكم الذي اكتسبه من الطاقة وتتحول الذرة تلقائياً من حالة الإثارة إلى الحالة الأرضية المستقرة (يعود الإلكترون من المستوى الأعلى  $E_b$  إلى مستواه الأصلي  $E_a$ ) و ينبعث هذا الكم من الطاقة في صورة إشعاع من الضوء بطول موجي وتردد محدد مما ينتج طيفاً خطياً مميزاً . ويكون طاقة الفوتون المنبعث على شكل طيف كهرومغناطيسي تساوي فرق الطاقة بين المستويين.

$$h\nu = E_b - E_a$$

وبذلك يكون بور قد استطاع تفسير منشأ الطيف الخطي للعناصر

- 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  $(h/2\pi)$

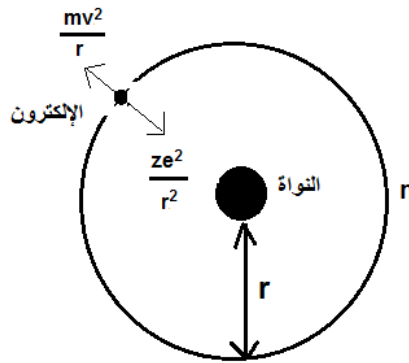
$$mvr = nh/2\pi$$

$$(11)$$

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

وقد تمكن بوهر من حساب أنصاف أقطار المدارات الإلكترونية وكذلك الطاقة الكلية للإلكترون بالإضافة لفروق الطاقة بين المدارات كالتالي:

### 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)

اثناء دوران الإلكترون حول النواة تتعادل قوتان هما قوة الطرد المركزي (mv<sup>2</sup>/r) وقوة التجاذب (ze<sup>2</sup>/r<sup>2</sup>)

$$ze^2/r^2 = mv^2/r \quad \text{and} \quad mV^2 = ze^2/r \quad (12)$$

$$r = ze^2 / mV^2 \quad (13)$$

طبقا لفروض بوهر السابقة في معادلة (11) فإن:

$$mVr = nh/2\pi \quad (14)$$

بالتعويض عن (r) بقيمتها من المعادلة (13) تصبح المعادلة (14) كالتالي:

$$mVze^2/mV^2 = nh/2\pi \quad \text{or} \quad ze^2/V = nh/2\pi$$

$$V = 2\pi ze^2/nh \quad \text{and} \quad V^2 = 4\pi^2 z^2 e^4/n^2 h^2 \quad (15)$$

بالتعويض عن (V<sup>2</sup>) بقيمتها من المعادلة (15) في المعادلة (13) نجد أن:

$$r = n^2 h^2 / 2m\pi^2 z e^2 \quad (16)$$

ويتضح من هذه العلاقة انه كلما زادت قيمة (n) يزداد نصف قطر المدار

### حساب الطاقة الكلية للإلكترون

الطاقة الكلية للإلكترون (E) تساوى مجموع طاقتى 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 تساوى صفر) الى مسافة (r) من النواة

$$E = (mV^2/2) + (-ze^2/r) \quad (17)$$

من المعادلة (12)

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

لذلك بالتعويض فى المعادلة (17) من المعادلة (12) تكون الطاقة الكلية للإلكترون كالتالى:

$$E = (mV^2/2) + (-mV^2) = - mV^2/2$$

بالتعويض عن  $(V^2)$  بقيمتها من المعادلة (15)

$$E = - 2m\pi^2z^2e^4/n^2h^2$$

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

### حساب الفروق فى الطاقة بين المدارات

عندما ينتقل الإلكترون من غلاف ذو رقم كمى (n1) إلى آخر ذو رقم كمى (n2) فإن الفرق فى الطاقة بين المستويين ( $\Delta E$ ) تكون كالتالى:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (- 2m\pi^2z^2e^4/n_2^2h^2) - (- 2m\pi^2z^2e^4/n_1^2h^2)$$

$$\Delta E = (2\pi^2mz^2e^4/h^2) \times [(1/ n_1^2) - (1/ n_2^2)]$$

$$\Delta E = hv = (2\pi^2mz^2e^4/h^2) \times [(1/ n_1^2) - (1/ n_2^2)]$$

$$\text{So, } hv = hc / \lambda = (2\pi^2mz^2e^4/h^2) \times [(1/ n_1^2) - (1/ n_2^2)]$$

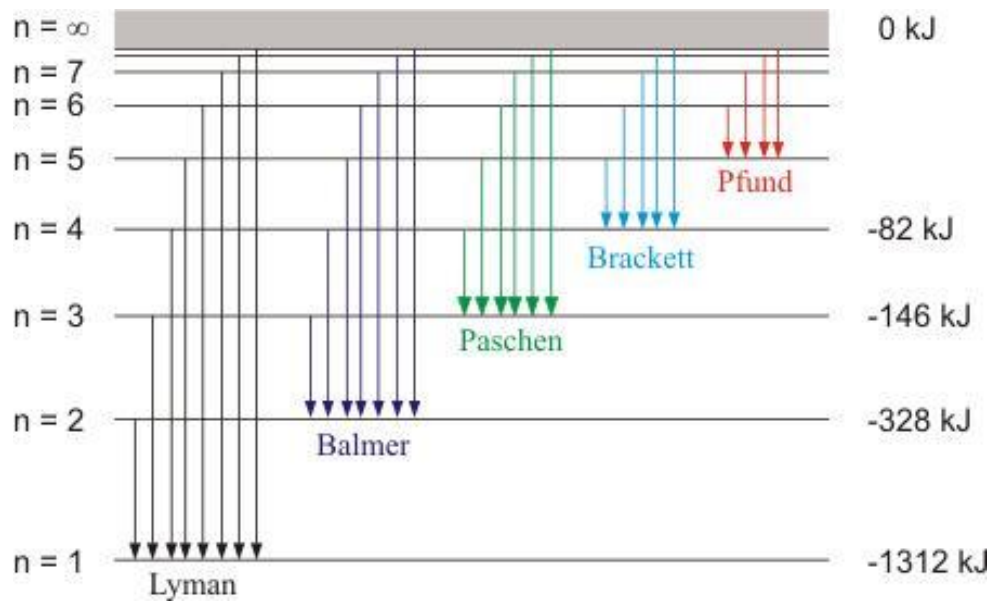
$$\text{And } 1/\lambda = (2\pi^2mz^2e^4/h^3c) \times [(1/ n_1^2) - (1/ n_2^2)]$$

هذه المعادلة تشبه معادلة رايدبرج

$$1/\lambda = R \times [(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$$

وعند حساب قيمة الكسر  $(2\pi^2 m z^2 e^4 / h^3 c)$  وجد أنها تساوى **109678** سم<sup>-1</sup> 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 الى المستوى رقم 1 انظر الشكل 9-1



شكل 9-1

### عيوب نموذج بور

- 1- تشير النظرية الى معرفة موضع الغلاف الالكتروني وسرعه الإلكترون فيه بدقة وهذا غير ممكن و لايتفق مع مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج .
- 2- لم يهتم بور فى دراساته بالطبيعة الموجية للإلكترون واعتبره جسيم مادي فقط وقد ثبت أن الإلكترونات تشبه الضوء فى أن لها طبيعه مزدوجة ( موجية وجسيمية ).
- 3 - استعمل بور مستويات مسطحة ( أي فى مستوى واحد ) وهذا يعنى أن ذرة الهيدروجين مسطحة وهذا عكس الحقيقة, فالذرة لها إتجاهات ثلاثة فى الفراغ.
- 4 - لم تنجح نظرية بور فى تفسير الأطياف الأكثر تعقيدا من طيف ذرة الهيدروجين أى أطياف الذرات التي بها أكثر من الكترون.

### 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، كذلك إذا وضعت الذرة المثارة في مجال مغناطيسي قوي فإن كل خط من الخطوط الطيفية السابقة وجد أنه يتكون من عدد آخر من الخطوط الدقيقة وقد تقدم سمرفيد وغيره من العلماء بتفسيرات لهذه الظاهرة.

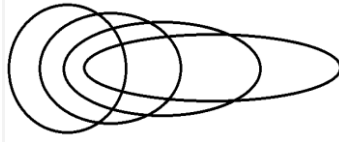
تقدم سمرفيد بإجراء تعديل في نظرية بور مبنياً على أن كل مستوى من مستويات الطاقة التي أنتجها نموذج بور تشتمل على عدد من تحت المستويات، حيث أن الإلكترون يمكنه أن يدور في مدار دائري كما يميل إلى التحرك في مدار بيضاوي أكثر من تحركه في المدار الدائري طالما أن الدقيقة المشحونة (الإلكترون) تدور حول دقيقة مخالفة لها في الشحنة (النواة) وأوضح سمرفيد أن لكل مدار بيضاوي محورين عموديين على بعضهما البعض وهما محور كبير والآخر صغير وكل منهما له طوله الخاص به والنسبة بين طول المحورين تختلف باختلاف شكل المدار البيضاوي، ويقترب شكل المدار من الشكل الدائري كلما اقتربت النسبة بين طول المحورين إلى الواحد الصحيح.



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

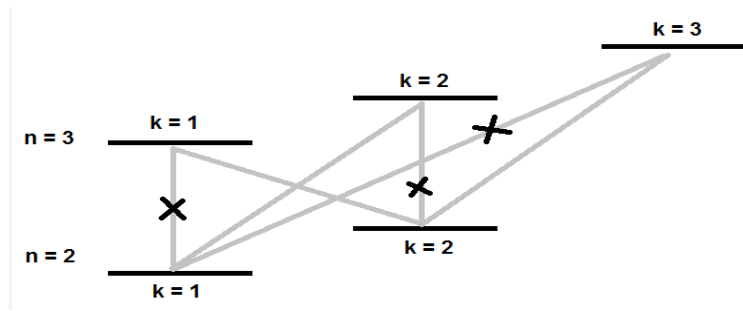
$$\frac{n}{k} = \frac{\text{طول المحور الأكبر}}{\text{طول المحور الأصغر}}$$

وقد أشار سمرفيد إلى أنه لأي قيمة محددة لرقم الكم الأساسي n فإن عدد المدارات التي يتحرك فيها الإلكترون يكون واحد فقط منها دائري والباقي يكون بيضاوي كما في الشكل الموضح بحيث يكون عدد المدارات الفرعية ذات الرقم الأساسي n مساوياً لـ n. وقد استخدم سمرفيد عدد الكم K في التمييز بين شكل المدارات الفرعية المختلفة أي أن K يحدد شكل المدار



$$n = 4 \quad k = 4, 3, 2, 1$$

وقد أمكن تفسير ظهور عدد من الخطوط الطيفية أكثر مما هو متوقع طبقاً لنظرية بوهر باستخدام عدد الكم الأسموزي، فمثلاً، 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 إنتقالات تبعاً لقيم  $K$  المختلفة ومعنى هذا أنه باستخدام مطياف ذي قوة تحليلية كبيرة نجد أن الخط الأول من سلسلة بالمر يجب أن يحتوي على ستة خطوط متقاربة بجانب بعضها البعض، ولكن وجد عملياً أن عدد هذه الخطوط يكون أقل من ذلك. للحصول على توافق بين النتائج العملية والإستنتاجات النظرية افترض سمر فيلد أن الإنتقال من مدار فرعي خارجي إلى مدار فرعي داخلي يتم إذا كان الفرق بين أعدادها الكمية الأسموزية يساوي  $1+$  ويطلق على هذا التحديد قاعدة الاختيار. الشكل التالي يوضح تطبيق هذه القاعدة:



نتيجة لتطبيق هذه القاعدة على سلسلة بالمر يتضح أن الخط الأول من سلسلة بالمر يتكون من ثلاثة خطوط وليس ستة خطوط وهو ما ثبت بالتجربة.

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

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

أوضحت الدراسات أن الإلكترون يحدد ويتداخل تماماً مثل الضوء أي أنه يسلك سلوك الموجه ، ومن ثم يمكن اعتبار الإلكترون جسيم ذو طبيعة مزدوجة (جسيمية وموجية) وليس جسيم فقط، ولقد تمكن العالم دي براولي من اشتقاق معادلة يمكن منها حساب الطول الموجي لموجة الإلكترون كالتالي:

$$\lambda = h/mv$$

حيث  $h$  ثابت بلانك ،  $m$  كتلة الإلكترون ،  $v$  سرعته

من هذه المعادلة يتضح ايضا أن خاصية الجسيم للإلكترون معبرا عنها بكمية الحركة (mv) ارتبطت بالخاصية الموجية للإلكترون معبرا عنها بالطول الموجي  $\lambda$  خلال ثابت بلانك (h). من الجدير بالذكر أن حيود الإلكترونات أصبح له استخدام واسع في مجال دراسة التركيب البلوري والجزيئي وكذلك التصوير.

### 2-2-1 مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج

من التعريف الدقيق لأي جسيم أنه في أي لحظة زمنية يكون له كمية حركة محددة ومكان محدد في الفراغ ولكن تبعا لقاعدة عدم التأكد لهايزنبرج فإنه من المستحيل أن نعرف في نفس الوقت كمية الحركة والمكان لجسيم متحرك وهذه القاعدة تم التعبير عنها رياضيا كمايلي :

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

حيث ( $\Delta x$ ) تمثل مقدار عدم التأكد بالنسبة لمكان الإلكترون أما ( $\Delta mv$ ) فتمثل مقدار عدم التأكد بالنسبة لكمية الحركة، أي أنه إذا تم تحديد مكان الإلكترون تحديدا دقيقا فإنه لا يمكن تحديد كمية حركته بدقة والعكس صحيح.

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

بعد أن تم اكتشاف الطبيعة الموجية للإلكترون أصبح هناك حاجة ماسة الى نظرية جديدة، تعبر عن حركة الإلكترون كجسيم له طبيعته موجية بدلا من نظرية بوهر التي تعتبر أن الإلكترون عبارته عن جسيم فقط وهذه المعادلة الجديدة اشتقت بواسطة العالم شرودنجر وتعرف بمعادلة .

وهذه المعادلة هي:

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

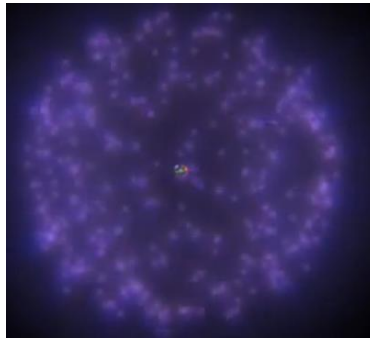
حيث m كتلة الإلكترون ، E الطاقة الكلية له ( طاقة حركة ، طاقة وضع ) ، U هي طاقة الوضع للإلكترون و  $\psi$  تعرف بالدالة الموجهة أو السحابة الإلكترونية ويعبر عن مربع الدالة الموجية باحتمال وجود الإلكترون في نقطة ما في الفراغ داخل الذرة. ولقد ادى حل هذه المعادلة بالنسبة لذرة الهيدروجين الى قيم للطاقة للمستويات المختلفة لذرة الهيدروجين تتفق تماما مع القيم المشتقة من نظرية بوهر ولكن بمعالجة مختلفة.

من أهم الحقائق التي أمكن التوصل إليها من هذه المعادلة أنه لا نحتاج إلى تحديد مكان الإلكترون في الفراغ بدقة ولكن نحتاج إلى معرفة أين تقع المنطقة التي تمثل أكبر احتمال لوجود الإلكترون أي نحتاج أن نعرف أين تقع منطقة أكبر كثافة للشحنة السالبة وما هو شكلها؟ يطلق على المنطقة ذات الثلاث أبعاد التي يكون بها أكبر احتمال لوجود الإلكترون اسم الدوير (orbital), والدوير هو المكان المناسب الذي يقضي فيه الإلكترون المستمر في حركته أغلب وقته, بمعنى آخر, الدوير هو الوصف الفراغي لحركة الكترون ما موجود في مستوى معين, وكل مستوى طاقة يقابل موجه الكتروني ذات ثلاث ابعاد تغلف النواة , وهذه الموجه تحدد بحجم وشكل واتجاه فالرقم الكمي الاساسي يحدد حجمها بمعنى أنه كلما زاد الرقم الكمي الاساسي كلما زاد نصف قطر الموجه والرقم الكمي الثانوي يبين شكل الموجه والرقم الكمي المغناطيسي يصف اتجاهات الموجه الإلكترونية. أي أنه بحل معادلة شرودنجر رياضياً تم التوصل إلى ثلاثة أعداد تصف حركة الإلكترونات في الذرة (بالإضافة إلى عدد رابع أضيف لاحقاً) عرفت بالأعداد الكمية.

