



الكيمياء الفيزيائية والعامية (105 عل ب)

للفرقة الأولى بكلية التربية بقنا (تعليم عام)

شعبة العلوم البيولوجية والجيولوجية

الفصل الدراسي الثاني 2023/2022 م

القائمين بالتدريس: 1- د. إبراهيم عبدالله إسماعيل حسن (2/3 المقرر)

2- د/ إكرام محمد ربيع موسى (1/3 المقرر)

المحتوى

الفصل الأول: بنية الذرة

تطور نموذج الذرة وبعض الحقائق التجريبية التي أدت الى هذا التطور

النظريات القديمة عن الذرة

نموذج دالتون

تجارب التحليل الكهربى لفاراداي

تجارب التفريغ الكهربى خلال الغازات واكتشاف أشعة المهبط

نموذج طومسون

تجربة طومسون لحساب النسبة بين شحنة الإلكترون وكتلته

تجربة ميليكان لحساب شحنة الإلكترون

تجربة رذرفورد ونموذجه الذرى

نظرية الكم والطيف الذرى

نموذج بور

الجهود التي أدت الى تطور نظرية بور الذرية والوصول للنظرية الحديثة

الطبيعة الموجية للإلكترون

مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج

المعادلة الموجية للإلكترون

النظرية الذرية الحديثة

شكل الذرة طبقاً للنظرية الحديثة

أعداد الكم والشكل الفراغى للدويرات

التوزيع الإحتمالى للإلكترونات فى الذرة

النظرية الذرية الحديثة والجدول الدورى الحديث

الفصل الثانى: الروابط الكيميائية

النظرية الإلكترونية للتكافؤ

الروابط الكيميائية

الرابطه الأيونية

الرابطه التساهمية

الرابطه التناسقية

استثناءات لقاعدة الغلاف ذو الثمانى الكترونات فى الترابط الذري

الفصل الثالث: حالات المادة

قوانين الغازات

قانون بويل

قانون شارل

قانون الضغط

القانون العام للغازات
قانون جراهام لانتشار الغازات
فرض أفوجادرو
قانون دالتون للضغوط الجزئية
حيود الغازات عن قوانينها
نظرية الحركة للغازات
معادلة فان درفال
إسالة الغازات
السوائل
خواص السوائل
التبخير و الغليان
التبخير والضغط البخارى
التوتر السطحى
اللزوجة
الأجسام الصلبة
تركيب الأجسام الصلبة:
الضغط البخارى للأجسام الصلبة:

الفصل الرابع: الاتزان الكيميائى وقانون فعل الكتلة

قاعدة لوشاتلييه
قانون فعل الكتلة
الاتزان الأيونى والمحاليل الالكتروليتيية
ثابت التآين لحمض ضعيف
الحاصل الأيونى للماء
الإماهة
تعادل الأحماض والقواعد

الفصل الاول

بنية الذرة

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

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

1-1-1 النظريات القديمة عن الذرة

منذ القدم حاول الانسان التعرف على ماهية المادة، وكان الفلاسفة هم أصحاب السبق في البحث والتفكير عن ماهيتها، وكانت كل محاولاتهم بالطبع مجرد تفكير عقلي بعيداً عن أي تجارب عملية. خلال هذه الفترة من العصور الإنسانية المبكرة ظهرت العديد من الأفكار والتصورات الغريبة التي كانت منبثقة من نظريتين مشهورتين في تلك الفترة، النظرية الأولى تنص على أن التقسيم المتتالي للمادة سيتصل ويستمر ولن ينتهي، بمعنى أننا لن نصل في النهاية إلى أجزاء دقيقة غير قابلة للانقسام، بينما النظرية الثانية تنص على أن التجزئة المتتالية للمادة ستؤدي في النهاية إلى الحصول على دقائق غير قابلة للانقسام تسمى الذرات. في القرن الرابع قبل الميلاد قدم أرسطو مفهوماً مختلفاً للذرة وزعم أن كل المواد مهما اختلفت طبيعتها تتألف من أربع مكونات هي الماء والهواء والتراب والنار وتختلف نسب هذه المكونات من مادة إلى أخرى وظل هذا الاعتقاد هو السائد لمدة 2000 عام.

2-1-1 نموذج دالتون (1803)

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

◀ تتكون المادة من العديد من الجسيمات الغير قابلة للتجزئة تسمى الذرات.

◀ تتميز كل ذرات العنصر الواحد بنفس الخواص (الحجم ، الشكل ، الكتلة) و تختلف هذه الخواص باختلاف العناصر.

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



ذرة دالتون

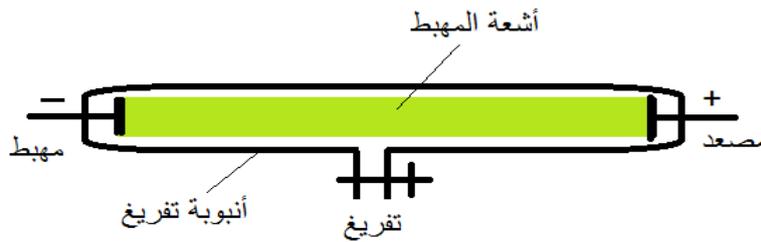
أثبتت نظرية دالتون نجاحها من خلال تفسيرها لبعض الحقائق القائمة في ذلك الزمان مثل قانون بقاء الكتلة (الذرات لا تبنى ولا تآتى من العدم) كما أنها استطاعت أيضا التنبؤ ببعض القوانين الغير مكتشفة حينها.

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

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

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

كان العالم بلوكر (1858) من أوائل من أشار إلى وجود أشعة المهبط عن طريق دراسة التفريغ الكهربى خلال الغازات (انظر شكل 1-1), حيث لاحظ أنه إذا تم تفريغ أنبوبة زجاجية من الغاز بحيث يصبح ضغط الغاز فيها أقل من 0.01 مم زئبق فإن الغاز يصبح موصلا للكهرباء إذا تعرض لفرق جهد مناسب. وإذا زيد فرق الجهد ليصبح 10000 فولت فإن وهجا لونه أصفر مخضر ينطلق متجها من الكاثود (المهبط) إلى الأنود (المصعد) ويسبب وميضاً لجدار أنبوبة التفريغ الزجاجية. هذا الوهج هو ما سمي بأشعة المهبط.



شكل (1-1) أنبوبة التفريغ

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

- 1- لا تتغير خواص أشعة المهبط بتغير الغاز المستخدم في التجربة أو بتغير المادة المصنوع منها الكاثود مما يثبت أنها تدخل في تركيب جميع المواد
- 2- تتأثر بكل من المجال الكهربائي والمجال المغناطيسي بطريقة تدل على أنها سالبة الشحنة
- 3- تتكون من دقائق مادية صغيرة أطلق عليها اسم الإلكترونات
- 4- تتحرك أشعة المهبط في اتجاه عمودي على سطح المهبط وفي خطوط مستقيمة
- 5- تمتلك طاقة حركية
- 6- تحدث وميضاً عند اصطدامها بجدار انبوبة التفريغ أو عند اصطدامها بلوح من كبريتيد الخارصين

اكتشاف الجسيمات الموجبة والمتعادلة (البروتون, البوزيترون والنيوترون)

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

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

5-1-1 نموذج طومسون (1897)

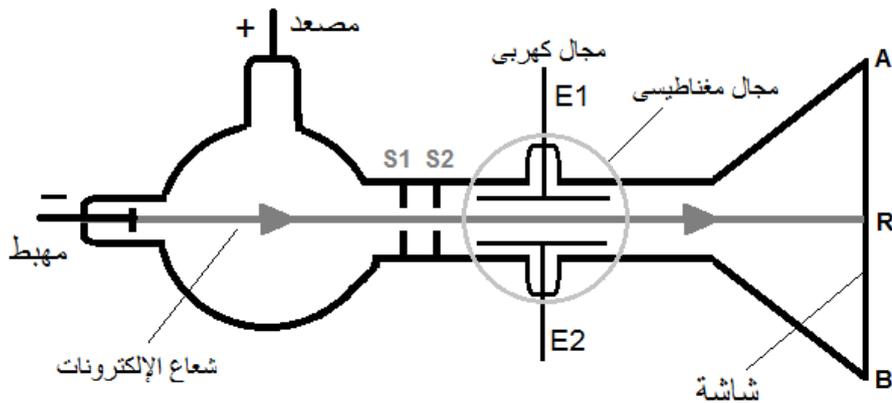
طبقاً لنموذج طومسون فإن الذرة عبارة عن جسم كروي من الكهرباء الموجبة التي تتخللها الإلكترونات السالبة كما تتخلل البذور ثمرة البرتقال بشكل يعطى نظام الكترولستاتيكي تتعادل فيه الشحنات الموجبة والسالبة مما يجعل الذرة متعادلة كهربياً



ذرة طومسون

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

في سنة 1897 قام العالم طومسون (Thomson) بعمل تجربة لحساب النسبة بين شحنة الإلكترون وكتلته (e/m) عن طريق تعريض شعاع دقيق من أشعة المهبط داخل أنبوبة تفريغ لتأثير مجالين متعامدين أحدهما كهربى والآخر مغناطيسى كما هو موضح بالشكل 2-1



شكل 2-1

يتكون الجهاز المستخدم من انبوبة تفريغ زجاجية تحتوى على كاثود وأنود, حيث تخرج الإلكترونات المنطلقة من الكاثود عن طريق فتحة في الأنود ثم يتم تركيزها في صورة شعاع مفرد عن طريق الحاجزين (S₁) و(S₂). يسير الشعاع في خط مستقيم حتى يصطدم بالشاشة (AB) محدثاً وميضاً عند النقطة (R) حيث أن هذه الشاشة مصنوعة من مادة فلوريسينية (مثل كبريتيد الزنك أو بلاتينوسيانيد الباريوم) تحدث وميضاً عند اصطدام الإلكترونات بها. في مسار الشعاع الإلكتروني يوجد في الجهاز المستخدم إمكانية تطبيق مجال كهربى

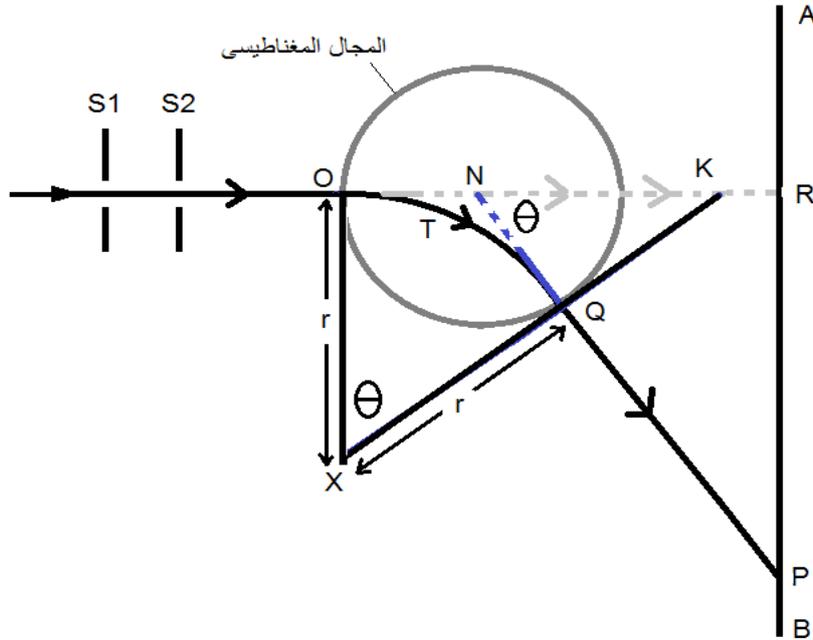
ومجال مغناطيسي متعامدان على بعضهما وموازيان لإتجاه الشعاع الإلكتروني. لتوضيح كيف تمكن طومسون من حساب (e/m) للإلكترون سوف نفترض ثلاث حالات مختلفة لعمل الجهاز:

الحالة الأولى: عدم تطبيق أي من المجالين الكهربى أو المغناطيسى

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

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

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



شکل 3-1

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

الحالة الثالثة: تطبيق كل من المجالين الكهربائي و المغناطيسي بحيث يكونان متساويين في القوة

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

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

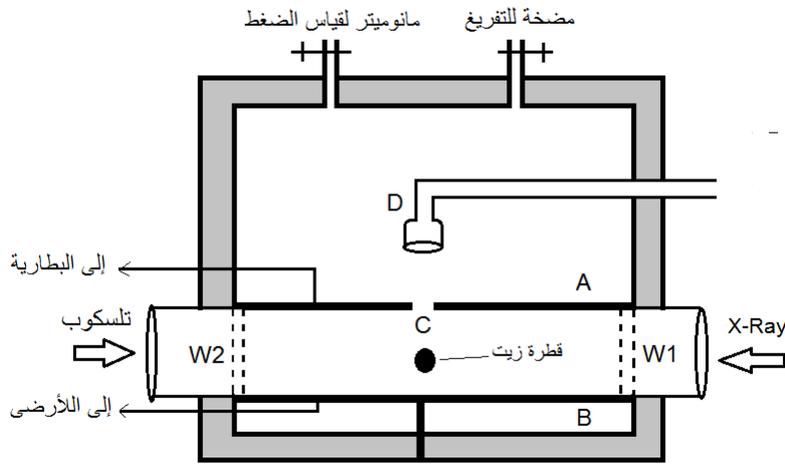
$$\text{Or} \quad u = V/dH \quad (3)$$

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

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

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

في عام 1909 قام العالم ميليكان (R.A. Millikan) بإجراء تجربته المشهورة لحساب شحنة الإلكترون. يوضح الشكل 4-1 التصميم المستخدم في التجربة وهو عبارة عن إناء مغلق موضوع عند درجة حرارة ثابتة كما يمكن التحكم في الضغط داخله. (D) عبارة عن رشاش يمكن الحصول بواسطته على قطرة من الزيت، (A) و (B) عبارة عن لوحين معدنيين أحدهما موصل ببطارية ذات فرق جهد عال والآخر أرضى كما يحتوى اللوح (A) على فتحة (C) تدخل منها قطرة الزيت ويمكن غلق هذه الفتحة عند دخول قطرة زيت في الفراغ بين (A) و (B) لمنع دخول المزيد من قطرات الزيت. النافذة (W1) يمكن منها إدخال أشعة اكس لإحداث تأين للهواء الموجود بين اللوحين (A) و (B) و النافذة (W2) عبارة عن تلسكوب لمراقبة حركة القطرة.



شكل 4-1

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

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

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

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

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

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

من (4) و(5)

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

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

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

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

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

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

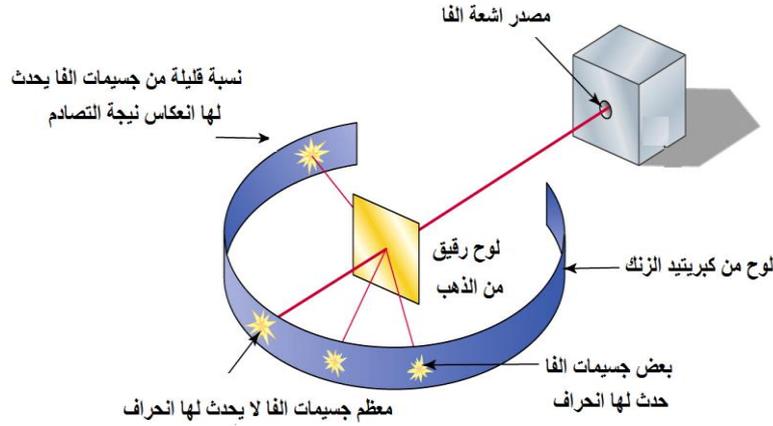
ويكون حساب وزن قطرة الزيت طبقا للمعادلة التالية:

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

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

بعد معرفة كل من (e/m) و (e) للإلكترون فإنه أصبح من السهل حساب كتلة الإلكترون حيث أنها تساوى تقريبا (9.1×10^{-28}) جرام

8-1-1 تجربة رذرفورد ونموذجه الذري



شكل 5-1

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

خطوات التجربة (انظر الشكل 5-1)

• سمح رذرفورد لجسيمات ألفا أن تصطدم باللوح المعدني المبطن بمادة كبريتيد الخارصين في عدم وجود شريحة الذهب

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

• وضع رذرفورد صفيحة من الذهب بحيث تعترض أشعة ألفا

المشاهدة

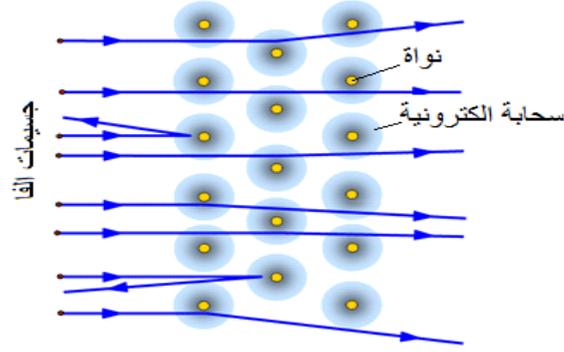
• ظهر أثر معظم جسيمات ألفا في نفس المكان الأول الذي ظهرت فيه قبل وضع صفيحة الذهب مما يدل على أن

معظم جسيمات ألفا مرت من شريحة الذهب دون أن تتأثر طاقتها الحركية

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

• ظهرت بعض الومضات على جانبي الموقع الأول.

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



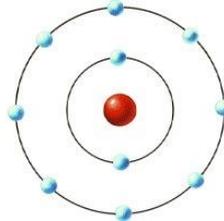
شكل 6-1

أولاً : عدم انحراف أغلب الجسيمات دليل على وجود فراغ كبير في الذرة .
 ثانياً : انحراف بعض جسيمات ألفا إنحرافاً بسيطاً يدل على احتواء الذرة على بعض الجسيمات الثقيلة والمشحونة بشحنات موجبة وأن جسيمات ألفا تكون قد اقتربت منها مما تسبب في تنافر بسيط معها وبالتالي كان سبباً في ذلك الانحراف
 ثالثاً: الانحراف الكبير الذي عانتة القلة البسيطة من جسيمات ألفا سببه تركز الجسيمات الموجبة الشحنة بالذرة في وسطها مما سبب الانحراف الكلي لجسيمات ألفا المصطدمة بمركز النواة

نموذج رذرفورد

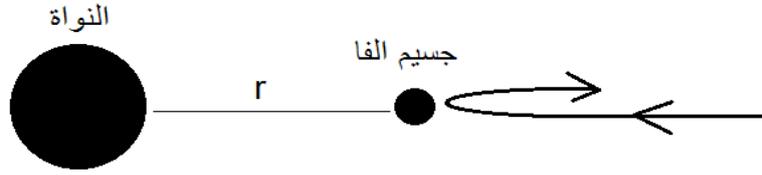
في ضوء نتائج دراسته لتشتت أشعة ألفا تمكن رذرفورد من وضع نموذج ذري أكثر تطوراً وعمقا من سابقه، حيث اقترح التالي:

- الذرة فراغ هائل تتوسطه نواة مركزية تدور حولها وبعيدا عنها بمسافات كبيرة الكترونات سالبة الشحنة
- تتركز كتلة الذرة في النواة التي تحتوي على الشحنات الموجبة
- الذرة متعادلة كهربيا لأن عدد الشحنات الموجبة في النواة يساوي عدد الشحنات السالبة التي تدور حولها
- أثناء دوران الإلكترون حول النواة تنشأ قوة طرد مركزية تعادل قوة جذب النواة للإلكترون



ذرة رذرفورد

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



شكل 7-1

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

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

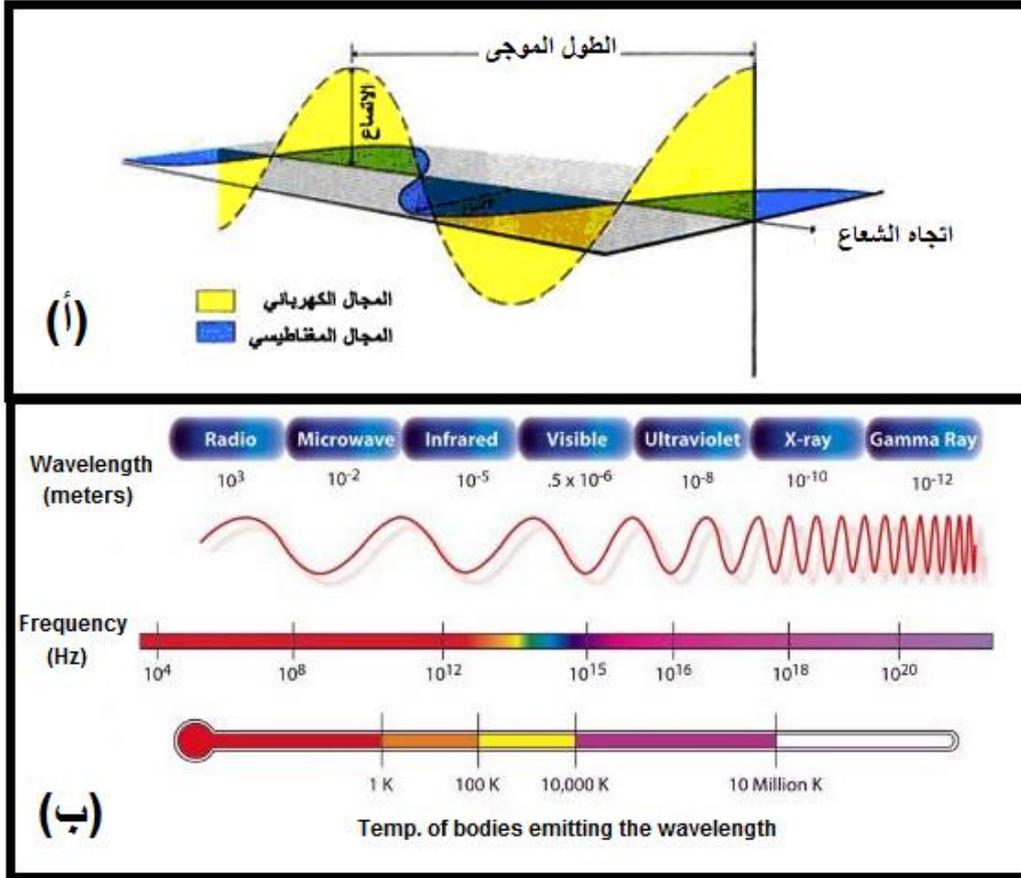
وقد وجد ان (r) تساوي (10^{-11}) سم, وبالتالي فان نصف قطر النواة يجب ان يكون أقل من ذلك ويتراوح بين 10^{-12} و 10^{-13} سم

الاعتراض على نموذج رذرفورد

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

9-1-1 نظرية الكم والطيف الذري

يتكون الاشعاع الكهرومغناطيسي من مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتذبذبان عموديا على اتجاه انتشار الاشعاع (انظر شكل 8-1 أ) والذي يوضح طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي. تتميز الاشعة الكهرومغناطيسية بطول موجي λ (المسافة بين قمتين او قاعين للموجة) وتردد ν (عدد الذبذبات في الثانية الواحدة) ويكون لكل إشعاع الطول الموجي والتردد الذي يميزه (انظر شكل 8-1 ب). يتم تحليل الطيف الكهرومغناطيسي باستخدام المنشور أو محزوزة الحيود والذي يعمل على تحليله على أساس ان لكل طول موجي زاوية انحراف معينة.

