



قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة جنوب الوادي



محاضرات في

الكيمياء الذرية

لطلاب كلية التربية - الفرقة الأولى شعبة

طبيعة وكيمياء

أستاذ المقرر: د إبراهيم محمد أبوزيد

2022

المحتوى

الفصل الأول: بنية الذرة

- 4 1-1 تطور نموذج الذرة و بعض الحقائق التجريبية التي أدت الى هذا التطور
- 4 1-1-1 النظريات القديمة عن الذرة
- 5 2-1-1 نموذج دالتون
- 6 3-1-1 تجارب التحليل الكهربى لفاراداي
- 6 4-1-1 تجارب التفريغ الكهربى خلال الغازات واكتشاف أشعة المهبط
- 8 5-1-1 نمذج طومسون
- 9 6-1-1 تجربة طومسون لحساب النسبة بين شحنة الإلكترون وكتلته
- 13 7-1-1 تجربة ميليكان لحساب شحنة الإلكترون
- 16 8-1-1 تجربة رذرفورد ونموذجه الذرى
- 20 9-1-1 نظرية الكم والطيف الذرى
- 23 10-1-1 نموذج بور
- 32 2-1 الجهود التي أدت الى تطور نظرية بور الذرية والوصول للنظرية الحديثة
- 32 1-2-1 الطبيعة الموجية للإلكترون
- 32 2-2-1 مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج
- 33 3-2-1 المعادلة الموجية للإلكترون
- 35 3-1 النظرية الذرية الحديثة
- 35 1-3-1 شكل الذرة طبقا للنظرية الحديثة
- 36 2-3-1 أعداد الكم و الشكل الفراغى للدويرات
- 40 3-3-1 التوزيع الإحتمالى للإلكترونات فى الذرة

الفصل الثاني: الجدول الدوري و دورية خواص العناصر

- 44 1-2 التعريف بالجدول الدوري الحديث (الجدول الدوري الطويل)
- 47 2-2 دورية بعض الخواص الطبيعية والكيميائية لعناصر الجدول الدوري
- 55 3-2 الروابط الكيميائية وموقع العنصر فى الجدول الدوري
- 58 4-2 الاتحاد مع الأكسجين وموقع العنصر فى الجدول الدوري
- 63 5-2 الخواص الكيميائية للعناصر المختلفة
- 63 1-5-2 عناصر المدار S
- 67 2-5-2 عناصر المدار P
- 70 3-5-2 عناصر المدار d
- 72 4-5-2 عناصر المدار f

الفصل الثالث: الروابط الكيميائية

- 73 1-3 الرابطة الأيونية
- 76 2-3 الرابطة التساهمية
- 76 1-2-3 النظرية الإلكترونية للتكافؤ
- 80 2-2-3 نظرية رابطة التكافؤ
- 81 3-2-3 نظرية المسارات الجزيئية
- 85 3-3 الرابطة التناسقية
- 87 4-3 الرابطة الهيدروجينية
- 89 5-3 الرابطة الفلزية

الفصل الرابع: الكيمياء النووية

90	1-4 النواة
92	2-4 طاقة الربط
97	3-4 التحلل النووي
102	4-4 قانون التحلل النووي
104	5-4 حزام الثبات النووي
106	6-3 التفاعلات النووية وعائق كولوم
107	7-3 الإنشطار النووي
108	8-3 الاندماج النووي

الفصل الأول

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 إلى هذا التطور كما أننا سوف نتناول النظرية الذرية الحديثة ببعض من التفصيل.

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

1-1-1 النظريات القديمة عن الذرة

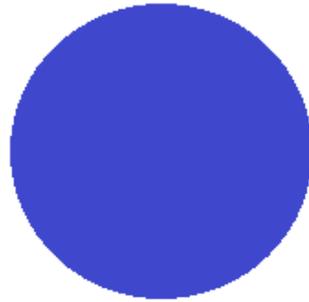
منذ القدم حاول الإنسان التعرف على ماهية المادة ، وكان الفلاسفة هم أصحاب السبق في البحث والتفكير عن ماهيتها، وكانت كل محاولاتهم بالطبع مجرد تفكير عقلي بعيداً عن أي تجارب عملية. خلال هذه الفترة من العصور الإنسانية المبكرة ظهرت العديد من الأفكار والتصورات الغريبة التي كانت منبثقة من نظريتين مشهورتين في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

أرسطو مفهوما مختلفا للذرة وزعم أن كل المواد مهما اختلفت طبيعتها تتألف من أربع مكونات هي الماء والهواء والتراب والنار وتختلف نسب هذه المكونات من مادة الى 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

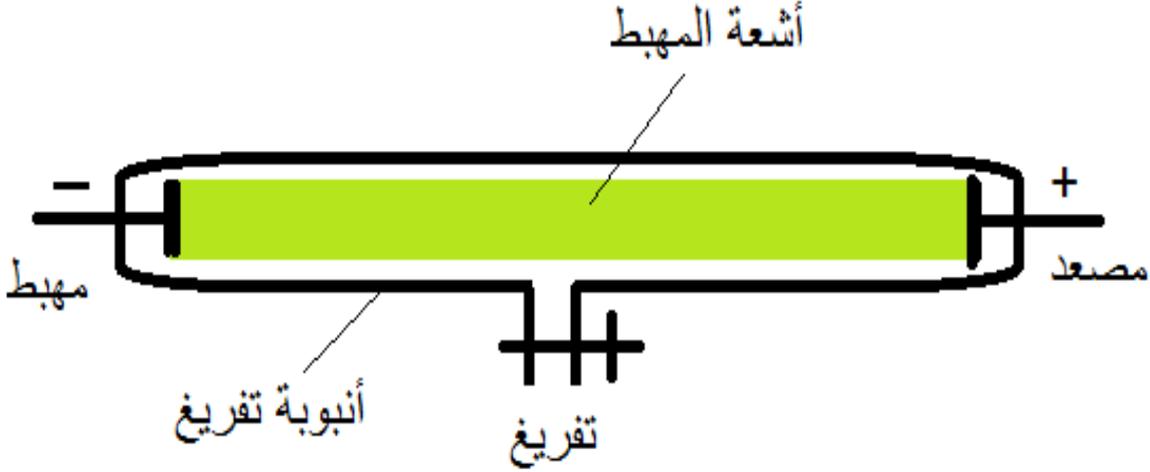
أثبتت نظرية دالتون نجاحها من خلال تفسيرها لبعض الحقائق القائمة في ذلك الزمان مثل قانون بقاء الكتلة (الذرات لا تفنى ولا تأتي من العدم) كما أنها استطاعت أيضا التنبؤ ببعض القوانين الغير مكتشفة حينها.

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

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

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

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 وميضا لجدار أنبوبة التفريغ الزجاجية. هذا الوهج هو ما سمي بأشعة المهبط.



شكل (1-1) أنبوبة التفريغ

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

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

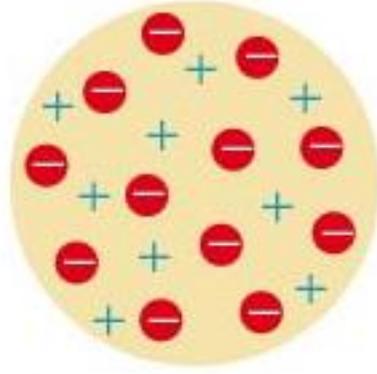
اكتشاف الجسيمات الموجبة والمتعادلة (البروتون, البوزيترون والنيوترون)

أدى اكتشاف الإلكترون الى محاولات عديدة لإكتشاف الوحدة المناظرة ذات الشحنة الموجبة حيث وجد أنه في حالة أنابيب التفريغ التي تم اكتشاف أشعة الكاثود بها يوجد أيضا أشعة موجبة الشحنة تتحرك في إتجاه مخالف لإتجاه الإلكترونات. أوضحت الدراسات أن هذه الاشعة الموجبة تتكون من دقائق أثقل بكثير من الإلكترونات ولها كتلة تساوي تقريبا كتلة ذرة الهيدروجين وقد أطلق عليها رذرفورد اسم البروتونات. في عام 1932 اكتشف العالم اندرسن أن الذرة تحتوي أيضا على الكتروونات 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 كهربية ولكنها ذات كتلة تساوي تقريبا كتلة البروتون وسميت هذه الجسيمات بالنيوترونات. في عام 1932 استطاع العالم شادويك اكتشاف الوجود الفعلي للنيوترون في الذرة وذلك بواسطة تسليط اشعة ألفا على صفائح رقيقة من عنصر البريليوم او البورون حيث تنطلق النيوترونات. وقد أوضحت التجارب أن النيوترون يكون غير مشحون كهربائيا وكتلته تكون أثقل قليلا من كتلة البروتون.

1-1-5 نموذج طومسون (1897)

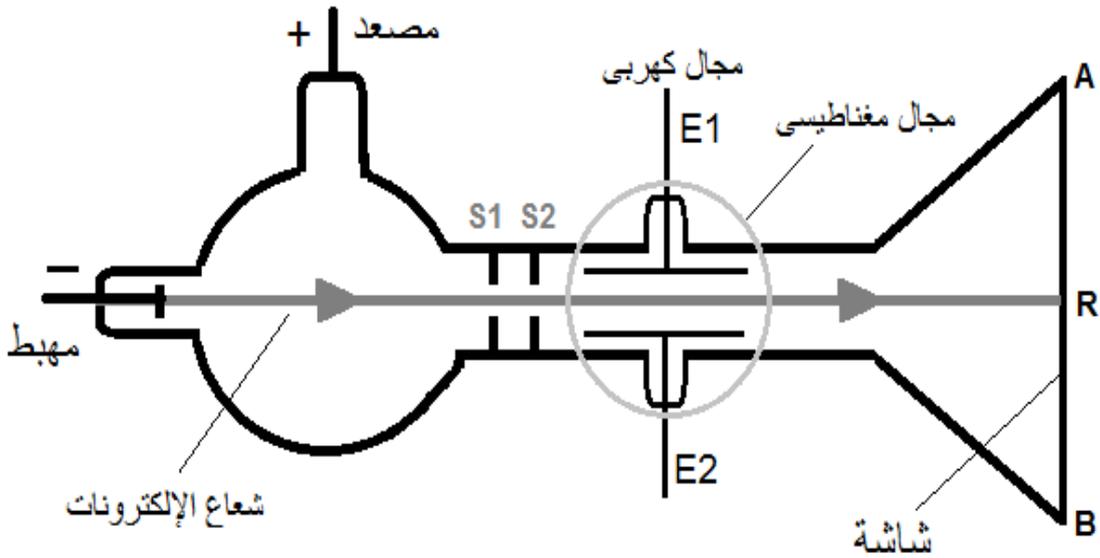
طبقاً لنموذج طومسون فإن الذرة عبارة عن جسم كروي من الكهرباء الموجبة التي تتخللها الإلكترونات السالبة كما تتخلل البذور ثمرة البرتقال بشكل يعطى نظام الكتروستاتيكي تتعادل فيه الشحنات الموجبة والسالبة مما يجعل الذرة متعادلة كهربيا.



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

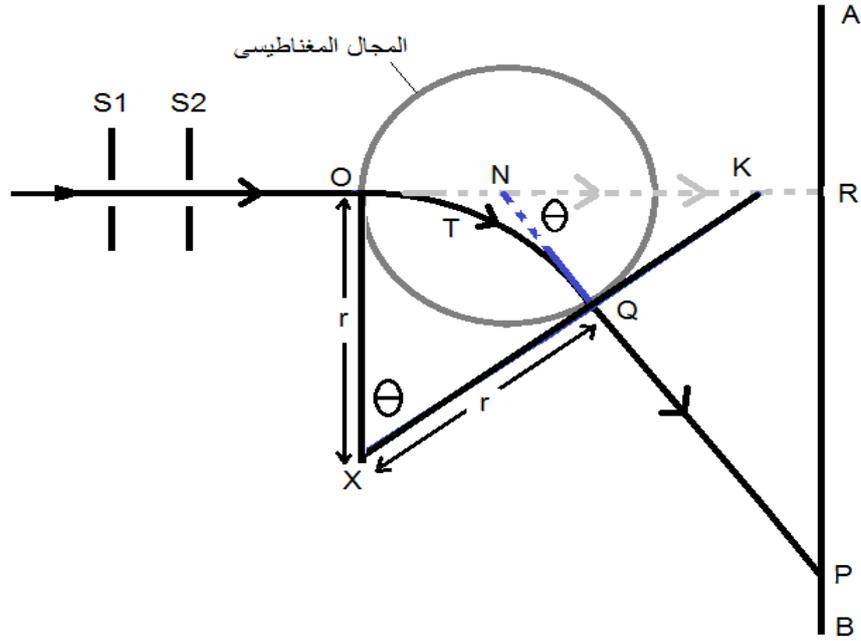
يتكون الجهاز المستخدم من انبوبة تفريغ زجاجية تحتوي على كاثود وآنود, حيث تخرج الإلكترونات المنطلقة من الكاثود عن طريق فتحة في الأنود ثم يتم تركيزها في صورة شعاع مفرد عن طريق الحاجزين (S1) و(S2). يسير الشعاع في خط مستقيم حتى يصطدم بالشاشة (AB) محدثا وميضاً عند النقطة (R) حيث أن هذه الشاشة مصنوعة من مادة فلوريسينية (مثل كبريتيد الزنك أو بلاتينوسيانيد الباريوم) تحدث وميضاً عند اصطدام الإلكترونات بها. في مسار الشعاع الإلكتروني يوجد في الجهاز المستخدم إمكانية تطبيق مجال كهربى ومجال مغناطيسى متعامدان على بعضهما وموازيان لإتجاه الشعاع الإلكتروني. لتوضيح كيف تمكن طومسون من حساب (e/m) للإلكترون سوف نفترض ثلاث حالات مختلفة لعمل الجهاز:

الحالة الأولى: عدم تطبيق أي من المجالين الكهربى أو المغناطيسى

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

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

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



شكل 3-1

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

قوة الطرد المركزي = قوة المجال المغناطيسي

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

[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 ان الزاوية (OKX) مشتركة وكل من الزاويتين (KOX) و (KQN) عبارة عن زاوية قائمة, لذا فإن قياس الزاوية (KNQ) يساوى قياس الزاوية (KXO) ولذلك نرسم للزاويتين بالرمز θ .

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

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

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

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

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

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

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

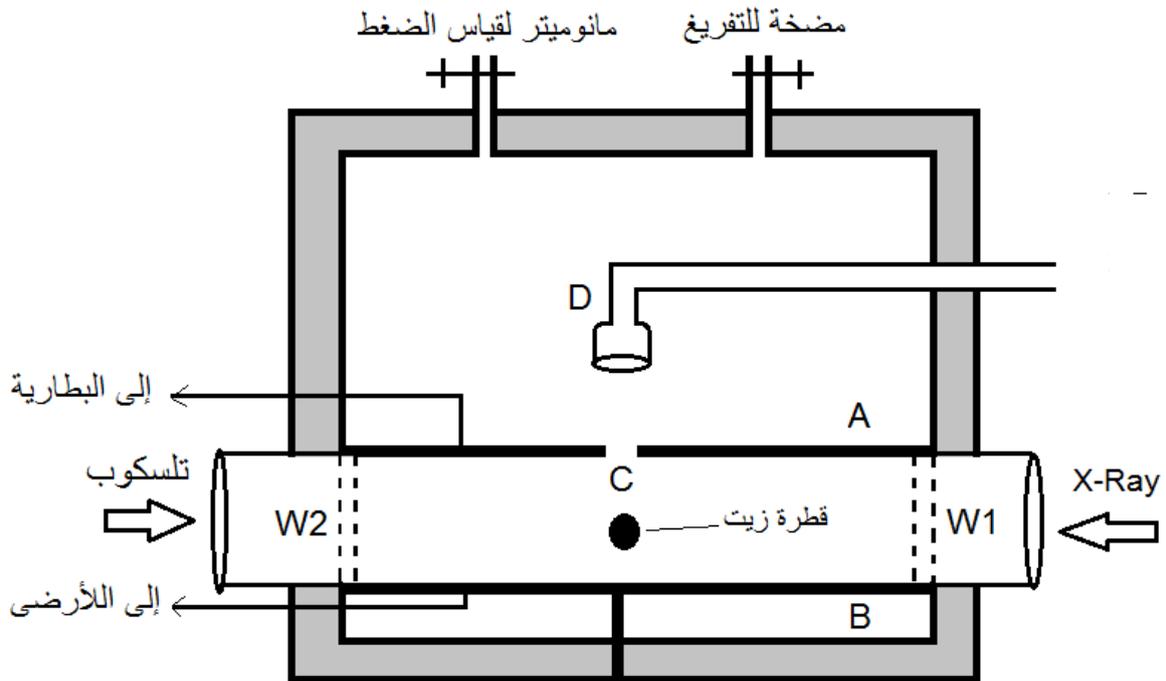
$$\text{Or} \quad u = V/dH \quad (3)$$

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

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

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

في عام 1909 قام العالم ميلليكان (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 أرضي كما يحتوي 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 ($neE > mg$) 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 فان سرعة سقوط قطرة كروية (U_d) ذات نصف قطر (r) وكثافة (d) تحت تأثير الجاذبية الأرضية (g) خلال غاز كثافته (S) تعطى بالمعادلة:

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

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

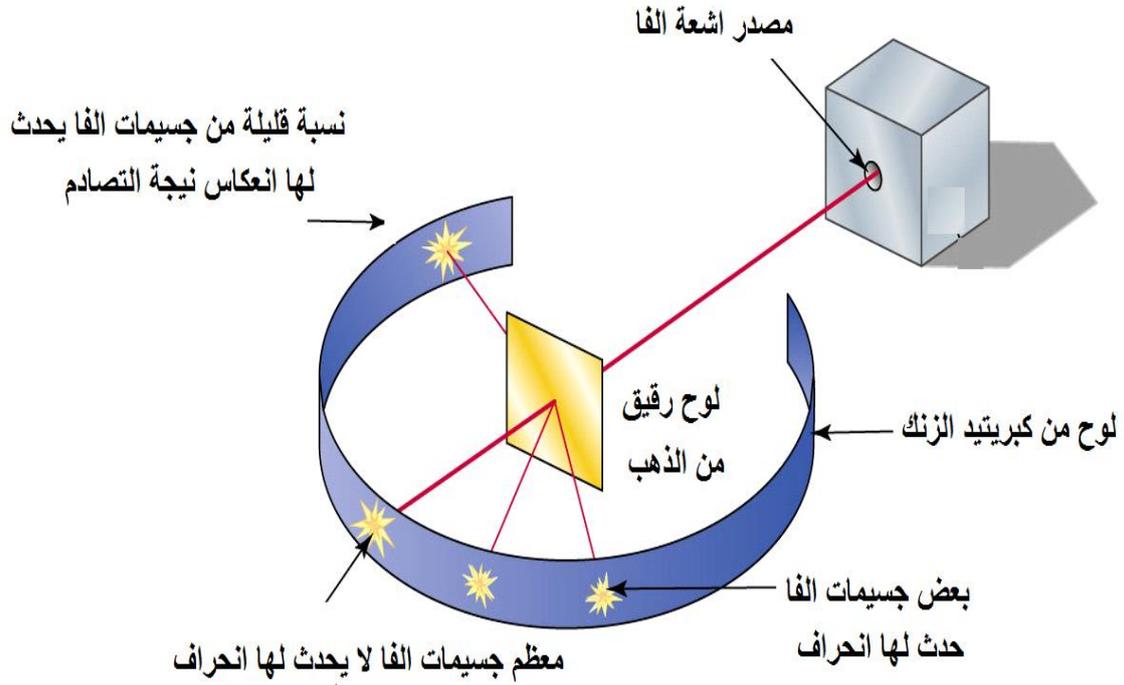
ويكون حساب وزن قطرة الزيت طبقا للمعادلة التالية:

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

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

بعد معرفة كل من (e/m) و (e) للإلكترون فإنه أصبح من السهل حساب كتلة الإلكترون حيث أنها تساوي 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 فإن جسيمات ألفا تحمل شحنتين موجبتين

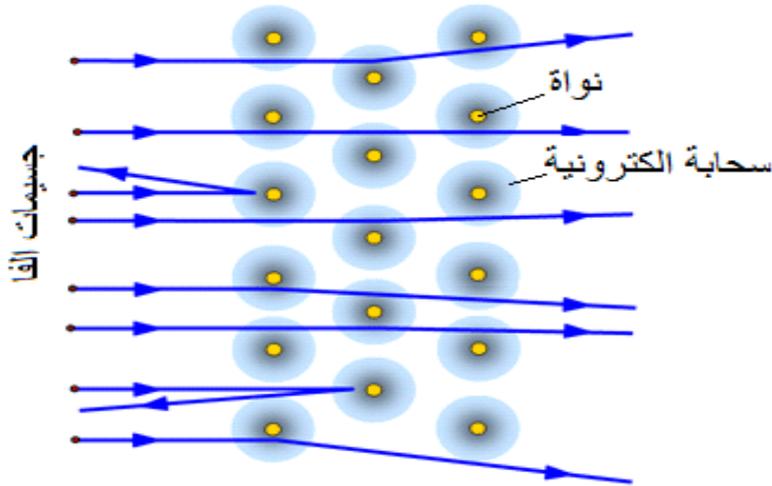
خطوات التجربة (انظر الشكل 5-1)

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

المشاهدة

- ظهر أثر معظم جسيمات ألفا في نفس المكان الأول الذي ظهرت فيه قبل وضع صفيحة الذهب مما يدل على أن معظم جسيمات ألفا مرت من شريحة الذهب دون أن تتأثر طاقتها الحركية
- نسبة قليلة من جسيمات ألفا لم تنفذ وارتدت في عكس مسارها وظهرت ومضات على الجانب الآخر من اللوح
- ظهرت بعض الومضات على جانبي الموقع الأول.

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



شكل 6-1

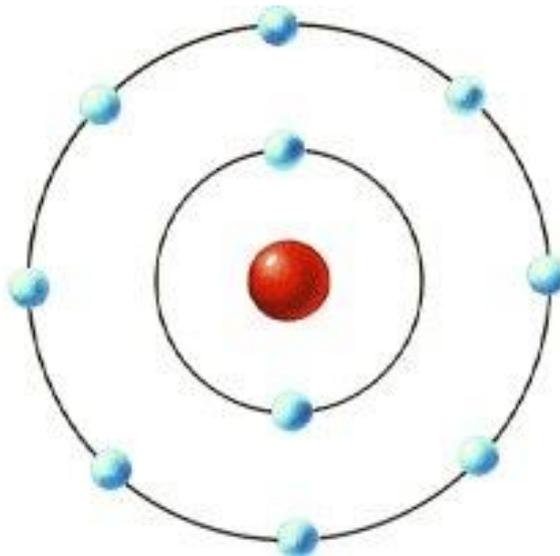
- أولاً : عدم انحراف أغلب الجسيمات دليل على وجود فراغ كبير في الذرة .
- ثانياً : انحراف بعض جسيمات ألفا إنحرافاً بسيطاً يدل على احتواء الذرة على بعض الجسيمات الثقيلة والمشحونة بشحنات موجبة وأن جسيمات ألفا تكون قد اقتربت منها مما تسبب في تنافر بسيط معها وبالتالي كان سبباً في ذلك الانحراف
- ثالثاً: الإنحراف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

الجسيمات الموجبة الشحنة بالذرة في وسطها مما سبب الإنحراف الكلي لجسيمات ألفا
المصطدمة بمركز النواة

نموذج رذرفورد

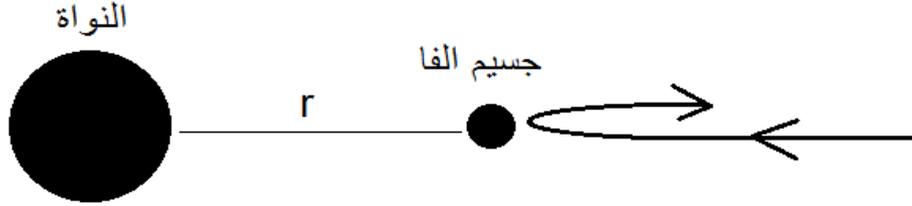
في ضوء نتائج دراسته لتشتت أشعة ألفا تمكن رذرفورد من وضع نموذج ذري أكثر
تطورا وعمقا من سابقه, حيث اقترح التالي:

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



ذرة رذرفورد

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



شكل 7-1

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

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

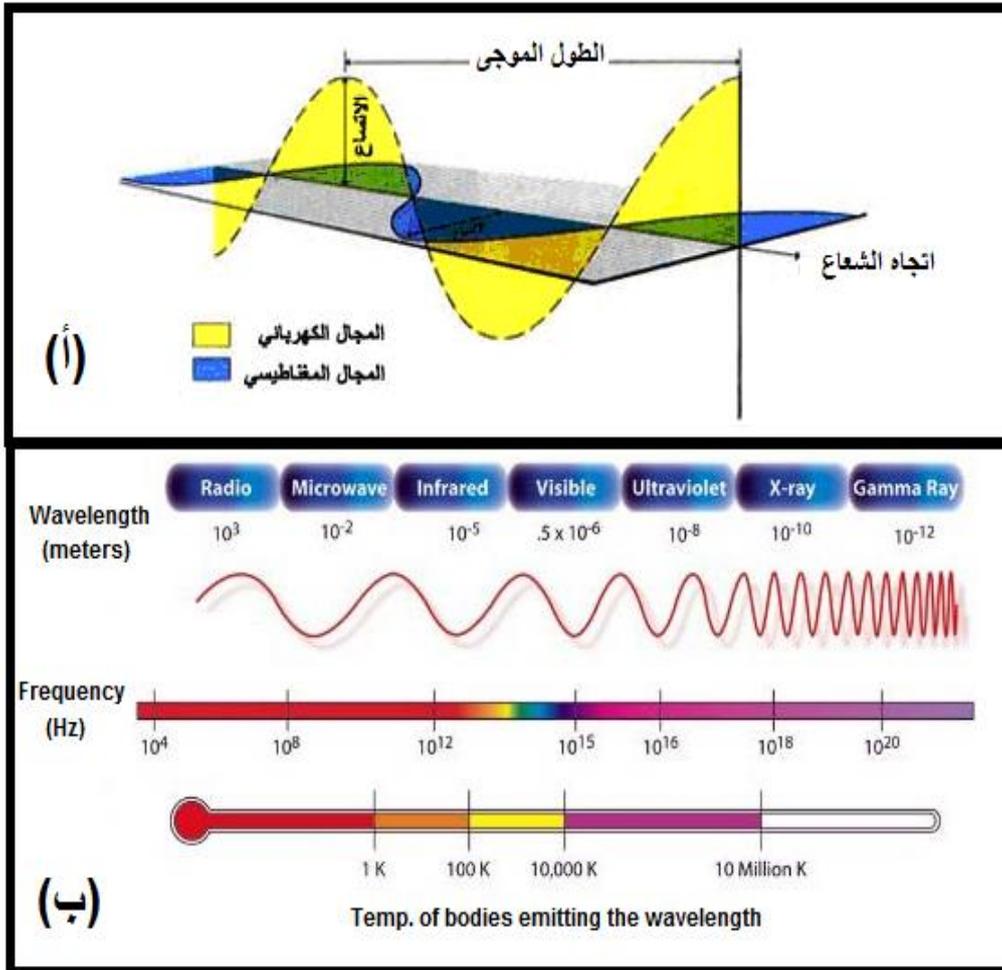
وقد وجد ان (r) تساوي (10^{-11}) سم، وبالتالي فان نصف قطر النواة يجب ان يكون أقل من ذلك ويتراوح بين 10^{-12} و 10^{-13} سم

الاعتراض على نموذج رذرفورد

حسب نموذج رذرفورد فإن الذرة ليست متزنة ميكانيكيا حيث أنه نتيجة لدوران الإلكترون حول النواة فإنه حسب نظرية ماكسويل يشع أمواجاً 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 الإشعاع الكهرومغناطيسي من مجال كهربائي وآخر مغناطيسي يتذبذبان عموديا على اتجاه انتشار الإشعاع (انظر شكل 8-1 أ) والذي يوضح طبيعة الإشعاع الكهرومغناطيسي. تتميز الأشعة الكهرومغناطيسية بطول موجي λ المسافة بين قمتين أو 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 كل طول موجي زاوية انحراف معينة.

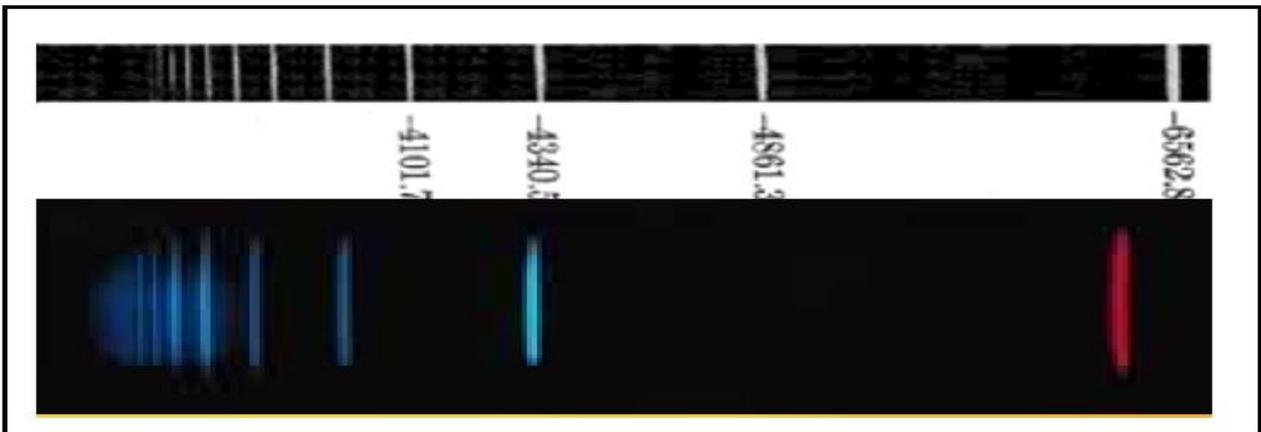


شكل 8-1

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) تساوى $h\nu$ حيث h هي ثابت بلانك و ν هي التردد (E i.e $h\nu =$). ثم قام أينشتين 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) تساوى (mc^2) حيث (m) هي كتلة الفوتون و (c) هي سرعة الإشعاع, وبذلك يكون للإشعاع الكهرومغناطيسي طبيعة مزدوجة موجية وجسيمية.

الطيف الذرى

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



الطيف الخطى 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 . اجريت محاولات عديدة لشرح خطوط طيف ذرة الهيدروجين وإيجاد العلاقة بين تردد هذه الخطوط ومن أهم هذه المحاولات محاولة العالم ريديج حيث استطاع عمل معادلة عامة يمكن تطبيقها على ترددات خطوط الطيف المشاهد لذرة الهيدروجين.

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

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

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

The hydrogen series

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

10-1-1 نموذج بور

وجد بور أن هناك تعارض بين رؤية رذرفورد للذرة وبين النظرية الكهرومغناطيسية لماكسويل والتي تقول بأن الجسم المشحون يفقد جزء من طاقته تدريجياً أثناء حركته, وهذا يعنى أن الإلكترونات سوف تقترب من النواة حتى تسقط فيها وتختفى 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

مميزا . 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

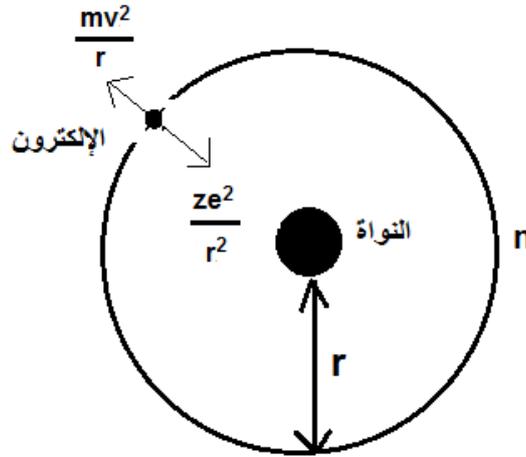
• أثناء دوران الإلكترون حول النواة يكون العزم الزاوي له (mVr) مضاعفات القيمة $(h/2\pi)$

$$mVr = nh/2\pi$$

(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 الالكترونية وكذلك الطاقة الكلية للإلكترون بالإضافة لفرق الطاقة بين المدارات.

حساب أنصاف أقطار المدارات الإلكترونية

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

اثناء دوران الالكترون حول النواة تتعادل قوتان هما قوة الطرد المركزي (mv^2/r) وقوة التجاذب (ze^2/r^2)

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

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

طبقا لفروض بوهر السابقة في معادلة (11) فإن:

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

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

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

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

بالتعويض عن (V^2) بقيمتها من المعادلة (15) فى المعادلة (13) نجد أن:

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

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

حساب الطاقة الكلية للإلكترون

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

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

من المعادلة (12)

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

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

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

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

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

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

حساب الفروق في الطاقة بين المدارات

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

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

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

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

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

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

هذه المعادلة تشبه معادلة رايدبرج

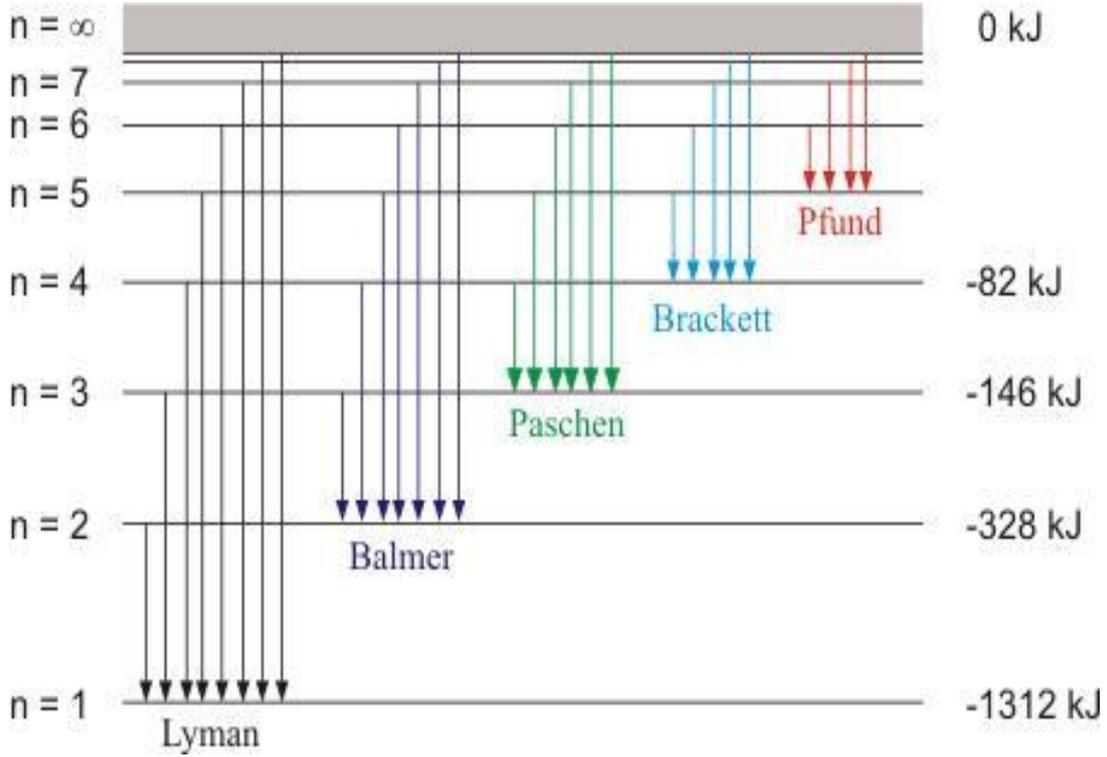
$$1/\lambda = R \times [(1/ n_1^2) - (1/ n_2^2)]$$

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

وبذلك يكون بور قد استطاع تفسير طيف ذرة الهيدروجين باستخدام هذه المعادلة,

فمثلا تنشأ سلسلة ليمان عندما يقفز الإلكترون من مستويات الطاقة 2 أو 3 أو 4 أو 5

أو 6 أو 7 الى المستوى رقم 1 انظر الشكل 1-9



شكل 9-1

عيوب نموذج بور

- 1- تشير النظرية الى معرفة موضع الغلاف الالكتروني وسرعه الالكترون فيه بدقه 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 ثلثه 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 سمر فيلد)

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

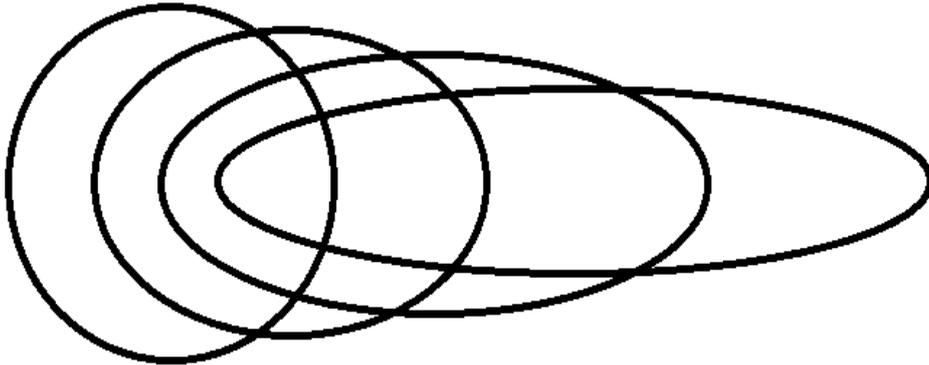
تقدم سمر فيلد بإجراء تعديل في نظرية بور مبنياً على أن كل مستوى من مستويات الطاقة التي أنتجها نموذج بور تشتمل على عدد من تحت المستويات، حيث أن الإلكترون يمكنه أن يدور في مدار دائري كما يميل إلى التحرك في مدار بيضاوي أكثر من تحركه في المدار الدائري طالما أن الدقيقة المشحونة (الإلكترون) تدور حول دقيقة مخالفة لها في الشحنة (النواة) وأوضح سمر فيلد 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 عددا كيميا جديدا يعرف بعدد الكم الأسموزي (K) وهو عبارة عن عدد صحيح يعبر عن طاقة الإلكترون في المدار البيضاوي ولقد وجد أن النسبه بين n و K هي النسبه بين طول المحور الأكبر وطول المحور الأصغر للمدار البيضاوي الذي يتحرك فيه الالكترون.

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

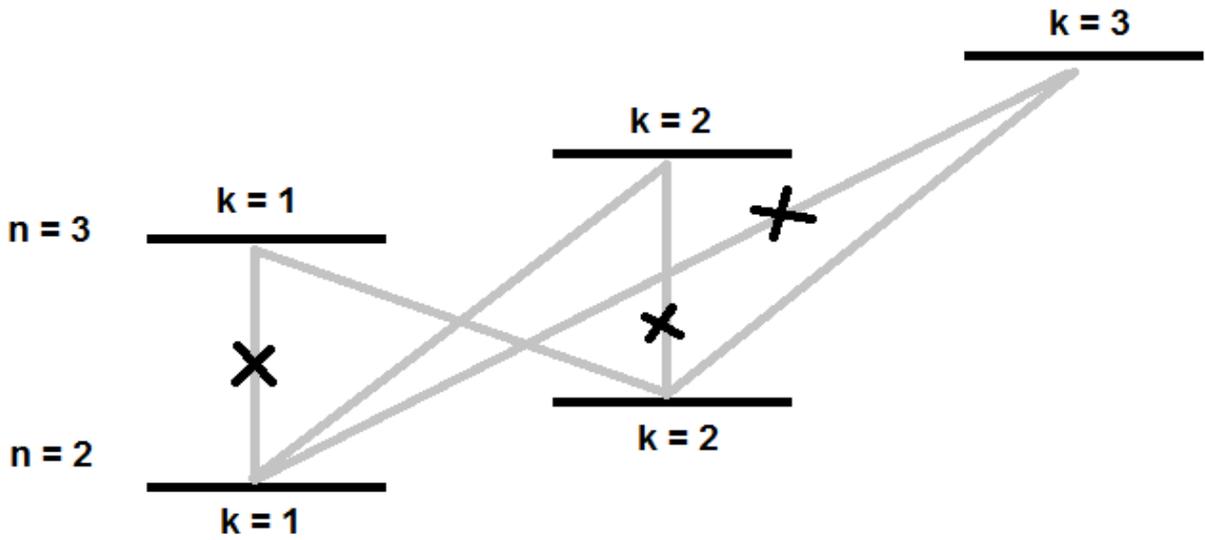
وقد أشار سمرفيد الى أنه لأي قيمة محددة لرقم الكم الأساسي n فان عدد المدارات التي يتحرك فيها الإلكترون يكون واحد فقط منها دائري والباقي يكون بيضاوي كما في الشكل الموضح بحيث يكون عدد المدارات الفرعية ذات الرقم الاساسي n مساويا لـ n. وقد استخدم سمرفيد عدد الكم K في التمييز بين شكل المدارات الفرعية المختلفة أي ان 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 بإستخدام 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, حيث

أي يحتوي على مدارين فرعيين (فإنه يحتمل وجود ستة إنتقالات تبعا لقيم K المختلفة ومعنى هذا أنه بإستخدام 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 سمرفيد 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 إثتقاق معادلة يمكن منها حساب الطول الموجي لموجة الإلكترون كالتالى:

$$\lambda = h/mv$$

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 والجزيئي وكذلك التصوير.

2-2-1 مبدأ عدم التأكد لهايزنبرج

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

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

حيث (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 الالكترون عباره عن جسيم فقط وهذه المعادلة الجديدة اشتقت بواسطة العالم شرودنجر وتعرف بمعادلة شرودنجر.

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 الالكترون ، E الطاقة الكلية له (طاقة حركة ، طاقة وضع) ، U هي طاقة الوضع للإلكترون و ψ تعرف بالدالة الموجه أو السحابة الإلكترونية ويعبر عن مربع الدالة الموجية باحتمال وجود الالكترون 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.

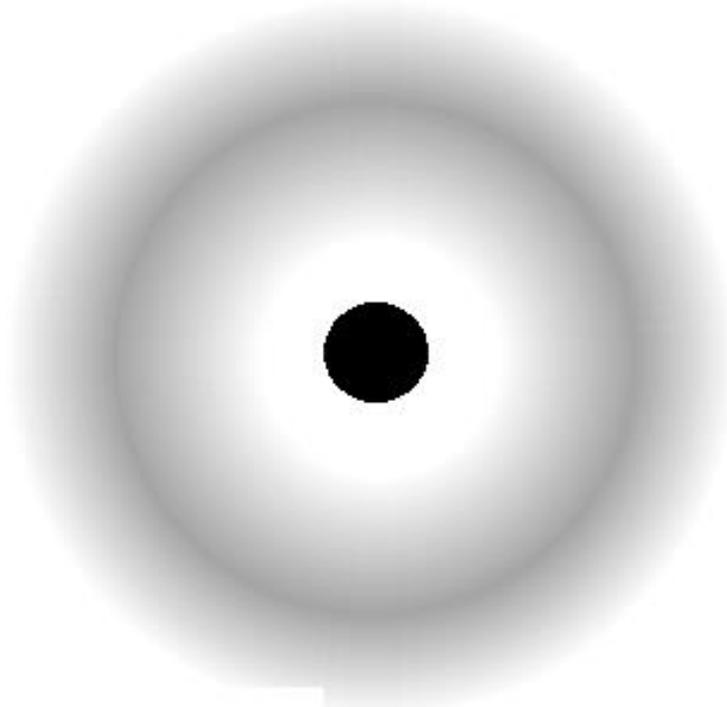
من أهم الحقائق التي أمكن التوصل اليها من هذه المعادلة أنه لا نحتاج الى تحديد مكان الالكترون في الفراغ بدقة ولكن نحتاج الي معرفة اين تقع المنطقة التي تمثل أكبر احتمال لوجود الإلكترون أي نحتاج أن نعرف أين تقع منطقة أكبر كثافة للشحنة

السالبة وما هو شكلها ؟ يطلق على المنطقة ذات الثلاث أبعاد التي يكون بها أكبر احتمال لوجود الإلكترون اسم الدوير (orbital), والدوير هو المكان المناسب الذي يقضي فيه الإلكترون المستمر في حركته أغلب وقته, بمعنى آخر, الدوير هو الوصف الفراغي لحركة الكترون ما موجود في مستوى معين, وكل مستوى طاقة يقابل موجه 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. أى أنه بكل معادلة شرودنجر رياضياً تم التوصل إلى ثلاثة أعداد تصف حركة الالكترونات في الذرة (بالاضافة إلى عدد رابع أضيف لاحقاً) عرفت بالأعداد الكمية.

3-1 النظرية الذرية الحديثة

1-3-1 شكل الذرة طبقا 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

2-3-1 أعداد الكم و الشكل الفراغى للدويرات

كما أشرنا سابقا فإنه بحل معادلة شرودنجر رياضياً تم التوصل إلى أعداد الكم التي تصف حركة الإلكترونات في الذرة والتي يمكن بواسطتها تعيين احتمالات العثور على الإلكترون في مكان معين وفي فترة زمنية معينة ومحددة اثناء دورانه في مسار حول الذرة وكذلك المواقع النسبية المحتملة للإلكترون بالنسبة لبعضها البعض. هذه الأعداد هي 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 التي يتشبع بها كل مستوى طاقة أساسى يساوى ضعف مربع رقم الغلاف ($2n^2$) وعلى هذا الأساس فإن المستوى الثالث يتشبع بـ 18 إلكترون ($2 \times 3^2 = 18$) والمستوى الرابع يتشبع بـ 32 إلكترون ($2 \times 4^2 = 32$) ولا ينطبق هذا

القانون على مستويات الطاقة الأعلى من الرابع لأن الذرة تصبح غير مستقرة إذا زاد عدد الإلكترونات في أي مستوى عن 32 إلكترون

ب - عدد الكم الثانوي أو الأسموزي (l)

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

$$F > d > P > S$$

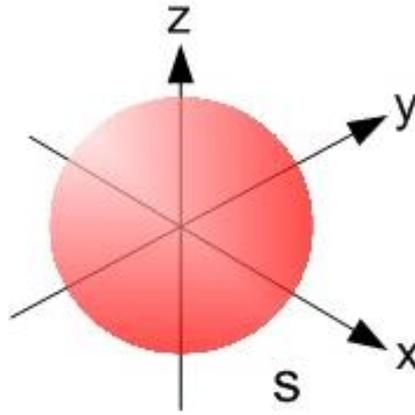
عدد الكم الثانوي عبارته عن عدد صحيح موجب دائما ويكون أقل من n ويأخذ القيم (0, 1, 2, 3) كما هو موضح بالجدول:

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

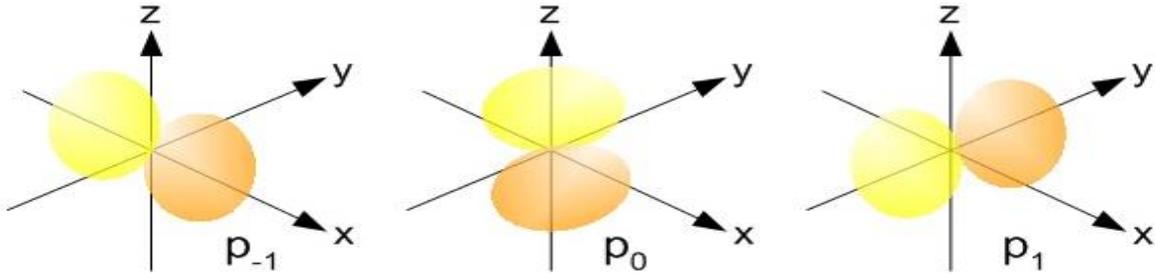
ج - عدد الكم المغناطيسي (m)

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

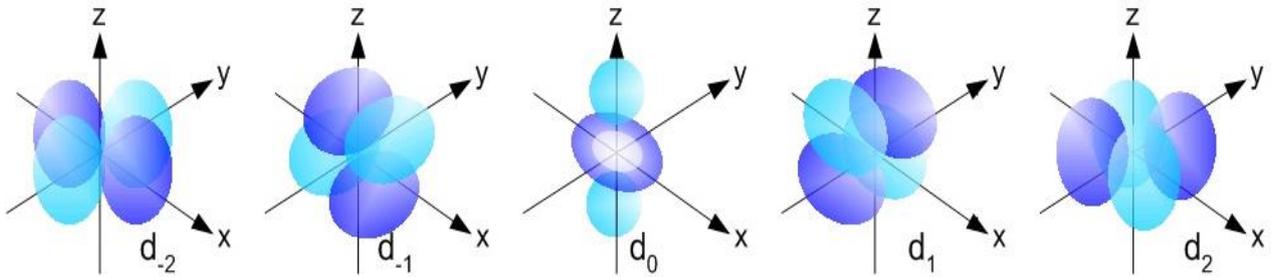
في حالة تحت المستوى (s) تكون $(m = 2 \times 0 + 1 = 1)$ ولذا فإن المستوى (s) له اتجاه واحد في الفراغ وعلى هذا الأساس فإن له شكل كروي حول النواة



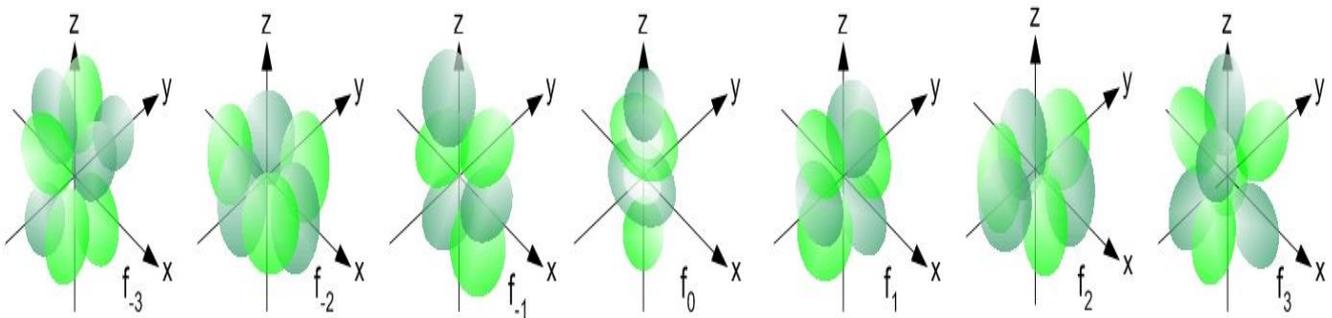
في حالة تحت المستوى (p) تكون $(m = 2 \times 1 + 1 = 3 (+1, 0, -1))$ ولذا فإن المستوى (p) له ثلاث اتجاهات في الفراغ حيث يتكون الدوير P من انتفاخين أو شكلين كرويين متلامسين مع بعضهما و كل انتفاخ يستطيع أن يحتوي على الكترون وهذين الانتفاخين ينفصلان عن بعضهما بواسطة تقاطع يكون من الصعب تواجده الالكترن فيه.



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



د - عدد الكم المغزلي (s)

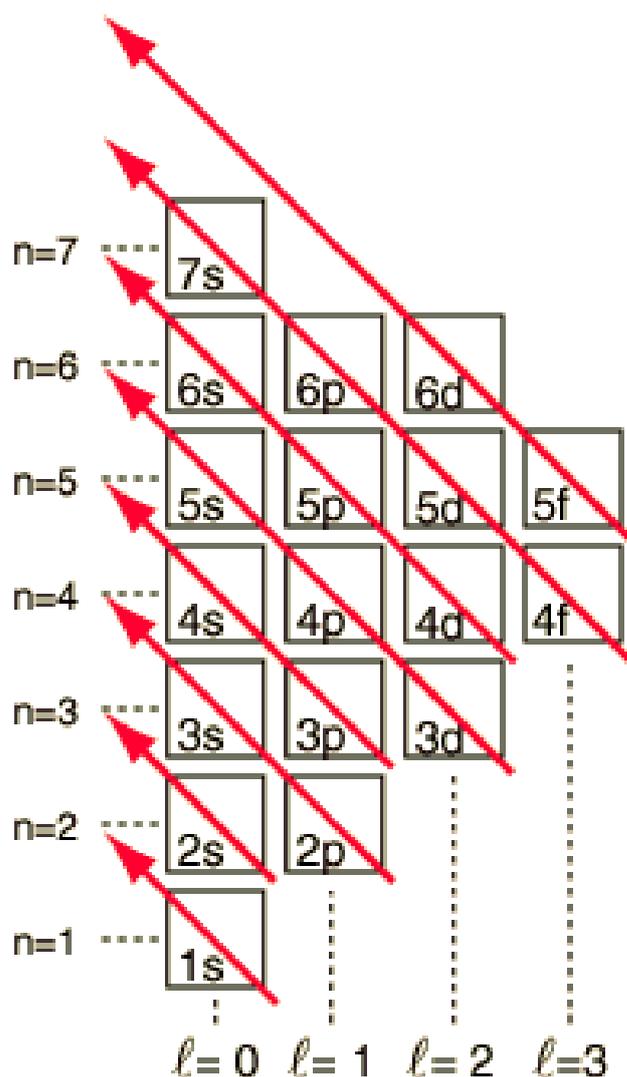
هو عدد يحدد نوع حركة الإلكترون المغزلية حول محوره حيث أن كل أوربيتال يتشعب بعدد اثنين إلكترون يقال أنهما في حالة ازدواج وكل إلكترون له حركتان الأولى حول نفسه وتسمى حركة مغزلية حول محوره والثانية حركة حول النواة. تكون حركة الدوران المغزلية لأحد الإلكترونين مضادة لحركة الإلكترون الآخر فإذا كان أحد الإلكترونين 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 الإحتمالي للإلكترونات في الذرة

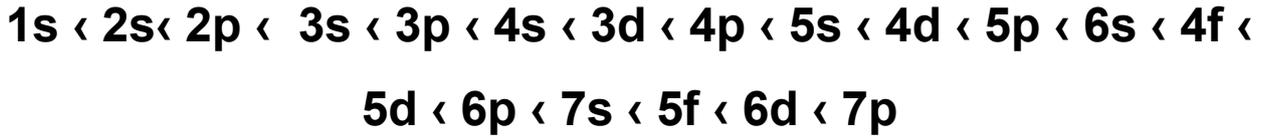
◀ توزيع الطاقة الإلكترونية داخل الذرة

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 اختلافًا بسيطًا 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 إلى أن الإلكترونات الموجودة في نفس الدوير لها نفس الطاقة على الرغم من اختلاف اتجاهات الدوير في الفراغ، ففمثلاً في الدوير P نجد أن (P_x, P_y, P_z) لها نفس الطاقة. وجد أيضاً أن الاختلاف في الطاقة بين الأرقام الكمية الأساسية المنخفضة يكون أكبر من الفرق في الطاقة بين الأرقام الكمية الأساسية العالية، أي كلما زادت قيمة n تقاربت مستويات الطاقة. يمكن تحديد طاقة كل دوير بطريقة مبسطة تبعا لقاعدة فيسفر (Wiswesoer Rule) والتي تحدد

الطاقات النسبية للدويرات المختلفة و تنص على أن الإلكترون يدخل في الدوير ذو $(n+1)$ الأقل - حيث n هي الرقم الكمي الأساسي و l هي الرقم الكمي 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 بناءا على هذه القاعدة.



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



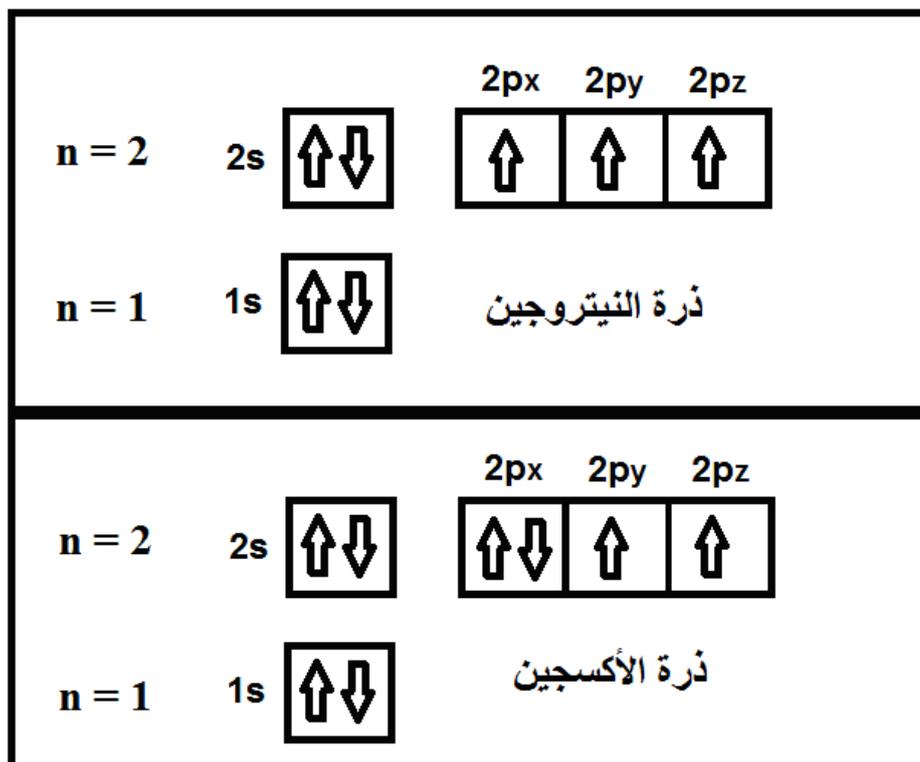
◀ قواعد توزيع الإلكترونات داخل الذرة

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, فمثلا في حالة ذرة الخارصين (Zn) والتي تحتوى على 30 إلكترون, يكون توزيع الإلكترونات بين المستويات الفرعية وفقا 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 الفرعي 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 الكتروني 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 الفرعي $3s$ الأعلى في الطاقة من المستوى الفرعي $2p$.

