



قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة جنوب الوادي



محاضرات في

# دورية العناصر

لطلاب كلية التربية - الفرقة الثانية شعبة

طبيعة وكيمياء

أستاذ المقرر: د إبراهيم محمد أبو زيد

2024

# دورية الخواص العامة للعناصر

## 1. مقدمة

من التركيب الالكترونى للعناصر وموقعها فى الجدول الدورى يتضح ان عناصر المجموعات يكون لها نفس التركيب الالكترونى للغلاف الخارجى، وحيث أن عدد ونوع الالكترونات فى هذا الغلاف يحدد مسلك وخواص العنصر فلا بد وأنه تتشابه عناصر المجموعة الواحدة فى خواصها إلى حد كبير، ولذلك فإن دورية الخواص للعناصر يمكن أن تناقش فى ضوء التركيب الالكترونى للعناصر.

### 1.1. الخواص الكهروكيميائية

تتميز عناصر كتلة S (فلزات الأتلاء والقلوية الأرضية) بأنها فلزات نشطة ذات كهروموجبة عالية ويرجع ذلك إلى أن ذرات هذه العناصر تحتوى على الكترونين أو الكترونين فى المستوى الخارجى وتحتاج هذه الالكترونات إلى طاقة منخفضة لانفصالها عن الذرة وتتصف عناصر المجموعة الأولى من الكتلة p بخواص مترددة ويرجع ذلك إلى ارتفاع الطاقة اللازمة لفصل الالكترونات الثلاثة وتقل الخواص الكهروموجبة فى مجموعات كتلة p كلما زاد عدد الالكترونات p فى المستوى الخارجى بينما تزداد الخواص الكهروسالبة حيث تكون عناصر مجموعة الهالوجينات ذات خواص كهروسالبة واضحة ويرجع ذلك إلى أن ازدياد عدد الالكترونات فى المستوى الخارجى يستلزم طاقة عالية لتفكيك الترابط بين نواة ذرة العنصر وهذه الالكترونات ولذلك تميل هذه العناصر إلى اكتساب الالكترونات والتحول إلى الايونات السالبة أو تكوين المركبات من خلال الترابط التساهمى . اما عناصر كتلة d , f فإنها تتميز بخواص متوسطة بين كتلتى S , p فهذه العناصر تكون كهروموجبة فى تكافؤاتها وتميل لتكوين ترابط تساهمى فى التكافؤات العالية.

وبوجه عام فان ذرات العناصر التى تحتوى على ثلاثة الكترونات أو أقل فى المستوى الخارجى تميل لتكوين الايونات الموجبة اما الذرات التى تحتوى على ستة او سبعة الكترونات فى المستوى الخارجى فإنها تكون ايونات سالبة اما الذرات التى تحتوى على اربعة أو خمسة الكترونات فى غلاف التكافؤ فتكون ذات خواص متوسطة لذلك تميل لتكوين مركبات تساهمية

## 2.1. التكافؤ:

يعبر عن التكافؤ بعدد الالكترونات التي تفقدها او تكتسبها الذرة التي تسهم بها فى الترابط عند تكوين المركبات وبذلك فان تكافؤ العناصر الكهروموجبة يكون عدد الالكترونات فى المستوى الخارجى او رقم المجموعة بينما يكون تكافؤ العناصر الكهروسالبة هو عدد الشحنات السالبة اللازمة لى تكتسب الذرة التركيب الالكترونى للغاز النادر التالى لها أى (8 - عدد الالكترونات فى المستوى الخارجى). كما ان التكافؤ التساهمى يعبر عنه بعدد الالكترونات غير المزدوجة فى الذرة عند ارتباطها مع العناصر الاخرى بالروابط التساهمية .

وجدير بالذكر ان عناصر كتلة S يكون لها تكافؤ واحد بينما يكون لعناصر كتلة p تكافؤ واحد أو تكافؤات متعددة فى العناصر الاخرى ويكون الفرق بين التكافؤات دائما 2 ويرجع ذلك الى انه فى حالة ذرات هذه العناصر تكون الزيادة فى التكافؤ ناجمة عن تحول زوج من الالكترونيات الى الكترونين مفردين فيما يعرف بتمدد اة اتساع غلاف التكافؤ اما عناصر كتلتى d , f فانها تتميز بتكافؤ واحد فى حالة العناصر الواقعة على طرفى الكتلة مثل (Sc , Y , La) و (Zn , Cd , Hg) وبكثر من تكافؤ فى حالة العناصر الاخرى حيث يكون الفرق فى التكافؤ وحدة واحدة.

## 3.1. جهد التأين والقابلية الالكترونية:

تزداد قية جهد التأين ( $I_p$ ) فى الدورة من مجموعة الفلزات القلوية الكهروموجبة ( حيث تكون قيمتها أقل ما يمكن ) تجاه مجموعة العناصر السالبة وهى الهالوجينات وتبلغ اقصى قيمة لها فى الغازات النادرة فى نفس الوقت تزداد القابلية الالكترونية فى الدورة فى نفس الاتجاه حتى تبلغ اقصى قيمة لها فى حالة الهالوجينات ثم تنخفض مرة اخرى مع الغازات النادرة .ويؤدى زيادة كل جهد التأين والقابلية الالكترونية فى عناصر الطرف الايمن من كتلة p فيؤدى الى زيادة ميل تلك العناصر الى تكوين الايونات السالبة ويساعد على ذلك ارتفاع شحنة النواه وصغر حجم الذرة .

هذا ويلاحظ شذوذ فى حالة الانتقال من عناصر مجموعة النيتروجين الى مجموعة الاكسجين حيث ينخفض جهد التأين قليلا ، ويرجع ذلك إلى بدء ازدواج الالكترونات فى مستوى  $P_x$  الى خفض جهد التأين للذرة.

اما فى المجموعات الرئيسية فان جهد التأين ينخفض كلما اتجهنا الى اسفل فى المجموعة اى كلما زاد العدد الذرى. ويفسر ذلك على اساس زيادة الحجم الذرى وبالتالي انخفاض قوة الترابط بين الكترونات المستوى

الخارجى والنواة. وتنخفض كذلك القابلية الالكترونية فى المجموعة بزيادة الحجم الذرى وبذلك فان اكثر العناصر تميزاً بالخواص الكهروموجبة هو السيزيوم بينما يكون الفلور اكثر العناصر سالبية.

## 4.1. الحجم الذرى:

باختصار فان الحجم الذرى فى المجموعة الرأسية يزداد بزيادة العدد الذرى (كما يتضح ذلك من موقع عناصر المجموعة الواحدة) ويرجع ذلك إلى شغل مستويات طاقة متتالية بزيادة العدد الذرى اما فى الدورات الافقية فيلاحظ ان الحجم ينخفض بزيادة العدد الذرى ويفسر ذلك ان زيادة عدد الشحنات السالبة والموجبة فى نفس الغلاف يؤدي الى زيادة قوى التجاذب بينها مما يقلل المسافة بين الغلاف الخارجى والنواة. ويلاحظ ان تغير الحجم فى حالة الفلزات الانتقالية يكون صغيرا ويرجع ذلك لان الالكترونات التى تؤدي الى زيادة العدد الذرى تدخل فى مستوى داخل الغلاف الخارجى وبعد اكتمال مستوى  $d$  بالالكترونات العشرة يبدأ الحجم فى الزيادة مرة اخرى حيث ان الالكترونات تدخل بعد ذلك فى مستوى جديد خارج المستويات المكتملة أى ذو عدد كمي رئيسى اكبر.

## 5.1. الطيف الخطى ولون الايونات:

ينشأ الطيف الخطى من اثاره الالكترونات فى ذرة العنصر او ايوناتها ويكون الطيف الخطى لعناصر كتلتى  $p, s$  بسيطاً ويزداد التعقيد كلما زاد عدد الالكترونات فى الغلاف الخارجى. اما أطيايف عناصر كتلتى  $d, f$  فتكون معقدة بالنسبة لعناصر الكتلتين الاخرتين ويرجع ذلك لتدخل الالكترونات الداخلية فى مستويات  $d, f$  فى عمليات الاثارة الالكترونية وعادة تكون مركبات عناصر كتلتى  $p, s$  عديمة اللون الا فى حالات قليلة اما عناصر كتلتى  $d, f$  فتكون مركباتها ملونه ماعدا الحالات التى يخلو فيها مستوى  $d$  من الالكترونات او يكون مكتملا . ويعزى لون الايون فى حالة العناصر الانتقالية الى اثاره الكترونات المستويات الداخلية ( $f, d$ ) داخل نفس المستوى فيما يعرف بانتقالات ( $d - d$ ) او ( $f - f$ ) .

## 2. الهيدروجين

الهيدروجين هو أول عنصر في الجدول الدوري للعناصر وتتميز ذرته بأبسط تركيب لذرة اذ تتكون من نواة تحتوى على شحنة واحدة موجبة ويدور حولها الكترون واحد.

### 1.2. موضع الهيدروجين في الجدول الدوري للعناصر:

توجد بعض العلاقات التى تربط الهيدروجين بفلزات الاقلاء فى المجموعة الاولى وكذلك بالهالوجينات فى المجموعة السابعة . وتتلخص العلاقة التى تربطه بالاقلاء فى المجموعة الاولى فى الاتى :-

1) انه عنصر احادى التكافؤ مثل الصوديوم ( Na ) ، والبوتاسيوم ( K )

2) الهيدروجين له خاصية كهروموجبة وله قابلية للاتحاد مع اللافلزات مثل (HCl) بالمقارنة مع (NaCl) ويوجد اختلاف بين الهيدروجين وفلزات الاقلاء فى الاتى :-

1- الهيدروجين له قابلية صغيرة فى فقد الكترون التكافؤ ولكن عناصر الاقلاء تفقد الكترون التكافؤ بسهولة

2- الهيدروجين له قابلية كبيرة لتكوين مركبات تساهمية بالمشاركة الالكترونية وايون الهيدروجين لا يوجد منفرد فى الماء ولكن يوجد على هيئة ايون الهيدرونيوم  $\text{OH}^{3+}$  والهيدروجين السائل ليس فلز ولا يوصل للتيار الكهربى .

اما علاقة الهيدروجين بالهالوجينات فى المجموعة السابعة فتتلخص فى الاتى :-

1- ذرة الهيدروجين تحتوى على الكترون واحد واقل بالكترون واحد عن الغاز الخامل التالى لها ( He ) اما علاقة الهالوجينات فتحتوى على سبعة الكترونات فى الغلاف الخارجى وكذلك ينقصها الكترون واحد عن الغازات الخاملة ( مثل الكلور يليه الارجون ).

2- بالتحليل الكهربى لمصهور LiH ويتحرر الهيدروجين ويتجه الى القطب الموجب (الانود) وكذلك بالتحليل الكهربى لمصهور NaCl يتحرر الكلور ويتجه الى الانود. وبالتالي من خلال النقطتين السالبتين نرى انهما متشابهان (الهيدروجين والهالوجينات).

اما الاختلاف بين الهيدروجين والهالوجينات فنرى ان الهيدروجين له قيمة كهروسالبية منخفضة عن انه يكتسب الكترون واحد من عناصر الفلزات الكهروموجبة (بمعنى ان تكوين الهيدريدات ليس بالسهولة مثل تكوين الهاليدات) .

## 2.2. تحضير الهيدروجين :

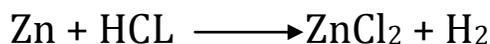
تنقسم طرق تحضير الهيدروجين الى ثلاثة طرق رئيسية : -

اولا بالإزاحة من مركباته المحتوية على ايونات الهيدروجين كالاتى : -

1) تفاعل الفلزات مع الماء (من المعلوم ان للماء درجة تأين حقيقية ولذلك فان الفلزات النشطة فقط هي التى تستطيع ان تحل محل هيدروجين الماء مثل فلزات الاقلاء).



2) مع الاحماض المخففة : تفاعل الفلزات



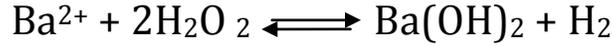
3) القلويات تفاعل الفلزات مع بعض الفلزات مثل الخاصين ( Zn ) والقصدير ( Sn ) لا تذوب هيدروكسيداتهما فى الماء ولكنها تذوب فى الاحماض والقلويات وتعرف هذه المواد بالامفوتيرية او المترددة وتستخدم هذه الفلزات فى تحضير الهيدروجين.



ثانيا التحليل الكهربى لمحاليل مركبات تتفاعل نتائج تحليلها مع الماء : -

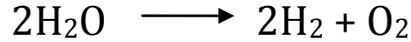
من المعلوم ان الماء النقى موصل ردى للكهرباء وذلك لاحتوائه على قدر ضئيل جدا من ايونات  $\text{H}^+$  ,  $\text{OH}^-$  اما اذا اضيف اليه قليل من حمض معدنى او ملح او مادة قلوية فانه يصبح موصل جيد للكهرباء ويشترط فى حالة الاملاح والقلويات ان يكون الفلز واقعا قبل الهيدروجين فى السلسلة الكهروكيميائية حتى لا يترسب الفلز على المهبط، ويحضر الهيدروجين النقى بالتحليل الكهربى لمحلول مخفف من هيدروكسيد الباريوم حسب





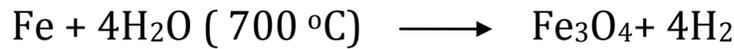
ثالثا التفكك الحرارى لجزيئات بعض مركبات الهيدروجين :

تتفكك جزيئات الماء بالحرارة حسب المعادلة :



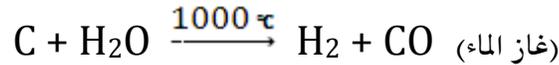
ويتم التفاعل بعدد ضئيل جدا حتى فى درجات الحرارة المرتفعة اما اذا ازيل الاكسجين من وسط التفاعل باحد العوامل المختزنة كالحديد او الكربون فان التفاعل يتجه جهة اليمين وبذلك يمكن الحصول على الهيدروجين . وفيما يلي بعض التطبيقات لهذا الاساس :

أ - امرار بخار الماء على برادة حديد ساخن :



لازالت هذه الطريقة تستعمل فى بعض المناطق ويسترجع الحديد مرة اخرى من الاكسيد باختزاله بواسطة خليط من (CO + H<sub>2</sub>)

ب - امرار بخار الماء على فحم الكوك الساخن : -

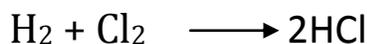


هذا التفاعل عكسى الا انه يتجه نحو اليمين فوق 1000°C حيث انه تفاعل ماص للحرارة ويحتوى الناتج (غاز الماء) بنسبة 50% كما يحتوى على اثار النيتروجين وثنانى اكسيد الكربون .

### 3.2. الخواص الكيميائية للهيدروجين:

لا تتميز جزيئات الهيدروجين بنشاط كيميائى يذكر فى درجات الحرارة العادية غير انه يمكن للهيدروجين ان يتحد مع بعض العناصر تحت ظروف خاصة مثل : -

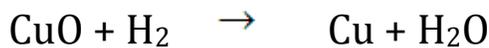
1 ( الاتحاد بالهالوجينات : يتحد الهيدروجين بالهالوجينات ويقل هذا الميل من الفلور الى اليود وهذه المركبات تكون متطايرة.



2) الاتحاد مع الاكسجين : يشتعل الهيدروجين فى الهواء او الاكسجين مكونا بخار الماء وهو تفاعل طارد للحرارة



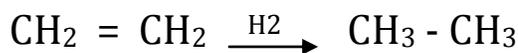
وإذا خلط الهيدروجين بالاكسجين بنسبة 2 : 1 حجما يشتعل المخلوط بانفجار شديد ويشتعل خليط الهيدروجين والاكسجين فى لهب دون انفجار وتصل حرارة الاشتعال الى 3100 °C ويستخدم الهيدروجين كعامل مختزل لميله الشديد للاتحاد بالاكسجين فيختزل اكاسيد الفلزات .



3) الاتحاد بالنيتروجين : يتحد الهيدروجين بالنيتروجين لتكوين النشادر وذلك فى وجود عامل مساعد وتحت ضغط (200) وحرارة 500 °C.



4) تفاعل الهيدروجين مع مركبات عضوية غير مشبعة : - يتفاعل الهيدروجين مع المركبات العضوية غير المشبعة كالأوليفينات والزيوت النباتية ولبعض هذه التفاعلات اهمية فى الصناعة .



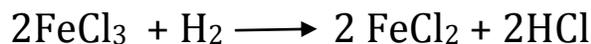
الايثلين

الايثان

## 4.2. صور الهيدروجين:

للهدروجين عدة صور نلخصها فيما يلى : -

1) الهيدروجين حديث التولد : - يتميز الهيدروجين حديث التولد بنشاط كيميائى غير عادى فيختزل كلوريد الحديدك FeCl<sub>3</sub> كلوريد الحديدوز FeCl<sub>2</sub> بينما الهيدروجين العادى لا يختزل كلوريد الحديدك.

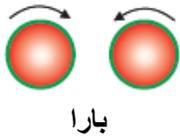
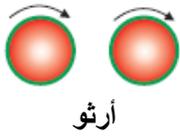


2) الهيدروجين الذرى: تتفكك جزيئات الهيدروجين الى ذرات تحت ضغط معين وفى وجود تيار كهربى (500 فولت) باستعمال اقطاب من البلاتين او البالاديوم.



ويلاحظ ان هذا التفكك يحتاج الى قدر كبير من الطاقة وذلك لشدة ارتباط ذرتى الهيدروجين فى الجزيء وهذا النوع من الهيدروجين يمتاز بنشاط كبير ويتحد مباشرة مع الكبريت والفسفور مكونا هيدريدات ويتحد مع الاكسجين فى درجة الحرارة المنخفضة مكونا فوق اكسيد الهيدروجين .

3) الهيدروجين الارثو والبارا: يتكون الهيدروجين العادى من خلية من الارثو والبارا هيدروجين 25:75 على الترتيب ويختلف النوعان فى دوران نواتهما ففى الارثو تدور النواتان فى اتجاه واحد وفى البارا تدور النواتان فى اتجاهين مختلفين ولا يختلف النوعان فى الخواص الكيميائية ولكنهما يختلفان فى بعض الخواص الطبيعية مثل الحرارة النوعية.



## 5.2. نظائر الهيدروجين:

للهدروجين ثلاثة نظائر الاول يعرف بالبروتيوم ويرمز له بالرمز ( $^1\text{H}$ ) وهو الهيدروجين العادى وتتكون نواته من بروتون واحد والثانى يسمى الديتريوم ( $^2\text{D}$ ) او الهيدروجين الثقيل وتتكون نواته من بروتون واحد ونيوترون واحد ويوجد فى الهيدروجين العادى بنسبة % 0.02 (بالحجم) اما الثالث فهو التريتيوم ( $^3\text{T}$ ) وتحتوى نواته على بروتون واحد ونيوترونان وهو غير مستقر او يشع منه جسيمات بيتا ويتحول الى هيليوم ولا يوجد هذا النوع فى الطبيعة الا نادرا ولكنه يحضر صناعياً بتفاعلات نووية .

## 6.2. مركبات الهيدروجين:

أ) الهيدريدات: يتحد غاز الهيدروجين مع كثير من العناصر مكون ما يسمى بالهيدريدات وتنقسم الهيدريدات الى ثلاثة أنواع: 1- الهيدريدات الايونية 2- الهيدريدات التساهمية 3- الهيدريدات الفلزية

### 1- الهيدريدات الايونية:

وهي التي تتكون من اتحاد الهيدروجين ببقلزات الاقلاء والقلويات الارضية وبعض اللانثانيدات وتتكون بواسطة فلزات ذات جهد تأين منخفض وبالتالي ذات ايجابية كهربية عالية ويمكن الحصول علي هيدريدات الاقلاء بالاتحاد المباشر عند  $1500^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$  ولها رمز MH وجميعها تتفاعل مع الماء ويتصاعد الهيدروجين .



### 2- الهيدريدات التساهمية:

ويتكون هذا النوع من الهيدريدات بواسطة اغلب اللافلزات ولها خاصية التطاير وتتفكك حرارياً ، ذات درجات انصهار وجليان منخفضة وتتكون هذه الهيدريدات اما زبالاتحاد المباشر او باختزال الاكاسيد او الهاليدات بواسطة الهيدروجين . وهذه الهيدريدات لها صيغة  $\text{XH}_{8-n}$  حيث ان n عدد الكترولونات التكافؤ ويكون البورون هيدريدات ثنائية الجزئ  $\text{B}_2\text{H}_6$

### 3- الهيدريدات الفلزية:

في هذه الحالة فان الهيدروجين يملأ الفراغات الشبكية في البلورة الفلزية وفيها يمتص بعض الهيدروجين بواسطة الفلز ولكن بعض الهيدروجين الممتص لا يطرد بالحرارة مرجحاً الفكرة بان الهيدروجين يكون مرتبط بالفلز وهيدريدات العناصر الانتقالية ضمن هذا النوع وتتفكك هذه الهيدريدات عن درجة  $80^{\circ}\text{C}$  .

### ب) مركبات الهيدروجين الاكسجينية:

(2) الماء العسر

أولاً الماء: للماء نوعان هما: (1) الماء اليسر

1- الماء اليسر: هو الماء الذى يحتوى على قدر ضئيل من الاملاح ويسمح باستعماله فى الشرب والاغراض المنزلية الصناعية ولا تزيد نسبة الاملاح عن 0.15 - 0.6 mg/L بيكربونات الصوديوم او الكالسيوم او البوتاسيوم.

2- الماء العسر: هو الماء المحتوى على أملاح الكالسيوم والماغنسيوم مثل الكبريتات والكلوريدات وقد يحتوى على أملاح ثنائية التكافؤ الاخرى للفلزات وينقسم عسر الماء إلى نوعين: -

أ-العسر المؤقت: وهو الناتج من احتواء الماء على أملاح بيكربونات الكالسيوم أو المغنسيوم .

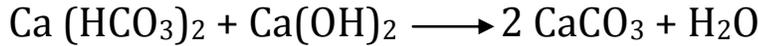
ب-العسر المستديم: وهو الناتج من احتواء الماء على كبريتات أو كلوريدات الفلزات الثنائية

### طرق إزالة عسر الماء:

1- *بالغليان*: وتصلح هذه الطريقة فى إزالة العسر المؤقت حيث تتحلل البيكربونات الذائبة الى كربونات مترسبة .



2- *باضافة الجير المطفأ*: وتستخدم هذه الطريقة ايضا فى إزالة العسر المؤقت حيث يتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم مع البيكربونات مكونا كربونات الكالسيوم التى تترسب.



اما فى حالة وجود بيكربونات المغنسيوم فانه يتحول الى هيدروكسيد المغنسيوم الأقل ذوباناً من كربونات المغنسيوم .

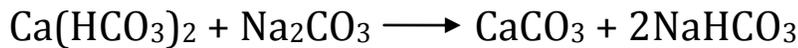


3- *باضافة كربونات الصوديوم*: وتستعمل هذه الطريقة فى إزالة عسر الماء بنوعيه حيث تترسب املاح الكالسيوم والمغنسيوم على هيئة كربونات.

فى حالة العسر الدائم او المستديم:

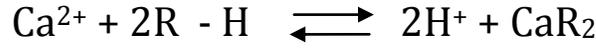


فى حالة العسر المؤقت:



4- *طريقة التبادل الايونى*: تستخدم هذه الطريقة المواد العضوية الراتنجية ويحدث تبادل كانيونى لاحتواء هذه المواد على شق السالفونيل  $\text{SO}_3\text{H}$  او شق الكربوكسيل  $\text{COOH}$  ويمكن لايون الهيدروجين فى كلاهما ان

يستبدل بكاتيونات اخرى فاذا مر الماء على هذا الارتنج حدث تبادل بين ايونات  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  من جهة وينتج عنها  $H^+$



وفى هذه الطريقة تستخدم مواد عضوية أو غير عضوية مثل هيدروكسى اباتيت ويحدث تبادل انيوني بين مجموعة الهيدروكسيل  $OH^-$  القابلة للتبادل مع انيونات اخرى مثل الكلوريد  $Cl^-$  او الكبريتات  $SO_4^{2-}$  وغيرها.

### طريقة التعبير عن درجة عسر الماء:

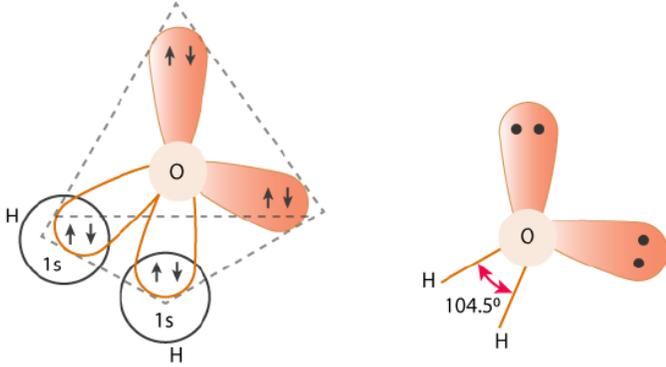
يعبر عن عسر الماء بعدد من الجرامات من كربونات الكالسيوم  $CaCO_3$  التى توجد فى كل متر مكعب من الماء ويعبر عنه كذلك بالدرجة ( 10 مجم كربونات الكالسيوم فى كل 100 لتر ماء).

أ-الماء اليسر: الدرجة أقل من 10

ب-الماء متوسط العسر: الدرجة بين 10 – 20

ج-الماء العسر: الدرجة بين 20 – 30

د-الماء شديد العسر: الدرجة أكثر من 30

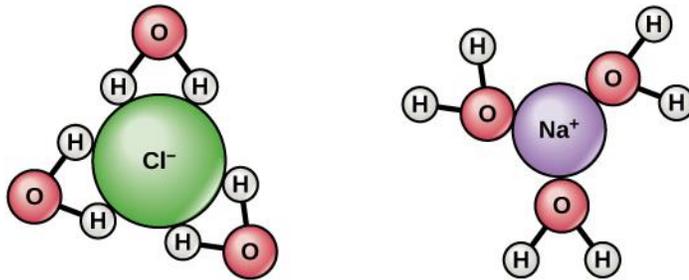


قوة الاذابة للماء: Solvolytic power of

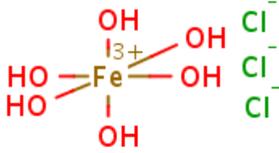
water

تعريف الاذابة: الاذابة هى التفاعل او اتحاد الشحنة الموجبة أو السالبة لجزئى الماء مع الشحنة السالبة او الموجبة لاي جزئى اخر وبالنسبة للماء فانها تسمى التميؤ (hydration) والايون المتميؤ يمكن توضيحه

بالاتى: -



-  $FeCl_3$  فى كلوريد الحديدىك عندما يذوب كلوريد الحديدىك الصلب ( $FeCl_3$ ) تنكسر العديد من الروابط بين  $Fe - Cl$  ويحل محلها  $Fe - OH_2$



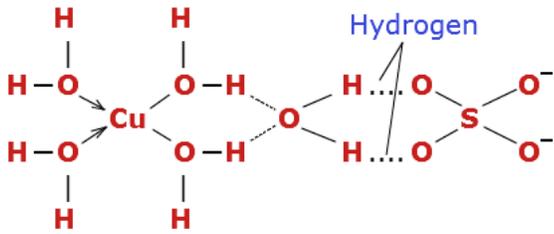
ماء التبلور: Water of crystallization

مثال لذلك هو كبريتات النحاس  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  وفى

تركيب هذا الجزئ نلاحظ أن أربعة حزيئات ماء ترتبط بذرة

النحاس والجزئ الخامس من الماء يرتبط بمجموعة الكبريتات

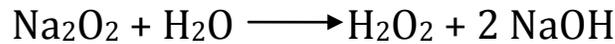
كالاتى: -



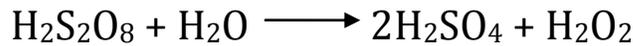
ثانياً : فوق أكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$

طريقة التحضير: 1) من تحلل بعض الاكاسيد الفوقية التى تحتوى على مجموعة بروكسيد

ا- فوق أكسيد (-O - O-) مثل:



ب- بفعل الماء مع الاحماض الفوقية:



حمض فوق الكبريتيك



او

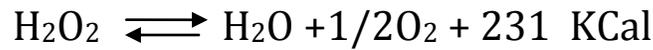
حمض فوق الكبريتوز

## الخواص الكيميائية:-

يحتوى جزئ  $H_2O_2$  على ذرة اكسجين ضعيف الارتباط وبالتالي فهذه الذرة نشطة جدا فى تفاعلات الاكسدة وعلاوة على ذلك فلها الميل ايضا للاتحاد بذرة اخرى من الاكسجين لتكوين جزئ الاكسجين وبالتالي ففى استطاعتها ان تتفاعل مع بعض المواد المؤكسدة حيث تتم عملية اختزالها بالتالى يعتبر  $H_2O_2$  كعامل مؤكسد حيث تتم عملية اختزالها وبالتالي يعتبر  $H_2O_2$  كعامل مؤكسد ومختزل .

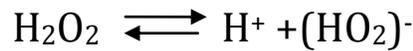
### (1) التفكك:

$H_2O_2$  مركب غير مستقر يتحلل الى الماء واكسجين ويكون تحلله ببطء فى درجة الحرارة العادية ويزداد التحلل فى وجود عوامل مساعدة مثل  $MnO_2$  أو الفضة.

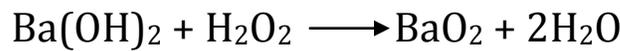


### (2) الخواص الحمضية:

لمحلول  $H_2O_2$  الخاصية الحمضية فيتأين محلوله حسب المعادلة:



ويتفاعل مع القاعدة مكوناً ملح بروكسيد وماء .



## S عناصر كتلة

### 3. المجموعة الرئيسية الأولى IA (فلزات الاقلاء)

تشمل المجموعة الأولى العناصر الآتية :

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التركيب الالكترونى	جهد التأين الأول IP
الليثيوم	Li	3	[He]2s <sup>1</sup>	5.39
الصوديوم	Na	11	[Ne]3s <sup>1</sup>	5.14
البوتاسيوم	K	19	[Ar]4s <sup>1</sup>	4.34
الربيدوم	Rb	37	[Kr]5s <sup>1</sup>	4.18
السيوم	CS	55	[Xe]6s <sup>1</sup>	3.89
الفرانسيوم	Fr	87	[Rn]7s <sup>1</sup>	---

### 1.3. الخواص العامة للعناصر فى المجموعة الأولى

(1) جميع هذه العناصر تحتوى على الكترون واحد فى المدار الخارجى  $ns^1$  ولهذا السبب فهى عناصر ذات خواص كهروموجبة عالية لانها تفقد الكترون واحد بسهولة والذى يتضح من القيم المنخفضة لجهد التأين الاول.

(2) يزداد الحجم الذرى من اعلى الى اسفل وتبعاً لتغير الحجم تتغير الخواص ويشذ الليثيوم فى بعض الخواص ويرجع ذلك للاختلاف فى التركيب الالكترونى للذرة اذ يحتوى الغلاف الاخير للذرات على ثمانية الكترونات فيما عدا الليثيوم يحتوى على الكترونين.

(3) حجم ايونات هذه العناصر اصغر من حجم الذرات المقابلة لها لان الشحنة الموجبة داخل النواة اكبر من عدد الالكترونات وينتج عن ذلك ان الالكترونات تكون اكثر ارتباطاً بالنواة مما يصغر حجمها ولذلك فان الايونات اصغر من الذرات فى الحجم.

(4) يلاحظ ان جهد التاين لهذه العناصر يقل بالتدرج كلما زاد العدد الذرى لهذه العناصر مما يؤدي الى زيادة النشاط الكيميائى وبالتالى فان عنصر السيزيوم هو اكثر العناصر نشاطاً . اما عنصر الفرانكيوم فاقل نشاطاً من عنصر السيزيوم ويرجع ذلك الى الانكماش اللانثانيدى الذى يقلل من حجم الذرة.

(5) هذه العناصر تتأكسد بسهولة للييون الموجب وبالتالى فهى عوامل مختزلة قوية ولذلك يصل تركيبها الرى التركيب الخاص باقرب غاز خامل.

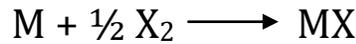
(6) هذه العناصر لها قيمة كهروسالبيهة منخفضة وبالتالى من الممكن ان تتحد مع العناصر ذات القيمة الكهروسالبيهة العالية ويكون الفرق فى الكهروسالبيهة بينهما كبير مما يؤدي الى تكوين مركبات ايونية.

(7) درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر منخفضة ولكنها بصفة عامة تقل مع زيادة الحجم.

(8) هذه العناصر تنبعث منها الكترونات عندما تعرض الى الضوء ولهذا السبب يستعمل السيزيوم والبوتاسيوم فى صنع الخلايا الكهروضوئية.

### 2.3. الخواص الكيميائية: -

(1) تتفاعل فلزات الاقلاء مع الهالوجينات بشدة معطية هاليد الفلز.



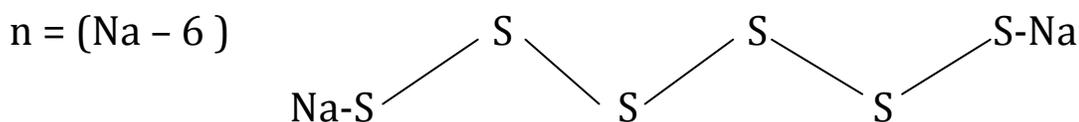
(2) تتميز هذه العناصر بنشاط كيميائى كبير فجميعها تطوس حينما تتعرض للهواء لتكون طبقة من الاكسيد او الهيدروكسيد.

تتفاعل هذه العناصر بشدة مع الماء البارد وينفصل الهيدروجين ويتكون الهيدروكسيد ويزداد عنف التفاعل فى الاتجاه من Li إلى Cs اى بزيادة العدد الذرى .

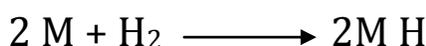


(3) تحترق هذه العناصر فى الهواء ويكون الليثيوم اول اكسيد  $Li_2O$  ويعطى الصوديوم فوق الاكسيد ( $Na_2O_2$ ) اما باقى العناصر وهى البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم فتكون السوبر اكسيد ( $RbO_2, CsO_2, KO_2$ ).

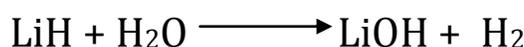
(4) تتفاعل هذه الفلزات مع الكبريت مكونة كبريتيدات مثل  $\text{Na}_2\text{S}$  والبولي كبريتيدات (عديدة الكبريتيدات) مثل  $\text{Na}_2\text{S}_n$  ولها شكل سلسلة على هيئة زج - زاج Zig - Zag.



(5) تتحد هذه العناصر مع الهيدروجين مكونة هيدريدات ويزداد تفاعلها مع ايون الهيدروجين فتحل محله مثل الماء.



وهذه الهيدريدات تكون ايونية مثل  $\text{LiH}$  وتتفاعل مع الماء وتكون الهيدروكسيد



ويستخدم  $\text{LiH}$  فى تحضير هيدريد الليثيوم الالومنيوم  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  وله صفة الاختزال لبعض المركبات كالتالى :



(6) تحل عناصر فلزات الاقلاء محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ( $\text{OH}$ ) فى الكحولات العضوية فمثلا مع الكحول الايثيلى فيتكون ايثوكسيد الصوديوم.

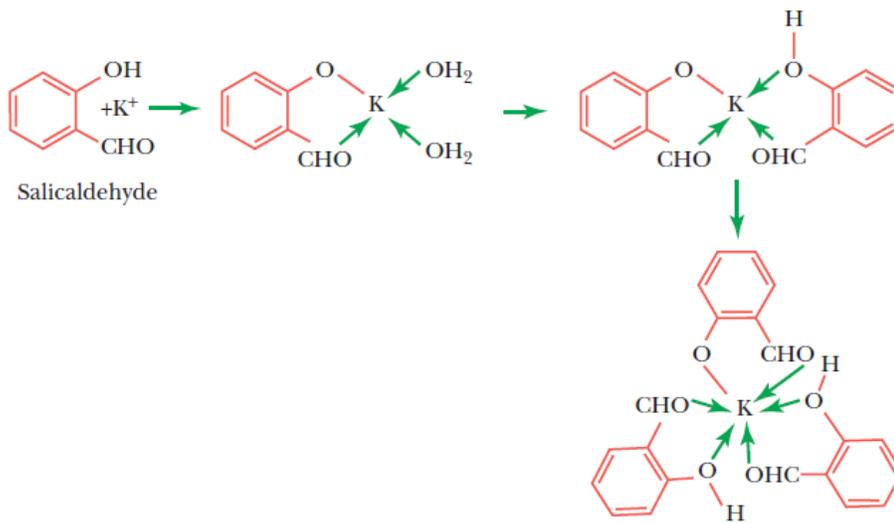


(7) التميؤ وذوبانية الاملاح:- جميع الاملاح البسيطة لفلزات الاقلاء تذوب فى الماء وتدل قياسات التوصيل الكهربى ان التوصيل الايونى يتبع الترتيب الاتى:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$  وذلك للمحاليل المائية مما يؤكد نقص التميؤ فى الاتجاه  $\text{Li} \leftarrow \text{Cs}$  ويرجع ذلك الى قلة كثافة الشحنة على ايون السيزيوم وبالتالي اقل جاذبية للقطب السالب فى الماء. وقد لوحظ ايضا ان هذا الاتجاه العام فى الملح الصلب . فجميع املاح الليثيوم تقريبا تتميؤ واملاح الصوديوم كثيراً ما تكون متميئة بينما البوتاسيوم ليس له املاح كثيرة تتميؤ واملاح الروبيديوم والسيزيوم لا مائية تماماً ونظراً لكبر انصاف اقطار ايونات البوتاسيوم

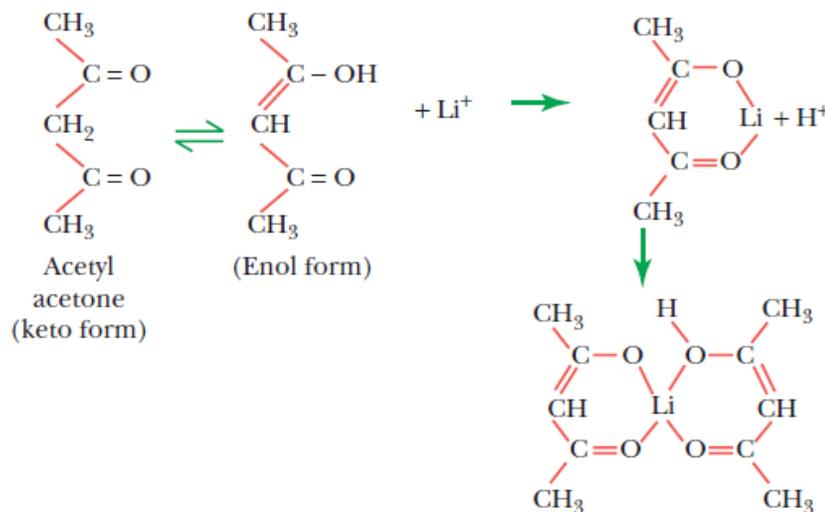
والروبيديوم والسيزيوم نسبياً فإنه يندر أن تتيمأ املاح هذه العناصر لذا نرى ان نترات البوتاسيوم تفضل في الاستعمال كمادة مؤكسدة وبخاصة في المفرقات لعدم تميؤها.

(8) تتميز فلزات الاقلاء بكبر حجمها الذى لا يسمح لها بتكوين مترابكات وبالرغم من كبر حجم الايون الذى لا يساعد كثيراً فى تكوين مترابك الا انه قد حصل على بعض المركبات الخطافية (Chelate) مع بعض المركبات العضوية مثل الساليسالدهيد او استيل اسيتون ويكون رقم التناسق فى هذه الحالات (4) او (6).

مثال (1) الساليسالدهيد مع البوتاسيوم:



مثال (2) استيل اسيتون مع ايون الليثيوم:



التشابه بين الليثيوم والمغنسيوم (العلاقة القطرية) :-

الليثيوم له تشابه كبير مع الماغنسيوم (او عناصر المجموعة الرئيسية الثانية) وهذا التشابه يرجع الى قوة الاستقطاب (Polarizing power) للعنصرين تكاد تكون متساوية وقوة الاستقطاب تعرف بالاتي:

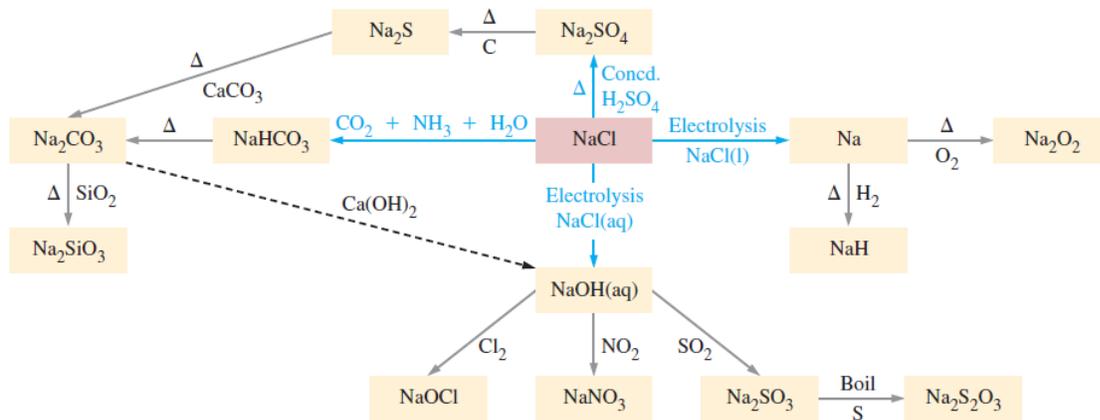
$$\text{قوة الاستقطاب} = \frac{\text{الشحنة الايونية}}{(\text{نصف قطر الايون})^2}$$

$$\text{Polarizing power} = \frac{\text{Ionic charge}}{(\text{ionic radius})^2}$$

والنقاط الاتية توضح التشابه بين  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  واختلاف الليثيوم عن بقية المجموعة الاولى هي:

- (1) نقطة الغليان والانصهار مرتفعة بالنسبة لليثيوم.
- (2) الليثيوم صلب اكثر من بقية عناصر المجموعة الاولى.
- (3) الليثيوم يعتبر اقل في الخاصية الكهروموجبة من بقية عناصر المجموعة الاولى وبالتالى بعض مركبات غير ثابتة مثل  $\text{LiNO}_3$  و  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  وهذه المركبات تكون اكسيد بالتسخين البسيط
- (4) الليثيوم يتحد مع الكربون مكوناً كربيد ايونى على عكس بقية المجموعة الاولى التى لا تتحد مع الكربون
 
$$2\text{Li} + 2\text{C} \longrightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$$
- (5) ايون الليثيوم ومركباته يكون محملاً بالماء عن بقية عناصر المجموعة الاولى.
- (6) على عكس المجموعة الاولى ومثل المجموعة الثانية الليثيوم يتحد مع النيتروجين ويكون  $\text{Li}_3\text{N}$ .

تحضير وتفاعلات مركبات الصوديوم :-



## 4. المجموعة الرئيسية الثانية IIA (العناصر القلوية الارضية)

تشمل المجموعة الثانية العناصر الآتية: -

العنصر	الرمز	العدد الذرى	جهد التأين الأول و الثانى (kJ mol <sup>-1</sup> )	التوزيع الالكتروني
Beryllium البريليوم	Be	4	9.3 18.2	[He]2s <sup>2</sup>
Magnesium المغنسيوم	Na	12	7.6 15.0	[Ne]3s <sup>2</sup>
Calcium الكالسيوم	Ca	20	6.11 11.9	[Ar]4s <sup>2</sup>
Strantium الاسترانشيوم	Sr	38	5.7 11.0	[Kr]5s <sup>2</sup>
Barium الباريوم	Ba	56	5.2 10.0	[Xe]6s <sup>2</sup>
Radium الراديوم	Rr	88	---	[Rn]7s <sup>2</sup>

### 1.4. الخواص العامة لعناصر المجموعة: -

(1) تحتوى عناصر هذه المجموعة على الكترونان فى المدار الخارجى لذراتها ولذيه القدرة على منح هذين

الالكترونين فقط ورقم التأكسد لها هو S<sup>+</sup>.

(2) عناصر هذه المجموعة فلزات ذات خاصية كهروموجبة عالية بالرغم من انها تقل نسبياً فى الحجم عن

المجموعة الاولى . وصغر هذه المجموعة فى الحجم نتيجة لزيادة عدد الالكترونات ولقد اثرت هذه

الخاصية على الكثافة فهى اكبر من تلك المجموعة وتزداد الكثافة فى المجموعة الثانية بزيادة

العدد الذرى.

(3) جهد التأين الثانى لعناصر هذه المجموعة ضعف جهد التأين الاول  $IP_2 = 2IP_1$

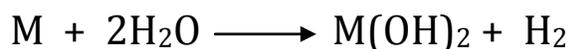
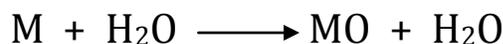
وبالتالى فان اعتبارات جهد التأين وحدها تؤكد وجود رقم التأكسد +1 وهذه الحقيقة صحيحة بالنسبة لعنصرى (Mg , Be) تحت ظروف معينة ولا تمثل جانب فى هذا الموضوع. وهناك مصادر اخرى للطاقة تساعد على رقم التأكسد +2 مثل طاقة الشبكة البلورية التى تزيد من المجموعة الاولى إلى الثانية بالقدر الكافى للتغلب على الانتقال من جهد التأين الاول الى جهد التأين الثانى .

(4) درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر اعلى من تلك للمجموعة الاولى ويعتبر عنصر البريليوم شاذ عن عناصر المجموعة بصورة اكبر من الليثيوم كنتيجة لصغر حجم ذرته بالنسبة لباقي العناصر ويتشابه (Al مع Be) نتيجة للعلاقة النظرية مثل (Li مع Mg) .