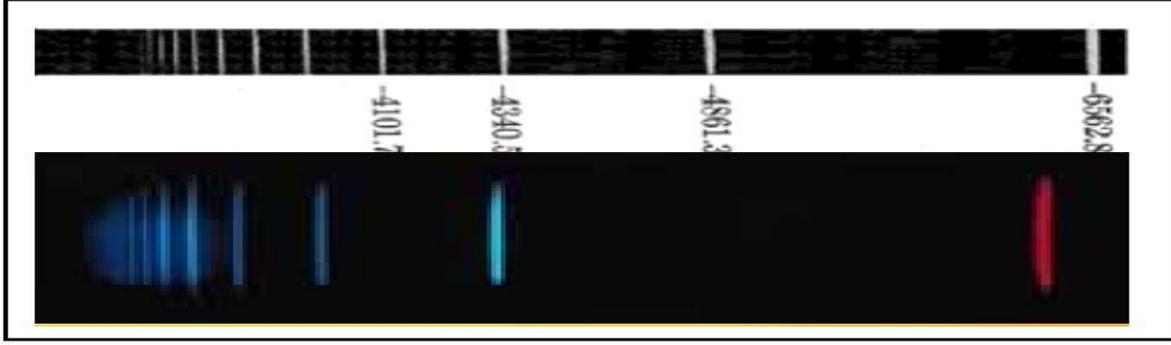


شكل 8-1

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

الطيف الذري

وجد أنه عند تسخين جزيئات الغاز أو ذرات العناصر فإنه ينتج اشعاع كهرومغناطيسي عند تحليله نحصل على عدد من خطوط الطيف المتوازية في مناطق مختلفة (أطوال موجية مختلفة) ويعرف هذا الطيف بالطيف الذري الخطي وهو يختلف من عنصر لعنصر آخر ولقد لوحظ كذلك أن الذرات عديدة الإلكترونات لها أطياف أكثر تعقيدا.



الطيف الخطي لذرة الهيدروجين (سلسلة بالمر)

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

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

ترددات خطوط الطيف المشاهد لذرة الهيدروجين

(حيث R تعرف بثابت ريدبرج ويساوي 109678 سم⁻¹)

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

The hydrogen series

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

10-1-1 نموذج بور

وجد بور أن هناك تعارض بين رؤية رذرفورد للذرة وبين النظرية الكهرومغناطيسية لماكسويل والتي تقول بأن الجسم المشحون يفقد جزء من طاقته تدريجياً أثناء حركته, وهذا يعني أن الإلكترونات سوف تقترب من النواة حتى تسقط فيها وتختفي المادة وهذا غير منطقي بالمرّة. قام بور بوضع تصوره للذرة بعد أن قام بالتوفيق بين فروض رذرفورد و النظرية الكهرومغناطيسية حيث استخدم فروض رذرفورد وأضاف عليها الآتي:

- يدور الإلكترون حول النواة في عدد محدد من مستويات الطاقة الثابتة والمحددة دون أن يفقد أو يكتسب طاقة في الحالة العادية للذرة
- لكل إلكترون أثناء دورانه حول النواة طاقة معينة تتوقف على بعد مستوى الطاقة الذي يدور فيه عن النواة حيث تتزايد طاقة المستوى بزيادة نصف قطره
- أكبر عدد لمستويات الطاقة في الحالة العادية للذرة سبعة مستويات يعبر عن طاقة كل مستوى بعدد صحيح يسمى عدد الكم الرئيسي .
- في الحالة المستقرة للذرة يدور الإلكترون في مستوى الطاقة المناسب لطاقته وعند إثارة الذرة (إكساب الذرة طاقة سواء بالتسخين أو بالتفريغ الكهربائي) يقفز الإلكترون مؤقتاً من مستوى طاقته E_a إلى مستوى طاقة أعلى E_b (يتوقف على مقدار الكم المكتسب من الطاقة) , بعد وقت قصير جداً يفقد الإلكترون نفس الكم الذي اكتسبه من الطاقة وتتحول الذرة تلقائياً من حالة الإثارة إلى الحالة الأرضية المستقرة (يعود الإلكترون من المستوى الأعلى E_b إلى مستواه الأصلي E_a) و ينبعث هذا الكم من الطاقة في صورة إشعاع من الضوء بطول موجي وتردد محدد مما ينتج طيفاً خطياً مميزاً . ويكون طاقة الفوتون المنبعث على شكل طيف كهرومغناطيسي تساوي فرق الطاقة بين المستويين.

$$h\nu = E_b - E_a$$

وبذلك يكون بور قد استطاع تفسير منشأ الطيف الخطي للعناصر

- لا ينتقل الإلكترون من مستوى إلى آخر إلا إذا كانت كمية الطاقة المكتسبة أو المفقودة مساوية لفرق الطاقة بين المستويين
- أثناء دوران الإلكترون حول النواة يكون العزم الزاوي له (mVr) مضاعفات القيمة $(h/2\pi)$

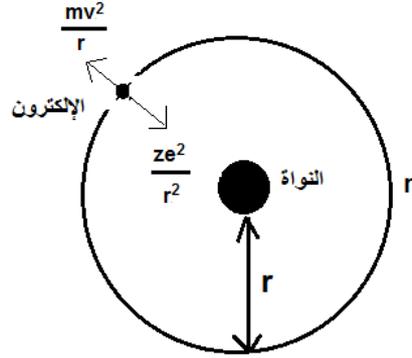
$$mVr = nh/2\pi$$

(11)

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

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

حساب أنصاف أقطار المدارات الإلكترونية



نفرض ان كتلة الإلكترون (m) وشحنته (e) يتحرك في مدار كروي نصف قطره (r) بسرعة (v) حول نواة شحنتها (ze)

اثناء دوران الإلكترون حول النواة تتعادل قوتان هما قوة الطرد المركزي (mv²/r) وقوة التجاذب (ze²/r²)

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

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

طبقا لفروض بوهر السابقة في معادلة (11) فإن:

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

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

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

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

بالتعويض عن (V²) بقيمتها من المعادلة (15) في المعادلة (13) نجد أن:

$$r = n^2 h^2 / 4m\pi^2 ze^2 \quad (16)$$

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

حساب الطاقة الكلية للإلكترون

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

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

من المعادلة (12)

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

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

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

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

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

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

حساب الفروق فى الطاقة بين المدارات

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

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

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

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

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

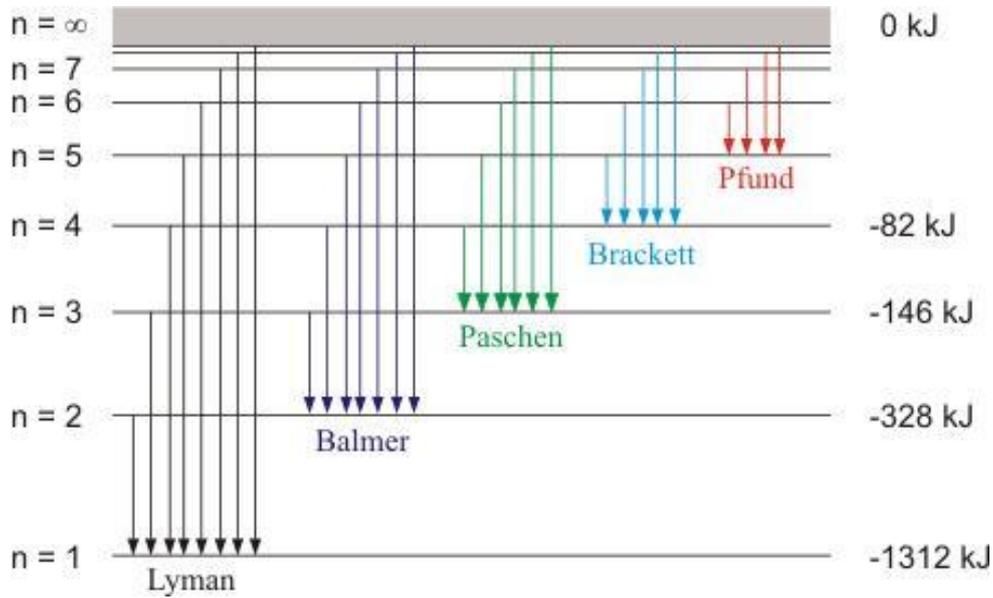
$$\text{And } 1/\lambda = (2\pi^2 m z^2 e^4 / h^3 c) \times [(1/ n_1^2) - (1/ n_2^2)]$$

هذه المعادلة تشبه معادلة رايدبرج

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

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

وبذلك يكون بور قد استطاع تفسير طيف ذرة الهيدروجين باستخدام هذه المعادلة, فمثلا تنشأ سلسلة ليمان عندما يقفز الإلكترون من مستويات الطاقة 2 أو 3 أو 4 أو 5 أو 6 أو 7 الى المستوى رقم 1 انظر الشكل 9-1



شكل 9-1

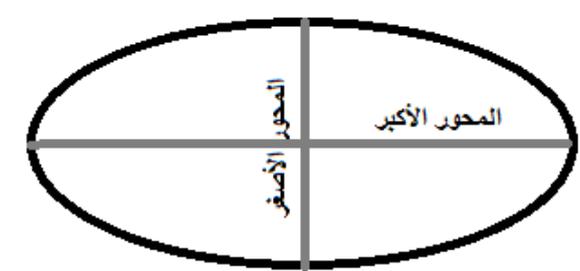
عيوب نموذج بور

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

تعديل نظرية بور (تعديل سمرفيلد)

تبعاً لنظرية بور فإن الإلكترون عندما يسقط من طاقة أعلى إلى مستوى طاقة أدنى فإنه يشع خطاً طيفياً واحداً ولكن باستخدام أجهزة طيفية ذات قدرة تحليلية كبيرة تبين أن كل خط طيفي يتكون على الأقل من خطين طيفيين لا يفصل بينهما إلا مسافة ضئيلة جداً، كذلك إذا وضعت الذرة المثارة في مجال مغناطيسي قوي فإن كل خط من الخطوط الطيفية السابقة وجد أنه يتكون من عدد آخر من الخطوط الدقيقة وقد تقدم سمرفيلد وغيره من العلماء بتفسيرات لهذه الظاهرة.

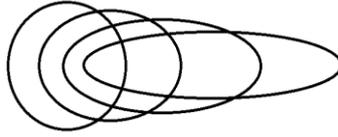
تقدم سمرفيلد بإجراء تعديل في نظرية بور مبنياً على أن كل مستوى من مستويات الطاقة التي أنتجها نموذج بور تشتمل على عدد من تحت المستويات، حيث أن الإلكترون يمكنه أن يدور في مدار دائري كما يميل إلى التحرك في مدار بيضاوي أكثر من تحركه في المدار الدائري طالما أن الدقيقة المشحونة (الإلكترون) تدور حول دقيقة مخالفة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



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

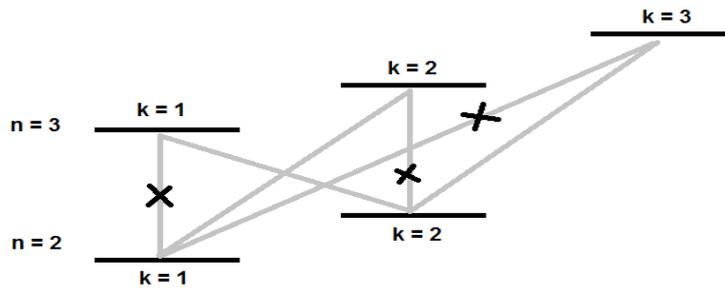
$$\frac{n}{k} = \frac{\text{طول المحور الأكبر}}{\text{طول المحور الأصغر}}$$

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



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

وقد أمكن تفسير ظهور عدد من الخطوط الطيفية أكثر مما هو متوقع طبقا لنظرية بوهر باستخدام عدد الكم الأسموزي, فمثلا, عند انتقال الإلكترون من الغلاف الثالث حيث ($n=3$, أي يحتوي على ثلاث مدارات فرعية) إلى الغلاف الثاني حيث ($n=2$, أي يحتوي على مدارين فرعيين) فإنه يحتمل وجود ستة إنتقالات تبعا لقيم K المختلفة ومعنى هذا أنه باستخدام مطياف ذي قوة تحليلية كبيرة نجد أن الخط الأول من سلسلة بالمر يجب أن يحتوي على ستة خطوط متقاربة بجانب بعضها البعض, ولكن وجد عمليا أن عدد هذه الخطوط يكون أقل من ذلك. للحصول على توافق بين النتائج العملية والإستنتاجات النظرية افترض سمر فيلد أن الإنتقال من مدار فرعي خارجي الي مدار فرعي داخلي يتم إذا كان الفرق بين أعدادها الكمية الأسموزية يساوي $1+$ ويطلق على هذا التحديد قاعدة الاختيار. الشكل التالي يوضح تطبيق هذه القاعدة:



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

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

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

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

$$\lambda = h/mv$$

حيث h ثابت بلانك ، m كتلة الإلكترون ، v سرعته

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

2-2-1 مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج

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

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

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

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

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

وهذه المعادلة هي:

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

حيث m كتلة الإلكترون ، E الطاقة الكلية له (طاقة حركة ، طاقة وضع) ، U هي طاقة الوضع للإلكترون و ψ تعرف بالدالة الموجهة أو السحابة الإلكترونية ويعبر عن مربع الدالة الموجية باحتمال وجود الإلكترون

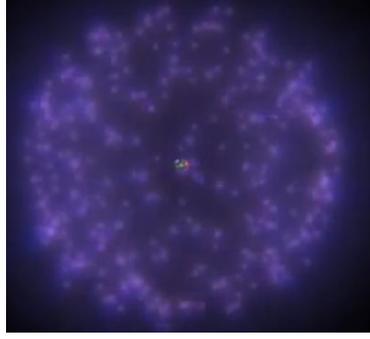
في نقطة ما في الفراغ داخل الذرة. ولقد ادى حل هذه المعادلة بالنسبة لذرة الهيدروجين الى قيم للطاقة للمستويات المختلفة لذرة الهيدروجين تتفق تماما مع القيم المشتقة من نظرية بوهر ولكن بمعالجة مختلفة.

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

3-1 النظرية الذرية الحديثة

1-3-1 شكل الذرة طبقاً للنظرية الحديثة

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



الذرة وفقا للنظرية الحديثة

1-3-2 أعداد الكم و الشكل الفراغى للدويرات

كما أشرنا سابقا فإنه بحل معادلة شرودنجر رياضياً تم التوصل إلى أعداد الكم التى تصف حركة الإلكترونات في الذرة والتي يمكن بواسطتها تعيين احتمالات العثور على الإلكترون في مكان معين وفي فترة زمنية معينة ومحددة اثناء دورانه في مسار حول الذرة وكذلك المواقع النسبية المحتملة للإلكترون بالنسبة لبعضها البعض. هذه الأعداد هي كالتالى:

أ - عدد الكم الرئيسى (n)

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

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

عدد الإلكترونات التى يتشعب بها كل مستوى طاقة أساسى يساوى ضعف مربع رقم الغلاف ($2n^2$) وعلى هذا الأساس فإن المستوى الثالث يتشعب بـ 18 إلكترون ($2 \times 3^2 = 18$) والمستوى الرابع يتشعب بـ 32 إلكترون ($2 \times 4^2 = 32$) ولا ينطبق هذا القانون على مستويات الطاقة الأعلى من الرابع لأن الذرة تصبح غير مستقرة إذا زاد عدد الإلكترونات فى أى مستوى عن 32 إلكترون.

ب - عدد الكم الثانوي أو الأسموزي (l)

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

$$F>d>P>S$$

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

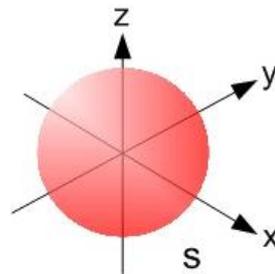
عدد الكم الأساسي	عدد الكم الثانوي	أى يوجد مدار واحد
1 = n	صفر	s
2 = n	صفر, 1	p, s
3 = n	صفر, 1, 2	d, p, s
4 = n	صفر, 1, 2, 3	f, d, p, s

ج - عدد الكم المغناطيسي (m)

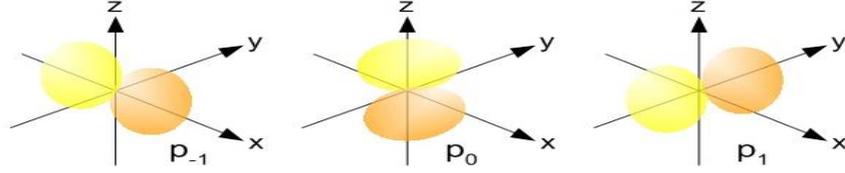
هو العدد الذي يحدد شكل الاوربتالات واتجاهاتها في الفراغ , حيث إن عدد الاتجاهات لكل اوربتال يساوي

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

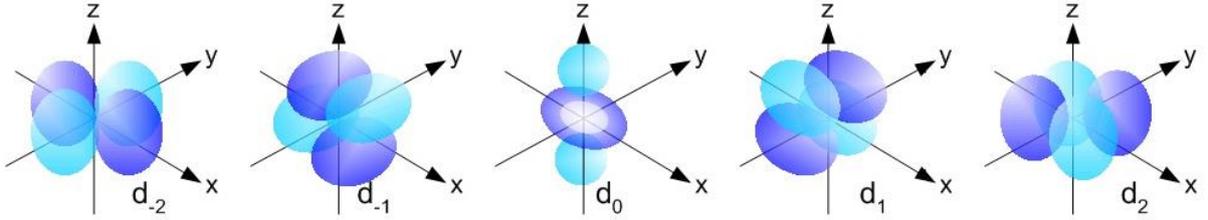
في حالة تحت المستوى (s) تكون (m = 2 x 0 + 1 = 1) ولذا فإن المستوى (s) له اتجاه واحد في الفراغ وعلى هذا الأساس فإن له شكل كروي حول النواة



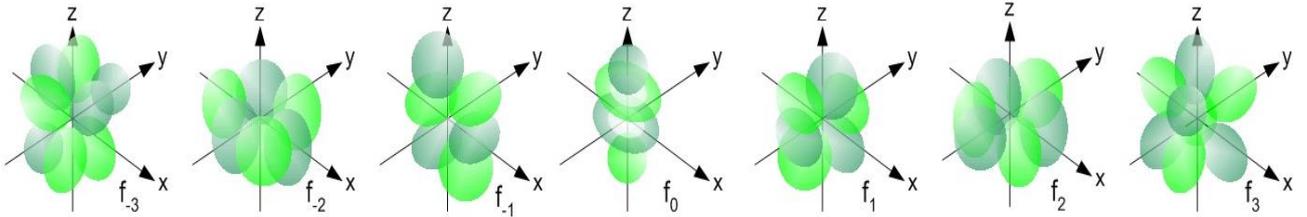
في حالة تحت المستوى (p) تكون $(m = 2 \times 1 + 1 = 3 (+1, 0, -1))$ ولذا فإن المستوى (p) له ثلاث اتجاهات في الفراغ حيث يتكون الدوير P من انتفاخين أو شكلين كرويين متلامسين مع بعضهما و كل انتفاخ يستطيع أن يحتوي على إلكترون وهذين الانتفاخين ينفصلان عن بعضهما بواسطة تقاطع يكون من الصعب تواجد الإلكترون فيه.



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



في حالة تحت المستوى (f) تكون $(m = 2 \times 2 + 1 = 5 (+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3))$ ولذا فإن المستوى (f) له سبع اتجاهات في الفراغ.



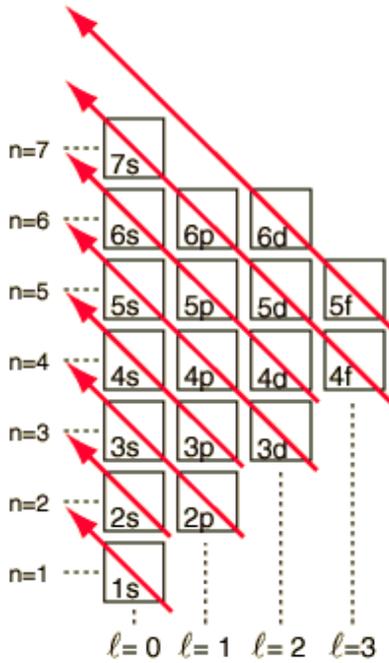
د - عدد الكم المغزلي (s)

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

3-3-1 التوزيع الاحتمالي للإلكترونات في الذرة

◀ توزيع الطاقة الإلكترونية داخل الذرة

تحدد طاقة الإلكترون في الذرة بقيمة الأرقام الكمية الأربعة (n, l, m, s) ووجود اختلاف في قيمة أي من هذه الأرقام لمجموعة من الإلكترونات في نفس مستوى الطاقة الرئيسي (n) يعني أن هذه المجموعة من الإلكترونات تختلف اختلافا بسيطا في طاقتها, على سبيل المثال, في المستوى الثاني ($n=2$) نجد أن طاقة المستوى الفرعي ($2p$) أعلى من ($2s$) وفي المستوى الثالث ($n=3$) يكون ($3d > 3p > 3s$). يجدر الإشارة الى أن الإلكترونات الموجودة في نفس الدوير لها نفس الطاقة على الرغم من اختلاف اتجاهات الدوير في الفراغ, فمثلا في الدوير P نجد أن (P_x, P_y, P_z) لها نفس الطاقة. وجد أيضا أن الاختلاف في الطاقة بين الأرقام الكمية الأساسية المنخفضة يكون أكبر من الفرق في الطاقة بين الأرقام الكمية الأساسية العالية, أي كلما زادت قيمة n تقاربت مستويات الطاقة. يمكن تحديد طاقة كل دوير بطريقة مبسطة تبعا لقاعدة فيسفر ($Wiswesoer Rule$) والتي تحدد الطاقات النسبية للدويرات المختلفة و تنص على أن الإلكترون يدخل في الدوير ذو ($n+l$) الأقل - حيث n هي الرقم الكمي الأساسي و l هي الرقم الكمي الثانوي - وفي حالة الاختيار بين دويرين لهما نفس قيمة ($n+l$) فإن الإلكترون يدخل الدوير ذو n أقل. الشكل التالي يوضح ترتيب



المستويات الفرعية داخل الذرة من حيث الطاقة بناء على هذه القاعدة.