الفصل الثاني

الجدول الدوري و دورية خواص العناصر

1-2 التعريف بالجدول الدوري الحديث (الجدول الدوري الطويل)

يعتبر الجدول الدوري الحديث من أهم ثمرات النظرية الذرية الحديثة, حيث أدت المعرفة الدقيقة ببنية الذرة إلى ترتيب العناصر داخل جدول بحيث يزيد كل عنصر عن العنصر الذي يسبقه بإلكترون واحد. يتفق ترتيب العناصر في الجدول الدوري الحديث مع ترتيب المستويات الفرعية تبعاً للزيادة في الطاقة (انظر توزيع الطاقة الإلكترونية داخل الذرة في الفصل الأول). يتكون الجدول الدوري من 18 مجموعة رأسية و 7 دورات أفقية بحيث تبدأ الدورة بملأ مستوى طاقة جديد بإلكترون واحد ويتتابع ملء المستويات الفرعية في نفس الدورة حتى نصل للغاز الخامل. أما في المجموعات الرأسية, فإن عناصر المجموعة الواحدة تتشابه في التركيب الإلكتروني لمستوى الطاقة الأخير فيما عدا عدد الكم الأساسي n . تقسم عناصر الجدول الدوري إلى 4 مجموعات على حسب المستوى الفرعي الذي يتم ملؤه بالإلكترونات كالتالي:

مجموعة أو كتلة S

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

مجموعة أو كتلة p

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

مجموعة أو كتلة d

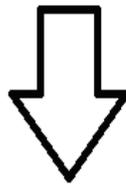
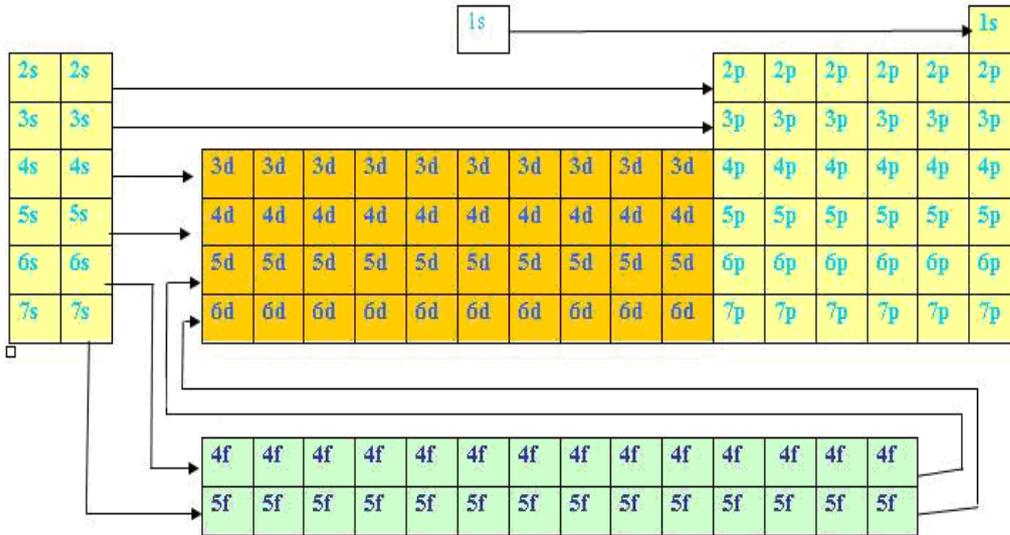
وهي مجموعة العناصر التي يمتلأ بها الدوير d وتسمى بالعناصر الإنتقالية وهي ثلاث مجموعات

- 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 تماما, و تضم هذه المجموعة سلسلتين هما :

- أ - سلسلة اللانثانيدات والتي يمتلأ بها الدوير 4f
- ب - سلسلة الأكتينيدات والتي يمتلأ بها الدوير 4f



	1 IA																			18 Zero						
1	1 H	2 IIA																			2 He					
2	3 Li	4 Be																			5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VII	9 VII	10 VII	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IIIA	15 VA	16 VIA	17 VIIA				13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br				31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I				49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At				81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 +Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110	111	112	113													

* Lanthanide Series

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

+ Actinide Series

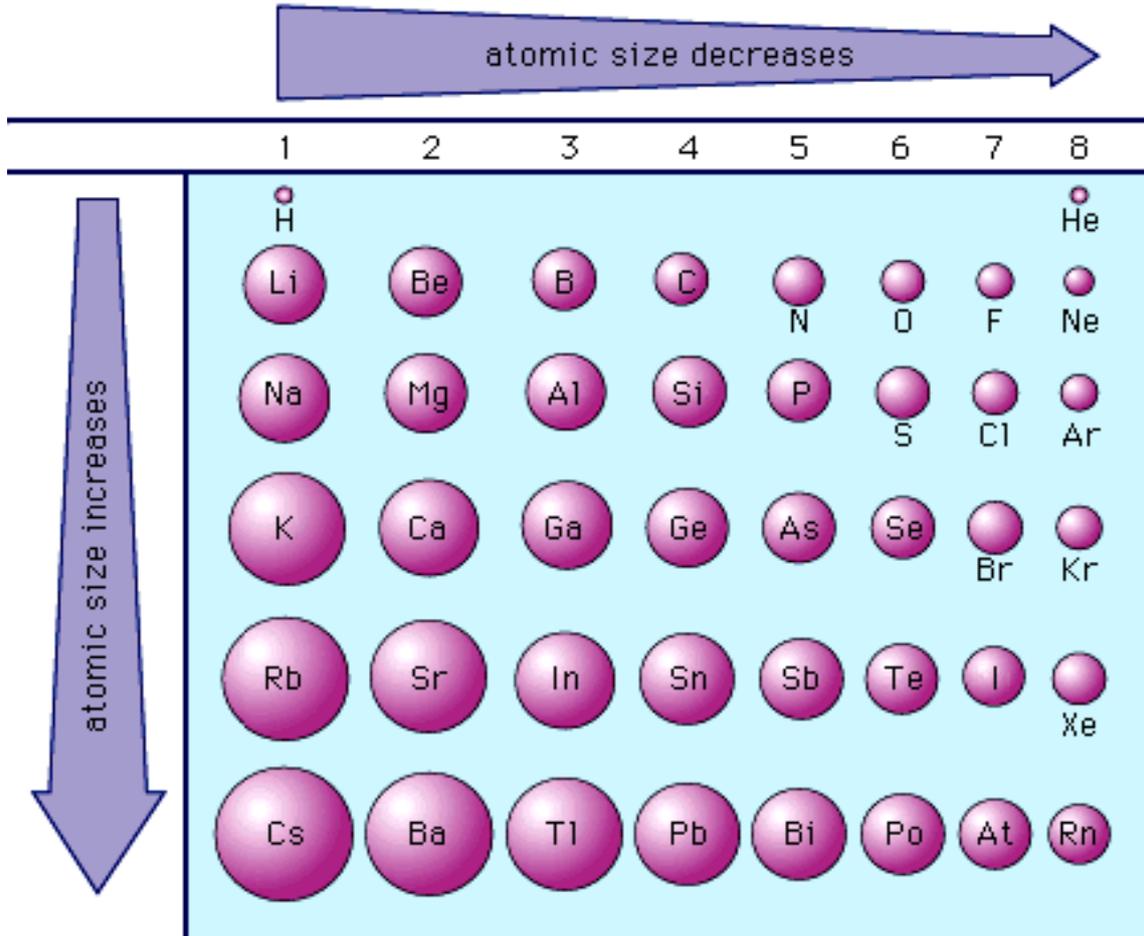
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

2-2 دورية بعض الخواص الطبيعية والكيميائية لعناصر الجدول الدوري

إذا نظرنا الى الجدول الدوري الحديث سوف نجد أن الخواص الطبيعية والكيميائية للعناصر تتغير تغيرا دوريا مع تغير توزيع الإلكترونات داخل الذرة, فمثلا, عناصر المجموعة الواحدة تتشابه في الخواص لأن لها نفس العدد من الإلكترونات في المدار الخارجي المعروف بغلاف التكافؤ وهو الذي يحدد الخواص الكيميائية الهامة للعنصر. فيما يلي عرض لبعض الخواص التي تتغير تغيرا دوريا تبعا لوضع العنصر في الجدول الدوري:

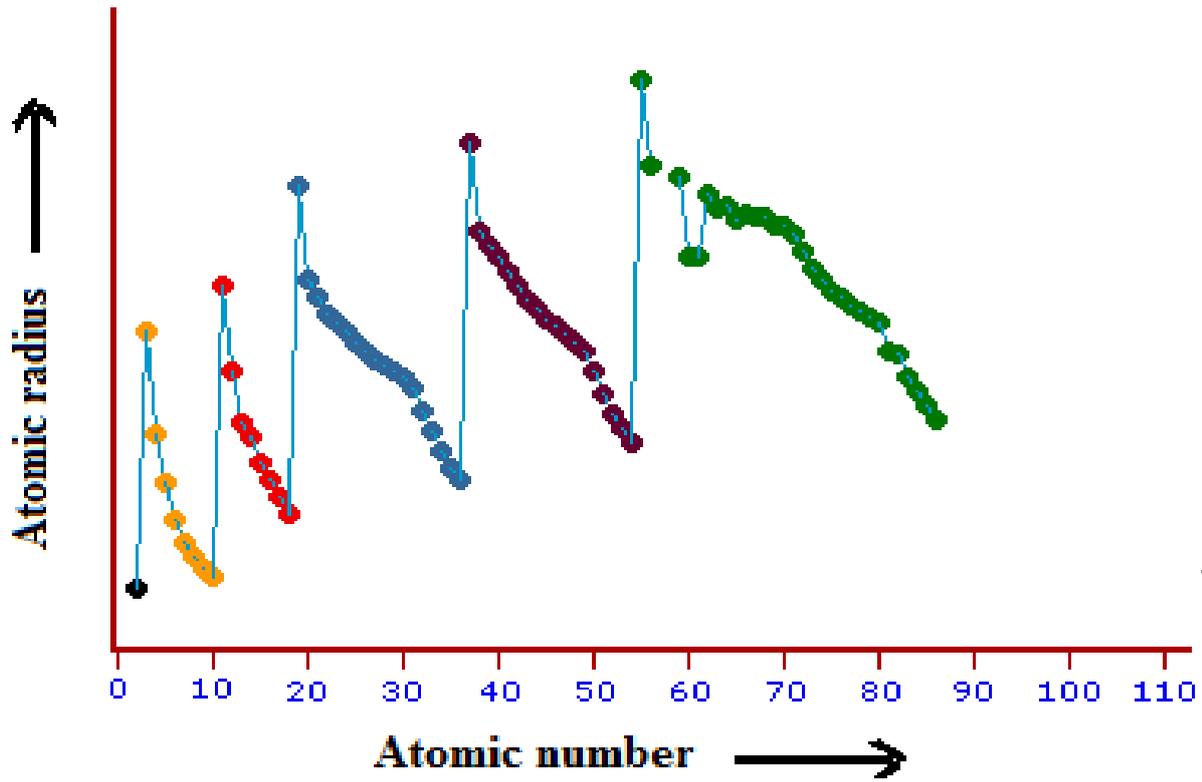
أ- الحجم الذري (نصف قطر الذرة)

يستخدم نصف قطر الذرة كمعيار لحجم الذرة, ويعرف نصف قطر الذرة على أنه نصف المسافة بين مركزي ذرتين متماثلتين في جزيء ثنائي الذرة. يعتمد الحجم الذري اعتمادا واضحا على التركيب الذري ويتضح ذلك عندما نرى كيفية تغير نصف القطر الذري داخل الجدول الدوري. في الدورات الأفقية نرى أن الحجم الذري يقل كلما إتجهنا من اليسار إلى اليمين وذلك بسبب زيادة شحنة النواة تدريجيا في هذا الإتجاه مما يؤدي إلى جذب الكترولونات التكافؤ وتقلص حجم الذرة. نتيجة لهذا التدرج, نجد أن أكبر الذرات حجما داخل الدورة الواحدة هي ذرة عنصر المجموعة الأولى وأصغرها هي ذرة عنصر المجموعة السابعة. أما بالنسبة للمجموعات, فإن الحجم الذري يزيد داخل المجموعة كلما أتجهنا رأسيا من أعلى إلى أسفل بسبب زيادة عدد مستويات الطاقة وزيادة التنافر بين الإلكترونات كما أن مستويات الطاقة الممتلئة تعمل على حجب تأثير النواة على إلكترونات التكافؤ.



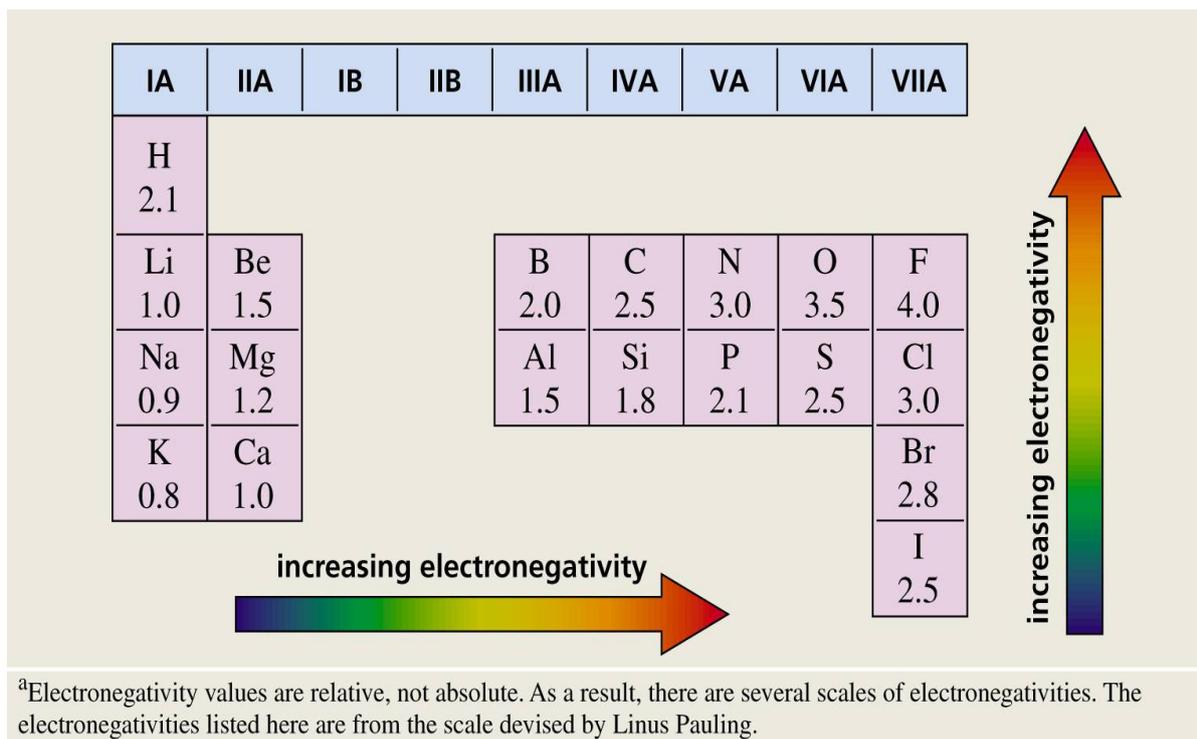
تدرج الحجم الذري داخل الجدول الدوري

عند رسم العلاقة بين العدد الذري لعناصر الجدول الدوري على المحور الأفقي ونصف قطر الذرة على المحور الرأسي (أنظر الشكل) يتضح لنا طريقة تغير الحجم الذري داخل الجدول الدوري بوجه عام حيث يكون شكل العلاقة قريب من شكل موجة لها قمم وقيعان. يلاحظ من الشكل أن فلزات الألقاء تتخذ مواقع القمم والعناصر الخاملة تتخذ مواقع القيعان كما أن العناصر التي تنتمي إلى مجموعة ما تتخذ أماكن متناظرة على الخط البياني.



ب- السالبية الكهربائية

تعرف السالبية الكهربائية بأنها قدرة الذرة على جذب إلكترونات الرابطة الكيميائية إليها ويكون لها دورية في الجدول الدوري كما هو الحال في الحجم الذري. في الدورات الأفقية، تزداد السالبية الكهربائية بزيادة العدد الذري ونقص نصف قطر الذرة داخل الدورة الواحدة وذلك بسبب زيادة قرب إلكترونات التكافؤ من تأثير النواة في نفس الإتجاه. أما في المجموعات الرأسية، فتقل السالبية الكهربائية داخل المجموعة الواحدة كلما إتجهنا رأسياً من أعلى إلى أسفل بسبب زيادة الحجم الذري في هذا الإتجاه مما يؤدي إلى بعد إلكترونات التكافؤ عن تأثير النواة بالتدريج. الشكل التالي يعطي قيم السالبية الكهربائية لبعض عناصر الجدول الدوري كمثال حيث يتضح التدرج في هذه الخاصية سواء داخل الدورة الواحدة أو المجموعة الواحدة.



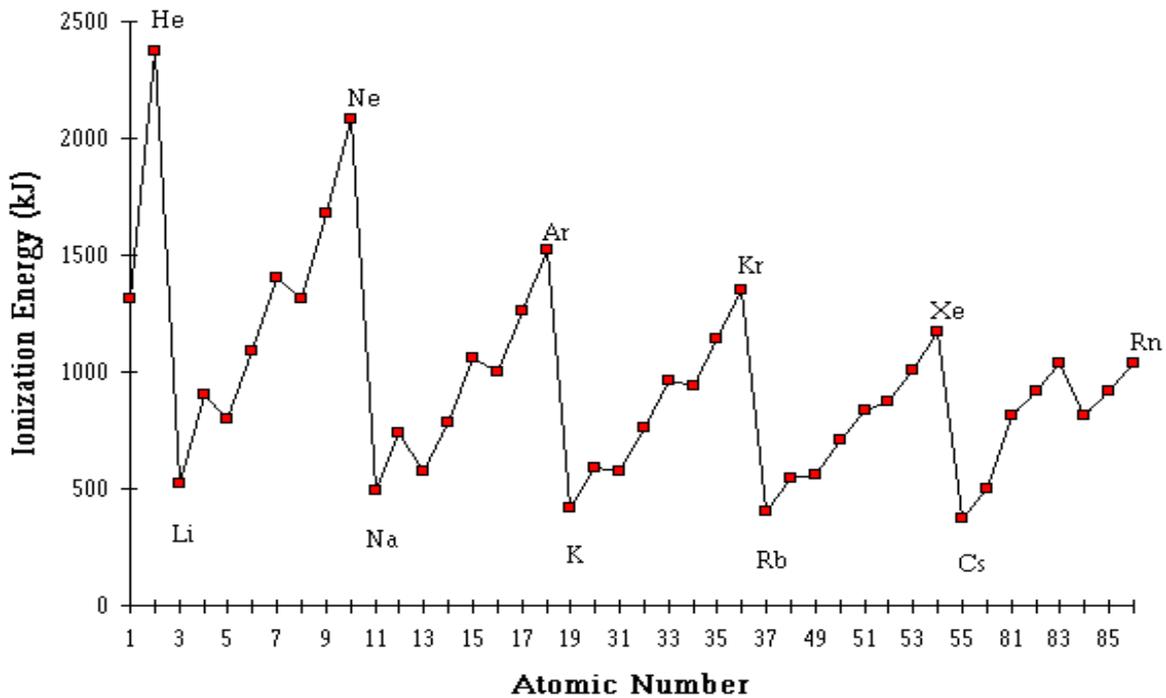
^aElectronegativity values are relative, not absolute. As a result, there are several scales of electronegativities. The electronegativities listed here are from the scale devised by Linus Pauling.

يحدد الفرق في السالبية الكهربية للذرات المكونه للجزيء ما إذا كان هذا الجزيء قطبيا أو غير قطبي، فإذا كان الفرق في السالبية الكهربية بين الذرات المختلفة في الجزيء كبيرا كان هذا المركب قطبيا وإذا كان الفرق في السالبية الكهربية صغيرا جدا يقال أن هذا المركب غير قطبي. على سبيل المثال، يكون جزيء كلوريد الهيدروجين (HCl) قطبي نتيجة لوجود إختلاف في السالبية الكهربية بين كل من الهيدروجين والكلور حيث أن الكلور له سالبية كهربية أكبر بكثير من الهيدروجين لذا تمثل ذرة الكلور الطرف السالب في المركب ثنائي القطبية.

ج- جهد التأين

يعرف جهد التأين للذرة بأنه مقدار الطاقة اللازمة لإزالة أقل الإلكترونات إرتباطا بالذرة وهي في الحالة الغازية. يعرف جهد التأين اللازم لإزالة أول إلكترون بجهد التأين الأول وجهد التأين اللازم لإزالة ثاني إلكترون بجهد التأين الثاني وهكذا. ويكون

جهد التأين الثانى أكبر من جهد التأين الأول وذلك بسبب إزدیاد قوة جذب النواة, فمثلا تكون قيمة جهد التأين الأول لعنصر الليثيوم 5.4 إلكترون فولت والثانى 75.3 إلكترون فولت والثالث 122.4 إلكترون فولت. بالنسبة لدورية جهد التأين داخل الجدول الدورى نجد أن هناك تناسبا عكسيا بين جهد التأين والحجم الذرى. فى الدورات الأفقية, تزداد قيمة جهد التأين كلما إتجهنا من اليسار إلى اليمين داخل الدورة الواحدة وذلك بسبب النقص التدريجى فى نصف قطر الذرة فى هذا الإتجاه مما يؤدي إلى قرب إلكترونات التكافؤ من النواة وبذلك يكون إنتزاعها أصعب. فى المجموعات الرأسية, يقل جهد التأين كلما إتجهنا رأسيا من أعلى إلى أسفل وذلك بسبب زيادة عدد الأغلفة الإلكترونية والذى يؤدي إلى زيادة حجم الذرة وزيادة بعد إلكترونات التكافؤ عن تأثير النواة بالإضافة إلى زيادة حجب إلكترونات التكافؤ عن النواة. عند رسم العلاقة بين جهد التأين والعدد الذرى للعناصر المختلفة نحصل على علاقة مشابهة للعلاقة بين العدد الذرى ونصف قطر الذرة ولكن بشكل معاكس حيث توجد العناصر الخاملة فى مواقع القمم والفلزات فى مواقع القيعان.



هـ الخاصية الفلزية واللافلزية

الفلزات هي العناصر التي يمتلئ غلاف تكافؤها بأقل من نصف سعته بالإلكترونات وبالتالي فهي تميل لفقد إلكترونات التكافؤ (أى لها قدرة إختزالية عالية) لكى تصل إلى تركيب الغاز الخامل حيث يكون لها جهد تأين صغير بسبب كبر حجم الذرة. تكون الفلزات موصلة للكهرباء بسبب سهولة إنتقال إلكترونات التكافؤ بسبب البعد عن تأثير النواة. أما اللافلزات فهي العناصر التي يمتلئ غلاف تكافؤها بأكثر من نصف سعته بالإلكترونات وبالتالي فهي تميل إلى إكتساب إلكترونات (أى لها قدرة مؤكسدة عالية) لكى تكمل غلاف تكافؤها وتصل إلى تركيب الغاز الخامل حيث يكون لها ميل إلكترونى كبير بسبب صغر حجم الذرة. تكون اللافلزات عازلة للكهرباء بسبب صعوبة إنتقال إلكترونات التكافؤ القريبة من تأثير النواة. هناك مجموعة ثالثة تعرف بأشباه الفلزات وتتميز بأن خواصها وسط بين الفلزات واللافلزات حيث تتشابه مع الفلزات أحيانا ومع اللافلزات أحيانا أخرى.

عند استعراض أي مجموعة في الجدول الدوري من أعلى إلى أسفل نجد أنه بزيادة عدد مستويات الطاقة يزداد الحجم الذرى وبالتالي تقل طاقة التأين وتزداد قدرة الذرة الإختزالية (أي خاصيتها الفلزية) وعند إستعراض العناصر في المجموعة الواحدة من أسفل إلى أعلى نجد أن القدرة المؤكسدة (أي خاصيتها اللافلزية) تزداد فى هذا الإتجاه. بالنسبة لعناصر الدورة الواحدة, نجد أنه عند الإتجاه من اليسار إلى اليمين يزداد جهد التأين والقابلية الإلكترونية وبالتالي تبدأ الدورة بأقوى الفلزات فى المجموعة الأولى ثم تقل الخاصية الفلزية فى هذا الإتجاه حتى نصل إلى أشباه الفلزات ثم تبدأ بعد ذلك الخاصية اللافلزية فى الزيادة حتى نصل لأقوى اللافلزات فى المجموعة السابعة. تكون نتيجة هذا التدرج أن نجد أن أقوى الفلزات يقع فى أسفل يسار الجدول (عنصر السيزيوم) وأقوى اللافلزات يقع فى أعلى يمين الجدول (عنصر الفلور)

و- الصفات الكهروكيميائية

لبعض العناصر القدرة على أن تفقد إلكترونات وتتحول بسهولة إلى أيونات موجبة ويقال أنها عناصر موجبة التكهرب كما أن هناك عناصر تكتسب إلكترونات وتتحول بسهولة إلى أيونات سالبة وتسمى عناصر سالبة التكهرب. تعتمد قدرة الذرة على فقد أو اكتساب إلكترونات على حجمها الذري، فالذرات التي تميل لتكوين أيونات موجبة تتميز بأن أنصاف أقطارها كبيرة بالتالي يكون المجال الكهربى الموجب للنواة ضعيفا عند محيط الذرة فيكون من السهل فقد الإلكترونات. أما الذرات التي تميل لتكوين أيونات سالبة فإنها تتميز بأن أنصاف أقطارها صغيرة وبالتالي يكون المجال الكهربى الموجب للنواة قويا عند محيط الذرة ويكون من السهل اكتساب الإلكترونات. تعتمد شدة المجال الموجب للنواة عند محيط الذرة أيضا على عدد الإلكترونات في الطبقة الخارجية فإذا احتوت هذه الطبقة على 8 إلكترونات كانت لها قوة حجب كبيرة تؤدي إلى ضعف مجال النواة عند محيط الذرة، ويضعف أثر هذا الحجب إذا احتوت هذه الطبقة على عدد من الإلكترونات يزيد أو يقل عن 8، فمثلا، الصوديوم يفوق النحاس في إيجابية التكهرب وذلك لكبر الحجم الذري ووجود 8 إلكترونات في الطبقة قبل الأخيرة لذرة الصوديوم بينما ذرة النحاس أصغر حجما وتحتوي طبقتها الخارجية على 8 إلكترونات.

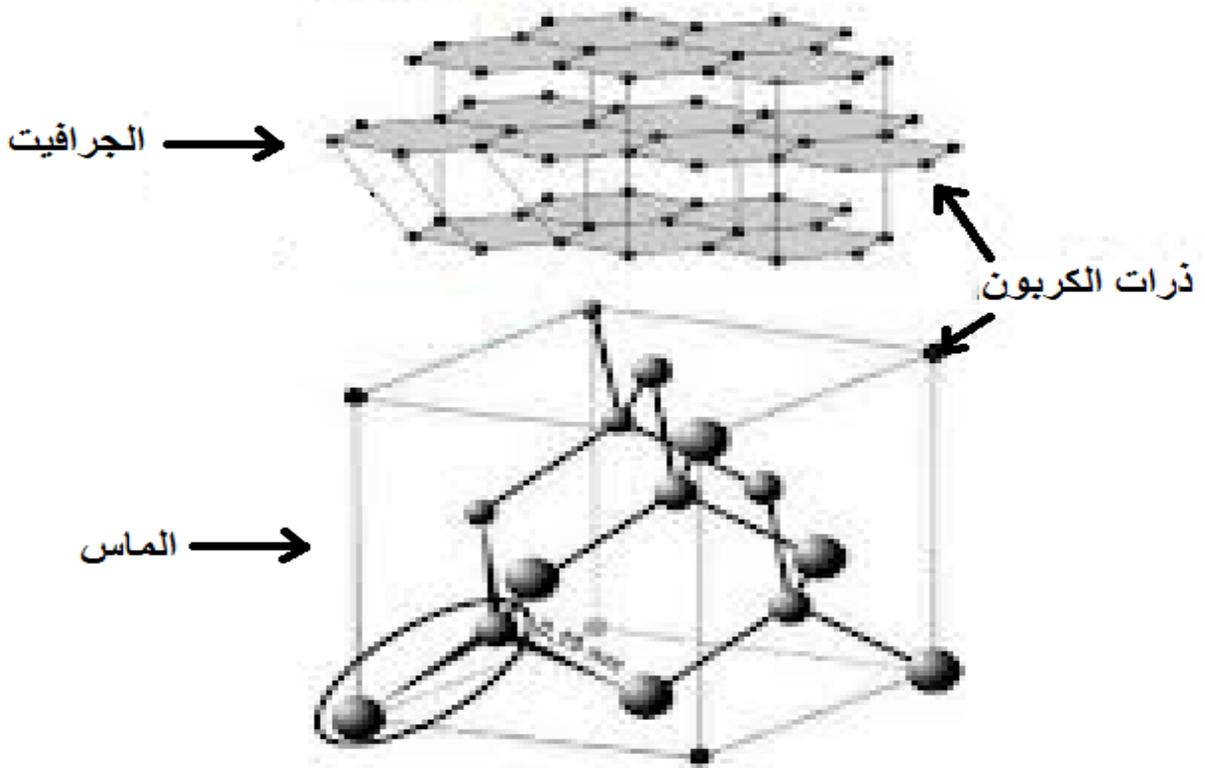
إذا أردنا أن نتبع تدرج إيجابية وسالبة التكهرب في الجدول الدوري سوف نجد أن إيجابية التكهرب تزداد في الدورات الأفقية عندما نتحرك من اليمين إلى اليسار وتزداد في المجموعات الرأسية عندما نتحرك من أعلى إلى أسفل ويكون لسالبة التكهرب عكس هذا التدرج.

3-2 الروابط الكيميائية وموقع العنصر فى الجدول الدورى

يشتمل تكوين الرابطة الكيميائية على فقد أو اكتساب أو مشاركة الإلكترونات. فى الرابطة الأيونية على سبيل المثال, يتحد عنصرين بينهما فرق واضح فى السالبية الكهربائية مثل عنصري الصوديوم والكلور حيث يحدث إنتقال تام لإلكترون من ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور وتنتج رابطة كهروستاتيكية ليس لها إتجاه محدد بين أيون الصوديوم الموجب وأيون الكلور السالب. أما فى الرابطة التساهمية فتتحد ذرتي عنصرين لها نفس القدرة على جذب الإلكترونات (يحدث ذلك بين عناصر المجموعات المتوسطة للكتلة P حيث طاقة إضافة أو إنتزاع العديد من الإلكترونات تكون عالية جدا). على سبيل المثال, ذرة الكربون تحتوى على أربع إلكترونات فى غلاف التكافؤ ولا تستطيع أن تشبع نفسها بأربع إلكترونات إضافية عن طريق إكتسابها من ذرة معطية, لذلك تشارك بالإلكترونات الأربعة مع إلكترونات ذرات أخرى وذلك فى صورة أزواج من الإلكترونات المشتركة تعرف بالروابط التساهمية حيث يعرف كل زوج من هذه الأزواج بالرابطة التساهمية.

بصورة عامة فإن إختلاف مواقع العناصر فى الجدول الدورى والمصحوب بإختلاف واضح فى خواص هذه العناصر ينعكس فى مقدرة هذه العناصر على تكوين روابط كيميائية من عدمه كما ينعكس فى نوع الروابط فى حالة تكوينها. مثلا عناصر الغازات الخاملة لا توجد إلا فى صورة غازات أحادية الذرة عند معدل الضغط ودرجة الحرارة . عناصر اللافلزات التي تقع إلى اليمين الأعلى من الجدول الدورى مثل الهالوجينات تتشارك إلكتروناتها فى أزواج مكونة جزيئات ثنائية الذرة. جزيئات هذه اللافلزات الخفيفة (مثل N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2) تكون غازات عند معدل الضغط ودرجة الحرارة, أما الجزيئات الأثقل (مثل Br_2) فتكون سائلة والأثقل منها (مثل I_2 , At_2) تكون صلبة وذات درجة إنصهار منخفضة. العناصر الاقل نسبيا فى الصفة اللافلزية

(مثل C, Si, P, As, S, Se, Te) لا تشارك بكل إلكترونات التكافؤ الخاصة بها مع ذرة واحدة مشابهة، فمثلا (S, Se, Ts) تكون حلقات من ثمان جزيئات مرتبطة مع بعضها في صورة صلبة، أما (Se, Ts) يمكن لها أن تكون تركيب صلب آخر وهو سلاسل متوازية ومرتبطة مع بعضها وليس لها نهاية. عناصر (P, As) كل منها يكون جزيئات من أربع ذرات لها تركيب رباعي الأوجه بحيث ترتبط كل ذرة بثلاث روابط. العناصر التي تقع في نهاية المجموعة والتي توجد بها الصفة الفلزية (مثل Bi, Sb) تكون طبقات أو صفائح بحيث كل ذرة ترتبط بثلاث روابط. عناصر المجموعة الرابعة تكون أربع روابط بكل ذرة ويكون لها تركيب رباعي الأوجه، فمثلا يوجد الكربون في صورة الماس كما أن له تركيب آخر وهو الجرافيت كما في الشكل.



الفرق بين الماس والجرافيت

الفرق بين الماس والجرافيت يتمثل في طريقة الربط, ففي حالة الماس ترتبط كل ذرة كربون بأربعة ذرات أخرى مكونة تركيب رباعي الأوجه, بينما في حالة الجرافيت ترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى في صورة سداسية في مستوى واحد والرابطة الرابعة لذرة الكربون تنتشر بحث تعطي جميع روابط الكربون (C-C) في الطبقة صفة الرابطة المزدوجة (C=C) ثم ترتبط هذه الطبقات مع بعضها بصورة متوازية بقوى طبيعية ضعيفة وذلك هو السبب في أن الجرافيت يتحطم عند اللمس (عند استخدامه في الكتابة بأقلام الرصاص) بينما يعتبر الماس من أشد المواد من حيث الصلابة. العناصر الثقيلة في المجموعة IIIA (Ti , In , Ca , Al) وعناصر المجموعة IIB تكون التركيبات فلزية مضطربة بينما جميع العناصر إلى الشمال من المجموعة IIB في الجدول الدوري يكون لها تركيبات فلزية عادية.

ملخصاً لما سبق عرضه في أنواع الروابط للعناصر نرى أنه ابتداءً من عنصر الفلور في الجدول الدوري تقل الخاصية اللافلزية إلى أسفل وإلى اليسار. تكون العناصر الأكثر لافلزية لها روابط مزدوجة وموجّهة وتتكون من جزيئات صغيرة وعندما تقترب العناصر من الصفات الفلزية وتختفي مقدرتها على تكوين الروابط المزدوجة, تكون الروابط أحادية وموجّهة وتكون في صورة صلبة وثابتة وغير متاينة. عندما تزداد الصفة الفلزية أكثر تصبح الرابطة غير موجّهة أي أيونية ويصبح الدور الهام في تحديد تركيب الفلز الصلب هو طريقة ارتباط الذرات مع بعضها.

الفروق السابق توضيحها في الربط للعناصر تنعكس على درجات إنصهار وغليان هذه العناصر حيث تتغير هذه الصفات بطريقة تتفق مع قوة الربط في جزيئات هذه العناصر. على سبيل المثال, نرى الجزيئات اللافلزية والثنائية الذرة مثل O_2 , Cl_2 تحتاج إلى طاقة طفيفة لإنصهار بلوراتها (في الحالة المتجمدة), بينما جزيئات Ce , Si , C تحتاج إلى طاقة عالية لإنصهار بلوراتها. في حالة العناصر الإنتقالية فإن

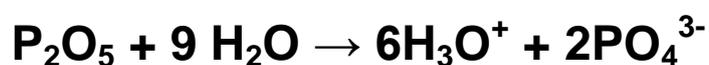
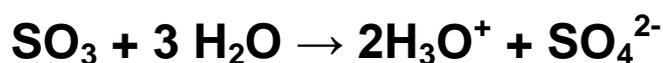
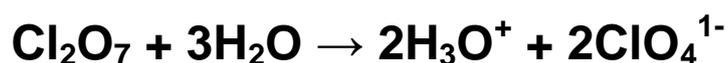
قوة الربط بين ذرات العنصر الإنتقالي تعتمد على عدد الالكترونات الحرة والذي يزيد حتى يصل إلى أكبر عدد في حالة العنصر الإنتقالي المتوسط ثم يقل بعد ذلك. لهذا السبب نجد أن حرارة الإنصهار للعناصر الإنتقالية تتغير في نفس الإتجاه على حسب زيادة أو نقص عدد الالكترونات الحرة في العنصر أي زيادة أو نقص قوة الرابطة.

4-2 الإتحاد مع الأكسجين وموقع العنصر في الجدول الدوري

تختلف طبيعة الأكاسيد الناتجة من تفاعل عناصر الجدول الدوري مع الأكسجين باختلاف موضع العنصر في الجدول الدوري. أكاسيد العناصر التي تقع في الجزء الأيسر المنخفض من الجدول الدوري تكون قواعد قوية ذات طبيعة أيونية بسبب الإختلاف الكبير في السالبية الكهربية بينها وبين الأكسجين (لها سالبية كهربية أقل من الأكسجين). تكون درجات إنصهار هذه الأكاسيد الأيونية عالية جدا وتتفاعل مع الماء معطية محاليل قاعدية, مثال على ذلك تفاعل أكسيد الصوديوم مع الماء ليعطى محلول هيدروكسيد الصوديوم القاعدي.



من الناحية الأخرى فإن أكاسيد العناصر التي تقع إلى اليمين الأعلى من الجدول الدوري تكون أحماض قوية, مثال على ذلك تفاعلات تكوين حمض البيركلوريك (HClO_4) وحمض الكبريتيك (H_2SO_4) وحمض الفوسفوريك (H_3PO_4).

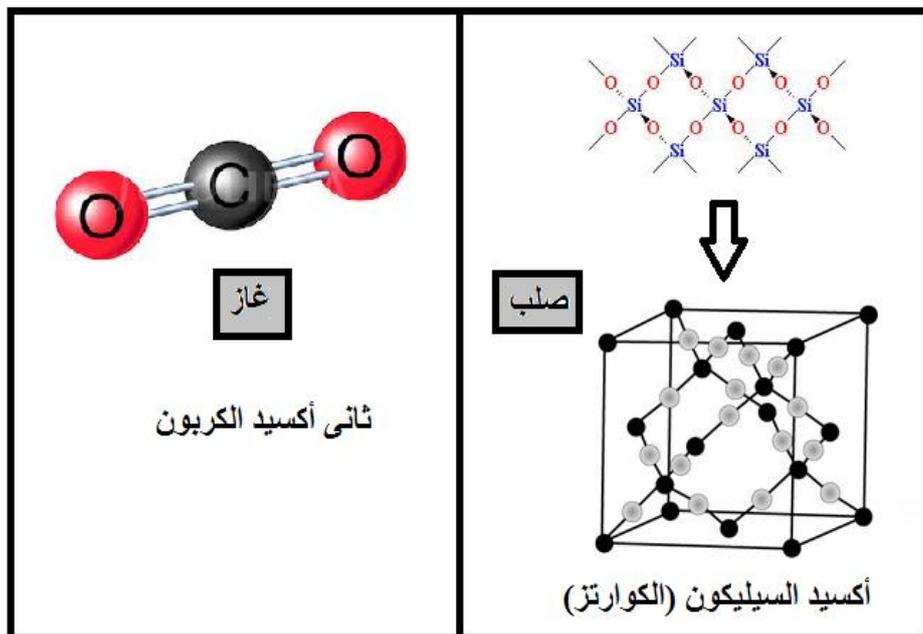


بين الاكاسيد الحامضية والاكاسيد القاعدية تقع الاكاسيد المترددة مثل :



هذه الاكاسيد المترددة تكون لها صفات حامضية وأيضا صفات قاعدية وهذه الأكاسيد لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الأحماض أو القواعد.

الأكاسيد القاعدية والمترددة تكون مواد صلبة ولها درجات إنصهار عالية مثل أكسيد السليكون SiO_2 (الكوارتز) أما أكاسيد النيتروجين والكربون والكبريت والهالوجينات فتكون في صورة سائلة أو غازية. نلاحظ هنا السلوك المخالف بين الكربون والسليكون حيث يعطي الأول أكسيد CO_2 غازي بينما يعطي الثاني أكسيد SiO_2 صلب جدا وهو الكوارتز. هذا السلوك المخالف بين الكربون والسليكون ينشأ من أن الكربون له المقدرة على تكوين رابطة ثنائية مع الأكسجين ($\text{C}=\text{O}$) وعلى ذلك يكون جزيئات لها حجم محدد، من الناحية الأخرى فإن السليكون يكون روابط مفردة ($\text{Si}-\text{O}$) مع أربع ذرات أكسجين وعلى ذلك يكون له شكل في ثلاثة اتجاهات وهو الشكل الرباعي الأوجه حيث يرتبط مع ذرات الأكسجين بروابط قنطرية (أنظر الشكل).



أعداد الأكسدة

عدد الأكسدة أو التأكسد هو عدد يمثل الشحنة السالبة أو الموجبة التي تبدو على الأيون أو الذرة في المركب سواء كان أيونيا أو تساهميا. أي عنصر في أي مركب يمكن أن يحدد له عدد الأكسدة وذلك بإتباع القواعد البسيطة الآتية:

1- عدد الأكسدة للعنصر الحر يكون صفر وعلى ذلك يكون عدد الأكسدة لكل من (Cl_2 , Fe , O_2 , H_2) مساويا للصفر.

2- عدد الأكسدة لأيون الذرة البسيطة يكون مساويا لشحنة هذا الأيون, فمثلا يكون عدد الأكسدة لأيون الصوديوم Na^+ يساوى +1 وعدد الأكسدة لأيون الكالسيوم Ca^{2+} يساوى +2 وعدد الأكسدة لأيون الكلور Cl^- يساوى -1.

3- عدد الأكسدة للهيدروجين في أي مركب غير أيوني يكون +1 مثل (H_2O , HCl , NH_3) أما بالنسبة للمركب الأيوني مثل هيدريد الصوديوم NaH يكون -1.

4- عدد الأكسدة للأكسجين في جميع المركبات التي لا تحتوي على رابطة تساهمية ($\text{O}-\text{O}$) يكون -2 مثل (CH_3OH , CO_2 , NO , H_2SO_4 , H_2O) أما في فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 فإن عدد الأكسدة للأكسجين يكون -1. في حالة مركب أكسيد الفلور OF_2 يكون عدد الأكسدة للأكسجين +2 وللفلور -1 وذلك لأن السالبة الكهربائية للفلور أعلى من السالبة الكهربائية للأكسجين.

5- عند اتحاد اللافلزات فإن العنصر الأقل فلزية في المركب يكون رقم الأكسدة له سالب, فمثلا في حالة مركب CCl_4 يكون رقم الأكسدة للكلور -1 وللكربون +4 بينما في حالة مركب CH_4 فإن رقم الأكسدة للهيدروجين يكون +1 وللكربون

يكون -4. مثال آخر نجده في حالة عنصر الكبريت, حيث يكون رقم الأكسدة له يساوي +6 في حالة مركب SF_6 , ويساوي -2 في حالة مركب CS_2 .

6- المجموع الجبري لأعداد الأكسدة لجميع ذرات الجزيء المتعادل تكون مساوية للصفر, فمثلا في مركب NH_4Cl يكون عدد الأكسدة الكلي لذرات الهيدروجين الأربعة +4 ($4 \times +1 = +4$) ويكون عدد الأكسدة للكلور يساوي -1, على ذلك فان عدد الأكسدة للنيتروجين لابد وأن يكون مساويا -3 حتى يكون المجموع الجبري لأعداد الأكسدة لذرات جزيء كلوريد الأمونيوم مساويا للصفر.

7- المجموع الجبري لأعداد الأكسدة لجميع ذرات الأيون يكون مساويا لشحنة الأيون, فمثلا في حالة أيون الأمونيوم NH_4^+ تكون شحنة الأيون وهي +1 مساوية لحاصل جمع +4 للهيدروجين و-3 للنيتروجين. مثال آخر نجده في أيون الكبريتات SO_4^{2-} حيث تكون شحنة الأيون -2 ناتجة من حاصل جمع -8 للأكسجين و+6 للكبريت.

8- في التفاعلات الكيميائية لا يتغير عدد الأكسدة الكلي, أي أن عدد الأكسدة الكلي للمواد المتفاعلة لا بد وأن يكون مساويا لعدد الأكسدة الكلي للمواد الناتجة. هذه القاعدة تجعل أعداد الأكسدة مفيدة في الكيمياء الحديثة لفهم وضبط المعادلات الكيميائية. إذا زاد عدد الأكسدة لعنصر ما في تفاعل يكون هذا العنصر قد تأكسد وإذا إنخفض عدد الأكسدة للعنصر فذلك يعني أنه قد تم إختزاله. بوجه عام يمكن القول بأنه في المعادلات الكيميائية الموزونة فإن عمليات الأكسدة والإختزال لا بد وأن تعوض بعضها البعض.

Oxidation numbers of the elements

+1	+2	+2 or +3										+3	+4	-3	-2	-1	0
H	Li	Ag has an oxidation number of +1										B	C	N	O	F	He
Na	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Sr	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ba	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt	Uun	Uuu	Uub						

+2 or +3	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

The oxidation numbers of the transition metals and rare earth metals vary - they are usually either +2 or +3

شكل يوضح أعداد التأكسد وعلاقتها بموضع العنصر في الجدول الدوري

5-2 الخواص الكيميائية للعناصر المختلفة

سوف نتعرض في هذا الجزء لعرض عام (ليس بعمق) للخواص الكيميائية للعناصر المختلفة وذلك في ضوء التركيب الإلكتروني لذراتها.

1-5-2 عناصر المدار S

تشتمل عناصر المدار S على مجموعتين هما مجموعة الفلزات القلوية (المجموعة IA) ومجموعة الفلزات القلوية الأرضية (المجموعة IIA).

أ- عناصر المجموعة IA (الفلزات القلوية)

IA	
2s	3 6.94 Li ليثيوم
3s	11 22.99 Na صوديوم
4s	19 39.10 K بوتاسيوم
5s	37 85.47 Rb ربيديوم
6s	55 132.91 Cs سيزيوم

◀ جميع هذه الفلزات يكون لها التركيب الإلكتروني الخارجي S^1 وإلكترون هذه الفلزات له جهد تأين منخفض وله سالبية كهربية منخفضة وينخفض كلا من جهد التأين والسالبية الكهربية من الليثيوم إلى السيزيوم حيث يزيد بعد المدار الخارجي عن النواة في نفس الإتجاه. هذه المجموعة من الفلزات تعتبر من أنشط الفلزات كيميائياً ولذلك لا توجد في الطبيعة في صورة فلزية نقية ولكن دائماً توجد في صورة مركبات

من إتحاد الفلز مع الأكسجين، الكلور أو عناصر أخرى. يكون لهذه الفلزات حالة الأكسدة +1 كما أن جميع مركبات هذه الفلزات بما فيها الهيدريدات تكون في صورة أيونية.

◀ جميع فلزات المجموعة IA يكون لها صفة إخنزالية وهذا بسبب قدرتها العالية على فقد إلكترونها الخارجي ومن ثم يكون لها جهود أكسدة عالية.



◀ يتفاعل الماء بشده مع عناصر هذه المجموعة وبقوة وعنف وتنطلق حرارة كبيرة



وغاز الهيدروجين المتصاعد يحترق تلقائيا في الهواء بفضل الحرارة المنطلقة من التفاعل, لذلك فإن الفلزات القلوية تحفظ تحت الكيروسين أو الهيدروكربونات الغير نشطة.

◀ نتيجة لأن الفلزات القلوية لها جهود أكسدة عالية أي تعتبر من أقوى العوامل المختزلة لذلك فإنها لا تحضر في صورة نقية بواسطة إختزال أيوناتها ولكنها تحضر بواسطة التحلل الكهربى لمصهور أملاحها.

◀ وجود إلكترون حر على ذرات الفلزات القلوية يعتبر المسئول عن الصفات الفلزية لهذه العناصر. أيضا نتيجة لأن الرابطة الفلزية في هذه الفلزات تتكون من إلكترون واحد حر لكل ذرة فإن الرابطة الفلزية تكون ضعيفة وتكون أضعف كلما زاد حجم ذرة الفلز القلوي حيث يكون الإلكترون الخارجي للذرة أكثر حرية وينعكس ذلك في أن هذه الفلزات تكون لها درجات إنصهار وغلجان منخفضة وتكون لينة وسهلة الطرق (أي يمكن عمل أسلاك منها بسهولة) , مثلا, نرى أن الليثيوم يمكن تقطيعه بسهولة بسكين بينما يكون السيزيوم ناعم مثل الجبن.

◀ معظم مركبات الفلزات القلوية سهلة الذوبان في الماء وتكون محاليل أيوناتها عديمة اللون. يظهر اللون للأيون عندما ينتقل أحد إلكتروناته من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة آخر بحيث يكون فرق الطاقة بين المستويين يقع في منطقة الأشعة المرئية. على ذلك فإن السبب في أن محاليل أيونات الفلزات القلوية يكون عديم اللون يعزى إلى أن أيونات الفلزات القلوية لا تحتوى على إلكترونات حرة يمكن إنتقالها من مستوى طاقتها إلى مستوى طاقة أعلى في منطقة الأشعة المرئية.

عناصر المجموعة IIA (الفلزات القلوية الأرضية)

IIA	
2s	4 9.01 Be بريليوم
3s	12 24.31 Mg مغنسيوم
4s	20 40.08 Ca كالمسيوم
5s	38 87.62 Sr إسترشيوم
6s	56 137.33 Ba باريوم

◀ جميع الفلزات القلوية الأرضية يكون لها التركيب الإلكتروني الخارجي S^2 وإلكترونات هذه الفلزات لها جهد تأين منخفض وسالبية كهربية منخفضة ولكنها أعلى من نظيرتها في حالة الفلزات القلوية. تتميز الفلزات القلوية الأرضية بقوة إختزال عالية ولكنها أقل من الفلزات القلوية. في عناصر الفلزات القلوية الأرضية تزيد الشحنة النووية بمقدار الوحدة عن نظيراتها في عناصر الفلزات القلوية مما يؤدي إلى أن تكون ذرات عناصر الفلزات القلوية الأرضية أصغر حجما من ذرات عناصر الفلزات القلوية. نتيجة صغر حجم الذرة نسبيا, تكون عناصر مجموعة الفلزات القلوية الأرضية ذات كهروسالبية أعلى من عناصر مجموعة الفلزات القلوية وذلك بسبب قرب غلاف التكافؤ من النواة.

◀ تماما كالفلزات القلوية نجد أن الفلزات القلوية الأرضية لا توجد في حالة نقية حرة نظرا لنشاطها الكيميائي العالي وإنما توجد في صورة مركبات كما أنها مثل عناصر مجموعة الفلزات القلوية يتم تحضيرها بواسطة التحليل الكهربائي لمصهور أملاحها.

◀ تتميز عناصر مجموعة الفلزات القلوية الأرضية بدرجات إنصهار وغلجان أعلى من نظيراتها في حالة مجموعة عناصر الفلزات القلوية وذلك بسبب إحتواء ذراتها على إلكترونين حرين ومن ثم فإن رابطةها الفلزية تكون أقوى من نظيرتها في حالة مجموعة عناصر الفلزات القلوية حيث تشترك كل ذرة في الرابطة الفلزية بالإلكترون واحد. أيضا لنفس السبب فإن عناصر مجموعة الفلزات القلوية الأرضية تكون أكثر صلابة ويعتبر عنصري Be و Mg من أكثر العناصر التي توجد في صورة تركيبات فلزية صلبة ولذلك تستخدم في صناعة أجسام الطائرات حيث يكون وزنها خفيف لحد كبير.

2-5-2 عناصر المدار p

	13	14	15	16	17
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
2p	5 10.81 B بورون	6 12.01 C كربون	7 14.01 N نيتروجين	8 16.00 O أكسجين	9 19.00 F فلور
3p	13 26.98 Al ألومنيوم	14 28.09 Si سليكون	15 30.97 P فوسفور	16 32.07 S كبريت	17 35.45 Cl كلور
4p	31 69.72 Ga جاليوم	32 72.64 Ge جرمانيوم	33 74.92 As زرنيخ	34 78.96 Se سيلينيوم	35 79.90 Br بروم
5p	49 114.82 In إنديوم	50 118.71 Sn قصدير	51 121.76 Sb أنتيمون	52 127.60 Te تيلوريوم	53 126.90 I يود
6p	81 204.38 Tl ثاليوم	82 207.20 Pb رصاص	83 208.98 Bi بزموت	84 (209) Po بلونيوم	85 (210) At أستاتين

تختص عناصر مجموعة المدار P بتغيرات حادة داخل المجموعة الواحدة وذلك عند الانتقال من الصفات الفلزية إلى الصفات اللافلزية وفي ذلك تختلف عن التغير التدريجي في تلك الصفات خلال عناصر مجموعة الفلزات القلوية ومجموعة الفلزات القلوية الأرضية كما سبق وأن أوضحنا.

◀ في المجموعة (IIIA) فإن عنصر البورون B يكون لا فلز ويعطي مركبات تساهمية يكون فيها في حالة الأكسدة +3 كما أن أكسيد البورون يكون حامض ويعطي مع الماء حمض البوريك. أما عنصر الألومنيوم Al فإنه يعطي بعض المركبات التساهمية لكنه بالتأكيد يعتبر فلز وأكسيده يكون متردد الخواص، أما أكاسيد بقية عناصر المجموعة (Ga, In, Ti) فإنها تكون قاعدية. على ذلك يمكن القول بأنه باستثناء عنصر البورون فإن عناصر هذه المجموعة تكون فلزات أو يمكن القول أن

التحول من الحالة اللافلزية إلى الحالة الفلزية يحدث بعد عنصر الألومنيوم في هذه المجموعة. فلز الجاليوم Ga يعطي فقط حالة الأكسدة $+3$ وعلى ذلك فإن كيمياء الجاليوم تكون شبيهة تماما بكيمياء الألومنيوم. الإنديوم In له حالات الأكسدة $+1$ و $+3$, أيضا عنصر الثاليوم Ti يكون له نفس حالات الأكسدة ولكن الحالة $+1$ أكثر شيوعا.

◀ في حالة المجموعة (IVA) فإن عنصر الكربون يكون لا فلز وتكون جميع مركباته تساهمية أما السيليكون فيعتبر لا فلز مع العديد من الصفات الفلزية, فمثلا نرى أن السيليكون يشبه الكربون في أنه يتحد مع الهيدروجين ويكون مركبات شبيهة بالهيدروكربونات. بالنسبة لعنصر الجرمانيوم فإنه يعتبر شبيه للفلز بينما القصدير والرصاص تعتبر فلزات. يلاحظ أن الانتقال من الحالة اللافلزية إلى الحالة الفلزية يحدث منخفضا خلال المجموعة (IVA) مقارنة بالمجموعة (IIIA) حيث يحدث في الأولى بعد عنصر الجرمانيوم بينما يحدث في الثانية بعد عنصر الألومنيوم. يعطي الكربون والسيليكون حالة الأكسدة $+4$ في معظم مركباتهم ويعطى الجرمانيوم والقصدير حالات الأكسدة $+2$ و $+4$ أما أهم حالة أكسدة للرصاص فهي الحالة $+2$.

◀ في حالة المجموعة (VA) فإن التغير في خواص عناصرها يشابه إلى حد كبير التغير في خواص عناصر المجموعة (IVA) باستثناء أن الانتقال من الحالة اللافلزية إلى الحالة الفلزية يحدث منخفضا في المجموعة (VA) عنها في المجموعة (IVA). النيتروجين والفسفور تعتبر لافلزات ومركباتها جميعا تكون تساهمية أما الزرنيخ والأنتيمون فتكون شبيهة بالفلزات حيث تكون أكاسيدها مترددة الخواص ويكون البزموت فلزى الخواص. نلاحظ هنا أن الانتقال من الحالة اللافلزية إلى الحالة الفلزية يحدث بعد عنصر الأنتيمون. بالنسبة لحالات الأكسدة, نجد أن مركبات النيتروجين والفسفور يكون لهن حالات الأكسدة $+5$ و $+3$ و -3 ويكون لعنصرى الزرنيخ

والأنتيمون حالات الأكسدة +3 و +5 أما بالنسبة لعنصر البزموت فإن حالة الأكسدة الهامة تكون +3.

◀ في حالة المجموعة (VIA) فإن التغير في صفاتها يشبه تماما التغير في صفات المجموعة (VA). الأكسجين والكبريت يعتبران أما السيلينيوم والتيلوريوم فهما أشباه فلزات ويكون البلونيوم هو فلز المجموعة. بالنسبة لحالات الأكسدة, يكون للأكسجين حالة الأكسدة -2 (معدا في حالة أكسيد الفلور حيث يكون +2 وفوق أكسيد الهيدروجين حيث يكون -1). الكبريت يعطي مركبات لها حالات الأكسدة من -2 الي +6 ولكن أهم حالات الأكسدة الخاصة به هي الحالة +4 و +6.

◀ في حالة المجموعة (VIIA) وهي مجموعة الهالوجينات فإن جميع الخواص الفلزية تفقد، أي أن عناصر هذه المجموعة لا فلزات. جميع ذرات عناصر هذه المجموعة يحتوي مدارها الخارجي على 7 إلكترونات وهي في ذلك تقل بالإلكترون واحد عن أقرب غاز خامل لها, لذلك فإنها يتم إختزلها بسهولة. عناصر الكلور والبروم واليود يكون لها حالات الأكسدة -1 ، +1 ، +3 ، +5 ، +7 بينما الفلور له حالة أكسدة واحدة وهي -1.

3-5-2 عناصر المدار d

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3d	21 44.96 Sc سكاتديوم	22 47.87 Ti تيتانيوم	23 50.94 V فاناديوم	24 52.00 Cr كروم	25 54.94 Mn منجنيز	26 55.85 Fe حديد	27 58.93 Co كوبلت	28 58.69 Ni نيكل	29 63.55 Cu نحاس	30 65.41 Zn خارصين
4d	39 88.91 Y يوتريوم	40 91.22 Zr زركونيوم	41 92.91 Nb نيوبيوم	42 95.94 Mo موليبديوم	43 (98) Tc تكنيشيوم	44 101.07 Ru روثينيوم	45 102.91 Rh روديوم	46 106.42 Pd بلاديوم	47 107.87 Ag فضة	48 112.41 Cd كادميوم
5d	57 138.91 La لانتانوم	72 178.49 Hf هافنيوم	73 180.95 Ta تنتاليوم	74 183.84 W تنجستن	75 188.21 Re رينيوم	76 190.23 Os أوزميوم	77 192.22 Ir إيريديوم	78 195.08 Pt بلاتين	79 198.97 Au ذهب	80 200.69 Hg زئبق

العناصر الإنتقالية هي مجموعة العناصر التي يمتلأ بها المدار d وهي جميعها فلزات وذات درجات إنصهار وغليان وحرارة إنصهار عالية. جميع خواص هذه العناصر تعتمد على عدد الإلكترونات الحرة في المدار . يقل حجم ذرة الفلز الإنتقالي داخل الدورة وذلك بزيادة الرقم الذري بسبب زيادة الشحنة النووية كما يلاحظ أن عناصر السلسلة الإنتقالية الثانية يكون لها حجم أكبر من حجم ذرات عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى المناظرة بينما حجم ذرات عناصر السلسلة الإنتقالية الثالثة لا يكون أكبر من حجم ذرات عناصر السلسلة الإنتقالية الثانية المناظرة وذلك كما هو متوقع. السبب في ذلك السلوك يعزى إلى إمتلاء المدار الداخلي إبتداء من عنصر اللنتانيوم (سلسلة اللنتانيدات) حيث تقع مجموعة عناصر اللنتانيدات بين سلسلة العناصر الإنتقالية الثانية وسلسلة العناصر الإنتقالية الثالثة, وتختص مجموعة عناصر اللنتانيدات بنقص تدريجي في حجم ذراتها وذلك بسبب زيادة الشحنة النووية ويعرف ذلك بظاهرة الانكماش اللنتانيد. حجم ذرات عناصر السلسلة الإنتقالية الثانية يكون مساويا لحد كبير لحجم ذرات عناصر السلسلة الإنتقالية الثالثة, ولذلك فإن عناصر هاتين السلسلتين تكون متشابهة في الخواص وتختلف عن مجموعة عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى. لهذا السبب نرى مثلا أن الفاناديوم في السلسلة الأولى له خواص مميزة له عن

النيبيوم (السلسلة الثانية) و التنتاليوم (السلسلة الثالثة) بينما عنصرى النيبيوم والتنتاليوم لها نفس الخواص وتوجد صعوبة بالغة في فصلهما عن بعضهما البعض.

حالات الأكسدة المختلفة لأيونات العناصر الإنتقالية

أهم حالات الأكسدة لعناصر السلسلة الإنتقالية الأولى هي الحالة $2+$ و $3+$ ويمكن تلخيص السلوك العام والتغيير التدريجي في بعض خواص العناصر الانتقالية المتعلقة بحالات الأكسدة فيما يلي:

1- معظم العناصر الإنتقالية تفقد إلكترونى المدار S وكذلك إلكترونات المدار d الحرة، ويكون أعلى رقم أكسدة للسكانديوم هو $3+$ ويزيد بمقدار واحد لكل مجموعة حتى يصل إلى $7+$ عند المنجنيز وبعد ذلك ينخفض بمقدار الوحدة واحد حتى يصل إلى $2+$ عند الخارصين.

2- بالنسبة للعنصر الواحد فإن حالات الأكسدة المنخفضة تكون فلزية بينما حالات الأكسدة العالية تكون أقل فلزية، فمثلا مركبات الفاناديوم ($3+$) تكون أيونية بينما مركبات الفاناديوم ($5+$) تكون تساهمية. نجد كمثل آخر حالة الكروم حيث يكون الكروم ($2+$) قاعدى والكروم ($3+$) متردد أما الكروم ($6+$) فيكون حامضى.

3- في حالات الأكسدة العالية فإن الكاتيونات الحرة تكون غير ثابتة وغالبا ما تصبح ثابتة عن طريق إرتباطها بالأكسجين وتكوين أيونات الأكسيد.

3-5-2 عناصر المدار f

58 140.12 Ce سيريوم	59 140.91 Pr براسمديوم	60 144.24 Nd نيوديميوم	61 (145) Pm بروميثيوم	62 150.36 Sm ساماريوم	63 151.97 Eu يوروبيوم	64 157.25 Gd جندولينيوم	65 168.93 Tb تربيوم	66 182.50 Dy ديسروسيم	67 184.93 Ho هولميوم	68 167.26 Er إربيوم	69 188.93 Tm تولميوم	70 173.04 Yb يتربيوم	71 174.97 Lu لوتثيوم
90 232.04 Th ثوريوم	91 231.04 Pa بروتكتينيوم	92 238.03 U يورانيوم	93 (237) Np نبتونيوم	94 (244) Pu بلوتونيوم	95 (243) Am أمريكيوم	96 (247) Cm كوريوم	97 (247) Bk بركليوم	98 (261) Cf كليفورنيوم	99 (262) Es إيشثيوم	100 (267) Fm فرميوم	101 (268) Md منذلفيوم	102 (268) No نوبليوم	103 (262) Lr لورنسيوم

هذه المجموعة من العناصر تشتمل على اللانثانيدات والتي يمتلأ فيها المستوى الفرعي 4f تدريجياً والأكتينيدات والتي يمتلأ فيها المستوى الفرعي 5f تدريجياً. جميع اللانثانيدات والأكتينيدات تعتبر فلزات وجميعها نشطة كيميائياً حيث تتأكسد بسهولة في الهواء الجوي وتتفاعل بعنف مع الماء مطلقة الهيدروجين. من أهم خواص مجموعة اللانثانيدات أن خواصها الكيميائية تكون لحد كبير متشابهة ويعزى ذلك لأن الزيادة المتتالية في الإلكترونات تذهب إلى المدار f الداخلي، وعلى ذلك يكون التغير في حجم ذرة العنصر تغييراً طفيفاً عند الانتقال من عنصر إلى آخر. نتيجة للتشابه الكبير بين الخواص الكيميائية لعناصر اللانثانيدات فإنها توجد في الطبيعه مجتمعاً مع بعضها ويكون من الصعب فصلها عن بعضها البعض بالطرق الكيميائية العادية بسبب التشابه في خواصها الكيميائية. تختلف عناصر الأكتينيدات عن عناصر اللانثانيدات في أنها مشعة، ومن الجدير بالذكر أن نعلم أن عناصر الأكتينيدات إبتداءً من النبتونيوم حتى اللورنسيوم قد حضرت بواسطة الإنسان عن طريق التحلل الإشعاعي. تعتبر حالة الأكسدة +3 هي الشائعة لكل من اللانثانيدات والأكتينيدات.