### 3-1 النظرية الذرية الحديثة

#### 1-3-1 شكل الذرة طبقاً للنظرية الحديثة

بناء على جهود العلماء السابقين فإن الذرة في النظرية الحديثة تتكون من نواة تحتوي على الشحنة الموجبة و تتركز فيها معظم كتلة النواة حيث تكون هذه النواة محاطة بالإلكترونات سالبة الشحنة والتي تتحرك بسرعة كبيرة جداً ولها خواص الموجات. هذه الإلكترونات تشغل مناطق الفراغ حول النواة ولها طاقات معينة واحتمال وجود الإلكترونات خارج هذه المناطق ضئيل جداً ويمكن حساب طاقات هذه المناطق وحساب أبعاد المجالات الإلكترونية وأشكالها الهندسية باستخدام ما يعرف بأعداد الكم. كما هو موضح بالشكل فإن مفهوم السحابة الإلكترونية هو الأنسب لتمثيل الذرة.



الذرة وفقاً للنظرية الحديثة

#### 2-3-1 أعداد الكم و الشكل الفراغي للدويرات



كما أشرنا سابقاً فإنه 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 اثناء دورانه في مسار حول الذرة وكذلك المواقع النسبية المحتملة للإلكترون بالنسبة لبعضها البعض. هذه الأعداد هي كالتالي:

### أ - عدد الكم الرئيسي (n)

يدل على مكان الغلاف أو مستوى الطاقة, كما يبين حجم السحابة الالكترونية وهو عدد صحيح دائماً ولا يأخذ القيمة صفر وقيمه تتراوح بين 1 ، 7 وتتميز هذه الأغلفة برموز رتبت أمام أعدادها المناظرة.

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 يساوي ضعف مربع رقم الغلاف ( $2n^2$ ) وعلى هذا الأساس فإن المستوى الثالث يتشعب بـ 18 إلكترون ( $2 \times 3^2 = 18$ ) والمستوى الرابع يتشعب بـ 32 إلكترون ( $2 \times 4^2 = 32$ ) 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 أو الأسموزي (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 (F ,d ,P ,S) وهي مختلفة عن بعضها اختلاف ضئيل في الطاقة كالتالي:

$$F > d > P > S$$

عدد الكم الثانوي عبارته عن عدد صحيح موجب دائماً ويكون أقل من n ويأخذ القيم (0, 1, 2, 3) كما هو موضح بالشكل:

عدد الكم الأساسي	عدد الكم الثانوي
------------------	------------------

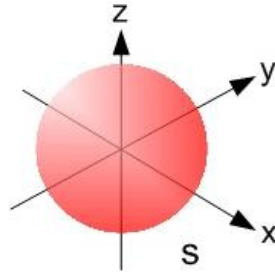
أي يوجد مدار واحد s	صفر	$1 = n$
أي يوجد مدارين p, s	صفر, 1	$2 = n$
أي يوجد ثلاث مدارات d, p, s	صفر, 1, 2	$3 = n$
أي يوجد أربع مدارات f, d, p, s	صفر, 1, 2, 3	$4 = n$

### ج - عدد الكم المغناطيسي (m)

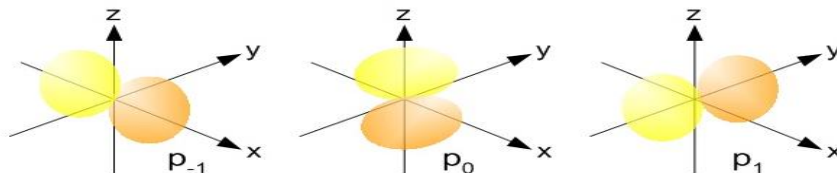
هو العدد الذي يحدد شكل الاوربتالات واتجاهاتها في الفراغ , حيث إن عدد الاتجاهات لكل اوربتال يساوى

( $2l + 1$ ) حيث (l) هي قيمة عدد الكم الثانوى, وتتراوح قيمة عدد الكم المغناطيسي بين (-l) و (+l).

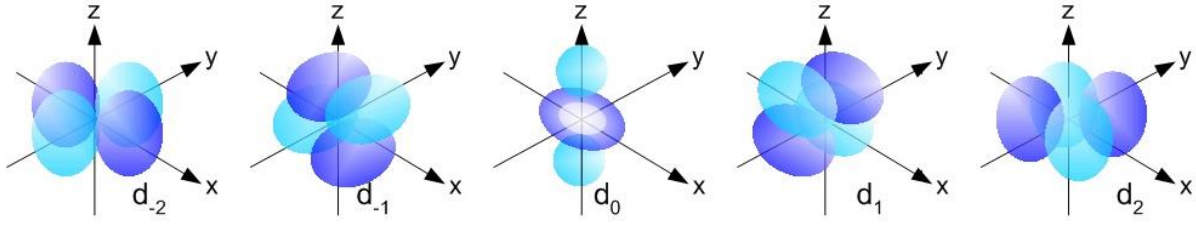
في حالة تحت المستوى (s) تكون ( $m = 2 \times 0 + 1 = 1$ ) ولذا فإن المستوى (s) له اتجاه واحد في الفراغ وعلى هذا الأساس فإن له شكل كروي حول النواة



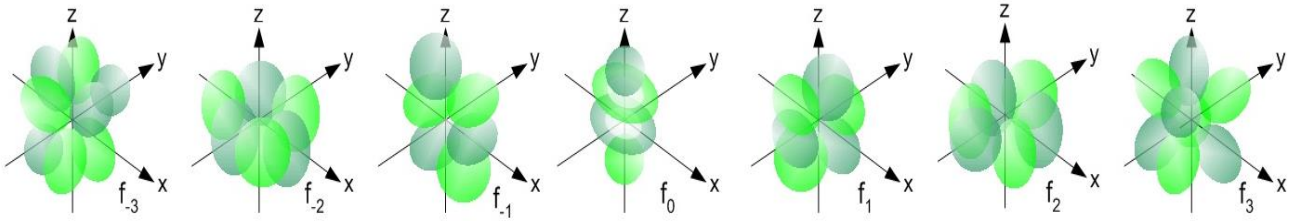
في حالة تحت المستوى (p) تكون ( $m = 2 \times 1 + 1 = 3$ ) ( $+1, 0, -1$ ) ولذا فإن المستوى (p) له ثلاث اتجاهات في الفراغ حيث يتكون الدوير P من انتفاخين أو شكلين كرويين متلامسين مع بعضهما و كل انتفاخ يستطيع أن يحتوي على إلكترون وهذين الانتفاخين ينفصلان عن بعضهما بواسطة تقاطع يكون من الصعب تواجد الإلكترون 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 (f) تكون (m = 2 x 2 + 1 = 5 (+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3)) ولذا فإن المستوى (f) له سبع اتجاهات في الفراغ.



#### د - عدد الكم المغزلي (s)

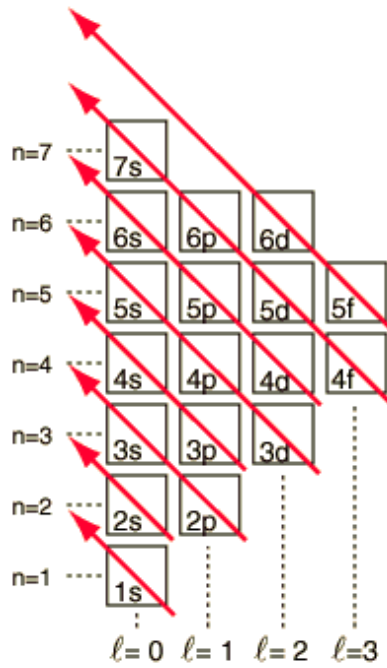
هو عدد يحدد نوع حركة الإلكترون المغزلية حول محوره حيث أن كل اوربيتال يتشعب بعدد اثنين إلكترون يقال أنهما في حالة ازدواج وكل إلكترون له حركتان الأولى حول نفسه وتسمى حركة مغزلية حول محوره والثانية حركة حول النواة. تكون حركة الدوران المغزلية لأحد الإلكترونين مضادة لحركة الإلكترون الآخر فإذا كان أحد الإلكترونين يدور في اتجاه عقرب الساعة فإن الإلكترون الثاني يدور عكس اتجاه عقرب الساعة مما يقلل من قوى التنافر بين الإلكترونين و يكون لعدد الكم المغزلي قيمتان هما (+1/2) و (-1/2).

### 3-3-1 التوزيع الاحتمالي للإلكترونات في الذرة

#### ◀ توزيع الطاقة الإلكترونية داخل الذرة

تحدد طاقة الإلكترون في الذرة بقيمة الأرقام الكمية الأربعة (n, l, m, s) ووجود اختلاف في قيمة أي من هذه الأرقام لمجموعة من الإلكترونات في نفس مستوى الطاقة الرئيسي (n) يعني أن هذه المجموعة من الإلكترونات تختلف اختلافا بسيطاً في طاقتها، على سبيل المثال، في المستوى الثاني (n=2) نجد أن طاقة المستوى الفرعي (2p) أعلى من (2s) وفي المستوى الثالث (n=3) يكون (3d > 3p > 3s). يجدر الإشارة الى أن الإلكترونات الموجودة في نفس الدوير لها نفس الطاقة على الرغم من اختلاف اتجاهات الدوير في الفراغ، ففمثلاً في الدوير P نجد أن (P<sub>x</sub>, P<sub>y</sub>, P<sub>z</sub>) لها نفس الطاقة. وجد أيضاً أن الاختلاف في الطاقة بين الأرقام الكمية الأساسية المنخفضة يكون أكبر من الفرق في الطاقة بين الأرقام الكمية الأساسية العالية، أي

كلما زادت قيمة  $n$  تقاربت مستويات الطاقة. يمكن تحديد طاقة كل دوير بطريقة مبسطة تبعا لقاعدة فيسفر (Wiswesoer Rule) والتي تحدد الطاقات النسبية للدويرات المختلفة و تنص على أن الإلكترون يدخل في الدوير ذو  $(n+1)$  الأقل - حيث  $n$  هي الرقم الكمي الأساسي و  $l$  هي الرقم الكمي الثانوى - وفي حالة الاختيار بين دويرين لهما نفس قيمة  $(n+1)$  فإن الإلكترون يدخل الدوير ذو  $n$  أقل. الشكل التالي يوضح ترتيب المستويات الفرعية داخل الذرة من حيث الطاقة بناء على هذه القاعدة.



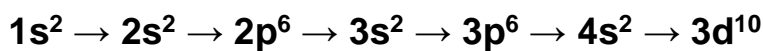
يتضح من الشكل أن ترتيب المستويات الفرعية داخل الذرة من حيث الطاقة يكون كالتالى:



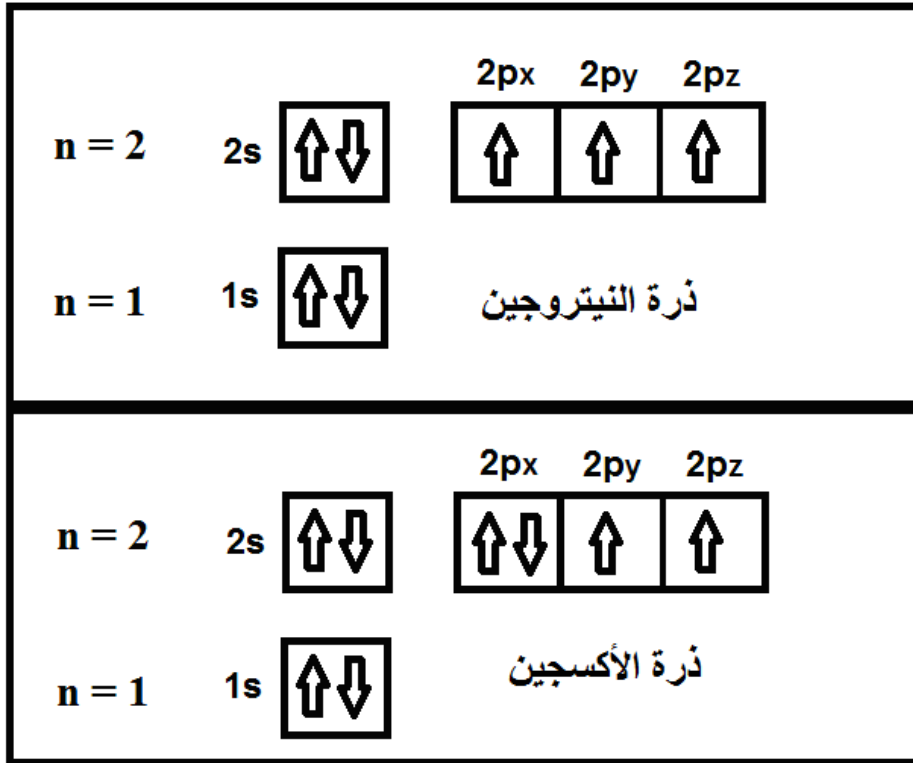
#### ◀ قواعد توزيع الإلكترونات داخل الذرة

يوجد قواعد يتم على أساسها توزيع الإلكترونات فى الذرة وهى كالتالى:

مبدأ البناء التصاعدي وهو ينص على أن الإلكترونات لا بد أن تملأ المستويات الفرعية ذات الطاقة المنخفضة أولا ثم المستويات الفرعية ذات الطاقة الأعلى, فمثلا فى حالة ذرة الخارصين (Zn) والتي تحتوى على 30 إلكترون, يكون توزيع الإلكترونات بين المستويات الفرعية وفقا للترتيب التالى:



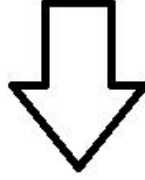
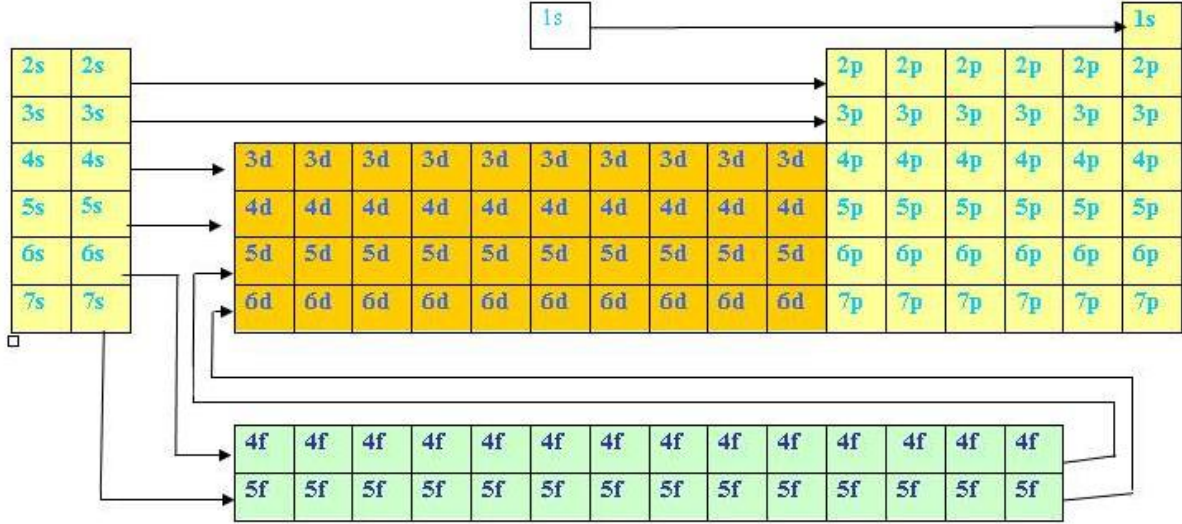
قاعدة هوند والتي تنص على أنه لا يحدث ازدواج بين الكترونين في مستوى فرعى معين إلا بعد أن تشغل اوربتالاته فرادى أولاً, ويمكن توضيح ذلك بالنظر الى ذرة النيتروجين (N) وعددها الذرى 7, وذرة الأكسجين وعددها الذرى 8.