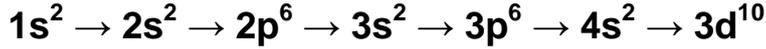
يتضح من الشكل أن ترتيب المستويات الفرعية داخل الذرة من حيث الطاقة يكون كالتالي:

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

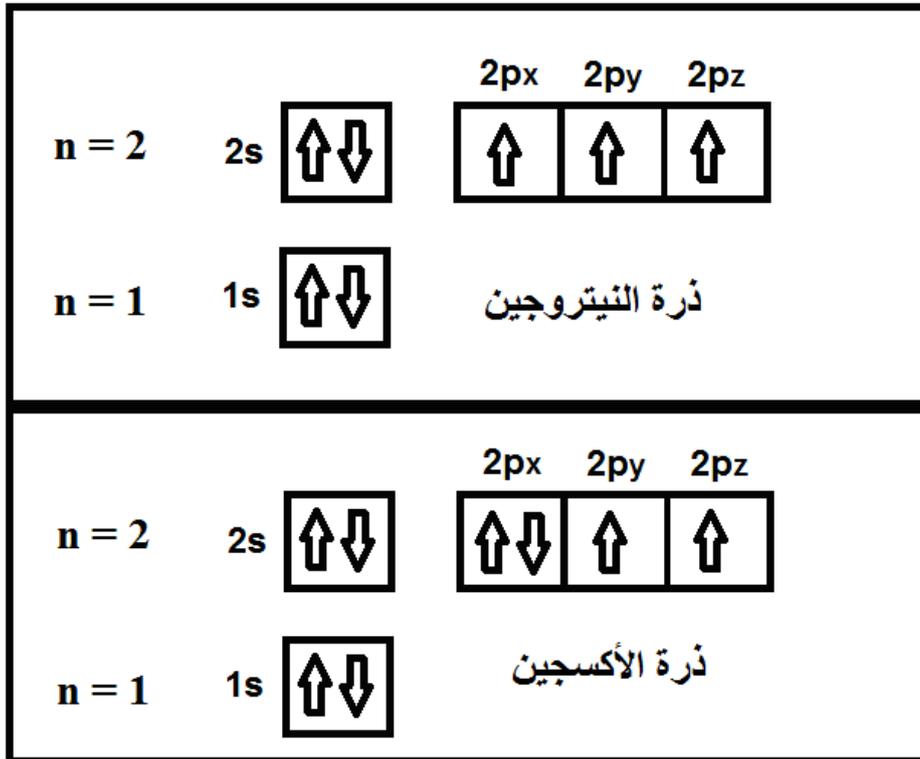
◀ قواعد توزيع الإلكترونات داخل الذرة

يوجد قواعد يتم على أساسها توزيع الإلكترونات في الذرة وهي كالتالي:

مبدأ البناء التصاعدي وهو ينص على أن الإلكترونات لا بد أن تملأ المستويات الفرعية ذات الطاقة المنخفضة أولاً ثم المستويات الفرعية ذات الطاقة الأعلى, فمثلاً في حالة ذرة الخارصين (Zn) والتي تحتوى على 30 إلكترون, يكون توزيع الإلكترونات بين المستويات الفرعية وفقاً للترتيب التالي:



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

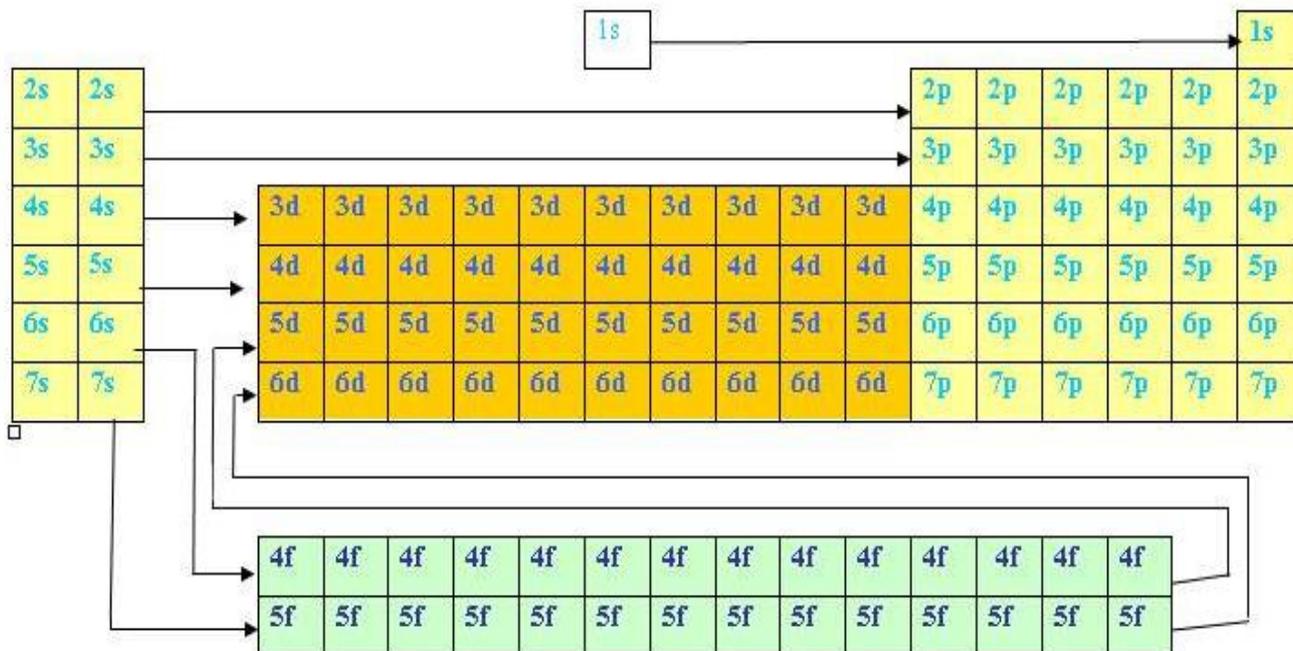


في حالة ذرة النيتروجين يكون شغل اوربتالات المستوى الفرعى p (P_x , P_y , P_z) فرادى أفضل من ناحية الطاقة (أقل طاقة) حيث يتم بذلك تجنب قوى التنافر بين الإلكترونات في حالة حدوث ازدواج الكترونين داخل نفس الأوربتال. وفي حالة ذرة الأكسجين يكون دخول الإلكترون الثامن داخل الأوربتال P_x والتزاوج مع

الإلكترون الموجود بداخله أفضل من ناحية الطاقة (أقل طاقة) من الدخول للمستوى الفرعى 3s الأعلى فى الطاقة من المستوى الفرعى 2p.

4-3-1 النظرية الذرية الحديثة والجدول الدورى الحديث

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



1	1																	2						
	H																	He						
2	3	4											5	6	7	8	9	10						
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne						
3	11	12																	13	14	15	16	17	18
	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
	Cs	Ba	* La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110														
	Fr	Ra	+ Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110														

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

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

مجموعة أو كتلة S

تشتمل على الهيدروجين ومجموعة الأتلاء , والأتلاء الأرضية حيث يبدأ تكون الأتلاء الجديدة المضافة بملأ الدوير S وينتهي باكمالها.

مجموعة أو كتلة p

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

مجموعة أو كتلة d

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

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

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

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

مجموعة أو كتلة f

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

أ - سلسلة اللانثانيدات والتي يمتلأ بها الدوير 4f

ب - سلسلة الأكتينيدات والتي يمتلأ بها الدوير 5f

الفصل الثاني

الروابط الكيميائية

1-2 النظرية الإلكترونية للتكافؤ

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

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

2-2 الروابط الكيميائية

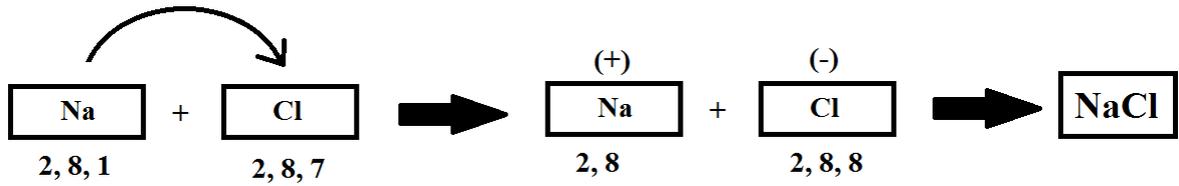
كما هو واضح من النظرية الإلكترونية للتكافؤ، فإن الميل لإكمال المدار الخارجي للذرة بالإلكترونات هو المسئول عن اتحاد الذرات مع بعضها كيميائياً وعلى ذلك فإن الجزيئات تتكون بإعادة توزيع الإلكترونات التابعة لذرتين أو أكثر بطريقة تجعل المدار الإلكتروني الخارجي لكل ذرة يحتوي على مجموعة كاملة من الإلكترونات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

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

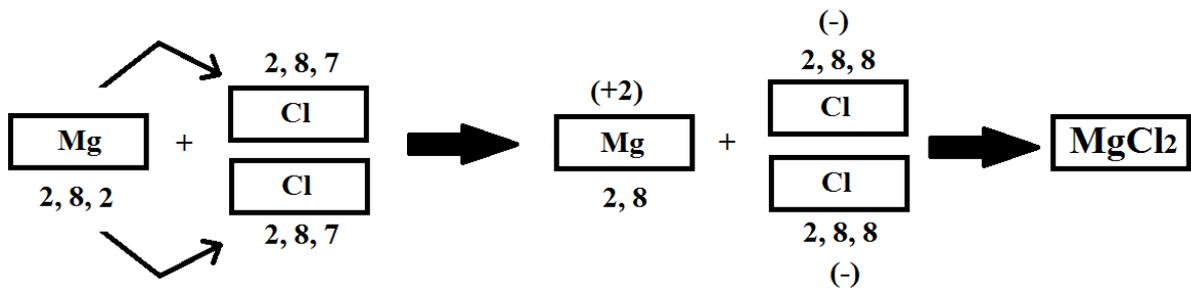
1-2-2 الرابطة الأيونية

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

جزء كلوريد الصوديوم يتكون باتحاد ذرتى الصوديوم والكلور



جزء كلوريد الماغنسيوم يتكون باتحاد ذرتى كلور وذرة ماغنسيوم



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

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

الخواص المشتركة للمركبات الأيونية

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

2-2-2 الرابطة التساهمية

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

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

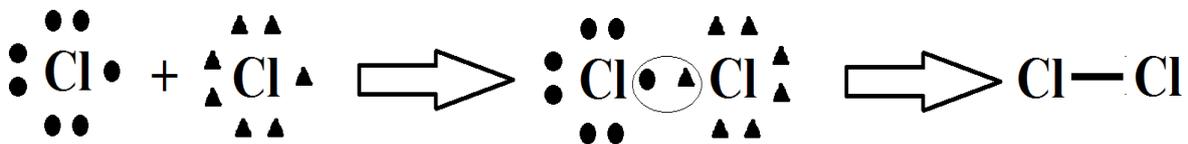
جزيء الهيدروجين



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

جزيء الكلور

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

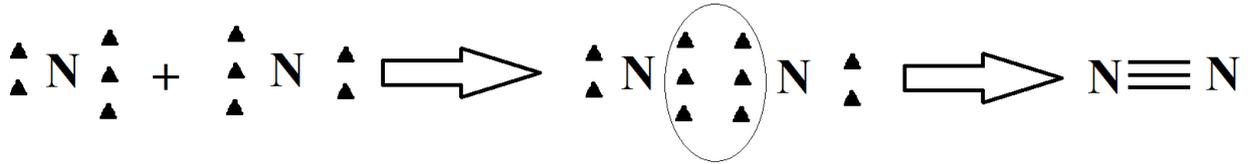


من الواضح في المثالين السابقين أن التكافؤ التكافؤ التساهمي لكل من الهيدروجين والكلور هو واحد لأن كل ذرة تساهم بالإلكترون واحد. هناك بعض العناصر التي تكون عديدة التكافؤ حيث تساهم ذراتها بزواج أو أكثر من الإلكترونات كما في الأمثلة التالية:

جزيء الماء حيث يكون الأكسجين ثنائي التكافؤ



جزء النيتروجين حيث يكون النيتروجين ثلاثي التكافؤ



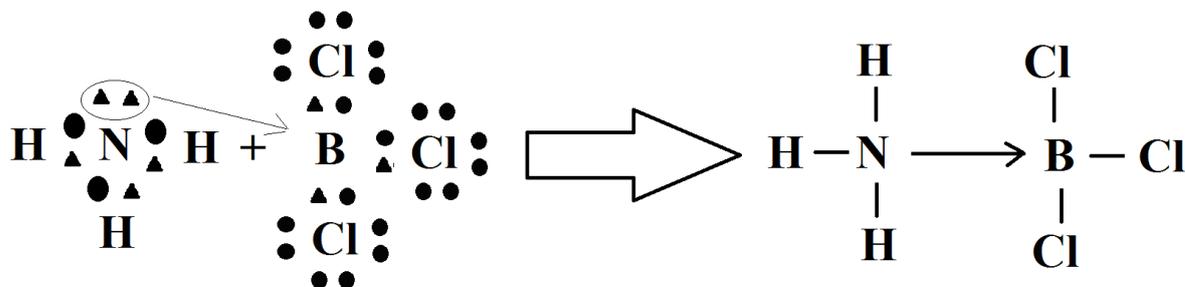
الصفات المميزة للمركبات التساهمية

- 1 - الرابطة التساهمية ذات إتجاه محدد في الفراغ كما أنها جامدة وتتماسك فيها الذرات ببعضها عن طريق التساهم الإلكتروني وليس عن طريق خطوط قوى كهروستاتيكية وعلى هذا فترتيب الذرات في الفراغ و الشكل الفراغي للجزيء سيكون واضحا في المركبات التساهمية.
- 2- حيث أن الذرات تكون متماسكة عن طريق التساهم بالإلكترونات فإن هذه الذرات لا يمكن فصلها عن بعضها البعض دون أن يحدث تفكك كيميائي وكذلك إذا وضعت في الماء أو صهرت فإنها لا تتفكك كما أنها لا توصل التيار الكهربائي.
- 3- لا يوجد أي مجال للشحنات الكهربائية كتلك التي تكون واضحة في المركبات الأيونية وبذلك نجد أن المركبات التساهمية إما أن تكون مواد صلبة أو سوائل أو غازات كما أن لها درجات غليان وإنصهار منخفضة.
- 4 - المركبات التساهمية لا تذوب عادة في الماء ولكنها تذوب في المركبات العضوية.

3-2-2 الرابطة التناسقية

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

أكثر من الإلكترونات بينما الذرة الأخرى (المستقبلة) تحتاج إلى زوج من الإلكترونات لتصل للتركيب الخامل أو المستقر ويرمز للرابطة هنا بسهم يتجه من الذرة المعطية الى الذرة المستقبلة ويسمى زوج الإلكترونات الذي أعطته الذرة المعطية الى الذرة المستقبلة بالزوج الوحيد. من الأمثلة على تكوين الرابطة التناسقية الإتحاد بين النشادر وثالث كلوريد البورون كما يلي:

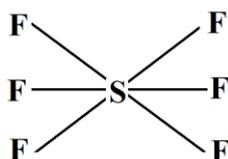


الصفات المميزة لمركبات الترابط التناسقي

لا تختلف خواص هذه المركبات عن خواص المركبات التساهمية إلا في درجات الغليان والإنصهار فإنها تكون أعلى من المركبات التساهمية وأقل من المركبات الأيونية، ولهذا يعتقد أن الرابطة التناسقية يحوي رباطا تساهميا وآخر أيونيا ويمكن أن نتخيل ذلك بأن نفترض أن الكترونا واحدا انتقل من زوج الإلكترونات من الذرة المعطية الى الذرة المستقبلة فتصبح بذلك الأولى أيونا موجبا والأخرى أيونا سالبا ثم بعد ذلك يكون كل من الإلكترون المنقول من الذرة المعطية والإلكترون المتبقي بجوار الذرة المعطية رباطا تساهميا هكذا.

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

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



وبهذا كل ذرات الفلور يحيط بها الترتيب الثماني بينما يحيط بذرة الكبريت 12 الكترون. ومثال آخر نجده في حالة مركب خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 حيث تحاط ذرة الفوسفور بعشر الكترونات. اقترح العالم سوجدن Sudgen أن عدد الالكترونات في مدار التكافؤ لا يتعدى ثمانية الكترونات على عكس ما اقترح سيدجويك ولقد فسر تكون المركبات مثل خامس كلوريد الفوسفور وسداسي فلوريد الكبريت على أساس أن بعض أو كل الذرات الهالوجينية ترتبط بالذرة المركزية عن طريق رابطة تحوي الكترونا واحدا ويسمى هذا الإتحاد بالرباط المفرد وذلك لاحتوائه على الكترون واحد فقط. ويتكون هذا الرباط بين الذرتين إذا كانت أحدهما تحوي 8 الكترونات في غلاف التكافؤ ويمكن أن تعطي الالكترونات (مفردة وليست مزدوجة) لذرة أخرى يكون النقص في عدد الكتروناتها الخارجية واحد الكترون فقط، وعلى هذا فإن الرباط المفرد يمكن تصويره على أساس أنه رابطة تناسقية عن طريق الكترون واحد فقط. وطبقا لنظرية سوجدن فإن الذرة المركزية في خامس كلوريد الفوسفور لا تحاط بعدد عشر الكترونات في المدار الخارجي ولكن الترابط يتم عن طريق ثلاث روابط تساهمية ورباطتين من النوع المفرد، وبذلك يكون عدد الالكترونات المحيطة بذرة الفوسفور هو 8. ويمكن القول أن هناك برهان على صحة نظرية سوجدن وذلك من حقيقة أن خامس كلوريد الفوسفور عندما يتفكك حراريا فإنه يعطي ثالث كلوريد الفوسفور وجزيء من الكلور مما يبين أن ذرتي جزيء الكلور كانتا تختلفان في ترابطهما عن الثلاث ذرات الاخرى.



الفصل الثالث: حالات المادة

1- الغازات

قوانين الغازات

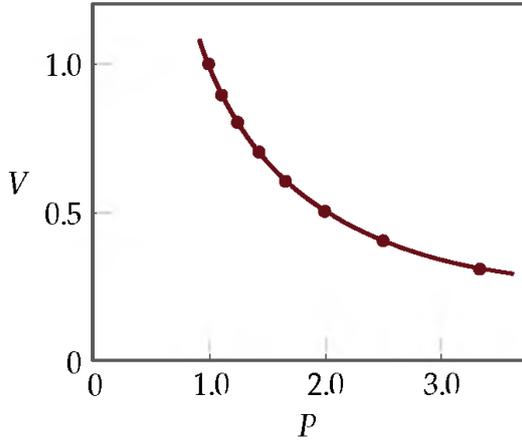
قانون بويل (Boyl's Law)

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

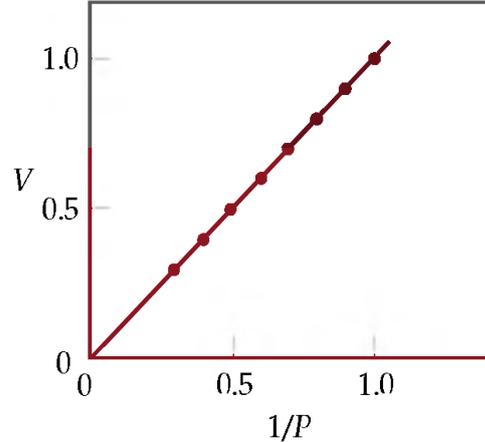
$$P \propto \frac{1}{V}$$

$$PV = \text{constant}$$

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



(a)



(b)

شكل 1

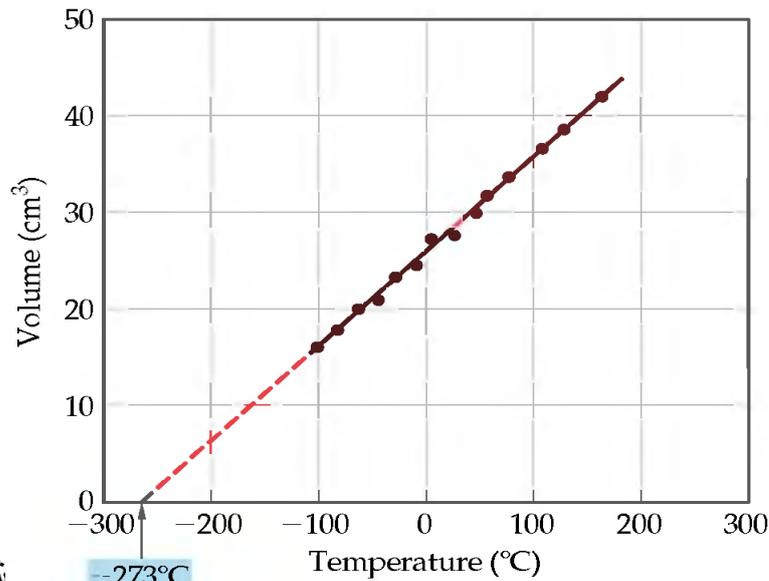
قانون تشارلز (Charles Law)

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

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

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

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



شكل 2

قانون الضغط (Law of pressure)

أو العلاقة بين الضغط الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الحجم:

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

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

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

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

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

القانون العام للغازات

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

حساب قيمة ثابت الغاز (R).

يمكن تعيين قيمة هذا الثابت من المعادلة العامة كما يلى:

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

فإذا عوضنا عن الحجم باللترات والضغط بالجوفان:

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

فإذا عوض عن الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالجوفان:

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

وإذا قدر الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالداين فان:

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

وحيث أن الجول = 10^7 إرج فان: ($R = 8.314$) جول درجة⁻¹ مول⁻¹

وبما أن السعر = 4.18 جول فان: ($R = 8.314/4.18 = 1.99$) سعر درجة⁻¹ مول⁻¹

أما القيمة الخاصة بالجزئى الواحد R' فهي تساوى R/N حيث N هو عدد افوجادرو ويعرف R' بثابت بولتزمان (Boltzmann constant) وقيمته تساوى 1.38×10^{-16} إرج درجة¹-جزيئ¹.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

هذا الثابت R تكون له قيمة وحيدة صالحة لكل الغازات. وكطريقة بديلة أيضاً لحساب قيمة هذا الثابت R تتأتى من معرفة أنه عند درجة الصفر المئوى 0°C وتحت ضغط واحد جو

(1atm) والمعروفة بمعدل الضغط ودرجة الحرارة (STP) يشغل الجزيء الجرامى الواحد (22.414 liter) ثم بالتعويض بهذه القيم فى المعادلة السابقة:

فإذا ما عبر عن الضغط بأنه القوة على وحدة المساحات والحجم بأنه حاصل ضرب المساحة فى الطول يتضح من أبعاد الحد (PV) أنها نوع من أنواع الطاقة:
الضغط × الحجم = (قوة/مساحة) × (مساحة × طول) = قوة × طول
وحيث أن:

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

(وقد أعطيت وحدة الضغط السم باسكال (Pa) وهى تساوى (N/M²)

وحيث أن القيمة المستنتجة للثابت R تساوى:

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

بالتعويض نجد أن:

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

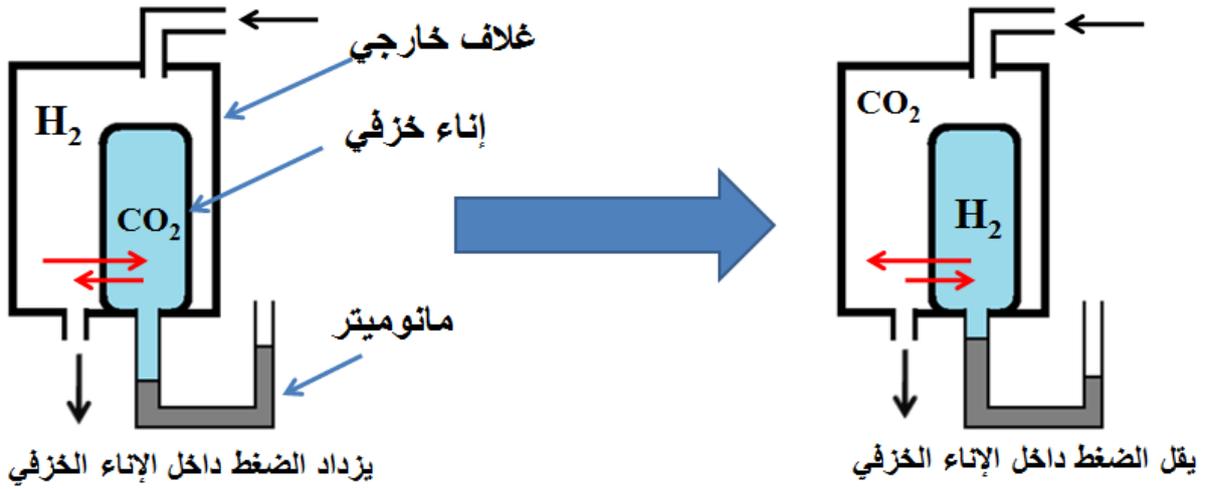
قانون جراهام لانتشار الغازات (Graham's law of diffusion)

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

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

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

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



شكل 3

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

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

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

حيث d هي الكثافة و M هو الوزن الجزيئي و U هي سرعة الإنتشار.