الفصل الثالث

الروابط الكيميائية

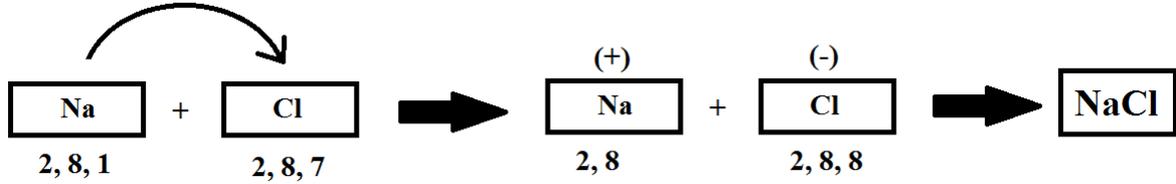
من المعروف أن أكثر ذرات العناصر إستقرارا هي ذرات الغازات النبيلة, وذلك بسبب التركيب الإلكتروني لهذه الذرات حيث يكون مستوى الطاقة الخارجى لها مكتمل بالإلكترونات . جميع العناصر المعروفة (فيما عدا العناصر النبيلة) فى الظروف العادية نشيطة وتدخل فى تفاعلات كيميائية ليصبح تركيبها الإلكتروني مشابه للتركيب الإلكتروني لأقرب غاز خامل وذلك عن طريق فقد أو اكتساب أو المشاركة بالإلكترونات وهذا هو ما يؤدي الى حدوث التفاعلات وتكوين الروابط الكيميائية. هناك خمس أنواع من الروابط الكيميائية سوف نتناولها بالدراسة وهى رابطة التكافؤ الكهربي (أو الرابطة الأيونية), الرابطة التساهمية , الرابطة التناسقية, الرابطة الهيدروجينية والرابطة الفلزية.

1-3 الرابطة الأيونية

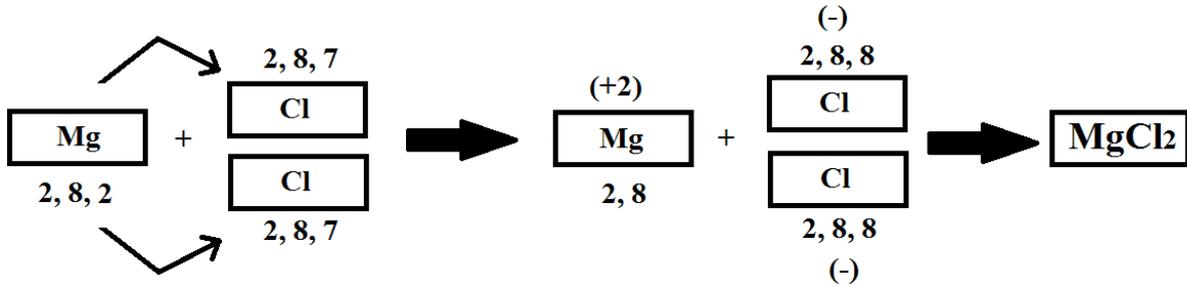
هذا النوع من الترابط يتكون نتيجة إنتقال الإلكترونات من ذرة الى أخرى نتيجة ميل أحدهما لفقد الكترونات وميل الأخرى لكسب الكترونات بحيث يصل كلاهما بمداره الخارجى الى ترتيب الكترونى يشابه الغاز الخامل القريب منه. نتيجة لإنتقال الإلكترونات من أحد الذرات الى الأخرى تتحول الذرة المكتسبة الى أيون سالب وتتحول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

هذا النوع من الترابط في الاحماض والقواعد والاملاح وفيما يلي بعض الأمثلة على هذا النوع من الروابط.

جزء كلوريد الصوديوم يتكون باتحاد ذرتي الصوديوم والكلور



جزء كلوريد الماغنسيوم يتكون باتحاد ذرتي كلور وذرة ماغنسيوم



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

تتمثل خواص المركبات الأيونية فيما يلي:

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 إنصهارها وجليانها 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 الكترونات 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 الاستقطابية، 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.

2-3 الرابطة التساهمية

هناك أكثر من نظرية وضعت لشرح وتوضيح الرابطة التساهمية سوف نعرض بعض منها وهى النظرية الإلكترونية للتكافؤ (نظرية الثمانيات) , نظرية رابطة التكافؤ و نظرية المسارات الجزيئية.

1-2-3 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, فمثلا النيتروجين يكون ثلاثي التكافؤ لأن ذرة النيتروجين تتحد مع ثلاث ذرات هيدروجين وتعطيء جزيء النشادر, أيضا عنصر الأكسجين يكون ثلاثي التكافؤ وذلك نظرا 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 أيضا بنظرية الثمانيات) والتي تعتمد على التركيب الإلكتروني للذرة وفقا للنظرية الحديثة, وقد كان عمل كوسل على المركبات الغير عضوية بينما لويس كان عمله على المركبات العضوية.

وفقا للنظرية الإلكترونية للتكافؤ فإن تكافؤ الذرة يعتمد أساسا على الإلكترونات الموجودة في الغلاف الخارجي للذرة وقد افترضنا أن ذرات العناصر تتحد مع بعضها

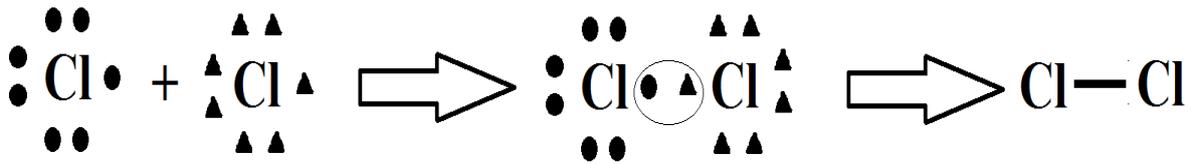
بغرض الوصول بعدد الإلكترونات في مدارها الخارجي لنفس عدد الإلكترونات في المدار الخارجي لذرة الغاز الخامل القريبة منها في العدد الذري (أى ثمانية الكثرونات ماعدا الهيدروجين والليثيوم والبريليوم حيث يكون هذا العدد اثنين مثل ذرة الهيليوم) وذلك عن طريق فقد أو إكتساب الكثرونات. أوضح كل من لويس و كوسل في النظرية 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 الكثران تكافؤ واحد, بالتالى كل منهما تنقص بمقدار الكثران 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

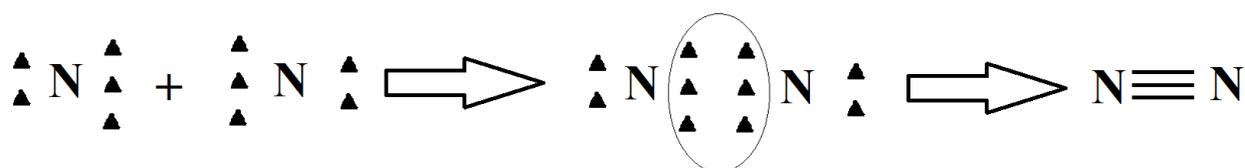
يمكن القول بأن ثبات ذرتي الهيدروجين في جزيء الهيدروجين يفهم على أساس أن الإلكترون المشترك يقضي جزء من وقته تبعا لذرة معينة وجزء من الوقت تبعا للذرة الأخرى وجزء ثالث في المنطقة التي بينهما.

جزيء الكلور

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



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

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

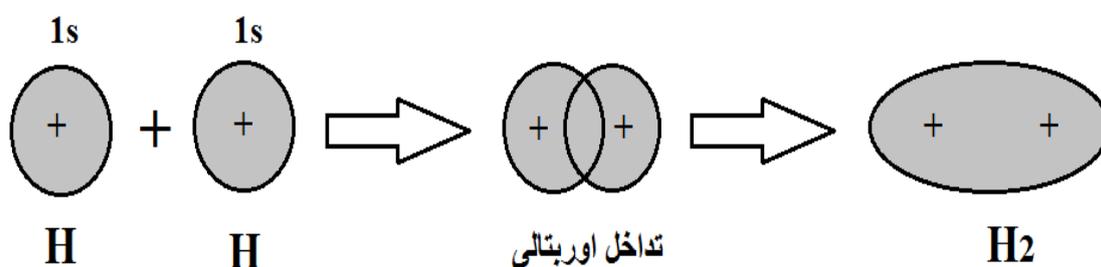
1 - الرابطة التساهمية ذات إتجاه محدد في الفراغ كما أنها جامدة وتتماسك فيها الذرات ببعضها عن طريق التساهم الإلكتروني وليس عن طريق خطوط قوى كهروستاتيكية وعلى هذا فترتيب الذرات في الفراغ و الشكل الفراغي للجزيء سيكون واضحا في المركبات التساهمية.

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

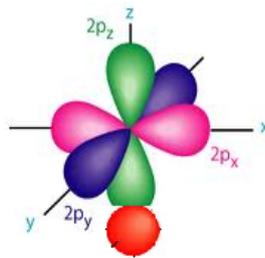
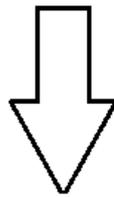
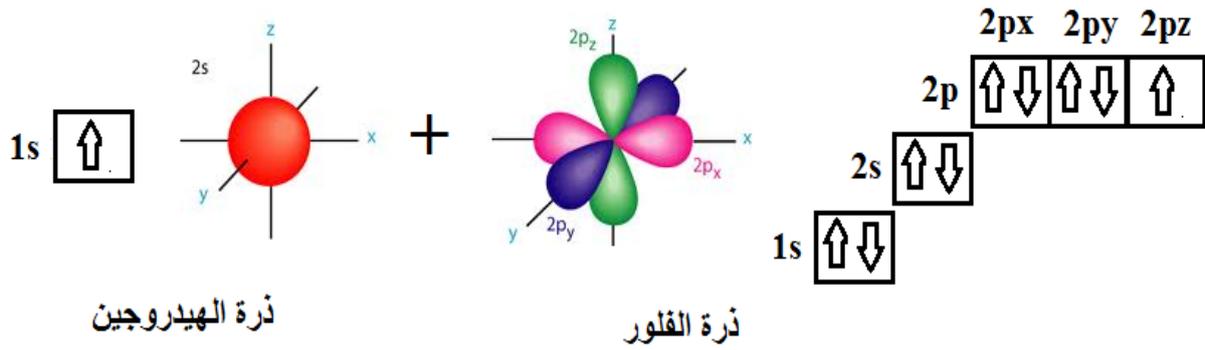
3- لا يوجد أي مجال للشحنات الكهربائية كتلك التي تكون واضحة في المركبات الأيونية وبذلك نجد أن المركبات التساهمية إما أن تكون مواد صلبة أو سوائل أو غازات كما أن لها درجات غليان وإنصهار منخفضة. 4 - المركبات التساهمية لا تذوب عادة في الماء ولكنها تذوب في المركبات العضوية.

2-2-3 نظرية رابطة التكافؤ

طبقا لهذه النظرية فإن الرابطة التساهمية تتكون عندما تقترب الذرات المفردة من بعضها ثم يحدث تداخل بين اوربتال أحد الذرتين والذي يحتوى على الكترون واحد مفرد مع اوربتال ذرة أخرى به الكترون واحد مفرد, ومثال على ذلك تكوين جزيء الهيدروجين نتيجة تداخل ذرتى الهيدروجين بالكتروناتها المفردة فى الأوربتالات (1s).



مثال آخر هو تكوين جزيء فلوريد الهيدروجين حيث يحدث تداخل بين أحد اوربتالات المستوى الفرعى (2p) فى ذرة الفلور والذي يحتوى على الكترون مفرد مع الأوربتال (1s) فى ذرة الهيدروجين والذي يحتوى أيضا على الكترون مفرد.



جزء فلوريد الهيدروجين

3-2-3 نظرية المسارات الجزيئية أو الأوربتالات الجزيئية

تفسر نظرية المسار الجزيئي (Molecular Orbital theory) طريقة إتحاد الذرات لتكوين المركبات الكيميائية بواسطة الرباط التساهمي وذلك في ضوء التركيب الإلكتروني الحديث. تعتمد هذه النظرية على فرض أساسي وهو أن الإلكترونات في الجزيئات تتحرك في مسارات تحيط بأنوية ذرات الجزيء تعرف بالمسارات الجزيئية (Molecular Orbitals). تتكون هذه المسارات الجزيئية بسبب ميل الذرات للوصول إلى مرحلة الثبات. عندما تقترب الذرات من بعضها فإن السحابات الإلكترونية

لهذه الذرات تبدأ في التراكب مع بعضها البعض, وكلما اقتربت الذرات من بعضها البعض كلما وقع كل الكترون تحت تأثير قوة الجذب للنواة المجاورة ولذلك يزداد التراكب بين السحابات الإلكترونية مما يؤدي الى تكوين سحابة واحدة كبيرة تعرف بالمسار الجزيئي. ونلاحظ هنا الإختلاف الواضح بين نظرية رابطة التكافؤ و نظرية المسار الجزيئي, حيث تعتبر الأولى أن الجزيء مجرد ذرتين أو أكثر يحدث تداخل بين بعض أوربتالاتهم الذرية لتكوين الروابط التساهمية بين هذه الذرات بينما تبقى بقية الأوربتالات الذرية التي لم تشارك في تكوين روابط بحالتها كما هي في الذرة المفردة. أما نظرية المسارات الجزيئية فهي تعتبر الجزيء وحدة واحدة أو ذرة كبيرة متعددة الأنوية يحدث فيها تداخل بين جميع الأوربتالات الذرية لتكوين أوربتالات جزيئية.

هناك عدة شروط يجب توافرها في المسارات الذرية وذلك لكي تتراكب مع بعضها بكفاءة عالية مكونة المسارات الجزيئية وهي كالتالي:

1 - المسارات الذرية التي تشترك في عملية التراكب بغرض تكوين المسارات الجزيئية لا بد وأن يحتوي كل منها على الكترون واحد فقط (المسارات الذرية التي تحتوي على الكترونات التكافؤ أي المسارات الذرية الخارجية أو النصف ممتلئة). لذلك يمكن القول أن المسارات الذرية التي تحتوي على زوج من الإلكترونات ليست لها القدرة على التراكب.

2 - المسار الجزيئي الناتج عن عملية تراكب المسارات الذرية النصف ممتلئة يحتوي على زوج من الإلكترونات ذات الحركة المغزلية المعتادة ويكون هذا الزوج من الإلكترونات ملك لنواتي الذرتين .

3 - المسارات الذرية لا بد وأن يكون لها نفس الطاقة وكذلك نفس التماثل.

حال انطباق هذه الشروط فإن المسارات الذرية تتداخل أو تتراكب مع بعضها البعض مكونة المسارات الجزيئية ولكن يتوقف التراكب بين المسارات الذرية عندما تكون أنوية الذرات قريبة من بعضها إلى حد أن قوى التنافر بينها تمنع من زيادة هذا الاقتراب, وهذه المسافة بين النواتين تسمى بطول الرابطة وكذلك فإن عملية التراكب بين المسارات الذرية تكون مصحوبة بإطلاق طاقة تسمى طاقة الرابطة, وكل من طول الرابطة وطاقتها تتوقف على نوع الذرات. في الجدول التالي بعض الأمثلة للتوضيح:

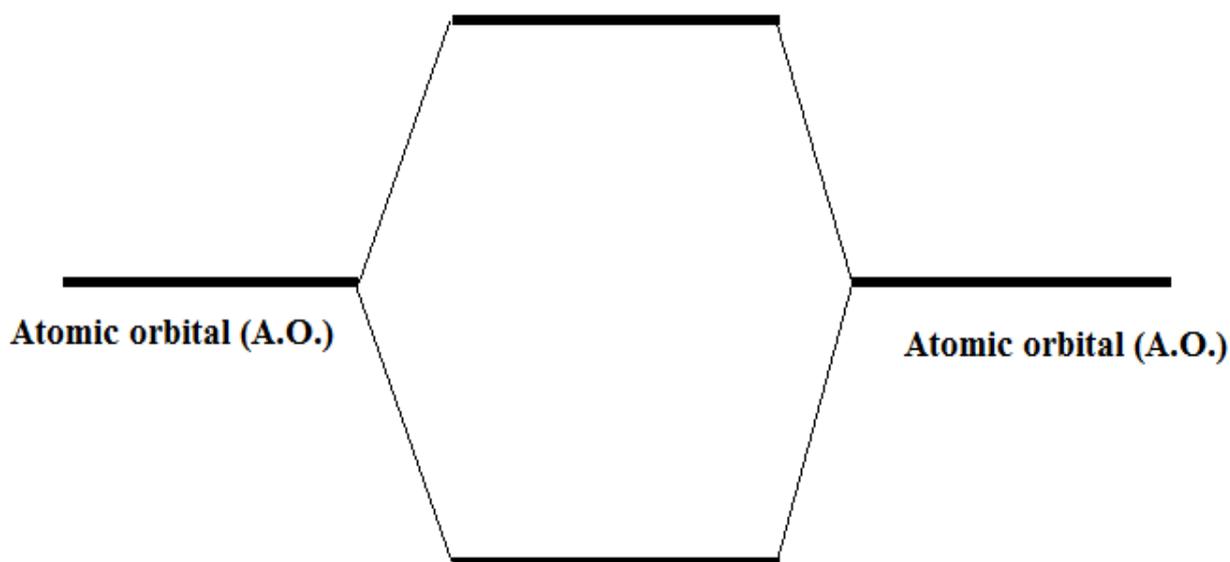
الرابطة	الطاقة بالكيلو سعر/حزب جرام	طول الرابطة بالأنجستروم
H-H	03.24	0.74
C-H	98.7	1.10
C-C	83.0	1.54

عموما عند تكوين الرابطة فإنه كلما كانت الطاقة الصادرة كبيرة وكلما كان طول الرابطة قصيرا, تكون الرابطة قوية.

أوضحت الحسابات الرياضية باستخدام نظرية الكم أنه عند تداخل أو تراكب مسارين ذريين فإنه ينتج مسارين جزيئيين, أحدهما يمثل احتمال كبير لوجود الإلكترونات بين أنوية الذرتين وهذا سوف يؤدي إلى اتحاد كبير بين الذرتين ويعرف هذا المسار بالمسار الجزيئي الرابطة, ويمثل هذا المسار مستوى طاقة أقل من مستويات الطاقة الخاصة بالمسارين الذريين. المسار الجزيئي الآخر يكون احتمال وجود

الإلكترونات فيه صغيرا للغاية وهو يمثل الكثافة الإلكترونية في المنطقة بين نواتي الذرتين حيث لا يحدث اتحاد بين الذرتين لأن قوى التنافر بين نواتي الذرتين تكون كبيرة, و يعرف هذا المسار بالمسار الجزيئي الغير رابط وتكون له طاقة أعلى من مستويات الطاقة الخاصة بالمسارين الذريين. الشكل التالي يوضح الفرق في الطاقة بين المسارات الذرية والمسارات الجزيئية الرابطة والغير رابطة, حيث يتضح إنخفاض طاقة المسارات الجزيئية الرابطة عن طاقة المسارات الذرية ويتضح أيضا إرتفاع طاقة المسارات الجزيئية الغير رابطة عن طاقة المسارات الذرية:

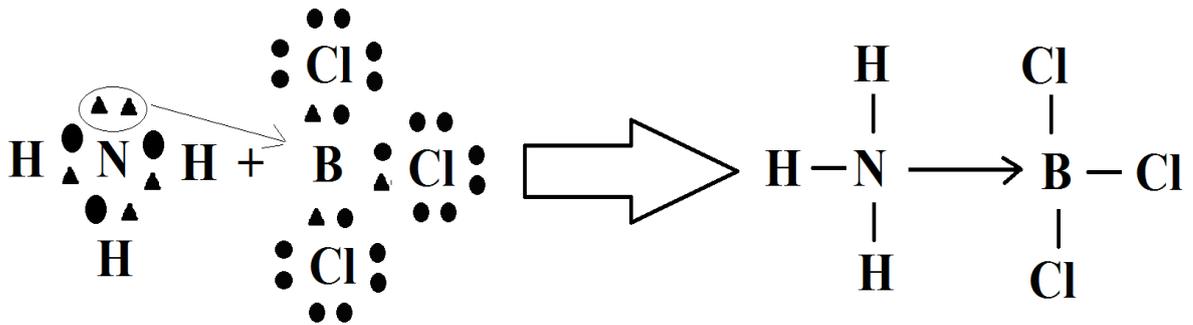
Antibonding molecular orbital (A.M.O)



Bonding molecular orbital (B.M.O)

3-3 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 تفقده كلية و دون أن تساهم الذرة الأخرى وذلك حتى يتناسق التركيب الإلكتروني في الذرتين المتحدتين. تسمى الذرة المعطية للإلكترونات بالذرة المعطية بينما تسمى الذرة الأخرى التي تستقبل هذه الإلكترونات بالذرة المستقبلة. بوجه عام, في الترابط التناسقي تكون إحدى الذرات (المعطية) لها ترتيب ثماني ثابت ولكن تملك زوجا أو أكثر من الإلكترونات بينما الذرة الأخرى (المستقبلة) تحتاج إلى زوج من الإلكترونات لتصل للتركيب الخامل أو المستقر ويرمز للرابطة هنا بسهم يتجه من الذرة المعطية إلى الذرة المستقبلة ويسمى زوج الإلكترونات الذي أعطته الذرة المعطية إلى الذرة المستقبلة بالزوج الوحيد. من الأمثلة على تكوين الرابطة التناسقية الإتحاد بين النشادر وثالث كلوريد البورون كما يلي:



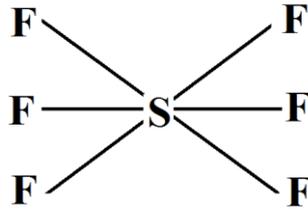
الصفات المميزة لمركبات الترابط التناسقي

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 التناسقي يحوي رباطا تساهميا وآخر أيونيا ويمكن أن

نتخيل ذلك بأن نفترض أن الكترونا واحدا انتقل من زوج الإلكترونات من الذرة المعطية الى الذرة المستقبلية 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.

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 نجد أن كل ذرات الفلور يحيط بها الترتيب الثماني بينما يحيط بذرة الكبريت 12 الكترون. ومثال آخر نجده في حالة مركب خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 حيث تحاط ذرة الفوسفور بعشر الكترونات. اقترح العالم سوجدن Sudgen أن عدد الإلكترونات في مدار التكافؤ لا يتعدى ثمانية الكترونات على عكس ما اقترح سيدجويك ولقد فسر تكون المركبات مثل خامس كلوريد الفوسفور وسداسي فلوريد الكبريت على أساس أن بعض أو كل الذرات الهالوجينية ترتبط بالذرة المركزية عن طريق رابطة تحوي الكترونا واحدا ويسمى هذا الإتحاد بالرباط المفرد وذلك لاحتوائه على الكترون

واحد فقط. ويتكون هذا الرباط بين الذرتين إذا كانت أحدهما تحوي 8 الكترونات في غلاف التكافؤ ويمكن أن تعطي الإلكترونات (مفردة وليست مزدوجة) لذرة أخرى يكون النقص في عدد الكتروناتها الخارجية واحد الكترون فقط، وعلى هذا فإن الرباط المفرد يمكن تصويره على أساس أنه رباطة 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 ورابتين 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 وجزء من الكلور مما يبين أن ذرتي جزئيء الكلور كانتا تختلفان في ترابطهما عن الثلاث ذرات الأخرى.

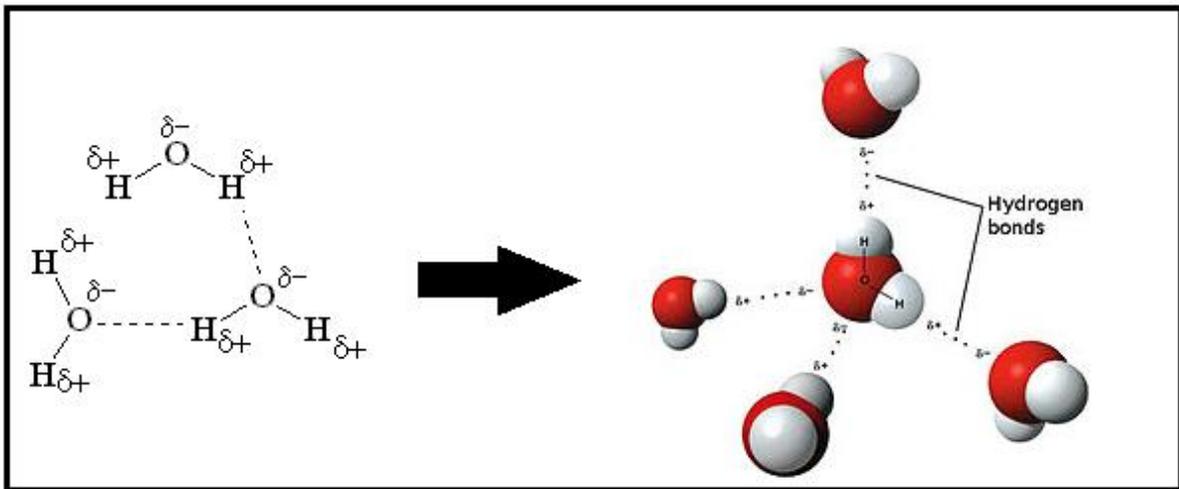


4-3 الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond)

بعد معرفة تركيب وخواص الجزيئات وضح أن هناك نوع آخر من الترابط يتم بين الجزيئات وبعضها وكذلك بين الذرات داخل نفس الجزيء، هذا النوع من الترابط يتم عن طريق ذرة الهيدروجين. إذا نظرنا الى ذرة الهيدروجين نجد أنها تختلف عن كل ذرات العناصر الأخرى وذلك في أنها عند فقدها الإلكترون ستكون هناك نواة خالية تماما من الإلكترونات وعليه يكون نصف قطر ذرة الهيدروجين في هذه الحالة أصغر بألاف المرات من نصف قطر أى ذرة أخرى، لذلك فإن ذرة الهيدروجين في هذه الحالة تكون ذات مقدرة عالية على الإقتراب من الذرات الأخرى، لهذا السبب فإن أيون

الهيدروجين لا يوجد كأيون مستقل في السوائل ولكنه يتجمع في جزيئات المواد الأخرى، ففي الماء مثلا يتجمع أيون الهيدروجين مع جزيء الماء مكونا أيون الهيدرونيوم (H_3O^+)، كذلك يتجمع مع جزيء النشادر مكونا أيون الأمونيوم (NH_4^+). يجب ملاحظة أن الرابطة في هذه المركبات بين أيون الهيدروجين وذرة الأكسجين أو ذرة النيتروجين تكون رابطة تناسقية.

قدرة ذرة الهيدروجين على الترابط تختلف باختلاف نوعها، فمثلا عندما تكون في صورة أيون هيدروجين فإنها تكون ذات مقدرة عالية على الترابط مع الذرات الأخرى كما سبق وأن أوضحنا، أما إذا كانت ذرة الهيدروجين تشترك في رباط تساهمي مع ذرة أخرى ذات سالبية كهربية عالية مثل الفلور، الأكسجين، الكلور أو النيتروجين فإنها تكون ذات قطبية موجبة عالية وتكون ذات مقدرة عالية على الارتباط مع ذرة أخرى في جزيء آخر مكونة رابطة ذات طبيعة كهروستاتيكية تعرف بالرابطة الهيدروجينية. من أمثلة الجزيئات التي ترتبط مع بعضها خلال رابطة هيدروجينية، جزيء الماء وجزيء فوريد الهيدروجين. يلاحظ أن الرابطة الهيدروجينية أضعف كثيرا وأطول من الرابطة التساهمية وتعتمد قوتها على السالبية الكهربائية للذرتين اللتين تربطهما معا.

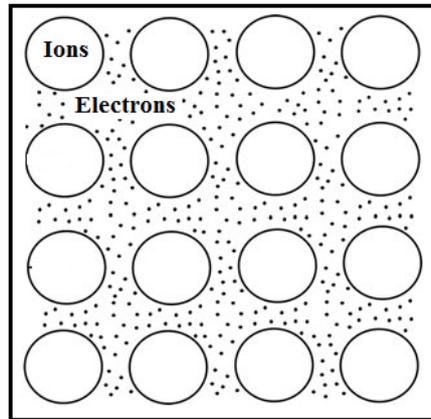


الرابطة الهيدروجينية في جزيء الماء (الخط المتقطع يمثل الرابطة الهيدروجينية)

مما يؤكد أن الرابطة الهيدروجينية ذات طبيعة كهروستاتيكية هو أنه في الجزيئات الغير قطبية والتي تحتوي على ذرات هيدروجين فإن قدرة ذرة الهيدروجين في هذه الجزيئات على عمل رابطة هيدروجينية تكون معدمة مثل البنزين, أيضا في حالة الجزيئات القطبية الضعيفة فإن قدرة ذرة الهيدروجين بها على عمل رابطة هيدروجينية تكون ضعيفة للغاية.

5-3 الرابطة الفلزية (Metallic bond)

تنشأ هذه الرابطة بين ذرات الفلز وذلك عن طريق ارتباط الكاتيونات التكافؤ الخارجية لذرات الفلز مع بعضها مكونة سحابة الكترونية تحيط بأنوية ذرات الفلز. هذه الرابطة تكون مسنولة عن صلابة الفلزات وكذلك ارتفاع درجات غليانها وإنصهارها وكذلك قدرتها على التوصيل الكهربى. تختلف قوة هذه الرابطة من فلز لآخر وذلك اعتمادا على مقدرة الكاتيونات التكافؤ لذرات الفلز على الاشتراك في هذه الرابطة والذي بدوره يعتمد على قوى التجاذب بين الكاتيونات تكافؤ ذرة الفلز ونواتها, ومن ثم تختلف الفلزات عن بعضها في درجة صلابتها، درجات إنصهارها وغليانها وقدرتها على التوصيل للتيار الكهربى طبقا لقوة الرابطة الفلزية.

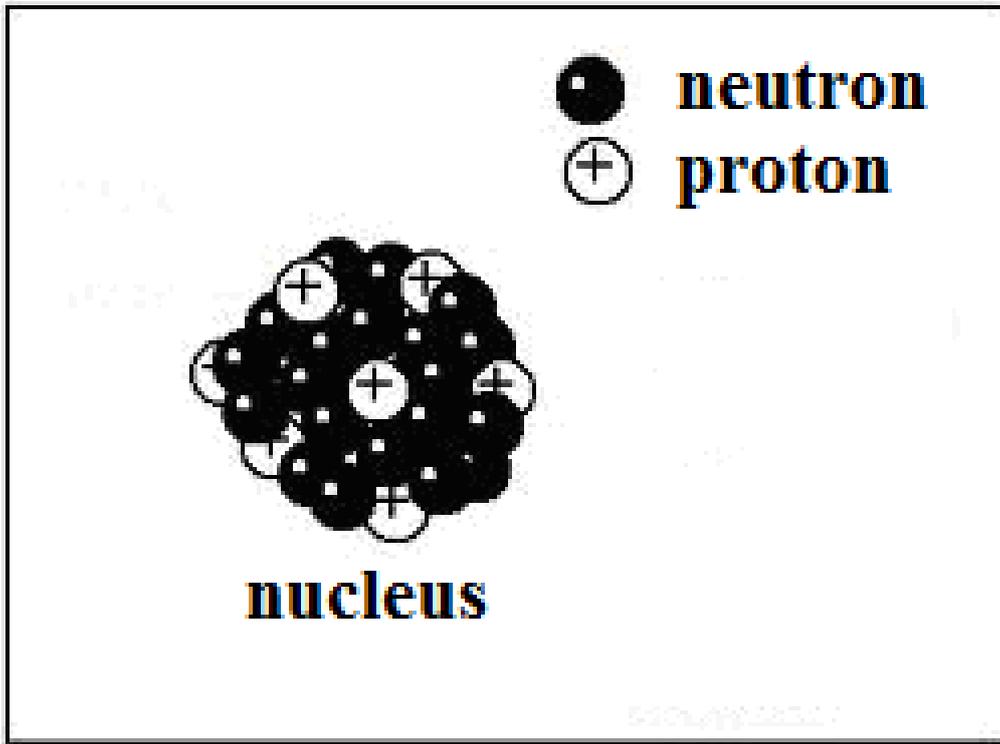


رسم توضيحي للرابطة الفلزية

الفصل الرابع

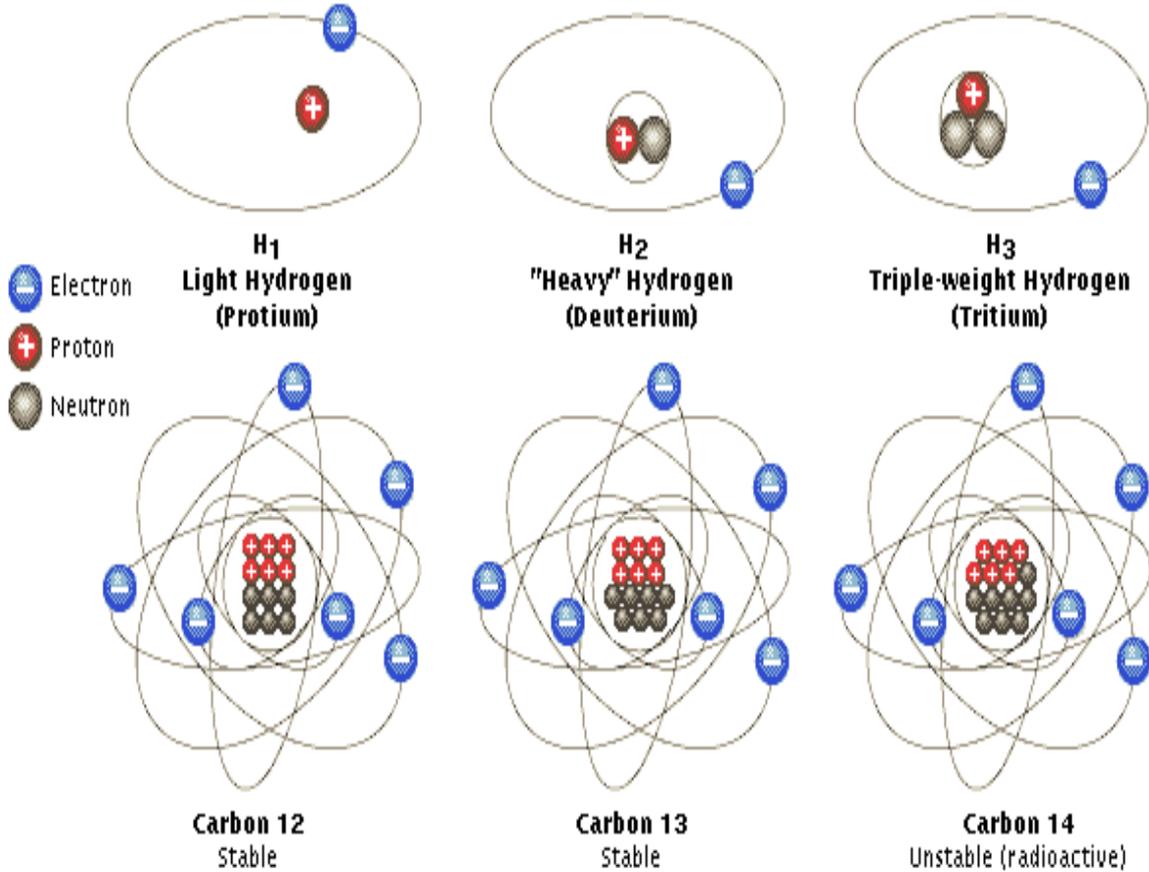
الكيمياء النووية

1-4 النواة (The Nucleus)



تتكون النواة من بروتونات موجبة الشحنة ونيوترونات متعادلة الشحنة وكلا من البروتونات والنيوترونات يسمى النيكليونات (Nucleons) حيث يعرف عدد البروتونات في النواة بالعدد الذري بينما يعرف مجموع عدد البروتونات والنيوترونات في النواة بالعدد الكتلي. في الذرة المتعادلة يكون عدد البروتونات داخل النواة مساويا لعدد الإلكترونات خارجها ونظرا لأن الإلكترونات الخارجية في الذرة هي المسئولة عن خواصها الكيميائية فإن جميع الذرات المتعادلة والتي لها نفس العدد من الإلكترونات والبروتونات تصنف جميعها على أنها تتبع عنصر واحد, وهذا معناه أن العدد الذري

يحدد العنصر. ذرات العنصر الواحد التي لها نفس العدد من البروتونات والإلكترونات ولكنها تختلف في عدد النيوترونات تعرف بالنظائر (isotopes). عند تمثيل النظير فإن العدد الذري وعدد الكتلة يكتبان يسار الرمز, مثال على ذلك, نظائر الهيدروجين ونظائر الكربون كما هو موضح بالشكل 3-1.



شكل 3-1 نظائر الهيدروجين والكربون

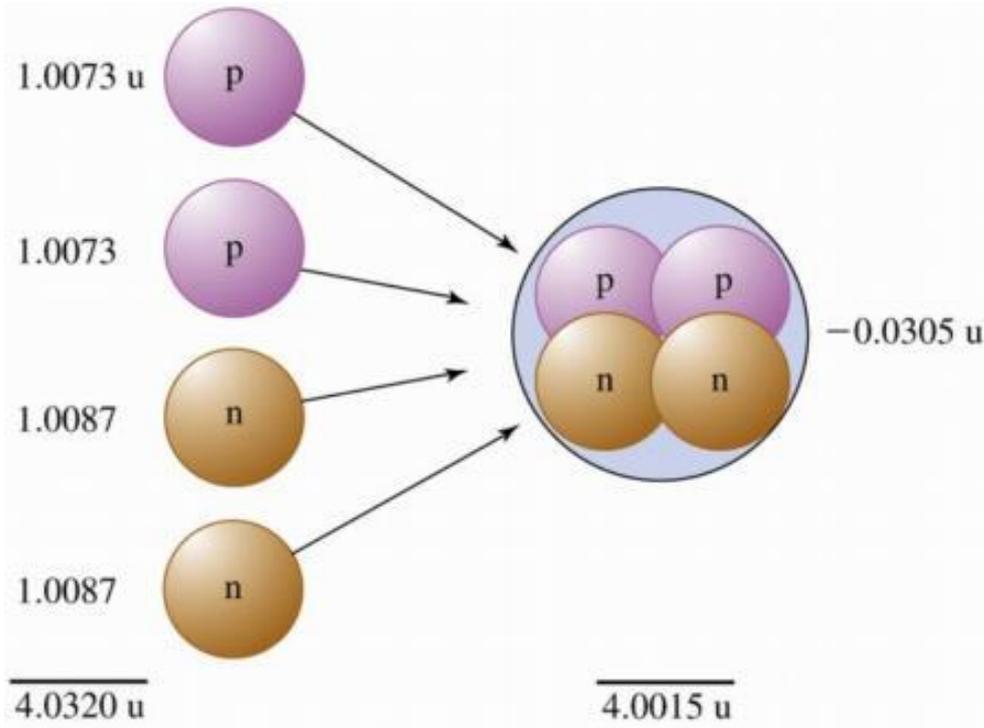
العناصر التي توجد في طبيعته تكون عادة مخاليط من عدة نظائر لهذا العنصر, فمثلا يوجد عنصر الهيدروجين في الطبيعة في صورة مخلوط من نظيري البروتيوم بنسبة (99.98%) والديوتيريوم بنسبة (0.02%).

تقاس كتلة البروتونات والنيوترونات بوحدة تعرف بوحدة الكتلة الذرية (atomic mass unit) والتي تختصر الى (a.m.u.) وهي تساوى (1/12) من كتلة ذرة

الكربون ($^{12}_6\text{C}$) أى تساوى تقريبا 1.6605×10^{-24} جرام وقد وجد أن وزن البروتون يساوى (1.0073) وحدة كتلة ذرية ووزن النيوترون يساوى (1.0087) وحدة كتلة ذرية.

2-4 طاقة الربط (Binding energy)

وجد أن وزن نواة النظير الثابت يكون أقل من مجموع أوزان النيوكليونات (البروتونات و النيوترونات) التي تتكون منها النواة ويمكن توضيح ذلك بالمثل الموضح فى شكل 2-3 والذى يبين الفرق بين وزن نواة الهيليوم ^4_2He ومجموع أوزان النيوكليونات داخل هذه النواة حيث يكون وزن النواة أقل بمقدار 0.0305 وحدة كتلة ذرية عن مجموع أوزان النيوكليونات.



شكل 2-3 نواة ذرة الهيليوم ^4_2He

مثال آخر نجده في ذرة الزئبق $^{200}_{80}\text{Hg}$ حيث يكون وزن النواة 199.9683 وحدة كتلة ذرية بينما مجموع أوزان النيوكليونات كالتالى:

$$80 \times 1.0073 + (200-80) \times 1.0087 = 80.584 + 121.044 = 201.628$$

أى أن وزن النواة يقل بمقدار 1.66 وحدة كتلة ذرية عن مجموع أوزان النيوكليونات السؤال الآن هو، أين ذهب الفرق في الوزن بين مجموع أوزان النيوكليونات ووزن نواة الذرة؟

الإجابة على هذا السؤال هي أن هذا الفقد في الوزن قد تحول الى طاقة استهلكت في بناء نواة الذرة وتعرف هذه الطاقة بطاقة الربط (Binding Energy) والتي يمكن تعريفها على أنها الطاقة المتحررة عند تكون أنوية الذرات من اتحاد مكوناتها.

يمكن حساب طاقة الربط للنواة من معادلة أينشتين الخاصة بالعلاقة بين الكتلة والطاقة:

$$E = mc^2 \quad (E \text{ in erg, } m \text{ in gram, } c \text{ in cm sec}^{-1})$$

حيث E هي الطاقة و m هي الكتلة و c هي سرعة الضوء ($c = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$) ويمكن حساب الطاقة التي تنتج من اختفاء وحدة كتلة ذرية واحدة كما يلي :

$$E = (1.6605 \times 10^{-24}) \times (2.998 \times 10^{10})^2 = \underline{1.49 \times 10^{-3} \text{ gm cm}^2 \text{ sec}^{-2}}$$

(Note that, 1 a.m.u. = 1.6605×10^{-24} gm)

$$E = (1.49 \times 10^{-3}) \times (6.242 \times 10^{11}) = \underline{9.3 \times 10^8 \text{ eV}} \quad (\text{eV} = \text{الالكترون فولت})$$

$$(\text{Note that, } 1 \text{ gm cm}^2 \text{ sec}^{-2} = 6.242 \times 10^{11} \text{ eV})$$

وهذا معناه أن الطاقة المناظرة لوحدة الكتلة الذرية الواحدة تكون مساوية لـ 930 مليون الكترون فولت. بناءً على هذه الحسابات يمكن تعيين طاقة ربط كل من نواة الهليوم ${}^4_2\text{He}$ ونواة الزئبق ${}^{200}_{80}\text{Hg}$ كالتالي:

في حالة نواة الهليوم:

$$\text{Binding Energy} = 0.0305 \times 9.3 \times 10^8 = 0.28 \times 10^8 \text{ eV} = 28 \text{ MeV}$$

وتكون طاقة الربط لكل نيوكليون في نواة الهليوم مساوية لطاقة الربط الكلية للنواة مقسومة على عدد النيوكليونات كالتالي:

$$\text{Binding energy for each nucleon} = 28/4 = 7.0 \text{ MeV}$$

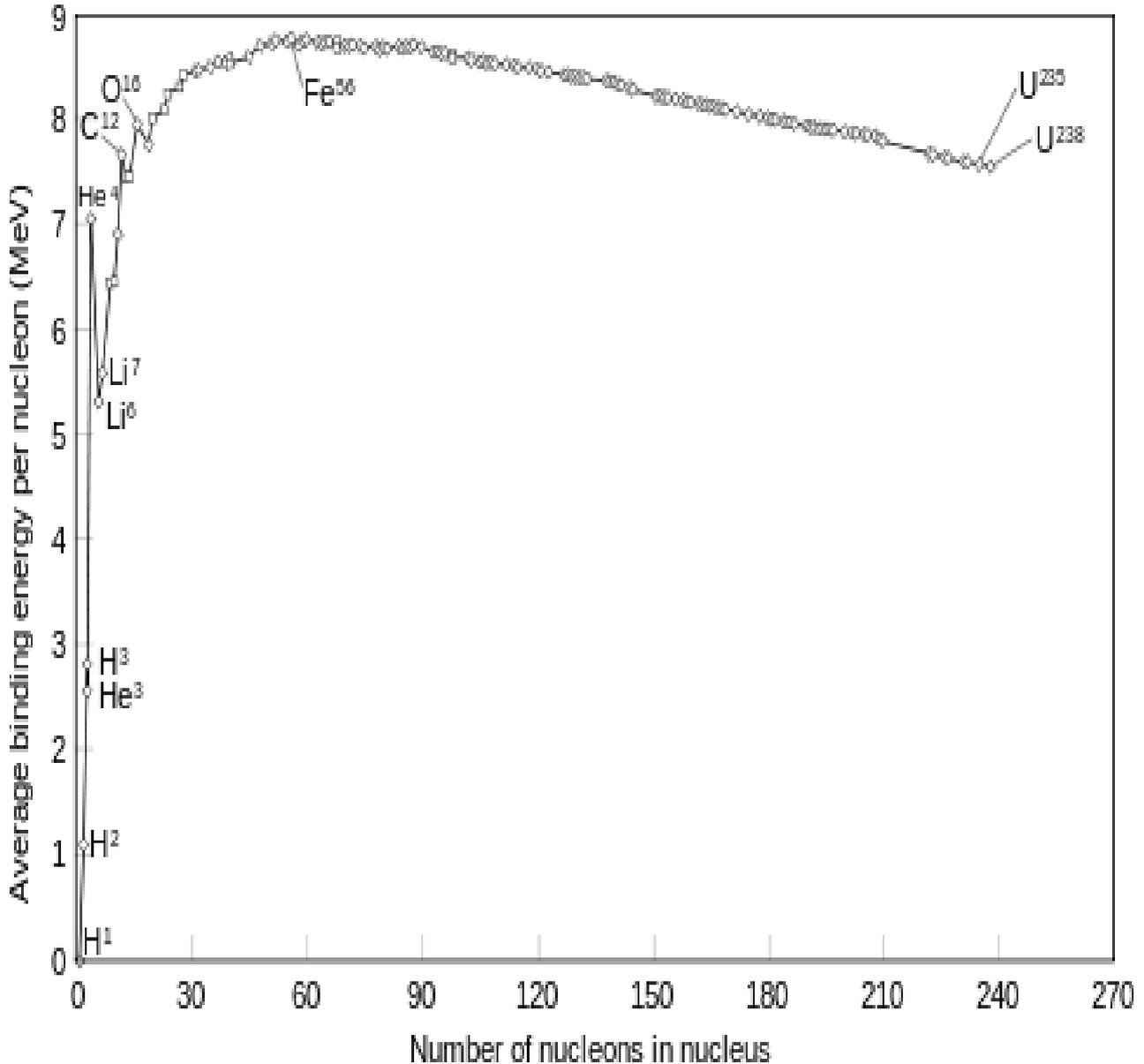
في حالة نواة الزئبق:

$$\text{Binding Energy} = 1.66 \times 9.3 \times 10^8 = 15.44 \times 10^8 \text{ eV} = 1544 \text{ MeV}$$

وتكون طاقة الربط لكل نيوكليون في نواة الزئبق مساوية لطاقة الربط الكلية للنواة مقسومة على عدد النيوكليونات كالتالي:

$$\text{Binding energy for each nucleon} = 1544/200 = 7.72 \text{ MeV}$$

لقد رسمت العلاقة بين طاقة الربط لكل نيوكلليون داخل ذرة العنصر و العدد الكتلي للعنصر كما هو موضح بالشكل 3-3, حيث يتضح منحنى طاقة الربط وتغيرها بتغير العدد الكتلي للنواة. تزداد طاقة الربط لكل نيوكلليون بداية من الهيدروجين ${}^1_1\text{H}$ حتى تصل أكبر قيمة لها في نواة الحديد وتبدأ في الانخفاض قليلا بعد ذلك حتى تصل لليورانيوم.



شكل 3-3 منحنى طاقة الربط وتغيرها بتغير العدد الكتلي للنواة

تميل الأنوية للوصول إلى الإستقرار عن طريق الوصول إلى أعلى طاقة ربط نووى ولذلك يمكن الحصول على الطاقة عن طريق الإندماج النووى فى حالة الأنوية الصغيرة ذات طاقة الربط المنخفضة مثل الهيدروجين أو عن طريق الإنشطار النووى فى حالة الأنوية الكبيرة ذات طاقة الربط المنخفضة نسبيا مثل اليورانيوم, حيث نحصل فى الحالتين على طاقة هائلة تتمثل فى الفرق فى طاقة الربط النووى بين المتفاعلات والنواتج. نجد مثلا أن أكبر فرق فى طاقة الربط النووى يكون بين الهيدروجين ^2_1H والهيليوم ^4_2He ولذلك عندما يندمج الهيدروجين مكونا الهيليوم تصدر طاقة هائلة ولذلك نجد أن هذا التفاعل هو مصدر الطاقة داخل الشمس و النجوم كما يمكن الحصول من هذا الإندماج على القنبلة الهيدروجينية الفظيعة. كذلك تنقسم نواة اليورانيوم (235) إلى نواتين صغيرتين قد تبلغ الكتلة الذرية لكل منهما نحو 117 وحدة كتلة ذرية ويصدر فرق قوة الارتباط فى صورة طاقة نووية كما فى القنبلة الإنشطارية.

طاقة الربط الكيميائية وطاقة الربط النووية

سوف نقارن الآن بين طاقة الربط الكيميائية وطاقة الربط النووية وذلك عن طريق حساب قيمة الطاقة الكيميائية اللازمة لربط ذرتى الكلور فى جزيء الكلور باستخدام وحدة الإلكترون فولت.



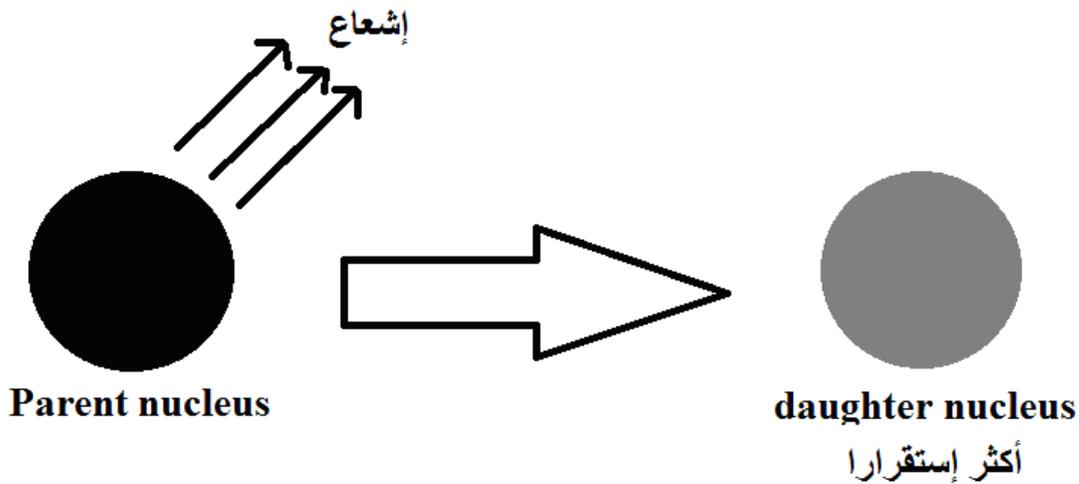
k.cal.

$$\Delta H = 58.02/23.06 = 2.52 \text{ eV} \quad (\text{note that } 1\text{eV} = 23.06 \text{ k.cal.})$$

من الواضح أن طاقة الروابط الكيميائية تكون فى حدود عدد قليل من وحدات الإلكترون فولت بينما الطاقة النووية تكون فى حدود الملايين.

3-4 التحلل النووي (Nuclear Decay)

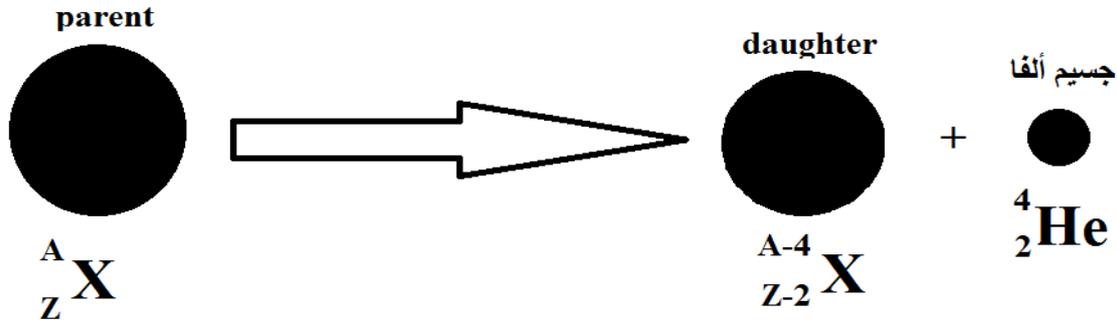
هناك بعض العناصر تعتبر أنويتها أنوية غير مستقرة وذلك بسبب ثقل هذه الأنوية وعدم وجود تناسب بين عدد البروتونات والنيوترونات بداخلها إضافة الى انخفاض طاقة الربط النووي بداخلها مما يجعلها أنوية غير مستقرة. تميل هذه الأنوية الغير مستقرة الى فقد طاقة بإصدار إشعاعات في عملية تلقائية تسمى التحلل الإشعاعي, حيث تتحول إلى ذرات مستقرة (هي في الغالب ذرات عنصر آخر) نتيجة هذا التحلل ويعرف العنصر في هذه الحالة بأنه عنصر مشع مثل اليورانيوم. تعرف النواة قبل التحلل بالنواة الأم (parent nucleus) وتعرف النواة الناتجة بالنواة الوليدة أو الأبنة (daughter nucleus).



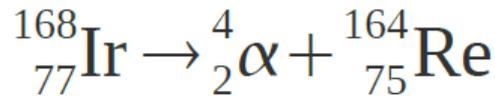
التحلل التلقائي للنواة الغير مستقرة مرهون بكون الطاقة الكلية للنظام النهائي (النواة الوليدة) أقل من الطاقة الكلية للنظام الابتدائي (النواة الأم) ومتى ما توفر هذا الأمر فعندها تكون هناك إحصائية حدوث لهذا التحلل وكلما كان الفرق بين طاقتي النظامين كبيراً كلما كانت هناك إحصائية أكبر لحدوث هذا التحول التلقائي للنواة. بصورة عامة هناك أربع طرق لحدوث التحلل النووي كالتالي:

1-3-4 إشعاع جسيمات ألفا (α particle radiation)

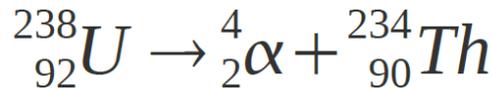
في هذه الحالة تفقد النواة عدد 2 بروتون وعدد 2 نيوترون لتعطي جسيم ألفا الذي يمكن إعتبارة نواة ذرة الهيليوم أو ذرة هيليوم بدون إلكترونات. تكون نتيجة هذا النوع من الإشعاع أن يقل العدد الذري للنواة الأم بمقدار 2 ويقل العدد الكتلي بمقدار 4 مما يحقق درجة عالية من الإستقرار للنواة الناتجة أو الوليدة.



مثال على ذلك تحول عنصر الإيراديوم (Ir) إلى عنصر الرينيوم (Re) عن طريق التحلل النووي:



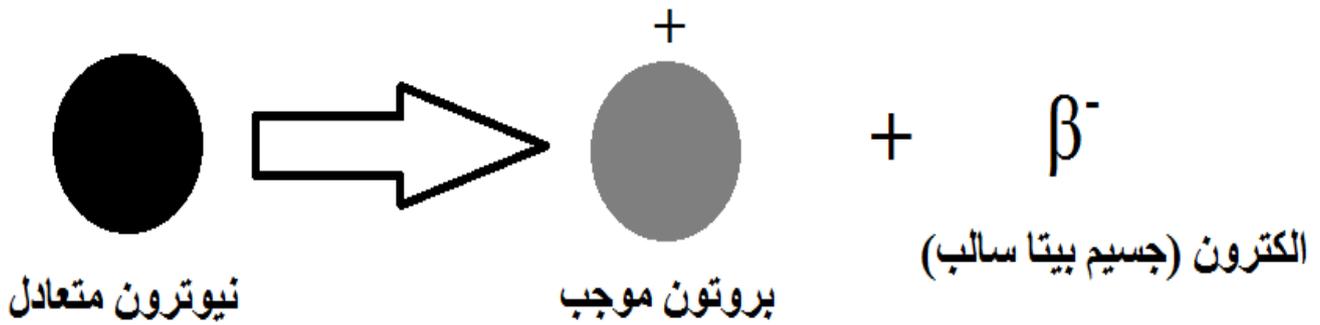
مثال آخر نجده في تحول عنصر اليورانيوم إلى عنصر الثوريوم:



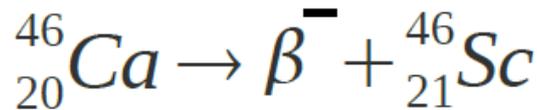
2-3-4 إشعاع جسيمات بيتا (β particle radiation)

1- إشعاع جسيمات بيتا السالبة (β^-) (Beta Negative Decay)

جسيم بيتا السالب هو عبارة عن إلكترون ينتج من تحول نيوترون متعادل إلى بروتون موجب والإلكترون سالب، يسمى هذا الإلكترون بجسيم بيتا السالب تمييزاً له عن الإلكترونات العادية.

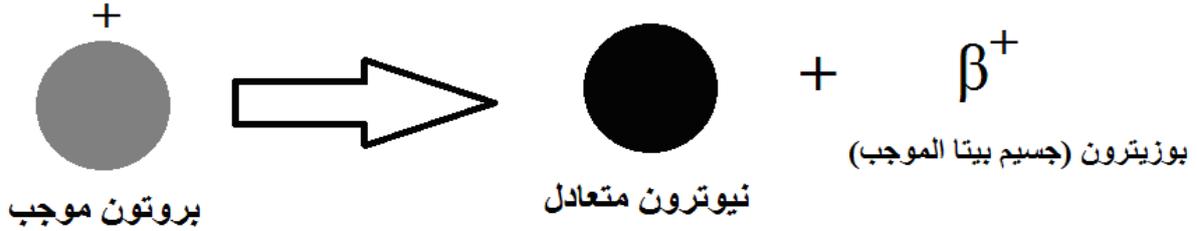


تكون نتيجة هذا النوع من الإشعاع أن يزيد العدد الذري للذرة الوليدة بمقدار واحد عن الذرة الأم بينما يظل العدد الكتلي بدون تغيير وذلك لأن ما حدث هو تحول أحد النيوترونات داخل النواة إلى بروتون. مثال على هذا النوع من التحلل النووي هو تحول عنصر الكالسيوم إلى سكانديوم:

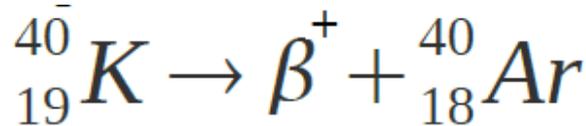


2- إشعاع جسيمات بيتا الموجبة (β^+) (Beta Positive Decay)

جسيم بيتا الموجب هو عبارة عن إلكترون موجب الشحنة يطلق عليه أيضا اسم البوزيترون وهو ينتج من تحول بروتون موجب إلى نيوترون متعادل وبوزيترون موجب، وهذا عكس ما يحدث في حالة جسيمات بيتا السالبة.



تكون نتيجة هذا النوع من الإشعاع أن يقل العدد الذري للذرة الوليدة بمقدار واحد عن الذرة الأم بينما يظل العدد الكتلي بدون تغيير وذلك لأن ما حدث هو تحول أحد البروتونات داخل النواة إلى نيوترون. مثال على هذا النوع من التحلل النووي هو تحول عنصر البوتاسيوم إلى الأرجون:

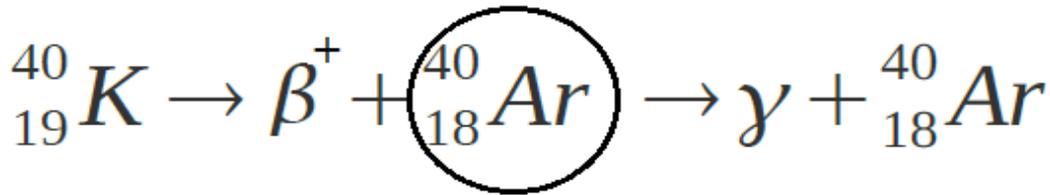


3-3-4 إشعاع جاما (γ radiation)

أشعة جاما عبارة عن موجات كهرومغناطيسية وليست جسيمات مثل جسيمات ألفا أو البوزيترون والإلكترون. تصدر النواة أشعة جاما غالبا بعد حدوث إشعاع لجسيمات ألفا أو بيتا، حيث تتحول النواة من نواة عنصر معين لنواة عنصر آخر وحينها تحتاج النواة للتخلص من بعض الطاقة عقب هذا التحول لكي تكون أكثر إستقرارا. تماما كما

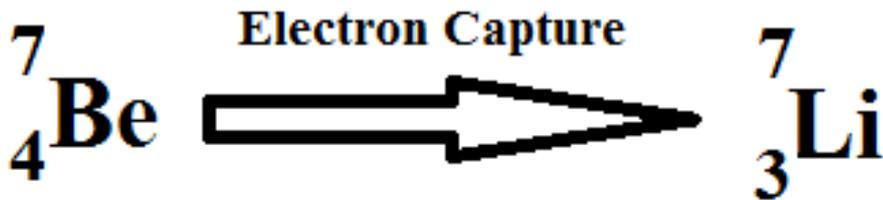
يتنفس الإنسان الصعداء بعد بذل مجهود عضلى فإن النواة تقوم بإطلاق كمية من أشعة جاما للتخلص من بعض الطاقة الداخلية الزائدة والوصول لوضع أكثر إستقراراً.