في حالة ذرة النيتروجين يكون شغل اوربتالات المستوى الفرعى p ( $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ ) فرادى أفضل من ناحية الطاقة (أقل طاقة) حيث يتم بذلك تجنب قوى التنافر بين الإلكترونات في حالة حدوث ازدواج الكترونين داخل نفس الأوربتال. وفي حالة ذرة الأكسجين يكون دخول الإلكترون الثامن داخل الأوربتال  $P_x$  والتزاوج مع الإلكترون الموجود بداخله أفضل من ناحية الطاقة (أقل طاقة) من الدخول للمستوى الفرعى  $3s$  الأعلى في الطاقة من المستوى الفرعى  $2p$ .

### 4-3-1 النظرية الذرية الحديثة والجدول الدورى الحديث

يعتبر الجدول الدورى الحديث من أهم ثمرات النظرية الذرية الحديثة, حيث أدت المعرفة الدقيقة ببنية الذرة الى ترتيب العناصر داخل جدول بحيث يزيد كل عنصر عن العنصر الذى يسبقه بإلكترون واحد. هذا الجدول هو الجدول الدورى الحديث والذى يتفق ترتيب العناصر فيه مع ترتيب المستويات الفرعية تبعاً للزيادة فى الطاقة (انظر 3-3-1 توزيع الطاقة الإلكترونية داخل الذرة).



1																	2																																																									
	H																	He																																																								
2	3	4											5	6	7	8	9	10																																																								
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																																																								
3	11	12											13	14	15	16	17	18																																																								
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																								
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																								
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																								
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																								
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																								
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																																																								
	Cs	Ba	* La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																								
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110																																																																
	Fr	Ra	+ Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110																																																																
	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																													
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																													
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																													

إذا نظرنا الى الجدول الدوري الحديث سوف نجد أن الخواص الكيميائية للعناصر تتغير تغيرا دوريا مع تغير توزيع الإلكترونات داخل الذرة حيث أن عناصر المجموعة الواحدة تتشابه في الخواص حيث يكون لها نفس العدد من الإلكترونات في المدار الخارجي المعروف بغلاف التكافؤ وهو الذي يحدد الخواص الكيميائية الهامة للعنصر, وقد عناصر الجدول الدوري على هذا الأساس الى أربع مجموعات.

**S** مجموعة أو كتلة

تشتمل على الهيدروجين ومجموعة الأقلع , والأقلع الأرضية حيث يبدأ تكون الأغلفة الجديدة المضافة بملأ الدوير S وينتهي بإكماله.

#### مجموعة أو كتلة p

في هذه المجموعة يبدأ دخول الإلكترونات المستوى p وتنتهي بإكماله في الغاز الخامل.

#### مجموعة أو كتلة d

وهي مجموعة العناصر التي يمتلأ بها الدوير d وتسمى بالعناصر الانتقالية ويوجد منها ثلاث مجموعات :

أ - سلسلة العناصر الانتقالية الأولى ويتتابع فيها إمتلاء المستوى الفرعي 3d

ب - سلسلة العناصر الانتقالية الثانية ويتتابع فيها إمتلاء المستوى الفرعي 4d

ج- سلسلة العناصر الانتقالية الثالثة ويتتابع فيها إمتلاء المستوى الفرعي 5d

#### مجموعة أو كتلة f

وتشتمل على العناصر التي يملأ بها الدوير f وتعرف هذه العناصر بالعناصر الأرضية النادرة ويكون لها صفات العناصر الإنتقالية والدوير f في هذه العناصر يكون غير ممتلأ تماماً, و تضم هذه المجموعة سلسلتين هما :

أ - سلسلة اللانثانيدات والتي يمتلأ بها الدوير 4f

ب - سلسلة الأكتينيدات والتي يمتلأ بها الدوير 5f

## الفصل الثاني

### الروابط الكيميائية

#### 1-2 النظرية الإلكترونية للتكافؤ

كلمة تكافؤ في معناها العام تصف القوة التي يمتلكها العنصر لكي يتحد مع عنصر آخر وقد كان هناك عدة نظريات ظهرت من وقت لآخر لكي توضح لنا تفسيراً لمبدأ التكافؤ. كانت أول نظرية للتكافؤ هي التي وضعها العالم بيرزليس التي اقترح فيها أن الإتحاد الكيميائي يحدث بين الذرات ذات الشحنات المختلفة، مثال على ذلك كلوريد الصوديوم حيث تتعادل ذرة الصوديوم الموجبة مع ذرة الكلور السالبة. بعد ذلك وضع العالم فرانكلند نظريته والتي تعرف التكافؤ بطريقة بسيطة على أنه عدد ذرات الهيدروجين التي تتحد بها ذرة العنصر، فمثلاً النيتروجين يكون ثلاثي التكافؤ لأن ذرة النيتروجين تتحد مع ثلاث ذرات هيدروجين وتعطي جزيء النشادر، أيضاً عنصر الأكسجين يكون ثلاثي التكافؤ وذلك نظراً لأن ذرة الأكسجين تتحد مع ذرتي هيدروجين وتعطي جزيء الماء. بعد أن وضح التركيب الإلكتروني للذرات استطاع كل من كوسل ولويس في عام 1916 من وضع النظرية الإلكترونية للتكافؤ (تسمى أيضاً بنظرية الثمانيات) والتي تعتمد على التركيب الإلكتروني للذرة وفقاً للنظرية الحديثة، وقد كان عمل كوسل على المركبات الغير عضوية بينما لويس كان عمله على المركبات العضوية.

وفقاً للنظرية الإلكترونية للتكافؤ فإن تكافؤ الذرة يعتمد أساساً على الإلكترونات الموجودة في الغلاف الخارجي للذرة وقد افترضنا أن ذرات العناصر تتحد مع بعضها بغرض الوصول بعدد الإلكترونات في مدارها الخارجي لنفس عدد الإلكترونات في المدار الخارجي لذرة الغاز الخامل القريبة منها في العدد الذري (أي ثمانية إلكترونات ماعدا الهيدروجين والليثيوم والبريليوم حيث يكون هذا العدد اثنين مثل ذرة الهيليوم) وذلك عن طريق فقد أو اكتساب إلكترونات.

#### 2-2 الروابط الكيميائية

كما هو واضح من النظرية الإلكترونية للتكافؤ، فإن الميل لإكمال المدار الخارجي للذرة بالإلكترونات هو المسئول عن اتحاد الذرات مع بعضها كيميائياً وعلى ذلك فإن الجزيئات تتكون بإعادة توزيع الإلكترونات التابعة لذرتين أو أكثر بطريقة تجعل المدار الإلكتروني الخارجي لكل ذرة يحتوي على مجموعة كاملة من الإلكترونات (أي ثمانية إلكترونات). يتم هذا الإتحاد عن طريق ثلاثة أنواع من الربط الكيميائي والتي ثبت وجودها عن

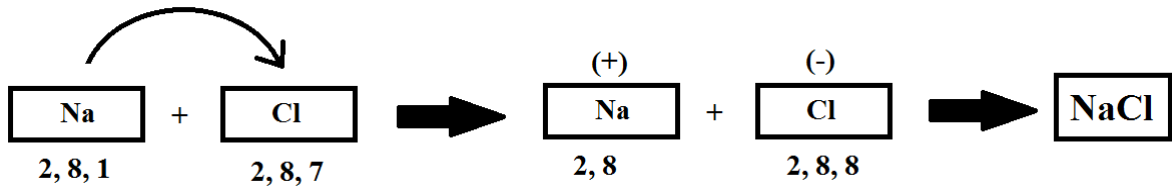


طريق الكثير من الشواهد العملية, وهى رابطة التكافؤ الكهربى (أو الرابطة الايونية), الرابطة التساهمية و الرابطة التناسقية.

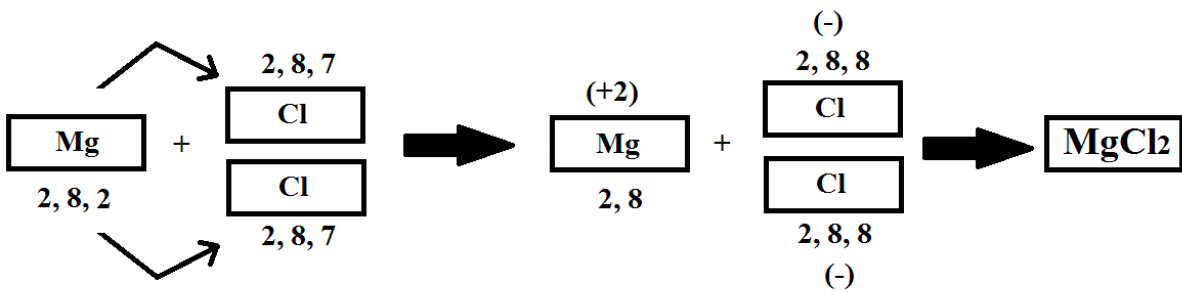
## 1-2-2 الرابطة الأيونية

هذا النوع من الترابط يتكون نتيجة إنتقال الإلكترونات من ذرة الى أخرى نتيجة ميل أحدهما لفقد الكترونات وميل الأخرى لكسب الكترونات بحيث يصل كلاهما بمداره الخارجى الى ترتيب الكترونى يشابه الغاز الخامل القريب منه. نتيجة لإنتقال الإلكترونات من أحد الذرات الى الأخرى تتحول الذرة المكتسبة الى أيون سالب وتتحول الذرة الفاقدة الى أيون موجب ثم يحدث تجاذب كهروستاتيكي بين كل من الأيون السالب و الأيون الموجب وتتكون رابطة تعرف برابطة التكافؤ الكهربى (أو الرابطة الأيونية) وتعرف المركبات المتكونه بأسم مركبات التكافؤ الكهربى أو المركبات الأيونية. ويوجد هذا النوع من الترابط في الاحماض والقواعد والاملاح وفيما يلى بعض الأمثلة على هذا النوع من الروابط.

### جزء كلوريد الصوديوم يتكون باتحاد ذرتى الصوديوم والكلور



### جزء كلوريد الماغنسيوم يتكون باتحاد ذرتى كلور وذرة ماغنسيوم



من الواضح أن التكافؤ الكهربى للعنصر قد يكون سالبا أو موجبا تبعا لذرتة هل تفقد أو تكتسب الكترونات لكي يتكون الايون, كذلك فمن الواضح أن عدد الروابط الأيونية التي تتكون دائما تساوي عدد الإلكترونات المفقودة او المكتسبة بواسطة الذرة, ولذلك يكون هناك رابطة واحدة فى حالة كلوريد الصوديوم واثنين فى حالة كلوريد الماغنسيوم.

من الجدير بالذكر أن كل الأيونات السالبة الشحنة لها أغلفة الكترونية تشبه الغازات الخاملة بينما هناك أيونات موجبة غلافها الخارجي غير مماثل للغلاف الخارجي لأي غاز خامل ومثال على ذلك أيونات الحديدوز ( $Fe^{2+}$  2, 8, 14), الحديدك ( $Fe^{3+}$  2, 8, 13) والنحاسيك ( $Cu^{2+}$  2, 8, 17)

### الخواص المشتركة للمركبات الأيونية

- 1 - الرابطة بين الأيونات المختلفة الشحنة ماهي 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.
- 2 - عندما تكون المركبات الأيونية في حالة منصهرة أو تكون ذائبة في الماء فإنها تتفكك إلى وحداتها الأولية (الأيونات) ولذلك فهي توصل التيار الكهربائي.
- 3 - نظرا لإختلاف الشحنات في حالة المركبات الأيونية فإن الجزيء الأيوني ( $A^+B^-$ ) يشبه مغناطيس، وفي الحالة الصلبة فإن الجزيئات تكون متلاصقة بشدة ولهذا فإن المركبات الأيونية لا تتبخر ولا تذوب في المذيبات العضوية وكذلك فإن درجات انصهارها وغليانها تعتبر عالية لأنها تحتاج الي طاقة عالية حتى يتم فصل الجزيئات بعضها عن بعض.
- 4 - الأيونات في جزيئات المركبات الأيونية لا تعتبر نظم ثابتة أو جامدة فقد وجد أنه تحت تأثير مجال كهربائي خارجي فإن الإلكترونات والنواة الذرية لهذه الأيونات تزاح في اتجاهات متضادة ولهذا فإن الأيونات شأنها شأن الذرات والجزيئات المتعادلة يمكن أن يضطرب توزيعها الإلكتروني وهذا الاضطراب يحدث بسهولة في الكترولونات الأغلفة الخارجية حيث تكون أضعف من حيث ترابطها بالنواة وهذه الظاهرة تسمى بإستقطاب الأيونات (polarization of ions) وقدرة الأيون على الإستقطاب تتميز بكمية معينة تسمى القابلية الإستقطابية، فكلما كانت الإلكترونات أضعف ترابطا بالنواة كلما كان الإستقطاب كبيرا وهذا واضح في الأيونات السالبة (مثل الكلوريد و البروميد) ويكون أقل في الأيونات الموجبة (مثل الصوديوم و البوتاسيوم).
- 5 - المركبات الأيونية تذوب عادة في المذيبات القطبية مثل الماء ولكنها لا تذوب في المذيبات العضوية.

### 2-2-2 الرابطة التساهمية

أوضح كل من لويس و كوسل في النظرية الإلكترونية للتكافؤ أن الإتحاد الكيميائي يتم عن طريق ميل الذرات الى أن يكون لها الترتيب الإلكتروني للغازات الخاملة، وقد إقترح لويس أنه من الممكن لإلكترون ما أن تتساهم فيه ذرتان بطريقة تجعل كل من الذرتين ثابتة. على سبيل المثال، إذا اعتبرنا أن هناك ذرتان كل منهما

تمتلك الكترون تكافؤ واحد، بالتالي كل منهما تنقص بمقدار الكترون واحد عن التركيب الثابت لذرة الهيليوم الخاملة، فإذا اقتربتا بحيث يصبح الإلكترونين مشتركين بين الذرتين فإننا سنحصل بذلك على رابطة تساهمية وستحصل كل ذرة من الذرتين على تركيب مماثل لتركيب ذرة الهيليوم. يطلق على الإلكترونات المكونة للرباط التساهمي بالإلكترونات المتشاركة **shared electrons** وهذا النوع من الترابط يوضح بخط ما بين الذرتين على أساس أن كل خط يمثل رابطة تساهمية أو زوج من الإلكترونات. على النقيض من الرباط الأيوني فإن الرباط التساهمي قد يحدث بين ذرتين متشابهتين وحيث أن هذه الرابطة لا يحدث نتيجتها أي إنتقال للإلكترونات من ذرة الى أخرى فإن الجزيئات المتكونة توصف بأنها جزيئات غير متأيئة. فيما يلي بعض الأمثلة للمركبات التساهمية:

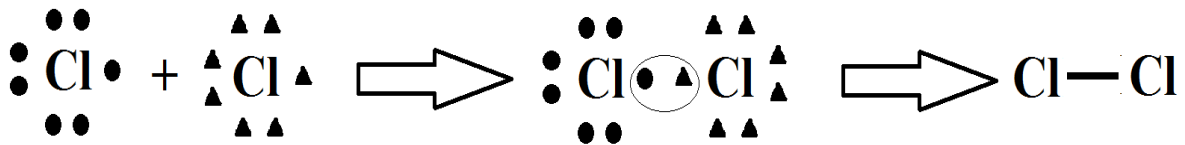
### جزيء الهيدروجين



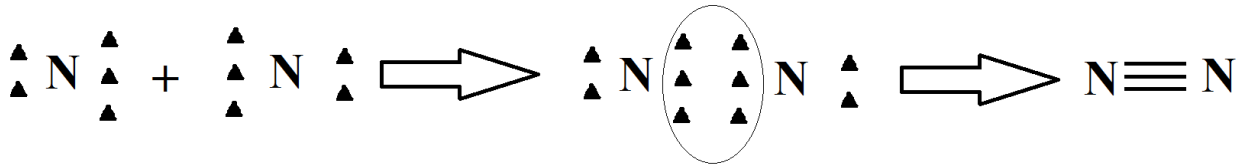
يمكن القول بأن ثبات ذرتي الهيدروجين في جزيء الهيدروجين يفهم على أساس أن الإلكترون المشترك يقضي جزء من وقته تبعاً لذرة معينة وجزء من الوقت تبعاً للذرة الأخرى وجزء ثالث في المنطقة التي بينهما.