وقد استخدمت هذه الحقائق أيضا في محاولة فصل النظائر ولكن نظراً لصغر الفروق في

الكثافة فلم تنجح هذه الطريقة إلا في حالة الهيدروجين والهيليوم حيث تكون النسبة $\frac{\sqrt{2}}{1}$.

وينطبق قانون جراهام لانتشار الغازات على انبثاق الغاز من ثقب ضيق ولما كان الوقت الذى يقطعه الغاز فى الانبثاق من ثقب ضيق يتناسب تناسباً عكسياً مع سرعة الانبثاق فإن:

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

حيث t و U هما زمن الانبثاق وسرعته على الترتيب.

فرض افوجادرو (Avogadro's hypothesis)

وينص هذا الفرض على أن الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة فى معدل الضغط ودرجة الحرارة تحتوى على نفس العدد من الجزيئات. وقد وجد بالتجربة أن الجرام الجزيئى من غاز ما يشغل حيزاً قدره 22.4 لتراً فى م.ض.د وأن هذا الحجم يحوى 6.022×10^{23} جزيئاً من الغاز وهو ما يعرف بعدد افوجادرو ويرمز له بالرمز N .

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

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

فإذا كان الضغط الكلى P وكانت الضغوط الجزئية المكونة هى

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

فإن:

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

وإذا كان عدد الجزيئات الجرامية من كل غاز

$$n_1, n_2, n_3,$$

ومجموعهما n

فإن العلاقة بين حجم المحلول وضغط كل غاز وعدد جزيئاته:

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

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

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

وبالجمع

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

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

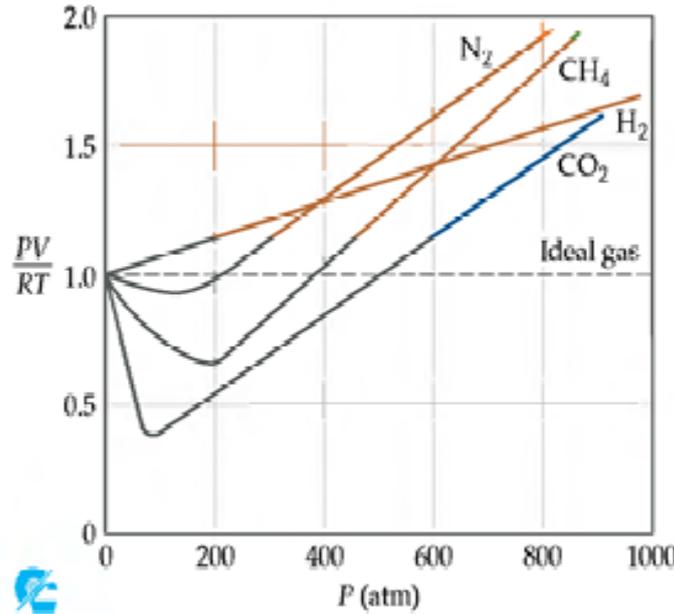
وبقسمة المعادلة 1 على المعادلة 4 وإعادة ترتيبها

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

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

حيود الغازات عن قوانينها

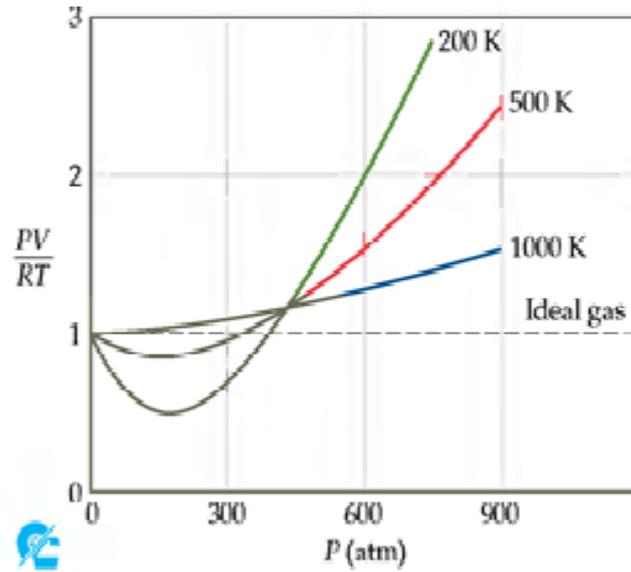
كان اماجات (Amagat) أول من أثبت بالتجربة أن قانون بويل لا ينطبق على الغازات تحت الضغوط المرتفعة أذ أن الحيود عن هذا القانون لا يكون صغيراً إلا تحت ضغوط لا تتجاوز الضغط الجوي تجاوزاً كبيراً أما إذا زاد الضغط عن ذلك كثيراً وانخفضت درجة الحرارة فإن الاختلاف بين سلوك الغازات والحالة المثالية يكون أشد وضحاً. ويتضح هذا الاختلاف إذا رسمت العلاقة بين PV والضغط الواقع على الغاز (P) فإنه في الحالة المثالية حينما يتبع الغاز قانون بويل تكون قيمة (PV) وبين الضغط يمثلها خط مستقيم مواز لمحور الضغط. ولكن مثل هذا السلوك لا يلاحظ إلا في حالة واحدة هي حالة الغاز المثالي. وهذا الغاز ليس له وجود فعلى ويتبين من المنحنيات الموضحة في شكل (4) أن قيمة PV تقل في حالة النيتروجين وثاني أكسيد الكربون بزيادة الضغط حتى قيمة معينة تبدأ بعدها في الزيادة ولكن في حالة الهيدروجين فإن قيمة PV تزداد مباشرة بدون أن تنقص أولاً ومن ذلك نرى أن حيود الغاز يتوقف على طبيعته فالغازات التي تسهل اسالتها مثل ثاني أكسيد الكربون يكون حيودها كبيراً بخلاف الغازات التي تصعب اسالتها مثل النيتروجين.



شكل 4

ولكنه وجد أيضا أنه لو أجريت التجارب على غاز النتروجين مثلاً فى درجات حرارة مختلفة فإن الحيود يزداد بانخفاض درجات الحرارة وكذلك الحال بالنسبة للهيدروجين والغازات المماثلة مثل الهليوم والنيون إذا أجريت التجارب فى درجات حرارة منخفضة فإنها تسلك مسلك غاز النتروجين وثانى أكسيد الكربون. فالهيدروجين مثلاً إذا برد إلى درجة (-80°C) وتعرف هذه بنقطة الانقلاب (Inversion point) فإنه يسلك مسلك الغازات العادية ومن ذلك نخلص إلى أن سلوك الغاز يتوقف على درجة حرارة التجربة بالنسبة للدرجة التى تحدث فيها إسالة الغاز.

وكذلك الحال مع ثانى أكسيد الكربون فإن الحيود يقل كثيراً بإرتفاع درجة الحرارة كما يتبين من شكل (5) ويزداد بانخفاضها. ويرجع السبب فى أن قيمة PV تنقص أولاً إلى أن قيمة (PV) تنقص أولاً إلى أن قيمة الحجم تكون أقل مما يتمشى مع قانون بويل أى أنه عندما يضغط الغاز فإن حجمه يقل بمقدار أكبر مما يتمشى مع قانون بويل نتيجة لوجود عامل آخر هو عامل الجذب بين الجزيئات يزداد أثره عندما تقترب حرارة الغاز من نقطة الإسالة. ويمكن تفسير الزيادة فى قيمة (PV) بازدياد الضغط بعد أن تصل إلى قيمتها الصغرى بأن حجم الغاز لا ينقص بزيادة الضغط إلى الحد الذى يتمشى مع قانون بويل وذلك نتيجة ظهور قوى التنافر بين الجزيئات حينما تقترب من بعضها تحت الضغوط المرتفعة. وقد وجد أيضاً أن حيود الغازات عن قانون بويل يقل كثيراً عند الضغوط المنخفضة حيث تقترب المنحنى من خط الغاز المثالى وعلى ذلك يمكن القول بأن حيود الغازات يمكن أن يتلاشى تحت الضغوط المنخفضة وفى درجات الحرارة المرتفعة.



شكل 5

حيود الغازات عن قانون جاى لوساك:

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

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

حيود الغازات عن فرض افوجادرو:

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

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

ولكن إذا قيست قيمة الحجم الجزيئى تحت ضغوط مختلفة ثم استخرجت قيمته عندما يكون الضغط صفراً فإن الحجم الجزيئى يكون 22.414Cm³ عند درجة الصفر المئوى لجميع الغازات.

نظرية الحركة للغازات

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

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

ولكى نعطي فكرة عن سرعة هذه الجزيئات نورد هنا بعض النتائج التى وجدت فى حالة الأكسجين إذ اىحتوى السنتمتر المكعب منه عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط واحد جو = 27×10^{18} جزيئ تسير بمعدل 0.46 كيلو متر فى الثانية أى ما يقرب من $\frac{1}{3}$ ميل كما أن كل جزيئ ينتقل مسافة تساوى 1000 مرة قدر قطره قبل أن يصطدم بجزيئ آخر.

2- جزيئات الغاز تامة المرونة ومعنى ذلك أن سرعة الجزيئات وكذا كمية تحركها لا تتغير باصطدامها ببعضها أو بجدار الإناء.

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

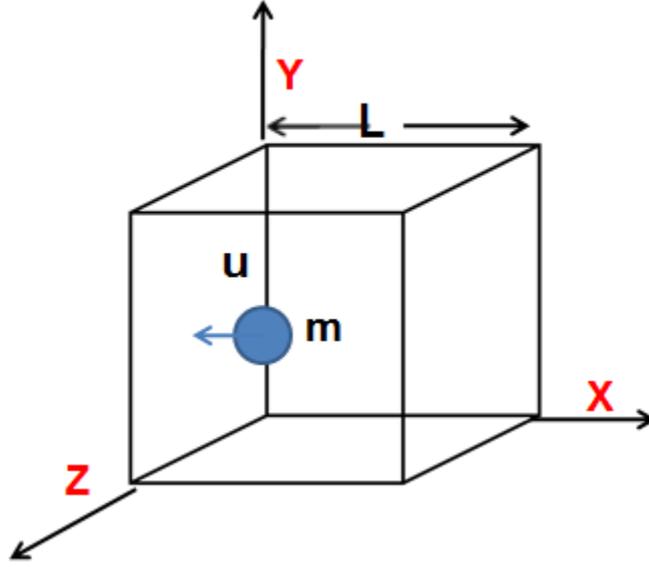
4 - هذه الجزيئات متباعدة إلى حد أن التجاذب بينها يكاد يكون منعدماً وأنه لا تأثير له على حركة الجزيئات ولا على ضغطها على سطح الإناء. وقد وجد بالتجربة أن حجم الجزيئات وقوة التجاذب ليس لهما تأثير كبير على سلوك الغازات تحت الضغوط المنخفضة ودرجات الحرارة العالية حيث يشغل الغاز حجماً كبيراً وتكون الجزيئات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

التعبير الكمي لنظرية الحركة:

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

نتصور إناء على شكل مكعب شكل (6) طول ضلعه 1 cm يحتوى على كمية معينة من غاز عدد جزيئاته N وكتلة كل جزيئ m وأنه يتحرك بسرعة قدرها (u) cm/s. هذه السرعة يمكن أن تحلل إلى ثلاث مركبات هي x, y, z وكلها متعامدة وموازية لأضلاع المكعب شكل (7) حيث يكون:

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



شكل 6

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

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

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

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

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

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

ويكون التغير فى كمية التحرك للجزئ الواحد على 1cm^3 من سطح الإناء

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

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

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

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

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

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة الآتية:

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

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

حيث K_e هى الطاقة الحركية للجزئ الواحد

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

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

حيث K_e هى الطاقة الحركية للجزئ الجرامى المول

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

ذلك يودى إلى الآتى:

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

$$PV = nRT$$

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

معادلة فان درفال

Van dre Waal equation

أدى تطبيق قانون بويل على الغازات المختلفة إلى أن سلوك الغازات لا يتمشى مع قوانينها. وأن هذا الحيود راجع إلى قوة التجاذب الموجودة بين الجزيئات وإلى الحجم الذى تشغله. وقد تبين لنا أن هذين العاملين يتضائل تأثيرهما كلما زاد حجم الغاز بارتفاع درجة الحرارة وتخفيف الضغط. ومن ذلك يتضح أن قوانين الغازات ممثلة فى القانون العام ($PV = RT$) لا تتفق مع سلوك الغاز إلا تحت الضغوط المخففة وفى درجات الحرارة المرتفعة. أما إذا انخفضت درجة الحرارة أو زاد الضغط قل الحجم وأصبح حجم الجزيئات كبيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز كما أن شدة التجاذب بين الجزيئات تزداد كلما اقتربت من بعضها وأصبح لزاماً لى تنطبق هذه المعادلة أن نأخذ فى الاعتبار حجم جزيئات الغاز وقوة التجاذب بينها. وقد وضع الطبيعى الهولندى (فان درفال) قيمة تمثل حجم جزيئات الغاز (b) الذى يجب طرحها من الحجم الكلى للغاز ولكى تعطى الحجم القابل للانضغاط (Compressible volume) وقد وجد أن قيمة (b) لا تساوى حجم الجزيئات نفسها ولكنها تساوى أربعة أمثال هذا الحجم ويعرف هذا الحجم بالحجم غير القابل للانضغاط (Incompressible volume) ويكون الحجم القابل للانضغاط هو (V-b). أما عامل الجذب بين الجزيئات فإنه يقلل ضغط الغاز عن ضغطه الحقيقى فلو تصورنا مثلاً أحد الجزيئات وهو يتحرك وسط الإناء متجهاً نحو جداره فإن هذا الجزيء يكون وسط الإناء معرض لجذب متساوى من جميع الاتجاهات. فلا تتأثر سرعته بما حوله من الجزيئات إذ تكون محصلة قوى الجذب صفراً ولكنه حين يقترب من سطح الإناء يكون منجذباً إلى الوراء بقوة تقلل من تأثير الصدمة ويقل الضغط تبعاً لذلك. وقوة الجذب التى تؤثر على أحد الجزيئات المتحركة نحو سطح الإناء تتناسب مع درجة التركيز (C) وفى نفس الوقت تتوقف عدد الجزيئات التى تصطدم بسطح الإناء على نفس هذه القيمة (C) وعلى ذلك فإن قوة الجذب تتناسب مع (C²) ولما كانت درجة التركيز تتناسب تناسباً عكسياً مع الحجم فإن قوة الجذب تتناسب مع (1/V²) ومن هذا التناسب يمكن القول بأن قوة الجذب تساوى (a/V²) حيث (a) قيمة ثابتة ويكون الضغط الحقيقى هو

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$PV - Pb = RT$$

$$PV = RT + Pb$$

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

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

إسالة الغازات

Liquefaction of gases

منذ أكثر من قرن مضى تمكن (فاراداي Faraday) من إسالة عدد كبير من الغازات باستخدام الضغط والمخاليط المبردة وذلك باستعمال أنبوبة ملتوية ومقفلة كما فى الشكل (8) يوضع فى أحد طرفيها المواد التى يحضر منها الغاز أما الطرف الثانى فيغمر فى مخلوط مبرد. وعندما يتصاعد الغاز فانه يتراكم فى الأنبوبة ويزداد ضغطه وبتأثير هذا الضغط والمخلوط المبرد يتحول الغاز الى سائل ويمكن تفسير ظاهرة الإسالة بأن الضغط الشديد يقرب الجزيئات من بعضها فتشدد قوة الجذب بينها ويقل الحجم تبعا لذلك أكثر مما يتمشى مع قانون بويل كما أن التبريد يفقد الجزيئات كثيراً من طاقتها الحركية ومن ثم يزداد عامل الجذب مما يؤدي الى تكثف الغاز. ولكن فاراداي وجد أن بعض الغازات مثل الهيدروجين والنيتروجين والأكسجين والهيليوم وغيرها لا يمكن اسالتها بهذه الطريقة وقسم الغازات تبعا لذلك إلى:

- غازات سهلة الإسالة مثل النشادر وثانى أكسيد الكربون

غازات صعبة الإسالة سماها بالغازات الدئمة مثل النيتروجين والأكسجين

أما المخاليط المبردة التى يمكن استخدامها فى إسالة الغازات فمن أمثلتها:

أ- مخلوط ملح الطعام والجليد وبواسطته يمكن الحصول على درجة -23.6°C

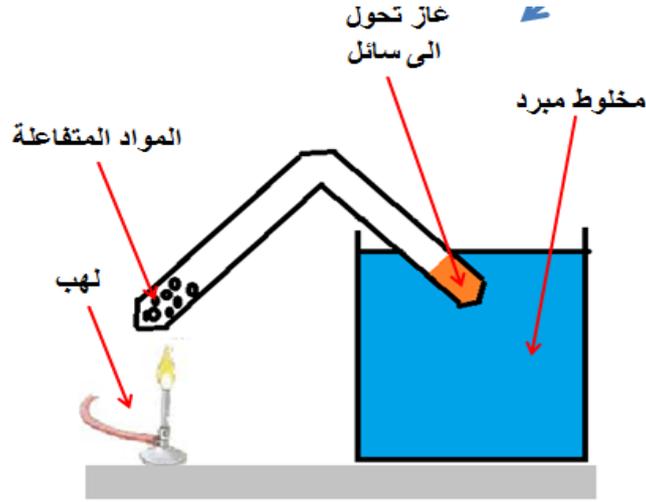
ب- مخلوط كلوريد الكالسيوم مع الجليد وبواسطته يمكن الحصول على درجة -51°C

ج- مخلوط ثانى أكسيد الكربون الصلب والإيثر وبواسطته يمكن الحصول على درجة

-110°C .

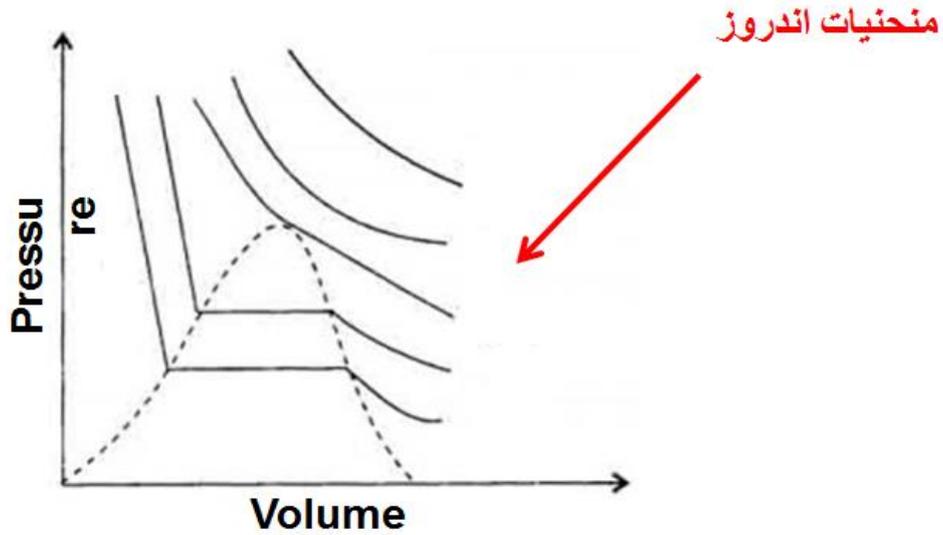
د- مخلوط من ثانى أكسيد الكربون الصلب والاسيتون وبواسطته يمكن الحصول على درجة

أقل.



شكل 8

وقد تمكن (اندروز Andrews) من اكتشاف السبب الذي من أجله لم يتمكن فاراداي من إسالة الغازات الدائمة. فقد أجرى بعض التجارب التي تبين العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه لثنائي أكسيد الكربون عند درجات حرارة مختلفة وفي هذه التجارب وضع كمية من الغاز في أنبوبة زجاجية محفوظة عند درجة حرارة ثابتة ثم عين قيمة الحجم عند الضغوط المختلفة. ويمثل شكل (9) المنحنيات التي حصل عليها عند درجات حرارة 13.1°C و 38.1°C ففي درجة 13.1°C يكون المركب غازياً عند الضغوط المنخفضة على المنحنى (أب) ويقل الحجم بزيادة الضغط تبعاً لقانون بويل. وعند نقطة (ب) حيث تبدأ الإسالة ينكمش الحجم بسرعة بينما يظل الضغط ثابتاً وعندما تتم الإسالة عند نقطة (ج) لا يحدث تغير يذكر في الحجم السائل بزيادة الضغط كما يمثله الجزء (ج د) من المنحنى ويمثل الجزء (ب ج) حالة الإتزان بين السائل والبخار المشبع وعلى هذا الجزء من المنحنى يثبت الضغط بينما ينكمش الحجم انكماشاً كبيراً وهذا الضغط يمثل الضغط البخاري للسائل عند درجة الحرارة المبينة على المنحنى.



شكل (9)

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

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

ولما أجريت التجارب على غازات أخرى إتضح أن هذه خاصية عامة لكل الغازات وأنه توجد لكل غاز درجة حرارة تعرف بالدرجة الحرجة Critical Temperature لا يمكن أن يسال الغاز فى الدرجة التى تعلوها مهما كانت قيمة الضغط المستعمل ويكون من نتيجة ذلك أنه لى يمكن إسالة الغاز وجب أن يبرد أولاً إلى درجة أقل من الدرجة الحرجة قبل أن

يضغط. وأما الغازات التي أمكن إسالتها بسهولة فقد وجد أن درجات حرارتها الحرجة تزيد عن درجة الحرارة العادية.