حيث أن هذا النوع من الإشعاع غير مصحوب بتغير فى عدد البروتونات أو النيوترونات, فإن كل من العدد الذرى وعدد الكتلة للعنصر يظان بدون تغيير أى أن العنصر يظل كما هو ولا يتحول الى عنصر آخر. مثال على ذلك إشعاع جاما الصادر من نواة الأرجون الناتجة من التحلل النووى لنواة البوتاسيوم, حيث تصدر نواة الأرجون الوليدة أشعة جاما بهدف التخلص من بعض الطاقة الزائدة والوصول الى الإستقرار.



4-3-4 إصطياد الكترون (Electron Capture)

في هذا النوع من التحلل النووى فإن أحد الإلكترونات المحيطة بالنواة يتم إصطياده بالنواة ويتحد مع بروتون مكوناً نيوترون. فى هذه الحالة يقل العدد الذرى للذرة الوليدة بمقدار واحد عن الذرة الأم بينما يظل العدد الكتلى كما هو بدون تغير. مثال على ذلك, تحلل عنصر البيراليوم إلى عنصر الليثيوم.



4-4 قانون التحلل النووي (Nuclear Decay Law)

لقد وجد أن سرعة التحلل النووي تقل بمرور الزمن ووجد كذلك أن سرعة التحلل النووي عند لحظة معينة تعتمد على عدد الأنوية الغير متحللة عند هذه اللحظة. إذا افترضنا أن عدد الأنوية الغير متحللة من عينة مشعة عند زمن معين هي N فإن سرعة التحلل (عدد الأنوية المتحللة في وحدة الزمن) سوف تتناسب بشكل طردى مع N وسوف يرمز لها بالرمز $-dN/dt$ حيث تشير الإشارة السالبة لتناقص عدد الأنوية الغير متحللة مع الزمن.

$$\text{Rate of decay } (-dN/dt) \propto N \quad \text{so,} \quad -dN/dt = kN \quad (1)$$

(حيث k هي ثابت التحلل النووي), يمكن كتابة المعادلة 1 بالشكل التالى:

$$-dN/N = kdt \quad (2)$$

$$-\int dN/N = \int kdt$$

$$-\ln N = kt + \text{constant} \quad (3)$$

هي عدد الأنوية الكلى قبل بداية أى تحلل نووى أى (N_0)
 عند الزمن صفر N_0)

بالتعويض فى المعادلة 3 عن t بصفر وعن N بـ N_0 يمكن حساب قيمة الثابت كالتالى:

$$-\ln N_0 = \text{constant}$$

بالتعويض بقيمة الثابت فى المعادلة 3 نجد أن:

$$-\ln N = kt - \ln N_0$$

$$\ln N_0/N = kt \quad (4)$$

$$\text{so, } N = N_0 e^{-kt} \quad (5)$$

تعطى المعادلة 5 العلاقة بين عدد الأنوية المتبقية عند زمن t وعدد الأنوية الأصلية (أى عند زمن صفر).

يمكن حساب فترة نصف العمر (وهى الزمن اللازم لتحلل نصف كمية الأنوية للعينة المشعة) وذلك عن طريق التعويض عن t بـ $t_{1/2}$ وعن N بـ $N_0/2$ فى المعادلة 4 فتصبح كالتالى:

$$\ln 2N_0/ N_0 = kt_{1/2}$$

$$\text{So, } \ln 2 = kt_{1/2} \quad \text{and} \quad t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.693/k \quad (6)$$

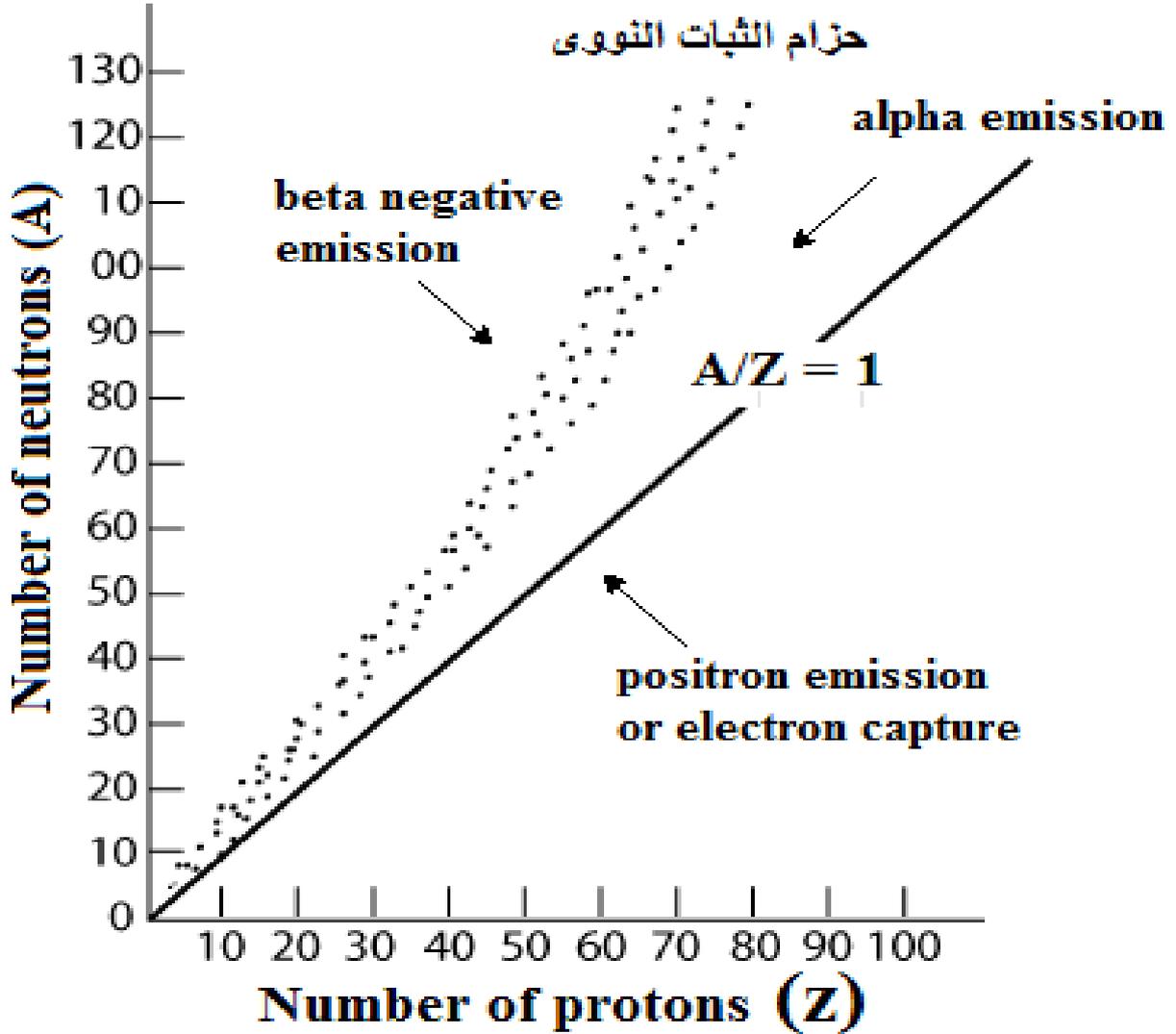
من الواضح من المعادلة 6 أن الزمن اللازم لتحلل نصف عدد الأنوية لمادة ما من المواد المشعة ثابت ولا يعتمد على كمية العينة. فمثلا إذا كانت فترة نصف العمر لعينة مشعة ما تساوى 10 أيام فإن الزمن اللازم لتحلل 1 جرام من عينة ما إلى نصف جرام, هو نفسه الزمن اللازم لتحلل 16 جرام من نفس العينة إلى 8 جرام, هو نفسه الزمن اللازم لتحلل 10 طن من نفس العينة إلى 5 طن هو نفس الزمن اللازم لتحلل 2 ملى جرام إلى واحد ملى جرام ويكون مساويا لعشرة أيام في جميع الأحوال.

5-4 حزام الثبات النووي (The Nuclear Belt of Stability)

معظم العناصر يكون لها نظائر قد تكون مستقرة أو غير مستقرة (مشعة). بالنسبة للنظائر المستقرة, فإنه عند رسم العلاقة بين عدد البروتونات وعدد النيوترونات داخل أنوية هذه النظائر نحصل على ما يعرف بحزام الثبات الذري (انظر الشكل- الخط المنقط) والذي يعطى معلومات هامة جدا عن النظائر المستقرة و يوضح لنا المسلك الذى يجب أن تتخذه الأنوية الغير مستقرة لكي تصل لحالة الإستقرار. بالنسبة للنظائر التى لها عدد ذرى أقل أو يساوى 20 فإنها تتميز بأن النسبة بين عدد النيوترونات (A) وعدد البروتونات (Z) تساوى الوحدة (i.e $A/Z = 1$). بزيادة عدد البروتونات داخل النواة عن 20 فقد وجد أن العلاقة بين عدد النيوترونات والبروتونات تختلف, حيث يكون عدد النيوترونات بداخل أنوية هذه النظائر المستقرة أكبر من عدد البروتونات وبالتالي فإن النسبة (A/Z) تزيد تدريجيا عن الواحد بحيث تصبح 1.5 تقريبا فى حالة الأنوية التى تحتوى على 83 بروتون (النظائر المحتوية على أكثر من 83 بروتون لا تكون مستقرة).

الأنوية الغير مستقرة تكون موجودة خارج نطاق حزام الثبات النووي ولكى تدخل داخل نطاق حزام الثبات وتصبح مستقرة فإنها تلجأ الى الإشعاع أو الإنحلال النووي. يتوقف نوع النشاط الإشعاعى الذى تقوم به النواة الغير مستقرة على موقعها بالنسبة لحزام الثبات كما هو موضح بالشكل, فمثلا النظائر التى تقع إلى اليمين المنخفض عن منطقة الثبات تصل الى هذه المنطقة عن طريق إصطياد الكترون أو إشعاع بوزيترون حيث تكون النتيجة فى كلتا الحالتين هى تحول أحد البروتونات الى نيوترون وهذا يحرك النواة خطوة إلى اليسار الأعلى فى اتجاه حزام الثبات. النظائر الى اليسار الأعلى من منطقة الثبات تتحلل إشعاعيا عن طريق إشعاع جسيم بيتا السالب والذي يؤدي الى تحول احد النيوترونات الى بروتون وهذا يحرك النواة خطوة إلى اليمين الأسفل فى

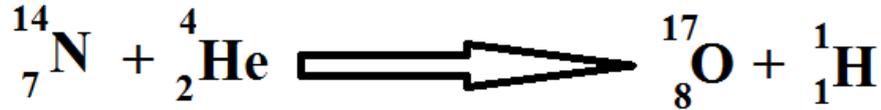
اتجاه حزام الثبات. أما بالنسبة للنظائر ذات العدد الأكبر من 83 فإن إشعاع جسيم الفا يكون هو الغالب حدوثه حيث تفقد النواة بروتونين ونيوترونين وبالتالي تتحرك إلى الأسفل ولليسار بمقدار وحدتين أي في اتجاه حزام الثبات.



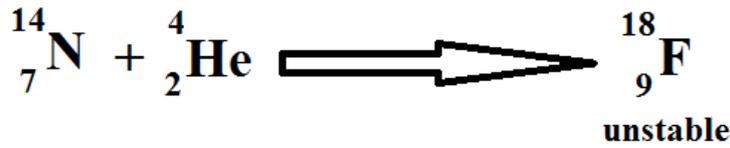
حزام الثبات النووي

6-3 التفاعلات النووية وعائق كولوم

في عام 1919 أجري العالم رذرفورد أول تجربة لتحويل عنصر النيتروجين إلى عنصر الأكسجين وذلك بواسطة قذفه بجسيمات ألفا, وقد تأكد رذرفورد من حدوث هذا التفاعل عن طريق تحققه من البروتون المنطلق:



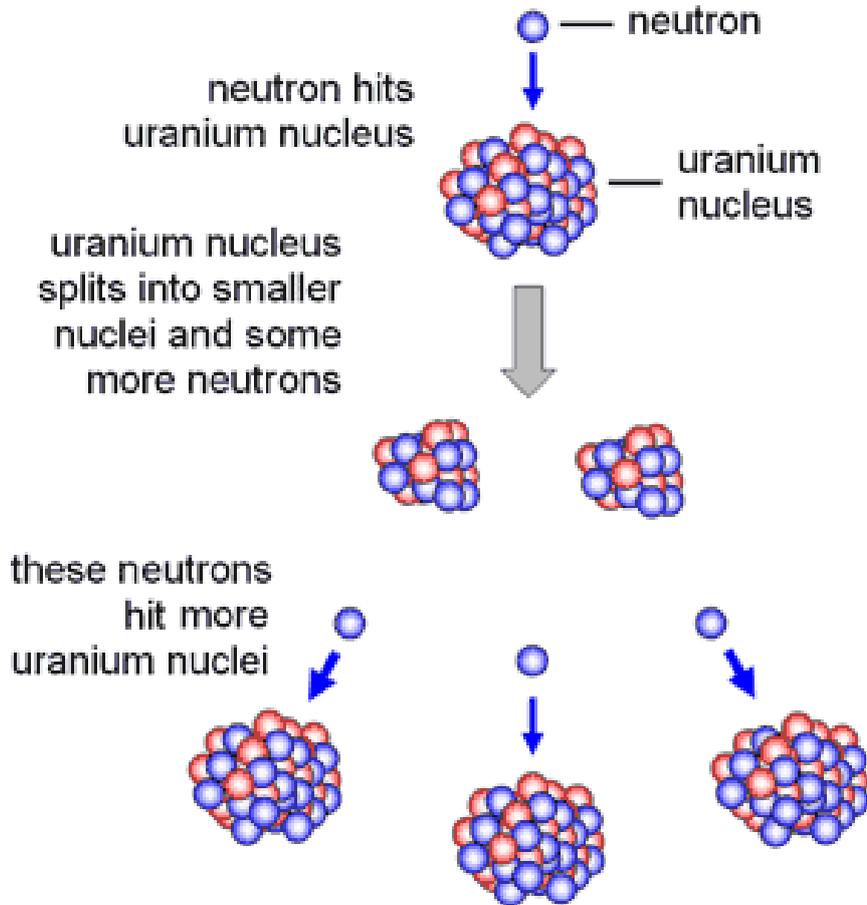
في هذا التفاعل تنصهر نواة جسيم ألفا مع نواة النيتروجين مكونة نواة فلور غير مستقرة, والتي تنكسر بدورها معطية بروتون ونواة ذرة أكسجين.



بصورة عامة في مثل هذا التفاعل الذي أجراه رذرفورد يكون من الصعب أن نجبر جسيم مشحون بشحنة موجبة مثل جسيم ألفا على أن يقترب بما فيه الكفاية من نواة ما ويتفاعل معها وذلك بسبب قوة التنافر بين الجسيم المشحون والنواة وتعرف هذه القوة بعائق كولوم النووي. حتى تستطيع الجسيمات أن تقترب من نواة ما لتتفاعل معها فإن هذه الجسيمات تعجل بواسطة معجلات تعمل على إنتاج شعاع من الجسيمات الموجبة يحمل طاقة عالية كافية لكي تتغلب الجسيمات على عائق كولوم النووي ومن ثم تتفاعل مع أنوية الهدف. ونظرا لأن النيوترونات لا تحمل شحنة, لذلك لا تتطلب هذه الجسيمات أن تكون لها طاقة عالية مثل التي للجسيمات المشحونة حيث لا توجد قوى تنافر بينها وبين أنوية الهدف.

7-3 الإنشطار النووي Nuclear Fission

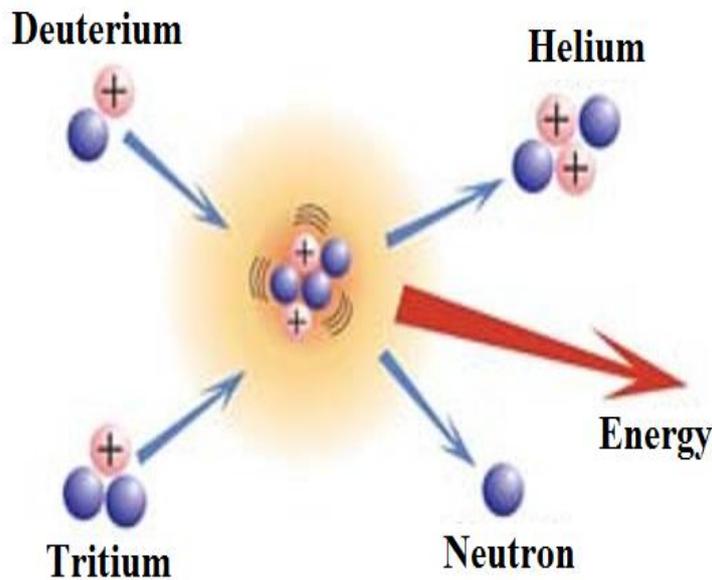
الإنشطار النووي هو إنقسام النواة الى نواتين أو أكثر أصغر منها نتيجة قذف النواة بنيوترون عالي الطاقة. ينتج عن الإنشطار النووي طاقة عالية جدا بسبب تحول جزء من المادة الى طاقة. الجزء المتحول هو الفرق بين كتلة النواة المنشطرة ومجموع كتل نواتج الإنشطار حيث يكون مجموع كتل نواتج الإنشطار أقل من كتلة النواة المنشطرة. تفاعل الإنشطار النووي هو تفاعل القنبلة الذرية حيث يحدث إنشطار لنواة اليورانيوم نتيجة قذفها بالنيوترونات, ويعتبر هذا التفاعل تفاعل سلسلي حيث أن النيوترونات المنطلقة تصطدم بأنوية يورانيوم أخرى ويتكرر نفس التفاعل كما هو موضح بالشكل.



في المفاعلات النووية يتم التحكم في تفاعل الإنشطار النووي عن طريق وضع حد للتفاعل التسلسلي من أجل الحصول على كمية حرارة مفيدة يمكن استخدامها في الأغراض السلمية. يتم ذلك عن طريق وضع قضبان من الكادميوم في المفاعل حيث تعمل على إمتصاص الكثير من النيوترونات التي تسبب التفاعل التسلسلي ومن ثم يكون التفاعل هادئاً. أما إذا اردنا أن نجعل التفاعل النووي سريع ومتسلسل ومتشعب فإن قضبان الكادميوم تزال من المفاعل النووي.

8-3 الإندماج النووي Nuclear Fusion

الإندماج النووي عملية تتجمع فيها نواتان ذريتان لتكوين نواة واحدة أثقل، وتكون كتلة النواة الناتجة أقل من مجموع كتلتى النواتين المندمجتين، حيث يتحول الفرق في الكتلة إلى طاقة طبقاً لمعادلة أينشتاين. أهم أمثلة تفاعلات الإندماج النووي هو إندماج نظير الهيدروجين 2 (الديوتيريوم) مع نظير الهيدروجين 3 لتكوين ذرة الهيليوم حيث تنطلق من هذا الإندماج طاقة هائلة (لاحظ الشكل التوضيحي). هذا التفاعل هو المسئول عن طاقة الشمس التي تعتبر المصدر الرئيسي للطاقة على سطح الأرض.



إذا أمكن عمل هذه التفاعلات على مقياس كبير وفي نفس الوقت السيطرة على هذه التفاعلات فإنه يمكن الحصول على طاقة هائلة وتصبح هذه التفاعلات من المصادر الهامة للطاقة ولكن للأسف التطبيقات الحربية لهذه التفاعلات أصبحت أكثر تقدماً من التطبيقات السلمية.

كيمياء عامة 2

كيمياء تحليلية 1

اعداد

د / حنان صلاح الدين نور الدين

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي 2021 / 2022 م

بيانات الكتاب

الكلية : التربية

الفرقة : الأولى

التخصص : طبيعة وكيمياء

عدد الصفحات : 24 + 35 + 45

المحتوى

الفصل الاول : الاتزان الكيميائي و قانون فعل الكتلة

الفصل الثاني : الاحماض و القواعد

الفصل الثالث : الكيمياء الكهربائية

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 في درجات الحرارة العادية وفي عدم وجود عامل وسيط ولكن الكثير من التفاعلات الغازية والتفاعلات غير العضوية والعضوية في 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 يزيداها إلى أربعة أمثالها. ويرجع ذلك إلى أنه لكي 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 في درجات الحرارة العادية ولكنهما يتحدان بسرعة معقولة عند درجة 600°م أو أكثر.

ب- تأثير درجة التركيز: (أو الضغط في 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.

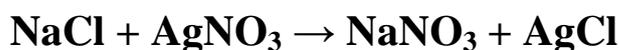
التفاعلات التامة (غير الانعكاسية) والتفاعلات الانعكاسية Reversible and Irreversible

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 فى الماء.



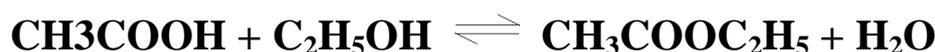
ويحدث نفس الشيء عند اضافة حمض الهيدروكلوريك إلى كربونات الصوديوم إذ يخرج غاز ثانى أكسيد الكربون من حيز التفاعل ويكون التفاعل تاماً:



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 تماماً 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:

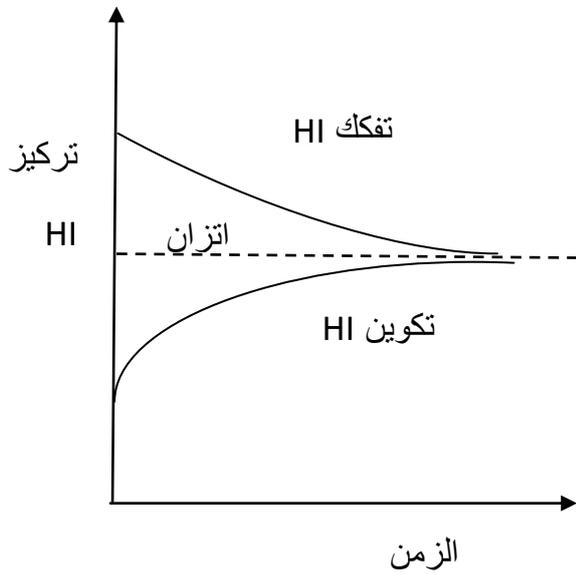


وجد عملياً أن $\frac{2}{3}$ من كل من الحمض والكحول فقط هى التى يتم بينها التفاعل ويبقى الثلث بدون تفاعل مهما طال الزمن. وهذا يرجع إلى أن خلات الايثيل والماء الناتجين من التفاعل يتفاعلان مع بعضهما ثانية لتكوين حمض الخليك والكحول أى يصبح هناك تفاعلان أحدهما طردى والآخر عكسى وهو تفاعل خلات الايثيل والماء 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.

ويبين شكل 1 كيفية بلوغ حالة الاتزان فى كلتا الحالتين فالمنحنى السفلى يوضح زيادة نسبة يوديد الهيدروجين مع الزمن فى مخلوط يتكون أصلاً من اليود والهيدروجين النقيين والمنحنى العلوى يوضح تغير نسبة يوديد الهيدروجين مع الزمن فى مخلوط يحتوى أصلاً على يوديد الهيدروجين النقى ومن الواضح أنه فى كلتا الحالتين نصل إلى نفس حالة الاتزان عندما يحتوى المخلوط على 76% من يوديد الهيدروجين.



شكل 1

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

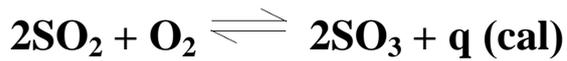
وفى نفي الوقت وبنفس السرعة تتحد المواد الناتجة لتكوين المواد المتفاعلة وتعرف حالة الاتزان هذه بالاتزان الديناميكي (Dynamic equilibrium)

قاعدة لوشاتلييه 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 لوشاتلييه.

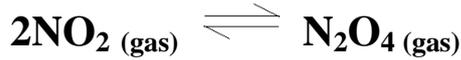
تأثير درجة الحرارة:

إذا رفعت درجة حرارة نظام متزن وكانت العوامل الاخرى 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 اتفاعلات الطاردة لها (Exothermic reactions) على الترتيب.

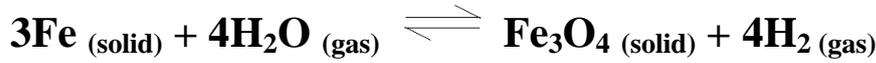


تأثير الضغط

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 الآتية:



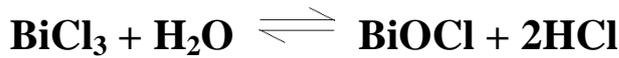
فان زيادة الضغط تؤدي الى زيادة رابع أكسيد النيتروجين المتكون ومن ناحية أخرى فإنه للتفاعل التالى:



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:

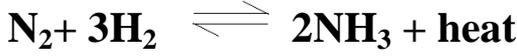


وجد أن زيادة الماء تؤدي إلى زيادة التعكير لتكوين أكسى كلوريد البزموت وينعكس التفاعل بزيادة كمية حمض الهيدروكلوريك أى يختفى التعكير.

تطبيقات على قاعدة لوشاتلييه

التفاعلات الطاردة للحرارة: تكوين النشادر

يتكون النشادر فى الصناعة باتحاد النيتروجين والهيدروجين طبقاً للمعادلة الآتية:



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

ويستخدم فى 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 فى 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) فى وجود عامل حافز كأكسيد الحديد و الموليبدينوم

(طريقة هابر)

- تفاعلات ماصة للحرارة

أ - تكوين أكسيد النيتريك



يتضح من هذه المعادلة أن تكوين أكسيد النيتريك من النتروجين والأكسجين تفاعل ماص للحرارة وتبعاً لقاعدة لوشاتيليه 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 لوشاتيليه يعمل ارتفاع درجة الحرارة على زيادة درجة تفكك خامس كلوريد الفوسفور. أما انخفاض درجة الحرارة فيؤدي إلى اتحاد ثالث أكسيد الفوسفور والكلور لتكوين خامس كلوريد الفوسفور ويكون التفكك مصحوباً أيضاً بزيادة في الحجم ولما كان انخفاض الضغط يساعد التفاعل الذي يحدث بزيادة في الحجم وارتفاعه يشجع التفاعل الذي يتم بنقص في الحجم فإن نقصان الضغط يساعد على تفكك خامس كلوريد الفوسفور أما زيادته فتسهل التفاعل العكسي وبذلك تقل درجة التفكك.

التغيرات الفيزيائية

الانصهار:

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

Solid \rightleftharpoons liquid - heat

وتبعاً لقاعدة لوشاتلييه يودى 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 يودى إلى تبخير السائل أما خفضها فيودى 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 الصورتان فى حالة اتزان ويكون الكبريت المعينى هو الصورة الثابتة تحت هذه

الدرجة أما الكبريت المنشورى فيكون فى حالة ثبات عند درجات الحرارة التى تعلوها.

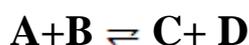
قانون فعل الكتلة

The law of mass action

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

وقد درس جلدبرج ((Guldberg) و واج (Waage) تأثير درجة التركيز على التفاعلات الكيميائية من الناحية الكمية وأعلنا فى العام 1867 قانون فعل الكتلة الذى يبين العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة وينص هذا القانون على أنه عند درجة حرارة ثابتة تتناسب سرعة التفاعل الكيميائى تناسباً طردياً مع الكتلة الفعالة (The active mass) للمواد المتفاعلة ويستعاض عنها عادة بدرجات التركيز الجزيئية (عدد الجزيئات الجرامية فى اللتر (M/L) (Molar concentration) ويمكن استنباط العلاقة الكمية التى تربط درجات تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل كما يلى:

اعتبر التفاعل:



فإذا كانت درجات التركيز الجزيئية لكل من المتفاعلات والنواتج هى:

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

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

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

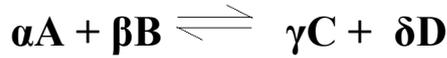
$$u_1 = K_1 [A] \times [B]$$

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

حيث K_1 و K_2 ثابتا السرعة (Rate constants) للتفاعلين الطردى والعكسى وفى بداية التفاعل بين A و B تكون سرعة التفاعل الطردى كبيرة ولكنها سرعان ما تقل عندما تنقص درجة تركيز كل من A و B وفى نفس الوقت تزيد سرعة التفاعل العكسى كلما زاد تركيز C و D 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_A, P_B, P_C, P_D 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.

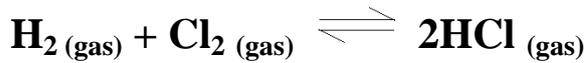
العوامل التي تؤثر على ثابت الاتزان هي:

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 أي 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 الذي يتغير هو موضع الاتزان كما يتضح من المثال التالي:

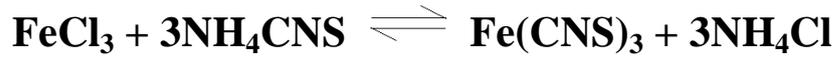


وطبقاً لقانون فعل الكتلة:

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

فإذا فرضنا أن كمية من الهيدروجين قد أضيفت إلى خليط الغازات بعد الاتزان فإن ذلك يؤدي إلى زيادة الضغط الجزئي للهيدروجين في 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 الجزئي لكلوريد الهيدروجين يجب أن يزداد. ويتم ذلك بأن يتفاعل جزء من الهيدروجين مع الكلور

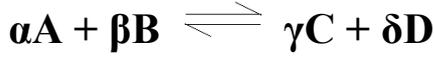
لتكوين كلوريد الهيدروجين. ويكيف خليط الغازات نفسه حتى تفي قيم الضغوط الجزئية الجديدة بقيمة K_p فى المعادلة (1) ويحدث العكس إذا أضيفت كمية من غاز كلوريد الهيدروجين إذ أن البسط سيزداد وعلى ذلك يجب أن يزداد أيضاً المقام لأن K_p مقار ثابت ويتم ذلك بأن بتفكك جزء من كلوريد الهيدروجين إلى غازى الكلور والهيدروجين 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 يودى إلى أن يسير التفاعل فى الاتجاه الطردى أما زيادة تركيز المواد التى توجد على الطرف الأيمن فإنها تودى 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 البالغة الأهمية إذ بواسطته يمكن حساب تركيز المواد الناتجة من التفاعل فى أى تفاعل انعكاسى تعرف قيمة ثابت اتزانة 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 فى 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 فى المعادلة (1) من المعادلات السابقة

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

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

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

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

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

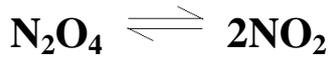
حيث Δn هي عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل – عدد الجزيئات المتفاعلة

أمثلة: فى التفاعل:



Δn يساوى صفر فيكون $K_p = K_c$

فى التفاعل:

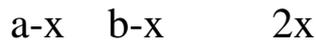


Δn يساوى واحد فيكون: $K_p = K_c (RT)$

تطبيقات على قانون فعل الكتلة

1- تفاعلات تحدث بدون تغيير فى 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

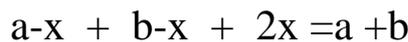


عدد الجزيئات الجرامية من كل مادة

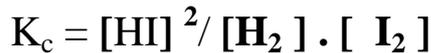
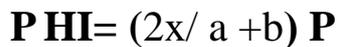
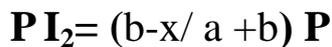
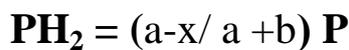
التركيز الجزئ لمكونات الخلو



عدد الجزيئات الجرامية الكلية فى المخلوط عند الاتزان



الضغوط الجزئية لكل مكون فى المخلوط



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

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



$$K_p = \left\{ \frac{2x}{a+b} P \right\}^2 / \left(\frac{a-x}{a+b} P \right) \cdot \left(\frac{b-x}{a+b} P \right)$$

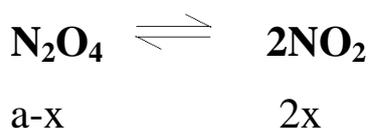
$$= 4x^2 / (a-x) (b-x)$$

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 الخلووط

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

عدد الجزيئات الجرامية الكلية فى المخلوط عند الاتزان

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

الضغوط الجزئية لكل مكون فى المخلوط

$$P N_2O_4 = (a-x / a+x) P$$

$$P NO_2 = (2x / a+x) P$$

$$K_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4]$$

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

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

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

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

يتضح أن K_p لا تساوي K_c

وظهور كلا من v & p مما يوضح أيضا 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 بدلا من x وتصبح المعادلة في المثال السابق

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

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

ودرجة التفكك لغاز ما يمكن حسابها أيضا 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 بدلا 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 بجزيئ جرامى واحد من خامس كلوريد الفسفور وان درجة التفكك

α وحجم المخلوط بعد الاتزان v وضغطه الكلى P



عدد الجزيئات الجرامية من كل مادة

التركيز الجزئ لمكونات الخلوط

$$1-\alpha /v \quad \alpha/v \quad \alpha/v$$

عدد الجزيئات الجرامية الكلية فى المخلوط عند الاتزان

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

الضغوط الجزئية لكل مكون فى 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 أيضا 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 أصبحت درجة التفكك α' فى حالة وجود كمية من الكلور مقدارها y جزئى جرامى مع بقاء حجم المخلوط ثابت فإن التركيز الجزئى 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 الكيمىائى

$$\begin{aligned} K_c &= [\text{PCl}_3] [\text{Cl}_2] / [\text{PCl}_5] \\ &= \alpha' / v \cdot (\alpha' + y) / v / (1 - \alpha' / v) \\ &= \alpha' \cdot (\alpha' + y) / (1 - \alpha') v \end{aligned}$$

وحيث أن K_c ثابت فى 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 الالكتروايتية

Ionic equilibrium

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

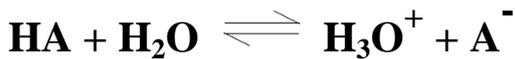
وجدير بالذكر أن مشكلة التركيز الأيوني وبخاصة تركيز أيون الهيدرونيوم تظهر باستمرار فى الدراسات الحيوية. فالدماغ مثلاً لا يمكن أن يؤدى كل وظائفه الحيوية إلا إذا عندما يبقى رقمه الهيدروجينى ثابتاً فى أضيق الحدود كما أن لسوائل الجسم الأخرى أرقام هيدروجينية معينة بحيث لا تؤدى هذه السوائل وظائفها على أحسن 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 الالكتروايتية:

ثابت التأين 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 تأين 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 التأين 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 التأين (K_a). وأن نشاط المكونات المختلفة قد استبدل بالتركيز الجزئى الجرامى فى اللتر للتعبير عن تركيز المكونات الأخرى الموجودة فى 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 فى الواقع بجزئ ماء وعلى ذلك فإذا لم يكن تأكيد دور المذيب فى عملية التأين مطلباً فإن استخدام الرمز

H^+ بدلاً 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 الذى يؤدي دائماً الى ثبات قيمة (K_a) له. أى 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 أيدت 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 $25^\circ C$ حتى يمكن بسهولة مقارنة قيمها النسبية.

قانون أستيفال للتخفيف (Ostwald dilution law)

يمكن الحصول على تعبير آخر لثابت تأين حمض ضعيف عن طريق معرفة درجة تأين الحمض α والتركيز الكلى للحمض فى 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:

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

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 احدى الصورتين الاتيتين:

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

ويعرف هذا القانون باسم قانون استيفالد للتخفيف ويمكن باستخدام هذا القانون وبمعرفة درجة التآين (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 فان 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

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

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 الالكتروليتات الضعيفة سواءً 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 الالكتروليتات 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:

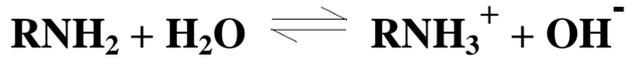
$$\alpha = (k_a / C)^{1/2} \quad (9)$$

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

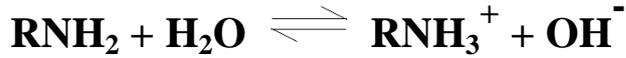
وقد وجد أن هاتين المعادلتين تتفقان إلى حد ما مع القانون المبسط لديباى وهوكل (Debye and Huckel) إلا أنه يجب فى هذه المعادلة استعمال فاعلية المواد بدلاً من درجات التركيز.

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 فى حالة النشادر أو ترمز لشق عضوى وعلى هذا يمكن تمثيل تأين قاعدة ضعيفة بالمعادلة الآتية:



وفى حالة تأين النشادر تكون المعادلة على الصورة التالية:



فإذا ما بدأنا بالمعادلة العامة وباستخدام نفس الخطوات التى اتبعت فى الحصول على ثابت التأيين 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 يلى:

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

وإذا استخدمنا الاصطلاحات السابق ذكرها فى حالة الحمض الضعيف وهى درجة التأيين 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 التأيّن تكون صغيرة إذا ما قورنت بالواحد الصحيح فقد تهمل من المقام وتختزل المعادلة (15) إلى:

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

حساب ثابت التأيّن

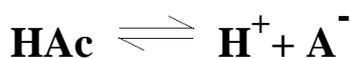
إذا عرف مقدار ما يتأيّن من حمض ضعيف أوقاعدة ضعيفة معبراً عنه بالنسبة المئوية أو بدرجة التأيّن فإنه يمكن حساب ثابت التأيّن باستخدام العلاقات السابق ذكرها.

مثال:

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

الحل:

باهمال دور المذيب فى عملية التأيّن يمكن تمثيل تأيّن الحمض بالمعادلة الآتية:



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

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

فإذا كان 1.34% من HAc قد تأيّن فان تركيزات H^+ تساوى Ac^- و يجب أن تساوى 1.34% من التركيزاتن 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 المتأيّن 98.66% من التركيز الكلى

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

بالتعويض عن قيم التركيزات السابقة في 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:

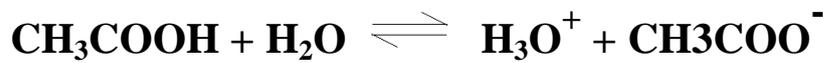
$$K_a = \alpha^2 C / 1 - \alpha$$

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

ولما كانت قيمة درجة التأيين صغيرة جدا اذا ما قورنت بالواحد الصحيح في 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 في 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 فى 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 تأيئنا كاملاً
الحل:

سبق أن أوضحنا أنه فى محلول حمض الخليك النقى تكون

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

إلا أنه فى وجود خلات الصوديوم التامة التأيين تفوق أيونات Ac^- فى العدد كثيراً أيونات H^+ ولكى يبقى ثابت الاتزان للحمض HAc ثابتاً بدون تغير عند اضافة Na^+Ac^- فإن أيونات الهيدرونيوم يجب أن تتحد مع أيونات الخلات حتى تحقق التركيزات الأيونية قيمة ثابت الاتزان k_a وبناء على هذا يمكن حل المسألة. الحجم النهائى للمحلول بعد خلط المحلولين يساوى 1000 ml فإذا فرضنا أن $\text{H}^+ = \alpha^-$ فإن التركيز الكلى لأيونات الخلات أى Ac^- يساوى تركيز أيون الخلات من الملح بالاضافة إلى تركيز أيون الخلات من الحمض HAc كما يلى:

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

ويكون تركيز HAc يساوى التركيز الكلى مطروحاً منه الكمية التى تأينت إلى H^+ و Ac^- ويمكن حسابها كما يلى:

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

وبالتعويض عن هذه القيم فى تعبير ثابت التأيين 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:

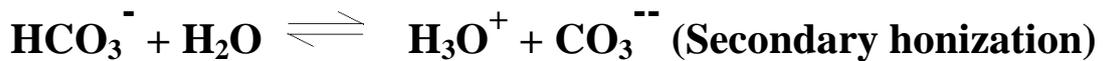
$$\alpha^- = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M/l}$$

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 تقريباً 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 الثاني يكون أصغر بكثير من التآين الأول وتفسير ذلك يرجع إلى حقيقة أن الجزيء 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 جزيء الماء. ويلاحظ من قيم ثابت التآين المذكورة أن k_1 للتآين الأول أكبر وتبلغ 10000 مرة قدر k_2 للتفاعل الثاني. ومن المفيد عادة ادماج معادلتى التآين في معادلة واحدة كما يلي:



ومن ثم يصبح التعبير الخاص بثابت التآين كما يلي:

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

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

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

ثوابت التأيين لبعض الأحماض الضعيفة

الحمض	K_1	K_2	K_3
الأكساليك	6.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
الكربونيك	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
كبريتيدلهيدروجين	5.7×10^{-8}	1.2×10^{-15}	
ليمونيك	8.7×10^{-4}	1.2×10^{-5}	4.5×10^{-6}
فوسفوريك	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}

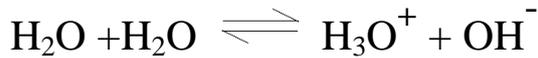
ثوابت التأيين لبعض القواعد الضعيفة

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

الحاصل الأيوني للماء

(The ion product of water)

يمكن وضع الماء فى قسم الأحماض أو فى 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 فى الماء النقى إلى أقصى درجات النقاء فبعض جزيئات قليلة من الماء منها بروتونات تنتقل إلى عدد مساو لها من جزيئات الماء لتعطى حالة الأتزان الاتية:



ومما يدل على أن الماء يحتوى فعلا على أيونات حتى فى أنقى صوره أن الماء النقى يعتبر موصلا ضعيفا 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 التالى:

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

وحيث أن درجة تايين الماء منخفضة جداً فى كل الظروف فانه يمكن اعتبار فعالية الماء غير المتأين ثابتاً ومن ثم يمكن التعويض عنه بثابت ومن ثم تصبح المعادلة (21) كما يلى:

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

وحاصل ضرب الثابتين $K \times K^2$ يعطى مقاراً ثابتاً يطلق عليه اسم ثابت تأين الماء ويمز اليه بالرمز K_w ويمكن فى 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 تقريبا 1×10^{-14} . وفي الماء النقي يجب أن يكون تركيز أيون الهيدروجين مساويا لتركيز مجموعة الهيدروكسيل مساويا 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 مساويا 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 منظر فى تركيز أيونات OH^- بحيث يكون حاصل ضربهما مساويا لقيمة K_w . أما إذا أضيفت قاعدة الى الماء فسيكون تركيز أيونات الهيدروكسيل كبيرا ويتبع ذلك نقص فى أيونات الهيدروجين H^+ وعلى هذا فلو عرفت قيمة أى 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

درجة الحرارة 25°C	Zero	10	25	30	40	50
	0.113×10^{-14}	$10^{-0.292} \times 10^{-14}$	1.008×10^{-14}	1.468×10^{-14}	2.917×10^{-14}	5.474×10^{-14}

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 الهيدروجيني

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 مثلاً يحتوى على 10^{-7} جرام أيون فى اللتر وتكون قيمة pH له كما يلى:

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

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

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

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

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

وتكون قيمة pH تساوى كما يلى :

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

من هذا نرى أنه اذا انتقلنا من أقصى الحموضة الى أقصى القلوية نجد أننا انتقلنا من

قيم $\text{pH} = \text{Zero}$ الى قيمة $\text{pH} = 14$

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:

$$\text{pOH} = -\log \text{OH}^-$$

ويمكن استنتاج العلاقة بين pH و pOH كما يلى:

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

وبأخذ اللوغاريتمات نجد أنه:

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

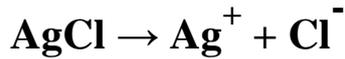
$$-\log [\text{H}^+] + (-\log [\text{OH}^-]) = -\log 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

حاصل الذوبانية

(The solubility product)

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



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

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

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

وفى المحاليل المخففة يمكن استبدال الفاعلية بالتركيزات فنحصل على:

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

المحاليل المنظمة

(Buffer solutions)

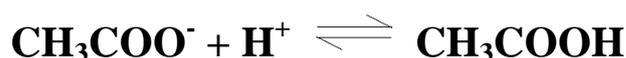
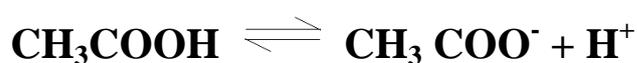
وجد عملياً أن الرقم الهيدروجيني لكل من محلول NaCl ومحلول خلات الأمونيوم يساوي 7.5 تقريباً أى أن كليهما متعادل. وإذا أضيف إلى لتر من كل منهما 1cm^3 من محلول 0.1N من HCl لوجدنا أن قيمة pH لمحلول NaCl أصبح 4 بينما لا يتأثر محلول خلات الأمونيوم. وكذلك عند إضافة 1cm^3 من محلول 0.1N من NaOH إلى لتر من كل منهما فإن قيمة pH لمحلول NaCl يصبح 10 بينما لا يتأثر محلول خلات الأمونيوم تأثراً يذكر.

ولهذا يقال أن محلول خلات الأمونيوم يستطيع أن يقاوم التغير في قيمة pH عند إضافة حمض أو قاعدة إليه. وتعرف هذه الخاصية بالتأثير المنظم (Buffering action) والمحاليل المنظمة هي محاليل لا يتأثر تركيز أيون الهيدروجين فيها إلى حد يذكر عند إضافة كميات من حمض أو قلوى إليها وهي تتكون عادة من حمض ضعيف مع أحد أملاحه من قاعدة قوية أو من قاعدة ضعيفة مع أحد أملاحها من حمض قوى وفيما يلي بعض الأمثلة ومدى الرقم الهيدروجيني لكل.

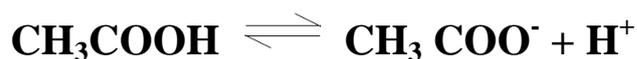
التركيب	مدى pH
حمض الخليك وخلات الصوديوم	5.6 – 7.3
سترات ثنائي الصوديوم وسترات ثلاثي الصوديوم	5 – 6.3
فوسفات أحادي الصوديوم وفوسفات ثنائي الصوديوم	5.8 – 8
حمض البوريك وبورات الصوديوم	6.8 – 9.2
البوراكس وهيدروكسيد الصوديوم	9.2 – 11
فوسفات ثنائي الصوديوم وفوسفات ثلاثي الصوديوم	11 – 12

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 الخلّات 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 التي تحدث نتيجة لاضافة قاعدة أو حمض اليها تتوقف على نسبة تركيز الحمض أو القاعدة إلى ملحه. فهى تبلغ

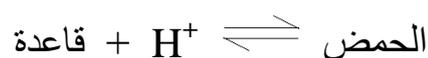
أقصاها عندما تكون النسبة هي الواحد الصحيح أى حينما تكون نسبة التعادل الحمض 50% وقد وجد كذلك أن قدرة التنظيم تزداد بزيادة تركيز المحلول.

ومن الجدول السابق نرى أن لكل محلول منظم مدى محدود تبلغ فيه قدرة التنظيم أقصاها. وقد وجد أنه إذا خلط محلولان منظمان فإن المخلوط الناتج يكون صالحا للاستعمال فى مدى المحلولين 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.

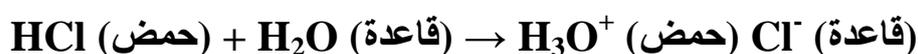
نظرية برونستد ولورى للأحماض والقواعد

(Bronsted Lowry Theory)

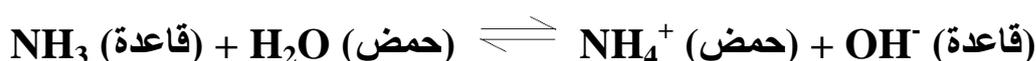
يعرف الحمض تبعاً لهذه النظرية بأنه كل مادة تميل إلى فقدان بروتون أما القاعدة فتعرف بأنها كل مادة تميل إلى اكتساب البروتون ويشترط كى تتمكن المادة من اظهار قوتها الحامضية أن توجد مادة تستطيع اكتساب البروتون ولكى تظهر قوتها القاعدية لابد من وجود مادة تستطيع اعطاء البروتون أو بمعنى آخر لابد من وجود كل من 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 فى 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 فى الماء بروتونا. وبالمثل لا يعتبر القلويات القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم قواعد فانها تكون متأينة فى الحالة الصلبة الى أيون الفلز وأيون الهيدروسكيل ويكون أيون الهيدروكسيل هو القاعدة الحقيقية أما هيدروكسيد الصوديوم فملح.

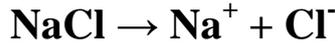
الإماهة

(Hydrolysis)

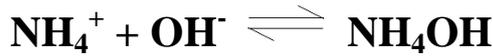
لما كان الملح يتكون باتحاد كميات متكافئة من الحمض والقاعدة وجب أن يكون متعادلاً ولكن بعض الأملاح عند اذابتها فى الماء لا تكون متعادلة فبعضها يكون قلوياً وبعضها يكون حمضياً ويكون البعض الاخر متعادلاً. ويرجع السبب فى ذلك إلى أن الملح يتحد بالماء عند اذابته فيه مكوناً الحمض والقاعدة الذين نتج عن اتحادهما هذا الملح وعادة ما يسمى هذا بالتميو أو التفكك المائى وهو عكس التعادل ويتوقف تأثير المحلول النهائى 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 فى المحلول
- ب - أملاح ناتجة عن حمض قوى وقاعدة ضعيفة ومحاليلها حمضية
- ج- أملاح ناتجة عن حمض ضعيف وقاعدة قوية ومحاليلها قلوية
- د- أملاح ناتجة عن حمض قوى وقاعدة ضعيفة ومحاليلها يتوقف تأثيرها على النسبة بين ثابت تأين الحمض والقاعدة فهى اما متعادلة أو حمضية ضعيفة أو قلوية ضعيفة.

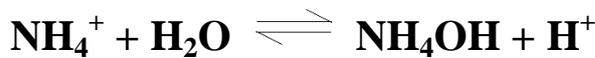
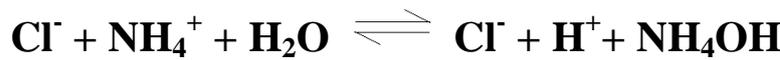
1- فى حالة ملح مشتق من حمض قوى وقاعدة قوية مثل كلوريد الصوديوم لا يكون للشق القاعدى أى قابلية للاتحاد بأيون OH^- اذ أن القاعدة تامة التآين وكذلك ليس للشق الحامضى أى رغبة فى الاتحاد بأيون H^+ اذ أن الحمض يتآين تآيناً تاماً ويظل تبعاً لذلك تركيز أيون الهيدروجين ومجموعة الهيدروكسيل مساويًا لتركيزهما فى الماء النقى ويكون المحلول متعادلاً.



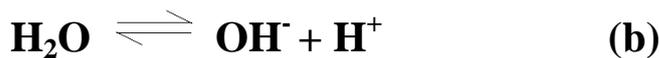
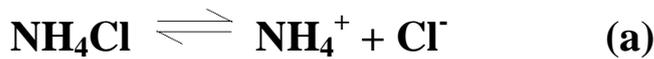
2- أما اذا كان الملح مشتقاً من حمض قوى وقاعدة ضعيفة مثل كلوريد الأمونيوم فإن محلول الملح يكون حمضياً لأن القاعدة الناتجة من التميؤ ضعيفة التآين أما الحمض فتآينه كاملاً ويحدث التميؤ بتفاعل أيونات الملح مع أيونات الماء ولما كانت القاعدة الناتجة ضعيفة التآين فإن تركيز أيون (NH_4^+) الناتج من الملح وأيون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



فتتحد الأيونات مع بعضها لتكوين جزيئات غير متآينة 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.



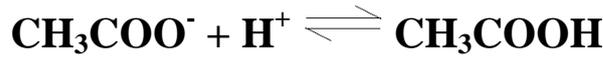
ويمكن تفسير ما يحدث بطريقة أخرى هكذا:



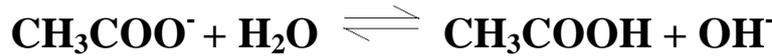
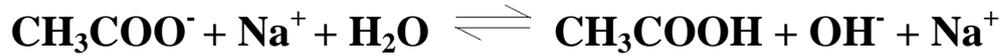
وبجمع المعادتين



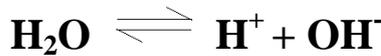
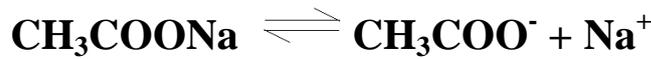
3- وإذا كان الملح مشتقاً من قاعدة قوية وحمض ضعيف مثل خلات الصوديوم فإن محلول الملح يكون قلويًا لأن القاعدة الناتجة قوية فتكون تامة التأيين. أما الحمض فضعيف التأيين وفي هذه الحالة تتفاعل أيونات الخلات مع أيون الهيدروجين لتكوين حمض الخليك غير المتأين لأن تركيز هذه الأيونات يزيد عما يلزم لحدث الاتزان التالي:



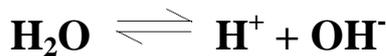
باستمرار استهلاك الهيدروجين تنتفك جزيئات الماء لكي تعيد حالة الاتزان بين الجزيئات غير المتفككة وأيونات H^+ و OH^- وبذلك يزداد تركيز OH^- في المحلول ويصبح قلويًا ويمكن كتابة هذا التفاعل الحادث هكذا:



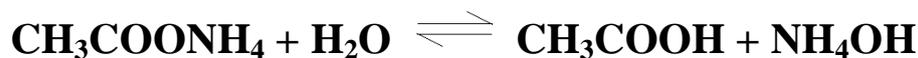
أو بطريقة أخرى:



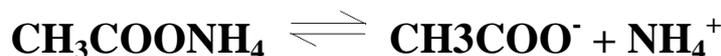
4- في حالة الملح المشتق من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة مثل خلات الأمونيوم يكون كل من الحمض والقاعدة ضعيفاً وعند اذابة الملح في الماء تتحد أيونات OH^- و H^+ معطية الحمض والقاعدة الضعيفين. وباستمرار استهلاك هذه الأيونات تنتفك جزيئات الماء لاعادة الاتزان التالي:

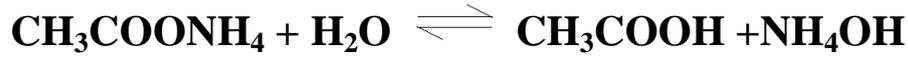
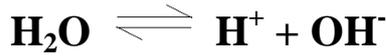


فيكون التفاعل الحادث هكذا:



أو بطريقة أخرى:

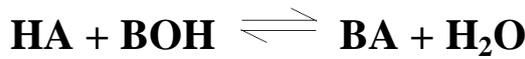




ويتوقف تأثير المحلول الناتج على قوة كل من الحمض والقاعدة فهو فى الغالب متعادل ولكنه قد يكون حمضياً ضعيفاً أو قلوياً ضعيفاً تبعاً لقوة الحمض والقاعدة.

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 الهيدروجينى 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 كننت لقاعدة قوية فإن المحلول الناتج من اضافة كميات متكافئة من الحمض والقاعدة يكون قلوياً فمثلاً وجد أن الرقم الهيدروجينى لمحلول قوته 0.1N من خلات الصوديوم يساوى 8.9.

4- تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة. وفي هذه الحالة نجد أن التفاعل عكسي يسير إلى درجة أكبر مما في التفاعلات السابقة. فالملح 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 في حالة الحمض القوي والقاعدة القوية أما في الحالات الثلاث الأخيرة فالتعادل ناقص ورغم إضافة كميات متكافئة من الحمض والقاعدة ويكون الملح الناتج حمضياً أو قلوياً تبعاً لما كانت القاعدة أو الحامض أو كلاهما ضعيف.

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

الأدلة

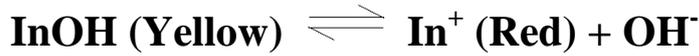
الأدلة المستعملة في معايرة الحمضية أو القلوية هي أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة يتغير لونها تبعاً لتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول الموجودة فيه ومن الأدلة المعروفة منذ قديم الزمن صبغة عباد الشمس فلونها في المحلول الحمضى أحمر وفي المحلول القلوى أزرق وفي المحلول المتعدل بنفسجي ومنها أيضاً الميثيل البرتقالى 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 يلى:



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 الصورتان في المحلول في حالة اتزان يتوقف على الرقم الهيدروجيني كما أن لون الدليل الملون لا يختلف عن لون الأيون الناتج عن التأين.

مدى صلاحية الدليل

لما كان الدليل تبعاً لنظرية أستوالد يتأين تبعاً للمعادلة :



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

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

ومن هذه المعادلة نجد أن:

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

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

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

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

$$pH = pK_{In} - 1$$

ولكي يظهر اللون (2) يجب أن يكون:

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

$$pH = pK_{In} + 1$$

ومن هذا نرى أنه لكي يغير الدليل لونه يجب أن يتغير تركيز ايون الهيدروجين في مدى يتراوح بين $10 K_{In}$ و $0.1 K_{In}$ أى أن مدى صلاحية الدليل محصورة بين مدى

$$pH == pK_{In} \pm 1$$

وفى الجدول التالى بعض الأدلة وألوانها ومدى صلاحيتها:

المدى	ثابت التآين	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

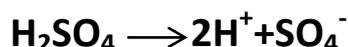
وقد أمكن باستخدام مخلوط من عدة أدلة يعرف باسم الدليل العام Universal indicator معرفة الرقم الهيدروجينى للمحلول تقريباً.

الأحماض والقواعد

الحمض : هو كل مادة تعطى عند إذابتها في الماء أيونات الهيدروجين ، وتكون هذه الأيونات فقط هي الأيونات الموجبة في المحلول :



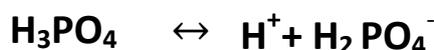
وتعرف قاعدية الحمض بأنها عدد ذرات الهيدروجين في جزي الحمض التي يمكن أن يحل محلها فلزما ، أو بأنها عدد أيونات الهيدروجين التي يعطيها جزي الحمض حين يتفكك في الماء .
فحمض الكبريتيك ثنائي القاعدية لأن الجزي منه يعطى أيونين من أيونات الهيدروجين :



وحمض الفوسفوريك ثلاثي القاعدية :

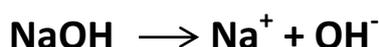


ولا يعطى الحمض عديد القاعدية أيونات الهيدروجين دفعة واحدة بنفس التركيز بل يتأين على عدة خطوات كما في حالة حمض الفسفوريك هكذا :



وتعرف هذه الخطوات باسم التفكك الأول والثاني والثالث على الترتيب . وثابت التفكك الأول يكون دائما أكبر من الثاني ويكون الثاني أكبر من الثالث وهكذا .

القاعدة : هي كل مادة تعطى عند ذوبانها في الماء أيونات الهيدروكسيل OH^- وتكون هذه هي الأيونات السالبة في المحلول . فمثلا



وتعرف حامضية القاعدة بأنها عدد أيونات الهيدروكسيل التي يعطيها جزي من القاعدة عند تفككه في المحلول ، فالصودا الكاوية والبوتاسا الكاوية أحادية الحامضية وهيدروكسيد الكالسيوم أو الباريوم ثنائي الحامضية ، وهيدروكسيد الألومنيوم ثلاثي الحامضية .



وليست كل الأحماض والقواعد على درجة واحدة من القوة ، فالأحماض والقواعد ككل الالكتروليتات يوجد منها القوي ومنها الضعيف . وتعتمد قوة الحمض أو القاعدة على مدى تركيز أيونات الهيدروجين في حالة الأحماض ومدى تركيز أيونات الهيدروكسيل في حالة القواعد، وهذه التركيزات تعتمد بدورها على درجة تأين هذه المواد .

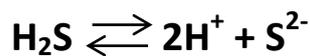
فالأحماض القوية تكون متأينة تأينا كبيرا وقد يكون تاما في المحلول كما في حالة حمض الهيدروكلوريك والنيتريك وغيرهما ، أما الأحماض الضعيفة فأنها تتأين قليلا في المحلول مثل حمض الأكساليك والخليك والفورميك وغيرها . وكذلك القواعد القوية تكون متأينة تأينا كبيرا وقد يكون تاما كما في حالة الصودا الكاوية والبوتاسا الكاوية ، وقد يكون التأين ضعيفا كما في حالة هيدروكسيد الألومنيوم .

هذا ويمكن التأكد من قوة القاعدة أو الحمض أو ضعفهما بتطبيق قانون استوالد للتخفيف . ففي حالة الالكتروليتات الضعيفة ينطبق هذا القانون ونحصل على مقدار ثابت لثابت التأين أما إذا كان الالكتروليت قويا فإنه لا يحصل على قيمة ثابتة بتغير التركيز .

قانون استوالد للتخفيف

Ostwald's Dilution Law

نعرف أن الالكتروليتات الضعيفة مثل حمض الخليك وكبريتيد الهيدروجين .٠٠٠ الخ لا تتأين تأينا كاملا ، وعلى ذلك فمحلولها دائما يحتوي على أيونات وجزئيات غير متفككة يوجد بينها حالة اتزان :

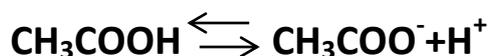


وحيث أن يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة . ففي حالة حمض الخليك مثلا نجد أن :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

K_a هو ثابت التفكك أو ثابت التأين

فإذا أذيب جزء جرامي واحد من حمض الخليك في حجم مقداره V لتر وكانت a هي درجة التأين عند الاتزان فإن :



يكون تركيز حمض الخليك غير المتأين هو $\frac{1-a}{V}$ وتركيز كل من أيوني الخلات والهيدروجين هو $\frac{a}{V}$ ، حيث V هو حجم المحلول مقدرًا باللترات .