(5) عناصر المجموعة تكون ايونات لا لون لها وقل قاعدية من عناصر المجموعة الاولى وجميع هذه العناصر تكون مركبات ايونية ثنائية التكافؤ واملاحها غالبا ما تكون مائية اكثر من فلزات الاقلاء مثل  $CeCl_2 , 6H_2O , BaCl_2 , 2H_2O$  وتقل ذوبانية غالبية الاملاح بزيادة العدد الذرى بالرغم من العكس قد لوحظ فى حالة الفلوريدات والهيدروكسيدات . وطاقة التميؤ لهذه العناصر اكبر خمسة اضعاف من المجموعة الاولى لان عناصر المجموعة الثانية اصغر فى الحجم واكبر فى الشحنة .

## 2.4. الخواص الكيميائية: -

(1) التفاعل مع الماء: يتفاعل Mg , Be مع بخار الماء ويتكون الاكسيد . ويتفاعل بقية العناصر مع الماء البارد ويتكون الهيدروكسيد كالاتى: -



(2) الاحتراق فى الهواء: تحترق فلزات الاقلاء الارضية فى الهواء مكونة اكاسيد ايونية من النوع  $M^{2+} - O$ .

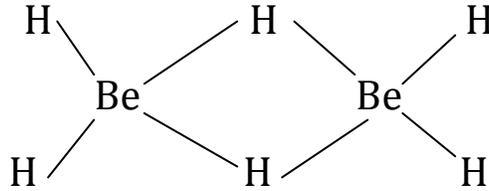


وتزداد قاعدية الاكاسيد بزيادة العدد الذرى فتذوب BeO فى الاحماض والقلويات ولكنه يذوب فى الماء فلذلك له خواص مترددة. ويتفاعل CaO مع الماء مكوناً هيدروكسيد قاعدى بينما (SrO , BaO) يكون كل منهما قواعد قوية.

(3) تكوين الهيدريدات: جميع العناصر تكون هيدريدات بالاتحاد المباشر بينهما وبين الهيدروجين فيما عدا البريليوم وقد امكن الحصول على هيدريد البريليوم غير النقى بتفاعل BeCl<sub>2</sub> مع Li(AlH<sub>4</sub>)



هيدريد البريليوم BeCl<sub>2</sub> يكون عديد الجزيئات ( Polymer ) وله الصيغة ( BeH<sub>2</sub> ) وهذا الهيدريد يحتوى على رابطة هيدروجينية وتعمل ذرة الهيدروجين كقنطرة بين كل ذرتين من Be وكل ذرة Be مرتبطة مع اربعة ذرات هيدروجين .



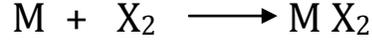
ويجب ان نلاحظ ان Be له الكترونين تكافؤ فقط وللهيدروجين الكترون واحد وهيدريد البريليوم ليس له الكترونات كافية ليكون روابط لان كل رابطة كما هو معلوم من الكترونين وبدلاً من هذا النقص فى الالكترونات لتكوين الروابط تتكون الرابطة ثلاثية المركز (Three centre bond) ويوجد بها الكترونين فقط حول الثلاثة ذرات ( Be-H-Be ) وتأخذ شكل اصبع الموز .

اما فى حالة هيدريدات البريليوم BeH<sub>2</sub> فيتكون بالرابطة العادية وليس كما فى البلمرات (BeH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> من خلال الرابطة ثلاثية المركز .

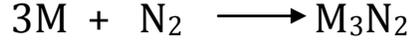
وجميع الهيدريدات مواد مختزلة وتتفاعل مباشرة مع الماء ليتصاعد الهيدروجين .



(4) التفاعل مع الهالوجينات: تتفاعل هذه العناصر مع الهالوجينات مباشرة عند درجة الحرارة المعتدلة مكونة هاليدات لها الصيغة MX<sub>2</sub> .



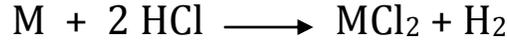
(5) التفاعل مع النيتروجين: تتحد هذه الفلزات مع النيتروجين مكونة نيتريد  $M_3N_2$  وتتفاعل مع الماء مكونة امونيا والهيدروكسيد او الاكسيد.



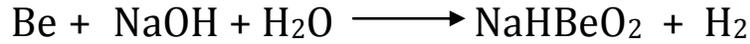
(6) التفاعل مع الكربون: عند تسخين هذه الفلزات او اكسيدها مع الكربون تتكون كربيدات ايونيه  $M^{2+}C_2^{2-}$  ويعتبر كربيد الكالسيوم من اهم المركبات المعروفة ويتفاعل مع الماء مكوناً اسيتيلين وهيدروكسيد الكالسيوم.



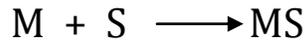
(7) التفاعل مع الاحماض: تتفاعل هذه الفلزات مع الاحماض ويتصاعد الهيدروجين



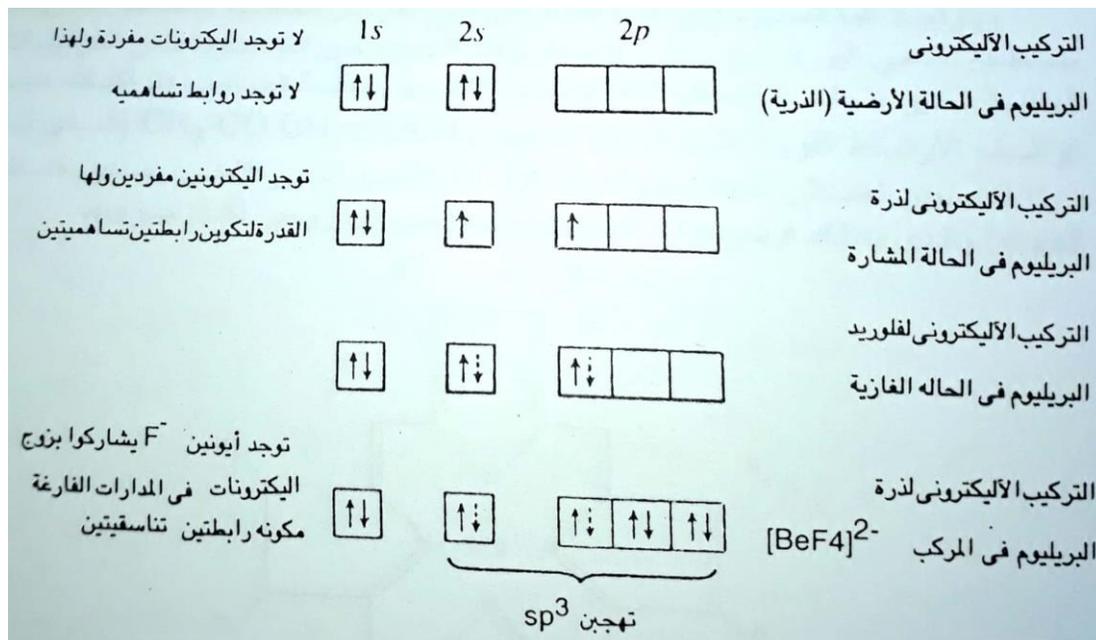
(8) التفاعل مع القلويات: يتفاعل Be مع NaOH ويتصاعد  $H_2$



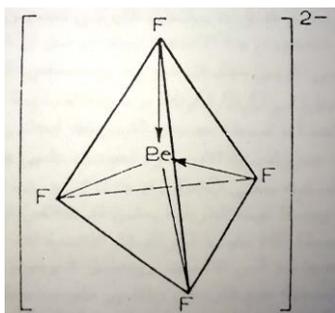
(9) التفاعل مع الكبريت: تتفاعل هذه العناصر مع الكبريت مكونة كبريتيد وذلك بالتسخين مع بخار الفلز.



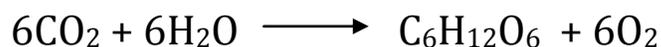
(10) تكوين المتركبات: نتيجة لصغر حجم ايونات هذه العناصر وزيادة شحنتها عن عناصر المجموعة الاولى فلها قدرة افضل لتكوين المتركبات ومثال لذلك هو  $(\text{BeF}_2)$ ,  $(\text{BeF}_3)^-$ ,  $(\text{BeF}_4)^-$  كما يأتي:-



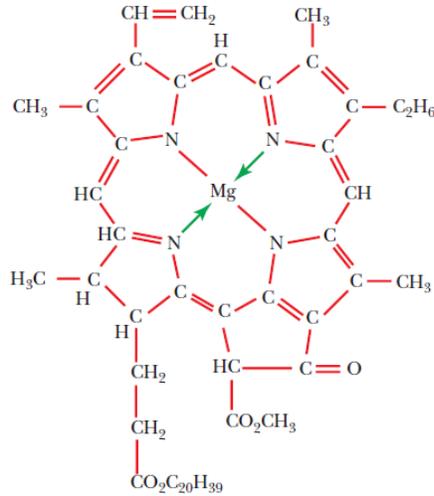
- زوجين من الالكترونات من ايوني  $\text{F}^-$  في المدارات الفارغة لذرة Be مكونة رابطة تناسقية والشكل الفراغي  $(\text{BeF}_4)^-$  هو كالتالي:



- ويوجد متراكب آخر في غاية الاهمية الذي يتكون من الماغنسيوم مع اليورفورين والمتراكب يعرف باسم الكلوروفيل وله اهمية في تحويل  $\text{CO}_2$  الى  $\text{O}_2$  بالمعادلة الاتية:

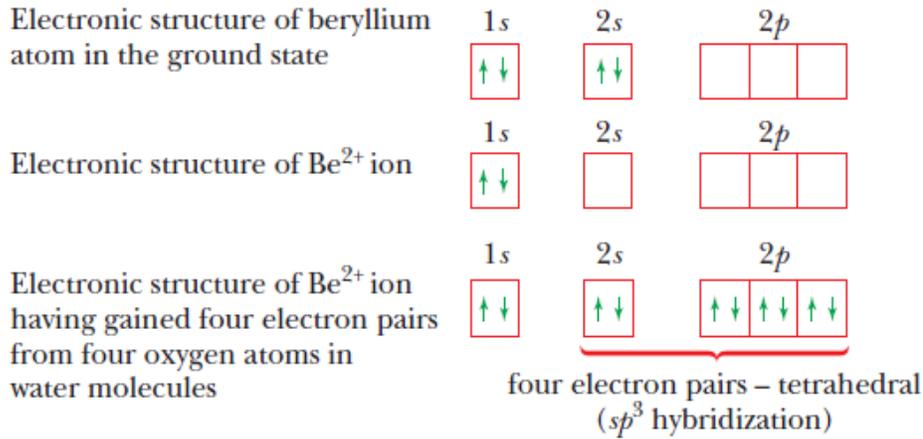


وجزئ الكلوروفيل له الشكل الفراغي الآتي:

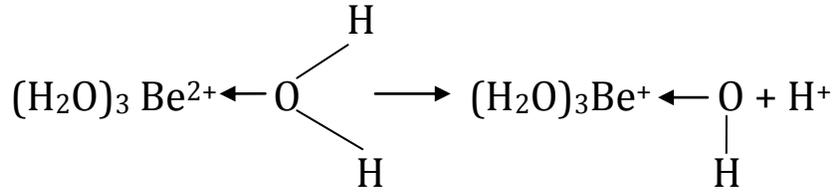


التصرف الشاذ للبريليوم عن بقية المجموعة :

البريليوم يختلف عن باقية عناصر المجموعة لان حجمه صغير وله خاصية كهروسالبية مرتعة نسبيا عن باقي عناصر المجموعة واملاح البريليوم تتماياً معطية  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  ويتضح تكوين هذا الايون المتراكب من خلال عملية التهجين التالية :



وفي المتراكب  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  يكتسب ايون  $\text{Be}^{2+}$  اربعة ازواج من الالكترونات الحرة من ذرات الاكسجين في جزيئات الماء الاربعة.



وفي المعادلة السابقة الرابط بين  $Be - O$  تكون قوية وتضعف الرابطة بين  $O - H$  وبالتالي يكون من السهل نزع بروتون  $H^+$  وبالتالي فان املاح البريليوم تكون لها خواص حمضية في الماء. ويتضح ايضا من التوزيع الالكتروني لذرة  $Be$  انها لا تستطيع ان تأخذ أكثر من أربعة جزيئات ماء لأنه لديه أربعة مدارات فقط في هذا الغلاف. اما ذرة الماغنسيوم فمن الممكن ان رقم التناسق لها ستة لأن بها مدار  $3d$  بالاضافة الى مدار  $3p$  و  $3s$  تستطيع أن تستقبل ستة جزيئات من الماء.

## عناصر كتلة p

### 5. المجموعة الثالثة

العنصر	الرمز	العدد الذرى	حالات التأكسد	التوزيع الالكترونى
البورون	B	5	3	[He]2s <sup>1</sup> 2p <sup>1</sup>
الالمونيوم	Al	13	(1).3	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
الجاليوم	Ga	31	1.3	[Ar]ed <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>
الانديوم	In	49	1.3	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>
الثاليوم	Tl	81	1.3	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>

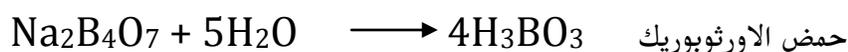
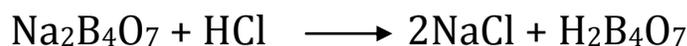
### 1.5. الخواص العامة:

- (1) عنصر البورون لا فلز، لكن عناصر المجموعة فلزات نشطة.
- (2) تزداد الصفة الفلزية من البورون الى المونيوم ثم تقل بعد ذلك ويرجع عدم الانتظام فى هذه الخاصية الى موقع العنصر فى الجدول الدورى فنجد ان عنصرى البورون والالمونيوم يليان عناصر كتلة (s) بينما عناصر الجاليوم والانديوم والثاليوم جميعها تلى عناصر كتلة (d). بالتالى تبدى تصرفا شادا حيث ان الكترولونات (d) لا تعزل شحنة النواة عن الالكترولونات (s) وبالتالي تكون الكترولونات التكافؤ اكثر ارتباطاً فيزداد جهد التأين وتقل الخاصية الكهروموجبة لهذه العناصر بالرغم من زيادة حجم الذرة من عنصر المونيوم الى عنصر الجاليوم. وتزداد قابلية هذه العناصر لتكوين تكافؤات اقل من تكافؤ المجموعة وذلك فى الاتجاه الى الثاليوم ويرجع ذلك الى ان زوج الالكترولونات يزداد ارتباطه بالنواة بزيادة العدد الذرى (الكترولونات s) وبالتالي يصبح خاملا وعلى ذلك نجد ان التكافؤ الاحادى للثاليوم اكثر استقراراً من التكافؤ الثلاثى وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة الزوج الخامل. ومما يجدر الاشارة به ان هذه الظاهرة ليس لها وجود فى عنصر كتلة S.

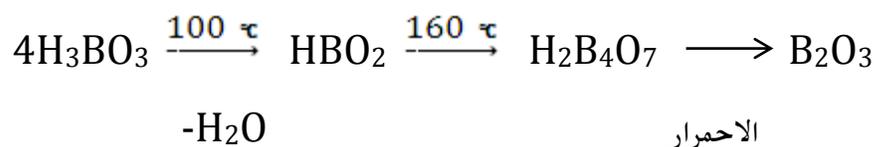
(3) عنصر الجاليوم يكون احياناً ثنائى التكافؤ فى مركبات قليلة مثل  $\text{GaCl}_2$  لكنه فى الحقيقة يوجد على هيئة  $\text{Ga}^+(\text{GaCl}_4)^-$  الذى يحتوى على ذرة  $\text{Ga}^+$  وذرة  $\text{Ga}^{3+}$ .

تحضير العناصر: -

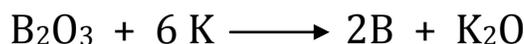
(1) يحضر البورون من خام البوراكس  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  وذلك بمعاملته بحمض الهيدروكلوريك المركز فينفصل حمض البوريك الذى يتمياً ويتحول الى حمض الارثوبوريك .



ويتسخن حمض الارثوبوريك يتحول الى اكسيد البورون



ويختزل بعد ذلك اكسيد البورون بواسطة فلز البوتاسيوم او المغنسيوم



(2) يحضر الالومنيوم بتفاعل  $\text{NaOH}$  مع  $\text{Al}_2\text{O}_3$  حيث يتكون الالومنيات



يرشح الالومنيات بعد ذلك حيث يرسب  $\text{Al}(\text{OH})_3$

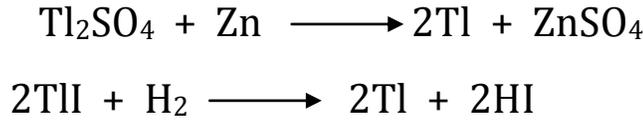


يفصل الهيدروكسيد ويغسل ويحرق فيتحول الى الاكسيد النقى .



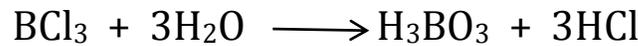
يخلط الاكسيد النقى بخام الكربوليت  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ويصهر ويحلل كهربياً عند 66 درجة مئوية حيث ينفصل الالومنيوم.

(3) يحضر الثاليوم من الكبريتات او الكلوريدات باختزالها بعنصر الزنك او باختزال اليويد بالهيدروجين.

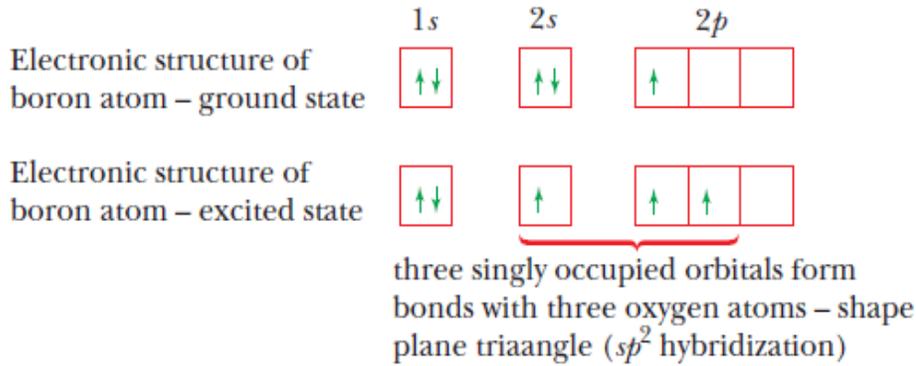


## 2.5. الخواص الكيميائية :

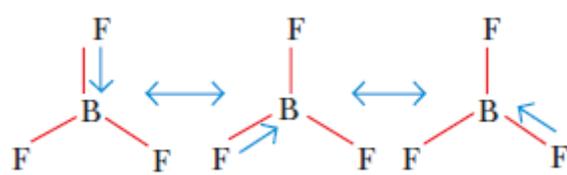
(1) التفاعل مع الهالوجينات: تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الهالوجينات وتتكون هاليدات لها الرمز  $\text{MX}_3$  ولم يعرف للان المركب  $\text{TiF}_3$  حيث يتفكك لحظة تكون مكوناً  $\text{TiF}$  والفلور وتتمياً هاليدات البورون مثل كلوريد البورون ويعطى حمض البوريك.



وحيث ان ذرة البورون فى المركبات  $\text{BX}_3$  تحتوى على ستة الكترونات فقط فى مدارها الخارجى لذا فانها على استعداد لاستقبال زوج من الالكترونات من الذرات المعطيه للالكترونات مثل S, N, O وهذه الخاصية هى التى جعلت من فلوريد البورون عامل مساعد.



ومن خلال عملية التهجين السابقة يتضح ان  $\text{BF}_3$  به مدار خالى وعلى استعداد لاستقبال زوج من الالكترونات من الامونيا وتكون رابطة تناسقية او تستقبل زوج من الالكترونات من مدار P من اى ذرة من ذرات الفلور الثلاثة. ويتضح مما سبق من الاشكال الفراغية الاتيه :



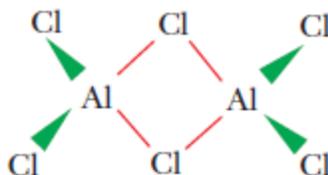
ويوجد  $AlCl_3$  في المحاليل غير القطبية يتجمع

بالصورة  $Al_2Cl_6$  وذلك حتى تستكمل ذرة الالومنيوم

مدارها الخارجى الى ثمانى الكترونات اما فى المحاليل

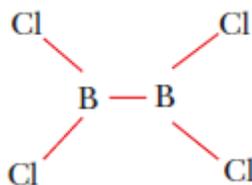
القطبية فانه يوجد فى صورته البسيطة حيث تتغلب طاقة الهدرته على قوة الرباط التناسقى بين جزيئين

$AlCl_3$



ويكون البورون الى جانب الهاليدات الثلاثية هاليدات اخرى لها الصيغة

$B_2X_4$  ويعتقد ان لها التركيب



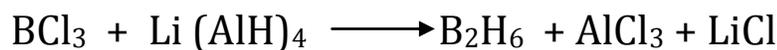
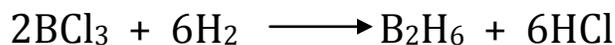
ويكون الجاليوم والانديوم هاليدات ثنائية ومن الصواب كتابة هذه الهاليدات الشكل على الاتى

$Ga^+(GaCl_4)^-$  ويكون الثاليوم الهاليدات الاحادية وهى اكثر ثباتاً من الهاليدات الثلاثية فى المحاليل.

## (2) التفاعل مع الهيدروجين وتكوين الهيدريدات:

لا تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الهيدروجين مباشرة ولكن هناك العديد من الهيدريدات المعروفة مثل

ثنائى البوران ويحضر بتفاعل كلوريد البورون مع الهيدروجين او مع الهيدريد المزدوج لليثيوم والالومنيوم .



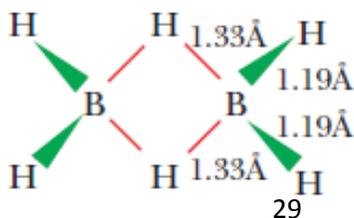
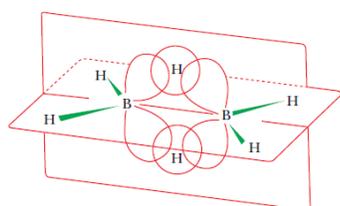
وبمراجعة مركبات الهيدروجين مع البورون يبدو ان البورون رباعى التكافؤ وهو ما يتعارض مع تركيبه

الذرى حيث يحتوى مداره الخارجى على ثلاثة الكترونات فقط . افترضت نظريات عديدة لتفسير هذه

الظاهرة منها ما يفسر ذلك بوجود روابط

هيدروجينية ومنها ما يعتقد بوجود روابط

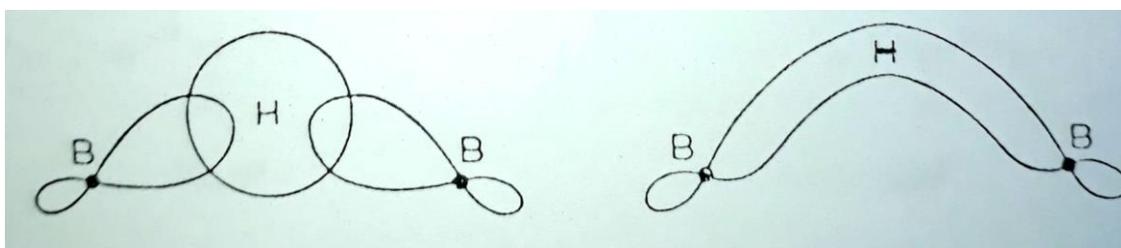
مزدوجة بين ذرتى البورون مغمور بها



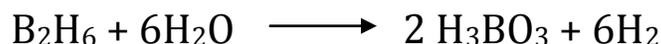
اثنان من البروتونات وتسمى هذه الرابطة بالرابطة المزدوجة البروتينية.

لكن فسرت هذه الظاهرة لوجود الرابطة ثلاثية المركز ( Three center bond ) حيث تشترك كل ذرة بورون بالكترون واحد فقط وكذلك كل ذرة هيدروجين بالكترون واحد بمعنى ان المجموع الكلي للالكترونات اربعة تتم على  $2 \text{ B-H-B}$  وبمعنى اخر او تفسير اخر لوجود الرابطة الثلاثية المركز هو وجود مدار مهجن  $sp^3$  من كل ذرة بورون مع مدار S لذرة الهيدروجين. وجدير بالذكر أن ظاهرة الرابطة الثلاثية المركز تحدث في المركبات ذات النقص الالكتروني .

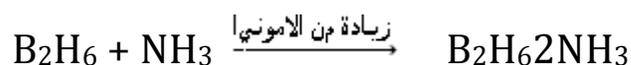
وهذه الرابطة تأخذ شكل اصبع الموز وتسمى هذه المركبات بـ Cluster .



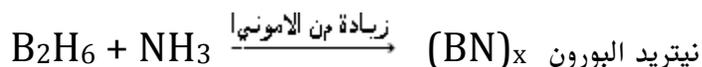
الهيدريدات مركبات متطايرة تتفكك بالحرارة الى البورون والهيدروجين وكذلك تتفكك بالماء او بالمحاليل المائية للقلويات .



كما تتفاعل مع الامونيا ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل .



حرارة منخفضة

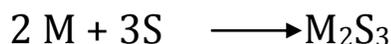


حرارة منخفضة

يكون الجاليوم الهيدريد المزدوج  $\text{LiGaH}_4$  ولا يكون الثاليوم مثل هذا المركب.

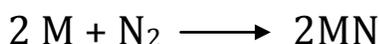
### (3) التفاعل مع الكبريت:

تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الكبريت عند درجة الحرارة مرتفعة مكونة كبريتيدات ذات الصيغة  $M_2S_3$  اما الثاليوم فيكون كبريتيد ليس له نفس الصيغة ( TIS )



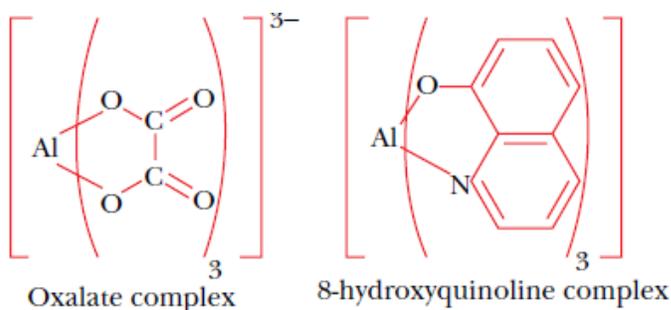
### (4) التفاعل مع النيتروجين:

يتفاعل عنصر الالومنيوم والبورون مع النيتروجين عند درجات الحرارة المرتفعة وتتكون النيتريدات



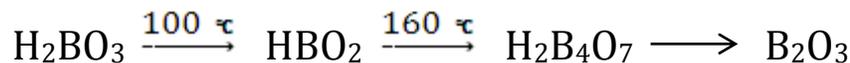
### (5) تكوين المتراكبات:

عناصر هذه المجموعة تكون متراكبات بسهولة عن باقي عناصر كتلة S وكذلك عن بعض عناصر كتلة p ويرجع ذلك الى صغر حجم الايون وكبر الشحنة الموجبة واهم هذه الامثلة الهيدريد الرباعي  $LiMH_4$  ويكون كل من الالومنيوم والجاليوم والاندسيوم والثاليوم متراكبات من الاوكسالات وكذلك مع 8- هيدروكسي كينولين وهي مركبات متبلورة لا تذوب في الماء.



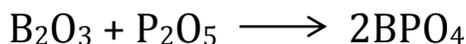
### (6) المركبات الاكسجينية (الاكاسيد):

ويمكن تحضير اكسيد البورون ( $B_2O_3$  Boron sesquioxide ) بتسخين حمض البوريك



واحياناً يسمى اكسيد البورون باندريد حمض البوريك.

ويتفاعل  $B_2O_3$  مع اكسيد حمض قوى مثل  $P_2O_5$  ليعطي الفوسفات



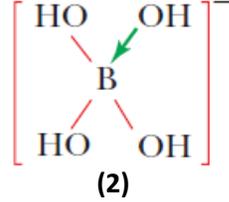
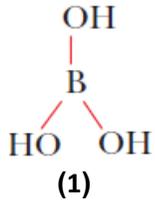
وحمض الاورثوبوريك  $H_3BO_3$  حمض ضعيف احادى القاعدية .



حمض الارثوبوريك

ايون الميتابورات الرباعى

والشكل الفراغى لحمض الاورثوبوريك (1) وايون الميتابورات الرباعى (2):



ونوع التهجين فى حمض الاورثوبوريك هو  $sp^2$

من الشكل الفراغى (1) يتضح ان ذرة البورون ترتبط بثلاث ذرات اكسجين مرتبه فى اركان مثلث متساوى الاضلاع ( plore triangle ).

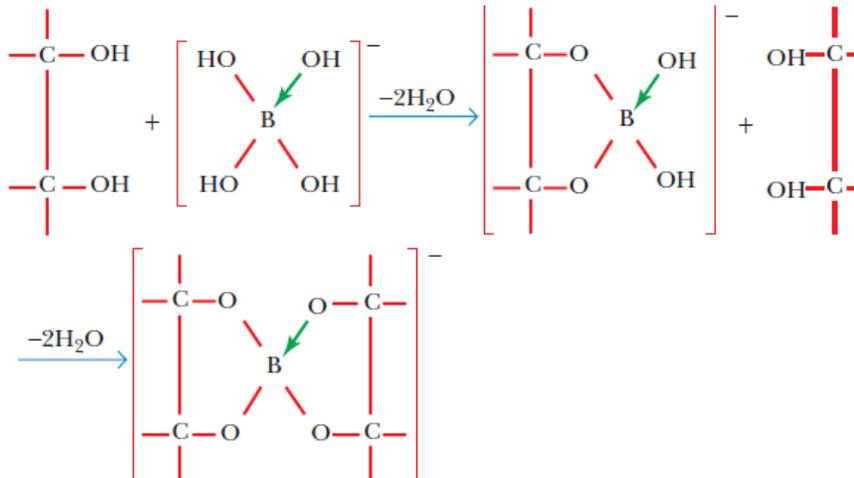
• عند التركيزات المرتفعة من الميتابورات يحدث لها بلمرة وتكون بلمرات ميتابورات .



عند معايرة حمض الاورثوبوريك ( $H_3BO_3$ ) مع هيدروكسيد الصوديوم يتكون الاتى :-

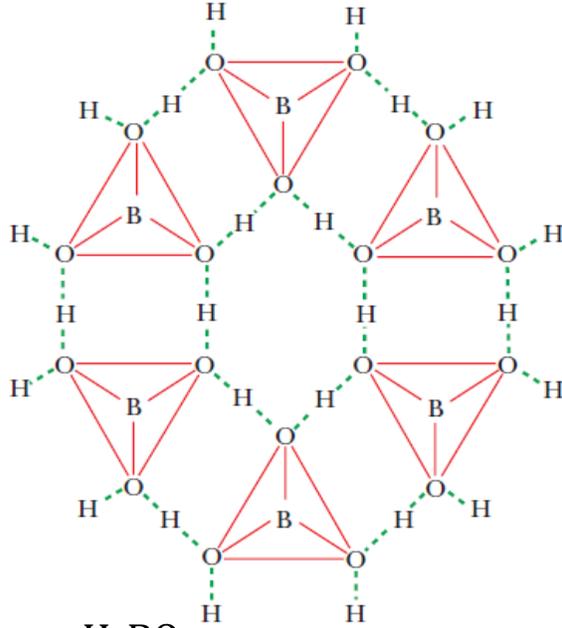


وحتى تتضح نقطة نهاية التفاعل عند المعايرة يلزم اضافة مركب عضوى عديد الهيدروكسيل مثل الجليسرول أو الاثيلين جليكول مما يجعل حمض  $H_3BO_3$  سهلا ويعطى اكبر عدد ممكن من ذرات الهيدروجين ويمنع التفاعل العكسى.



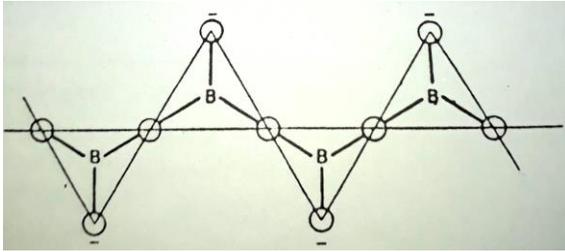
وقد تم اختيار الاثيلين جليكول على انه يحتوى على مجموعتين OH فى اتجاه واحد (cis) ويكون مترابك من خلال جميع مجموعات الهيدروكسيد فى  $[B(OH)_4]^-$ .

وحمض الاورثوبوريك  $H_3BO_3$  يحتوى على رابطة هيدروجينية تربط جزيئات  $BO_3$  مع بعضها كالاتى:

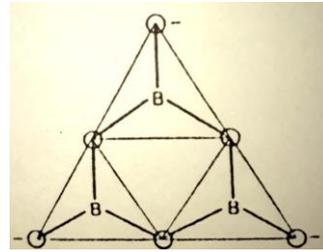


الرابطه الهيدروجينية لحمض  $H_3BO_3$

- الميتابورات ترتبط مع بعضها مكونة أنواع من سلسلة بوليمرية وحلقية مثل  $(CaB_2O_4)$  و  $(K_3B_3O_6)$  على الترتيب .



سلسلة بوليمرية

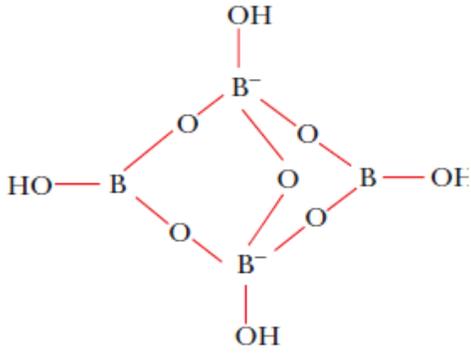


سلسلة حلقية

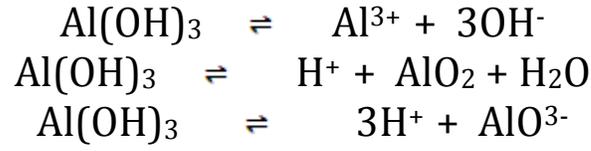
- أما أملاح البوراكس  $Na_2B_4O_7$  تستعمل كمادة قياسية أولية مع الأحماض كما فى المعادلة الاتيه:



وملح البوراكس يعتبر نوع من أملاح الميتابورات وله الشكل الفراغى الآتى:



- يحضر اكسيد الالمونيوم  $Al_2O_3$  بتسخين الهيدروكسيد او باتحاد العنصر مع الاكسجين وهيدروكسيد الالمونيوم متردد الخواص كالاتى :-



الوميئات

اكسيد الجاليوم له خواص مترددة مثل الالمونيوم تماما . اما اكسيد الانديوم والثاليوم فلها خواص قاعدية ولا تكون هيدروكسيديات فيما عدا الثاليوم الذى يكون هيدروكسيد الثالوز  $Tl(OH)$  الذى يتميز بانه قاعدة قوية تذوب فى الماء وهو بذلك يختلف عن هيدروكسيديات المجموعة الثالثة واصبح شبيهه بالمجموعة الاولى وعموما حينما يكون للعنصر اكثر من تكافؤ فحالة التكافؤ الأقل تكون أكثر قاعدية.

## 6. المجموعة الرابعة IVA Group IVA

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية :

العنصر	الرمز	العدد الذري	التوزيع الإلكتروني	حالات التأكسد
الكربون	C	6	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	(2), 4
السيليكون	Si	14	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	(2), 4
الجرمانيوم	Ge	32	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	(2), 4
القصدير	Sn	50	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	(2), 4
الرصاص	Pd	82	[Xe] 3p <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	(2), 4

### 6.1. الخواص العامة:

- (1) الكربون والسيليكون لا فلزات والجرمانيوم له الصفات الفلزية والقصدير والرصاص لهما خواص فلزية.
- (2) تقل الخاصية الكهروموجبة في هذه المجموعة وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروسالبة ولهذا فإن هذه العناصر لا تميل للتأكسد ونادراً ما تكون روابط أيونية وغالبية مركباتها تساهمية.
- (3) يظهر الكربون ميل كبير لتكوين سلاسل وتقل هذه الظاهرة بوضوح في الاتجاه الآتي:



ويعزى ذلك إلى ضعف الروابط بين ذرات العنصر في نفس الاتجاه مثل (C-C , Si-Si , Ge-Ge) وكذلك تقل الروابط التي تكونها هذه العناصر في نفس الاتجاه.



two unpaired electrons, thus can only form two covalent bonds



four unpaired electrons, thus can now form four covalent bonds, giving a tetrahedral structure

- (4) تكون هذه العناصر مركبات رباعية وذلك من أقصى حالات تأكسدها وعنصر الكربون في جميع مركباته رباعي التكافؤ وروابطه معظمها تساهمية (فيما عدا النادر منها) ويرجع ذلك إلى تهجين  $sp^3$ .

5) يظهر الزوج الخامل نشاطاً كبيراً في هذه المجموعة فهناك نقص في ثبات حالة التأكسد الرباعي وزيادة في ثبات حالة التأكسد الثنائي في هذه المجموعة بزيادة العدد الذري ولذلك نجد أن  $Ge^{2+}$  يعمل كعامل مختزل قوي بينما  $Ge^{4+}$  ثابت وكذلك  $Sn^{2+}$  يوجد كعامل مختزل قوى أما  $Pb^{2+}$  فهو ايون ثابتاً أكثر ثباتاً من  $Pb^{4+}$  الذى يتميز بأنه عامل مؤكسد. التكافؤات المنخفضة أكثر تأيناً وذلك لان نصف قطر  $M^{2+}$  أكبر من نصف قطر  $M^{4+}$  وتبعاً لذلك تزداد الصفة التساهمية (كلما صغر الأيون كلما زادت الصفة التساهمية حسب نظرية فاجان) ولذلك فالحالة الرباعية التكافؤ تعتبر تساهمية.

6) الكربون يختلف عن بقية عناصر هذه المجموعة لأن حجمه صغير وله كهروسالبية عالية ولا يحتوى على مدار d وله رقم تناسقى 4 وله القدرة على تكوين ثنائية وثلاثية ويكون سلسل.

### صور العنصر:

يوجد الكربون في صورتين بلورتين هما الماس والجرافيت وترتبط ذرات الكربون في الماي خلال تهجين  $sp^2$  مكونة أربعة روابط (في ثلاثة اتجاهات مختلفة) بأربعة ذرات كربون في مكعبات وبالتالي فإن التركيب عبارة عن تركيب ضخم الجزئى. وترجع الصلابة العالية للماس الى هذا التركيب حيث يحتاج الى تكسير العديد من الروابط، وكذلك ارتفاع درجة الانصهار التى ترجع الى قوة هذه الروابط وكذلك يمكن أن يفسر عدم توصيل الماس بالكهرباء الى أن جميع الالكترونات فى المدار الخارجى للذرات فى الماس زوجية كما يرجع البريق للماس الى الصلابة المرتفعة ومعامل الانكسار الكبير والشفافية العالية.

والصورة البلورية الاخرى للكربون هى الجرافيت وفيها ذرات الكربون مرتبة فى رقائق خلال تهجين  $sp^2$  وبالتالي فإن كل رقيقة مرتبطة بالآخرى خلال قوى فان درفال وتكون النتيجة جزئى كبير فى رقيقة وترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى ويبقى الكترونان يمثلان رنين مع باقى الروابط وترجع الكثافة المنخفضة للجرافيت (2.2) عن تلك للماس (3.5) الى كبر المسافة بين الذرات فى الجرافيت وبالتالي كبر الحجم ونقص الكثافة وكذلك يساعد ضعف الروابط بين الرقائق على انزلاقها على بعضها مما يظهر الملمس الدهنى للجرافيت ونتيجة لوجود زوج الكترونات طليقة فان الجرافيت يوصل التيار الكهربى. ومما يجدر الاشارة اليه ان الصورة الثابتة للكربون هى الجرافيت.

لكل من عنصرى السيليكون والجرمانيوم صورة بلورية واحدة تشبه الماس وبلورات السيليكون تشبه الماس تماماً ولكنها أقل صلابة منه نظراً لكبر حجم الذرة. والقصدير له صورتان بلوريتان هما  $\alpha$  و  $\beta$  وللقصدير  $\alpha$

التركيب البلورى للماس اما الرصاص فليس له سوى واحدة مما يعكس ضعف الرابطة Pd - Pd وميله للثنائية عن الرباعية.

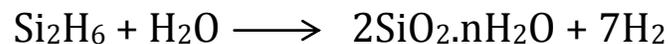
## 6.2. الخواص الكيميائية:

(1) الهيدريدات: تكون جميع العناصر هيدريدات تساهمية ولكن عدد هذه المركبات والسهولة التى تتكون بها تختلف من عنصر إلى آخر. الكربون مثلا يكون عدد كبير جدا من السلاسل والمركبات الحلقية مثل البارافينات والاوليفينات والاسيتيلينات إلى جانب المركبات الاروماتية وتكون المركبات فى مجموعها الكيمياء العضوية.

يكون السيليكون عدداً محدوداً من الهيدريدات المشبعة وتسمى السيلانات وتحضر بالطريقة الآتية: -

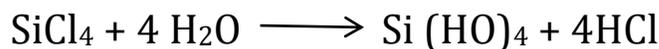


والسيلانات عوامل مختزلة قوية تتمياً بالمحاليل القلوية.

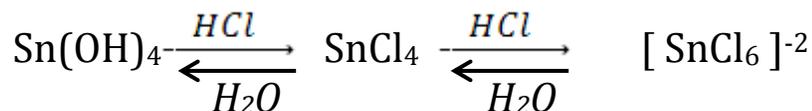


يوجد أختلاف فى الخواص بين الالكانات والسيلانات ويرجع هذا الاختلاف الى الفرق بين الكهروسالبية والكربون والسيليكون  $\text{Si}^{+\delta} - \text{H}^{-\delta}$  ،  $\text{C}^{-\delta} - \text{H}^{+\delta}$  ويكون الجرمانيوم عدد من الهيدريدات منها  $\text{GeH}_4$  ويسمى الجرمان وهو غاز وكذلك (ثنائى الجرمان) وهو سائل وكذلك يكون القصدير هيدريد رباعى وهو مركب غازى ولا يكون الهيدريد الثنائى.

(2) الهاليدات: تكون هذه العناصر هاليدات وغالباً ما يكون لها الصيغة  $\text{MX}_4$ ,  $\text{MX}_2$  ويتكون الهاليد الرباعى كهاليد مميز لجميع العناصر ولا يكون الكربون ولا السيليكون هاليد ثنائى وغالباً ما يكون الهاليد الرباعى تساهمى بينما غالباً ما يكون الهاليد الثنائى ايونى. يتمياً  $\text{SiCl}_4$  فى الماء معطياً حمض السلسيك بالمعادلة:



$\text{GeBr}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  لا تتمیان بسرعة و  $\text{PbCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  يتمیان فى المحاليل المخففة ولكن عملية التميؤ لا تكون كاملة.



هاليدات الكربون لا تنتمي لأن عنصر الكربون لا يحتوى على مدار  $d$  ولا يستطيع أن يكون مركب وسط (حالة انتقالية) ذات رقم تناسقى 5. ولكن هاليدات السيليكون تستطيع أن تنتمي لأن السيليكون لديه مدار  $d$  وبالتالي من الممكن أن ايون  $OH^-$  او الماء ( $H_2O$ ) يرتبط بالسيليكون كخطوة أولى الى حين يتم انتزاع الكلور. فى عملية التميؤ السابقة تعطى ذرة الاكسجين زوج من الالكترونات الى المدار الفارغ  $3d$  فى ذرة السيليكون ويكون المركب الوسط (الحالة الانتقالية) ذات تهجين  $sp^3d$ .

#### 4) المركبات الاكسجينية :-

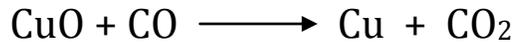
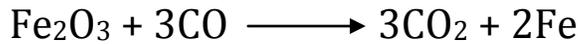
تختلف اكاسيد الكربون عن بقية اكاسيد المجموعة لأنها تحتوى على رابطة  $p - d$  (back bonding) أو الرابطة الرابعة بين ذرتى الكربون والاكسجين.

#### أولاً : أول أكسيد الكربون (CO) :-

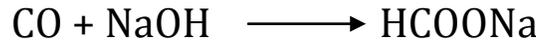
أول أكسيد الكربون غاز سام شحيح الذوبان فى الماء متعادل يتكون بحرق الكربون فى كمية محدودة من الهواء أو الاكسجين ويحترق الغاز فى الهواء معطياً ثانى أكسيد الكربون وكمية ملحوظة من الحرارة ولذلك يعتبر من مصادر الطاقة.



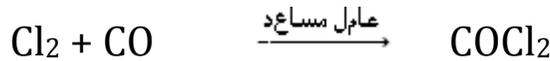
أول أكسيد الكربون عامل مختزل جيد يستطيع أختزال الكثير من الاكاسيد الى عناصر ذاتها.



كما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً فورمات الصوديوم.