المادة	الدرجة الحرجة (°C)	المادة	الدرجة الحرجة
الهيليوم	5.2	النشادر	405.5
الهيدروجين	33.2	ثاني أكسيد الكربون	364.2
النيتروجين	126	الماء	324.5

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

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

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

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

2- السوائل

(أ) السوائل (Liquids)

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

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

خواص السوائل

التبخر و الغليان Vaporization and boiling

التبخر والضغط البخارى (Vaporization and vapor pressure)

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

الغليان (Boiling)

يتميز الغليان عن التبخر فى أن الغليان لا يكون ظاهرة سطحية وأنه يحدث عند درجة حرارة ثابتة ويبدأ السائل كله عندها فى الغليان متحولاً من الحالة السائلة إلى الحالة البخارية ويكن ضغط بخاره مساوياً للضغط الخارجى الواقع عليه (الضغط الجوى مثلاً) فمثلاً يغلى

الماء إذا وضع فى إناء مفتوح تحت الضغط الجوى (760 مم زئبق) عند درجة 100°C وعند 102°C إذا زاد الضغط الواقع عليه إلى (816 مم زئبق) وإذا قل الضغط الخارجى عن الضغط الجوى قلت درجة الغليان عن 100°C فعند ضغط (100 مم زئبق) مثلاً يغلى الماء عند درجة 52°C .

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

قياس الضغط البخارى

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

التوتر السطحى Surface tension

لكل جزئ من جزيئات السائل منطقة تحيط به يمكن للجزيئات الموجودة فى حدودها أن تتجاذب مع هذا الجزئ. فالجزئ (أ) الذى فى وسط السائل شكل (10) يتأثر بقوى جذب متساوية فى جميع الإتجاهات ويكون بذلك حراً فى التحرك فى أى إتجاه غير متأثراً بأية محصلة لقوى الجذب.

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

تعادل تلك القوى السفلية المؤثرة عليه ولهذا السبب نلاحظ أن قطرات السائل أو فقاعات الغاز فى السائل تميل إلى إتخاذ شكل كروى نظراً لأن مساحة السطح الكرة هى أصغر مساحة لحجم معين ويمكن تشبيهه سطح السائل على هذا الأساس بغشاء مشدود من المطاط وتعادل طاقة السطح (Surface energy) تلك القوة المؤثرة عليه إلى أسفل ويمكن اعتبارها مركزة فى السطح وإذا وزع تأثيرها على محيط السطح فإن القوة المؤثرة عمودياً على وحدة الطول إلى أسفل لجدران الإناء تعرف بالشد السطحى.

اللزوجة Viscosity

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

فإذا وضع سائل فى أنبوبة ضيقة وأثرنا عليه بقوة محرّكة كفرق فى الضغط مثلاً فإنه لا يسرى فى الأنبوبة كوحدة واحدة بسرعة واحدة بل يكون السائل مكوناً من طبقات رقيقة متداخلة لكل منها سرعة تختلف من طبقة لأخرى وتكون الطبقة الرقيقة الملاصقة لجدار الأنبوبة ساكنة تقريباً وتزداد السرعة كلما ابتعدنا عن جدار الأنبوبة حتى تصل إلى نهايتها العظمى فى المنتصف ثم تقل كلما انتقلنا إلى الجدار المقابل. ويكون من نتيجة ذلك أن يحدث نوع من الإحتكاك بين طبقات السائل المختلفة يعمل على مقاومة الحركة وهذا الإحتكاك هو الذى يعبر عنه باللزوجة وكلما كانت القوة المؤخرة لحركة السائل كبيرة كلما كانت لزوجته أكبر وقلت سرعة سريانه.

معامل الانكسار Refractive index

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

3- الأجسام الصلبة

تركيب الأجسام الصلبة:

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

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

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

الفصل الرابع: الاتزان الكيميائي وقانون فعل الكتلة

Chemical equilibrium and the law of mass action

تحدث بعض التفاعلات الكيميائية بسرعة كبيرة مثل تفاعلات التعادل أو الترسيب ويطلق عليها عادة تفاعلات تلقائية (Spontaneous reactions) والبعض الآخر يحدث ببطء شديد مثل اتحاد الأوكسجين بالهيدروجين فى درجات الحرارة العادية وفى عدم وجود عامل وسيط ولكن الكثير من التفاعلات الغازية والتفاعلات غير العضوية والعضوية فى المحلول تحدث بسرعة معقولة. وسرعة التفاعل لا تعتمد فقط على طبيعة المواد المتفاعلة ولكنها تعتمد أيضاً على عوامل أخرى أهمها درجة الحرارة ودرجة التركيز لمواد المتفاعلة ووجود العامل الحفاز.

أ- تأثير درجة الحرارة: The effect of temperature

وجد فانت هوف (Vant Hoff) أن رفع درجة حرارة التفاعل بمقدار (10°C) يؤدي إلى زيادة سرعته أو يزيد بها إلى أربعة أمثالها. ويرجع ذلك إلى أنه لكى تتفاعل مادتان يجب أن تصطدم جزيئاتها المنشطة مع بعضها البعض ورفع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة طاقة حركة الجزيئات ونشاطها وبالتالي إلى احتمال ازدياد عدد الصدمات الفعالة بينها. فالأوكسجين مثلاً لا يتحد مع مع الهيدروجين فى درجات الحرارة العادية ولكنهما يتحدان بسرعة معقولة عند درجة 600°م أو أكثر.

ب- تأثير درجة التركيز: (أو الضغط فى حالة الغازات) The effect of concentration

تؤدي زيادة تركيز المواد المتفاعلة إلى زيادة فرص عدد الصدمات بين الجزيئات وبالتالي إلى زيادة سرعة التفاعل فبمضاعفة تركيز إحدى المادتين المتفاعلتين يمكن مضاعفة سرعة التفاعل ومضاعفة تركيز كليهما يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل إلى أربعة أمثالها فمثلاً لو أضيفت كمية معينة من حمض الهيدروكلوريك إلى محاليل مختلفة التركيز من ثيوكبريتات الصوديوم :



فإن التعكير الناتج من انفصال الكبريت في حالة المحاليل المركزة يكون أسرع منه في حالة المحاليل المخففة وتقوم زيادة الضغط مقام زيادة التركيز في حالة التفاعلات الغازية. وتكون سرعة التفاعل الكيميائي في البداية كبيرة ولكنها تقل بمرور الزمن كلما قل التركيز المواد المتفاعلة لاختفائها من حيز التفاعل وتكوين النواتج بدلا منها.

ج- التقليل ومساحة السطح المعرض

يتضح تأثير هذا العامل في التفاعلات التي تحدث عند الحدود الفاصلة بين الأصناف المتفاعلة فإذا أذيب جسم صلب في سائل فإن سرعة ذوبانه تزداد بتقليل المحلول وتعريض سطح المذاب باستمرار لجزيئات المذيب. وكذلك إذا نثر الكبريت المسحوق على سطح الزئبق فإن المادتين تتفاعلان ببطء أما إذا خلطت المادتان ودعكتا بشدة فإن التفاعل بينهما يتم بسرعة كبيرة وقد وجد أيضا أنه كلما زادت مساحة السطح المعرض بين المواد المتفاعلة كلما حدث التفاعل بسرعة أكبر. فالحديد المسحوق مثلا يصدأ أسرع من الحديد الذي يوجد على هيئة كتل كبيرة متماسكة.

د- العوامل المساعدة (الحافزة) The effect of catalysis

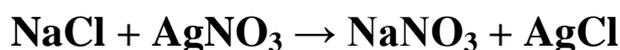
كثير من التفاعلات الكيميائية يمكن أن تزداد سرعتها بوجود كميات ضئيلة من مواد لا تدخل عادة في التفاعل الكيميائي وتعرف بالعوامل الحافزة وهي تساعد على سرعة حدوث التفاعل دون أن تستهلك.

التفاعلات التامة (غير الانعكاسية) والتفاعلات الانعكاسية Reversible and Irreversible

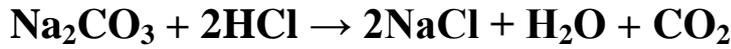
تنقسم التفاعلات الكيميائية من حيث كيفية حدوثها إلى نوعين رئيسيين:

1 - التفاعلات التامة أو غير الانعكاسية Irreversible reactions

التفاعلات التامة أو غير الانعكاسية هي تلك التي تحدث في اتجاه واحد وفيها لا تجد المواد الناتجة الفرصة للاتحاد مع بعضها ثانية : كأن يخرج أحد النواتج من نطاق التفاعل بالتطاير أو الترسيب مثلاً. فلو خلطت كميات متكافئة من محلول كلوريد الصوديوم ومحلول نترات الفضة لحدث تفاعل تام من الوجهة العملية وترسب كل الفضة من المحلول على هيئة كلوريد الفضة شحيح الذوبان في الماء.



ويحدث نفس الشيء عند اضافة حمض الهيدروكلوريك إلى كربونات الصوديوم إذ يخرج غاز ثنائي أكسيد الكربون من حيز التفاعل ويكون التفاعل تاماً:



وفى هذه التفاعلات تكون مقادير النواتج متفقة تماماً مع معادلة التفاعل من الوجهة الحسابية أى أن المواد المتفاعلة تستهلك تماماً وينتج عنها نواتج يكون مجموع أوزانها هو نفسه مجموع أوزان المواد المتفاعلة.

2- التفاعلات الانعكاسية Reversible reactions

هذه التفاعلات الانعكاسية لا تحدث فى اتجاه واحد فقط حتى تماما بل تبقى المواد الناتجة فى حيز التفاعل وتتحد مع بعضها جزئياً لتكون المواد الأصلية وتبعاً لذلك فإن مقادير النواتج لا تتفق كميّاً مع ما تفرضه معادلة التفاعل من الوجهة الحسابية فعندما يتفاعل حمض الخليك مع الكحول الايثيلى عند درجة الحرارة العادية لتكوين خلات الايثيل طبقاً للمعادلة:



وجد عملياً أن $\frac{2}{3}$ من كل من الحمض والكحول فقط هى التى يتم بينهما التفاعل ويبقى الثلث بدون تفاعل مهما طال الزمن. وهذا يرجع إلى أن خلات الايثيل والماء الناتجين من التفاعل يتفاعلان مع بعضهما ثانية لتكوين حمض الخليك والكحول أى يصبح هناك تفاعلاً أحدهما طردى والآخر عكسى وهو تفاعل خلات الايثيل والماء وتستتب حالة اتزان عندما تكون سرعة التفاعل العكسى تساوى سرعة التفاعل الطردى. وتستبدل علامة التساوى فى المعادلة الكيميائية بسهمين متعاكسين دلالة على انعكاسية لتفاعل هكذا:



ومن أمثلة التفاعلات الانعكاسية اتحاد اليود بالهيدروجين لتكوين يوديد الهيدروجين عند درجة (450°C) فانهما لا يتحدان تماماً لتكوين 2 جزئى جرامى (مول) من يوديد الهيدروجين ولكن وجد عملياً بتحليل مخلوط التفاعل أنه يحتوى فقط على 76% من يوديد الهيدروجين وعلى 12% من كل من اليود والهيدروجين لم تتفاعل مهما طال زمن

التفاعل. وبالمثل إذا سخن يوديد الهيدروجين النقى عند نفس الدرجة فإنه يتفكك إلى يود وهيدروجين ويحتوى المخلوط دائماً على 76% من يوديد الهيدروجين عند الاتزان.

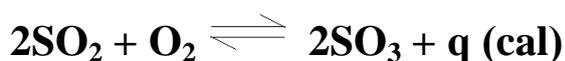
وعندما تستتب حالة الاتزان فى تفاعل انعكاسى فقد يبدو أن التفاعل قد توقف ولكن ما يحدث حقيقة هو أن اتحاد المواد المتفاعلة يحدث بصفة مستمرة لتكوين النواتج وفى نفي الوقت وبنفس السرعة تتحد المواد الناتجة لتكوين المواد المتفاعلة وتعرف حالة الاتزان هذه بالاتزان الديناميكي (Dynamic equilibrium)

قاعدة لوشاتيليه Le Chatelier principle

يستفاد من هذه القاعدة فى الدراسة الوصفية لتأثير العوامل المختلفة كالحرارة والضغط ودرجة التركيز على حالات الاتزان المختلفة وتنص على أنه إذا حدث تغير فى أحد العوامل التى تؤثر على نظام ما فى حالة اتزان فإن النظام يعدل من نفسه إلى حالة اتزان بحيث يبطل أو يقلل من تأثير هذا التغير وفيما يلى نذكر بصفة عامة تأثير العوامل المختلفة على حالة الاتزان فى ضوء قاعدة لوشاتيليه.

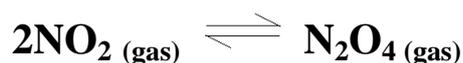
تأثير درجة الحرارة:

إذا رفعت درجة حرارة نظام متزن وكانت العوامل الأخرى ثابتة فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يحدث فيه امتصاص للحرارة وذلك لأن هذه هى الطريقة الوحيدة لمعادلة تأثير الحرارة المضافة أى أن رفع درجة الحرارة يساعد على اتمام التفاعلات الماصة للحرارة ومن ثم فإن رفع درجة حرارة النظم المتزنة التى يمثلها المعادلات الآتية سوف يؤدي إلى نقص ناتج الاتزان من ثالث أكسيد الكبريت وزيادة الناتج من أول أكسيد الكربون والهيدروجين (Endothermic reactions) ويؤخر اتمام تفاعلات الطاردة لها (Exothermic reactions) على الترتيب.

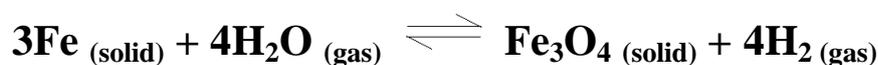


تأثير الضغط

عندما يزداد الضغط على نظام متزن فإنه يعدل نفسه إلى الاتجاه الذى يميل إلى اعادة الضغط إلى قيمته الأصلية ويحدث هذا بأن يسير التفاعل فى اتجاه الحجم الأقل أى أن زيادة الضغط تساعد على اتمام التفاعلات الغازية التى يقل عدد جزيئات ناتجها عن عدد الجزيئات المتفاعلة ومن ثم فإنه فى النظام الذى تمثله المعادلة الاتية:



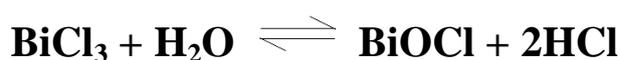
فان زيادة الضغط تؤدي الى زيادة رابع أكسيد النيتروجين المتكون ومن ناحية أخرى فإنه للتفاعل التالى:



لا يكون لتغير الضغط أى تأثير على ناتج الاتزان وذلك لأنه غير مصحوب بتغير فى الحجم.

تأثير التركيز:

إذا أضيفت إلى نطاق النظام المتزن كمية من أحد المواد المتفاعلة فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الطردى وتحدث نفس الظاهرة بازالة احدى المواد الناتجة والعكس صحيح أى أنه إذا زاد تركيز احدى نواتج التفاعل، سار التفاعل فى الاتجاه العكسى وإذا قل تركيزها سار التفاعل فى الاتجاه الطردى فى التفاعل:

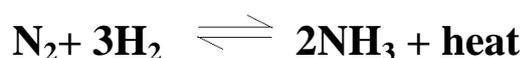


وجد أن زيادة الماء تؤدي إلى زيادة التعكير لتكوين أكسى كلوريد البزموت وينعكس التفاعل بزيادة كمية حمض الهيدروكلوريك أى يختفى التعكير.

تطبيقات على قاعدة لوشاتيليه

التفاعلات الطاردة للحرارة: تكوين النشادر

يتكون النشادر فى الصناعة باتحاد النيتروجين والهيدروجين طبقا للمعادلة الاتية:



هذا التفاعل يكون في حالة اتزان في درجة حرارة ثابتة وتحت ضغط خارجي معين فإذا زاد الضغط فإنه تبعاً لقاعدة لوشاتلييه لا بد وأن يحدث في النظام ما يزيل تأثير الضغط الجديد ويتم ذلك بأن تقل عدد الجزيئات الموجودة في النظام ولما كانت أربعة حجوم من النيتروجين والهيدروجين تعطى حجمين من النشادر فإن زيادة الضغط تعمل على تقليل الحجم ولكي يقلل النظام من تأثير الضغط لا بد أن تقل عدد الجزيئات وذلك يتم باتحاد كمية أخرى من الهيدروجين والنيتروجين ومن ثم تزداد كمية النشادر في النظام. ولما كان هذا التفاعل طارداً للحرارة فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعل العكسي وتفكك النشادر أما إذا خفضت درجة الحرارة فإن الحرارة المنطلقة تمتص ويؤدي ذلك إلى زيادة سرعة التفاعل الطردى وزيادة كمية النشادر. ولما كان الارتفاع في درجة الحرارة يعمل على تفكيك النشادر وجب اجراء التفاعل في درجة حرارة منخفضة ولكن ذلك يؤدي إلى إقلال سرعة التفاعل إلى حد كبير ومن ثم وجب أن يتم رفع درجة الحرارة إلى حد مناسب يسمح بتمام التفاعل في وقت معقول ولا يؤدي إلى تفكك النشادر كلها.

ويستخدم في نفس الوقت عامل حافز يعمل على زيادة سرعة التفاعل كما أن ازالة النشادر حال تكونها وذلك بامتصاصها بحمض الكبريتيك يساعد على زيادة تكوين النشادر. وقد أمكن الحصول في الصناعة على محصول جيد من النشادر مقداره 12% بخلط الهيدروجين و النيتروجين بنسبة $\frac{1}{3}$ حجماً واستعمال ضغط قدره 200 جو عند درجة حرارة (500°C) في وجود عامل حافز كأكسيد الحديد و الموليبيديوم (طريقة هابر)

- تفاعلات ماصة للحرارة -

أ - تكوين أكسيد النترريك



يتضح من هذه المعادلة أن تكوين أكسيد النيتريك من النيتروجين والأكسجين تفاعل ماص للحرارة وتبعاً لقاعدة لوشاتلييه يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة كمية أكسيد النيتريك أما إذا انخفضت درجة الحرارة فإن نواتج التفاعل سوف تنحل ثانية لأن هذه المركبات لا

تكون ثابتة إلا في درجات الحرارة العالية وقد وجد فعلاً أن تركيز أكسيد النيتريك يزداد بارتفاع درجة الحرارة كما يتضح من الجدول الآتي:

درجة الحرارة (°C)	1500	2500	4200
التركيز	1.1%	1.79%	10%

أما الضغط فليس له تأثير على مثل هذا التفاعل لأن عدد الجزيئات الناتجة تساوى عدد الجزيئات المتفاعلة أى أن التفاعل لا يكون مصحوباً بتغير في الحجم وليس للضغط تأثير على مثل هذه التفاعلات

ب- تفكك خامس كلوريد الفوسفور:



هذا التفاعل ماص للحرارة وتبعاً لقاعدة لوشاتلييه يعمل ارتفاع درجة الحرارة على زيادة درجة تفكك خامس كلوريد الفوسفور. أما انخفاض درجة الحرارة فيؤدى إلى اتحاد ثالث أكسيد الفوسفور والكلور لتكوين خامس كلوريد الفوسفور ويكون التفكك مصحوباً أيضاً بزيادة في الحجم ولما كان انخفاض الضغط يساعد التفاعل الذى يحدث بزيادة في الحجم وارتفاعه يشجع التفاعل الذى يتم بنقص في الحجم فإن نقصان الضغط يساعد على تفكك خامس كلوريد الفوسفور أما زيادته فتسهل التفاعل العكسى وبذلك تقل درجة التفكك.

التغيرات الفيزيائية

الانصهار:

يكون حجم الجسم الصلب في حالة اتزان مع مصهوره عند درجة الانصهار ويكون حجم المصهور أكبر من حجم الجسم الصلب في أغلب الأحيان كما أن عملية الانصهار تكون مصحوبة بامتصاص حرارة:



وتبعاً لقاعدة لوشاتلييه يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى تحول الجسم الصلب إلى سائل أما إذا زاد الضغط فإن السائل يتجمد لأن هذا التحول يعمل على تقليل تأثير الضغط وإذا اريد صهر الجسم الصلب تحت الضغط الجديد وجب رفع درجة الحرارة. ويشذ الجليد عن ذلك لأن حجمه أكبر من حجم الماء فإذا زاد الضغط فإن الجليد يتحول إلى سائل أى أن درجة انصهار الجليد تقل بزيادة الضغط.

الغليان:

يكون السائل فى حالة اتزان مع بخاره عند درجة الغليان:

Liquid \rightleftharpoons vapor - heat

ولما كان حجم البخار أكبر بكثير من حجم السائل فإن زيادة الضغط تعمل على تكثيف البخار وإذا اريد غلى السائل تحت الضغط الجديد وجب رفع درجة الحرارة وبما أن عملية التبخير عملية ماصة للحرارة فإن رفع درجة الحرارة يؤدي إلى تبخير السائل أما خفضها فيؤدي الى تكثيف البخار.

حالات الاتزان بين الصور المتأصلة

كبريت معينى \rightleftharpoons كبريت منشورى - حرارة

يتضح من المعادلة أن تحول الكبريت المعينى إلى منشورى يكون مصحوباً بامتصاص للحرارة وتبعاً لقاعدة لوشاتلييه فإن ارتفاع درجة الحرارة يشجع تحول الكبريت المعينى إلى الكبريت المنشورى وقد وجد فعلاً أنه عند (96°C) تكون صورتان فى حالة اتزان ويكون الكبريت المعينى هو الصورة الثابتة تحت هذه الدرجة أما الكبريت المنشورى فيكون فى حالة ثبات عند درجات الحرارة التى تعلوها.

قانون فعل الكتلة

The law of mass action

ذكر من قبل أن درجة التركيز من أهم العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعلات الكيميائية ويمكن الاستعاضة عن درجة التركيز في حالة الغازات بالضغط حيث يكون الضغط متناسباً مع درجة التركيز.