وبالتعويض في قانون فعل الكتلة ينتج أن

$$K_a = \frac{a^2}{(1-a)V}$$

التميؤ Hydrolysis

بما أن الملح يتكون باتحاد كميات متكافئة من الحمض والقاعدة ، وجب أن يكون محلوله متعادلا ، ولكن بعض الأملاح عند إذابتها في الماء لا تكون محاليلها متعادلة ، فبعضها يكون قلويا وبعضها حامضيا ويكون البعض الآخر متعادلا . ويرجع السبب في ذلك أن الملح عند إذابته في الماء يتحد مع أيونات الماء مكونا الحمض والقاعدة اللذين ينتجان الملح عند اتحادهما ، وهذا ما يسمى بالتميؤ أو التفكك المائي ، وهو عكس التعادل ويتوقف تأثير المحلول النهائي على النسبة بين درجة تأين الحمض وتأين القاعدة فإذا كانا متساويين قوة أو ضعفا كان محلول الملح متعادلا ، أما إذا كان تأين الحمض أقوى من تأين القاعدة كان محلول الملح حامضيا ، وإذا كان العكس فإن محلول الملح يكون قلويا .

ويمكن تعريف التميؤ بأنه تفاعل مزدوج بين الملح وأيونات الماء لتكوين حمض وقاعدة إحداهما أو كلاهما ضعيف .

وتقسم الأملاح تبعا لقوة كل من الحمض والقاعدة المكونين لها إلى أربعة أقسام :

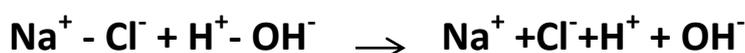
(أ) أملاح ناتجة عن تفاعل حمض قوى وقاعدة قوية وهذه الأملاح تكون متعادلة في محلولها .

(ب) أملاح ناتجة عن تفاعل حمض قوى وقاعدة ضعيفة ومحاليلها حامضية .

(ت) أملاح ناتجة عن تفاعل حمض ضعيف وقاعدة قوية ومحاليلها قلوية .

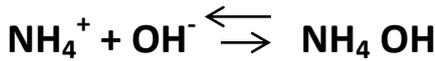
(ث) أملاح ناتجة عن تفاعل حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة ومحاليلها يتوقف تأثيرها على النسبة بين ثابت تأين الحمض والقاعدة ، فهي إما حامضية ضعيفة أو قلوية ضعيفة أو متعادلة .

١- ففي حالة محلول مشتق من حمض قوى وقاعدة قوية مثل كلوريد الصوديوم لا يكون للشق القاعدي أية قابلية للاتحاد مع أيونات الهيدروكسيل ، إذ أن القاعدة تامة التأين ، وكذلك ليس لشقه الحامضي ميل للاتحاد بأيونات الهيدروجين ، إذ أن الحمض أيضا يتأين تأينا تاما ، ويظل تبعا لذلك تركيز أيوني H^+ , OH^- مساويا لتركيزهما في الماء النقي ، ومن ثم يكون المحلول متعادلا

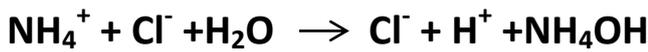


٢- أما إذا كان الملح مشتقا من حمض قوى وقاعدة ضعيفة مثل كلوريد الأمونيوم ، فإن محلول الملح يكون حامضيا ، لأن القاعدة الناتجة من التميؤ تكون ضعيفة التآين أما الحمض فتآينه كامل ويحدث التميؤ بتفاعل أيونات الملح مع أيونات الماء ، ولما كانت القاعدة الناتجة ضعيفة التآين فإن

تركيز أيون الأمونيوم الناتج من الملح وأيون الهيدروكسيل الناتج من الماء يزيد عما يلزم لحدوث الاتزان التالي :



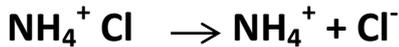
فتتحد الأيونات مع بعضها لتكون جزئيات غير متآينة من هيدروكسيد الأمونيوم ، وعندما تستنفذ أيونات الهيدروكسيل من المحلول تتكون بدلا منها أيونات أخرى بتفكك جزيئات الماء. وتكون النتيجة أن يزداد تركيز أيون الهيدروجين ، ويصبح المحلول حامضيا .



أو



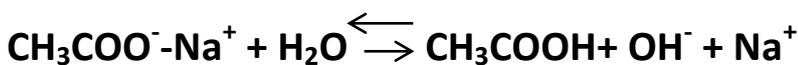
ويمكن تفسير ما يحدث بطريقة أخرى هكذا :



وبالجمع نحصل على



3- وإذا كان الملح مشتقا من قاعدة قوية وحمض ضعيف مثل خلات الصوديوم ، فإن محلول الملح يكون قلويا ، لأن القاعدة الناتجة قوية فتكون تامة التآين ، أما الحمض فضعيف التآين . وفي هذه الحالة يكون حاصل ضرب تركيز أيونات الهيدروجين في تركيز أيونات الخلات يزيد عما يلزم لحدوث الاتزان التالي :



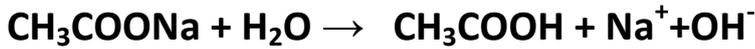
أو



أو بطريقة أخرى



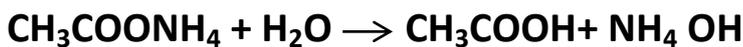
وبالجمع نحصل على



4- في حالة الملح المشتق من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة مثل خلات الألومنيوم يكون كل من القاعدة والحمض ضعيفا (ضعيف التآين) . وعند إذابة الملح في الماء تتحد أيونات الملح مع أيونات H^+ و OH^- معطية الحمض والقاعدة الضعيفين . وباستمرار استهلاك هذه الأيونات تتفكك جزئيات الماء لإعادة حالة الاتزان :



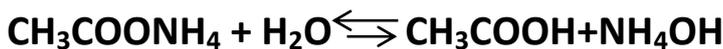
ويكون التفاعل الحادث هكذا :



أو بطريقة أخرى



وبالجمع نحصل على :



ويتوقف تأثير المحلول الناتج على قوة كل من الحمض والقاعدة ، فهو في الغالب متعادل ولكنه قد يكون حامضيا ضعيفا أو قلويا ضعيفا تبعا لقوة الحمض أو القاعدة .

الرقم الهيدروجيني : P^H Value

يعرف الرقم الهيدروجيني بأنه اصطلاح يسهل به التعبير عن تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول ، وهو يعرف في بعض الأحيان بالأس الهيدروجيني لأنه يساوي مقلوب لوغاريتم تركيز أيون الهيدروجين . أي أن

$$\text{pH} = - \text{Log} [\text{H}^+] = \text{Log} \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

فالرقم الهيدروجيني لمحلول عشر عيارى من HCl المتأين تأينا تاما = 1

لأن $[H^+] = 0.1$ أي 10^{-1} جرام أيون / لتر

، الرقم الهيدروجيني لمحلل 0.001 عياري من HC1 المتأين تأينا تاما = 3

لأن $[H^+] = 0.001$ أي 10^{-3} جرام أيون / لتر

، الرقم الهيدروجيني للماء = 7 لأن $[H^+] = 10^{-7}$ جرام أيون / لتر

، الرقم الهيدروجيني لمحلل عشر عياري NaOH = 13 لأن $[OH^-] = 0.1$ جرام أيون / لتر

$$1 = p^{OH}$$

$$14 = [H^+] [OH^-]$$

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

$$14 = p^{OH} + p^H$$

$$1 = p^{OH} - 00$$

$$13 = 1 - 14 = p^H$$

كذلك الرقم الهيدروجيني لمحلل NaOH ذو العيارية 0.001 = 11

$$3 = p^{OH}, [OH^-] = 10^{-3}$$

$$11 = 3 - 14 = p^H$$

وهكذا يكون p^{OH} لمحلل حامض = 14 - لو $\frac{1}{[H^+]}$

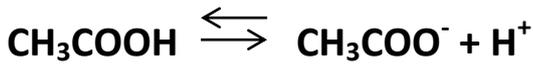
أما p^H لمحلل حامض = 14 - لو $\frac{1}{[OH^-]}$

تأثير الأيون المشترك:

Common Ion Effect

إذا أضفنا إلى محلل أحد الألكتروليتات القوية محلولاً آخر يعطي أحد الأيونات الموجودة في المحلول الأول (أيون مشترك) ، فإن تركيز هذا الأيون يزداد عادة ، لكن مثل هذا

لا يحدث إذا كان أحد المحلولين الكتروليتاً ضعيفاً ، بل يحدث أن يقل تركيز هذا الأيون عن مجموع التركيز الأصلي والتركيز المضاف . ويمكن إثبات ذلك بتطبيق قانون فعل الكتلة على محلول حمض الخليك عند إضافة حمض الهيدروكلوريك إليه .



فعند إضافة HCl ، وهو الكتروليت قوى تام التأيين إلى محلول حمض الخليك يزداد تركيز أيون الهيدروجين (الأيون المشترك) زيادة كبيرة ، ولهذه الزيادة تأثيرها على حالة الاتزان في تأين حمض الخليك ، إذ تؤدي إلى زيادة مدى اتحاد أيونات الهيدروجين والخلات فيقل تأين حمض الخليك ، وتحدث حالة اتزان جديدة حتى تظل قيمة ثابت التفكك لحمض الخليك ثابتة ، ويمكن التعبير عن حالات الاتزان قبل وبعد إضافة حمض الهيدروكلوريك كالتالي :

قبل إضافة HCl كانت

$$(1) K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

أما بعد الإضافة فإن

$$(2) K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+ \text{total}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

وبمقارنة الطرف الأيمن في المعادلتين السابقتين نلاحظ أنه نظرا لزيادة تركيز أيون الهيدروجين في الحالة (٢) يجب أن يقل تركيز أيونات الخلات نتيجة لاتحادها مع أيونات الهيدروجين ويزداد بذلك تركيز حمض الخليك . ومن الأمثلة الكثيرة لتأثير الأيون المشترك إضافة خلات الصوديوم إلى حمض الخليك في المحاليل المنظمة وإضافة HCl إلى H₂S وكذلك كلوريد الأمونيوم إلى هيدروكسيد الأمونيوم في الكيمياء التحليلية لتقسيم الفلزات إلى مجموعات والعمل على ترسيب أيون ما ترسيباً تاماً كما سيرد ذكره ذلك فيما بعد .

المتراكبات

Complexes

تكوين الأملاح مزدوجة : لبعض المعادن الطبيعية صيغ تدل على أنها مكونة من ملحين . مثال ذلك معدن الكرناليت $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ والشونيت $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ ويمكن تحضير أمثال هذه المركبات ببلورة مخلوط من الأملاح المكونة . ومن أمثلة هذه الأملاح ملح موهر $(NH_4)_2 SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ و الشب $K_2SO_4 \cdot Al_2 (SO_4)_3 \cdot 24H_2O$

مثل هذه الأملاح التي تعطي الأيونات المكونة للأملاح الداخلة في تركيب الملح عند إذابتها في المحلول تعرف بالأملاح المزدوجة ومن أهم خصائصها أنها تعطي التفاعلات المميزة الكل أيون تكوين الأملاح المتراكبة والأيونات المتراكبة :

تظهر بعض المركبات المتبلورة نظرا لأنها مكونة من ملحين وكأنها أملاح مزدوجة ولكنها لا تنطبق إطلاقا على تعريف الأملاح المزدوجة .

ومن أمثلة المتراكبات حديد وسيانيد البوتاسيوم الذي يمكن كتابته على الصورة $4KCN \cdot Fe(CN)_2$ ولكنه يكتب عادة على الصورة $K_4(Fe(CN)_6)$ لأن هنالك من الأدلة ما يؤكد وجود قدر صغير فقط من أيونات Fe^{++} في الحالة المنفردة . فهذا الملح المتراكب يتأين على الصورة التالية :



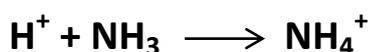
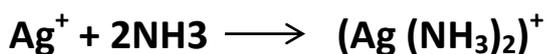
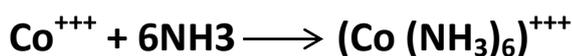
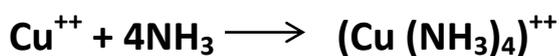
ومن الأمثلة الأخرى للمتراكبات :



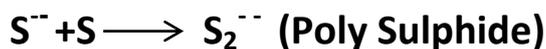
وتسمى هذه المركبات بالأملاح المتراكبة ، وهي عندما تتأين تعطي في الغالب أيونين أحدهما متراكب ، ولا يتأين إلى المكونات الأصلية إلا جزء صغير جدا من هذه الأيونات المتراكبة .

وتتكون الأيونات المترابطة باتحاد أيون ما مع أيونات أخرى أو جزئيات متعادلة ، وعادة تربط هذه الوحدات مع بعضها بروابط تناسقية أو محورية Co-ordinate وهذه تكون الواحدة منها من زوج من الالكترونات يعطى من أحد الأيونات المشحونة أو الجزئيات المتعادلة . وعلى أساس هذا التعريف يعتبر أيون الهيدرونيوم HO^- وأيون الأمونيوم NH_4^+ أيونات مترابطة ، فالجزئ المتعادل في الماء أو النشادر يعطي زوجا من الالكترونات كى يتحد مع البروتون . ومن الأمثلة المعروفة تلك التي تتحد فيها أيونات فلزية مثل Ag^+ ، Co^{+++} ، Cu^{++}

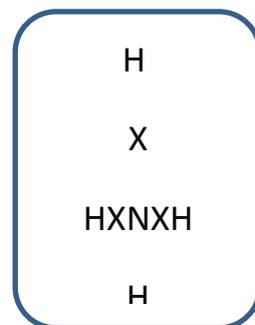
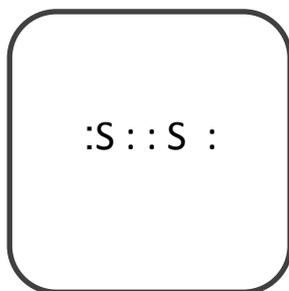
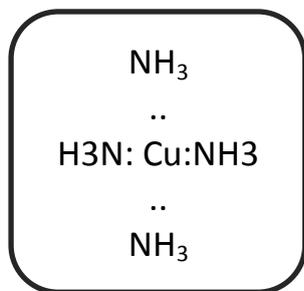
مع جزئيات أو أيونات أخرى لتكوين مترابكات . فالنشادر يكون أيونات مترابطة مع عدد من الكاتيونات ، مثال ذلك :



وبالمثل تتكون أنيونات مترابطة مثل :



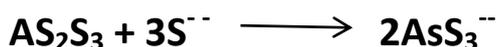
وفي كل من الحالات السابقة تكونت الرابطة بإعطاء اليكترونين من الجزئ المتعادل . ويمكن توضيح هذه الحالة بالمخططات التالية . ففي حالة أيون الأمونيوم تكون الالكترونات التي يعطيها النيتروجين على هيئة نقط والالكترونات التي يعطيها الهيدروجين على هيئة علامة X ، أما في حالة أيونات النحاسيك فليست له اليكترونات تكافؤ :



فإذا أضيف NH_4OH إلى محلول من أيونات Cu^{++} ، ترسب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ولكنه يعود فيذوب لتكوين $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ وهذا الأيون المترابط ذو لون أزرق قاتم . وبالمثل تذوب هيدروكسيدات بعض الفلزات الأخرى في المحاليل المائية المحتوية على النشادر مكونة مترابطات مع NH_3 .
 و ثم فإن تكوين الأيونات المترابطة تعتبر ذات أهمية في عمليات الذوبان ، كما سيرد ذلك فيما بعد . وفي كثير من الحالات يكون عدد الجزئيات المرتبطة مع الأيون البسيط مساوية ضعف تكافؤ الفلز فمثلا يكون عدد الترابط $\text{Coordination number}$ في حالة Cu^{++} مساويا 4، وفي حالة Co^{+++} مساويا 6، وفي حالة Ag مساوية 2 .

وفي التحليل الوصفي غالبا ما تقابل أملاح كبريتيدية مترابطة في عمليات الفصل المختلفة فكبريتيد الزئبق HgS لا يذوب في محلول $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ في حين أن Sb_2S_3 يذوب لأن HgS لا يكون أيونا مترابكا .

وبالمثل يذوب As_2S_3 في Na_2S ، كما يذوب في $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ولا يذوب كبريتيد الزئبق .



ويعطي أيون السيانيد CN^- بسهولة مترابطات مع كثير من الأيونات الفلزية ، مثال ذلك :



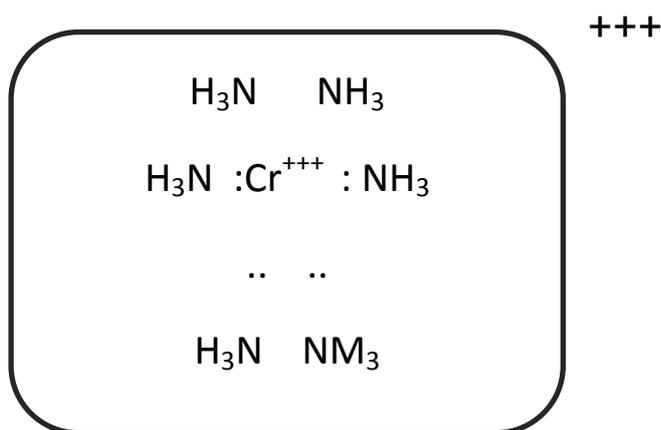
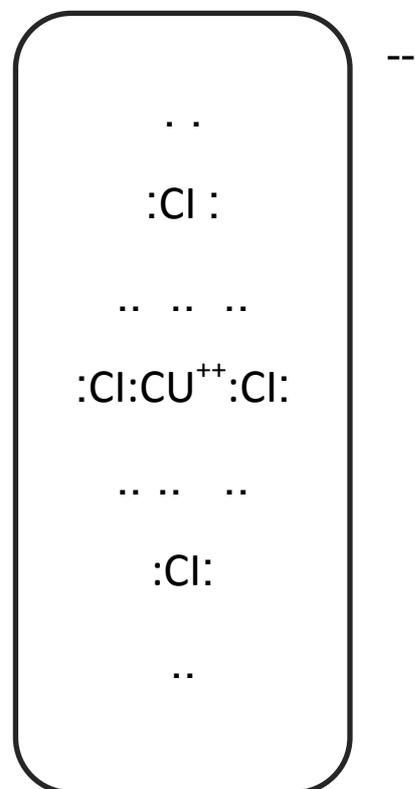
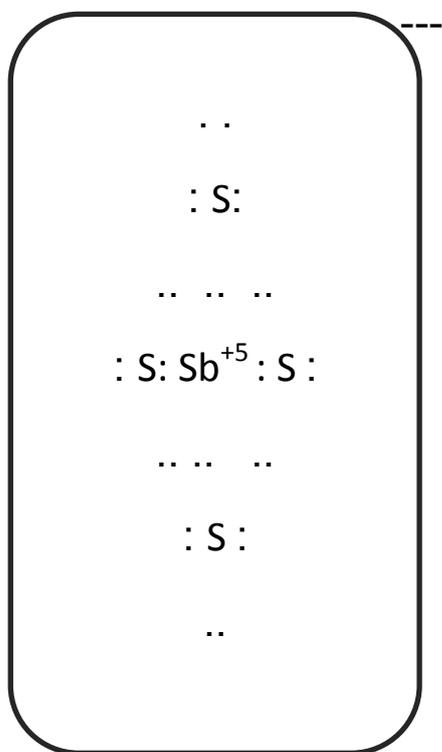
فسيانيد الفضة عديم الذوبان في الماء ولكنه يذوب بسهولة في كثرة من أيونات CN^- نتيجة لتكوين المترابك :



وتسلك أيونات الهاليد عادة مسلكا مشابها لأيونات السياميد معطية أيونات مترابطة . مثال ذلك :



ويتضح تركيب بعض الايونات المترابطة من الصيغ المبينة فيما يلي ، وللايونات المترابطة الأخرى تركيب مشابه .



وتتعين شحنة الأيون المترابك بالجمع الجبري لشحنة الكاتيون المتوسط والأيونات المضافة ويحتفظ ايون الكروم النشادري بشحنة الأيون الأصلي Cr⁺⁺⁺ لأن جزئيات النشادر متعادلة أما في حالة المترابك Cu CL₄ فإن عدد الشحنات السالبة من الكلوريد يزيد بمقدار ثلاث وحدات عن عدد الشحنات الموجبة لأيون النحاس ، وبذلك تكون شحنة الأيون هي -03 وكذلك الحال في

حالة أيون الكبريتيد المترابك حيث تكون شحنة أيونات الكبريتيد هي -8 أما شحنة الأيون المتوسط فتساوي +5 0

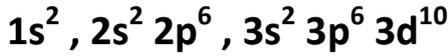
00 شحنة الأيون = المجموع الجبري للشحنات = -8 + 5 = -3

نظرية تكوين المترابكات :

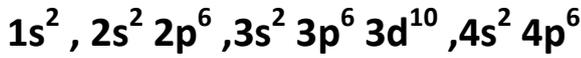
في المثال السابق لاحظنا أن الأيون الموجب (الكاتيون) مرتبط أو متحد مع أيونات أخرى (أنيونات) أو جزئيات متعادلة تحمل أزواجاً اليكترونية غير مستخدمة ، يمكن أن تعطى للكاتيون المتوسط مكونة روابط محورية . وتسمى المجموعة بمعطية الزوج الاليكتروني donor أما الكاتيون المتوسط فيسمى مستقبل (مكتسب) اليكتروني electron acceptor

ويعتمد عدد أزواج الاليكترونات المكتسبة (وهو في نفس الوقت عدد الروابط المحورية) بالكاتيون على تركيبها الاليكتروني الدويري .

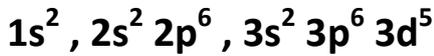
مثال ذلك أن ثبات الأيون المترابك $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ يعزى إلى التركيب الدويري كما يلي :



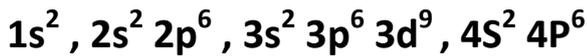
وللمترابك :



ويحمل كل من الأربعة جزئيات للنشادر زوجا اليكترونيا غير مستخدم أو غير متساهم ، ومن ثم فإن الأربعة جزئيات من النشادر ترتبط مع أيون الزنك معطية إياه عدداً تناسقياً (محورياً) = 4 ومن الأمثلة الأخرى تكون الأيون المترابك $Fe(CN)_6^{--}$ حيث يكون التركيب الاليكتروني لأيون الحديدك هو :



والتركيب الألكتروني للمترابك السيانيد :



وفيه يعطي كل أيون سيانيد $(N: : : C :)$ من الأيونات السنة زوجا اليكترونية الإكمال الدويرات 4S , 4P ، وبذلك يكون العدد التناسقي هو 06

ويتميز أيون الفضة Ag^+ وأيون الذهبوز Au^+ بعدد تناسقي = ٢ ، ولا يوجد العدد التناسقي ٨ إلا في بعض مركبات المولبددين .

ويكون الميل نحو تكوين مركبات تناسقية في حالة الفلزات الانتقالية أكبر من الميل في حالة فلزات الأقلع والأقلع الأرضية ، ذلك لأن فلزات الأقلع، والأقلع الأرضية تتميز بأقطار أيونية كبيرة، وشحنة صغيرة ، ولا تحتوى على دويرات d غير كاملة ، وهى خواص تقلل من ميلها لتكوين مترابطات .

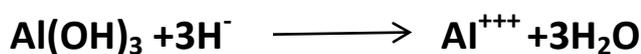
وتسمى المجموعات التناسقية بالأربطة Ligands وهي إما أن تكون أيونات أو جزيئات متعادلة ، ومن أمثلة الجزيئات التي تعمل كأربطة



التردد

Amphoterism

تختلف هيدروكسيدات العناصر من حيث خواصها القاعدية والحامضية فالهيدروكسيدات القوية للفلزات تعتبر قواعد ، أما هيدروكسيدات اللافلزات فإنها حامضية ، ومن ثم فإن صيغها لا تكتب على نفس الصورة كما في حالة القواعد، مثال ذلك أن حمض الفوسفوروز لا يكتب على هيئة $P(OH)_3$ ولكن على الصورة H_3PO_3 . ولكن بالإضافة إلى هاتين السلسلتين من المواد الهيدروكسيدية توجد هيدروكسيدات فلزية شحيحة الذوبان تسلك مسلك كل من الأحماض والقواعد، ويمكنها أن تذوب في كل من الأحماض والقواعد القوية . مثال ذلك أن هيدروكسيد الألومنيوم يذوب في كل من حمض الهيدروكلوريك ، وهيدروكسيد الصوديوم وبذلك يسمى مترددا :



ومن هذه المعادلات يتضح أن الذوبان في القواعد القوية يكون نتيجة لتكوين أيون متراكب ، وهو في هذه الحالة أيون الأورثو ألومينات AlO_3^{---} أو أيون الميثا ألومينات AlO_2^- مع استبعاد ماء الإماهة. ويعتمد كثير من عمليات الفصل الوصفي على خاصية التردد . فإذا أضيفت كثرة من الصودا الكاوية إلى مخلوط من أملاح الألومنيوم والحديدك فإن هيدروكسيد الحديدك يظل ذائب أما هيدروكسيد الألومنيوم الذي ترسب أولا فإنه يذوب في الزيادة مكونا ألومينات قابلة للذوبان .

قاعدة حاصل الإذابة

The Solubility Product Principle

في عمليات التحليل المتضمنة لترسيب تعالج مواد ضعيفة الذوبان ولكنها في نفس الوقت اليكترووليتات قوية . والأنظمة المتزنة المتكونة من مواد أيونية شحيحة الذوبان والتي تكون في حالة اتزان مع محاليلها المائية المشبعة ، ذات أهمية خاصة في الكيمياء التحليلية . وسوف نعالج فيما يلي ترسيب وذوبان المواد الأيونية شحيحة الذوبان .

ثابت حاصل الإذابة : The Solubility Product Constant

يدوب الاليكترووليت شحيح الذوبان في الماء إلى أن يعطي محلولاً مشبعاً بأيوناته . والمحلول المشبع يعرف بأنه المحلول الذي يوجد في حالة اتزان مع المذاب الصلب ، وقد أمكن إيضاح أنه عند الاتزان يستمر المذاب الصلب في الذوبان ولكن عملية التبلور تحدث أيضاً من المحلول المشبع في نفس الوقت ، وأن العمليتين المتعاكستين تحدثان بسرعتين متساويتين ..

ودعنا الآن نأخذ في الاعتبار محلولاً مشبعاً من كلوريد الفضة في حالة اتزان مع بعض البلورات من كلوريد الفضة . ويمكن التعبير عن حالة الاتزان بالمعادلة التالية :

ذوبان



تبلور

وبتطبيق قانون الاتزان الكيميائي (قانون فعل الكتلة) على هذا النظام فإننا نحصل على التعبير الرياضي التالي :

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

ونظراً لأن تركيز كلوريد الفضة الصلب يظل ثابتة فإن المعادلة تصبح :

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

والثابت K_{sp} يسمى حاصل الإذابة . وفي المحلول المشبع لاليكترووليت شحيح الذوبان ، يكون حاصل ضرب التركيز الجزيئي لأيوناته مقدارا ثابتا عند درجة حرارة معينة وإذا اشتملت الصيغة الجزيئية لاليكترووليت على أكثر من أيون واحد من نوع واحد فإنه يجب رفع تركيز هذا

الأيون في التعبير الخاص بثابت حاصل الإذابة إلى الأس المقابل . مثال ذلك أن فوسفات الكالسيوم يتفكك تبعاً للمعادلة :



ومن ثم فإن التعبير عن ثابت حاصل الإذابة هو

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

وفي حالة ملح مثل فوسفات المغنسيوم والأمونيوم الذي يتفكك تبعاً للمعادلة :



يكون التعبير عن ثابت حاصل الإذابة هو

$$[\text{Mg}^{++}] [\text{NH}_4^+] [\text{PO}_4^{--}] = K_{sp}$$

وتعتمد قاعدة حاصل الإذابة على الدراسات التجريبية لمحاليل الأليكترولليات شحيحة الذوبان ، ولا تنطبق على الأملاح متوسطة الذوبان مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم .

كما أن وجود تركيزات عالية من اليكترولليات مضافة تؤدي إلى زيادة قابلية الذوبان المادة شحيحة الذوبان ، وتعرف هذه الظاهرة بتأثير الملح Salt Effect ، وهي تعتمد على حقيقة مؤداها أن وجود أيونات الأليكترولليت القوي تقلل من فعالية الأيونات للملح شحيح الذوبان نتيجة التجاذب الأيوني ونتيجة لذلك لا يكون حاصل الإذابة مقدارا ثابتا ، ولكنه يتغير بتغير القوة الأيونية للمحلول . ويتوقف تأثير الملح على تركيز الأليكترولليت المضاف وعلى الشحنات التي تحملها الأيونات المضافة للمحلول ومن ثم فإن قاعدة حاصل الإذابة تنطبق فقط في حالة المحاليل المشبعة التي يكون فيها التركيز الأيوني الكلي صغيرة جدا .

حساب حواصل الإذابة من التركيزات الجزئية :

إذا علمت قابلية ذوبان ملح شحيح الذوبان فإنه يمكن حساب حاصل الإذابة له . وفي هذه الحسابات يجب التعبير عن التركيز بالجزئيات الجرامية في اللتر . فمثلا إذا أعطى التركيز بالجرامات في اللتر ، فإنه يجب تحويلها إلى جزئيات جرامية في اللتر وفيما يلي بعض الأمثلة **مثال (1) :** إذا كانت قابلية ذوبان كبريتات الباريوم هي 2.42×10^{-3} جم في اللتر فما هو حاصل الإذابة لكبريتات الباريوم .

يجب أولاً حساب قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية الكبريتات الباريوم حيث أن الوزن الجزيئي لهذا الملح هو 233,4

$$2.42 \times 10^{-3} \text{ جم / لتر}$$

قابلية الذوبان الجزيئية =

$$233.4 \text{ جم / جزئ جرامي}$$

$$= 1.038 \times 10^{-5} \text{ جزئ جرامي / لتر}$$

وحيث أن كبريتات الباريوم تذوب لتعطي كميات متساوية من أيونات الباريوم Ba^{++} وأيونات الكبريتات SO_4^{--} بمعنى أن

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

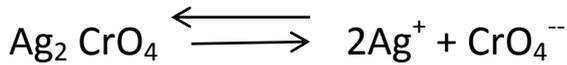
$$= 1.038 \times 10^{-5} \text{ جزئ جرامي}$$

$$\text{.. حاصل الإذابة} = [\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}]$$

$$= (1.038 \times 10^{-5}) (1.038 \times 10^{-5}) = 1.08 \times 10^{-10}$$

مثال (٢) : احسب حاصل إذابة كرومات الفضة إذا كانت قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية = 1.3 $\times 10^{-4}$

تتأين كرومات الفضة تبعا لمعادلة الإذابة التالية



ومن هذه المعادلة يتضح أن تركيز أيون الفضة يساوي ضعف قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية لكرومات الفضة ، وأن تركيز أيون الكرومات يساوي قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية للملح .

$$00 [\text{Ag}^+] = 2 \times 1.3 \times 10^{-4}$$

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

$$00 \text{ حاصل الإذابة} [\text{CrO}_4^{--}] [\text{Ag}^+]^2 = (1.3 \times 10^{-4})^2 (2 \times 1.3 \times 10^{-4}) = 9 \times 10^{-12}$$

تأثير الأيون المشترك على حاصل الذوبان :

إذا أضيف حمض الهيدروكلوريك HCl إلى محلول مشبع من كلوريد الفضة في الماء حدث تعكير نتيجة لترسيب جزء من كلوريد الفضة AgCl ويفسر ذلك كما يلي : قبل إضافة الحمض كان :



أما بعد إضافة الحمض فإن تركيز أيون الكلور قد زاد زيادة كبيرة فلذلك يظل الحاصل الأيوني مساوية لحاصل الإذابة لأبد وأن يتحد جزء من أيونات الكلور المضافة مع بعض أيونات الفضة في المحلول المشبع مكونا AgCl الذي يترسب لأنه يزيد عن تشبع المحلول ، وبالمثل يترسب بعض كلوريد الفضة إذا أضيف محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الفضة المشبع

فمعنى حاصل الإذابة إذن أنه تشبع محلول بملح معين ، فحاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة له مرفوع إلى الأسس المناسبة ، يجب أن يكون ثابتة مهما كانت طبيعة الأليكتروليتات الأخرى الموجودة معه في المحلول . فإذا أضيف محلول من حمض الهيدروكلوريك HCl إلى محلول آخر من نترات الفضة ترسب كلوريد الفضة ، ولكن يتبقى منه جزء ذائب في المحلول يكون حاصل ضرب درجات تركيز أيوناته مساوية لحاصل الإذابة . ويمكن أن نستنتج من ذلك أن إضافة حمض الهيدروكلوريك إلى محلول نترات الفضة لا يحدث أي راسب إذا زاد الحاصل الأيوني للفضة والكلوريد في المحلول عن حاصل الإذابة ، فإذا أضيف 10^{-5} أيون جرامي من الفضة إلى 10^{-5} أيون جرامي من الكلور لا يحدث أي راسب ، لأن الحاصل الأيوني وهو 10^{-10}

يكون مساويا لحاصل إذابة كلوريد الفضة . أما إذا مزج 10^{-3} أيون جرام من الفضة مع

10^{-5} أيون جرامي من الكلوريد رسب من كلوريد الفضة الكمية الزائدة عن حاصل الذوبان ، لأن الحاصل الأيوني 10^{-8} يكون أكبر من حاصل الإذابة ، وبالمثل لا يحدث أي راسب إذا كان الحاصل الأيوني أقل من 10^{-10}

وما ينطبق على كلوريد الفضة ينطبق على أي أليكتروليت آخر عديم الذوبان ، ويستفاد من تأثير الأيون المشترك في الحصول على كلوريد الصوديوم نقيا ، وذلك بإذابة ملح الطعام في الماء حتى التشبع ثم إمرار غاز كلوريد الهيدروجين HCl في المحلول فيترسب الملح النقي . ويستفاد من هذه الخاصة أيضا في الكيمياء التحليلية الكمية في ناحيتين : الأولى : عند الترسيب ، إذ يجب إضافة كمية زائدة من المحلول المرسب وذلك للحصول على أكبر كمية ممكنة من الراسب . والثانية : عند غسل الراسب ، فإذا غسل بالماء النقي فإن جزءا بسيطا من الراسب سوف يذوب في الماء ولذلك يغسل الراسب بمحلول يحتوي على أيون مشترك مع الراسب ، وبذلك تصبح الكمية التي تفقد من الراسب بالغسيل أقل ما يمكن . فمثلا يغسل راسب كلوريد الفضة AgCl

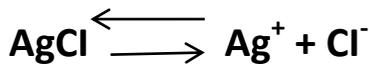
بمحلول مخفف جدا من حمض الهيدروكلوريك HCl ويغسل راسب كبريتات الباريوم بمحلول مخفف جدا من حمض الكبريتيك H₂SO₄ .

حساب قابلية الذوبان الجزئية الجرامية من حاصل الإذابة :

إذا علم حاصل الإذابة الالكتروليت شحيح الذوبان فإنه يمكن حساب قابلية الذوبان بسهولة .

مثال (٣) : إذا كان ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة هو 1.2×10^{-10} ، فاحسب قابلية الذوبان الجزئية الجرامية لكلوريد الفضة .

يذوب كلوريد الفضة في الماء مكونة محلو " مشبعة تبعا للمعادلة الآتية :



فإذا كانت س هي قابلية ذوبان كلوريد الفضة بالجزئيات الجرامية في اللتر ، فإن التركيز الجزئي الجرامي لكل من أيوني الفضة والكلور سوف يكون مساويا س ، لأن الملح تام التآين في المحلول المائي أي أن : : قابلية الذوبان س = [Cl⁻] = [Ag⁺]

$$\text{حاصل الإذابة} = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = \text{س} \times \text{س} = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$1.2 \times 10^{-10} = \text{س}^2$$

$$\text{س} = \sqrt{1.2 \times 10^{-10}} = 1.1 \times 10^{-5}$$

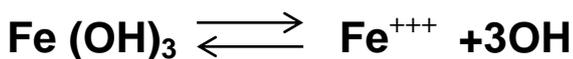
وهكذا تكون قابلية الذوبان الجزئية الجرامية لكلوريد الفضة هي 1.1×10^{-5}

جزئ جرامي / لتر

مثال (4) : إذا كان ثابت حاصل الإذابة لهيدروكسيد الحديد هو 1.1×10^{-36}

فاحسب قابلية الذوبان الجزئية الجرامية له .

إذا كانت س هي قابلية الذوبان الجزئية الجرامية لهيدروكسيد الحديد ، وعبرنا عن ذوبان هيدروكسيد الحديد بالمعادلة :



فإننا نرى أن كل جزئ جرامي من هيدروكسيد الحديد يعطى جزئية جرامياً أيون الحديد وثلاث جزئيات جرامية من أيون الهيدروكسيد وحيث أننا قد رمزنا لقابلية الذوبان الجزئية الجرامية بالرمز س

$$.. [Fe^{+++}] = س ، [OH^-] = 3 س$$

وبالتعويض عن هذه القيم في التعبير عن ثابت قابلية الذوبان لهيدروكسيد الحديدك فإنه يمكن حساب قيمة س

$$... حاصل الإذابة Ksp = [Fe^{+++}][OH^-]^3 = (3س)^3 = 10^{-36} س$$

$$(3س)^3 \times 1.1 = 10^{-36}$$

$$: 27س^4 = 10^{-36} \times 1.1$$

$$س = 4 = 10^{-36} \times 0.0407 = 10^{-40} \times 407$$

$$س = 4.5 \times 10^{-10}$$

ومن ثم فإن قابلية الذوبان الجزيئية الجرامية = س

$$= 4.5 \times 10^{-10} \text{ جزئ جرامي / لتر}$$

$$\text{تركيز أيون الحديدك } [Fe^{+++}] = س = 4.5 \times 10^{-10} \text{ أيون جرامي / لتر}$$

$$\text{تركيز أيون الهيدروكسيد } [OH^-] = س = 3 \times 4.5 \times 10^{-10}$$

$$= 13.5 \times 10^{-10} \text{ أيون جرامي / لتر}$$

ترسيب الالكتروليتات شحبة الذوبان :

لكي يترسب اليكتروليت شحح الذوبان فإنه يلزم أن نخلط الأيونات المكونة لهذا الاليكتروليت بكميات بحيث أن حاصل ضرب تركيز هذه الأيونات كل مرفوع إلى أس مناسب يزيد عن ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب فمثلا إذا مزجنا حجمين متساويين من محلول من نترات الفضة تركيزه الجرامي = 2×10^{-4} ، ومحلول آخر من كلوريد الصوديوم تركيزه الجزيئي الجرامي = 2×10^{-4} ؛ فإنه يمكن أن نبين أن عملية الخلط سوف تؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة

فحيث أن الحجم قد تضاعف عند مزج الحجمين المتساويين من المحلول فإن التركيز سوف ينخفض وقتية إلى النصف في كل حالة ويصبح

$$\frac{2 \times 10^{-4}}{2}$$

وبالتعويض عن تركيز كل من أيونات الكلور والفضة في معادلة ثابت حاصل الإذابة نحصل على:

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10}$$

$$\text{ولكن الحاصل الأيوني} = (4^{-10} \times 1) (4^{-10} \times 1) = 10^{-8}$$

وهذا الحاصل الأيوني أكبر من ثابت حاصل الإذابة الكلوريد الفضة وتبعاً لقاعدة الاتزان الكيميائي فإنه جزء من أيونات الفضة وأيونات الكلوريد يجب أن تتحد تحت هذه الظروف لتكوين كلوريد الفضة المتبلور حتى يصبح حاصل ضرب تركيز أيون الفضة X تركيز أيون الكلور مساوياً لثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة .

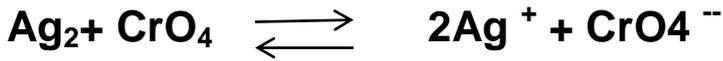
و في المثال السابق كان تركيز أيون الفضة وأيون الكلوريد متساوية وحيث أن أيونات الفضة تتحد مع عدد مساو لها من أيونات الكلوريد لتكوين كلوريد الفضة فإن المحلول المشبع الذي يوجد في حالة اتزان مع المحلول سوف يحتوي على تركيزين متساويين من أيونات الفضة وأيونات الكلوريد ويكون حاصل ضرب هذين التركيزين مساوياً بالكاد لثابت حاصل الإذابة الكلوريد الفضة . فإذا أضيف إلى هذا المحلول المشبع من كلوريد الفضة كمية من كلوريد الصوديوم فإن حاصل ضرب تركيز أيونات الفضة والكلور سوف تصبح في الحال أكبر من حاصل الإذابة وبذلك يتحد قدر آخر من أيونات الكلور والفضة لتكوين راسب من كلوريد الفضة حتى يعود الحاصل الأيوني للفضة والكلور (أي حاصل ضرب تركيز أيونات الفضة وأيونات الكلور) مساوياً لثابت حاصل الإذابة .

وفي حالة الاتزان الجديد سيكون تركيز أيون الفضة أقل من تركيزه في حالة المحلول المشبع من كلوريد الفضة في الماء ، أما تركيز أيون الكلور فسوف يكون أكبر من التركيز المقابل في حالة المحلول المائي المشبع من كلوريد الفضة وكلما ازدادت قيمة $[Cl^-]$ كلما نقصت قيمة $[Ag^+]$ غير أنه لا يمكن إنقاص تركيز Ag^+ إلى الصفر مهما زاد تركيز Cl^- ، لأن الحاصل الأيوني في المحلول المشبع يجب أن يكون دائماً مساوياً لثابت حاصل الإذابة .

حساب التركيز اللازم من أحد الأيونات لحدوث الترسيب :

مثال (5) : إذا علم تركيز أحد الأيونات الداخلة في تركيب ملح شحيح الذوبان وحاصل الإذابة لهذا الملح فإنه يمكن حساب التركيز الذي يجب أن يتخطاه الأيون الآخر قبل أن يحدث الترسيب مثال ذلك محلول يحتوي على أيونات كرومات تركيزها 0.01 جزيء جرامي / لتر ، ما هو تركيز أيونات الفضة التي يجب تخطيها بإضافة نترات الفضة قبل أن يبدأ كرومات الفضة في الترسيب ، علماً بأن حاصل إذابة كرومات الفضة = 1.0×10^{-12}

حالة الاتزان المتضمنة في هذه المسألة هي :



والتعبير الحاصل بحاصل ثابت الإذابة هو

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

وبالتعويض عن قيمة K_{sp} ، $[\text{CrO}_4^{2-}]$ نحصل على

$$[\text{Ag}^+]^2 \times 0,001 = 12^{-1} \times 9 = 10^{-12}$$

$$10^{-12} \times 4,5 = [\text{Ag}^+]^2$$

وهكذا يتبين أنه لكي يحدث ترسيب كرومات الفضة من محلول يحتوي على

0,001 جزئ جرامي من أيونات الكرومات في اللتر ، يجب أن يزيد تركيز أيونات الفضة عن

$$9.5 \times 10^{-5} \text{ جزئ جرامى .}$$

حساب تركيز الأيون الذي يتبقى في المحلول بعد الترسيب :

مثال (6) : ما هو تركيز أيون الفضة الذي يبقى في المحلول إذا ترسب كلوريد الفضة بإضافة

كمية كافية من حمض الهيدروكلوريك إلى محلول من نترات الفضة بحيث يكون تركيز أيون

الكلوريد المتبقي في المحلول 0,1 جزئ جرامى .

في هذه الحالة

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

$$10^{-10} \times 1,2 = [\text{Ag}^+] \times 0.1$$

$$10^{-10} \times 1,2 = [\text{Ag}^+] \times 0.1$$

$$10^{-9} \times 1,2 =$$

ومعنى ذلك أن تركيز أيونات الفضة المتبقية في المحلول المحتوي على جزئ جرامي من أيونات

$$\text{الكلوريد / لتر} = 1,2 \times 10^{-9} \text{ جزئ جرامى .}$$

فوق التشبع بالأيونات شحيحة الذوبان :

في بعض الأحيان قد يتخطى حاصل ضرب تركيزات الأيونات مرفوعة إلى الأسس المناسبة ، قيمة ثابت حاصل الإذابة للاليكتروليت ولكن الترسيب لا يحدث ، بل يتكون محلول فوق مشبع ومن أمثلة ذلك ما يحدث عند ترسيب فوسفات المغنسيوم والأمونيوم من محلول يحتوي على تركيز منخفض من أيونات المغنسيوم ، فإنه يمكن أن نترك المحلول بضع ساعات قبل أن يظهر أي راسب . وفي أحيان أخرى قد يحدث الترسيب في الحال ولكنه لا يكون تاما ، أو بمعنى آخر فإن النظام قد يتكون من راسب ومحلول فوق مشبع بأيوناته ، ويجب في هذه الحالة أيضا ترك المحلول بعض الوقت قبل ترشيح الراسب حتى نتأكد من تمام الترسيب .

قابلية الذوبان وحجم البلورة :

تبين بالتجربة أن البلورات الصغيرة لأية مادة تكون أكثر قابلية للذوبان عن البلورات الكبيرة ومن أوضح الأمثلة في هذا الصدد كبريتات الباريوم حيث وجد أن قابلية ذوبان البلورات الدقيقة Fine Crystals تساوي على وجه التقريب ضعف قابلية ذوبان البلورات الكبيرة Coarse Crystals ويرجع ذلك إلى أن الأيونات تكون مرتبطة في داخل البلورة بقوى أيونية أكثر من القوى التي تربط الأيونات عند الوجوه (السطوح Faces) والحواف Edges . وفي حالة البلورات الصغيرة يكون عدد الأيونات التي تشغل الوجوه والحواف أكبر من العدد الموجود في البلورات الكبيرة ، وهكذا يصبح ميل الأيونات للذوبان في حالة البلورات الصغيرة أكبر منه في حالة البلورات الكبيرة ، ونظرا لأن البلورات الصغيرة أكثر ميلا للذوبان عن البلورات الكبيرة فإن الصغيرة تذوب في حين تزداد الكبيرة في الحجم نتيجة لترسب المادة المذابة عليها ، وعلى هذا النحو لا يكون لدينا حالة اتزان حقيقية حتى تكون البلورات الموجودة في حالة اتزان مع المحلول كبيرة نسبيا . ولهذا السبب تقاس قيم ثابت حاصل الإذابة في حالة المحاليل التي توجد في حالة اتزان مع بلورات كبيرة نسبيا .

وحيث أن البلورات الصغيرة تمر خلال المرشحات أو قد لا تتجمع في قاع الإناء الحاوي للراسب ، فإنه يلزم تسخين المحلول مع الراسب لفترة من الزمن لكي تزيد من حجم البلورات . وارتفاع درجة الحرارة يزيد من معدل نمو البلورات الكبيرة على حساب البلورات الصغيرة ، كما أن ترك الراسب المعلق بعض الوقت يؤدي إلى الحصول على بلورات كبيرة .

الترسيب التجزيئي : Fractional Precipitation

عندما يكون زوج من الأنيونات مركبين عديمي الذوبان مع نفس الكاتيون ، أو عندما يكون زوج من الكاتيونات مركبين عديمي الذوبان مع نفس الأنيون فإن المركب الأقل ذوبانا هو الذي يترسب أولاً عند إضافة المحلول المرسب إلى المحلول المحتوي على الأيونين .

فإذا أخذنا في الاعتبار حالة محلول يحتوي على أيونات الكلوريد واليوديد ، ثم عالجتنا المحلول بنترات الفضة ، فإن يوديد الفضة هو الملح الذي يترسب أولاً نظراً لأنه أقل قابلية للذوبان ، ولا يترسب كلوريد الفضة إلا بعد أن يترسب أغلب اليوديد .

مثال (٧) إذا كان لدينا محلول يحتوي على 0,01 جزئ جرامي من يوديد البوتاسيوم ، ٠,٠١ جزئ جرامي من كلوريد البوتاسيوم / لتر ، ثم أضيفت إليه نترات الفضة بالتدريج ، فأى الملحين سوف يترسب أولاً ، الكلوريد أم اليوديد ، وما هو تركيز أيون اليوديد المتبقي في المحلول عندما يبدأ كلوريد الفضة في الترسيب .

مثال (٧ أ) احسب تركيز أيون الفضة اللازم لبدء ترسيب يوديد الفضة :



$$10^{-16} \times 1,5 =$$

$$10^{-14} \times 1,5 = \frac{10^{-16} \times 1,5}{0,01} = \frac{K_{AgI}}{I^-} = [Ag^+]$$

مثال (٧ ب) احسب تركيز أيون الفضة اللازم لبدء ترسيب كلوريد الفضة :



$$10^{-10} \times 1,2 =$$

$$10^{-8} \times 1,2 = [Ag^+] = K_{AgCl} / [Cl^-]$$

ومن هاتين النتيجةين يتضح أنه يلزم تركيز أكبر من أيون الفضة لترسيب الكلوريد عن التركيز اللازم لترسيب أيون اليوديد . وبذلك يترسب يوديد الفضة أولاً .

مثال (٧ ج) ما هو تركيز أيون اليوديد المتبقي في المحلول عندما يبدأ كلوريد الفضة في الترسيب باستمرار إضافة أيونات الفضة ؟

لما كان تركيز أيون الفضة اللازم لبدء ترسيب كلوريد الفضة هو 1.2×10^{-9} ، فإنه يمكن حساب تركيز أيون اليوديد المقابل لهذا التركيز من أيونات الفضة .

$$[I^-] [Ag^+] = K_{AgI}$$

$$10^{-8} \times 1.5 =$$

$$10^{-8} \times 1.25 = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{1.2 \times 10^{-8}} = \frac{K_{AgCl}}{[I^-]} = [Ag^+]$$

أيون جرامي من الفضة / لتر ، وهو يكافئ تركيز أيون اليوديد الذي يتبقى دون ترسيب

مثال (7 د) ماهو الكسر من أيونات اليوديد الذي يبقى دون ترسيب عندما يبدأ كلوريد الفضة في الترسيب ؟

$$\frac{1.5 \times 10^{-8}}{0.01} \frac{[I^-]}{[I^-]} \text{ عندما يبدأ ترسيب كلوريد الفضة}$$

$$0.0000015 =$$

إذابة الرواسب

Dissolution of Precipitates

إذا أمكن جعل حاصل ضرب التركيزات الجزيئية الجرامية للأيونات مرفوعة إلى أسس المناسبة أقل من ثابت حاصل الإذابة فإن الالكتروليت الصلب سوف يذوب تماما أو يذوب حتى يصبح الحاصل الأيوني مساويا لحاصل الإذابة . مثال ذلك تذوب كربونات الكالسيوم عندما يكون



وللوصول إلى هذه الحالة يجب أن نجعل تركيز أحد الأيونين على الأقل ، أقل من تركيزه في المحلول المشبع . فيمكن مثلا التخلص من الأيونات ، من المحلول المشبع للالكتروليت شحيح الذوبان ، ومن ثم فإن الالكتروليت الصلب يذوب ، وذلك بإحدى الطرق التالية :-

أ- تكوين اليكتروليت ضعف .

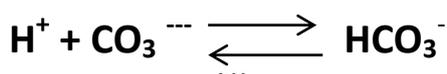
ب- تغيير شحنة الأيون .

ت - تكوين أيون مترابك .

(أ) إذابة الرواسب بتكوين اليكتروليطات ضعيفة :

الاليكتروليطات شحيحة الذوبان المشتقة من أحماض ضعيفة غالبا ما يمكن إذابتها بواسطة الأحماض القوية ، مثال ذلك كربونات الكالسيوم وكبريتيد الحديدوز وفوسفات الكالسيوم ، التي تذوب في حمض الهيدروكلوريك نتيجة لأن حمض الكربونيك وكبريتيد الهيدروجين وأيون الفوسفات $H_2PO_4^-$ أحماض ضعيفة .

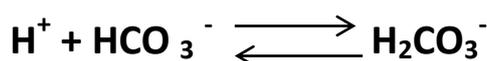
فإذا أضيف حمض الهيدروكلوريك إلى راسب من كربونات الكالسيوم في حالة اتزان مع محلول مشبع بأيونات الكربونات والكالسيوم ، فإن أيونات الهيدروجين من حمض الهيدروكلوريك تتحد مع أيونات الكربونات لتكون أيون البيكربونات ضعيف التآين هكذا : -



وتتضح هذه الحقيقة من أنه في وجود الحمض يكون



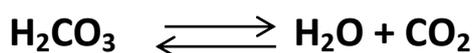
وهكذا فإذا ازداد تركيز أيون البيكربونات فإنها سوف تتحد مع أيونات الهيدروجين من حمض الهيدروكلوريك لتكوين حمض الكربونيك تبعاً للمعادلة :



ذلك لأن تركيز أيونات البيكربونات والهيدروجين تكون بحيث أن :



وفي النهاية يصبح المحلول مشبعاً بحمض الكربونيك ضعيف التآين ، عديم الشبات ، الذي ينحل إلى ثاني أكسيد الكربون والماء ، تبعاً للمعادلة

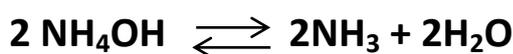
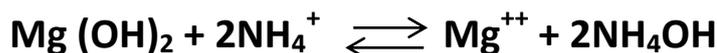


ويتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون . وتؤدي هذه التفاعلات إلى انقاص تركيز أيونات الكربونات . عند حد منخفض بحيث يظل الحاصل الأيوني أقل من حاصل الإذابة الكربونات الكالسيوم .



ومن ثم فإن كربونات الكالسيوم تذوب ، ويعطى حمض مثل حمض الخليك تركيزاً كافياً من أيونات الهيدروجين يكفي لإذابة كربونات الكالسيوم ، لأن ثابت التآين له أكبر من ثابت التآين الحمض الكربونيك أو أيون البيكربونات .

ويعزى ذوبان هيدروكسيد المغنسيوم في المحلول المائي لكلوريد الأمونيوم إلى تكوين الالكتروليت الضعيف (هيدروكسيد الأمونيوم) ..



فإذا أضيفت زيادة من أيونات الأمونيوم إلى معلق من هيدروكسيد المغنسيوم فإن التفاعل التالي



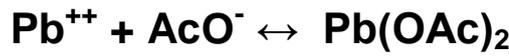
$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} > K_b \quad : \quad \text{لأن}$$

ومن ثم فإن تركيز أيونات الهيدروكسيد ينقص

إلى حد أن

$$[Mg^{++}][OH^-]^2 > K_b$$

وبذلك يذوب هيدروكسيد المغنسيوم . وتذوب كبريتات الرصاص شحيحة الذوبان بسهولة في محلول يحتوي على أيونات خلات ، نتيجة لتكوين خلات الرصاص ضعيفة التآين (ولكنها قابلة للذوبان) ، التي تنقص تركيز أيون الرصاص بحيث أن حاصل ضرب تركيز أيونات الرصاص والكبريتات يكون أقل من قيمة ثابت حاصل الإذابة لكبريتات الرصاص .

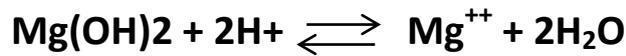


$$[pb^{++}][SO_4^{--}] < K_{sp}$$

كما أن تكوين الماء ضعيف التآين يعمل على إذابة كثير من الهيدروكسيدات شحيحة الذوبان للفلزات في الأحماض . مثال ذلك أن ذوبان الهيدروكسيدات .



يتم في حالة هيدروكسيد المغنسيوم تبعا للمعادلة التالية :



$$[Mg^{++}][OH^-]^2 < K_{sp}$$

وتتطبق نفس العلاقات في حالة هيدروكسيد الألومنيوم والحديدك .

(ب) إذابة الرواسب بتغيير شحنة الأيون :

كثير من كبريتيدات الفلزات لها حواصل إذابة كبيرة نسبيا إلى حد أن أيونات الهيدروجين الناتجة من الأحماض القوية سوف تنقص تركيز أيونات الكبريتيد إلى حد كاف (بتكوين كبريتيد الهيدروجين وهو اليكتروليت ضعيف) يسمح بإذابة الكبريتيد . مثال ذلك أن كبريتيد الحديدوز يذوب بسهولة في حمض الهيدروكلوريك تبعا للمعادلة :





لأنه تحت هذه الظروف يكون

$$[H^2][S^{--}] > 1.1 \times 10^{-23}$$

$$[Fe^{++}][S^{--}] < K_{sp}$$

غير أن بعض الكبريتيدات تعطى تركيزا صغيرا جدا من أيون الكبريتيد في محاليلها المشبعة ، بحيث لا يمكن أن يتعدى الحاصل الأيوني (لأيون الهيدروجين والكبريتيد) ثابت الحاصل الأيوني لكبريتيد الهيدروجين ، فلا يتكون كبريتيد الهيدروجين ، بمعنى أن

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

وفي مثل هذه الأحوال كما في كبريتيد الرصاص بأكسدته إلى كبريت عنصرى بواسطة حمض النتريك .

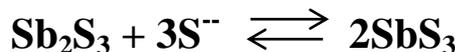
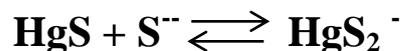
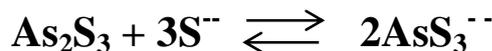
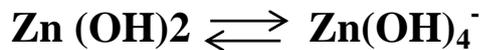
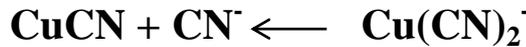
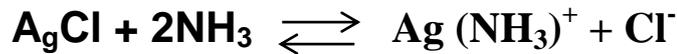


ويذوب كبريتيد الرصاص في حمض النتريك لأنه تحت هذه الظروف يكون

$$[pb^{++}][S^{--}] < K_{sp}$$

وذلك نتيجة لأن أيون الكبريتيد يتأكسد إلى كبريت بواسطة حمض النتريك
ذوبان الرواسب نتيجة لتكوين أيونات متراكبة :

يذوب كثير من الاليكتروليات شحيحة الذوبان نتيجة لتكوين أيونات متراكبة . وفيما يلي بعض الأمثلة الهامة في الكيمياء التحليلية الوصفية :



فإذا أخذنا كمثال حالة ذوبان كلوريد الفضة في محلول مائي للنشادر ، فإننا نجد أنه عندما تتبقى أيونات الفضة وجزئيات النشادر في المحلول يتكون الأيون المترابك $Ag(NH_3)_2^+$ وهو أيون ثنائي أمين الفضة . هذا المترابك يتأين انعكاسيا في المحلول المائي تبعا للمعادلة :



وبتطبيق قانون الاتزان الكيميائي على هذا النظام نحصل على :

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = K_d = 6.8 \times 10^{-8}$$

ويعتبر ثابت التفكك K_d مقياسا لثبات الأيون المترابك ، فكلما صغرت هذه القيمة كلما زاد ثبات المترابك . ويحتوي المحلول المشبع من كلوريد الفضة على تركيز من أيونات الفضة يمكن حسابها من ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة . وتركيز أيونات الفضة الناتجة من ذوبان الكلوريد أكبر من التركيز الذي يوجد في حالة اتزان مع النشادر التي أضيفت بحيث أن :

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} < K_d$$

ومن ثم فإن أيونات الفضة وجزئيات النشادر تتحد مع بعضها فينقص تركيز أيون الفضة في المحلول عما يلزم لاستتباب حالة الاتزان مع كلوريد الفضة ، أو بمعنى آخر فإن الحاصل الأيوني للفضة والكلور تكون أقل من ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة .

$$[Ag^+][Cl^-] < K_{sp}$$

ويعمل هذا الوضع على ذوبان كلوريد الفضة ، فإذا كان تركيز النشادر المضافة كبيرة إلى حد كاف ، فإن حالة الاتزان لا تستتب حتى يتم ذوبان كلوريد الفضة .

ويرتبط أيون النحاسيك ارتباطا محوريا مع أربعة جزئيات من النشادر مكونة الأيون المترابك $(Cu(NH_3)_4)^{++}$ الذي يتفكك في محلوله المائي تبعا للمعادلة .



وثابت تفككه هو :

$$\frac{[Cu^{++}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{++}]}$$

فإذا عولج محلول النحاسيك بمحلول مخفف من النشادر ، فإن هيدروكسيد النحاسيك يترسب أول الأمر لأن تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول النشادرى يكون مرتفعا إلى حد يكفي لتخطى حاصل الإذابة لهيدروكسيد النحاسيك .

$$[Cu^{++}][OH^{-2}] > K_{sp}$$

وكلما ازداد تركيز النشادر فإن ثابت تفكك الأيون المترابك $Cu(NH_3)_4^{++}$ يتخطى . وفي هذه الحالة نجد أن تركيز أيون النحاسيك يتناسب عكسيا مع القوة الرابعة لتركيز النشادر ومع القوة الثانية لتركيز أيون الهيدروكسيل . ونتيجة لاتحاد أيونات النحاسيك مع النشادر ينقص تركيز أيون النحاسيك في المحلول حتى تصل إلى الحالة التي يبدأ عندها هيدروكسيد النحاسيك في الذوبان وهي أن :

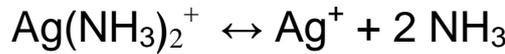
$$[Cu^{++}][OH^{-}]^2 < K_{sp}$$

حسابات تتضمن أيونات مترابكة :

مثال (٨) : احسب تركيز أيون الفضة في محلول يحتوي على 0.1 جزئى جرامى / لتر من

الأيون المترابك $Ag(NH_3)_2^+$

يمكن التعبير عن تفكك الأيون المترابك بحالة الاتزان التالية :



فإذا كانت س هي عدد الجزيئات الجرامية المتفككة من $Ag(NH_3)_2^+$ ، فإننا سوف نحصل عند الاتزان على س جزئى جرامى من أيون الفضة ، س جزئى جرام من النشادر ، ونظرا لصغر ثابت التفكك فإن الجزئى المتفكك س يكون صغيرا ، ومن ثم فإنه يمكن اعتبار تركيز الأيون المترابك الموجود في حالة اتزان مساوية 0.1 جزئى جرامى .