ويتفاعل مع الكلور فى وجود عامل مساعد مكوناً كربونيل الكلور (الفوسجين)



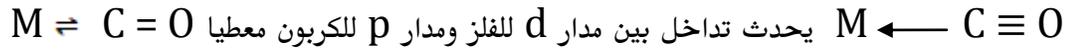
ويتميز CO بقدرته على منح زوج من الالكترونات لتكوين رابطة تناسقية مع الكثير من العناصر الانتقالية. ويمكن تفسير ذلك بتوضيح التركيب الالكترونى لجزئ CO حسب نظرية المدارات الجزيئية (MO) وحيث أن العدد الذرى للكربون 6 والاكسجين 8 فيكون لدينا  $14e$  يتم توزيعها كالتالى:

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \pi 2p_y^2, \pi 2p_z^2$$

رتبة الرابطة = (عدد الالكترونات في المدارات الرابطة - عدد الالكترونات في المدارات المضادة للربط)/2

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{10 - 4}{2} = 3 \quad \text{(رابطة ثلاثية: واحدة سيجما } \sigma \text{ واثنان منها باي } \pi)$$

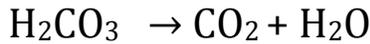
أول أكسيد الكربون  $C \equiv O$  والرابطة فلز - كربون تمثل بالاتي: -



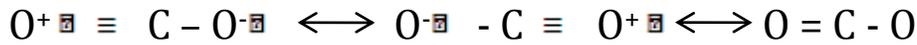
وهو ما يسمى بالرابطة الراجعة (back bonding) ويرمز لها  $P\pi - d\pi$  (الرابطة الراجعة بين مدار  $d$  الممتلئ بالالكترونات ومدار  $p$  الفارغ لذرة الكربون)

ثانياً : ثاني أكسيد الكربون  $CO_2$  :-

يحضر ثاني أكسيد الكربون بتأثير الأحماض المخففة على الكربونات او بحرق الكربون في وفرة من الهواء ويعتبر ثاني أكسيد الكربون اندريد حمض الكربونيك  $H_2CO_3$  وله خواص حمضية.



يتميز  $CO_2$  بالتركيب الاتي:



ويكون عنصر السيليكون اكسيدان هما  $SiO_2, SiO$  وتسمى السيليكا وتتفاعل مع  $HF$  ويستخدم هذا في الكشف عن السيليكات.



وتتفاعل كذلك السيليكا مع هيدروكسيد الصوديوم مكونه سيليكات.



تحضر السيليكاجل بتسخين حمض السيليك  $Si(OH)_4$  فيفقد اغلب ماؤه ويتميز الناتج بسطح كبير وقدرته كبيره على امتزاز الغازات وبخار الماء كما يستخدم كعامل مساعد في بعض التفاعلات الكيميائية.

وتستخدم السيليكا في صناعة المكونات الضوئية مثل العدسات والمنشور لانها منفذة للضوء المرئي وفوق البنفسجية.

أما بقية الاكاسيد لعناصر هذه المجموعة  $GeO_2, SnO_2, PbO_2$  لها خاصية حمضية قليلة وتذوب في القلويات مكونة جرمينات، وستنات، وبلميات ،  $[Pb(OH)_6]^{-2}, [Ge(OH)_4]$

$[Sn(OH)_6]^{-2}$  والجرمينات لها نفس شكل السيليكات. اما الاكاسيد الاحادية لكل من الجرمانيوم والتصدير فلها صفات حمضية واخرى قاعدية والصفة الاخيرة تزداد بزيادة الوزن الذرى ويمكن توضيح هذه العلاقة بان اكسيد الجرمانيوم له صفة حمضية بينما اكسيد التصدير واكسيد الرصاص فلهما خواص مترددة وتزداد ثبات حالة التأكسد الثنائية كلما اتجهنا الى اسفل المجموعة (اي أن  $Pb^{2+}$  اكثر ثباتاً واستقراراً عن بقية عناصر المجموعة في حالة التأكسد الثانية .

## السيليكات: Silicates

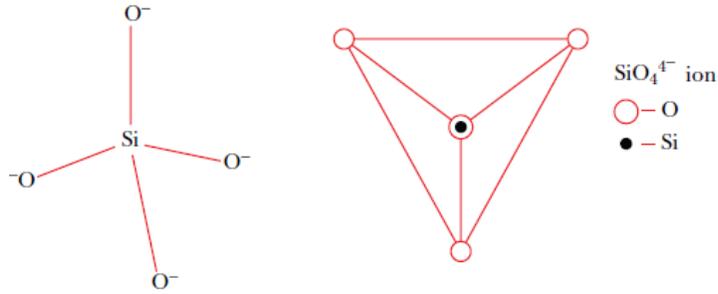
تحضر السيليكات بالطرق الاتية:



سيليكات الصوديوم هي السيليكات الوحيدة التي تذوب بالرغم من قوة الرابطة بين Si-O ونوع التهجين في السيليكات  $(SiO_4)^{-4}$  هو  $sp^3$ . تكتسب اربعة الكترونات من اربعة ذرات اكسجين

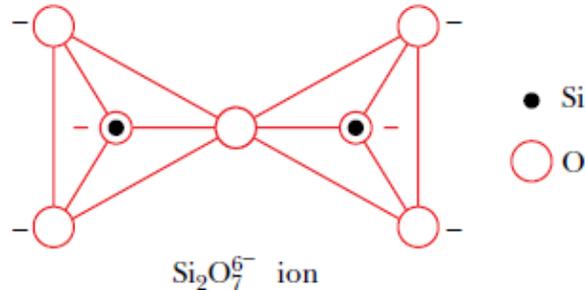
تقسيم السيليكات:-

### (1) الارثوسيليكات $(SiO_4)^{-4}$ (Orthosilicates)



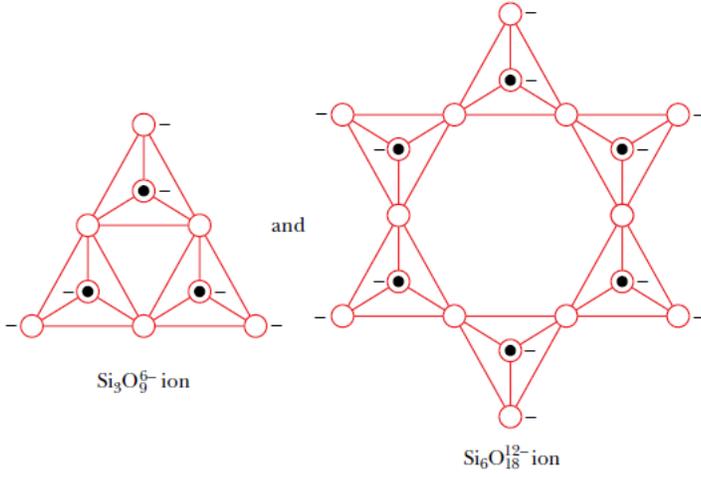
### (2) البيروسيليكات: $(Si_2O_7)^{-6}$ (Pyrosilicates)

وفيهما يرتبط وحدتين من  $(SiO_4)^{-4}$  من خلال ذرة الاكسجين.



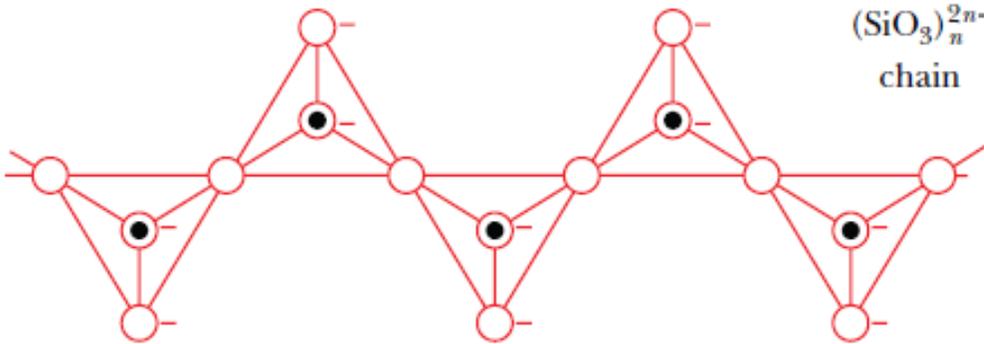
(3) السيليكا الحلقية : (Cyclic silicates  $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$ )

وفيها يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين



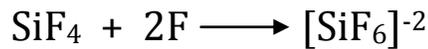
(4) السيليكا المكونة سلسلة (Chain silicates  $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$ )

وفيها يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين لكنها تكون سلسلة وليست حلقة كما في (3).

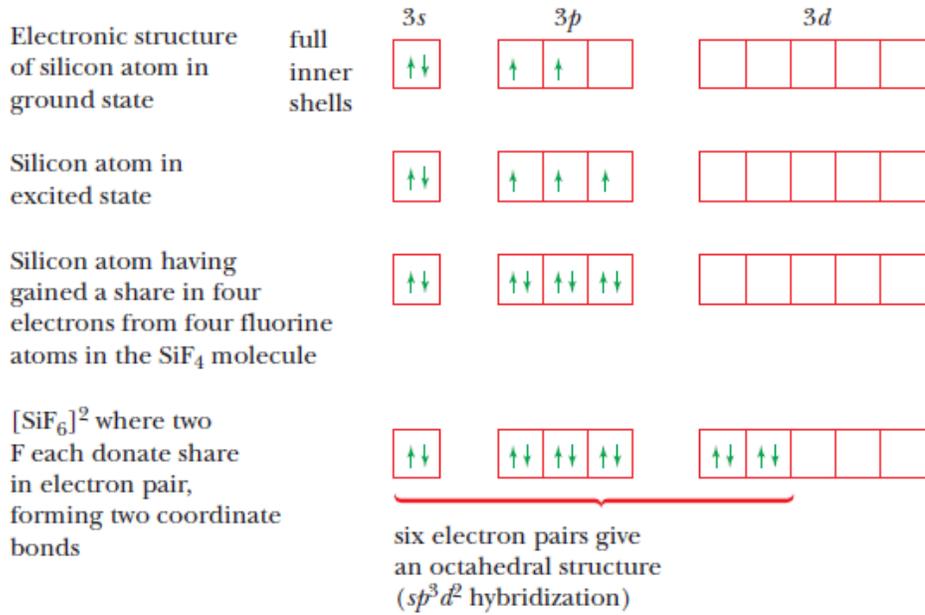


تكوين المتراكبات :-

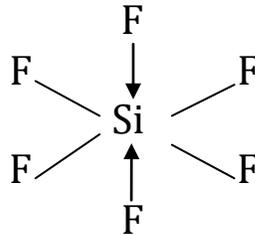
من المعلوم ان قدرة العنصر على تكوين متراكبات تعتمد على ان يكون شحنة صغيرة ويحتوى على مدارات فارغة ولا يستطيع الكربون ان يكون متراكباتاً وبقية عناصر المجموعة تستطيع ان تكون متراكبات لاحتوائها على مدار  $d$  وزيادة رقم التناسق من 4 إلى 6 مثل السيليكون.



ويتضح تكوين هذا المترابك من خلال عملية التهجين التالية : -



نوع التهجين هو sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> ويكون لهذا النوع من التهجين الشكل الثماني اوجه :

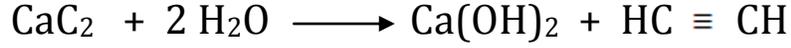


## (5) الكربيدات : -

الكربيدات هي مركبات الكربون مع عناصر اخرى اقل منه في السالبية الكهربية ولا تتضمن هذه المركبات تلك التي تحتوى على ذرات X , P , S , O , N وتنقسم الكربيدات الى ثلاثة أقسام رئيسية هي : -

### (أ) الكربيدات الايونية او شبيهة الاملاح : -

وهذه الكربيدات هي التي تتكون من اتحاد الكربون بعناصر المجموعة الاولى والثانية والثالثة وهي جميعها تحتوى على ايون الكربيد (-C=C-) وتتفاعل هذه الكربيدات مع الماء ويتصاعد الاستيلين ولذلك سميت استيلينات.



(ب) الكربيدات السننه :-

غالبا ما تكون هذه الكربيدات بواسطة العناصر الانتقالية وخاصة عناصر الكروم والمنجنيز والحديد و تتميز بصلاية ودرجة انصهار مرتفعتين ويشغل الكربون فى هذه المسافات البينية للبلورة الفلزية دون ان يشوه اليبلوره ولذلك يجب ان يكون نصف قطر الذرة لهذا العنصر لا يقل عن 1.3 Å وتتحلل هذه الكربيدات بالماء او الاحماض وينتج خليط من الهيدروكربونات والهيدروجين.

(ت) الكربيدات التساهمية :-

يعتبر كربيد السيليكون وكربيد البورون من اهم الكربيدات فى هذا النوع حيث تتميز كربيد السيليكون بصلاية عالية جدا - خمول كيميائى - عدم القدرة على الانصهار ويسمى الكربورانديوم. ويتميز كربيد البورون بصلاية اعلى من تلك التى للسيليكون ويستعمل اساسا كمادة واقية من النشاط الاشعاعى.

## 7. المجموعة الخامسة VA Group

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
النيتروجين	N	7	[He]2S <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	1,2,3,4,5
الفوسفور	P	15	[Ne] 3S <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3,(4),5
الزرنيخ	AS	33	[Ar]3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	3,5
الانتيمون	Sb	51	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	3,5
البزموت	Bi	83	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6S <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	3,(5)

### الخواص العامة :

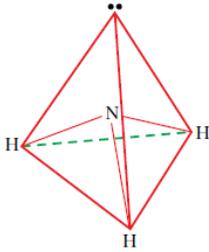
- (1) تحتوى ذرات هذه العناصر على خمسة الكترونات فى مدارها الخارجى وعند دخول هذه العناصر فى التفاعلات الكيميائية فانه نادراً ما تعطى هذه العناصر خمس الكترونات ( فيما عدا بعض مركبات الزرنيخ والانتيمون والبزموت ) وايضا ليس من السهل عليها ان تكتسب ثلاثة الكترونات ليصبح تركيبها مماثل لاقرب غاز خامل وبالتالي فانها تسلك سلوك اخر اذ يزداد ميل زوج الكترونات S الى الخمول بزيادة العدد الذرى . ففي حالة التأكسد الثلاثي تشترك الكترونات p فقط فى التفاعلات. يتميز النيتروجين بمدى كبير لحالات التأكسد بداية من 1+ فى N<sub>2</sub>O الى 5+ فى حمض النيتريك HNO<sub>3</sub> , N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .
- (2) تزداد الصفة الفلزية لهذه العناصر كلما زاد الحجم الذرى وتقل فى نفس الاتجاه الصفة اللافلزية . النيتروجين لا فلز وكذلك الفوسفور ، وعنصرى الزرنيخ والانتيمون من اشباه الفلزات وعنصر البزموت فلز . وتتميز الاكاسيد العادية لكا من النيتروجين والفوسفور بانها ذات حمضية قوية بينما As , Sb مترددة واكاسيد Bi قاعدية .
- (3) تقل السالبية الكهربائية فى الاتجاه الى البزموت وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروموجبة فى نفس الاتجاه .

(4) يختلف النيتروجين عن باقى عناصر المجموعة فهو غاز جزئيه ثنائى الذرة وترتبط ذرتى النيتروجين فى الجزئى برابطة ثلاثية (  $N \equiv N$  ) وهى فى هذه الحالة رابطة شديدة الثبات . وهاليدات النيتروجين غير ثابتة ولا يكون النيتروجين مترابكات نظراً لأن المدار السابق للاخير لا يحتوى على اكثر من 8 الكترونات ولذلك لا يقبل زوج الالكترونات بينما باقى العناصر تحتوى على مدار فرعى d غير مشغول وبالتالي ففى استطاعتها تكوين مترابكات . كما يكون النيتروجين العديد من الاكاسيد مثل  $N_2O$  ,  $NO$  ,  $N_2O_4$  وليس لهذه الاكاسيد نظير فى العناصر الاخرى .

المركبات الهامة لهذه العناصر : -

(1) الهيدريدات: تكون جميع عناصر هذه المجموعة هيدريدات متطايرة لها الرمز  $MH_3$  وتقل سهولة التكوين والميل لاستعمال زوج الالكترونات لتكوين روابط تناسيقية وسهولة احلال ذرات الهيدروجين بمجموعات اخرى وذلك من  $NH_3$  .  $BiH_3$  ونظراً لأن صفة الكهروسالبية لهذه العناصر تقل بزيادة الوزن الذرى. كذلك نجد ان  $NH_3$  قاعدة جيدة،  $PH_3$  قاعدة ضعيفة وبالتالي فاننا نتوقع ان المركب  $ASH_3$  ليس له خواص قاعدية وخواص حمضية يصعب الكشف عنها .

جزئى النشار جزئى قطبي يحتوى على زوج من الالكترونات يعرف بالزوج المنفرد او الحر بحيث يمكن ان يتصل بايونات بعض الفلزات وخصوصا فلزات العناصر الانتقالية برابطة تساهمية ايونية ( تناسيقية ) ويكون نوع التهجين فى  $NH_3$  هو  $sp^3$  ويكون الشكل الفراغى رباعى الاوجه مع وجود زوج من الالكترونات الحرة من النيتروجين

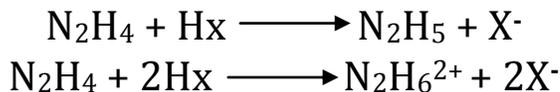


وهذا الشكل الرباعى الاوجه مشوها نتيجة لوجود زوج الالكترونات الحر الذى يتنافر مع الكترونات الروابط وتقل الزاوية من  $109^\circ$  الى  $106^\circ$  فى حالة جزئى النشار . وكلما قلت سالبية العنصر مثل  $PH_3$  ,  $ASH_3$  ,  $SbH_3$  , كلما زاد التشويه وتصل الزاوية فى الشكل الرباعى المشوه الى  $91^\circ$  فى حالة  $SbH_3$  يكون النيتروجين هيدريدات عديدة نلخصها فيما يلى : -

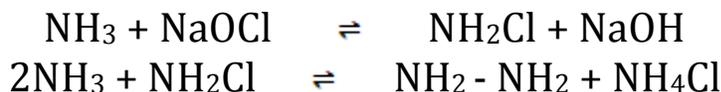
الاسم	الرمز	حالات التأكسد
الامونيا	$NH_3$	-3

-2	$N_2H_4$	هيدرازين
-1	$NH_2OH$	هيدروكسيل امين

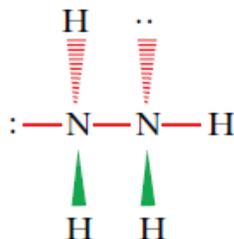
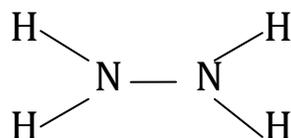
يستخدم الهيدرازين حاليا كوقود للصواريخ وهو مركب قلوى يكون نوعين من الاملاح كالآتى :-



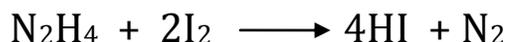
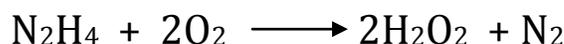
ويحضر الهيدرازين باكسدة الامونيا بهيبو كلوريت الصوديوم فى المحلول المائى



ويشبه الهيدرازين فى تركيبه فوق اكسيد الهيدروجين (  $H_2O_2$  )



والهيدرازين عامل مختزل قوى فى المحاليل القلوية.



يكون الهيدروجين ايضا حمض الهيدرازيك  $HN_3$  وهو مركب متبخر فى الحالة النقية ولكنه ثابت فى المحاليل المائية وهو حمض ضعيف واملاحه تسمى ازيدات ويمكن تحضير ازيد الصوديوم بالتفاعل بين اكسيد النيتروز (  $N_2O$  ) ف ظروف لا مائية.



اما الهيدروكسيل امين فهو قاعدة اضعف من الامونيا ويستعمل اساسا كعامل مختزل قوى.



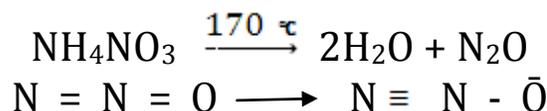
## (2) المركبات الاكسجينية ( الاكسيد )

يكون النيتروجين اكايد عديدة القليل منها بالاكسجين متعادل والزيادة منها بالاكسجين حمضى ويبين الجدول الاتى الاكاسيد المختلفة للنيتروجين .

الصيغة	رقم التأكسد	الاسم
N <sub>2</sub> O	1	اكسيد النيتروز
NO	2	اكسيد النيتريك
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	سيس اكسيد النيتروجين
NO <sub>2</sub>	4	ثانى اكسيد النيتروجين
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	خامس اكسيد النيتروجين
(N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) NO <sub>3</sub>	6	ثالث اكسيد النيتروجين ( ثنائى النيتروجين سداسى الاكسيد )

### اكسيد النيتروز : N<sub>2</sub>O

مركب ثابت حامل نسبياً يسمى الغاز الضاحك وكثره استنشاقه تسبب التخدير ويحضر بتسخين نترات الامونيوم حتى 170 ° درجة مئوية وهذا الاكسيد متعادل .

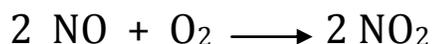


### 2) اكسيد النيتريك : NO

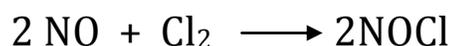
اكسيد النيتريك غاز ليس له لون وترجع اهميته التجارية فى تحضر حمض النيتريك ويحضر فى المعمل بتأثير حمض النيتريك المخفف على النحاس .



ويتأكسد بسهولة مكوناً ثانى اكسيد النيتروجين NO<sub>2</sub> ذو اللون البنى .

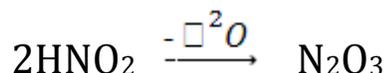


كما يكون الغاز مركبات النتروزيل بالتفاعل المباشر مع بعض المواد مثل الكلور

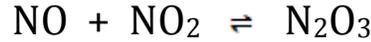


### 3) سيس أوكسيد النيتروجين : N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

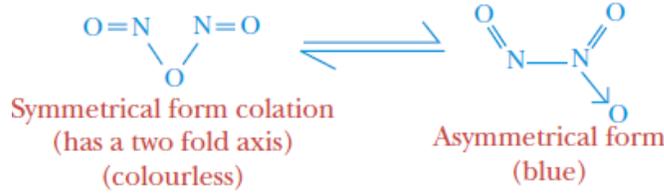
هذا الاكسيد حمضى ويعتبر اندريد لحمض النيتروز HNO<sub>2</sub>



ويمكن تحضيره بتكثيف NO<sub>2</sub> , NO سوياً عند - 20° درجة مئوية .

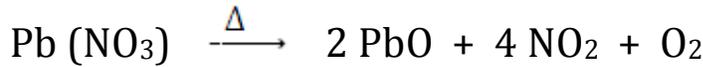


ويمكن تمثيل التركيب البنائي له كالتالي : -

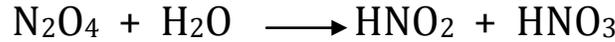


#### (4) ثانى اكسيد النيتروجين NO<sub>2</sub> , N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

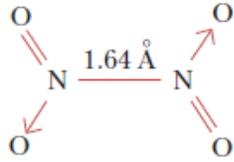
هو غاز سام محمر يتحول بسهولة الى سائل ثم الى مادة صلبة لا لون لها ويحضر بتسخين نترات الفلزات الثقيلة مثل الرصاص .



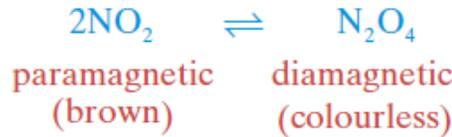
ويعتبر ثانى اكسيد النيتروجين عامل مؤكسد قوى يذوب فى الماء مكوناً حمض النيتروز والنيتريك



ويمكن تمثيل التركيب الثنائى له بالتالى : -

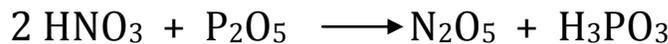


NO<sub>2</sub> يتحول الى N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> لان طاقة الرنين ( Resonance energy ) غير كافية لمنع تحوله جزيئياً ( N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ) ويعتبر NO<sub>2</sub> له خواص بارامغناطيسية اما N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فله خواص ديامغناطيسية .

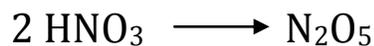


#### (5) الاكسيد ثنائى النيتروجين خماسى الاكسجين (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

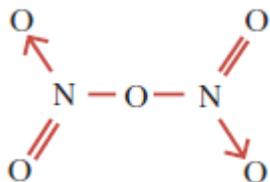
يحضر هذا الاكسيد بواسطة خماسى اكسيد الفوسفور ( P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) عن طريق انتزاع الماء من حمض النيتريك



وهذا الاكسيد يعتبر اندريد لحمض النيتريك .



وتفكك  $\text{N}_2\text{O}_5$  الى ثانى الأوكسيد والاكسجين

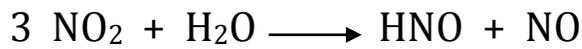


ويمكن تمثيل التركيب الثنائى له بالتالى : -

ودلت التجارب على أنه مركب ايونى يحتوى على ايونات  $\text{NO}_2^+$  ,  $\text{NO}_3^-$  ولذلك يسمى الاكسيد بنيترونيوم نترات .

## (6) حمض النيتريك ( $\text{HNO}_3$ ) :

يحضر بتفاعل  $\text{NO}_2$  مع  $\text{H}_2\text{O}$



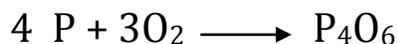
ويتميز ايون  $\text{NO}_3^-$  فى وجود ايون  $\text{H}^+$  بانه عامل مؤكسد قوى حيث يوجد فى اعلى حالات التأكسد (+5) ونوع التهجين فى ايون  $\text{NO}_3^-$  هو  $sp^2$  مثل حمض النيتريك وكذلك فى ايون  $\text{NO}_2^-$  ايضا  $sp^2$ .

## أكاسيد الفوسفور :

يكون الفوسفور ثلاثة انواع من الاكاسيد هى (1)  $\text{P}_2\text{O}_3$  الذى يوجد متجمع على هيئة  $\text{P}_4\text{O}_6$  هو 3 .  
(2)  $\text{PO}_2$  ويوجد متجمع على هيئة  $(\text{PO}_2)_n$  ورقم التأكسد 4 . (3)  $\text{P}_2\text{O}_5$  يوجد متجمع على هيئة  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ورقم التاكسد فيه 5 .

## أولا : ثالث أكسيد الفوسفور $\text{P}_4\text{O}_6$

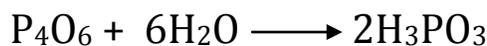
يحضر هذا الاكسيد بامرار الاكسجين تحت ضغط منخفض على فوسفور ابيض



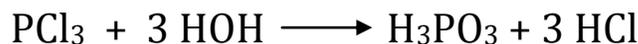
ويتفكك ثالث الاكسيد بالحرارة ويعطى خامس الاكسيد والفوسفور



$\text{P}_2\text{O}_3$  يذوب في الماء البارد مكونا حمض الفوسفور  $\text{H}_3\text{PO}_3$

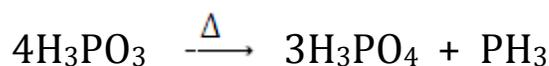


كما يمكن تحضيره ايضا بالتحلل المائي لثالث كلوريد الفوسفور ( تحضير حمض الفوسفوروز )

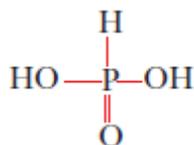


### حمض الفوسفوروز : $\text{H}_3\text{PO}_3$

حمض الفوسفوروز يتحلل بالحرارة الى الفوسفين وحمض الفسفوريك .



يوضح الرسم الاتي التركيب البنائي للحمض .



ومنه يتضح أن جزئ  $\text{H}_3\text{PO}_3$  لا يحتوى سوى على مجموعتين  $\text{OH}$

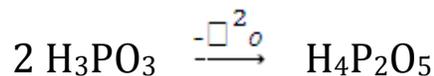
ويمكن استبدال الهيدروجين في مجموعتين  $\text{OH}$  لا قابل للاحلال وبالتالي لا يكون سوى ملحين هما

$\text{M}_2\text{HPO}_3, \text{MH}_2\text{PO}_3$  ويوضح هذا ان الحمض ثنائي القاعدية . والرابطة  $\text{P}-\text{H}$  توضح ان للحمض

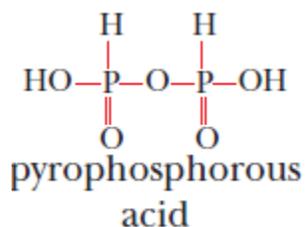
خاصية الاختزال .

### حمض البيروفوسفوروز : $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$

يحضر هذا الحمض بانتزاع جزئ ماء من جزئين من حمض الفوسفوروز .

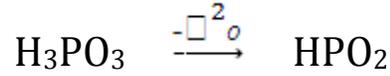


ويمكن تمثيل التركيب البنائي له بالتالي :

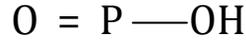


### حمض الميتا فوسفور : $\text{HPO}_3$

يحضر هذا الحمض بانتزاع جزئ ماء من حمض الفوسفورز .



ويمكن تمثيله بالشكل الاتي : -

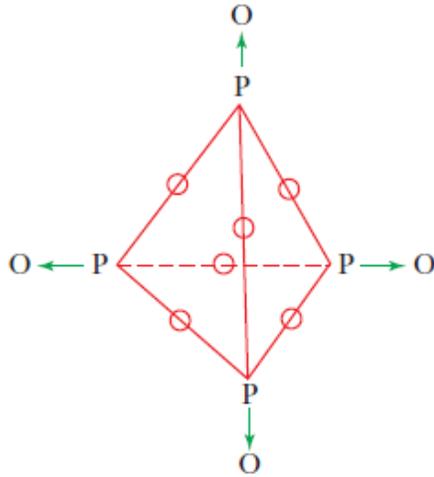


### خامس أكسيد الفوسفور : $\text{P}_4\text{O}_{10}$

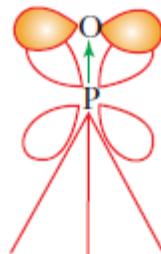
يوجد خامس اكسيد الفوسفور متجمع بالصيغة  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  ويحضر بحرق الفوسفور في كمية وافرة من الهواء .

ويمكن تمثيله بالشكل الاتي :

ونلاحظ في هذا التركيب ان كل جزئ ذرة فوسفور ( P ) تكون رابطة تناسقية بأعطاء زوج من الالكترونات الى ذرو الاكسجين



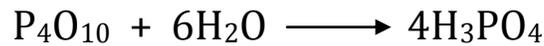
وبقياس طول الرابطة P - O يتضح ان هذه الرابطة التناسقية اقل من الرابطة الاحادية وتفسر هذه الظاهرة  $\text{p}\pi - \text{d}\pi$  ( الرابطة الراجعة) بسبب التداخل بين مدار p المليئ بالالكترونات في الاكسجين ومدار d الفارغ لذرة الفوسفور . وهذه الرابطة الراجعة تشبه الرابطة الموجودة في الكربونيلات .



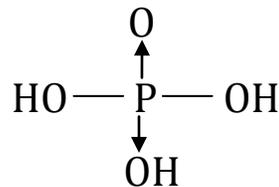
المدارات المتداخلة في الرابطة الراجعة ( $p\pi - d\pi$ )

### حمض الفوسفوريك : $H_3PO_3$

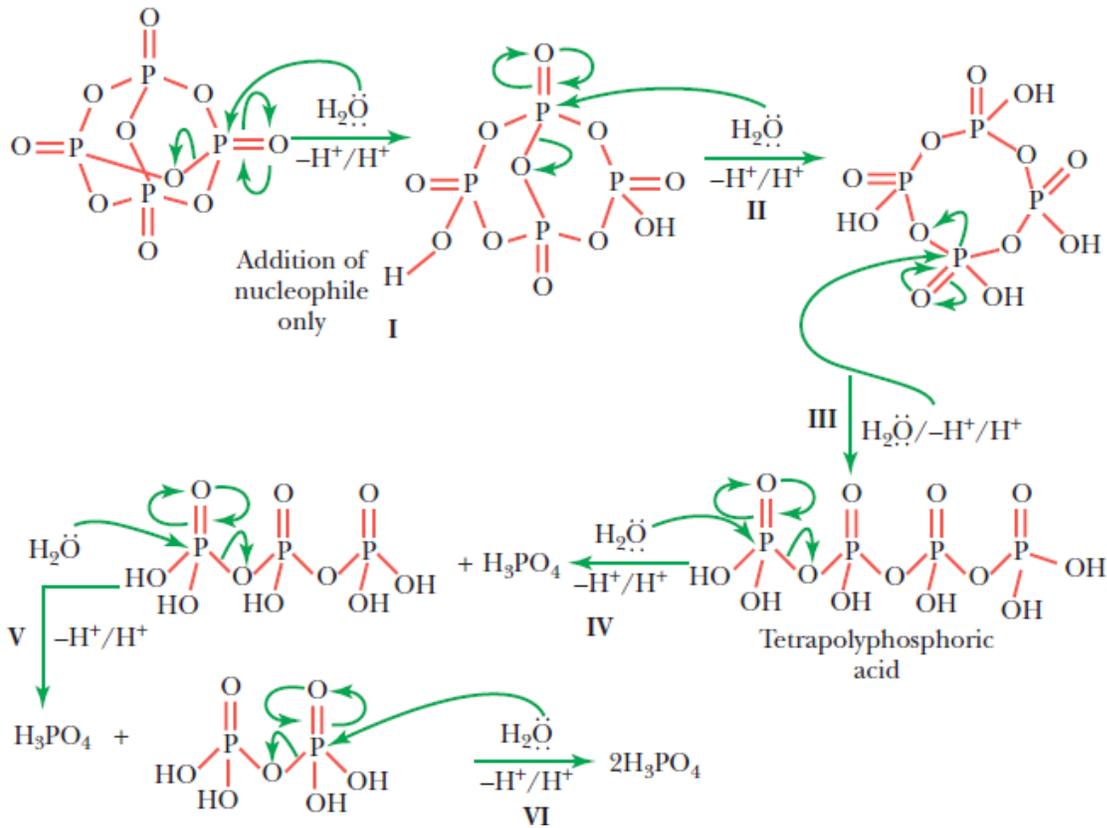
يحضر هذا الحمض باضافة كمية كبيرة من الماء الى خامس اكسيد الفوسفور



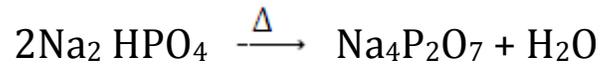
ويمكن تمثيل حمض الفوسفوريك بالصيغة الاتية : -



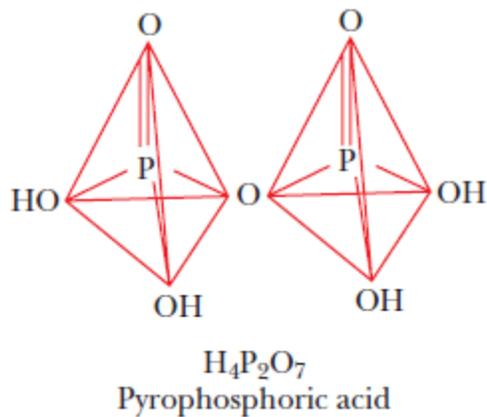
ونوضح تكوين الفوسفوريك من خامس اكسيد الفوسفور بالمعادلات الاتية :



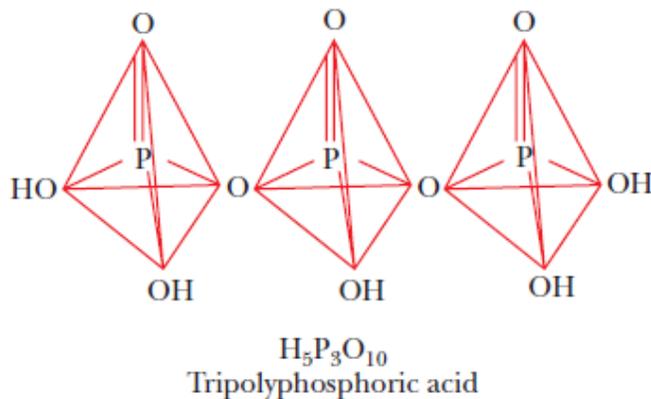
ونظراً لاحتواء جزئ حمض الفوسفوريك على ثلاثة ذرات هيدروجين مرتبطة بذرة فوسفور عن طريق ثلاثة ذرات اكسجين ولذا فان لهذا الحمض خواص حمضية ولذلك فحمض الفوسفوريك حمض ثلاثي القاعدية ويكون ثلاثة انواع من الاملاح مثل  $M_2HPO_4$  ,  $MH_2PO_4$  ,  $M_3PO_4$  وتقل ذوبانية الاملاح كلما زاد عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة . وبتسخين الفوسفات الثنائية تتحول الى بيروفوسفات كالاتى : -



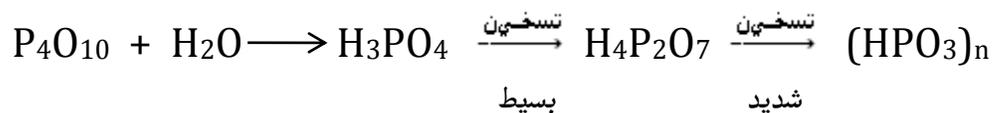
وحمض البيروفوسفوريك له التركيب الاتى : -



وحمض ثالث حمض الفوسفوريك المتعدد له التركيب البنائى الاتى : -



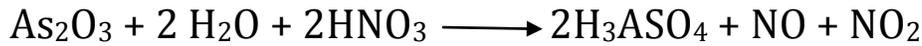
والتميؤ الكامل لخامس اكسيد الفوسفور يتحول الى الميتافوسفوريك ( حمض ) كالاتى : -



وحمض الميتافوسفوريك يوجد متجمع في ثلاثة أو أربعة جزيئات  $(\text{HPO}_3)_n$

أكاسيد الزرنيخ والانتيمون والبزموت :

يحترق الزرنيخ في الاكسجين مكوناً الاكسيد  $\text{As}_2\text{O}_3$  بأكسدة الاكسيد الثلاثي بحمض النيتريك المركز. ويحضر حمض الزرنيخيك  $\text{H}_2\text{AsO}_4$  بالطريقة الاتية : -

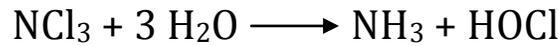


أكاسيد الانتيمون اقل حموضة من اكاسيد الزرنيخ فأكسيد الانتيمون الثلاثي  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  لا يذوب في الماء . ولكنه يذوب في القواعد مكونا انتيمونيت  $\text{NaSbO}_2$  .

تزداد الصفة الفلزية في البزموت عنها في العناصر السابقة لذا يعتبر ثالث اكسيد البزموت متردد بالرغم من انه يذوب بسهولة في الاحماض والقواعد المركز . ويدل ذلك على زيادة الصفة القاعدية .

(3) الهاليدات : -

يكون النيتروجين هاليدات التي تعتبر نواتج استبدال الهيدروجين في الامونيا وغالبية هذه المركبات متبخرة  $\text{NCl}_3$  يتحول الى امونيا بالتميؤ كالاتى : -

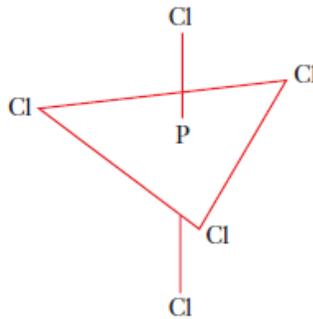
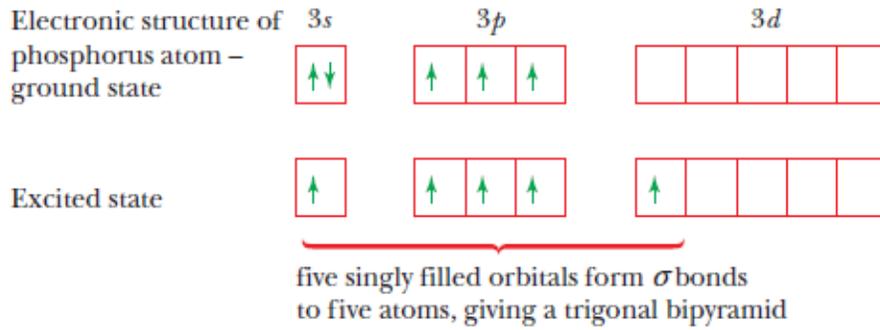


والنتروجين لا يستطيع ان يكون خماسى الهاليد نظراً لعدم وجود مدار d ويكون ثلاثى الهاليد فقط .

تتمياً هاليدات الفوسفور مكونة هاليد النيتروجين وحمض اللافلز ( سواء الثلاثية او الخماسية )



نوع التهجين في  $\text{PCl}_5$  هو  $\text{sp}^3\text{d}$  ويكون الشكل الفراعى له مثلث هرمى .



يذوب  $\text{SbCl}_3$  (كلوريد الزرنيخ) في حمض الهيدروكلوريك مكوناً  $[\text{SbCl}_4]^{-2}$  ,  $[\text{SbCl}_5]$  ,  $[\text{SbCl}_6]^{-2}$  . وعند تخفيف هذه المحاليل يحدث تحلل مائي ويطرسب كلوريد الانتيمون  $\text{SbCl}$  . ,  $[\text{SbCl}_7]$  .

## 8. المجموعة السادسة، VIA Group

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
الاكسجين	O	8	[He]2S <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2
الكبريت	S	16	[Ne] 3S <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	2,4,6
اسيليوم	Se	34	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	2,4,6
النيلازيوم	Te	52	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	2,4,6
البولونيوم	Po	84	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	2,4,6

### الخواص العامة :

- (1) الاكسجين والكبريت لا فلزان تبدأ الصفات الفلزية بعدها فى الظهور ابتداءً من العنصر السيلينيوم والتيليريوم وعنصر البولونيوم فلز حقيقى .
- (2) تقل السالبية الكهربية للعناصر فى الاتجاه الى التيليريوم وعموماً فهى أقل من تلك للهالوجينات وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروموجبة فى نفس الاتجاه .
- (3) تحتوى عناصر المجموعة على مدار خارجى يحتوى على ستة الكترونات . ونلاحظ ان تكافؤ الاكسجين لا يزيد عن (2) ويرجع ذلك الى ان الغلاف الثانى محدد بثمانية الكترونات ويلزم طاقة عالية لاثارة الالكترونات لغلاف اعلى ن اما العناصر الاخرى تحتوى على مدار d وبالتالي تستطيع تكوين روابط أربعة أو ستة وذلك عن طريق الالكترونات المقررة وتقل ثبات حالة التأكسد القصوى بزيادة العدد الذرى وتظهر حالات التاكسد ( +4 ) خواص مؤكسدة واخرى مختزلة ولكن فى حالة التأكسد +6 تكون المركبات عوامل مؤكسدة فقط .
- (4) تشبه عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيليريوم بعضها البعض فى تكوين وخواص الهيدريدات والاكاسيد والاحماض الاكسجينية فمثلا :

(أ) الهيدريدات: -

مكونة هيدريدات غازية فى خواصها لها رائحة غير مقبولة يقل ثباتها بزيادة الوزن الذرى كما تزداد الخواص الحمضية بزيادة العدد الذرى ويرجع ذلك لكبر حجم الذرة .

(ب) الاكاسيد: -

جميع العناصر لثلاثة تكون اكاسيد من النوع  $MO_2$  مثل  $SO_2$  ,  $SeO_2$  ,  $TeO_2$  ولها خواص حمضية وتزداد الصفة الحمضية وثبات الجزئ بزيادة الوزن الذرى .

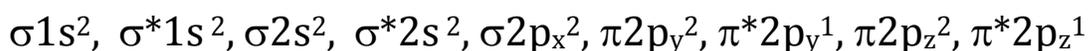
(ج) الاحماض الاكسجينية: -

تكون عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم احماض اكسجينية متشابهة وكذلك املاح فلزية متشابهة . (5) يزداد ميل العناصر لتكوين مترابطات ايونية بزيادة العدد الذرى .

(5) يقل ثبات المركبات المحتوية على حالات تأكسد قصوى وذلك بزيادة العدد الذرى .

الصيغة الالكترونية لجزئ الاكسجين: -

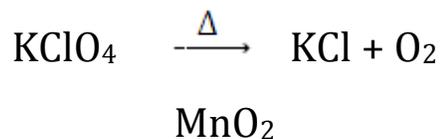
دلت الدراسات على ان جزئ الاكسجين يحتوى على رابطة مزدوجة وله خواص بارامغناطيسية مما يؤكد وجود الكترون منفرد على كل ذرة من الذرتين وتطبيق نظرية المدارات الجزيئية على جزئ الاكسجين ويتضح الاتى: -



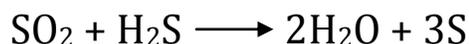
جزئى الاكسجين به 16 الكترون والمدارات الغير رابطة  $\pi^*2p_z$  و  $\pi^*2p_y$  كلا منها يحتوى على الكترون مفرد فى اتجاه مغزلى واحد ولهذا السبب يعتبر الاكسجين له خاصية بارا مغناطيسية وليست ديامغناطيسية.

### تحضير الاكسجين والكبريت:

يحضر الاكسجين بالتكسير الحرارى لكلورات البوتاسيوم او بالتحليل الكهربى للماء.

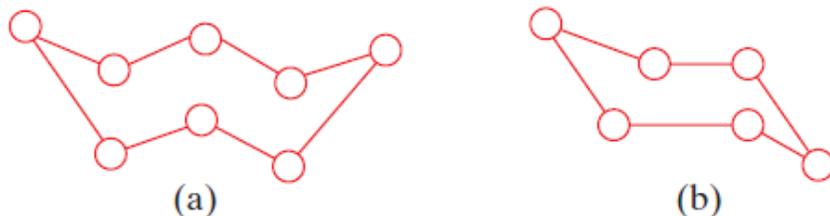


ويحضر الكبريت بالطريقة الاتيه:

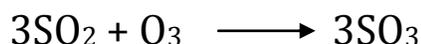


يشبه الكبريت الاكسجين فى احتواء غلافه الخارجى على ستة الكترونات تكافؤ وهو لافلز يلى الهالوجينات والاكسجين والنيتروجين فى السالبية الكهربائية. ويختلف عن الاكسجين فى انه اعلى رقم تناسق هو (6) وترجع اقصى حالة ثبات له الى التهجين  $sp^3$ .