وقد درس جلدبرج ((Guldberg)) و واج (Waage) تأثير درجة التركيز على التفاعلات الكيميائية من الناحية الكمية وأعلننا في العام 1867 قانون فعل الكتلة الذي يبين العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة وينص هذا القانون على أنه عند درجة حرارة ثابتة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي تناسباً طردياً مع الكتلة الفعالة (The active mass) للمواد المتفاعلة ويستعاض عنها عادة بدرجات التركيز الجزيئية (عدد الجزيئات الجرامية في اللتر (M/L)

(Molar concentration) ويمكن استنباط العلاقة الكمية التي تربط درجات تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل كما يلي:
اعتبر التفاعل:



فإذا كانت درجات التركيز الجزيئية لكل من المتفاعلات والنواتج هي:

$[A] [B] [C] [D]$ على الترتيب وكانت سرعة التفاعل الطردى u_1 والعكسى u_2 فإن:

$$u_1 \propto [A] \times [B]$$

$$u_2 \propto [C] \times [D]$$

$$u_1 = K_1 [A] \times [B]$$

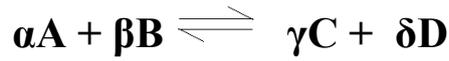
$$u_2 = K_2 [C] \times [D]$$

حيث K_1 و K_2 ثابتا السرعة (Rate constants) للتفاعلين الطردى والعكسى وفي بداية التفاعل بين A و B تكون سرعة التفاعل الطردى كبيرة ولكنها سرعان ما تقل عندما تنقص درجة تركيز كل من A و B وفي نفس الوقت تزيد سرعة التفاعل العكسى كلما زاد تركيز

D و C وبعد مدة يحدث الاتزان عندما تصبح سرعة التفاعل الطردى مساوية لسرعة التفاعل العكسى أى أن $u_1 = u_2$ ويكون:

$$K_1/K_2 = [A] [B]/[C] [D] = K_c$$

حيث K هو ثابت الاتزان للتفاعل المذكور باعتبار درجة التركيز الجزيئية. فى التفاعل سالف الذكر كان لدينا جزئ واحد من كل من المواد المتفاعلة أما إذا وجد من كل مادة أكثر من جزئ واحد فى التفاعل كما يلى:



فإن سرعة التفاعل تتناسب مع درجات التركيز الجزيئية للمواد المتفاعلة مرفوعا الى أس يساوى عدد الجزيئات فى معادلة التفاعل وفى هذه الحالة يكون:

$$u_1 = K_1 [A]^\alpha \times [B]^\beta$$

$$u_2 = K_2 [C]^\gamma \times [D]^\delta$$

وعند الاتزان يكون $u_1 = u_2$

$$K_1/K_2 = [A]^\alpha \times [B]^\beta / [C]^\gamma \times [D]^\delta = K_c$$

وفى التفاعلات الغازية يقوم الضغط الجزيئى لمكونات النظام المتزن فى المخلوط مقام درجة التركيز الجزيئية فإذا كان P_D, P_C, P_B, P_A هى الضغوط الجزيئية للمواد المذكورة فى التفاعل السابق فإن:

$$K_1/K_2 = P_C^\gamma P_D^\delta / P_A^\alpha P_B^\beta = K_p$$

حيث K_p هو ثابت الاتزان عندما نأخذ الضغوط الجزيئية عند الاتزان فى الاعتبار.

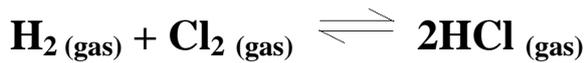
العوامل التي تؤثر على ثابت الاتزان هي:

درجة الحرارة:

قيمة ثابت الاتزان ثابتة ما دامت درجة الحرارة ثابتة فإذا ارتفعت درجة الحرارة فإن قيمته تزداد إذا كان معدل الزيادة في K_1 أكبر منه في k_2 وهذا هو الحال إذا كان تكوين النواتج عملية ماصة للحرارة. ومعنى هذا أنه في حالة التفاعلات الماصة للحرارة تزداد قيمة ثابت الاتزان بارتفاع درجة الحرارة وتنخفض بانخفاضها. أما إذا كان التفاعل طارداً للحرارة فإن قيمة ثابت الاتزان تقل بارتفاع درجة الحرارة وتزداد بنقصها نظراً لنقص تركيز نواتج التفاعل في حالة ارتفاع درجة الحرارة وزيادتها عند انخفاض درجة الحرارة.

درجة التركيز أو الضغط:

ثابت الاتزان يحدد لنا موضع الاتزان (وهو النسبة بين تركيز النواتج الى تركيز المواد المتفاعلة بعد بلوغ حالة الاتزان) فلو كانت قيمة K_c أو K_p كبيرة فإن ذلك يدل على أن البسط في التعبير الخاص بثابت الاتزان أكبر من المقام أى أن تركيز النواتج أكبر من تركيز المواد المتفاعلة وهذا يدل دون شك على أن التفاعل يسير في اتجاه تكوين النواتج. ولا تتغير قيمة ثابت الاتزان بتغير درجة التركيز أو الضغط ما دام الاتزان قد حدث ولكن الذى يتغير هو موضع الاتزان كما يتضح من المثال التالى:

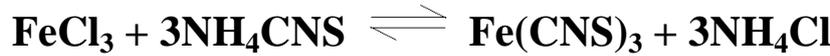


وطبقاً لقانون فعل الكتلة:

$$K_p = P_{\text{HCl}}^2 / (P_{\text{H}_2} \times P_{\text{Cl}_2}) \quad (1)$$

فإذا فرضنا أن كمية من الهيدروجين قد أضيفت إلى خليط الغازات بعد الاتزان فإن ذلك يؤدي إلى زيادة الضغط الجزئى للهيدروجين فى المخلوط ويتبع ذلك أن العلاقة بين الضغوط الجزئية كما تمثلها المعادلة (1) قد اختلفت ولكن نظراً لأن قيمة K_p يجب أن تكون ثابتة ما دامت درجة الحرارة ثابتة فإن الضغط الجزئى لكلوريد الهيدروجين يجب أن يزداد. ويتم ذلك بأن يتفاعل جزء من الهيدروجين مع الكلور لتكوين كلوريد الهيدروجين. ويكيف خليط الغازات نفسه حتى تفى قيم الضغوط الجزئية الجديدة بقيمة K_p فى المعادلة (1)

ويحدث العكس إذا أضيفت كمية من غاز كلوريد الهيدروجين إذ أن البسط سيزداد وعلى ذلك يجب أن يزداد أيضاً المقام لأن K_p مقدار ثابت ويتم ذلك بأن بتفكك جزء من كلوريد الهيدروجين إلى غازى الكلور والهيدروجين ويكيف خليط الغازات نفسه حتى تظل قيمة K_p ثابتة. ويتضح مما سبق أن أى تفاعل انعكاسى يمكن توجيهه إلى وجهة معينة بتغيير درجة تركيز مكوناته فزيادة تركيز المواد التى توجد على الطرف الأيسر من معادلة التفاعل يؤدى إلى أن يسير التفاعل فى الاتجاه الطردى أما زيادة تركيز المواد التى توجد على الطرف الأيمن فإنها تؤدى إلى أن يسير التفاعل فى الاتجاه العكسى وتفاعل الماء مع كلوريد البزموت السابق ذكره يؤيد هذه الحقيقة كما أنه من الممكن توضيح ذلك بعمل التجربة البسيطة التالية:

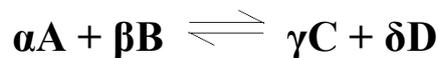


ويكون من نتيجة ذلك ظهور لون أحمر كالدّم نظراً لتكوين ثيوسيانات الحديدك فإذا قسمنا هذا المحلول الأحمر الناتج إلى جزئين ثم أضفنا إلى أحدهما محلول من كلوريد الأمونيوم تدريجياً نشاهد أن اللون الأحمر يزول تدريجياً أيضاً ويدل ذلك على أن ثيوسيانات الحديدك أخذت تتفاعل مع كلوريد الأمونيوم كما هو موضح بالسهم السفلى وقلت نسبته فى المحلول وإذا أضفنا إلى الجزء الآخر محلول كلوريد الحديدك تدريجياً يلاحظ أن اللون الأحمر يزداد شدة مما يدل على سير التفاعل فى اتجاه السهم العلوى الذى يشير الى زيادة نسبة ثيوسيانات الحديدك ذو اللون الأحمر.

وقانون فعل الكتلة من القوانين بالغة الأهمية إذ بواسطته يمكن حساب تركيز المواد الناتجة من التفاعل فى أى تفاعل انعكاسى تعرف قيمة ثابت اتزان عند درجة حرارة معينة ويمكن بتغيير العوامل المختلفة توجيه التفاعل للحصول على أكبر كمية من النواتج كما سيتضح من التطبيقات التى ستدرس فيما بعد.

العلاقة بين K_p و K_c لتفاعل غازى ما

إذا أخذنا التفاعل الغازى التالى:



وكانت الضغوط الجزئية هي P_D, P_C, P_B, P_A ثم طبقنا قانون فعل الكتلة فإن:

$$K_p = P_C^\gamma P_D^\delta / P_A^\alpha P_B^\beta \quad (1)$$

فإذا كان عدد الجزيئات الجرامية لكل غاز في المخلوط هو على الترتيب:

n_A, n_B, n_C and n_D فإنه بتطبيق القانون العام للغازات على كل غاز على حدة فإن:

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$$

$$P_B = \frac{n_B}{V} RT = [B] RT$$

$$P_C = \frac{n_C}{V} RT = [C] RT$$

$$P_D = \frac{n_D}{V} RT = [D] RT$$

وبالتعويض في المعادلة (1) من المعادلات السابقة

$$K_p = ([C]^\gamma (RT)^\gamma [D]^\delta (RT)^\delta) / ([A]^\alpha (RT)^\alpha [B]^\beta (RT)^\beta)$$

$$K_p = ([C]^\gamma [D]^\delta / [A]^\alpha [B]^\beta) \times ((RT)^\beta (RT)^\gamma / (RT)^\alpha (RT)^\delta)$$

$$K_p = ([C]^\gamma [D]^\delta / [A]^\alpha [B]^\beta) \times ((RT)^{\beta+\gamma} / (RT)^{\alpha+\delta})$$

$$K_p = K_c \times (RT)^{(\beta+\gamma) - (\alpha+\delta)}$$

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta n}$$

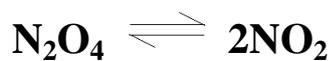
حيث Δn هي عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل - عدد الجزيئات المتفاعلة

أمثلة: في التفاعل:



$$K_p = K_c \quad \Delta n \text{ يساوى صفر فيكون}$$

في التفاعل:

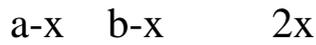


$$K_p = K_c (RT) \quad \Delta n \text{ يساوى واحد فيكون}$$

تطبيقات على قانون فعل الكتلة

1- تفاعلات تحدث بدون تغير في عدد الجزيئات

لنفرض ان لدينا a جزئ جرامى من الهيدروجين مع b جزئ جرامى من اليود وبعد الاتزان كانت كمية يوديد الهيدروجين المتكون $2x$ وكان حجم المخلوط v واضغط الكلى للمخلوط p

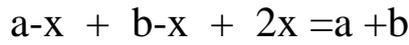


عدد الجزيئات الجرامية من كل مادة

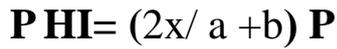
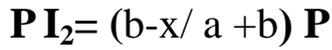
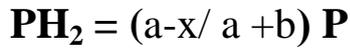
التركيز الجزئ لمكونات الخلوط



عدد الجزيئات الجرامية الكلية في المخلوط عند الاتزان

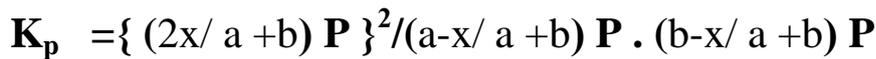


الضغوط الجزئية لكل مكون في المخلوط



$$= (2x/v)^2 / (a-x/v) (b-x/v)$$

$$= 4x^2 / (a-x) (b-x)$$



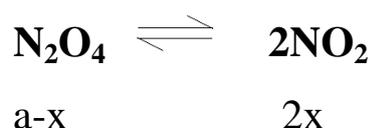
$$= 4x^2 / (a-x) (b-x)$$

يتضح أن $K_p = K_c$

2- تغيرات مصحوبة بتغير في عدد الجزيئات

تفكك رابع اكسيد النيتروجين

لنفرض لدينا a جزئ جرامى من رابع اكسيد النيتروجين وكانت الكمية المتفككة منه بعد الاتزان x فيكون الناتج هو $2x$ جزئ جرامى واذا فرضنا أن حجم المخلوط v واضغط الكلى للمخلوط p



عدد الجزيئات الجرامية من كل مادة

التركيز الجزئ لمكونات الخلوط

$$a-x/v \qquad \qquad 2x/v$$

عدد الجزيئات الجرامية الكلية فى المخلوط عند الاتزان

$$a-x + 2x = a + x$$

الضغوط الجزئية لكل مكون فى المخلوط

$$P \text{N}_2\text{O}_4 = (a-x / a + x) P$$

$$P \text{NO}_2 = (2x / a + x) P$$

$$K_c = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]$$

$$= (2x/v)^2 / (a-x/v)$$

$$= 4x^2 / (a-x) v$$

$$K_p = \{ (2x / a + x) P \}^2 / (a-x / a + x) P$$

$$= 4x^2 P / (a-x) (a + x)$$

يتضح أن K_p لا تساوى K_c

وظهور كلا من v & p مما يوضح ايضاً تأثير الضغط على هذا الاتزان.

درجة التفكك

في المثالين السابقين إذا كانت $a = 1$ فإن الكمية المتفككة من المادة يطلق عليها درجة التفكك وتسمى α بدلاً من x وتصبح المعادلة في المثال السابق

$$K_c = 4 \alpha^2 / (1-\alpha) v$$

$$(1-\alpha) ($$

$$K_p = 4\alpha^2 P / 1 + \alpha)$$

ودرجة التفكك لغاز ما يمكن حسابها ايضاً من معرفة كثافته قبل وبعد التفكك باستخدام العلاقة

$$\alpha = d - d^- / d^- (n - 1)$$

حيث d & d^- هما كثافة الغاز قبل وبعد التفكك و n هي عدد الجزيئات الناتجة من التفكك

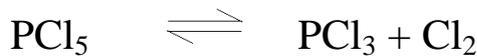
كما يمكن ان تحل الاوزان الجزيئية بدلاً من الكثافة وتصبح المعادلة على الصورة الآتية

$$\alpha = M - M^- / M^- (n - 1)$$

حيث M & M^- هما الوزن الجزيئي للغاز غير المتفكك ومتوسط الوزن الجزيئي لمخلوط الغازات بعد التفكك على الترتيب.

تفكك خامس كلوريد الفسفور

لنفرض اننا بدأنا بجزيئى جرامى واحد من خامس كلوريد الفسفور وان درجة التفكك α وحجم المخلوط بعد الاتزان v وضغطه الكلى P



$$1 - \alpha \qquad \qquad \alpha \qquad \alpha$$

عدد الجزيئات الجرامية من كل مادة

التركيز الجزيئى لمكونات المخلوط

$$1 - \alpha / v \qquad \qquad \alpha / v \qquad \alpha / v$$

عدد الجزيئات الجرامية الكلية فى المخلوط عند الاتزان

$$1-\alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

الضغوط الجزيئية لكل مكون في المخلوط

$$P(\text{PCl}_5) = (1-\alpha / 1 + \alpha) P$$

$$P(\text{PCl}_3) = (\alpha / 1 + \alpha) P$$

$$P(\text{Cl}_2) = (\alpha / 1 + \alpha) P$$

$$K_c = [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5]$$

$$=(\alpha/v) (\alpha/v) / (1-\alpha /v)$$

$$= \alpha^2 / (1-\alpha /v)$$

$$K_p = \{ (\alpha / 1 + \alpha) P . (\alpha / 1 + \alpha) P \} / (1-\alpha / 1 + \alpha) P$$

$$= \alpha^2 P / (1-\alpha)^2$$

أيضا يتضح أن K_p لا تساوى K_c

وظهور كلا من v & p مما يوضح ايضا تأثير الضغط على هذا الاتزان.

تأثير اضافة نواتج التفاعل على موضع الاتزان:

لما كان تركيب النظام يعتمد على ثابت الاتزان فإن وجود أحد نواتج التفاعل فى مخلوط التفاعل قبل حدوثه يقلل من مدى حدوث التفاعل فمثلا اذا بخر (تفكك) خامس كلوريد الفوسفور فى حيز يحتوى على بعض الكلور فإن درجة تفككه تكون اقل منها فى حالة عدم وجود الكلور ويتضح ذلك مما يلى:

لنفرض أن α هى درجة تفكك خامس كلوريد الفوسفور فى حال عدم وجود الكلور فإن ثابت الاتزان يكون

$$\alpha^2 / (1-\alpha /v)$$

فإذا اصبحت درجة التفكك α' فى حالة وجود كمية من الكلور مقدارها y جزئى جرامى مع بقاء حجم المخلوط ثابت فإن التركيز الجزيئى لمكونات المخلوط بعد الاتزان هى:

$$[\text{PCl}_5] = 1 - \alpha' / v \quad \& \quad [\text{PCl}_3] = \alpha' / v \quad \& \quad [\text{Cl}_2] = \alpha' + y / v$$

ويكون ثابت الاتزان الكيميائي

$$K_c = [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5]$$

$$= \alpha' / v \cdot \alpha' + y / v / (1 - \alpha' / v) \quad \alpha' .$$

$$= (\alpha' + y) / (1 - \alpha') v$$

وحيث أن K_c ثابت في كلا المعادلتين السابقتين فإن α' يجب أن تكون أقل من α أى أن درجة التفكك قد قلت نتيجة لوجود أحد نواتج التفاعل.

الاتزان الأيوني والمحاليل الألكتروليتية

Ionic equilibrium

الغرض الرئيسى من الدراسة التالية هو معرفة كيفية تطبيق قانون فعل الكتلة على المحاليل الألكتروليتية مع توجيه عناية خاصة لتأين الألكتروليتات الضعيفة وتميؤ الأملاح. وهذا يقودنا إلى موضوع تركيز أيون الهيدرونيوم فى محاليل الألكتروليتات واستخدام مقياس الرقم الهيدروجينى.

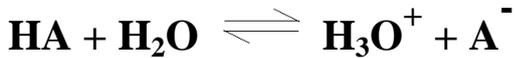
وجدير بالذكر أن مشكلة التركيز الأيوني وبخاصة تركيز أيون الهيدرونيوم تظهر باستمرار فى الدراسات الحيوية. فالدماغ مثلاً لا يمكن أن يؤدي كل وظائفه الحيوية إلا إذا عندما يبقى رقمه الهيدروجينى ثابتاً فى أضيق الحدود كما أن لسوائل الجسم الأخرى أرقام هيدروجينية معينة بحيث لا تؤدي هذه السوائل وظائفها على أحسن صورة إلا عند هذه القيم. وهناك خمائر وبكتيريا وأحياء دقيقة لا تنشط إلا تحت ظروف معينة ملائمة من الحموضة ويقل نشاطها أو تموت إذا أصبح الوسط أكثر حموضة أو أكثر قلوية من القيم الملائمة.

فبمجرد أن أصبحت الفكرة الأساسية عن تركيز أيون الهيدرونيوم والتحكم فيه ميسورة أصبح تطبيقه على الظواهر الحيوية أمر بسيط نسبياً.

أولا تطبيق قانون فعل الكتلة على المحاليل الألكتروليتية:

ثابت التآين لحمض ضعيف

يوجد فى محلول الكتروليت ضعيف حالة اتزان بين الصور الجزيئية والصور الأيونية للمادة. وعلى هذا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة فى مثل هذه الحالة ويمكن تمثيل تآين حمض ضعيف فى الماء صيغته HA بالمعادلات التالية:



حيث A^- تمثل الأنيون الناتج من الحمض. وبما أن العلاقة الرياضية العامة لثابت الاتزان هى:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$

وبما أن فاعلية الماء تكون في المحاليل المخففة غالباً ثابتة فإنه يمكن احلاله بالرمز k ومن ثم تصبح المعادلة (1) على الصورة:

$$K = {}^a\text{H}_3\text{O}^+ \times {}^a\text{A}^- / {}^a\text{HA} \times k \quad (2)$$

وبما أن حاصل ضرب ثابتين ($k \times k$) مقدار ثابت جديد يرمز له بالرمز k_a فان المعادلة (2) تصبح على الصورة:

$$K_a = {}^a\text{H}_3\text{O}^+ \times {}^a\text{A}^- / {}^a\text{HA} \quad (3)$$

ويطلق على الثابت k_a اسم ثابت التأيين لحمض ضعيف. ولما كانت القيم العددية لفاعلية المكونات المختلفة في المحاليل المخففة للأحماض الضعيفة تختلف اختلافاً ضئيلاً عن تركيزاتها فإنه يمكن كتابة المعادلة (3) على الصورة التالية:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (4)$$

حيث يعبر عن التركيز لكل مادة بالجزئ الجرامى فى اللتر (Molarity (M)) وعلينا أن نتذكر دائماً أنه ومن طريقة اشتقاق المعادلة (4) من المعادلة (1) أن نشاط الماء داخل في هذه المعادلة (4) كجزء من قيمة ثابت التأيين (K_a). وأن نشاط المكونات المختلفة قد استبدل بالتركيز الجزئى الجرامى فى اللتر للتعبير عن تركيز المكونات الأخرى الموجودة في لمعادلة (4). كما أنه وبقصد السهولة يستبدل عادة رمز أيون الهيدرونيوم H_3O^+ برمز أيون الهيدروجين H^+ وعلى هذا يمكن كتابة المعادلة (4) على الصورة:

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] \quad (5)$$

ويجدر بنا أن نؤكد مرة أخرى أن أيون الهيدروجين H^+ يرتبط في الواقع بجزئ ماء وعلى ذلك فإذا لم يكن تأكيد دور المذيب في عملية التأيين مطلباً فإن استخدام الرمز H^+ بدلا من الرمز H_3O^+ يبسط تداول وكتابة الاصطلاح الرياضى المتعلق بالاتزان الأيونى.

وتعنى المعادلة (5) أن الحمض الضعيف يتأين بصرف النظر عن تركيزه إلى الحد الذي يؤدي دائماً إلى ثبات قيمة (K_a) له. أي أن قيمة (k_a) تساوى مقداراً ثابتاً للحمض الضعيف ولا تتأثر بالتخفيف. وهذا المقدار الثابت بصرف النظر عن مصدر أيون الهيدروجين وأنيون الحمض يعتبر مميزاً للحمض.

ولقد أبدت التجارب العملية أن هذا صحيح بصفة جوهرية إلا أنه يجب أن نتذكر أن (k_a) مثل كل ثوابت الاتزان تتغير بتغير درجة الحرارة وأنها تكون ثابتة طالما كانت درجة الحرارة ثابتة. وقد جرت العادة على تعيين قيم ثوابت التأيين للأحماض عند 25°C حتى يمكن بسهولة مقارنة قيمها النسبية.