### جزيء الكلور

ذرة الكلور تحتوي على سبع الكترونات وعندما تشارك كل ذرة بالإلكترون يصبح هناك زوج مشترك بين الذرتين، وعلى هذا يمكن أن نقول أن إحدى الذرتين يحيط بها ثمانية الكترونات والأخرى يحيط بها أيضاً ثمانية الكترونات.



من الواضح في المثالين السابقين أن التكافؤ التكافؤ التساهمي لكل من الهيدروجين والكلور هو واحد لأن كل ذرة تساهم بالإلكترون واحد. هناك بعض العناصر التي تكون عديدة التكافؤ حيث تساهم ذراتها بزواج أو أكثر من الإلكترونات كما في الأمثلة التالية:

جزء الماء حيث يكون الأكسجين ثنائي التكافؤجزء النيتروجين حيث يكون النيتروجين ثلاثي التكافؤالصفات المميزة للمركبات التساهمية

1 - الرابطة التساهمية ذات إتجاه 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 و الشكل الفراغي للجزيء سيكون واضحا في المركبات التساهمية.

2- حيث أن الذرات تكون متماسكة عن طريق التساهم بالإلكترونات فإن هذه الذرات لا يمكن فصلها عن بعضها البعض دون أن يحدث تفكك كيميائي وكذلك إذا وضعت في الماء أو صهرت فإنها لا تتفكك كما أنها لا توصل التيار الكهربائي.

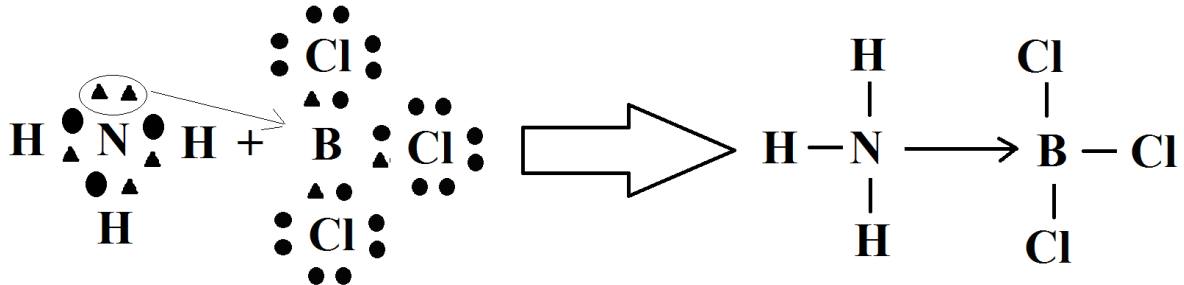
3- لا يوجد أي مجال للشحنات الكهربائية كتلك التي تكون واضحة في المركبات الأيونية وبذلك نجد أن المركبات التساهمية إما أن تكون مواد صلبة أو سوائل أو غازات كما أن لها درجات غليان وإنصهار منخفضة.

4 - المركبات التساهمية لا تذوب عادة في الماء ولكنها تذوب في المركبات العضوية.

3-2-2 الرابطة التناسقية

يعتبر الترابط التناسقي نوع خاص من الترابط التساهمي ولكن التساهم هنا يتم على حساب ذرة دون الأخرى, أي أن تقوم إحدى الذرات من جانبها بإعطاء الزوج المشترك من الإلكترونات دون أن تفقد كلية و دون أن تساهم الذرة الأخرى وذلك حتى يتناسق التركيب الإلكتروني في الذرتين المتحدتين. تسمى الذرة المعطية للإلكترونات بالذرة المعطية بينما تسمى الذرة الأخرى التي تستقبل هذه الإلكترونات بالذرة المستقبلة. بوجه عام, في الترابط التناسقي تكون إحدى الذرات ( المعطية ) لها ترتيب ثماني ثابت ولكن تملك زوجا أو أكثر من الإلكترونات بينما الذرة الأخرى ( المستقبلة ) تحتاج إلى زوج من الإلكترونات لتصل للتركيب الخامل

أو المستقر ويرمز للرابطة هنا بسهم يتجه من الذرة المعطية الى الذرة المستقبلة ويسمى زوج الإلكترونات الذي أعطته الذرة المعطية الى الذرة المستقبلة بالزوج الوحيد. من الأمثلة على تكوين الرابطة التناسقية الإتحاد بين النشادر وثالث كلوريد البورون كما يلي:

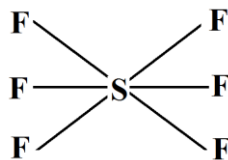


### الصفات المميزة لمركبات الترابط التناسقي

لا تختلف خواص هذه المركبات عن خواص المركبات التساهمية إلا في درجات الغليان والإنصهار فإنها تكون أعلى من المركبات التساهمية وأقل من المركبات الأيونية، ولهذا يعتقد أن الرابطة التناسقية يحوي رباطا تساهميا وآخر أيونيا ويمكن أن نتخيل ذلك بأن نفترض أن الكترونا واحدا انتقل من زوج الإلكترونات من الذرة المعطية الى 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 هكذا.

### 4-2-2 استثناءات لقاعدة الغلاف ذو الثماني الكترونات في الترابط الذري

لقد تبين من الدراسة السابقة في هذا الفصل أن الرقم الأقصى للإلكترونات في غلاف التكافؤ هو 8 ولكن العالم سيدجويك Sidgwick بين أن هذا الرقم يمكن أن يزيد، على سبيل المثال، يكون عنصر الكبريت مركب سداسي الفلوريد وهو مركب ثابت وغازي وبذلك فلا بد وأن يكون مركبا تساهميا وهذا يعني أن كل ذرات الفلوريد الستة ترتبط بذرة الكبريت المركزية عن طريق الروابط التساهمية.



وبهذا كل ذرات الفلور يحيط بها الترتيب الثماني بينما يحيط بذرة الكبريت 12 الكترون. ومثال آخر نجده في حالة مركب خامس كلوريد الفوسفور  $PCl_5$  حيث تحاط ذرة الفوسفور بعشر الكترونات. اقترح العالم سوجدن Sudgen أن عدد الإلكترونات في مدار التكافؤ لا يتعدى ثمانية الكترونات 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 الكترونا واحدا ويسمى هذا الإتحاد بالرباط المفرد وذلك لاحتوائه على الكترون واحد فقط. ويتكون هذا الرباط بين الذرتين إذا كانت أحدهما تحوي 8 الكترونات في غلاف التكافؤ ويمكن أن تعطي الإلكترونات ( مفردة وليست مزدوجة ) لذرة أخرى يكون النقص في عدد الكتروناتها الخارجية واحد الكترون فقط، وعلى هذا فإن الرباط المفرد يمكن تصوره على أساس أنه رابطة تناسقية عن طريق الكترون واحد فقط. وطبقا لنظرية سوجدن فإن الذرة المركزية في خامس كلوريد الفوسفور لا تحاط بعدد عشر الكترونات في المدار الخارجي ولكن الترابط يتم عن طريق ثلاث روابط تساهمية ورباطتين من النوع المفرد، وبذلك يكون عدد الالكترونات المحيطة بذرة الفوسفور هو 8. ويمكن القول أن هناك برهان على صحة نظرية سوجدن وذلك من 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.



## حالات المادة

### 1- الغازات

#### قوانين الغازات

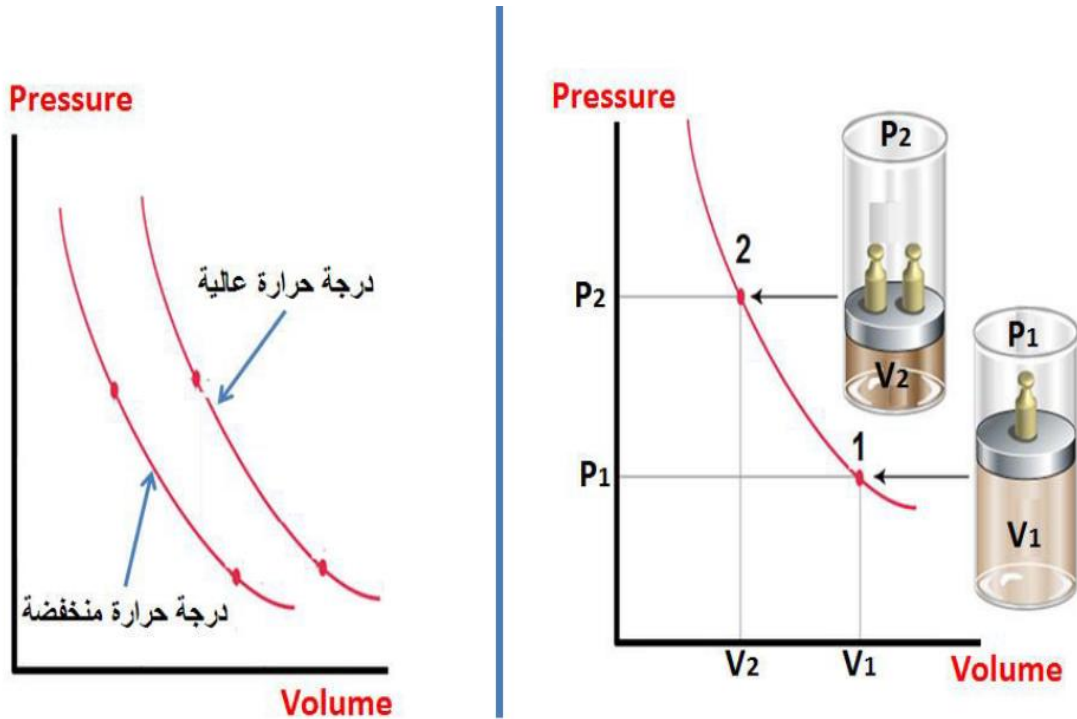
#### قانون بويل (Boyl's Law)

قانون بويل يبين العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه عند ثبوت درجة الحرارة. وينص هذا القانون على أن حجم كمية معينة من الغاز تتناسب مع ضغطه تناسباً عكسياً عند ثبوت درجة الحرارة:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

$$PV = \text{constant}$$

$$\text{or, } P_1V_1 = P_2V_2$$



شكل 1

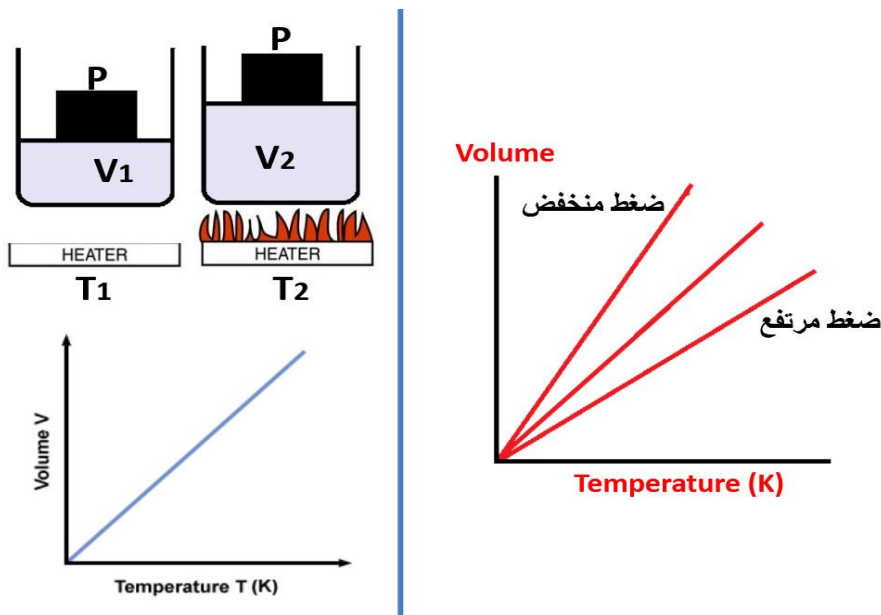
**قانون شارل (Charl's Law)**

وهذا القانون يبين العلاقة بين حجم الغاز تحت ضغطه ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط: وينص هذا القانون على أنه يزداد حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت بمقدار  $\frac{1}{273}$  من حجمه عند الصفر إذا رفعت درجة حرارته درجة واحدة مئوية ويعرف المقدار  $\frac{1}{273}$  أو 0.00366 بمعامل تمدد الغاز ويمكن كتابة هذه العلاقات بصورة أخرى وهى أن حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت تتناسب تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة ويمكن إثبات هذه العلاقة كما يلي:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \quad \& \quad V_{t'} = V_0 \left(1 + \frac{t'}{273}\right)$$

$$\frac{V_t}{V_{t'}} = \frac{t+273}{t'+273} = \frac{T}{T'}$$

ومن العلاقة السابقة يتضح أن حجم الغاز ينقص بمقدار  $\frac{1}{273}$  من حجمه فى درجة الصفر ومن ثم يتلاشى هذا الحجم عند (-273 °C) إذا فرض أن قانون شارل يستمر صحيحاً حتى هذه الدرجة ولكن الذى يحدث هو أن الغاز يسيل وقد يتحول إلى جسم صلب قبل أن يصل إلى هذه الدرجة وتعرف الدرجة (-273 °C) بالصفر المطلق.





## شكل 2

**قانون الضغط (Law of pressure)**

أو العلاقة بين الضغط الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الحجم:

عند ثبوت الحجم يتغير ضغط كمية معينة من غاز بمقدار  $\frac{1}{273}$  من ضغطه في درجة الصفر بتغير درجة الحرارة درجة واحدة مئوية وواضح كما هو الحال في قانون شارل أن ضغط الغاز يتلاشى عند درجة الصفر المطلق إذا فرض أن هذا القانون يستمر صحيحاً حتى تلك الدرجة.

وتكون قيمة معامل التمدد عند ثبوت الضغط تساوى قيمة معامل تغير الضغط عند ثبوت الحجم وتبعاً لذلك يتناسب ضغط كمية معينة من الغاز تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة أى أن:

$$P_t = P_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

$$P_{t'} = P_0 \left(1 + \frac{t'}{273}\right)$$

$$\frac{P_t}{P_{t'}} = \frac{t+273}{t'+273} = \frac{T}{T'}$$

**القانون العام للغازات**

وهذا القانون يبين العلاقة بين حجم الغاز وضغطه ودرجة حرارته عند تغيرها معاً. نفرض أن لدينا كمية من الغاز قدرها جزئى جرامى يمثل حجمها وضغطها ودرجة حرارتها  $T, P, V$  على الترتيب الى  $T', P, V'$ , ولايجاد العلاقة التى تربط هذه المتغيرات الثلاثة نفرض:

ثبات قيمة  $P$  فاذا تغيرت درجة الحرارة من  $T$  الى  $T'$  فإن الحجم يتغير من  $V$  الى  $V_1$  ويكون:

$$\frac{V}{V_1} = \frac{T}{T'}$$

$$V_1 = \frac{VT'}{T} \quad (1)$$

فإذا ثبتت درجة الحرارة عند  $T'$  وتغير الضغط من  $P$  الى  $P'$  فان الحجم يتغير من  $V_1$  إلى  $V'$  ويكون:

$$\frac{P}{P'} = \frac{V'}{V_1} \quad (2)$$

وبالتعويض عن قيمة  $V'$  من المعادلة (1) فى المعادلة (2) ينتج أن :

$$\frac{P'}{P} = \frac{V'}{V_1} = \frac{V'T}{VT'} \text{ so, } P'V'T = PV T'$$

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'} = \text{constant} = R$$

ويعرف  $R$  بالثابت الجزيئى عندما يكون  $V$  ممثلاً للحجم الذى يشغله الجزيئى الجرامى من الغاز فى معدل الضغط والحرارة أى 22.4 لتراً ويحتوى هذا الحجم على  $6.06 \times 10^{27}$  ويعرف بعدد افوجادرو (N) .