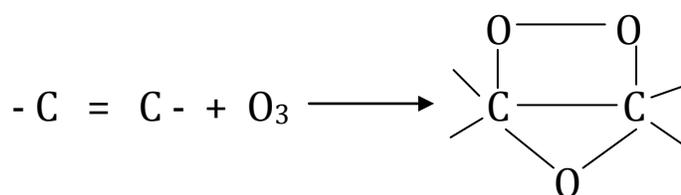
ويختلف الكبريت عن الاكسجين فى قدرته على تكوين سلاسل وحلقات يصل عدد ذرات الكبريت فيه الى (8) ويكون شكل الذرات فيها على هيئة زج - زج كالتالى:



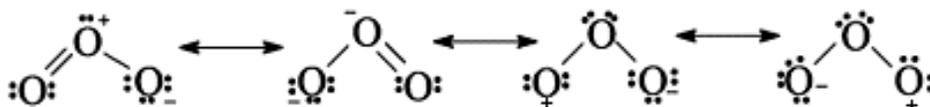
يوجد الاكسجين ايضا على هيئة جزئ الاوزون ( O<sub>3</sub> ) وهو غاز يشبه فى رائحته رائحة السمك وتبلغ كثافته مره ونصف كثافة الاكسجين ويذوب فى الماء ويتحلل ببطئ فى درجات الحرارة العادية مكونا الاكسجين O<sub>2</sub> وهو يتفاعل مع المواد الاخرى كعامل مؤكسد قوى كالاتى :-



ويتفاعل مع المواد العضوية الغير مشبعة ( الاوليفينات ) ويكون مركبات تسمى الاوزنيدات



ويعتقد انه تركيب جزئ الاوزون عبارة عن تهجين رينى يسود فيه التركيبين الاوليين .



المركبات الهامة لعناصر المجموعة :-

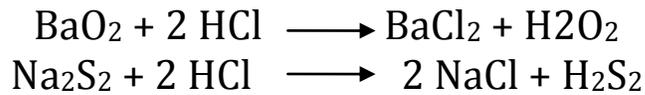
1) الهيدريدات :-

تكون جميع العناصر هيدريدات متطايرة H<sub>2</sub>O , H<sub>2</sub>S , H<sub>2</sub>Se , H<sub>2</sub>Te , H<sub>2</sub>PO وتتحضر الهيدريدات بتأثير الكبريتيدات والسيلينيدات والتيلوريدات .



تتميز الهيدريدات عدا ( H<sub>2</sub>O ) بانها سامة ولها رائحة غير مستحبة ويزداد تطايرها من H<sub>2</sub>O الى H<sub>2</sub>S ثم يقل التطاير بعد ذلك اما الماء فضعيف التطاير نظرا لوجود جزيئاته متجمعة برابطة هيدروجينية والهيدريدات احماض ضعيفة تزداد الصفة الحمضية فيها من H<sub>2</sub>O الى H<sub>2</sub>Te وكلما زادت حمضية الهيدروجين فى الهيدريد كلما زاد ثبات الاملاح المتكونة منها الاكاسيد والكبريتيدات والسيلينيدات والتيلوريدات .

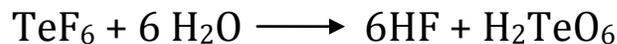
يكون الاكسجين الى جانب  $H_2O$  فوق اكسيد الهيدروجين (  $H_2O_2$  )  $H-O-H-O$  ويكون الكبريت الى جانب  $H_2S$  المركبات التالية  $H_2S_3, H_2S_4, (H-S-S-H)$  .  
 $(H-S-S-S-H)$  يشبه  $H_2O_2$  المركب  $H_2S_2$  فى التركيب ويحضران بطرق متشابهة وهى اضافة حمض الى فوق اكسيد او فوق كبريتيد .



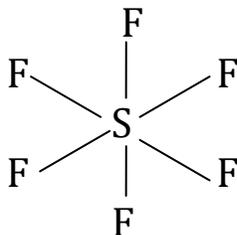
لم يعرف للان الهيدريدات العديدة للسيلينيوم و التيليريوم بالرغم من ان املاحها قد عرفت .

## (2) الهاليدات : -

يكون الفلور مركبات سداسيه مع  $S, Se, Te$  وذلك بالاتحاد المباشر والمركبات الناتجه جميعها غازات ويزداد نشاط هذه الفلوريدات فى الاتجاه الى التيليريوم عندما يتحد مع الفلور ليكون  $TeF_6$  يتمياً وذلك لكبر ذرة التيليريوم .



يكون نوع التهجين فى الهالوجينات السداسية  $sp^3d^2$  ويكون الشكل ثمانى الواجه كالآتى : -



عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيليريوم والبولونيوم تكون كلوريدات رباعية بالاتحاد المباشر بالكلور. رباعى كلوريد الكبريت (  $SCl_4$  ) مركب غير ثابت اما باقى المركبات فهى مركبات صلبه يكون التهجين فى الهاليدات الرباعية  $SP^3d$  حيث تحتوى هذه العناصر على اربعة الكترونات مفردة فى استطاعتها ان تكون اربعة روابط مع اربع ذرات كلور

يعتبر المركب  $SCl_2$  اكثر الهاليدات انتشاراً ويحضر بتشبع  $S_2Cl_2$  بغاز الكلور ويوضح التهجين التالى ذرة الكبريت فى حالتها العادية حيث يحتوى على الكترونان مفردين فى استطاعتها تكوين رابطتين مع ذرتان كلور ويكون نوع التهجين  $sp^3$  .

الهاليدات الاحادية  $\text{Se}_2\text{Br}_2$  ,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  ,  $\text{S}_2\text{F}_2$  تتكون باتحاد الكبريت والسيلينيوم مع الهالوجينات وليس لها ثبات كيميائى فهى تميل التميؤ والاكسدة والاختزال الذاتية .

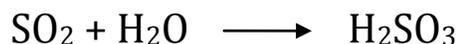


يشبه  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  فى تركيبه  $\text{H}_2\text{O}_2$

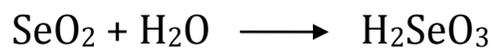
#### الاكاسيد : -

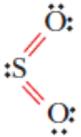
(أ) الاكاسيد الثنائية تحضر بحرق العنصر فى الهواء وتختلف فى خواصها فبينما نجد  $\text{SO}_2$  غاز نجد ان  $\text{SeO}_2$  مادة صلبة متطايرة ,  $\text{TeO}_2$  مادة صلبة غير متطايرة . ولدى  $\text{SeO}_2$  القدرة على تكوين سلاسل طويلة .

يذوب  $\text{SO}_2$  فى الماء ومحلوله حمضى ضعيف ويستخدم فى تحضير الكبريتيك وحمض الكبريتور .



وكذلك يذوب  $\text{SeO}_2$  فى الماء ليكون  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ولكن  $\text{TeO}_2$  لا يذوب فى الماء .

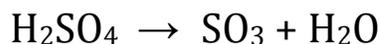


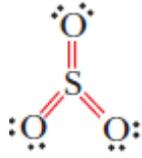
$\text{SO}_2$  له التركيب  والرابطة المزدوجة  $\text{S} = \text{O}$  هى رابطة راجعة  $\text{p}\pi - \text{d}\pi$  وتنتج من

تداخل مدار  $\text{p}$  لذرة الاكسجين مع مدار  $\text{d}$  الفارغ لذرة الكبريت

#### الاكاسيد الثلاثية : -

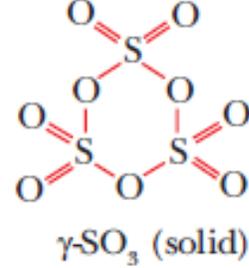
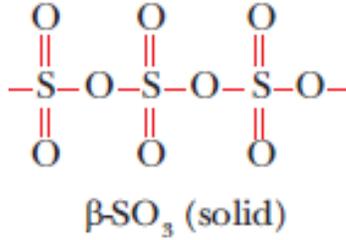
يعتبر  $\text{SO}_3$  من اهم الاكاسيد الثلاثية ويحضر بالتفاعل المباشر بين  $\text{O}_2$  ,  $\text{SO}_2$  وكذلك يعتبر خطوة هامة فى تحضير حمض الكبرتيك . ويعتبر  $\text{SO}_3$  اندريد حمض الكبرتيك .



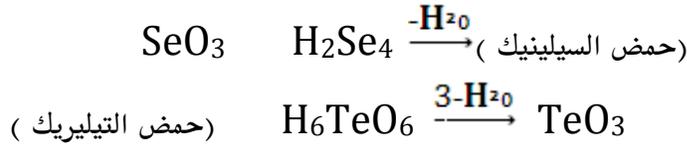


يمكن تمثيل الصيغة الالكترونية  $SO_3$  كالتالي :

عند درجة حرارة الغرفة يوجد  $SO_3$  على هيئة  $3(SO_3)$  :-



$TeO_3$  ,  $SeO_3$  يعتبران اندريدان للاحماض  $H_2SO_4$  ,  $H_6TeO_6$  على التوالي .



الاحماض الاكسجينية للكبريت :-

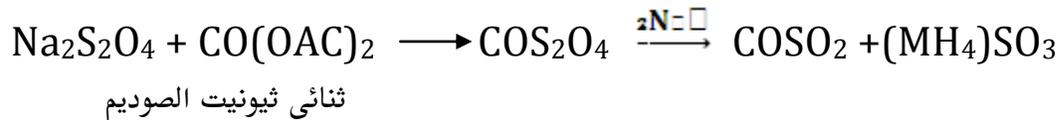
تتميز الاحماض الاكسجينية للكبريت بانها عديدة وهامة عن تلك التي للسلينيوم والتيليريوم والكثير منها لا يوجد في الحالة المنفردة ولكنه يوجد على هيئة ايونات واملاح .

ولسهولة دراسة هذه الاحماض فاننا يمكن ان نقسمها الى خمسة مجموعات :-

(1) مجموعة حمض السلفواكسيليك (  $H_2SO_2$  ) :

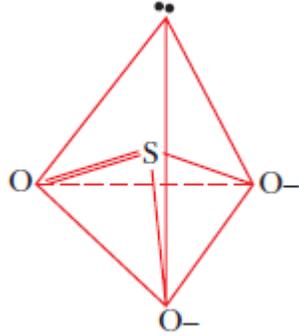
يعرف حمض السلفواكسيليك على هيئة املاح الزنك والكوبلت والتي يمكن تحضيرها كما يلي

:-

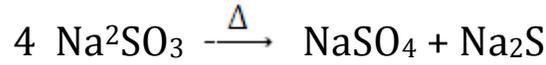


(2) مجموعة حمض الكبريتوز ( $H_2SO_3$ ):

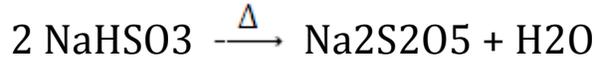
لهذا الحمض نوعان من الأملاح هما الكبريتيت الهيدروجيني ( $\text{HSO}_3^-$ ) والكبريتيت ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) ويوجد حمض الكبريتوز على هذه الصورة



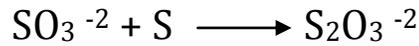
عند تسخين الكبريت تحدث عملية اكسدة اختزال ذاتية .



وبتسخين الكبريت الهيدروجيني يتكون الكبريتيت الذي يحتوى على الرابطة S - S .

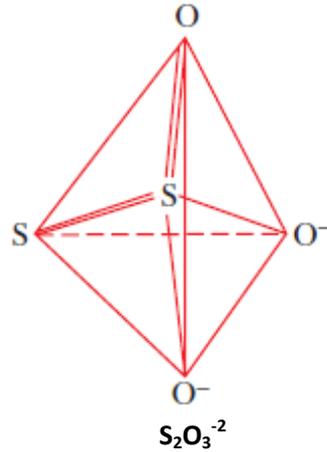
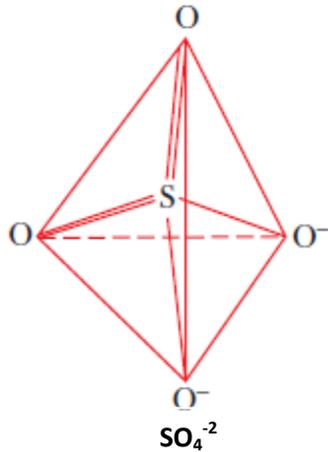
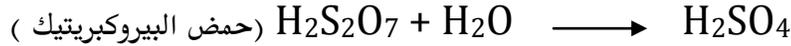
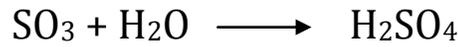


ويتفاعل الكبريت مع الكبريتيت يعطى الثيوكبريتات .



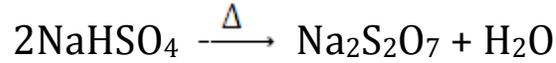
(3) مجموعة حمض الكبريتيك ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) :-

يحضر حمض الكبريتيك بالطريقة الاتية :-

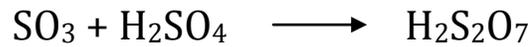


يشبه ايون  $SO_4^{2-}$  الكبريتات ايون الثيوكبريتات  $S_2O_3^{2-}$  وكذلك حمض الكبريتيك فى الشكل والتهجين وجميعهم  $SP^3$ .

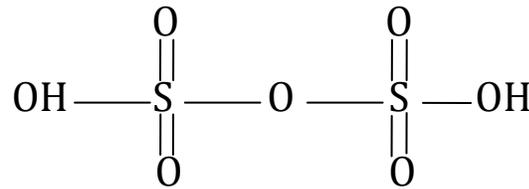
ويحضر البيروكبريتات بتسخين الكبريتات الهيدروجينية .



ويحضر حمض البيروكبيريتيك باذابة  $SO_3$  فى حمض الكبريتيك .

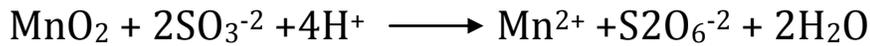


ويتميز حمض البيروكبيريتيك ( $H_2S_2O_7$ ) بالتركيب الاتى : -



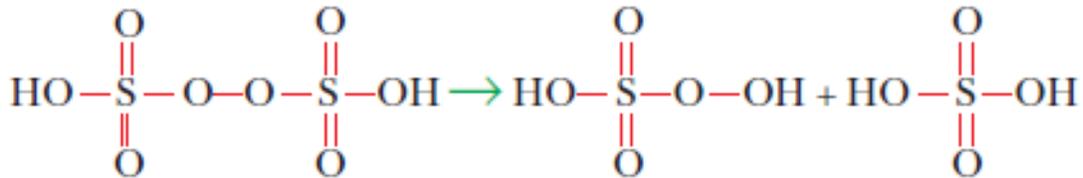
4) حمض الثيونيك والدايثيونيك : -

هو حمض ثنائى القاعدية وتحضر الدايثيونات بأكسدة حمض الكبريتوز بثنائى اكسيد المنجنيز



الدايثيونات ثابتة تجاه العوامل المؤكسدة ولكن تسخينها فى الوسط الحمضى تعطى حمض الكبريتوز

وحمض الكبريتيك كما يلى : -



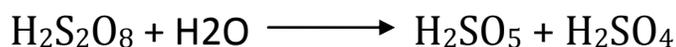
## 5) الاحماض الفوقية للكبريت : -

يوجد حمضان فوقيان للكبريت هما حمض احادى فوق الكبريت ( $H_2SO_5$ ) وحمض ثنائى فوق

الكبريتيك  $H_2S_2O_8$  ويحضر الاول بتفاعل  $H_2O_2$  مع حمض الكلوروسلفونيك او حمض الكبريتيك.



ويتحلل الحمض الثنائى مائيا مكوناً حمض احادى فوق الكبريتيك .



## الاحماض الاكسجينية للسيلينيوم والتيليريوم : -

يكون السيلينيوم حمضين هما حمض السيلينوز  $H_2SeO_3$  وحمض السيلينيك  $H_2SeO_4$

ويتكون الاول باذابة  $SeO_2$  فى الماء وله ايضا نوعين من الاملاح وبمعاملته فوق اكسيد

الهيدروجين يتأكسد الى حمض السيلينيك الذى يشبه حمض الكبريتيك فى خواصه فهو

حمض قوى ولو انه عامل مؤكسد معتدل .

لا يذوب  $TeO_2$  فى الماء لكنه يتفاعل مع القواعد القوية مكونا تيلوريت. ويختلف حمض التيليريوم

عن  $H_6TeO_6$  حمض الكبريتيك والسيلينيك ويوجد على هيئة  $Te(OH)_6$  فى الصورة الصلبة وهو

عامل مؤكسد ضعيف وحمض ثنائى القاعدية ضعيف كما يكون نوعان من الاملاح .

## 9. المجموعة السابعة VIIA Group

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية : -

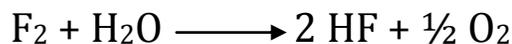
العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى	حالات التأكسد
الفلور	F	9	[He]2S <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	-1
الكلور	Cl	17	[Ne] 3S <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	-1,1,3 -7
البروم	Br	35	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	-1,1,3 -7
اليود	I	53	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	-1,1,3 ,5,7
الاستانين	At	85	[Xe] 3d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6S <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	-1,1,3 ,5,7

### الخواص العامة : -

- (1) تتميز جميع الهالوجينات باحتوائها على سبعة الكترونات فى غلافها الخارجى وهى اما تكتسب الكترون بتكوين رابطة ايونية X<sup>-</sup> او تكون رابطة تساهمية وذلك حتى تستكمل غلافها الخارجى الى ثمانية الكترونات.
- (2) الفلور دائما احدى التكافؤ اذ انه اعلى العناصر كهروسالبية ودائما له رقم التأكسد 1، وتتميز باقى العناصر بامكانية ان يكون لها ارقام التأكسد 1, 3, 5, 7 وتبدو ظاهرة التكافؤ الاعلى واضحة فى اكاسيد الهالوجينات وفى المركبات التى تكونها الهالوجينات فيما بينها . اما حالات التأكسد 4, 6 فتوجد فى الاكاسيد والاحماض الاكسجينية.
- (3) درجة الانصهار والغليان للعناصر تزداد تدريجيا بزيادة العدد الذرى وتكون جميع العناصر فى جزيئات ثنائية الذرة وطاقة الترابط لجزيئ الفلور ضعيفة جدا ويرجع ذلك للتنافر بين الالكترونات غير المشتركة فى الرابطة . اما فى الكلور والبروم واليود فان هناك اعتقاد بوجود روابط تشمل مدارات فرعية d مما يوضح الزيادة فى طاقة الربط لهذه العناصر وجهد التأين للهالوجينات عالى جدا مما يوضح قلة الميل لفقدان الالكترونات وتدل قيمة جهد التأين للفلور على مدى ارتباط الالكترون بالنواة وذلك لصغر حجم الذرة بينما هو لليود اصغر مما يرجع الى كبر حجم الذرة.

(4) جميع جزيئات الهالوجينات ملونة ويرجع ذلك لامتصاص الضوء المرئي الذى يؤدي بدوره الى اثاره الالكترونيات فى الغلاف الخارجى.

(5) جميع الهالوجينات لها عدد ذرى منخفض فى استطاعته ان يؤكسد ايونات الهاليد ذات الرقم الذرى الاعلى. يتضح النقص فى القوة المؤكسدة للهالوجينات بزيادة العدد الذرى فى تفاعلها مع الماء والفلور يستطيع ان يؤكسد الماء الى اكسجين كالتالى : -

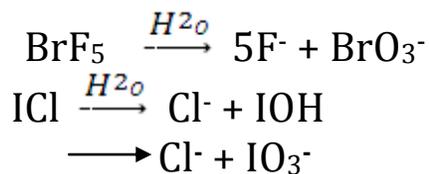


(6) نشاط العناصر: تتفاعل الهالوجينات مع الفلزات وايضا مع الكثير من اللافلزات ويقل النشاط الكيميائى لها بزيادة العدد الذرى. الفلور أكثر هذه العناصر نشاطاً وهو عامل مؤكسد قوى ويرجع ذلك الى صغر حجم ذرته والى ضعف الرابطة بين F-F وكذلك الى طاقة التأكسد الكبيرة والسلبية الكهربائية المرتفعة له.

### الخواص الكيميائية :

#### (1) مركبات الهالوجينات : - Interhalogen compounds

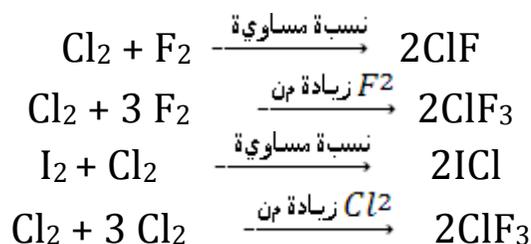
تتميز الهالوجينات بقدرتها على تكوين مركبات فيما بينها وهى مركبات فى غالبيتها متطايرة وغير ثابتة وهى اكثر نشاطاً من الهالوجينات ذاتها ويرجع ذلك الى ضعف الرابطة A-X فى المركبات الداخلية الهالوجينية عن X - X فى الهالوجين . وتفاعلاتها متشابهة تماما لتلك الهالوجينات . وتتمياً هذه المركبات مكونة هاليدات واوكسى هاليدات .



تنقسم هذه المركبات الى أربعة أنواع : -

( 4 ) <u>AX<sub>7</sub></u>		( 3 ) <u>AX<sub>5</sub></u>		( 2 ) <u>AX<sub>3</sub></u>		( 1 ) <u>AX</u> <u>ClF</u> <u>BrF</u> <u>BrCl</u>
		BrF <sub>3</sub>		ClF <sub>3</sub>		ICl
IF <sub>7</sub>		IF <sub>5</sub>		ICl <sub>3</sub>		IBr

وفي استطاعة هذه المركبات ان تتكون باتحاد مباشر أو بتأثير الهالوجين على مركب من مركبات الهالوجين الاخر ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل مثل التفاعلات الاتيه : -

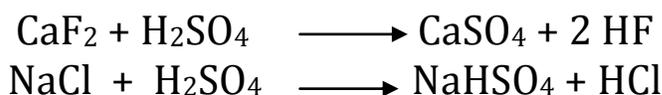


الروابط بين الهالوجينات في الجزئ تساهمية ويرجع ذلك إلى الصغر في الفرق في السالبية الكهربائية العناصر المختلفة للمركبات في المجموعة الاولى والثانية ( بالجدول السابق ) ترجع الى الفرق البسيط في السالبية الكهربائية ( AX , AX<sub>3</sub> ) اما التكافؤات الاعلى في ( AX<sub>5</sub> , AX<sub>7</sub> ) يكون الفرق كبير في السالبية الكهربائية بين الذرات وايضا تتفاعل الذرات ذات الحجم الكبير مثل البروم أو اليود مع ذرات حجمها صغير مثل الفلور حيث يصبح في الامكان التصاق اكثر من ذرة صغيرة حول الذرة الوسطى الكبيرة الحجم .

## (2) الهيدريدات : -

تتفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين مكونة هيدريدات HX ويقل التفاعل في الاتجاه الى اليود ويحضر

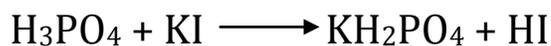
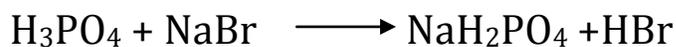
فلوريد الهيدروجين وكلوريد الهيدروجين بمعاملة املاحها بحمض كبريتيك المركز .



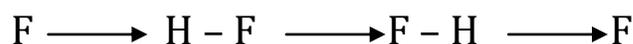
كما يحضر بروميد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين بنفس الطريقة السابقة حيث يتأكسدان بواسطة حمض الكبريتيك الى البروم واليود .



وكذلك يستخدم حمض الفوسفوريك  $\text{H}_3\text{PO}_4$  بدلا من حمض الكبريتيك .



جميع هيدريدات الهالوجينات غازات ماعدا  $\text{HF}$  سائل ويرجع الاختلاف في هذه الحالة الى الترابط الهيدروجيني بين جزيئات  $\text{HF}$  بواسطة الهيدروجين .



تتميز هذه الهيدريدات في الحالة الغازية بانها تساهمية ولكنها تتأين في المحاليل المائية ويعمل  $\text{HI}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  احماض قوية وتزداد قوة الحمضية في الاتجاه الى  $\text{HI}$  ورجع ذلم لزيادة درجة التأين في نفس الاتجاه كما تزداد درجة تفكك الهيدريدات الى عناصرها في الاتجاه  $\text{HI}$  (يوديد الهيدروجين) .  
قد يبدو غريباً ان حمض الهيدروفلوريد ( فلوريد الهيدروجين )  $\text{HF}$  اضعف هذه الاحماض بالرغم من ان الفلور اعلى العناصر كهروسالبية ولكن لو عرفنا ان قوة الحمض في المحاليل هي تعبير عن الميل للتأين كالاتي : -



✦ قوة الحمض ما هي الا عبارة عن مجموعة الطاقات السابقة المختلفة . ويختلف  $\text{HF}$  عن بقية  $\text{HX}$  في انه يحتوى على الرابطة  $\text{H-F}$  وانها اقوى من الروابط  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$  ولذلك تلزم طاقة اكبر في كسر هذه الروابط يقل تأين الحمض ويصبح  $\text{HF}$  ضعيف ويتضح ذلك من خلال قيمة حرارة التفكك فنجد انها بالنسبة الى  $\text{HF}$  تكون ضعف  $\text{HI}$  . ويرجع ايضا ضعف حمض  $\text{HF}$  الى ان حرارة انتزاع الماء تكون كبيرة بالنسبة له عن بقية العناصر ويرجع ذلك ايضا الى القيمة القليلة في القابلية الالكترونية لذرة الفلور .

### (3) المركبات الاكسجينية للهالوجينات : -

تكون الهالوجينات مركبات مع الاكسجين يختلف تكافؤ الهالوجين فيها من (1) الى (6) ويكون الهالوجين فيها موجب التكافؤ عدا الفلور الذي يكون سالب حيث انه اعلى كهروسالبية من الاكسجين ولذلك تسمى هذه المركبات فلوريدات الاكسجين وليست اكاسيد الفلور .

يبين الجدول الاتي المركبات الاكسجينية للهالوجينات : -

المركب	رقم التأكسد	المركب	رقم التأكسد
OF <sub>2</sub>	-1	Cl <sub>2</sub> O	1
O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-1	ClO	2
OF	-1	ClO <sub>2</sub>	4
Br <sub>2</sub> O	1	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6
BrO <sub>2</sub>	4	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7
BrO <sub>3</sub>	6	ClO <sub>4</sub>	8
Br <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7		

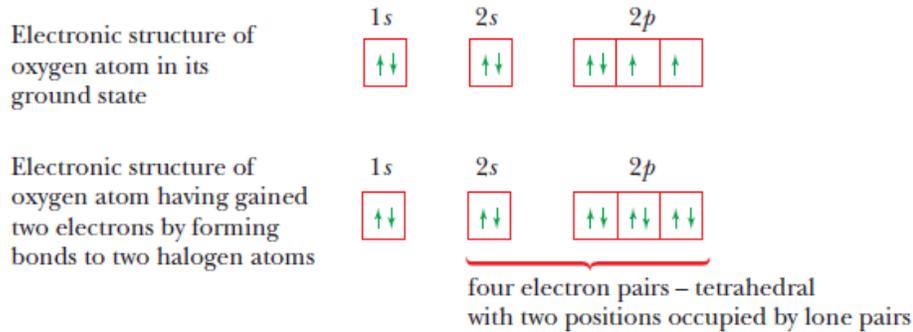
### (1) فلوريدات الاكسجين : -

يكون الفلور مع الاكسجين مركبين هامين هما ثنائي فلوريد الاكسجين ( OF<sub>2</sub> ) وثنائي فلوريد ثنائي الاكسجين ( O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ) .

OF<sub>2</sub> غاز ليس له لون ويستعمل كوقود للصواريخ ويتفاعل بضعف مع الفلزات ومع اللافلزات مثل S , P مكونا فلوريدات وأكاسيد . ويحضر بامرار غاز الفلور في محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم .



نوع التهجين sp<sup>3</sup> كالتالي : -



ويكون الشكل الفراغي ( OF<sub>2</sub> ) رباعي الواجه مع وجود مكانين مشغولين بزوجين من الالكترونات الحرة لذرة الاكسجين . وليس OF<sub>2</sub> اندريد لأي حمض .

يحضر المركب الثاني O<sub>2</sub>F<sub>2</sub> بامرار شرارة كهربية على خليط من O<sub>2</sub> , F<sub>2</sub> تحت ضغط منخفض

وهو مركب غير ثابت ويعتقد ان له التركيب FO – OF

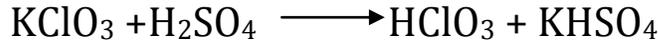
## (2) مركبات الكلور الاكسجينية :-

جميع أكاسيد الكلور متفجرة ، وأول أكسيد الكلور غاز غير مستقر ينحل بسهولة الى عنصرية مكوناً حمض الهيدروكلوروز ويحضر بتسخين اكسيد الزئبق حديد التحضير مع غاز الكلور

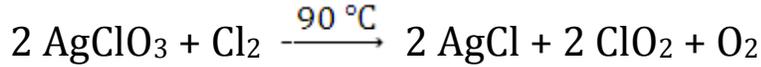


وله شكل رباعي الواجه وفق التهجين  $sp^3$

ثانى اكسيد الكلور (  $\text{ClO}_2$  ) غاز اصفر مخضر يتحلل بانفجار الى عنصرين ويحضر بتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع فلورات البوتاسيوم وينتج أولاً حمض الكلوريك الذى يتحول الى حمضين .



كما يحضر ايضا بتفاعل الكلور مع كلورات الفضة .



ويفصل  $\text{ClO}_2$  بالتكثيف وهو غاز له خواص بارا مغناطيسية لاحتوائه على الكترون مفرد ونوع التهجين لهذا الاكسيد هو  $sp^2$  ويتفاعل مع الماء والقلويات مكونا كلوريت وكلورات ولذلك فهو اندريد خليط لحمضين .



كلوريت                      كلورات

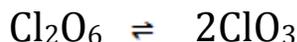
الاكسيد ثنائى الكلور سداسى الاكسجين (  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  ) :-

سائل احمر يمكن تحضيره من  $\text{Cl}_2\text{O}$  والاوزون هو عامل مؤكسد قوى ينفجر بسهولة ويتفاعل مع

القلويات مكونا كلورات وبيركلورات .

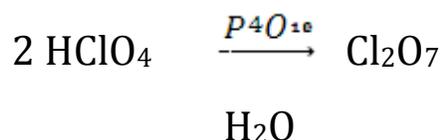


وهذا الاكسيد له خواص ديامغناطيسية لانه يحتوى على الكترولونات مفردة ويعتقد انه يوجد فى حالة اتزان مع  $\text{ClO}_3$  الذى يتميز بانه بارا مغناطيسي .



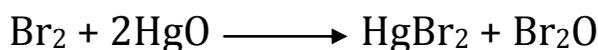
الاكسيد ثنائى الكلور سباعى الاكسجين (  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  ) :-

سائل ثابت نسبياً يحضر بانتزاع الماء من حمض البيروكلوريك بخامس اكسيد الفوسفور ويزوب فى الماء ببطئ مكوناً حمض البيروكلوريك :-

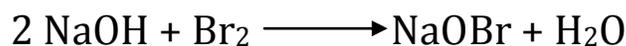


(1) المركبات الاكسجينية للبروم :-

أول اكسيد البروم (  $\text{Br}_2\text{O}$  ) سائل يحضر بامرار البروم على اكسيد زئبقيك المحضر حديثاً



$\text{Br}_2$  مركب غير ثابت فى وجود عامل مختزل ويتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً الهيبوبرومات



ويعتبر اندريد لحمض الهيبوبروميت  $\text{HOBr}$  ونوع التهجين هو  $\text{sp}^3$  كما هو فى  $\text{Cl}_2\text{O}$  .

ثانى اكسيد البروم (  $\text{BrO}_2$  ) مركب غير ثابت يتحلل بسهولة فى درجة الصفر ويحضر بامرار شرارة كهربية على خليط من البروم والاكسجين .

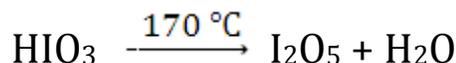
ثالث اكسيد البروم (  $\text{BrO}_3$  ) مركب صلب ابيض يحضر بتفاعل البروم مع الاوزون او بامرار شرارة

كهربية على خليط من الاكسجين والبروم وهو عامل مؤكسد يعطى محاليل حمضية مع الماء وغير ثابت حتى

70 درجة مئوية .

## (2) المركبات الاكسجينية لليود : -

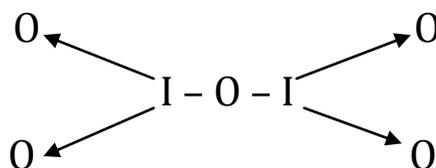
الاكسيد ثنائي اليود خماسى الاكسجين (  $I_2O_5$  ) مركب صلب وهو الاكسيد الحقيقى لليود ويحضر بانتزاع الماء من حمض اليوديك وذلك بتسخينه عند  $170^\circ C$  درجة مئوية .



ويتفكك بالتسخين الى عناصره وهو اندريد لحمض اليوديك ويستخدم فى تقدير اول اكسيد الكربون (  $CO$  ) حيث يؤكسد الى ثانى اكسيد الكربون (  $CO_2$  ) .

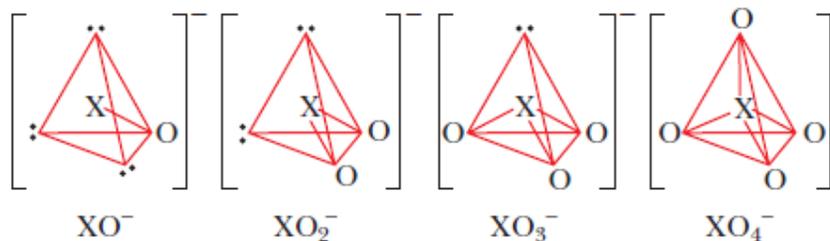


ويمكن تمثيل التركيب البنائى لجزئ  $I_2O_5$  بالصيغة التالية : -



## (3) الاحماض الاكسجينية للهالوجينات : -

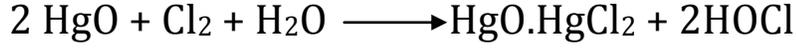
يكون كل من الكلور والبروم واليود أربع مجموعات من الاحماض الاكسجينية لها الصيغة (  $HXO_4$  ,  $HXO_3$  ,  $HXO_2$  ,  $HXO$  ) ويكون التكافؤ الهالوجين فيها على الترتيب 1 , 3 , 5 , 7 ونوع التهجين فيهم جميعا  $sp^3$  كالتالى : -



ثبات هذه الايونات يرجع الى ترابط  $p - d$  (الرابطه الراجعة) بين مدار  $2p$  للاكسجين الملى بالالكترونات ومدار  $d$  الفارغ من الالكترونات لذرة الهالوجين ( ولهذا السبب لا يكون الفلور الاحماض الاكسجينية لانه يحتوى على مدار  $d$  .

### (1) احماض الهيبوهالوز (HOX) : ( Hypohalous ) - :

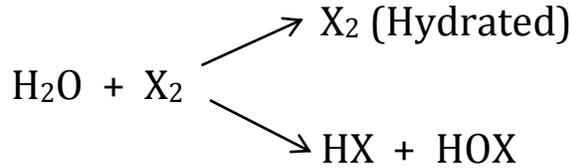
تشمل احماض HOI , HOBr ,HOCl وجميعها احماض ضعيفة توجد فقط في المحاليل المائية وتحضر جميعا من اكسيد الزئبقيك الحديث التحضير مع الهالوجين المناسب في الماء .



ويعتبر حمض الهيبوكلوروز اكثر هذه الاحماض ثباتا ويستخدم ملح الصوديوم في تبيض الاقمشة القطنية ويحضر ملح الهيبوكلوريت بامرار غاز الكلور في محلول قلوى .

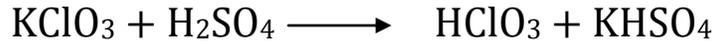


الهالوجينات ( Cl<sub>2</sub> , Br<sub>2</sub> , I<sub>2</sub> ) جميعها يذوب في الماء وتكون جزيئات X<sub>2</sub> المهدرجة بالاضافة الى ايونات X<sup>-</sup> , OX<sup>-</sup> .

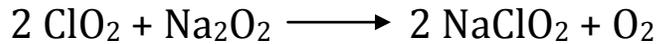


### (2) احماض الهالوز (HOX<sub>2</sub>) : ( Halous acids )

حمض الفلور هو الحمض الوحيد المعروف في هذه المجموعة ويوجد فقط في المحاليل وهو أقوى من حمض الهيبوكلوروز ويحضر بتفاعل حمض الكبريتيك مع كلورات البوتاسيوم .



واملاحه هي الكلوريت وتحضر من ثاني اكسيد الكلور وهي ثابتة حيث تتأكسد وتختزل ذاتياً الى كلورات وكلوريد .



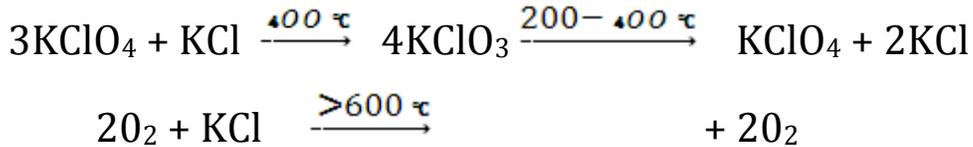
### (3) احماض الهاليك (HClO<sub>3</sub>) : ( Halic acids ) - :

يوجد كل من حمض الكلوريك  $\text{HClO}_3$  وحمض البروميك  $\text{HBrO}_3$  في المحاليل فقط ولكن حمض اليوديك  $\text{HIO}_3$  يوجد على هيئة مركب صلب وبالتالي فان ثبات هذه الاحماض يزداد بزيادة العدد الذرى ، وتتميز هذه الاحماض بانها عوامل مؤكسدة قوية .

تحضر الكلورات بتأثير الكلور على الهيدروكسيدات : -



تستخدم الكلورات كمادة مؤكسدة علاوة على استخدامها كمادة مطهرة وتتفكك الكلورات بالحرارة ولازال تفككها غير واضح فمثلا تتفكك بطريقتين مختلفتين معتمدة على درجة الحرارة

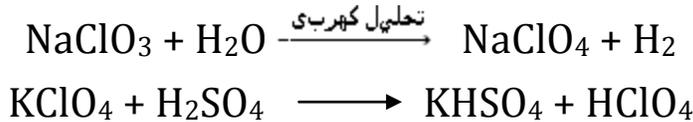


وقد يحدث ان تتأكسد وتختزل ( $\text{KClO}_3$ ) مكونة كلوريد وبيركلورات .



#### (4) احماض الهاليك الفوقية : ( $\text{HXO}_4$ )

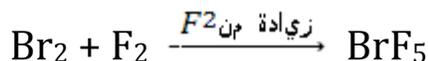
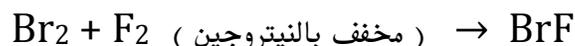
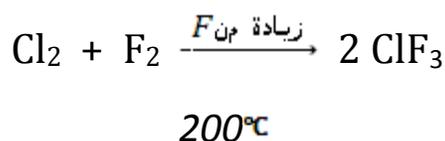
حمض البيركلوريك ( الكلوريك النثى ) من اقوى الاحماض المعروفة وهو عامل مؤكسد قوى ينفجر فى وجود المواد العضوية وتحضر بير كلورات الصوديوم من التحليل الكهربى للمحلول المائى لكلورات الصوديوم باستخدام اقطاب بلاتين .



وغالبية الكلورات الفوقية ( البيركلورات ) تذوب فى الماء ويميل بير كلورات المغنسيوم لاكتساب الماء ولذلك فهو عامل مخفف قوى يعرف باسم الانهيدرون ( Unhydron )

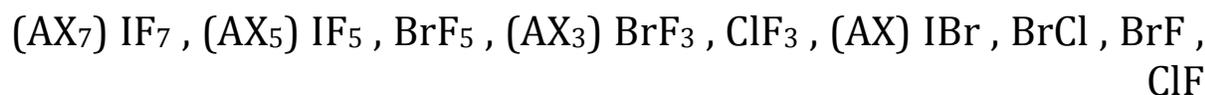
الهاليدات العديدة : ( Polyhalides ) او الهالوجينات المتداخلة ( Interhalogens ) :

تحضر هذه المركبات بالاتحاد المباشر بين الهالوجينات وبعضها البعض ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل.



ولا يوجد في المركبات الهالوجينية المتداخلة اكثر من نوعين مختلفين من الهالوجينات والروابط فيها تكون تساهمية نتيجة للفرق البسيط في السالبية الكهربائية .

تعتبر الهالوجينات المتداخلة أكثر نشاطاً من الهالوجينات نفسها ماعدا الفلور لان الرابطة A - X تكون اضعف من الرابطة X - X (نفس الهالوجين) ويوجد امثلة عديدة للهالوجينات المتداخلة مثل : -



كما توجد ايضا الهالوجينات العديدة ( Polyhalides ) وابسط ثنائى لهذا النوع هو  $[\text{I}_3]^-$ .

## 10. المجموعة الثامنة Group VIIIA (الغازات الخاملة)

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية : -

العنصر	الرمز	العدد الذرى	التوزيع الالكترونى
الهيليوم	He	2	1S <sup>2</sup>
النيون	Ne	10	1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup> 2P <sup>6</sup>
الارجون	Ar	18	[Ne]3S <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
الكريبتون	Kr	36	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4S <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
الزينون	Xe	54	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5S <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
الراون	Rn	86	[Xe]4p <sup>10</sup> 5d <sup>10</sup> 6S <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>

### خواص الغازات الخاملة :

1- تتميز هذه المجموعة من العناصر بانها جميعها غازات جزيئاتها احادية الذرة غير قطبية وينتج عن ذلك ضعف قوى الجذب بين ذراتها وبالتالي الانخفاض الكبير فى درجات الانصهار والغليان .

2- جميع الغازات ماعد الهيليوم لها ثمان الكترونات فى مدارها الخارجى والهيليوم له الكترونان فقط فى المدار ( 1s<sup>2</sup> ). بمعنى انها تتميز بمدار الكترونى خارجى كامل او مشبع وبالتالي ليس لهذه الغازات استعداد لكسب او فقد اى الكترون وبالتالي فان هذه العناصر لا تبدى اى نشاط كيميائى تحت الظروف العادية . فى الماضى ظهرت تقارير علمية عن وجود مركبات للغازات النادرة ومهما يكن فان غالبية هذه التقارير لم تستطع ان تثبت وجودها وذلك فيما عدا انها تكون هيدريدات فى درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالى وذلك فيما عدا غازى الهيليوم والنيون وربما يرجع ذلك لصغر حجم ذراتها . وبعد ذلك ظهرت تقارير علمية اخرى توضح وتؤكد ان لبعض هذه العناصر القدرة على تكوين مركبات مثل عنصر الزينون والذى يتحد مع الهيدروجين لنحصل على الزينون مرة اخرى .

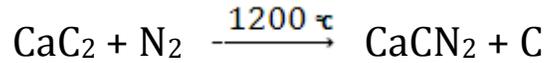


ويمكن القول بأن النشاط الكيميائي لهذه المجموعة يتبع النظام التالي



### فصل الغازات الخاملة :

تفصل الغازات الخاملة من الهواء الجوى بعدة طرق منها طريقة التقطير التجزيئى وتعتمد هذه الطريقة على اسالة الهواء الجوى ثم فصل مكوناته من بعضها البعض بطريقة التقطير التجزيئى وتبعاً لدرجات غليان مكونات الهواء فإنه عند التقطير ينفصل أولاً غازى الهيليوم والنيون مع اثار من النيتروجين الذى يتخلص منه تفاعل كربيد الكالسيوم .



ثم يفصل الهيليوم من النيون بتبريد الخليط فى الهيدروجين السائل  $250^\circ\text{C}$  درجة مئوية ، حيث يتجمد النيون ( درجة الانصهار  $246^\circ\text{C}$  ) ويظل الهيليوم غاز وغالباً ما يحتوى على النيون التجارى على 2 % هيليوم .

بعد فصل الهيليوم والنيون والنيتروجين يبدأ الارجون فى الانفصال ويكون مخلوط ببعض الاكسجين وتكرر عملية التقطير لتنقية الارجون ثم يتخلص من آثار الاكسجين المتبقية بمعاملته بالماغنسيوم الساخن . ونتخلص من النيتروجين بتفاعله مع كربيد الماغنسيوم . ويفصل بعد ذلك كل من غازى الكربتون والزينون باستمرار التقطير التجزيئى وذلك للفارق الكبير بين درجات غليانهما .



# الكيمياء التحليلية

استاذ المقرر: د/ حنان صلاح الدين



## بيانات الكتاب

الكلية : التربية

الفرقة :

الثانية

التخصص : فيزياء و

كيمياء

عدد الصفحات :

٥١



## المحتوى

٤	اسس التحليل الحجمي
٨	حسابات التحليل الحجمي
١٠	طرق التحليل الحجمي
١١	الاوزان المكافئة
١٦	تفاعلات التعادل
٢٨	تطبيقات على معايرات التعادل
٣٣	معايرات الترسيب
٣٨	معايرات الاكسدة و الاختزال
٥١	المراجع



## الكيمياء التحليلية

**الكيمياء التحليلية** : فرع يختص بتحليل العينات لمعرفة مكوناتها ( مواد او عناصر) ومعرفة تراكيز أو نسبة هذه المكونات

**التحليل الوصفي** : معرفة ما هي مكونات العينة .

**التحليل الكمي** : معرفة كم من المكون موجود في العينة وينقسم التحليل الكمي الى ثلاث انواع وهي :

التحليل الحجمي - التحليل الوزني - التحليل الالي .