قانون أستيغال للتخفيف (Ostwald dilution law)

يمكن الحصول على تعبير آخر لثابت تأين حمض ضعيف عن طريق معرفة درجة تأين الحمض α والتركيز الكلي للحمض في المحلول (C) مقدراً بالجزئ الجرامى فى اللتر. فحيث أن تركيز كل من أيون الهيدروجين H^+ والأنيون A^- يساوى تركيز الحمض مضروباً فى درجة التأيين فإن:

$$[\text{H}^+] = \alpha C, \text{A}^- = \alpha C \text{ and } \text{HA} = (1-\alpha) C$$

وبالتعويض عن هذه القيم فى المعادلة (5) نحصل على:

$$K_a = \alpha C \times \alpha C / (1-\alpha) C$$

$$K_a = (\alpha C)^2 / (1-\alpha) C$$

$$K_a = \alpha^2 C / (1-\alpha) \quad (6)$$

وبما أن التركيز عكس التخفيف أى $(C = 1/V)$ حيث V هى حجم المحلول باللتر فإنه يمكن وضع العلاقة (6) فى إحدى الصورتين الاتيتين:

$$K_a = \alpha^2 / (1-\alpha) \text{ or } K_a = \alpha^2 / (1-\alpha) V \quad (7)$$

ويعرف هذا القانون باسم قانون أستيغال للتخفيف ويمكن باستخدام هذا القانون وبمعرفة درجة التأيين (α) لحمض ضعيف حساب K_a وبالعكس إذا عرفت قيمة K_a لحمض ضعيف

يمكن معرفة درجة التآين عند أى تركيز هذا ويمكن حساب درجة التآين (α) لحمض ضعيف من قياس التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائى حيث يكون:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty}$$

حيث البسط هو التوصيل المكافئ والمقام هو التوصيل المكافئ عند التخفيف اللانهائى. وقانون استيفالد لا ينطبق إلا على محاليل الالكتروليتات الضعيفة حيث توجد حالة اتزان بين الجزء المتآين والجزء غير المتآين من الألكتروليتات الضعيفة إذ وجد أن قيمة k_a تساوى مقداراً ثابتاً للالكتروليتات المعينة ولا يتوقف على التخفيف (أو التركيز) ذلك لأن التخفيف سيؤدى إلى زيادة قيمة درجة التآين وذلك طالما كانت درجة الحرارة ثابتة. أما إذا فى حالة الالكتروليتات القوية فنظراً لتآينها الكامل فإنه لا يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة عليها وبالتالي قانون استيفالد للتخفيف لانعدام حالة الاتزان ومن ثم فإن قيمة k_a لا تكون ثابتة بل تتغير كما يتبين من النتائج المدونة فى الجدول التالى:

تآين حمض الخليك عند 25°C

k_a	α	C (M)
1.821×10^{-5}	0.0095	0.2000
1.846×10^{-5}	0.0135	0.1000
1.849×10^{-5}	0.0190	0.0500
1.840×10^{-5}	0.0299	0.0200
1.832×10^{-5}	0.0422	0.0098
1.823×10^{-5}	0.0540	0.0059
1.790×10^{-5}	0.1228	0.0100

ويلاحظ من هذا الجدول أن قيمة k_a ثابتة تقريباً ولو أنها تزيد قليلاً كلما زادت القوة الأيونية للمحلول.

تأين كلوريد الصوديوم عند 18°C

التخفيف باللتر	α	k_a
2	0.777	1.353×10^{-1}
10	0.852	0.491×10^{-1}
50	0.916	0.200×10^{-1}
200	0.953	0.0967×10^{-1}

يتضح من هذا الجدول أن قيمة k_a غير ثابتة وتتغير بتغير تركيز المحلول. وجدير بالذكر أن نؤكد مرة أخرى أن التعبير الخاص بثابت التأين ليس له أهمية إلا في حالة الالكتروليونات الضعيفة سواء كانت أحماضاً ضعيفة أو قواعد ضعيفة حيث تكون درجة التأين دائماً صغيرة تحت الظروف العادية للتخفيف وفي هذه الحالة يمكن إهمالها من المقام في المعادلة (6) حيث أن قيمتها تكون صغيرة إذا ما قورنت بالواحد الصحيح أى يمكن اعتبار أن:

$$(1 - \alpha) = 1$$

ويتبع هذا التقريب عادة في الالكتروليونات الضعيفة التي تكون قيمة k_a لها تساوى 10^{-4} أو أقل ومن ثم تختزل المعادلة (6) إلى:

$$K_a = \alpha^2 C \text{ or } \alpha^2 / V \quad (8)$$

ومن هاتين العلاقتين يمكن أن نحسب قيمة درجة التأين كما يلي:

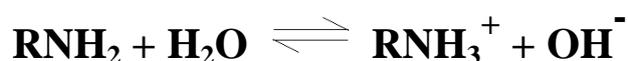
$$\alpha = (k_a / C)^{1/2} \quad (9)$$

$$\text{or } \alpha = (k_a V)^{1/2} \quad (10)$$

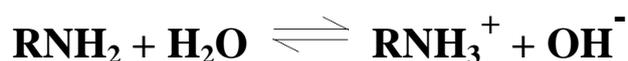
وقد وجد أن هاتين المعادلتين تتفقان إلى حد ما مع القانون المبسط لديباي وهوكل (Debye and Huckel) إلا أنه يجب في هذه المعادلة استعمال فاعلية المواد بدلاً من درجات التركيز.

تأين القاعدة الضعيفة

من المؤلف استخدام الصيغة BOH لتمثل الصيغة العامة لقاعدة ضعيفة إلا أنه نظراً لأن القواعد الهيدروكسيلية عبارة عن الكتروليتات قوية والمشتقات العضوية تكون معظم القواعد الضعيفة فإنه من الأمور المنطقية أن نستخدم الصيغة RNH₂ لتمثل الصيغة العامة لقاعدة ضعيفة حيث R ترمز لذرة الهيدروجين كما في حالة النشادر أو ترمز لشق عضوي وعلى هذا يمكن تمثيل تأين قاعدة ضعيفة بالمعادلة الآتية:



وفي حالة تأين النشادر تكون المعادلة على الصورة التالية:



فإذا ما بدأنا بالمعادلة العامة وباستخدام نفس الخطوات التي اتبعت في الحصول على ثابت التأين لحمض ضعيف يمكن أن نتبين أن تعبير ثابت الاتزان لقاعدة ضعيفة هو:

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \quad (13)$$

وإذا عوضنا عن الفاعلية بالتركيز يصبح التعبير السابق كما يلي:

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \quad (14)$$

وإذا استخدمنا الاصطلاحات السابق ذكرها في حالة الحمض الضعيف وهي درجة التأين α والتركيز C نحصل على العلاقات التالية:

$$K_b = \alpha C \times \alpha C / (1 - \alpha) C$$

$$K_b = (\alpha C)^2 / (1 - \alpha) C$$

$$K_b = \alpha^2 C / (1 - \alpha) \quad (15)$$

ونظراً لأن درجة التأين تكون صغيرة إذا ما قورنت بالواحد الصحيح فقد تهمل من المقام وتختزل المعادلة (15) إلى:

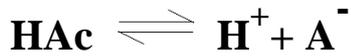
$$K_b = \alpha^2 C \quad (16)$$

حساب ثابت التآين

إذا عرف مقدار ما يتآين من حمض ضعيف أوقاعدة ضعيفة معبراً عنه بالنسبة المئوية أو بدرجة التآين فإنه يمكن حساب ثابت التآين باستخدام العلاقات السابق ذكرها.
مثال:

وجد أن التآين لحمض الخليك في محلول 0.1 جزئ جرامى فى اللتر هى 1.43% عند 25°C احسب ثابت التآين عند هذه الدرجة من الحرارة.
الحل:

باهمال دور المذيب فى عملية التآين يمكن تمثيل تآين الحمض بالمعادلة الآتية:



وعلى حسب المعادلة (5) يعبر عن اصطلاح ثابت التآين بالمعادلة:

$$K_a = [\text{H}^+] [\text{Ac}^-] / [\text{HAc}]$$

فإذا كان 1.34% من HAc قد تآين فان تركيزات H^+ تساوى Ac^- و يجب أن تساوى 1.34% من التركيزات الكلية ل HAc أو:

$$[\text{H}^+] = 0.0134 \times 0.100 = 0.00134 \text{ m/l}$$

$$[\text{Ac}^-] = 0.0134 \times 0.100 = 0.00134 \text{ m/l}$$

ويكون تركيز الحمض غير المتآين 98.66% من التركيز الكلى

$$[\text{HAc}] = 98.66 \times 0.1000 = 0.09866 \text{ M/l}$$

بالتعويض عن قيم التركيزات السابقة فى العلاقة الخاصة بثابت الاتزان نحصل على القيمة الاتية عند 25°C:

$$K_a = 0.00134 \times 0.00134 / 0.09866 = 1.82 \times 10^{-5}$$

طريقة أخرى للحل:

حسب المعادلة (6) يمكن حساب k_a من التعبير:

$$K_a = \alpha^2 C / 1 - \alpha$$

فإذا كانت درجة التأيين للحمض 1.64% تكون درجة التأيين α تساوى 0.0134 وعلى هذا فان عند 25°C تكون قيمة k_a تساوى:

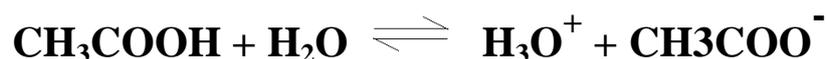
$$K_a = \alpha^2 C / 1 - \alpha$$

$$k_a = (0.0134)^2 \times (0.100) / (1 - 0.0134) = 1.82 \times 10^{-5}$$

ولما كانت قيمة درجة التأيين صغيرة جدا اذا ما قورنت بالواحد الصحيح فى مقام الكسر فانه يمكن استخدام المعادلة (7) دون أن يؤدي ذلك إلى خطأ يذكر.

تأثير الأيون المشترك

إن اضافة أيونات خلات إلى محلول حمض الخليك سيؤدي وفقاً لقانون فعل الكتلة إلى خفض درجة تأين حمض الخليك والنتيجة المرئية على ذلك هي تقليل تركيز أيون الهيدروجين لدرجة كبيرة (أى أيون الهيدرونيوم H_3O^+) لأن التفاعل سوف يسير تحت هذه الظروف فى الاتجاه العكسى:



ويمكن الحصول على أيونات الخلات باضافة الكتروليت قوى مثل خلات الصوديوم ويطلق على عملية خفض تأين الكتروليت ضعيف نتيجة اضافة واحد من أيوناته لفظ تلاتير الأيون المشترك (Common ion effect) ويطلق على الأيون المضاف الأيون المشترك (Common ion) ويجدر بالذكر هنا أن ثابت التأيين لا يتغير باضافة هذا الأيون المشترك. ويمكن بيان مدى النقص فى تركيز الهيدروجين عند اضافة أيون الخلات من المثال التالى. حيث يمكن حساب ذلك التعبير الخاص بثابت التأيين لحمض الخليك:

مثال 3: احسب تركيز أيون الهيدرونيوم عند 25°C في محلول مكون من 500ml من 0.300 M/l من حمض الخليك و 500 ml من 0.300 M/l من خلات الصوديوم مع افتراض أن خلات الصوديوم تتأين تأيناً كاملاً

الحل:

سبق أن أوضحنا أنه في محلول حمض الخليك النقي تكون

$$[\text{Ac}^-] = [\text{H}^+]$$

إلا أنه في وجود خلات الصوديوم التامة التأين تفوق أيونات Ac^- في العدد كثيراً أيونات H^+ ولكي يبقى ثابت الاتزان للحمض HAc ثابتاً بدون تغير عند إضافة Na^+Ac^- فإن أيونات الهيدرونيوم يجب أن تتحد مع أيونات الخلات حتى تحقق التركيزات الأيونية قيمة ثابتة الاتزان k_a وبناء على هذا يمكن حل المسألة. الحجم النهائي للمحلول بعد خلط المحلولين يساوي 1000 ml فإذا فرضنا أن $\text{H}^+ = \alpha^-$ فإن التركيز الكلي لأيونات الخلات أي Ac^- يساوي تركيز أيون الخلات من الملح بالإضافة إلى تركيز أيون الخلات من الحمض HAc كما يلي:

$$(\alpha^-) + (0.030 \times 500/1000) = (\alpha^- + 0.15)$$

ويكون تركيز HAc يساوي التركيز الكلي مطروحاً منه الكمية التي تأينت إلى H^+ و Ac^- ويمكن حسابها كما يلي:

$$\text{HAc} = (0.200 \times (500/1000)) - \alpha^- = 0.100 - \alpha^-$$

وبالتعويض عن هذه القيم في تعبير ثابت التأين لحمض الخليك نحصل على:

$$(\alpha^- + 0.15) \times \alpha^- / (0.100 - \alpha^-) = 1.8 \times 10^{-5}$$

وحيث أن α^- صغيرة جداً إذا ما قورنت بالقيم 0.150 و 0.100 فإنه يمكن اهمالها في الحدين المذكورين في التعبير السابق ويمكن عندئذ كتابه كما يلي:

$$(0.15) \times \alpha^- / (0.100) = 1.8 \times 10^{-5}$$

ومنه يمكن حساب α^- كما يلي:

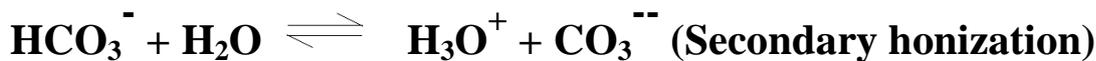
$$\alpha^- = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M/l}$$

والأثر الكبير للأيون المشترك كما يتضح من المثال المذكور يمكن معرفته من تركيز أيون الهيدرونيوم الذي ينشأ عند اضافة 500 مل من الماء بدلا من اضافة 500 مل 0.300 جزئ جرامى من NaAc فعندئذ سيكون تركيز أيون الهيدرونيوم مساوياً 1.3×10^{-3} جزئ جرامى فى اللتر بدلا من 1.2×10^{-5} جزئ جرامى فى اللتر. وعلى هذا الأساس يتضح لنا أن تركيز أيون الهيدرونيوم قد انخفض إلى $\frac{1}{110}$ من قيمته تقريبا باضافة الأيون المشترك.

تأين الأحماض عديدة القاعدية

(Ionization of poly basic acids)

يطلق على الأحماض التى تحتوى على أكثر من ذرة هيدروجين قابلة للتأين اسم الأحماض عديدة القاعدية أو الأحماض عديدة البروتون. مثل هذه الأحماض تتأين دائما على خطوات أى أن التأين الأول له معادلة اتزان وثابت اتزان مميزة لهذه الخطوة من الاتزان ويمكن توضيح ذلك بدراسة حالات الاتزان التى يتضمنها تأين حمض الكربونيك كمثال نموذجى لحمض ثنائى البروتون:



ويستتبط ثابت التآين المناظر لكل معادلة اتزان بنفس الطريقة التي استتبط بها في حالة الأحماض العادية أحادية البروتون فإذا استخدمنا الرمز H^+ ليمثل صيغة الأيون H_3O^+ للسهولة نحصل على المعادلات الآتية:

$$K_1 = [H^+] [HCO_3^-] / [H_2CO_3] = 4.3 \times 10^{-7} \quad (17) \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$

$$K_2 = [H^+] [CO_3^{--}] / [HCO_3^-] = 5.6 \times 10^{-11} \quad (18) \quad (\text{at } 25^\circ\text{C})$$

وتحدث كلتا عمليتي التآين في آن واحد إلا أن التآين الثانى يكون أصغر بكثير من التآين الأول وتفسير ذلك يرجع إلى حقيقة أن الجزيئ المتعادل يمكن أن يعطى أيون H^+ أو بروتون إلى الماء بسهولة أكثر من الأيون السالب فالشحنة السالبة على هذا الأيون تؤخر أو تعوق انتقال بروتون منه إلى جزيئ الماء. ويلاحظ من قيم ثابت التآين المذكورة أن k_1 للتآين الأول أكبر وتبلغ 10000 مرة قدر k_2 للتفاعل الثانى. ومن المفيد عادة ادماج معادلتى التآين فى معادلة واحدة كمايلى:



ومن ثم يصبح التعبير الخاص بثابت التآين كما يلى:

$$K = K_1 K_2 = ([H^+] [CO_3^{--}] / [HCO_3^-]) \times ([H^+] [HCO_3^-] / [H_2CO_3]) \quad (20)$$

وحيث أن $[CO_3^{--}]$ الموجودة فى البسط تحذف مع نظيرتها فى المقام فإن المعادلة (20) تكون مشابهة للمعادلة (19) ويكون ثابت التآين الكامل مساوياً عددياً حاصل الضرب

$$K_1 \times K_2 \text{ أى } 2.4 \times 10^{-17}$$

ثوابت التأيين لبعض الأحماض الضعيفة

K ₃	K ₂	K ₁	الحمض
	6.1×10^{-5}	6.5×10^{-2}	الأكساليك
	5.6×10^{-11}	4.3×10^{-7}	الكربونيك
	1.2×10^{-15}	5.7×10^{-8}	كبريتيدلهيدروجين
4.5×10^{-6}	1.2×10^{-5}	8.7×10^{-4}	ليمونيك
4.8×10^{-13}	6.2×10^{-8}	7.5×10^{-3}	فوسفوريك

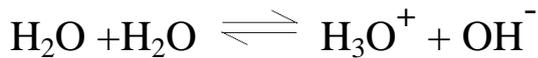
ثوابت التأيين لبعض القواعد الضعيفة

Kb	القاعدة	Kb	القاعدة
3.8×10^{-7}	الأتلين	1.8×10^{-5}	النشادر
1.4×10^{-9}	البيردين	4.4×10^{-4}	ميثلامين
6.3×10^{-10}	كوبنلدين	5.3×10^{-5}	ثالث ميثلامين

الحاصل الأيوني للماء

(The ion product of water)

يمكن وضع الماء في قسم الأحماض أو في قسم القواعد وذلك لأن جزيئ الماء يمكن أن يعطى بروتونا عند تفاعله مع قاعدة (مثل النشادر) أو يقبل بروتونا عند تفاعله مع حمض (مثل حمض الخليك وحمض الهيدروكلوريك) ومن ثم فليس من المستغرب أن يوجد عدداً قليلاً من الأيونات حتى في الماء النقي إلى أقصى درجات النقاء فبعض جزيئات قليلة من الماء منها بروتونات تنتقل إلى عدد مساو لها من جزيئات الماء لتعطى حالة الأتزان الآتية:



ومما يدل على أن الماء يحتوي فعلاً على أيونات حتى في أنقى صورته أن الماء النقي يعتبر موصلًا ضعيفًا للتيار الكهربى. لكن نظراً إلى أن H_3O^+ و OH^- على درجة من القوة

كحمض وكقاعدة على الترتيب فإنهما لا يوجدان أبداً مع بعضهما بتركيزات عالية ويمثل ثابت الاتزان لتأين الماء بالتعبير التالي:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{OH}^-}}{(a_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (21)$$

وحيث أن درجة تأين الماء منخفضة جداً في كل الظروف فإنه يمكن اعتبار فعالية الماء غير المتأين ثابتاً ومن ثم يمكن التعويض عنه بثابت ومن ثم تصبح المعادلة (21) كما يلي:

$$K \times K^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{OH}^-} \quad (22)$$

وحاصل ضرب الثابتين $K \times K^2$ يعطى مقاراً ثابتاً يطلق عليه اسم ثابت تأين الماء ويمز اليه بالرمز K_w ويمكن في هذه الحالة استبدال الفاعلية بالتركيزات وباستخدام H^+ بلا من H_3O^+ نحصل على:

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (23)$$

وقد قدرت قيمة K_w بعدة طرق مستقلة ووجد أن قيمته مثل معظم ثوابت الاتزان تتغير بتغير درجة الحرارة وانها عند 25°C تساوى تقريباً 1×10^{-14} .

وفي الماء النقي يجب أن يكون تركيز أيون الهيدروجين مساوياً لتركيز مجموعة الهيدروكسيل مساوياً 1×10^{-7} جزيئ جرامى فى اللتر حتى تصبح قيمة K_w مساوية للقيمة 1×10^{-14} .

ومع ذلك تتطلب المعادلة (23) فقط أن يكون حاصل ضرب تركيزات أيون الهيدروجين والهيدروكسيل مساوياً K_w . بصرف النظر عن مصدرهما وحموضة المحلول فاذا أضيف الى الماء قليل من حمض HCl فسوف يؤدي ذلك الى زيادة تركيز أيونات H^+ ويتبع ذلك نقص مناظر في تركيز أيونات OH^- بحيث يكون حاصل ضربهما مساوياً لقيمة K_w . أما إذا أضيفت قاعدة الى الماء فسيكون تركيز أيونات الهيدروكسيل كبيراً ويتبع ذلك نقص في

أيونات الهيدروجين H^+ وعلى هذا فلو عرفت قيمة أي من H^+ أو OH^- فى أى محلول مائى فانه يمكن حساب تركيز الأيون الاخر من المعادلة (23) .

ويبين الجدول الاتى قيم K_w عند درجات حرارة مختلفة

50	40	30	25	10	zero	درجة الحرارة 25°C
5.474×10^{-14}	2.917×10^{-14}	1.468×10^{-14}	1.008×10^{-14}	0.292×10^{-14}	0.113×10^{-14}	K_w

ويجب أن نتذكر أن تركيزات أيون الهيدرونيوم وأيون الهيدروكسيل يكونان متساويان عند نقطة التعادل فقط. أما اذا أضيفت أى مادة تغير من هذا التساوى فان هذا لن يؤثر على حاصل ضرب التركيز الأيونى الذى يساوى قيمة K_w عند تلك الدرجة من الحرارة.

الرقم الهيدروجينى

Hydrogen ion exponent (pH)

فى سنة 1909 استعمل سورنس هذا الاصطلاح pH وذلك لسهولة التعبير عن تركيز أيون الهيدروجين فى المحلول حيث أنه يكون من السهل التعبير عن جميع درجات الحموضة أو القلوية بأرقام صحيحة محصورة بين الصفر و أربعة عشر فالمحلول المتعادل مثلا يحتوى على 10^{-7} جرام أيون فى اللتر وتكون قيمة pH له كما يلى:

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

والمحلول الذى يحتوى على جرام أيون من الهيدروجين فى اللتر تكون درجة تركيز الهيدروجين فيه واحد وتكون قيمة pH له:

$$pH = -\log 1 = \text{Zero}$$

بينما المحلول الذى يحتوى على جرام أيون من OH^- فتكون فيه:

$$[H^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14}/1 = 10^{-14}$$

وتكون قيمة pH تساوى كما يلي :

$$pH = -\text{Log } 10^{-14} = 14$$

من هذا نرى أنه إذا انتقلنا من أقصى الحموضة إلى أقصى القلوية نجد أننا انتقلنا من قيم pH

$$pH = 14 = \text{Zero}$$

فالحامضية تقل من صفر إلى سبعة (التعادل) والقلوية تزيد من pH تساوى سبعة إلى pH تساوى أربعة عشرة. ويمكن استعمال pOH بدلاً من pH حيث أن:

$$pOH = -\log OH^-$$

ويمكن استنتاج العلاقة بين pH و pOH كما يلي:

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

وبأخذ اللوغاريتمات نجد أنه:

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = \log 10^{-14}$$

$$-\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = -\log 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

حاصل الذوبانية

(The solubility product)

إذا علق في الماء ملح شحيح الذوبان مثل كلوريد الفضة فإن الملح الصلب المعلق في الماء يذوب إلى حد قليل وعند بلوغ حالة الاتزان الديناميكي بين الملح المعلق والملح الذائب عندما لا يوجد أى تغير آخر في تركيز المادة الذائبة بشرط أن تظل درجة الحرارة ثابتة. ويمكن تمثيل هذه الحالة كما يلي:



$$K = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} / a_{AgCl} \quad (24)$$

وبما أن فاعلية الجسم الصلب تساوى الوحدة فإن المعادلة (24) تصبح على الصورة الآتية:

$$K = a_{Ag^+} \times a_{Cl^-} \quad (25)$$

وفى المحاليل المخففة يمكن استبدال الفاعلية بالتركيزات فنحصل على:

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = K_{sp} \quad (29)$$

المحاليل المنظمة

(Buffer solutions)

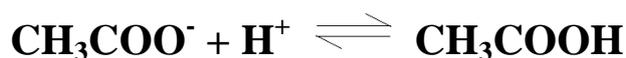
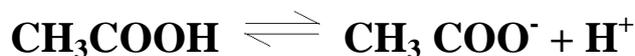
وجد عملياً أن الرقم الهيدروجيني لكل من محلول NaCl ومحلول خلات الأمونيوم يساوى 7.5 تقريباً أى أن كليهما متعادل. وإذا أضيف إلى لتر من كل منهما 1cm³ من محلول 0.1N من HCl لوجدنا أن قيمة pH لمحلول NaCl أصبح 4 بينما لا يتأثر محلول خلات الأمونيوم. وكذلك عند إضافة 1cm³ من محلول 0.1N من NaOH إلى لتر من كل منهما فإن قيمة pH لمحلول NaCl يصبح 10 بينما لا يتأثر محلول خلات الأمونيوم تأثراً يذكر. ولهذا يقال أن محلول خلات الأمونيوم يستطيع أن يقاوم التغيير فى قيمة pH عند إضافة حمض أو قاعدة إليه. وتعرف هذه الخاصية بالتأثير المنظم (Buffering action) والمحاليل المنظمة هى محاليل لا يتأثر تركيز أيون الهيدروجين فيها إلى حد يذكر عند إضافة كميات من حمض أو قلوئ إليها وهى تتكون عادة من حمض ضعيف مع أحد أملاحه من قاعدة قوية أو من قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها من حمض قوى وفيما يلى بعض الأمثلة ومدى الرقم الهيدروجيني لكل.