### حساب قيمة ثابت الغاز (R).

يمكن تعيين قيمة هذا الثابت من المعادلة العامة كما يلى:

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

فإذا عوضنا عن الحجم باللترات والضغط بالجوفان:

$$R = 22.4 \times 1/273 = 0.082 \text{ [لتر جو/درجة جزيئى جرامى]}$$

فإذا عوض عن الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالجوفان:

$$R = 22400 \times 1/273 = 82 \text{ [جو/درجة جزيئى جرامى]} \text{ Cm}^3$$

وإذا قدر الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالداين فان:

$$R = 22400 \times 76 \times 13.6 \times 980.6/273 = 8.314 \times 10^7 \text{ [إرج/درجة جزيئى جرامى]}$$

وحيث أن الجول =  $10^7$  إرج فان: ( $R = 8.314$  جول درجة<sup>-1</sup> مول<sup>-1</sup>)

وبما أن السعر = 4.18 جول فان: ( $R = 8.314/4.18 = 1.99$ ) سعر درجة<sup>-1</sup> مول<sup>-1</sup>)

أما القيمة الخاصة بالجزيء الواحد  $R'$  فهي تساوى  $R/N$  حيث  $N$  هو عدد أفوجادرو ويعرف  $R'$  بثابت بولتزمان (Boltzmann constant) وقيمته تساوى  $1.38 \times 10^{-16}$  إرج درجة-1 جزيء-1.

وكبديل عن المعالجة السابقة نجد أن قانونا بويل وشارل يوصفا سلوك الغاز ليحددا كيف يتغير حجم كمية معينة من الغاز بتغير الضغط ودرجة الحرارة. وبذلك يمكن كتابة معادلة على الصورة:

$$V = f(P, T)$$

ولعينة من غاز عند درجة حرارة وضغط معينين يمكن كتابة المعادلة على الصورة:

$$V \propto \frac{T}{P}$$

ومن المعروف أنه يمكن تحديد الحجم لغاز ما بدلالة عدد الجزيئات الجرامية (المولات) المأخوذة. حيث أن الجزيء الجرامى يحتوى على عدد من الجسيمات مساوية لعدد ذرات الكربون (C) الموجودة فى مول من الكربون (12 جرام من الكربون  $^{12}\text{C}$ ). وبذلك فإنه يمكن كتابة المعادلة الآتية كى تشمل إعتقاد الحجم على المولات (n):

$$V \propto n \frac{T}{P}$$

هذه المعادلة مناسبة لأن الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من الحرارة والضغط تحتوى على نفس العدد من الجزيئات. وبإعتبار أى قيمة ل (n) واحد مثلاً نجد أن الحجم الذى يشغله جميع الغازات واحد تحت نفس الظروف. ولنرمز للثابت بالرمز  $R$  فإنه يمكن كتابة المعادلة الآتية:

$$V = R n \frac{T}{P}$$

$$\text{or, } P V = n R T$$

هذا الثابت  $R$  تكون له قيمة وحيدة صالحة لكل الغازات. وكطريقة بديلة أيضاً لحساب قيمة هذا الثابت  $R$  تتأتى من معرفة أنه عند درجة الصفر المئوى  $0^\circ\text{C}$  وتحت ضغط واحد جو

(1atm) والمعروفة بمعدل الضغط ودرجة الحرارة (STP) يشغل الجزيء الجرامى الواحد (22.414 liter) ثم بالتعويض بهذه القيم فى المعادلة السابقة:  
 فإذا ما عبر عن الضغط بأنه القوة على وحدة المساحات والحجم بأنه حاصل ضرب المساحة فى الطول يتضح من أبعاد الحد (PV) أنها نوع من أنواع الطاقة:  

$$\text{الضغط} \times \text{الحجم} = (\text{قوة/مساحة}) \times (\text{مساحة} \times \text{طول}) = \text{قوة} \times \text{طول}$$
 وحيث أن:

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Nm}^{-2} \quad \text{and} \quad 1 \text{ liter} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

(وقد أعطيت وحدة الضغط السم باسكال (Pa) وهى تساوى (N/M<sup>-2</sup>)

وحيث أن القيمة المستنتجة للثابت R تساوى:

$$R = 0.082056 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

بالتعويض نجد أن:

$$R = 0.082056 (\text{liter atm. K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1 \text{ m}^3 / 10^3 \text{ liters})(101.235 \text{ N m}^{-2} / 1 \text{ atm}) = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

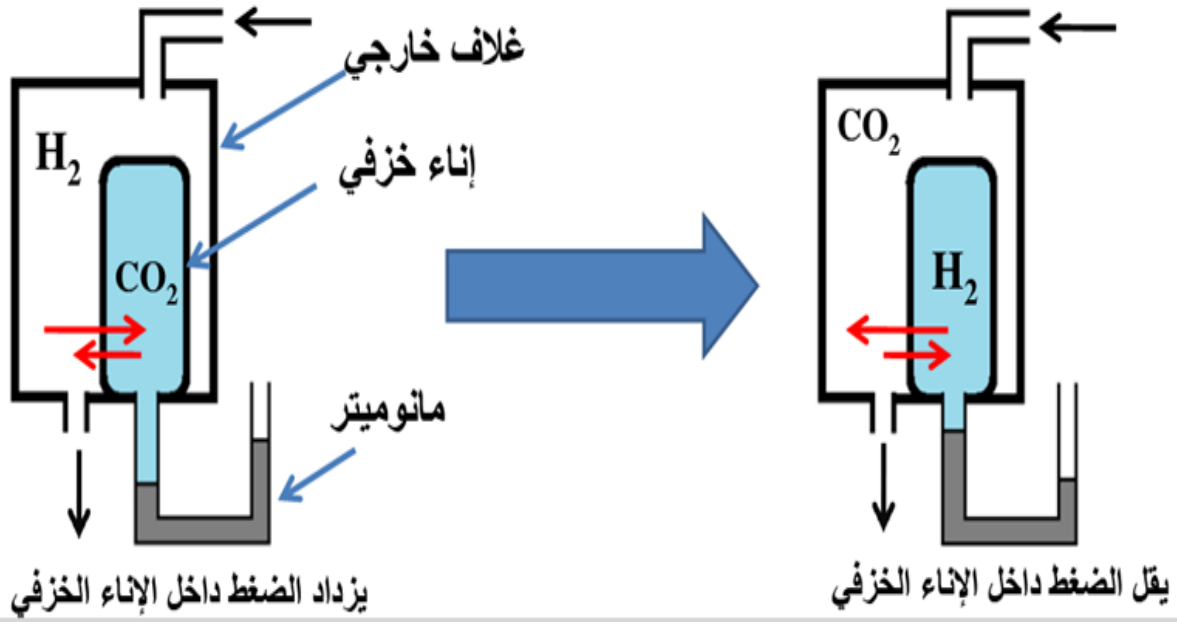
### قانون جراهام لانتشار الغازات (Graham's law of diffusion)

يمكن تعريف انتشار المادة على أنه قابليتها لملى أى حيز بانتظام تام وتلاحظ هذه الظاهرة فى حالة كل من الغازات أو السوائل ولكنها تكون أكثر وضوحاً فى حالة الغازات ويتوقف ذلك على سرعة جزيئات المادة.

وقد وجد جراهام أن سرعة انتشار الغاز تتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعى لكثافة الغاز أى أن:

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

ويمكن استخدام الجهاز الموضح فى الشكل (3) لإيضاح إنتشار الغازات:



شكل 3

ويوضع غاز ثانى أكسيد الكربون فى إناء خزفي متصل بمانومتر لقياس ضغط الغاز ويحاط الإناء الخزفي بغلاف خارجي يمر فيه غاز الهيدروجين تحت ضغط معين ونلاحظ بعد مدة أن الضغط داخل الإناء الداخلي يزداد وذلك لأن غاز الهيدروجين أسرع فى انتشاره من غاز ثانى أكسيد الكربون فينفذ إلى الداخل بسرعة أكبر من خروج غاز ثانى أكسيد الكربون. وإذا أعيدت التجربة مع استبدال غاز الهيدروجين بثانى أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون بالهيدروجين نلاحظ أن الضغط على المانومتر يقل نتيجة انتشار الهيدروجين إلى الخارج بسرعة أكبر من سرعة ثانى أكسيد الكربون إلى الداخل.

ويستخدم هذا القانون فى تعيين الكثافة النسبية والأوزان الجزيئية للغازات بمقارنة سرعة انتشارها بسرعة إنتشار غاز معلوم الكثافة أو الوزن الجزيئى. فمثلا تمكن (ديبرون) من تعيين الوزن الذرى للغاز المشع الرادون باستخدام القانون:

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

حيث  $d$  هى الكثافة و  $M$  هو الوزن الجزيئى و  $U$  هى سرعة الإنتشار.

وقد استخدمت هذه الحقائق أيضا في محاولة فصل النظائر ولكن نظراً لصغر الفروق في الكثافة فلم تنجح هذه الطريقة إلا في حالة الهيدروجين والهيليوم حيث تكون النسبة  $\frac{\sqrt{2}}{1}$ . وينطبق قانون جراهام لانتشار الغازات على انبثاق الغاز من ثقب ضيق ولما كان الوقت الذي يقطعه الغاز في الانبثاق من ثقب ضيق يتناسب تناسباً عكسياً مع سرعة الانبثاق فإن:

$$\frac{U}{U_1} = \frac{\sqrt{d_1}}{\sqrt{d_2}} = \frac{t_1}{t}$$

حيث  $t$  و  $U$  هما زمن الانبثاق وسرعته على الترتيب.

### فرض افوجادرو (Avogadro's hypothesis)

وينص هذا الفرض على أن الحجم المتساوية من الغازات المختلفة في معدل الضغط ودرجة الحرارة تحتوى على نفس العدد من الجزيئات. وقد وجد بالتجربة أن الجرام الجزيئى من غاز ما يشغل حيزاً قدره 22.4 لتراً في م.ض.د وأن هذا الحجم يحوى  $6.6 \times 10^{23}$  جزيئاً من الغاز وهو ما يعرف بعدد افوجادرو ويرمز له بالرمز  $N$ .

### قانون دالتون للضغوط الجزئية (Dalton's law of partial pressure)

إذا مزج غازان أو أكثر في حيز واحد وكانت الغازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها فإنها تختلط اختلاطاً تاماً مكونة مخلوطاً متجانساً ويكون الضغط الكلى لهذا المخلوط الغازى مساوياً لمجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة له. والضغط الجزئى هو الضغط الذى يحدثه الغاز عندما يشغل بمفرده حجماً مساوياً للحجم الذى يشغله المخلوط كله عند نفس درجة الحرارة.

فإذا كان الضغط الكلى  $P$  وكانت الضغوط الجزئية المكونة هي

$$P_1, P_2, \dots, P_n$$

فإن:

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

وإذا كان عدد الجزيئات الجرامية من كل غاز

$$n_1, n_2, n_3,$$

ومجموعهما n

فإن العلاقة بين حجم المحلول وضغط كل غاز وعدد جزيئاته:

$$P_1V = n_1RT \quad (1)$$

$$P_2V = n_2 RT \quad (2)$$

$$P_3V = n_3 RT \quad (3)$$

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 وإعادة ترتيبها

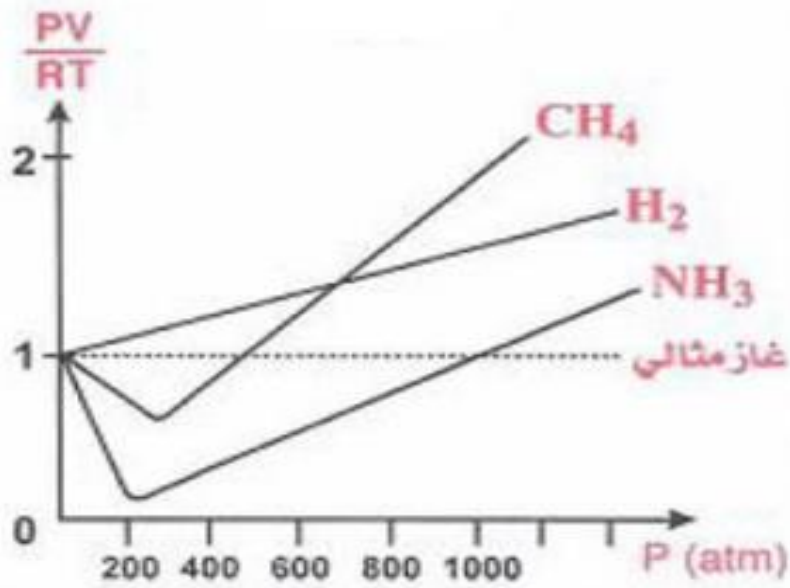
$$P_1=P \times \left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (5)$$

والمعادلة (5) تجعل من الممكن حساب الضغط الجزئي لأي غاز في مخلوط من الضغط الكلي إذا كانت  $(n_1/n_2)$  معلومة. ويطلق على هذه النسبة الكسر الجزئي لمادة في مخلوط سواء كان صلباً أو سائلاً أو غازياً. وهو النسبة بين عدد جزيئات كل من مكونات المخلوط والعدد الكلي للجزيئات. وقد وجد بالتجربة أن جميع هذه القوانين المتقدمة لا تنطبق انطباقاً تاماً على الغازات كما سنوضحه فيما يلي. ويعبر عن هذه الحقيقة بحيود الغازات عن قوانينها.

### حيود الغازات عن قوانينها

كان اماجات (Amagat) أول من أثبت بالتجربة أن قانون بويل لا ينطبق على الغازات تحت الضغوط المرتفعة إذ أن الحيود عن هذا القانون لا يكون صغيراً إلا تحت ضغوط لا تتجاوز الضغط الجوي تجاوزاً كبيراً أما إذا زاد الضغط عن ذلك كثيراً وانخفضت درجة الحرارة فإن الاختلاف بين سلوك الغازات والحالة المثالية يكون أشد وضاحاً. ويتضح هذا الاختلاف إذا رسمت العلاقة بين PV والضغط الواقع على الغاز (P) فإنه في الحالة المثالية حينما يتبع الغاز قانون بويل تكون قيمة (PV) وبين الضغط يمثلها خط مستقيم مواز

لمحور الضغط. ولكن مثل هذا السلوك لا يلاحظ إلا في حالة واحدة هي حالة الغاز المثالي. وهذا الغاز ليس له وجود فعلى ويتبين من المنحنيات الموضحة في شكل (4) أن قيمة  $PV$  تقل في حالة النيتروجين وثنائي أكسيد الكربون بزيادة الضغط حتى قيمة معينة تبدأ بعدها في الزيادة ولكن في حالة الهيدروجين فإن قيمة  $PV$  تزداد مباشرة بدون أن تنقص أولاً ومن ذلك نرى أن حيود الغاز يتوقف على طبيعته فالغازات التي تسهل اسالتها مثل ثنائي أكسيد الكربون يكون حيودها كبيراً بخلاف الغازات التي تصعب اسالتها مثل النيتروجين.