### " اساس التحليل الحجمي "

**التحليل الحجمي** : هو أحد الطرق المستخدمة في التحليل الكمي وفيه تقدر كمية المادة بقياس حجم محلولها الذي يكافئ حجما معينا من محلول قياسي standard solution ( يحتوي على عدد معين من الجرامات المكافئة للمادة القياسية في لتر من محلولها) .

فمثلا يمكن تعيين كمية حامض الهيدروكلوريك في محلوله بمعايرة حجم معين من محلول الحمض بمحلول قياس ( 0.1N ) مثلا لكاربونات الصوديوم ويتم التفاعل وفقا للمعادلة التالية :



**المحلول القياسي** : هو محلول متجانس وتركيزه معلوم ويحتوي على عدد معين من مكافئات المادة في اللتر وهو يضاف عادة من السحاحة إلى محلول العينة حتى تصير الكمية المضافة مكافئة تماما لكمية المادة المراد تقديرها و التي يمكن حسابها بمعرفة حجم المحلول القياسي المتفاعل مع حجم معين من محلول العينة .



## شروط المادة القياسية الأولية :

- [١] مواد صلبة ذات درجات نقاوة عالية
  - [٢] أن تكون معلومة التركيب تماماً وذات درجة نقاوة عالية .
  - [٣] تتفاعل كميّاً - بصورة تامة - مع المادة مجهولة التركيز طبقاً لمعادلة التفاعل المتزنة ولا ينتج من تفاعلها أي تفاعلات جانبية قد تؤثر علي التفاعل الأصلي .
  - [٤] أن تكون ثابتة أي أنها  
(أ) لا تمتص بخار الماء أو ثاني أكسيد الكربون من الجو كما هو الحال مع [NaOH]  
(ب) لا تتكسر بالتجفيف عن 105°C كما هو الحال مع  $[FeCl_3 \cdot xH_2O]$   
(ج) لا يحدث لها تكسير تلقائي عند الحفظ كما هو الحال مع  $[KMnO_4]$   
[٥] يفضل أن تكون ذات وزن جزئي ووزن مكافئ عال كلما أمكن حتي يمكن أخذ أوزان كبيرة فيها دون خطأ ملموس في عملية الوزن .
  - [٦] سهولة الحصول علي هذه المادة وبسعر معقول .
- المعايرة: عبارة عن إضافة المحلول القياسي إلى محلول اخر مجهول القوة لمعرفة الحجم التي تتفاعل مع بعضها تفاعلاً تاماً.

## أنواع المعايرات حسب طريقة إجراؤها : (مباشرة ، غير مباشرة ، خلفية)

### [١] المعايرة المباشرة :

وفيها يتم معايرة حجم معين من محلول المادة مجهولة التركيز مع المحلول القياسي حتى يتغير لون الدليل عند الـ e.p. ويتم تسجيل حجم المحلول القياسي بدقة . مثل تفاعل الـ HCl مع محلول قياسي أولي من  $Na_2CO_3$  وفي وجود ph.ph كدليل

( عدد المكافئات الجرامية من المادة مجهولة التركيز ) = ( عدد المكافئات الجرامية من المادة القياسية )

$$\therefore (mg)_A = (N \times V_{ml})_B \quad (N \times V_{ml})_B = mg / (eq. wt.)_A \times (eq. wt.)_A$$

النسبة المئوية = [وزن المادة المجهولة (جم) من المعادلة السابقة ÷ وزن العينة الأصلي] × ١٠٠



## [٢] المعايرة غير المباشرة :

وفيها يضاف كاشف معين إلى المادة مجهولة التركيز لتعطي مركب وسطي ثابت يتم معايرته مع مادة قياسية . مثل تفاعل  $K_2Cr_2O_7$  مع كمية وافرة من  $KI$  لتعطي  $I_2$  الذي يتم معايرته مع محلول قياسي من  $Na_2S_2O_3$

$$(No. of mg eq. wt.)_A = (No. of mg eq. wt.)_B = (No. of mg eq. wt.)_C$$

$$(mg/eq.wt)_A = (N \times V_{ml})_C$$

## [٣] المعايرة الخفية :

وفيها تضاف كمية زائدة معلومة من المحلول القياسي إلى محلول العينة مجهولة التركيز ثم تقدر الكمية الزائدة من المحلول القياسي الأول وذلك بمعايرته خلفياً بواسطة محلول قياسي آخر . مثل تقدير البروميد بطريقة فولهارد حيث تضاف كمية زائدة معلومة من محلول قياسي لـ  $AgNO_3$  لتتفاعل مع محلول الـ  $Br^-$  مجهول التركيز لتعطي راسب من  $AgBr$  وتبقي كمية زائدة ( غير متفاعلة) من  $AgNO_3$  يتم معايرتها خلفياً بواسطة محلول قياسي من  $KSCN$  في وجود دليل شب الحديدك  $[Fe(NH_4)(SO_4)_2]$  .

$$(No. of mg eq. wt.)_{Br^-} = (No. of mg eq. wt.)_{AgNO_3} - (No. of mg eq. wt.)_{KSCN}$$

$$(mg/eq.wt.)_{Br^-} = (N \times V_{ml})_{AgNO_3} - (N \times V_{ml})_{KSCN}$$

$$(mg/eq.wt.) \text{ للمادة المجهولة} = (N \times V_{ml})_{المحلول القياسي الاول} - (N \times V_{ml})_{المحلول القياسي الثاني}$$

**نقطة التكافؤ :** تتفاعل المواد مع بعضها البعض بنسبة أوزانها المكافئة و نقطة التكافؤ هي النقطة التي يكون عندها قد أضيف الحجم اللازم من محلول ليتفاعل مع آخر تفاعلاً تاماً ويمكن تحديدها باستخدام كاشف مناسب يتغير لونه عندها بوضوح وسهولة في المحلول المعايير و تعتبر المعايرة مثالية إذا حدث هذا التغير عند نقطة التكافؤ تماماً ولكن في العادة يحدث هذا التغير قبل أو بعد نقطة التكافؤ وفي الحالة الأولى يكون الخطأ سالباً وفي الثانية موجباً ويلزم عندئذ عمل تجربة مقارنة لمعرفة الخطأ الذي يجب طرحه أو إضافته إلى الحجم المضاف .

وفي بعض الحالات لا يوجد لها كاشف مناسب وعندئذ تستخدم طريقة المعايرة بقياس التوصيل الكهربائي أو بقياس الجهد وعند نقطة التكافؤ يحدث تغير ظاهر في معامل التوصيل أو الجهد الكهربائي .

**المحلول العياري (N) :** هو ذلك المحلول الذي يحتوي على الوزن المكافئ الجرامي للمذاب في لتر من المذيب .



**المحلول المولاري ( M ) :** هو ذلك المحلول الذي يحتوي على الوزن الجزيئي الجرامي او (عدد المولات ) للمذاب في لتر من المذيب.

### بعض الطرق المستخدمة في التعبير عن تركيز المحاليل :

هناك عدد من الطرق المستخدمة في التعبير عن تركيز المحاليل فمثلا أن يكون التعبير عن التركيز بوزن المذاب في وزن او حجم معين من المذيب وحيث أننا بصدد دراسة التحليل الحجمي فإن التعبير الاخير هو الشائع الاستعمال وسنذكر فيما يلي بعض هذه الطرق :

- ١- النسبة المئوية الحجمية : و تقدر بعدد الجرامات من المذاب في ١٠٠ مل من المحلول .
- ٢- الجرام في اللتر : وتقدر بعدد الجرامات من المذاب في لتر واحد من المحلول.
- ٣- درجة التركيز الجزيئية وهي عبارة عن عدد الجرامات الجزيئية من المذاب في لتر من المحلول

**مثال :**

$$\text{الوزن الجزيئي لكلوريد الصوديوم} = 23 + 35,5 = 58,5$$

فإذا احتوى اللتر من المحلول على ٥٨,٥ جم من كلوريد الصوديوم فيكون تركيزه الجزيئي (1M) اما اذا احتوى اللتر على ٥,٨٥ جم من كلوريد الصوديوم فيكون التركيز عشر جزيئي (0.1M) .

٤- درجة التركيز المكافئة : وهي عبارة عن عدد الجرامات المكافئة من المذاب في اللتر من المحلول .

**مثال :**

اذا احتوى اللتر على ٥٨,٥ جم من المذاب وكان الوزن المكافئ ٥٨,٥ من هذا المحلول بمحلول عياري (1N) اما اذا احتوى اللتر على ٥,٨٥ جم من المذاب فإن المحلول يكون عشر عياري (0.1N) .

**... تغير التركيز بالتخفيف :**

كثيرا ما تحضر محاليل ذات تركيز معين من محاليل أخرى معلومة التركيز وذلك بالتخفيف بمذيب ما لمعرفة حجم المذيب اللازم لتخفيف المحلول المركز إلى درجة تركيز أخرى اقل منه نتبع القاعدة الآتية :

$$\text{تركيز المحلول} \times \text{حجمه ( قبل التخفيف )} = \text{تركيز المحلول} \times \text{حجمه ( بعد التخفيف )}$$



وذلك لأن الوزن الكلي للمذاب لا يتغير وحيث أن التركيز هو عبارة عن الكتلة في وحدة الحجم فإنه كتلة المذاب الكلية تكون تبعاً لذلك مساوية التركيز  $X$  الحجم وهي ثابتة وتكون بنفس القيمة قبل وبعد التخفيف .

### حسابات التحليل الحجمي

: يمكن حساب النتائج في التحليل حجمي باتباع الأسس الآتية :

١- حيث انه درجة التركيز الناشئة عبارة عن عدد الجرامات المكافئة في اللتر:

$$N = \frac{\text{عدد الجرامات المكافئة}}{\text{عدد اللترات}} \text{ اي العيارية}$$

$$1 \text{ جرام مكافئ} = 1000 \text{ ملليجرام مكافئ}$$

$$1 \text{ لتر} = 1000 \text{ ملليمتر}$$

$$V \times N = \frac{\text{عدد الملليجرامات المكافئة}}{\text{عدد الملليمترات}} = \dots$$

٢- عدد المكافئات لمادة (A) في اية معايرة يجب أن تتفاعل مع نفس العدد من المكافئات من المادة الاخرى (B) .

$$\text{الجرامات المكافئة من المادة A} = \text{الجرامات المكافئة من المادة B}$$

$$\text{الملليجرامات المكافئة من المادة A} = \text{الملليجرامات المكافئة من المادة B}$$

$$\dots \text{ عدد الملليجرامات المكافئة} = V \times N \text{ ( ml )}$$

$$V_2 \times N_2 = V_1 \times N_1$$

حيث  $N_1$  .  $N_2$  هما درجتا التركيز المكافئتان لكل من المادتين A , B على التوالي كذلك  $V_1$  ,  $V_2$  هما حجمهما في عملية المعايرة على التوالي.

مثال:

عند معايرة ٢٥ ملي 0.1N من هيدروكسيد الصوديوم تفاعل القلوي مع ٢٠ مل من محلول حمض الهيدروكلوريك فما هي درجة التركيز المكافئة للحمض ؟

الحل :

إذا كانت عيارية القاعدة  $N_1$  وعيارية الحمض  $N_2$  وحجم القاعدة  $V_1$  وحجم الحمض  $V_2$

$$V_1 N_1 = N_2 V_2$$

$$0.1 \times 25 = N_2 \times 20$$

$$N_2 = \frac{25 \times 0.1}{20} = 0.125 \text{ N}$$

٣- العلاقة بين درجة التركيز المكافئة ودرجة التركيز بالجرام في اللتر :

$$\text{عدد الجرامات المكافئة} = \frac{\text{عدد الجرامات المذابة}}{\text{الوزن المكافئ للمذاب}}$$



$$\begin{aligned} \text{عدد الجرامات المكافئة في اللتر} &= \frac{\text{عدد الجرامات المذابة في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ}} \\ \text{عدد الجرامات المكافئة في اللتر} &= \text{درجة التركيز المكافئة} \\ \text{درجة التركيز المكافئة} &= N = \frac{\text{عدد الجرامات المذابة في اللتر}}{\text{الوزن المكافئ}} \end{aligned}$$

٤- لإيجاد كتلة المادة المكافئة لحجم معين من محلول درجة تركيزه معلومة :

$$\text{عدد المليلجرامات المكافئة} = V \times N \quad (\text{ml})$$

$$\text{عدد المليلجرامات المكافئة} = \frac{\text{عدد المليلجرامات المذابة}}{\text{الوزن المكافئ}} = V \times N \quad (\text{ml})$$

### مثال :

ما هي كتلة كربونات الصوديوم التي يجب أن تتفاعل مع ٢٥ مل من حمض الهيدروكلوريك العياري. ؟

الحل :

$$53 = \frac{3 \times 16 + 12 + 2 \times 23}{2} = \text{الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم}$$

$$\text{اذن} \quad 1 \times 25 = \frac{\text{عدد المليلجرامات المذابة من كربونات الصوديوم}}{53}$$

$$= 25 \times 1 \times 53 \quad 1325 = \text{كربونات الصوديوم}$$

$$\text{مليلجرام} = 1.325 \text{ جرام}$$

### الطرق الفيزيائية للتعبير عن التركيز :

$$١- \text{النسبة المئوية الحجمية } \% V/V = \frac{\text{حجم المذاب}}{\text{الحجم الكلي للمحلول}} \times 100$$

$$٢- \text{النسبة المئوية الوزنية } \% W/W = \frac{\text{وزن المذاب } gm}{\text{الوزن الكلي للمحلول } gm}$$

$$٣- \text{النسبة المئوية الوزنية الحجمية } \% W/V$$

$$٤- \text{النسبة المئوية الحجمية الوزنية } \% V/W$$

٥- الجزء في المليون ppm:

$$\frac{mg}{kg} = \frac{gm}{ton} = \frac{ug}{gm} = \frac{mg}{L} = \frac{mg}{m^3} = \frac{ug}{mL}$$



٦- الجزء في البليون ppb :

$$\frac{ug}{kg} = \frac{mg}{ton} = \frac{ng}{gm} = mg/L = mg/m^3 = mg/mL$$

### طرق التحليل الحجمي

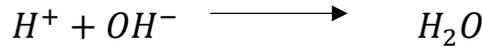
يمكن تقسيم طرق التحليل الحجمي إلى القسمين التاليين:

#### ١- طرق أساسها اتحاد الأيونات وتنقسم إلى :

أ- تفاعلات التعادل: Neutralisation

#### Reactions

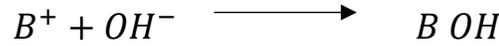
مثل اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيل لتكوين الماء :



أو تفاعل حمض قوي مع ملح شقته الحامضي ضعيف :



أو تفاعل قاعدة قوية مع ملح شقته القاعدي ضعيف :



ويستفاد من التفاعلات السابقة في تقدير الأحماض والقواعد أو بعض الأملاح التي يكون

أحد شقيها ضعيفاً جداً فيمكن مثلاً معايرة الأحماض أو الأملاح التي شقها القاعدي

ضعيف جداً باستخدام محلول قياسي من قاعدة قوية ويعرف ذلك بالقياس

القلوي

وكذلك يمكن معايرة القواعد أو الأملاح التي شقها الحامضي ضعيف جداً باستخدام

محلول قياسي من حمض قوي ويعرف ذلك بالقياس

الحمضي

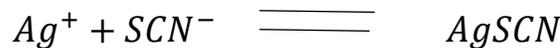
ب- تفاعلات الترسيب: Precipitation

#### Reactions

مثل معايرة أيونات الكلوريد بمحلول يحتوي على أيونات فضة



أو معايرة أيونات الثيوسيانات بمحلول يحتوي على أيونات الفضة

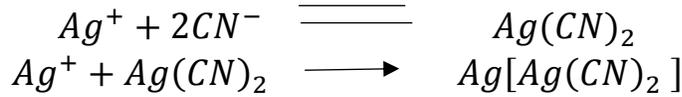




في هذين التفاعلين تتكون مواد غير قابلة للذوبان وتسمى هذه الطريقة بطريقة الترسيب وتستخدم فيها نترات الفضة عادةً كمرسب وتعرف المعايرة في هذه الحالة بالمقياس الفضي.

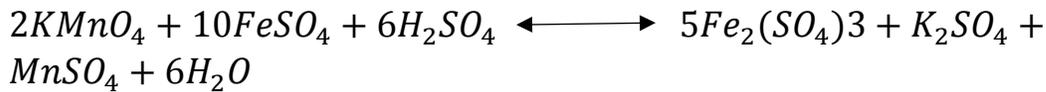
### ج- تكوين المتراكبات :

مثل تفاعل السيانيد مع ايونات الفضة حيث يتكون متراكب سيانيد الفضة:



### ٢- طرق أساسها انتقال الإلكترونات وتعرف بتفاعلات التأكسد والأختزال :

ومنها معايرة كبريتات الحديد وز وبرمنجنات البوتاسيوم:



ومنها ايضا معايرة كبريتيت الصوديوم باليود :



التفاعلات السابقة عبارة عن تفاعلات تأكسد وأختزال ومن المواد المؤكسده بيرمنجنات البوتاسيوم وبيكرومات البوتاسيوم واليود .

ومن المواد المختزله ثيوكبريتات الصوديوم وكبريتات الحديد وز وحمض الاكزاليك.

### الاوزان المكافئة

#### اولا: تفاعلات التعادل :

#### ١- الوزن المكافئ لحمض :

هو وزن الحمض الذي يحتوي على وحده وزنية من الهيدروجين القابل للاستبدال وتعرف عدد ذرات الهيدروجين القابلة للاستبدال بقاعدية الحمض .

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للحمض}}{\text{قاعدية الحمض}} = \text{الوزن المكافئ للحمض}$$

#### امثلة :

الحمض	قاعدية الحمض	الوزن المكافئ	النتاج
-------	--------------	---------------	--------



٣٦,٥	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$	1	حمض الهيدروكلوريك HCl
٤٩	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$	2	حمض الكبريتيك $H_2SO_4$
٦٠	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$	1	حمض الخليك $CH_3COOH$

### ٢- الوزن المكافئ لقاعدة :

هو وزن القاعدة الذي يحتوي على مجموعة واحدة من الهيدروكسيل او هو وزن القاعدة الذي يتعادل مع الوزن المكافئ لحمض .

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للقاعدة}}{\text{حامضية القاعدة}} = \text{الوزن المكافئ لقاعدة}$$

امثلة :

الناتج	الوزن المكافئ	حامضية القاعدة	القاعدة
٤٠	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$	1	هيدروكسيد الصوديوم NaOH
٥٨	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1}$	1	هيدروكسيد البوتاسيوم KOH
٣٧	$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$	2	هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$

### ٣- الوزن المكافئ لملح :

هو وزن الملح الذي يحتوي على الوزن المكافئ لأحد شقيه او هو وزن الملح الذي ينتج من تعادل وزن مكافئ من قاعدة مع وزن مكافئ من حمض .

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي له}}{\text{عدد ذرات الفلز} \times \text{الفلز تكافؤ}} = \text{الوزن المكافئ للملح}$$

امثلة :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1 \times 2} = \text{الوزن المكافئ لكاربونات الصوديوم}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1 \times 1} = \text{الوزن المكافئ لبيكربونات الصوديوم}$$

ثانيا : تفاعلات الترسيب :



في تفاعلات الترسيب يعرف الوزن المكافئ لمادة بوزن المادة التي تحتوي على او تتفاعل مع جرام ذري من فلز احادي التكافؤ او نصف جرام ذري من فلز ثنائي التكافؤ .

والوزن المكافئ للفلز = الوزن الذري للفلز مقسوما على تكافؤه

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للملح}}{\text{تكافؤ الايون الداخلى في التفاعل}} = \text{الوزن المكافئ للملح في تفاعلات الترسيب}$$

### امثلة :

الوزن المكافئ للفضة = وزنها الذري

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{الوزن المكافئ لنترات الفضة}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{الوزن المكافئ لكلوريد الصوديوم}$$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2} = \text{الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم}$$

### ثالثا: تفاعلات الاكسدة والاختزال :

يمكن حساب الوزن المكافئ لمادة مؤكسدة او مادة مختزلة بإحدى الطرق الاتية :

١- الطريقة الاولى :

تعتمد هذه الطريقة على معرفة التغير في حالة التأكسد كما يلي :

(أ) يتأكسد الحديد وز الى الحديدك بواسطة عامل مؤكسد حسب المعادلة التالية :



مقدار التغير في حالة التأكسد (التكافؤ) = ١

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{اذن الوزن المكافئ}$$

(ب) يختزل المنجنيز السباعي في البرمنجنات الى المنجنيز الثنائي بواسطة عامل مختزل في وجود حمض الكبريتيك حسب المعادلة :

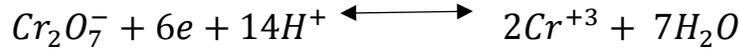


مقدار التغير في حالة التاكسد للمنجنيز = ٥

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5} = \text{اذن الوزن المكافئ للبرمنجنات}$$



ج) يختزل الكروم السداسي في البيكرومات الى الكروم الثلاثي بواسطة الحديد وز في وسط حمضي حسب المعادلة :



التغير في حالة التأكسد لذرتي الكروم في جزئي البيكرومات =  $\{ (3+) - (6+) \} \times 2 = 6$

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6} = \text{الوزن المكافئ للبيكرومات}$$

### ٢- الطريقة الثانية :

وتعتمد على عدد الالكترونات المشتركة في التفاعل اي عدد الالكترونات المكتسبة او المفقودة  
ومن الامثلة السابقة :



عدد الالكترونات المفقودة = ١

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{1} = \text{الوزن المكافئ}$$

مثال اخر:



عدد الالكترونات المكتسبة = ٥

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5} = \text{الوزن المكافئ للبرمنجنات}$$

مثال اخر:



عدد الالكترونات المكتسبة = ٦

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6} = \text{الوزن المكافئ للبيكرومات}$$

### ٣- الطريقة الثالثة :

وتعتمد على معرفة وزن الاكسجين الفعال الذي تعطيه المادة المؤكسدة او تستنفذه المادة المختزلة و يحسب كيميا على اساس ان الوزن المكافئ لمادة يعطي ٨ جرامات فعالة من الاكسجين اذا كانت مؤكسدة ويتحد مع ذلك الوزن من الاكسجين اذا كانت مختزلة .  
مثال ذلك :



يختزل الكروم السداسي (البكرومات) الى الكروم الثلاثي كما هو واضح في الطريقتين السابقتين حسب المعادلة :



اي ان جزئ البكرومات يعطي ٣ ذرات اكسجين .

اي ان ما يكافئ  $16 \times 3 = 48$  جم وهذا يكافئ ٦ مكافئات من الاكسجين اي  $6 = \frac{48}{8}$

وعلى ذلك فإن الوزن المكافئ للبكرومات =  $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{6}$

مثال اخر :

اختزال المنجنيز السباعي في البرمنجنات الى المنجنيز الثنائي كما سبق حسب المعادلة الاتية :



$2 \times$  الوزن الجزيئي من البرمنجنات تنتج  $80$  وزنا من الاكسجين .

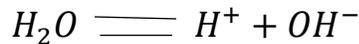
وزن البرمنجنات الذي ينتج  $8$  اوزان من الاكسجين =  $\frac{2 \times \text{الوزن الجزيئي}}{10} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5}$

= الوزن المكافئ للبرمنجنات



## تفاعلات التعادل القياس الحمضي والقياس القاعدي Acidimetry and Alkalimetry

تحتاج هذه التفاعلات الى ادلة خاصة لتحديد نقطة التعادل تعرف بادلة التعادل .  
تأين الماء والرقم الهيدروجيني :  
تتأين كمية ضئيلة من الماء الى ايون الهيدروجين وايون الهيدروكسيل حسب المعادلة الاتية :



ويمكن التعبير عن حالة الاتزان الموجودة بين  $H^+$  ،  $OH^-$  ،  $H_2O$  بتطبيق قانون فعل الكتلة كما يلي :

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

ولما كان تركيز الماء لا يتغير بشكل محسوس نتيجة لتأينه كما ان  $[H_2O]$  كبير جدا بالنسبة الى قيمتي  $H^+$  ،  $OH^-$

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

وتسمى  $K_w$  بالحاصل الايوني او حاصل التآين للماء وعند ٢٥ درجة يساوي  $(10^{-14})$  وفي الماء النقي يتساوى تركيز ايون الهيدروجين وتركيز ايون الهيدروكسيل :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

الرقم الهيدروجيني PH يعرف بالعلاقة :

$$PH = -\log [H^+]$$

وفي المحلول المتعادل يتساوى تركيز ايون الهيدروجين وتركيز ايون الهيدروكسيل .  
 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

$$PH = 7$$

وفي المحلول الحمضي يكون  $[H^+]$  اكبر من  $10^{-7}$   
لذا في المحلول اللحامضي يكون الرقم الهيدروجيني اقل من ٧  
وفي المحلول القاعدي يكون  $[H^+]$  اقل من  $10^{-7}$   
لذا في المحلول القاعدي يكون الرقم الهيدروجيني اكبر من ٧

Nautralisation Indicators

أدلة التعادل :



الادلة المستخدمة في تفاعلات التعادل اما ان تكون احماض عضوية او قواعد عضوية ضعيفة جدا وهذه تكون في حالتها المتأينة ذات لون مخالف لها في حالتها غير المتأينة و كل دليل له مدى معين يتغير خلاله لونه و يعرف بمدى الدليل .

### مدى الدليل :

هو المدى الذي يتغير خلاله لون الدليل وهو في حدود وحدتين من وحدات الرقم الهيدروجيني .

### من امثلة المواد العضوية المستخدمة كأدلة تعادل ما يأتي:

الدليل	مدى الدليل	اللون في الوسط الحمضي	اللون في الوسط القاعدي
الثيمول الازرق	٢,٨-١,٢	احمر	اصفر
المثيل البرتقالي	٤,٤-٣,١	احمر	اصفر
المثيل الاحمر	٦,٢-٤,٤	احمر	اصفر
الفينول الاحمر	٨-٦,٤	اصفر	احمر
الفينول فثالين	١٠-٨,٣	عديم اللون	احمر
عباد الشمس	٨-٦,٥	احمر	ازرق

ومن اشهر هذه المواد استعمالا كأدلة الفينول فثالين والمثيل البرتقالي والفينول فثالين عبارة عن حمض عضوي ضعيف ويمكن تمثيله بالرمز  $InH$  والمثيل البرتقالي عبارة عن قاعدة عضوية ضعيفة و يمكن تمثيلها بالرمز  $InOH$  و هذه المواد تتأين في محاليلها تبعا للمعادلات الآتية :

الفينول فيثالين:



عديم اللون                  احمر وردي

المثيل البرتقالي :



اصفر                  احمر

وواضح من المعادلة الاولى ان اضافة ايونات الهيدروجين بواسطة حمض يزيح الاتزان ناحية اليسار - اي في اتجاه الجزيئات  $InH$  عديمة اللون أما اذا اضيفت ايونات الهيدروكسيل  $OH^{-}$  بواسطة قلوي فإن الاتزان ١ يزاح ناحية اليمين وذلك لان ايونات الهيدروجين تتحد مع ايونات الهيدروكسيل وتكون الماء - ونتيجة لإزاحة الاتزان جهة اليمين يزداد تركيز الشق  $In^{-}$  ذو



اللون الاحمر الوردي وعلى هذا فدليل الفينول فثالين عديم اللون في الوسط الحمضي واحمر وردي في الوسط القلوي .

أما في المعادلة الثانية فإنه ايضا اذا اضيف حمض فإن الاتزان يزاح جهة اليمين وتزداد تركيز الشق  $In^+$  ويصبح الدليل في الوسط الحمضي احمر اللون - بينما اذا اضيف قلوي يزاح الاتزان جهة اليسار اي يزداد تركيز الجزينات  $InOH$  وبذلك يصبح المثيل البرتقالي ذو لون اصفر في الوسط القلوي .

وعموما يحدث التغير في لون اي دليل من الادلة المستخدمة في تفاعلات التعادل في مدى وحدتين اثنتين من وحدات الرقم الهيدروجيني ويسمى هذا المدى الذي يتغير فيه اللون بمدى الدليل وفيما يلي يمكن توضيح ذلك :

بتطبيق قانون فعل الكتلة وعلى الاتزان التالي مثلا :



$$Ka = \frac{H_3^+O \times In^-}{InH} \quad H_3^+O = Ka \frac{InH}{In^-}$$

وبضرب الطرفين في اشارة سالبة ( - ) واخذ اللوغاريتم نحصل على :

$$-Log H_3^+O = -log Ka -log \frac{InH}{In^-}$$

$$pH = -log H_3^+O \quad pKa = -log Ka$$

$$pH = pKa + log \frac{In^-}{InH}$$

وقد وجد بالتجارب ان اللون للدليل يعتمد على النسبة  $InH$  ،  $In^-$  والتي بدورها تعتمد على الرقم الهيدروجيني للمحلول واثبتت التجارب ايضا ان المحلول في الوسط الحمضي يكتسب اللون الحمضي للدليل اي لون  $InH$  عندما تكون النسبة  $InH/In^-$  تساوي ١٠ او تزيد .

$$pH = pKa + Log \frac{1}{10} = pKa - 1$$

بينما يكتسب المحلول في الوسط القاعدي اللون القاعدي ويستخدم هذا الدليل خاصة في التقدير التقريبي للرقم الهيدروجيني للمحلول بالطريقة اللونية

### اختيار الادلة لمعايرة حامض و قلوي :

عند اخنيار الدليل يجب ان يكون الرقم الهيدروجيني عند المعايرة موضع اعتبارنا وان التغير في الرقم الهيدروجيني بالقرب من نقطة التكافؤ او التعادل يهدينا الى اختيار الدليل المناسب .



ويرسم لهذا الغرض منحى للمعايرة يبين العلاقة بين الرقم الهيدروجيني وبين حجم الحمض او القلوي المضاف الى الاخر ، وفي اثناء المعايرة يمكن قياس الرقم الهيدروجيني عمليا بواسطة جهاز pH-meter او حسابه عند كل اضافة بطريقة نظرية .

### (١) معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية :

مثال ذلك معايرة حمض الهيدروكلوريك بمحلول قياس من هيدروكسيد الصوديوم :



ونظرا لان كلا من القاعدة والحمض القويين يتأين تأينا تاما ، فإنه يكون من السهل حساب التغيير في درجة تركيز ايون الهيدروجين وبالتالي الرقم الهيدروجيني خلال المعايرة .

وفي مثل هذه المعايرة فإن الاتزان الوحيد الذي يؤخذ في الاعتبار هو :



$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

وعلى ذلك فعند كل النقط يمكن حساب الرقم الهيدروجيني pH او الرقم الهيدروكسيلي POH فعند معايرة ١٠٠ مل من حمض HCL (ع ١) بواسطة ١٠٠ مل NaOH (ع ١) نجد ان :

**أ- قبل المعايرة :** بما ان الحمض قوى ويتأين تأينا تام فيكون تركيز  $[H^+]$  = تركيز الحمض = ع ١

$$pH = -\log [H^+] = -\log 1 = \text{zero}$$

**ب- اثناء المعايرة :** بإضافة ١٠ مل من NaOH التي تتفاعل مع ١٠ مل من HCL ويتبقى ٩٠ مل منه :

$$pH = -\log [H^+] = -\log \frac{90 \times 1}{110} = 0.087$$

وبإضافة ٥٠ مل NaOH سيتبقى ٥٠ مل من الحامض لم يتفاعل :

$$pH = -\log \frac{50 \times 1}{150} = 0.48$$

وبإضافة ٩٩,٩ مل من NaOH سيتبقى ١.٠ مل من الحامض لم يتفاعل :



$$pH = -\text{Log} \frac{0.1 \times 1}{199.9} = 3.3$$

**ج- عند نقطة التكافؤ:** اي عند اضافة ١٠٠ مل من NaOH التي تتفاعل مع ١٠٠ مل من HCL ويصبح المحلول محتويا على ملح كلوريد الصوديوم الذي لا يتمياً ويصبح المحلول متعادل اي ان :

$$pH + pOH = 14 \quad pH = 7$$

**د- بعد نقطة التكافؤ:** بإضافة ١٠٠,١ مل من NaOH يصبح المحلول محتويا على ٠,١ مل من القاعدة وبذلك :

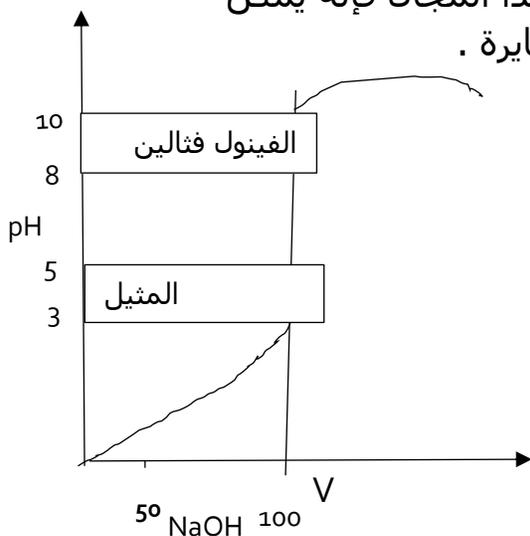
$$PoH = -\text{Log} [OH^-]$$

$$= -\text{Log} \frac{0.1 \times 1}{200,1} = 3,3 \quad pH = 10,7$$

باضافة ١٠١ مل من NaOH :

$$pOH = -\text{Log} \frac{1 \times 1}{201} = 2,3 \quad pH = 11,7$$

وعند رسم منحنى المعايرة ( حجم القاعدة - pH ) نحصل على المنحنى المبين بالشكل ومنه يتضح ان التغير المفاجئ في الرقم الهيدروجيني من ٣,٣-١٠,٧ يحدث بتغيير طفيف في حجم القاعدة قدرها ٠,٢ مل وهذا التغيير يحدث عند نقطة التعادل وهنا لابد من اختيار الدليل الذي يتغير لونه قي هذا النطاق من الرقم الهيدروجيني وحيث ان الفينول فثالين ، والمثيل البرتقالي والمثيل الاحمر وغيرها من الادلة يتغير لونها في حدود هذا المجال فإنه يمكن استعمال احدها للكشف عن نقطة التكافؤ في هذه المعايرة .





## (٢) معايرة حمض ضعيف و قاعدة قوية :

يفرض اجراء معايرة ١٠٠ مل من حمض الخليك (٠,١ع) بواسطة ١٠٠ مل من هيدروكسيد الصوديوم (٠,١ع) .

أ- قبل المعايرة : بما ان حمض الخليك حمض ضعيف ولا يتأين تأينا تام فإنه يمكن حساب الرقم الهيدروجيني بمعلومية ثابت تأين الحمض ( Ka ) الذي يساوي  $1.86 \times 10^{-5}$



وبتطبيق قانون فعل الكتلة :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \dots\dots\dots(1)$$

بما ان المحلول متعادل كهربائيا فإن :

$$[CH_3COO^-] = [H^+]$$

وبالتعويض في المعادلة (١) عن قيمة  $CH_3COO^-$

$$[H^+]^2 = K_a \cdot [CH_3COOH]$$

وحيث ان كمية حمض الخليك المتأينة صغيرة فإنه يمكن اعتبار تركيز الحمض = ٠,١ ع

$$[H^+] = \sqrt{1,86 \times 10^{-5} \times 0,1} = 1,36 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\text{Log } 1,36 \times 10^{-3} = 2,87$$

ب- اثناء المعايرة : عند اضافة هيدروكسيد الصوديوم الى الحمض يحدث التفاعل :



وبذلك يصبح المحلول محتويا على كمية من خلات الصوديوم وبقية حمض الخليك - وعلى ذلك فيمكن حساب الرقم الهيدروجيني من المعادلة الاتية :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$



$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

فإذا اضيف ١٠ مل من القلوي فإن :

$$\text{تركيز الحمض} = \frac{90 \times 0.1}{110} = 0,81 \text{ ملليجرام مكافئ / مل .}$$

ويمكن اعتبار تركيز ايونات الخلات مساويا تركيز خلات الصوديوم لان خلات الصوديوم الكتروليت قوي يتأين تأين كامل – ويمكن اهمال تركيز ايون الخلات الناتج من تأين حمض الخليك – وعلى هذا يكون تركيز خلات الصوديوم المتكونة مكافئ لتركيز هيدروكسيد الصوديوم المضاف .

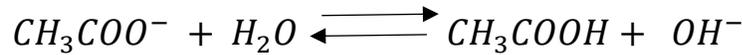
$$\text{تركيز الملح} = \frac{10 \times 0.1}{110} = 0.009 \text{ ملليجرام مكافئ}$$

$$pH = 1.86 \times 10^{-5} + \log \frac{0.009}{0.081} = 3.8$$

وبالمثل يمكن حساب الرقم الهيدروجيني عند اضافة ٥٠ مل من القاعدة ووجد انه = ٤,٧٤ وعند اضافة ٩٩,٩ مل من القلوي فإن الرقم الهيدروجيني يساوي ٧,٧

### ج - عند نقطة التكافؤ :

عند اضافة ١٠٠ مل من القاعدة يحتوب المحلول على خلات الصوديوم والماء :



$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \dots\dots\dots (1)$$



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \dots\dots\dots (2)$$



$$K_w = [H^+] [OH^-] \dots \dots \dots (3)$$

وبقسمة المعادلة (٣) على (٢) ينتج :

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{[H^+] [OH^-] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H^+]}$$

$$= \frac{[CH_3COOH] [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \dots \dots \dots (4)$$

ويلاحظ ان الحد الايمن في المعادلتين (١) ، (٤) متساويين :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

وعند نقطة التكافؤ نجد ان :  $[CH_3COOH] = [OH^-]$

وإذا فرضنا ان تركيز الخلات عند هذه النقطة هو (c) :

فإن المعادلة ١ تصبح :

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c} \quad \therefore \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c}$$

$$\therefore [OH^-]^2 = \frac{K_w \cdot c}{K_a} \dots \dots \dots (5)$$

وبتربيع المعادلة (٣) فإن :

$$[H^+]^2 = K_w^2 / [OH^-]^2 \dots \dots \dots (6)$$

وبالتعويض في المعادلة (٦) عن قيمة  $[OH^-]$  من المعادلة (٥) :

$$[H^+]^2 = \frac{K_w^2}{K_w \cdot c} \times K_a \quad \therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{c}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب قيمة PH عند نقطة التكافؤ حيث يكون تركيز الخلات =

$$C = \frac{100 \times 0.1}{200} = 0.05 \text{ ملليجرام مكافئ}$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times 14 + \frac{1}{2} \times 4.74 + \frac{1}{2} \times \log 0.05$$

$$= 7 + 2.37 - 0.54$$

$$= 8.92$$

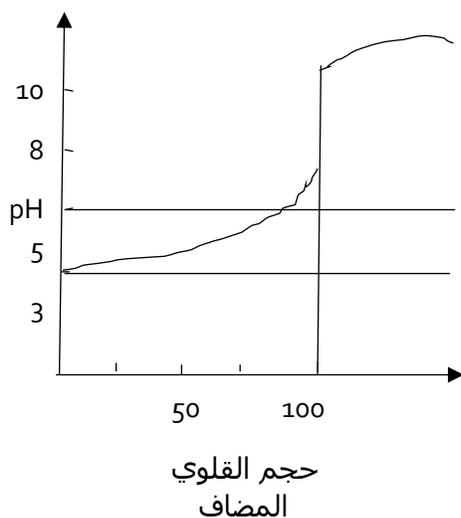
#### د- بعد نقطة التكافؤ :

عند اضافة ١,٠٠٠ مل من القاعدة – فيصبح هناك ٠,١ مل من القاعدة زيادة :

$$\therefore \text{pOH} = -\log \frac{0.1 \times 0.1}{200.1} = 4.3$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 4.3 = 9.7$$

وبرسم المنحنى ( حجم القاعدة – PH ) نحصل على المنحنى المبين بالشكل والذي يوضح ان الدليل المناسب هو الفينول فتالين بينما لا يمكن استخدام دليل المثيل البرنقالي او المثيل الاحمر في هذه الحالة .



ويلاحظ من منحنيات المعايرة للاحماض الضعيفة

المختلفة والتي لها قيمة ثابت التأيين ما بين  $10^{-4}$ ،  $10^{-10}$

ان مدى التغير المفاجئ في الرقم الهيدروجيني يقل كلما قل

ثابت تأين الحمض .



### (٣) - معايرة قاعدة ضعيفة مع حمض قوي :

بفرض اجراء معايرة ١٠٠ مل من قاعدة ضعيفة مثل هيدروكسيد الامونيوم ( $NH_4OH$ ) (٠,١ ع بواسطة ١٠٠ مل من حمض الهيدروكلوريك ( ٠,١ ع) فإنه يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول قبل اضافة الحمض وبعدها كما يلي :

#### أ- قبل المعايرة :

بما ان هيدروكسيد الامونيوم قاعدة ضعيفة لا تتأين تأين تام في محاليلها - فإن ثابت تأين القاعدة  $K_b$  والذي يساوي  $1.8 \times 10^{-5}$



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \dots \dots \dots (1)$$

وبما ان المحلول متعادل كهربيا فإن

:

$$[OH^-] = [NH_4^+]$$

$$[OH^-]^2 = K_b \times [NH_4OH]$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \times [NH_4OH]}$$

وحيث ان كمية القاعدة المتأينة قليلة فإنه يمكن اعتبار تركيز القاعدة = ٠,١ ع

$$[OH^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 2.87$$

$$\therefore pOH = 2.87$$

$$\therefore pH = 14 - 2.87 = 11.13$$

#### ب- اثناء المعايرة :

عند اضافة حمض الهيدروكلوريك الى القاعدة يتكون كلوريد الامونيوم - ويكون تركيز ايون الامونيوم مساويا لتركيز الحمض المضاف - اما تركيز القاعدة فيساوي الكمية المتبقية من التفاعل :



وحسب المعادلة (١) فإنه :

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

$$pOH = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]} \dots \dots \dots (2)$$

$$pH = pK_w - pOH \dots \dots \dots (3)$$

فبالتعويض في المعادلة (٣) عن قيمة pOH من المعادلة (٢) :

$$pH = pK_w - pK_b - \log \frac{[salt]}{[base]}$$

وبتطبيق هذه المعادلة عند اضافة حجوم مختلفة من الحمض يمكن حساب الرقم الهيدروجيني للمحلول عند كل اضافة .

### ج- عند نقطة التكافؤ :

عند اضافة ١٠٠ مل من حمض الهيدروكلوريك ٠,١ ع نصل الى نقطة التكافؤ – ويصبح المحلول محتويا على كلوريد الامونيوم والماء – هذا و يمكن حساب تركيز ايون الهيدروجين من العلاقة التالية :

$$\therefore [H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_b}}$$

حيث C = تركيز كلوريد الامونيوم

$$pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log .C$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ وحيث يكون تركيز ملح الامونيوم :

$$C = \frac{100 \times 0.1}{200} = 0.05 \text{ ملليجرام مكافئ}$$

### د- بعد نقطة التكافؤ :

بعد نقطة التكافؤ تعوق ايونات الهيدروجين (الناتجة من اضافة حمض الهيدروكلوريك ) تميؤ ملح كلوريد الامونيوم وهكذا يمكننا اعتبار ان التعبير في الرقم الهيدروجيني مكافئا للزيادة المضافة من الحمض وبذلك يمكن حساب الرقم الهيدروجيني بطريقة مماثلة لتعادل ا حمض قوي مع قاعدة قوية اي ان

$$pH = -\log [H^+]$$

وعندئذ يشبه الجزء السفلي من منحنى التعادل هنا

الجزء السفلي لمعايرة الحمض القوي

ومن منحنى المعايرة الحالية يتضح ان نقطة

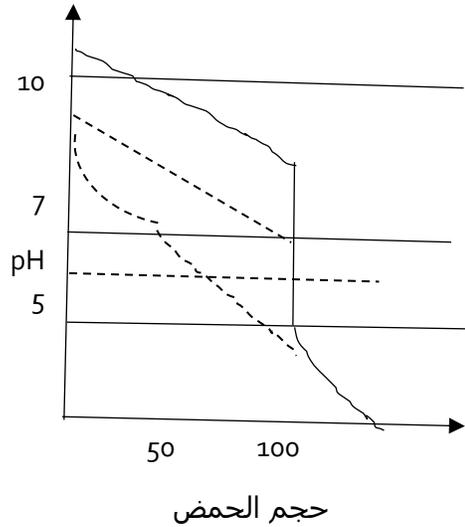
التكافؤ عند الرقم الهيدروجيني ٥,٣ تقريبا

ولذلك يمكن استخدام المثيل البرتقالي او المثيل

الاحمر كدليل لمعرفة نقطة التكافؤ حيث يقع

مدى الدليل في هذا المدى تقريبا كما يتضح انه

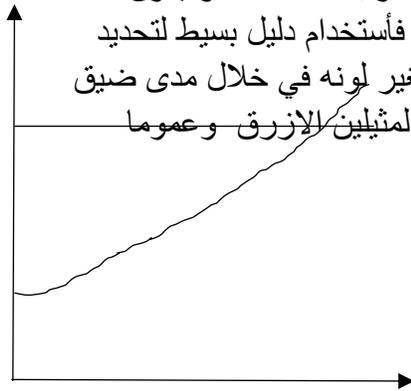
لايمكن استخدام الفينول فتالين في هذه الحالة .