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} < K_d$$

$$10^{-8} \times 6.8 =$$

$$10^{-8} \times 6.8 = \frac{س \times (2س^2)}{0.01} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$10^{-8} \times 6.8 = \frac{10^{-9} \times 6.8}{4} 3س$$

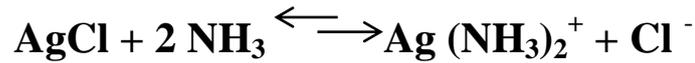
$$3^{-10} \times 1.2 = \text{س}$$

تركيز أيون الفضة = س = $3^{-10} \times 1.2$ جزئ جرامي / لتر

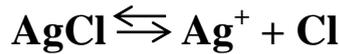
تركيز النشادر = 2س = $3^{-10} \times 2.4$ جزئ جرامي / لتر

مثال (9) : احسب عدد الجزيئات الجرامية من النشادر التي يجب إضافتها إلى لتر من الماء حتى يمكن إذابة 1×10^{-3} جرامي من كلوريد الفضة .

نكتب معادلة التفاعل هكذا



ومن هذه المعادلة يتبين أنه عندما يذوب 1×10^{-3} جزئ جرامي من كلوريد الفضة يتكون 1×10^{-3} جزئ جرام من الأيون المترابك $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ و 1×10^{-3} جزئ جرامي من أيون الكلوريد والتفاعل السابق يشتمل على حالتي اتزان .



وعندما يكون النظام مشتملا على كلوريد الفضة الصلب والأيون المترابك $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ فإن تركيز أيون الفضة يكون واحدة في الحالتين. ولما كان تركيز أيونات الكلوريد 1×10^{-3} جزئ جرامي / لتر فإنه يمكن حساب تركيز أيون الفضة باستخدام التعبير الخاص بحاصل إذابة كلوريد الفضة .

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

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

$$10^{-10} \times 1.2 = 10^{-3} \times 1 \times [\text{Ag}^+]$$

$$10^{-7} \times 1.2 = \frac{10^{-10} \times 1.2}{10^{-3} \times 1} = [\text{Ag}^+]$$

وبالتعويض عن قيمة $[\text{Ag}^+]$ ، $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ في التعبير الخاص بتفكك المترابك :

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

$$10^{-8} \times 6.8 =$$

$$10^{-8} \times 6.8 = \frac{[NH_3^2] \times 10^{-7} \times 1.2}{10^{-3} \times 1}$$

$$10^{-4} \times 5.7 = \frac{10^{-3} \times 1 \times 10^{-8} \times 6.8}{10^{-7} \times 1.2} = [NH_3^2]$$

$$0.024 = 10^{-2} \times 2.4 = [NH_3] \text{ جزئى جرامى / لتر}$$

ولما كان تركيز النشادر المستنفد في تكوين الأيون المترابك ضعف تركيز الأيون المترابك فإنه يساوى :

$$0.002 = 10^{-3} \times 2 = (10^{-3} \times 1) \times 2 \text{ جزئى جرامى / لتر .}$$

تركيز النشادر اللازم لاستتباب حالة الاتزان هو 0.24 جزئى جرامى / لتر .

التركيز الكلى للنشادر اللازم لإذابة $10^{-3} \times 1$ جزئى جرامى من كلوريد الفضة =

$$0.26 = 0.002 + 0.024 \text{ جزئى جرامى / لتر .}$$

حسابات تتضمن ثوابت التآين وثوابت حواصل الإذابة :

كثيرا ما نعالج في الدراسات النظرية والعملية التحليل المتضمن على ترسيب مادة ما ، أنظمة تشتمل على أكثر من حالة اتزان . وسوف نتضح هذه الحقائق من الأمثلة التالية :

مثال (١٠) احسب تركيز أيون الهيدروجين اللازم لمنع ترسيب كبريتيد الخارصين من محلول

عشر جزئى (0.1 N) من كلوريد الخارصين مشبع بكبريتيد الهيدروجين .

يمكن حساب أقصى تركيز من أيون الكبريتيد الذي يمكن أن يوجد دون أن يحدث ترسيب لكبريتيد

الخارصين من تعبير حاصل الإذابة لكبريتيد الخارصين كما يتضح مما يلي :

$$\text{حاصل الإذابة} = 10^{-23} \times 1.2 =$$

وحيث أن تركيز أيون الخارصين = 0.1

$$10^{-22} \times 1.2 = \frac{10^{-23} \times 1.2}{0.1} = \frac{K_{sp}}{[Zn^{++}]} = [S^{--}]$$

وبتناسب تركيز أيون الكبريتيد تناسبا عكسيا مع تركيز أيون الهيدروجين في المحلول المشبع من

كبريتيد الهيدروجين المحتوي على حمض الهيدروكلوريك كما يتضح مما يلي :

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

وبالتعويض عن تركيز أيون الكبريتيد الذي حصلنا عليه من قبل في هذه المعادلة نجد أن :

$$10^{-23} \times 1.1 = 10^{-22} \times 1.2 \times [H^{+2}]$$

$$0.09 = \frac{10^{-23} \times 1.1}{10^{-22} \times 1.2} = [H^{+2}]$$

$$0.3 = [H^{+}]$$

ومن هذه النتائج يتبين أن تركيز قدره 0.3 جزئ جرامي من أيون الهيدروجين / لتر سوف يكون كافيا لمنع ترسيب كبريتيد الخارصين من المحلول المذكور .

مثال (11): احسب كمية أيونات الكادميوم التي تبقى دون ترسيب في محلول حمض

هيدروكلوريك تركيزه ٠,٣ جزئ جرامي ، مشبع بكبريتيد الهيدروجين . يتوقف تركيز أيونات

الكادميوم التي تبقى في المحلول على التركيز النهائي لأيونات الكبريتيد ، والذي يعتمد بدوره على

تركيز أيون الهيدروجين في محلول حمض الهيدروكلوريك (٠,٣ جزئ جرامي) ولتقدير تركيز أيون

الكبريتيد نستخدم العلاقة التالية :

$$10^{-23} \times 1.1 = (0.3^2) \times [S^{--}]$$

$$\frac{10^{-23} \times 1.1}{0.09} = \frac{10^{-23} \times 1.1}{(0.3^2)} = [S^{--}]$$

$$22^{-} 10 \times 1.22 =$$

وبالتعويض عن قيمة تركيز أيون الكبريتيد في التعبير الخاص بإذابة لكبريتيد الكادميوم

نحصل على ما يلي :

$$[Cd^{++}][S^{--}] = K_{sp}$$

$$29^{-} 10 \times 3.6 =$$

ويضرب التركيز الجزيئي × الوزن الذري الجرامي للكادميوم نحصل على التركيز مقدرة بالجرامات

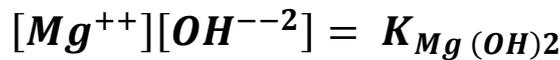
/ لتر ويساوى .

$$3 \times 10^{-7} \text{ جزئ جرامي / لتر} \times 112,4 \text{ جم / جزئ جرامي} = 3,37 \times 10^{-5} \text{ جم / لتر أو}$$

$$3,27 \times 10^{-5} \text{ مجم / مل} .$$

ومن هذه النتيجة يتضح أن ترسيب كبريتيد الكاديوم من المحلول المذكور على هيئة كبريتيد أي من محلول حمض هيدروكلوريك تركيزه ٠,٣ جزئ جرامي ومشبع بكبريتيد الهيدروجين يكون تامة . وتعتبر الحسابات للمثالين ١٠ ، ١١ ذات أهمية في الكيمياء التحليلية في فصل أيونات المجموعة الثانية عن المجموعات التالية .

مثال (12) : احسب تركيز أيون الأمونيوم (الذي يحصل عليه من كلوريد الأمونيوم) اللازم لمنع ترسيب هيدروكسيد المغنسيوم في لتر من محلول يحتوي على ٠,١ جزئ جرام من كل من النشادر ومن أيونات المغنسيوم . لتعيين أقصى تركيز لأيون الهيدروكسيد الذي يمكن وجوده وبحيث لا يترسب هيدروكسيد المغنسيوم نستخدم معادلة حاصل الإذابة لهيدروكسيد المغنسيوم .



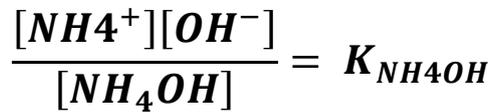
$$10^{-11} \times 1.5 = 0.15 = 0.1 \times [OH^{-2}]$$

$$10^{-10} \times 1.5 = \frac{10^{-11} \times 1.5}{0.1} = [OH^{-2}]$$

$$10^{-5} \times 1.23 = [OH^{-}]$$

ومعنى هذا أن هيدروكسيد المغنسيوم لن يترسب من المحلول المذكور إذا لم يزد تركيز أيون الهيدروكسيد عن $10^{-5} \times 1.23$ جزئ جرامي / لتر .

ولحساب تركيز أيون الأمونيوم الذي يحصل عليه من كلوريد الأمونيوم والذي يلزم لإضعاف تأين هيدروكسيد الأمونيوم بحيث لا يزيد تركيز أيون الهيدروكسيد $10^{-5} \times 1.23$ عن نستخدم التعبير الخاص بثابت تأين النشادر المائية .



$$10^{-5} \times 1.8$$

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

$$0.146 \text{ جزئ جرامي / لتر} = 10^{-5} \times 1.8 \times \frac{0.1}{10^{-5} \times 1.23} =$$

ومن ثم فإن التركيز الكلي لأيون الأمونيوم الذي يجب وجوده هو 0.146 جزئاً جرامياً ، وقد أهملنا في هذا الحساب ، تركيز أيون الأمونيوم الناتج عن تأين هيدروكسيد الأمونيوم .

الكيمياء الكهربية

Electrochemistry

التحليل الكهربي وتطبيقاته Electrolysis and its Applications

من المعلوم عن دراسة التركيب الذري ، ومن الطريقة التي بها ترتبط الذرات ببعضها أن الإلكترونات تقوم بأكثر الأدوار أهمية بالنسبة للخواص الكيميائية للمواد ، وبذلك فإنه يجب علينا أن نتوقع أن الكهربية عندما تسري على هيئة تيار كهربي سوف يكون لها بعض التأثير على تلك المواد الكيميائية التي يكون للكهرباء القدرة على المرور خلالها. فالحرارة وهي صورة من صور الطاقة، لها تأثيرات عديدة على مدى واسع من المواد وبذلك فإنه يجب أن نتوقع أن الكهربية وهي أيضاً إحدى صور الطاقة سوف تكون أساسية وهامة من حيث تأثيراتها على المواد مثلما رأينا من الحرارة.

توصيل المواد للكهربية:

- 1- جميع الفلزات توصل الكهربية ، وهي تعرف بالموصلات (Conductors)
- 2- كثر من اللافلزات لا توصل الكهربية.
- 3- السائل الذي لا يوصل التيار الكهربي يسمى لا الكتروليت (Non-electrolyte).
- 4- السائل الذي يوصل التيار الكهربي ويقوم بتحلل يمكن اعتباره حول الاقطاب يسمى الكتروليت قوي (Strong electrolyte).
- 5 - السائل الذي يوصل التيار الكهربي توصيلاً ضعيفاً وعندما يكون التحلل الكيميائي المرادف عند الاقطاب بسيطاً يعرف بالالكتروليت الضعيف (Weak electrolyte) والمواد التي لا توصل التيار الكهربي سواء كانت صلبة أو سائلة مثل الشمع والسكر تعرف بأنها غير موصلة حقيقية (non-true conductors) وهناك بعض المواد الاخرى مثل يوديد الرصاص والتي لا توصل التيار الكهربي وهي في الحالة الصلبة ولكنها توصل

توصيلاً جيداً عندما تكون منصهرة حيث تقوم في هذه الحالة بتحلل يمكن اعتباره عند القطبين أثناء مرور التيار، ولذلك فهي تعرف بالالكتروليتات القوية.

ويمكن تقسيم المحاليل المائية للمواد إلى قسمين:

أ – غير موصلة مثل محاليل السكر.

ب – الكتروليتات قوية (مثل محلول كلوريد الصوديوم).

وبالرغم من أن الماء نفسه موصل رديء جداً للكهربية إلا أننا نرى بعض المواد (التي تكون غير موصلة في الحالة الصلبة) عند اذابتها في الماء فإن المحلول ككل سوف يصبح موصلاً فعالاً.

بعض التعاريف:

الالكتروليت (Electrolyte) هو عبارة عن مركب في محلول أو مركب منصهر يقوم بتوصيل التيار الكهربائي مع حدوث تحلل عند القطبين.

اللاالكتروليت (Non - electrolyte). هو ذلك المحلول أو المركب المنصهر الذي لا يمكنه التحلل بواسطة تيار.

الالكترودات: (Electrodes) هي عبارة عن أقطاب من الكربون أو أي فلز وعندها يدخل التيار أو يتحرك الألكتروليت (على هيئة فيض من الألكترونات).

الأنود : (Anods) هو القطب الموجب الذي عنده تدخل الألكترونات في الدائرة الخارجية.

الكاثود : (Cathode) هو القطب السالب الذي عنده تترك الألكترونات الدائرة الخارجية.

النظرية الأيونية (The Ionic Theory) قدم ارهينيوس النظرية الأيونية عام 1880 لتفسير ظاهرة التحلل الكهربائي. ومن المعتقد أن مواداً تعرف بالالكتروليتات تحتوي على جسيمات مشحونة كهربياً تعرف بالأيونات (Ions) وتأتي الأيونات من الذرات (أو المجاميع الذرية) ولكنها تختلف عنها في أنها تحمل شحنات كهربية وتكون هذه الشحنات

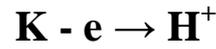
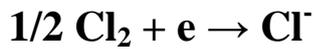
موجبة بالنسبة لأيونات الهيدروجين وأيونات الفلزات (أو المجموعات الفلزية مثل NH_4^+) وتكون سالبة بالنسبة لأيونات اللافلزات أو الشق الحمضي. وعدد الشحنات الكهربائية التي يحملها الأيون يساوي تكافؤ الذرة أو المجموعة الذرية.

المركب	Compound	الايونات	
حمض الكبريتيك	Sulphuric acid	SO_4^{2-}	2H^+
كلوريد الصوديوم	Sodium chloride	Cl^-	Na^+
هيدروكسيد الصوديوم	Sodium hydroxide	OH^-	Na^+
كبريتات النحاس	Copper(II)sulphate	S O_4^{2-}	Cu^{2+}
نترات الرصاص	Lead(II)nitrate	2NO_3^-	Pb^{++}
حمض الهيدروكلوريك	Hydrochloric acid	Cl^-	H^+

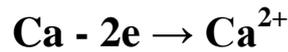
ومن المهم جداً الإشارة إلى أن الأيون يختلف جداً عن الذرة المرادفة. فأيون الفلز يتكون عن طريق فقد عدد من الإلكترونات تساوي تكافؤ الفلز وبالمثل فإن أيون اللافلز يتكون من الذرة المرادفة عن طريق اكتساب عدد من الإلكترونات يساوي تكافؤ الذرة.

لا فلز

فلز



(univalent)

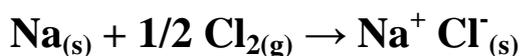


(divalent)

وهذه التغيرات الإلكترونية تعطي للأيونات خواصاً مختلفة عن خواص الذرات المرادفة (المتعادلة كهربياً).

فمثلاً عند اذابة جزيئات الكلور العادية وهي متعادلة كهربياً في الماء سوف يتكون محلول أصفر اللون ويزيل الألوان ولكن نجد أن المحلول الذي يحتوي على أيونات الكلوريد لا يكون له مثل هذه الخواص.

وبالمثل فإن الصوديوم الفلزي العادي والذي يتكون من ذرات الصوديوم المتعادلة يهاجم الماء محرراً الهيدروجين ولكن لا يكون لايونات الصوديوم Na^+ مثل هذا التأثير على الماء. وأثناء التغيير يحدث:



فقد الكترولون بواسطة Na واكتساب الكترولون بواسطة Cl^- وهي حالة ثابتة جداً أو خاملة. وفي الالكترولونات القوية يكون التأين تاماً (وبذلك فإنه يوجد في محلول ملح الطعام فقط أيونات Na^+ و Cl^- ولكن لا توجد جزيئات (وجميع الإلكتروليتات القوية مثل الأملاح والاحماض العضوية والقلويات الكاوية تكون في هذه الحالة من التأين التام في المحلول المخفف. وفي الالكتروليتات الضعيفة يكون التأين ضعيفاً ويكون معظم الالكتروليت موجوداً في المحلول على هيئة جزيئات غير متأينة فمثلاً في المحلول (2M) من حمض الخليك فإنه من ضمن كل (1000) جزيء موجودة يكون أربعة فقط متأينة والباقي (996) غير متأينة.



ومعظم الأحماض العضوية الكتروليتات ضعيفة مثل أحماض الطرطريك والستريك والكربونيك. وليس من الممكن رسم خط مطلق واضح يغصل بين الألكتروليتات القوية والضعيفة. فمثلاً يكون حمض ثلاثي كلورو حمض الخليك (CCl_3COOH) أكثر تايناً بكثير من حمض الخليك (CH_3COOH) ولكن أقل تايناً بكثير من حمض الهيدروكلوريك (HCl) ولذلك فإنه يقع بينهما من حيث القوة. اللاكتروليتات (Non-electrolyte) توجد فقط على هيئة جزيئات وهي غير قابلة للتأين. فمثلاً ثلاثي كلورو الميثان (CHCl_3) وسكر

القصب ($C_{12}H_{22}O_{11}$) والكحول مثل الإيثانول (C_2H_5OH) واليوريا (CON_2H_4) لا تتأين في المحاليل المائية.

الماء كالكتروليت: (Water as an electrolyte)

الماء الكتروليت ولكنه ضعيف جداً:



وتوضح القياسات المختلفة الدقيقة في الماء النقي أنه لكل جزيء ماء يتأين ليكون أيون هيدروجين واحد وأيون هيدروكسيل واحد فإنه يوجد 600 مليون جزيء من الماء غير المتأين ويكون التوصيل الكهربائي الناشئ من هذه الكمية من الأيونات صغيراً جداً. وبالرغم من ذلك فإنه يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار أن الماء الكتروليت له توصيل كهربائي صغير ولكن يمكن قياسه.

وعلاوة على ذلك فإنه إذا أزيلت أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل بواسطة طريقة كهربائية أو كيميائية فإنه يمكن لجزيئات أخرى من الماء أن تتأين وبذلك فإنه بينما نجد أنه في أي لحظة يكون تركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل في الماء صغيراً جداً إلا أن الماء قادر تلقائياً على إعطاء من أي من النوعين طبقاً لمتطلبات الظروف الخاصة بالعملية. والوضع الحقيقي هو في الماء النقي يكون:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol. dm}^{-3} \text{ (at } 25^\circ\text{C)}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6} = K_w \text{ (a constant)}$$

وإذا سحب H^+ و OH^- فإن الماء سوف يتأين تانياً إضافياً لكي يحتفظ بقيمة K_w وعندما يكون:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol. dm}^{-3}$$

فإن السائل يصبح في نفس الشرط الخاص بالماء النقي أي متعادل.

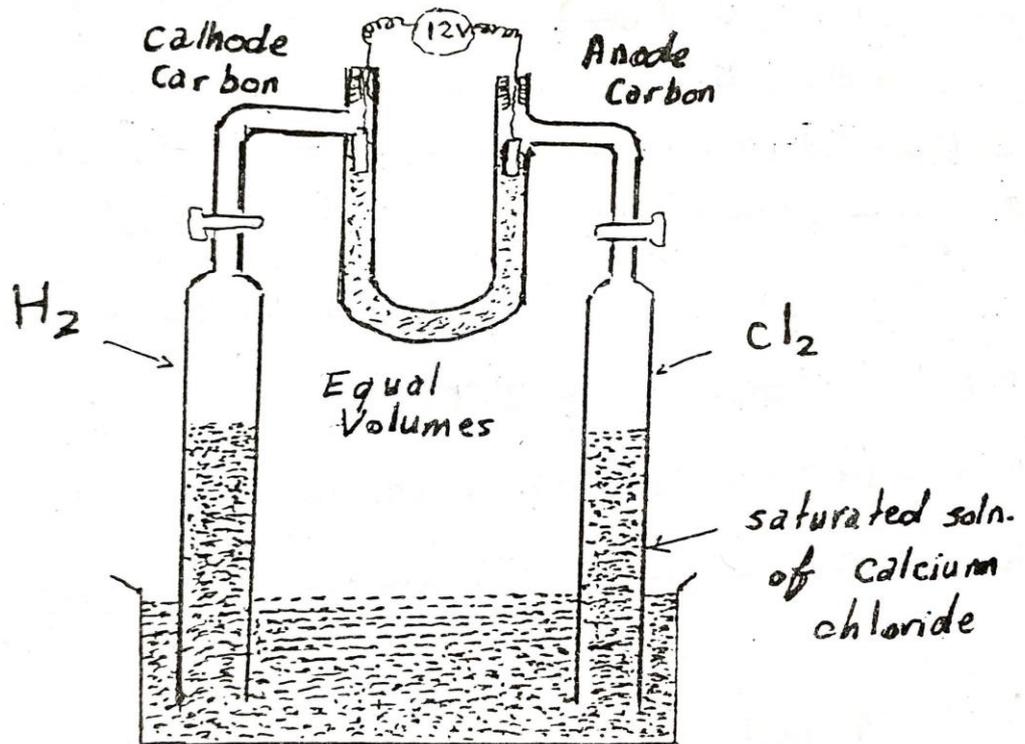
وإذا كانت $[H^+]$ أكبر من 10^{-7} فإنه يكون حمضياً أما إذا كانت $[H^+]$ أقل من 10^{-7} فإنه يكون قلويّاً ولكن حاصل الضرب: $[OH^-] \times [H^+] = 10^{-14} \text{ mol. dm}^{-3}$ يكون دائماً

ميكانيكية التحليل الكهربى : Mechanism of Electrolysis

التحليل الكهربى لحمض الهيدروكلوريك المركز:

الجهاز المستعمل يتم فيه تجمع النواتج فوق محلول مشبع من كلوريد الكالسيوم لأن كلاهما لا يذوب فيه ويتجمع الغازان بحجمين متساويين في الأنبوبتين.

وعندما تتجمع كمية كافية من الغاز تفصل الأنبوبة على شكل حرف U بعد قطع التيار. وعند الكاثود ينتج غاز عديم اللون ويمكن اختباره بتقريب لهب إليه حيث يشتعل في الهواء وبذلك فإن الغاز الناتج هو الهيدروجين. وعند الأنود ينتج غاز أخضر- مصفر يمكن اختباره بواسطة ورقة عباد شمس مبللة والتي سوف يزال لونها مما يدل على أنه كلور.



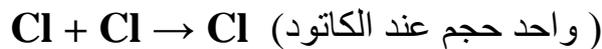
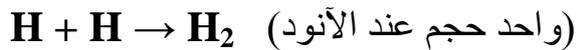
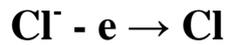
شرح التحلل الكهربى باستخدام النظرية الايونية:

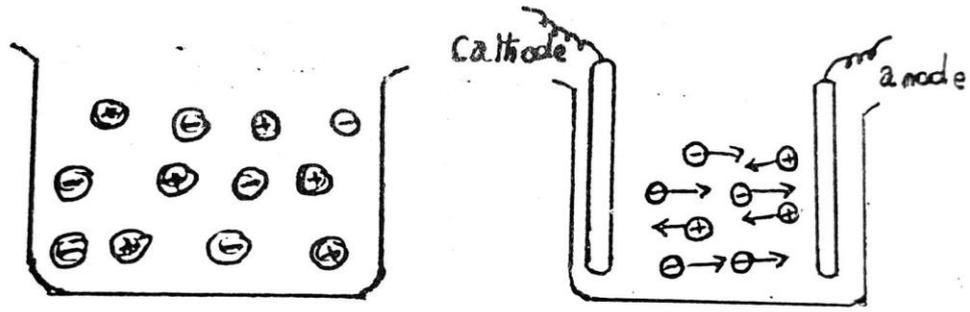
Explanation of electrolysis by ionic theory

رأينا أن حمض الهيروكلوريك يحتوى على أيونات هيدروجين وأيونات كلوريد. وحيث أن تركيز أيون الهيدروكسيل صغيراً جداً فإنه لايقوم بأي دور في هذا التحليل الكهربى. وعندما لايمر أي تيار فإن الأيونات تتجول عشوائياً في المحلول. وعندما تغلق الدائرة الكهربائية فإنه في الحال سوف يصبح الكاثود سالب الشحنة والأنود موجب الشحنة ويجذب الكاثود إليه الأيونات الموجبة (أي أيونات الهيدروجين) بينما يجذب الأنود إليه اللأيونات السالبة (وهي أيونات الكلوريد).

وبعد أن تتجه الأيونات إلى القطبين فإن أيونات الهيدروجين تصطدم بالقطب السالب وتكتسب منه الإلكترونات التي تجعلها متعادلة كهربياً (وبهذه الطريقة سوف تتصل ذرات الهيدروجين مع بعضها البعض في أزواج إلى جزيئات ويصبح هيدروجين غازي عادي. ويلاحظ أن الألكترون من الكاثود هو الذي يعادل أيون الهيدروجين ويحوّله إلى ذرة بدلاً من أيون. وبالمثل فإن أيون الكلوريد سالب الشحنة سوف يكون في تلامس مع الأنود حيث يفقد الكترونه ويصبح ذرة كلور ثم تتحد أزواج من هذه الذرات وتصبح جزيئات لغاز الكلور العادي الذي يتصاعد على هيئة غاز محضر وبذلك يمكن تلخيص العملية كما يلي:

يعطي كلوريد الهيدروجين ايونات H^+ و Cl^- عند ذوبانه في الماء وذلك عند عدم مرور تيار ثم يبدأ التحلل الكهربى عند مرور التيار.





حركة الأيونات نحو الأقطاب أيونات الكبريتات والكبريتات

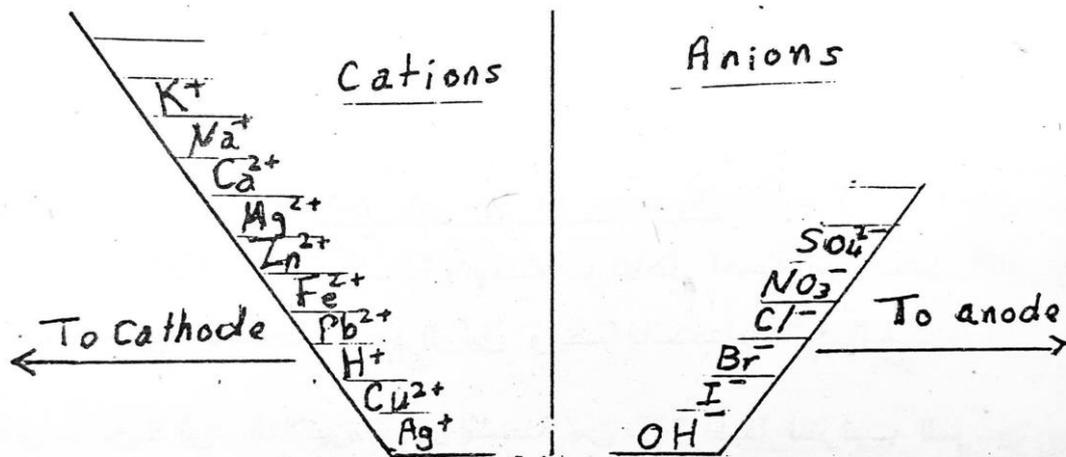
تجربة لدراسة حركة الأيونات أثناء التحليل الكهربائي:

إذا وضعت شريحة من الورق مغطاة بطبقة رقيقة جداً من الماء تحت الميكروسكوب ثم وضع في وسطها بلورة صغيرة من برمنجنات بوتاسيوم ووصل طرفا الورقة بمصدر جهد كهربائي (20 فولت) ثم لاحظنا الورقة في مدى 15 دقيقة فإننا نلاحظ مايلي:

أن تحرك اللون ناحية أحد القطبين يدل على أن المركب ذي الرابطة الكهربية وهو $K^+MnO_4^-$ سوف ينزع إلى قسمين (ينفصل عن بعضه) عن طريق هجرة الأيونات الموجبة ناحية القطب السالب (الكاثود) وهجرة الأيونات السالبة ناحية القطب الموجب (الأنود). ومن المعروف أن الأيون الملون هو MnO_4^- .

إزالة الشحنة اختيارياً من الأيونات: Selective discharge of ions

إذا وجد أيون أو أكثر متشابهي الشحنة عند ظروف متشابهة في محلول مثل SO_4^{2-} و OH^- أو Na^+ و H^+ فإن واحداً سوف يكون مفضلاً عن الآخر في عملية إزالة الشحنة. وتعتمد عملية اختيار الأيون الذي سوف تزال شحنته على العوامل التالية:



شكل 3

1- موقع الفلز أو المجموعة في السلسلة الكهروكيميائية. إذا أخذ في الاعتبار أن الترتيب

أعلاه والذي يماثل ترتيب السلسلة الكهروكيميائية وأن جميع العوامل الأخرى المذكورة أدناه كانت ثابتة فإن أي أيون سوف تزال شحنته من المحلول مفضلاً عن تلك الموجودة أعلاه بحيث تزال الشحنة من الأيونات الموجبة عند الكاثود ومن الأيونات السالبة عند الأنود. فمثلاً في محلول الصودا الكاوية الذي يحتوي أيونات موجبة وهي H^+ (من الماء) ، أو Na^+ فإن H^+ هو الذي يكون مفضلاً في إزالة الشحنة عن Na^+ وفي محلول كبريتات النحاس الذي يحتوي أيونات OH^- (من الماء)، SO_4^{2-} كأيونات سالبة فإن OH^- سوف يكون مفضلاً في إزالة شحنة عن SO_4^{2-} .

2 - التركيز: إن زيادة تركيز الأيون تميل إلى تعزيز إزالة شحنته (discharge) فمثلاً

في محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك الذي يحتوي OH^- (من الماء) و Cl^- كأيونات سالبة فإن تركيز أيون Cl^- يكون هو الأكبر إلى حد ساحق وفي هذه الظروف فإن Cl^- هو الذي يكون مفضلاً في عملية إزالة الشحنة. ولكن إذا كان الحمض مخففاً فإنه سوف يحدث بعض إزالة لشحنة OH^- وباستمرار تخفيف الحمض فإنه سوف لا توجد نقطة يقف عندها تصاعد الكلور لكي يحل محله الأكسجين وبدلاً من ذلك فإن خليطاً من الغازين سوف يتصاعد مع تزايد نسبة الأكسجين فيه بالتدريج. وتلك هي الحالة الوحيدة التي تقابلنا حالياً والتي ينعكس فيها الترتيب الخاص بإزالة الشحنة طبقاً للسلسلة الألكتروكيميائية بواسطة

تأثير التركيز وينشأ نفس الوضع في التحليل الكهربى لمحلل كلوريد الصوديوم نظراً لأن نفس الأيونات تكون مشتركة في العملية.

3 – طبيعة الأقطاب *Nature of the electrodes*: قد يؤثر هذا العامل أحياناً على اختيار الأيون لعملية إزالة الشحنة والتضارب الأكثر أهمية هو التحليل الكهربى لمحلل كلوريد الصوديوم باستخدام كاثود الزئبق. وأيضاً باستخدام كاثود البلاتين.

ففي حالة كاثود البلاتين تزال الشحنة من H^+ طبقاً للترتيب الموجود في السلسلة الكهروكيميائية نظراً لأن Na^+ موجود في مكان أعلى في السلسلة الكهروكيميائية والمنتج المتكون عند الكاثود هو غاز الهيدروجين. إذا استعمل كاثود الزئبق فإنه يوجد إمكانية إزالة الشحنة من Na^+ لتكوين مملغم الصوديوم مع الزئبق وذلك يتطلب طاقة أقل منها في حالة إزالة شحنة H^+ إلى غاز الهيدروجين وبذلك سوف يفضل تكوين مملغم الصوديوم كمنتج وفيما يلي سوف ندرس نواتج التحليل الكهربى لبعض المحاليل الهامة:

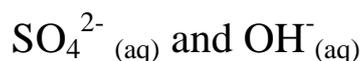
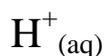
التحليل الكهربى لمحلل حمض الكبريتيك المخفف: (ويعرف بالتحليل الكهربى للماء)

الجهاز المستخدم فيه كل من القطبين عباره عن صفيحة من البلاتين ومن الضروري تشغيل الجهاز لبعض الوقت ثم تحرير أي غاز يتكون وذلك لكي يتشبع الإلكتروليت بالغازات بحيث أنه عندما تعاد التجربة تكون النسبة الحجمية الملاحظة (1:2) من (الهيدروجين : الأكسجين) دقيقة.

وتكون الأيونات التالية موجودة: H^+ (aq) و SO_4^{2-} (aq) (من حمض الكبريتيك) OH^- (aq) و H^+ (aq) (من الماء):

الكاثود

الأنود

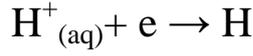


يهاجر إلى الكاثود ، ويكتسب

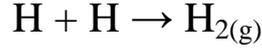
يهاجر كل منهما إلى الأنود حيث

الكثرونات ، وتصبح ذرة الهيدروجين

أن OH^- هو الأدنى في السلسلة



ثم تتخذ ذرات الهيدروجين في
ازواج لتعطي جزيئات.



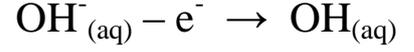
وتكون هجرة SO_4^{2-} إلى الأنود
وازالة شحنة H^+ مكافئتين

لانخفاض تركيز حمض الكبريتيك.

الكهروكيميائية ، فإن شحنته سوف

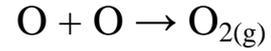
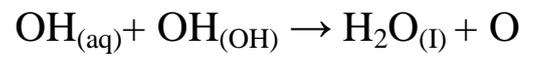
تزال بالتفضيل عن SO_4^{2-} بالرغم

من التركيز العالي للأخير.



ونتيجة للتفاعل بين مجموعات

OH سوف يتكون الماء والاكسجين



وتؤدي ازالة شحنة OH^- إلى اختلال

الاتزان الايوني. وسوف يتاين

زيادة من الماء لحفظ الاتزان.



وسوف تكون الزيادة الناتجة من



الداخلة الى منطقة الانود متكافئين

الملخص

هيدروجين (1 حجم)

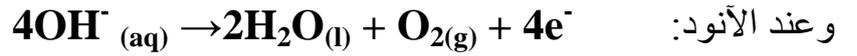
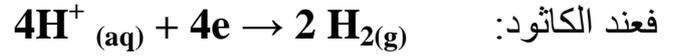
نقل الحمضية

الملخص

أكسجين (1 حجم)

تزداد الحمضية

ومن الجدير بالذكر أن الحمضية الكلية عند الأنود والكاثود معاً تبقى ثابتة ، والنتيجة النهائية 2 حجم من الهيدروجين عند الكاثود ، 1 حجم من الأكسجين عند الأنود يكافئان التحليل الكهربائي للماء. ولكي نرى بوضوح أكثر كيف تنشأ النسبة 2 : 1 الحجمية للغازين نعتبر سريان أربع الكترونات عبر المحلول.



وبذلك سوف يتحرر 2 مول من جزيئات الهيدروجين لكل واحد مول من جزيئات الأكسجين الناتجة.

التحليل الكهربائي لمحلول الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم)

الجهاز المستعمل هو نفسه السابق والقطبان من رقائق البلاتين والأيونات الموجودة هي :

$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ and $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ (من هيدروكسيد الصوديوم)

$\text{H}^+_{(\text{aq})}$ and $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ (من الماء)

الكاثود

الأنود

$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$

$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$

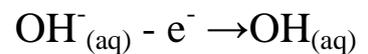
$\text{H}^+_{(\text{aq})}$

تهاجر الأيونات إلى الكاثود
وحيث أن H^+ يكون أدنى في

تهاجر الأيونات إلى الأنود وتفقد
شحنتها نتيجة لفقد الكترون

السلسلة الكهروكيميائية

سوف تزال شحنته بالتفضيل

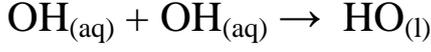
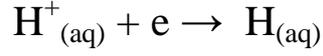


عن Na^+ بالرغم من التركيز

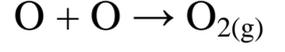
ونتيجة للتفاعل بين مجموعات

OH ينتج الماء والأكسجين

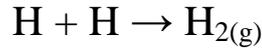
العالي للأخير.



ثم تتحد ذرات الهيدروجين



في أزواج لتعطي جزيئات H₂



وتؤدي ازالة شحنة H⁺ إلى

وتكون هجرة Na⁺ إلى حجرة

اختلال اتزان الماء ولذلك

الكاثود وازالة شحنة OH⁻

سوف تتأين زيادة من الماء

مكافئين للنقص في التركيز

لاستعادة الاتزان.

هيدروكسيد الصوديوم.



وتكون الزيادة الناتجة في

OH⁻ مع Na⁺ الداخل إلى

حجرة الكاثود مكافئاً للزيادة

في تركيز هيدروكسيد الصوديوم.

ملخص :

أكسجين (1 حجم)

تقل القلوية

ملخص :

هيدروجين (2 حجم)

تزداد القلوية

تكون القلوية الكلية عند الأنود والكاثود معاً ثابتة. العملية تكافئية التحلل الكهربى للماء، ويمكن إثبات تكون النسبة الحجمية من الغازات بنفس الطريقة المستعملة عند دراسة التحلل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف.

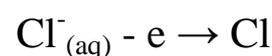
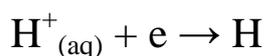
التحلل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم:

الجهاز المستعمل هو نفسه السابق بالنسبة لمحلول مركز من حمض الهيدروكلوريك أو الشكل المستعمل بالنسبة لمحلول حمض الكبريتيك المخفف (1). وقد يكون الكاثود من البلاتين (أو الكربون) ولكن يجب أن يكون الأنود من الكربون لكي يقاوم التفاعل مع الكلور والأيونات الموجودة هي:

$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ and $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ (من كلوريد الصوديوم)

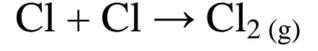
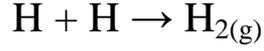
$\text{H}^+_{(\text{aq})}$ and $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ من الماء

الكاثود	الأنود
$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	$\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
$\text{H}^+_{(\text{aq})}$	$\text{OH}^-_{(\text{aq})}$
يهاجر الأيونان إلى الكاثود، وحيث أن مكان H^+ يكون أدنى في السلسلة الكهروكيميائية فإن الشحنة تزال بالتفضيل عن Na^+ .	يهاجر الأيونان إلى الأنود وتزال الشحنة من Cl^- نظراً لأنه موجود بتركيز أكبر بكثير من OH^- .



ثم تتكون جزيئات الهيدروجين
نتيجة لاتحاد الذرات في أزواج

ثم تتحد الذرات في أزواج لتعطي
جزيئات الكلور.



وتؤدي ازالة شحنة H^+ إلى اختلال الإتزان الأيوني للماء ولذلك سوف تتأين زيادة من الماء لاستعادة الاتزان.

وتكون الزيادة من OH^- الناتجة بجانب Na^+ الداخل إلى حجرة الكاثود مكافئين لوجود هيدروكسيد الصوديوم.

ملخص :

هيدروجين (1 حجم)

يصبح المحلول قلويًا نتيجة لوجود هيدروكسيد الصوديوم

ملخص :

كلور (1 حجم)

نظرياً ينتج الهيدروجين والكلور بحجوم متساوية وإذا استعمل الفولتامتر ذي الأفرع الثلاث فإن الكلور سوف يشبع محلول الملح أولاً.

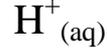
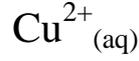
التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس

الأيونات الموجودة هي:

(من كبريتات النحاس) $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ and $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$

H⁺_(aq) and OH⁻_(aq) (من الماء)

الكاثود

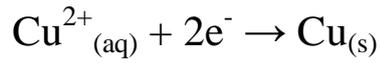


تهاجر الأيونات إلى الكاثود

وحيث أن مكان Cu^{2+} يكون

أدنى في السلسلة الكهروكيميائية

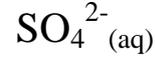
فإن شحنته سوف تزال مفضلاً عن H^{+}



ويترسب النحاس على هيئة طبقة

بنية.

الأنود



أنود من البلاتين أو الكربون

أنظر حالة مماثلة بالضبط

في حالة محلول مخفف من حمض

الكبريتيك.

الملخص

يتصاعد أكسجين

يصبح المحلول حمضياً نظراً

لوجود حمض الكبريتيك.

أنود النحاس

توجد ثلاث احتمالات مع هذا

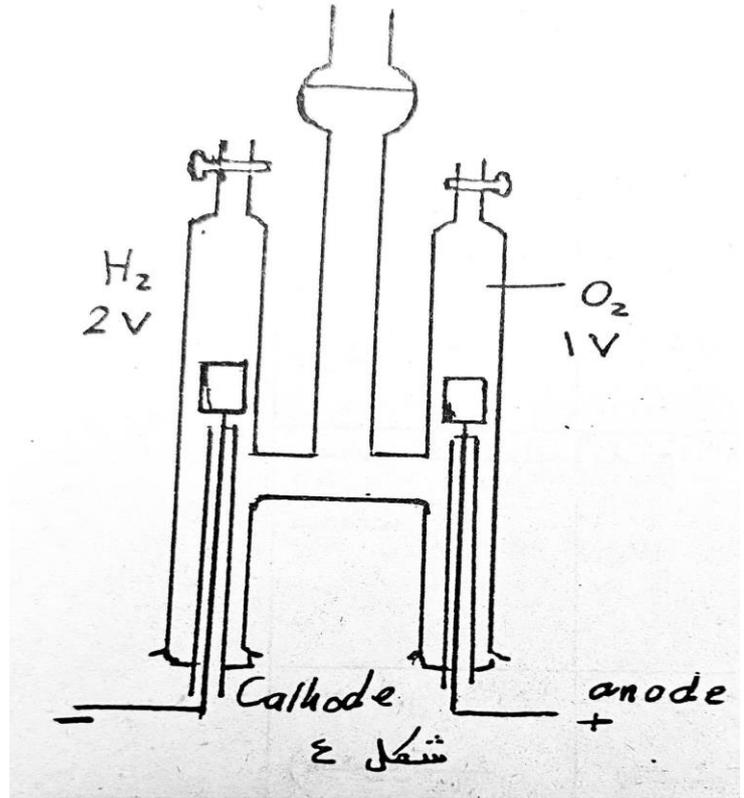
الأنود نتيجة لفقد الكترولونات.



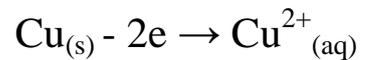
وتحدث الخطوة الأخيرة بسهولة

أكثر وسوف لا تزال شحنة SO_4^{2-}

و OH^- ويدخل النحاس إلى المحلول



من الأنود على هيئة أيونات Cu^{2+}



المخلص

يترسب النحاس

المخلص

يدخل النحاس إلى المحلول على هيئة

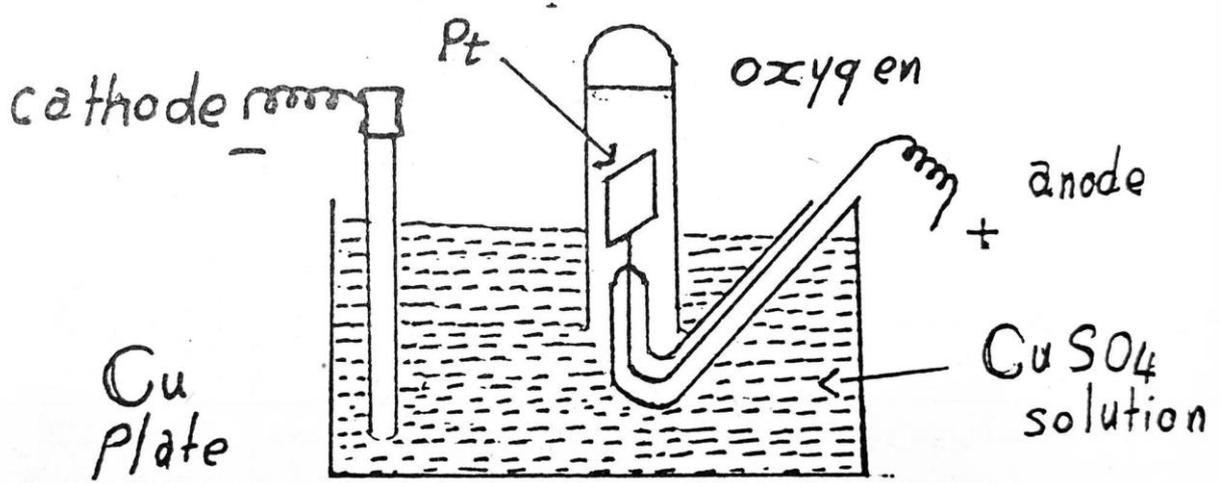
أيونات ويكون التركيز الكلي

لأيونات SO_4^{2-} (التي لا تزال

شحنتها) و Cu^{2+} (حيث يترسب

النحاس على الكاثود) ثابتاً وما
يقوم به التحليل الكهربى هو مجرد
نقل النحاس من الأنود إلى
الكاثود.

وسوف نرى أنه باستخدام البلاتين أو النحاس كقطبين سوف يبهت لون المحلول كلما ترسب
النحاس أما باستخدام قطبين من النحاس فإن اللون لا يتغير.



شكل 5

ملخص تأثيرات التحليل الكهربى:

المحلول الذي يجري تحليله	مادة الكاثود	مادة الأنود	ماذا ينتج عند الكاثود	ماذا ينتج عند الأنود
حمض هيدروكلوريك مركز	كربون أو بلاتين	كربون	هيدروجين (1 حجم)	كلور (1 حجم)

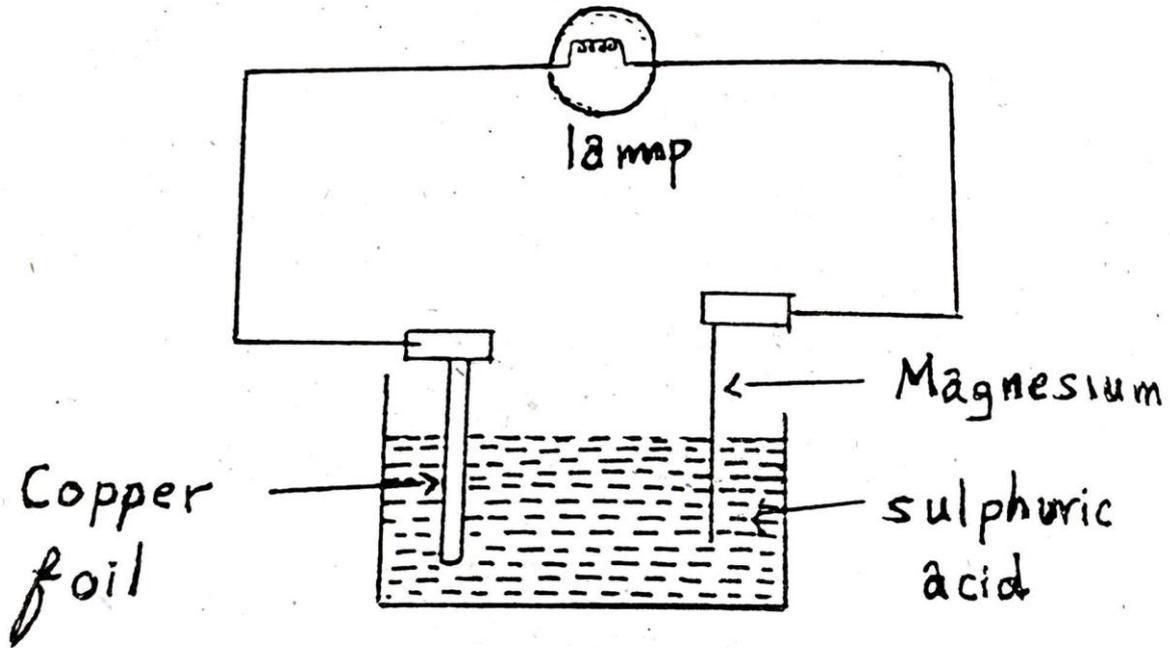
حمض كبريتيك مخفف	بلاتين	بلاتين	هيدروجين (2حجم) نقص في الحمضية	اكسجين (2حجم) زياده في الحمضية
صودا كاوية (هيدروكسيد صوديوم)	بلاتين	بلاتين	هيدروجين (1 حجم) زيادة في القلوية	اكسجين (1حجم) نقص في القلوية
ملح الطعام كلوريد صوديوم	بلاتين أو كربون	كربون	هيدروجين (1حجم) محلول هيدروكسيد الصوديوم	كلور فقط (1حجم)
كبريتات نحاس	نحاس	بلاتين او كربون	يترسب النحاس	اكسجين وحمض كبريتيك
كبريتات نحاس	نحاس	نحاس	يترسب نحاس	يزوب النحاس

رأينا أنه كيف من الممكن بالنسبة للتيار الكهربائي أن يؤدي إلى حدوث تغير كيميائي عندما يمر عبر الكتروليت. والتجربة التالية توضح كيف يمكن لتفاعلات كيميائية أن تنتج تياراً كهربياً.

إنتاج تيار كهربى من تفاعل كيميائى:

نهى دائرة كهربية بإستعمال لمبه (1.25 فولت 0.250 أمبير) وكأس مملوء إلى ثلثيه بمحلول (M) من حمض الكبريتيك، ثم نضع في الكأس قضيبين أحدهما من الماغنسيوم والآخر من النحاس (لامعين) ثم وصل القضيبين بسلك عبر اللمبه. سوف يحدث تفاعل بسرعه وتتوهج اللمبه دلالة على مرور تيار كهربى في الدائرة. يعرف

الترتيب من فلزين مختلفين في الكتروليت كما هو موضح بالتجربة أعلاه بالمزدوج الجلفاني (Galvanic Couple). وعندما يعطي النظام ككل تياراً كهربياً فإنه يكون خلية كيميائية (Chemical Cell).



شكل 6

ولكي تقوم الخلية بالعمل بفعالية يجب أن يكون بين الفلزين مسافة كبيرة في السلسلة الكهروكيميائية (مثل النحاس والماغنسيوم). وإذا وضع قضيبا الفلزين في الإلكتروليت (مثل حمض الكبريتيك) وكان الفلزان نقيين، سوف لا يحدث شيء يمكن ادراكه خلاف ذوبان الماغنسيوم مادام الفلزان غير متصلين ببعضهما. أما إذا اتصل الفلزان ببعضهما عبر موصل كهربى مثل سلك فلزي (ولكنه غير متصل بالإلكتروليت) فإن التيار يسري في السلك من النحاس (+) الى الماغنسيوم (-)، وأن الماغنسيوم يذوب في الإلكتروليت ويظهر الهيدروجين على هيئة فقاعات على النحاس، ويصبح الماغنسيوم هو الكاثود، والنحاس هو الأنود في هذه الخلية الجلفانية. ولشرح هذه النتيجة فإن الماغنسيوم وهو أكثر الفلزين ميلاً نحو الكهربية

الموجبة يتأين نتيجة لفقد الكترونات ثم تمر الإلكترونات من الماغنسيوم إلى النحاس عبر السلك، وهذا يكافئ السريان الاصطلاحي للتيار في الاتجاه المضاد.

وعند سطح فلز النحاس فإن الإلكترونات تختزل أيونات الهيدروجين من الالكتروليت.



ونظرياً ، فإنه يمكن للتيار أن يستمر في السريان مادامت المواد موجودة باستمرار. وعملياً فإن فقائيع الهيدروجين تلتصق بالنحاس وتقلل كثيراً من سطح تلامسه مع الإلكتروليت وبالتالي تستقطب الخلية. وتعتبر الخلية من هذا الشكل جهازاً لتحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية وكما توضح المعادلات أعلاه فإن العملية الكلية في الخلية ترادف التغير:



ويحدث ذلك عندما يذوب الماغنسيوم في حمض الكبريتيك المخفف. ومن الطبيعي أن تصبح الطاقة الكيميائية متاحة من هذا التغيير على هيئة حرارة في هذه الخلية ويتحول جزء كبير من الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نظراً لأن الإلكترونات تسري من الماغنسيوم إلى النحاس عبر السلك الموصل.

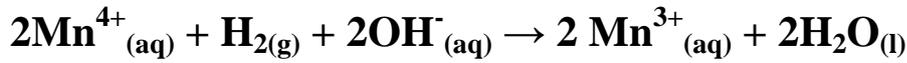
خلية لاكلانشيه : Leclanche cell

تعتبر هذه الخلية صورة عملية لخليه أولية (Primary cell) لإنتاج تيار كهربى أى أنها تعمل عن طريق أستهلاك المواد الكيميائية التي تستعملها ولا يمكن إعادة شحنها. والكاثود فيها عبارة عن قضيب أو شريحة من الخارصين والأنود عبارة عن قضيب من الكربون أما الالكتروليت المغموسة فيه هذه الاقطاب عبارة عن محلول كلوريد أمونيوم. وعندما تكون الخلية قائمة بالعمل، فإن الخارصين يتأين عن طريق فقد الكترونات، ثم تذوب أيونات الخارصين في الالكتروليت، ثم تمر الإلكترونات عبر الدائرة الخارجية، حيث تقوم بشغل (مثل إنارة مصباح كهربى أو ترن جرساً) ثم تمتص عند الأنود.

وهذا بسبب ازالة شحنة أيون الأمونيوم من الالكتروليت، مع تكوين الامونيا (في المحلول) أو الهيدروجين.



ويغمس الأنود في وعاء مسامي يحتوي على ثاني أكسيد المنجنيز لكي يؤكسد الهيدروجين والا سوف تلتصق فقائيع الهيدروجين بالأنود وتؤدي إلي استقطاب الخلية.



وفيما يعرف بخلية لاكلانشيه الجافه يكون الإلكتروليت جيلاتيني لكي يمنع انطلاق الهيدروجين. وعادة ما يكون الكاثود من رقيقة من الخارصين التي تعمل أيضاً كوعاء للخلية وهذه الخلية سوف تعطي تياراً صغيراً باستمرار دون حدوث استقطاب خطير ويمكن الحصول على تيارات أكبر بكثير في فترات متقطعة بحيث يسمح للخلية على مدى فترات لكي تسترجع من عملية الاستقطاب.

المركم الرصاصي: Lead Accumulator

المركم الرصاصي عبارة عن خلية ثانوية أي يجب شحنها عن طريق إمرار تيار في إتجاه واحد عبرها وبعد ذلك سوف تفقد شحنتها (تفرغ) عندما تعطي تياراً في إتجاه واحد للاستعمال عند الحاجة اليه (مثلا في النظام الكهربائي في السيارة). ويمكن إعادة هذه العمليات من الشحن والتفريغ.

وكل من الكاثود والأنود في المركم الرصاصي عبارة عن شبكة من سبيكة رصاص- أنثيمون وعند التفريغ تكون كل شبكة محتوية على كبريتات الرصاص كمادة مألثة- والالكتروليت عبارة عن حمض كبريتيك مخفف بطريقة مناسبة بالماء.

تحدث التغيرات التالية أثناء الشحن :



SO_4^{2-} into solution



SO_4^{2-} into solution

أي أنه عند الشحن سوف تصبح المادة المائلة لشبكة الكاثود عبارة عن رصاص اسفنجي وشبكة الأنود عبارة عن فوق أكسيد الرصاص. ويؤدي مرور الأيونات في المحلول (كما هو موضح في المعادلات أعلاه) بنسبة 4H^{+} إلى 2SO_4^{2-} إلى زيادة تركيز الحمض وكثافته. وعند تمام الشحن تكون ق.د.ك (القوة الدافعة الكهربائية) أكبر قليلاً من 2 فولت وكثافة الحمض = 1.25 جم/سم³.

وأثناء التفريغ فإن الخلية تعطي طاقة كهربائية نتيجة لحدوث التفاعلات التالية:

عند الكاثود :



SO_4^{2-} (من المحلول)

PbSO_4 (يترسب)

عند الأنود :



SO_4^{2-} (من المحلول)

PbSO_4 (يترسب)

والإلكترونات المتاحة من الرصاص عند الكاثود سوف تمر في الدائرة الخارجية حيث تؤدي الشغل الكهربائي المطلوب ثم تمتص عند الأنود ويؤدي امتصاص الأيونات (4H^{+})

من الالكتروليت إلى نقص تركيز الحمض وكثافته وعندئذ تقل (ق. د. ك) إلى 2 فولت بعد أن يبدأ التفريغ ثم تبقى ثابتة وحينما يصبح التفريغ تاماً تهبط (ق. د. ك.) إلى 1.8 فولت وعند ذلك تكون إعادة الشحن ضرورية.



قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة جنوب الوادي



محاضرات في

الكيمياء العامة

لطلاب كلية التربية - الفرقة الأولى شعبة

طبيعة وكيمياء

أستاذ المقرر: د إبراهيم محمد أبو زيد

2022

حالات المادة

1- الغازات

قوانين الغازات

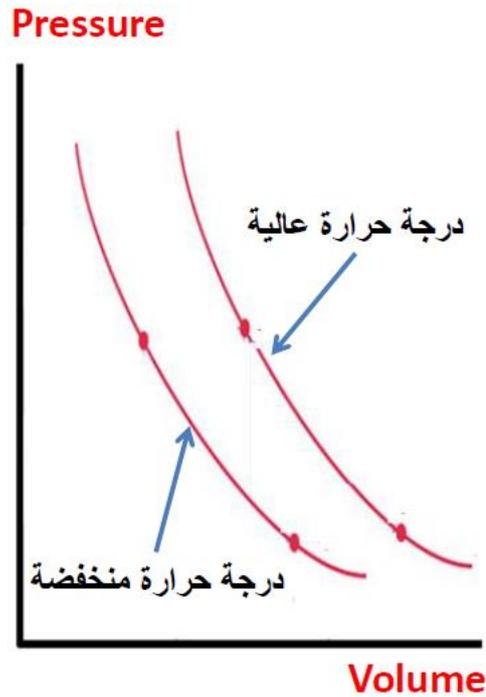
قانون بويل (Boyl's Law)

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:

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

$$PV = \text{constant}$$

$$\text{or, } P_1 V_1 = P_2 V_2$$



شكل 1

قانون شارل (Charl's Law)

وهذا القانون يبين العلاقة بين حجم الغاز تحت ضغطه ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الضغط: وينص هذا القانون على أنه يزداد حجم كمية معينة من الغاز تحت

ضغط ثابت بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه عند الصفر إذا رفعت درجة حرارته درجة

واحدة مئوية ويعرف المقدار $\frac{1}{273}$ أو 0.00366 بمعامل تمدد الغاز ويمكن كتابة

هذه العلاقات بصورة أخرى وهى أن حجم كمية معينة من الغاز تحت ضغط ثابت تتناسب تناسباً طردياً مع درجة حرارته المطلقة ويمكن إثبات هذه العلاقة كما يلي:

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

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

ومن العلاقة السابقة يتضح أن حجم الغاز ينقص بمقدار $\frac{1}{273}$ من حجمه فى درجة

الصفر ومن ثم يتلاشى هذا الحجم عند (-273 °C) إذا فرض أن قانون شارل يستمر صحيحاً حتى هذه الدرجة ولكن الذى يحدث هو أن الغاز يسيل وقد يتحول إلى جسم صلب قبل أن يصل إلى هذه الدرجة وتعرف الدرجة (-273 °C) بالصفر المطلق.