شكل 4

ولكنه وجد أيضاً أنه لو أجريت التجارب على غاز النيتروجين مثلاً في درجات حرارة مختلفة فإن الحيود يزداد بانخفاض درجات الحرارة وكذلك الحال بالنسبة للهيدروجين والغازات المماثلة مثل الهليوم والنيون إذا أجريت التجارب في درجات حرارة منخفضة فإنها تسلك مسلك غاز النيتروجين وثنائي أكسيد الكربون. فالهيدروجين مثلاً إذا برد إلى درجة  $(-80^{\circ}\text{C})$  وتعرف هذه بنقطة الانقلاب (Inversion point) فإنه يسلك مسلك الغازات العادية ومن ذلك نخلص إلى أن سلوك الغاز يتوقف على درجة الحرارة التجربة بالنسبة للدرجة التي تحدث فيها إسالة الغاز.

وكذلك الحال مع ثنائي أكسيد الكربون فإن الحيود يقل كثيراً بارتفاع درجة الحرارة ويزداد بانخفاضها. ويرجع السبب في أن قيمة  $PV$  تنقص أولاً إلى أن قيمة  $(PV)$  تنقص أولاً إلى



أن قيمة الحجم تكون أقل مما يتمشى مع قانون بويل أى أنه عندما يضغط الغاز فإن حجمه يقل بمقدار أكبر مما يتمشى مع قانون بويل نتيجة لوجود عامل آخر هو عامل الجذب بين الجزيئات يزداد أثره عندما تقترب حرارة الغاز من نقطة الإسالة. ويمكن تفسير الزيادة فى قيمة (PV) بازدياد الضغط بعد أن تصل إلى قيمتها الصغرى بأن حجم الغاز لا ينقص بزيادة الضغط إلى الحد الذى يتمشى مع قانون بويل وذلك نتيجة ظهور قوى التنافر بين الجزيئات حينما تقترب من بعضها تحت الضغوط المرتفعة. وقد وجد أيضاً أن حيود الغازات عن قانون بويل يقل كثيراً عند الضغوط المنخفضة حيث تقترب المنحنى من خط الغاز المثالى وعلى ذلك يمكن القول بأن حيود الغازات يمكن أن يتلاشى تحت الضغوط المنخفضة وفى درجات الحرارة المرتفعة.

### حيود الغازات عن قانون جاى لوساك:

لو اتبعت الغازات قانون بويل لما تغير شكل المنحنى الذى يمثل العلاقة بين الضغط والحجم بتغير درجة الحرارة ولكن كما سبق ذكره يكون التغير كبيراً فى درجات الحرارة المنخفضة وتحت الضغوط المرتفعة.

وتبعاً لهذا القانون يجب أن يكون معامل تمدد الغاز ثابتاً ولا يتأثر بتغير الضغط ولكن (أماجات) وجد بالتجربة أن قيمة هذا المعامل يزداد بزيادة الضغط حتى 125 atm ثم تنقص بعد ذلك ولا تكون هذه التغيرات واضحة إلا فى حالة الغازات التى يسهل إسالتها وقد وجد أيضاً أن هذه الاختلافات تقل ثم تتلاشى نهائياً بإرتفاع درجة الحرارة.

### حيود الغازات عن فرض افوجادرو:

يتضح حيود الغازات عن فرض افوجادرو من حساب الحجم الذى يشغله الجزيء الجرامى من الغاز عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط (1 atm) فإذا إنطبق هذا القانون انطباقاً تاماً وجب ألا يتوقف الحجم الجزيئى على طبيعة الغاز. ولكن على النقيض وجد أن الحجم الجزيئى تقل قيمته كلما قربت درجة حرارة الغاز من نقطة الإسالة كما يتضح من الجدول التالى:

الغاز	الحجم الذى يشغله الجزيء الجرامى منه عند درجة الصفر وضغط واحد جو
هيدروجين	22.427 cm <sup>3</sup>
نيتروجين	22.405 cm <sup>3</sup>
أكسجين	22.394 cm <sup>3</sup>
ثنائى أكسيد الكربون	22.264 cm <sup>3</sup>
نشادر	22.084 cm <sup>3</sup>
كلوريد الإيثيل	21.879 cm <sup>3</sup>

ولكن إذا قيست قيمة الحجم الجزيئى تحت ضغوط مختلفة ثم استخرجت قيمته عندما يكون الضغط صفراً فإن الحجم الجزيئى يكون  $22.414 \text{ cm}^3$  عند درجة الصفر المئوى لجميع الغازات.

### نظرية الحركة للغازات

تفترض نظرية الحركة للغازات التى وضع أساسها هوك Hooke وبرنولى Bernoulli العام 1738 و كرونج وكلاوزيوس ومكسويل العام 1757 أن:

1- الغاز يتكون 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.

ولكى نعطى فكرة عن سرعة هذه الجزيئات نورد هنا بعض النتائج التى وجدت فى حالة الأكسجين إذ يحتوى السنتمتر المكعب منه عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط واحد جو  $= 10^{18} \times 27$  جزيئ تسير بمعدل 0.46 كيلو متر فى الثانية أى ما يقرب من  $\frac{1}{3}$  ميل 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 وكذا كمية تحركها لا تتغير باصطدامها ببعضها أو بجدار الإناء.

3- ضغط الغاز ما هو إلا نتيجة لإصطدامات الجزيئات على جدران الإناء الحاوى له وحيث لأن إرتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة سرعة الجزيئات فإن عدد الصدمات يزداد ومن ثم يزداد ضغط الغاز.

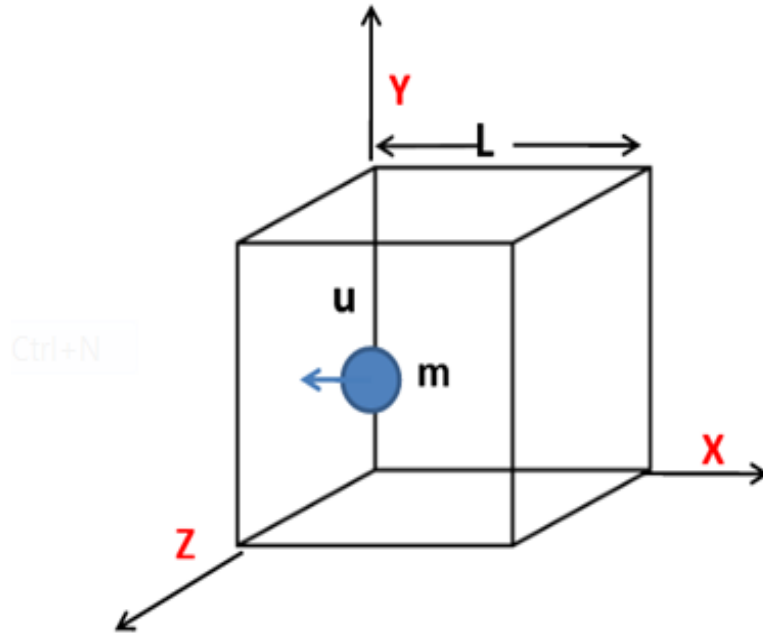
4 - هذه الجزيئات متباعدة إلى حد أن التجاذب بينها يكاد يكون منعدماً وأنه لا تأثير له على حركة الجزيئات ولا على ضغطها على سطح الإناء. وقد وجد بالتجربة أن حجم الجزيئات وقوة التجاذب ليس لهما تأثير كبير على سلوك الغازات تحت الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية حيث يشغل الغاز حجماً كبيراً وتكون الجزيئات بعيدة عن بعضها فتقل قوة التجاذب بينها ويصبح حجمها صغيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز أما إذا زاد الضغط أو انخفضت درجة الحرارة قل الحجم الذى يشغله الغاز وزادت تبعا لذلك قوة التجاذب بين الجزيئات كما أن حجم الجزيئات يصبح كبيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز وحينئذ يكون تأثير هذين العاملين واضحاً.

### التعبير الكمي لنظرية الحركة:

ولكى نوجد العلاقة بين حجم الغاز وضغطه وسرعة جزيئاته وعددها وكتلتها نتبع الخطوات الاتية:

نتصور إناء على شكل مكعب شكل (5) طول ضلعه 1cm يحتوى على كمية معينة من غاز عدد جزيئاته N وكتلة كل جزيئ m وأنه يتحرك بسرعة قدرها (u) cm/s. هذه السرعة يمكن أن تحلل إلى ثلاث مركبات هي x, y, z وكلها متعامدة وموازية لأضلاع المكعب شكل (5) حيث يكون:

$$u^2 = x^2 + y^2 + z^2$$



شكل (5)

فإذا تحرك الجزيئى فى الاتجاه (x) فان كمية التحرك (momentum) للجزيئى قبل الإصطدام = (mx) وحيث أن الجزيئى بعد اصطدامه بجدار الإناء يرتد بنفس سرعته فإن كمية تحرك الجزيئى فى عكس الإتجاه بعد الاصطدام = (-mx) ويكون التغير فى كمية التحرك فى الإتجاه x لكل اصطدامه واحدة

$$mx - (-mx) = 2mx$$

وحيث أن عدد الصدمات فى الثانية الواحدة فى هذا الإتجاه هو  $(\frac{x}{l})$  على أحد الأوجه المكعب فإن التغير فى كمية التحرك للجزيئى الواحد فى الثانية الواحدة نتيجة للصدمات على أحد أوجه المكعب هو:

$$2 mx \left(\frac{x}{l}\right) = 2mx^2/l \text{ (g cm s}^{-2} \text{ or dyne)}$$

وبالمثل يمكن حساب التغير فى فى التحرك فى الإتجاه y للجزيئى الواحد فى الثانية حيث يكون مساوياً  $(2my^2/l)$  داين وكذلك التغير فى كمية التحرك فى الإتجاه z للجزيئى الواحد فى الثانية الواحدة  $(2mz^2/l)$  (g cm s<sup>-2</sup> or dyne) داين ويكون التغير فى كمية التحرك فى الإتجاهات الثلاثة على جميع أوجه المكعب للجزيئى الواحد هو:

$$2mx^2/l + 2my^2/l + 2mz^2/l = (x^2+y^2+z^2)2m/l = 2mu^2/l \text{ (dyne)}$$

ويكون التغير فى كمية التحرك للجزئ الواحد على  $1\text{cm}^3$  من سطح الإناء

$$2mu^2/l \div 6 l^2 = 1/3 mu^2/V$$

حيث  $6 l^2$  هى مساحة أوجه المكعب و  $V = l^3$  وهو حجم الإناء ولما كان عدد جزيئات الغاز  $N$  فإن التغير فى كمية التحرك لجميع الجزيئات  $N$  على  $1\text{cm}^2$  أو القوة المؤثرة على  $1\text{cm}^2$  من السطح تعبر عن الضغط الكلى للغاز فإن:

$$P = \frac{1}{3} m N u^2/V$$

$$PV = \frac{1}{3} m N u^2$$

هذا إذا افترضنا أن الجزيئات تتحرك كلها بسرعة واحدة مقدارها  $(u)$ .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة الآتية:

$$PV = \frac{1}{3} N m u^2$$

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2}\right) m u^2 = \frac{2}{3} N K_e$$

حيث  $K_e$  هى الطاقة الحركية للجزئ الواحد

وبقسمة  $N$  على عدد الجزيئات فى المول الواحد عدد افوجادرو يمكن كتابة:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m u^2\right) = \frac{2}{3} n K_e$$

حيث  $K_e$  هى الطاقة الحركية للجزئ الجرامى المول

وبإدخال فرض جديد وهو أن الطاقة الحركية لواحد مول فى جميع الاتجاهات  $\frac{2}{3} RT$  فإن

ذلك يودى إلى الآتى:

$$PV = \frac{2}{3} n \left(\frac{3}{2} RT\right) \text{ or}$$

$$PV = nRT$$

وبذلك نكون قد وصلنا إلى القانون العام للغازات مما يدعم فروض هذه النظرية.

معادلة فان درفالVan dre Waal equation

أدى تطبيق قانون بويل على الغازات المختلفة إلى أن سلوك الغازات لا يتمشى مع قوانينها. وأن هذا الحيود راجع إلى قوة التجاذب الموجودة بين الجزيئات وإلى الحجم الذى تشغله. وقد تبين لنا أن هذين العاملين يتضائل تأثيرهما كلما زاد حجم الغاز بارتفاع درجة الحرارة وتخفيف الضغط. ومن ذلك يتضح أن قوانين الغازات ممثلة فى القانون العام (  $PV = RT$  ) لا تتفق مع سلوك الغاز إلا تحت الضغوط المخففة وفى درجات الحرارة المرتفعة. أما إذا انخفضت درجة الحرارة أو زاد الضغط قل الحجم وأصبح حجم الجزيئات كبيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز كما أن شدة التجاذب بين الجزيئات تزداد كلما اقتربت من بعضها وأصبح لزاماً لى تنطبق هذه المعادلة أن نأخذ فى الاعتبار حجم جزيئات الغاز وقوة التجاذب بينها. وقد وضع الطبيعى الهولندى (فان درفال) قيمة تمثل حجم جزيئات الغاز (b) الذى يجب طرحها من الحجم الكلى للغاز ولكى تعطى الحجم القابل للانضغاط (Compressible volume) وقد وجد أن قيمة (b) لا تساوى حجم الجزيئات نفسها ولكنها تساوى أربعة أمثال هذا الحجم ويعرف هذا الحجم بالحجم غير القابل للانضغاط (Incompressible volume) ويكون الحجم القابل للانضغاط هو (V-b).

أما عامل الجذب بين الجزيئات فإنه يقلل ضغط الغاز عن ضغطه الحقيقى فلو تصورنا مثلاً أحد الجزيئات وهو يتحرك وسط الإناء متجهاً نحو جداره فإن هذا الجزيء يكون وسط الإناء معرض لجذب متساوى من جميع الإتجاهات. فلا تتأثر سرعته بما حوله من الجزيئات إذ تكون محصلة قوى الجذب صفراً ولكنه حين يقترب من سطح الإناء يكون منجذباً إلى الوراء بقوة تقلل من تأثير الصدمة ويقل الضغط تبعاً لذلك.

وقوة الجذب التى تؤثر على أحد الجزيئات المتحركة نحو سطح الإناء تتناسب مع درجة التركيز (C) وفى نفس الوقت تتوقف عدد الجزيئات التى تصطدم بسطح الإناء على نفس هذه القيمة (C) وعلى ذلك فإن قوة الجذب تتناسب مع (C<sup>2</sup>) ولما كانت درجة التركيز تتناسب تناسباً عكسياً مع الحجم فإن قوة الجذب تتناسب مع (1/V<sup>2</sup>) ومن هذا التناسب يمكن القول بأن قوة الجذب تساوى (a/V<sup>2</sup>) حيث (a) قيمة ثابتة ويكون الضغط الحقيقى هو

$(P+a/V^2)$  وتصبح المعادلة العامة للغازات بعد إدخال تأثير كل من حجم الجزيئات وقوة التجاذب بينها كالاتى:

$$(P + a/V^2) (V-b) = RT$$

وتتفق هذه المعادلة المعروفة بمعادلة فان درفال مع سلوك الغاز تحت ضغوط أعلى من التى تنطبق عندها المعادلة العامة  $PV = RT$ .

ولكن معادلة فان درفال لم تحل مشكلة حيود الغازات حلاً كاملاً وذلك لأن الثابتين (a) و (b) يتغيران إلى حد ما مع درجة الحرارة وتعتمد قيمتهما على الوحدات المستعملة لقياس كل من الضغط والحجم كما أنها تختلف من غاز لآخر فقيمة (a) مثلا تكون فى حالة الغازات سهلة الإسالة أكبر منها فى حالة الغازات صعبة الإسالة مما يدل على أن هذا مقياس لقوة الجذب بين الجزيئات.