اما عند معايرة قاعدة ضعيفة  $K_b = 10^{-7}$  اي اضعف من هيدروكسيد الامونيوم يتضح ان المدى الهيدروجيني اضيق وفي هذه الحالة يستخدم دليل المثيل البرتقالي بينما يؤدي استخام المثيل الاحمر الى خطأ كبير في المعايرة اما القواعد الضعيفة جدا حيث ثابت التأيّن لها اقل من  $10^{-7}$  فانه لايمكن معايرتها تحت الظروف العادية وفي وجود الدليل البسيط ، حيث ان التغير في الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ مع الحمض تغير تدريجي وليس مفاجئ ولايتناسب مع عمل الادلة السابق ذكرها .

#### ٤- معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة :

مثال ذلك معايرة محلول هيدروكسيد الامونيوم مع محلول حمض الخليك ويمكن القول ان منحنى معايرة هذه المواد ومثيلاتها - يتميز بأن التغير في الرقم الهيدروجيني قرب نقطة التكافؤ يكون تغيرا تدريجيا وليس مفاجئا كما هو الحال في الحالات السابقة - ولهذا فاستخدام دليل بسيط لتحديد نقطة التكافؤ بدقة امر صعب ولكن يمكن استخدام دليل مختلط حيث يتغير لونه في خلال مدى ضيق من التغير في الرقم الهيدروجيني ومثال ذلك دليل الاحمر المتعادل + المثيلين الازرق وعموما يستحسن ان نتجنب دائما هذا النوع من المعايرة باستخدام الادلة .



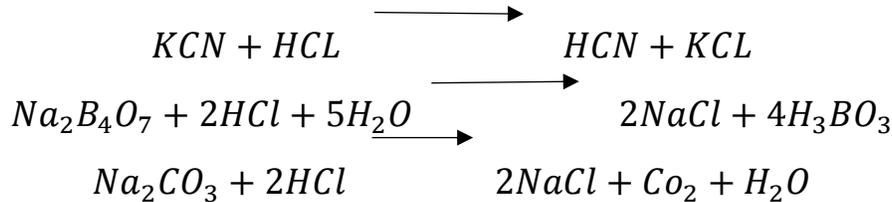
0 50 100  
حجم الحمض أو القلوي المضاف

#### تطبيقات على معايرات التعادل

(د) معايرة ملح لحمض ضعيف بواسطة حمض قوي :

معايرة ملح لقاعدة ضعيفة بواسطة قاعدة قوية :

كما ذكر من قبل فإن هناك احماض او قواعد ضعيفة لها ثابت تأين اقل من  $10^{-7}$  وعلى هذا لايمكن معايرتها بالادلة البسيطة ولكن وجد ان ملح الحمض الضعيف يمكن معايرته بواسطة حمض قوي - ومثال ذلك املاح سيانيد البوتاسيوم KCN و البوراكس  $Na_2B_4O_7$  و الكربونات  $CO_3^{2-}$  والمشتقة من حمض الهيدروسيانيد ، حمض البوريك ، حمض الكربونيك على الترتيب .



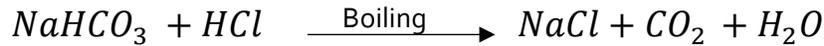


ويسبب عملية التميؤ ففي كل حالة من هذه الحالات يكون المحلول قاعدي في بداية المعايرة بينما عند نقطة التكافؤ يكون الرقم الهيدروجيني مساويا للرقم الهيدروجيني للحمض الضعيف و الذي يتوقف على ثابت تايين الحمض و تركيزه و بعد نقطة التكافؤ فان اي اضافة للحمض القوي تسبب الانخفاض الواضح في الرقم الهيدروجيني

ويعتمد معايرة املاح الاحماض والقواعد على تميؤها في المحاليل ويطلق على هذا النوع من المعايرة بالمعايرة الطاردة (الاحلال) ومثال ذلك :

### ( ١ ) معايرة حمض الهيدروكلوريك بواسطة كربونات الصوديوم :

يتم التفاعل بين كربونات الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك على خطوتين :



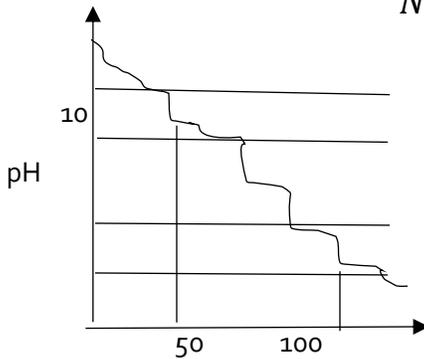
في الخطوة الاولى تتكون بيكربونات الصوديوم وتجي نقطة التكافؤ الاولى هذه مكافئة لخطوة التايين الاولى لحمض الكربونيك والتي تحدث عند رقم هيدروجيني ( 8.3 ) وهنا يتضح من منحنى المعايرة انه يمكن استخدام دليل الفينول فتالين لتحديد نقطة التكافؤ وواضح ايضا ان حجم الحمض المتفاعل حتى هذه الخطوة يكافئ نصف كمية الكربونات .

من الخطوة الثانية يتفاعل بيكربونات الصوديوم الناتجة من الخطوة الاولى مع الحمض المضاف وينتج بذلك حمض الكربونيك (  $H_2O + CO_2$  ) .



وقد وجد ان الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ الثانية هذه يساوي ( 3.8 ) ومن ثم فإن دليل المثيل البرتقالي يمكن استخدامه للكشف عن نقطة التكافؤ في هذه الحالة .

ويمكن كتابة التفاعل الكلي في الصورة :





ويجدر بأن نشير الى انه يمكن معايرة حمض الهيدروكلوريك بواسطة محلول قياسي من كربونات الصوديوم – فإذا استعمل دليل الفينول فتالين فإن حجم الحمض المضاف يكافئ  $1/2$  كمية الكربونات الموجودة واذا اكملت المعايرة على نفس المحلول السابق مع اضافة دليل المثل البرتقالي فإن حجم الحمض المضاف حتى نقطة النهاية الثانية يكافئ نصف الكربونات الاخر.

أما اذا استعمل محلول جديد في وجود المثل البرتقالي كدليل فإن حجم الحمض المضاف حتى نقطة التكافؤ (اصفر الى برتقالي ) مكافئ كل كمية الكربونات الموجودة في هذا التفاعل ، وعلى ذلك نوجد عيارية الحمض بمعلومية عيارية وحجم الكربونات وكذلك حجم الحمض المكافئ للكربونات :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

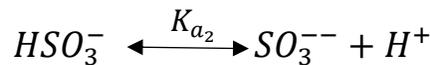
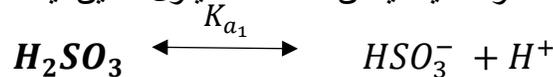
### معايرة حمض عديد القاعدية بقاعدة قوية :

هناك احماض تحتوي على وحدتين من الهيدروجين البدول ويطلق عليها احماض ثنائية القاعدية واخرى بها ثلاث وحدات من الهيدروجين البدول وتعرف بالاحماض ثلاثية القاعدية ومعايرة هذه الانواع من الاحماض يمكن النظر اليها على انها عبارة عن معايرة مخلوط من الاحماض . فاذا كان لدينا حمض ثنائي القاعدية وكان ثابتا التفكك للحمض  $K_{a_1}$  ،  $K_{a_2}$  فإن المحلول يسلك كمخلوط من حمضين ويجب لكي يمكن معايرة كل خطوة على حده ان تكون النسبة  $10^4 = K_{a_2} / K_{a_1}$  على الاقل وفي هذه الحالة يتكون منحنى التعادل من جزئين يمثل كل منهما احدى خطوتي تأين الحمض ويمكن عندئذ اختيار الدليل المناسب لكل خطوة ، مثال ذلك :

### (١) حمض الكبريتوز: $H_2SO_3$

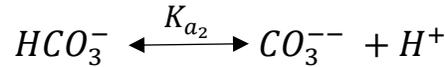
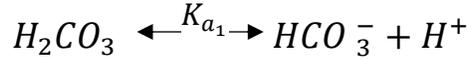
$$\text{وفيه } K_{a_2} = 10^{-7} , K_{a_1} = 1.7 \times 10^{-2}$$

ومنحنى معايرة هذا الحمض مع قاعدة قوية يبين ان مدى الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ الاولى كبير ويمكن استخدام دليل الفينول فتالين لتحديد نقطة التكافؤ وبالرغم من ضيق مدى الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكافؤ الثانية فيمكن استخدام الفينول فتالين ايضا كدليل .





## (٢) حمض الكربونيك : $H_2CO_3$



$$K_{a1} = 1.7 \times 10^{-7} \quad K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11} \quad \text{حيث ان}$$

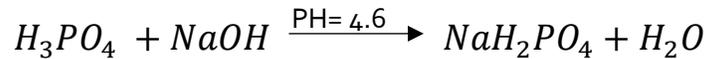
ومنحنى المعايرة لهذا الحمض يوضح امكانية استخدام دليل الميثيل الازرق الفينول فتالين في تحديد نقطة التكافؤ الاولى وعادة ما يكون الرقم الهيدروجيني هو :

$$pH = \frac{PK_{a2} + PK_{a1}}{2} = \frac{6.37 + 10.25}{2} = 8.31$$

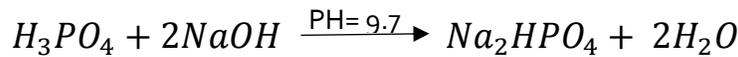
اما عند نقطة التكافؤ الثانية فإن التغير في اللون لهذه الادلة لا يكون واضحا بشكل محدد لان التغير في الرقم الهيدروجيني ليس حادا ، لذلك يعاير هذا الحمض كحمض احادي القاعدية فقط .

## (٣) حمض الفوسفوريك : $H_3PO_4$

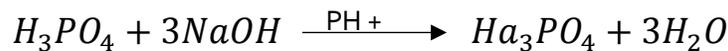
يتفاعل هذا الحمض كما لو كان احادي - ثنائي او ثلاثي القاعدية .



$$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$$

لذلك يمكن معايرة الحمض كأحادي القاعدية في وجود المثيل البرتقالي ويكون الوزن المكافئ للحمض = الوزن الجزيئي .

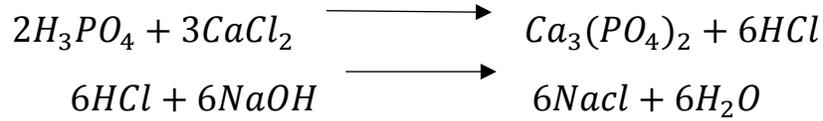
و يمكن ان يعاير كحمض ثنائي القاعدية في وجود الفينول فتالين ويكون الوزن المكافئ للحمض =

الوزن الجزيئي



ولا يمكن معايرة حمض الفوسفوريك مباشرة كحمض ثلاثي القاعدية في وجود اي دليل وذلك لصفير ثابت تفكك الحمض  $K_{a3}$  ولا يوجد تغيير مفاجئ في الرقم الهيدروجيني في منحنى المعايرة عند نقطة التكافؤ الثالثة .

ويمكن معايرة حمض الفوسفوريك كحمض ثلاثي بطريقة غير مباشرة وذلك بإضافة محلول كلوريد الكالسيوم الذي يتفاعل معه ويترسب فوسفات الكالسيوم وتنطلق كمية من حمض الهيدروكلوريك مكافئة لحمض الفوسفوريك – ويعاير الحمض الناتج بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم .



والوزن المكافئ لحمض الفوسفوريك في هذه الحالة =  $\frac{3}{1}$  الوزن الجزيئي .

## معايير الترسيب

- من الممكن استعمال التفاعلات التي يصاحبها تكون راسب كأساس للمعايرة إذا توافرت فيها الشروط اللازمة للمعايرة (السابق ذكرها في الباب الثاني) ومن أهم هذه الشروط توفر وسيلة أو دليل لمعرفة e.p. بالإضافة إلى الوصول إلى حالة الاتزان بسرعة بعد كل إضافة من الكاشف أي أن يكون حاصل الإذابة للراسب المتكون صغيراً بقدر الأمان .
- (تذكر مفهوم حاصل الإذابة  $K_{sp}$  من المحاضرات السابقة – كتاب الزامل ص ٤٥٠-٤٦١) .
- أهم طرق الترسيب استعمالاً هي معايير الترسيب للهاليدات ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ) وأشبه الهاليدات pseudohalides ( $SCN^-$ ,  $CN^-$ ) بواسطة نترات الفضة ولهذا تسمى بالمعايير الفضية.
- منحنى المعايرة يمثل العلاقة بين تركيز الأيون ( $-\log[M]$ ) والحجم المضاف من السحاحة . ويعتمد شكل منحنى المعايرة على (١) التركيزات (٢) قيمة  $K_{sp}$  للراسب المتكون فكلما كانت قيمة  $K_{sp}$  صغيرة كلما ظهر الراسب أولاً فمثلاً ( $(K_{sp})_{AgBr} = 4 \times 10^{-13}$  ;  $(K_{sp})_{AgI} = 1 \times 10^{-16}$  ) وكذلك عند معايرة مخلوط من  $KI$ ,  $KBr$ ,  $KCl$  بواسطة  $(K_{sp})_{AgCl} = 1 \times 10^{-10}$  محلول قياسي من  $AgNO_3$  فمن المتوقع أن يترسب أولاً  $AgI$  ثم  $AgBr$  ثم  $AgCl$  وعلى هذا تكون نقطة التكافؤ الأولي تناظر  $KI$  والثانية تناظر  $KBr$  ونقطة التكافؤ الثالثة والأخيرة  $KCl$  .



## المعايرات التى تتضمن الفضة (Argentimetry)

يوجد ثلاث طرق للمعايرة يستعمل فيها  $AgNO_3$  وهى طرق (١) موهر (٢) فولهارد (٣) فاجان .

**أولاً: طريقة موهر (Mohr's method):** تستخدم هذه الطريقة لمعايرة أيونات  $Br^-$  or  $Cl^-$  بواسطة محلول قياس من  $AgNO_3$  مع استعمال أيون الكرومات  $CrO_4^{2-}$  كدليل .

$$(K_{sp})_{AgCl} = 10^{-10} ; (K_{sp})_{AgBr} = 4 \times 10^{-13} ; (K_{sp})_{Ag_2CrO_4} = 4 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^+] = 1 \times 10^{-5} \quad 6.23 \times 10^{-7} \quad 2 \times 10^{-4}$$

وعلى ذلك فإن تركيز أيون الفضة في المحلول المشبع لكل منهم يكون بنفس الترتيب السابق .

وهذا يعني أن  $AgBr$  يترسب أولاً ثم  $AgCl$  ثم  $Ag_2CrO_4$

- عند المعايرة فإن أى إضافة من  $AgNO_3$  على محلول  $Cl^-$  أو  $Br^-$  الذى يحتوى على  $CrO_4^{2-}$  كدليل ستؤدى إلى ترسيب  $AgBr$  أو  $AgCl$  ذات اللون الأبيض أولاً ثم بعد ذلك يترسب  $Ag_2CrO_4$  ذات اللون الأحمر الطوبى .
- يراعى أنه فى الوسط الحمضى فإن أيون الكرومات يتحول إلى أيون الدايكرومات طبقاً للمعادلة :





ولذلك لا يصح استخدام طريقة موهر فى الوسط الحمضي (أو المعايرة محلول حمض HCl أو HBr) لأن  $Ag_2Cr_2O_7$  المتكونة فى الوسط الحمضي تكون أكثر ذوبانية من  $Ag_2CrO_4$  التى تتكون فى الوسط المتعادل . وبالتالي تستلزم تركيزاً عالياً من أيونات الفضة حتى تعطي اللون المميز للـ e.p. مما يعطي نتائج خاطئة .

- كما يراعي أنه فى الوسط القاعدي ( $pH > 10$ ) فإن هناك خطورة من ترسب الفضة على هيئة أكسيد أو هيدروكسيد مما يمنع ظهور e.p. .

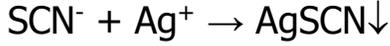


- ولذلك يجب إجراء طريقة موهر فى المدى من الـ  $pH = 7-9$  وذلك بإضافة  $NaHCO_3$  أو محلول البوراكس المنظم . ويراعي أنه فى وجود أملاح الأمونيوم فإن  $pH$  أثناء المعايرة يجب ألا تتعدى ٧,٢ وذلك بسبب تحرر الأمونيا فى الوسط الأكثر قاعدية والتى تكون معقدات ذائبة مع رواسب هاليدات وكرومات الفضة مما يعمل على زيادة ذوبان هذه الرواسب ويعطي نتائج خاطئة .

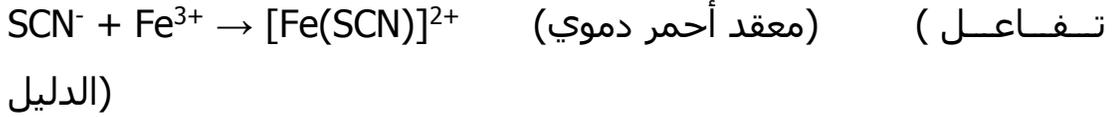
- لقد ثبت بالتجربة أن  $Ag_2CrO_4$  تترسب بصورة مستقلة عن رواسب  $AgCl$ ,  $AgBr$  ولكن راسب  $AgI$  له صفات غروية كبيرة تجعله يقوم بامتزاز راسب  $Ag_2CrO_4$  مما يتسبب فى بهوت لون راسب الكرومات وبالتالي عدم وضوح الـ e.p. ولذلك لا تستخدم طريقة موهر فى تقدير أيونات اليوديد . ولو حظ أن أيونات الثيوسيانات  $SCN^-$  تسلك سلوك أيونات اليوديد فى هذا الشأن .

### **ثانياً: طريقة فولهارد (Volhard's method):**

وفي هذه الطريقة تضاف كمية معروفة وزائدة من  $AgNO_3$  لمحلول الهاليد المراد تقديره ثم تعاير الزيادة من  $AgNO_3$  (معايرة خلفية) باستخدام محلول قياسي من  $KSCN$  فى وجود أيونات  $Fe^{3+}$  كدليل .



(تفاعل المعايرة)



ملاحظات :

(١) تجري هذه المعايرة فى وسط حمضي وذلك لمنع التحلل المائي وترسب أيونات الحديدك .

(٢) أيونات  $\text{Fe}^{3+}$  حساسة جداً للتركيزات الضئيلة من  $\text{SCN}^-$  مما يجعل الطريقة صادقة حيث أن كمية الـ  $\text{SCN}^-$  اللازمة لظهور اللون الأحمر بعد نقطة التكافؤ تكون صغيرة جداً .

(٣) عند تقدير أيونات اليوديد يجب ألا يضاف الدليل ( $\text{Fe}^{3+}$ ) إلا بعد إضافة الزيادة من  $\text{AgNO}_3$  وذلك تجنباً لتأكسد اليوديد طبقاً للمعادلة (  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$  )

(٤) فى حالة تقدير أيونات الكلوريد ينبغي مراعاة أن  $(k_{sp})_{\text{AgCl}} = 1 \times 10^{-10}$  , ولذلك يعتبر  $\text{AgSCN}$  أكثر استقراراً من  $\text{AgCl}$  وعلى ذلك يقوم أيون  $\text{SCN}^-$  بطرد أيون  $\text{Cl}^-$  من راسب  $\text{AgCl}$  طبقاً للمعادلة (  $\text{AgCl} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN} + \text{Cl}^-$  ) ولهذا السبب يتحتم ترشيح وفصل راسب  $\text{AgCl}$  من المحلول قبل المعايرة . كما يمكن أيضاً حجب راسب  $\text{AgCl}$  بدلاً من فصله بالترشيح وذلك بإضافة مادة النيتروبنزين (الأثقل من الماء) التى لا تمتزج بالماء وتكون طبقة منفصلة فوق كلوريد الفضة وبذلك تمنع تفاعله مع أيونات الـ  $\text{SCN}^-$  الموجودة فى الطبقة المائية العليا .



### ثالثاً :طريقة فاجان (Fajan's method):

وتعرف أيضاً بطريقة الأدلة الامتزازية (Adsorption indicators method):  
وفيها تضاف  $AgNO_3$  من السحاحة إلى محلول الهاليد فى دورق المعايرة  
الذى يحتوى على أنيون دليل الفلوريسين  $Flu^-$  .



- لاحظ أن كل راسب يميل إلى امتزاز أيوناته هو على سطحه الخارجي  
فمثلاً راسب  $AgCl$  يميل إلى امتزاز أيونات  $Ag^+$  ,  $Cl^-$  على سطحه  
وعلى ذلك فإن عند أي نقطة أثناء المعايرة فإن الأيونات الموجودة فى  
دورق التفاعل هي  $K^+Cl^-$  غير المتفاعل ،  $K^+NO_3^-$  المتكون طبقاً  
للمعادلة أعلاه ، أيونات  $Flu^-$  بالإضافة إلى راسب  $AgCl$  الذى يفضل  
امتزاز أيونات  $Cl^-$  السالبة فى طبقة الامتزاز الأولي ويتم معادلته  
بأيونات  $K^+$  الموجبة فى الطبقة الثانية ولهذا يبقى دليل  $Flu^-$  فى  
المحلول بلونه الأخضر المميز .
- بعد الـ e.p. بنقطة واحدة فإن الأيونات الموجودة فى دورق التفاعل تكون  
 $K^+NO_3^-$  المتكونة طبقاً للمعادلة أعلاه ، أيونات  $Flu^-$  وأيونات الـ  $Ag^+$   
 $NO_3^-$  الزائدة بالإضافة إلى راسب الـ  $AgCl$  الذى يفضل امتزاز أيونات  $Ag^+$   
الموجبة الشحنة التى تتعادل بجذب أيونات الـ  $Flu^-$  ،  $NO_3^-$  مكونة متراكب  
أحمر وردي مع أيونات الـ  $Flu^-$  دالة على نقطة نهاية التفاعل .



## معايير الأكسدة والاختزال

: هي التفاعلات التي تتضمن Redox Reactions تفاعلات الأكسدة والاختزال انتقال الإلكترونات من ذرة لأخرى. وهي تعد أحد أهم وأكثر التفاعلات الكيميائية تطبيقاً في التحليل الحجمي.

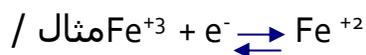
: هي المعايير Oxidation Reduction Titrations معايير الأكسدة والاختزال التي تتضمن تفاعلاتها إضافة عامل مؤكسد إلى عامل مختزل حيث يحدث تفاعل أكسدة واختزال.

-: العملية التي يحدث فيها فقد للإلكترونات Oxidation عملية الأكسدة

-: العملية التي يكتسب فيها العنصر بعض Reduction عملية الاختزال الإلكترونات .

-: المادة التي لديها ميل لاكتساب Oxidizing Agent العامل المؤكسد الإلكترونات. العامل المؤكسد يتسبب في أكسدة مادة أخرى عن طريق اكتساب الإلكترونات منها وفي نفس الوقت يحصل له اختزال.

الأكسدة والاختزال



$\text{Fe}^{+2}$  ويتحول إلى حالة تأكسدية أكثر سالبيه  $1\text{e}^{-}$  يكتسب  $\text{Fe}^{+3}$  نلاحظ أن



-: المادة التي لديها ميل لفقد الإلكترونات . Reducing Agent العامل المختزل  
العامل المختزل يتسبب في اختزال المواد الأخرى عن طريق إعطائها  
الإلكترونات ويحدث له في نفس الوقت عملية أكسدة .

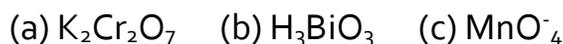


$\text{Zn}^{+2}$  وتحول إلى  $2\text{e}^{-}$  فقد  $\text{Zn}$  نلاحظ أن

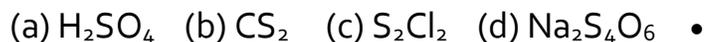
: عدد الشحنات التي تحملها الذرة في Oxidation Numbers أعداد الاكسدة  
الجزئية عند الانتقال الكامل للإلكترونات من الذرة الأقل كهروسالبية الى الذرة  
الاعلى كهروسالبية.

( بينما عدد الاكسدة لذرة -1 عدد الاكسدة لذرة الفلور (HFمثال/ في جزئي  
) وذلك بسبب أن الفلور أعلى كهروسالبية من الهيدروجين. +1الهيدروجين )

تدريب/ حدد عدد الاكسدة لجميع العناصر في كل مما يلي:



تدريب/ حدد عدد الاكسدة لعنصر S في كل مما يلي:



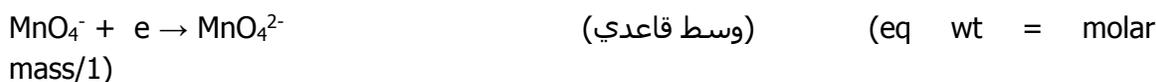
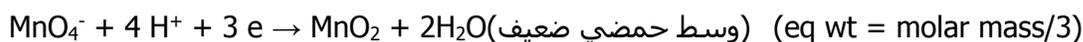
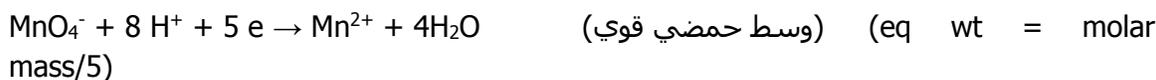
- موازنة معادلات الأكسدة/الإختزال في الأوساط الحامضية/القاعدية وخصوصا المعادلات الشهيرة التي تصف عمل مسحوق الفلاش لتسليك مواسير صرف المطايخ المسدودة ، الكشف عن الكحول في هواء الزفير للسائقين المخمورين في أمريكا ودول الإتحاد الأوروبي!
- حساب الوزن المكافئ للعوامل المؤكسدة/المختزلة

الكتلة المولية

الوزن المكافئ =  
التغير في عدد التأكسد أو عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة



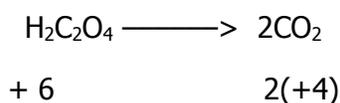
وبالطبع فإن الوزن المكافئ يعتمد علي التفاعل تحت الدراسة



مثال (٦,٧):

في  $(\text{Cr}^{+3})$  ، إذا كان ناتج التفاعل هو  $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  ، احسب الوزن المكافئ لكل من الحالتين.

$(\text{CO}_2)$  عند تأكسد إلي  $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  - احسب الوزن المكافئ لحمض الأوكزاليك

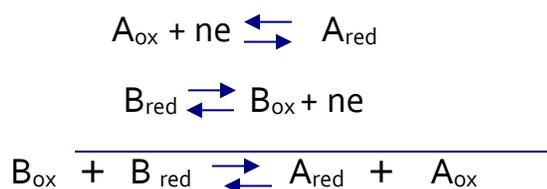


التغير في رقم التأكسد لذرتي كربون هو من (+6) إلي (+8)

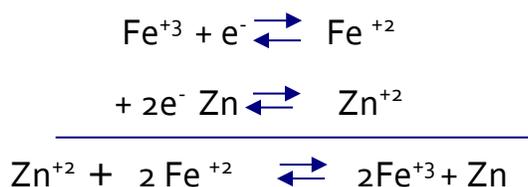
الوزن المكافئ = الوزن الجزئي ÷ 2

أنصاف التفاعلات Half Reactions

فصل تفاعل الأكسدة والإختزال إلى نصفين (وذلك لمعرفة أي من المواد الداخلة في التفاعل فقد الالكترونات وأي منها اكتسبها).



مثال /



نلاحظ أن Zn يفقد  $2e^-$  عند أكسدته إلى  $Zn^{+2}$  وهذان الالكترونان يكتسبان بواسطة أيونين من  $2Fe^{+3}$  ليتكون أيونان من  $Fe^{+2}$ .

يسمى الشكل المؤكسد و الشكل المختزل لنصف التفاعل بزواج الأكسدة و الاختزال و انصاف التفاعلات لا تمثل إتزان أى أنها لا تحدث وحدها نظرا لانه لا يمكن أن توجد الالكترونات حرة فى المحلول أى أنه إذا وجدت مادة مازحة للالكترونات فلا بد من وجود مادة مكتسبة و يكون عدد الالكترونات المكتسبة من قبل العامل المؤكسد يساوى عدد الالكترونات المفقودة من قبل العامل المختزل.

فى تفاعل الحديد مع الزنك يكون رمز الخلية كما يلى:

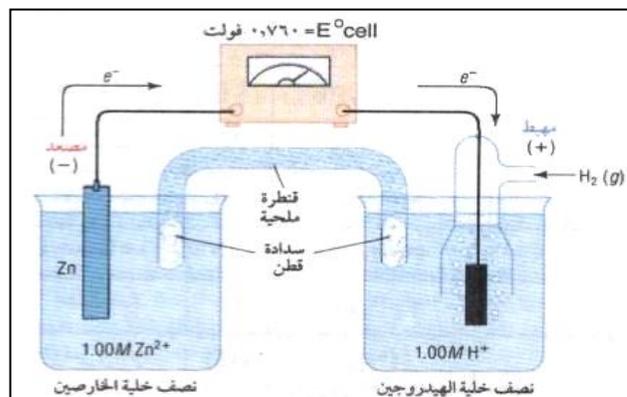
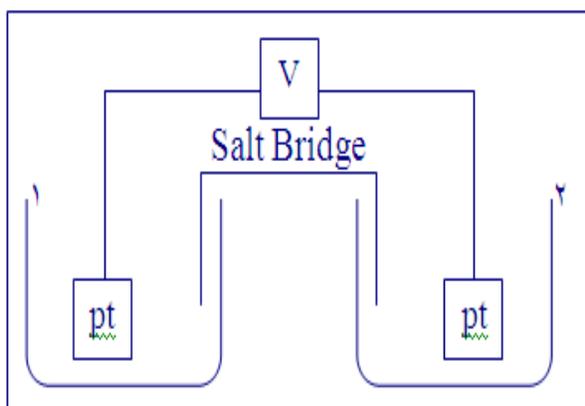


// : القنطرة الملحية (حيث تسمح القنطرة بانتقال الشحنات بين المحلولين ولا تسمح باختلاط المحلولين).

/ : للفصل بين مكونات القطب الواحد الموجودة فى طورين مختلفين

, : للفصل بين مكونات القطب الواحد الموجودة فى طور واحد

## الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells





مثال: عند غمس محلول حمضى لعامل مختزل ( $Fe^{+2}$ ) فى كأس و محلول حمضى لعامل مؤكسد ( $Ce^{+4}$ ) فى كأس آخر ثم غمسنا سلكا من البلاتين فى كل كأس و نوصل السلكين ببعضهما نحصل على (الخلية الكهروكيميائية) و تستعمل قنطرة ملحية حيث تنتقل الايونات الموجبة و السالبة.

- نلاحظ أن مقياس الجهد (V) يشير إلى أن هناك تيار كهربى سائر فى الدائرة مما يدل على حدوث عملية أكسدة عند أحد الاقطاب و حدوث عملية اختزال عند القطب الآخر.

(١) يتم أكسد  $Fe^{+2}$  على سطح قطب Pt

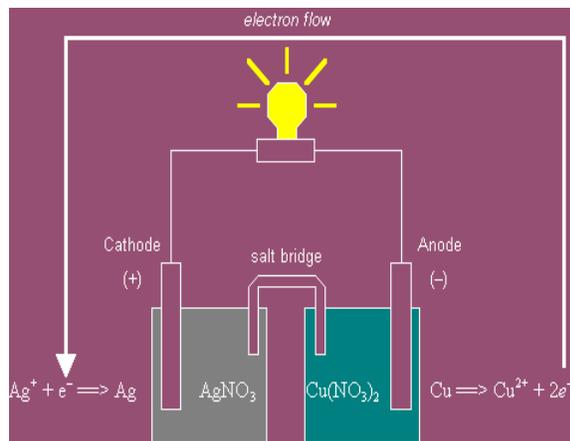
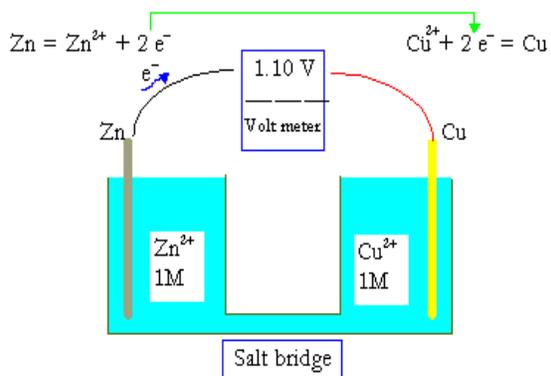


(٢) الالكترونات الناتجة من نصف هذا التفاعل تسير خلال السلك و تستهلك فى عملية اختزال  $Ce^{+4}$ .



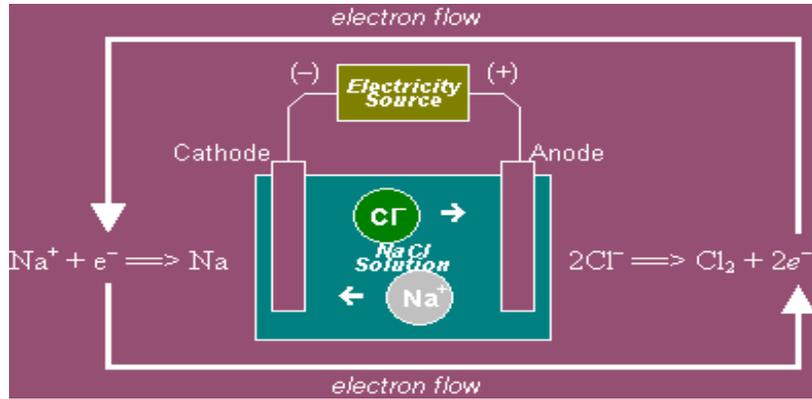
- يستمر انتقال الالكترونات عبر السلك، كما أن تركيز  $Ce^{+4}$  و  $Fe^{+2}$  يستمر فى الانخفاض و فى نفس الوقت نرى أن تراكيز  $Ce^{+3}$  و  $Fe^{+3}$  تزداد حتى تصبح هذه التراكيز متطابقة ( حالة اتزان ) و بالتالى يتوقف انتقال الالكترونات و بالتالى يتوقف التيار الكهربائى نظراً لأن جهدي القطبين متساويين.
- يمكن استخدام تيار من مصدر خارجى لإحداث التفاعلات الكيميائية و هذه التفاعلات مفيدة جدا فى طرق التحليل الكهروكيميائى مثل البولاروجرافى. و بالتالى يوجد نوعان من الخلايا الكهروكيميائية:

الخلية الجلفانية Galvanic Cell :- تسمى الخلية الفولتية Voltaic Cell يحدث فيها تفاعل كيميائى تلقائى لإنتاج الطاقة الكهربائىة. مثال / البطارية الجافة . هذه الخلية مهمة فى معايرات الأكسدة و الإختزال.



## الخلية الحلفانية

-: يستخدم فيها طاقة كهربائية خارجية Electrolytic Cell الخلية الإلكتروليتية Electrolysis of Water لإحداث التفاعل الكيميائي. مثال / التحليل الكهربائي للماء . هذه الخلية مهمة في طرق التحليل الكهروكيميائي .



القطب: واحد من إثنين إما قضيب فلزي مغموس في محلول يحتوي على أيونات الفلز نفسه (قضيب الرصاص مغموس في محلول ملح الرصاص) أو قضيب من عنصر خامل مثل البلاتين مغموس في محلول يحتوي على زوج أكسدة واختزال لعنصر ما.

/مثالPt(s)

/ Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>

المصعد Anode :- القطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة.  
أمثلة لعمليات الأكسدة التي تحدث عند المصعد:



أكسدة فلز المصعد

٢- أكسدة أيونات الهاليدات عند مصعد من عنصر خامل:



١- تغير الحالة التأكسدية للأيونات في المحلول



المهبط Cathode :- القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال.



أمثلة لعمليات الأختزال التي تحدث عند المهبط:

١- ترسب الفلزات على سطح المهبط



٢- تطاير غاز الهيدروجين



٣- تغير الحالة التأكسدية للأيونات في المحلول



## جهد القطب

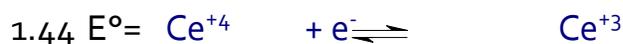
هو قياس لمقدرة نصف التفاعل الحاصل عند هذا القطب علي الأكسدة أو الاختزال و لا يمكن الحصول على قيمة مطلقة لجهد القطب و يوصل القطب المراد معرفة جهده (و يسمى قطب الدليل أو القطب الدال) بتوصيلة بقطب مرجعي آخر مثل قطب الذي يساوي [Standard Reference hydrogen Electrode] الهيدروجين القياسي جهده الصفر ثم يقاس الفرق في الجهد بين القطبين ليعطي قيمة جهد القطب المطلوب .

طريقة كتابة تفاعل القطب (نصف تفاعل الأكسدة و الاختزال)

تكتب انصاف معادلات الأكسدة والأختزال دائماً كمعادلات اختزال مثل



• تكتب إشارة الجهد لنصف التفاعل موجبة (+) إذا كان الشكل المؤكسد عامل مؤكسد أقوى من أيون الهيدروجين





- تكتب إشارة الجهد لنصف التفاعل سالبة (-) إذا كان الشكل المؤكسد عامل مؤكسد أضعف من أيون الهيدروجين



كلما كان جهد التفاعل أعلى من الناحية الايجابية كلما كان شكله المؤكسد ذا قوة أكسدة أكبر و شكله المختزل ذا قوة إختزال أضعف و العكس بالعكس.

\* نستنتج مما سبق أن العناصر التي تسبق الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية يكون جهد القطب لها موجب أما العناصر التي تلي الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية فيكون جهد القطب لها سالباً أي أنه إذا كانت

اذن الشكل المؤكسد لأيون يعتبر عامل مؤكسد أقوى من الهيدروجين وله  $E^{\circ} = +ve$  (Spontaneous reaction) ميل كبير لاكتساب الكترولونات ويكون نصف التفاعل الخاص به تلقائياً فإن الشكل المؤكسد يكون عاملاً مؤكسداً  $E^{\circ} = -ve$  . وبالعكس إذا كانت ليس له ميل  $\text{Zn}^{2+}$  أضعف و أن التفاعل يسير في الاتجاه العكسي أي أن أيون الزنك بشكل تلقائي وانما يمكن اجباراً عن طريق استخدام مصدر كهربائي  $e^{-}$  الأكتساب ليتحول إلي  $2e^{-}$  يفقد Zn خارجي كالبطارية وانما الذي يحدث تلقائياً هو أن فلز الزنك تلقائياً.  $\text{Zn}^{2+}$

\* كل عنصر أو أيون يؤكسد العناصر التي تقع تحته في السلسلة الكهروكيميائية

إذن العنصر الأكثر إيجابية يؤكسد العناصر الأقل ايجابية

تستطيع أكسدة كل الصور المختزلة للأيونات التي تليها.  $\text{MnO}_4^{-}$  \* فمثلاً

يستطيع إختزال كل الصور المؤكسدة للأيونات التي تسبقه في  $\text{Fe}^{2+}$  \* وكذلك

يستطيع أكسدة الصور  $\text{Fe}^{3+}$  ولكن  $\text{Cl}_2$  ،  $\text{Cr}^{6+}$  ،  $\text{MnO}_4$  السلسلة الكهروكيميائية مثل  $\text{Sn}^{2+}$  ,  $\text{I}^{-}$  المختزلة للأيونات التي تلية في السلسلة مثل

$$E^{\circ}\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+} = 1.36$$

$$E_{\circ} \text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+} = 1.52$$

$$E^{\circ}\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77$$

$$E^{\circ}\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-} = 1.33$$

$$E^{\circ}\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0.154$$

$$E^{\circ}\text{I}_2/\text{I}^{-} = 0.54$$



قاعدة لمعرفة فيما إذا كان تفاعل أكسدة و اختزال ما سيحدث أم لا: الشكل المؤكسد لأي زوج أكسدة و اختزال يتفاعل مع الشكل المختزل لزوج الاكسدة و الاختزال الذي يليه في جدول الجهود القياسية ( أي الذي له جهد أكبر من الناحية السلبية) و لا يتفاعل مع الشكل المختزل لزوج الاكسدة و الاختزال الذي فوقه في الجدول.

• اليود يؤكسد كبريتيد الهيدروجين و لا يؤكسد الحديد الثنائي إلى ثلاثي I<sub>2</sub>



• يمكن استخدام التفاعل كأساس للمعايرة إذا كان فرق الجهد بين نصفى التفاعل يساوى أو أكبر من 0.2 V

Formal Potential والجهد الصيغي Standard Potential الجهد القياسي

, جهد ذلك القطب E : يرمز له بالرمز Standard Potential الجهد القياسي الذي يحدث عنده نصف التفاعل عندما تكون كل مادة داخلية في نصف التفاعل ( حيث حسبت الجهود القياسية 1 M في حالتها القياسية ) التركيز يساوي نظرياً بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي كمرجع وتحت ظروف نموذجية تختلف عن الظروف التي تجري تحتها المعايرة.

: هو الجهد المقاس تحت نفس الظروف Formal Potential الجهد الصيغي العملية التي تجري فيها المعايرة عند توصيل ذلك القطب بقطب مرجع معين كقطب الهيدروجين القياسي.

مثال / على الجهد القياسي:



الشكل المؤكسد لنصف التفاعل له ميل لاكتساب الالكترونات وعليه فإن نصف التفاعل يكون تلقائي.



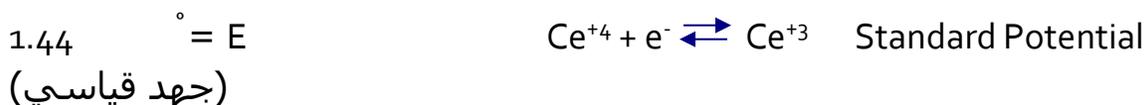


الشكل المؤكسد يعتبر عاملاً مؤكسداً أضعف من أيون الهيدروجين أي ليس له ميل لاكتساب الالكترونات وعليه فإن نصف التفاعل يكون غير تلقائي.

مثال على الجهد الصيغي والجهد القياسي:



في وسط التفاعل 1 M من حمض النيتريك



و يقاس الجهد الصيغي بطريقتين:

١- عمليا عن طريق قياس الفرق في الجهد بين ذلك القطب و قطب مرجعي

٢- حسابيا عن طريق تطبيق معادلة نيرنست.

تستخدم معادلة نيرنست لحساب : **Nernst Equation معادلة نيرنست**  
1 M. جهد القطب في الحالات التي يكون تركيز المواد لا يساوي



يمكن حساب الجهد E بناء على معادلة نيرنست كالتالي:-

$$= E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]}$$
$$= E^{\circ} + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]}$$



$$= E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

### حيث أن:

$E^{\circ}$  = الجهد القياسي للقطب.

$R$  = ثابت الغازات ويساوي  $8.314 \text{ Coulombs deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = درجة الحرارة المطلقة وتساوي (  $273 +$  الحرارة بالدرجة المئوية )

$n$  = عدد الالكترونات المنتقلة في الصنف التفاعل.

$F$  = ثابت فراداي ويساوي  $96.500 \text{ Coulombs/equiv}$

$[A_{ox}]$  = التركيز الجزيئي للشكل المؤكسد.

$[A_{red}]$  = التركيز الجزيئي للشكل المختزل.

### ملحوظة:

- ١- التركيز الجزيئي للمواد النقية الصلبة و السائلة يساوي الوحدة.
  - ٢- يحسب تركيز الغازات على أساس الضغط الجوي.
  - ٣- أى زيادة فى تركيز الشكل المؤكسد تؤدي إلى زيادة فى قيمة الجهد ( لأنه سيجعله يميل لاكتساب الكترونات )
  - ٤- زيادة تركيز الشكل المختزل يقلل قيمة الجهد ( يقل ميل الشكل المؤكسد لاكتساب إلكترونات).
- $E = E^{\circ}$  يكون  $[A_{ox}]$  و  $[A_{red}]$  عندما يتساوى

\* جهد القطب يساوي الجهد القياسي عندما يكون تركيز الشكل المؤكسد يساوي تركيز الشكل المختزل طبقاً لمعادلة نيرنست .  
\* جهد القطب يعتمد على درجة الحرارة و عند  $25$  درجة مئوية تكون معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

\* جهد الخلية للتفاعل التلقائي يكون موجب

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} = +ve$$



الأقل ايجابية الأكثر ايجابية



### العوامل المؤثرة على جهد القطب

- ١- التركيز
  - ٢- درجة الحرارة
  - ٣- تكوين المركبات المعقدة
  - ٤- الرقم الهيدروجيني
- حيث أن جهد القطب يعتمد على نسبة تركيز الشكل المؤكسد إلى تركيز الشكل المختزل فإن أي عامل يؤثر على هذه النسبة سيؤثر على الجهد.

مثال (٨-١) أحسب جهد القطب البلاتين المغموس في محلول يحتوي علي  $0.01 \text{ M Sn}^{2+}$ ,  $0.1 \text{ M Sn}^{4+}$  علما بأن  $E^\circ \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} = 0.154 \text{ v}$



$$E = E^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} = 0.154 + \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.1}{0.01} = 0.184$$

مثال (٨-٢) اذا غمس قطب الفضة وقطب الهيدروجين القياسي كمرجع في محلول فاحسب تركيز  $0.692 \text{ V}$  يحتوي علي أيونات فضة وكان فرق الجهد بين القطبين هو أيونات الفضة في المحلول .



$$E_{\text{cell}} = 0.692 = E_c - E_a = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.692 \text{ V}$$



المرجع :

الكيمياء التحليلية – التحليل الالي للدكتور ابراهيم زامل الزامل

## أولا الحفز

يشتمل هذا الموضوع على عدة أجزاء وهي:

- تعريف الحفز والحافز.
- أنواع التفاعلات الحفزية.
- خواص التفاعلات الحفزية.
- تسمم الحوافز.
- تنشيط الحوافز (المحسنات).
- الحافز التلقائي.
- الحوافز السالبة.
- ميكانيكية الحفز والنظريات التي تشرح التفاعلات الحفزية.