Volume



Temperature (K)

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 إلى P' فإن 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 الجزيء عندما يكون V ممثلاً للحجم الذى يشغله الجزيء الجرامى من الغاز فى معدل الضغط والحرارة أى 22.4 لتراً ويحتوى هذا الحجم على 10^{27} $\times 6.06$ ويعرف بعدد أفوجادرو (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:

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

فإذا عوض عن الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالجوفان:

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

وإذا قدر الحجم بالسنتيمترات المكعبة والضغط بالداين فان:

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

[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

(¹)

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

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 معينين يمكن كتابة المعادلة على الصورة:

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

ومن المعروف أنه يمكن تحديد الحجم لغاز ما بدلالة عدد الجزيئات الجرامية (المولات) المأخوذة. حيث أن الجزيء الجرامى يحتوى على عدد من الجسيمات مساوية لعدد ذرات الكربون (C) الموجودة فى مول من الكربون (12 جرام من الكربون ¹²C). وبذلك فإنه يمكن كتابة المعادلة الآتية كى تشمل اعتماد 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. وباعتبار 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 الجزئ الجرامى الواحد (22.414 liter) ثم بالتعويض بهذه القيم فى المعادلة السابقة:

فإذا ما عبر عن الضغط بأنه القوة على وحدة المساحات والحجم بأنه حاصل ضرب المساحة فى الطول يتضح من أبعاد الحد (PV) أنها نوع من أنواع الطاقة:

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

وحيث أن:

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

(وقد أعطيت وحدة الضغط السم باسكال Pa) وهى تساوى (N/M^{-2})

وحيث أن القيمة المستنتجة للثابت R تساوى:

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

بالتعويض نجد أن:

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

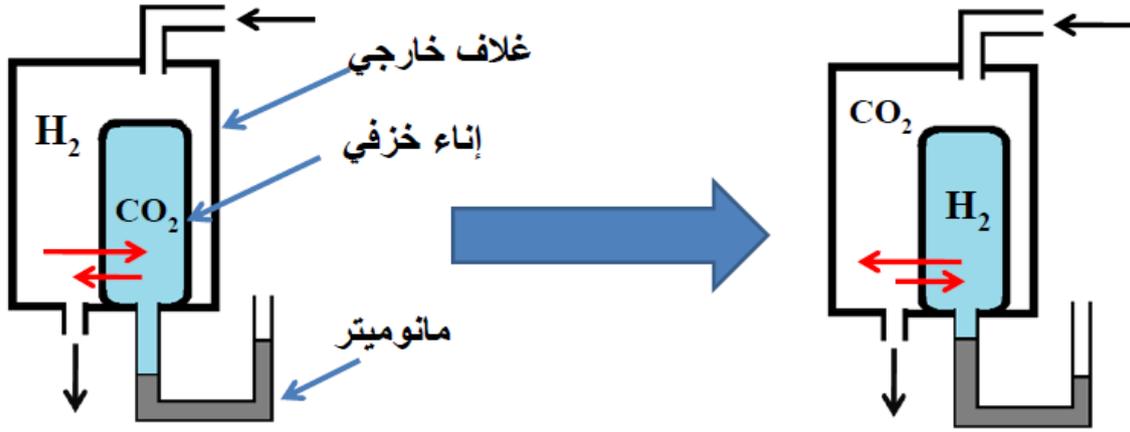
قانون جراهام لانتشار الغازات (Graham's law of diffusion)

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

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

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

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

وقد استخدمت هذه الحقائق أيضا فى محاولة فصل النظائر ولكن نظراً لصغر الفروق فى الكثافة فلم تنجح هذه الطريقة إلا فى حالة الهيدروجين والهيليوم حيث تكون

$$\frac{\sqrt{2}}{1}$$

النسبة

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 6.6×10^{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

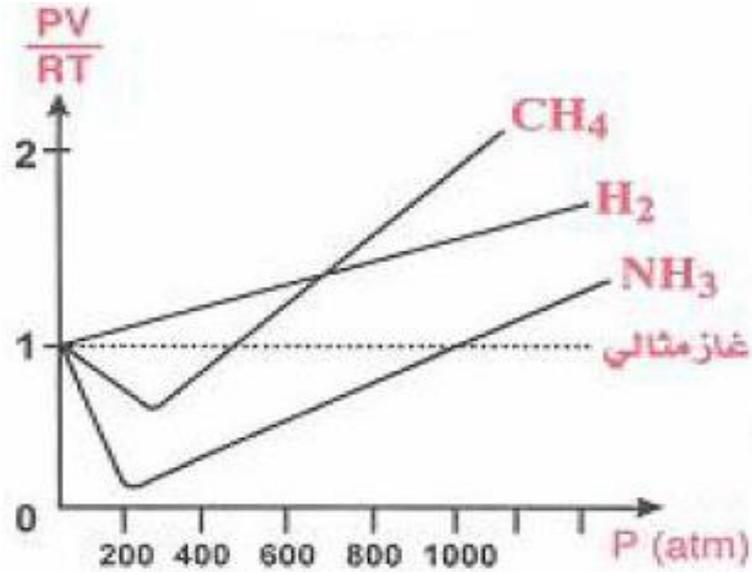
$$P_1 = P \times \left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (5)$$

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 إذ أن الحيود عن هذا القانون لا يكون صغيراً إلا تحت ضغوط لا تتجاوز الضغط الجوي تجاوزاً كبيراً أما إذا زاد الضغط عن ذلك كثيراً وانخفضت درجة الحرارة فإن الاختلاف بين سلوك الغازات والحالة المثالية يكون أشد 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

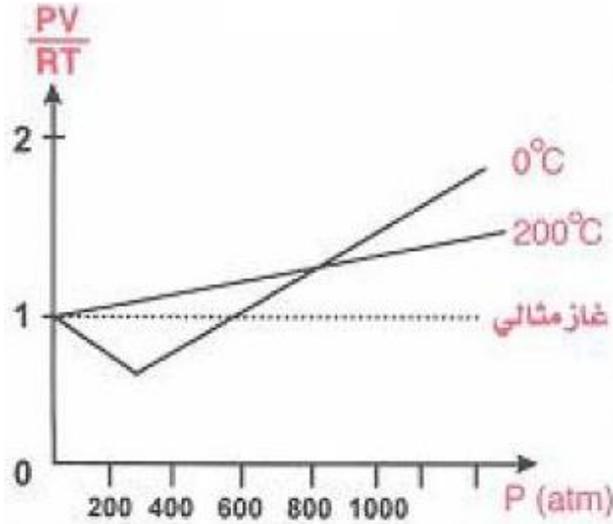
وجود فعلى ويتبين من المنحنيات الموضحة فى شكل (4) أن قيمة PV تقل فى حالة النيتروجين وثنائى أكسيد الكربون بزيادة الضغط حتى قيمة معينة تبدأ بعدها فى الزيادة ولكن فى حالة الهيدروجين فإن قيمة PV تزداد مباشرة بدون أن تنقص أولاً ومن ذلك نرى أن حيود الغاز يتوقف على طبيعته فالغازات التى تسهل اسالتها مثل ثنائى أكسيد الكربون يكون حيودها كبيراً بخلاف الغازات التى تصعب اسالتها مثل النيتروجين.



شكل 4

ولكنه وجد أيضا أنه لو أجريت التجارب على غاز النيتروجين 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 النيتروجين وثنائى 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 في حالة الغازات التي يسهل إسالتها وقد وجد أيضاً أن هذه الاختلافات تقل ثم تتلاشى نهائياً بارتفاع درجة الحرارة.

حيود الغازات عن فرض افوجادرو:

يتضح حيود الغازات عن فرض افوجادرو من حساب الحجم الذي يشغله الجزيء الجرامى من الغاز عند درجة الصفر المئوى وتحت ضغط (1 atm) فإذا انطبق 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
ثانى 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 المئوي لجميع الغازات.

نظرية الحركة للغازات

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

1- الغاز يتكون من دقائق صغيرة تعرف بالجزئيات وهذه الجزئيات ذات حجم صغير إذا قورنت بالمسافات التي تفصل بينها أو الإناء الحاوى لها وهذه الجزئيات فى حركة مستمرة وتسير بسرعة كبيرة فى خطوط مستقيمة ولا تغير إتجاهها إلا إذا اصطدمت بجزئيات أخرى أو بجدار الإناء الحاوى للغاز.

ولكى نعطي فكرة عن سرعة هذه الجزئيات نورد هنا بعض النتائج التي وجدت فى حالة الأكسجين إذ يحتوى 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- جزئيات الغاز تامة المرونة ومعنى ذلك أن سرعة الجزئيات وكذا كمية تحركها لا تتغير باصطدامها ببعضها أو بجدار الإناء.

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

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

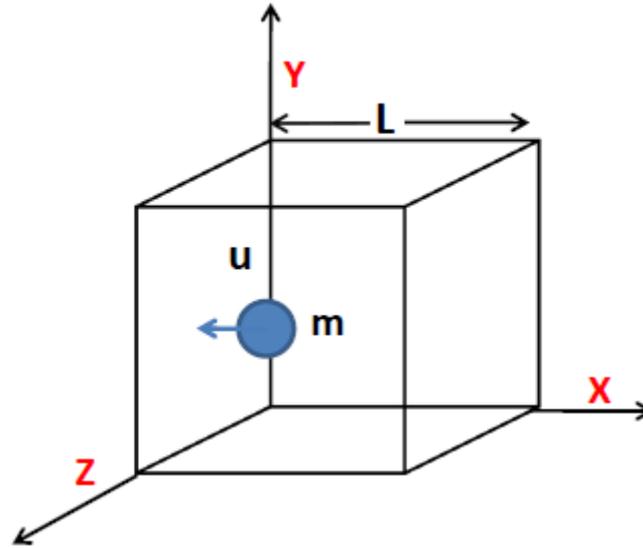
يصبح كبيراً بالنسبة للحجم الذى يشغله الغاز وحينئذ يكون تأثير هذين العاملين واضحاً.

التعبير الكمي لنظرية الحركة:

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

نتصور إناء على شكل مكعب شكل (6) طول ضلعه 1cm يحتوى على كمية معينة من غاز عدد جزيئاته N وكتلة كل جزيء 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 (6) حيث يكون:

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



شكل (6)

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

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

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

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

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

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

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

حيث K_e هى الطاقة الحركية للجزئ الواحد

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

$$PV = \frac{2}{3} N (1/2 mu^2) = \frac{2}{3} n K_e$$

حيث K_e هي الطاقة الحركية للجزئ الجرامى المول

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

RT فإن ذلك يؤدى 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 ($\text{Compressible volume}$) 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 الحقيقي فلو تصورنا مثلاً أحد الجزيئات وهو يتحرك وسط الإناء متجهاً نحو جداره فإن هذا الجزيء يكون وسط الإناء معرضاً لجذب متساوي من جميع الإتجاهات. فلا تتأثر سرعته بما حوله من الجزيئات إذ تكون محصلة قوى الجذب صفراً ولكنه حين يقترب من سطح الإناء يكون منجذباً إلى الوراء بقوة تقلل من تأثير الصدمة ويقل الضغط تبعاً لذلك.

وقوة الجذب التي تؤثر على أحد الجزيئات المتحركة نحو سطح الإناء تتناسب مع درجة التركيز (C) وفي نفس الوقت تتوقف عدد الجزيئات التي تصطدم بسطح الإناء على نفس هذه القيمة (C) وعلى ذلك فإن قوة الجذب تتناسب مع (C^2) ولما كانت درجة التركيز تتناسب تناسباً عكسياً مع الحجم فإن قوة الجذب تتناسب مع $(1/V^2)$ ومن هذا التناسب يمكن القول بأن قوة الجذب تساوي (a/V^2) حيث (a) قيمة ثابتة ويكون الضغط الحقيقي 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) مثلاً 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 ينتهى تأثيرها بنفس السرعة التى تتلاشى بها قوة التنافر.

فإذا كان الغاز معرضاً لضغط منخفض فإن قيمة (b) تكون صغيرة إذا ما قورنت بحجم الغاز ويمكن اختصار معادلة فان درفال كما يأتى:

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

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

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

ومنها يتبين أن قيمة (PV) تكون أقل بمقدار $\frac{a}{V}$ للغاز المثالى ويزداد مقدار النقص كلما زاد الضغط وقلت قيمة الحجم. ومن هذا يتبين أن النقص فى قيمة (PV) بزيادة الضغط يكون نتيجة لتثيير 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 المثالى وتكون الزيادة فى الحجم نتيجة لتأثير الحجم غير القابل للانضغاط (b) ويكون السبب فى زيادة قيمة PV بزيادة الضغط فى حالة الهيدروجين من البداية راجعاً الى أن عامل الجذب بين الجزيئات يكون صغيراً إذا ما قورن بقيمة (b) حتى تحت الضغوط المنخفضة.

أما إذا خف الضغط إلى حد كبير فإن قيم كل من a/V^2 , b تتلاشى نظراً لكبر حجم الغاز وصغر كل من قوة الجذب بين الجزيئات وحجمها بالنسبة للحجم الذى 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 (7) يوضع فى أحد طرفيها المواد التى يحضر منها الغاز أما الطرف الثانى فيغمر فى مخلوط مبرد. وعندما يتصاعد الغاز فإنه 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 فتتشدت قوة الجذب بينها ويقل الحجم تبعاً لذلك أكثر مما يتمشى مع قانون بويل كما أن التبريد يفقد الجزيئات كثيراً من طاقتها الحركية ومن ثم يزداد عامل الجذب مما يؤدي الى تكثف الغاز. ولكن فاراداي وجد أن بعض الغازات مثل الهيدروجين والنيروجين والأكسجين والهيليوم وغيرها لا يمكن إسالتها بهذه الطريقة وقسم الغازات تبعاً لذلك إلى:

- غازات سهلة الإسالة مثل النشادر وثانى أكسيد الكربون

غازات صعبة الإسالة سماها بالغازات الدئمة مثل النيروجين 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

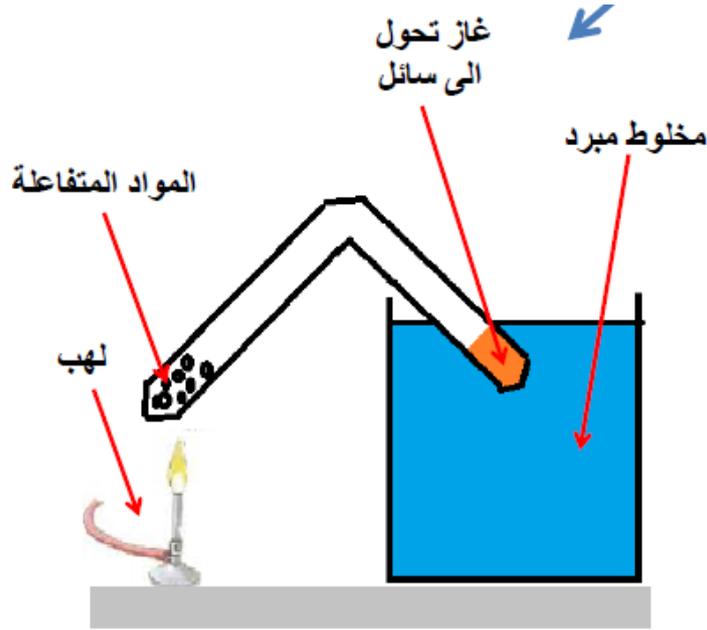
-51°C

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

درجة -110°C .

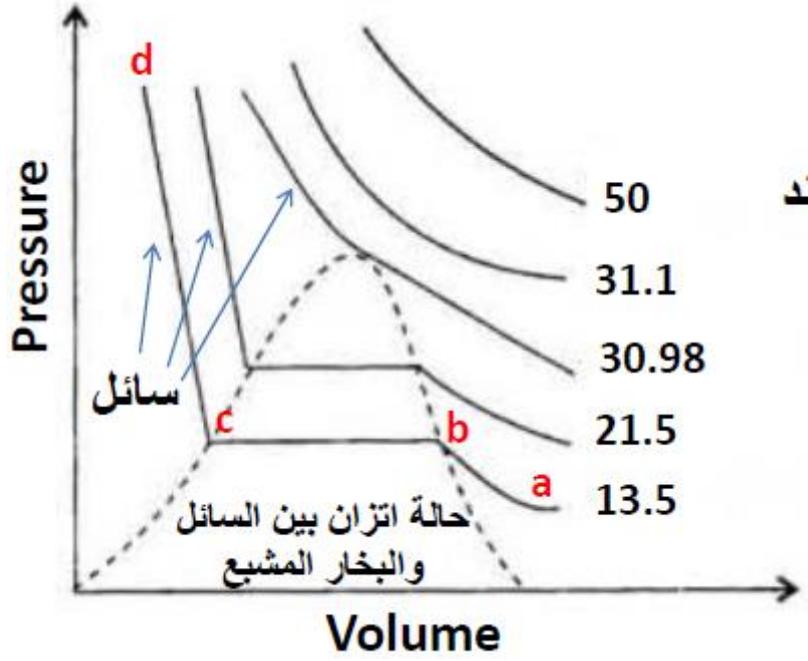
د- مخلوط من ثانى أكسيد الكربون الصلب والاسيتون وبواسطته يمكن الحصول

على درجة أقل.



شكل 7

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 لثاني 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 (8) 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 (أ) 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 يمثل 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 (8)

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 والتي 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 لكي 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	ثنائي 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 – تمسون (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 صغيراً 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 التفاضية 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 تتفصل 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 انتشارها أقل بكثير من سرعة انتشار الغازات ولكنها كالغازات تكون جزيئاتها فى حالة حركة دائمة فى حيز الإناء الذى تشغله وكما هو الحال فى الغازات فلجزيئات كل سائل سرعة متوسطة تتحرك فى حدودها معظم جزيئاته ولكن عدداً قليلاً منها يكون ذا سرعة أكبر من السرعة المتوسطة ومن ثم يستطيع التغلب على قوة الجذب ويفلت من السطح متحولاً إلى جزيئات غازية تتحرك بحرية أكبر مثل الجزيئات الغازية ويقال فى هذه الحالة أن السائل قد تبخر. وإذا كان السائل موضوعاً فى إناء مقل عند درجة حرارة معينة فإن جزيئات البخار الفالته من السطح لا تجد منفذاً مطلقاً لانتشارها بل تظل مقيدة وتحدث بتصادمها مع جدران الإناء نوعاً من الضغط يعرف بالضغط البخارى وتصاحب عملية التبخر غالباً عملية تكثيف معاكسة لها وذلك لأن بعض جزيئات البخار قد تفقد جزءاً من طاقتها فتعود إلى الحالة السائلة وتزداد سرعة عملية التكثيف كلما ازدادت درجة تركيز البخار أى كلما ازداد عدد جزيئات السائل المتحولة إلى الحالة البخارية. حتى إذا أصبحت سرعة البخر مساوية لسرعة التكثيف وتساوى عدد الجزيئات التى تترك سطح السائل مع عدد الجزيئات التى تعود إليه متكثفة حدثت حالة إتران تعرف بالإتران الديناميكى 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 إتران جديدة يقابلها ضغط بخارى أعلى.

الغليان (Boiling)

يتميز الغليان عن التبخر في أن الغليان لا يكون ظاهرة سطحية وأنه يحدث عند درجة حرارة ثابتة ويبدأ السائل كله عندها في 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.

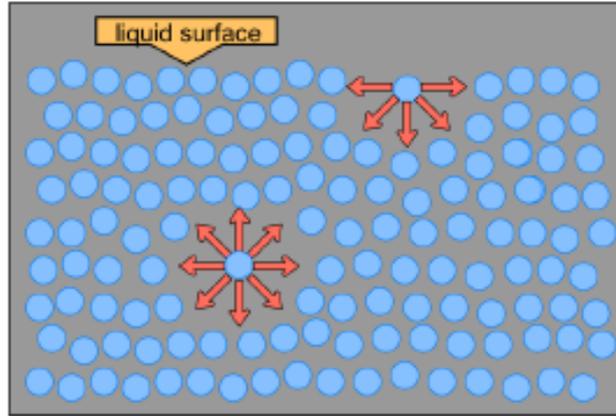
قياس الضغط البخارى

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 التي تجذبه إلى أسفل تكون أكبر من تلك التي تجذبه إلى أعلى مما يجعل جزيئات السطح مقيدة في حركتها إلى أعلى ولكنها تتحرك بطلاقة إلى أسفل أو إلى أحد الجانبين في اتجاه يوازى السطح ويكون من نتيجة ذلك أن يميل السائل إلى الانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة محتفظاً بطاقة وضع تعادل تلك القوى السفلية المؤثرة عليه ولهذا السبب نلاحظ أن قطرات السائل أو فقاعات الغاز في السائل تميل إلى إتخاذ شكل كروي نظراً لأن مساحة السطح الكرة هي أصغر مساحة لحجم معين ويمكن تشبيهه سطح السائل على هذا الأساس بغشاء مشدود من المطاط وتعادل طاقة السطح (Surface energy) تلك القوة المؤثرة عليه إلى أسفل ويمكن اعتبارها مركزة في السطح وإذا وزع تأثيرها على محيط السطح فإن القوة المؤثرة عمودياً على وحدة الطول إلى أسفل لجدران الإناء تعرف بالشد السطحي.



شكل 9

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

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

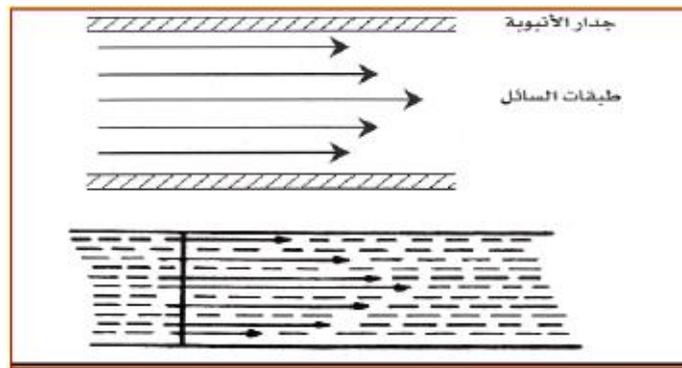
حيث (g) عجلة الجاذبية الأرضية ، (d) كثافة السائل فإذا علمت كل من h , d, r فإنه يمكن تعيين γ .

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

اللزوجة Viscosity

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

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



شكل 10

قياس معامل اللزوجة

يستخدم لذلك الجهاز المبين في شكل (11) وهو يسمى جهاز استيفالد Ostwald ويتكون من أنبوبة (ab) في نهايتها انتفاخ يتصل بأنبوبة شعرية وهذه تتصل بدورها

بأنبوبة متسعة ذات انتفاخ أكبر من الإنتفاخ الأول . يوضع حجم معين من السائل المراد تعيين لزوجته فى الإنتفاخ الكبير ثم يسحب السائل منه حتى يملأ الإنتفاخ الصغير ويرتفع إلى علامة محددة (c) ثم يقاس الزمن الذى يلزم كى يقطع السائل المسافة بين العلامتين المحددتين (c) و (d) ولنفرض أن هذا الزمن يساوى (t₁) وإذا كان (l) هو الفرق بين سطحى السائلين فى الإنتفاخين و (d₁) هى الكثافة السائل و (g) هى عجلة الجاذبية الأرضية فإن القوة المحركة للسائل خلال الأنبوبة الشعرية:

$$P_1 = ld_1g$$

وإذا أعيدت التجربة تحت نفس الظروف باستعمال سائل آخر وقيس الزمن (t₂) الذى يلزم للسائل ليقطع المسافة (cd) فإن القوة المحركة:

$$P_2 = ld_2g$$

حيث d₂ هى كثافة السائل الثانى.

وتكون القوة المحركة للسائل الثانى/القوة المحركة للسائل الأول:

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

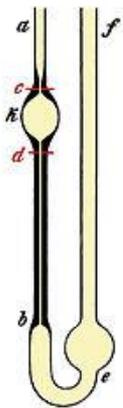
وقد وجد بواسيه أن معامل اللزوجة (η)

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

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

$$\dot{\eta}_2/\dot{\eta}_1 = t_2d_2/t_1d_1$$

فإذا علمت η₁ للسائل الأول المرجعى وهو الماء عادة يمكن معرفة η₂ لأى سائل آخر.



شكل 11

معامل الانكسار Refractive index

للسوائل قدرة على كسر الأشعة الضوئية التي تمر خلالها ولكل سائل معامل انكسار خاص به وتطبق 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 الانتشار 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.

الضغط البخارى للأجسام الصلبة:

قد بينا فيما سبق أن قوة الجذب بين جزيئات الأجسام الصلبة بلغت حالتها القصوى مما يحدد حركة تلك الجزيئات وتبعاً لذلك قدرتها على الإفلات من مجال الجذب المتبادل الشديد إلى الحالة البخارية. ومن ثم فإن ضغط بخار الأجسام الصلبة يكون صغيراً جداً بل يكاد يكون منعدماً فى معظم الأحوال ولكنها إذا سخنت فإن الجزيئات تكتسب كمية من الطاقة تزداد بواسطتها طاقتها الحركية ويرتفع الضغط البخارى تبعاً لذلك ويعرف تحول الجسم الصلب إلى بخار دون أن يمر بالحالة السائلة بالتسامى ويتوقف الضغط البخارى للمادة الصلبة وتغيره بإرتفاع درجة الحرارة على قوى الجذب بين الجزيئات وهذا بدوره يتوقف على أنواع البلورات وتركيبها فالمواد ذات البلورات الجزيئية (Molecular crystals) أى التى تتركب بلوراتها من جزيئات وهى التى تتكون جزيئاتها باتحاد ذرات عناصرها بطريقة التساهم الإلكتروني.

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

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

المحاليل

يعرف المحلول الحقيقي بأنه مخلوط متجانس مكون من مادتين أو أكثر ويكون لكل جزء من أجزائه نفس التركيب الكيميائي والخواص الطبيعية. فإذا أذيب سكر في الماء أو أضيف كحول إلى الماء ينتج مخلوط متجانس أحادي الصنف يسمى بالمحلول. ومن المعتاد أن يسمى المركب الذي يوجد بنسبة أكبر في المحلول بالمذيب والذي يوجد بتركيز أقل بالمذاب ومن القواعد العامة أن المواد المتشابهة مثل البنزين والتولوين أو الكحول والماء وكذلك المواد التي تميل إلى الإتحاد الكيميائي لها قابلية للذوبان في بعضها ومن جهة أخرى فإن المواد الهيدروكربونية والدهنيات مثلاً لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في الكحول هذا ويمكن الحصول على المحاليل الاتية:

- غاز في غاز مثل الأكسجين والنيتروجين وثنائي أكسيد الكربون في الهواء
- غاز في سائل مثل النشادر أو ثنائي أكسيد الكرون في الماء
- غاز في صلب مثل الهيدروجين في النيكل أو الحديد أو البلاديوم
- صلب في سائل ومن أمثلتها السكر أو ملح الطعام في الماء أو حمض الاكساليك في الكحول
- سائل في سائل كالكحول في الماء أو حمض الخليك في الكلوروفورم
- صلب في صلب ومن أمثلتها بعض السبائك والبلورات الممتزجة ومحلول اليود في البنزين الصلب.

درجة الذوبان أو الذوبانية Solubility

أثبتت التجربة أن هناك حداً لمقدار المذاب الذي يمكن لكمية معينة من المذيب أن تستوعبه في المخلوط المتجانس تحت ظروف محددة فلا يمكن إذابة أكثر من كمية محددة من الماء عند درجة حرارة معينة حتى يظل المحلول الناتج متجانساً أما إذا أضيفت زيادة من الملح بعد هذا الحد فإنها تبقى في الحالة الصلبة دون ذوبان. وحينئذ يفقد المحلول صفة التجانس وتسمى أمثال تلك المحاليل التي استوعب فيها المذيب ما

يمكن إذابته ليكون مخلوطاً متجانساً بالمحاليل المشبعة (Saturated solutions) أما المحاليل التي تحتوى على زيدة من المذاب أكثر مما يكفى لتشبعها فتعرف بالمحاليل فوق المشبعة (Super saturated solutions).

ومثل هذا المحلول لا يكون فى حالة ثبات دائم بل فى حال ثبات مؤقت. إذ لو أُلقيت فيه بلورة من الملح الصلب أو رج المحلول بشدة لترسب من المادة الصلبة ما يزيد على تشبع المحلول تاركاً محلولاً مشبعاً ومن أمثلة المواد التي تعطى مثل هذه المحاليل ثيوكبريتات الصوديوم ويمكن أن يعزى حدوث هذه الحالة إلى تكون بلورات دقيقة جداً من المادة الصلبة تبقى معلقة فى المحلول.

ويمكن تفسير ظواهر الذوبان على أساس نظرية الحركة للغازات إذ أن جزيئات المذاب تكتسب طاقة حركة نتيجة لتصادمها مع جزيئات المذيب وباستمرار عملية الذوبان تزداد درجة تركيز المذاب فى المحلول ومن ثم تميل بعض جزيئاته إلى ترك المحلول ثانية وكلما زاد التركيز قلت سرعة دخول جزيئات المذاب إلى المحلول وزادت سرعة خروج الجزيئات منه حتى يصبح عدد الجزيئات الداخلة مساوياً عدد الجزيئات الخارجة وحينئذ يصبح المحلول مشبعاً وتحدث حالة إتران تعرف بالإتران الديناميكي.

وتعرف كمية المذاب اللازمة لعمل محلول مشبع مع حجم أو وزن معين من المذيب عند درجة حرارة معينة بقابلية الذوبان أو الذوبانية وهناك طرق مختلفة للتعبير عن تركيب المحلول وهى:

- عدد جزيئات المذاب فى 100 جم من المذيب
- عدد الجرامات المذابة فى لتر من المحلول
- عدد الجرامات الجزيئية لمذابة فى 1000 جم من المذيب
- الكسر الجزيئى (mole fraction) وهو كما ذكر من قبل يمثل النسبة بين عدد الجرامات الجزيئية للمذاب وعدد الجرامات الجزيئية للمحلول فلو فرضنا أن لدينا محلولاً يتكون من مذيب (A) مذاب (B) وكانت عدد جزيئات المذيب (n_A) وعدد جزيئات المذاب n_B وكان الكسر الجزيئى للمذيب X_A وللمذاب X_B فإن:

$$X_A = n_A/n_A + n_B \text{ and } X_B = n_B/ n_A + n_B.$$

ومن الواضح أن:

$$X_A + X_B = 1$$

1- محاليل الغازات فى الغازات

تمتزج الغازات امتزاجاً تاماً إذا خلطت مع بعضها بأية نسبة مكونة مخاليط متجانسة نظراً لسرعة انتشارها ولكبر المسافة البينية بين جزيئاتها بحيث يمكن أن تحل جزيئات الغاز فى المسافات البينية لغاز آخر ويمكن لمجموعة من الغازات أن تحل فى حيز محدود مكونة مخلوطاً متجانساً وتتوقف سرعة امتزاج الغازات فى بعضها على قانونى جراهام ودالتون وقد سبق شرحهما.

2- محاليل الغازات فى السوائل

درجة الذوبان: تعرف درجة ذوبان الغاز فى سائل بأنها حجم الغاز فى معدل الضغط والحرارة الذى يكفى لإشباع 1cm^3 من السائل عند درجة حرارة التجربة وتحت ضغط جزئى للغاز قدره واحد جو ويعبر عن ذلك بمعامل الامتصاص (Absorption coefficient)

$$\text{Absorption coefficient } (\alpha) = \frac{V \text{ (reduced to S.T.P)}}{VP}$$

حيث α هو معامل الإمتصاص و V هو حجم الغاز فى معدل الضغط والحرارة و V هو حجم السائل بالسنتيمترات المكعبة و P هو الضغط الجزئى للغاز مقدراً بالجو ومن الممكن التعبير عن درجة الذوبان بمعامل استيفالد (Ostwald coefficient) وهو حجم الغاز اللازم لإشباع 1Cm^3 من السائل فى درجة الحرارة معينة وتحت الضغط الجوى.

العوامل المؤثرة على ذوبان الغازات فى السوائل:

أ- طبيعة الغاز:

يمكن مقارنة ذوبان الغازات فى السوائل بقابليتها للإسالة وحيث أن طاقة الحركة للغازات تقل بتحويلها إلى الحالة السائلة فإنه يتبين أنه طالما كان الغاز سهل الإسالة كان أكثر ذوباناً فمثلاً قابلية ذوبان ثانى أكسيد الكربون فى الماء أكبر من الأوكسجين

وهذا بدوره أكبر من النتروجين تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة كذلك تزداد قابلية ذوبان الغاز إذا كان له ميل للإتحاد مع السائل. كما هو الحال عندما يذاب النشادر أو ثانى أكسيد الكبريت فى الماء إذ تتحد هذه الغازات مع الماء مكونة هيدروكسيد الأمونيوم وحمض الكبريتيك ويلاحظ أنه أثناء عملية ذوبان غاز فى سائل تحدث زيادة فى حجم السائل وتكون أكبر ما يمكن فى حالة الغازات صعبة الإسالة وتساوى زيادة الحجم الناتجة عند إذابة جزئى جرامى من غاز فى مذيب ما الثاب (b) فى معادلة فان درفال تقريباً.

ب - طبيعة السائل:

تختلف قابلية ذوبان الغاز من سائل إلى سائل فمثلاً يذوب ثانى أكسيد الكربون فى البنزين أكثر منه فى الماء.

ج- تأثير الحرارة:

لما كانت عملية إذابة غاز فى سائل عملية طاردة للحرارة فإنه تبعاً لقاعدة لوشاتلييه تقل قابلية ذوبان الغازات فى السوائل بإرتفاع درجة الحرارة وبذلك يمكن طرد الهواء من الماء بغليه. ويمكن جمع أكسيد النيتروز فوق الماء الساخن مع أنه يذوب بكثرة فى الماء البارد كما أنه تعود قلة ذوبان الغازات بإرتفاع درجة الحرارة إلى زيادة طاقة الحركة لجزيئاتها وتبعاً لذلك تزيد فرصة الغاز للإفلات من المحلول. وبالعكس يساعد انخفاض درجة الحرارة على تكثيف الغاز وتقليل طاقة الحركة للجزيئات ومن ثم تزداد قابلية ذوبان الغاز.

د- تأثير الضغط (قانون هنرى Henry's Law)

بعد دراسة عملية لتأثير الضغط على قابلية ذوبان الغازات فى السوائل وضع هنرى قانونه الذى ينص على أنه عند درجة حرارة معينة يتناسب وزن الغاز الذى يذوب فى حجم معين من سائل ما تناسباً طردياً مع ضغط الغاز أى أنه إذا ضعف الضغط مثلاً أمكن إبة ضعف كمية الغاز فى نفس الحجم من السائل وهكذا. ويعبر عن ذلك رياضياً بفرض أنه إذا كانت m هى كتلة الغاز الذائبة فى حجم معين من سائل وأن P هو ضغطه فإن:

M α P

M = KP

3- محاليل الغازات فى الأجسام الصلبة

لا تذوب الغازات فى الأجسام الصلبة بنفس الطريقة التى تذوب بها فى السوائل ولكنها تمتص بطرق مختلفة فإن نتج عن هذا الإمتصاص خليط متجانس سمي الناتج محلولاً ويحدث هذا على صور ثلاث:

- **امتصاص كيميائى:** بأن يحدث إتحاد كيميائى بين الغاز والمادة الصلبة مثل امتصاص الجير لثانى أكسيد الكربون مكوناً كربونات الكالسيوم.

- **الانتشار:** أن ينتشر الغاز بين ثنايا الجسم الصلب ليكون مخلوطاً متجانساً وهذا هو الذوبان الحقيقى كما فى حالة البلاديوم الساخن والهيدروجين.

- **الامتزاز: (Adsorption)** وفيه تلتصق جزيئات الغاز بسطح الجسم الصلب ويتبع عن ذلك عادة إنتشار بطئ داخل الجسم الصلب ومن أمثلة ذلك امتزاز الهيدروجين على سطح الكربون وقد أوضح (ماكبين) أن عملية الإمتزاز أسرع بكثير من عملية الإنتشار التى تتبعها ويعتمد الإمتزاز على عوامل كثيرة منها:

طبيعة الغاز: فكلما كان الغاز أسهل فى اسالته كانت قابلية امتزازه على سطح معلوم من جسم صلب أكبر من غاز آخر صعب الإساله.

طبيعة الجسم الصلب: تختلف المواد فى قابليتها لإمتزاز الغازات فقابلية النيكل لإمتزاز غاز الهيدروجين أكبر بكثير من قابلية النحاس تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة.

مساحة السطح: حيث أن عملية الإمتزاز تحدث فقط على السطح فيتبع ذلك أنه كلما زاد سطح الجسم الصلب زادت كمية الغاز الملتصقة به فالبلاطين المجزأ تجزئاً دقيقاً له قابلية إمتزاز أكبر بكثير من البلاطين المصقول. وذلك لأن مساحة السطح فى الحالة الأولى أكبر منه فى الحالة الثانية. ولهذا السبب فإن العامل الوسيط (العامل الحافز) فى التفاعلات الكيميائية يستحسن أن يكون فى حالة تجزئ دقيق.

درجة الحرارة: لما كانت عملية الإمتزاز عملية طاردة للحرارة فتبعا لقاعد لوشاتلييه تقل قابلية الإمتزاز برفع درجة الحرارة ومن جهة أخرى فإن إرتفاع درجة الحرارة يزيد من طاقة الحركة لجزيئات الغاز فنتمكن من التغلب على قوة الجذب بينها وبين جزيئات الجسم الصلب وتقل تبعاً لذلك كمية الغاز على سطحه.

الضغط: يختلف تأثير الضغط من حالة إلى أخرى ولكن الإمتزاز يزداد بزيادة الضغط عند ثبوت درجة الحرارة إلى حد لا يزيد بعده ويكون سطح الجسم الصلب قد استنفذ عندها قدرته على الإمتزاز ويقال حينئذ أن السطح قد تشبع.

4- محاليل السوائل فى السوائل

عند خلط سائلين مع بعضهما تحدث احتمالات ثلاثة:

- يمتزج السائلان ببعضهما امتزاجاً تاماً بأية نسبة ويطلق عليهما تامى الإمتزاج (Completely miscible) مثل الكحول والماء أو الأسيتون والماء.

- يذوب كل من السائلين فى الآخر بقدر محدود ويطلق عليهما محدودى الإمتزاج (Partially miscible) مثل الاثير والماء أو الفينول والماء.

- تكون قابلية الذوبان كل من السائلين فى الآخر ضئيلة إلى حد يمكن معه اهمالها ويطلق عليهما عديمى الامتزاج مثل ثانى كبريتيد الكربون والماء أو الكلوروبنزين والماء.

وتعتمد درجة ذوبان سائلين فى بعضهما على طبيعتهما وكذلك على درجة الحرارة فقد لوحظ بصفة عامة أنه كلما كانت الخواص الكيميائية للسائلين متقاربة كلما زادت قابلية ذوبان كل منهما فى الآخر. فالبنزين والطورولين أو الكحول والماء سوائل تامة الإمتزاج فى حين أن الماء والكلوروبنزين عديمة الإمتزاج. ورفع درجة الحرارة يؤدى فى بعض الأحيان إلى ازدياد درجة ذوبان السوائل محدودة الإمتزاج كما فى حالة مزيج الفينول والماء وإلى نقصها فى أحيان أخرى كما فى حالة مزيج الاثير والماء.

محاليل السوائل تامة الامتزاج

الضغط البخارى للمحاليل:

عند وضع محلول من سائلين (B) , (A) تسمى الامتزاج فى إناء مغلق فإن الحيز أعلى المحلول يحتوى على بخار السائلين وطبقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية وبفرض أن بخار السائلين يسلك مسلك الغاز المثالى فان الضغط الكلى (P) يساوى مجموع الضغوط البخارية الجزئية للسائلين أى أن:

$$P = P_A + P_B$$

حيث P_A, P_B هما الضغط البخارى الجزئى للسائلين (A) و (B) على الترتيب ويعتمد الضغط البخارى الجزئى لأى من السائلين على نسبة وجوده فى المحلول. وتنقسم المحاليل من وجهة نظر تغير ضغطها البخارى مع التركيز إلى نوعين: محاليل مثالية ومحاليل غير مثالية:

(أ) - المحاليل المثالية (Ideal solutions)

يعرف المحلول المثالى بأنه محلول لسائلين (أو أكثر) تسمى الإمتزاج لا تتأثر فيه قوى التجاذب الموجودة بين جزيئات أى مادة بوجود المادة الأخرى وبالتالي لا يختلف ميل جزيئات أى من السائلين فى المحلول للإنتلاق إلى الحالة البخارية عن ميلها فى السائلين النقيين. وعند خلط مكونات المحلول المثالى لا يحدث أى تغير فى المحتوى الحرارى (أى لا يمتص المخلوط حرارة أو يفقدها أثناء عملية الخلط) كما أن حجم المحلول الناتج لا يختلف عن مجموع حجمى السائلين النقيين والخواص الطبيعية الأخرى (الضغط البخارى والكثافة ودرجة الغليان) تكون وسطاً بين خواص السائلين النقيين وتعتمد فقط على نسبة وجودهما فى المخلوط والمحاليل المثالية تتبع قانون راؤولت (Raoult Law) الذى يعطى العلاقة بين الضغوط البخارية الجزئية لمكونات المخلوط ونسبة هذه المكونات فى المحلول عند درجة حرارة معينة وينص على أن الضغط البخارى الجزئى لأى مادة متطايرة فى محلول يساوى الضغط البخارى للمادة النقية مضروباً فى الكسر الجزئى لهذه المادة فى المحلول.

لنعتبر محلولاً مثالياً من السائلين A , B ولنفرض أن الضغوط البخارية للسائلين النقيين P_A^0 , P_B^0 وأن الضغوط البخارية الجزئية لهما في المحلول P_A , P_B والكسر الجزئي لهما X_A , X_B فإنه طبقاً لقانون راؤولت يكون:

$$P_A = P_A^0 X_A \quad (1)$$

$$P_B = P_B^0 X_B \quad (2)$$

وإذا كان P هو الضغط الكلى للمحلول فإنه طبقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية يكون:

$$P = P_A + P_B \quad (3)$$

وبالتعويض في (3) من (1) و (2)

$$P = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B \quad (4)$$

ولكن

$$X_A + X_B = 1 \quad (5)$$

بالتعويض في (4) من (5) عن (X_B) فإن:

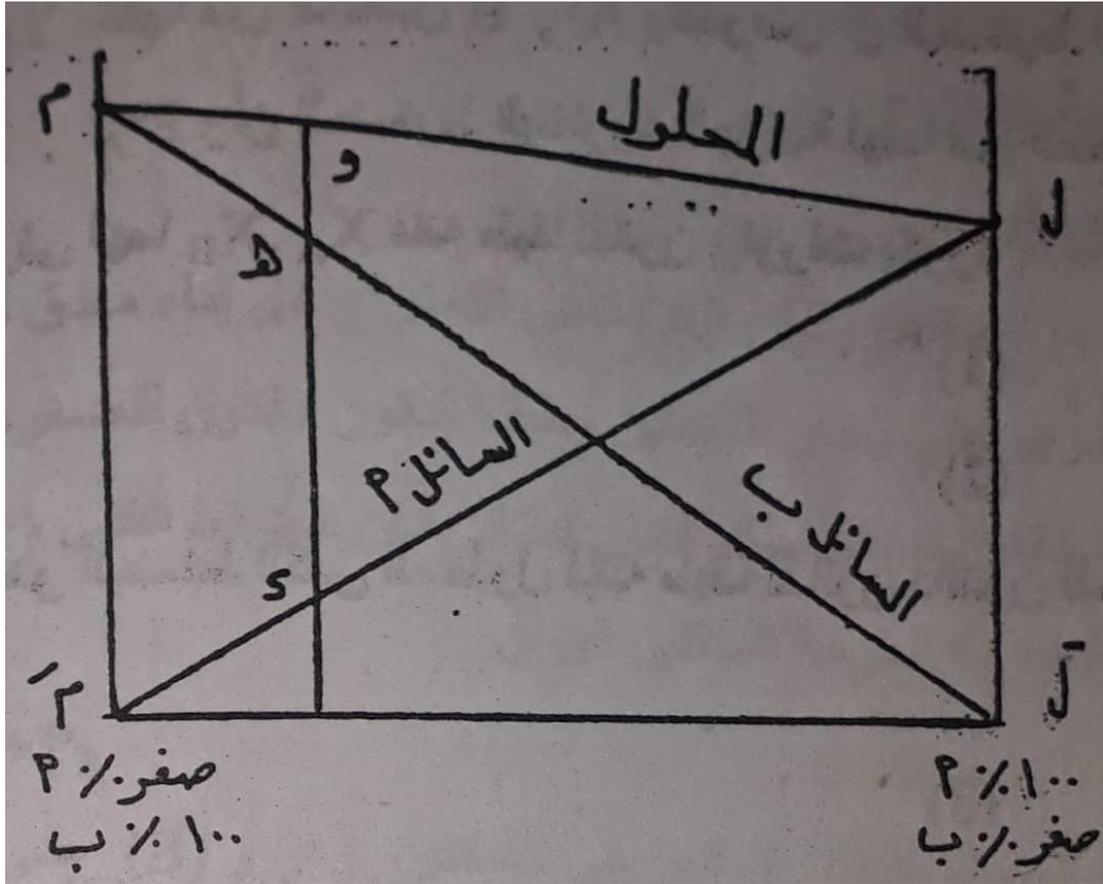
$$P = P_A^0 + P_B^0 (1 - X_A) = P_A^0 X_A + P_B^0 - P_B^0 X_A$$

$$P = P_B^0 + X_A (P_A^0 - P_B^0) \quad (6)$$

وإذا عوضنا في (4) من (5) عن X_A

$$P = P_B^0 + X_B (P_B^0 - P_A^0) \quad (7)$$

ومن الواضح أن المعادلات (1) و (2) هي معادلات خط مستقيم يمر بنقطة الأصل أى أن تغير الضغط البخارى الجزئى لأى من السائلين فى المحلول يتبع خطاً مستقيماً (م'ل') أو (م'ل) كما هو موضح فى (شكل 15).



(شكل 15)

أما المعادلة (6) أو (7) التي تمثل تغير الضغط البخارى الكلى للمحلول فهي أيضا معادلة خط مستقيم يقطع المحور الرأسى فى P_B^0 أو P_A^0 و هو (م ل) فى الشكل. وواضح من (شكل 15) أن ضغط بخار المخلوط يساوى مجموع الضغطين الجزئيين لبخار كل من السائلين النقيين (B) , (A) ويمكن إثبات ذلك بأخذ المخلوط الذى تمثل تركيبه النقطة (ج) حيث يمثل المستقيم (ج و) الضغط البخارى الكلى للمحلول و يمثل (ج د) و (ج ه) الضغط الجزئى لبخار السائلين P_A , P_B على الترتيب و من الشكل يتضح أن: (ج و) = (ج د) + (د و) ولكن من تشابه المثلثين (ل م' م) ، (ل' م' م) ينتج أن:

$$(د و) / (م م') = (ج ه) / (م م')$$

$$\text{أى أن } (د و) = (ج ه)$$

$$\text{وبالتالى فإن } (ج و) = (ج د) + (ج ه)$$

أى أن:

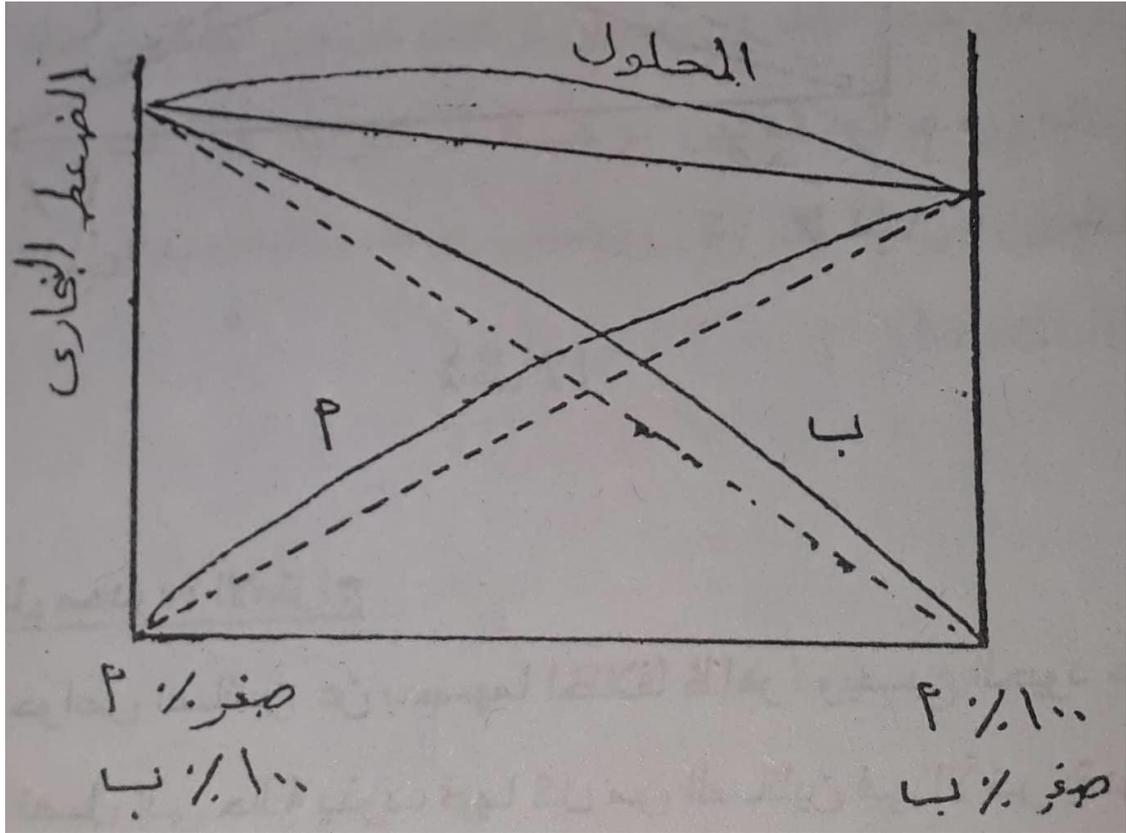
$$P = P_A + P_B$$

و المحاليل المثالية التى تتبع قانون راؤولت قليلة جداً ولكن هناك عدد من المحاليل يقرب سلوكها من السلوك المثالى مثل محاليل : (بنزين – طولوين) ، (رابع كلوريد الكربون-رابع كلوريد السليكون) ، (كلوريد الايثيلين – بروميد الايثيلين) و (الهبتين – هكسين).

(ب) المحاليل غير المثالية (Non-ideal solutions)

المحاليل غير المثالية هى تلك التى تحيد عن قانون راؤولت ويحدث هذا عندما تختلف قوى التجاذب (B-A) الناشئة بين جزيئين السائلين (A) و (B) فى المحلول عن قوى الجذب (A-A) بين جزيئات السائل (A) و (B-B) قوى الجذب بين جزيئات السائل (B) وهناك نوعين من الحيود:

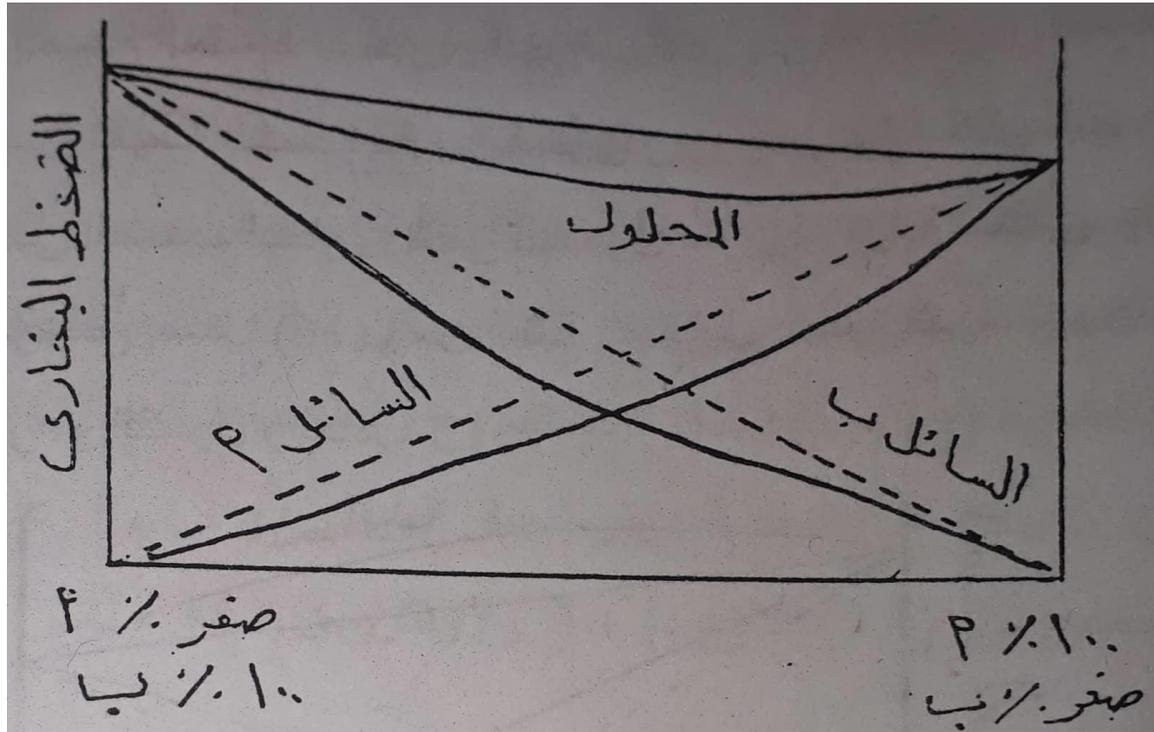
- حيود موجب (Positive deviation): عندما يكون قوى الجذب (A-A) أو (B-B) أكبر من تلك التى بين (A) و (B) (A-B) فإن وجود جزيئات (B) فى المحلول يضعف قوى الجذب (A-A) وبالمثل وجود جزيئات (A) يضعف قوى الجذب (B-B) ويؤدى ذلك إلى زيادة ميل جزيئات كل من السائلين إلى الانطلاق إلى الحالة البخارية ويصبح الضغط البخارى الجزئى لأى من السائلين والضغط الكلى للمحلول أكبر من القيمة المستتنبطة من قانون راؤولت وإذا كان الحيود الموجب كبيراً فإن منحنى الضغط البخارى الكلى للمحلول يكون له نهاية عظمى عند تركيز معين كما هو موضح بشكل (16) ومن أمثلة المحاليل ذات الحيود الموجب محلول الاسيتون والإيثر أو الكحول والماء.



شكل 16

- حيود سالب (Negative Deviation):

عندما تكون قوى الجذب (B-A) أكبر من قوى الجذب (A-A) أو (B-B) وخاصة إذا كان هناك نوع من الاتحاد بين السائلين فإن ميل جزيئات السائلين للإنتلاق إلى الحالة البخارية يكون أقل منه فى الحالة المثالية. ويكون الضغط البخارى الجزئى لكل من السائلين والضغط الكلى للمحلول أقل مما يستنتج من قانون راؤولت. وإذا كان الحيود السالب كبيراً فإن منحنى الضغط الكلى للمحلول يكون له نهاية صغرى كما هو مبين بشكل (17). ومن أمثلة المحاليل ذات الحيود السالب محلول حمض الخليك والبريدين أو الأسيتون والكلوروفورم أو حمض الهيدروكلوريك والماء.



شكل 17

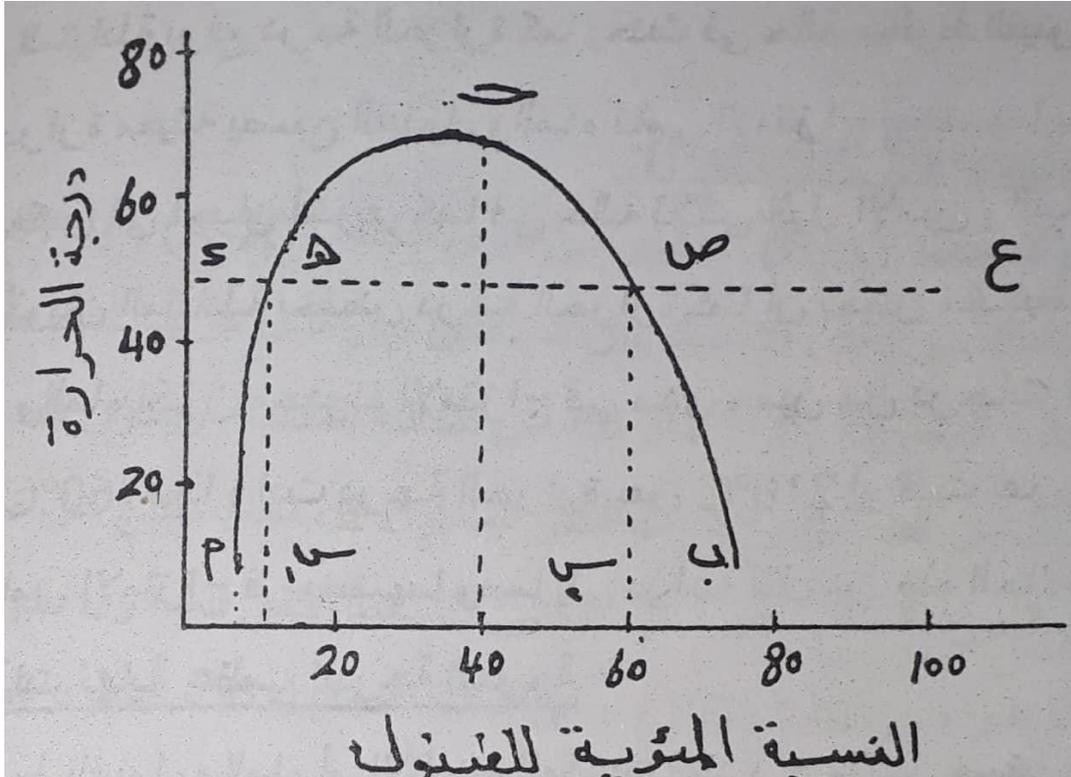
محاليل السوائل محدودة الامتزاج

عندما تختلف خواص السائلين عن بعضهما اختلافاً ظاهراً ويصبح الحيود عن الحالة المثالية كبيراً نصل إلى حالة يذوب فيها كل من السائلين في الآخر بقدر محدود وتعتمد درجة ذوبان السائلين كل منهما في الآخر أو درجة ذوبانها المتبادلة (Mutual) solubility على درجة الحرارة ففي بعض الأحيان تزداد درجة الذوبان المتبادلة برفع درجة الحرارة كما يحدث في حالة مخلوط الفينول والماء وعند درجة حرارة معينة يصبح الفينول والماء تامي الإمتزاج ببعضهما بأى نسبة. وقد يحدث العكس في أحيان أخرى كما في حالة ثلاثي اثيل الأمين والماء حيث تزداد درجة الذوبان المتبادلة بخفض درجة الحرارة كما أن بعض مخاليط السوائل مثل النيكوتين والماء تكون محدودة الامتزاج في مدى معين من درجات الحرارة (بين 60°C - 210°C) فإذا زادت درجة الحرارة عن 210°C أو قلت عن 60°C يكون السائلين تامي الإمتزاج في بعضهما وفيما يلي دراسة لكل من هذه الحالات.

محاليل ذات نهاية عظمى للدرجة الحرارة

يمثلها مخلوط الفينول والماء أو الأثلين والهكسين فعند رج مقادير صغيرة من الفينول في كمية من الماء عند درجة حرارة معينة فإن الفينول يذوب تماماً في الماء مكوناً محلولاً متجانساً غير مشبع وتستمر العملية حتى نحصل على محلول مشبع من الفينول في الماء فإذا زادت كمية الفينول المضافة عن حدود التشبع يتكون لدينا طبقتين: العليا عبارة عن محلول مشبع من الفينول في الماء والسفلى عبارة عن محلول مشبع من الماء في الفينول وما دامت درجة الحرارة ثابتة فإن تركيب كل من الطبقتين يظل ثابتاً طالماً كانت هناك طبقتان إذ أن اضافة كميات صغيرة من الفينول أو الماء إلى المخلوط لا يؤدي إلى تغيير تركيب الطبقتين ولكنه يؤدي إلى زيادة حجم إحدى الطبقتين ونقص حجم الأخرى. وبتعيين تركيب كل من الطبقتين عند درجات الحرارة المختلفة ورسم العلاقة بين درجة التركيز ودرجة الحرارة نحصل على

منحنى كالمبين في شكل (18) ويسمى منحنى الذوبان أو الأمتزاج (Miscibility Curve).



شكل 18

وتمثل النقط الواقعة على الجزء (أ ج) من المنحنى محاليل مشبعة من الفينول فى الماء أما النقط الواقعة على الجزء (ب ج) فتمثل محاليل مشبعة من الماء فى الفينول ويتبين من شكل المنحنى أن تركيب الطبقتين يقترب برفع درجة الحرارة نتيجة لزيادة درجة الذوبان المتبادلة وعند درجة (66°C) وتمثلها النهاية العظمى (ج) على المنحنى ويصبح تركيب الطبقتين واحداً ويكون الفينول والماء تامى الإمتزاج فى بعضهما وتسمى الدرجة التى عندها أو أعلى منها يكون السائلان محدودى الإمتزاج تامى الامتزاج فى بعضهما بأى نسبة درجة المحلول الحرجة (Critical solution temperature).

ومن الواضح أن أى نقطة مثل (س) داخل المنحنى تمثل مخلوطاً مكوناً من طبقتين تركيبهما تمثله (س1 و س2) و أى نقطة خارج المنحنى تمثل محلولاً متجانساً غير مشبع من أحد السائلين فى الآخر وأن أى نقطة على المنحنى تمثل محلولاً مشبعاً. كما أنه من الممكن تحويل أى مخلوط يتكون من طبقتين إلى محلول متجانس أو العكس بتغيير درجة الحرارة فان من الممكن أيضاً عمل ذلك عند درجة حرارة معينة بتغيير نسبة كل من السائلين فى المخلوط. كما يتضح من تتبع الخط الأفقى (د ه س ص ع) الذى يمثل تغيير نسبة الفينول فى المخلوط عند درجة (50°C).