التركيب	مدى pH
حمض الخليك وخلات الصوديوم	3.7 – 5.6
سترات ثنائى الصوديوم وسترات ثلاثى الصوديوم	5 – 6.3

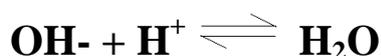
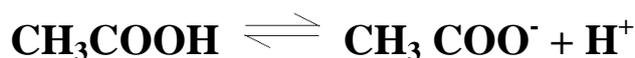
5.8 – 8	فوسفات أحادي الصوديوم وفوسفات ثنائي الصوديوم
6.8 – 9.2	حمض البوريك وبورات الصوديوم
9.2 – 11	البوراكس وهيدروكسيد الصوديوم
11 – 12	فوسفات ثنائي الصوديوم وفوسفات ثلاثي الصوديوم

ويمكن شرح عمل المحاليل المنظمة كما يلي:

أولاً: عند اضافة كمية من HCl إلى محلول منظم من حمض الخليك وخلات الصوديوم فنظراً لأنه تام التأيّن يتفاعل مع الخلات مكوناً كلوريد الصوديوم وحمض الخليك ضعيف التأيّن. أى أن أيونات الهيدروجين التي نتجت من الحمض قد تحولت من أيونات حمضية فعالة إلى جزيئات حمض الخليك غير المتأيّنة وعلى ذلك فليس هناك تغيير يذكر فى قيمة pH ويمكن توضيح ما يحدث هكذا:



ثانياً عند اضافة كمية من NaOH إلى المحلول المنظم سالف الذكر فان أيونات الهيدروكسيل المضافة قد تحولت إلى ماء متعادل بفعل أيونات الهيدروجين الناتجة من تأيّن حمض الخليك وحينئذ يتفكك جزء من حمض الخليك ليعوض ما فقد من أيونات الهيدروجين ويعيد الاتزان الى حالته الأولى:



ومن ذلك يمكن القول أن هذه المحاليل تحتوى على احتياطي من الحمض واحتياطي من القلوى لتواحه بهما تأثير اضافة حمض أو قلى من الخارج.

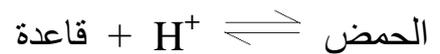
وتتضح قدرة المحلول المنظم على مقاومة التغيرات فى قيمة pH من معايرة الحمض الضعيف بالقواعد القوية كما سنرى فيما بعد وقد وجد أن قدرة التنظيم للمحلول والتي هى قدرة المحلول على مقاومة التغيرات التى تحدث نتيجة لاضافة قاعدة أو حمض اليها تتوقف على نسبة تركيز الحمض أو القاعدة إلى ملحه. فهى تبلغ أقصاها عندما تكون النسبة هى الواحد الصحيح أى حينما تكون نسبة التعادل الحمض 50% وقد وجد كذلك أن قدرة التنظيم تزداد بزيادة تركيز المحلول.

ومن الجدول السابق نرى أن لكل محلول منظم مدى محدود تبلغ فيه قدرة التنظيم أقصاها. وقد وجد أنه اذا خلط محلولان منظمان فان المخلوط الناتج يكون صالحا للاستعمال فى مدى المحولين معا فمثلاً إذا خاط حمض الستريك مع سترات ثنائى الصوديوم بنسب مختلفة أمكن الحصول على محاليل تتراوح قيم ال pH لها بين 8 – 2.2.

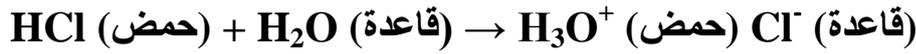
نظرية برونستد ولورى للأحماض والقواعد

(Bronsted Lowry Theory)

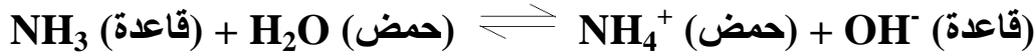
يعرف الحمض تبعاً لهذه النظرية بأنه كل مادة تميل إلى فقدان بروتون أما القاعدة فتعرف بأنها كل مادة تميل إلى اكتساب البروتون ويشترط كى تتمكن المادة من اظهار قوتها الحامضية أن توجد مادة تستطيع اكتساب البروتون ولكى تظهر قوتها القاعدية لابد من وجود مادة تستطيع اعطاء البروتون أو بمعنى آخر لابد من وجود كل من الحمض والقاعدة فى التفاعل الذى يمثل المعادلة:



فالحمض عند اذابته فى الماء نظراً لميله لاعطاء البروتون إلى جزيئ الماء الذى يقوم فى هذه الحالة بدور القاعدة



أما في حالة القاعدة فان الماء يقوم بدور الحمض:



وقد وجد أنه حينما يكون الحمض قويا فان القاعدة الناتجة عنه والتي تسمى بالقاعدة المشتقة (Conjugate base) تكون ضعيفة. أما اذا كان الحمض ضعيفا فان القاعدة المشتقة تكون قوية فالماء قاعدة ضعيفة ولكن الحمض المشتق H_3O^+ قوى.

ولا تعتبر محاليل حمض النيتريك والهيدروكلوريك والكبريتيك أحماضا ولكن الحمض الحقيقي هو الجزيئ غير المتأين والذي يعطى عند اذابته في الماء بروتونا. وبالمثل لا يعتبر القلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم قواعد فانها تكون متأينة في الحالة الصلبة الى أيون الفلز وأيون الهيدروسكيل ويكون أيون الهيدروكسيل هو القاعدة الحقيقية أما هيدروكسيد الصوديوم فملح.

الإماهة

(Hydrolysis)

لما كان الملح يتكون باتحاد كميات متكافئة من الحمض والقاعدة وجب أن يكون متعادلاً ولكن بعض الأملاح عند اذابتها في الماء لا تكون متعادلة فبعضها يكون قلوياً وبعضها يكون حمضياً ويكون البعض الآخر متعادلاً. ويرجع السبب في ذلك إلى أن الملح يتحد بالماء عند اذابته فيه مكوناً الحمض والقاعدة الذين نتج عن اتحادهما هذا الملح وعادة ما يسمى هذا بالتميو أو التفكك المائي وهو عكس التعادل ويتوقف تأثير المحلول النهائي على النسبة بين درجة تأين الحمض وتأين القاعدة. فإذا كانا متساويين قوة أو ضعفاً كان محلول الملح متعادلاً أما إذا كان تأين الحمض أقوى من تأين القاعدة كان محلول الملح حمضياً وإذا كان العكس كان محلول الملح قلوياً.

ويمكن تعريف التميؤ بأنه تبادل مزدوج بين أيونات الملح وأيونات الماء لتكوين حمض وقاعدة أحدهما أو كلاهما ضعيف وتنقسم الأملاح تبعاً لقوة كل من الحمض والقاعدة المكونين لهما إلى أربعة أقسام

أ- أملاح ناتجة عن حمض قوى وقاعدة قوية وهذه الأملاح متعادلة في المحلول

ب - أملاح ناتجة عن حمض قوى وقاعدة ضعيفة ومحاليلها حمضية

ج- أملاح ناتجة عن حمض ضعيف وقاعدة قوية ومحاليلها قلووية

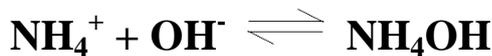
د- أملاح ناتجة عن حمض قوى وقاعدة ضعيفة ومحاليلها يتوقف تأثيرها على النسبة

بين ثابت تأين الحمض والقاعدة فهي إما متعادلة أو حمضية ضعيفة أو قلووية ضعيفة.

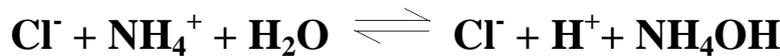
1- في حالة ملح مشتق من حمض قوى وقاعدة قوية مثل كلوريد الصوديوم لا يكون للشق القاعدي أى قابلية للاتحاد بأيون OH^- إذ أن القاعدة تامة التأين وكذلك ليس للشق الحامضي أى رغبة فى الاتحاد بأيون H^+ إذ أن الحمض يتأين تأيناً تاماً ويظل تبعاً لذلك تركيز أيون الهيدروجين ومجموعة الهيدروكسيل مساويًا لتركيزهما فى الماء النقي ويكون المحلول متعادلاً.

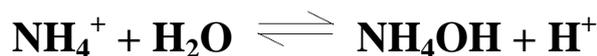


2- أما إذا كان الملح مشتقاً من حمض قوى وقاعدة ضعيفة مثل كلوريد الأمونيوم فإن محلول الملح يكون حمضياً لأن القاعدة الناتجة من التميؤ ضعيفة التأين أما الحمض فتأينه كاملاً ويحدث التميؤ بتفاعل أيونات الملح مع أيونات الماء ولما كانت القاعدة الناتجة ضعيفة التأين فإن تركيز أيون (NH_4^+) الناتج من الملح وأيون (OH^-) الناتج من الماء يزيد عما يلزم لحدث الاتزان:

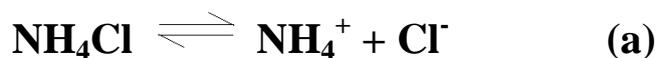


فتتحد الأيونات مع بعضها لتكوين جزيئات غير متأينة من هيدروكسيد الأمونيوم وعندما تستنفذ أيونات الهيدروكسيل من المحلول تتكون بدلاً منها أيونات أخرى من تفكك جزيئات الماء وتكون النتيجة أن يزداد تركيز أيون الهيدروجين ويصبح المحلول حامضياً.





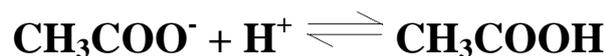
ويمكن تفسير ما يحدث بطريقة أخرى هكذا:



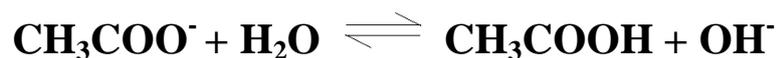
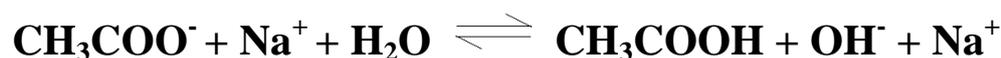
وبجمع المعادتين



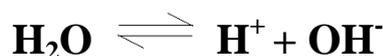
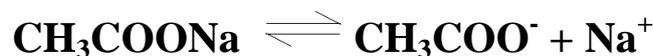
3- وإذا كان الملح مشتقاً من قاعدة قوية وحمض ضعيف مثل خلات الصوديوم فإن محلول الملح يكون قلويّاً لأن القاعدة الناتجة قوية فتكون تامة التأيّن. أما الحمض فضعيف التأيّن وفي هذه الحالة تتفاعل أيونات الخلات مع أيون الهيدروجين لتكوين حمض الخليك غير المتأيّن لأن تركيز هذه الأيونات يزيد عما يلزم لحدث الاتزان التالي:



باستمرار استهلاك الهيدروجين تتفكك جزيئات الماء لكي تعيد حالة الاتزان بين الجزيئات غير المتفككة وأيونات H^+ و OH^- وبذلك يزداد تركيز OH^- في المحلول ويصبح قلويّاً ويمكن كغلبة هذا التفاعل الحادث هكذا:

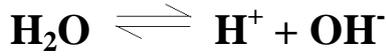


أو بطريقة أخرى:

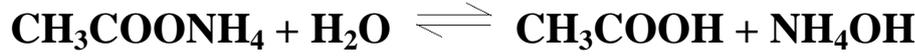


4- في حالة الملح المشتق من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة مثل خلات الأمونيوم يكون كل من الحمض والقاعدة ضعيفاً وعند اذابة الملح في الماء تتحد أيونات OH^- و H^+ معطية

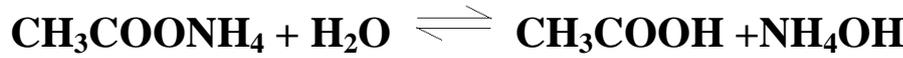
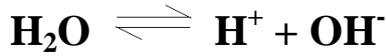
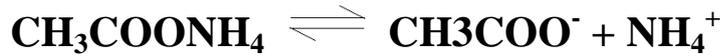
الحمض والقاعدة الضعيفين. وباستمرار استهلاك هذه الأيونات تتفكك جزيئات الماء لإعادة الاتزان التالي:



فيكون التفاعل الحادث هكذا:



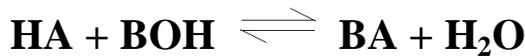
أو بطريقة أخرى:



ويتوقف تأثير المحلول الناتج على قوة كل من الحمض والقاعدة فهو في الغالب متعادل ولكنه قد يكون حمضياً ضعيفاً أو قلوياً ضعيفاً تبعاً لقوة الحمض والقاعدة.

تعادل الأحماض والقواعد

عرفنا من اماهة الاملاح كيف أن الملح وهو يحتوى على كميات متكافئة من كل من الحمض والقاعدة المكونين له لا يكون دائماً متعادلاً فى المحلول أى أن pH له لا تساوى 7 دائماً أو فى كل الأحوال. وإذا نظرنا إلى هذه المسألة من ناحية أخرى وهى تكوين الملح من تفاعل كميات متكافئة من حمض وقاعدة فإننا نستطيع أن نقسم تكوين الاملاح حسب المعادلة:



إلى أربعة أقسام:

1- تفاعل حمض قوى مع قاعدة قوية: وهناك نجد أن التفاعل يسير حسب المعادلة السابقة من اليمين إلى اليسار حتى التمام فليس هناك تفاعل عكسى (اماهة) وعلى ذلك يكون المحلول الناتج متعادلاً (pH = 7).

2- تفاعل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة وهنا يكون التفاعل عكسياً نتيجة لاماهة الملح الناتج ولما كان الحمض قوياً والقاعدة ضعيفة فعند اضافة كميات متكافئة من الحمض والقاعدة

يكون المحلول الناتج حمضياً قلوياً فمثلاً وجد أن الرقم الهيدروجيني لمحلول قوته 0.1N من كلوريد الأمونيوم يساوى 5.

3- تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية. كما فى الحالة السابقة نجد أن هناك تعادلاً غير تام (وذلك نتيجة الاماهة) ولما كانت لقاعدة قوية فإن المحلول الناتج من اضافة كميات متكافئة من الحمض والقاعدة يكون قلوياً فمثلاً وجد أن الرقم الهيدروجيني لمحلول قوته 0.1N من خلات الصوديوم يساوى 8.9.

4- تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة. وفى هذه الحالة نجد أن التفاعل عكسى يسير إلى درجة أكبر مما فى التفاعلات السابقة. فالمح الناتج يتمياً إلى درجة كبيرة ورغم هذا يكون المحلول الناتج يكون حمضياً ضعيفاً أو قلوياً ضعيفاً أو متعادلاً تبعاً لقوة كل من الحمض والقاعدة.

مما سبق نرى أنه لا يوجد تعادل تام بمعنى الكلمة إلا فى حالة الحمض القوى والقاعدة القوية أما فى الحالات الثلاث الأخيرة فالتعادل ناقص ورغم اضافة كميات متكافئة من الحمض والقاعدة ويكون الملح الناتج حمضياً أو قلوياً تبعاً لما كانت القاعدة أو الحامض أو كلاهما ضعيف.

وتظهر أهمية هذه التفاعلات فى عمليات المعايرة (Titrations) وهى عمليات المقصود منها معرفة كمية الحمض أو القاعدة التى تكافئ كمية القاعدة أو الحمض التى يحتويها محلول ما. وإذا كانت قوة المحلول الأول معروفاً أمكن حساب تركيز المحلول الثانى المجهول. وأصبح المهم بعد ذلك هو تحديد النقطة التى تصبح عندها كمية الحمض المضافة مثلاً مكافئة لكمية القاعدة الموجودة فى المحلول أو العكس. وتعتمد هذه النقطة التى تعرف بنقطة التكافؤ على تأثير محلول الملح الناتج (أى على قوة كل من الحمض والقاعدة) ولتحديد هذه النقطة يستعان بما يسمى بالأدلة.

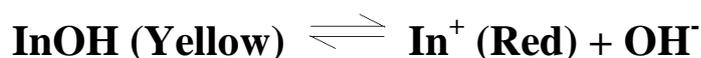
الأدلة

الأدلة المستعملة في معايرة الحمضية أو القلوية هي أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها تبعاً لتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول الموجودة فيه ومن الأدلة المعروفة منذ قديم الزمن صبغة عباد الشمس فلونها في المحلول الحمضي أحمر وفي المحلول القلوي أزرق وفي المحلول المتعدل بنفسجي ومنها أيضاً الميثيل البرتقالي والميثيل الأحمر والفينولفثالين وغيرها.

وقد فسر أستوالد هذا التغير في الألوان بأنه راجع إلى تأين الدليل فالدليل المتأين يختلف في لونه عن الدليل غير المتأين فالفينولفثالين مثلاً تبعاً لهذه النظرية حمض ضعيف ولنرمز له بالرمز HA وهو يتأين كما يلي:



ويكون الدليل غير المتأين عديم اللون بينما غير المتأين ذا لون أحمر إلا إذا أضيفت قاعدة مثل NaOH متأينة إلى الدليل فإن أيونات الهيدروكسيل تتحد مع أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين الدليل وبذلك تختل حالة الاتزان وهكذا يزيد تركيز الأيون الملون ويتخذ المحلول لوناً بنفسجياً وبالعكس إذا أضيف حمض مثل HCl إلى الدليل فإن وجود الأيون المشترك يقلل من تأين الدليل وبذلك تزداد نسبة الدليل غير المتأين ويظل المحلول عديم اللون. أما الميثيل البرتقالي فقاعدة ضعيفة ولنرمز لها بالرمز InOH و هي تتأين كما بالمعادلة التالية:



ويعمل وجود الحمض على زيادة التأين وذلك باتحاد هيدروجين الحمض مع أيونات الهيدروكسيل الناتجة من الدليل وهكذا يظهر اللون الأحمر أما وجود قاعدة فيعمل على انقاص درجة التأين بتأثير الأيون المشترك وفي هذه الحالة يتخذ المحلول لوناً أصفر هو لون الدليل غير المتأين.

أما هنتش (Hantzsch) فيعزو تغير اللون إلى تغير في تركيب جزيئ الدليل نفسه. فتركيب جزيئ الدليل يوجد على صورتين (أو أكثر) لكل منهما لون خاص وتوجد صورتان في

المحلول فى حالة اتزان يتوقف على الرقم الهيدروجينى كما أن لون الدليل الملون لا يختلف عن لون الأيون الناتج عن التآين.

مدى صلاحية الدليل

لما كان الدليل تبعاً لنظرية أستوالد يتآين تبعاً للمعادلة :



فإنه بتطبيق قانون فعل الكتلة على الاتزان معرفة ثابت الدليل K_{In} كما يلى:

$$K_{\text{In}} = \frac{\text{In}^- \times \text{H}^+}{\text{HIn}}$$

ومن هذه المعادلة نجد أن:

$$\text{H}^+ = \text{HIn} \times K_{\text{In}} / \text{In}^-$$

ويمكن القول بأن (شدة اللون 1/شدة اللون 2) K_{In}

وذلك لأن شدة اللون تتوقف على تركيز كل من الدليل المتآين وغير المتآين. قد وجد أنه لكى يظهر اللونين بوضوح (لا يتأثر باللون الآخر) لابد أن يكون تركيزه عشر أضعاف اللون الآخر. فلكى يظهر اللون (1) لابد أن يكون:

$$\text{H}^+ = 10 K_{\text{In}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} - 1$$

ولكى يظهر اللون (2) يجب أن يكون:

$$\text{H}^+ = 0.1 K_{\text{In}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} + 1$$

ومن هذا نرى أنه لكى يغير الدليل لونه يجب أن يتغير تركيز ايون الهيدروجين فى مدى يتراوح بين $10 K_{\text{In}}$ و $0.1 K_{\text{In}}$ أى أن مدى صلاحية الدليل محصورة بين مدى هيدروجينى

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$$

وفى الجدول التالي بعض الأدلة وألوانها ومدى صلاحيتها:

المدى	ثابت التأين	اللون القلوى	اللون الحمضى	الدليل
3.1-4.4	2×10^{-4}	أصفر	أحمر	الميثيل لبرتقالى
4.2-6.3	8×10^{-6}	أصفر	أحمر	الميثيل الأحمر
8-6	1×10^{-7}	أزرق	أحمر	عباد الشمس
6.8-8.4	1×10^{-8}	أحمر	أصفر	الفينول الأحمر
8.3-10	4×10^{-10}	أحمر	عديم اللون	الفينولفيثالين

وقد أمكن باستخدام مخلوط من عدة أدلة يعرف باسم الدليل العام Universal indicator معرفة الرقم الهيدروجينى للمحلول تقريباً.

المراجع:

1. محيي الدين البكوش، نوري بسيبو، ياسر حورية و نبيل شيخ قروش: (مبادئ الكيمياء العامة) الطبعة الثانية، شركة الجا للنشر العلمي، طرابلس ليبيا 2003.
2. مصطفى محمد بامطرف: الكيمياء العامة، ايتراك للنشر والتوزيع، ترقيم دولي: 9789773831790، السعودية 2009.
3. حسن احمد شحاته: الكيمياء العامة، الدار المصرية اللبنانية، ترقيم دولي: 9774275287 ، مصر 2010
4. صلاح مصطفى سلطان: الكيمياء العامة، مكتبة العبيكان، ترقيم دولي: 9786035030380، السعودية 2010.