**الحفز:** الحفز تعبير كيميائي استخدم لوصف العملية التي يتم فيها اضافة مادة لتسرع تفاعل كيميائي بغض النظر عن كمية هذه المادة المضافة، وهذا التعبير صاغه بيرزيليوس عندما لاحظ أن هناك بعض المواد يمكنها أن تزيد معدل التفاعل دون أن تستهلك فيه، والمواد التي تستخدم في التفاعلات لتسرعها تسمى بالحوافز (catalysts) ولا شك في أن أغلب الحوافز تعمل على إسرار التفاعل الكيميائي وهذه تعرف بالحوافز الموجبة والحفز يسمى بالحفز الموجب (positive catalysis). لوحظ أيضا أن هناك بعض المواد تعمل على تقليل سرعة التفاعل الكيميائي وهذه تسمى بالحوافز السالبة والحفز في هذه الحالة يعرف بالحفز السالب (negative catalysis) وبناء على ذلك يمكن تعريف الحافز علي أنه أي مادة تغير (تسرع أو تبطئ) من سرعة التفاعل الكيميائي.

**أنواع التفاعلات الحفزية:** تنقسم التفاعلات الحفزية الى تفاعلات حفزية متجانسة وتفاعلات حفزية غير متجانسة:

### أولا: تفاعلات حفزية متجانسة

في التفاعلات الحفزية المتجانسة نجد أن الحافز والمواد المتفاعلة تكون صنف واحد أمثلة على التفاعلات الحفزية المتجانسة:

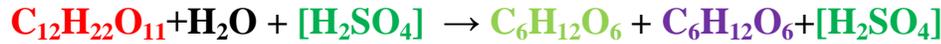
#### مثال (1):

عندما يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين في وجود أكسيد النيتريك لتكوين ثالث أكسيد الكبريت - الذي يستخدم في تحضير حمض الكبريتيك- يكون الحافز أكسيد النيتريك والمواد المتفاعلة في الحالة الغازية:



#### مثال (2)

التحلل المائي للسكروز في وجود حمض الكبريتيك لتكوين جزيئ جلوكوز وجزيئ فركتوز يكون الحافز والمواد المتفاعلة في الحالة السائلة:



### ثانيا: تفاعلات حفزية غير متجانسة:

في التفاعلات الحفزية غير المتجانسة يكون الحافز في حالة طبيعية مختلفة عن الحالة الطبيعية للمواد المتفاعلة، والتفاعلات التي تكون فيها المتفاعلات في الحالة الغازية والحوافز في الحالة الصلبة تكون ذات أهمية كبيرة حيث يتم التفاعل علي سطح الحافز أي يتضمن تلامس المتفاعلات مع سطح الحافز ومثال ذلك طريقة التلامس لتحضير حمض الكبريتيك حيث يتفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين في وجود البلاتين الصلب لتكوين ثالث أكسيد الكبريت.

أمثلة على التفاعلات الحفزية غير المتجانسة:

مثال (1):



مثال (2)

تحضير النشادر: حيث يتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين في وجود الحديد الصلب لتكوين النشادر:



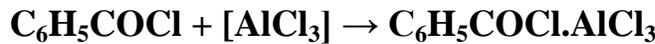
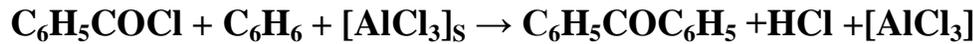
خواص التفاعلات الحفزية:

1- لا يحدث تغير في تركيب الحافز: بمعنى أنه لا يحدث تغيير في كمية الحافز أو في تركيبه الكيميائي وبالرغم من ذلك قد لا يحتفظ الحافز بصورته الطبيعية في نهاية التفاعل، فمثلا عند إضافة ثاني أكسيد المنجنيز البلوري ( $\text{MnO}_2$ ) إلى كلورات البوتاسيوم ( $\text{KClO}_3$ ) لاسراع تصاعد الاكسجين نجد أنه عند نهاية التفاعل فإن ثاني أكسيد المنجنيز البلوري يتحول إلى مسحوق.

2- لا يلزم كمية كبيرة من الحافز: أي تكفي كمية صغيرة من الحافز لاسراع التفاعل بين كميات كبيرة من المواد المتفاعلة لان الحافز لا يستهلك خلال التفاعل، فمثلا يستخدم واحد ميليجرام من مسحوق البلاتين لاتحاد عدة لترات من الاكسجين والهيدروجين لتكوين الماء. ففي طريقة الحفز بالتلامس تتلاقى المواد المتفاعلة على سطح الحافز، ولذلك فان كمية صغيرة جدا من الحافز كافية في حالة التفاعلات الحفزية غير المتجانسة، أما في التفاعلات الحفزية المتجانسة فتستخدم كمية كبيرة نسبيا من الحافز وذلك لأن المواد المتفاعلة تكون مركب انتقالي مع الحافز نفسه، ففي التحلل المائي للاستر (في الوسط الحامضي أو القاعدي) وهو مثال للحفز المتجانس نجد أن معدل التفاعل يزداد بزيادة تركيز الحمض أو القاعدة.



\* في تفاعل (فريدل - كرافتس) - وهو مثال للحفز غير المتجانس يتفاعل الحافز (كلوريد الالومنيوم) مع الهاليد مكونا مركبا انتقاليا ولذلك لابد من تناسب في عدد الجزيئات الجرامية بين الحافز والمواد المتفاعلة.



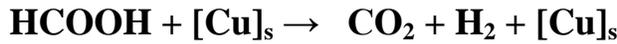
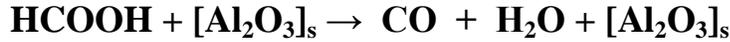
3- لا يؤثر الحافز في نقطة الاتزان ولكن يقلل الزمن اللازم للحصول عليها: في التفاعلات الانعكاسية يؤثر الحافز على سرعتي التفاعل في الاتجاه الطردى والاتجاه العكسي بنفس النسبة ولذلك يظل ثابت الاتزان ثابتا لكن وجود الحافز يقلل الزمن اللازم للوصول الى حالة الاتزان.

4 - عامل الحفز عامة لا يمكنه بدأ التفاعل: كان الاعتقاد السائد في بادئ الامر أن الحافز لا يبدأ التفاعل ولكن يزيد سرعة التفاعل البطيء الذي قد يبدو وكأنه في حالة خمول، لكن المعتقد حديثا أن الحافز يستطيع أن يبدأ التفاعل وفي هذه الحالة تكون المواد المتفاعلة ليس لها الطاقة الكافية لبدأ التفاعل، فمثلا وجد باكر Baker أن بعض التفاعلات الغازية لا تتم اذا جفف الوسط الذي يجري فيه التفاعل تماما

بواسطة مادة مجففة ولكن عند وجود أي اثار لبخار الماء moisture فإن التفاعل يسير بسهولة، ومثال ذلك عند اتحاد الكلور مع الهيدروجين لتكوين كلوريد الهيدروجين واتحاد أكسيد النيتريت مع الأكسجين لتكوين فوق أكسيد النيتروجين.

#### 5 - نوعية الحوافز:

لا يمكن القول بأن هناك مواد معينة تسمى بالحوافز وهي تستعمل في أي تفاعل لتغيير سرعته لكن الحافز له خاصية النوعية والمثال التالي يوضح ذلك:



في المثال الأول يتم سحب جزيئ ماء من حمض الفورميك علي سطح أكسيد الألومنيوم لتكوين أول أكسيد الكربون أما في المثال الثاني فيتم سحب جزيئ هيدروجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون.

#### 6 - تأثير درجة الحرارة:

من المعروف أن درجة الحرارة تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائي، وبعض الحوافز في الحالة الغروية تفقد صورتها الطبيعية بزيادة درجة الحرارة وربما يقل تأثيرها على سرعة التفاعل، فمثلا دقائق البلاتين الغروي تتجمع بارتفاع درجة الحرارة ولذلك يكون هناك عاملين متضادين في تأثيرهما في هذه الحالة:

أ - تزداد سرعة التفاعل بزيادة درجة الحرارة.

ب - يقل نشاط الحافز بسبب درجة الحرارة المرتفعة ولذلك يجب اختيار درجة الحرارة المناسبة التي عندها يكون تأثير الحافز أكبر ما يمكن.

#### 7- الحافز يكون أكثر كفاءة عندما يكون مجزأ تجزيئا دقيقا:

مثال: البلاتين في الحالة الغروية يكون أكثر كفاءة منه في حالة وجوده على هيئة كتل كبيرة، ويرجع ذلك لزيادة مساحة السطح وبالتالي القدرة الكبيرة على امتزاز كميات أكبر من المواد المتفاعلة.

#### تسمم الحوافز:

في التفاعلات الحفزية غير المتجانسة يكون التفاعل حساس جدا لوجود بعض المواد الغريبة التي تقلل من نشاط الحافز، وتعرف هذه المادة الغريبة التي تعطل الحافز أو تقلل من كفاءته الحفزية بالتسمم والخاصية نفسها تعرف بتسمم الحوافز، ويجب ملاحظة انه من الممكن أن يكون هذا التسمم مؤقتا أو دائما. في حالة التسمم المؤقت يمتاز السم على سطح الحافز، وتعتمد درجة تقليل أو تعطيل نشاط الحافز على كمية المادة السامة الممتزة على السطح، وفي اللحظة التي تترك فيها جزيئات المادة السامة سطح الحافز يعود الحافز إلى نشاطه مرة أخرى. أما في حالة التسمم الدائم فإن المادة السامة تتفاعل مع الحافز مكونة مركبا كيميائيا يكون خاملا حفزيا (Catalytically inert) وفي هذه الحالة لا يمكن استرجاع نشاط الحافز إلا إذا تمت إعادته إلى حالته الأصلية في غياب السم وذلك بواسطة بعض التفاعلات الكيميائية.

أمثلة

أ- في طريقة التلامس لتحضير حمض الكبريتيك، وجود الزرنيخ (As) (ولو بكمية صغيرة جدا) يعطل تأثير البلاتين الحافز (ويجعله حافزا خاملا).

ب - في طريقة هابر لتحضير النشادر، وجود أي كمية من أول أكسيد الكربون كشوائب مع غاز الهيدروجين المستعمل تقلل من نشاط الحافز وتبطئ من سرعة التفاعل.

ج - وجود أي اثار من سيانيد الهيدروجين (HCN) عند تحلل فوق أكسيد الهيدروجين على سطح البلاتين الغروي كحافز سيعطل نشاط الحافز.

### - تنشيط الحوافز (المحسنات) (Activation of Catalysts (Activators):

وجد أن هناك بعض المواد التي يمكنها أن تزيد من نشاط الحافز في الوقت الذي تكون فيه هذه المواد خاملة حفزيا (أي لا تستعمل كحافز بمفردها) وتسمى هذه المواد بالمحسنات وتلاحظ هذه الخاصية في حالة الحوافز الصلبة بصفة خاصة.

أمثلة:

- عند تحضير النشادر (طريقة هابر) إذا اضيفت كميات صغيرة جدا من أكسيد الألومنيوم أو أكسيد الكروم الى الحديد (الحافز) فإن هذه المواد تزيد من نشاط الحديد، ولذلك لا يستعمل الحديد بمفرده ولكن يستخدم خليط من الحديد وأكسيد الألومنيوم أو أكسيد الكروم.

- عند اختزال الزيوت بواسطة الهيدروجين (Hydrogenation): إذا أضيف النحاس والتلوريوم فإنهما يزيدا من نشاط النيكل المستخدم كحافز.

- ميكانيكية تأثير المحسنات: ربما يمكن تفسير عمل المحسن بأن امتزاز المواد المتفاعلة يزداد على السطح الصلب المتكون من الحافز والمحسن كما أن جزيئاتها تصبح أكثر نشاطا نتيجة لشدها بقوى جذب مختلفة نتيجة وجود جزيئات المحسن والحوافز.

H----- H

----- Ni ----- Ni ----- Cu

----- Ni ----- Ni ----- Ni

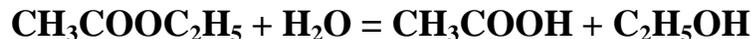
### - الحافز التلقائي: Autocatalysis

- في بعض التفاعلات الحفزية يمكن أن يؤثر أحد النواتج على سرعة التفاعل الحادث ولذلك تسمى هذه الخاصية بالحفز التلقائي.

أمثله على الحفز التلقائي:

1- عند تفاعل حمض النيتريك مع النحاس: يبدأ التفاعل بطيئا ثم تزداد سرعته بعد فترة وذلك بعد تكون حمض النيتروز كأحد النواتج الذي يعمل على تنشيط التفاعل.

2- تميؤ الاستر: تزداد سرعة التفاعل بعد تكون حمض الخليك كأحد النواتج والذي يعمل كحافز تلقائي



3- التفاعل بين برمنجنات البوتاسيوم ( $\text{KMnO}_4$ ) وحمض الاكساليك ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) في وجود حمض الكبريتيك المخفف تزداد سرعته بعد تكون المنجنيز الثنائي ( $\text{Mn}^{++}$ ) أثناء التفاعل، ويمكن ملاحظة تأثير المنجنيز الثنائي على سرعة التفاعل عند اضافة كبريتات المنجنيز ( $\text{MnSO}_4$ ) في بداية التفاعل، فيلاحظ أن التفاعل يسير بسرعة فائقة.

### الحوافز السالبة: Negative catalysts

- كما ذكر سابقا هناك نوع آخر من الحوافز تقلل من سرعة التفاعل وتسمى هذه الحوافز بالحوافز السالبة وتسمى هذه الخاصية بالحفز السلبي، ويمكن أن يحدث الحفز السلبي بطريقتين:

- يعمل الحافز السلبي على منع الحافز الاصلي من أداء عمله (في معظم الحالات) ومثال ذلك إضافة أحماض معينة إلى محلول فوق أكسيد الهيدروجين، فإذا كان هناك أي قاعدة ذائبة من الوعاء الزجاجي فهذه القاعدة تعمل كحافز يحلل فوق أكسيد الهيدروجين ووجود الحمض يؤثر على هذه القاعدة (الحافز) ويتعادل معها ويمنع التحلل.

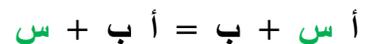
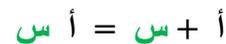
- يغير الحافز السالب من موقع ميكانيكية التفاعل (Dislocate the mechanism). فمثلا يضاف رابع ايثيل الرصاص إلى البترول لمنع اتحاد بخار البترول والأكسجين عند الانتفاط وبهذا يمنع اشتعال البترول.

### ميكانيكية الحفز:

التفاعلات الحفزية تختلف في طبيعتها من تفاعل لآخر ولذلك من الصعب وضع تفسير عام لكل التفاعلات الحفزية، وهناك بعض النظريات التي وضعت لتشرح ميكانيكية التفاعلات الحفزية:

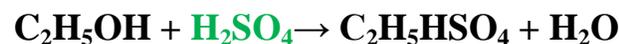
### نظرية تكوين مركب انتقالي:

وظيفة الحافز تبعا لهذه النظرية هي توفير مسار ذو طاقة تنشيط أقل للمواد المتفاعلة التي ليس لها الطاقة الكافية لسير التفاعل الكيميائي، ويتم ذلك بأن يكون الحافز مع أحد المواد المتفاعلة مركب انتقالي لا يلزم لتكوينه كمية طاقة كبيرة، وهذا المركب غير ثابت يتفاعل مع المتفاعل الاخر ليكون الناتج والحافز، وهكذا يستعمل الحافز مرات عديدة دون أن يستهلك، ولتوضيح ذلك عند اجراء تفاعل بين أ ، ب في وجود حافز (س) يسير التفاعل وفقا لهذه النظرية على النحو التالي:

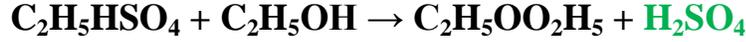


### أمثله:

- تكوين الاستر: يتم التفاعل بين الكحول الايثيلي وحمض الكبريتيك كحافز لتكوين الاستر ويمكن تفسير ميكانيكية التفاعل حسب هذه النظرية كما يلي:



مركب انتقالي حافز

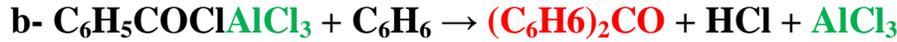


الحافز اسـتر

- تفاعل (فريدل – كرافت) يستخدم كلوريد الالومنيوم اللامائي كحافز لتحضير البنزوفينون و يفسر التفاعل كمايلي:



مركب انتقالي حافز



- استخدام أكسيد النيتريك كحافز عند تحضير حمض الكبريتيك يمكن تفسيره حسب هذه النظرية كما يلي:



مركب انتقالي حافز



ولقد وجد أن هذه النظرية تفسر تغير صورة الحافز الطبيعية ولكن لا تفسر مثلا تأثير السم أو المحسنات وعلى وجه التحديد نظرية المركب الانتقالي تفسر التفاعلات الحفزية المتجانسة فقط.

## 2- نظرية الامتزاز: The adsorption theory

وفقا لهذه النظرية تتركز المواد المتفاعلة على سطح الحافز عن طريق الامتزاز وهذا يزيد من تقاربها (تركيزها) مما يؤدي لزيادة سرعة التفاعل (قانون فعل الكتلة).

## 3- نظرية التلامس الحديثة: Modern theory of contact catalysis

هذه النظرية عباره عن توفيق بين النظريتين السابقتين، وفي الحقيقة يمكن القول بأنها ادماج لنظرية الامتزاز ونظرية تكوين مركب انتقالي وفي هذه الحالة يتم الحافز مهته على مرحلتين:

أولا: تتجمع جزيئات المواد المتفاعلة على سطح الحافز عن طريق الامتزاز.

ثانيا : نظرا لوجود الكترونات التكافؤ الحرة على سطح الحافز فإن المواد المتفاعلة تكون مركبات كيميائية ذات روابط ضعيفة (loosely chemical combinations) وهذا يغير الصورة الطبيعية الاصلية للجزيئات المتجمعة إلى صورة أخرى أكثر نشاطا، ويتم تكوين المتراكب النشط الذي يتفكك لتكوين النواتج التي تترك السطح لتفاعل اخر.

الكترونات التكافؤ الحرة وعمل الحافز:

من المعروف أن الرابطة الموجودة بين ذرات المعادن تسمى بالرابطة المعدنية وأن المعدن يوجد على هيئة كتلة معدنية ويتكون على الذرات الموجودة على سطح هذه الكتلة الكترونات التكافؤ ( أنظر الشكل )،

. . . . .

..... Ni-Ni-Ni-Ni.....

..... Ni-Ni-Ni-Ni .....  
..... Ni-Ni-Ni-Ni .....  
..... Ni-Ni-Ni-Ni .....

..... Ni-Ni-Ni-Ni .....

..... Ni-Ni-Ni-Ni .....

وبالتالي يصبح سطح الحافز كقوة للجذب فعند ملامسة الغاز لمثل هذا السطح ستربط جزيئاته بالحافز برابطة كيميائية ضعيفة (امتزاز) وعندما يتم امتزاز عدد من جزيئات الغاز المختلفه يحدث تفاعل بين هذه الجزيئات (يتضمن (1) تكوين المتراكب النشط (2) تفكك المتراكب النشط) مكونة جزيئات جديدة تترك السطح ويستمر التفاعل، ولذلك نلاحظ أن الكترونات التكافؤ الحرة الموجودة على السطح تقوم بدور كبير في عمل الحافز، ومعنى ذلك أنه كلما زاد عددها يزيد نشاط الحافز، ومن الممكن أن تزداد عدد الكترونات التكافؤ بطريقتين:

أ - تفتيت الحافز:

إذا كان الحافز على شكل مسحوق ناعم أو في الحالة الغروية فإن عدد الكترونات التكافؤ الحرة سيكون أكثر بكثير مما لو كان الحافز بلورة كبيرة (وذلك لزيادة مساحة سطح الحافز)، وبناء على هذه النظرية يصبح الحافز أكثر نشاطا، وبالتجربة وجد أن مسحوق النيكل الناعم والبلاطين الغروي حافزين نشيطين وهذا يؤيد هذه النظرية.

ب - السطح غير المنتظم:

من الواضح أن عدد الكترونات التكافؤ الحرة على سطح الحافز غير المنتظم يكون أكثر مما لو كان السطح منتظم، وكلما زاد عدم انتظام السطح وخشونته كلما زادت مراكز النشاط

فسرت النظرية الحديثة عمليات حفز كثيرة منها:

أ - استخدام مسحوق الفلز (الحافز) وتحويله الى الحالة الغروية: مما يؤدي لزيادة مساحة سطحه و زيادة عدد الكترونات التكافؤ الحرة ومراكز النشاط:

ب - عمل السم:

أفادت هذه النظرية في تفسير عمل السم حيث أنه في هذه الحالة تمتاز جزيئات السم على سطح الحافز (غالبا ما يكون امتزاز جزيئات السم على سطح الحافز مفضلا عن امتزاز جزيئات المتفاعلات) ويكون تواجد ولو عدد بسيط من جزيئات السم عند مراكز نشاط الحافز كافيا لابطال مفعوله او تقليل نشاطه الي حد كبير.

ج - عمل المحسنات: المحسن ربما يغير أبعاد الشبكة البلورية للحافز ويزيد من الكثرونات التكافؤ الحرة ومراكز النشاط.

د- نوعيه الحوافز:

تفسر النظرية الحديثة نوعية الحوافز على أساس أن لكل مادة متفاعلة قابلية خاصة لتمتد على سطح الحافز وبالتالي لتتفاعل.

- نظرية لوري - برونستد لحوافز الأحماض والقواعد:

تفسر هذه النظرية كل التفاعلات التي يتم فيها الحفز عن طريق حامض أو قاعدة في وسط مائي، وفي هذه الطريقة يتم الحفز عن طريق انتقال بروتون من الحافز الى المادة المتفاعلة لتكون مركب انتقالي وبدوره يتفاعل مع مادة أخرى لها القدرة على اكتساب بروتون:

فمن المعروف أن الماء له القدرة على اكتساب أو اعطاء البروتونات:



في وجود الحامض تزداد قابلية الماء لاكتساب بروتونات وفي وجود القاعدة القوية تزداد قابليته لاعطاء بروتونات.

مثال : عند تكوين الاستر من حامض الخليك والكحول الايثيلي وجود حامض الكبريتيك كحافز يمكن تفسيره كالاتي:



يؤخذ (H<sup>+</sup>) بواسطة الماء

الانزيمات كحافز:

الانزيمات هي مركبات عضوية معقدة التركيب تنتجها النباتات والحيوانات، وتكون الانزيمات محلول غروي في الماء وهي من الحوافز النشطة، والكثير من التفاعلات التي تتم في الحيوان والنبات تزداد سرعتها بوجود الانزيمات المختلفة، فمثلا قبل أن تبدأ عملية الهضم يتحول النشا جزئيا الى سكر في الفم، وهذا التحول ينشط بوجود الانزيم ptyalin في اللعاب.

خواص تفاعلات الانزيمات الحفزية:

- الانزيمات - كالحوافر غير العضوية - لا تؤثر على الاتزان النهائي للتفاعل الانعكاسي.

- سرعة التفاعل تتناسب ( بصفة عامة ) مع تركيز الانزيم.

- الانزيمات حوافز نوعية أكثر من الحوافر غير العضوية وكقاعدة عامة يعمل كل انزيم كحافز لتفاعل واحد.

– بزيادة الحرارة تتجمع دقائق الانزيم تماما كالحواجز أما بين درجة 35 – 40 °م يكون نشاط الانزيمات أكبر ما يمكن وجميع الانزيمات ينعدم نشاطها عند درجة 100 °م.

– يمكن تسميمها وتحسينها تماما كالحواجز العادية، فمثلا  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $HCN$  تعمل مواد سامة للانزيمات.

### الحفز غير المتجانس في التفاعلات الغازية:

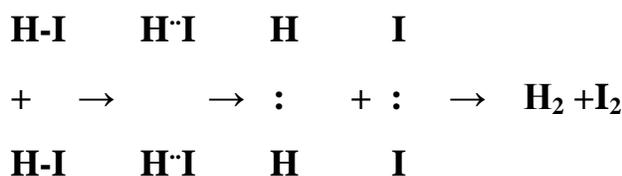
أكثر التفاعلات الكيميائية شيوعا هي التفاعلات الغازية في وجود الحواجز الصلبة ويكون الحفز في هذه التفاعلات عن طريق تفاعلها على سطح المادة الصلبة المستخدمة كحافز وفي عدم وجود هذا الحافز يصبح معدل التفاعل أقل بكثير عنه في حالة وجوده.

وهناك عمليات صناعية كثيرة هامة مثل اتحاد النيتروجين والهيدروجين لتكوين النشادر وكذلك أكسدة الامونيا واختزال أول أكسيد الكربون الى الكحول الميثيلي وتفاعلات كثيرة أخرى تشتمل على الهيدروكربونات وكلها تتم في وجود الحواجز الصلبة.

وهناك تفاعلات كان يظن أنها متجانسة تماما ولكن وجد أنها تحدث ولو جزئيا بمساعدة أسطح الأوعية - التي تتم في داخلها هذه التفاعلات- كحواجز ومثال ذلك اتحاد الايثيلين مع بخار البروم لتكوين بروميد الايثيلين.



وقد أمكن تقليل سرعة هذا التفاعل وتعطيله عن طريق تغطية سطح الزجاج الداخلي بطبقة من شمع البرافين، كما وجد أن سرعة التفاعل تزداد إذا غطي السطح بحامض الاستياريك وبذلك أمكن القول بأن هذا التفاعل تفاعل غير متجانس يكون فيه سطح الزجاج أو طبقة حامض الاستياريك حافز، وفي مثل هذا النوع من التفاعلات يحدث التفاعل بين الجزيئات أولا على سطح الحافز الصلب ونتيجة لذلك فإنه من الضروري امتزاز الجزيئات أولا على سطح الحافز عند نقاط متقاربة، فإذا كان لهذه الجزيئات طاقة كافية لاتمام التفاعل فإنها تتحد مع بعضها البعض لتكوين مركب انتقالي ذو طاقة عالية يسمى المتراكب النشط (activated complex) والذي يظل ممتزا على السطح ثم لا يلبث أن يتفكك معطيا نواتج التفاعل والتي تترك السطح الى الصنف الغازي مرة أخرى، ومثال ذلك تفكك يوديد الهيدروجين على سطح البلاتين أو الذهب.



وجزيئات النواتج لها طاقات إما أقل أو أكبر من طاقة جزيئات التفاعلات.

ويمكن القول بأن الاساس في عملية الحفز في التفاعلات الغازية هو الامتزاز السطحي لجزيئات المتفاعلات ذات الطاقة الكافية في نقط متقاربة على السطح لتكوين المتراكب النشط، وإذا كان أحد جزيئات المتفاعلات مرتبط بسطح الحافز إرتباطا شديدا بحيث يمنع تعرض الجزيئات الأخرى لسطح

الحافز فان ذلك يتسبب في تعطيل التفاعل، ومن ناحية أخرى إذا لم تكن قابلية الغازات المتفاعلة للامتزاز السطحي (الارتباط بسطح الحافز) كبيرة فإن فرصة تفاعل الجزيئات القريبة من بعضها البعض تكون قليلة ويكون تأثير الحافز قليلا.

ومما سبق يمكن القول بأن الظروف المثالية لمثل هذه الحالات من الحفز هي أن يكون كل من جزيئات الغازات المتفاعلة والنااتجة لها قابلية معتدلة في الارتباط بالسطح (أو الامتزاز) وأن لا تكون قابليتها للارتباط شديدة ففي الحالتين سواء عند حدوث التفاعل بحيث تغطي المتفاعلات كل السطح وتمنع وصول جزيئات أخرى أو تغطي جزيئات النواتج كل السطح وتمنع وصول جزيئات المتفاعلات يكون تأثير الحافز قليلا.

وإذا كان التفاعل الذي يتم في وجود الحافز له خاصية الجزيئية (Unimolecular) من وجهة نظر كيناتيكا التفاعلات أي يعتمد التفاعل على نوع واحد من جزيئات المتفاعلات مثل تفاعل تحلل يوديد الهيدروجين على سطح الذهب أو البلاتين وكذلك تحلل الأمونيا على سطح التنجستين أو الموليبدنوم حيث تبدأ العملية بامتزاز سطحي لجزيئات المتفاعلات ذات الطاقة الكافية لتكوين المتراكب النشط ثم يبدأ المتراكب في التحلل ثم تترك النواتج السطح، وحيث أنه يوجد متفاعل واحد فإنه من المستحسن في هذه الحالة أن يكون الإدمصاص السطحي قويا حيث أنه كلما زادت كمية المتفاعلات كلما كانت فرصة أكبر لتكوين المتراكب النشط وبالتالي الإسراع في التفاعل، وقد أوضحت النتائج العملية والاسس النظرية الفكرة القائلة بأن نوع الامتزاز اللازم في تفاعلات الحفز السطحي هو الامتزاز الكيميائي (chemisorption) أما بالنسبة للامتزاز السطحي عن طريق قوي فان درفال الضعيفة فان هذا النوع من الامتزاز ليس له تأثير يذكر على سير التفاعلات الكيميائية.

ولمعرفة أهمية الارتباط ذو الطبيعة الكيميائية بسطح العامل المساعد يجب أن نذكر أن قوة هذه الروابط في عملية الإدمصاص الكيميائي (Chemisorption) تقلل من قوة الروابط بين ذرات الجزيئات المدمصة مما ينتج عنه الحاجة إلى كميات أقل من الطاقة لتكوين المتراكبات النشطة اللازمة لاتمام التفاعل ، لذا فإنه من المتوقع أن تكون طاقة التنشيط activation energy في تفاعلات الحفز السطحي أقل من كمية الطاقة اللازمة في التفاعلات المتجانسة homogeneous reactions المناظرة لها، والجدول الآتي يوضح هذه الفروق:

Table 1 activation energy

Decomposition of:	(catalyst)	Heterogeneous	Homogeneous
HydrogenIodide	Platinum	25 K cal	44 K cal
	Gold	14 K cal	
Nitrous oxide	Platinum	32.5 K cal	58.5 K cal
	Gold	29 K cal	
	Tungesten	39 K cal	

ومن العوامل المهمة الأخرى في مثل هذه التفاعلات هو كبر مساحة سطح الحافز حيث يزيد ذلك من تركيز المتراكب النشط.

خواص الحفز السطحي:

المراكز (النقط النشطة):

لقد وجد أن خاصية الحفز لبعض السطوح نوعية (Specific) في طبيعتها بمعنى أنه ليس هناك حافز يصلح لجميع التفاعلات فهناك بعض التفاعلات التي يمكن اسراعها بمادة معينة بينما تفاعلات أخرى يمكن اسراعها بمادة مختلفة اختلافاً كلياً عنها، وعلى الرغم من ذلك فإن هناك بعض الخواص العامة فمثلاً النحاس والنيكل لهما قابلية كبيرة لادمصاص الهيدروجين ادمصاصاً سطحياً من نوع ادمصاص الكيميائي ويحتمل أن يكون في صورة ذرية في حالة ادمصاص. ولذا فإن النحاس والنيكل يمكن اعتبارهم من أفضل الحوافز في التفاعلات الخاصة بالهدرجة أو ازالة الهيدروجين.

مثال ذلك إذا امر بخار الكحول الايثيلي على النحاس أو النيكل كحافز عند 300 - 400°م فإنه يفقد جزئياً من الهيدروجين متحولاً الى الاسيتالدهيد



وفي حالة اختزال أول أكسيد الكربون الي الكحول الميثيلي وهي احدي عمليات الهدرجة



فإن الحافز المستخدم عبارة عن مخلوط من أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الكروم (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) حيث وجد أن هذا المخلوط له خاصية ادمصاص الكيميائي للهيدروجين.

وأكسيد الألومنيوم يدمص بقوة جزيئات بخار الماء، ولذا فإنه يعتبر من الحوافز المهمة في عمليات ازالة جزيئات الماء (dehydration) من جزيئات المركبات العضوية، فإذا امر بخار الكحول الايثيلي على سطح أكسيد الألومنيوم فإنه ينتج الايثيلين.



أما عند امر الكحول الايثيلي على أكسيد الزنك بدلا من أكسيد الألومنيوم فإن الناتج هو الاسيتالدهيد وذلك لأن أكسيد الزنك له قابلية لادمصاص الهيدروجين ادمصاصاً كيميائياً، وتصبح العملية بذلك عبارة عن ازالة الهيدروجين (dehydrogenation)



وبجانب الطبيعة الكيميائية للحافز فإنه لحالة سطح هذا الحافز أهمية بالغة في التحكم في سرعة هذا النوع من التفاعلات غير المتجانسة – وقد تبين أنه من المحتمل أن لا يكون السطح كله يعمل كحافز منشط وأن التفاعل ربما يحدث عند نقط معينة على السطح فقط والتي تسمى بالمراكز أو النقاط النشطة وعند تحضير

هذه المواد كحواجز فإنه يجب أن يكون هناك عدد كبير من هذه النقاط النشطة بقدر الامكان. وهناك دلائل كثيرة توضح وجود هذه المناطق ذات النشاط الخاص على سطح الحافز فمن المعروف أن الايثيلين والهيدروجين يدمص كل منهما على سطح النحاس، وهناك يتم التفاعل للحصول على الايثان فإذا كان هناك كميات ضئيلة جدا من الزئبق فإنها تقلل ادمصاص الايثيلين بنسبة 80% والهيدروجين بنسبة 85% من القيم المماثلة للأسطح النقية، ومع ذلك فإن معدل انتاج الايثان نتيجة لاتحاد الايثيلين مع الهيدروجين يقل في وجود هذه الاثار الضئيلة من شوائب الزئبق إلى نسبة تقل كثيرا عن نسبة الانخفاض في ادمصاص السطحي حيث تصل الى 0.5% من نسبة نتيجة التفاعل الأصلي.

ويتضح من التجربة السابقة أن النشاط الحفزي قد نقصت بوجود الزئبق بنسبة أكبر مما نقصت نسبة ادمصاص السطحي للغازات المتفاعلة لأنه إذا كان كل أجزاء سطح الحافز لها نفس النشاط الحفزي فإن نسبة النقص في قيمة ادمصاص السطحي والنشاط الحفزي تكون متساوية، ولقد لوحظ أيضا أن التفاعلات المختلفة تحدث عند مراكز نشاط مختلفة على نفس سطح الحافز، فقد وجد أن التفاعل بين ثاني أكسيد الكربون والهيدروجين على سطح البلاتين كحافز يمكن أن يعطل الى أكبر حد ممكن باضافة بعض المواد بينما لا يتأثر تفاعل تكسير أكسيد النيتروز تاثيرا ملحوظا على نفس السطح، وعلى الرغم من ذلك فإن طبيعة هذه المراكز النشطة غير معروفة تماما ولكن قد يكون نتيجة لوضع البلورات وترتيبها في أوضاع محددة على السطح.

## كيمياء السطوح

يشتمل هذا الموضوع على:

الامتزاز والمواد المازة

امتزاز الغازات :

أنواع الامتزاز:

منحنى ثابت درجة الحرارة للامتزاز للانجوميير:

الامتزاز من المحاليل :

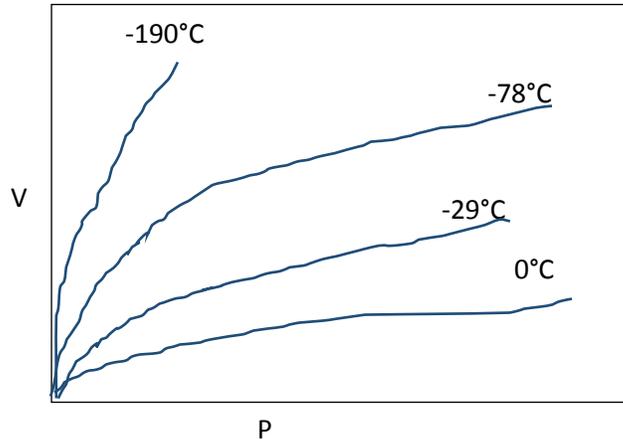
## الامتزاز والمواد المازة:

من الخواص المهمة للسطوح خاصية الادمصاص أو (الامتزاز) السطحي والذي يعبر عن وجود تركيز عال من مادة معينة على سطح السائل أو الصلب أكبر مما هو موجود في داخل هذا الوسط، ومن الضروري التمييز بين الامتزاز (adsorption) والامتصاص (absorption) وخاصة في حالة المواد الصلبة، فبينما يصف التعبير الأول زيادة تركيز المادة على السطح فان التعبير الثاني يعني عملية النفاذ المنتظم للمادة الصلبة بواسطة المادة الأخرى.

الادمصاص يحدث على الاسطح ولكن من المستحسن عند دراسة هذه الظاهرة أن تستخدم المادة المسامية نظرا لكبر مساحة السطح المؤثر لكمية معينة من المادة، ومن بين المواد المعروفة في هذا المجال الفحم النباتي Charcoal والذي يعرف بامتزازه لحجوم كبيرة نسبيا من الغازات كما يمكنه ازالة بعض الاصباغ أو المواد من المحاليل، فمن المعروف أن الفحم النباتي ينقي السكر، ومن بعض المواد الأخرى التي لها خاصية الامتزاز السطحي وتسمى بالمواد المازة adsorbents هلام السيلكا Silica gel والألومينا (أكسيد الألمونيوم) وأكسيد الكروم وأكسيد الزنك وهي من المركبات الهامة التي تستخدم في امتزاز الغازات والتي تسمى بالمادة الممتزة adsorbates، وعلى الرغم من أن كبر مساحة السطح له أهمية كبيرة في تحديد خاصية الامتزاز بالنسبة لمادة معينة إلا أن مدى هذا الامتزاز وقوة ارتباط المواد الممتزة بالسطح يعتمد الى حد كبير على نوع المادة المازة وطبيعة المادة الممتزة، فهناك بعض المعادن تمتز نوع معين من الغازات ولا تمتز نوع اخر فمثلا يمتز النيكل غاز الهيدروجين بشدة بينما لا يمتز غاز النيتروجين الا قليلا، وهناك اعتبارات أخرى كثيرة تختص بظاهرة الامتزاز السطحي والتي يستحسن معالجتها عن طريق دراسة الامتزاز السطحي للغازات وكذلك الامتزاز السطحي من المحاليل كل على حده.

## امتزاز الغازات Adsorption of Gases:

لوحظ أن زيادة الضغط وانخفاض درجة الحرارة يزيد من درجة امتزاز الغازات على المواد الصلبة ويبين الشكل (1) منحنيات ادمصاص (امتزاز) كميات من غاز النيتروجين (V) بواسطة 1 جم من الفحم النباتي عند درجة حرارة وضغوط مختلفة. ويسمى كل منحنى من هذه المنحنيات بأيزوثيرم الامتزاز (أي منحنى ثابت درجة الحرارة للامتزاز) adsorption isotherm وهو يبين مدى الامتزاز في مدى معين من الضغط عند درجة حرارة معينة.



شكل 1

ويلاحظ من هذه المنحنيات أن امتزاز الغاز عند درجات الحرارة المنخفضة يزيد زيادة كبيرة بزيادة الضغط أما عند درجات الحرارة المرتفعة نسبيا تصبح هذه الزيادة غير ملحوظة عند زيادة الضغط، ويمكن تفسير النقص في قيمة الإمتزاز السطحي بزيادة درجة الحرارة على أساس قاعدة لوتشاتيليه ( Lechatelier principle) إذا كان هذا الادمصاص يصحبه نقص في المحتوى الحراري أي انطلاق حرارة نتيجة لعملية الامتزاز ويطلق على هذه الكمية من الحرارة بحرارة الامتزاز Heat of adsorption وقد وجد أن لكل غاز وماده صلبة قيمة محددة للامتزاز على الرغم من أن هذه القيمة تعتمد إلى حد ما على الكمية الممتزة على سطح المادة الصلبة، ويمكن التعبير عن تغير امتزاز الغاز بتغير الضغط عند ثبوت درجة الحرارة (عند مدى معين من الضغط) بواسطة معادلة فرضية تسمى بمعادلة فريندلش لايزوتيرم الامتزاز- Freundlich-adsorption isotherm- ويعبر عنها رياضيا بالمعادلة الآتية:

$$a = KP^n \quad (1)$$

حيث (a) هي كمية الغاز الممتز لكل وحدة كتلة (1 جم مثلا) من المادة المازة عند ضغط (P) أما (K,n) مقادير ثابتة خاصة بالمادة المازة والمادة الممتزة عند درجة حرارة معينة، وقد وجد أن قيمة n في المعادلة السابقة تقل عن واحد لمدى كبير من المواد المازة والممتزة. أما عند انخفاض درجة الحرارة فإن قيمة n يمكن أن تصل إلى الواحد حيث تتناسب قيمة الامتزاز (a) تناسباً طردياً مع الضغط. يمكن كتابة المعادلة (1) بالصورة الآتية:

$$\text{Log } a = \text{log } K + n \text{ log } P \dots \dots (2)$$

وعند رسم العلاقة بين  $\text{log } P$  و  $\text{log } a$  فإننا نحصل على خطوط مستقيمة حيث يمكن تعيين n و K.

### أنواع الامتزاز: Types of adsorption

تدل النتائج المصاحبة لظاهرة الادمصاص (الامتزاز) على أن هناك نوعين مختلفين من الامتزاز: النوع الأول من الامتزاز يعرف بامتزاز فان درفال (Van derwals adsorption) أو الامتزاز الطبيعي (Physical adsorption) وقد قوبل هذا النوع من الامتزاز مع جميع المواد عند درجات الحرارة المختلفة وهو يتميز عادة بحرارة امتزاز منخفضة في حدود من 5 – 10 كيلو سعر/ جزيء جم من الغاز الممتز، وقد وجد أن هذه القيمة لحرارة الامتزاز تقترب من قيمة حرارة تكثيف الغاز إلى سائل (Heat of condensation) وعلى ذلك فإن قوى الارتباط بالسطح في حالة الامتزاز الطبيعي يكون لها نفس طبيعة قوى الربط بين جزيئات السائل أو بعبارة أخرى فإن قوى ارتباط هذه الجزيئات بالسطح عند الامتزاز هي قوى فان درفال (Van derwals Forces) وتبعاً لذلك يسمى هذا النوع من الامتزاز بامتزاز فان درفال، (Van derwals adsorption) ومن مميزات هذا النوع من الامتزاز (امتزاز فان درفال أو الامتزاز الطبيعي) ان قابلية امتزاز الغاز تتناسب مع سهولة اسالة الغاز وهذا يؤكد تشابه نوع قوى الارتباط في الحالتين (الارتباط بالسطح وارتباط الجزيئات داخل السائل).

ويوضح الجدول الآتي حجوم أنواع مختلفة من الغازات الممتزة بواسطة 1 جم من الفحم النباتي عند 15 °م وضغط 1 جو مع درجة غليان هذه الغازات المسالة.

الغاز	الحجم الممتز	درجة الغليان (درجة مطلقة)
ثاني أكسيد الكبريت	380cm <sup>3</sup>	263.1
الكلور	235 cm <sup>3</sup>	238.5
الامونيا	181cm <sup>3</sup>	239.7
كبريتيد الهيدروجين	99 cm <sup>3</sup>	213.5
كلوريد الهيدروجين	72 cm <sup>3</sup>	188.1
أكسيد النيتريك	54 cm <sup>3</sup>	183.7

ويتضح من هذا الجدول أن الغازات ذات درجة الغليان المرتفعة (نسبيا) والتي تدل على كبر قوى الترابط بين جزيئاتها في السوائل (قوى فان درفال) هي الغازات ذات القابلية العالية للامتزاز أو التي تمتز بشدة، وفي حالة الامتزاز الطبيعي أو امتزاز فان درفال لوحظ أن عملية الامتزاز عملية عكسية (Reversible) أي أنه إذا قل الضغط تدريجيا فإن عملية انفصال الغاز من على السطح تتبع نفس منحني امتزاز ثابت الحرارة من الناحية العكسية. والنوع الثاني من الامتزاز هو الامتزاز المنشط ( Activated Adsorption) أو الامتزاز الكيميائي، (Chemisorption) وقد وجد أن حرارة الامتزاز في هذا النوع أعلى بكثير من مثيلاتها في حالة امتزاز فان درفال أو الامتزاز الطبيعي إذ تصل حرارة الامتزاز إلى 100 كيلو سعر/جم جزيء ولذا فإن عملية الامتزاز الكيميائي تحدث في حالات محدودة، وعامة فإنها تحدث عند درجات الحرارة العالية، وقد لوحظ أنه برفع درجة الحرارة في حالة امتزاز فان درفال يمكن أن يتحول إلى امتزاز من نوع الامتزاز الكيميائي. يمكن القول بأن الامتزاز الكيميائي يشتمل على قوى متبادلة بين الغاز الممتز والسطح الماز له طبيعة كيميائية تميزها عن نوع الرابطة الطبيعية المسنولة عن امتزاز فان درفال كما أن انطلاق هذه الكمية الكبيرة من الحرارة يؤكد وجود هذا النوع من الامتزاز ووجود الروابط الكيميائية بين المادة الممتزة والسطح الماز، كما أن عملية الامتزاز الكيميائي ليست عكسية كما في الحالة الأخرى، ولذا يلزم رفع درجة الحرارة إلى قيمة كبيرة لتسهيل عملية انفصال الغاز الممتز من على سطح الصلب.

الامتزاز الكيميائي أو الادمصاص المنشط له خاصية النوعية معتمداً في ذلك على خواص كل من الغاز الممتز والسطح الصلب للمادة المازة، فادمصاص الأكسجين أو أول أكسيد الكربون على سطح التنجستين يكون من نوع الامتزاز الكيميائي حيث أمكن فصل أكسيد التنجستين أو كربونيل التنجستين من على

السطح، كذلك فإنه عند امتزاز الأكسجين على سطح الفحم النباتي أمكن فصل أول ثاني أكسيد الكربون بطريق التفريغ وسحب الغاز بعد رفع درجة الحرارة.