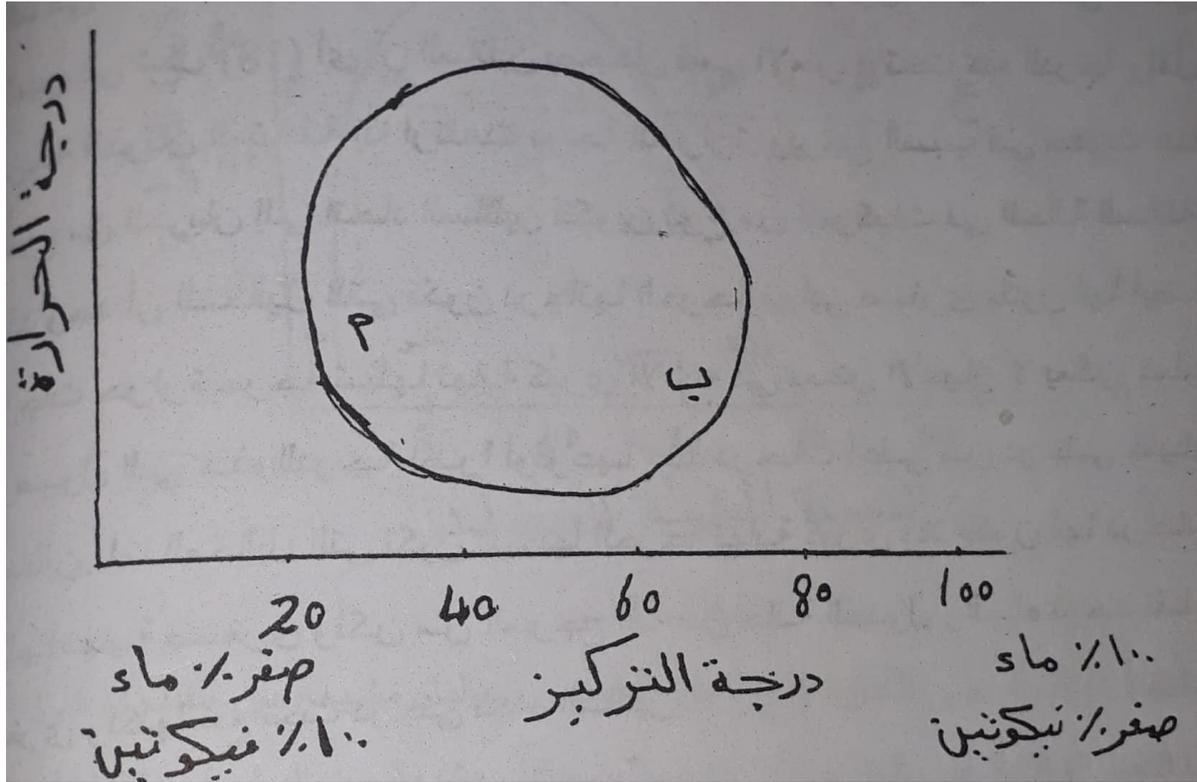
محاليل ذات نهاية صغرى الدرجة الحرجة

كما فى حالة ثلاثى ميثيل الأمين والماء والايثر والماء يكون شكل المنحنى عكس المبين فى شكل (18) أى أن السائلين يصبحان تامى الإمتزاج تحت هذه الدرجة وتقل درجة الذوبان المتبادلة إذا ارتفعت درجة الحرارة. ويرجع السبب فى حدوث هذا النوع من الذوبان إلى اتحاد السائلين لتكوين نوع من المركبات فى الحالة السائلة. وقد وجد أن المحاليل التى تكون درجاتها الحرجة نهايى صغرى يكون لها أيضاً درجات حرارة حرجة تمثلها نهاية كبرى إلا أنه فى بعض الأحيان لا يمكن عملياً الوصول إلى هذه الدرجة نظراً لوقوعها عند درجات أعلى من درجتى غليان السائلين. أما المحاليل التى تكون درجاتها الحرجة نهاية كبرى فلا يكون لها درجات

تمثلها نهاية صغرى ولكن من المرجح أنه في حالة الفينول والماء توحد نقطة صغرى ولكنها تقع تحت درجتى تجمد السائلين.

محاليل ذات درجتين حررتين

مثل محلول الماء والنيكوتين إذ يعطى منحنى مقفل كالمبين فى (شكل 19) الذى يمثل العلاقة بين درجة الحرارة وتركيب المزيج وله درجتان حررتان أحدهما نهاية صغرى عند (81°C) والثانية نهاية كبرى عند (208°C) ويمكن اعتبار هذا المنحنى مكوناً من منحنين أحدهما (أ) وتمثل النقط الواقعة عليه محاليل مشبعة من النيكوتين فى الماء والثانى (ب) ويمثل محاليل مشبعة من الماء فى النيكوتين. وتمثل المساحة خارج هذا المنحنى المقفل حالات الإمتزاج الكلى للسائلين.



شكل (19)

محاليل السوائل عديمة الامتزاج

حيث أن السائلين عديمي الامتزاج فإن كلاً منهما يحتفظ بخواصه ويسلك كما لو أن الآخر غير موجود فالضغط البخارى الكلى لمثل هذا المحلول يساوى مجموع الضغوط البخارية للسائلين:

$$P = P^0_A + P^0_B$$

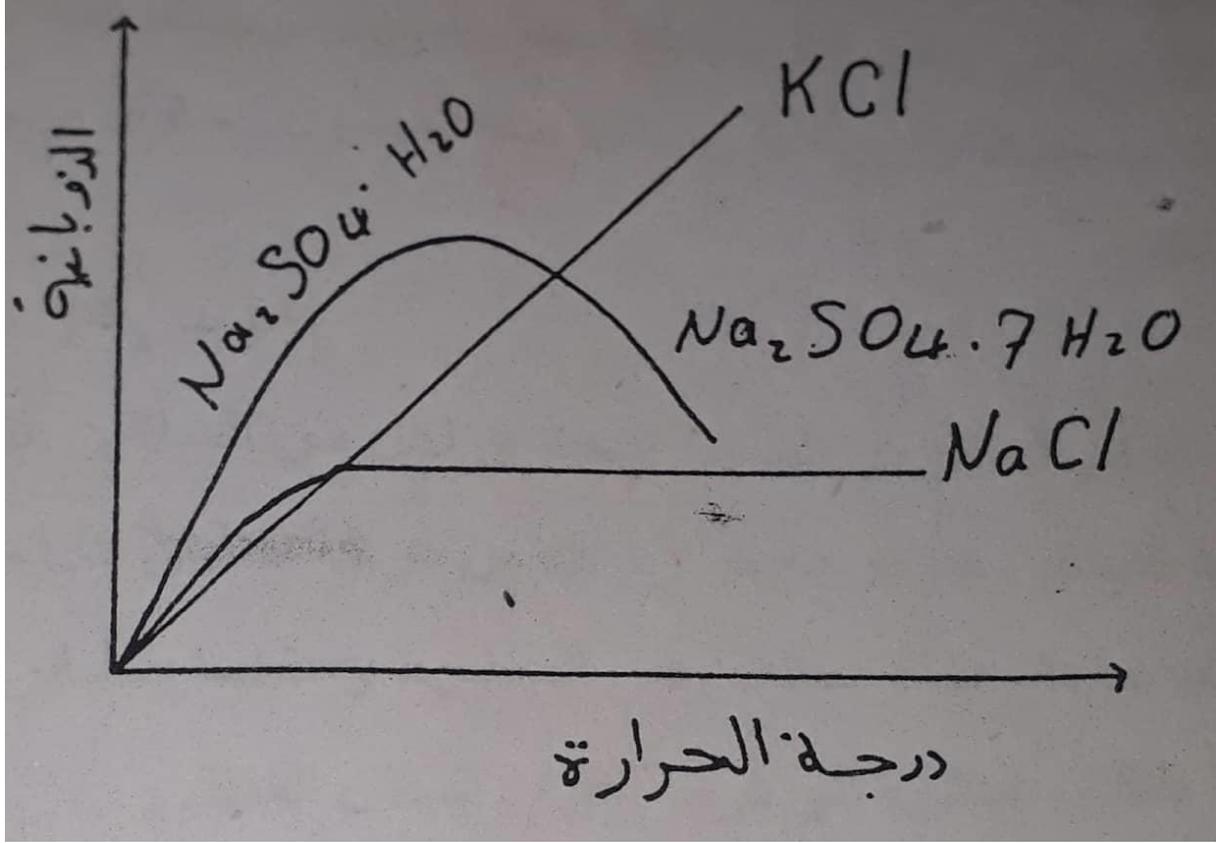
أى أن الضغط البخارى للمخلوط أكبر من الضغط البخارى لكل من السائلين النقيين ونتيجة لذلك يغلى مخلوط السائلين عند درجة حرارة أقل من درجة الغليان كل منهما وتبقى درجة الغليان ثابتة ما دام هناك سائلان فى المخلوط وعندما يتطاير أحد السائلين تماما ترتفع درجة الغليان مباشرة الى درجة غليان السائل المتبقى. فمثلا يغلى مخلوط من البروموبنزين والماء عند درجة (65°C) تحت الضغط الجوى 760 مم زئبق وهذا يساوى مجموع ضغطى بخار السائلين عند هذه الدرجة إذ أن ضغط البخار الماء عندئذ يساوى 635 مم زئبق وضغط بخار البروموبنزين يساوى 126 مم زئبق وهذا علماً بأنه تحت نفس الضغط يغلى الماء عند (100°C) والبروموبنزين عند درجة (155°C).

5- ذوبان الأجسام الصلبة فى الماء

العوامل التى تؤثر على قابلية الذوبان:

- درجة الحرارة: يتغير ذوبان جسم صلب فى سائل مع تغير درجة الحرارة وغالباً ما تزداد درجة الذوبان بإرتفاع درجة الحرارة لأن ذلك يزيد من طاقة الحركة لجزيئات السائل فتزداد عدد الصدمات على سطح الجسم الصلب وبالتالي سرعة الذوبان كما أن السائل عند تسخينه يتمدد فتزداد المسافات بين الجزيئات ويمكن للسائل أن يستوعب كمية أكبر من المذاب فإذا كان ذوبان الجسم الصلب مصحوباً بإمتصاص للحرارة (Endothermic) زادت قابلية الذوبان بإرتفاع درجة الحرارة ومن أمثلة ذلك ذوبان نترات وكلوريد البوتاسيوم فى الماء أما إذا كان الذوبان

مصحوباً بانطلاق للطاقة (Exothermic) فإن قابلية الذوبان تقل بارتفاع درجة الحرارة كما هو الحال عند إذابة سترات الكالسيوم في الماء (شكل 20).



شكل 20

وفي أحيان قليلة كما في حالة ذوبان كلوريد الصوديوم في الماء لا تتغير قابلية الذوبان تغيراً يذكر بارتفاع درجة الحرارة. وإذا كان ارتفاع درجة الحرارة مصحوباً بتغير في حالة الجسم الطبيعية كما في حالة كبريتات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) فإن قابلية الذوبان تزداد حتى درجة (32.8°C) ثم تقل بعد ذلك ويكون هذا التغير نتيجة تحول الملح ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) إلى (Na_2SO_4) اللامائي وتسمى درجة الحرارة التي يتحول عندها الملح من ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) إلى (Na_2SO_4) بنقطة الانتقال (Transition point).

- طبيعة المذاب والمذيب:

تذوب بعض الأجسام بسهولة فى الماء وبعضها الآخر لا يذوب إلا بقلّة ومن أمثلة القسم الأول السكر وملح الطعام ومن أمثلة القسم الثانى كلوريد الفضة وكثير من المواد العضوية وتتوقف قابلية الذوبان على قدرة الماء على التغلب على قوة الجذب بين الجزيئات فالأملاح غير العضوية يكون معظمها متأيّناً فى الحالة الصلبة ويكون من السهل فصل الأيونين عن بعضهما عما لو كانت غير متأيّنة أصلاً.

أما المركبات المكونة من جزيئات غير متأيّنة فتذوب فى السوائل التى تكون قوى الجذب بين جزيئاتها متشابهة فى طبيعتها وقوتها مع قوى جذب بين جزيئات الجسم الصلب. فالكبريت يذوب بسهولة فى CS_2 والنفثالين $C_{10}H_8$ يذوب فى الهكسين C_6H_{14} أما الماء فلا يذيب هذه المواد نظراً لاختلاف المجال المحيط بجزيئى الماء عن المجال المحيط بهذه الجزيئات ونخلص من ذلك إلى القول بأن المركبات المتشابهة كيميائياً تذوب فى بعضها.

والماء مذيب عام لكثير من المواد الصلبة نظراً لما لجزيئاته من الصفات القطبية (Dipole character) إذ أن الشحنات على الهيدروجين والأكسجين فى جزيئى الماء لا تنطبقان فيتلاشى تأثيرها، بل تبقى الشحنة الموجبة على الهيدروجين فى طرف والسالبة على الأكسجين فى طرف آخر مكونة قطبين كهربائيين ويمكن تصوير ما يحدث فى حالة الماء بأنه عندما تصل جزيئاته إلى سطح البلورة فإنها تنظم نفسها بحيث يقترب الطرف السالب (الأكسجين) من الأيون الموجب أما الطرف الموجب (الهيدروجين) فيقترب من الأيون السالب ويؤدى ذلك إلى ضعف قوة الجذب بين أيونات البلورة فتتفصل عن بعضها وتسبح فى المحلول كل منها محاط بغلاف من جزيئات الماء ولما كان ثابت العزل للماء (Dielectric constant) كبيراً فإن ذلك يضعف من قوى الجذب بين شقى المادة وتظل فى حالة تفكك فى المحلول.

وهناك بعض الأملاح مثل كلوريد الفضة لا تذوب بكمية محسوبة في الماء ولكن يمكن تقدير قابليتها للذوبان في الماء من قياس درجة التوصيل الكهربى لمحلولها المائى.

ويتوقف ذوبان الجسم الصلب إلى حد ما على حالة إنقسام المادة فالمسحوقة منها تذوب بسرعة أكبر من الدقائق الكبيرة وذلك لأن السطح المعرض فى الحالة الأولى أكبر منه فى الحالة الثانية وقد وجد فى بعض الأحيان كما فى حالة أكسيد الفضة أن قابلية الذوبان تزداد كلما صغر حجم دقائق المادة حتى يصبح حجمها فى حجم دقائق المحاليل الغروية وحينئذ تثبت قابلية الذوبان.

- **تأثير الضغط:** ليس للضغط تأثير يذكر على قابلية ذوبان الجسم الصلب ولكن وجد فى حالات قليلة أنه يؤثر تأثيراً ضعيفاً على ذوبان بعض الأجسام.

ذوبان جسم صلب فى سائلين غير ممتزجين - قانون التوزيع

ينص هذا القانون على أنه اذا أضيفت مادة الى مخلوط مكون من سائلين عديمى الامتزاج وكانت المادة قابلة للذوبان فى كل منهما فأنهما تتوزع بين الطبقتين حسب قابلية ذوبانها فى كل وعند حدوث الاتزان تكون النسبة بين تركيز المادة فى احدى الطبقتين الى تركيزها فى الطبقة الاخرى كمية ثابتة مهما اختلفت كمية المادة المضافة بشرط أن تكون هذه الكمية غير كافية لتشبيح احدى الطبقتين فاذا كانت تركيز المادة فى كل من الطبقتين هما C_1 ، C_2 فان

$$C_1/C_2 = K$$

يعرف الثابت بمعامل التوزيع

ففى حالة توزيع حمض السكسنيك بين الايثير والماء تكون النسبة 7 تقريبا

د درجة تركيز الحمض فى الايثير 7

----- = -----

1 درجة تركيز الحمض فى الماء

ويمكن تعيين هذه القيمة بان تؤخذ ثلاث أوانى ثم يوضع فى كل منهما 100cm^3 من طاكل من السائلين مع وزن معين من الحمض ويرج المخلوط مدة كافية حتى يحدث اتزان بين الطبقتين , وتترك الانيه حتى يتم انفصال الطبقتين ثم تعين درجة تركيز الحمض فى طبقة الايثير وذلك بمعابرته بمحلول قياسي من هيدروكسيد الباريوم. وقد وجد ان قانون التوزيع لا ينطبق الا اذا كانت الحالة الجزيئية للمادة المذابة واحدة فى كل من الطبقتين فاذا اختلفت الحالة الجزيئية (الوزن الجزيئي للمادة فى احد الطبقتين عنها فى الاخرى فان معامل التوزيع لا يصبح ثابتا فحمض البنزويك مثلا يذوب فى كل من الماء والبنزين وعند الاتزان وجد ان نسبة

$$\frac{C_{\text{water}}}{C_{\text{benzen}}}$$

$$C_{\text{benzen}}$$

ليست ثابتة بل تقل بزيادة التركيز ولكن وجد ان

$$\frac{C_{\text{wate}}}{C_{\text{benzene}}}$$

$$C_{\text{benzene}}$$

ثابته وهذا يرجع الى ان حمض البنزويك لا يوجد فى طبقة البنزين على الصورة البسيطة $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ بل يوجد متجمعا على هيئة جزيئات ثنائية $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_2$

الاستخلاص بالايثير :

امكن الاستفادة من قانون التوزيع فى استخلاص المواد العضوية من محاليلها فى الماء برج هذه المحاليل مع الايثير او البنزين (او أي مذيب عضوي اخر) وكمية المادة المستخلصة يمكن حسابها من قانون التوزيع كما يلي :-

نفرض ان كمية المادة الموجودة اصلا فى المحلول المائي هي w وان w_1 هي كمية المادة التى استخلصها الايثير والذي حجمه V_1 وان w_2 هي كمية المادة المتبقية فى حجم V_2 من الماء.

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_1}{w V_2} = \frac{w_1}{w_2} \times \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{K V_1}{V_2}$$

$$\frac{w_1}{w_1+w_2} = \frac{K V_1}{K V_1 + V_2}$$

$$w_1 = w \times \frac{(K V_1)}{(K V_1 + V_2)}$$

وقد وجد عمليا انه اذا كان لدينا حجم معين من الايثير وليكن 100 Cm^3 مثلا فان المادة المستخلصة بواسطة هذا الحجم تكون اكبر لو استخدم هذا الحجم من الايثير على دفعتين مثلا كل منهما 50 Cm^3 او 5 دفعات كل منها 20 Cm^3 عما اذا استخدمت الـ 100 Cm^3 كلها دفعة واحدة كلما زاد عدد الدفعات كلما كانت كمية المادة المستخلصة اكبر. ويتضح ذلك من المثال الاتي :

اذا كان معامل التوزيع بين الايثير والماء هو 5 فاحسب كميه اليود التي يمكن استخلاصها من محلول مائي يحتوي على 10 جم من اليود في اللتر بواسطة m^3 100 من الايثير اذا اجريت العملية على دفعة واحدة باستخدام كمية الايثير كلها ثم على دفعتين باستخدام 50 Cm^3 من الايثير في كل مرة .

اولا:

$$w_1 = w \frac{(K V_1)}{(K V_1 + V_2)}$$

$$w_1 = 10 \frac{(5 \times 100)}{(5 \times 100 + 1000)} = \frac{10}{3} = 3.33 \text{ gm}$$

ثانياً: نترض أن الكمية المستخلصة في الخطوة الأولى W_1 وفي الثانية W

$$W_1 = 10 \frac{5 \times 50}{5 \times 50 + 1000} = 2 \text{ gm}$$

$$\text{Amount remaining} = 10 - 2 = 8 \text{ gm}$$

$$w = 8 \frac{(5 \times 50)}{(5 \times 50 + 1000)} = 1.6 \text{ gm}$$

$$\text{Total amount extracted} = 2 + 1.6 = 3.6 \text{ gm}$$

ومن الواضح ان الكمية المستخلصة في الحالة الثانية اكبر منها في الحالة الاولى .

6- ذوبان الاجسام الصلبة بعضها في بعض

نظراً لصغر الضغط البخاري للأجسام الصلبة ، ولصغر طاقتها الحركية فان انتشارها داخل بعضها يكون من الصعوبة بمكان ، ولكن الذوبان قد يحدث الى حد ما بارتفاع درجة الحرارة . ومن امثلة هذا المحاليل ما يأتي :

1- السبائك تحضر مثل هذه المحاليل بخلط مصهور الفلزين وترك المخلوط يبرد ، فيتكون محلول صلب من الفلزين كل في الاخر كما في حالة سبيكة اللحام التي تتكون من الرصاص والقصدير ، وكذلك النحاس الاصفر والبرونز وغيرها وهي من سبائك النحاس .

2 - في صناعة الحديد والصلب من الحديد المطاوع توضع اسياخ من الحديد المطاوع في صناديق وتغطى بمسحوق الكربون ، ثم تسخن الى درجة حرارة عالية . وقد عزي بعض العلماء تكون الصلب الى انتشار الكربون الصلب داخل الحديد ، امّا البعض الاخر فيعزوه الى تكون CO او الهالوجين $(CN)_2$.

3 – اذا اذيب اليود في البنزين وترك المحلول يتبلور فان البلورات الناتجة تحتوي على كل من البنزين واليود ، وقد وجد ان هناك علاقة بين درجة تركيز اليود في المحلول وتركيزه في البلورات بحيث يكون :

$$\text{نسبة ثابتة} = \frac{\text{درجة تركيز اليود في المحلول}}{\text{درجة تركيز اليود في البلورة}}$$

وتكون البلورات متجانسة في تركيبها أي تحتوي على اليود والبنزين الصلب بنفس النسبة ولا تتغير الا بتغير درجة تركيز اليود في المحلول الاصيلي .

4 – البلورات الممتزجة : وتتكون هذه عندما يمزج محلول مادتين متشابهتين تشابها بلوريا ، ثم يترك المزيج يتبلور فتفصل بلورات تحتوي على كل مهن المادتين المذابتين

مبادئ الكيمياء الغروية

COLLOIDAL STATE

==--==--==

عند وضع كمية من السكر في قليل من الماء ، ورج المخلوط فان السكر يذوب ويختفي ولا يمكن بحال فصله الا بالترشيح ولا سترك المحلول ساكنا تحت تأثير الجاذبية الارضية ، اما اذا وضع مسحوق الطباشير في كمية من الماء ورج المخلوط فإننا نحصل على معلق من الطباشير في الماء يمكن رؤية دقائقه اما بالعين المجردة او بالميكروسكوب . واذا ترك المخلوط ساكنا فان دقائق الجسم الصلب المعلقة تتجمع بمرور الوقت في قاع الاناء. وعلى ذلك فان هناك فرق كبير بين معلقات الاجسام في السوائل وهي التي تحوى اجزاء صلبة يمكن رؤيتها وفصلها بسهولة ، وبين المحاليل الحقيقية التي تكون فيها اجزاء الجسم الصلب متناهية في الصغر ، ويكون من المتعذر رؤيتها وفصلها بالطرق سالفة الذكر ، اذ تكون اجزاء المذاب الموزعة في المذيب مكونه من جزيئات او ايونات ، وقد وجد ان بين هاتين الحالتين المذكورتين حالة تسمى بالحالة الغروية يكون حجم الاجزاء فيها وسطا بين حجم دقائق المعلقات وحجم جزيئات المحاليل الحقيقية ، ومن الصفات المميزة للحالة الغروية وهي وجود دقائق اكبر من الجزيئات ، ولكن لا تبلغ من الكبر حدا يمكننا من رؤيتها بالميكروسكوب ويتراوح قطر هذه الدقائق في اغلب محاليل الغرويات بين 1 ، 100 ملليمكرون او 10 - 6 ، 10 - 7 ، ومن الواضح انه لا يمكن ان يوجد حد فاصل بين المحاليل الحقيقية والمحاليل الغروية من جهة ، وبين المحاليل الغروية والمعلقات من جهة اخرى ، فهناك انتقال تدريجي من احد النوعين الى النوع الاخر ، ومع ذلك فللمحاليل الغروية خواص محددة تحتم وضعها في فصيلة خاصة .

وقد كان جراهام اول من وجه الانظار الى وجود هذا النوع الخاص من المحاليل ، فقد وجد انه بينما تنفذ محاليل الاملاح بسهولة خلال الاغشية نصف المنفذة ، فان هناك مواد مثل ذلال البيض والغراء لا تنفذ بسهولة ، وقد اطلق جراهام على المواد التي تنفذ خلال الاغشية نصف المنفذة اسم المتبلورات **Crystalloids** والنوع الاخر وهو الغرويات **Colloids** نسبة الى الغراء الذي كان جراهام يستخدمه في تجاربه ، وبالرغم من ان جراهام قصر هذه التسمية على المواد العضوية الهلامية فإنها تشمل انواع كثيرة من المحاليل . ومن المسلم به الان ان المحاليل الغروية لا يشترط ان تكون عضوية او لزجة فقد امكن تحضير محاليل غروية لأملاح غير عضوية وكذلك من الفلزات بل انه من الممكن القول بان كل مادة يمكن تحضيرها تحت ظروف خاصة في حالة غروية . وهذا ما توصل اليه " فون فيما رن " اذ امكنه ترسيب كبريتات الباريوم في الحالة الغروية ، وذلك بخلط محلول مركز جدا من ملح من املاح الباريوم سهل الذوبان في الماء مثل ثيوسيانات الباريوم بمحلول مركز من ملح كبريتات قابلة للذوبان في الماء مثل كبريتات الصوديوم.

وقد ذكرنا سابقا في قاعدة الصنف ان المحاليل الحقيقية هي انظمة ذات صنف واحد اما المحاليل الغروية فتعتبر انظمة ذات صنفين . اذا ان هناك حدا فاصلا بين كل دقيقة من دقائق الغروي وبين الوسط السائل ويطلق على الصنف الذي يشمل الدقائق الصنف المنتشر **Disperse Phase** كما يطلق على الوسط الذي تنتشر او تتوزع فيه الدقائق " وسط الانتشار " **Dispersion medium** وتختلف تسمية المحلول الغروي باختلاف الصنف المنتشر وسط الانتشار كما يظهر من الجدول التالي :-

نوع المحلول الغروي	الصنف المنتشر	وسط الانتشار
ضباب	سائل	غاز
دخان	صلب	غاز
رغوة	غاز	سائل
مستحلب	سائل	سائل
محلول غروي Sol	صلب	سائل
هلام Gel	سائل	صلب

اهم هذه الانواع هو المحاليل الغروية Sols أي التي يكون فيها وسط الانتشار سائل والصنف المنتشر جسما صلبا ، وتنقسم هذه المحاليل الغروية الى نوعين رئيسيين :

(أ) غرويات ليوفوبية : Lyophobic او نافرة من السائل ، فان كان الماس وسط الانتشار سميت Hydrophobic والدقائق الغروية في هذه المحاليل ومصدرها مواد لا تذوب بطبيعتها في وسط الانتشار مثل المحاليل الغروية للفلزات والكبريت وهاليدات الفضة وهي تتميز بانها غرويات غير انعكاسية Irreversible بمعنى ان الجسم الصلب الناتج بعد تبخير وسط الانتشار لا يمكن اعادته للحالة الغروية بطرق بسيطة ، كما ان لزوجة هذا النوع من المحاليل لا تختلف كثيرا عن لزوجة وسط الانتشار ، وهي تعطي ظاهرة تندال Tyndall قوية بحيث يمكن رؤية دقائقها بواسطة فوق الميكروسكوب Ultramicroscope وتحتاج لكي تترسب او تتجلط الي كميات قليلة من محاليل الالكترونييات ، وفي هذه المحاليل يكون درجة تركيز الصنف المنتشر عادة صغيرة .

(ب) غرويات ليوفيلية : Lyophilic او ميالة للسائل ، فان كان الماء وسط الانتشار سميت هيدروفيليه والدقائق الغروية في هذه المحاليل مصدرها مواد تذوب بطبيعتها في وسط الانتشار الا ان حجم جزيئاتها من الكبر بحيث تقع في النطاق الغروي مثل محاليل الصمغ والجيلاتين او النشا في الماء ، وهي تتميز بانها غرويات انعكاسية بمعنى ان الصلب الناتج بعد تبخير وسط الانتشار يمكن اعادته للحالة الغروية بسهولة ، ويمكن ان تحضر هذه المحاليل بدرجة تركيز كبيرة للصنف المنتشر . لذلك فان لزوجتها تكون عالية جدا بمقارنتها بلزوجة وسط الانتشار ، كما انها لا تترسب الا بعد اضافة كميات كبيرة من محاليل الالكتروليتات ، وتعطي ظاهرة تنبدال ضعيفة ولذلك لا يمكن رؤية دقائقها بسهولة بواسطة الميكروسكوب.

طرق تحضير المحاليل الغروية

بعض المواد تكون محاليل غروية بمجرد تسخينها في وسط انتشار مناسب ومن امثلة هذه المواد الجيلاتين والنشا في الماء والكاوتشوك في البنزين ، ويلاحظ ان هذه المواد تكون غروية ليوفيلية ، ولكن محاليل الغرويات لا يمكن تحضيرها الا بطرق خاصة ، وحيث ان احجام دقائق المعلقات صغيرة جدا فان هناك طريقتين لتحضير الغرويات .

1 - طرق تعتمد على تفتيت المادة حتى يصبح حجم دقائقها في النطاق الغروي وتسمى بطرق الانتشار .

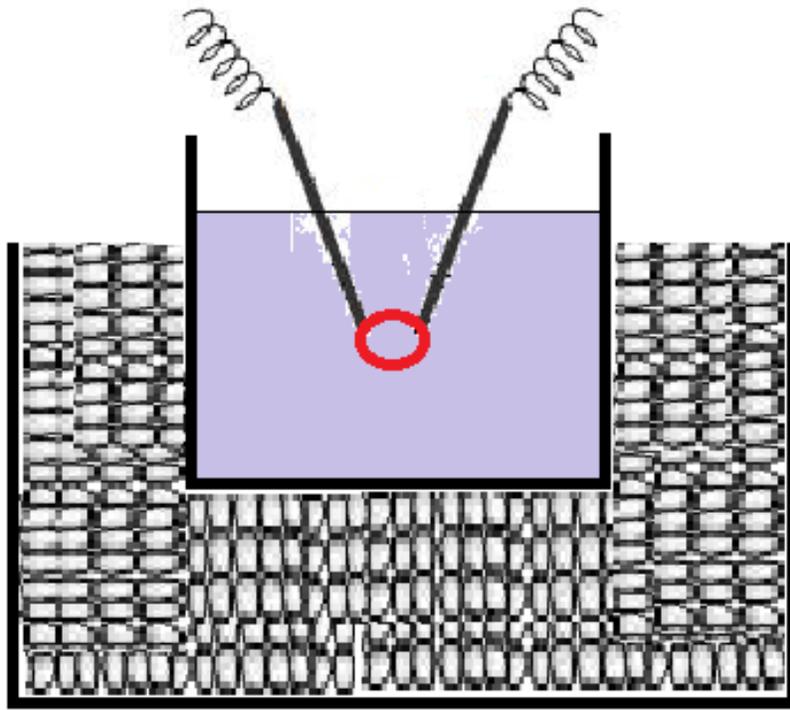
2 - طرق تعتمد على تجميع جزيئات المحاليل الحقيقية حتى تكبر ويصبح حجمها في النطاق الغروي وتسمى التجميع او التكتيف.

اولا : طرق الانتشار :

1 - الطريقة الميكانيكية : في هذه الحالة تطحن المادة تحت سطح وسط الانتشار بسرعة في الات خاصة تسمى " بالمطاحن الغروية " Colloid mills

2 - الطريقة الكهربائية : (طريقة قوس بريدج الكهربائي)

في هذه الحالة تمرر شرارة كهربائية بين قطبين من الفلز المراد تحضير محلول غروي منه ويحدث عند ذلك ان يتبخر الفلز من سطح القطبين ثم يتكثف سريعا مكونا من المحلول الغروي ، وهذه الطريقة علاوة على انها تعتبر من طرق الانتشار الا انه يمكن اعتبارها ايضا من طرق التكثيف اذ ان الفلز بعد ان يتبخر يعود فيتكثف شكل 1 .



شكل 1

3- البيئنة (او التجزيء) : Peptisation

البيئنة هي العملية التي يمكن بواسطتها تحويل مواد معينه الى الحالة الغروية برجها مع ماء يحتوي على اثار بسيطة من الكتروليت فمثلا يمكن تحضير غروي من كلوريد الفضة برج راسب كلوريد الفضة المحضر حديثا مع محلول مخفف جدا من حمض الهيدروكلوريد . وبصفة عامة لوحظ ان وجود ايون مشترك يشجع تكون الغرويات ، فهيدروكسيدات الاقلاء تساعد على تكوين غرويات من هيدروكسيدات الفلزات ويساعد كبريتيد الهيدروجين على تكوين الكبريتيدات ويسمى الايون المشترك في هذه الحالة عامل البيئنة او العامل المجزيء **peptizing agent** وفعله مرتبطة بخاصية الامتزاز .

4 – الموجات فوق السمعية : Ultrasonic Waves وهي موجات صوتية ذات نذبذة عالية لا يمكن للاذن الاحساس بها ، ولها طاقة ميكانيكية عالية تمكنها من تفتيت المادة الى دقائق حجمها يقع في النطاق الغروي .

ثانيا : طرق التكتيف :

1 – الاختزال : امكن تحضير المحاليل الغروية للفلزات باختزال محاليل واملاحها الذاتية او اكاسيدها ، وعامل الاختزال في هذه الاحوال يجب ان يكون من غير الكتروليتات مثل الهيدروجين واول اكسيد الكربون والفورمالدهيد والهيدرازين الخ وقد امكن بهذه الطريقة تحضير كثير من غرويات الفلزات امثال الذهب والفضة والبلاتين ، كما وجد ان كمية صغيرة من الصمغ العربي في المحلول تساعد على ثبات المحلول الغروي وعدم تجلطه .

2 – التأكسد : فمثلا لو عرض محلول كبريتيد الهيدروجين للهواء الجوي مدة طويلة فانه يتعكر نتيجة لانفصال الكبريت في الحالة الغروية ، وذلك لتأكسد كبريتيد الهيدروجين باكسجين الجو .

3 - التميؤ : عند غلي محلول مخفف من كلوريد الحديدك مثلا لمدة طويلة فان لون المخلوط يتغير من الاصفر الفاتح الى البني المشوب بالحمرة وذلك لتكون محلول غروي من هيدروكسيد الحديد .

4 - التبادل المزدوج : عند امرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول ساخن محمض ملح زرنخوز فان راسبا يتكون من كبريتيد الزرنخوز ، اما اذا مر غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول بارد غير محمض فاننا نحصل على محلول غروي مائل للصفرة من كبريتيد الزرنخوز في الماء ولا تحجزه ورقة الترشيح العادية ، ايضا اذا اضيف محلول مخفف جدا من حمض الهيدروكلوريك الى محلول مخفف جدا من ثيوكبريتات الصوديوم فان الناتج يكون محلول غروي من الكبريت . يلاحظ في كل هذه التفاعلات انه من الواجب ان يكون الناتج الاخر من الالكتروليتات الضعيفة وذلك لان الالكتروليتات القوية تعمل على تجلط المحلول الغروي .

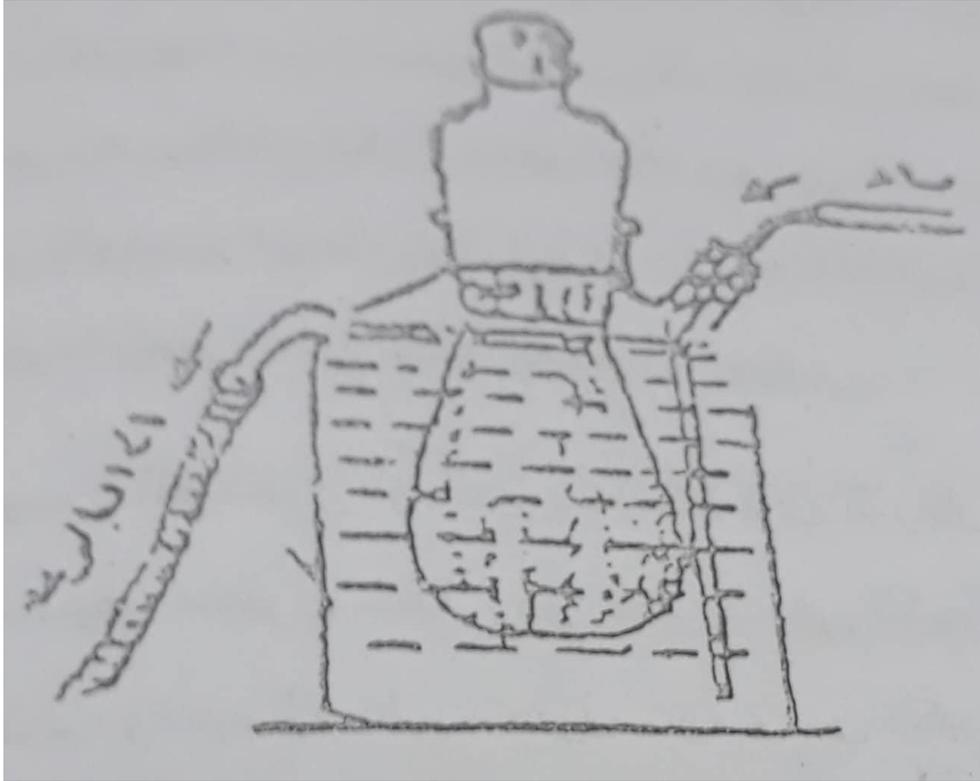
5 - تبادل المذيب : الفوسفور او الكبريت مثلا قابل للذوبان في الكحول ولكنه لا يذوب في الماء ، فلو اضيف محلول حقيقي من الكبريت في الكحول الى كمية كبيرة من الماء يحدث تبادل للمذيب ونحصل على محلول غروي من الكبريت في الماء .

تنقية المحاليل الغروية :

المحاليل الغروية المحضرة ببعض الطرق المذكورة تكون مختلطة بكميات كبيرة من الالكتروليتات . وللتخلص منها تتبع احدى الطريقتين الاتيتين : -

(أ) **طريقة الفصل الغشائي: Dialysis** وفيها يوضع المحلول الغروي في كيس من ورق البارشيت او السلوفان ويغمر في اناء به ماء نقي يتجدد باستمرار فتتفد ايونات الالكتروليت الى الماء وتنفذ دقائق الغروي لكبر حجمها ، وفي بعض الاحيان تجرى هذه العملية تحت تأثير مجال كهربائي لتسهيلها وانجازها في وقت اقصر ويطلق عليها

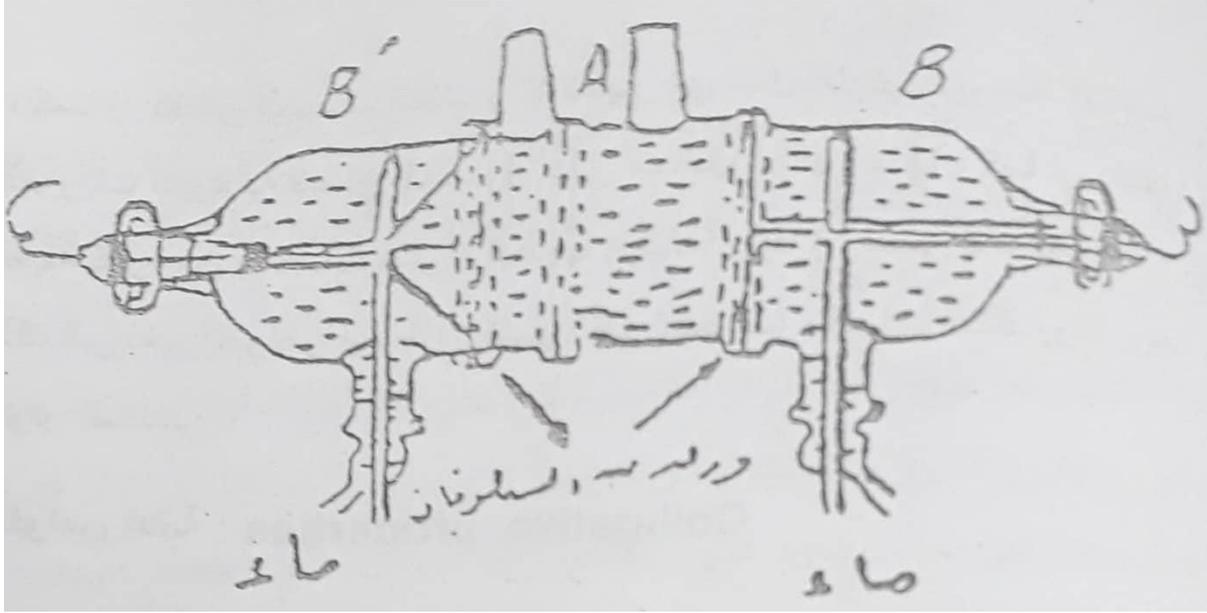
في هذه الحالة الفصل الغشائي الكهربائي Electrodialysis وتتم عادة في جهاز كالموضح في الشكل 2 حيث يوضع المحلول في المنطقة الوسطى (8) ويوضع ماء نقي يمكن تجديده في المنطقتين الجانبيتين B , B' وتصل المنطقة الوسطى عنهما بورق السلوفان ويعمل التيار الكهربائي المار بين القطبين على توجيه ايونات الالكتروليت الموجود في المحلول الغروي الى منطقتي المهبط والمصعد (شكل 2).



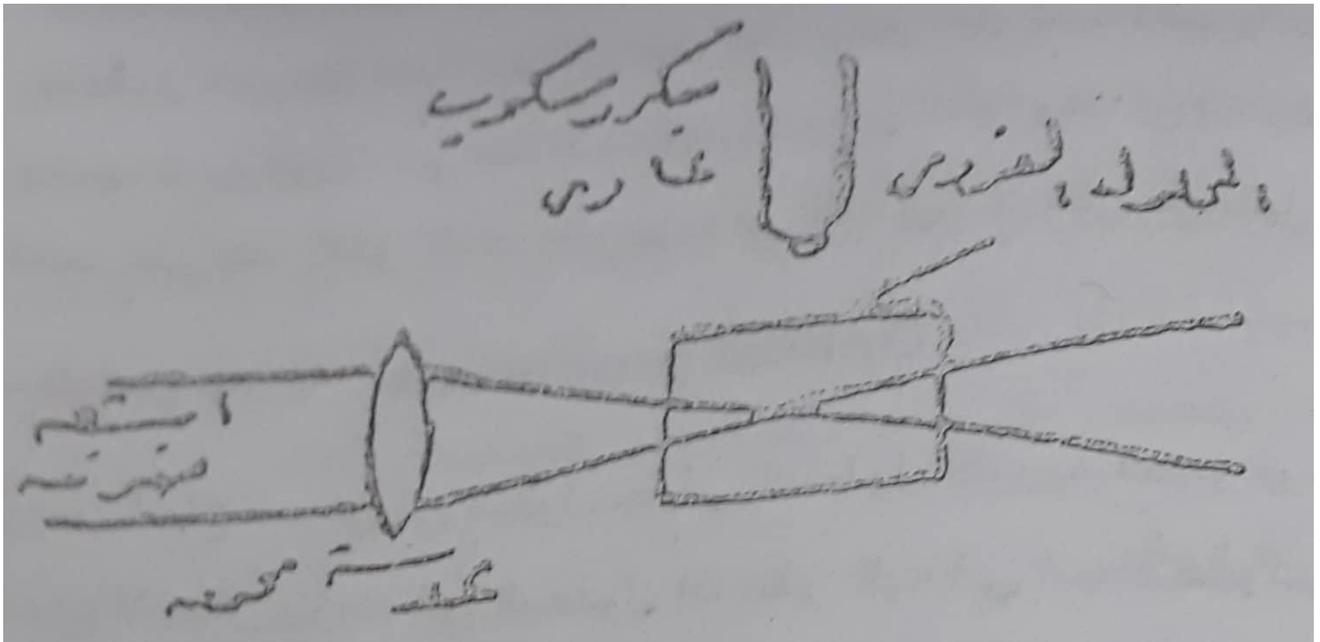
شكل 2

(ب) طريقة فوق الترشيح : Ultrafiltration يمكن ايضا فصل الالكتروليتات عن المحاليل الغروية بالترشيح تحت ضغوط عالية مع استعمال انواع خاصة من الاغشية لا تسمح الا بنفاذ المحاليل الحقيقية تحت ضغط عالي يتراوح بين 10 ، 20

جو ، ومن امثلة هذه الاغشية ورق السلوفان او ورق الترشيح المغموس في الكوللويدون او الجلاتين لتقليل سعه مسامه وتقويته بعد ذلك بالفورمالدهيد شكلى (3و4) .



شكل 3



شكل 4

خواص المحاليل الغروية

خواص طبيعيه : Physical properties

تختلف الخواص الطبيعية كالكتافة والتوتر السطح واللزوجة للغرويات اللئوفيلية عن نظيرتها لوسط الانتشار النقي ، ويرجع ذلك الى ان محاليلها تكون في العادة مخففة جدا ، كما ان دقائق الصنف المنتشر لا تظهر أي ميل للارتباط بوسط الانتشار ، اما الغرويات اللئوفيلية فيمكن الحصول على محاليل مركزة منها ، كما ان دقائقها تحيط بطبقة كبيرة من وسط الانتشار ترتبط بها ارتباطا وثيقا (وتسمى هذه الظاهرة) ويؤدي ذلك الى تغير خواص وسط الانتشار تغير ملحوظا ، فتزداد الكثافة واللزوجة ويقل التوتر السطحي.

- خواص عامة : Colligative properties

للغرويات كما للمحاليل الحقيقية خواص عامة ، ولكن قيم هذه الخواص في حالة الغرويات اقل بكثير من نظيرتها في حالة المحاليل الحقيقية ، ويرجع ذلك الى الاختلاف الكبير بين حجم الدقائق في كل منها ، فالوزن المعين من مادة ما ينتج في المحلول الغروي عددا من الدقائق اقل بكثير من عدد الجزيئات او الايونات التي ينتجها نفس الوزن في محلول حقيقي ، ومن المعروف ان الخواص العامة للمحاليل تعتمد على عدد دقائق المادة الموجودة في المحلول لا على طبيعتها.

- خواص ضوئية : Optical properties

لو مر شعاع ضوئي في محلول حقيقي كمحلول كلوريد الصوديوم في الماء فان هذه الشعاع لا يمكن رؤيته في المحلول اذا نظر اليه في اتجاه عمودي على اتجاه مساره وذلك لان جزءا من الضوء يمتصه المحلول والباقي ينفذ ، اما اذا مر الشعاع في

محلول غروي فانه يظهر بوضوح ويرجع ذلك الى ان دقائق المحاليل الغروية لها القدرة على تشتيت الضوء ، ويكون لعلها في المحلول فعل الغبار المعلق في الهواء بالنسبة لأشعة الشمس ، وتشتت الضوء يحدث دائما عندما تخترق اشعة وسطا غير متجانس بفعل الدقائق المادية الصغيرة المتناثرة فيه ، وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة تندال. ولما كان مدى التشتت الضوئي يعتمد على مدى الاختلاف بين معامل انكسار المادة المنتشرة ووسط الانتشار فان ظاهرة تندال هذه تكون اكثر وضوحا في حالة الغرويات الليوغوبية عنها في حالة الغرويات الليوغيلية ، وذلك لان ارتباط جزيئات ووسط الانتشار بالدقيقة الغروية الليوغيلية يلاشي الي حد كبير الفرق بين معامل انكسار المادة المنتشرة ، والجهاز المستعمل لرؤية هذه الظاهرة موضح تخطيطيا بشكل ويسمى بفوق الميكروسكوب Ultramicroscope وبواسطته تظهر الدقائق الغروية كنقط مضيئة في وسط معتم.

– خواص حركية : Kinetic properties

منذ 100 عام تقريبا لاحظ العالم النباتي براون ان حبوب اللقاح المعلقة في الماء تكون في حركة دائمة مستمر وغير منتظمة ، وقد سميت هذه الحركة بالحركة البراونيه نسبة اليه. وقد لوحظ ان هذه الحركة تظهر بوضوح في المحاليل الغروية عند رؤيتها يفوق الميكروسكوب. كما انها لا تعتمد على المؤثرات الخارجية ، ويمكن القول ان الحركة البراونية ما هي الا نتيجة طبيعية لمحصلة الصدمات المتوالية التي تتأثر بها الدقائق الغروية نتيجة لحركة جزيئات السائل الدائمة المستمرة ، ومن الطبيعي انه كلما ازداد حجم الدقيقة الغروية كلما كانت حركتها البراونية ضعيفة نتيجة لصددمات جزيئات السائل عليا ، وتبعاً لذلك فان هذه الظاهرة اكثر وضوحا في الغرويات الليوغوبية عنها في الليوغيلية نظرا لكبر حجم الدقائق في النوع الاخير.

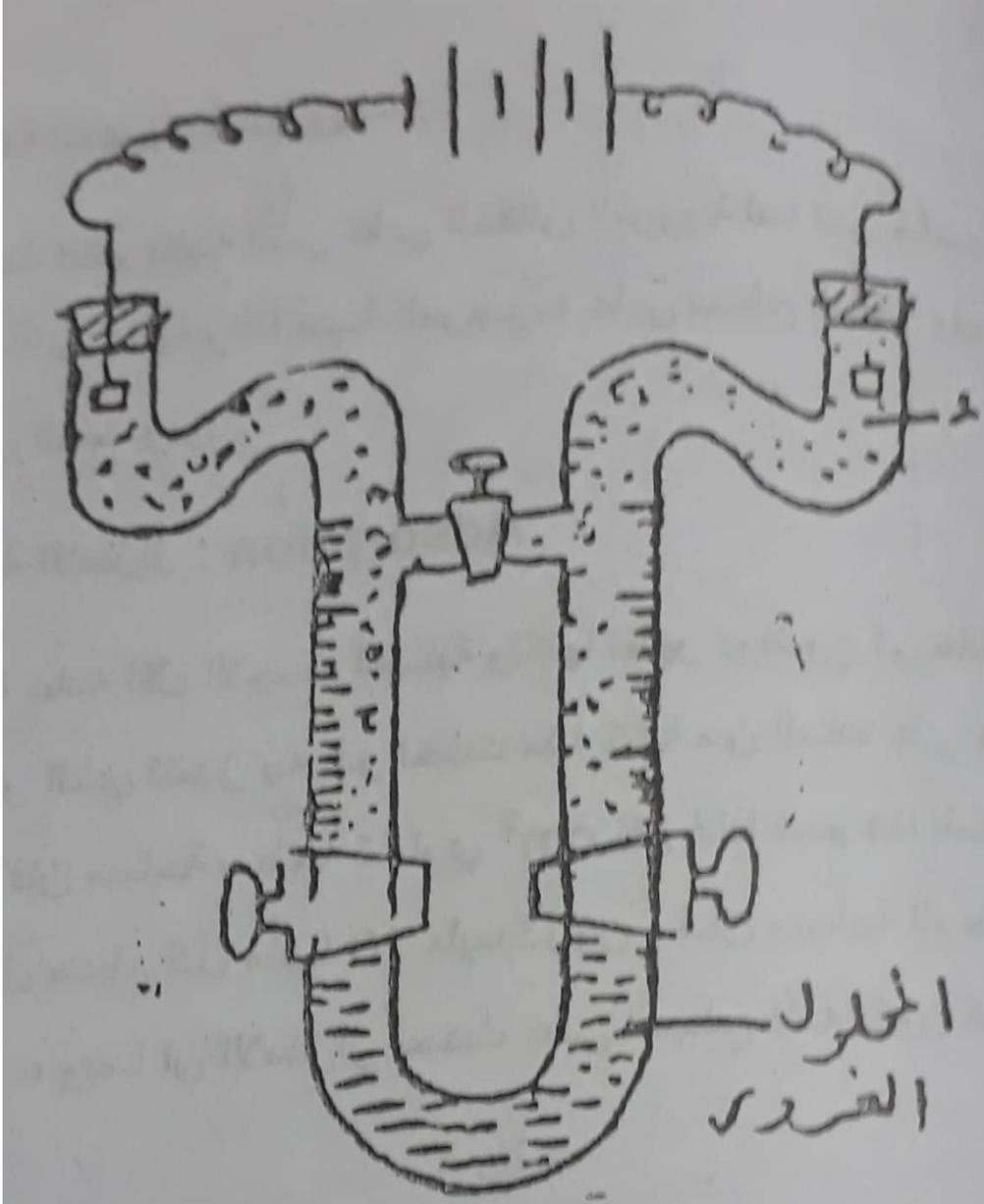
- خواص كهربائية : Electrical properties

وجد ان دقائق المحاليل الغروية مشحونة بشحنة كهربائية ، ويمكن التحقق من ذلك بجها كالمبين بالشكل (5) وهو يتركب من انبوبة ذات شعبتين ، يوضع في الجزء الاسفل منها المحلول الغروي ويوضع فوقه باحتراس محلول اليكتروليني (اقل كثافة من المحلول الغروي وله تقريبا نفس درجة توصيله) بشرط ان يكون الحد الفاصل بين المحلولين واضحا . وعند غلق الدائرة الكهربائية يلاحظ ان سطح الانفصال في احدى الشعبتين يرتفع وفي الاخرى ينخفض دلالة على ان دقائق الغروي تتحرك كوحدة نحو احد القطبين دون الاخر ، أي انها مشحونة بشحنة كهربائية موحدة ، وتسمى هذه الظاهرة بالالكتوفوريزس Ectrophoresis وبإجراء هذه الدراسة على الغرويات الليو فوبية وجد انها جميعا مشحونة. فغروي الكبريت مثلا يتجه نحو القطب الموجب دلالة على شحنته السالبة ، اما غروي اكسيد الحديدك فيتجه نحو القطب السالب دلالة على شحنته الموجبة ، وقد وجد ان الغرويات الليو فيلية تسلك مسلك الغرويات الليو فوبية في انها مشحونة بشحنة كهربائية موحدة ، الا انه لوحظ ان بعض هذه الغرويات (كالكبروتينات مثلا) تعتمد على الرقم الهيدروجيني للمحلول فهي عند رقم هيدروجيني معين تكون عديمة الشحنة فلا تتحرك دقائقها في المجال الكهربائي . فاذا كان الرقم الهيدروجيني اقل من الرقم المعين فان دقائق البروتينات تكون مشحونة بشحنة موجبة ، وعند رقم هيدروجيني اعلى تكون مشحونة بشحنة سالبة . ويسمى الرقم الهيدروجيني الذي تفقد عنده هذه الغرويات شحنتها الكهربائية بنقطة التعادل الكهربائي isoelectric point (وسيوضح هذا السلوك عند دراسة مصدر شحنة الدقائق الغروية) .

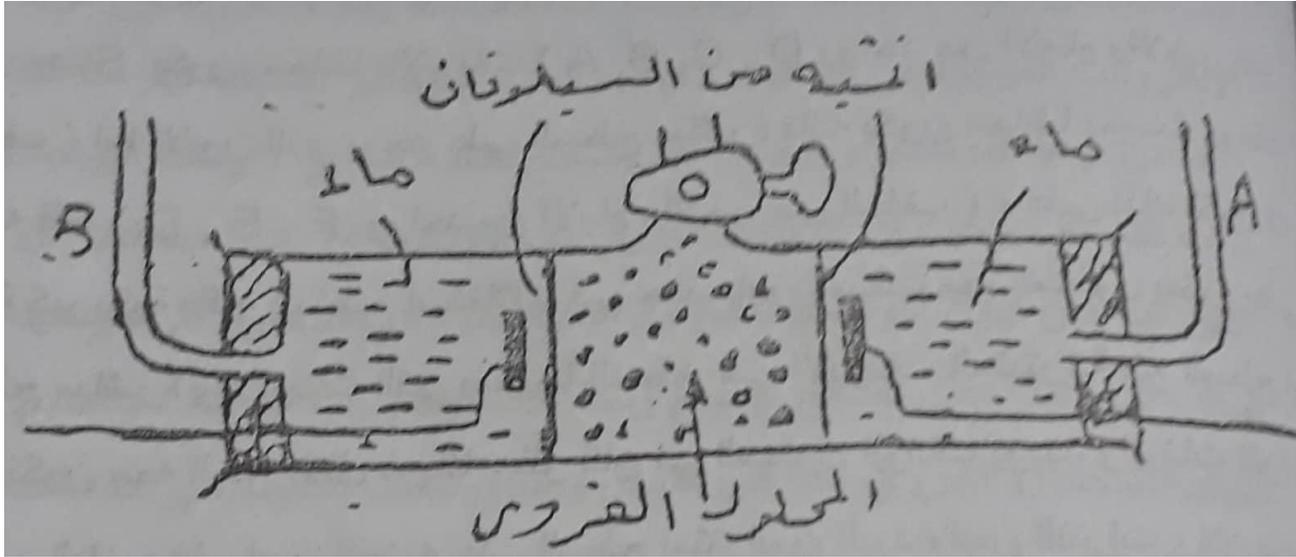
وكما ان دقائق الغروي (الصنف المنتشر) مشحونة بشحنة كهربائية ، فكذلك وسط الانتشار ، فاذا وضع المحلول الغروي في جهاز كالمبين بالشكل (5,6) وفيه تمنع دقائق الغروي من الحركة بحجزها بين غشاءين من ورق السلوفان ، فعند فرق الجهد الكهربائي بين طرفي القطبين يلاحظ انخفاض سطح السائل في احد الفرعين الجانبيين وارتفاعه في الاخر ، دلالة على تحرك وسط الانتشار ، او على انه مشحون هو ايضا

بشحنة كهربائية موحدة واتجاه تحرك وسط الانتشار يدل على ان شحنته تخالف شحنة الصنف المنتشر ، ففي حالة الغرويات الموجبة الشحنة يتحرك السائل ناحية القطب الموجب دلالة على ان وسط الانتشار سالب الشحنة ، والعكس صحيح ، وتسمى هذه

الظاهرة بالكترواوموز Electroosmosis



شكل 5



شكل 6

مصدر الشحنة الكهربائية للغرويات :

تعزى الشحنة الكهربائية التي على الدقائق الغروية إما إلى خاصية إلكترونية أو إلى تفكك المجموعات الحمضية والقاعدية الموجودة على سطح الدقيقة وفيما يلي دراسة مختصرة لكل المصدرين :

أولاً : خاصية الامتزاز : Adsorption :

هذه الخاصية عامة لكل الأجسام الصلبة ولكنها تظهر بوضوح في حالة الغرويات نظراً للسطح الكبير الذي تتميز به فلو أخذت منه كتلة من المادة على هيئة مكعب طول ضلعه 6 سم فإن مساحته سطحه تساوي 6 cm^2 . فإذا قسم هذا المكعب إلى مكعبات صغيرة طول ضلع كل منها 10 ميكرون ، فإن مساحة السطح تقفز إلى $6 \times 10^{22} \text{ cm}^2$ ، وبما أن الامتزاز يحدث على السطح فإنه يكون كبيراً جداً في حالة الغرويات.

ولفهم خاصية الامتزاز اعتبر شكل (7) الذي يمثل مقطعاً لدقيقة غروية من يوديد الفضة مثلاً وفيها علامة (+) تمثل أيون الفضة (-) تمثل أيون اليوديد : أيون الفضة

الموجب S يكون محاطا بالأيونات (A , B , C , D) وواحد من الامام والآخر من الخلف) اما الايون الذي يوجد على السطح مباشرة فانه يكون محاطا بخمسة ايونات سالبه فقط (D , E , F) وواحد من الامام والآخر من الخلف) ، على ذلك تكون له طاقة كهربائية باقية يستطيع استغلالها في جذب ايون سالب من المحلول يمتاز على السطح مباشرة والايونات التي يمتازها السطح هي الايونات المشتركة مع السطح او التي تكون معه الملح الاقل ذوبانا ، فلو كان في المحلول ايونات يوديد وايونات نترات وهما سالبان ، فان ايون الفضة على السطح يمتاز ايون اليود وليس النترات ، لان يوديد الفضة اقل ذوبانا

		F	M	E		
	+	-	+	-	+	السطح
			D			
	-	+	-	+	-	
		C	S	A		
	+	-	+	-	+	جسم
			B			الدقيقة
	-	+	-	+	-	الغروية
	+	-	+	-	+	
	-	+	-	+	-	

شكل 7

من نترات الفضة والايونات الممتزة على سطح الدقائق الغروية هي التي تكسبها الشحنة الكهربائية المتماثلة ، وطبيعة هذه الشحنة يعتمد على نوع الزيادة من الالكتروليت الموجود في المحلول ، فيوديد الفضة المحضر بإضافة نترات الفضة الى زيادة من يوديد البوتاسيوم ويحدث على سطح دقائقه امتزاز لايونات اليوديد ويصبح سالب الشحنة ، وحيث ان المحلول الغروي كوحدة يجب ان يكون متعادلا من الوجهة الكهربائية فان ايون البوتاسيوم الموجب يكيف نفسه في المحلول في مواجهة الايون

السالب الذي امتز على السطح فيصبح وسط الانتشار موجب الشحنة ، وتصبح الصورة النهائية للمحلول الغروي كما في الشكل ويمكن تمثيل الدقيقة في هذه الحالة هكذا $[AgI]^{1-} K^+$.

اما اذا حضر يوديد الفضة بإضافة يوديد البوتاسيوم الى زيادة من نترات الفضة فان دقائقه الناتجة تكون موجبة الشحنة لامتزاز ايونات الفضة على السطح ويكون المحلول سالب الشحنة وتصبح الصورة النهائية للمحلول الغروي كما في الشكل. ويمكن تمثيل الدقيقة في هذه الحالة هكذا $[Ag] Ag^+ NO_3^-$.