ومما هو جدير بالذكر أنه توجد بين جزيئات الغاز قوى تنافر كما توجد قوة تجاذب وتظهر قوى التنافر واضحة عندما تقترب الجزيئات من بعضها البعض. أما إذا ابتعدت الجزيئات فإن قوى التجاذب تظهر ولا ينتهى تأثيرها بنفس السرعة التى تتلاشى بها قوة التنافر. فإذا كان الغاز معرضاً لضغط منخفض فإن قيمة (b) تكون صغيرة إذا ما قورنت بحجم الغاز ويمكن اختصار معادلة فان درفال كما يأتى:

$$(V) (P + a/V^2) = RT \text{ or}$$

$$PV + \frac{a}{V} = RT \text{ so,}$$

$$PV = RT - \frac{a}{V}$$

ومنها يتبين أن قيمة (PV) تكون أقل بمقدار  $\frac{a}{V}$  للغاز المثالى ويزداد مقدار النقص كلما زاد الضغط وقلت قيمة الحجم. ومن هذا يتبين أن النقص فى قيمة (PV) بزيادة الضغط يكون نتيجة لتثير عامل الجذب.

أما إذا كان الضغط كبيراً فإن قيمة  $(a/V^2)$  تكون صغيرة إذا ما قورنت بضغط الغاز ويمكن إهمالها وتصبح المعادلة:

$$P(V-b) = RT$$

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

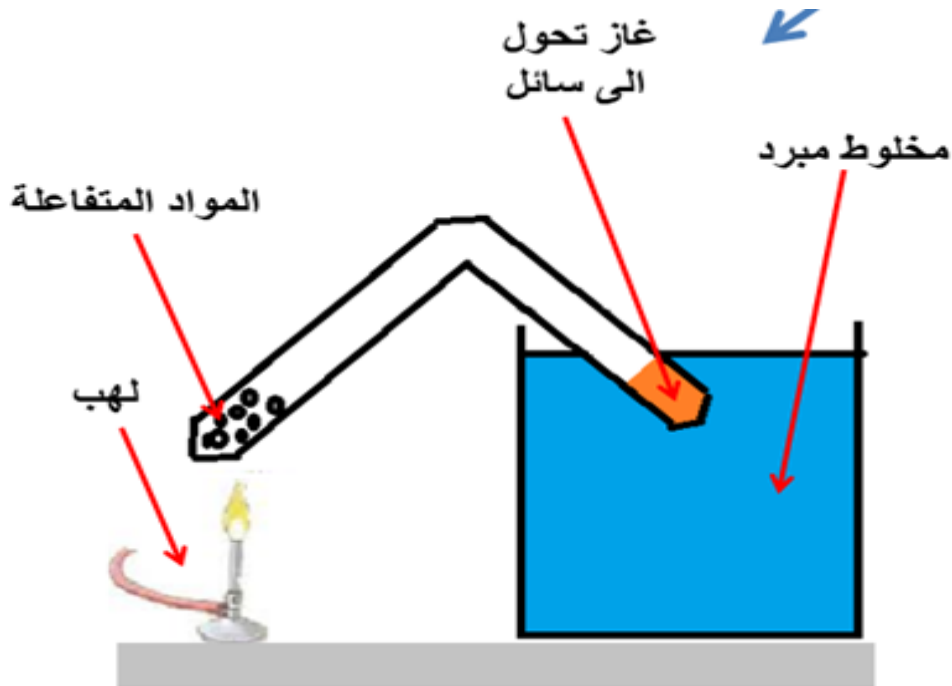
ومعنى ذلك أن قيمة  $PV$  تكون أكبر من قيمة  $PV$  للغاز المثالي وتكون الزيادة في الحجم نتيجة لتأثير الحجم غير القابل للانضغاط ( $b$ ) ويكون السبب في زيادة قيمة  $PV$  بزيادة الضغط في حالة الهيدروجين من البداية راجعاً الى أن عامل الجذب بين الجزيئات يكون صغيراً إذا ما قورن بقيمة ( $b$ ) حتى تحت الضغوط المنخفضة.

أما إذا خف الضغط إلى حد كبير فإن قيم كل من  $a/V^2$  ,  $b$  تتلاشى نظراً لكبر حجم الغاز وصغر كل من قوة الجذب بين الجزيئات وحجمها بالنسبة للحجم الذي يشغله الغاز.



إسالة الغازاتLiquefaction of gases

منذ أكثر من قرن مضى تمكن (فاراداي Faraday) من إسالة عدد كبير من الغازات باستخدام الضغط والمخاليط المبردة وذلك باستعمال أنبوبة ملتوية ومقفلة كما في الشكل (6) يوضع في أحد طرفيها المواد التي يحضر منها الغاز أما الطرف الثاني فيغمر في مخلوط مبرد. وعندما يتصاعد الغاز فإنه يتراكم في الأنبوبة ويزداد ضغطه وبتأثير هذا الضغط والمخلوط المبرد يتحول الغاز الى سائل ويمكن تفسير ظاهرة الإسالة بأن الضغط الشديد يقرب الجزيئات من بعضها فتتشدق قوة الجذب بينها ويقل الحجم تبعاً لذلك أكثر مما يتمشى مع قانون بويل كما أن التبريد يفقد الجزيئات كثيراً من طاقتها الحركية ومن ثم يزداد عامل الجذب مما يؤدي الى تكثف الغاز. ولكن فاراداي وجد أن بعض الغازات مثل الهيدروجين والنتروجين والأكسجين والهيليوم وغيرها لا يمكن إسالتها بهذه الطريقة وقسم الغازات تبعاً لذلك إلى:

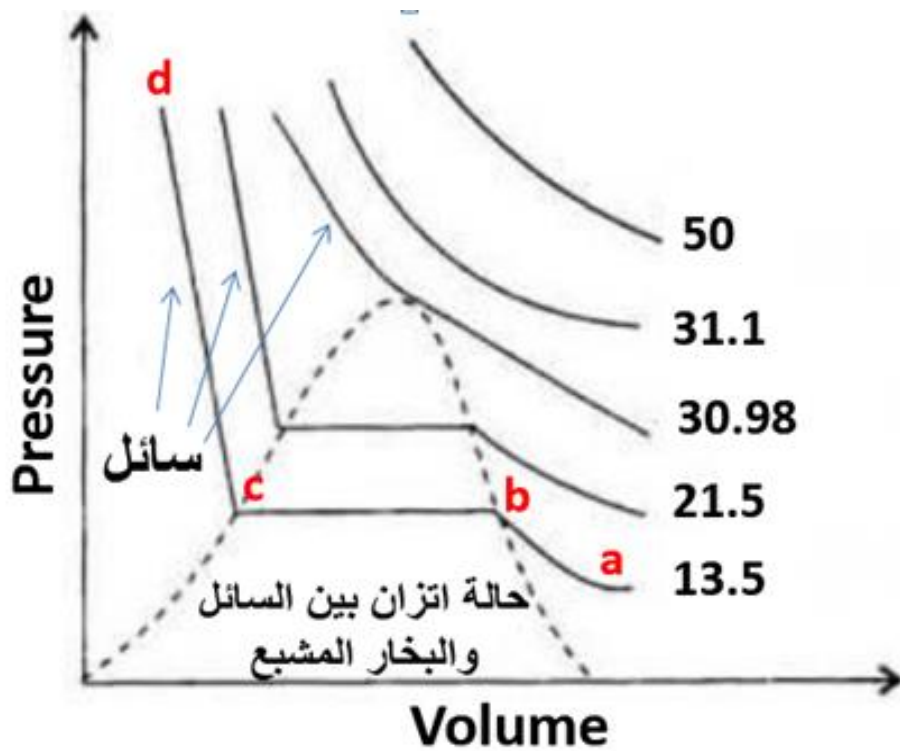


شكل 6

- غازات سهلة الإسالة مثل النشادر وثاني أكسيد الكربون

- غازات صعبة الإسالة سماها بالغازات الدئمة مثل النيتروجين والأكسجين  
 أما المخاليط المبردة التي يمكن استخدامها في إسالة الغازات فمن أمثلتها:
- أ- مخلوط ملح الطعام والجليد وبواسطته يمكن الحصول على درجة  $-23.6^{\circ}\text{C}$
- ب- مخلوط كلوريد الكالسيوم مع الجليد وبواسطته يمكن الحصول على درجة  $-51^{\circ}\text{C}$
- ج- مخلوط ثنائي أكسيد الكربون الصلب والإيثر وبواسطته يمكن الحصول على درجة  $-110^{\circ}\text{C}$
- د- مخلوط من ثنائي أكسيد الكربون الصلب والاسيتون وبواسطته يمكن الحصول على درجة أقل.

وقد تمكن (اندروز Andrews) من اكتشاف السبب الذي من أجله لم يتمكن فاراداي من إسالة الغازات الدائمة. فقد أجرى بعض التجارب التي تبين العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه لثنائي أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة وفي هذه التجارب وضع كمية من الغاز في أنبوبة زجاجية محفوظة عند درجة حرارة ثابتة ثم عين قيمة الحجم عند الضغوط المختلفة. ويمثل شكل (7) المنحنيات التي حصل عليها عند درجات حرارة  $13.1^{\circ}\text{C}$  و  $38.1^{\circ}\text{C}$  ففي درجة  $13.1^{\circ}\text{C}$  يكون المركب غازياً عند الضغوط المنخفضة على المنحنى (أب) ويقل الحجم بزيادة الضغط تبعاً لقانون بويل. وعند نقطة (ب) حيث تبدأ الإسالة ينكمش الحجم بسرعة بينما يظل الضغط ثابتاً وعندما تتم الإسالة عند نقطة (ج) لا يحدث تغير يذكر في الحجم السائل بزيادة الضغط كما يمثله الجزء (ج د) من المنحنى ويمثل الجزء (ب ج) حالة الإتزان بين السائل والبخار المشبع وعلى هذا الجزء من المنحنى يثبت الضغط بينما ينكمش الحجم انكماشاً كبيراً وهذا الضغط يمثل الضغط البخاري للسائل عند درجة الحرارة المبينة على المنحنى.



شكل (7)

يشبه المنحنى الذى يمثل سلوك الغاز عند  $21.5^{\circ}\text{C}$  نفس المنحنى السابق ولا يختلف إلا فى أن الخط الأفقى (ب ج) الذى تحدث عنده الإسالة يكون أقصر منه عند درجه  $13.1^{\circ}\text{C}$  كما أن الإسالة تحدث عند ضغط أعلى ويستمر قصر هذا الجزء من المنحنيات بإرتفاع درجة الحرارة حتى يصبح نقطة على المنحنى الذى يمثل سلوك الغاز عند  $31.1^{\circ}\text{C}$  أما فى الدرجات التى تعلو  $31.1^{\circ}\text{C}$  فلم يلاحظ أندروز أية علامات للإسالة ولكن التى حصل عليها والتى تمثل العلاقة بين الضغط والحجم تتبع قانون بويل إلى حد ما عند درجة  $48.1$  ولكنها تحيد كثيراً عند درجة  $35.5^{\circ}\text{C}$  مثلاً.

من تلك المشاهدات تمكن أندروز من القول بأنه فى الدرجات التى تعلو  $31.1^{\circ}\text{C}$  يمكن إسالة غاز ثانى أكسيد الكربون مهما ارتفع الضغط أما فى الدرجات المنخفضة عنها فإن ضغطاً قدره  $755$  جوا تكفى لإسالة الغاز.

ولما أجريت التجارب على غازات أخرى إتضح أن هذه خاصية عامة لكل الغازات وأنه توجد لكل غاز درجة حرارة تعرف بالدرجة الحرجة  $\text{Critical Temperature}$  لا يمكن

أن يسال الغاز فى الدرجة التى تعلوها مهما كانت قيمة الضغط المستعمل ويكون من نتيجة ذلك أنه لى يمكن إسالة الغاز وحب أن يبرد أولاً إلى درجة أقل من الدرجة الحرجة قبل أن يضغظ. وأما الغازات التى أمكن إسالتها بسهولة فقد وجد أن درجات حرارتها الحرجة تزيد عن درجة الحرارة العادية.

المادة	الدرجة الحرجة (°C)	المادة	الدرجة الحرجة
الهيليوم	5.2	النشادر	405.5
الهيدروجين	33.2	ثنائى أكسيد الكربون	<u>364.2</u>
النيتروجين	126	الماء	<u>324.5</u>

أما الغازات الدائمة فيرجع عدم إسالتها إلى أن درجات حرارتها الحرجة أقل من درجات حرارة المخاليط المبردة التى استعملت. ويمكن تبريد الغازات المختلفة إلى هذه الدرجة أو إلى درجات أقل منها بإحدى الطرق الآتية:

1- بواسطة المخاليط المبردة: ولكن استعمال هذه الطريقة محدود ولا تنجح إلا فى حالة الغازات التى لا تكون درجة حرارتها الحرجة منخفضة.

2- بتبخير السوائل المتطايرة أو الغازات المكثفة وعلى هذه الطريقة تعتمد طريقة التبريد بالتتابع (Cascade Process).

باستعمال ظاهرة جول – تمسون (Joule -Thompson) وعليها تعتمد طريقتى (لند هامبسون Linde – Hampson وكلود Cloude).

## 2- السوائل

### (أ) السوائل (Liquids)

توجد المادة فى ثلاث حالات من التجمع وهى الصلبة والسائلة والغازية وهى فى هذه الحالات الثلاثة تتكون من جزيئات ولكن الإختلاف بين حالة وأخرى يرجع إلى الإختلاف فى كمية طاقة الحركة لجزيئاتها وقد درسنا خواص الحالة الغازية وتبين لنا أن جزيئات الغاز تنتشر بسرعة كبيرة ويمكنها فى وقت قصير أن تشغل أى حيز توضع فيه وذلك نتيجة لطاقة الحركة الكبيرة لجزيئات الغاز وبعدها عن بعضها مما يجعل قوة الجذب بين هذه الجزيئات صغيرة إلا إذا انكمش حجم الغاز نتيجة لضغط واقع عليه أو الإنخفاض فى درجة حرارته. وتتحرك جزيئات الغاز حركة انتقالية فى ثلاث اتجاهات سواء كانت من جزيئات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية الذرة. ولكن يمكن أن تحدث حركات التفاضلية أو اهتزازية إذا كانت جزيئاتها مكونة من ذرتين أو أكثر.

وتحت ظروف خاصة من الضغط والتبريد يتحول الغاز إلى سائل ولما كانت السوائل أكثر كثافة من الغازات فإن جزيئاتها تكون أقرب إلى بعضها مما هو الحال فى الغازات وتكون قوة الجذب إذ ذاك كبيرة وتتناسب تناسباً عكسياً مع الأس السابع للمسافة التى تفصل بين الجزيئات وخاصة وأن تلك المسافة أكبر بقليل من قطر الجزيء وفى هذه الحالة تفوق قوة الجذب طاقة الحركة للجزيئات فلا تستطيع أن تنفصل عن بعضها إلا إذا أعطيت كمية من الطاقة تكفى للتغلب على عامل الجذب وهذا هو السبب فى أن السوائل تكون ذات حجم معين وتتشكل بشكل الإناء الحاوى له. وتقدر قوة الجذب بين الجزيئات بما يقرب من 1000 جو ولا يكون للضغط الخارجى تبعاً لذلك أى تأثير يذكر على حجم السائل وإذا استمر تبريد السائل فإن جزيئاته تفقد كمية من طاقتها الحركية بالتدريج حتى نقطة التجمد حينما تفقد الجزيئات كل أنواع الحركة تقريباً إلا من الحركة الأهتزازية. وفى هذه الحالة حيث الكثافة كبيرة تكون المسافات بين الجزيئات صغيرة جداً أما قوة الجذب فتصل إلى نهايتها العظمى.