وهناك أيضا حالات امتزاز الهيدروجين وأول أكسيد الكربون على سطح مخلوط من أكسيد الزنك وأكسيد الكروم  $Cr_2O_3$  وهي من حالات الامتزاز الكيميائي وكذلك امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل أو النحاس، ومن المحتمل أن يكون الهيدروجين الممتز على سطح المادة المازة في صورة ذرية كليا أو جزئيا، وعلى ذلك فإن الرابطة الكيميائية المتكونة بين الهيدروجين والسطح تنتج عن المشاركة بالالكترونات (electron Sharing) لذرات الهيدروجين وذرات السطح، وعلى الرغم من أنه لا يقصد بكلمة (منشط) أن هناك عملية تنشيط معينة للمادة الممتزة إلا أنه فعلا يكون الهيدروجين الممتز أكثر نشاطا في التفاعلات وذلك يرجع الى وجوده في الحالة الذرية وليس في حالة جزيئية كما في الغاز العادي، ولهذا السبب فإن لعملية الامتزاز الكيميائي أهمية كبيرة في عمليات الحفز نتيجة لتأثير السطح كحافز.

### منحنى ثابت درجة الحرارة للامتزاز لانجوميير: Langmuir adsorption isotherm

حيث أن الروابط الكيميائية تضعف الى حد كبير كلما بعدت المسافة (نسبيا) بين جزيئات المادة الممتزة والسطح الماز فإن الاحتمال القائم في حالة الامتزاز الكيميائي هي أن هذا النوع من الامتزاز لا يحدث الا لطبقة مفردة هي الملتصقة مباشرة بالسطح، وقد فرض لانجوميير 1916 Langmuir أن هذه الطبقة لا يزيد في سمكها عن قطر الجزيء وتسمى بالطبقة أحادية الجزيئات (Uni molecular layer) بينما في حالة امتزاز فان درفال نجد أن قوى فان درفال يمكن ان تتعدى من طبقة الى أخرى وعلى ذلك فإنه من المحتمل أن يكون سمك الطبقة الممتزة يساوي عدة مرات من سمك الطبقة الأحادية وخاصة عند درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالية.

على أساس الافتراض بوجود طبقة أحادية لجزيء غاز ممتز على السطح الصلب فان لانجوميير أمكنه استنتاج معادلة لمنحنيات ثابت الحرارة للامتزاز وهي العلاقة بين ضغط الغاز وكمية المادة (مدى الامتزاز) بفرض أن الجزيئات تصطدم بالسطح الصلب لكي تكون الطبقة الممتزة حيث تلتصق به لفترة زمنية معينة بينما جزء اخر من هذه الجزيئات يميل الى ترك السطح، وتستمر هذه العملية حتى تصل الى حالة الاتزان adsorption equilibrium أي يكون معدل الامتزاز (التصاق الجزيئات بالسطح) يساوي معدل ترك الجزيئات للسطح، ومعدل التصاق الجزيئات بالسطح (عملية الامتزاز) يتناسب طرديا مع ضغط الغاز (P) ويصبح في أي لحظة هناك جزء من السطح مغطى بالجزيئات ( $\theta$ ) ويصبح هناك جزء ( $1 - \theta$ ) من مساحة هذا السطح معرضا للغاز (غير مغطى) ولما كان الفرض الأساسي في حالة الامتزاز الكيميائي هو أن الطبقة الممتزة هي أحادية الجزيء فإن معدل ترك الجزيئات للسطح يتناسب مع الجزء المغطى أصلا من السطح وهو ( $\theta$ ) وعليه فإن معدل ترك الجزيئات =  $K_1 \theta$  حيث  $K_1$  مقدار ثابت، ومعدل الامتزاز تحت هذه الظروف يتناسب مع الجزء غير المغطى من السطح ويمكن التعبير عنه كما يلي:

$$\text{معدل الامتزاز} = K_2 P (1 - \theta) \text{ حيث } K_2 \text{ مقدار ثابت اخر}$$

وعند الاتزان يتساوى معدل الامتزاز ومعدل ترك الجزيئات للسطح

$$K_1 \theta = K_2 P (1 - \theta)$$

$$\theta = P/a+P$$

حيث (a) يمثل النسبة بين الثابتين أي  $K_1 / K_2$

ويمكن تعريف  $\theta$  كما يلي:

$$\theta = y/y_m$$

حيث  $y$  تمثل حجم الغاز اللازم ليغطي الجزء من السطح عند ضغط  $P$  بينما  $y_m$  تمثل حجم الغاز اللازم لتكوين طبقة واحدة من جزيئات الغاز على السطح وبالتعويض بقيمة  $\theta$  السابقة و الترتيب نحصل على:

$$y/y_m = P/a + P$$

$$P/y = a/y_m + P/y_m$$

ورسم العلاقة السابقة يؤدي إلى الحصول على خط مستقيم بحيث:

$$\text{Slope} = 1/y_m \text{ and intercept} = a/y_m$$

وهناك حالتان من الحالات الخاصة في معادلة لانجموير، فان كان ضغط الغاز منخفضا جدا فإنه في المعادلة:

$$\theta = P/a + P$$

يمكن اهمال قيمة  $P$  بالنسبة لقيمة  $a$  في المقام وتصبح العلاقة طردية بين الضغط والجزء المغطى من السطح.

$$\theta = KP$$

بمعنى أن قيمة الامتزاز تتناسب طرديا مع الضغط، أما الحالة الثانية فإنه عند الضغوط العالية جدا فإنه يمكن إهمال قيمة  $a$  بالنسبة للضغط في المقام وتصبح المعادلة:

$$\theta = 1$$

وتبعاً لذلك فإن كمية الغاز الممتز عند أي درجة حرارة سوف يصل إلى قيمة ثابتة محدودة عند الضغوط العالية، وهذه الحالة تنشأ عندما يكون السطح الصلب مغطى بالكامل بطبقة أحادية الجزيء من الغاز.

#### الامتزاز من المحاليل : Adsorption from Solution

عملية امتزاز مذاب من محلول على سطح مادة صلبة عملية هامة ومثال ذلك ازالة المواد الملونة من المحاليل باستخدام الفحم النشط. ويمكن دراسة هذه النوعية من الامتزاز باستخدام معادلة فريندلش السابقة والتي يمكن استخدامها أيضا في حالة امتزاز الغازات.

$$a = KC^n$$

حيث  $C$  تمثل درجة التركيز للمذاب في المحلول

## قاعدة الأطوار

في عام 1876 توصل "ويلارد جيبس" إلى علاقة هامة تعرف بقاعدة الأطوار تستخدم في دراسة حالات الأتزان في الأنظمة غير المتجانسة (Heterogeneous Systems) وترتبط هذه العلاقة عدد الأطوار (Phases) الموجودة في النظام بعدد المركبات (Components) وعدد درجات الطلاقة (Degrees of freedom) وقبل ذكر العلاقة يجب أن نفهم مدلول كل منها.

أولاً: الطور phase:

يتكون كل نظام غير متجانس من أجزاء مختلفة، كل منها متجانس في حد ذاته له كيانه الطبيعي المحدد، وتوجد بينه وبين الأجزاء الأخرى أسطح فاصلة ويمكن فصله عن باقي أجزاء النظام بطرق ميكانيكية بسيطة كالترشيح والترقيق، ولكن ليس بالتقطير أو الاستخلاص، ويسمى كل جزء من هذه الأجزاء المتجانسة طوراً، فالأجسام الصلبة في نظام ما يكون كل منها طوراً مستقلاً، أما في حالة السوائل فيكون لدينا طوراً واحداً لو كان السائل نقياً (كالكحول مثلاً) أو مخلوطاً متجانساً من سائلين (كمخلوط الكحول والماء)، أما إذا كانت هناك طبقتان منفصلتان في المخلوط يكون لدينا طوران، إذ يوجد سطح فاصل بين الطبقتين (كالماء والايثير مثلاً).

ثانياً: المركبات:

يعرف عدد المركبات بأنه أقل عدد من مكونات النظام يمكن أن يعبر عن التركيب الكيميائي لمختلف الأطوار في النظام، فمثلاً في حالة النظام: (ماء - ثلج - بخار ماء) بالرغم من أن عدد الأطوار ثلاثة وهي السائل والصلب والغاز على الترتيب إلا أن عدد المركبات واحد فقط وهو الماء.

وفي النظام: (كربونات الكالسيوم - أكسيد الكالسيوم - ثاني أكسيد الكربون) الذي يمكن تمثيل حالة الأتزان فيه بالمعادلة الآتية:



عدد الأطوار هنا ثلاثة - كربونات الكالسيوم الصلبة وأكسيد الكالسيوم الصلب وثاني أكسيد الكربون الغازي - وربما يظهر لأول وهلة أن هناك ثلاث مركبات، ولكن الواقع أن هذه المركبات الثلاثة مرتبطة ببعضها البعض كما يظهر من المعادلة السابقة، ومن الممكن أن يعبر عن هذا النظام بإختيار مركبين فقط إذ أن تركيب الطور الثالث يمكن معرفته بإعتبار الطورين الآخرين في هذه الحالة يمكن أن نعبر عن النظام بالمركبين كربونات الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون وأخيراً بالمركبين كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم.

ويجب أن نلاحظ عدد المركبات في نظام ما في ضوء معادلة اتزانه وكذلك نوع الرابطة الموجودة بين المكونات، فكلوريد الأمونيوم الصلب عند وجوده في الفراغ يتفكك طبقاً للمعادلة:



وهو نظام ذو مركبة واحدة بالرغم من تفكك البخار إلى نشادر حمض الهيدروكلوريك وذلك لأن تركيب مخلوط البخار هو نفسه تركيب كلوريد الامونيوم الصلب المتزن معه، أما إذا تم تبخير كلوريد الأمونيوم في جو يحتوي على كمية من غاز النشادر أو غاز حمض الهيدروكلوريك، فإن النظام يصبح ذو مركبتين حيث أن تركيب البخار في هذه الحالة يختلف عن تركيب كلوريد الامونيوم الصلب.

ثالثا: درجات الطلاقة Degrees of freedom:

يعرف عدد درجات الطلاقة بأنه عدد العوامل القابلة للتغيير (كدرجة الحرارة والضغط ودرجة تركيز المواد الداخلة في النظام) التي يمكن بتثبيتها اختياريا تحديد حالة الإتزان للنظام المتزن تحديدا تاما، وبتعبير آخر هي عدد العوامل القابلة للتغيير التي يؤدي تثبيتها أو تحديدها إلى تحديد باقي العوامل الأخرى المؤثرة على النظام من تلقاء نفسها. فالغاز مثلا يرتبط حجمه وضغطه ودرجة حرارته بالعلاقة  $PV = RT$  - فلو ثبتنا أحد هذه العوامل وليكن حجم الغاز (V) فإن حالة النظام لا تكون محددة وذلك لأن الغاز يمكن أن يشغل هذا الحجم تحت ضغوط (P) ودرجات حرارة (T) متعددة ولكن لو عرف إلى جانب الحجم عامل آخر كدرجة الحرارة T فإن حالة الغاز تتحدد تماما وذلك لأن المتغير الثالث وهو الضغط لا يمكن أن يتخذ الا قيمة واحدة P تحت هذه الظروف، وتبعاً لهذا يكون للنظام درجتان من درجات الطلاقة (bivariant) ويمكن أن تعرف درجات الطلاقة أيضا أنها عدد العوامل التي يمكن أن تتغير كل على حده دون أن تختل حالة الإتزان في النظام أي دون أن يحدث إختفاء أو ظهور لأحد الاطوار.

والعلاقة الأساسية التي تربط عدد الاطوار وعدد المركبات وعدد درجات الطلاقة كما وضعها جيبس Gibbs هي كالاتي:

$$F = C - P + 2$$

حيث (F) عدد درجات الطلاقة، (C) عدد المركبات، (P) عدد الاطوار، ومن المعتاد عند دراسة حالات الاتزان المختلفة في الأنظمة غير المتجانسة في ضوء قاعدة الطور أن تقسم الانظمة طبقا لعدد مركباتها.

الأنظمة ذات المركبة الواحدة

One component systems

في هذه الأنظمة يوجد متغيران فقط يمكن التحكم فيهما لتحديد حالة الإتزان هما الضغط ودرجة الحرارة، وأقصى عدد من درجات الطلاقة يمكن أن يوجد في الأنظمة ذات المركبة الواحدة هو 2 لأنه عندما يكون في النظام طوراً واحداً فقط على الأقل فإن:

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

أي يكون النظام ثنائي التغير، وعلى ذلك فالمخططات الطورية لهذه الأنظمة يمكن تمثيلها بواسطة أشكال بيانية ثنائية الأبعاد توضح العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة، وفيها تمثل الانظمة ثنائية التغير بمساحات (لأن أي نقطة في المساحة يلزم لتحديد موقعها احداثيان) والانظمة أحادية التغير تمثل بخط (لأن أي

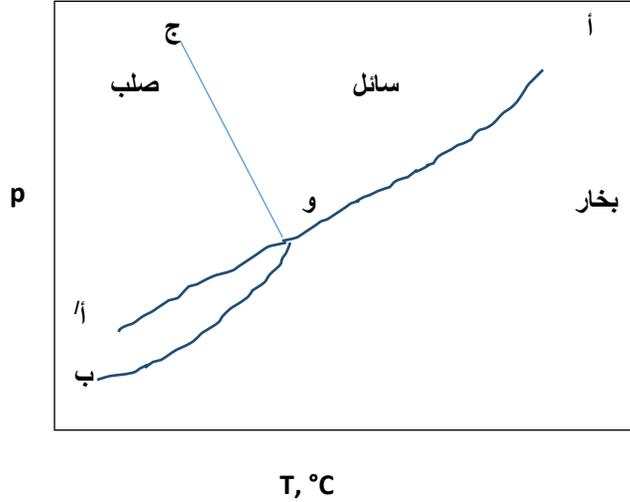
نقطة على المنحني يمكن تحديدها باحداثى واحد فقط) والانظمة عديمة التغير يمكن تمثيلها في المخطط الطوري بنقطة فقط وتعرف بالنقطة الثلاثية.

نظام الماء :

يمكن أن يوجد الماء في ثلاثة صور أو أطوار (الصلب والسائل والبخار) وحالات الإتزان المحتمل حدوثها بين هذه الأطوار الثلاثة موضحة في الجدول التالي:

إتزان أحادي الطور	إتزان ثنائي الطور	إتزان ثلاثي الطور
<p>(1) بخار (2) سائل (3) صلب (الثلج)</p> <p>وبتطبيق قاعدة الطور عنكل من حالات الإتزان المذكورة يتبين أن:</p> <p><math>F = 2</math></p> <p>ويتبين أن كل منها له درجتي طلاقة أو ثنائي التغير وعلى ذلك فالشكل الطوري للماء يجب أن يحتوى على ثلاث مساحات كل منها يمثل طور من الأطوار الثلاثة.</p>	<p>(1) بخار - سائل (2) بخار - صلب (3) سائل - صلب</p> <p>وبتطبيق قاعدة الطور عنكل منها يتبين أن:</p> <p><math>F = 1</math></p> <p>أي أنها أنظمة لها درجة طلاقة واحدة أو هي أحادية التغير وعلى ذلك فالشكل الطوري للماء يحتوى على ثلاثة خطوط كل منها يمثل حالة الإتزان بين طورين من الأطوار المذكورة.</p>	<p>(1) بخار - سائل - صلب</p> <p>وبتطبيق قاعدة الطور على هذا الإتزان:</p> <p><math>F = 0</math></p> <p>أي أن هذا النظام ليس له درجات طلاقة أو هو عديم التغير ، وعلى ذلك فالشكل الطوري للماء يجب أن يحتوى على نقطة ثلاثية واحدة تمثل حالة الإتزان بين الماء والثلج والبخار.</p>

والشكل التالي يمثل المخطط الطوري للماء، وهو يحتوى على ثلاثة مساحات الاولى للبخار والثانية للسائل والثالثة للثلج.



وفي أي من هذه المساحات يجب تحديد كل من الضغط ودرجة الحرارة لتحديد حالة النظام تماما، وتتقاطع كل مساحتين في منحنى (خط) يمثل حالة إتزان بين طورين، فالمنحنى (أ) هو منحنى الضغط البخاري للماء وهو يعطي العلاقة بين الضغط البخاري للماء ودرجة حرارته، ولا يمكن أن يوجد الماء في حالة إتزان مع بخاره إلا عند نقطة من نقاط (أ و) ويمثل المنحنى (و ب) منحنى ضغط التسامي للثلج (sublimation pressure) وهو يعطي العلاقة بين الضغط البخاري للثلج ودرجة حرارته والمنحنى ( و ج) يمثل تغير درجة إنصهار الثلج بتغير الضغط، ومن ميل هذا المنحنى يتضح أن درجة الإنصهار تقل بزيادة الضغط وهذا يتفق مع قاعدة لوتشاتيليه، إذ أن حجم الثلج أكبر من حجم الماء. ومن الواضح أن حالة الاتزان على أي من هذه المنحنيات الثلاثة تتحدد تماما بتحديد متغير واحد فقط إما الضغط أو درجة الحرارة أي أنها أنظمة أحادية التغير.

ومن الممكن تبريد الماء عند درجة التجمد دون أن يتحول إلى ثلج ويكون لدينا عندئذ ماء فوق مبرد وهي حالة إتزان مؤقتة الثبات إذ أن هذا الماء إذا أضيفت إليه قطعة من الثلج يتجمد فجأة. والمنحنى (أ' و) هو إمتداد طبيعي للمنحنى (أ و) وهو يمثل العلاقة بين الضغط البخاري للماء تحت المبرد ودرجة الحرارة، وواضح أن الضغط البخاري للماء تحت المبرد أعلى من الضغط البخاري للثلج وهذه ظاهرة عامة بالنسبة لكل الأنظمة المؤقتة الثبات، والنقطة (و) هي نقطة تلاقي المنحنيات الثلاثة وعندها فقط يمكن أن يوجد الثلج والماء وبخاره معا في حالة إتزان، وتسمى هذه النقطة بالنقطة الثلاثية.

ويكون النظام عندها عديم التغير، أو بمعنى آخر لا يمكن أن يوجد إلا ضغط واحد ودرجة حرارة واحدة يمكن أن يوجد عندها الأطوار الثلاثة في حالة إتزان، فإذا تغير الضغط أو درجة الحرارة يحدث إختفاء لأحد الأطوار الثلاثة والإنتقال إلى حالة إتزان مكونة من طورين فقط، والمخططات الطورية مفيدة في دراسة ما يطرأ على النظام عند تغير الضغط أو درجة الحرارة، فلو أخذنا بخار ماء مثلا عند أحد نقاط المساحة التي تمثل البخار وزدنا الضغط عند درجة حرارة ثابتة فإن التغيرات في النظام تتبع خط رأسي يمر بنقطة على المنحنى (أ و). ففي البداية يقل حجم البخار، فإذا وصلنا للضغط الذي تمثله نقطة على المنحنى (أ و) يبدأ البخار في التكثيف

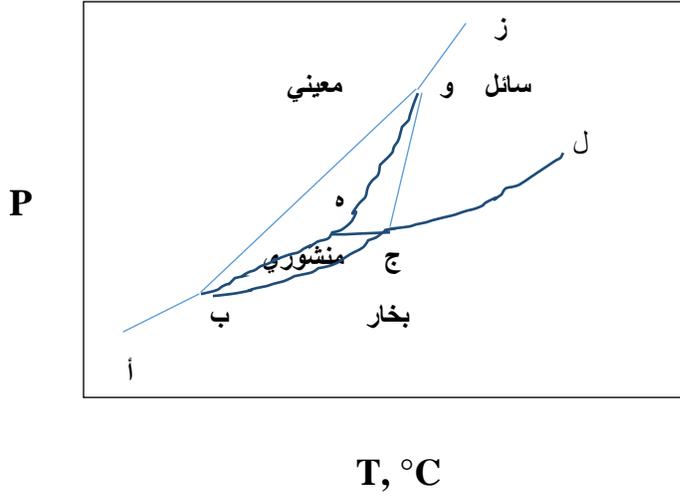
ويبقى الضغط ثابتا حتى يتحول البخار كله إلى ماء فننتقل إلى منطقة السائل ويأخذ الضغط في الزيادة مرة أخرى حتى نصل إلى نقطة في المساحة التي تمثل السائل.

نظام الكبريت:

يوجد الكبريت في درجات الحرارة العادية في الشكل المعيني (Rheombic) وعند تسخينه ببطئ إلى درجة أعلى من 96 م° يتحول إلى الكبريت المنشوري (Monoclinic) وتسمى الدرجة التي يتم عندها هذا التحول بدرجة أو نقطة الإنتقال (transition point) أي أن هناك صورتين صلبتين من صور الكبريت بالإضافة إلى السائل وبخار الكبريت ويكون لدينا أربعة أطوار، وحالات الإتزان المحتمل حدوثها بين هذه الاطوار الأربعة مبينة في الجدول التالي:

اتزان رباعي الطور	اتزان ثلاثي الطور	اتزان ثنائي الطور	اتزان أحادي الطور
(1) معيني - منشوري - سائل - بخار (R - M - L - V) ومن قاعد الطور $F = I - 4 + 2 = -1$ أي أن عدد درجات الطلاقة للنظام بالسالب وهذا لا معنى له وعلى ذلك لا يمكن أن يوجد في الأنظمة ذات المركبة الواحدة أكثر من ثلاثة أطوار معا في حالة إتزان.	(1) معين-منشوري-سائل (R-M-L) (2) معيني-منشوري-غاز (R-M-V) (3) معيني-سائل-بخار (R-L-V) (4) منشوري-سائل-بخار (M-L-V) ومن قاعدة الطور $F = I - 3 + 2 = 0$ أي أن الشكل الطوري يجب أن يحتوى أربع نقط ثلاثية عديمة التغير	(1) معيني- منشوري (R-M) (2) معيني - سائل (R-L) (3) معيني - غاز (R-V) (4) منشوري-سائل (M-L) (5) منشوري-بخار (M-V) (6) سائل - بخار (L-V) من قاعدة الطور $F = I - 2 + 2 = 1$ أي يجب أن يحتوي الشكل الطوري على ستة خطوط كل خط يمثل نظاما من الأنظمة الستة أحادية التغير	(1) المعيني (R) (2) المنشوري (M) (3) السائل (L) (4) البخار (V) وبتطبيق قاعدة الطور $F = I - I + 2 = 2$ أي أن الشكل الطوري للكبريت يجب أن يحتوي على أربع مساحات كل مساحة منها تمثل نظاما من الأنظمة الأربعة ثنائية التغير

المخطط الطوري الكامل للكبريت موضح بالشكل التالي وفيه أربع مساحات كل منها يمثل طورا من الأطوار المختلفة للكبريت، والمنحنى (أ ب) هو منحنى الضغط البخاري للكبريت المعيني وبتسخين الكبريت المعيني فإن الضغط البخاري يزداد ويتبع المنحنى (أ ب) وعند النقطة ب، وبتسخين الكبريت المعيني يبدأ الكبريت المعيني في التحول إلى المنشوري وتبقى درجة الحرارة ثابتة حتى يتم التحول وعلى ذلك، فالنقطة (ب) نقطة ثلاثية تمثل إتزان (R-M-V).



وعند النقطة (ج) يبدأ إنصهار الكبريت المنشوري، وعليه فهي نقطة ثلاثية تمثل إتران (M- L-V) وتتغير درجتا الإنتقال (ب) والإنصهار (ج) بزيادة الضغط طبقاً للمنحنيين (ب) و (و) و (ج) و (و) على الترتيب، ومن الواضح أن كلا من الدرجتين تزداد بزيادة الضغط حيث أن حجم الكبريت المنشوري أكبر من حجم الكبريت المعيني، وحجم السائل أكبر من حجم الكبريت المنشوري، وتلتقي (ب) و (ج) في النقطة الثلاثية (و) التي تمثل الإتران (R-M-L).

وإذا سخن الكبريت المعيني بسرعة فإنه يمر عبر النقطة (ب) دون أن يتحول إلى الكبريت المنشوري ويكون الكبريت المعيني في المدى (ب هـ) في حالة ثبات مؤقت، وبالمثل إذا برد سائل الكبريت بسرعة فإنه يمر عبر النقطة (ج) دون أن يتجمد ويكون سائل الكبريت في مدى (ج هـ) في حالة ثبات مؤقت، وتمثل نقطة (هـ) على ذلك درجة الإنصهار المؤقتة للثبات للكبريت المعيني، وهي النقطة الثلاثية التي تمثل حالة الأتران المؤقتة الثبات (R-L-V) والنقطة الثلاثية (هـ) تتأثر أيضاً بالضغط طبقاً للمنحنى (هـ و) أما المنحنى (و ز) وهو إمتداد (هـ و) فهو يمثل إتران دائم الثبات بين الكبريت المعيني وسائل الكبريت ويدل على أنه من الممكن تحت الضغوط المرتفعة جداً أن ينصهر الكبريت المعيني مباشرة بدون أن يتحول إلى المنشوري.

ويجب أن نذكر هنا أن قاعدة الطور بالرغم من فائدتها في التنبؤ بحالات الإتران المحتملة الحدوث بين الأطوار المختلفة، وفائدتها في تحديد المخطط الطوري من الناحية العامة، إلا أنها غير قادرة على التفرقة بين حالات الإتران الثابتة وحالات الإتران المؤقتة الثبات كما ظهر من دراسة نظام الكبريت.

### الانظمة ذات المركبين

#### Two component systems

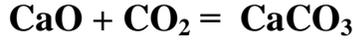
في هذه الانظمة يكون لدينا متغير جديد يمكن التحكم فيه هو درجة تركيز الواد الداخلة في النظام الى جانب الضغط ودرجة الحرارة ولذا فدراسة حالات اتران هذه الانظمة يلزم الاستعانة باشكال

مجسمة، ولكن حيث أن الاشكال المجسمة من الصعب رسمها واستعمالها فانه يستعاض عنها برسومات بيانية مسطحة تمثل مقاطع من الشكل المجسم.

حالات اتزان مركبات صلبة مع غازات أو أبخرة

تفكك كربونات الكالسيوم :

من أمثلة الأنظمة ذات المركبتين التي تثبت فيها درجة الحرارة وتدرس حالات الاتزان من حيث الضغط ودرجة تركيز المواد الداخلة في النظام حالة اتزان كربونات الكالسيوم مع أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون.



يوجد لدينا مركبتان وطوران صلبان واخر غازي، وبتطبيق قاعدة الطور ننتج ان:

$$F = 2 - 3 + 2 = 1$$

وعلى ذلك فلو ثبتت درجة الحرارة فان حالة اتزان التركيب تتحدد، ويتحدد تبعا لذلك قيمة الضغط التفككي (dissociation pressure) لكربونات الكالسيوم. ويمكن الوصول الى هذه النتيجة من قانون فعل الكتلة (اذا ثبتت درجة الحرارة وزيدت درجة تركيز ثاني أكسيد الكربون لازداد ضغطه تبعا لذلك فيحدث أن يتحد ثاني أكسيد الكربون مع أكسيد الكالسيوم ويعود الضغط الى قيمته الاصلية).

تفكك هيدرات كبريتات النحاس:

تتفكك الهيدرات الخماسية لكبريتات النحاس  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  الى الكبريتات الثلاثية الهيدرات وبخار الماء حسب المعادلة :



وتفكك الهيدرات الثلاثية الى الهيدرات الاحادية وبخار الماء.



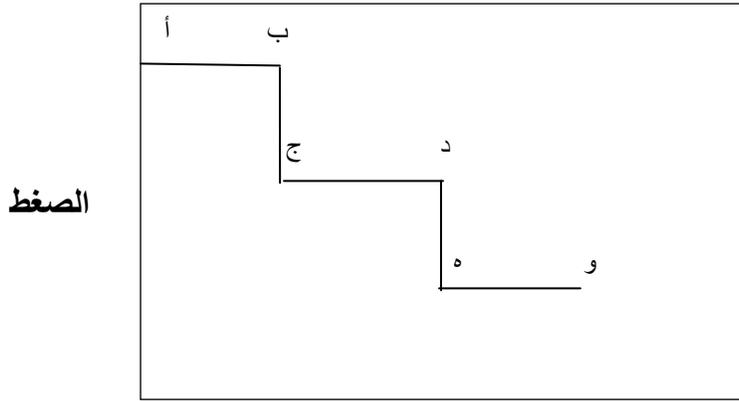
وبالمثل تتفكك الهيدرات الاحادية الى الملح اللامائي وبخار الماء.



فكل نظام من الانظمة السابقة يحتوى على مركبتين وذلك لأن معرفة نسبة كل من كبريتات النحاس والماء يحدد لنا تركيب النظام تحديدا تاما ويوجد أيضا ثلاثة أطوار طور غازي وطورين صلبين وبتطبيق قاعدة الطور فان:

$$F = 2 - 3 + 2 = 1$$

وعلى ذلك فالانظمة الثلاثية المذكورة تكون عند الاتزان أحادية التغير وهذا معناه أن هناك متغيرا واحدا فقط يمكن تثبيته لتحديد حالة الاتزان.



التركيب

فبتثبيت درجة الحرارة مثلا يمكن تحديد حالة الاتزان تحديدا تاما. اذ يتحدد حينئذ ضغط بخار الماء الذي يوجد في حالة الاتزان مع الطورين الصلبين ومن الواضح أيضا أنه يلزم وجود طورين صلبين علاوة على الطور البخاري.

ومن الممكن دراسة حالة الاتزان المختلفة في هذا النظام بأن، توضع كبريتات النحاس خماسية الهيدرات في اناء مقفل مزود بمانوميتر لقياس الضغط وبمضخة تفريغ، ويفرغ الجهاز عند درجة حرارة ثابتة حتى يتم تحويل كبريتات النحاس الى الملح اللامائي، وترسم العلاقة بين الضغط البخاري وعدد جزئيات الماء المتحدة بجزئي ء واحد من كبريتات النحاس كما هو موضح بالشكل.

وقد لوحظ أثناء اجراء التجربة أن الضغط داخل الاناء يقل تدريجيا بالتفريغ حتى يصل الى 47 مم زئبق (عند النقطة أ والتي تمثل ضغط التفكك للهيدرات الخماسية)، وعندها تثبت قراءة المانومتر حيث تبدأ الهيدرات الخماسية في التحلل الى الهيدرات الثلاثية ويصبح لدينا ثلاثة اصناف.

ويكون النظام أحادي التغير، وما دامت درجة الحرارة ثابتة فان الضغط يظل ثابتا على امتداد (أب) (حيث يكون لدينا ثلاثة أطوار) حتى تتحول كل الهيدرات الخماسية الى الهيدرات الثلاثية، وعندئذ يصبح لدينا طوران فقط عند (ب) هما الهيدرات الثلاثية وبخار الماء وتكون:

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$

أي أن النظام يصبح ثنائي التغير، فينخفض الضغط فجأة الى 30 مم زئبق من النقطة (ب) الى النقطة (ج) (والتي تمثل ضغط التفكك للهيدرات الثلاثية) حيث تبدأ الهيدرات الثلاثية في التفكك الى الاحادية ويكون لدينا مرة اخرى ثلاثة أطوار على امتداد (ج د) ويكون النظام أحادي التغير.

وعندما تتحول كل الهيدرات الثلاثية الى الاحادية يصبح النظام مرة اخرى ثنائي التغير فينخفض الضغط مرة اخرى الى 4.4 مم زئبق من (د) الى (هـ)، ويستمر ثابتا عند هذه القيمة (والتي تمثل

الضغط التفككي للملح أحادي الهيدرات) على امتداد (ه و) حتى تتحول كل الهيدرات الاحادية الى الملح اللامائي.

ويحدث العكس تماما لو بدأنا بكبريتات النحاس اللامائية، ثم أضيفت لها كميات متزايدة من بخار الماء ومن المخطط الطوري لحالات الاتزان المؤقتة في هذا النظام يتضح أن هناك مدى معين من ضغط بخار الماء تكون فيه الهيدرات والملح اللامائي ثابتة. فمثلا واضح من المنحنى أن الهيدرات الثلاثية يمكن أن توجد ثابتة تحت ضغط بخاري أكبر من 30مم زئبق وأقل من 47 مم زئبق.

فإذا أصبح ضغط بخار الماء أكبر من 47 مم زئبق فإن الهيدرات الثلاثية تتحد مع بخار الماء مكونة الهيدرات الخماسية ويقال في هذه الحالة أن الملح قد تمييع وتسمى الظاهرة بالتميع أما إذا أصبح الضغط أقل من 5.6 مم زئبق فإن الهيدرات الثلاثية تفقد ماء تبلورها ويقال في هذه الحالة أن الملح قد تزهر وتسمى الظاهرة بالتزهر.

## الغروانيات

عند الكلام عن المحاليل عرفنا أن هناك نوعان من المحاليل نوع متجانس (Homogeneous) وهو الذي يتكون من صنف واحد ونوع آخر غير متجانس (Heterogeneous) وهو الذي يتكون من أكثر من صنف واحد، وهناك نوع يقع بين الإثنين وهذا يصعب تحديده تماما ويسمى بالمحاليل الغروانية أو الغروانيات.

### - حجم الدقيقة: Size of the particle

تصور أنك وضعت جسم صلب في سائل ثم بدأت بتفتيته فطالما أنك تستطيع رؤية جزيئات الصلب بالعين المجردة يكون النظام غير متجانس وعندما يترك النظام بعض الوقت فإن الصلب المفتت سيتجمع إما في القاع أو على السطح، وهذا يتوقف على كثافة الجسم الصلب (إذا كانت أقل من كثافة السائل سيطفو على السطح، وإذا كانت أكبر من كثافة السائل سيترسب في القاع، وفي الحالتين يمكن فصل الجسم الصلب المفتت بالترشيح، وإذا استمرت عملية التفتيت فإن حجم الدقائق سيقبل إلى أن تنقسم الدقائق لذرات أو جزيئات وهنا يظهر المحلول رائقا ويصبح متجانسا ولا يمكن رؤية دقائق الجسم الصلب حتى لو استخدم ميكروسكوب، وأيضاً لا يمكن فصل الصلب المفتت بالترشيح.

ويلاحظ أنه بين الحالة الأولى (المعلق) والحالة الثانية (المحلول الحقيقي) حالة تكون فيها دقائق الجسم الصلب ليست صغيرة إلى الحد الذي يمكنها من تكوين محلول متجانس (صنف واحد) أو محلول حقيقي، وهذه الحالة هي الحالة الغروانية (colloidal state) وفيها لا يمكن رؤية الدقائق أو استقرارها بسهولة وكذلك لا يمكن فصلها عن طريق الترشيح العادي.

من المناقشة السابقة نرى أنه من الصعب وضع حد فاصل بين المحلول الغرواني والمحلول الحقيقي والمعلقات لكن يمكن تحديد المحلول الغروي على أنه نوع خاص من المحاليل يتوقف على حجم الدقيقة حيث أن قطر الدقيقة فيه يتراوح بين  $10^{-5}\text{cm}$  -  $10^{-7}\text{cm}$ ، (أي من واحد إلى مائة نانوميتر)، فمثلاً تتكون دقيقة الذهب الغروي من مليون ذرة أو أكثر، وفي حالة الكبريت الغروي ربما تتكون الدقيقة من حوالي 1000 جزيء من مركب (S<sub>8</sub>)، وفي الدم نجد أن الهيموجلوبين (البروتين المسنول عن اللون الأحمر في الدم) وهو غروي تتكون الدقيقة فيه من جزيء واحد كبير وزنه الجزيء 6800 وقطره حوالي  $3 \times 10^{-7}$  سم.

### - أنواع الغروانيات: Types of Colloids

تقسم الغروانيات على أساس حالات تجمعات الاضافات المختلفة المكونة للمحلول غير أنه ليس من السهل التفريق بين تلك المكونات بعد تكون المحلول الغرواني ومن أهم التقسيمات مايلي:

1- غروي (sol)

2- مستحلبات (emulsions)

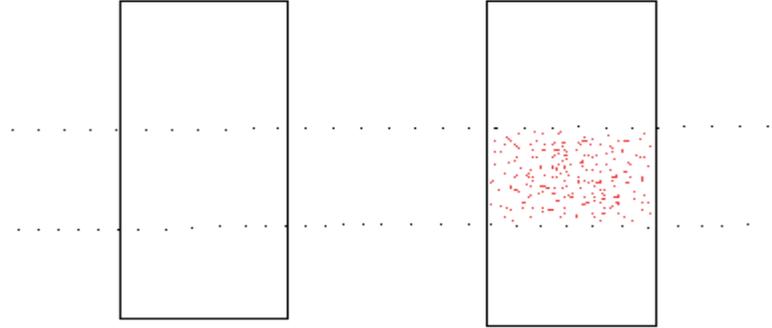
3- هلاميات (gels)



المقابلة (باعتبار تحويل محلول حقيقي الى محلول غروي)، وحيث أن الضغط الاسموزي في المحاليل المخففة يعتمد على عدد الجزيئات الموجودة فإن قيمته في المحاليل الغروية (والتي تحتوى على نفس الكمية من المادة) تكون أقل من قيمته للمحاليل الحقيقية المقابلة، ويجدر الإشارة الى أنه قد تمت محاولات لقياس الأوزان الجزيئية للمواد الغروية من قياسات ضغوطها الأسموزية.

#### 4- ظاهرة تندال: (Tyndall Effect)

من الخواص الهامة المميزة للغرويات والتي يمكن استخدامها لتمييز السوائل النقية والمحاليل الحقيقية هي ظاهرة تندال.



محلول حقيقي

محلول غروي

عند مرور شعاع ضوئي خلال سائل نقي أو محلول حقيقي والنظر من الجانب يلاحظ أن مسار الشعاع غير مرئي والسبب في ذلك أن دقائق المذاب صغيرة لدرجة أنها لا تستطيع تشتيت شعاع الضوء، أما في المحلول الغروي تكون الدقائق كبيرة للحد الذي تستطيع فيه تشتيت الضوء ولهذا فإنه عند تسليط شعاع من ضوء على محلول غروي، والنظر من جانب الوعاء (عموديا على مسار الضوء) يمكن ملاحظة مسار الضوء، ويمكن القيام بالتجربة عمليا حيث انه إذا عرض محلول من ثيوكبريتات الصوديوم مثلا إلى مصدر ضوء وتم النظر اليه من الجانب لن يرى مسار الضوء وإذا تم بعد ذلك إضافة قطرات من حمض هيدروكلوريك حتي يتكون الكبريت الغروي يمكن رؤية مسار شعاع الضوء حيث أنه في حالة المحلول الغروي يمكن أن يكون قطر الدقائق عدة الاف من الانجستروم وبذلك فهي تستطيع تشتيت شعاع الضوء، ولذلك فإنه يمكن رؤية الأشعة المشتتة إذا تم النظر إليها من جانب الوعاء عموديا على مسار الضوء.

5- امكانية الترشيح: دقائق المادة الغروية يمكنها أن تمر بسهولة من ورق الترشيح العادي ولكن يمكن حجزها بأوراق الترشيح الفوقي (ultrafilters).

#### 6- الحركة البراونية: Brownian motion

لقد أوضحنا من قبل أن دقائق الغرويات على درجة من الصغر بحيث أنه لا يمكن رؤيتها باستخدام الميكروسكوب العادي، ولكنها من الكبر بحيث تستطيع تشتيت الضوء، وإذا استخدم الميكروسكوب

الفوقى لن ترى تفاصيل الدقائق بوضوح لكن يلاحظ أن دقائق المحلول الغروي لها حركة براونيان (حركة ليس لها اتجاه معين - أي على شكل zig - zag).

وكلما قل حجم الدقائق في المحلول الغروي كلما زادت الحركة البراونية وضوحا، وإذا ترك محلول غروي غير معزول لن يستقر أي لن يحدث أي ترسيب، ولكن إذا وضع المحلول في إناء معزول يلاحظ أنه يستقر ويحدث تدرج في تركيز الدقائق من سطح السائل الى القاع، هذا التدرج في التركيز يكون من نتيجة تأثير عاملين متضادين :

1- عامل التشيت (dispersing effect) وهو ناتج عن تأثير الحركة البراونية.

2- عامل الجذب وسببه عجلة الجاذبية الارضية حيث تميل الدقائق ذات الحجم الأكبر الي الاتجاه الى أسفل.

ومن الطبيعي أنه كلما زادت كتلة الدقائق كلما زاد تأثير العامل الثاني ويظهر التدرج في تركيز الدقائق، وفي حالة الإناء غير المعزول لا يحدث التدرج في تركيز الدقائق والسبب في ذلك هو التغير في درجة الحرارة الذي يسبب حدوث تيارات داخل المحلول الغروي تجعل الدقائق في حالة حركة دائبة وتمنعها من الاستقرار.

7- امتزاز الشحنات Adsorption of charges:

تمتد دقائق الغروي الشحنة الكهربائية مثال ذلك أكسيد الحديد الغروي ( $Fe_2O_3$  sol) عليه شحنة ناتجة عن تجمع شحنات موجبة، هذه الشحنات الموجبة تزيد من ثبات أكسيد الحديد الغروي، ففي هذه الحالة أكسيد الحديد له القدرة على امتزاز الهيدروجين الموجب ( $H^+$ ).

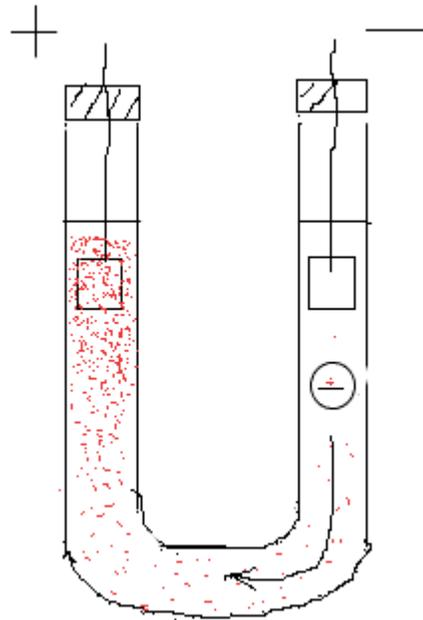


ومن الشكل نلاحظ أن دقيقة أكسيد الحديد محاطة بشحنات موجبة ( $H^+$ ) وهذه الشحنات الموجبة تمنع أي شحنة موجبة أخرى من الاقتراب من دقيقة أكسيد الحديد ويظل في الحالة الغروية في الماء.

وهناك أمثلة أخرى لدقائق ذات شحنات سالبة مثل كبريتيد الزرنيخوز الغروي الذي يمتد على سطحه شحنات سالبة مثل ( $SH^-$ ) و ( $OH^-$ ) كما يحدث في الحالة السابقة وهذه الشحنات السالبة ممتد على سطح دقائق أكسيد الزرنيخوز تبعتها عن بعضها وتمنعها من التجمع ولذلك نلاحظ أنه عند إضافة كبريتيد الزرنيخ إلى أكسيد الحديد الغروي (أحدهما سالب الشحنة والآخر موجب) تجمع الدقائق في القاع ويمكن ترشيح المحلول



ويمكن دراسة وجود الشحنات الكهربائية في بعض المحاليل الغروية عن طريق عملية الكاتافوريسيز (cataphoresis) وهي عملية انتقال دقائق الغروي في حامل كهربى، ويمكن إجراء التجربة باستخدام انبوبة على شكل حرف (U) حيث يملأ جزء منها بالمحلول الغروي ثم يغمر قطبان أحدهما موجب والآخر سالب في المحلول الألكتروليتى، وتحت تأثير المجال الكهربى سنلاحظ حركة جسيمات المحلول الغروي ناحية أحد القطبين حسب نوع الشحنة الموجودة على هذه الجسيمات ولذلك يمكن استخدام هذه الخاصية في تحديد نوع الشحنة على جسيمات المادة الغروية، واستخدمت هذه الخاصية أيضا في إزالة الأذخنة المتصاعدة من المداخن إزالة الشوائب أو الجسيمات المعلقة من بعض الأوساط وفي الترسيب الكهربى للمطاط وغيرها.



ومن الاتجاه الذى تسير فيه الدقائق يمكن معرفة نوع الشحنة، فمثلا في حالة أكسيد الحديد الغروي (sol) تتجه الدقائق في اتجاه القطب السالب وهذا يدل على أنها تحمل شحنة موجبة والعكس صحيح في حالة كبريتيد الزرنيخوز الغروي.

ولقد استخدمت هذه الخاصية بنجاح للتعرف على جزيئات البروتين فى محلول حمضى تمتاز جزيئات البروتين ذرات الهيدروجين ( $H^+$ ) لتصبح موجبة ومن انتقالها في مجال كهربى أمكن التعرف على شكلها وحجمها، فمثلا الجلوتين ستظهر جزيئاته كروية الشكل، وبمعرفة شكل وحجم الدقائق أمكن دراسة سلوك البروتينات، ويلاحظ أن بعض دقائق الغرويات تمتاز طبقة من الجزيئات التى تحميها من الدقائق الأخرى فمثلا دقيقة الجيلاتين (بروتين ذو وزن جزئى كبير) لها القدرة على امتزاز طبقة من جزيئات الماء تحميها من التجمع مع دقائق الجيلاتين الأخرى، وتستخدم هذه الخاصية للجيلاتين فى تثبيت بروميد الفضة على الأفلام الفوتوغرافية، فعند خلط بروميد الفضة والجيلاتين فإن الأخير يكون طبقة حول بروميد الفضة ولقد عرفنا أن الجيلاتين يمتاز طبقة من جزيئات الماء على سطحه، وهذا يعنى وجود طبقتين تحبسان بروميد الفضة الغروي.