### خواص السوائل

## التبخير و الغليان Vaporization and boiling

### التبخير والضغط البخارى ( Vaporization and vapor pressure )

تختلف السوائل عن الغازات فى أنها لا تملأ كل الفراغ المعد لها نظراً لأن سرعة انتشارها أقل بكثير من سرعة انتشار الغازات ولكنها كالغازات تكون جزيئاتها فى حالة حركة دائمة فى حيز الإناء الذى تشغله وكما هو الحال فى الغازات فلجزيئات كل سائل سرعة متوسطة تتحرك فى حدودها معظم جزيئاته ولكن عدداً قليلاً منها يكون ذا سرعة أكبر من السرعة المتوسطة ومن ثم يستطيع التغلب على قوة الجذب ويفلت من السطح متحولاً إلى جزيئات غازية تتحرك بحرية أكبر مثل الجزيئات الغازية ويقال فى هذه الحالة أن السائل قد تبخر. وإذا كان السائل موضوعاً فى إناء مقفل عند درجة حرارة معينة فإن جزيئات البخار الفالته من السطح لا تجد منفذاً مطلقاً لانتشارها بل تظل مقيدة وتحدث بتصادمها مع جدران الإناء نوعاً من الضغط يعرف بالضغط البخارى وتصاحب عملية التبخر غالباً عملية تكثيف معاكسة لها وذلك لأن بعض جزيئات البخار قد تفقد جزءاً من طاقتها فتعود إلى الحالة السائلة وتزداد سرعة عملية التكثيف كلما ازدادت درجة تركيز البخار أى كلما ازداد عدد جزيئات السائل المتحولة إلى الحالة البخارية. حتى إذا أصبحت سرعة البخار مساوية لسرعة التكثيف وتساوى عدد الجزيئات التى تترك سطح السائل مع عدد الجزيئات التى تعود إليه متكثفة حدثت حالة إتزان تعرف بالإتزان الديناميكي ويكون الضغط البخارى هو ضغط البخار المشبع عند هذه الدرجة ويزداد ضغط البخار السائل بارتفاع درجة الحرارة لأن الطاقة الحرارية تزيد من طاقة الحركة للجزيئات فتزداد سرعتها ومن ثم يميل عدد أكبر من نظيره فى الدرجات المنخفضة إلى التحول إلى الحالة البخارية ويستمر هذا حتى تحدث حالة إتزان جديدة يقابلها ضغط بخارى أعلى.

### الغليان (Boiling)

يتميز الغليان عن التبخر فى أن الغليان لا يكون ظاهرة سطحية وأنه يحدث عند درجة حرارة ثابتة ويبدأ السائل كله عندها فى الغليان متحولاً من الحالة السائلة إلى الحالة البخارية

ويكن ضغط بخاره مساوياً للضغط الخارجى الواقع عليه (الضغط الجوى مثلاً) فمثلاً يغلى الماء إذا وضع فى إناء مفتوح تحت الضغط الجوى (760 مم زئبق) عند درجة  $100^{\circ}\text{C}$  وعند  $102^{\circ}\text{C}$  إذا زاد الضغط الواقع عليه إلى (816 مم زئبق) وإذا قل الضغط الخارجى عن الضغط الجوى قلت درجة الغليان عن  $100^{\circ}\text{C}$  فعند ضغط (100 مم زئبق) مثلاً يغلى الماء عند درجة  $52^{\circ}\text{C}$ .

وتظل درجة الغليان ثابتة حتى يتم تحول السائل كله من حالة السيولة إلى الحالة البخارية وتستهلك الطاقة المعطاه للسائل فى إتمام هذا التحول وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتحويل جرام واحد من السائل إلى بخار تحت ضغط ثابت بالحرارة الكامنة للتصعيد وهى تساوى 539 سعراً فى حالة الماء.

### قياس الضغط البخارى

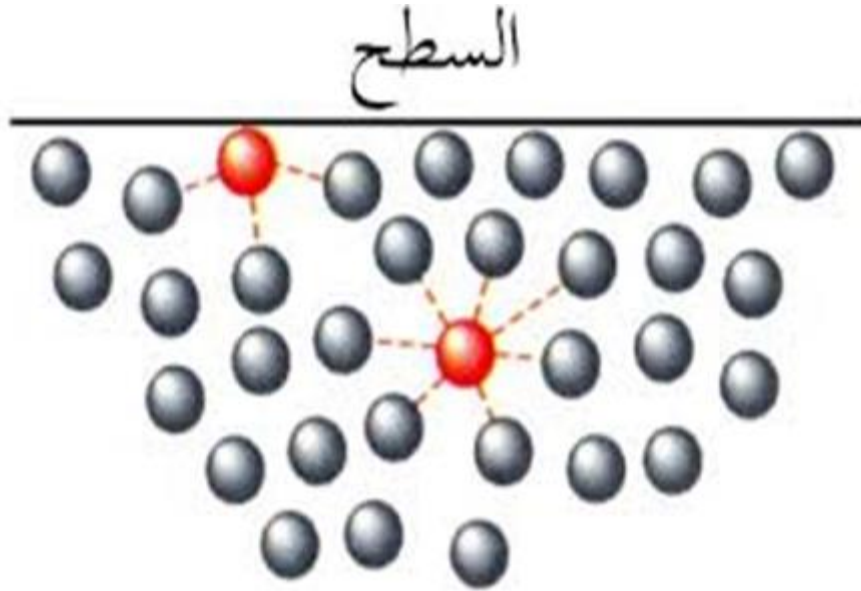
يمكن قياس الضغط البخارى بطريقتين ونذكر هنا على سبيل المثال إحدى هاتين الطريقتين وهى الطريقة المباشرة وفيها تدخل كمية كافية من السائل فى أنبوبة بارامترية مملوءة بالزئبق فيطفو السائل فوق سطح الزئبق ويتبخر جزء منه فى فراغ يعرف بفراغ طور شيللى وينخفض تبعاً لذلك سطح الزئبق ويكون هذا الانخفاض مساوياً لضغط بخار السائل عند درجة حرارة التجربة وهذه طريقة تقريبية وغير دقيقة ولذلك لا تستخدم الا فى حالات محدودة.

### التوتر السطحى Surface tension

لكل جزئ من جزيئات السائل منطقة تحيط به يمكن للجزيئات الموجودة فى حدودها أن تتجاذب مع هذا الجزئ. فالجزئ (أ) الذى فى وسط السائل شكل (8) يتأثر بقوى جذب متساوية فى جميع الإتجاهات ويكون بذلك حراً فى التحرك فى أى إتجاه غير متأثراً بأية محصلة لقوى الجذب.

أما الجزيئات الواقعة على سطح السائل أو القريبة منه مثل (ب) فتكون واقعة تحت تأثير قوى جذب غير متكافئة من أعلى ومن أسفل إذ أن عدد الجزيئات التى تجذبه إلى أسفل تكون أكبر من تلك التى تجذبه إلى أعلى مما يجعل جزيئات السطح مقيدة فى حركتها إلى أعلى ولكنها تتحرك بطلاقة إلى أسفل أو إلى أحد الجانبين فى إتجاه يوازى السطح ويكون من

نتيجة ذلك أن يميل السائل إلى الانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة محتفظاً بطاقة وضع تعادل تلك القوى السفلية المؤثرة عليه ولهذا السبب نلاحظ أن قطرات السائل أو فقاعات الغاز في السائل تميل إلى إتخاذ شكل كروي نظراً لأن مساحة السطح الكرية هي أصغر مساحة لحجم معين ويمكن تشبيهه سطح السائل على هذا الأساس بغشاء مشدود من المطاط وتعادل طاقة السطح (Surface energy) تلك القوة المؤثرة عليه إلى أسفل ويمكن اعتبارها مركزة في السطح وإذا وزع تأثيرها على محيط السطح فإن القوة المؤثرة عمودياً على وحدة الطول إلى أسفل لجدران الإناء تعرف بالشد السطحي.



شكل 8

وخاصية الشد السطحي هي التي تفسر اندفاع السوائل في الأنابيب الشعرية حتى يصل السائل إلى ارتفاع معين يتوقف على نوع السائل وقطر الأنبوبة الشعرية للسائل في الأنبوبة الشعرية (h) ونصف قطر الأنبوبة (r) بالعلاقة الآتية:

$$\gamma = \frac{1}{2} h g d r$$

حيث (g) عجلة الجاذبية الأرضية ، (d) كثافة السائل فإذا علمت كل من h , d, r فإنه يمكن تعيين  $\gamma$ .



وقد وجد أن التوتر السطحي يتأثر بارتفاع درجة الحرارة إذ يقل بارتفاعها لأن الطاقة الحرارية تزيد من طاقة حركة الجزيئات فتقل قوة الجذب بينها.

### اللزوجة Viscosity

نعلم أن السوائل لها خاصية السريان تحت تأثير أنواع مختلفة من القوى كأن تنتقل من مكان مرتفع إلى آخر منخفض أو من ضغط أعلى إلى آخر منخفض ولكن سرعة سريانها تختلف من سائل إلى آخر فالماء مثلاً أسرع في سريانه من الجلسرين ولذلك يقال أن الماء أقل لزوجة من الجلسرين.

فإذا وضع سائل في أنبوبة ضيقة وأثرنا عليه بقوة محرقة كفرق في الضغط مثلاً فإنه لا يسرى في الأنبوبة كوحدة واحدة بسرعة واحدة بل يكون السائل مكوناً من طبقات رقيقة متداخلة لكل منها سرعة تختلف من طبقة لأخرى وتكون الطبقة الرقيقة الملامسة لجدار الأنبوبة ساكنة تقريباً وتزداد السرعة كلما ابتعدنا عن جدار الأنبوبة حتى تصل إلى نهايتها العظمى في المنتصف ثم تقل كلما انتقلنا إلى الجدار المقابل.

ويكون من نتيجة ذلك أن يحدث نوع من الإحتكاك بين طبقات السائل المختلفة يعمل على مقاومة الحركة وهذا الإحتكاك هو الذى يعبر عنه باللزوجة وكلما كانت القوة المؤخرة لحركة السائل كبيرة كلما كانت لزوجته أكبر وقلت سرعة سريانه.

### قياس معامل اللزوجة

يستخدم لذلك الجهاز المبين في وهو يسمى جهاز استيفالد Ostwald ويتكون من أنبوبة (أب) في نهايتها انتفاخ يتصل بأنبوبة شعرية وهذه تتصل بدورها بأنبوبة متسعة ذات انتفاخ أكبر من الإنتفاخ الأول . يوضع حجم معين من السائل المراد تعيين لزوجته في الإنتفاخ الكبير ثم يسحب السائل منه حتى يملأ الإنتفاخ الصغير ويرتفع إلى علامة محددة (ج) ثم يقاس الزمن الذى يلزم كى يقطع السائل المسافة بين العلامتين المحددتين (ج) و (د) ولنفرض أن هذا الزمن يساوى  $(t_1)$  وإذا كان (I) هو الفرق بين سطحى السائلين فى الإنتفاخين و  $(d_1)$  هى الكثافة السائل و  $(g)$  هى عجلة الجاذبية الأرضية فإن القوة المحركة للسائل خلال الأنبوبة الشعرية:

$$P_1 = I d_1 g$$

وإذا أعيدت التجربة تحت نفس الظروف باستعمال سائل آخر وقيس الزمن ( $t_2$ ) الذى يلزم للسائل ليقطع المسافة (ج د) فإن القوة المحركة:

$$P_2 = ld_2g$$

حيث  $d_2$  هى كثافة السائل الثانى.

وتكون القوة المحركة للسائل الثانى/القوة المحركة للسائل الأول:

$$P_2/P_1 = ld_2g/ld_1g = d_1/d_2.$$

وقد وجد بواسيه أن معامل اللزوجة ( $\eta$ )

$$\eta = \pi pr^4t/8Vl$$

حيث  $V$  هو حجم السائل. وحيث أننا استخدمنا نفس الجهاز للسائلين فى إجراء التجريبتين فإنه يمكن إمرار نفس الحجم من السائلين مسافة واحدة فبذلك ينتج أن:

$$\eta_2/\eta_1 = t_2d_2/t_1d_1$$

فإذا علمت  $\eta_1$  للسائل الأول المرجعى وهو الماء عادة يمكن معرفة  $\eta_2$  لآى سائل آخر.

### معامل الانكسار Refractive index

للسوائل قدرة على كسر الأشعة الضوئية التى تمر خلالها ولكل سائل معامل انكسار خاص به وتنطبق عليه القوانين العامة للانكسار.

## - الأجسام الصلبة

### تركيب الأجسام الصلبة:

تتكون الأجسام الصلبة من جزيئات تفصلها مسافات صغيرة جداً إذا قورنت بالمسافات التي تفصل بين جزيئات السوائل والغازات وبخلاف السوائل والغازات لا تمتلك جزيئات المواد الصلبة إلا أن تتذبذب حول محور ثابت. وهكذا تتميز الأجسام الصلبة بقدرتها على الاحتفاظ بشكلها ثابتاً وبصعوبة الإنتشار فيها وارتفاع كثافتها.

وقد قام كل من العالمين الطبيعيين (لاو Laue) و (براج Bragg) بعدة بحوث لدراسة تركيب البلورات وقد دلت تلك الدراسات على أن مستويات الذرات في البلورة يمكن أن تكون بمثابة سطوح لقياس حيود الأشعة السينية نظراً لأن طول موجتها قصيرة جداً إذ أنه يمكن أن يقارن بالمسافات البينية بين الجزيئات أو الذرات في البلورة وبقياس مقدار الحيود يمكن تعيين تلك المسافات ومن ثم يمكن معرفة تركيب البلورة.

وقد أجريت عدة دراسات أخرى لدراسة تركيب البلورات بقياس مقدار انعكاس الضوء من سطوحها وبذلك يمكن تعيين زوايا البلورة ومن ثم طريقة توزيع الذرات فيها. ومن النتائج الأساسية التي توصلت إليها تلك الدراسات هو معرفة تركيب الأملاح في بلوراتها. فهناك بلورات مكعبة وأخرى هرمية وثلاثة معينة وهكذا. وقد تبين من تلك الدراسات أن ملح الطعام لا يتكون من جزيئات من NaCl ولكن البلورة عبارة عن خلية منتظمة مكعبة تشغل فيها أيونات الصوديوم وأيونات الكلور أماكن متتابعة تفصلها مسافات بينية متساوية كما يتضح ذلك من شكل

### الضغط البخارى للأجسام الصلبة:

قد بينا فيما سبق أن قوة الجذب بين جزيئات الأجسام الصلبة بلغت حالتها القصوى مما يحدد حركة تلك الجزيئات وتبعاً لذلك قدرتها على الإفلات من مجال الجذب المتبادل الشديد إلى الحالة البخارية. ومن ثم فإن ضغط بخار الأجسام الصلبة يكون صغيراً جداً بل يكاد يكون منعدماً في معظم الأحوال ولكنها إذا سخنت فإن الجزيئات تكتسب كمية من الطاقة تزداد

بواسطتها طاقتها الحركية ويرتفع الضغط البخارى تبعاً لذلك ويعرف تحول الجسم الصلب إلى بخار دون أن يمر بالحالة السائلة بالتسامى ويتوقف الضغط البخارى للمادة الصلبة وتغيره بإرتفاع درجة الحرارة على قوى الجذب بين الجزيئات وهذا بدوره يتوقف على أنواع البلورات وتركيبها فالمواد ذات البلورات الجزيئية (Molecular crystals) أى التى تتركب بلوراتها من جزيئات وهى التى تتكون جزيئاتها باتحاد ذرات عناصرها بطريقة التساهم الإلكترونى.

وفىها تكون قوى الجذب بين جزيئاتها ضعيفة نسبياً وأقل بكثير من قوى الجذب بين الذرات فى الجزيئ وتبعاً لذلك يكون ضغط بخارها كبيراً نسبياً ومن أمثلة تلك المركبات بعض المواد العضوية الصلبة اذ أن لها ضغوطاً بخارية مرتفعة نوعاً ما مما يستدل عليه برائحتها الظاهرة وتكون أمثال هذه المركبات ذات درجة انصهار وغلجان منخفضة وتذوب بسهولة فى السوائل غير القطبية.

أما المواد ذات البلورات الأيونية أى التى تتكون بلوراتها من أيونات موجبة وأخرى سالبة كما هو الحال فى كلوريد الصوديوم فإن الجزيئ يتكون من إنتقال الكترون من ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور (Electro-valancy) وتكون قوى الارتباط بين شقيها كبيرة جداً ومن ثم يكون ضغطها البخارى متناهيأ فى الصغر. وتكون درجة انصهارها وغلجانها مرتفعة ولا تذوب فى السوائل غير القطبية.